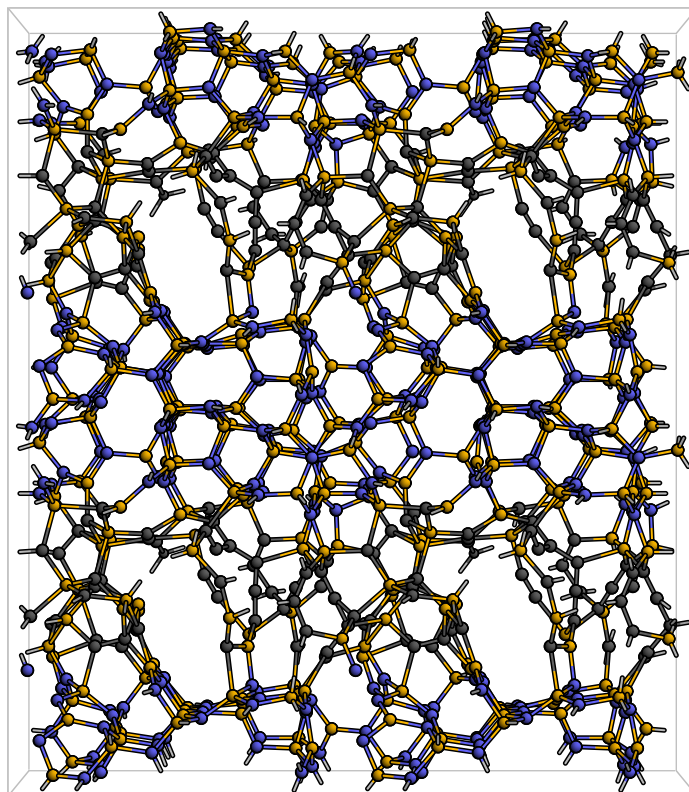


Modellierung und Strukturaufklärung amorpher Si-C-N-Prekursorkeramiken auf atomarer Ebene

Marc Amkreutz



**Modellierung und Strukturaufklärung
amorpher
Si-C-N-Prekursorkeramiken auf atomarer
Ebene**

Dissertation
zur Erlangung des akademischen Grades
Doktor der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)
vorgelegt dem
Department Physik der Fakultät für Naturwissenschaften an
der Universität Paderborn

Marc Amkreutz

Paderborn, 2003

Der Fakultät für Naturwissenschaften der Universität Paderborn als Dissertation vorgelegt.

Tag der Einreichung: 9. Juli 2003

Tag der mündlichen Prüfung: 10. September 2003

Promotionskommission

Vorsitzender	Prof. Dr. rer. nat. Gerhard Wortmann
Erstgutachter	Prof. Dr. rer. nat. Thomas Frauenheim
Zweitgutachter	Prof. Dr. rer. nat. Harald Overhof
Vertreter der wissensch. Mitarbeiter	Dr. rer. nat. Christof Hoentzsch

Archiv

Elektronische Dissertationen und Habilitationen der Universität Paderborn
<http://www.ub.upb.de/volltext/ediss>

Version: 10. September 2003

Marc Amkreutz, *Modellierung und Strukturaufklärung amorpher Si-C-N-Prekursorkeramiken auf atomarer Ebene*.

Dissertation (in deutscher Sprache), Department Physik, Fakultät für Naturwissenschaften, Universität Paderborn (2003).

160 Seiten, 90 Abbildungen, 30 Tabellen.

Kurzfassung

In dieser Arbeit wurde die Struktur der bei der Pyrolyse entstehenden, amorphen Prekursorkeramiken im System Si-C-N mit Hilfe des DFTB-Verfahrens quantenmechanisch modelliert, aufbauend auf den schon existierenden, experimentellen Daten. Damit wurden mögliche Modelle der Struktur der realen, amorphen Keramiken geliefert, welche direkten Einblick in die Struktur geben und damit in ihre Besonderheiten auf atomarer Ebene.

Betrachtungen der zur Herstellung der Keramiken verwendeten Prekursoren führten zu der Feststellung, daß aufgrund der wenigen und nicht eindeutigen Daten keine konkreten Modelle für die tatsächlichen Strukturen der Polymerprekursoren bestimmt werden konnten. Somit war es nicht möglich, eindeutige Informationen über die Struktur des vorkeramischen Netzwerks zu erhalten und damit über geeignete Startstrukturen für das Generieren der amorphen Keramiken.

Es wurde ein der Pyrolyse angepaßtes Molekulardynamikregime, die *Simulierte Pyrolyse*, entwickelt, das sich als geeignet für die Simulationen erwies. Für die Startstruktur zeigte sich, daß nicht prekursorähnliche Startstrukturen geeignet waren, sondern eine α -Si₃N₄-Struktur, welche entsprechend der Stöchiometrie der amorphen Keramik mit Kohlenstoff dekoriert wurde. Ausgehend von dieser ließen sich mit der Simulierten Pyrolyse amorphe Modelle von Prekursorkeramiken verschiedenster Stöchiometrie und Dichte generieren, die zudem noch unter Verwendung unterschiedlicher Prekursoren erstellt wurden. Die erzeugten Modelle stimmen mit den experimentellen Daten sehr gut überein und stellen somit mögliche Modelle für die tatsächliche, atomare Struktur der amorphen Keramiken dar. Charakteristische Eigenschaften dieser Strukturen sind eine Phasenseparation in amorphen Kohlenstoff und amorphes Si₃N₄ auf kleiner Ebene und eine gering ausgeprägte amorphe Schicht verbindender Si-C-Bindungen, das Auftreten gemischter Si-Tetraeder der Form Si(C,N)₄, größtenteils sp²-artig eingebauter Kohlenstoff und Hohlräume an den Randgrenzen der einzelnen amorphen Phasen. Durch die Hohlräume besitzt die restliche Struktur eine deutlich größere Dichte als die im Experiment bestimmte mittlere Dichte.

Diese Eigenschaften geben auch eine mögliche Erklärung für die Hochtemperaturstabilität der Keramiken. Die Phasenseparation und die Bildung von Hohlräumen in der amorphen Phase wirken zunächst der Kristallisation entgegen, erst durch stärkeres Aufheizen der Struktur können entsprechende Umordnungsprozesse angeregt werden.

Die Simulierte Pyrolyse ermöglicht es also, Prekursorkeramiken ungeachtet des zu ihrer Herstellung verwendeten Prekursors mittels einer universellen Startstruktur – mit entsprechenden Modifikationen der Dichte und Stöchiometrie – zu modellieren. Somit ist ein Verfahren zur Generierung der amorphen Prekursorkeramiken gefunden worden, das sehr universell und einfach ist. Der verwendete Prekursor gibt dabei nicht den Ausschlag. Vielmehr hängen Struktur und Besonderheiten der amorphen Keramik nur von ihrer Dichte und Stöchiometrie ab, und damit von der Position im Phasendreieck, wengleich dies indirekt vom Prekursor beeinflusst wird.

Schlagwörter

DFTB-Verfahren, Molekulardynamik, Strukturmodellierung, Röntgenbeugung, Neutronenbeugung, Strukturfaktoren, Prekursor, Pyrolyse, amorphe Keramik, Phasenseparation, Hohlräume, Silizium, Stickstoff, Kohlenstoff

Marc Amkreutz, *Modelling and structure determination of precursor-derived amorphous Si-C-N ceramics on the atomic scale.*

PhD Thesis (German), Department of Physics, Faculty of Science, University of Paderborn, Germany (2003).

160 pages, 90 figures, 30 tables.

Abstract

Based on the existing experimental results, the structure of amorphous Si-C-N precursor-derived ceramics is modelled in this work using a density-functional-based tight-binding scheme, DFTB. Possible models for the real structure of the amorphous ceramics have been generated that give direct insight into the structure and characteristics on the atomic scale.

The precursors used for producing the ceramics are first investigated, leading to the result that because of the few available data no concrete structural model can be determined. Therefore, it was not possible to obtain detailed information about possible starting structures for the generation of the amorphous ceramics.

A molecular dynamics procedure, adjusted to the experimentally used pyrolysis conditions, has been developed that proved to give good results compared with experimental findings. Concerning the starting structures, it was found that not the precursor-like ones, but instead an α -Si₃N₄ structure decorated with carbon, corresponding to the given stoichiometry of the ceramic, is to be favoured. Starting from this, amorphous models of various precursor ceramics with different stoichiometry and density, derived from different precursors, could be generated in very good agreement with experimental findings. Therefore, these models represent structural models for the real atomic structure of the amorphous ceramics. Characteristic of these structures is a phase separation into amorphous carbon and amorphous Si₃N₄ on a small scale and interconnecting silicon carbide bonds. The appearance of mixed silicon tetrahedra Si(C,N)₄, almost only sp²-like bonded carbon, and voids within the structure at the edges of the amorphous phases are also characteristic. Thus, the density of the remaining structure without the voids is much larger than the microscopic density determined in the experiment.

These properties may also explain the high temperature resistance of the ceramics. The phase separation and the voids are thought to retard the crystallisation process by hindering the thermal diffusion of the atoms upon annealing. This may result in a much higher temperature up to which the crystalline ceramic is stable.

The developed simulated pyrolysis method makes it possible to generate amorphous ceramics by using a universal starting structure – with modification of the stoichiometry and density – regardless of the used precursor. Thus, a method has been found that is very simple and universal. The precursor used for preparing the amorphous ceramic is not so important, as it only has influence in an indirect way. The structure and characteristics rather depend on the stoichiometry and density, and therefore on the position of the ceramic in the Si-C-N phase diagram.

Keywords

DFTB-Method, molecular dynamics, structure modelling, X-ray diffraction, neutron diffraction, structure factors, precursor, pyrolysis, amorphous ceramic, phase separation, voids, silicon, nitrogen, carbon

*So eine Arbeit wird eigentlich nie fertig.
Man muß sie für fertig erklären,
wenn man nach Zeit und Umständen
das Mögliche getan hat.*

Johann Wolfgang von Goethe
(Italienreise, 1787)

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis	vi
Abbildungsverzeichnis	x
Tabellenverzeichnis	xiii
Einleitung	1
1 Beschreibung des Festkörpers	5
1.1 Der Festkörper — Ein Vielteilchenproblem	5
1.2 Die Born-Oppenheimer-Näherung — Leinen los	6
1.3 DFT und Kohn-Sham-Gleichungen	6
1.4 Die Kohn-Sham-Energie	8
2 Die verwendete Methode	11
2.1 Tight-Binding und DFTB	11
2.2 Der DFTB-Formalismus	13
2.2.1 Die Energien im DFTB	13
2.2.2 Die pseudoatomare Startdichte	14
2.2.3 Hamilton- und Überlappmatrixelemente	15
2.2.4 Kräfte	16
2.3 Programmpakete	17
2.4 Molekulardynamik	17
3 Strukturanalyse amorpher Materialien	21
3.1 Strukturbestimmung durch Beugung	22
3.2 Der Streufaktor des Elektrons	22
3.3 Der Atomformfaktor	23
3.4 Streuung am amorphen Material	24
3.5 Strukturfaktor und Paarkorrelationsfunktion	27
3.6 Kristallin vs. Amorph	30

3.7	Die Grenze des Meßbaren	31
3.8	Neutronenbeugung	32
3.9	Modellierung amorpher Strukturen	33
3.10	Anforderungen und Einschränkungen	34
4	Slater-Koster-Datensätze	37
4.1	Si-C-N(-H)-Moleküle	37
4.2	Festkörper im System Si-C-N	38
5	Prekursoren — Polymere Vorstufen	41
5.1	Bistrimethylsilylcarbodiimid	41
5.1.1	Resultat	48
5.2	NCP 200	48
5.2.1	Das 6er-Ring-Modell	49
5.2.1.1	Identische Basiselemente	51
5.2.1.2	Verschiedene Basiselemente	57
5.2.2	Das 8er-Ring-Modell	60
5.2.3	Infrarotspektren	64
5.2.4	Resultat	68
6	Die amorphe Keramik	69
6.1	Modellierung	69
6.2	Die Simulierte Pyrolyse	71
6.3	Das Referenzsystem – Si ₁₃₇ C ₃₂ N ₃₁	74
6.3.1	Experimentelle Daten	74
6.3.2	Bisherige theoretische Ansätze	78
6.3.3	Die Startstruktur I	80
6.3.4	Die amorphen Modelle I	81
6.3.4.1	Die BSC-Modelle	81
6.3.4.2	Die NCP 200-Modelle	84
6.3.4.3	Das homogene amorphe Modell HA	87
6.3.4.4	Resultat und Schlußfolgerung	90
6.3.5	Die Startstruktur II	91
6.3.6	Die amorphen Modelle II	91
6.3.6.1	Das PSC-Modell	92
6.3.6.2	Strukturmittel bei gleichen MD-Parametern	97
6.3.6.3	Das PSL-Modell	99

6.3.6.4	Das HAT-Modell	104
6.3.7	Dichte und Hohlräume	106
6.3.7.1	Die PSCD-Modelle	107
6.3.7.2	Das PSCH-Modell	109
6.3.8	Resultat	113
6.4	$\text{Si}_{40}\text{C}_{24}\text{N}_{36}$	114
6.5	Andere Prekursoren	118
6.5.1	$\text{Si}_{41.4}\text{C}_{23.2}\text{N}_{35.4}$ — Prekursor A5	118
6.5.2	$\text{Si}_{26.9}\text{C}_{36.6}\text{N}_{36.5}$ — Prekursor A1	121
7	Zusammenfassung und Ausblick	127
A	Experimentelle Grundlagen der Beugung	131
A.1	Röntgenbeugung	131
A.2	Neutronenbeugung	133
B	IR-Spektren	136
B.1	IR-Spektren der NCP 200-6er-Ring-Modelle	136
B.2	IR-Spektren bestimmter Testmoleküle	139
C	Bindungslängen	142
D	Weitere Strukturen und Strukturmittel	143
D.1	$\text{Si}_{37}\text{C}_{32}\text{N}_{31}$	143
D.2	$\text{Si}_{40}\text{C}_{24}\text{N}_{36}$	145
D.3	$\text{Si}_{41.4}\text{C}_{23.2}\text{N}_{35.4}$	146
D.4	$\text{Si}_{26.9}\text{C}_{36.6}\text{N}_{36.5}$	147
	Danksagung	159

Abbildungsverzeichnis

1	Die einzelnen Stufen der Herstellung der Prekursorkeramiken	3
3.1	Messung von Röntgenbeugung in Transmission	22
3.2	Streugeometrie für Röntgenbeugung an einem Elektron.	23
3.3	Schematische Darstellung des Atomformfaktors	24
3.4	Positionen des Abstandsvektors im isotropen Material	25
3.5	Dichtefunktion einer ungeordneten Anordnung von Atomen	26
3.6	$H(r)$, $G(r)$ und $S(k)$ für 3C-SiC	30
3.7	$J(r)$, $G(r)$, $F(k)$ und $S(k)$ für amorphes Kohlenstoffnitrid	31
4.1	Moleküle im System Si-C-N-H bzw. Si-C-N	38
4.2	Die Struktur des β -Si ₃ N ₄	40
5.1	Herstellung des Polysilylcarbodiimidpolymers	41
5.2	Das Monomer Bis-Trimethyl-Silyl-Carbodiimid	44
5.3	Energetisch günstigste Konformation des Monomers	46
5.4	Strukturvorschlag für das Polymer NCP 200	49
5.5	Orientierung der SiN-Bindungen zwischen den Silazanringen	50
5.6	Konformere 1 bis 4 des NCP 200 (6er-Ring)	51
5.7	Konformere 5 bis 8 des NCP 200 (6er-Ring)	52
5.8	Konformere 9 bis 10 des NCP 200 (6er-Ring)	53
5.9	SiN-Bindungslängen der Konformere 1 bis 10	54
5.10	Zuordnung der verschiedenen Konformertypen	55
5.11	Konformer 1 vom Typ A mit Spiegelbild 2 vom Typ A	56
5.12	Konformer 5 vom Typ B mit zum 6er-Ring parallelen NH-Bindungen	57
5.13	Konformer 1 vom Typ A im Vergleich zur modifizierten Struktur 1 (A)	57
5.14	Konformer 1 vom Typ A im Vergleich zur modifizierten Struktur 1 (B)	58
5.15	Konformer 1 vom Typ A im Vergleich zur modifizierten Struktur 1 (C)	59
5.16	Konformer 1 vom Typ A im Vergleich zur modifizierten Struktur 1 (D)	59
5.17	Synthese eines Si ₃ N ₄ -Prekursorpolymers	61
5.18	Energetisch günstigere Konformationen des NCP 200 (8er-Ring)	62
5.19	Energetisch ungünstigere Konformationen des NCP 200 (8er-Ring)	63
5.20	IR-Spektren im Vergleich	65
6.1	Strukturen des β -SiC ₂ N ₄ : $P\bar{4}n2$ und $Pn\bar{3}m$	71
6.2	Simuliertes Tempern und weitere mögliche Pyrolysesimulationen	72

6.3	Vernetzungsgrad der verschiedenen Molekulardynamikregimes	73
6.4	Position der amorphen Keramik $\text{Si}_{37}\text{C}_{32}\text{N}_{31}$ im Phasendiagramm . . .	75
6.5	Struktur Faktoren und Paarkorrelationsfunktionen des $\text{Si}_{37}\text{C}_{32}\text{N}_{31}$. . .	76
6.6	Aufnahme der Elementverteilung der amorphen Keramik	78
6.7	Amorphe Modelle BSC-1 und BSC-2	82
6.8	Struktur Faktoren von BSC-1 und BSC-2	82
6.9	Paarkorrelationsfunktionen von BSC-1 und BSC-2	83
6.10	Amorphe Modelle NCP-2 und NCP-4	85
6.11	Struktur Faktoren von NCP-2 und NCP-4	85
6.12	Paarkorrelationsfunktionen von NCP-2 und NCP-4	86
6.13	Amorphes Modell HA	88
6.14	Struktur Faktoren des Modells HA	88
6.15	Paarkorrelationsfunktionen des Modells HA	89
6.16	Amorphes Modell PSC	92
6.17	Struktur Faktoren des Modells PSC	93
6.18	Paarkorrelationsfunktionen des Modells PSC	94
6.19	Partielle Paarkorrelationsfunktionen des Modells PSC	95
6.20	Vergleich verschiedener MD-Strukturen mit dem PSC-Modell	98
6.21	Amorphes Modell PSL	100
6.22	Struktur Faktoren des Modells PSL	101
6.23	Paarkorrelationsfunktionen des Modells PSL	102
6.24	Partielle Paarkorrelationsfunktionen des Modells PSL	103
6.25	Amorphes Modell HAT	104
6.26	Struktur Faktoren des HAT-Modells	105
6.27	Ausschnitt des Struktur Faktors des PSC-Modells	107
6.28	Modelle PSCD-26, PSCD-28 und PSCD-30	107
6.29	Struktur Faktoren des PSCD-26, PSCD-28 und PSCD-30	108
6.30	Amorphes Modell PSCH	110
6.31	Struktur Faktoren des PSCH-Modells	111
6.32	Paarkorrelationsfunktionen des PSCH-Modells	112
6.33	Amorphes Modell der Keramik $\text{Si}_{40}\text{C}_{24}\text{N}_{36}$	115
6.34	Struktur Faktoren des $\text{Si}_{40}\text{C}_{24}\text{N}_{36}$	116
6.35	Paarverteilungsfunktionen des $\text{Si}_{40}\text{C}_{24}\text{N}_{36}$	117
6.36	Amorphes Modell der Keramik $\text{Si}_{41.4}\text{C}_{23.2}\text{N}_{35.4}$	119
6.37	Struktur Faktor des $\text{Si}_{41.4}\text{C}_{23.2}\text{N}_{35.4}$	120
6.38	Paarkorrelationsfunktion des $\text{Si}_{41.4}\text{C}_{23.2}\text{N}_{35.4}$	120

6.39	Positionen der amorphen Keramiken im Phasendiagramm	122
6.40	Amorphes Modell der Keramik $\text{Si}_{26.9}\text{C}_{36.6}\text{N}_{36.5}$	122
6.41	Strukturfaktor des $\text{Si}_{26.9}\text{C}_{36.6}\text{N}_{36.5}$	123
6.42	Paarkorrelationsfunktion des $\text{Si}_{26.9}\text{C}_{36.6}\text{N}_{36.5}$	124
A.1	Aufbau einer Röntgenröhre	131
A.2	Charakteristische Übergänge	132
A.3	Messung von Röntgenbeugung	133
A.4	Messung von Neutronenbeugung	134
B.1	IR-Spektren der Konformere 1 und 2	136
B.2	IR-Spektren der Konformere 3 und 4	137
B.3	IR-Spektren der Konformere 5 und 6	137
B.4	IR-Spektren der Konformere 7 und 8	138
B.5	IR-Spektren der Konformere 9 und 10	138
B.6	IR-Spektren der modifizierten Konformere 1	139
B.7	Testmoleküle 1 und 2	140
B.8	IR-Spektren der Testmoleküle 1 und 2	140
B.9	Testmolekül 3	141
B.10	IR-Spektrum des Testmoleküls 3	141
D.1	$\text{Si}_{37}\text{C}_{32}\text{N}_{31}$ -Modell und gemittelter Strukturfaktor	144
D.2	$\text{Si}_{40}\text{C}_{24}\text{N}_{36}$ -Modell und gemittelter Strukturfaktor	145
D.3	$\text{Si}_{41.4}\text{C}_{23.2}\text{N}_{35.4}$ -Modell und gemittelter Strukturfaktor	146
D.4	$\text{Si}_{26.9}\text{C}_{36.6}\text{N}_{36.5}$ -Modell und gemittelter Strukturfaktor	147

Tabellenverzeichnis

4.1	Vergleich typischer Bindungslängen in Si-C-N(:H)-Molekülen	39
4.2	Vergleich typischer Bindungswinkel in Si-C-N(:H)-Molekülen	40
4.3	Gitterkonstanten und Bulkmoduli von Kristallen im System Si-C-N	40
5.1	Bindungslängen im Vergleich zu DFT-LDA und Experiment	43
5.2	Bindungswinkel im Vergleich zu DFT-LDA und Experiment	45
5.3	Bindungslängen im Vergleich zum Experiment	45
5.4	Bindungswinkel im Vergleich zum Experiment	46
5.5	Bindungslängen des 6er-Ring-Modells von NCP 200	54
5.6	Bindungswinkel des 6er-Ring-Modells von NCP 200	54
5.7	Koordinationszahlen des 6er-Ring-Modells von NCP 200	54
5.8	Bindungslängen des 8er-Ring-Modells von NCP 200	61
5.9	Bindungswinkel des 8er-Ring-Modells von NCP 200	61
5.10	Koordinationszahlen des 8er-Ring-Modells von NCP 200	62
6.1	Gewichtungsfaktoren W_{ij} der Keramik $\text{Si}_{37}\text{C}_{32}\text{N}_{31}$	76
6.2	Koordinationszahlen und Bindungslängen der Keramik $\text{Si}_{37}\text{C}_{32}\text{N}_{31}$	77
6.3	Koordinationszahlen und Bindungslängen der Modelle BSC-1 und BSC-2	84
6.4	Koordinationszahlen und Bindungslängen der Modelle NCP-2 und NCP-4	87
6.5	Koordinationszahlen und Bindungslängen des Modells HA	90
6.6	Koordinationszahlen und Bindungslängen des Modells PSC	95
6.7	Gewichtungsfaktoren W_{ij} des amorphen Modells PSC	96
6.8	Mittlere Koordinationszahlen und Bindungslängen der verschiedenen PSC-Modelle	99
6.9	Koordinationszahlen und Bindungslängen des Modells PSL	101
6.10	Koordinationszahlen und Bindungslängen des Modells HAT	105
6.11	Bindungslänge \bar{R}_{tot} der Modelle PSCD-26, PSCD-28 und PSCD-30	109
6.12	Bindungslänge \bar{R}_{tot} des Modells PSCH	111
6.13	Koordinationszahlen und Bindungslängen des PSCH-Modells	113
6.14	Koordinationszahlen u. Bindungslängen des Modells $\text{Si}_{40}\text{C}_{24}\text{N}_{36}$	116
6.15	Koordinationszahlen u. Bindungslängen des Modells $\text{Si}_{41.4}\text{C}_{23.2}\text{N}_{35.4}$	121
6.16	Koordinationszahlen u. Bindungslängen des Modells $\text{Si}_{26.9}\text{C}_{36.6}\text{N}_{36.5}$	124
C.1	Maximale Bindungslängen	142

Einleitung

Unter Keramiken versteht man im allgemeinen durch Sintern hergestellte, anorganische und nicht-metallische Werkstoffe, welche mindestens 30% Kristallinität aufweisen. Die Herstellung erfolgt durch Mischen feinkörniger Rohstoffe, Formen zu entsprechenden Teilen bei Raumtemperatur und anschließendem Brennen. Hierbei bildet sich ein dauerhafter Werkstoff, der zu großen Teilen aus feinen Kristallen besteht, zwischen denen sich Poren und glasartige Bindesubstanzen befinden. Bei diesen klassischen Keramiken unterscheidet man zwischen Grob- und Feinkeramik, je nachdem, ob das Material mehr porös, d.h. die Inhomogenitäten (Poren, Kristalle, Körner, Glasbereiche) mit dem bloßen Auge zu erkennen sind, oder ob dieses dicht ist. Zu den Feinkeramiken gehören z.B. Porzellan und Steingut, während Ziegel, Klinker, Terakotta, Schamott- und Silikasteine zu den Grobkeramiken zählen [1].

Neben diesen klassischen Keramiken existiert allerdings eine weitere Klasse, die sogenannten sonderkeramischen Werkstoffe. Hier gibt es Funktionskeramiken, die durch Optimierung bestimmter Eigenschaften und Formgebungsverfahren eine spezielle Verwendung für optische, magnetische und elektrische Anwendungen erlauben, sowie Strukturkeramiken als säure- oder feuerfeste Materialien, für sehr hohe Temperaturen oder bei extremen mechanischen Beanspruchungen.

Das hohe Potential dieser neuartigen Keramiken für technische Anwendungen hat sich bereits in verschiedenster Art und Weise gezeigt. Eines der wohl bekanntesten Beispiele ist die Supraleitfähigkeit des oxidkeramischen Materials $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ bei relativ hohen Temperaturen. Des weiteren haben sich Materialien aus Siliziumnitrid (Si_3N_4) bzw. Siliziumcarbid (SiC) als besonders geeignet bei hohen Temperaturen in oxidierender Atmosphäre und bei gleichzeitiger mechanischer Belastung erwiesen. Die Verwendung von Si_3N_4 für Ventile und Turboladerrotoren und von SiC für Brennerdüsen und im Ofenbau hat sich bereits bewährt [2]. Oxidkeramiken aus Aluminiumoxid, Magnesiumoxid oder Berylliumoxid finden Anwendung als Werkzeuge zum Schleifen und Schneiden, als Halbleiter, Knochenersatz oder Reaktorwerkstoffe. Neuartige Verbundwerkstoffe aus einer keramikverstärkten, intermetallischen Verbindung (sogenannte *Cermets* (*ceramics & metals*), z.B. aus SiC und MoSi_2) erreichen eine hohe Festigkeit, die der der Oxidkeramiken weit überlegen ist und werden als Teile für Motoren, Turbinenschaufeln und Strahltriebwerke verwendet. Verbundwerkstoffe aus Kohlefasern und Keramik (die CMCs (*ceramic matrix composites*)), welche leicht und trotzdem zugfest sind, finden Einsatzgebiete als besonders belastbare Teile bei Düsentriebwerken und für Brennkammern und Düsen von Flüssigtriebwerken bei Raketen.

Trotzdem verzögerte sich der industrielle Einsatz keramischer Bauteile zunächst aus

zwei Gründen: Zum einen gab und gibt es weiterhin wirtschaftliche Bedenken aufgrund der oft fehlenden Erfahrungen mit Hochleistungskeramiken und der (inzwischen eindeutig unbegründeten) Assoziation des Begriffs Keramik mit einem eher zerbrechlichen Produkt wie Porzellan oder den Sanitärkeramiken. Deshalb wird oft noch ein Versagen oder Unzuverlässigkeit des Materials befürchtet, was einen Imageverlust und finanzielle Schäden nach sich ziehen könnte [3, 4, 5]. Zum anderen lag lange Zeit eine große Schwierigkeit in der Herstellung und der Nachbearbeitung der keramischen Bauteile selbst. Aufgrund der geringen Eigendiffusion kovalent aufgebauter Festkörper [6, 7, 8] ist eine Verdichtung von aus Keramikpulvern hergestellten Bauteilen selbst bei extrem hohen Temperaturen äußerst schwierig. Abhilfe schafften hier sogenannte Sinteradditive. Speziell bei der Herstellung von keramischen Materialien aus SiN- und SiC-Pulvern wurden metalloxidische Sinteradditive als Hilfsmittel eingesetzt, um eine Verdichtung des keramischen Pulvers zu unterstützen. Derartige Sinteradditive lagern sich jedoch an den Korngrenzen des verdichteten Pulvers ab, und bewirken bei höheren Temperaturen über eine verstärkte Ausbildung von Poren und Rissen eine Verschlechterung der chemischen und mechanischen Stabilität. Das Vorliegen einer solchen erweichenden Korngrenzenphase beschränkt natürlich die Hochtemperatur- und Oxidationseigenschaften des Materials. Hinzu kommt, daß gerade die durch die kovalenten Bindungen der Keramik bedingte hohe Härte, Festigkeit und chemische Resistenz durch diese Poren und Inhomogenitäten untergraben wird. Beim Aufbau von Spannungen können diese von den sich bildenden Versetzungen nur schwer durch Klettern umgangen werden, was bei schwerer mechanischer Belastung zu Bindungsbrüchen, Rissen und schließlich zu einem katastrophalen Bruch des Materials führt [2]. Zudem kann beim Sintern eine Verkleinerung des ursprünglichen Volumens der Probe um bis zu 15-20% auftreten, was eine Nachbearbeitung des Bauteils nach sich zieht und somit die Produktionskosten erhöht.

Diese Probleme ließen sich allerdings durch das Einführen eines völlig neuen Herstellungsverfahrens für Keramiken umgehen bzw. lösen [9]. Diese Prekursorkeramiken oder Keramiken aus polymeren Vorstufen werden durch thermisch induzierte Keramisierung nicht schmelzender Polymere hergestellt. Aus monomeren Ausgangsstoffen wird zunächst durch Polymerisation ein Polymer, der sogenannte Prekursor, und anschließend durch chemische Verkettung ein vorkeramisches Netzwerk erzeugt. Dieses wird durch thermische Behandlung (die Polymerpyrolyse) in eine anorganische amorphe Phase (die amorphe Keramik) überführt. Letzterer Zustand ist ein Zwischenzustand, der durch Kristallisation bei höheren Temperaturen schließlich in die endgültige, kristalline Keramik übergeht (siehe Abb. 1).

Dieses Verfahrens besitzt gleich mehrere wesentliche Vorteile. Zum einen ist der Zusatz von Sinteradditiven absolut unnötig, die Verdichtung der Keramik erfolgt allein über die Pyrolyse, also das Aufheizen des vorkeramischen Netzwerkes. Somit entfallen alle zuvor genannten, durch die Sinteradditive auftretenden Probleme bei der Keramikherstellung. Zum anderen können im Gegensatz zum Sintern, welches bei Temperaturen zwischen 1000°C - 2500°C stattfindet, beim Polymer-Keramik-Umwandlungsprozess gängige organometallische polymere Vorstufen wie z.B. Polycarbosilane, -silazane und -siloxane verwendet werden, um bei relativ geringen Temperaturen (um ca. 1000°C) keramische Materialien herzustellen [10]. Bedingt durch das Verfahren können zudem die vorkeramischen Polymere schon vor der

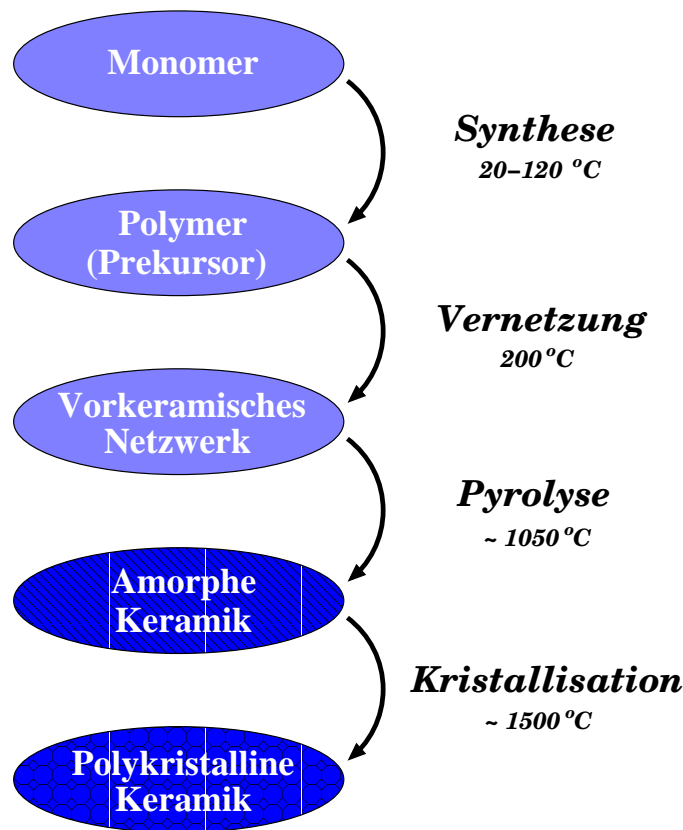


Abbildung 1: Die einzelnen Stufen der Herstellung der Prekursorkeramiken (*polymer to ceramic conversion*). Die angegebenen Temperaturen sind typisch für die einzelnen Schritte.

Pyrolyse in fast jede beliebige Form gebracht werden, was zu den schon beschriebenen Funktions- und Strukturkeramiken und den Verbundwerkstoffen führte. Dabei können sehr vorteilhaft schon lange bekannte und bewährte Formgebungsprozesse verwendet werden. Es entfallen somit kostenaufwendige Nachbearbeitungsschritte in der Hartstoffphase [10, 11].

Vor allem additivfreie Prekursorkeramiken im System Si-C-N zeichnen sich durch außerordentliche Oxidationsbeständigkeit und Stabilität bei hohen Temperaturen aus [11]. Die Keramikausbeute und die Qualität der Formkörper hängen allerdings entscheidend von den Eigenschaften der verwendeten Polymere ab [2]. Eine große Herausforderung besteht deshalb nach wie vor darin, möglichst eindeutige Zusammenhänge zwischen den im Herstellungsprozess verwendeten Prekursoren sowie der anschließenden Pyrolysebehandlung und den resultierenden mechanischen, chemischen und physikalischen Eigenschaften der amorphen als auch kristallinen Keramik aufzuzeigen, und somit keramische Materialien mit wohl definierten Eigenschaften für verschiedenste Anwendungen maßschneidern zu können. Hierzu muß sowohl qualitativ als auch quantitativ verstanden werden, wie sich der Aufbau der molekularen Vorstufen in der Endstruktur niederschlägt.

Zu diesem Zweck wurden eine Vielzahl von experimentellen Techniken zur näher-

ren Charakterisierung dieser keramischen Materialien eingesetzt. Streudaten aus Röntgen- und Neutronenbeugungsexperimenten an ternären Si-C-N-Keramiken lieferten als wichtige Information, daß es sich bei dem Zwischenprodukt tatsächlich um ein rein amorphes Material handelt (charakteristische Strukturparameter amorpher Phasen). Weiterhin ergaben sich aus der Analyse von Kleinwinkelstreudaten Hinweise auf Dichteinhomogenitäten, die auf mögliche Phasensegregation innerhalb der Si-C-N-Matrix oder auf Hohlräume in der Struktur hindeuten [12, 13, 14]. Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) und Elektronenspektroskopische Abbildungen (*electron spectroscopic imaging* — ESI) belegen andererseits amorphe, homogene Atomverteilungen auf größerer Skala von mehreren 100 Nanometern [2, 15]. Infrarotspektroskopie (IR) und kernmagnetische Resonanzuntersuchungen (NMR) der Prekursoren, der einzelnen Umwandlungszwischenstufen und der Keramikendphasen schließlich geben Auskunft über die direkte Nachbarschaft der Atomsorten und über die Art der vorhandenen chemischen Bindungen [15, 16]. Trotzdem ist nach wie vor die konkrete atomare Anordnung des dreidimensionalen keramischen Netzwerkes noch weitgehend unverstanden und muß zudem mit dem anscheinenden Widerspruch der bei den Beugungsexperimenten festgestellten Inhomogenitäten und der mit ESI und TEM gesehenen homogenen Atomverteilung in Einklang gebracht werden.

Ziel dieser Arbeit ist es daher, aufbauend auf die experimentellen Daten, die Struktur der bei der Pyrolyse des vorkeramischen Netzwerkes entstehenden, amorphen keramischen Systeme quantenmechanisch zu modellieren. Damit sollen mögliche Modelle der realen, amorphen Keramiken geliefert werden, welche direkten Einblick in die amorphe Struktur und ihre Besonderheiten auf atomarer Ebene geben. So könnten Zusammenhänge zwischen diesem atomaren Aufbau und den besonderen physikalischen Eigenschaften der Keramik aufgezeigt und Entscheidungshilfen für die geeignete Auswahl der Prekursoren gegeben werden.

Kapitel 1

Beschreibung des Festkörpers

Zur Beschreibung des atomaren Aufbaus und damit des Zustandes und der zugehörigen physikalischen Eigenschaften eines Festkörpers ist eine entsprechende quantenmechanische Formulierung des Problems notwendig. Diese und die zugehörigen Näherungen sollen in diesem Kapitel dargelegt werden.

1.1 Der Festkörper — Ein Vielteilchenproblem

Die exakte Beschreibung eines Festkörpers ist quantenmechanisch gesehen ein *Vielteilchenproblem* der Kerne und Elektronen, das in den meisten Fällen durch eine zeitunabhängige Schrödingergleichung mit folgendem Hamiltonoperator dargestellt wird:

$$\hat{H} = - \sum_{l=1}^L \frac{\hbar^2}{2M_l} \Delta_{R_l} + \frac{1}{2} \sum_{l,l'}' \frac{e^2 Z_l Z_{l'}}{|\mathbf{R}_l - \mathbf{R}_{l'}|} - \sum_{n=1}^N \frac{\hbar^2}{2m_n} \Delta_{r_n} + \frac{1}{2} \sum_{n,n'}' \frac{e^2}{|\mathbf{r}_n - \mathbf{r}_{n'}|} - \sum_{l,n} \frac{e^2 Z_l}{|\mathbf{R}_l - \mathbf{r}_n|} \quad (1.1)$$

Hierbei ist L die Anzahl der Kerne und N die der Elektronen, \mathbf{R}_l und \mathbf{r}_n sind die jeweiligen Koordinaten, M_l und m_n die entsprechenden Massen und Z_l die Kernladungen. Die Terme beschreiben die kinetische Energie der Kerne und Elektronen und die Coulombwechselwirkung zwischen den Elektronen, den Kernen und den Elektronen und Kernen.¹

Zur Berechnung der Gesamtenergie, und damit weiterer charakteristischer Eigenschaften, über die entsprechende Schrödingergleichung benötigt man nun die zugehörige *Vielteilchenwellenfunktion*. Diese ist aber eine Funktion der Ortskoordinaten sämtlicher im Festkörper vorhandener Kerne und Elektronen und zudem der Elektronenspins. Diese Spins werden allerdings bei der später verwendeten Methode zur Modellierung der amorphen Systeme nicht weiter berücksichtigt werden.

Aufgrund der Größe eines Festkörpers und damit der sehr großen Anzahl von Teilchen hängen aber sowohl der Hamiltonoperator als auch die Wellenfunktion von so

¹Der Strich an den Summen bedeutet, daß bei der Summation $l \neq l'$ bzw. $n \neq n'$ ist.

vielen Variablen ab, daß die Lösung der Schrödingergleichung praktisch unmöglich ist. An dieser Stelle setzt die erste fundamentale Näherung der Quantenmechanik an, um es trotzdem überhaupt zu ermöglichen, den Festkörper beschreiben zu können.

1.2 Die Born-Oppenheimer-Näherung — Leinen los

Da die Schrödingergleichung des exakten Vielteilchensystems explizit nicht lösbar ist, wird die *Born-Oppenheimer-Näherung* oder *adiabatische Näherung* dazu verwendet, Kern- und Elektronenbewegung zu entkoppeln. Dabei geht man aufgrund des großen Massenunterschiedes von Elektronen und Kernen davon aus, daß die Elektronenbewegung stark von der Kernkonfiguration beeinflusst wird, dies umgekehrt aber kaum gilt. Somit gehen die Kernkoordinaten \mathbf{R}_l nur noch als Parameter in das Elektronenproblem ein. Es wird also die Bewegung der Elektronen im Potential des festen Gitters der Kerne betrachtet, das nur noch als externes Potential im Hamiltonoperator der Elektronen auftritt [17].

Damit sehen Hamiltongleichung und -operator des zu lösenden Elektronenproblems (unter Vernachlässigung des Spins) wie folgt aus:

$$\hat{H}_{\text{el}} \Phi_{\text{el}}(\mathbf{r}_n, \mathbf{R}_l) = E_{\text{el}}(\mathbf{R}_l) \Phi_{\text{el}}(\mathbf{r}_n, \mathbf{R}_l) \quad (1.2)$$

$$\hat{H}_{\text{el}} = - \sum_{n=1}^N \frac{\hbar^2}{2m_n} \Delta_{r_n} + \frac{1}{2} \sum_{n,n'}' \frac{e^2}{|\mathbf{r}_n - \mathbf{r}_{n'}|} - \sum_{l,n} \frac{e^2 Z_l}{|\mathbf{r}_n - \mathbf{R}_l|} \quad (1.3)$$

Zwar vereinfacht sich das Problem damit immens, der schwierigste Term, die *Elektron-Elektron-Wechselwirkung*, ist aber weiterhin in der Gleichung vorhanden. Zudem ist die zugehörige Wellenfunktion immer noch sehr komplex, da sie von den Koordinaten aller N Elektronen abhängt und aufgrund ihrer Antisymmetrie aus $N!$ Termen besteht. Schon bei einer sehr geringen Anzahl von Atomen ist eine so große Zahl von Elektronen vorhanden, daß auch dieses schon wesentlich einfachere *Viel-elektronenproblem* praktisch nicht lösbar ist.

Verschiedene Näherungslösungen wurden im Rahmen der *Hartree-* und *Hartree-Fock-Theorie* erarbeitet [18, 19, 20]. Diese *Wellenfunktionsmethoden* besitzen zwar eine hohe Genauigkeit, aber aufgrund der komplizierten Wechselwirkung aller Elektronen steigt selbst bei diesen genäherten Verfahren der Rechenaufwand immer noch exponentiell, so daß sie auf Systeme mit 10-20 Atomen beschränkt sind.

1.3 Dichtefunktionaltheorie und Kohn-Sham-Gleichungen

Einen ganz anderen Ansatz lieferte die von Hohenberg, Kohn und Sham entwickelte *Dichtefunktionaltheorie* (*density-functional theory* — DFT) [21]. In dieser geht man von der Wellenfunktion $\Phi_{\text{el}}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$ zur Teilchendichte $n(\mathbf{r})$ über. Daraus ergeben sich zwei wesentliche Vorteile:

Zum einen werden nun alle Größen, statt wie in den bisherigen quantenmechanischen Theorien über die Zustandsfunktion, über diese Teilchendichte bestimmt und

hängen somit nur noch von den 3 Raumkoordinaten und nicht mehr von den $3N$ Ortskoordinaten der Elektronen ab. Dies ist möglich, da nach den Theoremen von Hohenberg und Kohn nicht nur die Grundzustandsteilchendichte das zugehörige externe Potential bis auf eine additive Konstante eindeutig bestimmt, sondern der *nichtentartete Grundzustand* eines solchen Systems auch ein eindeutiges Funktional der Teilchendichte ist [22]. Später wurde von Kohn sogar gezeigt, daß dies auch für Dichten *entarteter* Systeme gilt [23], solange diese, genau wie die nichtentarteten, spinunabhängig sind. Dadurch werden die Berechnungen natürlich wesentlich einfacher bzw. überhaupt erst durchführbar.

Zum anderen ist es mit folgender Entwicklung der Teilchendichte nach effektiven Einteilchenfunktionen $\Psi_n(\mathbf{r})$ nach Kohn und Sham und normierten Besetzungszahlen n_n nach Janak [24]

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{n=1}^{occ} n_n |\Psi_n(\mathbf{r})|^2 \quad (1.4)$$

mit

$$\langle \Psi_n | \Psi_n \rangle = \int |\Psi_n(\mathbf{r})|^2 d^3r \quad N = \sum_{n=1}^{occ} n_n \quad (1.5)$$

möglich, das N -Elektronenproblem auf ein System von N gekoppelten *effektiven Einteilchen-Schrödingergleichungen*, den sogenannten *Kohn-Sham-Gleichungen* zurückzuführen². Diese haben in atomaren Einheiten die folgende Form:

$$\left[-\frac{\Delta}{2} + V_{\text{eff}}[n(\mathbf{r})] \right] \Psi_n(\mathbf{r}) = \varepsilon_n \Psi_n(\mathbf{r}) \quad \forall n \quad (1.6)$$

Dabei sind die ε_n die Kohn-Sham-Eigenwerte und $V_{\text{eff}}[n(\mathbf{r})]$ ist das effektive Potential, das eine funktionale Abhängigkeit von der Teilchendichte aufweist. Es besteht wiederum aus folgenden Termen:

$$V_{\text{eff}}[n(\mathbf{r})] = V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + V_{\text{H}}(\mathbf{r}) + V_{\text{xc}}[n(\mathbf{r})] \quad (1.7)$$

V_{ext} beschreibt das externe Potential (das Potential der Atomkerne, in dem sich die Elektronen befinden)

$$V_{\text{ext}} = - \sum_{l=1}^L \frac{Z_l}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_l|} \quad (1.8)$$

der mittlere Term ist das Coulomb- oder Hartreepotential der Coulombwechselwirkung

$$V_{\text{H}} = \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3r' \quad (1.9)$$

und $V_{\text{xc}}[n(\mathbf{r})]$ steht für das Austausch-Korrelationspotential (*exchange correlation*, *xc*), welches sämtliche Vielteilcheneffekte enthält.

²Damit liegt im quantenmechanischen Sinne keine Reduktion auf ein Einteilchenproblem vor, da die Teilchendichte und nicht die Wellenfunktion nach Einteilchenfunktionen entwickelt wird.

Sowohl V_H als auch $V_{xc}[n(\mathbf{r})]$ enthalten über $n(\mathbf{r})$ alle anderen Einteilchenfunktionen $\Psi_i(\mathbf{r})$ mit $i \neq n$ (siehe (1.4)). Es besteht also weiterhin über das effektive Potential eine Kopplung aller N effektiven Einteilchengleichungen miteinander. Daran sieht man, daß es sich hier nur formal um Einteilchen-Schrödingergleichungen handelt, die Ψ_n somit nicht als echte Einteilchenfunktionen gedeutet werden dürfen und alle Kohn-Sham-Gleichungen zusammen *selbstkonsistent* gelöst werden müssen.

1.4 Die Kohn-Sham-Energie

Ebenfalls wurde von Hohenberg und Kohn gezeigt, daß die gesuchte Gesamtenergie eines quantenmechanischen Systems als eindeutiges Funktional der Teilchendichte $n(\mathbf{r})$ geschrieben werden kann [22]:

$$E = E[n(\mathbf{r})] \quad (1.10)$$

Die Grundzustandsenergie des Systems ergibt sich dann durch Variation bezüglich der Teilchendichte, d.h. bei deren entsprechender Grundzustandsdichte. Zudem schlugen Hohenberg und Kohn eine Aufspaltung der elektronischen Gesamtenergie, der *Kohn-Sham-Energie*, in bestimmte Anteile wie beim Potential vor [25]:

$$E_{KS}[n(\mathbf{r})] = T_0 + \frac{1}{2} \iint \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3r d^3r' + \int V_{\text{ext}}(\mathbf{r})n(\mathbf{r}) d^3r + E_{xc}[n(\mathbf{r})] \quad (1.11)$$

Die ersten drei Terme der Gesamtenergie resultieren aus der Entwicklung der Dichte nach „unabhängigen Teilchen“: T_0 ist die kinetische Energie nichtwechselwirkender Elektronen

$$T_0 = \sum_{n=1}^{occ} n_n \left\langle \Psi_n \left| -\frac{\Delta}{2} \right| \Psi_n \right\rangle = \sum_{n=1}^{occ} n_n \int \Psi_n^*(\mathbf{r}) \left[-\frac{\Delta}{2} \right] \Psi_n(\mathbf{r}) d^3r, \quad (1.12)$$

das Doppelintegral beschreibt die Coulombwechselwirkung der Elektronen untereinander (Hartree-Energie), und der dritte Term enthält die Wechselwirkung der Elektronen mit einem äußeren Potential $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$. Dieses externe Potential ist im vorliegenden Fall das Potential der Atomkerne, deren Positionen noch zu bestimmen sind.

Der Vorteil ist nun, daß diese Terme alle bestimmt werden können. Nur die konkrete Form des letzten Terms, des Funktionals $E_{xc}[n(\mathbf{r})]$, ist im allgemeinen unbekannt. Dieser beinhaltet nämlich die bei der Entwicklung nach „unabhängigen Teilchen“ verlorengegangenen Anteile der Energie, wie Austausch- und Korrelationseffekte. Der Term beschreibt damit die Vielteilcheneffekte des Systems und der Zusammenhang mit V_{xc} ist der, daß dieses die Funktionalableitung von E_{xc} nach der Teilchendichte ist:

$$V_{xc}[n(\mathbf{r})] = \frac{\delta E_{xc}[n(\mathbf{r})]}{\delta n(\mathbf{r})}. \quad (1.13)$$

Damit hat man aus dem Wechsel der Beschreibungsvariablen von der Wellenfunktion auf die Teilchendichte zwei wesentliche Vorteile gezogen. Die komplexe Elektronenwechselwirkung in Form des unbekanntes Zusatzterm $E_{xc}[n(\mathbf{r})]$ bzw. $V_{xc}[n(\mathbf{r})]$

ist allerdings erhalten geblieben, und deren Kenntnis ist zur Lösung der Einteilchengleichungen zwingend notwendig. Trotzdem ist man einen wesentlichen Schritt weiter, da zwar für diesen Term keine allgemeine Form bekannt ist, aber einige sehr gute Näherungen entwickelt wurden, die sich aus Berechnungen spezieller Systeme ergeben (z.B. Systeme mit sehr hohen Dichten oder Systeme mit sich langsam ändernden Dichten, wie das homogene Elektronengas [21]). Art und Weise der Näherung für das Austausch-Korrelationspotential unterscheiden die verschiedenen DFT-Ansätze. Beispiele für solche Näherungen sind die lokale Dichtenäherung (*local-density approximation* — LDA) oder die generalisierte Gradientennäherung (*generalized gradient approximation* — GGA), für welche es jeweils wieder verschiedene Beschreibungen und Aufspaltungen von V_{xc} in die beiden Anteile des Austausch- und Korrelationspotentials gibt [22, 25].

Im Hinblick auf das für diese Arbeit verwendete Verfahren ist es sinnvoll, die Kohn-Sham-Energie E_{KS} mit den Energieeigenwerten ε_n der Kohn-Sham-Gleichungen zu verknüpfen. Multipliziert man die Eigenwertgleichung (1.6) mit $\Psi_n^*(\mathbf{r})$, integriert, multipliziert mit n_n und summiert über diese, so ergibt sich:

$$\sum_{n=1}^{occ} n_n \int \Psi_n^*(\mathbf{r}) \left[-\frac{\Delta}{2} + V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + V_H(\mathbf{r}) + V_{xc}[n(\mathbf{r})] \right] \Psi_n(\mathbf{r}) d^3r = \sum_{n=1}^{occ} n_n \varepsilon_n \quad (1.14)$$

Vergleich mit (1.11) führt schließlich zu folgendem Ausdruck für die Kohn-Sham-Energie:

$$E_{KS}[n(\mathbf{r})] = \sum_{n=1}^{occ} n_n \varepsilon_n - \frac{1}{2} \int V_H(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) d^3r - \int V_{xc}[n(\mathbf{r})] n(\mathbf{r}) d^3r + E_{xc}[n(\mathbf{r})] \quad (1.15)$$

Der erste Term beschreibt aufgrund der Kohn-Sham-Formulierung des Problems die meisten Effekte der elektronischen Schalenstruktur. Die restlichen Terme sind wie gezeigt Korrekturterme und unter der Bezeichnung *double counting corrections* bekannt.

Die Gesamtenergie innerhalb der Born-Oppenheimer-Näherung setzt sich dann aus der Kohn-Sham-Energie der Elektronen, der Coulombabstoßung der Kerne und der klassischen, kinetischen Energie der Kernbewegungen zusammen:

$$E_{\text{tot}} = E_{KS} + E_C + E_{\text{kin}} = E_{KS} + \frac{1}{2} \sum'_{l,l'} \frac{Z_l Z_{l'}}{|\mathbf{R}_l - \mathbf{R}_{l'}|} + \sum_l^L \frac{M_l}{2} \dot{\mathbf{R}}_l^2 \quad (1.16)$$

Kapitel 2

Die verwendete Methode

Mit den schon erwähnten Näherungen für das Austauschkorrelationspotential, der lokalen Dichtenäherung (LDA) und der generalisierten Gradientennäherung (GGA), ist es innerhalb der Dichtefunktionaltheorie möglich, Systeme aus Molekülen, Clustern oder periodischen Festkörpern im Bereich von 100 bis 200 unabhängigen Atomen sehr exakt zu berechnen. Hierbei werden verschiedene Konzepte verfolgt, je nachdem, ob alle Elektronen berücksichtigt oder Pseudopotentiale verwendet und welche Basisdarstellungen der Kohn-Sham-Orbitale genutzt werden. Das Spektrum reicht von Gauß- und Slaterorbitalen [21, 26] über numerische Basissätze [27] und linearisierte Muffin-Tin-Orbitale (LMTOs) [28, 29] bis hin zu ebenen Wellen [30] und gemischten Basissätzen [31]. Die durch selbstkonsistente Lösung der Kohn-Sham-Gleichungen erhaltenen, konvergierten Basissätze geben eine sehr genaue Beschreibung der Geometrie, der Reaktionsenergien und der elektronischen und Schwingungseigenschaften. Speziell die von Car und Parrinello entwickelte, auf der DFT aufbauende, *ab initio* Molekulardynamikmethode zur Beschreibung der zeitlichen Entwicklung dynamischer Strukturbildung [32] ist unter hoher Transferabilität, also Anwendbarkeit auf verschiedenste Systeme mit gleichen Atomsorten, für Problemstellungen bis ≈ 100 Atome geeignet [33]. Für größere Strukturen hingegen steigt der Rechenaufwand dieser Methoden immens an, so daß dies zu unakzeptablen und unpraktikablen Zeiten für die Bearbeitung einer konkreten Aufgabenstellung führt.

2.1 Tight-Binding und DFTB

Aus diesen Gründen wurde eine andere Klasse von Ansätzen entwickelt, die sogenannten *semi-empirischen* Methoden, welche in der Lage sind, Systeme mit mehreren hundert bis tausend Atomen zu berechnen [34, 35]. Im Gegensatz dazu stehen *empirischen* Methoden, die die Matrixelemente des Hamiltonoperators und die Überlappmatrixelemente bzw. die Potentiale an aus dem Experiment gewonnene Daten fitten. Mit diesen Methoden kann man noch weitaus größere Strukturen berechnen. Ihr großes Defizit liegt jedoch in der sehr eingeschränkten Transferabilität, d.h. ihrer Anwendbarkeit auf Systeme, die sich von den für den Fit verwendeten stark unterscheiden.

Hier soll nun nur auf die später verwendete Methode des dichtefunktionaltheoriebasierten Tight-Binding DFTB (*density-functional based tight-binding* — DFTB) eingegangen werden. Diese entstand aus der ursprünglichen Tight-Binding-Idee von Eschrig, Slater und Koster, die Wellenfunktionen aus einer selbstkonsistenten, linearen Kombination atomarer Orbitale (*linear combination of atomic orbitals* — LCAO) darzustellen, wobei die Matrixelemente an die elektronische Struktur geeigneter Referenzsysteme gefittet werden [21, 36, 37]. Die wichtigsten Ansätze dieser Methode sind:

- Entwicklung der Basisfunktionen, molekularen Dichten und Potentiale nach Slaterfunktionen mit einer minimalen Basis.
- Aufspalten des Problems in formal unabhängige, atomare Kohn-Sham-Gleichungen, die dann selbstkonsistent gelöst werden müssen.
- Ein nicht-orthogonaler Basissatz für die Valenzelektronen, dessen Funktionen aber orthogonal zu allen Funktionen der inneren Elektronen sind.
- Fitten der Matrixelemente an die elektronische Struktur geeigneter Referenzsysteme.

Von hier bis zur Standard-DFTB-Methode wurden noch folgende Schritte bzw. Näherungen eingeführt:

- Nicht-selbstkonsistente Lösung der Kohn-Sham-Gleichungen.
- Superposition der Potentiale neutraler Atome zu einem Gesamtpotential.
- Vernachlässigung der Kristallfeld- und Dreizentrensterme bei der Berechnung der Hamiltonmatrixelemente.
- Formulierung der Gesamtenergie als $E_{\text{tot}} = E_{\text{BS}} + E_{\text{rep}}$, mit der Bandstrukturenergie E_{BS} und einer repulsiven, kurzreichweitigen Energie E_{rep} , welche aus DFT-Rechnungen gewonnen wird.
- Einführen eines zusätzlichen Potentials in der selbstkonsistenten Berechnung der Pseudoatomeigenschaften zur Verbesserung der Startdichte des Gesamtsystems.

Eine wesentlich ausführlichere Darstellung sowohl der geschichtlichen als auch der methodischen Entwicklung findet sich in [38].

Eine methodische Weiterentwicklung resultierte schließlich in einer DFTB-Version, die Ladungsfluktuationen selbstkonsistent behandelt, dem SCC-DFTB (*self-consistent-charge density-functional based tight-binding*). Hier werden unter anderem atomare Mullikenladungen berechnet und eine Superposition der atomaren Dichten anstelle der Potentiale für die Austauschkorrelationseffekte durchgeführt. Dies ist von großem Vorteil bei Systemen, bei denen Ladungsfluktuationen starken Einfluß auf die Bildung und Art der Bindungen nehmen. Diese Erweiterung ist detailliert in [39] und [40] beschrieben, es soll aber nicht weiter darauf eingegangen werden, da diese nicht in der vorliegenden Arbeit verwendet wurde.

Im nächsten Abschnitt werden die schon angesprochenen Ansätze und Näherungen des DFTB-Verfahrens explizit vorgestellt.

2.2 Der DFTB-Formalismus

2.2.1 Die Energien im DFTB

Wie bereits in Abschnitt 1.4 gezeigt, beschreibt folgender Ausdruck die Gesamtenergie (bis auf die kinetische Energie der Kerne) eines Systems (siehe Gl. (1.14) bis (1.16)):

$$E_{\text{tot}} = \sum_{n=1}^{\text{occ}} n_n \left\langle \Psi_n \left| -\frac{\Delta}{2} + V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + V_{\text{H}}(\mathbf{r}) + V_{\text{xc}}[n(\mathbf{r})] \right| \Psi_n \right\rangle - \frac{1}{2} \int V_{\text{H}}(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) d^3r - \int V_{\text{xc}}[n(\mathbf{r})] n(\mathbf{r}) d^3r + E_{\text{xc}}[n(\mathbf{r})] + E_{\text{N}} \quad (2.1)$$

Hierbei steht E_{N} für die Kern-Kern-Abstoßung. Entwickelt man diese Gesamtenergie um eine Referenz- oder Startdichte n_0 bis zur zweiten Ordnung in den Dichtefluktuationen $\delta n(\mathbf{r}) = n(\mathbf{r}) - n_0(\mathbf{r})$ nach dem Vorschlag von Foulkes und Haydock [41], und zieht in Betracht, daß sich Terme, die *linear in den Dichteabweichungen* $\delta n(\mathbf{r})$ sind, bei einer beliebigen Startdichte $n_0(\mathbf{r})$ gegenseitig *wegheben*, so ergibt sich:

$$E_{\text{tot}} = \sum_{n=1}^{\text{occ}} n_n \left\langle \Psi_n \left| \hat{H}_0 \right| \Psi_n \right\rangle - \frac{1}{2} \iint \frac{n_0(\mathbf{r}) n_0(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3r d^3r' + E_{\text{xc}}[n_0(\mathbf{r})] - \int V_{\text{xc}}[n_0(\mathbf{r})] n_0(\mathbf{r}) d^3r + E_{\text{N}} + \frac{1}{2} \iint \left(\frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + \left. \frac{\delta^2 E_{\text{xc}}[n(\mathbf{r})]}{\delta n(\mathbf{r}) \delta n(\mathbf{r}')} \right|_{n_0} \right) \delta n(\mathbf{r}) \delta n(\mathbf{r}') d^3r d^3r' \quad (2.2)$$

Der Hamiltonoperator \hat{H}_0 ist dabei nur noch von der Startdichte $n_0(\mathbf{r})$ abhängig:

$$\hat{H}_0 = -\frac{\Delta}{2} + V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + \int \frac{n_0(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3r' + V_{\text{xc}}[n_0(\mathbf{r})] \quad (2.3)$$

Dieser erste Term ist die sogenannte *Bandstrukturenergie*, während der zweite bis fünfte Term, wie beim Standard-Tight-Binding üblich, zu einer sogenannten *repulsiven Energie* zusammengefaßt werden [41]:

$$E_{\text{rep}}[n_0] = -\frac{1}{2} \iint \frac{n_0(\mathbf{r}) n_0(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3r d^3r' + E_{\text{xc}}[n_0] - \int V_{\text{xc}}[n_0] n_0 d^3r + E_{\text{N}} \quad (2.4)$$

Der letzte Term ist bereits von zweiter Ordnung in den Dichtefluktuationen $\delta n(\mathbf{r})$ und wird mit $E_{2\text{nd}}[n_0(\mathbf{r}), \delta n(\mathbf{r})]$ abgekürzt. Damit stellt sich die Gesamtenergie folgendermaßen dar:

$$E_{\text{tot}}[n_0(\mathbf{r}), \delta n(\mathbf{r})] = E_{\text{BS}}[n_0(\mathbf{r})] + E_{\text{rep}}[n_0(\mathbf{r})] + E_{2\text{nd}}[n_0(\mathbf{r}), \delta n(\mathbf{r})] \quad (2.5)$$

Der letzte Term $E_{2\text{nd}}$ muß nur berücksichtigt werden, wenn im zu betrachtenden System die Bindungssituation stark von der Ladungsverteilung bzw. -fluktuation abhängen könnte (z.B. bei Oberflächen oder biologischen Systemen). Dies wird auch im schon erwähnten SCC-DFTB-Verfahren getan. Im Standard-DFTB-Verfahren,

welches für diese Arbeit verwendet wurde, wird dieser Term hingegen aufgrund seines geringen Beitrags vernachlässigt:

$$E_{\text{tot,Standard}}[n_0(\mathbf{r})] = E_{\text{BS}}[n_0(\mathbf{r})] + E_{\text{rep}}[n_0(\mathbf{r})] \quad (2.6)$$

Der Bandstrukturterm E_{BS} kann, wie im nächsten Abschnitt gezeigt wird, direkt berechnet werden, die repulsive Energie E_{rep} wird aus Vergleich mit selbstkonsistenten *ab initio*-Rechnungen gewonnen. Dazu wird eine weitere Näherung eingeführt, nämlich daß die unter der repulsiven Energie zusammengefaßten Term nur vom Abstand der jeweiligen Atome abhängig sind. Dann werden verschiedene Referenzsysteme, meist Dimermoleküle oder methanartige Strukturen, aber auch Festkörper, die alle nur dieselben Atomtypen enthalten, ausgesucht. Für diese werden sowohl mit der selbstkonsistenten DFT- (in den meisten Fällen in LDA) als auch mit der DFTB-Methode (zunächst natürlich ohne Repulsivenergie) in Abhängigkeit vom Abstand der Atome die Gesamtenergien berechnet. Für jedes System n erhält man somit eine von r abhängige, repulsive Energie:

$$E_{\text{rep}}^n(r) = E_{\text{scf}}^n(r) - E_{\text{BS}}^n(r) \quad (2.7)$$

Aus diesen läßt sich, z.B. durch Mittelung, eine Repulsivenergie für die entsprechenden Atomsorten gewinnen. Diese wird dann im endgültigen DFTB-Verfahren zur Berechnung weiterer System, die diese Atomtypen enthalten, verwendet. Dabei ist natürlich die Güte der Transferabilität, also der Verwendung dieser Repulsivenergie, stark von der Wahl der Referenzsysteme bei ihrer Erstellung abhängig. Einen guten Überblick hierüber geben [42, 43] und [44].

2.2.2 Die pseudoatomare Startdichte

Um den Bandstrukturterm E_{BS} zu berechnen, benötigt man zuerst einen Ausdruck für den Hamiltonoperator in (2.3), d.h. eine Startdichte $n_0(\mathbf{r})$ für das entsprechende System. Diese setzt sich aus einer Superposition der leicht komprimierten Dichten neutraler Atome $n_0^l(\mathbf{r}_l)$ zusammen:

$$n_0(\mathbf{r}) = \sum_l n_0^l(\mathbf{r}_l) \quad \mathbf{r}_l = \mathbf{r} - \mathbf{R}_l \quad (2.8)$$

Die Kompression ist notwendig, da die Dichte freier Atome zu diffus ist, um eine gute Startdichte für ein gebundenes System von Atomen darzustellen. Durch das Komprimieren wird somit eine Umgebung von weiteren Atomen um das freie Atom simuliert. Dies kann durch die Ergänzung eines schwachen, parabelförmigen Potentials in den Kohn-Sham-Gleichungen bei der Berechnung der Dichte der freien Atome erreicht werden:

$$\left[-\frac{\Delta}{2} + V_{\text{eff},0}^l[n_0^l(\mathbf{r}_l)] + \left(\frac{r}{r_0}\right)^m \right] \psi_\nu(\mathbf{r}_l) = \varepsilon_\nu \psi_\nu(\mathbf{r}_l) \quad (2.9)$$

Die $\psi_\nu(\mathbf{r}_l)$ werden deshalb als *pseudoatomare Wellenfunktionen* bezeichnet, woher auch die Bezeichnung *pseudoatomare Startdichte* für den Term in Gl. (2.8) stammt. Es hat sich gezeigt, daß der Einfluß des Exponenten m sehr gering ist, weshalb normalerweise $m = 2$ verwendet wird. Für die Reichweite des Zusatzpotentials r_0 hat

sich aus einer langen Reihe von Berechnungen ergeben, daß mit $r_0 \approx 1.85 r_{\text{cov}}$ (r_{cov} ist hierbei der kovalente Radius der jeweiligen Atomsorte) die besten Resultate bezüglich der Transferabilität erreicht werden.

Sowohl die Wellenfunktionen $\psi_\nu(\mathbf{r}_l)$ als auch die atomaren Potentiale $V_{\text{eff},0}^l[n_0^l(\mathbf{r}_l)]$ ergeben sich wieder aus DFT-Rechnungen. Das Vorgehen ist dabei wie folgt:

- Im ersten Schritt werden, ohne das zusätzliche Parabelpotential, die ε_ν der freien Atome, die sogenannten *Onsite-Energien*, mit einer DFT-Methode berechnet.
- Dann wird das Potential zugefügt und, ebenfalls in DFT, werden die Wellenfunktionen $\psi_\nu(\mathbf{r}_l)$ als auch die atomaren Potentiale $V_{\text{eff},0}^l[n_0^l(\mathbf{r}_l)]$ und somit die pseudoatomaren Startdichten $n_0^l(\mathbf{r}_l)$ bestimmt.

Das effektive Potential im Hamiltonoperator (2.3) wird dann durch Superposition der atomaren Potentiale dargestellt:¹

$$V_{\text{eff}}[n_0(\mathbf{r})] \approx \sum_l V_{\text{eff},0}^l[n_0^l(\mathbf{r}_l)] \quad (2.10)$$

Diese Berechnungen müssen aber für jedes Element nur ein einziges Mal durchgeführt werden, und später gehen diese Datensätze bei der Tabellierung der sogenannten *Slater-Koster-Daten* ein.

2.2.3 Hamilton- und Überlappmatrixelemente

Des weiteren benötigt man einen Ausdruck für die Eigenfunktionen $\Psi_n(\mathbf{r})$ der Kohn-Sham-Gleichungen. Dazu wird der bereits bestimmte Basissatz von Pseudowellenfunktionen $\psi_\nu(\mathbf{r}_l)$ verwendet, nach denen man eine LCAO-Entwicklung durchführt:

$$\Psi_n(\mathbf{r}) = \sum_l \sum_\nu c_{l\nu} \psi_\nu(\mathbf{r}_l) \quad (2.11)$$

Eingesetzt in die Eigenwertgleichung führt dies auf eine Säkulargleichung mit folgenden Hamilton- und Überlappmatrixelementen (mit entsprechender Koordinatentransformation, da es sich nun um zwei Zentren handelt [36, 45]):

$$h_{\mu\nu}^0 = \langle \psi_\mu | \hat{H}_0 | \psi_\nu \rangle = \int \psi_\mu^*(\mathbf{r}) \hat{H}_0 \psi_\nu(\mathbf{r}) d^3r \quad (2.12)$$

$$s_{\mu\nu} = \langle \psi_\mu | \psi_\nu \rangle = \int \psi_\mu^*(\mathbf{r}) \psi_\nu(\mathbf{r}) d^3r \quad (2.13)$$

Diese Integrale können, wie schon erwähnt, direkt aus den zuvor angestellten Pseudoatomrechnungen bestimmt werden, und werden als Funktion des Abstandes als

¹Es gibt auch noch die Möglichkeit der Dichteüberlagerung $V_{\text{eff}}[n_0(\mathbf{r})] \approx V_{\text{eff}}(\sum_l n_0^l(\mathbf{r}_l))$, welche besonders beim SCC-DFTB verwendet wird.

Slater-Koster-Daten tabelliert. Diese SK-Datensätze enthalten zudem noch die repulsive Energie (siehe Abschnitt 2.2.1), ebenfalls als Funktion des Abstandes. Diese Berechnungen müssen somit nur einmal durchgeführt werden, und die Slater-Koster-Daten können für Berechnungen von Systemen gleicher Atomsorten immer wieder verwendet werden. Auf diese Weise erspart man sich die ansonsten jeweils neu anfallende Berechnung der Integrale.

