

# **Haftstellenverzögerte Diffusion von Wasserstoff in amorphen Si-B-C-N-Keramiken**

Dissertation  
zur Erlangung des Grades eines  
Doktors der Naturwissenschaften

vorgelegt von  
Dipl.-Phys. Wolfgang Gruber  
aus Spalt

genehmigt von der Fakultät für Natur- und Materialwissenschaften der  
Technischen Universität Clausthal

Tag der mündlichen Prüfung: 16.12.2005

Dekan: Prof. Dr. W. Schade  
Hauptberichterstatter: Prof. Dr.-Ing. G. Borchardt  
Berichterstatter: Prof. Dr. W. Daum

Die Arbeit wurde am Institut für Metallurgie der TU Clausthal angefertigt.

## **Rezensent**

*Da hatt ich einen Kerl zu Gast,  
Er war mir eben nicht zur Last;  
Ich hatt just mein gewöhnlich Essen,  
Hat sich der Kerl pumpsatt gefressen,  
Zum Nachtsch, was ich gespeichert hatt.  
Und kaum ist mir der Kerl so satt,  
Tut ihn der Teufel zum Nachbar führen,  
Über mein Essen zu räsonieren:  
„Die Supp hätt können gewürzter sein,  
Der Braten brauner, firner der Wein.“  
Der Tausendsakerment!  
Schlagt ihn tot, den Hund! Es ist ein Rezensent.*

**J. W. Goethe**



<b>1. EINLEITUNG</b> .....	11
<b>2. DIE SYSTEME</b> .....	13
<b>2.1 Precursorkeramiken im System Si-B-C-N</b> .....	13
<b>2.2 Materialien, die in dieser Arbeit untersucht wurden</b> .....	15
2.2.1 T2/1K- und MW33K-Proben.....	15
2.2.2 VT50K-Proben.....	15
2.2.3 AM26K-Proben.....	15
2.2.4 $\alpha$ -Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> -Proben.....	16
2.2.5 $\alpha$ -SiC-Proben.....	16
2.2.6 Glaskohlenstoff-Proben.....	16
2.2.7 $\alpha$ -BNC-Proben.....	16
<b>2.3 Der Wasserstoffgehalt</b> .....	16
<b>2.4 Bindungen von Wasserstoffatomen</b> .....	18
<b>2.5 Phasenseparation</b> .....	19
<b>3. EXPERIMENTE</b> .....	21
<b>3.1 Probenpräparation</b> .....	21
<b>3.2 Glühungen</b> .....	21
<b>3.3 Die Sekundärionenmassenspektrometrie (SIMS)</b> .....	23
<b>4. HAFTSTELLENVERZÖGERTE DIFFUSION</b> .....	25
<b>4.1 Lokales Gleichgewicht</b> .....	25
4.1.1 Die Quellenstärke $\nu$ .....	26
4.1.2 Die Senkenstärke $k$ .....	28
4.1.3 Diffusionslänge und Glühzeit.....	30
4.1.4 Der Grenzfall verschwindender Dissoziation.....	31
<b>4.2 Chemisches Potential und effektiver Diffusionskoeffizient in einem Festkörper mit Haftstellen</b> .....	32
4.2.1 Das chemische Potential für Wasserstoff in einem System mit Haftstellen eines bestimmten Typs.....	32

4.2.2 Tracerdiffusion und effektiver Diffusionskoeffizient.....	37
4.2.3 Die Abhängigkeit des chemischen Potentials von der Konzentration....	40
<b>4.3 Diskussion der effektiven Diffusionskoeffizienten für das System mit Haftstellen eines Typs .....</b>	<b>44</b>
<b>5. ERGEBNISSE.....</b>	<b>47</b>
<b>5.1 Vorbemerkung zur Kurvenanpassung.....</b>	<b>47</b>
5.1.1 Konstante Oberflächenkonzentration.....	47
5.1.2 Oberflächenaustauschkoeffizient $K$ .....	48
5.1.3 Austausch zwischen zwei Transportpfaden .....	49
5.1.4 Überlagerung mehrerer Profile.....	51
5.1.5 Diskussion.....	51
<b>5.2 Die T2/1K Proben .....</b>	<b>54</b>
5.2.1 Profile von Proben vor der Glühung in Deuterium .....	54
5.2.1.1 Molekularer Wasserstoff in Poren.....	54
5.2.1.2 Einlagerung von Wasserstoff in die amorphen Phasen .....	55
5.2.2 Glühungen in Deuterium.....	56
5.2.2.1 Profile .....	56
5.2.2.2 Untergrund .....	57
5.2.2.3 Zeitabhängige Glühungen .....	58
5.2.3 Arrheniusdarstellung der effektiven Diffusionskoeffizienten .....	59
<b>5.3 Die MW33K Proben .....</b>	<b>61</b>
5.3.1 Profile von Proben vor der Glühung in Deuterium .....	61
5.3.1.1 Molekularer Wasserstoff in Poren.....	61
5.3.1.2 Einlagerung von Wasserstoff in die amorphen Phasen .....	62
5.3.2 Glühungen in Deuterium.....	63
5.3.2.1 Profilform .....	63
5.3.2.2 Zeitabhängige Glühungen .....	64
5.3.3 Arrheniusdarstellung der effektiven Diffusionskoeffizienten .....	65
<b>5.4 Die VT50K Proben .....</b>	<b>67</b>
5.4.1 Profile von Proben vor der Glühung in Deuterium .....	67
5.4.1.1 Molekularer Wasserstoff in Poren.....	67
5.4.1.1 Einlagerung von Wasserstoff in die amorphe Phase .....	68
5.4.2 Die Profile der VT50K-Proben für Glühtemperaturen ab 900 °C.....	69
5.4.2.1 Profile .....	69
5.4.2.2 Zeitabhängige Glühungen .....	70
5.4.3 Die Profile der VT50K-Proben für Glühtemperaturen bis 900 °C.....	72
5.4.3.1 Profile .....	72
5.4.3.2 Zeitabhängige Glühungen .....	72
5.4.4 Arrheniusdarstellung der Diffusionskoeffizienten .....	74

<b>5.5 Die AM26K-Proben .....</b>	<b>76</b>
5.5.1 Wasserstoff in den AM26K-Proben vor der Glühung in Deuterium.....	76
5.5.2 Glühungen in Deuterium.....	77
5.5.2.1 Die Profile für kurze Glühzeiten .....	77
5.5.2.2 Die Profile für lange Glühzeiten .....	80
5.5.3 AM26K-Proben, die bei 1460 °C vorgeglüht waren.....	81
5.5.4 Arrheniusdarstellung der effektiven Diffusionskoeffizienten .....	82
<b>5.6 Die <math>\alpha</math>-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-Proben .....</b>	<b>84</b>
5.6.1 Wasserstoff in den $\alpha$ -Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> -Proben vor der Glühung in Deuterium.....	84
5.6.2 Glühungen in Deuterium.....	85
5.6.2.1 Die Profile .....	85
5.6.2.2 Zeitabhängige Glühungen .....	85
5.6.3 Arrheniusdarstellung der effektiven Diffusionskoeffizienten .....	86
<b>5.7 Die <math>\alpha</math>-SiC-Proben.....</b>	<b>88</b>
5.7.1 Wasserstoff in den $\alpha$ -Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> -Proben vor der Glühung in Deuterium.....	88
5.7.2 Glühungen in Deuterium.....	89
5.7.2.1 Die Profile .....	89
5.7.2.2 Zeitabhängige Glühungen .....	89
5.7.3 Arrheniusdarstellung der effektiven Diffusionskoeffizienten .....	90
<b>5.8 Die <math>\alpha</math>-BNC-Proben.....</b>	<b>92</b>
5.8.1 Der Temperaturbereich zwischen 350 °C und 600 °C .....	93
5.8.2 Der Temperaturbereich über 650 °C .....	93
5.8.3 Arrheniusdarstellung der effektiven Diffusionskoeffizienten .....	94
<b>5.9 Die Glaskohlenstoff-Proben.....</b>	<b>96</b>
5.9.1 Profile bei Glühtemperaturen bis 500 °C.....	96
5.9.2 Profile bei Glühtemperaturen ab 600 °C.....	97
5.9.3 Profile für lange Glühzeiten .....	98
5.9.4 Arrheniusdarstellung der effektiven Diffusionskoeffizienten .....	98
<b>6. DISKUSSION.....</b>	<b>101</b>
<b>6.1 Der Diffusionsmechanismus.....</b>	<b>101</b>
<b>6.2 Die Systeme mit Aktivierungsenthalpien über 2 eV.....</b>	<b>103</b>
6.2.1 T2/1K- und MW33K-Proben .....	103
6.2.1.1 Abschätzung der Haftstellenkonzentration .....	103
6.2.1.2 Die Vorbehandlung .....	104
6.2.2 VT50K-Proben .....	104
6.2.3 $\alpha$ -Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> - und $\alpha$ -SiC-Proben .....	106
6.2.4 Zusammenstellung der Konzentrationen der offenen Haftstellen .....	106

<b>6.3 Die Systeme mit Aktivierungsenthalpien unter 2 eV</b> .....	107
6.3.1 Die Glaskohlenstoff-Proben.....	107
6.3.1.1 Tiefe Temperaturen und kurze Glühzeiten.....	108
6.3.1.2 Lange Glühzeiten .....	108
6.3.2 Die a-BNC-Proben .....	108
6.3.3 AM26K-Proben.....	109
<b>6.4 Der Diffusionspfad</b> .....	110
<b>6.5 Wasserstoff in Precursorkeramiken</b> .....	110
<b>7. ZUSAMMENFASSUNG</b> .....	115
<b>Literaturverzeichnis</b> .....	117
<b>ANHANG</b> .....	121
<b>Anhang A1: Zwischengitterdiffusion</b> .....	121
<b>Anhang A2: Differentialgleichungen für haftstellenverzögerte Diffusion</b> .....	122
<b>Anhang A3: Effektiver Diffusionskoeffizient für ein System mit mehreren Typen von Haftstellen</b> .....	126
A3.1 Das System mit zwei Typen von Haftstellen.....	126
A3.2 Die Abhängigkeit des chemischen Potentials von der Konzentration für ein System mit zwei Typen von Haftstellen.....	129
A3.3 Der Vorfaktor des effektiven Diffusionskoeffizienten .....	131
A3.4 Das System mit mehreren Typen von Haftstellen .....	132
<b>Anhang A4: Fehlerbetrachtung</b> .....	134
A4.1 Fehlerabschätzung für die Aktivierungsenthalpie und den präexponentiellen Faktor .....	134
A4.1.1 Das Fehlerfortpflanzungsgesetz .....	134
A4.1.2 Standardfehler bei der Anpassung einer Geraden in der Arrheniusdarstellung .	135
A4.2 Fehler des Diffusionskoeffizienten durch den Fehler am SIMS-Krater nach dem Fehlerfortpflanzungsgesetz.....	135
A4.3 Fehler bei der Kurvenanpassung.....	136
A4.3.1 Superposition von komplementären Fehlerfunktionen .....	136
A4.3.2 Nichtideale Profile.....	138
<b>ANHANG T: TABELLEN</b> .....	140
<b>T.T1 T2/1K</b> .....	140

<b>T.T2 MW33K.....</b>	<b>141</b>
<b>T.T3 a-SiC.....</b>	<b>141</b>
<b>T.T4 a-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.....</b>	<b>142</b>
<b>T.T5 VT50K.....</b>	<b>142</b>
<b>T.T6 Glaskohlenstoff.....</b>	<b>143</b>
<b>T.T7 a-BNC.....</b>	<b>143</b>
<b>T.T8 AM26K.....</b>	<b>143</b>
<b>DANKSAGUNG.....</b>	<b>145</b>



# 1. Einleitung

Keramiken im System Si-B-C-N haben ein hohes Anwendungspotential als Hochtemperaturwerkstoffe [Bil96] und dotierbare Halbleiter [Ram01]. Ein geeignetes Syntheseverfahren zur Herstellung solcher Keramiken [Bil95] geht von organischen Monomeren oder Polymeren aus, die die Elemente Si, B, C und N enthalten. Diese sogenannten Precursoren werden bei Temperaturen bis zu 500 °C zu einer Präkeramik vernetzt. Durch Pyrolyse bei 1000 °C bis 1400 °C entsteht daraus eine kovalente amorphe Keramik, die neben den konstituierenden Elementen Si, B, C und N auch Wasserstoff bis zu einigen At.-% enthält. Die Zusammensetzung (siehe Kap. 2) und die Eigenschaften dieser Keramiken hängen von der Wahl des Precursors ab. Das Schwerpunktprogramm 322 1037 der Deutschen Forschungsgemeinschaft „Neue Precursorkeramik aus kondensierten molekularen Vorstufen“ befasste sich mit der Synthese und der Charakterisierung solcher Keramiken. Das Ziel dabei war es, Materialien herzustellen, die für die Anwendung maßgeschneiderte Eigenschaften haben.

Nach der Pyrolyse sind die Keramiken in die amorphen Phasen  $(\text{BN})_x\text{C}_y$  und  $\text{SiC}_x\text{N}_y$  separiert [Hau04], [Bil98]. Der amorphe Zustand dieser Keramiken ist, abhängig von der Zusammensetzung, bis zu Temperaturen um 1700 °C stabil. Die kristallisierten Keramiken separieren, wieder abhängig von der Ausgangszusammensetzung, in die Phasen SiC,  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , C und BN. Einer der Schwerpunkte bei der Charakterisierung dieser Materialien ist deshalb die Kristallisation und die Diffusion der konstituierenden Elemente. Darüber hinaus interessiert man sich aber auch für die Diffusion des Wasserstoffs, der in diesen Materialien bis zu einigen Atomprozenten enthalten ist.

Amorphe Festkörper haben eine hohe Defektdichte. Eine wichtige Klasse von Defekten stellen dabei unabgesättigte Bindungen von Atomen dar, die das amorphe Netzwerk bilden. Solche unabgesättigten Bindungen, die auch als „dangling bonds“ bezeichnet werden, können Wasserstoffatome, die im amorphen Festkörper gelöst sind, binden. Die elektronischen Eigenschaften dieser Materialien hängen von solchen Defekten ab. Da Wasserstoff solche Defekte neutralisieren kann, beeinflusst der Wasserstoff auch die elektronischen Eigenschaften. So wird die Leitfähigkeit von Si-B-C-N-Keramiken mit dem Wasserstoffgehalt in Verbindung gebracht [Her01]. In der vorliegenden Arbeit wird die Diffusion von Wasserstoff in amorphen Keramiken des Systems Si-B-C-N untersucht, die aus unterschiedlichen Precursoren hergestellt wurden. Das Ziel ist dabei, die Frage zu klären, durch welche Phase der Wasserstoff diffundiert und welcher Diffusionsmechanismus wirksam ist.

Als Tracer zur Untersuchung der Wasserstoffdiffusion eignet sich Deuterium. In dieser Arbeit wurde das Deuterium durch Gasaustauschglühungen in die Proben eingebracht. Maßgeblich für die Wahl dieses Tracerdepositionsverfahrens waren die Erfahrungen, die mit der Deposition von Deuterium durch Ionenimplantation in  $\text{Si}_3\text{N}_4$ - und SiC-Filmen gemacht wurden [Sch04], [Sch05]. Durch die Ionenimplantation entstehen Defekte, deren Einfluss auf die Wasserstoffdiffusion nur schwer von dem der intrinsischen Defekte zu trennen ist. Der Vorteil des Gasaustauschs besteht darin, dass durch die Tracerdeposition keine Defekte entstehen. Ein Nachteil besteht allerdings darin, dass Defekte an der Oberfläche einer Probe die Traceraufnahme behindern können. Sämtliche Proben wurden deshalb vor einer Glühung in Deuteriumatmosphäre in einer Wasserstoffatmosphäre vorgeglüht, um solche Oberflächen-defekte zu neutralisieren. Die Tiefenprofile wurden mit Hilfe der Sekundärionenmassenspektrometrie (SIMS) gemessen.

Untersucht wurden die drei borhaltigen Keramiken T2/1K, MW33K und AM26K mit unterschiedlicher Gesamtzusammensetzung und die borfreie Keramik VT50K. Die Bezeichnungen stehen für die Ausgangspolymere bzw. Ausgangsmomere, aus denen die Keramiken hergestellt wurden (siehe Kapitel 2). Die Keramiken sind in amorphe Domänen

separiert (siehe Kapitel 2). Es wurden jeweils mehrere Messreihen durchgeführt. Neben den Proben im Herstellungszustand wurden auch Proben untersucht, die bei Temperaturen vorgeglüht wurden, die 200 °C bis 460 °C über der Pyrolysetemperatur lagen. Auslagerungen bei diesen Temperaturen führen zu einer Vergrößerung der amorphen Domänen [Hau04]. Auf diese Weise wurde der Einfluss struktureller Änderungen auf die Wasserstoffdiffusion nachgewiesen. Zusätzlich zu den Precursorkeramiken wurde die Wasserstoffdiffusion in amorphen Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-, SiC- und BNC-Filmen sowie in Glaskohlenstoffproben untersucht. Diese Materialien wurden mit einem anderen Verfahren hergestellt. Die amorphen Phasen, aus denen sich die Precursorkeramiken zusammensetzen, sind diesen Systemen aber sehr ähnlich. Sie stellen die „reinen Phasen“ dar.

Die Diffusion von Wasserstoff in dotiertem kristallinen SiC wird auf einen haftstellenverzögerten Diffusionsmechanismus zurückgeführt [Jan01], [Jan01a]. In diesem System wirken Bor- und Aluminiumatome, die als Akzeptoren in das Material eingebracht wurden, als Haftstellen für den Wasserstoff. Die Aktivierungsenthalpien von 2,5 eV für das bordotierte SiC und 1,6 eV für das aluminiumdotierte SiC werden im Rahmen eines Modells, das auf einen Ansatz von A. McNabb und P. K. Forster zurückgeht [McN63], erklärt. In Abschnitt 4.1 der vorliegenden Arbeit wird aus diesem Ansatz eine effektive Diffusionsgleichung abgeleitet, die die Diffusion des Wasserstoffs in T2/1K, MW33K, VT50K, a-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> und a-SiC beschreibt.

Umfangreiche Untersuchungen der Wasserstoffdiffusion in amorphem Silizium [Bey97], [Bey03], [Str91], [Str91a], [Wal95] führen auf Aktivierungsenthalpien von weniger als 1 eV bis zu mehr als 2 eV. Dabei variiert der Vorfaktor des Diffusionskoeffizienten um mehrere Größenordnungen. Die Variationsbreite der Aktivierungsenthalpie und des Vorfaktors hängen von der Wasserstoffkonzentration ab. Dieses Verhalten wird auf Defekte im amorphen Silizium zurückgeführt, die Haftstellen für Wasserstoff darstellen. Bei einer geringen Wasserstoffkonzentration werden nur solche Haftstellen mit Wasserstoff gesättigt, die energetisch sehr tief liegen. Mit zunehmender Wasserstoffkonzentration werden auch Haftstellen gesättigt, die energetisch höher liegen. Dadurch nimmt die Aktivierungsenthalpie mit steigender Wasserstoffkonzentration ab [Bey03]. Die kleinen Vorfaktoren, die für a-Si mit hoher Wasserstoffkonzentration gemessen werden, können nur durch die Temperaturabhängigkeit des chemischen Potentials erklärt werden. In Abschnitt 4.2 dieser Arbeit wird, ausgehend von einem Ansatz, der auf R. Kirchheim [Kir82], [Kir85], [Kir88] zurückgeht, ein effektiver Diffusionskoeffizient abgeleitet, der das chemische Potential enthält. Damit kann die Diffusion des Wasserstoffs in AM26K, Glaskohlenstoff und a-BNC beschrieben werden.

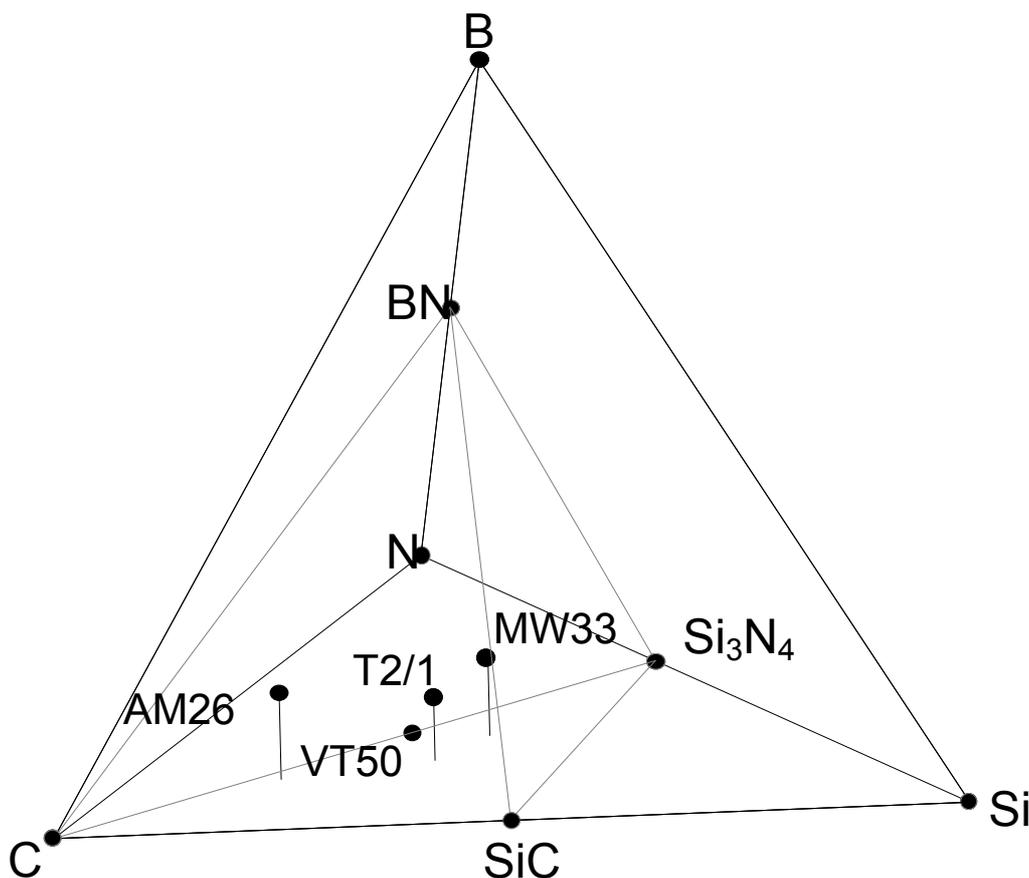
## **Aufbau der Arbeit**

In Kapitel 2 werden nach einer kurzen Beschreibung des Syntheseverfahrens die einzelnen Proben vorgestellt. In Kapitel 3 werden die Gasaustausch- und SIMS-Experimente beschrieben. In Kapitel 4 werden die beiden oben genannten Modelle vorgestellt, die die haftstellenverzögerte Diffusion beschreiben. In Kapitel 5 werden die Ergebnisse für die einzelnen Probenarten vorgestellt. In Kapitel 6 erfolgt die Diskussion der Ergebnisse im Rahmen der Modelle für die haftstellenverzögerte Diffusion.

## 2. Die Systeme

### 2.1 Precursorkeramiken im System Si-B-C-N

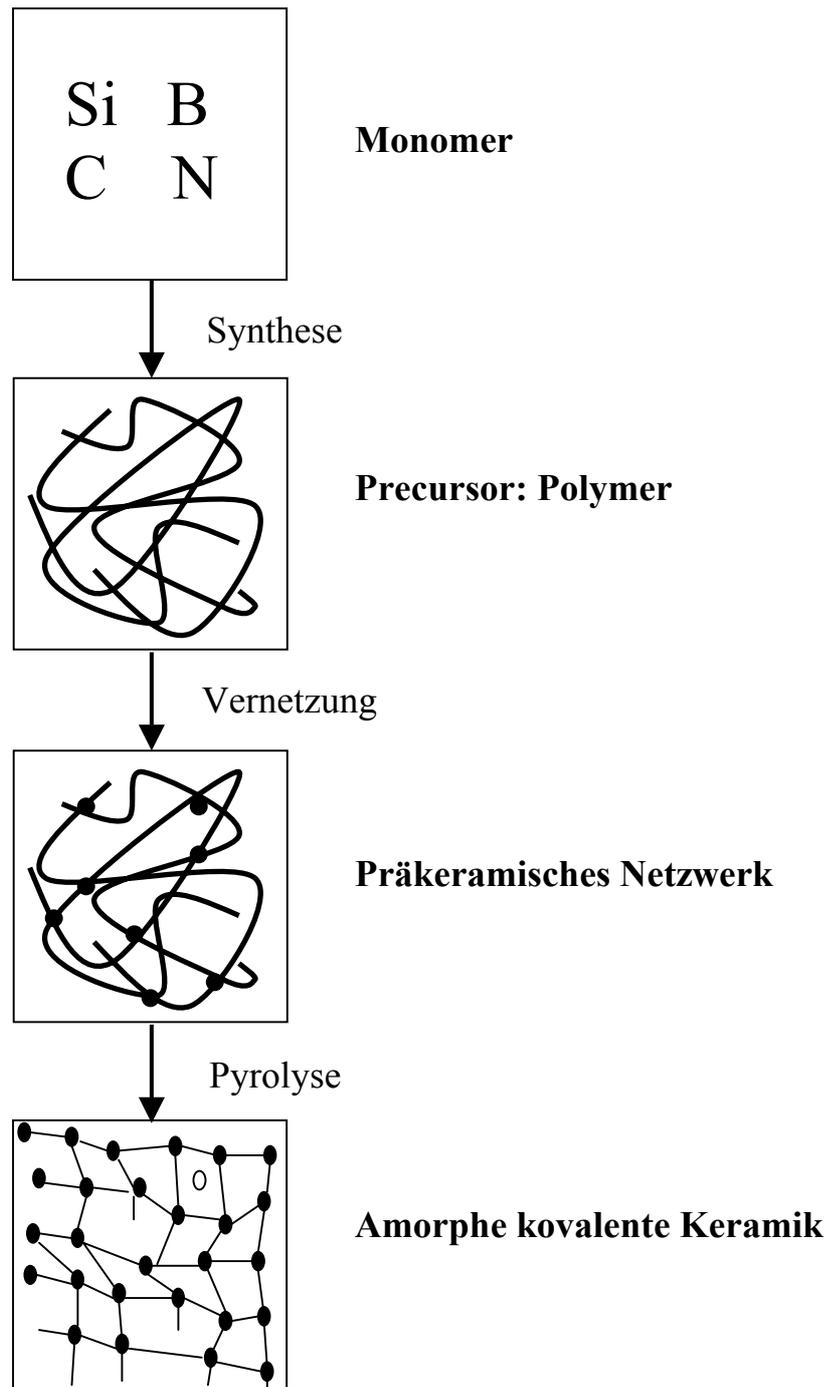
Materialien im System Si-B-C-N lassen sich als Punkte im Konzentrationstetraeder mit den Eckpunkten Kohlenstoff, Stickstoff, Silizium und Bor darstellen (Bild 2.1). Materialien in diesem System zeichnen sich durch eine geringe Dichte, hohe Härte und eine hohe Oxidationsbeständigkeit aus. Sie sind bis zu Temperaturen von über 2000 °C thermisch stabil und werden daher als Hochtemperaturwerkstoffe eingesetzt. Die elektrische Leitfähigkeit der Materialien dieses Systems reicht vom Isolator ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) bis zum Halbleiter mit hoher Bandlücke (SiC). Si-B-C-N-Keramiken werden deshalb auch für elektronische Bauteile für Hochtemperaturanwendungen in Betracht gezogen [Her01].



**Bild 2.1:** Das Konzentrationstetraeder des Systems Si-B-C-N. AM26, T2/1, MW33 und VT50 sind die Abkürzungen der Precursoren, die zu den Keramiken mit der den Punkten entsprechenden Zusammensetzung führen.

Ein Syntheseverfahren zur Herstellung solcher Materialien geht von sogenannten Precursoren aus, die in Bild 2.1 mit AM26, T2/1, MW33 und VT50 bezeichnet sind. Bei den Precursoren handelt es sich um Polymere, die entweder großtechnisch hergestellt werden und die Elemente Si, B, C und N in einem bestimmten Verhältnis enthalten, oder aus Monomeren synthetisiert werden, wobei die Zusammensetzung des resultierenden Polymers durch die Monomere festgelegt wird. Die Precursoren werden bei Temperaturen bis 500 °C zu einer Präkeramik vernetzt und zu Formkörpern gepresst. Anschließend wird die Präkeramik bei Temperaturen bis zu 1400 °C pyrolysiert. Während der Vernetzung und der Pyrolyse

entweicht der größte Teil des Wasserstoffs, der in den Polymeren vorhanden war. Es entsteht eine amorphe kovalente Keramik mit einem Gehalt an Restwasserstoff in der Größenordnung von einem Atomprozent. Durch die Wahl des Precursors kann man die Zusammensetzung der resultierenden Keramik festlegen. Die Punkte in Bild 2.1 entsprechen der Zusammensetzung der Keramik, die aus dem entsprechenden Polymer entsteht. Die Keramiken werden mit T2/1K, MW33K, VT50K und AM26K bezeichnet. In Bild 2.2 ist das Verfahren schematisch dargestellt.



**Bild 2.2:** Schematische Darstellung der Herstellung von Si-B-C-N-Keramiken aus Precursoren. Der offene Kreis deutet ein Wasserstoffatom an, das sich auf einem zwischengitterartigen Platz der amorphen Keramik befindet.

## 2.2 Materialien, die in dieser Arbeit untersucht wurden

### 2.2.1 T2/1K- und MW33K-Proben

Die T2/1K-Proben haben die Zusammensetzung  $\text{Si}_{29}\text{B}_{10}\text{C}_{42}\text{N}_{19}$  [Rie96]. Der Precursor wird über die Monomerroute hergestellt. Das genaue Verfahren ist in [Rie96] beschrieben. Die Pyrolyse erfolgt bei 1400 °C.

Die Zusammensetzung der MW33K-Proben ist  $\text{Si}_{24}\text{B}_9\text{C}_{43}\text{N}_{24}$  [Wei00]. Der Precursor wird über die Polymerroute hergestellt. Das Verfahren ist in [Wei00] beschrieben. Die Pyrolyse erfolgt bei 1050 °C.

Die T2/1K- und MW33K-Proben haben eine hohe Porosität. Durch Röntgen- und Neutronenstreuexperimente [Hau04] wurde gezeigt, dass die amorphen Keramiken unmittelbar nach der Pyrolyse in eine amorphe  $\text{Si}_{3+(1/4)x}\text{C}_x\text{N}_{4-x}$  und eine amorphe Kohlenstoffphase separieren. Boratome sind ausschließlich an Stickstoffatome gebunden und bilden BN-Ringe, die in die graphitähnliche Kohlenstoffphase eingebaut sind. Aus Positronenzerstrahlungsexperimenten [Rei03] ergibt sich, dass die Proben nach der Pyrolyse atomare freie Volumina aufweisen, deren Größe etwa 15 fehlenden Atomen entspricht (siehe auch Bild 2.4 in Abschnitt 2.5). Durch eine Glühung bei 1600 °C nimmt die Größe der freien Volumina ab.

### 2.2.2 VT50K-Proben

Die Zusammensetzung der VT50K-Proben ist  $\text{Si}_{26}\text{C}_{41}\text{N}_{33}$ . Der Precursor ist ein kommerzielles Polymer (VT50, Hoechst AG). Die Pyrolyse erfolgt bei 1050 °C. Das Herstellungsverfahren ist in [Bil98] beschrieben. Die VT50K-Proben haben eine hohe Porosität. Die amorphe Keramik ist in eine amorphe  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Phase und eine graphitähnliche Kohlenstoffphase separiert. Im Unterschied zu den borhaltigen Keramiken lassen sich keine Si-C-Bindungen nachweisen. [Bil98]. Dieses Resultat ist in Übereinstimmung mit thermodynamischen Berechnungen, wonach die VT50K-Proben bei Temperaturen unter 1484 °C auf einer Konode zwischen C und  $\text{Si}_3\text{N}_4$  im ternären Phasendiagramm Si-C-N liegt [Pen02].

### 2.2.3 AM26K-Proben

Die AM26K-Proben haben die Zusammensetzung  $\text{Si}_{13}\text{B}_{13}\text{C}_{61}\text{N}_{13}$ . Der Precursor ist ein Polymer der Zusammensetzung  $\text{Si}_{13}\text{C}_{86}\text{N}_{13}\text{B}_{13}\text{H}_{157}$ . Das Verfahren ist in [Mül02] dargestellt. Nach der Vernetzung der Polymere werden die Proben durch Heißpressen bei 40 MPa bis 50 MPa bei 200 °C bis 400 °C zu Zylindern mit einem Durchmesser von 18 mm und einer Dicke von 0,5 mm bis 5 mm geformt. Anschließend werden die Proben mit einer Heizrate von 1 °C/min auf 500 °C aufgeheizt und für zwölf Stunden bei dieser Temperatur geglüht. Danach werden die Proben mit einer Heizrate vom 10 °C/min auf 1000 °C aufgeheizt und für vier Stunden geglüht. Dadurch entsteht ein Material mit geringer Porosität. Aus thermodynamischen Berechnungen ergeben sich die Gleichgewichtsphasen SiC, BN und C [Mül02]. In Analogie zu den T2/1K-, MW33K- und VT50K-Keramiken kann man daraus schließen, dass die amorphen Proben aus einer amorphen SiC- und einer amorphen  $\text{BNC}_x$ -Phase bestehen.

### 2.2.4 a-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-Proben

Die amorphen Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-Filme wurden durch Hochfrequenz-Magnetron-Sputtern auf polykristallines SiC-Substrat hergestellt. Die Zusammensetzung wurde durch Rutherford-Rückstreu-spektroskopie (RBS) gemessen [Sch04] und ergibt das stöchiometrische Verhältnis von Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Nach der Herstellung sind die Filme röntgenamorph.

### 2.2.5 a-SiC-Proben

Die amorphen SiC-Filme wurden durch Hochfrequenz-Magnetron-Sputtern auf Glaskohlenstoffsubstrat hergestellt. Die Zusammensetzung wurde durch energiedispersive Röntgenanalyse (EDX) gemessen und ergibt das stöchiometrische Verhältnis von SiC [Sch05b]. Die Proben sind nach der Herstellung röntgenamorph.

### 2.2.6 Glaskohlenstoff-Proben

Bei den Glaskohlenstoffproben handelt es sich um ein kommerzielles Produkt, das die Firma HTW unter dem Namen Sigradur G vertreibt. Glaskohlenstoff wird durch die Pyrolyse von aromatischen Polymeren bei 3000 °C hergestellt. Das Herstellungsverfahren ist in [Düb84] beschrieben. Die Kohlenstoffatome bilden ebene Schichten mit hexagonaler Symmetrie, die im Unterschied zu kristallinem Graphit nicht über größere Bereiche geordnet sind, sondern eine polymerähnliche Knäuelstruktur aufweisen. Die Proben haben keine offene Porosität.

### 2.2.7 a-BNC-Proben

Die BNC-Proben wurden von S. Stöckel (TU Chemnitz) zur Verfügung gestellt. Es handelt sich um PECVD-Schichten (plasma enhanced chemical vapor deposition), die auf einem Si(100)-Wafer mit einer Dicke von 381 µm abgeschieden worden sind. Die Zusammensetzung wurde mit EPMA (Electron Probe Microanalysis) zu B<sub>49</sub>C<sub>22</sub>N<sub>28</sub>O<sub>1</sub> bestimmt. Die Filme sind bis über 1000 °C röntgenamorph.

## 2.3 Der Wasserstoffgehalt

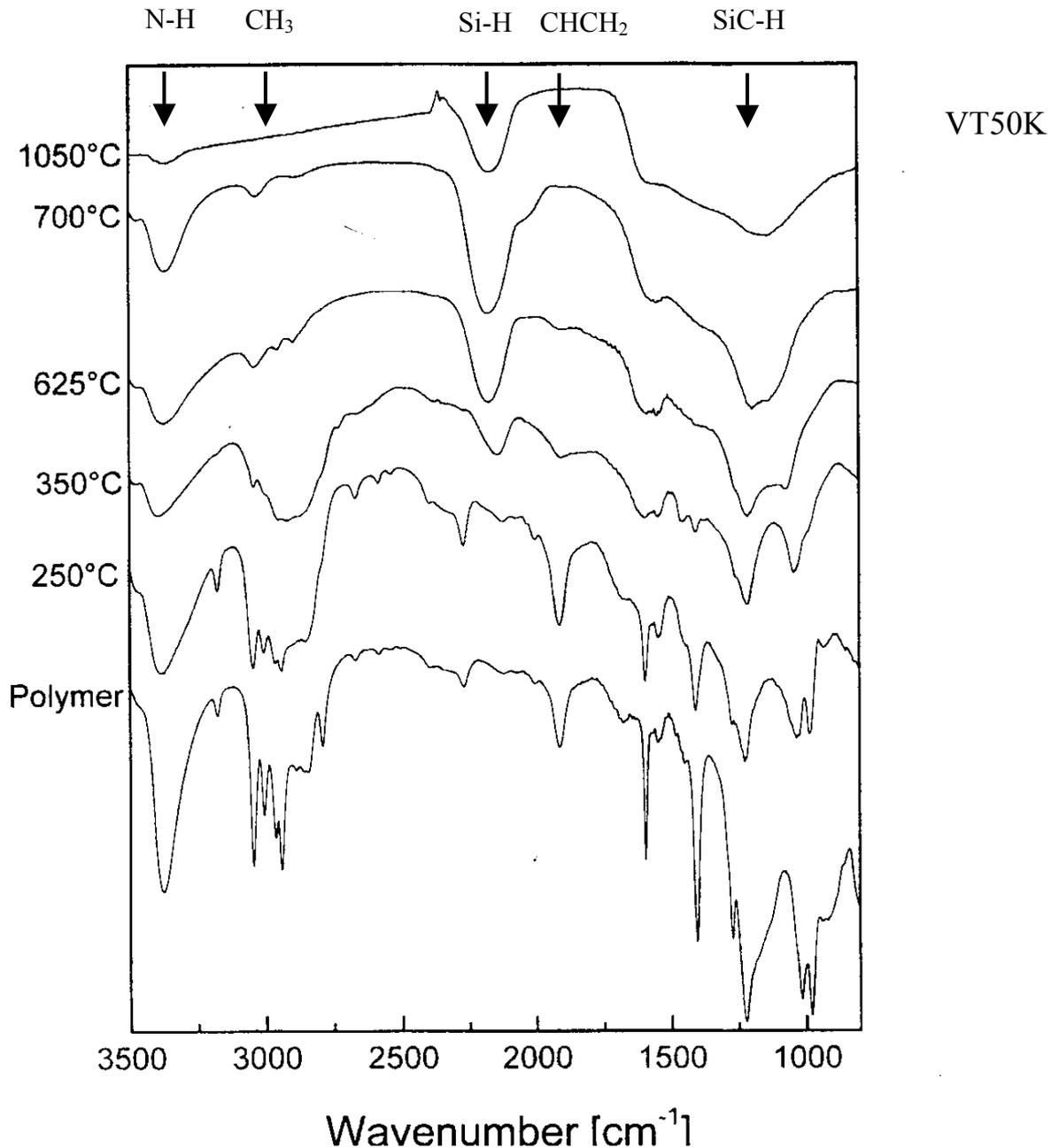
Der Wasserstoffgehalt der Proben wurde durch resonante Kernreaktionsanalyse (NRRA) bestimmt. Dabei wurde die Reaktion  $^1\text{H}(^{15}\text{N}, \alpha\gamma)^{12}\text{C}$  bei der Resonanzenergie  $E_{\text{res}} = 429 \text{ keV}$  verwendet [Sch05]. Diese Methode erlaubt die Bestimmung der absoluten Wasserstoffkonzentration, wenn die Zusammensetzung der Probe bekannt ist. Die gemessenen Konzentrationen beziehen sich auf eine Tiefe von 200 nm unter der Probenoberfläche.

