

Strukturuntersuchungen von  
amorphen B-C-N-Keramiken mit Hilfe von  
Röntgen- und Neutronenstreuexperimenten unter  
Anwendung der Kontrastvariation durch Isotopensubstitution

Von der Fakultät für Chemie der Universität Stuttgart  
zur Erlangung der Würde eines Doktors der Naturwis-  
senschaften (Dr. rer. nat.) genehmigte Abhandlung

vorgelegt von

DIETER SAUTER

geboren in Tübingen

Hauptberichter: Prof. Dr. F. Aldinger

Mitberichter: Prof. Dr. K. Müller

Tag der mündlichen Prüfung: 25.02.2000

MAX-PLANCK-INSTITUT FÜR METALLFORSCHUNG

2000



# Inhaltsverzeichnis

<b>Inhaltsverzeichnis</b>	<b>I</b>
<b>1 Summary</b>	<b>1</b>
<b>2 Zusammenfassung</b>	<b>7</b>
<b>3 Einleitung</b>	<b>9</b>
<b>4 Theoretische Grundlagen</b>	<b>13</b>
4.1 Streutheorie . . . . .	13
4.1.1 Streuung an einem ortsfesten Streuzentrum . . . . .	13
4.1.1.1 Einführung der Begriffe Streuamplitude und Streuquerschnitt	13
4.1.1.2 Bornsche Näherung für die Streuamplitude . . . . .	15
4.1.2 Wechselwirkung von Strahlung mit Materie . . . . .	16
4.1.2.1 Röntgenstrahlung . . . . .	16
4.1.2.2 Streuung thermischer Neutronen . . . . .	17
4.1.3 Streuung an einem Ensemble von Atomen . . . . .	18
4.1.4 Streuung an amorphen Materialien . . . . .	18
4.2 Röntgen- und Neutronenkleinwinkelstreuung . . . . .	19
4.2.1 Die Korrelationsfunktion $\gamma$ . . . . .	19
4.2.1.1 Die Invariante $Q$ . . . . .	21
4.2.1.1.1 Beispiel: Phasengemisch mit scharfen Grenzflächen .	22
4.2.1.2 Streuung an Grenzflächen . . . . .	23
4.2.1.3 Guinier Näherung . . . . .	24
4.3 Harte-Kugel-Modell . . . . .	25
4.4 Relaxationsmodell nach Gibbs, Evetts und Leake . . . . .	26
4.5 Weitwinkelstreuung . . . . .	28

4.5.1	Funktionen im realen und im reziproken Raum . . . . .	29
4.5.1.1	Strukturfaktor $S(q)$ nach Faber-Ziman . . . . .	29
4.5.1.2	Paarkorrelationsfunktion $G(r)$ . . . . .	30
<b>5</b>	<b>Experimentelles</b>	<b>33</b>
5.1	Proben . . . . .	33
5.1.1	Synthese von $^{nat}\text{B}$ -Poly(borsesquicarbodiimid) . . . . .	33
5.1.2	Synthese von $^{11}\text{B}$ -Poly(borsesquicarbodiimid) . . . . .	34
5.1.3	Synthese von $^{11}\text{B}$ -, $^{15}\text{N}$ -Poly(borsesquicarbodiimid) . . . . .	35
5.1.4	Thermolyse der B-C-N-Polymere . . . . .	36
5.1.5	Temperung der einzelnen Probenchargen . . . . .	37
5.1.6	Chemische Zusammensetzung der Proben . . . . .	38
5.1.7	Dichte, Partikelgrößenverteilung und spezifische Oberfläche der Proben	40
5.1.8	Charakterisierung der Morphologie . . . . .	42
5.1.9	Übersicht im Phasendiagramm . . . . .	45
5.2	Röntgenkleinwinkelstreuung . . . . .	46
5.2.1	Experimenteller Aufbau mit Lochblendenkamera . . . . .	46
5.2.2	Präparation der Proben . . . . .	48
5.2.3	Datenkorrektur . . . . .	48
5.2.3.1	Maskierung der Daten . . . . .	49
5.2.3.2	Datenreduktion, radiale Mittelung . . . . .	49
5.2.3.3	Bestimmung des Transmissionskoeffizienten . . . . .	50
5.2.3.4	Korrektur auf Untergrund und Absorption . . . . .	51
5.2.3.5	$q$ -Eichung . . . . .	52
5.2.3.6	Relative Zählereffizienz $\varepsilon(q)$ . . . . .	52
5.2.3.7	Ermittlung der Probendicke $d$ . . . . .	52
5.2.4	Absoluteichung . . . . .	53
5.3	Neutronenkleinwinkelstreuung . . . . .	56
5.3.1	Apparaturen für n-KWS . . . . .	57
5.3.2	Präparation der Proben . . . . .	58
5.3.3	Datenkorrektur . . . . .	60
5.3.3.1	Intensitätskorrektur . . . . .	60
5.3.3.2	Korrektur auf Probendicke . . . . .	61
5.3.4	Absoluteichung . . . . .	63

---

5.4	Kontrastvariation . . . . .	65
5.4.1	Kontrastvariation in der Kleinwinkelbeugung . . . . .	66
5.4.2	Kontrastvariation bei der Weitwinkelbeugung . . . . .	67
5.5	Röntgenweitwinkelstreuung . . . . .	68
5.5.1	Synchrotronstrahlung, ESRF . . . . .	68
5.5.1.1	Experimenteller Aufbau und Präparation der Proben . . . . .	68
5.5.1.2	Datenkorrektur . . . . .	70
5.6	Neutronenweitwinkelstreuung . . . . .	72
5.6.1	Gepulste Spallationsneutronenquelle . . . . .	72
5.6.1.1	SANDALS, Rutherford Appleton Laboratory, ISIS, UK . . . . .	73
5.6.2	Präparation der Proben . . . . .	73
5.6.3	Datenkorrektur . . . . .	74
<b>6</b>	<b>Ergebnisse und Diskussion</b>	<b>79</b>
6.1	Kleinwinkelstreuuntersuchungen . . . . .	79
6.1.1	Probenchargen DS13 und DS14 . . . . .	79
6.1.1.1	Auswertung des Guinier-Radius . . . . .	82
6.1.1.2	Anpassung des Gibbs-Evetts-Leake-Modell . . . . .	84
6.1.2	Probenchargen DS15, DS16 und DS17 . . . . .	88
6.1.2.1	Vergleich der Streusignale . . . . .	90
6.1.2.2	Immersionstechnik . . . . .	91
6.1.2.3	Größe der Streuzentren ermittelt über den Guinier-Radius . . . . .	96
6.1.2.4	Größe der Streuzentren ermittelt aus dem Modell Harter-Kugeln . . . . .	98
6.1.2.5	Bestimmung der Invarianten . . . . .	102
6.1.2.6	Identifizierung der Inhomogenitäten . . . . .	104
6.1.2.7	Betrachtung der integralen Größen $Q(T)$ und $I^V(0,T)_{HS}$ . . . . .	111
6.1.3	Zusammenfassung der Ergebnisse der Kleinwinkelstreuung . . . . .	114
6.2	Positronenzerstrahlung . . . . .	115
6.2.1	Positronenlebensdauerbestimmung in Abhängigkeit von $T$ . . . . .	115
6.2.2	Korrelation der Lebensdauer mit der Größe des freien Volumens . . . . .	117
6.3	Weitwinkelstreuuntersuchungen . . . . .	119
6.3.1	Röntgenweitwinkelstreuung mit Synchrotronstrahlung, ESRF . . . . .	119
6.3.1.1	Totale Strukturfaktoren . . . . .	119
6.3.1.2	Totale Paarkorrelationsfunktionen . . . . .	120

---

6.3.2	Neutronenweitwinkelstreuung, ISIS . . . . .	120
6.3.2.1	Abschätzung des Wasserstoffgehalts der Proben . . . . .	120
6.3.2.2	Totale Strukturfaktoren . . . . .	123
6.3.2.3	Totale Paarkorrelationsfunktionen . . . . .	124
6.3.3	Vergleich mit kristallinen Materialien . . . . .	125
6.3.4	Vergleich von Röntgen- und Neutronenweitwinkelstreuung . . . . .	127
6.3.5	Koordinationszahlen . . . . .	130
6.3.6	Röntgenweitwinkeluntersuchung mit Ag-K $\beta$ -Strahlung . . . . .	132
6.3.7	Zusammenfassung der Ergebnisse der Weitwinkelstreuung . . . . .	135
6.4	Festkörper-NMR-Spektroskopie . . . . .	136
6.4.1	$^{11}\text{B}$ -MAS-NMR-Untersuchungen . . . . .	136
6.4.2	$^{13}\text{C}$ -NMR-Untersuchungen . . . . .	138
6.4.3	$^{15}\text{N}$ -MAS-NMR-Untersuchungen . . . . .	139
<b>A</b>	<b>Betrachtungen zur Kontrastvariation in der Weitwinkelbeugung</b>	<b>1</b>
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>12</b>
	<b>Danksagung</b>	<b>13</b>
	<b>Lebenslauf</b>	<b>14</b>

# 1 Summary

The development of new non-oxidic ceramics is of considerable technical interest. Among these ceramics the B-C-N ceramics are important compounds. It is expected, that these ceramics exhibit remarkable properties since the constituting binary phases exhibit high thermal stability (h-BN), out-standing hardness (Diamond, c-BN, B<sub>4</sub>C), good electrical conductivity (C) as well as chemical inertness (c-BN).

A very promising way to control the microstructure of this materials and their properties is provided by the thermolytic conversion of suitable organoelement polymers into multinary ceramics. Thus produced ceramics are amorphous, because, in contrast to traditional high-temperature synthesis methods such as solid-state reactions, the polymer-to-ceramic transformation is carried out at lower temperatures (1000-1500°C). For a detailed understanding of the thermolysis process, which should lead to optimization of the properties of polymer derived materials, information of the amorphous state is imperative.

Despite much work done on the production of boron carbonitrides with compositions between C and BN by a variety of chemical processes using different precursors, it has not been proven that they are amorphous substitutional solid solutions with the three elements arranged in a honeycomb network rather than that they are mechanical mixtures of turbostratically distorted graphite and hexagonal boron nitride.

The present study was undertaken to get insight into the atomic arrangement of amorphous B-C-N ceramics, annealed at different temperatures. The structure of the ceramics was investigated by X-ray and neutron diffraction as well as by nuclear magnetic resonance (NMR) spectroscopy.

The material investigated was obtained by thermolysis of polyborosesquicarbodiimide which has the idealized formula [B<sub>2</sub>(NCN)<sub>3</sub>]<sub>3</sub>. The polymeric precursor itself was synthesized by the reaction of cyanamide with triethylamineborane in tetrahydrofuran (THF) in argon atmosphere using standard schlenk techniques. Due to the high neutron absorption cross section  $\sigma_{atom}$  of natural boron ( $\sigma_{atom} = 767 \times 10^{-24} \text{ cm}^2$ ) it was necessary to prepare <sup>11</sup>B ( $\sigma_{atom} = 0.006 \times 10^{-24} \text{ cm}^2$ ) labeled samples for small angle neutron scattering experiments (SANS). Since the base material <sup>11</sup>BH<sub>3</sub>\*N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub> is not commercially available, it was synthesized starting from <sup>11</sup>B(OH)<sub>3</sub> and methanol via trimethylborate, <sup>11</sup>B(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> which itself was reduced with LiAlH<sub>4</sub> in the presence of triethylamine. Additionally, for the neutron scattering experiments samples containing either nitrogen with natural isotopic abundance or nitrogen as the isotope <sup>15</sup>N were prepared. The <sup>15</sup>N containing cyanamide was synthesized starting from <sup>15</sup>NH<sub>3</sub> via bromine cyanide. In order to avoid oxygen contamination, the as-obtained polymers were neither crosslinked nor densified, but directly thermolysed at 1100°C in argon atmosphere yielding the as-prepared ceramics. Milling and sieving was not performed. The heat treatment yielded no dense bodies but black sponge like solids of amorphous

B-C-N with an approximate composition of  $^{11}\text{B}_{31}\text{C}_{37}\text{N}_{32}$ . Their average bulk density was determined to be  $2,12 \text{ g/cm}^3$ . Parts of the as-thermolysed samples were additionally annealed for 16 h in nitrogen atmosphere at 1200, 1400, 1600, 1700, 1850 and  $2000^\circ\text{C}$ , respectively. X-ray wide angle scattering revealed, that the samples were fully amorphous up to  $1600^\circ\text{C}$ . Annealing of the ceramics at temperatures up to  $1700^\circ\text{C}$  yielded almost the same composition as in the as-prepared state. Upon annealing at temperatures higher than  $1700^\circ\text{C}$  the samples decomposed into predominantly products of carbon.

In order to investigate the medium range structure of the amorphous ceramics and its temperature dependence, small angle scattering experiments were performed as a function of temperature. In this context the medium range structure means structural phenomena on a size-scale above atomic distances up to several hundred Å. The small angle X-ray scattering (SAXS) measurements were performed with Cu-K $\alpha$  radiation in pinhole collimation. Small angle neutron scattering (SANS) experiments were performed using wavelengths between 4.5 and 15 Å (performed at the Laboratoire Léon Brillouin (LLB), CEA, Saclay, France, using the instrument PAXE) and, additionally, with a wavelength of 5.1 Å (performed at the BENS facility of HMI, Berlin, Germany, using the V4 instrument). In order to suppress the influence of surface scattering the immersion technique with suitable mixtures of  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  and  $\text{C}_2\text{D}_5\text{OD}$  was applied. The measured intensities were corrected for transmission, the instrumental background and the contribution of the container, and were subsequently normalized to absolute scattering units.

To investigate if there are regions of free volume within the ceramics, positron annihilation experiments were performed in cooperation with the Institut für Theoretische und Angewandte Physik (ITAP) of the University of Stuttgart, Germany. A lifetime spectrometer in sample-source arrangement was used for lifetime measurements.

The atomic short range order of the amorphous B-C-N ceramics was investigated by X-ray and neutron wide angle scattering as well as by magic-angle spinning (MAS) NMR studies. The X-ray wide angle scattering was measured up to  $19 \text{ \AA}^{-1}$  in transmission mode using synchrotron radiation with a wavelength of  $0.62 \text{ \AA}$  (experiments, performed at the ESRF, Grenoble, France, using the beamline ID01). The structure factor  $S(q)$  was derived according to the Faber-Ziman definition. The neutron wide angle scattering were measured up to  $50 \text{ \AA}^{-1}$  (experiments, performed at the ISIS facility of the Rutherford Appleton Laboratory, UK, using the SANDALS instrument). The measured intensities were corrected for background, absorption, multiple scattering, incoherent scattering and normalized to  $S(q)$ .

Magic-angle spinning (MAS) NMR  $^{11}\text{B}$ ,  $^{13}\text{C}$  and  $^{15}\text{N}$  spectra were obtained at ambient temperature using a Bruker MSL 300 spectrometer (experiments, performed at the Institut für Physikalische Chemie of the University of Stuttgart, Germany).

The SAS experiments revealed, that the as-thermolysed as well as the subsequently annealed ceramics are inhomogeneous. The B-C-N ceramics contain heterogeneities in the colloidal range. The average size of the scattering regions was determined by a so-called Guinier approximation. The Guinier-radius  $R_S$  of the scattering regions increases with increasing temperature: from 3 Å in the as-prepared B-C-N ceramics up to about 10 Å upon 16 h annealing



at 2000°C.

The identification of the scattering centers was based on application of a model that adopts only one type of inhomogeneities segregated in a matrix. In this case the integrated scattered intensity  $Q$ , the so called invariant (independent of the structure and shape of the scattering regions), depends on the volume fractions, and on the difference in the scattering length densities of the matrix and the inhomogeneities. An efficacious contrast variation was achieved by a combination of SAXS experiments and SANS measurements using isotopic substitution. Since the different carbon isotopes exhibit no significant differences with respect to the coherent scattering length and because of the high neutron absorption cross section  $\sigma_{atom}$  of natural boron ( $\sigma_{atom} = 767 \times 10^{-24} \text{ cm}^2$ ), the only feasible contrast variation in neutron scattering is the one due to the isotopic substitution of natural nitrogen ( $b_{natN} = 0.93 \times 10^{-12} \text{ cm}$ ) by the isotope  $^{15}\text{N}$  ( $b_{^{15}\text{N}} = 0.64 \times 10^{-12} \text{ cm}$ ). From the ratios of the experimental values for the invariant  $Q$ , derived from the experiments using these different contrast variations, and the expected values for the invariant  $Q$ , for different types of segregates, it followed that two types of heterogeneities are consistent with the experimental data: amorphous  $\beta\text{-C}_3\text{N}_4$  or submicroscopic pores, alternatively dispersed in an amorphous boron carbon nitride matrix. In the case of  $\beta\text{-C}_3\text{N}_4$  heterogeneities upon annealing the volume fraction should grow with time and temperature which would be associated with an increase of the invariant  $Q$ . However, this was not observed. The invariant  $Q$  remained nearly constant over the whole applied temperature range. Hence, the volume fraction  $c$  of the  $\beta\text{-C}_3\text{N}_4$  heterogeneities also remained constant which is unlikely. Because of  $Q$  being constant during annealing can be understood if it is assumed that the heterogeneities are of the second type: submicroscopic pores in a matrix that consists of a substitutional solid solution of all three elements in a honeycomb network. The atomic densities of the matrix and the pores do not change by annealing, too. The volume fraction of the scattering regions (pores) was determined to be approximately 4 vol%. Positron annihilation experiments revealed also that the as-prepared amorphous B-C-N ceramics contain regions of free volume with an average size of about 3 Å which well guess with the results obtained from SAS.

For the determination of the invariant  $Q$  the  $q$ -range covered by the scattering experiments had to be extended by an extrapolation procedure for the intensities. Additionally, the observed interparticle interference and the surface scattering in the SAS signal had to be taken into account. In order to solve these problems, the experimental data were fitted with a simple hard-sphere model for describing the scattered intensity. Applying this model it could be verified that the radius  $R$  of the spheres, which could be interpreted as the Guinier radius of the segregations, corrected for the influence of interference, increases with increasing temperature. The intensity at  $q = 0$  as determined from the extrapolated curves also increases during annealing, whereas the invariant  $Q$  remained constant over the whole observed temperature range. That means that the correlation volume  $V_c$  increases with increasing temperature which in turn indicates that the average wavelength of the statistical fluctuations within the material becomes larger at higher temperatures. This last result as well as the above mentioned increase of the Guinier radius indicate that the microstructure experiences a coarsening upon annealing such that the volume fraction of the heterogeneities

is independent of the annealing temperature.

Using the Gibbs-Evetts-Leake model it is possible to describe kinetic processes, e.g. diffusion processes. The activation energy for coarsening is calculated from the temperature-time dependence of the radius  $R_S$  of the scattering regions. This yields an effective activation energy of about 100 kJ/mol, which appears rather small in comparison with typical activation energies of self diffusion in amorphous ceramics.

For the consideration of the atomic distances, coordination numbers, and the local chemical environment of atoms the short range order was analyzed and compared with the results derived from the medium range structure. In the case of a ternary system in principle six independent wide angle scattering experiments are required for the determination of the six partial structure factors  $S_{ij}(q)$  and the atomic pair correlation functions  $G_{ij}(r)$ . In the present work on the system B-C-N only two independent scattering experiments were done using X-rays and neutrons. Accordingly two total structure factors  $S(q)$  were derived, and subsequently, by Fourier transformation of them, two total pair correlation functions  $G(r)$  were obtained. Comparing the weighting factors of the partial  $G_{ij}(r)$  for the two experiments it was became evident that from the contrast variation between X-ray scattering and neutron scattering only very small differences in the total pair correlation functions could be expected. In fact, a detailed analysis did not reveal significant, systematic trends of the contrast. Due to the different  $q$ -ranges of the two experiments the Fourier transformation of the neutron structure factor led to a better resolution in real space. The neutron pair correlation function exhibits more than six distinct peaks. The first three of them are observed at 1.43, 2.47 and 2.89 Å. These peaks are also visible with X-ray scattering. A comparison of the observed peak positions up to 3 Å with correlation distances for relevant crystalline phases, indicates that the observed correlation distances agree very well with corresponding C-C and B-N distances in crystalline graphite and boron nitride, respectively. The peak areas were determined from Gaussian fits to the total radial distribution functions. The coordination numbers determined from the peak areas are close to those of a graphite-like hexagonal coordination, namely 3 and 6. Therefore, on the basis of these data above it can be concluded that the ceramics is either one single amorphous phase, consisting of a solid solution of all three elements in a honeycomb network of a graphite-like structure, or the ceramic is a two phase system: amorphous BN and amorphous graphite-like carbon. On the basis of the small angle scattering results, the second possibility is excluded. It was also observed that the wide angle scattering experiments did not show any diffraction effect of a  $\beta$ -C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> phase.

Additionally, NMR studies were undertaken in an attempt to get further insight into the atomic arrangement of amorphous B-C-N ceramics, in particular with regard to obtain information about which atoms are bonded to carbon. Therefore, <sup>11</sup>B, <sup>13</sup>C and <sup>15</sup>N MAS NMR spectroscopy as well as <sup>11</sup>B satellite transition spectroscopy (SATRAS) were performed. <sup>11</sup>B MAS NMR studies showed that the B-atoms are preferentially trigonally bonded to nitrogen atoms, but bonding to carbon cannot be excluded. The <sup>13</sup>C MAS NMR investigations revealed that the C atoms in the at 1200°C annealed ceramics are trigonally coordinated. From <sup>15</sup>N MAS NMR it was possible to distinguish between tri- and tetracoordinated nitrogen atoms based on isotropic chemical shift considerations. It was thus concluded that there are some

nitrogen atoms tetracoordinated to boron atoms in the at 1200°C annealed ceramics, whereas in ceramic powders annealed at 1700°C, the nitrogen atoms are predominantly trigonally coordinated to boron atoms. For the  $^{15}\text{N}$  MAS NMR studies bonding of nitrogen atoms to carbon cannot be excluded, too.

The present investigations shows that the annealed precursor-derived B-C-N ceramics contain predominantly tricoordinated boron-, carbon- and nitrogen atoms arranged in hexagonal rings, or fragments of them, as structural units. The reported B-C-N ceramics are substitutional solid solutions of all three elements in planar hexagonal networks. Because of the covalent type of bonding the structure of the amorphous phase is rather well ordered within a range of several atomic distances (short range order). There is no tendency for the occurrence of phase separation in the investigated ceramics upon annealing. Furthermore, the material contains inhomogenities which were identified as regions of free volume with an extension of about 3 Å in the as-prepared material. During annealing of the ceramic powders the volume fraction of the nanopores remains nearly constant. Hence, the increase of the radius of the scattering centers with increasing temperature indicates that coarsening of the pores is taking place, which can be conceived as Ostwald-ripening of the free volume, driven of the reduction of pore surface.



## 2 Zusammenfassung

Keramiken aus synthetisch hergestellten Ausgangsstoffen stehen wegen ihrer hervorragenden Eigenschaften als Werkstoff mit vielfältigen Einsatzmöglichkeiten in neuerer Zeit immer mehr im Mittelpunkt des materialwissenschaftlichen Interesses. Gerade B-C-N-Keramiken lassen interessante Anwendungsmöglichkeiten erwarten und stellen daher ein Gebiet aktueller Forschung dar. Für ein Verständnis der Materialeigenschaften und deren Optimierung ist die Kenntnis der atomaren Struktur und Mikrostruktur unerlässlich. Die bisher vorliegenden, wenigen Ergebnisse über die amorphe Struktur von B-C-N-Keramiken lassen nur wenig Systematik erkennen und werden zudem in der Literatur kontrovers diskutiert.

Daher werden in dieser Arbeit detaillierte Messungen zur atomaren und mittelreichweitigen Struktur an diesem Stoffsystem durchgeführt. Als Untersuchungsmethoden werden Röntgen- und Neutronenstreuung im Klein- und Weitwinkelbereich sowie Positronenannihilation und Festkörper-Nuclear Magnetic Resonance (NMR) angewendet. Aus der Gesamtheit der mit diesen unterschiedlichen Meßmethoden erhaltenen Ergebnisse resultiert ein geschlossenes Bild der Struktur der untersuchten B-C-N-Keramiken.

Die Herstellung der Keramiken erfolgt durch Thermolyse geeigneter elementorganischer Polymere. Dazu werden zunächst verschiedene polymere Vorstufen, sogenannte Precursoren, synthetisiert und im Hinblick auf Neutronenstreuexperimente teilweise mit den Isotopen  $^{11}\text{B}$  und  $^{15}\text{N}$  modifiziert. Die anschließende Festphasenthermolyse dieser Vorstufen bei einer Temperatur von  $1100^\circ\text{C}$  unter Argon führt dann zu amorphen keramischen Materialien definierter Stöchiometrie. Um die Kinetik struktureller Veränderungen in diesen amorphen Materialien zu untersuchen, werden Proben unterschiedlicher Zusammensetzung bei verschiedenen Zeiten und Temperaturen oberhalb von  $1100^\circ\text{C}$  unter Schutzgasatmosphäre getempert.

Die Neutronenkleinwinkelstreuexperimente werden an den Instrumenten PAXE des LLB in Saclay, Frankreich und am V4 des HMI in Berlin durchgeführt. In Kombination mit den Röntgenkleinwinkelstreuexperimenten wird damit die mittelreichweitige Ordnung der Struktur der B-C-N-Keramiken untersucht. Die Ergebnisse zeigen, daß die amorphen Keramiken Inhomogenitäten aufweisen. Die ermittelten Streuradien und damit die Größe dieser Inhomogenitäten nehmen mit der Auslagerungszeit und -temperatur zu.

Um diese Inhomogenitäten eindeutig zu identifizieren, werden zusätzlich Neutronenstreuexperimente mit Isotopensubstitution des Stickstoffs durchgeführt. Unter der Voraussetzung, daß nur eine Art von Inhomogenitäten in einer homogenen Restmatrix vorliegt, kann gezeigt werden, daß diese entweder freies Volumen (Poren) oder Ausscheidungen der Phase  $\beta\text{-C}_3\text{N}_4$  sein können.

Weitere Neutronenstreuexperimente unter Anwendung der Immersionstechnik zeigen eindeutig, daß es sich dabei um freies Volumen handelt und nicht um  $\beta\text{-C}_3\text{N}_4$ -Ausscheidungen.

Da die Streuradien während einer Wärmebehandlung größer werden, gleichzeitig aber die sogenannten Invarianten der Kleinwinkelbeugung konstant bleiben, kann weiterhin gefolgert werden, daß einzelne Inhomogenitäten bei gleichbleibendem Volumenanteil anwachsen und daß es sich bei dieser Vergrößerung der freien Volumina um Ostwald-Reifung handelt.

Dieses Verhalten läßt sich durch eine Modellrechnung verifizieren. Dabei werden unter der Annahme einer monodispersiven Anordnung von Kugeln und unter Berücksichtigung von Interferenzeffekten theoretische Kleinwinkelstreuexperimente berechnet und durch Parametervariation an die Meßwerte angepaßt.

Die Ergebnisse der Positronenannihilationsexperimente zeigen ebenfalls, daß die Struktur freie Volumina enthält, deren Ausdehnung während der Temperaturbehandlung anwächst.

Die Neutronenweitwinkelstreuexperimente werden an dem Instrument SANDALS, der ISIS Spallationsneutronenquelle des RAL in Chilton, Großbritannien durchgeführt, die Röntgenweitwinkelstreuexperimente, an der „Beamline“ des ID01 des ESRF in Grenoble, Frankreich. Diese Experimente dienen der Untersuchung der atomaren Nahordnung der Struktur und zeigen, daß die Keramiken bis zu Temperaturen von 1600°C amorph sind. Die in diesen Experimenten ermittelten Atomabstände lassen auf eine stark ausgeprägte topologische Nahordnung schließen, welche selbst durch Wärmebehandlungen bis zu 1600°C nicht gestört wird.

Der Vergleich der aus diesen Experimenten bestimmten Atomabstände und Koordinationszahlen mit denen kristalliner Materialien weist auf große Ähnlichkeiten mit den Strukturen von Graphit und hexagonalem Bornitrid hin. Es gibt keine Hinweise auf andere kristalline Phasen, insbesondere nicht auf die Phase  $\beta$ -C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, wodurch die Schlußfolgerungen aus den Kleinwinkelstreuexperimenten unterstützt werden.

Die Festkörper-NMR-Experimente zeigen, daß in den untersuchten Keramiken sp<sup>2</sup>-hybridisierter Kohlenstoff und trigonal koordinierte Bor- und Stickstoffatome vorliegen. Bei wenig erhöhten Temperaturen zeigen sich zudem noch geringe Anteile von tetragonal koordiniertem Bor und Stickstoff.

In dieser Arbeit kann somit nachgewiesen werden, daß die Struktur der B-C-N-Keramiken bis zu hohen Temperaturen amorph und heterogen ist. Die Inhomogenitäten zeigen bei Temperaturerhöhung eine Ostwald-Reifung. Als Inhomogenität kann eindeutig freies Volumen identifiziert werden. Aufgrund der experimentellen Ergebnisse aus der Kleinwinkelstreuung unter Anwendung der Immersionstechnik kann man annehmen, daß keine weitere Ausscheidungsphase vorliegt. Daraus folgt auch, daß die Matrix aus einer ternären, amorphen B-C-N-Phase besteht. Die strukturellen Grundeinheiten dieser Phase bestehen aus Sechseckringen oder Bruchstücken derselben. Im Gegensatz zu den in der Literatur bekannten, amorphen Si-C-N-Keramiken findet demnach bei den B-C-N-Keramiken keine Phasenseparation in eine amorphe, C-reiche Matrix und amorphe Ausscheidungen statt.

## 3 Einleitung

Das Verfahren, in der Natur vorkommenden Ton zu brennen und auf diese Weise Tonwaren herzustellen, wird seit der mittleren Steinzeit (15000 v. Chr.) angewandt. Keramische Werkstoffe waren damit dem Menschen schon lange vor den metallischen Werkstoffen bekannt und vermutlich auch die ersten Materialien, die von Menschenhand nicht nur bearbeitet, sondern außerdem chemisch verändert wurden. Heute versteht man unter dem Begriff Keramik, der aus dem Griechischen stammt (keramos = Ton oder aus Ton Hergestelltes [1]), im Allgemeinen die Festkörper, die weder metallischer noch organischer Natur sind.

Trotz dieser langen Entwicklungszeit war es jedoch bis zum Beginn des 20. Jahrhundert nicht möglich, die hervorragenden Eigenschaften keramischer Werkstoffe wie Härte, Temperaturbeständigkeit, chemische Reaktionsträgheit usw. in voller Breite zu nutzen. Dies liegt vor allem an den nachteiligen Eigenschaften von Keramiken, beispielsweise an deren Sprödhheit und der damit verbundenen geringen Zuverlässigkeit von keramischen Bauteilen. Heute hat sich jedoch durch die Erweiterung der eingesetzten Rohstoffe über Tonmaterialien hinaus (z.B. Carbide, Nitride, Oxide, Silicide) sowie durch den Einsatz neuer Technologien (z.B. der Pulvermetallurgie) die Vielfalt keramischer Werkstoffe sowie ihrer Anwendungen (z.B. als elektrische Leiter, Schneidwerkzeuge, Kugellager, Dichtungsmaterial) stark erweitert [2,3].

Die Herstellung keramischer Werkstoffe erfolgt heute üblicherweise durch das Verfahren des Sinterns [4]. Hierbei werden keramische Pulver, häufig unter Zugabe von Additiven, kompaktiert und gesintert.

Auf der Suche nach neuen Verfahren zur kostengünstigeren Herstellung keramischer Werkstoffe und spezieller Produktformen (Fasern, Beschichtungen etc.) sowie zur Realisierung neuartiger Materialien findet die sogenannte Precursor-Route zunehmendes Interesse [5–7]. Im Gegensatz zu den klassischen Sinter-Verfahren zur Herstellung keramischer Werkstoffe stellt die Precursor-Route ein völlig neuartiges Herstellungsverfahren zur Gewinnung nichtoxidischer Werkstoffe dar [5,6]. Durch eine Thermolyse elementorganischer polymerer Vorstufen gelingt es mit diesen Verfahren bei relativ niedrigen Temperaturen zunächst amorphe keramische Materialien und nach einer anschließenden Auslagerung kristalline Keramiken mit homogener Elementverteilung und hoher Reinheit herzustellen. Durch Variation der molekularen oder polymeren Struktur läßt sich dabei die Zusammensetzung der resultierenden Keramik steuern. Im Gegensatz zu den konventionellen pulvermetallurgischen Herstellungsverfahren sind hierbei keine Sinteradditive erforderlich. Als weiterer Vorteil ist anzumerken, daß sich mittels der Precursor-Route auf einfach erscheinende Weise keramische Schichten, Fasern, Formkörper und Faserverbundwerkstoffe herstellen lassen [5,7–10]. Da dies auf den klassischen Verfahrenswegen zum Teil nicht oder nur mit sehr großem Aufwand möglich ist, kommt dem Precursor-Thermolyse-Verfahren zur Herstellung von oxidischen und nichtoxidischen Keramiken eine besondere Bedeutung zu.

Innerhalb der nichtoxidischen Keramiken bilden die sogenannten Borcarbidnitride des ternären Systems B-C-N, die auch über die Precursor-Route herstellbar sind, eine interessante Gruppe [11,12]. Beispielsweise treten Kohlenstoff und Bornitrid in einer hexagonalen Modifikation auf, wobei die Gitterkonstanten ( $a_{Graphit} = 2,46$ ,  $a_{\alpha-BN} = 2,50$ ,  $c_{Graphit} = 6,71$  und  $c_{\alpha-BN} = 6,66$  [13,14]) sehr gut übereinstimmen. Darüber hinaus besitzen beide Materialien (Kohlenstoff und Bornitrid) die gleiche Polymorphie, d.h. sie treten in denselben Kristallstrukturen auf. Diese Übereinstimmung läßt auf einen weiten Mischkristallbereich im ternären System B-C-N schließen. Die hieraus hervorgehenden Materialien sind seit Beginn der 70-er Jahre Gegenstand eingehender Untersuchungen [15] und werden im Allgemeinen als Borcarbidnitride bezeichnet. Auf Grund der genannten strukturellen Analogien von Graphit und hexagonalem, schichtartigem Bornitrid ( $\alpha$ -BN) wird im ternären System B-C-N versucht, neuartige Eigenschaftskombinationen bzw. eine Optimierung oder eine gezielte Einstellung von Eigenschaften zu erreichen. Interessierende Eigenschaften sind hierbei die thermische Stabilität, die chemische Beständigkeit gegenüber Säuren, Basen und Salzen und die hohe Thermoschockbeständigkeit von  $\alpha$ -BN [15] sowie die Leitfähigkeit von Graphit [16]. Ferner entstehen Halbleiter [17–20] und neuartige, heterogene Verbundwerkstoffe aus  $B_4C/BN$ , wobei letztere extrem hohe Verschleiß- und Erosionsbeständigkeit aufweisen [21]. Als weitere Anwendung von Borcarbidnitriden sei hier noch deren Einsatz bei der homogenen Oberflächenmodifizierung zur Herstellung sinteraktiver Pulver zu nennen [22].

Die Herstellung verschiedenster B, C und N-haltiger Sinterkeramiken [23], Precursoren [24], Precursor-Keramiken [5,9,11,17,24–30] und B-C-N-Schichten [31] werden in der Literatur vielfach beschrieben. Einige Arbeitsgruppen beschäftigen sich damit, die Eigenschaften der so hergestellten Borcarbidnitrid-Keramiken zu untersuchen [11,24,32–35]. Ebenso werden entstehende Phasen innerhalb und außerhalb des Gleichgewichts, insbesondere bei hohen Temperaturen und hohen Drücken, theoretisch berechnet [36] und experimentell erforscht [21,34,36–42]. Unter dem Blickwinkel der Struktur- und Mikrostrukturaufklärung werden verschiedene Aspekte beleuchtet. Zum einen wird das Auftreten verschiedener (metastabiler) Phasen ( $BC_3$ ,  $\beta$ - $C_3N_4$ ,  $BC_2N$ ,  $BC_4N$ , u.a.) in diesem System und deren Strukturen untersucht. Dabei werden die Strukturen der ternären, auf der Achse C-BN liegenden Phasen in der Literatur häufig als graphitartig beschrieben [17,43,44]. Zum anderen werden theoretische Berechnungen durchgeführt, um anhand der Variation von denkbaren Atomanordnungen beispielsweise in der  $BC_2N$ -Einheitszelle die daraus resultierenden Energiezustände und somit die stabilste  $BC_2N$ -Modifikation vorherzusagen [18,19,45–47].

In dieser Arbeit stehen die nach erfolgter Thermolyse des Precursors vorliegenden amorphen B-C-N-Keramiken im Mittelpunkt. Diese Materialien sind im Hinblick auf Strukturuntersuchungen ein interessanter Gegenstand von Experimenten. Es können an den direkt nach der Thermolyse entstehenden und nach Auslagerung über kurze Zeiträume und/oder bei moderaten Temperaturen noch vorhandenen amorphen Strukturen Untersuchungen durchgeführt werden mit dem Ziel, die Bildung der kristallinen Phasen in diesem ternären System besser zu verstehen. Erste Experimente (XRD, NMR and ESCA) hierzu werden in der Literatur beschrieben, wobei versucht wird, Einblicke in die amorphe Struktur zu erlangen. Insbesondere wird untersucht, ob die für kristalline Keramiken charakteristische graphit-



artige atomare Nahordnung bereits im amorphen Zustand vorliegt [25,11]. Weiterhin wird diskutiert, ob eine Phasenseparation in den Keramiken auftritt [25]. Ist dies der Fall, sind die Fragen, zu welchem Zeitpunkt sich derartige Phasenseparationen bilden und wie die dabei stattfindenden kinetischen Vorgänge beschrieben werden können, von Interesse.

Da die bisherigen Untersuchungen zur Struktur zum Teil kontrovers diskutiert werden und wenig Systematik erkennen lassen, ist es Gegenstand dieser Arbeit, mit Hilfe von Klein- und Weitwinkelstreuexperimenten an einer als Modellsystem dienenden  $B_{31}C_{37}N_{32}$ -Thermolysekeramik detaillierte Information über die atomare Nahordnung und die mittelreichweitige Struktur dieser keramischen Materialien zu gewinnen. Zunächst werden geeignete Ausgangspolymere, die sogenannten Precursoren, nach einem in der Literatur [48] beschriebenen Syntheseverfahren dargestellt. Um festzustellen, ob die so gewonnenen amorphen Keramiken eine Phasenseparation aufweisen und um die möglichen Phasen zu identifizieren, werden Kleinwinkelstreuexperimente durchgeführt. Über eine Kontrastvariation, die durch die Kombination von Röntgenstreuung, sowie Neutronenstreuung mit und ohne Isotopensubstitution ( $^{nat}N \leftrightarrow ^{15}N$ ) erzielt wird, ist es möglich, detaillierte Informationen über die mittelreichweitige Struktur des Modellsystems zu gewinnen, d.h. Informationen über Strukturen von Dimensionen, die größer sind, als es der engeren Nachbarschaft der Atome entspricht. Insbesondere wird die Temperatur- und Zeitabhängigkeit dieser Strukturen und Mikrostrukturen untersucht. Somit kann die Kinetik von strukturellen Umwandlungen beobachtet und anhand eines geeigneten Modells beschrieben werden. Weiterhin soll mit Hilfe von Weitwinkelstreuexperimenten und Festkörper-NMR-Untersuchungen parallel dazu die atomare Nahordnung der Keramiken untersucht werden. Insgesamt sollen damit die in dieser Arbeit gewonnenen Erkenntnisse zur atomaren und mittelreichweitigen Struktur dazu beitragen ein besseres Verständnis der Eigenschaften der amorphen B-C-N-Thermolysekeramiken zu erlangen.



# 4 Theoretische Grundlagen

Streuexperimente spielen in der Physik der kondensierten Materie eine wesentliche Rolle. Zum einen dienen sie der Aufklärung der räumlichen Struktur der Materie, wie z.B. der Anordnung der Atome oder der mikroskopischen magnetischen Momente. Zum anderen erhalten wir aber auch Information über den Bewegungszustand, auch dynamische Struktur genannt. In diesem Kapitel werden die wichtigsten Grundgrößen der Streutheorie und deren Anwendung auf die Streuung von Strahlung an amorphen Keramiken eingeführt [49,50].

## 4.1 Streutheorie

Um die mikroskopische Struktur von Materie „sichtbar“ zu machen, muß die Wellenlänge  $\lambda_0$  der verwendeten Strahlung kleiner oder gleich dem Abstand  $a$  der Teilchen im streuenden System sein, welches man untersuchen möchte. Da typische Abstände zwischen den Atomen in kondensierter Materie im Bereich einiger Ångström liegen, muß man nun Streuteilchen wählen, deren de Broglie-Wellenlänge<sup>1</sup> in diesen Größenordnungsbereich fallen. Als geeignete Streusonde für solche Untersuchungen kann man thermische Neutronen<sup>2</sup>, Röntgenstrahlen oder auch Elektronen benutzen. So haben z.B. thermische Neutronen der Energie  $E = 50$  meV die zugehörige Wellenlänge von  $\lambda = 1,28$  Å. Eine vergleichbare Wellenlänge haben Röntgenstrahlen einer kinetischen Energie von 10 keV. Bei gleicher Wellenlänge unterscheiden sich also die Energien um mehrere Größenordnungen. Daher eignen sich thermischen Neutronen zur Untersuchung von z.B. Phononen und Magnonen, während mit Röntgenstrahlen die Anregungen der inneren Atomschalen (Energien bis zu Tausenden von eV) untersucht werden kann [51].

### 4.1.1 Streuung an einem ortsfesten Streuzentrum

Die Grundgrößen der Streuung werden zunächst an dem einfachen System, der Streuung einer ebenen Welle (Betrag des Wellenvektors  $|\vec{k}_0| = k_0$ ) an einem fixiertem Streuzentrum, hergeleitet.

#### 4.1.1.1 Einführung der Begriffe Streuamplitude und Streuquerschnitt

Es wird der „stationäre Streuzustand“  $\Psi_{\vec{k}_0}(\vec{r})$  eingeführt, der folgende zwei Eigenschaften haben soll:

---

<sup>1</sup> $\lambda = h/p$ , wobei  $h = 6,626 \cdot 10^{-34}$  Js das Plancksche Wirkungsquantum und  $p$  den Teilchenimpuls repräsentiert.

<sup>2</sup>Neutronen, deren kinetische Energie im Größenordnungsbereich  $E = 3/2 \cdot k_B \cdot T_R$  liegt, wobei  $T_R = 300$  K der Raumtemperatur entspricht und  $k_B = 1,3807 \cdot 10^{-23}$  JK<sup>-1</sup> die Boltzmannkonstante ist.

- i.  $\Psi_{\vec{k}_0}(\vec{r})$  ist Lösung der zeitunabhängigen Schrödingergleichung

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + V(\vec{r})\right] \cdot \Psi_{\vec{k}_0}(\vec{r}) = E \cdot \Psi_{\vec{k}_0}(\vec{r}) \quad , \quad (4.1)$$

wobei  $V(\vec{r})$  die Wechselwirkung zwischen dem einlaufenden Streuteilchen und dem Streuzentrum darstellt. Aufgrund des fixierten Streuzentrums muß die Energie  $E$  der kinetischen Energie des einfallenden Streuteilchens entsprechen

$$E = \frac{\hbar^2 k_0^2}{2m} > 0 \quad , \quad (4.2)$$

wobei  $m$  die Masse des Streuteilchens darstellt. Damit die Voraussetzungen für die Anwendung der Störungstheorie gegeben sind, muß weiterhin gelten:  $E \gg V(\vec{r})$  (kleine Störung der Teilchen).

- ii. Das asymptotische Verhalten von  $\Psi_{\vec{k}_0}(\vec{r})$  soll gegeben sein durch

$$\Psi_{\vec{k}_0}(\vec{r}) \xrightarrow{r \rightarrow \infty} e^{i\vec{k}_0 \cdot \vec{r}} + f_{\vec{k}_0}(\Omega) \frac{e^{ik_1 \cdot \vec{r}}}{r} \quad . \quad (4.3)$$

Dabei repräsentiert  $|\vec{k}_0|$  den Betrag des Ausbreitungsvektors (Wellenvektors) der einfallenden Welle und der Wellenvektor der auslaufenden Welle ist mit  $|\vec{k}_1|$  bezeichnet. Weiterhin bezeichnet  $\vec{r}$  den Abstand des Beobachtungspunktes vom Streuzentrum und der Faktor  $1/r$  spiegelt die geometrische Dämpfung der Kugelwelle wieder. Die Größe  $f_{\vec{k}_0}(\Omega)$  wird als Streuamplitude bezeichnet und besitzt die Dimension einer Länge. Sie ist ein Maß für die Stärke der Wechselwirkung zwischen einfallender Welle und Streuzentrum. Das bedeutet, daß nach der Streuung das Wellenfeld aus einer Überlagerung der ursprünglichen ebenen Welle und einer Kugelwelle mit Streuamplitude besteht, die allgemein vom Streuwinkel  $\Omega = (\vartheta, \psi)$ , angegeben in Polarkoordinaten, abhängig ist [52].

Um eine Verbindung der Streuamplitude mit meßbaren Größen herzustellen, betrachtet man zunächst die quantenmechanische (Wahrscheinlichkeits-)Stromdichte. Sie ist gegeben durch

$$\vec{j} = \frac{\hbar}{2im} [\Psi^* \nabla \Psi - (\nabla \Psi^*) \Psi] \quad . \quad (4.4)$$

Für eine ebene Welle gilt  $\nabla \Psi = i\vec{k} \Psi$ , woraus sich der Betrag der Stromdichte der einfallenden Welle zu  $|\vec{j}_0| = \hbar \cdot k_0 / m$  berechnen läßt. Für den Betrag der asymptotischen Streuwelle erhält man

$$|\vec{j}_1| = \vec{j}_1 \cdot \vec{n} = \frac{\hbar \cdot k_1}{m} \cdot |f_{\vec{k}_0}(\Omega)|^2 \cdot \frac{1}{r^2} \quad , \quad (4.5)$$

wobei  $\vec{n}$  den Normalenvektor der in Abbildung 4.1 gezeigten Fläche  $dA$  darstellt. Da die Streuung am fixierten Streuzentrum elastisch ist, gilt  $k_0 = |\vec{k}_0| = |\vec{k}_1| = k_1 = 2 \cdot \pi / \lambda$ . Der Strom der Streuwelle durch ein Flächenelement  $dA$  im Abstand  $r$  vom Streuzentrum läßt sich berechnen (siehe Abbildung 4.1). Dem Flächenelement  $dA$  entspricht ein Raumwinkelelement

s

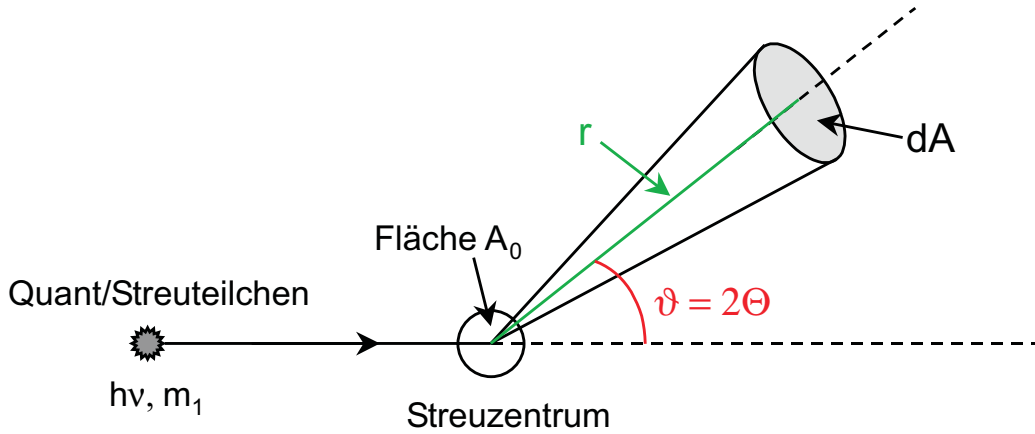


Abbildung 4.1: Streugeometrie eines Streuexperimentes.

$d\Omega$  mit  $dA = r^2 d\Omega$ . Die Teilchenstromdichte  $j_1$  durch das Flächenelement ist gegeben durch

$$|\vec{j}_1| \cdot dA = \frac{\hbar \cdot k_1}{m} \cdot |f_{\vec{k}_0}(\Omega)|^2 \cdot d\Omega \quad . \quad (4.6)$$

Durch Einführung des differentiellen Wirkungsquerschnittes, der als der Quotient des Stroms in das Raumwinkelement  $d\Omega$  und der senkrecht einfallenden Stromdichte  $j_0$  definiert ist

$$I(2\Theta) \equiv \frac{d\sigma}{d\Omega}(2\Theta) = \frac{|\vec{j}_1| \cdot dA}{|\vec{j}_0| \cdot d\Omega} = |f_{\vec{k}_0}(\Omega)|^2 \quad , \quad (4.7)$$

erhält man eine von den experimentellen Parametern unabhängige Darstellung der bei einem Streuexperiment gestreuten Intensität. Aus dem Streuexperiment erhält man jedoch nur Information über den Betrag von  $f_{\vec{k}_0}(\Omega)$  [53].

Der bei einem Experiment gewonnene differentielle Wirkungsquerschnitt beinhaltet die Beiträge der kohärenten-, der inkohärenten-, der Mehrfachstreuung sowie der Absorption. Der kohärente Anteil des differentiellen Wirkungsquerschnittes ist das Ziel jedes Beugungsexperiments, da er die Information über die Struktur der streuenden Probe und die Information über die Wechselwirkung zwischen gestreutem Teilchen und der Probe enthält. Ist also die Art der Wechselwirkung bekannt, so kann aus diesem kohärenten Streuanteil die Information über die Struktur der Probe gewonnen werden [54,51].

#### 4.1.1.2 Bornsche Näherung für die Streuamplitude

Aus der genauen Beschreibung der Streuamplitude  $f_{\vec{k}_0}(\Omega)$ , siehe z.B. [55], erhält man durch Vergleich mit der asymptotischen Darstellung des stationären Streuzustandes (4.3) folgenden Ausdruck für  $f_{\vec{k}_0}(\Omega)$ :

$$f_{\vec{k}_0}(\Omega) = -\frac{m}{2\pi\hbar^2} \int d^3\vec{r}' e^{-i\vec{k}_1 \cdot \vec{r}'} V(\vec{r}') \Psi_{\vec{k}_0}(\vec{r}') \quad . \quad (4.8)$$

Der stationäre Streuzustand geht dabei auf der rechten Seite der Gleichung ein. Einsetzen

der asymptotische Darstellung von  $\Psi(\vec{r})$  in diese Funktion, da ja für große  $|\vec{r}|$  die asymptotische Form der Wellenfunktion Lösung der Schrödingergleichung sein muß, und Ausnutzen der „ersten Bornsche Näherung“<sup>3</sup> gibt die Streuamplitude  $f$  in dieser Näherung wieder [56]:

$$f_{k_0}^{(1)}(\Omega) = -\frac{m}{2\pi\hbar^2} \int d^3\vec{r}' e^{-i(\vec{k}_0 - \vec{k}_1) \cdot \vec{r}'} V(\vec{r}') \quad . \quad (4.9)$$

Durch Einsetzen des als  $\vec{q} \equiv \vec{k}_0 - \vec{k}_1$  definierten Impulsübertrages in die obige Gleichung, erkennt man, daß sich die Streuamplitude in erster Bornscher Näherung als Fouriertransformierte des Wechselwirkungspotentials  $V(\vec{r})$  beschreiben läßt. Der Betrag des Impulsübertrages steht dabei in direktem Zusammenhang zum Streuwinkel  $2\Theta$ , wie sich aus geometrischen Überlegungen ableiten läßt:

$$q = |\vec{q}| = \frac{4 \cdot \pi}{\lambda} \cdot \sin \Theta \quad . \quad (4.10)$$

### 4.1.2 Wechselwirkung von Strahlung mit Materie

In dem folgenden Kapitel werden die Wechselwirkungsmechanismen von thermischen Neutronen mit Atomkernen und von Röntgenstrahlung mit Hüllenelektronen erläutert.

#### 4.1.2.1 Röntgenstrahlung

Röntgenstrahlen sind elektromagnetische Wellen und wechselwirken daher sowohl mit elektrischen Ladungen als auch mit magnetischen Momenten im streuenden System [49]. Wegen der großen Kernmasse ist die Wechselwirkung der Photonen mit den Kernen gegenüber der mit den Elektronen vernachlässigbar. Die Streuung von Röntgenquanten an Materie findet daher im Wesentlichen an der Atomhülle statt, d.h. Röntgenstrahlen werden an der Elektronenverteilung der Atome im Probenmaterial gestreut. Die Streuamplitude für Röntgenstrahlen ist gegeben durch die Fouriertransformierte der atomaren Elektronendichte  $\rho_{at}(\vec{r})$ , den sogenannten Atomformfaktor

$$f_{at}^\lambda(\vec{q}) = r_e \int d^3r \rho_{at}(\vec{r}) e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}} \quad , \quad (4.11)$$

mit dem klassischen Elektronenradius  $r_e = e^2/(mc^2) = 2,82 \times 10^{-13}$  cm, der die Bedingung  $f_{at}(0) = Z$  erfüllt. Daraus folgt, daß die Streuamplitude proportional zur Kernladungszahl  $Z$  wächst. Allerdings fällt  $f(q)$  für  $q > 1/r_{at}$  als Folge der endlichen Ausdehnung  $r_{at}$  der Elektronenhülle stark ab. Nur für kleine  $q$ , bei denen die Wellenlänge  $\lambda = 2\pi/q$  groß gegen die Ausdehnung  $r_{at}$  des Atoms ist, findet man den vollen Wert  $Z \cdot r_e$  [57]. Der bei dem Atomformfaktor  $f_{at}^\lambda(\vec{q})$  angegebene Index  $\lambda$  stellt die Abhängigkeit desselbigen von der Wellenlänge durch auftretende anomale Dispersion dar. Diese Abhängigkeit ist jedoch sehr gering und wird daher im Folgenden nicht weiter angegeben. Bei elastischer Streuung ( $\Delta E = 0$ ) wird

---

<sup>3</sup>Die erste Bornsche Näherung besagt, daß nur der Term  $e^{i\vec{k}_0 \cdot \vec{r}}$  in der Reihenentwicklung der Kugelwellenfunktion berücksichtigt werden muß.

nun das Streuvermögen eines einzelnen Atoms durch das Quadrat des atomaren Formfaktors  $f^2(q)$  dieses Atoms beschrieben. Man erhält daher für die Thomsonstreuung am Atom

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = |f_{at}(\vec{q})|^2 \cdot \frac{1}{2}(1 + \cos^2 \vartheta) \quad . \quad (4.12)$$

Die atomaren Formfaktoren der einzelnen chemischen Elemente liegen für unterschiedliche Wellenlängen  $\lambda$  der verwendeten Röntgenstrahlung in tabellierter Form vor [58]. Finden kohärente Streuprozesse an einem Ensemble von Atomen statt, so erhält man ein Interferenzmuster, das aus der kohärenten Überlagerung der an den einzelnen Atomen gestreuten Photonen resultiert. Aus diesem kann dann die Lage der Streuzentren bestimmt werden. Wird ein Röntgenphoton inelastisch gestreut, liefert der Streubeitrag keine Information über die Struktur der Probe [59–61].

#### 4.1.2.2 Streuung thermischer Neutronen

Als neutrales Teilchen wird das Neutron beim Durchgang durch einen Festkörper von der Ladung der Elektronen nicht beeinflusst. Auf Grund der Nukleon-Nukleon-Wechselwirkung kommt es jedoch zur Streuung des Neutrons an Atomkernen. Die Streuintensität hängt dabei auch davon ab, ob die Neutronen an Atomen gestreut werden, die sich unabhängig voneinander bewegen (Gas) oder ob die Atome wie in einem Festkörper elastisch miteinander verbunden sind. Die Lage und Bewegung der Gitterbausteine wird durch elektrostatische Kräfte bestimmt, an denen die Elektronen wesentlich beteiligt sind [50]. Es sind also zwei Faktoren, die die Streuintensität bestimmen:

- ★ Die Ankopplung über die Neutron-Kern-Wechselwirkung an das schwingungsfähige System (Festkörper, Molekül, Cluster, Flüssigkeit,...).
- ★ Die Eigenschaften des Systems, d.h. die Lage der Atome und deren korrelierte Bewegungen,
  - sie sind das eigentliche Ziel des Streuexperimentes.

Die Neutron-Kern-Wechselwirkung, d.h. die Ankopplung der ankommenden Strahlung, ist also nur Mittel zum Zweck, ist aber für die Analyse des Streuexperimentes unerlässlich.

Man findet bei der Streuung von thermischen Neutronen am gebundenen (ortsfesten) Atomkern experimentell isotropes, d.h. streuwinkelunabhängiges Streuverhalten

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = |b|^2 = \text{const} \quad , \quad (4.13)$$

d.h.  $f(\Omega) = b = \text{const}$ . Dabei ist  $b$  eine für den jeweiligen Atomkern charakteristische (komplexe) Streulänge, die sogenannte Kernstreulänge, die weitgehend unabhängig von der Wellenlänge  $\lambda$  der einfallenden Neutronen sowie vom Impulsübertrag  $q$  ist. Der kohärente Streuprozess kann für den Fall thermischer Neutronen dadurch angenähert werden, daß die Neutronen, welche auf die Oberfläche  $4\pi b^2$  einer Kugel mit dem Radius  $b$  treffen, an dieser gestreut werden [51]. Der totale Streuquerschnitt ist dann gegeben durch  $\sigma = 4\pi|b|^2$ .

In der Streutheorie läßt sich dieses Streuverhalten durch das sogenannte Fermi-Streupotential

$$u(\vec{r}) = \frac{2\pi\hbar^2}{m_n} b \delta(\vec{r} - \vec{R}) \quad (4.14)$$

simulieren, wobei  $\delta$  der Deltafunktion entspricht, die über die Lage des Kerns  $\vec{R}$  und über die des Neutrons  $\vec{r}$  definiert ist. Grund dafür, daß dieses Streuverhalten über eine Deltafunktion beschreiben werden kann, ist die kurzreichweitige Nukleon-Nukleon-Wechselwirkung, deren Reichweite gegenüber der Wellenlänge der Neutronen sehr klein ist  $\lambda_n \gg |b|$ . Die kohärenten Streulängen  $b$  sowie die totalen Streuquerschnitte  $\sigma$  liegen für jedes Isotop tabelliert vor [62, 63].

### 4.1.3 Streuung an einem Ensemble von Atomen

Findet Streuung an einer ausgedehnten Probe ( $N$  Atome) statt, wechselwirkt die einlaufende Welle mit jedem Atom der Probe, und die Streubeiträge aller Atome aus (4.3) müssen aufsummiert werden [64]. Jedes Atom wird dabei zur Quelle einer sekundären Kugelwelle, deren Superposition zur ersten Bornschen Näherung der resultierenden Streuwelle wird. Die Sekundärwellen können ihrerseits wieder mit anderen Streuzentren wechselwirken und somit einen zusätzlichen Beitrag höherer Ordnungen zur Superposition liefern. Diese Mehrfachstreuung wird in Mehrfachstreuorkorrekturen berücksichtigt die in der Literatur vielfach nachgelesen werden können (siehe z.B. [65]).

### 4.1.4 Streuung an amorphen Materialien

In amorphen Materialien sind die atomaren Abstände nicht scharf definiert, sondern es liegen Abstandsverteilungen vor. Dies führt bei der Streuung von Strahlung an einer amorphen Substanz nicht zu scharfen Reflexen, sondern zu Intensitäten, die in der Regel klein und verwaschen sind. Aus der kohärenten Überlagerung der an den isotrop verteilten Streuzentren einer Probe ausgehenden Kugelwellen erhält man die kohärent gestreute Intensität  $I_{koh}$  in Abhängigkeit vom Betrag des Impulsübertrages zu:

$$I_{koh}(q) = \sum_i^N \sum_j^N f_i(q) f_j(q) \cdot \frac{\sin(q \cdot r_{ij})}{q \cdot r_{ij}} \quad , \quad (4.15)$$

mit

$q$  = Betrag des Impulsübertrages

$f_i$  = kohärente Streulänge des Streuzentrums

$r_{ij} = |\vec{r}_i - \vec{r}_j|$

$\vec{r}_i$  = Ort des Streuzentrums  $i$

$N$  = Anzahl der bestrahlten Streuzentren.



Aus dieser von P. Debye [66] aufgestellten Beziehung lassen sich nun alle für die Klein- und Weitwinkelstreuung wichtigen Beziehungen ableiten.

## 4.2 Röntgen- und Neutronenkleinwinkelstreuung

Interessiert man sich für die mittelreichweitige Struktur einer Probe, also für Strukturen von Dimensionen, die größer sind, als es der engeren Nachbarschaft der Atome entspricht, so kann man Strukturuntersuchungen mittels Kleinwinkelbeugung durchführen. Ausführliche Darstellungen der Theorie der Kleinwinkelstreuung sind in der Literatur [67–70] zu finden.

### 4.2.1 Die Korrelationsfunktion $\gamma$

Die Streuamplitude eines streuenden Bereich innerhalb einer Probe ergibt sich durch das Aufsummieren der Amplituden aller Volumenelemente des Bereiches zu

$$f(\vec{q}) = \int_V \eta(\vec{r}) \cdot e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}} \cdot dV \quad . \quad (4.16)$$

Für ein zweiphasiges System, d.h. wenn die Probe sich aus einem Typ von Region in einer Matrix zusammensetzt, gilt für die Streulängendichte  $\eta_x$  der Region oder Matrix

$$\eta_x = \rho_{0_x} \cdot \langle f(q) \rangle_x \quad , \text{ wobei} \quad (4.17)$$

$\rho_{0_x}$  = die mittlere atomare Dichte der Region oder der Matrix ist

$$\langle f(q) \rangle_x = \sum_{i=1}^n c_{i_x} \cdot f_{i_x}(q) \quad \text{die mittlere Streulänge von Region oder Matrix darstellt,}$$

mit  $n$  = Anzahl der Atomsorten  $i$  und

$c_i$  = atomare Konzentration der Atomsorte  $i$ .

Unter der Voraussetzung einer räumlich isotropen Probenstruktur kann man für einen festen Abstand  $r$  den Phasenfaktor, d.h. die komplexe Exponentialfunktion  $\exp(i\vec{q}\cdot\vec{r})$ , über alle Raumrichtungen mitteln. Durch den Übergang zu Kugelkoordinaten läßt sich dabei das Volumenintegral der Gleichung 4.16 in ein eindimensionales Integral über die Kugelkoordinate  $r$  schreiben zu [71,72]:

$$f(q) = 4\pi \int_0^\infty dr r^2 \cdot \eta(r) \cdot \frac{\sin(qr)}{qr} \quad . \quad (4.18)$$

Nach Porod [67] ergibt sich ausgehend von der Debye-Gleichung 4.15 für die kohärent an den Streuzentren gestreute Intensität, folgende Abhängigkeit der gestreuten Teilchen oder Wellen vom Betrag des Impulsübertrages  $q$

$$\frac{d\sigma}{d\Omega}(q) = \frac{1}{V} \int_0^\infty \gamma(r) \frac{\sin(q \cdot r)}{q \cdot r} \cdot 4\pi r^2 \cdot dr \quad , \quad (4.19)$$

mit der Autokorrelationsfunktion  $\gamma(r)$ , welche die Information über die Probenstruktur beinhaltet. Diese Autokorrelation beschreibt die Morphologie, d.h. die räumliche Verteilung, der inhomogenen Streulängendichten.

Ausgangspunkt für die Berechnung von  $\gamma(r)$  ist die Streulängendichte  $\eta(\vec{r})$  als Funktion des Ortes  $\vec{r}$ . Struktur im Sinne der Kleinwinkelbeugung ist nur dort vorhanden, wo die Autokorrelationsfunktion der Streulängendichte von ihrem Mittelwert abweicht. Denn der Mittelwert selbst enthält keine strukturelle Information. Eine Probe, die überall eine konstante Streulängendichte besitzt, erzeugt mit Ausnahme der Volumenstreuung<sup>4</sup> kein Streusignal [73]. Da die durch die Volumenstreuung verursachte Intensität jedoch in so kleine Winkelbereiche gestreut wird, daß sie in den Bereich des Primärstrahls fällt und damit experimentell nicht mehr zugänglich ist, wird sie vernachlässigt. Aus diesem Grund wird von vornherein die Streulängendichtefluktuation  $\delta\eta(\vec{r})$  verwendet, d.h. die Abweichung der Streulängendichte  $\eta(\vec{r})$  von ihrem Mittelwert  $\langle \eta \rangle$  über die ganze Probe:

$$\delta\eta(\vec{r}) = \eta(\vec{r}) - \langle \eta \rangle \quad . \quad (4.20)$$

Für die weitere Berechnung der Autokorrelation  $\gamma(r)$  werden zwei Mittelungen vorausgesetzt:

- Es wird eine räumlich homogene Probenstruktur vorausgesetzt. Damit hängt die Intensität zweier sich überlagernder Amplituden nur vom Abstandsvektor  $\Delta\vec{r}$  und nicht von den absoluten Orten der beiden Streuzentren ab. Dadurch kann man über alle Streuzentrenpaare mit dem gleichen Differenzvektor  $\Delta\vec{r}$  mitteln.
- Es wird eine räumlich isotrope Probenstruktur vorausgesetzt. Damit lassen sich alle Differenzvektoren  $\Delta\vec{r}$  durch deren Betrag  $r$  ersetzen.

Nach Debye [66] ist unter diesen Voraussetzungen die Autokorrelation  $\gamma(r)$  als das gemittelte Produkt zweier Streulängendichtefluktuationen im Abstand  $r$  gegeben durch

$$\gamma(r) = V \cdot \langle \delta\eta(0) \cdot \delta\eta(r) \rangle \quad . \quad (4.21)$$

Aus deren Eigenschaften lassen sich sofort wichtige Folgerungen für den differentiellen Streuquerschnitt ableiten. Für den Abstand  $r = 0$  beschreibt  $\gamma(r)$  die Interferenz zweier Amplituden von identischen Streuzentren. Die strukturelle Anordnung der Streuzentren hat hierbei aber keinen Einfluß und deshalb ist  $\gamma(0)$  ein Maß für die strukturunabhängige Streukraft der Probe. Aus Gleichung 4.21 ergibt sich

$$\gamma(0) = V \cdot (\langle \eta^2 \rangle - \langle \eta \rangle^2) = V \cdot \overline{\delta\eta^2} \quad . \quad (4.22)$$

Die Größe  $\overline{\delta\eta^2}$  wird als Schwankungsquadrat der Streulängendichtefluktuation bezeichnet [74].

---

<sup>4</sup>Volumenstreuung: die durch das als Superpartikel aufgefaßte Gesamtvolumen kohärent gestreute Intensität

Durch das Einführen der normierten Autokorrelation  $\gamma_0(r)$

$$\gamma_0(r) = \frac{\gamma(r)}{\gamma(0)} = \frac{\gamma(r)}{V \cdot \overline{\delta\eta^2}} \quad (4.23)$$

ergibt sich aus Gleichung 4.19 für den differentiellen Streuquerschnitt pro Volumen

$$\frac{d\sigma}{d\Omega}(q) = I_{koh}^V(q) = \frac{1}{V} I_{koh}(q) = \overline{\delta\eta^2} \int_0^\infty \gamma_0(r) \frac{\sin(q \cdot r)}{q \cdot r} \cdot 4\pi r^2 \cdot dr \quad . \quad (4.24)$$

Man kann sich die Autokorrelationsfunktion an einem verdünnten System mit diskreten Teilchen (streuende Regionen) veranschaulichen. In einem solchen Fall stellt  $\gamma_0(r)$  die über alle Richtungen gemittelte Wahrscheinlichkeit dar, im Abstand  $r$  von einem Volumenelement aus der streuenden Region ein anderes Volumenelement derselben streuenden Region vorzufinden. Bei  $r = 0$  nimmt diese Funktion auf Grund der Normierung den Wert Eins an. Ist der Abstand  $r$  größer als die größtmögliche Teilchenausdehnung ( $TA$ ), so ergibt sich im Mittel für die Streulängendichten  $\eta(\vec{r})$  der Mittelwert der ganzen Probe  $\langle \eta \rangle$  und  $\gamma_0(r)$  hat nach Gleichung 4.20 und 4.21 den Wert Null. Der Verlauf der Funktion  $\gamma_0(r)$  bis zu dieser maximalen Korrelationslänge ( $TA$ ) wird demnach durch die Häufigkeit der korrelierten Streulängendichten und den Wert des jeweiligen Produkts aus den Streulängendichtefluktuationen gegeben. Die Funktion  $\gamma_0(r)$  weist also nur im Bereich  $0 < r < TA$  von Null verschiedene Werte auf [59,75].