Zudem läßt sich mit einer weiteren Vereinfachung das Verfahren beschleunigen bzw. die Berechnung vereinfachen. Dazu unterscheidet man die einzelnen Beiträge des Hamiltonoperators wie folgt:

1. Die *Onsite-Terme* mit den Energien $h_{\nu\nu}^0 = \varepsilon_\nu$, bei denen die Wellenfunktionen $\psi_\mu(\mathbf{r}_l)$ und $\psi_\nu(\mathbf{r}_{l'})$ und auch das Potential am selben Atom zentriert sind, d.h. $l = l'$ und $\mu = \nu$.
2. Die *Kristallfeldterme*, bei denen die Wellenfunktionen $\psi_\mu(\mathbf{r}_l)$ und $\psi_\nu(\mathbf{r}_{l'})$ am selben Atom zentriert sind, d.h. $l = l'$, das Potential aber an einem anderen Atom.
3. Die *Zweizentrenterme*, bei denen eine Wellenfunktion $\psi_\mu(\mathbf{r}_l)$ oder $\psi_\nu(\mathbf{r}_{l'})$ und das Potential am selben Atom zentriert sind, aber die andere Wellenfunktion an einem anderen Atom, d.h. $l \neq l'$.
4. Die *Dreizentrenterme*, bei denen beide Wellenfunktionen $\psi_\mu(\mathbf{r}_l)$ und $\psi_\nu(\mathbf{r}_{l'})$ und auch das Potential jeweils an einem anderen Atom zentriert sind, d.h. auch hier $l \neq l'$.

Sowohl die Kristallfeldterme (2.) als auch die Dreizentrenterme (4.) werden im DFTB-Verfahren nicht berücksichtigt. Nur die Onsite-Energien (1.) und die Zweizentrenterme (3.) werden berechnet. Die Begründung für das Vernachlässigen der großen Anzahl der komplizierten Dreizentrenterme und der einfacher zu bestimmenden Kristallfeldterme ist sehr komplex und wird im Detail in [40] und [46] gegeben. Wichtig ist dabei aber die Vernachlässigung beider Terme zusammen, wodurch sich gewisse Fehler gegenseitig aufheben. Damit bleibt schließlich:

$$h_{\nu\nu}^0 = \varepsilon_\nu \quad (2.14)$$

$$h_{\mu\nu}^0 = \left\langle \psi_\mu \left| -\frac{\Delta}{2} + V_{\text{eff},0}^l(\mathbf{r}_l) + V_{\text{eff},0}^{l'}(\mathbf{r}_{l'}) \right| \psi_\nu \right\rangle \quad (2.15)$$

2.2.4 Kräfte

Zur Optimierung der Struktur einer Anordnung von Atomen und speziell für Molekulardynamiksimulationen, sprich die zeitliche Entwicklung von Strukturen, ist es nötig, die auftretenden, interatomaren Kräfte zu bestimmen. Diese können explizit durch Gradientenbildung der Gesamtenergie (2.6) an den entsprechenden Atom-

orten bestimmt werden:

$$F_l = -\frac{\partial E_{\text{tot,Standard}}}{\partial \mathbf{R}_l} = -\sum_n n_n \sum_{\mu\nu} c_{n\mu} c_{n\nu} \left[\frac{\partial h_{\mu\nu}^0}{\partial \mathbf{R}_l} - \epsilon_n \frac{\partial s_{\mu\nu}^0}{\partial \mathbf{R}_l} \right] - \sum_{l,l'}' \frac{\partial E_{\text{rep}}(|\mathbf{R}_l - \mathbf{R}_{l'}|)}{\partial \mathbf{R}_l} \quad (2.16)$$

Bei einer Strukturoptimierung werden dementsprechend die Atome verschoben und die Berechnung der elektronischen Struktur für diese atomare Anordnung wird erneut gestartet. Dies wird solange durchgeführt, bis ein kräftefreier Zustand (d.h. ein vorher festgelegtes Kraftlimit) des gesamten Systems erreicht wird. Bei der Molekulardynamik hingegen geht noch die Temperatur als zusätzliche, kinetische Energie mit ein (siehe Abschnitt 2.4).

2.3 Programmpakete

Der hier vorgestellte Formalismus und die entsprechend vorher berechneten Daten, tabelliert in Form der Slater-Koster-Datensätze, ergeben ein Verfahren, das in der Lage ist, effizient die Eigenschaften größere Systeme von mehreren Hundert Atomen in annehmbaren Zeiten zu berechnen.

Dieses Verfahren ist zur Zeit in zwei Programmversionen implementiert, dem `dftb` (**d**ichtefunktionaltheoriebasiertes **T**ight-**B**inding bzw. *density-functional based tight-binding*) und dem `dylax` (**d**ichtefunktionaltheoriebasiertes **T**ight-**B**inding **M**olekulardynamik & **R**elaxationsprogramm bzw. *density-functional based tight-binding molecular dynamics & relaxation package*). Die ursprünglichen Ideen gehen, wie schon erwähnt, auf H. Eschrig und G. Seifert zurück. P. Blaudeck faßte ältere Programmversionen und verschiedene Hilfsprogramme zusammen, und schuf das Programm `dylcao`. Erweiterungen dieser Version von M. Haugk und M. Elstner führten dann zum `dftb`.

Parallel dazu wurde von G. Jungnickel die Programmversion `dylax` entwickelt, welche in der Lage ist, beliebige k -Punkte für die Integration der Brillouinzone zu verwenden – wie z.B. die speziellen k -Punkte von Monkhorst und Pack [47] – während `dftb` nur am Γ -Punkt arbeitet. Somit können mit `dylax` auch k -Punkt-abhängige Eigenschaften wie Bandstrukturen oder Bulkmoduli berechnet werden, was mit `dftb` nicht möglich ist. Ansonsten sind die beiden Versionen jedoch äquivalent.

Zur Durchführung der Berechnungen in dieser Arbeit wurde die Programmversion `dylax` verwendet.

2.4 Molekulardynamik

Für alle in den folgenden Kapiteln beschriebenen Molekulardynamikregimes wurde die in `dylax` implementierte Molekulardynamik (MD) verwendet. `dylax` stellt die Auswahl zwischen NVT -, NVE - und NpT -Ensemble. Bei allen hier durchgeführten MDs wird ein NVT -Ensemble mit konstanter Teilchenzahl N und konstantem Volumen V verwendet.

Die in der MD vorgegebene Temperatur T wird bei einem NVT -Ensemble durch einen Andersen-Thermostat umgesetzt [48]. Dabei wird das System an ein Wärmebad gekoppelt, welches die Temperatur vorgibt. Diese Kopplung wird durch stochastische, stoßartige Kräfte simuliert, die zu festgelegten Zeitpunkten auf zufällig ausgewählte Teilchen wirken. Zwischen diesen stochastischen Stößen mit dem Wärmebad entwickelt sich das System nach den Newtonschen Bewegungsgleichungen. Die Stärke der Kopplung mit dem Wärmebad wird durch die Frequenz der stochastischen Stöße bestimmt. Sind aufeinanderfolgende Stöße unkorreliert, so ist die Verteilung der Zeitintervalle zwischen zwei aufeinanderfolgenden Stößen poissonartig:

$$P(t, \nu) = \nu \cdot e^{-\nu t} \quad (2.17)$$

Dabei ist ν die Frequenz der stochastischen Stöße und $P(t, \nu) dt$ die Wahrscheinlichkeit, daß der nächste Stoß im Intervall $[t, t + dt]$ stattfindet [49].

Die Molekulardynamiksimulation besteht dann aus den folgenden Schritten:

1. Man beginnt mit einer Startstruktur, die die Position der Teilchen vorgibt, und einer Geschwindigkeitsverteilung der Teilchen. Diese Anfangsgeschwindigkeiten aller Teilchen werden in `dylax` mittels eines Zufallszahlengenerators ermittelt [50]. Der Zufallszahlengenerator wird dabei jedes mal neu initialisiert, und zwar unter Verwendung von Systemparametern des Computers (*user time*, *system time*), so daß auch unter gleichen MD-Bedingungen (Temperaturen, Zeiten, Skalierungen) stets leicht unterschiedliche Strukturen aus den Simulationen hervorgehen. Anschließend werden die Newtonschen Bewegungsgleichungen durch Anwenden des Verlet-Algorithmusses numerisch mit einem Zeitschritt Δt (hier jeweils eine Femtosekunde, 1 fs) integriert.
2. Eine bestimmte Anzahl der Teilchen führt in der oben angegebenen Art und Weise Stöße mit dem Wärmebad aus. Die Wahrscheinlichkeit dafür, daß ein Teilchen für einen Stoß innerhalb eines Zeitschrittes ausgewählt wird, ist $\nu \Delta t$.
3. Für die Teilchen, die solche Stöße ausgeführt haben, wird aus der maxwell-schen Geschwindigkeitsverteilung

$$P(v) dv = \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \cdot e^{-\frac{mv^2}{2kT}} \cdot 4\pi v^2 dv, \quad (2.18)$$

die der vorgegebenen Temperatur T – und damit einer vorgegebenen mittleren Geschwindigkeit – entspricht, eine neue Geschwindigkeit ermittelt. Dabei ist $P(v) dv$ die Wahrscheinlichkeit, ein Teilchen mit einer bestimmten Geschwindigkeit v im Intervall $[v, v + dv]$ anzutreffen [51]. Alle anderen Teilchen bleiben von dieser Skalierung unbeeinflusst.

Die vorgegebene Temperatur entspricht somit keiner realen Temperatur, sondern wird in eine mittlere kinetische Energie umgerechnet, ist also eher ein Maß für die Stärke der verursachten Bewegung bzw. Verschiebung der Atome.

Diese MD ist im Prinzip eine MD für konstante Temperaturen. In `dylax` ist es aber auch möglich, von einer Temperatur auf die andere zu heizen bzw. abzukühlen. Dies ist mit demselben Formalismus möglich, wobei dann einfach bei jedem

Zeitschritt der MD die Geschwindigkeiten neu skaliert werden, also jeder einzelne Schritt als eine MD mit konstanter Temperatur aufgefaßt wird. In dieser Arbeit sind diese Temperaturveränderungen immer linear.

Da es sich bei amorphen Strukturen sowieso anbietet, die periodische Zelle möglichst groß zu wählen (siehe Abschnitt 3.9), genügt es, die Berechnung der Gesamtenergie nur am Gamma-Punkt der Brillouin-Zone durchzuführen².

Am Ende der MD schließlich wird zur Optimierung der Struktur ein *conjugate gradient*-Algorithmus verwendet [52]. Die interatomaren Kräfte lassen sich dabei mit Hilfe des DFTB-Verfahrens, wie in Abschnitt 2.2.4 erläutert, gewinnen.

²Je größer die räumliche Ausdehnung der betrachteten Zelle ist, desto kleiner kann das Integrationsgebiet im dazu reziproken k -Raum gewählt werden.

Strukturanalyse amorpher Materialien

Die Kenntnis der strukturellen Anordnung der Atome in einem Festkörper ist die Grundlage für das Verständnis seiner chemischen und physikalischen Eigenschaften. Bei kristallinen Systemen ist dies relativ einfach, da sich die Strukturaufklärung hier darauf beschränkt, die Position der Atome in der periodischen Einheitszelle zu bestimmen. Diese kleinste Einheit enthält gewöhnlich nur wenige Atome, beschreibt aber über die Periodizität trotzdem den unendlich ausgedehnten Kristall und somit die gesamte Struktur. Die Bestimmung der Atomsorten, der Basis und der Gitterkonstanten ist dann für ein solches System völlig ausreichend, um z.B. die Bandstruktur, die elektronische Zustandsdichte oder das Schwingungsspektrum zu berechnen. Dasselbe gilt für nanokristalline Materialien, wobei dort die einzelnen Bereiche getrennt betrachtet werden müssen.

Anders verhält es sich hingegen bei den amorphen, nichtperiodischen Festkörpern. Hier existiert keine solche Einheitszelle wie im kristallinen Material. Trotzdem ist es nicht so, daß amorphen Systeme aus einer völlig zufälligen Anordnung von Atomen im statistischen Sinn bestehen. Bei ihrer Entstehung gelten ebenfalls physikalische und chemische Gesetzmäßigkeiten, wie z.B. die unterschiedlichen chemischen Bindungseigenschaften der Atomsorten, die entsprechend Einfluß auf die Strukturbildung ausüben und damit die endgültige amorphe Struktur bestimmen. Somit bilden sich z.B. lokale Ordnungen heraus, die charakteristisch für das entsprechende Material sein können.

Eine der wichtigsten Techniken zur Charakterisierung der Struktur amorpher Materialien ist die *Röntgen-* bzw. *Neutronenbeugung*. Eine große Anzahl von Si-C-N-Keramiken wurde damit untersucht und ihre *Strukturfaktoren* und *Paarverteilungs-* bzw. *Paarkorrelationsfunktionen* bestimmt (siehe z.B. [12, 13, 14]). Diese Funktionen wurden in der vorliegenden Arbeit auch für die generierten, amorphen Modelle der Keramiken berechnet, um sie mit dem Experiment zu vergleichen und somit die Qualität der erstellten Modellstrukturen beurteilen zu können. Dazu wurde das von G. Jungnickel entwickelte Paket *statix* verwendet. Zum besseren Verständnis der Bedeutung dieser charakteristischen Größen werden in den folgenden Abschnitten die wesentlichen Grundlagen der Verfahren dargelegt.

3.1 Strukturbestimmung durch Beugung

Eine gängige Methode zur Bestimmung der Struktur kristalliner Festkörper besteht in der Ausnutzung des Beugungseffektes verschiedener Wellen wie z.B. Röntgen- oder Neutronenstrahlung an den geordneten Atomebenen. Hier gilt die Bragg-Bedingung

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (3.1)$$

für konstruktive Interferenz bei entsprechenden Winkeln 2θ und Wellenlängen λ bei gegebener Gitterkonstanten d . Ist diese erfüllt, so ergibt sich ein relativ scharfes, charakteristisches System von Flecken in einer zum einfallenden monochromatischen Strahl senkrechten Projektionsebene [51, 53].

Eine mögliche Anordnung für ein Röntgenbeugungsexperiment ist in Abb. 3.1 dargestellt. Eine detailliertere Beschreibung des Experiments findet sich in Anhang A.1 oder z.B. in [54].

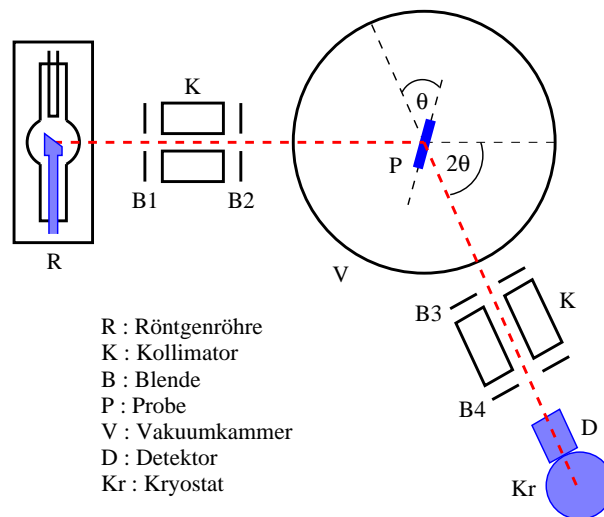


Abbildung 3.1: Schematische Darstellung des experimentellen Aufbaus zur Messung von Röntgenbeugung in Transmission.

Bei amorphen Materialien hingegen erhält man so weder ein scharfes Punktmuster, noch ein Muster aus konzentrischen Kreisen wie bei zufällig orientierten Kristallen, sondern verschmierte Flecken, da die Bragg-Bedingung aufgrund der fehlenden Periodizität hier nicht gültig ist. Deshalb müssen für amorphe Festkörper offensichtlich andere, kompliziertere Beugungsbedingungen gelten.

Im folgenden soll der Fall der Röntgenbeugung beschrieben werden; für Neutronenbeugung gelten analoge Betrachtungen.

3.2 Der Streufaktor des Elektrons

Die Streuung der Röntgenstrahlen findet an den *Elektronen* der Atome statt. Nimmt man eine Elektronendichte ρ für das Elektron in einem Volumen dV an, so ergibt

sich als Streuintensität für *ein Elektron* in elektronischen Einheiten

$$I_e = f_e f_e^* , \quad (3.2)$$

mit dem Streufaktor (Elektronenformfaktor)

$$f_e = \int e^{\frac{2\pi i}{\lambda}(\mathbf{s}-\mathbf{s}_0)\cdot\mathbf{r}} \rho(\mathbf{r}) dV , \quad (3.3)$$

und dem in Abb. 3.2 gezeigtem Zusammenhang der Vektoren \mathbf{s} und \mathbf{s}_0 und dem Abstandsvektor \mathbf{r} , wobei

$$(\mathbf{s} - \mathbf{s}_0) \cdot \mathbf{r} = 2 r \sin \theta \cos \phi \quad (3.4)$$

gilt. Des weiteren führt man den Streuvektor (*scattering vector*) bzw. den Wellenvek-

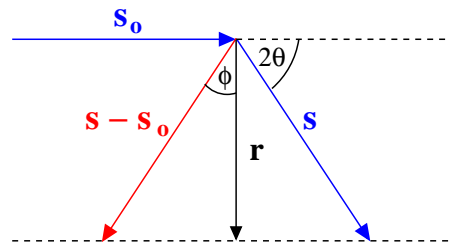


Abbildung 3.2: Streugeometrie für Röntgenbeugung an einem Elektron.

torübertrag (*wave vector transfer*)

$$k = \frac{4\pi \sin \theta}{\lambda} \quad (3.5)$$

ein. Diese Bezeichnung ist Konvention für Röntgenstrahlung, während bei Neutronenbeugung q statt k verwendet wird. Mit Gl. (3.4), Gl. (3.5) und der Annahme sphärischer Symmetrie $\rho(\mathbf{r}) = \rho(r)$ erhält man nach Integration über ϕ einen *rein realen* elektronischen Streufaktor:

$$f_e(k) = \int_0^{\infty} 4\pi r^2 \rho(r) \frac{\sin(kr)}{kr} dr \quad (3.6)$$

3.3 Der Atomformfaktor

Für ein Atom mit mehreren Elektronen ergibt sich der atomare Streufaktor (*atomic scattering factor*) oder auch Atomformfaktor (*atomic form factor*) aus der Summe der einzelnen elektronischen Streufaktoren

$$f_a(k) = \sum_n f_{e,n}(k) = \sum_n \int_0^{\infty} 4\pi r^2 \rho_n(r) \frac{\sin(kr)}{kr} dr , \quad (3.7)$$

und schließlich die Streuintensität für *ein Atom* zu

$$I_a = f_a f_a^* . \quad (3.8)$$

Der Atomformfaktor ist dabei nichts anderes als der Streuquerschnitt eines einzelnen atomaren Potentials für die entsprechende Strahlungsart, besitzt aber noch eine Abhängigkeit von k .

Da der Ausdruck

$$\sum_n \int_0^\infty 4\pi r^2 \rho_n(r) dr = Z , \quad (3.9)$$

also gleich der Kernladungszahl ist, und diese Größe in Gl. (3.7) nur noch mit der Sinc-Funktion gewichtet wird, für welche $\frac{\sin(kr)}{kr} \rightarrow 1$ für $k \rightarrow 0$ gilt, läuft somit der Atomformfaktor für $k \rightarrow 0$ gegen Z (siehe Abb. 3.3).

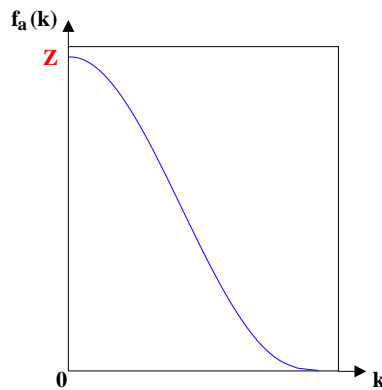


Abbildung 3.3: Schematische Darstellung des Atomformfaktors f_a in Abhängigkeit vom Streuvektor k .

Die bisherigen Betrachtungen gelten allerdings nur unter den schon erwähnten Bedingungen, daß die gestreuten Röntgenwellen als ebene Wellen betrachtet werden können (dies ist der Fall, falls die Intensitätsmessung in wesentlich größerem Abstand als dem Atomabstand erfolgen), daß eine sphärische Symmetrie der Elektronenverteilung vorliegt (gilt für schwere Atome, bei denen der Anteil an Valenzelektronen gering ist), und daß die Röntgenwellenlänge weit entfernt von den Wellenlängen der Absorptionskanten des jeweiligen Materials liegt. Anderenfalls ist eine sogenannte Dispersionskorrektur des Atomformfaktors vorzunehmen [53].

3.4 Streuung am amorphen Material

Um nun die Streuung am gesamten amorphen Festkörper zu beschreiben, werden schließlich die Streufaktoren aller vorhandenen Atome i am Ort r_i aufsummiert und mit ihrem Konjugiertkomplexen multipliziert:

$$I = \sum_i f_{a,i}(k) e^{\frac{2\pi i}{\lambda}(s-s_0) \cdot r_i} \sum_j f_{a,j}(k) e^{-\frac{2\pi i}{\lambda}(s-s_0) \cdot r_j} \quad (3.10)$$

Hierbei wurden die Atomformfaktoren $f_{a,i}$ als rein real betrachtet, was nach Gl. (3.6) und Gl. (3.7) gerechtfertigt ist. Dieser Ausdruck gilt für beliebige Materialien, also Kristalle oder amorphe Festkörper. Führt man den Abstandsvektor zweier Atome

$$\mathbf{r}_{ij} = \mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j \quad (3.11)$$

ein, so vereinfacht sich die Schreibweise von Gl. (3.10)¹:

$$I = \sum_i \sum_j f_{a,i}(k) f_{a,j}(k) e^{\frac{2\pi i}{\lambda}(\mathbf{s}-\mathbf{s}_0) \cdot \mathbf{r}_{ij}} \quad (3.12)$$

Unter der Annahme, daß das Material isotrop ist — was für amorphe Festkörper in der Regel gegeben ist — ist die Wahrscheinlichkeit, in einer bestimmten Richtung ein Nachbaratom zu finden, für alle Richtungen gleich groß. D.h. der Abstandsvektor \mathbf{r}_{ij} nimmt alle Positionen auf der Oberfläche der Kugel in Abb. 3.4 mit gleicher Wahrscheinlichkeit an. Aufgrund dieser Verteilung läßt sich der Mittelwert des Ex-

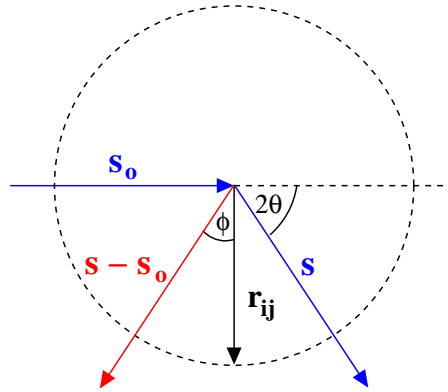


Abbildung 3.4: Mögliche Positionen des Abstandsvektors \mathbf{r}_{ij} für ein isotropes Material.

ponentialterms in Gl. (3.12) bestimmen

$$\left\langle e^{\frac{2\pi i}{\lambda}(\mathbf{s}-\mathbf{s}_0) \cdot \mathbf{r}_{ij}} \right\rangle = \frac{\sin(kr_{ij})}{kr_{ij}} \quad (3.13)$$

und durch Einsetzen folgt die *Debye-Gleichung* für eine beliebige Anordnung von streuenden Atomen [55]:

$$I(k) = \sum_i \sum_j f_{a,i}(k) f_{a,j}(k) \frac{\sin(kr_{ij})}{kr_{ij}} \quad (3.14)$$

Für das weitere Vorgehen soll der Einfachheit halber zunächst ein Material mit nur einer Atomsorte angenommen werden. Dann nimmt Gl. (3.14) folgende Gestalt an:

$$I(k) = \sum_i f_a^2(k) + \sum_i \sum_{j \neq i} f_a^2(k) \frac{\sin(kr_{ij})}{kr_{ij}} \quad (3.15)$$

¹Für Kristalle kann dieser Ausdruck aufgrund der Periodizität und damit konstanten Atomabständen r_{ij} noch weiter vereinfacht werden.

Führt man ähnlich wie zuvor beim Elektron eine Dichtefunktion $\rho_i(r_{ij})$ für das jeweilige Atom i ein, folgt

$$I(k) = \sum_i f_a^2(k) + \sum_i f_a^2(k) \int \rho_i(r_{ij}) \frac{\sin(kr_{ij})}{kr_{ij}} dV_j, \quad (3.16)$$

wobei die Summe über j durch das entsprechende Integral über das gesamte Volumen ersetzt und wiederum Radialsymmetrie angenommen wurde. Ersetzt man nun noch die Dichtefunktionen $\rho_i(r_{ij})$ durch eine über alle Atome gemittelte Dichtefunktion $\rho(r) = \langle \rho_i(r_{ij}) \rangle$ (die mikroskopische Dichte) und führt die (makroskopische) mittlere Dichte ρ_0 ein, so kann Gl. (3.16) auf diese Form gebracht werden:

$$I(k) = \sum_i f_a^2(k) + \sum_i f_a^2(k) \int_0^\infty 4\pi r^2 (\rho(r) - \rho_0) \frac{\sin(kr)}{kr} dr + \sum_i f_a^2(k) \int_0^\infty 4\pi r^2 \rho_0 \frac{\sin(kr)}{kr} dr \quad (3.17)$$

Die Umformung geschieht aus folgendem Grund: Da amorphe Festkörper keine Fernordnung besitzen, läuft die Dichtefunktion $\rho(r)$ für große r gegen die makroskopische Dichte ρ_0 , da über immer mehr statistisch verteilte Atome in einem immer größeren Volumen gemittelt wird (siehe Abb. 3.5). Somit geht der zweite Aus-

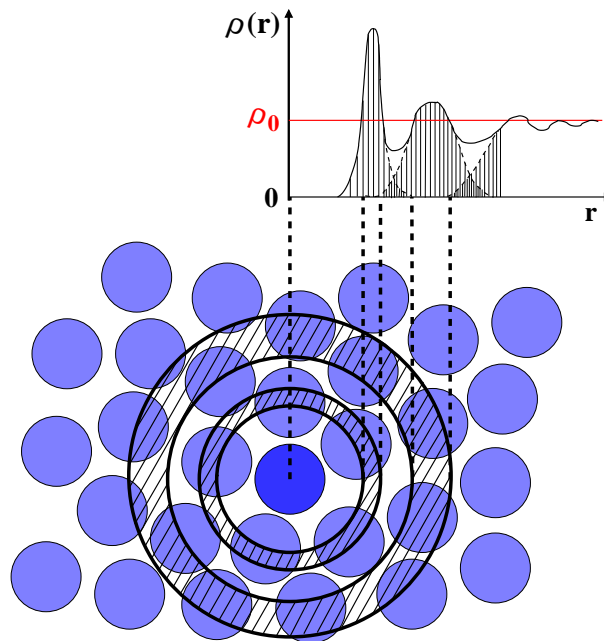


Abbildung 3.5: Schematische Darstellung des Verhalten der Dichtefunktion $\rho(r)$ aufgrund einer ungeordneten Anordnung von Atomen in Bezug zur makroskopischen Dichte ρ_0 [53].

druck in Gl. (3.17) für Abstände, die größer als ein paar Atomabstände sind, gegen Null und beschreibt also nur Streuung stark benachbarter Atome. Der dritte

Term hingegen unterliegt dieser Einschränkung nicht und beschreibt auch Wechselwirkungen zwischen weit voneinander entfernten Streuzentren. Das bedeutet, daß z.B. Dichteinhomogenitäten aufgrund von Phasenseparationen, Hohlräumen oder Oberflächen durch diesen Ausdruck beschrieben werden. Wegen der reziproken Beziehung zwischen Orts- und k -Raum ist dieser Term somit für kleine k -Werte zuständig ($k \leq \frac{2\pi}{R}$ mit R als Kantenlänge der amorphen Probe) und repräsentiert die sogenannte *Kleinwinkelstreuung* (*small-angle scattering*). Diese tritt aber unter so geringen Winkeln auf, daß sie ohne besondere Maßnahmen nicht vom einfallenden Strahl unterschieden werden kann. Unter Vernachlässigung der Kleinwinkelstreuung, d.h. alleiniger Betrachtung der *Weitwinkelstreuung* (*wide-angle scattering*), und unter Berücksichtigung, daß die Summation über i die Gesamtzahl der Atome N in der Probe ergibt, folgt für die gesamte *Streuintensität*:

$$I(k) = N f_a^2(k) + N f_a^2(k) \int_0^{\infty} 4\pi r^2 (\rho(r) - \rho_0) \frac{\sin(kr)}{kr} dr \quad (3.18)$$

Diese ist aber immer noch von der Anzahl der Atome N und den Atomformfaktoren $f_a(k)$ abhängig. Da diese beiden Größen nur materialspezifisch sind und nichts mit der räumlichen Anordnung der Atome an sich zu tun haben, ist die eigentlich interessante Größe das Integral in diesem Ausdruck. Dieses hat offensichtlich mit der Struktur des Materials im Ortsraum zu tun, und so wäre es eventuell möglich, aus der im Experiment zugänglichen Streuintensität $I(k)$ auf die räumliche Verteilung der Atome zu schließen.

3.5 Strukturfaktor und Paarkorrelationsfunktion

Aus diesem Grund wird durch Umformung von Gl. (3.18) eine weitere Funktion, die *Interferenzfunktion* bzw. *Reduzierte Streuintensität* (*reduced scattering intensity*)

$$F(k) = k \frac{\frac{I(k)}{N} - f_a^2(k)}{f_a^2(k)} = \int_0^{\infty} 4\pi r (\rho(r) - \rho_0) \sin(kr) dr, \quad (3.19)$$

eingeführt. N kann einfach bestimmt werden; da die Atomformfaktoren $f_a(k)$ aber immer noch vom Wellenvektorübertrag k abhängen, müssen diese aus anderen Experimenten abgeleitet werden [56].

In Zusammenhang damit definiert man zwei weitere Funktionen, die *Radiale Verteilungsfunktion* (*radial distribution function RDF*)

$$J(r) = 4\pi r^2 \rho(r), \quad (3.20)$$

welche die Anzahl der Atome im Abstand r (bzw. zwischen r und $r + dr$) vom Zentrum eines Ursprungsatoms angibt, und die *Reduzierte Radiale Verteilungsfunktion* (*reduced radial distribution function*), welche auch als *Paarkorrelationsfunktion* (*pair correlation function*) bezeichnet wird,

$$G(r) = 4\pi r (\rho(r) - \rho_0) = \frac{J(r)}{r} - 4\pi r \rho_0. \quad (3.21)$$

Diese beschreibt, welche Abstände von Atompaaeren in der Struktur auftreten. Die Bezeichnung "reduziert" bezieht sich darauf, daß die beiden entsprechenden Funktionen durch Normierung jeweils um Null oszillieren; bei der Reduzierten Streuintensität durch Normierung auf den Atomformfaktor und bei der Reduzierten Radialen Verteilungsfunktion durch Normierung auf die makroskopische Dichte ρ_0 (siehe Abb. 3.5). Da die Dichte unterhalb der Distanz der nächsten Nachbarn Null ist, und somit auch $J(r)$, verhält sich $G(r)$ dort wie eine Gerade der Steigung $-4\pi\rho_0$ und erst im Bereich darüber treten für die Struktur charakteristische Oszillationen auf.

Mit der Funktion $J(r)$ läßt sich zudem die Anzahl von Nachbaratomen 1. bis n-ter Ordnung bestimmen. Die Maxima 1. bis n-ter Ordnung von $J(r)$ geben jeweils die Entfernung der den Ordnungen entsprechenden Nachbarschalen an. Integration über das jeweilige Maximum liefert dann die Anzahl der Atome in der entsprechenden Schale. Speziell für die erste Schale ergibt dies die gesamte Koordinationszahl k_{tot} bzw. bei den partiellen radialen Verteilungsfunktionen die Koordinationszahlen k_{ij} für die jeweiligen Atomtypen.

Einsetzen von Gl. (3.21) in Gl. (3.18) ergibt dann den Zusammenhang zwischen der Interferenzfunktion $F(k)$ und der Paarkorrelationsfunktion $G(r)$:

$$F(k) = \int_0^{\infty} G(r) \sin(kr) dr \quad (3.22)$$

Diese Gleichung ist von besonderer Bedeutung, da sie die Größe $F(k)$, welche über Gl. (3.19) direkt aus dem Streuexperiment bestimmt werden kann, mit der Funktion $G(r)$ verknüpft, die die örtliche Struktur des amorphen Festkörpers beschreibt. Die Form der Gleichung erinnert stark an eine Fouriertransformation, weshalb sie dementsprechend invertiert werden kann:

$$G(r) = \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} F(k) \sin(kr) dk \quad (3.23)$$

Damit ist endlich das Ziel erreicht, aus dem Experiment auf die räumliche Anordnung im Material zu schließen.

Durch Einführen des *Strukturfaktors* (*structure factor*)

$$S(k) = \frac{I(k)}{N f_a^2(k)}, \quad (3.24)$$

um die Gewichtung mit k wie bei der Interferenzfunktion in Gl. (3.19) zu vermeiden, wird diese zu

$$F(k) = k(S(k) - 1), \quad (3.25)$$

und es ergibt sich aus Gl. (3.23) schließlich für die Paarkorrelationsfunktion:

$$G(r) = \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} k(S(k) - 1) \sin(kr) dk \quad (3.26)$$

Der Strukturfaktor $S(k)$ ist dabei aber immer noch von der Art der Streustrahlung abhängig, da der Atomformfaktor f_a von dieser abhängt.

Die Funktion $G(r)$ und der Strukturfaktor $S(k)$ sind die beiden charakteristischen Funktionen zur Beschreibung der Struktur eines amorphen Festkörpers. Der Strukturfaktor beschreibt zwar nur das Verhalten im k -Raum, kann dafür aber direkt aus dem Streuexperiment extrahiert werden, während die durch Fouriertransformation von $S(k)$ gewonnene Paarkorrelationsfunktion tatsächlich Aussagen über die räumliche Anordnung der Atome im Material macht.

Verallgemeinert man dies nun auf ein System mit N_{at} Atomsorten, so erhält man

$$S(k) = \frac{I(k) - N \left[\langle f_a^2(k) \rangle - \langle f_a(k) \rangle^2 \right]}{N \langle f_a(k) \rangle^2} \quad (3.27)$$

mit dem mittleren Atomformfaktor $\langle f_a(k) \rangle$ bzw. dem gemittelten Quadrat des Atomformfaktors $\langle f_a^2(k) \rangle$

$$\begin{aligned} \langle f_a(k) \rangle &= \sum_{i=1}^{N_{\text{at}}} x_i f_{a,i}(k) \\ \langle f_a^2(k) \rangle &= \sum_{i=1}^{N_{\text{at}}} x_i f_{a,i}^2(k) , \end{aligned} \quad (3.28)$$

wobei x_i die atomare Konzentration der Teilchensorte i ist [57]. Dieser gesamte Strukturfaktor setzt sich wie folgt aus den *partiellen Strukturfaktoren* zusammen

$$S(k) = \frac{1}{\langle f_a^2(k) \rangle} \sum_{i=1}^{N_{\text{at}}} \sum_{j=1}^{N_{\text{at}}} x_i x_j f_{a,i}(k) f_{a,j}(k) S_{ij}(k) = \sum_{i=1}^{N_{\text{at}}} \sum_{j=1}^{N_{\text{at}}} W_{ij} S_{ij}(k) , \quad (3.29)$$

die mit entsprechenden, material- und streumethodenabhängigen Gewichtungsfaktoren W_{ij} gewichtet werden. Für ein ternäres System z.B. (Anzahl der Atomsorten $N_{\text{at}} = 3$) würden sechs verschiedene partielle Funktionen benötigt, da offensichtlich $W_{ij} = W_{ji}$ gilt und zudem $S_{ij}(r) = S_{ji}(r)$. Entsprechend setzt sich die gesamte Paarkorrelationsfunktion aus den *partiellen Paarkorrelationsfunktionen* $G_{ij}(r)$ zusammen

$$G(r) = \sum_{i=1}^{N_{\text{at}}} \sum_{j=1}^{N_{\text{at}}} W_{ij} G_{ij}(r) \quad (3.30)$$

In manchen Fällen wird auch statt der Paarkorrelationsfunktion $G(r)$ die Paarverteilungsfunktion $g(r)$ (*pair distribution function PDF*) angegeben. Diese gibt die Wahrscheinlichkeit an, ein Atom im Abstand r eines anderen Atoms innerhalb einer Kugelschale der Dicke dr zu finden, und es besteht folgender Zusammenhang:

$$G(r) = 4\pi r \rho_0 \left[g(r) - \sum_{i=1}^{N_{\text{at}}} \sum_{j=1}^{N_{\text{at}}} W_{ij} \right] \quad (3.31)$$

3.6 Kristallin vs. Amorph

In Abb. 3.6 sind als einfaches Beispiel die Histogrammfunktion $H(r)$ (Anzahl der Atome im Abstand r vom jeweiligen Zentralatom), die Paarkorrelationsfunktion $G(r)$ und der Strukturfaktor $S(k)$ für Röntgenstreuung an kristallinem Siliziumkarbid (Polytyp 3C-SiC, d.h. Tetraedersymmetrie und gleich lange SiC-Bindungslängen, siehe Abb.) dargestellt. Bei der Histogrammfunktion $H(r)$ tritt

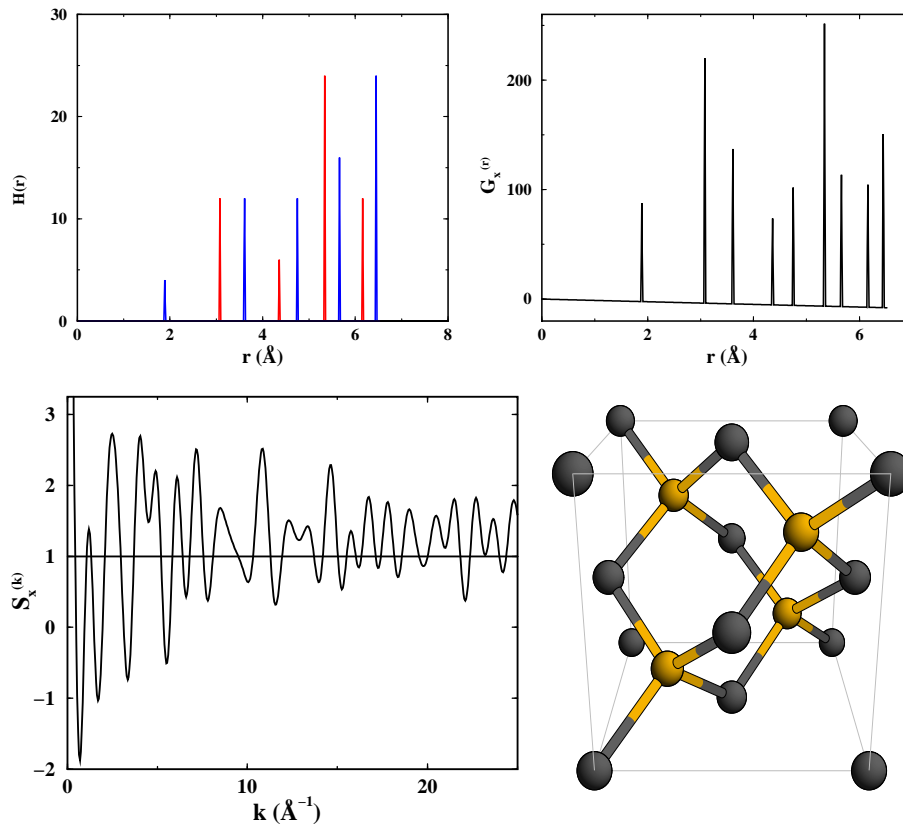


Abbildung 3.6: Histogrammfunktion $H(r)$, Paarkorrelationsfunktion $G(r)$ und Strukturfaktor $S(k)$ für Röntgenstreuung an 3C-SiC (Si: gold, C: grau).

der erste Peak (blau) bei 1.89 \AA auf, der SiC-Bindungslänge der nächsten Nachbarn, und der nächste (rot) bei 3.08 \AA , dem Si-Si- bzw. C-C-Abstand der übernächsten Nachbaratome. Die weiteren Peaks erklären sich analog. Dementsprechend gewichtet treten dieselben Peaks bei $G(r)$ auf. Aus dem selbst bei diesem Beispiel schon sehr komplexen Strukturfaktor lassen sich direkt keine Rückschlüsse auf die Atomverteilung im Ortsraum ziehen.

Ein Beispiel für eine amorphe Struktur und ihre charakteristischen Funktionen ist in Abb. 3.7 dargestellt. Diese sind im Vergleich zum kristallinen System schon wesentlich komplizierter. Daß, ausgehend vom Strukturfaktor oder von der Interferenzfunktion, keine Aussage über die örtliche Verteilung der Atome im amorphen Festkörper gemacht werden kann, zeigt folgende Überlegung zur Zusammensetzung von $F(k)$ bzw. $S(k)$:

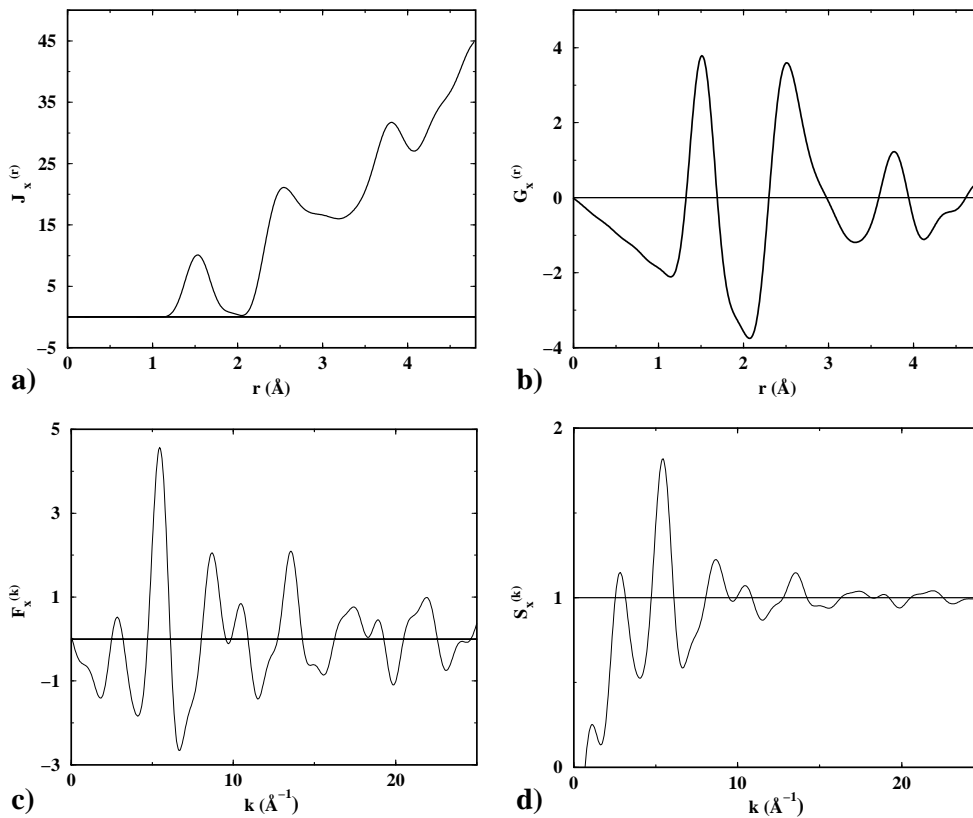


Abbildung 3.7: (a) Radiale Verteilungsfunktion $J(r)$, (b) Paarkorrelationsfunktion $G(r)$, (c) Interferenzfunktion $F(k)$ und (d) Strukturfaktor $S(k)$ für Röntgenstreuung an amorphem Kohlenstoffnitrid mit 3% N, einer Dichte von 3g/cm^3 und Lorchdämpfung mit $k_{\text{max}} = 20 \text{ \AA}^{-1}$.

Betrachtet man zunächst nur die nächsten Nachbarkorrelationen der ersten Schale um ein Zentralatom, so ergibt dies einen einzelnen Peak in $G(r)$ mit einer gewissen Breite aufgrund der ungeordneten Struktur (siehe Abb. 3.5). Dieser kann näherungsweise als Gaußkurve dargestellt werden. Durch Fouriertransformation nach Gl. (3.22) ergibt sich dann für $F(k)$ bzw. $S(k)$ eine gedämpfte, sinusartige Kurve. Die Art der Dämpfung ist dabei abhängig von der Breite der Gaußkurve in $G(r)$ und die Periodizität vom Abstand der nächsten Nachbarn. Ein weiterer Peak in $G(r)$ würde somit zu einer weiteren gedämpften, sinusartigen Kurve in $F(k)$ bzw. $S(k)$ führen, die aber eine andere Dämpfung und Periodizität als die erste besäße und sich mit dieser überlagern würde. Da aber bei der Paarkorrelationsfunktion wesentlich mehr Peaks auftreten, führt dies zu einer Überlagerung in $F(k)$ bzw. $S(k)$, aus der keine Schlüsse mehr über die amorphe Struktur gezogen werden können.

3.7 Die Grenze des Meßbaren — Die Dämpfungsfunktion

Wie aus Gl. (3.26) ersichtlich ist, ist es für die Fouriertransformation zur Bestimmung von $G(r)$ notwendig, eine Integration von 0 bis ∞ über k durchzuführen, d.h.

$S(k)$ muß für alle k bekannt sein. Nach Gl. (3.5) wird das Maximum von k aber bei gegebener Wellenlänge λ bei $\sin \theta = 1$ erreicht. Für Mo K_α -Strahlung z.B. mit $\lambda = 0.71 \text{ \AA}$ ist $k_{\max} = 17.7 \text{ \AA}^{-1}$, wohingegen sich bei Cu K_α -Strahlung mit $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$ nur ein $k_{\max} = 8.2 \text{ \AA}^{-1}$ ergibt. Somit ist die Fouriertransformation im eigentlichen Sinne gar nicht durchführbar, da $S(k)$ nur bis zu einem k_{\max} bekannt ist. Vielmehr entspricht dies dem Fall, daß $S(k)$ mit einer Dämpfungsfunktion $D(k)$ mit

$$D(k) = \begin{cases} 1 & : k \leq k_{\max} \\ 0 & : k > k_{\max} \end{cases} \quad (3.32)$$

im Integral multipliziert wird, d.h. Gl. (3.26) nimmt folgende Form an:

$$\begin{aligned} G_D(r) &= \frac{2}{\pi} \int_0^{k_{\max}} k(S(k) - 1) \sin(kr) dk \\ &= \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} k(S(k) - 1) D(k) \sin(kr) dk \end{aligned} \quad (3.33)$$

Dieser abrupte Abriß der Funktion führt aber zu sogenannten *Abschlußfehlern* (*termination errors*) bei der Fouriertransformation. Multiplikation mit der obigen Stufenfunktion bedeutet nämlich eine Faltung der Peaks in $G(r)$ mit der Sinc-Funktion. Dies resultiert aber in einem Verlust der Auflösung, da Wellenlängen unterhalb von $2\pi/k_{\max}$ verloren gehen, und zudem in künstlich erzeugten Kräuselungen, die erst mit zunehmendem r verschwinden. Damit wird natürlich die Paarkorrelationsfunktion stark verzerrt. Um dies zu vermeiden, kann zum einen schon im Experiment versucht werden, bis zu möglichst großen k -Werten zu messen. Dies ist aber aus den oben genannten Gründen nicht immer möglich. Die andere Möglichkeit besteht darin, eine andere Dämpfungsfunktion als die Stufenfunktion (3.32) zu verwenden. Hier gibt es verschiedene Vorschläge, wobei der von Lorch [58]

$$D(k)_{\text{Lorch}} = \frac{k_{\max}}{\pi k} \sin\left(\frac{\pi k}{k_{\max}}\right) \quad (3.34)$$

der gebräuchlichste ist, da er die Kräuselungen am schnellsten dämpft.

3.8 Neutronenbeugung

Alle bisherigen Betrachtungen gelten analog für Neutronenbeugung, wobei allerdings das k in der Literatur oft durch q ersetzt wird, welches aber dieselbe Bedeutung hat. Die experimentellen Grundlagen zur Neutronenbeugung sind in Anhang A.2 dargelegt (siehe z.B. auch [53, 59]).

Bei der Neutronenbeugung gibt es allerdings einen wesentlichen Vorteil: Dabei findet die Streuung im Gegensatz zur Röntgenstreuung nicht an den Elektronen, sondern an den Atomkernen statt. Dadurch ist die Streulänge konstant, was dazu führt, daß der Atomformfaktor $f_a(k)$ für gleiche Atomsorten im Falle der Neutronenstreuung ebenfalls konstant ist, also unabhängig von k . Somit kann der Strukturfaktor nach Gl. (3.24) direkt aus dem Experiment bestimmt werden [56].

Ein Nachteil der Neutronenstreuung ist hingegen, daß der mittlere Atomformfaktor $\langle f_a(k) \rangle$ gleich Null werden kann, da bei manchen Materialien positive und negative Atomformfaktoren auftreten können. Aus diesem Grund ist hier der Strukturfaktor aus Gl. (3.27) anders normiert, nämlich auf $\langle f_a^2(q) \rangle$:

$$S(q) = \frac{I(q)}{N \langle f_a^2(q) \rangle} \quad (3.35)$$

Dies entspricht in gewissem Sinne Gl. (3.24) für ein Material nur einer Atomsorte bei Röntgenbeugung.

3.9 Modellierung amorpher Strukturen

Da es offensichtlich möglich ist, Informationen über die Struktur amorpher Materialien mit Hilfe von experimentellen Beugungsuntersuchungen zu erhalten, stellt sich natürlich die Frage, warum eine unterstützende quantenmechanische Modellierung solcher Strukturen am Rechner wünschenswert ist.

Der Grund dafür ist der, daß die durch die Funktion $G(r)$ erhaltene Information nur eine eindimensionale Projektion der dreidimensionalen Struktur und somit stark gemittelt ist. Bei amorphen Festkörpern mit mehreren Atomsorten kommt noch dazu, daß die Gesamtfunktionen $S(k)$ und $G(r)$ Überlagerungen der partiellen Teilfunktionen der unterschiedlichen Atomsortenkorrelationen mit einer Wichtung der W_{ij} sind (siehe Gl. (3.30)), die im Experiment nicht aufgelöst werden können. Damit ist nicht direkt bestimmbar, welche Korrelationen welche Beiträge zur Gesamtfunktion leisten. All das erschwert den Rückschluß auf die tatsächliche Anordnung der Atome im Festkörper.

Ist aber unter bestimmten Vorgaben (Atomsorten, makroskopische Dichte, Stöchiometrie) mit Hilfe einer Molekulardynamiksimulation ein (periodisches), amorphes Modell² erzeugt worden, so können für dieses sowohl Strukturfaktor als auch Paar-korrelationsfunktion berechnet und mit den experimentellen Daten verglichen werden. Ausgehend von der erzeugten Struktur können zunächst ganz einfach durch Abzählen die partiellen Histogrammfunktionen H_{ij} (siehe Abschnitt 3.6) für alle Atomsortenkombinationen ij bestimmt werden. Daraus ergeben sich nach

$$G_{ij}(r) = \frac{H_{ij}(r)}{r \Delta r x_j} - 4\pi\rho_0 r \quad (3.36)$$

die *partiellen Paarkorrelationsfunktionen*, mit Δr als Histogrammschrittweite, x_j als Konzentration der Atomsorte j und der makroskopischen Dichte $\rho_0 = \frac{N}{V}$ [60]. Mit

²Ein amorphes Modell sollte eigentlich nicht periodisch sein, dies widerspricht sich natürlich. Bei der Modellierung können aber nicht Strukturen beliebiger Größe gerechnet werden, da dies selbst auf Großrechnern ab einer bestimmten Modellgröße nicht mehr in annehmbaren Zeiten machbar ist. Also bleiben zwei Möglichkeiten: Entweder ein endliches Modell, das dann am Rand mit Wasserstoff abgesättigt wird, das sogenannte Cluster-Modell, oder aber eine möglichst große amorphe Struktur, welche dann am Rand periodisch fortgesetzt wird (periodische Superzelle). Beim Cluster treten unerwünschte Randeffekte durch die Absättigung auf, so daß die periodische Fortsetzung die bessere Alternative für amorphe Strukturen ist.

Gl. (3.30) erhält man dann die gesamte Paarkorrelationsfunktion $G(r)$. Schließlich bestimmt sich nach

$$S(k) = 1 + \int_0^{\infty} G(r) \frac{\sin(kr)}{k} dr \quad (3.37)$$

der direkt aus dem Experiment zugängliche Strukturfaktor $S(k)$. Diese Funktion oszilliert wegen des ersten Terms um 1, weshalb man oft auch in Analogie zu $F(k)$ einen reduzierten Strukturfaktor

$$S_{\text{red}}(k) = \int_0^{\infty} G(r) \frac{\sin(kr)}{k} dr \quad (3.38)$$

definiert. Da aber bei der experimentellen Auswertung zur Berechnung von $G(r)$ bei der Fouriertransformation von $S(k)$ (siehe Gl. (3.33)) noch aus den oben erwähnten Gründen die Dämpfungsfunktion $D(k)$ verwendet wird, wird auch bei der theoretischen Behandlung noch einmal eine Fouriertransformation von $S(k)$ nach Gl. (3.33) durchgeführt, um eine mit dem Experiment vergleichbare, gedämpfte Paarkorrelationsfunktion $G_D(r)$ zu erhalten. Jetzt können Strukturfaktor und Paarkorrelationsfunktion mit den experimentellen Daten verglichen, und bei guter Übereinstimmung das Modell als Strukturvorschlag für den realen Festkörper verwendet werden. Der Vorteil ist dann, daß aus dem Modell weitere wichtige Informationen wie Koordinationszahlen³, lokale Umgebung der Atome, Bindungslängen und -winkel, Phasenseparationen, Hohlräume, etc. bestimmt werden können.

3.10 Anforderungen und Einschränkungen — Die periodische Superzelle

Bei der Konstruktion (periodisch fortgesetzter) amorpher Modelle ist allerdings auf einige Punkte zu achten, damit die erzeugte amorphe Zelle auch geeignet ist und die Kriterien für die statistische Auswertung erfüllt. Atomare Korrelationen, die größer als die halbe minimale Seitenlänge der periodischen, quaderförmigen Superzelle sind, werden durch die Periodizität gestört und dürfen nicht als charakteristisch für die ungeordnete Struktur angesehen werden. Da beliebige Superzellen mit orthogonalen Gittervektoren der Längen L_1 , L_2 und L_3 erlaubt sind, bleibt in diesen Zellen die Paarkorrelationsfunktion $G(r)$ nur unterhalb des Radius R_{max} mit

$$R_{\text{max}} = \frac{\min(L_1, L_2, L_3)}{2} \quad (3.39)$$

von der Periodizität unbeeinflusst. Dies muß bei Vergleich mit experimentellen Daten berücksichtigt werden, damit die aus dem Modell berechnete Paarkorrelationsfunktion dasselbe Intervall abdeckt, wie die aus dem Beugungsexperiment bestimmte.

³Die Koordinationszahl ist der Mittelwert direkt benachbarter Atome einer Sorte zu einer anderen Atomsorte. $k_{SiC} = 3$ bedeutet z.B., daß jedes Si-Atom im Mittel von 3 Kohlenstoffatomen umgeben ist.

Bei gegebener Massendichte ρ_0 läßt sich zudem die notwendige Zahl von Teilchen N , die im Modell vorhanden sein müssen, aus der Superzellengröße abschätzen:

$$N_{\min} = \frac{N_A \rho_0}{\sum_i^{N_{at}} x_i M_i} \left[\min(L_1, L_2, L_3) \right]^3 \quad (3.40)$$

Hier ist N_A die Avogadrokonstante, x_i die Teilchenkonzentration der Teilchensorte i und M_i die molare Masse der Atomsorte i . Das R_{\max} bestimmt zudem die Auflösung der Interferenzfunktion und des Strukturfaktors $\Delta k = \frac{\pi}{R_{\max}}$.

Es muß hier aber deutlich erwähnt werden, daß der Strukturfaktor, obwohl er keine Aussage über den Ortsraum wie die Paarkorrelationsfunktion macht, die entscheidende Funktion von beiden darstellt, da diese die ursprüngliche, direkt aus dem Experiment gewonnene ist.

Die berechneten Strukturfaktoren sind aber aus technischen Gründen erst ab ca. $2 - 3 \text{ \AA}^{-1}$ mit denen des Experiments vergleichbar. Das liegt daran, daß die zunächst aus den Histogrammfunktionen berechnete Paarkorrelationsfunktion $G(r)$ zwar aus den oben genannten Gründen bei R_{\max} "abgeschnitten", intern aber zur Transformation, also zur Berechnung von $S(k)$, ein größerer Bereich verwendet wird, um Abschlußfehler bei $S(k)$ soweit wie möglich zu vermeiden. Dies führt nur zu einem "kleinen" Fehler im Bereich etwa unterhalb $2 - 3 \text{ \AA}^{-1}$ bei $S(k)$. Wegen des reziproken Zusammenhangs zwischen Orts- und k -Raum entspricht dieser Bereich nämlich dem $G(r)$ großer Abstände im realen Raum, welche aber nur durch die periodische Fortsetzung beschrieben werden. Somit wird das Verhalten im Bereich unter $2 - 3 \text{ \AA}^{-1}$ aufgrund der beschränkten Größe der Superzelle nicht richtig beschrieben, die restliche Funktion $S(k)$ ist aber sehr gut mit dem Experiment vergleichbar.

Der Bereich kleiner k -Werte ist zudem wie in Abschnitt 3.4 schon erwähnt der Bereich der Kleinwinkelstreuung, und somit nur mit besonderem Aufwand bestimmbar. Betreibt man diesen aber, so ist es möglich, daraus Hinweise auf Inhomogenitäten des Materials zu bekommen, sprich auf Phasenseparationen oder Hohlräume.

Kapitel 4

Slater-Koster-Datensätze

Wie bereits in Abschnitt 2.2.2 erwähnt, ist der erste Schritt, die für das DFTB-Verfahren notwendigen Slater-Koster-Integraltabellen für die einzubeziehenden Atomsorten und zugehörigen Wechselwirkungskombinationen zusammenzustellen. Die hier verwendeten Slater-Koster-Datensätze wurden in Zusammenarbeit mit G. Jungnickel aufbauend auf den schon existierenden Daten für Kohlenstoff von D. Porezag [42] und für Silizium von A. Sieck [61] generiert. Die Qualität und die Abstimmung der einzelnen Datensätze aufeinander wurde durch Vergleich mit Rechnungen auf der Grundlage von selbstkonsistenten Dichtefunktionalmethoden und mit experimentellen Daten überprüft. Dazu wurden charakteristische Eigenschaften sowohl von Molekülen als auch von Festkörpern im System Si-C-N berechnet.

4.1 Si-C-N(-H)-Moleküle

Es wurden charakteristische Bindungslängen, Bindungswinkel und die Energetik für die in Abb. 4.1 dargestellten Si-C-N(-H)-Moleküle sowohl mit dem DFTB-Verfahren als auch mit dem *ab initio*-Programm NRLMOL (Naval Research Laboratory Molecular Orbital Library) [62, 63, 64, 65, 66, 67] in lokaler Dichtenäherung (Austauschfunktional: LDA, Korrelationsfunktional: LDA nach Perdew, Burke, Ernzerhof, PBE96) berechnet und zudem mit dem Ergebnissen aus Berechnungen mit dem Programmpaket GAUSSIAN'94 in GGA (BLYP-Funktional mit 6-311G^{**}-Basis) dieser Moleküle [68] verglichen. Die Ergebnisse sind in den Tabellen 4.1 und 4.2 zusammengefaßt.

Anhand der Daten zeigt sich, daß die Beschreibung der atomaren Geometrien mittels DFTB mit einer Genauigkeit gelingt, die mit der von wesentlich aufwendigeren Methoden vergleichbar ist. Sowohl die berechneten Bindungslängen als auch die Bindungswinkel stimmen sehr gut überein. Bei den Bindungslängen treten Abweichungen frühestens in der zweiten, in vielen Fällen sogar erst in der dritten Nachkommastelle auf, die Bindungswinkel der drei Methoden unterscheiden sich nur um wenige Grad. Die einzige Ausnahme bildet die Dreieckstruktur C-Si-N, bei der größere Abweichungen auftreten. Der Grund dafür liegt zum einen darin, daß bei allen drei Molekülen Si-C-N eine ungerade Elektronenzahl vorliegt, DFTB in der hier verwendeten Version aber keine verschiedene Spins berücksichtigt, also

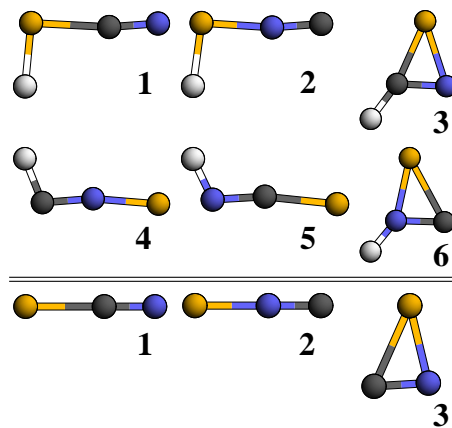


Abbildung 4.1: Zum Test der Slater-Koster-Daten verwendete Moleküle im System Si-C-N-H bzw. Si-C-N (Si: gold, C: grau, N: blau, H: weiß). Die Nummer beschreibt jeweils die energetische Reihenfolge beginnend mit dem günstigsten Zustand.

spingemittelt rechnet. Trotzdem werden die beiden kettenartigen Si-C-N-Moleküle gut beschrieben, dies ist also nicht die alleinige Ursache. Hinzu kommt die extreme Geometrie der Struktur, die allerdings alleine wiederum kein Grund für eine Abweichung wäre, wie bei den Dreieckstrukturen H-C-Si-N (3) und H-N-C-Si (6) mit gerader Elektronenzahl zu sehen ist. Erst beides zusammen führt zu einer schlechteren Beschreibung durch DFTB. Da beim Generieren der amorphen Si-C-N-Strukturen aber immer auf eine gerade Elektronenzahl geachtet wurde, kann diese Situation problemlos vermieden werden¹.

Auch die energetische Ordnung der Moleküle wurde von DFTB im Vergleich mit den beiden anderen Methoden im Rahmen der möglichen Genauigkeit gut reproduziert².

4.2 Festkörper im System Si-C-N

Neben den molekularen Systemen wurden als weiterer Genauigkeitstest die Gitterkonstanten und Bulkmoduli kristalliner Systeme bestehend aus Silizium, Stickstoff und Kohlenstoff über Gesamtenergieberechnungen bestimmt und mit experimentell gewonnenen Daten verglichen. Tab. 4.3 zeigt die Ergebnisse für Diamant und Silizium in Diamantstruktur, die kubische Form des Siliziumcarbids (3C-SiC, siehe Abschnitt 3.6) und dem in Abb. 4.2 dargestellten β -Si₃N₄.

Die Ungenauigkeitsintervalle bei den DFTB-Rechnungen resultieren aus einer ange-

¹Es ist bei Si und C (jeweils 4 Valenzelektronen) und N (5 Valenzelektronen) nur darauf zu achten, daß eine gerade Anzahl von Stickstoffatomen vorhanden ist.

²Die hier betrachteten Moleküle bestehen zwar aus derselben Anzahl von Atomen und denselben Sorten, es treten aber aufgrund der Anordnung der Atome in den Strukturen unterschiedliche Bindungen auf. Wegen der beschränkten Genauigkeit des DFTB-Verfahrens können in so einem Fall Strukturen nur als energetisch unterschiedlich betrachtet werden, falls sie sich um 100 meV oder mehr in der Gesamtenergie unterscheiden. Anderenfalls sind sie im Rahmen der Methode als ununterscheidbar anzusehen.

Tabelle 4.1: Vergleich typischer Bindungslängen [\AA] in Si-C-N(-H)-Molekülen. Die Nummer bezieht sich auf das entsprechende Molekül in Abb. 4.1.

	Nr.	Größe	DFTB	NRLMOL	GAUSSIAN
H-Si-C-N	1	R_{Si-C}	1.866	1.851	1.886
		R_{C-N}	1.157	1.165	1.174
H-Si-N-C	2	R_{Si-N}	1.707	1.749	1.770
		R_{C-N}	1.156	1.183	1.184
H-C-Si-N	3	R_{Si-C}	1.798	1.805	1.829
		R_{Si-N}	1.784	1.812	1.860
		R_{C-N}	1.288	1.283	1.297
H-C-N-Si	4	R_{Si-N}	1.600	1.651	1.673
		R_{C-N}	1.263	1.240	1.259
H-N-C-Si	5	R_{Si-C}	1.726	1.752	1.777
		R_{C-N}	1.249	1.229	1.243
H-N-C-Si	6	R_{Si-C}	1.927	1.950	2.007
		R_{Si-N}	1.699	1.747	1.779
		R_{C-N}	1.281	1.308	1.322
Si-C-N	1	R_{Si-C}	1.821	1.819	1.857
		R_{C-N}	1.168	1.172	1.181
Si-N-C	2	R_{Si-N}	1.671	1.714	1.752
		R_{C-N}	1.170	1.194	1.204
C-Si-N	3	R_{Si-C}	2.273	1.948	2.020
		R_{Si-N}	2.369	1.818	1.868
		R_{C-N}	1.183	1.228	1.233

nommenen Ununterscheidbarkeit von Strukturen mit verschiedenen Gitterkonstanten, deren Gesamtenergien sich um weniger als 100 meV unterscheiden³.

Auch hier zeigt sich, daß die DFTB-Methode in der Lage ist, die kristallinen Systeme in ihren charakteristischen Eigenschaften mit guter Genauigkeit zu beschreiben. Die Gitterkonstanten (und auch die hier nicht explizit angegebenen Positionen der Atome in der Einheitszelle) werden sehr gut getroffen. Bei den Bulkmoduli zeigt sich die für DFTB typische Überschätzung von ca. 10% bei den Enelementkristallen, welche im Vergleich mit ab initio DFT-Methoden aber durchaus akzeptabel ist. Für β -Si₃N₄ liegt die Abweichung höher, dort schwanken die experimentellen Werte allerdings auch stark, für 3C-SiC ist die Übereinstimmung hingegen fast perfekt.

Im Hinblick auf die möglichst exakte Beschreibung der Struktur der amorphen Keramiken spielen allerdings die "direkten" Strukturdaten wie Bindungslängen, Bindungswinkel und Gitterkonstanten eindeutig die wichtigste Rolle⁴.

³Dabei ist 100 meV als Ablesegenauigkeit in diesem Fall sehr hoch angesetzt, da die Strukturen sowohl identische Atomanzahlen als auch -sorten besitzen, und vor allem immer dieselbe Zahl von identischen Bindungen auftritt. Außerdem sind die bestimmten Energiekurven in Abhängigkeit vom Volumen sehr glatt, das Minimum also sehr exakt bestimmbar.

⁴Der Bulkmodul ist proportional zur zweiten Ableitung der Energie nach dem Volumen an der Stelle des Minimums, gibt somit also Auskunft über die Krümmung der Energiekurve, und ist deshalb sozusagen keine "direkte" Information der Struktur, sondern zeigt sich erst bei Veränderungen derselben.

Tabelle 4.2: Vergleich typischer Bindungswinkel [°] in Si-C-N(-H)-Molekülen. Die Nummer bezieht sich auf das entsprechende Molekül in Abb. 4.1.

	Nr.	Größe	DFTB	NRLMOL	GAUSSIAN
H-Si-C-N	1	θ_{Si-C-N}	173.4	171.2	172.2
H-Si-N-C	2	θ_{Si-N-C}	172.0	171.1	170.2
H-C-Si-N	3	θ_{Si-N-C}	69.5	68.9	68.2
		θ_{C-Si-N}	42.2	41.6	41.1
H-C-N-Si	4	θ_{Si-N-C}	171.1	173.6	172.7
H-N-C-Si	5	θ_{Si-C-N}	170.4	174.3	174.0
H-N-C-Si	6	θ_{Si-N-C}	79.2	77.9	79.2
		θ_{C-Si-N}	40.7	41.0	40.3
Si-C-N	1	θ_{Si-C-N}	180.0	180.0	180.0
Si-N-C	2	θ_{Si-N-C}	180.0	180.0	180.0
C-Si-N	3	θ_{Si-N-C}	70.8	76.8	78.3
		θ_{C-Si-N}	29.4	37.9	36.7

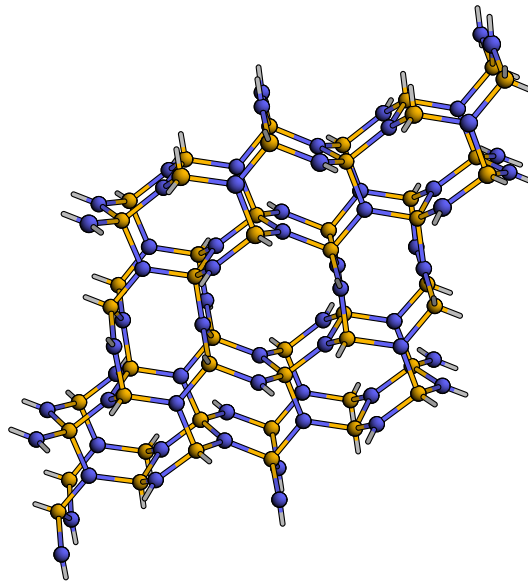


Abbildung 4.2: Die Struktur des β -Si₃N₄ (Si: gold, N: blau).