Material	Vorbehandlung	H-Gehalt [At.-%]	Pyrolyse- Temperatur [°C]
T21K	Herstellungszustand	4,6	1400
T21K	900 °C FG	0,3	1400
T21K	1460 °C N <sub>2</sub>	0,1	1400
T21K	1460 °C N <sub>2</sub> + 900 °C FG	0,3	1400
T21K	1600 °C N <sub>2</sub>	0,1	1400
MW33K	Herstellungszustand	3,3	1050
MW33K	1460 °C N <sub>2</sub>	0,3	1050
VT50K	Herstellungszustand	4,2	1050
VT50K	900 °C FG	1,6	1050
VT50K	1460 °C N <sub>2</sub>	0,5	1050
VT50K	1460 N <sub>2</sub> + 900 °C FG	0,6	1050
AM26K	Herstellungszustand	2,5	1000
AM26K	800 °C FG	3,9	1000
AM26K	1460 °C N <sub>2</sub>	0,6	1000
AM26K	1460 °C N <sub>2</sub> + 900 °C FG	0,3	1000
a-Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	1000 °C FG	2,6	-
a-SiC	1000 °C FG	1,0	-
a-BNC	1000 °C FG	2,8	-
Glaskohlenstoff	Herstellungszustand	0,2	3000
Glaskohlenstoff	1000 °C FG	0,2	3000

**Tabelle 2.1:** Wasserstoffgehalt aus den NRRA-Messungen für die in dieser Arbeit verwendeten Proben. Die Glühdauer betrug jeweils zwei Stunden bei einem Gasdruck von 1000 mbar. FG ist Formiergas (94 % N<sub>2</sub>, 6 % <sup>1</sup>H<sub>2</sub>).

## 2.4 Bindungen von Wasserstoffatomen

J. Bill et al. haben Infrarotspektren an Polyvinylsilazan (VT50) für verschiedene Stadien der Keramikherstellung gemessen.

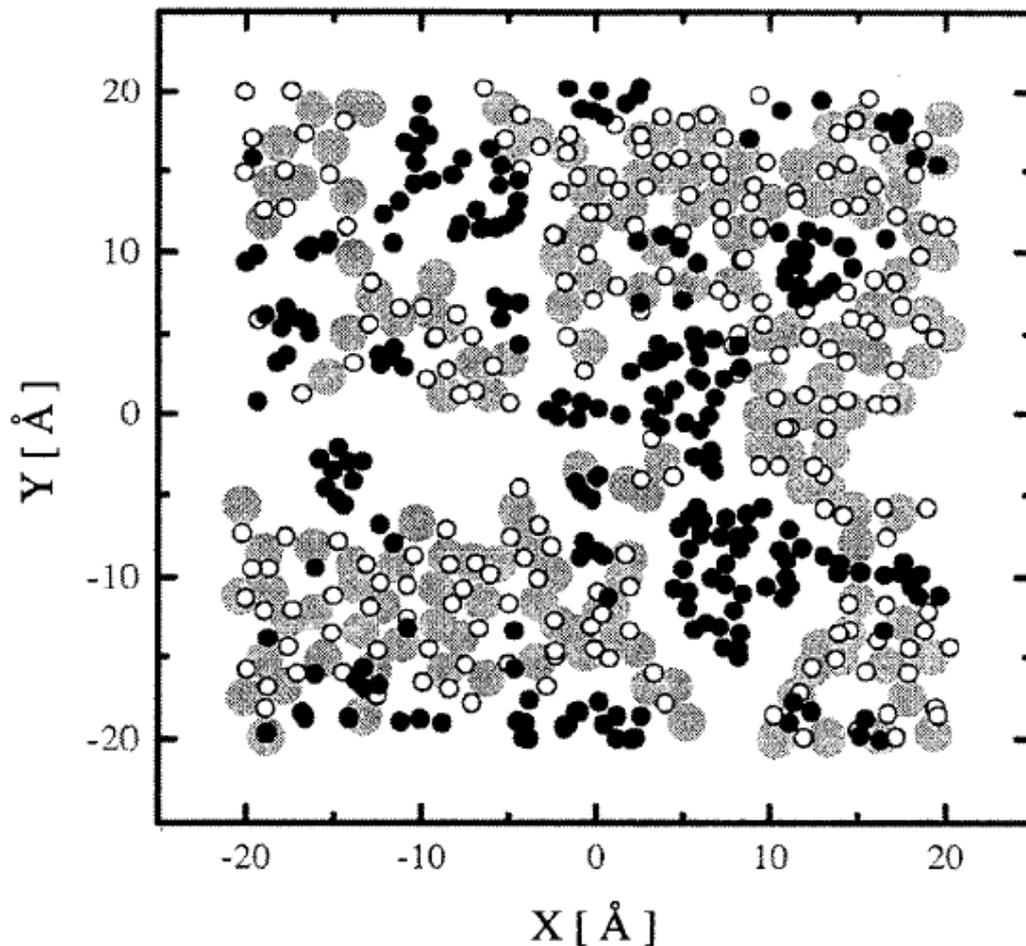


**Bild 2.3:** Infrarotspektren der Keramikisierung von Polyvinylsilazan (VT50) bei verschiedenen Temperaturen [Bil98].

Bild 2.3 zeigt die Infrarotspektren bei verschiedenen Temperaturen. Wasserstoffgruppen (N-H, C-H<sub>3</sub>) tragen zum Spektrum des Polymers bei. Während der Keramikisierung und der Pyrolyse bei höheren Temperaturen entweicht Wasserstoff. In den IR-Spektren werden die Signale schwächer. Bei 1050 °C liegt die VT50K-Keramik vor. Die Wasserstoffsignale sind schwach. Es lassen sich aber Wasserstoffbindungen zu konstituierenden Atomen (N, Si.) nachweisen. Wasserstoff, der durch NRRM-Messungen nachgewiesen wird, ist zum größten Teil gebunden.

## 2.5 Phasenseparation

Mit Daten aus Neutronen- und Röntgenkleinwinkelstreuexperimenten hat J. Dürr [Dür97] Monte-Carlo-Simulationen durchgeführt, die die atomare Struktur der amorphen Precursorkeramiken zeigen.



**Bild 2.4:** Monte-Carlo-Simulation der Struktur von VT50K [Dür97]. Graue Kreise sind Siliziumatome, weiße Kreise Stickstoffatome und schwarze Kreise Kohlenstoffatome.

Bild 2.3 zeigt die Struktur einer VT50K-Keramik. Die amorphe Keramik ist in stickstoff- und siliziumreiche Domänen und in kohlenstoffreiche Domänen entmischt. Die Größe der Domänen beträgt etwa 1 nm. Das freie Volumen zwischen den Domänen bildet die sogenannten „voids“ mit einem Durchmesser von etwa 1 nm. Diese Struktur kann als typisch für die Precursorkeramiken betrachtet werden: die Keramiken bestehen aus nanoskaligen amorphen Domänen und nanoskaligen Hohlräumen.



## 3. Experimente

### 3.1 Probenpräparation

Die T2/1K-, MW33K- und VT50K-Proben wurden als zylinderförmige Volumenkörper mit einem Durchmesser von 18 mm und einer Höhe von etwa 4 mm geliefert. Die Zylinder wurden senkrecht zur Zylinderachse in zwei Hälften geschnitten, um möglichst viele Proben zu erhalten. Anschließend wurden die Scheiben in quadratische Stücke mit einer Seitenlänge von etwa 3 mm geschnitten. Diese quaderförmigen Proben wurden dann einseitig mit Diamantpaste poliert. Die Korngröße der Diamantpaste betrug beim letzten Polierschritt 1  $\mu\text{m}$ .

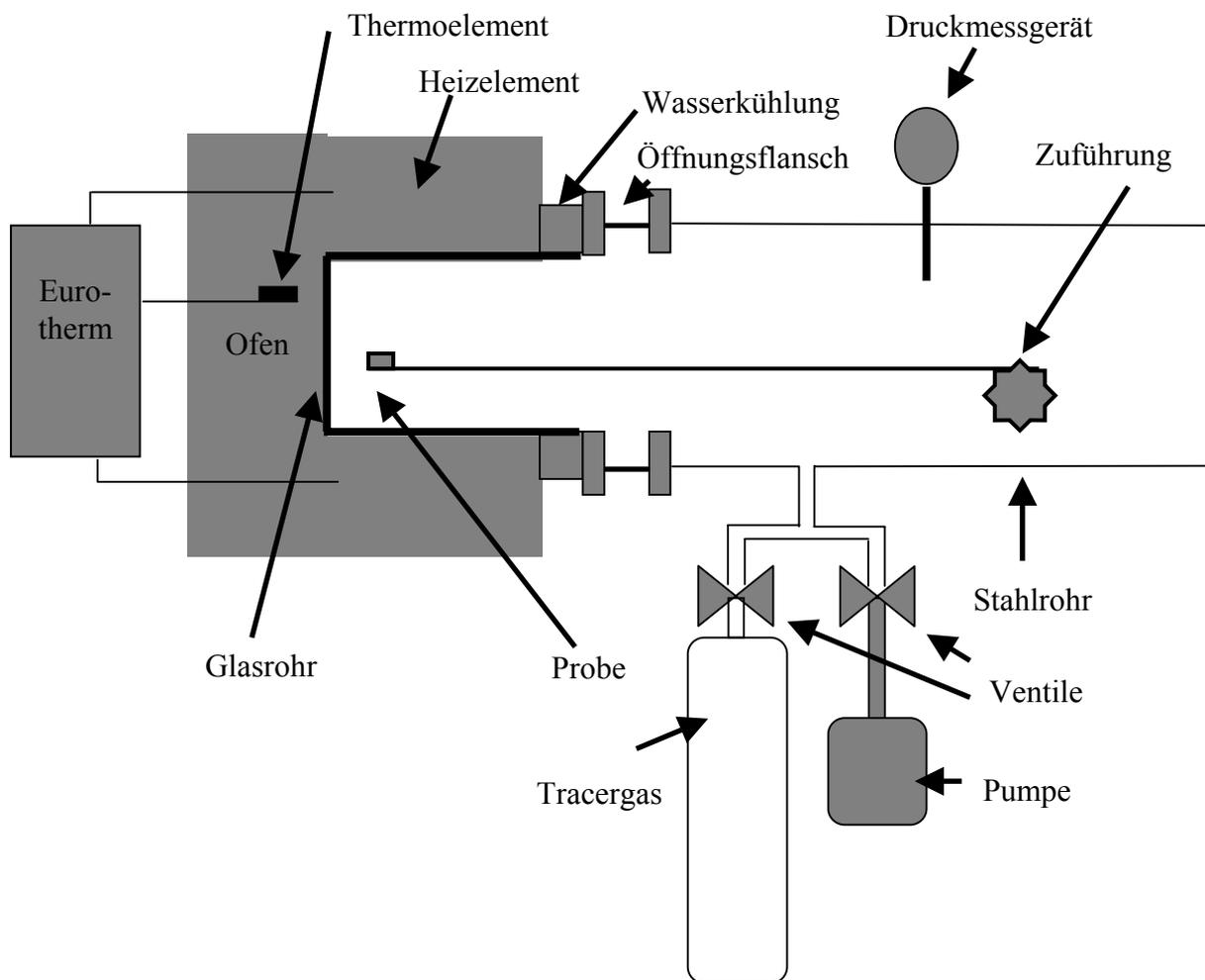
Die AM26K-Proben wurden als Plättchen mit einem Durchmesser von ein bis zwei Zentimetern und einer Dicke von etwa 0,3 mm geliefert. Sie wurden in rechteckige Stücke mit einer Seitenlänge von 1 mm bis 3 mm geschnitten und einseitig mit Diamantpaste poliert. Die  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ -Proben wurden auf einem polykristallinen SiC-Substrat, die  $\alpha\text{-SiC}$ -Proben auf Glaskohlenstoffsubstrat geliefert. Die Substratscheiben waren jeweils 1  $\text{cm}^2$  groß. Daraus wurden quadratische Proben mit einer Seitenlänge von 5 mm geschnitten. Die  $\alpha\text{-BNC}$ -Proben wurden bereits als quadratische Proben mit einer Seitenlänge von 5 mm geliefert. Aus Glaskohlenstoffscheiben mit einigen Zentimetern Kantenlänge wurden quadratische Proben mit der Seitenlänge von 1 cm geschnitten und mit Diamantpaste poliert.

Die T2/1K-, MW33K-, VT50K- und AM26K-Proben wurden vor den Glühungen mit Alkohol in einem Ultraschallbad gereinigt.

### 3.2 Glühungen

Um die zum Teil recht kurzen Glühzeiten zu realisieren, wurde eine Glühapparatur eingesetzt, die eine schnelle Probenzufuhr erlaubt. Sie ist in Bild 3.1 schematisch dargestellt. Es wird ein einseitig geschlossenes Glasrohr mit einer Länge von 50 cm, einem Außendurchmesser von 35 mm und einer Wandstärke von 2 mm verwendet. An der offenen Seite des Glasrohrs befindet sich ein Kühlflansch. Die geschlossene Seite des Glasrohrs befindet sich in der heißen Zone des Ofens. Mit KF-Flanschen kann das Glasrohr über einen flexiblen Metallschlauch mit einem Stahlgehäuse verbunden werden. Das Stahlrohr verfügt über einen Drehmechanismus, der es gestattet, einen Probenhalter, der an einer Zuführungsstange befestigt ist, in das Glasrohr einzuführen. Die Probe befindet sich in einem Glaskohlenstoffiegel, der auf den Probenhalter aus  $\text{Al}_2\text{O}_3$  gelegt wird. Wenn die Probe auf dem Probenhalter deponiert wird, befindet sie sich bei Raumtemperatur. Mit dem flexiblen Metallschlauch wird das Glasrohr mit dem Stahlrohr verbunden. Anschließend wird das Rohr mit einer Drehschieberpumpe auf einen Druck von  $10^{-3}$  mbar evakuiert. Die Pumpe wird mit einem Ventil abgeklemmt und das Gas, in dem die Probe geglüht werden soll, eingelassen. Der Vorgang wird dreimal wiederholt, um die restliche Luft auszuspülen. Danach wird die Probe mit Hilfe des Drehmechanismus in die heiße Zone des Glasrohrs eingefahren. Die Probe wird dadurch, je nach Drehgeschwindigkeit, innerhalb von ein bis fünf Minuten auf die Glühtemperatur gebracht. In der gleichen Zeit kann man die Probe wieder aus der heißen Zone herausfahren. Bei Glühungen über 1150  $^{\circ}\text{C}$  wurde das Glasrohr durch ein Keramikrohr ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) ersetzt. Die Temperatur der heißen Zone wird mit einem Thermoelement (Pt Rh 18) gemessen und an einen Eurotherm-Temperaturregler (Typ 818) weitergegeben, der die Glühtemperatur konstant hält. Die Kalibrierung wurde mit einem geeichten Thermoelement (Pt Rh 18) durchgeführt.

Je eine Serie von T2/1K-, MW33K- und VT50K-Proben wurde in Stickstoffatmosphäre bei 1460 °C für eine Glühzeit von zwei Stunden bei einem Druck von 1000 mbar vorgeglüht. Eine Serie von T2/1K-Proben wurde zusätzlich bei 1600 °C für eine Glühdauer von zwei Stunden in Stickstoffatmosphäre bei 1000 mbar vorgeglüht. Vor der Glühung in Deuteriumatmosphäre (94 % N<sub>2</sub>, 6 % <sup>2</sup>D<sub>2</sub> Gesamtdruck 1000 mbar) wurden die Proben in Wasserstoffatmosphäre (94 % N<sub>2</sub>, 6 % <sup>1</sup>H<sub>2</sub> Gesamtdruck 1000 mbar) vorgeglüht. Die Verwendung von Formiergas für die Wasserstoff- und Deuteriumglühungen gestattet es, bei einem Stickstoffpartialdruck von nahezu 1000 mbar zu arbeiten. Die Glühzeit in Wasserstoffatmosphäre betrug in der Regel das Vierfache der Glühzeit in Deuteriumatmosphäre. Die genauen Glühzeiten sind in den Tabellen in Anhang T zusammengestellt. In Deuteriumatmosphäre wurde bei Temperaturen von 350 °C bis 1150 °C geblüht. Die Glühzeiten variierten von fünf Minuten bis achtzehn Stunden.



**Bild 3.1:** Schematische Aufbau der Glühapparatur (nicht maßstäblich).

### 3.3 Die Sekundärionenmassenspektrometrie (SIMS)

Die meisten Tiefenprofile der vorliegenden Arbeit wurden mit einer CAMECA IMS 3f gemessen. Als Primärionen wurden  $O^-$ -Ionen verwendet. Nachgewiesen wurden positive Sekundärionen. Einige Vergleichsmessungen wurden mit einer CAMECA IMS 5f durchgeführt. Dabei wurden  $Cs^+$ -Ionen als Primärionen verwendet und negative Sekundärionen nachgewiesen.

Da die Sekundärionenmassenspektrometrie ausführlich in Lehrbüchern, z. B. [Gra86], behandelt wird, genügt hier eine kurze Darstellung. Die Ionenquelle der CAMECA IMS 3f liefert einen Primärstrahl aus  $O^-$ -Ionen mit einer Stromstärke von 100 nA bis 200 nA. Der fokussierte Primärstrahl trifft mit einer Energie von 15 keV auf die Proben und rastert über eine Fläche von  $250 \times 250 \mu m^2$ . Es werden neutrale und geladene Teilchen aus der Probe herausgelöst. Die geladenen Teilchen bilden die Sekundärionen. Über ein elektrisches Feld werden positive Sekundärionen durch ein Energiefilter in ein Magnetfeld gelenkt, das die Ionen nach dem Verhältnis von Masse und Ladung,  $m/q$ , separiert. Mit einem Elektronenvervielfacher werden die Sekundärionen eines vorgegebenen  $m/q$ -Verhältnisses zyklisch jeweils für eine bestimmte Zeit, die „dwell time“, gezählt. Aus der Zählrate in Abhängigkeit von der Zeit, die der Primärstrahl auf die Probe einwirkt, der Sputterzeit, erhält man das Tiefenprofil, indem man die Tiefe des Kraters, der durch die Einwirkung des Primärstrahls in der Probe entsteht, mit einem Profilometer misst und die Zeitskala in eine Tiefenskala umrechnet. Dabei geht man von einem linearen Zusammenhang von Sputterzeit und Kratertiefe aus.

Die CAMECA IMS 3f hat ein beschränktes vertikales Tiefenaufhebungsvermögen, das im wesentlichen durch das sogenannte „ion beam mixing“ verursacht wird. Dadurch ist das gemessene Tiefenprofil eine Faltung aus einer Gerätefunktion und dem wahren Tiefenprofil. Da die Breite der Gerätefunktion nur ca. 30 nm beträgt [Fie01], wurde in dieser Arbeit auf eine Entfaltung verzichtet.

Gemessen wurden die Tiefenprofile für  $m/q = 1$ ,  $m/q = 2$  und für einige höhere Werte, wie  $m/q = 14$  und  $m/q = 16$ . Die Profile der höheren Werte dienten zur Kontrolle der Strahlstabilität. Das Profil für  $m/q = 1$  ist eindeutig dem normalen Wasserstoff  $^1H^+$  zuzuordnen. Das Profil für  $m/q = 2$  kann von Deuteriumionen  $^2D^+$  oder von Ionen des Wasserstoffmoleküls  $^1H_2^+$  stammen, da die beiden Massen mit der verwendeten \* Massenaufhebung nicht getrennt werden. Deswegen wurden die Profile einiger Proben zum Vergleich mit einer CAMECA IMS 5f gemessen. Dieses Gerät ist mit einer Ionenquelle ausgestattet, die  $Cs^+$ -Ionen mit einer Stromstärke von etwa 5 nA bis 30 nA liefert. Die  $Cs^+$ -Ionen treffen mit einer Energie von 14 keV auf der Probe auf. Gemessen werden negative Sekundärionen. Da keine  $^1H_2^-$ -Ionen gebildet werden, kann aus dem Vergleich dieser Profile gefolgert werden, dass  $^1H_2^+$ -Ionen nur bei solchen Proben nennenswert zum Profil beitragen, die nicht in Deuteriumatmosphäre gegläht waren (siehe Kapitel 5). Bei Proben, die in Deuteriumatmosphäre gegläht waren, ist das Profil für  $m/q = 2$  dem Deuterium zuzuordnen.

Für  $m/q = 1$  und die höheren Massen wurde mit einer „dwell time“ von einer Sekunde gearbeitet. Für  $m/q = 2$  wurde eine „dwell time“ von 3 bis 10 Sekunden eingestellt. Da die Zählraten der Deuteriumprofile um bis zu drei Größenordnungen abnehmen, ist eine höhere „dwell time“ nötig, um den dynamischen Bereich, der durch das natürliche Untergrundverhältnis von  $1,5 \times 10^{-4}$  vorgegeben ist, auszunutzen.

Wasserstoff und Deuterium tragen auch zu den Profilen mit höheren  $m/q$ -Werten bei. Zum Profil für  $m/q = 14$  tragen z. B.  $^{14}N^+$ ,  $^{28}Si^{2+}$ ,  $^{12}C^1H_2^+$  und  $^{12}C^2D^+$  bei. Da diese Profile nicht

---

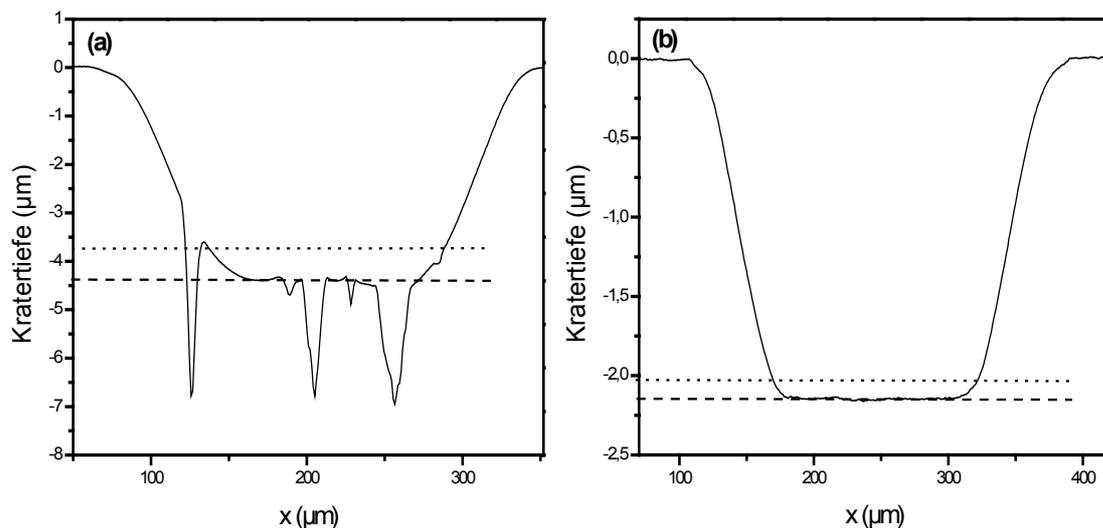
\* Prinzipiell kann die CAMECA IMS 3f die beiden Massen trennen. Der Verlust an Zählrate wäre aber zu groß, wenn man mit der erforderlichen Massenaufhebung arbeiten würde.

getrennt werden können, wurden in Kapitel 5 nur die Profile mit  $m/q = 1$  und  $m/q = 2$  ausgewertet, aus denen, unter Berücksichtigung der unterschiedlichen „dwell time“, das normierte Profil für  $m/q = 2$  berechnet wurde. Das normierte Profil für  $m/q = 2$  wird mit dem normierten Deuteriumprofil gleichgesetzt. Dabei wird der Beitrag der  $^1\text{H}_2^+$ -Ionen vernachlässigt.

Durch den Ionenbeschuss laden sich Proben mit geringer elektrischer Leitfähigkeit auf, wodurch die Messungen beeinträchtigt werden. Die Leitfähigkeit der Proben, die in dieser Arbeit untersucht wurden, ist aber groß genug, um solche Aufladungen zu verhindern. Lediglich die a-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>- und a-BNC-Proben mussten vor der SIMS-Messung mit einer dünnen Goldschicht von ca. 50 nm bedampft werden.

Die Proben wurden mindestens zwölf Stunden vor der Messung in die Probenkammer der CAMECA IMS gebracht, in der ein Druck von  $2 \times 10^{-8}$  mbar herrscht. Dadurch wird Wasserstoff, der an der Probenoberfläche adsorbiert ist, abgepumpt.

Zur Messung der Kratertiefe wurde ein mechanisches Profilometer (TENCOR, Alphastep 500) verwendet. Damit wird die Probenoberfläche mit einer Wolframspitze abgetastet.



**Bild 3.2:** Die SIMS-Krater einer VT50K-Probe (a) und einer Glaskohlenstoffprobe (b).

Bild 3.2 zeigt die SIMS-Krater einer VT50K-Probe (a) und einer Glaskohlenstoffprobe (b). Die VT50K-Proben sind, wie die T2/1K- und MW33K-Proben, porös. Die gestrichelte Linie markiert die Kratertiefe von 4,4 µm. Die gepunktete Linie entspricht einer Abweichung von 20 %. Für die VT50K-, T2/1K- und MW33K-Proben wird generell mit einem Fehler von 20 % bei der Kratertiefe gerechnet.

Bei den Glaskohlenstoffproben ist die Kratertiefe sehr gut bestimmt. Die gestrichelte Linie ergibt eine Kratertiefe von 2,15 µm. Die gepunktete Linie entspricht einem Fehler von 5 %. Für die Glaskohlenstoff-, a-BNC-, a-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-, a-SiC und AM26K-Proben ist ein Wert von 5 % eine hinreichend konservative Abschätzung für den Fehler der Kratertiefe.

## 4. Haftstellenverzögerte Diffusion

In den folgenden Abschnitten werden zwei Ansätze vorgestellt, die zu einem effektiven Diffusionskoeffizienten für die Diffusion von Wasserstoff in einem Festkörper mit Haftstellen führen. In Abschnitt 4.1 wird das System von Differentialgleichungen aus Anhang A2 für den Fall des lokalen Gleichgewichts betrachtet. In Abschnitt 4.2 wird ein effektiver Diffusionskoeffizient mit einem physiko-chemischen Ansatz abgeleitet.

### 4.1 Lokales Gleichgewicht

Das System der gekoppelten Differentialgleichungen aus Anhang A2 führt unter bestimmten Voraussetzungen zu einer effektiven Diffusionsgleichung, zu der es analytische Lösungen gibt. Zu einer effektiven Diffusionsgleichung gelangt man, wenn die Zeitableitungen in den Gleichungen (A2.6) und (A2.8) aus Anhang A2 verschwinden. Man erhält die einfachen Gleichungen:

$$\frac{\partial[H_t](x,t)}{\partial t} \approx 0 \Rightarrow k[H_f](x,t)[R](x,t) = v[H_t](x,t), \quad (4.1.1)$$

$$\frac{\partial[D_t](x,t)}{\partial t} \approx 0 \Rightarrow k[D_f](x,t)[R](x,t) = v[D_t](x,t). \quad (4.1.2)$$

Eine Voraussetzung dafür ist nach [Jan01] ein lokales Gleichgewicht. Darunter versteht man, dass sich für den freien Wasserstoff, das freie Deuterium, für den an Haftstellen gebundenen Wasserstoff, das an Haftstellen gebundene Deuterium und für die offenen Haftstellen schneller eine Gleichgewichtskonzentration einstellt, als sich die Konzentrationen örtlich ändern.

Um zu einer effektiven Diffusionsgleichung zu gelangen, führt man zunächst die Gesamtkonzentration des Wasserstoffs und Deuteriums ein:

$$[H_g](x,t) = [H_t](x,t) + [H_f](x,t), \quad (4.1.3)$$

$$[D_g](x,t) = [D_t](x,t) + [D_f](x,t). \quad (4.1.4)$$

Eliminiert man in Gleichungen (4.1.1) und (4.1.2) die Konzentration der offenen Haftstellen  $R(x,t)$  mit Hilfe von Gleichung (A2.9), ergibt sich:

$$k[H_f](x,t)(C_t^0 - [H_t](x,t) - [D_t](x,t)) = v[H_t](x,t).$$

$$k[D_f](x,t)(C_t^0 - [H_t](x,t) - [D_t](x,t)) = v[D_t](x,t).$$

Wenn man voraussetzt, dass Wasserstoff durch Deuterium ausgetauscht wird, so dass die Summe aus gebundenem Wasserstoff und gebundenem Deuterium konstant bleibt, dann kann man deren Gesamtkonzentration einführen:  $C_t = [H_t](x,t) + [D_t](x,t)$ . Diese Bedingung bedeutet, dass die Konzentration der offenen Stellen konstant ist. Damit ergibt sich:

$$[H_t](x,t) = \frac{k}{\nu} (C_t^0 - C_t) [H_f](x,t), \quad (4.1.5)$$

$$[D_t](x,t) = \frac{k}{\nu} (C_t^0 - C_t) [D_f](x,t). \quad (4.1.6)$$

Unter der obigen Bedingung wird das System der Differentialgleichungen aus dem Anhang entkoppelt und linearisiert. Damit kann man den gebundenen Wasserstoff in Gleichung 4.1.3 bzw. das gebundene Deuterium in Gleichung 4.1.4 durch die Gleichungen 4.1.5 und 4.1.6 ersetzen. Setzt man diese Gleichungen dann in die Gleichungen A2.5 und A2.7 aus dem Anhang A2 ein, erhält man

$$\frac{\partial [H_g](x,t)}{\partial t} = \frac{D_{int}}{1 + \frac{k(C_t^0 - C_t)}{\nu}} \frac{\partial^2 [H_g](x,t)}{\partial x^2} = D_{eff} \frac{\partial^2 [H_g](x,t)}{\partial x^2}, \quad (4.1.7)$$

$$\frac{\partial [D_g](x,t)}{\partial t} = \frac{D_{int}}{1 + \frac{k(C_t^0 - C_t)}{\nu}} \frac{\partial^2 [D_g](x,t)}{\partial x^2} = D_{eff} \frac{\partial^2 [D_g](x,t)}{\partial x^2}. \quad (4.1.8)$$

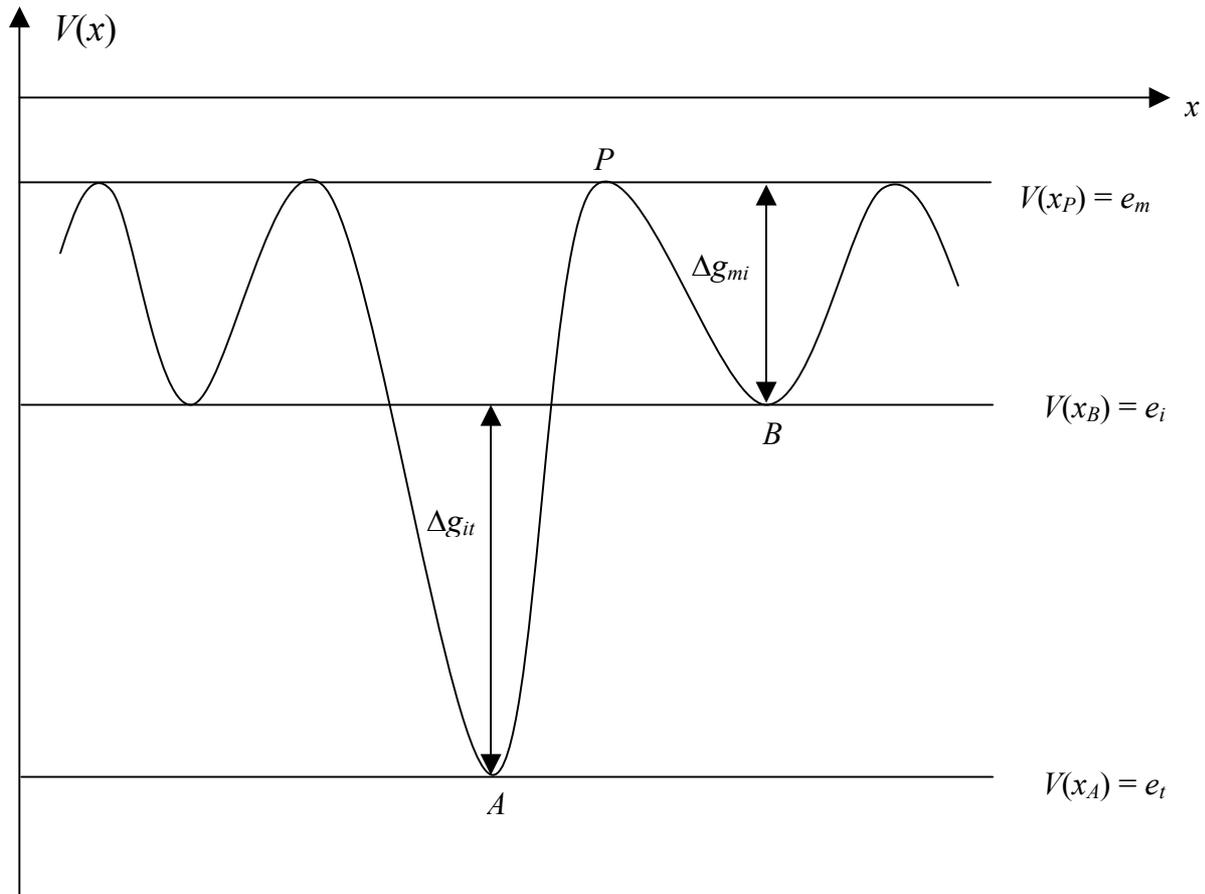
Die Gleichungen (4.1.7) und (4.1.8) entsprechen formal dem 2. Fickschen Gesetz. Der Diffusionskoeffizient muss allerdings durch einen effektiven Diffusionskoeffizienten ersetzt werden. Der effektive Diffusionskoeffizient ist:

$$D_{eff} = \frac{D_{int}}{1 + \frac{k(C_t^0 - C_t)}{\nu}}. \quad (4.1.9)$$

Die Parameter  $k$  und  $\nu$  wurden im Anhang A2 als Senken- bzw. Quellenstärke eingeführt. Im folgenden wird eine Parametrisierung für  $k$  und  $\nu$  gegeben, die die Dissoziationsenergie der Haftstellen und die Konzentration der Zwischengitterplätze ins Spiel bringt.

#### 4.1.1 Die Quellenstärke $\nu$

Auf ein Wasserstoffatom im Festkörper üben die Bausteine der amorphen Struktur Kräfte aus. Der zeitliche Mittelwert der Gesamtkraft auf das Wasserstoffatom bildet den Gradienten der potentiellen Energie, in deren Minimum das Wasserstoffatom um seine Ruhelage schwingt.



**Bild 4.1.1:** Schematische Darstellung der potentiellen Energie eines Wasserstoffatoms in einem Festkörper mit Haftstellen eines Typs. Wasserstoff befindet sich auf zwischengitterartigen Plätzen mit einer Energie  $e_i$  oder an einer Haftstelle mit einer Energie  $e_t$ . Die Höhe des Potentialbergs, der bei einem Sprung von einem Zwischengitterplatz auf einen anderen zu überwinden ist, ist  $e_m$ .