Auf der linken Seite in Gleichung 4.24 steht jetzt der auf das Probenvolumen normierte differentielle Wirkungsquerschnitt, den man aus dem Experiment nach Absoluteichung (siehe Kapitel 5.2.4) erhält. Durch Fourierumkehr der Gleichung 4.24 erhält man die Korrelationsfunktion  $\gamma(r)$

$$\frac{\gamma(r)}{V} = \frac{1}{2\pi^2} \cdot \int_0^\infty I_{koh}^V(q) \cdot \frac{\sin(q \cdot r)}{q \cdot r} \cdot q^2 \cdot dq \quad . \quad (4.25)$$

#### 4.2.1.1 Die Invariante $Q$

Durch Berechnung des Integrals (4.25) an der Stelle  $r = 0$  (der Debye Faktor  $\sin(qr)/(qr)$  wird gleich eins), ergibt sich der Ausdruck

$$2\pi^2 \cdot \frac{\gamma(0)}{V} = 2\pi^2 \overline{\delta\eta^2} = \int_0^\infty I_{koh}^V(q) \cdot q^2 \cdot dq \quad . \quad (4.26)$$

Dieses Integral der normierten Streukurve multipliziert mit  $q^2$  über den gesamten  $q$ -Raum ist wegen Gleichung 4.22 aber gleich der mittleren quadratischen Streulängendichtefluktuation und deshalb eine von der räumlichen Verteilung unabhängige Größe. Daher bezeichnet man es als die Invariante  $Q$  des streuenden Systems

$$Q \equiv \int_0^\infty I_{koh}^V(q) \cdot q^2 \cdot dq = 2\pi^2 (\langle \eta^2 \rangle - \langle \eta \rangle^2) \quad . \quad (4.27)$$

Ändert sich also z.B. die räumliche Verteilung der Inhomogenitäten, d.h. ihre Form und gegenseitige Anordnung bei gleichbleibender mittlerer quadratischer Streulängendichtefluktuation, so verändert sich zwar der Verlauf der Streukurve im  $q$ -Raum, aber das Integral 4.26 bleibt unverändert.

**4.2.1.1.1 Beispiel: Phasengemisch mit scharfen Grenzflächen** Für den Fall eines Zweiphasen-System, das aus homogen zusammengesetzten Teilchen (Region) in einer homogenen Matrix (M) aufgebaut ist, kann man den Verlauf der Streulängendichtefunktion, wie in Abbildung 4.2 dargestellt, mit einer Rechteckfunktion beschreiben. Der Streukontrast für die

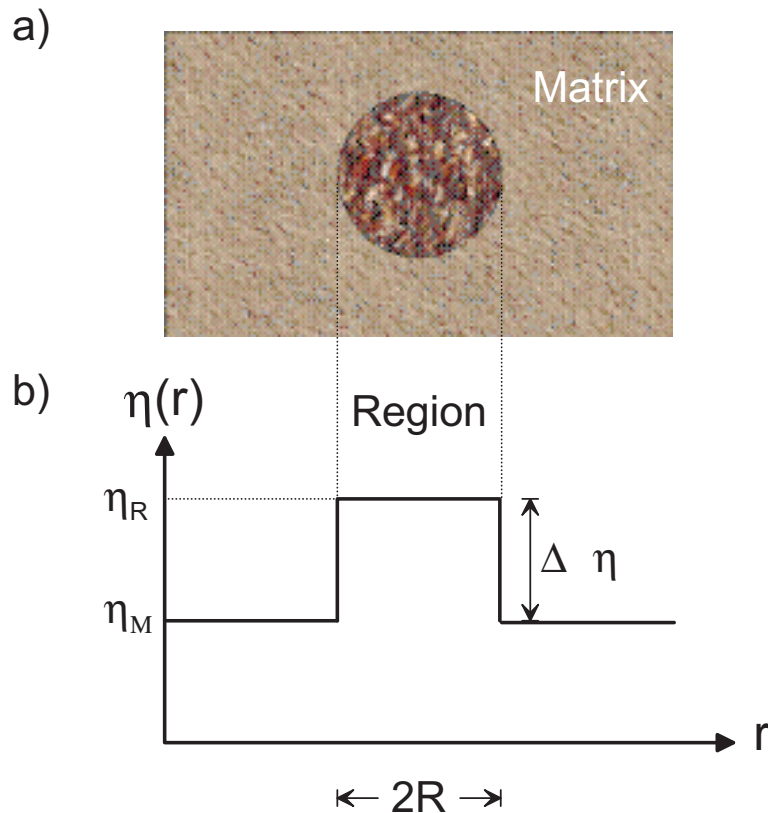


Abbildung 4.2: Die Abbildung zeigt ein Zweiphasenmodell in der Einzelteilchennäherung [76]:  
 a) Schematische Darstellung einer Probe aufgebaut aus einer Region in einer Matrix.  
 b) Idealisiert dargestellter Verlauf der Streulängendichtefunktion  $\eta(r)$  im eindimensionalen Schnitt unter der Annahme scharfer Grenzflächen.

Kleinwinkelstreuung entsteht, wie bereits erwähnt, auf Grund von Streulängendichtefluktuationen die im Probenmaterial also zwischen Matrix und Region auftreten. Besteht ein System aus beliebig vielen Phasen (Anzahl  $n + 1$ ), so besitzt jede Phase eine bestimmte Streulängendichte  $\eta_i$  und die Volumenkonzentration  $c_i$ . Daraus lassen sich die mittlere Streulängendichte und die mittlere quadratische Streulängendichte berechnen

$$\langle \eta \rangle = \sum_{i=0}^n c_i \cdot \eta_i \quad \text{und} \quad \langle \eta^2 \rangle = \sum_{i=0}^n c_i \cdot \eta_i^2 \quad . \quad (4.28)$$

Im einfachen Fall einer Region ( $i = 1, c_1$ ) in einer homogenen Matrix ( $i = 0, c_0 = 1 - c_1$ ) erhält man für das Schwankungsquadrat der Streulängendichtefluktuation:

$$\overline{\delta\eta^2} = (\langle \eta^2 \rangle - \langle \eta \rangle^2) = c_1(1 - c_1) \cdot (\Delta\eta)^2 \quad . \quad (4.29)$$

Die kohärent gestreute Intensität nach Gleichung 4.24 ergibt sich demnach zu

$$I_{koh}^V(q) = c_1(1 - c_1) \cdot (\Delta\eta)^2 \int_0^\infty \gamma_0(r) \frac{\sin(q \cdot r)}{q \cdot r} \cdot 4\pi r^2 \cdot dr \quad . \quad (4.30)$$

Daraus ergibt sich für die Invariante  $Q$  nach Gleichung 4.27

$$Q = 2\pi \cdot c_1(1 - c_1) \cdot (\Delta\eta)^2 \quad . \quad (4.31)$$

Bei der Betrachtung des multiplikativen Beitrages der Streulängendichtedifferenz  $\Delta\eta$  zur kohärent gestreuten Intensität in Gleichung 4.30 zeigt sich, daß ein Kleinwinkelsignal eines inhomogenen Probenmaterials in welchem Schwankungen der atomaren Dichte, der chemischen Zusammensetzung oder eine Kombination dieser beiden Möglichkeiten auftreten nur dann detektiert werden kann, wenn diese Schwankungen mit einer Streulängendichtedifferenz verbunden sind. In diesem Fall erhält man einen Streukontrast.

#### 4.2.1.2 Streuung an Grenzflächen

Aus dem differentiellen Streuquerschnitt lassen sich auch Aussagen über die Struktur von inneren Grenzflächen, die die Inhomogenitäten von ihrer Matrix trennen, oder über die Struktur der im Probenmaterial vorliegenden Pulveroberflächen gewinnen. Im Verlauf der Autokorrelation  $\gamma_0(r)$  für kleine Abstände  $r$  ist dabei die strukturelle Information über Grenzflächen der Probe enthalten. Die Funktion  $\gamma_0(r)$  kann nämlich nur dann Abweichungen von ihrem Wert an der Stelle  $r = 0$  erfahren, wenn auch noch bei kleinsten Abständen Veränderungen in der Streulängendichte auftreten (siehe Gleichung 4.22) und ist damit sensitiv für die Struktur von Grenzflächen.

Für glatte Grenzflächen läßt sich nach Porod [67]  $\gamma_0(r)$  für  $r \rightarrow 0$  in einer Potenzreihe

$$\lim_{r \rightarrow 0} \gamma_0(r) = 1 - \frac{1}{4c \cdot (1 - c)} \cdot \frac{S}{V} \cdot r \quad (4.32)$$

mit der Grenzfläche pro Probenvolumen  $S/V$  entwickeln. Mit Hilfe dieser Entwicklung liefert die Auswertung des Integrals in Gleichung 4.24 für glatte Grenzflächen

$$\lim_{q \rightarrow \infty} I_{koh}^V(q) = \overline{\delta\eta^2} \cdot \frac{2 \cdot \pi}{c \cdot (1 - c)} \cdot \frac{S}{V} \cdot q^{-4} \quad . \quad (4.33)$$

Diese Näherung läßt sich auch auf den Fall fraktaler Grenzflächen verallgemeinern. Bale und Schmidt [77] geben folgende Potenzreihenentwicklung für  $\gamma_0(r)$  an:

$$\lim_{r \rightarrow 0} \gamma_0(r) = 1 - \frac{1}{4c \cdot (1 - c)} \cdot \frac{S_F}{V} \cdot r^{3-D_S} \quad , \quad (4.34)$$

wobei  $S_F$  die charakteristische Konstante der fraktalen Grenzfläche darstellt und  $D_S$  die fraktale Dimension einer Fläche mit  $2 < D_S < 3$  angibt. Unter Verwendung der Identität [74, 72]

$$\int_0^\infty x^{-n} \cdot \sin x \cdot dx = \Gamma(1-n) \cdot \cos\left(\frac{\pi \cdot n}{2}\right) \quad \text{für } 0 < n < 2 \quad , \quad (4.35)$$

kann hieraus der differentielle Streuquerschnitt für fraktale Grenzflächen wie folgt berechnet werden

$$\lim_{q \rightarrow \infty} I_{koh}^V(q) = \overline{\delta\eta^2} \cdot \frac{\pi}{c \cdot (1-c)} \cdot \frac{S_F}{V} \cdot \Gamma(5-D_S) \cdot \sin\left(\frac{\pi(D_S-1)}{2}\right) \cdot q^{D_S-6} \quad . \quad (4.36)$$

Glatte Grenzflächen besitzen die Dimension  $D_S = 2$ , womit Gleichung 4.36 in das von Porod angegebene Streugesetz (Gleichung 4.33) übergeht. Im Fall fraktaler Grenzflächen nimmt daher  $I_{koh}^V(q)$  für große Impulsübertrages in doppeltlogarithmischer Auftragung einen linearen Verlauf mit Steigungen zwischen -3 und -4 an. Aus der Steigung von  $I_{koh}^V(q)$  kann dann die fraktale Dimension  $D_S$  der in einem Probenmaterial vorhandenen Grenzflächen ermittelt werden. Der Betrag des Impulsübertrages, von welchem an das asymptotische Verhalten Gültigkeit hat, hängt von der Größe der streuenden Regionen ab. Für kugelförmige Partikel mit Radius  $R$ , die in einem verdünnten System vorliegen, ist dieser minimale Impulsübertrag gegeben durch den Wert  $\pi/R$ .

#### 4.2.1.3 Guinier Näherung

Da  $\gamma(r)$  eine konvergente Funktion ist, lassen sich weitere Konsequenzen für den differentiellen Wirkungsquerschnitt herleiten. Entwickelt man für kleine Werte von  $q \cdot r$  den Phasenfaktor  $\sin(q \cdot r)/(q \cdot r)$  in Gleichung 4.24 in eine Potenzreihe, so erhält man für den differentiellen Streuquerschnitt als Näherung

$$\frac{d\sigma}{d\Omega}(q) = \overline{\delta\eta^2} V_c \left(1 - \frac{R_S^2}{3} \cdot q^2 + \dots\right), \quad (4.37)$$

wobei  $R_S$  den Streumassenradius und  $V_c$  das Korrelationsvolumen darstellt. Für  $q = 0$  ist diese Näherung exakt und es folgt:  $d\sigma/d\Omega(0) = \overline{\delta\eta^2} V_c$ . Der Streumassenradius ist analog dem Trägheitsmoment in der Mechanik definiert und ist ein Maß für die Ausdehnung der streuenden Struktur. Er berechnet sich aus der Autokorrelationsfunktion  $\gamma(r)$  durch:

$$R_S^2 = \frac{1}{2} \frac{\int_0^\infty \gamma_0(r) \cdot 4\pi r^4 dr}{\int_0^\infty \gamma_0(r) \cdot 4\pi r^2 dr} \quad . \quad (4.38)$$

Das im Zähler stehende Integral stellt das Volumenintegral über alle zur Streuung beitragenden Momente der Streulängenpaare dar [74].

Das Korrelationsvolumen  $V_c$  ist ein Maß für die maximale Korrelationslänge in der Probe

und ist auf Grund der Konvergenz von  $\gamma_0(r)$  eine endliche Größe. Sie kann aus  $\gamma_0(r)$  durch

$$V_c = \int_0^\infty \gamma_0(r) \cdot 4\pi r^2 dr \quad (4.39)$$

berechnet werden. Wird die Reihe in Gleichung 4.37 bis zur zweiten Potenz entwickelt, läßt sich diese wiederum durch eine Exponentialfunktion ersetzen und wird in dieser Schreibweise als Guinier Näherung bezeichnet [68]

$$\frac{d\sigma}{d\Omega}(q) = \overline{\delta\eta^2} V_c \cdot \exp\left(-\frac{R_S^2}{3} \cdot q^2\right) \quad (4.40)$$

Trägt man  $\ln(d\sigma/d\Omega)$  über  $q^2$  auf, so kann der Guinier-Radius aus der Steigung des linearen Bereichs berechnet werden. Die Interpretation der Größen  $V_c$  und  $R_S$  ist jedoch im allgemeinen schwierig und hängt von der Art der Inhomogenitäten ab. Liegen Partikel gleicher Größe in einem stark verdünnten System vor, so ist  $R_S$  der Streumassenradius dieser Partikel und  $V_c$  kann als deren Volumen interpretiert werden. Der Streumassenradius läßt sich unter der Voraussetzung, daß die Streulängendichte innerhalb eines Partikels konstant ist, aus deren Geometrie berechnen [76]

$$R_S = \sqrt{\frac{3}{5}} \cdot R_{Partikel} \quad (4.41)$$

### 4.3 Das Harte-Kugel-Modell zur Beschreibung der Streuung an dicht gepackten partikulären Systemen

Neben der in Kapitel 4.2.1.3 beschriebenen Guinier-Näherung ist es möglich, die Größe der streuenden Bereiche aus einer Modellrechnung zu bestimmen. Zudem kann das Modell, ergänzend zur Auswertung der Invarianten, auch zur Identifikation der streuenden Bereiche herangezogen werden. Bei dieser Modellrechnung macht man sich zu Nutzen, daß sich die Streukurve bekannter geometrischer Gebilde leicht berechnen läßt. Aus den gewonnenen Fitparametern beim Anpassen des Modells an die gemessene Streukurve, kann man so Informationen über die Struktur der Probe erhalten.

Für den Fall dicht gepackter partikulärer Systeme läßt sich die gestreute Intensität nicht einfach als Summe von Einteilchenstreuungsfunktionen darstellen, vielmehr muß sie als das Produkt von Einteilchenstreuungsfunktionen mit einem Interferenzterm beschrieben werden [60]. In diesem Interferenzterm wird in Analogie zur Weitwinkelbeugung eine Paarverteilungsfunktion  $P(r)$  definiert, welche die gegenseitige Anordnung der streuenden Regionen beschreibt [78]. Im einfachsten Fall dicht gepackter partikulärer Systeme besteht das streuende System aus in eine Matrix eingebetteten identischen „harten“ Kugeln mit Radius  $R$ , deren Streulängendichte über das gesamte Kugelvolumen konstant ist. Da sich die Kugeln nicht durchdringen sollen, beträgt der minimale Abstand, den zwei Kugelmittelpunkte voneinander einnehmen können  $D = 2R$ . Unter der Voraussetzung einer isotropen Kugelanordnung haben dann alle Kugeln im statistischen Mittel die gleiche Umgebung, also keine Kugel ist vor einer anderen ausgezeichnet. Legt man daher den Ursprung eines Koordinatensystems in den Mittelpunkt

einer Kugel so ist die Wahrscheinlichkeit im Abstand  $r > 2R$  eine andere Kugel zu finden für alle Abstände gleich groß und die Verteilung der Kugeln ist durch die Funktion  $P(r)$  mit folgenden Eigenschaftengegeben:

- die Anzahl der Kugeln, die im Abstand  $r$  und  $r + dr$  um eine Zentralkugel angeordnet sind, beträgt  $4\pi r^2 P(r) dr$ ,
- die Kugeln durchdringen sich nicht, d.h. für  $r < D$  wird  $P(r) = 0$ ,
- für  $r \geq D$  ist  $P(r) = 1$ .

Sind die genannten Eigenschaften für alle  $r$  gültig, so heben sich die Interferenzterme weg [69]. Daher ist für die Beugung nur die Differenz  $(P(r) - 1)$  relevant und der differentielle Streuquerschnitt für ein System „harter“ Kugeln, eingebettet in eine Matrix, läßt sich aus Gleichung 4.15 berechnen

$$I_{koh}^V(q)_{HS} = I^V(0)_{HS} \cdot F^2(q \cdot R) \cdot \left[ 1 + n \cdot \int_0^\infty 4\pi r^2 (P(r) - 1) \frac{\sin(q \cdot r)}{q \cdot r} dr \right] , \quad (4.42)$$

mit

$$\begin{aligned} I^V(0)_{HS} &= \overline{\delta\eta^2} \cdot V_c^{HS} = c \cdot (1 - c) \cdot (\Delta\eta)^2 \cdot V_c^{HS} , \\ V_c^{HS} &= \text{Korrelationsvolumen einer Kugel} , \\ F(q \cdot R) &= \frac{3 \cdot (\sin(q \cdot R) - q \cdot R \cdot \cos(q \cdot R))}{(q \cdot R)^3} \quad \text{und} \\ n &= \text{Anzahl der Kugeln pro Volumeneinheit.} \end{aligned}$$

Bei verdünnten partikulären Systemen ist das Korrelationsvolumen gleich dem Partikelvolumen. Über die Funktion  $I_{Kugel}^2(q) = V_{Kugel}^2 \cdot \eta_{Kugel}^2 \cdot F^2(q \cdot R)$  ist dabei der Wirkungsquerschnitt einer einzelnen Kugel definiert. Die Funktion  $F(q \cdot R)$  nimmt für  $q \cdot R = 0$  den Wert Eins an und oszilliert für Werte von  $q \cdot R > 0$  um Null mit einer stark mit  $q \cdot R$  abfallenden Amplitude.

#### 4.4 Relaxationsmodell nach Gibbs, Evetts und Leake zur Beschreibung der mittelreichweitigen Struktur

Mit Hilfe des Gibbs-Evetts-Leake-Modells soll versucht werden, die aus Kleinwinkelbeugungs-Untersuchungen hervorgehenden strukturellen Veränderungen bei Temperung der amorphen keramischen Materialien mit auf atomarer Ebene ablaufenden thermodynamischen Vorgängen zu beschreiben.

Die Basis dieses Relaxationsmodelles bildet ein kontinuierlich verteiltes Spektrum von Aktivierungsenergien, wobei jede einzelne Aktivierungsenergie einen speziellen Prozess charakterisiert, der in der Probe ablaufen kann und so einen Beitrag zur Relaxation beisteuert [79]. Unter einem Prozess ist dabei jede thermisch aktivierte räumliche Umlagerung von Einzelatomen oder ganzer Atomgruppen zu verstehen, die die Atome in einen energetisch



günstigeren Zustand überführen. Selbstverständlich läßt sich auf die Relaxation eines komplexen amorphen Systems keine Gleichgewichtsthermodynamik anwenden, aber es läßt sich innerhalb eines bestimmten Energiebereiches das Konzept des lokalen Gleichgewichtes anwenden. Dieses Konzept ist dann gerechtfertigt, wenn die Kopplung der einzelnen Prozesse untereinander nicht zu groß ist. Dann liegt innerhalb dieses lokalen Gleichgewichtes immer eine Gleichgewichtsanzahldichte der verfügbaren Prozesse  $q_g(E)$  vor, welche einer Boltzmannverteilung folgt und damit temperaturabhängig ist.

Bezeichnet man mit  $q(E)$  die Abweichung der Anzahldichte der verfügbaren Prozesse von der Gleichgewichtsanzahldichte  $q_g(E)$ , so läßt sich die Gesamtanzahldichte  $Q(E)$  der für eine Relaxation verfügbaren Prozesse mit der Aktivierungsenergie  $E$  mit

$$Q(E) = q_g(E) + q(E) \quad . \quad (4.43)$$

beschreiben. Daraus folgt, daß bei einer gegebenen Temperatur nur diejenigen Prozesse, deren Anzahldichte  $q(E)$  beträgt, zur gemessenen Relaxation einer physikalischen Größe beitragen. Da die thermische Aktivierung von Prozessen vom Typ  $q(E)$  nicht direkt gemessen werden kann, wird in der Praxis deren Beitrag zu einem beobachteten Eigenschaftswechsel  $\delta P(E)$  wie folgt bestimmt

$$\delta P(E) = p(E)dE = c(E) \cdot q_t(E)dE \quad . \quad (4.44)$$

Dabei repräsentiert  $p(E)$  den durch Relaxationsprozesse mit Aktivierungsenergien zwischen  $E$  und  $E + \delta E$  hervorgerufenen gesamten Eigenschaftswchsel.  $c(E)$  entspricht dem gemessenen Eigenschaftswchsel, falls pro Einheitsvolumen nur ein Prozess<sup>5</sup> mit der Aktivierungsenergie  $E$  thermisch aktiviert ist. Die Funktion  $q_t(E)$  stellt die Anzahldichte der Prozesse mit der Aktivierungsenergie  $E$  dar, die nach der Zeit  $t$  zur Relaxation beigetragen haben und wird mit einer chemischen Ratengleichung beschrieben

$$\begin{aligned} q_t(E) &= q(E)[1 - \exp(-\nu \cdot t)] \\ &= q(E)[1 - \exp(-\nu_0 \exp[-\frac{E}{kT}] \cdot t)] \quad . \end{aligned} \quad (4.45)$$

In dieser Gleichung bezeichnet  $\nu$  die sogenannte Sprungfrequenz zwischen zwei energetischen Zuständen der Struktur, die durch eine Potentialbarriere getrennt sind zu deren Überwindung die Energie  $E$  aufgewendet werden muß.  $\nu_0$  ist die Anlauffrequenz und liegt bei Einzelsprungprozessen in der Größenordnung der Debye Frequenz ( $\nu_0 = 10^{12}$  Hz) [80].

Durch Einsetzen von 4.45 in 4.44 folgt dann

$$p(E)dE = p_0(E) [1 - \exp(-\nu_0 \exp[-\frac{E}{kT}] \cdot t)] dE \quad . \quad (4.46)$$

$p_0(E) = c(E) \cdot q(E)$  charakterisiert den gesamten verfügbaren Eigenschaftswchsel im Bereich zwischen  $E$  und  $E + dE$ , nachdem alle Prozesse  $q(E)dE$  zur Relaxation beigetragen

---

<sup>5</sup>In der Praxis hat jedoch mehr als ein Typ von Einzelatom- oder Mehratomprozessen dieselbe Aktivierungsenergie  $E$ , sodaß  $c(E)$  von mehreren Prozessen abhängt.

haben. Wird nun der Ausdruck in den eckigen Klammern mit der sogenannten charakteristischen Glühfunktion  $\Theta(E, T, t)$  bezeichnet, läßt sich Gleichung 4.46 nach Primak [81] wie folgt schreiben:

$$p(E) = p_0(E)\Theta(E, T, t) \quad . \quad (4.47)$$

$\Theta(E, T, t)$  gibt an, welcher Anteil der verfügbaren Prozesse vom Typ  $q(E)$  nach einer Zeit  $t$  bei der Temperatur  $T$  bereits zur Eigenschaftsrelaxation beigetragen haben.

Unter der Voraussetzung, daß die aus dem Gibbs-Evetts-Leake-Modell folgende Anzahldichte von Prozessen ( $q_i(E)$ ) dem Anwachsen des Guinier-Radius zugeordnet wird, kann die Glühfunktion im Rahmen der Kleinwinkelstreuexperimente dazu verwendet werden, die Veränderung des Guinier-Radius beim isothermen Glühen zu beschreiben. Unter der Voraussetzung, daß sich nach langer Glühzeit für den gemessenen Guinier-Radius ein Gleichgewichtswert  $R_\infty$  einstellt, läßt sich Gleichung 4.47 formulieren als

$$R_S(T, t) = R_\infty(T) \cdot \Theta(E, T, t) \quad . \quad (4.48)$$

Aus der in der Glühfunktion  $\Theta(E, T, t)$  enthaltenen Funktion  $\nu$  läßt sich unter der Voraussetzung, daß die Proben ein isokinetisches<sup>6</sup> Verhalten aufweisen, eine effektive Aktivierungsenergie  $E_{eff}$ , d.h. die Superposition aus allen Aktivierungsenergien der an der Relaxation beteiligten Prozesse, abschätzen.

## 4.5 Weitwinkelstreuung

Zur Bestimmung der atomaren Struktur amorpher Keramiken, werden Weitwinkelbeugungsexperimente durchgeführt. In diesem Kapitel werden die dafür benötigten Beziehungen erläutert (siehe z.B. [82–84]). Um alle partiellen Größen (siehe Kapitel 4.5.1.1) einer amorphen Keramik, die aus  $n$  Elementen aufgebaut ist, ermitteln zu können, müssen  $n \cdot (n + 1)/2$  unabhängige Beugungsexperimente durchgeführt werden. Diese Größen lassen sich durch eine sogenannte Kontrastvariation bestimmen. Dabei liefert die geeignete Kombination mehrerer Beugungsexperimente (Röntgen- und Neutronenbeugungsexperimente) unter Ausnutzung der Isotopensubstitution den gewünschten Kontrasteffekt (siehe z.B. [64]). Aus der gemessenen total gestreuten Intensität von Neutronen und Röntgenquanten läßt sich unter Anwendung einiger Korrekturen die kohärent gestreute Intensität pro Atom berechnen und daraus der Strukturfaktor  $S(q)$  für die amorphe Keramik bestimmen. Nach einer Fouriertransformation des Strukturfaktors können die Abstände zwischen Atompaaren und die Koordinationszahlen bestimmt werden.

Um die Berechnung der kohärent gestreuten Intensität zu vereinfachen betrachtet man zunächst eine amorphe Substanz, die sich aus  $N$  Teilchen einer Atomsorte ( $n = 1$ ) zusammensetzt. Damit gilt für die kohärente Streulänge des Systems:  $f_i(q) = f_j(q) = f(q)$ . Geht man in Gleichung 4.15 von der Summe über alle streuenden Atome zum Integral über das bestrahlte

<sup>6</sup>Probe zeigt im ganzen betrachteten Temperaturbereich gleiches kinetisches Verhalten

Probenvolumen über, und führt zusätzlich eine atomare Dichte  $\rho(r)$  ein, die die Dichte von Atomen im Abstand  $r$  zu einem beliebig gewählten Zentralatom darstellt, so ergibt sich für  $I_{koh}(q)$

$$I_{koh}(q) = N \cdot f(q)^2 \cdot \left[ 1 + \int_0^\infty 4\pi \cdot r^2 \cdot (\rho(r) - \rho_0) \frac{\sin(q \cdot r)}{q \cdot r} dr \right] . \quad (4.49)$$

In dieser Gleichung wird die mittlere atomare Dichte  $\rho_0$  von  $\rho(r)$  subtrahiert. Denn wie in der Kleinwinkelstreuung kann man den Beitrag der Intensität vernachlässigen, die durch das Gesamtvolumen kohärent in sehr kleine Streuwinkel gestreut wird.

Führt man die Paarkorrelationsfunktion  $G(r)$  ein, so läßt sich der Integrand in Gleichung 4.49 in eine einfachere Darstellung überführen.

$$G(r) = 4\pi \cdot r \cdot (\rho(r) - \rho_0) . \quad (4.50)$$

Tritt ein bestimmter Abstand  $R$  in der streuenden Substanz gehäuft auf, so besitzt die Funktion  $G(r)$  an der Stelle  $r = R$  ein Extremum.

## 4.5.1 Funktionen im realen und im reziproken Raum

### 4.5.1.1 Strukturfaktor $S(q)$ nach Faber-Ziman

Um die Ergebnisse von Streuexperimenten vergleichen zu können, muß auf den Streubeitrag des einzelnen Atoms  $f(q)^2$  normiert werden. Dividiert man für monoatomare Materialien die Gleichung 4.49 durch die Anzahl  $N$  der Atome in der Probe, so erhält man die auf die Atomzahl bezogene kohärent gestreute Intensität  $I_{koh}^N(q)$ . Wird diese noch auf den Streubeitrag des einzelnen Atoms  $f(q)^2$  normiert, so läßt sich der Strukturfaktor  $S(q)$  nach Faber und Ziman [85] ableiten

$$S(q) = \frac{I_{koh}^N(q)}{f(q)^2} = 1 + \int_0^\infty r \cdot G(r) \cdot \frac{\sin(q \cdot r)}{q \cdot r} dr . \quad (4.51)$$

Der Strukturfaktor schwingt gedämpft um *Eins* und enthält nur noch die Strukturinformation der reduzierten Paarverteilungsfunktion  $G(r)$ . Für Systeme die sich aus mehreren Atomsorten (Anzahl  $n$ ) zusammensetzen, gilt nach Faber und Ziman [85] die Verallgemeinerung:

$$S(q) = \frac{I_{koh}^N(q) - \left[ \langle f(q)^2 \rangle - \langle f(q) \rangle^2 \right]}{\langle f(q) \rangle^2} , \quad (4.52)$$

mit  $\langle f(q)^2 \rangle = \sum_{i=1}^n c_i \cdot f_i(q)^2$ . Dabei ist die Größe  $\left[ \langle f(q)^2 \rangle - \langle f(q) \rangle^2 \right]$  die sogenannte monotone Laue-Streuung (MLS). Sie entspricht dem strukturunabhängigen Streubeitrag bei Systemen mit statistischer Verteilung der Atome auf vorgegebenen Plätzen und wird aus historischen Gründen als ein Teil der kohärenten Streuung betrachtet.

Der totale Faber-Ziman-Strukturfaktor  $S(q)$  läßt sich als gewichtete Summe partieller

Strukturfaktoren  $S_{ij}(q)$  darstellen, wobei  $S_{ij}(q)$  den Streueitrag von  $ij$ -Paaren zum totalen Strukturfaktor beschreibt. Für ein System mit  $n$  verschiedenen Atomsorten folgt für die  $n \cdot \frac{n+1}{2}$  unabhängigen partiellen Strukturfaktoren

$$\begin{aligned} S(q) &= \langle f(q) \rangle^{-2} \cdot \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n c_i c_j f_i(q) f_j(q) \cdot S_{ij}(q) \\ &= \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n W_{ij}(q) \cdot S_{ij}(q) \quad , \end{aligned} \quad (4.53)$$

mit

$$S_{ij}(q) = S_{ji}(q) \quad \text{für} \quad i \neq j \quad (4.54)$$

und den dazugehörigen Wichtungsfaktoren, die sich als Vektor  $W_{ij}$  schreiben lassen, dessen Elemente wie folgt definiert sind:

$$W_{ij} \equiv \begin{cases} (c_i^2 \cdot f_i^2) / \langle f \rangle^2 & \text{für} \quad i = j, \\ 2c_i c_j f_i f_j / \langle f \rangle^2 & \text{für} \quad i \neq j \quad . \end{cases} \quad (4.55)$$

In die totalen Größen gehen zusätzlich die von der Wechselwirkung zwischen Strahlung und Materie abhängigen Wichtungsfaktoren ein, da die  $W_{ij}$  über  $f$  sowohl von  $q$  als auch von der verwendeten Strahlungsart abhängen (siehe z.B. [64]). Letzteres ist aber gerade eine wichtige Voraussetzung für den beobachtbaren Kontrast zwischen verschiedenen Beugungsexperimenten und damit notwendige Bedingung für die Ermittlung partieller Größen.

#### 4.5.1.2 Paarkorrelationsfunktion $G(r)$

Ein Strukturfaktor stellt die Abbildung der in einer Probe vorliegenden Atomverteilung im Impulsraum dar. Um aber eine Aussage im Ortsraum zu erhalten, muß eine Fouriertransformation des Strukturfaktor durchgeführt werden. Aus der Fouriertransformation ergibt sich die sogenannte Paarkorrelationsfunktion  $G(r)$ .

Analog zu den totalen Größen gehen durch Fouriertransformation auch die partiellen Strukturfaktor  $S_{ij}$  in die partiellen Paarkorrelationsfunktionen  $G_{ij}$  über:

$$G_{ij}(r) = \frac{2}{\pi} \cdot \int_0^\infty q \cdot (S_{ij}(q) - 1) \sin(q \cdot r) dq \quad . \quad (4.56)$$

Die partiellen Paarkorrelationsfunktionen  $G_{ij}(r)$  beschreiben die Verteilung der Atome der Sorte  $j$  um Atome der Sorte  $i$  und umgekehrt. Die partiellen eindimensionalen Größen hängen einzig von der topologischen und chemischen Nahordnung innerhalb des streuenden Materials ab und enthalten damit die gesamte durch Streuexperimente zugängliche Information über die dreidimensionale atomare Struktur eines amorphen Materials.

Aus den Lagen der Maxima der Funktion  $G_{ij}(r)$  ermittelt man die häufigst vorkommenden Abstände zwischen den Atomen  $j$  und  $i$ . Zudem lassen sich aus der Paarkorrelationsfunktion

$G_{ij}(r)$  die Paarverteilungsfunktionen  $g_{ij}(r)$  ableiten:

$$G_{ij}(r) = 4\pi\rho_0 \cdot r[g_{ij}(r) - 1] \quad . \quad (4.57)$$

Die Paarverteilungsfunktion entspricht der Wahrscheinlichkeit, im Abstand  $r$  von einem Bezugsatom  $i$  ein Atom  $j$  zu treffen. Wird nun aus einer partiellen Paarverteilungsfunktion die zugehörige radiale Atomverteilungsfunktion (*Radial Distribution Funktion*, RDF) durch

$$RDF_{ij}(r) = 4\pi r^2 c_j \rho_0 \cdot g_{ij}(r) \quad , \quad (4.58)$$

berechnet, läßt sich aus der partiellen radialen Verteilungsfunktion die Anzahl der Atome der Sorte  $j$ , die sich in einer Kugelschale der Dicke  $\Delta r$  im Abstand  $R$  von einem Zentralatom  $i$  befinden, bestimmen. Man erhält so eine partielle Koordinationszahl  $Z_{ij}$  für die gilt:

$$Z_{ij}(R_1, R_2) = \int_{R_1}^{R_2} RDF_{ij}(r) dr \quad . \quad (4.59)$$

$Z_{ij}$  ist dabei die Anzahl der Atome  $j$  um ein Zentralatom der Sorte  $i$ .



# 5 Experimentelles

## 5.1 Proben

Die Darstellung von polymeren B-C-N-Precursoren kann zum einen durch thermisch induzierte Polymerisation geeigneter Amin-Borane [12,86,87], zum anderen durch die Synthese geeigneter elementorganischer polymerer Vorstufen erfolgen [11]. In diesem Kapitel werden neuartige Synthesen zur Herstellung von B-C-N-Vorstufen beschrieben und deren Umsetzung durch Festphasenthermolysen (siehe Kapitel 5.1.4) zu  $B_xC_yN_z$  Keramiken untersucht.

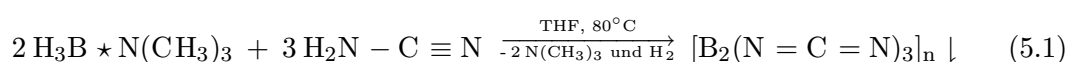
Wegen des großen Absorptionsquerschnitts für Neutronen von  $^{nat}B$  wurden um Neutronenstreuexperimente durchführen zu können Isotopenreine  $^{11}B$ -Verbindungen benötigt, die ausgehend von  $^{11}B$ -Boran-Triethylamin-Komplexen  $^{11}BH_3 \cdot N(C_2H_5)_3$  [88,89] dargestellt wurden. Andererseits erforderte die Identifizierung des Ausscheidungstyps eine weitere Kontrastvariation, die durch eine Isotopsubstitution des Stickstoffs realisierbar ist [90].

Um eine mögliche Kontamination der Keramiken insbesondere durch Sauerstoff so gering wie möglich zu halten, wurden alle Reaktionen in Schlenkgefäßen unter Schutzgasatmosphäre durchgeführt. Die eingesetzten Lösungsmittel wurden unmittelbar vor ihrer Verwendung durch Destillation über einem Natrium-Kalium Gemisch getrocknet.

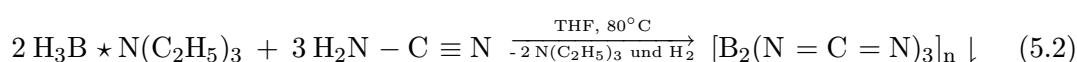
### 5.1.1 Synthese von $^{nat}B$ -Poly(borsesquicarbodiimid)

Für die Herstellung von Poly(borsesquicarbodiimid) aus Cyanamid wurden drei verschiedene Boran-Lewis-Base-Komplexe, entsprechend den drei folgenden Reaktionsgleichungen, verwendet:

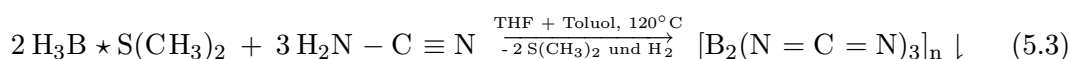
1. Umsetzung mit  $^{nat}$ Trimethylaminboran



2. Umsetzung mit  $^{nat}$ Triethylaminboran



3. Umsetzung mit  $^{nat}$ Dimethylsulfidboran



Der Reaktionsaufbau und -ablauf der Umsetzungen 5.1 und 5.2 wird im folgenden detaillierter beschrieben. Die eingesetzten Mengen der einzelnen Edukte sowie die in den einzelnen Fällen

erzielten Reaktionsausbeuten sind in Tabelle 5.1 gezeigt. In einem 2 l Dreihalskolben mit Magnetrührstab, Rückflußkühler und Tropftrichter, der zuvor ausgeheizt, evakuiert und mit trockenem sauerstofffreiem Argon gefüllt wurde, wird Cyanamid, in 500 ml THF (Tetrahydrofuran) gelöst, vorgelegt. Bei 25 °C werden Trimethylaminboran bzw. Triethylaminboran in ca. 500 ml THF gelöst und unter Rühren in die Vorlage zugetropft. Dabei läßt sich weder eine Erwärmung des Reaktionsgemisches noch eine Gasentwicklung beobachten. Die Lösung wird dann ca. 25 h unter Rückfluß erhitzt. Es bildet sich unter Gasentwicklung ein farbloser Niederschlag der in THF unlöslich ist. Anschließend wird der Niederschlag von überschüssigem Restedukt und dem Lösungsmittels THF durch Filtration getrennt. Nach einer Trocknung im Vakuum ( $10^{-2}$  mbar) bei ca. 80 °C liegen die Produkte als feine weiße Polymerpulver vor [48].

Die Reaktion 5.3 läuft prinzipiell analog zu den oben beschriebenen Reaktionen ab. Um einen homogenen Lösungsansatz zu erhalten wird bei dieser Reaktion Dimethylsulfidboran vorgelegt. Da Dimethylsulfidboran aber als 2-molare Lösung in Toluol vorgelegt wurde und der Siedepunkt von Toluol (110,6°C) etwas höher ist als der von THF (65-67°C), benötigt man höhere Temperaturen, um die Lösung unter Rückfluß zum Sieden zu bringen (siehe Kapitel 5.3). Durch die höhere Reaktivität des Dimethylsulfidboran verglichen mit Triethylaminboran ist die Reaktion bereits nach ca. 3 h vollständig abgelaufen.

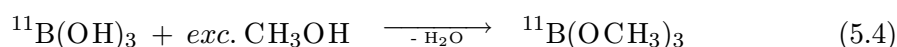
	Boran-Komplex	Menge in [mol]:		Ausbeute: Polymer [mol]	Chargen-Nr.
		Boran	Cyanamid		
<b>Umsetzung 1</b>	Trimethylaminboran	0,793 ≈ 57,9 g	1,19 ≈ 50 g	0,35 ≈ 50,2 g	DS13
<b>Umsetzung 2</b>	Triethylaminboran	0,28 ≈ 30,1 g	0,39 ≈ 16,5 g	0,17 ≈ 24,1 g	DS16
<b>Umsetzung 3</b>	Dimethylsulfidboran	0,793 ≈ 60,2 g	1,19 ≈ 50 g	0,58 ≈ 81,6 g	DS14

Tabelle 5.1: Mengenangaben der bei den einzelnen Synthesen verwendeten Edukte und die aus der Umsetzung gewonnene Menge an Polymerpulver.

### 5.1.2 Synthese von $^{11}\text{B}$ -Poly(borsesquicarbodiimid)

$^{11}\text{B}$ -Triethylaminboran  $^{11}\text{BH}_3 \cdot \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  ist kommerziell nicht erhältlich und wurde für die Synthese des  $^{11}\text{B}$ -Poly(borsesquicarbodiimid) ausgehend von  $^{11}\text{B}$ -Borsäure,  $^{11}\text{B}(\text{OH})_3$ , über  $^{11}\text{B}$ -Borsäuretrimethylester,  $^{11}\text{B}(\text{OCH}_3)_3$ , in einer Zweistufenreaktion nach folgender Vorschrift hergestellt:

1. Synthese von  $^{11}\text{B}$ -Borsäuretrimethylester,  $^{11}\text{B}(\text{OCH}_3)_3$  [88]

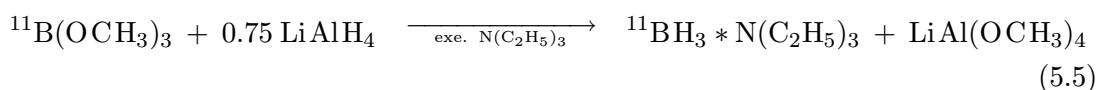


Unter kräftigem Rühren werden in einem Schlenkkolben, der zuvor ausgeheizt, evakuiert und mit trockenem sauerstofffreiem Argon gefüllt wurde, 5 g (800 mmol)  $^{11}\text{B}(\text{OH})_3$  (Fa. Chemotrade, Reinheit 99.27 %) und 700 ml absolutes Methanol (17.3 mol, zuvor über Natrium getrocknet und frisch destilliert) gemischt und im Ölbad bei ca. 70-80°C eine



Stunde zum Rückfluß erhitzt. Die  $^{11}\text{B}$ -Borsäure löst sich währenddessen vollständig auf. Anschließend wird das Gemisch auf Raumtemperatur abgekühlt, mit 120 g (870 mmol) Magnesiumsulfat-Monohydrat  $\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (zuvor 3 Tage im Hochvakuum auf  $130^\circ\text{C}$  erhitzt) versetzt, um das während der Reaktion gebildete Wasser zu binden und durch eine G3-Fritte filtriert. Das klare farblose Filtrat wird nachfolgend über eine 40 cm Vigreuxkolonne bei einer Ölbadtemperatur von  $80^\circ\text{C}$  in eine auf  $-10^\circ\text{C}$  gekühlte Vorlage destilliert. Das Destillat besteht aus einem  $^{11}\text{B}(\text{OH})_3/\text{CH}_3\text{OH}$  Azetrop, welches bei  $33\text{--}36^\circ\text{C}$  siedet, sowie aus Methanol. Dieses Gemisch wird auf  $0^\circ\text{C}$  abgekühlt und mit 10 Masse-% Lithiumchlorid,  $\text{LiCl}$  (vorher 5 Tage bei  $100^\circ\text{C}$  im Hochvakuum getrocknet), versetzt. Hierbei bildet sich eine schwerere  $\text{LiCl}$ -haltige Methanolphase, die verworfen wird, sowie eine leichtere Phase, die den  $^{11}\text{B}$ -Borsäuretrimethylester enthält. Das Produkt wird anschließend durch eine langsame Destillation über eine 40 cm Vigreuxkolonne gereinigt (Bp.:  $60\text{--}64^\circ\text{C}$ ), Ausbeute 69 %.

2. Synthese von  $^{11}\text{B}$ -Triethylaminboran,  $^{11}\text{BH}_3 \cdot \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  [89]

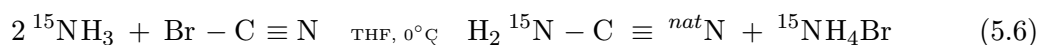


Es werden 5.7 g (150 mmol) Lithiumaluminiumhydrid in 150 ml Diethylether suspendiert und bei  $0^\circ\text{C}$  langsam zu einer Lösung von 21 g (200 mmol)  $^{11}\text{B}$ -Borsäuretrimethylester in 80 ml Triethylamin,  $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ , getropft. Während der stark exothermen Reaktion fällt ein weißer Feststoff aus ( $\text{LiAl}(\text{OCH}_3)_4$ ) der nach beendetem Zutropfen und Erwärmen des Reaktionsgemisches auf Raumtemperatur mittels einer Filtration durch eine G3-Fritte von der klaren Lösung abgetrennt wird. Der Niederschlag wird noch zweimal mit jeweils 30 ml trockenem Diethylether gewaschen und die vereinigten Phasen bei  $40^\circ\text{C}/15\text{mm}$  von den niedrig siedenden Bestandteilen befreit. Der verbleibende farblose, ölige Rückstand, der im wesentlichen aus  $^{11}\text{B}$ -Boran-Triethylamin-Komplex besteht, wird anschließend bei  $99\text{--}102^\circ\text{C}/15\text{ mm}$  destilliert, um das Produkt, welches als farblose Flüssigkeit anfällt, in 54 % Ausbeute zu erhalten.

Der hergestellte  $^{11}\text{B}$ -Boran-Triethylamin-Komplex wird anschließend analog der Gleichung 5.2 in Kapitel 5.1.1 im stöchiometrischen Verhältnis 2 : 3 mit dem Edukt Cyanamid umgesetzt. Das so synthetisierte  $^{11}\text{B}$ -Poly(borsesquicarbodiimid) wird im folgenden mit DS15 bezeichnet.

### 5.1.3 Synthese von $^{11}\text{B}$ -, $^{15}\text{N}$ -Poly(borsesquicarbodiimid)

Das für die Herstellung des  $^{15}\text{N}$ -haltigen Polymers notwendige Cyanamid  $\text{H}_2^{15}\text{N}-\text{C}\equiv\text{N}^{\text{nat}}$  wurde ausgehend von  $^{15}\text{N}$ -Ammoniak (20 l, Fa. Promochem GmbH), das mit einem Anreicherungsgrad von 98 % + lieferbar ist, gemäß folgender Reaktion hergestellt:



Dazu werden in einem 2 l Dreihalskolben mit Trockeneiskühler, KPG Rührer und Gaseinleitungsrohr 53 g (500 mmol) Bromcyan in 1000 ml Tetrahydrofuran gelöst und unter kräftigem

Rühren bei 0°C langsam mit 18 g (1000 mmol) Ammoniak versetzt. Die farblose klare Lösung trübt sich bei der Einleitung des Ammoniaks spontan ein (ausfallendes Ammoniumbromid). Nach beendeter Gaseinleitung wird das Reaktionsgemisch langsam auf 25°C erwärmt und über Nacht gerührt. Anschließend wird die Produktlösung durch eine G3-Fritte vom Nebenprodukt Ammoniumbromid abgetrennt und alle flüchtigen Bestandteile im Hochvakuum bei 25°C entfernt. Der verbleibende farblose Rückstand wird aus 100 ml je 50 ml Tetrahydrofuran/Petrolether (40/60) bei -30°C umkristallisiert. Aus dem beschriebenen Ansatz können 20 g (465 mmol, 93%) Cyanamid isoliert werden [90].

Das so hergestellte  $^{15}\text{N}$ -Cyanamid wird anschließend analog der Gleichung 5.2 in Kapitel 5.1.1 mit  $^{11}\text{B}$ -Triethylaminboran (siehe Kapitel 5.1.2) umgesetzt. Der so hergestellte  $^{11}\text{B}$ -C-(*nat*, $^{15}\text{N}$ ) Precursor wird im folgenden mit DS17 bezeichnet werden.

#### 5.1.4 Thermolyse der B-C-N-Polymere

Zur Herstellung von Borcarbidnitrid-Pulverkeramiken wurden die hergestellten pulverförmigen, polymeren B-C-N-Precursoren (siehe Kapitel 5.1.1-5.1.3) in Quarzglas-Schlenk-Gefäße gefüllt und zur Durchführung der Festphasenthermolyse in einem Hochtemperaturrohrföfen (Fa. GERO) unter Argondurchfluß mit einer Heizrate von 25°C/h auf eine Temperatur von 1100°C erhitzt. Bei dieser Temperatur wurde 4 h getempert und anschließend mit 300°C/h auf Raumtemperatur abgekühlt. Das angewendete Heizprogramm ist in Abbildung 5.1 dargestellt. Die Thermolyse der Polymere erfolgte über die gesamte Dauer unter Schutzgas (Argon).

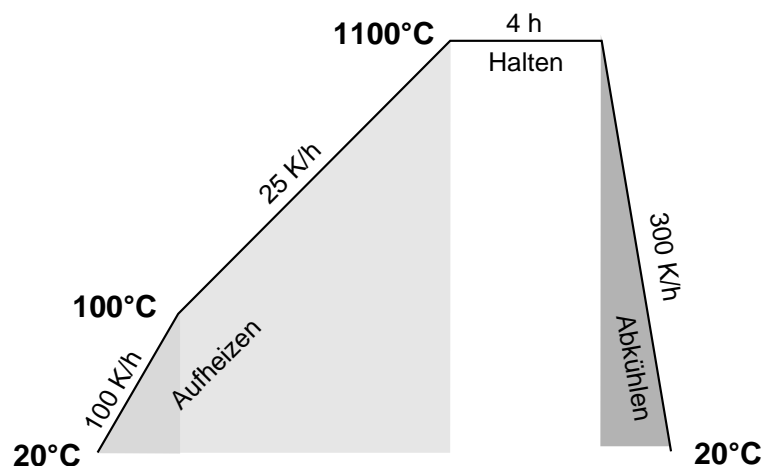


Abbildung 5.1: Thermolyseprogramm zur Thermolyse der Polymere.

Aufgrund der starken Hydrolyseempfindlichkeit der Polymere wurde auf eine von der Thermolyse getrennte Vernetzung sowie auf die Herstellung von Formkörpern verzichtet. Hierdurch ließ sich eine Sauerstoffkontamination des keramischen Materials weitgehend vermeiden. Nach der Thermolyse ergaben alle Polymere einen schwarzen keramischen Rückstand mit den in Tabelle 5.2 erzielten Feststoffausbeuten.

<b>Charge-Nr.</b>	DS13	DS14	DS15	DS16	DS17
<b>keram. Ausbeute [%]</b>	~ 27	~ 35	~ 24	~ 28	~ 27

Tabelle 5.2: Keramische Ausbeuten der thermolysierten Polymere.

### 5.1.5 Temperung der einzelnen Probenchargen

Im Anschluß an die Thermolyse wurden Teile der Pyrolysate zusätzlich bei Temperaturen, die oberhalb der Thermolysetemperatur lagen, getempert. Dazu wurden die keramischen Pulver in Graphittiegel gefüllt und anschließend in einem Hochtemperaturofen (Fa. Lynn) mit dem in Abbildung 5.2 gezeigten Temperaturprogramm unter Stickstoffdurchfluß bei Temperaturen bis zu 2000°C ausgelagert. Nach Temperung wurden die keramischen Rückstände in einem

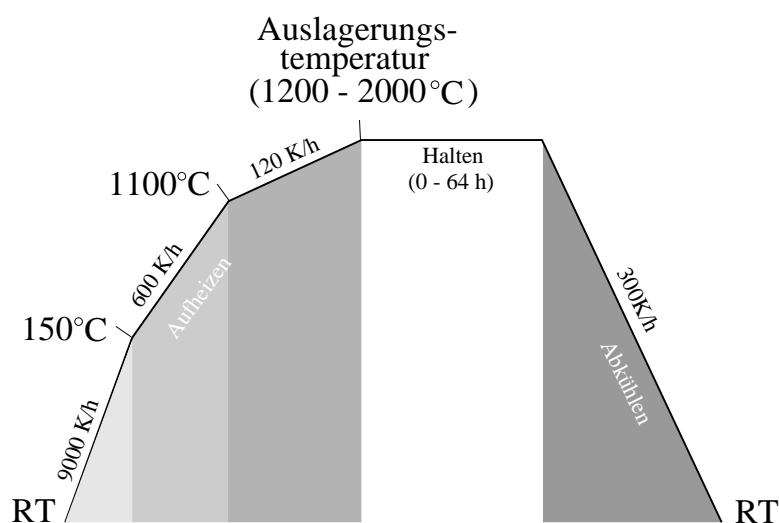


Abbildung 5.2: Ofenprogramm das zur Temperung der Thermolysekeramiken verwendet wurde.

Achat-Mörser zu feinen Pulvern zermahlen.

Abhängig von den späteren Untersuchungsschwerpunkten wurden die jeweiligen Probenchargen (DS13 und DS14) unter den in Tabelle 5.3 und 5.4 gezeigten Auslagerungsbedingungen getempert.

Temperatur [°C]	Auslagerungszeit [h]							
	0	1	2	4	8	16	32	64
<b>1200</b>	X	-	X	-	X	X	X	-
<b>1400</b>	X	-	-	X	X	X	X	X
<b>1600</b>	X	-	X	X	X	X	X	X
<b>1750</b>	X	-	-	X	X	X	X	X
<b>2000</b>	-	X	-	X	-	X	-	-

Tabelle 5.3: Auslagerungsmatrix für die Probenserie DS13.

Bei der Probencharge DS16 und den beiden isotopensubstituierten Keramiken (DS15 und DS17) wurde auf eine zeitabhängige Untersuchung der Auslagerungsreihe, wie sie bei den Chargen DS13 und DS14 durchgeführt wurde, verzichtet. Die Proben wurden alle bei den in Tabelle 5.5 gezeigten Auslagerungstemperaturen jeweils 16 h unter Inertgasatmosphäre

Temperatur [°C]	Auslagerungszeit [h]						
	0	1	4	8	16	32	64
1200	X	-	-	X	X	X	-
1400	X	-	X	X	X	X	X
1600	X	-	X	X	X	X	X
1750	X	-	X	X	-	X	-
2000	-	X	X	-	X	-	-

Tabelle 5.4: Auslagerungsmatrix für die Probenserie DS14.

getempert. Dabei bedeutet eine Auslagerungszeit von „0 h“, daß die Probe bis zur Endtem-

Probencharge	Auslagerungstemperatur [°C] je 16 h					
	1200	1400	1600	1700	1850	2000
DS15	X	X	X	X	X	X
DS16	X	X	X	X	X	X
DS17	X	-	X	-	-	-

Tabelle 5.5: Auslagerungsmatrix für die Probenserien DS15, DS16 und DS17.

peratur hochgeheizt und nach Erreichen der Endtemperatur sofort wieder abgekühlt wird. Damit ist es möglich, Vorgänge, die in der Probe während der Heizphase stattfinden, von denen, die während der Haltezeit ablaufen, zu trennen. Die Probe dient dann als Referenzprobe einer bestimmten Auslagerungstemperatur.

### 5.1.6 Chemische Zusammensetzung der Proben

In den Tabellen 5.6 und 5.7 sind die Resultate der chemischen Analysen der einzelnen Probenchargen in Atomprozent wiedergegeben. Neben den in den Keramiken vorliegenden Hauptbestandteilen Bor, Kohlenstoff und Stickstoff konnten auch Verunreinigungen von Sauerstoff und Wasserstoff in Gehalten von bis zu einigen Atomprozenten nachgewiesen werden, was vor allem der schlechten Qualität des Argons aus der Hausgasanlage zugeschrieben werden kann. Die Analyse des Elementes Bor erfolgte dabei über einen Fluorauflösung in einem FV-FTIR Spektrometer (Typ: Magna 560) der Fa. Nicolet, Offenbach. Zur Bestimmung von Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff in den amorphen Keramiken hingegen wurde eine Verbrennungsmethode im Elementaranalysator (Typ: Vario-EL) der Fa. Elementar, Hanau, durchgeführt. Der in den anorganischen Keramiken vorliegende Sauerstoff ließ sich mit Trägergasheißextraktion mit dem Gerät TC-436 DR der Fa Leco GmbH, Kirchheim bei München, bestimmen [91].

Die erwähnten Verunreinigungen konnten im Rahmen der Meßgenauigkeit (ein Gewichtsprozent) nur bei den thermolysierten und bei tiefen Temperaturen ausgelagerten Keramiken in größeren Mengen nachgewiesen werden. Die sehr hohen Werte für Wasserstoff (siehe Tabelle 5.7) sind im Fall der Probenserie DS15 vermutlich einer Oberflächenkontamination durch Wasser aus der Luft zuzuschreiben (siehe hierzu Kapitel 6.3.2.1). Daher wurden die Kontaminationen (mit O und H) für alle Probenserien bei der Normierung, bei der Korrektur als auch bei der Auswertung der Beugungsdaten vernachlässigt. Hierzu wurden die atomaren Konzentrationen der Elemente Bor, Kohlenstoff und Stickstoff unter Vernachlässi-

gung der Kontaminationen durch Sauerstoff und Wasserstoff auf 100 % hochgerechnet. Diese Werte sind jeweils in den Tabellen 5.6 und 5.7 in Klammern angegeben. In Tabelle 5.6 sind repräsentative Analysenergebnisse der Probenchargen DS13 und DS14 aus dem jeweiligen Auslagerungsspektrum aufgelistet.

Probenchargen: DS13 und DS14 (B-C-N)								
Charge	Behandlung	Temp. [°C]	Temperaturzeit [h]	B [At%]	C [At%]	N [At%]	O [At%]	H [At%]
DS13	thermolysiert *	1100	-	25,7 (28,6)	35,5 (39,7)	28,4 (31,7)	9,0	1,4
	ausgel., N <sub>2</sub> *	1200	16	28,9 (31,7)	32,3 (35,4)	30,0 (32,9)	4,1	4,7
	ausgel., N <sub>2</sub> *	1400	16	33,3 (34,3)	30,0 (30,9)	33,7 (34,8)	3,0	-
	ausgel., N <sub>2</sub> *	1600	0	32,0 (32,6)	33,2 (33,9)	32,8 (33,5)	2,0	-
	ausgel., N <sub>2</sub> *	1600	4	33,5 (34,2)	29,8 (30,5)	34,5 (35,3)	2,2	-
	ausgel., N <sub>2</sub> *	1600	8	32,2 (32,9)	32,5 (33,2)	33,2 (33,9)	2,1	-
	ausgel., N <sub>2</sub> *	1600	16	31,5 (32,8)	32,4 (33,7)	32,1 (33,5)	1,6	2,4
	ausgel., N <sub>2</sub> *	1600	32	31,5 (32,0)	33,9 (34,3)	33,2 (33,7)	1,4	-
	ausgel., N <sub>2</sub> *	1600	64	36,9 (37,5)	22,7 (23,1)	38,7 (39,4)	1,7	-
	ausgel., N <sub>2</sub> *	1750	16	- (33,9)	- (33,3)	- (32,8)	-	-
	ausgel., N <sub>2</sub>	2000	16	-	99,5 (99,9)	0,1 (0,1)	0,4	-
Mittelwerte				$\bar{B} = 33,0$	$\bar{C} = 32,8$	$\bar{N} = 34,2$		
$\sigma_{n-1}$				$\pm 2,27$	$\pm 4,24$	$\pm 2,10$		
Charge	Behandlung	Temp. [°C]	Temperaturzeit [h]	B [At%]	C [At%]	N [At%]	O [At%]	H [At%]
DS14	thermolysiert *	1100	-	38,9 (41,7)	16,5 (17,7)	37,8 (40,6)	1,1	5,7
	ausgel., N <sub>2</sub> *	1200	16	38,8 (41,9)	14,3 (15,5)	39,5 (42,6)	4,6	2,8
	ausgel., N <sub>2</sub>	1600	0	37,8 (41,0)	16,1 (17,4)	38,3 (41,6)	2,0	5,8
	ausgel., N <sub>2</sub> *	1600	16	41,5 (42,2)	12,6 (12,8)	44,2 (45,0)	1,7	-
	ausgel., N <sub>2</sub>	1600	64	45,7 (46,7)	5,1 (5,2)	47,1 (48,1)	2,1	-
	ausgel., N <sub>2</sub>	2000	16	-	99,8 (100)	-	0,2	-
Mittelwerte				$\bar{B} = 41,9$	$\bar{C} = 15,4$	$\bar{N} = 42,7$		
$\sigma_{n-1}$				$\pm 0,25$	$\pm 2,45$	$\pm 2,20$		

Tabelle 5.6: Ergebnisse der chemischen Analyse der Probenreihe DS13 und DS14. Die in Klammern angegebenen Werte stellen die atomaren Konzentrationen unter Vernachlässigung des Sauerstoff- und Wasserstoffgehaltes dar. Von den mit Stern markierten und auf 100 % hochgerechneten Atomanteilen der Proben einer Chargenreihe wurden die Mittelwerte gebildet. Diese angegebenen Mittelwerte wurden dann bei der Auswertung der Beugungsexperimente verwendet.

Ein Vergleich der Analysenergebnisse beider Chargen läßt deutliche Unterschiede zwischen den Chargen erkennen. Während Proben der Charge DS13 einen leichten Kohlenstoffüberschuß gegenüber den Elementen Bor und Stickstoff haben, weisen Proben der Serie DS14 einen deutlich geringeren Kohlenstoffanteil auf. Wie aus der Tabelle 5.6 hervorgeht, beeinflusst eine Auslagerung der Proben bis zu einer Temperatur von 1750°C die chemische Zusammensetzung der Proben nur wenig. Dagegen bewirkt eine Auslagerung bei noch höheren Temperaturen die Zersetzung des Materials. Bei beiden Probenchargen bleibt als Rückstand fast reiner Kohlenstoff.

Im Rahmen der Analysengenauigkeit sinkt bei den beiden Probenchargen DS13 und DS14 mit zunehmender Auslagerungstemperatur und Auslagerungszeit der Sauerstoff- sowie der Kohlenstoffanteil. Dies deutet darauf hin, daß bei hohen Temperaturen und langen Auslagerungszeiten unter Schutzgas der vorliegende Sauerstoffanteil mit dem vorhandenen Kohlenstoff reagiert und in Form von CO ausgast.

Die Tabelle 5.7 beinhaltet die chemischen Analysen der Probenchargen DS15, DS16 und DS17. Im Rahmen der Analysengenauigkeit stimmen die Analysen der bei gleichen Tempe-

Probenchargen: DS15 ( $^{11}\text{B-C-}^{nat}\text{N}$ ), DS16 (B-C-N) und DS17 ( $^{11}\text{B-C-}^{nat,15}\text{N}$ )							
Charge	Behandlung	Temp. [°C]	B [At%]	C [At%]	N [At%]	O [At%]	H [At%]
DS15	thermolysiert	1100	22,7 (34,7)	26,2 (40,0)	16,5 (25,3)	5,4	29,2
	ausge., N <sub>2</sub> , 16h	1200	24,5 (31,0)	30,8 (38,8)	24,0 (30,2)	4,9	15,8
	ausge., N <sub>2</sub> , 16h	1400	32,7 (33,6)	33,6 (34,4)	31,1 (32,0)	2,6	-
	ausge., N <sub>2</sub> , 16h	1600	30,9 (31,5)	36,4 (37,0)	31,0 (31,5)	1,7	-
	ausge., N <sub>2</sub> , 16h	1700	31,2 (31,7)	36,2 (36,9)	30,9 (31,4)	1,7	-
	ausge., N <sub>2</sub> , 16h	1850	6,2 (6,2)	87,5 (87,6)	6,2 (6,2)	0,1	-
	ausge., N <sub>2</sub> , 16h	2000	7,0 (7,1)	86,3 (86,9)	5,9 (6,0)	0,8	-
DS16	thermolysiert	1100	27,0 (29,9)	33,9 (37,5)	29,4 (32,6)	3,8	5,9
	ausge., N <sub>2</sub> , 16h	1200	26,2 (29,4)	35,9 (40,3)	27,0 (30,3)	2,8	8,1
	ausge., N <sub>2</sub> , 16h	1400	26,5 (29,4)	36,5 (40,4)	27,3 (30,2)	1,5	8,2
	ausge., N <sub>2</sub> , 16h	1600	27,7 (29,6)	36,5 (38,9)	29,4 (31,5)	0,9	5,5
	ausge., N <sub>2</sub> , 16h	1700	29,9 (30,1)	38,0 (38,3)	31,5 (31,6)	0,6	-
	ausge., N <sub>2</sub> , 16h	1850	6,7 (6,7)	86,5 (86,6)	6,7 (6,7)	0,1	-
	ausge., N <sub>2</sub> , 16h	2000	9,8 (9,8)	85,1 (85,3)	4,9 (4,9)	0,2	-
DS17	ausge., N <sub>2</sub> , 16h	1200	20,8 (27,5)	34,7 (45,9)	20,1 (26,6)	9,6	14,8
	ausge., N <sub>2</sub> , 16h	1600	26,1 (28,3)	40,8 (44,3)	25,2 (27,4)	2,0	5,9

Tabelle 5.7: Ergebnisse der chemischen Analyse der Probenserie DS15, DS16 und DS17. Die in Klammern angegebenen Werte stellen die atomaren Konzentrationen unter Vernachlässigung des Sauerstoff- und Wasserstoffgehaltes dar. Diese Werte wurden bei der Auswertung der Beugungsexperimente verwendet.

raturen behandelten nicht isotopensubstituierten (DS16) und isotopensubstituierten Proben (DS15 & DS17) gut überein. Auch hier zeichnet sich mit zunehmender Auslagerungstemperatur ein geringer Verlust an Kohlenstoff ab, was sich wie oben bereits erklärt wurde, beschreiben läßt. Auch hier zersetzt sich das Material oberhalb von 1700°.

Allen untersuchten Probenchargen gemein ist jedoch die Tatsache, daß die Bor- und Stickstoffgehalte sich immer die Waage halten, d.h. sich nahezu immer ein Verhältnis von 1 : 1 dieser beiden Elemente zueinander einstellt.

Bedingt durch die Analysegenauigkeit von ca. 1 Gew.% werden für die weiteren Untersuchungen nur noch gerundete, ganzzahlige Werte der atomaren Konzentrationen verwendet.

### 5.1.7 Dichte, Partikelgrößenverteilung und spezifische Oberfläche der Proben

Die makroskopische Dichten  $\rho$  der Proben wurden mit Hilfe eines Helium Pycnometers (mit Helium: 5.0; Reinheit: 99,9999) der Firma Micromeritics (Typ: AccuPyc 1330) ermittelt. Bei dieser Meßmethode werden die offenen Poren der Proben mit Helium gefüllt und die Dichte gaspycnometrisch über absolute Volumenmessungen bestimmt. Um zu gewährleisten, daß die „Bulkdichte“ also die Dichte des kompakten Materials gemessen wird, wurden die keramischen Proben vor der Messung mit einem Achatmörser gemahlen, um so evtl. vorhandene geschlossene Porosität zu beseitigen. Aus der gemessenen makroskopischen Dichte läßt sich dann die atomare Dichte  $\rho_0$  des Materials berechnen.

Die Bestimmung der Partikelradienverteilung der keramischen Pulver erfolgte über die

Methode der Laserbeugung mit einem Gerät der Fa. Malvern Instruments, UK (Typ: Mastersizer 2000). Als Dispersionsmittel kam dabei Propanol zum Einsatz. Nach einer ersten Messung der Partikelgrößenverteilung wurde durch Anwendung von Ultraschall versucht, die Pulverpartikel noch weiter zu verkleinern. Die Zeit der Ultraschallbehandlung der Pulver wurde variiert, um festzustellen, ob und in wie fern eine Ultraschallbehandlung es ermöglicht, die Pulverpartikel noch weiter zu zertrümmern.

Zur Bestimmung der spezifischen Oberfläche der Pulverproben (Charge DS16) wurde das BET-Verfahren angewandt, welches auf der theoretischen Beschreibung von Mehrschichtadsorption von Brunauer, Emmett und Teller beruht (z.B. [92]).

Die Ergebnisse der Dichte-, Partikelgrößenverteilungs- und der Oberflächenmessung der Probenchargen DS15-DS17 sind in Tabelle 5.8 zusammengefaßt.

Probenchargen: DS15 ( $^{11}\text{B-C-}^{nat}\text{N}$ ), DS16 (B-C-N) und DS17 ( $^{11}\text{B-C-}^{nat,15}\text{N}$ )													
Probencharge	Temperatur [°C]	makroskop. Dichte $\rho$ [g/cm <sup>3</sup> ]	atomare Dichte $\rho_0$ [At/Å <sup>3</sup> ]	$t_{\text{Ultraschall}}$ [sec]	mittlere Partikelgröße $\bar{d}$ [µm]	spezifische Oberfläche [m <sup>2</sup> /g]							
DS15	1100	2,06	0,102										
	1200	2,09	0,102										
	1400	2,12	0,104										
	1600	2,13	0,104										
	1700	2,14	0,105										
	1850	1,04	0,052										
	2000	1,18	0,059										
DS16	1100	2,16	0,106	0	98	850							
				60	88								
				600	88								
	1200	2,17	0,107	0,107			910						
								1400	2,15	0,105			993
	1700	2,07	0,102	0	58								
				60	56								
				600	44								
1850	1,02	0,051	0,051										
							2000	1,19	0,060				
DS17	1200	1,89	0,103										
	1600	2,02	0,103										

Tabelle 5.8: Ergebnisse der Dichte-, Partikelgrößenverteilungs- und BET-Messungen der Probenreihe DS15-DS17. Die berechneten atomaren Dichten sind ebenfalls angegeben.

