



**Max-Planck-Institut für Metallforschung**  
Stuttgart

---

**Untersuchung der Struktur und des  
Kristallisationsverhaltens von Si-C-N- und  
Si-B-C-N-Precursorkeramiken mit Röntgen-  
und Neutronenbeugung**

Jörg Haug

Dissertation  
an der  
**Universität Stuttgart**

---

Bericht Nr. 119  
April 2002



# **Untersuchung der Struktur und des Kristallisationsverhaltens von Si-C-N- und Si-B-C-N-Precursorkeramiken mit Röntgen- und Neutronenbeugung**

Dissertation

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

vorgelegt von

**Jörg Haug**

geboren in Sulzau-Weitenburg

Hauptberichter: Prof. Dr. F. Aldinger

Mitberichter: Prof. Dr. K. Müller

Tag der mündlichen Prüfung: 23.04.2002

MAX-PLANCK-INSTITUT FÜR METALLFORSCHUNG STUTTGART  
2002







# INHALTSVERZEICHNIS

|  |           |
|--|-----------|
| <b>1. Summary</b>  | <b>1</b>  |
| 1.1 Introduction   | 1         |
| 1.2 Experimental   | 2         |
| 1.2.1 Samples  | 2         |
| 1.2.2 Diffraction experiments                            | 3         |
| 1.3 Results and discussion                               | 3         |
| 1.3.1 Wide angle diffraction (short range order)         | 3         |
| 1.3.2 Temperature stability and crystallisation          | 7         |
| 1.3.3 Small angle diffraction (medium range order)       | 8         |
| <b>2. Zusammenfassung</b>                                | <b>11</b> |
| <b>3. Einleitung</b>                                     | <b>15</b> |
| <b>4. Theoretische Grundlagen</b>                        | <b>17</b> |
| 4.1 Streutheorie   | 17        |
| 4.1.1 Röntgenbeugung                                     | 18        |
| 4.1.2 Neutronenbeugung                                   | 19        |
| 4.1.3 Beugung an amorphen Materialien                    | 19        |
| 4.2 Weitwinkelbeugung                                    | 20        |
| 4.2.1 Atomare Nahordnung in amorphen Materialien         | 20        |
| 4.2.2 Bestimmung von Kristallitgrößen und Mikrodehnungen | 24        |
| 4.3 Kleinwinkelbeugung                                   | 25        |
| 4.3.1 Invariante Q                                       | 26        |
| 4.3.2 Guinier-Näherung                                   | 27        |
| 4.3.3 Streuung an Grenzflächen                           | 27        |
| 4.4 Kontrastvariation                                    | 28        |
| 4.4.1 Kontrastvariation bei der Weitwinkelbeugung        | 29        |
| 4.4.2 Kontrastvariation bei der Kleinwinkelbeugung       | 30        |

|   |           |
|---|-----------|
| <b>5. Experimentelle Grundlagen</b>   | <b>31</b> |
| 5.1 Probenherstellung   | 31        |
| 5.1.1 Synthese der Polymere   | 33        |
| 5.1.1.1 Polymer A1  | 33        |
| 5.1.1.2 Allgemeine Vorschrift zur Darstellung von Oligo- und Polysilazanen des Typs $[(R^1)(R^2)Si-NH]_n$ (Polymere A2, A3, A4) | 34        |
| 5.1.1.3 Vorschrift zur Darstellung von $[(H)Si(NH)_{1.5}]_n[(H_3C)(H)Si-NH]_n$ (Polymere A5, A6)                                | 34        |
| 5.1.1.4 Vorschrift zur Darstellung von $[(SiH_2-NH)_3(H_3CSiH-NH)]_n$ (Polymer A7)  | 35        |
| 5.1.1.5 Vorschrift zur Darstellung von $[(SiH_2-NH)_3(SiH_2-NCH_3)]_n$ (Polymer A8)   | 35        |
| 5.1.1.6 Vorschrift zur Darstellung von $\alpha-Si_3N_4$ (Polymer A9)  | 36        |
| 5.1.1.7 Vorschrift zur Darstellung von $\{^{11}B[C_2H_4Si(CH_3)NH]_3\}_n$ (Polymer C1, C4)                                      | 36        |
| 5.1.1.8 Vorschrift zur Darstellung von $\{^{11}B[C_2H_4Si(CH_3)NH]_3\}_n$ (Polymer C2)  | 37        |
| 5.1.1.9 Vorschrift zur Darstellung von $\{^{11}B[C_2H_4Si(H)NH]_3\}_n$ (Polymer C3)   | 38        |
| 5.1.2 Vernetzung und Thermolyse   | 38        |
| 5.1.3 Temperung   | 39        |
| 5.1.4 Kristallisation   | 41        |
| 5.1.5 Herstellung einer gesputterten Si-C-N Keramik   | 42        |
| 5.1.6 Chemische Zusammensetzung und Dichte  | 42        |
| 5.2 Weitwinkelbeugung   | 47        |
| 5.2.1 Röntgenweitwinkelbeugung  | 47        |
| 5.2.1.1 Experimenteller Aufbau  | 47        |
| 5.2.1.2 Datenkorrektur und Normierung   | 48        |
| 5.2.2 Neutronenweitwinkelbeugung  | 48        |
| 5.2.2.1 Experimenteller Aufbau  | 48        |
| 5.2.2.2 Datenkorrektur und Normierung   | 49        |
| 5.3 Kleinwinkelbeugung  | 53        |
| 5.3.1 Röntgenkleinwinkelbeugung   | 53        |
| 5.3.1.1 Experimenteller Aufbau  | 53        |
| 5.3.1.2 Datenkorrektur und Normierung   | 53        |
| 5.3.2 Neutronenkleinwinkelbeugung   | 54        |
| 5.3.2.1 Experimenteller Aufbau  | 54        |



|           |   |            |
|-----------|---|------------|
| 5.3.2.2   | Datenkorrektur und Normierung . . . . .   | 56         |
| <b>6.</b> | <b>Ergebnisse und Diskussion . . . . .</b>  | <b>57</b>  |
| 6.1       | Weitwinkelbeugung . . . . .   | 57         |
| 6.1.1     | Kontrastvariation zur Bestimmung der Korrelationen . . . . .  | 57         |
| 6.1.2     | Weitwinkelbeugung an Si-C-N-Keramiken . . . . .   | 62         |
| 6.1.2.1   | Si-C-N-Keramiken im Konodendreieck C-Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> -SiC . . . . .                                | 62         |
| 6.1.2.2   | Quantitative Aufteilung in die Anteile amorpher Kohlenstoff und amorphes Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> . . . . . | 69         |
| 6.1.2.3   | Si-C-N-Keramik im Konodendreieck SiC-Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> -Si . . . . .                                 | 69         |
| 6.1.2.4   | Gesputterte Si-C-N-Keramik . . . . .  | 73         |
| 6.1.2.5   | Temperaturbehandlung . . . . .  | 73         |
| 6.1.2.6   | Zusammenfassung der Weitwinkelbeugungsexperimente an Si-C-N-Keramiken . . . . .                                   | 74         |
| 6.1.3     | Strukturmodell für amorphen Kohlenstoff und für die amorphe Kohlenstoffphase in Si-C-N-Keramiken . . . . .        | 75         |
| 6.1.4     | Weitwinkelbeugung an Si-B-C-N-Keramiken . . . . .   | 78         |
| 6.1.4.1   | Vergleich der atomaren Struktur von Si-C-N- und Si-B-C-N-Keramiken . . . . .                                      | 78         |
| 6.1.4.2   | Temperaturbehandlung . . . . .  | 84         |
| 6.1.4.3   | Zusammenfassung der Weitwinkelbeugungsexperimente an Si-B-C-N-Keramiken . . . . .                                 | 86         |
| 6.2       | Temperaturstabilität und Kristallisationsverhalten . . . . .  | 87         |
| 6.2.1     | Si-C-N-Keramiken . . . . .  | 87         |
| 6.2.2     | Si-B-C-N-Keramiken . . . . .  | 92         |
| 6.2.3     | Zusammenfassung der Kristallisationsexperimente . . . . .   | 96         |
| 6.3       | Kleinwinkelbeugung . . . . .  | 98         |
| 6.3.1     | Kontrastvariation zur Identifizierung der Inhomogenitäten . . . . .   | 100        |
| 6.3.2     | Immersionstechnik . . . . .   | 104        |
| 6.3.3     | Kleinwinkelbeugung an Si-C-N-Keramiken . . . . .  | 106        |
| 6.3.4     | Zusammenfassung der Kleinwinklexperimente an Si-C-N-Keramiken . . . . .   | 113        |
| 6.3.5     | Kleinwinkelbeugung an Si-B-C-N-Keramiken . . . . .  | 114        |
| 6.3.6     | Zusammenfassung der Kleinwinklexperimente an Si-B-C-N-Keramiken . . . . .   | 119        |
|           | <b>Literaturverzeichnis . . . . .</b>   | <b>121</b> |
|           | <b>Danksagung . . . . .</b>   | <b>127</b> |

**Lebenslauf** . . . . . 129

# 1. SUMMARY

## 1.1 Introduction

Novel ceramic materials play a major role for new technical applications. Ceramic materials based on the Si-C-N system are of special interest because of their covalent bonding providing mechanical reliability and high-temperature stability. In recent years, polymer thermolysis became of increasing interest for the synthesis of these new inorganic materials [1, 2, 3, 4, 5, 6]. For the synthesis of Si-C-N ceramics usually silazanes and carbodiimides are used as polymer-precursors. The structure of the precursor-derived ceramics after the thermolysis is amorphous and transforms to crystalline phases after treatment at high temperatures. The advantages of these precursor-derived ceramics compared to conventional methods like sintering are the high chemical purity, low processing temperatures and the absence of sinter additives. Another advantage is the possibility to produce fibres, coatings, infiltration and bulk parts in an easy manner. The limiting factor for the high-temperature stability of the Si-C-N ceramics is the decomposition of silicon nitride at about 1400°C. New polymers containing boron as additional element lead to amorphous Si-B-C-N ceramics stable up to 2000°C [7, 8].

For a detailed understanding of the precursor-derived ceramics, information about the structure of the amorphous ceramics and the crystallisation process is a prerequisite. The atomic short range order of the ceramics can be investigated by X-ray and neutron wide angle scattering and solid state NMR techniques. The medium range structure can be investigated using small angle X-ray and neutron scattering experiments. For the crystallization behaviour, X-ray diffraction and high resolution transmission electron microscopy can be used.

In the present work, the short range and medium range order of various amorphous Si-C-N ceramics were investigated by X-ray and neutron scattering experiments. The aim of these experiments was to study the dependence of the structure on the chemical composition of the ceramics. In addition, a sputtered Si-C-N ceramic was produced and measured to investigate differences in the structure depending on the manufacturing process of the ceramic material. Some amorphous Si-B-C-N ceramics were measured which differ in the starting precursor for the thermolysis. After thermolysis, these ceramics had nearly the same composition. In this case the incorporation of the boron atoms into the structure was of great

interest. X-ray diffraction measurements were performed to investigate the transition from the amorphous ceramics to ceramics containing crystalline phases.

## 1.2 Experimental

### 1.2.1 Samples

The preparation of the precursor-derived Si-C-N ceramics by thermolysis is shown in the flow chart in Fig. 1.1. The process starts from molecular units in order to design the structure on an atomic scale. Preceramic polymers are synthesised from these monomer units. After cross-linking of these precursors the obtained preceramic networks are transformed into amorphous covalent ceramics by heat treatment (thermolysis). Further annealing lead to ceramics containing thermodynamically stable crystalline phases. For the Si-C-N precursor-derived ceramics different polysilazanes were prepared to achieve a variation of the chemical composition. The Si-C-N ceramics were thermolysed at 1050°C. For the contrast variation in the neutron scattering experiments two samples with the same composition were prepared, one containing <sup>nat</sup>N and the other with the isotope <sup>15</sup>N.

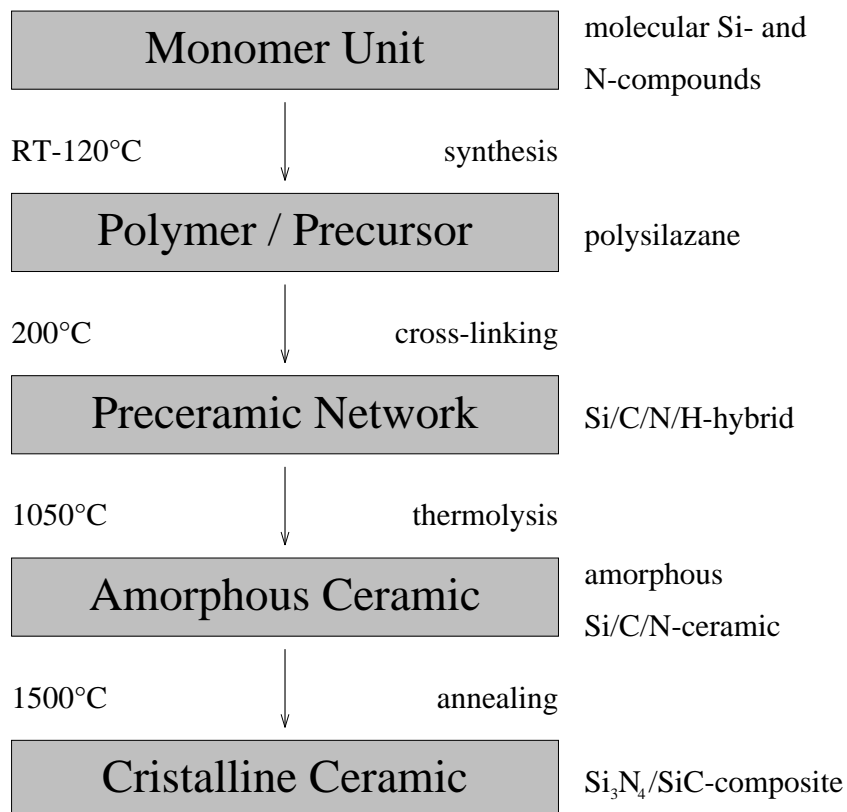


Fig. 1.1: Flow chart for the preparation of precursor-derived ceramics [9]. Typical temperatures are indicated for the subsequent steps.

For the thermolysis of the Si-B-C-N ceramics two different routes were used: a polymeric and a monomeric route [8, 10]. For the polymeric route the precursors were synthesised by hydroborating the appropriate polysilazanes. The second method was the ammonolysis of monomeric boron-containing units. The Si-B-C-N ceramics were thermolysed at 1400°C. Due to the high neutron absorption cross section of natural boron it was necessary to prepare the Si-B-C-N ceramics with the isotope  $^{11}\text{B}$ .

One Si-C-N ceramic was produced by sputtering with a SiC target in an argon-nitrogen atmosphere.

The chemical compositions of the investigated precursor-derived Si-C-N ceramics A1-A8, the sputtered Si-C-N ceramic B1 and the precursor-derived Si-B-C-N ceramics C1-C4 are listed in Tab. 5.1.

For the investigation of the thermal behaviour of the amorphous state and the crystallisation process the ceramics were annealed at different temperatures and times (Tab. 5.2).

## 1.2.2 Diffraction experiments

The X-ray wide angle scattering was measured up to  $q=20 \text{ \AA}^{-1}$  in transmission mode using Ag-K $\alpha$  radiation. The structure factor  $S(q)$  was derived according to the Faber-Ziman definition. The neutron wide angle scattering experiments were performed at the ISIS facility of the Rutherford Appleton Laboratory, UK, using the SANDALS instrument. With SANDALS a range of the wave vector transfer up to  $q=50 \text{ \AA}^{-1}$  could be measured which is essential for a high resolution in the pair correlation function  $G(r)$ .

For the crystallisation experiments a commercial X-ray  $\theta$ - $\theta$  diffractometer (Philips XPert MPD) in Bragg-Brentano geometry and Cu-K $\alpha$  radiation was used to achieve high resolution for the crystalline peaks.

The X-ray small angle measurements were performed with Cu-K $\alpha$  radiation in pinhole collimation. Small angle neutron scattering was done at the reactor Orphée of the Laboratoire Léon Brillouin (LLB), CEA, France, using the instruments PAXE and PACE. The experiments were performed over the same  $q$ -range as with X-ray scattering ( $3 \cdot 10^{-3} \text{ \AA}^{-1} \leq q \leq 4.3 \cdot 10^{-1} \text{ \AA}^{-1}$ ).

## 1.3 Results and discussion

### 1.3.1 Wide angle diffraction (short range order)

#### *Si-C-N ceramics*

For the identification of the individual atomic pair correlation contrast variation by combination of X-rays and neutrons and isotopic substitution was employed. The pair correlation

functions  $G(r)$  for the ceramic A1 measured with X-ray and neutron scattering and the neutron measurements for the ceramics A2 ( $^{nat}\text{N}$ ) and A3 ( $^{15}\text{N}$ ) are shown in Abb. 6.2. It is evident that the contrast variation between X-ray scattering and neutron scattering yields very different pair correlation functions. With X-rays, two distinct peaks at 1.73 Å and 2.92 Å can be observed, whereas in the neutron  $G(r)$  there are four peaks at 1.42 Å, 1.73 Å, 2.46 Å and 2.84 Å. The contrast variation between  $^{nat}\text{N}$  and  $^{15}\text{N}$  shows a difference in the peak areas of the  $G(r)$ . In combination with the weighting factors  $W_{ij}$  (Tab. 6.1), the differences can be used for the identification of an individual atomic pair  $ij$ , which causes a peak in  $G(r)$ : The two peaks at 1.42 Å and 2.46 Å can be attributed to C-C correlations, the peak at 1.73 Å to Si-N, at 2.84 Å to N-N and at 2.92 Å to Si-Si correlations. The comparison of the observed peak positions with the distances in relevant crystalline phases gives a good agreement for the C-C peaks at 1.42 Å and 2.46 Å with graphite and for the other peaks with silicon nitrid (Tab. 1.1).

Abb. 6.4 shows the structure factors from neutron scattering for the precursor-derived amorphous Si-C-N ceramics A1-A7 which differ in chemical composition and the structure factor for the sputtered Si-C-N ceramic B1. At the bottom of the plot the structure factors for amorphous carbon and amorphous  $\text{Si}_3\text{N}_4$  are included. The pair correlation functions obtained by Fourier transform of these curves are shown in Abb. 6.5. The comparison of the structure factors of the ceramics with those of a-C and a- $\text{Si}_3\text{N}_4$  reveals that the structure factors are a weighted average of these two  $S(q)$  functions. For example the ceramics with high carbon content (A2, A3, A4) show a split of the peaks at  $q \sim 3 \text{ \AA}^{-1}$  and  $q \sim 5 \text{ \AA}^{-1}$  into two components which can be attributed to a-C and a- $\text{Si}_3\text{N}_4$ , respectively. The structure factor of the ceramic A7 with a low C: $\text{Si}_3\text{N}_4$  ratio of 0.12 shows the same behavior as a- $\text{Si}_3\text{N}_4$ . For the pair correlation functions the same conclusions can be drawn. With decreasing carbon content the correlations which belong to a-C become lower and disappear for the ceramic A7.

If the Si:N ratio is not equal to  $\text{Si}_3\text{N}_4$  the peaks at 1.73 Å and 2.84 Å in the pair correlation functions show a shift to greater distances  $r$ . This is due to additional Si-C bonds in these amorphous ceramics which agree with the distances in crystalline SiC (1.89 Å, 3.06 Å). Because of the absence of additional SiC bonds at greater distances, which would be expected

| Material                | Peak position $r_{ij}$ [Å] (atomic pair $ij$ ) |                  |            |                 |                   |
|-------------------------|--|------------------|------------|-----------------|-------------------|
| Si-C-N                  | 1.42 (C-C)                                     | 1.73 (Si-N)      | 2.46 (C-C) | 2.84 (N-N)      | 2.92 (Si-Si)      |
| graphite                | 1.42 (C-C)                                     |                  | 2.46 (C-C) | 2.84 (C-C)      |                   |
| $\text{Si}_3\text{N}_4$ |  | 1.71-1.79 (Si-N) | 2.58 (N-N) | 2.81-2.94 (N-N) | 2.72-3.15 (Si-Si) |

Tab. 1.1: Peak positions and corresponding individual atomic pairs  $ij$  derived with contrast variation methods and comparison with the crystalline phases of graphite and  $\text{Si}_3\text{N}_4$ .

for an amorphous SiC phase, these bonds belong to mixed  $\text{Si}(\text{C},\text{N})_4$  tetrahedra. This result has been found also with solid state NMR measurements [11, 12]. The gross formula  $\text{Si}_{3+[1/4]x}\text{N}_{4-x}\text{C}_x$  of the amorphous phase consisting of  $\text{Si}(\text{C},\text{N})_4$  tetrahedra is represented in the following by the simplification  $\text{Si}_3(\text{C},\text{N})_4$ .

The ceramic with a composition within the SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-Si triangle in the phase diagram (A8) shows traces of crystalline Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> and of crystalline Si (Abb. 6.8). In the pair correlation function (Abb. 6.9) there are no indications of amorphous carbon and no SiC bonds beyond 3.06 Å are found. This means that the ceramic A8 consists of a  $\text{Si}_3(\text{C},\text{N})_4$  network structure.

After annealing of the ceramics at 1400°C the structure factors show a similar behavior as the as-thermolysed samples but the peaks become sharper which means that the phase separated regions grow (Abb. 6.4). In the carbon rich ceramics the separation in two phases becomes more distinct and the first peak, which corresponds to d(002) in graphite is shifted to larger values and becomes more pronounced. This is an indication that the order along the c-direction in the amorphous carbon phase increases upon annealing. The peaks in the pair correlation functions become also sharper (Abb. 6.5) because the atom positions are now better defined, i.e. the short range order in the ceramics increases.

The wide angle scattering experiments revealed that the amorphous Si-C-N ceramics consist of an amorphous graphite like phase and of amorphous  $\text{Si}_3(\text{C},\text{N})_4$ . The partial structure factors  $S_C(q)$  and  $S_{\text{Si}_3\text{N}_4}(q)$  were derived from two experiments by the so called concentration-contrast variation. This method takes advantage of the different chemical compositions of the ceramics A2 (C:Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>=0.81) and A4 (C:Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>=1.73). The weighting factors of the two separated phases are  $W_C=0.35$ ,  $W_{\text{Si}_3\text{N}_4}=0.65$  for A2 and  $W_C=0.53$ ,  $W_{\text{Si}_3\text{N}_4}=0.47$  for A4. The agreement of the pair correlation functions  $G_C(r)$  and  $G_{\text{Si}_3\text{N}_4}(r)$  as derived for the Si-C-N ceramics with the  $G(r)$  measured with an amorphous carbon sample and with an amorphous Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> sample, respectively (Abb. 6.7), presents a further proof for the existence of two separated phases.

The partial structure factors of the amorphous carbon phase  $S_C(q)$  in Si-C-N ceramics obtained from contrast variation at thermolysis temperature and after annealing at 1400°C/16h were simulated with a structure model for amorphous carbon. The results were compared with the simulation of amorphous carbon measured with neutron scattering. The model assumes that the carbon is made up of single-atomic layers of carbon in the graphite honeycomb arrangement, which are then stacked to form the carbon. The simulation shows that the atomic arrangement of the amorphous carbon phase in Si-C-N ceramics in the layers is equal to amorphous carbon, but the order between the layers is less pronounced. With increasing temperature the arrangement of the layers approaches the order in amorphous carbon, the strain between the layers decreases and the distance between them becomes smaller.

The sputtered Si-C-N ceramic B1 has the same atomic short range order as the corresponding precursor-derived ceramics. The ceramic consists of  $\text{SiN}_4$  tetrahedra and rings of carbon atoms. The difference between the sputtered ceramic and the precursor-derived ceramics is that there are no phase separated regions greater than 3 Å.

### *Si-B-C-N ceramics*

The atomic short range order in Si-B-C-N ceramics corresponds to that in Si-C-N ceramics. The Si-B-C-N ceramics are also separated in two phases: amorphous  $\text{Si}_3(\text{C,N})_4$  and a amorphous graphite-like phase. However, a comparison of the structure factor of high-temperature stable Si-B-C-N ceramics thermolysed at 1400°C with Si-C-N ceramics reveals that the phase separation in the Si-B-C-N ceramics is delayed. The structure factor at 1400°C (Abb. 6.11) corresponds to that of Si-C-N ceramics at 1050°C (Abb. 6.4). When the Si-B-C-N ceramics are milled (ceramics C2 and C4) they lose their high-temperature stability and show the same behavior as Si-C-N ceramics. The handling of the ceramics after thermolysis plays a crucial role for their high temperature stability: An enlargement of the surface when milling destroys high temperature stability [13].

From a detailed investigation of the pair correlation functions of Si-B-C-N ceramics differences to the C-C correlations in Si-C-N ceramics were discovered. The first and the third peaks ( $r_1=1.42$  Å and  $r_2=2.46$  Å in Si-C-N ceramics) are shifted to higher  $r$ -values in the Si-B-C-N ceramics ( $r_1=1.44$  Å and  $r_2=2.48$  Å) and the area below the peaks is greater (Abb. 6.13). A comparison of these values with graphite and hexagonal boron nitride (h-BN:  $r_1=1.46$  Å,  $r_2=2.50$  Å) indicates that the atomic distances in Si-B-C-N ceramics lie between these two phases. The analysis of the coordination numbers  $Z_{ij}$ , calculated from the peak areas, resulted in physical meaningful values only if two contributions, C-C and B-N bonds, to the peaks at  $r_1$  and  $r_2$ , respectively, were taken into account. The conclusion is that the boron atoms in the Si-B-C-N ceramics are incorporated in a structure with hexagonal short range order. For this BNC phase three possibilities were discussed: The different atomic species can be arranged randomly in mixed rings or the layers consist of BN and C rings. The third possibility is that there exist alternating BN and C layers. To discuss this question the local expansion of the hexagonal rings as a consequence of B-N bonds was investigated. This expansion is characterized (for a coordination shell  $i$ ) by the ratio  $V_i = r_i^{\text{SiBCN}} / r_i^{\text{SiCN}}$  of the distances in the graphite-like phase (Abb. 6.14) in Si-C-N and Si-B-C-N ceramics.  $V_i$  decreases distinctly between the second and the fourth coordination shell. This means that the B-N bonds exist only within a restricted correlation range, in contrast to the C-C bonds. Because of this a random distribution of the C, B and N atoms can be excluded. If there exist different layers in the BN-C phase the dimension of the BN layers is very small.



## 1.3.2 Temperature stability and crystallisation

### *Si-C-N ceramics*

After thermolysis at 1050°C all Si-C-N ceramics are amorphous. At higher temperatures there are differences depending on the carbon content of the ceramics. In carbon rich ceramics (A4) crystallisation starts at about 1400°C. Reflections from  $\alpha$ - and  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> and SiC can be seen (Abb. 6.16). Between 1400°C and 1500°C the Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> phase decomposes into SiC and nitrogen by reacting with free carbon ( $\text{Si}_3\text{N}_4 + \text{C} \rightarrow \text{SiC} + \text{N}_2\uparrow$ ). Chemical analysis yielded a decrease of the nitrogen content from 18 at.% at 1400°C to 8.4 at.% at 1500°C. At 1500°C only a small amount of crystalline Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> can be found. The ceramic now consists of amorphous carbon, nanocrystalline SiC and small amounts of crystalline Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. The first peak from the amorphous carbon phase which corresponds to the d(002) reflection in graphite shows a shift to higher angles and converges to the distance in graphite.

In ceramics with lower carbon content crystalline Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> reflections occur after annealing at 1200°C/16h (Abb. 6.18). Until the temperature reaches 1400°C the crystalline phase does not change. Between 1400°C and 1500°C the decomposition of the Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> phase starts and ends when no free carbon is left. At 1500°C these ceramics consist of crystalline Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> and SiC.

The ceramic A8 with higher silicon amount shows crystalline Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> already after thermolysis at 1200°C (Abb. 6.20). Also reflections from Si can be found. At 1400°C the ceramic is completely crystalline and sharp Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> and Si reflections were found.

### *Si-B-C-N ceramics*

The Si-B-C-N ceramics show a completely different behavior. In contrast to the Si-C-N ceramics only SiC nanocrystallites with a size of about 20 Å were found in the Si-B-C-N ceramics after annealing at 1400°C/16h (Abb. 6.21 and 6.22). No crystalline Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> phase was observed. With increasing temperature the SiC nanocrystallites grow slowly to 35 Å at 1500°C and 50 Å at 1600°C. At 1700°C crystalline Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> is formed and the size of the SiC nanocrystallites increases to 130 Å. These high-temperature stable Si-B-C-N ceramics do not show the expected reaction of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> with carbon between 1400°C and 1500°C. Also by chemical analysis no loss of nitrogen was found.

As already found by wide angle diffraction, milled Si-B-C-N ceramics, which are not high-temperature stable, show a different behavior. The crystallisation experiments showed that the quaternary materials differ from the Si-C-N ceramics. Already after thermolysis at 1400°C SiC nanocrystallites with a size of 35 Å were found (Abb. 6.23). In contrast to the high-temperature stable Si-B-C-N ceramics, sharp crystalline SiC reflections appear at 1500°C, i.e. the SiC crystallites grow fast with increasing temperature. Only small amounts of crystalline Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> develop in the temperature range between 1500°C to 1700°C. The high amount of crystalline SiC in the ceramics indicate that a reaction between Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> and free

carbon takes place. Chemical analysis yielded a reduction of nitrogen between 1500°C and 1600°C. So the decomposition of  $\text{Si}_3\text{N}_4$  starts directly from the amorphous  $\text{Si}_3(\text{C},\text{N})_4$  phase.

### 1.3.3 Small angle diffraction (medium range order)

#### *Si-C-N ceramics*

Abb. 6.27 shows the small angle X-ray and neutron scattering cross sections of the amorphous Si-C-N ceramic A4 after thermolysis at 1050°C and after subsequent annealing at 1200°C, 1300°C, 1400°C and 1500°C for 16h. It is obvious that the ceramic contains inhomogeneities which cause a signal in the small angle region. Towards very small  $q$ -values the scattered intensities show a linear increase in the log-log plot which is caused by surface scattering from the powder particles according to Porods law. In order to suppress the influence of surface scattering the immersion technique with  $\text{C}_2\text{D}_5\text{OD}$  was applied for one Si-C-N ceramic. The scattered intensities strongly depend on the annealing temperature. The shift of the interference effect around  $q=0.1 \text{ \AA}^{-1}$  to lower  $q$ -values with increasing temperature indicates that the size of the scattering regions is growing with increasing temperature. The diameter of the regions, as determined from the Guinier-plots (Abb. 6.28), increases with increasing temperature from 15 Å at 1050°C to 50 Å at 1500°C. Contrast variation between X-rays and neutrons was employed for the identification of the scattering regions. For this investigation the difference of the scattering densities of the regions and the matrix  $\Delta\eta$  for all possible inhomogeneities was calculated. The calculated ratios  $(\Delta\eta_x/\Delta\eta_n)^2$  for X-rays and neutrons were compared with the ratio of the invariants  $(Q_x/Q_n)$  as determined from the measured small angle scattering cross sections. The result of these calculations shows a good agreement with a system of two separated phases of amorphous  $\text{Si}_3(\text{C},\text{N})_4$  and amorphous carbon which is a verification of the results from the wide angle scattering investigations.

#### *Si-B-C-N ceramics*

The Si-B-C-N ceramics exhibit nearly the same small angle scattering behaviour as the Si-C-N ceramics (see Abb. 6.32 for the C1 ceramic thermolysed at 1400°C and after further annealing at 1400°C, 1500°C, 1600°C and 1700°C for 16h). An important difference to the Si-C-N ceramics is that comparable curves of the Si-B-C-N ceramics were found at temperatures which are about 200°C higher than for Si-C-N ceramics (Abb. 6.27). So the addition of boron causes a shift of the coarsening process of the inhomogeneous structure of the ceramics to higher temperatures. A further difference is that the X-ray small angle scattering experiments revealed, in addition to the amorphous structure, the existence of inhomogeneities with larger size in the annealed Si-B-C-N ceramics (Abb. 6.33). The bigger size of about 40 Å at 1400°C/16h corresponds to the size of the SiC crystallites found in the crystallisation

experiments. The smaller diameter belongs to the amorphous regions. These regions grow with increasing temperature from 10 Å at 1400°C to 40 Å at 1700°C.



## 2. ZUSAMMENFASSUNG

Neue keramische Materialien aus synthetisch hergestellten Ausgangsstoffen spielen wegen ihrer herausragenden Eigenschaften eine immer größere Rolle in der Werkstoffentwicklung. Von besonderem Interesse sind keramische Werkstoffe, deren spezielle Eigenschaften gezielt über das Herstellungsverfahren und die Ausgangsstoffe eingestellt werden können. Si-(B)-C-N-Keramiken besitzen auf Grund ihrer kovalenten Bindungen herausragende Eigenschaften bei hohen Temperaturen und weisen u. a. eine hohe mechanische Stabilität auf. Ein relativ neues Verfahren zur Herstellung dieser Keramiken stellt die Precursor-Technologie dar. Dabei werden Polymere, sogenannte Precursoren, durch die Thermolyse in amorphe anorganische Keramiken umgewandelt. Als Precursorpolymere werden bevorzugt Polysilazane eingesetzt. Zur Herstellung der Keramiken werden monomere organische Einheiten zu polymeren Precursoren verknüpft. Diese werden bei ca. 200°C vernetzt und bilden ein hybrides präkeramisches Netzwerk aus. Durch die Thermolyse bei 1050°C für Si-C-N-Keramiken und 1400°C für Si-B-C-N-Keramiken erhält man eine amorphe Keramik. Eine weitere Temperaturerhöhung über die entsprechende Kristallisationstemperatur hinaus führt zu einer kristallinen Keramik. Dieses Verfahren bietet mehrere Vorteile gegenüber dem herkömmlichen Verfahren des Sinterns. Es müssen keine Sinteradditive zugegeben werden und die Zusammensetzungen und Eigenschaften der amorphen Keramiken sind nur von den Ausgangsstoffen abhängig. Ein weiterer Vorteil dieser Precursor-Keramiken ist, dass auf einfache Weise keramische Schichten, Fasern, Formkörper und Faserverbundwerkstoffe hergestellt werden können. Die Zugabe von Bor in Si-C-N-Precursor-Keramiken bewirkt eine Zunahme der Temperaturstabilität bis zu 2000°C, die jedoch nicht bei allen borhaltigen Keramiken beobachtet wird. Um das Hochtemperaturverhalten der Precursor-Keramiken verstehen zu können, ist es deshalb notwendig, die Struktur der Keramiken im Detail zu kennen.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die atomare und mittelreichweitige Struktur von amorphen Si-C-N- und Si-B-C-N-Precursor-Keramiken untersucht, die sich in ihrer stöchiometrischen Zusammensetzung und der Art ihrer Herstellung unterscheiden. Zusätzlich wurden Experimente zum Kristallisationsverhalten der Keramiken durchgeführt. Als Untersuchungsmethoden wurden Röntgen- und Neutronenbeugungsexperimente im Klein- und Weitwinkelbereich verwendet. Das Kristallisationsverhalten wurde mit einem konventionellen Röntgen-Diffraktometer untersucht.

Durch Verwendung unterschiedlich substituierter Polysilazane war es möglich, einen weiten Bereich der Zusammensetzung der Si-C-N-Keramiken abzudecken. Für die Neutronenbeugungsexperimente wurde zur Kontrastvariation mit Isotopensubstitution zusätzlich eine Si-C-N-Keramik mit  $^{15}\text{N}$  hergestellt. Die Si-B-C-N-Keramiken wurden mit  $^{11}\text{B}$  hergestellt, da  $^{nat}\text{B}$  wegen seines hohen Absorptionsquerschnitts für die Neutronenbeugung nicht verwendet werden kann. Nach der Thermolyse wurden mehrere Keramiken einer weiteren Wärmebehandlung bis  $1700^\circ\text{C}/16\text{h}$  unterzogen. Um die Abhängigkeit der Struktur vom Herstellungsverfahren untersuchen zu können, wurde eine Si-C-N-Keramik durch Sputtern hergestellt. Dabei wurde als Sputtertarget Siliziumcarbid verwendet und dem Sputtergas Argon Stickstoff beigemischt.

Zur Untersuchung der atomaren Nahordnung der amorphen Keramiken wurden Neutronenweitwinkelexperimente am Instrument SANDALS an der Spallationsneutronenquelle ISIS des RAL in Chilton, England durchgeführt. Die Röntgenbeugungskurven wurden mit einem  $\theta$ - $2\theta$ -Diffraktometer gemessen. Durch die Kontrastvariation mit Röntgen- und Neutronenbeugung und Isotopensubstitution mit  $^{15}\text{N}$  war es möglich, die verschiedenen Korrelationen in den Keramiken den individuellen Atompaaaren zuzuordnen. Es wurden Korrelationen gefunden, die eine gute Übereinstimmung mit den Bindungsabständen in den kristallinen Phasen  $\text{Si}_3\text{N}_4$  und Graphit aufweisen. Bei Keramiken, die in ihrer Zusammensetzung nicht auf der Konode C- $\text{Si}_3\text{N}_4$  liegen, findet man zusätzlich Si-C-Bindungen. In diesen Keramiken ist Kohlenstoff in  $\text{Si}(\text{C},\text{N})_4$ -Tetraeder eingebaut und ersetzt den fehlenden Stickstoff. Die Si-C-N-Precursor-Keramiken sind bereits nach der Thermolyse bei  $1050^\circ\text{C}$  phasensepariert in eine amorphe Kohlenstoffphase und eine amorphe  $\text{Si}_{3+[1/4]x}\text{N}_{4-x}\text{C}_x$ -Phase (im Folgenden der Einfachheit halber mit  $\text{Si}_3(\text{C},\text{N})_4$  bezeichnet). Aus der quantitativen Analyse der Korrelationsfunktionen von Si-C-N-Keramiken mit verschiedenem Kohlenstoffgehalt gelang es, die partiellen strukturellen Beiträge der beiden amorphen Phasen zu separieren. Diese stimmen überein mit der Struktur von amorphem Kohlenstoff bzw. amorphem  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , die ebenfalls mit Neutronenbeugung ermittelt wurde. Bei zusätzlicher Temperung der Keramiken unterhalb der Kristallisationstemperatur nimmt die atomare Ordnung zu und die phasenseparierten  $\text{Si}_3(\text{C},\text{N})_4$ - und Kohlenstoffbereiche wachsen an.

Die experimentellen Strukturmodelle der amorphen Kohlenstoffphase in Si-C-N-Keramiken und von amorphem Kohlenstoff wurden mit einem Strukturmodell simuliert. Dabei ergab sich, dass die Struktur der Kohlenstoffphase in Si-C-N-Keramiken weitgehend der von amorphem Kohlenstoff entspricht, jedoch einen höheren Grad der Unordnung aufweist.

Gesputterte Si-C-N-Keramiken weisen die selbe Nahordnung auf wie entsprechende Precursor-Keramiken, das heißt, man findet  $\text{SiN}_4$ -Tetraeder und Kohlenstoffringe. Sie unterscheiden sich jedoch in der mittlereichweitigen Struktur dadurch, dass keine Phasenseparation in größere Bereiche vorliegt.

Die atomare Nahordnung der Si-B-C-N-Precursor-Keramiken entspricht weitgehend der Nahordnung der Si-C-N-Keramiken. Die Si-B-C-N-Keramiken sind wie die Si-C-N-Keramiken bereits nach der Thermolyse in zwei Phasen separiert. Sie bestehen aus einer amorphen  $\text{Si}_3(\text{C,N})_4$ -Phase und einer amorphen graphitartigen Phase. Letztere enthält das Bor aber nicht statistisch verteilt, sondern es liegen BN-Ringe neben den C-Ringen vor. Bei hochtemperaturstabilen Si-B-C-N-Keramiken findet eine Vergrößerung der phasenseparierten Struktur bei Temperaturen statt, die um  $200^\circ\text{C}$  höher liegen als bei den Si-C-N-Keramiken. Die Hochtemperaturstabilität ist von der Vorbehandlung der Si-B-C-N-Keramiken abhängig. Ein Mahlen vor der Glühung zerstört die Hochtemperaturstabilität.

Das Kristallisationsverhalten wurde an kohlenstoffreichen und an kohlenstoffarmen Si-C-N-Keramiken untersucht. Nach der Thermolyse bei  $1050^\circ\text{C}$  sind die Keramiken vollständig amorph. Bei höheren Temperaturen (je nach Kohlenstoffgehalt zwischen  $1200^\circ\text{C}$  und  $1400^\circ\text{C}$ ) bildet sich zunächst kristallines  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . Bei weiterer Temperaturerhöhung findet eine Zersetzung von  $\text{Si}_3\text{N}_4$  gemäß der Reaktion  $\text{Si}_3\text{N}_4 + \text{C} \rightarrow \text{SiC} + \text{N}_2 \uparrow$  statt, die bei kohlenstoffreichen Keramiken vollständig abläuft. Eine Si-C-N-Keramik im Konodendreieck SiC-Si- $\text{Si}_3\text{N}_4$  erwies sich nach der Thermolyse bei  $1200^\circ\text{C}$  als nicht vollständig amorph, sondern wies Si-Kristallite auf. Eine Glühung bei  $1400^\circ\text{C}$  führte zu einer vollständigen Kristallisation der Keramik.

Im Gegensatz zu den Si-C-N-Keramiken findet man in den Si-B-C-N-Keramiken nach einer Glühung bei  $1400^\circ\text{C}$  für 16h SiC-Nanokristallite mit einer Größe von ca.  $20 \text{ \AA}$ . Das  $\text{Si}_3\text{N}_4$  liegt noch in einer amorphen Phase vor. Bei höheren Temperaturen wachsen die SiC-Nanokristallite nur wenig an (ca.  $50 \text{ \AA}$  bei  $1600^\circ\text{C}$ ). Erst ab  $1700^\circ\text{C}$  ist in den hochtemperaturstabilen Si-B-C-N-Keramiken kristallines  $\text{Si}_3\text{N}_4$  vorhanden. Hier findet also keine Zersetzungsreaktion statt. Bei einer Si-B-C-N-Keramik, die nach der Thermolyse gemahlen wurde, sind ab  $1400^\circ\text{C}$  ebenfalls SiC-Nanokristallite vorhanden. Diese wachsen jedoch mit zunehmender Temperatur stark an und es entsteht kristallines SiC. Dabei findet die Zersetzungsreaktion des  $\text{Si}_3\text{N}_4$  direkt aus der amorphen Phase statt, so dass die Keramik keine Hochtemperaturstabilität aufweist.

Die Neutronenkleinwinkelexperimente wurden an den Instrumenten PAXE und PACE am ILL in Saclay, Frankreich durchgeführt. Durch Kombination mit den Röntgenkleinwinkelexperimenten kann die mittelreichweitige Struktur der Keramiken bestimmt werden. Das Vorliegen eines Signals im Kleinwinkelbereich weist darauf hin, dass die Keramiken Inhomogenitäten enthalten. Mit Hilfe der Immersionstechnik konnte gezeigt werden, dass dieses Kleinwinkelsignal tatsächlich von Inhomogenitäten in den Pulverteilchen herrührt und nicht durch Streuung an der Oberfläche der Pulverteilchen verursacht wird. Durch die Kontrastvariation war es möglich, die Art der Inhomogenitäten zu bestimmen und somit zu bestätigen, dass in den Si-C-N-Keramiken phasenseparierte Bereiche von  $\text{Si}_3(\text{C,N})_4$  und amorphem

Kohlenstoff vorliegen. Diese Bereiche wachsen mit zunehmender Temperatur von ca. 15 Å bei 1050°C auf ca. 50 Å bei 1500°C an.

Bei den hochtemperaturstabilen Si-B-C-N-Keramiken findet eine Vergrößerung der Struktur bei Temperaturen statt, die im Vergleich zu den Si-C-N-Keramiken um etwa 200°C höher liegen. Die Si-B-C-N-Keramiken setzen sich zusammen aus amorphen  $\text{Si}_3(\text{C,N})_4$ -Bereichen und einer amorphen BN-C-Phase. Ab einer Glüh­temperatur von 1400°C findet man zusätzlich SiC-Nanokristallite, die eine größere Ausdehnung von ca. 40 Å besitzen als die amorphen  $\text{Si}_3(\text{C,N})_4$ -Bereiche und mit höherer Temperatur nur wenig anwachsen. Die Größe der SiC-Nanokristallite stimmt mit der aus den Kristallisationsexperimenten ermittelten Größe gut überein. Die Si-B-C-N-Keramik, die nicht hochtemperaturstabil ist, zeigt einen unterschiedlichen Verlauf in den Kleinwinkelbeugungskurven, der von dem hohen Anteil an kristallinem SiC verursacht wird.



### 3. EINLEITUNG

Die Nutzung keramischer Werkstoffe hat bereits in der Frühgeschichte der Menschheitsentwicklung begonnen. Archäologischen Untersuchungen zufolge wurden erste keramische Nutzgefäße bereits vor mehr als 15000 Jahren aus in der Natur vorkommendem Ton hergestellt und durch Brand verfestigt. Die Bezeichnung Keramik ist vom griechischen Wort *kéramos* abgeleitet, das gleichzeitig die Töpfererde und die daraus hergestellten Produkte beschreibt.

Heute versteht man unter keramischen Werkstoffen anorganisch-nichtmetallische Materialien mit definiertem Gefügebau [14, 15, 16]. Keramiken auf Basis von Siliziumverbindungen, wie z. B. Siliziumnitrid ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ), Siliziumcarbid (SiC) und deren Mischphasen (Si-C-N), besitzen auf Grund ihrer kovalenten Bindungen herausragende Eigenschaften bei hohen Temperaturen und insbesondere eine hohe mechanische Stabilität. Die Herstellung dieser keramischen Werkstoffe erfolgt heute überwiegend durch das Sintern [17]. Nachteile dieses Verfahrens sind die hohen Sintertemperaturen bis  $2300^\circ\text{C}$  und die Notwendigkeit, Sinteradditive zuzufügen zu müssen, welche die günstigen Hochtemperatureigenschaften beeinträchtigen können.

Ein neueres Verfahren, bei dem diese Probleme nicht auftreten, stellt die Precursor-Technologie dar [1, 2, 3, 4, 5, 6]. Bei dieser Methode werden polymere Vorstufen durch Erhitzen bei relativ niedrigen Temperaturen um  $1000^\circ\text{C}$  in amorphe Keramiken umgewandelt (Thermolyse). Bei einer weiteren Temperaturbehandlung über die Kristallisationstemperatur der jeweiligen Keramik hinaus erhält man eine kristalline Keramik. Für die Herstellung von Si-C-N-Precursor-Keramiken bieten sich Polysilazane oder Polysilylcarbodiimide als Precursoren an. Auf die Zugabe von Additiven kann bei diesem Verfahren verzichtet werden, und die amorphen Keramiken liegen nach der Herstellung in hoher Reinheit vor. Ein weiterer Vorteil dieser Precursor-Keramiken ist, dass auf einfache Weise keramische Schichten, Fasern, Formkörper und Faserverbundwerkstoffe hergestellt werden können. Durch Variation des molekularen Aufbaus der Ausgangsverbindungen kann die Struktur und damit die Eigenschaften der Keramiken gezielt eingestellt werden. So bewirkt eine Zugabe von ca. 10 At.% Bor bei den Si-C-N-Keramiken einen Anstieg der Temperaturstabilität von ca.  $1500^\circ\text{C}$  auf ca.  $2000^\circ\text{C}$  [7, 8].

Um die Si-C-N- und Si-B-C-N-Precursor-Keramiken weiter optimieren zu können, ist es notwendig, die atomare und mittelreichweitige Struktur dieser Materialien zu kennen. Zur

Untersuchung der atomaren Struktur der amorphen Keramiken eignen sich die Röntgen- und Neutronenweitwinkelbeugung sowie die Festkörper-NMR-Spektroskopie. Die mittelreichweitige Struktur der amorphen Keramiken kann mit Röntgen- und Neutronenkleinwinkelbeugung untersucht werden. Zur Untersuchung des Übergangs von der amorphen zur kristallinen Keramik stehen Verfahren wie Röntgendiffraktometrie oder Transmissionselektronenmikroskopie zur Verfügung.

In einer früheren Arbeit wurde die Struktur einer Si-C-N-Keramik untersucht, die durch Thermolyse eines Carbodiimid-Polymers hergestellt wurde [18, 19, 20]. Diese Keramik lag in ihrer Zusammensetzung ( $\text{Si}_{24}\text{C}_{43}\text{N}_{33}$ ) nahezu auf der Konode C-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Röntgen- und Neutronenkleinwinkelbeugungsexperimente an dieser Keramik zeigten, dass die Keramik Inhomogenitäten enthält, deren Ausdehnung bei einer Wärmebehandlung bei 1400°C von 15 Å auf 30 Å anwächst. Mit Hilfe der Kontrastvariation konnte gezeigt werden, dass diese Inhomogenitäten durch eine Separation des Probenmaterials in die zwei amorphen Phasen Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> und Kohlenstoff hervorgerufen werden. Aus Weitwinkelbeugungsexperimenten ging hervor, dass die Keramik Bindungen enthält, die den Bindungsabständen in kristallinem Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> und Graphit sehr ähnlich sind. Bei Weitwinkelbeugungsexperimenten an einer Si-C-N-Keramik mit der Zusammensetzung  $\text{Si}_{40}\text{C}_{24}\text{N}_{36}$ , die durch Thermolyse des kommerziell erhältlichen Polyhydromethylsilazan (NCP200) hergestellt wurde, ergaben sich zusätzlich Si-C-Korrelationen [21, 22]. In einer weiteren Arbeit wurden Kleinwinkelexperimente an Si-C-N-Keramiken mit unterschiedlichen Zusammensetzungen durchgeführt [23]. Dabei wurde ein Modell für die Vergrößerung der Inhomogenitäten mit zunehmender Temperatur und Auslagerungszeit entwickelt.

In der vorliegenden Arbeit soll nun mit Hilfe der Röntgen- und Neutronenbeugung die atomare und mittelreichweitige Struktur von Si-C-N-Keramiken untersucht werden, die einen weiten Bereich des Phasendreiecks Si-C-N abdecken. Dabei soll geklärt werden, wie die Struktur der Si-C-N-Precursor-Keramiken von ihrer Zusammensetzung abhängig ist. Außerdem werden die Precursor-Keramiken mit einer gesputterten Keramik verglichen, um Unterschiede feststellen zu können, die durch die Art der Herstellung verursacht werden. Zur Untersuchung, ob durch den Einbau von 10 At.% Bor eine Änderung der atomaren und mittelreichweitigen Struktur verursacht wird, die die Hochtemperaturstabilität dieser Si-B-C-N-Keramiken bewirkt, werden Messungen an Si-B-C-N-Keramiken gezeigt, die auf unterschiedlichen Precursor-Routen hergestellt wurden. Es werden erste Messungen mit Röntgendiffraktometrie vorgestellt, die Informationen über den Übergang vom amorphen in den kristallinen Zustand in den Si-C-N- und Si-B-C-N-Precursor-Keramiken liefern.

# 4. THEORETISCHE GRUNDLAGEN

## 4.1 Streutheorie

Streuexperimente spielen bei der Untersuchung der Struktur der Materie eine wichtige Rolle, da sie Informationen über den atomaren Aufbau der Materie liefern. Um die mikroskopischen Strukturen beobachten zu können, muss die Wellenlänge der verwendeten Strahlung im Bereich der atomaren Abstände (einige Ångström,  $1\text{Å} = 1 \cdot 10^{-10}\text{m}$ ) liegen. Deshalb eignen sich für Strukturuntersuchungen Röntgenstrahlung und thermische Neutronen.

In Abb. 4.1 ist die Streuung einer ebenen Welle an einem punktförmigen Streuzentrum am Ort  $\vec{r}=0$  schematisch dargestellt. Die einlaufende ebene Welle wird am Streuzentrum gestreut. Nach der Streuung besteht das Wellenfeld aus der Überlagerung der ursprünglichen ebenen Welle und einer Kugelwelle mit der Streuamplitude  $b(2\theta)$ :

$$\Psi(\vec{r}) = A \cdot \left( \underbrace{\exp(i\vec{k}_0 \vec{r})}_{\text{ebene Welle}} + b(2\theta) \underbrace{\frac{\exp(i\vec{k} \vec{r})}{r}}_{\text{Kugelwelle}} \right) \quad (4.1)$$

mit

- $A$  = Normierungskonstante
- $\vec{k}_0$  = Wellenvektor der einlaufenden ebenen Welle
- $\vec{k}$  = Wellenvektor der auslaufenden Kugelwelle
- $2\theta$  = Streuwinkel

Dabei wird  $\vec{q} = \vec{k} - \vec{k}_0$  als Streuvektor bezeichnet. Im Falle der elastischen Streuung ist  $|\vec{k}| = |\vec{k}_0|$  und es gilt:

$$q = |\vec{q}| = \frac{4\pi \sin \theta}{\lambda} \quad (4.2)$$

wobei  $\lambda$  die Wellenlänge der verwendeten Strahlung darstellt. Da die Streuamplitude  $b(2\theta)$  die Dimension einer Länge hat, wird sie auch als Streulänge bezeichnet.

Die aus einem Streuexperiment erhaltenen Messgrößen sind die Teilchenstromdichte  $J_0$  des einlaufenden Strahls und der Teilchenstrom  $J(2\theta)$  des unter dem Winkel  $2\theta$  gebeugten Strahls. Der gestreute Teilchenstrom  $J(2\theta)$  ist abhängig von der Wechselwirkung zwischen Streuteilchen und Probe sowie vom experimentellen Aufbau, d. h. von der einfallenden

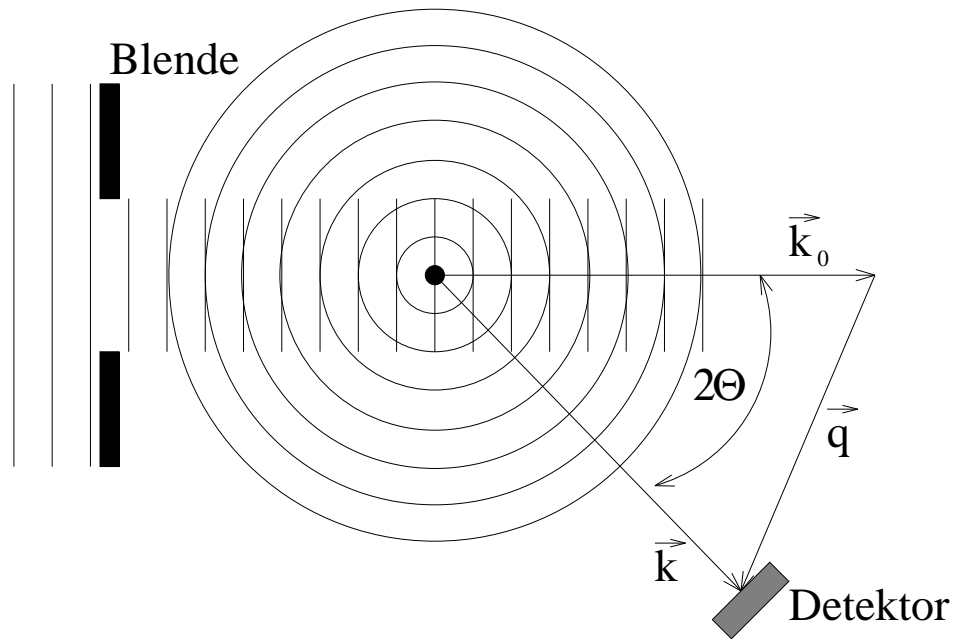


Abb. 4.1: Einlaufende ebene Welle und auslaufende Kugelwelle bei elastischer Streuung.

Teilchenstromdichte  $J_0$ , vom bestrahlten Probenvolumen  $V$  und von der Größe des Raumwinkelements  $d\Omega$ . Eine von den experimentellen Parametern unabhängige Darstellung der bei einem Experiment gestreuten Intensität  $I(2\theta)$  stellt der differentielle Wirkungsquerschnitt dar:

$$I(2\theta) \equiv \frac{d\sigma}{d\Omega}(2\theta) = \frac{J(2\theta)/d\Omega}{J_0} = |b(2\theta)|^2 \quad (4.3)$$

Der Wirkungsquerschnitt kann normiert auf des Probenvolumen  $V$  oder auf die Anzahl der Atome  $N$  angegeben werden. Der aus dem Experiment gewonnene gesamte differentielle Wirkungsquerschnitt beinhaltet die Beiträge der kohärenten Streuung, der inkohärenten Streuung und der Mehrfachstreuung. Da der an der gesamten Probe kohärent gestreute Anteil des differentiellen Wirkungsquerschnitts  $I_{koh}^{ges}(2\theta)$  die Information über die Struktur der Probe enthält, müssen verschiedene Korrekturen durchgeführt werden, um diesen Anteil zu erhalten.