Ein Wasserstoffatom, das an eine Haftstelle gebunden ist ( $x = A$  in Bild 4.1.1), unterscheidet sich von einem Wasserstoffatom auf einem Zwischengitterplatz ( $x = B$  in Bild 4.1.1) dadurch, dass seine potentielle Energie um den Betrag  $e_i - e_t = V(x_B) - V(x_A)$ , der Bindungsenergie, abgesenkt ist. In der harmonischen Näherung kann man die potentielle Energie eines Wasserstoffatoms, das an eine Haftstelle gebunden ist, schreiben als:

$$V(x) = V(x_A) + \frac{1}{2} Kx^2,$$

wobei  $K$  die Kraftkonstante darstellt.  $V(x_A)$  ist die potentielle Energie in der Gleichgewichtslage  $x_A$ . Das Wasserstoffatom schwingt im harmonischen Potential mit der

Anlauffrequenz  $\nu'_0 = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{K}{m}}$ , wobei  $m$  die Masse des Wasserstoffatoms ist.  $\nu'_0$  entspricht  $\nu_0^z$

bei der Zwischengitterdiffusion (siehe Anhang A1). Die Wahrscheinlichkeit, dass ein Wasserstoffatom von  $A$  nach  $B$  springt, ist dann gleich der Sprungfrequenz

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{K}{m}} \exp\left(-\frac{V(x_P) - V(x_A)}{kT}\right) = \nu'_0 \exp\left(-\frac{e_m - e_t}{kT}\right).$$

$V(x_p)$  ist die potentielle Energie des Potentialbergs im Punkt  $P$  (siehe Bild 4.1.1).  $V(x)$  stellt die „eingefrorene“ potentielle Energie dar, die durch den Mittelwert der Kräfte, die die Gitterbausteine auf das Wasserstoffatom ausüben, verursacht wird. Bei einem Sprung ist die Positionsänderung eines Wasserstoffatoms viel größer als die Amplitude einer Schwingung um die Ruhelage. Wenn ein Wasserstoffatom durch thermische Aktivierung von einer Haftstelle in eine benachbarte Haftstelle oder auf einen benachbarten Zwischengitterplatz springt (von  $A$  nach  $B$  in Bild 4.1.1), ändern sich die Positionen der benachbarten Gitterbausteine und damit der Verlauf der potentiellen Energie. Die Bewegung der Gitterbausteine kann man berücksichtigen [All93], wenn man die potentiellen Energien  $e$  der Wasserstoffatome durch freie Enthalpien  $g$  (die Temperatur und der Druck sind konstant) ersetzt:

$$e_m \rightarrow g_m, e_i \rightarrow g_i, e_t \rightarrow g_t.$$

Für  $e_m - e_t$  kann man dann schreiben:

$$e_m - e_t \rightarrow g_m - g_i + g_i - g_t = \Delta g_{mi} + \Delta g_{it}.$$

Die Sprungfrequenz lautet dann:

$$\nu = \nu_0' \exp\left(-\frac{\Delta g_{mi} + \Delta g_{it}}{kT}\right) = \nu_0' \exp\left(\frac{\Delta s_{mi} + \Delta s_{it}}{k}\right) \exp\left(-\frac{\Delta h_{mi} + \Delta h_{it}}{kT}\right). \quad (4.1.10)$$

Die freie Enthalpie wurde in die Enthalpie und die Entropie aufgespalten:  $\Delta g = \Delta h - T\Delta s$ . Zerlegt man den Vorgang in die Dissoziation von der Haftstelle und den eigentlichen Sprung, kann man die Aktivierungsenthalpie in die Dissoziationenthalpie  $\Delta h_{it}$  und die Migrationsenthalpie  $\Delta h_{mi}$  aufspalten.  $\Delta h_{mi}$  entspricht der Migrationsenthalpie der Zwischengitterdiffusion (siehe Anhang A1). Analog kann man die Aktivierungsentropie in einen Anteil  $\Delta s_{it}$ , der von der Dissoziation herrührt, und in einen Anteil  $\Delta s_{mi}$ , der mit dem Platzwechsel verbunden ist, aufspalten.  $\Delta s_{mi}$  entspricht der Migrationsentropie der Zwischengitterdiffusion. Die Entropiebeiträge sind auf die Änderung der Gitterschwingungen zurückzuführen, die mit der Dissoziation bzw. mit dem Sprung des Wasserstoffatoms verbunden ist. Mit Gleichung 4.1.10 wird die Quellenstärke beschrieben.

### 4.1.2 Die Senkenstärke $k$

Dimensionsmäßig entspricht  $k$  einem Volumen pro Zeit. Für die haftstellenverzögerte Diffusion wird in der Literatur [Jan01], [Pea92], [Jac92] für  $k$  ein Ausdruck aus der Theorie der bimolekularen Reaktionen in Festkörpern gesetzt [Wai58]:

$$k = 4\pi R_c D_{int}. \quad (4.1.11)$$

Dabei ist  $D_{int}$  der Diffusionskoeffizient der Zwischengitterdiffusion und  $R_c$  der effektive Einfangradius. Diesem Ansatz liegt die Vorstellung zugrunde, dass Wasserstoff bzw. Deuterium durch eine diffusionskontrollierte Reaktion an eine Haftstelle gebunden wird. Nähert sich ein Wasserstoff- bzw. Deuteriumatom einer Haftstelle des amorphen Gitters auf

den Abstand  $R_c$ , dann wird es mit vernachlässigbarer Aktivierungsenergie gebunden. Einsetzen in Gleichung (4.1.9) ergibt:

$$D_{eff} = \frac{D_{int}}{1 + \frac{4\pi R_c D_{int} (C_t^0 - C_t)}{\nu}} \approx \frac{\nu}{4\pi R_c (C_t^0 - C_t)} = \frac{\nu_0'}{4\pi R_c (C_t^0 - C_t)} \exp\left(-\frac{\Delta g_{mi} + \Delta g_{it}}{kT}\right)$$

$$= \frac{\nu_0'}{4\pi R_c (C_t^0 - C_t)} \exp\left(\frac{\Delta s_{mi} + \Delta s_{it}}{k}\right) \exp\left(-\frac{\Delta h_{mi} + \Delta h_{it}}{kT}\right). \quad (4.1.12)$$

Dabei wurde die 1 im Nenner von Gleichung 4.1.9 vernachlässigt (siehe dazu Abschnitt 4.3). Nach dieser Formel hängt der effektive Diffusionskoeffizient nicht mehr vom Diffusionskoeffizienten der Zwischengitterdiffusion ab. Ein Problem besteht allerdings darin, einen plausiblen Wert für  $R_c$  abzuschätzen, um aus einem gemessenen Wert von  $D_{eff}$  die Konzentration der offenen Haftstellen  $C_t^0 - C_t$  zu bestimmen. Wenn man von der Vorstellung ausgeht, dass ein Wasserstoffatom dann von einer Haftstelle gebunden wird, wenn es bei der Zwischengitterdiffusion auf diese Haftstelle trifft, wäre ein Atomabstand ein plausibler Wert für  $R_c$ . Für Wasserstoff in amorphem Silizium schätzen W. B. Jackson und C. C. Tsai [Jac92] aus der Diffusionslänge  $R_c > 0,012\text{nm}$  ab. Das ist etwa ein Zehntel des Atomabstands (die Autoren bezeichnen diesen Wert als „not particularly enlightening“). M. S. Janson et al. [Jan01] geben für Wasserstoff in dotiertem SiC einen Wert von 2 nm an. Das ist etwa der zehnfache Atomabstand. Die Autoren führen den hohen Wert darauf zurück, dass Wasserstoff und Haftstelle entgegengesetzt geladen sind und so über größere Distanzen wirken. Die Streuung der Werte für  $R_c$  über zwei Größenordnungen zeigt, dass es keinen typischen Wert gibt, den man für die diffusionskontrollierte Reaktion von Wasserstoff mit einer Haftstelle setzen kann. In der vorliegenden Arbeit wird die Senkenstärke  $k$  deshalb durch die Konzentration der Zwischengitterplätze  $C_i^0$  parametrisiert. Das hat den Vorteil, dass die Größen aus der Betrachtung, die diesem Abschnitt zugrunde liegt, mit den Größen aus der Betrachtung aus Abschnitt. 4.2 verglichen werden können. Die Variationsbreite des effektiven Einfangradius wird durch einen Zahlenfaktor  $\alpha$  berücksichtigt.

Die Konzentration der Zwischengitterbausteine  $C_i^0$  kann man einführen, wenn man den Einfangradius nach der Sprungweite  $l$  der Zwischengitterdiffusion skaliert und für den Diffusionskoeffizienten der Zwischengitterdiffusion setzt (siehe Anhang A1):

$$D_{int} = fl^2 \nu_0' \exp\left(-\frac{\Delta g_{mi}}{kT}\right).$$

Mit  $R_c = \alpha' l$ , wobei  $\alpha'$  der Skalierungsfaktor ist, ergibt sich aus Gleichung (4.1.11):

$$k = 4\pi\alpha' fl^2 \nu_0' \exp\left(-\frac{\Delta g_{mi}}{kT}\right) = 4\pi\alpha' fl^3 \nu_0' \exp\left(-\frac{\Delta g_{mi}}{kT}\right).$$

Die Gesamtkonzentration der Zwischengitterplätze  $C_i^{ges}$  setzt sich additiv aus der Konzentration der normalen Zwischengitterplätze  $C_i^0$  und der Konzentration der Haftstellen  $C_t^0$  zusammen:

$$C_i^{ges} = \frac{N_i^{ges}}{V} = \frac{N_i^0 + N_t^0}{V} = C_i^0 + C_t^0.$$

Dabei ist  $N_i^{ges}$  die Gesamtzahl der Zwischengitterplätze,  $N_i^0$  die Zahl der normalen Zwischengitterplätze,  $N_t^0$  die Zahl der Haftstellen und  $V$  das Volumen der Probe. Die Konzentration der Zwischengitterplätze ist umgekehrt proportional zum Volumen der Einheitszelle, also ist  $l^3 \sim 1/C_i^{ges} = 1/(C_i^0 + C_t^0)$ . Dabei wurde verwendet, dass die Sprungweite etwa dem Atomabstand entspricht. Der Proportionalitätsfaktor wird mit den anderen Geometriefaktoren und dem Skalierungsfaktor in  $\alpha$  zusammengefasst. Damit ergibt sich für  $k$ :

$$k = \alpha \frac{1}{C_i^0 + C_t^0} v_0^z \exp\left(-\frac{\Delta g_{mi}}{kT}\right).$$

Da die Geometriefaktoren zusammen von der Größenordnung 1 sind, gibt  $\alpha$  im wesentlichen den Skalierungsfaktor  $\alpha'$  wieder, d. h.  $\alpha = 1$  bedeutet, dass der Einfangradius ungefähr gleich der Sprungweite bzw. dem Atomabstand ist. Damit ergibt sich für den effektiven Diffusionskoeffizienten:

$$\begin{aligned} D_{eff} &= \frac{D_{int}}{1 + \alpha \frac{v_0^z}{v_0^t} \frac{(C_t^0 - C_t)}{(C_i^0 + C_t^0)} \frac{1}{\exp\left(-\frac{\Delta g_{it}}{kT}\right)}} \approx \frac{D_{int}}{\alpha \frac{v_0^z}{v_0^t} \frac{(C_t^0 - C_t)}{(C_i^0 + C_t^0)}} \exp\left(-\frac{\Delta g_{it}}{kT}\right) \\ &= \frac{D_{int}}{\alpha \frac{v_0^z}{v_0^t} (c_t^0 - c_t)} \exp\left(-\frac{\Delta g_{it}}{kT}\right). \end{aligned}$$

Das „ $\approx$ “ gilt, wenn man die 1 im Nenner vernachlässigen kann (siehe Abschnitt 4.3). Für den letzten Schritt wurden die relativen Konzentrationen eingeführt:

$$c_t^0 = \frac{C_t^0}{C_i^0 + C_t^0}, \quad c_t = \frac{C_t}{C_i^0 + C_t^0}.$$

Spaltet man für die freie Enthalpie  $\Delta g_{it}$  in die Enthalpie  $\Delta h_{it}$  und die Entropie  $\Delta s_{it}$  auf, ergibt sich für den effektiven Diffusionskoeffizienten:

$$D_{eff} = \frac{D_{int}}{\alpha \frac{v_0^z}{v_0^t} (c_t^0 - c_t)} \exp\left(\frac{\Delta s_{it}}{k}\right) \exp\left(-\frac{\Delta h_{it}}{kT}\right). \quad (4.1.13)$$

### 4.1.3 Diffusionslänge und Glühzeit

In Abschnitt 5.1 werden für bestimmte Randbedingungen Lösungen zu den Gleichungen 4.1.7 und 4.1.8 angegeben, die die Konzentration des Tracers in Abhängigkeit vom Ort und der Glühzeit beschreiben. Wenn der effektive Diffusionskoeffizient unabhängig von der Zeit ist, ist das Quadrat der Diffusionslänge  $d$  proportional zur Glühzeit  $t$ :

$$d = 2\sqrt{D_{\text{eff}}t} \Rightarrow d^2 \sim t.$$

Durch zeitabhängige Glühungen kann man die Konstanz des Diffusionskoeffizienten überprüfen.

#### 4.1.4 Der Grenzfall verschwindender Dissoziation

Für sehr niedrige Temperaturen oder sehr hohe Werte von  $\Delta g_{it}$  ist  $\nu \approx 0$ . Das führt dazu, dass durch eine Glühung in Deuteriumatmosphäre Haftstellen aufgefüllt werden. Wegen der verschwindenden Dissoziation ändert sich der Gehalt an gebundenem Wasserstoff nicht ( $[H_t] = \text{konstant}$ ). Wenn die Konzentration des gebundenen Deuteriums klein ist im Vergleich zur Konzentration der offenen Haftstellen  $[R](x, t)$ , kann man Gleichung (A2.9) schreiben:

$$[R](x, t) = C_t^0 - [H_t](x, t) - [D_t](x, t) \approx C_t^0 - [H_t]$$

In diesem Grenzfall verschwindet die Zeit- und Ortsabhängigkeit von  $[H_t]$  und  $[R]$ . Dadurch wird das System der Differentialgleichungen entkoppelt.

Wenn sich zum Zeitpunkt  $t = 0$  kein Deuterium in der Probe befindet und die Deuteriumkonzentration an der Oberfläche während der Glühung auf dem konstanten Wert  $D_f$  gehalten wird, ergibt sich dafür [Jan02]:

$$[D_g](x, t) = (1 + k(C_t^0 - [H_t])t)D_f \exp(-ax).$$

Dabei ist:

$$a = \sqrt{\frac{k(C_t^0 - [H_t])}{D_{\text{int}}}}.$$

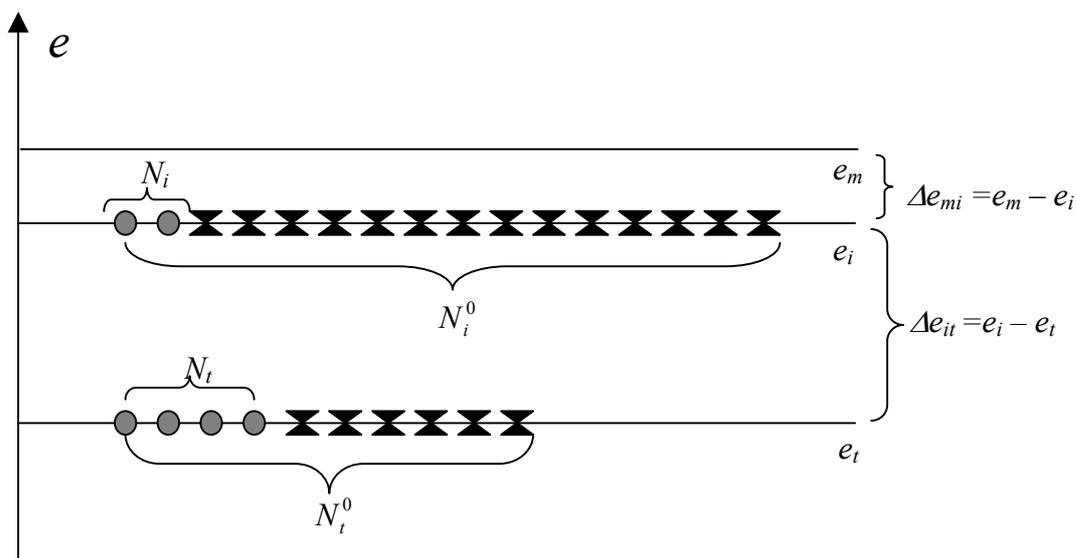
Im Fall der verschwindenden Dissoziation ergibt sich **kein** Ficksches Diffusionsverhalten. An der Oberfläche steigt die Deuteriumkonzentration linear mit der Glühzeit  $t$  an, bis sämtliche Haftstellen gesättigt sind. In der Probe folgt das Deuteriumprofil einer Exponentialfunktion. Die Diffusionslänge ist nicht proportional zur Glühzeit (Abschnitt 4.1.3).

## 4.2 Chemisches Potential und effektiver Diffusionskoeffizient in einem Festkörper mit Haftstellen

In einer Reihe von Arbeiten [Kir82], [Kir85], [Kir89], [Kir97], [Kir01] hat R. Kirchheim einen Ansatz zur Beschreibung der Diffusion von Wasserstoff in Festkörpern geliefert. Der Grundgedanke ist dabei, die Verteilung der Wasserstoffatome auf die verschiedenen Plätze mit der Fermi-Funktion zu beschreiben. R. Kirchheim bezeichnet diesen Ansatz als physikochemischen Ansatz [Kir82]. Ein wichtiger Spezialfall behandelt dabei ein System mit Haftstellen eines bestimmten Typs, wie es in Anhang A2 und im Abschnitt 4.1 über effektive Diffusion beschrieben wird. Für solche Systeme wird in [Kir85] eine Formel für einen effektiven Diffusionskoeffizienten abgeleitet, der das chemische Potential des Wasserstoffs enthält. Ausgehend von den Arbeiten von R. Kirchheim werden in diesem Abschnitt Näherungsformeln für das chemische Potential des Wasserstoffs in einem Festkörper mit einem bestimmten Typ von Haftstellen abgeleitet. Daraus ergeben sich Formeln für den effektiven Diffusionskoeffizienten. In Anhang A3 wird dieser Ansatz auf einen Festkörper mit zwei oder mehreren Typen von Haftstellen erweitert.

### 4.2.1 Das chemische Potential für Wasserstoff in einem System mit Haftstellen eines bestimmten Typs

Im folgenden wird ein Festkörper betrachtet, der Wasserstoff enthält, der im Zwischengitter gelöst ist oder an Haftstellen eines bestimmten Typs gebunden ist. In Bild 4.2.1 sind die energetischen Verhältnisse eines solchen Festkörpers dargestellt.



**Bild 4.2.1:** Schematische Darstellung der Energie von Wasserstoffatomen für einen Festkörper mit Haftstellen. Die Zahl der Haftstellen ist  $N_t^0$ , die Zahl der Zwischengitterplätze ist  $N_i^0$ . Die Zahl der Wasserstoffatome auf Zwischengitterplätzen ist  $N_i$ , die Zahl der an Haftstellen gebundenen Wasserstoffatome ist  $N_t$ .

Wenn der Festkörper Haftstellen eines einheitlichen Typs besitzt, können  $N_t$  Wasserstoffatome an solche Haftstellen gebunden sein (gebundener Wasserstoff). Die Energie eines gebundenen Wasserstoffatoms ist  $e_t$ . Auf normalen Zwischengitterplätzen befinden sich  $N_i$

Wasserstoffatome (freier Wasserstoff) mit einer Energie  $e_i$ . Beim Sprung von einem Zwischengitterplatz auf einen anderen muss ein Wasserstoffatom einen Potentialberg mit der Höhe  $e_m$  überwinden. Sei  $N_i^0$  die Zahl der Haftstellen und  $N_t^0$  die Zahl der Zwischengitterplätze. Wenn sich insgesamt  $N$  Wasserstoffatome im Festkörper befinden, stellt sich bei einer gegebenen Temperatur  $T$  eine Gleichgewichtsverteilung für  $N_i$  und  $N_t$  ein.

Bei der Berechnung der Gleichgewichtsverteilung von  $N_i$  und  $N_t$  muss man berücksichtigen, dass eine Haftstelle oder ein Zwischengitterplatz entweder unbesetzt oder von genau einem Wasserstoffatom besetzt ist. Damit ist die Zahl  $W_i$  der Möglichkeiten,  $N_i$  Wasserstoffatome auf  $N_i^0$  Zwischengitterplätze zu verteilen, gegeben mit:

$$W_i = \frac{N_i^0!}{N_i!(N_i^0 - N_i)!}. \quad (4.2.1)$$

Analog ist die Zahl  $W_t$  der Möglichkeiten,  $N_t$  Wasserstoffatome auf  $N_t^0$  Haftstellen zu verteilen, gegeben mit:

$$W_t = \frac{N_t^0!}{N_t!(N_t^0 - N_t)!}. \quad (4.2.2)$$

Da jede Verteilung von Wasserstoff im Zwischengitter mit jeder Verteilung von Wasserstoff an Haftstellen kombiniert werden kann, ist die Zahl  $W$  der Möglichkeiten  $N$  Wasserstoffatome auf  $N_i^0$  Zwischengitterplätze und  $N_t^0$  Haftstellen zu verteilen gleich:

$$W = W_i \cdot W_t \quad (4.2.3)$$

Im Gleichgewicht stellen sich  $N_i$  und  $N_t$  so ein, dass  $W$  maximal ist und die Nebenbedingungen  $N = N_t + N_i$  (konstante Teilchenzahl) und  $E_{ges} = N_i \cdot e_i + N_t \cdot e_t$  (konstante Gesamtenergie  $E_{ges}$ ) erfüllt sind. Das Variationsproblem führt auf die bekannte Fermi-Dirac-Verteilung (Lehrbücher der Thermodynamik, z.B. [Bec66]):

$$N_i = \frac{N_i^0}{1 + \exp\left(\frac{e_i - \mu}{kT}\right)}, \quad (4.2.4)$$

$$N_t = \frac{N_t^0}{1 + \exp\left(\frac{e_t - \mu}{kT}\right)}. \quad (4.2.5)$$

Dabei ist  $\mu$  das chemische Potential des Wasserstoffs, das formal als Lagrangefaktor des Variationsproblems eingeführt wird. Normiert man die Teilchenzahlen auf die Anzahl der zur Verfügung stehenden Plätze  $N_i^0 + N_t^0$  ergibt sich mit

$$c_i^0 = \frac{N_i^0}{N_i^0 + N_t^0}, \quad c_t^0 = \frac{N_t^0}{N_i^0 + N_t^0}, \quad c_i = \frac{N_i}{N_i^0 + N_t^0}, \quad c_t = \frac{N_t}{N_i^0 + N_t^0} \quad (4.2.6)$$

für die relative Gesamtkonzentration  $c$  unter Berücksichtigung der Normierungsbedingung  $c_i^0 + c_t^0 = 1$ :

$$c = c_t + c_i = \frac{c_i^0}{1 + \exp\left(\frac{e_t - \mu}{kT}\right)} + \frac{1 - c_i^0}{1 + \exp\left(\frac{e_i - \mu}{kT}\right)}. \quad (4.2.7)$$

Die relative Gesamtkonzentration ist eine Zahl zwischen 0 und 1. Dabei bedeutet  $c = 0$ , dass sich gar kein Wasserstoff im Festkörper befindet,  $c = 1$  bedeutet, dass jede Haftstelle und jeder Zwischengitterplatz mit einem Wasserstoffatom besetzt ist. Gleichung 4.2.7 ist eine Bestimmungsgleichung für das chemische Potential. Bringt man eine bestimmte Konzentration  $c$  von Wasserstoff in den Festkörper mit der Haftstellenkonzentration  $c_i^0$  und der Konzentration  $1 - c_i^0$  an Zwischengitterplätzen, dann stellt sich das chemische Potential so ein, dass Gleichung 4.2.7 erfüllt ist.

Gleichung 4.2.7 kann man aus einem allgemeinen Ansatz ableiten. Dazu betrachtet man einen Festkörper, der in einem Intervall der Energie  $de$  eine bestimmte Anzahl von Teilchen  $n(e)de$  aufnehmen kann.  $n(e)$  ist die Zustandsdichte, die die Anzahl der Zustände angibt, die bei einer Energie  $e$  für die Teilchen zur Verfügung stehen. Im vorliegenden Fall sind die Teilchen Wasserstoffatome und die Zustände sind Plätze im Zwischengitter mit der Energie  $e_i$  oder Haftstellen mit der Energie  $e_t$ . Wenn jeder Zustand im Festkörper nur mit einem Teilchen besetzt werden kann, ergibt sich die Gesamtkonzentration  $c$  dieser Teilchen bei der Temperatur  $T$  mit Hilfe der Fermi-Funktion zu

$$c = \int_{-\infty}^{+\infty} f(e, T) n(e) de. \quad (4.2.8)$$

Die Fermi-Funktion ist gegeben durch

$$f(e, T) = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{e - \mu}{kT}\right)}.$$

Dabei ist  $\mu$  das chemische Potential dieser Teilchen. Die Fermi-Funktion bestimmt die Verteilung dieser Teilchen im thermischen Gleichgewicht mit der Nebenbedingung, dass jeder Zustand nur mit einem Teilchen besetzt werden kann.

Die Situation, die in Bild 4.2.1 dargestellt ist, kann man mit der Zustandsdichte

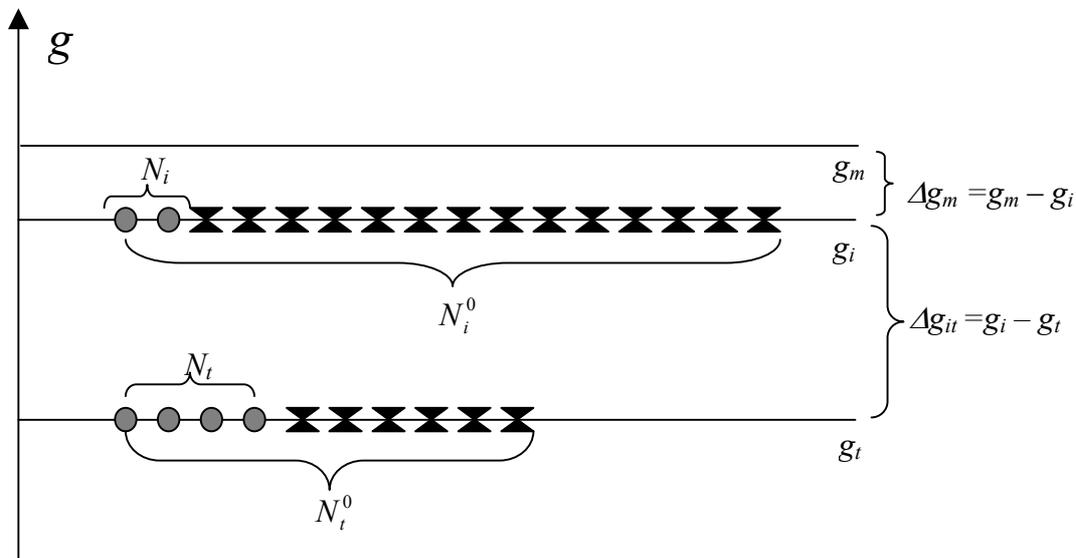
$$n(e) = c_i^0 \delta(e_t - e) + (1 - c_i^0) \delta(e_i - e) \quad (4.2.9)$$

beschreiben. Dabei ist  $\delta(e)$  die Diracsche  $\delta$ -Funktion. Mit dieser Zustandsdichte und der Fermi-Funktion liefert Gleichung 4.2.8 unmittelbar Gleichung 4.2.7.

Für einen Festkörper mit einer beliebigen Verteilung von Haftstellen stellt Gleichung 4.2.8 eine Bestimmungsgleichung für das chemische Potential dar, die für einen Festkörper mit nur einem Typ von Haftstellen, wie er in Bild 4.2.1 dargestellt ist, auf Gleichung 4.2.7 führt.

Die bisherige Betrachtung geht von einem „eingefrorenen“ Potential für die Wasserstoffatome aus. Springt ein Wasserstoffatom von einem Zwischengitterplatz auf einen anderen, dann ändert sich die Positionen der Nachbaratome und damit der Potentialverlauf. Diese Änderung kann man, wie im vorherigen Abschnitt, berücksichtigen, wenn man in den Gleichungen

4.2.4, 4.2.5, 4.2.7 und 4.2.8 die Energie  $e_i$  bzw.  $e_t$  des Wasserstoffatoms durch dessen freie Enthalpie  $g_i$  bzw.  $g_t$  ersetzt (Bild 4.2.2).



**Bild 4.2.2:** Die Energien von Bild 4.2.1 sind durch freie Enthalpien ersetzt.

Betrachtet man die gesamte freie Enthalpie  $G$  des Wasserstoffs im Festkörper, dann kann man die Gleichungen 4.2.4 und 4.2.5 ableiten und das chemische Potential, das formal als Lagrangefaktor des Variationsproblems eingeführt wurde, physiko-chemisch deuten:

$$G = G_0 + N_i g_i + N_t g_t - TS_{konf}.$$

Dabei ist  $N_i$  die Zahl der Wasserstoffatome auf zwischengitterartigen Plätzen mit der freien Enthalpie  $g_i$ ,  $N_t$  die Zahl der an Haftstelle gebundenen Wasserstoffatome mit der freien Enthalpie  $g_t$ ,  $G_0$  ein von  $N_i$  und  $N_t$  unabhängiger Anteil an der freien Enthalpie und  $S_{konf}$  die Konfigurationsentropie. Für die Konfigurationsentropie gilt  $S_{konf} = k \ln W$ .  $W$  ist die oben eingeführte Anzahl der Möglichkeiten,  $N$  Wasserstoffatome auf  $N_i^0$  Zwischengitterplätze und  $N_t^0$  Haftstellen zu verteilen, wobei ein Zwischengitterplatz oder eine Haftstelle jeweils nur mit höchstens einem Wasserstoffatom besetzt wird. Damit kann man das chemische Potential des Wasserstoffs auf Zwischengitterplätzen unter Verwendung der Stirlingschen Formel für  $\ln W$  schreiben:

$$\mu_i = \left( \frac{\partial G}{\partial N_i} \right)_{T,p,N_t} = g_i + kT \ln \frac{N_i}{N_i^0 - N_i}.$$

Analog ergibt sich für das chemische Potential des Wasserstoffs an Haftstellen:

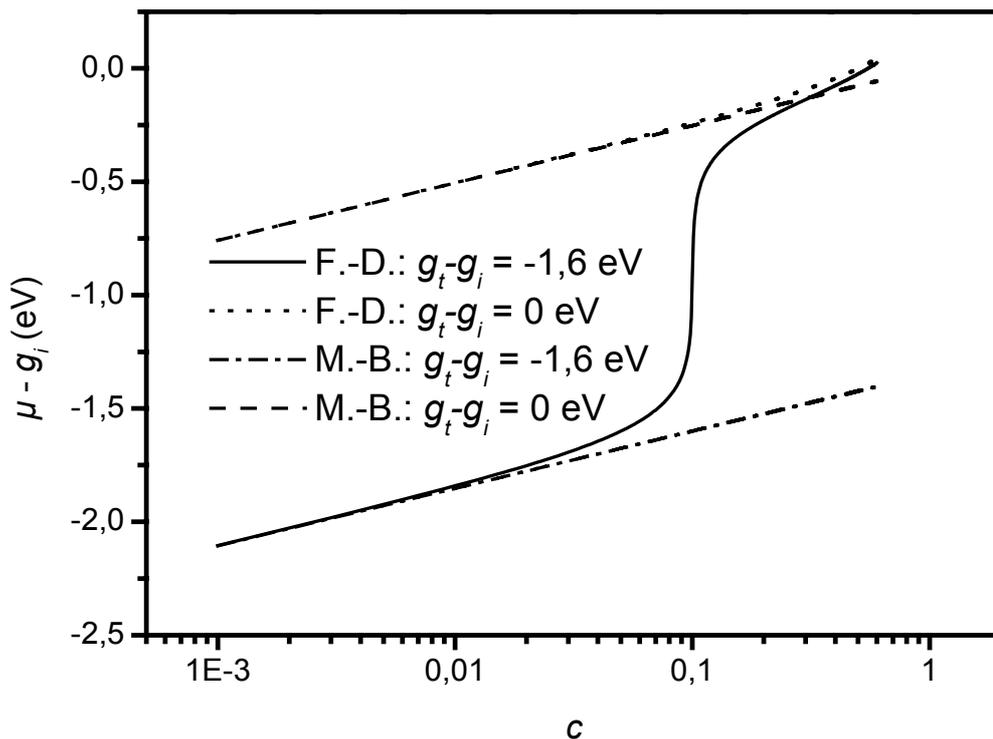
$$\mu_t = \left( \frac{\partial G}{\partial N_t} \right)_{T,p,N_i} = g_t + kT \ln \frac{N_t}{N_t^0 - N_t}.$$

Im thermischen Gleichgewicht ist  $\mu_i = \mu_t = \mu$ . Löst man diese Gleichungen nach  $N_i$  bzw.  $N_t$  auf, erhält man die Gleichungen 4.2.4 und 4.2.5, wobei die Energie  $e_i$  bzw.  $e_t$  durch die freie Enthalpie  $g_i$  bzw.  $g_t$  ersetzt wurde. Gleichung 4.2.7 lautet dann:

$$c = c_t + c_i = \frac{c_t^0}{1 + \exp\left(\frac{g_t - \mu}{kT}\right)} + \frac{1 - c_t^0}{1 + \exp\left(\frac{g_i - \mu}{kT}\right)}. \quad (4.2.10)$$

Gleichung 4.2.10 ist eine quadratische Gleichung für das chemische Potential. Mit der Abkürzung  $y = \exp\left(\frac{g_i - g_t}{kT}\right)$  ergibt sich [Kir82]\*:

$$\mu - g_i = kT \ln(c) - kT \ln \left[ \frac{1}{2} (1 - c - c_t^0 - yc + yc_t^0) + \sqrt{\frac{1}{4} (1 - c - c_t^0 - yc + yc_t^0)^2 - c(c-1)y} \right]. \quad (4.2.11)$$



**Bild 4.2.2:** Das chemische Potential  $\mu$  im Konzentrationsbereich von 0,001 bis 0,6 für eine relative Haftstellenkonzentration  $c_t^0 = 0,1$  und  $g_t - g_i = -1,6$  eV bei einer Temperatur von 1000 °C.

Das chemische Potential hängt bei einer gegebenen Temperatur von der relativen Haftstellenkonzentration  $c_t^0$  und der Differenz der freien Enthalpie  $g_i - g_t$  ab. In Bild 4.2.2 ist

\* In [Kir82] wird  $g_i$  als Nullpunkt für die freie Enthalpie gewählt und taucht in der Formel nicht auf.

der Verlauf von  $\mu - g_i$  nach Gleichung 4.2.11 für  $g_i - g_t = 1,6$  eV und  $c_i^0 = 0,1$  dargestellt. Zum Vergleich ist für die gleichen Parameter das chemische Potential  $\mu_{MB}$  eingezeichnet, das man für eine Maxwell-Boltzmann-Verteilung erhält (durch Weglassen der 1 in den Nennern von Gleichung 4.2.10):

$$\mu_{MB} - g_i = kT \ln(c) - kT \ln\left(c_i^0 \exp\left(\frac{g_i - g_t}{kT}\right) + 1 - c_i^0\right).$$

Wenn sich Haftstellen und Zwischengitterplätze nicht mehr unterscheiden ( $g_i - g_t = 0$ ) erhält man aus Gleichung 4.2.11 für die Fermi-Dirac-Verteilung:

$$\mu - g_i = kT \ln \frac{c}{1 - c},$$

Für die Maxwell-Boltzmann-Verteilung ergibt sich:

$$\mu_{MB} - g_i = kT \ln(c).$$

Die Forderung, dass eine Haftstelle bzw. ein Zwischengitterplatz höchstens von einem Wasserstoffatom besetzt werden kann, führt auf die Fermi-Dirac-Verteilung (Gleichung 4.2.10) für den Wasserstoff. Bild 4.2.2 zeigt, wie sich diese Forderung auf das chemische Potential auswirkt. Für verdünnte Systeme, bei denen die Konzentration des Wasserstoffs kleiner als die Konzentration der Haftstellen ist, sind die chemischen Potentiale für die Maxwell-Boltzmann-Verteilung und die Fermi-Dirac-Verteilung nahezu identisch. Erst wenn die Wasserstoffkonzentration die Konzentration der Haftstellen erreicht, steigt das chemische Potential bei der Fermi-Dirac-Verteilung im Vergleich zur Maxwell-Boltzmann-Verteilung drastisch an. Bei einem Festkörper ohne Haftstelle ( $g_i - g_t = 0$ ) liefern beide Verteilungen praktisch das gleiche chemische Potential. Unterschiede treten erst bei hohen Konzentrationen nahe  $c = 1$  auf.

## 4.2.2 Tracerdiffusion und effektiver Diffusionskoeffizient

Der Wasserstoff im Festkörper ist gemäß Gleichung 4.2.10 auf Zwischengitterplätze und auf Haftstellen verteilt. Bringt man durch Gasaustausch Deuterium als Tracer ein, dann ist die Deuteriumkonzentration auf einem Platz des Typs  $k$  gegeben durch [Kir85]:

$$d_k = \frac{d}{c} c_k = \frac{d}{c} \frac{c_k^0}{1 + \exp\left(\frac{g_k - \mu}{kT}\right)}. \quad (4.2.12)$$

Dabei ist  $d$  die Gesamtkonzentration des Deuteriums und  $c$  die Gesamtkonzentration des Wasserstoffs. Der Index  $k$  steht für  $i$  oder  $t$ , je nachdem, ob das Deuteriumatom sich auf einem Zwischengitterplatz oder an einer Haftstelle befindet. Es wird angenommen, dass die freie Enthalpie für Wasserstoff und Deuterium gleich ist.

Ein Deuteriumatom kann nun von einem Zwischengitterplatz auf einen Zwischengitterplatz, von einem Zwischengitterplatz in eine Haftstelle, von einer Haftstelle auf einen Zwischengitterplatz oder von einer Haftstelle in eine Haftstelle springen. Die

Teilchenstromdichte  $j$  für die  $x$ -Richtung ist die Differenz der Sprünge in die positive und die negative  $x$ -Richtung [Kir82]:

$$j = f \sum_k \sum_j (\Gamma_{jk} d_j|_x - \Gamma_{jk} d_j|_{x+l}) \quad (4.2.13)$$

Dabei ist  $f$  ein Geometriefaktor und  $l$  die Sprungweite (siehe auch Anhang A1). Die Indices  $k$  und  $j$  durchlaufen jeweils die Werte  $i$  und  $t$  für die Zwischengitterplätze und die Haftstellen, so dass die Doppelsumme aus vier Summanden besteht. Die senkrechten Striche in Gleichung 4.2.13 bedeuten „an der Stelle  $x$ “ bzw. an der Stelle „ $x + l$ “.