Die atomaren Dichten der drei Probenreihen (DS15, DS16 und DS17), die sich lediglich in ihrer Isotopenzusammensetzung unterscheiden, stimmen im Rahmen der Meßgenauigkeit sehr gut überein. Eine Temperung der Keramiken bis 1700°C läßt keine systematische Abhängigkeit der gemessenen Dichten von der Auslagerungstemperatur erkennen. Die Dichten schwanken in diesem Temperaturbereich leicht um den konstanten Mittelwert von ca. 0,103 At/Å<sup>-3</sup>. Bei Temperaturen oberhalb von 1700°C fallen die Dichten der getemperten

Proben unabhängig von der Probencharge nahezu auf den halben Wert ab. Dies deutet darauf hin, daß eine Temperung der Keramiken oberhalb von 1700°C die Zersetzung der Materialien bewirkt.

Für die Guinier-Auswertungen der Probenchargen DS13 und DS14 ist es nicht nötig eine Absoluteichung der gemessenen Kleinwinkelstreuintensitäten durchzuführen (siehe hierzu Kapitel 6.1.1). Daher wurde nicht von allen Proben, bezüglich der gezeigten Auslagerungsmatrizen der Tabellen 5.3 und 5.4, die Dichten bestimmt. Da aus Messungen der Dichte hervorgeht, daß eine thermische Behandlung der Materialien die Dichte nur unwesentlich ändert, wurde repräsentativ für alle Proben einer Charge die Dichte des thermolysierten und nicht ausgelagerten Materials verwendet. Für die Probencharge DS13 ergab sich eine Dichte von  $\rho \approx 2,13 \text{ g/cm}^3$ , was einer atomaren Dichte von  $\rho_0 \approx 0,104 \text{ At/\AA}^3$  entspricht. Im Fall der Probencharge DS14 ließ sich die Dichte zu  $\rho \approx 2,14 \text{ g/cm}^3$  bestimmen woraus die atomare Dichte von  $\rho_0 \approx 0,104 \text{ At/\AA}^3$  errechnet werden konnte.

Für die Probencharge DS16 wurde sowohl eine Partikelgrößenbestimmung als auch eine Messung der spezifischen Oberflächen der Pulver durchgeführt. Bei allen Pulvern ließ sich eine sogenannte Bimodale-Verteilung der Pulverpartikel feststellen, wobei die Verteilung nur Partikelgrößen im Bereich zwischen  $1 \mu\text{m} < d < 2000 \mu\text{m}$  zeigte. Beispielsweise lagen die Maxima der Verteilung bei der 1100°C Probe ungefähr bei  $20 \mu\text{m}$  und  $1100 \mu\text{m}$ . Die mittleren Partikelgrößen  $\bar{d}$  der Pulver liegen dabei bei Betrachtung des gesamten untersuchten Temperaturbereiches in der Größenordnung von  $50 \mu\text{m} < \bar{d} < 100 \mu\text{m}$ , d.h. es liegen relativ große Partikel ( $d > 1 \mu\text{m}$ ) in den keramischen Pulvern vor. Zudem führte eine Behandlung des Probenmaterials (in Dispersion) mit Ultraschall zu keiner signifikanten und im Rahmen der Meßgenauigkeit eindeutig feststellbaren Änderung der mittleren Partikelradien, wie die Ergebnisse in Tabelle 5.8 zeigen.

Aus den BET-Messungen der Probenserie DS16 läßt sich feststellen, daß die spezifische Oberfläche der pulverförmigen Proben mit zunehmender Auslagerungstemperatur anwächst. Wie aus Tabelle 5.8 hervorgeht, resultieren aus diesen Untersuchungen Werte von ca.  $1000 \text{ m}^2$  Oberfläche pro Gramm. Betrachtet man nun die ungewöhnlich hohen Werte der gemessenen Oberfläche in Hinsicht auf die aus der Partikelverteilung erhaltenen sehr großen Pulverpartikel, so muß man den Schluß ziehen, daß sich diese große spezifische Oberfläche nur durch eine sehr hohe innere Oberfläche der Pulverpartikel erklären läßt. Zur Überprüfung dieser These wurden Untersuchungen der Morphologie der Pulver durchgeführt.

### 5.1.8 Charakterisierung der Morphologie

Bei allen Proben wurde die Morphologie mittels Rasterelektronenmikroskopie (REM; Zeiss Gemini mit Sekundär Elektronen) untersucht. In den Abbildungen 5.3-5.5 sind repräsentativ für alle untersuchten Proben REM-Aufnahmen der Charge DS13 für zwei verschiedene Auslagerungstemperaturen gezeigt. In der Übersichtsaufnahme der Abbildung 5.3 einer unter Stickstoff bei 1200°C für 16 Stunden getemperten Probe ist deutlich zu sehen, daß sich die Probe aus kugelförmigen Agglomeraten der Größenordnung von ca.  $10 \mu\text{m}$  und größer zusammensetzt. Die Detailaufnahme dieser Probe bei einer 17500 fachen Vergrößerung (Abbildung



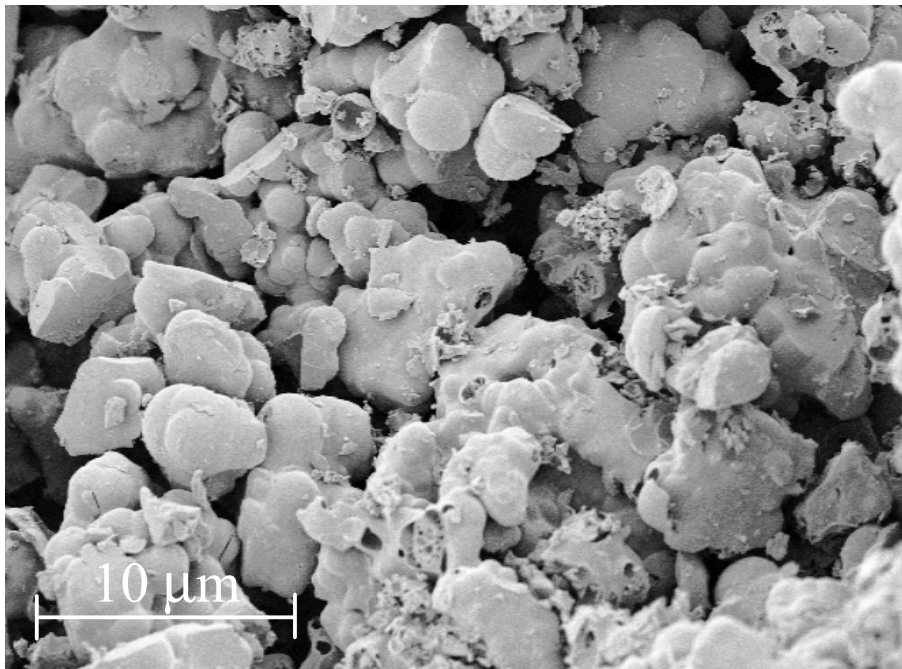


Abbildung 5.3: Übersicht: REM-Aufnahme (3000fach) einer pulverförmigen Probe der Charge DS13, die bei 1200°C für 16h unter Stickstoffatmosphäre ausgelagert wurde.

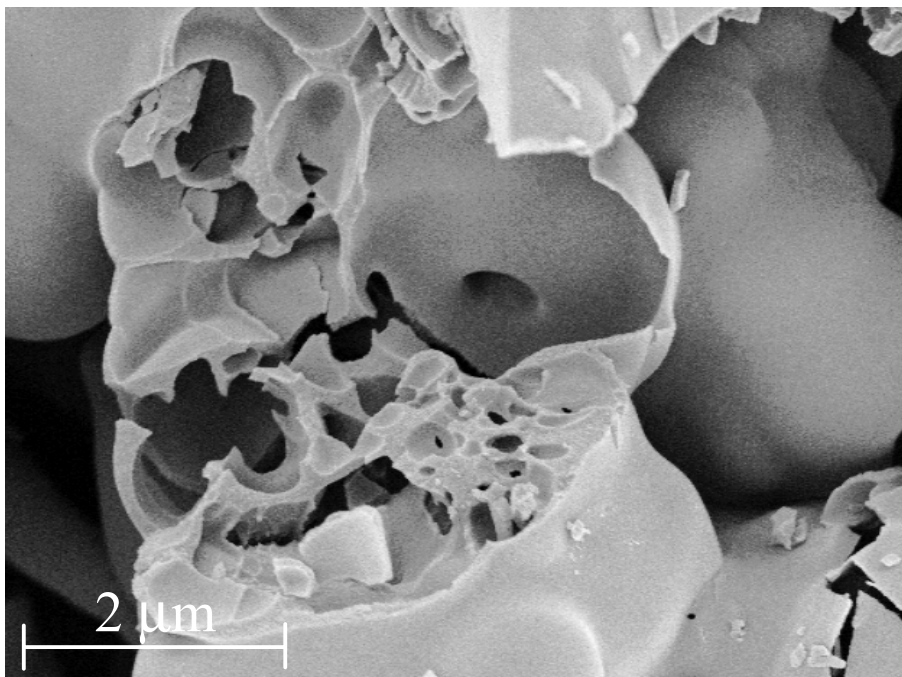


Abbildung 5.4: Detail: REM-Aufnahme (17500fach) einer pulverförmigen Probe der Charge DS13, die bei 1200°C für 16h unter Stickstoffatmosphäre ausgelagert wurde.

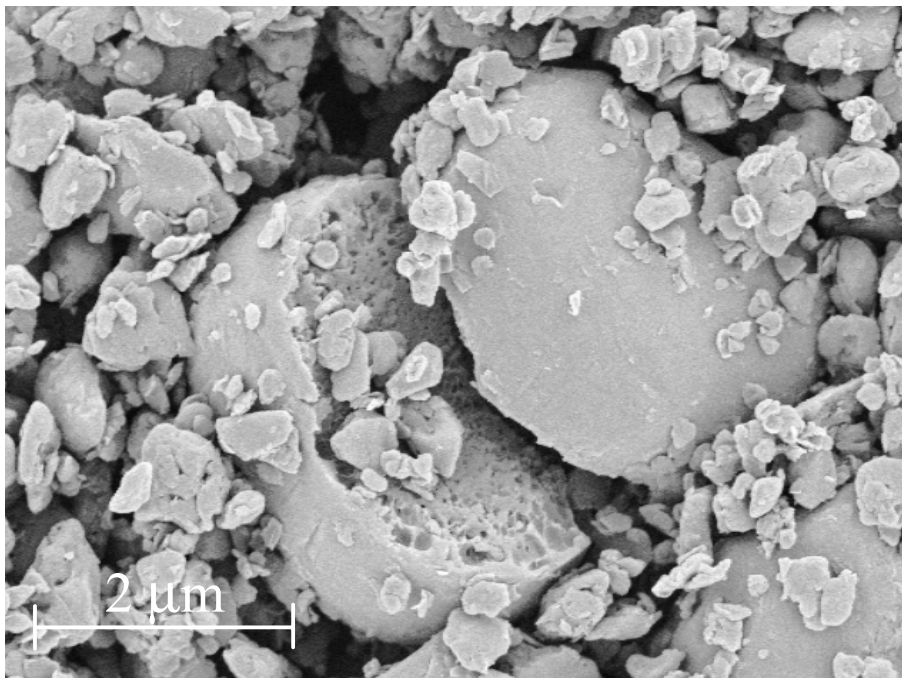


Abbildung 5.5: Detail: REM-Aufnahme (17500fach) einer pulverförmigen Probe der Charge DS13, die bei 1750°C für 16h unter Stickstoffatmosphäre ausgelagert wurde.

5.4) läßt eine weitere, „wabenförmige“ Unterstruktur dieser Agglomerate erkennen, wobei bereits anhand der Aufnahme eine sehr hohe Mikroporosität der Probe abgeleitet werden kann. Die REM-Aufnahme einer bei 1750°C ausgelagerten Probe ist in Abbildung 5.5 dargestellt. Deutlich ist eine aufgebrochene, Kugel ( $\emptyset \approx 3,5 \mu\text{m}$ ) zu erkennen, die ihrerseits wieder die diskutierte Unterstruktur aufweist.

Die in diesem Abschnitt gezeigten rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen der Proben zeigen deutlich, daß die im vorigen Kapitel 5.1.7 gemachte Annahme, daß die Pulver eine sehr hohe innere Oberfläche besitzen, sich bestätigte. Aus diesen Aufnahmen ist ersichtlich, daß sich ein „Wabennetzwerk“ durch die ganzen Proben erstreckt, wobei sich diese Unterstruktur bis in Größenordnungen, die an die Auflösungsgrenze des verwendeten Rasterelektronenmikroskopes heranreichen, fortsetzt. Zudem lassen sich die aus den Maxima der Verteilungen bestimmten Partikelgrößen in den Abbildungen wiedererkennen.

### 5.1.9 Übersicht im Phasendiagramm

Die Abbildung 5.6 zeigt einen isothermen Schnitt des ternären Phasendiagrammes B-C-N [93] mit den thermodynamisch stabilen Phasen B,  $B_4$ , BN und C sowie den in dieser Arbeit untersuchten Proben bei 1600°C. Die Temperatur von 1600°C wurde gewählt, da bei dieser Temperatur von allen untersuchten Probenchargen Ergebnisse der chemischen Analyse vorlagen und daher ein direkter Vergleich möglich ist. Die eingetragenen Symbole repräsentieren die B-C-N-Zusammensetzungen der thermolisierten und anschließend bei 1600°C für 16 h unter Stickstoffatmosphäre ausgelagerten Proben. Ergänzend sind auch die Konoden C-BN und  $B_4$ C-BN, sowie die metastabilen Phasen  $BC_2N$  und  $BC_4N$  in das Konzentrationsdreieck eingezeichnet. Deutlich zu erkennen ist, daß alle keramischen Materialien unabhängig von der Charge nach erfolgter Temperung auf der Konode zwischen den bei diesen Temperaturen thermodynamisch stabilen Phasen Bornitrid und Kohlenstoff liegen. Beim Vergleich der

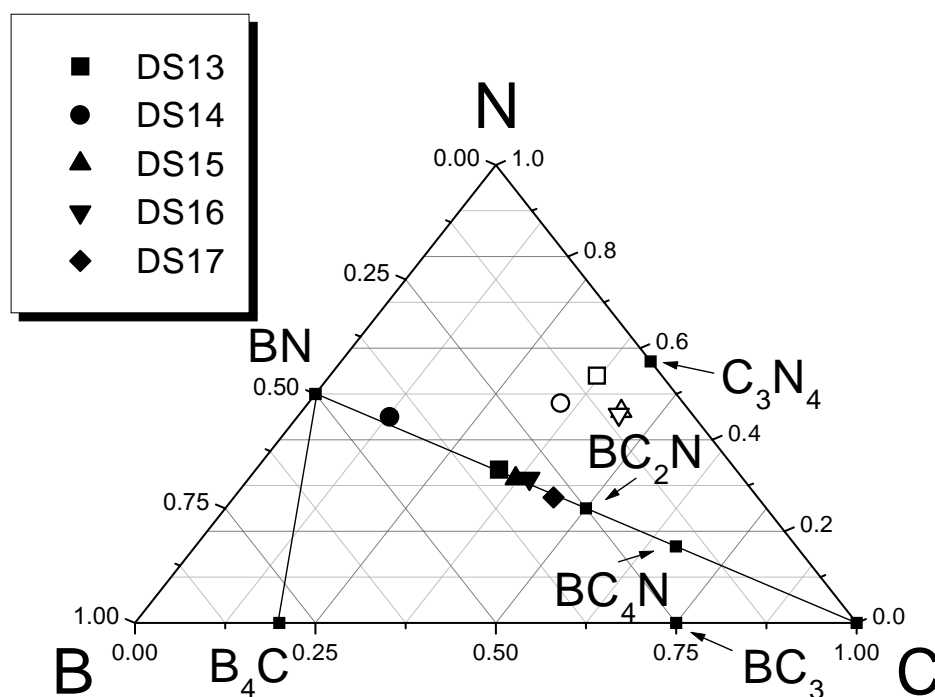


Abbildung 5.6: Stöchiometrische Zusammensetzung der untersuchten Probenchargen im B-C-N Konzentrationsdreieck. Stellvertretend dargestellt sind die Ergebnisse der chemischen Analysen der bei 1600°C für 16h unter Stickstoff ausgelagerten Proben. Die geschlossenen Symbole repräsentieren die Zusammensetzungen der Keramiken, während die offenen Symbole die Zusammensetzungen der Ausgangspolymere wiederspiegeln.

Probenchargen stellt man fest, daß sich die Charge DS14 gegenüber den anderen Probenchargen durch einen deutlich geringeren Kohlenstoffanteil auszeichnet. Weiterhin sei noch bemerkt, daß die chemischen Zusammensetzungen der Isotopenreihe DS15, DS16 und DS17 gut übereinstimmen. Dies muß trotz nahezu identisch geführter Probenherstellung aufgrund der während der Polymer-Synthese statistisch ablaufenden Umsetzungsreaktionen nicht automatisch erfüllt sein [59].

## 5.2 Röntgenkleinwinkelstreuung

### 5.2.1 Experimenteller Aufbau mit Lochblendenkamera

Alle Röntgenkleinwinkelstreuexperimente wurden an einer Punktfokuskamera (PF) durchgeführt. Als Strahlungsart wurde dabei Cu- $K_{\alpha}$  Strahlung ( $\lambda = 1.542 \text{ \AA}$ ) benutzt. In Abbildung 5.7 ist der experimentelle Aufbau schematisch dargestellt. Die Kupfer-Drehanode

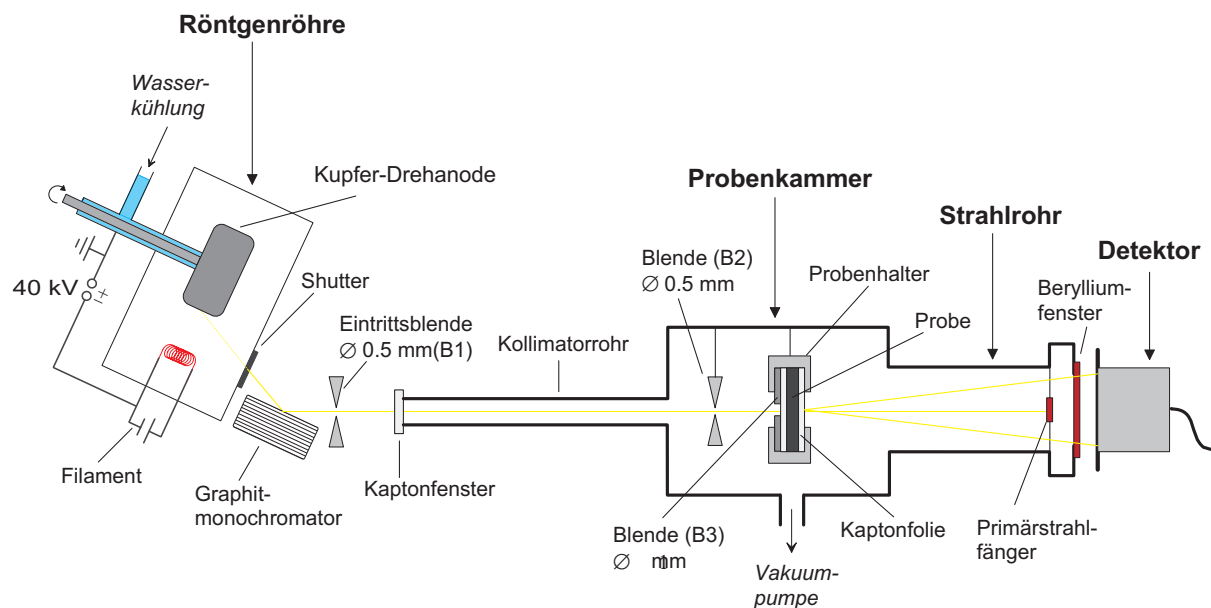


Abbildung 5.7: Schematische Darstellung der für die Röntgenkleinwinkelstreuexperimenten verwendete Punktfokuskamera.

(Fa. Rigaku) kann mit einer Maximalleistung von 6 kW ( $U_{max} = 40 \text{ kV}$ ,  $I_{max} = 150 \text{ mA}$ ) betrieben werden. Durch einen ebenen Graphitkristall (Fa. Huber) wird die durch das Röhrenfenster (Shutter) tretende Anodenstrahlung monochromatisiert (Cu- $K_{\alpha}$ ). Durch die beiden ersten Lochblenden B1 und B2 wird ein sehr feiner punktförmiger Strahlquerschnitt aus dem Primärstrahl ausgeblendet, was zwei wesentliche Vorteile gegenüber einer Anordnung mit Spaltkollimation bedingt:

1. Geringere Probenmengen werden benötigt.
2. Eine Intensitätskorrektur der Daten ist nicht notwendig, da keine Mehrfachzählung der Intensität in einzelnen Detektorzellen auftritt.

Eine Spaltkollimation bedingt, aufgrund mehrerer übereinanderliegender Punktquellen, eine Überlappung der von den einzelnen Punktquellen erzeugten Streubilder und damit eine Mehrfachzählung von Intensität in einzelnen Detektorzellen. Daher ist bei Spaltkollimation eine „Entschmierung“ der Daten notwendig. Die dritte Kupfer-Lochblende (B3) dient lediglich der Reduzierung der an Blende 2 entstandenen parasitären Streustrahlung [94]. Eine ausführliche Abschätzung des aufgrund parasitärer Blendenstreuung erhaltenen Untergrundes findet sich bei Schempp [73]. Zur Minimierung der Luftstreuung lassen sich die geschlossenen Teile des

Strahlführungssystem mittels einer Drehschieberpumpe auf einen Druck von  $p \approx 0.02$  mbar evakuieren. Die gestreute Strahlung tritt durch ein Berylliumfenster auf den Flächendetektor (Fa. Photek Ltd) und die registrierte Strahlung wird über eine angeschlossene Meßelektronik weiterverarbeitet. Zum Schutz des Detektors vor der direkten Primärstrahlung befindet sich am Ende des Strahlrohres ein sogenannter Primärstrahlfänger aus Kupferblech (Stärke: 2.0 mm  $\emptyset$ : 1.5 mm). Eine detailliertere Beschreibung des mechanischen Aufbaus der Kleinwinkelapparatur kann bei [59,73,95,96] nachgelesen werden.

Der Flächendetektor ist aus einer Gadoliniumoxid (GADOX)-Kathode und einer Bildverstärkereinheit aufgebaut. Die Kathode wandelt die eintreffenden Röntgenquanten in sichtbares Licht um (Ausbeute: 70%), welches über Lichtleiter auf eine Photokathode geleitet wird. Diese stellt den Eingang der Bildverarbeitungseinheit dar, welche aus einer Serie von sog. Micro Channel Plates (MCP) und einer abschließenden Widerstandsplatte aufgebaut ist. Die Lichtquanten werden ihrerseits von der Photokathode in Photoelektronen umgewandelt (Effizienz: ca. 7%). Diese verursachen beim Eintritt in den dahinterliegenden Kanal der ersten MCP eine Elektronenlawine, die durch die angeschlossenen „Plates“ weiter verstärkt wird, um am Ende auf die Widerstandsplatte (Anode) zu treffen. Die Kanalbauweise des Sekundärelektronenvervielfachers verhindert dabei ein Auseinanderlaufen des Elektronenbündels, so daß ein meßbarer Stromstoß genau an der Stelle auf die Anode trifft, welche dem Auftreffpunkt des Röntgenquants an der GADOX-Kathode entspricht. Die abfließende Ladung wird über vier Elektroden an jeder Seite der Widerstandsplatte abgegriffen. Die Entfernung des Auftreffpunktes von den Elektroden bestimmt dabei die Impulshöhe, aus deren Verhältnis sich der Ort des Ereignisses berechnen läßt. Bei dieser Bauweise wird die Ortsauflösung hauptsächlich über die Kanalbreite festgelegt. Nach Herstellerangaben beträgt die Kanalbreite ca. 150  $\mu\text{m}$  und der Durchmesser der aktiven Detektorfläche beläuft sich auf 40 mm [97]. Als Vorteil dieses zweidimensionalen Detektors sei noch auf die sehr kurzen Meßzeiten verwiesen. Zudem erlaubt der Detektor die Auswertung anisotroper Streudaten.

Die Streuereignisse werden in einem Speicher als zweidimensionales Datenfeld gesammelt und können mittels spezieller Software auf einem angeschlossenen Monitor dargestellt werden. Im Fall isotroper Probenstreuung kann die Intensität radial gemittelt werden. Dabei wird die Auflösung der Apparatur sowie Ober- und Untergrenze des experimentell zugänglichen  $q$ -Bereiches durch die Strahlungsart, die Detektorfläche, die Primärstrahlfänger-Dimensionen und nicht zuletzt durch die Entfernung des Detektors von der Probe definiert. Die einfachste Möglichkeit zur Einstellung verschiedener  $q$ -Meßbereiche besteht in der Variation des Probe-Detektor-Abstandes durch Veränderung der Länge des Strahlrohres (siehe Abbildung 5.7).

Für die Messungen dieser Arbeit wurden drei verschiedene  $q$ -Meßbereiche (I, II und III) gewählt. Im Bereich II und III beträgt der Probe-Detektor-Abstand 270 mm, während sich im Bereich I der Abstand auf 780 mm beläuft. Die Bereiche unterscheiden sich weiterhin im Auftreffpunkt des Primärstrahls auf den Detektor. Während bei den Bereichen I und II der Primärstrahl den Detektor im Zentrum trifft, ist dieser in der Stellung III lateral verschoben, so daß er am Rand getroffen wird, was die Registrierung größerer Streuwinkel bzw.  $q$ -Werte zuläßt.

### 5.2.2 Präparation der Proben

Für die Röntgenkleinwinkelstreuexperimente wurden spezielle Probenhalter aus Messing angefertigt. Abbildung 5.8 zeigt den schematischen Aufbau.

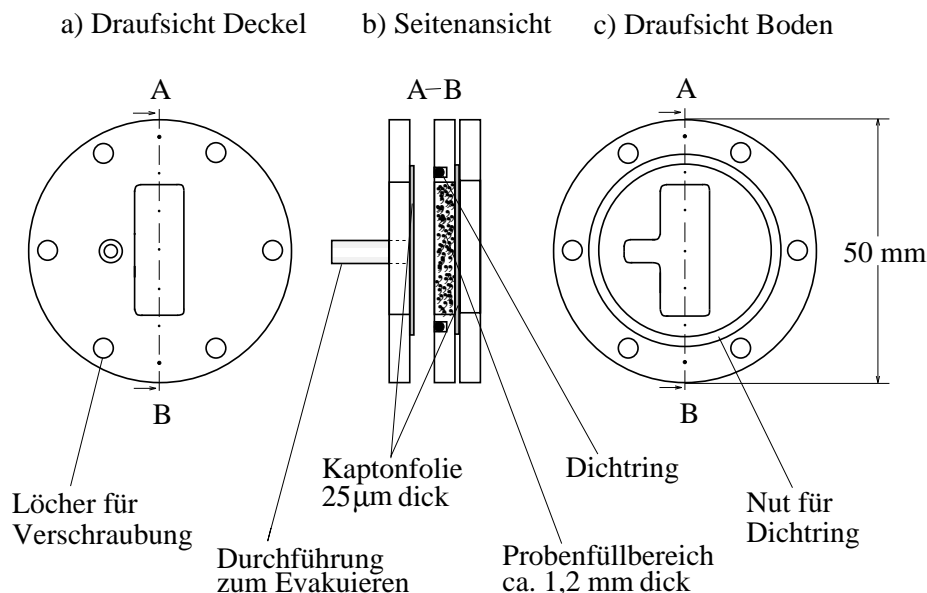


Abbildung 5.8: Skizze der bei der Röntgenkleinwinkelbeugung verwendeten Probenhalter:

- a) Aufsicht des Deckels,
- b) Schnitt durch die Seitenansicht des dreiteiligen Probenhalters,
- c) Boden des Probenhalters in Aufsicht.

Als Fenstermaterial wurde Kaptonfolie (Fa. DuPont, Typ: DuPont 100H,  $\varnothing = 25\mu\text{m}$ ) verwendet. Kapton liefert zwar einerseits ein definiertes Streusignal im Kleinwinkelbereich, was einen höheren Untergrund bedingt, wird aber auf der anderen Seite aufgrund seiner Festigkeit und einfachen Handbarkeit beim Verarbeiten gerne als Fenstermaterial eingesetzt.

Der dreiteilige Aufbau bietet die Möglichkeit, über den eingelöteten Stutzen den Innenraum zu evakuieren, was besonders bei hydrolyseempfindlichen Proben eine wesentliche Verbesserung gegenüber herkömmlich verwendeten Probenhaltern einbringt. Die Probenkammer an der x-KWS-Apparatur wird während der Messung evakuiert. Bei nicht evakuierbaren Probenhaltern kann es zu einer Ausbuchtung der Fenster und damit zu einer nicht konstanten Schichtdicke des eingefüllten zu durchstrahlenden Materials kommen.

Die Probenhalter erlauben eine Füllung mit Material mit einer Dicke von ca. 1,2 mm, was bei den untersuchten keramischen Pulvern einer effektiven mittleren Probendicke von ca.  $d = 0,3$  mm entspricht. Bei der Probenpräparation wurde sorgfältig darauf geachtet, daß die keramischen Pulver zwischen den beiden Fenstern möglichst eine konstante Schichtdicke aufwiesen und die Probenhalter homogen befüllt waren.

### 5.2.3 Datenkorrektur

Die aus den Röntgenkleinwinkelstreuexperimenten erhaltenen Rohdaten, die aus Intensitätsangaben je Detektor kanal bestehen, beinhalten neben der Probenstreuung weitere Anteile,

die durch den experimentellen Aufbau bestimmt werden. Um aus den gemessenen Streukurven (Rohdaten) die kohärent gestreute Intensität der Probe  $I_{koh}^{KWS}(q)$  als Funktion des Impulsübertrages zu erhalten, müssen verschiedene Umrechnungen und Korrekturverfahren angewandt werden. Dabei ergeben sich im Kleinwinkelbereich einige Vereinfachungen:

- Die (inkohärente) Comptonstreuung ist vernachlässigbar.
- Die Atomformfaktoren sind (im betrachteten Winkelbereich) als konstant anzusehen und proportional zur Ordnungszahl  $Z$ .
- Eine Polarisationskorrektur entfällt bei kleinen Winkeln, da die gestreute Intensität über den Polarisationsfaktor  $P$  vom Kosinus des Streuwinkels  $2\theta$  abhängt und dieser dort in erster Näherung den Wert Eins annimmt.

Bei der Röntgenkleinwinkelstreuung (x-KWS) werden die Rohdaten zunächst maskiert, anschließend radial gemittelt und dann auf Untergrund und Absorption korrigiert. Weiterhin erfolgt eine  $q$ -Eichung und zuletzt die Absoluteichung. Die einzelnen Auswerteschritte der Kleinwinkelstreudaten werden nun in den folgenden Unterkapiteln näher erläutert.

### 5.2.3.1 Maskierung der Daten

Der Flächendetektor enthält Detektorzellen, welche bei der Auswertung der Daten nicht berücksichtigt werden dürfen. Es sind dies im einzelnen diejenigen Detektorzellen, die sich hinter dem Primärstrahlfänger (Beamstop) und dessen Aufhängung befinden, sowie die Bereiche mit erhöhtem Untergrund (sog. Hot Spots). Diese Zellen müssen explizit markiert und bei der weiteren Auswertung ausgeschlossen werden. Dazu werden speziell entwickelte Softwareprogramme verwendet, die es ermöglichen, sogenannte Maskierungsdatensätze zu erstellen. Damit wird eine binäre Gewichtung jeder einzelnen Detektorzelle erlaubt. Zellen, deren Zählereignisse unterdrückt werden sollen, werden mit Null gewichtet, wohingegen alle sonstigen Zellen mit dem Wichtungsfaktor Eins belegt werden. Jeder Meßdatensatz wird anschließend mit der erstellten Datenmaske multipliziert und dadurch eine sinnvolle Selektion der auswertbaren Detektorzellen erreicht.

### 5.2.3.2 Datenreduktion, radiale Mittelung

Bei isotrop streuenden Proben, also bei Proben, deren Streubild rotationssymmetrisch um die Primärstrahlrichtung ist, kann eine Verkürzung der Meßzeit bzw. eine Verbesserung der Zählstatistik dadurch erreicht werden, daß das arithmetische Mittel über alle aufgelaufenen Impulszahlen in Kanälen mit gleichem Streuwinkel  $2\theta$  gebildet wird. Dies entspricht einer Reduzierung der zweidimensionalen Daten  $I(x, y)$  um eine Dimension zu  $I(2\theta)$ . Wird der Ursprung eines  $x, y$ - Koordinatensystems dabei so gewählt, daß er im Zentrum des Auftreffpunktes des Primärstrahles auf dem Flächendetektor liegt, dann läßt sich jedem Detektorkanal der Kanalnummer  $K$ , in Abhängigkeit von der Lage des Detektors relativ zum Primärstrahl, ein

Abstand  $r$  des Kanals vom Primärstrahl zuordnen. Formal läßt sich der Sachverhalt dann wie folgt beschreiben

$$I^{KWS}(2\theta_i) = \frac{1}{2\pi \cdot r_i} \int_0^{2\pi} I_i \cdot d\varphi \Rightarrow \frac{1}{z} \sum_x \sum_y I_i(x, y) \quad , \quad (5.7)$$

mit  $r_i = \sqrt{x^2 + y^2} = \tan 2\theta \cdot a \approx 2\theta \cdot a \quad .$

In Abbildung 5.9 sind die geometrischen Verhältnisse wiedergegeben. In der Praxis werden jedoch Zählraten (Einheit bei x-KWS: cps = „counts per second“) einzelner Detektorzellen  $(x, y)$ , die von der Probe aus gesehen unter einem bestimmten Streuwinkel  $2\theta$  erscheinen, aufaddiert. Das bedeutet, daß die Integration über eine Kreislinie ( $i$ ) in eine Summation über die Anzahl  $z$  der auf dieser Kreislinie liegenden Kanäle übergeht, was in Gleichung 5.7 mit einem Pfeil angedeutet ist.

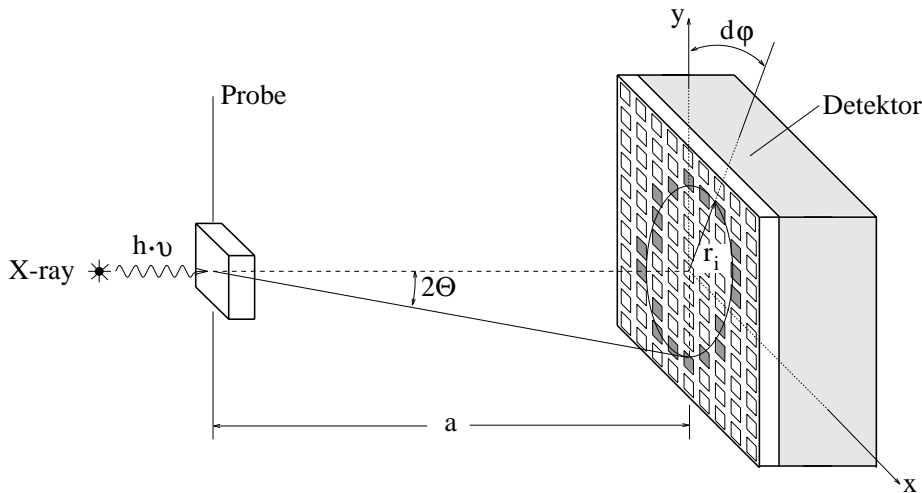


Abbildung 5.9: Schematische Darstellung der geometrischen Verhältnisse bei der radialen Mittelung.

### 5.2.3.3 Bestimmung des Transmissionskoeffizienten

Da bei Kleinwinkelstreuexperimenten der Weg des Röntgenstrahls durch die Probe in erster Näherung vom Streuwinkel  $2\theta$  unabhängig ist, kann die Absorptionskorrektur mit Hilfe des Transmissionskoeffizienten  $T_P$  ermittelt werden.

Allgemein ist der Transmissionskoeffizient ( $T_P$ ) physikalisch definiert als Quotient aus der einfallenden Primärstrahlintensität  $I_0$  und der Intensität  $I_P$  der geschwächten Strahlung nach Durchgang durch einen Absorber. Da sich die Proben in einem Probenbehälter befinden, dessen Ein- und Austrittsfenster aus Kaptonfolie bestehen muß zur Bestimmung des Transmissionskoeffizienten  $T_{Probe}$  nicht mit  $I_0$ , sondern mit der geschwächten Primärstrahlintensität  $I_{0_{Kapton}}$ , wie in Abbildung 5.10 a) veranschaulicht, gerechnet werden. Formal ergibt sich nach dem Lambert-Beerschen Gesetz folgender Zusammenhang

$$T_{Probe} = T_P = \frac{I_{Probe+Kapton}}{I_{0_{Kapton}}} = \frac{I_{P+K}}{I_{0K}} = \exp(-\mu \cdot d) \quad . \quad (5.8)$$



Die Größe  $d$  entspricht der Dicke des mit Material befüllten, durchstrahlten Probenhalters. Der Schwächungskoeffizienten  $\mu$  beinhaltet sowohl die Absorption als auch den Anteil der Streuung, welche nicht in den Detektionsbereich I des Flächendetektors bei der Transmissionsmessung fällt, siehe Abbildung 5.10 b). Da der Anteil der Strahlung, der trotz Probenstreuung (schwach gestreuter Strahl in Abb. 5.10 b)) in den Primärstrahlbereich I des Detektors gestreut wird, abhängig ist vom Abstand zwischen Probe und Detektor ( $a$ ) muß der Transmissionskoeffizient  $T_P$  immer in der Meßeinstellung bestimmt werden, in der auch die Probe später gemessen wird.

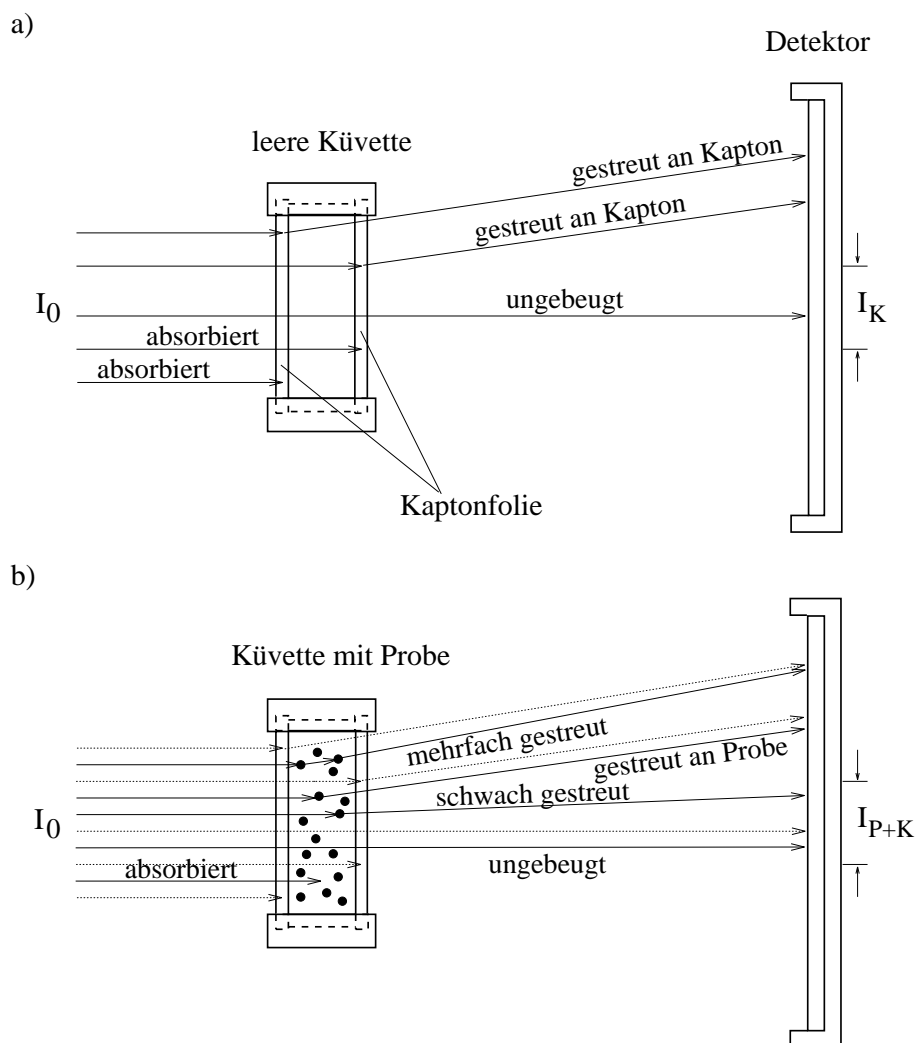


Abbildung 5.10: Schematische Darstellung der geometrischen Verhältnisse bei der Transmissionsmessung. a) Bestimmung der geschwächten Primärstrahlintensität  $I_{0_{Kapton}}$ , b) Ermittlung des Transmissionskoeffizienten  $T_P$  der Probe unter Berücksichtigung von Streuung und Absorption des Primärstrahl an der Probe.

#### 5.2.3.4 Korrektur auf Untergrund und Absorption

Vorbereitend für die Korrektur muß eine Untergrundmessung mit leerem Probenhalter (PH, mit zwei Kaptonfenstern) durchgeführt werden. Der Untergrund  $I_U(2\theta)$  setzt sich in diesem Fall aus nicht gestreuter Primärstrahlintensität (außerhalb des Primärstrahlfängers), der

Kaptonstreuung sowie parasitärer Blendenstreuung zusammen. Zudem ist eine Messung des Dunkelstromrauschens des Detektors  $I_{DR}(2\theta)$  notwendig, welche bei geschlossenem Röhrenfenster („Shutter“) durchgeführt wird.

Die experimentell erhaltenen Meßdaten  $I^{KWS}(2\theta)$  werden zunächst auf Detektorrauschen korrigiert und anschließend wird die Absorptionskorrektur durch Division mit dem Transmissionskoeffizienten  $T_P$  durchgeführt. Die Schwächung der Röntgenquanten aufgrund von Absorption und Streuung an der Kaptonfolie wurde dabei noch nicht berücksichtigt!

Nachdem die Untergrundmessung  $I_U(2\theta)$  ihrerseits ebenso wie  $I^{KWS}(2\theta)$  um den Intensitätsanteil  $I_{DR}(2\theta)$  vermindert wurde, kann der korrigierte Untergrund wie folgt subtrahiert werden

$$*I_{koh}^{KWS}(2\theta) = \frac{1}{T_P} [(I^{KWS} - I_{DR}) - T_P \cdot (I_U - I_{DR})] (2\theta) \quad . \quad (5.9)$$

Abschließend erfolgt noch die Absorptionskorrektur von Kapton, indem  $*I_{koh}^{KWS}(2\theta)$  durch den Transmissionskoeffizienten von Kapton  $T_K$  dividiert wird, was schließlich auf die Intensität  $I_{koh}^{KWS}(2\theta)$  führt.

### 5.2.3.5 $q$ -Eichung

Die Umrechnung der Intensitätsverteilung  $I_{KN}^{KWS}(2\theta)$  nach  $I_{koh}^{KWS}(q)$  wird als  $q$ -Eichung bezeichnet. Es muß also eine Beziehung zwischen Detektorkanal (KN) und Impulsübertrag  $q$  hergestellt werden. Aus Gleichung 4.10 und 5.7 folgt eine lineare  $q$ - $r$ -Beziehung

$$q = \frac{4\pi}{\lambda} \cdot \sin \theta \approx \frac{4\pi}{\lambda} \cdot \theta = \frac{2\pi}{\lambda} \cdot \frac{r}{a} \quad . \quad (5.10)$$

### 5.2.3.6 Relative Zählereffizienz $\varepsilon(q)$

Durch Inhomogenitäten in der Detektorschicht ist die Nachweisempfindlichkeit des Detektors stark ortsabhängig. Um diese Abhängigkeit zu bestimmen, wurde der Detektor einer Belichtung durch Fluoreszenzstrahlung (Fe- $K\alpha$ -Strahlung:  $\lambda = 1.937 \text{ \AA}$ ) ausgesetzt [95,73]. Da die Fluoreszenzintensität unabhängig vom Streuwinkel ist (homogene Belichtung der Detektoroberfläche), resultiert der streuwinkelabhängige Intensitätsverlauf also allein aus der kanalabhängigen Quantenausbeute des Detektors. Normiert man die Intensität auf die maximale gemessene Intensität, erhält man einen Kurvenverlauf, der die relativen Unterschiede zwischen verschiedenen Kanälen widerspiegelt. Die mit dieser Methode erhaltene normierte Funktion wird als relative Detektorempfindlichkeit  $\varepsilon(q)$  bezeichnet. Sie wird bei der Absoluteichung berücksichtigt (Kapitel 5.2.4).

### 5.2.3.7 Ermittlung der Probendicke $d$

In der vorliegenden Arbeit wurde mit pulverförmigen Proben gearbeitet, deren Dicke nicht wie bei einem kompakten Körper direkt über eine Längenmessung ermittelt werden kann.

Daher stellte sich die Frage nach der Bestimmung der effektiven Dicke des Materials, die der eines massengleichen kompakten Probenkörpers entspricht.

Da der Transmissionskoeffizient  $T_P$  bei der Röntgenstreuung fast ausschließlich durch die Absorption bestimmt wird, läßt sich ein relativ genauer Wert der Dicke  $d$  aus den ohnehin notwendigen Transmissionsmessungen ermitteln. Dazu wird die Primärstrahlintensität mit und ohne Probe gemessen und daraus über eine einfache Umformung des Lambert-Beerschen Absorptionsgesetzes (5.8) die Probendicke ( $d$ ) berechnet. Es ergibt sich

$$d = -\frac{1}{\mu} \cdot \ln T_P = -\frac{1}{\mu} \cdot \ln \frac{I_P}{I_0} \quad , \quad (5.11)$$

wobei sich der Absorptionskoeffizient  $\mu$  berechnet zu

$$\mu = \rho_0 \sum_i \left( -\frac{\mu}{\rho} \right)_i \cdot m_i \cdot c_i \quad , \quad (5.12)$$

mit

$\rho_0$  = atomare Dichte,

$m_i$  = atomare Masse,

$c_i$  = atomare Konzentration,

$(\mu/\rho)_i$  = Massenabsorptionskoeffizient des Elementes  $i$ .

Die Röntgenabsorptionskoeffizienten für Cu- $K_\alpha$ -Strahlung der einzelnen Elemente sind in der Tabelle 5.9 angegeben [98].

Absorber	<i>nat</i> B	<i>nat</i> C	<i>nat</i> N	<i>nat</i> O	<i>nat</i> H
Massenabsorptionskoeffizient $\frac{\mu}{\rho}$ [cm <sup>2</sup> /g]	2,39	4,60	7,52	11,5	0,435

Tabelle 5.9: Massenabsorptionskoeffizienten der in den Proben enthaltenen Elemente.

### 5.2.4 Absoluteichung

Um die mit Röntgenstrahlen gemessene und korrigierte Streuintensität  $I_{koh}^{KWS}(q)$  auf absolute Einheiten zu normieren, verwendet man sogenannte Eichstandards. Die Normierungskonstante  $\beta$  wird dabei über eine indirekte Meßmethode bestimmt, da die hohe Intensität der Primärstrahlung nicht auf einfache Weise über eine direkte Meßmethode zugänglich ist. Ein solches Verfahren beruht darauf, die Streuintensität einer Eichsubstanz mit Röntgenstrahlen zu messen, deren Wirkungsquerschnitt  $d\sigma/d\Omega(q)$  bereits aus anderen Beugungsexperimenten (z.B. aus der Neutronenbeugung) bekannt ist. Aus dem direkten Vergleich der Streubilder von Probe und Eichstandard läßt sich dann der Kalibrierungsfaktor  $\beta$  bestimmen. Als weitere wichtige Voraussetzung für dieses indirekte Verfahren muß der Eichstandard für beide

verwendeten Strahlungsarten (in dieser Arbeit: Röntgen- und Neutronenstrahlung) dasselbe Streubild liefern.

Unter Beibehaltung der apparativen Einstellungen läßt sich aus dem bekannten Wirkungsquerschnitt des Eichstandards und mit Hilfe des Kalibrierungsfaktors  $\beta$  der unbekanntes Wirkungsquerschnitt der Probe errechnen. Rechnerisch dividiert man dazu das korrigierte Kleinwinkelsignal der Probe  $I^{KWS}$ , gegeben in *cps*, unter Berücksichtigung der kanalabhängigen Zählereffizienz  $\varepsilon$  durch den Kalibrierungsfaktor  $\beta$  [95,73]. Der Wirkungsquerschnitt pro Probenvolumen ergibt sich dann zu

$$\frac{d\sigma_{Vol}}{d\Omega}(q) = \rho_0 \cdot \frac{d\sigma_{Atom}}{d\Omega}(q) = \frac{1}{d} \cdot \frac{1}{\beta} \cdot \frac{I^{KWS}(q)}{\varepsilon(q)} \quad , \quad (5.13)$$

mit

$\rho_0$  = atomare Dichte der Probe

$\beta$  = Absoluteichungskonstante

$d$  = Probendicke

$\varepsilon(q)$  = kanalabhängige relative Zählereffizienz, auf Maximalwert 1 normiert.

Während die Größen Wirkungsquerschnitt pro Atom, Dicke und atomare Dichte einzig und allein durch die Probe festgelegt werden, gehen in die Absoluteichungskonstante alle apparaturabhängigen Parameter ein. Dies verdeutlicht die in Gleichung 5.14 dargestellte Definition der Absoluteichungskonstante  $\beta$

$$\beta = \tilde{\beta} \cdot I_0 \cdot \Delta\Omega \quad , \quad (5.14)$$

mit

$I_0 = J_0 \cdot A$ , Intensität des einfallenden Strahls

$\tilde{\beta}$  = Nachweisempfindlichkeit der Detektorzelle der größten Quantenausbeute

$\Delta\Omega$  = das von einem Detektorkanal abgedeckte Raumwinkelelement.

Die Normierungskonstante stellt hierbei die absolute Detektorempfindlichkeit des Detektorkanals Null bei einer Primärstrahlintensität von  $I_0$  dar. Detailliertere Beschreibungen und Herleitungen der Absoluteichungskonstanten finden sich bei [95,73].

Glasartiger Kohlenstoff erfüllt die Bedingung, daß die in diesem Material enthaltenen Poren sowohl in der Neutronen- als auch in der Röntgenstreuung dasselbe Streubild liefern. Die in dieser Arbeit als Eichstandard verwendete Probe aus glasartigem Kohlenstoff hatte eine Dicke von  $d = 0.157$  cm und eine atomare Dichte von  $\rho_0 = 0.0769$  Atome/Å<sup>3</sup>. Für diese Probe lag der Wirkungsquerschnitt für Neutronen in absoluten Einheiten (barn pro Atom und Steradian) gemessen am Instrument PAXY, LLB, Saclay, bereits vor [99]. Den Zusammenhang zwischen dem Wirkungsquerschnitt für Neutronen und demjenigen für Röntgenstrahlen liefert das Verhältnis der Quadrate der kohärenten Streulängen von Kohlenstoff. Somit läßt sich für

das einkomponentige Eichpräparat der Wirkungsquerschnitt für die Röntgenstreuung (x) aus dem experimentell bestimmten Wirkungsquerschnitt für Neutronenstreuung (n) wie folgt berechnen

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_x^C = \left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_n^C \cdot \frac{f^2(2\Theta = 0)}{b^2} = \left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_n^C \cdot \frac{r_T \cdot Z^2}{b^2}, \quad (5.15)$$

wobei

$r_T = 2.8178 \cdot 10^{-15}$  m, klassischer Thomson- Elektronenradius

$Z = 6$ , Kernladungszahl des Elementes Kohlenstoff

$b = 0.6650 \cdot 10^{-14}$  m, Neutronenstrelänge für Kohlenstoff.

Abbildung 5.11 zeigt den nach Gleichung 5.15 aus den Neutronenstreudaten berechneten

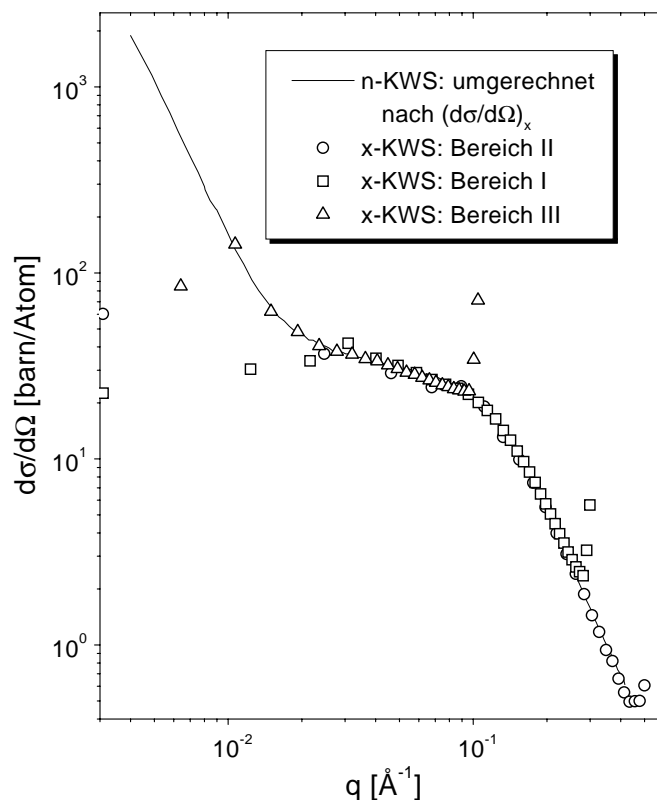


Abbildung 5.11: Wirkungsquerschnitt der glasartigen Kohlenstoffprobe für Röntgenstreuung: (—) Wirkungsquerschnitt umgerechnet aus Neutronenstreudaten; (□), (○), (△) gemessene Wirkungsquerschnitte mit der in dieser Arbeit verwendeten PF-Kamera.

Wirkungsquerschnitt für Röntgenstrahlen (durchgezogene-Linie) und die daran angepaßten

Röntgenstreu曲ven aus den drei Meßbereichen (punktierte Linie). Die drei gemessenen Röntgenstreu曲ven (Bereich I, II, III) lassen sich auf die berechnete Kurve nahezu deckungsgleich abbilden. Die aus den drei Bereichen zusammengesetzte Röntgenstreu曲ve stimmt sehr gut mit der aus den Neutronenkleinwinkelstreuexperimenten (n-KWS) errechneten Kurve überein, was mit einer hinreichend gut kalibrierbaren Röntgenapparatur gleichzusetzen ist. Die Anpassung der gemessenen Kurven  $I^{KWS}(q)$  an den Wirkungsquerschnitt  $d\sigma/d\Omega_x^C$  liefert nach Gleichung 5.13 die Normierungskonstante  $\beta$ . Die aus den einzelnen Meßbereichen resultierenden Absoluteichungskonstanten sind in Tabelle 5.10 wiedergeben. Die auf diese Art aus dem absolut geeichten Kleinwinkelsignal  $I^{KWS}$  unter Berücksichtigung kanalabhängiger Zählereffizienz ermittelten Wirkungsquerschnitte der Röntgenstreuung einer Probe sind auf die bestrahlte Probenfläche bezogen und dimensionslos. Die Einheit der Absoluteichungskonstante  $\beta$  wird üblicherweise in *cps* angegeben.

	Impulsbereich $q$ [ $\text{\AA}^{-1}$ ]		
	0.0118 ... 0.1038	0.037 ... 0.302	0.179 ... 0.491
$\beta$ [cps]	0.1	0.8	0.734

Tabelle 5.10: Absoluteichungskonstante  $\beta$  ermittelt aus Abbildung 5.11 für drei verschiedene Meßbereiche des Impulsübertrages  $q$ .

Wie in Gleichung 5.13 ersichtlich, muß der Wirkungsquerschnitt pro Fläche noch durch die Dicke  $d$  der Probe geteilt werden, um schließlich den Wirkungsquerschnitt pro Volumen der Probe zu erhalten.

### 5.3 Neutronenkleinwinkelstreuung

Der Kernforschungsreaktor am Hahn-Meitner-Institut (HMI) in Berlin (D) sowie der am Laboratoire Léon Brillouin (LLB) in Saclay (F) standen als Neutronenquellen zur Verfügung. Durch von Quelle zu Quelle verschiedene Moderatoren (HMI:  $\text{H}_2\text{O}$ , LLB:  $\text{D}_2\text{O}$ ) werden die freigesetzten Neutronen so stark abgebremst, bis sie schließlich eine mittlere kinetische Energie erreichen, die im Größenordnungsbereich von

$$E_{kin} = \frac{3}{2} \cdot k_B \cdot T \quad (5.16)$$

liegt, wobei  $k_B$  die Boltzmann Konstante<sup>1</sup> repräsentiert. Da die mittlere Neutronengeschwindigkeit einer Temperatur von ca. 3 bis 160 K zugeordnet werden kann, nennt man sie kalte Neutronen. Aus dem Welle-Teilchen Dualismus folgt, wie bereits in Kapitel 4.1 beschrieben, die zugehörige de Broglie-Wellenlänge [100,101] der Neutronen. Aufgrund vorliegender Geschwindigkeitsverteilung der Neutronen legt daher der Moderator ein definiertes Wellenlängenband ( $3 \leq \lambda \leq 30$ ) fest, das von Quelle zu Quelle differiert [102,103].

<sup>1</sup>Boltzmann-Konstante:  $k_B = 1.382 \cdot 10^{-23}$  J/K

### 5.3.1 Apparaturen für n-KWS

Die Neutronenkleinwinkelstreuexperimente wurden am Instrument V4 des HMI und am Instrument PAXE des LLB durchgeführt. In Abbildung 5.12 ist schematisch das Funktionsprinzip beider Instrumente dargestellt. Über ein Strahlssystem werden die Neutronen ei-

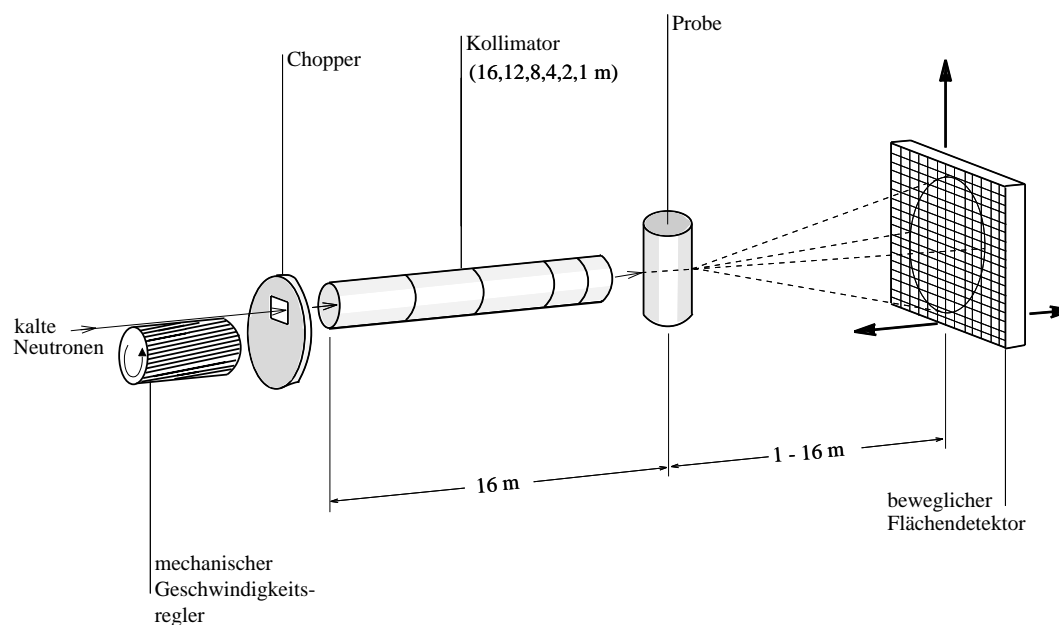


Abbildung 5.12: Schematische Darstellung der Apparaturen PAXE und V4.

nem mechanischen Geschwindigkeitsselektor<sup>2</sup> zugeführt, womit Neutronen einer bestimmten Wellenlänge ausselektiert werden. Anschließend werden die Neutronen ausgewählter Energie durch ein Kollimatorrohr, dessen Länge aus Gründen der Intensitätsmaximierung bei gleichzeitig bestmöglicher Auflösung dem Abstand zwischen Probe und Detektor angepaßt werden kann, gebündelt und auf die Probe geschossen. Die angegebenen Abstände beziehen sich auf die Längensvariationen von Kollimator bzw. Probe-Detektor Abstand (P-D Abstand), wie sie am Instrument V4 eingestellt werden können. Im nachfolgenden evakuierbaren Detektortank befindet sich ein Flächendetektor (V4:  $^3\text{He}$ -Detektor; PAXE:  $\text{BF}_3$ ) mit einer aktiven Fläche von  $64\text{ cm} \times 64\text{ cm}$ , dessen Position im Tank frei wählbar ist. Die Geometrie des Instrumentes, d.h. im wesentlichen der Abstand Probe-Detektor (siehe Kapitel 5.2.3.5), und die verwendeten Wellenlängen bestimmen damit den erfassbaren  $q$ -Meßbereich. Am Meßinstrument V4 wird bei konstanter Wellenlänge gemessen, was bedeutet, daß der gewünschte  $q$ -Meßbereich nur über den einstellbaren Probe-Detektor Abstand definiert ist. Dieser Abstand läßt zwar am Instrument PAXE kleinere Variationslängen zu, der einstellbare  $q$ -Bereich entspricht jedoch einem vergleichbaren des HMI, da hier noch zusätzlich die Wellenlänge unter den einzelnen Bereichen variiert, was einen möglichst großen  $q$ -Meßbereich zu erfassen erlaubt.

In Tabelle 5.11 sind vergleichend die einzelnen Einstellungsparameter der beiden Instrumente wiedergegeben.

<sup>2</sup>Aufbau: rotierende Walze mit spiralförmig montierten Rohren.

	V4	PAXE
Wellenlänge [Å]	$3 \leq \lambda \leq 25$	$4 \leq \lambda \leq 30$
Wellenlängen-Auflösung	$0,08 \leq \Delta\lambda/\lambda \leq 0,18$	$0,05 \leq \Delta\lambda/\lambda \leq 0,15$
möglicher $q$ -Bereich [Å <sup>-1</sup> ]	$1 \cdot 10^{-3} < q < 0,85$	$2 \cdot 10^{-3} < q < 0,5$
möglicher P-D Abstand (a) [m]	horizontal: $1 \leq a \leq 16$ vertikal bei 1 m: 0,3	$0,5 \leq a \leq 5$ -
mögliche Kollimatorlänge [m]	1, 2, 4, 8, 12, 18	2,5 und 5
verwendeter P-D Abstand (a) [m]	I: 0,95 II: 4 III: 16	I: 1,0 II: 2,4 III: 4,7
Wellenlänge der Neutronen [Å]	I, II + III: 5,1	I: 4,51 II: 6 III: 15
resultierender $q$ -Bereich [Å <sup>-1</sup> ]	I: 0,0695 ... 0,6493 II: 0,0139 ... 0,1121 III: 0,0035 ... 0,0291	I: 0,0663 ... 0,4311 II: 0,0129 ... 0,1521 III: 0,0035 ... 0,0323

Tabelle 5.11: Instrumentelle Kenngrößen der Apparaturen V4 und PAXE [102–104], sowie die während den Messungen an beiden Instrumenten verwendeten Einstellungsparameter. Die drei verschiedenen Meßbereiche sind mit römischen Ziffern gekennzeichnet.

### 5.3.2 Präparation der Proben

Für die Durchführung der Neutronenkleinwinkelstreuexperimente wurden drei verschiedene zylinderförmige Meßküvetten verwendet, die sich hauptsächlich in der Dicke ihres Probenfüllbereichs unterschieden. Damit konnte der Einfluß der Probendicke und die damit verbundene Zunahme von Mehrfachstreuung auf die Streukurven untersucht werden. Abbildung 5.13 zeigt die Streusignale der Probe  $^{11}\text{B}_{34}\text{C}_{34}^{\text{nat}}\text{N}_{32}/1400^\circ\text{C}$ , wie sie aus den Neutronenkleinwinkelmessungen (LLB in Saclay) bei Verwendung von drei verschiedenen Meßküvetten resultieren. Wie zu erkennen ist, unterscheiden sich die Streukurven nur minimal. Lediglich die 5,9 mm Dicke Meßküvette weist ein gegenüber den beiden anderen Meßküvetten leicht erhöhtes Streusignal auf, was auf einen sehr kleinen Beitrag von Mehrfachstreuung schließen läßt. Da zwischen der mit Probenmaterial befüllten Meßküvette von 1 mm und der von 2,9 mm Dicke nahezu kein Unterschied im Streuverhalten der Proben zu erkennen ist, wurde der Beitrag der Mehrfachstreuung als vernachlässigbar gegenüber dem Absolutwert des Streusignals eingestuft und bei den weiteren Untersuchungen nicht mehr berücksichtigt.

Vorwiegend wurden Küvetten, wie in Abbildung 5.14 gezeigt, eingesetzt. Als Fenstermaterial wurde dabei 1 mm dickes Quarzglas verwendet und zudem wurde eine sehr feine Bohrung im Mantel der Küvetten angebracht, die es erlaubte Immersionslösungen, siehe hierzu Kapitel 6.1.2.2, in die mit Probenmaterial befüllten Meßküvetten zu injizieren. Die gezeigte Küvette erlaubt es, ein zylinderförmiges Volumen mit einem Durchmesser von 12 mm und einer Dicke von  $d = 2,9$  mm vollständig mit Probenmaterial zu befüllen. Die beiden anderen verwendeten Küvetten hingegen wiesen Füllstärken von 1 mm sowie 5,9 mm auf.



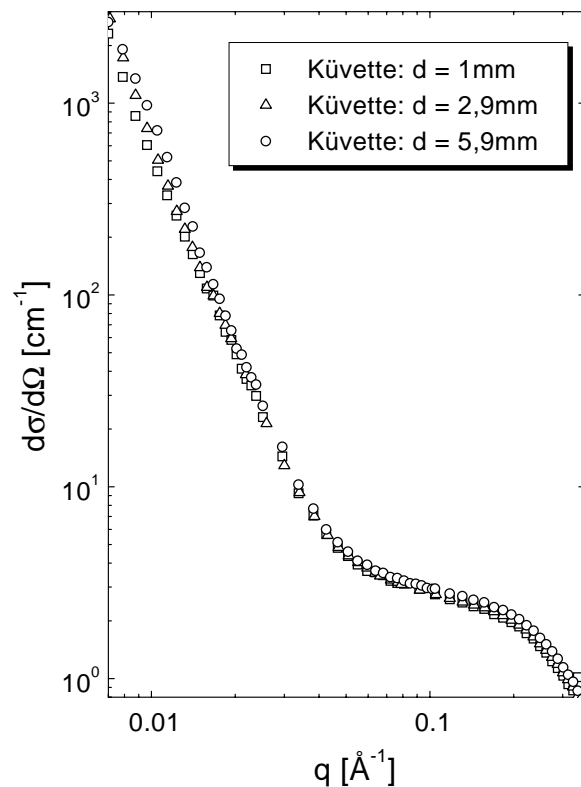


Abbildung 5.13: Amorphes B-C-N der Probencharge DS15 bei  $1400^\circ\text{C}$  unter  $\text{N}_2$  für 16 h ausgelagert. Vergleich der Streukurven bei Verwendung von drei verschiedenen Meßküvetten unterschiedlicher Probendicke  $d$ .

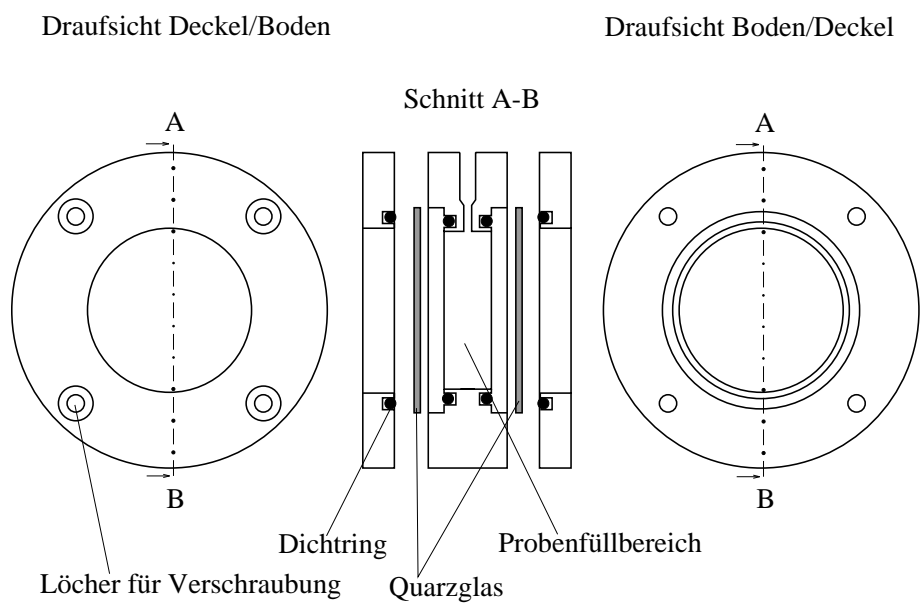


Abbildung 5.14: Schnitt durch eine bei der Neutronenkleinwinkelstreuung verwendete zylinderförmige Meßküvette. Die Zylinderachse steht parallel zur Primärstrahlrichtung des einfallenden Neutronenstrahls.