### 4.1.1 Röntgenbeugung

Die Streuung der Röntgenphotonen findet an den Elektronen der im Probenmaterial enthaltenen Atome statt [24, 25, 26]. Da je nach Atom eine unterschiedliche Elektronenverteilung in der Atomhülle vorhanden ist, geht man von einer Elektronendichteverteilung  $\rho(\vec{r})$  aus. Die Streulänge für Röntgenstrahlung ergibt sich aus der Fouriertransformierten der atomaren Elektronendichte:

$$f_a(\vec{q}) = r_e \int d^3r' \rho(\vec{r}') e^{i\vec{q}\vec{r}'} \quad (4.4)$$

mit dem klassischen Elektronenradius  $r_e = e^2/(mc^2) = 2.82 \cdot 10^{-15}m$ .  $f_a(\vec{q}) = b(\vec{q})/r_e$  wird als Atomformfaktor bezeichnet. Er erfüllt die Bedingung  $f_a(0) = Z$ , wobei  $Z$  die Anzahl der Elektronen im Atom angibt. Ein Atom streut also bei der Röntgenbeugung um so stärker, je größer die Ordnungszahl  $Z$  ist. Die endliche Ausdehnung  $r_a$  der Elektronenhülle bewirkt eine Abhängigkeit des Atomformfaktors  $f_a(\vec{q})$  vom Streuvektor  $\vec{q}$ , er nimmt für  $q > 1/r_a$  stark ab. Die atomaren Formfaktoren der einzelnen Elemente (und deren Abhängigkeit von der Wellenlänge auf Grund der anomalen Dispersion) sind in [27] in tabellierter Form angegeben.

### 4.1.2 Neutronenbeugung

Bei der Streuung von Neutronen an Materie spielen die Kernwechselwirkung und die Wechselwirkung zwischen den magnetischen Momenten der Neutronen und der Atome eine Rolle [28, 29, 30]. Für die Streuexperimente werden thermische Neutronen<sup>1</sup> verwendet, da deren Wellenlänge im Bereich der interessierenden atomaren Abstände von einigen Ångström liegt. Auf Grund der kleinen Ausdehnung der Atomkerne ist die Streuung von Neutronen am Kern isotrop, d. h. streuwinkelunabhängig (abgesehen von einem durch den inelastischen Streueffekt, besonders an leichten Kernen, bewirkten Abfall mit  $q$ ):

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = |b|^2$$

Dabei ist  $b$  eine für das jeweilige Isotop charakteristische Streulänge, die im allgemeinen, d. h. wenn kein Resonanzeffekt auftritt, unabhängig von der Wellenlänge  $\lambda$  der Neutronen ist. Für den kohärenten Streuquerschnitt  $\sigma_{koh}$  ergibt sich somit:

$$\sigma_{koh} = \int d\Omega \frac{d\sigma_{koh}}{d\Omega} = 4\pi |b|^2 \quad (4.5)$$

Der totale Streuquerschnitt  $\sigma_t$  beinhaltet zusätzlich einen inkohärenten Anteil  $\sigma_{ink}$ :  $\sigma_t = \sigma_{koh} + \sigma_{ink}$ . Die Streulängen  $b$  sowie die totalen Streuquerschnitte  $\sigma_t$  liegen für jedes Isotop in tabellierter Form vor [31].

### 4.1.3 Beugung an amorphen Materialien

Bei amorphen Materialien ist keine langreichweitige periodische Ordnung vorhanden. Im Bereich einiger atomarer Abstände liegt eine mehr oder weniger ausgeprägte Nahordnung vor. Besonders beim Vorliegen von kovalenten Bindungen wie z. B. in Si-C-N- und Si-B-C-N-Keramiken wird die Nahordnung, d. h. die Koordination zu den nächsten Nachbaratomen, durch diese relativ scharf bestimmt. Die Orte weiter entfernter Nachbarn sind zunehmend

<sup>1</sup> Neutronen mit einer Energie  $E = \frac{3}{2}k_B T$  wobei  $T$  im Bereich von 300K liegt.  $\Rightarrow \lambda = \frac{h}{\sqrt{2m_N E}} \approx 1.5 \text{ \AA}$

unkorreliert. Daher weist die Streuintensität keine scharfen Bragg-Reflexe auf wie bei Kristallen sondern breitere diffuse Reflexe mit geringerer Intensität. Für amorphe Systeme kann eine kugelsymmetrische Verteilung der Atome um ein beliebiges Ursprungsatom angenommen werden, da auch Bereiche mit einer definierten Nahordnung statistisch orientiert sind.

Für ein isotropes System erhält man die an der gesamten Probe kohärent gestreute Intensität  $I_{koh}^{ges}(q)$  aus der kohärenten Überlagerung der von den einzelnen Streuzentren ausgehenden Kugelwellen nach der von P. Debye [32] aufgestellten Beziehung:

$$I_{koh}^{ges}(q) = \sum_m^N \sum_n^N f_m(q) f_n(q) \cdot \frac{\sin(q \cdot r_{mn})}{q \cdot r_{mn}} \quad (4.6)$$

mit

$$\begin{aligned} r_{mn} &= |\vec{r}_m - \vec{r}_n| \\ N &= \text{Anzahl der bestrahlten Streuzentren} \end{aligned}$$

Die gestreute Intensität hängt nur noch vom Betrag  $q$  des Streuvektors ab. Gleichung 4.6 macht deutlich, dass die Intensität dargestellt werden kann als Summe der Intensitäten von Atompaaaren  $m, n$  im Abstand  $r_{mn}$ . Hier wird das im folgenden verwendete Konzept der Paarkorrelation schon gezeigt. Aus Gleichung 4.6 lassen sich alle für die Weit- und Kleinwinkelbeugung wichtigen Beziehungen ableiten. Bei Verwendung der Atomformfaktoren  $f_i(q)$  in Gleichung 4.6 ergibt sich die Intensität in sogenannten Elektroneneinheiten. Werden die Strukturuntersuchungen mit Neutronenstrahlung durchgeführt, so werden die Atomformfaktoren  $f_i(q)$  durch die Neutronenstreuflängen  $b_i$  ersetzt und die Intensität ergibt sich dann als Streuquerschnitt der Probe.

## 4.2 Weitwinkelbeugung

### 4.2.1 Atomare Nahordnung in amorphen Materialien

Aus Weitwinkelexperimenten können Informationen über die atomare Struktur der untersuchten Probe gewonnen werden [33, 34, 35]. Die für die Weitwinkelbeugung benötigten Beziehungen können aus der Debye-Gleichung 4.6 hergeleitet werden [25]. Dabei wird zunächst eine amorphe Substanz betrachtet, die aus gleichartigen Atomen besteht, d. h.  $f_m(q) = f_n(q) = f(q)$ . Wird nun die Summe über alle Atome durch ein Integral über das bestrahlte Probenvolumen ersetzt, so ergibt sich für die kohärent gestreute Intensität:

$$I_{koh}^{ges}(q) = N \cdot f^2(q) \cdot \left[ 1 + \int_0^\infty 4\pi \cdot r^2 \cdot (\rho(r) - \rho_0) \cdot \frac{\sin(q \cdot r)}{q \cdot r} dr \right] \quad (4.7)$$

mit

$$\begin{aligned} \rho(r) &= \text{lokale atomare Dichte um ein Zentralatom} \\ \rho_0 &= \text{mittlere atomare Dichte des Probenmaterials} \end{aligned}$$

Mit Hilfe der Paarkorrelationsfunktion  $G(r)$  kann der Integrand in Gleichung 4.7 in eine einfachere Darstellung überführt werden:

$$G(r) = 4\pi \cdot r \cdot (\rho(r) - \rho_0) \quad (4.8)$$

Die Paarkorrelationsfunktion  $G(r)$  beschreibt wie die Funktion  $\rho(r)$  die Verteilung der Atompaare im realen Raum ausgehend von einem Zentralatom. Wenn ein atomarer Abstand  $R$  in der amorphen Substanz gehäuft auftritt, so besitzt die Paarkorrelationsfunktion  $G(r)$  bei  $r = R$  ein Maximum. Wird Gleichung 4.7 durch die Anzahl  $N$  der in der Probe enthaltenen Atome dividiert, so ergibt sich die pro Atom kohärent gestreute Intensität  $I_{koh}(q)$  zu:

$$I_{koh}(q) = f^2(q) \cdot \left[ 1 + \int_0^\infty r \cdot G(r) \cdot \frac{\sin(q \cdot r)}{q \cdot r} dr \right] \quad (4.9)$$

Aus Gleichung 4.9 kann der Strukturfaktor  $S(q)$  für ein einkomponentiges System berechnet werden, indem durch  $f^2(q)$  dividiert wird:

$$S(q) = \frac{I_{koh}(q)}{f^2(q)} = 1 + \int_0^\infty r \cdot G(r) \cdot \frac{\sin(q \cdot r)}{q \cdot r} dr \quad (4.10)$$

Für Systeme, die sich aus  $n$  Atomsorten zusammensetzen gilt nach Faber und Ziman [36] die Verallgemeinerung:

$$S(q) = \frac{I_{koh}(q) - [\langle f^2(q) \rangle - \langle f(q) \rangle^2]}{\langle f(q) \rangle^2} \quad (4.11)$$

mit

$$\begin{aligned} \langle f^2(q) \rangle &= \sum_{i=1}^n c_i \cdot f_i^2(q) \\ \langle f(q) \rangle &= \sum_{i=1}^n c_i \cdot f_i(q) \\ c_i &= \text{atomare Konzentration der Atomsorte } i \end{aligned}$$

Der totale Strukturfaktor  $S(q)$  eines mehrkomponentigen Systems setzt sich zusammen aus den gewichteten partiellen Strukturfaktoren  $S_{ij}(q)$ , wobei  $S_{ij}(q)$  den Streubeitrag der individuellen Atompaare  $i, j$  darstellt. Für ein System mit  $n$  verschiedenen Atomsorten gilt:

$$S(q) = \frac{1}{\langle f(q) \rangle^2} \cdot \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n c_i c_j f_i(q) f_j(q) \cdot S_{ij}(q) = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n W_{ij}(q) \cdot S_{ij}(q) \quad (\text{für } i \leq j) \quad (4.12)$$

mit

$$\begin{aligned} S_{ij}(q) &= S_{ji}(q) \\ W_{ij} = W_{ji} &= \begin{cases} (c_i^2 \cdot f_i^2(q)) / \langle f(q) \rangle^2 & \text{für } i = j \\ (2c_i c_j f_i(q) f_j(q)) / \langle f(q) \rangle^2 & \text{für } i \neq j \end{cases} \end{aligned}$$

Wie Gleichung 4.12 zeigt, sind zur Bestimmung der  $n \cdot (n + 1)/2$  partiellen Strukturfaktoren  $S_{ij}(q)$   $n \cdot (n + 1)/2$  voneinander unabhängige Experimente nötig, um ein System von Gleichungen mit linear unabhängigen Wichtungsfaktoren  $W_{ij}$  für die  $S_{ij}(q)$  zu erhalten.

Der Strukturfaktor  $S(q)$  stellt die Abbildung der in der Probe vorliegenden Atomverteilung im Impulsraum dar. Um zu einer Beschreibung im Ortsraum zu gelangen, wird durch eine Fouriertransformation des totalen Strukturfaktors die totale Paarkorrelationsfunktion  $G(r)$  berechnet. Die totale Paarkorrelationsfunktion  $G(r)$  kann wie der totale Strukturfaktor  $S(q)$  (entsprechend Gleichung 4.12) in partielle Paarkorrelationsfunktionen  $G_{ij}(r)$  aufgeteilt werden, die mit den partiellen  $S_{ij}(q)$  über eine Fouriertransformation zusammenhängen:

$$G_{ij}(r) = \frac{2}{\pi} \cdot r \cdot \int_0^\infty q^2 \cdot [S_{ij}(q) - 1] \cdot \frac{\sin(q \cdot r)}{q \cdot r} dq \quad (4.13)$$

Die partiellen Paarkorrelationsfunktionen  $G_{ij}(r)$  beschreiben die Verteilung der Atome der Sorte  $j$  um ein Zentralatom der Sorte  $i$ . Aus der Lage der Maxima der Funktion  $G_{ij}(r)$  können die atomaren Abstände bestimmt werden. Aus der partiellen Paarkorrelationsfunktion  $G_{ij}(r)$  kann die zugehörige radiale Verteilungsfunktion (radial distribution function)  $RDF_{ij}$  berechnet werden:

$$RDF_{ij} = c_j \cdot [4\pi \cdot r^2 \cdot \rho_0 + r \cdot G_{ij}(r)] \quad (4.14)$$

Daraus lässt sich die Anzahl der Atome der Sorte  $j$  bestimmen, die sich in einer Kugelschale der Dicke  $\Delta r$  im Abstand  $R$  von einem Zentralatom  $i$  befinden. Für die partiellen Koordinationszahlen  $Z_{ij}$  gilt:

$$Z_{ij} = \int_{R_1}^{R_2} RDF_{ij}(r) dr \quad (4.15)$$

wobei sich das Integral über eine durch  $R_1$  und  $R_2$  definierte Koordinationsschale erstreckt.

In die totalen Größen gehen immer die von der Wechselwirkung zwischen Strahlung und Materie und von den Konzentrationen abhängigen Wichtungsfaktoren  $W_{ij}$  mit ein, während die partiellen Größen nur von der atomaren Nahordnung innerhalb des untersuchten



---

Materials abhängen. In den partiellen Paarkorrelationsfunktionen  $G_{ij}(r)$  ist somit schon die gesamte durch das Streuexperiment zugängliche Information über die atomare Struktur des amorphen Materials vorhanden.

### 4.2.2 Bestimmung von Kristallitgrößen und Mikrodehnungen

Mit der Weitwinkelbeugung können neben der amorphen Struktur der Proben auch eventuell vorhandene Kristallite und Mikrodehnungen untersucht werden. Die Art der in der Probe vorhandenen Kristallite kann aus der Lage von kristallinen Reflexen bei  $2\theta$  und den zugehörigen Gitterabständen  $d$  über die Bragg-Gleichung [37] bestimmt werden:

$$2d \sin \theta = n \cdot \lambda \quad (4.16)$$

Dabei gibt  $d$  den Abstand zwischen den Gitterebenen im Kristall und  $n$  die Ordnung des Reflexes an. Die Werte für die Gitterebenenabstände  $d$  sind für verschiedene kristalline Phasen in Datenbanken gespeichert [38]. Begrenzte Kristallitgrößen und Mikrodehnungen sind mit einer Verbreiterung der Bragg-Reflexe verbunden und können daher ebenfalls mit Röntgen-Weitwinkelbeugung untersucht werden. Die Grundlagen für die Analyse der Verbreiterung von Bragg-Reflexen findet man in [25, 39, 40, 41]. Scherrer [42] zeigte als erster, dass die mittlere Kristallitgröße  $\langle D \rangle$  aus der Linienbreite  $\beta(2\theta)$  über folgende Gleichung bestimmt werden kann:

$$\langle D \rangle = \frac{\lambda}{\beta(2\theta) \cdot \cos \theta} \quad (4.17)$$

Die Ermittlung der Mikrodehnungen  $\varepsilon$  aus der Linienbreite wurde von Stokes und Wilson [43] gegeben:

$$\varepsilon = \frac{\beta(2\theta)}{4 \tan \theta} \quad (4.18)$$

Wenn diese beiden Gleichungen kombiniert werden, ergibt sich für die gesamte Linienverbreiterung durch begrenzte Kristallitgrößen und Mikrodehnungen:

$$\beta(2\theta) = \frac{\lambda}{\langle D \rangle \cos \theta} + 4\varepsilon \tan \theta \quad (4.19)$$

Umformung dieser Gleichung liefert die Williamson-Hall-Gleichung [44]:

$$\frac{\beta(2\theta) \cdot \cos \theta}{\lambda} = \underbrace{\frac{1}{\langle D \rangle}}_A + \underbrace{2\varepsilon}_B \frac{2 \sin \theta}{\lambda} \quad (4.20)$$

Wird nun für verschiedene Reflexe  $\beta(2\theta) \cdot \cos \theta / \lambda$  über  $2 \sin \theta / \lambda$  aufgetragen (Williamson-Hall-Darstellung), so kann aus dem Achsenabschnitt einer an die Messpunkte angepassten Geraden  $\langle D \rangle = 1/A$  und aus der Steigung  $\varepsilon = B/2$  bestimmt werden.

### 4.3 Kleinwinkelbeugung

Bei der Kleinwinkelbeugung liegt das Interesse an der so genannten mittelreichweitigen Struktur einer Probe, d. h. an strukturellen Phänomenen, die im Größenordnungsbereich von etwa  $10 \text{ \AA}$  bis  $1000 \text{ \AA}$  auftreten. Kleinwinkelstreuintensitäten entstehen durch lokale Fluktuationen  $\Delta\eta$  der Streulängendichte  $\eta$ :

$$\eta = \rho_0 \langle b \rangle; \langle b \rangle = \sum_{i=1}^n c_i b_i \quad (4.21)$$

Dabei beziehen sich die Größen  $\rho_0$  (atomare Dichte) und  $\langle b \rangle$  (mittlere Streulänge) hier nicht auf die gesamte Probe, sondern auf ein lokales Volumenelement in der Probe. Fluktuationen von  $\eta$  können auftreten in der chemischen Zusammensetzung, wie Ausscheidungen, und/oder in der Dichte, verursacht z. B. durch Poren oder Risse. Ausführliche Darstellungen der Theorie der Kleinwinkelbeugung sind in [45, 46, 47, 48] zu finden.

Das einfachste und am häufigsten angewendete Auswerteverfahren basiert auf einem Zweiphasenmodell (Abbildung 4.2). Dabei besteht die untersuchte Probe aus homogen zusammengesetzten Regionen mit dem Gesamtvolumen  $v_1$ , die in einer homogenen Matrix mit dem Volumen  $v_0 = (1 - v_1)$  eingebettet sind. Das Streusignal entsteht dadurch, dass die Streulängendichte  $\eta_1$  der Region von der Streulängendichte  $\eta_0$  der Matrix abweicht und sich somit ein Streukontrast  $\Delta\eta = (\eta_1 - \eta_0)$  ergibt. Ausgehend von der Debye Gleichung 4.6 erhält man durch Übergang von der Summe über die Atome in der Probe in ein Integral über das bestrahlte Probenvolumen und nach Division durch das Probenvolumen  $V$  für die

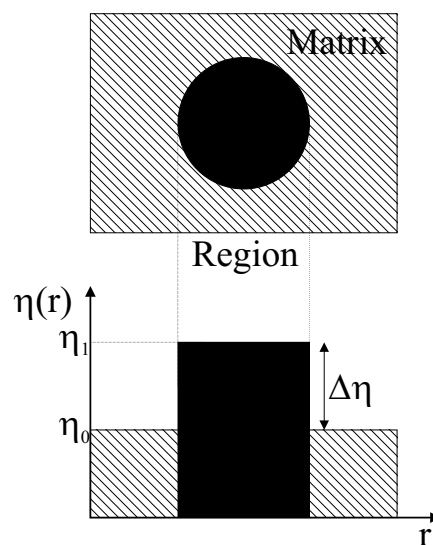


Abb. 4.2: Zweiphasenmodell für Kleinwinkelbeugung an Inhomogenitäten, die in einer Matrix vorliegen.

kohärent an den Streuzentren gestreute Intensität (eine Herleitung dieses Übergangs findet sich in [48]):

$$I_{koh}(q) = \frac{1}{V} \cdot I_{koh}^{ges}(q) = v_1 \cdot (1 - v_1) \cdot (\Delta\eta)^2 \cdot \int_0^\infty 4\pi \cdot r^2 \cdot \gamma_0(r) \cdot \frac{\sin(q \cdot r)}{q \cdot r} dr \quad (4.22)$$

Die normierte Korrelationsfunktion  $\gamma_0(r)$  beinhaltet die Informationen über die mittlere Struktur der Probe und ist durch die Größe und die Gestalt der streuenden Regionen gegeben. Sie stellt die über alle Richtungen gemittelte Wahrscheinlichkeit dar, im Abstand  $r$  von einem Volumenelement einer streuenden Region wieder ein Volumenelement einer streuenden Region zu finden. Für  $r = 0$  nimmt die Korrelationsfunktion den Wert eins an. Im Fall von verdünnt vorliegenden Regionen wird für einen Abstand, der größer als die maximale Ausdehnung  $R_m$  einer streuenden Region ist,  $\gamma_0(r)=0$ . Die Korrelationsfunktion  $\gamma_0(r)$  weist dann nur in einem Bereich  $0 < r < R_m$  von Null verschiedene Werte auf.

### 4.3.1 Invariante Q

Durch Fourierumkehr von Gleichung 4.22 und Berechnung des Integrals an der Stelle  $r = 0$  ergibt sich:

$$Q \equiv \int_0^\infty q^2 \cdot I_{koh}(q) dq = 2\pi^2 \cdot v_1 \cdot (1 - v_1) \cdot (\Delta\eta)^2 \quad (4.23)$$

Da das Produkt der Volumenanteile von Regionen und Matrix und dem Quadrat der Streulängendichtedifferenz von der Morphologie des Systems Matrix-Regionen unabhängig ist, wird dieses Integral als Invariante  $Q$  des streuenden Systems bezeichnet. Wird das Integral in Gleichung 4.22 für  $q = 0$  berechnet, so ergibt sich:

$$I_{koh}(0) = v_1 \cdot (1 - v_1) \cdot (\Delta\eta)^2 \cdot \nu_c \quad (4.24)$$

mit

$$\nu_c = \int_0^\infty 4\pi \cdot r^2 \cdot \gamma_0(r) dr \quad (4.25)$$

Der Faktor  $\nu_c$  ist das sogenannte Korrelationsvolumen. Bei verdünnten monodispersen Systemen ist es identisch mit dem Teilchenvolumen. Im allgemeinen Fall lässt sich jedoch keine anschauliche Interpretation geben.

### 4.3.2 Guinier-Näherung

Durch eine Reihenentwicklung des Faktors  $\sin(q \cdot r)/q \cdot r$  für kleine Werte von  $q \cdot r$  in Gleichung 4.22 erhält man für den differentiellen Streuquerschnitt folgende Näherung:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega}(q) = I_{koh}(q) = v_1 \cdot (1 - v_1) \cdot (\Delta\eta)^2 \cdot \nu_c \cdot \left(1 - \frac{R_G^2}{3} \cdot q^2 + \dots\right) \quad (4.26)$$

Wird diese Reihe bis zur zweiten Potenz entwickelt, kann sie durch eine Exponentialfunktion ersetzt werden und es ergibt sich die Guinier-Näherung [45]:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega}(q) = v_1 \cdot (1 - v_1) \cdot (\Delta\eta)^2 \cdot \nu_c \cdot \exp\left(-\frac{R_G^2}{3} \cdot q^2\right) \quad (4.27)$$

$R_G$  ist der Streumassenradius (der so genannte Guinier-Radius) der Inhomogenitäten. Wird der Logarithmus des aus dem Experiment erhaltenen differentiellen Streuquerschnitts über  $q^2$  aufgetragen, so kann der Guinier-Radius  $R_G$  aus der Steigung des linearen Bereichs berechnet werden. Die Interpretation der Größe  $R_G$  hängt von der Art der Inhomogenitäten ab (bei homogener Dichte von ihrer Gestalt). Wenn man von kugelförmigen Inhomogenitäten ausgeht, kann deren Durchmesser mit

$$D = 2 \cdot \sqrt{\frac{5}{3}} \cdot R_G \quad (4.28)$$

berechnet werden.

### 4.3.3 Streuung an Grenzflächen

Aus dem differentiellen Streuquerschnitt lassen sich Informationen über die Struktur von Grenzflächen gewinnen, die die Inhomogenitäten von der Matrix trennen. Im Fall von Pulverproben erzeugt die Oberfläche der Pulverteilchen ebenfalls einen Beitrag zum Streuquerschnitt. Der Verlauf der Korrelationsfunktion  $\gamma_0(r)$  für  $r \rightarrow 0$  enthält die strukturellen Informationen über die Grenzfläche. Die Funktion  $\gamma_0(r)$  kann nur dann Abweichungen von ihrem Wert an der Stelle  $r=0$  erfahren, wenn im Bereich sehr kleiner Abstände Veränderungen in der Streulängendichte auftreten. Für glatte Grenzflächen lässt sich  $\gamma_0(r)$  für  $r \rightarrow 0$  in eine Potenzreihe entwickeln. Dann liefert die Auswertung des Integrals in Gleichung 4.22 nach Porod [48]:

$$\lim_{q \rightarrow \infty} I_{koh}(q) = (\Delta\eta)^2 \cdot \frac{2\pi}{v_1 \cdot (1 - v_1)} \cdot \frac{S}{V} \cdot q^{-4} \quad (4.29)$$

Dabei stellt  $S/V$  die Grenzfläche pro Probenvolumen dar. Diese Näherung lässt sich auch auf fraktale Grenzflächen verallgemeinern [49]. Dabei ergibt sich anstelle von Gleichung 4.29:

$$\lim_{q \rightarrow \infty} I_{koh}(q) = (\Delta\eta)^2 \cdot \frac{\pi}{v_1 \cdot (1 - v_1)} \cdot \frac{S_F}{V} \cdot \Gamma(5 - D_S) \cdot \sin\left(\frac{\pi(D_S - 1)}{2}\right) \cdot q^{D_S - 6} \quad (4.30)$$

mit

$$S_F = \text{charakteristische Konstante der Oberfläche}$$

$$D_S = \text{fraktale Dimension der Fläche mit } 2 < D_S < 3$$

$$\Gamma(n) = \text{Gammafunktion}$$

$$\Gamma(1 - n) \cdot \cos(\pi n/2) = \int_0^\infty x^{-n} \cdot \sin x dx \text{ mit } 0 < n < 2 \text{ [50]}$$

Glatte Grenzflächen besitzen eine fraktale Dimension  $D_S = 2$ , womit Gleichung 4.30 in Gleichung 4.29 übergeht. In doppelt logarithmischer Auftragung erhält man in diesem Fall für  $I_{koh}(q)$  einen Bereich mit einem linearen Verlauf mit der Steigung -4, der als Porod-Gerade bezeichnet wird. Im Falle fraktaler Grenzflächen ergibt sich ein linearer Verlauf mit Steigungen zwischen -3 und -4. Daraus kann die fraktale Dimension  $D_S$  der im Probenmaterial vorhandenen Grenzflächen ermittelt werden. Der Betrag des Impulsübertrags  $q_{min}$ , ab welchem dieses asymptotische Verhalten auftritt, ist von der Größe der streuenden Regionen abhängig. Für kugelförmige Regionen mit einem Radius  $R$  in einem verdünnten System ist dieser minimale Impulsübertrag gegeben durch den Wert  $q_{min} \approx \pi/R$ .

## 4.4 Kontrastvariation

Wie man in Gleichung 4.6 erkennen kann, ist die von der Probe gestreute Intensität nicht nur von der Struktur der Probe abhängig, sondern auch von den unterschiedlichen Streulängen der Elemente. Dies ermöglicht es, die so genannte Kontrastvariation einzusetzen. Dabei gibt es zwei Möglichkeiten: Durch die unterschiedlichen Streulängen der Elemente für Röntgen- und Neutronenstrahlung kann eine Kontrastvariation durch Verwendung der unterschiedlichen Strahlungsarten eingesetzt werden. Eine andere Möglichkeit besteht in der Isotopensubstitution bei der Neutronenbeugung. Durch Verwendung von Isotopen eines Elements mit unterschiedlicher kohärenter Streulänge entsteht ebenfalls ein Kontrast. In Tabelle 4.1 sind die Streulängen der Elemente, die in den hier untersuchten Keramiken vorliegen, für Röntgen- und Neutronenbeugung angegeben. Da das natürliche Isotopengemisch von Bor einen sehr hohen Absorptionsquerschnitt für Neutronen besitzt ( $\sigma_a = 767 \cdot 10^{-24} \text{cm}$ ), können für die Neutronenexperimente nur Proben mit  $^{11}\text{B}$  ( $\sigma_a = 0.006 \cdot 10^{-24} \text{cm}$ ) verwendet werden. Eine Kontrastvariation durch Isotopensubstitution ist somit für Bor nicht möglich. Durch die geringen Unterschiede in der Streulänge der Isotope von Kohlenstoff und von

| Element | A   | $b_x$ [ $10^{-12}$ cm] | $b_n$ [ $10^{-12}$ cm] |
|---------|-----|------------------------|------------------------|
| B       | nat | 1.4053                 | 0.5300                 |
|         | 10  |                        | -0.0100                |
|         | 11  |                        | 0.6650                 |
| C       | nat | 1.6860                 | 0.6646                 |
|         | 12  |                        | 0.6651                 |
|         | 13  |                        | 0.6190                 |
| N       | nat | 1.9675                 | 0.9360                 |
|         | 14  |                        | 0.9370                 |
|         | 15  |                        | 0.6440                 |
| Si      | nat | 3.9350                 | 0.4149                 |
|         | 28  |                        | 0.4107                 |
|         | 29  |                        | 0.4700                 |
|         | 30  |                        | 0.4580                 |

Tab. 4.1: Streulängen der in den hier untersuchten Keramiken enthaltenen Elemente für Röntgenstrahlen ( $x$ ) und Neutronen ( $n$ ) aus [27, 31];  $b_x$  ist an der Stelle  $q = 0$  angegeben; nat: natürliche Isotopenzusammensetzung.

Silizium kann eine Kontrastvariation bei diesen Elementen ebenfalls nicht eingesetzt werden. Die Kontrastvariation kann also nur mit Stickstoff durchgeführt werden, da das Isotop  $^{15}\text{N}$  eine deutlich geringere Streulänge als  $^{nat}\text{N}$  besitzt.

#### 4.4.1 Kontrastvariation bei der Weitwinkelbeugung

Die Wichtungsfaktoren  $W_{ij}$  der partiellen Struktur Faktoren sind von den Streulängen  $b_i$  der Elemente abhängig. Die Wichtungsfaktoren  $W_{ij}$  für Neutronenbeugung sind daher konstant, die Wichtungsfaktoren  $W_{ij}$  für Röntgenbeugung sind von  $q$  abhängig. Für ein System mit drei Komponenten sind zur Lösung von Gleichung 4.12 sechs unabhängige Experimente nötig. Durch Kontrastvariation mit Röntgen- und Neutronenbeugung und durch Isotopen-substitution mit  $^{15}\text{N}$  sind nur drei Experimente möglich. Eine eindeutige Ermittlung der partiellen Struktur Faktoren ist somit nicht möglich, es kann jedoch über die Kontrastvariation versucht werden, die verschiedenen Maxima in den Paarkorrelationsfunktionen bestimmten Atompaa ren zuzuordnen. Außerdem erlaubt der Vergleich von Abständen in den amorphen Proben mit denen in verwandten kristallinen Phasen weitere Rückschlüsse.

### 4.4.2 Kontrastvariation bei der Kleinwinkelbeugung

In die kohärent gestreute Intensität  $I_{koh}(q)$  der Kleinwinkelbeugung (Gleichung 4.22) gehen über die Streulängendichtedifferenz  $\Delta\eta$  zwischen Region und Matrix nach Gleichung 4.21 die Streulängen  $b$  der in der Probe vorhandenen Elemente mit ein. Durch Variation der Strahlungsart mit Röntgen- und Neutronenbeugung kann so ein Kontrast in der Kleinwinkelbeugung beobachtet werden. Die Streulängendichtedifferenz  $\Delta\eta$  kann für beide Strahlungsarten für alle möglichen Ausscheidungstypen in einer Matrix berechnet werden. Bildet man nun den Quotienten der mit Röntgen- und Neutronenbeugung experimentell bestimmten Invarianten  $Q$ , so erhält man nach Gleichung 4.23:

$$\frac{Q_x}{Q_n} = \frac{2\pi^2 \cdot v_1 \cdot (1 - v_1) \cdot (\Delta\eta_x)^2}{2\pi^2 \cdot v_1 \cdot (1 - v_1) \cdot (\Delta\eta_n)^2} = \frac{(\Delta\eta_x)^2}{(\Delta\eta_n)^2} \quad (4.31)$$

Aus den berechneten Streulängendichtedifferenzen  $(\Delta\eta_x)^2$  und  $(\Delta\eta_n)^2$  für die verschiedenen Ausscheidungstypen und den experimentell bestimmten Invarianten  $Q_x$  und  $Q_n$  kann nun nach Gleichung 4.31 die Art der tatsächlich in der Probe vorliegenden Ausscheidungen bestimmen.

An dieser Stelle soll der Klarheit halber bemerkt werden, dass im Zusammenhang mit der Kleinwinkelbeugung der Begriff Kontrast für zwei verschiedene Phänomene verwendet wird: Einmal für den Kontrast  $\Delta\eta$  zwischen den Streulängendichten von Regionen und Matrix, der überhaupt zu einem Streueffekt führt, und einmal für den Kontrast zwischen den beiden Strahlenarten, der bedeutet, dass der Streueffekt für Röntgenstrahlen und Neutronen verschieden ist.



# 5. EXPERIMENTELLE GRUNDLAGEN

## 5.1 Probenherstellung

Eine Möglichkeit zur Herstellung von Keramiken ist das Polymer-Thermolyse-Verfahren [8, 4, 6, 5], das in Abbildung 5.1 als Flussdiagramm dargestellt ist. Dabei werden zunächst molekulare monomere Einheiten zu polymeren Precursoren verknüpft. Diese werden bei ca. 200°C vernetzt und bilden ein hybrides präkeramische Netzwerk aus. Durch die Thermolyse bei 1050°C für Si-C-N-Keramiken und 1400°C für Si-B-C-N-Keramiken erhält man eine amorphe Keramik. Eine weitere Temperaturerhöhung über die entsprechende Kristallisationstemperatur hinaus führt zu einer kristallinen Keramik.

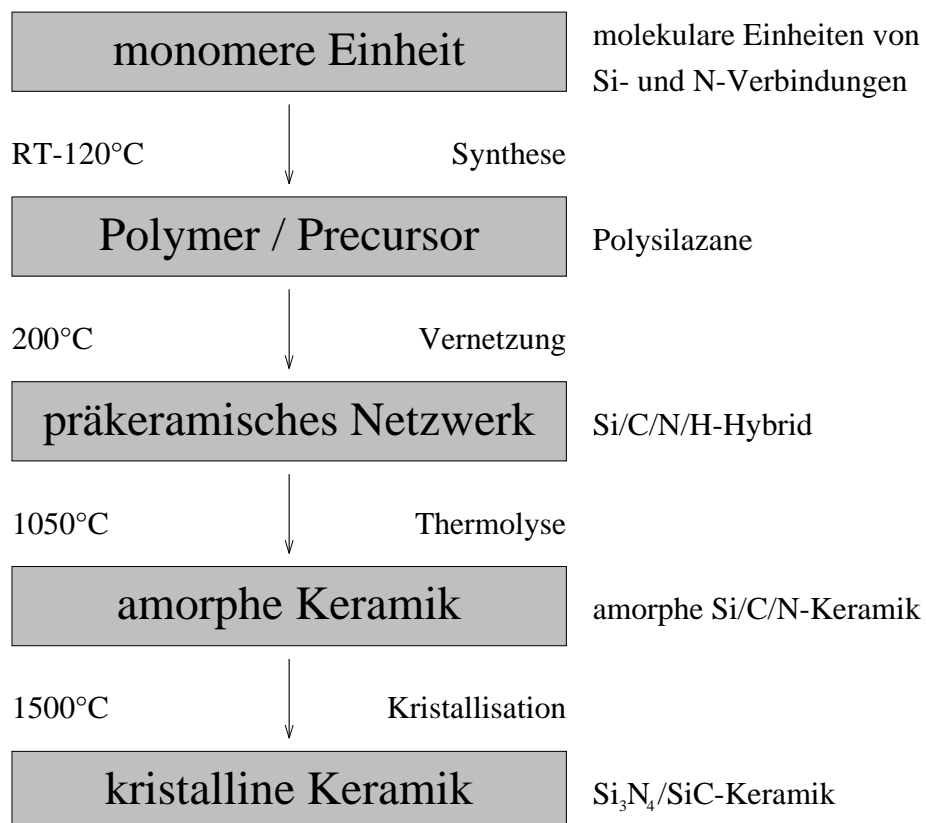


Abb. 5.1: Flussdiagramm zur Herstellung von Si-C-N-Precursorkeramiken [9].

Es wurden verschiedene Probenserien von Si-C-N- und Si-B-C-N-Keramiken untersucht, die sich in ihrem Herstellungsverfahren und ihrer chemische Zusammensetzung unterscheiden. Zur Kontrastvariation mit Isotopensubstitution bei der Neutronenbeugung wurde eine Si-C-N-Keramik mit  $^{15}\text{N}$  hergestellt. Die Si-B-C-N-Keramiken mußten mit  $^{11}\text{B}$  hergestellt werden, da  $^{nat}\text{B}$  einen sehr hohen Absorptionsquerschnitt für Neutronen besitzt und deshalb in der Neutronenbeugung nicht verwendet werden kann. In Tabelle 5.1 ist eine Übersicht der dargestellten Keramiken gegeben. Abbildung 5.2 zeigt die Lage der ternären Zusammensetzungen im Si-C-N-Konzentrationsdreieck. Die Si-B-C-N-Keramiken liegen bezüglich ihrer Si-C-N-Zusammensetzung nahe bei der der Keramik A2.

| Bezeichnung | PML-Bez.                   | Precursor                              | Lit. | chem. Analyse   |
|-------------|----------------------------|--|------|---|
| A1          | VT50                       | Poly(vinyl)silsesquiazan               | [51] | $\text{Si}_{26.9}\text{C}_{36.6}\text{N}_{36.5}$                |
| A2          | MW2                        | Polymethylvinylsilazan                 | [52] | $\text{Si}_{27.8}\text{C}_{44.9}\text{N}_{27.3}$                |
| A3          | MW71                       | $^{15}\text{N}$ Polymethylvinylsilazan | [52] | $\text{Si}_{31.8}\text{C}_{42.5}\text{N}_{25.7}$                |
| A4          | MW70                       | Polymethylvinylsilazan                 | [52] | $\text{Si}_{20.9}\text{C}_{63.4}\text{N}_{15.7}$                |
| A5          | MW87A                      | Copolymere Silazane                    | [52] | $\text{Si}_{41.4}\text{C}_{23.2}\text{N}_{35.4}$                |
| A6          | MW87B                      | aus Trichlorsilan                      | [52] | $\text{Si}_{40.8}\text{C}_{13.8}\text{N}_{45.4}$                |
| A7          | MW87C                      | und Methylchlorosilan                  | [53] | $\text{Si}_{40.6}\text{C}_{10.4}\text{N}_{49.0}$                |
| A8          | MW87D                      |  | [53] | $\text{Si}_{51.6}\text{C}_{4.6}\text{N}_{43.8}$                 |
| A9          | a- $\text{Si}_3\text{N}_4$ |  | [52] | $\text{Si}_{44.5}\text{N}_{55.5}$                               |
| B1          | SP_A1                      | -                                      |      | $\text{Si}_{28.7}\text{C}_{23.6}\text{N}_{47.7}$                |
| C1 / C4*    | T(2)1                      | Borhaltiges Polycarbosilazan           | [7]  | $\text{Si}_{23.9}\text{B}_{10.1}\text{C}_{41.0}\text{N}_{25.0}$ |
| C2          | MW36                       | Hydroboriertes Polymethylvinylsilazan  | [10] | $\text{Si}_{25.5}\text{B}_{7.1}\text{C}_{42.4}\text{N}_{25.0}$  |
| C3          | MW33                       | Hydroboriertes Polyvinylsilazan        | [10] | $\text{Si}_{23.8}\text{B}_{8.7}\text{C}_{42.5}\text{N}_{25.0}$  |

Tab. 5.1: Übersicht der verwendeten Si-C-N- und Si-B-C-N-Keramiken. Die chemische Analyse wurde für die Thermolysetemperatur angegeben (Si-C-N-Keramiken:  $1050^\circ\text{C}$ ; Si-B-C-N-Keramiken  $1400^\circ\text{C}$ ).

\* Die Keramiken C1 und C4 unterscheiden sich dadurch, dass die Keramik C4 nach der Thermolyse gemahlen wurde.

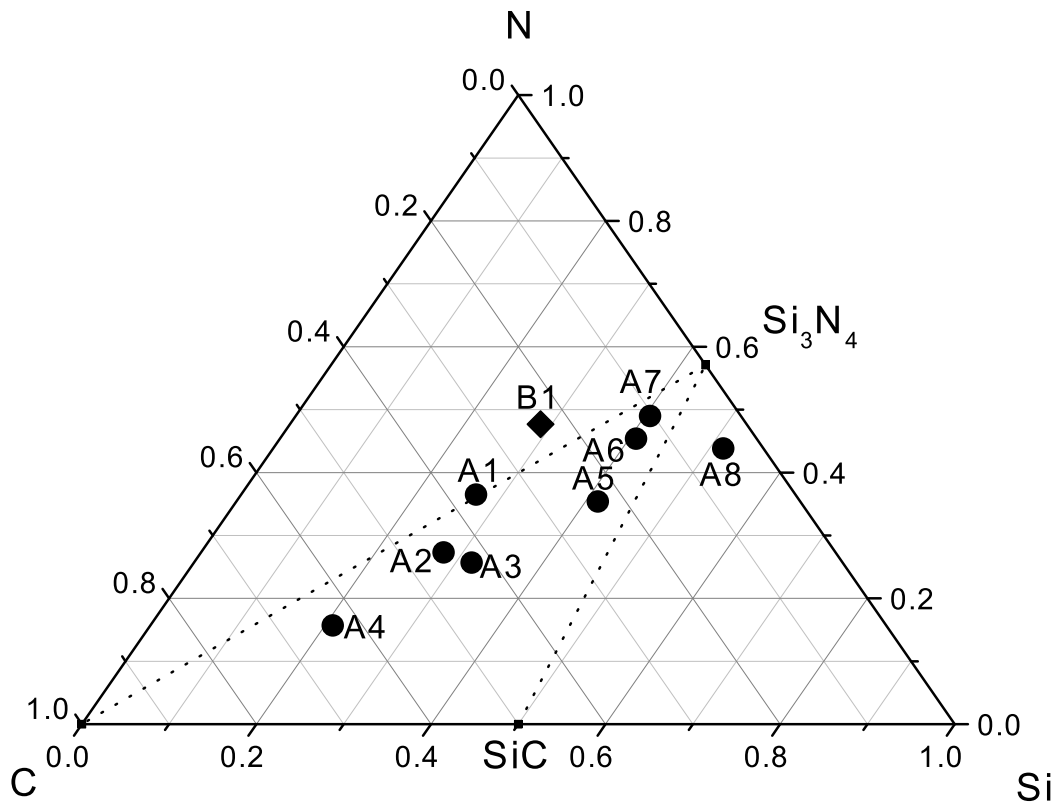
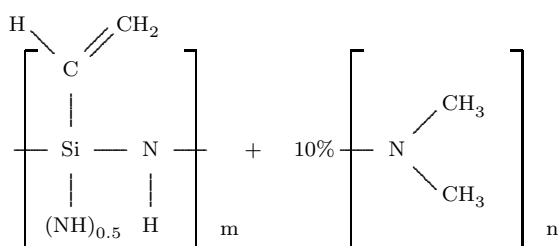


Abb. 5.2: Isothermer Schnitt des Phasendiagramms Si-C-N bei  $T < 1483^\circ\text{C}$ . Eingezeichnet sind die Zusammensetzungen der Si-C-N-Keramiken A1-A8 nach der Thermolyse und der gesputterten Si-C-N-Keramik B1. Die Si-B-C-N-Keramiken C1-C4 (isothermer Schnitt bei 10% BN) liegen bezüglich ihrer Si-C-N-Zusammensetzung im Bereich der Keramiken A2 und A3.

## 5.1.1 Synthese der Polymere

### 5.1.1.1 Polymer A1

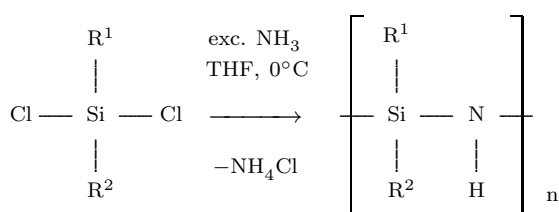
Das Polymer A1 ist kommerziell erhältlich (VT50, Höchst AG). Es besteht aus Polyvinylsilazan (PVS) und etwa 10 %  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$  Endgruppen.



### 5.1.1.2 Allgemeine Vorschrift zur Darstellung von Oligo- und Polysilazanen des Typs $[(R^1)(R^2)Si-NH]_n$ (Polymere A2, A3, A4)

Alle Synthesearbeiten werden in einer Atmosphäre aus gereinigtem Argon durchgeführt.

In einem 1000 ml Dreihalskolben mit Gaseinleitungsrohr, KPG Rührer und  $CO_2/i$  Propanol Rückflußkühler werden 400 mmol eines Dichlorsilans  $[(R^1)(R^2)SiCl_2]$  in 800 ml THF, das zuvor durch mehrtägiges Kochen über Kalium getrocknet wird, gelöst. Nach dem Abkühlen der Lösung auf  $0^\circ C$  wird langsam über KOH getrockneter Ammoniak in die Lösung eingeleitet. Das Reaktionsgemisch trübt sich hierbei durch das Ausfallen von Ammoniumchlorid spontan ein. Die Gaseinleitung wird so lange fortgesetzt, bis man am Rückflußkühler die Kondensation von flüssigem Ammoniak beobachtet. Anschließend wird das Reaktionsgemisch über Nacht auf  $25^\circ C$  erwärmt und der entstandene Niederschlag aus Ammoniumchlorid durch eine Filtration von der Polymerlösung abgetrennt. Vom klaren und farblosen Filtrat wird das Lösungsmittel unter vermindertem Druck bei  $25^\circ C$  abdestilliert. Nach dem Entfernen des Restlösungsmittels (zwei Stunden bei  $50^\circ C/10^{-2}$  mbar) erhält man die Silazane als farblose Flüssigkeiten durchweg in hohen Ausbeuten von 85 - 100%.



A2:  $R^1 = CH_3$ ,  $R^2 = H_2C=CH$

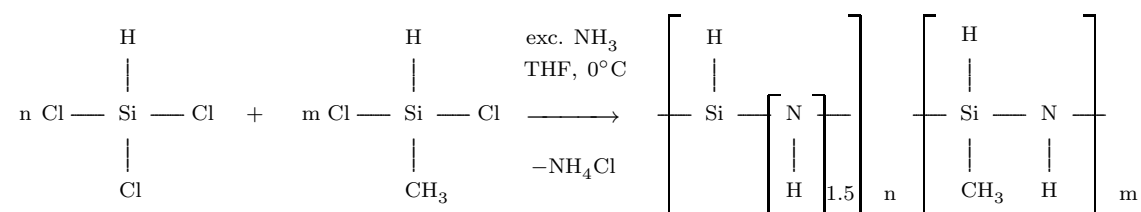
A3:  $R^1 = CH_3$ ,  $R^2 = H_2C=CH$  mit Isotop  $^{15}N$  dargestellt

A4:  $R^1 = CH_3$ ,  $R^2 = C_6H_5$

### 5.1.1.3 Vorschrift zur Darstellung von $[(H)Si(NH)_{1.5}]_n [(H_3C)(H)Si-NH]_m$ (Polymere A5, A6)

Alle Arbeiten werden nach der Synthesevorschrift wie zur Darstellung der oben beschriebenen Oligo- und Polysilazane des Typs  $[(R^1)(R^2)Si-NH]_n$  durchgeführt.

Nach dem Entfernen des Lösungsmittels werden die Polysilazane als farblose Festkörper erhalten.



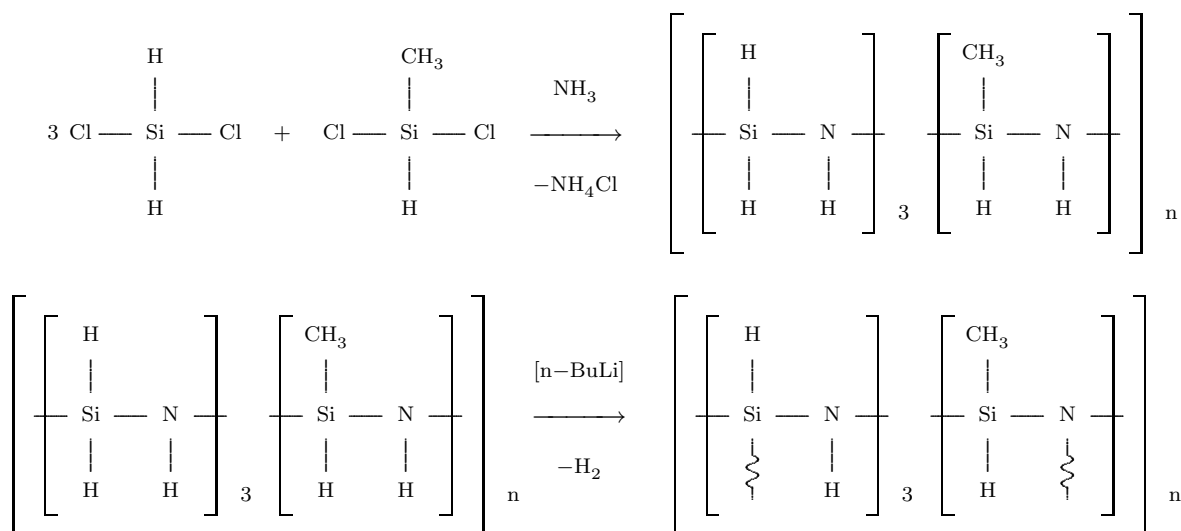
A5:  $n=1$  (20g, 148 mmol),  $m=2$  (33.0g, 290 mmol)

A6:  $n=2$  (40g, 296 mmol),  $m=1$  (16.5g, 145 mmol)

#### 5.1.1.4 Vorschrift zur Darstellung von $[(\text{SiH}_2\text{-NH})_3(\text{H}_3\text{CSiH-NH})]_n$ (Polymer A7)

Die Synthese wird nach der Synthesevorschrift wie zur Darstellung der oben beschriebenen Oligo- und Polysilazane des Typs  $[(\text{R}^1)(\text{R}^2)\text{Si-NH}]_n$  durchgeführt (siehe Kapitel 5.1.1.2).

Das nach dem Entfernen des Lösungsmittels erhaltene flüssige Polymer wird erneut in 300 ml THF gelöst und nach der Zugabe von 0.2 ml 2.5M n-BuLi in n-Hexan 12 Stunden zum Rückfluss erhitzt. Dabei wird eine heftige Gasentwicklung und das Ausfallen eines farblosen Festkörpers aus der siedenden Reaktionslösung beobachtet. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels unter reduziertem Druck (letztlich  $130^\circ\text{C}/10^{-2}$  mbar) erhält man das Polymer als harten farblosen Feststoff in 96% Ausbeute.



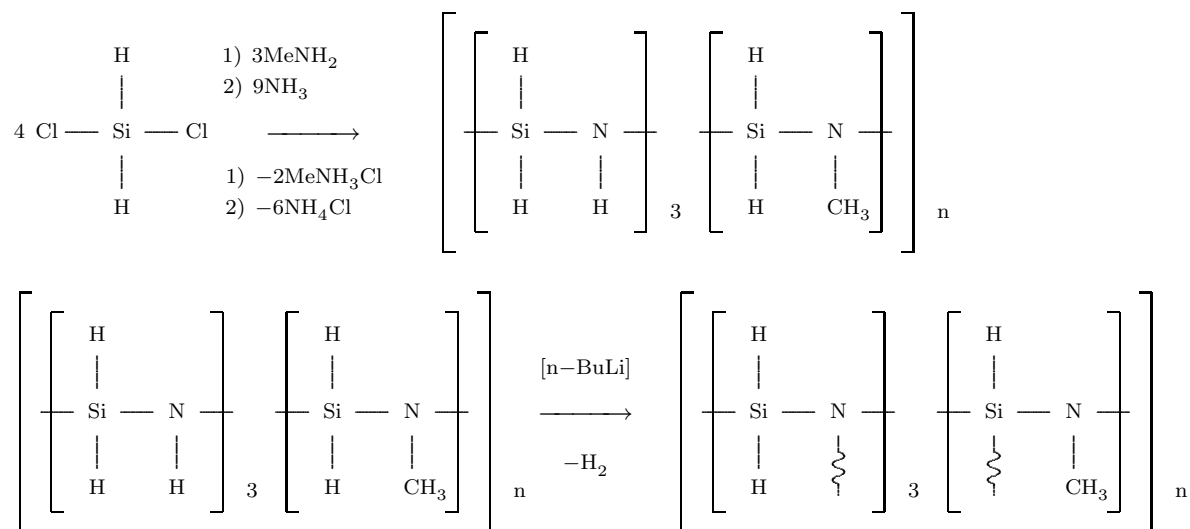
Ansatz: 17.6 g (174 mmol)  $\text{H}_2\text{SiCl}_2$  und 6.7g (58 mmol)  $\text{H}_3\text{CSiHCl}_2$  in 800 ml THF

#### 5.1.1.5 Vorschrift zur Darstellung von $[(\text{SiH}_2\text{-NH})_3(\text{SiH}_2\text{-NCH}_3)]_n$ (Polymer A8)

Die Synthese wird in einer Atmosphäre aus gereinigtem Argon durchgeführt.

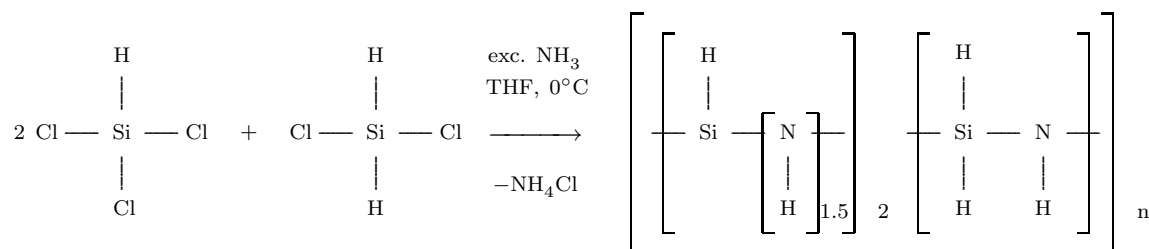
In einem 1000 ml Dreihalskolben mit Gaseinleitungsrohr, KPG Rührer und  $\text{CO}_2$ /i-Propanol Rückflußkühler werden 45.6 g (452 mmol)  $\text{H}_2\text{SiCl}_2$  in 1000 ml THF, das zuvor durch mehrtägiges Kochen über Kalium getrocknet wurde, gelöst. Nach dem Abkühlen der Lösung auf  $-70^\circ\text{C}$  werden langsam 10.54 g (340 mmol) über KOH getrocknetes Methylamin in die Lösung eingeleitet. Nach dem Erwärmen auf  $0^\circ\text{C}$  wird der entstandene Niederschlag aus Methylaminhydrochlorid abdestilliert und zweimal sorgfältig mit je 100 ml THF ( $0^\circ\text{C}$ ) gewaschen. Die Lösungen werden mit dem Filtrat vereinigt und erneut auf  $-70^\circ\text{C}$  gekühlt. Im folgenden werden 17 g (1020 mmol) Ammoniak, die ebenfalls über KOH getrocknet wurden, eingeleitet. Nach dem Erwärmen des Gemischs auf  $25^\circ\text{C}$  wird der entstandene Niederschlag durch eine G3 Fritte abgetrennt und das Lösungsmittel bei  $25^\circ\text{C}/10^{-3}$  mbar abdestilliert.

Das verbleibende farblose Öl wird in 300 ml THF gelöst und nach der Zugabe von 0.2 ml 2.5M n-BuLi in n-Hexan 12 Stunden zum Rückfluss erhitzt. Dabei wird eine heftige Gasentwicklung und das Ausfallen eines farblosen Festkörpers aus der siedenden Reaktionslösung beobachtet. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels unter reduziertem Druck erhält man das Polymer als harten farblosen Feststoff in 97% Ausbeute.