Für die Sprungfrequenzen  $\Gamma_{jk}$  werden vier Fälle unterschieden. Für einen Sprung von einem Zwischengitterplatz auf einen Zwischengitterplatz gilt:

$$\Gamma_{ii} = \nu_0^z (c_i^0 - c_i) \exp\left(\frac{g_i - g_m}{kT}\right).$$

Dabei ist  $c_i^0 - c_i$  die Konzentration der Zwischengitterplätze, die nicht durch ein Wasserstoffatom oder ein Deuteriumatom besetzt sind. Das bedeutet, dass  $c_i$  die Gesamtkonzentration von Wasserstoff auf Zwischengitterplätzen ist, also normaler Wasserstoff plus Deuterium. Dieser Faktor trägt dem Umstand Rechnung, dass ein Sprung nur auf einen Platz erfolgen kann, der nicht von einem Wasserstoffatom besetzt ist. Die anderen Faktoren bedeuten:  $\nu_0^z$  ist die Anlauffrequenzfrequenz (siehe Anhang A1),  $g_i$  ist die freie Enthalpie des Deuteriumatoms auf einem Zwischengitterplatz und  $g_m$  ist die freie Enthalpie des Potentialbergs, der bei der Zwischengitterdiffusion übersprungen wird. Analog gilt für einen Sprung von einem Zwischengitterplatz in eine Haftstelle

$$\Gamma_{it} = \nu_0^z (c_i^0 - c_i) \exp\left(\frac{g_i - g_m}{kT}\right),$$

von einer Haftstelle auf einen Zwischengitterplatz

$$\Gamma_{ti} = \nu_0^t (c_i^0 - c_i) \exp\left(\frac{g_t - g_m}{kT}\right)$$

und von einer Haftstelle in eine Haftstelle

$$\Gamma_{tt} = \nu_0^t (c_t^0 - c_t) \exp\left(\frac{g_t - g_m}{kT}\right),$$

wobei  $\nu_0^t$  die Anlauffrequenz eines Wasserstoffatoms ist, das an eine Haftstelle gebunden ist (siehe Abschnitt 4.1.1). Um die Stromdichte  $j$  zu berechnen, wird Gleichung 4.2.12 in eine Taylorreihe entwickelt. Es wird vorausgesetzt, dass die Konzentrationen  $c_k^0 - c_k$  zwischen  $x$  und  $x + l$  nicht vom Ort abhängen, die Gesamtkonzentration aus Wasserstoff und Deuterium in diesem Bereich also konstant ist. Die Taylorentwicklung liefert unter dieser Voraussetzung

$$d_j(x+l) \approx d_j(x) + l \frac{\partial d_j(x)}{\partial x}.$$

Damit ist:

$$l\Gamma_{jk}(d_j(x) - d_j(x+l)) = -l\Gamma_{jk}l \frac{\partial d_j(x)}{\partial x} = -l^2\Gamma_{jk} \frac{\partial d_j(x)}{\partial x} = -l^2\Gamma_{jk} \frac{c_j}{c} \frac{\partial d}{\partial x}.$$

Für den letzten Schritt wurde Gleichung (4.2.12) verwendet. Die Anlauffrequenzen  $\nu_0^z$  und  $\nu_0^t$ , die sich aus den jeweiligen Kraftkonstanten ergeben (siehe Abschnitt 4.1.1), liegen sicher in der gleichen Größenordnung und werden von vielen Autoren [Kir82], [Ori70], [Kem93] gleichgesetzt. Mit  $\nu_0^z = \nu_0^t = \nu_0$  kann man unter Verwendung von Gleichung 4.2.12 die Summe in Gleichung 4.2.13 ausführen:

$$j = f \sum_k \sum_j (ld_j\Gamma_{jk}|_x - ld_j\Gamma_{jk}|_{x+l}) = -fl^2\nu_0 \exp\left(-\frac{g_m}{kT}\right) \frac{1}{c} \times \\ \left[ (c_i^0 - c_i)c_i \exp\left(\frac{g_i}{kT}\right) + (c_t^0 - c_t)c_t \exp\left(\frac{g_i}{kT}\right) + (c_i^0 - c_i) \exp\left(\frac{g_t}{kT}\right) c_t + (c_t^0 - c_t) \exp\left(\frac{g_t}{kT}\right) c_t \right] \frac{\partial d}{\partial x}.$$

Mit dem Diffusionskoeffizienten der Zwischengitterdiffusion

$$D_{int} = fl^2\nu_0 \exp\left(\frac{g_i - g_m}{kT}\right) = fl^2\nu_0 \exp\left(-\frac{\Delta g_{mi}}{kT}\right)$$

ergibt sich

$$j = -D_{int} \frac{1}{c} \left[ c_i(c_i^0 - c_i + c_t^0 - c_t) + \exp\left(\frac{g_t - g_i}{kT}\right) c_t(c_i^0 - c_i + c_t^0 - c_t) \right] \frac{\partial d}{\partial x} = \\ = -D_{int} \frac{(1-c)}{c} \left[ c_i + c_t \exp\left(\frac{g_t - g_i}{kT}\right) \right] \frac{\partial d}{\partial x}$$

wegen  $c_i^0 + c_t^0 = 1$  und  $c = c_i + c_t$ .

Mit der Identität

$$(1-c) = c_i^0 + c_t^0 - c_i - c_t = c_i^0 + c_t^0 - \frac{c_i^0}{1 + \exp\left(\frac{g_i - \mu}{kT}\right)} - \frac{c_t^0}{1 + \exp\left(\frac{g_t - \mu}{kT}\right)} = \\ \frac{\exp\left(\frac{g_i - \mu}{kT}\right) c_i^0}{1 + \exp\left(\frac{g_i - \mu}{kT}\right)} + \frac{\exp\left(\frac{g_t - \mu}{kT}\right) c_t^0}{1 + \exp\left(\frac{g_t - \mu}{kT}\right)} = \exp\left(\frac{g_i - \mu}{kT}\right) \left[ c_i + c_t \exp\left(\frac{g_t - g_i}{kT}\right) \right]$$

folgt

$$j = -D_{int} \frac{(1-c)^2}{c} \exp\left(\frac{\mu - g_i}{kT}\right) \frac{\partial d}{\partial x} = -D_{eff} \frac{\partial d}{\partial x},$$

wobei der effektive Diffusionskoeffizient eingeführt wurde:

$$D_{eff} = D_{int} \frac{(1-c)^2}{c} \exp\left(\frac{\mu - g_i}{kT}\right) \quad (4.2.14).$$

### 4.2.3 Die Abhängigkeit des chemischen Potentials von der Konzentration

Zur Diskussion des effektiven Diffusionskoeffizienten wird die Abhängigkeit des chemischen Potentials von der Konzentration des Wasserstoffs und der Konzentration der Haftstellen untersucht. Gleichung 4.2.11 kann man schreiben als

$$\mu - g_i = kT \ln(c) - kT \ln(f(c, c_i^0, y))$$

mit

$$f(c, c_i^0, y) = \frac{1}{2} (1 - c - c_i^0 + y(c_i^0 - c)) + \sqrt{\frac{1}{4} (1 - c - c_i^0 + y(c_i^0 - c))^2 + c(1-c)y}$$

Dabei ist  $y = \exp((g_i - g_t)/kT)$ ,  $c$  ist die relative Gesamtkonzentration des Wasserstoffs und  $c_i^0$  die relative Haftstellenkonzentration. Es werden drei Fälle unterschieden:

- 1):  $c < c_i^0$
- 2):  $c > c_i^0$
- 3):  $c = c_i^0$ .

Zu 1):

Da  $c_i^0 - c \neq 0$  ist, dominiert in  $f(c, c_i^0, y)$  unter der Wurzel der quadratische Term: für  $T = 1000$  K und  $g_i - g_t = 1,6$  eV ist  $y = \exp((g_i - g_t)/kT)$  von der Größenordnung  $10^8$ , während die anderen Größen von der Größenordnung 1 sind. Deshalb kann man den quadratischen Term vor die Wurzel ziehen und die Wurzel entsprechend  $\sqrt{1+x} = 1 + \frac{x}{2} + \dots$  entwickeln:

$$\sqrt{\frac{1}{4} (1 - c - c_i^0 + (c_i^0 - c)y)^2 + c(1-c)y} =$$

$$\frac{1}{2} (1 - c - c_i^0 + (c_i^0 - c)y) \sqrt{1 + \frac{c(1-c)y}{\frac{1}{4} (1 - c - c_i^0 + (c_i^0 - c)y)^2}} =$$

$$\frac{1}{2}(1-c-c_t^0+(c_t^0-c)y)+\frac{1}{2}\frac{c(1-c)y}{\frac{1}{2}(1-c-c_t^0+(c_t^0-c)y)}.$$

Damit ergibt sich

$$f(c, c_t^0, y) =$$

$$\frac{1}{2}(1-c-c_t^0+(c_t^0-c)y)+\frac{1}{2}(1-c-c_t^0+(c_t^0-c)y)+\frac{c(1-c)y}{(1-c-c_t^0+(c_t^0-c)y)} =$$

$$1-c-c_t^0+(c_t^0-c)y+\frac{c(1-c)y}{1-c-c_t^0+(c_t^0-c)y} \approx (c_t^0-c)y.$$

Das „ $\approx$ “ gilt, weil  $y$  der dominierende Faktor ist, solange  $c$  nicht sehr nahe bei  $c_t^0$  liegt. Für  $\mu$  ergibt sich unter dieser Einschränkung:

$$\mu - g_i = kT \ln c - kT \ln((c_t^0 - c)y) = g_t - g_i + kT \ln\left(\frac{c}{c_t^0 - c}\right).$$

Damit kann  $\exp((\mu - g_i)/kT)$  in zwei Anteil aufgespalten werden:

$$\exp\left(\frac{\mu - g_i}{kT}\right) = \exp\left(\frac{g_t - g_i}{kT}\right) \exp\left[\ln\left(\frac{c}{c_t^0 - c}\right)\right] = \frac{c}{c_t^0 - c} \exp\left(-\frac{g_i - g_t}{kT}\right).$$

Der effektiver Diffusionskoeffizient lautet damit:

$$D_{eff} = D_{int} \frac{(1-c)^2}{c_t^0 - c} \exp\left(-\frac{g_i - g_t}{kT}\right) = D_{int,0} \frac{(1-c)^2}{c_t^0 - c_t} \exp\left(\frac{\Delta s_{it}}{k}\right) \exp\left(-\frac{\Delta h_{mi} + \Delta h_{it}}{kT}\right). \quad (4.2.15)$$

$D_{int}$  wurde in  $D_{int,0}$  und einen Exponentialfaktor aufgespalten (siehe Anhang A1). In diesem Konzentrationsbereich erfolgt die durch Haftstellen verzögerte Diffusion mit einer Aktivierungsenthalpie  $\Delta h_{mi} + \Delta h_{it}$ . Die Haftstellen bewirken gegenüber der Zwischengitterdiffusion eine Erhöhung des Vorfaktors, die umgekehrt proportional zur relativen Konzentration der offenen Haftstellen ist, da wegen Gl. 4.2.10 in diesem Bereich  $c \approx c_t$  ist.

Zu 2):

Wenn  $c > c_t^0$  ist, bleibt  $y$  in  $f(c, c_t^0, y)$  der dominierende Faktor, aber  $(c_t^0 - c)y$  wird negativ. Zieht man aber den quadratischen Term aus der Wurzel heraus, muss er positiv gerechnet werden, d. h. mit  $|c_t^0 - c| y$ . Damit ergibt sich:

$$f(c, c_t^0, y) =$$

$$\frac{1}{2}(1-c-c_i^0+(c_i^0-c)y)+\frac{1}{2}(1-c-c_i^0+|c_i^0-c|y)+\frac{c(1-c)y}{(1-c-c_i^0+|c_i^0-c|y)}=$$

$$1-c-c_i^0+\frac{c(1-c)y}{1-c-c_i^0+|c_i^0-c|y}\approx 1-c-c_i^0+\frac{c(1-c)}{|c_i^0-c|}\approx \frac{c(1-c)}{|c_i^0-c|}.$$

Wegen des unterschiedlichen Vorzeichens heben sich die Terme mit dem Faktor  $y$  in den ersten beiden Gliedern weg. Das erste „ $\approx$ “ gilt, weil alle Größen im Bruch gegen  $y$  vernachlässigt werden können und  $y$  gekürzt werden kann, das zweite „ $\approx$ “ gilt für den Fall, dass  $|c_i^0-c| \ll 1$  ist.

Damit ergibt sich für  $\mu$ :

$$\mu - g_i = kT \ln c - kT \ln \left( \frac{c(1-c)}{|c_i^0-c|} \right) = kT \ln \left( \frac{|c_i^0-c|}{1-c} \right).$$

Das bedeutet, dass der temperaturabhängige Anteil in  $\exp((\mu-g_i)/kT)$  verschwindet:

$$\exp\left(\frac{\mu - g_i}{kT}\right) = \frac{|c_i^0 - c|}{1 - c}.$$

Für den effektiven Diffusionskoeffizienten ergibt sich damit:

$$D_{eff} = D_{int} \frac{(1-c)}{c} (c - c_i^0) = D_{int,0} \frac{(1-c)}{c} (c - c_i^0) \exp\left(-\frac{\Delta g_{mi}}{kT}\right). \quad (4.2.16)$$

Wenn die Konzentration  $c$  des Wasserstoffs größer als die Konzentration  $c_i^0$  der Haftstellen ist, ergibt sich demnach die Aktivierungsenergie der Zwischengitterdiffusion, die in  $D_{int}$  steckt. Das chemische Potential trägt nur zum Vorfaktor des effektiven Diffusionskoeffizienten bei.

Zu 3):

Der Fall, dass die Wasserstoffkonzentration genau der Konzentration der Haftstellen entspricht, ist kaum in einem realen System erfüllt. Er wird hier nur der Vollständigkeit halber untersucht. Für  $c = c_i^0$  gilt:

$$f(c, c_i^0, y) = \frac{1}{2}(1-c-c_i^0) + \sqrt{\frac{1}{4}(1-c-c_i^0)^2 + c(c-1)y} \approx \sqrt{c(c-1)y},$$

da  $y$  wieder der dominierende Term ist. Damit wird

$$\mu - g_i = kT \ln c - kT \ln \sqrt{c(1-c)y} = kT \ln \sqrt{\frac{c}{1-c}} + \frac{g_i - g_i}{2},$$

und

$$\exp\left(\frac{\mu - g_i}{kT}\right) = \exp\left(\frac{g_i - g_i}{2kT}\right) \sqrt{\frac{c}{1-c}}.$$

Damit ist der effektive Diffusionskoeffizient

$$D_{eff} = D_{int} \frac{(1-c)^2}{c} \sqrt{\frac{c}{1-c}} \exp\left(-\frac{\Delta g_{it}}{2kT}\right). \quad (4.2.17)$$

### 4.3 Diskussion der effektiven Diffusionskoeffizienten für das System mit Haftstellen eines Typs

Für das System mit Haftstellen eines Typs ergab sich in Abschnitt 4.1 im Fall des lokalen Gleichgewichts ein effektiver Diffusionskoeffizient, der je nach Parametrisierung gemäß Gleichung 4.1.12 bzw. Gleichung 4.1.13 lautet

$$D_{eff} = \frac{v_0^t}{4\pi R_c (C_t^0 - C_t)} \exp\left(\frac{\Delta s_{mi} + \Delta s_{it}}{k}\right) \exp\left(-\frac{\Delta h_{mi} + \Delta h_{it}}{kT}\right) \quad (4.1.12)$$

oder

$$D_{eff} = \frac{D_{int}}{\alpha \frac{v_0^z}{v_0^t} (c_t^0 - c_t)} \exp\left(\frac{\Delta s_{it}}{k}\right) \exp\left(-\frac{\Delta h_{it}}{kT}\right). \quad (4.1.13)$$

In Abschnitt 4.2 wurde für das System mit Haftstellen eines Typs für den Konzentrationsbereich  $c < c_t^0$  der effektive Diffusionskoeffizient (Gleichung 4.2.15) abgeleitet:

$$D_{eff} = D_{int} \frac{(1-c)^2}{c_t^0 - c_t} \exp\left(\frac{\Delta s_{it}}{k}\right) \exp\left(-\frac{\Delta h_{it}}{kT}\right). \quad (4.2.15)$$

Die Formeln 4.1.12 und 4.1.13 sind identisch und gehen durch unterschiedliche Parametrisierung der Senkenstärke  $k$  auseinander hervor. Die Formel 4.2.15 beschreibt das gleiche System (die Energien in Bild 4.1.1 und in Bild 4.2.1 sind identisch) mit einem anderen Ansatz als in Abschnitt 4.1. Als Konsequenz aus den identischen Energien ergeben sich aus den unterschiedlichen Ansätzen die gleichen Aktivierungsenthalpien. Drückt man im Ansatz von Abschnitt 4.1 den effektiven Einfangradius durch die Konzentration der Zwischengitterplätze aus (Gleichung 4.1.13), dann kann man den Vorfaktor mit Gleichung (4.2.15) vergleichen. Aus Gleichung 4.2.15 ergibt sich

$$D_{eff,0} = D_{int,0} \frac{(1-c)^2}{c_t^0 - c_t} \exp\left(\frac{\Delta s_{it}}{k}\right) \approx D_{int,0} \frac{1}{c_t^0 - c_t} \exp\left(\frac{\Delta s_{it}}{k}\right), \quad (4.3.1)$$

da wegen  $c < c_t^0 \ll 1$  gilt:  $(1-c)^2 \approx 1$ .

Aus Gleichung 4.1.13 ergibt sich

$$D_{eff,0} = D_{int,0} \frac{1}{\alpha \frac{v_0^z}{v_0^t} (c_t^0 - c_t)} \exp\left(\frac{\Delta s_{it}}{k}\right). \quad (4.3.2)$$

Der Faktor  $\frac{v_0^z}{v_0^t}$  in Gleichung 4.3.2 rührt daher, dass bei der Ableitung des effektiven

Diffusionskoeffizienten in Abschnitt 4.1 zugelassen wurde, dass die Anlauffrequenzen eines Deuteriumatoms an einer Haftstelle und auf einem Zwischengitterplatz verschieden sein können, während bei der Ableitung des effektiven Diffusionskoeffizienten in Abschnitt 4.2 vorausgesetzt wurde, dass diese Frequenzen gleich sind. In der Literatur [Ori70], [Kir85],

[Kem93] wird  $\nu_0^z = \nu_0^t$  gesetzt, so dass dieser Faktor ungefähr eins ist. Interessant ist der Faktor  $1/\alpha$ , der im wesentlichen den Skalierungsfaktor (Abschnitt 4.1.2) enthält. Wenn der effektive Einfangradius  $R_c$  etwa gleich der Sprungweite  $l$  ist, nimmt auch dieser Faktor den Wert „1“ an.  $R_c > l$  bedeutet anschaulich, dass ein Deuteriumatom auf einem Zwischengitterplatz, dessen Abstand von einer Haftstelle kleiner als  $R_c$  ist, gebunden wird. Umgekehrt bedeutet  $R_c < l$ , dass ein Deuteriumatom an einer Haftstelle zum „freien“ Deuterium zu rechnen ist, da es mit großer Wahrscheinlichkeit nicht gebunden wird. In Abschnitt 4.2 wurde die Konfigurationsentropie  $S$  aus der Zahl der Möglichkeiten berechnet, eine bestimmte Anzahl von Deuteriumatomen auf Zwischengitterplätze und auf Haftstellen zu verteilen. Es wurde davon ausgegangen, dass jede Verteilung auf Zwischengitterplätze mit jeder Verteilung auf Haftstellen kombiniert werden kann. Wenn aber z. B.  $R_c > l$  ist, ist diese Voraussetzung nicht streng erfüllt. Man kann den Faktor  $1/\alpha$  also zur Konfigurationsentropie rechnen.

Bei der Ableitung in Abschnitt 4.1 wurde  $\frac{k}{\nu}(C_i^0 - C_i) \gg 1$  vorausgesetzt. Nur verdünnte Systeme ( $C_i^0 - C_i \gg 0$ ) und hohe Aktivierungsenthalpien ( $\nu \ll 1$ ) führen zu Fickscher Diffusion und den effektiven Diffusionskoeffizienten von Gleichung 4.1.12 bzw. 4.1.13. Bei der Ableitung in Abschnitt 4.2 zeigt sich, dass die Ansätze für die Sprungfrequenzen und die Konfigurationsentropie Vereinfachungen darstellen. Der Vergleich der beiden Ansätze in Abschnitt 4.1 und 4.2 zeigt, dass der effektive Diffusionskoeffizient für ein System, das durch einen Potentialverlauf wie in Bild 4.1.1 oder 4.2.1 beschrieben werden kann, auf die Form

$$D_{eff} = D_{eff,0} \exp\left(-\frac{\Delta h}{kT}\right)$$

gebracht werden kann.

Der Vorfaktor des effektiven Diffusionskoeffizienten kann geschrieben werden als:

$$D_{eff,0} = D_{int,0} \exp\left(\frac{\Delta S_{vib}}{k}\right) \exp\left(\frac{\Delta S_{konf}}{k}\right), \quad (4.3.3)$$

mit der Vibrationsentropie

$$\Delta S_{vib} = \Delta S_{it} + k \ln \frac{\nu_0^t}{\nu_0^z}$$

und der Konfigurationsentropie

$$\Delta S_{konf} = -k \ln(c_i^0 - c_i) - k \ln \alpha .$$

Für  $\nu_0^z = \nu_0^t$  und  $\alpha = 1$  sind die Ausdrücke für den effektiven Diffusionskoeffizienten, die mit den Ansätzen in Abschnitt 4.1 und Abschnitt 4.2 abgeleitet werden können, identisch.



## 5. Ergebnisse

In Abschnitt 5.1 werden verschiedene Randbedingungen für die Lösung der Diffusionsgleichung (Abschnitt 4.1) diskutiert. In den Abschnitten 5.2 bis 5.9 werden die SIMS-Profile der in dieser Arbeit untersuchten Systeme ausgewertet. Die Abschnitte sind so aufgebaut, dass zuerst Profile von unbehandelten Proben und von Proben, die in Wasserstoffatmosphäre (aber nicht in Deuteriumatmosphäre) geglüht wurden, gezeigt werden. Aus den Profilen der unbehandelten Proben bekommt man Informationen über molekularen Wasserstoff, der in Poren vorhanden ist und durch  $^1\text{H}_2^+$ -Ionen die Deuteriumprofile überlagert (siehe Abschnitt 3.3). Aus Proben, die in Wasserstoffatmosphäre geglüht wurden, erhält man Aufschluss, ob es sich bei der Wasserstoffdiffusion um chemische Diffusion oder um Tracerdiffusion handelt. Bei der Tracerdiffusion ändert sich die Wasserstoffkonzentration nicht, während bei der chemischen Diffusion Wasserstoff ein- oder ausgelagert wird. Danach werden die Profile von Proben gezeigt, die für verschiedene Temperaturen und verschiedene Zeiten in Deuteriumatmosphäre geglüht wurden. Daran wird diskutiert, ob diese Profile Lösungen der in Abschnitt 4.1 abgeleiteten Diffusionsgleichung für die effektive Diffusion sind. Anschließend werden die Diffusionskoeffizienten, die durch Kurvenanpassung bestimmt wurden, in einem Arrheniusdiagramm dargestellt.

### 5.1 Vorbemerkung zur Kurvenanpassung

Aus den gemessenen Profilen werden die Diffusionskoeffizienten durch Kurvenanpassung bestimmt. Die Funktionen, die bei der Kurvenanpassung verwendet werden, sind dabei Lösungen der Diffusionsgleichung für bestimmte Randbedingungen. Im folgenden werden die Voraussetzungen und die Besonderheiten, die bei einem haftstellenverzögerten Diffusionsmechanismus für die Randbedingungen beim Gasaustausch gelten, beschrieben. Gemessen wurden die Profile des Wasserstoffs und des Deuteriums. Die Tracerkonzentration  $c(x,t)$  ist durch das Verhältnis aus Deuterium und Deuterium plus Wasserstoff gegeben (normierte Deuteriumkonzentration). In einer Dimension, der x-Richtung, lautet die Diffusionsgleichung für den Tracer mit der Konzentration  $c(x,t)$ :

$$\frac{\partial c(x,t)}{\partial t} = D_{\text{eff}} \frac{\partial^2 c(x,t)}{\partial x^2}. \quad (5.1.1)$$

#### 5.1.1 Konstante Oberflächenkonzentration

Durch die Glühung in Traceratmosphäre herrscht an der Probenoberfläche ( $x = 0$ ) die konstante Tracerkonzentration  $c_s$ . D.h., dass ein Traceratom, das von der Oberfläche in die Probe eindringt, sofort durch ein Traceratom aus dem Gasraum ersetzt wird. Zum Zeitpunkt  $t = 0$  ist die Konzentration des Tracers in der Probe gleich einer Untergrundkonzentration  $c_b$ . Wenn die Probe Wasserstoff enthält, ist  $c_b$  gleich dem natürlichen Untergrund an Deuterium. Mathematisch kann man diese Randbedingungen so formulieren:

$$c(x > 0, t = 0) = c_b, \quad (5.1.2)$$

$$c(x = 0, t \geq 0) = c_s. \quad (5.1.3)$$

Für die Randbedingungen (5.1.2) und (5.1.3) hat die Differentialgleichung (5.1.1) die Lösung [Cra75]:

$$\frac{c(x, t) - c_b}{c_s - c_b} = \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{D_{\text{eff}}t}}\right). \quad (5.1.4)$$

Dabei ist  $\operatorname{erfc}(z)$  die komplementäre Fehlerfunktion, die durch das Gaußsche Fehlerintegral definiert ist:

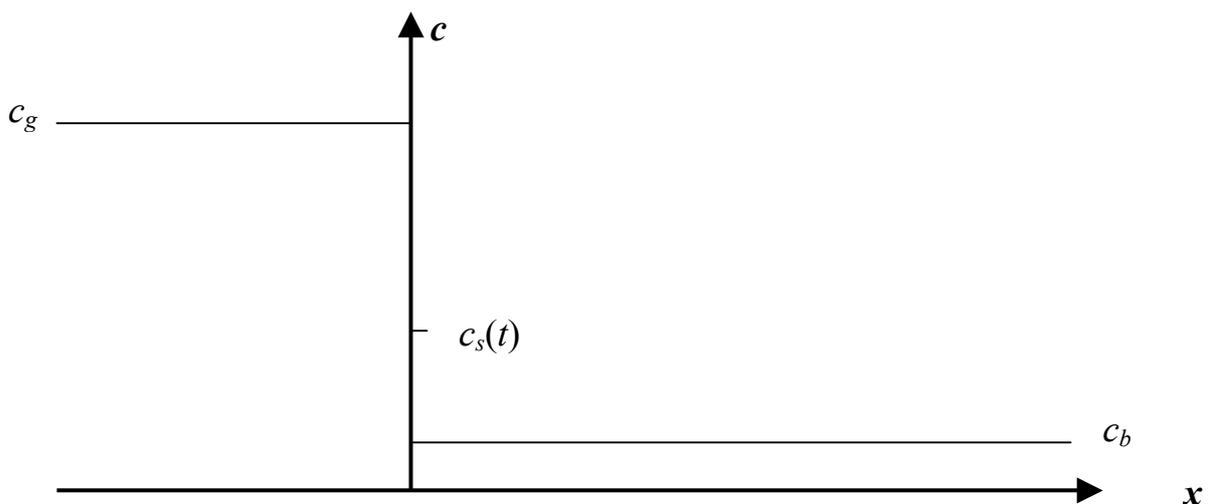
$$\operatorname{erfc}(z) = 1 - \operatorname{erf}(z),$$

$$\operatorname{erf}(z) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^z \exp(-\eta^2) d\eta.$$

Wenn  $c_b$  durch das bekannte natürliche Isotopenverhältnis gegeben ist, enthält die Funktion in (5.1.4) zwei unabhängige Fitparameter: den gesuchten Diffusionskoeffizienten  $D_{\text{eff}}$  und die Oberflächenkonzentration  $c_s$ .

## 5.1.2 Oberflächenaustauschkoeffizient $K$

Die Probenoberfläche behindert das Eindringen des Tracers in die Probe. Wird die Probe in einer Traceratmosphäre mit der Konzentration  $c_g$  geblüht, dann stellt sich an der Oberfläche der Probe ( $x = 0$ ) eine Tracerkonzentration  $c_s$  ein, die jetzt von der Glühzeit abhängt. Für große Glühzeiten wird  $c_s$  gleich  $c_g$ . Die Situation ist in Bild 5.1.1 dargestellt.



**Bild 5.1.1:** Schematische Darstellung eines unendlich ausgedehnten Gasraums ( $x < 0$ ) und einer unendlich ausgedehnten Probe ( $x > 0$ ) für eine Dimension.

In einem unendlich ausgedehnten Gebiet ( $x < 0$ ) sei die Konzentration  $c_g$  des Tracers (Deuterium) zeitlich und räumlich konstant. In der Probe ( $x > 0$ ) sei die Konzentration zum Zeitpunkt  $t = 0$  gleich einer konstanten Untergrundkonzentration  $c_b$ . Wenn das Eindringen des Tracers in die Probe durch eine Reaktion erster Ordnung beschrieben werden kann, ist die Stromdichte für den Tracer, der in die Probe hineinströmt, gegeben durch:

$$j = K(c_g - c_s).$$

Dabei ist  $c_s$  die Konzentration des Tracers an der Oberfläche ( $x = 0$ ) zu irgend einem Zeitpunkt.  $K$  ist der Oberflächenaustauschkoeffizient. Diese Stromdichte muss gleich der durch den Konzentrationsgradienten verursachten Diffusionsstromdichte sein:

$$j = -D_{eff} \frac{\partial c(x,t)}{\partial x} \Big|_{x=0}.$$

Dabei ist  $D_{eff}$  der Diffusionskoeffizient, der für den Transport des Tracers in die Probe verantwortlich ist. Damit lauten die Randbedingungen:

$$c(x > 0, t = 0) = c_b, \tag{5.1.5}$$

$$-D_{eff} \frac{\partial c(x,t)}{\partial x} \Big|_{x=0} = K(c_g - c_s). \tag{5.1.6}$$

Für die Randbedingungen (5.1.5) und (5.1.6) hat die Differentialgleichung (5.1.1) die Lösung [Cra75]:

$$\frac{c(x,t) - c_b}{c_g - c_b} = \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{D_{eff}t}}\right) - \exp\left(\frac{Kx}{D_{eff}} + \frac{K^2t}{D_{eff}}\right) \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{D_{eff}t}} + \frac{K\sqrt{D_{eff}t}}{D_{eff}}\right). \tag{5.1.7}$$

Geht man wieder von einem bekannten Untergrundverhältnis  $c_b$  aus, dann enthält (5.1.7) die Parameter  $D_{eff}$ ,  $K$  und  $c_g$ , von denen aber nur zwei unabhängig sind. Die Konzentration im Gasraum  $c_g$  ist hier eine Konstante, die z.B. auf den Wert 1 festgesetzt wird. Die Konzentration an der Oberfläche  $c_s$  kommt in (5.1.7) nicht mehr vor. Der Wert, den die Funktion  $c(x,t)$  an der Stelle  $x = 0$  hat, wird durch den Oberflächenaustauschkoeffizienten  $K$  festgelegt.

### 5.1.3 Austausch zwischen zwei Transportpfaden

Die Grundlinien der normierten Deuteriumprofile liegen bei den meisten Systemen, die in der vorliegenden Arbeit untersucht wurden, weit über dem natürlichen Isotopenverhältnis von  $1,5 \times 10^{-4}$ . Das kann man erklären, wenn man annimmt, dass es für das Deuterium zwei Transportpfade gibt. Ein langsamer Transportpfad ist eine kondensierten Phase, in der die Diffusion durch Haftstellen verzögert wird. Ein schneller Transportpfad ist die Diffusion über kleine Hohlräume, sogenannte „voids“, oder die Diffusion durch eine kondensierte Phase, die keine Haftstellen aufweist. Ein Austausch von Deuterium zwischen diesen Transportpfaden

führt zu einer zeit- und temperaturabhängigen Anhebung der Grundlinie in den normierten Profilen. Eine ähnliche Beobachtung macht man bei der Diffusion von  $^{18}\text{O}$  durch  $\text{SiO}_2$ -Filme auf einem Si-Substrat [Caw88], [Kal91]. In diesem Fall ist der schnelle Transportpfad die Diffusion über das Zwischengitter und der langsame Transportpfad die Diffusion über das Sauerstoffgitter. Um den Ansatz von Cawley [Caw88] und Kalen [Kal91] auf die Deuteriumdiffusion zu übertragen, werden im folgenden der schnelle und der langsame Transportpfad als Teilsystem 1 und Teilsystem 2 bezeichnet.

Setzt man den Austausch von Tracer zwischen diesen Systemen proportional zur Differenz der Konzentrationen an, dann kann man die simultane Diffusion über den schnellen Transportpfad des Teilsystems 1 und dem langsamen Transportpfad über das Teilsystem 2 für den eindimensionalen Fall durch folgenden Ansatz beschreiben:

$$\frac{\partial c_1(x,t)}{\partial t} = D_1 \frac{\partial^2 c_1(x,t)}{\partial x^2} - \beta(c_1 - c_2), \quad (5.1.3)$$

$$\frac{\partial c_2(x,t)}{\partial t} = D_2 \frac{\partial^2 c_2(x,t)}{\partial x^2} - \beta(c_2 - c_1). \quad (5.1.4)$$

Dabei sind  $c_1$  und  $c_2$  die Konzentrationen des Tracers im Teilsystem 1 und 2,  $D_1$  und  $D_2$  sind die als konstant angenommenen Diffusionskoeffizienten im Teilsystem 1 und 2 und  $\beta$  ist der Austauschkoefizient.

Das System der gekoppelten Differentialgleichungen (5.1.3) und (5.1.4) kann man vereinfachen, wenn man annimmt, dass die Diffusion im Teilsystem 1 so schnell ist, dass der Konzentrationsgradient verschwindet und die Konzentration gleich der Konzentration an der Oberfläche  $c_s$  ist. Für die Diffusion im Teilsystem 2 kann man dann folgende Randbedingungen formulieren:

$$c_2(x > 0, t = 0) = c_b, \quad (5.1.8)$$

$$c_2(x = 0, t \geq 0) = c_s, \quad (5.1.9)$$

$$-D_2 \left. \frac{\partial c_2(x,t)}{\partial x} \right|_{x=0} = K(c_g - c_s), \quad (5.1.10)$$

$$\left. \frac{\partial c_2}{\partial t} \right|_{x=\infty} = -\beta(c_2(x = \infty, t) - c_s). \quad (5.1.11)$$

Dabei ist  $c_b$  der Untergrund an Tracer. Bedingung (5.1.11) bedeutet, dass der Austausch zwischen den beiden Systemen an einer Stelle weit von der Oberfläche ( $x = \infty$ ) zu einer zeitabhängigen Untergrundkonzentration führt. Die Bedingungen (5.1.9) und (5.1.10) beschreiben den Austausch an der Oberfläche. Sie sind alternativ und entsprechen den Bedingungen (5.1.3) bzw. (5.1.6), je nachdem, ob man von einer konstanten Oberflächenkonzentration ausgeht, oder ob man das Eindringen des Tracers durch die Oberfläche mit einem Oberflächenaustauschkoefizienten  $K$  beschreibt. Für jede Randbedingung hat Gleichung 5.1.4 eine entsprechende Lösung. Mit der Randbedingungen (5.1.9) ergibt sich [Kal91]:

$$\frac{c(x,t) - c_b}{(c_s - c_b)} = \exp(-\beta t) \left( \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) - 1 \right) + 1. \quad (5.1.12)$$

Für (5.1.10) ergibt sich [Caw88]:

$$\frac{c(x,t) - c_b}{c_s - c_b} = \exp(-\beta t) \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) - \exp(-\beta t) \exp\left(\frac{Kx}{D} + \frac{K^2 t}{D}\right) \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}} + \frac{K\sqrt{Dt}}{D}\right) - \exp(-\beta t) + 1 \quad (5.1.13)$$

In (5.1.12) und (5.1.13) wurde der Index 2 auf den linken Seiten der Gleichungen und am Diffusionskoeffizienten weggelassen. Die Funktionen enthalten drei unabhängige Fitparameter. Neben dem Diffusionskoeffizienten  $D$  und der Oberflächenkonzentration  $c_s$  bzw. dem Oberflächenaustauschkoeffizienten  $K$  wird die zeit- und temperaturabhängige Grundlinie durch den Austauschkoefizienten  $\beta$  der Teilsysteme 1 und 2 beschrieben.

In den oben zitierten Arbeiten [Caw88] und [Kal91] erfolgt der Austausch zwischen dem Sauerstoffgitter und dem Zwischengitter. Der Austausch zwischen den zwei Transportpfaden findet also auf einer atomaren Skala statt. Die in dieser Arbeit untersuchten Keramiken bestehen aus räumlich getrennten Anteilen unterschiedlicher Zusammensetzung, zwischen denen sich kleine Hohlräume befinden (siehe Bild 2.4 in Abschnitt 2.5). Die Größe dieser Bereiche beträgt etwa ein Nanometer [Hau04]. Die Anwendung von (5.1.12) oder (5.1.13) stellt also eine Näherung dar.