### 5.3.3 Datenkorrektur

Die experimentell erhaltenen Neutronenkleinwinkelstreudaten müssen ähnlich, dem in Kapitel 5.2.3 beschriebenen Verfahren, auf Detektorrauschen und Untergrund korrigiert werden, um den Wirkungsquerschnitt  $d\sigma/d\Omega$  der Probe zu erhalten. Aufgrund der an beiden Instrumenten (V4 und PAXE) verwendeten Flächendetektoren müssen auch hier die zweidimensionalen Streubilder radial um den Durchstoßpunkt der Primärstrahlrichtung durch die Detektorebene gemittelt werden. Dies geschieht je nach Instrument zu verschiedenen Zeitpunkten der Auswertung bzw. der Datenerfassung. Während am Instrument V4 zuerst alle Korrekturen mit den Flächendaten einschließlich der Absoluteichung durchgeführt werden und dann erst radial gemittelt wird, geschieht die radiale Mittelung am Instrument PAXE, ähnlich wie bei der Röntgenbeugung, direkt nach der Datenerfassung. Die Zählraten selbst werden in der n-KWS in cpm („counts per monitorcounts“) angegeben, werden also auf einen separaten Monitor normiert. Diese Normierung auf einen Zähler, der die ungeschwächte Primärstrahlintensität mißt, hat den Vorteil, daß zeitliche Fluktuationen des Neutronenflusses eliminiert werden. Die sich an die radiale Mittelung anschließende  $q$ -Eichung, d.h. eine durch die Geometrie bestimmte Umrechnung der Kanalnummern in den Impulsübertrag  $q$ , erfolgt wie bereits in Kapitel 5.2.3.5 beschrieben und liefert die Darstellung der gemessenen Countraten als Funktion des Impulsübertrages  $q$ .

#### 5.3.3.1 Intensitätskorrektur

Da der Zeitpunkt der radialen Mittelung von Instrument zu Instrument variiert, bestimmt der Zeitpunkt der radialen Mittelung für diese Korrektur die Intensitäten  $I^n(x)$  in Abhängigkeit vom Streuwinkel  $x = 2\Theta$  oder von der Detektorzelle  $x = (x, y)$ . Die Intensitätskorrektur verläuft analog der Röntgenkleinwinkelbeugung (siehe Gleichung 5.9). Abbildung 5.15 zeigt die in Einzelmessungen gewonnenen unkorrigierten Streuintensitäten einer  $^{11}\text{B}_{31}\text{C}_{37}\text{N}_{32}$ -Probe in einer Quarzglasküvette, sowie einer leeren Quarzglasküvette. Wie man erkennt, ist der Beitrag, der durch die leere Küvette einschließlich des instrumentell bedingten Untergrunds verursacht wird, zur Probenstreuung sehr klein. Als Besonderheit der Neutronenbeugung ist zu erwähnen, daß das Detektorrauschen mit einem Cd-Blech als Probe gemessen wird. Dabei bleibt der Shutter nicht geschlossen, im Gegensatz zur Messung bei der x-KWS. Cadmium besitzt mit  $\sigma^{abs} = 2520$  barn/Atom (bei  $\lambda = 1,8 \text{ \AA}$ ) einen außerordentlich hohen Absorptionsquerschnitt für Neutronen, sodaß alle Neutronen aus dem Primärstrahl auf ihrem Weg durch die Cd-Probe absorbiert werden und somit nicht auf den Detektor gelangen. Neutronen aber, die auf den Detektor auftreffen, weil sie z.B. an der Wand des Probenkessels gestreut werden, werden auf diese Art und Weise zum Dunkelstrom des Detektors aufaddiert. Diese vom Detektor registrierte Intensität wird im folgenden mit  $I_{Cd}$  bezeichnet. Formal ergibt sich folgende Intensitätskorrektur:

$$I_{kor}^n(x) = \frac{(I_{Probe} - I_{Cd})(x)}{T_{Probe}} - \frac{(I_{Probenhalter} - I_{Cd})(x)}{T_{Probenhalter}}. \quad (5.17)$$

Dabei wird die Untergrundmessung des leeren Probenhalters mit  $I_{\text{Probenhalter}}$  bezeichnet und  $T_i$  ist wieder der bereits eingeführte Transmissionskoeffizient.

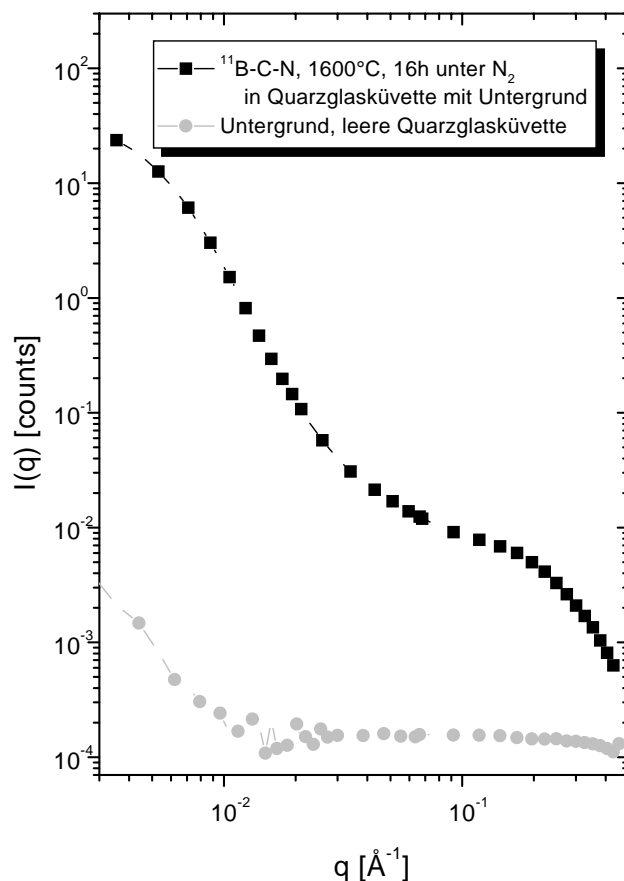


Abbildung 5.15: Neutronenkleinwinkelstreuung: Streuintensität einer leeren und einer mit  $^{11}\text{B}_{31}\text{C}_{37}\text{N}_{32}$  befüllten Quarzglasküvette.

Der Transmissionskoeffizient  $T$  wird am Instrument PAXE für jede Proben-Detektor Stellung separat gemessen, während er am Instrument V4 lediglich bei dem Proben-Detektor Abstand von 16 m bestimmt wird. Eine Messung des Transmissionskoeffizienten in Abhängigkeit vom Proben-Detektor Abstand (PDA), welche am Instrument V4 durchgeführt wurde, zeigt, daß der PDA im untersuchten Bereich keinen systematischen Einfluß auf den Transmissionskoeffizienten  $T$  erkennen läßt (siehe Abbildung 5.16). Eine einmalige Messung desselbigen, je Probe, bei einem Abstand von 16 m ist daher ausreichend.

### 5.3.3.2 Korrektur auf Probendicke

Um nach erfolgter Korrektur und Absoluteichung den Wirkungsquerschnitt pro Volumen zu erhalten, muß die gemessene Intensität im Laufe der Korrektur auf das durchstrahlte

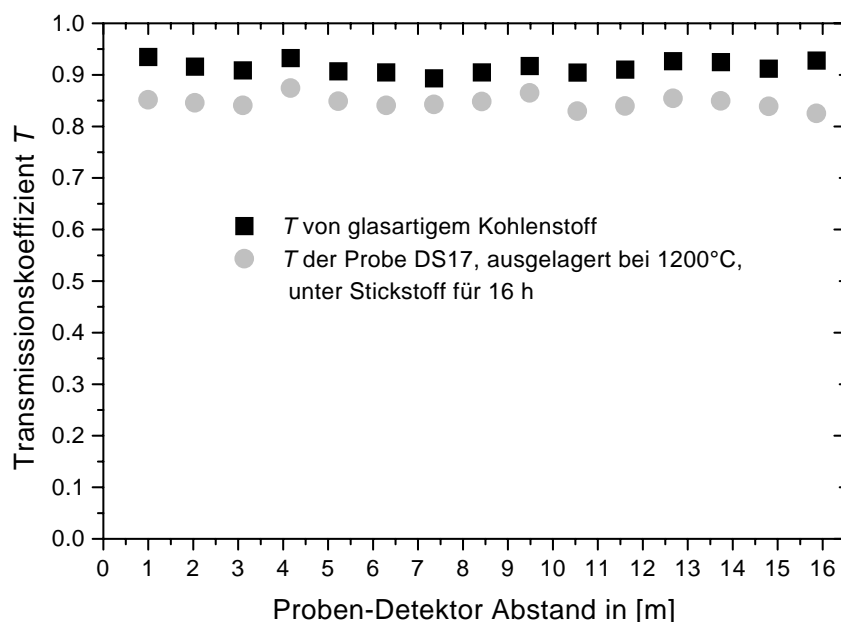


Abbildung 5.16: Gezeigt ist die Messung des Transmissionskoeffizienten  $T$  in Abhängigkeit vom Proben-Detektor Abstand für die Proben glasartiger Kohlenstoff und DS17, gemessen am Instrument V4. Die Kollimatorlänge war über die ganze Messung hinweg konstant auf 16 m eingestellt.

Probenvolumen normiert werden. Dieses Probenvolumen berechnet sich aus dem Produkt von Blendenfläche sowie effektiver Probendicke, wobei der Begriff effektiv unterstreicht, daß hier die Dicke des Bulkmaterials von Bedeutung ist und nicht die Fülldicke des pulverförmigen Probenmaterials.

$$V_{\text{durchstrahlt}} = A_{\text{Blendenfläche}} \cdot d_{\text{Probe}} = \pi \left(\frac{D}{2}\right)^2 \cdot d_{\text{Probe}} \quad , \quad (5.18)$$

mit  $D = \text{Cd-Blendendurchmesser}$ , siehe Kapitel 5.3.2.

Die Bestimmung der unbekanntenen Größe der Probendicke  $d$  erfolgte nicht wie bei den Röntgenstreuuntersuchungen aus der exponentiellen Abhängigkeit des Transmissionskoeffizienten  $T$  von der Dicke  $d$  der Probe. Stattdessen wurde die Dicke der Pulverprobe aus der für einen Probencontainer eingewogenen Masse  $m_{\text{Probe}}$  wie folgt berechnet.

$$d_{\text{Probe}} = \frac{m_{\text{Probe}}}{\rho_{\text{Bulk}} \cdot A_{\text{Probenhalter}}} = \frac{m_{\text{Probe}} \cdot d_{\text{Probenhalter}}}{\rho_{\text{Bulk}} \cdot V_{\text{Probenhalter}}} \quad , \quad (5.19)$$

mit  $A_{\text{Probenhalter}} = \text{Querschnittsfläche des Probencontainers}$

$\rho_{\text{Bulk}} = \text{gemessene Dichte des Bulkmaterials}$

$d_{\text{Probenhalter}} = \text{Dicke des befüllbaren Probenhalters}$

$V_{\text{Probenhalter}} = \text{gesamtes Probenhalter Volumen}$

Die Normierung auf das Probenvolumen  $V$  liefert dann  $I_{korV}^n(x)$ .

Wird aufgrund zu hoher Streuintensität während der Messung ein Abschwächer einer definierten Dicke benutzt, so muß dessen Schwächungsfaktor  $AF$  in der Korrektur berücksichtigt werden. Dies geschieht, indem die korrigierte Intensität mit diesem Faktor  $AF$  multipliziert wird.

### 5.3.4 Absoluteichung

An beiden Instrumenten wurde eine indirekte Methode zur Eichung der Meßdaten auf absolute Einheiten angewendet. Dabei wird die Streuintensität einer Referenzprobe mit bekanntem Wirkungsquerschnitt gemessen und daraus der in Kapitel 5.2.4 eingeführte Kalibrierungsfaktor  $\beta$  bestimmt. Als Referenzprobe diente Wasser ( $H_2O$ ), wobei Wasser ein überwiegend inkohärentes Streumittel darstellt. Unter der Annahme, daß keine inelastische- und auch keine Mehrfachstreuung an Wasser auftreten, könnte man den differentiellen Streuquerschnitt der Wasserprobe ( $d\sigma/d\Omega^{H_2O}$ ) auf einfache Weise berechnen. Diese Annahme ist aber bei Wasser als Eichstandard nicht gewährleistet, deshalb muß hier ein anderer Weg beschritten werden, um den differentiellen Streuquerschnitt der Wasserprobe  $d\sigma/d\Omega^{H_2O}$  zu bestimmen. Hierbei wird die Annahme verwendet, daß alle Neutronen die die Wasserprobe nicht durchdringen an dieser gestreut wurden. Damit läßt sich über die Größe  $(1 - T_W)$ , d.h. mittels des Transmissionskoeffizienten der Wasserprobe, der differentiellen Streuquerschnitt  $d\sigma/d\Omega^{H_2O}$  der Wasserprobe wie folgt bestimmen. Allgemein läßt sich die Wechselwirkung von Streuteilchen und Probenpartikeln über den Transmissionskoeffizienten beschreiben durch

$$T = \exp[-\rho_0(\sigma_a + \sigma_{inkoh} + \sigma_{koh}) \cdot d] \quad , \quad (5.20)$$

mit  $\rho_0 =$  atomare Dichte

$\sigma_a =$  Absorptionsstreuquerschnitt pro Atom

$\sigma_{inkoh} =$  Inkohärenter Streuquerschnitt pro Atom

$\sigma_{koh} =$  Kohärenter Streuquerschnitt pro Atom

$d =$  Dicke der Wasserprobe.

Da bei der Streuung des Wassers der inkohärente Streuquerschnitt von Sauerstoff sowie die Absorptionsquerschnitte der Atome Wasserstoff und Sauerstoff gegenüber der inkohärenten Streuung am Wasserstoff vernachlässigt werden können, darf angenommen werden, daß alle Neutronen, die beim Durchgang durch die Probe den Primärstrahl verlassen, inkohärent am Wasserstoff gestreut wurden. Zusätzlich ist der kohärente Streuquerschnitt von Wasserstoff (1,76 barn/Atom) klein gegenüber dem inkohärenten Streuanteil (79,9 barn/Atom) [63]. Damit kann Gleichung 5.20 näherungsweise geschrieben werden als

$$T = \exp[-\rho_{0H} \cdot \sigma_{inkohH} \cdot d] \quad , \quad (5.21)$$

mit  $\rho_{0H}$  = atomare Dichte der H-Atome  
 $\sigma_{inkohH}$  = Inkohärenter Streuquerschnitt pro H-Atom.

Wird nun also der Transmissionskoeffizient der Wasserprobe gemessen, so kann die Intensität der inkohärent gestreuten Neutronen aus dem Transmissionskoeffizienten ermittelt werden, was schließlich auf die folgende Abhängigkeit der raumwinkelunabhängig, inkohärent gestreuten Intensität  $I_{inkoh}^{H_2O}$  von  $T_W$  führt [105]

$$I_{inkoh}^{H_2O}(x) = \frac{1}{4\pi} \cdot I_0 \cdot \Delta\Omega \cdot \tilde{\beta} \cdot \varepsilon(x) \cdot g(\lambda) \cdot (1 - T_W) = \beta \cdot \varepsilon(x) \cdot g(\lambda) \cdot \frac{(1 - T_W)}{4\pi} \quad , \quad (5.22)$$

wobei  $T_W$  = Transmissionkoeffizient von Wasser,  
 $\frac{(1 - T_W)}{4\pi}$  = die pro Raumwinkel  $4\pi$  inkohärent gestreuten Neutronen  
 $\lambda$  = Neutronenwellenlänge,  
 $\tilde{\beta} \cdot \varepsilon(x)$  = kanalabhängige Detektoreffizienz,  
sowie  $g(\lambda) = [1 - \exp(-0,6\lambda^{1/2})]^{-1}$  .

Dabei repräsentiert  $g(\lambda)$  eine wellenlängenabhängige Korrektur, welche die inelastische Streuung am Wasserstoff berücksichtigt [106].

Die in Gleichung 5.22 benötigte Intensität  $I_{inkoh}^{H_2O}$  wird aus der gemessenen Intensität  $I_{gem}^{H_2O}$  nach Korrektur auf den Untergrund (leere Probenküvette) und auf das Detektorrauschen erhalten. Sie berechnet sich analog der Gleichung 5.9 unter Berücksichtigung der Aperturblende<sup>3</sup> wie folgt

$$I_{inkoh}^{H_2O}(x) = K_A \cdot \frac{1}{AF} \cdot \left[ \frac{I_{gem}^{H_2O} - I_{DR}}{T_{W+PH}} - \frac{I_U - I_{DR}}{T_{PH}} \right] \quad , \quad (5.23)$$

mit  $K_A$  = Blendenkorrekturfaktor  
 $AF$  = Abschwächungsfaktor, wenn Abschwächer verwendet wird  
 $I_{DR}$  = Detektorrauschen  
 $I_U$  = Untergrundintensität  
 $T_{W+PH}$  = Transmission von Wasser und Probenhalter  
 $T_{PH}$  = Transmission von leerem Probenhalter.

Der Blendenkorrekturfaktor  $K_A$  berücksichtigt, daß bei der  $H_2O$ -Messung und der Probenmessung verschieden große Aperturblenden eingesetzt wurden. Löst man Gleichung 5.22 auf das Produkt aus relativer Detektorempfindlichkeit  $\varepsilon$  und Absoluteichungskonstante  $\beta$  auf und setzt  $I_{inkoh}^{H_2O}$  als Intensität ein, so muß die Gleichung noch mit  $T_{W+PH}$  durchmultipliziert

<sup>3</sup> $A_{Blende} \equiv$  Blende, die direkt vor der Probe die vom Primärstrahl beleuchtete Probenfläche bestimmt

werden, woraus folgt

$$\beta \cdot \varepsilon(x) = I_{inkoh}^{H_2O}(x) \cdot \frac{4\pi \cdot T_{W+PH}}{g(\lambda) \cdot (1 - T_W)} \quad (5.24)$$

Durch eine Messung der inkohärenten Wasserstreuung  $I_{inkoh}^{H_2O}(x)$  erhält man damit einen Wert  $\beta \cdot \varepsilon(x)$ , der sowohl zur Korrektur auf relative Detektorempfindlichkeit als auch zur Absolutierung der Streudaten verwendet wird.

Wird nun die korrigierte und auf des Probenvolumen normierte Streuintensität  $I_{kor}^V(x)$  einer Probe durch denn in Gleichung 5.24 gegebenen Faktor dividiert, so erhält man nach Durchführung der  $q$ -Eichung den differentiellen Wirkungsquerschnitt in Einheiten von  $1/cm$ ,

$$I_{abs}^V(x) = \frac{I_{kor}^V(x)}{\beta \cdot \varepsilon(x)} \quad \underline{q\text{-Eichung}} \quad \frac{d\sigma}{d\Omega}(q) \quad (5.25)$$

## 5.4 Kontrastvariation

Allgemein versteht man unter dem Begriff Kontrastvariation die gezielte Veränderung des Streuvermögens eines Elementes bezüglich eines Experiments. Dabei ist, je nach Strahlungsart, das Streuvermögen eines Element durch die in Kapitel 4.1 eingeführte charakteristische Streulänge definiert. In der vorliegenden Arbeit wurde eine Kontrastvariation auf zwei Arten erzielt:

1. Variation in den Streuteilchen: Röntgenphotonen  $\iff$  Neutronen.
2. Variation in der Isotopenzusammensetzung eines Elementes.

Letztere Kontrastvariation ist nur bei der Neutronenstreuung möglich, da sich oftmals verschiedene Isotope eines chemischen Elements in ihrer kohärenten Kernstreulänge  $b$  voneinander unterscheiden. Da für die chemische Bindung im wesentlichen die Hüllenelektronen verantwortlich sind, kann bei einer Isotopensubstitution der Einfluß von Isotopieeffekten auf die vorliegende chemische Bindung vernachlässigt werden.

Im vorliegenden Probensystem B-C-N scheidet eine Kontrastvariation durch Isotopensubstitution des Kohlenstoffs aus, da sich die Streulängen aller stabiler Kohlenstoffisotope nahezu nicht unterscheiden ( $b_{(natC)} = 0,6648 \cdot 10^{-12}$  cm,  $b_{(12C)} = 0,6653 \cdot 10^{-12}$  cm und  $b_{(13C)} = 0,62 \cdot 10^{-12}$  cm, [63]). Da das natürliche Isotopengemisch des Bors einen sehr hohen Absorptionsquerschnitt für Neutronen besitzt ( $\sigma_a^{Atom} = 767 \cdot 10^{-24}$  cm<sup>2</sup>, [63]), können an Proben, die  $^{nat}B$  enthalten, keine Neutronenbeugungsexperimente in Transmissionsgeometrie durchgeführt werden. Aus diesem Grunde ist eine Isotopensubstitution des Bors nicht sinnvoll. Eine Kontrastvariation durch Isotopensubstitution kann daher lediglich durch eine Isotopensubstitution des Element Stickstoffs erzielt werden. Die Streulänge des Isotops  $^{15}N$  ist 1,45 mal so groß wie die des natürlichen Isotopengemisch des Stickstoffs ( $^{nat}N$ ), siehe hierzu auch Tabelle 6.4.

### 5.4.1 Kontrastvariation in der Kleinwinkelbeugung

Über die kohärent gestreute Intensität nach Gleichung 4.30 und die daraus ableitbare Größe der Invarianten  $Q$  lassen sich durch Anwendung einer Kontrastvariation Inhomogenitäten, die sich in einer homogenen Matrix ausscheiden, identifizieren. Dabei geht die Streulängendichtedifferenz  $\Delta\eta$  zwischen Matrix und Ausscheidung, multiplikativ in die Gleichung der Invarianten 4.31 ein. Die Streulängendichtedifferenz (der Kontrast) läßt sich wie folgt berechnen

$$\Delta\eta = \rho_{o_{Matrix}} \cdot \sum_{j=1}^l c_{j_{Matrix}} \cdot f_{j_{Matrix}} - \rho_{o_{Inho.}} \cdot \sum_{j=1}^k c_{j_{Inho.}} \cdot f_{j_{Inho.}} \quad (5.26)$$

Sie ist also ihrerseits wiederum abhängig von der chemischen Zusammensetzung und der atomaren Dichte von Matrix und Ausscheidung, sowie von den Streulängen  $f$  beziehungsweise  $b$ . Die Variablen  $l$  und  $k$  bezeichnen dabei die Anzahl der Elemente von Matrix und Ausscheidung.

Wird nun eine Kontrastvariation auf die zwei Arten wie oben beschrieben angewendet, so ist es möglich, daß sich die Streulängen eines Atoms in der Probe bei verschiedenen Streuexperimenten unterscheiden. Als Folge daraus ergeben sich bei verschiedenen Streuexperimenten unterschiedliche Werte von  $\Delta\eta$ . Werden zwei Streuexperimente durchgeführt, die einen unterschiedlichen Kontrast liefern, so läßt sich die Streulängendichtedifferenz für jeden Kontrast theoretisch berechnen, das bedeutet für jede mögliche Matrix-Ausscheidungs-Kombination erhält man ein definiertes  $\Delta\eta$ . Wie aus den Gleichungen 4.30 und 4.31 hervor geht, verändert sich durch eine Kontrastvariation der Wert der kohärent gestreuten Intensität  $I_{koh}^V(q)$  und der Invarianten  $Q$ . Wird nun bei zwei Experimenten,  $a$  und  $b$ , mit unterschiedlichem Kontrast der Quotient aus diesen Größen wie folgt gebildet

$$\frac{I_{koh}^V(q)_a}{I_{koh}^V(q)_b} = \frac{Q_a}{Q_b} = \frac{(\Delta\eta_a)^2}{(\Delta\eta_b)^2} \quad (5.27)$$

so kürzen sich die Volumenanteile  $c_1$  und  $(1 - c_1)$  heraus. Der Quotient  $Q_a/Q_b$  auf der linken Seite von Gleichung 5.27 kann durch Integration und Extrapolation der experimentell erhaltenen Streukurven ermittelt werden und nimmt für eine vorliegende Matrix-Ausscheidungs-Kombination einen charakteristischen Wert an. Die rechte Seite der Gleichung, d.h. der Quotient aus den Quadraten der Streulängendichtedifferenzen, kann für jede mögliche Ausscheidung in der Matrix rechnerisch bestimmt werden. Der Vergleich von rechnerischem und experimentellem Wert liefert die Ausscheidungsphase [59].

Scheiden sich Inhomogenitäten hoher Volumenkonzentrationen in einer Probe aus, so muß berücksichtigt werden, daß sich dadurch die Zusammensetzung der Matrix und somit auch deren mittlere Streulängendichte ändert. Es gilt:

$$\eta_{i=0}^{Matrix} = \frac{\langle \eta_0 \rangle - \sum_{i=1}^n c_i \cdot \eta_i}{1 - \sum_{i=1}^n c_i} \quad , \quad (5.28)$$

wobei  $\langle \eta_0 \rangle$  die berechnete mittlere Streulängendichte der gesamten Probe ist.



Berechnet man nun für eine Anzahl von  $n$  Ausscheidungstypen nach Gleichung 4.27 die Invarianten für zwei Experimente  $a$  und  $b$ , so folgt für die Wurzel aus dem Quotienten der Invarianten

$$\sqrt{\frac{Q_a}{Q_b}} = \sqrt{\left| \frac{\sum_{i=0}^n c_i \cdot (\eta_i^a)^2 - (\sum_{i=0}^n c_i \cdot \eta_i^a)^2}{\sum_{i=0}^n c_i \cdot (\eta_i^b)^2 - (\sum_{i=0}^n c_i \cdot \eta_i^b)^2} \right|} \quad (5.29)$$

wobei  $\eta_i$  = die Streulängendichte der Ausscheidungsphase  $i$ , mit  $i \geq 1$  darstellt.

Liegt nur eine Ausscheidungsphase ( $i = 1$ ) in der Matrix vor, so reduziert sich obige Gleichung 5.29 unter Berücksichtigung der Streulängendichteänderung der Matrix, wenn sich Inhomogenitäten hoher Volumenkonzentrationen ausscheiden, auf folgenden Ausdruck:

$$\begin{aligned} \sqrt{\frac{Q_a}{Q_b}} &= \left| \frac{\eta_1^a - \frac{\langle \eta_0 \rangle^a - c_1 \cdot \eta_1^a}{1 - c_1}}{\eta_1^b - \frac{\langle \eta_0 \rangle^b - c_1 \cdot \eta_1^b}{1 - c_1}} \right| \\ &= \left| \frac{(1 - c_1) \cdot \eta_1^a - \langle \eta_0 \rangle^a + c_1 \cdot \eta_1^a}{(1 - c_1) \cdot \eta_1^b - \langle \eta_0 \rangle^b + c_1 \cdot \eta_1^b} \right| \\ &= \left| \frac{\eta_1^a - \langle \eta_0 \rangle^a}{\eta_1^b - \langle \eta_0 \rangle^b} \right| = \left| \frac{\Delta \eta_a^{exp}}{\Delta \eta_b^{exp}} \right|. \end{aligned} \quad (5.30)$$

Wie Gleichung 5.30 zeigt, kürzt sich für ein Zwei-Phasengemisch (Matrix-Region) gerade der Anteil heraus, um den sich die Matrixzusammensetzung aufgrund der hohen Volumenkonzentration der Ausscheidungsphase ändert. D.h. bei einem Zweiphasensystem ist es für die Berechnung des Quotienten der Invarianten unerheblich, mit welcher Volumenkonzentration sich die Phase in der Matrix ausscheidet.

#### 5.4.2 Kontrastvariation bei der Weitwinkelbeugung

Aus Gleichung 4.53 geht hervor, daß die Bestimmung der partiellen Strukturfaktoren  $S_{ij}(q)$  eines ternären Probensystems die Lösung eines  $6 \times 6$  dimensionalen Gleichungssystems erfordert. Im Fall des hier untersuchten Systems B-C-N gilt demnach für den mit dem Kontrast  $a$  gewonnenen Strukturfaktor  $S^a$ :

$$\begin{aligned} S^a(q) &= W_{B-B}^a \cdot S_{B-B}^a(q) + W_{B-C}^a \cdot S_{B-C}^a(q) + W_{B-N}^a \cdot S_{B-N}^a(q) \\ &\quad W_{C-C}^a \cdot S_{C-C}^a(q) + W_{C-N}^a \cdot S_{C-N}^a(q) + W_{N-N}^a \cdot S_{N-N}^a(q) \end{aligned} \quad (5.31)$$

Da mit Hilfe der Kontrastvariation durch Röntgen- und Neutronenstreuung nur die experimentelle Bestimmung von zwei Strukturfaktoren mit voneinander linear unabhängiger Wichtigkeitsfaktoren  $W_{ij}$  gelingt, reichen diese beiden Experimenttypen allein für eine eindeutige Ermittlung der sechs geforderten partiellen Größen nicht aus. Deshalb wurden im Rahmen dieser Arbeit auch noch Festkörper-NMR-Spektren aufgenommen, um Informationen über die in den Proben vorliegende atomare Nahordnung zu erhalten.

## 5.5 Röntgenweitwinkelstreuung

### 5.5.1 Synchrotronstrahlung, ESRF

#### 5.5.1.1 Experimenteller Aufbau und Präparation der Proben

Die Röntgenweitwinkelstreuexperimente wurden an der „Beamline“ ID01 des European Synchrotron Radiation Facility (ESRF), Grenoble, Frankreich durchgeführt. Abbildung 5.17 zeigt den schematischen Aufbau des  $\Theta - 2\Theta$  Röntgendiffraktometers der „Beamline“ ID01 in Transmissionsgeometrie. Die den Speicherring des Synchrotrons umlaufenden und beschleunigten

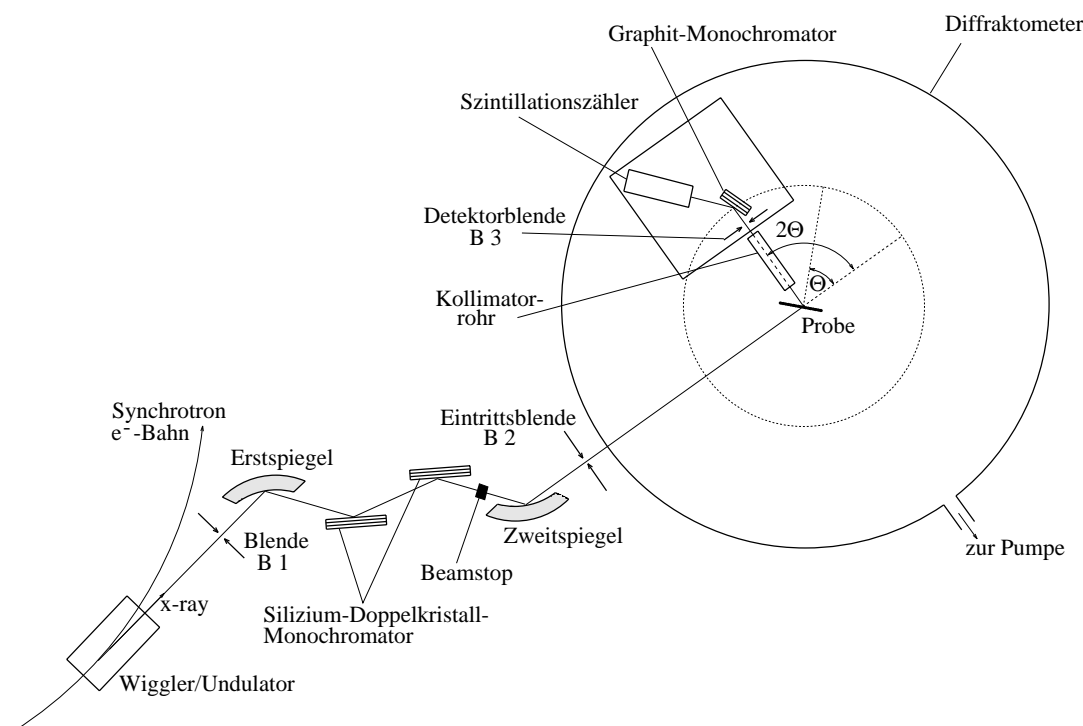


Abbildung 5.17: Schematische Darstellung des Strahlgangs der Synchrotronstrahlung der „Beamline“ ID01 einschließlich des Röntgendiffraktometers.

Elektronen (6 GeV) emittieren in den Wiggeln und Undulatoren Röntgenstrahlung hoher Intensität und Brillanz [107]. Die „Beamline“ ID01 erlaubt dabei einen einstellbaren Energiebereich von  $2,1 \text{ keV} < E < 35 \text{ keV}$  mit einer Erweiterung auf 42 keV auf Kosten des Flußes. Während der Energiebereich von  $5 \text{ keV} < E < 42 \text{ keV}$  durch den Undulator abgedeckt wird, kommt im Bereich kleiner Energien ( $2,1 \text{ keV} < E < 5 \text{ keV}$ ) der Wiggler zum Einsatz. Die Optik der Anlage ermöglicht dabei eine Energieauflösung von  $\Delta E/E < 10^{-4}$ , und läßt einen Fluß von ungefähr  $4,4 \times 10^{13}$  Photonen pro Sekunde am Ort der Probe erwarten.

Der Röntgenstrahl durchläuft zunächst eine sogenannte „optics hut“, in welcher sich ein zwischen zwei zylindrischen Spiegeln liegender ebener Doppel-Silizium Kristallmonochromator befindet. Diese Anordnung ermöglicht es, den ankommenden Röntgenstrahl zu monochromatisieren bei gleichzeitiger feiner Fokussierung. Die Strahlquerschnittsgröße variiert dabei für unterschiedliche Energieeinstellungen nicht. Der erste Spiegel parallelisiert den einfallenden Strahl und paßt die vertikale Differenz dem Winkelbereich des ersten planaren Silizium

Monochromators an. Die letztlich erzielte horizontale Differenz der Quelle wird durch den zweiten Monochromator Kristall bestimmt. Ein direkt hinter dem zweiten Monochromator fest eingebauter „Beamstop“ hält den sogenannten hochenergetischen „white beam“ als auch die Röntgenbremsstrahlung zurück. Der zweite Spiegel ermöglicht eine abschließende Parallelisierung des Strahls bei gleichzeitiger Unterdrückung von auftretenden Oberschwingungen.

An diese in der sogenannten optischen Halle aufgebauten optischen Komponenten schließt sich die eigentliche Experimentier-Halle an. In ihr befindet sich ein 6 Kreis Diffraktometer, welches sich zur Reduzierung der Streuung von Röntgenstrahlung an Luftmolekülen in einem evakuierbaren horizontalen zylindrischem Tank befindet ( $p \gg 5 \times 10^{-3}$  Torr). Die vielen Freiheitsgrade des Goniometers erlauben es die Probe samt Detektor nicht nur vertikal, sondern auch horizontal zum einfallenden Röntgenstrahl zu verkippen. Dieser Aufbau bietet gegenüber einer vertikalen Drehung der Probe-Detektoreinheit den wesentlichen Vorteil, daß eine Polarisationskorrektur, d.h. die winkelabhängige Verminderung der gestreuten Intensität durch die Polarisation der Röntgenstrahlung an Monochromator und Probe, entfällt. Bei der verwendeten  $\Theta - 2\Theta$  Geometrie wird zudem der Detektor bei einer Probendrehung um den Winkel  $\Delta\Theta$  um einen Winkel  $2 \cdot \Delta\Theta$  gedreht. Diese Geometrie bietet den weiteren Vorteil, daß der Absorptionsweg des Primärstrahls in der Probe gleich groß ist wie der Absorptionsweg des gebeugten Strahls [108]. Die sich dabei im Zentrum des Diffraktometers befindende Probe läßt sich mit Hilfe einer optischen Vorrichtung exakt mittig auf das Drehzentrums des Kippkreises justieren.

Zur Erfassung der gestreuten Röntgenquanten diene ein schneller Szintillationsdetektor auf der Basis von Thallium-aktiviertem Natriumiodid. Bevor die Röntgenstrahlung jedoch im Detektor registriert wird, durchläuft sie ein direkt hinter der Probe befindliches Kollimatorrohr und fällt anschließend auf einen Graphitsekundärmonochromator der einerseits für eine hohe  $q$ -Auflösung sorgt und andererseits einen Teil der sich aus dem Compton-Effekt ergebenden inkohärenten Streubeiträge ausfiltert. Das Kollimatorrohr sorgt dabei für einen gut parallelisierten Strahl von gestreuten Röntgenquanten, wodurch auf eine Entschmierung der Daten verzichtet werden kann. Auch schirmt das Rohr den Detektor vor parasitärer Streuung z.B. an Blenden etc. ab.

Der auswertbare Meßbereich liegt bei diesem experimentellen Aufbau zwischen  $4^\circ \leq 2\Theta \leq 140^\circ$ . Damit kann die gestreute Intensität als Funktion des Impulsübertrages  $q$  für eine verwendete Wellenlänge von  $\lambda = 0,6204 \text{ \AA}$  (Energie  $E = 19,99 \text{ keV}$ ) zwischen  $0,71 \text{ \AA}^{-1} \leq q \leq 19,03 \text{ \AA}^{-1}$  bestimmt werden [109,110].

Für die Röntgenweitwinkelstreuexperimente wurden die zu untersuchenden keramischen Pulver in ein 1,0 mm starkes Metallrähmchen (Messing) mit beidseitig aufgeklebter  $25 \mu\text{m}$  dicker Kaptonfolie gefüllt. Bei der Probenpräparation wurde sorgfältig darauf geachtet, daß die keramischen Pulver zwischen den beiden Kaptonfolien möglichst eine konstante Schichtdicke aufwiesen und die kompletten Rähmchen möglichst homogen befüllt waren [59].

### 5.5.1.2 Datenkorrektur

Um aus den bei einem Röntgenweitwinkelstreuexperiment gemessenen Countraten den in Kapitel 4.5.1.1 eingeführten Strukturfaktor ( $S^{FZ}(q)$ ) zu bestimmen, wird, wie aus Gleichung 4.52 ersichtlich, die pro Atom kohärent gestreute Intensität  $I_{koh}^{\lambda,N}(q)$  benötigt. Um diese zu erhalten, muß die im Streuexperiment gemessene gestreute Intensität verschiedenen Korrekturen unterworfen werden.

In einem ersten Schritt wird die Korrektur auf den durch den Probenhalter und den experimentellen Aufbau verursachten Untergrund durchgeführt. Hierzu wurde der leere Probenhalter gemessen und die daraus resultierende Streuintensität von den Streusignalen, die bei Messungen der mit Probenmaterial befüllten Probenhalter aufgenommen wurden, subtrahiert. Eine Absorptionskorrektur war nicht notwendig, da die Transmission der Probe nahezu Eins war.

Wie bereits erwähnt, ist eine Polarisationskorrektur aufgrund gegebener Diffraktometergeometrie nicht notwendig. Jedoch wurde eine Absorptionskorrektur, die die Schwächung der Röntgenstrahlung beim Durchgang durch eine flache Probe in  $\Theta - 2\Theta$  Transmissionsgeometrie berücksichtigt, durchgeführt [111,108]. Auf eine Mehrfachstreuungskorrektur [112] wurde aufgrund der geringen Probendicke (ca. 1 mm) verzichtet.

Wie aus Abbildung 5.17 hervorgeht, befindet sich im gebeugten Strahl hinter der Probe ein Kollimatorrohr, das dafür sorgt, daß nur die unter einem Winkel  $2\Theta$  parallel gestreuten Quanten vom Detektor erfaßt werden können. Aufgrund der verwendeten Geometrie des Diffraktometers und der Wahl von Blenden im Strahlengang vor und hinter der Probe resultiert aber bei Verwendung des Kollimatorrohrs eine weitere Korrektur, die im weiteren als Detektorfensterkorrektur bezeichnet wird. Aufgrund der endlichen Ausdehnung der Blende direkt vor dem Sekundärmonochromator erfaßt der Detektor ab einem definierten Grenzkippwinkel  $\Theta_g$  der Probe nicht mehr die gesamte, unter einem bestimmten Winkel parallel gestreute Röntgenstrahlung. Dieser Sachverhalt ist schematisch in Abbildung 5.18 skizziert. Wird der Grenzkippwinkel  $\Theta_g$  überschritten, resultieren Bereiche in der Probe mit einer Fläche  $F''$ , deren gestreute Strahlung vom Detektor nicht mehr registriert werden kann. Korrekt wäre es nicht von Flächen zu sprechen, sondern vielmehr von Volumen. Da aber die dritte Dimension bei diesen Überlegungen konstant bleibt und sich bei der Verhältnisbildung (siehe Korrekturfaktor Gleichung 5.35) als Folge herauskürzt, werden nur die Flächen betrachtet. Die Fläche  $F''$  läßt sich aus einfachen geometrischen Überlegungen aus Abbildung 5.18 leicht ableiten zu:

$$F'' = \frac{1}{2 \tan \Theta} \cdot \left( \frac{d - s \cdot \cos \Theta + a \cdot \sin \Theta}{2 \cdot \cos \Theta} \right)^2 . \quad (5.32)$$

Die Fläche  $F'$  von welcher aus die gestreute Intensität im Detektor noch registriert werden kann, berechnet sich demnach aus der gesamten durchstrahlten Fläche  $F$  und der Fläche  $F''$

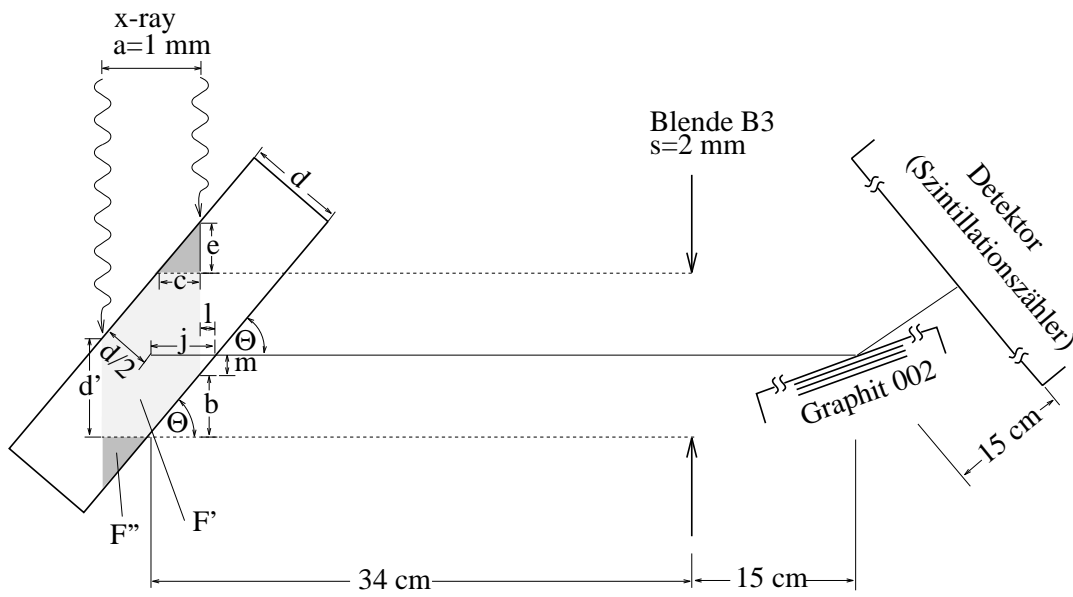


Abbildung 5.18: Schematische Darstellung der geometrischen Verhältnisse bei der Datenaufnahme des Detektors. Ab einem bestimmten Kippwinkel  $\Theta_g$  der Probe gegen die einfallende Strahlung bestimmt die Eintrittsblende B3 vor dem Detektor den Anteil der gestreuten Strahlung, die vom Detektor noch registriert wird.

wie folgt:

$$F' = F - 2F'' = \frac{d \cdot a}{\cos \Theta} - \frac{1}{\tan \Theta} \cdot \left( \frac{d - s \cdot \cos \Theta + a \cdot \sin \Theta}{2 \cdot \cos \Theta} \right)^2 \quad (5.33)$$

Wie die Gleichung 5.32 zeigt, ist  $F''$  eine Funktion des Beugungswinkels  $\Theta$ , welche für  $\Theta > \Theta_g$  zu höheren Winkeln zunimmt. Der Grenzkippwinkel  $\Theta_g$  für die Probe läßt sich aus Gleichung 5.32 für  $F'' = 0$  berechnen. Unter Verwendung der während den Messungen verwendeten Proben- und Blendenabmessungen (siehe Einträge in der Abbildung 5.18) ergibt sich:

$$F'' = 0 \quad \Rightarrow \quad \Theta_g = 36,87^\circ \quad (5.34)$$

Diese Detektorfensterkorrektur ( $I_{DF}(2\Theta) = I(2\Theta)/K_{DF}$ ) muß bei Verwendung des Kollimatorrohrs für alle Winkel  $\Theta > \Theta_g$  durchgeführt werden. Der Korrekturfaktor  $K_{DF}$  für die gestreute Intensität läßt sich wie folgt angeben:

$$K_{DF} = \frac{F'}{F} = \frac{1}{4 \cdot d \cdot a \cdot \sin \Theta} \cdot [d - s \cdot \cos \Theta + a \cdot \sin \Theta]^2 \quad (5.35)$$

Zur Korrektur der sich aus dem Compton Effekt ergebenden inkohärenten Streubeiträge wurden tabellierte Werte [58] verwendet und der Breit-Dirac Rückstoßfaktor [108] berücksichtigt. Zur Datenerfassung kam ein Sekundärmonochromator zum Einsatz, dessen Durchlaßfunktion für die Comptonstreuintensität in Abhängigkeit von der Energiedifferenz  $\Delta E(2\Theta)$  zwischen der kohärenten und inkohärenten Strahlung als Gaußkurve angenommen wurde. Der aus den tabellierten Werten errechnete Comptonstreuanteil wurde mit einer Gaußfunktion gewichtet und bei der Normierung nur dieser gewichtete Anteil berücksichtigt, d.h. von der gemessenen Streuintensität abgezogen.

Die nach all den erwähnten Verfahren korrigierten Röntgenstreudaten wurden nach dem von Gingrich [113] vorgestellten Verfahren normiert, wobei die anomalen Dispersionsterme [114]  $f'$  und  $f''$  nach Cromer [115] berechnet wurden. Eine ausführliche Beschreibung der verwendeten Korrekturverfahren einschließlich der Normierung findet sich bei Nuding [116] und Pojtinger [83].

## 5.6 Neutronenweitwinkelstreuung

Die Neutronenweitwinkelstreuexperimente wurden an der ISIS Neutronenquelle des Rutherford Appleton Laboratory in Chilton, Großbritannien, durchgeführt.

### 5.6.1 Gepulste Spallationsneutronenquelle

In dieser Spallationsneutronenquelle werden Neutronen erzeugt, indem ein Schwermetalltarget (Tantal) mit hochenergetischen Teilchen (Protonen) beschossen wird. Die mittels einer Linearbeschleuniger-Synchrotron-Kombination auf 800 MeV beschleunigten Protonen werden mit einer Pulsfrequenz von 50 Hz auf das Tantaltarget geleitet, wodurch im Target Kernreaktionen induziert werden, bei denen unterschiedliche Elementarteilchen, unter anderem die gewünschten Neutronen, freigesetzt werden [117].

Jedes einfallende Proton kann dabei beim Auftreffen auf das Target mehrere freie Neutronen erzeugen, deren kinetische Energie maximal der des einfallenden Protons entsprechen kann. Auf diese Weise werden also polychromatische Neutronen erzeugt. Um die Energie der so produzierten Neutronen abzusenken, werden sie durch wasserstoffreiche Materialien, die das Target umgeben, moderiert und anschließend durch einen Kollimator auf die Probe geleitet.

Der gepulste Neutronenstrahl erlaubt es nun time-of-flight Techniken [118] anzuwenden und damit das ganze Spektrum der polychromatischen Neutronen für die Messungen zugänglich zu machen. Ist nämlich der Weg, den ein Neutron vom Verlassen des Moderator bis zur Probe zurücklegen muß und der Weg, der zwischen Probe und einem Detektorelement unter dem Streuwinkel  $2\Theta$  liegt, bekannt, so läßt sich die Wellenlänge  $\lambda$  des Neutrons aus der Flugdauer ( $t$ ) und der gesamten Wegstrecke ( $l$ ) bis zum Detektor nach der von De Broglie aufgestellten nichtrelativistischen Beziehung berechnen zu

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{m_0^n \cdot \frac{l}{t}} \quad , \quad (5.36)$$

mit  $m_0^n = 1,675 \cdot 10^{-27}$  kg = Ruhemasse des Neutrons. Voraussetzung ist allerdings, daß bei der Datenerfassung nicht nur für jedes Streueignis der Winkel  $2\Theta$  bestimmt wird, sondern auch die Flugzeit  $t$  gemessen wird.

### 5.6.1.1 SANDALS, Rutherford Appleton Laboratory, ISIS, UK

Die Neutronenweitwinkelstreuexperimente wurden an dem Instrument SANDALS der ISIS Spallationsneutronenquelle durchgeführt. Speziell bei diesem Instrument werden die vom Tantal-Target kommenden Neutronen mittels eines auf 100 K geheizten Methanmoderators moderiert. Für die Streuexperimente werden dann Neutronen mit einer Wellenlänge zwischen 0,05 Å und 4,5 Å ausgewählt, was einem  $q$ -Meßbereich von  $0,10 \text{ Å}^{-1}$  bis  $50 \text{ Å}^{-1}$  entspricht. Anschließend durchlaufen die Neutronen ein 11 m langes Kollimatorrohr, das für einen nahezu parallelen Strahl von Neutronen ( $\emptyset = 3,2 \text{ cm}$ ) am Probenort sorgt. An dessen Ende befindet sich ein Monitorzähler zur Bestimmung der primären Teilchenstromdichte. Für die hier zu besprechenden Experimente wurde jedoch der primär zur Verfügung stehende Neutronenstrahl ( $\emptyset = 3,2 \text{ cm}$ ) mit einer direkt vor der Probe stehenden Borcarbid-Blende auf eine Höhe von 2,9 cm und eine Breite von 1,1 cm eingeschränkt. Hinter der Probe befinden sich im Abstand von 0,75 m bis 4,0 m kegelförmig zum Primärstrahl angeordnete 18 Gruppen von Zinksulfid Detektoren. Die einzelnen Detektorgruppen des Neutronendiffraktometers bilden dabei mit dem Primärstrahl einen Winkel zwischen  $3,8^\circ < 2\Theta < 39^\circ$ . Ein zweiter direkt hinter der Probe im Primärstrahl angeordneter Monitorzähler dient der Bestimmung der Proben transmission. Eine ausführliche Beschreibung des Instruments findet sich in [119].

### 5.6.2 Präparation der Proben

Für die Neutronenstreuexperimente im Weitwinkelbereich wurden die keramischen B-C-N-Pulver in eine zylindrische Vanadiumküvette mit 0,8 cm Außen- und 0,78 cm Innendurchmesser ( $d_I$ ) sowie einer Höhe von 0,64 cm eingewogen. Für die im nachfolgenden Kapitel beschriebenen Korrekturen ist unter anderem auch die Größe der Schüttdichte ( $\rho_S$ ) der Proben notwendig. Diese berechnet sich aus dem Füllvolumen  $V_F$ , der Füllhöhe  $h$  sowie der eingewogenen Masse  $m$  wie folgt

$$\rho_S = \frac{m}{V_F} = \frac{4m}{\pi \cdot d_I^2 \cdot h} \quad (5.37)$$

Die für die jeweilige Probe berechnete Schüttdichte, sowie die dazu relevanten Parameter sind in Tabelle 5.12 zusammengefaßt. Die mit Probenmaterial befüllte Meßküvette kann in der

Struktur Formel	$T$ [°C]	$h$ [cm]	$m$ [g]	$\rho_S$ [g/cm <sup>3</sup> ]	$\rho_S^{atomar}$ [1/Å <sup>3</sup> ]
<sup>11</sup> B <sub>35</sub> C <sub>40</sub> <sup>nat</sup> N <sub>25</sub>	1100	5,8	1,008	0,364	0,0181
<sup>11</sup> B <sub>31</sub> C <sub>39</sub> <sup>nat</sup> N <sub>30</sub>	1200	5,8	1,002	0,361	0,0175
<sup>11</sup> B <sub>34</sub> C <sub>34</sub> <sup>nat</sup> N <sub>32</sub>	1400	5,4	0,866	0,335	0,0165
<sup>11</sup> B <sub>31</sub> C <sub>37</sub> <sup>nat</sup> N <sub>32</sub>	1600	5,0	0,843	0,353	0,0173

Tabelle 5.12: Amorphes B-C-N der Probencharge DS16: Verwendete Parameter zur Berechnung der Schüttdichte  $\rho_S$ .

evakuierbaren Probenkammer im Strahl zentriert werden.

### 5.6.3 Datenkorrektur

Wie man Gleichung 4.52 aus Kapitel 4.5.1.1 entnehmen kann, benötigt man zur Berechnung der totalen Strukturfaktoren die pro Atom kohärent gestreute Intensität ( $I_{koh}^N(q)$ ). Die bei einem Neutronenbeugungsexperiment gemessene Intensität entspricht jedoch nicht dieser kohärent gestreuten Intensität, sondern setzt sich aus mehreren Streubeiträgen zusammen. Da die Proben sich während des Experimentes innerhalb einer Probenkammer in einem Vanadiumcontainer befinden, hängt die gesamte registrierte Intensität nicht nur allein von der Probe ab, sondern auch vom Container und der Probenkammer, da auch diese Neutronen streuen und absorbieren. Dies erfordert daher mehrere Korrektur- und Normierungsschritte, um den kohärent gestreuten differentiellen Wirkungsquerschnitts  $I_{koh}^N(q)$  aus den Rohdaten der Neutronenstreuung zu ermitteln. Die einzelnen Korrekturschritte und die dazu, für jede der verwendeten Wellenlängen  $\lambda$ , notwendigen Messungen sollen im Folgenden kurz erläutert werden.

Das Meßsignal der streuenden Probe im Vanadiumcontainer setzt sich wie folgt zusammen:

$$J_{S+C}^\lambda(q) = J_0^\lambda \cdot \varepsilon^\lambda \cdot \left[ I_{S+C}^\lambda(q) \cdot A_{S,SC}^\lambda(2\Theta) + I_C^\lambda(q) \cdot A_{C,SC}^\lambda(2\Theta) + M_{S+C}^\lambda + I_{EV}^\lambda(q) \right] \cdot \Delta\Omega \quad , \quad (5.38)$$

mit

$J_0^\lambda$  = einfallender Neutronenfluß,

$\varepsilon^\lambda$  = Nachweisempfindlichkeit des Hauptdetektors,.

$I_{S+C}^\lambda(q)$  = totaler differentieller Streuquerschnitt der Probe und Container,

$I_C^\lambda(q)$  = totaler differentieller Streuquerschnitt des Containers

$I_{EV}^\lambda(q)$  = totaler differentieller Streuquerschnitt des Untergrundes,

d.h. des leeren Probenhalters (Empty Vessel),

$M_{S+C}^\lambda$  = totaler differentieller Wirkungsquerschnitt der  
Mehrfachstreuung von Probe und Container,

$A_{j,kl}^\lambda(2\Theta)$  = Paalman-Pings Absorptionsfaktoren [120] für zylindrische Geometrie  
für die an  $j$  gestreute und in  $k$  und  $l$  absorbierte Strahlung,  
wobei  $j, k$  und  $l$  jeweils Probe bzw. Container bedeuten können.

Für das Meßsignal eines Vanadiumstabes als Probe, des leeren Vanadium Container als Probe sowie des leeren Probenkessels als Probe (Untergrundmessung) gilt entsprechend Gleichung 5.38:

$$J_V^\lambda(q) = J_0^\lambda \cdot \varepsilon^\lambda \cdot \left[ I_V^\lambda(q) \cdot A_{V,V}^\lambda(2\Theta) + M_V^\lambda + I_{EV}^\lambda(q) \right] \cdot \Delta\Omega \quad , \quad (5.39)$$

$$J_C^\lambda(q) = J_0^\lambda \cdot \varepsilon^\lambda \cdot \left[ I_C^\lambda(q) \cdot A_{C,C}^\lambda(2\Theta) + M_C^\lambda + I_{EV}^\lambda(q) \right] \cdot \Delta\Omega \quad , \quad (5.40)$$



$$J_B^\lambda(q) = J_0^\lambda \cdot \varepsilon^\lambda \cdot \left[ I_{EV}^\lambda(q) \right] \cdot \Delta\Omega \quad . \quad (5.41)$$

In einem ersten Schritt wird das Meßsignal  $J_X^\lambda(q)$  einer Probe  $X$  mit ( $X = S + C$  (Sample+(Container),  $C$  (Container),  $V$  (Vanadium),  $EV$  (Empy Vessel)) zunächst auf das Spektrum der einfallenden Neutronen  $J_{P0}^\lambda = J_0^\lambda \cdot \varepsilon_0^\lambda$ , d.h. auf die Teilchenstromdichte der Neutronen im Primärstrahl vor der Probe, normiert. Für das auf die einfallenden Neutronen des Primärstrahls normierte Meßsignal einer Probe ergibt sich beispielsweise

$$\frac{J_{S+C}^\lambda(q)}{J_{P0}^\lambda} = \frac{\varepsilon^\lambda}{\varepsilon_0^\lambda} \cdot \left[ I_{S+C}^\lambda(q) \cdot A_{S,SC}^\lambda(2\Theta) + I_C^\lambda(q) \cdot A_{C,SC}^\lambda(2\Theta) + M_{S+C}^\lambda + I_{EV}^\lambda(q) \right] \cdot \Delta\Omega \quad , \quad (5.42)$$

mit  $\varepsilon_0^\lambda =$  Detektorempfindlichkeit des Monitorzählers vor der Probe. Wie aus der Gleichung ersichtlich ist, ist diese Größe abhängig vom Verhältnis der Detektorempfindlichkeiten der beiden Zähler vor und nach der Probe. Dieser Quotient ist eine instrumentabhängige Größe und findet daher Eingang in die Normierungskonstante  $\beta^\lambda = \frac{\varepsilon^\lambda}{\varepsilon_0^\lambda} \cdot \Delta\Omega$  des Instruments. Zur Bestimmung dieser Normierungskonstanten  $\beta^\lambda$  wird die bereits angedeutete Vanadiummessung durchgeführt. Da Vanadium hauptsächlich inkohärent streut, läßt sich das zu erwartende Beugungsspektrum der Vanadiumprobe rechnerisch sehr gut bestimmen. Durch einen Vergleich des berechneten differentiellen Wirkungsquerschnitt der Vanadiumprobe mit dem gemessenen Vanadiumspektrum läßt sich  $\beta^\lambda$  wie folgt bestimmen:

$$\beta^\lambda = \frac{J_V^\lambda(q) - J_{EV}^\lambda(q)}{J_{P0}^\lambda \cdot \left[ I_V^\lambda(q) \cdot A_{V,V}^\lambda + M_V^\lambda \right]} \quad . \quad (5.43)$$

Bevor jedoch die Normierung der Probenmessungen durchgeführt werden kann, muß noch der Untergrund der vom Instrument verursacht wird, was in erster Näherung dem durch Messung des leeren Probenkessels gewonnene Signal  $J_{EV}^\lambda(q)$  entspricht, von den auf die primäre Teilchenstromdichte normierten Meßdaten subtrahiert werden. Durch Division dieses auf instrumentellen Untergrund korrigierten Signals mit der Normierungskonstante  $\beta^\lambda$  ergibt sich für die aus der Messung einer Probe im Container normierte Intensität:

$$I_{Nor\ S+C}^\lambda(q) = \left[ I_{S+C}^\lambda(q) \cdot A_{S,SC}^\lambda(2\Theta) + I_C^\lambda(q) \cdot A_{C,SC}^\lambda(2\Theta) + M_{S+C}^\lambda \right] \quad . \quad (5.44)$$

Aus der Messung des leeren Containers ergibt sich analog die normierte Intensität zu:

$$I_{Nor\ C}^\lambda(q) = \left[ I_C^\lambda(q) \cdot A_{C,C}^\lambda(2\Theta) + M_C^\lambda \right] \quad . \quad (5.45)$$

Ziel des nächsten Korrekturschrittes ist es, den Beitrag der Mehrfachstreuung abzuschätzen. Da die bei einem Neutronenbeugungsexperiment verwendeten Proben eine endliche Dicke aufweisen, besteht die Wahrscheinlichkeit, daß einmal gestreute Neutronen noch ein weiteres Mal auf ihrem Weg durch die Probe gestreut werden. Ein Teil dieser mehrfach

gestreuten Neutronen gelangt auch in den Detektor und verursacht eine Zählrate. Der Beitrag der Mehrfachstreuung trägt jedoch keine strukturelle Information zum Beugungsspektrum bei und muß daher im Verlauf der Auswertung von der gemessene Intensität separiert werden.

Die hier verwendete Berechnung des totalen differentiellen Wirkungsquerschnitt der Mehrfachstreuung  $M_X^\lambda$  nach Egelstaff und Soper [121] erfordert die Kenntnis der Probengeometrie und des totalen Wirkungsquerschnitt  $\sigma_t$  der Probe für jede bei den Messungen verwendete Wellenlänge  $\lambda$ . Dieser setzt sich aus dem totalen Streuquerschnitt  $\sigma_s$  und dem totalen Absorptionsquerschnitt  $\sigma_a$  der Probe zusammen ( $\sigma_t = \sigma_s + \sigma_a$ ). Da der totale Wirkungsquerschnitt der Probe eine von der Probe abhängige Funktion der Neutronenwellenlänge  $\lambda$  ist, muß diese Wellenlängenabhängigkeit des totalen Wirkungsquerschnitt experimentell ermittelt werden. Hierzu werden bei den einzelnen Proben Messungen der Proben Transmission  $T_S$  durchgeführt. Mit Hilfe dieser Messungen läßt sich zwar  $\sigma_t$  nicht absolut bestimmen, sie liefern jedoch den Verlauf von  $\sigma_t$  als Funktion der Wellenlänge  $\lambda$  [59]. Mit Hilfe der für eine Wellenlänge von 1,8 Å [62] in Tabelle 5.13 aufgeführten absoluten Werte läßt sich damit jedoch  $\sigma_t$  berechnen.

Element	$b$ [ $10^{-12}$ cm]	$\sigma_a$ [ $10^{-24}$ cm <sup>2</sup> ]	$\sigma_s$ [ $10^{-24}$ cm <sup>2</sup> ]
Bor <sup>11</sup> B	0,666	0,006	5,8
Kohlenstoff <sup>nat</sup> C	0,6648	0,0035	5,564
Stickstoff <sup>nat</sup> N	0,930	1,90	11,5

Tabelle 5.13: Verwendete Neutronenstreu- und Absorptionsdaten bei  $\lambda = 1,8$  Å [62].

Da sich die Proben, wie bereits erwähnt, während der Messungen in einer Vanadiumküvette als Container befanden, hängt das mit dem Hauptdetektor registrierte Meßsignal nicht nur von der Wechselwirkung zwischen Neutronen und Probe ab, sondern auch von der Wechselwirkung zwischen Neutronen und Container. Daher ist die einfache Subtraktion des Containerspektrums als Untergrundkorrektur nicht ausreichend, vielmehr muß eine kombinierte Untergrund- und Absorptionskorrektur durchzuführen werden. Diese Korrektur erfolgt nach einem von Paalman und Pings entwickelten Verfahren [120], welches berücksichtigt, daß Probe und Container gleichzeitig Streuer und Absorber sind. Die dabei in die Korrektur eingehenden Absorptionsfaktoren  $A_{j,kl}$  hängen sowohl von der Probengeometrie (Innen- und Außenradius des Containers) als auch vom Schwächungskoeffizienten ( $\mu^\lambda$ ) ab. Dieser läßt sich aus den totalen Wirkungsquerschnitten der betreffenden Elementen wie folgt berechnen [122]:

$$\mu^\lambda = \rho_0 \cdot \sum_i c_i \cdot \sigma_i^\lambda \quad . \quad (5.46)$$

Nach der Subtraktion der Mehrfachstreuanteile ergibt sich unter Anwendung des Korrekturverfahrens von Paalman und Pings aus der Kombination der Gleichungen 5.44 und 5.45 für die korrigierte Intensität der Probe:

$$I_{Nor\ S}^\lambda(q) = \frac{\left( I_{Nor\ S+C}^\lambda(q) - I_{Nor\ C}^\lambda(q) \cdot \frac{A_{C,SC}^\lambda(2\Theta)}{A_{C,C}^\lambda(2\Theta)} \right)}{A_{S,SC}^\lambda(2\Theta)} \quad . \quad (5.47)$$

Im nächsten Korrekturschritt wird nun noch die Normierung auf die Teilchenzahl durchgeführt. Aus der Kenntnis der eingewogenen Probenmenge und des bestrahlten Probenvolumens läßt sich die Anzahl  $N$  der streuenden Probenatome berechnen. Diese Normierung liefert dann den totalen differentiellen Streuquerschnitt der Probe gemäß

$$I_{Total\ S}^{\lambda, N}(q) = \sum_{i=1}^n c_i \cdot b_i^2 \cdot [1 + P_i^\lambda(\Theta)] + \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n c_i \cdot b_i \cdot c_j \cdot b_j \cdot [S_{ij}(q) - 1 + P_{ij}^\lambda(\Theta)] \quad . \quad (5.48)$$

Die Neutronen werden an der Probe nicht nur elastisch, sondern auch inelastisch gestreut. Diesem Sachverhalt tragen die in Gleichung 5.48 eingehenden sogenannten Placzekfaktoren ( $P_i$  und  $P_{ij}$ ) Rechnung. Die Einfachsumme beinhaltet die kohärente Eigenstreuung der Atome der Probe sowie einen inelastischen Streuanteil der Einzelatome, der als Placzekkorrekturfaktor  $P_i^\lambda(\Theta)$  in die Gleichung eingeht.

Die Doppelsumme in Gleichung 5.48 enthält die interessierende Summation über die partiellen Struktur Faktoren  $S_{ij}(q)$ , die die gesuchte strukturelle Information über die Probe enthalten, sowie einen weiteren Placzekkorrekturfaktor  $P_{ij}^\lambda(\Theta)$ , der die Korrektur eines inelastischen Interferenzbeitrages zur Streuung repräsentiert [123]. Wie Placzek zeigte [124], kann dieser Beitrag für große Neutronenenergien in erster Ordnung vernachlässigt werden, während jedoch der inelastischen Beitrag  $P_i^\lambda(\Theta)$  berücksichtigt werden muß. Dies geschieht durch einen Fit eines Chebyshev-Polynoms erster Ordnung an den totalen differentiellen Streuquerschnitt. Damit läßt sich der gesamte Beitrag der Einfachsumme, also der kohärente Eigenstreuanteil und der inelastische Beitrag abgeschätzt und durch Subtraktion des gefitteten Polynoms vom totalen differentiellen Streuquerschnitt eliminieren. Wie bereits Dürr [59] beschreibt, liefert eine Berechnung von  $P_i^\lambda(\Theta)$  keine genaueren Werte als die, die aus der Abschätzung gewonnen werden.

Aus sämtlichen Korrekturen resultiert nun die in Gleichung 5.49 wiedergegebene pro Atom kohärent gestreute Intensität  $I_{koh}^N(q)$  abzüglich des Eigenstreuanteils:

$$I_{koh}^N(q) - \sum_{i=1}^n c_i \cdot b_i^2 = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n c_i \cdot b_i \cdot c_j \cdot b_j \cdot [S_{ij}(q) - 1] \quad . \quad (5.49)$$

Division dieser Gleichung durch

$$\left( \sum_{i=1}^n c_i \cdot b_i \right)^2 = \langle f(q) \rangle^2 \quad (5.50)$$

und die anschließende Addition von Eins liefert den gesuchten Strukturfaktor  $S_{ij}(q)$  gemäß der Definition von Faber und Ziman in Gleichung 4.52.



# 6 Ergebnisse und Diskussion

## 6.1 Kleinwinkelstreuuntersuchungen

### 6.1.1 Röntgenkleinwinkelstreuintensitäten der Probenchargen DS13 und DS14 in Abhängigkeit von der Auslagerungstemperatur und -zeit

Bei den Probenchargen DS13 und DS14 lag der Schwerpunkt auf der Untersuchungen der Kinetik des Ausscheidungsmechanismus. Das Wachstum von evtl. in den Keramiken vorliegenden Inhomogenitäten mit zunehmender Auslagerungszeit und -temperatur, läßt sich mit Hilfe der Röntgenkleinwinkelstreuung untersuchen. Der Guinier-Radius, siehe Kapitel 4.2.1.3, liefert dabei ein Maß für die Größe der streuenden Bereiche (Inhomogenitäten). Zur Bestimmung der Radien aus den Streukurven ist es nicht nötig, daß alle Streuintensitäten in absoluten Einheiten vorliegen, d.h. auf die exakte Probendicke, die sich aus der chemischen Analyse und der Dichte der Proben berechnen läßt, korrigiert werden. Deshalb wurde bei diesen Proben auf eine Analyse der chemischen Zusammensetzung und der Dichte der einzelnen Keramiken verzichtet und die Korrektur der Streuintensitäten auf absolute Einheiten mit den in Kapitel 5.1.6 angegebenen Mittelwerten der chemischen Zusammensetzung (Tabelle 5.6) sowie der mittleren Dichte (vgl. Kapitel 5.1.7) der thermolysierten Proben durchgeführt. Es resultieren differentielle Wirkungsquerschnitte die zwar in absoluten Einheiten angegeben werden, aber aus einer mit Fehlern behafteten Absoluteichung hervorgehen. Sie werden im Folgenden mit einem hochgestellten  $w$  gekennzeichnet ( $d\sigma^w/d\Omega$ ).