### 5.1.1.6 Vorschrift zur Darstellung von $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ (Polymer A9)

Die Synthese des Polysilazans, das als Precursor für das  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  dient, wird in einer Atmosphäre aus gereinigtem Argon nach der Synthesevorschrift wie zur Darstellung der oben beschriebenen Oligo- und Polysilazane des Typs  $[(\text{R}^1)(\text{R}^2)\text{Si-NH}]_n$  durchgeführt.



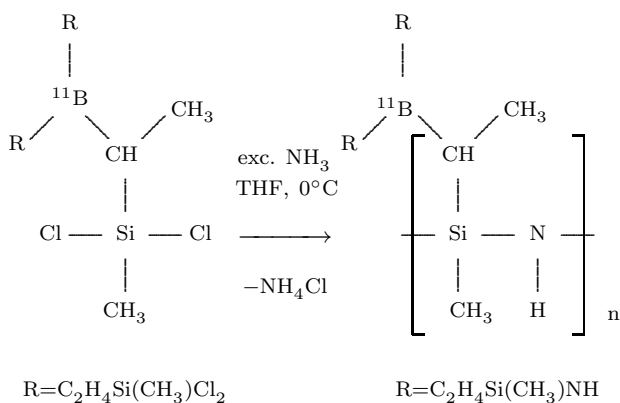
Ansatz: 20 g (200 mmol)  $\text{H}_2\text{SiCl}_2$  und 54 g (400 mmol)  $\text{HSiCl}_3$

### 5.1.1.7 Vorschrift zur Darstellung von $\{^{11}\text{B}[\text{C}_2\text{H}_4\text{Si}(\text{CH}_3)\text{NH}]_3\}_n$ (Polymer C1, C4)

Die Synthese wird in einer Atmosphäre aus gereinigtem Argon durchgeführt.

In einem 1l Schlenk Kolben mit Gaseinleitungsrohr, KPG Rührer und Trockeneiskühler ( $\text{CO}_2/\text{iPrOH}$ ) werden 12.5 g (28.6 mmol)  $^{11}\text{B}[\text{C}_2\text{H}_4\text{Si}(\text{CH}_3)\text{Cl}_2]_3$  in 500 ml Tetrahydrofuran gelöst und auf  $0^\circ\text{C}$  gekühlt. Unter kräftigem Rühren leitet man so lange über KOH getrockneten Ammoniak ein, bis am Rückflußkühler das Kondensieren von überschüssigem

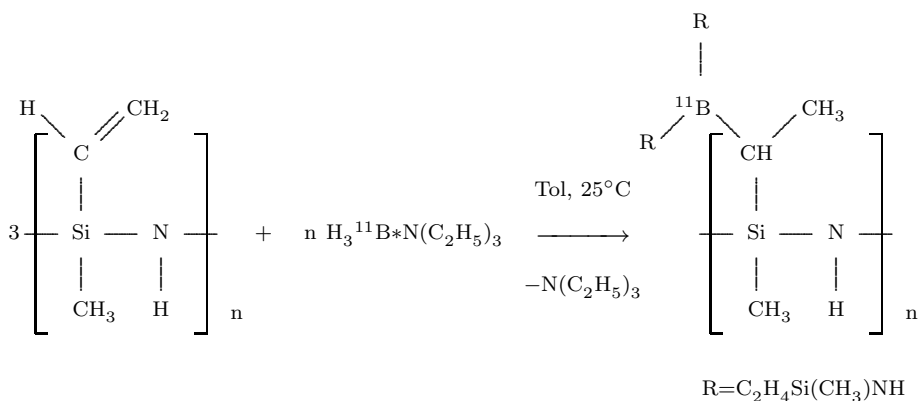
Ammoniak beobachtet wird. Das Reaktionsgemisch wird nachfolgend langsam auf 25°C erwärmt und der entstandene Niederschlag abfiltriert. Das klare, farblose Filtrat wird im Vakuum bei 25°C eingengt und der verbleibende farblose Feststoff bei 130°/10<sup>-2</sup> mbar getrocknet. Ausbeute: ~70% eines farblosen sehr luftempfindlichen Pulvers.



### 5.1.1.8 Vorschrift zur Darstellung von $\{\text{}^{11}\text{B}[\text{C}_2\text{H}_4\text{Si}(\text{CH}_3)\text{NH}]_3\}_n$ (Polymer C2)

Die Synthese wird in einer Atmosphäre aus gereinigtem Argon durchgeführt.

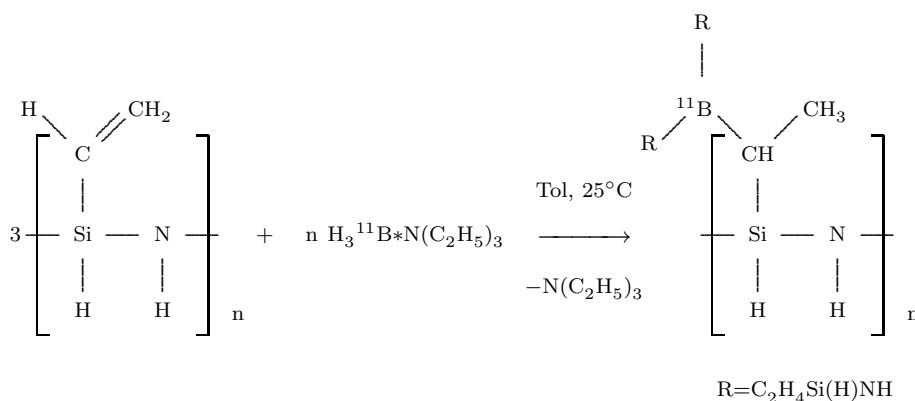
In einem 1l Schlenk Kolben, ausgestattet mit 250 ml Tropftrichter und Magnetrührer, werden 42.5 g (500 mmol)  $[(\text{H}_2\text{C}=\text{CH})\text{Si}(\text{CH}_3)\text{NH}]_n$  in 600 ml Toluol gelöst. Unter kräftigem Rühren tropft man anschließend 19.6 g (170 mmol)  $\text{H}_3\text{}^{11}\text{B}^*\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  gelöst in 200 ml Toluol zu. Während der schwach exothermen Reaktion wird der Kolben im Wasserbad gekühlt, so dass die Temperatur 25°C nicht übersteigt. Man rührt das Reaktionsgemisch über Nacht und entfernt nachfolgend destillativ alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum bei 25°C. Nach dem Trocknen bei letztlich 130°C/10<sup>-2</sup>mbar erhält man das Polymer als farblosen, in organischen Lösungsmitteln unlöslichen Festkörper in quantitativer Ausbeute.



### 5.1.1.9 Vorschrift zur Darstellung von $\{^{11}\text{B}[\text{C}_2\text{H}_4\text{Si}(\text{H})\text{NH}]_3\}_n$ (Polymer C3)

Die Synthese wird in einer Atmosphäre aus gereinigtem Argon durchgeführt.

Wie bei der Herstellung von C2 werden in einem 1l Schlenk Kolben, ausgestattet mit 250 ml Tropftrichter und Magnetrührer, 37.2 g (500 mmol)  $[(\text{H}_2\text{C}=\text{CH})\text{SiH}\text{NH}]_n$  in 600 ml Toluol gelöst. Unter kräftigem Rühren tropft man anschließend 19.6 g (170 mmol)  $\text{H}_3^{11}\text{B}^*\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  gelöst in 200 ml Toluol zu. Während der schwach exothermen Reaktion wird der Kolben im Wasserbad gekühlt, so dass die Temperatur  $25^\circ\text{C}$  nicht übersteigt. Nach ca. 20-30 Minuten beginnt das Reaktionsgemisch zu gelieren. Man lässt noch 12 Stunden stehen und entfernt nachfolgend alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum bei  $25^\circ\text{C}$ . Nach dem Trocknen bei letztlich  $130^\circ\text{C}/10^{-2}$  mbar erhält man das Polymer als farblosen, in organischen Lösungsmitteln unlöslichen Festkörper in quantitativer Ausbeute.



### 5.1.2 Vernetzung und Thermolyse

Zur Thermolyse der synthetisierten Polymere werden diese in einem Quarzglas Schlenkrohr in einem GERO-Hochtemperaturrohrföfen unter Argondurchfluss mit einer Heizrate von 50K/h erhitzt. Das Heizprogramm für die Thermolyse ist in Abbildung 5.3 dargestellt. Bei etwa  $200^\circ\text{C}$  wird eine Haltezeit von 2h eingelegt, um eine Vernetzung der Polymere zu ermöglichen. Dabei werden beispielsweise Bindungen zwischen Si- und N- Atomen unter Abspaltung von Wasserstoff gebildet. Diese Vernetzung verhindert einen größeren Verlust von Abspaltungsprodukten während der Thermolyse. Bei  $500^\circ\text{C}$  bis  $700^\circ\text{C}$  findet die Keramisierung statt, wobei Methylgruppen entweichen und eine amorphe Keramik entsteht. Bei der Thermolysetemperatur von  $1050^\circ\text{C}$  wird nochmals eine Haltezeit von 2h eingelegt, wobei restlicher Wasserstoff die Keramik verlässt. Die Si-B-C-N-Keramiken werden mit dem selben Programm bis zu der Thermolysetemperatur von  $1400^\circ\text{C}$  aufgeheizt. Nach der Thermolyse werden die Proben auf Raumtemperatur mit 300 K/h abgekühlt.



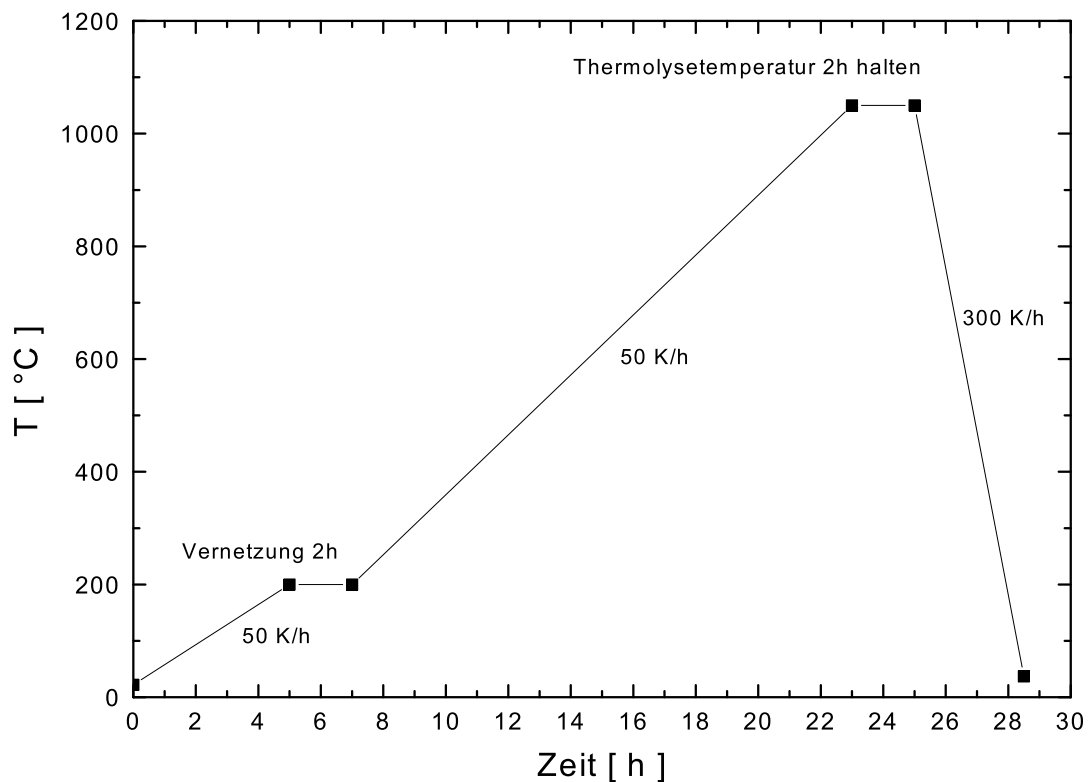


Abb. 5.3: Ofenprogramm für die Thermolyse der Si-C-N-Polymere.

### 5.1.3 Temperung

Nach der Thermolyse werden verschiedene amorphe Keramiken einer weiteren Wärmebehandlung unterzogen. Das Heizprogramm ist in Abbildung 5.4 für eine Si-C-N-Keramik dargestellt. Zunächst wurden die Keramiken mit einer Heizrate von 600 K/h auf die selbe Temperatur wie bei der Thermolyse erhitzt (Si-C-N: 1050°C, Si-B-C-N: 1400°C) und danach mit 120 K/h auf die jeweils gewünschte Auslagerungstemperatur. Die Si-C-N-Keramiken wurden bei 1200°C, 1300°C, 1400°C und 1500°C getempert, die Si-B-C-N-Keramiken bei 1400°C, 1500°C, 1600°C und 1700°C. Die Endtemperaturen wurden für vier oder 16 Stunden gehalten. Danach erfolgte eine Abkühlung auf Raumtemperatur mit 300 K/h. Die gesamte Temperaturbehandlung wurde in einer Stickstoffatmosphäre durchgeführt. In Tabelle 5.2 sind die verschiedenen Keramiken mit ihren unterschiedlichen Auslagerungstemperaturen und -zeiten angegeben.

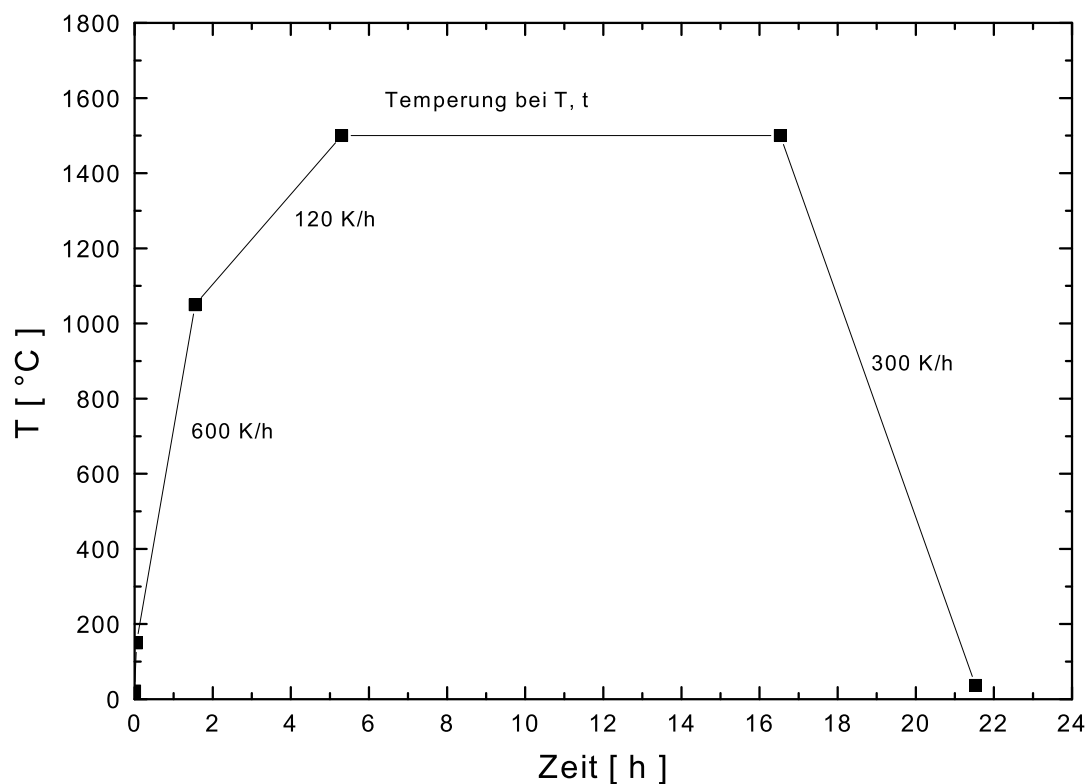


Abb. 5.4: Ofenprogramm für die Temperung der amorphen Si-C-N-Keramiken

|    | 1050°C | 1200°C | 1300°C | 1400°C | 1500°C | 1600°C | 1700°C |
|----|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| A1 | T      |        |        |        |        |        |        |
| A2 | T      |        |        | 16h    |        |        |        |
| A3 | T      |        |        | 16h    |        |        |        |
| A4 | T      | 16h    | 16h    | 16h    | 16h    |        |        |
| A5 | T      | 16h    | 16h    | 16h    | 16h    |        |        |
| A6 | T      | 16h    | 16h    | 16h    | 16h    |        |        |
| A7 |        | T      |        | 4h     |        |        |        |
| A8 |        | T      |        | 4h     |        |        |        |
| C1 |        |        |        | T, 16h | 16h    | 16h    | 16h    |
| C2 |        |        |        | T      | 16h    | 16h    | 16h    |
| C3 |        |        |        | T, 16h | 16h    | 16h    | 16h    |

Tab. 5.2: Auslagerungstemperaturen und -zeiten der untersuchten Keramiken.  
T: Thermolysetemperatur (2h)

### 5.1.4 Kristallisation

Werden die Si-C-N-Keramiken bei höheren Temperaturen getempert, so findet ein Übergang von der amorphen Struktur in den thermodynamisch stabilen kristallinen Zustand statt. Desweiteren kann eine Zersetzung der Materialien eintreten, die mit einem Massenverlust einher geht. Wie thermodynamische Berechnungen mit der CALPHAD-Methode zeigen, spielen dabei zwei Reaktionen eine wichtige Rolle [54]:

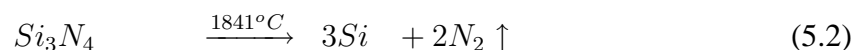
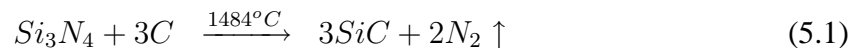


Abbildung 5.5 zeigt die entsprechenden Phasendiagramme im Temperaturbereich bis  $1484^\circ\text{C}$ , zwischen  $1484^\circ\text{C}$  und  $1841^\circ\text{C}$  und über  $1841^\circ\text{C}$ . Im Bereich unterhalb von  $1484^\circ\text{C}$  ist  $\text{Si}_3\text{N}_4$  neben freiem Kohlenstoff stabil (Abbildung 5.5, links). Bei 1 bar  $\text{N}_2$  reagiert bei  $1484^\circ\text{C}$   $\text{Si}_3\text{N}_4$  mit Kohlenstoff unter Bildung von SiC (Abbildung 5.5, Mitte). Dabei wird so lange gasförmiger Stickstoff frei (Gleichung 5.1), bis der in den Keramiken vorhandene freie Kohlenstoff verbraucht ist. Für kohlenstoffreiche Keramiken mit einem Verhältnis  $\text{Si}:\text{C} < 1$  ( $\diamond$ ) findet eine vollständige Zersetzung des  $\text{Si}_3\text{N}_4$  statt. Bei Keramiken mit einem Verhältnis  $\text{Si}:\text{C} > 1$  ( $\bullet$ ) wird das  $\text{Si}_3\text{N}_4$  nur teilweise zersetzt. Die Zusammensetzung der resultierenden Keramik liegt danach auf der Konode SiC- $\text{Si}_3\text{N}_4$ . Eine weitere Zersetzung findet nach Gleichung 5.2 bei  $1841^\circ\text{C}$  statt (bei 1 bar  $\text{N}_2$ ), wobei aus  $\text{Si}_3\text{N}_4$  Silizium und gasförmiger Stickstoff entsteht (Abbildung 5.5, rechts). Die Hochtemperaturstabilität ist also durch diese Zersetzungreaktionen limitiert. Im System Si-C-N kann die höchste Temperatur demnach mit Keramiken erreicht werden, deren Zusammensetzungen auf der Konode SiC- $\text{Si}_3\text{N}_4$  liegen.

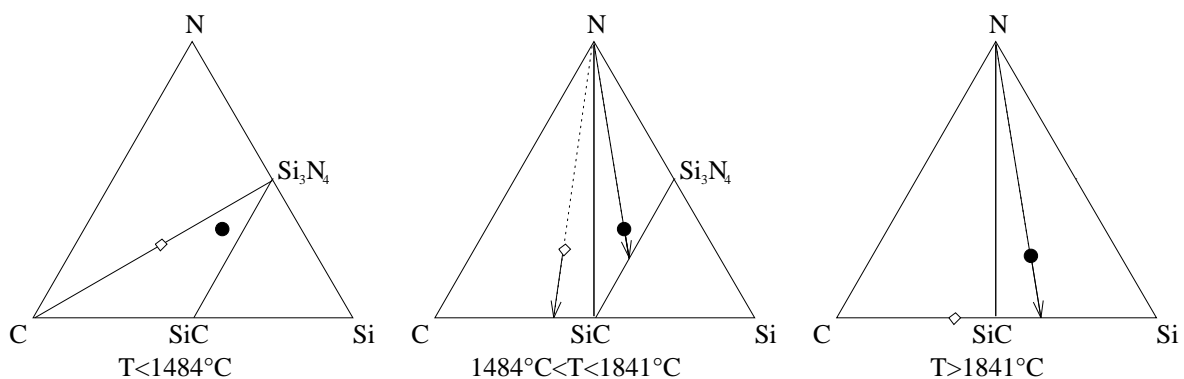


Abb. 5.5: Phasengleichgewichte im ternären System Si-C-N für die Temperaturbereiche  $T < 1484^\circ\text{C}$  (links),  $1484^\circ\text{C} < T < 1841^\circ\text{C}$  (Mitte),  $T > 1841^\circ\text{C}$  (rechts). Die Punkte  $\diamond$  und  $\bullet$  zeigen das Verhalten von zwei Keramiken in den verschiedenen Temperaturbereichen.

### 5.1.5 Herstellung einer gesputterten Si-C-N Keramik

Im Gegensatz zum Polymer-Thermolyse-Verfahren, bei dem die Herstellung der amorphen Keramiken über die Synthese von molekularen Einheiten erfolgt, wird beim Sputtern die amorphe keramische Schicht aus der Gasphase gebildet. Dabei treffen die einzelnen Atome der Elemente Silizium, Kohlenstoff und Stickstoff auf das Substrat auf. Als Sputtertarget wurde Siliziumcarbid verwendet. Dem Sputtergas Argon wurde ein Anteil an Stickstoff beigemischt, um die gewünschten Si-C-N-Schichten zu erhalten. Als Substrat wurde eine dünne Aluminiumfolie ( $d=50 \mu\text{m}$ ) auf der Anode angebracht. Nach dem Erreichen des Vorvakuums von  $2 \cdot 10^{-6} \text{ mbar}$  wurde das Sputtergas Argon mit einem Druck von  $7 \cdot 10^{-3} \text{ Torr}$  und Stickstoff mit  $9 \cdot 10^{-3} \text{ Torr}$  in die Sputteranlage eingeleitet. Dieses Mischungsverhältnis ergab amorphe keramische Si-C-N-Schichten, die in ihrer Zusammensetzung etwas mehr Stickstoff enthalten als die Precursor-Keramiken. Um eine substratfreie Si-C-N-Keramik zu erhalten, wurde die Aluminium-Substratfolie nach dem Sputtern mit KOH (10%) abgeätzt.

### 5.1.6 Chemische Zusammensetzung und Dichte

In Tabelle 5.3 sind die Resultate der chemischen Analyse der thermolysierten (T) und der getemperten Proben angegeben. Die Analyse der Elemente Bor und Silizium erfolgte über die Atomemissionsspektroskopie (OES-ICP) in einem Spektroskop der Fa. Instruments S.A., Frankreich (Typ: JY70+). Zur Bestimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff wurde eine Verbrennungsmethode im Elementaranalysator (Typ: Vario-EL) der Fa. Elementar, Hanau, verwendet. Der vorliegende Stickstoff und Sauerstoff wurde mit einer Trägergasheißextraktion mit dem Gerät TC-436 DR der Fa. Leco GmbH, Kirchheim, bestimmt [55].

Neben den Hauptbestandteilen Silizium, Kohlenstoff, Stickstoff und Bor wurden Verunreinigungen von Sauerstoff und Wasserstoff nachgewiesen. Wie die Analyseergebnisse zeigen, beträgt die Kontamination mit Sauerstoff bis zu einigen Atomprozent. Wasserstoff konnte im Rahmen der Analysegenauigkeit von einem Gewichtsprozent nur in vier thermolysierten Proben nachgewiesen werden (A2, A3, A4, C3). Der Restwasserstoff stammt von der unvollständigen Keramisierung der Proben, da nach dem Tempern der Keramiken kein Wasserstoff mehr nachgewiesen werden konnte. Zur Auswertung der Beugungsdaten wurden die atomaren Konzentrationen der Elemente Silizium, Kohlenstoff, Stickstoff und Bor unter Vernachlässigung der Verunreinigungen mit Sauerstoff und Wasserstoff auf 100% hochgerechnet. Diese Werte sind in Tabelle 5.3 in Klammern angegeben. Bei der Auswertung der Neutronenmessungen wurde der inkohärente Streubeitrag des Wasserstoffanteils subtrahiert (siehe Kapitel 5.2.2.2 und 6.3).

Die makroskopische Dichte  $\rho$  der Proben wurde mit einem Helium-Pyngnometer gemessen (Fa. Micrometrics, Typ Accu Pyc 1330). Dabei werden die offenen Poren in der Probe mit Helium gefüllt und die Dichte wird über Volumenmessungen bestimmt. Die Proben

wurden in einem Achatmörser gemahlen, um eine möglicherweise vorhandene geschlossene Porosität so weit wie möglich zu reduzieren. Aus der gemessenen makroskopische Dichte  $\rho$  wurde die atomare Dichte  $\rho_0$  berechnet (Tabelle 5.3). Bei den untersuchten Si-(B)-C-N-Keramiken findet man jeweils eine Zunahme der Dichte  $\rho$  und somit auch der atomare Dichte  $\rho_0$  mit der Temperatur.

| Probe | Temperatur<br>[°C] | Si<br>[At%]    | C<br>[At%]     | N<br>[At%]     | B<br>[At%] | O<br>[At%] | H<br>[At%] | makrosk.<br>Dichte $\rho$<br>[g/cm <sup>3</sup> ] | atomare<br>Dichte $\rho_0$<br>[Å <sup>-3</sup> ] |
|-------|--------------------|----------------|----------------|----------------|------------|------------|------------|---|--|
| A1    | 1050 T             | 26.6<br>(26.9) | 36.3<br>(36.6) | 36.2<br>(36.5) | -          | 0.9        | -          | 2.26  | 0.0797   |
| A2    | 1050 T             | 25.4<br>(27.8) | 41.1<br>(44.9) | 25.0<br>(27.3) | -          | 0.7        | 7.8        | 2.12  | 0.0808   |
|       | 1400               | 31.1<br>(31.3) | 37.9<br>(38.0) | 30.6<br>(30.7) | -          | 0.4        | -          | 2.33  | 0.0795   |
| A3    | 1050 T             | 26.9<br>(31.8) | 36.0<br>(42.5) | 21.7<br>(25.7) | -          | 2.9        | 12.5       | 2.13  | 0.0818   |
|       | 1400               | 27.6<br>(28.3) | 42.6<br>(43.7) | 27.4<br>(28.0) | -          | 2.4        | -          | 2.27  | 0.0786   |
| A4    | 1050 T             | 19.4<br>(21.0) | 58.9<br>(63.6) | 14.3<br>(15.4) | -          | 1.5        | 5.9        | 1.84  | 0.0746   |
|       | 1200               | 17.4<br>(17.7) | 64.2<br>(65.4) | 16.6<br>(16.9) | -          | 1.8        | -          | 1.88  | 0.0746   |
|       | 1300               | 17.8<br>(18.1) | 63.8<br>(64.8) | 16.8<br>(17.1) | -          | 1.6        | -          | 1.91  | 0.0752   |
|       | 1400               | 19.6<br>(19.9) | 59.6<br>(60.4) | 19.4<br>(19.7) | -          | 1.4        | -          | 1.98  | 0.0766   |
|       | 1500               | 19.4<br>(19.7) | 70.9<br>(71.9) | 8.3<br>(8.4)   | -          | 1.4        | -          | 2.22  | 0.0872   |
| A5    | 1050 T             | 40.9<br>(41.4) | 22.9<br>(23.1) | 35.1<br>(35.5) | -          | 1.1        | -          | 2.35  | 0.0732   |
|       | 1200               | 39.8<br>(40.7) | 22.8<br>(23.3) | 34.9<br>(36.0) | -          | 2.5        | -          | 2.41  | 0.0757   |
|       | 1300               | 36.3<br>(37.3) | 25.9<br>(26.5) | 35.3<br>(36.2) | -          | 2.5        | -          | 2.49  | 0.0804   |

Tab. 5.3: Ergebnisse der chemischen Analyse und der Dichtemessung.

A: Si-C-N-Keramiken; B: Si-C-N-Keramik gesputtert; C: Si-B-C-N-Keramiken.

T bezeichnet die Probe nach der Thermolyse. Die in Klammern angegebenen Werte stellen die atomare Konzentration unter Vernachlässigung der Sauerstoff- und Wasserstoffanteile dar, die auf 100% hochgerechnet wurden.

| Probe | Temperatur<br>[°C] | Si<br>[At%]    | C<br>[At%]     | N<br>[At%]     | B<br>[At%]    | O<br>[At%] | H<br>[At%] | makrosk.<br>Dichte $\rho$<br>[g/cm <sup>3</sup> ] | atomare<br>Dichte $\rho_0$<br>[Å <sup>-3</sup> ] |
|-------|--------------------|----------------|----------------|----------------|---------------|------------|------------|---|--|
| A5    | 1400               | 40.2<br>(41.6) | 24.4<br>(25.3) | 31.9<br>(33.1) | -             | 3.5        | -          | 2.52  | 0.0790   |
|       | 1500               | 38.9<br>(41.4) | 44.8<br>(47.7) | 10.2<br>(10.9) | -             | 6.1        | -          | 2.89  | 0.0921   |
| A6    | 1050 T             | 40.3<br>(40.7) | 13.7<br>(13.9) | 45.0<br>(45.4) | -             | 1.0        | -          | 2.44  | 0.0756   |
|       | 1200               | 39.5<br>(40.1) | 13.8<br>(14.1) | 45.1<br>(45.8) | -             | 1.6        | -          | 2.50  | 0.0778   |
|       | 1300               | 40.7<br>(41.0) | 13.4<br>(13.6) | 45.0<br>(45.4) | -             | 0.9        | -          | 2.53  | 0.0782   |
|       | 1400               | 41.6<br>(41.9) | 13.0<br>(13.1) | 44.7<br>(45.0) | -             | 0.7        | -          | 2.64  | 0.0809   |
|       | 1500               | 40.2<br>(41.2) | 14.9<br>(15.3) | 42.6<br>(43.5) | -             | 2.3        | -          | 3.00  | 0.0929   |
| A7    | 1200 T             | 39.8<br>(40.6) | 10.1<br>(10.4) | 48.0<br>(49.0) | -             | 2.1        | -          | 2.52  | 0.0781   |
|       | 1400 4h            | 40.8<br>(41.6) | 10.2<br>(10.4) | 47.0<br>(48.0) | -             | 2.0        | -          | 2.59  | 0.0795   |
| A8    | 1200 T             | 49.4<br>(51.6) | 4.4<br>(4.6)   | 42.0<br>(43.8) | -             | 4.2        | -          | 2.47  | 0.0710   |
|       | 1400 4h            | 43.8<br>(45.7) | 5.9<br>(6.2)   | 46.2<br>(48.1) | -             | 4.1        | -          | 3.10  | 0.0927   |
| B1    | -                  | 27.2<br>(28.7) | 22.3<br>(23.6) | 45.2<br>(47.7) | -             | 5.3        | -          | 2.62  | 0.0884   |
| C1    | 1400 T             | 23.3<br>(23.9) | 40.1<br>(41.0) | 24.5<br>(25.0) | 9.9<br>(10.1) | 2.1        | -          | 2.07  | 0.0767   |

Fortsetzung Tab. 5.3: Ergebnisse der chemischen Analyse und der Dichtemessung.

| Probe | Temperatur<br>[°C] | Si<br>[At%]    | C<br>[At%]     | N<br>[At%]     | B<br>[At%]     | O<br>[At%] | H<br>[At%] | makrosk.<br>Dichte $\rho$<br>[g/cm <sup>3</sup> ] | atomare<br>Dichte $\rho_0$<br>[Å <sup>-3</sup> ] |
|-------|--------------------|----------------|----------------|----------------|----------------|------------|------------|---|--|
| C1    | 1400               | 23.4<br>(23.9) | 40.6<br>(41.4) | 23.8<br>(24.3) | 10.2<br>(10.4) | 2.0        | -          | 2.28  | 0.0846   |
|       | 1500               | 22.9<br>(23.6) | 40.7<br>(42.0) | 23.2<br>(24.0) | 10.1<br>(10.4) | 3.1        | -          | 2.33  | 0.0868   |
|       | 1600               | 24.5<br>(24.9) | 41.0<br>(42.5) | 21.6<br>(22.0) | 10.4<br>(10.6) | 2.5        | -          | 2.35  | 0.0864   |
|       | 1700               | 23.9<br>(24.2) | 42.3<br>(42.9) | 21.2<br>(21.5) | 11.2<br>(11.4) | 1.4        | -          | 2.31  | 0.0860   |
| C2    | 1400 T             | 25.1<br>(25.5) | 41.8<br>(42.4) | 24.6<br>(25.0) | 7.0<br>(7.1)   | 1.5        | -          | 2.16  | 0.0788   |
|       | 1500               | 25.0<br>(25.5) | 41.4<br>(42.3) | 24.1<br>(24.7) | 7.3<br>(7.5)   | 2.2        | -          | 2.29  | 0.0834   |
|       | 1600               | 27.8<br>(29.1) | 43.7<br>(45.8) | 16.0<br>(16.8) | 7.9<br>(8.3)   | 4.6        | -          | 2.46  | 0.0875   |
|       | 1700               | 27.5<br>(28.6) | 46.6<br>(48.6) | 13.6<br>(14.2) | 8.2<br>(8.6)   | 4.1        | -          | 2.45  | 0.0879   |
| C3    | 1400 T             | 22.0<br>(23.8) | 39.2<br>(42.4) | 23.2<br>(25.0) | 8.2<br>(8.8)   | 1.3        | 6.1        | 2.12  | 0.0834   |
|       | 1400               | 24.4<br>(24.6) | 38.8<br>(39.1) | 28.2<br>(28.4) | 7.9<br>(7.9)   | 0.6        | -          | 2.29  | 0.0840   |
|       | 1500               | 24.8<br>(25.1) | 39.0<br>(39.5) | 26.6<br>(27.0) | 8.3<br>(8.4)   | 1.3        | -          | 2.35  | 0.0858   |
|       | 1600               | 23.9<br>(24.2) | 40.6<br>(41.0) | 26.0<br>(26.2) | 8.6<br>(8.6)   | 0.9        | -          | 2.40  | 0.0884   |
|       | 1700               | 24.6<br>(24.8) | 40.9<br>(41.2) | 25.1<br>(25.3) | 8.7<br>(8.7)   | 0.7        | -          | 2.37  | 0.0872   |



## 5.2 Weitwinkelbeugung

### 5.2.1 Röntgenweitwinkelbeugung

#### 5.2.1.1 Experimenteller Aufbau

Die Röntgenbeugungsexperimente wurden an einem  $\theta - 2\theta$ -Diffraktometer in Transmissionsgeometrie durchgeführt, dessen Aufbau schematisch in Abbildung 5.6 dargestellt ist. Um einen möglichst großen Impulsübertrag  $q_{max} = 4\pi \sin \theta_{max} / \lambda$  zu erreichen, wurde als Strahlungsquelle eine Silber-Röhre ( $K\alpha$ :  $\lambda=0.561 \text{ \AA}$ ) verwendet. Für den verwendeten Winkelbereich von  $3^\circ \leq 2\theta \leq 130^\circ$  ergibt sich damit  $0.59 \text{ \AA}^{-1} \leq q \leq 20.30 \text{ \AA}^{-1}$ . Die Proben befinden sich in einem 1mm dicken Messingrahmen mit beidseitig aufgeklebter Mylarfolie, der im Goniometerzentrum befestigt ist. Um Luftstreuung zu vermeiden, wird eine Probenkammer verwendet, die mit einer Vorpumpe evakuiert wird. Der Si(Li)-Halbleiterdetektor wird mit flüssigem Stickstoff aus einem Kryostat gekühlt. Eine ausführliche Beschreibung des Aufbaus und der Messwerterfassung ist in [56] präsentiert.

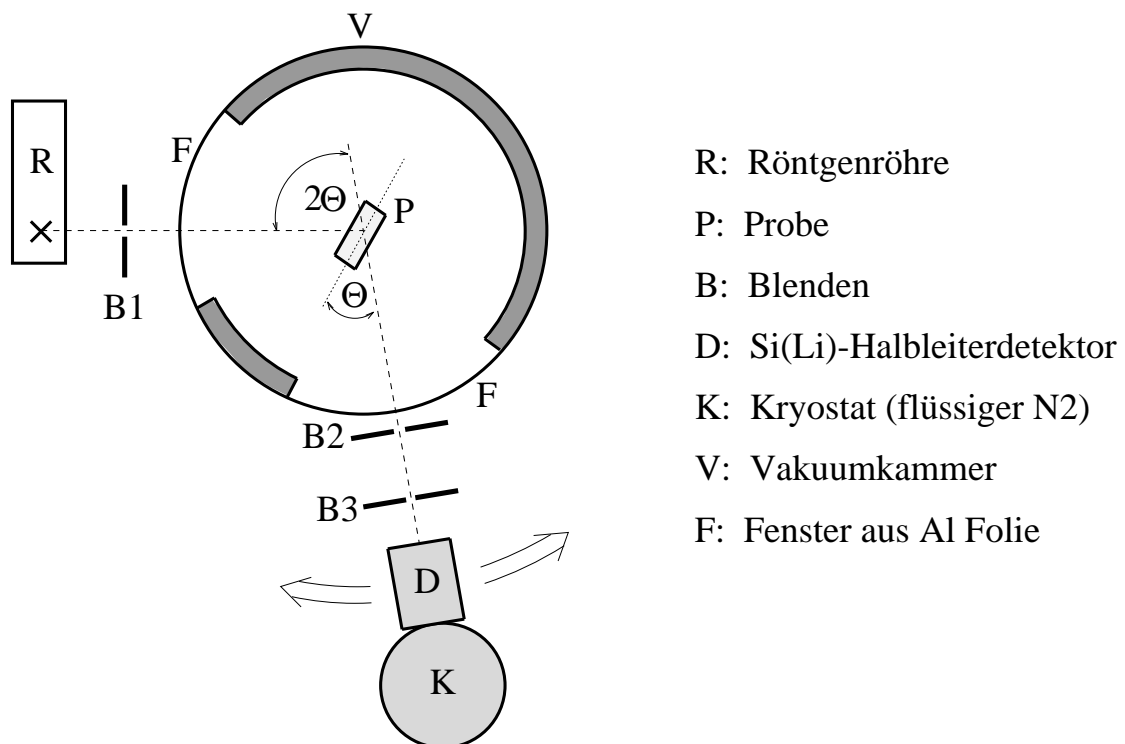


Abb. 5.6: Aufbau des Röntgendiffraktometers mit Halbleiterdetektor.

### 5.2.1.2 Datenkorrektur und Normierung

Um aus den gemessenen Zählraten den Strukturfaktor  $S(q)$  zu bestimmen, wird die pro Atom kohärent gestreute Intensität  $I_{koh}(q)$  benötigt. Dazu muss die aus dem Experiment gewonnene Intensität  $I(q)$  verschiedenen Korrekturen unterworfen und normiert werden:

Der Untergrund, der durch den Probenhalter mit Mylarfolie und den experimentellen Aufbau verursacht wird, wurde bei ersten Messungen bestimmt. Da der Untergrund aber nur etwa 1% des Messsignals ausmacht, wurde auf eine Korrektur verzichtet. Die Polarisation der Röntgenstrahlung an der Probe, die eine Verminderung der gebeugten Intensität in Abhängigkeit vom Winkel  $\theta$  verursacht, wurde durch einen Polarisationsfaktor korrigiert [57]. Die Absorptionskorrektur [58] berücksichtigt die Schwächung der Röntgenstrahlung beim Durchgang durch die Probe. Zur Korrektur des inkohärenten Streubeitrags durch den Compton Effekt wurden tabellierte Werte verwendet [27], die durch den Breit-Dirac-Rückstoßfaktor [59] dividiert wurden. Auf eine Korrektur der Mehrfachstreuung [60] konnte aufgrund der geringen Probendicke verzichtet werden. Die Normierung der korrigierten Werte nach dem Verfahren von Gingrich [57] ergab schließlich den totalen Strukturfaktor  $S(q)$ , wobei die berechneten anomalen Dispersionsterme [61] aus [26] verwendet wurden.

Eine ausführliche Beschreibung der Korrektur und Normierung findet sich in [62].

## 5.2.2 Neutronenweitwinkelbeugung

### 5.2.2.1 Experimenteller Aufbau

Die Neutronenweitwinkelexperimente wurden am Instrument SANDALS an der ISIS Neutronenquelle des Rutherford Appleton Laboratory in Chilton, England durchgeführt [63]. An dieser gepulsten Spallationsquelle werden Protonen durch eine Kombination von Linearbeschleuniger und Synchrotron auf 800 MeV beschleunigt und mit einer Pulsfrequenz von 50Hz auf ein Tantal-Target geschossen. Die dabei entstehenden hochenergetischen Neutronen werden durch einen Moderator aus flüssigem Methan (100 K) abgebremst.

Da ein gepulster Neutronenstrahl vorliegt, kann mit Hilfe der time-of-flight Technik [64] das gesamte Spektrum der erzeugten polychromatischen Neutronen benutzt werden. Dabei wird die Flugzeit  $t$  und der Weg  $l$  vom Target zum Detektor bestimmt und daraus die Wellenlänge  $\lambda$  des auftreffenden Neutrons aus der De Broglie Beziehung berechnet:

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{m_N \cdot (l/t)} \quad (5.3)$$

mit  $m_N = 1.675 \cdot 10^{-27} \text{kg}$ : Ruhemasse des Neutrons. Für die Messungen wurden Neutronen im Bereich von  $0.07 \text{ \AA} \leq \lambda \leq 3.5 \text{ \AA}$  benutzt.

Die Neutronen durchlaufen ein 11 m langes Kollimatorrohr, so dass am Probenort ein nahezu paralleler Neutronenstrahl mit einem Durchmesser von 32 mm vorliegt. Am Ende des Kollimators befindet sich ein Monitorzähler zur Bestimmung der primären Teilchenstromdichte. Der Neutronenstrahl wird durch eine Borcarbid-Blende auf eine Höhe von 29 mm und eine Breite von 8 mm begrenzt. Für die Messungen an den keramischen Pulvern wurden zylindrische Vanadiumküvetten mit einem Durchmesser von 8 mm und einer Höhe von 64 mm verwendet. Hinter der Probe befinden sich beim SANDALS in einem Abstand von 0.75 m bis 4.00 m 18 Gruppen von Zinksulfid-Detektoren, die kegelförmig um den Primärstrahl angeordnet sind. Die Detektorgruppen decken dabei einen Bereich des Streuwinkels von  $3.8^\circ \leq 2\theta \leq 39^\circ$  ab. Direkt hinter der Probe befindet sich ein zweiter Monitorzähler im Primärstrahl, mit dem die Transmission der Proben bestimmt werden kann.

Durch die Anwendung eines breiten Bereichs von Wellenlängen bis hinab zu  $\lambda=0.07 \text{ \AA}$  kann mit dem SANDALS Instrument im reziproken Raum ein entsprechend weiter Bereich von  $q$ -Werten bis  $q_{max}=50 \text{ \AA}^{-1}$  überdeckt werden. In der durch Fouriertransformation erhaltenen Paarkorrelationsfunktion führt dies zu einer hohen Auflösung im realen Raum ( $\Delta r = 2\pi/q_{max} = 0.13 \text{ \AA}$ ).

Eine detaillierte Beschreibung des Instruments SANDALS findet sich in [65, 66].

### 5.2.2.2 Datenkorrektur und Normierung

Zur Berechnung des totalen Strukturformfaktors  $S(q)$  wird die pro Atom kohärent gestreute Intensität  $I_{koh}(q)$  benötigt (Gleichung 4.11). Für eine ideale Probe ohne Absorption und Mehrfachstreuung gilt:

$$J(q) = J_0 \cdot I(q) \cdot \varepsilon_D \cdot \Delta\Omega \quad (5.4)$$

mit

- $J(q)$  : Messsignal
- $J_0$  : einfallender Neutronenfluss
- $I(q)$  : differentieller Streuquerschnitt
- $\varepsilon_D$  : Nachweisempfindlichkeit des Hauptdetektors
- $\Delta\Omega$  : durch den Detektor erfasster Raumwinkel

Das Messsignal wird auf den Fluss der einfallenden Neutronen normiert, um zeitliche Drifts der Neutronenquelle heraus zu korrigieren. Für das Messsignal im Monitorzähler mit Effizienz  $\varepsilon_M$  gilt  $J_M = J_0 \cdot \varepsilon_M$ . Damit erhält man:

$$J^{mon}(q) = \frac{J(q)}{J_M} = I(q) \cdot \frac{\varepsilon_D}{\varepsilon_M} \cdot \Delta\Omega \quad (5.5)$$

Dann wird der ebenfalls auf das Monitorsignal normierte Untergrund subtrahiert, der mit der leeren Probenkammer gemessen wurde. Die an einer Probe bzw. an einem Vanadiumstab gemessene Intensität enthält noch den Streubeitrag des Vanadium-Containers. Für die Absorptionskorrektur und Normierung in absolute Streuquerschnitte werden außer der Probe im Container (SC) der leere Vanadium-Container (C), die leere Probenkammer (B) und ein Vanadiumstab (V) mit 8 mm Durchmesser gemessen. Für die auf Monitor und Untergrund korrigierten Messsignale von Probe im Vanadium-Container  $J_{SC}^{mon}(q)$ , leerer Container  $J_C^{mon}(q)$  und Vanadiumstabs  $J_V^{mon}(q)$  gilt:

$$J_{SC}^{mon}(q) = [I_S(q) \cdot A_{S,SC} + I_C(q) \cdot A_{C,SC} + M_{SC}] \cdot \frac{\varepsilon_D}{\varepsilon_M} \cdot \Delta\Omega \quad (5.6)$$

$$J_C^{mon}(q) = [I_C(q) \cdot A_{C,C} + M_C] \cdot \frac{\varepsilon_D}{\varepsilon_M} \cdot \Delta\Omega \quad (5.7)$$

$$J_V^{mon}(q) = [I_V(q) \cdot A_{V,V} + M_V] \cdot \frac{\varepsilon_D}{\varepsilon_M} \cdot \Delta\Omega \quad (5.8)$$

mit

- $I_i(q)$  : differentieller Streuquerschnitt ( $i=SC, C, V$ )
- $M_i$  : berechneter differentieller Wirkungsquerschnitt der Mehrfachstreuung von  $i = SC, C, V$  [67]
- $A_{i,j}$  : berechneter Absorptionsfaktor für die an  $i$  ( $S, C, V$ ) gestreute und in  $j$  ( $SC, C, V$ ) absorbierte Strahlung nach Paalman und Pings [68]

Im nächsten Schritt werden die Intensitäten  $J_i^{mon}(q)$  durch Division mit der Normierungskonstanten  $\beta = \Delta\Omega \cdot \varepsilon_D / \varepsilon_M$  des Instruments auf absolute Streuquerschnitte  $I_i^{nor}(q)$  normiert. Da Vanadium Neutronen hauptsächlich inkohärent (nahezu unabhängig von  $q$ ) streut, und so der Wirkungsquerschnitt einer Vanadiumprobe rechnerisch bestimmt werden kann, wird die Vanadiumprobe zur Bestimmung der Normierungskonstanten  $\beta$  verwendet:

$$\beta = \frac{J_V^{mon}(q)}{I_V(q) \cdot A_{V,V} + M_V} \quad (5.9)$$

Für die normierten Streuquerschnitte  $I_i^{nor} = J_i^{mon} / \beta$  gilt:

$$I_{SC}^{nor}(q) = I_S(q) \cdot A_{S,SC} + I_C(q) \cdot A_{C,SC} + M_{SC} \quad (5.10)$$

$$I_C^{nor}(q) = I_C(q) \cdot A_{C,C} + M_C \quad (5.11)$$

Nun kann der Anteil der Mehrfachstreuung  $M_{SC}$ ,  $M_C$  abgezogen werden und durch Kombination von 5.10 und 5.11 ergibt sich:

$$I_S(q) = \frac{I_{SC}^{nor}(q) - I_C^{nor}(q) \frac{A_{C,SC}}{A_{C,C}}}{A_{S,SC}} \quad (5.12)$$

Aus der eingewogenen Probenmenge und dem bestrahlten Probenvolumen kann die Anzahl  $N$  der Atome bestimmt werden. Damit kann eine Normierung auf die Teilchenzahl durchgeführt werden und man erhält den differentiellen Streuquerschnitt pro Atom:

$$\frac{I_S(q)}{N} = I_S^N(q) = \sum_{i=1}^n c_i \cdot (b_i^2 + \frac{\sigma_{ink,i}}{4\pi}) \cdot [1 + P_i(q, \Theta)] + \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n c_i \cdot b_i \cdot c_j \cdot b_j \cdot [S_{ij}(q) - 1 + P_{ij}(q, \Theta)] \quad (5.13)$$

mit  $P_i(q, \Theta), P_{ij}(q, \Theta)$  : Korrekturterme für inelastische Streuung nach Placzek [69]

In Abbildung 5.7 sind die differentiellen Streuquerschnitte  $I_S^N(q)$  der Keramik A8 bei 1200°C und 1400°C dargestellt. Ohne einen inkohärenten Streubeitrag wäre zu erwarten, dass der differentielle Streuquerschnitt  $I_S^N(q)$  um den konstanten Eigenstreuanteil  $\sum_{i=1}^n c_i \cdot (b_i^2 + \sigma_{ink,i}/4\pi)$  oszilliert. Die Streuquerschnitte liegen jedoch höher und zeigen eine leichte Verbiegung. Dies ist auf einen Streubeitrag von Wasserstoff in der Probe zurückzuführen. Die Unterschiede in der Keramik A8 für 1200°C und 1400°C können damit erklärt werden, dass in der Keramik bei 1200°C noch mehr Wasserstoff vorhanden ist als bei 1400°C. Durch den hohen inkohärenten Streuquerschnitt des Wasserstoffs ( $\sigma_{ink}^H = 79.9 \cdot 10^{-24} \text{cm}^2$  bei  $\lambda = 1.8 \text{Å}$ ) verursachen schon geringe Anteile von Wasserstoff in der Keramik eine deutliche Differenz. Der Wasserstoffgehalt einer Probe kann deshalb aus dieser Differenz abgeschätzt werden. Dazu wird für den gesamten Streuquerschnitt  $\sigma_{tot}^H$  der tabellierte Wert bei 1.8 Å verwendet ( $\sigma_{tot}^H = 81.67 \cdot 10^{-24} \text{cm}^2$ ) [31]. Ist  $M$  der Wert, um den der experimentell ermittelte differentielle Streuquerschnitt  $I_S^N(q)$  oszilliert, so gilt für den Wasserstoffgehalt  $c_H$  einer Probe:

$$c_H \approx \frac{4\pi \cdot [M - \sum_{i=1}^n c_i \cdot (b_i^2 + \sigma_{ink,i}/4\pi) \cdot (1 + P_i(q, \Theta))]}{\sigma_{tot}^H} \quad (5.14)$$

Für die Keramik A8 ergibt sich so ein Wasserstoffgehalt von 16 At.% für die bei 1200°C thermolytierte Probe und ein Wasserstoffgehalt von 0.4 At.% für die bei 1400°C getemperte Probe. Bei einer Temperung verlässt der noch in den Keramiken vorhandene Wasserstoff die Probe. Dieser geringe Wasserstoffgehalt kann in der chemischen Analyse nicht nachgewiesen werden (Tabelle 5.3), da die Nachweisgrenze bei der Analyse bei 1 Gew.% H liegt (16 At.% H  $\approx$  0.9 Gew.% H).

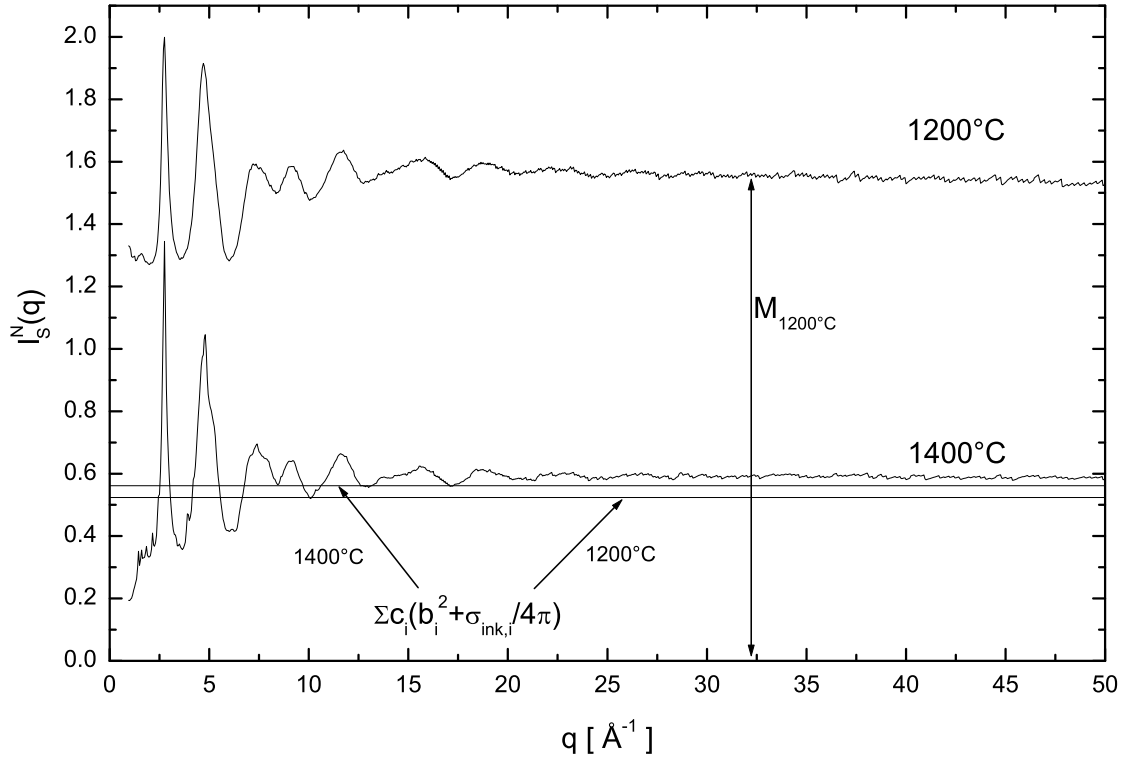


Abb. 5.7: Differenzieller Streuquerschnitt  $I_S^N(q)$  der Keramik A8 bei 1200°C und 1400°C (gemessen mit der Detektorgruppe 18 am SANDALS). Die Kurve für 1200°C ist aufgrund des hohen Wasserstoffgehalts von 16 At.% nach oben verschoben.

Wie Placzek [69] zeigte, kann  $P_{ij}(q, \Theta)$  in Gleichung 5.13 vernachlässigt werden. Durch die Anpassung eines Chebyshev-Polynoms [70] erster Ordnung an den differentiellen Streuquerschnitt  $I_S^N(q)$  kann der Beitrag des gesamten Eigenstreuanteils  $M(q)$  ermittelt werden. Das heißt, er wird bei dieser Auswertung nicht aus tabellierten Streudaten theoretisch berechnet, sondern empirisch ermittelt. Damit wird auch der Placzek Korrekturterm  $P_i(q, \Theta)$  und der Beitrag von Wasserstoff empirisch berücksichtigt. Nach Subtraktion des gesamten Eigenstreuanteils  $M(q)$  erhält man die pro Atom kohärent gestreute Intensität  $I_{koh}(q)$  (abzüglich des kohärenten Eigenstreuanteils):

$$I_{koh}(q) - \sum_{i=1}^n c_i \cdot b_i^2 = I_S^N(q) - M(q) = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n c_i \cdot b_i \cdot c_j \cdot b_j \cdot [S_{ij}(q) - 1] \quad (5.15)$$

$$M(q) = \sum_{i=1}^n c_i \cdot \left( b_i^2 + \frac{\sigma_{\text{ink},i}}{4\pi} \right) (1 + P_i(q, \Theta)) + c_H \cdot \frac{\sigma_{\text{tot}}^H}{4\pi}$$

Daraus kann nun der Strukturfaktor  $S(q)$  nach Gleichung 4.11 berechnet werden. Eine ausführliche Beschreibung der Korrektur der Neutronenexperimente ist in [64, 18] zu finden.