#### 5.1.4 Überlagerung mehrerer Profile

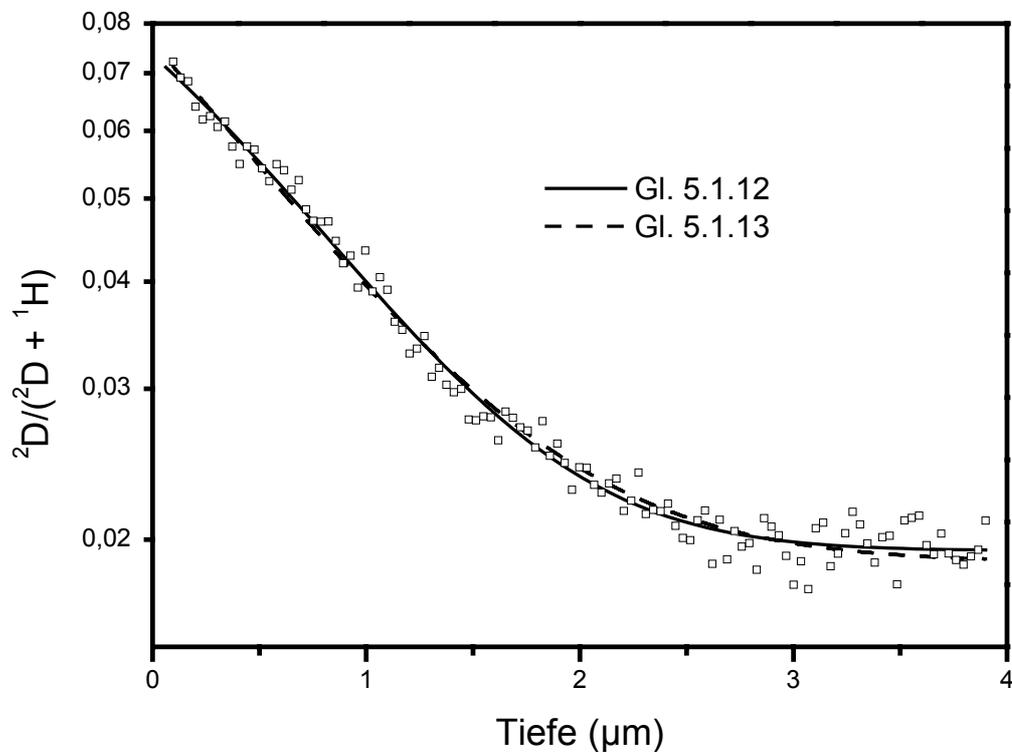
Eine andere Situation ergibt sich dann, wenn der Tracer unabhängig über mehrere Phasen diffundieren kann. Eine Phase ist ein Bereich einheitlicher chemische Zusammensetzung. Wenn Deuterium parallel über die Phasen „A“, „B“ usw. diffundiert und die Deuteriumkonzentration in diesen Phasen ungefähr gleich groß ist, registriert man bei einer SIMS-Messung eine Überlagerung aus mehreren Teilprofilen. Wenn für die Diffusion über eine Phase die Diffusionsgleichung (5.1.1) mit den Randbedingungen (5.1.2) und (5.1.3) gilt, entspricht das Profil einer komplementären Fehlerfunktion. Das gemessene SIMS-Profil ist dann eine Superposition von mehreren komplementären Fehlerfunktionen. Auch dieser Ansatz ist eine Näherung. Er vernachlässigt den Austausch zwischen den Phasen.

#### 5.1.5 Diskussion

Für die reine Zwischengitterdiffusion entsprechen (5.1.6) bzw. (5.1.10) den Randbedingungen für die Tracerdeposition durch Gasaustausch. Der Oberflächenaustauschkoeffizient  $K$  beschreibt den Austausch durch die Oberfläche zwischen dem Gasraum und dem Deuterium im Zwischengitter. Bei der haftstellenverzögerten Diffusion setzt sich die Deuteriumkonzentration aber aus der Konzentration des im Zwischengitter gelösten freien Deuteriums und der Konzentration des an Haftstellen gebundenen Deuteriums zusammen. Die Deuteriumkonzentration an der Oberfläche ist demnach das Resultat eines komplizierteren Austauschs. Zudem geht über die Normierung neben der Konzentration des freien und des an

Haftstellen gebunden Wasserstoffs auch noch die Konzentration des tiefgebundenen Wasserstoffs\* ein. Dadurch wird die normierte Konzentration an der Oberfläche auch bei langen Glühzeiten nicht den Wert 1 erreichen. Verwendet man also die Funktionen (5.1.7) oder (5.1.13) bei der Kurvenanpassung, dann ist  $K$  lediglich ein Fitparameter, der physikalisch nicht als Oberflächenaustauschkoeffizient interpretiert werden kann.

Da die Grundlinie in den meisten Profilen, die in der vorliegenden Arbeit gemessen wurden, gegenüber dem natürlichen Isotopenverhältnis stark überhöht ist, muss von einem Austausch zwischen einem schnellen und einem langsamen Diffusionspfad ausgegangen werden. Damit sind bei der Kurvenanpassung drei Parameter erforderlich: ein Diffusionskoeffizient, ein Parameter der die Konzentration an der Oberfläche beschreibt und ein Parameter, der die Grundlinie beschreibt. Die Funktionen (5.1.12) und (5.1.13) unterscheiden sich hauptsächlich durch die Parametrisierung der Konzentration an der Oberfläche, während der Verlauf der Funktionen praktisch nicht zu unterscheiden ist (Bild 5.1.1).



**Bild 5.1.1:** Normiertes Deuteriumprofil einer T2/1K-Probe (Glühtemperatur 1100 °C. Glühzeit eine halbe Stunde), an das die Funktion 5.1.12 (durchgezogene Linie) und die Funktion 5.1.13 (gestrichelte Linie) angepasst wurden.

In der vorliegenden Arbeit wurde deshalb folgende Fitfunktion verwendet:

$$c(x, t) = c_s \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{D_{\text{eff}}t}}\right) + c_0.$$

\* Wasserstoff vom Typ (c) in Anhang A2.

Wie die obigen Ausführungen zeigen, sind die Konzentrationen  $c_s$  für  $x = 0$  und  $c_0$  für  $x \rightarrow \infty$  im Falle der haftstellenverzögerten Diffusion mit mehreren Diffusionspfaden reine Fitparameter. Ausgewertet wurden deshalb nur die Diffusionskoeffizienten  $D_{eff}$ . Für manche Profile wurde eine Superposition von zwei oder drei komplementären Fehlerfunktionen als Fitfunktion verwendet (siehe Abschnitt 5.5).

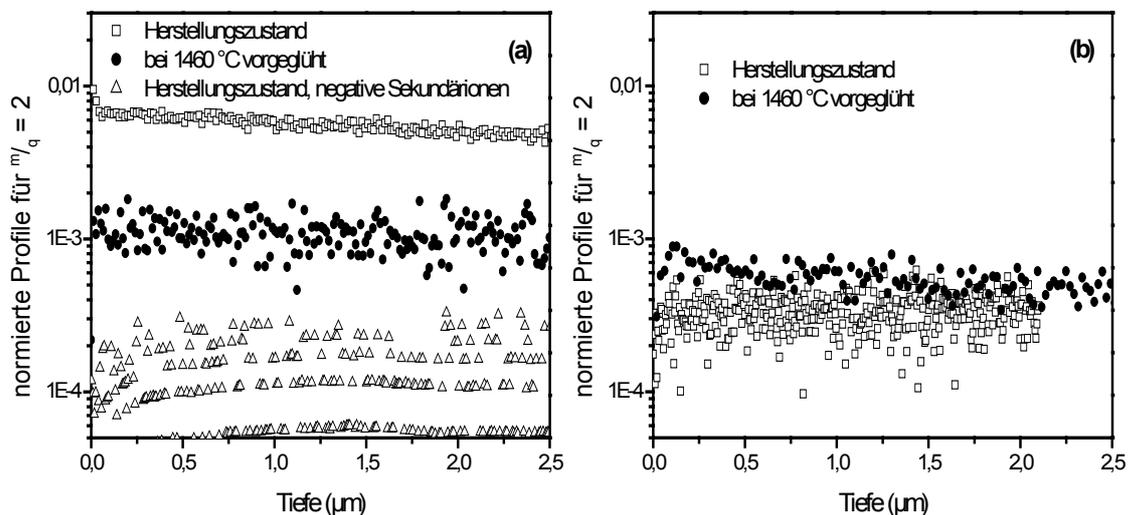
## 5.2 Die T2/1K Proben

Die T2/1K-Proben wurden bei 1400 °C pyrolysiert. Um den Einfluss struktureller Änderungen, die durch die Auslagerung bei höheren Temperaturen entstehen, auf die Diffusion von Wasserstoff zu untersuchen, wurden für diese Probenart drei Messreihen durchgeführt. Eine Serie von Gasaustauschglühungen wurde an Proben durchgeführt, die im Herstellungszustand belassen wurden. Eine zweite Serie wurde an Proben durchgeführt, die für zwei Stunden bei 1460 °C in Stickstoff bei 1000 mbar ausgelagert wurden, und eine dritte Serie wurde an Proben durchgeführt, die für zwei Stunden bei 1600 °C in Stickstoff bei 1000 mbar ausgelagert wurden. Vor der Glühung in Deuteriumatmosphäre (94 % N<sub>2</sub>, 6 % <sup>2</sup>D<sub>2</sub>, Gesamtdruck 1000 mbar) wurden die Proben bei der jeweiligen Glüh Temperatur in Wasserstoffatmosphäre (94 % N<sub>2</sub>, 6 % <sup>1</sup>H<sub>2</sub>, Gesamtdruck 1000 mbar) vorgeglüht.

### 5.2.1 Profile von Proben vor der Glühung in Deuterium

#### 5.2.1.1 Molekularer Wasserstoff in Poren

Für eine Probe im Herstellungszustand und eine Probe, die bei 1460 °C in Stickstoff vorgeglüht war, wurden die Profile für  $m/q = 1$  und  $m/q = 2$  gemessen. Die Proben wurden anschließend für vier Stunden bei 900 °C in Wasserstoffatmosphäre geblüht und die entsprechenden Profile gemessen. Die normierten Profile (Profil für  $m/q = 2$  durch die Summe aus den Profilen für  $m/q = 1$  und für  $m/q = 2$ ) sind in Bild 5.2.1 dargestellt. Bei Proben, die nicht in Deuterium geblüht wurden, erwartet man, dass die normierten Profile für  $m/q = 2$  das natürliche Isotopenverhältnis ergeben.



**Bild 5.2.1:** Normierte Profile für  $m/q = 2$  vor (a) und nach (b) der Glühung in Wasserstoffatmosphäre. Das Profil einer Probe im Herstellungszustand, das mit negativen Sekundärionen gemessen wurde (Dreiecke in (a)), zeigt das natürliche Isotopenverhältnis.

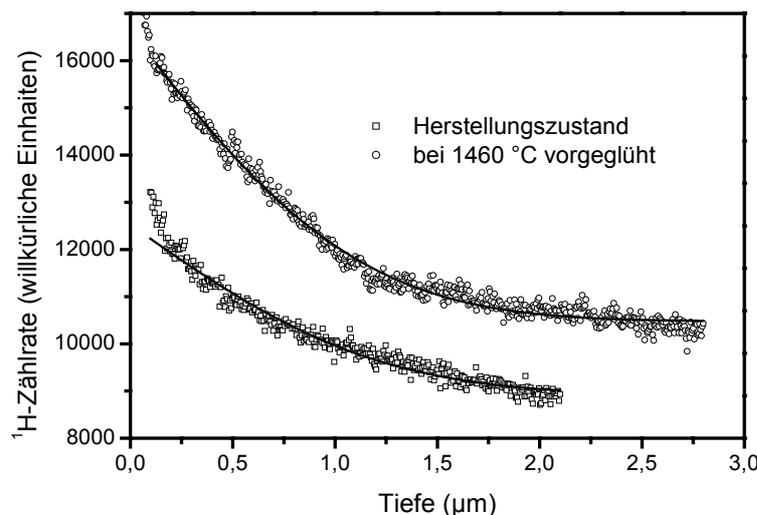
Vor der Glühung in Wasserstoffatmosphäre ist das normierte Profil für  $m/q = 2$  einer Probe im Herstellungszustand gegenüber dem natürlichen Isotopenverhältnis etwa um einen Faktor 50 überhöht. Das normierte Profil für  $m/q = 2$  einer Probe, die bei 1460 °C in Stickstoff vorgeglüht war ist gegenüber dem natürlichen Isotopenverhältnis noch etwa um einen Faktor 10 überhöht. Die Überhöhung gegenüber dem natürlichen Isotopenverhältnis wird darauf

zurückgeführt, dass die Proben molekularen Wasserstoff in Poren enthalten. Dieser molekulare Wasserstoff wird bei den SIMS-Messungen in Form von  $^1\text{H}_2^+$ -Ionen registriert. Zur Kontrolle wurde das Profil für  $m/q = 2$  der Probe im Herstellungszustand mit negativen Sekundärionen gemessen. Dieses normierte Profil für  $m/q = 2$  entspricht tatsächlich dem natürlichen Isotopenverhältnis, da keine  $^1\text{H}_2^-$ -Ionen gebildet werden.

Nach der Glühung in Wasserstoffatmosphäre sind die normierten Profile für  $m/q = 2$  der Probe im Herstellungszustand und der Probe, die bei 1460 °C vorgeglüht war, nahezu gleich. Sowohl das Vorglühen in Stickstoffatmosphäre bei 1460 °C als auch das Glühen in Wasserstoffatmosphäre bei 900 °C bewirken eine Effusion von molekularem Wasserstoff aus den Poren.

### 5.2.1.2 Einlagerung von Wasserstoff in die amorphen Phasen

Die Profile für  $m/q = 1$  können eindeutig dem Wasserstoff ( $^1\text{H}^+$ ) zugeordnet werden. Bild 5.2.2 zeigt das Wasserstoffprofil einer Probe im Herstellungszustand und einer Probe, die bei 1460 °C vorgeglüht war.



**Bild 5.2.2:** Profile für  $m/q = 1$  der Probe im Herstellungszustand und der Probe, die bei 1460 °C vorgeglüht war, nach der Glühung in Wasserstoffatmosphäre.

Die Wasserstoffprofile fallen von der Oberfläche bis in eine Tiefe von etwa 1  $\mu\text{m}$  um etwa 30 % ab. Die Anpassung einer komplementärer Fehlerfunktion an diese Profile ergibt einen Diffusionskoeffizienten von etwa  $2 \times 10^{-17} \text{ m}^2/\text{s}$ . Das ist der gleiche Wert wie bei den Deuteriumprofilen bei der entsprechenden Temperatur (siehe Anhang T). Die obigen Wasserstoffprofile können daher mit einer Einlagerung von Wasserstoff erklärt werden.

Zusammenfassend kann man aus den Messungen vor den Deuteriumglühungen sagen, dass molekularer Wasserstoff aus Poren zu einem Untergrund am Profil für  $m/q = 2$  führt. Überträgt man die Ergebnisse der Glühungen bei 900 °C auf den gesamten Temperaturbereich von 700 °C bis 1150 °C, bei dem anschließend Deuteriumglühungen durchgeführt wurden, dann liegt

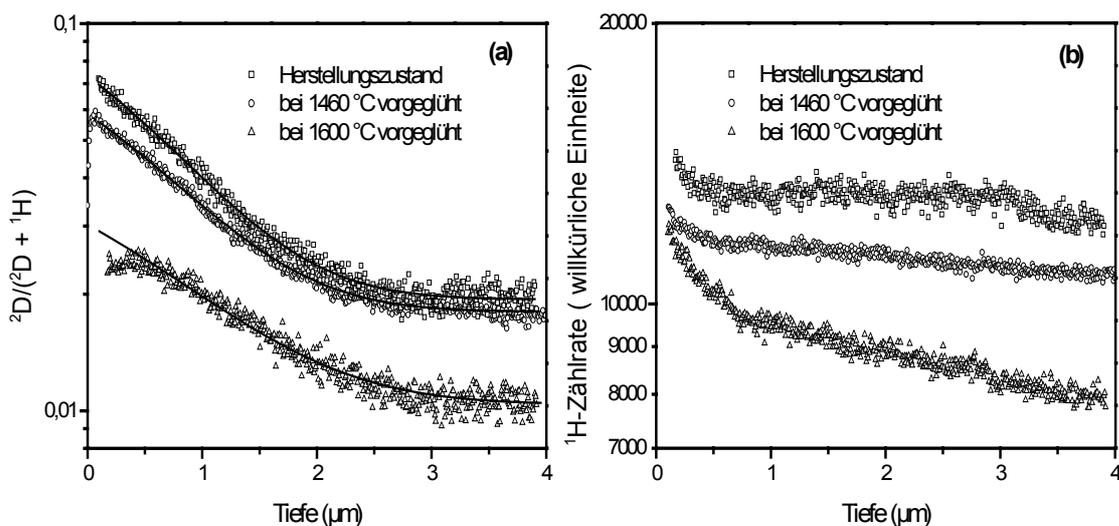
dieser Untergrund im normierten Profil für  $m/q = 2$  bei weniger als  $10^{-3}$ . Dieser Untergrund wird bei den Profilen der Proben, die in Deuteriumatmosphäre geglüht wurden, vernachlässigt.

In Kapitel 4 wird vorausgesetzt, dass die Gesamtwasserstoffkonzentration konstant ist. Die Einlagerung von Wasserstoff zeigt, dass diese Voraussetzung für die T2/1K-Proben nicht streng erfüllt ist. Geht man aber von den obigen Profilen aus und berücksichtigt, dass die Glühzeit in Deuterium nur ein Viertel der Glühzeit in Wasserstoff beträgt, dann kann man die Gesamtwasserstoffkonzentration im Bereich der Diffusionslänge des Deuteriums als näherungsweise konstant ansehen.

## 5.2.2 Glühungen in Deuterium

### 5.2.2.1 Profile

Gemessen wurden jeweils die Profile für  $m/q = 1$  und  $m/q = 2$  sowie verschiedener Vergleichswerte ( $m/q = 14$ ,  $m/q = 16$ ). Zur Bestimmung des Diffusionskoeffizienten wurde eine komplementäre Fehlerfunktionen (vgl. Abschnitt 5.1) an die normierten Deuteriumprofile angepasst.



**Bild 5.2.3:** Normierte Deuteriumprofile (a) und die zugehörigen Wasserstoffprofile (b) für eine Glühzeit von einer halben Stunde bei  $1100\text{ °C}$  für die drei Messreihen (Proben im Herstellungszustand, Proben bei  $1460\text{ °C}$  vorgeglüht, Proben bei  $1600\text{ °C}$  vorgeglüht). Die durchgezogenen Linien sind komplementäre Fehlerfunktionen. Die Wasserstoffprofile wurden so skaliert, dass sie in einem Plot dargestellt werden können.

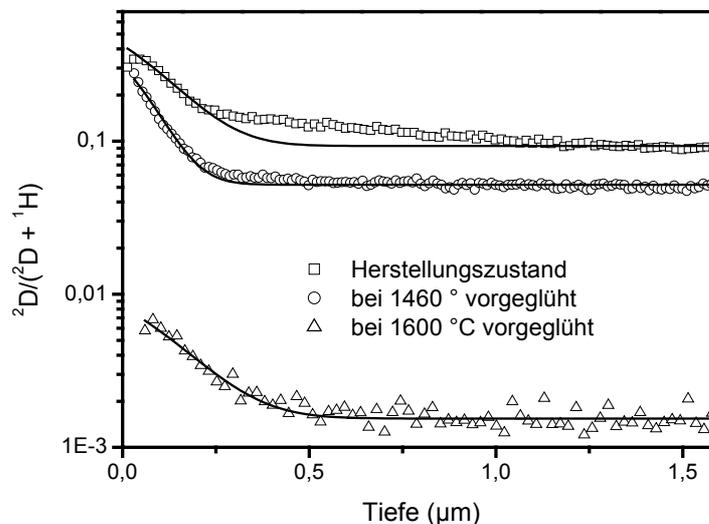
Bild 5.2.3 (a) zeigt die normierten Deuteriumprofile für die drei Messreihen bei einer Glühzeit von  $1100\text{ °C}$ . Die Glühzeit in Wasserstoffatmosphäre betrug zwei Stunden, die Glühzeit in Deuteriumatmosphäre betrug 30 Minuten. Die logarithmische Darstellung zeigt, dass die Profile in guter Näherung durch komplementäre Fehlerfunktionen beschrieben werden können. Das gilt für alle Profile dieser Messreihen für Glühzeiten zwischen  $700\text{ °C}$  und  $1100\text{ °C}$ . Die Grenzen werden in Bild 5.2.4 deutlich.

Bild 5.2.3 (b) zeigt die Wasserstoffprofile (Profile für  $m/q = 1$ ) für die drei Probenarten bei  $1100\text{ °C}$ . Da weniger als 10 % des Wasserstoffs durch Deuterium ersetzt wird, ist kein Effusionsprofil zu sehen. Bei der Probe, die bei  $1600\text{ °C}$  in Stickstoff geglüht war, sieht man

aber deutlich, dass bei der Vorglühung in Wasserstoffatmosphäre Wasserstoff in die Probe eindringt.

Bild 5.2.4 zeigt die normierten Deuteriumprofile bei einer Glüh­temperatur von 700 °C. Die Probe im Herstellungszustand und die Probe, die bei 1460 °C vorgeglüht war, wurden für 20 Stunden in Deuterium ge­glüht. Die Probe, die bei 1600 °C vorgeglüht war, wurde für vier Stunden in Deuterium ge­glüht.

Profile von Proben im Herstellungszustand stimmen bei niedrigen Glüh­temperatu­ren nicht mehr gut mit einer komplementären Fehlerfunktion überein, wie das Profil in Bild 5.2.4 zeigt. Generell wird die Übereinstimmung von Profil und komplementärer Fehlerfunktion bei Proben im Herstellungszustand mit zunehmender Glüh­temperatur besser (siehe auch Bild 5.2.3 (a)). Das Profil in Bild 5.2.4 zeigt also den „worst case“. Trotzdem ist der Diffusionskoeffizient noch ausreichend gut bestimmt, da die Abweichungen erst in einem Bereich auftreten, in dem das Profil schon auf weniger als die Hälfte seines Ausgangswertes gesunken ist. Bei der Auswertung der Diffusionskoeffizienten (siehe unten) wird wegen der relativ großen Fehler bei der Kraterbestimmung mit einem Fehler von 50 % am Diffusionskoeffizienten gerechnet. Dagegen kann der Fehler durch die relativ schlechte Übereinstimmung des Profils mit einer komplementären Fehlerfunktion vernachlässigt werden. Bei Profilen von Proben, die bei 1460 °C bzw. 1600 °C in Stickstoff vorgeglüht waren, ist die Übereinstimmung mit einer komplementären Fehlerfunktion über den gesamten Temperaturbereich der Deuteriumglühungen sehr gut.



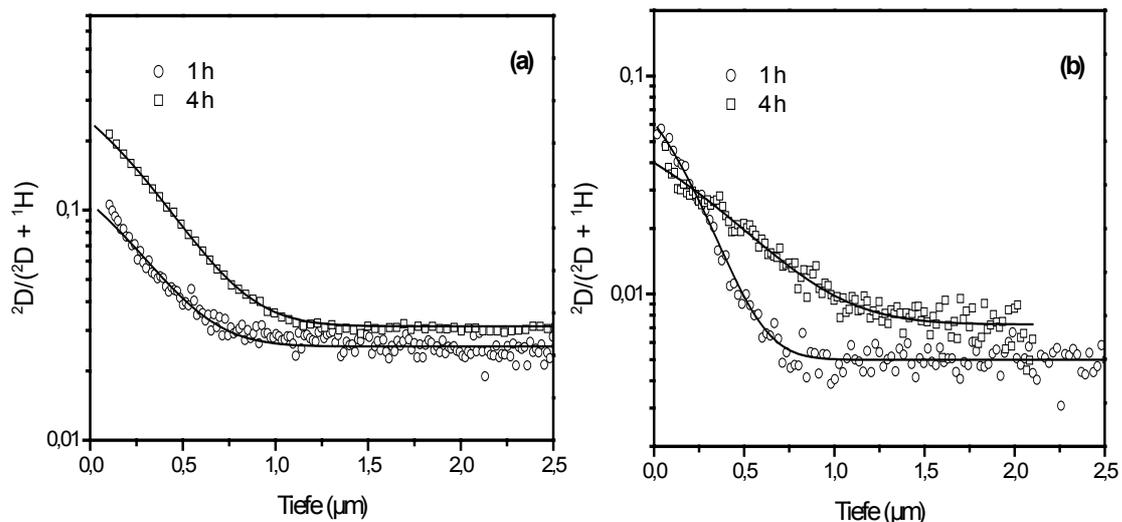
**Bild 5.2.4:** Normierte Deuteriumprofile bei eine Glüh­temperatur von 700 °C für die drei Messreihen (Proben im Herstellungszustand, Proben bei 1460 °C vorgeglüht, Proben bei 1600 °C vorgeglüht). Die durchgezogenen Linien sind komplementäre Fehlerfunktionen. Die Probe, die bei 1600 °C vorgeglüht war, wurde für 20 Stunden, die beiden anderen Proben für 4 Stunden in Deuterium ge­glüht.

### 5.2.2.2 Untergrund

Die Grundlinien der normierten Profile sind gegenüber dem natürlichen Untergrund von  $1,5 \times 10^{-4}$  um einen Faktor 10 bis 1000 überhöht. Diese Überhöhung kann nicht durch den molekularen Wasserstoff in den Poren erklärt werden, der nur zu einer geringen Überhöhung führt (siehe Abschnitt 5.2.1.1). Es muss zusätzlich einen Austausch von Deuterium zwischen einem schnellen und dem langsamen Transportpfad geben. Bei der Kurvenanpassung wurde deshalb (5.1.12) aus Abschnitt 5.1 als Fitfunktion verwendet.

### 5.2.2.3 Zeitabhängige Glühungen

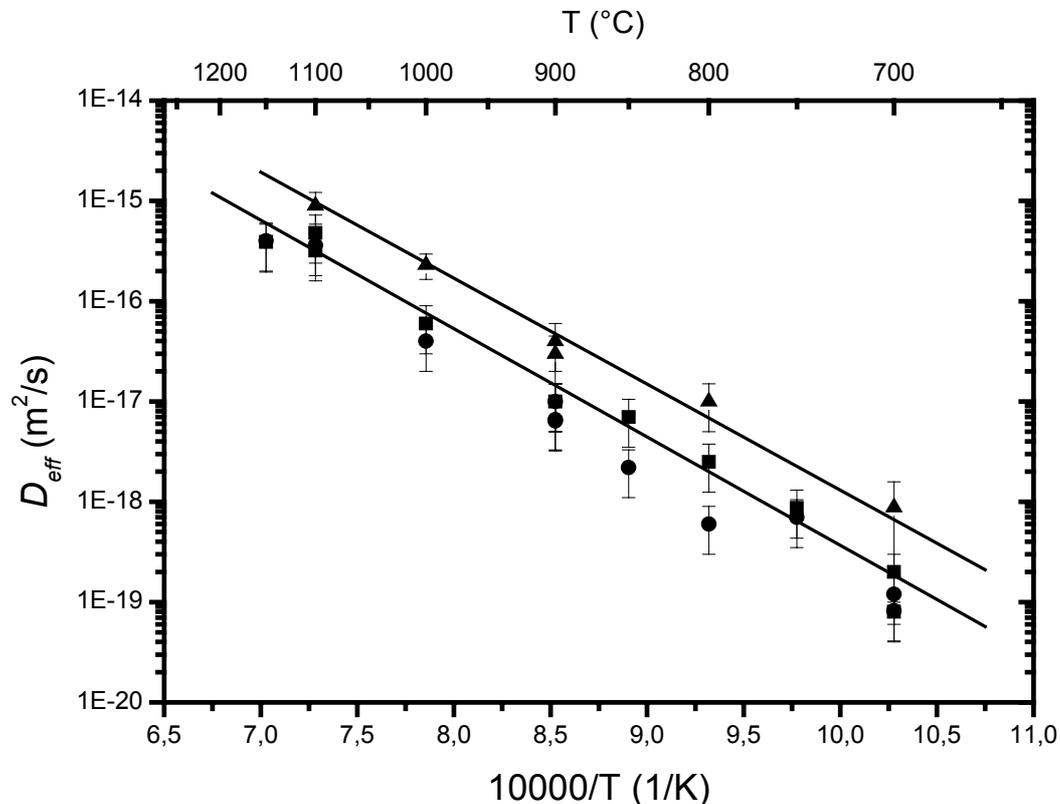
In Abschnitt 5.1 wird ein konstanter Diffusionskoeffizient vorausgesetzt. Das bedeutet, dass sich für Proben, die bei einer konstanten Temperatur für verschiedene Zeiten in Deuteriumatmosphäre geglüht wurden, der gleiche Diffusionskoeffizient ergibt. Bei einer Temperatur von 900 °C wurden deswegen Profile für Glühzeiten von einer und vier Stunden gemessen. Bild 5.2.5 zeigt Profile für Proben im Herstellungszustand (a) und für Proben, die bei 1460 °C vorgeglüht waren (b).



**Bild 5.2.5:** Normierte Deuteriumprofile bei 900 °C der Proben im Herstellungszustand (a) und der Proben, die bei 1460 °C vorgeglüht wurden. Die Glühzeiten betragen jeweils eine und vier Stunden.

Die Profile der Probenserie im Herstellungszustand stammen von zwei verschiedenen Proben. Eine Probe wurde vier Stunden in Wasserstoff und dann eine Stunde in Deuterium geglüht, die andere Probe wurde 16 Stunden in Wasserstoff und dann vier Stunden in Deuterium geglüht (oberes Profil). Für die Probenserie, die bei 1460 °C vorgeglüht war, wurde nur eine Probe verwendet, die 16 Stunden in Wasserstoff vorgeglüht wurde. Die Deuteriumglühung erfolgte in zwei Schritten mit Glühzeiten von einer Stunde und drei Stunden. Die Tabelle T.T1 im Anhang T zeigt die Ergebnisse der Kurvenanpassung mit einer komplementären Fehlerfunktion. Der Fehler am Diffusionskoeffizienten wird wegen des großen Fehleres bei der Kraterbestimmung mit 50 % angenommen. Im Rahmen dieses Fehleres erweist sich der Diffusionskoeffizient bei 900 °C als konstant. Für die drei Messreihen wird deshalb für den gesamten Temperaturbereich von einem konstanten Diffusionskoeffizienten ausgegangen.

## 5.2.3 Arrheniusdarstellung der effektiven Diffusionskoeffizienten



**Bild 5.2.6:** Arrheniusdarstellung der effektiven Diffusionskoeffizienten für die T2/1K-Proben im Herstellungszustand (Kreise), die T2/1K-Proben, die bei 1460 °C vorgeglüht waren (Quadrate), und für die T2/1K-Proben, die bei 1600 °C vorgeglüht waren (Dreiecke). Die Fehler an den Messpunkten entsprechen jeweils 50 % des Diffusionskoeffizienten.

Bild 5.2.6 zeigt die Arrheniusdarstellung der effektiven Diffusionskoeffizienten für die drei Messreihen. Führt man für die drei Messreihen unabhängige Ausgleichsrechnungen durch, dann ergeben sich im Rahmen der Standardabweichung (Anhang A4) die gleichen Werte für die Steigungen. Für die Diffusionskoeffizienten der Proben im Herstellungszustand und der Proben, die bei 1460 °C vorgeglüht waren, ergeben sich die gleichen y-Abschnitte. Deshalb wurde eine gemeinsame Steigung für alle Messpunkte ermittelt. Mit dieser Steigung wurde dann ein Vorfaktor für die Messreihe der bei 1600 °C vorgeglühten Proben (Dreiecke in Bild 5.2.6) und ein gemeinsamer Vorfaktor für die Messreihen der Proben im Herstellungszustand (Kreise in Bild 5.2.6) und der bei 1460 °C vorgeglühten Proben (Quadrate in Bild 5.2.6) ermittelt. Die beiden resultierenden Ausgleichsgeraden sind in Bild 5.2.6 dargestellt. Aus der Ausgleichsrechnung ergeben sich folgende Parameter:

die Aktivierungsenthalpie für die drei Messreihen:

$$\Delta H = 2,1 \text{ eV} \pm 0,2 \text{ eV},$$

der Vorfaktor für die Proben im Herstellungszustand bzw. der Proben, die bei 1460 °C vorgeglüht waren:

$$D_{eff,0} = 1 \times 10^{-8} \text{ m}^2/\text{s} \quad \begin{array}{l} + 2 \times 10^{-8} \text{ m}^2/\text{s} \\ - 4 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s} \end{array}$$

der Vorfaktor für die Proben, die bei 1600 °C vorgeglüht waren:

$$D_{eff,0} = 5 \times 10^{-8} \text{ m}^2/\text{s} \quad \begin{array}{l} + 5 \times 10^{-8} \text{ m}^2/\text{s} \\ - 3 \times 10^{-8} \text{ m}^2/\text{s} \end{array}$$

Als Fehler sind die Standardfehler bei der Anpassung der Ausgleichsgeraden (Anhang A4) angegeben.

In [Gru05] wurden für die Aktivierungsenthalpie und die Vorfaktoren etwas höhere Werte veröffentlicht, die aber im Rahmen der Fehler mit obigen Werten übereinstimmen. Der Unterschied ist darauf zurückzuführen, dass in die vorliegende Arbeit zusätzliche Messpunkte aufgenommen wurden.

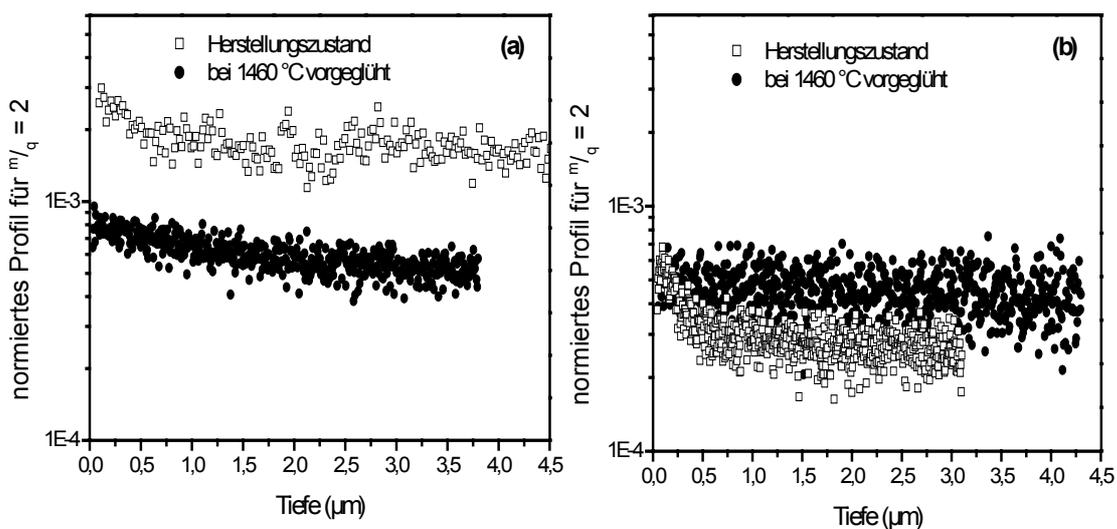
## 5.3 Die MW33K Proben

Die MW33K-Proben wurden bei 1000 °C pyrolysiert. Um den Einfluss struktureller Änderungen, die durch die Auslagerung bei höheren Temperaturen entstehen, auf die Diffusion von Wasserstoff zu untersuchen, wurden für diese Probenart zwei Messreihen durchgeführt. Eine Serie von Gasaustauschglühungen wurde an Proben durchgeführt, die im Herstellungszustand belassen wurden. Eine zweite Serie wurde an Proben durchgeführt, die für zwei Stunden bei 1460 °C in Stickstoff bei 1000 mbar geblüht wurden.

### 5.3.1 Profile von Proben vor der Glühung in Deuterium

#### 5.3.1.1 Molekularer Wasserstoff in Poren

Auch für die MW33K-Proben wurden die Profile für  $m/q = 1$  und  $m/q = 2$  für eine Probe im Herstellungszustand und für eine Probe, die bei 1460 °C vorgeglüht war, gemessen. Anschließend wurden die Proben für zwei Stunden bei 900 °C in Wasserstoffatmosphäre geblüht und die entsprechenden Profile gemessen.

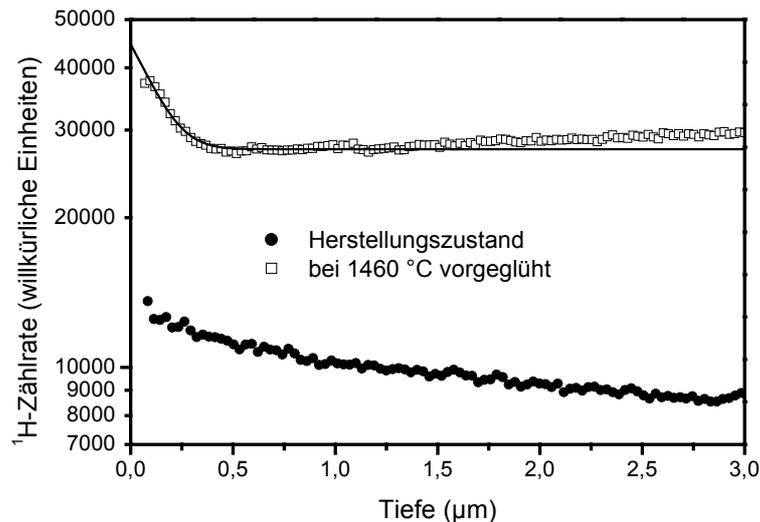


**Bild 5.3.1:** Normierte Profile für  $m/q = 2$  für eine Probe im Herstellungszustand und für eine Probe, die bei 1460 °C vorgeglüht war, vor (a) und nach der Glühung in Wasserstoffatmosphäre (b).

Bild 5.3.1 zeigt die normierten Profile für  $m/q = 2$ . Man beobachtet eine Überhöhung gegenüber dem natürlichen Isotopenverhältnis, die bei der Probe im Herstellungszustand etwa einen Faktor 10 ausmacht. Diese Überhöhung wird wie bei den T2/1K-Proben auf molekularen Wasserstoff zurückgeführt, der bei der SIMS-Messung in Form von  $^1\text{H}_2^+$ -Ionen registriert wird. Durch Vorglühen entweicht ein Großteil des molekularen Wasserstoffs (Bild 5.3.1 (b)).

### 5.3.1.2 Einlagerung von Wasserstoff in die amorphen Phasen

Bild 5.3.2 zeigt die Wasserstoffprofile einer Probe im Herstellungszustand und einer Probe, die bei 1460 °C vorgeglüht war, nach einer Glühung in Wasserstoffatmosphäre für zwei Stunden bei 900 °C. Glüht man die Proben in Wasserstoff, dringt Wasserstoff in die Proben ein.



**Bild 5.3.2:** Wasserstoffprofile nach der Glühung in Wasserstoffatmosphäre für zwei Stunden bei 900 °C. An das Profil der Probe im Herstellungszustand wurde eine komplementäre Fehlerfunktion angepasst (durchgezogene Linie).