Tabelle 4.3: Gitterkonstante d bzw. a und c und Bulkmodul B von Kristallen im System Si-C-N im Vergleich mit dem Experiment.

	d_{DFTB} [Å]	d_{Exp} [Å]	B_{DFTB} [GPa]	B_{Exp} [GPa]
Si (Diamant)	5.42 ± 0.1	5.43^a	116	98^b
C (Diamant)	3.57 ± 0.02	3.56^c	489	442^d
3C-SiC	4.38 ± 0.1	4.36^e	232	225^f
β -Si ₃ N ₄	$a_{DFTB}=7.63$	$a_{Exp}=7.606^g$	310	270 ± 5^h
	$c_{DFTB}=2.91$	$c_{Exp}=2.909^g$		258^i
				256^j
				234 ± 5^k

a: Donahue [69], b: McSkimin und Andreatch, Jr. [70]

c: Skinner [71], Kaiser und Bond [72]

d: McSkimin und Bond [73], Grimsditch und Ramdas [74]

e: Tayler und Jones [75], f: Lambrecht et al. [76], Carnahan [77]

g: Wyckoff [78], h: Li et al. [79], i: Cartz und Jorgensen [80]

j: Borgen und Seip [81], k: Yeheskel und Gefen [82]

Prekursoren — Polymere Vorstufen

Der erste Schritt einer systematischen Untersuchung der Prekursorkeramiken bildet eine genauere Betrachtung der Prekursoren selbst. Diese sind die grundlegenden Bausteine für die Herstellung der Keramiken und durch die Wahl des Prekursors werden offensichtlich die anlaufenden chemischen Reaktionen während der thermischen Behandlung und die anschließende Strukturbildung in der amorphen Keramik, und damit deren Eigenschaften, stark beeinflusst.

Im Hinblick auf die als Grundlage für die weitere Modellierung der amorphen Keramiken notwendigen Startstrukturen wurden deshalb die Eigenschaften wichtiger Monomere bzw. Prekursoren mit Hilfe von DFTB und NRLMOL charakterisiert.

5.1 Bistrimethylsilylcarbodiimid

Das Monomer Bis-Trimethyl-Silyl-Carbodiimid $(\text{CH}_3)_3\text{-Si-N-C-N-Si-(CH}_3)_3$ wird verwendet, um mit Dichlormethylsilan $\text{CH}_3\text{Cl}_2\text{SiH}$ in Toluol/THF (Tetrahydrofuran) unter Argonschutzatmosphäre ein kettenförmiges Polysilylcarbodiimidpolymer herzustellen (siehe Abb. 5.1), welches dann durch Pyrolyse in eine amorphe Keramik überführt wird [14, 83].

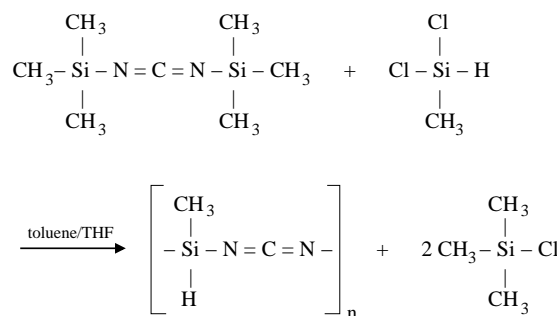


Abbildung 5.1: Herstellung des Polysilylcarbodiimidpolymers als Prekursor für amorphe Keramiken.

Das Polymer zu simulieren ist nicht möglich, da sowohl die Kettenlänge, also die

Anzahl der Kettenglieder n , als auch die zugehörigen Abschlußgruppen der Kette nicht angegeben sind. Das Polymer besteht wahrscheinlich aus einer so großen Anzahl von Kettengliedern n , daß die Abschlußgruppen chemisch gesehen vernachlässigt werden können. Zudem wird experimentell meistens eine Molmassenverteilung bestimmt, die auf eine Struktureinheit führt, die genaue Kettenlänge ist aber nicht bestimmbar. Aufgrund dieser ungenauen Informationen über die Struktur selbst und das Fehlen weiterer Angaben wie Bindungslängen und -winkel zum Vergleich wurde stattdessen das Monomer untersucht. Dieses enthält schon die charakteristische Anordnung der Atome und wurde bereits experimentell untersucht, so daß Vergleichsdaten vorhanden sind.

Das Bistrimethylsilylcarbodiimid zeichnet sich vor allem durch die N-C-N-Kette aus, welche die beiden $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$ -Gruppen verbindet. Die Anordnung der Kettenatome und der jeweils anhängenden Gruppe ist bisher nicht eindeutig geklärt, da die dazu verfügbaren experimentellen Daten spärlich sind und zudem teilweise stark voneinander abweichen. Dies liegt vor allem daran, daß die Struktur von Molekülen experimentell nicht so einfach bestimmt werden kann. Die unterschiedlichen experimentellen Bestimmungsmethoden spielen dabei eine wichtige Rolle, da sie unter Umständen Einfluß auf die Struktur nehmen, und die Ergebnisse deshalb immer im Zusammenhang mit der entsprechenden Methode zu sehen sind.

Die meisten älteren Arbeiten beschränken sich auf die möglichen Herstellungsverfahren für Bistrimethylsilylcarbodiimid (siehe z.B. [84]), ohne direkt auf dessen Struktur einzugehen. Die Strukturaufklärung beginnt erst wesentlich später, wo in ersten Versuchen durch Infrarotspektroskopie (IR) die Art der auftretenden Bindungen charakterisiert wurde (z.B. [85]). Konkrete Vorschläge mit Bindungslängen und -winkeln geben aber überhaupt nur drei Arbeiten:

Die von der Art des Experiments wohl am besten mit den Rechnungen vergleichbare Arbeit ist die von Hammel et al. [86]. Hier wurde eine Gas-Elektronenbeugung (*gas electron diffraction* — GED), also Elektronenbeugung an gasförmigem Bistrimethylsilylcarbodiimid, durchgeführt, um dessen Struktur prinzipiell zu klären. Denkbar wäre nämlich auch eine Struktur, bei der sich beide Trimethylsilylgruppen auf der einen Seite der N-C-N-Kette an demselben Stickstoff anlagern, während die andere Seite der Kette durch eine C-N-Dreifachbindung abgeschlossen wird (Cyanamidstruktur). Dieser mögliche Strukturvorschlag konnte aber von Hammel et al. [86] widerlegt und der in Abb. 5.1 gezeigte (Carbodiimidstruktur) bestätigt werden.

Die Bestimmung der Struktur potentiell linearer Moleküle mit Hilfe der GED ist allerdings dann schwierig, falls niederfrequente Biegeschwingungen auftreten können. Aufgrund des sogenannten "shrinkage"-Effektes [87] erscheinen solche Moleküle trotzdem gewinkelt und lassen sich nur schwer von tatsächlich gewinkelten Strukturen unterscheiden. Sind die entsprechenden Schwingungsfrequenzen bekannt, so kann der shrinkage-Effekt herausgerechnet werden. Meist liegen diese aber in einem niederfrequenten Bereich, der nur schwer beobachtbar ist. Zur Verfeinerung der Beugungsdaten legten Hammel et al. [86] deshalb *von vorneherein* ein Strukturmodell mit C_2 -Symmetrie (Drehung um π um das C-Atom der N-C-N-Kette) und einer *linearen* N-C-N-Kette zugrunde. Zudem wurde für die Methyl- und Trimethylsilylgruppen eine lokale C_{3v} -Symmetrie mit der C-Si-Bindung bzw. Si-N-Bindung als Symmetrieachse angenommen.

Obermeyer et al. [88] untersuchten sowohl verschiedene Silylcarbodiimide gelöst in C_6D_6 mit NMR (*nuclear magnetic resonance*), als auch kristallisiertes Bistrimethylsilylcarbodiimid mit Röntgendiffraktometrie. Dazu wurde bei 231 K ein Einkristall gezüchtet und auf 148 K abgekühlt. Dieser Zustand wurde allerdings als Hochtemperaturphase bezeichnet, da bei einer weiteren Abkühlung auf 103 K bei einer Temperatur von 131 K eine zweite, die Tieftemperaturphase, gefunden wurde. Die Parameter der Molekülstrukturen der beiden unterscheiden sich allerdings nur unwesentlich. Die Vergleichbarkeit mit der Struktur der in dieser Arbeit simulierten Moleküle ist allerdings fraglich, da im Experiment die Moleküle sowohl mit der C_6D_6 -Lösung als auch mit den anderen Molekülen in der Lösung bzw. bei der Röntgendiffraktometrie mit denen im Molekülkristall wechselwirkt, und somit höchstwahrscheinlich Strukturveränderungen im Vergleich zum Molekül im Vakuum auftreten.

Jansen und Jüngermaun [89] bestimmten ebenfalls mittels Röntgenbeugung an Kristallen, welche bei 193 K aus der Schmelze kristallisiert wurden, die Molekülstruktur von Bistrimethylsilylcarbodiimid. Hier gelten dieselben Einschränkungen bezüglich der so erhaltenen Daten wie bei Obermeyer et al. [88].

Ausgehend von der Struktur in Abb. 5.1 und den verschiedenen Annahmen bzw. Vorschlägen in den oben genannten Arbeiten wurden mehrere Modellstrukturen simuliert. Dabei wurde vor allem wegen der Vergleichsrechnungen mit NRLMOL zunächst auf eine Erhaltung der Symmetrie geachtet.¹ Auch der Vorschlag der "deckungsgleichen" Trimethylsilylgruppen (Blick entlang der N-C-N-Achse) wurde zunächst übernommen. Es ergeben sich dann in der Simulation drei energetisch gleichwertige Konformationen mit den Symmetrien D_{3h} , C_S und C_2 , die in Abb. 5.2 dargestellt sind. Die Bindungslängen und Bindungswinkel der entsprechenden Konformationen sind in den Tab. 5.1 und 5.2 zusammengefaßt und mit den NRLMOL-Rechnungen und den experimentellen Daten verglichen. Die Bin-

Tabelle 5.1: Bindungslängen [\AA] im Vergleich zu DFT-LDA (NRLMOL) und Experiment.

	Größe	DFTB	NRLMOL	Exp[86]	Exp[88]	Exp[89]
D_{3h}	R_{Si-N}	1.70	1.71			
	R_{Si-C}	1.95	1.86			
	R_{C-N}	1.22	1.21			
C_S	R_{Si-N}	1.73	1.73	1.732	1.722, 1.709	1.766
	R_{Si-C}	1.95	1.85	1.867	—	1.804
	R_{C-N}	1.24	1.21	1.216	1.201, 1.194	1.290
C_2	R_{Si-N}	1.73	1.72			
	R_{Si-C}	1.95	1.86			
	R_{C-N}	1.24	1.21			

dungslängen der drei Konformationen unterscheiden sich kaum, abgesehen von

¹Da das Programmpaket NRLMOL eine ab initio-Berechnung der Moleküle durchführt, ist es nur bis zu einer gewissen Anzahl von Atomen effektiv. Bei einer Atomzahl von ca. 30 oder mehr, sind die für die Strukturoptimierung benötigten Zeiten meist nicht mehr akzeptabel. Durch Beibehalten der Symmetrie läßt sich die Anzahl jedoch stark verringern. Statt der 29 Atome in diesem Fall ergeben sich dann für D_{3h} nur noch 6 zu berechnende Atome, für C_2 noch 15 und für C_S 19.

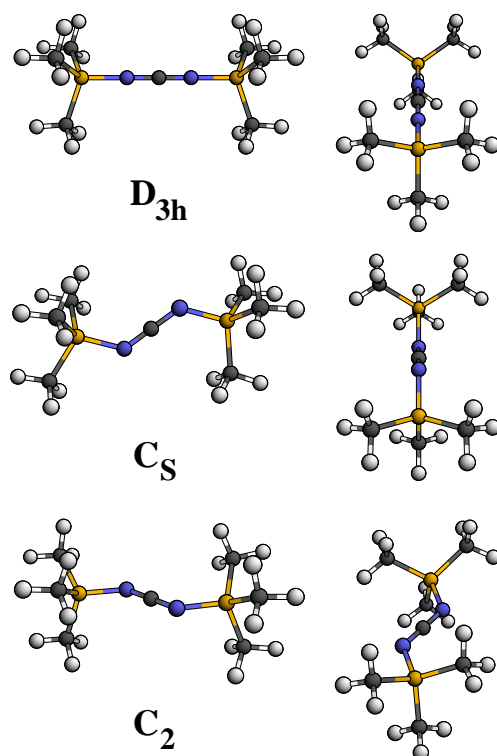


Abbildung 5.2: Das Monomer Bis-Trimethyl-Silyl-Carbodiimid $(\text{CH}_3)_3\text{-Si-N-C-N-Si-(CH}_3)_3$ in seinen drei möglichen symmetrischen Konformationen D_{3h} , C_s und C_2 jeweils in Seiten- und Frontansicht (Si: gold, C: grau, N: blau, H: weiß).

einem minimal kleineren Si-N-Abstand bei D_{3h} . Die Übereinstimmung mit den DFT-Rechnungen ist ebenfalls gut bis auf eine leichte Überschätzung der Si-C-Bindungslänge um 0.09 \AA . Die C-N-Bindung liegt zwischen dem Wert einer Doppel- (1.25 \AA) bzw. Dreifachbindung (1.15 \AA). Die experimentellen Werte können nicht direkt einem der drei Modelle zugeordnet werden, weshalb sie zum Vergleich einfach in die Mitte der Tabelle eingetragen wurden.

Das wesentliche Unterscheidungsmerkmal der drei Konformationen ist die Ausrichtung der N-C-N-Kette zu den beiden Trimethylsilylgruppen, d.h. die Anordnung der beiden Siliziumatome zur N-C-N-Kette. Es gibt neben der linearen Kette (D_{3h}), eine Konfiguration mit einer Verkippung der N-C-N-Kette in der Spiegelebene (C_s) und eine weitere mit einer Verkippung senkrecht zu dieser Ebene (C_2 , Drehung um π um das C-Atom der N-C-N-Kette). Die letzten beiden unterscheiden sich zudem durch die verschiedenen auftretenden N-Si-C-Winkel. Bei der C_s -Variante tritt der jeweils erste Winkel der beiden in Tab. 5.2 angegebenen Paare zweimal auf und gibt die entsprechenden Winkel der oberen beiden Methylgruppen links bzw. rechts in Abb. 5.2 an. Der andere Winkel kommt nur einmal vor, und ist der entsprechende Winkel in der Spiegelebene. Die größeren Winkel ergeben sich jeweils durch die Auslenkung der N-C-N-Kette in diese Richtung. Bei der C_2 -Konformation treten alle angegebenen Winkel zweimal auf. Hier liegen sich gleiche Winkel entsprechend der Symmetrie gegenüber. Der größte ist wiederum derjenige, in dessen Richtung die N-C-N-Kette ausgelenkt ist (in der Frontansicht die Winkel

Tabelle 5.2: Bindungswinkel [°] im Vergleich zu DFT-LDA (NRLMOL) und Experiment.

	Größe	DFTB	NRLMOL	Exp[86]	Exp[88]	Exp[89]
D _{3h}	θ_{Si-N-C}	180.0	180.0			
	θ_{N-C-N}	180.0	180.0			
	θ_{N-Si-C}	109.1	109.3			
C ₅	θ_{Si-N-C}	128.5	139.7	142.0	150.9,164.3	155.6,164.4
	θ_{N-C-N}	179.8	180.0	180.0	176.6	172.8
	θ_{N-Si-C}	109.7,107.5	108.2,105.4	107.7	—	103.3-115.6
		108.3,110.3	106.7,108.4			
C ₂	θ_{Si-N-C}	128.2	152.8			
	θ_{N-C-N}	179.8	179.9			
	θ_{N-Si-C}	109.8,108.7	108.2,107.9			
		107.8	107.6			

vorne rechts und hinten links).

Es zeigt sich eine gute Übereinstimmung der Resultate aus der DFTB- und der vollständig selbstkonsistenten Dichtefunktionalmethode, auch energetisch gesehen. Lediglich θ_{Si-N-C} wird für die Symmetrien C₅ und C₂ unterschätzt. Wie schon angedeutet sind die experimentellen Daten für dieses Molekül aufgrund der verschiedenen Untersuchungsmethoden sehr unterschiedlich und weichen vor allem für [88] und [89] bei θ_{Si-N-C} auch von den theoretisch berechneten Werten ab. Damit zeigt sich beim Vergleich der Bindungswinkel, daß, wenn es überhaupt möglich ist, den experimentellen Ergebnissen eines der drei Modelle zuzuordnen, die C₂- oder C₅-Symmetrie zu favorisieren ist.

Verzichtet man jedoch auf die Symmetrienerhaltung und nimmt Modelle hinzu, bei denen die Trimethylsilylgruppen auch "auf Lücke" stehen können, so ergeben sich die zwei in Abb. 5.3 gezeigten Strukturen, welche um 140 meV energetisch niedriger sind als die bisherigen symmetrischen². Die gezeigten Strukturen 1 und 2 gehen durch Spiegelung ineinander über, sind also identisch. Die zugehörigen Bindungslängen und -winkel sind in den Tab. 5.3 und 5.4 angegeben. An den Bindungslän-

Tabelle 5.3: Bindungslängen [Å] im Vergleich zum Experiment.

	Größe	DFTB	Exp[86]	Exp[88]	Exp[89]
1,2	R _{Si-N}	1.73	1.732	1.722, 1.709	1.766
	R _{Si-C}	1.94	1.867	—	1.804
	R _{C-N}	1.24	1.216	1.201, 1.194	1.290

gen ändert sich kaum etwas im Vergleich zu den symmetrischen Konformationen. Die Winkel hingegen zeigen einen deutlichen Unterschied. θ_{Si-N-C} verkleinert sich noch etwas, genau wie θ_{N-C-N} , und es treten nun nur zwei verschiedene Winkel

²Ohne Symmetrienerhaltung ist es nicht mehr sinnvoll, NRLMOL zu verwenden, da die Struktur mit 29 Atomen bereits so groß ist, daß in diesem Fall die Berechnungen nicht mehr in akzeptablen Zeiten durchführbar sind.

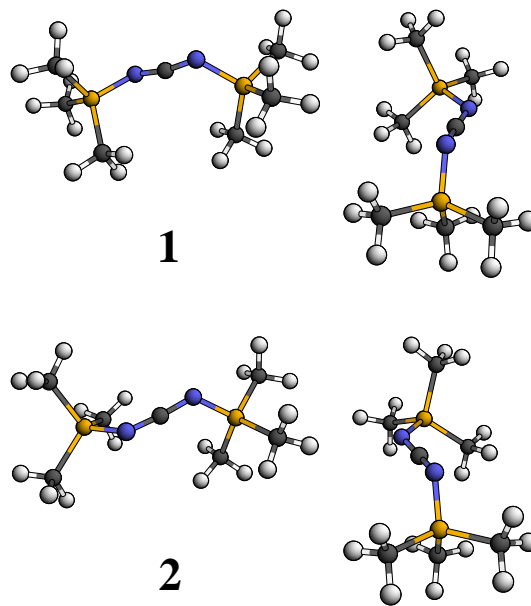


Abbildung 5.3: Die energetisch günstigste Konformation des Monomers Bis-Trimethylsilyl-Carbodiimid $(\text{CH}_3)_3\text{-Si-N-C-N-Si-(CH}_3)_3$ jeweils in Seiten- und Frontansicht. Konformation 1 und 2 gehen durch Spiegelung bzw. Umklappen ineinander über, sind also identisch (Si: gold, C: grau, N: blau, H: weiß).

Tabelle 5.4: Bindungswinkel $[\circ]$ im Vergleich zum Experiment.

	Größe	DFTB	Exp[86]	Exp[88]	Exp[89]
1,2	$\theta_{\text{Si-N-C}}$	124.9	142.0	150.9, 164.3	155.6, 164.4
	$\theta_{\text{N-C-N}}$	169.9	180.0	176.6	172.8
	$\theta_{\text{N-Si-C}}$	107.9, 111.5	107.7	—	103.3 - 115.6

$\theta_{\text{N-Si-C}}$ bei den Methylsilylgruppen auf. Der größere Winkel ergibt sich wieder durch die Auslenkung der N-C-N-Kette in die jeweilige Richtung, also an der unteren, vorderen Methylgruppe in Abb. 5.3 und an der linken (1) bzw. rechten (2) hinteren.

Im Vergleich mit den experimentellen Daten zeigt sich eine gute Übereinstimmung der Bindungslängen, vor allem mit den Werten von Hammel et al. [86] aus den GED-Messungen. Auch der Winkel $\theta_{\text{N-C-N}}$ paßt gut zum Experiment, wenn man berücksichtigt, daß der 180° -Winkel bei [86] von vorneherein angenommen, also nicht bestimmt wurde, und dieser somit nicht zum Vergleich herangezogen werden kann. Die Diskrepanz bei $\theta_{\text{Si-N-C}}$ und $\theta_{\text{N-Si-C}}$ bleibt jedoch. Hierbei ist allerdings zu beachten, daß gerade dadurch, daß Obermeyer et al. [88] und Jansen und Jüngermann [89] Bestimmungen der Molekülstruktur in kristallisiertem Bistrimethylsilylcarbodiimid durchgeführt haben, die schon erwähnten Wechselwirkungen der Moleküle miteinander durch ihre Anordnung im Kristall auftreten. Wahrscheinlich werden dadurch sowohl die Bindungslängen als auch die Bindungswinkel im Molekül selbst beeinflußt, vor allem die Winkel $\theta_{\text{Si-N-C}}$ und $\theta_{\text{N-Si-C}}$, da am Sili-

ziumatom die drei Methylgruppen hängen, die leichter beweglich und näher am nächsten Molekül im Vergleich zur N-C-N-Kette sind.

Dies ist auch im Einklang mit den bisherigen Ergebnissen, und erklärt die größeren Abweichungen für θ_{Si-N-C} und θ_{N-Si-C} für diese beiden Experimente und auch die unterschiedlichen auftretenden Winkel. Hinzu kommt eine gewisse Ungenauigkeit aufgrund der begrenzten Auflösung beim Experiment.

Die Daten des GED-Experiments von Hammel et al. [86] sollten somit am besten mit den Simulationen übereinstimmen. Für die Bindungslängen ist dies auch der Fall, aber die Annahme der C_2 -Symmetrie, einer linearen N-C-N-Kette und der C_{3v} -Symmetrie für die Methyl- und Trimethylsilylgruppen bei der Verfeinerung müssen zwangsläufig auf andere Bindungswinkel als bei der unsymmetrischen Struktur führen, vor allem für θ_{Si-N-C} . Hammel et al. [86] kommen allerdings auch selbst zu dem Schluß, daß nicht eindeutig entscheidbar ist, ob nun eine quasilineare oder vielleicht doch eine gewinkelte Struktur vorliegt, ihre Annahmen für die Verfeinerung also gerechtfertigt waren oder nicht. Auf jeden Fall stimmen die Simulationsergebnisse mit diesem Experiment überein, daß die durch IR- und Ramanspektroskopie postulierte lineare Anordnung $\theta_{Si-N-C} = 180^\circ$ nicht auftritt, sondern dieser Winkel wesentlich kleiner sein muß.

Das Modell in Abb. 5.3 stellt somit eine mögliche Struktur des Bistrimethylsilylcarbodiimidmoleküls dar, da, soweit vergleichbar, eine gute Übereinstimmung mit dem Experiment vorliegt. Es postuliert eine nichtsymmetrische Struktur mit einer gewinkelten Anordnung sowohl der Si-N-C- als auch der N-C-N-Bindungen, d.h. Bindungswinkel, die kleiner als 180° sind, und Trimethylsilylgruppen, die sich an den Enden der N-C-N-Kette ungefähr "auf Lücke" gegenüberstehen.

Dies scheint auch durch die Berechnungen von Lichtenberger et al. [90] gestützt zu werden, die vor kurzem mit dem PM3-Verfahren (Parameterized Method 3) [91, 92] durchgeführt wurden. Leider werden aber auch in dieser Arbeit keine exakten Strukturparameter angegeben (Bindungslängen und -winkel), da ein Hauptziel die Untersuchung der Reaktion von Bistrimethylsilylcarbodiimid mit Pyridin war, und auf die Struktur der Moleküle nicht direkt eingegangen wird. Es gibt nur eine Abbildung des Moleküls in dieser Arbeit, die allerdings die Geometrie deutlich erkennen läßt und genau die schon erwähnten Merkmale aufweist. Hierbei ist aber zu berücksichtigen, daß die Abbildung den Bistrimethylsilylcarbodiimid-Pyridin-Komplex darstellt, also schon elektrostatische Wechselwirkung zwischen den beiden auftritt, was die Vergleichbarkeit möglicherweise einschränkt.

Es findet sich noch eine weitere theoretische Berechnung der Struktur des Bistrimethylsilylcarbodiimids mit Hilfe des Amsterdam-Dichtefunktional-Codes (ADF) [93, 94] in der Arbeit von Kroll et al. [95]. Auch hier wurde aber Symmetriehaltung vorausgesetzt, und zwar ebenfalls eine C_2 -Symmetrie des Moleküls. Damit ergeben sich folgende Werte: $R_{Si-N}=1.737\text{\AA}$, $R_{C-N}=1.216\text{\AA}$, $\theta_{Si-N-C}=152.3^\circ$ und $\theta_{N-C-N}=176.4^\circ$. Die Bindungslängen stimmen ebenfalls gut mit den in dieser Arbeit berechneten überein, scheinen also von der Symmetrie oder Nichtsymmetrie kaum abhängig zu sein, ebenso der N-C-N-Winkel. Die Abweichungen treten wiederum, wie aufgrund der erzwungenen Symmetriehaltung zu erwarten, für θ_{Si-N-C} auf, womit die Vergleichbarkeit endet. Allerdings unterscheiden sich die Ergebnisse von Kroll et al. [95] auch von den NRLMOL-Daten für eine C_2 -Symmetrie. Da aber bei

NRLMOL alle Elektronen, also auch die der inneren Schalen, berücksichtigt werden (*all electron*), ADF hingegen eine sogenannte “frozen core”-Näherung durchführt und somit nur die Valenzelektronen betrachtet, könnte dies den Unterschied erklären.

5.1.1 Resultat

Abschließend bleibt damit zu sagen, daß das Modell in Abb. 5.3 im Vergleich mit verschiedenen experimentellen und theoretischen Untersuchungen eine sehr wahrscheinliche Struktur des Bistrimethylsilylcarbodiimidmoleküls darstellt. Die Struktur ist nichtsymmetrisch mit Bindungswinkeln für die Si-N-C- und N-C-N-Bindungen, die kleiner als 180° sind, und “auf Lücke” stehenden Trimethylsilylgruppen an den Enden der N-C-N-Kette. Für die Bindungslängen gilt $R_{Si-N} \approx 1.7 \text{ \AA}$ und $R_{C-N} \approx 1.2 \text{ \AA}$. θ_{N-C-N} liegt zwischen 170° und 177° und θ_{Si-N-C} ist auf jeden Fall nicht linear, sondern ca. zwischen 130° und 155° , wobei hier keine genauere Aussage getroffen werden kann, da alle Daten in diesem Punkt stark voneinander abweichen. Aufgrund der geringen Energieunterschiede kommen die symmetrischen Zuständen als mögliche Übergangszustände (z.B. zwischen (1) und (2) in Abb. 5.3) in Betracht (siehe auch [95]).

Im Hinblick auf die Erstellung der Startstrukturen für die amorphen Keramiken hat man damit zumindest eine Vorstellung des möglichen Aufbaus eines Prekursorpolymers. Es bietet sich an, für dessen Struktur eine Anordnung wie beim Monomer anzunehmen. Da die Struktur des Polymers selbst aber nicht simuliert werden konnte, ist somit der Aufbau des Polymers nicht definitiv geklärt.

5.2 NCP 200

Einer der wichtigsten Prekursoren für die Herstellung von Keramiken war das lange Zeit von der Nichimen Corporation in Japan kommerziell erhältliche NCP 200. Dieses ist ein Polyhydromethylsilazan (PHMS) mit der Summenformel $[(CH_3)_2SiNH]_x[CH_3SiH_2NH]_y[CH_3SiN]_z$ mit $x \approx y + z \approx 0.5$ [9], also ein Kopolymer aus Methyl- und Dimethylsilazaneinheiten im Verhältnis 2:1, und wurde häufig als polymere Vorstufe für die Herstellung von Keramiken verschiedenster Stöchiometrie verwendet [9, 12, 13, 15]. Aus diesem Grund wird das NCP 200 in der Literatur oft auch als PHMS bezeichnet.

Abgesehen von den oben angegebenen Struktureinheiten ist man sich im Allgemeinen darüber einig, daß dieses Polymer vornehmlich aus Silazanringen, die über Si-N-Bindungen verknüpft sind, besteht [13]. Damit ist die Struktur aber noch längst nicht geklärt, da zum einen die Größe dieser Ringe und zum anderen ihre Anordnung zueinander, also die Verkettung, eine entscheidende Rolle spielt. Beides bedingt dementsprechend die Anordnung der vorhandenen Methylgruppen und Wasserstoffatome in der Struktur. Diese Prekursor-eigenschaften schlagen sich schließlich in der Struktur des vorkeramischen Netzwerkes nieder und beeinflussen vermutlich entsprechend stark die späteren Eigenschaften der amorphen Keramik.

Zur Zeit existieren aus experimentellen Untersuchungen zwei mögliche Strukturvorschläge, die sich hauptsächlich durch die Größe der Si-N-Ringe und die Form

des Polymers an sich unterscheiden. Beide sollen in den folgenden Abschnitten vorgestellt und mit der DFTB-Methode untersucht werden. Ziel ist es auch hier, im Abgleich mit den experimentellen Daten die Strukturvorschläge zu bewerten und, wenn möglich, entweder zu verifizieren oder zu widerlegen. Daraus sollen Erkenntnisse über charakteristische Substrukturen der Prekursoren gezogen und Hinweise auf deren Auftauchen im bzw. Einfluß auf die Strukturbildung des vorkeramischen Netzwerks erhalten werden. Letztendlich stellt sich dann die Frage, ob diese schließlich auch in der amorphen Keramik auftauchen und somit die Ursache für deren gewünschte Eigenschaften sind.

5.2.1 Das 6er-Ring-Modell

Aus Untersuchungen des NCP 200-Polymer mit IR- und NMR-Spektroskopie wurde von Bill et al. [15] der in Abb. 5.4 gezeigte Vorschlag für den Aufbau dieses Precursors abgeleitet. Danach besteht die Struktur aus einer Grundeinheit, die aus zwei 6er-Silazanringen besteht. An dem einen befindet sich jeweils eine Methylgruppe an jedem Siliziumatom – mit Ausnahme des einen Siliziums, das die Si-N-Verbindung zum nächsten Ring herstellt – während an dem anderen Ring einmal eine und einmal zwei Methylgruppen an diesen, die Ringe nicht verknüpfenden Si-Atomen angebunden sind. Dieser Grundbaustein soll dreimal aneinander gefügt werden, und zwar, da keine Endgruppen angegeben sind, in der Form, daß schließlich die sechs 6er-Silazanringe selbst wieder einen geschlossenen Ring ergeben. Damit ergibt sich ein ringförmiges Polymer mit 123 Atomen. Der zweidimensionale

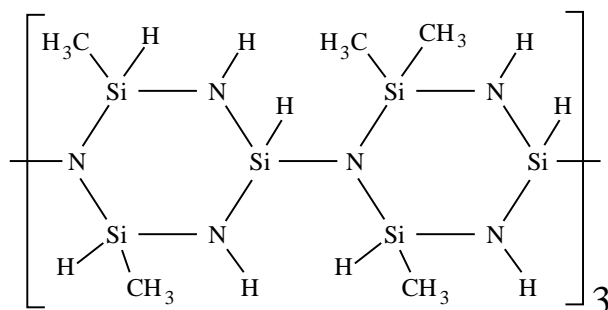


Abbildung 5.4: Strukturvorschlag für das Polymer NCP 200 nach [15].

Vorschlag in Abb. 5.4 läßt allerdings noch einige Fragen bezüglich der Struktur offen, wie z.B. die Anordnung der Methylgruppen, die Verkippung der Bindungen im Silazanring und die Verdrehung der einzelnen Ringe zueinander aufgrund der geschlossenen Struktur.

Basierend auf diesem Strukturvorschlag war deshalb die Idee, mit der DFTB-Methode die energetisch günstigste Konfiguration dieses Precursorpolymers zu bestimmen, um eine konkrete Vorstellung vom dreidimensionalen Aufbau des Precursors zu bekommen. Dabei ist allerdings zu berücksichtigen, daß es eine große Anzahl verschiedener Möglichkeiten gibt, die Methylgruppen an den Siliziumatomen anzuordnen, da dies durch die angegebene Struktur in Abb. 5.4 nicht eindeutig festgelegt wird. Die Bindungen an den Siliziumatomen, die nicht mit einem Stick-

stoffatom eingegangen werden, sondern mit CH₃ oder H, sind als unterschiedlich anzusehen, da die Ausrichtung der anhängenden Methylgruppe die Ringgeometrie beeinflussen kann. Am linken (ersten) Ring mit jeweils einer Methylgruppe an den beiden Siliziumatomen³ gibt es 4 Möglichkeiten, diese beiden Methylgruppen anzuordnen, zwei an jedem Silizium. Dazu kommen 4 weitere Möglichkeiten für die Methylgruppen an den Si-Atomen am zweiten Ring⁴. Insgesamt erhält man so 16 mögliche Strukturen für dieses Doppelringelement. Da sich das komplette Polymer aber aus drei dieser Doppelringelemente zusammensetzt, und diese alle unterschiedlich sein können, ergeben sich somit allein schon $16^3 = 4096$ Konformationsisomere. Um wirklich die energetisch günstigste Konformation zu finden, müßten also alle diese Strukturen mit dem Verfahren berechnet, d.h. für alle über 4000 Konformere die Struktur optimiert und die Gesamtenergie bestimmt werden. Hinzu kommen noch mögliche verschiedene Anordnungen für das Wasserstoffatom bzw. das freie Elektronenpaar am Stickstoff.

Zudem hat die Anbindung des N-Atoms des zweiten Rings an das Si-Atom des ersten – die Bindung kann aufgrund der zu erwartenden tetraedrischen Anordnung nach "vorne" oder nach "hinten" zeigen – Einfluß auf die Richtung der Krümmung der gesamten Ringstruktur. Hieraus entstehen aber nur Strukturen, die durch Umklappen bzw. Spiegelung ineinander übergehen, und somit strukturell und energetisch miteinander identisch sein sollten. Zu testen ist auch, ob Strukturen mit einer axialen SiN-Bindung zwischen den Ringen, also mit einer Bindung fast senkrecht zur Ebene des SiN-6er-Rings, und einer äquatorialen NSi-Bindung, d.h. fast parallel zur Ebene des SiN-6er-Rings, oder umgekehrt bevorzugt werden (siehe Abb. 5.5). Aus diesen Betrachtungen heraus ergibt sich somit eine immens große Anzahl mög-

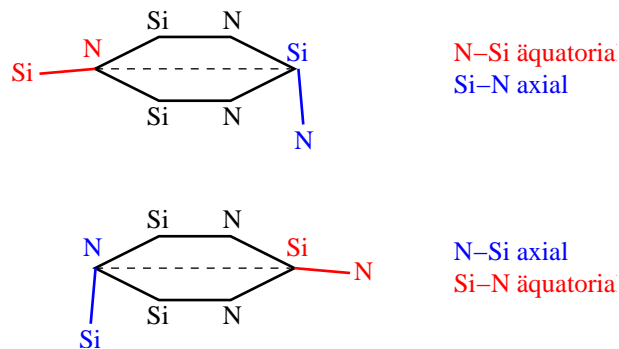


Abbildung 5.5: Mögliche Orientierungen der SiN-Bindungen zwischen den 6er-Silazanringen. Ausgangspunkt ist das Si- bzw. N-Atom des Rings. Von dort aus wird die Bindung zum N- bzw. Si-Atom des nächsten Rings als **axial** bezeichnet, wenn die Bindung senkrecht zur Ringebene ist bzw. als **äquatorial**, wenn die Bindung in der Ringebene liegt.

licher Konformere, so daß es aus rein technischen Gründen nicht möglich ist, alle

³Es sind nur die beiden entsprechenden Si-Atome mit Methylgruppe gemeint, nicht das Si-Atom, welches die Si-N-Bindung zum nächsten Ring herstellt.

⁴Es können sowohl am oberen Si-Atom des zweiten Rings in Abb. 5.4 als auch am unteren zwei CH₃-Gruppen angebunden sein, das andere Silizium hat dann eine Methylgruppe und einen Wasserstoff, und dafür gibt es wieder zwei mögliche Anordnungen.

diese Strukturen zu konstruieren, zu optimieren und deren Gesamtenergie zu berechnen. Aus diesem Grund wurden zunächst nur Strukturen betrachtet, die aus dreimal demselben Basiselement in Abb. 5.4 bestehen, was den Aufwand erheblich reduziert. Selbst dann ergeben sich noch reichlich Kombinationsmöglichkeiten, deren optimierte Struktur und Gesamtenergie zu bestimmen ist. Es ist aber deshalb definitiv nicht möglich, die energetisch günstigste Struktur zu bestimmen, und diese Untersuchung kann damit auch keinen Anspruch auf Vollständigkeit erheben.

5.2.1.1 Identische Basiselemente

Unter dieser Voraussetzung, daß nur jeweils drei gleiche Basiselemente zu einem ringförmigen Polymer zusammengesetzt werden, ergeben sich die in Abb. 5.6, 5.7 und 5.8 gezeigten Konformere als die energetisch günstigsten. Dabei wurden wiederum Strukturen, die sich um weniger als 50 meV in der Gesamtenergie unterscheiden, als energetisch gleichwertig betrachtet.

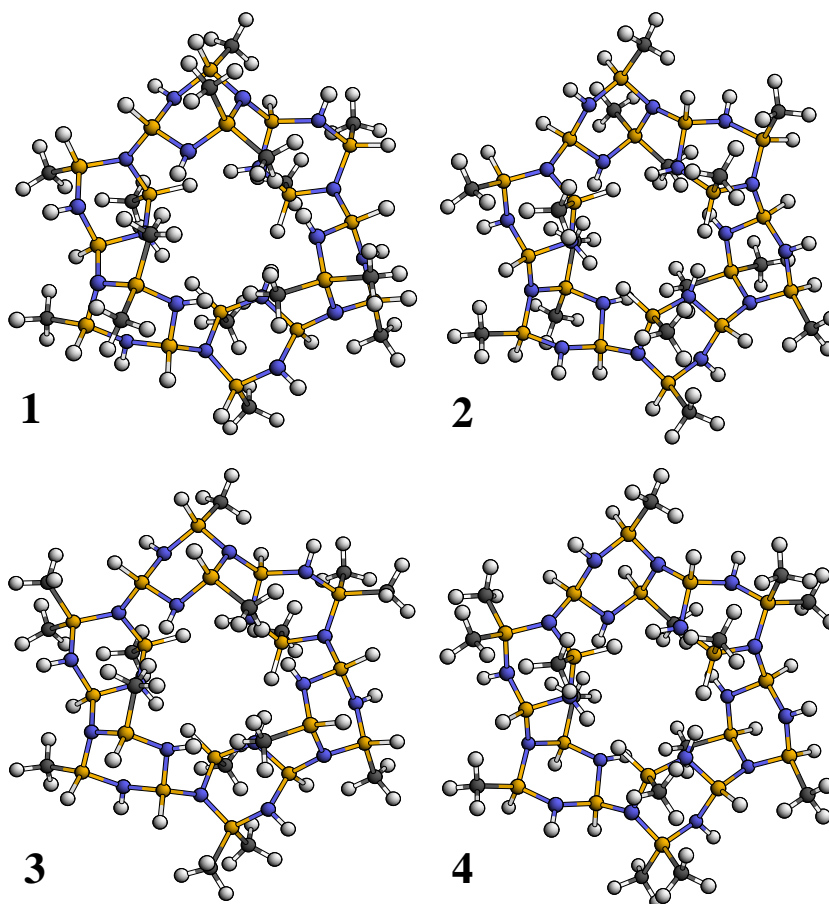


Abbildung 5.6: Die ersten vier der 10 energetisch günstigsten Konformationen des Polymers NCP 200 mit 6er-Ring-Struktur (Si: gold, C: grau, N: blau, H: weiß). Konformer 1 & 2: Typ A, Konformer 3 & 4: Typ C.

Diese Konformere lassen sich in fünf Typengruppen einteilen:

- Typ A: SiN-Bindung **äquatorial**, NSi-Bindung **axial**, CH₃ am 1. Ring **beide nach außen**, CH₃ am 2. Ring **senkrecht** zur Gesamtringebeane.
- Typ B: SiN-Bindung **äquatorial**, NSi-Bindung **axial**, CH₃ am 1. Ring **beide nach außen**, CH₃ am 2. Ring **nach außen** in Gesamtringebeane.
- Typ C: SiN-Bindung **äquatorial**, NSi-Bindung **axial**, CH₃ am 1. Ring **nach innen und außen**, CH₃ am 2. Ring **nach außen** in Gesamtringebeane.
- Typ D: SiN-Bindung **äquatorial**, NSi-Bindung **axial**, CH₃ am 1. Ring **nach innen und außen**, CH₃ am 2. Ring **senkrecht** zur Gesamtringebeane.
- Typ E: SiN-Bindung **axial**, NSi-Bindung **äquatorial**, CH₃ am 1. Ring **nach innen und außen**, CH₃ am 2. Ring **nach außen und senkrecht** zur Gesamtringebeane.

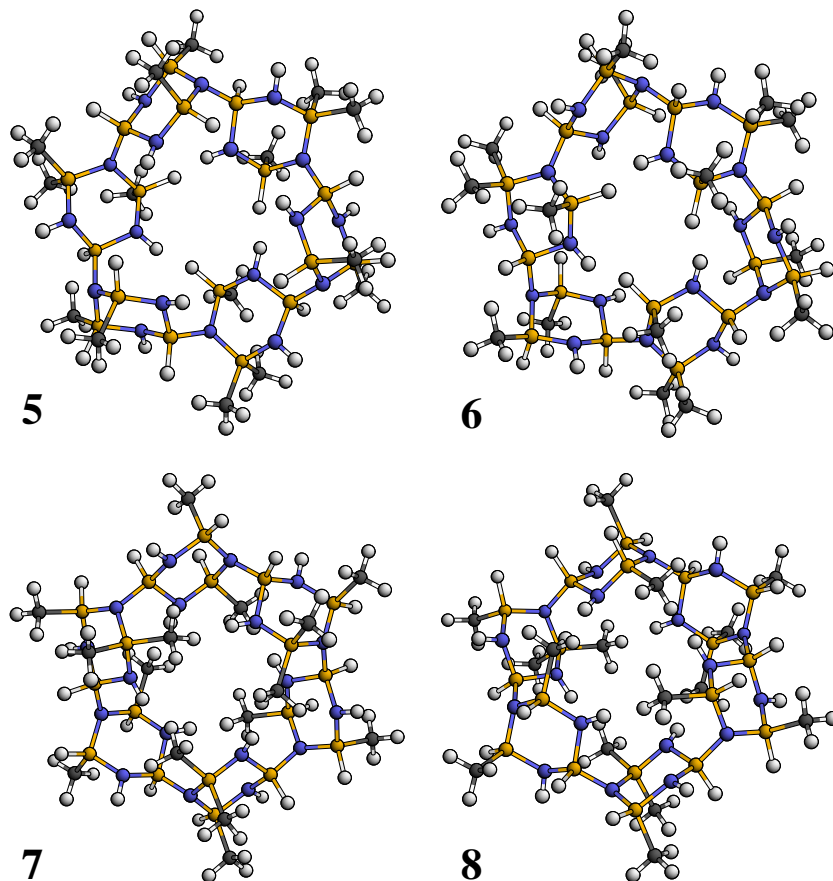


Abbildung 5.7: Die zweiten vier der 10 energetisch günstigsten Konformationen des Polymer NCP 200 mit 6er-Ring-Struktur (Si: gold, C: grau, N: blau, H: weiß). Konformer 5 & 6: Typ B, Konformer 7 & 8: Typ D.

Dabei ist mit dem 1. Ring der linke Ring mit den zwei Methylgruppen und mit dem 2. Ring der rechte mit drei Methylgruppen in Abb. 5.4 gemeint. Beim 2. Ring bezieht sich die Positionsangabe jeweils nur auf die beiden CH₃-Gruppen, die sich am selben Si-Atom befinden.

Die Konformere **1** und **2** in Abb 5.6 gehören zum Typ **A**. Hier sind die nach außen gerichteten Methylgruppen am 1. Ring gut zu erkennen, während die CH₃-Gruppen am 2. Ring näherungsweise senkrecht zur Gesamtringebebene ausgerichtet sind. Die Strukturen **3** und **4** sind vom Typ **C** mit einer CH₃-Gruppe am 1. Ring nach innen und der anderen nach außen, und den nach außen gerichteten CH₃-Gruppen am 2. Ring, die näherungsweise in der Gesamtringebebene liegen. Die Konformationen **5** und **6** in Abb 5.7 sind Typ **B** zuzuordnen, mit nach außen gerichteten Methylgruppen sowohl am 1. als auch am 2. Ring. Dadurch ergibt sich ein größerer Freiraum im Inneren des gesamten Rings. **7** und **8** hingegen sind Vertreter des Typs **D** mit Methylgruppen am 2. Ring, welche wieder näherungsweise senkrecht zur Gesamtringebebene liegen. Diese Strukturen sind sich aber alle noch relativ ähnlich, da bei allen diesen Konformeren bei den 6er-Ringen die jeweils folgende Ringebebene fast senkrecht zu der vorherigen ausgerichtet ist. Dies ist eine Folge der vorliegenden Verknüpfung der 6er-Ringe, die hier immer über eine äquatoriale SiN-Bindung bzw. eine axiale NSi-Bindung erfolgt. Die 6er-Ringe selbst bilden bei den Konformeren **1** bis **8** jeweils eine leichte Armchair-Struktur.

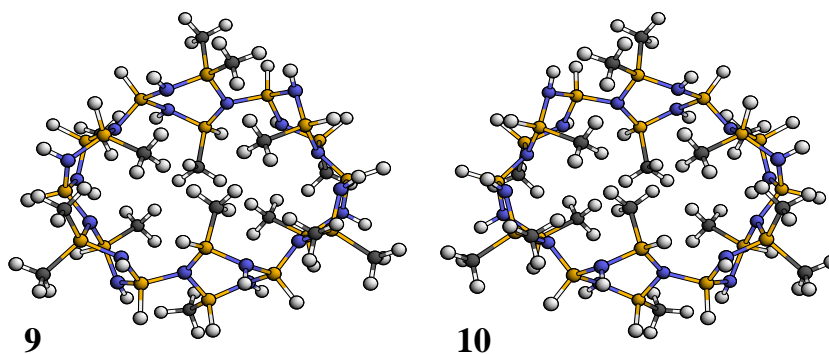


Abbildung 5.8: Die letzten beiden der 10 energetisch günstigsten Konformationen des Polymers NCP 200 mit 6er-Ring-Struktur (Si: gold, C: grau, N: blau, H: weiß). Konformer **9** & **10:** Typ **E**.

Die Konformere **9** und **10** in Abb 5.8 hingegen unterscheiden sich wesentlich von den anderen acht, da diese die einzigen mit einer axialen SiN-Bindung bzw. einer äquatorialen NSi-Bindung zwischen den einzelnen 6er-Ringen sind. Dadurch ergeben sich keine fast senkrecht aufeinander stehenden Ringebenen, sondern ein ovaler Gesamtring mit eher parallel zueinander angeordneten 6er-Ringebenen. Zudem ordnen sich die 6er-Ringe im Gegensatz zu den Konformeren **1** bis **8** hier auch nicht mehr in einer Armchair-Struktur an. Stattdessen ist der Ring stark verzerrt. Die eine CH₃-Gruppe am 1. Ring ist nach innen und die andere nach außen gerichtet, während die eine CH₃-Gruppe am 2. Ring nach außen und die andere senkrecht zur Gesamtringebebene orientiert ist.

Trotz dieses starken strukturellen Unterschieds sind alle 10 Konformationen bezüglich der Bindungslängen und -winkel so gut wie identisch, also auch die Konformere **9** und **10**, für die die Daten getrennt aufgeführt sind (siehe Tab. 5.5 und 5.6).

Die SiN-Bindungen zwischen den 6er-Ringen haben jeweils eine Länge von 1.73 Å, genau wie die beiden SiN-Bindungen, die das N-Atom, das auch die Bindung

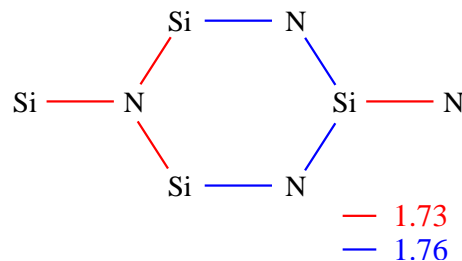
Tabelle 5.5: Mittlere Bindungslängen [Å] des 6er-Ring-Modells von NCP 200.

	R_{SiN}	R_{SiC}	R_{SiH}	R_{NH}	R_{CH}
1-8	1.75 ± 0.02	1.96 ± 0.02	1.50 ± 0.01	1.08 ± 0.00	1.13 ± 0.00
9-10	1.74 ± 0.01	1.97 ± 0.03	1.50 ± 0.01	1.08 ± 0.00	1.13 ± 0.00

Tabelle 5.6: Mittlere Bindungswinkel [°] des 6er-Ring-Modells von NCP 200.

	θ_{NSiN}	θ_{NSiC}	θ_{CSiC}	θ_{SiNSi}
1-8	108.4 ± 1.5	110.3 ± 0.9	108.4 ± 0.0	116.5 ± 1.8
9-10	109.4 ± 1.7	110.0 ± 2.0	108.0 ± 1.2	117.8 ± 1.9

zwischen den 6er-Ringen aufbaut, mit den jeweiligen Si-Nachbarn einget (siehe Abb. 5.9). Die anderen vier SiN-Bindungen haben eine Länge von 1.76 Å. Die Bin-

**Abbildung 5.9:** SiN-Bindungslängen der Konformere 1 bis 10 innerhalb des 6er-Rings in Å.

dungslängen bei 9 und 10 weichen in wenigen Fällen etwas ab (1.75 Å statt 1.76 Å), je nach Verzerrung des Rings und Anordnung der Methylgruppen am Ring selbst.

Die Koordinationszahlen ergeben sich allein aus der vorgeschlagenen Struktur in Abb. 5.4, und sind hier nur der Vollständigkeit halber in Tab. 5.7 angegeben (Definition einer Bindung siehe Anhang C).

Tabelle 5.7: Koordinationszahlen des 6er-Ring-Modells von NCP 200.

	k_{SiN}	k_{SiC}	k_{SiH}	k_{NSi}	k_{NH}	k_{CSi}	k_{CH}	k_{HSi}	k_{HN}	k_{HC}
1-9	2.33	0.83	0.83	2.33	0.67	1.00	3.00	0.21	0.17	0.62

Es ist aber möglich, durch eine weitere Betrachtung bzw. andere Zuordnung der Konformere die Anzahl der möglichen Strukturen in gewissem Sinne weiter zu reduzieren. Wie anfangs schon erwähnt, gibt es insgesamt 16 Möglichkeiten, die fünf Methylgruppen an den beiden Ringen in Abb. 5.4 anzuordnen. Diese sind in Abb. 5.10 schematisch dargestellt. Dabei sind wiederum die beiden Ringe aus Abb. 5.4 gezeigt, mit derselben Anordnung der Atome im 6er-Ring wie dort (siehe erste Figur in Abb. 5.10). Die Striche an den 6er-Ringen stehen für die Bindung der Methylgruppen an den Ring, wobei diese von der Ringebene aus gesehen nach oben oder nach unten ausgerichtet sein können. Der Einfachheit halber sind die Verdrehungen der Ringe zueinander nicht berücksichtigt, die Blickrichtung ist jeweils

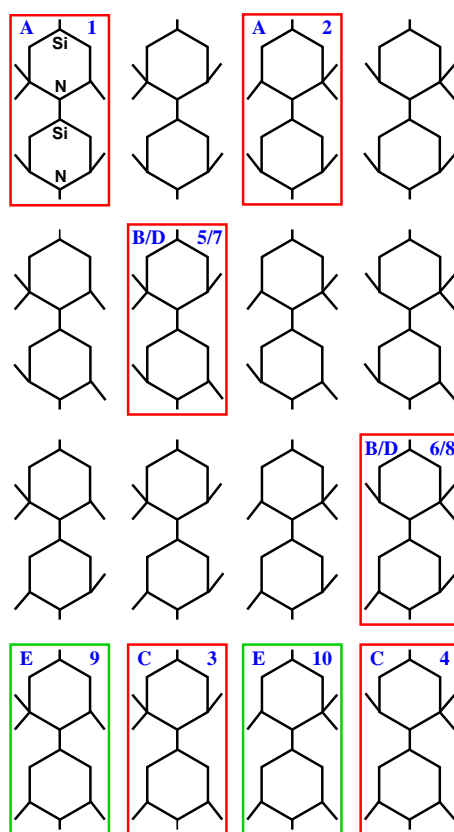


Abbildung 5.10: Zuordnung der verschiedenen Konformertypen bzw. Konformere zur schematischen Darstellung der möglichen Anbindungen der CH_3 -Gruppen an die beiden 6er-Ringelemente aus Abb. 5.4. Die Striche an den Ringen geben die Ausrichtung der Methylgruppe nach oben oder nach unten von der Ringebene aus an. Verdrehungen der Ringe zueinander sind nicht berücksichtigt, Blickrichtung ist jeweils von außerhalb der Gesamtstruktur auf den 6er-Ring. Bevorzugte Strukturen sind rot (Si-N äquatorial, N-Si axial) bzw. grün umrandet (Si-N axial, N-Si äquatorial).

von außerhalb des gesamten Rings auf den jeweiligen 6er-Ring. Ordnet man diesen 16 möglichen Strukturen nun die fünf gefundenen Typen A bis E zu, so ergibt sich folgendes:

Die beiden dem Typ A zugeordneten Konformere sind offensichtlich symmetrisch bezüglich einer Spiegelebene senkrecht zu den 6er-Ringebenen. Betrachtet man unter diesem Gesichtspunkt auch die tatsächlichen, dreidimensionalen Strukturen 1 und 2 aus Abb 5.6, so zeigt sich, daß die Spiegelsymmetrie nicht nur für die vereinfachte schematische Darstellung, sondern tatsächlich auch für die beiden dreidimensionalen Strukturen gilt, d.h. auch unter Berücksichtigung der Verkippung der 6er-Ringe zueinander. Hier gilt dann Spiegelsymmetrie bezüglich einer Ebene senkrecht zu der Ebene des Gesamtrings (siehe Abb 5.11). Damit sind die Konformere 1 und 2 gleichwertig, da sie durch Spiegelung ineinander übergehen und folglich strukturell identisch sind.

Dasselbe gilt für die Konformere der Typen B, C und D, d.h. die Strukturen 3 und 4 aus Abb 5.6 sind identisch, genauso wie 5 und 6 in Abb 5.7 und 7 und 8. Man

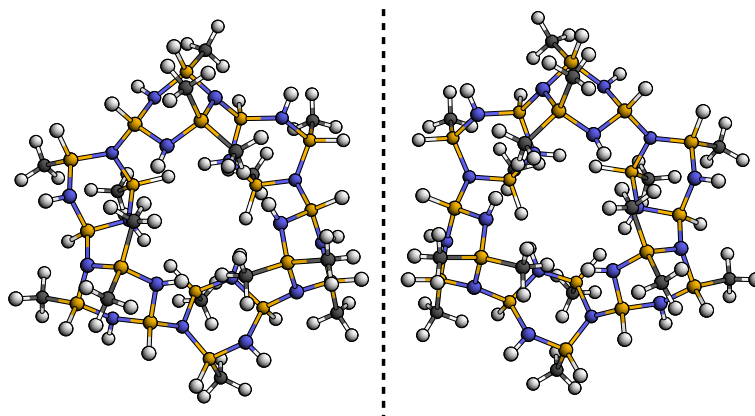


Abbildung 5.11: Konformer 1 vom Typ A (links) und sein Spiegelbild Konformer 2 vom Typ A (rechts). Es ist deutlich zu sehen, daß 2 durch Spiegelung an einer Ebene senkrecht zu der Ebene des Gesamtrings in Struktur 1 übergeht, beide also strukturell identisch sind.

könnte meinen, daß dann auch die Typen **B** und **D**, also die Konformere 5 bis 8 identisch sein sollten, dies ist aber nicht der Fall, da sich Typ **B** und **D** noch durch die Verkippung der 6er-Ringe zueinander unterscheiden (siehe Abb 5.7). Auch für die beiden Konformere mit axialer SiN-Bindung bzw. äquatorialer NSi-Bindung (9 und 10 vom Typ E) zeigt sich dasselbe, d.h. auch die beiden grün umrandete Strukturen gehen durch Spiegelung ineinander über und sind somit strukturell identisch (siehe Abb. 5.10). Dies ist damit die *einzig*e favorisierte Struktur mit axialen SiN-Bindungen und äquatorialen NSi-Bindungen, während im anderen Fall zumindest vier verschiedene Konformere als gleichwertig einzustufen sind. Damit reduziert sich die Anzahl bevorzugter Konformere auf insgesamt fünf Stück.

Es fällt noch eine Besonderheit der Strukturen vom Typ **A** bis **D** auf. Bei allen diesen Konformeren liegen alle NH-Bindungen an den 6er-Ringen in der Ebene dieses jeweiligen 6er-Rings, sind also parallel zu dieser Ebene. Ist dies nicht der Fall, d.h. sind die NH-Bindungen senkrecht zur 6er-Ringebene ausgerichtet, so führt dies zu Konformationen, welche wesentlich energetisch ungünstiger sind. In Abb. 5.12 ist Struktur 5 mit parallelen NH-Bindungen im Vergleich mit einer ansonsten äquivalenten Struktur (ebenfalls Typ **B**) mit senkrechten NH-Bindungen dargestellt. Die Unterschiede in der Orientierung der NH-Bindungen sind deutlich zu sehen. Offensichtlich führt die senkrechte Ausrichtung der NH-Bindungen zu einer leicht anderen Anordnung der Methylgruppen der 6er-Ringe. Dies resultiert in einer geringen Abweichung von der Armchair-Struktur und einer ungünstigeren Verkippung der Ringe zueinander, und somit zu einer wesentlich energetisch höheren, also ungünstigeren Struktur. Der Unterschied in der Gesamtenergie liegt bei den beiden hier gezeigten Strukturen bei ca. 700 meV, ist also ein deutliches Zeichen für die Bevorzugung der parallel ausgerichteten NH-Bindungen. Dies zeigt sich auch bei weiteren Vergleichen von Strukturen mit unterschiedlichen NH-Bindungen.

Bei den Strukturen 9 und 10 vom Typ E mit axialen SiN-Bindungen und äquatorialen NSi-Bindungen hingegen tritt eine gemischte Ausrichtung der NH-Bindungen auf. Es finden sich sowohl parallel zur 6er-Ringebene als auch senkrecht zu dieser Ebene orientierte Bindungen. Der Grund dafür ist in der völlig anderen Orientierung der

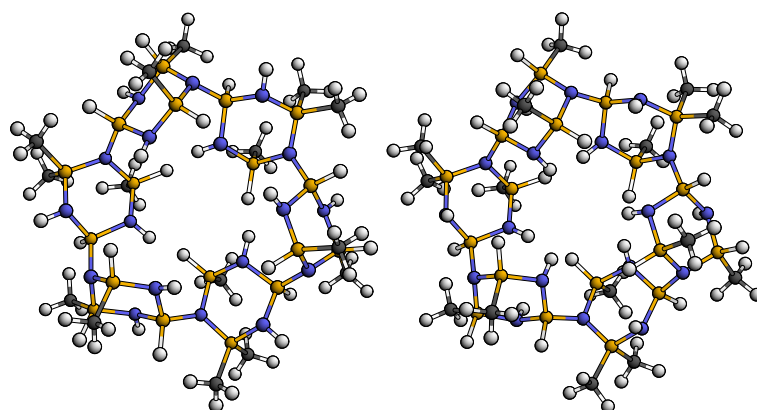


Abbildung 5.12: Konformer 5 vom Typ **B** mit zum 6er-Ring parallelen NH-Bindungen (links) im Vergleich zu einer ansonsten äquivalenten Struktur vom Typ **B**, aber mit zum 6er-Ring senkrechten NH-Bindungen (rechts).

6er-Ringe zueinander zu suchen, welche durch die Art der SiN-Bindungen zwischen den Ringen bedingt ist.

5.2.1.2 Verschiedene Basiselemente

Bisher wurden nur Ringstrukturen betrachtet, die sich aus 3 identischen der in Abb. 5.4 und 5.10 gezeigten Doppelringelemente zusammensetzen. Dies geschah aus den schon oben angeführten technischen Gründen.

Um aber zumindest eine Tendenz angeben zu können, wurden ausgehend von der Struktur 1 in Abb 5.6 Konformationen erzeugt, die sich nur durch die Anordnung der Methylgruppen an einem oder auch mehreren 6er-Ringen von der Struktur 1 unterscheiden. Die beiden Strukturen in Abb. 5.13 unterscheiden sich nur durch

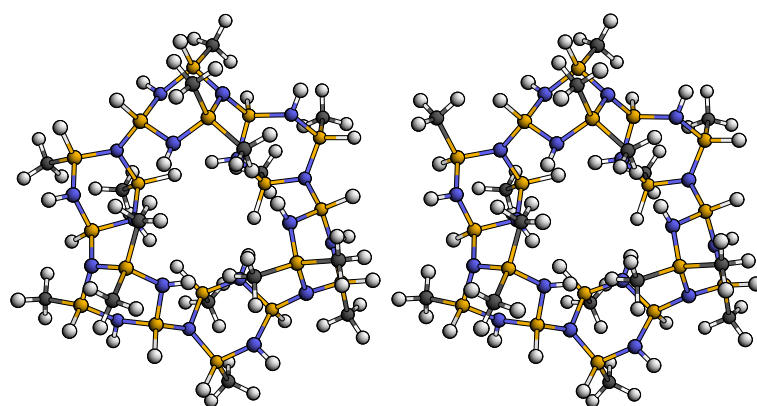


Abbildung 5.13: Konformer 1 vom Typ **A** (links) im Vergleich zu der leicht modifizierten Struktur 1 (rechts). Bei der rechten Struktur wurde lediglich eine Methylgruppe an einem 6er-Ring mit zwei CH_3 -Gruppen mit der SiH-Bindung getauscht, so daß sie von der 6er-Ringebene aus nun nach unten statt nach oben ausgerichtet ist (6er-Ring links oben).

die Ausrichtung der einen Methylgruppe am 6er-Ring links oben. Bei dem ursprünglichen Konformer **1** ist diese nach oben ausgerichtet (siehe Abb. 5.10) und alle drei Doppelringelemente sind identisch, während die CH₃-Gruppe bei der rechten Struktur nach unten orientiert ist und somit die drei Ringelemente nicht mehr identisch sind. Diese Änderung schlägt sich allerdings nicht besonders stark nieder, der Unterschied in der Gesamtenergie beträgt nur 25 meV. Innerhalb der zugrundegelegten Ungenauigkeit sind diese beiden Strukturen folglich energetisch ununterschiedbar.

Auch bei einer weiteren Veränderung, d.h. bei Umplazieren einer weiteren CH₃-Gruppe, wird die Gesamtenergie kaum beeinflusst. Abb. 5.14 zeigt Konformer **1** im Vergleich mit so einer Struktur, die denselben Unterschied wie die in Abb. 5.13 aufweist, und bei der zudem noch am folgenden 6er-Ring mit drei Methylgruppen eine CH₃-Gruppe mit einer SiH-Bindung vertauscht wurde (6er-Ring links unten). Der energetische Unterschied dieser Struktur zum Konformer **1** beträgt nur 16 meV,

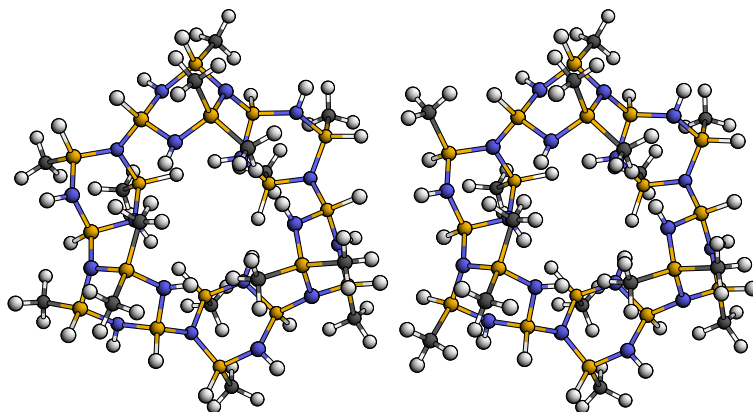


Abbildung 5.14: Konformer **1** vom Typ A (links) im Vergleich zu der leicht modifizierten Struktur **1** (rechts). Bei der rechten Struktur wurde eine Methylgruppe an einem 6er-Ring mit zwei CH₃-Gruppen wie in Abb. 5.13 getauscht (6er-Ring links oben), und eine weitere am nächsten 6er-Ring mit drei CH₃-Gruppen (6er-Ring links unten).

womit beide wiederum energetisch ununterschiedbar sind, also keine der beiden bevorzugt wird. Das bedeutet, daß Strukturen, bei denen zumindest zwei Doppelringelemente bzw. vier 6er-Ringe identisch sind, energetisch begünstigt werden.

Dies ändert sich allerdings, sobald eine weitere Vertauschung einer CH₃-Gruppe durchgeführt wird. In Abb. 5.15 ist eine solche Struktur im Vergleich mit dem Konformer **1** zu sehen. Hier sind die schon besprochenen Modifikationen wie in Abb. 5.14 durchgeführt worden, und zusätzlich wurde an dem folgenden 6er-Ring mit zwei CH₃-Gruppen eine weitere Vertauschung vorgenommen. Die beiden Strukturen unterscheiden sich nun deutlicher voneinander, denn nun sind alle drei Doppelringelemente bei der rechten Struktur unterschiedlich, was sich auch in der Energetik niederschlägt: die rechte Struktur liegt 65 meV höher als die Struktur **1** und ist somit definitiv ungünstiger während Konformer **1** bevorzugt wird.

Bei weiteren Modifikationen zeigt sich, daß die so erzeugten Strukturen sich deutlich von den energetisch günstigeren unterscheiden. Die in Abb. 5.16 dargestellte rechte Struktur ist ausgehend von der rechten Struktur in Abb. 5.15 unter Umpla-

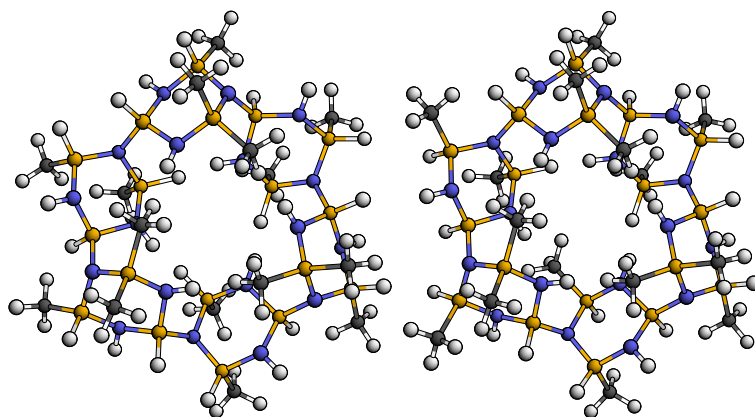


Abbildung 5.15: Konformer 1 vom Typ A (links) im Vergleich zu der stark modifizierten Struktur 1 (rechts). Bei der rechten Struktur wurden die Modifikationen wie bei der Struktur in Abb. 5.14 durchgeführt, und zudem eine weitere am nächsten 6er-Ring mit zwei CH_3 -Gruppen (6er-Ring unten).

zierung einer weiteren CH_3 -Gruppe am nachfolgenden 6er-Ring mit drei Methylgruppen erzeugt. Damit sind bei dieser Struktur nun insgesamt vier Methylgruppen vertauscht und auch hier sind alle drei Doppelringelemente unterschiedlich. Berechnung der Gesamtenergie zeigt dasselbe Resultat wie schon bei der Struktur davor: 65 meV liegen zwischen Konformer 1 und dieser modifizierten Struktur.

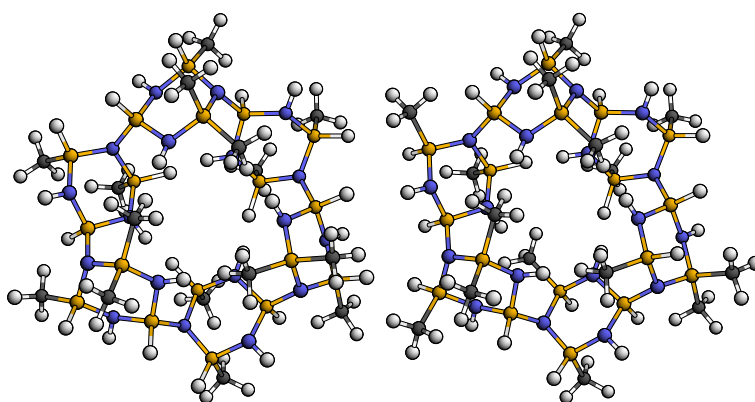


Abbildung 5.16: Konformer 1 vom Typ A (links) im Vergleich zu der stark modifizierten Struktur 1 (rechts). Bei der rechten Struktur wurden die Modifikationen wie bei der Struktur in Abb. 5.15 durchgeführt, und zudem eine weitere am folgenden 6er-Ring mit drei CH_3 -Gruppen (6er-Ring rechts unten).

Damit zeigt sich deutlich, daß Strukturen mit einer höheren Anzahl identischer Doppelringelemente (drei oder zwei) bzw. mit einer höheren Anzahl identischer 6er-Ringe (3x2, 1x3 und 1x2, oder 2x2) bei den Typen A bis D bevorzugt werden. Konformere, welche in dieser Beziehung zu unsymmetrisch sind, sind hingegen energetisch benachteiligt, und es finden sich keine energetisch günstigeren Strukturen als die schon vorgestellten symmetrischen mit drei gleichen Doppelringelementen. Diese Aussagen finden sich auch bei weiteren Vergleichen mit modifizierten

Strukturen bestätigt.

Bei der Struktur **9** bzw. **10** vom Typ **E** mit axialen SiN-Bindungen und äquatorialen NSi-Bindungen ist die Einschränkung sogar noch stärker. Schon bei Modifikation nur eines 6er-Ringes finden sich weitere energetisch günstige Strukturen, aber auch Strukturen, die wesentlich ungünstiger sind, also weit mehr als 50 meV Energiedifferenz zur Konformation mit drei identischen Ringen aufweisen. Bei zwei oder mehr modifizierten 6er-Ringen ergeben sich nur ungünstigere Strukturen.