## 5.3 Kleinwinkelbeugung

### 5.3.1 Röntgenkleinwinkelbeugung

#### 5.3.1.1 Experimenteller Aufbau

Die Experimente zur Röntgenkleinwinkelbeugung wurden an einer Punktfokuskamera mit Cu-K $_{\alpha}$ -Strahlung ( $\lambda=1.54 \text{ \AA}$ ) durchgeführt. Der experimentelle Aufbau ist in Abbildung 5.8 schematisch dargestellt. Durch den Aufbau mit Punktfokus kann mit geringen Probenmengen gearbeitet werden und eine sogenannte Entschmierung der Messdaten, die bei der Verwendung eines Strichfokus nötig wäre, ist nicht notwendig. Da auch die Neutronenkleinwinkelmessungen mit Punktfokus durchgeführt wurden, ist ein direkter Vergleich der mit beiden Strahlungsarten erhaltenen Messkurven möglich. Die Proben wurden in 0.5 mm dicke Metallrahmen mit Kaptonfolie eingefüllt und direkt mit Blende B3 in den Probenhalter eingebaut. Die Probenkammer kann zur Reduzierung der Luftstreuung evakuiert werden. Es wurde ein Flächendetektor verwendet, dessen Abstand zur Probe verändert werden kann, um den erfassten  $q$ -Bereich und die Auflösung  $\Delta q$  zu variieren. Die verwendeten Messbereiche sind in Tabelle 5.4 angegeben. Eine detaillierte Beschreibung des Aufbau findet sich in [23].

|             | Abstand<br>Probe-Detektor | resultierender<br>Messbereich                                |
|-------------|---------------------------|--|
| Bereich I   | 78 cm                     | $0.0096 \text{ \AA}^{-1} \leq q \leq 0.093 \text{ \AA}^{-1}$ |
| Bereich II  | 27 cm                     | $0.037 \text{ \AA}^{-1} \leq q \leq 0.30 \text{ \AA}^{-1}$   |
| Bereich III | 27 cm                     | $0.18 \text{ \AA}^{-1} \leq q \leq 0.49 \text{ \AA}^{-1}$    |

Tab. 5.4: Messbereiche, die bei der Röntgenkleinwinkelbeugung verwendet wurden.

#### 5.3.1.2 Datenkorrektur und Normierung

Da ein Flächendetektor verwendet wird, liegen die aus dem Experiment erhaltenen Rohdaten als zweidimensionales Datenfeld vor. Nach einer Korrektur auf die Detektorempfindlichkeit und Subtraktion des Detektorrauschens werden diese Flächendaten  $I(x, y)$  über eine radiale Mittelung in eine winkelabhängige Intensität  $I(2\theta)$  umgerechnet. Nach Gleichung 4.2 lässt sich daraus der Impulsübertrag  $q$  bestimmen. Danach folgt die Korrektur auf den Untergrund und auf die Absorption. Um die effektive Probendicke  $d$  der Pulverproben zu bestimmen, wurde der Absorptionskoeffizient  $\mu$  berechnet. Aus der Transmission  $T$  und dem Lambert-Beerschen Absorptionsgesetz ergibt sich:

$$d = -\frac{1}{\mu} \cdot \ln T = -\frac{1}{\mu} \cdot \ln \left( \frac{I_P}{I_0} \right) \quad (5.16)$$

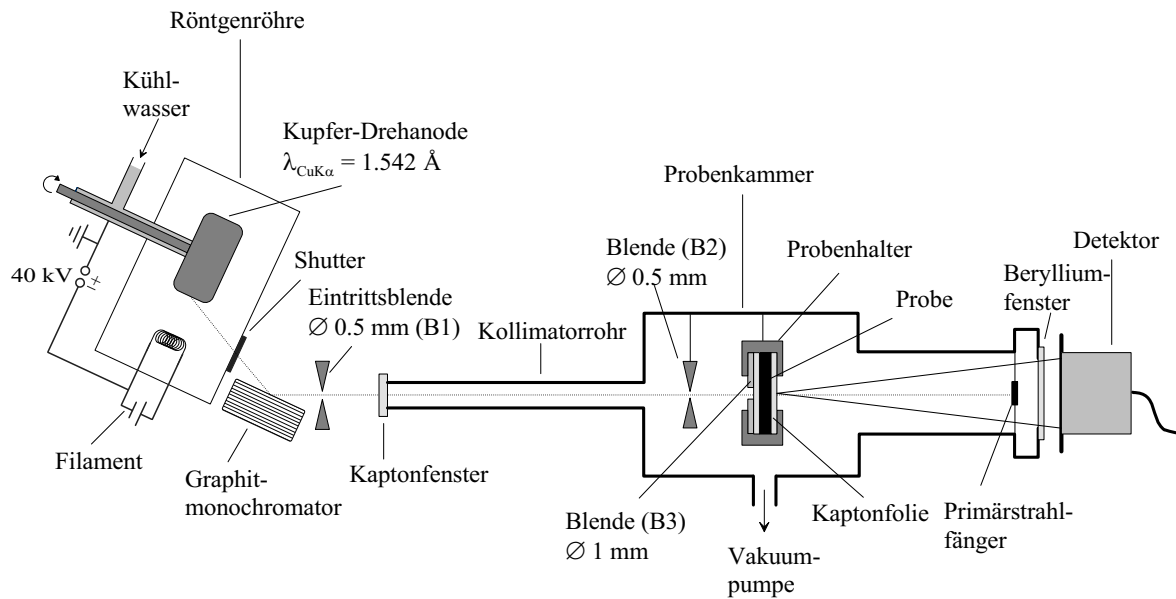


Abb. 5.8: Schematische Darstellung der Kleinwinkelanlage mit Punktfokus

Die Normierung der korrigierten Daten auf absolute Einheiten wurde mit Hilfe von glasartigem Kohlenstoff als Eichstandard durchgeführt. Dieser enthält Poren, die für Röntgen- und Neutronenbeugung das selbe Streubild liefern. Der  $q$ -abhängige Streuquerschnitt dieses Standards liegt für Neutronen aus früheren Messungen in absoluten Einheiten vor. Unter Berücksichtigung der unterschiedlichen Streulängen von Kohlenstoff für Röntgen- und Neutronenstrahlen liegt er auch für Röntgenbeugung vor. Durch die Messung des Kleinwinkelstreuungssignals des Standards und dem Vergleich mit dessen absolutem Streuquerschnitt ergibt sich die Normierungskonstante  $\beta$ . Diese wird dann verwendet, um für die Proben den differentiellen Streuquerschnitt  $I_{koh}(q)$  aus der gemessenen und korrigierten Intensität zu bestimmen. Eine ausführliche Beschreibung der Korrektur und Normierung ist in [23] angegeben.

## 5.3.2 Neutronenkleinwinkelbeugung

### 5.3.2.1 Experimenteller Aufbau

Die Neutronenkleinwinkelexperimente wurden an den Instrumenten PACE und PAXE am Reaktor Orphée des Laboratoire Léon Brillouin (LLB) in Saclay, Frankreich durchgeführt. Die beiden Instrumente unterscheiden sich lediglich in der Art des Detektors: PACE enthält einen Detektor, der aus 30 konzentrischen Ringen mit 1 cm Breite aufgebaut ist, PAXE besitzt einen Flächendetektor mit  $64 \times 64 \text{ cm}^2$ , der aus 4096  $1 \times 1 \text{ cm}^2$  großen Einzelzellen besteht [71]. In Abbildung 5.9 ist der Aufbau der beiden Instrumente schematisch dargestellt. Die kalten Neutronen ( $2 \text{ \AA} \leq \lambda \leq 15 \text{ \AA}$ ) werden über ein Strahlensystem in das Instrument geführt. Mit einem mechanischen Geschwindigkeitsselektor<sup>1</sup> kann die gewünschte

<sup>1</sup> rotierende Walze, auf der spiralförmige Rohre montiert sind



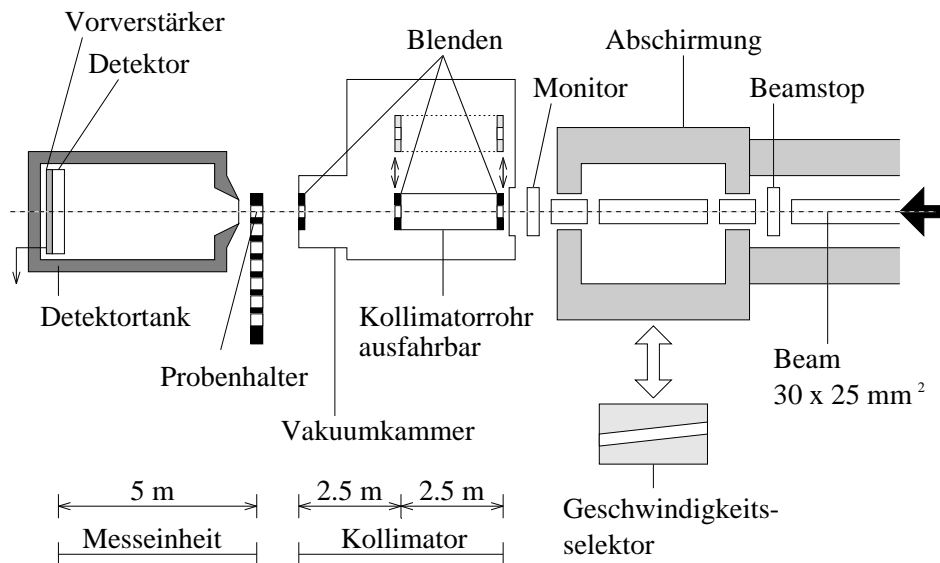


Abb. 5.9: Schematische Darstellung der Kleinwinkelanlagen PACE und PAXE am ILL, Saclay.

Wellenlänge  $\lambda$  der Neutronen eingestellt werden. Der Monitorzähler dient der Normierung der gemessenen Intensitäten auf zeitliche Schwankungen des Primärstrahls. Durch einen Kollimator, dessen Länge durch Wahl verschiedener Blenden variiert werden kann, gelangen die Neutronen zur Probe. Der Detektor befindet sich in einem evakuierten Tank wobei der Abstand zwischen Probe und Detektor zwischen 0.5 m und 5 m variiert werden kann. Dieser Abstand bestimmt zusammen mit der eingestellten Wellenlänge  $\lambda$  den möglichen Messbereich der  $q$ -Werte. In Tabelle 5.5 sind die drei verwendeten Messbereiche für beide Instrumente angegeben. Durch Messungen in allen drei Bereichen war somit die Erfassung eines gesamten Bereichs von  $3 \cdot 10^{-3} \text{ \AA}^{-1} \leq q \leq 4.3 \cdot 10^{-1} \text{ \AA}^{-1}$  möglich. Die Keramikpulver wurden in zylinderförmige Metallküvetten mit Quarzglasfenstern und 1mm Dicke eingewogen.

|             | Abstand<br>Probe-Detektor | Wellenlänge $\lambda$<br>der Neutronen | resultierender<br>Messbereich                                |
|-------------|---------------------------|--|--|
| <b>PAXE</b> |                           |  |  |
| Bereich I   | 4.76 m                    | 15.00 $\text{\AA}$                     | $0.0035 \text{ \AA}^{-1} \leq q \leq 0.032 \text{ \AA}^{-1}$ |
| Bereich II  | 2.46 m                    | 6.00 $\text{\AA}$                      | $0.013 \text{ \AA}^{-1} \leq q \leq 0.15 \text{ \AA}^{-1}$   |
| Bereich III | 1.07 m                    | 4.51 $\text{\AA}$                      | $0.066 \text{ \AA}^{-1} \leq q \leq 0.43 \text{ \AA}^{-1}$   |
| <b>PACE</b> |                           |  |  |
| Bereich I   | 4.58 m                    | 14.17 $\text{\AA}$                     | $0.0029 \text{ \AA}^{-1} \leq q \leq 0.031 \text{ \AA}^{-1}$ |
| Bereich II  | 2.50 m                    | 6.07 $\text{\AA}$                      | $0.012 \text{ \AA}^{-1} \leq q \leq 0.13 \text{ \AA}^{-1}$   |
| Bereich III | 0.88 m                    | 5.06 $\text{\AA}$                      | $0.043 \text{ \AA}^{-1} \leq q \leq 0.43 \text{ \AA}^{-1}$   |

Tab. 5.5: Messbereiche, die während der Messungen am PAXE und PACE verwendet wurden.

### 5.3.2.2 Datenkorrektur und Normierung

Für die Datenkorrektur der Neutronenkleinwinkelexperimente müssen ähnliche Schritte durchgeführt werden wie für die Korrektur der Röntgenbeugungsdaten. Eine radiale Mittelung muss am Instrument PACE nicht durchgeführt werden, da hier die Messwerte bereits in Abhängigkeit von  $2\theta$  vorliegen. Als Eichstandard für die Normierung auf absolute Streuquerschnitte wird bei den Neutronenkleinwinkelexperimente  $\text{H}_2\text{O}$  verwendet. Alle Korrekturen können direkt im Programm PASidur [72] durchgeführt werden. Dabei wird folgende Formel verwendet [73]:

$$I_{koh}(q) = \frac{\frac{J_{SC}(q)}{T_{SC} \cdot d_S} - \frac{J_C(q)}{T_C \cdot d_C}}{\frac{J_W(q)}{T_W \cdot d_W} - \frac{J_C(q)}{T_C \cdot d_C}} \quad (5.17)$$

mit:

$$\begin{aligned}
 I_i(q) &= \left( J_i(q) - \left( \frac{I_B(q)}{t_B} \right) \cdot t_i \right) / M_i \\
 T_i &: \text{Transmission} \\
 d_i &: \text{Dicke} \\
 t_i &: \text{Messzeit} \\
 M_i &: \text{Monitorrates} \\
 I_B(q) &: \text{Messung des Untergrunds mit Cd – Strahlfänger} \\
 i &= \left\{ \begin{array}{l} SC : \text{Probe + Container} \\ C : \text{Container} \\ W : \text{Wasser} \end{array} \right\}
 \end{aligned}$$

Für die Neutronenkleinwinkelbeugung wird die effektive Dicke  $d_S$  der Pulverproben aus der in die Küvette eingewogenen Masse  $m_S$  und der gemessenen Dichte  $\rho_S$  der Probe berechnet:

$$d_S = \frac{m_S}{A_K \cdot \rho_S} \quad (5.18)$$

mit:  $A_K$ : Querschnittsfläche der Küvette

## 6. ERGEBNISSE UND DISKUSSION

### 6.1 Weitwinkelbeugung

#### 6.1.1 Kontrastvariation zur Bestimmung der Korrelationen

Wie in Kapitel 4.4.1 gezeigt wurde, werden für die Bestimmung der sechs partiellen Paar-korrelationsfunktionen  $G(r)$  im ternären System Si-C-N sechs unabhängige Experimente benötigt. Mit Hilfe der Röntgen- und Neutronenbeugung und der Neutronenbeugung mit Isotopensubstitution können drei totale Strukturformfaktoren  $S(q)$  bestimmt werden. Da durch die unterschiedlichen Kontrastverhältnisse unterschiedliche Wichtungsfaktoren  $W_{ij}$  in die totalen Strukturformfaktoren  $S(q)$  eingehen, kann so versucht werden, die verschiedenen Korrelationen zu bestimmen. In Abbildung 6.1 sind die Wichtungsfaktoren für Röntgenbeugung der Keramik A1 als Funktion des Impulsübertrags  $q$  dargestellt. Durch die Abhängigkeit

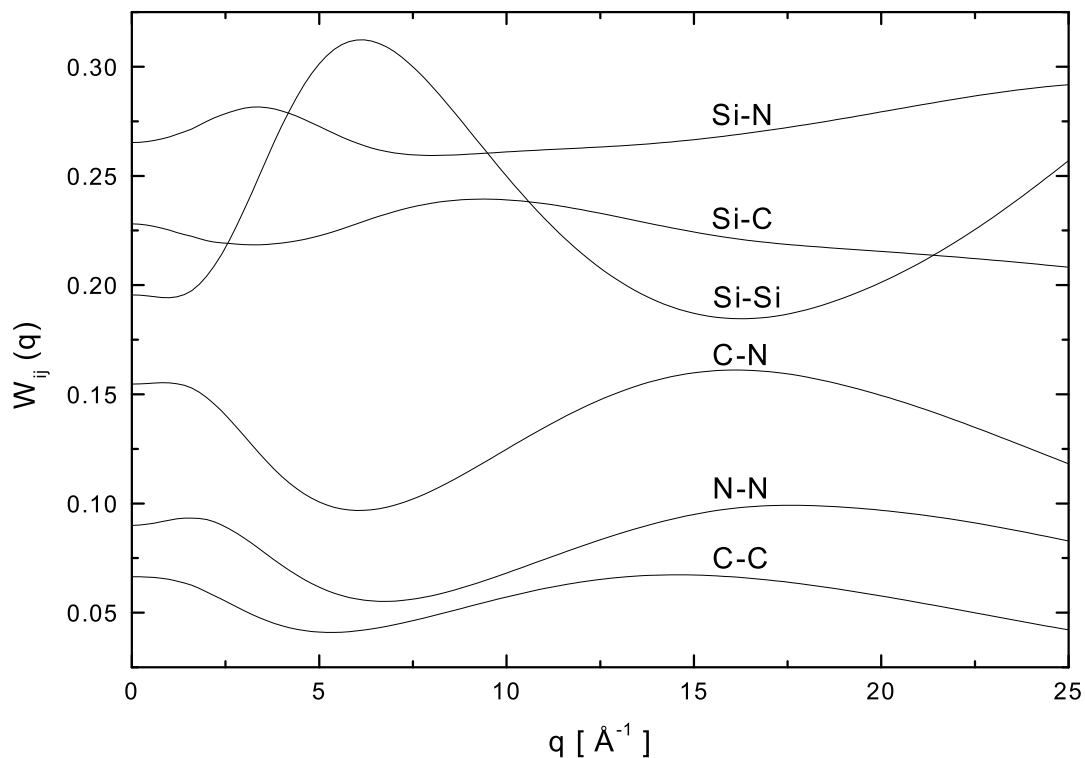


Abb. 6.1: Wichtungsfaktoren  $W_{ij}$  der Keramik A1 für Röntgenbeugung.

der Streulänge  $f(q)$  vom Impulsübertrag  $q$  bei der Röntgenbeugung, die für die Elemente Si, C und N verschieden ist, weisen die Wichtungsfaktoren  $W_{ij}$  eine starke Abhängigkeit von  $q$  auf. Wie zu sehen ist dominieren diejenigen Wichtungsfaktoren  $W_{ij}$ , welche Silizium enthalten. Deshalb weisen Si-Korrelationen bei der Röntgenbeugung in der Paarkorrelationsfunktion  $G(r)$  eine höhere Intensität auf als N-N- und C-C-Korrelationen. In Tabelle 6.1 sind die Wichtungsfaktoren  $W_{ij}$  der Keramik A1 für Röntgen- und Neutronenstrahlen angegeben. Die Werte für Röntgenbeugung wurden dabei über einen  $q$ -Bereich von  $0 \text{ \AA}^{-1} \leq q \leq 25 \text{ \AA}^{-1}$  gemittelt. Die Wichtungsfaktoren  $W_{ij}$  der Keramiken A2 (mit  $^{nat}\text{N}$ ) und A3 (mit  $^{15}\text{N}$ ) sind ebenfalls in Tabelle 6.1 angegeben. Im Vergleich zur Röntgenbeugung liefern die Si-Si-Korrelationen mit Neutronen einen sehr kleinen Beitrag zum totalen Strukturfaktor  $S(q)$  und zur totalen Paarkorrelationsfunktion  $G(r)$ , während die Beiträge von C-C-, N-N- und C-N-Korrelationen größer als bei der Röntgenbeugung sind. Bei Kontrastvariation mit dem Isotop  $^{15}\text{N}$  werden durch die kleinere Streulänge  $b$  von  $^{15}\text{N}$  die Wichtungsfaktoren der N-Korrelationen kleiner als mit  $^{nat}\text{N}$ , alle anderen Faktoren werden größer.

| Probe               | Strahlung | $W_{\text{Si-Si}}$ | $W_{\text{C-C}}$ | $W_{\text{N-N}}$ | $W_{\text{Si-C}}$ | $W_{\text{Si-N}}$ | $W_{\text{C-N}}$ |
|---------------------|-----------|--------------------|------------------|------------------|-------------------|-------------------|------------------|
| A1                  | X         | 0.230              | 0.056            | 0.083            | 0.224             | 0.272             | 0.136            |
| A1                  | N         | 0.026              | 0.122            | 0.241            | 0.112             | 0.157             | 0.343            |
| A2 $^{nat}\text{N}$ | N         | 0.030              | 0.199            | 0.146            | 0.154             | 0.132             | 0.341            |
| A3 $^{15}\text{N}$  | N         | 0.052              | 0.237            | 0.081            | 0.222             | 0.130             | 0.278            |

Tab. 6.1: Wichtungsfaktoren  $W_{ij}$  der Keramik A1 für Röntgen- und Neutronenbeugung und der Keramiken A2 ( $^{nat}\text{N}$ ) und A3 ( $^{15}\text{N}$ ) für Neutronenbeugung.

Abbildung 6.2 zeigt die Paarkorrelationsfunktionen  $G(r)$  der Keramik A1 für Röntgen- und Neutronenbeugung und die Paarkorrelationsfunktionen  $G(r)$  der Keramiken A2 ( $^{nat}\text{N}$ ) und A3 ( $^{15}\text{N}$ ) für Neutronenbeugung. Bei den Röntgenbeugungsexperimenten sind die Maxima bei  $1.42 \text{ \AA}$  und  $2.46 \text{ \AA}$  nicht zu sehen, die bei der Neutronenbeugung jeweils deutlich vorhanden sind. Bei  $1.73 \text{ \AA}$  weisen alle vier Paarkorrelationsfunktionen ein Maximum auf. Ein viertes Maximum ist in der Neutronenkurve bei  $2.84 \text{ \AA}$  vorhanden, in der Röntgenkurve existiert ein weiteres Maximum bei  $2.92 \text{ \AA}$ . Durch die Kontrastvariation und Vergleich mit den Wichtungsfaktoren  $W_{ij}$  in Tabelle 6.1 können diese Korrelationen nun zugeordnet werden:

- Die beiden Maxima bei  $1.42 \text{ \AA}$  und  $2.46 \text{ \AA}$  sind in der Röntgenbeugungskurve nicht vorhanden und stammen daher von C-C- oder N-N-Korrelationen. In der Paarkorrelationsfunktion der Keramik A3 (mit  $^{15}\text{N}$ ) sind diese Maxima im Vergleich zur Paarkorrelationsfunktion der Keramik A2 (mit  $^{nat}\text{N}$ ) erhöht, was bedeutet, dass diese nicht N-Korrelationen zuzuschreiben sind, sondern es müssen hier C-C-Korrelationen vorliegen.

- Das Maximum bei 1.73 Å ist bei beiden Strahlungsarten vorhanden, und deutet daher auf eine Si-N-Korrelation hin. Die Verkleinerung des Maximums bei Kontrastvariation mit  $^{15}\text{N}$  bestätigt dessen Erklärung durch eine Si-N-Korrelation.
- Bei 2.84 Å ist ein Maximum nur in der Neutronenkurve vorhanden. Dies bedeutet wieder, dass es sich nur um eine C-C- oder N-N-Korrelation handeln kann. Da dieses Maximum bei der Keramik A3 (mit  $^{15}\text{N}$ ) etwas erniedrigt ist, stammt es von einer N-N-Korrelation.
- Das Maximum bei 2.92 Å existiert nur in der Röntgenkurve und stammt daher von Si-Si-Korrelationen. Da Si-C- und Si-N-Korrelationen in der Neutronenbeugung ebenfalls sichtbar sein sollten, liegt hier eine Si-Si-Korrelation vor.

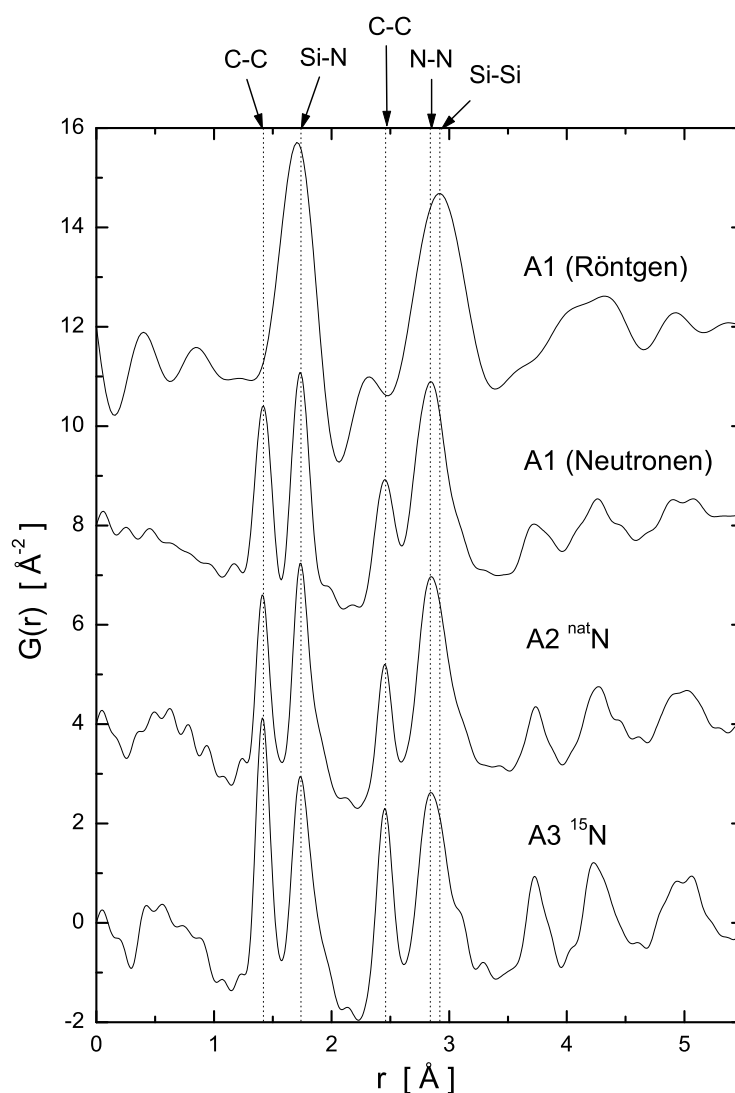


Abb. 6.2: Totale Paarkorrelationsfunktionen und Kontrastvariation mit Röntgen- und Neutronenbeugung und Neutronenbeugung mit Isotopensubstitution ( $^{\text{nat}}\text{N} \Leftrightarrow ^{15}\text{N}$ ).

Somit wird es schon durch die Kontrastvariation mit Röntgen- und Neutronenbeugung und der Neutronenbeugung mit Isotopensubstitution möglich, die einzelnen Maximas in den Paarkorrelationsfunktionen  $G(r)$  der Keramiken den verschiedenen Korrelationen zuzuordnen [18]. Eine Erhärtung der hier getroffenen Befunde liefert ein Vergleich der durch die Kontrastvariation identifizierten Korrelationen und der zugehörigen gemessenen Abstände  $r_{ij}$  mit den verwandten kristallinen Phasen  $\text{Si}_3\text{N}_4$  und Graphit (Kapitel 6.1.2.1, Tabelle 6.2).

Am Ende dieses Kapitels soll ein Vergleich der Qualität der mit Röntgenbeugung und mit Neutronenbeugung erhaltenen Messkurven gezeigt werden, der für den weiteren Verlauf dieser und folgender Arbeiten von Bedeutung ist. In Abbildung 6.3 sind die totalen Strukturaktoren der Keramik A1 für Neutronen- und Röntgenbeugung dargestellt. Bei der Neutronenmessung kann ein Bereich von  $0.7 \text{ \AA}^{-1} \leq q \leq 50 \text{ \AA}^{-1}$  gemessen werden, während bei den Röntgenmessungen selbst mit der kurzwelligen Ag-Strahlung nur ein Bereich von  $0.6 \text{ \AA}^{-1} \leq q \leq 20 \text{ \AA}^{-1}$  zugänglich ist. Außerdem wird bei der Neutronenbeugung mit einer Messzeit von 6 Stunden eine deutlich bessere Statistik erreicht als bei einer Röntgenmessung mit einer Messzeit von zwei Wochen. Im Strukturfaktor der Neutronenbeugung ist bis zu  $q \approx 30 \text{ \AA}^{-1}$  noch Strukturinformation vorhanden, d. h. bei der Abbruchbedingung für die Fouriertransformation sollte ein Wert  $q_{max} > 30 \text{ \AA}^{-1}$  gewählt werden, um keine Information

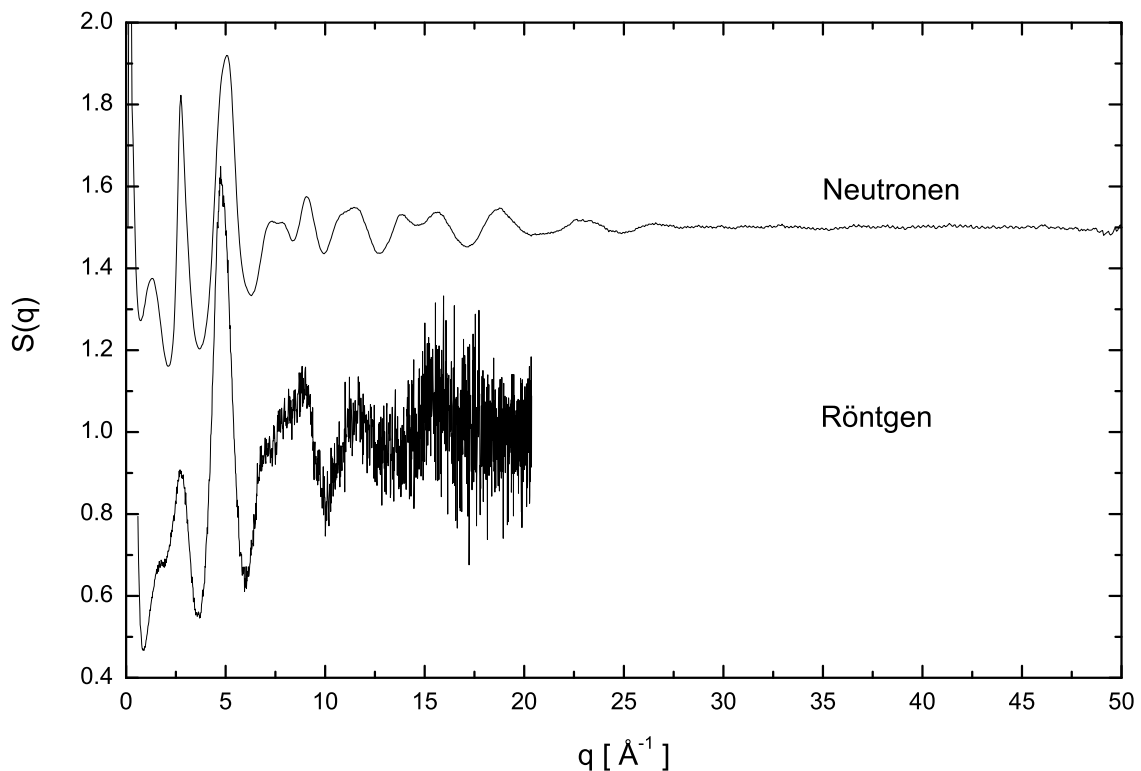


Abb. 6.3: Totale Strukturaktoren  $S(q)$  der amorphen Keramik A1 gemessen mit Neutronen- und Röntgenbeugung.

zu verlieren. Bei der Röntgenbeugung ist dies nicht möglich, da maximal  $q \approx 18 \text{ \AA}^{-1}$  verwendet werden kann. Dies hat eine geringere Auflösung  $\Delta r = 2\pi/q_{max}$  in der Paarkorrelationsfunktion  $G(r)$  der Röntgenbeugung zur Folge, wie z. B. in Abbildung 6.2 deutlich wird. Die Konsequenz dieses Verhaltens ist, dass bei der Methode der Kontrastvariation die Röntgenmessung zwar qualitativ zur Identifizierung von Korrelationen verwendet werden kann, jedoch eine quantitative Kombination mit der Neutronenmessung (z. B. Differenzverfahren) nicht möglich ist. In dieser Arbeit wurden deshalb größtenteils Neutronenexperimente zur Untersuchung der Keramiken verwendet. Eine Lösung dieser Problematik in weiterführenden Arbeiten kann durch Röntgenmessungen mit Synchrotronstrahlung erfolgen, die hohe Zählraten liefert und kurze Wellenlängen, d. h. große Werte von  $q_{max}$  erlaubt.

## 6.1.2 Weitwinkelbeugung an Si-C-N-Keramiken

### 6.1.2.1 Si-C-N-Keramiken im Konodendreieck C-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-SiC

#### *Zweiphasigkeit*

Die Abhängigkeit der atomaren Struktur der amorphen Keramiken von ihrer chemischen Zusammensetzung wurde in einem weiten Bereich des Phasendreiecks C-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-SiC (Abbildung 5.2) untersucht. Abbildung 6.4 zeigt die totalen Strukturformfaktoren  $S(q)$  der Keramiken, die mit Neutronenbeugung ermittelt wurden. Die Keramik A1 liegt auf der Konode C-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Die Kurven sind von oben nach unten mit ansteigendem C:Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-Gehalt angeordnet. Bei den Keramiken A2, A3, A4, A6 und A7 sind zusätzlich die Strukturformfaktoren der bei 1400°C getemperten Keramiken eingezeichnet (- - -). Auf die Temperaturbehandlung wird in Kapitel 6.1.2.5 eingegangen. Im unteren Bereich des Diagramms sind die Kurven von amorphem Kohlenstoff (a-C) (—) und amorphem Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (- · -) mit aufgenommen. Beim Vergleich der Strukturformfaktoren von amorphem Kohlenstoff und amorphem Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> mit den Strukturformfaktoren der Si-C-N-Keramiken ist deutlich zu erkennen, dass sich die Strukturformfaktoren der Keramiken als gewichtete Überlagerung von amorphem Kohlenstoff und amorphem Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> darstellen lassen. Die kohlenstoffreicheren Keramiken A2-A4 zeigen bei  $q \sim 3 \text{ \AA}^{-1}$  und  $q \sim 5 \text{ \AA}^{-1}$  eine Aufspaltung in je zwei Maxima, die mit den Reflexen dieser beiden Anteile übereinstimmt. Der erste Kohlenstoffreflex bei  $q \sim 1.8 \text{ \AA}^{-1}$ , der dem Abstand zwischen Kohlenstoffebenen in Graphit entspricht (002), ist bei den Keramiken nach links verschoben und stark verbreitert. Dies bedeutet, dass die Ebenen einen größeren Abstand aufweisen, als im amorphen Kohlenstoff und noch eine weniger definierte Anordnung besitzen. Mit abnehmendem C:Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-Gehalt nehmen die Kohlenstoff-Reflexe immer weiter ab und es sind nur noch Anteile von amorphem Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> zu sehen (A5, A6, A7). Im Bereich sehr kleiner  $q$ -Werte ist ein Kleinwinkelsignal zu sehen, was ebenfalls darauf hin deutet, dass die Si-C-N-Keramiken bereits nach der Thermolyse in zwei amorphe Phasen separiert sind.

In Abbildung 6.5 sind die durch Fouriertransformation aus den Strukturformfaktoren  $S(q)$  (Abbildung 6.4) gewonnenen Paarkorrelationsfunktionen  $G(r)$  der Si-C-N-Keramiken dargestellt. Zum Vergleich sind auch hier die Paarkorrelationsfunktionen  $G(r)$  von amorphem Kohlenstoff und amorphem Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> mit aufgenommen. Die Zweiphasigkeit der amorphen Si-C-N-Keramiken wird in den  $G(r)$ -Kurven besonders deutlich: Wie die Strukturformfaktoren sind sie als Überlagerung der Kurven von amorphem Kohlenstoff (a-C) und amorphem Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> deutbar. In den kohlenstoffreicheren Keramiken sind Paarkorrelationen vorhanden, die den Abständen in amorphem Kohlenstoff entsprechen (1.42 Å, 2.46 Å, 2.83 Å, ...). Diese Korrelationen nehmen mit kleinerem C:Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-Verhältnis ab, bis schließlich in der Keramik A6 nur noch Korrelationen vorhanden sind, die amorphem Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> entsprechen (1.73 Å, 2.84 Å).



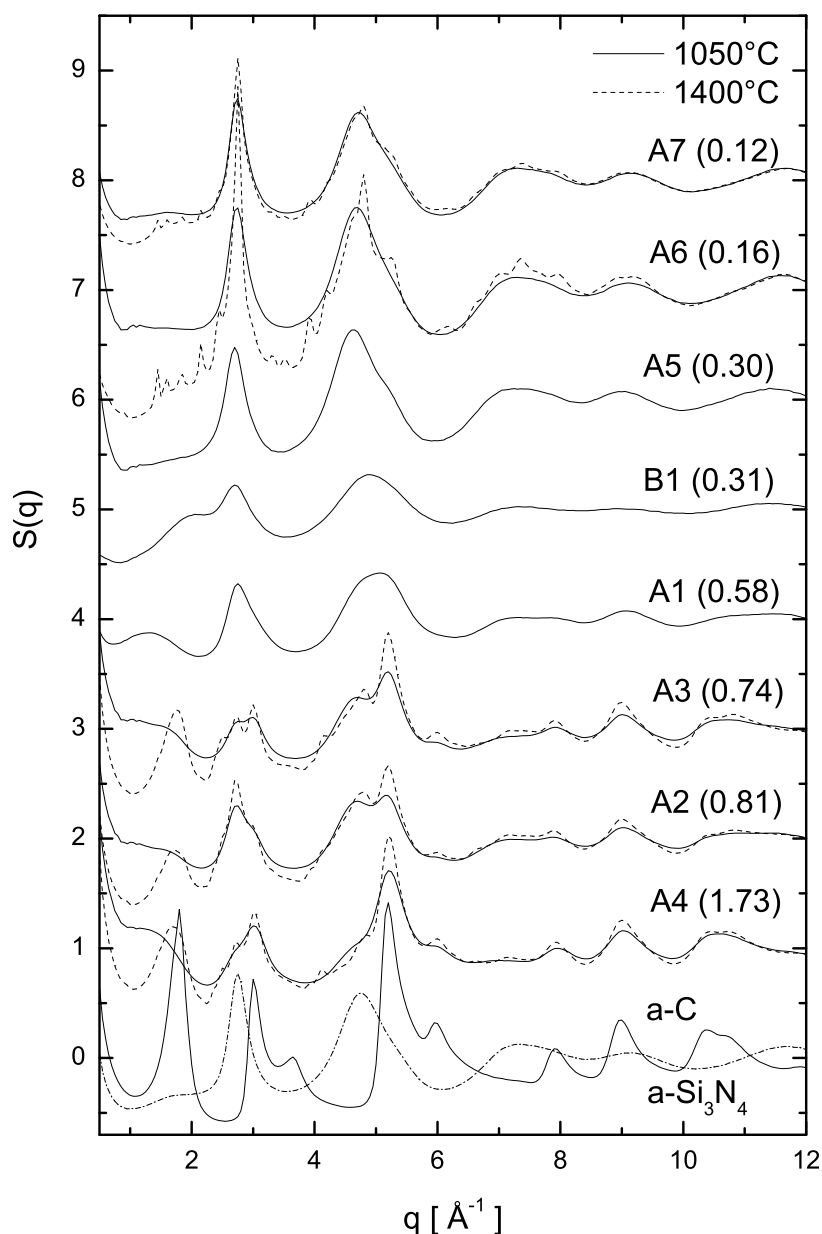


Abb. 6.4: Totale Strukturformfaktoren  $S(q)$  der amorphen Si-C-N-Keramiken mit Neutronenbeugung. Die Kurven sind von oben nach unten mit steigendem C:Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-Gehalt angeordnet (Werte in Klammern). Zum Vergleich sind unten die Strukturformfaktoren von amorphem Kohlenstoff (a-C) (—) und amorphem Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (- · -) mit aufgenommen.

### Si-C-Bindungen

Bei den Keramiken im Konodendreieck C-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-SiC weisen das zweite und das vierte Maximum (1.73 Å, 2.84 Å) in den Paarkorrelationsfunktionen  $G(r)$  im Vergleich zur Keramik A1 auf der Konode C-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> eine zusätzliche Schulter bei größeren Abständen auf (Keramiken A2 und A3 in Abbildung 6.5 und Abbildung 6.6, oberes Teilbild). In diesem Bereich des Phasendreiecks existieren in den Proben zusätzlich Si-C-Bindungen, da das Si:N-Verhältnis nicht mehr dem von Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> entspricht [22]. Si-C-Abstände treten in kristallinem SiC auf bei

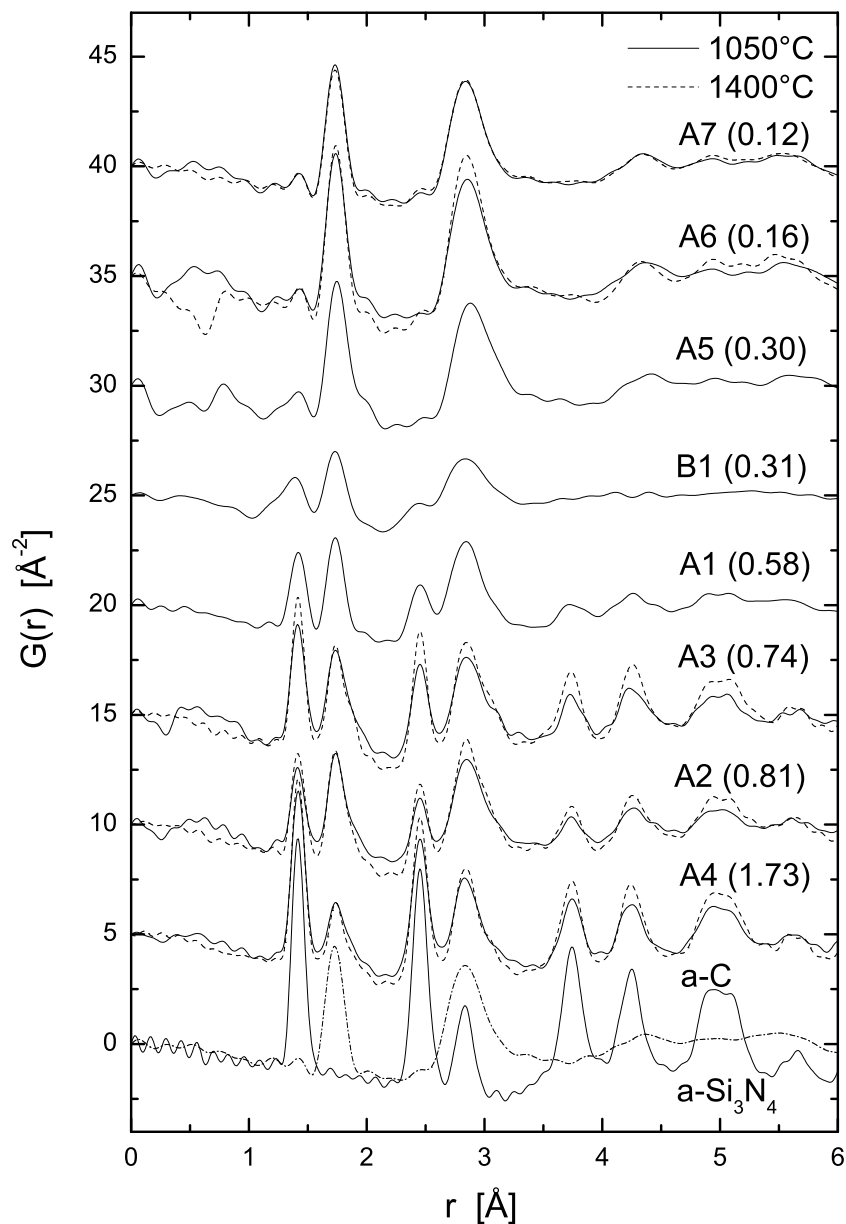


Abb. 6.5: Totale Paarkorrelationsfunktionen  $G(r)$  der amorphen Si-C-N-Keramiken mit Neutronenbeugung. Die Kurven sind von oben nach unten mit steigendem C:Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-Gehalt angeordnet (Werte in Klammern). Zum Vergleich sind unten die Paarkorrelationsfunktionen von amorphem Kohlenstoff (a-C) (—) und amorphem Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (- · -) mit aufgenommen.

1.89 Å, 3.06 Å und 3.61 Å. Die ersten beiden Abstände stimmen jeweils gut mit der Lage der zusätzlichen Schulter überein. Da in den Paarkorrelationsfunktionen  $G(r)$  keine Si-C-Bindungsabstände bei 3.61 Å auftreten, die beim Vorliegen einer separierten amorphen SiC-Phase erwartet würden, existieren offenbar nur Si-C-Bindungen innerhalb von einzelnen Tetraedern. Dies weist darauf hin, dass SiC nicht in getrennten Bereichen vorliegt, sondern dass die zusätzlichen Kohlenstoffatome auf den Stickstoffplätzen der SiN<sub>4</sub>-Tetraeder eingebaut

sind. Es liegen also gemischte  $\text{Si}(\text{C},\text{N})_4$ -Tetraeder vor. Dies wurde auch bei Festkörper-NMR-Untersuchungen gefunden [11, 12]. Aufgrund der Dreibindigkeit von Stickstoff und der Vierbindigkeit von Kohlenstoff hat diese Phase die Bruttoformel  $\text{Si}_{3+[1/4]x}\text{N}_{4-x}\text{C}_x$ , die im Folgenden der Einfachheit halber mit  $\text{Si}_3(\text{C},\text{N})_4$  bezeichnet wird.

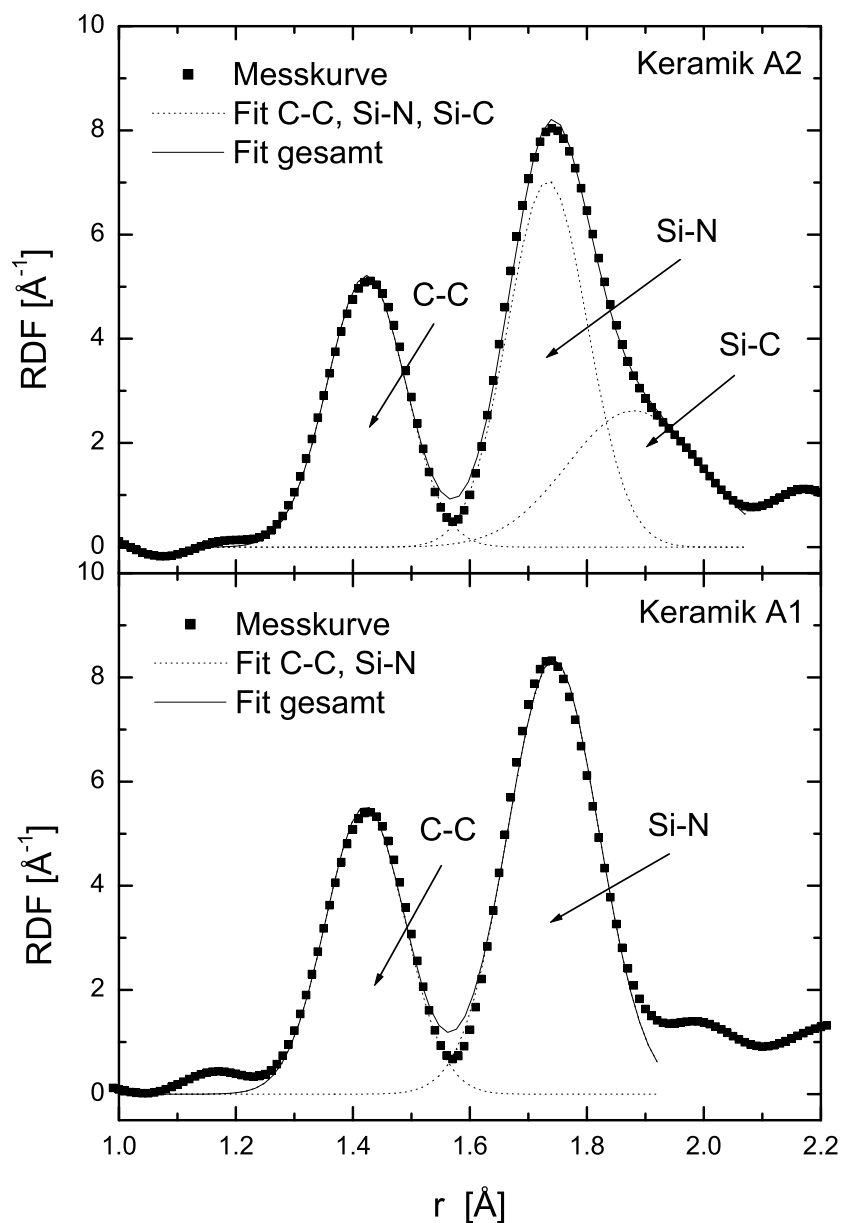


Abb. 6.6: RDF-Funktion zur Berechnung der Koordinationszahlen  $Z_{ij}$  mit einer Anpassung an eine Gauß-Funktion. Die untere Kurve zeigt die Keramik A1, deren Zusammensetzung auf der Konode  $\text{C-Si}_3\text{N}_4$  liegt, die obere Kurve zeigt die  $\text{Si-C-N}$ -Keramik A2, die im Konodendreieck liegt. Beim zweiten Maximum wurde zusätzlich ein  $\text{Si-C}$ -Anteil mit berücksichtigt.

### ***Strukturelle Parameter und Vergleich mit kristallinen Phasen***

In Kapitel 4.2.1 wurde gezeigt, dass die Koordinationszahl  $Z_{ij}$  aus der Fläche  $A_{ij}$  unter einem Maximum der radialen Verteilungsfunktion RDF berechnet werden kann (Gleichung 4.15). Die Koordinationszahl  $Z_{ij}$  gibt an, wieviele Atome der Sorte  $j$  um ein Zentralatom der Sorte  $i$  angeordnet sind. Zur Bestimmung der Fläche  $A_{ij}$  wurden die jeweiligen Maximas in der RDF-Funktion mit einer Gauß-Funktion angepasst (siehe das Beispiel in Abbildung 6.6). Im Bereich innerhalb des Konodendreiecks C-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-SiC wurden dabei beim zweiten und vierten Maximum jeweils zwei Gauß-Funktionen angepasst, um den Anteil an Si-C-Korrelationen in den Keramiken mit zu berücksichtigen. Die Abstände  $r_{ij}$  und die Koordinationszahlen  $Z_{ij}$  für die verschiedenen Si-C-N-Keramiken sind in Tabelle 6.2 angegeben. Zum Vergleich sind im oberen Teil der Tabelle die Werte für amorphen Kohlenstoff, für amorphes Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> und für die kristallinen Phasen Graphit,  $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> und SiC angegeben. Die atomaren Abstände in den amorphen Si-C-N-Keramiken stimmen gut mit den Abständen für kristallines Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> bzw. Graphit überein. Dies liegt daran, dass die Elemente Si, C und N kovalente Bindungen eingehen und somit definierte Bindungsabstände und -winkel im Bereich nächster Nachbarn auftreten. Die Koordinationszahlen der C-C-Bindungen bei 1.42 Å und 2.46 Å sind jeweils kleiner als in Graphit (1.42 Å:  $Z_{CC}=3$ ; 2.46 Å:  $Z_{CC}=6$ ). Sie zeigen jedoch keine systematische Abhängigkeit von der chemischen Zusammensetzung der Keramiken. Das bedeutet, dass die Kohlenstoffatome nicht statistisch in der Keramik verteilt sind, sondern in separierten Kohlenstoff-Bereichen vorliegen, da im Fall statistischer Verteilung die Koordinationszahl  $Z_{CC}$  systematisch mit steigendem C-Gehalt zunehmen müsste. Das die Koordinationszahlen kleiner sind als in der kristallinen Graphit-Phase kommt dadurch zustande, dass die Kohlenstoffatome am Rand dieser Bereiche weniger nächste Kohlenstoffatome besitzen. Die Koordinationszahlen liefern also einen weiteren Hinweis dafür, dass die Keramiken nach der Thermolyse bereits phasensepariert sind.

Die Koordinationszahlen der Si-N-Bindungen bei 1.73 Å liegen zwischen 2.1 und 3.7 und sind damit kleiner als der Wert in kristallinem Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ( $Z_{SiN}=4$ ). Eine Addition der Koordinationszahlen  $Z_{SiN}$  bei 1.73 Å und  $Z_{SiC}$  bei 1.89 Å liefert jedoch Werte um 4. Dies bestätigt, dass gemischt-kordinierte Si(C,N)<sub>4</sub>-Tetraeder vorliegen.

|   |      |            |                    |      |            |                   |
|---|------|------------|--------------------|------|------------|-------------------|
| Graphit [74]                                  | C-C  |            |                    | C-C  | C-C        |                   |
| $r_{ij}$ [Å]                                  | 1.42 |            |                    | 2.46 | 2.84       |                   |
| $Z_{ij}$                                      | 3    |            |                    | 6    | 3          |                   |
| a-C   | C-C  |            |                    | C-C  | C-C        |                   |
| $r_{ij}$ [Å]                                  | 1.42 |            |                    | 2.46 | 2.83       |                   |
| $Z_{ij}$                                      | 2.0  |            |                    | 4.1  | 2.3        |                   |
| $\alpha$ -Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> [75] |      | Si-N       |                    | N-N  | N-N        | Si-Si             |
| $r_{ij}$ [Å]                                  |      | 1.71, 1.79 |                    | 2.58 | 2.81, 2.94 | 2.72-3.15         |
| $Z_{ij}$                                      |      | 2, 2       |                    | 1.5  | 1.75, 7.5  | 8                 |
| a-Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>              |      | Si-N       |                    |      | N-N        |                   |
| $r_{ij}$ [Å]                                  |      | 1.73       |                    |      | 2.84       |                   |
| $Z_{ij}$                                      |      | 3.14       |                    |      | 5.81       |                   |
| kubisches SiC [76]                            |      |            | Si-C               |      |            | Si-Si,C-C         |
| $r_{ij}$ [Å]                                  |      |            | 1.89               |      |            | 3.06              |
| $Z_{ij}$                                      |      |            | 4                  |      |            | 12                |
|   | C-C  | Si-N       | Si-C <sup>a)</sup> | C-C  | N-N        | C-C <sup>a)</sup> |
| A8 1200°C                                     |      |            |                    |      |            |                   |
| $r_{ij}$ [Å]                                  |      | 1.74       |                    |      | 2.84       |                   |
| $Z_{ij}$                                      |      | 2.1        |                    |      | 5.8        |                   |
| A8 1400°C                                     |      |            |                    |      |            |                   |
| $r_{ij}$ [Å]                                  |      | 1.74       |                    |      | 2.84       |                   |
| $Z_{ij}$                                      |      | 3.1        |                    |      | 8.1        |                   |
| A7 1200°C                                     |      |            |                    |      |            |                   |
| $r_{ij}$ [Å]                                  |      | 1.74       |                    |      | 2.84       |                   |
| $Z_{ij}$                                      |      | 3.3        |                    |      | 6.7        |                   |
| A7 1400°C                                     |      |            |                    |      |            |                   |
| $r_{ij}$ [Å]                                  |      | 1.74       |                    |      | 2.84       |                   |
| $Z_{ij}$                                      |      | 3.1        |                    |      | 6.4        |                   |
| A6 1050°C                                     |      |            |                    |      |            |                   |
| $r_{ij}$ [Å]                                  |      | 1.74       |                    |      | 2.86       |                   |
| $Z_{ij}$                                      |      | 3.6        |                    |      | 7.6        |                   |
| A6 1400°C                                     |      |            |                    |      |            |                   |
| $r_{ij}$ [Å]                                  |      | 1.74       |                    |      | 2.86       |                   |
| $Z_{ij}$                                      |      | 3.6        |                    |      | 8.3        |                   |
| A5 1050°C                                     |      |            |                    |      |            |                   |
| $r_{ij}$ [Å]                                  |      | 1.75       |                    |      | 2.85       |                   |
| $Z_{ij}$                                      |      | 2.9        |                    |      | 8.4        |                   |

Tab. 6.2: Atomare Abstände  $r_{ij}$  und Koordinationszahlen  $Z_{ij}$  für die Si-C-N-Keramiken A1 bis A8 und B1 und von den amorphen Phasen a-C und a-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> sowie die der kristallinen Phasen Graphit,  $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> und SiC. Die Zusammensetzungen der Keramiken sind in Tabelle 5.3 aufgelistet.