Passt man an das Profil der Probe im Herstellungszustand eine komplementäre Fehlerfunktion an, dann ergibt sich ein Diffusionskoeffizient von  $2 \times 10^{-18} \text{ m}^2/\text{s}$ . Das entspricht dem Wert aus Tabelle T.T2 (Anhang T) für die haftstellenverzögerte Diffusion des Deuteriums. Folglich wird der Wasserstoff in die gleiche Phase eingebaut wie das Deuterium. An das Profil der Probe, die bei 1460 °C vorgeglüht war, kann keine komplementärer Fehlerfunktion angepasst werden, da die Einlagerung zu gering ist.

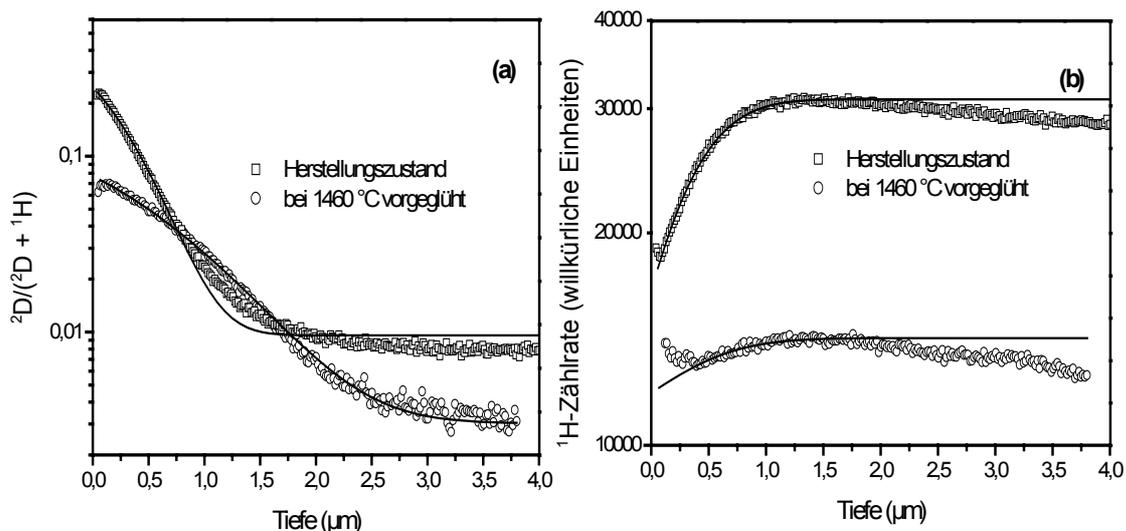
Wie bei den T2/1K-Proben führt molekularer Wasserstoff aus Poren zu einem Untergrund am Profil für  $m/q = 2$ . Durch Glühung in Wasserstoffatmosphäre entweicht ein Großteil dieses molekularen Wasserstoffs. Der Untergrund wird bei den Profilen der Proben, die in Deuteriumatmosphäre geglüht wurden, vernachlässigt.

Die Glühung in Wasserstoff bewirkt bei beiden Probenarten eine Einlagerung von Wasserstoff. Im Hinblick auf die Deuteriumglühungen, deren Glühzeit in der Regel (die genauen Glühzeiten sind aus Tabelle T.T2 in Anhang T ersichtlich) nur ein Viertel der Wasserstoffglühzeit beträgt, kann man die Gesamtwasserstoffkonzentration im Bereich der Diffusionslänge des Deuteriums als näherungsweise konstant ansehen.

## 5.3.2 Glühungen in Deuterium

### 5.3.2.1 Profilform

Bild 5.3.3 zeigt die normierten Deuteriumprofile und die Wasserstoffprofile für die zwei Messreihen bei einer Glüh Temperatur von 1100 °C. Die Glühzeit in Wasserstoffatmosphäre betrug vier Stunden, die Glühzeit in Deuteriumatmosphäre betrug 30 Minuten. Das Profil der Probe, die bei 1460 °C vorgeglüht war, stimmt ausgezeichnet mit einer komplementären Fehlerfunktion überein.

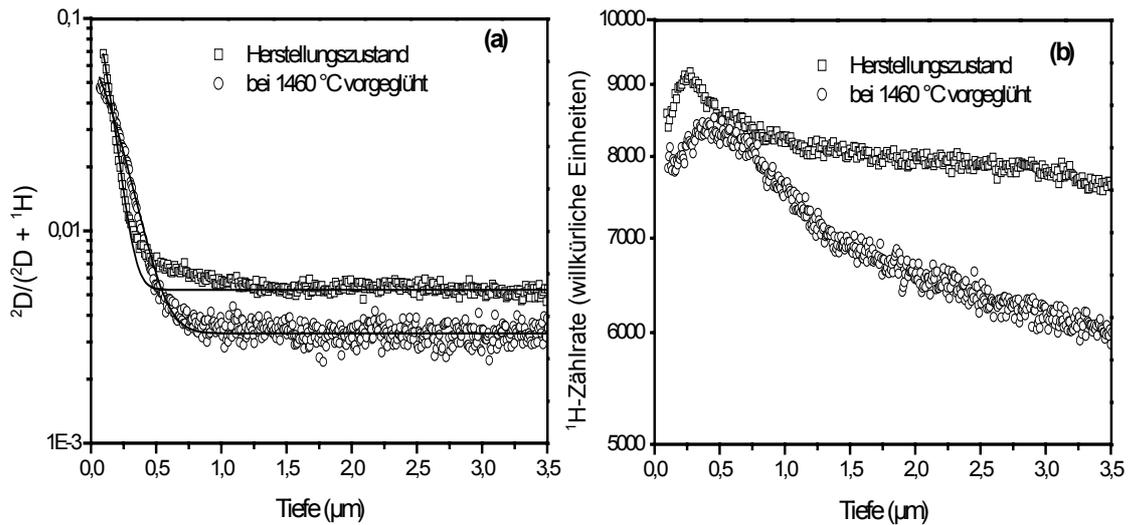


**Bild 5.3.3** Normierte Deuteriumprofile (a) und Wasserstoffprofile (b) für eine Glühzeit von einer halben Stunde bei 1100 °C. Die durchgezogenen Linien sind Fehlerfunktionen (b) bzw. komplementäre Fehlerfunktionen (a).

Bei der Probe im Herstellungszustand weicht die Profilform von einer komplementären Fehlerfunktion ab. Da das Profil aber über eine Größenordnung einer komplementären Fehlerfunktion folgt, ist der Diffusionskoeffizient noch gut bestimmt.

Das Wasserstoffprofil der Probe im Herstellungszustand zeigt ein deutliches Effusionsprofil, das gut durch eine Fehlerfunktion (durchgezogene Linie) beschrieben werden kann. Der Diffusionskoeffizient stimmt gut mit dem des Deuteriumprofils überein. Bei der Probe, die bei 1460 °C vorgeglüht war, ist das Effusionsprofil weniger ausgeprägt.

Bild 5.3.4 zeigt die normierten Deuteriumprofile und die Wasserstoffprofile für die beiden Messreihen bei einer Glüh Temperatur von 900 °C und einer Glühzeit von einer Stunde. Beide Proben wurden bei 900 °C für vier Stunden in Wasserstoff vorgeglüht. Die normierten Deuteriumprofile verhalten sich bei 900 °C ähnlich wie bei 1100 °C: das Profil der Probe, die bei 1460 °C vorgeglüht war, reicht weiter in die Probe hinein, bei der Probe im Herstellungszustand weicht die Profilform von einer komplementären Fehlerfunktion ab. Interessant sind hier die Profile des Wasserstoffs. Bei der Vorglühung dringt Wasserstoff in die Proben ein. Durch die anschließende Glühung in Deuterium wird ein Teil des Wasserstoffs durch Deuterium ersetzt. Man beobachtet aber kein Effusionsprofil, das mit dem der Probe im Herstellungszustand bei 1100 °C vergleichbar ist.



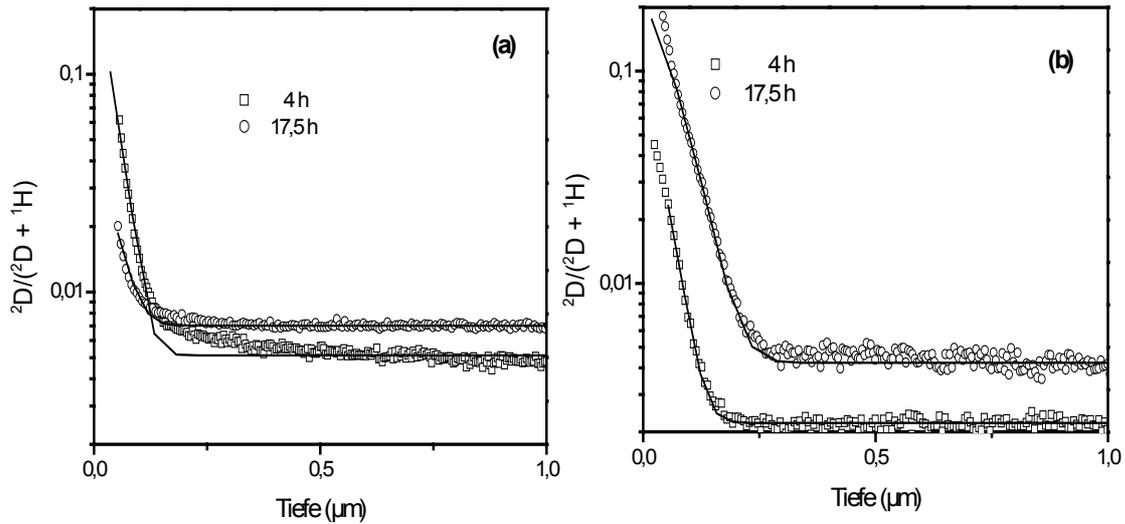
**Bild 5.3.4:** Die normierten Deuteriumprofile (a) und die Wasserstoffprofile (b) für eine Glüh Temperatur von  $900\text{ }^\circ\text{C}$  und eine Glühzeit von einer Stunde. Die durchgezogenen Linien sind komplementäre Fehlerfunktionen.

Die Grundlinien der normierten Profile sind gegenüber dem natürlichen Untergrund von  $1,5 \times 10^{-4}$  stark überhöht. Die Überhöhung macht bei dem Profil der Probe im Herstellungszustand einen Faktor 100, bei dem Profil der Probe, die bei  $1460\text{ }^\circ\text{C}$  vorgeglüht war, einen Faktor 20 aus. Wie bei den Profilen der T2/1K-Proben, kann diese Überhöhung nicht durch den molekularen Wasserstoff erklärt werden, der nur zu einer Überhöhung um einen Faktor 4 bis 6 führt. Man muss deshalb auch bei den MW33K-Proben von einem Austausch von Deuterium zwischen einem schnellen Transportpfad und einem langsamen Transportpfad ausgehen. Die haftstellenverzögerte Diffusion stellt dabei den langsamen Transportpfad dar. Der schnelle Transportpfad führt über Poren oder kleine Hohlräume (siehe Abschnitt 5.1).

### 5.3.2.2 Zeitabhängige Glühungen

Um zu überprüfen, ob der Diffusionskoeffizient von der Glühzeit abhängt, wurden für die beiden Messreihen Proben bei einer festen Temperatur für verschiedene Glühzeiten in Deuterium geglüht. Bild 5.3.5 zeigt die normierten Deuteriumprofile bei einer Glüh Temperatur von  $700\text{ }^\circ\text{C}$  für Glühzeiten von 4 Stunden und 17,5 Stunden.

Die Profile können sehr gut mit komplementären Fehlerfunktionen beschrieben werden. Im Rahmen der Fehler, die wegen der Fehler bei der Kraterbestimmung  $50\%$  betragen, stimmen die Diffusionskoeffizienten für die verschiedenen Glühzeiten überein (Tabelle T.T2 in Anhang T). Man kann daher auch für die MW33K-Proben davon ausgehen, dass die Diffusionskoeffizienten unabhängig von der Glühzeit sind.



**Bild 5.3.5:** Normierte Deuteriumprofile bei 700 °C für Proben im Herstellungszustand (links) und Proben, die bei 1460 °C vorgeglüht waren (rechts). Die oberen Profile stammen von Proben, die 17,5 Stunden in Deuterium geblüht wurden, die unteren Profile von Proben, die 4 Stunden in Deuterium geblüht wurden. Die gestrichelten Linien sind komplementäre Fehlerfunktionen.

### 5.3.3 Arrheniusdarstellung der effektiven Diffusionskoeffizienten

Bild 5.3.6 zeigt die Arrheniusdarstellung der effektiven Diffusionskoeffizienten für die MW33K-Proben. Wie bei den T2/1K-Proben ergeben sich im Rahmen der Standardfehler die gleichen Steigungen. Es wurde deswegen für alle Messpunkte eine gemeinsame Steigung angepasst. Mit dieser Steigung wurde dann ein Vorfaktor für die Messreihe der bei 1460 °C vorgeglühten Proben (Quadrate in Bild 5.3.6) und ein Vorfaktor für die Messreihen der Proben im Herstellungszustand (Kreise in Bild 5.3.6) ermittelt. Daraus ergeben sich folgende Parameter:

die Aktivierungsenthalpie für die beiden Messreihen:

$$\Delta H = 2,1 \text{ eV} \pm 0,2 \text{ eV},$$

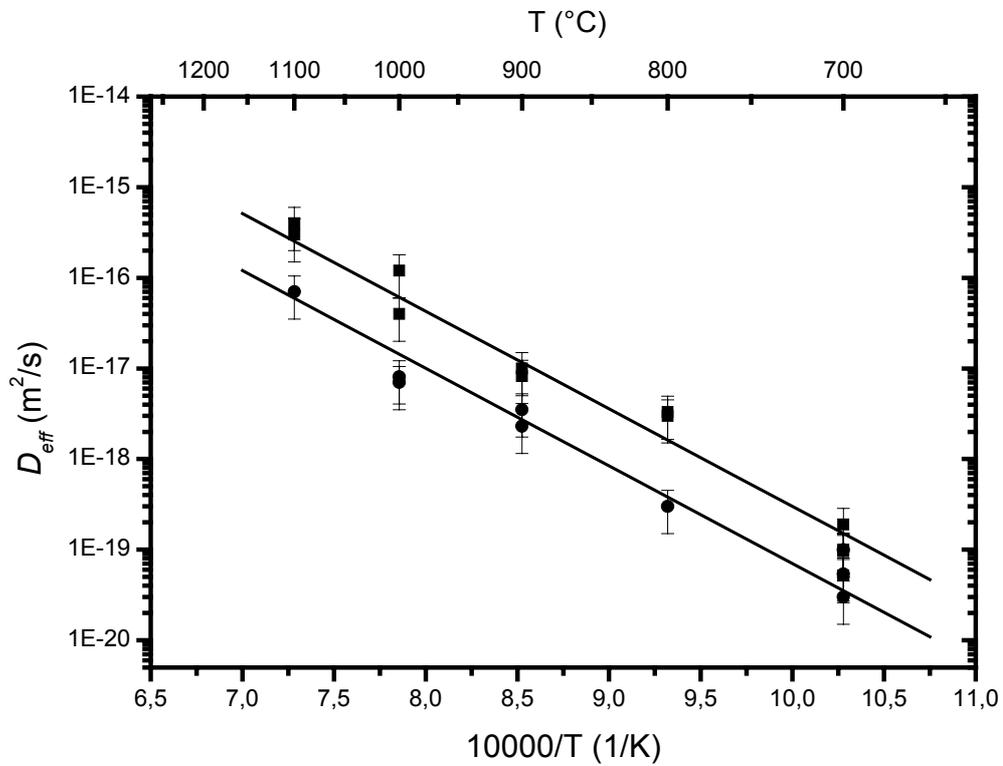
der Vorfaktor für die Proben im Herstellungszustand:

$$D_{eff,0} = 4 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s} \quad \begin{matrix} + 6 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s} \\ - 3 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s} \end{matrix},$$

der Vorfaktor für die Proben, die bei 1460 °C vorgeglüht waren:

$$D_{eff,0} = 2 \times 10^{-8} \text{ m}^2/\text{s} \quad \begin{matrix} + 3 \times 10^{-8} \text{ m}^2/\text{s} \\ - 1,5 \times 10^{-8} \text{ m}^2/\text{s} \end{matrix}.$$

Als Fehler sind die Standardfehler bei der Anpassung der Ausgleichsgeraden (Anhang A4) angegeben.



**Bild 5.3.6:** Arrheniusdarstellung der effektiven Diffusionskoeffizienten der MW33K-Proben im Herstellungszustand (Kreise) und der MW33K-Proben, die bei  $1460^{\circ}C$  waren (Quadrate). Die Fehler an den Messpunkten entsprechen jeweils 50 % des Diffusionskoeffizienten.

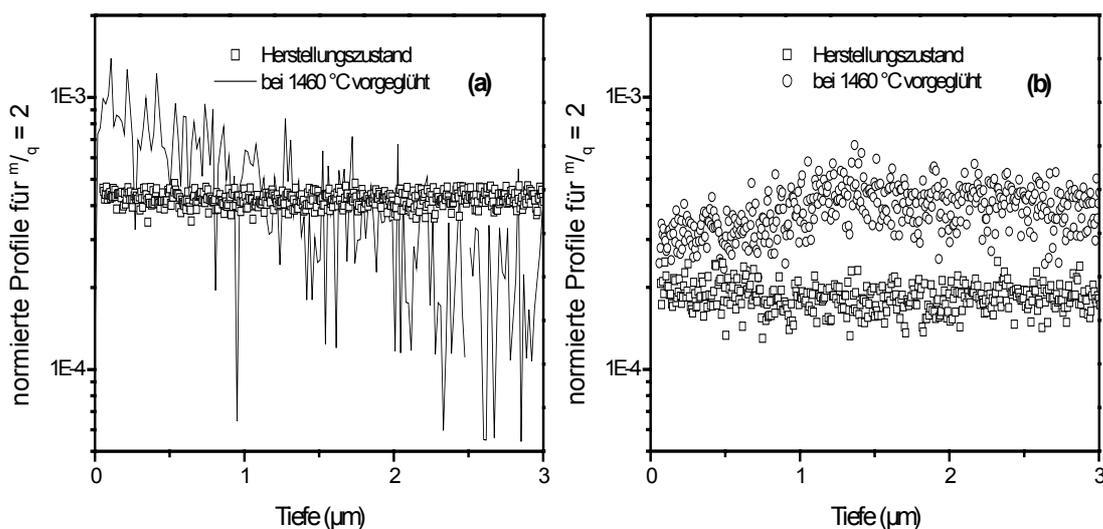
## 5.4 Die VT50K Proben

Die VT50K-Proben wurden bei 1050 °C pyrolysiert. Um den Einfluss struktureller Änderungen, die durch die Auslagerung bei höheren Temperaturen entstehen, auf die Diffusion von Wasserstoff zu untersuchen, wurden für diese Probenart zwei Messreihen durchgeführt. Eine Serie von Gasaustauschglühungen wurde an Proben durchgeführt, die im Herstellungszustand belassen wurden. Eine zweite Serie wurde an Proben durchgeführt, die für zwei Stunden bei 1460 °C in Stickstoff bei 1000 mbar ausgelagert wurden. Vor der Glühung in Deuteriumatmosphäre (94 % N<sub>2</sub>, 6 % <sup>2</sup>D<sub>2</sub>, Gesamtdruck 1000 mbar) wurden die Proben bei der jeweiligen Glühtemperatur in Wasserstoffatmosphäre (94 % N<sub>2</sub>, 6 % <sup>1</sup>H<sub>2</sub>, Gesamtdruck 1000 mbar) vorgeglüht. Bei Glühtemperaturen unter 900 °C dringt das Deuterium bei den Proben im Herstellungszustand deutlich weiter in die Proben ein als bei den Proben, die bei 1460 °C vorgeglüht waren. Bei Glühtemperaturen ab 900 °C erhält man für beide Probenserien etwa die gleiche Eindringtiefe für das Deuterium. Während sich die Profile der VT50K-Proben, die bei 1460 °C vorgeglüht waren, für den gesamten Temperaturbereich sehr gut mit einer komplementären Fehlerfunktion beschreiben lassen, gibt es bei den VT50K-Proben im Herstellungszustand Abweichungen.

### 5.4.1 Profile von Proben vor der Glühung in Deuterium

#### 5.4.1.1 Molekularer Wasserstoff in Poren

Für eine VT50K-Probe im Herstellungszustand und eine VT50K-Probe, die bei 1460 °C vorgeglüht war, wurden die Profile für  $m/q = 1$  und für  $m/q = 2$  gemessen. Anschließend wurden die Proben für vier Stunden bei 900 °C in Wasserstoffatmosphäre geblüht und die entsprechenden Profile gemessen.

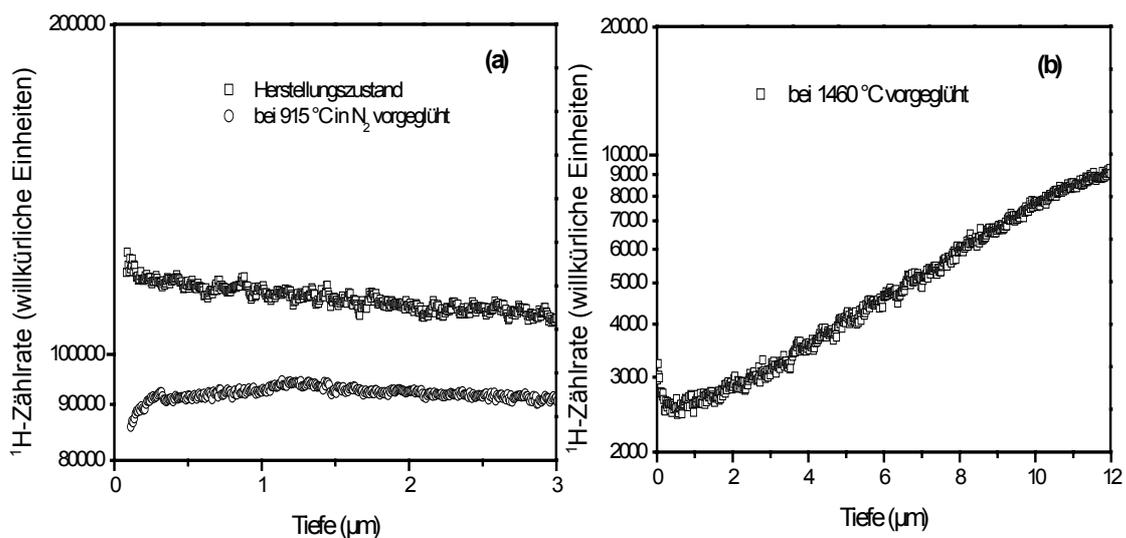


**Bild 5.4.1:** Normierte Profile für  $m/q = 2$  einer VT50K-Probe im Herstellungszustand und einer VT50K-Probe, die bei 1460 °C vorgeglüht war, vor (a) und nach (b) einer Glühung für vier Stunden in Wasserstoffatmosphäre bei 900 °C.

Bild 5.4.1 zeigt die normierten Profile für  $m/q = 2$ . Die normierten Profile sind gegenüber dem natürlichen Isotopenverhältnis nur geringfügig überhöht. Das normierte Profil der Probe, die bei 1460 °C vorgeglüht war, fällt bis in eine Tiefe von etwa 2  $\mu\text{m}$  ab und erreicht dann den Wert des natürlichen Isotopenverhältnisses. Da bei diesem Profil nur wenige Teilchen registriert wurden (etwa 4 bis 20 bei einer dwell-time von 6 Sekunden) ist die Streuung der Messpunkte sehr groß. Das Profil wurde der Übersichtlichkeit halber als Liniendiagramm dargestellt.

### 5.4.1.1 Einlagerung von Wasserstoff in die amorphe Phase

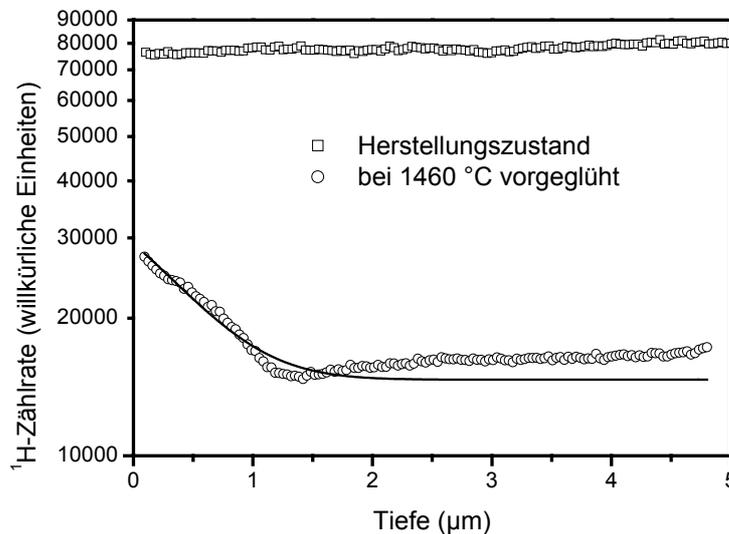
In Bild 5.4.2 sind die Wasserstoffprofile der beiden VT50K-Proben vor der Glühung in Wasserstoffatmosphäre zusammen mit dem Wasserstoffprofil einer VT50K-Probe im Herstellungszustand, die bei 915 °C für zwei Stunden in Stickstoff geblüht wurde, dargestellt. Das Wasserstoffprofil der VT50K-Probe, die bei 1460 °C vorgeglüht war, steigt bis in eine Tiefe von 12  $\mu\text{m}$  um einen Faktor 4 an. Das bedeutet, dass Wasserstoff durch die Glühung bei 1460 °C in Stickstoffatmosphäre ausdiffundiert. Das Profil kann nicht mit einer Fehlerfunktion beschrieben werden. Das Wasserstoffprofil der VT50K-Probe im Herstellungszustand ist dagegen im wesentlichen konstant. Das konstante Wasserstoffprofil der VT50K-Probe, die bei 915 °C in Stickstoffatmosphäre geblüht wurde, zeigt, dass die Effusion von Wasserstoff erst bei deutlich höheren Temperaturen stattfindet.



**Bild 5.4.2:** Wasserstoffprofil einer VT50K-Probe im Herstellungszustand und einer VT50K-Probe, die bei 915 °C für zwei Stunden in Stickstoff geblüht wurde (a) und das Wasserstoffprofil einer VT50K-Probe, die bei 1460 °C vorgeglüht war.

Bild 5.4.3 zeigt die Wasserstoffprofile der beiden VT50K-Proben nach der Glühung für vier Stunden in Wasserstoffatmosphäre bei 900 °C. Das Wasserstoffprofil der VT50K-Probe, die bei 1460 °C vorgeglüht war, zeigt deutlich, dass Wasserstoff in die Probe eindringt. Das Profil kann nur näherungsweise mit einer komplementären Fehlerfunktion beschrieben werden. Aus der Kurvenanpassung ergibt sich ein Diffusionskoeffizient von  $1 \times 10^{-17} \text{ m}^2/\text{s}$ . Das entspricht dem Wert für den effektiven Diffusionskoeffizienten bei der Deuteriumglühung dieser Probe bei 900 °C (siehe Tabelle T.T3 in Anhang T). Die Einlagerung des Wasserstoffs erfolgt also in die gleiche Phase, in der Deuterium mit dem haftstellenverzögerten

Diffusionsmechanismus diffundiert. Bei der VT50K-Probe im Herstellungszustand ist das Profil konstant. Es findet demnach keine Einlagerung von Wasserstoff in die Probe statt.



**Bild 5.4.3:** Wasserstoffprofile der VT50K-Probe im Herstellungszustand und der VT50K-Probe, die bei 1460 °C vorgeglüht war, nach einer Glühung von vier Stunden bei 900 °C in Wasserstoffatmosphäre (94 % N<sub>2</sub>, 6 % <sup>1</sup>H<sub>2</sub>, Gesamtdruck 1000 mbar). Die durchgezogene Linie ist eine komplementäre Fehlerfunktion.

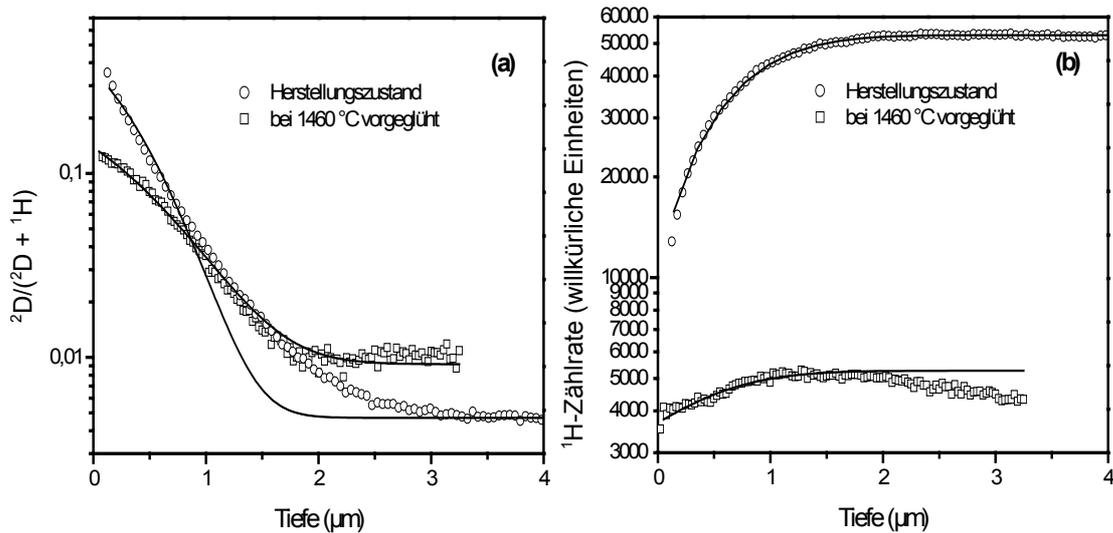
Wie Bild 5.4.1 zeigt, trägt molekularer Wasserstoff bei den VT50K-Proben kaum zum Profil für  $m/q = 2$  bei, da die Überhöhung gegenüber dem natürlichen Isotopenverhältnis selbst bei Proben im Herstellungszustand gering ist. Nach der Vorglühung in Wasserstoffatmosphäre ist der Untergrund lediglich um einen Faktor zwei überhöht. Ein wesentlicher Unterschied zu den T2/1K-Proben und den MW33K-Proben besteht darin, dass eine Glühung bei 1460 °C in Stickstoff zu einer Effusion von Wasserstoff führt (Bild 5.4.2). Eine anschließende Glühung in Wasserstoffatmosphäre bei 900 °C führt wieder zu einer Einlagerung von Wasserstoff (Bild 5.4.3). Bei einer Probe im Herstellungszustand führt das Vorglühen in Wasserstoffatmosphäre bei 900 °C dagegen nicht zu einer Einlagerung von Wasserstoff.

## 5.4.2 Die Profile der VT50K-Proben für Glühtemperaturen ab 900 °C

### 5.4.2.1 Profile

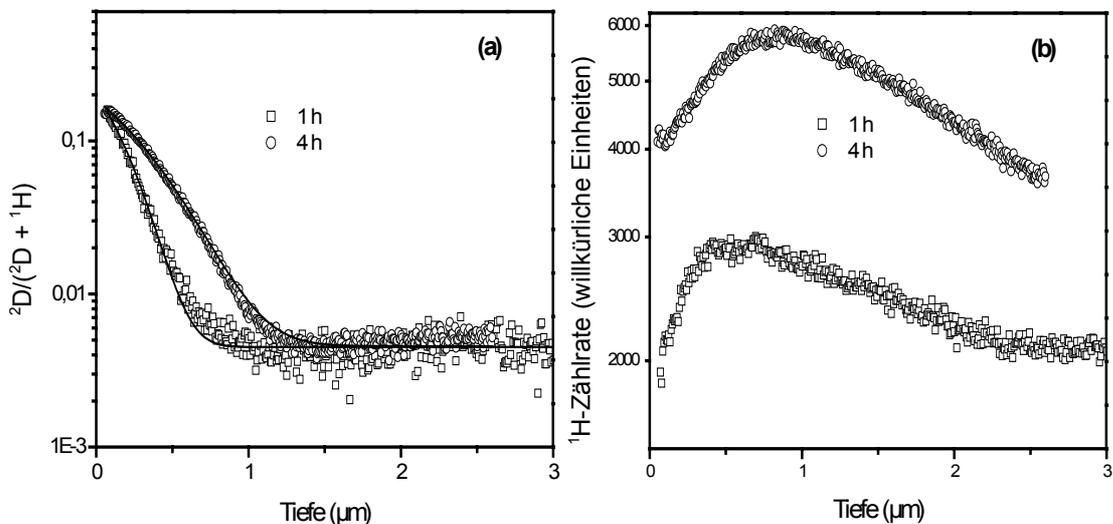
In Bild 5.4.4 sind die normierten Deuteriumprofile und die Wasserstoffprofile für eine VT50K-Probe im Herstellungszustand und eine VT50K-Probe, die bei 1460 °C vorgeglüht war, für eine Glühzeit von 1100 °C dargestellt. Die Glühzeit in Deuteriumatmosphäre betrug eine halbe Stunde. Die Proben wurden für zwei Stunden in Wasserstoffatmosphäre vorgeglüht. Das normierte Deuteriumprofil der VT50K-Proben, die bei 1460 °C vorgeglüht war, stimmt sehr gut mit einer komplementären Fehlerfunktion überein. Bei der Probe im Herstellungszustand gibt es aber deutliche Abweichungen. Da das Profil etwa über eine Größenordnung mit einer komplementären Fehlerfunktion übereinstimmt, ist der Diffusionskoeffizient noch ausreichend bestimmt. Für diese Profile wird ein Fehler von 50 %

angenommen. Darin sind der Fehler bei der Kurvenanpassung und der Fehler bei der Kraterbestimmung enthalten. Der Wasserstoff zeigt für beide Proben ein Effusionsprofil, das mit einer Fehlerfunktion beschrieben werden kann. Die Diffusionskoeffizienten der Wasserstoffprofile stimmen gut mit den Diffusionskoeffizienten der normierten Deuteriumprofile überein. Die Diffusionskoeffizienten der Proben im Herstellungszustand sind etwas kleiner als die Diffusionskoeffizienten der Proben, die bei 1460 °C vorgeglüht waren (siehe Tabelle T.T3 in Anhang T).



**Bild 5.4.4:** Normierte Deuteriumprofile (a) und Wasserstoffprofile (b) für eine VT50K-Proben im Herstellungszustand und eine VT50K-Probe, die bei 1460 °C vorgeglüht war, bei einer Glühtemperatur von 1100 °C und einer Glühzeit von einer halben Stunde.

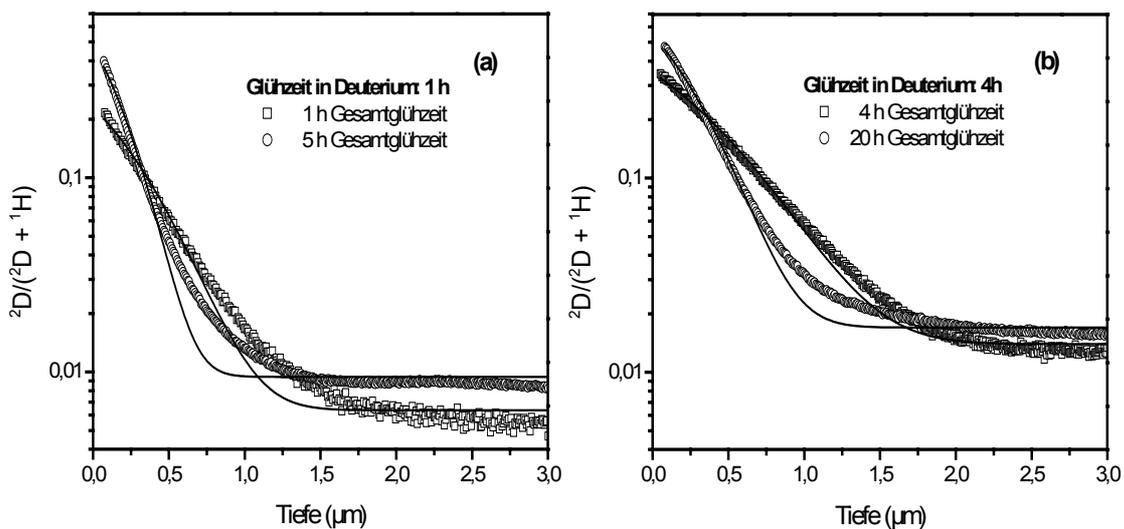
### 5.4.2.2 Zeitabhängige Glühungen



**Bild 5.4.5:** Normierte Deuteriumprofile und Wasserstoffprofile eine VT50K-Probe, die bei 1460 °C vorgeglüht war. Die Glühtemperatur betrug 900 °C und die Glühdauer eine Stunde bzw. vier Stunden.

Bei den Proben, die bei 1460 °C vorgeglüht waren, sind die Diffusionskoeffizienten unabhängig von der Glühzeit. Bild 5.4.5 zeigt die normierten Deuteriumprofile bei einer Glüh Temperatur von 900 °C für Glühdauern von einer bzw. vier Stunden. Die Profile können sehr gut mit komplementären Fehlerfunktionen beschrieben werden. Die entsprechenden Wasserstoffprofile zeigen wieder eine Überlagerung eines Eindring- und eines Effusionsprofils. Bei der Vorglühung in Wasserstoffatmosphäre dringt Wasserstoff in die Probe ein, bei der anschließenden Glühung in Deuteriumatmosphäre wird Wasserstoff durch Deuterium ersetzt.

Bei den Proben im Herstellungszustand sind die Diffusionskoeffizienten bei einer Glüh Temperatur von 900 °C **abhängig** von der **Gesamtglühzeit**, also von der Summe der Glühzeit in Deuteriumatmosphäre und der Glühzeit in Wasserstoffatmosphäre. Eine Probenserie wurde für eine bzw. vier Stunden nur in Deuteriumatmosphäre geglüht, während eine zweite Probenserie für vier bzw. sechzehn Stunden in Wasserstoffatmosphäre vorgeglüht wurde, so dass deren Gesamtglühzeit fünf bzw. zwanzig Stunden betrug. In Bild 5.4.6 sind die normierten Deuteriumprofile gezeigt, die für eine (a) bzw. vier (b) Stunden in Deuteriumatmosphäre geglüht wurden. Die Profile der Proben, die in Wasserstoffatmosphäre vorgeglüht wurden, haben jeweils die geringere Eindringtiefe.