Abbildung 6.1 zeigt die korrigierten und normierten Röntgenkleinwinkelstreuintensitäten der untersuchten amorphen B-C-N-Keramiken der Charge DS13 in Abhängigkeit von der Temperatur. Der Einfluß der Auslagerungszeit auf die gemessenen Streuintensitäten der Proben ist stellvertretend für eine Auslagerungstemperatur von 1600°C in Abbildung 6.2 dargestellt. In Abbildung 6.3 ist der differentielle Wirkungsquerschnitt der amorphen B-C-N-Keramiken der Charge DS14 links in Abhängigkeit von der Auslagerungstemperatur und rechts in Abhängigkeit von der Temperzeit aufgetragen. Aus den Abbildungen ist ersichtlich, daß bei beiden untersuchten Probenchargen ein Kleinwinkelstreusignal auftritt, das darauf hindeutet, daß die keramischen Materialien Inhomogenitäten enthalten. Wie aus Kapitel 4.2.1.1 hervorgeht, müssen demzufolge innerhalb des keramischen Materials Bereiche vorliegen, die sich in ihrer chemischen Zusammensetzung, ihrer atomaren Dichte oder in beidem von ihrer umgebenden Matrix unterscheiden.

Wie in den Abbildungen 6.1-6.3 zu erkennen ist, hängt die gestreute Intensität stark von der Temperatur und der Auslagerungszeit ab. Es läßt sich, bis auf die linke Abbildung in Diagramm 6.3, keine systematische Änderung der Höhe der Streuintensitäten bei zunehmender Temperatur und Zeit feststellen, was aber auf die fehlerbehaftete Korrektur der Streuintensitäten bei Verwendung von gemittelten Werten zurückzuführen ist.

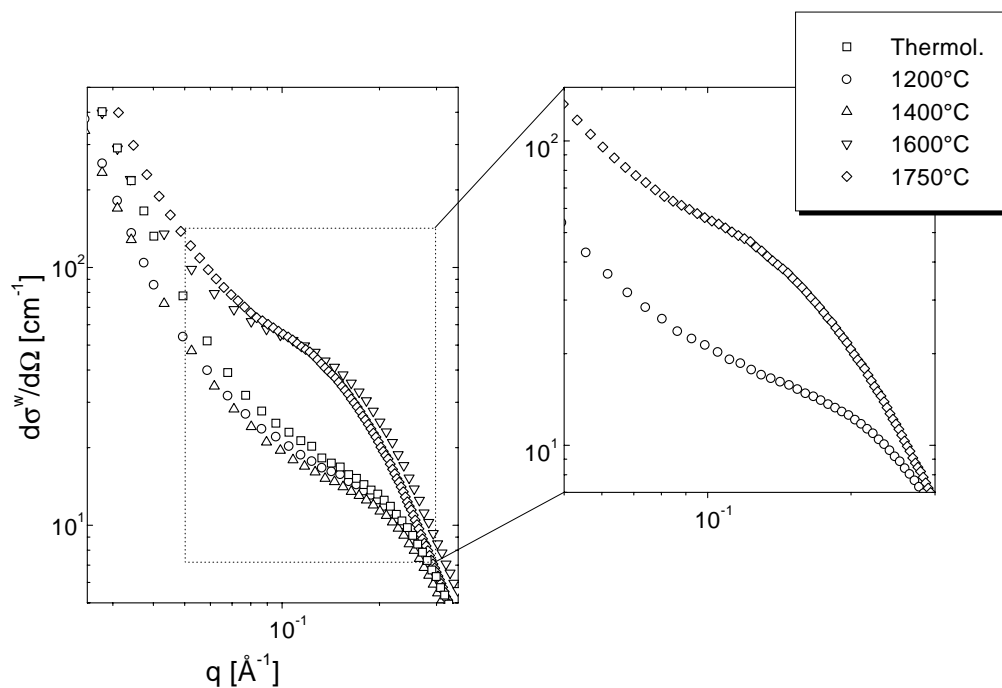


Abbildung 6.1: Links: Gemessener differentieller Wirkungsquerschnitt von Proben der Charge DS13. Die Proben wurden zusätzlich nach der Thermolyse für 16 Stunden unter Stickstoffatmosphäre bei den angegebenen Temperaturen getempert. Rechts: Die Streukurven für 1200 und 1750°C sind im Detail gezeigt.

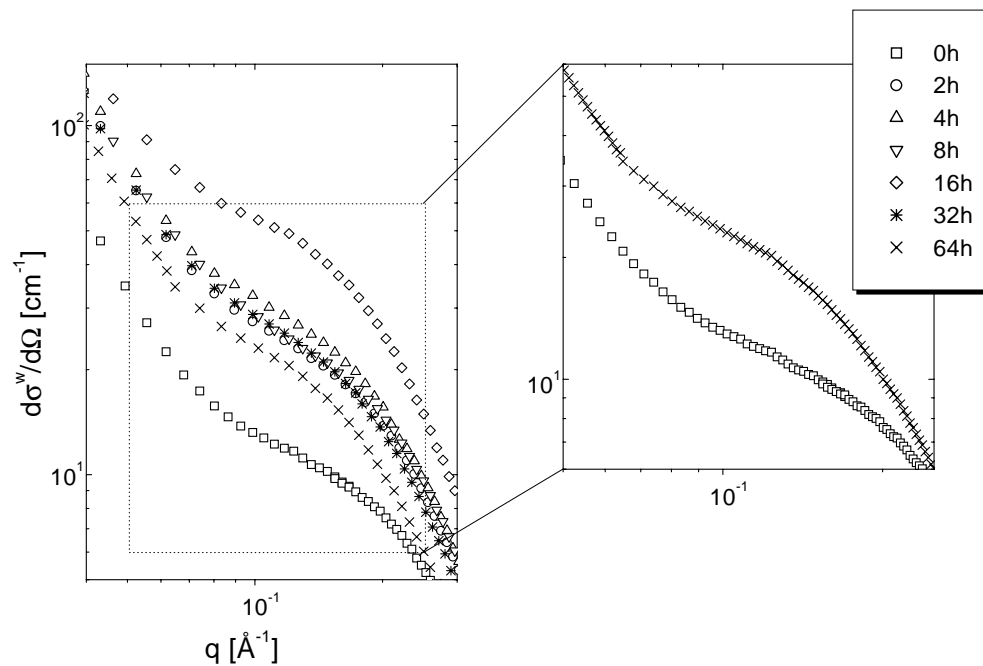


Abbildung 6.2: Links: Gemessener differentieller Wirkungsquerschnitt von Proben der Charge DS13 dargestellt für verschiedene Auslagerungszeiten unter Stickstoff bei  $T = 1600^\circ\text{C}$ . Rechts: Zoom der Streukurven zweier Proben, die sich in ihrer Auslagerungszeit am stärksten unterscheiden.

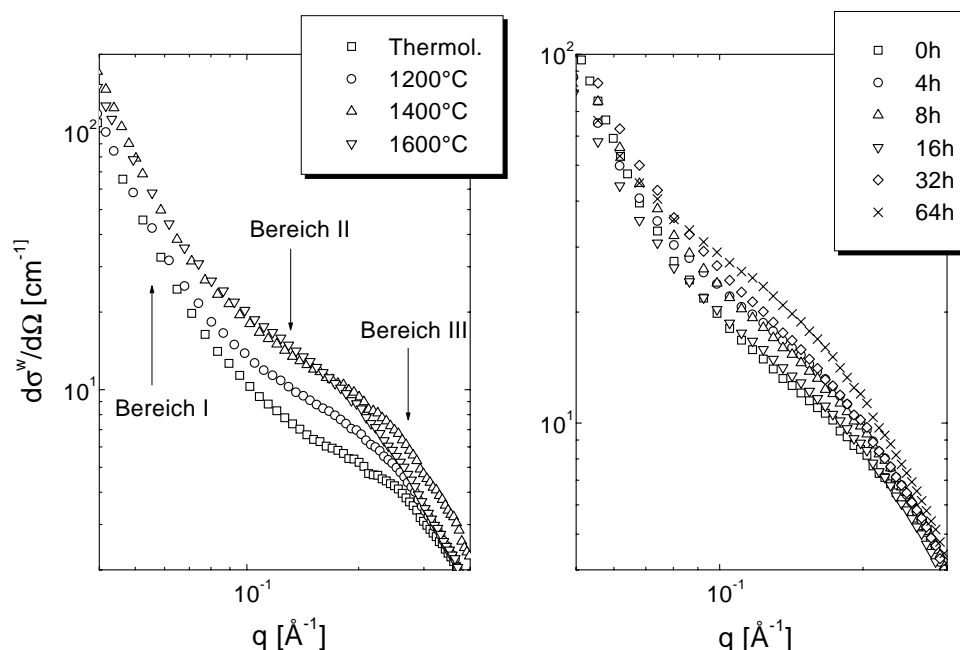


Abbildung 6.3: Gemessener differentieller Wirkungsquerschnitt von Proben der Charge DS14. Links: Dargestellt für Proben, die nach erfolgter Thermolyse für 16 Stunden unter Stickstoffatmosphäre bei den angegebenen Temperaturen ausgelagert wurden. Rechts: Streukurven gezeigt für verschiedene Auslagerungszeiten unter Stickstoff bei  $T = 1600^\circ\text{C}$ . Die Streubereiche I, II und III werden im Text erklärt.

Im folgenden werden die verschiedenen Streubereiche der Streukurven in doppelt logarithmischer Auftragung näher betrachtet. Die detaillierte Analyse des Verlaufs der einzelnen Streukurven zeigt einen nahezu linearen Verlauf bei sehr kleinen und bei sehr großen Impulsüberträgen.

Im Bereich sehr kleiner Impulsüberträgen  $q$  (Bereich I) ist das Streusignal aufgrund des linearen Verlaufs auf die Streuung an Grenzflächen zurückzuführen. Als streuende Grenzflächen kommen hier die Oberflächen der keramischen Pulverpartikeln, die Oberflächen eventuell vorhandener Makroporen in Betracht. Das Signal wird also von den Pulverpartikeln selbst verursacht und ist damit für die in dieser Arbeit zu charakterisierenden Inhomogenitäten nicht weiter von Bedeutung. Für eine glatte Oberfläche beträgt die Steigung bei einem diskontinuierlichem Sprung der Streulängendichte an dieser Oberfläche minus vier. Sie kann jedoch bei fraktalen Oberflächen, wie im verallgemeinerten Porodgesetz [125] beschrieben, Werte zwischen drei und vier oder bei kontinuierlichem Streulängendichteübergang Werte kleiner vier annehmen.

Der lineare Verlauf im Bereich großer  $q$ -Werte (Bereich III) resultiert ebenfalls aus der Streuung an Grenzflächen, nur handelt es sich hierbei um die Streuung an der Grenzfläche zweier Phasen einer sehr viel kleineren Ausdehnung als die von Pulverkörnern. Für die Abweichung der Steigung vom Idealwert minus vier gilt dasselbe wie bei der vorher diskutierten Geraden im Bereich I.

Im mittleren Streubereich (Bereich II) zwischen den beiden linear verlaufenden  $q$ -

Bereichen zeigen die Kurven einen gekrümmten Verlauf, der auf das Vorliegen von mikroskopischen Inhomogenitäten hinweist. Ein ausgeprägtes lokales Maximum oder lokales Minimum läßt sich in den Streukurven nicht feststellen. Dies ist ein Hinweis darauf, daß die Volumenkonzentration der Inhomogenitäten innerhalb der untersuchten keramischen Materialien so gering ist, daß keine Interferenzeffekte von Streuwellen der Ausscheidungen auftreten. Dies ist eine wichtige Voraussetzung dafür, daß die Größe der streuenden Bereiche über deren Guinier-Radius direkt aus den Streukurven abgeschätzt werden kann, da die streuenden Bereiche im Probenmaterial stark verdünnt vorliegen.

Beim genaueren Betrachten der Streukurven ist mit zunehmender Auslagerungstemperatur und -zeit eine Verschiebung des Streusignals im Bereich II in den Bereich kleinerer Werte des Impulsübertrages  $q$  zu beobachten. Dies deutet darauf hin, daß die Größe der streuenden Regionen mit zunehmender Auslagerungstemperatur als auch -zeit zunimmt.

Im folgenden Kapitel werden die Guinierradien der bei verschiedenen Temperaturen und Zeiten getemperten Proben der Chargen DS13 und DS14 bestimmt. Weitere Informationen über die Ausdehnung der streuenden Regionen werden in Kapitel 6.1.2.4 mit Hilfe einer Modellrechnung gewonnen und mit den Werten aus der Guinier-Abschätzung verglichen.

#### 6.1.1.1 Auswertung des Guinier-Radius

Trägt man den natürlichen Logarithmus des differentiellen Wirkungsquerschnittes  $\ln(d\sigma/d\Omega)$  über dem Quadrat des Impulsübertrages  $q^2$  auf, so erhält man einen sogenannten Guinier-Plot. Wie aus der in Kapitel 4.2.1.3 hergeleiteten Guiniernäherung folgt, läßt sich der Guinier-Radius ( $R_S$ ) dann aus der Steigung des linearen Bereiches im Guinier-Plot berechnen. Dabei wird für die Gültigkeitsgrenze der Guiniernäherung in der Literatur [68] die Abschätzung  $q_{max} \cdot R_S \leq 1$  angegeben, wobei  $q_{max}$  der oberen Grenze des linearen Kurvenintervalls entspricht.

In den folgenden Abbildungen sind Guinier-Plots der Probenchargen DS13 und DS14 jeweils in Abhängigkeit von der Auslagerungstemperatur und -zeit gezeigt. In allen Guinier-Darstellungen wurden dabei die einzelnen Meßkurven der Übersichtlichkeit halber mit einem konstanten Faktor multipliziert. Die Skala gilt demzufolge nur für die unterste Meßkurve. Alle darüberliegenden Kurven wurden mit den an den Kurven angegebenen Faktoren multipliziert. Die linearen Bereiche der Streukurven sind in den Plots durch Geraden angenähert.

Die Abbildung 6.4 zeigt links die Guinier-Darstellung der Proben, die bei unterschiedlichen Temperaturen für 16 h unter Stickstoff getempert wurden und rechts die Auslagerungsreihe für verschiedene Zeiten bei  $T = 1600^\circ\text{C}$ . Die nach Gleichung 4.40 errechneten Guinier-Radien sind in Tabelle 6.1 für alle Auslagerungsreihen der Probencharge DS13 zusammengefaßt. Die Guinier-Radien der hier detektierten Inhomogenitäten sind sehr klein und liegen im Größenordnungsbereich atomarer Abmessungen. Es kann festgestellt werden, daß der mittlere Radius, der in den Keramiken enthaltenen Inhomogenitäten mit ansteigender Auslagerungstemperatur und -zeit systematisch anwächst.

Die Abbildung 6.5 zeigt den Guinier-Plot der thermisch behandelten Proben der Charge DS14. Stellvertretend sind hier die äquivalenten Auslagerungsreihen zur Probencharge DS13



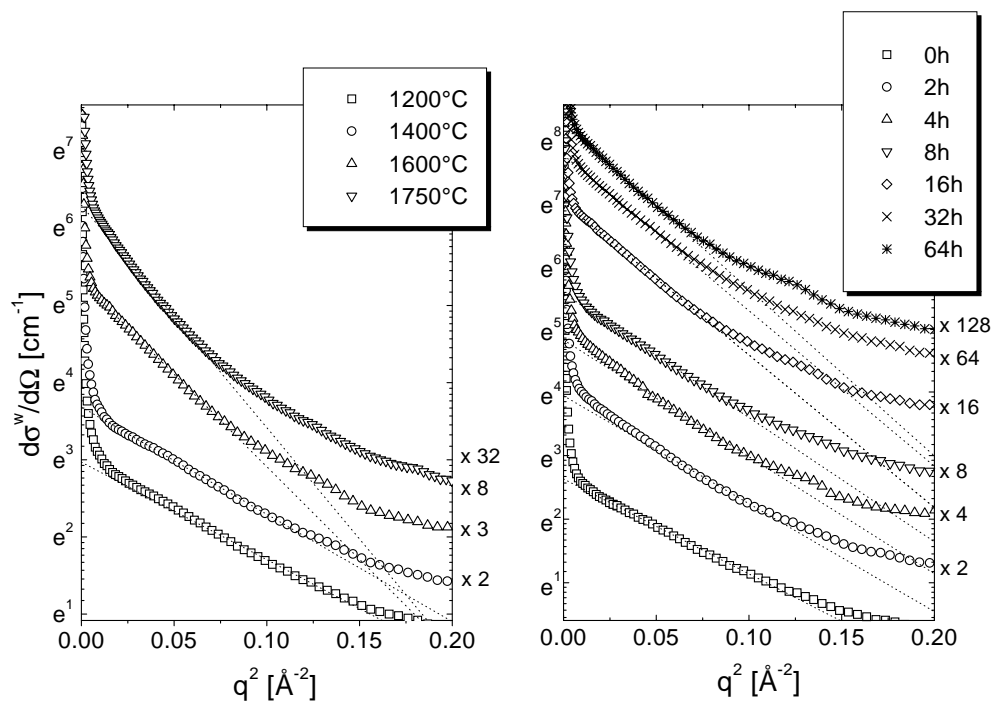


Abbildung 6.4: Guinier-Darstellung der Röntgenstreuungen der Probenserie DS13. Links: Bei verschiedenen Temperaturen unter Stickstoff getempert (16 h). Rechts: Bei  $T = 1600^\circ\text{C}$  für unterschiedlichen Zeiten.

Temperatur [ $^\circ\text{C}$ ]	Auslagerungszeit [h]						
	0	2	4	8	16	32	64
1100	6,6*	-	-	-	-	-	-
1200	6,0	6,1	-	-	6,2	6,2	-
1400	6,1	-	6,2	6,4	6,5	6,5	6,7
1600	6,7	7,1	7,4	7,7	8,4	8,5	8,6
1750	8,4	-	9,0	9,2	9,30	9,4	-

Tabelle 6.1: Guinierradien der Probenserie DS13 angegeben in  $\text{\AA}$ . \*Diese Probe wurde nur thermolysiert.

dargestellt. Die aus der Guinier-Darstellung gewonnenen Radien sind in Tabelle 6.2 für al-

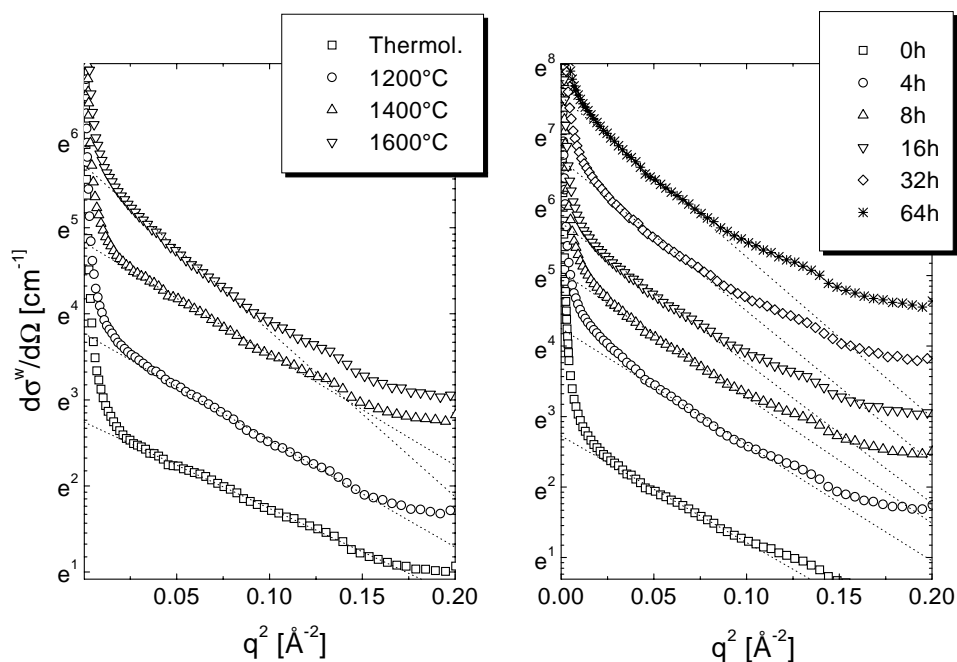


Abbildung 6.5: Guinier-Darstellung der Röntgenstreuksurven der Probenreihe DS14. Links: Bei verschiedenen Temperaturen unter Stickstoff getempert (16 h). Rechts: Bei  $T = 1600^\circ\text{C}$  für unterschiedlichen Zeiten.

le ausgelagerten Proben der Charge DS14 aufgelistet. Auch bei dieser Probencharge zeigt

Temperatur [ $^\circ\text{C}$ ]	Auslagerungszeit [h]					
	0	4	8	16	32	64
1100	5,5*	-	-	-	-	-
1200	5,9	-	6,0	6,1	6,1	-
1400	6,0	6,0	6,1	6,2	6,3	6,5
1600	6,7	7,0	7,3	7,7	8,0	8,3
1750	7,3	7,9	8,3	-	8,8	-

Tabelle 6.2: Guinierradien der Probenreihe DS14 in  $\text{\AA}$ . \*Diese Probe wurde nur thermolysiert.

sich eine eindeutige Korrelation zwischen der Größe der Radien und der Art der Behandlung der Proben. Der mittlere Radius, der in den Keramiken enthaltenen Inhomogenitäten nimmt mit ansteigender Auslagerungstemperatur und -zeit systematisch zu. Vergleicht man die erhaltenen Radien der beiden Probenchargen miteinander, so zeigt sich, daß für die jeweilig betrachtete Temperatur und Zeit die Werte gut miteinander übereinstimmen. Dies deutet darauf hin, daß die Probenchargen eine vergleichbare mittelreichweitige Struktur besitzen.

### 6.1.1.2 Anpassung des Gibbs-Evetts-Leake-Modell an die Guinier-Radien

Die in Kapitel 4.4 angegebene Funktion 4.48 hat ihre Gültigkeit für den Fall, daß zum Zeitpunkt  $t = 0$  keine Auscheidungen vorhanden sind, diese also erst für  $t > 0$  zu wachsen

beginnen. In der Praxis erfuhren die Proben aber alle bereits schon eine thermische Vorbehandlung durch die Thermolyse, was zur Folge hat, daß in der Referenzprobe, welche nur dem Temperprogramm unterzogen wurde (vgl. Kapitel 5.1.5), bereits Inhomogenitäten endlicher Größe vorliegen. Dieser Sachverhalt muß in Gleichung 4.48 berücksichtigt werden und führt auf den Zusammenhang

$$R_S(T, t) = R_\infty(T) - [(R_\infty(T) - R_0(T)) \cdot \exp(-\nu \cdot t)] \quad , \quad (6.1)$$

wobei  $R_0(T)$  der Guinier-Radius der Inhomogenitäten bei der Glühzeit  $t = 0$  ist.

In Abbildungen 6.6 und 6.7 sind links die Guinier-Radien nach isothermen Glühungen der Probenchargen DS13 und DS14 gezeigt und jeweils durch eine Kurve der Form 6.1 angenähert. Aus den Abbildungen geht hervor, daß sich das Modell sehr gut an die Daten der

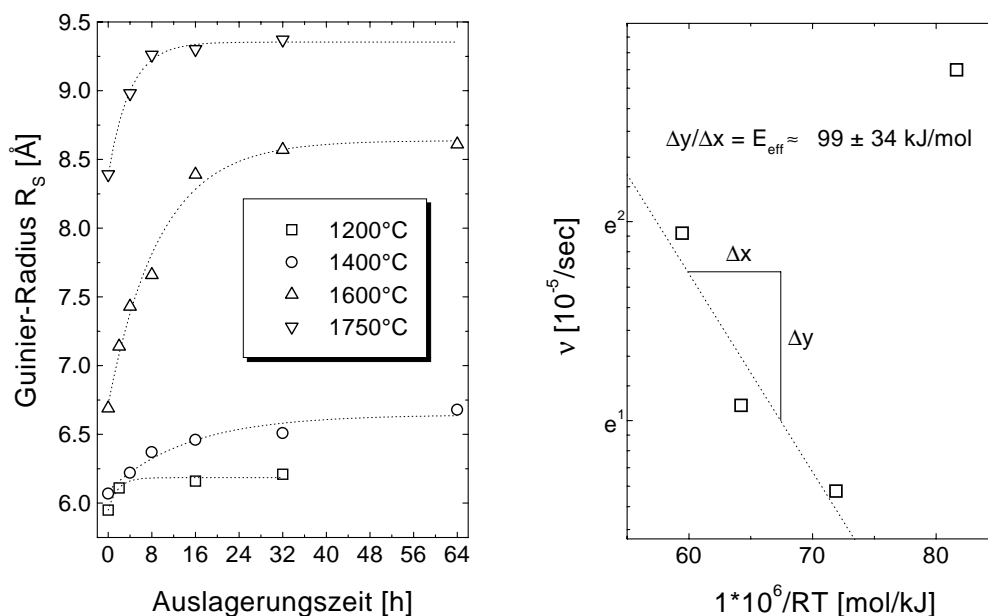


Abbildung 6.6: Links: Guinier-Radien für isotherme Glühungen der Probenreihe DS13 für verschiedenen Temperaturen. Die gestrichelten Linien entsprechen den angepaßten Funktionen aus dem Relaxationsmodell von Gibbs-Evetts und Leake. Rechts: Die aus dem Modell erhaltene Funktion  $\nu(T)$  ist in einem Arrhenius-Plot dargestellt. Aus der Steigung der linearen Anpassung wurde eine effektive Aktivierungsenergie bestimmt.

beiden Probenreihen anpassen läßt. Schempp [126] fand für Si-C-N Keramiken eine ähnlich gute Anpassung der experimentell bestimmten Guinier-Radien an das vorgestellte Modell. Die Parameter der Gibbs-Evetts-Leake Anpassung sind in Tabelle 6.3 aufgeführt. Unter der Voraussetzung, daß bei unterschiedlichen Temperaturen Prozesse mit einer bestimmten effektiven Aktivierungsenergie ablaufen, kann der aus der Anpassung erhaltene Parameter  $\nu$  über der Temperatur in einem Arrhenius-Plot aufgetragen werden. Ist die Funktion  $\nu(T)$  in T stetig steigend und können die Punkte in dem entsprechenden Arrhenius-Plot durch eine Gerade angenähert werden, so kann der Prozess als isokinetisch betrachtet werden. Aus der Steigung der linearen Anpassung an die Funktion  $\nu(T)$  läßt sich dann eine effektive Aktivierungsenergie

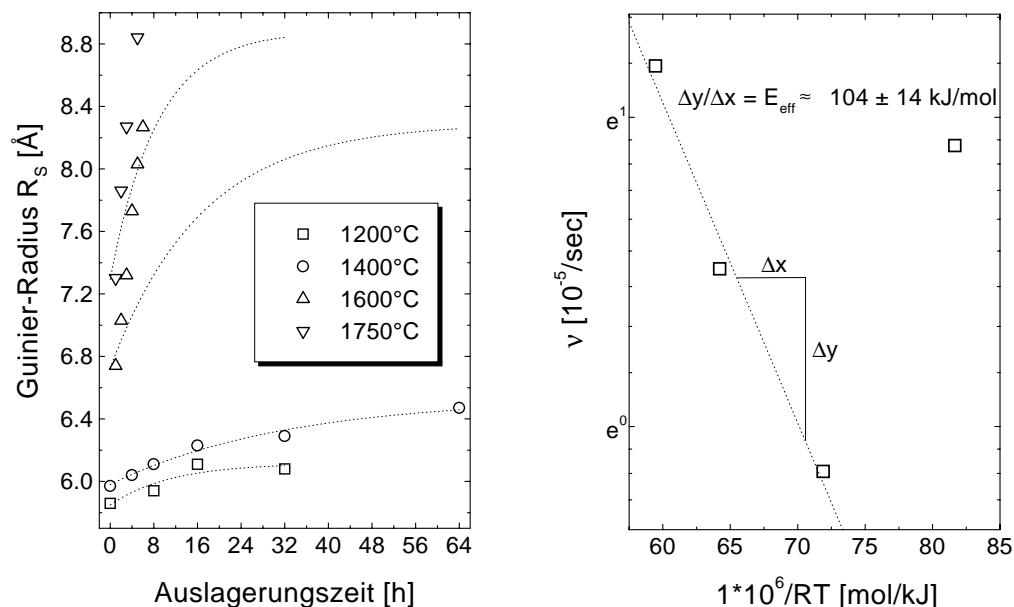


Abbildung 6.7: Links: Guinier-Radien für isotherme Glühungen der Probenreihe DS14 für verschiedenen Temperaturen. Die gestrichelten Linien entsprechen den angepaßten Funktionen aus dem Relaxationsmodell von Gibbs-Evetts und Leake. Rechts: Die aus dem Modell erhaltene Funktion  $\nu(T)$  ist in einem Arrhenius-Plot dargestellt. Aus der Steigung der linearen Anpassung wurde eine effektive Aktivierungsenergie bestimmt.

Charge	Temp. [°C]	Symbol	$R_\infty$ [Å]	$R_0$ [Å]	$\nu$ [ $10^{-5} \cdot \text{sec}^{-1}$ ]
DS13	1200	□	6,18	5,95	15,84
	1400	○	6,64	6,09	1,91
	1600	△	8,64	6,72	2,93
	1750	▽	9,35	8,39	6,97
DS14	1200	□	6,12	5,85	2,48
	1400	○	6,53	5,98	0,87
	1600	△	8,29	6,73	1,67
	1750	▽	8,88	7,29	3,21

Tabelle 6.3: Kurvenparameter der Gibbs-Evetts-Leake Anpassung. Die Symbole beziehen sich auf die Abbildungen 6.6 und 6.7.

$E_{eff}$  ableiten. Eine solche Auftragung ist in Abbildung 6.6 und 6.7 jeweils rechts dargestellt. Außerdem sind in den Abbildungen die daraus gewonnenen Aktivierungsenergien angegeben. Betrachtet man die Parameter  $\nu$  in der Tabelle 6.3 und in den entsprechenden Auftragung der Abbildungen 6.6 und 6.7 so fällt auf, daß der Wert, welcher aus einer isothermen Messung der Proben bei 1200°C resultiert, von dem linearen Verhalten abweicht. Eine mögliche Ursache dieser Abweichung kann sein, daß im Bereich dieser Temperatur andere Prozesse und damit andere Aktivierungsenergien für die Relaxation der Proben entscheidend sind, d.h., daß die Proben nicht im gesamten beobachteten Temperaturbereich ein isokinetisches Verhalten zeigen.

Es ist anzunehmen, daß Diffusion einen der wichtigsten Relaxationprozesse darstellt, da parallel zur Vergrößerung von Inhomogenitäten immer ein Materialtransport stattfinden muß. Vergleicht man, unter der Voraussetzung, daß Si-C-N Keramiken ein ähnliches Relaxationsverhalten aufweisen wie B-C-N-Keramiken, die hier ermittelten effektiven Aktivierungsenergien mit Aktivierungsenergien für Selbstdiffusion, wie sie in Si-C-N Keramiken gemessen wurden [127], so unterscheiden sich die Energien um einen Faktor von ca. 5, wobei die aus dem Gibbs-Evetts-Leake-Modell gewonnenen Werte kleiner sind. Die hier bestimmte effektive Aktivierungsenergie umfaßt daher wahrscheinlich nicht nur Diffusion, sondern auch andere Prozesse. Eine andere mögliche Erklärung für die differierende Größe beider Werte liegt darin, daß die Wachstumsrate  $\nu$  auf Grund parallel ablaufender Strukturrelaxation zeitabhängig ist. Ist Letzteres der Fall, dann wäre der Modellansatz nicht korrekt.

### 6.1.2 Röntgen- und Neutronenkleinwinkelstreuintensitäten der Probenchargen DS15, DS16 und DS17 in Abhängigkeit von der Auslagerungstemperatur

In den Abbildungen 6.8 bis 6.10 sind die korrigierten und normierten Röntgen- und Neutronenkleinwinkelstreuintensitäten der untersuchten Probenchargen DS15-DS17 gezeigt. Für die Keramiken dieser Probenchargen wurden bei der chemischen Synthese ihrer Ausgangspolymere zwar die gleichen Edukte verwendet, diese unterscheiden sich jedoch durch Isotopen substitution in den Elementen  $^{11}\text{B}$  und/oder  $^{15}\text{N}$ , siehe Kapitel 5.1. Wie die in Kapitel 6.1.1

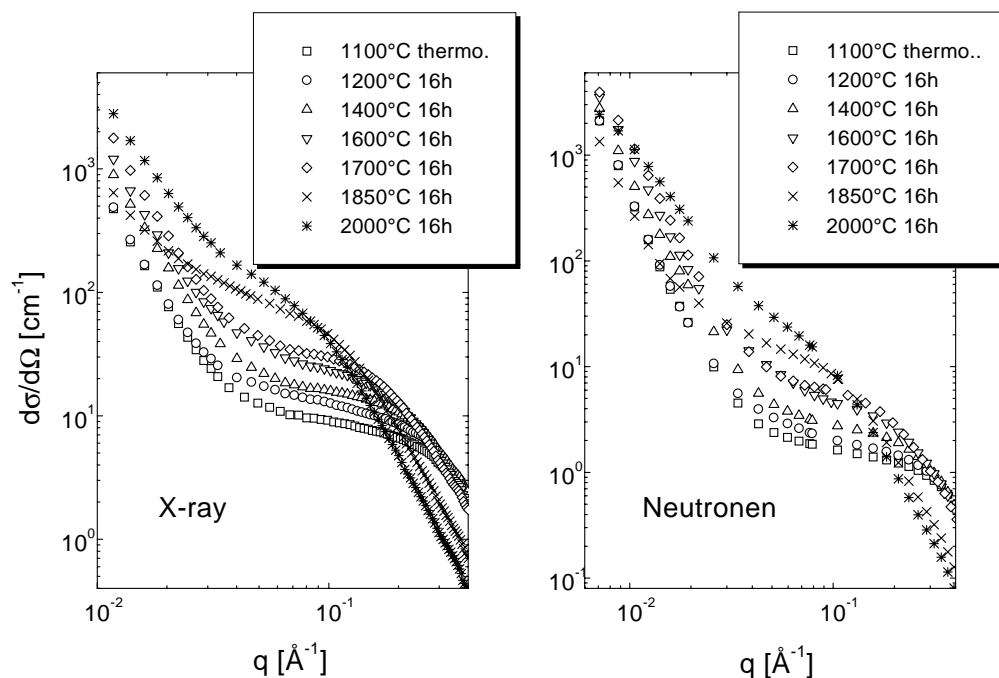


Abbildung 6.8: Gemessener differentieller Wirkungsquerschnitt von Proben der Charge DS15. Die Proben wurden zusätzlich nach der Thermolyse für 16 h unter Stickstoffatmosphäre bei den angegebenen Temperaturen getempert. Links: Röntgenstreukurven. Rechts: Neutronenstreukurven.

bereits diskutierten Probenserien DS13 und DS14 zeigen auch diese Proben ein Streusignal im Kleinwinkelbereich, sowie ein mit diesen Probenchargen vergleichbares Streuverhalten. Ziel der hier zu beschreibenden Kleinwinkeluntersuchungen ist es, mit Hilfe der Kontrastvariation (siehe Kapitel 6.1.2.6) Informationen über die Art der Inhomogenitäten zu gewinnen. Ein Vergleich der Röntgenstreusignale mit den Neutronenstreusignalen zeigt, daß der Verlauf der Streukurven qualitativ sehr gut übereinstimmt. Dies deutet darauf hin, daß der Streukontrast in der Röntgen- und Neutronenstreuung von gleichen Inhomogenitäten verursacht wird. Als Folge der Kontrastvariation zwischen beiden Strahlungsarten ist festzustellen, daß die gestreuten Intensitäten in der Neutronenstreuung um mehr als einen Faktor 10 kleiner als in der Röntgenstreuung sind. Dieser Sachverhalt wird in Kapitel 6.1.2.6 noch ausführlich diskutiert.

Wie in den Abbildungen 6.8 bis 6.10 zu sehen ist, hängt die gestreute Intensität stark

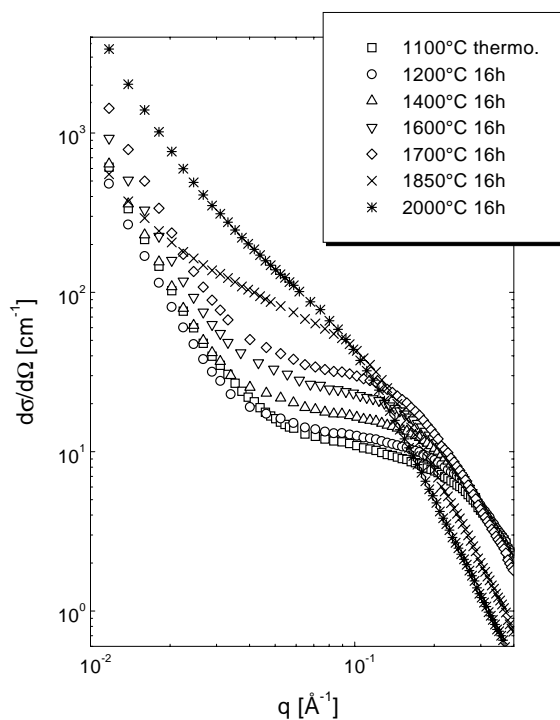


Abbildung 6.9: Differentieller Wirkungsquerschnitt für Röntgenstrahlung von Proben der Charge DS16, die für 16 h unter  $\text{N}_2$  bei den angegebenen Temperaturen getempert wurden.

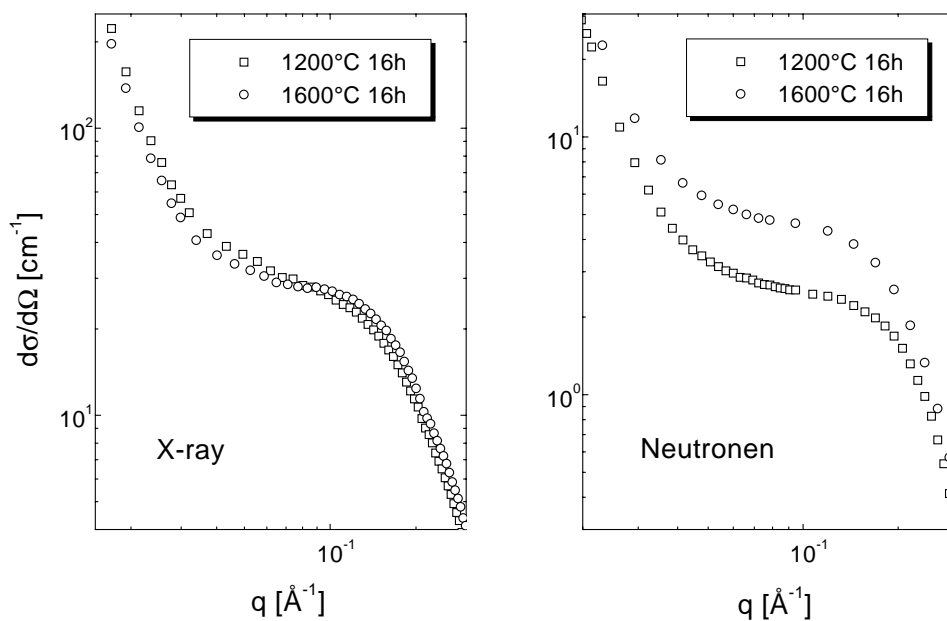


Abbildung 6.10: Gemessener differentieller Wirkungsquerschnitt von Proben der Charge DS17 die nach der Thermolyse für 16 h unter Stickstoffatmosphäre bei 1200 und 1600°C ausgelagert wurden. Links: Röntgenstreuern. Rechts: Neutronenstreuern.

von der Auslagerungstemperatur der Keramiken ab. Mit zunehmender Temperatur wächst die Streuintensität an und es läßt sich wiederum die bereits bei den Probenchargen DS13 und DS14 diskutierte Verschiebung der Streusignale in den Bereich kleinerer Werte des Impulsübertrages  $q$  beobachten. Daraus folgt, daß die Größe der streuenden Bereiche mit zunehmender Auslagerungstemperatur zunimmt.

### 6.1.2.1 Vergleich der Streusignale von $^{nat}\text{B-C-}^{nat}\text{N}$ , $^{11}\text{B-C-}^{nat}\text{N}$ und $^{11}\text{B-C-}^{15}\text{N}$

Neutronenstreuexperimente mit Kontrastvariation durch Isotopen-substitution erlauben nur dann eine sinnvolle Aussage, wenn die untersuchten Proben nahezu dieselbe chemische Zusammensetzung, gleiche Dichte sowie dieselbe atomare als auch mittelreichweitige Struktur besitzen. Dies ist, trotz nahezu identisch geführter Probenherstellung nicht immer der Fall [59]. Stimmt ein Probenpaar annähernd in seiner chemischen Zusammensetzung und Dichte überein, so läßt sich mit Hilfe der Röntgenstreuung überprüfen, ob das Probenpaar auch die gleiche kurz- und mittelreichweitige Struktur aufweist. Wie in Kapitel 4.1.2.1 beschrieben, findet bei der Röntgenstreuung die Wechselwirkung zwischen Streuteilchen und Probenmaterial an der Elektronenhülle statt. Da die Elektronenhüllen zweier Isotope ein und desselben Elements identisch sind, müssen zwei Proben, die je ein Isotop davon enthalten, bei gleicher chemischer Zusammensetzung und Dichte, in der Röntgenstreuung gleichartige Streusignale liefern. Ist dies der Fall, so befindet sich ein solches Probenpaar tatsächlich in demselben strukturellen Zustand. Treten dann eventuell in der Neutronenstreuung Differenzen in den Streudaten dieses Probenpaares auf, so lassen sich diese ausschließlich auf die Kontrastvariation durch Isotopen-substitution zurückführen.

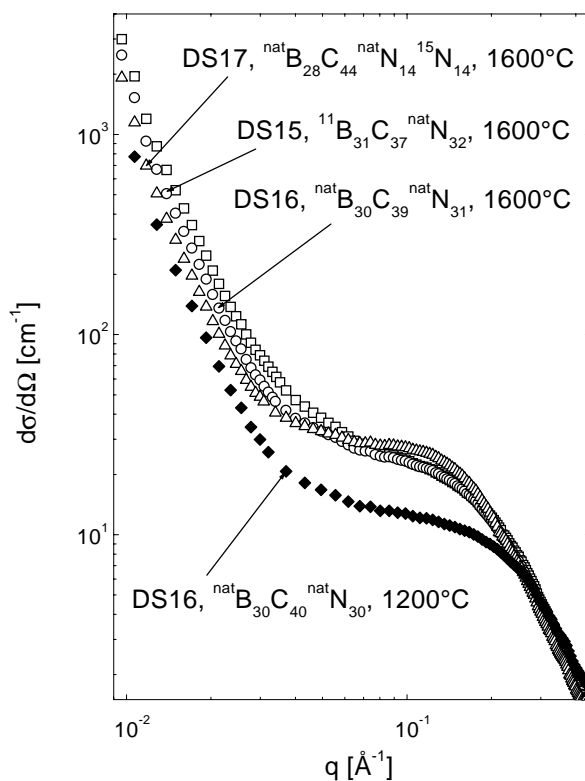


Abbildung 6.11: Vergleich der korrigierten, normierten Röntgenkleinwinkelstreuintensitäten von  $^{nat}\text{B-C-}^{nat}\text{N}$ ,  $^{11}\text{B-C-}^{nat}\text{N}$  und  $^{11}\text{B-C-}^{(nat,15)}\text{N}$ . Die gezeigten Proben wurden bei  $1600^\circ\text{C}$  und eine davon bei  $1200^\circ\text{C}$  für 16 Stunden unter Stickstoffatmosphäre getempert.



Abbildung 6.11 zeigt die Röntgenkleinwinkelstreuintensitäten dreier thermisch gleich behandelte Proben der Probenchargen DS15, DS16 und DS17 sowie zum Vergleich eine Probe der Serie DS16, die bei 1200°C ausgelagert wurde. Wie deutlich zu sehen ist, unterscheiden sich die gestreuten Röntgenintensitäten der bei gleichen Temperaturen hergestellten Proben von  $^{nat}\text{B-C-}^{nat}\text{N}$ ,  $^{11}\text{B-C-}^{nat}\text{N}$  und  $^{11}\text{B-C-}^{nat,15}\text{N}$  nur unwesentlich, während der Intensitätsverlauf der bei 1200°C getemperten Probe deutlich von dem der anderen Proben abweicht.

Dies zeigt, daß die in Kapitel 5.1 beschriebene Herstellung der Proben bei fast identisch geführtem Herstellungsweg zu Proben mit einer gleichartigen mittelreichweitigen Struktur führt. Bei einem Vergleich der bei 1600°C getemperten Proben fällt auf, daß im Bereich sehr kleiner Impulsüberträge  $q$  die gestreuten Intensitäten einen leicht unterschiedlichen linearen Verlauf zeigen. Da es sich hierbei, aufgrund des linearen Verlaufs der Streukurve, um Oberflächenstreuung handelt (siehe Kapitel 6.1.1), können die hier auftretenden Differenzen auf eine etwas unterschiedliche Oberfläche und Größe der keramischen Pulverteilchen in den Proben zurückgeführt werden.

Wie der Vergleich der chemischen Analyse und der atomaren Dichten  $\rho_0$  in den Tabellen 5.7 und 5.8 zeigt, liefern die drei besagten Proben nicht nur ein annähernd gleiches Streusignal in der Röntgenbeugung, sondern auch ihre chemische Zusammensetzungen sowie ihre atomaren Dichten stimmen im Rahmen der Analysengenauigkeit sehr gut überein. Daher kann für diese Proben gefolgert werden, daß sie trotz Isotopensubstitution eine vergleichbare mittelreichweitige Struktur besitzen und damit für die Kontrastvariation durch Isotopensubstitution bei den Neutronenstreuexperimenten verwendet werden können.

### 6.1.2.2 Immersionstechnik

Die Probenoberfläche, die im Falle pulverförmiger Proben beträchtlich groß sein kann, liefert bei der Kleinwinkelbeugung einen unerwünschten Streubeitrag (Oberflächenstreuung), dessen Intensität nach Gleichung 4.24 proportional zum Schwankungsquadrat ( $\overline{\eta}^2$ ) ist. Allgemein hängt das Schwankungsquadrat für ein zweiphasiges System von der Differenz zwischen der Streulängendichte der beiden Phasen ab, wie aus Gleichung 4.29 hervorgeht. Da die Probenoberfläche und die sie umgebende Luft ein solches zweiphasiges System bilden, ist die daraus resultierende Streuintensität proportional dem Quadrat der Streulängendichte des Probenpartikels  $\eta_P$ , da Luft in erster Näherung die Streulänge  $\eta = 0$  besitzt.

Ziel der Immersionstechnik ist es, dieses durch die Oberfläche verursachte Kleinwinkelsignal weitestgehend zu reduzieren. Wenn die Streulängendichten der Probe und des umgebenden Mediums (Immersionsflüssigkeit) gleich sind, dann gibt es keinen Kontrast an der Oberfläche und somit keinen Streubeitrag derselben. Man beobachtet dann nur noch die Volumenstreuung. Dazu müssen aber die Hohlräume zwischen den Probenpartikeln mit einer gut benetzenden Flüssigkeit ausgefüllt werden, deren Streulängendichte der mittleren Streulängendichte der Probenmatrix entspricht [128]. Um die Streulängendichte dieser sogenannten Immersionsflüssigkeit auf die mittlere Streulängendichte der Probe abzustimmen, werden Mischungen zweier Flüssigkeiten verwendet, deren Streulängen stark voneinander

abweichen. Mit derartigen Flüssigkeitsgemischen lassen sich dann eine Vielzahl von Immersionslösungen verschiedener Streulängendichten einstellen.

Für die vorliegende Arbeit wurde ein Gemisch aus natürlichem und deuteriertem Ethanol ( $C_2H_5OH$  bzw.  $C_2D_5OD$ ) als Immersionsflüssigkeit verwendet. Weil sich die Streulängen von Deuterium und Wasserstoff stark unterscheiden, kann die mittlere Streulängendichte dieses Gemisches zwischen  $-0,31 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$  und  $6,10 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$  variiert werden [74]. Die kohärenten Neutronen- und Röntgenstreulängen der verwendeten Elemente und Isotope sind in Tabelle 6.4 zusammengefaßt. Aus den elementaren Zusammensetzungen und den atomaren Dichten

Element	$^{nat}B$	$^{11}B$	$^{nat}C$	$^{nat}N$	$^{15}N$	$^{nat}O$	$^{nat}H$	$^2H(D)$
Neutronen $b$ [ $10^{-12} \text{ cm}$ ]	0.535	0.666	0.6648	0.930	0.644	0.5805	-0.3741	0.6674
Röntgen $f$ [ $10^{-12} \text{ cm}$ ]	1.405	1.405	1.686	1.967	1.967	2.248	0.281	0.281

Tabelle 6.4: Röntgen- und Neutronenstreulängen der in den Proben und der Immersionslösung enthaltenen Elemente aus [62,59]

der Proben lassen sich daraus die mittleren Streulängen und Streulängendichten der einzelnen Proben errechnen. Diese sind zusammen mit der atomaren Dichte für die untersuchten Proben sowie den deuterierten und nicht deuterierten Ethanol in Tabelle 6.5 angegeben.

Probe	Temperatur [°C]	Dichte $\rho_0$ [ $1/\text{Å}^3$ ]	Neutronen		Röntgen	
			$\langle b \rangle$ [ $10^{-12} \text{ cm}$ ]	$\langle \eta \rangle^n$ [ $10^{10} \text{ cm}^{-2}$ ]	$\langle f \rangle$ [ $10^{-12} \text{ cm}$ ]	$\langle \eta \rangle^x$ [ $10^{10} \text{ cm}^{-2}$ ]
$^{11}B_{35}C_{40}^{nat}N_{25}$	1100	0,102	0,73	7,47	1,66	16,93
$^{11}B_{31}C_{39}^{nat}N_{30}$	1200	0,102	0,75	7,62	1,68	17,23
$^{11}B_{34}C_{34}^{nat}N_{32}$	1400	0,104	0,75	7,74	1,68	17,37
$^{11}B_{31}C_{37}^{nat}N_{32}$	1600	0,104	0,75	7,80	1,69	17,58
$^{11}B_{32}C_{37}^{nat}N_{31}$	1700	0,105	0,75	7,85	1,69	17,67
$^{11}B_{28}C_{46}^{15}N_{13}^{nat}N_{13}$	1200	0,092	0,70	6,40	1,68	15,44
$^{11}B_{28}C_{44}^{15}N_{14}^{nat}N_{14}$	1600	0,098	0,70	6,85	1,69	16,50
$C_2H_5OH$	-	0,095	-0,04	-0,39	0,81	7,66
$C_2D_5OD$	-	0,095	0,66	6,24	0,81	7,66

Tabelle 6.5: Zusammensetzung, atomare Dichten, mittlere Streulängen und Streulängendichten der untersuchten B-C-N-Proben sowie des natürlichen und des deuterierten Ethanols.

Für die Messungen der Proben mit Immersionsflüssigkeit wurden die Proben in die unter Kapitel 5.3.2 beschriebenen Meßküvetten eingewogen. Vor den Messungen mit verschiedenen Immersionsgemischen wurden die Proben zunächst immer ohne Immersionsflüssigkeit gemessen. Damit stand immer eine Referenzmessung der Probe zur Verfügung, bei der gewährleistet war, daß die bestrahlte Probenmenge immer dieselbe war. Nach einer Messung der Proben ohne Immersionsflüssigkeit wurde dann das Ethanolgemisch in verschiedenen Mischungsverhältnissen in die mit Proben befüllten Küvetten eingewogen. Nachdem ein Meßzyklus (Referenz- und Immersionsmessung) beendet war, wurden die Proben im Probenhalter in einem Ofen bei ca.  $100^\circ\text{C}$  getrocknet und standen so zu einer weiteren Befüllung mit einer anderen Ethanolmischung wieder zur Verfügung.

Wie sich aus den in Tabelle 6.5 angegebenen Daten berechnen läßt, wäre zur Unterdrückung der Oberflächenstreuung z.B. bei der  $^{11}\text{B}_{34}\text{C}_{34}^{\text{nat}}\text{N}_{32}/1400^\circ\text{C}$ -Probe eine Streulängendichte der Immersionslösung von ungefähr  $\langle \eta \rangle = 7,74 \cdot 10^{10} \text{cm}^{-2}$  erforderlich. Diese Streulängendichte läßt sich aber durch eine Mischung aus deuteriertem und nicht deuteriertem Ethanol nicht einstellen. Leider stand keine geeignete Immersionslösung, mit Hilfe derer sich die gewünschte mittlere Streulängendichte des Probenmaterials einstellen lassen könnte und die gleichzeitig die Probenmaterialien nicht in ihrer Struktur und Eigenschaften verändern würde, zur Verfügung. Daher konnte die Oberflächenstreuung mit Hilfe der Immersionstechnik zwar reduziert, aber nicht vollständig unterdrückt werden. Das beste Resultat sollte demnach bei Verwendung des reinen deuterierten Ethanols als Immersionslösung in der Neutronenstreuung erzielt werden können.

Bei den Röntgenstreuexperimenten konnte in Ermangelung einer geeigneten Immersionslösung die Immersionstechnik nicht angewandt werden. Wie Tabelle 6.5 zeigt, sind beispielsweise Ethanolmischungen als Immersionslösung bei Röntgenstreuexperimenten nicht geeignet, da ihre Streulängendichten sehr viel kleiner als die der keramischen Proben sind. Da zusätzlich beide Alkohole in der Röntgenstreuung die gleiche Streulängendichte aufweisen, kann keine Immersionslösung durch unterschiedliche Mischungsverhältnisse eingestellt werden.

Abbildung 6.12 zeigt exemplarisch die korrigierten normierten Neutronenkleinwinkelintensitäten der  $^{11}\text{B}_{34}\text{C}_{34}^{\text{nat}}\text{N}_{32}/1400^\circ\text{C}$ -Probe unter Verwendung verschiedener Mischungsverhältnisse von deuteriertem und nicht deuteriertem Ethanol als Immersionslösung. Wie deutlich zu sehen ist, konnte durch die Anwendung der Immersionstechnik die in dem Bereich sehr kleiner Impulsüberträge  $q$  gestreute

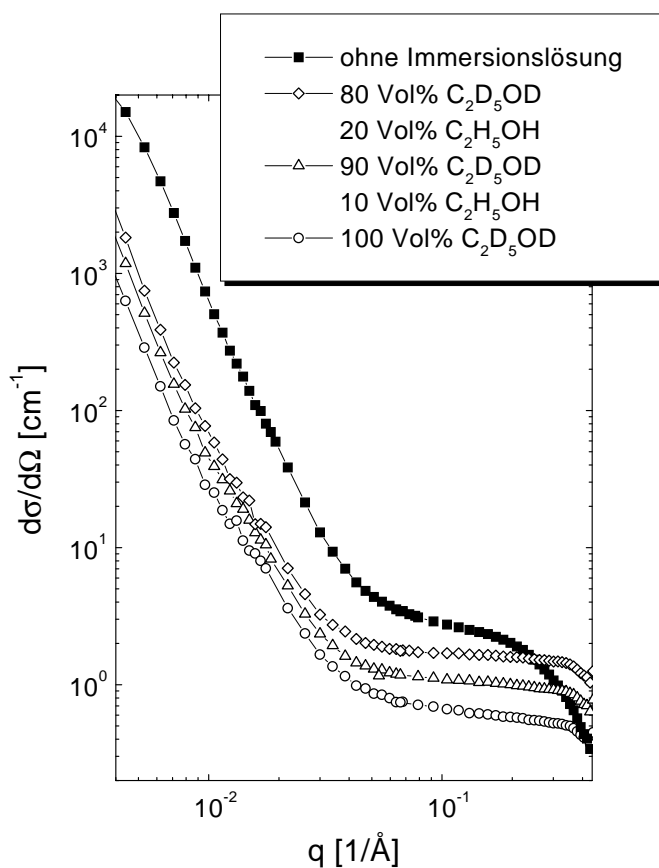


Abbildung 6.12: Amorphes  $^{11}\text{B}_{34}\text{C}_{34}^{\text{nat}}\text{N}_{32}/1400^\circ\text{C}$ ; Neutronenkleinwinkelstreuung mit verschiedenen Gemischen aus  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  und  $\text{C}_2\text{D}_5\text{OD}$  als Immersionslösung.

Intensität um mehr als einen Faktor 10 reduziert werden. Da der Verlauf der Streuintensität in doppelt logarithmischer Auftragung in diesem Bereich linear ist, ist dies ein eindeutiges Indiz dafür, daß der starke Anstieg der Streuintensität bei kleinen Impulsüberträge  $q$  durch

die Oberflächenstreuung an den keramischen Pulverpartikeln verursacht wird. Aus bereits erwähnten Gründen war es jedoch nicht möglich, diese Oberflächenstreuung vollständig zu unterdrücken. Wie erwartet, gelang es aber, die Oberflächenstreuung am besten durch die Verwendung des reinen deuterierten Ethanol als Immersionsflüssigkeit zu reduzieren. Deshalb wurde zur Unterdrückung der Oberflächenstreuung bei den anderen Proben nur noch reines deuteriertes Ethanol verwendet. Die damit für die restlichen Proben erhaltenen Resultate aus den Streuexperimente mit reinem deuteriertem Ethanol als Immersionslösung sind mit den in Abbildung 6.12 gezeigten vergleichbar.

Es ist festzustellen, daß die gestreute Intensität im Bereich großer  $q$ -Werte bei Verwendung einer Mischung aus deuteriertem und nicht deuteriertem Ethanol proportional zum Anteil an nicht deuteriertem Ethanol steigt. Dieses Verhalten ist auf die inkohärente Streuung des Wasserstoffs zurückzuführen, die unabhängig vom Impulsübertrag ist und daher ein konstantes Streusignal über  $q$  liefert.

Auffallend ist weiterhin die Tatsache, daß sich durch Verwendung aller verwendeter Immersionslösungen nicht nur die Oberflächenstreuung bei kleinen  $q$ -Werten unterdrücken läßt, sondern sich auch die Streuintensität bei mittleren und großen  $q$ -Werten um ca. einen Faktor 4 reduziert. Dies ist so nicht erwartet worden. Mögliche Ursachen, die dieses Verhalten der gemessenen Streuintensität erklären könnten, werden im folgenden diskutiert:

- Die Absorptionskorrektur und die Absoluteichung der Meßdaten sind fehlerhaft. Um eine exakte Korrektur der Meßdaten auf inkohärente Wasserstoffstreuung durchführen zu können, ist eine quantitative Bestimmung der Wasserstoffmenge, der sich im Neutronenstrahl befindet, notwendig. Dieser exakte Wasserstoffgehalt konnte bei den verwendeten Meßküvetten nicht bestimmt werden. Daher sind noch weitere Experimente mit definiert gemessenem Wasserstoffanteil im Strahl durchzuführen.
- Die Suspension aus Immersionslösung und keramischen Pulvern bildet keine homogene Mischung. Es entstehen so in den Küvetten große Flüssigkeitsblasen, die den Feststoffanteil an keramischem Pulver, das sich im Neutronenstrahl befindet, verfälschen. Hieraus resultiert wiederum eine fehlerhafte Normierung der Meßdaten. Um dies zu vermeiden, muß ein Verfahren zur Herstellung einer homogenen Suspension entwickelt werden. Eine Mischung des Pulvers mit der Immersionslösung außerhalb der Meßküvette könnte eine wesentliche Verbesserung der Homogenisierung der Lösung bedingen.
- Der Alkohol dampft bei Durchführung der Immersionsexperimente ab. Verantwortlich dafür sind die verwendeten Küvetten mit Quarzglasfenstern, die nicht absolut abdichten. Es sind daher weitere Immersionsexperimente unter Verwendung von dichten Quarzglasküvetten notwendig.
- Eine mögliche Ursache für das Absinken der Intensität könnte eine chemische Umwandlung der Keramiken bei Kontakt mit Alkoholen sein, d.h., daß die keramischen Materialien mit Alkohol reagieren und dadurch ihre Struktur verändern. Sind die Keramiken inert gegen Alkohole, so müßte sich bei einem Röntgenstreuexperiment vor und nach Anwendung der Immersionslösung das gleiche Streusignal abzeichnen. Setzt

sich die Keramik jedoch mit dem Alkohol um, so wird sich sicher die mittelreichweitige Struktur und damit das Streusignal ändern. Um dies zu überprüfen wurde ein solches Streuexperiment durchgeführt. Hierzu wurde eine Röntgenstreu­kurve einer Probe ohne Immersionslösung aufgenommen. Nach erfolgten Immersionsexperimenten an dieser Probe wurde diese zunächst getrocknet und anschließend erneut mit Röntgenstrahlung untersucht. Das Resultat dieser Untersuchungen ist in Abbildung 6.13 gezeigt. Wie klar

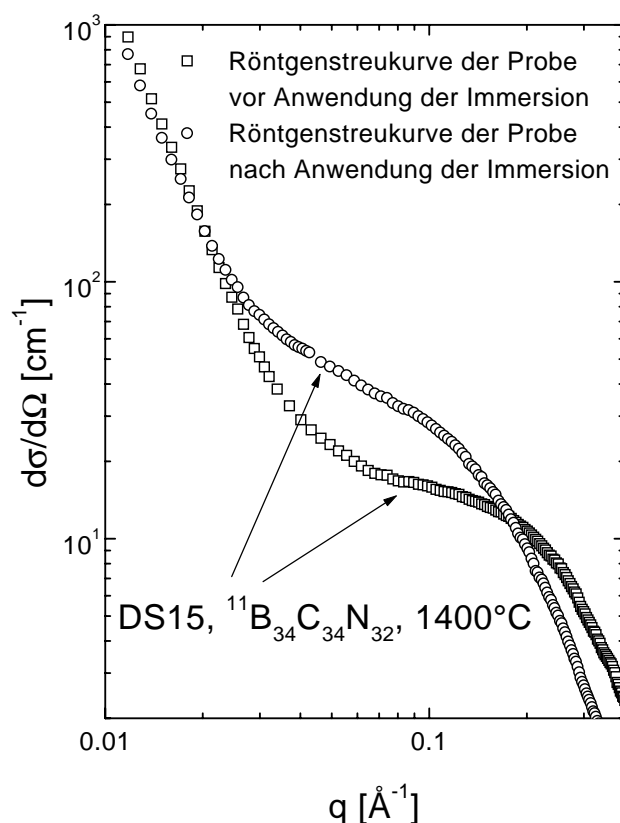


Abbildung 6.13: Amorphes  $^{11}\text{B}_{34}\text{C}_{34}\text{N}_{32}$ ; Röntgenkleinwinkelintensitäten der bei  $1400^\circ\text{C}$  für 16 h getemperten Probe der Charge DS15. Gezeigt für vor und nach der Anwendung der Immersionstechnik. Als Immersionsflüssigkeit wurde 100 % deuterierter Alkohol verwendet.

zu erkennen ist, zeigt ein- und dieselbe Probe vor und nach der Anwendung der Immersionstechnik einen abweichenden Streuverlauf in ihrer Röntgenstreu­kurve. Dies deutet darauf hin, daß sich die mittelreichweitige Ordnung der Probe im Kontakt mit Alkohol verändert. Um die Frage jedoch endgültig zu klären, inwiefern Alkohole eine chemische und/oder strukturelle Umsetzung der Keramiken bewirken, sind weitere Untersuchungen notwendig. Die repräsentative Messung einer Probe ist hierfür nicht aussagekräftig genug. Sollten weitere Experimente jedoch bestätigen, daß die keramischen Proben nicht inert gegen Alkohole sind, ist zu überlegen, inwiefern andere Immersionsflüssigkeiten für den Zweck der Reduzierung der Oberflächenstreuung anwendbar sind.

- Die Abnahme der Streusignale bei Anwendung der Immersionstechnik deutet auf der anderen Seite darauf hin, daß die untersuchten Proben offene, dem Ethanolgemisch zugängliche Poren kontinuierlicher Größenverteilung enthalten. Der durch diese Poren über den ganzen Impulsbereich verursachte Streubeitrag könnte dann aufgrund der Immersionslösung weitgehend reduziert werden. Um diese These zu bestätigen werden weitere Meßmethoden, die sich zur Bestimmung der Morphologie der Proben eignen, benötigt, wie z.B. Rasterelektronenmikroskopie.

Für eine abschließende Klärung sind daher weitere Experimente in der geschilderten Weise notwendig. Weiterhin ungeklärt ist die Tatsache, daß die in Abbildung 6.12 gezeigten Streukurven, die für die mit Immersionslösung benetzten Proben erhalten werden, bei hohen  $q$ -Werten (ca.  $0,4 \text{ \AA}^{-1}$ ) abfallen. Es ist daher zu prüfen, inwiefern der Abfall der Streukurven ein Meßartefakt des Instruments darstellt oder eher ein Kleinwinkelstreusignal repräsentiert. Dies aufzuklären bedarf einer Wassermessung<sup>1</sup> bei großen  $q$ -Werten, d.h. bei kleiner Wellenlänge und kurzem Probe-Detektor-Abstand.

### 6.1.2.3 Größe der Streuzentren ermittelt über den Guinier-Radius

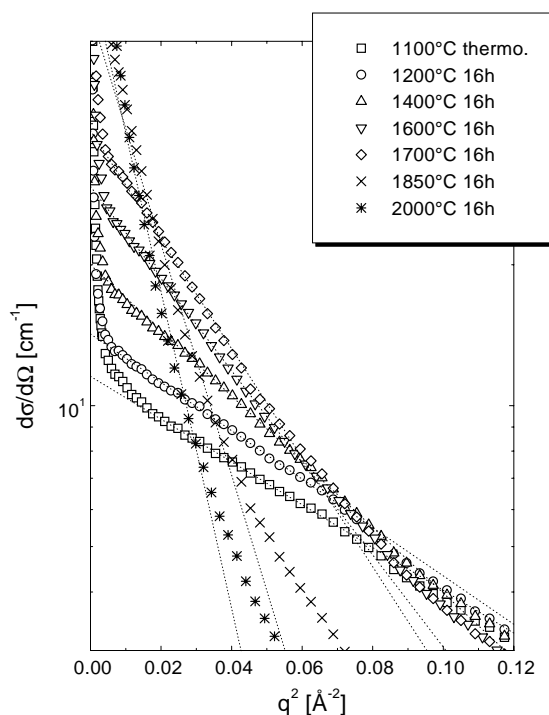


Abbildung 6.14: Guinier-Darstellung der Röntgenstreukurven für die bei verschiedenen Temperaturen getemperten Proben der Probenserie DS16.

<sup>1</sup>Wasser wird oft als Eichsubstanz für die Absoluteichung verwendet

Wie bereits in Kapitel 6.1.1 erläutert, kann die Größe der streuenden Bereiche über den Guinier-Radius ermittelt werden, wenn die streuenden Bereiche im Probenmaterial stark verdünnt, d.h., mit einer geringen Volumenkonzentration vorliegen. Da sich in den Streukurven der Abbildungen 6.8 bis 6.10 keine deutlichen Interferenzeffekte abzeichnen, also keine dichte Packung der streuenden Bereiche vorliegt, ist eine Guinier Auswertung bei diesen Probenchargen möglich. In den Abbildungen 6.14 und 6.15 sind die Guinier-Darstellungen der Probenchargen DS15 und DS16 gezeigt. Die aus der Geradensteigung berechneten Radien

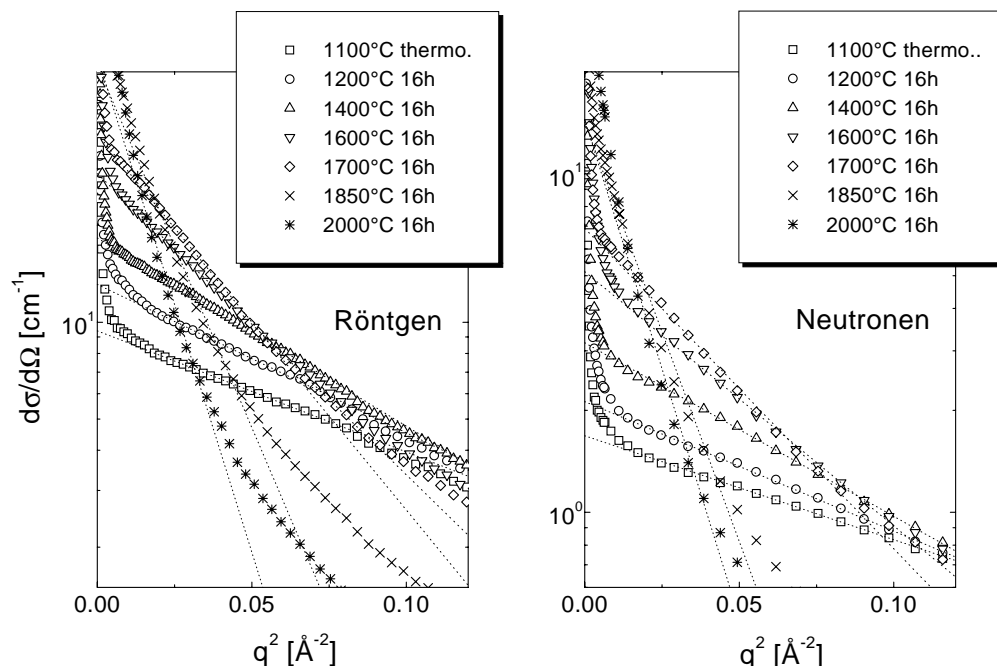


Abbildung 6.15: Guinier-Darstellung der Röntgen- und Neutronenstreuungen für die bei verschiedenen Temperaturen getemperten Proben der Probenreihe DS15. Links: Röntgenstrahlung. Rechts: Neutronen.

sind in Tabelle 6.6 angegeben. Wie man erkennt, konnten unabhängig aus den Röntgen- und

Charge	Strahlung	Auslagerungstemperatur [°C]						
		1100*	1200	1400	1600	1700	1850	2000
DS15	Röntgen	3,4	3,7	4,2	5,3	5,9	8,2	9,6
	Neutronen	3,0	3,4	3,9	4,8	5,3	8,6	9,4
DS16	Röntgen	3,7	3,9	4,6	5,4	5,9	8,6	10,1

Tabelle 6.6: Guinierradien der Probenreihe DS15 und DS16 angegeben in Å. \*Diese Probe wurde nur thermolysiert.