<sup>a)</sup> Dieser Si-C und C-C Abstand wird Si(C,N)<sub>4</sub>-Tetraedern zugeschrieben.

|                  | C-C  | Si-N | Si-C <sup>a)</sup> | C-C  | N-N  | C-C <sup>a)</sup> |
|------------------|------|------|--------------------|------|------|-------------------|
| <b>A1 1050°C</b> |      |      |                    |      |      |                   |
| $r_{ij}$ [Å]     | 1.42 | 1.74 |                    | 2.45 | 2.84 |                   |
| $Z_{ij}$         | 2.8  | 3.7  |                    | 5.51 | 8.27 |                   |
| <b>B1</b>        |      |      |                    |      |      |                   |
| $r_{ij}$ [Å]     | 1.42 | 1.73 | 2.00               | 2.41 | 2.81 | 3.08              |
| $Z_{ij}$         | 2.8  | 3.2  | 2.4                | 6.5  | 4.7  | 5.2               |
| <b>A2 1050°C</b> |      |      |                    |      |      |                   |
| $r_{ij}$ [Å]     | 1.42 | 1.74 | 1.90               | 2.46 | 2.86 | 3.11              |
| $Z_{ij}$         | 1.9  | 3.0  | 1.2                | 3.0  | 9.7  | 2.2               |
| <b>A2 1400°C</b> |      |      |                    |      |      |                   |
| $r_{ij}$ [Å]     | 1.42 | 1.73 | 1.83               | 2.46 | 2.85 | 3.07              |
| $Z_{ij}$         | 2.4  | 2.7  | 1.5                | 4.8  | 9.4  | 2.6               |
| <b>A3 1050°C</b> |      |      |                    |      |      |                   |
| $r_{ij}$ [Å]     | 1.42 | 1.73 | 1.89               | 2.46 | 2.86 | 3.14              |
| $Z_{ij}$         | 2.1  | 2.6  | 1.1                | 3.6  | 14.9 | 3.5               |
| <b>A3 1400°C</b> |      |      |                    |      |      |                   |
| $r_{ij}$ [Å]     | 1.42 | 1.74 | 1.88               | 2.46 | 2.85 | 3.08              |
| $Z_{ij}$         | 2.3  | 3.2  | 0.9                | 4.4  | 14.7 | 2.6               |
| <b>A4 1050°C</b> |      |      |                    |      |      |                   |
| $r_{ij}$ [Å]     | 1.42 | 1.74 | 1.89               | 2.45 | 2.85 | 3.15              |
| $Z_{ij}$         | 2.4  | 2.6  | 0.5                | 4.2  | 13.4 | 2.3               |
| <b>A4 1400°C</b> |      |      |                    |      |      |                   |
| $r_{ij}$ [Å]     | 1.42 | 1.74 | 1.89               | 2.45 | 2.85 | 3.08              |
| $Z_{ij}$         | 2.7  | 2.3  | 0.9                | 5.2  | 11.3 | 1.7               |

Fortsetzung Tab. 6.2

### 6.1.2.2 Quantitative Aufteilung in die Anteile amorpher Kohlenstoff und amorphes $\text{Si}_3\text{N}_4$

Die Weitwinkelergebnisse zeigen, dass amorphe Si-C-N-Keramiken schon nach der Thermolyse in zwei amorphe Phasen separiert sind, nämlich in amorphem Kohlenstoff (a-C) und eine amorphe  $\text{Si}_3(\text{C},\text{N})_4$ -Phase. Wenn man annimmt, dass die Struktur dieser Phasen nicht von ihrem Mengenanteil in der Keramik abhängt, lässt sich eine besondere Methode der Kontrastvariation, die sogenannte Konzentrationsmethode, anwenden, um die partiellen Strukturfaktoren beider Phasen zu ermitteln. Dabei werden die Wichtungsfaktoren  $W_C$  und  $W_{\text{Si}_3\text{N}_4} = 1 - W_C$  dieser Phasen im totalen Strukturfaktor nicht durch die Variation von Streulängen, sondern durch die Variation der Konzentrationen verändert. Für den totalen Strukturfaktor gilt:

$$S(q) = W_C \cdot S_C(q) + (1 - W_C) \cdot S_{\text{Si}_3\text{N}_4}(q) \quad (6.1)$$

Damit können aus zwei Experimenten mit zwei Keramiken mit unterschiedlichem Kohlenstoffgehalt die partiellen Strukturfaktoren  $S_C(q)$ ,  $S_{\text{Si}_3\text{N}_4}(q)$  und die partiellen Paarkorrelationsfunktionen  $G_C(r)$ ,  $G_{\text{Si}_3\text{N}_4}(r)$  bestimmt werden. Für die Keramik A2 ergeben sich für die Wichtungsfaktoren  $W_C=0.35$  und  $W_{\text{Si}_3\text{N}_4}=0.65$  und für die kohlenstoffreichere Keramik A4  $W_C=0.53$  und  $W_{\text{Si}_3\text{N}_4}=0.47$ .

Die aus den totalen Paarkorrelationsfunktionen  $G(r)$  der bei  $1400^\circ\text{C}/16\text{h}$  geglühten Keramiken A2 ( $\text{C}:\text{Si}_3\text{N}_4=0.81$ ) und A4 ( $\text{C}:\text{Si}_3\text{N}_4=1.73$ ) berechneten partiellen Paarkorrelationsfunktionen  $G_C(r)$  und  $G_{\text{Si}_3\text{N}_4}(r)$  sind in Abbildung 6.7 dargestellt (—). Sie stimmen sehr gut mit den Paarkorrelationsfunktionen überein, die mit Neutronenbeugung an amorphem Kohlenstoff und amorphem  $\text{Si}_3\text{N}_4$  ermittelt wurden (- - -, vgl. Abbildung 6.5). Der Befund, dass sich die Si-C-N-Keramiken aus amorphem Kohlenstoff und amorphem  $\text{Si}_3(\text{C},\text{N})_4$  zusammensetzen, wird also durch die mögliche Zerlegung der Paarkorrelationsfunktion in zwei Strukturanteile quantitativ bestätigt.

### 6.1.2.3 Si-C-N-Keramik im Konodendreieck SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-Si

Um den gesamten Konzentrationsbereich C-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-Si (Abbildung 5.2) abzudecken, wurde zusätzlich eine Keramik (A8) im Konodendreieck SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-Si hergestellt und untersucht. Im Bereich C-N-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ist es nicht möglich, stabile Precursor-Keramiken herzustellen, da bei einer Temperaturbehandlung Stickstoff die Keramik verlässt und diese Keramiken deshalb nach der Thermolyse immer auf der Konode C-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> liegen. Die Herstellung einer Keramik auf der Konode SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> war nicht möglich. Die Keramik A7 lag nach der Thermolyse im Konodendreieck C-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-SiC.

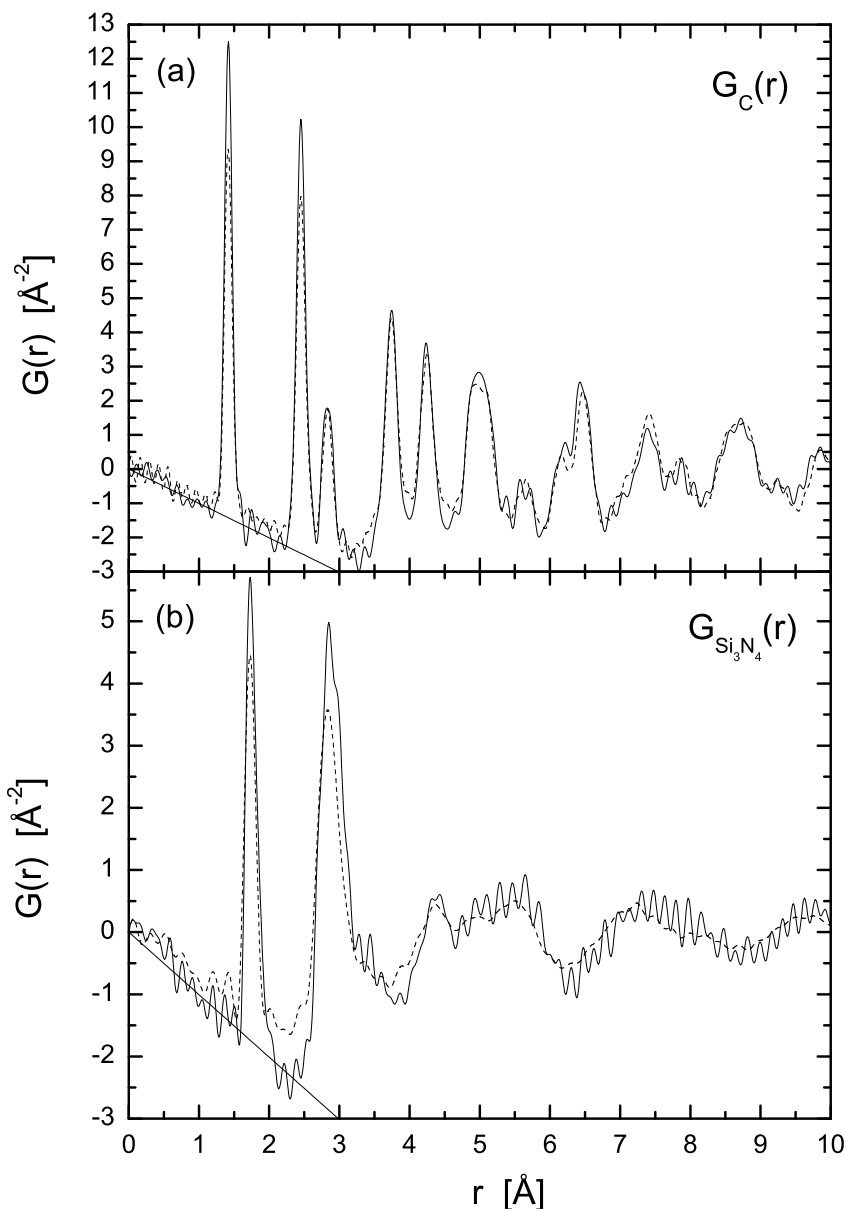


Abb. 6.7: Partielle Paarkorrelationsfunktionen  $G_C(r)$  (a) und  $G_{Si_3N_4}(r)$  (b), die aus den totalen Paarkorrelationsfunktionen der bei  $1400^\circ\text{C}/16\text{h}$  geglühten Keramiken A2 und A4 berechnet wurden (—). Die mit Neutronenbeugung gemessenen Paarkorrelationsfunktionen von amorphem Kohlenstoff (a-C) und amorphem  $Si_3N_4$  sind zum Vergleich eingezeichnet (- - -). Die kurzwelligen Oszillationen in den Paarkorrelationsfunktionen haben keine strukturelle Bedeutung, sondern rühren vom Abbrucheffekt bei der Fouriertransformation her.

In Abbildung 6.8 ist der Strukturfaktor  $S(q)$  der Keramik A8 im Vergleich zu amorphem  $Si_3N_4$  und amorphem Kohlenstoff dargestellt. Zusätzlich ist der Strukturfaktor der bei  $1400^\circ\text{C}$  getemperten Keramik eingezeichnet (- - -). Auf die Temperaturbehandlung wird in Kapitel 6.1.2.5 eingegangen.



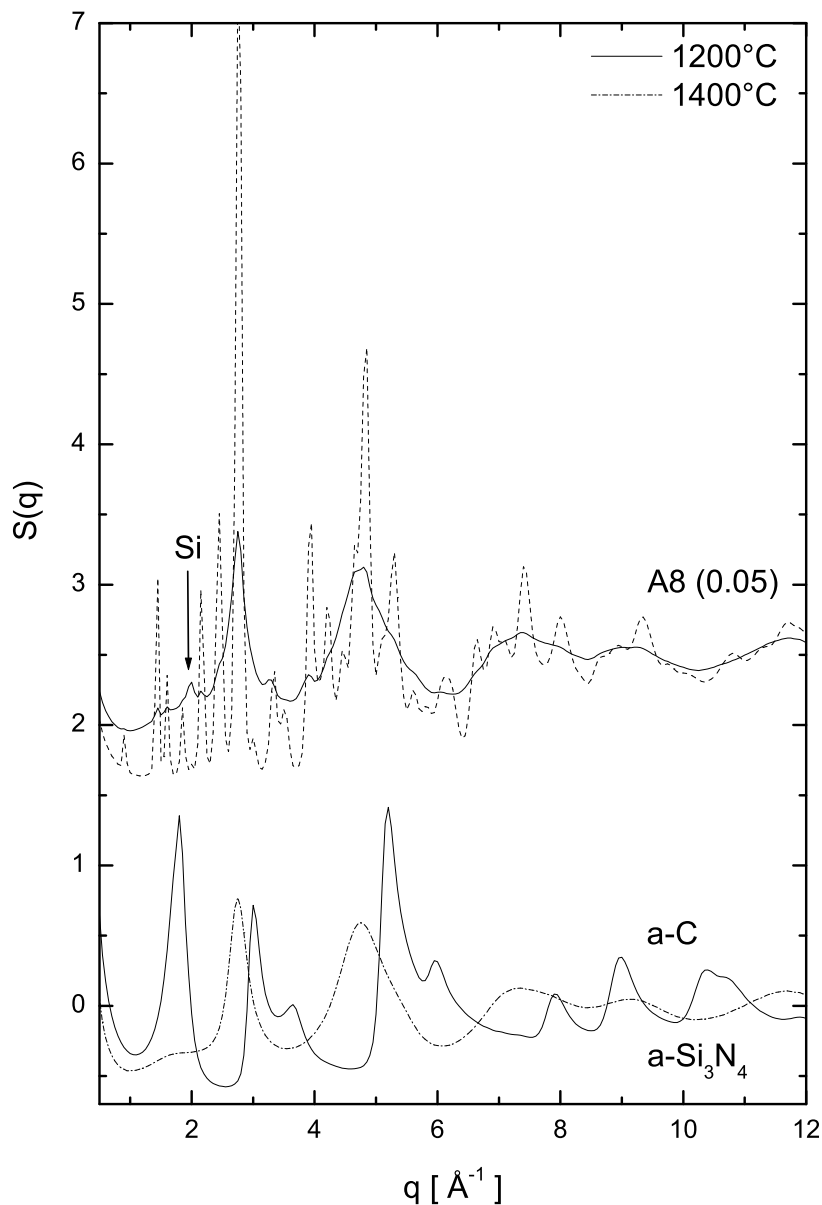


Abb. 6.8: Totaler Strukturfaktor  $S(q)$  der amorphen Si-C-N-Keramik A8 im Konodendreieck SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-Si mit Neutronenbeugung. Bei dieser Keramik sind schon nach der Thermolyse bei 1200°C kristalline Reflexe von Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> angedeutet. Zum Vergleich sind unten die Strukturfaktoren von amorphem Kohlenstoff (a-C) (—) und amorphem Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (- · -) mit aufgenommen. Der Pfeil zeigt die Lage des (111) Reflexes für Silizium.

Der Strukturfaktor  $S(q)$  der Keramik stimmt sehr gut mit dem Strukturfaktor von amorphem Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> überein. Jedoch sind in der Keramik A8 schon bei der Thermolysetemperatur von 1200°C geringe kristalline Anteile von Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> vorhanden. Bei  $q \sim 2 \text{ \AA}^{-1}$  ist ein breiter Reflex vorhanden, der mit dem (111) Reflex in Silizium übereinstimmt ( $2.02 \text{ \AA}$ ). Eine amorphe Kohlenstoffphase ist nicht zu sehen.

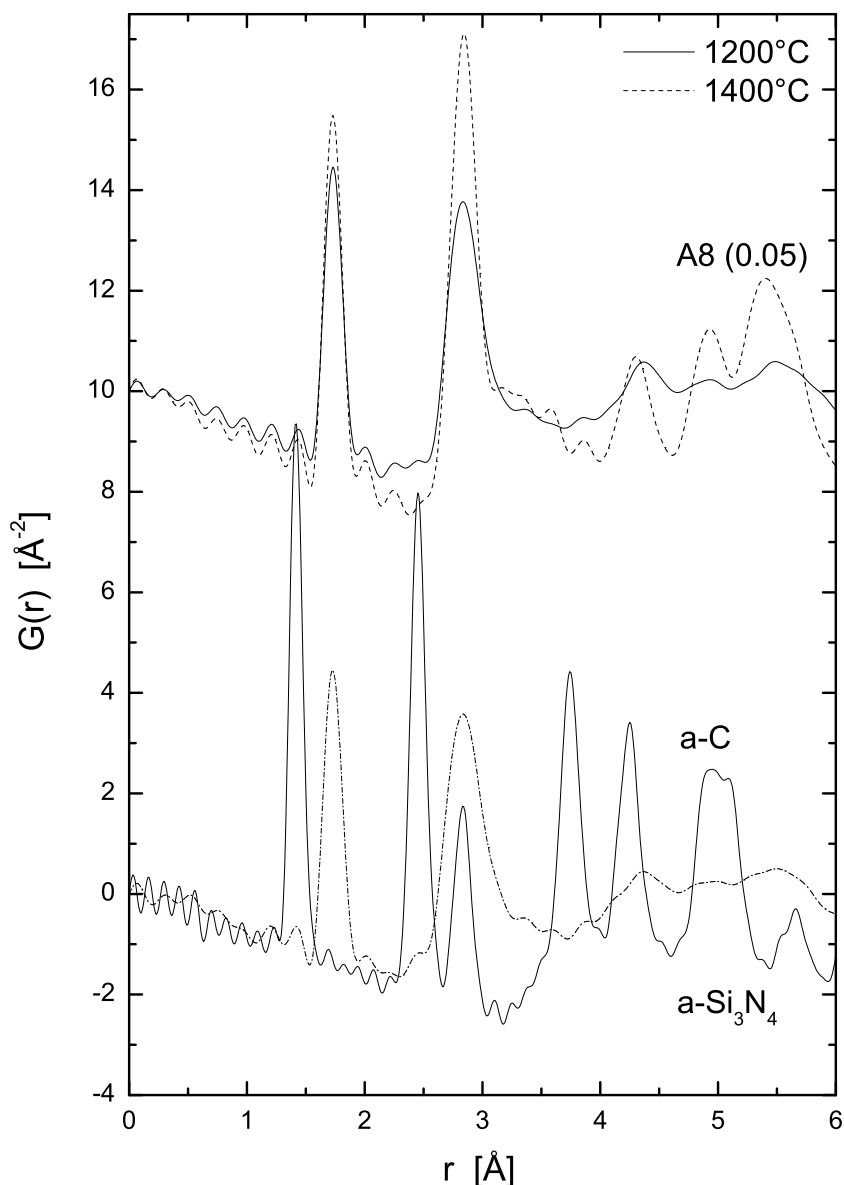


Abb. 6.9: Totale Paarkorrelationsfunktion  $G(r)$  der amorphen Si-C-N-Keramik A8 im Koordinatendreieck SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-Si mit Neutronenbeugung. Zum Vergleich sind unten die Paarkorrelationsfunktionen von amorphem Kohlenstoff (a-C) (—) und amorphem Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (- · -) mit aufgenommen.

Abbildung 6.9 zeigt die Paarkorrelationsfunktion  $G(r)$  der Keramik A8. In der Paarkorrelationsfunktion werden keine Abstände beobachtet, die den Si-C-Abständen in kristallinem SiC bei 3.61 Å, 4.36 Å (oder größer) entsprechen würden. Das heißt, es existieren nur Si-C-Bindungen innerhalb eines Tetraeders. Es liegt also keine Separation der amorphen Phasen SiC und Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> vor, sondern die Keramik weist eine gemischte Si<sub>3</sub>(C,N)<sub>4</sub> Struktur auf, die der Struktur von Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> entspricht.

#### 6.1.2.4 Gesputterte Si-C-N-Keramik

Die Abhängigkeit der atomaren Struktur der Si-C-N-Keramiken vom Herstellungsverfahren wurde an einer gesputterten Keramik (B1) untersucht. Beim Sputtern werden einzelne Atome zusammengeführt, bei der Herstellung der Precursor-Keramiken liegen hingegen bereits in den Precursoren Atomgruppen vor. Die gesputterte Probe B1 enthält einen höheren Stickstoffanteil als die Precursor-Keramiken (Abbildung 5.2). Der Strukturfaktor  $S(q)$  und die Paarkorrelationsfunktion  $G(r)$  (Abbildung 6.4 und 6.5) der gesputterten Keramik B1 weisen einen ähnlichen Verlauf auf wie bei den Precursor-Keramiken und fügen sich gut in die Reihe der Keramiken mit steigendem C:Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-Gehalt ein.

Bei einer genaueren Betrachtung des Strukturfaktors sind Unterschiede zu erkennen. Die gesputterte Keramik B1 zeigt keinen Kleinwinkel Effekt wie die Precursor-Keramiken. Außerdem ist das erste Maximum, das bei den kohlenstoffreicheren Precursor-Keramiken bei  $q \sim 1.8 \text{ \AA}^{-1}$  auftritt, bei der gesputterten Probe zu höheren  $q$ -Werten verschoben.

In der Paarkorrelationsfunktion  $G(r)$  stimmt die Lage der ersten vier Maxima mit denen der Precursor-Keramiken weitgehend überein. Ab  $r > 3 \text{ \AA}$  sind keine weiteren Strukturen mehr vorhanden. Dies bedeutet, dass in der gesputterten Keramik im Bereich der atomaren Nahordnung zwar einzelne SiN<sub>4</sub>-Tetraeder und einzelne Kohlenstoffringe als strukturelle Einheiten vorliegen, jedoch noch keine Phasenseparation in größere Bereiche stattgefunden hat. Dies wird dadurch erklärt, dass in den Precursor-Keramiken bereits die Precursoren Struktureinheiten der amorphen Keramik aufweisen und die Atome während der Vernetzung und anschließenden Thermolyse mehr Zeit zur Verfügung und eine größere Beweglichkeit haben und eine Umordnung stattfinden kann.

Es lässt sich somit feststellen, dass die Struktur gesputterter Si-C-N-Keramiken im Bereich nächster Nachbarn der von Precursor-Keramiken gleicht, dass die mittelreichweitige Struktur jedoch unterschiedlich ist. In weiterführenden Arbeiten wäre es interessant, zu untersuchen, ob beim Tempern der gesputterten Si-C-N-Keramiken die Phasenseparation in amorphe C- und Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-Bereiche fortschreitet, d. h. eine Vergrößerung der Phasenbereiche stattfindet.

#### 6.1.2.5 Temperaturbehandlung

Die Strukturfaktoren  $S(q)$  der geglähten Keramiken (Kapitel 5.1.3, Tabelle 5.2) sind in Abbildung 6.4 und Abbildung 6.8 als gestrichelte Kurven eingezeichnet. Die Kurven zeigen einen sehr ähnlichen Verlauf wie bei den ungeglähten Keramiken, jedoch werden die Reflexe etwas schärfer. Dies bedeutet, dass die Reichweite der Korrelationen in den amorphen Keramiken zunimmt. Bei den geglähten kohlenstoffreichen Keramiken ist eine deutlichere Aufspaltung in die phasenseparierten Anteile von amorphem Si<sub>3</sub>(C,N)<sub>4</sub> und amorphem Kohlenstoff zu sehen als bei den ungeglähten Keramiken. Das erste Maximum bei  $q \sim 1.8 \text{ \AA}^{-1}$ ,

welches dem Abstand zwischen 002-Ebenen in amorphem Kohlenstoff zugeordnet werden kann, verschiebt sich zu größeren  $q$ -Werten und nimmt die Gestalt eines ausgeprägten Reflexes an. Die Anordnung der Kohlenstoffebenen in der amorphen Keramik nähert sich somit der in amorphem Kohlenstoff. In der Keramik A6 sind kristalline Anteile von  $\text{Si}_3\text{N}_4$  vorhanden und die Keramik A8 ist bei  $1400^\circ\text{C}$  schon weitgehend kristallisiert. Auf die Kristallisation wird in Kapitel 6.2 eingegangen.

Die Paarkorrelationsfunktionen  $G(r)$  der geglühten Keramiken sind in Abbildung 6.5 und Abbildung 6.9 gestrichelt eingezeichnet. Die Maxima in der Paarkorrelationsfunktion werden nach der Glühung schärfer. Das heißt, die Atompositionen sind nun besser definiert und der Ordnungsgrad nimmt zu. Auch die Zunahme der atomaren Dichte  $\rho_0$  mit der Temperatur (Kapitel 5.1.6) weist darauf hin, dass die Struktur in eine ausgeprägtere Ordnung relaxiert.

#### 6.1.2.6 Zusammenfassung der Weitwinkelbeugungsexperimente an Si-C-N-Keramiken

- Durch Kontrastvariation mit Röntgen- und Neutronenbeugung und Neutronenbeugung mit Isotopensubstitution können die vorhandenen Korrelationen in den Si-C-N-Keramiken individuellen Atompaaren zugeordnet werden.
- Die Si-C-N-Keramiken sind bereits nach der Thermolyse bei  $1050^\circ\text{C}$  in die beiden Phasen amorpher Kohlenstoff und amorphes  $\text{Si}_3(\text{C,N})_4$  entmischt.
- Die Bindungsabstände in Keramiken mit Zusammensetzungen auf der Konode C- $\text{Si}_3\text{N}_4$  entsprechen den Abständen in kristallinem  $\text{Si}_3\text{N}_4$  und Graphit.
- In Keramiken mit Zusammensetzungen im Konodendreieck C- $\text{Si}_3\text{N}_4$ -SiC sind zusätzlich Si-C-Bindungen vorhanden. Es liegt jedoch keine separate SiC-Phase vor; die Kohlenstoffatome sind vielmehr in die amorphe  $\text{Si}_3(\text{C,N})_4$ -Phase eingebaut ( $\text{Si}(\text{C,N})_4$ -Tetraeder), um das Defizit an Stickstoff auszugleichen.
- In Proben mit Zusammensetzungen im Konodendreieck SiC- $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Si findet man schon nach der Thermolyse bei  $1200^\circ\text{C}$  Anteile von kristallinem  $\text{Si}_3\text{N}_4$  und Silizium.
- Gesputterte Si-C-N-Keramiken weisen die gleiche Nahordnung auf wie entsprechende Precursor-Keramiken ( $\text{SiN}_4$ -Tetraeder und Kohlenstoffringe). Sie unterscheiden sich jedoch in der mittelreichweitigen Struktur dadurch, dass keine Phasenseparation in größere Bereiche vorliegt.
- Bei einer Temperaturbehandlung der Si-C-N-Keramiken nimmt die atomare Ordnung in den Keramiken zu. Die phasenseparierten Bereiche aus amorphem Kohlenstoff und amorphem  $\text{Si}_3(\text{C,N})_4$  wachsen an.

### 6.1.3 Strukturmodell für amorphen Kohlenstoff und für die amorphe Kohlenstoffphase in Si-C-N-Keramiken

Neben den Si-C-N-Keramiken wurde mit Neutronenbeugung eine amorphe Kohlenstoffprobe (Goodfellow, LS214621, Glaskohlenstoff) untersucht. Die Paarkorrelationsfunktion  $G(r)$  dieser Probe wurde schon in Kapitel 6.1.2.2 mit der Paarkorrelationsfunktion der amorphen graphitartigen Kohlenstoffphase in Si-C-N-Keramiken verglichen. In Abbildung 6.10 werden die Strukturfaktoren  $S(q)$  von amorphem Kohlenstoff (c) und von der amorphen Kohlenstoffphase in Si-C-N-Keramiken nach der Thermolyse bei 1050°C (a) und nach Glühung bei 1400°C/16h (b) vergleichend gezeigt (Symbole). Die  $S(q)$ -Funktionen der Kohlenstoffphase in Si-C-N-Keramiken entsprechen qualitativ der  $S(q)$ -Funktion von amorphem Kohlenstoff, es sind jedoch deutliche Unterschiede vorhanden. Dabei führt die Temperaturbehandlung der Si-C-N-Keramik offensichtlich zu einer Annäherung der Kurve an die von amorphem Kohlenstoff.

Zur näheren Charakterisierung dieser amorphen Phasen wurden die experimentellen Strukturfaktoren mit einem Modell simuliert, das für ungeordnete Kohlenstoffphasen entwickelt wurde [77]. Das Modell geht aus von einer Packung von Ebenen, in denen die Kohlenstoffatome hexagonal angeordnet sind. Die Struktur und der Grad der Unordnung werden durch folgende Parameter beschrieben (für eine ausführliche Definition siehe [77]):

- a, c : Gitterparameter der hexagonalen Struktur  
(c/2 entspricht dem  $d_{002}$ -Abstand)
- $L_a$  : Ausdehnung in a-Richtung (Korrelationslänge)
- $M_c$  : Anzahl der Ebenen in c-Richtung
- $\varepsilon_a, \varepsilon_c$  : Mittlere Verzerrung der Anordnung in a- und c-Richtung
- $P_c$  : Parameter zur Beschreibung der lateralen Verschiebung zwischen benachbarten Ebenen
- $g_c$  : Anteil von Bereichen, in denen die Anordnung in c-Richtung nicht verzerrt ist

Durch Variation der Parameter wurden die simulierten  $S(q)$ -Funktionen an die experimentellen Funktionen angepasst. Diese sind in Abbildung 6.10 als durchgezogene Kurven eingezeichnet. Es zeigt sich, dass eine Beschreibung der amorphen Kohlenstoffphase in den Si-C-N-Keramiken und von amorphem Kohlenstoff mit diesem Strukturmodell möglich ist. Die Parameter der Simulation sind in Tabelle 6.3 aufgelistet. Dabei ergibt sich folgendes Bild: Der Gitterparameter  $a=2.45\text{...}2.46$  Å, der durch die kovalenten Bindungen bestimmt wird, ist bei allen Phasen gleich. Die Ausdehnung in a-Richtung ist mit  $L_a=17\text{...}22$  Å bei den Si-C-N-Keramiken etwas kleiner als die Ausdehnung im amorphem Kohlenstoff ( $L_a=24$  Å). Die Anzahl der Ebenen ist mit  $M_c=8$ , entsprechend einer Ausdehnung von ca. 25 Å in c-Richtung, deutlich kleiner als  $M_c=22$  in amorphem Kohlenstoff.

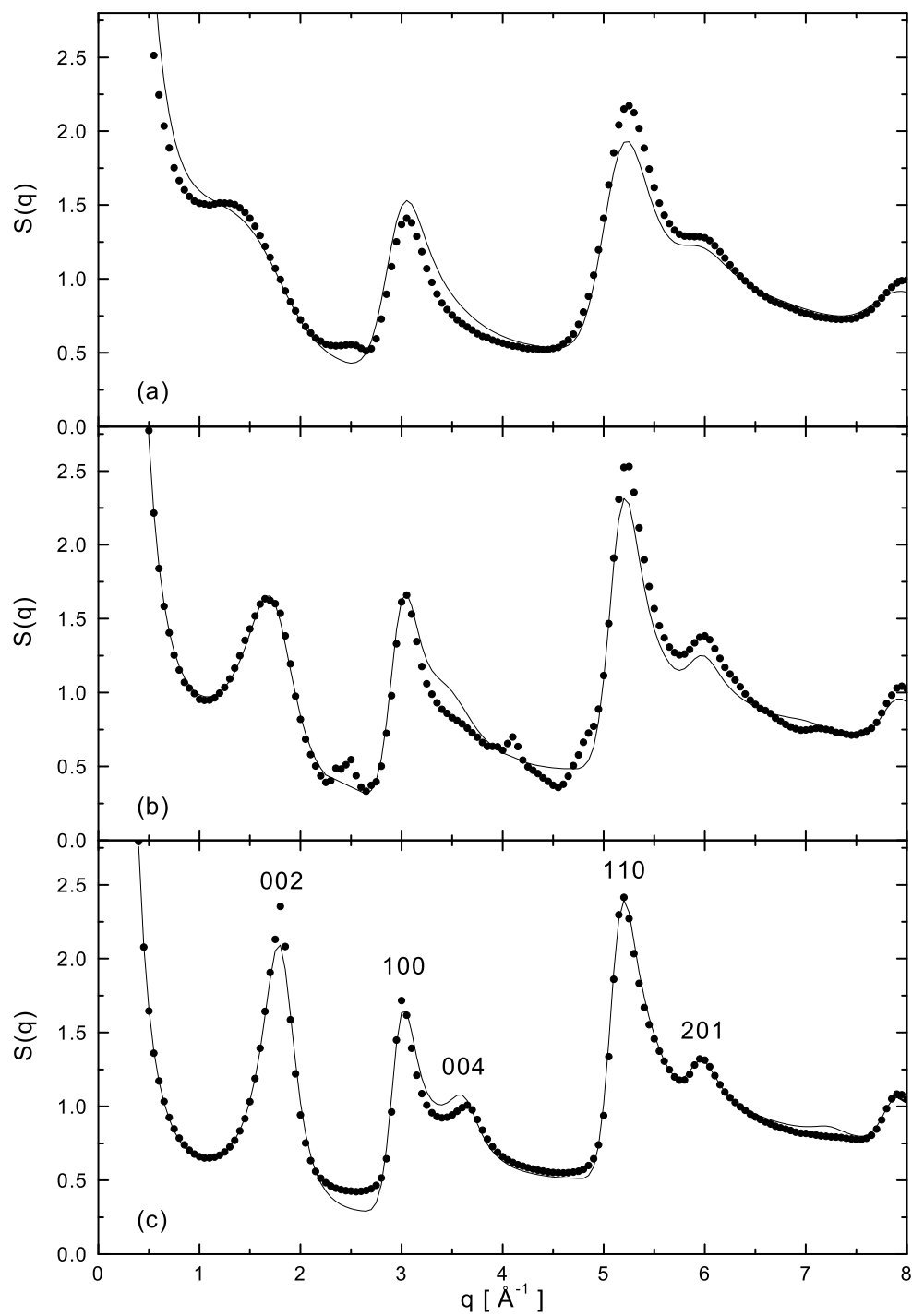


Abb. 6.10: Strukturfaktoren  $S(q)$  der amorphen kohlenstoffartigen Phase in Si-C-N-Keramiken bei der Thermolysetemperatur von 1050°C (a), nach Glühung bei 1400°C (b) und von amorphem Kohlenstoff (c). Die  $hkl$  sind für Graphit angegeben.

● experimentell ermittelt, — Strukturmodell

Der Ebenenabstand  $c/2$  zeigt ebenfalls deutliche Unterschiede. Er nimmt von  $c/2=3.77 \text{ \AA}$  in der thermolysierten Si-C-N Keramik auf  $c/2=3.60 \text{ \AA}$  in der bei  $1400^\circ\text{C}$  geglühten Keramik ab und nähert sich damit dem Abstand in amorphem Kohlenstoff, der  $c/2=3.48 \text{ \AA}$  beträgt. Die Parameter  $\varepsilon_a$ ,  $\varepsilon_c$ ,  $P_c$  und  $g_c$ , die den Grad der Unordnung beschreiben, zeigen, dass die amorphe Kohlenstoffphase in den Si-C-N-Keramiken weniger geordnet ist als amorpher Kohlenstoff. Insgesamt läßt sich sagen, dass die amorphe Kohlenstoffphase in den Si-C-N-Keramiken in a-Richtung (in den Ebenen) eine Ordnung aufweist, die weitgehend der von amorphem Kohlenstoff entspricht, in c-Richtung jedoch deutlich weniger geordnet ist.

| Parameter           | Si-C-N<br>1050°C | Si-C-N<br>1400°C | amorpher<br>Kohlenstoff |
|---------------------|------------------|------------------|-------------------------|
| a [Å]               | 2.46             | 2.45             | 2.45                    |
| c/2 [Å]             | 3.77             | 3.60             | 3.48                    |
| $L_a$ [Å]           | 17.3             | 22.1             | 24.3                    |
| $M_c$ [n]           | 8.3              | 8.0              | 21.8                    |
| $\varepsilon_a$ [Å] | 0.024            | 0.010            | 0.007                   |
| $\varepsilon_c$ [Å] | 1.95             | 1.78             | 1.72                    |
| $P_c$               | 1                | 1                | 1                       |
| $g_c$               | 0.14             | 0.38             | 0.51                    |

Tab. 6.3: Parameter der simulierten  $S(q)$ -Funktionen für amorphen Kohlenstoff und für die amorphe kohlenstoffartige Phase in Si-C-N-Keramiken bei der Thermolysetemperatur von  $1050^\circ\text{C}$  und nach Glühung bei  $1400^\circ\text{C}$ .

## 6.1.4 Weitwinkelbeugung an Si-B-C-N-Keramiken

### 6.1.4.1 Vergleich der atomaren Struktur von Si-C-N- und Si-B-C-N-Keramiken

Um zu untersuchen, ob ein Unterschied in der Struktur der Si-B-C-N-Keramiken gegenüber den Si-C-N-Keramiken eine erhöhte Temperaturstabilität bis zu 2000°C verursacht [8, 7], wurden Weitwinkelexperimente an Si-B-C-N-Keramiken durchgeführt. Es wurden verschiedene Si-B-C-N-Keramiken untersucht, die nach der Thermolyse bei 1400°C alle eine ähnliche Zusammensetzung aufweisen (Tabelle 5.1) und deren Si:N:C-Verhältnis im Bereich der Si-C-N-Keramiken A2 und A3 liegt. Die Keramik C2 wird aus dem Polymer der Keramik A2 synthetisiert (Kapitel 5.1.1.8), bei der Keramik C3 ist die CH<sub>3</sub>-Gruppe durch Wasserstoff ersetzt (Kapitel 5.1.1.9). Die Keramiken C1 und C4 unterscheiden sich nur in der Behandlung nach der Thermolyse. Die Keramik C4 wurde ebenso wie die Keramik C2 direkt nach der Thermolyse gemahlen.

In Abbildung 6.11 sind die Strukturformfaktoren  $S(q)$  der untersuchten Si-B-C-N-Keramiken gemessen mit Neutronenbeugung (—) und Röntgenbeugung (- - -) dargestellt. Im unteren Bereich sind die Strukturformfaktoren von amorphem Kohlenstoff (—) und amorphem Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (— · —) zum Vergleich mit aufgenommen.

Die Zugabe von ca. 10 At.% Bor verursacht keine deutlichen Veränderungen im Strukturformfaktor  $S(q)$ . Die Keramiken sind offensichtlich wie die Si-C-N-Keramiken bereits in zwei Phasen separiert: Eine amorphe Si<sub>3</sub>(C,N)<sub>4</sub>-Phase und eine amorphe kohlenstoffartige Phase. Der Kontrast zwischen Röntgen- und Neutronenbeugung wird durch eine unterschiedliche Wichtung der Beiträge der amorphen Si<sub>3</sub>(C,N)<sub>4</sub>-Phase und der kohlenstoffartigen Phase im Strukturformfaktor sichtbar: Bei der Röntgenbeugung sind die Anteile, die von der amorphen Si<sub>3</sub>(C,N)<sub>4</sub>-Phase stammen deutlicher sichtbar, bei der Neutronenbeugung die Anteile der amorphen kohlenstoffartigen Phase. Die Phasenseparation in den Keramiken C2 und C4 ist weiter fortgeschritten als in den Keramiken C1 und C3, wie am ausgeprägteren C-C-Reflex bei  $q \sim 1.8 \text{ \AA}^{-1}$  und an der stärkeren Aufspaltung des Maximums bei  $q \sim 3 \text{ \AA}^{-1}$  deutlich wird. Dies liegt an den Herstellungsbedingungen und wird in Kapitel 6.1.4.2 näher besprochen. Ein Vergleich mit den Si-C-N-Keramiken A2 und A3 (Abbildung 6.4) zeigt, dass die Zugabe von Bor bei den Keramiken C1 und C3 eine Verzögerung der Vergrößerung der phasenseparierten Struktur bewirkt. Die Struktur der borhaltigen Keramiken, die bei 1400°C thermolysiert wurden, gleicht der Struktur der Si-C-N-Keramiken, die bei 1050°C thermolysiert wurden. Bei den Si-C-N-Keramiken ist bei 1400°C die Phasenseparation schon deutlich weiter fortgeschritten. So ist z.B. das Maximum bei  $q \sim 1.8 \text{ \AA}^{-1}$  bei der Si-C-N-Keramik A2 bei 1400°C ein deutlicher Reflex und die Aufspaltung des Reflexes bei  $q \sim 3 \text{ \AA}^{-1}$  ist sehr viel weiter fortgeschritten als in den Si-B-C-N-Keramiken C1 und C3. Die Strukturformfaktoren der Keramiken C2 und C4 zeigen den selben Verlauf wie die Si-C-N-Keramiken A2 und A3



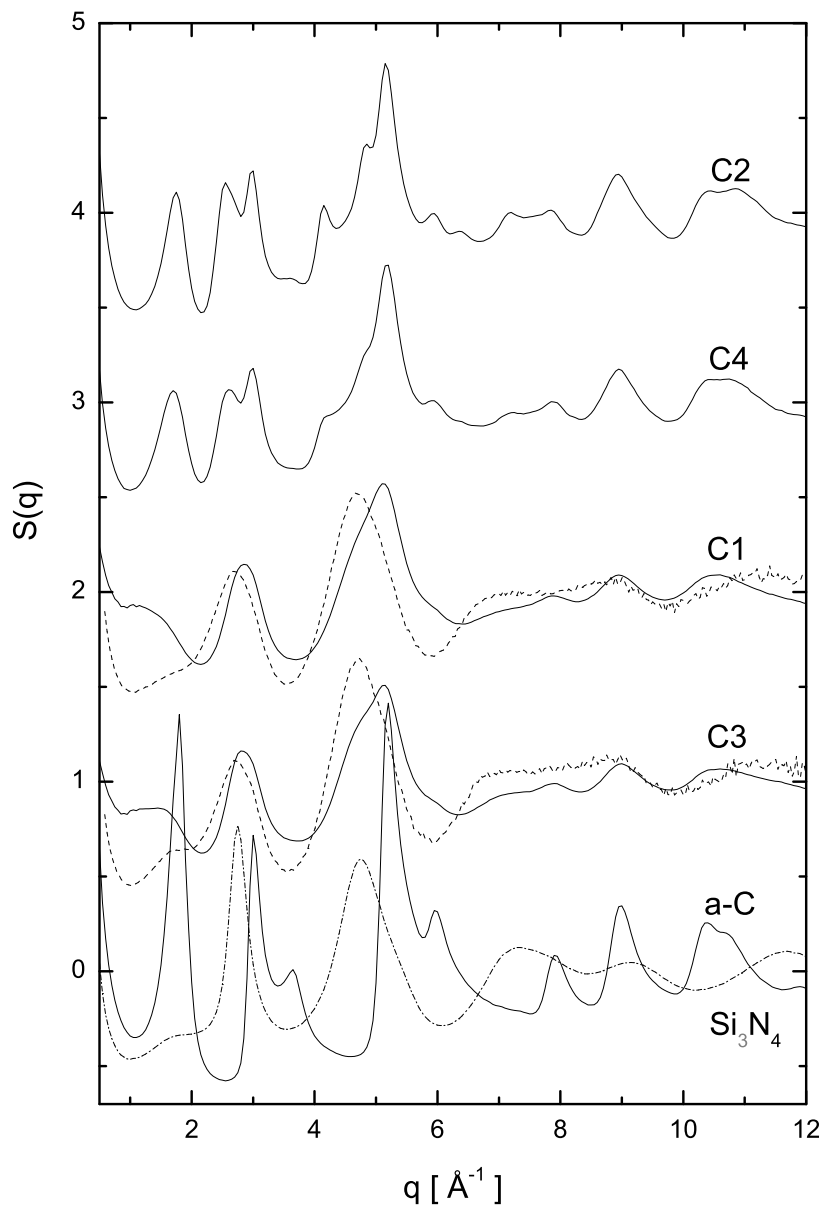


Abb. 6.11: Totale Strukturformfaktoren  $S(q)$  der amorphen Si-B-C-N-Keramiken mit Neutronenbeugung (—). Bei den Keramiken C1 und C3 sind die Röntgenmessungen zusätzlich eingezeichnet (- - -). Zum Vergleich sind unten die Strukturformfaktoren von amorphem Kohlenstoff (—) und amorphem  $\text{Si}_3\text{N}_4$  (- · -) mit aufgenommen.

bei  $1400^\circ\text{C}$ . Bei diesen beiden Keramiken wurde die temperaturabhängige Phasenseparation offenbar nicht verzögert.

Die Paarkorrelationsfunktionen  $G(r)$  (Abbildung 6.12) der Si-B-C-N-Keramiken weisen die selben Maxima auf, die auch in den Si-C-N-Keramiken (Abbildung 6.5) gefunden werden. Durch die Zugabe von Bor wird also keine merkliche Modifikation der atomaren Nahordnung verursacht.

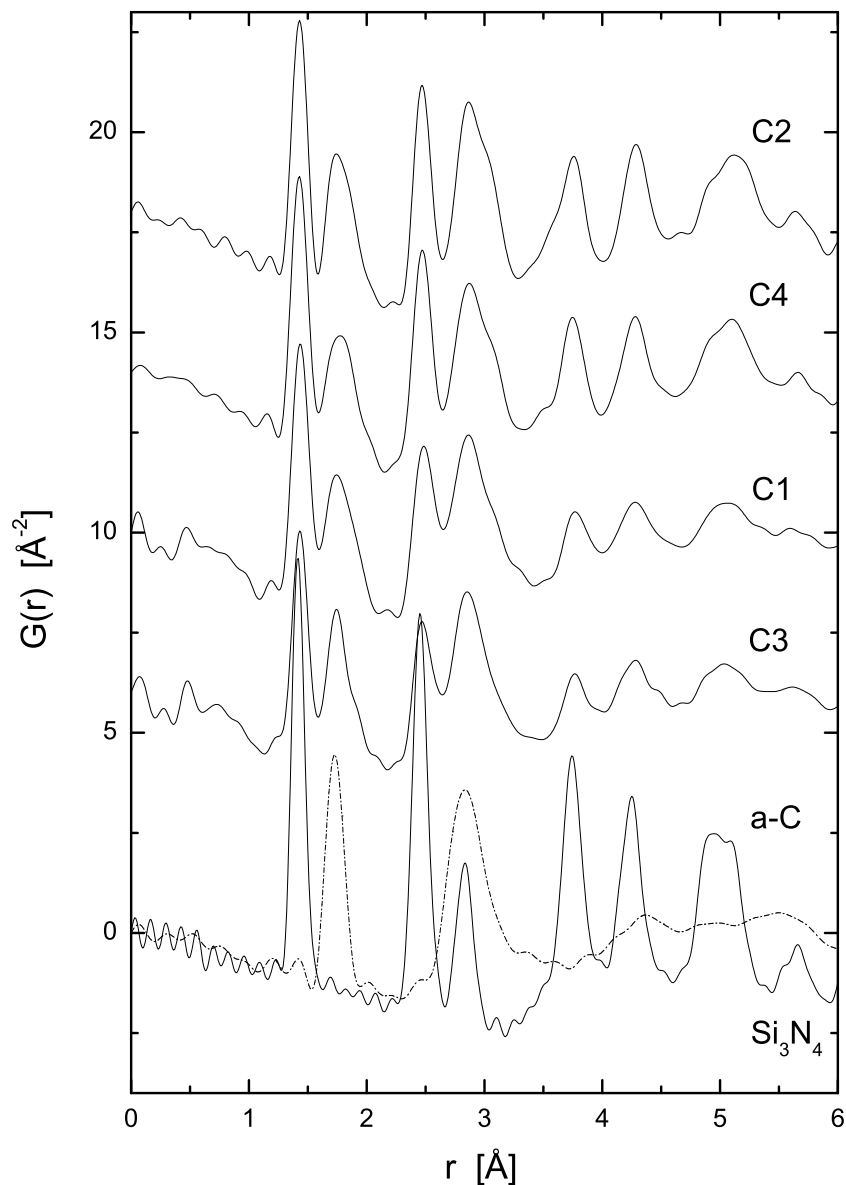


Abb. 6.12: Totale Paarkorrelationsfunktionen  $G(r)$  der amorphen Si-B-C-N-Keramiken mit Neutronenbeugung. Zum Vergleich sind unten die Paarkorrelationsfunktionen von amorphem Kohlenstoff (—) und amorphem  $\text{Si}_3\text{N}_4$  (— · —) mit aufgenommen.

In Abbildung 6.13 sind die Paarkorrelationsfunktionen der Si-B-C-N-Keramik C1 (—) und der Si-C-N-Keramik A2 (- - -) vergrößert dargestellt. Bei diesem Vergleich wird deutlich, dass die C-C-Korrelationen der Keramik A2 bei  $r_1=1.42 \text{ \AA}$  und bei  $r_2=2.46 \text{ \AA}$  (die mit denen von Graphit übereinstimmen) bei der Si-B-C-N-Keramik C1 leicht zu größeren  $r$ -Werten verschoben sind ( $r_1=1.44 \text{ \AA}$ ,  $r_2=2.48 \text{ \AA}$ ) und eine größere Fläche unter den Maxima aufweisen. Ein Vergleich der Werte mit den Abständen in Graphit und hexagonalem Bornitrid (h-BN,  $r_1=1.46 \text{ \AA}$ ,  $r_2=2.50 \text{ \AA}$ ) zeigt, dass die Abstände  $r_1$  und  $r_2$  in den Si-B-C-N-Keramiken

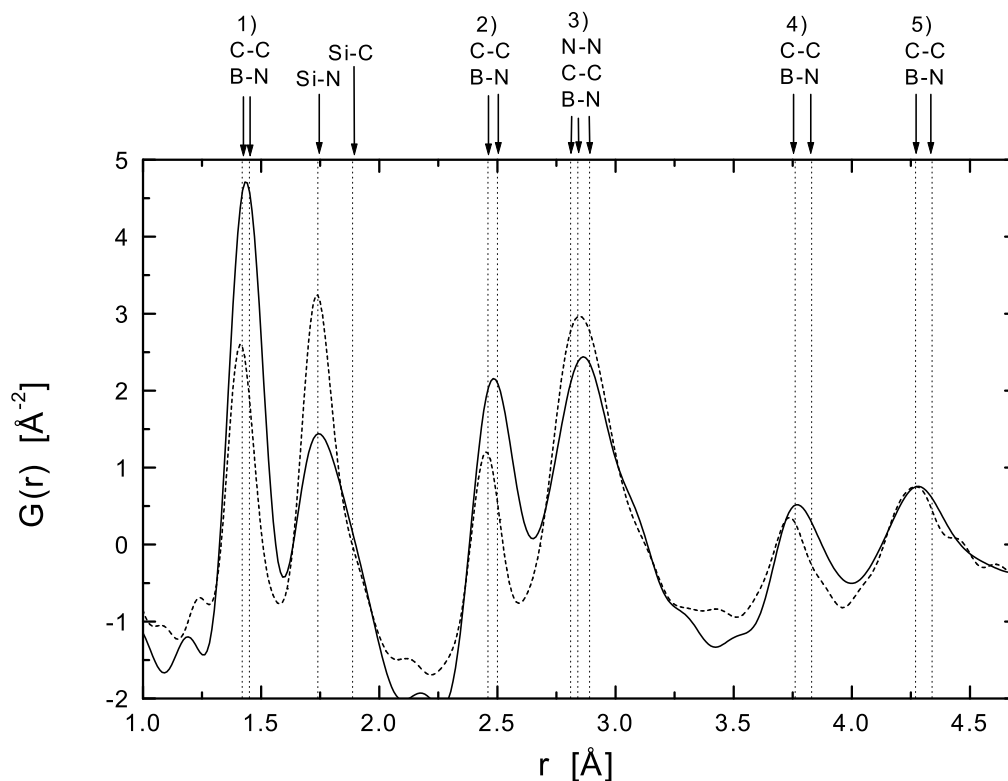


Abb. 6.13: Paarkorrelationsfunktionen  $G(r)$  der Si-B-C-N-Keramik C1 (—) und der Si-C-N-Keramik A2 (- - -). Zugabe von Bor führt zu einer Verschiebung der Maxima 1)-5) zu größeren Abständen hin.

zwischen denen von Graphit und h-BN liegen. Eine Auswertung der Koordinationszahlen (Tabelle 6.4) liefert für die Annahme einer C-C-Korrelation bei  $r_1=1.44 \text{ \AA}$  Werte für  $Z_{CC}$ , die größer sind als  $Z_{CC} = 3$ . Da dies nicht möglich ist, müssen unter diesen Maxima zwei Korrelationen vorhanden sein: C-C-Korrelationen und B-N-Korrelationen. Wenn für die Flächen unter den Maxima bei  $r_1=1.44 \text{ \AA}$  und  $r_2=2.48 \text{ \AA}$  die Berechnung der Koordinationszahlen nach Gleichung (4.15) unter Berücksichtigung von C-C- und B-N-Korrelationen durchgeführt wird, ergeben sich jeweils physikalisch sinnvolle Werte, die für die amorphen Keramiken (wie erwartet) etwas unterhalb der Werte für die kristallinen Materialien liegen. Daraus kann gefolgert werden, dass Bor in den Si-B-C-N-Keramiken in eine Struktur mit hexagonaler Nahordnung eingebaut ist. Für diesen Einbau sind zunächst verschiedene Möglichkeiten denkbar. Es können gemischte Ringe vorliegen, in denen die Atome Bor, Stickstoff und Kohlenstoff statistisch verteilt sind. Möglich ist auch, dass es innerhalb der Basalebene getrennte Bereiche von amorphem Kohlenstoff und Bornitrid gibt, oder dass in c-Richtung Kohlenstoffschichten und Bornitridschichten abwechselnd vorliegen.

Zur Diskussion dieser Frage werden die Abstände  $r_1$  bis  $r_5$  (Abbildung 6.13) näher betrachtet. In Abbildung 6.14 ist das Verhältnis  $V_i = r_i^{SiBCN} / r_i^{SiCN}$  der Abstände in den Si-B-C-N-Keramiken C1-C4 zu den Abständen in der Si-C-N-Keramik A2 über den

Abstand  $r$  für die Maxima  $i=1,2,4,5$  aufgetragen. Das Maximum  $i=3$  wurde nicht berücksichtigt, da es von einem N-N-Maximum von  $\text{Si}_3(\text{C,N})_4$  überlagert ist. Man sieht, dass das Verhältnis  $V_i$ , das die Aufweitung der Struktur durch B-N-Bindungen beschreibt, bei größeren Abständen abnimmt, und zwar deutlich zwischen  $r_2$  und  $r_4$ , also beim Übergang von einem Ring zu einem benachbarten Ring (siehe Struktur in Abbildung 6.14). Damit kann eine statistische Verteilung der Bor- und Stickstoffatome ausgeschlossen werden, da in diesem Fall die Aufweitung homogen, das heißt, das Verhältnis  $V_i$  konstant sein müsste. Vielmehr liegen Bereiche von B-N-Ringen vor, bei denen sich B-N-Korrelationen nur wenig über einen Ring hinaus zu den benachbarten Ringen erstrecken. Das bedeutet, dass bei größeren Abständen die Korrelationen durch Kohlenstoffatome gebildet werden, und sich  $V_i$  daher dem Wert 1 nähert. Wenn Kohlenstoffebenen und Bornitridebenen in  $c$ -Richtung abwechselnd vorliegen, muß die Ausdehnung der BN-Ebenen klein sein. Das die Boratome in Si-B-C-N-Keramiken nur von N-Nachbarn umgeben sind, wurde auch aus  $^{11}\text{B}$ -MAS-NMR Spektren geschlossen [11].