Zudem führt, wie schon gezeigt, die Ausrichtung der NH-Bindungen parallel zur Ebene der 6er-Ringe bei den Typen **A** bis **D** zu einer wesentlich energetisch günstigeren Struktur. Der Unterschied in der Gesamtenergie liegt hier bei ca. 700 meV, und ist damit ein deutliches Zeichen für die Bevorzugung der parallel ausgerichteten NH-Bindungen. Beim Typ **E** hingegen treten immer sowohl parallel als auch senkrecht ausgerichtete NH-Bindungen auf.

Trotz dieser Einschränkungen bleibt noch immer eine sehr große Anzahl möglicher Strukturen für das 6er-Ring-Modell des NCP 200, da nicht nur Strukturen mit drei identischen Doppelringelementen, sondern auch mit ein bzw. zwei unterschiedlichen 6er-Ringen bevorzugt werden.

5.2.2 Das 8er-Ring-Modell

Parallel zu dem bisher diskutierten Strukturvorschlag für das NCP 200 mit 6er-Ringen existiert ein weiterer, aus experimentellen Daten abgeleiteter Vorschlag. In Abb. 5.17 ist die mögliche Synthese dieses Prekursorpolymers dargestellt [96]. Mit 10 Mol Cyclomethylsilazan (CMS) und 6 Mol Tetramethyldisilazan (TMDS) – also einem Molverhältnis von 5:3 – erhält man ein Mol des gesuchten Polymers NCP 200. Dieses setzt sich aus einer kettenartigen Struktur mit vier der abgebildeten Doppelringelemente zusammen ($n = 4$), die jeweils am Anfang und Ende durch die angegebene Endgruppe terminiert werden. Daraus entsteht eine Struktur mit insgesamt 408 Atomen, die im Gegensatz zu dem im Abschnitt 5.2.1 vorgestellten 6er-Ring-Modell aus SiN-8er-Ringen besteht, die über 4er-Ringe verknüpft sind, und eine eher kettenartige Form hat.

Aufgrund dieser großen Anzahl von Atomen, der Komplexität der Struktur und den vielen Möglichkeiten, die Methylgruppen anzuordnen, ist es allein aus den in Abschnitt 5.2.1 erwähnten Gründen so gut wie unmöglich, die energetisch günstigste Konformation zu bestimmen. Um aber zumindest eine Vorstellung von der allgemeinen räumlichen Struktur des Polymers zu bekommen, wurden einige Strukturen mit vier identischen Doppelringelementen erzeugt und optimiert. Dabei finden sich z.B. die in Abb. 5.18 gezeigten Strukturen. Der besseren Übersicht wegen ist jede Struktur dort auch noch einmal ohne die Wasserstoffatome dargestellt.

Das Polymer bildet eine langgestreckte Kette, wobei die Ebenen der 8er-Ringe entlang der Kette orientiert und alle ungefähr zueinander parallel sind. Die Ebenen der 4er-Ringe sind zu denen der 8er-Ringe stark geneigt, was dazu führt, daß bei zwei aufeinanderfolgenden 8er-Ringebenen die eine ca. 1.7 Å höher bzw. tiefer liegt als die andere. Dadurch, daß dies abwechselnd auftritt, ergibt sich die gezeigte, sehr lineare Struktur.

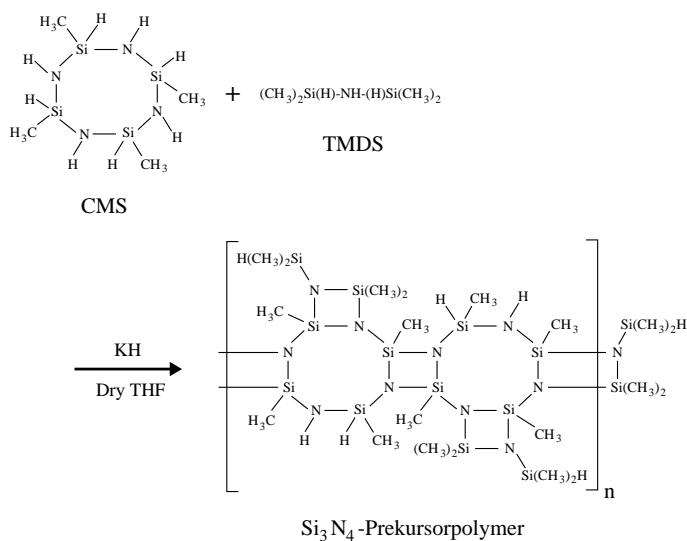


Abbildung 5.17: Synthese eines Si₃N₄-Prekursorpolymers aus Cyclomethylsilazan (CMS) und Tetramethyldisilazan (TMDS) unter Verwendung von Kaliumhydrid (KH) und Tetrahydrofuran (THF)[96]. In der Abbildung ist ein Kettenelement des Polymers mit zwei SiN-8er-Ringen und einer Endgruppe gezeigt. Bei Verwendung eines Molverhältnisses von 5:3 von CMS und TMDS ergibt sich das NCP 200-Polymer, d.h. dieses besteht aus einer kettenartigen Struktur mit vier dieser 8er-Doppelringelemente und jeweils einer Endgruppe am Anfang und Ende (insgesamt 408 Atome).

Die mittleren Bindungslängen in Tab. 5.8 für diese Strukturen unterscheiden sich kaum von denen des 6er-Ringmodells (siehe Tab. 5.5). Allerdings treten hier auf-

Tabelle 5.8: Mittlere Bindungslängen [\AA] des 8er-Ring-Modells von NCP 200.

R_{SiN}	R_{SiC}	R_{SiH}	R_{NH}	R_{CH}
1.76 ± 0.02	1.95 ± 0.01	1.49 ± 0.00	1.08 ± 0.00	1.13 ± 0.00

grund der Ringgröße und der verschiedenen SiN-Bindungen eine größere Zahl unterschiedlicher Bindungslängen auf, die aber alle zwischen 1.72 \AA und 1.80 \AA liegen, so daß die mittlere Abweichung ebenfalls gering ist.

Betrachtet man die Winkel in Tab. 5.9, so fällt auf, daß θ_{NSiN} hier kleiner ist. Das liegt daran, daß zwar die meisten Silizium- und Stickstoffatome 8er-Ringe bilden, somit also einen größeren Winkel als in den 6er-Ringen einschließen, zusätzlich aber noch die 4er-Ringe mit einem wesentlich kleineren Winkel von etwas unter 90° dazukommen. Dies erklärt auch die starke mittlere Schwankung dieses Wertes. Dasselbe gilt analog für θ_{SiNSi} .

Tabelle 5.9: Mittlere Bindungswinkel [$^\circ$] des 8er-Ring-Modells von NCP 200.

θ_{NSiN}	θ_{NSiC}	θ_{CSiC}	θ_{SiNSi}
102.9 ± 14.5	113.0 ± 2.8	110.0 ± 1.7	115.8 ± 14.3

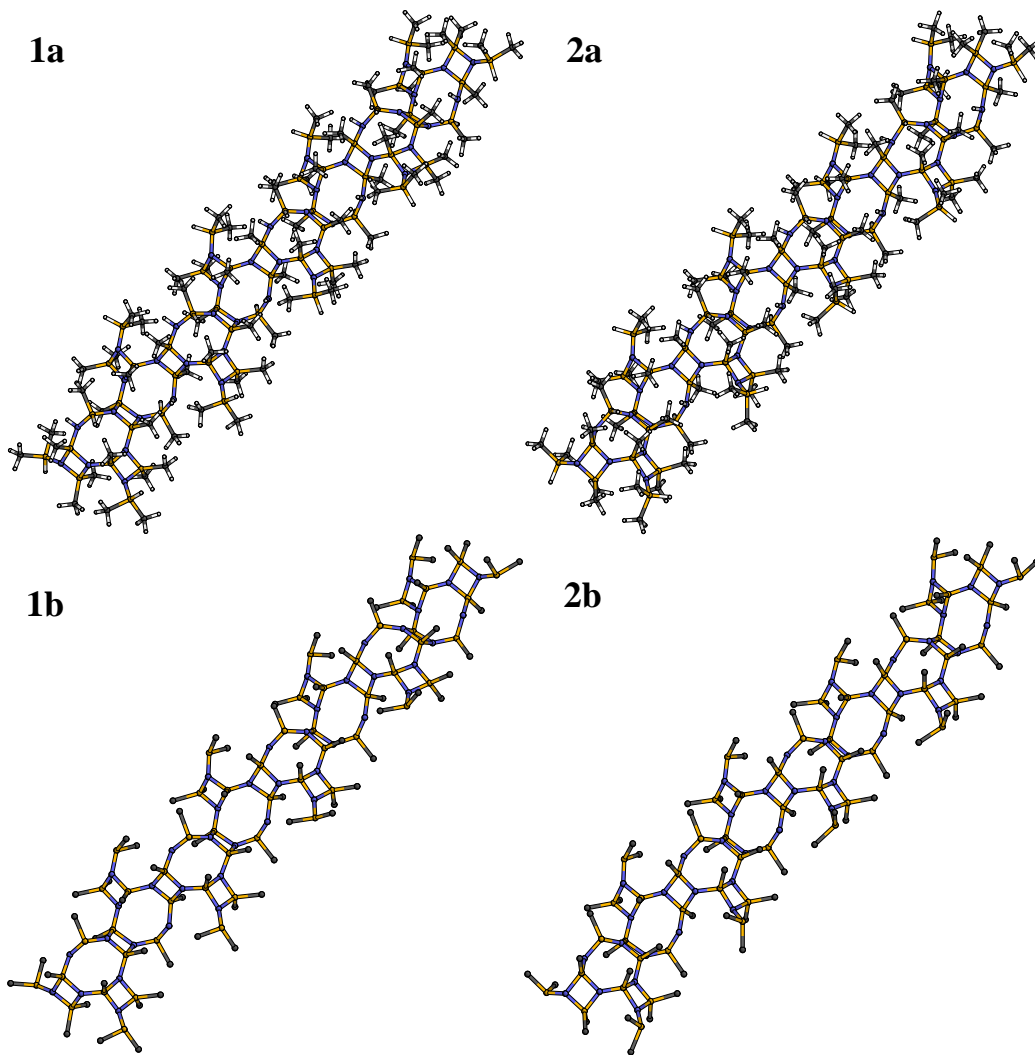


Abbildung 5.18: Die langgestreckten und energetisch günstigeren Konformationen des Polymers NCP 200 mit 8er-Ring-Struktur mit H-Atomen (a) und ohne H-Atome (b) (Si: gold, C: grau, N: blau, H: weiß).

Die Koordinationszahlen ergeben sich wiederum aus der vorgeschlagenen Struktur in Abb. 5.17, und sind in Tab. 5.10 angegeben. Hier zeigen sich im Vergleich zu Tab. 5.7 geringe Abweichungen von ca. 0.5 bei k_{SiC} , k_{SiH} , k_{NSi} und k_{NH} .

Tabelle 5.10: Koordinationszahlen des 8er-Ring-Modells von NCP 200.

k_{SiN}	k_{SiC}	k_{SiH}	k_{NSi}	k_{NH}	k_{CSi}	k_{CH}	k_{HSi}	k_{HN}	k_{HC}
2.27	1.38	0.35	2.81	0.19	1.00	3.00	0.07	0.03	0.89

Zwei weitere mögliche Konformere sind in Abb. 5.19 gezeigt. Der besseren Übersicht wegen sind die Strukturen auch hier nochmal ohne die Wasserstoffatome dargestellt. Der Unterschied zu den vorherigen Strukturen ist offensichtlich. Statt eine

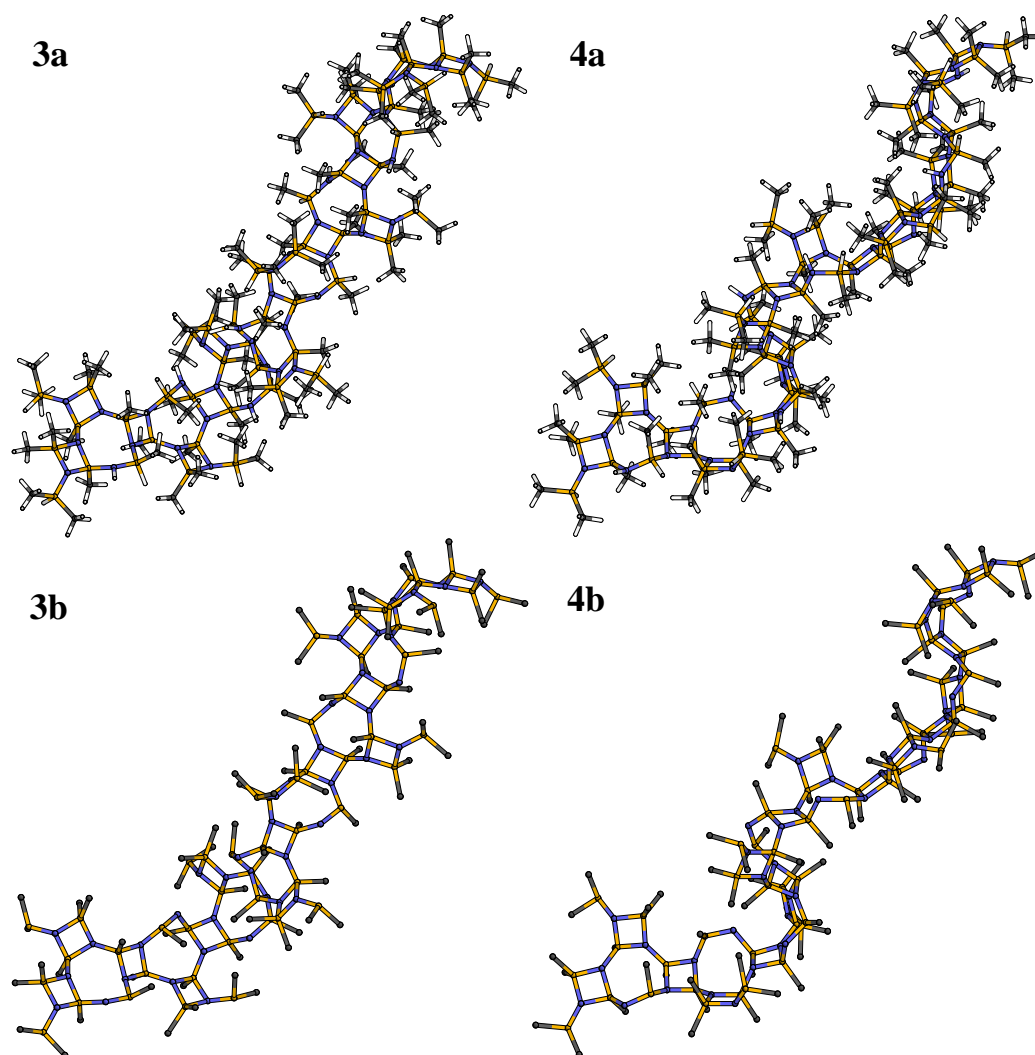


Abbildung 5.19: Die energetisch ungünstigeren Konformationen des Polymers NCP 200 mit 8er-Ring-Struktur mit mit H-Atomen (a) und ohne H-Atome (b) (Si: gold, C: grau, N: blau, H: weiß).

langgestreckte Kette zu bilden, sind diese Konformere stark gekrümmt, zum einen durch eine stärkere Verzerrung der 8er-Ringe, zum anderen durch verschiedene Ausrichtungen der 4er-Ringe zu den 8er-Ringebenen. Mittlere Bindungslängen, -winkel und Koordinationszahlen sind allerdings mit denen der ersten beiden Modelle 1 und 2 identisch.

Berechnung der Gesamtenergien zeigt, daß die beiden fast linearen Konformere 1 und 2 energetisch gleich sind (7 meV Differenz), während sie gegenüber der gekrümmten Struktur 3 um ca. 570 meV günstiger sind. Das andere gekrümmte Polymer 4 liegt energetisch sogar noch einmal ca. 170 meV höher als das gekrümmte Konformer 3, ist also noch unwahrscheinlicher. Damit läßt sich zwar keine Aussage über eine energetisch günstigste Konformation sagen, zumindest aber scheinen langgestreckte, eher lineare Strukturen für dieses Modell bevorzugt zu werden.

5.2.3 Infrarotspektren

Für beide Modelle läßt sich also eine energetisch günstigste Konformation definitiv nicht angeben bzw. es ist aus den schon in Abschnitt 5.2.1 und 5.2.2 genannten Gründen nicht machbar, alle möglichen günstigen Konformationen zu bestimmen. Dies war aber auch nicht unbedingt die Absicht bzw. notwendig, womit sich dieses Ergebnis relativiert. Ziel der Untersuchung war es nämlich, herauszufinden, welcher der beiden vorgestellten Strukturvorschläge der wirklichen Struktur des NCP 200 entsprechen könnte, d.h., im Vergleich mit den experimentellen Daten wie IR und NMR von Bill et al. [15] beide Modelle zu bewerten. Dies ist immer noch möglich, da sich die Konformere der einzelnen Strukturvorschläge strukturell nur sehr wenig voneinander unterscheiden, nämlich nur bis auf die Anordnung der Methylgruppen, und somit ihre IR-Spektren fast identisch sein sollten. Der prinzipielle Aufbau der beiden Strukturvorschläge hingegen ist sehr unterschiedlich, so daß hier durchaus die Möglichkeit bestehen könnte, zwischen diesen zu unterscheiden.

Um die Strukturen in diesem Sinne bewerten zu können, wurden mit *dylax* deren Infrarotspektren berechnet und mit den experimentell an NCP 200-Pulver gemessenen Spektren von Bill et al. [15] in Abb. 5.20 verglichen. In der Abbildung sind die experimentellen IR-Spektren des Polymers für verschiedene Temperaturen angegeben, hier interessiert aber nur das unterste Spektrum. Die Signale des Absorptionsspektrums wurden in Abb. 5.20 den entsprechenden Bindungen zugeordnet. Bei 3405 cm^{-1} tritt die Schwingung kurzer NH-Bindungen auf, die Peaks bei 2960 cm^{-1} und 2910 cm^{-1} werden CH zugeschrieben und bei 2130 cm^{-1} liegt die SiH-Schwingung [97]. Des weiteren treten Absorptionen bei 1405 cm^{-1} und 1265 cm^{-1} (SiC-H), bei 1180 cm^{-1} (Si₂N-H) und bei 1035 cm^{-1} durch Si-CH₂-Si-Strukturelemente auf.

Die letztere Art von Anordnungen ist aber in beiden Strukturvorschlägen gar nicht vorhanden. Das Auftreten dieser Absorption und damit das Vorhandensein dieses Signals wird durch eine geringe Anzahl von CH₂-Brücken erklärt, die die Polymere untereinander vernetzen. Damit stellt sich wiederum die Frage der Vergleichbarkeit von experimentellen und berechneten Daten. Die IR-Spektren im Experiment wurden an Pulverproben aufgenommen, bei denen eine sehr große Anzahl von Polymeren in beliebiger Orientierung zu einem Pulver komprimiert werden, während die Berechnungen nur für exakt ein Polymer durchgeführt wurden. Dies ist beim Vergleich der Spektren auf jeden Fall zu berücksichtigen.

Es zeigt sich, wie schon vermutet, daß jeweils die IR-Spektren der verschiedenen Konformere der einzelnen Modelle kaum voneinander abweichen. Aus diesem Grund sind hier für den Vergleich nur das IR-Spektrum des Konformers **1** des 6er-Ring-Modells (siehe Abb. 5.6) und das der fast linearen Struktur des 8er-Ring-Modells (siehe Abb. 5.18) in Abb. 5.20 dargestellt. Die Spektren weiterer energetisch günstigster Konformere finden sich in Anhang B.1.

Auf den ersten Blick scheinen diese beiden Spektren und das experimentelle Spektrum in Abb. 5.20 grundverschieden zu sein. Bei dem Spektrum des 6er-Ring-Modells tritt die NH-Schwingung bei 3800 cm^{-1} , beim 8er-Ring-Modell bei 3700 cm^{-1} auf, beide sind also wesentlich größer als im Experiment. Für die CH-Bindung hingegen sind die Positionen der Peaks nur leicht ($50\text{--}100\text{ cm}^{-1}$) zu größeren Wellenzahlen hin verschoben, wohingegen die Schwingung der SiH-Bindung

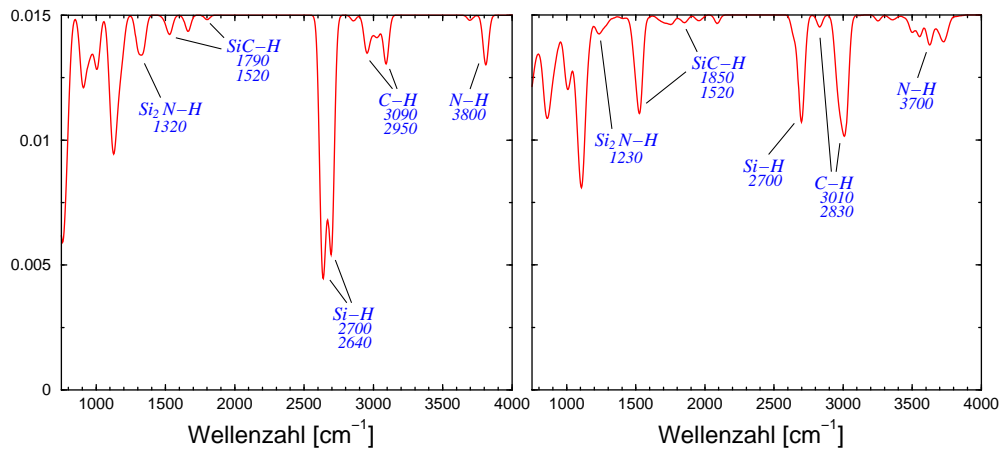
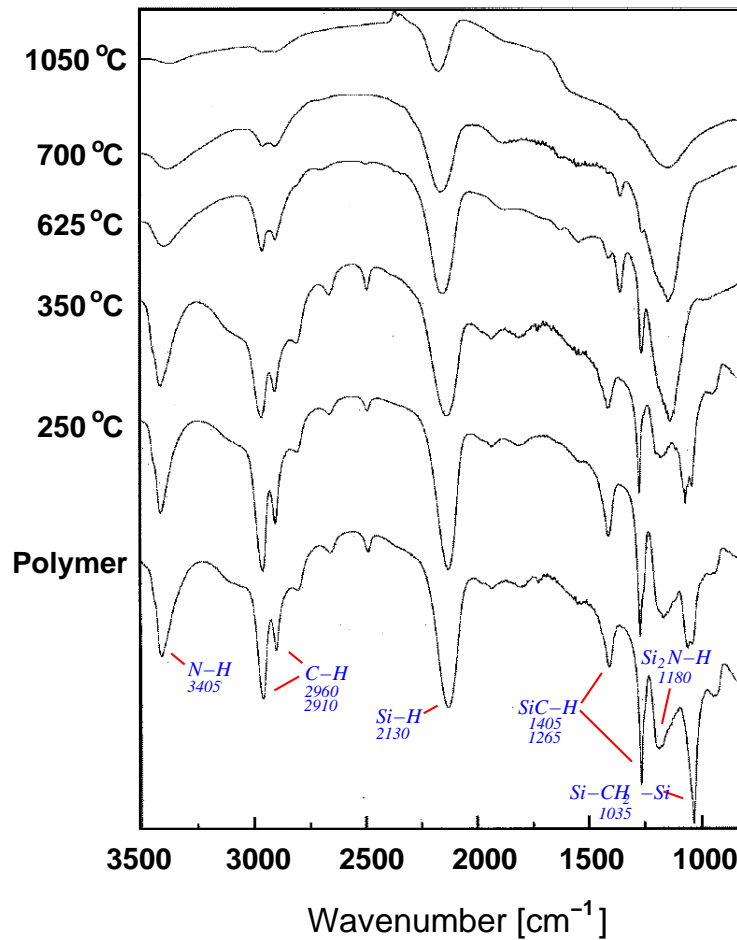


Abbildung 5.20: Infrarotspektrum des NCP 200 nach Bill et al. [15] (oben), des Konformers **1** vom Typ **A** des 6er-Ring-Modells (siehe Abb. 5.6) (links unten) und der fast linearen Struktur des 8er-Ring-Modells (siehe Abb. 5.18) (rechts unten). Die berechneten Spektren wurden zur Anpassung an die experimentellen Bedingungen gaußverbreitert (Gaußbreite 100 cm^{-1}), die Intensitäten sind in willkürlichen Einheiten angegeben.

wiederum um ca. 550 cm^{-1} höher liegt. Dieselbe Verschiebung zu höheren Wellenzahlen tritt auch für die SiC-H- und Si₂N-H-Strukturen auf. Diejenige für Si-CH₂-Si ist aus den oben schon erwähnten Gründen im Spektrum nicht vorhanden. Abgesehen davon weichen die Intensitäten der einzelnen Peaks stark von denen im Experiment ab. Damit treten offensichtlich große Abweichungen auf.

Die Zuordnung der Bindungen zu den entsprechenden Wellenzahlen ist aber korrekt und erfolgte zum einen mit Hilfe der nach Atomsorten aufgelösten Schwingungsspektren, die ebenfalls mit `dylax` berechnet wurden, und zum anderen anhand von IR-Testrechnungen an ausgewählten Molekülen (siehe Anhang B.2). Damit konnten die angegebenen Signale identifiziert werden. Die Signale unterhalb von ca. 1250 cm^{-1} konnten allerdings aufgrund der dort auftretenden starken Überlagerung von Beiträgen verschiedener Atomsorten nicht eindeutig zugeordnet werden.

Hinsichtlich des Vergleichs mit den experimentellen Daten müssen aber, wie schon angedeutet, vier Effekte mit in Betracht gezogen werden:

- Zum einen ist bekannt, daß bei der Berechnung der Schwingungsspektren mit der DFTB-Methode eine **Verschiebung zu größeren Wellenzahlen** hin auftritt. Beim Vergleich von IR-Spektren zweier gleicher Systeme wie z.B. Molekülen oder Festkörpern kann diese Verschiebung bestimmt und korrigiert werden. Hier werden aber IR-Spektren, die aus einer Messung an Proben stammen, bei denen eine sehr große Anzahl von Polymeren in beliebiger Orientierung zu einem Pulver komprimiert wurden, mit Spektren aus Berechnungen für genau ein Polymer verglichen, womit die Korrektur nicht möglich ist. Diese Verschiebung kann ohne weiteres im Bereich von 100 cm^{-1} bis 200 cm^{-1} liegen.
- Zum anderen ist ein typischer Effekt, daß bei Festkörpern oder Pulvern aus Polymeren Wasserstoffbrückenbildungen zwischen diesen Polymeren auftreten können, was zu einer Dehnung der entsprechenden Bindungen führt. Daraus resultiert für die zugehörigen Signale eine **Verschiebung zu kleineren Wellenzahlen** hin. Diese kann durchaus mehrere 100 cm^{-1} betragen. Zudem kann dies zu **Aufspaltungen von Signalen** führen, da sich durch die H-Brücken Bindungsumgebungen leicht verändern.
- Desweiteren sind aufgrund der im Pulver beliebig angeordneten großen Anzahl von Polymeren die **Intensitäten nicht vergleichbar** mit denen des einzelnen Polymers. Die beliebige Orientierung hat in dieser Beziehung einen nicht vorhersagbaren Einfluß auf die Absorption der einfallenden IR-Strahlung.
- Schließlich können in Festkörpern oder Pulvern aus Polymeren Verknüpfungen zwischen den einzelnen Polymeren auftreten, wie z.B. die schon erwähnten Si-CH₂-Si-Brücken, die im Experiment beobachtet werden. Dies führt zu **zusätzlichen Signalen im IR-Spektrum**, die beim einzelnen Polymer nicht auftreten, und unter Umständen zu **Aufspaltungen schon vorhandener Peaks**, da sich lokale Umgebungen leicht ändern.

Unter Berücksichtigung dieser Aspekte relativiert sich die zunächst gemachte Aussage, daß die berechneten Spektren und das experimentelle Spektrum keine Übereinstimmungen aufweisen. Die in Abb. 5.20 gekennzeichneten Peaks lassen sich damit den entsprechenden Signalen im experimentell bestimmten Spektrum zuordnen. Die NH-Schwingungen bei 3800 bzw. 3700 cm^{-1} entsprechen derjenigen im Experiment bei 3405 cm^{-1} , die Signale der CH-Schwingungen (experimentell bei 2960 und 2910 cm^{-1}) sind nur leicht verschoben und liegen bei den berechneten Spektren bei 3090 und 2950 cm^{-1} bzw. bei 3010 und 2830 cm^{-1} . Die SiH-Peaks bei 2700 cm^{-1} entsprechen somit demjenigen bei 2130 cm^{-1} im Experiment, und weisen damit die stärkste Verschiebung auf. Entsprechend kann man nun auch die SiC-H-Schwingungen bei ca. 1800 und 1500 cm^{-1} den experimentell gemessenen bei 1405 und 1265 cm^{-1} zuordnen, und die Si₂N-H-Signale bei 1320 bzw. 1230 cm^{-1} dem bei 1180 cm^{-1} .

Die Intensitäten zwischen Experiment und Berechnungen sind wie schon erwähnt nicht vergleichbar, die der beiden berechneten Spektren können hingegen verglichen werden. Hier zeigt sich, daß die Intensitäten der Peaks von NH und Si₂N-H für das 8er-Ring-Modell geringer sind als die des 6er-Ring-Modells. Dies ist in Übereinstimmung mit der Anzahl der NH-Bindungen in den Modellen (12 beim 6er-Ring-Modell, 8 beim 8er). Auch die wesentlich größere Anzahl von Methylgruppen des 8er-Ring-Modells zeigt sich deutlich im Intensitätsunterschied der CH-Signale.

Insgesamt betrachtet wäre es also zumindest möglich, daß eines der beiden Modelle der tatsächlichen Struktur des NCP 200-Polymers entspricht. Das Problem ist aber, daß das IR-Spektrum offensichtlich von den Bindungen der Atomsorten Si, C und N mit Wasserstoff dominiert wird. Diese treten, wie im letzten Abschnitt erläutert, in den Spektren beider Modelle ebenfalls auf. Durch die verschiedenen Verschiebungseffekte und die Nichtvergleichbarkeit der Intensitäten reicht dies jedoch nicht aus, um eine eindeutige Bewertung der Modelle und somit eine Entscheidung für eines von beiden zu gewährleisten. Vielmehr wäre es nötig, Schwingungen charakteristischer Bindungen zu identifizieren, die nur in dem einen oder anderen Modell auftreten, wie z.B. der Silizium- und Stickstoffatome der Ringe, da ein Charakteristikum gerade die unterschiedlichen Ringgrößen sind. Diese sind im Experiment aber nicht aufgelöst. Somit ist aufgrund der IR-Spektren hier definitiv keine eindeutige Zuordnung der Modelle möglich.

Auch die in der Arbeit von Bill et al. [15] bestimmten NMR-Spektren geben nur beschränkt Aussagen über die auftretenden lokalen Bindungen. Der Kohlenstoff ist im Polymer nur an Silizium und Wasserstoff in der Art Si-CH₃ gebunden, Silizium tritt in den Bindungen SiN₂C₂, SiN₃H und SiN₂CH auf. Das Vorhandensein der Si-CH₃, SiN₂C₂ und SiN₂CH wird von beiden Modellen erfüllt, die SiN₃H-Bindungen sind zunächst nur beim 6er-Ring-Modell vorhanden. Durch Vertauschen eines Wasserstoffs an einem Silizium mit einer Methylgruppe an einem anderen Si-Atom am linken oder rechten Ring ist allerdings auch beim 8er-Ring-Modell eine solche Bindungsumgebung zu erreichen. Dies ist nur eine geringfügige Veränderung und könnte genauso gut eine energetisch günstigste Konformation des 8er-Ring-Modells sein. Damit läßt sich auch durch die NMR-Spektren kein weiterer Hinweis auf die Bevorzugung eines der beiden Modelle geben.

5.2.4 Resultat

Für die beiden Strukturvorschläge für das Polymer NCP 200 läßt sich eine energetisch günstigste Konformation definitiv nicht angeben bzw. es ist aus den schon in Abschnitt 5.2.1 und 5.2.2 genannten Gründen nicht möglich, alle günstigen Konformationen zu bestimmen. Zwar kann die Menge der möglichen günstigsten Konformationen für das 6er-Ring-Modell eingeschränkt werden – bevorzugt sind Strukturen mit einer höheren Anzahl identischer Doppelringelemente (drei oder zwei) bzw. mit einer höheren Anzahl identischer 6er-Ringe (3x2, 1x3 und 1x2, und auch 2x2) und die parallele Ausrichtung der NH-Bindungen zur Ebene der 6er-Ringe ist von Bedeutung – für das 8er-Ring-Modell hingegen kann aber nur der Hinweis auf eine Bevorzugung gestreckter, fast linearer Strukturen gegeben werden.

Die Entscheidung für eines der beiden Modelle als tatsächliche Struktur des NCP 200 gestaltet sich als äußerst schwierig und anhand der aus dem Experiment zur Verfügung stehenden IR- und NMR-Spektren ist keine eindeutige Zuordnung möglich.

Damit bleibt die Frage nach der tatsächlichen Struktur des NCP 200-Polymers weiterhin offen. Das bedeutet, daß das eigentliche Ziel, anhand dieser Strukturaufklärung eindeutige Hinweise auf die Struktur des vorkeramischen Netzwerks und damit auf eine geeignete Startstruktur für das Generieren der amorphen Keramik zu erhalten, **nicht** erreicht wurde.

Die amorphe Keramik

Wie im vorangehenden Kapitel gezeigt, ist es durch die Untersuchung der im Experiment verwendeten Prekursoren nicht möglich, definitiv deren Struktur aufzuklären. Damit fehlt auch die Möglichkeit, einen Einblick in den Vernetzungsvorgang der Prekursorpolymere zum vorkeramischen Netzwerk zu erhalten und einen Hinweis auf die Struktur dieses Netzwerkes selbst zu bekommen, das dann für die Modellierung als Startstruktur für die amorphe Keramik dienen sollte (siehe Abb. 1). Dies ist besonders für das NCP 200 sehr unbefriedigend, da gerade dieses Polymer lange Zeit einer der wichtigsten Prekursoren für die Herstellung von Keramiken verschiedenster Stöchiometrie war [9, 12, 13, 15]. Gerade diese Keramiken sind zudem am besten experimentell charakterisiert, bieten sich also als Referenzsysteme an.

Trotzdem bleibt das Ziel die Aufklärung der Struktur der amorphen Keramik und deren charakteristischen Eigenschaften, für deren Modellierung eine vorkeramische Startstruktur zwingend erforderlich ist. Es bleibt also nur, die wenigen, bekannten Informationen über die Struktur der Prekursoren bei der Erstellung der Startstrukturen mit einfließen zu lassen. Beim Bistrimethylsilylcarbodiimid ist dies die Anordnung der N-C-N-Kette, beim NCP 200 das Vorhandensein der in Abschnitt 5.2 angegebenen Methyl- und Dimethylsilazaneinheiten im Verhältnis 2:1 und das Auftreten ringartiger SiN-Strukturen, deren Größe aber nach wie vor unklar ist.

6.1 Modellierung

Für die Modellierung der amorphen Keramiken in dieser Arbeit, bzw. amorpher Strukturen im allgemeinen, stehen insbesondere zwei Zielstellungen im Vordergrund, die von besonderer Wichtigkeit sind:

1. Die **Entwicklung eines** dem jeweiligen Herstellungsverfahren der Materialien, hier also der Pyrolyse, angepassten **Molekulardynamikregimes** zur Erzeugung von experimentell relevanten amorphen Strukturen.

2. Im Einklang damit die **Generierung von** entsprechenden **Startstrukturen** für die Molekulardynamik (MD), also die simulierte Pyrolyse, welche in diesem Fall die spezifischen Eigenschaften der verwendeten Prekursoren berücksichtigen sollen.

Punkt 1 ist von entscheidender Bedeutung, wie sich auch schon bei früheren Untersuchungen bzw. Modellierungen von amorphem Kohlenstoff (a-C) [98, 99], amorphem hydrogenierten Kohlenstoff (a-C:H) [98], a-C:N [100], a-C:F [101] und a-SiCN [102] gezeigt hat. Je nachdem, ob die amorphen Materialien z.B. durch verschiedene Arten von Sputtern [99, 102, 103] oder Vakuum-Lichtbogenentladungen [104] hergestellt wurden, sind unterschiedliche Molekulardynamikregimes nötig, um Modelle zu generieren, die mit den experimentellen Daten in guter Übereinstimmung sind, und als mögliche Modelle des amorphen Materials in Frage kommen [98, 99, 100, 101, 102]. Dies bedingt unterschiedliche Temperaturen, Heiz- oder Kühlraten und Zeiträume für die Simulation. Zudem ist das MD-Regime abhängig von den auftretenden Atomsorten. Bei den amorphen Kohlenstoffen a-C, a-C:H, a-C:N und a-C:F, wo hauptsächlich Kohlenstoff und nur sehr wenig andere Elemente vorhanden sind, haben sich das **Simulierte Tempern** (*simulated annealing*) bzw. leichte Variationen dieses Regimes als **Standardmethode** bewährt. Bei diesem wird zunächst 1 Pikosekunde (ps) lang eine konstante Temperatur von 8000K gehalten (1000 MD-Schritte mit einem Zeitschritt von jeweils 1 Femtosekunde (fs)), wobei die Stoßfrequenz $\nu = 0.5 \frac{1}{\text{fs}}$ gewählt wird, also relativ häufig eine Wechselwirkung mit dem Wärmebad erfolgt (siehe Abschnitt 2.4). Dann wird innerhalb von 2 ps linear auf 300K abgekühlt, wobei bei jedem Schritt skaliert wird, und schließlich 1 ps bei 300K equilibriert ($\nu = 0.01 \frac{1}{\text{fs}}$). Danach folgt eine Strukturoptimierung mittels eines *conjugate gradient*-Algorithmusses zur Energieminimierung. Beim a-SiCN hingegen führte die vom Autor entwickelte Methode der **Simulierten Ionenstrahldeposition** (*simulated ion-beam deposition*) zu realistischen Modellen, deren IR-Spektren und Youngmoduli in guter Übereinstimmung mit den experimentellen Daten waren [102]. Hier wird zunächst innerhalb von 1 ps von 300K auf 4000K aufgeheizt, wobei wiederum bei jedem Schritt die Temperatur skaliert wurde, 1 ps die Temperatur von 4000K konstant gehalten ($\nu = 0.5 \frac{1}{\text{fs}}$) und dann in 1 ps linear auf 300K abgekühlt. Schließlich wird die Struktur 1 ps lang bei 300K mit $\nu = 0.01 \frac{1}{\text{fs}}$ equilibriert. Im Anschluß wird auch hier mit dem *conjugate gradient*-Algorithmus eine Relaxation der Struktur in ein energetisch lokales Minimum durchgeführt.

Auch der 2. Punkt hat Einfluß auf die Endstruktur des amorphen Materials. Bei den schon erwähnten amorphen Kohlenstoffen wurde meistens von einer equilibrierten Flüssigkeit oder einer statistischen räumlichen Verteilung der Atome gestartet [98, 99, 100, 101]. Bei dem a-SiCN wurde stattdessen eine dem experimentellen Aufbau des SiC-Targets entsprechende Startstruktur generiert, in welche zufällig Stickstoff eingebaut wurde, um den N_2^+ -Ionenstrahl zu simulieren [102]. Bei den Prekursorkeramiken ist aufgrund der Atomsorten und des Herstellungsverfahrens ebenfalls davon auszugehen, daß Startstrukturen mit statistischen Verteilungen der Atomsorten nicht auf realistische Modelle führen. Stattdessen bieten sich wie schon erwähnt Startstrukturen an, die Eigenschaften der Prekursoren bzw. der vorkeramischen Netzwerke aufweisen.

6.2 Das Molekulardynamikregime – Die Simulierte Pyrolyse

Um in einem ersten Schritt ein der Pyrolyse entsprechendes Simulationsregime zu entwickeln, wurden zunächst zwei mögliche Strukturen des β - SiC_2N_4 als Ausgangsstrukturen verwendet [95, 105]. Die eine Struktur hat die Raumgruppe $P\bar{4}n2$ (118) und die andere $Pn\bar{3}m$ (224)¹. Beide sind in Abb. 6.1 dargestellt. Dies sind

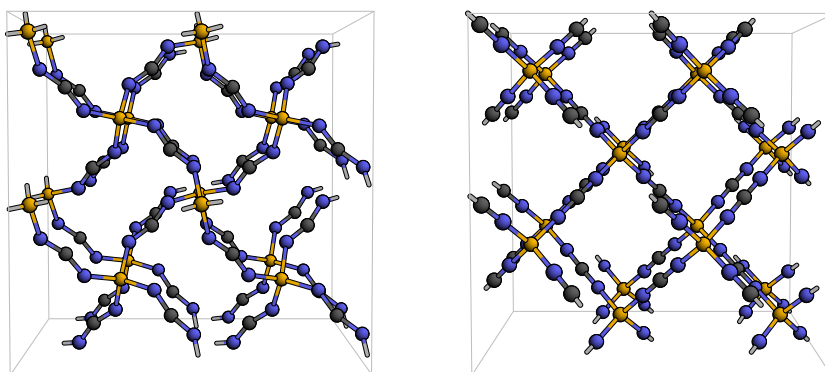


Abbildung 6.1: Die beiden möglichen Strukturen des β - SiC_2N_4 : Raumgruppe $P\bar{4}n2$ (links) und Raumgruppe $Pn\bar{3}m$ (rechts; Si: gold, C: grau, N: blau).

die zwei Strukturvorschläge für die Hochtemperaturphase des SiC_2N_4 , während auch noch eine Tieftemperaturphase, das α - SiC_2N_4 , mit einer leicht anderen Struktur existiert. Das SiC_2N_4 bildet zusammen mit dem ebenfalls auftretenden Si_2CN_4 die einzigen beiden thermodynamisch stabilen kristallinen Phasen im System SiCN [95, 105]. Diese beiden Strukturen des β - SiC_2N_4 sind bekannt und gut charakterisiert, so daß damit wohl definierte Startstrukturen zur Verfügung stehen.

Mit Hilfe dieser Startstrukturen wurden nun verschiedene Molekulardynamikregime bezüglich ihrer Effizienz getestet, darunter das schon erwähnte Standardverfahren des Simulierten Temperns (ST) und die Simulierte Ionenstrahldeposition (SI). Die vielversprechendsten Temperaturverläufe sind im Vergleich zum etablierten Standardregime des Simulierten Temperns in Abb. 6.2 dargestellt. Für die beiden MD-Regimes mit einer maximalen Temperatur von 1000K bzw. 2000K gelten ansonsten dieselben MD-Bedingungen bezüglich der Zeitschritte und Stoßfrequenzen wie für die Simulierte Ionenstrahldeposition (siehe Abschnitt 6.1).

Die Simulationsergebnisse wurden in ihrer Analyse nach zwei wichtigen Kriterien beurteilt:

- Zum einen nach dem **Vernetzungsgrad**, d.h. nach dem Verhältnis der Anzahl von Bindungen nach der MD-Simulation zur Anzahl von Bindungen vor der MD-Simulation. Dieser sollte möglichst groß sein, da nur ein maximal vernetztes System eine hohe chemische und mechanische Stabilität aufweisen

¹Die Zahlen in Klammern geben die Nummer dieser Raumgruppe in den "International Tables For Crystallography" [106] an.

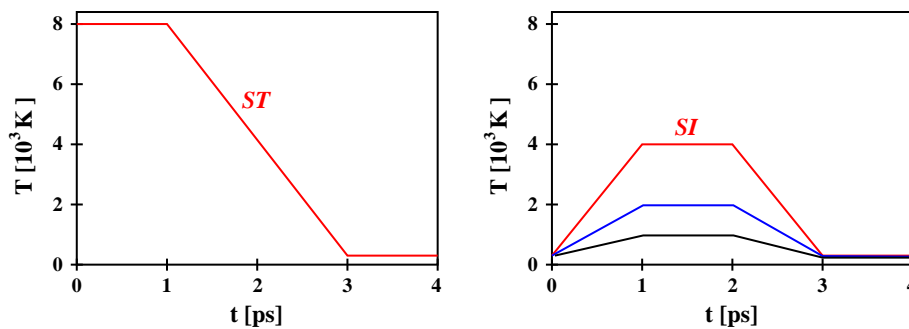


Abbildung 6.2: Simuliertes Tempnern (ST, links) im Vergleich zur Simulierten Ionenstrahldeposition (SI) und weiteren möglichen Pyrolysesimulationen (rechts).

kann und somit auch ein gutes Ausgangsmaterial für hochtemperaturstabile Bauteile darstellt.

- Als zweites Kriterium nach dem **Erinnerungsvermögen**, d.h. wieviel der charakteristischen Eigenschaften der Startstruktur bzw. des vorkeramischen Netzwerks nach der Simulation in der Endphase der amorphen Keramik erhalten bleiben. Das Hauptanliegen der Herstellung von Prekursorkeramiken ist ja, bereits schon über die Wahl der Prekursoren die Eigenschaften der keramischen Phasen zu beeinflussen, sozusagen maßzuschneidern. Somit sollten bestimmte Charakteristika der Struktur bereits im Prekursor enthalten sein und an die amorphe Keramik – zumindest zum Teil – “weitergegeben” werden.

Im Rahmen der Simulationen, bei denen eine Dichte von 2.0 g/cm^3 und Zellen mit 112 Atomen verwendet wurden, zeigt sich deutlich, daß das bisherige Standardverfahren sowohl bezüglich des Vernetzungsgrads der Endstrukturen als auch bezüglich des Erinnerungsvermögens an die vorgegebene Startstrukturen schlechte Ergebnisse liefert (siehe Abb. 6.3). Die hohe Ausgangstemperatur von 8000 K führt zunächst zur vollständigen Zersetzung der Startstrukturen. Im folgenden Abkühlprozess bilden sich schließlich C-N-Netzwerke mit starker Tendenz zur Unterkoordination mit einhergehender Bildung von N_2 - oder CN-Molekülen und terminierenden Stickstoffatomen. Dies zeigt sich z.B. an der Koordinationszahl k_{SiN} , die von 4.0 beim Kristall auf 2.1 bei der $Pn\bar{3}m$ -Struktur bzw. sogar auf 1.7 bei der Struktur mit $P\bar{4}n2$ -Symmetrie abfällt und an k_{CN} , die von 2.0 auf 1.2 für $P\bar{4}n2$ bzw. 1.0 für $Pn\bar{3}m$ sinkt, während k_{NN} von 0.0 auf ca. 0.5 ansteigt. Die Zersetzung der Ausgangsstruktur zeigt sich auch deutlich am geringen Vernetzungsgrad von 79% bzw. 70%. Die Erinnerung an die Startstruktur ist ebenfalls nicht mehr gegeben, da z.B. die charakteristischen NCN-Ketten, die in beiden Kristallstrukturen vorhanden waren und auch beim Bistrimethylsilylcarbodiimid vorhanden sind, bis auf wenige Ausnahmen zerstört wurden. Damit scheidet das Standardverfahren als mögliche Simulierte Pyrolyse definitiv aus.

Die mit der Simulierten Ionenstrahldeposition erstellten Strukturen weisen schon einen wesentlich besseren Vernetzungsgrad auf, aber auch hier kommt es zur Umordnung bzw. zum Brechen von SiN-Bindungen derart, daß unterkoordinierte C-N-

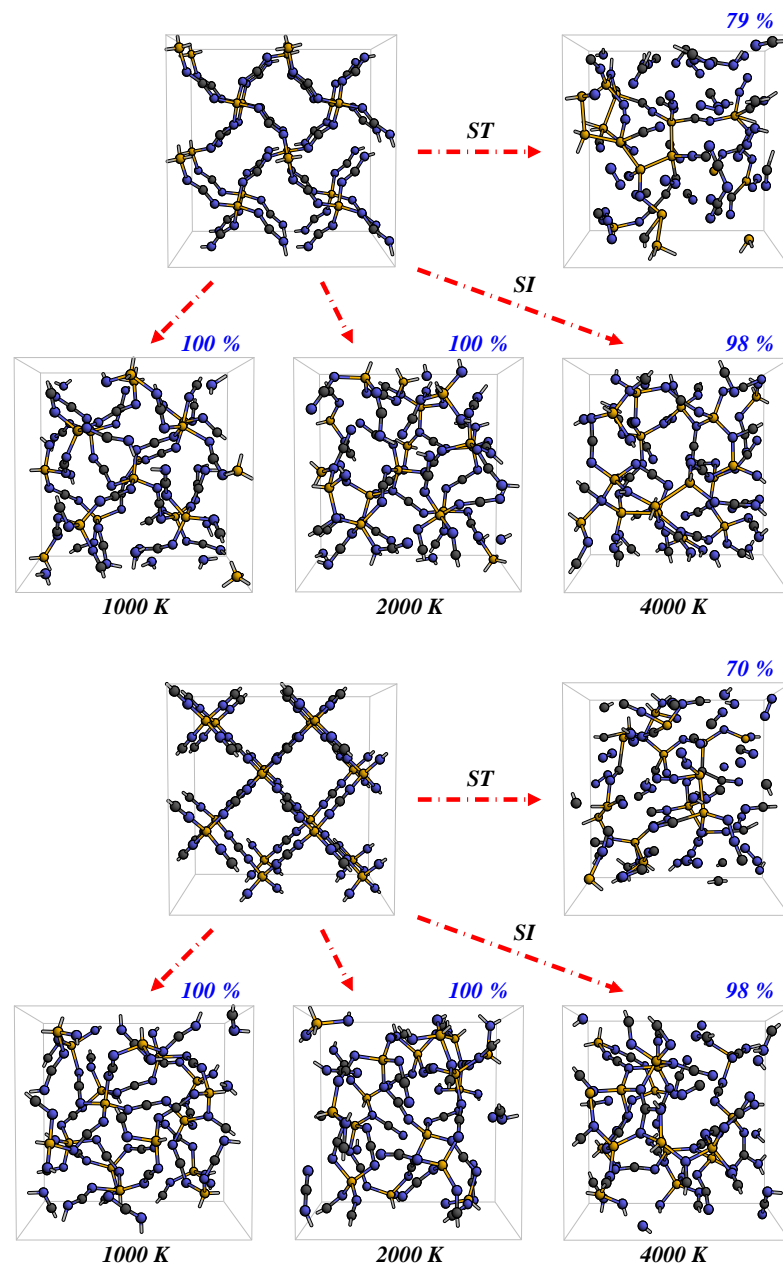


Abbildung 6.3: Vernetzungsgrad der verschiedenen Molekulardynamikregimes im Vergleich zur Standardmethode des Simulierten Temprens (ST) für die β -SiC₂N₄-Startstruktur mit $P\bar{4}n2$ -Symmetrie (oben) und $Pn\bar{3}m$ -Symmetrie (unten; Si: gold, C: grau, N: blau).

Netzwerke entstehen. Diese bilden sich eindeutig auf Kosten der SiN-Bindungen, wie sich an den Koordinationszahlen k_{SiN} , welche auf 3.7 für $P\bar{4}n2$ bzw. 3.8 für $Pn\bar{3}m$ fällt, und steigenden k_{CN} und k_{NC} zeigt. Zudem treten SiSi-Bindungen auf, die in der Startstruktur nicht vorhanden sind. Dies ist auf die hohe Temperatur zurückzuführen, die ja ursprünglich den hochenergetischen Ionenstrahl simulieren sollte.

Die beiden Regimes mit einer maximalen Temperatur von 1000K bzw. 2000K lie-

fern Endstrukturen mit 100 % Vernetzungsgrad. Das bedeutet, daß nach dem Abkühlen und der Relaxation der Struktur alle Atome wieder optimal angebunden sind. Gleichzeitig werden die Eigenschaften der Startstruktur beibehalten, sprich die NCN-Ketten sind immer noch vorhanden, wenn auch stark verformt, und die räumliche Verteilung der Si-Atome in der amorphen Zelle weicht nicht zu stark von der im Kristall ab. Damit erfüllen beide Simulationsregime die gestellten Anforderungen. Die Abweichungen von der kristallinen Startstruktur scheinen für die Simulierte Pyrolyse mit einer maximalen Temperatur von 1000K jedoch am geringsten zu sein, obwohl sich diese und die mit 2000K generierte Struktur weder durch den Vernetzungsgrad noch die Koordinationszahlen, welche identisch mit denen der Kristalle sind, unterscheiden. Das legt nahe, das Verfahren mit 1000K als MD-Regime der Wahl zur Simulation der Pyrolyse auch für andere Startstrukturen einzusetzen bzw. sich für diese Variante zu entscheiden.

6.3 Das Referenzsystem – $\text{Si}_{37}\text{C}_{32}\text{N}_{31}$

Sowohl um die Güte des Molekulardynamikregimes und der noch zu wählenden vorkeramischen Startstruktur zu beurteilen, als auch um das eigentliche Ziel, die Erstellung eines realistischen Modells einer amorphen Keramik, zu erreichen, wird ein entsprechendes Referenzsystem benötigt. Aus diesem Grund wurde als erstes experimentell relevantes Material, für welches amorphe Modelle generiert werden sollen, eine typische amorphe Prekursorkeramik aus dem System Si-C-N gewählt. Die Wahl fiel auf eine von Schempp et al. [12] hergestellte und mit Hilfe von Röntgen- und Neutronenbeugung gut charakterisierte amorphe Keramik der Stöchiometrie $\text{Si}_{37}\text{C}_{32}\text{N}_{31}$.

Diese wurde aus dem Prekursor NCP 200 durch Pyrolyse bei 1050°C in Argonatmosphäre hergestellt und wies eine Dichte von 2.4 g/cm^3 auf. Pyrolyse bedeutet in diesem Fall das Aufheizen des vorkeramischen Netzwerkes auf die entsprechende Temperatur in einer Argonatmosphäre ohne weiteres Verdichten oder Vernetzen des Materials (siehe Abb. 1)².

6.3.1 Experimentelle Daten

Die Position dieser $\text{Si}_{37}\text{C}_{32}\text{N}_{31}$ -Keramik aufgrund ihrer Stöchiometrie ist in Abb. 6.4 in das ternäre Phasendiagramm Si-C-N für **kristalline** Systeme eingezeichnet. Aus dem Diagramm ist zu sehen, daß **kristallines** Si_3N_4 , SiC und C ein stabiles Dreiphasengleichgewicht bis 1438°C bilden. Darüber ist Si_3N_4 in der Nähe von C instabil, und zerfällt zusammen mit dem Kohlenstoff unter Ausgasen von Stickstoff in SiC [107]:



²Die Zeiträume im Experiment sind natürlich wesentlich länger (meist im Stundenbereich) als die im MD-Regime simulierten Zeiträume. Diese sind aber einfach aufgrund der zur Verfügung stehenden Rechenleistung maximal auf mehrere Pikosekunden beschränkt. Es zeigte sich schon bei früheren Arbeiten, daß z.B. höhere Temperaturen die kürzeren Zeiten nicht einfach kompensieren können. Die Temperatur ist stattdessen stark mit dem experimentellen Herstellungsverfahren korreliert [98]-[102].

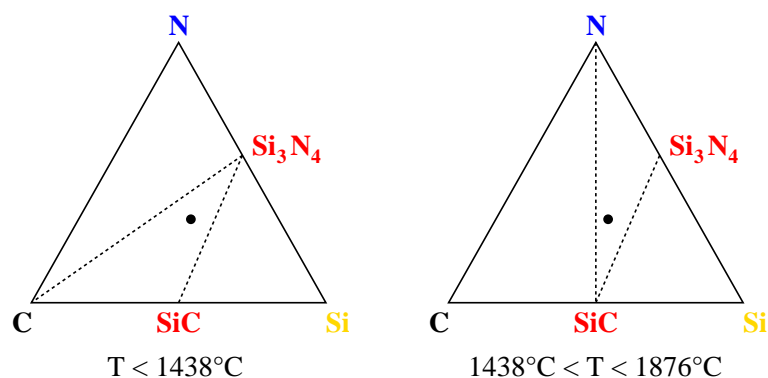


Abbildung 6.4: Position der amorphen Keramik $\text{Si}_{37}\text{C}_{32}\text{N}_{31}$ im isothermen Schnitt des ternären Phasendiagramm Si-C-N für Temperaturen bis 1438°C und zwischen 1438 und 1876°C nach Bill et al. [15].

Bei 1876°C und Raumdruck zerfällt Si_3N_4 in Stickstoff und flüssiges Silizium.

Aufgrund dieser Position der Keramik innerhalb des sogenannten Konodendreiecks Si_3N_4 -SiC-C im Phasendiagramm wurde von Bill et al. [15] vermutet, daß auch die durch die Pyrolyse entstandene **amorphe** Keramik aus den drei (amorphen) Phasen Si_3N_4 , SiC und C besteht, also eine **Phasenseparation im Material** auftritt.

Die aus den Streuexperimenten gewonnenen Strukturformfaktoren $S(q)$ und die Paar-korrelationsfunktionen $G(r)$ dieser Keramik sind in Abb. 6.5 dargestellt. Dabei wurde bei der Röntgenbeugung mit Ag K_α -Strahlung bis zu einem k_{\max} bzw. $q_{\max} = 18 \text{ \AA}^{-1}$ und bei der Neutronenbeugung bis zu einem $q_{\max} = 25 \text{ \AA}^{-1}$ gemessen. Anhand der Strukturformfaktoren ist deutlich zu erkennen, daß es sich tatsächlich um ein amorphes Material handelt (siehe Abschnitt 3.6). Die Strukturformfaktoren sind direkt aus dem Experiment zugänglich und sind charakteristisch für das entsprechende Material, obwohl sie keine direkte Aussage über die Anordnung der Atome in der Probe oder deren Struktur machen (siehe Abschnitt 3.5). Die Kleinwinkelstreuung, d.h. der Bereich $q_{\max} < 1 \text{ \AA}^{-1}$ der Strukturformfaktoren, der einem Streuwinkel $2\theta < 5^\circ$ entspricht, weist aber durch sein steiles Ansteigen auf Inhomogenitäten innerhalb der Struktur hin. Dabei handelt es sich um Fluktuationen der Dichte bzw. der Zusammensetzung des Materials. Dies deutet also auf eine auftretende **Phasenseparation oder aber auf Hohlräume im Material** hin.

Die aus den experimentellen Strukturformfaktoren durch Fouriertransformation bestimmten Paar-korrelationsfunktionen sind ebenfalls in Abb. 6.5 angegeben. Die Zuordnung der Peaks zu den jeweiligen Bindungen bzw. Abständen wurde von Schempp et al. [12] anhand eines Vergleichs mit den entsprechenden Bindungslängen der kristallinen Systeme Si_3N_4 , SiC, Diamant und Graphit durchgeführt.

Die Autoren finden C-C-Bindungen bei 1.37 \AA und übernächste Nachbarabstände von 2.46 \AA in Analogie zu den Abständen 1.42 \AA und 2.46 \AA in Graphit. Daraus wird auf eine amorphe, graphitähnliche Phase innerhalb der Struktur geschlossen. Si-N-Bindungen treten bei 1.73 \AA bzw. 1.74 \AA auf und Si-Si-Abstände bei 2.98 \AA bzw. N-N-Abstände bei 2.85 \AA . Dies ist ebenfalls im Einklang mit den entsprechenden Abständen in kristallinem Si_3N_4 (Si-N: 1.71 - 1.77 \AA , N-N: 2.80 - 2.94 \AA , Si-Si: 2.72 - 3.15 \AA [108]). Schempp et al. [12] erwähnen aber zudem, daß auch in $G(r)$ nicht ein-

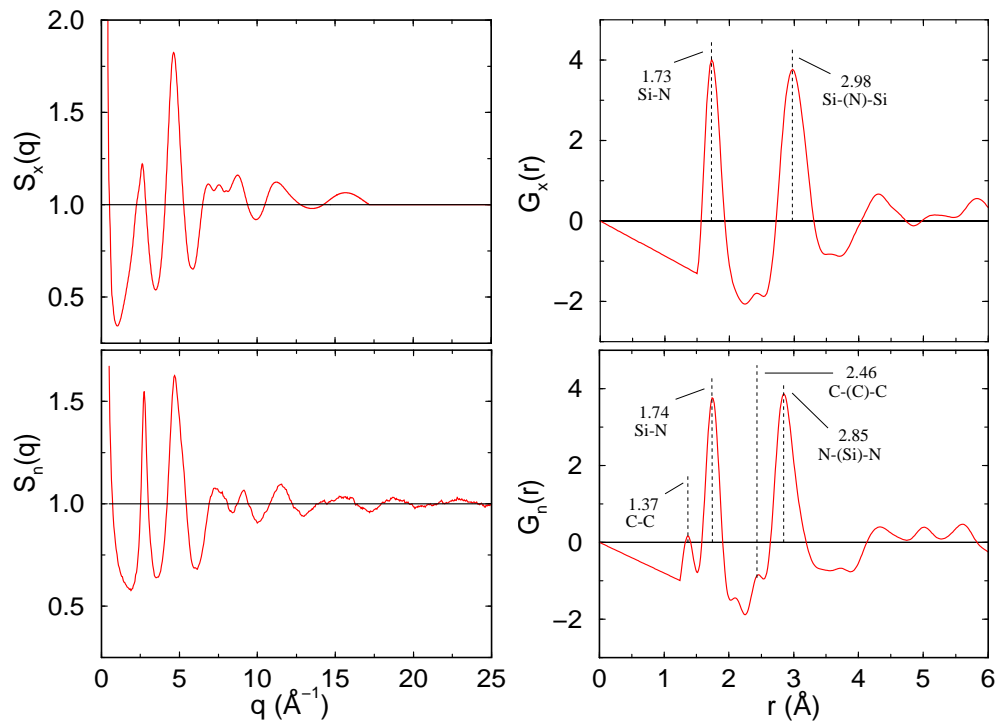


Abbildung 6.5: Strukturfaktor $S_x(q)$ für Röntgen- (oben links) bzw. $S_n(q)$ für Neutronenbeugung (unten links) und Paarkorrelationsfunktion $G_x(r)$ für Röntgen- (oben rechts) bzw. $G_n(r)$ für Neutronenbeugung (unten rechts) nach Schempp et al. [12].

gezeichnete Si-C-Bindungen auftreten. Da im Kristall die Si-C-Bindung bei 1.89 \AA und der Abstand C-(Si)-C bei 3.06 \AA liegen, vermuten sie, daß das Auftreten dieser Bindungen für die Verbreiterung der Peaks bei 1.73 \AA bzw. 1.74 \AA und bei 2.85 \AA verantwortlich ist. Der Anteil an Si-C-Bindungen soll allerdings gering sein. Si-Si-, C-N- und N-N-Bindungen treten nicht auf, da für diese bei $G_x(r)$ bzw. $G_n(r)$ keine entsprechenden Peaks zuzuordnen sind.

Die unterschiedliche Höhe der Peaks läßt allerdings nicht direkt auf die Anzahl der entsprechenden Bindungen schließen, da bei $G(r)$ bei beiden Beugungsarten die Gewichtungsfaktoren W_{ij} für Röntgen- und Neutronenbeugung in Tab. 6.1 zu berücksichtigen sind. Diese erklären auch das Nichtauftreten der Kohlenstoffpeaks bei $G_x(r)$.

Tabelle 6.1: Gewichtungsfaktoren W_{ij} der partiellen Paarkorrelationsfunktionen $G_{ij}(r)$ für Röntgen- (x) und Neutronenbeugung (n) für die amorphe Keramik $\text{Si}_{37}\text{C}_{32}\text{N}_{31}$.

	W_{SiSi}	W_{SiN}	W_{SiC}	W_{NN}	W_{NC}	W_{CC}
x	0.312	0.262	0.231	0.055	0.097	0.043
n	0.055	0.206	0.153	0.193	0.287	0.106

Der Bereich unterhalb von ca. 1.5 \AA bei $G_x(r)$ bzw. unterhalb von ca. 1.2 \AA bei $G_n(r)$ wurde entsprechend dem theoretisch erwarteten Verhalten der Paarkorrelati-

onsfunktion bei Abständen kleiner als die Distanz der nächsten Nachbarn als linear vorausgesetzt (siehe Abschnitt 3.5). Bei der Röntgenbeugung ist der Bereich etwas größer gewählt, da der kleinste Abstand der der C-C-Bindung ist, der Gewichtungsfaktor W_{CC} aber so gering ist, daß diese Bindungen im Röntgenspektrum, wie schon erwähnt, nicht auftauchen.

Die Koordinationszahlen k_{ij} ergeben sich dann nach

$$k_{ij} = \frac{x_j}{W_{ij}} A_{ij}, \quad (6.2)$$

wobei x_j die atomare Konzentration der Teilchensorte j und A_{ij} die Fläche unter dem entsprechenden Peak der Radialen Verteilungsfunktion $J(r)$ ist (siehe Abschnitt 3.5). Diese wurde durch Fitten von Gaußkurven an die eigentliche Kurve und anschließender Integration über die Fläche bestimmt, woraus sich die Koordinationszahlen und die Bindungslängen in Tab. 6.2 ergaben.

Tabelle 6.2: Koordinationszahlen k_{ij} und mittlere Bindungslängen der amorphen Keramik $\text{Si}_{37}\text{C}_{32}\text{N}_{31}$ nach Schempp et al. [12].

	Experiment
$k_{\text{SiSi}} : k_{\text{SiC}} : k_{\text{SiN}}$	0.0 : 1.0 : 3.0
$k_{\text{CSi}} : k_{\text{CC}} : k_{\text{CN}}$	1.2 : — : —
$k_{\text{NSi}} : k_{\text{NC}} : k_{\text{NN}}$	3.6 : — : —
$R_{\text{Si-N}} [\text{Å}]$	1.74 ± 0.10
$R_{\text{Si-C}} [\text{Å}]$	1.83 ± 0.09
$R_{\text{C-C}} [\text{Å}]$	1.37

Diese zeigen eine tetraedrische Koordination des Siliziums, da $k_{\text{SiN}} + k_{\text{SiC}} = 4.0$ gilt. Es läßt sich anhand dessen aber nicht entscheiden, ob nur reine SiN_4 - und SiC_4 -Tetraeder auftreten oder ob auch gemischte Tetraeder der Form $\text{Si}(\text{C,N})_4$ vorhanden sind. Die Aussage ist, daß im Mittel jedes Si von einem C und drei N umgeben ist. NMR-Untersuchungen von Seitz et al. [16] weisen hier z.B. auf das Auftreten von sowohl reinen SiN_4 - als auch gemischten SiN_3C - und SiN_2C_2 -Tetraedern hin. Die Koordinationszahl des Stickstoffes hingegen ist mit 3.6 außergewöhnlich hoch, da Stickstoff offensichtlich nur an Silizium gebunden ist und dies im besten Fall dreifach koordiniert sein sollte. Die Koordinationszahl k_{CC} ist nicht bestimmt.

Schempp et al. [12] folgern letztendlich aus diesen Ergebnissen, daß alle Stickstoffatome zusammen mit Silizium eine **amorphe Si_3N_4 -Phase** bilden, wobei die überschüssigen Siliziumatome zusammen mit Kohlenstoff eine kleinere **amorphe SiC-Phase** ergeben. Die restlichen Kohlenstoffe formen dann eine **amorphe, graphit-ähnliche Kohlenstoffphase**.

Dies ist zwar im Einklang mit den Vermutungen von Bill et al. [15] aufgrund der Position der Keramik im ternären Phasendiagramm, steht jedoch im **Widerspruch** zu den Ergebnissen aus Elektronenspektroskopischen Abbildungen (*electron spectroscopic imaging* — ESI \equiv energy-filtering transmission electron spectroscopy — EFTEM), die ebenfalls von Bill et al. [15] erstellt wurden (siehe Abb. 6.6). Die Verteilung der einzelnen Elemente Si, C und N im Material ist nämlich offensichtlich über große **Bereiche völlig homogen**. Das bedeutet, daß oberhalb der Auflösungsgrenze dieser

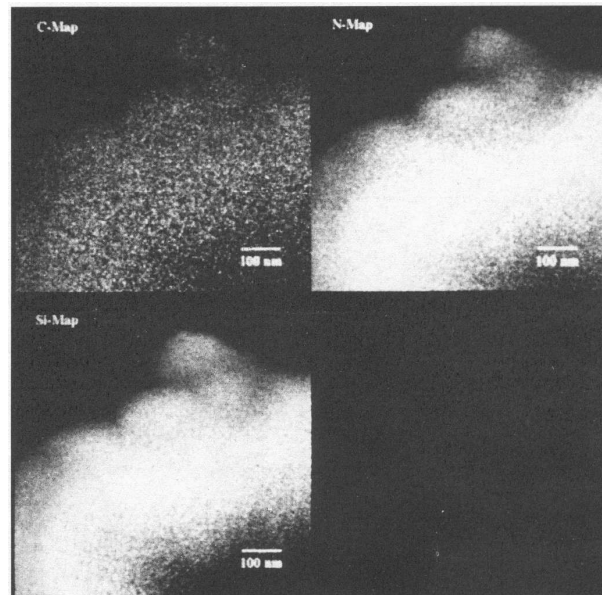


Abbildung 6.6: Aufnahme der Elementverteilung der amorphen Keramik nach Bill et al. [15]. Verteilung des Kohlenstoff (oben links), Stickstoff (oben rechts), Silizium (unten links) in der amorphen Probe. Weiße Punkte markieren jeweils die Position der Atome der jeweiligen Sorte.

Aufnahmen von 20 \AA **keine Phasenseparation** zu erkennen ist. Auch hochauflösende Mikroskopie mit einer Auflösungsgrenze von ca. 10 \AA zeigt keinerlei Hinweise auf das Auftreten von Inhomogenitäten oder die Bildung von Kristalliten oder kristallinen Einschlüssen im Material [15].

Schempp et al. [12] hingegen schließen aufgrund der von ihnen bestimmten Kleinwinkelstreuendaten für eine ebenfalls aus NCP 200 hergestellte, in der Stöchiometrie ähnliche Keramik ($\text{Si}_{37}\text{C}_{29}\text{N}_{34}$) auf das Vorhandensein **amorpher Si_3N_4 -Regionen** innerhalb des amorphen Materials. Diese haben einen Durchmesser von ca. 20 \AA , der sich bei Aufheizen je nach verwendeter Temperatur und Heizdauer auf bis zu 50 \AA vergrößert. Nach Haug [59] liegt der Durchmesser allerdings bei nur ca. 14 \AA und nimmt bei Aufheizen ebenfalls bis auf ca. 50 \AA zu, es liegt aber eine Trennung in **amorphes $\text{Si}_3(\text{C,N})_4$** und **amorphes Kohlenstoff** vor.