**Bild 5.4.6:** Normierte Deuteriumprofile von VT50K-Proben im Herstellungszustand bei einer Glüh Temperatur von 900 °C. Die Glühzeit in Deuteriumatmosphäre betrug eine (a) bzw. vier Stunden (b). Die Profile der VT50K-Proben mit der größeren Gesamtglühzeit haben die geringere Eindringtiefe.

In Tabelle 5.4.1 sind die Glühzeiten und die Diffusionskoeffizienten, die sich aus der Kurvenanpassung ergeben, zusammengestellt.

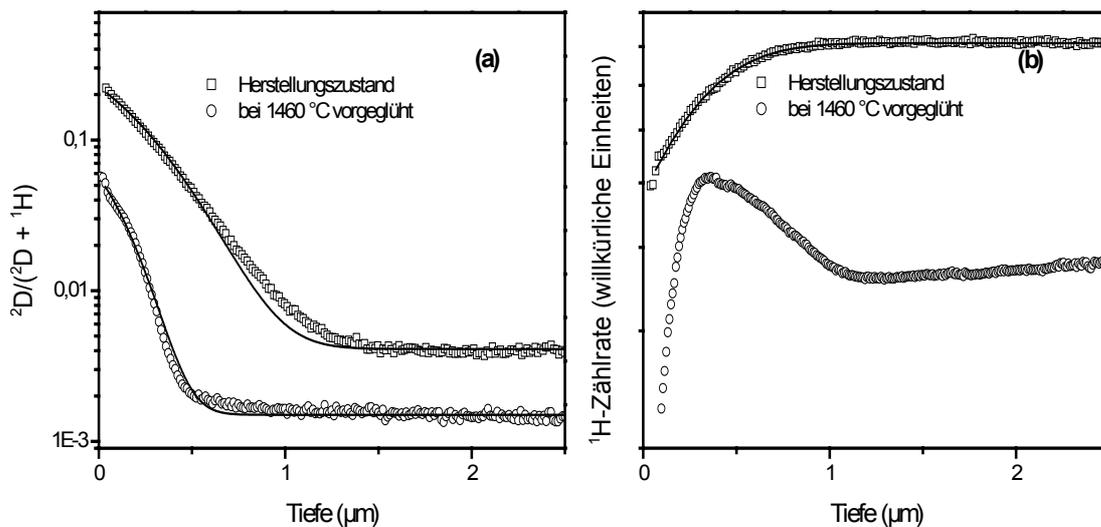
Glühzeit in $^2\text{D}_2$ (Stunden)	Glühzeit in $^1\text{H}_2$ (Stunden)	Gesamtglühzeit (Stunden)	Diffusionskoeffizient ( $\text{m}^2/\text{s}$ )
1	-	1	$3 \times 10^{-17}$
4	-	4	$1 \times 10^{-17}$
1	4	5	$1 \times 10^{-17}$
4	16	20	$5 \times 10^{-18}$

**Tabelle 5.4.1:** Diffusionskoeffizienten für VT50K-Proben im Herstellungszustand bei einer Glüh Temperatur von 900 °C und ihre Gesamtglühzeiten.

## 5.4.3 Die Profile der VT50K-Proben für Glühtemperaturen bis 900 °C

### 5.4.3.1 Profile

In Bild 5.4.7 sind die normierten Deuteriumprofile und die Wasserstoffprofile für VT50K-Proben im Herstellungszustand und eine VT50K-Probe, die bei 1460 °C vorgeglüht war, für eine Glüh Temperatur von 850 °C gezeigt. Die Glühzeit in Deuteriumatmosphäre betrug eine Stunde, die Glühzeit in Wasserstoffatmosphäre betrug vier Stunden.



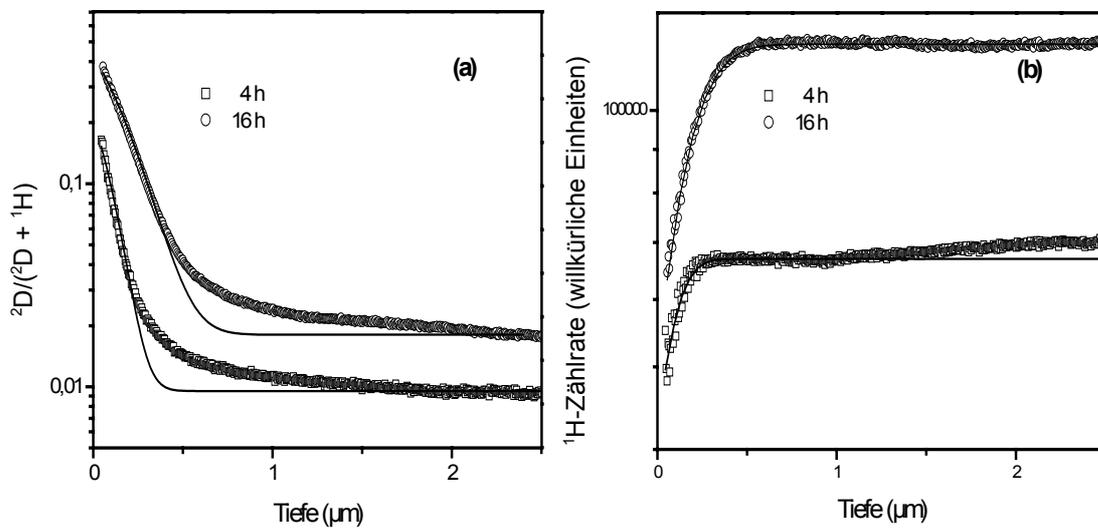
**Bild 5.4.7:** Normierte Deuteriumprofile (a) und Wasserstoffprofile (b) für eine VT50K-Probe im Herstellungszustand und eine VT50K-Probe, die bei 1460 °C vorgeglüht war. Die Glüh Temperatur in Deuteriumatmosphäre betrug 850 °C, die Glühdauer eine Stunde.

Die normierten Deuteriumprofile lassen sich gut durch komplementäre Fehlerfunktionen beschreiben. Es ist deutlich zu sehen, dass die Diffusionslänge des Profils der Probe im Herstellungszustand größer ist, als die der Probe, die bei 1460 °C vorgeglüht war. Das Wasserstoffprofil der Probe im Herstellungszustand zeigt wieder ein Effusionsprofil, das gut durch eine Fehlerfunktion beschrieben werden kann. Beim Wasserstoffprofil der Probe im Herstellungszustand überlagern sich wieder ein Eindring- und ein Effusionsprofil. Durch das Vorglühen in Wasserstoffatmosphäre wird Wasserstoff eingelagert. Bei der anschließenden Glühung in Deuteriums Atmosphäre wird der Wasserstoff teilweise durch Deuterium ersetzt.

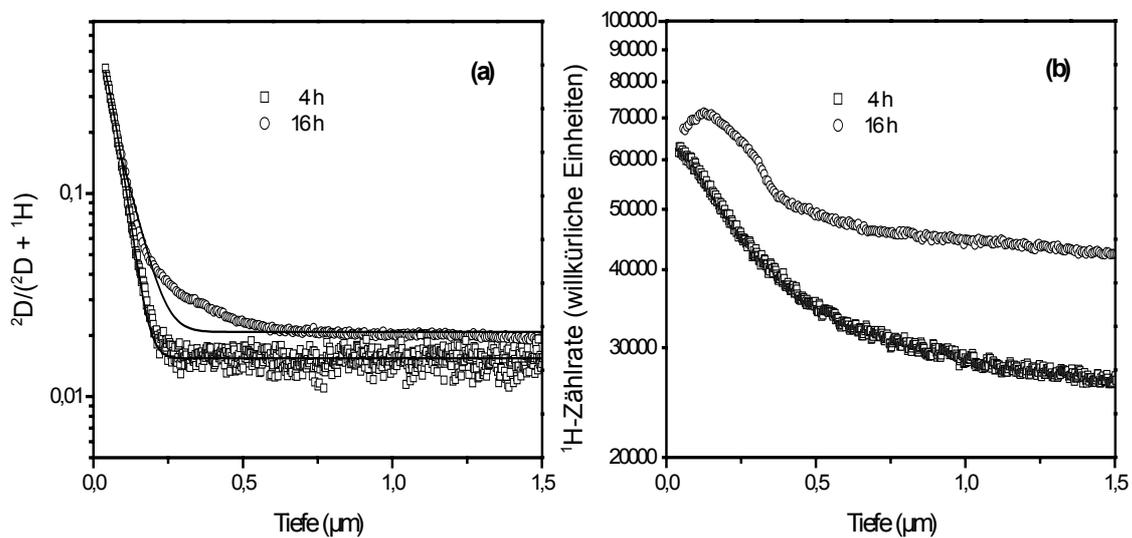
### 5.4.3.2 Zeitabhängige Glühungen

In den Bildern 5.4.8 und 5.4.9 sind die normierten Deuteriumprofile und die Wasserstoffprofile für VT50K-Proben im Herstellungszustand und für VT50K-Proben, die bei 1460 °C vorgeglüht waren gezeigt, die bei 700 °C in Deuteriumatmosphäre geglüht wurden. Die Glühzeit betrug jeweils vier und sechzehn Stunden. Die Proben wurden bei 700 °C für sechzehn Stunden in Wasserstoffatmosphäre vorgeglüht. Die normierten Deuteriumprofile können gut mit komplementären Fehlerfunktionen beschrieben werden. Die Diffusionskoeffizienten der beiden Probenarten sind unabhängig von der Glühzeit. Für die

VT50K-Proben im Herstellungszustand bedeutet das einen Unterschied zu den Proben, die bei 900 °C geblüht wurden.



**Bild 5.4.8:** Normierte Deuteriumprofile (a) und Wasserstoffprofile (b) für VT50K-Proben im Herstellungszustand, die bei 700 °C in Deuteriumatmosphäre geblüht wurden. Die Glühdauer betrug vier bzw. sechzehn Stunden.

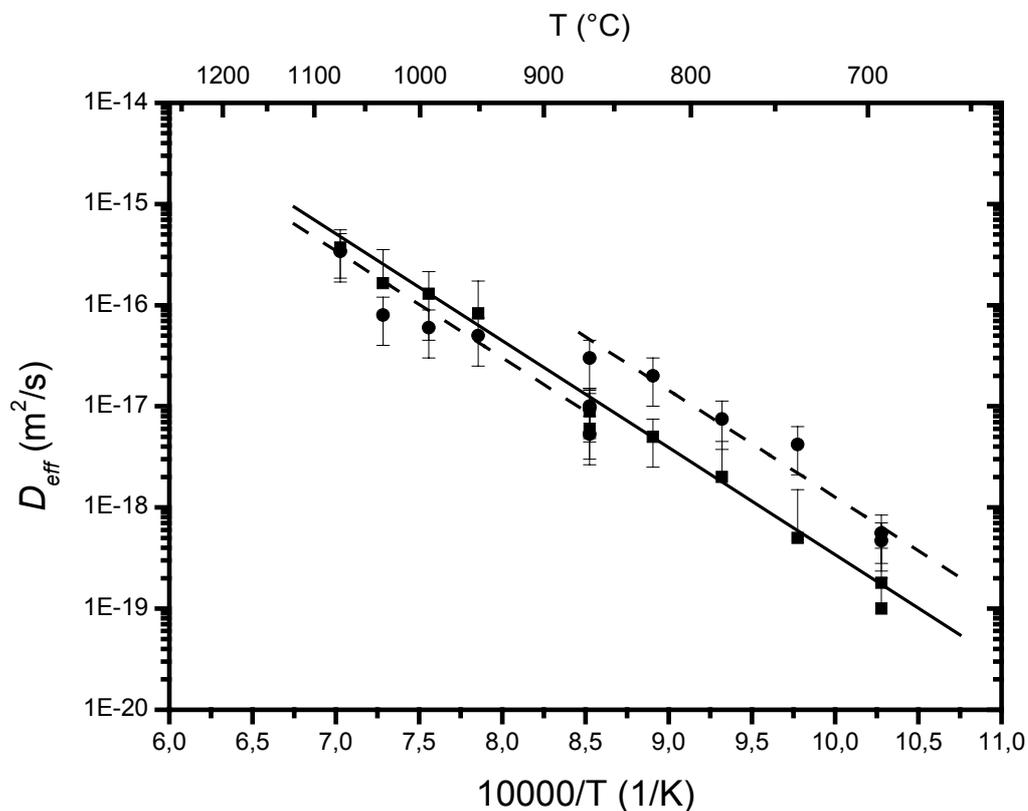


**Bild 5.4.9:** Normierte Deuteriumprofile (a) und Wasserstoffprofile (b) für VT50K-Proben, die bei 1460 °C vorgeblüht waren. Die Glühtemperatur in Deuteriumatmosphäre betrug 700 °C. Die Glühdauer betrug vier bzw. sechzehn Stunden.

Die Wasserstoffprofile der Proben im Herstellungszustand zeigen wieder ein Effusionsprofil, während die Proben, die bei 1460 °C vorgeblüht waren, ein Einlagerungsprofil zeigen.

## 5.4.4 Arrheniusdarstellung der Diffusionskoeffizienten

Bei den T2/1K-Proben ergab sich aus der Ausgleichsgeraden für die Messpunkte der drei Serien eine Aktivierungsenthalpie von 2,1 eV. Der gleiche Wert ergab sich aus der unabhängigen Anpassung bei den MW33K-Proben. Bei den VT50K-Proben, die bei 1460 °C vorgeglüht waren, ergibt sich im Rahmen des Fehlers der gleiche Wert. Trägt man die Diffusionskoeffizienten der VT50K-Proben im Herstellungszustand in ein Arrheniusdiagramm ein, dann tritt bei 900 °C ein Sprung auf. Die Punkte unterhalb von 900 °C und oberhalb von 900 °C liegen jeweils auf einem Geradenstück. Die Anzahl der Punkte reicht jedoch nicht aus, um unabhängige Anpassungen vorzunehmen. Daher wurde die Aktivierungsenthalpie von 2,1 eV als Steigung für die Arrheniusgeraden bei den Anpassungen der Geraden festgehalten.



**Bild 5.4.10:** Arrheniusdarstellung der effektiven Diffusionskoeffizienten für die VT50K-Proben im Herstellungszustand (Kreise) und die VT50K-Proben, die bei 1460 °C vorgeglüht waren (Quadrate).

Für die Proben, die bei 1460 °C vorgeglüht waren, ergibt sich der Vorfaktor:

$$D_{eff,0} = 1 \times 10^{-8} \text{ m}^2/\text{s} \quad \begin{matrix} + 2 \times 10^{-8} \text{ m}^2/\text{s} \\ - 5 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s} \end{matrix}$$

Als Fehler ist der Standardfehler bei der Anpassung der Ausgleichsgeraden angegeben.

Für die Proben im Herstellungszustand ergeben sich für Temperaturen bis 900 °C:

$$D_{eff,0} = 5 \times 10^{-8} \text{ m}^2/\text{s} \quad \begin{array}{l} + 5 \times 10^{-8} \text{ m}^2/\text{s} \\ - 3 \times 10^{-8} \text{ m}^2/\text{s} \end{array}$$

und für Temperaturen ab 900 °C:

$$D_{eff,0} = 9 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s} \quad \begin{array}{l} + 1 \times 10^{-8} \text{ m}^2/\text{s} \\ - 6 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s} \end{array}$$

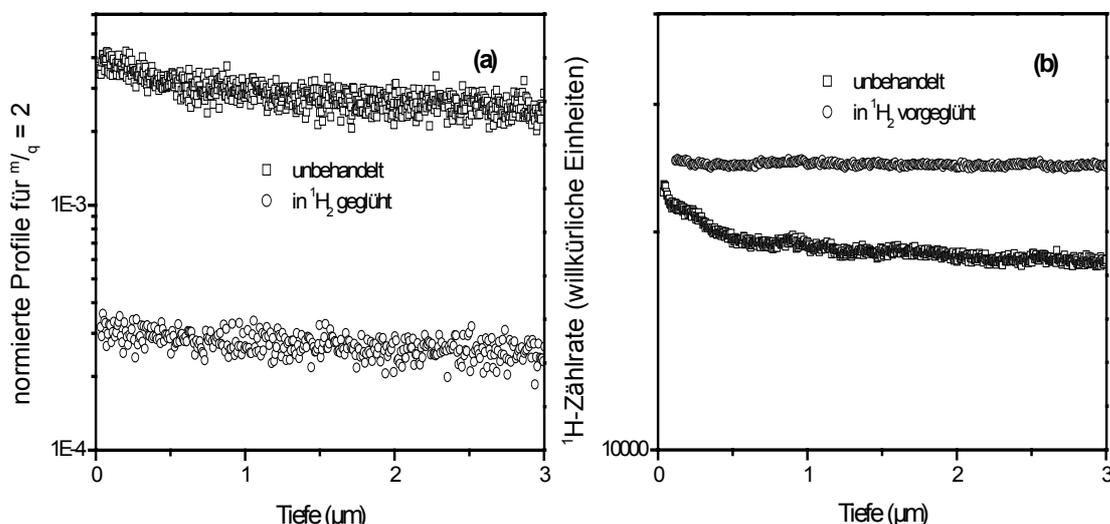
Durch das Festhalten der Aktivierungsenthalpie ergibt sich ein kleinerer Wert für den Standardfehler des Vorfaktors. Bei der obigen Fehlerangabe wurde deshalb der Standardfehler bei der Anpassung für die Proben, die bei 1460 °C vorgeglüht waren, zugrunde gelegt.

## 5.5 Die AM26K-Proben

Das Diffusionsverhalten des Wasserstoffs und Deuteriums in den AM26K-Proben unterscheidet sich grundlegend von dem der T2/1K-, MW33K- und VT50K-Proben. Einmal ist die Diffusion in diesem Material sehr viel schneller als in den Proben der vorangegangenen Abschnitten. Zum anderen können die Profile des Deuteriums nicht mit **einer** komplementären Fehlerfunktion beschrieben werden, wie die Bilder 5.5.2 bis 5.5.7 zeigen. Solche Profile entstehen, wenn eine Probe aus mehreren Anteilen besteht, die eine vergleichbare Tracerkonzentration enthalten. Jeder Anteil repräsentiert einen Diffusionspfad. Die Diffusion des Deuteriums erfolgt unabhängig voneinander entlang des jeweiligen Diffusionspfads. In jedem Anteil bilden sich Profile aus, die komplementären Fehlerfunktionen entsprechen. Bei der SIMS-Messung wird die Summe der Teilprofile registriert. Bei der Kurvenanpassung wurden deshalb Superpositionen von bis zu drei komplementären Fehlerfunktionen verwendet. Von den drei Diffusionskoeffizienten, die dabei als Fitparameter auftreten, sind aber nur zwei hinreichend gut bestimmt, um in Abschnitt 5.5.3 ausgewertet zu werden (siehe Abschnitt A4.3). Um zu verlässlichen Daten zu kommen, wurden zwei Messreihen durchgeführt und getrennt ausgewertet. Eine Serie von AM26K-Proben wurde im Temperaturbereich von 700 °C bis 1100 °C zwischen einer halben Stunde und sechzehn Stunden in Deuteriumatmosphäre geglüht. Eine zweite Serie wurde zwischen 600 °C und 1000 °C jeweils zehn Minuten (die Probe bei 600 °C für eine halbe Stunde) in Deuterium geglüht. Sämtliche Proben wurden in Wasserstoffatmosphäre vorgeglüht.

### 5.5.1 Wasserstoff in den AM26K-Proben vor der Glühung in Deuterium

Bild 5.5.1 zeigt die Wasserstoffprofile und die normierten Profile für  $m/q = 2$  für eine unbehandelte Probe und eine Probe, die bei 600 °C für vier Stunden in Wasserstoffatmosphäre geglüht wurde.



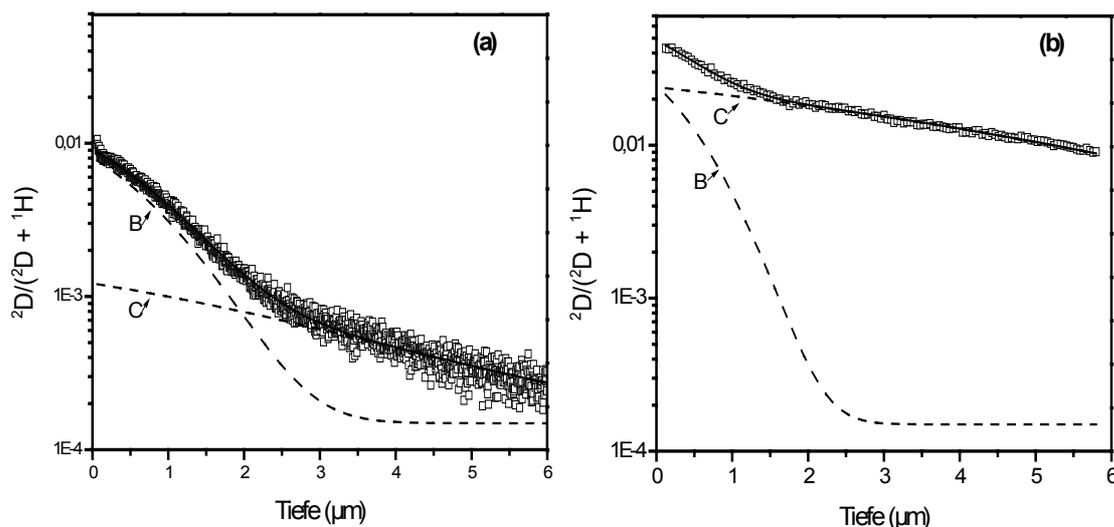
**Bild 5.5.1:** Die normierten Profile für  $m/q = 2$  (a) und die Wasserstoffprofile (b) für eine unbehandelte AM26K-Probe und eine AM26K-Probe, die bei 600 °C für vier Stunden in Wasserstoffatmosphäre geglüht wurde.

Das normierte Profil für  $m/q = 2$  der unbehandelten AM26K-Probe ist gegenüber dem natürlichen Isotopenverhältnis stark überhöht. Diese Überhöhung wird auf molekularen Wasserstoff zurückgeführt. Durch das Vorglühen in Wasserstoffatmosphäre entweicht der molekulare Wasserstoff fast vollständig (Bild 5.5.1 (a)). Er braucht bei der Auswertung der Deuteriumprofile daher nicht berücksichtigt zu werden.

Das Wasserstoffprofil der unbehandelten AM26K-Probe fällt von der Oberfläche bis in eine Tiefe von  $0,5 \mu\text{m}$  leicht ab. Durch das Vorglühen in Wasserstoffatmosphäre verschwindet dieser Oberflächeneffekt (Bild 5.5.1 (b)). Bei den Glühungen in Deuteriumatmosphäre kann man daher von einer konstanten Wasserstoffkonzentration ausgehen, wenn die Proben in Wasserstoffatmosphäre vorgeglüht wurden.

## 5.5.2 Glühungen in Deuterium

### 5.5.2.1 Die Profile für kurze Glühzeiten

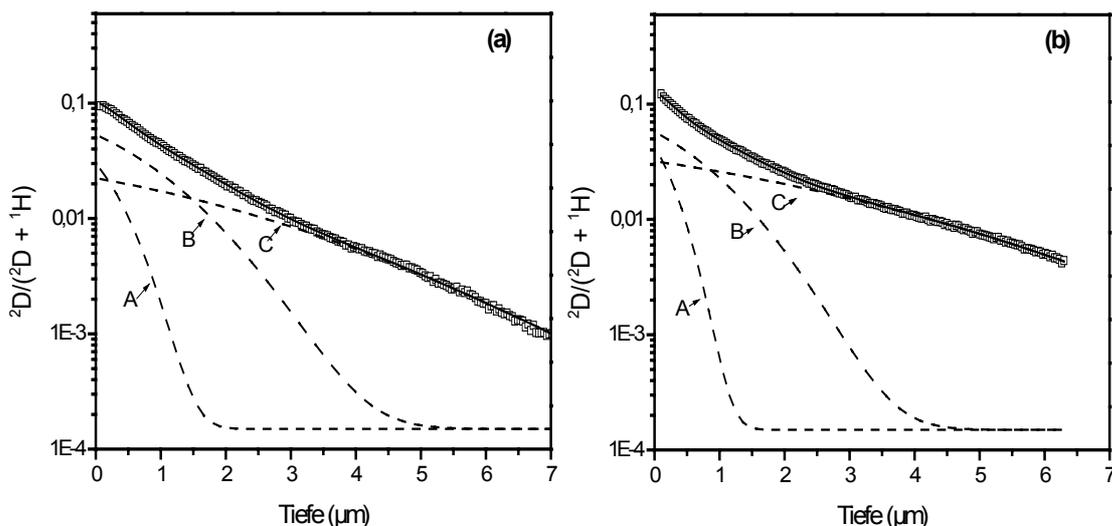


**Bild 5.5.2:** Normierte Deuteriumprofile bei  $600 \text{ }^\circ\text{C}$  für eine Glühzeit von einer halben Stunde (a) und bei  $650 \text{ }^\circ\text{C}$  für eine Glühzeit von zehn Minuten (b). An die Profile wurden eine Superposition von zwei komplementären Fehlerfunktionen angepasst. Die einzelnen komplementären Fehlerfunktionen sind gestrichelt, die Superpositionen sind als durchgezogene Linien dargestellt.

In Bild 5.5.2 ist das normierte Deuteriumprofil für  $600 \text{ }^\circ\text{C}$  bei einer Glühzeit von einer halben Stunde (a) und das normierte Deuteriumprofil für  $650 \text{ }^\circ\text{C}$  bei einer Glühzeit von zehn Minuten (b) dargestellt. Die Profile bestehen aus jeweils zwei Anteilen. Daher wurde eine Superposition von zwei komplementären Fehlerfunktionen an die Profile angepasst. Die Grundlinie wurde auf dem Wert des natürlichen Isotopenverhältnisses von  $1,5 \times 10^{-4}$  festgehalten, so dass vier freie Fitparameter übrig blieben: je eine Konzentration für  $x = 0$  und ein Diffusionskoeffizient für jedes Teilprofil. Das Gesamtprofil setzt sich aus den Teilprofilen „B“ und „C“ zusammen (zur Bezeichnung siehe weiter unten). Die Diffusionskoeffizienten, die zu den Teilprofilen „B“ gehören, sind jeweils gut bestimmt. Für die Auswertung in

Abschnitt 5.5.3 wurden nur die Diffusionskoeffizienten der Teilprofile „B“ verwendet. Die Diffusionskoeffizienten, die zu den Teilprofilen „C“ gehören, sind wesentlich schlechter bestimmt und werden in Abschnitt 5.5.3 nicht berücksichtigt. Bild 5.5.2 zeigt aber, dass es notwendig ist, bei der Kurvenanpassung beide Anteile zu berücksichtigen. Der Anteil, den das Teilprofil „C“ am Gesamtprofil ausmacht, ist für die beiden Proben deutlich verschieden. In Abschnitt 6.3.3 wird Teilprofil „C“ auf die Diffusion über kleine Poren zurückgeführt. Wenn die Verteilung der Poren lokale Schwankungen aufweist, ist der Anteil am Gesamtprofil, der von diesen Poren herrührt, von Probe zu Probe verschieden. Bei der Kurvenanpassung muss man diesen Anteil aber berücksichtigen. Denn man bekommt unterschiedliche Werte für den Diffusionskoeffizienten des Teilprofils „B“, je nachdem, ob man an das Gesamtprofil eine komplementäre Fehlerfunktion anpasst, oder ob man eine Superposition von zwei komplementären Fehlerfunktionen anpasst (siehe Anhang A4). Der Umstand, dass der Anteil „C“ von Probe zu Probe unterschiedlich ist, würde zu systematischen Fehlern beim Diffusionskoeffizienten des Teilprofils „B“ führen, wenn man den Anteil „C“ bei der Kurvenanpassung nicht berücksichtigen würde.

Bild 5.5.3 zeigt die normierten Deuteriumprofile für eine Glüh­temperatur von 700 °C (a) und 800 °C (b) bei einer Glühzeit von zehn Minuten.



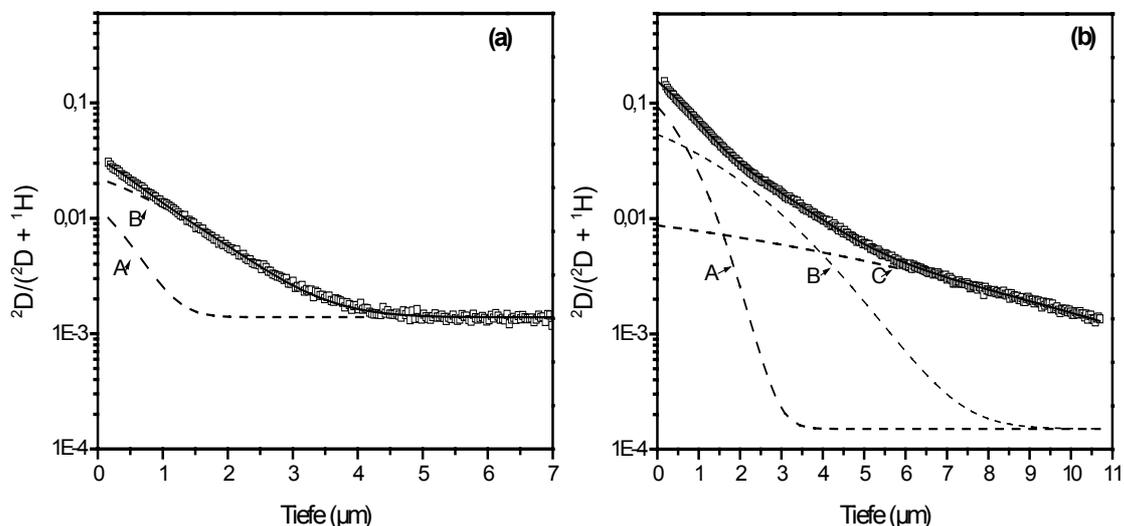
**Bild 5.5.3:** Normierte Deuteriumprofile bei 700 °C (a) und 800 °C (b) für eine Glüh­dauer von zehn Minuten. An die Profile wurde jeweils eine Superposition von drei komplementären Fehlerfunktionen angepasst. Die einzelnen Fehlerfunktionen sind gestrichelt, die Superpositionen sind als durchgezogene Linien dargestellt

An diese Profile wurde jeweils eine Superposition von drei komplementären Fehlerfunktionen angepasst, wobei die Grundlinie wieder auf dem Wert von  $1,5 \times 10^{-4}$  festgehalten wurde. Zu jedem der beiden Profile gehören also sechs freie Parameter. Bei diesen Proben sind die drei Teilprofile jeweils mit vergleichbaren Anteilen vertreten, die für beide Proben auch ungefähr den gleichen Wert haben. Die Teilprofile „A“ und „B“ fallen bei diesen Proben derart zusammen, dass durch die Korrelationen, die bei der Kurvenanpassung auftreten, mit einem großen Fehler gerechnet werden muss. Um den Fehler an den Diffusionskoeffizienten für diese Teilprofile abzuschätzen, wurden diese Diffusionskoeffizienten um 50 % variiert und damit das Gesamtprofil berechnet. Dadurch ergibt sich eine erheblich schlechter Übereinstimmung von Profil und Fitkurve. Demnach wird der Fehler an den

Diffusionskoeffizienten, der durch die Kurvenanpassung entsteht, mit 50 % ausreichend berücksichtigt.

Die Diffusionskoeffizienten der Teilprofile „A“ und „B“ sind zufriedenstellend bestimmt. Die Diffusionskoeffizienten der Teilprofile „C“ werden bei der Auswertung in Abschnitt 5.5.3 nicht berücksichtigt. Statt einer Kurvenanpassung mit einer Superposition von drei komplementären Fehlerfunktionen mit einer festen Grundlinie wäre bei diesen Profilen demnach auch eine Kurvenanpassung mit einer Superposition von zwei komplementären Fehlerfunktionen mit einer variablen Grundlinie möglich gewesen. Dadurch würden aber wieder systematische Fehler bei den Diffusionskoeffizienten der Teilprofile „A“ und „B“ entstehen.

Bild 5.5.4 zeigt die normierten Deuteriumprofile für eine Glühzeit von 900 °C (a) und 1000 °C (b) bei einer Glühzeit von zehn Minuten.



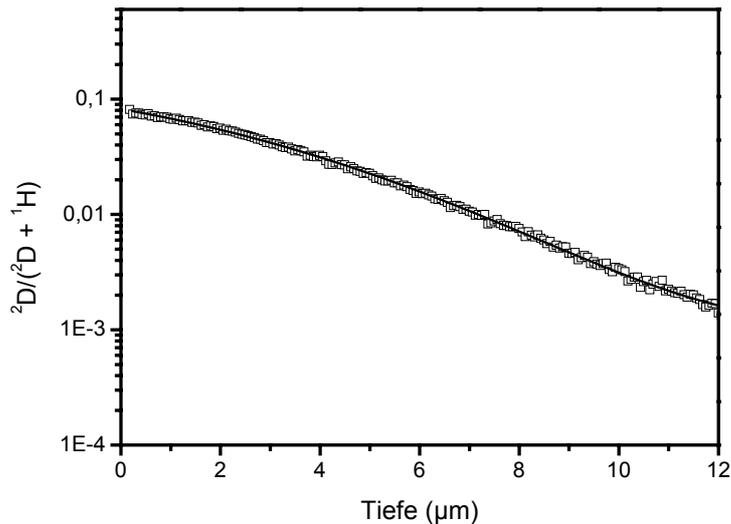
**Bild 5.5.4:** Normierte Deuteriumprofile bei 900 °C (a) und 1000 °C (b). Die Glühzeit betrug jeweils zehn Minuten. An die Profile wurde je eine Superposition von zwei (a) bzw. drei (b) komplementären Fehlerfunktionen angepasst. Die einzelnen komplementären Fehlerfunktionen sind gestrichelt, die Superpositionen sind als durchgezogene Linien dargestellt.

An das Profil (b) wurde analog zu den Profilen in Bild 5.5.3 eine Superposition von drei komplementären Fehlerfunktionen angepasst. An das linke Profil wurde eine Superposition von zwei komplementären Fehlerfunktionen mit einer variablen Grundlinie angepasst.

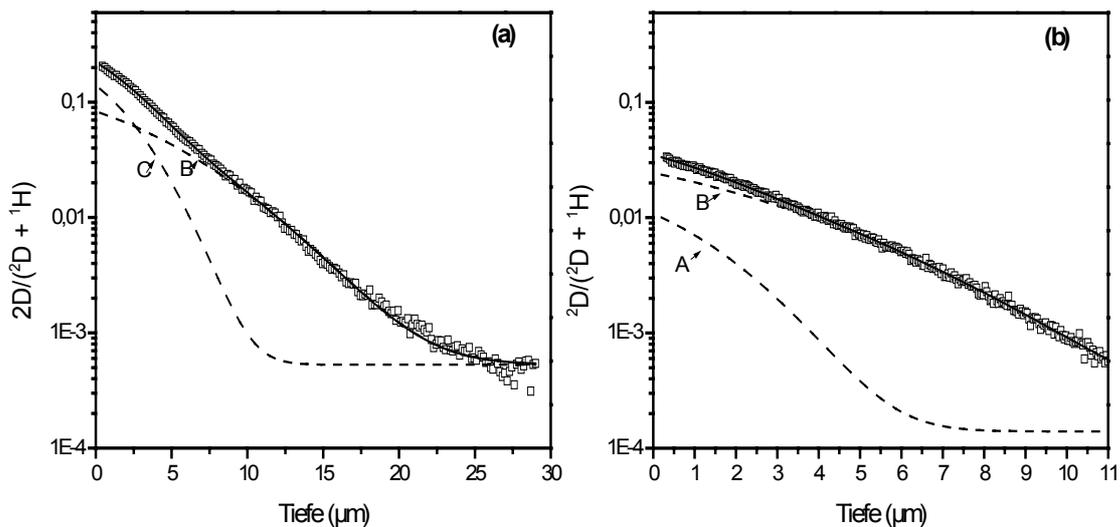
Die beiden Profile in Bild 5.5.4 demonstrieren die Problematik dieser Messreihe: es ist offensichtlich, dass das Profil (b) aus drei Teilprofilen besteht. Diese Teilprofile sind in unterschiedlichen Anteilen in allen Profilen dieser Messreihe vorhanden. Die Anteile sind aber sowohl temperatur- als auch probenabhängig. Der Anteil, der beim Profil (b) das Teilprofil „C“ ausmacht, ist beim linken Profil zu einer horizontalen Linie entartet. Der Anteil, der bei den AM26K-Proben, die bei höheren Temperaturen gegläht wurden, zum Teilprofil „A“ gehört, ist in den Profilen bei 600 °C und bei 650 °C noch nicht vorhanden. Bei der Kurvenanpassung wurde daher flexibel vorgegangen. Das Teilprofil „C“ ist probenabhängig. Es wurde entweder durch eine komplementäre Fehlerfunktion (zwei Fitparameter) oder durch eine variable Grundlinie (ein Fitparameter) berücksichtigt, um systematische Fehler bei den Parametern der Teilprofile „A“ und „B“ zu vermeiden. Zur Auswertung in Abschnitt 5.5.3 werden aber nur die Diffusionskoeffizienten der Teilprofile „A“ und „B“ verwendet.