Neutronenkleinwinkelstreuungen ungefähr dieselben Guinier-Radien ermittelt werden. Ein Vergleich der Radien für die beiden Probenchargen DS15 und DS16 zeigt, daß die streuenden Bereiche eine fast identische Größe besitzen. Dies läßt die Schlußfolgerung zu, daß die Größe der Inhomogenitäten, d.h. mittelreichweitige Struktur im Probenmaterial weitgehend unabhängig vom Herstellungsweg der isotopensubstituierten Polymere ist. Ferner erkennt man, daß ähnlich den Probenchargen DS13 und DS14 mit ansteigender Auslagerungstem-

peratur die Radien systematisch anwachsen. Unter der Voraussetzung einer Kugelgeometrie der streuenden Bereiche läßt sich unter Anwendung von Gleichung 4.41 aus den bestimmten Guinier-Radien ein mittlerer Kugeldurchmesser  $D$  berechnen. Dieser liegt für die aus den Neutronenstreuexperimenten ermittelten Guinier-Radien im Bereich von  $7,8 \text{ \AA} \leq D \leq 24,3 \text{ \AA}$ .

#### 6.1.2.4 Größe der Streuzentren ermittelt aus dem Modell Harter-Kugeln

Zur Ermittlung des mittleren Radius der in den Probenmaterialien vorliegenden streuenden Bereiche wurden die experimentellen gewonnenen Daten mit dem in Kapitel 4.3 vorgestellten Modell Harter-Kugeln angepaßt, das um einen Oberflächenstreuterm erweitert wurde [59]. In Verallgemeinerung von Gleichung 4.42 ergibt sich, nach Integration des Interferenzterms und Erweiterung dieser Gleichung um einen Oberflächenstreuterm, die folgende analytische Beziehung:

$$\begin{aligned}
 I_{koh}^V(q)_{HS} = & \underbrace{\left[ \overline{\delta\eta^2} \cdot \frac{4\pi}{3} \cdot R^3 \cdot \left( \frac{3 \cdot (\sin(q \cdot R) - q \cdot R \cdot \cos(q \cdot R))}{(q \cdot R)^3} \right)^2 \right]}_{\text{Kugelstreuung ohne Interferenzterm}} \\
 & \cdot \underbrace{\left[ 1 - 8 \cdot n \cdot \frac{4\pi}{3} \left( \frac{D}{2} \right)^3 \cdot \frac{3 \cdot (\sin(q \cdot D) - q \cdot D \cdot \cos(q \cdot D))}{(q \cdot D)^3} \right]}_{\text{Interferenzterm}} \quad (6.2) \\
 & + \underbrace{[q^m \cdot 10^y]}_{\text{Oberflächenterm}} \quad ,
 \end{aligned}$$

Für die Anpassung wurden die folgenden Parameter variiert:

- $R$  = Mittlerer Radius einer Kugel
- $\overline{\delta\eta^2} = c \cdot (1 - c) \cdot (\Delta\eta)^2$
- $D$  = Mindestabstand zwischen zwei Kugelmitten
- $n$  = Anzahl der Kugeln pro Volumeneinheit
- $m$  = Steigung des Oberflächenstreutermes im Log/Log-Plot
- $y$  = Y-Achsenabschnitt des Oberflächenstreutermes bei einer Auftragung der Intensität in  $1/\text{\AA}$  im Log/Log-Plot

Aus dem Produkt des Schwankungsquadrates der Streulängendichtefluktuation und dem Korrelationsvolumen läßt sich der differentielle Streuquerschnitt für ein System harter Kugeln für  $q = 0$  wie folgt berechnen

$$I^V(0)_{HS} = \overline{\delta\eta^2} \cdot V_c^{HS} = c \cdot (1 - c) \cdot (\Delta\eta)^2 \cdot V_c^{HS} \quad . \quad (6.3)$$

Mit Hilfe dieser Größe werden unter Anwendung der Kontrastvariation in Kapitel 6.1.2.6 die streuenden Regionen identifiziert. Eine direkte experimentelle Bestimmung dieser Größe



scheitert daran, daß hierzu eine Messung im Bereich des Primärstrahls notwendig wäre. Zudem macht sich die durch die Pulverpartikel verursachte Oberflächenstreuung im Bereich sehr kleiner Impulsüberträge negativ bemerkbar. Die aus den Anpassungsparametern der einzelnen Streukurven errechnete Größe  $I^V(0)_{HS}$  ist in den Tabellen 6.7 und 6.8 angegeben.

Alle, die für die Charakterisierung der streuenden Regionen herangezogenen, experimentellen Streukurven der Chargen DS15 und DS17 wurden bei freier Variationen der Parameter an das über Gleichung 4.42 definierte verallgemeinerte Modell Harter-Kugeln angepaßt. Bei der verwendeten Anpassungsroutine zur Minimierung der Differenz zwischen gemessener und errechneter Kurve, wurde die sogenannte „Downhill Simplex“-Methode nach Nelder-Mead verwendet [129]. Abbildung 6.16 zeigt am Beispiel einer Neutronenkleinwinkelmessung der  $^{11}\text{B}_{28}\text{C}_{44}^{\text{nat}}\text{N}_{14}^{15}\text{N}_{14}/1600^\circ\text{C}$ -Probe die bestmögliche Anpassung des Modells an die experimentelle Streukurve. Die Parameter, die zu einer optimalen Anpassung von Gleichung 4.42 an

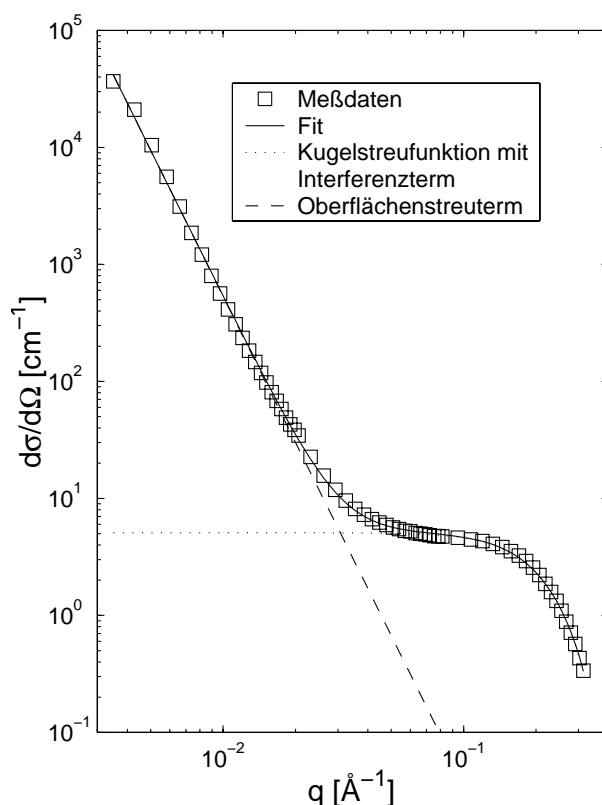


Abbildung 6.16: Neutronenkleinwinkelstreusignal einer amorphen  $^{11}\text{B}_{28}\text{C}_{44}^{\text{nat}}\text{N}_{14}^{15}\text{N}_{14}$ -Keramik der Probencharge DS17, die bei  $1600^\circ\text{C}$  unter  $\text{N}_2$  für 16 Stunden ausgelagert wurde. Geplottet ist der Fit des um einen Oberflächenterm verallgemeinerten Modell Harter-Kugeln an die gemessene Streukurve. Die Fitparameter sind in Tabelle 6.8 aufgelistet.

die Röntgenkleinwinkelstreuintensitäten führten sind in Tabelle 6.7 zusammengefaßt. Tabelle 6.8 enthält die Parameter der Anpassung an die gemessenen Neutronenkleinwinkelstreuintensitäten.

Vor der Diskussion der aus den Anpassungen des Modells Harter-Kugeln an die Streukurven erhaltenen Größen erscheint es zunächst sinnvoll, die physikalische Bedeutung einiger Parameter näher zu erklären. Zunächst werden die Parameter  $\overline{\delta\eta^2}$  und  $R$  betrachtet, die

Probenparameter		Fitparameter						errechnet
Struktur	$T$	$\overline{\delta\eta^2}$	$R$	$D$	$n$	$m$	$y$	$I_{HS}^V(0)$
Formel	[°C]	[ $10^{-11}\cdot\text{\AA}^{-4}$ ]	[Å]	[Å]	[ $10^{-6}\cdot\text{\AA}^{-3}$ ]			[ $\text{cm}^{-1}$ ]
$^{11}\text{B}_{35}\text{C}_{40}^{\text{nat}}\text{N}_{25}$	1100	8,2	6,5	14,9	2,1	-3,6	-12,3	9,7
$^{11}\text{B}_{31}\text{C}_{39}^{\text{nat}}\text{N}_{30}$	1200	8,7	7,2	15,5	1,2	-3,6	-12,2	13,6
$^{11}\text{B}_{34}\text{C}_{34}^{\text{nat}}\text{N}_{32}$	1400	8,9	7,8	17,8	0,6	-3,6	-11,9	17,7
$^{11}\text{B}_{31}\text{C}_{37}^{\text{nat}}\text{N}_{32}$	1600	7,2	9,7	25,5	0,5	-3,4	-11,5	27,9
$^{11}\text{B}_{32}\text{C}_{37}^{\text{nat}}\text{N}_{31}$	1700	6,9	10,6	26,0	0,2	-3,6	-11,6	34,3
$^{11}\text{B}_{28}\text{C}_{44}^{\text{nat}}\text{N}_{14}^{15}\text{N}_{14}$	1600	7,2	10,3	25,9	1,2	-4,1	-13,0	33,4

Tabelle 6.7: Amorphes B-C-N: Verwendete Parameter zur Anpassung des Harten-Kugel-Modells an die experimentellen Daten der Röntgenkleinwinkelstreuung.

Probenparameter		Fitparameter						errechnet
Struktur	$T$	$\overline{\delta\eta^2}$	$R$	$D$	$n$	$m$	$y$	$I_{HS}^V(0)$
Formel	[°C]	[ $10^{-11}\cdot\text{\AA}^{-4}$ ]	[Å]	[Å]	[ $10^{-6}\cdot\text{\AA}^{-3}$ ]			[ $\text{cm}^{-1}$ ]
$^{11}\text{B}_{35}\text{C}_{40}^{\text{nat}}\text{N}_{25}$	1100	1,8	6,2	15,2	1,7	-4,1	-13,6	1,8
$^{11}\text{B}_{31}\text{C}_{39}^{\text{nat}}\text{N}_{30}$	1200	1,8	6,9	14,9	1,4	-4,2	-13,8	2,4
$^{11}\text{B}_{34}\text{C}_{34}^{\text{nat}}\text{N}_{32}$	1400	2,0	7,1	18,5	1,2	-3,8	-12,7	3,0
$^{11}\text{B}_{31}\text{C}_{37}^{\text{nat}}\text{N}_{32}$	1600	1,8	9,1	22,0	0,8	-3,6	-12,2	5,5
$^{11}\text{B}_{32}\text{C}_{37}^{\text{nat}}\text{N}_{31}$	1700	1,7	9,6	26,6	0,3	-3,6	-12,1	6,3
$^{11}\text{B}_{28}\text{C}_{44}^{\text{nat}}\text{N}_{14}^{15}\text{N}_{14}$	1600	1,2	10,6	20,8	1,1	-4,2	-13,6	5,8

Tabelle 6.8: Amorphes B-C-N: Verwendete Parameter zur Anpassung des Harten-Kugel-Modells an die experimentellen Daten der Neutronenkleinwinkelstreuung.

beide ausschließlich in den Term der Einteilchenstreuung einer einzelnen Kugel ohne Interferenz eingehen [69].  $R$  kommt damit die Bedeutung des mittleren Radius der im Probenmaterial vorhandenen streuenden Regionen zu, während die Größe  $\overline{\delta\eta^2}$  multipliziert mit dem Korrelationsvolumen einer Kugel als die auf Oberflächenstreuung und Interferenzeffekt korrigierte Streuintensität von Kugeln  $I^V(0)_{HS}$  unter dem Streuwinkel  $2\Theta = 0$ , wie bereits diskutiert, gedeutet werden kann. Über den Parameter  $D$  ist der Mindestabstand zweier Kugelmittelpunkte voneinander definiert, wobei  $D$  Werte größer als  $2R$  annehmen kann. Der Beitrag der Oberflächenstreuung wird durch die Anpassungsparameter  $m$  und  $y$  beschrieben. Aus der Steigung  $m$  der gestreuten Intensität in doppelt logarithmischer Auftragung läßt sich dann gemäß Gleichung 4.36 die fraktale Dimension der Oberfläche der Pulverteilchen ermitteln. Wie aus Tabelle 6.7 zu entnehmen ist, erhält man für die Auslagerungsreihe DS15 für den Parameter  $m$  nahezu die gleichen Resultate ( $m \approx 3,6$ ). Dies entspricht einer fraktalen Dimension der Pulveroberfläche von  $D_S \approx 2,4$ . Damit liegen im untersuchten Probenmaterial keine glatten, sondern rauhe Probenoberflächen vor. Da jedoch, wie aus Abbildung 6.17 ersichtlich ist, die Parameter  $m$  und  $y$  im wesentlichen von der Lage der ersten Meßpunkte bei sehr kleinen  $q$  bestimmt werden, sollten sie nicht überbewertet werden.

Daß die real im Probenmaterial vorliegenden Verhältnisse durch das Modell korrekt wiedergespiegelt werden, entspricht natürlich einer idealisierten Annahme. Es ist nicht zu erwarten, daß innerhalb der untersuchten Probenmaterialien exakt kugelförmige streuende Regionen mit einem einheitlichen Kugelradius  $R$  vorliegen. Daher stellen die angepaßten Parameter eine Abschätzung der Ausdehnung der Inhomogenitäten dar.

Anzumerken sei jedoch, daß ein Vergleich der aus dem Modell gewonnenen mittleren Radien  $R$  der streuenden Bereiche und die aus der Guinier-Abschätzung bestimmten mittleren

Guinier-Radien  $R_S$  in ihrer Größenordnung sehr gut übereinstimmen und sich das Anwachsen der Radien bei Temperung der Keramiken ebenso aus dem Modell verifizieren ließ.

Wie den Tabellen 6.7 und 6.8 entnommen werden kann, wachsen mit zunehmender Auslagerungstemperatur der Kugelradius  $R$ , der Abstand  $D$  sowie die aus den Anpassungsparametern berechnete Größe  $I^V(0)_{HS}$  an, während die Anzahldichte  $n$  mit zunehmender Temperatur sinkt. Bei Betrachtung der Tabellen fällt auf, daß bei einer Temperatur von 1100°C viele kleine „Streukugeln“ im Material vorliegen, während nach Temperung des Materials bei 1700°C sich deren Anzahl verringert hat, die Kugeln dafür aber einen größeren mittlerer Kugelradius aufweisen. Eine Temperung der keramischen Materialien bei höheren Temperaturen bewirkt also ein Anwachsen des mittleren Radius der streuenden Bereiche bei gleichzeitiger Abnahme der Anzahldichte. Dies deutet darauf hin, daß die Anzahl der kleinen streuenden Bereiche mit zunehmender Auslagerungstemperatur zugunsten des Wachstums größerer streuender Bereiche abnimmt. Dieses Temperaturverhalten, das im folgenden immer als Vergrößerung der inhomogenen Struktur mit zunehmender Auslagerungstemperatur bezeichnet werden wird, geht einher mit dem Anwachsen des minimalen Kugelabstandes  $D$  bei Temperung der Proben. Wächst in einem Material bei Temperung eine Ausscheidung, so verarmt die umgebende Matrix an den Elementen der Ausscheidung. Im Fall von Nanoporen als Ursache der Kleinwinkelstreuung verarmt die Umgebung einer wachsenden Pore an freiem Volumen. D.h. in beiden Fällen bildet sich eine Verarmungszone um die wachsende Inhomogenität. Wächst nun diese Inhomogenität mit zunehmender Auslagerungstemperatur, so muß die Verarmungszone entsprechend mitwachsen. Ein Vergleich der Abstände  $D$  mit den mittleren Radien  $R$  liefert, daß der Abstand  $D$  zweier Kugelzentren immer um ungefähr einen Faktor 1,25 größer ist als der doppelte Kugelradius  $2R$ . Dies bedeutet, daß die streuenden Bereiche nicht vollständig statistisch innerhalb des Materials vorliegen. Vielmehr sind sie räumlich voneinander getrennt, können sich also nicht berühren und es liegt eine Art „Verarmungszone“ um die streuenden Bereiche vor. Ein ähnliches Verhalten bei Kleinwinkelstreuuntersuchungen wurde von Laslaz [130] an einer  $Al_{93}Zn_7$  Legierung und von Dürr [59, 131] an Si-C-N Precursorkeramiken festgestellt. Beide führten das Verhalten der Materialien bei Temperung darauf zurück, daß kleinere streuende Bereiche in der Nachbarschaft großer streuender Bereiche bei einer Temperbehandlung mit den großen Bereichen verschmelzen. Dabei werden keine neuen Ausscheidungen gebildet, sondern Bestehende lagern sich zusammen. Die Folge eines solchen Prozesses ist die Verarmung an kleineren streuenden Bereichen in der Umgebung großer streuender Bereiche, woraus eine Abnahme der Anzahldichte  $n$  bei Temperung resultiert.

Die aus der Anpassung des Harten-Kugel-Modells an die Meßdaten unter Anwendung der Beziehung 6.3 errechneten Größen  $I^V(0)_{HS}$  für Röntgen- und Neutronenstreuung sind als Funktion der Auslagerungstemperatur in Abbildung 6.17 graphisch dargestellt. Der differentielle Streuquerschnitt für  $q = 0$  zeigt eine starke Temperaturabhängigkeit. Wie Abbildung 6.17 zeigt, wächst  $I^V(0)_{HS}$  sowohl in der Röntgenstreuung als auch in der Neutronenstreuung zwischen 1100°C und 1700°C um nahezu einen Faktor 5 an. Als Folge der Kontrastvariation zwischen Röntgen- und Neutronenstreuung ist die aus den Neutronenstreuexperimenten ermittelte Größe  $I^V(0)_{HS}$  ungefähr um einen Faktor 5 niedriger als der Streuquerschnitt, der

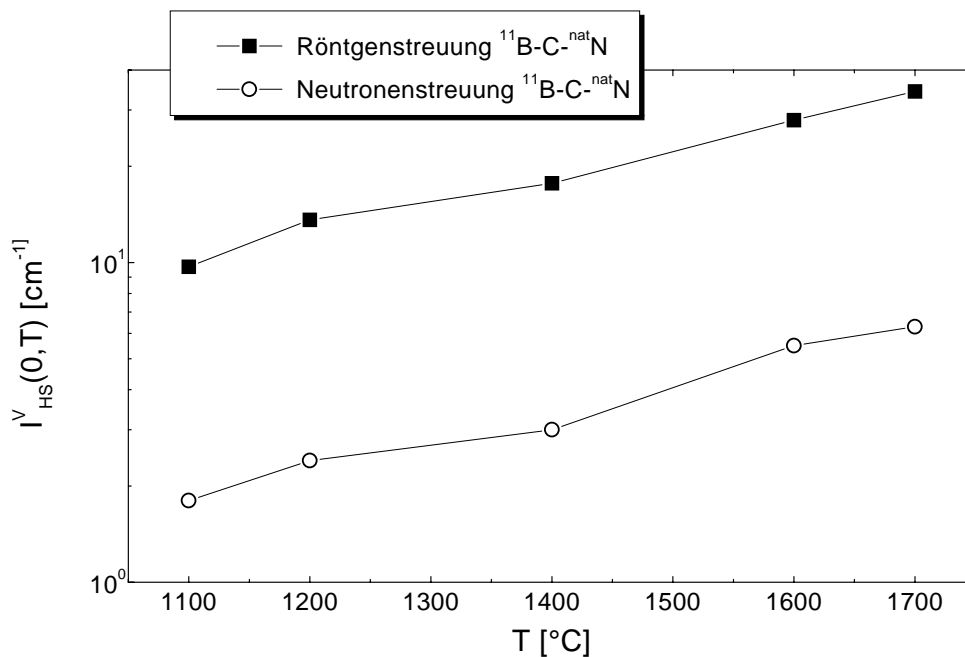


Abbildung 6.17: Die aus Röntgen- und Neutronenkleinwinkelstreuung der Probencharge DS15 errechnete Größe  $I^V(0)_{HS}$  als Funktion der Temperatur.

aus den Röntgenstreuexperimenten ermittelt wurde. Dieser Kontrast wird in nachfolgendem Kapitel 6.1.2.6 dazu verwendet, um die streuenden Bereiche zu identifizieren.

### 6.1.2.5 Bestimmung der Invarianten

Bei der Ermittlung der Invarianten  $Q$  nach Gleichung 4.27 treten einige prinzipielle Probleme auf [73]:

- Der gemessene Wirkungsquerschnitt beinhaltet sowohl bei Röntgen- als auch Neutronenstreuung für kleine  $q$ -Werte den Anteil der Streuung an äußeren Oberflächen.
- Das Integral (4.27) muß von 0 bis  $\infty$  ausgeführt werden. Tatsächlich wird der Wirkungsquerschnitt aber nur in einem begrenzten  $q$ -Bereich gemessen.
- Bei der Neutronenstreuung wird ein nicht zu vernachlässigender Anteil inkohärenter Wasserstoffstreuung (hoher Wirkungsquerschnitt  $\sigma_{ink} = 79,9 \text{ barn/Atom}$ ) beobachtet. Dieser liefert bei der Berechnung der Invarianten wegen der Gewichtung mit  $q^2$  einen divergierendem Beitrag zum Integrand [73].

Das inkohärente Streusignal läßt sich nur bei sehr hohen Impulsüberträgen getrennt vom kohärenten beobachten, da letzteres in diesem  $q$ -Bereich nahezu Null wird. Mit den in dieser Arbeit verwendeten Neutronenkleinwinkelstreuinstrumenten war jedoch eine direkte Messung dieses  $q$ -Bereiches nicht möglich. Daher wurde der Beitrag der inkohärenten Streuung indirekt

bestimmt. Um den inkohärenten Anteil der Wasserstoffstreuung zu korrigieren, wurde bei den Neutronenstreuexperimenten im gesamten Meßbereich eine Konstante subtrahiert, so daß sich für große  $q$  der von Porod theoretisch geforderte  $q^{-4}$ -Verlauf ergibt.

Zur Ausführung des Integrals von Gleichung 4.27 muß die Streukurve in den Bereich kleiner und großer Impulsüberträge  $q$  extrapoliert werden. Dazu wurden an den Rändern des Meßbereichs in doppeltlogarithmischer Auftragung durch lineare Regression Geraden angepaßt. Es wurde ein  $q_{min}$  und  $q_{max}$  so gewählt, daß noch jeweils physikalisch sinnvolle Meßwerte vorlagen, also keine Beeinträchtigung der Meßkurve durch Abbrucheffekte vorlag. Im Fall von Röntgenbeugung wird für hohe Impulsüberträge ( $q > q_{max}$ ) die Meßkurve durch die ermittelte Gerade extrapoliert. Im Fall von Neutronenstreuexperimenten jedoch wird wie oben beschrieben verfahren. Die so konstruierte Funktion wird anschließend von  $q_{min}$  bis  $\infty$  integriert. Um den Beitrag der Oberflächenstreuung zu eliminieren, wird zunächst das Integral über die bei kleinen Impulsüberträgen angepaßte Gerade, ebenfalls von  $q_{min}$  bis  $\infty$ , ausgeführt und abschließend die Differenz der beiden berechneten Integrale gebildet. Formal ergibt sich die Invariante  $Q$  des streuenden Systems zu:

$$Q_{ex} = \int_{q_{min}}^{\infty} a \cdot \frac{q^2}{q^{m_1}} \cdot dq + \int_{q_{min}}^{q_{max}} I_{koh}^V(q) \cdot q^2 \cdot dq + \int_{q_{max}}^{\infty} b \cdot \frac{q^2}{q^{m_2}} \cdot dq \quad , \quad (6.4)$$

mit

$a, b$  = Parameter, die sich durch Anpassen an die experimentelle Kurve ergeben

$Q_{ex}$  = Invariante (aus der Extrapolation berechnet),

$m_1$  = Steigung der extrapolierten Geraden bei kleinen  $q$ ,

$m_2$  = Steigung der extrapolierten Geraden bei großen  $q$  (für Neutronen:  $m_2 = -4$ ).

Die mit Hilfe der Extrapolation der Meßdaten gewonnenen Invarianten  $Q$  der Röntgen- und Neutronenstreuung sind in Tabelle 6.9 zusammengefaßt und für die Probencharge DS15 als Funktion der Auslagerungstemperatur in Abbildung 6.18 graphisch dargestellt. Wieder-

Summenformel	Temp. [°C]	$Q^x$ [ $10^{24} \text{cm}^{-4}$ ]	$Q^n$ [ $10^{24} \text{cm}^{-4}$ ]
$^{11}\text{B}_{35}\text{C}_{40}^{nat}\text{N}_{25}$	1100	222	34
$^{11}\text{B}_{31}\text{C}_{39}^{nat}\text{N}_{30}$	1200	256	42
$^{11}\text{B}_{34}\text{C}_{34}^{nat}\text{N}_{32}$	1400	270	47
$^{11}\text{B}_{31}\text{C}_{37}^{nat}\text{N}_{32}$	1600	249	53
$^{11}\text{B}_{32}\text{C}_{37}^{nat}\text{N}_{31}$	1700	233	43
$^{11}\text{B}_{28}\text{C}_{46}^{15}\text{N}_{13}^{nat}\text{N}_{13}$	1200	202	22
$^{11}\text{B}_{28}\text{C}_{44}^{15}\text{N}_{14}^{nat}\text{N}_{14}$	1600	234	31

Tabelle 6.9: Amorphes B-C-N: Durch Extrapolation der gemessenen Daten gewonnene Invarianten  $Q$  der Röntgen- und Neutronenkleinwinkelstreuung.

um äußert sich die Kontrastvariation zwischen Röntgen- und Neutronenstreuung durch unterschiedliche Größen von  $Q_a$ . Die aus den Neutronenstreuexperimenten ermittelte Invariante

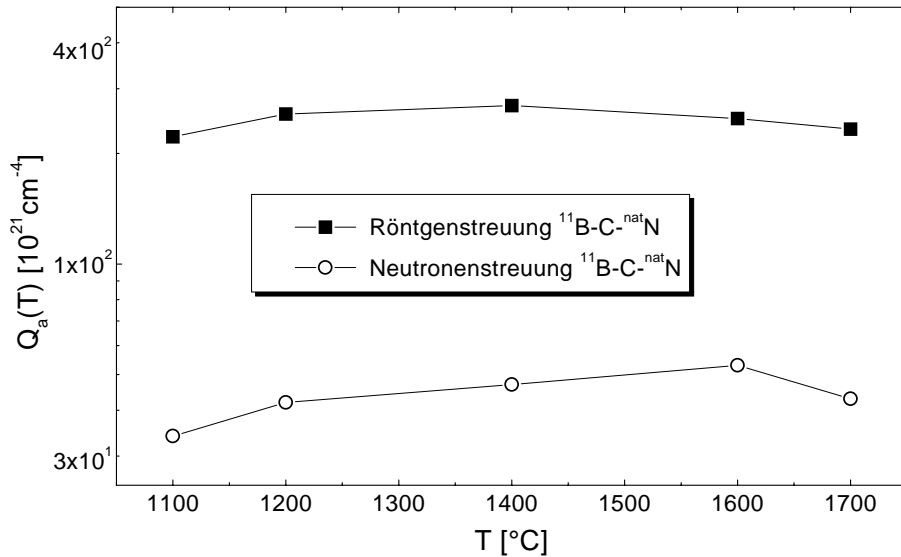


Abbildung 6.18: Die aus Röntgen- und Neutronenkleinwinkelstreuung der Probencharge DS15 durch Extrapolation gewonnenen Invarianten  $Q$  als Funktion der Temperatur.

ist ungefähr um den Faktor 5 niedriger als die Invariante aus den Röntgenstreuexperimenten. Der Wert der Invarianten wird durch eine Temperung der keramischen Proben nahezu nicht beeinflusst. In Verbindung mit Gleichung 4.31 zeigt dies, daß das Produkt der Streulängendifferenz  $\Delta\eta$  mit den Volumenanteilen von streuenden Bereichen und Matrix unabhängig ist von der Auslagerungstemperatur.

Weiterhin geht aus den Gleichungen 4.31 und 6.3 hervor, daß der wesentliche Unterschied zwischen der Invarianten  $Q$  und der Größe  $I^V(0)_{HS}$  aus dem Faktor  $V_c^{HS}$  besteht. Da nun der Verlauf der Invarianten über der Auslagerungstemperatur nahezu konstant ist, läßt sich der starke Anstieg von  $I^V(0)_{HS}$  (siehe Kapitel 6.1.2.4) nur durch ein Anwachsen des Korrelationsvolumens  $V_c^{HS}$  erklären. Aus dem Anwachsen des Korrelationsvolumens folgt, daß eine Temperung der keramischen Materialien eine Vergrößerung ihrer inhomogenen Struktur bewirkt. Dieses Temperaturverhalten stellte bereits Dürr [59] bei Kleinwinkeluntersuchungen an Si-C-N Keramiken fest.

### 6.1.2.6 Identifizierung der Inhomogenitäten mit Hilfe der Kontrastvariation

Um die für die Kleinwinkelstreusignale verantwortliche Region-Matrix-Kombination anhand der Kontrastvariation (Kapitel 5.4) identifizieren zu können, ist es notwendig, für in Frage kommende Region-Matrix-Kombinationen die Kontrastverhältnisse abzuschätzen. Diejenige angenommene Region-Matrix-Kombination, die die Meßdaten am besten erklärt, kann dann als gültiges Modell gewertet werden.

Grundsätzlich wird ein Kleinwinkelstreueffekt bewirkt, wenn Regionen mit einer

Streulängendichte vorliegen, die sich von der der Matrix unterscheidet. Nach Gleichung 4.17 kann man zwei Fälle unterscheiden:

1. Es liegen Fluktuationen der atomaren Dichte  $\rho_0$  vor, wobei die chemische Zusammensetzung der Probe gleich bleibt.
  - Dies können Nanoporen im Material sein ( $\rho_0 = 0$ ) z.B. freie Volumina auf atomarer Skala, oder
  - bei amorphen Materialien Regionen, in denen die Atome dichter oder weniger dicht gepackt sind, als in der Matrix.

Es sei an dieser Stelle schon betont, daß in der folgenden Betrachtung, die auf Gleichung 5.27 beruht, zwischen diesen beiden Fällen nicht unterschieden werden kann. Daher wird im weiteren Verlauf der Arbeit repräsentativ von Nanoporen gesprochen.

2. Es liegen Fluktuationen der chemischen Zusammensetzung vor, d.h. Ausscheidungen in einer Matrix oder eine vollständige Phasenseparation in zwei amorphe Phasen in den Materialien vor. i.A. ist damit auch eine Fluktuation der Dichte verbunden. Wie ein Blick auf das Phasendiagramm in Abbildung 5.6 zeigt, kommen im ternären System B-C-N mehrere mögliche Region-Matrix-Kombinationen in Betracht:
  - Ausscheidungen von amorphem Kohlenstoff, die in eine amorphe B-C-N-Matrix eingebettet sind.
  - Die keramischen Materialien enthalten Ausscheidungen von amorphem Borcarbid (entweder  $B_4C$  oder  $BC_3$ ), die in eine amorphe B-C-N-Matrix eingebettet sind.
  - Ausscheidungen von amorphem Bornitrid (BN), die in eine amorphe B-C-N-Matrix eingebettet sind.
  - Ausscheidungen von amorphem  $\beta$ - $C_3N_4$ , die in eine amorphe B-C-N-Matrix eingebettet sind.
  - Ausscheidungen von amorphem Borcarbidnitrid (entweder  $BC_2N$  oder  $BC_4N$ ), die in eine amorphe B-C-N-Matrix eingebettet sind.
  - Die chemische Zusammensetzung der keramischen Materialien legt es aber auch nahe, ein zweiphasiges System, bestehend aus einer amorphen Kohlenstoff-Phase und einer amorphen BN-Phase, als Region-Matrix-Kombination in Betracht zu ziehen. Für die Probe  $^{11}B_{31}C_{37}N_{32}/1600^\circ C$  gilt beispielsweise:
 
$$^{11}B_{31}C_{37}N_{32} \Rightarrow (^{11}BN)_{31} + C_{37}N_1.$$
  - Schließlich läßt sich aus der chemischen Zusammensetzung der keramischen Materialien auch noch eine Separation des Materials in zwei Phasen, bestehend aus einer amorphen BN-Phase und einer amorphen  $BC_xN$ -Phase, vorstellen. Für die Probe  $^{11}B_{31}C_{37}N_{32}/1600^\circ C$  würde für  $x = 2$  beispielsweise gelten:
 
$$^{11}B_{31}C_{37}N_{32} \Rightarrow (^{11}BC_2N)_{18,5} + (^{11}BN)_{18,5} + N_1.$$

Wie Gleichung 4.17 zeigt, erfordert die Berechnung der Streulängendichten und der daraus resultierenden Streulängendichtedifferenzen der Region-Matrix-Kombinationen, die Kenntnis

der atomaren Dichten und Stöchiometrien der Regionen und der entsprechenden Matrix. Da diese jedoch nicht bekannt sind, müssen zur Berechnung der Streulängendichtedifferenzen Modellannahmen oder Abschätzungen gemacht werden.

Für eine Abschätzung der Streulängendichte der streuenden Regionen können die Stöchiometrien und die Dichten, die in den entsprechenden kristallinen Verbindungen vorliegen, verwendet werden. Die aus Tabelle 6.4 resultierenden mittleren Streulängen und Streulängendichten der kristallinen Verbindungen sowie deren Dichten sind in Tabelle 6.10 wiedergegeben.

Verbindung	Dichte $\rho_0$ [1/Å <sup>3</sup> ]	Neutronen		Röntgen	
		$\langle b \rangle$ [10 <sup>-12</sup> cm]	$\langle \eta \rangle^n$ [10 <sup>10</sup> cm <sup>-2</sup> ]	$\langle f \rangle$ [10 <sup>-12</sup> cm]	$\langle \eta \rangle^x$ [10 <sup>10</sup> cm <sup>-2</sup> ]
GC	0,077 <sup>a)</sup>	0,665	5,119	1,686	12,985
Graphit	0,114 [132,13]	0,665	7,552	1,686	19,158
<sup>11</sup> B <sub>4</sub> C	0,136 [133]	0,666	9,022	1,462	19,805
<sup>11</sup> B <sup>nat</sup> N	0,109 [13,134,14]	0,798	8,722	1,686	18,432
<sup>11</sup> B <sup>15, nat</sup> N	0,107 [13,134,14]	0,727	7,788	1,686	18,078
$\beta$ -C <sub>3</sub> <sup>nat</sup> N <sub>4</sub>	0,160 [135,37]	0,816	12,970	1,847	29,515
$\beta$ -C <sub>3</sub> <sup>15, nat</sup> N <sub>4</sub>	0,157 [135,37]	0,735	11,497	1,847	28,906
<sup>11</sup> BC <sub>2</sub> <sup>nat</sup> N	0,111 <sup>b)</sup>	0,731	8,148	1,686	18,787
<sup>11</sup> BC <sub>2</sub> <sup>15, nat</sup> N	0,110 <sup>b)</sup>	0,696	7,674	1,686	18,601
<sup>11</sup> BC <sub>4</sub> <sup>nat</sup> N	0,112 <sup>b)</sup>	0,709	7,950	1,686	18,905
<sup>11</sup> BC <sub>4</sub> <sup>15, nat</sup> N	0,111 <sup>b)</sup>	0,685	7,635	1,686	18,787
<sup>11</sup> BC <sub>3</sub>	0,113 [136]	0,665	7,529	1,616	18,295

Tabelle 6.10: Mittlere Streulängen ( $\langle b \rangle$ ,  $\langle f \rangle$ ) und Streulängendichten ( $\langle \eta \rangle$ ) sowie die atomaren Dichten möglicher Ausscheidungsphasen. <sup>a)</sup>gemessene Dichte für glasartigen Kohlenstoff, <sup>b)</sup>berechnete Dichte, die sich aus den prozentualen Anteilen der Dichten von Graphit und Bornitrid zusammensetzt.

Liegen Ausscheidungen mit nicht allzu hoher Volumenkonzentration  $c$  in einer amorphen B-C-N-Matrix vor, so kann die Streulängendichte der Matrix durch die in Tabelle 6.5 angegebenen mittleren Streulängendichten der Proben angenähert werden. Scheiden sich jedoch Inhomogenitäten mit hoher Volumenkonzentrationen aus, so ändert sich die Zusammensetzung der Matrix zu Gunsten der Ausscheidungen. Daher gilt diese Näherung nicht mehr ohne weiteres, da sich damit auch die mittlere Streulängendichte der Matrix, wie in Gleichung 5.28 gezeigt, ändert.

Zur Berechnung der Streulängendichtedifferenzen  $\Delta\eta$  der möglichen Region-Matrix-Kombinationen wurde für den Fall, daß sich eine amorphe Phase in einer amorphen B-C-N-Matrix ausscheidet, für die amorphe Phase die atomare Dichte und Stöchiometrie der entsprechenden kristallinen Phase verwendet, während für die Matrix die mittlere Streulängendichte der entsprechenden Probe (siehe hierzu Tabelle 6.5) verwendet wurde. Im Fall einer vollständigen Phasenseparation des Systems in zwei amorphe Phasen wurde bei der Berechnung der Streulängendichtedifferenz immer für diejenige der zwei Phasen, welche bei der niedrigsten Temperatur kristallisiert, die kristalline Dichte angenommen und aus der Probenstöchiome-



trie der Volumenanteil der beiden amorphen Phasen berechnet. Aus der mittleren atomaren Probindichte, siehe Tabelle 6.5 konnte damit auf die atomare Dichte der zweiten Phase geschlossen werden. In Tabelle 6.11 sind für beide Fälle, Region-Matrix-Kombination oder vollständige Phasenseparation, die berechneten Streulängendichtedifferenzen  $\Delta\eta$  angegeben.

Probe	Kontrast [ $10^{10}\text{cm}^{-2}$ ]	Region-Matrix(B-C-N)-Kombination									BC <sub>2</sub> N	C
		C	GC	Poren	B <sub>4</sub> C	BN	$\beta$ -C <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	BC <sub>2</sub> N	BC <sub>4</sub> N	BC <sub>3</sub>	BN	BN
DS15-pyro	$\Delta\eta^x$	2,23	3,94	16,93	2,88	1,50	12,59	1,857	1,98	1,37	-	-
	$\Delta\eta^n$	0,08	2,35	7,47	1,55	1,25	5,50	0,68	0,48	0,06	-	-
DS15-1200	$\Delta\eta^x$	1,93	4,24	17,23	2,58	1,20	12,29	1,56	1,68	1,07	5,35	8,8
	$\Delta\eta^n$	0,07	2,51	7,62	1,40	1,10	5,35	0,52	0,33	0,10	1,79	5,2
DS15-1400	$\Delta\eta^x$	1,79	4,38	17,37	2,44	1,06	12,15	1,42	1,54	0,93	3,66	8,4
	$\Delta\eta^n$	0,19	2,63	7,74	1,28	0,98	5,23	0,40	0,21	0,22	0,99	5,0
DS15-1600	$\Delta\eta^x$	1,58	4,59	17,58	2,23	0,86	11,94	1,21	1,33	0,72	3,94	9,2
	$\Delta\eta^n$	0,25	2,69	7,80	1,22	0,92	5,17	0,34	0,15	0,28	1,12	5,4
DS15-1700	$\Delta\eta^x$	1,49	4,68	17,67	2,14	0,77	11,85	1,12	1,24	0,63	3,64	9,4
	$\Delta\eta^n$	0,29	2,73	7,85	1,18	0,88	5,13	0,30	0,11	0,32	0,98	5,5
DS17-1200	$\Delta\eta^x$	3,72	2,46	15,44	4,36	2,64	13,46	3,16	3,34	2,85	13,43	5,5
	$\Delta\eta^n$	1,16	1,28	6,40	2,63	1,39	5,10	1,28	1,24	1,13	5,45	2,8
DS17-1600	$\Delta\eta^x$	2,66	3,51	16,50	3,31	1,58	12,41	2,10	2,29	1,80	9,57	8,1
	$\Delta\eta^n$	0,71	1,73	6,85	2,18	0,94	4,65	0,83	0,79	1,37	3,78	4,0

Tabelle 6.11: Amorphes B-C-N: Abschätzung der Streulängendichtedifferenzen  $\Delta\eta$  von möglichen Region-Matrix-Kombinationen. GC steht für glasartigen Kohlenstoff. Die letzten beiden Spalten beziehen sich auf zwei Fälle einer vollständigen Phasenseparation.

Die für zwei Experimente mit unterschiedlichem Kontrast  $a$  und  $b$  berechneten Verhältnisse der Streulängendichtedifferenzen  $\Delta\eta$  können nun mit drei jeweils aus Experiment und Modell bestimmten Verhältnissen verglichen werden, die in der folgenden Aufzählung im Einzelnen vorgestellt werden:

- Das erste Verhältnis resultiert aus den für die Kontrastarten  $a$  und  $b$  durch Extrapolation der Meßdaten gewonnenen Invarianten  $Q$  entsprechend Gleichung 5.27.
- Das zweite Verhältnis ergibt sich, indem direkt die Intensitäten ( $I_{koh}^\lambda(q)$ ) für die Kontrastarten  $a$  und  $b$  gemittelt über einen definierten  $q$ -Bereich zueinander ins Verhältnis gesetzt werden.
- Schließlich läßt sich der Quotient aus den differentiellen Streuquerschnitten für ein System harter Kugeln für  $q = 0$  (Gleichung 6.3) für zwei Kontrastarten  $a$  und  $b$  bilden.

Während sich also die beiden ersten Verhältnisse direkt aus den Meßdaten ableiten lassen, müssen zur Bestimmung des dritten Verhältnisses die experimentellen Daten erst noch durch das in Kapitel 6.1.2.4 vorgestellte Modell Harter-Kugeln angepaßt werden.

Stimmen für verschiedene Kontrastarten  $a$  und  $b$  die berechneten Verhältnisse einer bestimmten Region-Matrix-Kombination jeweils mit den zwei experimentellen Verhältnissen

und dem aus dem Modell erhaltenen Verhältnis entsprechend Gleichung

$$\left| \frac{\Delta\eta_a^{exp}}{\Delta\eta_b^{exp}} \right| = \sqrt{\frac{Q_a^{exp}}{Q_b^{exp}}} \approx \sqrt{\frac{I_{koh}^V(q)_a}{I_{koh}^V(q)_b}} \approx \sqrt{\frac{I_{HS}^V(0)_a}{I_{HS}^V(0)_b}} \approx \left| \frac{\Delta\eta_a^{ber}}{\Delta\eta_b^{ber}} \right| \quad (6.5)$$

annähernd überein, so kann schlußgefolgert werden, daß diese Region-Matrix-Kombination in den untersuchten keramischen Materialien vorliegt. In Tabelle 6.12 ist jeweils das berechnete und das aus den Experimenten ermittelte Verhältnis  $\Delta\eta_{Röntgen}/\Delta\eta_{Neutronen}$  für die Temperatur-Auslagerungsreihe der Probencharge DS15 angegeben. Der Vergleich der berech-

Verhältnis		Temperatur [°C]				
		1100	1200	1400	1600	1700
Experiment	$\sqrt{Q_a^{exp}/Q_b^{exp}}$	2,6	2,5	2,4	2,2	2,3
Experiment	$\sqrt{I_{koh}^V(q)_a/I_{koh}^V(q)_b}$	2,4	2,5	2,3	2,2	2,2
Modell	$\sqrt{I_{HS}^V(0)_a/I_{HS}^V(0)_b}$	2,3	2,4	2,4	2,3	2,3
$\left  \frac{\Delta\eta_{Röntgen}^{ber}}{\Delta\eta_{Neutronen}^{ber}} \right $	C in B-C-N	26,5	26,8	9,3	6,3	5,1
	*)GC in B-C-N	<b>1,7</b>	<b>1,7</b>	<b>1,7</b>	<b>1,7</b>	<b>1,7</b>
	*)Poren in B-C-N	<b>2,3</b>	<b>2,3</b>	<b>2,2</b>	<b>2,3</b>	<b>2,3</b>
	*)B <sub>4</sub> C in B-C-N	<b>1,9</b>	<b>1,8</b>	<b>1,9</b>	<b>1,8</b>	<b>1,8</b>
	BN in B-C-N	1,2	1,1	1,1	0,9	0,9
	*)β-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> in B-C-N	<b>2,3</b>	<b>2,3</b>	<b>2,3</b>	<b>2,3</b>	<b>2,3</b>
	BC <sub>2</sub> N in B-C-N	<b>2,7</b>	2,9	3,5	3,5	3,7
	BC <sub>4</sub> N in B-C-N	4,1	5,1	7,4	9,0	11,7
	BC <sub>3</sub> in B-C-N	22,6	11,2	4,3	2,6	<b>2,0</b>
	BC <sub>2</sub> N und BN	-	3,0	3,7	3,5	3,7
*)C und BN	-	<b>1,7</b>	<b>1,7</b>	<b>1,7</b>	<b>1,7</b>	

Tabelle 6.12: Amorphes <sup>11</sup>BC<sup>nat</sup>N: Vergleich der experimentell ermittelten Quotienten  $\Delta\eta_{Röntgen}^{exp}/\Delta\eta_{Neutronen}^{exp}$  mit den entsprechenden berechneten Verhältnissen  $\Delta\eta_{Röntgen}^{ber}/\Delta\eta_{Neutronen}^{ber}$  möglicher Region-Matrix-Kombinationen. Die in diesem Vergleich mit dem Experiment am besten übereinstimmenden fünf Kombinationen sind mit \*) gekennzeichnet.

neten Verhältnisse mit den aus den Experimenten bestimmten zeigt, daß wegen der Kontrastverhältnisse bei den Streuexperimenten fünf der möglichen Region-Matrix-Kombinationen qualitativ wie quantitativ als Ursache für die beobachteten Streuintensitäten in Betracht kommen. Dieser Sachverhalt ist im oberen Balkendiagramm der Abbildung 6.19 für die Auslagerungstemperatur 1600°C graphisch veranschaulicht. Damit folgt, daß die angewandte Kontrastvariation zwischen Röntgen (a) und Neutronen (b) allein nicht ausreicht, um die in den Proben vorliegende streuende Phase zu identifizieren. Daher waren weitere Kontrastvariationen nötig um die Anzahl der möglichen streuenden Regionen einzuschränken.

Zu diesem Zweck wurde eine Kontrastvariation mittels Isotopensubstitution durchgeführt. Als Basisprobe dieser Untersuchungen diente die Probencharge DS17 bei der der natürliche Stickstoff (<sup>nat</sup>N) teilweise durch das Stickstoffisotop <sup>15</sup>N substituiert werden konnte (sie-

he Kapitel 5.1.3). Die sich aufgrund dieser Kontrastvariation aus Gleichung 6.5 ergebenden Verhältnisse sind in Tabelle 6.13 stellvertretend für das Probenpaar  $^{11}\text{B}_{31}\text{C}_{37,0}^{\text{nat}}\text{N}_{32}/1600^\circ\text{C}$  und  $^{11}\text{B}_{28}\text{C}_{44}^{\text{nat},15}\text{N}_{28}/1600^\circ\text{C}$  wiedergegeben. Wie durch den Vergleich der Verhältnisse in

Verhältnis	Quotient $ \Delta\eta_a^{\text{ber}}/\Delta\eta_b^{\text{ber}} $		
	$a = ^{\text{nat}}\text{N}$ , Röntgen $b = ^{\text{nat}}\text{N}$ , Neutronen	$a = ^{\text{nat}}\text{N}$ , Röntgen $b = ^{15}\text{N}$ , Neutronen	$a = ^{\text{nat}}\text{N}$ , Neutronen $b = ^{15}\text{N}$ , Neutronen
$\sqrt{Q_a^{\text{exp}}/Q_b^{\text{exp}}}$	2,2	-	-
$\sqrt{I_{\text{koh}}^V(q)_a/I_{\text{koh}}^V(q)_b}$	2,2	2,4	1,1
$\sqrt{I_{\text{HS}}^V(0)_a/I_{\text{HS}}^V(0)_b}$	2,3	2,4	1,0
C in B-C-N	6,3	3,8	0,4
GC in B-C-N	<b>1,7</b>	<b>2,0</b>	1,6
Poren in B-C-N	<b>2,3</b>	<b>2,4</b>	<b>1,1</b>
$\text{B}_4\text{C}$ in B-C-N	<b>1,8</b>	1,5	0,6
BN in B-C-N	0,9	1,7	<b>1,0</b>
$\beta\text{-C}_3\text{N}_4$ in B-C-N	<b>2,3</b>	<b>2,7</b>	<b>1,1</b>
$\text{BC}_2\text{N}$ in B-C-N	3,5	<b>2,5</b>	0,4
$\text{BC}_4\text{N}$ in B-C-N	9,0	2,9	0,2
$\text{BC}_3$ in B-C-N	<b>2,6</b>	1,3	0,2
$\text{BC}_2\text{N}$ in BN	3,5	<b>2,5</b>	0,3
C in BN	<b>1,7</b>	<b>2,0</b>	1,4

Tabelle 6.13: Amorphes  $^{11}\text{BC}^{\text{nat}}\text{N}$  und  $^{11}\text{BC}^{15}\text{N}$ : Vergleich der experimentell ermittelten Quotienten  $\Delta\eta_a^{\text{exp}}/\Delta\eta_b^{\text{exp}}$  mit den entsprechenden berechneten Verhältnissen  $\Delta\eta_a^{\text{ber}}/\Delta\eta_b^{\text{ber}}$  möglicher Region-Matrix-Kombinationen für jeweils drei Paare  $a, b$  von Kontrastarten. Im Fall guter Übereinstimmung zwischen experimentellen und berechneten Daten sind die Zahlenwerte fett hervorgehoben.

Tabelle 6.13 gezeigt wird, kann mit Hilfe der Kontrastvariation ausgeschlossen werden, daß die beobachteten Kleinwinkelstreusignale durch Ausscheidungen von amorphem Bornitrid, amorphem Borcarbid ( $\text{B}_4\text{C}$  oder  $\text{BC}_3$ ), amorphem Borcarbidnitrid ( $\text{BC}_2\text{N}$  oder  $\text{BC}_4\text{N}$ ) oder amorphem Kohlenstoff innerhalb einer ansonsten homogenen B-C-N-Matrix verursacht wurden. Weiterhin läßt sich aus den Ergebnissen der drei Kontrastvariationen eine vollständige Phasenseparation des Materials in die vorgeschlagenen amorphen Phasen  $\text{BC}_2\text{N}$  und BN, bzw. C und BN, ausschließen. Die berechneten Verhältnisse  $\Delta\eta_a^{\text{ber}}/\Delta\eta_b^{\text{ber}}$  stimmen bei all diesen Fällen quantitativ nicht mit den aus den Experimenten ermittelten Verhältnissen überein.

Dieser Vergleich ist zusätzlich in Abbildung 6.19 graphisch in einem Balkendiagramm für die drei erzielten Kontrastvariationen veranschaulicht. Aus diesem Diagramm ist zu ersehen, daß für zwei Fälle, nämlich für das zweiphasige System  $\beta\text{-C}_3\text{N}_4 + \text{B-C-N}$  sowie für Poren in einer amorphen B-C-N-Matrix die berechneten Verhältnisse  $\Delta\eta_a^{\text{exp}}/\Delta\eta_b^{\text{exp}}$  mit den experimentellen Befunden am besten übereinstimmen. Daher muß aus Kontrastgründen darauf geschlossen werden, daß die untersuchten keramischen Proben entweder Ausscheidungen von amorphem  $\beta\text{-C}_3\text{N}_4$  in einer amorphen B-C-N-Matrix enthalten oder aus Inhomogenitäten in

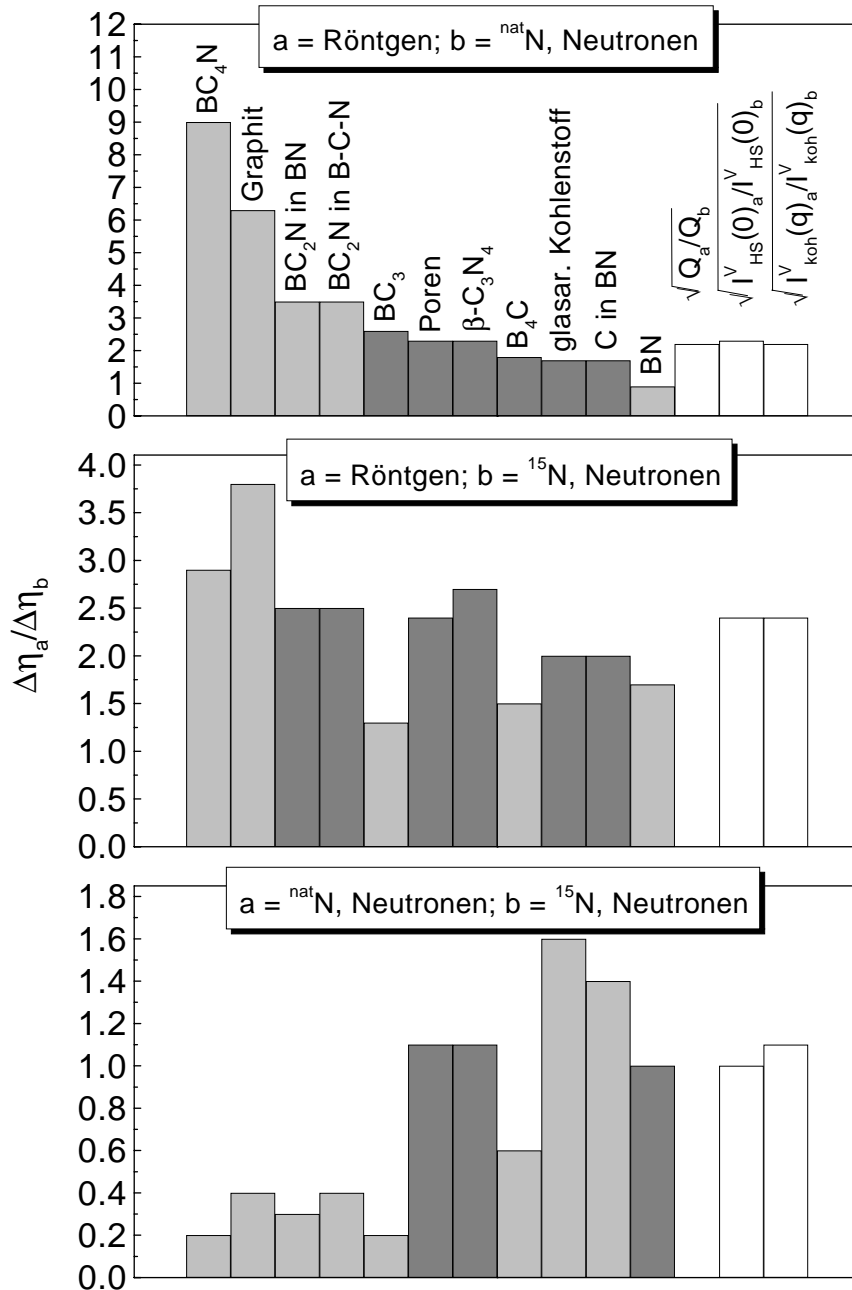


Abbildung 6.19: Amorphes  $^{11}\text{BC}^{nat}\text{N}$  und  $^{11}\text{BC}^{15}\text{N}$ : Vergleich der experimentell ermittelten Quotienten  $\Delta\eta_a^{exp}/\Delta\eta_b^{exp}$  mit den entsprechenden berechneten Verhältnissen  $\Delta\eta_a^{ber}/\Delta\eta_b^{ber}$  möglicher Region-Matrix-Kombinationen in einem Balkendiagramm. Die weißen Balken repräsentieren die Verhältnisse aus den Experimenten. Die schwarz gekennzeichneten Balken stimmen mit der jeweiligen Kontrastvariation am besten überein. Die hellgrauen Balken repräsentieren Ausscheidungstypen, die vom Modell verworfen werden. Die beste Übereinstimmung in den drei Teilbildern wird festgestellt für Poren in B-C-N und für  $\beta\text{-C}_3\text{N}_4$  in B-C-N.

Form von Poren in einer amorphen B-C-N-Matrix bestehen.

### 6.1.2.7 Betrachtung der integralen Größen $Q(T)$ und $I^V(0,T)_{HS}$

Die durch die Kombination von Röntgenstreuung, Neutronenstreuung und Neutronenstreuung mit Isotopensubstitution erhaltenen Ergebnisse zeigen, daß die untersuchten amorphen B-C-N-Keramiken entweder Ausscheidungen von amorphem  $\beta\text{-C}_3\text{N}_4$  in einer amorphen B-C-N-Matrix enthalten oder daß sie aus einer amorphen Matrix bestehen in der als Inhomogenitäten Poren vorliegen. Betrachtet man nun die in Abbildungen 6.17 und 6.18 dargestellten Verläufe von  $Q(T)$  und  $I^V_{HS}(0,T)$  als Funktion der Auslagerungstemperatur, so läßt der Gang dieser Funktionen mit der Temperatur Rückschlüsse darüber zu, welche der beiden möglichen Inhomogenitäten tatsächlich die gemessenen Streuintensitäten verursachte.

Beschränkt man sich zunächst auf die Betrachtung der Invarianten, so läßt sich bei bekanntem Kontrast  $\Delta\eta$  aus dieser Größe die Volumenkonzentration der vorliegenden Ausscheidung berechnen. Unter der Voraussetzung, das System setzt sich aus einer homogenen Matrix, in der sich Inhomogenitäten geringer Volumenkonzentrationen ausscheiden, zusammen, löst man hierzu die Gleichung 4.31 nach der Volumenkonzentration  $c_1$  wie folgt auf:

$$c_1 = \left[ \frac{2\pi^2 \cdot (\Delta\eta)^2}{Q} + 1 \right]^{-1} . \quad (6.6)$$

Berechnet man nun für den Fall, daß sich amorphes  $\beta\text{-C}_3\text{N}_4$  in einer amorphen B-C-N-Matrix ausscheidet, die z.B. bei einer Temperatur von  $1200^\circ\text{C}$  vorliegende Volumenkonzentration der ausgeschiedenen Phase, so erhält man für Röntgenstrahlen ein  $c_1$  von ungefähr 8 Vol% und für Neutronen  $c_1 \approx 7\text{Vol}\%$ . Errechnet man andererseits aus der chemischen Summenformel, für den Fall, daß die Probe vollständig phasensepariert, als amorphes  $\beta\text{-C}_3\text{N}_4$  in einer amorphen Restmatrix, vorliegt, den Wert der Volumenkonzentration der  $\beta\text{-C}_3\text{N}_4$ -Phase, so ergibt sich eine ungefähre Konzentration von  $c_1 \approx 40\text{ Vol}\%$ . Das bedeutet, daß die Probe bei zunehmender Temperatur noch Potential hätte weitere Ausscheidungen dieser Phase zu bilden. Im Fall von Ausscheidungen von amorphem  $\beta\text{-C}_3\text{N}_4$  in einer amorphen B-C-N-Matrix wäre also zu erwarten, daß die Zunahme der gestreuten Intensität mit zunehmender Auslagerungstemperatur dadurch verursacht wird, daß sich zum einen neue  $\beta\text{-C}_3\text{N}_4$ -Ausscheidungen bilden und zum anderen die bestehenden Ausscheidungen mit zunehmender Temperatur wachsen. Dies hätte zur Folge, daß der Volumenanteil der  $\beta\text{-C}_3\text{N}_4$ -Phase mit zunehmender Auslagerungstemperatur anwächst. In diesem Fall wäre daher ein Anwachsen der Invarianten mit zunehmender Auslagerungstemperatur zu erwarten, da der Volumenanteil der streuenden Regionen in die Gleichung der Invarianten (4.31) als multiplikativer Faktor eingeht. Genau dieses Temperaturverhalten läßt sich aber für die aus den Streuexperimenten ermittelten Invarianten, siehe Abbildung 6.18, nicht beobachten. Da sich die Invariante bei Temperatur des Probenmaterials nahezu nicht verändert, muß daraus geschlossen werden, daß der Volumenanteil  $c_1$  der Inhomogenitäten und das Quadrat der Streulängendichtedifferenz  $(\Delta\eta)^2$  nahezu unabhängig von der Auslagerungstemperatur sind.

Auf der anderen Seite nimmt aber die aus dem Modell bestimmte Funktion  $I^V_{HS}(0,T)$

mit zunehmender Auslagerungstemperatur stetig zu, das wie bereits in Kapitel 6.1.2.4 diskutiert, nur durch ein Anwachsen des Korrelationsvolumens  $V_c^{HS}$ , d.h., der Ausdehnung der Ausscheidungen, erklärt werden kann.

Derartige Verhältnisse (Wachstum der Inhomogenitäten bei gleichbleibendem Volumenanteil) können jedoch nur dann vorliegen, wenn das untersuchte Probenmaterial zweiphasig ist, d.h., bereits nach der Thermolyse vollständig phasensepariert vorliegt, was aber wie oben gezeigt, für den Fall der Ausscheidungsphase  $\beta$ -C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> nicht bestätigt werden konnte. Die andere Möglichkeit besteht darin, daß die Inhomogenitäten Poren darstellen, die in einer ansonsten homogenen B-C-N-Matrix vorliegen.

Für die mittelreichweitige Struktur des untersuchten keramischen Materials muß daher gelten:

- Die untersuchten B-C-N-Proben liegen nicht als zwei amorphe Phasen vor sondern sie bestehen aus einer amorphen B-C-N-Phase in der sich Poren, d.h. Inhomogenitäten einer Streulängendichte von Null, befinden.
- Die Poren sind bereits nach der Thermolyse bei einer Temperatur von 1100°C in den Probenmaterialien vorhanden. Das Korrelationsvolumen der Poren ist sehr klein ( $R_{Kugel} \approx 4\text{\AA}$ ). Aus diesem Grund wird im weiteren Verlauf dieser Arbeit nicht von Poren gesprochen sondern nur noch der Begriff des freien Volumen verwendet.
- Der aus der Invarianten berechnete Gehalt des freien Volumens  $c_1$  beläuft sich auf ungefähr 4 Vol% und ändert sich mit zunehmender Auslagerungstemperatur nahezu nicht.
- Der Grund für den starken Anstieg der gestreuten Intensität mit zunehmender Auslagerungstemperatur liegt in der Vergrößerung des Korrelationsvolumen  $V_c^{HS}$ . Dies bedeutet, daß die mittlere Größe der freien Volumen mit zunehmender Auslagerungstemperatur anwachsen ( $R_{Kugel} \approx 8\text{\AA}$ ) bei gleichzeitiger Abnahme von deren Anzahldichte. Eine Temperung der keramischen Materialien bewirkt daher eine Vergrößerung ihrer inhomogenen Struktur.

An dieser Stelle soll noch einmal auf die in Kapitel 6.1.2.6 angesprochene Dichtefluktuation in Form von Bereichen größerer Dichte neben Bereichen geringerer Dichte in der amorphen Struktur als Alternative zu Poren zurückgekommen werden. In diesem Fall wäre der Kontrast  $\Delta\eta$  kleiner als bei Poren und damit der aus der Invarianten nach Gleichung 6.6 bestimmte Volumenanteil  $c_1$  größer als 4 Vol%. Bereiche mit größerer Dichte kann man sich als Bereiche mit höherer Ordnung der Atomanordnung vorstellen. Weiterhin kann man sich vorstellen, daß diese Bereiche bei Temperung wachsen. Kaum dagegen ist in diesem Bild erklärbar, daß dieses Wachstum auf Kosten der kleineren Bereiche stattfinden soll, daß also kleinere Bereiche mit höherer atomarer Ordnung verschwinden. Vielmehr würde man hier erwarten, daß der Volumenanteil wächst, was allerdings nicht im Einklang mit der nahezu konstanten Invarianten steht.

Zusammenfassend lassen sich daher derartige strukturelle Verhältnisse wie in Abbildung 6.20 gezeigt beschreiben.

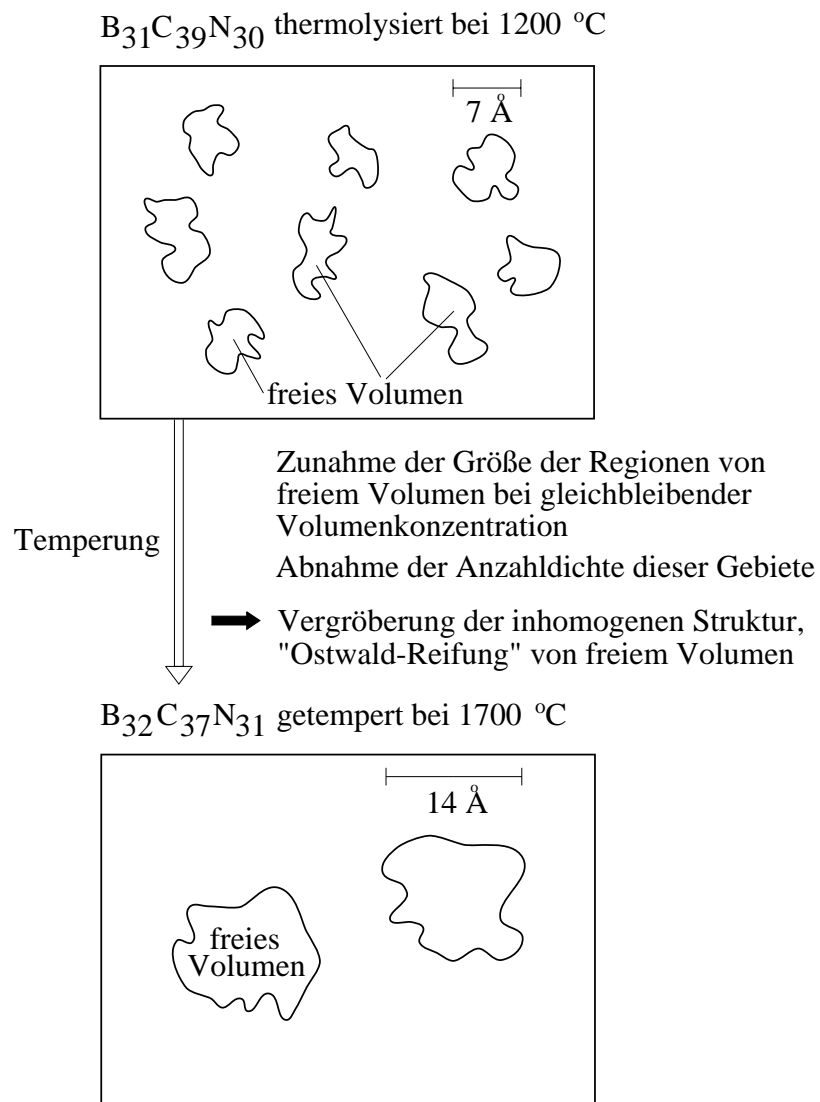


Abbildung 6.20: Amorphes B-C-N; Modell für die mittelreichweitige Struktur und deren Verhalten bei einer Wärmebehandlung zwischen 1100°C und 1700°C.

### 6.1.3 Zusammenfassung der Ergebnisse der Kleinwinkelstreuung

Röntgen- und Neutronenkleinwinkelstreuexperimente zeigen, daß die untersuchten amorphen B-C-N-Keramiken und deren Auslagerungsprodukte inhomogen sind. Mit Hilfe einer Guinier-Abschätzung kann der Radius der streuenden Inhomogenitäten bestimmt werden. Die berechneten Streuradien zeigen eine starke Abhängigkeit von Auslagerungszeit und -temperatur. Bei einer Temperatur von 1100°C beträgt der mittlere Guinier-Radius der in den Probenmaterialien enthaltenen Inhomogenitäten ungefähr 3 Å. Eine Auslagerung der keramischen Materialien bei höheren Temperaturen und/oder längeren Zeiten bewirkt ein Wachstum der Inhomogenitäten. Bei einer Temperatur von 2000°C beträgt der Radius etwa 8 Å. Das Wachstum der Inhomogenitäten bei Temperung der Keramiken kann mit Hilfe eines Harten-Kugel-Modells verifiziert werden. Die Kinetik des Wachstumsprozesses läßt sich quantitativ über ein Relaxationsmodell beschreiben, aus dem eine effektive Aktivierungsenergie von ca. 100 kJ/mol abgeleitet werden kann.