Damit sind die Ergebnisse der experimentellen Untersuchungen dieser typischen amorphen Prekursorkeramik bezüglich des strukturellen Aufbaus doch sehr widersprüchlich, und es besteht weiterhin Klärungsbedarf. Dies ist, wie schon in Abschnitt 3.9 erwähnt, genau der Ansatzpunkt für die theoretische Strukturforchung, welche durch Modellierung der Systeme auf atomistischer Skala direkten Einblick in die amorphe Struktur geben kann.

6.3.2 Bisherige theoretische Ansätze

Im Gegensatz zu den zahlreichen experimentellen Untersuchungen zu den amorphen Si-C-N-Prekursorkeramiken gibt es nach derzeitigem Erkenntnisstand bisher allerdings nur wenige theoretische Arbeiten dazu.

Seifert et al. [109, 110, 111] untersuchten z.B. die Phasenbeziehungen in (nanokristallinen) multinären Keramiken durch Berechnung thermodynamischer Funktionen ausgehend von einem Phasengleichgewicht binärer Grenzstrukturen. Aufgrund des Fehlens quantitativ gesicherter Daten über die Anzahl der verschiedenen Bindungstypen und deren mittlere Wechselwirkungsenergien ist jedoch eine Modellierung der physikalischen Eigenschaften im Rahmen thermodynamisch-statistischer Modellansätze hinsichtlich ihrer Aussagekraft und Vorhersagesicherheit noch immer eingeschränkt. Viel wichtiger ist allerdings, daß dieser Ansatz, welcher die CALPHAD-Methode (*calculation of phase diagrams*) [112] für die thermodynamischen Berechnungen verwendet, nicht in der Lage ist, Aussagen über amorphe Systeme zu machen. Die Methode ist **nur gültig für die Bestimmung von Phasengleichgewichten kristalliner Systeme** [110]. Aus diesem Grund gelten die Resultate der Berechnungen nur für Phasenreaktionen bei Temperaturen, die größer als die Kristallisationstemperatur der jeweiligen Keramik sind. Das ist auch der Bereich, den Seifert et al. [109, 110, 111] näher untersucht haben, die Kristallisation und das thermische Verhalten der kristallinen Keramik danach. Damit lassen sich aber keine Informationen über die amorphen Strukturen bzw. deren Aufbau auf atomarer Ebene gewinnen.

Im ternären Si-C-N-Mischsystem wurden im Rahmen der Dichtefunktionaltheorie bisher nur die kristallinen Phasen SiC_2N_4 und Si_2CN_4 umfassend charakterisiert [95, 113]. Quantitativ genaue Molekulardynamiksimulationen amorpher kovalent gebundener Materialien auf quantenmechanischen Grundlagen existierten zunächst nur für binäre Systeme, so z.B. für amorphen hydrogenierten Kohlenstoff (a-C:H) und tetraedrisch gebundenen amorphen fluorinierten Kohlenstoff (ta-C:F) [101, 114, 115, 116], amorphes hydrogeniertes Silizium (a-Si:H) [117, 118], amorphe Carbonitride (a-CN) [100, 119], amorphes Siliziumoxid (a-SiO) [120, 121] und amorphes Bornitrid (a-BN) [122].

Ternäre amorphe Materialien wurden quantenmechanisch basiert bisher nur innerhalb des einen Projektes der Modellierung durch Ionenstrahldeposition hergestellter amorpher SiCN-Schichten in unserer Gruppe behandelt [102].

Weitere **klassische** Vorgehensweisen bezüglich der Strukturbildung amorpher Keramiken wurden dagegen in zwei anderen Gruppen praktiziert:

- Matsunaga et al. [123] verwendeten Molekulardynamiksimulationen basierend auf klassischen Vielkörper-Tersoff-Potentialen [124]. In der Arbeit wurden amorphe Si-C-N-Strukturen aus umdekorierten $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ -Strukturen, d.h. zufälligem Ersetzen von N durch C in der $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ -Struktur, mit einer Dichte von 2.7-2.8 g/cm³ und einer maximalen Temperatur von 4000K erzeugt. Anschließend wurden charakteristische Eigenschaften dieser amorphen Modelle bestimmt und mit den Streudaten aus dem Experiment verglichen. Der Vorteil dieser klassischen Potentiale liegt darin, daß mit dem Verfahren sehr große Zellen bzw. Atomzahlen und große Zeiten simuliert werden können, da quantenmechanische Effekte außer Acht gelassen werden. Andererseits sind die Tersoff-Potentiale ursprünglich für die Beschreibung kristalliner, kovalent gebundener Systeme konstruiert worden, und ihre Anwendbarkeit auf amorphe Systeme mit großen Abweichungen von der kovalenten kristallinen Bindungssituation ist fraglich. Dies zeigt sich z.B. daran, daß bei der Modellie-

rung der Strukturbildung ungerechtfertigte ad hoc Einschränkungen bezüglich des Auftretens möglicher Bindungen vorgegeben wurden. Matsunaga et al. [123] ließen von vorneherein keine C-N- und N-N-Bindungen zu, um die sogenannte *isolated nitrogen rule*, also das Fehlen jeglicher N-N-Bindungen, und das experimentell bestätigte Nichtvorhandensein von C-N-Bindungen in der amorphen Keramik zu erzwingen. Dieses Vorgehen ist ein sehr starker Eingriff in den Modellierungsprozess und mindert die Aussagekraft der Ergebnisse aus den Simulationen enorm.

Diese Simulationen ergaben in allen Fällen Strukturen mit **homogenen** Verteilungen der Atomtypen.

- Der zweite Ansatz basiert auf einer *Reverse Monte Carlo Methode* [125], die, ausgehend von den aus dem Experiment bestimmten Paarverteilungsfunktionen und Strukturparametern, von Dürr et al. [14] verwendet wurde, um eine amorphe Struktur zu generieren. Diese war natürlich per Definition in perfekter Übereinstimmung mit den experimentellen Streudaten. Doch auch bei dieser Simulation wurden nicht näher definierte Einschränkungen bezüglich der möglichen Koordination der Atomsorten vorgegeben, um eine **Phasenseparation** in amorphen Kohlenstoff und amorphes Si_3N_4 zu erzwingen. Aufgrund dieses starken Eingreifens in die Freiheitsgrade der Simulation sind auch die mit Hilfe der *Reverse Monte Carlo Methode* erhaltenen Aussagen definitiv in Frage zu stellen.

Im Hinblick auf diese Aktivitäten ist das Ziel, mit Hilfe des dichtefunktionalbasierten Tight-Binding-Verfahrens erstmals quantenmechanisch basierte Molekulardynamiksimulationen von multinären Keramiken im Si-C-N-Phasendiagramm **ohne Vorgabe irgendwelcher Einschränkungen bezüglich der Koordinations- oder Bindungsmöglichkeiten der Atomsorten** durchzuführen.

6.3.3 Die Startstruktur I

Als Startstrukturen für die Pyrolysesimulationen wurden eine NCP 200-ähnliche Struktur verwendet, also eine Struktur, die aus den in Abschnitt 5.2 genannten, gesicherten Strukturelementen besteht, und zusätzlich eine weitere aus Bistrimethylsilylcarbodiimiden mit den typischen N-C-N-Ketten. Dabei wurde die Anzahl der Si-, C- und N-Atome in der Startstruktur schon der Stöchiometrie $\text{Si}_{37}\text{C}_{32}\text{N}_{31}$ der Endstruktur angepasst, d.h. 37% der gesamten Atome in der Zelle sind Si, 32% C und 31% N, und sämtliche Wasserstoffe entfernt. Es bietet sich an, die Stöchiometrie der fertigen amorphen Struktur schon für die Startstruktur vorzugeben, da Teilchenaustausch wie z.B. das Ausgasen von Wasserstoff oder Stickstoff während der thermischen Behandlung nur schlecht in der Molekulardynamik zu simulieren ist. Das Entfernen des Wasserstoffs entspricht zudem dem experimentell mittels IR-Spektroskopie beobachteten Vorgang des Wasserstoffaustriebs zu Beginn der Vernetzungsphase [126].

Die zweite Startstruktur aus Bistrimethylsilylcarbodiimiden wurde hinzugenommen, um das neu zu entwickelnde Pyrolyseverfahren auch auf seine Empfindlichkeit bezüglich verschiedener polymerer Vorstufen zu testen. Durch den Vergleich

der aus den generierten Modellen berechneten Strukturfaktoren und Paarkorrelationsfunktionen mit den aus Röntgen- und Neutronenbeugung gewonnenen, soll die Qualität der erstellten Modelle und des Verfahrens bewertet werden.

Als weitere Größe für die Startstrukturen geht die Dichte mit ein. Diese wird für die rechteckige periodische Superzelle vorgegeben und während der Simulation konstant gehalten. In diesem Fall wurde die durch Quecksilberporösitätsmessungen bestimmte Dichte von 2.4 g/cm^3 aus dem Experiment verwendet [12].

Eingangsgrößen für die Startstrukturen sind also nur die Atomsorten, die Stöchiometrie, die Dichte und die wenigen Informationen über die typischen Strukturelemente des Prekursors. Diese charakteristischen Strukturelemente, also die in Abschnitt 5.2 genannten Silazaneinheiten des NCP 200 bzw. die Si-N-C-N-Si-Ketten des Bistrimethylsilylcarbodiimid, wurden dann in der entsprechenden periodischen Superzelle der Startstruktur statistisch verteilt.

6.3.4 Die amorphen Modelle I

Ausgehend von diesen Startstrukturen wurden nun mittels der in Abschnitt 6.2 vorgestellten MD-Simulationen amorphe Modelle mit dem Ziel generiert, ein Strukturmodell zu erhalten, welches mit den experimentellen Daten in guter Übereinstimmung ist, also die tatsächliche Struktur des Materials auf atomarer Ebene beschreibt.

6.3.4.1 Die BSC-Modelle

Die periodische Superzelle der aus Bistrimethylsilylcarbodiimiden (BSC) bestehenden Startstruktur enthielt insgesamt 240 Atome, die entsprechend der experimentellen Stöchiometrie auf die Atomsorten Si, C und N verteilt wurden. Das Volumen der kubischen Zelle ergab sich aus der experimentellen Dichte, der maximale Radius für die strukturelle Auswertung beträgt $R_{\max} = 7.27 \text{ \AA}$, die notwendige Zahl von Teilchen $N_{\min} = 240$, womit die Superzellen die vorgegebenen Bedingungen erfüllen (siehe Abschnitt 3.10).

Für diese Startstruktur wurden dann die in Abschnitt 6.2 vorgestellten MD-Simulationen durchgeführt, um amorphe Modelle zu generieren, deren Strukturfaktoren und Paarkorrelationsfunktionen mit den experimentell bestimmten verglichen werden sollen. Die mit einer maximalen Temperatur von 1000K bzw. 2000K generierten amorphen Strukturen BSC-1 und BSC-2 sind in Abb. 6.7 dargestellt.

Bei beiden Strukturen zeigt sich eine homogene Verteilung der Atomsorten innerhalb der periodischen Zelle. Mehr als 60% des Kohlenstoff sind beim BSC-1 sp^2 -artig, ca. 34% sp^3 -artig, der Rest ist sp -artig. Der Stickstoff ist zu 57% sp^2 -artig und zu 41% sp -artig angebunden, der Rest sind terminierende N-Atome. Die Struktur wird beherrscht von 5er- und 6er-Ringen, wobei zudem verstärkt 9er- und 10er-Ringe auftreten. Für die höhere Temperatur, also das Modell BSC-2, sind nur 46% des Kohlenstoff sp^2 -artig und wiederum 34% sp^3 -artig, der Rest ist sp -artig. Der Stickstoff ist hier nur zu 42% sp^2 -artig und 47% ist sp -artig. Damit bleibt ein höherer Anteil an terminierenden N-Atomen. Auch bei BSC-2 dominieren 5er- und 6er-Ringe, aber größere Ringe treten gleichmäßig auf.

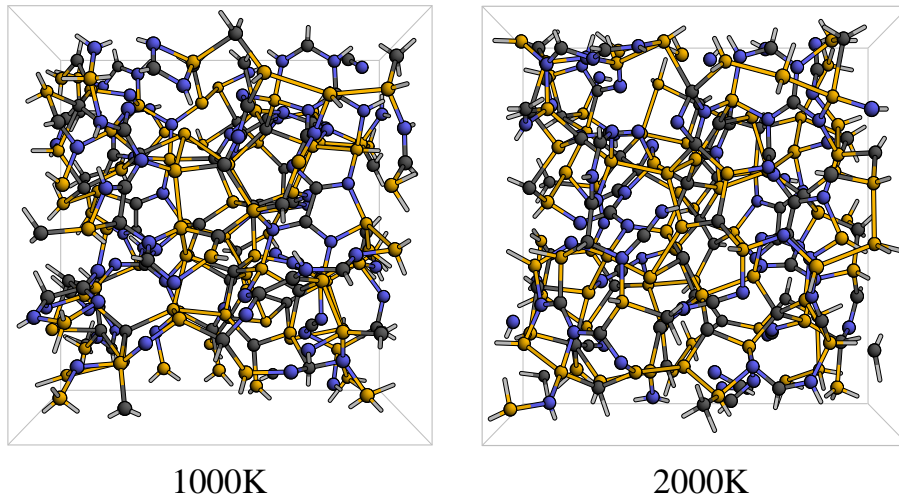


Abbildung 6.7: Amorphe Modelle generiert aus der aus Bistrimethylsilylcarbodiimiden bestehenden Startstruktur mit einer maximalen Temperatur von 1000K (BSC-1, links) bzw. 2000K (BSC-2, rechts; Si: gold, C: grau, N: blau).

Die Strukturfaktoren der beiden Modelle sind im Vergleich zu den experimentell bestimmten Strukturfaktoren in Abb. 6.8 dargestellt. Offensichtlich weichen bei bei-

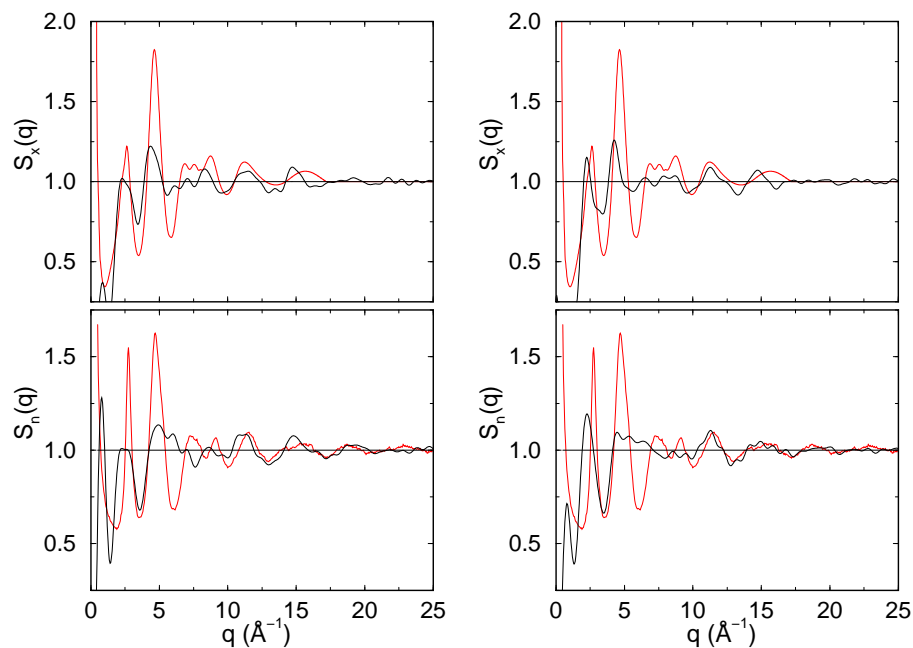


Abbildung 6.8: Strukturfaktoren (schwarz) für Röntgen- und Neutronenbeugung der amorphen Modelle BSC-1 (links) und BSC-2 (rechts) im Vergleich zu den experimentell bestimmten Strukturfaktoren (rot).

den Modellen die berechneten Strukturfaktoren stark von den experimentellen ab. Sowohl die Positionen der Peaks als auch deren Intensitäten stimmen nicht mit dem

Experiment überein. Damit sind die beiden amorphen Modelle definitiv keine möglichen Modelle der realen amorphen Struktur.

Das bestätigt sich auch bei den durch Fouriertransformation aus den Strukturfaktoren bestimmten Paarkorrelationsfunktionen in Abb. 6.9. Dabei wurde entsprechend dem Experiment eine Lorchdämpfung mit einem $k_{\text{max}} = 18 \text{ \AA}^{-1}$ für Röntgen- bzw. einem $q_{\text{max}} = 25 \text{ \AA}^{-1}$ für Neutronenbeugung verwendet. Diese beiden Werte sind die jeweiligen Grenzen, bis zu denen im Experiment gemessen werden konnte. Auch hier stimmen weder Peakpositionen noch -intensitäten mit den experimentellen

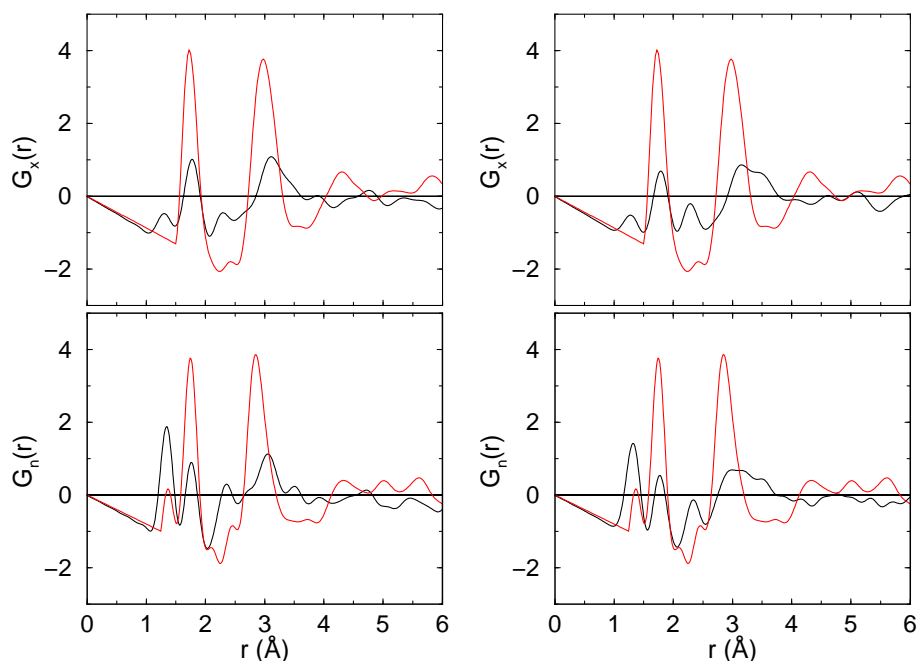


Abbildung 6.9: Paarkorrelationsfunktionen (schwarz) für Röntgen- und Neutronenbeugung der amorphen Modelle BSC-1 (links) und BSC-2 (rechts) im Vergleich zu den experimentell bestimmten Paarkorrelationsfunktionen (rot).

len Spektren besonders überein. Die einzige Position, die der im Experiment entspricht, ist die des aus Si-N- und Si-C-Bindungen bestehenden Peaks bei 1.74 \AA . Dessen Höhe ist aber viel zu gering, sprich die Anzahl der in der Struktur auftretenden Si-N- und Si-C-Bindungen ist wesentlich zu niedrig. Dafür tritt eine große Zahl von C-N-Bindungen auf, die für den Peak bei 1.34 \AA verantwortlich ist, der wiederum im Experiment nicht vorhanden ist. Auch die mittlere Ordnung bis 6 \AA ist sehr unterschiedlich zu den experimentellen Spektren.

Der Unterschied der Modellstrukturen zur experimentell hergestellten Keramik zeigt sich auch deutlich bei Vergleich der Koordinationszahlen k_{ij} und der Bindungslängen in Tab. 6.3. Die berechneten Koordinationszahlen hängen natürlich stark von der Definition einer Bindung in den Modellen ab. Diese Definition, d.h. bis zu welchem Abstand zweier Atome diese noch als gebunden angesehen werden, ist in Anhang C gegeben.

Die Koordinationszahlen weichen alle stark von den experimentellen Werten ab.

Tabelle 6.3: Koordinationszahlen k_{ij} und mittlere Bindungslängen der Modelle BSC-1 und BSC-2 im Vergleich zu denen der amorphen Keramik $\text{Si}_{37}\text{C}_{32}\text{N}_{31}$.

	Experiment	BSC-1	BSC-2
$k_{\text{SiSi}} : k_{\text{SiC}} : k_{\text{SiN}}$	0.0 : 1.0 : 3.0	0.9 : 1.6 : 1.2	1.2 : 1.6 : 1.0
$k_{\text{CSi}} : k_{\text{CC}} : k_{\text{CN}}$	1.2 : — : —	1.9 : 0.3 : 1.1	1.8 : 0.2 : 1.1
$k_{\text{NSi}} : k_{\text{NC}} : k_{\text{NN}}$	3.6 : — : —	1.4 : 1.2 : 0.0	1.2 : 1.2 : 0.0
$R_{\text{Si-N}} [\text{Å}]$	1.74 ± 0.10	1.74 ± 0.03	1.74 ± 0.03
$R_{\text{Si-C}} [\text{Å}]$	1.83 ± 0.09	1.99 ± 0.17	2.00 ± 0.16
$R_{\text{C-C}} [\text{Å}]$	1.37	1.47 ± 0.02	1.48 ± 0.06

Auffällig sind vor allem die Werte für k_{SiC} und k_{SiN} , die wesentlich zu groß bzw. zu klein sind, was mit den schon besprochenen Paarkorrelationsfunktionen im Einklang ist. Der Kohlenstoff ist größtenteils an Silizium oder Stickstoff gebunden, Regionen mit reinen Kohlenstoffhäufungen treten nicht auf.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß die aus Bistrimethylsilylcarbodiimiden bestehenden Startstrukturen schlechte Ergebnisse liefern. Anhand des Vergleichs der Strukturparameter, Paarkorrelationsfunktionen und Koordinationszahlen zeigt sich, daß die strukturellen Unterschiede zwischen den amorphen Modellen und der amorphen Probe groß sein müssen, die Modelle also nicht der realen amorphen Struktur entsprechen können. Dies gilt für beide Modelle, auch für das bei einer maximalen Temperatur von 1000K generierte, obwohl dabei in den Voruntersuchungen die besten Ergebnisse bei Vernetzungsgrad und Erinnerungsvermögen errichtet wurden. Das war allerdings zu erwarten, da sozusagen die "falsche" Startstruktur verwendet wurde, und es zeigt bzw. bestätigt die Abhängigkeit des Verfahrens sowohl vom MD-Regime als auch von der Startstruktur.

6.3.4.2 Die NCP 200-Modelle

Für die NCP 200-ähnliche Struktur wurde ebenfalls eine kubische, periodische Superzelle mit insgesamt 240 Atome verwendet, deren Volumen sich wiederum aus der experimentellen Dichte ergab. Auch hier ist $R_{\text{max}} = 7.27 \text{ Å}$ und $N_{\text{min}} = 240$. Mit denselben, in Abschnitt 6.2 vorgestellten MD-Regimes, wurden verschiedene amorphe Modelle generiert, von denen die beiden mit einer Maximaltemperatur von 2000K bzw. 4000K in Abb. 6.10 dargestellt sind.

Auch hier ergibt sich eine homogene Verteilung der Atomsorten innerhalb des Materials. Beim NCP-2 tritt ein größerer Anteil (30%) sp-artiger, also kettenartig eingebundener Kohlenstoff, auf. Der Stickstoff ist zu gleichen Teilen sp²- und sp-artig, allerdings treten zudem 15% terminierende Stickstoffe auf, was die Struktur aufweicht. Die dominierenden Ringstrukturen sind deutlich 6er- und 8er-Ringe. Für 4000K beim Modell NCP-4 ist der sp-artig Anteil des Kohlenstoff mit 36% sogar noch größer, und die Anzahl der terminierenden Stickstoffatome steigt auf 25%. Es finden sich sogar vereinzelt abgespaltene CN- und N₂-Moleküle, die Struktur ist also sehr porös bzw. wurde durch die MD zersetzt. Hier treten 5er- bis 8er-Ringe gehäuft auf, wobei aber die 5er- und 6er-Ringe leicht bevorzugt werden.

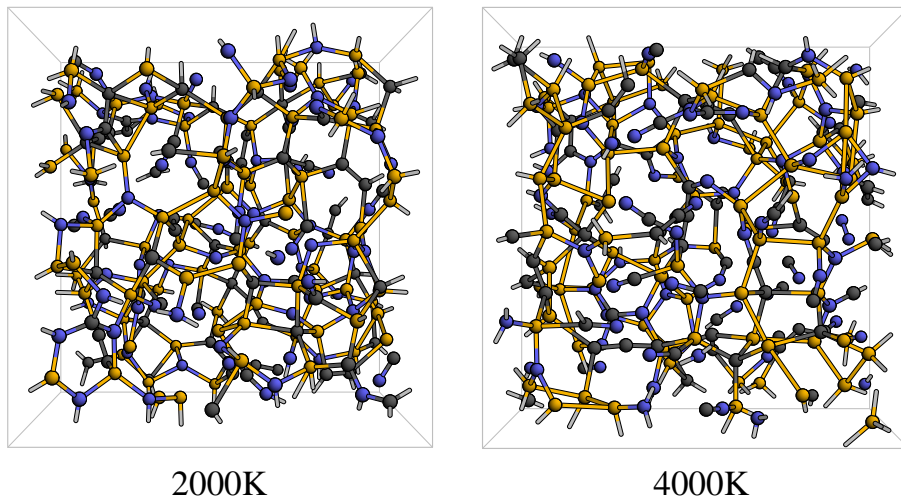


Abbildung 6.10: Amorphe Modelle generiert aus der NCP 200-ähnlichen Startstruktur mit einer maximalen Temperatur von 2000K (NCP-2, links) bzw. 4000K (NCP-4, rechts; Si: gold, C: grau, N: blau).

Bei den Strukturformfaktoren in Abb. 6.11 zeigt sich eine wesentliche Verbesserung gegenüber denen der BSC-Modelle. Die Positionen der Peaks stimmen bei beiden Mo-

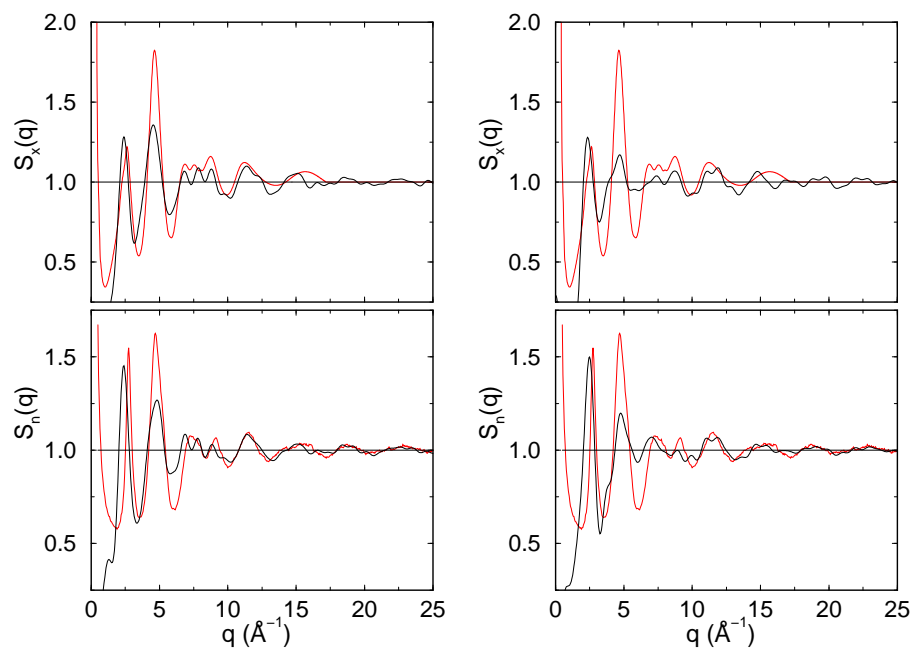


Abbildung 6.11: Strukturformfaktoren (schwarz) für Röntgen- und Neutronenbeugung der amorphen Modelle NCP-2 (links) und NCP-4 (rechts) im Vergleich zu den experimentell bestimmten Strukturformfaktoren (rot).

dellen definitiv besser mit den experimentellen überein. Für NCP-2 sind die beiden Peaks bei ca. 2.5 \AA^{-1} und 4.5 \AA^{-1} sogar gut getroffen, die Intensitäten sind

allerdings deutlich zu gering und bei der Neutronenbeugung auch im falschen Verhältnis zueinander. Beim NCP-4-Modell verschlechtert sich die Situation noch, die Intensitäten sind noch weniger im Einklang mit dem Experiment als die des NCP-2-Modells. Die so generierten Modelle sind also zumindest ein Fortschritt gegenüber den BSC-Modellen, führen aber immer noch nicht zu zufriedenstellenden Resultaten.

Dies zeigt sich auch an den Paarkorrelationsfunktionen (siehe Abb. 6.12), für welche wieder dieselbe Lorchdämpfung mit $k_{\max} = 18 \text{ \AA}^{-1}$ für Röntgen- bzw. $q_{\max} = 25 \text{ \AA}^{-1}$ für Neutronenbeugung verwendet wurde. Wiederum sieht man eine we-

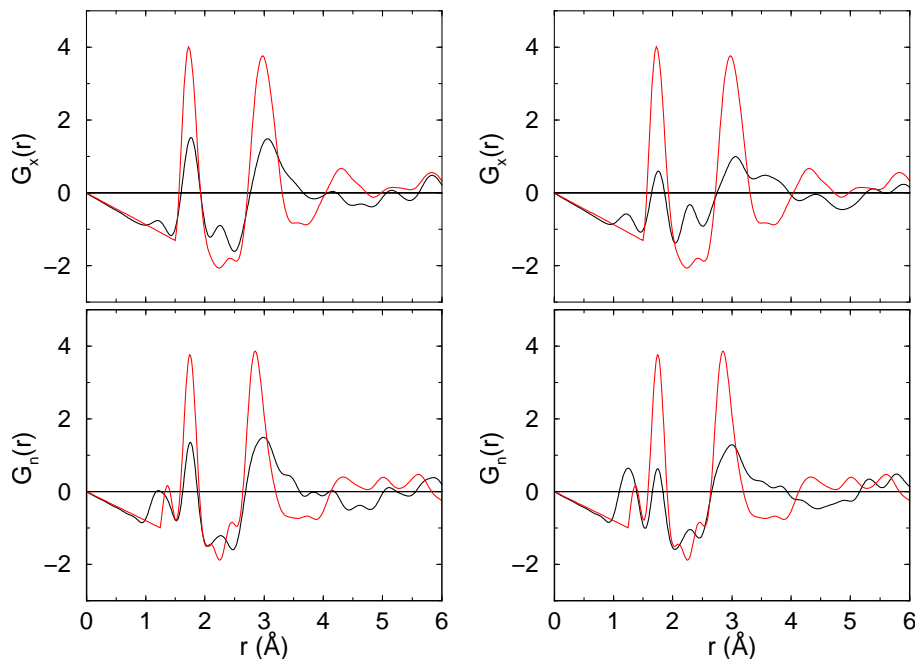


Abbildung 6.12: Paarkorrelationsfunktionen (schwarz) für Röntgen- und Neutronenbeugung der amorphen Modelle NCP-2 (links) und NCP-4 (rechts) im Vergleich zu den experimentell bestimmten Paarkorrelationsfunktionen (rot).

sentliche Verbesserung gegenüber den BSC-Modellen, aber auch hier ist die Übereinstimmung trotzdem noch relativ schlecht, sowohl bei den Positionen der einzelnen Peaks als auch bei deren Intensität. Der SiN-/SiC-Peak bei 1.74 \AA tritt auf, es sind aber deutlich zu wenig Bindungen dieser Typen vorhanden. Dafür treten wiederum C-N-Bindungen auf, die den Peak bei 1.25 \AA bei $G_x(r)$ bzw. die Verbreiterung des Kohlenstoffpeaks bei 1.34 \AA bei $G_n(r)$ verursachen. Vor allem bei NCP-4 ist dies deutlich stärker ausgeprägt, was einen weiteren Hinweis darauf liefert, daß höhere Temperaturen für die simulierte Pyrolyse definitiv ungeeignet sind. Auch eine nicht unwesentliche Anzahl von Si-Si-Bindungen (Peak bei 2.40 \AA), die vorher in der Startstruktur nicht vorhanden sind, bestätigt dies.

Die Koordinationszahlen der beiden Modelle in Tab. 6.4 zeigen dies auch noch einmal ganz deutlich. Vor allem die Koordinationszahlen k_{NSi} fallen mit ihren großen Abweichungen sofort ins Auge, genauso wie die Koordinationszahlen k_{SiSi} . Auch bei k_{SiC} und k_{SiN} gibt es bei beiden Modellen starke Abweichungen von den experi-

Tabelle 6.4: Koordinationszahlen k_{ij} und mittlere Bindungslängen der Modelle NCP-2 und NCP-4 im Vergleich zu denen der amorphen Keramik $\text{Si}_{37}\text{C}_{32}\text{N}_{31}$.

	Experiment	NCP-2	NCP-4
$k_{\text{SiSi}} : k_{\text{SiC}} : k_{\text{SiN}}$	0.0 : 1.0 : 3.0	0.6 : 1.5 : 1.6	1.5 : 1.0 : 1.3
$k_{\text{CSi}} : k_{\text{CC}} : k_{\text{CN}}$	1.2 : — : —	1.7 : 0.6 : 0.4	1.2 : 0.7 : 0.7
$k_{\text{NSi}} : k_{\text{NC}} : k_{\text{NN}}$	3.6 : — : —	1.9 : 0.4 : 0.0	1.5 : 0.7 : 0.1
$R_{\text{Si-N}} [\text{Å}]$	1.74 ± 0.10	1.73 ± 0.03	1.74 ± 0.03
$R_{\text{Si-C}} [\text{Å}]$	1.83 ± 0.09	1.99 ± 0.17	2.03 ± 0.17
$R_{\text{C-C}} [\text{Å}]$	1.37	1.34 ± 0.11	1.35 ± 0.11

mentellen Daten.

Man erkennt anhand des Vergleichs zum Experiment also auch für diese beiden Modelle deutliche Abweichungen, die sich bei höheren Temperaturen noch vergrößern. Bei beiden Modellen weichen die errechneten Strukturfaktoren und Paarverteilungsfunktionen so stark von den experimentellen Daten ab, daß diese Modelle ebenfalls nicht als mögliche Strukturvorschläge für das experimentell hergestellte amorphe Material betrachtet werden können.

Es zeigen sich aufgrund der unterschiedlichen verwendeten Prekursor-Startstrukturen und der stark unterschiedlichen Temperaturverläufe aber deutliche Unterschiede zwischen den einzelnen Modellen. Mit den NCP200-ähnlichen Startstrukturen lassen sich deutlich bessere Modelle als mit den aus Bistrimethylsilylcarbodiimiden bestehenden erreichen. Das Simulationsverfahren ist demnach sensitiv gegenüber Variationen in der Startstruktur als auch dem verwendeten MD-Regime einschließlich zugehörigem Temperaturverlauf.

6.3.4.3 Das homogene amorphe Modell HA

Das beste Modell, welches auf diese Weise generiert werden konnte, ist ein auf einer NCP 200-ähnlichen Startstruktur basierendes Modell mit einer kubischen Superzelle mit 240 Atomen, wobei bei der MD eine maximale Temperatur von 1000K verwendet wurde. Auch für dieses Modell ist $R_{\text{max}} = 7.27 \text{ Å}$ und $N_{\text{min}} = 240$. Die Struktur dieses Modells, das nach der bisherigen Konvention als NCP-1 bezeichnet werden würde, ist in Abb. 6.13 dargestellt.

Auch hier ergibt sich eine homogene Verteilung der Atomsorten innerhalb der periodischen Superzelle der amorphen Struktur, weshalb dieses Modell zur Unterscheidung von noch folgenden Modellen als **homogenes amorphes Modell HA** bezeichnet werden soll. Der Kohlenstoff ist, genau wie die anderen Atomsorten, gleichmäßig in der Struktur verteilt, bevorzugt aber offensichtlich Bindungen mit Silizium, obwohl auch C-C- und C-N-Bindungen auftreten. Damit ist dieses Modell, wie auch die anderen zuvor, konsistent mit dem Vorschlag einer möglichen homogenen Verteilung des Kohlenstoffs innerhalb der Struktur von Uhlig et al. [13] für eine weitere, aus einem NCP 200-Prekursor hergestellte amorphe Keramik.

Der Vergleich der Strukturfaktoren dieses Modells mit dem Experiment in Abb. 6.14 zeigt noch einmal eine wesentliche Verbesserung gegenüber den bisherigen, aus

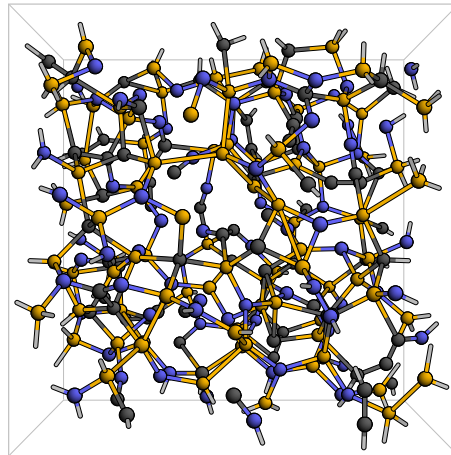


Abbildung 6.13: Amorphes Modell HA, generiert aus der NCP 200-ähnlichen Startstruktur mit einer maximalen Temperatur von 1000K (Si: gold, C: grau, N: blau).

NCP 200-ähnlichen Startstrukturen generierten Modellen. Die Positionen der einzelnen Peaks werden sehr gut getroffen, vor allem der zweite Peak bei ca. 4.5 \AA^{-1} . Der Bereich kleiner ca. 2 \AA^{-1} kann aus den schon in Abschnitt 3.10 erwähnten Grün-

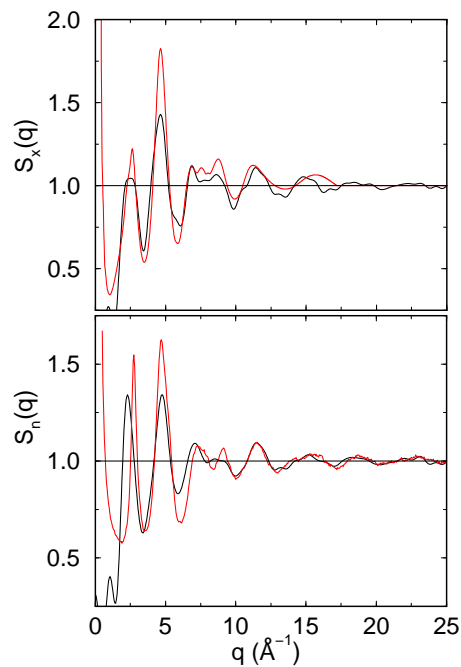


Abbildung 6.14: Strukturfaktoren (schwarz) für Röntgen- und Neutronenbeugung des homogenen amorphen Modells HA im Vergleich zu den experimentell bestimmten Struktur-faktoren (rot).

den nicht exakt simuliert werden, darf bei einem Vergleich mit dem Experiment also nicht in Betracht gezogen werden. Die Intensitäten der Peaks stimmen ebenfalls deutlich besser mit dem Experiment überein als die der anderen Modelle, trotzdem

sind diese aber noch wesentlich zu klein. Es scheinen also noch immer starke strukturelle Unterschiede zwischen dem besten auf diese Weise generierten Modell und der tatsächlichen amorphen Keramik zu bestehen.

Wiederum zeichnet sich dies auch bei den Paarkorrelationsfunktionen in Abb. 6.15 ab, die ebenfalls mit demselben $k_{\text{max}} = 18 \text{ \AA}^{-1}$ bzw. $q_{\text{max}} = 25 \text{ \AA}^{-1}$ bestimmt wurden. Auch hier ist die Position der Peaks vor allem für die Hauptpeaks der

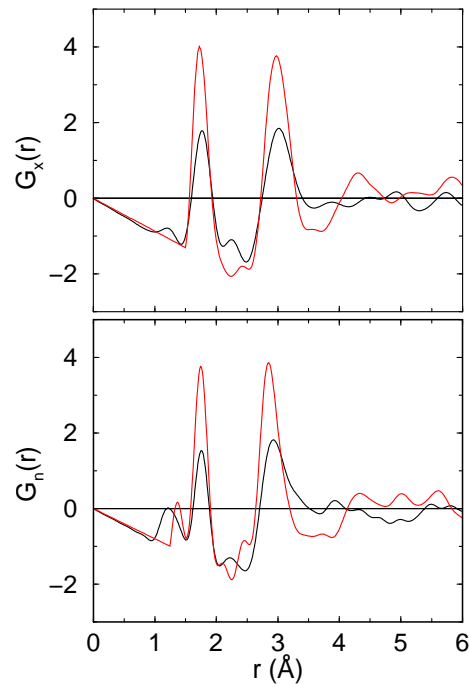


Abbildung 6.15: Paarkorrelationsfunktionen (schwarz) für Röntgen- und Neutronenbeugung des homogenen amorphen Modells HA im Vergleich zu den experimentell bestimmten Paarkorrelationsfunktionen (rot).

ersten und zweiten Nachbarkorrelation relativ gut im Vergleich zum Experiment. Die Höhen der Peaks sind aber wiederum deutlich zu klein und auch das Verhalten für größere Abstände wird nicht korrekt beschrieben. Zudem treten auch hier C-N-Bindungen bei 1.26 \AA auf, die bei $G_n(r)$ für eine Verbreiterung des Kohlenstoffpeaks bei 1.34 \AA sorgen.

Dies lässt sich wieder gut an den berechneten Koordinationszahlen in Tab. 6.5 sehen. Die Koordinationszahlen k_{CN} bzw. k_{NC} zeigen deutlich das Vorhandensein dieser Arten von Bindungen im Widerspruch zum Experiment. Auffälliger jedoch sind wiederum die Diskrepanzen der Koordinationszahlen k_{SiC} , k_{SiN} und k_{NSi} . Offensichtlich ist das Silizium häufiger an Kohlenstoff bzw. viel seltener an Stickstoff gebunden als im Experiment ermittelt, da Silizium im Modell von ungefähr gleich vielen C wie N umgeben ist. Die restlichen Bindungen sind Si-Si-Bindungen, die im Experiment nicht vorhanden sind. Außerdem ist die gesamte Koordinationszahl für Stickstoff k_{N} im Modell aufgrund terminierender Stickstoffe in C-N-Bindungen viel zu gering. Die mittleren Bindungslängen für die Si-N- und C-C-Bindungen des Modells stimmen allerdings mit denen aus dem Experiment gut überein. Nur die

Tabelle 6.5: Koordinationszahlen k_{ij} und mittlere Bindungslängen des homogenen amorphen Modells HA im Vergleich zu denen der amorphen Keramik $\text{Si}_{37}\text{C}_{32}\text{N}_{31}$.

	Experiment	HA
$k_{\text{SiSi}} : k_{\text{SiC}} : k_{\text{SiN}}$	0.0:1.0:3.0	0.4:1.6:1.7
$k_{\text{CSi}} : k_{\text{CC}} : k_{\text{CN}}$	1.2:—:—	1.9:0.4:0.4
$k_{\text{NSi}} : k_{\text{NC}} : k_{\text{NN}}$	3.6:—:—	1.9:0.4:0.0
$R_{\text{Si-N}} [\text{Å}]$	1.74 ± 0.10	1.73 ± 0.03
$R_{\text{Si-C}} [\text{Å}]$	1.83 ± 0.09	1.97 ± 0.16
$R_{\text{C-C}} [\text{Å}]$	1.37	1.34 ± 0.12

Si-C-Bindung scheint um ca. 7% überschätzt zu werden. Im großen und ganzen ist somit die Übereinstimmung besser als bei allen bisherigen Modellen, trotzdem ist auch dieses Modell kein mögliches Modell für die reale Struktur der experimentell hergestellten amorphen Keramik.

6.3.4.4 Resultat und Schlußfolgerung

Zusammenfassend zeigt sich also in den letzten Abschnitten folgendes:

- Das Verfahren ist definitiv abhängig von der Startstruktur, da sich bei verschiedenen Startstrukturen ganz unterschiedliche amorphe Modelle ergeben. Dies zeigt sich deutlich an den qualitativ verschiedenen Strukturen, die aus den BSC-ähnlichen bzw. NCP 200-ähnlichen Strukturen erzeugt wurden. Für den "richtigen" Prekursor NCP 200 ergeben sich Modelle, die wesentlich besser mit dem Experiment übereinstimmen, während bei den BSC-Modellen starke Abweichungen von den Strukturparametern und Paarkorrelationsfunktionen sichtbar sind.
- Zum anderen ist offensichtlich das HA-Modell (NCP-1) das bisher am besten mit den experimentellen Daten übereinstimmende Modell. Das verwendete MD-Regime mit einer Temperatur von 1000K scheint somit am geeignetsten, auch im Hinblick auf die Ergebnisse aus Abschnitt 6.2. Damit ist dieses MD-Regime das Verfahren der Wahl, d.h. es wird somit als **Simulierte Pyrolyse** bezeichnet und im folgenden verwendet.
- Trotzdem stellt das HA-Modell kein mögliches Modell der realen Struktur der amorphen Keramik dar, da im Vergleich zum Experiment noch deutliche Diskrepanzen zu den Strukturparametern, Paarkorrelationsfunktionen und Koordinationszahlen auftreten.

Die Schlußfolgerung hieraus ist, daß das MD-Regime zwar für die gestellten Anforderungen gut geeignet ist, für eine Verbesserung der Strukturparametern und Koordinationszahlen im Vergleich zum Experiment aber doch noch andere Startstrukturen für die Simulierte Pyrolyse verwendet werden müssen. Offensichtlich scheint der Ansatz, Startstrukturen aus Prekursoren aufzubauen, hier nicht endgültig zum Ziel

zu führen. Ob dies ein prinzipielles Problem ist oder ob dies an den wenigen verfügbaren Informationen über die atomare Struktur des Prekursors NCP 200 liegt, ist aus den hier bisher vorliegenden Ergebnissen nicht entscheidbar.

6.3.5 Die Startstruktur II

Unter Berücksichtigung der bisherigen Ergebnisse, der aus dem Experiment abgeleiteten Koordinationszahlen, hier vor allem k_{SiC} und k_{SiN} , und den zusätzlichen experimentellen Hinweisen auf das Auftreten von möglichen Inhomogenitäten bzw. Phasenseparationen in der Struktur (siehe Abschnitt 6.3) wurde für den weiteren Verlauf der Simulationen eine andere Startstruktur gewählt.

Ausgangspunkt ist hierbei ein von Teter und Hemley [127] vorgeschlagener α - C_3N_4 -Kristall. Die Autoren verwendeten für ihre Untersuchung möglicher Kristallstrukturen des Carbonitrids die in Abschnitt 4.2 dargestellte β - Si_3N_4 -Struktur, bei der von ihnen die Si-Atome durch C ersetzt wurden um eine β - C_3N_4 -Struktur zu erhalten. Der Kohlenstoff ist hier vierfach koordiniert und über dreifach koordinierte Stickstoffe verbunden. Die Einheitszelle enthält 14 Atome und besitzt $P3$ -Symmetrie (143). Eine weitere, die α - C_3N_4 -Struktur, ergibt sich dann daraus, indem man abwechselnd die Schichten A und B verwendet, wobei A eine β - C_3N_4 -Schicht und B deren Spiegelbild ist. Die Einheitszelle enthält dann 28 Atome und besitzt $P3_1c$ -Symmetrie (159).

In diesem α - C_3N_4 -Kristall wurden nun zunächst alle Kohlenstoffatome wieder durch Silizium ersetzt, so daß eine α - Si_3N_4 -Struktur entstand. Dann wurde die Zelle auf 224 Atome vergrößert und die ursprünglich hexagonale Zelle in eine rechteckige, rhombische Zelle umgeformt, was für eine sinnvolle Bestimmung der Paarkorrelationsfunktion und des Strukturfaktors notwendig ist. Die Zelle wurde anschließend mit Hilfe des schon erwähnten *conjugate gradient*-Algorithmusses optimiert und relaxiert. Schließlich wurde in diese Struktur wieder Kohlenstoff so eingebaut, daß die Stöchiometrie mit der experimentell untersuchten Keramik übereinstimmt und kohlenstoffreiche Domänen schon zu Beginn der Simulation ausgeprägt waren. Auch hiernach wurden die erhaltenen Strukturen noch einmal vollständig relaxiert, um das energetische Minimum zu erhalten. Dieses Vorgehen wurde zudem dadurch motiviert, daß, wie schon angesprochen, bei höheren Temperaturen eine Kristallisation des amorphen Materials einsetzt.

Die so entstandenen Si-C-N-Startstrukturen besitzen einen maximalen Radius $R_{\max} = 6.02 \text{ \AA}$ und die notwendige Zahl von Teilchen ist nur $N_{\min} = 137$, womit die Superzellen die vorgegebenen Bedingungen erfüllen (siehe Abschnitt 3.10). Als Dichte wird wiederum die experimentelle Dichte von 2.4 g/cm^3 verwendet, die rechteckige Superzelle also entsprechend skaliert.

6.3.6 Die amorphen Modelle II

Die so erzeugten Startstrukturen dienen nun wiederum als Ausgangspunkt zum Generieren amorpher Strukturen. Dabei wurde nun nur noch das als Simulierte Pyrolyse ausgewählte Verfahren (1000K) verwendet. Nach Durchführen dieser Pyrolysesimulation ergaben sich schließlich verschiedene amorphe Modelle, die in ihrer

gesamten Charakteristik wesentlich besser mit dem Experiment übereinstimmen.

6.3.6.1 Das PSC-Modell

In die zugehörige Startstruktur wurde Kohlenstoff so eingebaut, daß mehrere kleine kohlenstoffreiche Domänen schon zu Beginn der Simulation ausgeprägt waren. Nach der Simulierten Pyrolyse ergab sich die in Abb. 6.16 gezeigte amorphe Struktur. In dem Modell bilden die Kohlenstoffatome kleine Cluster, also lokale Anhäu-

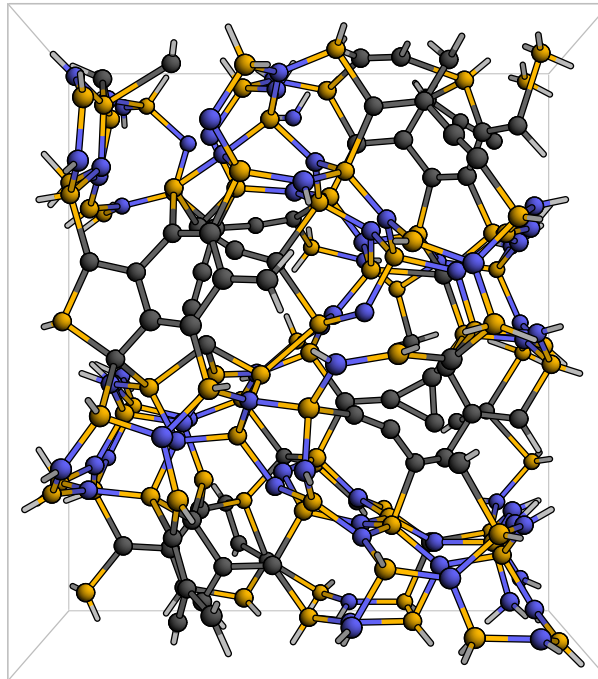


Abbildung 6.16: Amorphes Modell PSC, generiert aus der kristallinen Si-C-N-Startstruktur mittels der Simulierten Pyrolyse (Si: gold, C: grau, N: blau).

fungen von Kohlenstoff, welche zum größten Teil aus π -gebundenen, ringartigen Strukturen bestehen, wobei 6er-Ringe bevorzugt auftreten. Diese Kohlenstoffcluster sind über Si-C-Bindungen in einer sehr kleinen Übergangsphase mit gemischten Bindungen an die sie umgebende bzw. einschließende Si_3N_4 -Matrix eingebunden. Aufgrund dieser Art der Phasentrennung wird dieses generierte Modell als phasensepariertes amorphes Cluster-Modell **PSC** bezeichnet.

Dieses Modell ist, genauso wie das HA-Modell, konsistent mit dem Detektieren von SiC-Bindungen in NMR-Experimenten durch z.B. Gaskell [128] und Seitz et al. [16]. Alle drei verschiedenen Si-Plätze SiN_2C_2 , SiN_3C und SiN_4 , welche von Seitz et al. [16] bei den NMR-Untersuchungen einer ebenfalls aus einem NCP 200-Prekursor hergestellten amorphen Keramik gefunden wurden, treten jedoch nur in diesem phasenseparierten Modell PSC auf, wohingegen im Modell HA aufgrund der homogenen Verteilung aller Atomsorten keine SiN_4 -Plätze vorhanden sind.

Betrachtet man nun die in Abb. 6.17 dargestellten Strukturfaktoren dieses Modells im Vergleich zum Experiment, so zeigt sich eine deutliche Verbesserung zum Mo-

dell HA. Jetzt sind nicht nur die Positionen der Peaks in sehr guter Übereinstim-

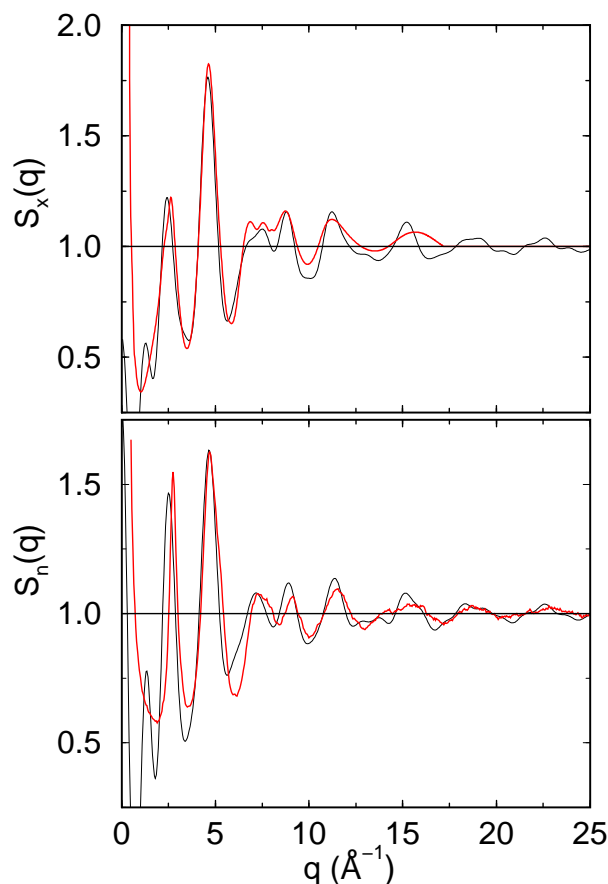


Abbildung 6.17: Strukturfaktoren (schwarz) für Röntgen- und Neutronenbeugung des phasenseparierten amorphen Cluster-Modells PSC im Vergleich zu den experimentell bestimmten Strukturfaktoren (rot).

mung, auch die Intensitäten werden exakt beschrieben, was ein deutlicher Hinweis darauf ist, daß dieses Modell die tatsächliche atomistische Struktur der experimentell hergestellten Keramik gut beschreibt. Es sei hier noch einmal hervorgehoben, daß der Bereich $q < 2 - 3 \text{ \AA}^{-1}$ aufgrund der beschränkten Zellgröße des amorphen Modells (siehe Abschnitt 3.10) beim Vergleich mit dem Experiment nicht in Betracht gezogen werden darf. Das heißt, der Peak bei ca. 1.7 \AA^{-1} ist ein Artefakt und fällt somit raus, und auch der steile Anstieg der Funktion für $q \rightarrow 0$ ist kein Kleinwinkelstreuungseffekt und somit kein Hinweis auf Inhomogenitäten, sondern ebenfalls künstlich, obwohl eine solche Phasenseparation auftritt. Kleinwinkelstreuungseffekte können mit der Methode nicht behandelt werden und sind somit nicht enthalten. Betrachtet man also nur den Bereich $q > 2 - 3 \text{ \AA}^{-1}$, so ist die Übereinstimmung der Strukturfaktoren sowohl für Neutronen- als auch für Röntgenbeugung nahezu perfekt.

Durch Fouriertransformation mit $q_{\text{max}} = 18 \text{ \AA}^{-1}$ bzw. $q_{\text{max}} = 25 \text{ \AA}^{-1}$ ergeben sich die Paarkorrelationsfunktionen in Abb. 6.18. Auch hier zeigt sich eine deutliche Verbesserung gegenüber dem HA-Modell bezüglich der Positionen und Höhen der

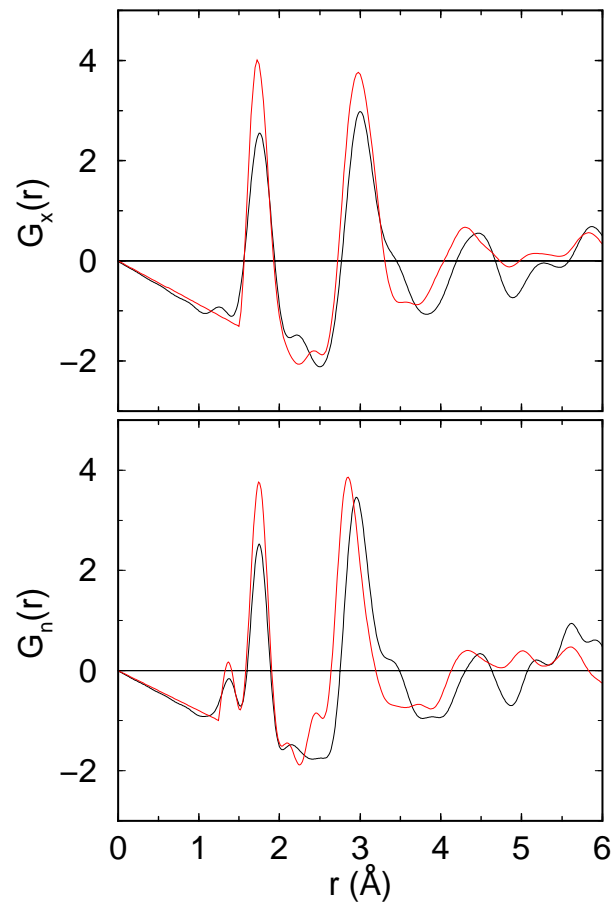


Abbildung 6.18: Paarkorrelationsfunktionen (schwarz) für Röntgen- und Neutronenbeugung des phasenseparierten amorphen Cluster-Modells PSC im Vergleich zu den experimentell bestimmten Paarkorrelationsfunktionen (rot).

Peaks, so daß auch hier eine sehr gute Übereinstimmung auftritt. Die Intensitäten der ersten beiden Peaks sind zwar noch immer etwas zu klein, dies hat seine Ursache aber in der Entstehung bzw. Ableitung der experimentellen bzw. theoretischen Paarkorrelationsfunktion. Die ursprünglich aus dem Experiment bestimmte Funktion ist der Strukturfaktor, erst durch Fouriertransformation wird daraus die Paarkorrelationsfunktion abgeleitet. Für das Modell wird zunächst die Paarkorrelationsfunktion, daraus der Strukturfaktor und schließlich eine dem Experiment angepaßte Paarkorrelationsfunktion berechnet (siehe Abschnitte 3.7 und 3.9). Dabei gibt es wie erwähnt verschiedene Möglichkeiten der Wahl einer Dämpfungsfunktion, so daß, wenn die des Experimentes nicht bekannt ist, die experimentelle und die theoretische Paarkorrelationsfunktion leicht unterschiedlich sein können. Zudem wirken sich die Artefakte von $S(q)$ für $q < 2 - 3 \text{ \AA}^{-1}$ bei der Fouriertransformation um $G(r)$ zu erhalten ebenfalls so aus, daß Experiment und Theorie leicht voneinander abweichen. Aus diesen Gründen ist für den Vergleich und die Beurteilung der Güte des Modells der Strukturfaktor die entscheidende Größe, da dieser die ursprünglichere Funktion ist, und die Übereinstimmung der Paarkorrelationsfunktionen kann als sehr gut bezeichnet werden. Vor allem der Kohlenstoffpeak bei 1.37 \AA ist gut

getroffen und nicht mehr verbreitert aufgrund fehlender CN-Bindungen. Auch die Bindungslängen und Koordinationszahlen in Tab. 6.6 bestätigen die Verbesserung. Die mittleren Bindungslängen stimmen für $R_{\text{Si-N}}$ und $R_{\text{C-C}}$ sehr gut über-

Tabelle 6.6: Koordinationszahlen k_{ij} und mittlere Bindungslängen des phasenseparierten amorphen Cluster-Modells PSC im Vergleich zu denen der amorphen Keramik $\text{Si}_{37}\text{C}_{32}\text{N}_{31}$.

	Experiment	PSC
$k_{\text{SiSi}} : k_{\text{SiC}} : k_{\text{SiN}}$	0.0 : 1.0 : 3.0	0.1 : 1.2 : 2.4
$k_{\text{CSi}} : k_{\text{CC}} : k_{\text{CN}}$	1.2 : — : —	1.3 : 1.5 : 0.0
$k_{\text{NSi}} : k_{\text{NC}} : k_{\text{NN}}$	3.6 : — : —	2.8 : 0.0 : 0.0
$R_{\text{Si-N}} [\text{Å}]$	1.74 ± 0.10	1.74 ± 0.03
$R_{\text{Si-C}} [\text{Å}]$	1.83 ± 0.09	1.99 ± 0.17
$R_{\text{C-C}} [\text{Å}]$	1.37	1.40 ± 0.09

ein, nur $R_{\text{Si-C}}$ wird anscheinend etwas überschätzt. Auch die Koordinationszahlen $k_{\text{Si-Si}}$, $k_{\text{Si-C}}$ und $k_{\text{C-Si}}$ sind ebenfalls in gutem Einklang mit dem Experiment. Bei $k_{\text{Si-N}}$ und $k_{\text{N-Si}}$ tritt eine deutliche Verbesserung zum HA-Modell auf, diese sind aber anscheinend noch zu klein im Vergleich mit den experimentellen Daten.

Sowohl die Differenz in der Bindungslänge als auch die Abweichungen der Koordinationszahlen lassen sich aber durch eine detailliertere Untersuchung der Paarkorrelationsfunktion erklären. Dazu werden die partiellen Paarkorrelationsfunktionen in Abb. 6.19 betrachtet, die sich für das Modell leicht bestimmen lassen.

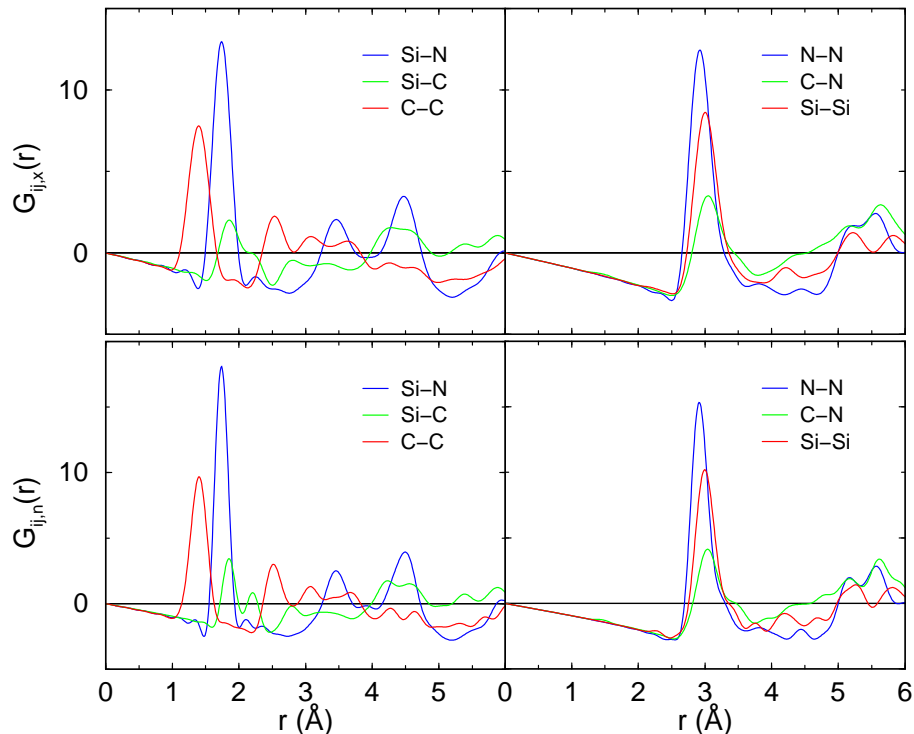


Abbildung 6.19: Partielle Paarkorrelationsfunktionen für Röntgen- (oben) und Neutronenbeugung (unten) des phasenseparierten amorphen Cluster-Modells PSC.

Der erste Peak der totalen Paarkorrelationsfunktion $G(r)$ bei 1.37 Å setzt sich aus dem C-C-Peak bei 1.40 Å und dem Ausläufer des Si-N-Peaks bei 1.74 Å zusammen. Dies stimmt mit der Zuordnung des ersten Peaks zu den C-C-Bindungen von Schempp et al. [12] überein, da diese den größten Beitrag liefern. Das ist auch in guter Übereinstimmung mit der Bindungslänge von 1.42 Å in Graphit. Die unterschiedliche Höhe der C-C-Peaks bei der Röntgen- und Neutronenbeugung ergibt sich durch die unterschiedlichen Gewichtungsfaktoren (siehe Tab. 6.7). Der zwei-

Tabelle 6.7: Gewichtungsfaktoren W_{ij} der partiellen Paarkorrelationsfunktionen $G_{ij}(r)$ für Röntgen- (x) und Neutronenbeugung für das amorphe Modell PSC im Vergleich zum Experiment.

		W_{SiSi}	W_{SiN}	W_{SiC}	W_{NN}	W_{NC}	W_{CC}
PSC	x	0.32	0.24	0.24	0.05	0.10	0.05
Experiment	x	0.312	0.262	0.231	0.055	0.097	0.043
PSC	n	0.05	0.20	0.14	0.20	0.28	0.11
Experiment	n	0.055	0.206	0.153	0.193	0.287	0.106

te Peak der totalen Paarkorrelationsfunktion besteht jedoch offensichtlich nicht nur aus Beiträgen von Si-N- und Si-C-Korrelationen, sondern erhält einen weiteren Anteil durch den Ausläufer des C-C-Peaks bei 1.40 Å. Zwar gibt die C-C-Korrelation aufgrund des kleinen Gewichtungsfaktors nur einen geringen Beitrag, trotzdem liegt dadurch der Si-C-Peak weiter rechts im Vergleich zum Experiment, was den geringen Unterschied in den SiC-Bindungslängen verursacht. Bei der experimentellen Untersuchung durch Schempp et al. [12] wurden Gaußkurven an die Radiale Verteilungsfunktion gefittet, die nach Gl. 3.21 direkt mit der Paarkorrelationsfunktion verknüpft ist, und über die Flächen die entsprechenden Koordinationszahlen bestimmt. Dabei wurden aber nur Si-N- und Si-C-Korrelationen berücksichtigt, also nur zwei Gaußkurven verwendet, da der Gesamtpeak nur SiN und SiC zugeordnet wurde. Aus diesem Grund liegt der Si-C-Peak weiter links und damit ist die Bindungslänge kleiner. Berücksichtigt man aber den ebenfalls auftretenden Ausläufer des C-C-Peaks (siehe Abb. 6.19), so erklärt sich, daß der Si-C-Peak tatsächlich etwas weiter rechts, also bei einer leicht größeren Bindungslänge von 1.99 Å, liegt. Trotzdem resultiert der Peak in der Gesamtpaarkorrelationsfunktion hauptsächlich aus den Si-N-Korrelationen (und zu geringerem Teil auch aus den Si-C-Korrelationen), womit wiederum Experiment und Modell übereinstimmen.

Genauso läßt sich die Abweichung der Koordinationszahlen erklären. Da die C-C-Korrelation beim Experiment nicht mit in Betracht gezogen wurde, sind somit die Flächen unter den Gaußkurven von SiN und SiC größer und somit auch die entsprechenden Koordinationszahlen. Dies betrifft vor allem k_{Si-N} und k_{N-Si} , da der SiN-Beitrag wesentlich größer und auch der Gewichtungsfaktor von SiN für Röntgenbeugung stärker ist. Zudem spielt hier noch die Differenz der Intensitäten bei der Paarkorrelationsfunktion mit rein. Da die des Modells kleiner als die des Experiments waren, ergibt sich auch hier wieder beim Experiment eine Tendenz zu größeren Koordinationszahlen. Dies erklärt auch die offensichtlich für in einer Si_3N_4 -Matrix eingebundenen Stickstoff zu große Koordinationszahl von 3.6 im Experiment, welche im Idealfall bei maximal $k_{N-Si} = 3$ und bei amorphen Materialien aufgrund von Defekten etwas niedriger liegen sollte. Auch für Silizium treten eini-

ge Defekte, also nur dreifach koordinierte Atome, auf, wodurch sich ein $k_{\text{Si-N}} < 4$ ergibt. Dies ist aber ebenfalls nicht ungewöhnlich für amorphe Materialien, die Silizium enthalten [129, 130].

Der kleine Peak bei 2.15 Å bei $G_n(r)$ gehört noch zur nächsten Nachbarwechselwirkung und ist eine Kombination von langen SiC- und SiN-Bindungen. Der Peak bei 2.95 Å hingegen ist die erste übernächste Nachbarwechselwirkung. Diese beginnt bei ca. 2.4 Å und besteht aus N-N-, Si-Si- und C-N-Korrelationen mit dem Zentrum bei 2.91 Å, 3.00 Å und 3.04 Å. Dies stimmt gut mit den Koordinationszahlen $k_{\text{Si-Si}}$, $k_{\text{C-N}}$ und $k_{\text{N-N}}$ überein, die alle fast gleich Null sind. Betrachtet man die Gewichtungsfaktoren, so liefert N-N hier den Hauptbeitrag, was mit der Zuweisung dieses Peaks im Experiment (siehe Abb. 6.5) konsistent ist. Für den Peak bei 3.00 Å bei $G_x(r)$ gilt dasselbe, mit dem Unterschied, daß hier wegen des Gewichtungsfaktors die Si-Si-Korrelation die entscheidende ist.