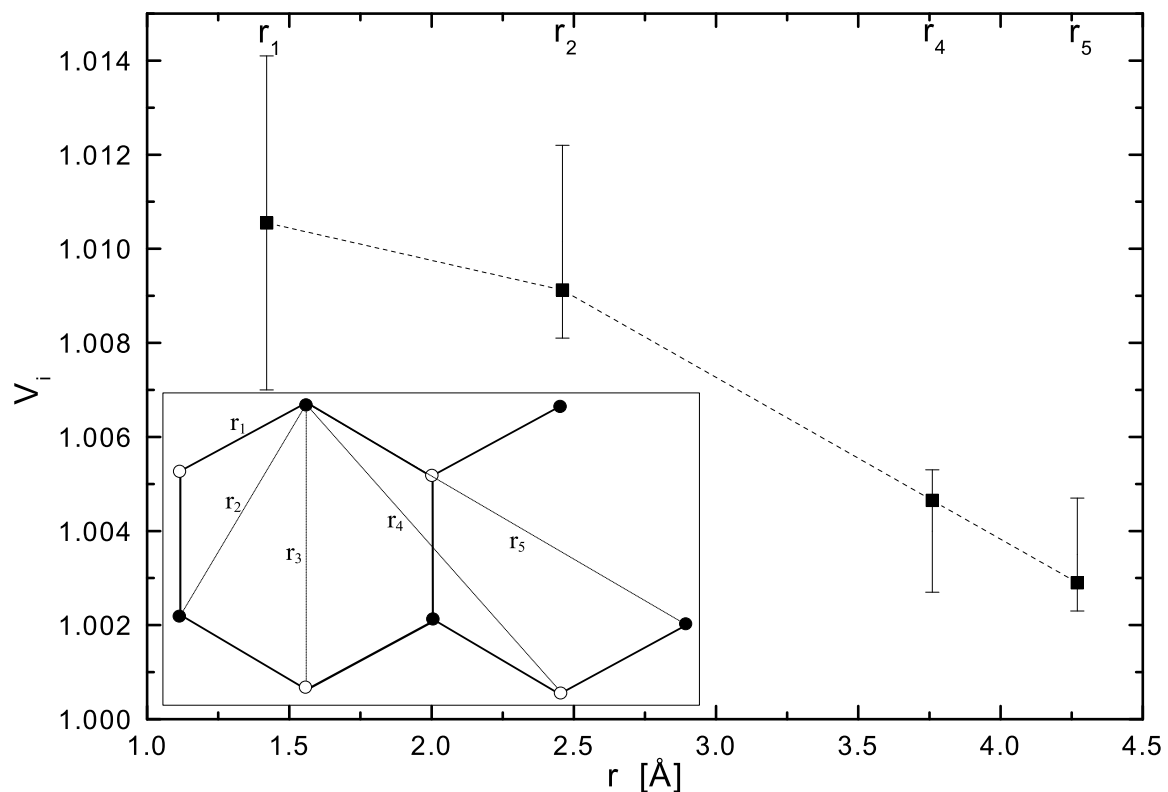


Abb. 6.14: Aufweitung  $V_i$  der graphitartigen Phase in Si-B-C-N-Keramiken über den Abstand  $r$  (siehe Text). Die Punkte geben den Mittelwert aus den Keramiken C1, C2, C3 und C4 an und die Balken die Streuung. Die Strukturabbildung zeigt die benachbarten Abstände  $r_i$ .

|   |                   |            |                    |                   |            |                   |
|---|-------------------|------------|--------------------|-------------------|------------|-------------------|
| Graphit [74]                                  | C-C               |            |                    | C-C               | C-C        |                   |
| $r_{ij}$ [Å]                                  | 1.42              |            |                    | 2.46              | 2.84       |                   |
| $Z_{ij}$                                      | 3                 |            |                    | 6                 | 3          |                   |
| a-C   | C-C               |            |                    | C-C               | C-C        |                   |
| $r_{ij}$ [Å]                                  | 1.42              |            |                    | 2.46              | 2.83       |                   |
| $Z_{ij}$                                      | 2.0               |            |                    | 4.1               | 2.3        |                   |
| hex. BN [78]                                  | B-N               |            |                    | B-B, N-N          | B-N        |                   |
| $r_{ij}$ [Å]                                  | 1.46              |            |                    | 2.50              | 2.89       |                   |
| $Z_{ij}$                                      | 3                 |            |                    | 6                 | 3          |                   |
| $\alpha$ -Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> [75] |                   | Si-N       |                    | N-N               | N-N        | Si-Si             |
| $r_{ij}$ [Å]                                  |                   | 1.71, 1.79 |                    | 2.58              | 2.81, 2.94 | 2.72-3.15         |
| $Z_{ij}$                                      |                   | 2, 2       |                    | 1.5               | 1.75, 7.5  | 8                 |
| a-Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>              |                   | Si-N       |                    |                   | N-N        |                   |
| $r_{ij}$ [Å]                                  |                   | 1.73       |                    |                   | 2.84       |                   |
| $Z_{ij}$                                      |                   | 3.14       |                    |                   | 5.81       |                   |
| kubisches SiC [76]                            |                   |            | Si-C               |                   |            | Si-Si,C-C         |
| $r_{ij}$ [Å]                                  |                   |            | 1.89               |                   |            | 3.06              |
| $Z_{ij}$                                      |                   |            | 4                  |                   |            | 12                |
|   | C-C <sup>b)</sup> | Si-N       | Si-C <sup>a)</sup> | C-C <sup>b)</sup> | N-N        | C-C <sup>a)</sup> |
| C2 1400°C                                     |                   |            |                    |                   |            |                   |
| $r_{ij}$ [Å]                                  | 1.43              | 1.74       | 1.88               | 2.48              | 2.87       | 3.08              |
| $Z_{ij}$                                      | 3.6               | 2.1        | 1.7                | 6.1               | 8.8        | 3.3               |
| C2 1600°C                                     |                   |            |                    |                   |            |                   |
| $r_{ij}$ [Å]                                  | 1.43              | 1.71       | 1.87               | 2.48              | 2.85       | 3.07              |
| $Z_{ij}$                                      | 3.2               | 0.4        | 3.7                | 6.0               | 6.1        | 11.1              |
| C2 1700°C                                     |                   |            |                    |                   |            |                   |
| $r_{ij}$ [Å]                                  | 1.44              | 1.69       | 1.88               | 2.48              | 2.84       | 3.07              |
| $Z_{ij}$                                      | 2.7               | 0.2        | 4.0                | 5.3               | 6.2        | 10.5              |
| C4 1400°C                                     |                   |            |                    |                   |            |                   |
| $r_{ij}$ [Å]                                  | 1.43              | 1.74       | 1.87               | 2.48              | 2.86       | 3.09              |
| $Z_{ij}$                                      | 3.5               | 1.7        | 1.9                | 6.6               | 9.9        | 3.3               |
| C1 1400°C                                     |                   |            |                    |                   |            |                   |
| $r_{ij}$ [Å]                                  | 1.44              | 1.74       | 1.91               | 2.49              | 2.87       | 3.11              |
| $Z_{ij}$                                      | 3.5               | 3.9        | 1.2                | 5.5               | 15.0       | 1.3               |
| C3 1400°C                                     |                   |            |                    |                   |            |                   |
| $r_{ij}$ [Å]                                  | 1.44              | 1.75       | 1.92               | 2.48              | 2.86       | 3.14              |
| $Z_{ij}$                                      | 3.2               | 3.5        | 1.0                | 5.5               | 11.2       | 1.7               |

Tab. 6.4: Atomare Abstände  $r_{ij}$  und Koordinationszahlen  $Z_{ij}$  für die Si-B-C-N-Keramiken C1 bis C4 und von den amorphen Phasen a-C und a-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> sowie die der kristallinen Phasen Graphit, h-BN,  $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> und SiC. Die Zusammensetzung der Keramiken ist in Tabelle 5.3 aufgelistet.

<sup>a)</sup> Dieser Si-C und C-C Abstand wird Si(C,N)<sub>4</sub>-Tetraedern zugeschrieben.

<sup>b)</sup>  $Z_{ij}$  wurde unter der Annahme  $i, j = \text{C}$  berechnet (siehe Text).

### 6.1.4.2 Temperaturbehandlung

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse besprochen, die beim Tempern der Si-B-C-N-Keramiken im Verlauf der Weitwinkelexperimente zur Untersuchung des amorphen Zustands erhalten wurden. Wie schon in Kap. 6.1.4.1 angesprochen, weisen die beiden Si-B-C-N-Keramiken C2 und C4 im Strukturfaktor  $S(q)$  (Abbildung 6.11) eine etwas weiter fortgeschrittene Phasenseparation als die Keramiken C1 und C3 auf. Dessen Verlauf mit einem ausgeprägten Reflex bei  $q \sim 1.8 \text{ \AA}^{-1}$  und einer Aufspaltung bei  $q \sim 3 \text{ \AA}^{-1}$  entspricht den Si-C-N-Keramiken bei  $1400^\circ\text{C}$  (Abbildung 6.4). Der Reflex bei  $q \sim 5 \text{ \AA}^{-1}$  zeigt schon kristalline Anteile. Bei einer Glühung der Keramik C2 bis  $1700^\circ\text{C}$  für 16 Stunden wurde festgestellt, dass diese Si-B-C-N-Keramik nicht hochtemperaturstabil ist. Die chemische Analyse (Tabelle 5.3) ergab einen Rückgang des Stickstoffgehalts der Keramik von 24.7 At.% bei  $1500^\circ\text{C}$  auf 16.8 At.% bei  $1600^\circ\text{C}$  und 14.1 At.% bei  $1700^\circ\text{C}$ . Es findet also schon eine Zersetzung gemäß der Reaktion  $\text{Si}_3\text{N}_4 + \text{C} \rightarrow \text{SiC} + \text{N}_2\uparrow$  statt. Wie weitere Experimente gezeigt haben, liegt dies an der Vorbehandlung dieser Si-B-C-N-Keramiken. Wenn die Keramiken nach der Thermolyse gemahlen werden und danach die Glühung stattfindet, sind die Keramiken nicht mehr hochtemperaturstabil. Die Behandlung der thermolysierten Keramiken spielt also eine entscheidende Rolle für ihre Hochtemperaturstabilität. Eine Vergrößerung der Oberfläche beim Mahlen zerstört die Hochtemperaturstabilität der Keramiken [13].

In Abbildung 6.15 ist die Paarkorrelationsfunktion  $G(r)$  der Keramik C2 nach der Thermolyse bei  $1400^\circ\text{C}$  und nach zusätzlichen Glühungen für 16 Stunden bei  $1600^\circ\text{C}$  und  $1700^\circ\text{C}$  dargestellt. Bei den geglühten Keramiken ist der Übergang von  $\text{Si}_3\text{N}_4$  zu SiC deutlich zu sehen. Die Maxima von  $\text{Si}_3\text{N}_4$  bei  $1.73 \text{ \AA}$  und  $2.82 \text{ \AA}$  verschieben sich zu den SiC-Abständen  $1.89 \text{ \AA}$  und  $3.06 \text{ \AA}$ . Im Gegensatz zu den bisherigen Beobachtungen (Kapitel 6.1.2.1) sind hier auch die SiC-Abstände bei  $3.61 \text{ \AA}$ ,  $4.36 \text{ \AA}$  und  $4.75 \text{ \AA}$  vorhanden. Dies (und das Auftreten von kristallinen Reflexen in den Röntgenbeugungsdiagrammen der geglühten Proben, siehe Kapitel 6.2) zeigt, dass sich bei diesen Temperaturen in der borhaltigen Keramik kubisches Siliziumcarbid bildet und die Kohlenstoffatome die Stickstoffplätze in den  $\text{Si}(\text{C,N})_4$ -Tetraedern verlassen haben.

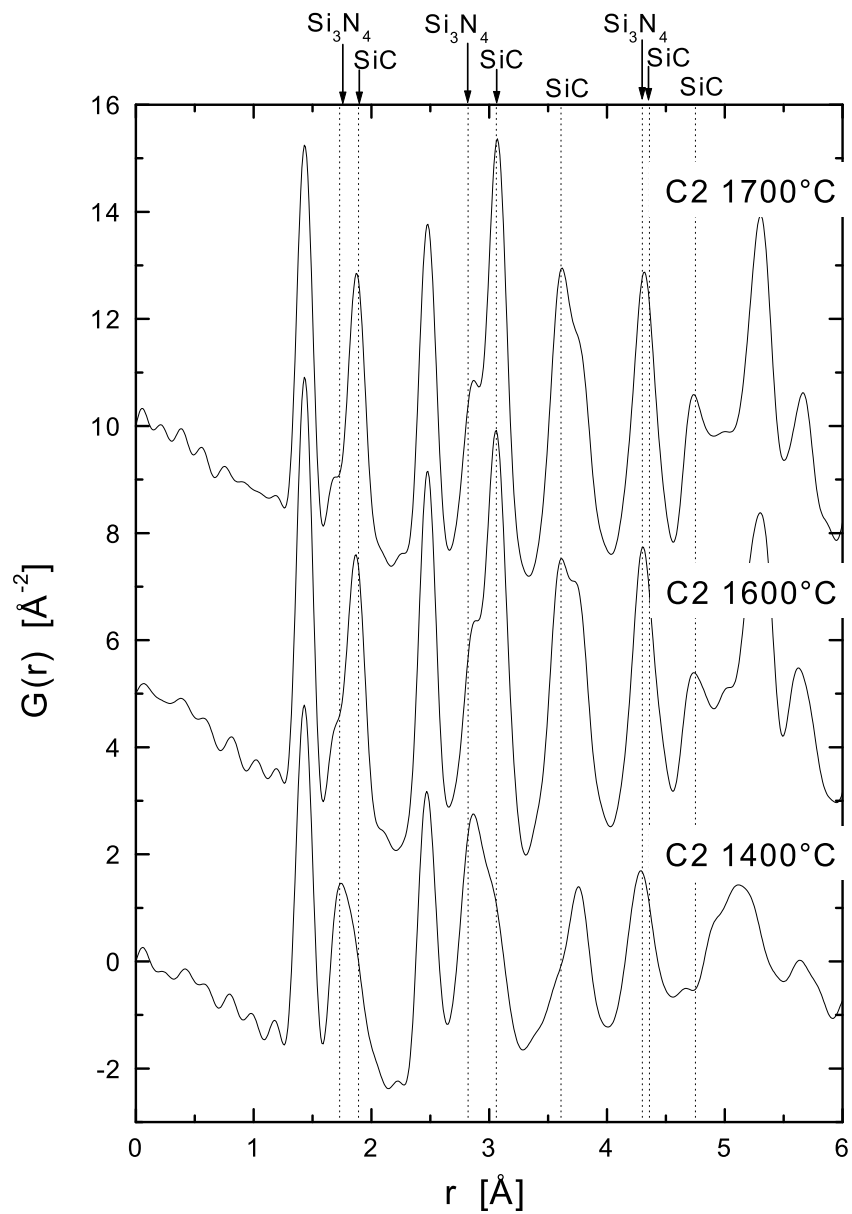


Abb. 6.15: Totale Paarkorrelationsfunktionen  $G(r)$  der amorphen Si-B-C-N-Keramik C2 aus der Neutronenbeugung. Die Abstände der kristallinen Phasen Graphit, h-BN,  $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> und SiC sind gestrichelt eingezeichnet.

### 6.1.4.3 Zusammenfassung der Weitwinkelbeugungsexperimente an Si-B-C-N-Keramiken

- Die atomare Nahordnung der Si-B-C-N-Keramiken entspricht weitgehend der Nahordnung der Si-C-N-Keramiken. Das Bor findet sich im Bereich einer amorphen graphitartigen Phase wieder, die aus planaren BN- und C-Ringen besteht.
- Die Si-B-C-N-Keramiken sind wie die Si-C-N-Keramiken bereits nach der Thermolyse in zwei Phasen separiert. Sie bestehen aus einer amorphen  $\text{Si}_3(\text{C,N})_4$ -Phase und einer amorphen graphitartigen BN-C-Phase.
- Bei hochtemperaturstabilen Si-B-C-N-Keramiken findet die Vergrößerung des in zwei amorphe Phasen entmischten Gefüges bei Temperaturen statt, die um  $200^\circ\text{C}$  höher liegen als bei den Si-C-N-Keramiken.
- Die Hochtemperaturstabilität ist von der Vorbehandlung der Si-B-C-N-Keramiken abhängig. Ein Mahlen vor der Glühung zerstört die Hochtemperaturstabilität.



## 6.2 Temperaturstabilität und Kristallisationsverhalten

Zur Untersuchung der Temperaturstabilität und des Kristallisationsverhaltens wurden Keramiken mit Röntgendiffraktometrie untersucht. Die Messungen wurden mit einem konventionellen  $\theta$ - $\theta$ -Diffraktometer (Philips XPert MPD) in Bragg-Brentano-Geometrie mit Cu-K $\alpha$ -Strahlung im Bereich von  $10^\circ \leq 2\theta \leq 130^\circ$  durchgeführt, das es erlaubt, kristalline Reflexe mit guter Auflösung zu detektieren. An den Si-C-N-Keramiken wurden Glühungen bis zu 1500°C/16h durchgeführt, die Si-B-C-N-Keramiken wurden bis 1700°C/16h wärmebehandelt. Für die Temperaturstabilität der Si-C-N- und Si-B-C-N-Keramiken spielen die beiden Zersetzungsreaktionen (5.1) und (5.2) für Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> eine wichtige Rolle.

### 6.2.1 Si-C-N-Keramiken

Abbildung 6.16 zeigt die Diffraktogramme der kohlenstoffreichen Si-C-N-Keramik A4. Die bei 1050°C thermolysierte Keramik setzt sich zusammen aus amorphem Si<sub>3</sub>(C,N)<sub>4</sub> und amorphem Kohlenstoff. Bei 1200°C und 1300°C sind nur Spuren von kristallinem Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> vorhanden, während bei 1400°C der Prozess der Kristallisation einsetzt. Es sind Reflexe von  $\alpha$ - und  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> und SiC vorhanden. Eine Auswertung der Breite der kristallinen Reflexe nach Gleichung 4.19 ergibt für die bei 1400°C geglühte Probe eine Kristallitgröße  $D$  von etwa 830 Å für Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> und 100 Å für SiC. Der integrale Anteil der amorphen Phase an der Gesamtintensität beträgt bei 1400°C noch 94%. Die Anteile der amorphen Phase und der kristallinen Phasen in den Keramiken wurden abgeschätzt, indem in den Röntgenbeugungsdiagrammen der Verlauf des amorphen Untergrunds abgezogen und das Verhältnis der Intensitäten bestimmt wurde. Zwischen 1400°C und 1500°C findet die Zersetzungsreaktion  $\text{Si}_3\text{N}_4 + \text{C} \rightarrow \text{SiC} + \text{N}_2\uparrow$  (5.1) statt und der Anteil an kristallinem Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> nimmt deutlich ab. Die Keramik setzt sich nun zusammen aus amorphem Kohlenstoff, nanokristallinem SiC und Resten von kristallinem  $\alpha$ - und  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Abbildung 6.17 zeigt die Williamson-Hall-Darstellung zur Ermittlung der Kristallitgrößen  $D$  und der Mikrodehnungen  $\varepsilon$  nach der Glühung bei 1500°C. Die Kristallitgröße von Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> kann nicht mehr ermittelt werden, da die Verbreiterung der Reflexe durch die Kristallitgröße unterhalb der Verbreiterung der Instrumentenfunktion liegt. Die SiC-Nanokristallite sind auf eine Größe von 725 Å angewachsen und weisen deutliche Mikrodehnungen ( $\varepsilon \approx 0.5\%$ ) auf. Die amorphe Phase hat noch einen Anteil von 75%. Bei der chemischen Analyse ergab sich ein Rückgang des Stickstoffgehalts von 19.7 At.% bei 1400°C auf 8.4 At.% bei 1500°C (Tabelle 5.3). Betrachtet man das erste amorphe Maximum, das dem 002-Reflex bei Graphit entspricht, so sieht man eine Zunahme der Ordnung zwischen den Graphitebenen. Der Winkel  $2\theta$  des 002-Reflexes nimmt von 19.7° bei der thermolysierten Keramik bis 23.9° bei der bei 1500°C geglühten Keramik zu, was einer Abnahme des Ebenenabstandes von 4.5 Å auf 3.7 Å entspricht. Der Wert nähert

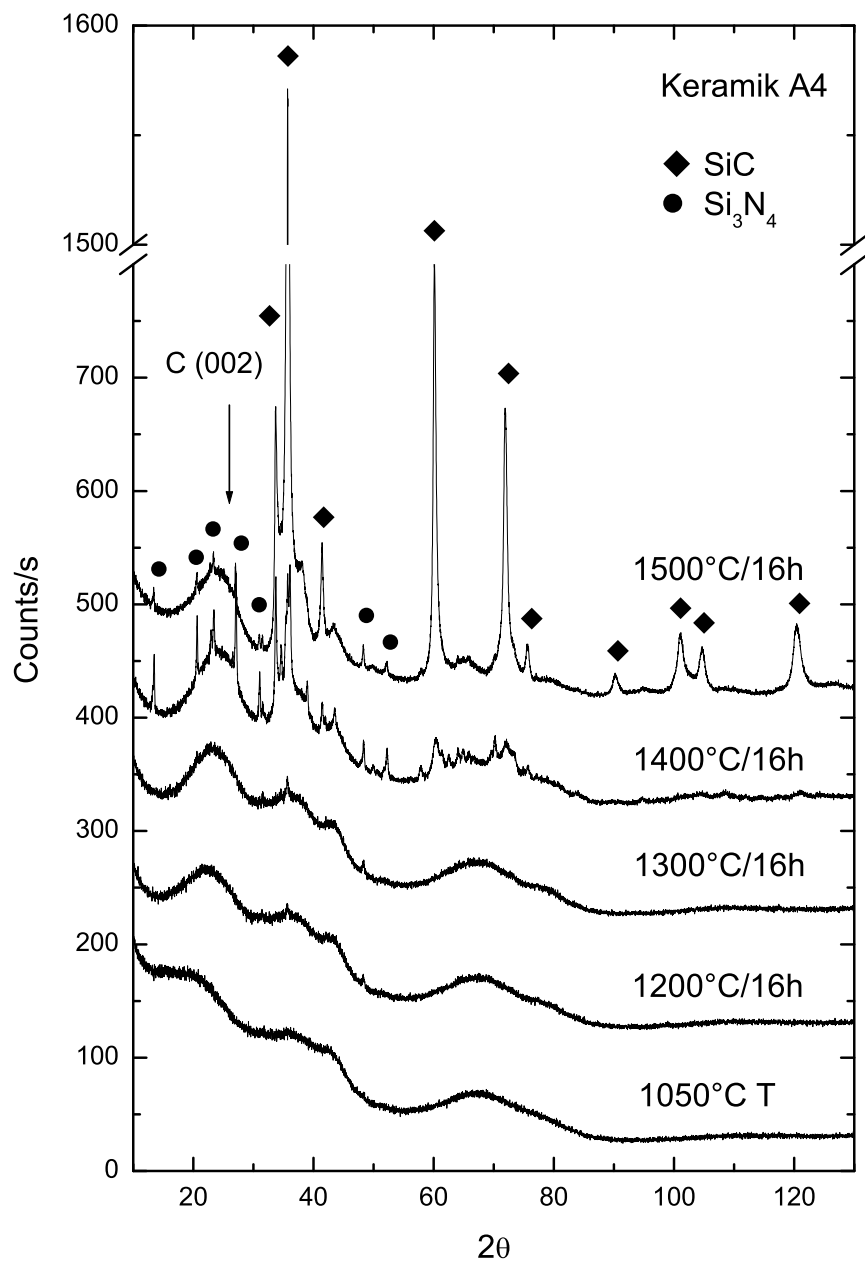


Abb. 6.16: Kristallisation der Si-C-N-Keramik A4 mit Röntgendiffraktometrie. Die Messkurven zeigen die bei 1050°C thermolysierte Keramik und die für 16h ge-  
glühten Proben. Der Pfeil zeigt die Lage des (002)-Reflexes für Graphit.

sich also dem Abstand in Graphit ( $d(002)=3.40 \text{ \AA}$ ) an. Außerdem wird der Reflex schärfer, d. h. die Reichweite der C-C-Korrelationen wächst.

Abbildung 6.18 zeigt das Kristallisationsverhalten der kohlenstoffärmeren Si-C-N-Keramik A6 ( $C:Si_3N_4=0.16$ ). Ihr Verhalten unterscheidet sich von der Keramik A4 ( $C:Si_3N_4=1.73$ ) dadurch, dass schon ab 1200°C deutliche kristalline Anteile von  $\alpha$ - $Si_3N_4$  auftreten, die bis 1400°C nahezu unverändert bleiben. Der amorphe Anteil nimmt von 97% bei 1200°C auf 90% bei 1400°C ab. Wegen des hohen  $Si_3N_4$ -Anteils findet die Kristallisation

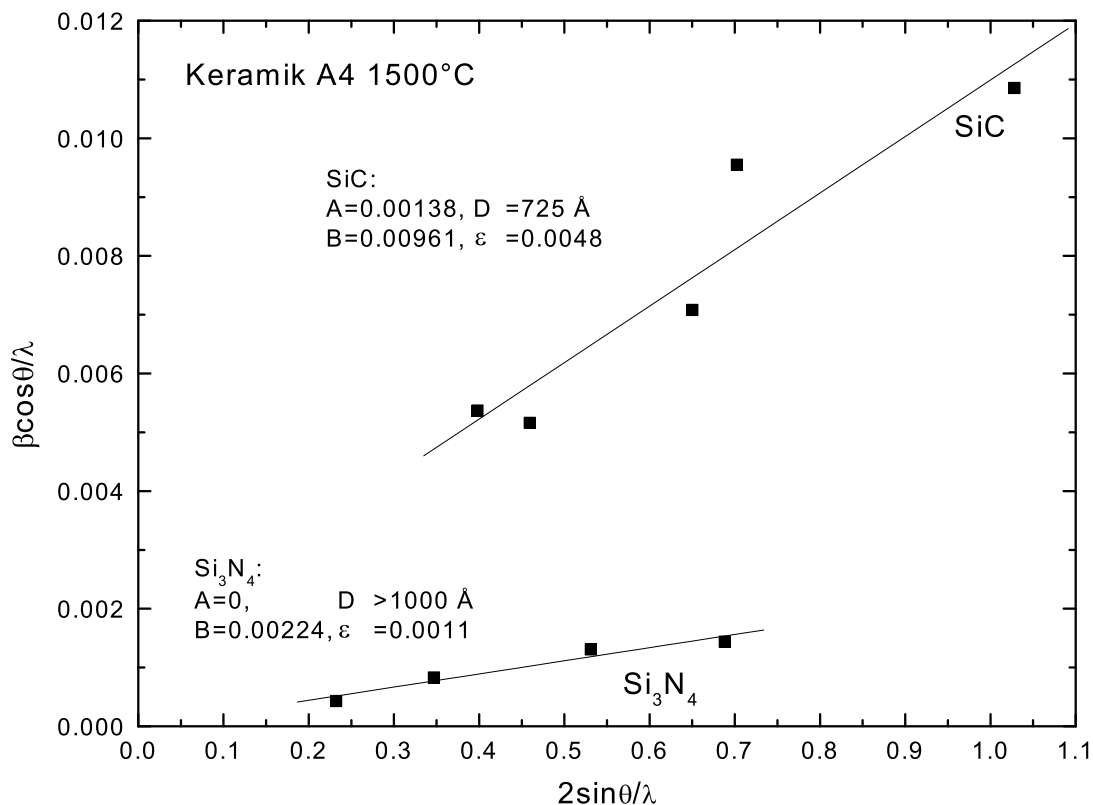


Abb. 6.17: Williamson-Hall-Darstellung zur Bestimmung der Kristallitgröße  $D$  und der Mikrodehnungen  $\varepsilon$  von  $\text{Si}_3\text{N}_4$  und  $\text{SiC}$  aus dem Achsenabschnitt  $A$  und der Steigung  $B$  der Ausgleichsgeraden für die Keramik A4 nach einer Glühung bei  $1500^\circ\text{C}$ .

in dieser Keramik früher statt, da kürzere Diffusionswege nötig sind. Bei  $1500^\circ\text{C}$  steigt der kristalline Anteil stark an, der amorphe Anteil in der Keramik beträgt nur noch 36%. Die Kristallitgröße bleibt dabei unverändert bei etwa  $850 \text{ \AA}$ . Kristallines  $\text{SiC}$  ist in der Keramik A6 bei  $1500^\circ\text{C}$  in geringem Umfang vorhanden. Es findet eine Reaktion des  $\text{Si}_3\text{N}_4$  mit dem Kohlenstoff in der Keramik so lange statt, bis kein freier Kohlenstoff mehr vorhanden ist. Die Keramik setzt sich dann aus den kristallinen Phasen  $\text{SiC}$  und  $\text{Si}_3\text{N}_4$  zusammen und liegt auf der Konode  $\text{SiC-Si}_3\text{N}_4$ . Eine weitere Zersetzung der Keramik findet bei 1 bar  $\text{N}_2$  erst bei  $1841^\circ\text{C}$  statt (Reaktionsgleichung 5.2).

Das Verhalten der Keramik A7 ( $\text{C:Si}_3\text{N}_4=0.12$ ) ist in Abbildung 6.19 dargestellt. Bei  $1200^\circ\text{C}$  ist die Keramik noch vollkommen amorph, bei  $1400^\circ\text{C}$  sind  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ -Kristallite vorhanden, die einen Durchmesser von ca.  $690 \text{ \AA}$  haben. Anteile von kristallinem  $\text{SiC}$  sind nicht vorhanden. Der Anteil der amorphen Phase geht bei  $1400^\circ\text{C}$  auf 96% zurück.

Abbildung 6.20 zeigt die Keramik A8, die im Konodendreieck  $\text{SiC-Si-Si}_3\text{N}_4$  liegt. Nach der Thermolyse bei  $1200^\circ\text{C}$  sind neben amorphem Kohlenstoff und amorphem  $\text{Si}_3\text{N}_4$  Anteile von kristallinem  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  zu sehen. Zusätzlich sind Reflexe von kristallinem Silizium vorhanden. Diese erscheinen als Überlagerung eines sehr breiten und eines scharfen Reflexes, weisen also auf eine bimodale Verteilung hin. Die Auswertung der breiten Reflexe ergab eine

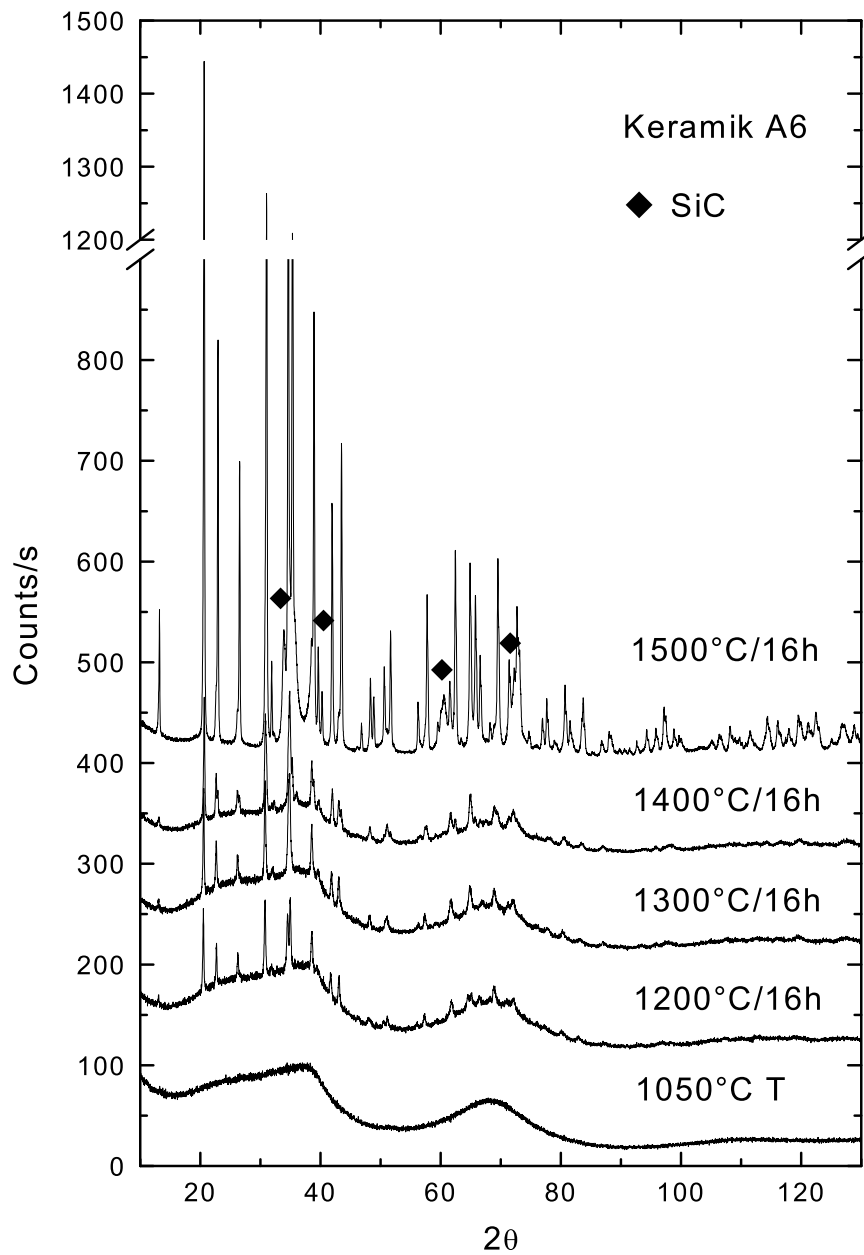


Abb. 6.18: Kristallisation der Si-C-N-Keramik A6 mit Röntgendiffraktometrie. Die Messkurven zeigen die thermolysierte Keramik und die für 16h geglühten Proben.

Kristallitgröße von etwa 60 Å. Der amorphe Anteil in der Keramik beträgt 91%. Bei 1400°C steigt der Anteil von kristallinem  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  stark an und es entsteht zusätzlich kristallines  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ . Geringe Anteile von kristallinem SiC sind bei 1400°C vorhanden. Das Silizium liefert nun nur noch scharfe kristalline Reflexe. Die Keramik ist vollständig kristallin.

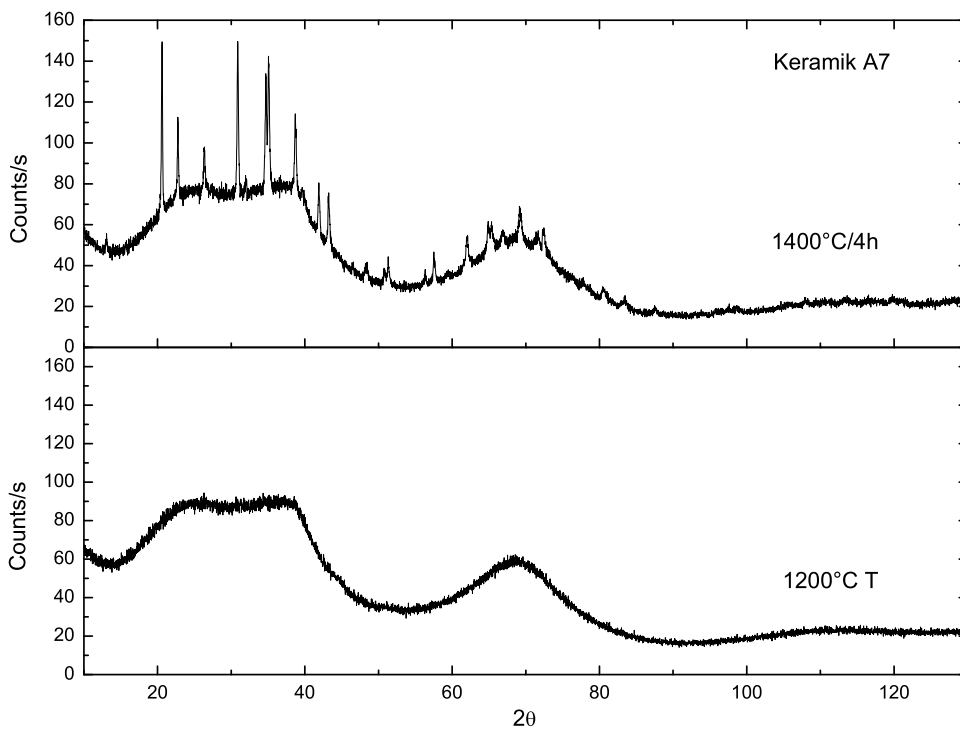


Abb. 6.19: Kristallisation der Si-C-N-Keramik A7 mit Röntgendiffraktometrie. Die Messkurven zeigen die bei 1200°C thermolysierte Keramik und die bei 1400°C geätzte Probe. Alle kristallinen Reflexe können  $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> zugeordnet werden.

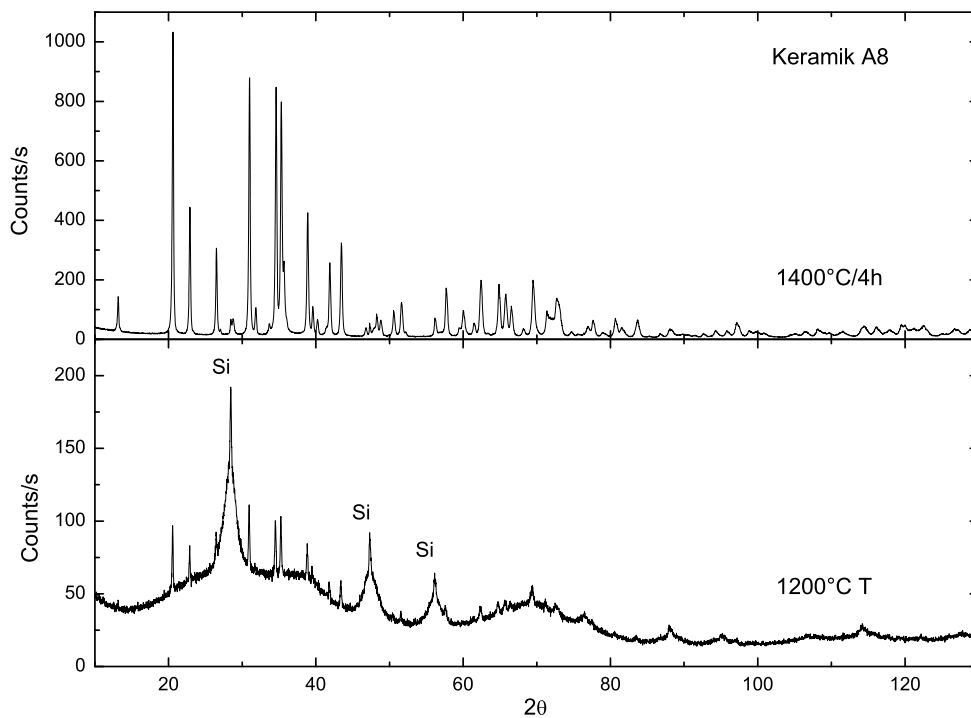


Abb. 6.20: Kristallisation der Si-C-N-Keramik A8 mit Röntgendiffraktometrie. Die Messkurven zeigen die bei 1200°C thermolysierte Keramik und die bei 1400°C geätzte Probe.

## 6.2.2 Si-B-C-N-Keramiken

Die Si-B-C-N-Keramik C1 ist nach der Thermolyse bei 1400°C noch völlig amorph (Abbildung 6.21). Sie besteht aus einer amorphen  $\text{Si}_3(\text{C,N})_4$ -Phase und einer amorphen graphitarartigen Phase. Nach einer Glühung für 16h bei der Thermolysetemperatur sind breite Reflexe von SiC mit einer Korngröße von ca. 20 Å in der Keramik vorhanden. Der amorphe Anteil in der Keramik beträgt 88%. Wie bei den Si-C-N-Keramiken wird beim Glühen der erste Reflex, der dem 002-Reflex bei Graphit entspricht, wesentlich ausgeprägter und verschiebt

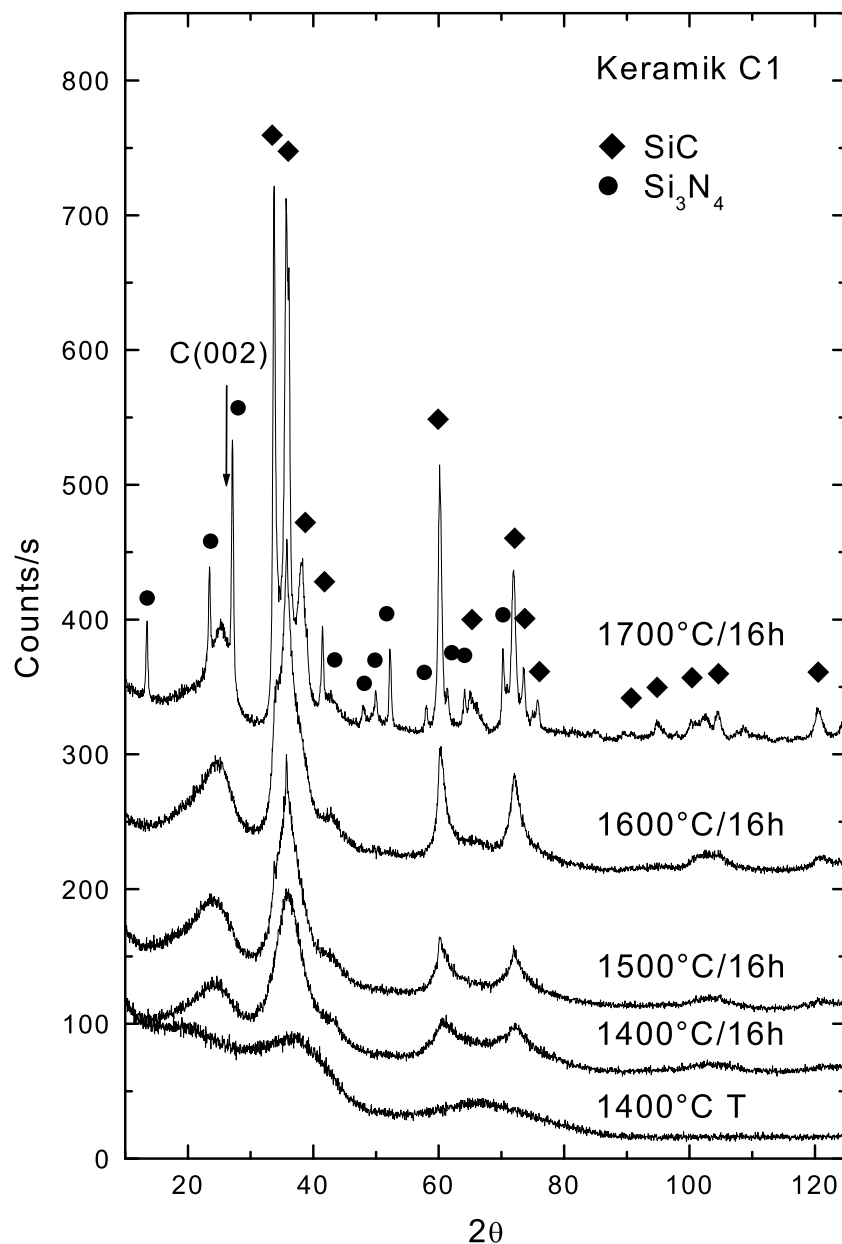


Abb. 6.21: Kristallisation der Si-B-C-N-Keramik C1 gemessen mit Röntgendiffraktometrie. Die Messkurven zeigen die bei 1400°C thermolysierte Keramik und die für 16h geblühten Proben. Der Pfeil zeigt die Lage des (002) Reflexes für Graphit.

sich zu höheren Winkeln. Bei 1500°C und 1600°C wachsen die SiC-Nanokristallite auf 35 Å bzw. 50 Å an und der amorphe Anteil geht auf 80% zurück. Ab 1700°C entsteht neben kristallinem SiC zusätzlich kristallines  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Die SiC Kristallite wachsen auf 130 Å an. Die amorphe Phase hat einen Anteil von 64%. Bei der temperaturstabilen Si-B-C-N-Keramik C1 findet die Zersetzungsreaktion (5.1), die bei den Si-C-N-Keramiken auftritt, nicht statt, beim Glühen verlässt kein gasförmiger Stickstoff die Probe. Dies wird auch durch die chemische Analyse (Tabelle 5.3) bestätigt.

Das Kristallisationsverhalten der Keramik C3 ist in Abbildung 6.22 dargestellt. Die Keramik C3 wird im Gegensatz zur Keramik C1 über die sogenannte Polymerroute hergestellt. Dabei wird als Vorstufe ein Polymer verwendet, das mit Borandimethylsulfid umgesetzt wird (Kapitel 5.1.1.9). Bei der Monomerroute zur Herstellung der Keramik C1 wird in einem ersten Schritt Methylvinyl-dichlorsilan in einer Hydroborierungsreaktion mit Borandimethylsulfid umgesetzt und in einem zweiten Reaktionsschritt durch Ammonolyse in das Precursorpolymer überführt (Kapitel 5.1.1.7). Obwohl die Keramiken C1 und C3 auf einem unterschiedlichen Weg hergestellt wurden, zeigen sie nahezu das selbe Kristallisationsverhalten (vgl. Abbildung 6.21). Bei HRTEM Untersuchungen an der Keramik C3 wurde festgestellt, dass die Keramik bis 1300°C vollständig amorph ist. Bei Thermolysetemperaturen von 1350°C und 1400°C werden SiC-Nanokristallite in einer amorphen Matrix gefunden, die eine Größe von 20 Å bis 50 Å aufweisen [79]. Nach einer Glühung bei 1800°C für 10h sind die SiC-Nanokristallite auf etwa 360 Å angewachsen [80]. Diese Werte stimmen sehr gut mit den Werten aus den Kristallisationsexperimenten überein (siehe oben).

Wie schon in Kapitel 6.1.4.2 besprochen, weist die Si-B-C-N-Keramik C2 ein unterschiedliches Temperaturverhalten auf (Abbildung 6.23). Schon bei der Thermolysetemperatur von 1400°C sind SiC-Nanokristallite mit einer Größe von 30 Å vorhanden. Im Gegensatz zur Keramik C1 findet schon bei 1500°C eine weitere Kristallisation der SiC-Phase statt, die sich bis 1700°C stetig fortsetzt. Dabei ist die SiC-Phase schon bei 1500°C nicht mehr nanokristallin. Der Anteil der amorphen Phase geht dabei von 90% auf 73% zurück. Kristallines Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ist ab 1500°C in sehr geringen Mengen vorhanden, dessen Anteil sich bis 1700°C kaum ändert. Die Zersetzungsreaktion (5.1) findet zwischen 1500°C und 1600°C statt, was durch die chemische Analyse bestätigt wird (Tabelle 5.3). Dabei reagiert der Kohlenstoff direkt mit der amorphen Si<sub>3</sub>(C,N)<sub>4</sub>-Phase. Der Anteil der amorphen Phase beträgt bei 1700°C noch 65% der Gesamtintensität.

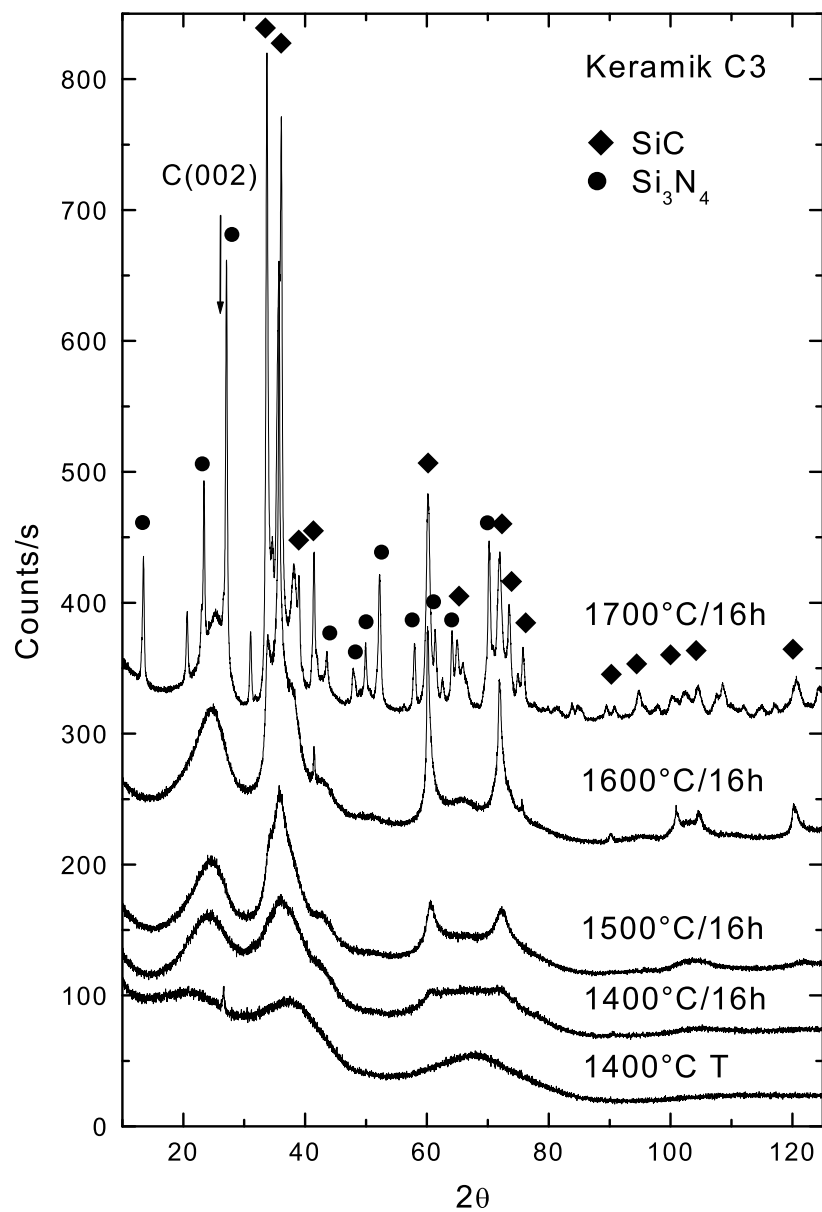


Abb. 6.22: Kristallisation der Si-B-C-N-Keramik C3 gemessen mit Röntgendiffraktometrie. Die Messkurven zeigen die bei 1400°C thermolysierte Keramik und die für 16h geätzten Proben.



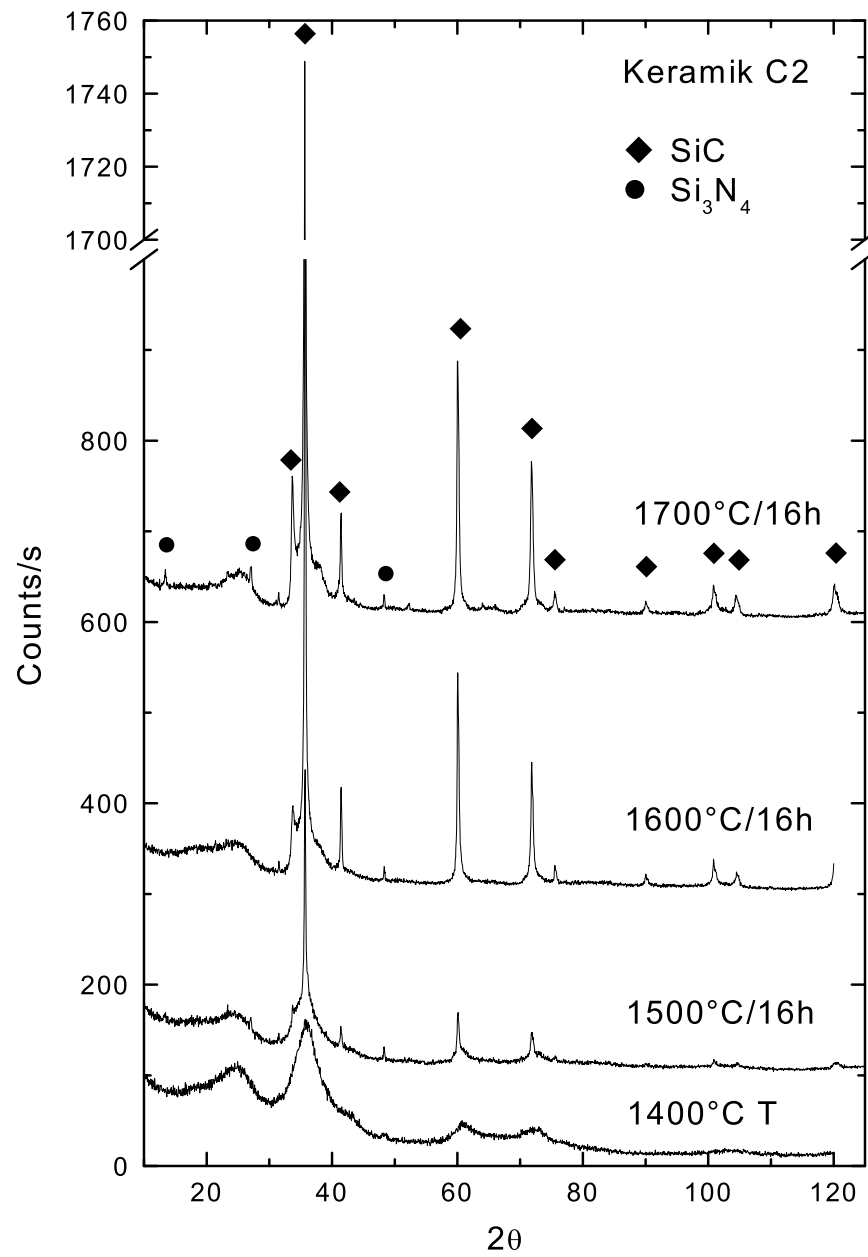


Abb. 6.23: Kristallisation der Si-B-C-N-Keramik C2 gemessen mit Röntgendiffraktometrie. Die Messkurven zeigen die bei 1400°C thermolysierte Keramik und die für 16h geätzten Proben.

### 6.2.3 Zusammenfassung der Kristallisationsexperimente

- Bei den Si-C-N-Keramiken entsteht bei höheren Temperaturen kristallines  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . Die Temperaturen sind dabei abhängig vom  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Gehalt der amorphen Keramik. Bei Keramiken mit hohem  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Gehalt findet eine Kristallisation schon bei  $1200^\circ\text{C}$  statt, bei kohlenstoffreichen Keramiken hingegen erst bei  $1400^\circ\text{C}$ .
- Zwischen  $1400^\circ\text{C}$  und  $1500^\circ\text{C}$  findet bei Keramiken mit Zusammensetzungen im Konodendreieck C- $\text{Si}_3\text{N}_4$ -SiC eine Zersetzungsreaktion (5.1) statt. Bei kohlenstoffreichen Keramiken wird das  $\text{Si}_3\text{N}_4$  vollständig in  $\text{SiC} + \text{N}_2$  umgewandelt, bei kohlenstoffärmeren Keramiken endet die Reaktion, wenn kein freier Kohlenstoff mehr vorhanden ist und es bleibt noch ein Anteil an  $\text{Si}_3\text{N}_4$  zurück (Kapitel 5.1.4).
- Keramiken mit Zusammensetzungen im Konodendreieck SiC- $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Si enthalten bereits nach der Thermolyse Siliziumkristallite.
- Si-B-C-N-Keramiken enthalten ab einer Glühtemperatur von  $1400^\circ\text{C}/16\text{h}$  SiC-Nanokristallite. Im Gegensatz zu den  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Kristalliten in den Si-C-N-Keramiken wachsen diese bei hochtemperaturstabilen Si-B-C-N-Keramiken nur geringfügig an.
- Bei Si-B-C-N-Keramiken entsteht erst ab  $1700^\circ\text{C}$  kristallines  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . Eine Zersetzungsreaktion findet bei dieser Temperatur innerhalb 16h noch nicht merklich statt.
- Bei Si-B-C-N-Keramiken, die nicht hochtemperaturstabil sind, erfolgt ab  $1500^\circ\text{C}$  eine Kristallisation der SiC-Phase, die nicht nanokristallin ist. Dabei findet die Zersetzungsreaktion (5.1) des  $\text{Si}_3(\text{C,N})_4$  direkt aus der amorphen Phase statt.

|    | 1050°C<br>T                                   | 1200°C<br>16h   | 1300°C<br>16h   | 1400°C<br>T  | 1400°C<br>16h  | 1500°C<br>16h  | 1600°C<br>16h  | 1700°C<br>16h  |
|----|---|---|---|--|--|--|--|--|
| A4 | a-C<br>a-Si <sub>3</sub> (C,N) <sub>4</sub>   | a-C<br>a-Si <sub>3</sub> (C,N) <sub>4</sub><br>(krist. Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> ) | a-C<br>a-Si <sub>3</sub> (C,N) <sub>4</sub><br>(krist. Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> ) |  | a-C<br>a-Si <sub>3</sub> (C,N) <sub>4</sub><br>krist. Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub><br>krist. SiC | a-C<br>(a-Si <sub>3</sub> (C,N) <sub>4</sub> )<br>(krist. Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> )<br>krist. SiC |  |  |
| A6 | (a-C)<br>a-Si <sub>3</sub> (C,N) <sub>4</sub> | (a-C)<br>a-Si <sub>3</sub> (C,N) <sub>4</sub><br>krist. Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>  | (a-C)<br>a-Si <sub>3</sub> (C,N) <sub>4</sub><br>krist. Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>  |  | (a-C)<br>a-Si <sub>3</sub> (C,N) <sub>4</sub><br>krist. Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>             | a-Si <sub>3</sub> (C,N) <sub>4</sub><br>krist. Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub><br>(krist. SiC)            |  |  |
| C1 |   |   |   | a-BN-C<br>a-Si <sub>3</sub> (C,N) <sub>4</sub>                   | a-BN-C<br>a-Si <sub>3</sub> (C,N) <sub>4</sub><br>nanokrist. SiC                                   | a-BN-C<br>a-Si <sub>3</sub> (C,N) <sub>4</sub><br>nanokrist. SiC   | a-BN-C<br>a-Si <sub>3</sub> (C,N) <sub>4</sub><br>nanokrist. SiC | a-BN-C<br>a-Si <sub>3</sub> (C,N) <sub>4</sub><br>krist. SiC<br>krist. Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>    |
| C2 |   |   |   | a-BN-C<br>a-Si <sub>3</sub> (C,N) <sub>4</sub><br>nanokrist. SiC |  | a-BN-C<br>a-Si <sub>3</sub> (C,N) <sub>4</sub><br>krist. SiC   | a-BN-C<br>a-Si <sub>3</sub> (C,N) <sub>4</sub><br>krist. SiC     | a-BN-C<br>a-Si <sub>3</sub> (C,N) <sub>4</sub><br>krist. SiC<br>(krist. Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> ) |

Tab. 6.5: Phasenbestände in Abhängigkeit von der Wärmebehandlung für vier repräsentative Keramiken. Die Phasen in Klammern sind nur in geringem Umfang vorhanden.