Mit Hilfe der Röntgenkleinwinkeluntersuchungen kann gezeigt werden, daß die isotopensubstituierten Proben dieselbe mittelreichweitige Struktur besitzen wie die Proben mit natürlichen Isotopen. Dieses Ergebnis liefert die Grundvoraussetzung für die bei den Neutronenkleinwinkelexperimenten angewandte Kontrastvariation durch Isotopensubstitution.

Durch Bestimmung der Streuintensität  $I_{HS}^V(0, T)$  beim Streuwinkel Null und der integralen Invarianten  $Q$  kann anhand der durch die Experimente gegebenen Kontrastvariation gezeigt werden, daß die untersuchten Materialien einphasig sind. Sie bestehen aus einer amorphen, ternären B-C-N-Phase in der als einzige Inhomogenität freies Volumen mit einem Volumenanteil von ungefähr 4 Vol% vorliegt. Aus der Beobachtung, daß die berechnete Invarianten  $Q$  über den untersuchten Temperaturbereich der Proben konstant bleibt, folgt, daß sich der Volumenanteil, der von freiem Volumen innerhalb des Materials eingenommen wird, durch eine Wärmebehandlung nahezu nicht ändert. Die Zunahme von  $I_{HS}^V(0)$  und des Guinier-Radius  $R_S$  mit zunehmender Temperatur zeigt, daß eine Wärmebehandlung der Proben eine Vergrößerung der inhomogenen Struktur bewirkt. Eine Phasenseparation der Keramiken läßt sich bis zur vollständigen Zersetzung des Materials bei ca. 1800°C nicht feststellen. Mit zunehmender Temperatur nimmt lediglich die mittlere Größe der von freiem Volumen eingenommenen Bereiche zu und deren Anzahldichte entsprechend ab. Dieser Vorgang stellt eine „Ostwald-Reifung“ des freien Volumens dar.



## 6.2 Positronenzerstrahlung

Positronlebensdauermessungen ermöglichen den empfindlichen und spezifischen Nachweis von freiem Volumen auf atomarer Skala und wurden aus diesem Grund zur Untersuchung des freien Volumens in den B-C-N-Precursorkeramiken eingesetzt. Tritt ein Positron ( $e^+$ ), das beispielsweise aus einer radioaktiven Quelle ( $\beta^+$ -Strahler) emittiert wird, in einen Festkörper ein, so wird es sehr schnell (innerhalb von ca.  $10^{-12}$  s) auf thermische Energie abgebremst [137,138]. Mit dieser thermischen Energie kann nun das Positron im Festkörper diffundieren, bis es schließlich durch eine Reaktion mit einem Elektron unter Aussendung von 511 keV  $\gamma$ -Quanten vernichtet wird. Für die Lebensdauer des Positrons in einem Festkörper gilt

$$\tau \propto \int \{\Gamma(n_-(r))|\Psi_+(r)|^2 dr\}^{-1} \quad . \quad (6.7)$$

Sie wird durch den Überlapp der  $e^+$ -Wellenfunktion  $\Psi_+(r)$  und der durch die  $e^+e^-$ -Coulomb-Wechselwirkung erhöhten lokalen Elektronendichte  $\Gamma(n_-(r))$  bestimmt [138]. Auf ihrem Diffusionsweg können Positronen jedoch an freien Volumina, wie Leerstellen und Leerstellenagglomeraten, eingefangen und lokalisiert werden, was aufgrund der dort herrschenden geringeren Elektronendichte zu einer charakteristischen Erhöhung der Positronenlebensdauer führt.

### 6.2.1 Positronenlebensdauerbestimmung in Abhängigkeit von $T$

Die Positronenlebensdauermessungen zur Untersuchung der herstellungsbedingten freien Volumina bei Raumtemperatur wurden mit einem Lebensdauerspektrometer in einer Proben-Quellen-Anordnung am Institut für Theoretische und Angewandte Physik, Uni-Stuttgart unter Leitung von Herrn Prof. Dr. H.-E. Schäfer von Herrn K. Reichle durchgeführt. Bei dieser Anordnung wird ein Isotop, das durch  $\beta$ -Zerfall Positronen aussendet, direkt von dem Pulvermaterial der B-C-N-Meßprobe umgeben. Für die Positronenlebensdauermessungen wurde hierbei das  $^{22}\text{Na}$ -Isotop verwendet, bei dem nach der Positronenemission der Tochterkern nahezu zeitgleich ein „promptes“  $\gamma$ -Quant aussendet. Das erlaubt die Bestimmung der Positronenlebensdauer aus der Zeitdifferenz der Emission dieses  $\gamma$ -Quants und des Zerstrahlungsquants (sogenannte  $\gamma\gamma$ -Koinzidenz). Hierbei erlaubt die hohe Energie des Bildungsquants eine gute experimentelle Unterscheidung vom Zerstrahlungsquant. Eine detaillierte Beschreibung des für die Lebensdauermessungen nach der  $\gamma\gamma$ -Methode verwendeten „schnelllangsam“-Koinzidenzspektrometers findet sich bei [139]. Der Nachweis der beiden  $\gamma$ -Quanten erfolgt bei diesem Spektrometer jeweils mit einem Plastiksziintillator ( $\text{BaF}_2$ ), dessen schnell abklingendes Lumineszenzsignal über einen Photomultiplier in ein elektronisches Signal umgewandelt wird. Die Namensgebung des Spektrometers rührt dabei daher, daß dieses Signal bezüglich des Zeitpunktes seines Auftretens in einem schnellen Meßkreis und bezüglich seiner Energie in einem langsamen Meßkreis weiterverarbeitet wird.

In Abbildung 6.21 sind die Lebensdauerspektren zweier bei unterschiedlichen Temperaturen für 16 Stunden unter Stickstoffatmosphäre ausgelagerter B-C-N-Keramikproben gezeigt. Die dort jeweils angegebene Koinzidenz  $N(t)$  stellt eine Faltung der Zerstrahlungsfunktion  $W(t)$

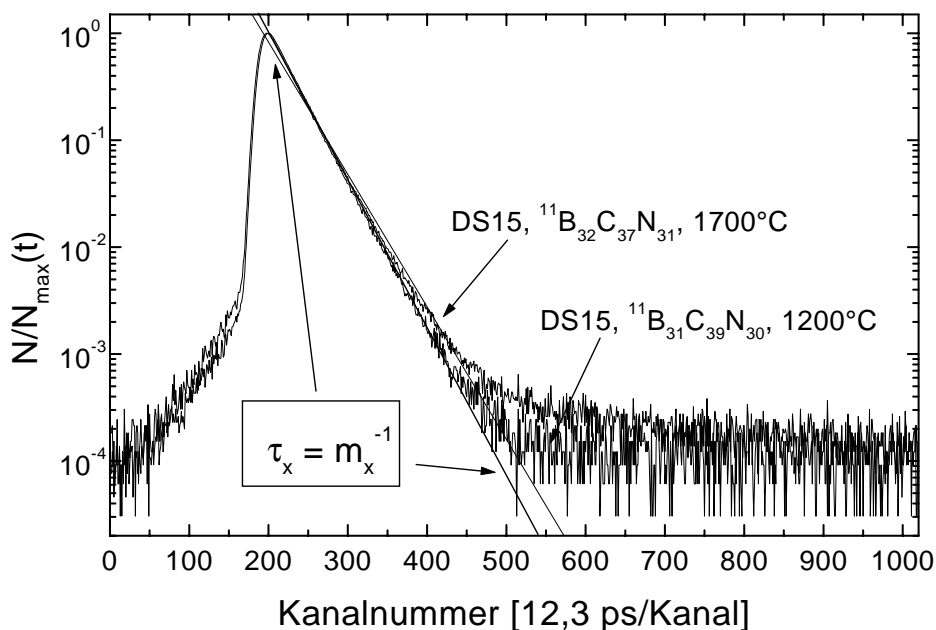


Abbildung 6.21: Amorphes  $^{11}\text{B-C-N}$ ; Positronenlebensdauerspektren gezeigt für zwei Proben, die sich in ihrer Auslagerungstemperatur unterscheiden [140]. Die Zeitskala wird durch die Kanalnummern repräsentiert.

([141]) mit der apparativen Zeitauflösungsfunktion  $R(t)$  dar. Der Untergrund in den Spektren wird von zufälligen Koinzidenzen verursacht. Über die Anzahl und die Größe der in den einzelnen Spektren auftretenden Steigungen der rechten Flanken können durch Bildung des Kehrwerts dieser Steigungen die zugehörigen Lebensdauern der Positronen bestimmt werden. Anhand der unterschiedlichen reziproken Steigungen der beiden Positronenlebensdauerspektren läßt sich rein qualitativ erkennen, daß die Positronenlebensdauer  $\tau_x$  der bei  $1200^\circ\text{C}$  getemperten Probe geringer ist als die der bei  $1700^\circ\text{C}$  ausgelagerten Probe. Die aus den Spektren gewonnenen Lebensdauern  $\tau_x$  und deren Intensitätsanteil  $I_x$  sowie die mittleren Lebensdauer  $\tau_m$  der einzelnen Proben sind in Tabelle 6.14 zusammengefaßt. Wie aus der Tabelle hervor-

Probe	Temp. [ $^\circ\text{C}$ ]	Lebensdauer [ps]			Intensität [%]	
		$\tau_m$	$\tau_1$	$\tau_2$	$I_1$	$I_2$
$^{11}\text{B}_{31}\text{C}_{39}^{\text{nat}}\text{N}_{30}$	1200	370	357	513	91,5	8,5
$^{11}\text{B}_{32}\text{C}_{37}^{\text{nat}}\text{N}_{31}$	1700	380	372	1881	99,6	0,4

Tabelle 6.14: Amorphes  $^{11}\text{B-C-N}$ : Positronenlebensdauer in Abhängigkeit von der Auslagerungstemperatur.

geht, nimmt die Lebensdauer inklusive der mittleren Positronenlebensdauer mit zunehmender Auslagerungstemperatur eindeutig zu.

### 6.2.2 Korrelation der Lebensdauer mit der Größe des freien Volumens

Für die Korrelationen der gemessenen mittleren Lebensdauer mit der Größe der freien Volumen wurde Silizium als Referenzstandard verwendet. Hierzu lagen Untersuchungen der Abhängigkeit der Positronenlebensdauer von der Größe freier Volumen in Silizium von R. Würschum und H.-E. Schaefer vor [142]. Vergleicht man nun die aus den Positronenlebensdauerspektren der B-C-N-Keramiken erhaltenen mittlere Lebensdauern mit denen, die aus den Lebensdauermessungen für Silizium resultieren, so können die in den Keramiken vorliegenden freien Volumen anhand der Eichkurve von Silizium abgeschätzt werden. In Abbildung 6.22 ist dieses Vorgehen für die  $^{11}\text{B}_{31}\text{C}_{39}\text{N}_{30}$ ,  $1200^\circ\text{C}$ -Probe demonstriert. Die gemessene

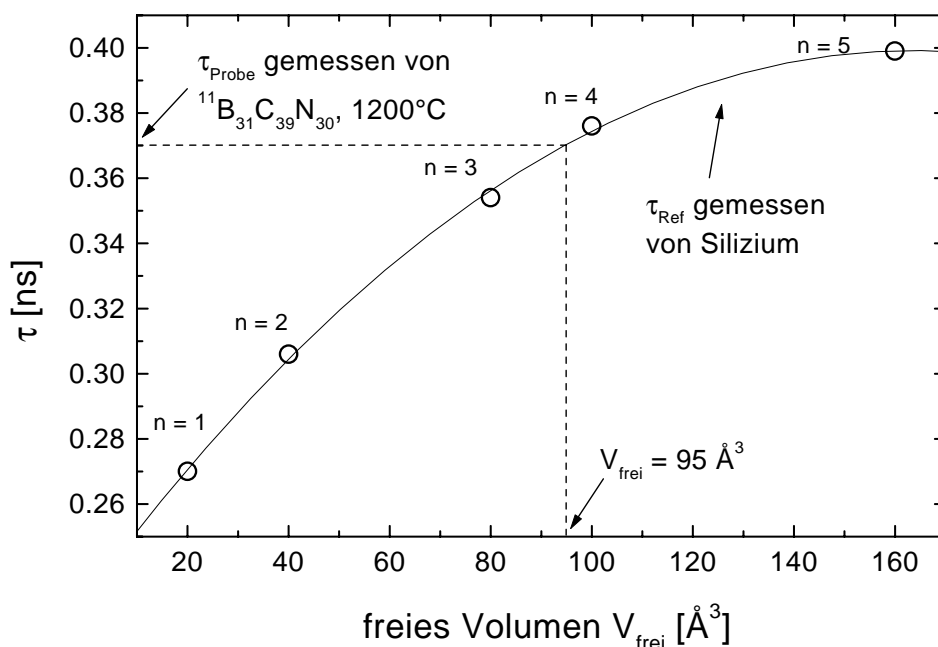


Abbildung 6.22: Vergleich der an  $^{11}\text{B}_{31}\text{C}_{39}\text{N}_{30}$ ,  $1200^\circ\text{C}$ -Probe gemessenen Positronenlebensdauer mit der Positronenlebensdauer in Abhängigkeit von der Größe der freien Volumina in Silizium [142]. Silizium dient als Referenzstandard.

mittlere Lebensdauer  $\tau_m$  von ca. 370 ps lässt sich über die Eichkurve des Siliziums einem freien Volumen von ca.  $95 \text{ Å}^3$  zuordnen. Setzt man in erster Näherung eine Kugelgeometrie des detektierten freien Volumens voraus, so lässt sich ein zugehöriger Kugelradius von  $r_{\text{freiesVol.}} = 2,8 \text{ Å}$  angeben. Diese Größe steht in sehr gutem Einklang mit den aus den Kleinwinkelstreuexperimenten gefundenen Ergebnissen. Für die bei  $1700^\circ\text{C}$  getemperte Probe ergibt sich analog dazu ein freies Volumen von ca.  $110 \text{ Å}^3$ , das einem Kugelradius von  $r_{\text{freiesVol.}} = 3,0 \text{ Å}$  entspricht. Dieser Wert ist jedoch mit Vorsicht zu betrachten, da trotz zweimaliger Messung der  $1700^\circ\text{C}$ -Probe keine geeignete apparative Zeitauflösungsfunktion mit einer Varianz nahe Eins für diese Probe gefunden werden konnte [140]. Zudem kann der verwendete Referenzstandard Silizium für eine Lebenszeit von  $\tau > 0,37 \text{ ns}$  nur noch für eine rein qualitative Größenordnungsbestimmung des in den Proben vorkommenden freien Volumens verwendet werden. In Abbildung 6.22 macht sich dies vor allem durch den relativ

flachen Verlauf der Siliziumeichkurve bemerkbar.

Betrachtet man daher eher den Verlauf der Lebensdauerspektren beider Proben, so ist eine eindeutige Steigungsänderung zu erkennen, was bedeutet, daß die an der 1700°C-Probe gemessene Lebensdauer zu klein ausfällt. Es zeichnet sich also auch bei diesen Messungen wieder die bereits mit den Kleinwinkelstreuexperimenten gefundene Tendenz ab, daß sich die in den keramischen Materialien vorliegenden Inhomogenitäten mit zunehmender Auslagerungstemperatur vergrößern.

Zusammenfassend läßt sich daher aus den Positronenlebensdauermessungen schlußfolgern:

- In den untersuchten amorphen Keramiken konnte freies Volumen nachgewiesen werden.
- Die Größe des freien Volumens beläuft sich bei einer Auslagerungstemperatur von 1200°C auf ca.  $95 \text{ \AA}^3$ , was einem zugehörigen Kugelradius von etwa  $r_{\text{freiesVol.}} = 2,8 \text{ \AA}$  entspricht.
- Mit zunehmender Auslagerungstemperatur steigt die mittlere Lebensdauer der Positronen in den Proben an, was bedeutet, daß die Größe des freien Volumens zunimmt. Dies entspricht einer Vergrößerung der Inhomogenitäten bei Temperung der Materialien.

Bei den Positronlebensdaueruntersuchungen ließ sich qualitativ mit zunehmender Auslagerungstemperatur eine Vergrößerung des in den keramischen Materialien vorliegenden freien Volumens beobachten. Eine quantitative Übereinstimmung der Vergrößerung konnte hingegen nicht festgestellt werden.

## 6.3 Weitwinkelstreuuntersuchungen

Die in Kapitel 6.1 beschriebenen Kleinwinkelstreuuntersuchungen an amorphen B-C-N-Keramiken lieferten wertvolle Hinweise auf die in Thermolysekeramiken vorliegenden Inhomogenitäten und das Temperaturverhalten der mittelreichweitigen Struktur dieser Materialien. Da jedoch in die Auswertung und Diskussion der experimentellen Kleinwinkelstredaten die beschriebenen Modellannahmen und Näherungen eingehen, ist es sinnvoll, die abgeleiteten Ergebnisse mit Hilfe von Weitwinkelstreuuntersuchungen zu überprüfen. Sind die bestehenden Materialien tatsächlich einphasig und enthalten sie als einzige Inhomogenitäten nur Poren, so sollte sich dies auch in Weitwinkelstreuexperimenten bemerkbar machen. Zudem kann mit dieser Methode die aus der Kleinwinkelstreuung abgeleitete Aussage, daß sich in den Keramiken keine  $\beta$ -C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Phase ausscheidet, überprüft werden. Darüber hinaus bieten Weitwinkelstreuexperimente die Möglichkeit, Informationen über die in den B-C-N-Keramiken vorliegende atomare Nahordnung zu gewinnen.

### 6.3.1 Röntgenweitwinkelstreuung mit Synchrotronstrahlung, ESRF

#### 6.3.1.1 Totale Strukturaktoren in Abhängigkeit von der Temperatur

Wie die Röntgenkleinwinkelstreuuntersuchungen zeigten, besitzen die bei gleicher Temperatur ausgelagerten B-C-N- und <sup>11</sup>B-C-N-Proben die gleiche mittelreichweitige Struktur. Da für die Neutronenstreuuntersuchungen jedoch wiederum eine <sup>11</sup>B-Substitution notwendig war, werden im Folgenden nur noch die <sup>11</sup>B-C-N-Proben miteinander verglichen und diskutiert.

Die totalen Strukturaktoren der durch Auslagerung von Teilen der <sup>11</sup>B<sub>35</sub>C<sub>40</sub>N<sub>25</sub>/1100°C-Probe entstandenen Proben sind in Abbildung 6.23 dargestellt. Wie zu sehen ist, zeigen die Kurven einen sehr ähnlichen Verlauf. Bis zu einem Impulsübertrag von  $q = 6 \text{ \AA}^{-1}$  ist ein kleineres Maxima gefolgt von zwei Hauptmaxima bei ungefähr 3,1 und 5,2  $\text{\AA}^{-1}$  zu beobachten. Im Bereich von  $q = 6 \text{ \AA}^{-1}$  bis 19  $\text{\AA}^{-1}$  treten bei 1200°C mehrere kleine Nebenmaxima auf. Bei Betrachtung des Bereichs mittlerer bis höherer Beträge des Impulsübertrages kann man erkennen, daß zusätzlich bei allen untersuchten Temperaturen langwellige Oszillationen im Strukturfaktor auftreten. Zudem ist deutlich zu erkennen, daß sich mit zunehmender Auslagerungstemperatur kleine scharfe Maxima aus den Schultern der ersten beiden Hauptmaxima ausbilden und gleichzeitig ein scharfes Hauptmaximum aus dem ersten Nebenmaximum entsteht (siehe Pfeile bei  $S(q)/1600^\circ\text{C}$ ). Beides deutet darauf hin, daß das Material in kleinen Bereichen beginnt zu kristallisieren. Die Maxima lassen sich den (002)-, (004)- und (200)-Reflexen einer hexagonalen Struktur zuordnen. Weiterhin ist zu beobachten, daß die Maxima im Strukturfaktor mit zunehmender Auslagerungstemperatur ausgeprägter werden. Dies zeigt, daß die Reichweite der Ordnung in der amorphen Keramik zunimmt. Ein Einfluß einer Temperaturbehandlung der keramischen Materialien auf die Strukturaktoren ist somit zwar erkennbar, jedoch sind die strukturellen Änderungen, die durch die Temperbehandlung bewirkt werden offenbar recht klein.

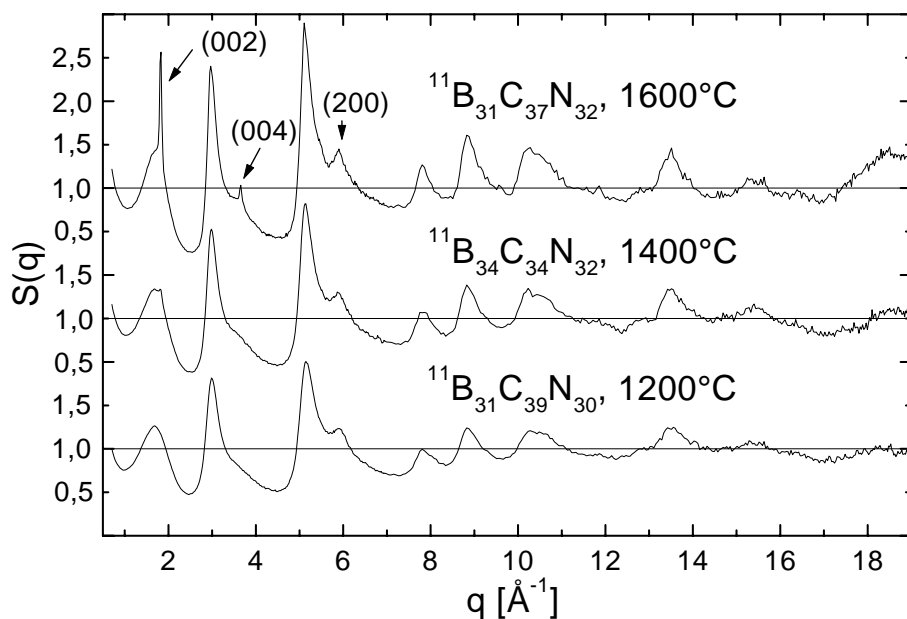


Abbildung 6.23: Amorphes  $^{11}\text{B-C-N}$ ; totale Röntgenstrukturfaktoren (Synchrotron:  $\lambda = 0,6204 \text{ \AA}$ ) für Proben, die bei unterschiedlichen Temperaturen für 16 h in Stickstoffatmosphäre ausgelagert wurden.

### 6.3.1.2 Totale Paarkorrelationsfunktionen in Abhängigkeit von der Temperatur

Die sich aus den in Abbildung 6.23 gezeigten Strukturfaktoren durch Fouriertransformation ergebenden totalen Paarkorrelationsfunktionen  $G(r)$  der bei unterschiedlichen Temperaturen geglühten B-C-N-Proben sind in Abbildung 6.24 dargestellt. Deutlich zu sehen sind fünf ausgeprägte Maxima bei  $r = 1,41, 2,48, 3,81, 4,29$  und  $5,06 \text{ \AA}$  neben einem kleineren Nebenmaximum bei  $r = 2,89 \text{ \AA}$ . Im Bereich  $r < 1,2 \text{ \AA}$  treten Oszillationen um den theoretischen erwarteten Verlauf  $G(r) = -4\pi\rho \cdot r$  auf. Diese sind nicht physikalischer Natur sondern werden dadurch verursacht, daß bei der Fouriertransformation der Strukturfaktoren nur ein endliches ( $0 \text{ \AA}^{-1} < q < 19 \text{ \AA}^{-1}$ ) Datenfenster zur Verfügung steht. Der Vergleich der drei Kurven zeigt wie es sich bei der Betrachtung der totalen Strukturfaktoren bereits angedeutet hat, daß eine Temperung der keramischen Probenmaterialien nur sehr geringe Veränderungen in den die atomare Struktur im realen Raum beschreibenden Paarkorrelationsfunktionen hat. Jedoch zeigen die drei Maxima im Bereich zwischen  $3,5 \text{ \AA}$  und  $5,5 \text{ \AA}$ , daß sich mit zunehmender Temperatur eine ausgeprägtere Nahordnung einstellt.

## 6.3.2 Neutronenweitwinkelstreuung, ISIS

### 6.3.2.1 Abschätzung des Wasserstoffgehalts der Proben

Wie bereits in Kapitel 5.1.6 aufgezeigt wurde, ergab die chemische Analyse, daß die Proben der Probencharge DS15 Wasserstoff enthalten, wobei der Wasserstoffgehalt der Proben mit

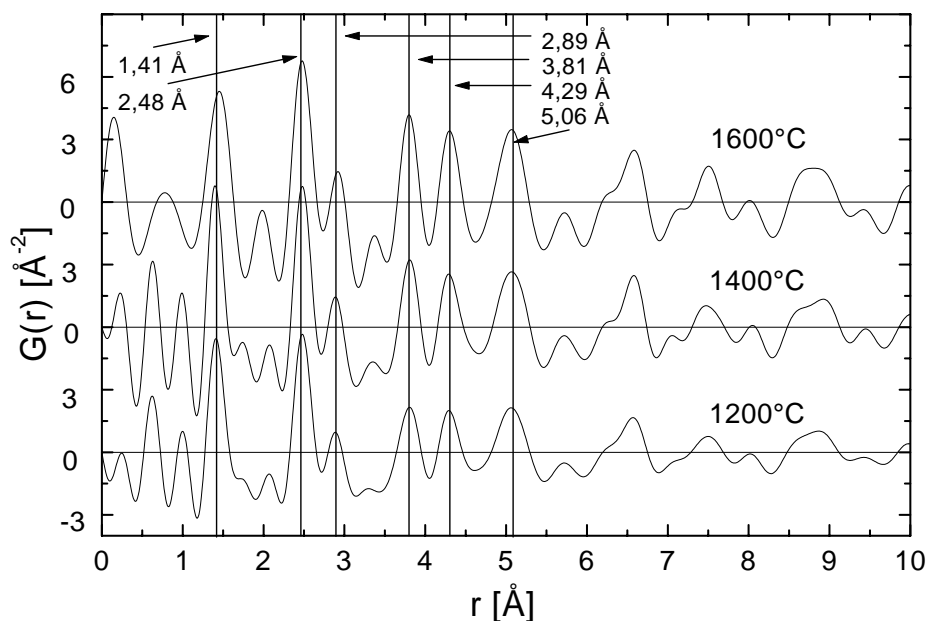


Abbildung 6.24: Amorphes  $^{11}\text{B-C-N}$ ; totale Paarkorrelationsfunktionen  $G(r)$  der bei unterschiedlichen Temperaturen geglähten Proben. (Röntgenstreuung Synchrotron:  $\lambda = 0,6204 \text{ \AA}$ ).

zunehmender Auslagerungstemperatur abnimmt und letztendlich unterhalb der Nachweisgrenze ( $> 1 \text{ At\%}$ ) liegt.

In Abbildung 6.25 sind die auf die Atomzahl normierten totalen differentiellen Streuquerschnitte der untersuchten  $^{11}\text{B-C-N}$ -Proben der Probencharge DS15 dargestellt. Aus der Abbildung geht hervor, daß der totale differentielle Streuquerschnitt der Proben aus mehreren Beiträgen besteht. Wie in Kapitel 5.6.3 gezeigt (gleichung 5.48) oszilliert der totale differentielle Streuquerschnitt um den kohärenten Eigenstreuanteil  $\sum_i^3 c_i \cdot b_i^2$  (nach Korrektur auf den inelastischen Effekt  $P_i^\lambda(\Theta)$  [124]). Wie aber zu sehen ist, liegt der Streuquerschnitt höher und weist eine leichte Verbiegung auf, was durch einen zusätzlichen Streubeitrag erklärt wird. Dieser Streubeitrag liegt bei der bei  $1100^\circ\text{C}$  thermolysierten Probe höher als bei zusätzlich geglähten Proben. Dies wird darauf zurückgeführt, daß in der bei  $1100^\circ\text{C}$  thermolysierten Probe einige Atomprozent Wasserstoff enthalten sind, die aufgrund des großen inkohärenten Streuquerschnitts des Wasserstoffs ( $\sigma_{ink}^H = 79,9 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^2$  bei  $\lambda = 1,8 \text{ \AA}$ ) diese Differenzen verursachen.

Der Wasserstoffgehalt einer Probe läßt sich nun aus der Differenz zwischen dem gemessenen totalen differentiellen Streuquerschnitt einer Probe und deren Eigenstreuanteil abschätzen, wenn der bei einer Wellenlänge von  $\lambda = 1,8 \text{ \AA}$  tabellierte Wert  $\sigma_{tot}^H = 81,67 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^2$  des totalen Streuquerschnitts des Wasserstoffs verwendet wird [62]. Ist  $\bar{S}$  der Wert, um den der gemessene totale differentielle Streuquerschnitt einer Probe os-

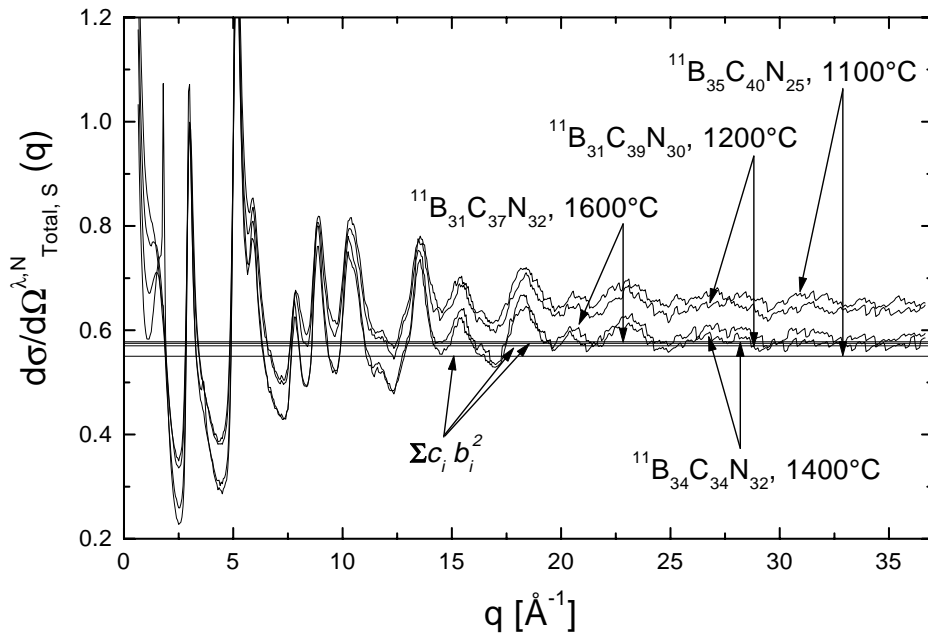


Abbildung 6.25: Amorphes  $^{11}\text{B-C-N}$ ; Aus Neutronenstreuung (Instrument SANDALS, mit Detektorgruppe 1 gemessen) resultierender totaler differentieller Streuquerschnitt der bei verschiedenen Temperaturen ausgelagerten Proben der Probenserie DS15.

zilliert, so läßt sich der Wasserstoffgehalt  $c^H$  einer Probe berechnen zu:

$$c^H \approx \frac{4\pi \cdot (\bar{S} - \sum_i^3 c_i \cdot b_i^2)}{\sigma_{tot}^H} \quad (6.8)$$

Die auf diese Weise abgeschätzten Wasserstoffkonzentrationen der einzelnen Proben sind zusammen mit den Mittelwerten  $\bar{S}$  und den Eigenstreuanteilen  $\sum_i^3 c_i \cdot b_i^2$  in Tabelle 6.15 wiedergegeben. Wie der Tabelle zu entnehmen ist, liegen in den Proben sehr niedrige Was-

Probe	Temp. [°C]	$\sum_i^3 c_i \cdot b_i^2$ [ $10^{-24} \text{ cm}^2$ ]	$\bar{S}$ [ $10^{-24} \text{ cm}^2$ ]	$c^H$ [At%]
$^{11}\text{B}_{35}\text{C}_{40}^{nat}\text{N}_{25}$	1100	0,550	0,65	1,54
$^{11}\text{B}_{31}\text{C}_{39}^{nat}\text{N}_{30}$	1200	0,570	0,63	0,92
$^{11}\text{B}_{34}\text{C}_{34}^{nat}\text{N}_{32}$	1400	0,578	0,575	0,05
$^{11}\text{B}_{31}\text{C}_{37}^{nat}\text{N}_{32}$	1600	0,576	0,58	0,06

Tabelle 6.15: Amorphes  $^{11}\text{B-C-N}$ : Abschätzung des Wasserstoffgehalts der untersuchten Proben aus den totalen differentiellen Streuquerschnitten der Neutronenstreuung.

serstoffgehalte vor, die mit steigender Temperatur abnehmen. Diese Tatsache deutet darauf hin, daß der in den Proben enthaltene Wasserstoff aus dem thermolysierten Polymer stammt und nicht nachträglich durch Luftkontakt der Proben in das Material gelangt ist. Offensichtlich liegen bei der Thermolysetemperatur (1100°) noch geringe Mengen an die Elemente Bor, Kohlenstoff oder Stickstoff gebundener Wasserstoff vor, dessen Gehalt mit zunehmender Auslagerungstemperatur abnimmt.



Der Vergleich der aus der Neutronenbeugung abgeschätzten Wasserstoffgehalte der Proben mit Ergebnissen, die aus der chemischen Analyse resultieren (siehe Tabelle 5.7), zeigt eine starke Diskrepanz in den Werten für Temperaturen von 1100° bis 1200°. Eine Erklärung hierfür ist wohl in dem hydrophilen Charakter der Probenmaterialien zu suchen. Tatsache ist, daß die unter Schutzgas hergestellten und gelagerten Proben vor der Elementaranalyse unvorhergesehenermaßen mehrere Tage der Umgebungsluft ausgesetzt waren. Diese Art der Probenbehandlung legt daher den Schluß nahe, daß die Proben während sie der Umgebungsluft ausgesetzt waren, Kontaminationen durch Wasser und Sauerstoff erhalten haben. Durch Untersuchungen konnte jedoch festgestellt werden, daß es sich hierbei um reversible Prozesse, d.h. um Ad- und Desorptionsprozesse an der Pulveroberfläche handelt. Denn werden die Proben anschließend wieder unter Inertgasatmosphäre gelagert, so findet man, nach einer gewissen Verweildauer der Proben unter diesen definierten Bedingungen, in der Elementaranalyse nahezu die Ausgangswerte wieder.

### 6.3.2.2 Totale Strukturaktoren in Abhängigkeit von der Temperatur

Die mit den  $^{11}\text{B-C-N}$ -Proben aus den Neutronenweitwinkelstreuexperimenten gewonnenen totalen Strukturaktoren sind in Abbildung 6.26 veranschaulicht. Die dargestellten Strukturaktoren unterscheiden sich nur wenig von den in Abbildung 6.23 dargestellten Röntgenstrukturaktoren. Dieser Sachverhalt wird im anschließenden Kapitel 6.3.4 noch detaillierter erläutert. Auffallend ist die Tatsache, daß sich die unterschiedlichen Auslagerungstempera-

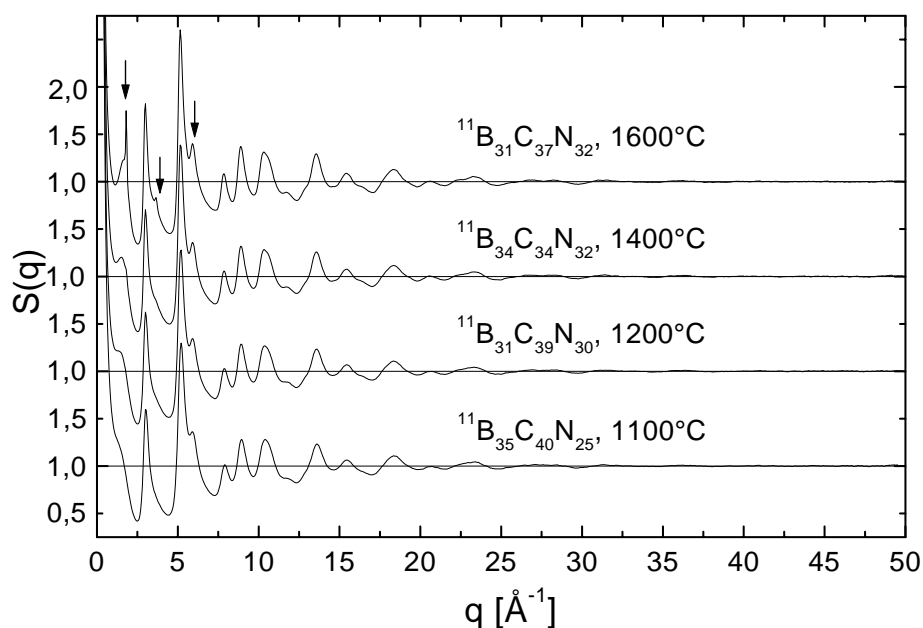


Abbildung 6.26: Amorphes  $^{11}\text{B-C-N}$ ; totale Strukturaktoren aus den Neutronenstreuexperimenten nach Faber und Ziman. Gezeigt für Proben, die bei unterschiedlichen Temperaturen für 16 h in Stickstoffatmosphäre ausgelagert wurden.

turen hauptsächlich durch einen unterschiedlichen Verlauf der Strukturaktoren bei kleinen

Impulsüberträgen  $q \approx 2 \text{ \AA}^{-1}$  bemerkbar machen. Im Bereich sehr kleiner  $q$ -Werte beginnt dann das in Kapitel 6.1 behandelte Kleinwinkelsignal. Im Bereich  $2.5 \text{ \AA}^{-1} < q < 50 \text{ \AA}^{-1}$  ist nahezu keine Veränderung der Strukturfaktoren durch die Temperaturbehandlung zu beobachten. Lediglich bei einer Temperatur von  $1600^\circ\text{C}$  treten weitere Maxima (durch Pfeile markiert) im Verlauf des Strukturfaktors auf, die wiederum auf die einsetzende Kristallisation des Materials bei dieser Temperatur hindeuten. Dieser Kristallisationseffekt ließ sich bereits in Kapitel 6.3.1.1 bei den Röntgenstrukturfaktoren bei dieser Auslagerungstemperatur beobachten. Diese fast identischen Verläufe der Strukturfaktoren mit zunehmender Auslagerungstemperatur läßt darauf schließen, daß die Atomordnung in der amorphen Struktur der Proben im untersuchten Temperaturbereich weitgehend temperaturunabhängig ist.

### 6.3.2.3 Totale Paarkorrelationsfunktionen in Abhängigkeit von der Temperatur

In Abbildung 6.27 sind die durch Fouriertransformation der in Abbildung 6.26 dargestellten totalen Strukturfaktoren gewonnenen totalen Paarkorrelationsfunktionen der Neutronenstreuexperimente der  $^{11}\text{B-C-N}$ -Proben zu sehen. Wiederum ist kaum eine Veränderung der

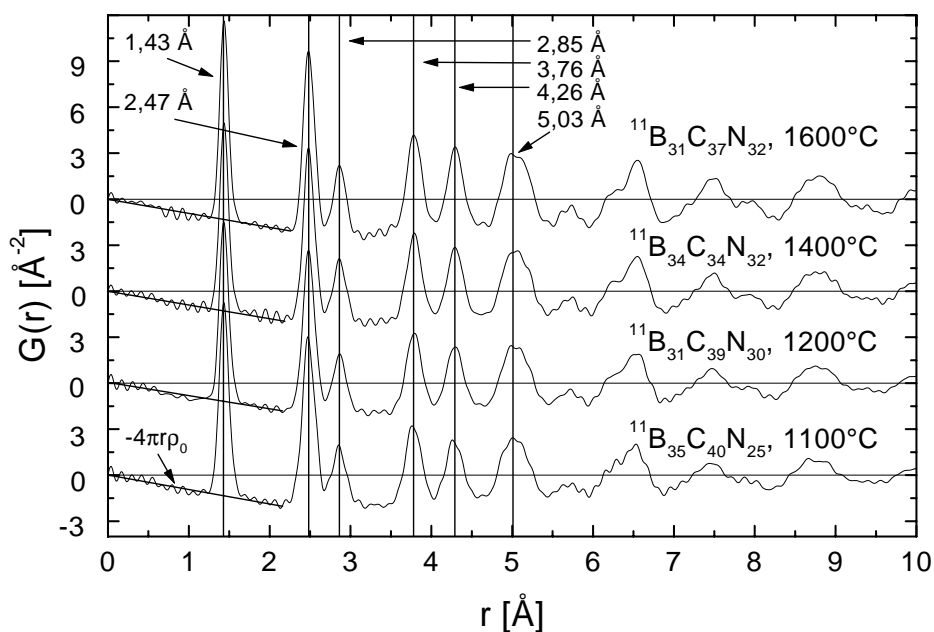


Abbildung 6.27: Amorphes  $^{11}\text{B-C-N}$ ; Neutronenstreuung. Totale Paarkorrelationsfunktionen  $G^{FZ}(r)$  der bei unterschiedlichen Temperaturen für 16 h in Stickstoffatmosphäre ausgelagerten Proben.

Paarkorrelationsfunktionen mit zunehmender Auslagerungstemperatur zu erkennen. Im Vergleich zur Röntgenstreuung zeigen die Paarkorrelationsfunktionen dieselben Maxima wie bei den Röntgenstreuexperimenten. Die Lage der Maxima, d.h. die Bindungsabstände  $r$ , sind in der Abbildung 6.27 angegeben. Da bei den Neutronenbeugungsexperimenten ein wesentlich größerer Bereich des Impulsübertrages zugänglich war (bis  $q = 50 \text{ \AA}^{-1}$ ), ist die Auflösung im realen Raum besser als bei den in Kapitel 6.3.1 vorgestellten Röntgenbeugungsexperi-

menten. Dies macht sich vor allem darin bemerkbar, daß die Maxima „schärfer“ ausgeprägt und dementsprechend höher sind. Außerdem fallen die durch den Abbrucheffect verursachten Amplituden der Oszillationen um die Funktionen  $f(r) = 4\pi \cdot \rho_0^{probe} \cdot r$  bei kleinen  $q$ -Werten wesentlich geringer aus.

### 6.3.3 Vergleich mit kristallinen Materialien

Alle chemischen Bindungen, die zwischen den Elementen Bor, Kohlenstoff und Stickstoff möglich sind, besitzen einen überwiegend kovalenten Bindungscharakter. Dies bedeutet für die einzelnen Elemente, daß sie relativ starke und eine genau definierte Anzahl von Bindungen mit ihren Bindungspartnern eingehen. Dabei ist die Anzahl der letztendlich ausgebildeten Bindungen sehr elementspezifisch und hängt wiederum stark von der jeweiligen Hybridisierung der Atome ab. Es ist daher zu erwarten, daß die atomare Nahordnung der Atome in den untersuchten amorphen B-C-N-Pulverkeramiken eine große Ähnlichkeit mit der atomaren Nahordnung in den kristallinen Strukturen der thermodynamisch stabilen und metastabilen Phasen aufweisen.

Die Tabelle 6.16 zeigt eine Aufstellung der atomaren Abstände und Koordinationszahlen, die in relevanten kristallinen Substanzen, die aus den Elementen Bor, Kohlenstoff und Stickstoff aufgebaut sind, auftreten. Zum Vergleich mit den untersuchten Proben sind die aus den Weitwinkelstreuexperimenten gewonnenen atomaren Abstände der Probe  $^{11}\text{B}_{31}\text{C}_{39}^{nat}\text{N}_{30}$ ,  $1200^\circ$  eingetragen. Da eine Temperung der keramischen Materialien keine detektierbare Verschiebung der atomaren Abstände in der Paarkorrelationsfunktion bewirkt, ist die gewählte Probe repräsentativ für solch einen Vergleich. Aus der Tabelle 6.16 geht hervor, daß der erste in den untersuchten B-C-N-Proben gefundene Bindungsabstand  $r = 1,41 \text{ \AA}$  (Röntgen) einerseits sehr gut mit dem C-C Bindungsabstand ( $r = 1,42 \text{ \AA}$ ) in kristallinem  $\alpha$ -Graphit und andererseits ebenfalls sehr gut mit der B-N Korrelation ( $r = 1,45 \text{ \AA}$ ) von hexagonalem Bornitrid übereinstimmt. Darüberhinaus besteht auch bei der zweiten Koordinationsschale, also bei  $2,48 \text{ \AA}$  (Röntgen) eine gute Übereinstimmung in der Lage des Maximum zwischen der amorphen Phase und den Bindungsabständen von  $\alpha$ -Graphit oder von hexagonalem Bornitrid. Diese Ähnlichkeiten in der Nahordnung der untersuchten Keramiken mit Graphit und Bornitrid setzt sich, wie in Tabelle 6.16 ersichtlich, auch für die dritte Koordinationsschale fort.

Es läßt sich daher aus den Weitwinkelbeugungsexperimenten eindeutig aufzeigen, daß die in den keramischen Materialien vorliegende(n) amorphe(n) Phase(n) keine atomare Struktur besitzt(en), die der von kristallinem  $\beta$ - $\text{C}_3\text{N}_4$ , kubischem Bornitrid, Diamant oder Borcarbiden ähnelt. Vielmehr zeigt die gute Übereinstimmung zwischen den gefundenen Atomabständen in den untersuchten amorphen Keramiken und den Atomabständen in kristallinem hexagonalem Graphit und hexagonalem Bornitrid, daß die strukturellen Grundbausteine der amorphen Keramiken „hexagonalen Charakter“ aufweisen. Es konnten jedoch keine Bindungsabstände des hexagonalen Gitters nachgewiesen werden, welche sich Atompaaren aus verschiedenen Gitterebenen zuordnen lassen. Damit gibt es also keinen Hinweis auf eine Ordnung der Schichten zueinander.

$^{11}\text{B}_{31}\text{C}_{39}^{\text{nat}}\text{N}_{30}$ , 1200°, Röntgen									
$r_{ij}$ [Å]	1,41	-	-	-	2,48	-	2,89	-	
$^{11}\text{B}_{31}\text{C}_{39}^{\text{nat}}\text{N}_{30}$ , 1200°, Neutronen									
$r_{ij}$ [Å]	1,43	-	-	-	2,47	-	2,85	-	
Diamant [143,144]	C-C	-	-	-	C-C	-	C-C	-	
$r_{ij}$ [Å]	1,54	-	-	-	2,52	-	2,96	-	
$Z_{ij}$	4	-	-	-	12	-	12	-	
$\alpha$ -Graphit [145-147]	C-C	-	-	-	C-C	-	C-C	-	
$r_{ij}$ [Å]	1,42	-	-	-	2,46	-	2,84	-	
$Z_{ij}$	3	-	-	-	6	-	3	-	
h-BN [148,149]	-	B-N	-	-	-	N-N	-	B-N	
$r_{ij}$ [Å]	-	1,45	-	-	-	2,51	-	2,89	
$Z_{ij}$	-	3	-	-	-	6	-	3	
c-BN [149,144]	-	B-N	-	-	-	N-N	-	B-N	
$r_{ij}$ [Å]	-	1,57	-	-	-	2,56	-	3,94	
$Z_{ij}$	-	4	-	-	-	12	-	12	
$\text{B}_4\text{C}$ [144]	-	-	-	B-C	-	-	-	-	
$r_{ij}$ [Å]	-	-	-	1,72	-	-	-	-	
$Z_{ij}$	-	-	-	3,2	-	-	-	-	
$\text{B}_4\text{C}_3$ [144]	-	-	-	B-C	-	-	-	-	
$r_{ij}$ [Å]	-	-	-	1,67	-	-	-	-	
$Z_{ij}$	-	-	-	3,43	-	-	-	-	
$\text{BC}_3$ [150]	C-C	-	-	B-C	-	-	-	-	
$r_{ij}$ [Å]	1,42	-	-	1,55	-	-	-	-	
$Z_{ij}$	3	-	-	3	-	-	-	-	
$\beta$ - $\text{C}_3\text{N}_4$ [151,144]	-	-	C-N	-	-	N-N	-	-	
$r_{ij}$ [Å]	-	-	1,47	-	-	2,46, 2,69	-	-	
$Z_{ij}$	-	-	3,43	-	-	-	-	-	

Tabelle 6.16: Auflistung von atomaren Abständen  $r_{ij}$  und Koordinationszahlen  $Z_{ij}$  in kristallinen Materialien des ternären Phasendiagramms B-C-N. Vergleichend dazu eingetragen sind die in der amorphen Probe  $^{11}\text{B}_{31}\text{C}_{39}^{\text{nat}}\text{N}_{30}$ , 1200° gefundenen atomaren Abstände.

Die strukturellen Grundeinheiten der amorphen Phase(n) der Keramiken bestehen daher offensichtlich aus planaren Sechseck-Ringen (Wabenstruktur) oder Bruchstücken solcher Ringe, auf denen sich die Atome nach den im Folgenden diskutierten Möglichkeiten anordnen können.

- Die Bor-, Kohlenstoff- und Stickstoffatome sind statistisch über die Sechseck-Ringe verteilt, d.h. es liegt nur eine einzige amorphe Phase in den Keramiken vor.
- Bor-, Kohlenstoff- und Stickstoffatome sind in jedem Sechseckring vorhanden, aber nicht statistisch verteilt. In dieser Anordnung der Atome sind Aspekte, wie die des Ladungsausgleichs im Gitter, etc. zu berücksichtigen. Dies könnte z.B. bedeuten, daß als kleinste Untereinheit ein Boratom immer neben einem Stickstoffatom eingebaut wird aufgrund des isoelektronischen Charakters dieser Einheit im Vergleich zu einer C-C Einheit. In der Literatur werden hier zahlreiche Varianten diskutiert [17,19,43,86, 27,45,11,46].
- Es liegen streng voneinander getrennte Kohlenstoff- und Bornitrid-Ringe als strukturelle Grundbausteine nebeneinander vor [24]. Das bedeutet, daß zwei amorphe Phasen in den keramischen Materialien koexistieren. Eine Phasenseparation der amorphen Materialien in zwei amorphe Phasen konnte bereits für Si-C-N-Keramiken beobachtet werden [126, 131].

Alle diese Varianten würden bei einem Weitwinkelbeugungsexperiment nahezu denselben Verlauf in den Paarkorrelationsfunktionen aufweisen, d.h. die gleichen Maxima würden auftreten. Im Folgenden wird daher versucht aus den Ergebnissen der angewendeten Kontrastvariation zwischen Röntgen- und Neutronenbeugung weitere detailliertere strukturelle Informationen über das untersuchte Probensystem zu gewinnen.

#### 6.3.4 Vergleich von Röntgen- und Neutronenweitwinkelstreuung

Mit Hilfe der Röntgen- und der Neutronenstreuung können zwei voneinander unabhängige totale Strukturformfaktoren ermittelt werden. Diese sind in Abbildung 6.28 dargestellt. Auf den ersten Blick lassen sich keine große Unterschiede in den relativen Höhen und Positionen der einzelnen Maxima feststellen. Auch die Form der Maxima in den Strukturformfaktoren ist nahezu identisch. Es fällt lediglich auf, daß im Bereich kleiner Impulsüberträge,  $q < 2 \text{ \AA}^{-1}$  die Kurven einen unterschiedlichen Verlauf aufzeigen.

Bei der genaueren Analyse der Wichtungsfaktoren (siehe hierzu Anhang A) zeigte sich, daß im untersuchten System B-C-N der Kontrast zwischen Röntgen- und Neutronenstrahlung sehr gering ist und daher nicht dazu benutzt werden kann, um eindeutig partielle Größen, d.h. die für ein Maximum verantwortlichen Paarkorrelationen, zu bestimmen. Daher soll im Folgenden nicht weiter auf die Aspekte der Kontrastvariation eingegangen werden.

Vielmehr sollen die unabhängig vom Kontrast auftretenden Unterschiede in den Röntgen- und Neutronenweitwinkelstreuformfaktoren im Detail diskutiert und die damit verbundenen Vor-

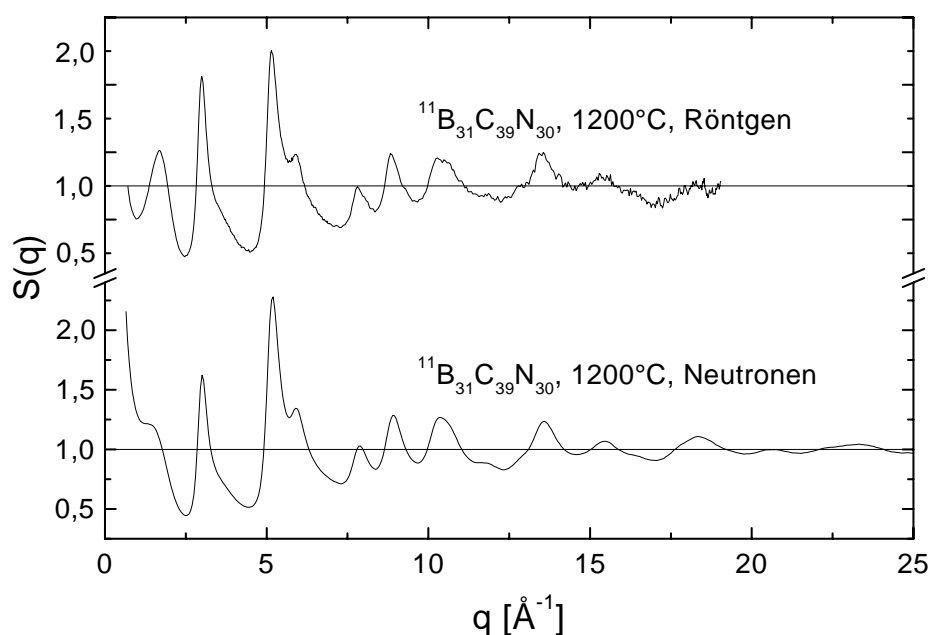


Abbildung 6.28: Amorphes  $^{11}\text{B-C-N}$ ; totale Strukturformfaktoren nach Faber und Ziman der Röntgen- und Neutronenstreuung gezeigt für die bei  $1200^\circ\text{C}$  für 16 h in Stickstoffatmosphäre ausgelagerte Probe der Probenserie DS15.

als auch Nachteile der verwendeten Strahlungsarten bei den Weitwinkelstreuuntersuchungen näher erläutert werden.

Betrachtet man vergleichend die aus den Röntgen- und Neutronenstreuexperimenten resultierenden Paarkorrelationsfunktionen, beispielsweise der Probe DS15,  $^{11}\text{B}_{31}\text{C}_{39}^{\text{nat}}\text{N}_{30}$ ,  $1200^\circ\text{C}$ , die in Abbildung 6.29 gezeigt sind, so ist zu erkennen, daß die ersten sechs „glaubwürdigen“ Maxima, welche in der Röntgenstreuung auftreten ( $1,41 \text{ \AA}$ ,  $2,48 \text{ \AA}$ ,  $2,89 \text{ \AA}$ ,  $3,81 \text{ \AA}$ ,  $4,29 \text{ \AA}$  und  $5,06 \text{ \AA}$ ) auch in der Paarkorrelationsfunktion der Neutronenstreuung zu finden sind. Dies war, wie bereits erwähnt, aufgrund des nicht vorhandenen Kontrastes zwischen den zwei Strahlungsarten nicht anders zu erwarten.

Betrachtet man jedoch die für beide Strahlungsarten resultierenden Kurven etwas genauer, so stellen sich die erwähnten Unterschiede in den Kurvenverläufen folgendermaßen dar:

- Bei ungefähr derselben Meßzeit ergibt sich für den aus der Neutronenstreuung gewonnenen Strukturfaktor eine wesentlich bessere Statistik.
- Es resultieren geringfügige Abweichungen in den Lagen der Maxima der Paarkorrelationsfunktionen der Röntgen- und Neutronenstreuung (vergleiche Abbildung 6.27).
- Im Vergleich zu der Paarkorrelationsfunktion der Neutronenstreuung treten in der Paarkorrelationsfunktion der Röntgenstreuung zwei zusätzliche kleine Maxima bei ca.  $2,1$  und  $3,3 \text{ \AA}$  auf. Diese sind jedoch nicht auf unterschiedliche Kontrastverhältnisse zurückzuführen, sondern Meßartefakte. Dies bedeutet, daß den Maxima keine Atomabstände zugeordnet werden können.

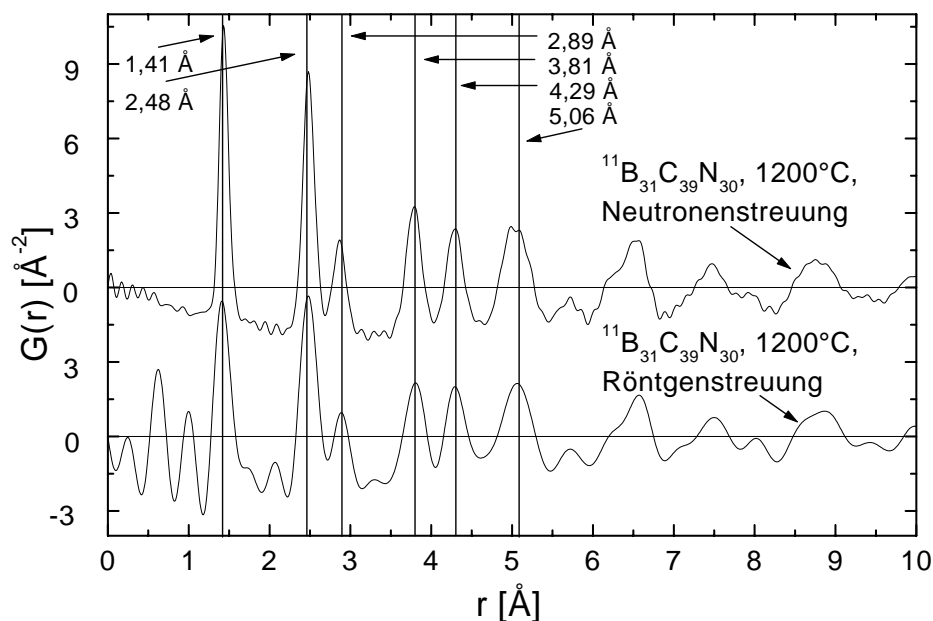


Abbildung 6.29: Amorphes  $^{11}\text{B}_{31}\text{C}_{39}\text{N}_{30}$ ,  $1200^\circ\text{C}$ ; totale Paarkorrelationsfunktionen  $G(r)$  der Röntgen- und Neutronenstreuung. Die Lagen der Maxima sind für die Kurven aus der Röntgenstreuung angegeben.

- In der Paarkorrelationsfunktion der Röntgenstreuung sind starke Oszillationen bei kleinen Impulsüberträgen  $q$  zu erkennen, die in der Neutronenkurve mit weit geringeren Amplituden auftreten.

Diese Unterschiede sind den unterschiedlichen Meßgenauigkeiten, den verschiedenen Normierungsverfahren, als auch den differierenden Abbruchbedingungen bei der Fouriertransformation der beiden verwendeten Meßmethoden zuzuschreiben. Da bei den Neutronenweitwinkelstreuexperimenten gegenüber den Röntgenstreuexperimenten bis zu höheren Impulsüberträgen gemessen werden kann (siehe Abbildung 6.28), steht für die Fouriertransformation des Struktur factors  $S(q)$  ein größeres Datenfenster zur Verfügung. Hieraus resultiert eine bessere Ortsauflösung der Paarkorrelationsfunktion und damit verbunden eine größere Genauigkeit in der Lage der Maxima. Weiterhin sind aufgrund des in der Neutronenbeugung größeren, zur Verfügung stehenden  $q$ -Bereichs geringere Amplituden der Oszillationen bei kleinen  $r$ -Werten zu beobachten. D.h. über Neutronenstreuexperimente lassen sich fälschlicherweise in der Paarkorrelationsfunktion der Röntgenstreuung interpretierte Paarkorrelationen eindeutig ausschließen.

Es kann daher schlußgefolgert werden, daß Neutronenweitwinkelstreuexperimente bei gleicher Meßzeit aussagekräftigere Paarkorrelationsfunktionen liefern als aus Röntgenstreuexperimenten.

### 6.3.5 Koordinationszahlen

Zur Bestimmung von Koordinationszahlen muß man die Fläche  $A_x$  unter einem Maximum der totalen Paarkorrelationsfunktion  $G(r)$  auswerten. Hierzu bildet man die zu einer totalen Paarkorrelationsfunktion gehörige totale radiale Verteilungsfunktion

$$RDF(r) = 4\pi \cdot r^2 \cdot \rho_0 + r \cdot G(r) \quad . \quad (6.9)$$

In Abbildung 6.30 ist eine solche radiale Verteilungsfunktion für die  $^{11}\text{B}_{31}\text{C}_{39}^{\text{nat}}\text{N}_{30}$ , 1200°C-Probe gezeigt. Die für die ersten drei Maxima mit Hilfe einer Anpassung Gaußscher Glocken-

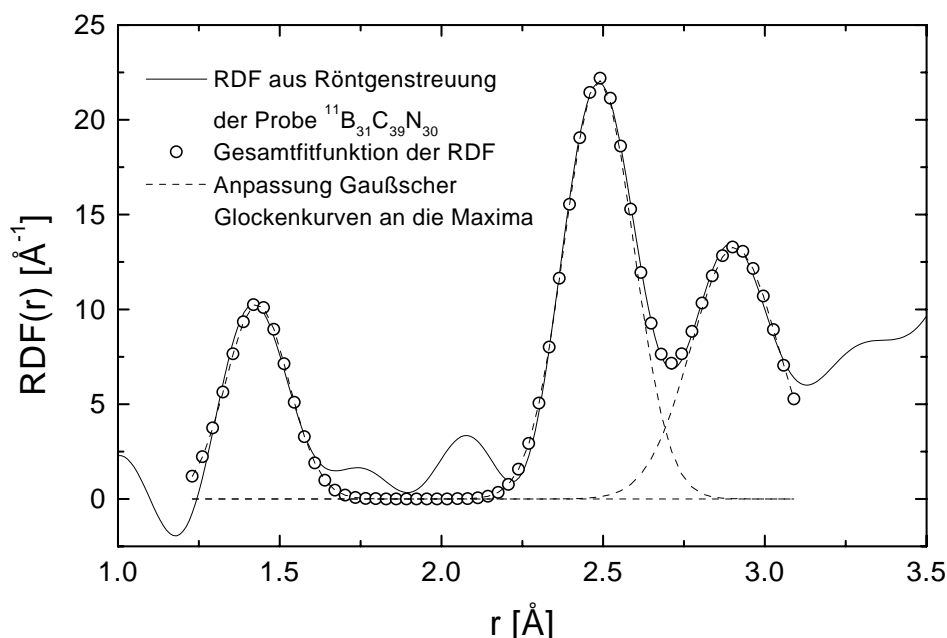


Abbildung 6.30: Amorphes  $^{11}\text{B}_{31}\text{C}_{39}^{\text{nat}}\text{N}_{30}$ , 1200°C; totale radiale Verteilungsfunktion der Röntgenstreuung. Zusätzlich eingezeichnet sind noch die aus der Anpassung Gaußscher Glockenkurven gewonnenen Fitfunktionen der ersten drei Maxima.

kurven gewonnenen  $A_x$ -Flächen sind in Tabelle 6.17 zusammengefaßt. Wie zu erkennen ist, zeigen die gewonnenen Flächen unter den Maxima sowohl für Röntgen- als auch Neutronenstreuung keinen systematischen Zusammenhang zwischen Auslagerungstemperatur und Größe der Fläche.

Die Fläche unter dem  $x$ -ten Maximum läßt sich aus den für das Maximum verantwortlichen Paarkorrelationen

$$A_x = \sum_i \sum_j Z_{ij} \cdot \frac{W_{ij}}{c_j} \quad (6.10)$$

berechnen, wobei die Bedingung  $i \leq j$  gelten muß.

Da die Koordinationszahlen  $Z_{ij}$  und die atomaren Konzentrationen  $c_j$  in strukturell gleichartigen Proben gleich groß sind, werden Unterschiede in der Größe der Fläche unter einem



		Strahlung	Fläche $A_x$		
Probe	Temp.	Röntgen	Lage $r_x$ 1,41	2,48	2,89
	[°C]	Neutronen	1,43	2,47	2,85
$^{11}\text{B}_{35}\text{C}_{40}^{\text{nat}}\text{N}_{25}$	1100	Neutronen	2,98 (0,13)	5,99 (0,17)	4,18 (0,22)
$^{11}\text{B}_{31}\text{C}_{39}^{\text{nat}}\text{N}_{30}$	1200	Röntgen	2,52 (0,20)	6,04 (0,22)	3,74 (0,23)
		Neutronen	2,76 (0,13)	6,11 (0,17)	4,02 (0,21)
$^{11}\text{B}_{34}\text{C}_{34}^{\text{nat}}\text{N}_{32}$	1400	Röntgen	2,67 (0,17)	6,31 (0,20)	4,51 (0,24)
		Neutronen	2,72 (0,12)	5,79 (0,16)	4,78 (0,25)
$^{11}\text{B}_{31}\text{C}_{37}^{\text{nat}}\text{N}_{32}$	1600	Röntgen	3,01 (0,29)	7,06 (0,28)	4,07 (0,21)
		Neutronen	2,79 (0,12)	6,10 (0,15)	4,47 (0,23)

Tabelle 6.17: Fläche  $A_x$  unter den ersten drei Maxima in den totalen radialen Verteilungsfunktionen, ermittelt durch Gauß'sche Glockenkurven. Die in Klammer angegebenen Werte sind die dazugehörigen Halbwertsbreiten (in Å).

Maximum bei unterschiedlichen Kontrastverhältnissen ausschließlich von den Wichtungsfaktoren  $W_{ij}$  der für dieses Maximum verantwortlichen partiellen Paarkorrelationen bestimmt. Da aber die Unterschiede in den Wichtungsfaktoren bei den angewendeten Kontrastverhältnissen sehr gering sind (siehe hierzu Anhang A), ist es nicht weiter verwunderlich, daß auch die Flächenunterschiede zwischen den verwendeten Strahlungsarten sehr gering sind.

Wie bereits erwähnt, können im ternären System B-C-N sechs verschiedene Paarkorrelationen vorkommen (siehe Tabelle 1.1). Da aus bereits genannten Gründen es nicht möglich ist, den einzelnen Maxima in den Paarkorrelationsfunktionen eindeutig partielle Paarkorrelationen zuzuordnen, können auch die zu einem definierten Zentralatom gehörige Koordinationszahlen nicht eindeutig bestimmt werden.

Um aber trotzdem weitere Aussagen über den strukturellen Aufbau der untersuchten Keramiken zu erhalten, werden für zwei bereits bekannte Grenzfälle (Kapitel 6.3.3) des Systems B-C-N Überlegungen zu den Koordinationszahlen angestellt. Die im Folgenden betrachteten Grenzfälle, die im System B-C-N auftreten könnten, sind:

1. Die Proben sind nur aus einer amorphen Phase aufgebaut, wobei die Atome statistisch auf die Sechseckringe verteilt sind. Dann läßt sich die zu einem Maximum (x) beitragende partielle Koordinationszahl ( $Z_{ij}$ ) als Produkt aus der Atomkonzentration des Atoms ( $c_j$ ) und der gesamten, zu einem Maximum beitragenden, totalen Koordinationszahl  $Z_x^{\text{total}}$  wie folgt berechnen:

$$Z_{ij} = c_j \cdot Z_x^{\text{total}} \quad . \quad (6.11)$$

Setzt man diese Größe in Gleichung 6.10 ein, so ergibt sich folgender Zusammenhang zwischen der zu einem Maximum gehörenden totalen Koordinationszahl und der unter dem Maximum liegenden Fläche:

$$A_x = Z_x^{\text{total}} \cdot \sum_i \sum_j W_{ij} = Z_x^{\text{total}} \cdot 1 = Z_x^{\text{total}} \quad . \quad (6.12)$$

Verwendet man hierzu z.B. die für die Probe  $^{11}\text{B}_{31}\text{C}_{39}^{\text{nat}}\text{N}_{30}$ ,  $1200^\circ$ , aus der Verteilungsfunktion für Neutronenstreuung bestimmte Fläche unter dem ersten Maximum (siehe Tabelle 6.17), so ergibt sich eine totale Koordinationszahl von  $Z_1^{\text{total}} \approx 2,76$ . Für die in Tabelle 6.17 aufgeführten Proben findet man sowohl für Röntgen- als auch Neutronenstreuung unter der Voraussetzung statistischer Anordnung der Atome näherungsweise dieselben Werte für  $Z_1$ .

2. Im anderen Extremfall setzt man voraus, daß in den Proben zwei amorphe Phasen auftreten, die vollständig phasensepariert vorliegen. Wobei die eine amorphe Phase eine atomare Nahordnung besitzen soll, die der von hexagonalem Bornitrid entspricht und die andere eine, die der von hexagonalem Graphit ähnlich ist. Dann läßt sich Gleichung 6.10 wie folgt schreiben:

$$A_x = Z_{CC} \cdot \frac{W_{CC}}{c_C} + Z_{BN} \cdot \frac{W_{BN}}{c_N} \quad . \quad (6.13)$$

Im Fall einer hexagonalen Schichtstruktur gilt für die Koordinationszahlen der jeweiligen „Untergitter“:  $Z_{CC} = Z_{BN} = Z$ . Damit kann obige Gleichung 6.13 vereinfacht dargestellt werden als:

$$A_x = Z \cdot \left( \frac{W_{CC}}{c_C} + \frac{W_{BN}}{c_N} \right) \quad . \quad (6.14)$$

Setzt man für diesen Fall die entsprechenden Werte aus den Tabellen 1.1 bis 1.2 für das erste Maximum derselben Probe wie oben ein, so ergibt sich ein Wert für die Koordinationszahl von  $Z_1^{\text{total}} \approx 2,7$ .