Aufgrund dieser Betrachtungen kann abschließend gesagt werden, daß das hier vorgestellte Modell sehr gut mit den experimentellen Daten übereinstimmt und somit ein mögliches Modell für die atomistische Struktur der realen amorphen Keramik darstellt. Zudem klärt sich durch dieses Modell auch der vermeintliche Widerspruch der Ergebnisse, die zum einen auf eine homogene Verteilung der Atomsorten im Material und zum anderen auf das Auftreten von Inhomogenitäten bzw. Phasenseparationen hinweisen (siehe Abschnitt 6.3). Die amorphe Superzelle des Modells besitzt Kantenlängen von 12 Å bis 16 Å, die Durchmesser der Kohlenstoffcluster in der Struktur liegen bei ca. 4 Å bis 6 Å. Die Abmessungen dieser Strukturen sind deutlich zu klein, um sie mit den zur Verfügung stehenden Auflösungen der ESI-Experimente von 20 Å und der hochauflösenden Mikroskopie mit einer Auflösungsgrenze von ca. 10 Å zu erkennen. In diesen Experimenten zeigt sich somit eine homogene Verteilung der Atomsorten im Material über große Bereiche von mehreren 1000 Å. Auf kleinster atomarer Ebene hingegen tritt die Phasenseparation in Form der Kohlenstoffcluster innerhalb einer amorphen SiC- und Si_3N_4 -Matrix auf, was vermutlich zu den entsprechenden Kleinwinkelstreuereffekten im Experiment führt. Damit ist das Modell tatsächlich konsistent mit allen experimentellen Daten, und es zeigt sich, daß die Phasentrennung ein wesentlicher Bestandteil der amorphen Struktur ist. Zudem ist diese Struktur 150 meV/Atom günstiger als das HA-Modell und somit deutlich bevorzugt.

6.3.6.2 Strukturmittel bei gleichen MD-Parametern

Wie in Abschnitt 2.4 schon erwähnt, werden bei der MD in `dylax` die Anfangsgeschwindigkeiten der Teilchen mittels eines Zufallszahlengenerators bestimmt. Der Zufallszahlengenerator wird dabei aber jedes mal neu initialisiert, und zwar unter Verwendung von Systemparametern des Computers (*user time*, *system time*), so daß auch unter gleichen MD-Bedingungen (Temperaturen, Zeiten, Skalierungen) stets leicht unterschiedliche Strukturen aus den Simulationen hervorgehen.

In Abb. 6.20 sind drei weitere Modelle im Vergleich zum PSC-Modell mit ihren Strukturparametern dargestellt, um dies zu veranschaulichen.

Diese Modelle wurden ausgehend von derselben Startstruktur und mit denselben

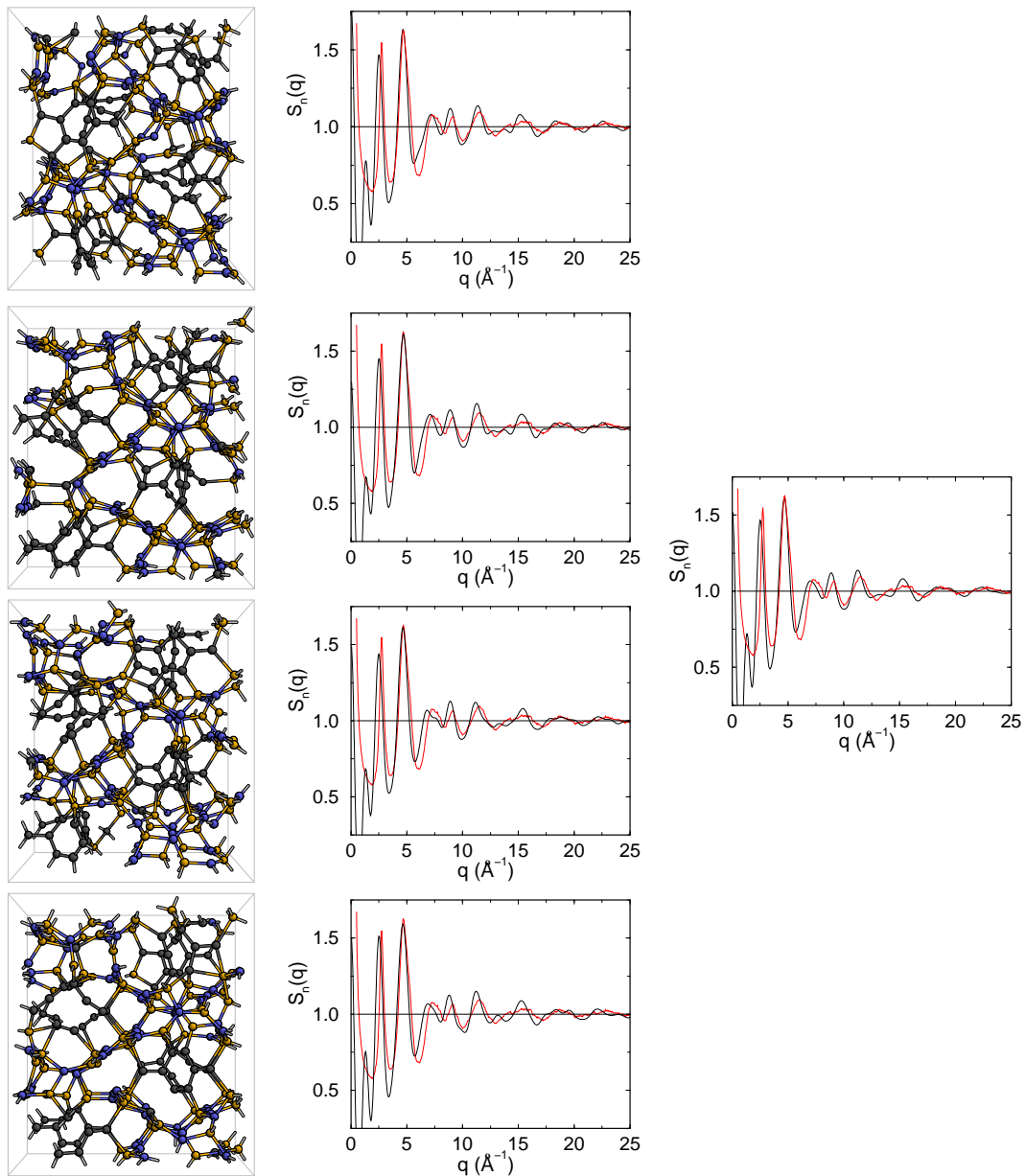


Abbildung 6.20: Vergleich verschiedener, mit denselben MD-Parametern wie das PSC-Modell erzeugter Strukturen mit dem amorphen Modell PSC (oberstes Modell) und mittlerer Strukturfaktor aller dieser Strukturen (rechts) (Si: gold, C: grau, N: blau).

MD-Parametern wie beim PSC-Modell generiert. Es zeigt sich, daß die Struktur der einzelnen Modelle aufgrund der unterschiedlichen Initialisierung der Anfangsgeschwindigkeiten schon variiert. Trotzdem weisen alle vier Modelle dieselben strukturellen Charakteristika wie z.B. die Phasenseparation in Kohlenstoff und Si_3N_4 und die Anordnung der C-Cluster auf. Dies zeigt sich auch an den abgebildeten Struktur Faktoren der einzelnen Modelle, die alle in sehr guter Übereinstimmung mit den experimentellen Daten sind. Zudem sind diese Struktur Faktoren der Modelle auch untereinander fast identisch und weichen ebenfalls kaum von dem mittleren Struk-

turfaktor aller vier Modelle in Abb. 6.20 ab. Dieser ist wiederum in sehr guter Übereinstimmung mit dem experimentellen Strukturfaktor.

Auch die mittleren Koordinationszahlen in Tab. 6.8 sind in guter Übereinstimmung mit dem Experiment und weichen kaum von denen des PSC-Modells ab (siehe Tab. 6.6).

Tabelle 6.8: Mittlere Koordinationszahlen k_{ij} und mittlere Bindungslängen der verschiedenen, mit denselben MD-Parametern wie das PSC-Modell erzeugten Modelle mit dem amorphen Modell PSC.

	Experiment	Mittel
$k_{SiSi} : k_{SiC} : k_{SiN}$	0.0 : 1.0 : 3.0	0.1 : 1.3 : 2.4
$k_{CSi} : k_{CC} : k_{CN}$	1.2 : — : —	1.4 : 1.5 : 0.0
$k_{NSi} : k_{NC} : k_{NN}$	3.6 : — : —	2.8 : 0.0 : 0.0
R_{Si-N} [Å]	1.74 ± 0.10	1.74 ± 0.03
R_{Si-C} [Å]	1.83 ± 0.09	2.00 ± 0.17
R_{C-C} [Å]	1.37	1.40 ± 0.09

Die energetischen Unterschiede der Modelle untereinander sind zudem auch sehr gering, diese liegen bei ca. 20 meV pro Atom, d.h. bei einem Modell mit 224 Atomen also bei ca. 4 eV. Die Modelle unterscheiden sich also auch in den Bindungen nur unwesentlich.

Damit zeigt sich also, daß das PSC-Modell bereits ein sehr guter Repräsentant eines Strukturmittels ist. Zwar treten strukturelle Unterschiede innerhalb der Modelle aufgrund der unterschiedlichen Initialisierung der Anfangsgeschwindigkeiten auf, die charakteristischen Eigenschaften des Modells bleiben dadurch aber so gut wie unverändert. Somit ist es zudem möglich, ein mit dem Experiment gut übereinstimmendes Modell unter den gleichen Bedingungen zu reproduzieren.

6.3.6.3 Das PSL-Modell

Eine weitere, vom PSC-Modell verschiedene Struktur ergab sich durch Einbau des Kohlenstoffes in die zugehörige Startstruktur in der Art, daß nur eine kohlenstofffreie Domäne schon zu Beginn der Simulation ausgeprägt war. Nach der Simulierten Pyrolyse ergab sich dann die in Abb. 6.21 abgebildete amorphe Struktur, wiederum mit 224 Atomen und derselben Dichte.

Im Gegensatz zum ersten phasenseparierten Modell formen die Kohlenstoffatome nun eher kettenartige Strukturen, die eine amorphe Lage bilden, die sich durch die gesamte Superzelle zieht. Dies zeigt sich auch an einem höheren sp - und geringerem sp^2 -Anteil der Kohlenstoffatome als beim PSC-Modell. Am Rand dieser Lage, und zum Teil auch in dieser selbst, befinden sich Si-Atome, die wiederum eine kleine SiC-Übergangsphase zu einer das ganze umgebenden amorphen Si_3N_4 -Phase bilden. Aufgrund dieser Art der Phasentrennung soll dieses Modell als phasensepariertes amorphes Lagen-Modell **PSL** bezeichnet werden.

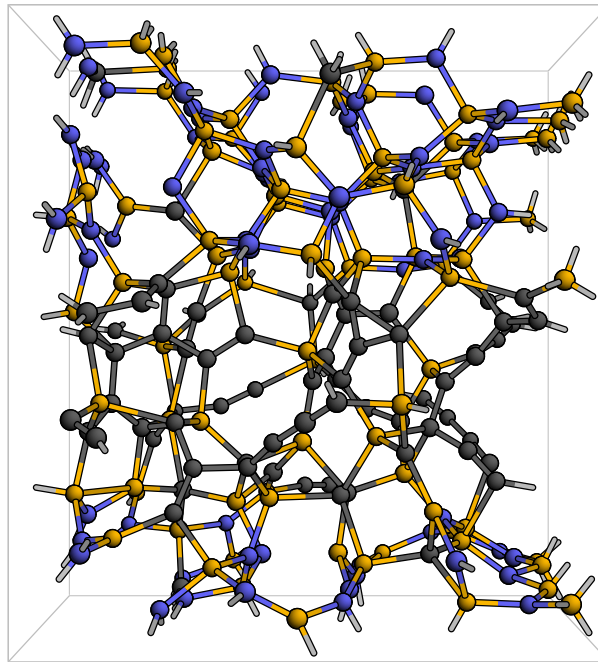


Abbildung 6.21: Amorphes Modell PSL, generiert aus der kristallinen Si-C-N-Startstruktur mittels der Simulierten Pyrolyse (Si: gold, C: grau, N: blau).

Betrachtet man die totalen Strukturformfaktoren in Abb. 6.22, so zeigt sich, daß diese nicht nur ebenfalls sehr gut mit den experimentell bestimmten übereinstimmen, sondern auch mit denen des PSC-Modells so gut wie identisch sind. Die beiden Peaks im Bereich $5 \text{ \AA}^{-1} < q < 10 \text{ \AA}^{-1}$ bei $S_x(q)$ und $S_n(q)$ stimmen sogar etwas besser mit dem Experiment überein als die des PSC-Modells. Für den Bereich $q < 2 - 3 \text{ \AA}^{-1}$ gilt hier natürlich dieselbe Argumentation wie schon bei allen Modellen zuvor.

Auch die durch Fouriertransformation für dieses Modell erhaltenen totalen Paar-korrelationsfunktionen (Abb. 6.23) zeigen dasselbe Verhalten. Sie stimmen sowohl mit dem Experiment als auch mit denen des PSC-Modells sehr gut überein. Der einzige Hinweis auf die im Vergleich zum PSC-Modell andere Anordnung der Atome zeigt sich erst im Bereich $r > 4 \text{ \AA}$, wo die Positionen und Höhen der Peaks von $G_x(r)$ und $G_n(r)$ der beiden Modelle leicht variieren.

Die aus dem PSL-Modell bestimmten mittleren Bindungslängen und Koordinationszahlen in Tab. 6.9 sind wiederum bis auf eine leicht höhere Si-C- und C-Si-Koordination identisch mit denen des PSC-Modells. Mit denselben Argumenten wie beim PSC-Modell ist damit auch wieder eine gute Übereinstimmung mit den aus dem Experiment bestimmten Daten gegeben.

Somit lassen sich aufgrund der experimentellen Ergebnisse die beiden Modelle PSC und PSL nicht unterscheiden, da beide eine sehr gute Übereinstimmung mit den experimentellen Daten aufweisen. Es läßt sich also an dieser Stelle nicht entscheiden, welches Modell die tatsächliche Struktur der amorphen Keramik beschreibt, sondern beide Modelle müssen als mögliche Beschreibungen der Struktur der Keramik

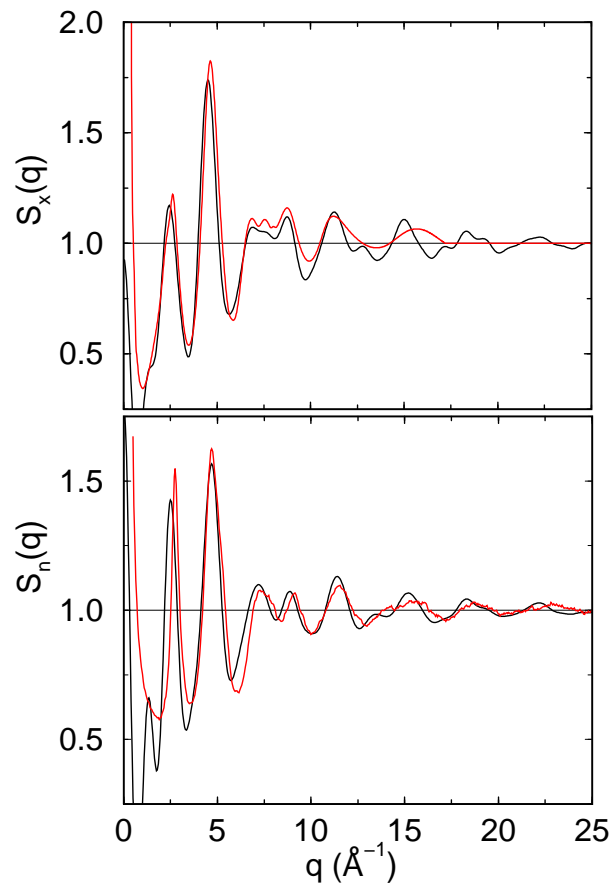


Abbildung 6.22: Strukturfaktoren (schwarz) für Röntgen- und Neutronenbeugung des phasenseparierten amorphen Lagen-Modells PSL im Vergleich zu den experimentell bestimmten Strukturfaktoren (rot).

Tabelle 6.9: Koordinationszahlen k_{ij} und mittlere Bindungslängen des phasenseparierten amorphen Lagen-Modells PSL im Vergleich zu denen der amorphen Keramik $\text{Si}_{37}\text{C}_{32}\text{N}_{31}$.

	Experiment	PSL
$k_{\text{SiSi}} : k_{\text{SiC}} : k_{\text{SiN}}$	0.0 : 1.0 : 3.0	0.0 : 1.4 : 2.4
$k_{\text{CSi}} : k_{\text{CC}} : k_{\text{CN}}$	1.2 : — : —	1.5 : 1.4 : 0.0
$k_{\text{NSi}} : k_{\text{NC}} : k_{\text{NN}}$	3.6 : — : —	2.8 : 0.0 : 0.0
$R_{\text{Si-N}}$ [Å]	1.74 ± 0.10	1.76 ± 0.03
$R_{\text{Si-C}}$ [Å]	1.83 ± 0.09	1.99 ± 0.16
$R_{\text{C-C}}$ [Å]	1.37	1.41 ± 0.11

in Betracht gezogen werden, da die experimentellen Daten hier offensichtlich noch Spielraum in ihrer Interpretation lassen.

Die Unterschiede der beiden Modelle zeigen sich aber deutlicher, wenn man sich wieder die partiellen Paarkorrelationsfunktionen des PSL-Modells in Abb. 6.24 ansieht. Während die Si-N-Korrelation aufgrund derselben lokalen Umgebung wie

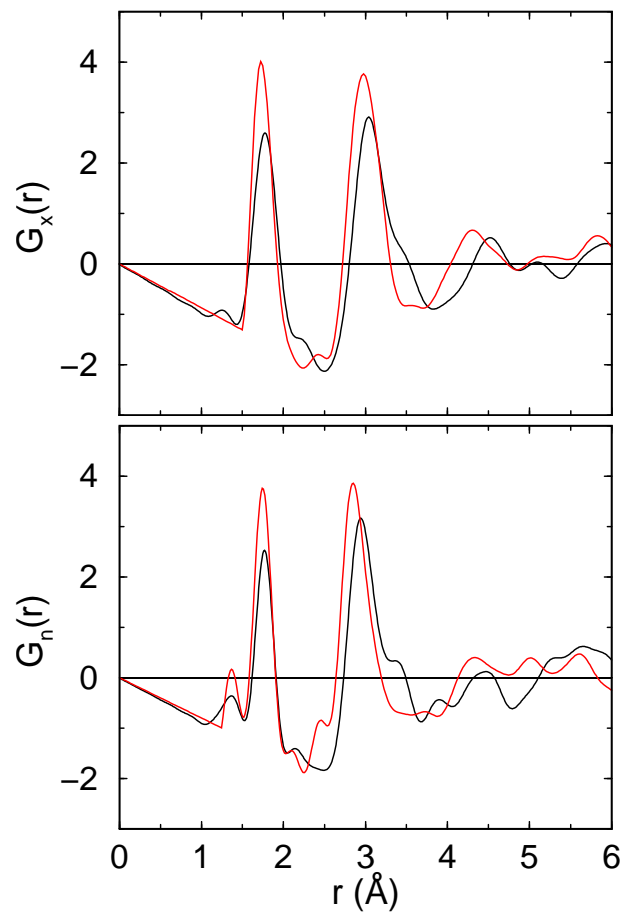


Abbildung 6.23: Paarkorrelationsfunktionen (schwarz) für Röntgen- und Neutronenbeugung des phasenseparierten amorphen Lagen-Modells PSL im Vergleich zu den experimentell bestimmten Paarkorrelationsfunktionen (rot).

beim PSC-Modell fast dieselbe ist, ist der erste C-C-Peak bei 1.38 \AA wegen der eher kettenartigen Struktur der amorphen Kohlenstofflage leicht kleiner aber breiter. Zusätzlich treten zwei C-C-Peaks bei 3.29 \AA und 3.84 \AA bei der Neutronenbeugung auf, die die geringe Verbreiterung an der rechten Flanke des Peaks der totalen Paarkorrelationsfunktion $G_n(r)$ bei 2.94 \AA bzw. den kleinen Peak bei 3.90 \AA verursachen. Im Bereich $r > 3 \text{ \AA}$ ist die C-C-Korrelation wesentlich stärker als beim PSC-Modell, da die Kohlenstofflage deutlich ausgedehnter ist als es die Cluster sind. Andererseits ist dafür die SiC-Korrelation ab $r = 4 \text{ \AA}$ an nicht mehr so stark wie beim PSC-Modell. Die Ursache dafür ist die "Beschränkung" dieser Korrelationen auf die eine Kohlenstofflage, während die Cluster in der gesamten Superzelle verteilt sind. Betrachtet man aber die Gewichtungsfaktoren, die dieselben wie für das PSC-Modell sind (Tab. 6.7), so bleibt trotz dieser Unterschiede die Zuordnung der Peaks in der totalen Paarkorrelationsfunktion dieselbe wie beim PSC-Modell auch. Wie erwartet ändert sich die Si-Si-Korrelation nicht merklich. In beiden Modellen sind die Si-Atome ähnlich innerhalb der Superzelle verteilt. Somit ist unter Berücksichtigung des großen Gewichtungsfaktors W_{SiSi} der Peak bei 3.04 \AA in $G_x(r)$ beim PSL-Modell

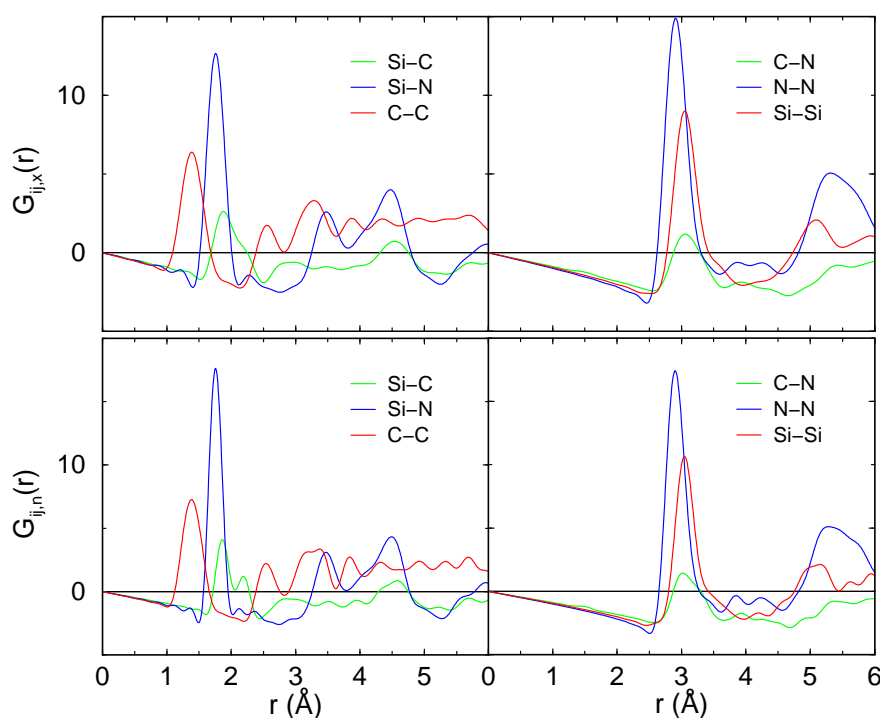


Abbildung 6.24: Partielle Paarkorrelationsfunktionen für Röntgen- (oben) und Neutronenbeugung (unten) des phasenseparierten amorphen Lagen-Modells PSL.

so gut wie identisch mit dem des PSC-Modells.

Die übernächste Nachbarkorrelation von N-N bei 2.90 \AA steigt aufgrund der kontinuierlichen Lagenstruktur des Si_3N_4 im Vergleich zu der durch C-Cluster unterbrochenen Si_3N_4 -Matrix bei PSC. Dasselbe gilt für den C-C-Peak bei 5.28 \AA . Die Abnahme der C-N-Korrelationen basiert ebenfalls darauf. Bei nur einer zentralen Kohlenstoffregion gibt es weniger Stickstoff in einem Abstand von 3.02 \AA davon. Somit wird unter Berücksichtigung der Gewichtungsfaktoren für Neutronenbeugung der größere N-N-Beitrag zur totalen Paarkorrelationsfunktion durch die geringeren Si-C-Korrelationen kompensiert, was zur Folge hat, daß die totalen Paarkorrelationsfunktionen des PSC- und des PSL-Modells nahezu identisch sind.

Auch dieses Modell ist in Einklang mit den Ergebnisse, die zum einen auf eine homogene Verteilung der Atomsorten im Material und zum anderen auf das Auftreten von Inhomogenitäten bzw. Phasenseparationen hinweisen. Die Kohlenstofflage in der amorphen Superzelle hat eine maximale Höhe von ca. 6 \AA . Damit sind die Abmessungen dieser Struktur wieder deutlich zu klein, um von den zur Verfügung stehenden Experimenten aufgelöst zu werden. Somit ist auch dieses Modell konsistent mit allen experimentellen Daten. Zudem unterscheidet sich dieses Modell energetisch vom PSC-Modell auch nur um ca. 15 meV pro Atom.

Damit ist es gelungen, **zwei mögliche Modelle für die tatsächliche Struktur der amorphen Keramik** zu generieren. Diese sind aufgrund der experimentell zur Verfügung stehenden Ergebnisse **nicht zu unterscheiden**, da beide mit diesen in sehr guter Übereinstimmung sind.

Daraus folgt aber, daß aufgrund des **Spielraums in der Interpretation der experimentellen Daten** noch viele **weitere mögliche Modelle** existieren können, und deshalb die **exakte Struktur der amorphen Keramik nicht vorhersagbar** bzw. bestimmbar ist. Es zeigt sich aber deutlich, daß die **Phasenseparation** in amorphen Kohlenstoff, amorphes SiC und amorphes Si₃N₄ und das gleichzeitige **Auftreten gemischter Si-Tetraeder** ein **wichtiger Bestandteil** der Struktur ist. Dies soll durch das nächste Modell ganz deutlich belegt werden.

6.3.6.4 Das HAT-Modell

Das **homogene amorphe Test-Modell HAT** basiert genau wie das PSC- und PSL-Modell auf der α -Si₃N₄-Struktur. In diesem Fall wurden aber Kohlenstoffatome zufällig in der Superzelle verteilt, so daß eine homogene Verteilung der Atomsorten vorliegt, also ein homogenes amorphes Test-Modell entstand (siehe Abb. 6.25).

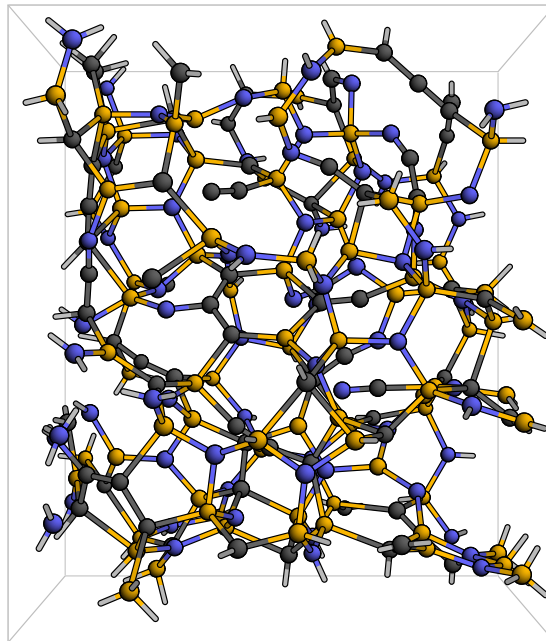


Abbildung 6.25: Amorphes Modell HAT, generiert aus der kristallinen Si-C-N-Startstruktur mittels der Simulierten Pyrolyse (Si: gold, C: grau, N: blau).

Hier ist nun interessant, welche Änderungen durch diesen anderen Einbau des Kohlenstoffs in dieselbe Startstruktur entstehen. Dazu betrachtet man zunächst wieder die Strukturfaktoren in Abb. 6.26. Diese sind offensichtlich ebenfalls in guter Übereinstimmung mit dem Experiment, wenn auch die Intensität des zweiten Peaks bei $S_x(q)$ etwas geringer ist als beim PSL-Modell und auch die Struktur im Bereich $5 \text{ \AA}^{-1} < q < 10 \text{ \AA}^{-1}$ nicht ganz so gut getroffen wird.

Daß dieses HAT-Modell aber die tatsächliche Struktur der amorphen Keramik definitiv nicht beschreibt, wird anhand der Koordinationszahlen in Tab. 6.10 deutlich.

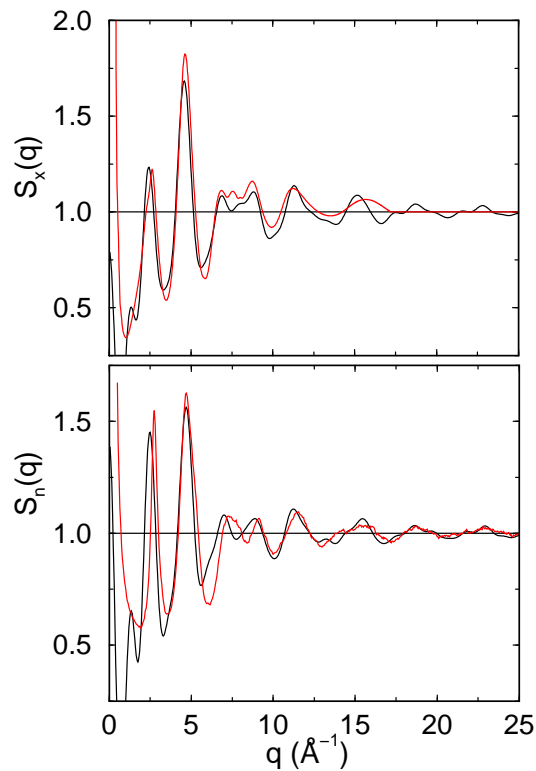


Abbildung 6.26: Strukturfaktoren (schwarz) für Röntgen- und Neutronenbeugung des homogenen amorphen Modells HAT im Vergleich zu den experimentell bestimmten Struktur-faktoren (rot).

Aufgrund der homogenen Durchmischung der Atomsorten ergibt sich eine wesentlich höhere Koordinationszahl k_{SiC} bzw. eine viel zu geringe Koordinationszahl k_{SiN} für dieses Modell im Vergleich zum Experiment. Entsprechend verschlechtern sich auch k_{CSi} und k_{NSi} deutlich. Zudem läßt es sich bei einer homogenen Verteilung der Atomsorten offensichtlich nicht vermeiden, daß zumindest eine geringe Anzahl von C-N-Bindungen auftritt. Diese werden aber im Experiment nicht beobachtet.

Tabelle 6.10: Koordinationszahlen k_{ij} und mittlere Bindungslängen des homogenen amorphen Modells HAT im Vergleich zu denen der amorphen Keramik $\text{Si}_{37}\text{C}_{32}\text{N}_{31}$.

	Experiment	HAT
$k_{\text{SiSi}} : k_{\text{SiC}} : k_{\text{SiN}}$	0.0 : 1.0 : 3.0	0.0 : 1.6 : 2.1
$k_{\text{CSi}} : k_{\text{CC}} : k_{\text{CN}}$	1.2 : — : —	1.8 : 0.9 : 0.2
$k_{\text{NSi}} : k_{\text{NC}} : k_{\text{NN}}$	3.6 : — : —	2.4 : 0.2 : 0.0
$R_{\text{Si-N}} [\text{Å}]$	1.74 ± 0.10	1.73 ± 0.03
$R_{\text{Si-C}} [\text{Å}]$	1.83 ± 0.09	1.99 ± 0.17
$R_{\text{C-C}} [\text{Å}]$	1.37	1.39 ± 0.11

Anhand dieses Tests läßt sich zeigen, daß zwar die verwendete Startstruktur prinzipiell geeignet ist, da die Struktur-faktoren in guter Übereinstimmung sind, eine

homogene Verteilung der Atomsorten aber **definitiv nicht** vorliegt. Folglich ist eine **Phasenseparation** im Material **zwingend vorhanden**. Dies gibt im Nachhinein eine weitere Rechtfertigung für die Wahl der entsprechenden Startstruktur.

Dieselben in den vorherigen Abschnitten beschriebenen Simulationen wurden auch mit der schon erwähnten β - Si_3N_4 - und einer kubischen Si_3N_4 -Struktur (c - Si_3N_4) durchgeführt. Die so generierten Modelle liefern aber wesentlich schlechtere Ergebnisse als die Modelle aus den α - Si_3N_4 -Startstrukturen. Dies ist ein weiterer Hinweis auf die besondere Eignung der α - Si_3N_4 -Startstruktur für die Simulierte Pyrolyse. Diese scheint somit eher der Struktur des vorkeramischen Netzwerkes zu entsprechen als die anderen Startstrukturen.

6.3.7 Dichte und Hohlräume

Die bisherigen Ergebnisse und Modelle sind schon sehr zufriedenstellend. Bei genauerem Hinsehen zeigt sich jedoch noch eine geringe Diskrepanz zwischen den bisher besten Modellen und den experimentellen Daten. Dies läßt sich an den Strukturparametern feststellen, und soll hier am Beispiel des PSC-Modells getan werden.

In Abb. 6.27 ist noch einmal der Strukturfaktor des PSC-Modells im Vergleich zum Experiment gezeigt. Man erkennt eine allgemeine Verschiebung der Peaks des Modells nach links, also zu kleineren q -Werten hin. Dies wird am Beispiel des zweiten Peak anhand des vergrößerten Ausschnitts deutlich. Die Verschiebung ist zwar gering, weist aber auf eine zu große mittlere Bindungslänge des Modells hin [131]. Wenn aber die Bindungen im Modell im Mittel zu lang sind, ist dies ein mögliches Zeichen dafür, daß die Dichte der Struktur der amorphen Keramik höher ist, als bisher angenommen. Bei einer höheren Dichte könnten sich auch kürzere Bindungslängen ergeben. Da die Gesamtdichte der amorphen Keramik aber mittels Quecksilberporosimetriemessungen mit 2.4 g/cm^3 im Experiment bestimmt wurde [12], bleibt nur die Möglichkeit, daß Hohlräume innerhalb der Struktur vorhanden sind. Diese Hohlräume mit einer Dichte von Null ergeben zusammen mit der restlichen, von Atomen ausgefüllten Struktur, die eine wesentlich höhere Dichte aufweist, eine Gesamtdichte von 2.4 g/cm^3 . Dies korrespondiert auch mit den Kleinwinkelbeugungsergebnissen, die auf Inhomogenitäten hinweisen. Diese könnten auch Hohlräume in der Struktur sein.

Um dies zu untersuchen bzw. zu modellieren gibt es zwei mögliche Ansätze:

1. Die Hohlräume werden in dem Sinne vernachlässigt, daß nur die restliche Struktur, dann aber mit einer höheren Dichte, simuliert wird.
2. In die Struktur werden Hohlräume eingefügt bzw. bilden sich aus, so daß die komplette Struktur mit Hohlräumen bei der experimentell gefundenen Dichte simuliert wird.

Beide Varianten sollen in den folgenden Abschnitten getestet werden.

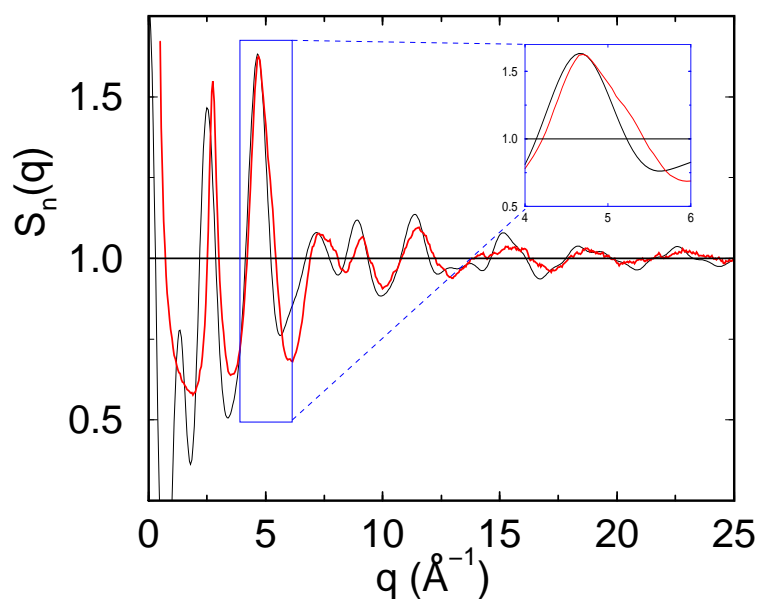


Abbildung 6.27: Ausschnitt des Strukturfaktors für Neutronenbeugung des phasenseparierten amorphen Cluster-Modells PSC (schwarz) im Vergleich zum entsprechenden experimentellen Strukturfaktor (rot).

6.3.7.1 Die PSCD-Modelle

Ausgehend von der Startstruktur des PSC-Modells wurden Modelle mit höheren Dichten durch Verkleinerung der periodischen Superzelle erstellt. Dabei wurden alle Kanten der Zelle gleichmäßig verkürzt, um die Grundstruktur des $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ zu erhalten. Auf diese Weise entstanden durch anschließende Simulierte Pyrolyse die Modelle **PSCD-26** (PSC-Modell mit Dichte 2.6 g/cm^3), **PSCD-28** (Dichte 2.8 g/cm^3) und **PSCD-30** (Dichte 3.0 g/cm^3). Diese sind in Abb. 6.28 dargestellt. In allen Mo-

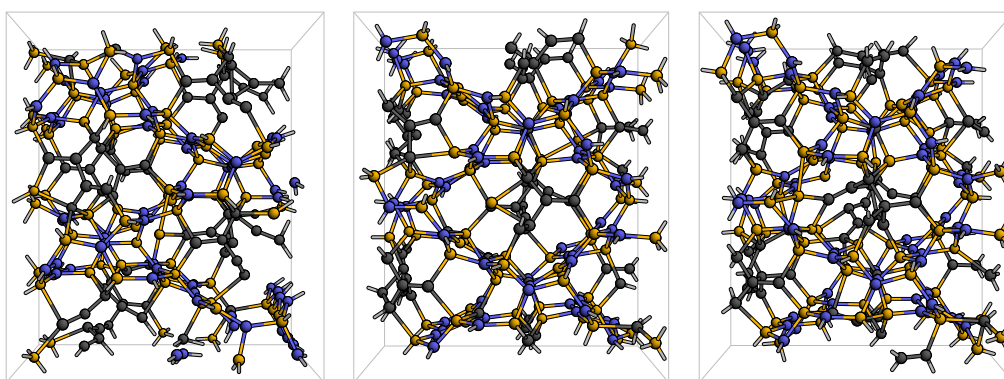


Abbildung 6.28: Amorphe Modelle PSCD-26 (links), PSCD-28 (Mitte) und PSCD-30 (rechts) im Vergleich (Si: gold, C: grau, N: blau).

dellen ist aufgrund der Startstruktur der Kohlenstoff wieder in Clustern angeordnet, die innerhalb der periodischen Superzelle von einer amorphen Si_3N_4 -Matrix um-

geben sind. Dabei tritt der Kohlenstoff aufgrund der Kompression mit steigender Dichte immer stärker sp^3 -artig auf, während der sp^2 - und sp -Anteil zurückgehen. Die Zellen sind hier der Übersichtlichkeit halber gleich groß dargestellt, tatsächlich nimmt die Größe natürlich entsprechend der Dichte von links nach rechts ab.

Um die Güte dieser Modelle beurteilen zu können, betrachtet man wiederum die Strukturformfaktoren im Vergleich zum Experiment in Abb. 6.29. Dabei zeigt sich fol-

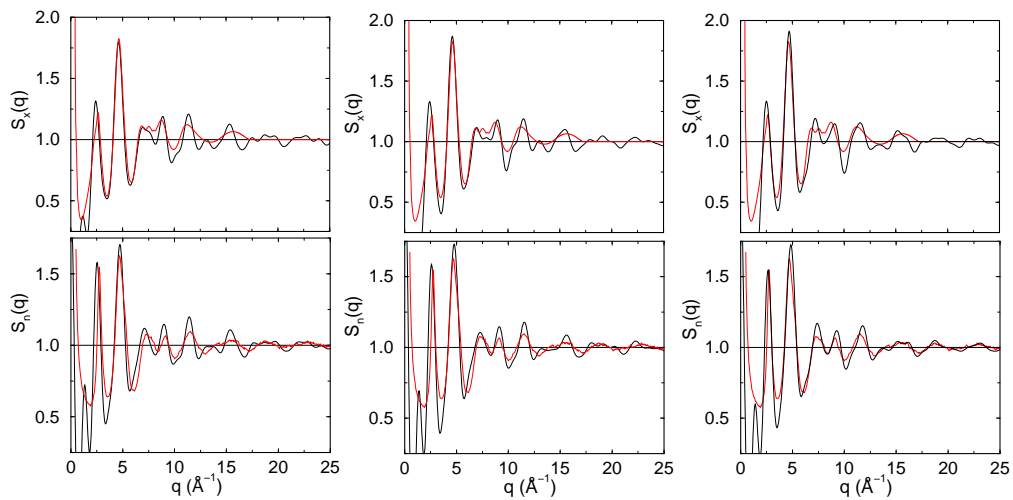


Abbildung 6.29: Strukturformfaktoren für Röntgen- und Neutronenbeugung der Modelle PSCD-26 (links), PSCD-28 (Mitte) und PSCD-30 (rechts) (schwarz) im Vergleich zu den experimentellen Strukturformfaktoren (rot).

gendes: Beim Modell PSCD-26 tritt immer noch eine deutliche Verschiebung der gesamten Kurve nach links bezüglich der experimentellen Daten auf. Es ergibt sich also keine Verbesserung, eher im Gegenteil, da zudem die Intensitäten im Vergleich zum PSC-Modell derart zunehmen, daß diese die Höhen der experimentellen Peaks leicht übertreffen. Auch beim Modell PSCD-28 bleibt die Verschiebung im Vergleich zum Experiment bestehen und es tritt derselbe Anstieg der Intensitäten auf. Dieser ist hier vor allem für die ersten Peaks sogar noch leicht stärker als bei PSCD-26. Das PSCD-30-Modell hingegen macht bezüglich der Verschiebung einen guten Eindruck. Hier stimmen die Positionen der Maxima und die Nulldurchgänge sehr gut mit dem Experiment überein. Dafür tritt aber auch hier eine starke Überschätzung der Intensitäten auf, was ebenfalls gegen dieses Modell spricht.

Gestützt wird diese Beobachtung durch die mittleren Bindungslängen der Einzelbindungen und die mittlere Bindungslänge \bar{R}_{tot} der Modelle in Tab. 6.11. Das PSCD-26-Modell unterscheidet sich bis auf eine etwas größere C-C- und eine leicht kleinere Si-C-Bindungslänge kaum vom PSC-Modell. Auch die totale mittlere Bindungslänge \bar{R}_{tot} ist nahezu identisch. Beim PSCD-28- und PSCD-30-Modell hingegen zeigt sich eine nicht unwesentliche Verlängerung der C-C-Bindungen weg von der experimentellen Bindungslänge, zusammen mit einer Verkleinerung der Si-C-Bindung und von \bar{R}_{tot} . Dieser Trend ist bei Erhöhung der Dichte von 2.4 g/cm^3 bis hin zu 3.0 g/cm^3 deutlich zu erkennen.

Durch die Erhöhung der Dichte treten also offensichtlich doch zu starke Struktur-

Tabelle 6.11: Mittlere Bindungslängen der Einzelbindungen und mittlere Bindungslänge \bar{R}_{tot} der Modelle PSCD-26, PSCD-28 und PSCD-30 im Vergleich zum Modell PSC und zum Experiment.

	Experiment	PSC	PSCD-26	PSCD-28	PSCD-30
$R_{\text{Si-N}} [\text{Å}]$	1.74	1.74	1.74	1.73	1.72
$R_{\text{Si-C}} [\text{Å}]$	1.83	1.99	1.98	1.94	1.93
$R_{\text{C-C}} [\text{Å}]$	1.37	1.40	1.42	1.47	1.49
$\bar{R}_{\text{tot}} [\text{Å}]$	—	1.77	1.76	1.75	1.75

änderungen auf. Für die beiden kleineren Dichten PSCD-26 und PSCD-28 reicht die Veränderung zwar nicht, um die vorliegende Verschiebung zu beheben, d.h. die Dichte ist anscheinend noch zu gering, die Höhen der Peaks des Strukturfaktors steigen aber leicht an. Beim PSCD-30-Modell hingegen scheint die Dichte mit der des Experimentes übereinzustimmen, dafür verändert sich die Struktur aber so weit, daß die Intensitäten deutlich von den experimentellen abweichen. Dies scheint vornehmlich am mit der Dichte wachsenden sp^3 -artigen Einbau des Kohlenstoffs zu liegen, der auch zu den größeren Bindungslängen $R_{\text{C-C}}$ führt. Damit kommen alle drei Modelle nicht als Modell der tatsächlichen Struktur der amorphen Keramik in Frage.

6.3.7.2 Das PSCH-Modell

Wie schon angesprochen bleibt aber noch eine andere Möglichkeit, um größere Dichten zu simulieren, und somit die durch die Verschiebung des Strukturfaktors angezeigte Diskrepanz zu beheben.

Ausgehend von der Startstruktur des PSC- bzw. PSL Modells wurde jeweils ein Hohlraum in der Art eingefügt, daß ein gewisser Bereich aus dem Modell ausgeschnitten wurde. Dabei ist darauf zu achten, daß die vorgegebene Stöchiometrie nicht verändert wird. Die so aus den PSC- bzw. PSL-Modellen durch Ausschneiden von Hohlräumen entstandenen Startstrukturen enthielten dann noch 194 Atome in derselben Superzelle wie bei den ursprünglichen Modellen, und es ergeben sich ein etwas kleinerer maximaler Radius $R_{\text{max}} = 5.75 \text{ Å}$ und eine minimale Teilchenzahl von $N_{\text{min}} = 118$. Ausgehend von diesen Startstrukturen wurde dann die Simulierte Pyrolyse durchgeführt.

Ein typischer Repräsentant der auf diese Weise generierten Modelle ist das in Abb. 6.30 gezeigte **PSCH-Modell** (**PSC-Modell** mit **Hohlräumen**). Weitere Modelle und deren gemittelter Strukturfaktor finden sich in Anhang D. In dieser Struktur besteht weiterhin die schon vorher auftretende Phasenseparation in amorphen Kohlenstoff und amorphes Si_3N_4 mit einer Übergangsphase aus verbindenden Si-C-Bindungen. Zusätzlich treten Hohlräume innerhalb der die C-Cluster umgebenden Si_3N_4 -Matrix bzw. an den Randgrenzen der einzelnen amorphen Phasen auf. In den Kohlenstoffclustern sind nun wieder ringartige Strukturen mit sp^2 -artigem Kohlenstoff ausgeprägt, sp^3 -artiger Kohlenstoff ist so gut wie nicht vorhanden (3%). In der

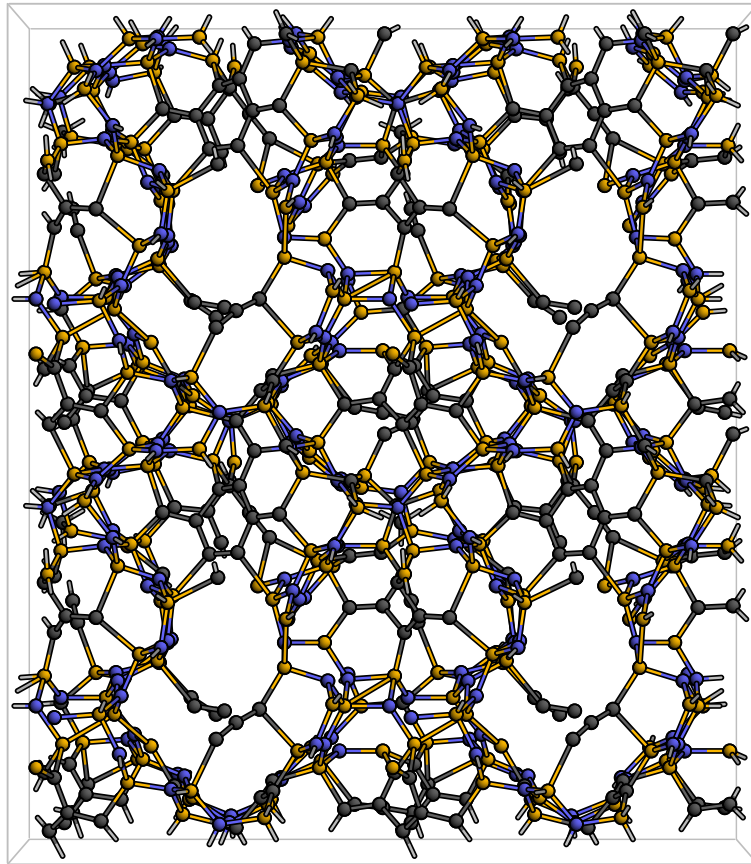


Abbildung 6.30: Amorphes Modell PSCH mit Hohlräumen. Zur besseren Darstellung wurde das Modell in zwei Richtungen periodisch fortgesetzt (Si: gold, C: grau, N: blau).

gesamten Struktur dominieren deutlich 6er-Ringe. Gut zu erkennen sind vor allem die graphitischen 6er-Ringe innerhalb einiger C-Cluster.

Dies schlägt sich auch in den Strukturfaktoren dieses Modells in Abb. 6.31 nieder. Die Übereinstimmung der Strukturfaktoren des Modells mit denen des Experiments ist nahezu perfekt. Sowohl die Maxima der Peaks und die Nulldurchgänge als auch die Höhen der Peaks werden sehr gut getroffen. Das Modell erfüllt somit unter Beibehaltung der Charakteristika der Strukturfaktoren des PSC-Modells auch die Bedingung einer kleineren mittleren Bindungslänge \bar{R}_{tot} .

Dies zeigt sich dann auch an den mittleren Bindungslängen in Tab. 6.12. $R_{\text{Si-N}}$ und $R_{\text{C-C}}$ ändern sich im Vergleich zum PSC-Modell kaum oder gar nicht, während $R_{\text{Si-C}}$ sich in Richtung experimentellen Wert verkleinert. Daraus resultiert auch die kleinere gesamte mittlere Bindungslänge \bar{R}_{tot} des PSCH-Modells, die sich durch das Verschwinden der Verschiebung in den Strukturfaktoren bemerkbar macht. Die gleichbleibende Kohlenstoffbindungslänge ist zusammen mit dem sehr hohen sp^2 -Anteil des Kohlenstoffs in diesem Zusammenhang ein deutliches Zeichen, daß in der tatsächlichen Struktur der amorphen Keramik der Kohlenstoff als graphitischer amorpher Kohlenstoff auftritt bzw. sehr wenig sp^3 -artiger aber dafür viel sp^2 -artig gebundener Kohlenstoff vorhanden ist. Dies stimmt auch mit den Vermutungen

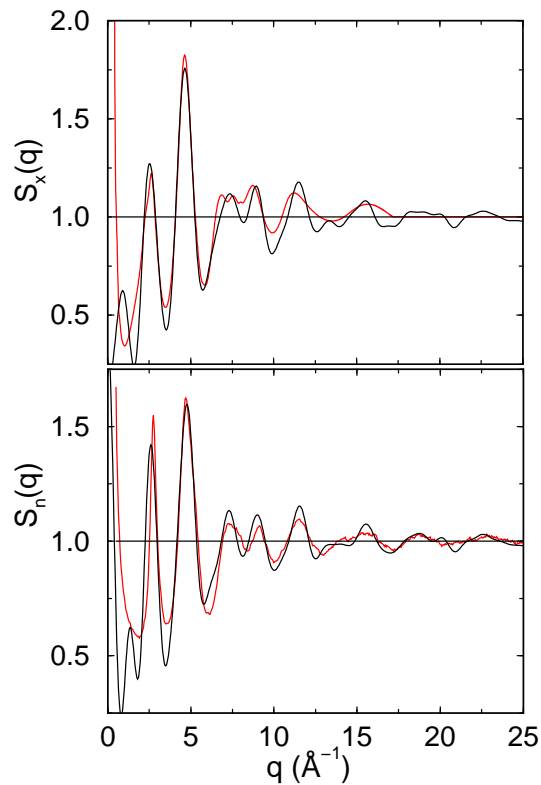


Abbildung 6.31: Strukturfaktoren für Röntgen- und Neutronenbeugung des phasenseparierten amorphen Cluster-Modells mit Hohlräumen PSCH (schwarz) im Vergleich zu den experimentell bestimmten Strukturfaktoren (rot).

von Schempp et al. [12] über das Auftreten von graphitischem amorphem Kohlenstoff in der Struktur aufgrund ihrer Beugungsexperimente gut überein.

Tabelle 6.12: Mittlere Bindungslängen der Einzelbindungen und mittlere Bindungslänge \bar{R}_{tot} des Modells PSCH im Vergleich zum Modell PSC und zum Experiment.

	Experiment	PSC	PSCH
$R_{\text{Si-N}}$ [Å]	1.74	1.74	1.73
$R_{\text{Si-C}}$ [Å]	1.83	1.99	1.93
$R_{\text{C-C}}$ [Å]	1.37	1.40	1.40
\bar{R}_{tot} [Å]	—	1.77	1.74

Auch bei den Paarkorrelationsfunktionen (Abb. 6.32) tritt noch einmal eine deutliche Verbesserung auf, der Peak bei 3 Å verbessert sich sowohl bezüglich der Position als auch seiner Höhe im Vergleich zum Experiment. Auch die Ausläufer im Bereich $r > 4$ Å werden noch besser beschrieben als beim PSC-Modell. Die Zuordnung der Peaks zu den einzelnen Korrelationen ist natürlich weiterhin dieselbe wie beim PSC-Modell.

Die Koordinationszahlen k_{SiC} und k_{NSi} verbessern sich ebenfalls noch einmal leicht

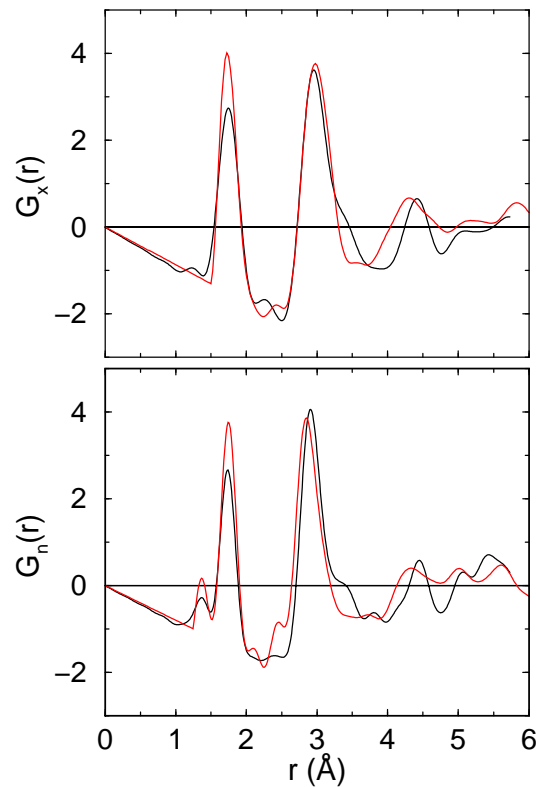


Abbildung 6.32: Paarkorrelationsfunktionen für Röntgen- und Neutronenbeugung des PSCH-Modells (schwarz) im Vergleich zu den experimentell bestimmten Paarkorrelationsfunktionen (rot).

im Vergleich zum Modell PSC und zum Experiment (siehe Tab. 6.13).

Offensichtlich sind also auch Hohlräume ein wichtiger Bestandteil der amorphen Struktur. Diese haben genau wie die Kohlenstoffcluster und -lagen nur eine sehr geringe Ausdehnung. Damit liegt aber auf der Hand, daß durch das Vorhandensein dieser Hohlräume die restliche Struktur deutlich dichter sein muß als die im Experiment durch Quecksilberporosimetriemessungen bestimmte Dichte angibt.

Ein Ausmessen des Volumens der Hohlräume der Superzelle, in der die einzelnen Hohlräume durch entsprechende geometrische Körper (Kugel, Zylinder, Quader) genähert wurden, liefert eine grobe Abschätzung des gesamten Hohlraumvolumens. Dividiert man nun die in der Superzelle enthaltene Masse der Atome durch die Differenz des Superzellenvolumens und des gesamten Hohlraumvolumens, so ergibt sich eine Dichte der restlichen Struktur von ca. 3.0 g/cm^3 . Selbst bei einem Fehler in der Bestimmung des Hohlraumvolumens von 20% führt dies nur zu einem Fehlerintervall von $\pm 0.1 \text{ g/cm}^3$. Die Dichte liegt also bei ca. $3.0 \pm 0.1 \text{ g/cm}^3$, was sehr gut mit Vermutungen über die tatsächliche Dichte der restlichen Struktur ohne Hohlräume übereinstimmt [132].

Damit bestätigt sich an allen mit dem Experiment verglichenen Daten, daß das PSCH-Modell als Repräsentant und somit die anderen auf diese Weise generierten Modelle diesen definitiv sehr gut entsprechen und somit folglich mögliche Modell-

Tabelle 6.13: Koordinationszahlen k_{ij} und mittlere Bindungslängen des PSCH-Modells im Vergleich zu denen der amorphen Keramik $\text{Si}_{37}\text{C}_{32}\text{N}_{31}$.

	Experiment	PSCH
$k_{\text{SiSi}} : k_{\text{SiC}} : k_{\text{SiN}}$	0.0 : 1.0 : 3.0	0.1 : 1.1 : 2.4
$k_{\text{CSi}} : k_{\text{CC}} : k_{\text{CN}}$	1.2 : — : —	1.3 : 1.4 : 0.0
$k_{\text{NSi}} : k_{\text{NC}} : k_{\text{NN}}$	3.6 : — : —	2.9 : 0.0 : 0.0
$R_{\text{Si-N}} [\text{Å}]$	1.74 ± 0.10	1.73 ± 0.04
$R_{\text{Si-C}} [\text{Å}]$	1.83 ± 0.09	1.93 ± 0.16
$R_{\text{C-C}} [\text{Å}]$	1.37	1.40 ± 0.09

vorschläge für die reale Struktur der amorphen Keramik darstellen. Es wurden also tatsächlich Modellstrukturen gefunden, die mit allen experimentellen Befunden übereinstimmen, und sogar die vermeintlich widersprüchlichen Daten bezüglich homogener Verteilung der Atomsorten bzw. Phasenseparation/Inhomogenitäten erklären können. Aus den Simulationen zeigt sich aber auch, daß diese nur mögliche Modelle von vielen weiteren möglichen sind. Trotzdem müssen alle diese Modelle gewisse Charakteristika erfüllen, um mögliche Modellvorschläge zu sein.

6.3.8 Resultat

Mit dem PSCH-Modell, also dem phasenseparierten amorphen Cluster-Modell mit Hohlräumen, und den weiteren auf diese Weise erzeugten Modellen konnten mögliche Modelle für die reale Struktur der amorphen Keramik $\text{Si}_{37}\text{C}_{32}\text{N}_{31}$ gefunden werden. Diese Modelle stimmen mit allen experimentellen Befunden überein und erklären sogar die vermeintlich widersprüchlichen, aus verschiedenen experimentellen Untersuchungen stammenden Daten bezüglich homogener Verteilung der Atomsorten bzw. Phasenseparation/Inhomogenitäten (siehe Abschnitt 6.3).

Aus den durchgeführten Simulationen zeigt sich aber auch, daß diese Modelle nur mögliche von vielen weiteren möglichen Modellen sind, die konkrete atomare Struktur also nicht bestimmt werden kann. Alle diese Modelle müssen aber gewisse Charakteristika aufweisen, um überhaupt mögliche Modellvorschläge darzustellen:

- Ein wichtiges Kriterium ist die **Phasenseparation** in amorphen Kohlenstoff und amorphes Si_3N_4 auf kleiner Ebene mit verbindenden Si-C-Bindungen. Der Kohlenstoff kann in Clustern oder Lagen auftreten, die über SiC-Bindungen an die alles umgebende amorphe Si_3N_4 -Matrix angebunden sind. Der Durchmesser der Cluster oder Lagen ist aber geringer als ca. 10 Å.
- Es treten nicht nur reine SiN_4 -Tetraeder, sondern auch **gemischte Si-Tetraeder** der Form $\text{Si}(\text{C},\text{N})_4$ in den Übergangsphasen bzw. in der Si_3N_4 -Matrix auf. Dies ist konsistent mit NMR-Untersuchungen verschiedener Prekursorkeramiken [16].
- Es existieren **Hohlräume** innerhalb der Struktur an den Randgrenzen der einzelnen amorphen Phasen. Diese haben genau wie die Kohlenstoffcluster und

-lagen eine sehr geringe Ausdehnung. Durch das Vorhandensein der Hohlräume besitzt die restliche Struktur aber eine deutlich **größere Dichte** als die makroskopische, im Experiment durch Quecksilberporösitätmessungen bestimmte.

- In den Kohlenstoffclustern tritt hauptsächlich **sp²-artig eingebauter Kohlenstoff** auf, sp³-artiger Kohlenstoff ist so gut wie nicht vorhanden. Dies zeigt sich zum Teil an graphitischen 6er-Ringen innerhalb der C-Cluster, dieser kann aber auch in ringartigen Strukturen mit Silizium verknüpft sein.

Diese Eigenschaften geben auch eine mögliche Erklärung für die Hochtemperaturstabilität der Keramiken. Wie schon erwähnt, tritt bei höheren Temperaturen um 1450°C eine Kristallisation des Materials ein. Dabei wandelt sich das amorphe Si₃N₄ mit allem vorhandenen Kohlenstoff entsprechend dem in Abschnitt 6.3 beschriebenen Reaktionsprozeß in SiC um, was bei Si₃₇C₃₂N₃₁ unter Ausgasen von Stickstoff zur phasenseparierten Kristallisation in SiC und Si₃N₄ führt. Aus den hier erzeugten Modellen läßt sich vermuten, daß die Phasenseparation und die Bildung von Hohlräumen zunächst dem Entstehen von SiC entgegenwirken und die amorphe Phase stabilisieren. Erst durch Aufheizen der Struktur auf höhere Temperaturen können entsprechende Umordnungsprozesse angeregt werden. Daraus resultiert dann vermutlich auch die hohe Temperatur, bis zu der die kristalline Keramik stabil ist.

6.4 Si₄₀C₂₄N₃₆

Si₄₀C₂₄N₃₆ ist eine amorphe Prekursorkeramik, die ebenfalls unter Verwendung des NCP 200-Prekursors mit einer Pyrolysetemperatur von 1000°C hergestellt wurde. Das Material wurde von Uhlig et al. [13, 133] mittels Röntgen- und Neutronenbeugung charakterisiert und daraus die Koordinationszahlen und Bindungslängen wie schon bei der bisher diskutierten Keramik Si₃₇C₃₂N₃₁ abgeleitet.

Ausgehend von den bisher gemachten Erfahrungen bei der Modellierung der amorphen Keramiken wurden nun auch für diese Prekursorkeramik entsprechende Modelle generiert, um die Anwendbarkeit der Simulierten Pyrolyse auch auf andere Prekursorkeramiken zu demonstrieren. Aufgrund dessen, daß diese Keramik genauso wie Si₃₇C₃₂N₃₁ im Konodendreieck Si₃N₄-SiC-C im Phasendiagramm liegt (siehe Abb. 6.4), ist auch hier eine entsprechende Phasenseparation zu erwarten.

Als Startstrukturen wurden wiederum α-Si₃N₄-Strukturen verwendet, in die analog zu den Modellen PSC bzw. PSL bei Si₃₇C₃₂N₃₁ entweder mehrere oder nur eine kohlenstoffreiche Domäne eingebaut wurden. Bei allen diesen Startstrukturen wurden allerdings keine Hohlräume künstlich eingefügt. Die Modelle haben deshalb alle 224 Atome in der Superzelle, woraus sich ein $R_{\max} = 6.09 \text{ \AA}$ und ein $N_{\min} = 136$ ergibt. Da die Dichte der Keramik experimentell nicht ermittelt wurde, wurde für alle Modelle aufgrund der vermuteten Ähnlichkeit zur Si₃₇C₃₂N₃₁-Keramik ebenfalls eine Dichte von 2.4 g/cm³ angenommen.

Nach Anwenden der Simulierten Pyrolyse ergab sich das in Abb. 6.33 gezeigte Modell als ein typischer Repräsentant der auf diese Weise generierten Modelle. Weitere Modelle und deren gemittelter Strukturfaktor finden sich in Anhang D. Es zeigt sich

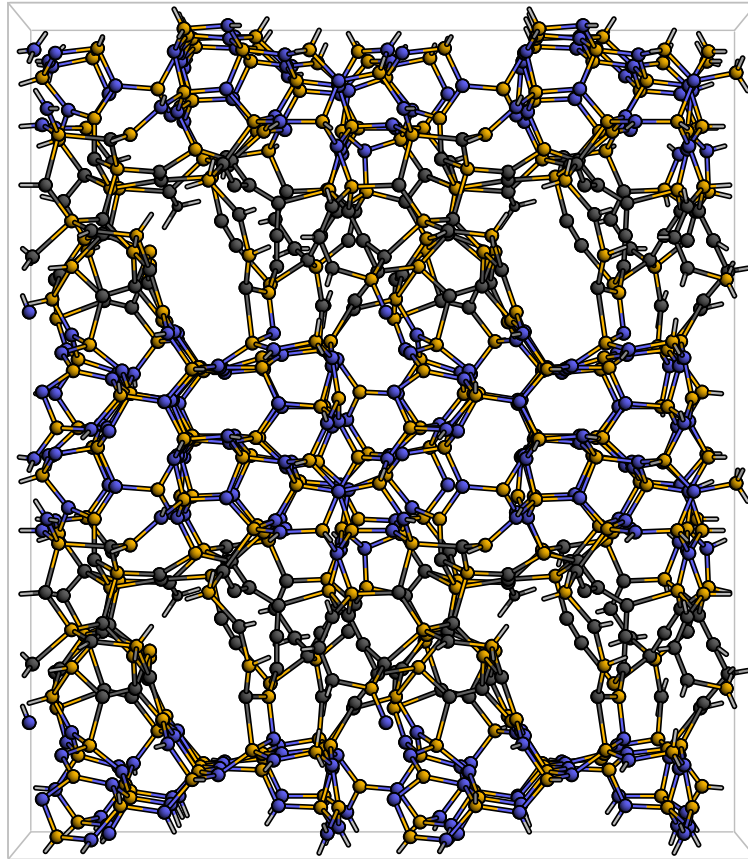


Abbildung 6.33: Amorphes Modell der Keramik $\text{Si}_{40}\text{C}_{24}\text{N}_{36}$. Zur besseren Darstellung wurde das Modell in zwei Richtungen periodisch fortgesetzt (Si: gold, C: grau, N: blau).

wieder die Phasenseparation in die einzelnen amorphen Komponenten, wobei hier der Kohlenstoff in Lagen angeordnet ist. Aufgrund des höheren Si- und N-Gehalts bei wesentlich geringerem C-Anteil im Vergleich zu $\text{Si}_{37}\text{C}_{32}\text{N}_{31}$ ist die Si_3N_4 -Phase hier stärker ausgeprägt, während der Kohlenstoff nur eine kleinere Phase bildet. Die Hohlräume bilden sich auch hier an den Phasengrenzen. Interessant ist allerdings, daß sich bei diesen Modellen die Hohlräume von selbst während der Pyrolyse gebildet haben, und nicht von Hand eingefügt wurden. Dies bestätigt die schon zuvor gemachten Betrachtungen bezüglich der Existenz von Hohlräumen. Auch hier ist der Kohlenstoff bevorzugt sp^2 -artig eingebunden, was sich an seiner Koordinationszahl von 3 zeigt.

Der Nachweis für die Güte des Modells und des Verfahrens ergibt sich durch Vergleich der Strukturfaktoren des Modells mit den experimentellen in Abb. 6.34. Leider waren die Originaldaten von Uhlig et al. [13] nicht mehr zu bekommen, weshalb hier nur ein Vergleich mit den Abbildungen aus der Veröffentlichung möglich ist. Trotzdem ist offensichtlich, daß eine sehr gute Übereinstimmung zwischen Mo-

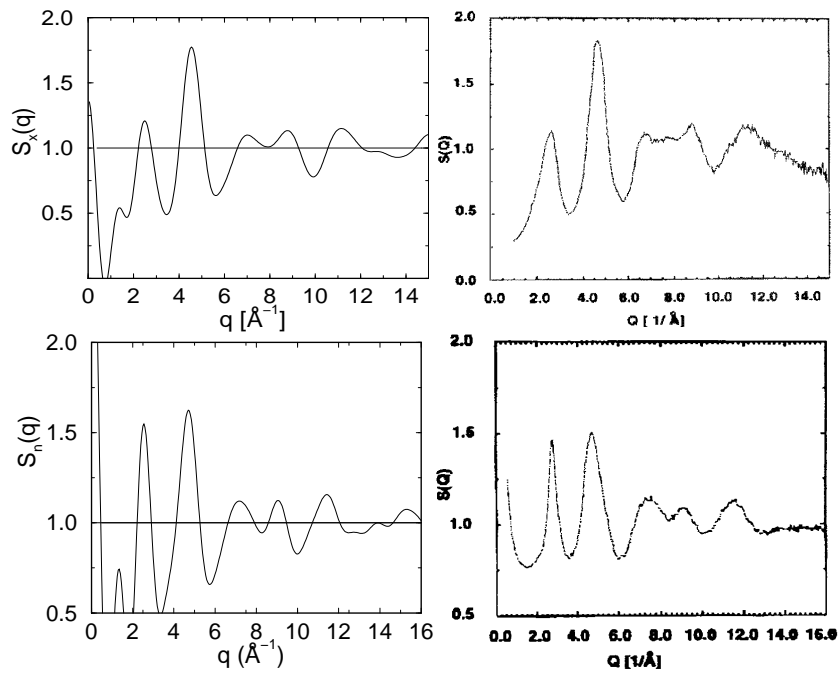


Abbildung 6.34: Strukturformfaktoren für Röntgen- und Neutronenbeugung des phasenseparierten amorphen Modells (links) im Vergleich zu den experimentell bestimmten Strukturformfaktoren (rechts) des $\text{Si}_{40}\text{C}_{24}\text{N}_{36}$.

dell und Experiment vorliegt.