A4: Si<sub>21</sub>C<sub>63</sub>N<sub>16</sub>; A6: Si<sub>41</sub>C<sub>14</sub>N<sub>45</sub>; C1: Si<sub>24</sub>B<sub>10</sub>C<sub>41</sub>N<sub>25</sub>; C2: Si<sub>26</sub>B<sub>7</sub>C<sub>42</sub>N<sub>25</sub>, gemahlen

### 6.3 Kleinwinkelbeugung

Mit Hilfe der Kleinwinkelbeugung können Inhomogenitäten in den Keramiken untersucht werden, die sich in ihrer chemischen Zusammensetzung und/oder in ihrer Dichte von der umgebenden Matrix unterscheiden. Abbildung 6.24 zeigt eine typische Kleinwinkelstreucurve einer amorphen Keramik in doppelt logarithmischer Auftragung. Bei sehr kleinen  $q$ -Werten (Bereich I) ist ein linearer Anstieg zu sehen, die sogenannte Porod-Gerade, die für glatte Oberflächen bei einem diskontinuierlichen Sprung der Streulängendichte eine

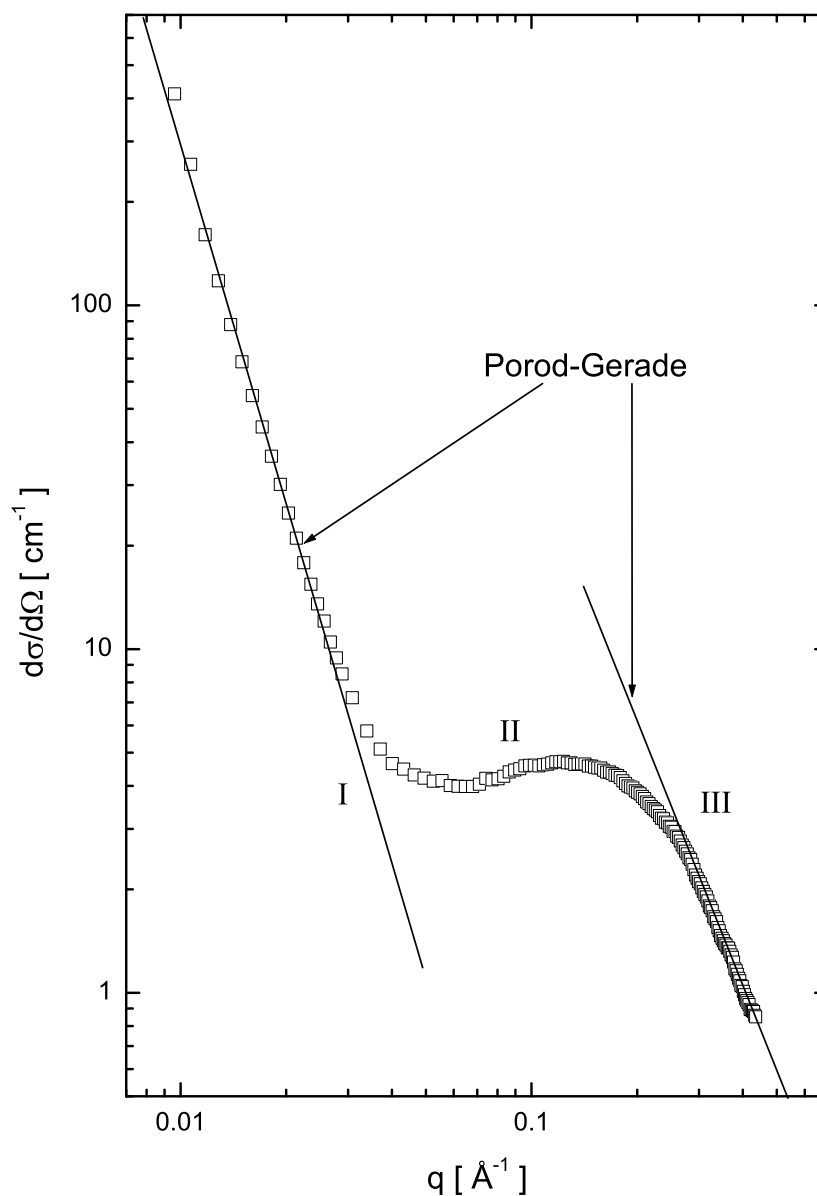


Abb. 6.24: Typische Kleinwinkelstreucurve einer amorphen Si-C-N Keramik in doppelt logarithmischer Darstellung. Zu den Bereichen I-III siehe Text.

Steigung von  $-4$  aufweist (Kapitel 4.3.3). Dieser Teil der gestreuten Intensität stammt nicht von Inhomogenitäten in der Probe, sondern von der Oberflächenstreuung der Pulverpartikel. Bei etwas größeren  $q$ -Werten (Bereich III) ist ebenfalls ein linearer Verlauf zu sehen, der von der Streuung an der Grenzfläche zwischen Inhomogenitäten und Restmatrix stammt. Der Verlauf der Streukurve im Bereich II zwischen den linearen Bereichen I und III weist auf das Vorliegen von Inhomogenitäten in der Probe hin. Das Minimum und das Maximum in der Streukurve treten bei einer hohen Volumenkonzentration von Inhomogenitäten in der Keramik auf und resultieren aus einem Interferenzeffekt.

Um die Invariante  $Q$  zu bestimmen, muss über den gesamten  $q$ -Bereich von 0 bis  $\infty$  integriert werden (Gleichung 4.23). Da die Streukurve nur in einem begrenzten  $q$ -Bereich gemessen werden kann, muss sie in den Bereich kleiner und großer Impulsüberträge  $q$  extrapoliert werden. Dazu wird in den Bereichen I und III durch lineare Regression eine Gerade angepasst. Bei den Neutronenmessungen kann im Bereich III hoher Impulsüberträge  $q$  durch die inkohärente Streuung an Wasserstoff eine deutliche Abweichung vom theoretischen  $q^{-4}$ -Verlauf (Gleichung 4.29) auftreten. In diesem Fall wurde eine Korrektur durchgeführt, bei der über den gesamten  $q$ -Bereich der Messung eine Konstante subtrahiert wurde, um im Bereich hoher Impulsüberträge  $q$  den theoretische  $q^{-4}$ -Verlauf der Porodgeraden zu erhalten. Das Integral der Porodgeraden aus Bereich I wird vom Gesamtintegral subtrahiert, da es von der Oberflächenstreuung der Pulverpartikel stammt und somit nicht von Interesse ist.

Die Volumenkonzentration  $v_1$  der Inhomogenitäten kann nach Gleichung 4.23 jeweils für Röntgen- und Neutronenbeugung aus der Invarianten  $Q_{x/n}$  berechnet werden, wenn die Art der Inhomogenitäten und damit die Streulängendichtedifferenz  $\Delta\eta$  zwischen Inhomogenitäten und Matrix bekannt ist.

Wie in Kapitel 4.3.2, Gleichung 4.27 gezeigt wurde, kann aus der Guinier-Darstellung die Größe der Ausscheidungen bestimmt werden. Dazu wird der Logarithmus des aus dem Experiment erhaltene differentiellen Streuquerschnitts  $I_{koh}(q)$  über  $q^2$  aufgetragen und der Guinier-Radius  $R_G$  aus der Steigung des linearen Bereichs (Guinier-Gerade) berechnet. Wegen des starken Interferenzeffekts in den Keramiken und des  $q^{-4}$ -Verlaufs bei großen  $q$ -Werten wird die Guinier-Gerade als Tangente an ein relativ lineares Kurvenstück nur in einem begrenzten  $q$ -Bereich gefunden. Dass dennoch verlässliche Werte erhalten werden können, wurde anhand eines Modells in [23] gezeigt. Mit Gleichung 4.28 kann aus dem Guinier-Radius  $R_G$  die Größe der Inhomogenitäten berechnet werden.

### 6.3.1 Kontrastvariation zur Identifizierung der Inhomogenitäten

Um eine Aussage über die Art der Inhomogenitäten machen zu können, kann die Kontrastvariation verwendet werden, die in Kapitel 4.4.2 beschrieben wurde. Dazu werden die Streulängendichtedifferenzen  $\Delta\eta_x$  und  $\Delta\eta_n$  für alle möglichen Region-Matrix-Kombinationen berechnet und mit den experimentell bestimmten Invarianten  $Q_n$  und  $Q_x$  verglichen. Die Region-Matrix-Kombination, welche die Messdaten am besten erklärt, wird als gültiges Modell angenommen. Die Berechnung der Streulängendichten erfordert, wie in Gleichung 4.21 angegeben, die Kenntnis der atomaren Dichte  $\rho_0$  und der chemischen Zusammensetzung der Regionen (1) und der Matrix (0). Da diese zunächst nicht bekannt sind, müssen zur Berechnung der Streulängendichten Modellannahmen gemacht werden.

Als Ursache für die Streulängendichtedifferenz  $\Delta\eta = (\eta_1 - \eta_0)$  gibt es verschiedene Möglichkeiten:

1. Die amorphen Si-(B)-C-N-Keramiken enthalten Mikroporen (Abb. 6.25a).
2. Die Si-(B)-C-N-Keramiken enthalten amorphe Ausscheidungen, die in einer amorphen Si-(B)-C-N Matrix eingebettet sind (Abb. 6.25b).
3. Die Si-(B)-C-N-Keramiken sind schon so weit phasensepariert, dass von einem zweiphasigen System ausgegangen werden kann (Abb. 6.25c).

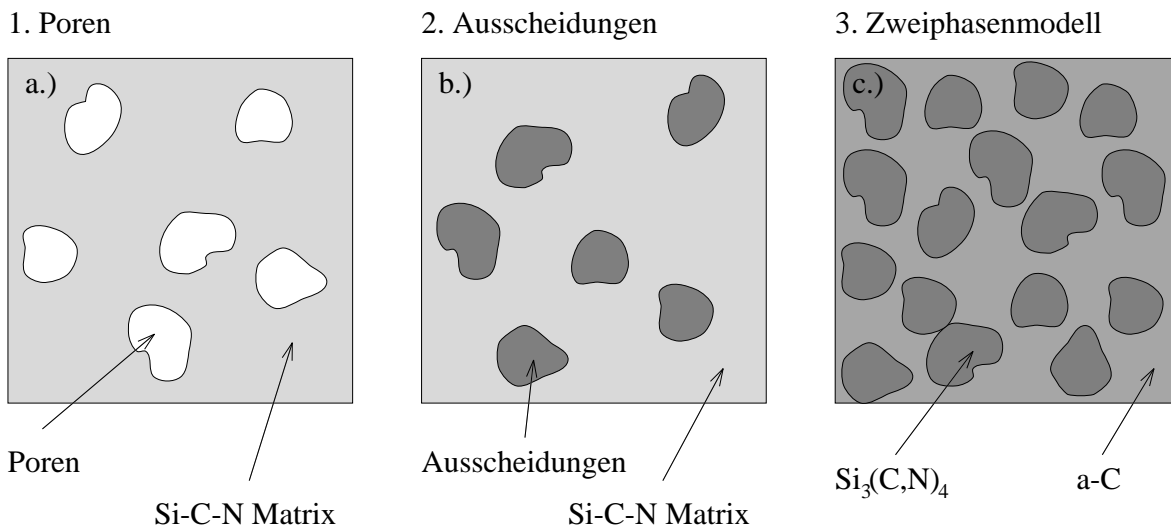


Abb. 6.25: Modellvorstellungen für verschiedene Inhomogenitäten in Si-C-N-Keramiken.

In Tabelle 6.6 sind die berechneten mittleren Streulängendichten  $\langle\eta_1\rangle$  der in den Si-C-N- und Si-B-C-N-Keramiken möglichen Ausscheidungstypen angegeben. Dabei wurde (außer für Kohlenstoff) die atomare Dichte  $\rho_0$  der kristallinen Phasen verwendet.

| Ausscheidungs-<br>phase        | Dichte $\rho_0$<br>[ $\text{\AA}^{-3}$ ] | $\langle b_{1,x} \rangle$<br>[ $10^{-12}$ cm] | $\langle b_{1,n} \rangle$<br>[ $10^{-12}$ cm] | $\langle \eta_{1,x} \rangle$<br>[ $10^{10}$ cm $^{-2}$ ] | $\langle \eta_{1,n} \rangle$<br>[ $10^{10}$ cm $^{-2}$ ] |
|--------------------------------|--|---|---|--|--|
| Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> | 0.103                                    | 2.81  | 0.709   | 28.9   | 7.31   |
| SiC                            | 0.0966                                   | 2.81  | 0.540   | 27.2   | 5.22   |
| Graphit                        | 0.114                                    | 1.69  | 0.665   | 19.2   | 7.55   |
| amorph. C                      | 0.0769                                   | 1.69  | 0.665   | 13.0   | 5.11   |
| <sup>11</sup> BN               | 0.109                                    | 1.69  | 0.801   | 18.4   | 8.75   |
| Poren                          | 0  | 0   | 0   | 0  | 0  |

Tab. 6.6: Atomare Dichten  $\rho_0$ , mittlere Streulängen  $\langle b_{1,x} \rangle$  (für  $q=0$ ),  $\langle b_{1,n} \rangle$  und mittlere Streulängendichten  $\langle \eta_{1,x} \rangle$ ,  $\langle \eta_{1,n} \rangle$  der möglichen Ausscheidungsphasen Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, SiC, Graphit, amorpher Kohlenstoff, BN und für Poren.

Im Fall von Poren werden für die Matrix die mittleren Streulängendichten der Si-(B)-C-N-Keramiken  $\langle \eta_{0,x} \rangle$  für Röntgenstrahlen und  $\langle \eta_{0,n} \rangle$  für Neutronen verwendet. Diese wurden aus der chemischen Zusammensetzung der jeweiligen Keramik und deren Dichte  $\rho_0$  berechnet und in Tabelle 6.7 eingetragen.

Im zweiten Fall werden für die Ausscheidungen die in Tabelle 6.6 angegebenen Werte der Streulängendichten verwendet und für die Restmatrix die Werte aus Tabelle 6.7. Dabei wird angenommen, dass der Anteil der Ausscheidungen so klein ist, dass die chemische Zusammensetzung (und die Dichte) der Restmatrix sich nicht von der mittleren Zusammensetzung der Si-(B)-C-N-Keramik unterscheidet.

Bei der Betrachtung des dritten Falls, eines zweiphasigen Systems, werden die mit der Methode der Weitwinkelbeugung erhaltenen Ergebnisse berücksichtigt. Da mit der Weitwinkelbeugung an den Si-(B)-C-N-Keramiken eine Phasenseparation in amorphes Si<sub>3</sub>(C,N)<sub>4</sub> und eine amorphe kohlenstoffartige Phase beobachtet wurde, werden diese Anteile für den Fall eines zweiphasigen Systems berücksichtigt. Um die Streulängendichten zu berechnen, wurden aus der Stöchiometrie der Proben die Anteile an amorphem Si<sub>3</sub>(C,N)<sub>4</sub> und der amorphen kohlenstoffartigen Phase berechnet. Dabei ergibt sich die Zahl der in der Si<sub>3</sub>(C,N)<sub>4</sub>-Phase eingebauten Kohlenstoffatome aus dem Defizit der Stickstoffatome in den Keramiken, die nicht auf der Konode C-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> liegen. Der Rest der Kohlenstoffatome liegt in der amorphen Kohlenstoffphase vor. Die so erhaltenen Phasenanteile sind in Tabelle 6.8 eingetragen. Bei den Si-B-C-N-Keramiken wird für die kohlenstoffartige Phase amorphes BN-C angenommen. Es wird davon ausgegangen, dass alle Boratome in dieser Phase eingebaut sind und ein Teil der Stickstoffatome im Verhältnis B:N=1. Dieses B:N-Verhältnis wurde bei TEM Untersuchungen gefunden und ist unabhängig vom Kohlenstoffgehalt der Si-B-C-N-Keramik [80]. Der Rest der Stickstoffatome liegt in der Si<sub>3</sub>(C,N)<sub>4</sub>-Phase vor. Für die amorphe Si<sub>3</sub>(C,N)<sub>4</sub>-Phase wurde die Dichte von kristallinem Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ( $\rho_0 = 0.103 \text{ \AA}^{-3}$ ) verwendet. Aus der mittleren atomaren Dichte der gesamten Probe (Tabelle 6.7) kann damit die atomare

| Probe | Temperatur<br>[°C / t] | Dichte $\rho_0$<br>[Å <sup>-3</sup> ] | $\langle b_{0,x} \rangle$<br>[10 <sup>-12</sup> cm] | $\langle b_{0,n} \rangle$<br>[10 <sup>-12</sup> cm] | $\langle \eta_{0,x} \rangle$<br>[10 <sup>10</sup> cm <sup>-2</sup> ] | $\langle \eta_{0,n} \rangle$<br>[10 <sup>10</sup> cm <sup>-2</sup> ] |
|-------|------------------------|---------------------------------------|---|---|--|--|
| A4    | 1050/T                 | 0.0746                                | 2.20  | 0.654   | 16.4   | 4.88   |
|       | 1200/16h               | 0.0746                                | 2.13  | 0.665   | 15.9   | 4,96   |
|       | 1300/16h               | 0.0752                                | 2.14  | 0.665   | 16.1   | 5.00   |
|       | 1400/16h               | 0.0766                                | 2.19  | 0.667   | 16.8   | 5.11   |
|       | 1500/16h               | 0.0872                                | 2.15  | 0.638   | 18.8   | 5.56   |
| A5    | 1050/T                 | 0.0732                                | 2.72  | 0.656   | 19.9   | 4.80   |
|       | 1200/16h               | 0.0757                                | 2.70  | 0.659   | 20.4   | 4.99   |
|       | 1300/16h               | 0.0801                                | 2.63  | 0.668   | 21.0   | 5.35   |
|       | 1400/16h               | 0.0785                                | 2.71  | 0.649   | 21.3   | 5.09   |
|       | 1500/16h               | 0.0930                                | 2.65  | 0.590   | 24.6   | 5.49   |
| A6    | 1050/T                 | 0.0756                                | 2.73  | 0.683   | 20.6   | 5.17   |
|       | 1200/16h               | 0.0778                                | 2.72  | 0.686   | 21.1   | 5.34   |
|       | 1300/16h               | 0.0781                                | 2.74  | 0.683   | 21.4   | 5.33   |
|       | 1400/16h               | 0.0809                                | 2.75  | 0.679   | 22.3   | 5.50   |
|       | 1500/16h               | 0.0929                                | 2.73  | 0.677   | 25.4   | 6.29   |
| C1    | 1400/T                 | 0.0767                                | 2.27  | 0.672   | 17.4   | 5.15   |
|       | 1400/16h               | 0.0846                                | 2.26  | 0.670   | 19.1   | 5.67   |
|       | 1500/16h               | 0.0868                                | 2.26  | 0.670   | 19.6   | 5.81   |
|       | 1600/16h               | 0.0864                                | 2.28  | 0.661   | 19.7   | 5.71   |
|       | 1700/16h               | 0.0860                                | 2.26  | 0.662   | 19.4   | 5.69   |
| C2    | 1400/T                 | 0.0788                                | 2.31  | 0.668   | 18.2   | 5.26   |
|       | 1500/16h               | 0.0833                                | 2.31  | 0.667   | 19.2   | 5.55   |
|       | 1600/16h               | 0.0873                                | 2.36  | 0.637   | 20.6   | 5.56   |
|       | 1700/16h               | 0.0877                                | 2.35  | 0.631   | 20.6   | 5.53   |
| C3    | 1400/T                 | 0.0834                                | 2.27  | 0.673   | 18.9   | 5.61   |
|       | 1400/16h               | 0.0840                                | 2.30  | 0.680   | 19.3   | 5.71   |
|       | 1500/16h               | 0.0858                                | 2.30  | 0.675   | 19.8   | 5.79   |
|       | 1600/16h               | 0.0884                                | 2.28  | 0.673   | 20.2   | 5.95   |
|       | 1700/16h               | 0.0872                                | 2.28  | 0.675   | 19.9   | 5.89   |

Tab. 6.7: Atomare Dichten  $\rho_0$ , mittlere Streulängen  $\langle b_{0,x} \rangle$  (für  $q=0$ ),  $\langle b_{0,n} \rangle$  und mittlere Streulängendichten  $\langle \eta_{0,x} \rangle$ ,  $\langle \eta_{0,n} \rangle$  der untersuchten Si-(B)-C-N-Keramiken.

Dichte der kohlenstoffartigen Phase berechnet werden. Für den Fall, dass schon eine Zersetzung der amorphem  $\text{Si}_3(\text{C,N})_4$ -Phase nach (5.1) eingesetzt hat, wurde aus dem Rückgang des Stickstoffanteils der Anteil der daraus entstandenen SiC-Phase berechnet und der  $\text{Si}_3(\text{C,N})_4$ -Phase zugeschlagen. Die so berechneten Streulängendichtedifferenzen  $\Delta\eta_x$  und  $\Delta\eta_n$  und deren Quotient sind in Tabelle 6.8 angegeben.



| Probe | Temperatur<br>[°C / t] | Si <sub>3</sub> (C,N) <sub>4</sub> -<br>Phase                                      | kohlenstoffartige<br>Phase                      | $\Delta\eta_x$<br>[10 <sup>10</sup> cm <sup>-2</sup> ] | $\Delta\eta_n$<br>[10 <sup>10</sup> cm <sup>-2</sup> ] | $\frac{\Delta\eta_x}{\Delta\eta_n}$ |
|-------|------------------------|--|---|--|--|-------------------------------------|
| A4    | 1050/T                 | Si <sub>21</sub> N <sub>16</sub> C <sub>12</sub>                                   | C <sub>51</sub>                                 | 21.0   | 4.16   | 5.04                                |
|       | 1200/16h               | Si <sub>18</sub> N <sub>17</sub> C <sub>7</sub>                                    | C <sub>58</sub>                                 | 19.8   | 3.71   | 5.34                                |
|       | 1300/16h               | Si <sub>18</sub> N <sub>17</sub> C <sub>7</sub>                                    | C <sub>58</sub>                                 | 19.7   | 3.64   | 5.40                                |
|       | 1400/16h               | Si <sub>20</sub> N <sub>20</sub> C <sub>7</sub>                                    | C <sub>53</sub>                                 | 20.0   | 3.77   | 5.30                                |
|       | 1500/16h               | Si <sub>11</sub> N <sub>8</sub> C <sub>7</sub> +Si <sub>9</sub> C <sub>9</sub>     | C <sub>56</sub>                                 | 16.3   | 2.33   | 7.00                                |
| A5    | 1050/T                 | Si <sub>41</sub> N <sub>35</sub> C <sub>20</sub>                                   | C <sub>3</sub>                                  | 13.2   | 2.27   | 5.80                                |
|       | 1200/16h               | Si <sub>41</sub> N <sub>36</sub> C <sub>19</sub>                                   | C <sub>4</sub>                                  | 14.0   | 2.48   | 5.64                                |
|       | 1300/16h               | Si <sub>37</sub> N <sub>36</sub> C <sub>13</sub>                                   | C <sub>14</sub>                                 | 16.3   | 3.07   | 5.31                                |
|       | 1400/16h               | Si <sub>41</sub> N <sub>33</sub> C <sub>23</sub>                                   | C <sub>2</sub>                                  | 14.6   | 2.63   | 5.54                                |
|       | 1500/16h               | Si <sub>24</sub> N <sub>11</sub> C <sub>21</sub> +Si <sub>17</sub> C <sub>17</sub> | C <sub>10</sub>                                 | 19.9   | 3.99   | 5.00                                |
| A6    | 1050/T                 | Si <sub>41</sub> N <sub>45</sub> C <sub>10</sub>                                   | C <sub>4</sub>                                  | 14.0   | 2.46   | 5.69                                |
|       | 1200/16h               | Si <sub>40</sub> N <sub>46</sub> C <sub>7</sub>                                    | C <sub>7</sub>                                  | 15.0   | 2.70   | 5.54                                |
|       | 1300/16h               | Si <sub>41</sub> N <sub>45</sub> C <sub>10</sub>                                   | C <sub>4</sub>                                  | 14.7   | 2.65   | 5.57                                |
|       | 1400/16h               | Si <sub>42</sub> N <sub>45</sub> C <sub>11</sub>                                   | C <sub>2</sub>                                  | 15.3   | 2.80   | 5.49                                |
|       | 1500/16h               | Si <sub>41</sub> N <sub>44</sub> C <sub>11</sub>                                   | C <sub>4</sub>                                  | 19.1   | 3.74   | 5.10                                |
| C1    | 1400/T                 | Si <sub>24</sub> N <sub>15</sub> C <sub>17</sub>                                   | B <sub>10</sub> N <sub>10</sub> C <sub>24</sub> | 20.2   | 3.11   | 6.51                                |
|       | 1400/16h               | Si <sub>24</sub> N <sub>15</sub> C <sub>17</sub>                                   | B <sub>10</sub> N <sub>10</sub> C <sub>24</sub> | 18.3   | 3.12   | 5.88                                |
|       | 1500/16h               | Si <sub>24</sub> N <sub>14</sub> C <sub>18</sub>                                   | B <sub>10</sub> N <sub>10</sub> C <sub>24</sub> | 17.5   | 2.80   | 6.26                                |
|       | 1600/16h               | Si <sub>25</sub> N <sub>11</sub> C <sub>22</sub>                                   | B <sub>11</sub> N <sub>11</sub> C <sub>20</sub> | 17.9   | 2.97   | 6.05                                |
|       | 1700/16h               | Si <sub>24</sub> N <sub>11</sub> C <sub>21</sub>                                   | B <sub>11</sub> N <sub>11</sub> C <sub>22</sub> | 17.7   | 2.86   | 6.18                                |
| C2    | 1400/T                 | Si <sub>26</sub> N <sub>18</sub> C <sub>17</sub>                                   | B <sub>7</sub> N <sub>7</sub> C <sub>25</sub>   | 24.7   | 5.64   | 4.38                                |
|       | 1500/16h               | Si <sub>26</sub> N <sub>18</sub> C <sub>17</sub>                                   | B <sub>7</sub> N <sub>7</sub> C <sub>25</sub>   | 22.3   | 4.68   | 4.76                                |
|       | 1600/16h               | Si <sub>23</sub> N <sub>9</sub> C <sub>22</sub> +Si <sub>6</sub> C <sub>6</sub>    | B <sub>8</sub> N <sub>8</sub> C <sub>18</sub>   | 19.4   | 3.53   | 5.49                                |
|       | 1700/16h               | Si <sub>21</sub> N <sub>6</sub> C <sub>22</sub> +Si <sub>8</sub> C <sub>8</sub>    | B <sub>8</sub> N <sub>8</sub> C <sub>19</sub>   | 18.7   | 3.28   | 5.71                                |
| C3    | 1400/T                 | Si <sub>24</sub> N <sub>16</sub> C <sub>16</sub>                                   | B <sub>9</sub> N <sub>9</sub> C <sub>26</sub>   | 21.4   | 4.33   | 4.94                                |
|       | 1400/16h               | Si <sub>25</sub> N <sub>20</sub> C <sub>13</sub>                                   | B <sub>8</sub> N <sub>8</sub> C <sub>26</sub>   | 19.2   | 3.46   | 5.54                                |
|       | 1500/16h               | Si <sub>25</sub> N <sub>19</sub> C <sub>14</sub>                                   | B <sub>8</sub> N <sub>8</sub> C <sub>26</sub>   | 18.5   | 3.18   | 5.81                                |
|       | 1600/16h               | Si <sub>24</sub> N <sub>17</sub> C <sub>15</sub>                                   | B <sub>9</sub> N <sub>9</sub> C <sub>26</sub>   | 17.2   | 2.66   | 6.45                                |
|       | 1700/16h               | Si <sub>25</sub> N <sub>16</sub> C <sub>17</sub>                                   | B <sub>9</sub> N <sub>9</sub> C <sub>24</sub>   | 17.9   | 2.96   | 6.06                                |

Tab. 6.8: Zusammensetzung und Streulängendichtedifferenz  $\Delta\eta_x$  und  $\Delta\eta_n$  für ein zweiphasiges System aus amorphem Si<sub>3</sub>(C,N)<sub>4</sub> und einer amorphen kohlenstoffartigen Phase.

### 6.3.2 Immersionstechnik

Wie schon angesprochen, weisen die Kleinwinkelkurven der Precursor-Keramiken im Bereich I einen linearen Verlauf auf, der von der Streuung an der Oberfläche der pulverförmigen Proben herrührt. An dieser Grenzfläche treffen zwei Regionen mit unterschiedlichen Streulängendichten  $\eta$  aufeinander, das Probenmaterial und die umgebende Luft. Dadurch kommt es zu einer Streulängendichtedifferenz  $\Delta\eta$  und somit nach Gleichung 4.22 zu einem Kleinwinkelstreusignal. Dieses Kleinwinkelsignal kann mit Hilfe der Immersionstechnik reduziert werden.

Besitzt eine Probe die mittlere Streulängendichte  $\langle\eta\rangle$ , so erhält man für die Streulängendichtedifferenz zwischen der Probe und Luft  $\Delta\eta=\langle\eta\rangle$ , da Luft die Streulängendichte  $\eta_L = 0$  besitzt. Wenn nun die Zwischenräume mit einer Flüssigkeit gefüllt werden, deren Streulängendichte der mittleren Streulängendichte  $\langle\eta\rangle$  der Probe entspricht, so erhält man eine Streulängendichtedifferenz  $\Delta\eta=0$  und das Streusignal der Oberflächenstreuung ist vollständig unterdrückt. Als Immersionsflüssigkeiten eignen sich Ethanol und deuteriertes Ethanol, da sie die keramischen Proben gut benetzen. Durch die negative Streulängendichte von  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  für Neutronenbeugung (Tabelle 6.9) ist es möglich, durch eine geeignete Mischung von Ethanol und deuteriertem Ethanol die Streulängendichte so einzustellen, dass sie mit der Streulängendichte  $\langle\eta\rangle$  der Keramiken (Tabelle 6.7) übereinstimmt. Bei den Röntgenbeugungsexperimenten kann die Immersionstechnik nicht angewendet werden, da die Streulängendichten  $\langle\eta_x\rangle$  der Keramiken deutlich höhere Werte besitzen als die Immersionslösungen und somit eine passende Mischung nicht möglich ist.

In Abbildung 6.26 sind zu den Neutronenkurven der Keramik A6 bei 1050°C und 1400°C zusätzliche Kurven eingezeichnet, die bei Neutronenbeugung mit Immersionslösung gemessen wurden. In diesem Beispiel wurde als Immersionslösung deuteriertes Ethanol verwendet. Durch die Immersionstechnik kann der Anteil der gestreuten Intensität im Bereich I kleiner Impulsüberträge  $q$ , die auf die Oberflächenstreuung zurückzuführen ist, um eine Größenordnung verringert werden. Eine vollständige Unterdrückung der Oberflächenstreuung wird nicht erreicht. Dies kann daran liegen, dass in der Probe größere geschlossene Poren vorhanden sind, in die die Immersionslösung nicht eindringen kann. Die Verringerung des Streueffekts im Bereich II durch die Immersionsmethode in Abbildung 6.26 ist

|                                 | $\langle b_x \rangle$<br>[ $10^{-12}$ cm] | $\langle b_n \rangle$<br>[ $10^{-12}$ cm] | $\eta_x$<br>[ $10^{10}$ cm $^{-2}$ ] | $\eta_n$<br>[ $10^{10}$ cm $^{-2}$ ] |
|---------------------------------|---|---|--------------------------------------|--------------------------------------|
| $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ | 0.806                                     | -0.041                                    | 7.65                                 | -0.39                                |
| $\text{C}_2\text{D}_5\text{OH}$ | 0.806                                     | 0.657                                     | 7.65                                 | 6.22                                 |

Tab. 6.9: Mittlere Streulängen  $\langle b_x \rangle$  (für  $q=0$ ),  $\langle b_n \rangle$  und mittlere Streulängendichten  $\langle \eta_x \rangle$ ,  $\langle \eta_n \rangle$  für die Immersionslösungen  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  und  $\text{C}_2\text{D}_5\text{OH}$

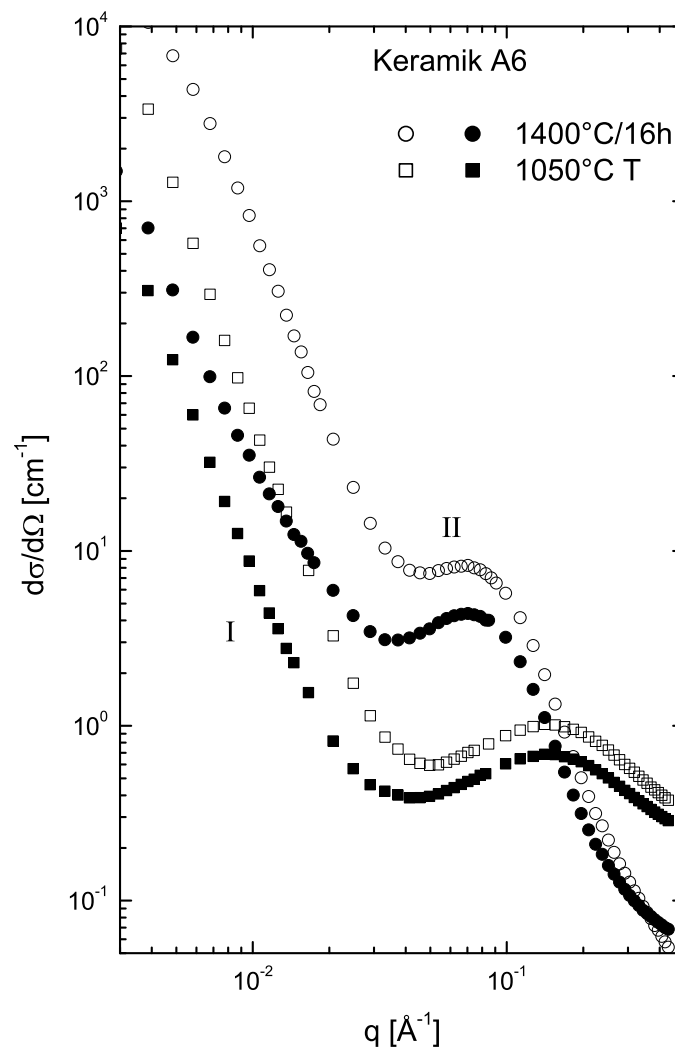


Abb. 6.26: Neutronenkleinwinkelbeugung an der Si-C-N-Keramik A6 nach Thermolyse bei  $1050^\circ\text{C}$  und nach zusätzlicher Glühung für 16h bei  $1400^\circ\text{C}$ . Die offenen Symbole zeigen die Messungen ohne, die geschlossenen die Messung mit Immersionslösung  $\text{C}_2\text{D}_5\text{OD}$ .

nur scheinbar. Nach Subtraktion des Streubeitrags I und nach Durchführung der Absorptionskorrektur zeigt es sich, dass die Immersionsmethode im Bereich II keinen Einfluß hat. Das heißt, dass der Streueffekt im Bereich II tatsächlich von Inhomogenitäten innerhalb der Pulverteilchen herrührt.

### 6.3.3 Kleinwinkelbeugung an Si-C-N-Keramiken

#### Si-C-N-Keramik A4

Abbildung 6.27 zeigt die korrigierten und normierten Neutronen- und Röntgenbeugungskurven der kohlenstoffreichen Si-C-N-Keramik A4. Die Messkurven zeigen jeweils die Keramik nach der Thermolyse bei 1050°C und nach zusätzlichen Glühungen für 16h bei 1200°C, 1300°C, 1400°C und 1500°C. Wie zu sehen ist, hängt die gestreute Intensität sehr stark von der Temperaturbehandlung der Keramik ab. Eine Verschiebung des Maximums der Streukurve zu kleineren  $q$ -Werten mit steigender Temperatur weist auf ein Größenwachstum der Inhomogenitäten in der Keramik hin.

Abbildung 6.28 zeigt die Streukurven der Keramik A4 in der Guinier-Darstellung. Die ermittelten Guinier-Radien der Keramik A4 sind in Tabelle 6.10 für die verschiedenen Temperaturen angegeben. Die Ausscheidungen wachsen von  $R_G \approx 5 \text{ \AA}$  bei 1050°C bis  $R_G \approx 21 \text{ \AA}$  bei 1500°C an. Für kugelförmige Ausscheidungen bedeutet dies ein Anwachsen des Durchmessers von  $D \approx 15 \text{ \AA}$  auf  $D \approx 55 \text{ \AA}$  (Gleichung 4.28).

Die Kleinwinkelstreukurven in Abbildung 6.27 zeigen einen deutlichen Streukontrast zwischen Neutronen- und Röntgenbeugung. Die gestreuten Intensitäten mit

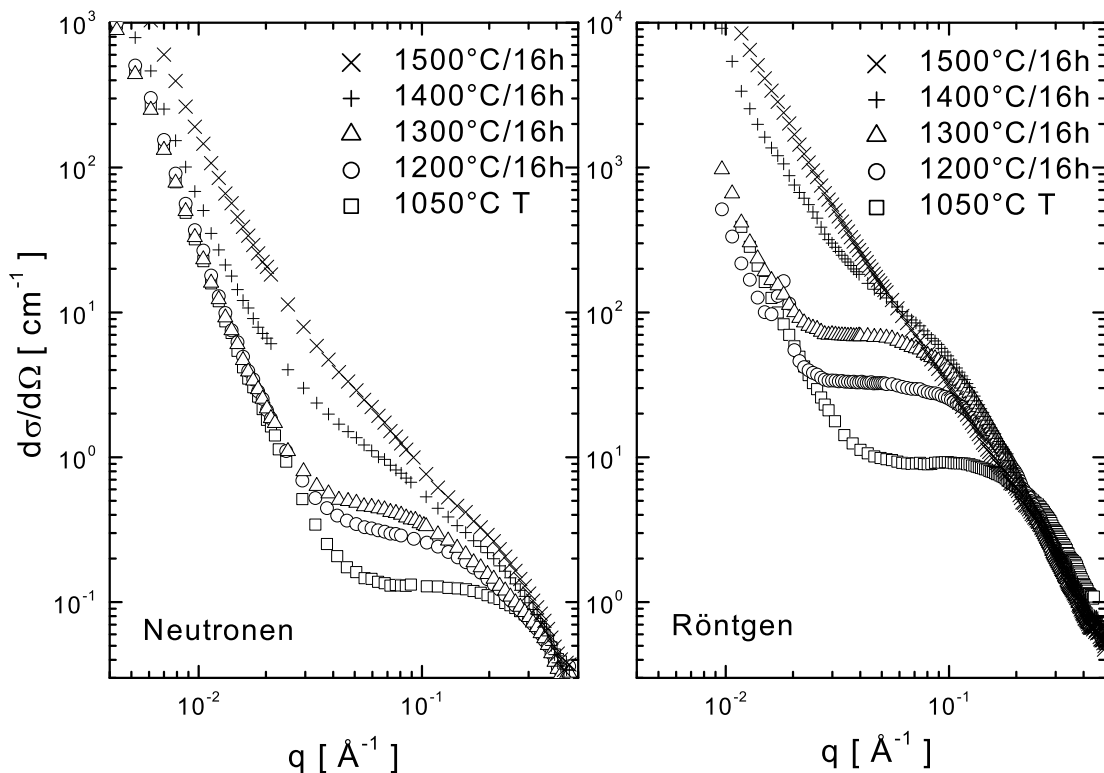


Abb. 6.27: Mit Neutronen- und Röntgenkleinwinkelbeugung an der Si-C-N-Keramik A4 gemessene Streukurven nach Thermolyse bei 1050°C und nach zusätzlichen Glühungen für 16h bei 1200°C, 1300°C, 1400°C und 1500°C.

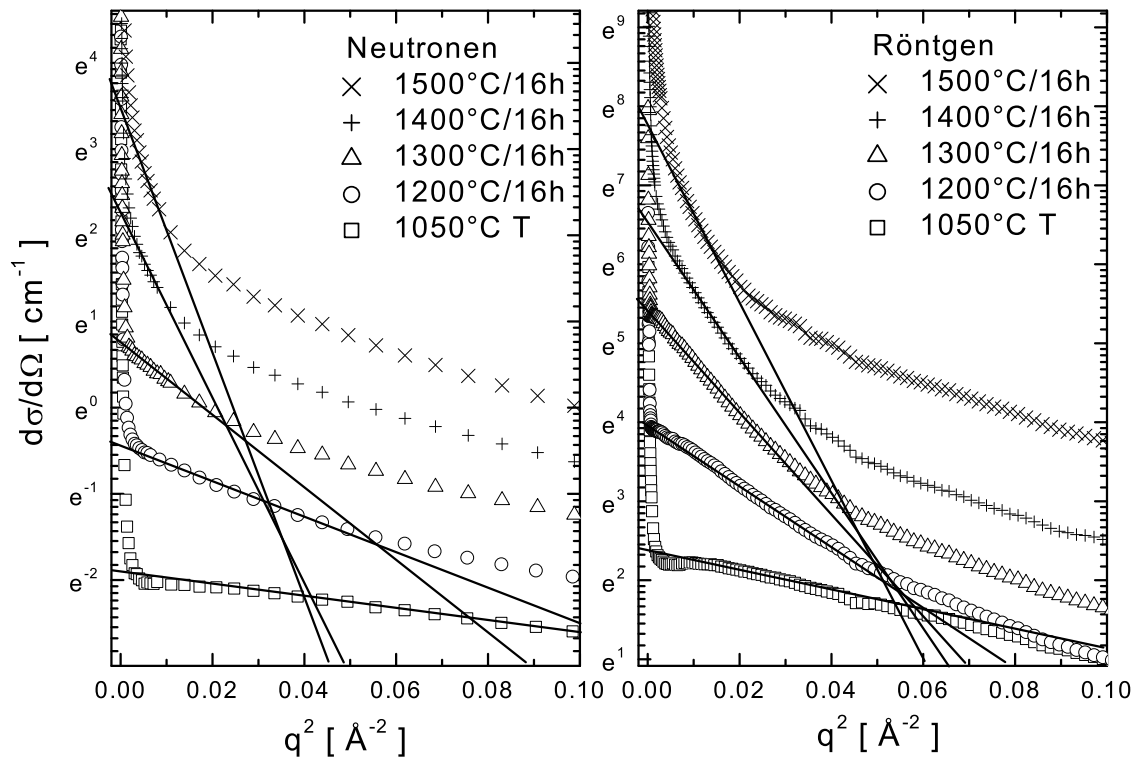


Abb. 6.28: Guinier-Darstellung für die Si-C-N-Keramik A4 nach Thermolyse bei 1050°C und nach zusätzlichen Glühungen für 16h bei 1200°C, 1300°C, 1400°C und 1500°C. Die Kurven der geglühten Proben sind nach oben verschoben, um eine übersichtliche Darstellung zu erhalten.

| Temperatur<br>[°C] | Keramik A4       |                  | Keramik A6       |                  |
|--------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|
|                    | $R_G$ (n)<br>[Å] | $R_G$ (x)<br>[Å] | $R_G$ (n)<br>[Å] | $R_G$ (x)<br>[Å] |
| 1050               | 4.5              | 6.5              | 5.1              | 7.5              |
| 1200               | 8.2              | 11               | 15               | 16               |
| 1300               | 11               | 14               | 17               | 18               |
| 1400               | 18               | 17               | 18               | 19               |
| 1500               | 22               | 20               | 27               | 26               |

Tab. 6.10: Guinier-Radien  $R_G$  der Keramiken A4 und A6 bei verschiedenen Temperaturen für Neutronen- und Röntgenbeugung.

Neutronenbeugung sind um ein bis zwei Größenordnungen kleiner als mit Röntgenbeugung. Die in Kapitel 6.3.1 beschriebene Methode zur Auswertung des Kontrasts wurde auf die Si-C-N-Keramik A4 angewendet. In Tabelle 6.11 ist die Wurzel aus den Quotienten der Invarianten  $Q_n$  und  $Q_x$  im Vergleich zu den berechneten Werten von  $\Delta\eta_x/\Delta\eta_n$  für die verschiedenen Modelle angegeben. Der Vergleich zeigt, dass die Werte gut mit  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Ausscheidungen in einer Si-C-N-Restmatrix, mit einem zweiphasigen System aus  $\text{Si}_3(\text{C},\text{N})_4$

und einer graphitartigen Phase oder mit Poren übereinstimmen. SiC- oder Graphitausscheidungen können dagegen verworfen werden. Der Vergleich mit den Resultaten, die mit Weitwinkelbeugung erhalten wurden, erlaubt die endgültige Entscheidung, welche Inhomogenitäten in den Keramiken vorliegen. Dort wurde gefunden, dass sich die atomare Struktur zusammensetzt aus einem Anteil von amorphem  $\text{Si}_3(\text{C,N})_4$  und einem Anteil von amorphem Kohlenstoff. Es kann also davon ausgegangen werden, dass die Si-C-N-Keramik zweiphasig ist und aus  $\text{Si}_3(\text{C,N})_4$  und Kohlenstoff besteht.

Aus der mit Röntgen- bzw. Neutronenbeugung ermittelten Invarianten wurde nach Gleichung 4.23 die Volumenkonzentration für eine  $\text{Si}_3(\text{C,N})_4$ -Phase in einem zweiphasigen System berechnet und in Tabelle 6.12 angegeben. Für die kohlenstoffreiche Keramik A4 ergibt sich ein Volumenanteil von  $\text{Si}_3(\text{C,N})_4$  von etwa 25 Vol.%. Dieser Wert ist etwas kleiner als der Volumenanteil von etwa 30 Vol.%, der sich für das Zweiphasenmodell aus der Zusammensetzung der Keramik ergibt (40 At.%  $\text{Si}_3(\text{C,N})_4$  + 60 At.% C, Tabelle 6.8). Wenn man berücksichtigt, dass bei der Ermittlung des Volumenanteils aus Kleinwinkelstreuxperimenten die Dichten der Phasen quadratisch eingehen und diese mit einer Unsicherheit behaftet sind (Kapitel 6.3.1), stellt dieses Ergebnis eine gute Übereinstimmung dar. Die Tatsache,

| Temp.<br>[°C] | $Q_x$<br>[ $10^{21}\text{cm}^{-4}$ ] | $Q_n$<br>[ $10^{21}\text{cm}^{-4}$ ] | $\sqrt{Q_x/Q_n}$ | $\Delta\eta_x/\Delta\eta_n$ |                                      |                  |                      |                                    |
|---------------|--------------------------------------|--------------------------------------|------------------|-----------------------------|--------------------------------------|------------------|----------------------|------------------------------------|
|               |                                      |                                      |                  | Poren<br>in Si-C-N          | $\text{Si}_3\text{N}_4$<br>in Si-C-N | SiC<br>in Si-C-N | Graphit<br>in Si-C-N | $\text{Si}_3(\text{C,N})_4$<br>+ C |
| 1050          | 163                                  | 4.44                                 | 6.06             | 3.36                        | 5.17                                 | 32.1             | 1.03                 | 5.04                               |
| 1200          | 118                                  | 4.15                                 | 5.34             | 3.20                        | 5.57                                 | 44.8             | 1.26                 | 5.34                               |
| A4 1300       | 152                                  | 4.15                                 | 6.05             | 3.22                        | 5.57                                 | 51.4             | 1.20                 | 5.39                               |
| 1400          | 178                                  | 5.04                                 | 5.94             | 3.28                        | 5.55                                 | 100              | 0.978                | 5.30                               |
| 1500          | 121                                  | 5.78                                 | 4.57             | 3.38                        | 5.84                                 | 24.3             | 0.192                | 7.00                               |
| 1050          | 48.8                                 | 7.33                                 | 2.58             | 4.14                        | 3.61                                 | 17.4             | 0.266                | 5.80                               |
| 1200          | 74.7                                 | 10.8                                 | 2.64             | 4.10                        | 3.66                                 | 29.2             | 0.509                | 5.64                               |
| A5 1300       | 120                                  | 10.7                                 | 3.35             | 3.93                        | 4.04                                 | 46.4             | 0.856                | 5.31                               |
| 1400          | 139                                  | 12.4                                 | 3.35             | 4.19                        | 3.45                                 | 47.2             | 0.877                | 5.54                               |
| 1500          | 97.3                                 | 41.0                                 | 1.54             | 4.49                        | 2.38                                 | 9.31             | 2.65                 | 5.00                               |
| 1050          | 26.7                                 | 12.3                                 | 1.47             | 4.00                        | 3.88                                 | 129              | 0.626                | 5.69                               |
| 1200          | 77.9                                 | 10.4                                 | 2.74             | 3.96                        | 3.97                                 | 49.3             | 0.895                | 5.54                               |
| A6 1300       | 80.4                                 | 8.06                                 | 3.16             | 4.01                        | 3.84                                 | 49.8             | 0.997                | 5.59                               |
| 1400          | 69.2                                 | 6.86                                 | 3.18             | 4.05                        | 3.68                                 | 17.4             | 1.52                 | 5.49                               |
| 1500          | 14.5                                 | 4.02                                 | 1.90             | 4.04                        | 3.49                                 | 1.64             | 4.96                 | 5.10                               |

Tab. 6.11: Vergleich der Wurzel aus den Quotienten der Invarianten  $Q_x/Q_n$  aus Röntgen- und Neutronenbeugung für die Keramiken A4, A5 und A6 mit den berechneten Werten  $\Delta\eta_x/\Delta\eta_n$  für verschiedene Inhomogenitäten.

dass mit zwei Strahlenarten, Röntgenstrahlen und Neutronen, etwa derselbe Wert für den Volumenanteil erhalten wird, ist eine weitere Bestätigung des Zweiphasenmodells.

| Keramik A4      |               |               |
|-----------------|---------------|---------------|
| Temperatur [°C] | $c_n$ [Vol.%] | $c_x$ [Vol.%] |
| 1050            | 15            | 25            |
| 1200            | 19            | 19            |
| 1300            | 20            | 27            |
| 1400            | 23            | 34            |
| 1500            | -             | 36            |

Tab. 6.12: Mit Röntgen- und Neutronenbeugung ermittelte Volumenkonzentration der  $\text{Si}_3(\text{C,N})_4$ -Phase in der Keramik A4.

### Si-C-N-Keramik A5

Die Kleinwinkelstreu曲ven der kohlenstoffärmeren Si-C-N-Keramik A5 sind in Abbildung 6.29 dargestellt. Im Gegensatz zur Keramik A4 sind hier die Intensitäten höher und das Interferenzmaximum im Bereich II ist zu kleineren  $q$ -Werten verschoben. Bei der Thermolysetemperatur von 1050°C zeigt die Neutronenstreu曲ve bei großen  $q$ -Werten eine deutliche Abweichung vom theoretischen  $q^{-4}$ -Verlauf. Die Neutronenstreu曲ve ist durch die inkohärente Streuung an Wasserstoff in der Probe im Vergleich zur Röntgenstreu曲ve erhöht. Ab 1200°C zeigt sich eine starke Vergrößerung der Inhomogenitäten, das Maximum in Bereich II ist zum Bereich I (Oberflächenstreuung) hin verschoben. Die Keramiken weisen bei 1300°C und 1400°C einen fast identischen Verlauf der Streu曲ven auf, während bei 1500°C wiederum eine deutliche Änderung eintritt. Eine Abschätzung der Guinier-Radien  $R_G$  aus der Guinier-Darstellung ergab, dass der Durchmesser  $D = 2 \cdot \sqrt{5/3} \cdot R_G$  der Ausscheidungen von  $D \approx 20 \text{ \AA}$  nach der Thermolyse anwächst auf  $D \approx 50 \text{ \AA}$  nach Glühung bei 1200°C. Bei höheren Temperaturen unter 1500°C wurde keine weitere Vergrößerung beobachtet. Dies ist im Einklang mit der Lage des Interferenzmaximums im Bereich II in Abbildung 6.29. Die Kinetik der Phasenvergrößerung in der Keramik A5 unterscheidet sich also von der kohlenstoffreicheren Keramik A4.

Da der Kohlenstoffgehalt der Keramiken A5 und A6 sehr gering ist und dadurch eine Berechnung der Dichte der kohlenstoffhaltigen Bereiche wie in Kapitel 6.3.1 mit einer großen Unsicherheit behaftet wäre, wurde bei diesen Keramiken von einer mittleren Dichte der Kohlenstoffbereiche von  $\rho_0 = 0.045 \text{ \AA}^{-3}$  ausgegangen, wie sie in der Keramik A4 gefunden wurde. Daraus wurden mit der Dichte der Keramiken die Streulängendichtedifferenzen  $\Delta\eta_x$  und  $\Delta\eta_n$  in Tabelle 6.8 berechnet. Tabelle 6.11 zeigt den Vergleich der gemessenen Invarianten  $Q_n$  und  $Q_x$  der Keramik A5 mit dem berechneten Streulängendichtekontrast  $\Delta\eta_x/\Delta\eta_n$  für

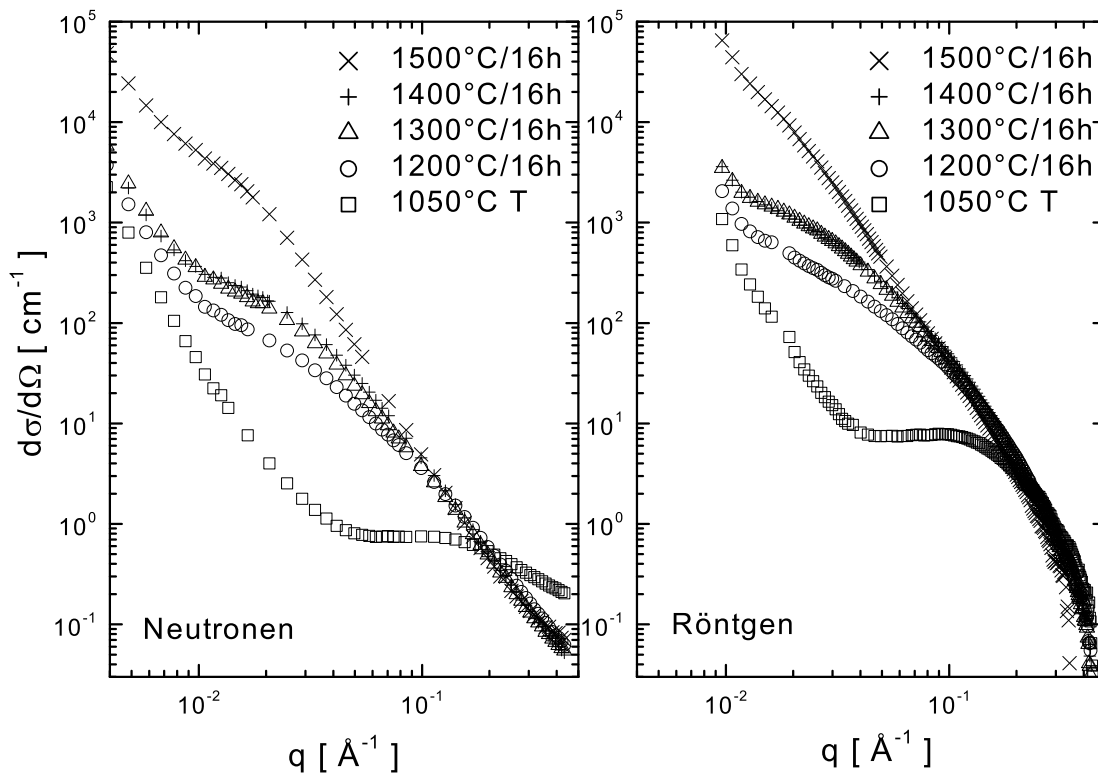


Abb. 6.29: Neutronen- und Röntgenkleinwinkelbeugung an der Si-C-N-Keramik A5 nach Thermolyse bei 1050°C und nach zusätzlichen Glühungen für 16h bei 1200°C, 1300°C, 1400°C und 1500°C.

verschiedene Ausscheidungstypen. Auch hier ergibt sich innerhalb der zu erwartenden Unsicherheiten eine Übereinstimmung mit den berechneten Werten für ein zweiphasiges System aus  $\text{Si}_3(\text{C,N})_4$  und einer kohlenstoffartigen Phase.