Führt man diese Rechnungen auch noch für das zweite Maximum durch, so ergibt sich für beide Extremfälle eine Koordinationszahl von  $Z_2^{\text{total}} \approx 6,0$ .

Aus den Überlegungen zu den Koordinationszahlen lassen sich daher, unter der Voraussetzung, daß sich die atomare Nahordnung der untersuchten Keramiken zwischen diesen beiden Grenzfällen bewegt, zwei wesentliche Aussagen treffen:

1. Die Ununterscheidbarkeit der beiden Extremfälle zeigt, daß es nicht möglich ist, eindeutig Positionsverteilungen der Atome auf den Sechseckringen anzugeben.
2. Die beiden Grenzfälle der Betrachtung liefern jedoch bei der Bestimmung der Koordinationszahl nahezu das gleiche Ergebnis, wobei die Werte der jeweilig berechneten Koordinationszahl das Vorliegen einer hexagonalen Struktur zweifelsfrei unterstützen.

Damit konnte der bereits in Kapitel 6.3.3 vorgeschlagene hexagonale Charakter der atomaren Nahordnung der Proben durch Bestimmung der totalen Koordinationszahlen aus den zugehörigen Maxima verifiziert werden.

### 6.3.6 Röntgenweitwinkeluntersuchung mit Ag-K $_{\beta}$ -Strahlung

In diesem Kapitel werden die experimentellen Vorteile der verwendeten Röntgen-Synchrotronstrahlung kurz erläutert. Dabei werden die mit einem Röntgendiffraktometer

mit Ag-K $_{\beta}$ -Strahlung am MPI für Metallforschung, Stuttgart, erhaltenen Meßergebnisse mit den Ergebnissen, die am Sechskreis-Diffraktometer der Beamline ID01 des ESRF, Grenoble gewonnen wurden, verglichen.

Zunächst wurden Röntgenuntersuchungen mit Ag-K $_{\beta}$ -Strahlung ( $\lambda = 0,4975 \text{ \AA}$ ) durchgeführt, wobei theoretisch Impulsüberträge zwischen  $0,5 \text{ \AA}^{-1} < q < 22 \text{ \AA}^{-1}$  detektiert werden können. Jedoch erwiesen sich Röntgenuntersuchungen mit Ag-K $_{\beta}$ -Strahlung als äußerst aufwendig. Zum einen ist die Intensität einer K- $_{\beta}$ -Linie geringer als die einer K- $_{\alpha}$ -Linie, zum anderen ist die Ansprechwahrscheinlichkeit des an der Apparatur verwendeten ortsempfindlichen Detektors bei hohen Quantenenergien sehr klein. Außerdem bereitete die Stabilisierung des Detektors auf das gewünschte Energieintervall bei hohen Quantenenergien große Schwierigkeiten [59]. Aufgrund der sehr kleinen meßbaren Countraten bei diesen Experimenten waren sehr lange Meßzeiten notwendig, um eine ausreichend gute Statistik zu erzielen. Zur Bestimmung des in Abbildung 6.31 dargestellten Ag-K $_{\beta}$ -Röntgenstrukturfaktors war eine Meßzeit von etwa einem Monat nötig, während zur Bestimmung des Strukturfaktors mit Synchrotronstrahlung nur etwa 4 h benötigt wurden. Die Ermittlung des Ag-K $_{\beta}$ -Röntgen-

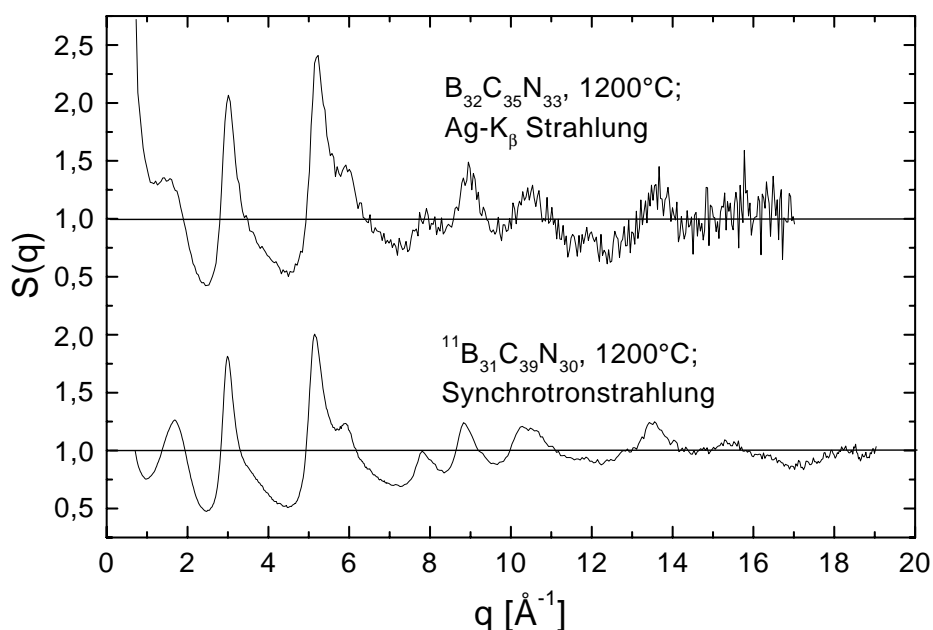


Abbildung 6.31: Amorphes B-C-N; Röntgenstreuung; Vergleich der mit Ag-K $_{\beta}$ - und Synchrotronstrahlung gewonnenen totalen Röntgenstrukturfaktoren. Die Proben waren bei  $1200^{\circ}\text{C}$  für 16 h in Stickstoffatmosphäre ausgelagert.

strukturfaktors wurde auf einen  $q$ -Meßbereich mit  $q < 17 \text{ \AA}^{-1}$  eingeschränkt, da bei größeren Impulsüberträgen die Statistik nach einem Monat Meßzeit noch zu schlecht war. Obwohl die gezeigten Röntgenstrukturfaktoren nicht von identischen, sondern nur von ähnlichen Proben stammen, ist der Verlauf des mit Ag-K $_{\beta}$ - und des mit Synchrotronstrahlung gewonnenen Röntgenstrukturfaktors im Bereich  $0,5 \text{ \AA}^{-1} < q < 15 \text{ \AA}^{-1}$  sehr gut miteinander vergleichbar. Der mit Synchrotronstrahlung gemessene Strukturfaktor umfaßt einen wesentlich größeren

auswertbaren Bereich des Impulsübertrages  $q$ . Bei den bisher besprochenen Röntgenuntersuchungen, die mit Synchrotronstrahlung ( $E = 19,99$  keV) durchgeführt wurden, waren nämlich Impulsüberträge  $q$  zwischen  $0,71 \text{ \AA}^{-1} < q < 19,04 \text{ \AA}^{-1}$  einer Messung zugänglich. Zudem ist wie in Abbildung 6.31 ersichtlich, die Statistik des mit Ag-K $_{\beta}$ -Strahlung gemessenen Strukturfaktors wesentlich schlechter als die des mit Synchrotronstrahlung ermittelten Strukturfaktors.

Um die entsprechenden Paarkorrelationsfunktionen  $G(r)$  zu erhalten, ist eine Fouriertransformation des Strukturfaktors auf dem  $q$ -Intervall zwischen  $0 \text{ \AA}^{-1} < q < \infty \text{ \AA}^{-1}$  durchzuführen. Steht nun für diese Fourierumkehr in den Ortsraum nur ein begrenztes Datenfenster zur Verfügung, so führt dies bei kleinerem zur Verfügung stehenden  $q$ -Intervall zu einer schlechteren Ortsauflösung in den Paarkorrelationsfunktionen. Dies wird durch Abbildung 6.32 verdeutlicht, welche die totalen Paarkorrelationsfunktionen, die aus diesen Strukturfaktoren hervorgehen, im Vergleich darstellt. Bedingt durch den größeren verwertbaren Bereich

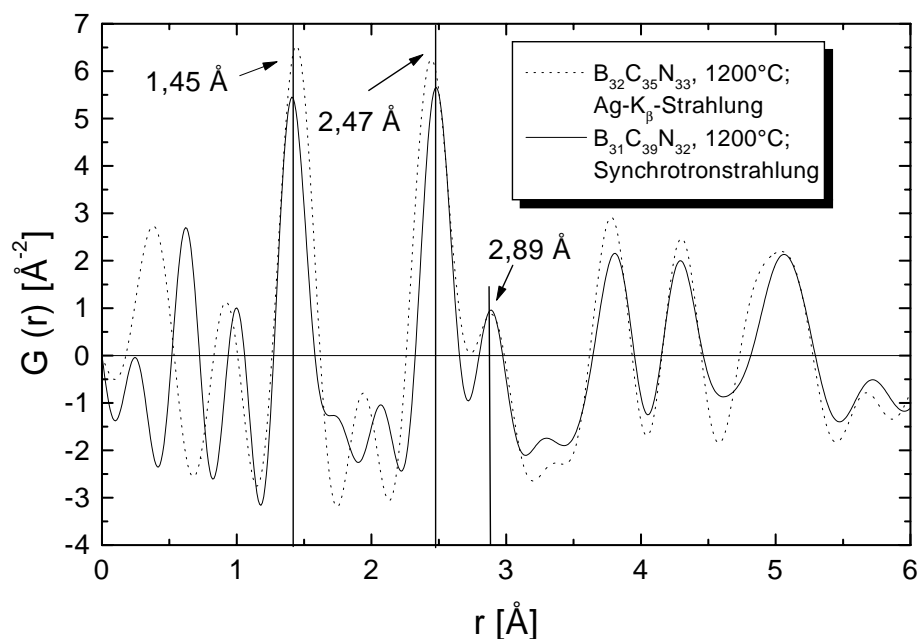


Abbildung 6.32: Amorphes B-C-N; Röntgenstreuung; Vergleich der mit Ag-K $_{\beta}$ - und Synchrotronstrahlung gewonnenen totalen Paarkorrelationsfunktionen.

des Impulsübertrages  $q$ , der bei Synchrotronstrahlung zur Fouriertransformation verwendet werden kann, sind die Maxima der Paarkorrelationsfunktion schärfer ausgeprägt, was mit einer besseren Auflösung gleichzusetzen ist, die sich in den geringeren Halbwertsbreiten der Maxima widerspiegelt.

Die bedeutendsten Vorteile bei Verwendung von Synchrotronstrahlung gegenüber einer Messung mit Ag-K $_{\beta}$ -Strahlung sind daher klar ersichtlich:

- Große Intensitäten werden erreicht aufgrund eines viel höheren Photonennflusses, was eine sehr gute Statistik bei gleichzeitig sehr kurzen Meßzeiten bedingt.

- Der einstellbare Energiebereich ohne Intensitätsverluste bis zu Energien von  $E = 35$  keV ( $\lambda = 0,354$  Å) ermöglicht es, bis zu hohen Impulsüberträgen ( $q = 33,4$  Å<sup>-1</sup>) zu messen.

### 6.3.7 Zusammenfassung der Ergebnisse der Weitwinkelstreuung

Die Untersuchung der amorphen B-C-N-Keramiken und deren Auslagerungsprodukte mit Hilfe von Röntgen- und Neutronenweitwinkelstreuung lieferte zwei totale Paarkorrelationsfunktionen. Die detaillierte Betrachtung der beiden totalen Paarkorrelationsfunktionen führte zu den folgenden Aussagen:

- Die untersuchten B-C-N-Keramiken enthalten Sechseckringe oder Bruchstücke derselben als strukturelle Grundeinheit, d.h. die Grundbausteine der amorphen Phase(n) besitzen hexagonalen Charakter. Es wurden nur Bindungsabstände aus einer Schichtebene gefunden. Dies zeigt, daß keine Ordnung der Schichten zueinander existiert.
- Die strukturellen Einheiten sind bereits gut definiert, da die in den Probenmaterialien vorliegenden Bindungen kovalenten Charakter haben. Dies zeigte die Betrachtung der totalen Koordinationszahlen des amorphen Systems. Die aus den Streuexperimenten ermittelten totalen Koordinationszahlen stimmen sehr gut mit den Koordinationszahlen, die in kristallinem Bornitrid und in kristallinem Graphit vorliegen, überein.
- Es konnte jedoch mit den Weitwinkelbeugungsexperimenten nicht geklärt werden, ob die amorphe Keramik aus zwei getrennten amorphen Phasen (amorpher Kohlenstoff und amorphes Bornitrid) aufgebaut ist, oder nur aus einer Phase besteht, in welcher Bor-, Kohlenstoff- und Stickstoffatome auf einem Sechseckring entweder geordnet oder statistisch verteilt vorliegen oder ob die amorphe Keramik aus wechselnden Lagen aus C- und BN-Sechseckringen aufgebaut ist.
- Bei einer Temperung der B-C-N-Keramiken bis zu einer Temperatur von 1600°C verändert sich der Verlauf der Paarkorrelationsfunktionen nicht wesentlich. Jedoch die Korrelationen werden schärfer, d.h. die atomare Nahordnung ist ausgeprägter, deren Reichweite wächst.
- Es konnte gezeigt werden, daß bei Verwendung von Synchrotronstrahlung (Photonenfluß:  $10^{13}$  sec<sup>-1</sup>) im Vergleich zu Ag-K <sub>$\beta$</sub> -Strahlung (Photonenfluß:  $10^8$  sec<sup>-1</sup>) sich die Meßzeit wesentlich verkürzen läßt. Der aus der Synchrotronstrahlung resultierende Strukturfaktor weist schon bei einem Bruchteil der Meßzeit gegenüber der Ag-K <sub>$\beta$</sub> -Strahlung eine deutlich bessere Statistik auf.

## 6.4 Festkörper-NMR-Spektroskopie

Um die atomare Nahordnung der in den B-C-N-Keramiken vorliegenden Atome, die einen von Null verschiedenen Kernspin besitzen, zu untersuchen, wurde die kernmagnetische Resonanzspektroskopie (NMR-Spektroskopie) angewendet. Wird an die Probe von außen ein magnetisches Feld angelegt, so wird das mit dem Kernspin gekoppelte magnetische Moment der Atome mit diesem Feld in Wechselwirkung treten und infolgedessen können die Atome verschiedene Energiezustände einnehmen, die sich spektroskopisch verfolgen lassen.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde versucht mit Multikern-Festkörper-NMR die chemische atomare Nahordnung von B-C-N-Keramiken, die bei 1200°C und 1600°C jeweils für 16 h unter Stickstoffatmosphäre ausgelagert wurden, aufzuklären. Die Messungen wurden unter Festkörper-NMR-Hochauflösungsbedingungen, d.h. bei Rotation der Probe am magischen Winkel (magic angle spinning, MAS) durchgeführt [152–154]. Ausgehend von der chemischen Zusammensetzung der thermolysierten Keramiken bot sich die Durchführung von  $^{15}\text{N}$ -,  $^{13}\text{C}$ - und  $^{11}\text{B}$ -NMR-Messungen an. Hierbei dienten die chemischen Verschiebungswerte, die stets mit Literaturwerten verglichen wurden, als primärer Anhaltspunkt bei der Zuordnung der lokalen Strukturen. Im Fall der  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektroskopie wurden ergänzend Satellitenspektren [155] aufgenommen. Die Untersuchungen der Proben erfolgte in allen Fällen bei Raumtemperatur.

Die NMR-Messungen wurden am Institut für Physikalische Chemie der Uni-Stuttgart unter Leitung von Herrn Prof. Dr. K. Müller von Herrn F. Berger durchgeführt. Hierzu kam ein Bruker MSL 300 Puls-Spektrometer bei einem statischen Magnetfeld von  $B = 7,05 \text{ T}$  zum Einsatz, wobei ein 4mm MAS-Probenkopf verwendet wurde.

### 6.4.1 $^{11}\text{B}$ -MAS-NMR-Untersuchungen

Das Element  $^{11}\text{B}$  besitzt einen Atomkern mit Kernspin  $I = 3/2$ . Kerne mit Spin  $I > 1/2$  weisen neben der chemischen Verschiebung und dipolaren Kopplungen die Quadrupolwechselstörung als innerer Wechselwirkung auf, wobei diese i.d.R. den größten Beitrag liefert [156]. Die Quadrupolkopplungskonstante

$$C_Q = e^2 \cdot q \cdot \frac{Q}{\hbar} \quad , \text{ mit} \quad (6.15)$$

$e$  = Elementarladung

$q$  = Feldgradient am Kern

$e \cdot Q$  = Quadrupolmoment

$\hbar$  = Plancksches Wirkungsquantum,

bestimmt dabei die Stärke der Wechselwirkung [156,157]. Weiterhin tragen zusätzlich die chemische Verschiebung sowie die dipolare Wechselwirkung zu den Spektren bei. Je nach Stärke der Quadrupolkopplungskonstante beim Vergleich der Spektren einer Kernspinsorte,

also je nach Größe des elektrischen Feldgradienten  $q$ , ist die Quadrupolwechselwirkung 1. oder 2. Ordnung. Liegt eine Quadrupolwechselwirkung 2. Ordnung vor, kann die Anisotropie der Wechselwirkung durch MAS nicht vollständig ausgemittelt werden. Der Zentralübergang ( $m = -1/2 \rightarrow +1/2$ ) erscheint somit nicht als isotrope Linie sondern weist je nach Größe von  $C_Q$  Asymmetrieparameter ( $\eta$ ) bzw. der Larmorfrequenz  $\nu_L$  eine charakteristische, verbreiterte Linienform auf.

Die  $^{11}\text{B}$ -MAS-NMR-Spektren wurden bei 96,258 MHz und Spinnraten von 12 kHz durch Anwendung eines Einpuls-Experiments aufgenommen. Die chemischen Verschiebungswerte sind auf Borsäure als Standard bezogen.

Die erhaltenen  $^{11}\text{B}$ -MAS-NMR-Spektren sind in Abbildung 6.33 dargestellt. Die Spektren

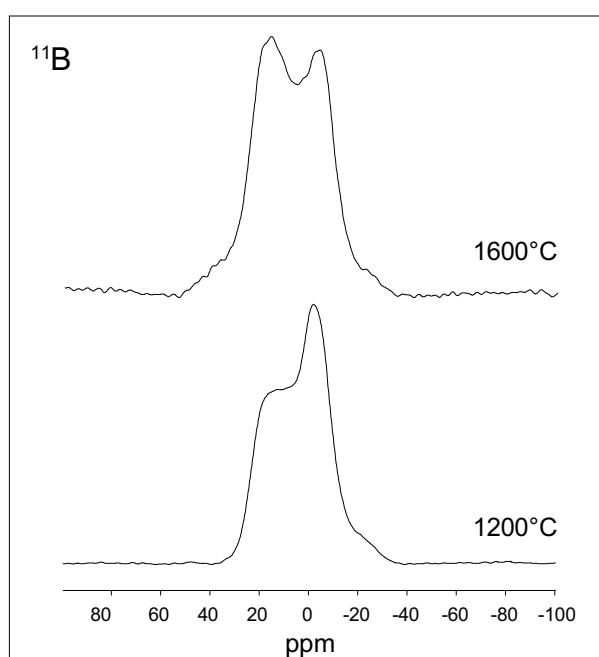


Abbildung 6.33: Amorphes  $^{11}\text{B}$ -C- $^{15,\text{nat}}\text{N}$ ;  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektren der bei den jeweils angegebenen Temperaturen unter Stickstoff ausgelagerten keramischen Materialien der Probencharge DS17. Einpuls-Experiment mit Spinnrate von 12 kHz; Zahl der Datenakkumulationen: 4096;  $\pi/2$ -Puls von 1,2  $\mu\text{s}$ ; Zeit bis zur Wiederholung der Impulssequenz: 2 s. Die chemische Verschiebung ist in Einheiten von parts per million (ppm  $\equiv 1/1000$ ) angegeben.

beider Proben zeigen das typische MAS-Linienprofil des Zentralübergangs eines Quadrupolkerns mit halbzahligem Spin [ $I(^{11}\text{B}) = 3/2$ ] und einer Quadrupolkopplungskonstante von hier 2,9 MHz. Während im Spektrum der bei 1200°C getemperten Probe noch eine Asymmetrie zu erkennen ist, weist das Spektrum der bei 1600°C ausgelagerten Probe einen Asymmetrieparameter nahe Null [158] auf. Dieser Befund legt nahe, daß Bor in den Proben nach erfolgter Thermolyse noch in zwei unterschiedlichen Modifikationen vorliegt, nämlich neben dem überwiegend dreifach koordinierten Bor gibt es auch noch geringe Anteile von Boratomen, die tetragonal (vierfach) koordiniert sind. Demgegenüber liegt Bor in Proben, die einer Wärmebehandlung bei höheren Temperaturen unterzogen wurden, ähnlich wie in hexagonalem Bornitrid [159,160], vorzugsweise in trigonaler Koordination vor. Inwieweit auch Kohlenstoff an Bor gebunden ist, kann durch dieses Experiment jedoch nicht geklärt werden.

Ein Verfahren zur Unterscheidung zwischen den unterschiedlich koordinierten Boratomen, ist die Anregung von Sattelitenübergängen (z.B.  $+3/2 \rightarrow +1/2$ ), die sogenannte  $^{11}\text{B}$ -SATRAS-NMR-Spektroskopie. In Abbildung 6.34 ist ein entsprechendes  $^{11}\text{B}$ -SATRAS-NMR-Spektrum für die bei  $1600^\circ\text{C}$  ausgelagerte amorphe Keramik der Probenserie DS17 dargestellt. Vergleicht man nun diese Spektren mit Spektren aus der Literatur für geeignete

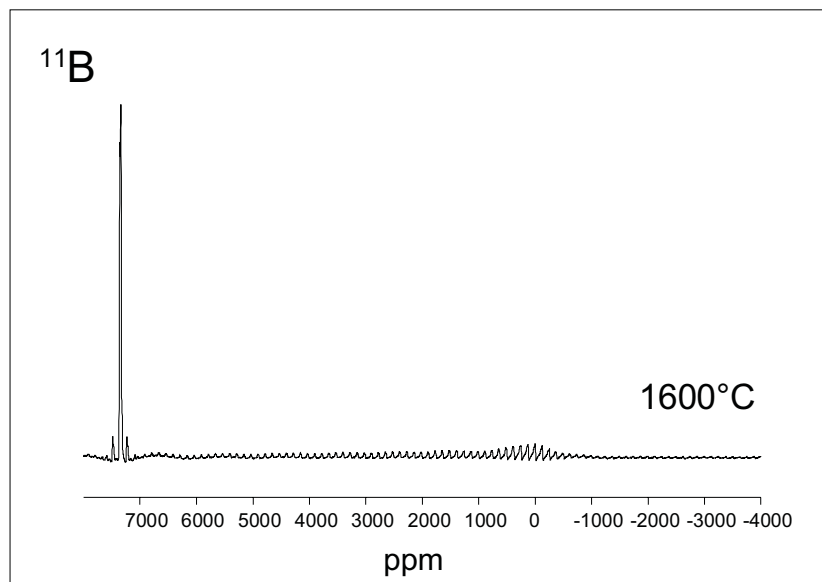


Abbildung 6.34: Amorphes  $^{11}\text{B}_{28}\text{C}_{44}^{15,\text{nat}}\text{N}_{28}$ ;  $^{11}\text{B}$ -SATRAS-NMR-Spektrum der bei  $1600^\circ\text{C}$  für 16 h unter Stickstoff ausgelagerten keramischen Probe. Die chemische Verschiebung ist in Einheiten von parts per million angegeben.

Modellverbindungen wie Borax, Borsäure sowie hexagonalem Bornitrid [161,160], so stellt man fest, daß in diesen Spektren der Unterschied zwischen trigonal und tetraedrisch koordiniertem Bor deutlich zu erkennen ist. Die durch die Anregung der Satellitenübergänge bedingten Seitenbänder des trigonal koordinierten Bors erstrecken sich dabei über einen deutlich größeren Frequenzbereich als die des tetraedrisch koordinierten Bors (Boraxverbindung). In dem  $^{11}\text{B}$ -SATRAS-NMR-Spektrum der untersuchten Keramik sind nur weitauslaufende Seitenbänder vorhanden, was dem typischen Seitenbandmuster von trigonal koordiniertem Bor der Spektren von Borsäure und hexagonalem Bornitrid entspricht. Dieser Befund unterstützt die aus den Untersuchungen des Zentralübergangs gewonnene Ergebnis, daß in der bei  $1600^\circ\text{C}$  geblühten B-C-N-Keramik Bor bevorzugt trigonal koordiniert ist.

#### 6.4.2 $^{13}\text{C}$ -NMR-Untersuchungen

Das Isotop  $^{13}\text{C}$  besitzt einen Kern mit Kernspin von  $I = 1/2$ . Daher genügt es zur Beschreibung der  $^{13}\text{C}$ -NMR-Experimente nur die folgenden inneren magnetischen Wechselwirkungen zu berücksichtigen: die chemische Verschiebung, die skalare Wechselwirkung sowie die dipolare Wechselwirkung [157,156].

Auf Grund der sehr langen  $^{13}\text{C}$ -Spin-Gitter-Relaxationszeiten ( $T_1$ ) wurden keine Einpuls-Experimente durchgeführt. Dieses Problem läßt sich jedoch mit der Kreuzpolarisationstechnik (CP-Technik) beseitigen, die daher bei den Messungen angewendet wurde. Jedoch war der



Protonengehalt nur für die bei 1200°C getemperten Proben ausreichend, um die Kreuzpolarisationstechnik (Spin-Lock-Feld:  $B_1 = 62,5$  kHz) anzuwenden. Die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Messungen erfolgten bei einer Sendefrequenz von 75,47 MHz und Spinnraten von 5 kHz. Die Länge der  $\pi/2$ -Pulse betrug  $4,0 \mu\text{s}$ , wobei die Zeit bis zur Wiederholung der Impulssequenz sich auf 6 s belief. Die Zahl der Datenakkumulationen war 1110 bei der Probe der Serie DS15, 3700 bei der Serie DS16 und 560 bei der Charge DS17. Als externer Standard wurde Adamantan verwendet und die chemischen Verschiebungswerte auf Tetramethylsilan (TMS) als Standard bezogen.

Es sei ergänzend erwähnt, daß die aufgrund des sehr geringen Protonengehaltes stark veräuschten  $^{13}\text{C}$ -MAS-NMR-Spektren alle eine breite Resonanz bei 130 ppm aufweisen, welche eindeutig  $\text{sp}^2$ -hybridisiertem Kohlenstoff in graphitähnlichen Domänen zugeordnet werden können [160,156].

### 6.4.3 $^{15}\text{N}$ -MAS-NMR-Untersuchungen

Ergänzend zu den  $^{11}\text{B}$ -MAS-NMR-Untersuchungen wurden  $^{15}\text{N}$ -MAS-NMR-Experimente durchgeführt. Damit war es möglich die beobachtete Koordination der Boratome mit denjenigen des Stickstoffs zu vergleichen.

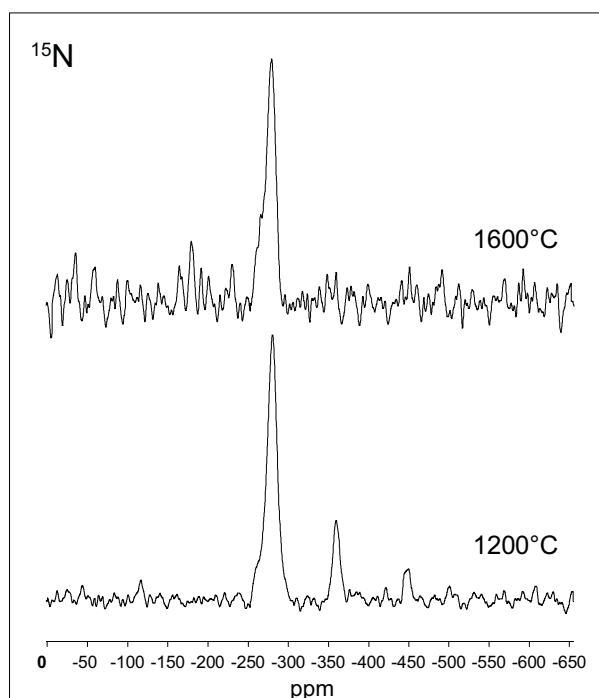


Abbildung 6.35: Amorphes  $^{11}\text{B-C-}^{15,\text{nat}}\text{N}$ ;  $^{15}\text{N}$ -NMR-Spektren der bei den jeweils angegebenen Temperaturen unter Stickstoff ausgelagerten keramischen Materialien der Probencharge DS17. Zahl der Datenakkumulationen bei  $T = 1200^\circ\text{C}$ : 1024 und für  $T = 1600^\circ\text{C}$ : 500;  $\pi/2$ -Puls von  $7,5 \mu\text{s}$ ; Zeit bis zur Wiederholung der Impulssequenz bei  $T = 1200^\circ\text{C}$ : 20 s und für  $T = 1600^\circ\text{C}$ : 40 s. Die chemische Verschiebung ist in Einheiten von parts per million angegeben.

Wiederum wurden Einpuls-Experiment durchgeführt. Die  $^{15}\text{N}$ -MAS-NMR-Spektren wurden dabei mit einer Sendefrequenz von 30,42 MHz und Spinnraten von 5 kHz aufgenommen. Als externer Standard wurde Ammoniumchlorid ( $^{15}\text{NH}_4\text{Cl}$ ) verwendet und die chemischen

Verschiebungswerte auf  $^{15}\text{NH}_4^{15}\text{NO}_3$  als Standard bezogen. Die aus den  $^{15}\text{N}$ -MAS-NMR-Messungen resultierenden Spektren sind in Abbildung 6.35 dargestellt. Beide Spektren zeigen ein Maximum bei -280 ppm. Aus Literaturwerten [162] ist bekannt, daß das bei -280 ppm auftretende Signal auf die Existenz von dreifach koordiniertem Stickstoff hinweist. Im Fall der bei  $1200^\circ\text{C}$  getemperten Probe weist das Spektrum ein weiteres Maximum bei -358 ppm auf, der etwa  $1/3$  der Intensität des Signals bei -280 ppm hat. Durch einen Vergleich mit Literaturdaten [162] läßt sich zeigen, daß dieses Maximum nur dann auftritt, wenn tetraedrische Koordinationen der Stickstoffatome vorliegen.

Über die  $^{15}\text{N}$ -MAS-NMR-Messungen lassen sich damit die bereits aus den  $^{11}\text{B}$ -MAS-NMR-Experimenten abgeleiteten Resultate verifizieren.

Zusammenfassend läßt sich aus den  $^{15}\text{N}$ -,  $^{13}\text{C}$ - und  $^{11}\text{B}$ -Festkörper-NMR-Untersuchungen schließen:

- In den untersuchten amorphen B-C-N-Keramiken liegen graphitähnliche Bereiche mit  $\text{sp}^2$ -hybridisiertem Kohlenstoff vor. Weiterhin finden sich Bereiche mit trigonal koordiniertem Bor, ähnlich wie in hexagonalem Bornitrid. In diesem Zusammenhang konnte jedoch noch nicht geklärt werden, ob sich diese Bereiche vermischen oder separiert voneinander vorliegen, d.h. ob hier ausschließlich  $\text{BN}_3$ -Gruppen oder eventuell auch  $\text{BN}_{3-n}\text{C}_n$ -Gruppen ( $n = 1,2,3$ ) vorhanden sind,
- Die Spektren der bei  $1200^\circ\text{C}$  wärmebehandelten Proben zeigen, daß neben dreifach koordinierten Bor- und Stickstoffatomen auch noch ein geringer Anteil an vierfach koordinierten Atomen (B,N) vorliegt. Diese tetragonale Koordination der Atome läßt sich dagegen nicht mehr detektieren, wenn die Proben bei höheren Temperaturen ausgelagert werden. Jedoch muß dieser Anteil vierfach koordinierten Bors so gering sein, daß er im Beugungsexperiment nicht in Erscheinung tritt.

# A Betrachtungen zur Kontrastvariation in der Weitwinkelbeugung

Im Falle eines ternären Systems (B-C-N) werden zur Bestimmung aller partiellen Größen sechs unabhängige totale Strukturfaktoren benötigt. Partielle Größen sind unabhängig von den in einem Experiment vorliegenden Kontrastverhältnissen. Mit Hilfe der Röntgen- und der Neutronenstreuung können jedoch nur zwei voneinander unabhängige totale Strukturfaktoren ermittelt werden. Da zwei totale Strukturfaktoren nicht ausreichen, um eindeutig bestimmte partielle Größen zu gewinnen, bleibt nur die Möglichkeit, die von den Kontrastverhältnissen bewirkten Wichtungsfaktoren  $W_{ij}$  näher zu betrachten, um evtl. detaillierte strukturelle Informationen über das untersuchte Probensystem zu gewinnen.

Wie aus Gleichung 4.53 hervorgeht, bewirken unterschiedliche Kontrastverhältnisse auch unterschiedliche Wichtungsfaktoren  $W_{ij}$ , mit denen, wie aus Gleichung 5.31 hervorgeht, die partielle Größen bei der Summation zu einer totalen Größe gewichtet werden. Dies bedeutet aber, daß die Wichtungsfaktoren entscheidend mitbestimmen, aus welcher partiellen Größe sich die totale Größe hauptsächlich zusammensetzt. Wäre nun ein bestimmter Wichtungsfaktor für ein bestimmtes Kontrastverhältnis sehr groß und für ein anderes sehr klein, so kann man evtl. einzelne, in den Paarkorrelationsfunktionen auftretende Maxima, eindeutig partiellen Größen zuordnen. In Abbildung 1.1 sind die Wichtungsfaktoren für Röntgenstreuung für die  $^{11}\text{B}_{31}\text{C}_{39}\text{N}_{30}/1200^\circ\text{C}$ -Probe als Funktion des Impulsübertrages gezeigt. Wie zu sehen ist, liegen die Wichtungsfaktoren für Bindungen zwischen verschiedenen Atome (C-N, B-C und B-N) höher als die für Bindungen zwischen gleichen Atomsorten. D.h., daß bei den Röntgenstreuexperimenten diejenigen partiellen Größen dominieren, welche Informationen über die Verteilung von Mischatom-Korrelationen, wie C-N, B-C und B-N, liefern. Dahingegen liefern B-B-, C-C- und N-N-Korrelationen einen kleineren Beitrag zum totalen Röntgenstrukturfaktor der B-C-N-Proben.

Betrachtet man Gleichung 4.53 so wird deutlich, daß die Wichtungsfaktoren allgemein von den Streulängen abhängen. Da aber die Röntgenstreulängen  $f(q)$  Funktionen des Impulsübertrages sind [58], sind die Wichtungsfaktoren der Röntgenstreuung ihrerseits selbst wieder vom Impulsübertrag  $q$  abhängig. Diese Abhängigkeit der Wichtungsfaktoren verdeutlicht Abbildung 1.1.

Um einen Vergleich der Wichtungsfaktoren für die zwei Strahlungsarten durchführen zu können muß man zunächst zu einer einfachen Darstellung der Wichtungsfaktoren der Röntgenstreuung gelangen. Dazu wurden die Wichtungsfaktoren der partiellen Strukturfaktoren über den bei den Messungen erfaßten Bereich des Impulsübertrages  $q$  gemittelt  $\bar{W}_{ij}$ , d.h. die Abhängigkeit der Wichtungsfaktoren vom Impulsübertrag vernachlässigt. Weiterhin werden auch die totalen Paarkorrelationsfunktionen  $G(r)$ , so wie in Gleichung 4.56 für partielle

Paarkorrelationsfunktionen gezeigt, durch eine Fouriertransformation der totalen Struktur-faktoren gewonnen. Vernachlässigt man nun die Abhängigkeit der Röntgenstretlängen  $f(q)$  vom Impulsübertrag, so läßt sich in dieser Näherung die totale Paarkorrelationsfunktion  $G(r)$  analog zum totalen Strukturfaktor, als die mit den gemittelten Wichtungsfaktoren  $\bar{W}_{ij}$  gewichtete Summe der partiellen Paarkorrelationsfunktion  $G_{ij}(r)$  darstellen:

$$G(r) = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \bar{W}_{ij} \cdot G_{ij}(r) \quad . \quad (1.1)$$

Die gemittelten Wichtungsfaktoren  $\bar{W}_{ij}$  der Röntgenstreuung sind für die untersuchten Proben in Tabelle 1.1 zusammengefaßt. Wie zu erkennen ist, liefern B-B Korrelationen einen

*Abbildung 1.1:* Amorphes  $^{11}\text{B}_{31}\text{C}_{39}\text{N}_{30}/1200^\circ$ ; Wichtungsfaktoren  $W_{ij}(q)$  der partiellen Struktur-faktoren  $S_{ij}$  als Funktion des Impulsübertrages  $q$  in der Röntgenstreuung.

relativ kleinen Beitrag zu den totalen Strukturfaktoren und damit zu den totalen Paarkorrelationsfunktionen der Röntgenstreuung. Der Beitrag von C-C- und N-N-Korrelationen ist demgegenüber zwar höher aber immer noch um ca. einen Faktor 2 kleiner als der von beispielsweise einer C-N-Korrelation.

Im Vergleich zu den Wichtungsfaktoren der Röntgenstreuung sind die Wichtungsfaktoren der Neutronenstreuexperimente unabhängig vom Impulsübertrag  $q$  und daher sowohl für

Probe	Temp. [°C]	$\bar{W}_{B-B}$	$\bar{W}_{B-C}$	$\bar{W}_{B-N}$	$\bar{W}_{C-C}$	$\bar{W}_{C-N}$	$\bar{W}_{N-N}$
$^{11}\text{B}_{35}\text{C}_{40}^{\text{nat}}\text{N}_{25}$	1100	0.082	0.232	0.174	0.167	0.251	0.095
$^{11}\text{B}_{31}\text{C}_{39}^{\text{nat}}\text{N}_{30}$	1200	0.063	0.195	0.180	0.152	0.281	0.130
$^{11}\text{B}_{34}\text{C}_{34}^{\text{nat}}\text{N}_{32}$	1400	0.074	0.188	0.207	0.120	0.265	0.147
$^{11}\text{B}_{31}\text{C}_{37}^{\text{nat}}\text{N}_{32}$	1600	0.065	0.188	0.190	0.138	0.278	0.141

Tabelle 1.1: Amorphes B-C-N: Wichtungsfaktoren  $W_{ij}$  der partiellen Paarkorrelationsfunktionen  $G_{ij}(r)$  in der Röntgenstreuung, gemittelt über  $0 \text{ \AA}^{-1} < q < 20 \text{ \AA}^{-1}$ .

die totalen Strukturfaktoren, als auch für die totalen Paarkorrelationsfunktionen gültig. Die für die Neutronenstreuexperimente an den untersuchten Proben geltenden Wichtungsfaktoren sind in Tabelle 1.2 gezeigt. Wie auch hier zu sehen ist, liefern B-B-Korrelationen den

Probe	Temp. [°C]	$\mathbf{W}_{B-B}$	$\mathbf{W}_{B-C}$	$\mathbf{W}_{B-N}$	$\mathbf{W}_{C-C}$	$\mathbf{W}_{C-N}$	$\mathbf{W}_{N-N}$
$^{11}\text{B}_{35}\text{C}_{40}^{\text{nat}}\text{N}_{25}$	1100	0,100	0,229	0,203	0,132	0,233	0,103
$^{11}\text{B}_{31}\text{C}_{39}^{\text{nat}}\text{N}_{30}$	1200	0,077	0,192	0,209	0,120	0,261	0,142
$^{11}\text{B}_{34}\text{C}_{34}^{\text{nat}}\text{N}_{32}$	1400	0,089	0,182	0,237	0,093	0,242	0,157
$^{11}\text{B}_{31}\text{C}_{37}^{\text{nat}}\text{N}_{32}$	1600	0,079	0,184	0,219	0,108	0,257	0,153

Tabelle 1.2: Amorphes B-C-N: Wichtungsfaktoren  $W_{ij}$  der partiellen Paarkorrelationsfunktionen  $G_{ij}(r)$  und der partiellen Strukturfaktoren  $S_{ij}(q)$  in der Neutronenstreuung.

kleinsten Beitrag zu den totalen Strukturfaktoren und damit zu den totalen Paarkorrelationsfunktionen der Röntgenstreuung. Ebenso zeigen die Wichtungsfaktoren der C-C- und N-N-Korrelationen dasselbe Verhalten wie in der Röntgenbeugung. Deutlich sichtbar sind auch in der Neutronenbeugung wieder Beiträge von C-N-, B-N- und B-C-Korrelationen.

Wie den Tabellen 1.1 und 1.2 zu entnehmen ist, sind die Wichtungsfaktoren der einzelnen Atom-Korrelationen für Röntgen- und Neutronenbeugung sehr ähnlich. Somit sind keine Unterschiede zwischen den totalen Paarkorrelationsfunktionen der Neutronen- und Röntgenstreuung vorhanden. Folglich können die für ein Maximum hauptsächlich verantwortlichen Paarkorrelationen nicht identifiziert werden, d.h. eine Kontrastvariation mittels Röntgen- und Neutronenstreuung ist nicht möglich.

## Literatur

- [1] J. Falbe und M. Regitz, *Römpp, Chemie-Lexikon* (Georg Thieme Verlag, Stuttgart-New-York, 1995), 9. Aufl.
- [2] F. Aldinger, *Physikalische Blätter* **55** (1999) 31.
- [3] H. Salmang und H. Scholze, *Keramik Teil2: Keramische Werkstoffe* (Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, Tokyo, 1983).
- [4] F. Thümmeler und R. Oberacker, *An Introduction to Powder Metallurgy* (The Institute of Materials, London, 1993).
- [5] J. Bill und F. Aldinger, *Adv. Mater.* **7**(9) (1995) 775.
- [6] R. Riedel, *Naturwissenschaften* **82** (1995) 12.
- [7] F. Aldinger, A. Greiner und M. Weinmann, *Praxis der Naturwissenschaften - Chemie* **48** **3/48** (1999) 15.
- [8] M. Peukert, T. Vaahs und M. Brück, *Adv. Mater.* **2** (1990) 398.
- [9] R. Riedel, J. Bill und A. Kienzle, *Applied Organometallic Chemistry* **10** (1996) 241.
- [10] R. Riedel, G. Passing, H. Schnfelder und R. J. Brook, *Nature* **355** (1992) 714.
- [11] M. Kawaguchi, *Adv. Mater.* **9**(8) (1997) 615.
- [12] J. Bill, *Herstellung und Eigenschaften keramischer Festkörper in den ternären und quaternären Systemen B-C-N und Ti-B-C-N*, Dissertation, Universität Stuttgart, (1993).
- [13] N. N. Greenwood und A. Earnshaw, *Chemie der Elemente* (VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, BRD, 1988).
- [14] R. T. Pain und C. K. Narula, *Chem. Rev.* **90** (1990) 73.
- [15] A. R. Badzian, T. Niemyski, S. Appenheimer und E. Olkuśnik, in *Proc. 3rd. Int. Conf. on Chem. Vap. Deposition, Salt Lake City, UT, April 24-27*, herausgegeben von F. A. Glaski (American Nuclear Society, Hinsdale, IL, 1972), S. 747–753.
- [16] Gmelin, *Handbook of Inorganic Chemistry, B. Boron, Supplement Volume 2* (Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-New York, 1981).
- [17] R. B. Kaner, J. Kouvetakis, C. E. Warble, M. L. Sattler und N. Bartlett, *Mat. Res. Bull.* **22** (1987) 399.
- [18] J. P. LaFemina, *J. Phys. Chem.* **94** (1990) 4346.
- [19] A. Y. Liu, R. M. Wentzcovitch und M. L. Cohen, *Physical Review B* **39**(3) (1989) 1760.
- [20] P. Saalfrank, W. Rümmler, H.-U. Hummel und J. Ladik, *Synth. Met.* **52** (1992) 1.

- [21] R. Ruh und M. Kearns, *J. Am. Ceram. Soc.* **75**(4) (1992) 864.
- [22] G. Passing, R. Riedel und G. Petzow, *J. Am. Ceram. Soc.* **74**(3) (1991) 642.
- [23] T. Y. Kosolapova, G. N. Makarenko, T. I. Serebryakova, É. V. Prilutskii, O. T. Khorpyakov und O. I. Chernysheva, *Poroshkovaya Metallurgiya* **97**(1) (1971) 27.
- [24] M. Hubáček und T. Sato, *J. Sol. State Chem.* **114** (1995) 258.
- [25] Y. G. Andreev, T. Lundström, R. K. Harris, S.-W. Oh, D. C. Apperley und D. P. Thomson, *J. Alloys and Compounds* **227** (1995) 102.
- [26] J. Bill, R. Riedel und G. Passing, *Z. anorg. allg. Chem.* **610** (1992) 83.
- [27] M. Kawaguchi und T. Kawashima, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1993) 1133.
- [28] C. Popov, K. Saito, K. Yamamoto, A. Ouchi, T. Nakamura, Y. Ohana und Y. Koga, *J. Mat. Sci.* **33** (1998) 1281.
- [29] J. Bill und R. Riedel, *Mar. Res. Soc. Symp. Proc.* **271** (1992) 839.
- [30] Y. Goto, M. Sasaki, M. Hashizume und M. Suzuki, *J. Eur. Ceram. Soc.* (1999) 2695.
- [31] J. Loeffler, *Niederdruckplasma-Synthese dünner B-C-N-Schichten und deren Charakterisierung*, Dissertation, Universität Stuttgart, (1995).
- [32] W. Sekkal, A. Zaoui, A. Laref, H. Aourag und M. Certier, *J. Phys.: Condens. Matter.* **11** (1999) 3875.
- [33] R. Riedel, *Adv. Mater.* **4**(11) (1992) 759.
- [34] B. Yao, L. Liu und W. H. Su, *J. Appl. Phys.* **86**(5) (1999) 2464.
- [35] S. Itoh, *Diamond Films and Technology* **7**(3) (1997) 195.
- [36] B. Kasper, *Phasengleichgewichte im System B-C-N-Si*, Dissertation, Universität Stuttgart, (1996).
- [37] R. Riedel, *Advanced Materials* **6**(7/8) (1994) 549.
- [38] T. Lundström und Y. G. Andreev, *Mater. Sci. Eng.* **A209** (1996) 16.
- [39] S. Nakano, M. Akaishi, T. Sasaki und S. Yamaoka, *Chem. Mater.* **6** (1994) 2246.
- [40] T. V. Dubovik und T. V. Andreeva, *Journal of the Less-Common Metals* **117** (1986) 265.
- [41] Y. Bando, K. Kurashima und S. Nakano, *J. Eur. Ceram. Soc.* **16** (1996) 379.
- [42] S. Nakano, M. Akaishi, T. Sasaki und S. Yamaoka, *Mater. Sci. Eng.* **A209** (1996) 26.
- [43] J. Kouvetakis, T. Sasaki, C. Shen, R. Hagiwara, M. Lerner, K. M. Krishnan und N. Bartlett, *Synthetic Metals* **34** (1989) 1.

- 
- [44] M. Wibbelt, H. Kohl und P. Kohler-Redlich, *Phys. Rev. B* **59**(18) (1999) 11739.
- [45] H. Nozaki und S. Itoh, *J. Phys. Chem. Solids* **57**(1) (1996) 41.
- [46] T. Kar, M. Čuma und S. Scheiner, *J. Phys. Chem. A* **102** (1998) 10134.
- [47] J. Widany, W. S. Verwoerd und T. Frauenheim, *Diamond and Related Materials* **7** (1998) 1633.
- [48] F. Aldinger, J. Bill und K. Wurm, Offenlegungsschrift, 47 de 196 34 777 a1, Patent, (3 1998).
- [49] M. Blume, *J. Appl. Phys* **57** (1985) 3615.
- [50] K. Sturm, *Streumethoden zur Untersuchung kondensierter Materie* (Graphische Kunstanstalt Dieter Gehler, Düren-Birkesdorf, 52425 Jülich, 1996), Kap. A2: Wechselwirkung von thermischen Neutronen und Röntgenstrahlen mit Atomkernen und Elektronen, S. A2.1–2.29, 27. IFF-Ferienkurs.
- [51] S. W. Lovsley, *Theory of Neutron Scattering from Condensed Matter*, Bd. 1 and 2 (Clarendon Press - Oxford, OXFORD, 1984).
- [52] A. Faessler und J. Speth, Skriptum zur Quantenmechanik II, Universität Stuttgart, (1974).
- [53] M. Blume, in *Resonant Anomalous X-Ray Scattering*, herausgegeben von G. Materlik, C. J. Sparks und K. Fischer (Elsevier Science B. V., 1994), S. 495.
- [54] G. L. Squires, *Introduction to the theory of Thermal Neutron Scattering* (Cambridge University Press, Cambridge, 1978).
- [55] J. J. Sakurai, *Modern Quantum Mechanics* (Addison-Wesley Publishing Company, Inc., 1985).
- [56] A. Messiah, *Quantum Mechanics*, Bd. II (North-Holland Publishing Company, Amsterdam, 1965).
- [57] K. Schroeder, *Streumethoden zur Untersuchung kondensierter Materie* (Graphische Kunstanstalt Dieter Gehler, Düren-Birkesdorf, 52425 Jülich, 1996), Kap. A5: Anordnung von Atomen und Molekülen in Kristallen, Gläsern, Flüssigkeiten und Polymeren, S. A5.1–5.34, 27. IFF-Ferienkurs.
- [58] J. H. Hubbell, W. J. Veigle, E. A. Briggs, R. T. Brown, D. T. Cromer und R. J. Howeston, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **4**(3) (1975) 471.
- [59] J. Dürr, *Struktur von amorphen Siliziumcarbonitrid-Keramiken mit Hilfe von Röntgen- und Neutronenstreuuntersuchungen und Isotopensubstitution*, Dissertation, Universität Stuttgart, (1997).
- [60] A. Guinier, *X-Ray Diffraction; In Crystals Imperfect Crystals and Amorphous Bodies* (W. H. Freeman and Company, 1963).



- 
- [61] B. E. Warren, *X-Ray Diffraction* (Addison-Wesley, 1969).
- [62] V. F. Sears, *Neutron News* **3**(3) (1992) 26.
- [63] L. Koester und W. B. Yelon, *International Union of Crystallography* (1982) .
- [64] J. Ankele, *Kombination von Elektronen-, Neutronen- und Röntgenstrahlbeugung zur Ermittlung partieller Strukturfaktoren an amorphen Legierungen*, Dissertation, Universität Stuttgart, (1997).
- [65] J. Schelten und W. Schmatz, *J. Appl. Cryst.* **13** (1980) 385.
- [66] P. Debye, *Ann. d. Physik* **46** (1915) 809.
- [67] G. Porod, *Kolloid Z.* **124** (1951) 83.
- [68] A. Guinier und G. Fournet, *Small Angle Scattering of X-Rays* (John Wiley and Sons Inc., 1955).
- [69] O. Glatter und O. Kratky, *Small Angle X-ray Scattering* (Academic Press Inc. (London) LTD., 1982).
- [70] L. A. Feigin und D. I. Servgun, *Structure Analysis by Small Angle X-Ray and Neutron Scattering* (Plenum Press, New York, 1987).
- [71] C. Kittel, *Einführung in die Festkörperphysik* (R. Oldenbourg Verlag München Wien, 1983).
- [72] I. N. Bronstein und K. A. Semendjajew, *Taschenbuch der Mathematik*, Bd. 25 (B. G. Teubner Verlagsgesellschaft, Stuttgart-Leipzig, 1991).
- [73] S. Schempp, *Untersuchung des Relaxationsverhaltens amorpher Si-C-N Keramiken bei thermischer Behandlung mit Hilfe der Röntgen- und Neutronenkleinwinkelstreuung*, Dissertation, Universität Stuttgart, (1998).
- [74] M. Drakopoulos, *Kleinwinkelbeugung an amorphen Chrom-Kohlenstoff-Wasserstofflegierungen mittels Röntgen- und Neutronenstrahlung*, Dissertation, Universität Stuttgart, (1996).
- [75] H. Träuble, *Untersuchung der mittelreichweitigen Struktur an amorphen Fe-Ni-B-Legierungen und amorphem Aluminiumoxid mittels Röntgen- und Neutronenkleinwinkelbeugung*, Dissertation, Universität Stuttgart, (1991).
- [76] H. G. Haubold, *Streumethoden zur Untersuchung kondensierter Materie* (Graphische Kunstanstalt Dieter Gehler, Düren-Birkesdorf, 52425 Jülich, 1996), Kap. C6: Einführung in die Röntgenkleinwinkelstreuung, S. C6.1 – 30, 27. IFF-Ferienkurs.
- [77] H. D. Bale und P. W. Schmidt, *Physical Review Letters* **53**(6) (1984) 596.
- [78] F. Zernicke und J. A. Prins, *Z. Physik* **41** (1927) 184.

- [79] M. R. J. Gibbs, J. E. Evetts und J. A. Leake, *Journal of Materials Science* **18** (1983) 278.
- [80] M. Schaal, *Untersuchung des Relaxationsverhaltens des metallischen Glases  $Ni_{32}Pd_{52}P_{16}$  sowie Untersuchung der mittelreichweitigen Struktur des metallischen Glases  $Ni_{63}Nb_{37}$  mittels Neutronenbeugung*, Dissertation, Universität Stuttgart, (1988).
- [81] W. Primak, *Phys. Rev.* **100**(6) (1955) 1677.
- [82] H. P. Lamparter, *Struktur - und Diffusionsuntersuchungen in geschmolzenen Wismut - Antimon - Legierungen*, Dissertation, Universität Stuttgart, (1976).
- [83] A. Pojtinger, *Strukturuntersuchungen an amorphen Titansiliziden mittels Röntgen - und Neutronenbeugung sowie anhand von Strukturmodellen*, Dissertation, Universität Stuttgart, (1994).
- [84] W. M. Kuschke, *Strukturuntersuchungen an amorphen Ni-Zr- und Ni-Zr-(H/D)-Legierungen mittels Röntgen- und Neutronenbeugung*, Dissertation, Universität Stuttgart, (1991).
- [85] T. E. Faber und J. M. Ziman, *Phil. Mag.* **11** (1965) 153.
- [86] J. Bill, M. Frieß und R. Riedel, *Eur. J. Solide State Inorg. Chem.* **29** (1992) 195.
- [87] R. Riedel, J. Bill und G. Passing, *Adv. Mater.* **3**(11) (1991) 551.
- [88] H. I. Schlesinger, H. C. Brown, D. L. Mayerfield und J. R. Gilbreath, *J. Amer. Chem. Soc.* **75** (1953) 213.
- [89] J. K. Ruff und M. F. Hawthorne, *J. Amer. Chem. Soc.* **82** (1960) 2141.
- [90] M. Weinmann, persönliche Mitteilungen, (1999).
- [91] C. Cocuz, *Fluorgasaufschluß und FTIR-Spektroskopie zur Analyse organischer und keramischer Materialien*, Dissertation, Universität Stuttgart, (1998).
- [92] A. Waschek, *Gasadsorption und oberflächenmeßtechnik*, Techn. Ber. 10, Sonderdruck aus LaborPraxis, (1992).
- [93] H. Seifert, persönliche Mitteilungen, (1999).
- [94] G. D. Wignall, J. S. Lin und S. Spooner, *J. Appl. Cryst.* **23** (1990) 241.
- [95] J. Härle, *Untersuchung schnell abgeschreckter Schnellarbeitstähle im Bereich großer und kleiner Impulsüberträge mittels Röntgenstrahlen*, Dissertation, Universität Stuttgart, (1990).
- [96] C. Schug, *Oberflächenstruktur dünner Sputterschichten mittels Rasterkraftmikroskopie, Röntgenreflektometrie und diffuser Röntgenstreuung*, Dissertation, Universität Stuttgart, (1997).

- 
- [97] Produktinformation, Users manual and installation guide, Techn. Ber., IPD Electronics, 26 Castleham Road, St Leonards-on-Sea, East Sussex, TN38 9NS, UK, (30 May 1997).
- [98] K. Lonsdale, *International Union of Crystallography* S. 162.
- [99] P. Lamparter, persönliche Mitteilungen, (1999).
- [100] L. D. Landau und E. M. Lifschitz, *Lehrbuch der Theoretischen Physik, Band 5, statistische Physik* (Akademie Verlag Berlin, 1987).
- [101] T. Mayer-Kuckuk, *Atomphysik* (Teubner-Studienbücher, 1997), 5. Aufl.
- [102] Berlin Neutron Scattering Center (BENSC), *Neutron-Scattering Instrumentation at the Research Reactor Ber II*, (May 1996).
- [103] R. Kahn, *Equipements Experimentaux*, Laboratoire Léon Brillouin, (January 1995).
- [104] U. Keiderling und A. Wiedenmann, *Physica B* **213 and 214** (1995) 895.
- [105] G. D. Wignall und F. S. Bates, *J. Appl. Cryst.* **20** (1987) 28.
- [106] B. Jacrot, *Rep. Prog. Phys.* **39** (1976) 911.
- [107] D. Cornuéjols und K. Dupont, ESRF, Techn. Ber., European Synchrotron Radiation Facility, (1998).
- [108] K. Sagel, *Tabellen zur Röntgenstrukturanalyse* (Springer Verlag, 1950).
- [109] R. Barrett, J. Baruchel, J. Haertwig und F. Zontone, *Journal of Physics D:Applied Physics* **28** (1995) A250.
- [110] S. Lequien, L. Goirand und F. Lesimple, *Review of Scientific Instruments* **66** (1995) 1725.
- [111] C. N. J. Wagner, *J. Non Cryst. Sol.* **42** (1980) 3.
- [112] B. E. Warren und R. L. Mozzi, *Acta Cryst.* **21** (1966) 459.
- [113] N. S. Gingrich, *Rev. Mod. Phys.* **15**(1) (1943) 90.
- [114] Y. Waseda, *Novel Application of Anomalous (Resonance) X-ray Scattering for Structural Characterization of Disordered Materials* (Springer-Verlag, 1984).
- [115] D. T. Cromer, *Acta Cryst.* **18** (1965) 17.
- [116] M. Nuding, *Untersuchung der Konzentrationsabhängigkeit der atomaren Struktur in amorphen  $Co_{100-x}P_x$  Legierungen*, Dissertation, Universität Stuttgart, (1993).
- [117] R. Eccleston, P. King, D. Adams, S. Howells, F. Akeroyd und N. Diaper, The rutherford appleton laboratory isis facility annual report 1997-98, Techn. Ber., ISIS Facility, CLRC Rutherford Appleton Laboratory, Chilton, Didcot, (1998).
- [118] C. Windsor, *Pulsed Neutron Scattering* (Academic Press, 1981).

- 
- [119] C. Benmore und A. Soper, *The Sandals Manual*, The Central Laboratory of the Research Councils, Rutherford Appleton Laboratory, Chilton, OX11 0QX, (1998), rAL-TR-98-006.
- [120] H. H. Paalman und C. J. Pings, *J. Appl. Phys.* **33**(8) (1962) 2635.
- [121] A. K. Soper und P. A. Egelstaff, *Nucl. Inst. Meth.* **17** (1980) .
- [122] G. E. Bacon, *Neutron Diffraction* (Clarendon Press, Oxford, 1975).
- [123] A. K. Soper, W. S. Howells und A. C. Hannon, *ATLAS manual*, Neutron Science Division, Rutherford Appleton Laboratory, Chilton, OX11 0QX, (1989).
- [124] G. Placzek, *Phys. Rev.* **86**(3) (1952) 377.
- [125] S. K. Sinha, E. B. Sirota, S. Garoff und H. B. Stanley, *Phys. Rev. B* **38**(4) (1987) 2297.
- [126] S. Schempp, J. Dürr, P. Lamparter, J. Bill und F. Aldinger, *Zeitschrift für Naturforschung* **53a** (1998) 127.
- [127] S. Matics und W. F. J. Frank, Diffusion of  $^{71}\text{Ge}$  in the Amorphous Ceramic  $\text{Si}_{28}\text{C}_{36}\text{N}_{36}$ , (1999) eingereicht bei der Zeitschrift *J. Non-crystalline solids*.
- [128] B. Rodmacq, P. Mangin und A. Chamberod, *Journal de Physique* **46**(12) (1985) C8.
- [129] W. H. Press, B. P. Flannery, S. A. Teukolsky und W. T. Vetterling, *Numerical Recipes* (Cambridge University Press, 1986), 289.
- [130] G. Laslaz, G. Kostroz, M. Roth, P. Guyot und R. J. Stewart, *Phys. Stat. Sol. (a)* **41** (1977) 577.
- [131] J. Dürr, S. Schempp, P. Lamparter, J. Bill, S. Steeb und F. Aldinger, *Solid State Ionics* **101-103** (1997) 1041.
- [132] F. v. Sturm, *Nachr. Chem. Techn. Lab.* **35**(9) (1987) .
- [133] H. K. Clark und J. L. Hoard, *J. Am. Chem. Soc.* **65** (1943) 2115.
- [134] A. Lipp, K. A. Schwetz und K. Hunold, *J. Eur. Ceram. Soc.* **5** (1989) 3.
- [135] M. L. Cohen, *J. Hard. Mater.* **2**(1-2) (1991) 13.
- [136] J. Kouvetakis, R. B. Kaner, M. L. Sattler und N. Bartlett, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1986) 1758.
- [137] G. Schatz und A. Weidlinger, *Nukleare Festkörperphysik* (Teubner Verlag, 1992).
- [138] R. Würschum, *Struktur und Diffusionseigenschaften nanokristalliner Metalle und Legierungen*, Dissertation, Universität Stuttgart, (1997).
- [139] B. R. Rao, *Determination of the atomistic free volumes in non-oxide and precursor derived ceramics*, Diplomarbeit, Department of Metallurgical and Materials Engineering, Indian Institute of Technology, Kharagpur, (1999).

- [140] K. Reichle, persönliche Mitteilungen, (1999).
- [141] R. Würschum, *Untersuchung von Fehlstellen in Halbleitern mit der Positronenzerstrahlung*, Dissertation, Universität Stuttgart, (1989).
- [142] R. Würschum und H. E. Schaefer, Die Abhängigkeit der Positronenlebensdauer von der Größe freier Volumen in Silizium, unveröffentlicht.
- [143] T. Hom, W. Kiszewick und B. Post, *J. Appl. Cryst.* **8** (1975) 457.
- [144] C.-M. Sung und M. Sung, *Materials Chemistry and Physics* **43** (1996) 1.
- [145] P. Trucano und R. Chen, *Nature* **258** (1975) 136.
- [146] N. N. Greenwood und E. Earnshaw, *Chemie der Elemente* (VCH Verlagsgesellschaft, 1990).
- [147] J. Robertson, *Advances in Physics* **35**(4) (1986) 317.
- [148] R. S. Pease, *Acta Cryst.* **5** (1952) 356.
- [149] T. Fukunaga, T. Goto, M. Misawa, T. Hirai und K. Suzuki, *J. Non-Crys. Solids* **95 & 96** (1987) 1119.
- [150] D. Tománek, R. M. Wentzcovitch, S. G. Louie und M. L. Cohen, *Phys. Rev. B* **37**(6) (1988) 3134.
- [151] T. Hughbanks und Y. Tian, *Solid Stat Communications* **96** (1995) 321.
- [152] M. Mehring, *Principles of High Resolution NMR in Solids* (Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1983).
- [153] U. Haeberlen, *High Resolution NMR in Solids* (Academic Press, New York, San Francisco, London, 1976).
- [154] K. Schmidt-Rohr und H. W. Spiess, *Multidimensional Solid-State NMR and Polymers* (Academic Press, London, 1994).
- [155] C. Jäger, *NMR Basic Principles and Progress*, Bd. 31 (Springer-Verlag, 1994).
- [156] F. Berger, *Festkörper-NMR-Untersuchungen an Precursor-Keramiken*, Diplomarbeit, Universität Stuttgart, (1999).
- [157] E. Breitmaier und W. Voelter, *Carbon-13 NMR Spectroscopy* (VCH Verlagsgesellschaft mbH, 1990), 3. Aufl.
- [158] D. Freude und J. Haase, *NMR Basic Principles and Progress*, Bd. 29 (Springer-Verlag, 1993).
- [159] P. S. Marchetti, D. Kwon, W. R. Schmidt, L. V. Interrante und G. E. Maciel, *Chem. Mater.* **3** (1991) 482.

- [160] J. Schuhmacher und K. Müller, *Werkstoffwoche 98 - Band VII: Keramik/Simulation Keramik* (Wiley-VCH, 1998), Kap. Festkörper-NMR-spektroskopische Untersuchungen der Keramisierung anorganischer Precursorpolymere zu Si-(B)-C-N-Keramiken, S. 321.
- [161] L. van Wüllen und W. Müller-Warmuth, *Solid State Nuclear Magnetic Resonance* **2** (1993) 279.
- [162] C. Gervais, F. Babonneau, J. Maquet, C. Bonhomme, D. Massiot, E. Framery und M. Vaultier, *Magnetic Resonance in Chemistry* **36** (1998) 407.

# Danksagung

An dieser Stelle möchte ich all denen herzlich danken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben, insbesondere:

Herrn Prof. Dr. F. Aldinger für die interessante Themenstellung, das große Interesse am Fortgang der Arbeit und die ständige Diskussionsbereitschaft sowie für die Möglichkeit, an internationalen Forschungseinrichtungen zu experimentieren,

Herrn Prof. Dr. K. Müller für die Möglichkeit der Durchführung von Festkörper-NMR-Untersuchungen und die wertvolle Unterstützung bei der Interpretation der Daten, sowie für die Übernahme des Mitberichts,

Herrn Dr. P. Lamparter der mir fortwährend ein aufmerksamer, geduldiger und kritischer Ansprechpartner bei experimentellen wie theoretischen Problemen war, für die gute Betreuung und die vielen fruchtbaren Diskussionen sowie für seinen Einsatz, Meßzeiten an Großforschungseinrichtungen zu organisieren,

Herrn Dr. J. Bill für die Aufnahme in seine Arbeitsgruppe und die vielfältige Unterstützung vor allem bei der Probenherstellung,

Herrn Dr. M. Weinmann der einen Syntheseweg fand, auf dem die benötigte Isotopen-substitution erzielt werden konnte und der zusammen mit Frau Dr. A. Müller mir bei der Synthese der Polymere mit großer Hilfsbereitschaft und Rat und Tat zur Seite stand,

Herrn Prof. Dr. E. J. Mittemeijer für die freundliche Aufnahme in seine Arbeitsgruppe und die Möglichkeit, die Beugungsexperimente in seiner Abteilung durchzuführen,

den Herren Dr. S. Schempp und Dr. J. Dürr für die wertvollen Diskussionen und große Hilfsbereitschaft bei den Klein- und Weitwinkelstreuexperimenten,

Frau J. Breuer sowie den Herren U. Welzel, A. Kempen, J. Haug und Dr. P. Klugkist für die fruchtbaren Diskussionen und deren Unterstützung während der Arbeit,

Herrn F. Berger für die Durchführung der Festkörper-NMR-Messungen und der anschließenden Hilfe bei der Interpretation der Ergebnisse,

den Herren Prof. Dr. H.-E. Schaefer und K. Reichle für die Realisierung und Beratung bei der Datenanalyse der Positronzerstrahlungs-Experimenten,

den Frauen U. Schestag, M. Dudek, H. David und G. Wörner für die technische und präparative Unterstützung sowie der einmaligen Zusammenarbeit,

Herrn G. Kaiser für die prompte Erledigung der chemischen Analysen der untersuchten B-C-N Keramiken,

den Herren W. Rösch und seinen Mitarbeitern für die zuverlässige und präzise Ausführung mechanischer Arbeiten,

sowie allen Kolleginnen und Kollegen, insbesondere den Mitgliedern der Abteilung Mittemeijer und der Gruppe Bill, des Max-Planck-Instituts für Metallforschung für die angenehme Arbeitsatmosphäre und die gute Zusammenarbeit.

# Lebenslauf

## Zur Person

Dieter Heinrich Sauter  
geboren am 08. Februar 1968 in Tübingen  
Staatsangehörigkeit: deutsch

## Schulbildung

1974–1978	Grundschule Dettingen
1978–1987	Eugen-Bolz-Gymnasium Rottenburg
15.05.1987	Allgemeine Hochschulreife

## Wehrdienst

10/1987–12/1988	Marinesoldat auf der Fregatte Köln Dienstgrad: Obergefreiter
-----------------	---

## Hochschulbildung

10/1989–07/1996	Studium der Fachrichtung Physik/Diplom an der Eberhard-Karls-Universität Tübingen
03.02.1991	<b>Vordiplom:</b> Prüfungen in Experimentalphysik, theoretischer Mechanik, Mathematik, Chemie
06/1995–07/1996	Diplomarbeit am Institut für Physikalische und Theoretische Chemie der Universität Tübingen bei Prof. Dr. W. Göpel <b>Thema:</b> Ozondetektion mit chemischen Gas-Sensoren
02.07.1996	<b>Diplom:</b> Prüfungen in Experimentalphysik, theoretischer Physik, Angewandter Physik (Oberflächenanalytik in Festkörpern), Mathematik (Lineare Operatoren im Hilbertraum)

## Promotion

seit 11/1996	am Institut für Nichtmetallische Anorganische Materialien der Universität Stuttgart, Pulvermetallurgisches Laboratorium, <b>Thema:</b> Strukturuntersuchungen von amorphen B-C-N-Keramiken mit Hilfe von Röntgen- und Neutronenstreuexperimenten
--------------	---