Dies zeigt sich auch anhand der durch Fouriertransformation mit $q_{\text{max}} = 15 \text{ \AA}^{-1}$ für Röntgen- bzw. $q_{\text{max}} = 16 \text{ \AA}^{-1}$ für Neutronenbeugung entsprechend dem Experiment bestimmten Paarverteilungsfunktionen in Abb. 6.35. Auch bei diesen Funktionen werden die experimentellen Ergebnisse offensichtlich sehr gut durch das Modell beschrieben.

Bei den mittleren Bindungslängen und Koordinationszahlen in Tab. 6.14 ist die Vergleichsmöglichkeit etwas eingeschränkt, da nur $R_{\text{Si-N}}$, k_{SiSi} und k_{SiN} bestimmt wurden. Die Bindungslänge $R_{\text{Si-N}}$ stimmt gut mit dem Experiment überein. k_{SiN} wurde

Tabelle 6.14: Koordinationszahlen k_{ij} und mittlere Bindungslängen des Modells im Vergleich zu denen der amorphen Keramik $\text{Si}_{40}\text{C}_{24}\text{N}_{36}$.

	Experiment	Modell
$k_{\text{SiSi}} : k_{\text{SiC}} : k_{\text{SiN}}$	0.0 : — : 3.5 ± 0.4	0.0 : 1.2 : 2.5
$k_{\text{CSi}} : k_{\text{CC}} : k_{\text{CN}}$	— : — : —	1.9 : 1.1 : 0.0
$k_{\text{NSi}} : k_{\text{NC}} : k_{\text{NN}}$	— : — : —	2.8 : 0.0 : 0.0
$R_{\text{Si-N}} [\text{Å}]$	1.75 ± 0.02	1.76 ± 0.04
$R_{\text{Si-C}} [\text{Å}]$	—	1.99 ± 0.17
$R_{\text{C-C}} [\text{Å}]$	—	1.40 ± 0.11

hier aber wieder unter Vernachlässigung der C-C- und, was weitaus wichtiger ist,

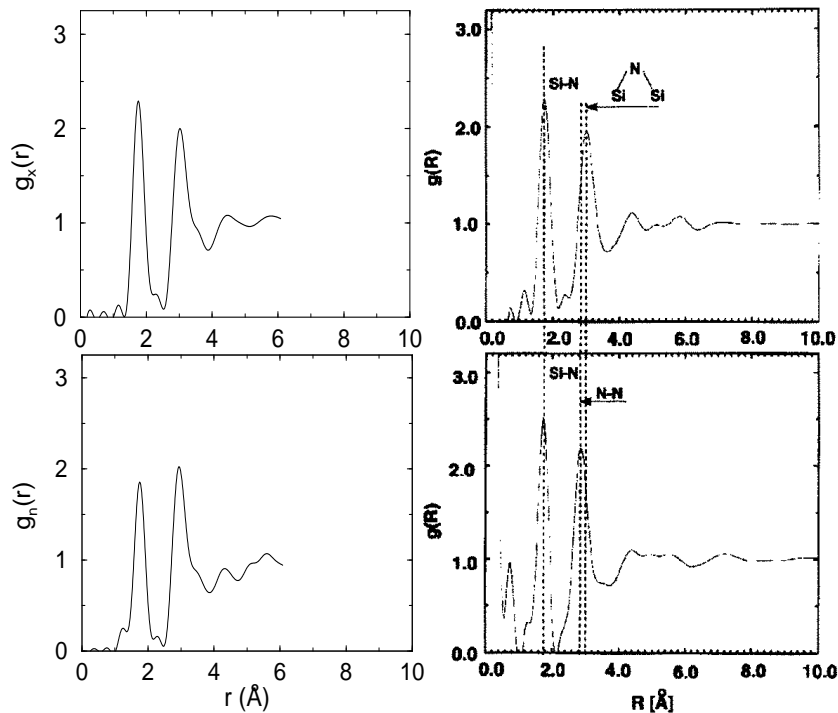


Abbildung 6.35: Paarverteilungsfunktionen für Röntgen- und Neutronenbeugung des amorphen Modells (links) im Vergleich zu den experimentell bestimmten Paarverteilungsfunktionen (rechts) des $\text{Si}_{40}\text{C}_{24}\text{N}_{36}$.

der Si-C-Korrelationen bestimmt. Der zweite Peak wurde von den Autoren in diesem Fall einzig und allein Si-N-Bindungen zugeordnet. Daß dies fragwürdig ist, läßt sich daran sehen, daß in [13] zwei verschiedene Werte für k_{SiN} erhalten wurden, $k_{\text{SiN}} = 3.3 \pm 0.4$ für Röntgen- bzw. $k_{\text{SiN}} = 3.9 \pm 0.4$ für Neutronenbeugung, während in [133] ein Wert $k_{\text{SiN}} = 3.5 \pm 0.4$ angegeben wurde. Das große Fehlerintervall spricht zudem für sich. Mit denselben Erklärungen und Betrachtung der partiellen Paarverteilungsfunktionen wie bei der $\text{Si}_{37}\text{C}_{32}\text{N}_{31}$ -Keramik läßt sich dies aber genauso aufklären. Mit Berücksichtigung der Si-C-Bindungen ergibt sich dann eine sinnvolle Gesamtkoordinationszahl $k_{\text{Si}} < 4$ aufgrund einiger Si-Defekte am Rand der Hohlräume. Auch $k_{\text{NSi}} = 2.8$ ist somit ein guter, plausibler Wert, und $k_{\text{C}} = 3$ paßt sehr gut zum größtenteils sp^2 -artig eingebundenen Kohlenstoff.

Auch hier läßt sich das Volumen der in der Superzelle auftretenden Hohlräume abschätzen. Mit demselben Vorgehen wie zuvor erhält man wiederum unter Berücksichtigung eines 20%igen Fehlers im Volumen der Hohlräume eine Dichte der restlichen Struktur von ca. $2.8 \pm 0.1 \text{ g/cm}^3$.

Damit sind auch dieses Modell als Repräsentant und somit die anderen auf diese Weise generierten Modelle in sehr guter Übereinstimmung mit den experimentellen Daten, und es treten **dieselben Charakteristika** wie beim Modell PSCH der $\text{Si}_{37}\text{C}_{32}\text{N}_{31}$ -Keramik auf bzw. die Hohlräume bilden sich hier sogar von selbst aus. Die entwickelte Methode der Simulierten Pyrolyse ist also zusammen mit einer geeigneten Startstruktur durchaus in der Lage, die **amorphe Struktur verschiedener**

aus dem NCP 200-Polymerprecursor hergestellter Prekursorkeramiken im Einklang mit dem Experiment zu modellieren, also mögliche Modelle der tatsächlichen Struktur der amorphen Keramik zu generieren.

6.5 Andere Prekursoren

Nun gibt es natürlich noch weitere Prekursoren. Wie schon erwähnt war das NCP 200 nur der meistverwendete, da schon lange kommerziell erhältlich. Zum einen wurde ein Produkt der Höchst AG, das sogenannte VT 50, welches später auch einfach als A1 bezeichnet wurde, als Precursor verwendet. Zum anderen ging mit fortschreitendem Forschungsstand und aufgrund wachsenden Interesses vor allem das Max-Planck-Institut für Metallforschung in Stuttgart dazu über, entsprechend den Forschungsergebnissen eigene, besser auf die jeweiligen Anforderungen abgestimmte Precursorpolymere herzustellen. Hier sind vor allem Dr. Anita Müller und Dr. Markus Weinmann zu nennen, die für die Polymersynthese verantwortlich sind.

Das bisher an aus NCP 200 hergestellten Keramiken erfolgreich getestete Verfahren der Simulierten Pyrolyse soll nun auch auf amorphe Keramiken, welche mittels eines anderen Precursorpolymers hergestellt wurden, angewandt werden.

6.5.1 $\text{Si}_{41.4}\text{C}_{23.2}\text{N}_{35.4}$ — Precursor A5

Die amorphe Keramik $\text{Si}_{41.4}\text{C}_{23.2}\text{N}_{35.4}$ ist eine aus dem sogenannten A5-Precursor hergestellte Keramik. Dieser Precursor wurde von Dr. Weinmann am Max-Planck-Institut für Metallforschung hergestellt und hat die interne Bezeichnung MW87A. Chemisch gesehen ist dies ein copolymeres Silazan, welches aus Trichlorsilan und Methylchlorosilan im Verhältnis $n : m$ unter Entfernen von NH_4Cl hergestellt wurde, und aus den beiden Komponenten $[\text{H-Si}(\text{NH})_{1.5}]_n$ und $[(\text{H}_3\text{C})(\text{H})\text{-Si-NH}]_m$ mit $n = 1$ und $m = 2$ besteht [59]. Die Pyrolyse der Keramik wurde bei 1050°C durchgeführt.

Auch diese Keramik liegt aufgrund ihrer dem $\text{Si}_{40}\text{C}_{24}\text{N}_{36}$ ähnlichen Zusammensetzung im Konodendreieck Si_3N_4 -SiC-C innerhalb des Phasendiagramms, es wird also auch hier eine entsprechende Phasenseparation erwartet.

Ausgehend von der α - Si_3N_4 -Struktur wurden auch in diesem Fall analog zu den Modellen PSC bzw. PSL bei $\text{Si}_{37}\text{C}_{32}\text{N}_{31}$ und $\text{Si}_{40}\text{C}_{24}\text{N}_{36}$ jeweils entweder mehrere oder nur eine kohlenstoffreiche Domäne entsprechend der neuen Stöchiometrie eingebaut. Die Dichte der Keramik wurde experimentell als 2.35 g/cm^3 bestimmt. Auch hier wurden bei all diesen Startstrukturen keine Hohlräume künstlich eingefügt. Die Modelle haben deshalb ebenfalls 224 Atome in der Superzelle, woraus sich ein $R_{\text{max}} = 6.15 \text{ \AA}$ und ein $N_{\text{min}} = 136$ ähnlich zu den $\text{Si}_{40}\text{C}_{24}\text{N}_{36}$ -Modellen ergibt.

Nach Durchführen der Simulierten Pyrolyse ergab sich unter anderem das in Abb. 6.36 dargestellte Modell als ein typischer Repräsentant der auf diese Weise generierten Modelle. Weitere Modelle und deren gemittelter Strukturfaktor finden sich zum Vergleich in Anhang D. Es zeigt sich auch hier wieder eine Phasenseparation in die amorphen Komponenten C und Si_3N_4 mit verbindenden Si-C-Bindungen. Der Kohlenstoff bildet Lagen kleiner Ausdehnung innerhalb der amorphen Zelle,

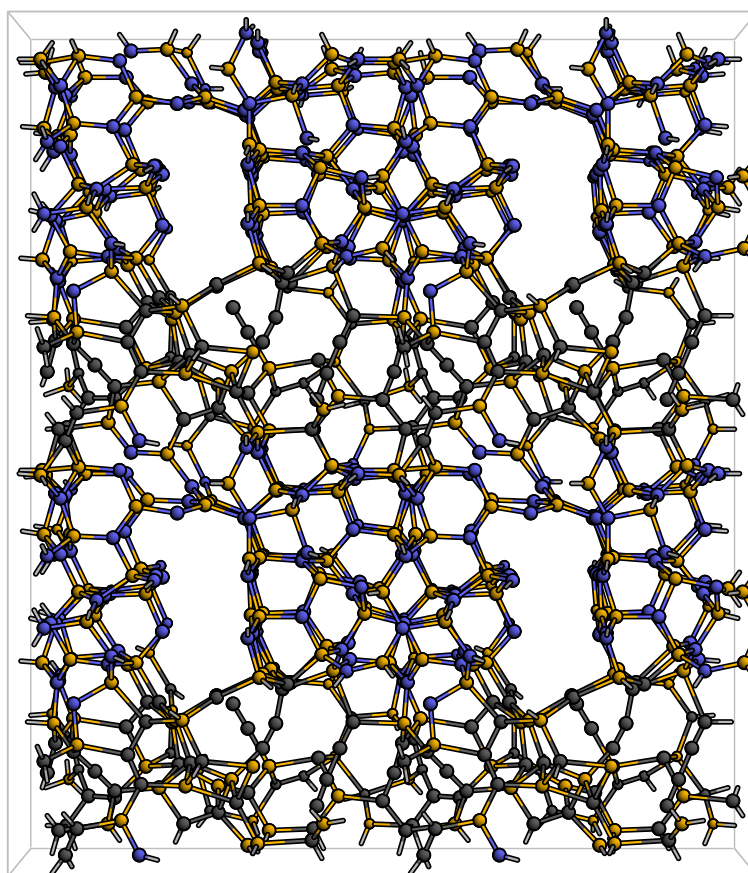


Abbildung 6.36: Amorphes Modell der Keramik $\text{Si}_{41.4}\text{C}_{23.2}\text{N}_{35.4}$. Zur besseren Darstellung wurde das Modell in zwei Richtungen periodisch fortgesetzt (Si: gold, C: grau, N: blau).

und ist wiederum bevorzugt sp^2 -artig eingebunden, was sich an der Gesamtkoordinationszahl von 3 zeigt. Aufgrund des gleich viel höheren Si- und N-Gehalts bei wesentlich geringerem C-Gehalt im Vergleich zu $\text{Si}_{37}\text{C}_{32}\text{N}_{31}$ ist die Si_3N_4 -Phase stärker ausgeprägt, während das "überzählige" Si mit dem Kohlenstoff mehr SiC-Bindungen eingeht. Die Hohlräume bilden sich auch hier an den Phasengrenzen, und entstehen ohne äußeren Einfluß von selbst während der Simulierten Pyrolyse. Dies ist im Einklang mit den schon zuvor gemachten Betrachtungen bezüglich der Existenz von Hohlräumen bei den anderen bisher generierten Modellen.

Der Nachweis für die Güte des Modells und des Verfahrens ergibt sich durch Vergleich des Strukturfaktors des Modells mit dem von Haug [59] experimentell bestimmten in Abb. 6.37. Für dieses Keramik stehen nur die Neutronenbeugungsdaten zum Vergleich zur Verfügung, diese sind aber durchaus ausreichend. Es zeigt sich auch in diesem Fall eine sehr gute Übereinstimmung der Funktion des Modells mit der im Experiment bestimmten, sowohl bezüglich der Positionen als auch der Höhen der einzelnen Peaks.

Dasselbe läßt sich auch bei der Betrachtung der durch Fouriertransformation mit $q_{\text{max}} = 30 \text{ \AA}^{-1}$ erhaltenen Paarkorrelationsfunktion in Abb. 6.38 beobachten. Die Übereinstimmung ist im Bereich der schon erwähnten Möglichkeiten (siehe Ab-

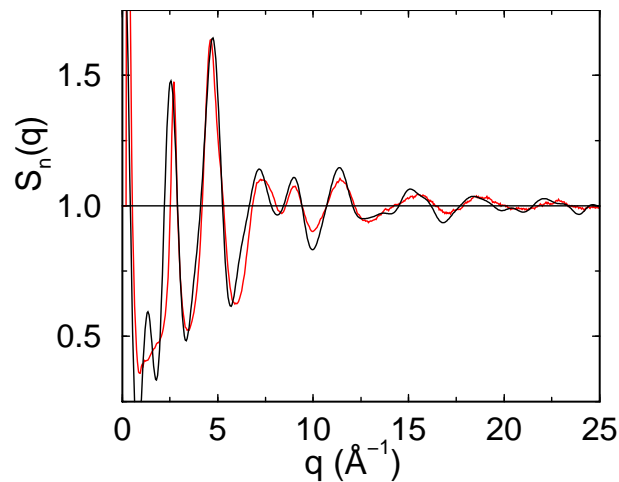


Abbildung 6.37: Strukturfaktor für Neutronenbeugung des phasenseparierten amorphen Modells (schwarz) im Vergleich zum experimentell bestimmten Strukturfaktor (rot) des $\text{Si}_{41.4}\text{C}_{23.2}\text{N}_{35.4}$.

schnitt 6.3.6.1) wiederum sehr gut. Die Zuordnung der Peaks ist dieselbe wie bei $\text{Si}_{37}\text{C}_{32}\text{N}_{31}$ und $\text{Si}_{40}\text{C}_{24}\text{N}_{36}$ auch. Der erste Peak bei ca. 1.4 \AA ist den C-C-Bindungen zuzuordnen, der zweite bei ca. 1.75 \AA den Si-N- und Si-C-Bindungen, wobei die Si-N-Bindungen wieder den größeren Beitrag liefern.

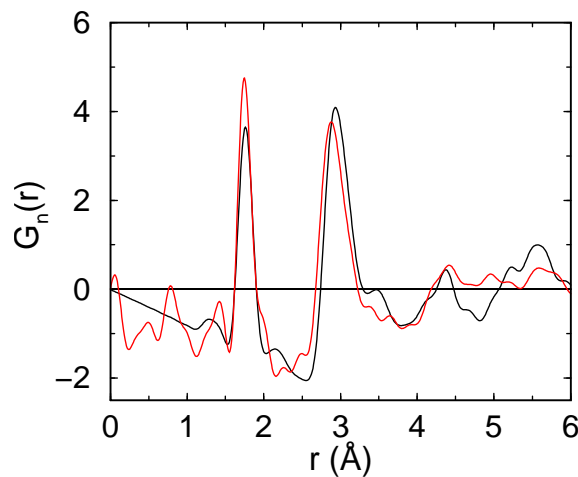


Abbildung 6.38: Paarkorrelationsfunktion für Neutronenbeugung des amorphen Modells (schwarz) im Vergleich zur experimentell bestimmten Paarkorrelationsfunktion (rot) des $\text{Si}_{41.4}\text{C}_{23.2}\text{N}_{35.4}$.

Dies ist auch an den Koordinationszahlen und Bindungslängen in Tab. 6.15 ersichtlich. k_{SiN} wird im Experiment wie üblich zu groß erhalten, da wiederum nur Si-N-Bindungen, aber keine Si-C-Bindungen, berücksichtigt wurden. Zusammen mit den zwingend auftretenden Si-C-Bindungen aufgrund der Stöchiometrie, d.h. des

Tabelle 6.15: Koordinationszahlen k_{ij} und mittlere Bindungslängen des Modells im Vergleich zu denen der amorphen Keramik $\text{Si}_{41.4}\text{C}_{23.2}\text{N}_{35.4}$.

	Experiment	Modell
$k_{\text{SiSi}} : k_{\text{SiC}} : k_{\text{SiN}}$	— : — : 2.9	0.0 : 1.2 : 2.4
$k_{\text{CSi}} : k_{\text{CC}} : k_{\text{CN}}$	— : — : —	2.1 : 0.9 : 0.0
$k_{\text{NSi}} : k_{\text{NC}} : k_{\text{NN}}$	— : — : —	2.8 : 0.0 : 0.0
$R_{\text{Si-N}} [\text{Å}]$	1.75	1.75 ± 0.04
$R_{\text{Si-C}} [\text{Å}]$	—	1.95 ± 0.16
$R_{\text{C-C}} [\text{Å}]$	—	1.39 ± 0.11

hohen Si-Anteils, und unter Berücksichtigung der Defekte an den Oberflächen der Hohlräume, ergibt sich eine sinnvolle Gesamtkoordinationszahl für Si. k_{CC} hingegen fällt wegen des geringeren Kohlenstoffanteils stark ab.

Das Volumen der in der Superzelle auftretenden Hohlräume wurde mit der schon erwähnten Methode abgeschätzt, und die Dichte der restlichen Struktur ergab sich unter Berücksichtigung eines 20%igen Fehlers im Volumen der Hohlräume zu ca. $2.9 \pm 0.15 \text{ g/cm}^3$.

Damit sind auch diese durch die Simulierte Pyrolyse generierten Modelle für eine mittels eines **anderen Prekursors** erzeugte Keramik in sehr guter Übereinstimmung mit den experimentellen Daten. Auch hier treten **dieselben Charakteristika** wie bei der $\text{Si}_{37}\text{C}_{32}\text{N}_{31}$ - und $\text{Si}_{40}\text{C}_{24}\text{N}_{36}$ -Keramik auf. Die entwickelte Methode der Simulierten Pyrolyse ist also zusammen mit **derselben prinzipiellen Startstruktur** wie bei den aus dem NCP 200-Polymerprekursor erstellten Keramiken in der Lage, auch die amorphe Struktur **aus anderen Prekursoren hergestellter Keramiken** im Einklang mit dem Experiment zu modellieren.

6.5.2 $\text{Si}_{26.9}\text{C}_{36.6}\text{N}_{36.5}$ — Prekursor A1

Die amorphe Keramik $\text{Si}_{26.9}\text{C}_{36.6}\text{N}_{36.5}$ ist eine kohlenstoffreiche, aus dem schon erwähnten A1- oder auch VT 50-Prekursor der Firma Höchst im Max-Planck-Institut für Metallforschung hergestellte Keramik. Dieser Poly(vinyl)silsesquiazan-Prekursor besteht aus Polyvinylsilazan (PVS) $[(\text{H}_2\text{C})(\text{H})\text{-C-Si-(NH)(NH)}_{0.5}]_m$ und ca. 10% $[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_n$ -Endgruppen [59]. Die Keramik wurde bei 1050°C pyrolysiert.

Diese Keramik liegt im Gegensatz zu den bisher betrachteten Keramiken nicht innerhalb des Konodendreiecks Si_3N_4 -SiC-C, sondern direkt auf der Konode Si_3N_4 -C im Phasendiagramm (siehe Abb. 6.39). Da bisher die Phasenseparationen der anderen Modelle im Einklang mit ihrer Position im Phasendiagramm war, sollte hier jetzt eine entsprechende Phasenseparation nur in amorphes Si_3N_4 und amorphem Kohlenstoff zu erwarten sein.

Für die Startstrukturen wurden wieder in die α - Si_3N_4 -Struktur analog zu den Modellen PSC bzw. PSL bei $\text{Si}_{37}\text{C}_{32}\text{N}_{31}$ jeweils entweder mehrere oder nur eine kohlenstoffreiche Domäne entsprechend der neuen Stöchiometrie eingebaut. Die Dichte der Keramik wurde im Experiment als 2.26 g/cm^3 , also etwas geringer als die der anderen Keramiken, angegeben. Hohlräume wurden nicht eingefügt. Die Mo-

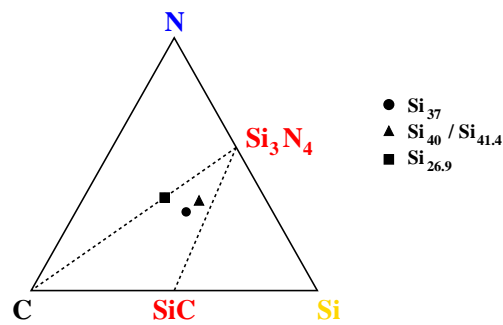


Abbildung 6.39: Positionen der amorphen Keramiken im ternären Phasendiagramm Si-C-N im Vergleich.

delle haben 224 Atome in der Superzelle, woraus sich ein $R_{\max} = 5.98 \text{ \AA}$ und ein $N_{\min} = 136$ ergibt.

Nach der Simulierten Pyrolyse ergab sich die in Abb. 6.40 dargestellte Struktur als ein typischer Repräsentant der auf diese Weise generierten Modelle. Weitere Mo-

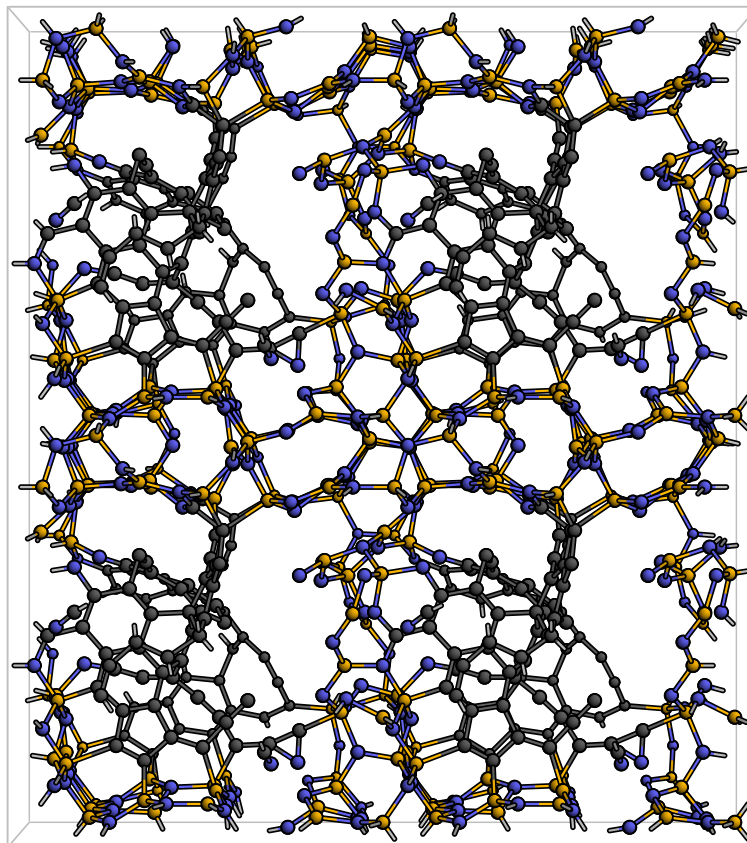


Abbildung 6.40: Amorphes Modell der Keramik $\text{Si}_{26.9}\text{C}_{36.6}\text{N}_{36.5}$. Zur besseren Darstellung wurde das Modell in zwei Richtungen periodisch fortgesetzt (Si: gold, C: grau, N: blau).

delle und deren gemittelter Strukturfaktor finden sich zum Vergleich in Anhang D.

Hier zeigt sich tatsächlich nur eine Phasenseparation in die zwei amorphen Phasen Si_3N_4 und amorpher Kohlenstoff, wobei die Si_3N_4 -Phase aufgrund des hohen Kohlenstoffanteils wesentlich geringer ausgeprägt und zum Teil sehr porös ist. Si-C-Bindungen treten so gut wie gar nicht auf. Der Kohlenstoff bildet Cluster relativ großer Ausdehnung innerhalb der amorphen Zelle, wobei bevorzugt sp^2 -artige Ringstrukturen, vor allem 6er- und 8er-Ringe, auftreten. Die Hohlräume bilden sich auch hier an den Phasengrenzen, zum Teil aber auch innerhalb der umgebenden, amorphen Si_3N_4 -Matrix. Die Hohlräume entstanden auch in diesem Fall ohne äußeren Einfluß während der simulierten Pyrolyse. Dieser Fakt bestärkt nur noch mehr die Existenz der vermuteten Hohlräume in der tatsächlichen Struktur.

Die Qualität des Modells und des Verfahrens zeigt sich wieder durch den Vergleich des Strukturfaktors des Modells mit dem von Haug [59] experimentell bestimmten in Abb. 6.41. Für diese Keramik stehen ebenfalls nur die Neutronenbeugungsdaten

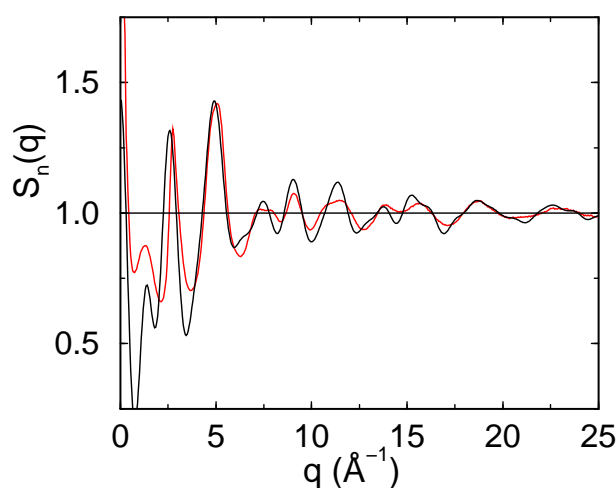


Abbildung 6.41: Strukturfaktor für Neutronenbeugung des phasenseparierten amorphen Modells (schwarz) im Vergleich zum experimentell bestimmten Strukturfaktor (rot) des $\text{Si}_{26.9}\text{C}_{36.6}\text{N}_{36.5}$.

zum Vergleich zur Verfügung, diese sind aber wiederum ausreichend zur Beurteilung der Güte des Modells. Auch hier liegt eine sehr gute Übereinstimmung des Strukturfaktors des Modells mit dem des Experiments vor. Positionen als auch Intensitäten sind gut getroffen, was deutlich für das Modell spricht.

Dies läßt sich auch an der durch Fouriertransformation mit $q_{\text{max}} = 30 \text{ \AA}^{-1}$ erhaltenen Paarkorrelationsfunktion in Abb. 6.42 sehen. Die Übereinstimmung ist auch hier sehr gut. Man sieht deutlich ein Anwachsen der Peaks bei ca. 1.4 \AA und 2.5 \AA , was auf den großen Kohlenstoffanteil in der Keramik zurückzuführen ist. Bei 1.4 \AA sind es die direkten C-C-Bindungen, der andere Peak sind die verstärkt auftretenden übernächste Nachbarkorrelationen des Kohlenstoffs. Dafür fallen die Intensitäten des Si-N-/Si-C-Bindungspeaks bei ca. 1.75 \AA und der übernächsten Nachbarkorrelationen von N-N und Si-Si bei ca. 2.9 \AA wie erwartet deutlich ab.

Dies wird auch durch die Koordinationszahlen und Bindungslängen in Tab. 6.16 bestätigt. Auch hier wird k_{SiN} im Experiment leicht überschätzt, da der Peak bei

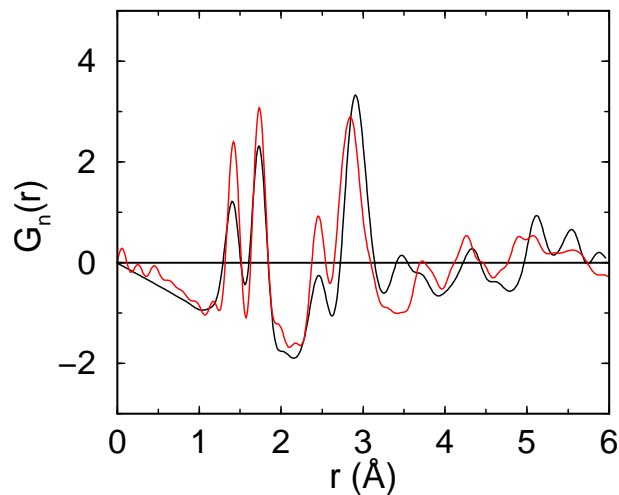


Abbildung 6.42: Paarkorrelationsfunktion für Neutronenbeugung des amorphen Modells (schwarz) im Vergleich zur experimentell bestimmten Paarkorrelationsfunktion (rot) des $\text{Si}_{26.9}\text{C}_{36.6}\text{N}_{36.5}$.

ca. 1.75 \AA aufgrund der Position der Keramik auf der Si_3N_4 -C-Konode im Phasendiagramm ausschließlich Si-N zugeordnet wurde. Wenn die Keramik aufgrund der Position im Phasendiagramm nämlich nur aus amorphem Si_3N_4 und amorphem Kohlenstoff besteht, können keine Si-C-Bindungen auftreten. Aber selbst in diesem Material sind Übergangsbindungen von der amorphen C-Phase zum Si_3N_4 hin notwendig. Diese bilden zwar keine eigene Phase und sind in diesem Sinne zu vernachlässigen, es treten aber explizit Si-C- und auch C-N-Bindungen als Übergang auf, wenn auch in sehr geringem Umfang. Unter diesem Aspekt ergibt sich, wenn man k_{SiC} und k_{SiN} zusammen betrachtet, dieselbe Gesamtkoordinationszahl für Si wie im Experiment. Mit denselben Überlegungen stimmt auch die Koordinationszahl für den Kohlenstoff mit dem Experiment sehr gut überein, genauso wie die leicht erhöhte Bindungslänge der C-C-Bindungen. Der Stickstoff ist aufgrund der Defekte an den Hohlräumoberflächen etwas geringer als 3 koordiniert.

Tabelle 6.16: Koordinationszahlen k_{ij} und mittlere Bindungslängen des Modells im Vergleich zu denen der amorphen Keramik $\text{Si}_{26.9}\text{C}_{36.6}\text{N}_{36.5}$.

	Experiment	Modell
$k_{\text{SiSi}} : k_{\text{SiC}} : k_{\text{SiN}}$	— : — : 3.7	0.0 : 0.3 : 3.3
$k_{\text{CSi}} : k_{\text{CC}} : k_{\text{CN}}$	— : 2.8 : —	0.2 : 2.5 : 0.2
$k_{\text{NSi}} : k_{\text{NC}} : k_{\text{NN}}$	— : — : —	2.4 : 0.2 : 0.0
$R_{\text{Si-N}} [\text{\AA}]$	1.74	1.74 ± 0.04
$R_{\text{Si-C}} [\text{\AA}]$	—	1.95 ± 0.16
$R_{\text{C-C}} [\text{\AA}]$	1.42	1.43 ± 0.08

Eine Abschätzung des Volumens der Hohlräume in der Superzelle ergibt eine Dichte der restlichen Struktur von ca. $3.0 \pm 0.2 \text{ g/cm}^3$. Dies liegt an den hier stärker

auftretenden Hohlräumen, wodurch auch die Ungenauigkeit steigt.

Folglich sind auch diese durch die Simulierte Pyrolyse generierten Modelle für eine, mit einem **weiteren, anderen Prekursor** erzeugte Keramik in sehr guter Übereinstimmung mit den experimentellen Daten. Es treten wieder **dieselben Charakteristika** wie bei allen anderen Prekursorkeramiken auf. Die entwickelte Methode der Simulierten Pyrolyse ist also zusammen mit der anscheinend **universellen Startstruktur** wie bei den aus dem NCP 200-Prekursor erstellten Keramiken und der aus dem A5-Prekursor erstellten Keramik auch in diesem Fall in der Lage, die amorphe Struktur in sehr guter Übereinstimmung mit dem Experiment zu modellieren.

Das entwickelte Verfahren gestattet es also, **beliebige Prekursorkeramiken im untersuchten Bereich des Konodendreiecks $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC-C}$ ungeachtet des zu ihrer Herstellung verwendeten Prekursors** zu modellieren, und somit Einblick in deren atomare Struktur zu erhalten ziehen. Diese Keramiken besitzen alle **dieselben Charakteristika**, die sich bei Verwenden der offensichtlich geeigneten $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ -Startstruktur und Anwenden des sich als geeignet erwiesenen Verfahrens der Simulierten Pyrolyse ergeben. Somit ist ein Verfahren gefunden worden, das sehr universell und einfach zu sein scheint.

Das Ziel dieser Arbeit war es, herauszufinden, ob ein **Zusammenhang zwischen dem verwendeten Prekursor, der daraus resultierenden amorphen Struktur der Keramik und den entsprechenden physikalischen Eigenschaften** der Keramik besteht. Somit könnten Prekursoren und damit Prekursorkeramiken für bestimmte Anwendungen maßgeschneidert werden. Da aber **ein und dieselbe Startstruktur** für alle untersuchten Keramiken (mit entsprechenden Modifikationen der Dichte und Stöchiometrie) ausreichend war, scheint der verwendete **Prekursor nicht den entscheidenden Ausschlag** zu geben. Vielmehr hängen Struktur und Besonderheiten der amorphen Keramik nur von ihrer **Dichte und Stöchiometrie** ab, und damit von der Position im Phasendreieck, wenngleich dies auch vom Prekursor in gewissem Rahmen beeinflusst wird. Dies zeigt sich vor allem an den beiden sich in Dichte und Stöchiometrie sehr ähnlichen Keramiken $\text{Si}_{40}\text{C}_{24}\text{N}_{36}$ und $\text{Si}_{41.4}\text{C}_{23.2}\text{N}_{35.4}$, welche mit verschiedenen Prekursoren hergestellt wurden, und ist im Einklang mit der experimentellen Klassifizierung der Keramiken anhand ihrer Position im Phasendiagramm durch Schempp et al. [12], Bill et al. [15], Haug [59]. Daraus läßt sich also folgern, daß ein **Maßschneidern der Keramiken** durch den Prekursor in diesem Sinne **nicht möglich** ist.

Zusammenfassung und Ausblick

Prekursorkeramiken sind auf spezielle Art und Weise hergestellte multinäre, d.h. aus verschiedenen Elementen bestehende, sonderkeramische Werkstoffe. Diese besitzen spezielle funktionale oder strukturelle Eigenschaften, die genau auf ihren Anwendungsbereich abgestimmt sind. Hier gibt es z.B. säurefeste Keramiken, keramische Isolatoren oder sehr harte, mechanisch belastbare keramische Bauteile.

Die hier betrachteten Prekursorkeramiken im ternären System Si-C-N sind besonders hochtemperaturstabile Strukturkeramiken, was sie für alle Anwendungen interessant macht, bei denen durch Belastung von Werkstoffen durch hohe Temperaturen ein Verschleiß bzw. eine Zersetzung des Materials auftritt.

Das Besondere an den Prekursorkeramiken ist ihr Herstellungsverfahren, bei dem im Gegensatz zum herkömmlichen Sintern keine Volumenreduktion während des Herstellungsprozesses auftritt, wesentlich geringere Temperaturen ausreichen und auch keine Sinteradditive zur Verdichtung des Materials benötigt werden. Dadurch ist es möglich, schon vor der thermischen Behandlung, der Pyrolyse, die spätere Form des Werkstücks festzulegen, es entfallen somit kostenintensive Nachbearbeitungsschritte. Zudem ist das Verfahren an sich einfacher. Aus monomeren Ausgangsstoffen wird zunächst durch Polymerisation ein Polymer, der sogenannte Prekursor, und anschließend durch chemische Verkettung ein vorkeramisches Netzwerk hergestellt. Dieses wird durch die Pyrolyse in eine anorganische amorphe Keramik überführt. Der amorphe Zustand ist ein aber nur ein Zwischenzustand, der durch Kristallisation bei höheren Temperaturen schließlich in die endgültige, kristalline Keramik übergeht.

Ziel dieser Arbeit ist es, mit Hilfe des DFTB-Verfahrens aufbauend auf die experimentellen Daten die Struktur der bei der Pyrolyse des vorkeramischen Netzwerkes entstehenden, amorphen keramischen Systeme quantenmechanisch zu modellieren. Damit sollen mögliche Modelle der realen, amorphen Keramiken geliefert werden, welche direkten Einblick in die amorphe Struktur und ihre Besonderheiten auf atomarer Ebene geben. So könnten Zusammenhänge zwischen diesem atomaren Aufbau und den besonderen physikalischen Eigenschaften der Keramik aufgezeigt und Entscheidungshilfen für die geeignete Auswahl der Prekursoren gegeben werden. Entscheidend dafür ist das Finden eines geeigneten, der Pyrolyse entsprechenden Molekulardynamikregimes und entsprechender Startstrukturen zur Gene-

rierung der amorphen Modelle.

Dazu wurde zunächst eine genauere Betrachtung der Prekursoren anhand zweier Beispiele, dem Bistrimethylsilylcarbodiimid und dem NCP 200, mit Hilfe von DFTB und dem *ab initio*-Programm NRLMOL durchgeführt. Beim Bistrimethylsilylcarbodiimid lassen sich aber nur Aussagen über das Monomer machen, da der Strukturvorschlag für den Prekursor nicht eindeutig ist. Somit ist die weitere Verwertbarkeit der Ergebnisse über die Struktur in den Simulationen stark eingeschränkt. Beim NCP 200 existieren zwei unterschiedliche Strukturvorschläge für das Polymer. Aufgrund der großen Anzahl der möglichen Konformationen pro Strukturvorschlag bei beiden lassen sich aber hier durch die Simulation der Strukturen nur einschränkende Aussagen machen. Es war auch im Vergleich mit IR-Spektren und NMR-Daten nicht möglich, eine Entscheidung für eines der beiden Modelle als tatsächliche Struktur des NCP 200 zu treffen. Damit blieb die Frage nach der tatsächlichen Struktur beider Polymere weiterhin offen. Dies bedeutet, daß das eigentliche Ziel, anhand dieser Strukturaufklärung Hinweise auf die Struktur des vorkeramischen Netzwerks und damit auf eine geeignete Startstruktur für das Generieren der amorphen Keramik zu erhalten, nicht erreicht wurde.

Trotzdem bleibt das ursprüngliche Ziel die Aufklärung der Struktur der amorphen Keramik und deren Struktur-Eigenschaftskorrelationen. Dazu wurde ein der Pyrolyse angepaßtes Molekulardynamikregime mit einer maximalen Temperatur von 1000K entwickelt, was sich als geeignet für die Simulation der Pyrolyse erwies und als Simulierte Pyrolyse bezeichnet wurde. Für die Startstruktur zeigte sich jedoch, daß nicht, wie zunächst vermutet, die prekursorähnlichen Startstrukturen geeignet waren, sondern eine α - Si_3N_4 -Struktur, welche entsprechend der Stöchiometrie der amorphen Keramik mit Kohlenstoff dekoriert wurde. Ausgehend von dieser ließen sich durch Anwenden der Simulierten Pyrolyse amorphe Modelle von Prekursorkeramiken verschiedenster Stöchiometrie und Dichte, die zudem noch unter Verwendung unterschiedlicher Prekursoren erstellt wurden, generieren. Die erzeugten Modelle stimmen mit den experimentell zur Verfügung stehenden Daten sehr gut überein, stellen also mögliche Vorschläge für die tatsächliche, atomare Struktur der untersuchten, amorphen Keramiken dar, und weisen folgende Charakteristika auf:

- Die Phasenseparation in amorphen Kohlenstoff und amorphes Si_3N_4 auf kleiner Ebene und verbindende Si-C-Bindungen. Der Kohlenstoff kann in Clustern oder Lagen auftreten, die über eine mehr oder weniger gering ausgeprägte, amorphe SiC-Schicht an die alles umgebende amorphe Si_3N_4 -Matrix angebunden sind. Der Durchmesser der Cluster oder Lagen ist aber geringer als 10 Å.
- Es treten nicht nur reine SiN_4 -Tetraeder, sondern auch gemischte Si-Tetraeder der Form $\text{Si}(\text{C},\text{N})_4$ in den Übergangsphasen bzw. in der Si_3N_4 -Matrix auf. Dies ist konsistent mit NMR-Untersuchungen verschiedener Prekursorkeramiken.
- Es existieren Hohlräume innerhalb der Struktur an den Randgrenzen der bzw. in den einzelnen amorphen Phasen. Diese haben genau wie die Kohlenstoffcluster und -lagen eine sehr geringe Ausdehnung. Durch das Vorhandensein der Hohlräume besitzt die restliche Struktur aber eine deutlich größere Dichte als die im Experiment durch Quecksilberporösitriemessungen bestimmte.

- In den Kohlenstoffclustern tritt hauptsächlich sp^2 -artig eingebauter Kohlenstoff auf, sp^3 -artiger Kohlenstoff ist so gut wie nicht vorhanden. Dies zeigt sich zum Teil an graphitischen 6er-Ringen innerhalb der C-Cluster, der Kohlenstoff kann aber auch in ringartigen Strukturen mit Silizium verknüpft sein.

Die Modelle erklären sogar den vermeintlichen Widerspruch der experimentellen Ergebnisse, die zum einen auf eine homogene Verteilung der Atomsorten im Material und zum anderen auf das Auftreten von Inhomogenitäten bzw. Phasenseparationen hinweisen. Die Durchmesser der Kohlenstoffcluster bzw. -lagen sind deutlich zu klein, um diese mit den zur Verfügung stehenden Auflösungen der ESI-Experimente von 20 Å und der hochauflösenden Mikroskopie mit einer Auflösungsgrenze von 10 Å zu erkennen. Im Experiment zeigt sich somit eine homogene Verteilung der Atomsorten im Material über große Bereiche von mehreren 1000 Å. Auf kleinster atomarer Ebene hingegen tritt die Phasenseparation in Form der Kohlenstoffcluster bzw. -lagen innerhalb einer amorphen Si_3N_4 -Matrix auf, was zu den entsprechenden Kleinwinkelstreuungseffekten führt. Damit sind die Modelle tatsächlich konsistent mit allen experimentellen Daten, und die Phasentrennung und Hohlräume ein wesentlicher Bestandteil der amorphen Struktur.

Diese Eigenschaften geben auch eine mögliche Erklärung für die Hochtemperaturstabilität der Keramiken. Wie schon erwähnt, tritt bei höheren Temperaturen um 1450°C eine Kristallisation des Materials ein. Dabei wandelt sich das amorphe Si_3N_4 mit allem vorhandenen Kohlenstoff entsprechend dem in Abschnitt 6.3 beschriebenen Reaktionsprozeß in SiC um, was z.B. bei $Si_{37}C_{32}N_{31}$ unter Ausgasen von Stickstoff zur phasenseparierten Kristallisation in SiC und Si_3N_4 führt. Aus den hier erzeugten Modellen läßt sich vermuten, daß die Phasenseparation, also die Trennung des Kohlenstoffs vom Si_3N_4 durch SiC, und die Bildung von Hohlräumen zunächst dem Entstehen von SiC entgegenwirken und die amorphe Phase stabilisieren. Erst durch Aufheizen der Struktur auf höhere Temperaturen können entsprechende Umordnungsprozesse angeregt werden. Daraus resultiert vermutlich dann auch die hohe Temperatur, bis zu der die kristalline Keramik stabil ist.

Mit der Simulierten Pyrolyse lassen sich also zusammen mit der anscheinend universellen Startstruktur Prekursorkeramiken verschiedenster Stöchiometrie und Dichte, die zudem noch unter Verwendung unterschiedlicher Prekursoren erstellt wurden, generieren, die in sehr guter Übereinstimmung mit dem Experiment sind. Das Verfahren gestattet es also, beliebige Prekursorkeramiken im untersuchten Bereich des Konodendreiecks Si_3N_4 -SiC-C ungeachtet des zu ihrer Herstellung verwendeten Prekursors zu modellieren, und somit Einblick in deren atomare Struktur zu erhalten. Diese Keramiken besitzen alle dieselben Charakteristika, die sich bei Verwenden der α - Si_3N_4 -Startstruktur und Anwenden des Verfahrens der Simulierten Pyrolyse ergeben. Somit ist ein Verfahren zur Generierung der amorphen Keramikstrukturen gefunden worden, das sehr universell und einfach ist.

Das Ziel dieser Arbeit war es, herauszufinden, ob ein Zusammenhang zwischen dem verwendeten Prekursor, der daraus resultierenden amorphen Struktur der Keramik und den entsprechenden physikalischen Eigenschaften der Keramik besteht. Somit könnten Prekursoren und damit Prekursorkeramiken für bestimmte Anwendungen maßgeschneidert werden. Da aber ein und dieselbe Startstruktur für alle untersuchten Keramiken (mit entsprechenden Modifikationen der Dichte und Stö-

chiometrie) ausreichend war, scheint der verwendete Prekursor nicht den entscheidenden Ausschlag zu geben. Vielmehr hängen Struktur und Besonderheiten der amorphen Keramik nur von ihrer Dichte und Stöchiometrie ab, und damit auch von der Position im Phasendreieck, wengleich dies auch vom Prekursor in gewissem Rahmen beeinflußt wird. Dies zeigt sich vor allem an den beiden sich in Dichte und Stöchiometrie sehr ähnlichen Keramiken $\text{Si}_{40}\text{C}_{24}\text{N}_{36}$ und $\text{Si}_{41.4}\text{C}_{23.2}\text{N}_{35.4}$, welche mit verschiedenen Prekursoren hergestellt wurden, und ist zudem im Einklang mit der experimentellen Klassifizierung der Keramiken anhand ihrer Position im Phasendiagramm von Schempp et al. [12], Bill et al. [15], Haug [59]. Daraus läßt sich also folgern, daß ein Maßschneidern der Keramiken durch den Prekursor in diesem Sinne nicht möglich ist.

Mittlerweile ist die Entwicklung der Prekursorkeramiken natürlich weiter voran geschritten. Es hat sich in einer Vielzahl von Experimenten gezeigt, daß der Einbau von Bor in die Si-C-N-Keramiken zu einer Steigerung der Hochtemperaturstabilität der kristallinen Keramik bis hin zu 2200°C führt. Dies ist natürlich sehr wünschenswert, bislang ist aber nicht geklärt, wie sich das Bor in der amorphen Struktur einbaut und warum dieses eine so starke Erhöhung der maximal möglichen Temperatur bis zur Zersetzung des Materials verursacht. Zur Strukturaufklärung wurden schon einige experimentelle Untersuchungen dieser amorphen Materialien mit Röntgen- und Neutronenbeugung und NMR durchgeführt. Auch hier wären quantenmechanische Modellierungen als Ergänzung der experimentellen Daten von großem Interesse, um Strukturmodelle zu entwickeln und Zusammenhänge zwischen dem lokalen Einbau des Bors und der steigenden Temperaturstabilität zu finden.

Experimentelle Grundlagen der Beugung

A.1 Röntgenbeugung

Zur Erzeugung von Röntgenlicht verwendet man Hochvakuumröntgenröhren (siehe Abb. A.1), die nach folgendem Schema funktionieren:

Die aufgrund des Heizens an der Kathode durch Glühemission austretenden Elektronen werden durch eine Beschleunigungsspannung in Richtung der Anode beschleunigt. Die Elektronen treffen auf die Antikathode (oder auch Anode) und werden im Kernfeld der Atome des Anodenmaterials stark abgebremst. Da beschleunigte Ladungen strahlen, entstehen durch das Abbremsen der Elektronen elektromagnetische Wellen mit Wellenlängen im Röntgenbereich. Diese Strahlung erfolgt überwiegend senkrecht zur Richtung der Beschleunigung und wird als *Bremsstrahlung* bezeichnet. Aus diesem Grund wird die Anode meist unter 45° abgeschrägt, als

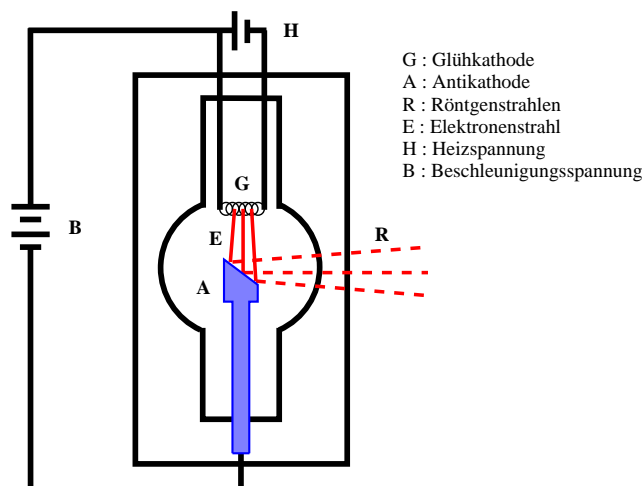


Abbildung A.1: Aufbau einer Röntgenröhre zur Erzeugung von Röntgenstrahlung.

ob man ideale Reflexion erwartet. Die Bremsstrahlung besitzt ein kontinuierliches

Spektrum, das unabhängig vom Anodenmaterial ist, dafür aber von der angelegten Beschleunigungsspannung abhängt:

$$eU = h\nu_{\max} = \frac{hc}{\lambda_{\min}} \quad (\text{A.1})$$

Das Spektrum hat also eine scharfe, kurzwellige Grenze λ_{\min} bzw. ν_{\max} .

Der Teil der Strahlung, welcher in die andere Richtung abgestrahlt wird, wird von der Anode weitgehend absorbiert, wodurch Ionisation in den inneren Schalen der Elektronenhülle des Anodenmaterials hervorgerufen wird. Die energiereichen Elektronen dringen tief in die Elektronenhülle der Atome der Antikathode ein, und schlagen dort Elektronen heraus. Die so entstehenden Lücken können durch Elektronen aus höheren Schalen aufgefüllt werden. Bei diesen Übergängen entsteht ebenfalls Strahlung, die charakteristisch für das Anodenmaterial ist. Diese besteht aus einem diskreten Linienspektrum, und für die Frequenzen der Übergänge gilt:

$$\nu = Ry z_{\text{eff}}^2 \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right) \quad (\text{A.2})$$

Dabei sind Ry die Rydbergkonstante, z_{eff} die effektive Kernladungszahl und n und m die entsprechenden Schalen.

Linien, die durch Übergänge in die unterste Schale (K-Schale) entstehen, werden als K_{α} , K_{β} , K_{γ} , etc. bezeichnet (siehe Abb. A.2). Für das Röntgenbeugungsexperiment

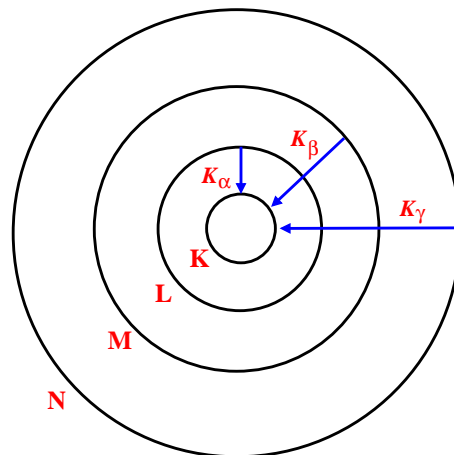


Abbildung A.2: Charakteristische Übergänge zwischen den einzelnen Schalen.

ist gerade diese charakteristische Strahlung von Interesse, da man so monochromatische Röntgenwellen erzeugen kann. Hierzu wird durch entsprechende Filter mit passender Absorptionskante alle Strahlung, also auch die Bremsstrahlung, bis auf die K_{α} -Linie herausgefiltert.

Die so erzeugte Röntgenstrahlung wird durch die Blenden und einen Kollimator in ein paralleles Bündel verwandelt, und trifft in der Kammer auf die zu untersuchende Probe (siehe Abb. A.3). Die Probenkammer wird mit einer Vorpumpe evakuiert, um Streuung an Luft zu vermeiden. Der unter einem Winkel 2θ gestreute Strahl

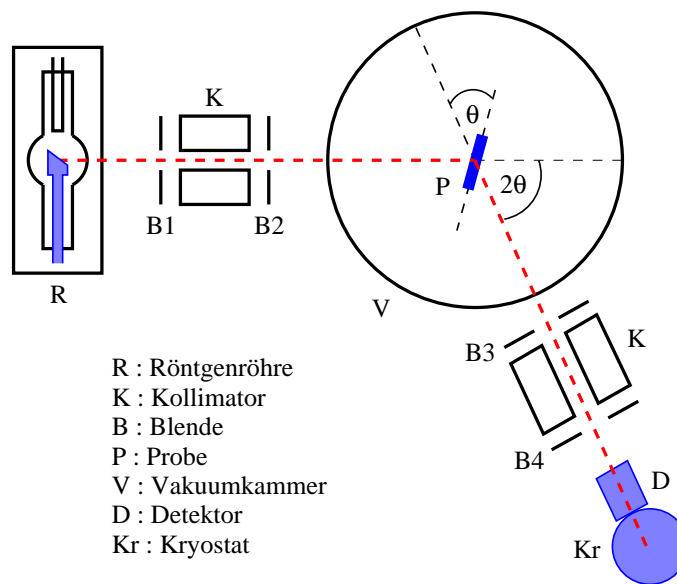


Abbildung A.3: Schematische Darstellung des experimentellen Aufbaus zur Messung von Röntgenbeugung in Transmission.

wird wiederum durch ein System aus Blenden und Kollimator geschickt, bevor er auf den Detektor (z.B. ein Si(Li)-Halbleiterdetektor) trifft. Dieser wird aufgrund der auftretenden hohen Temperaturen mit einem Kryostat gekühlt. Die Streuintensität I wird als Funktion des Winkels 2θ aufgenommen, und kann dann nach Gl. 3.5 in $I(k)$ überführt werden.

Typische Anodenmaterialien sind z.B. Kupfer, Molybdän oder Silber wegen der hohen Schmelztemperatur und der großen Ordnungszahl z . Die Wellenlängen der K_α -Linien dieser Materialien sind:

- Cu K_α : $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$
- Mo K_α : $\lambda = 0.71 \text{ \AA}$
- Ag K_α : $\lambda = 0.56 \text{ \AA}$

Da aber die Wellenlänge λ über Gl. 3.5 das k_{\max} bestimmt, dieses aber aus den in Abschnitt 3.7 genannten Gründen möglichst groß sein sollte, ist Silber hier die beste Wahl. Es wurde auch bei den meisten Röntgenexperimenten an den amorphen Keramiken verwendet. Damit gelingt es, ein $k_{\max} \approx 20 \text{ \AA}^{-1}$ zu erreichen.

A.2 Neutronenbeugung

Für Neutronenbeugungsexperimente gibt es verschiedene Möglichkeiten, die sich vor allem in der Art der Neutronenquelle und der Wellenlänge der Neutronen unterscheiden. Hier soll die sogenannte *Flugzeit-Neutronenspektroskopie* als ein mögliches Beispiel vorgestellt werden. Der Vorteil dieser Methode ist die Verwendung von

Neutronen verschiedener Wellenlängen, um einen möglichst breiten Bereich von q abzudecken. Eine typische Anordnung für ein solches Experiment ist in Abb. A.4 gegeben.

Zur Erzeugung der notwendigen Neutronen werden zunächst Protonen bzw. Elektronen in einer Kombination von Linearbeschleuniger und Synchrotron stark beschleunigt und mit einer festen Pulsfrequenz auf ein Target (z.B. Tantal oder Uran) geschossen [53, 59]. Dabei entstehen hochenergetische Neutronen, die auf ihrem

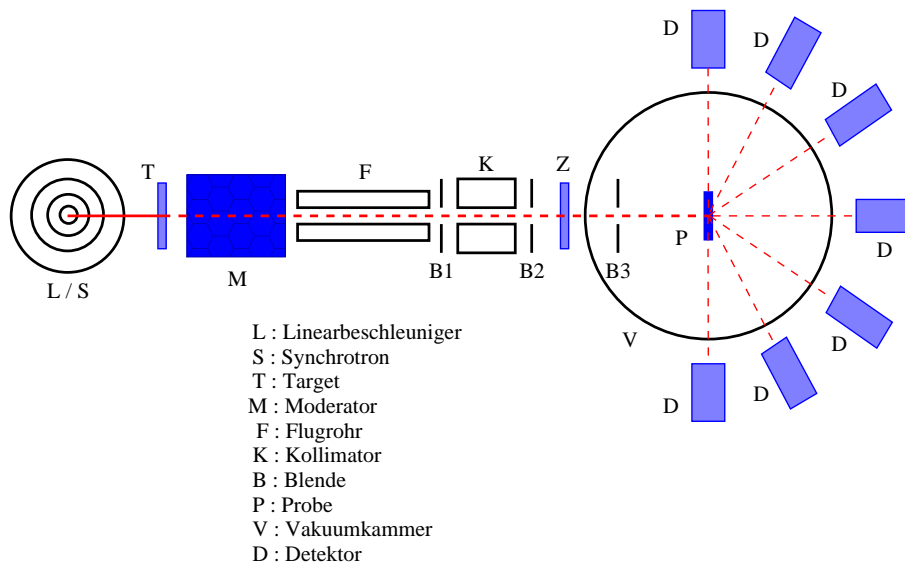


Abbildung A.4: Schematische Darstellung des experimentellen Aufbaus zur Messung von Neutronenbeugung mit einem Flugzeit-Spektrometer (*time of flight* — TOF) und einer gepulsten Neutronenquelle.

weiteren Weg durch einen Moderator (z.B. flüssiges Methan) abgebremst werden. Wegen des gepulsten Neutronenstrahls ist es möglich, die sogenannte Flugzeittechnik zu verwenden. Da polychromatische Neutronen erzeugt werden, und diese einzeln auftreten, kann bei der Durchquerung eines Flugrohrs einer bestimmten Länge L die von den Neutronen dafür benötigte Zeit T gemessen werden. Nach de Broglie läßt sich daraus die entsprechende Wellenlänge bestimmen:

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{m_n L/T} \quad (\text{A.3})$$

Hierbei ist m_n die Masse der Neutronen. Somit kann das gesamte Spektrum der erzeugten Neutronen genutzt werden, um einen möglichst großen Bereich von q abzudecken, da verschiedene λ zur Verfügung stehen.

Danach durchquert der Strahl eine Kollimator, um ein möglichst paralleles Bündel zu erhalten. Der nachfolgende Zähler ist zur Bestimmung der primären Teilchenstromdichte vor der Streuung. Die zusätzliche Blende aus Borcarbid ist für eine letzte Begrenzung der Dimensionen des Neutronenstrahls vor Bestrahlung der Probe. Hinter der Probe befindet sich eine feste Anordnung von Detektoren (Zinksulfid), die fächerförmig im Abstand von ein bis mehreren Metern hinter dieser aufgebaut

sind. Dabei werden je nach Anordnung verschieden große Streuwinkelbereiche abgedeckt, die von einigen Grad bis zu in manchen Fällen nur $\approx 40^\circ$ reichen. Durch die schon angesprochene Ausnutzung der verschiedenen Wellenlängen der Strahlung läßt sich aber trotzdem im reziproken q -Raum ein Bereich bis hin zu $q_{\max} \approx 50 \text{ \AA}^{-1}$ überdecken [59]. Damit ergibt sich zudem eine sehr hohe Auflösung der Paar-korrelationsfunktion im Ortsraum, da

$$\Delta r = \frac{2\pi}{q_{\max}} \quad (\text{A.4})$$

gilt. Die Neutronenbeugung ist somit in dieser Hinsicht eine bessere Untersuchungsmethode als die Röntgenbeugung, da wesentlich größere Bereiche im reziproken Raum abgedeckt werden und deshalb eine höhere Genauigkeit im realen Raum erreicht wird (vergleiche Anhang [A.1](#)).

IR-Spektren

B.1 IR-Spektren der NCP 200-6er-Ring-Modelle

In Abschnitt 5.2.3 wurden die IR-Spektren des 6er- und 8er-Ring-Modells mit dem experimentellen Spektrum verglichen. Für das 6er-Ring-Modell gab es eine ganze Reihe energetisch günstigster Strukturen, es wurde aber nur das Spektrum des Konformers **1** vom Typ **A** (links in Abb. B.1) für den Vergleich verwendet, da die IR-Spektren der verschiedenen Konformere sich kaum unterscheiden. Um diese Behauptung zu belegen, sind hier die IR-Spektren weiterer Konformere abgebildet.

Abb. B.1 zeigt die Spektren der beiden Konformere vom Typ **A**. Diese Konformere sind, wie in Abschnitt 5.2.1.1 schon erwähnt, identisch, was sich auch deutlich in den fast identischen IR-Spektren widerspiegelt. Minimale Abweichungen hier resultieren aus sehr geringen strukturellen Unterschieden, d.h. kleinsten Bindungslängen- oder Bindungswinkeldifferenzen.

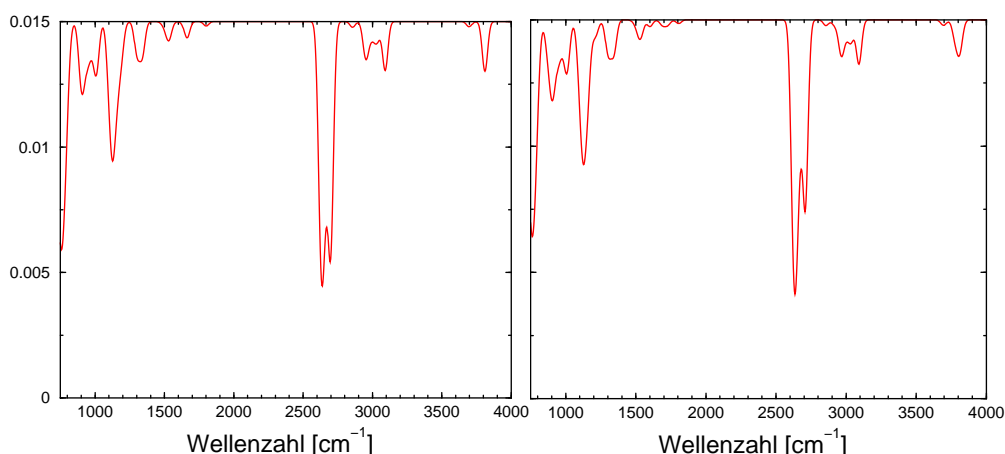


Abbildung B.1: Infrarotspektren der Konformere **1** (links) und **2** (rechts) vom Typ **A**. Die Spektren wurden zur Anpassung an die experimentellen Bedingungen gaußverbreitert (Gaußbreite 100 cm^{-1}).

Auch die Spektren der Konformere 3 und 4 in Abb. B.2 sind bis auf eine leicht andere Intensitätsverteilung der beiden SiH-Peaks identisch mit den vorherigen IR-Spektren der Konformere 1 und 2. Diese kann wiederum durch minimale struktu-

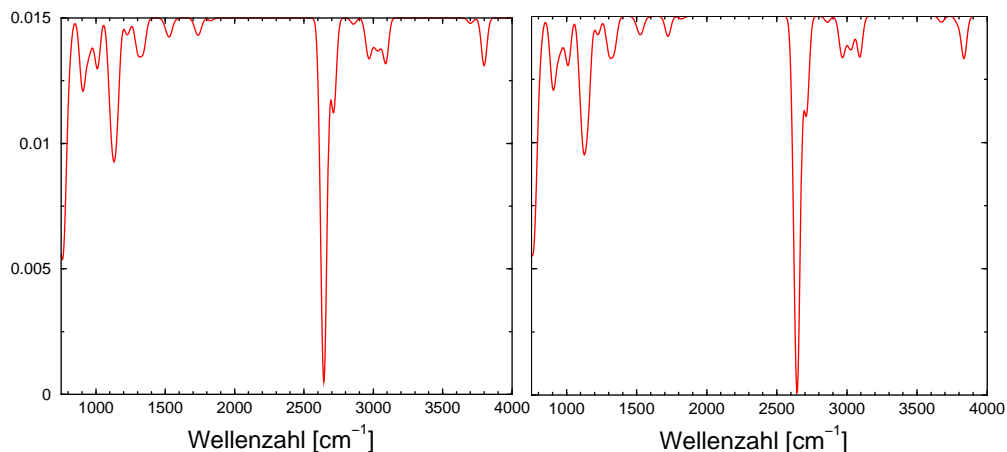


Abbildung B.2: Infrarotspektren der Konformere 3 (links) und 4 (rechts) vom Typ C. Die Spektren wurden zur Anpassung an die experimentellen Bedingungen gaußverbreitert (Gaußbreite 100 cm^{-1}).

relle Abweichungen verursacht worden sein. Da aber die Intensitäten von experimentellen und berechneten Spektren aus den in Abschnitt 5.2.3 genannten Gründen nicht vergleichbar sind, fällt dies kaum ins Gewicht.

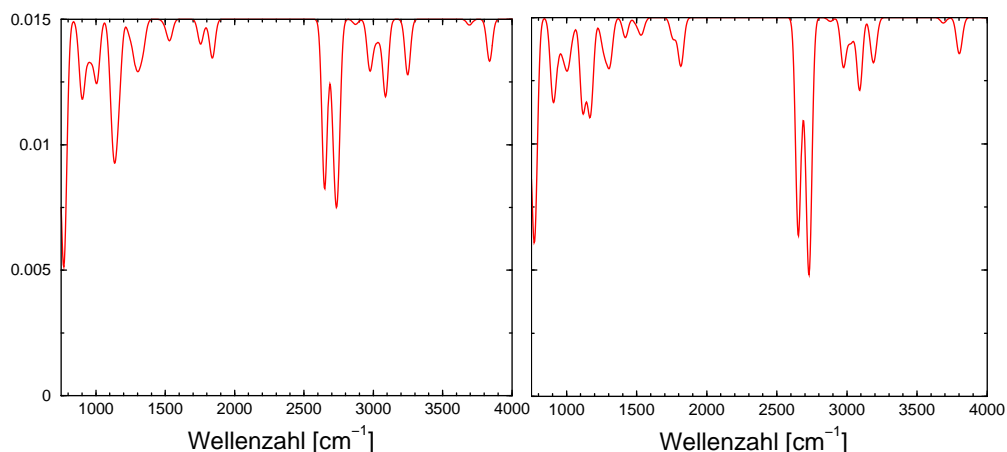


Abbildung B.3: Infrarotspektren der Konformere 5 (links) und 6 (rechts) vom Typ B. Die Spektren wurden zur Anpassung an die experimentellen Bedingungen gaußverbreitert (Gaußbreite 100 cm^{-1}).

Dasselbe gilt für die Spektren der Konformere 5 und 6 vom Typ B in Abb. B.3. Auch hier variieren die Intensitäten des SiH-Signals leicht, in diesem Fall ist die Absorption bei der höheren Wellenzahl etwas stärker, die der kleineren schwächer. Ansonsten sind die Spektren so gut wie identisch mit dem des Konformers 1 und im

Rahmen dieser Betrachtungen sind das damit auch die Spektren der Strukturen 7 und 8 vom Typ D in Abb. B.4.

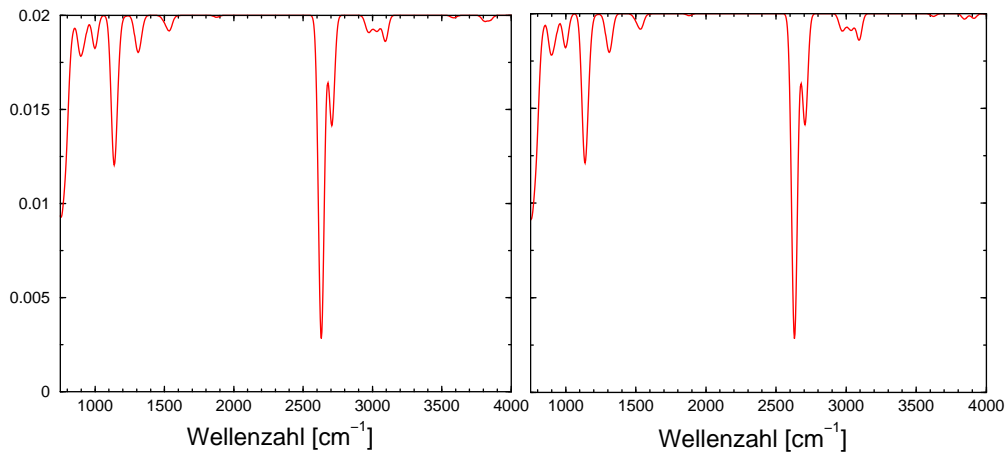


Abbildung B.4: Infrarotspektren der Konformere 7 (links) und 8 (rechts) vom Typ D. Die Spektren wurden zur Anpassung an die experimentellen Bedingungen gaußverbreitert (Gaußbreite 100 cm^{-1}).