### Si-C-N-Keramik A6

Abbildung 6.30 zeigt die Kleinwinkelstreu曲ven der Si-C-N-Keramik A6, die in ihrer Zusammensetzung noch näher an  $\text{Si}_3\text{N}_4$  liegt als die Keramik A5. Bei diesen Streukurven ist ein sehr ausgeprägter Interferenzeffekt zu sehen. Dies bedeutet, dass die Ausscheidungen einen großen Volumenanteil in der Keramik einnehmen. Der hohe Level der Streukurve der bei 1050°C thermolysierten Keramik bei großen  $q$ -Werten wird durch die inkohärente Streuung an Wasserstoff verursacht, der noch in der Keramik vorhanden ist. Die Auswertung der Guinier-Darstellung (Abbildung 6.31) ergibt ein Anwachsen des Guinier-Radius von  $R_G \approx 6 \text{ \AA}$  bei 1050°C bis  $R_G \approx 26 \text{ \AA}$  bei 1500°C (Tabelle 6.10).

In Tabelle 6.11 wird die Wurzel des Quotienten der Invarianten mit den berechneten Verhältnissen für verschiedene Ausscheidungen in einer Restmatrix verglichen. Die Werte stimmen innerhalb der zu erwartenden Unsicherheiten mit einem zweiphasigen System aus



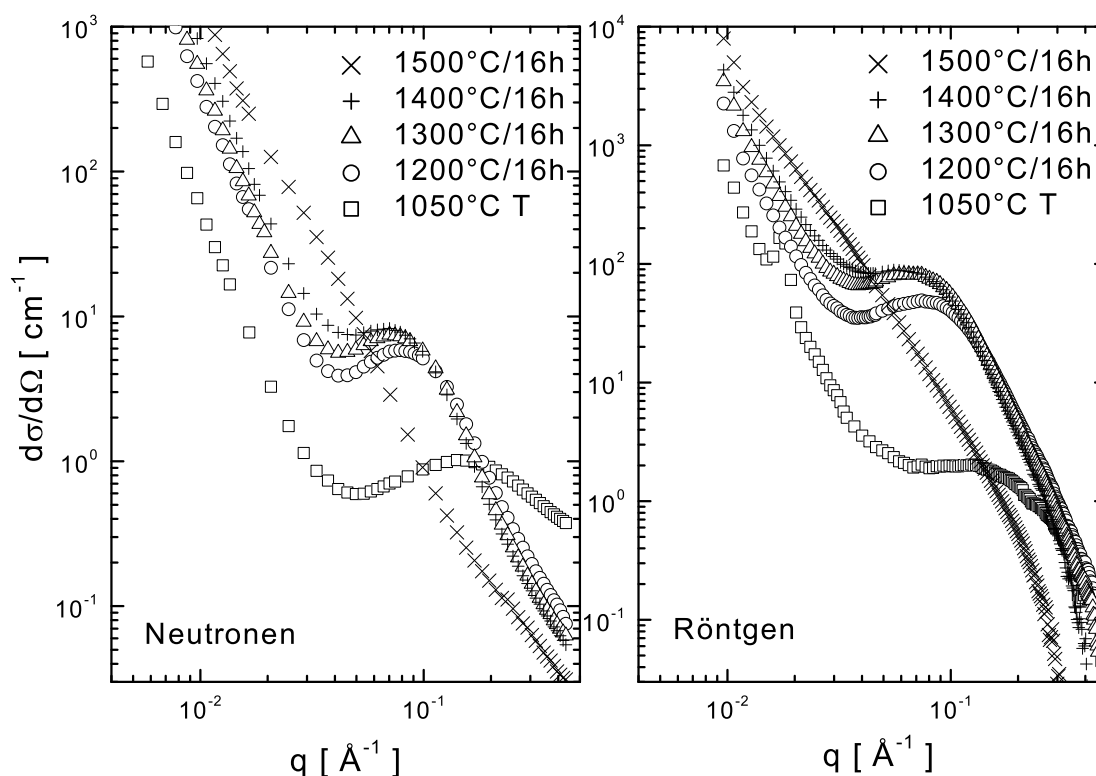


Abb. 6.30: Neutronen- und Röntgenkleinwinkelbeugung an der Si-C-N-Keramik A6 nach der Thermolyse bei 1050°C und nach zusätzlichen Glühungen für 16h bei 1200°C, 1300°C, 1400°C und 1500°C.

$\text{Si}_3(\text{C,N})_4$  und einer Kohlenstoffphase überein. Für die Keramik A6 wurde beispielhaft unter der Annahme von Poren als Ursache für die Kleinwinkelstreuung deren Volumenkonzentration nach Gleichung 4.23 aus  $Q_n$  bzw.  $Q_x$  berechnet (Tabelle 6.13). Es ergibt sich hier eine sehr geringe Volumenkonzentration von etwa 10 Vol.%. Diese geringe Volumenkonzentration von Poren kann keinen so deutlichen Interferenzeffekt hervorrufen, wie er bei der Keramik A6 beobachtet wird (Abbildung 6.30). Ein Vergleich der Kontrastparameter für die Keramiken A4 und A6 in Tabelle 6.11 liefert ein weiteres Argument gegen Poren als Ursache für die Kleinwinkelbeugung. Für Poren wird erwartet, dass  $\Delta\eta_x/\Delta\eta_n$  für A6 größer ist als für A4, während  $\sqrt{Q_x/Q_n}$  aus dem Experiment kleiner ist. Ferner sei noch bemerkt, dass für den Fall von Poren die Werte von  $c_n$  und  $c_x$  sehr stark voneinander abweichen, was ebenfalls gegen diese Annahme spricht.

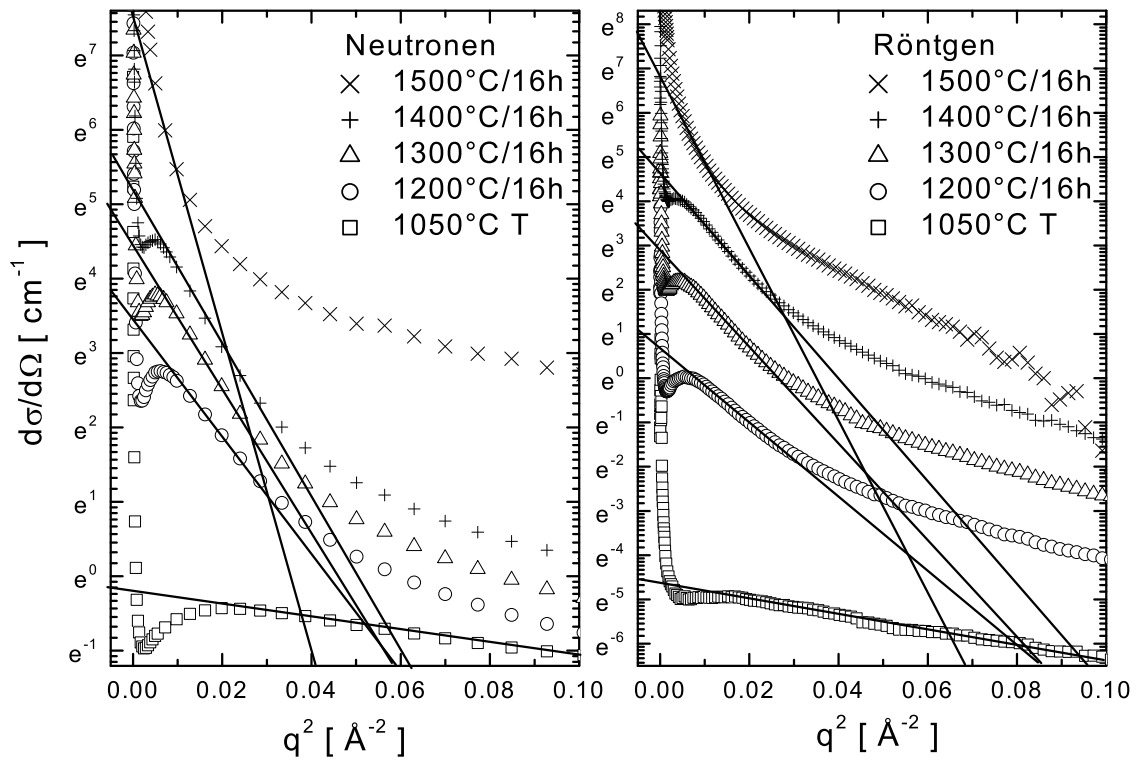


Abb. 6.31: Guinier-Darstellung für die Si-C-N-Keramik A6 nach Thermolyse bei 1050°C und nach zusätzlichen Glühungen für 16h bei 1200°C, 1300°C, 1400°C und 1500°C. Die Kurven der geglühten Proben sind nach oben verschoben, um eine übersichtliche Darstellung zu erhalten.

| Poren in Keramik A6 |                  |                  |
|---------------------|------------------|------------------|
| Temperatur<br>[°C]  | $c_n$<br>[Vol.%] | $c_x$<br>[Vol.%] |
| 1050°C              | 37               | 3                |
| 1200°C              | 24               | 10               |
| 1300°C              | 17               | 10               |
| 1400°C              | 13               | 8                |
| 1500°C              | 5                | 1                |

Tab. 6.13: Vergleich der aus der Invarianten berechneten Volumenkonzentrationen für Poren in der Keramik A6.

### 6.3.4 Zusammenfassung der Kleinwinkelexperimente an Si-C-N-Keramiken

- Durch die Immersionstechnik kann nachgewiesen werden, dass neben der Streuung an den Oberflächen der pulverförmigen Keramiken bei kleinen  $q$ -Werten ein Streueffekt auftritt, der von Inhomogenitäten im Volumen der Pulverteilchen herrührt.
- Die Inhomogenitäten wachsen von  $D \approx 15 \text{ \AA}$  in den bei  $1050^\circ\text{C}$  thermolysierten Keramiken auf  $D \approx 50 \text{ \AA}$  nach zusätzlicher Glühung bei  $1500^\circ\text{C}$  an.
- Durch Kontrastvariation zwischen Röntgen- und Neutronenstrahlung können die Inhomogenitäten in den Si-C-N-Keramiken bestimmt werden: Es liegen phasenseparierte Bereiche von  $\text{Si}_3(\text{C,N})_4$  und amorphem Kohlenstoff vor.
- Der Volumenanteil der  $\text{Si}_3(\text{C,N})_4$ -Bereiche bleibt im Rahmen der Messgenauigkeit bei der Vergrößerung konstant.

### 6.3.5 Kleinwinkelbeugung an Si-B-C-N-Keramiken

#### *Si-B-C-N-Keramik C1*

In Abbildung 6.32 sind die Kleinwinkelbeugungskurven für die Si-B-C-N-Keramik C1 mit Neutronen- und Röntgenbeugung nach der Thermolyse bei 1400°C und nach zusätzlichen Glühungen für 16h bei 1400°C, 1500°C, 1600°C und 1700°C dargestellt. Die Kleinwinkelbeugungskurven der Si-C-N-Keramik A4 (Abbildung 6.27) und der Si-B-C-N-Keramik C1 weisen qualitativ dieselbe Charakteristik auf. Jedoch liegen die Kurven bei der Si-B-C-N-Keramik bei Temperaturen, die um etwa 200°C höher sind als die Kurven bei der Keramik A4, wenn man jeweils zwei Kurven mit einem ähnlichen Verlauf betrachtet. Die Zugabe von Bor bewirkt also eine Verschiebung der Vergrößerung der inhomogenen Struktur der Keramiken zu höheren Temperaturen. Außerdem weisen die Neutronen- und Röntgenstreu曲ven der Keramik C1 (außer bei der bei 1400°C thermolysierten Keramik) einen unterschiedlichen Verlauf auf. Das Maximum im mittleren Bereich der Streukurve ist bei den Röntgenexperimenten zu kleineren  $q$ -Werten verschoben. Hier werden also Inhomogenitäten beobachtet, die im Mittel eine größere Ausdehnung haben als die Inhomogenitäten, die mit Neutronenbeugung gesehen werden. Es müssen also Inhomogenitäten in der Keramik vorhanden sein,

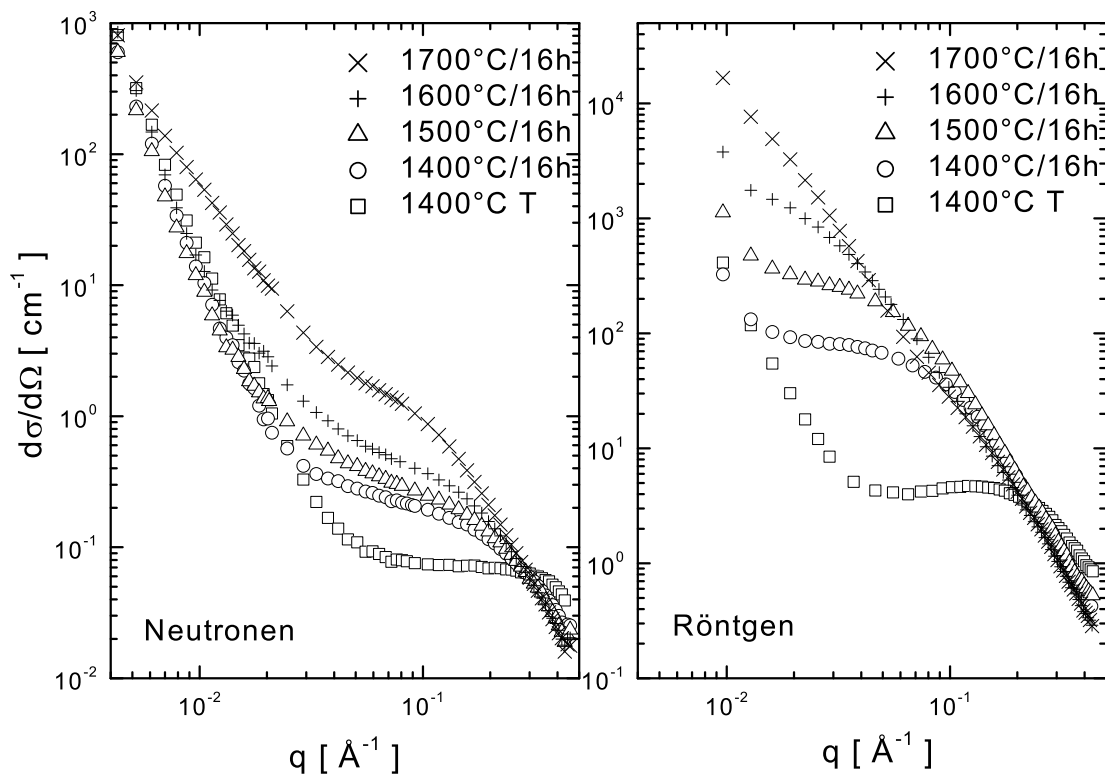


Abb. 6.32: Neutronen- und Röntgenkleinwinkelbeugung an der Si-B-C-N-Keramik C1 nach Thermolyse bei 1400°C und nach zusätzlichen Glühungen für 16h bei 1400°C, 1500°C, 1600°C und 1700°C.

die eine unterschiedliche Größe aufweisen. In der Guinier-Darstellung der Röntgenstreu-  
kurven (Abbildung 6.33 rechts) deuten sich jeweils zwei Bereiche mit linearem Verlauf an.  
Wenn diese Bereiche getrennt ausgewertet und mit den Guinier-Radien aus der Neutronen-  
beugung verglichen werden (Tabelle 6.14), zeigt sich, dass der kleinere Guinier-Radius aus  
der Röntgenbeugung mit dem Guinier-Radius aus der Neutronenbeugung übereinstimmt.  
Mit Hilfe der Kristallisationsexperimente aus Kapitel 6.2 kann die Art der größeren Inho-  
mogenitäten bestimmt werden: Die Größe der SiC-Nanokristallite, die im Weitwinkelbe-  
reich detektiert wurden, stimmt etwa mit der Größe dieser Inhomogenitäten überein. In den  
vergleichbaren Si-C-N-Keramiken ohne Zusatz von Bor wurden keine SiC-Nanokristallite  
beobachtet.

Werte für die berechneten Invarianten  $Q_n$  und  $Q_x$  zur Bestimmung der Art der Inho-  
mogenitäten sind in Tabelle 6.15 angegeben. Die Wurzel des Quotienten der Invarianten  
stimmen wie bei den Si-C-N-Keramiken gut mit dem Wert für ein zweiphasiges System aus  
 $\text{Si}_3(\text{C,N})_4$  und einer graphitartigen BN-C-Phase überein. Bei dieser Betrachtung wurde der  
relativ geringe Anteil der SiC-Nanokristallite nicht berücksichtigt.

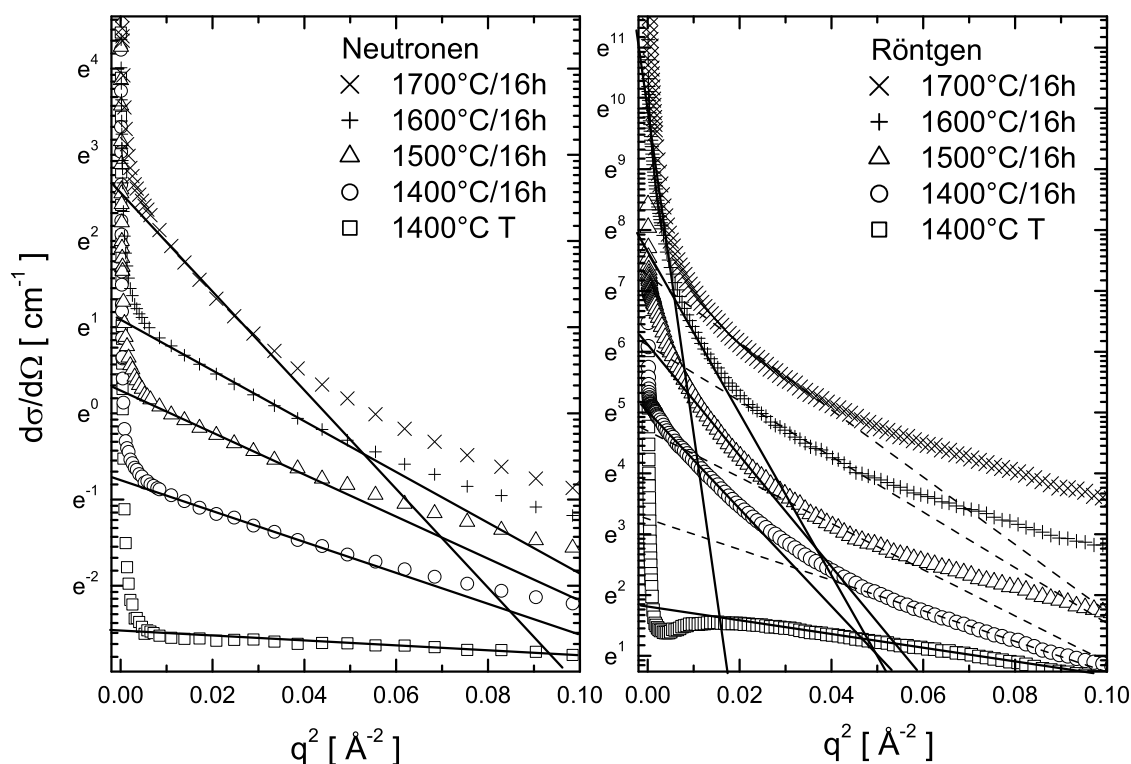


Abb. 6.33: Guinier-Darstellung der Si-B-C-N-Keramik C1 nach Thermolyse bei 1400°C und nach zusätzlichen Glühungen für 16h bei 1400°C, 1500°C, 1600°C und 1700°C. Die Kurven der geglühten Proben sind nach oben verschoben, um eine übersichtliche Darstellung zu erhalten. Für die Röntgenkurven wurden durch Anpassen von zwei Geraden (— und ---) zwei Guinier-Radien abgeschätzt.

| Temperatur<br>[°C] | Keramik C1 |           | Keramik C3 |           |
|--------------------|------------|-----------|------------|-----------|
|                    | $R_G$ (n)  | $R_G$ (x) | $R_G$ (n)  | $R_G$ (x) |
|                    | [Å]        | [Å]       | [Å]        | [Å]       |
| 1400T              | 2.6        | 5.9       | 2.4        | 6.0       |
| 1400               | 6.9        | 7.8 / 15  | 9.6        | 11 / 15   |
| 1500               | 7.6        | 7.5 / 17  | 10         | 11 / 16   |
| 1600               | 8.3        | 8.3 / 16  | 11         | 13 / 19   |
| 1700               | 13         | 18 / 36   | 13         | 12 / 27   |

Tab. 6.14: Guinier-Radien  $R_G$  der Keramiken C1 und C3 bei verschiedenen Temperaturen für Neutronen- und Röntgenbeugung.

| Temp.<br>[°C] | $Q_x$<br>[ $10^{21}\text{cm}^{-4}$ ] | $Q_n$<br>[ $10^{21}\text{cm}^{-4}$ ] | $\sqrt{Q_x/Q_n}$ | $\Delta\eta_x/\Delta\eta_n$ |                                      |                  |                      |  |
|---------------|--------------------------------------|--------------------------------------|------------------|-----------------------------|--------------------------------------|------------------|----------------------|--|
|               |                                      |                                      |                  | Poren<br>in Si-C-N          | $\text{Si}_3\text{N}_4$<br>in Si-C-N | SiC<br>in Si-C-N | Graphit<br>in Si-C-N | $\text{Si}_3(\text{C},\text{N})_4$<br>+ BN-C |
| 1400T         | 123                                  | 4.64                                 | 5.15             | 3.37                        | 5.37                                 | 151              | 0.740                | 6.51   |
| 1400          | 108                                  | 3.33                                 | 5.70             | 3.38                        | 5.98                                 | 17.8             | 0.006                | 5.88   |
| C1 1500       | 140                                  | 3.47                                 | 6.35             | 3.37                        | 6.28                                 | 12.7             | 0.242                | 6.26   |
| 1600          | 90.9                                 | 3.13                                 | 5.39             | 3.45                        | 5.82                                 | 15.1             | 0.288                | 6.05   |
| 1700          |                                      | 3.49                                 |                  | 3.41                        | 5.89                                 | 16.4             | 0.146                | 6.18   |
| 1400T         | 106                                  | 2.83                                 | 6.13             | 3.37                        | 5.94                                 | 20.8             | 0.126                | 4.94   |
| 1400          | 89.1                                 | 2.96                                 | 5.49             | 3.38                        | 6.07                                 | 15.8             | 0.0772               | 5.54   |
| C3 1500       | 76.5                                 | 2.36                                 | 5.69             | 3.41                        | 6.08                                 | 12.8             | 0.345                | 5.81   |
| 1600          | 52.4                                 | 2.70                                 | 4.40             | 3.39                        | 6.49                                 | 9.55             | 0.625                | 6.45   |
| 1700          | 60.1                                 | 4.29                                 | 3.74             | 3.38                        | 6.37                                 | 10.8             | 0.462                | 6.06   |

Tab. 6.15: Vergleich der Quotienten der Invarianten  $Q_x/Q_n$  der Si-B-C-N-Keramiken C1 und C3 aus Röntgen- und Neutronenbeugung mit den berechneten Werten  $\Delta\eta_x/\Delta\eta_n$  für verschiedene Inhomogenitäten.

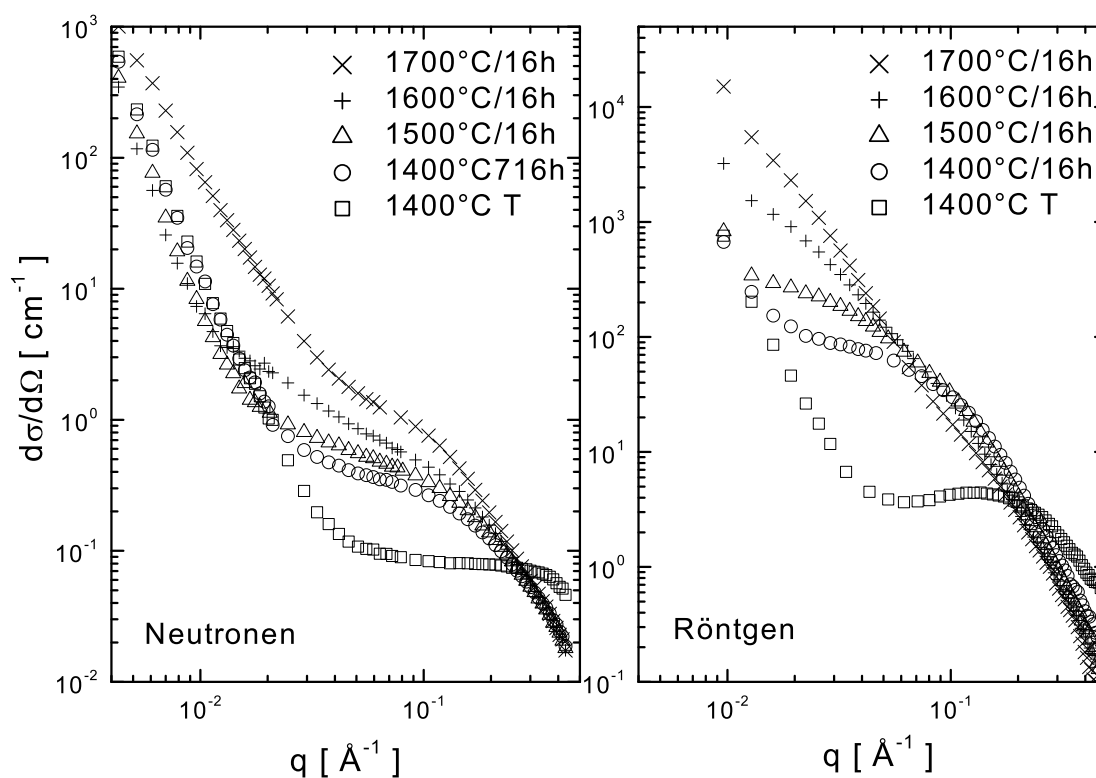


Abb. 6.34: Neutronen- und Röntgenkleinwinkelbeugung an der Si-B-C-N-Keramik C3 nach Thermolyse bei 1400°C und nach zusätzlichen Glühungen für 16h bei 1400°C, 1500°C, 1600°C und 1700°C.

### Si-B-C-N-Keramik C3

Die Kurven der Neutronen- und Röntgenkleinwinkelbeugung der Keramik C3 sind in Abbildung 6.34 dargestellt. Sie weisen den selben Verlauf wie die Kleinwinkelstreurollen der Keramik C1 auf (Abbildung 6.32). Die Ähnlichkeit der Keramiken C1 und C3, die aus verschiedenen Precursoren hergestellt wurden, wurde schon beim Kristallisationsverhalten gefunden. In der Guinier-Darstellung der Röntgenbeugung (Abbildung 6.35 rechts) wurden ebenfalls zwei Ausscheidungsgrößen berücksichtigt. Die Werte der Guinier-Radien in Tabelle 6.14 zeigen eine Tendenz zu etwas größeren Werten als die Werte für die Keramik C1. Die Größe der SiC-Nanokristallite, die mit Röntgenbeugung bestimmt werden kann, stimmt mit den Größen der Keramik C1 überein. Bei der Auswertung der Invarianten kann auch hier eine Übereinstimmung mit der Annahme gefunden werden, dass die Keramik in  $\text{Si}_3(\text{C,N})_4$  und eine amorphe BN-C-Phase separiert ist (Tabelle 6.15).

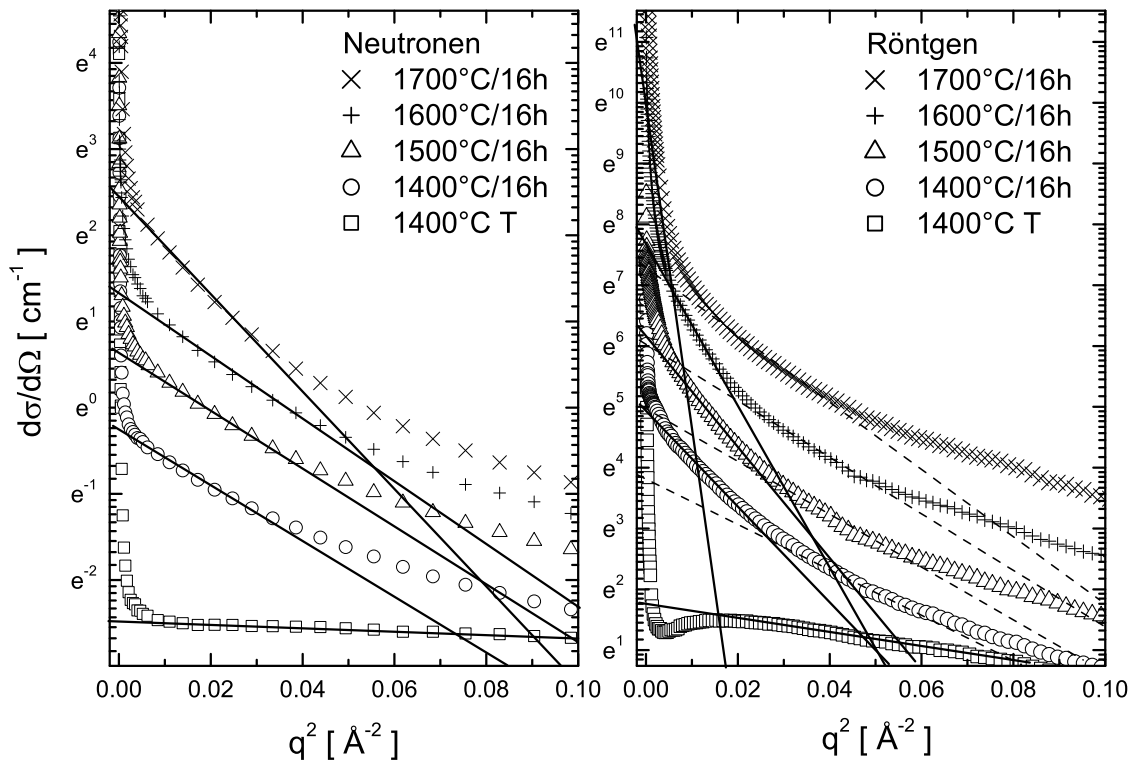


Abb. 6.35: Guinier-Darstellung der Si-B-C-N-Keramik C3 nach Thermolyse bei 1400°C und nach zusätzlichen Glühungen für 16h bei 1400°C, 1500°C, 1600°C und 1700°C. Die Kurven der geglühten Proben sind nach oben verschoben, um eine übersichtliche Darstellung zu erhalten.

### Si-B-C-N-Keramik C2

Die Keramik C2, die nicht hochtemperaturstabil ist, zeigt, wie schon in der Weitwinkelbeugung (Kapitel 6.1.4.2) und bei den Kristallisationsexperimenten (Kapitel 6.2.2), auch in der Kleinwinkelbeugung ein von den Keramiken C1 und C3 unterschiedliches Verhalten (Abbildung 6.36). Der Verlauf der Streukurve bei der Thermolysetemperatur von 1400°C entspricht dem Verlauf der Keramik C1 bei 1600°C. Im Bereich kleiner  $q$ -Werte findet man bei den Röntgenbeugungskurven eine erhöhte Intensität, die durch den hohen Anteil an kristallinem SiC in der Keramik verursacht wird. Bei 1600°C und 1700°C zeigen die Röntgen- und Neutronenbeugungskurven der Keramik C2 einen Verlauf wie die bei 1700°C geglühte Keramik C1, die in diesem Temperaturbereich Anteile von kristallinem SiC und Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> enthält.



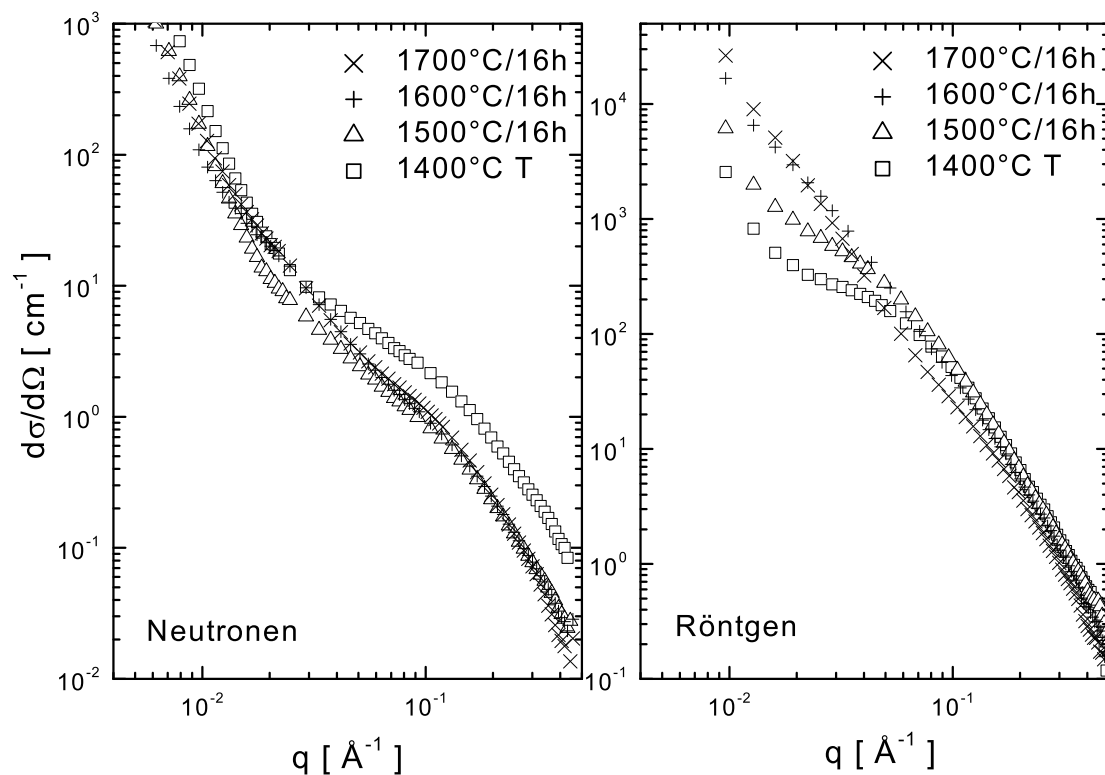


Abb. 6.36: Neutronen- und Röntgenkleinwinkelbeugung an der Si-B-C-N-Keramik C2 nach Thermolyse bei 1400°C und nach zusätzlichen Glühungen für 16h bei 1500°C, 1600°C und 1700°C.

### 6.3.6 Zusammenfassung der Kleinwinkelexperimente an Si-B-C-N-Keramiken

- Bei den Si-B-C-N-Keramiken findet eine Vergrößerung der Struktur bei Temperaturen statt, die im Vergleich zu den Si-C-N-Keramiken um etwa 200°C höher liegen.
- Die Si-B-C-N-Keramiken setzen sich zusammen aus amorphen  $\text{Si}_3(\text{C},\text{N})_4$ -Bereichen und einer amorphen BN-C-Phase. Ab einer Glüh Temperatur von 1400°C findet man nach 16h zusätzlich SiC-Nanokristallite.
- Bei der Röntgenbeugung findet man zwei unterschiedliche Ausscheidungsgrößen. Die größeren Ausscheidungen wachsen von  $D \approx 40 \text{ \AA}$  bei der bei 1400°C für 16 h getemperten Probe bis auf  $D \approx 100 \text{ \AA}$  bei 1700°C an. Diese Größe stimmt mit der Größe der SiC-Nanokristallite aus den Kristallisationsexperimenten weitgehend überein.

- Die kleineren Inhomogenitäten wachsen von  $D \approx 10 \text{ \AA}$  bei der Thermolysetemperatur von  $1400^\circ\text{C}$  auf  $D \approx 40 \text{ \AA}$  bei  $1700^\circ\text{C}$  an.
- Die Si-B-C-N-Keramik C2, die nicht hochtemperaturstabil ist, zeigt einen unterschiedlichen Verlauf der KleinwinkelstreuKurven, der von dem hohen Anteil an kristallinem SiC in der Keramik verursacht wird.

## Literatur

- [1] M. Peuckert, T. Vaahs und M. Brück: *Ceramics from Organometallic Polymers*. *Adv. Mater* **2** (9) (1990), S. 398–404
- [2] J. Bill und F. Aldinger: *Progress in Materials Synthesis*. *Z. Metallkd.* **87** (11) (1996), S. 827–840
- [3] J. Bill, F. Wakai und F. Aldinger: *Precursor-Derived Ceramics*. Wiley-VCH, Weinheim, 1999
- [4] J. Bill und F. Aldinger: *Precursor-Derived Covalent Ceramics*. *Adv. Matter* **7** (9) (1995), S. 775–787
- [5] E. Kroke, Y. L. Li, C. Konetschny, E. Lecomte, C. Fasel und R. Riedel: *Silazane derived ceramics and related materials*. *Materials Science & Engineering Reports* **26** (4-6) (2000), S. 97–199
- [6] HP. Baldus und M. Jansen: *Novel High-Performance Ceramics - Amorphous Inorganic Networks from Molecular Precursors [Review]*. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **36** (4) (1997), S. 329–343
- [7] R. Riedel, A. Kienzle, W. Dressler, L. Ruwisch, J. Bill und F. Aldinger: *A Silicoboron Carbonitride Ceramic Stable to 2,000-Degrees-C*. *Nature* **382** (1996), S. 796–798
- [8] F. Aldinger, M. Weinmann und J. Bill: *Precursor-Derived Si-B-C-N Ceramics*. *Pure & Applied Chemistry* **70** (2) (1998), S. 439–448
- [9] R. Riedel, G. Passing, H. Schönfelder und R. J. Brook: *Synthesis of Dense Silicon-Based Ceramics at Low Temperatures*. *Nature* **355** (6362) (1992), S. 714–717
- [10] M. Weinmann, J. Schuhmacher, H. Kummer, S. Prinz, J. Q. Peng, H. J. Seifert, M. Christ, K. Müller, J. Bill und F. Aldinger: *Synthesis and thermal behavior of novel Si-B-C-N ceramic precursors*. *Chem. Mater.* **12** (3) (2000), S. 623–632
- [11] J. Schuhmacher: *Festkörper-NMR-Untersuchungen zur Umwandlung von Polysilazanen und Polysilylcarbodiimiden in Si-(B)-C-N-Keramiken*, Universität Stuttgart, Dissertation, 2000
- [12] J. Bill, J. Schuhmacher, K. Müller, S. Schempp, J. Seitz, J. Dürr, H. P. Lamparter, J. Golczewski, J. Q. Peng, H. J. Seifert und F. Aldinger: *Investigations into the structural evolution of amorphous Si-C-N ceramics from precursors*. *Z. Metallk.* **91** (4) (2000), S. 335–351

- [13] N. Janakiraman, M. Weinmann, F. Aldinger, J. Schuhmacher, J. Bill und P. Singh: *Thermal Stability, Phase Evolution and Crystallisation in Si-B-C-N Ceramics derived from a Polyborosilazane Precursor*. J. Amer. Ceram. Soc. (accepted) (2001)
- [14] W. D. Kingery, H. K. Bowen und D. R. Uhlmann: *Introduction to Ceramics*. John Wiley & Sons, New York, 1975
- [15] H. Salmang und H. Scholze: *Keramik*. Springer Verlag, Berlin, 1982
- [16] F. Aldinger: *Werkstoffe, die die Welt verändern*. Physikalische Blätter **55** (11) (1999), S. 31–37
- [17] F. Thümmeler und R. Oberacker: *An Introduction to Powder Metallurgy*. The Institute of Materials, London, 1993
- [18] J. Dürr: *Struktur von amorphen Siliziumcarbonitrid-Keramiken mit Hilfe von Röntgen- und Neutronenstreuuntersuchungen und Isotopensubstitution*, Universität Stuttgart, Dissertation, 1997
- [19] J. Dürr, S. Schempp, P. Lamparter, J. Bill, S. Steeb und F. Aldinger: *X-ray and Neutron Small Angle Scattering with Si-C-N Ceramics using Isotopic Substitution*. Solid State Ionics **101-103** (1997), S. 1041–1047
- [20] J. Dürr, P. Lamparter, J. Bill, S. Steeb und F. Aldinger: *An X-Ray and Neutron Scattering Investigation of Precursor Derived  $Si_{24}C_{43}N_{33}$  Ceramics*. J. Non-Cryst. Solids **234** (1998), S. 155–161
- [21] H. Uhlig, M. Friess, J. Dürr, R. Bellissent, H. P. Lamparter, F. Aldinger und S. Steeb: *A Diffraction Study of Amorphous  $Si_{0.40}C_{0.24}N_{0.36}$* . Z. Naturforsch. **51a** (12) (1996), S. 1179–1184
- [22] S. Schempp, J. Dürr, P. Lamparter, J. Bill und F. Aldinger: *Study of the Atomic Structure and Phase Separation in Amorphous Si-C-N Ceramics By X-Ray and Neutron Diffraction*. Z. Naturforsch. **53a** (3-4) (1998), S. 127–133
- [23] S. Schempp: *Untersuchung des Relaxationsverhaltens amorpher Si-C-N Keramiken bei thermischer Behandlung mit Hilfe der Röntgen- und Neutronenkleinwinkelstreuung*, Universität Stuttgart, Dissertation, 1999
- [24] A. Guinier: *X-Ray Diffraction in Crystals, Imperfect Crystals and Amorphous Bodies*. W. H. Freeman and Company, 1963
- [25] H. P. Klug und L. E. Alexander: *X-Ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials*. John Wiley & Sons Inc., 1954

- [26] Y. Waseda: *Lecture Notes in Physics*. Bd. 204: *Novel Applications of Anomalous (Resonance) X-ray Scattering for Structural Characterization of Disordered Materials*. Springer Verlag , Berlin, 1984
- [27] J. H. Hubbell, W. J. Veigele, E. A. Briggs, R. T. Brown, D. T. Cromer und R. J. Hower-ton: *Atomic form factors, incoherent scattering functions, and photon scattering cross sections*. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **4** (3) (1975), S. 471–538
- [28] G. E. Bacon: *Neutron Diffraction*. Clarendon Press , Oxford, 1962
- [29] P. A. Egelstaff: *Thermal Neutron Scattering*. Academic Press , London, 1965
- [30] S. W. Lovesey: *Theory of Neutron Scattering from Condensed Matter*. Bd. 1 : Nuclear Scattering. Clarendon Press , Oxford, 1984
- [31] V. F. Sears: *Neutron scattering lengths and cross sections*. *Neutron News*. **3** (3) (1992), S. 26–37
- [32] P. Debye: *Zerstreuung von Röntgenstrahlen*. *Ann. Phys.* **46** (1915), S. 809–828
- [33] P. Lamparter und S. Steeb: *Structure of Amorphous and Molten Alloys*. In: R. W. Cahn (Hrsg.), P. Haasen (Hrsg.) und E. J. Kramer (Hrsg.): *Materials Science and Technology A Comprehensive Treatment* Bd. 1. VCH , Weinheim, 1993, S. 218–288
- [34] S. Steeb und P. Lamparter: *Röntgenbeugung an nichtkristallinen Metallen und Legierungen*. In: F. H. W. Heuck (Hrsg.) und E. Macherauch (Hrsg.): *Forschung mit Röntgenstrahlen Bilanz eines Jahrhunderts (1895-1995)*. Springer, 1995, S. 447–461
- [35] S. Steeb und P. Lamparter: *Diffraction Studies of Liquid and Amorphous Alloys*. *J. Non-Cryst. Solids* **61 & 62** (1984), S. 237–248
- [36] T.E. Faber und J.M. Ziman: *A Theory of the Electrical Properties of Liquid Metals*. *Phil. Mag.* **11** (1965), S. 153–173
- [37] W. L. Bragg: *The Diffraction of Short Electromagnetic Waves by a Crystal*. *Proc. Camb. Phil. Soc.* **17** (1913), S. 43–57
- [38] *ICDD Powder Diffraction File, Set 1-50 plus 70-88*. International Center for Diffraction Data , Newton Square, PA, USA, 2000
- [39] B. E. Warren: *X-Ray Diffraction*. Addison-Wesley , Reading, Massachusetts, 1969
- [40] R. Delhez, Th. H. de Keijser und E. J. Mittemeijer: *Determination of Crystallite Size and Lattice Distortions through X-Ray Diffraction Line Profile Analysis*. *Fresenius J. Anal. Chem.* **321** (1982), S. 1–16

- [41] D. Balzar und S. Popovic: *Reliability of the Simplified Integral-Breadth Methods in Line-Broadening Analysis*. J. Appl. Cryst. **29** (1996), S. 16–23
- [42] P. Scherrer: Göttinger Nachrichten **2** (1918), S. 98
- [43] A. R. Stokes und A. J. C. Wilson: *The Diffraction of X Rays by Distorted Crystal Aggregates - I*. Proc. Phys. Soc. London **56** (1944), S. 174–181
- [44] G. K. Williamson und W. H. Hall: *X-Ray Line Broadening from Filled Aluminium and Wolfram*. Acta Mater. **1** (1953), S. 22–31
- [45] A. Guinier und G. Fournet: *Small-Angle Scattering of X-Rays*. John Wiley & Sons Inc., 1955
- [46] L.A. Feigin und D.I. Svergun: *Structure Analysis by Small-Angle X-Ray and Neutron Scattering*. Bd. VIII. Plenum Press, New York, 1987
- [47] O. Glatter (Hrsg.) und O. Kratky (Hrsg.): *Small Angle X-Ray Scattering*. Bd. X. Academic Press Inc., London, 1982
- [48] G. Porod: *Die Röntgenkleinwinkelstreuung von dichtgepackten kolloiden Systemen*. Kolloid Z. **124** (2) (1951), S. 83–114
- [49] H. D. Bale und P. W. Schmidt: *Small-angle X-ray-scattering investigation of submicroscopic porosity with fractal properties*. Phys. Rev. Lett. **53** (6) (1984), S. 596–599
- [50] I. N. Bronstein und K. A. Semendjajew: *Taschenbuch der Mathematik*. Bd. 24. B.G. Teubner Verlagsgesellschaft, Leipzig, 1989
- [51] Höchst AG: *Product information VT50*
- [52] M. Weinmann: *Synthese*. – persönliche Mitteilung (2000)
- [53] M. Weinmann, A. Zern und F. Aldinger: *Stoichiometric Silicon Nitride/Silicon Carbide Composites from polymeric Precursors*. Adv. Mater. (accepted) (2001)
- [54] J. Peng, H. J. Seifert und F. Aldinger: *Innovative Processing and Synthesis of Ceramics, Glasses and Composites IV*. In: N. P. Bansal (Hrsg.) und J. P. Singh (Hrsg.): *The American Ceramic Society's 102nd Annual Meeting* Bd. 115. The American Ceramic Society, St. Louis USA, 2000, S. 251–262
- [55] G. Kaiser: *Chemische Analyse*. – persönliche Mitteilungen (2000/2001)
- [56] J. Ankele: *Kombination von Elektronen-, Neutronen- und Röntgenstrahlbeugung zur Ermittlung partieller Strukturparameter in amorphen Legierungen*, Universität Stuttgart, Dissertation, 1998

- [57] N. S. Gingrich: *The Diffraction of X-Rays by Liquid Elements*. Rev. Mod. Phys. **15** (1) (1943), S. 90–110
- [58] K. Sagel: *Anleitungen für die chemische Laboratoriumspraxis*. Bd. 8: *Tabellen zur Röntgenstrukturanalyse*. Springer Verlag, Berlin, 1958
- [59] C. N. J. Wagner: *Direct methods for the determination of atomic-scale structure of amorphous solids (X-ray, electron, and neutron scattering)*. J. Non-Cryst. Solids **31** (1978), S. 1–40
- [60] B. E. Warren und R. L. Mozzi: *Multiple Scattering of X-rays by Amorphous Samples*. Acta Cryst. **21** (1966), S. 459
- [61] D. T. Cromer: *Anomalous Dispersion Corrections Computed from Self-Consistent Field Relativistic Dirac-Slater Wave Functions*. Acta Cryst. **18** (1965), S. 17–23
- [62] M. Nuding: *Untersuchung der Konzentrationsabhängigkeit der atomaren Struktur in amorphen Co<sub>100-x</sub>Px Legierungen*, Universität Stuttgart, Dissertation, 1993
- [63] P. King, D. Adams, M. Daymond, R. Eccleston, S. Howells, F. Akeroyd, N. Diaper und J. Brough: *The Rutherford Appleton Laboratory ISIS Facility Annual Report 1998-99 / ISIS Facility, Rutherford Appleton Laboratory. 1999 (RAL-TR-1999-050)*. – Forschungsbericht
- [64] A. K. Soper, W. S. Howells und A. C. Hannon: *ATLAS - Analysis of Time-of-Flight Diffraction Data from Liquid and Amorphous Samples / Neutron Science Division, Rutherford Appleton Laboratory. 1989 (RAL-89-046)*. – Forschungsbericht
- [65] C. Benmore und A. Soper: *The Sandals Manual / ISIS Facility, Rutherford Appleton Laboratory. 1998 (RAL-TR-98-006)*. – Forschungsbericht
- [66] J. Z. Turner, A. K. Soper, W. S. Howells, A. C. Hannon und S. Ansell: *SANDALS Survival Guide / ISIS Facility, Rutherford Appleton Laboratory. 1995 (Version 2.2)*. – Forschungsbericht
- [67] A. K. Soper und P. A. Egelstaff: *Multiple scattering and attenuation of neutrons in concentric cylinders. I. Isotropic first scattering*. Nucl. Inst. Meth. **178** (2-3) (1980)
- [68] H.H. Paalman und C-J Pings: *Numerical Evaluation of X-Ray Absorption Factors for Cylindrical Samples and Annular Sample Cells*. J. Appl. Phys. **33** (8) (1962), S. 2635–2639
- [69] G. Placzek: *The Scattering of Neutrons by Systems of Heavy Nuclei*. Phys. Rev. **86** (3) (1952), S. 377–388

- [70] W. H. Press, B. P. Flannery, S. A. Teukolsky und W. T. Vetterling: *Numerical Recipes*. Cambridge University Press , Cambridge, 1989
- [71] R. Kahn: *Equipments Experimentaux*. Laboratoire Léon Brillouin , Saclay, Gif Sur Yvette, 1995
- [72] D. Lairez: *PAsidur: Le programme de traitement des données acquises par le spectromètre de diffusion de neutrons aux petits angles*. 2000. – <http://www.llb.cea.fr/pace/pasidur.html>
- [73] D. Lairez: *PAsidur: Paresu Function*. – persönliche Mitteilung (2000)
- [74] P. Trucano und R. Chen: *Structure of graphite by neutron diffraction*. Nature **258** (1975), S. 136
- [75] S. N. Ruddlesden und P. Popper: *On the Crystal Structures of the Nitrides of Silicon and Germanium*. Acta Cryst. **11** (1958), S. 465
- [76] P. T. B. Shaffer: *A Review of the Structure of Silicon Carbide*. Acta Cryst. **B25** (1969), S. 477
- [77] H. Shi, J. N. Reimers und J. R. Dahn: *Structure-Refinement Program for Disordered Carbons*. J. Appl. Cryst. **26** (6) (1993), S. 827–36
- [78] R. S. Pease: *An X-ray Study of Boron Nitride*. Acta Cryst. **5** (1952), S. 356
- [79] Y. Cai, A. Zimmermann, S. Prinz, A. Zern, W. Sigle und F. Aldinger: *HRTEM Study on the Nucleation Phenomena of SiC Nano-Crystallites in As-Pyrolysed Precursor-Derived Si-B-C-N Ceramics*. Scr. Mater. (submitted) (2001)
- [80] A. Zern, J. Mayer, N. Janakiraman und M. Weinmann: *Quantitative EFTEM-Study of Precursor-Derived Si-B-C-N Ceramics*. J. European Ceram. Soc. (accepted) (2001)



# DANKSAGUNG

An dieser Stelle möchte ich mich bei all denen bedanken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben:

Herrn Prof. Dr. F. Aldinger für die Überlassung des interessanten Themas sowie die zahlreichen Anregungen und Diskussionen während der Entstehung dieser Arbeit.

Herrn Prof. Dr. K. Müller für die Übernahme des Mitberichts und die Diskussionen auf Seminaren und Tagungen.

Herrn Dr. P. Lamparter für die gute Betreuung sowie die zahlreichen Diskussionen und Ratschläge bei experimentellen oder theoretischen Problemen.

Herrn Dr. M. Weinmann für die Bereitstellung der zu untersuchenden Materialien und die Unterstützung bei allen die Chemie betreffenden Problemen.

Herrn Prof. Dr. E. J. Mittemeijer für die freundliche Aufnahme in seine Arbeitsgruppe und die Möglichkeit, die Röntgenbeugungsexperimente in seiner Abteilung durchzuführen.

Herrn Dr. J. Bill und seiner gesamten Arbeitsgruppe "Precursorkeramik" für die gute Zusammenarbeit und die zahlreichen wertvollen Diskussionen.

Allen Mitarbeitern der Abteilung Mittemeijer für ihre Hilfsbereitschaft, die anregenden Diskussionen und das freundliche Arbeitsklima.



# LEBENS LAUF

## Persönliche Daten

|                     |                                      |
|---------------------|--------------------------------------|
| Name                | Jörg Haug                            |
| geboren am          | 10. August 1969 in Sulzau-Weitenburg |
| Staatsangehörigkeit | deutsch                              |

## Schulbildung

|           |   |
|-----------|---|
| 1975-1979 | Grundschule in Stetten u. H.  |
| 1979-1986 | Progymnasium in Burladingen   |
| 1986-1989 | Technisches Gymnasium in Reutlingen<br>Abschluss: Allgemeine Hochschulreife |

## Hochschulbildung

|                 |   |
|-----------------|---|
| 10/1991-10/1997 | Studium der Physik an der<br>Eberhard-Karls-Universität Tübingen<br>Studienschwerpunkt: Festkörperphysik<br>Wahlfach: Mikrostrukturen               |
| 11/1996-10/1997 | Diplomarbeit am Physikalischen Institut<br>bei Prof. Dr. R. P. Hübener zum Thema:<br>"Wirbelstromverfahren zum Funktionstest von<br>HTSL-Schichten" |

## Promotion

|              |  |
|--------------|--|
| seit 05/1998 | am Max-Planck-Institut für Metallforschung, Stuttgart<br>bei Prof. Dr. F. Aldinger zum Thema:<br>"Untersuchung der Struktur und des Kristallisationsverhaltens<br>von Si-C-N und Si-B-C-N Precursorkeramiken<br>mit Röntgen- und Neutronenbeugung" |
|--------------|--|