Die Spektren der Konformationen 9 und 10 in Abb. B.5 besitzen ein sehr ausgeprägtes SiH-Signal. Aus diesem Grund ist die Struktur der anderen Signale nicht so gut zu erkennen, diese stimmt aber im Rahmen der Vergleichbarkeit bezüglich der experimentellen Daten mit der der anderen berechneten Spektren gut überein.

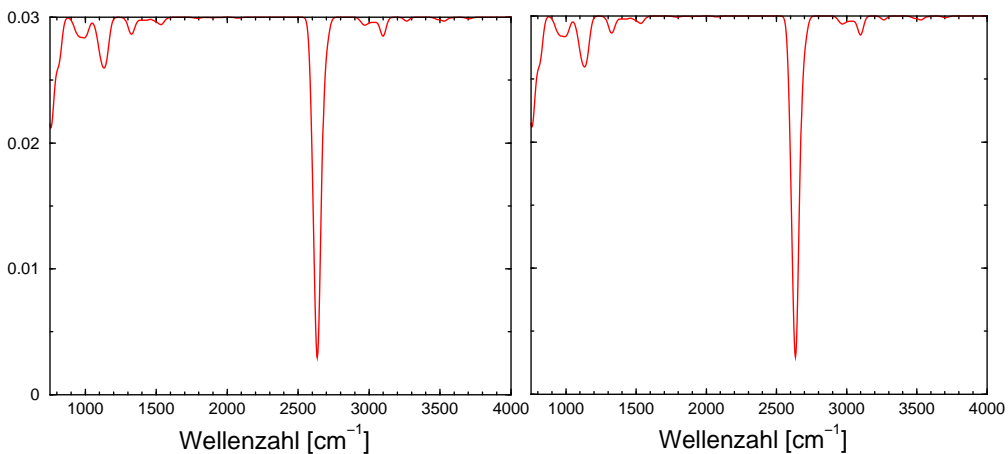


Abbildung B.5: Infrarotspektren der Konformere 9 und 10 vom Typ E. Die Spektren wurden zur Anpassung an die experimentellen Bedingungen gaußverbreitert (Gaußbreite 100 cm^{-1}).

Auch für die modifizierten Konformere, d.h. für die Strukturen mit weniger als drei identischen Basiselementen, zeigt sich, daß sich die zugehörigen Spektren im Vergleich mit denen der Strukturen mit drei identischen Basiselementen so gut wie gar nicht unterscheiden (siehe Abb. B.5).

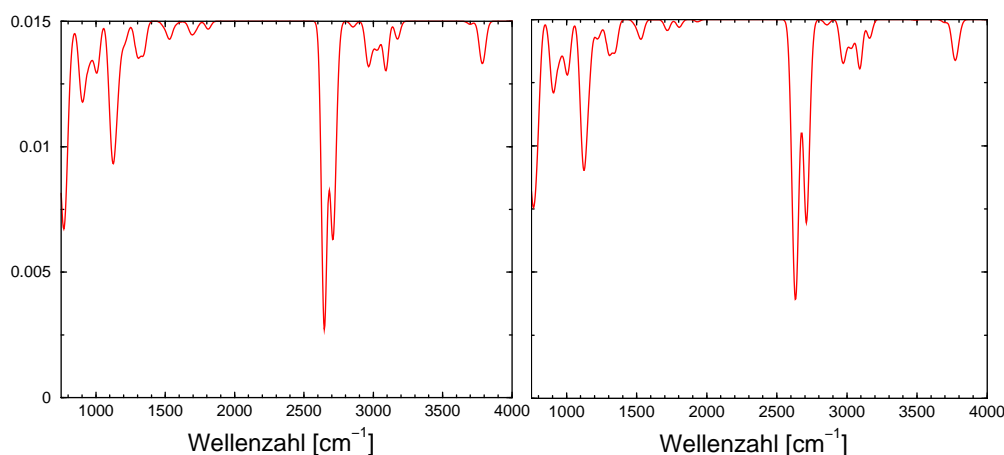


Abbildung B.6: Infrarotspektren der modifizierten Konformere **1** vom Typ **A** mit unterschiedlichen Basiselementen. Links das desjenigen aus Abb. 5.13, rechts das desjenigen aus Abb. 5.14. Die Spektren wurden zur Anpassung an die experimentellen Bedingungen gaußverbreitert (Gaußbreite 100 cm^{-1}).

Die IR-Spektren der möglichen günstigsten Konformere der 6er-Ring-Modelle sind also alle so gut wie identisch, vor allem bezüglich der Vergleichbarkeit mit dem experimentellen Spektrum. Damit ist es offensichtlich gerechtfertigt, den Vergleich der IR-Spektren in Abschnitt 5.2.3 mit einem Repräsentanten dieser günstigsten Strukturen durchzuführen.

B.2 IR-Spektren bestimmter Testmoleküle

Die Zuordnung der jeweiligen Bindungen zu den im IR-Spektrum auftretenden Signalen ist keineswegs trivial, vor allem unter Berücksichtigung der in Abschnitt 5.2.3 geschilderten Effekte. Um diese Zuordnung bei den berechneten IR-Spektren möglichst eindeutig durchführen zu können, wurden zusätzlich Berechnungen an einfachen Testmolekülen angestellt. Dazu wurden für die Modelle charakteristische Moleküle verwendet, die Fragmente darstellen, die sowohl in der Struktur des 6er- als auch in der des 8er-Ring-Modells auftauchen (siehe Abb. B.7). Diese wurden dann jeweils mit Wasserstoffatomen abgesättigt. Die Moleküle **1** und **2** unterscheiden sich durch die Anzahl der SiH- und CH-Bindungen. Dies ist mit Absicht so gewählt, damit die entsprechenden Signale im Spektrum identifiziert werden können. Zudem weisen beide keine NH-Bindungen auf, so daß das zugehörige Signal in den IR-Spektren nicht auftreten sollte.

Betrachtet man nun die beiden Spektren in Abb. B.8, so zeigt sich, daß aufgrund der unterschiedlichen Strukturen zwei Peaks ganz deutlich zugeordnet werden können. Bei dem Spektrum der Struktur **1** mit einer großen Anzahl von SiH-Bindungen ist der Peak bei 2710 cm^{-1} stark ausgeprägt, wohingegen bei **2** mit weniger SiH-Bindungen die Absorption dort wesentlich geringer ist. Zusammen mit den nach Atomsorten aufgespaltenen Schwingungsspektren der Moleküle läßt sich diese Wellenzahl damit eindeutig den SiH-Bindungen zuordnen. Für die beiden Signale bei

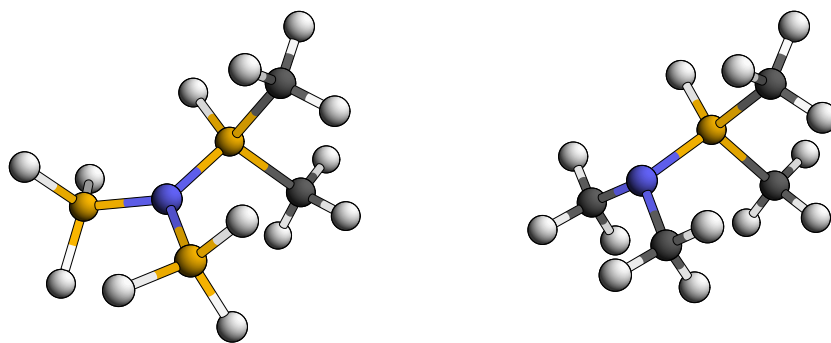


Abbildung B.7: Testmolekül **1** (links). Das Molekül ist ein Fragment, welches sowohl in der Struktur des 6er- als auch in der des 8er-Ring-Modells auftaucht. Die vorderen beiden Siliziumatome wurden jeweils mit Wasserstoff abgesättigt. Testmolekül **2** (rechts). Das Molekül entsteht aus **1** durch Ersetzen der beiden vorderen Siliziumatome durch Kohlenstoff.

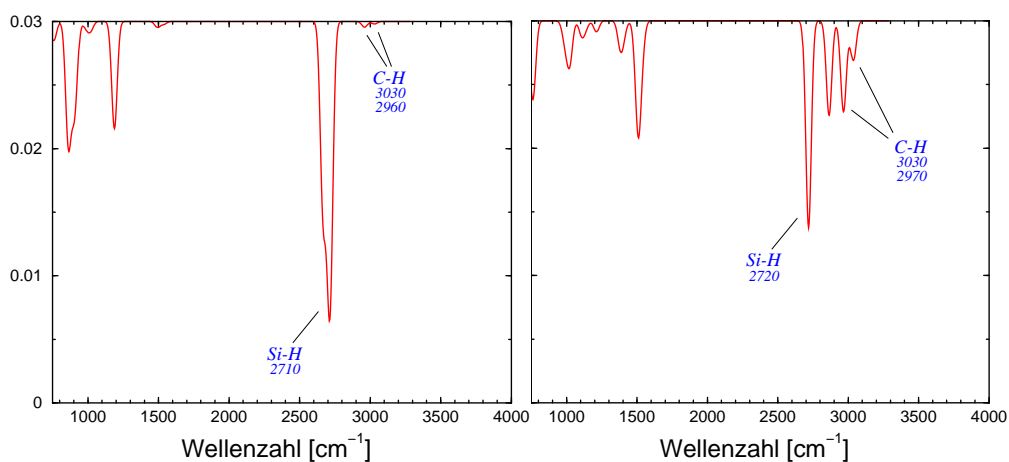


Abbildung B.8: Infrarotspektrum der Testmoleküle **1** (links) und **2** (rechts). Die Spektren wurden zur Anpassung an die experimentellen Bedingungen gaußverbreitert (Gaußbreite 100 cm^{-1}).

2970 und 3030 cm^{-1} ist genau der gegenteilige Effekt zu beobachten. Da die Anzahl der CH-Bindungen bei Testmolekül **2** wesentlich größer ist, ist hier auch die Absorption stärker, wohingegen beide Peaks bei Struktur **1** entsprechend weniger stark ausgeprägt sind. Damit gehören beide Signale definitiv zu den CH-Bindungen.

Zur Bestimmung der NH-Signale wurde die in Abb. [B.9](#) gezeigte Struktur ausgewählt. Hier treten im Gegensatz zu den beiden vorherigen Molekülen zusätzlich NH-Bindungen auf. Dies schlägt sich auch sofort im IR-Spektrum von **3** nieder (siehe Abb. [B.10](#)). Der SiH-Peak bleibt fast gleich, wie aufgrund der Struktur zu erwarten. Für CH treten Veränderungen auf, da nun nur noch eine einzige Methylgruppe im Molekül vorhanden ist, und somit keine Wechselwirkungen mehr mit anderen Methylgruppen auftreten, die zur Aufspaltung des Signals führen. Zudem taucht hier ein neues Signal bei wesentlich größeren Wellenzahlen auf, das vorher nicht vorhanden war, und zusammen mit den nach Atomsorten aufgespaltenen Schwin-

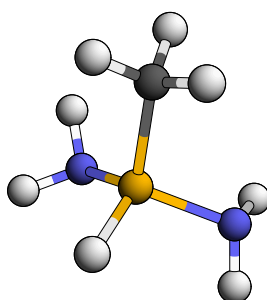


Abbildung B.9: Testmolekül 3. Das Molekül ist ebenfalls ein Fragment, welches sowohl in der Struktur des 6er-Ring-Modells als auch in der des 8er-Ring-Modells auftaucht. Die beiden Stickstoffatome wurden jeweils mit Wasserstoff abgesättigt.

gungsspektren eindeutig den NH-Bindungen zugeordnet werden kann.

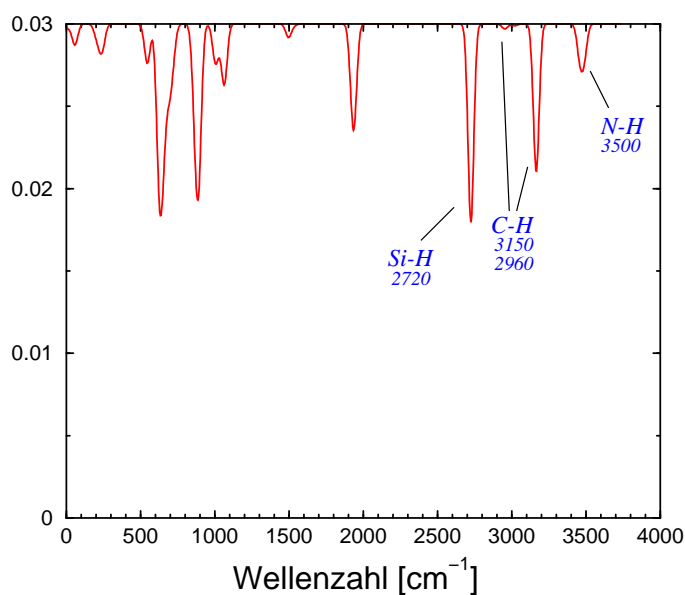


Abbildung B.10: Infrarotspektrum des Testmoleküls 3. Das Spektrum wurde zur Anpassung an die experimentellen Bedingungen gaußverbreitert (Gaußbreite 100 cm⁻¹).

Bindungslängen

Um zu entscheiden, ob zwischen zwei Atomen eine Bindung besteht oder nicht, ist es notwendig, ein entsprechendes Entscheidungskriterium zu geben. Dafür wird ein maximaler Wechselwirkungsradius festgelegt, der eine Kugel um das entsprechende Atom definiert. Dieser Radius ist atomsortenspezifisch. Liegt ein anderes Atom innerhalb der zugehörigen Kugel, so wird es als Nachbar betrachtet, d.h. es besteht eine Bindung zwischen diesem Atom und dem Atom im Zentrum. Liegt das Atom außerhalb der Kugel, so sind die beiden Atome nicht gebunden.

Die für diese Arbeit verwendeten maximalen Bindungslängen sind in Tab. C.1 angegeben. Diese Längen sind bis auf die Si-Si-Bindung die Standardeinstellungen

Tabelle C.1: Maximale Bindungslängen der Atompaare der Atomsorten Si, C, N und H.

Si-Si	2.65000 Å	N-N	1.34400 Å	C-C	1.84800 Å	H-H	0.90000 Å
Si-N	1.94681 Å	N-C	1.57598 Å	C-H	1.28965 Å		
Si-C	2.28284 Å	N-H	1.09982 Å				
Si-H	1.59311 Å						

im Programmpaket `statix`, die sich folgendermaßen bestimmen:

$$R_{ij} = 1.2 * \sqrt{R_i \cdot R_j} \quad (\text{C.1})$$

Dabei ist R_{ij} die maximale Bindungslänge der Atomsorten i und j , und R_i bzw. R_j sind in `statix` tabellierte Bindungslängen. Diese sind $R_{\text{Si}} = 2.35$ Å, $R_{\text{C}} = 1.54$ Å und $R_{\text{N}} = 1.12$ Å.

Diese Werte können aber auch geändert werden, wie bei der maximalen Si-Si-Bindungslänge geschehen. In `statix` ist $R_{\text{SiSi}} = 2.82$ Å. Mit diesem Wert ergeben sich aber Bindungen zwischen Si-Atomen in den SiN-6er-Ringen des NCP 200 (siehe Abschnitt 5.2.1), so daß diese Si-Atome überkoordiniert sind. Aus diesem Grund wurde die maximale Bindungslänge für Si-Si-Bindungen auf $R_{\text{SiSi}} = 2.65$ Å reduziert.

Diese Bindungslängen haben natürlich entsprechenden Einfluß auf die Koordinationszahlen der Modelle.

Weitere Strukturen und Strukturmittel

Ausgehend von der α - Si_3N_4 -Struktur wurden verschiedene Startstrukturen erzeugt, je nach Einbau des Kohlenstoffs. Die beiden Haupteinbauarten sind Cluster oder Lagen aus Kohlenstoff. Dabei gibt es aber wiederum verschiedene Möglichkeiten, so daß immer zwischen 5 bis 8 verschiedene Startstrukturen erstellt wurden.

Deshalb werden in diesem Abschnitt zu jeder der vier amorphen Keramiken $\text{Si}_{37}\text{C}_{32}\text{N}_{31}$, $\text{Si}_{40}\text{C}_{24}\text{N}_{36}$, $\text{Si}_{41.4}\text{C}_{23.2}\text{N}_{35.4}$ und $\text{Si}_{26.9}\text{C}_{36.6}\text{N}_{36.5}$, zusätzlich zu den schon im Hauptteil gezeigten Modellen, ein weiteres Modell, dessen Strukturfaktor und der über alle zu der entsprechenden Keramik generierten Modelle gemittelte Strukturfaktor für Neutronenbeugung gezeigt. Das soll zum einen einen Einblick in die Unterschiedlichkeit des Kohlenstoffeinbaus bei den verschiedenen Modellen geben. Zum anderen ermöglicht dies einen Vergleich der Strukturfaktoren der einzelnen Modelle mit dem gemittelten Strukturfaktor zur Prüfung der Abweichung der Modelle vom Strukturmittel.

D.1 $\text{Si}_{37}\text{C}_{32}\text{N}_{31}$

In das in Abb. D.1 gezeigte Modell wurden im Gegensatz zum in Abschnitt 6.3.7.2 vorgestellten PSCH-Modell mit Kohlenstoff-Clustern Kohlenstofflagen eingebaut, d.h. die beiden Modelle unterscheiden sich strukturell gesehen deutlich. Trotzdem weisen beide dieselben schon in Abschnitt 6.3.7.2 beschriebenen Charakteristika auf, wie z.B. die Phasenseparation und die Hohlräume. Dies zeigt sich auch anhand des zugehörigen Strukturfaktors in Abb. D.1. Dieser und der Strukturfaktor des PSCH-Modells in Abb. 6.31 weisen kaum Unterschiede zueinander und damit auch zum Experiment auf. Zudem zeigen sich beim Vergleich der Strukturfaktoren der beiden Modelle mit dem über alle erzeugten Cluster- und Lagen-Modelle des $\text{Si}_{37}\text{C}_{32}\text{N}_{31}$ gemittelten Strukturfaktor in Abb. D.1 kaum Abweichungen. Dasselbe gilt für die anderen, hier nicht gezeigten Modelle des $\text{Si}_{37}\text{C}_{32}\text{N}_{31}$. Die über alle Modelle gemittelten Koordinationszahlen sind $k_{\text{SiN}} = 2.4$, $k_{\text{SiC}} = 1.2$, $k_{\text{NSi}} = 2.9$ und $k_{\text{CSi}} = 1.4$. Die des beim Vergleich mit dem Experiment verwendeten PSCH-Modells unter-

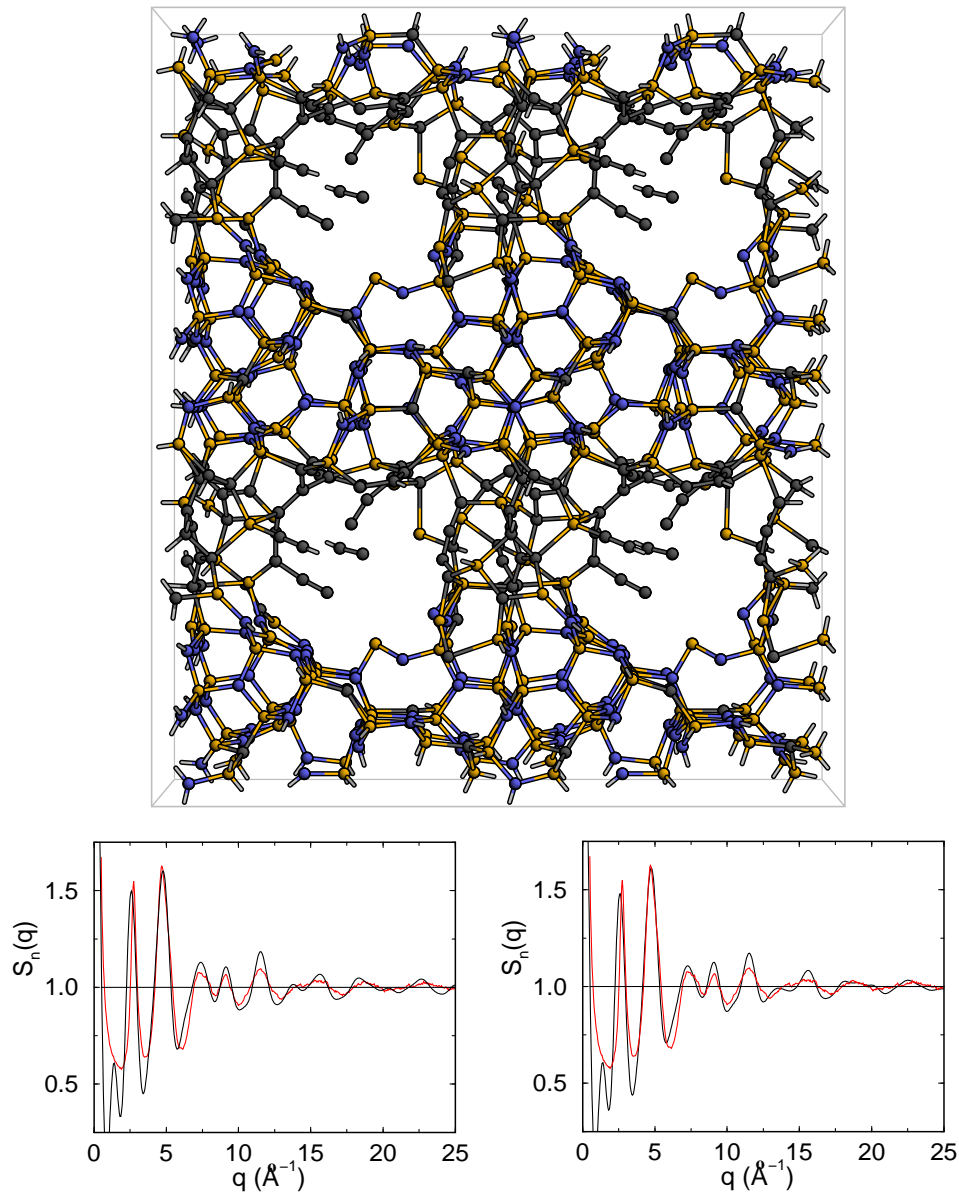


Abbildung D.1: Ein weiteres von insgesamt 6 unterschiedlichen Cluster- und Lagen-Modellen mit Hohlräumen des $\text{Si}_{37}\text{C}_{32}\text{N}_{31}$ (oben). Bei diesem wurde der Kohlenstoff in Lagen eingebaut, während das PSCH-Modell in Abschnitt 6.3.7.2 C-Cluster enthielt (Si: gold, C: grau, N: blau). Darunter der Strukturfaktor für Neutronenbeugung des oben abgebildeten Modells (schwarz) im Vergleich zum Experiment (rot) (unten links) und der über alle erzeugten Cluster- und Lagen-Modelle mit Hohlräumen des $\text{Si}_{37}\text{C}_{32}\text{N}_{31}$ gemittelte Strukturfaktor für Neutronenbeugung (schwarz) im Vergleich zum Experiment (rot) (unten rechts).

scheiden sich kaum davon. Energetisch gesehen unterscheiden sich alle diese Modelle ebenfalls kaum, der Unterschied liegt bei maximal 37 meV/Atom.

Jedes auf diese Weise generierte Modell ist somit ein guter Repräsentant des Strukturmittels, und damit aller anderen erzeugten Modelle, und ist zudem in guter Übereinstimmung mit dem Experiment.

D.2 $\text{Si}_{40}\text{C}_{24}\text{N}_{36}$

Dieselben Überlegungen gelten für die Modelle zur Keramik $\text{Si}_{40}\text{C}_{24}\text{N}_{36}$. Auch hier ist ein weiteres Modell mit Strukturfaktor und gemitteltem Strukturfaktor in Abb. D.2 gezeigt. Der energetische Unterschied liegt bei maximal 84 meV/Atom.

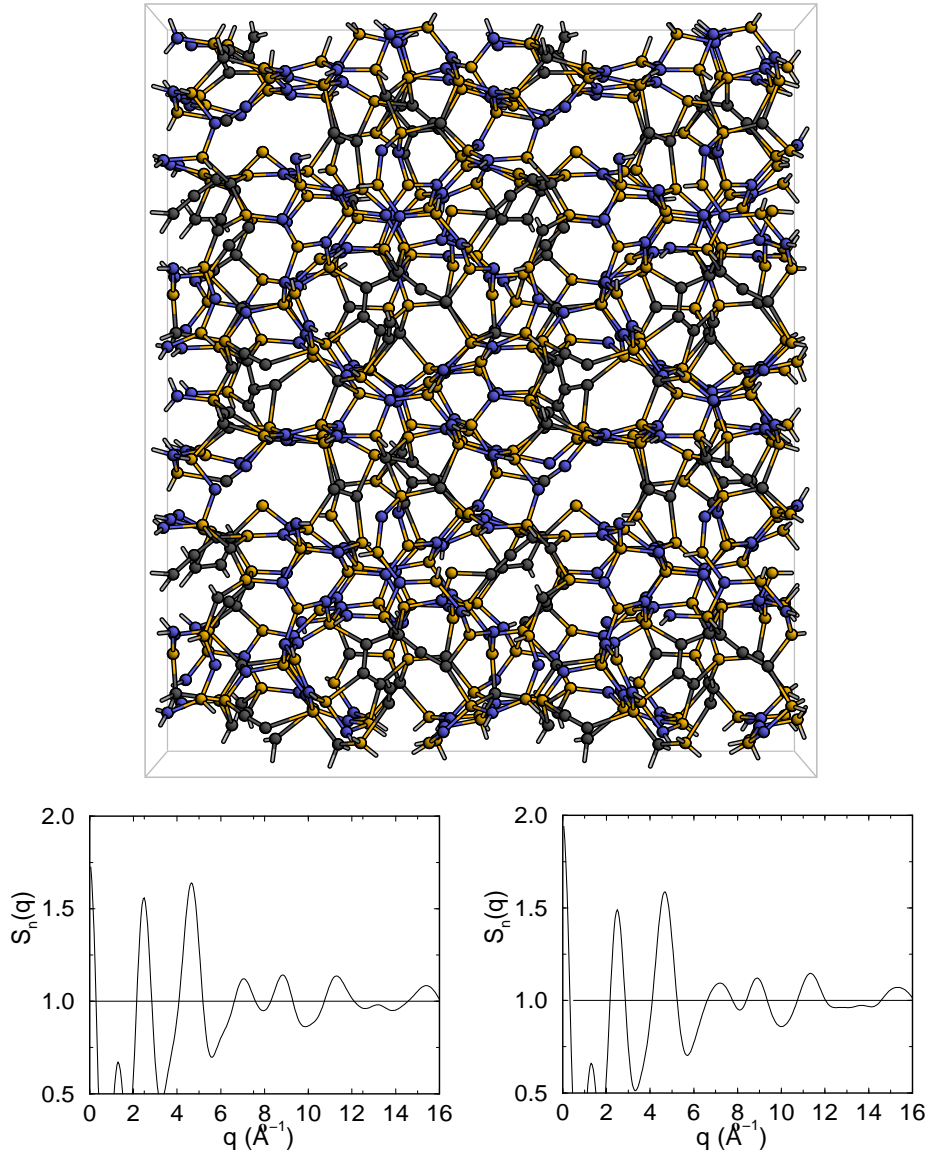


Abbildung D.2: Ein weiteres von insgesamt 8 unterschiedlichen Cluster- und Lagen-Modellen des $\text{Si}_{40}\text{C}_{24}\text{N}_{36}$ (oben). Bei diesem wurde der Kohlenstoff in Clustern eingebaut, während das Modell in Abschnitt 6.4 C-Lagen aufwies (Si: gold, C: grau, N: blau). Darunter der Strukturfaktor für Neutronenbeugung des oben abgebildeten Modells (unten links) und der über alle erzeugten Cluster- und Lagen-Modelle des $\text{Si}_{40}\text{C}_{24}\text{N}_{36}$ gemittelte Strukturfaktor für Neutronenbeugung (unten rechts).

Die über alle Modelle gemittelte Koordinationszahl ist $k_{\text{SiN}} = 2.5$, der Abstand $R_{\text{SiN}} = 1.75 \text{ \AA}$.

D.3 $\text{Si}_{41.4}\text{C}_{23.2}\text{N}_{35.4}$

Dieselben Überlegungen gelten auch für die Modelle zur Keramik $\text{Si}_{41.4}\text{C}_{23.2}\text{N}_{35.4}$. Ein weiteres Modell mit Strukturfaktor und gemitteltem Strukturfaktor findet sich in Abb. D.3. Der energetische Unterschied liegt bei maximal 56 meV/Atom. Die

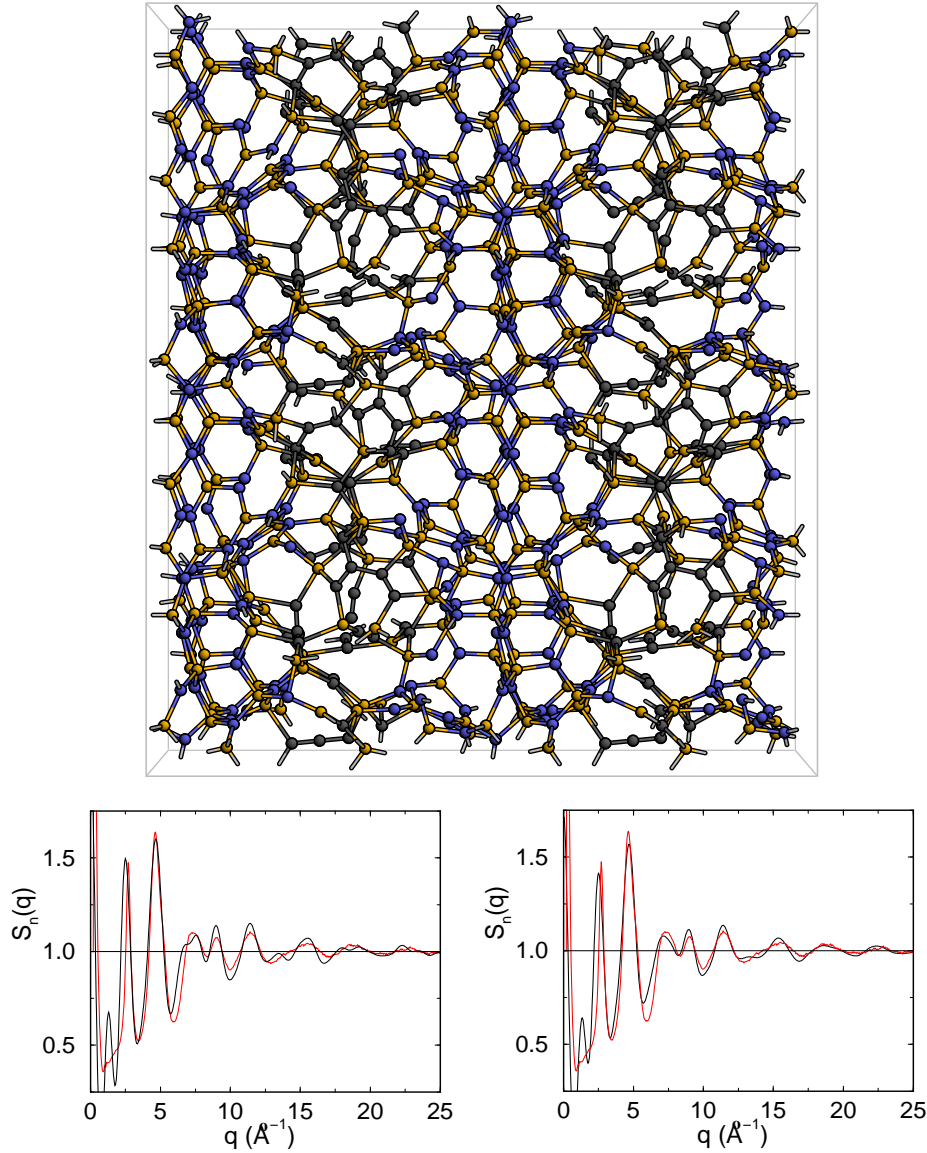


Abbildung D.3: Ein weiteres von insgesamt 8 unterschiedlichen Cluster- und Lagen-Modellen des $\text{Si}_{41.4}\text{C}_{23.2}\text{N}_{35.4}$ (oben). Bei diesem wurde der Kohlenstoff ebenfalls in Lagen eingebaut, genau wie beim Modell in Abschnitt 6.5.1 C-Lagen aufwies (Si: gold, C: grau, N: blau). Darunter der Strukturfaktor für Neutronenbeugung des oben abgebildeten Modells (schwarz) im Vergleich zum Experiment (rot) (unten links) und der über alle erzeugten Cluster- und Lagen-Modelle des $\text{Si}_{41.4}\text{C}_{23.2}\text{N}_{35.4}$ gemittelte Strukturfaktor für Neutronenbeugung (schwarz) im Vergleich zum Experiment (rot) (unten rechts).

über alle Modelle gemittelte Koordinationszahl ist $k_{\text{SiN}} = 2.4$, der Abstand $R_{\text{SiN}} = 1.74 \text{ \AA}$.

D.4 $\text{Si}_{26.9}\text{C}_{36.6}\text{N}_{36.5}$

Auch für die Modelle zur Keramik $\text{Si}_{26.9}\text{C}_{36.6}\text{N}_{36.5}$ treffen dieselben Überlegungen zu. Ein weiteres Modell mit Strukturfaktor und gemitteltem Strukturfaktor ist in Abb. D.4 dargestellt. Der energetische Unterschied liegt bei maximal 74 meV/Atom.

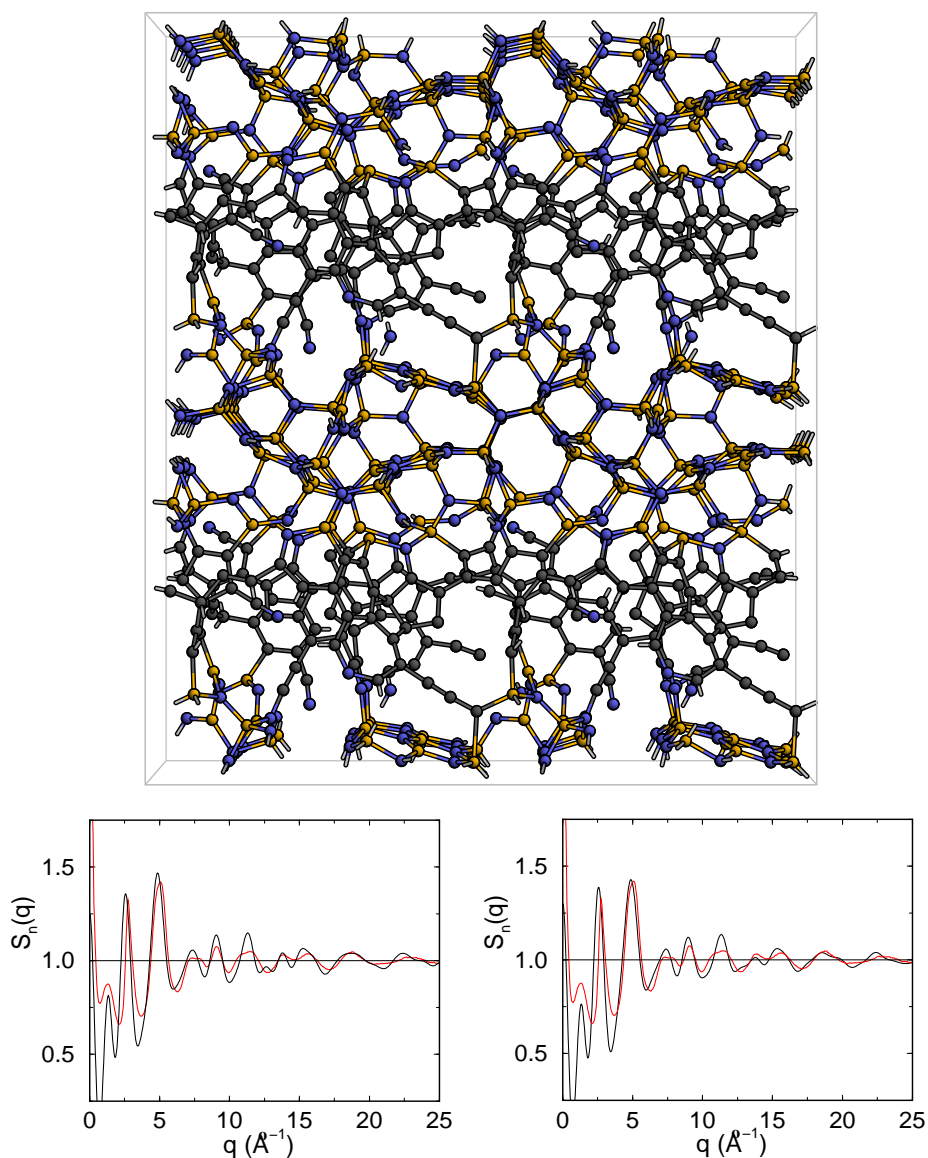


Abbildung D.4: Ein weiteres von insgesamt 5 unterschiedlichen Cluster- und Lagen-Modellen des $\text{Si}_{26.9}\text{C}_{36.6}\text{N}_{36.5}$ (oben). Bei diesem wurde der Kohlenstoff aufgrund der hohen Kohlenstoff-Konzentration ebenfalls in Lagen eingebaut, genau wie beim Modell in Abschnitt 6.5.2 (Si: gold, C: grau, N: blau). Darunter der Strukturfaktor für Neutronenbeugung des oben abgebildeten Modells (schwarz) im Vergleich zum Experiment (rot) (unten links) und der über alle erzeugten Modelle des $\text{Si}_{26.9}\text{C}_{36.6}\text{N}_{36.5}$ gemittelte Strukturfaktor für Neutronenbeugung (schwarz) im Vergleich zum Experiment (rot) (unten rechts).

Die über alle Modelle gemittelten Koordinationszahlen sind $k_{\text{SiN}} = 3.3$ und $k_{\text{CC}} = 2.3$, die Abstände $R_{\text{SiN}} = 1.74 \text{ \AA}$ und $R_{\text{CC}} = 1.43 \text{ \AA}$.

Literaturverzeichnis

- [1] A. Zwahr, in *Meyers Taschenlexikon Jai-Klam*, edited by Meyers Lexikonredaktion (B. I.-Taschenbuchverlag, Mannheim, Leipzig, Wien, Zürich, 1999), vol. 11 of *Meyers Grosses Taschenlexikon in 25 Bänden*, pp. 261–262. [1](#)
- [2] A. Greiner, *Keramiken aus Silylcarbodiimiden*, Dissertation (PhD thesis), Fachgebiet Disperse Feststoffe, Technische Universität Darmstadt (1997). [1](#), [2](#), [3](#), [4](#)
- [3] Ceramics Committee, SAMPE Japan Chapter, *Obstacles to commercialization of structural advanced ceramics*, SAMPE Journal **27**, 11 (1991). [2](#)
- [4] J. G. Heinrich and H. Krüner, *Silicon nitride materials for engine applications*, cfi/Ber. DKG **72**, 167 (1995). [2](#)
- [5] D. Kreuziger, *Technische Keramik*, cfi/Ber. DKG **72**, 452 (1995). [2](#)
- [6] K. Kijima and S.-I. Shirasaki, *Nitrogen self-diffusion in silicon nitride*, J. Chem. Phys. **65**, 2668 (1976). [2](#)
- [7] J. D. Hong, in *Self-Diffusion in Alpha and Beta Silicon Carbide*, edited by P. Vincenzini (Elsevier, 1979), vol. 6 of *Proc. of the 4th Int. Meet. Mod. Ceram.; Mat. Sci. Monographs, Energy and Ceramics*. [2](#)
- [8] G. Ziegler, J. Heinrich, and G. Wötting, *Relationship between processing, microstructure and properties of dense and reaction-bonded silicon nitride*, J. Mater. Sci. **22**, 3041 (1987). [2](#)
- [9] R. Riedel, G. Passing, H. Schönfelder, and R. J. Brook, *Synthesis of dense silicon-based ceramics at low temperatures*, Nature **355**, 714 (1992). [2](#), [48](#), [69](#)
- [10] P. Greil, *Polymer derived engineering ceramics*, Adv. Eng. Mat. **6**, 339 (2000). [2](#), [3](#)
- [11] R. Riedel and F. A. H. Kleebe, H. Schonfelder, *A covalent micro/nano-composite resistant to high-temperature oxidation*, Nature **374**, 526 (1995). [3](#)
- [12] S. Schempp, J. Dürr, P. Lamparter, J. Bill, and 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**, 127 (1998). [4](#), [21](#), [48](#), [69](#), [74](#), [75](#), [76](#), [77](#), [78](#), [81](#), [96](#), [106](#), [111](#), [125](#), [130](#)
- [13] H. Uhlig, M. Frieß, J. Dürr, R. Bellissent, H.-P. Lamparter, F. Aldinger, and S. Steeb, *A diffraction study of amorphous $Si_{0.40}C_{0.24}N_{0.36}$* , Z. Naturforsch. **51a**, 1179 (1996). [4](#), [21](#), [48](#), [69](#), [87](#), [114](#), [115](#), [117](#)

- [14] J. Dürr, P. Lamparter, J. Bill, S. Steeb, and F. Aldinger, *An X-ray and neutron scattering investigation of precursor derived Si₂₄C₄₃N₃₃ ceramics*, J. Non-Cryst. Solids **223-234**, 155 (1998). 4, 21, 41, 80
- [15] J. Bill, J. Seitz, G. Thurn, J. Dürr, J. Canel, B. Z. Janos, A. Jalowiecki, D. Sauter, S. Schempp, H. P. Lamparter, et al., *Structure analysis and properties of Si-C-N ceramics derived from polysilazanes*, phys. stat. sol. (A) **166**, 269 (1998). 4, 48, 49, 64, 65, 67, 69, 75, 77, 78, 125, 130
- [16] J. Seitz, J. Bill, N. Egger, and F. Aldinger, *Structural investigations of Si/C/N-ceramics from polysilazane precursors by nuclear magnetic resonance*, J. Eur. Ceram. Soc. **16**, 885 (1996). 4, 77, 92, 113
- [17] A. O. E. Animalu, *Intermediate quantum theory of crystalline solids* (Prentice-Hall, Englewood Cliffs, New Jersey, 1977). 6
- [18] D. R. Hartree, *The wave mechanics of an atom with a non-coulomb central field. Part I. Theory and methods*, Proc.Cambr.Phil.Soc. **24**, 89 (1928). 6
- [19] V. Fock, *Näherungsmethode zur Lösung des quantenmechanischen Mehrkörperproblems*, Z. f. Physik **61**, 126 (1930). 6
- [20] C. C. J. Roothaan, *New developments in molecular orbital theory*, Rev. Mod. Phys. **23**, 69 (1951). 6
- [21] H. Eschrig, *Optimized LCAO Method and the Electronic Structure of Extended Systems*, Research Reports in Physics (Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, London, Paris, Tokyo, 1989). 6, 9, 11, 12
- [22] P. Hohenberg and W. Kohn, *Inhomogeneous electron gas*, Phys. Rev. **136**, B864 (1964). 7, 8, 9
- [23] W. Kohn, in *Highlights of condensed-matter theory*, edited by F. Bassani, F. Fumi, and M. P. Tosi (North-Holland, Amsterdam, 1985), vol. LXXXIX of *Proceedings of the International School of Physics „Enrico Fermi“*, p. 4. 7
- [24] J. F. Janak, *Proof that $\partial E/\partial n_i = \epsilon_i$ in density-functional theory*, Phys. Rev. B **18**, 7165 (1978). 7
- [25] W. Kohn and L. J. Sham, *Self-consistent equations including exchange and correlation effects*, Phys. Rev. **140**, A1133 (1965). 8, 9
- [26] M. Pederson, D. Porezag, J. Kortus, and D. Patton, *Strategies for massively parallel local-orbital-based electronic structure methods*, phys. stat. sol. (b) **217**, 197 (2000). 11
- [27] K. Koepernik and H. Eschrig, *Full-potential nonorthogonal local-orbital minimum-basis band-structure scheme*, Phys. Rev. B **59**, 1743 (1999). 11
- [28] O. K. Anderson, *Linear methods in band theory*, Phys. Rev. B **12**, 3060 (1975). 11
- [29] H. L. Skriver, *The LMTO Method* (Springer, Heidelberg, 1984). 11

- [30] P. R. Briddon and R. Jones, *LDA calculations using a basis of Gaussian orbitals*, *phys. stat. sol. (b)* **217**, 131 (2000). [11](#)
- [31] P. D. Tepesch and A. A. Quong, *First-principles calculations of α -alumina (0001) surfaces energies with and without hydrogen*, *phys. stat. sol. (b)* **217**, 377 (2000). [11](#)
- [32] R. Car and M. Parrinello, *Unified approach for molecular dynamics and density-functional theory*, *Phys. Rev. Lett.* **55**, 2471 (1985). [11](#)
- [33] M. Parrinello, *From silicon to RNA: The coming of age of ab initio molecular dynamics*, *Solid State Commun.* **102**, 107 (1997). [11](#)
- [34] C. M. Goringe, D. R. Bowler, and E. Hernandez, *Tight-binding modelling of materials*, *Rep. Prog. Phys.* **60**, 1447 (1997). [11](#)
- [35] P. Deak, *Choosing models for solids*, *phys. stat. sol. (b)* **217**, 9 (2000). [11](#)
- [36] J. C. Slater and G. F. Koster, *Simplified LCAO method for the periodic potential problem*, *Phys. Rev.* **94**, 1498 (1954). [12](#), [15](#)
- [37] W. Bieger, G. Seifert, H. Eschrig, and G. Großmann, *Berechnung von Grundzustandseigenschaften kleiner Moleküle mit Hilfe eines LCAO- X_α Verfahrens*, *Z. Phys. Chem.* **266**, 751 (1985). [12](#)
- [38] M. Sternberg, *The atomic structure of diamond surfaces and interfaces*, Dissertation (PhD thesis), Fachbereich Physik, Universität Paderborn (2001). [12](#)
- [39] M. Elstner, D. Porezag, G. Jungnickel, J. Elsner, M. Haugk, T. Frauenheim, S. Suhai, and G. Seifert, *Self-consistent-charge density-functional tight-binding method for simulations of complex materials properties*, *Phys. Rev. B* **58**, 7260 (1998). [12](#)
- [40] T. Frauenheim, G. Seifert, M. Elstner, Z. Hajnal, G. Jungnickel, D. Porezag, S. Suhai, and R. Scholz, *A self-consistent charge density-functional based tight-binding method for predictive materials simulations in physics, chemistry and biology*, *phys. stat. sol. (b)* **217**, 41 (2000). [12](#), [16](#)
- [41] W. M. C. Foulkes and R. Haydock, *Tight-binding models and density-functional theory*, *Phys. Rev. B* **39**, 12520 (1989). [13](#)
- [42] D. Porezag, T. Frauenheim, T. Köhler, G. Seifert, and R. Kaschner, *Construction of tight-binding-like potentials on the basis of density-functional theory: Application to carbon*, *Phys. Rev. B* **51**, 12947 (1995). [14](#), [37](#)
- [43] T. Frauenheim, F. Weich, T. Köhler, S. Uhlmann, D. Porezag, and G. Seifert, *Density-functional based construction of transferable nonorthogonal tight-binding potentials for Si and SiH*, *Phys. Rev. B* **52**, 11492 (1995). [14](#)
- [44] J. Widany, T. Frauenheim, T. Köhler, M. Sternberg, D. Porezag, G. Jungnickel, and G. Seifert, *Density-functional based construction of nonorthogonal tight-binding potentials for boron nitride (B,N,BN,BH,NH)*, *Phys. Rev. B* **53**, 4443 (1996). [14](#)

- [45] W. Harrison, *Electronic Structure and the Properties of Solids* (W. H. Freeman and Company, San Francisco, 1980). 15
- [46] G. Seifert, H. Eschrig, and W. Bieger, *Eine approximative Variante des LCAO- X_α Verfahrens*, Z. Phys. Chem. **267**, 529 (1986). 16
- [47] H. J. Monkhorst and J. D. Pack, *Special points for Brillouin-zone integrations*, Phys. Rev. B **13**, 5188 (1976). 17
- [48] H. C. Andersen, *Molecular dynamics at constant pressure and/or temperature*, J. Chem. Phys. **72**, 2384 (1980). 18
- [49] D. Frenkel and B. Smit, *Understanding Molecular Simulation – From Algorithms to Applications* (Academic Press, London, New York, 2002), 2nd ed. 18
- [50] G. Marsaglia, Florida State University Report: FSU-SCRI-87-50, Modifikation von F. James zur Erzeugung eines Feldes von Pseudozufallszahlen. 18
- [51] C. Gerthsen and H. Vogel, *Physik* (Springer, Berlin, 1993), 17th ed. 18, 22
- [52] D. Porezag, Version von Dirk Porezag, August 1994. 19
- [53] S. R. Elliott, *Physics of Amorphous Materials* (Longman Scientific & Technical, Harlow, Essex, 1983), 2nd ed. 22, 24, 26, 32, 134
- [54] J. F. Sadoc and C. N. J. Wagner, in *Glassy Metals II*, edited by H. Beck and H. J. Güntherodt (Springer, Berlin, 1983), vol. 53 of *Topics in Applied Physics*, p. 51. 22
- [55] P. Debye, *Zerstreuung von Röntgenstrahlen*, Ann. Phys. **46**, 809 (1915). 25
- [56] J. M. Ziman, *Models of Disorder* (Cambridge University Press, Cambridge, 1979). 27, 32
- [57] T. E. Faber and J. M. Ziman, *A theory of the electrical properties of liquid metals*, Phil. Mag. **11**, 153 (1965). 29
- [58] E. Lorch, *Neutron diffraction by germania, silica and radiation-damaged silica glasses*, J. Phys. **C2**, 229 (1969). 32
- [59] J. Haug, *Untersuchung der Struktur und des Kristallisationsverhaltens von Si-C-N- und Si-B-C-N-Precursorkeramiken mit Röntgen- und Neutronenbeugung*, Dissertation (PhD thesis), Max-Planck-Institut für Metallforschung, Universität Stuttgart (2002). 32, 78, 118, 119, 121, 123, 125, 130, 134, 135
- [60] F. Jungnickel, *Struktursimulation amorpher hydrogenierter Kohlenstoffschichten*, Dissertation (PhD thesis), Fakultät für Mathematik und Naturwissenschaften, Technische Universität Chemnitz (1990). 33
- [61] A. Sieck, D. Porezag, T. Frauenheim, M. R. Pederson, and K. A. Jackson, *Structure and vibrational spectra of low-energy silicon clusters*, Phys. Rev. A **56**, 4890 (1997). 37

- [62] M. R. Pederson and K. A. Jackson, *Variational mesh for quantum-mechanical simulations*, Phys. Rev. B **41**, 7453 (1990). 37
- [63] K. A. Jackson and M. R. Pederson, *Accurate forces in a local-orbital approach to the local-density approximation*, Phys. Rev. B **42**, 3276 (1990). 37
- [64] M. R. Pederson and K. A. Jackson, *Pseudoenergies for simulations on metallic systems*, Phys. Rev. B **43**, 7312 (1991). 37
- [65] A. A. Quong, M. R. Pederson, and J. L. Feldman, *First principles determination of the interatomic force-constant tensor of the fullerene molecule*, Solid State Commun. **87**, 535 (1993). 37
- [66] D. V. Porezag and M. R. Pederson, *Infrared intensities and Raman-scattering activities within density-functional theory*, Phys. Rev. B **54**, 7830 (1996). 37
- [67] D. Porezag, *Development of ab-initio and approximate density functional methods and their application to complex fullerene systems*, Dissertation (PhD thesis), Fakultät für Naturwissenschaften, Technische Universität Chemnitz-Zwickau (1997). 37
- [68] G. Maier, H. P. Reisenauer, H. Egenolf, and J. Glatthaar, *Reaction of silicon atoms with hydrogen cyanide: Generation and matrix-spectroscopic identification of CHNSi and CNSi isomers*, Eur. J. Org. Chem. pp. 1307–1311 (1998). 37
- [69] J. Donahue, *The structure of the elements* (Wiley & Sons, New York, 1974). 40
- [70] H. J. McSkimin and P. Andreatch, Jr., *Elastic moduli of silicon vs hydrostatic pressure at 25.0°c +-195.8°c*, J. Appl. Phys. **35**, 2161 (1964). 40
- [71] B. J. Skinner, *The thermal expansions of thoria, periclase and diamond*, Am. Mineral. **42**, 39 (1957). 40
- [72] W. Kaiser and W. L. Bond, *Nitrogen, a major impurity in common type I diamond*, Phys. Rev. **115**, 857 (1959). 40
- [73] H. J. McSkimin and W. L. Bond, *Elastic moduli of diamond*, Phys. Rev. **105**, 116 (1957). 40
- [74] M. H. Grimsditch and A. K. Ramdas, *Brillouin scattering in diamond*, Phys. Rev. B **11**, 3139 (1975). 40
- [75] A. Tayler and R. M. Jones, in *Silicon carbide — A high temperature semiconductor*, edited by J. R. O'Connor and J. Smittens (Pergamon Press, Oxford, 1960), p. 147. 40
- [76] W. R. L. Lambrecht, B. Segal, M. Methfessel, and M. van Schilfgaarde, *Calculated elastic constants and deformation potentials of cubic SiC*, Phys. Rev. B **44**, 3685 (1991). 40
- [77] R. D. Carnahan, *Elastic properties of silicon carbide*, J. Am. Ceram. Soc. **51**, 223 (1968). 40
- [78] R. W. G. Wyckoff, *Crystal Structures*, vol. 2 (Wiley, New York, 1964). 40

- [79] Y. M. Li, M. B. Kruger, J. H. Nguyen, W. A. Caldwell, and R. Jeanloz, *High pressure X-ray diffraction study of small β -Si₃N₄*, *Solid State Commun.* **103**, 107 (1997). 40
- [80] L. Cartz and J. D. Jorgensen, *The high-pressure behavior of α -quartz, oxynitride, and nitride structures*, *J. Appl. Phys.* **52**, 236 (1981). 40
- [81] O. Borgen and H. M. Seip, *Crystal structure of β -Si₃N₄*, *Acta Chem. Scand.* **15**, 1789 (1961). 40
- [82] O. Yeheskel and Y. Gefen, *The effect of the α -phase on the elastic properties of Si₃N₄*, *Mater. Sci. Eng.* **71**, 95 (1985). 40
- [83] J. Dürr, S. Schempp, P. Lamparter, J. Bill, S. Steeb, and F. Aldinger, *X-ray and neutron small angle scattering with Si-C-N ceramics using isotopic substitution*, *Solid State Ionics* **101-103**, 1041 (1997). 41
- [84] L. Birkhofer, A. Ritter, and P. Richter, *N,N'-Bis-trimethylsilyl-carbodiimid*, *Tetrahedron Letters* **5**, 195 (1962). 42
- [85] J. E. Drake, R. T. Hemmings, and E. Henderson, *Characterization of Bis-Methylgermanium and Bis-Methylsilicon Carbodi-Imides and their reactivity with protic reagents*, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **4**, 366 (1976). 42
- [86] A. Hammel, H. V. Volden, A. Haaland, J. Weidlein, and R. Reischmann, *Die Gas-Elektronenbeugungsuntersuchung der Bis(trimethylelement)carbodiimide von Si und Ge*, *J. Organometall. Chem.* **408**, 35 (1991). 42, 43, 45, 46, 47
- [87] Y. Morino, *The effect of thermal vibration of gaseous molecules in electron diffraction studies*, *Acta Crystallogr.* **13**, 1107 (1960). 42
- [88] A. Obermeyer, A. Kienzle, J. Weidlein, R. Riedel, and A. Simon, *Die Kristall- und Molekülstrukturen von (Me₂SiNCN)₄ (1) und Me₃SiNCNSiMe₃ (2)*, *Z. anorg. und allg. Chemie* **620**, 1357 (1994). 43, 45, 46
- [89] M. Jansen and H. Jüngermann, *Crystal-structure of N,N'-Bis(trimethylsilyl)-Carbodiimide, (CH₃)₃SiNCNSi(CH₃)₃*, *Zeitschr. f. Kristallographie* **209**, 779 (1994). 43, 45, 46
- [90] O. Lichtenberger, J. Woltersdorf, and R. Riedel, *Polymere Carbodiimide als Vorstufen für keramische Werkstoffe: Reaktionsmechanismen und Tautomeriebeziehungen*, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **628**, 596 (2002). 47
- [91] J. J. P. Stewart, *Optimization of parameters for semiempirical methods .1. Method*, *J. Comp. Chem.* **10**, 209 (1989). 47
- [92] J. J. P. Stewart, in *Semiempirical molecular orbital methods*, edited by K. B. Lipkowitz and D. D. Boyd (VCH, Weinheim, 1990), *Reviews in Computational Chemistry*, p. 45. 47
- [93] G. te Velde and E. J. Baerends, *Numerical-integration for polyatomic systems*, *J. Comput. Phys.* **99**, 84 (1992). 47

- [94] C. Fonseca Guerra, O. Visser, J. G. Snijders, G. te Velde, and E. J. Baerends, in *Methods and Techniques for Computational Chemistry*, edited by E. Clementi and G. Corongiu (STEF, Cagliari, Italy, 1995), pp. 305–395. [47](#)
- [95] P. Kroll, R. Riedel, and R. Hoffmann, *Silylated carbodiimides in molecular and extended structures*, Phys. Rev. B **60**, 3126 (1999). [47](#), [48](#), [71](#), [79](#)
- [96] Y. Blum, SRI International, Persönliche Mitteilung (2002). [60](#), [61](#)
- [97] G. Socrates, *Infrared Characteristic Group Frequencies* (Wiley, New York, 1994), 2nd ed. [64](#)
- [98] T. Frauenheim, G. Jungnickel, T. Köhler, and U. Stephan, *Structure and electronic properties of amorphous carbon: From semimetallic to insulating behaviour*, J. Non-Cryst. Solids **182**, 186 (1995). [70](#), [74](#)
- [99] G. Jungnickel, T. Köhler, M. Haase, S. Deutschmann, U. Stephan, P. Blaudeck, and T. Frauenheim, *Model studies of structure and chemical bonding in amorphous carbon films prepared by magnetron sputtering*, J. Non-Cryst. Solids **183**, 161 (1995). [70](#)
- [100] T. Köhler, G. Jungnickel, and T. Frauenheim, *A molecular-dynamics study of nitrogen impurities in tetrahedral amorphous carbon*, Phys. Rev. B **60**, 10864 (1999). [70](#), [79](#)
- [101] M. Amkreutz, G. Jungnickel, G. Seifert, T. Köhler, and T. Frauenheim, *On the structural and electronic properties of fluorinated carbon allotropes*, New Diamond and Frontier Carbon Technology **11**, 207 (2001). [70](#), [79](#)
- [102] G. Lehmann, P. Hess, J.-J. Wu, C. T. Wu, T. S. Wong, K. H. Chen, L. C. Chen, H.-Y. Lee, M. Amkreutz, and T. Frauenheim, *Structure and elastic properties of amorphous silicon carbon nitride films*, Phys. Rev. B **64**, 165305 (2001). [70](#), [74](#), [79](#)
- [103] F. Li and J. S. Lannin, *Radial distribution function of amorphous carbon*, Phys. Rev. Lett. **65**, 1905 (1990). [70](#)
- [104] P. H. Gaskell, A. Saeed, P. Chieux, and D. R. McKenzie, *Neutron-scattering studies of the structure of highly tetrahedral amorphous diamondlike carbon*, Phys. Rev. Lett. **67**, 1286 (1991). [70](#)
- [105] R. Riedel, A. Greiner, G. Miehe, W. Dressler, H. Fuess, J. Bill, and F. Aldinger, *The first crystalline solids in the ternary Si-C-N system*, Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **36**, 603 (1997). [71](#)
- [106] T. Hahn, ed., *International Tables For Crystallography* (Kluwer Academic Publishers, Dordrecht/Boston/London, 1992), 3rd ed. [71](#)
- [107] M. Frieß, J. Bill, F. Aldinger, D. V. Szabo, and R. Riedel, *Crystallization of amorphous-silicon carbonitride investigated by transmission electron-microscopy (tem)*, Key Engineering Materials **89-91**, 95 (1994). [74](#)
- [108] S. N. Ruddlesden and P. Popper, *On the crystal structure of the nitrides of silicon and germanium*, Acta Cryst. **11**, 465 (1958). [75](#)

- [109] H. J. Seifert, H. L. Lukas, and F. Aldinger, *Development of Si-B-C-N ceramics supported by phase diagrams and thermochemistry*, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **102**, 1309 (1998). 79
- [110] H. J. Seifert, J. Q. Peng, J. Golczewski, and F. Aldinger, *Phase equilibria of precursor-derived Si-(B-)C-N ceramics*, Appl. Organomet. Chem. **15**, 794 (2001). 79
- [111] H. J. Seifert, J. Q. Peng, H. L. Lukas, and F. Aldinger, *Phase equilibria and thermal analysis of Si-C-N ceramics*, J. Alloy Compd. **320**, 251 (2001). 79
- [112] N. Saunders and P. Miodownik, in *CALPHAD (calculation of phase diagrams)*, edited by R. W. Cahn (Pergamon, Oxford, 1998), vol. 1 of *Materials Series*. 79
- [113] J. E. Lowther, *Structural stability of some possible phases of SiC₂N₄*, Phys. Rev. B **60**, 11943 (1999). 79
- [114] T. Frauenheim, P. Blaudeck, U. Stephan, and G. Jungnickel, *Atomic structure and physical properties of amorphous carbon and its hydrogenated analogs*, Phys. Rev. B **48**, 4823 (1993). 79
- [115] S. Iarlori, G. Galli, and O. Martini, *Microscopic structure of hydrogenated amorphous carbon*, Phys. Rev. B **49**, 7060 (1994). 79
- [116] G. Jungnickel, T. Frauenheim, D. Porezag, P. Blaudeck, U. Stephan, and R. J. Newport, *The structural properties of hydrogenated amorphous carbon: IV. a molecular dynamic investigation, comparison with experiments*, Phys. Rev. B **50**, 6709 (1994). 79
- [117] P. Fedders and D. Drabold, *Theory of boron doping in a-Si:H*, Phys. Rev. B **56**, 1864 (1997). 79
- [118] P. Klein, H. M. Urbassek, and T. Frauenheim, *Tight-binding molecular-dynamics study of a-Si:H: Preparation, structure, and dynamics*, Phys. Rev. B **60**, 5478 (1999). 79
- [119] F. Weich, J. Widany, and T. Frauenheim, *Paracyanogen bonding in amorphous carbon nitrides*, Phys. Rev. Lett. **78**, 3326 (1997). 79
- [120] A. Pasquarello, J. Sarnthein, and R. Car, *Dynamic structure factor of vitreous silica from first principles: Comparison to neutron-inelastic-scattering experiments*, Phys. Rev. B **57**, 14133 (1998). 79
- [121] Z. Hajnal, P. Deak, T. Köhler, R. Kaschner, and T. Frauenheim, *Theoretical study of the luminescent substoichiometric silicon oxides (SiO_x)*, Solid State Comm. **108**, 93 (1998). 79
- [122] J. Widany, *Density-functional tight-binding calculations on the structure of complex boron nitride systems*, Dissertation (PhD thesis), Fakultät für Naturwissenschaften, Technische Universität Chemnitz-Zwickau (1997). 79
- [123] K. Matsunaga, Y. Iwamoto, C. A. J. Fisher, and H. Matsubara, *Molecular dynamics study of atomic structures in amorphous Si-C-N ceramics*, J. Ceram. Soc. Jpn. **107**, 1025 (1999). 79, 80

- [124] J. Tersoff, *Modeling solid-state chemistry: Interatomic potentials for multicomponent systems*, Phys. Rev. B **39**, 5566 (1989). 79
- [125] R. L. McGreevy and L. Pusztai, *Reverse Monte Carlo simulation: a new technique for the determination of disordered structures*, Molec. Simulations **1**, 359 (1988). 80
- [126] M. L. Ruwisch, *Synthese und Hochtemperaturverhalten borhaltiger Siliciumcarbo-nitride*, Dissertation (PhD thesis), Fachgebiet Disperse Feststoffe, Technische Universität Darmstadt (1998). 80
- [127] D. M. Teter and R. J. Hemley, *Low-compressibility carbon nitrides*, Science **271**, 53 (1996). 91
- [128] P. H. Gaskell, in *Glasses and Amorphous Materials*, edited by J. Zarzycky (Verlag Chemie, Weinheim, 1991), vol. 9 of *Materials Science and Technology*, p. 230. 92
- [129] V. Hietschold and G. Seifert, *Soft X-ray spectra of amorphous hydrogenated silicon*, phys. stat. sol. (b) **129**, K163 (1985). 97
- [130] R. A. Street, *Hydrogenated Amorphous Silicon* (Cambridge University Press, 1991). 97
- [131] G. Jungnickel, *Systematische Untersuchungen der Struktur von amorphen hydro-generierten Kohlenwasserstoffschichten unter Verwendung eines Monte-Carlo-Verfahrens zur Umordnung der Bindungsverhältnisse*, Dissertation (PhD thesis), Fakultät für Naturwissenschaften, Technische Universität Chemnitz (1993). 106
- [132] J. Golczewski, Max-Planck-Institut für Metallforschung, Persönliche Mitteilung (2003). 112
- [133] H. Uhlig, M. Frieß, P. Lamparter, and S. Steeb, *Local order of polymer derived amorphous $Si_xC_yN_z$* , J. Appl. Phys. **83**, 5714 (1998). 114, 117

Danksagung

Bedanken möchte ich mich zunächst bei Prof. Dr. Thomas Frauenheim für die interessante Aufgabenstellung und die Möglichkeit, das Thema frei nach meinen eigenen Vorstellungen und Ideen zu bearbeiten.

Mein Dank gilt auch Prof. Dr. Harald Overhof für die Übernahme des Zweitgutachtens. Trotzdem er in dieser Eigenschaft immer sehr gefragt ist, erklärte er sich auch bei mir bereit, diese Ehre/Arbeit anzunehmen.

Dank schulde ich der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) für die finanzielle Förderung im Rahmen des Schwerpunktprogrammes "Precursorkeramik".

Auch bei Dr. Hans-Peter Lamparter vom Max-Planck-Institut für Metallforschung in Stuttgart möchte ich mich herzlich für die zur Verfügung gestellten experimentellen Strukturfaktoren und Paarkorrelationsfunktionen der $\text{Si}_{37}\text{C}_{32}\text{N}_{31}$ -Keramik bedanken. Diese waren als Referenzdaten für die Beurteilung der Modelle von großem Wert und haben mir in der ersten Phase der Arbeit sehr weitergeholfen.

In diesem Sinne gilt mein Dank auch Jörg Haug vom Max-Planck-Institut für Metallforschung in Stuttgart (jetzt Hahn-Meitner-Institut in Berlin) für die Mühe bei dem Versuch, die Daten der $\text{Si}_{40}\text{C}_{24}\text{N}_{36}$ -Keramik vielleicht doch noch aufzutreiben, und für die zur Verfügung gestellten experimentellen Daten der Keramiken $\text{Si}_{41.4}\text{C}_{23.2}\text{N}_{35.4}$ und $\text{Si}_{26.9}\text{C}_{36.6}\text{N}_{36.5}$. Dadurch konnte diese Arbeit wesentlich erweitert und abgerundet werden.

Ebenfalls vielen Dank an Jerzy Golczewski vom Max-Planck-Institut für Metallforschung in Stuttgart für die wertvollen Diskussionen über die Phasenseparation und die Hohlräume in den Keramiken. Das hat "Struktur" in die Arbeit gebracht.

Michael Sternberg gilt Dank für das von ihm erstellte und zur Verfügung gestellte Dissertationslayout, das für diese Arbeit verwendet wurde.

Großen Dank schulde ich Gerd Jungnickel, der nicht nur während meiner Einarbeitungsphase zu dem Thema ein wahrer Quell des Wissens war und jederzeit wertvolle Ratschläge geben konnte, sondern der auch durch die beiden von ihm entwickelten Programmpakete `statix` und `dylax` die Arbeit an den Precursorkeramiken wesentlich vereinfachte. Vor allem `statix` war für die Berechnung der Strukturfaktoren der amorphen Modelle und aller damit zusammenhängenden Daten eine enorme Hilfe.

Besonderer Dank gilt auch Peter König, Christof Köhler und Zoltan Hajnal, und ehemals auch Michael Sternberg, für die engagierte Administration des in unserer Gruppe vorhandenen Rechnerparks und zugehöriger Software. Die Betreuung der

mehr oder weniger pflegeleichten Benutzer hatte immer mal wieder ihre Tücken – RTFM.

Dank auch an Michael Hoffmann, der mir wertvolle Hinweise bezüglich der IR-Spektren der Prekursormoleküle gab.

Alexander Blumenau sei für die angenehme Zeit gedankt, in der wir uns ein Büro geteilt haben. Für die Zeit, in der er in Exeter war, gilt der Dank dem sehr pflegeleichten Stoffhuhn, durch das er ersetzt wurde.

Danken möchte ich auch allen anderen Mitgliedern der Gruppe Theoretische Physik auf dem N3-Flur. Das Klima war meistens sehr positiv und ich habe mich in dieser Runde sehr wohlfühlt. Vielen Dank auch dafür, daß beim Mensaessen stets geduldig auf mich gewartet wurde, so daß ich es genießen konnte.

Zu erwähnen seien hier auch die von mir sehr geschätzten, außerphysikalischen Aktivitäten, die meist am Dienstagabend stattfanden, und an denen vor allem Michael Hoffmann, Peter König, Christof Köhler und Marius Wanko beteiligt waren. Hier wurden ganz neue Strategien entwickelt und klare Ziele verfolgt, wenngleich auch mancher Schuß nach hinten losging.

Mein Dank gilt auch meinen Eltern, die mir Freude am Wissen vermittelt und dies gefördert haben, und meinen Schwiegereltern für die Ausbildung zum Grillmeister, Hüttenbauer und Holzfäller.

Danken möchte ich schließlich und vor allem meiner Frau Petra, die mich immer wieder motiviert und mir den Rücken frei gehalten hat. *Keep that scientist in line ...*