### 5.5.2.2 Die Profile für lange Glühzeiten

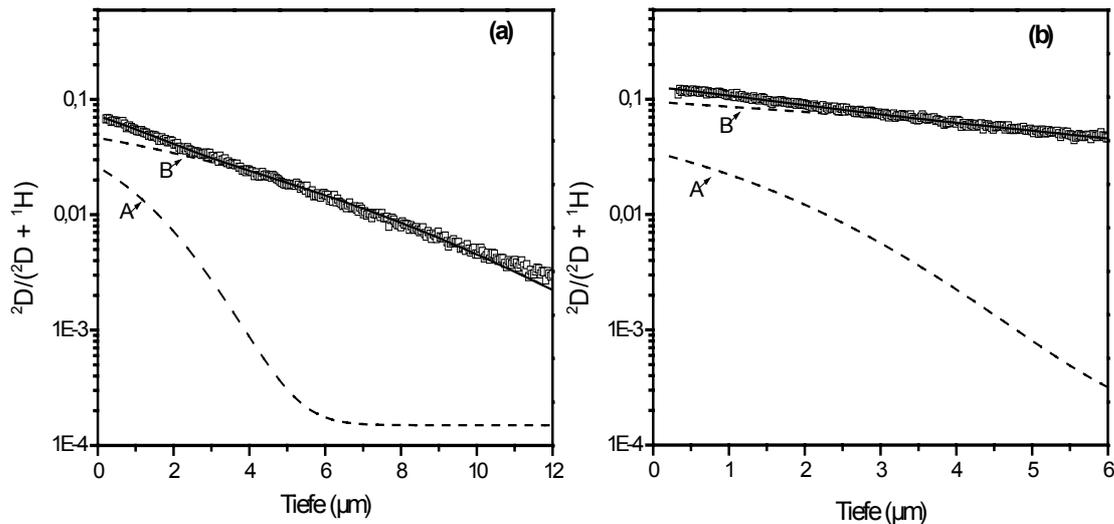
Bild 5.5.5 zeigt das normierte Deuteriumprofil einer AM26K-Probe für eine Glüh­temperatur von 700 °C und eine Glüh­dauer von sechzehn Stunden. Das Profil besteht nur aus einem Anteil. Es wurde eine komplementäre Fehlerfunktion (durchgezogene Linie) mit einer variablen Grundlinie angepasst (drei Fitparameter).



**Bild 5.5.5:** Normiertes Deuteriumprofil einer AM26K-Probe für eine Glüh­temperatur von 700 °C und eine Glüh­dauer von sechzehn Stunden. Die durchgezogene Linie ist eine komplementäre Fehlerfunktion.



**Bild 5.5.6:** Normierte Deuteriumprofile für eine Glüh­temperatur von 800 °C und eine Glüh­dauer von vier Stunden (a) bzw. für eine Glüh­temperatur von 900 °C und eine Glüh­dauer von einer Stunde (b), an die Superpositionen von zwei komplementären Fehlerfunktionen angepasst wurden. Die durchgezogenen Linien sind die Superpositionen, die gestrichelten Linien sind die einzelnen komplementären Fehlerfunktionen.



**Bild 5.5.7:** Normierte Deuteriumprofile für eine Glüh­temperatur von 1000 °C und eine Glüh­dauer von einer Stunde (a) bzw. für eine Glüh­temperatur von 1100 °C und eine Glüh­dauer von einer halben Stunde (b), an die Superpositionen von zwei komplementären Fehlerfunktionen angepasst wurden. Die durchgezogenen Linien sind die Superpositionen, die gestrichelten Linien sind die einzelnen komplementären Fehlerfunktionen.

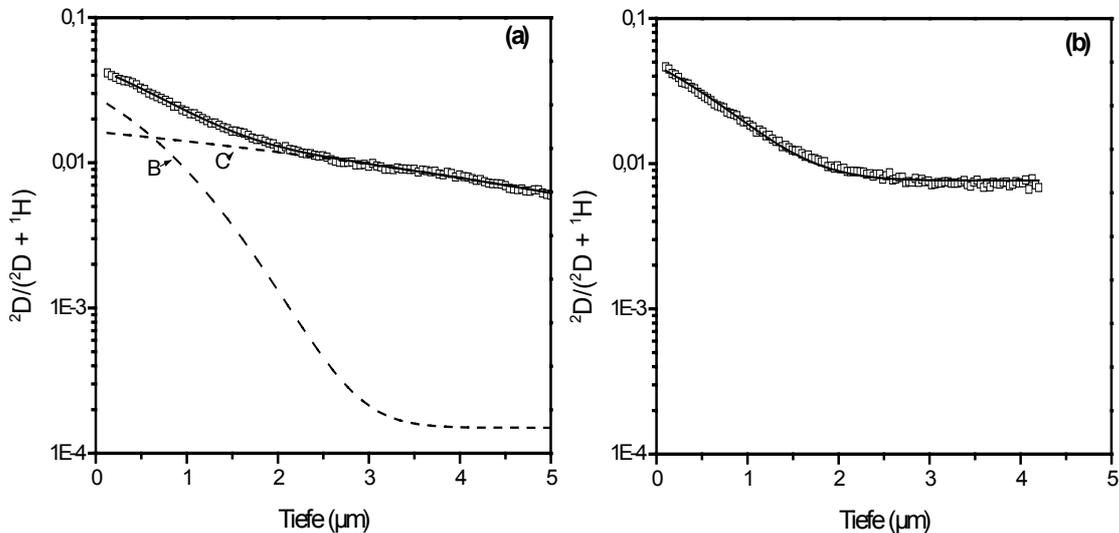
Bild 5.5.6 zeigt die normierten Deuteriumprofile für eine Glüh­temperatur von 800 °C und eine Glüh­dauer von vier Stunden (a) bzw. für eine Glüh­temperatur von 900 °C und eine Glüh­dauer von einer Stunde (b). Bild 5.5.7 zeigt die normierten Deuteriumprofile für eine Glüh­temperatur von 1000 °C und eine Glüh­dauer von einer Stunde (a) bzw. für eine Glüh­temperatur von 1100 °C und eine Glüh­dauer von einer halben Stunde (b). An diese Profile wurde jeweils eine Superposition von zwei Fehlerfunktionen angepasst.

Wie das Arrheniusdiagramm in Bild 5.5.9 und die Tabelle T.T8 Anhang T zeigen, ergeben sich für die Anteile „A“ und „B“ für die unterschiedlichen Glühzeiten im Rahmen der Fehler die gleichen Diffusionskoeffizienten. Das bedeutet zum einen, dass die Diffusionskoeffizienten für die jeweiligen Anteile konstant sind. Zum anderen ist damit gezeigt, dass die Kurvenanpassung mit einer Superposition von mehreren Fehlerfunktionen für sehr unterschiedliche Glühzeiten und damit unterschiedlichen Profilen zu reproduzierbaren Diffusionskoeffizienten führt.

### 5.5.3 AM26K-Proben, die bei 1460 °C vorgeglüht waren

Bild 5.5.8 zeigt normierte Deuteriumprofile von AM26K-Proben, die bei 1460 °C vorgeglüht waren. Das Profil (a) stammt von einer Probe, die bei 700 °C für zehn Minuten in Deuteriumatmosphäre ge­glüht wurde. Es lassen sich zwei Anteile unterscheiden, die entsprechend den Anteilen bei den Proben im Herstellungszustand mit „B“ und „C“ gekennzeichnet wurden. Das Profil (b) stammt von einer Probe, die bei 650 °C für zehn Minuten in Deuteriumatmosphäre ge­glüht wurde. Es ist nur ein Anteil zu erkennen. An das Profil wurde eine komplementäre Fehlerfunktion angepasst. Die Zuordnung der verschiedenen Anteile ergibt sich aus der Lage der Diffusionskoeffizienten im Arrheniusdiagramm 5.5.9. Es ergeben sich praktisch die gleichen Diffusionskoeffizienten wie

bei den Proben im Herstellungszustand. Die Messreihe wurde deshalb nicht auf den gesamten Temperaturbereich ausgedehnt.



**Bild 5.5.8:** Normierte Deuteriumprofile von AM26K-Proben, die bei 1460 °C vorgeglüht waren. Die Glühtemperatur betrug 650 °C (a) bzw. 700 °C (b). Die Glühzeit betrug jeweils zehn Minuten. An das linke Profil wurde eine Superposition von zwei komplementären Fehlerfunktionen angepasst, an das rechte Profil eine komplementäre Fehlerfunktion.

### 5.5.4 Arrheniusdarstellung der effektiven Diffusionskoeffizienten

Die Kurvenanpassungen liefern für die beiden Messreihen jeweils effektive Diffusionskoeffizienten für die Teilprofile „A“ und „B“. Die Teilprofile „A“ machen dabei den steilen Anteil am Gesamtprofil aus. In Bild 5.5.9 sind die Messpunkte für die kurzen Glühzeiten aus Abschnitt 5.5.2.1 als volle Symbole und die Messpunkte für die langen Glühzeiten aus Abschnitt 5.5.2.2 als offene Symbole dargestellt. Die Diffusionskoeffizienten der Teilprofile „A“ sind als Quadrate und die Diffusionskoeffizienten der Teilprofile „B“ als Kreise dargestellt. An die Messpunkte der beiden Messreihen wurde jeweils eine gemeinsame Ausgleichsgerade angepasst. Die beiden Messpunkte für die Proben, die bei 1460 °C vorgeglüht waren, wurden bei den Anpassungen nicht berücksichtigt. Für die Diffusionskoeffizienten der Teilprofile „A“ ergeben sich folgende Parameter:

für die Aktivierungsenthalpie

$$\Delta H = 0,5 \text{ eV} \pm 0,2 \text{ eV},$$

und für den Vorfaktor

$$D_{eff,0} = 5 \times 10^{-14} \text{ m}^2/\text{s} \begin{array}{l} + 2 \times 10^{-13} \text{ m}^2/\text{s} \\ - 4 \times 10^{-14} \text{ m}^2/\text{s} \end{array}$$

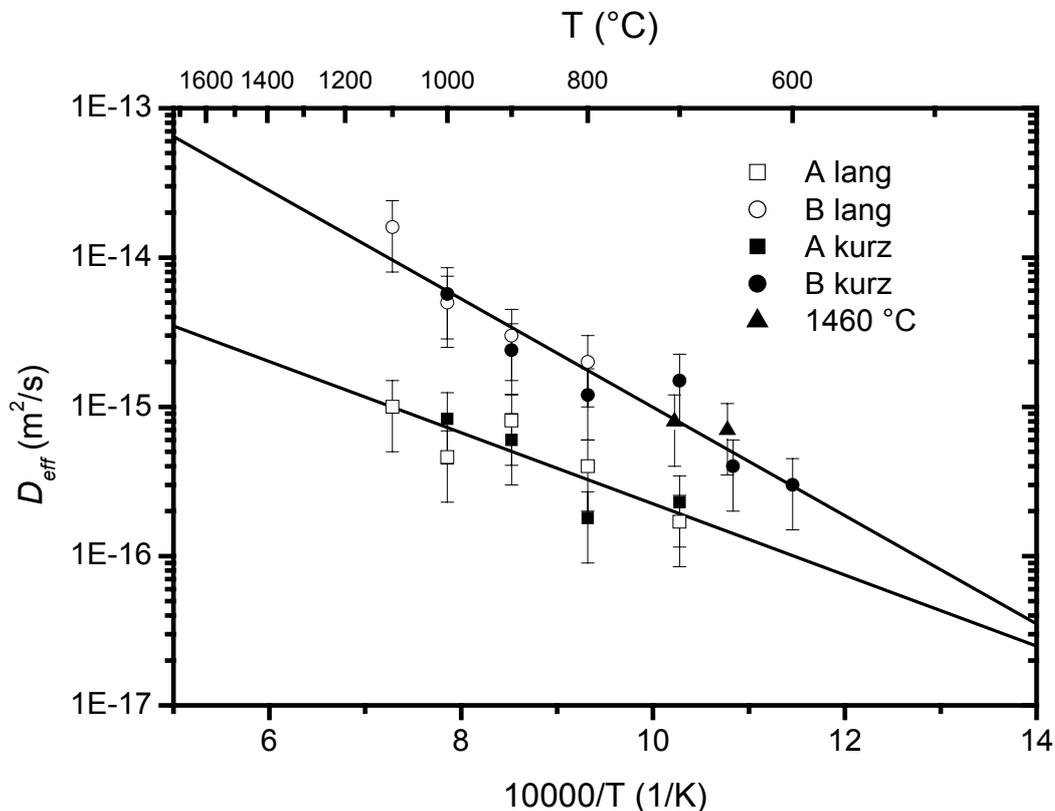
Für die Teilprofile „B“ ergeben sich für die Aktivierungsenthalpie

$$\Delta H = 0,7 \text{ eV} \pm 0,2 \text{ eV},$$

und für den Vorfaktor

$$D_{eff,0} = 4 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s} \begin{array}{l} + 1,4 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s} \\ - 3 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s} \end{array}$$

Als Fehler sind jeweils die Standardfehler bei der Berechnung der Ausgleichsgeraden angegeben (siehe Anhang A4).



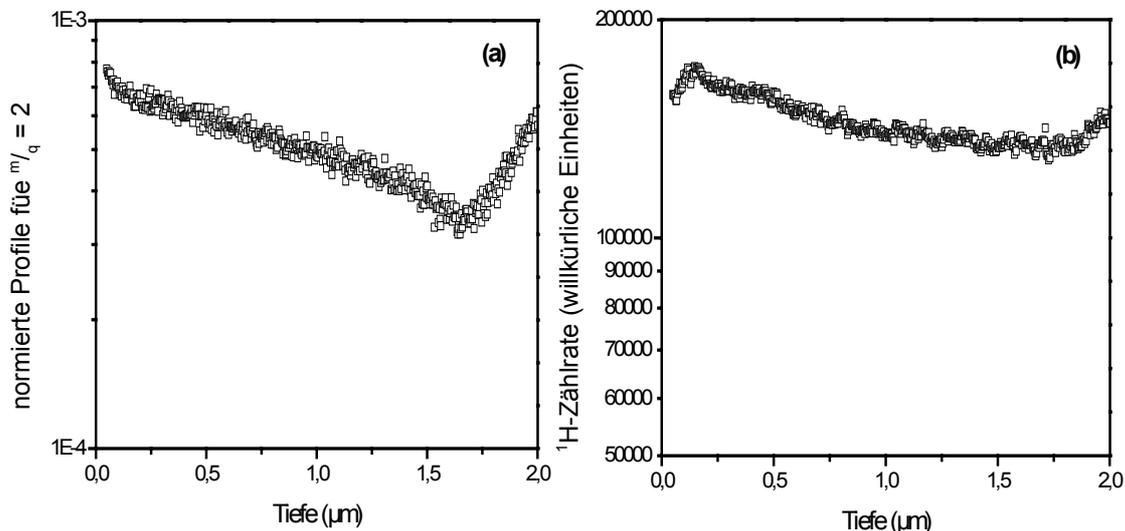
**Bild 5.5.9:** Arrheniusdiagramm der effektiven Diffusionskoeffizienten der AM26K-Proben. Die Messpunkte der Serie mit den kurzen Glühzeiten sind als volle Symbole, die der Serie mit den langen Glühzeiten sind als offene Symbole dargestellt. Die Diffusionskoeffizienten der Teilprofile „A“ sind als Quadrate, die der Teilprofile „B“ als Kreise dargestellt. Die beiden Messpunkte der Proben, die bei 1460 °C vorgeglüht waren, sind als Dreiecke dargestellt. Die Fehler an den Messpunkten sind jeweils 50 %.

## 5.6 Die $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Proben

Die  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Filme wurden durch Hochfrequenz-Magnetron-Sputtern auf polykristallines SiC-Substrat hergestellt. Die Dicke der Filme beträgt etwa  $1,6 \mu\text{m}$ . Dieser Wert ergibt sich aus der Kraterbestimmung mit dem Profilometer. Sämtliche Proben wurden in Wasserstoffatmosphäre (94 %  $\text{N}_2$ , 6 %  $^1\text{H}_2$ , Gesamtdruck 1000 mbar) bei  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$  für vier Stunden vorgeglüht. Der Wasserstoffgehalt der vorgeglühten Proben wurde durch Kernreaktionsanalyse (NRRA) zu 2,6 At. % bestimmt [Sch04]. Die Deuteriumglühungen (94 %  $\text{N}_2$ , 6 %  $^2\text{D}_2$ , Gesamtdruck 1000 mbar) erfolgten bei Glühtemperaturen zwischen  $600 \text{ }^\circ\text{C}$  und  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ . Die Glühzeiten betragen zwischen 30 Minuten und 22 Stunden.

### 5.6.1 Wasserstoff in den $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Proben vor der Glühung in Deuterium

Bild 5.6.1 zeigt das normierte Profile für  $m/q = 2$  (a) und das Wasserstoffprofil (b) einer  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Probe, die vier Stunden in Wasserstoffatmosphäre bei  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$  geblüht wurde. Im normierten Profil ist bei einer Tiefe von  $1,6 \mu\text{m}$  deutlich ein Knick zu sehen, der den Übergang zwischen Film und Substrat markiert.

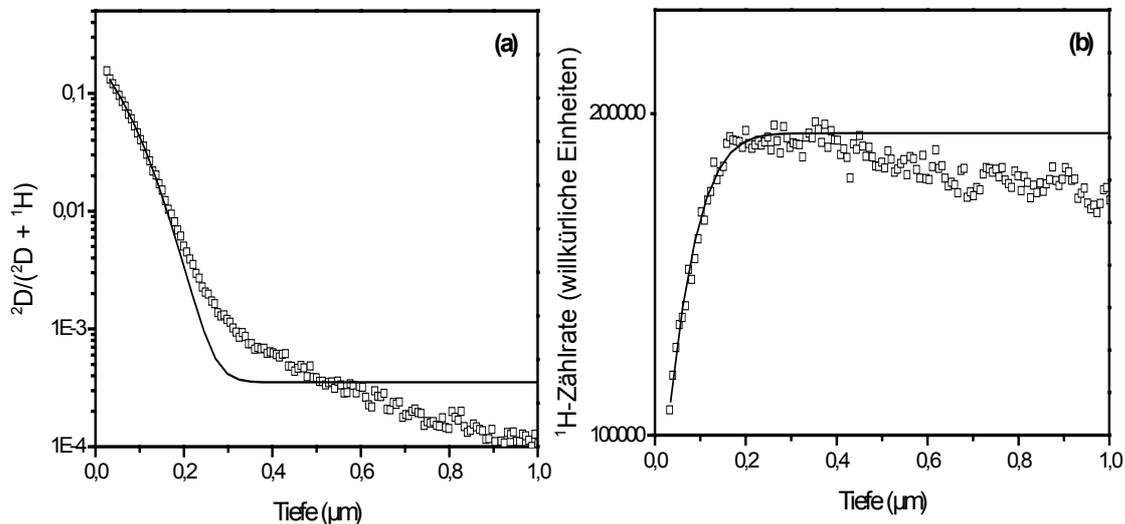


**Bild 5.6.1:** Normiertes Profil für  $m/q = 2$  (a) und das Wasserstoffprofil (b) einer  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Probe, die für vier Stunden bei  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$  in Wasserstoffatmosphäre geblüht wurde.

Das normierte Profil für  $m/q = 2$  ist gegenüber dem natürlichen Isotopenverhältnis um einen Faktor zwei bis vier überhöht. Diese Überhöhung muss auf molekularen Wasserstoff zurückgeführt werden. Bei der Auswertung der Deuteriumprofile kann dieser geringe Anteil vernachlässigt werden. Das Wasserstoffprofil ist konstant. Eine Glühung in Wasserstoffatmosphäre führt demnach nicht zu einer Einlagerung von Wasserstoff.

## 5.6.2 Glühungen in Deuterium

### 5.6.2.1 Die Profile



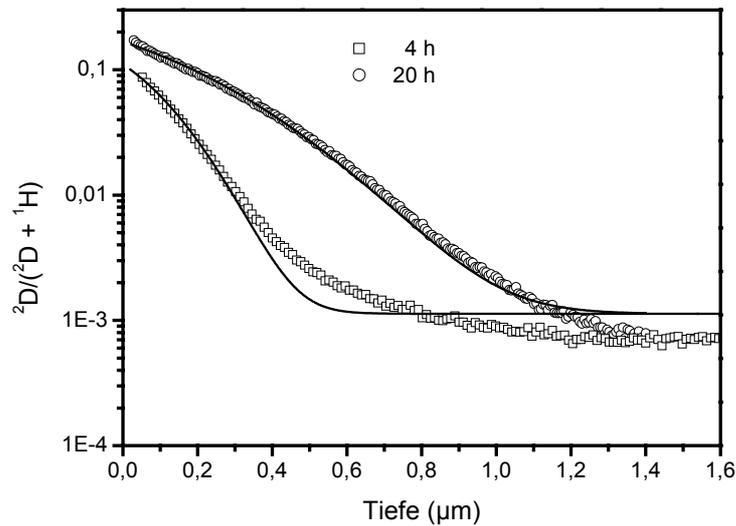
**Bild 5.6.2:** Normiertes Deuteriumprofil bei 700 °C für eine Glühzeit von 20 Stunden. Rechts: das entsprechende Wasserstoffprofil. Die durchgezogenen Linien sind eine Fehlerfunktion (a) bzw. eine komplementäre Fehlerfunktion (b).

Bild 5.6.2 zeigt das normierte Deuteriumprofil und das Wasserstoffprofil einer  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ -Probe, die bei 1000 °C für vier Stunden in Wasserstoffatmosphäre vorgeglüht wurde, bevor sie für 20 Stunden bei 700 °C in Deuteriumatmosphäre geglüht wurde. Die Randbedingung (5.1.2) aus Abschnitt 5.1, die eine unendlich ausgedehnte Probe voraussetzt, ist bei einem dünnen Film nur näherungsweise erfüllt. Das Profil erreicht bei einer Tiefe von etwa 0,8  $\mu\text{m}$  den Wert des natürlichen Isotopenverhältnisses. Die  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ -Schicht ist ungefähr 1,6  $\mu\text{m}$  dick. Man kann daher eine komplementäre Fehlerfunktion als Fitfunktion verwenden. Wie Bild 5.6.2 zeigt, treten Abweichungen zwischen Profil und Fitfunktion auf. Da das Profil aber über eine Größenordnung einer komplementären Fehlerfunktion folgt, ist der Diffusionskoeffizient sehr gut bestimmt. Die Dynamik der Profile beträgt etwa drei Größenordnungen. Die Abweichungen von einer komplementären Fehlerfunktion liegen deshalb im Prozentbereich. An das Effusionsprofil des Wasserstoffs (Bild 5.6.2 (b)) wurde eine Fehlerfunktion angepasst. Der Diffusionskoeffizient, der sich aus der Kurvenanpassung ergibt, stimmt gut mit dem Diffusionskoeffizienten des normierten Deuteriumprofils überein.

### 5.6.2.2 Zeitabhängige Glühungen

In Bild 5.6.3 sind die normierten Deuteriumprofile einer  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ -Probe dargestellt, die bei 800 °C für vier bzw. 20 Stunden in Deuteriumatmosphäre geglüht wurde. Die Probe war für vier Stunden bei 1000 °C in Wasserstoffatmosphäre vorgeglüht. Es treten ähnliche Abweichungen zwischen Profil und Fitfunktion auf, wie bei dem Profil in Bild 5.6.2.

Der Fehler an der Kratertiefe beträgt bei diesen Proben nur 5 %, was zu einem Fehler von 10 % beim Diffusionskoeffizienten führt (siehe Anhang A3). Um der Abweichung der Profile von einer komplementären Fehlerfunktion Rechnung zu tragen, wird der Gesamtfehler am Diffusionskoeffizienten mit 30 % angenommen. Im Rahmen dieser Fehler sind die Diffusionskoeffizienten unabhängig von der Glühzeit (siehe Tabelle T.T4 in Anhang T).



**Bild 5.6.3:** Normierte Deuteriumprofile einer  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Probe bei  $800\text{ °C}$  für eine Glühdauer von vier Stunden bzw. von 20 Stunden. Die gestrichelten Linien sind komplementäre Fehlerfunktionen.

### 5.6.3 Arrheniusdarstellung der effektiven Diffusionskoeffizienten

In Bild 5.6.4 ist das Arrheniusdiagramm für die effektiven Diffusionskoeffizienten der  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Proben dargestellt. Der Fehler an den Diffusionskoeffizienten für  $T \geq 700\text{ °C}$  beträgt 30 %. Beim Wert für  $600\text{ °C}$  wurde wegen der geringen Eindringtiefe des Profils ein Fehler von 50 % angenommen. Die Ausgleichsgerade liefert folgende Parameter:

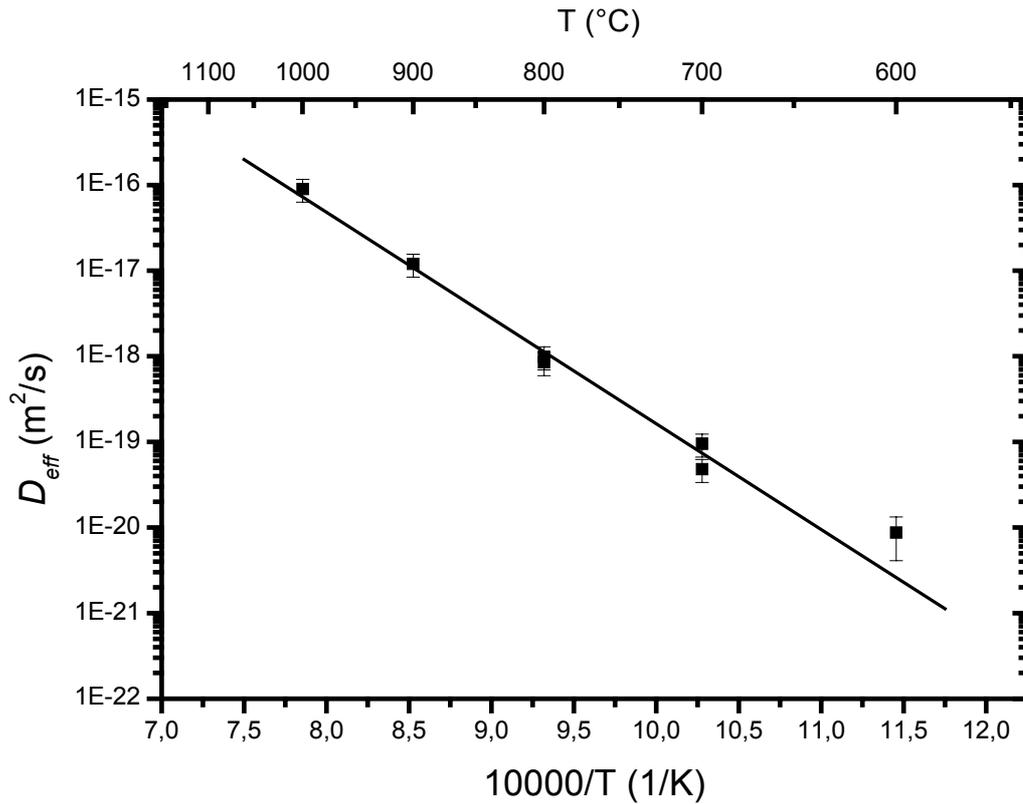
die Aktivierungsenthalpie ist

$$\Delta H = 2,5\text{ eV} \pm 0,2\text{ eV},$$

und der Vorfaktor ist

$$D_{eff,0} = 3 \times 10^{-7}\text{ m}^2/\text{s} \quad \begin{matrix} + 7 \times 10^{-7}\text{ m}^2/\text{s} \\ - 2 \times 10^{-7}\text{ m}^2/\text{s} \end{matrix}$$

Als Fehler sind die Standardfehler bei der Berechnung der Ausgleichsgeraden angegeben (siehe Anhang A4).



**Bild 5.6.4:** Arrheniusdiagramm für die effektiven Diffusionskoeffizienten der a-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-Probe. Die durchgezogene Linie ist eine Ausgleichsgerade.

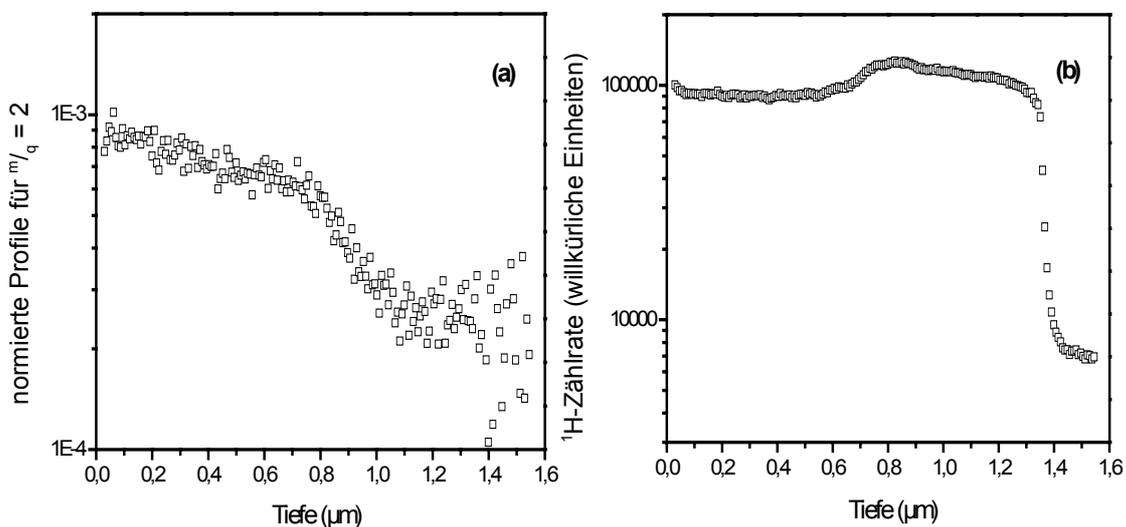
In [Sch04] wurde für die Aktivierungsenthalpie ein Wert von 2,6 eV und für den Vorfaktor ein Wert von  $3 \times 10^{-6}$  m<sup>2</sup>/s veröffentlicht. Im Unterschied zu [Sch04] wurde in der vorliegenden Arbeit der Punkt bei 600 °C dazu genommen. Die Parameter stimmen im Rahmen der Fehler überein, obwohl sich die Vorfaktoren um einen Faktor 10 unterscheiden.

## 5.7 Die a-SiC-Proben

Die a-SiC-Filme wurden durch Hochfrequenz-Magnetron-Sputtern auf Glaskohlenstoffsubstrat hergestellt. Die Dicke der Filme beträgt etwa 1,3  $\mu\text{m}$ . Dieser Wert ergibt sich aus der Kraterbestimmung mit dem Profilometer. Sämtliche Proben wurden in Wasserstoffatmosphäre (94 %  $\text{N}_2$ , 6 %  $^1\text{H}_2$ ) bei 1000  $^\circ\text{C}$  für vier Stunden vorgeglüht. Der Wasserstoffgehalt der vorgeglühten Proben wurde durch Kernreaktionsanalyse (NRRA) zu 1 At. % bestimmt [Sch05b]. Die Deuteriumglühungen (94 %  $\text{N}_2$ , 6 %  $^2\text{D}_2$ , Gesamtdruck 1000 mbar) erfolgten bei Glühtemperaturen zwischen 600  $^\circ\text{C}$  und 1000  $^\circ\text{C}$ . Die Glühzeiten betragen zwischen 30 Minuten und 22 Stunden.

### 5.7.1 Wasserstoff in den a-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-Proben vor der Glühung in Deuterium

Bild 5.7.1 zeigt das normierte Profile für  $m/q = 2$  (a) und das Wasserstoffprofil (b) einer a-SiC-Probe, die vier Stunden in Wasserstoffatmosphäre bei 1000  $^\circ\text{C}$  geglüht wurde. Der Übergang zwischen Schicht und Substrat ist bei einer Tiefe von etwa 1,3  $\mu\text{m}$  im Wasserstoffprofil (b) deutlich zu sehen. In einer Tiefe von etwa 0,8  $\mu\text{m}$  zeigen die beiden Profile in Bild 5.7.1 einen leichten Knick, der bei den Profilen sämtlicher a-SiC-Proben beobachtet wird. Dieser Knick muss mit einer Inhomogenität der Proben, die bei der Herstellung entstand, erklärt werden.

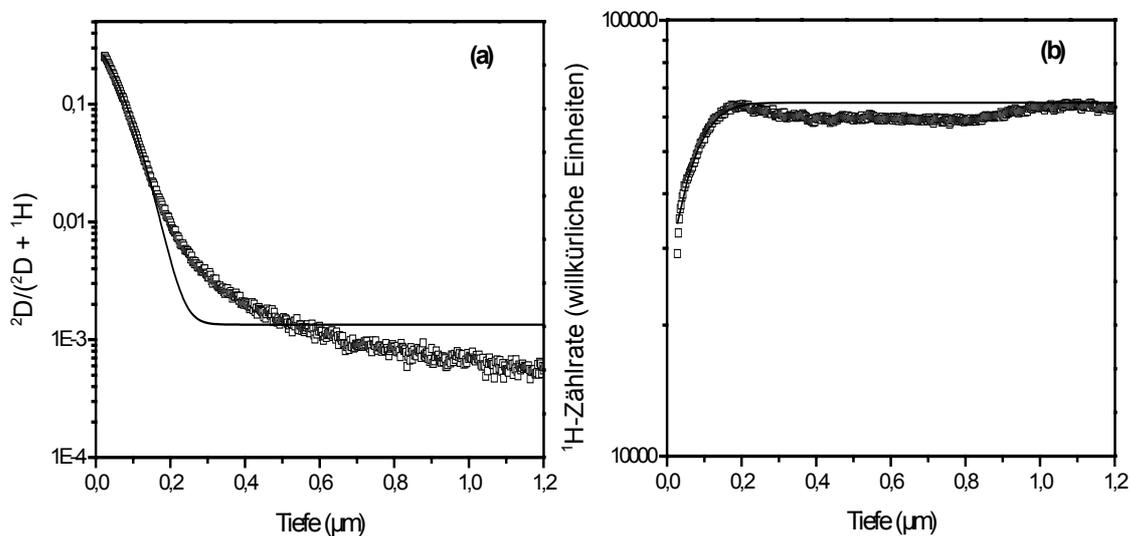


**Bild 5.7.1:** Normiertes Profil für  $m/q = 2$  (a) und das Wasserstoffprofil (b) einer a-SiC-Probe, die für vier Stunden bei 1000  $^\circ\text{C}$  in Wasserstoffatmosphäre geglüht wurde.

Das normierte Profil für  $m/q = 2$  ist, ähnlich wie bei den a-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-Proben, gegenüber dem natürlichen Isotopenverhältnis um einen Faktor zwei bis sechs überhöht. Diese Überhöhung wird auf molekularen Wasserstoff zurückgeführt, der bei der Auswertung der Deuteriumprofile vernachlässigt wird. Das Wasserstoffprofil ist konstant. Eine Glühung in Wasserstoffatmosphäre führt demnach nicht zu einer Einlagerung von Wasserstoff.

## 5.7.2 Glühungen in Deuterium

### 5.7.2.1 Die Profile



**Bild 5.7.2:** Normiertes Deuteriumprofil bei 700 °C für eine Glühzeit von 20 Stunden (a) und das entsprechende Wasserstoffprofil (b). Die durchgezogenen Linien sind eine Fehlerfunktion (b) bzw. eine komplementäre Fehlerfunktion (a).

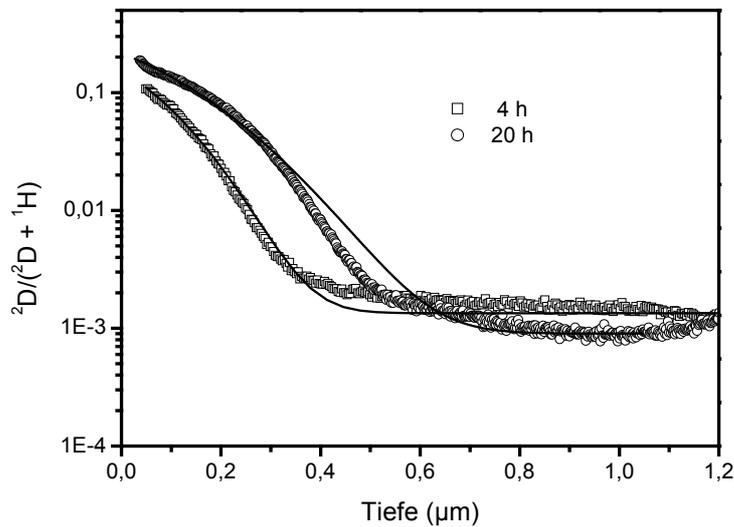
Bild 5.7.2 zeigt das normierte Deuteriumprofil und das Wasserstoffprofil einer a-SiC-Probe, die bei 1000 °C für vier Stunden in Wasserstoffatmosphäre vorgeglüht wurde, bevor sie für 20 Stunden bei 700 °C in Deuteriumatmosphäre geglüht wurde. Die Grundlinie ist gegenüber dem natürlichen Isotopenverhältnis leicht überhöht. Für die Kurvenanpassung gilt bei den a-SiC-Profilen das gleiche wie bei den a-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-Profilen in Abschnitt 5.6. Die Randbedingung (5.1.2) aus Abschnitt 5.1 ist nur näherungsweise erfüllt. Da aber das Profil viel kürzer als die Dicke der a-SiC-Schicht ist, kann an das Profil eine komplementäre Fehlerfunktion angepasst werden. Wie Bild 5.7.2 zeigt, treten Abweichungen zwischen Profil und Fitfunktion auf. Da das Profil aber über eine Größenordnung einer komplementären Fehlerfunktion folgt, ist der Diffusionskoeffizient sehr gut bestimmt. Die Dynamik der Profile beträgt gut zwei Größenordnungen. Die Abweichungen von einer komplementären Fehlerfunktion liegen deshalb im Prozentbereich.

An das Effusionsprofil des Wasserstoffs (Bild 5.7.2 (b)) wurde eine Fehlerfunktion angepasst. Der Diffusionskoeffizient, der sich aus der Kurvenanpassung ergibt, stimmt gut mit dem Diffusionskoeffizienten des normierten Deuteriumprofils überein.

### 5.7.2.2 Zeitabhängige Glühungen

In Bild 5.7.3 sind die normierten Deuteriumprofile einer a-SiC-Probe dargestellt, die bei 800 °C für 4 bzw. 20 Stunden in Deuteriumatmosphäre geglüht wurde. Die Probe war für 4 Stunden bei 1000 °C in Wasserstoffatmosphäre vorgeglüht. Auch hier treten wieder Abweichungen zwischen Profil und Fitfunktion auf

Auch bei den a-SiC-Proben beträgt der Fehler an der Kratertiefe etwa 5 %, was zu einem Fehler von 10 % beim Diffusionskoeffizienten führt (siehe Anhang A4). Der Gesamtfehler am Diffusionskoeffizienten wird mit 30 % angenommen, um der Abweichung der Profile von komplementären Fehlerfunktionen Rechnung zu tragen. Im Rahmen dieser Fehler sind die Diffusionskoeffizienten unabhängig von der Glühzeit (siehe Tabelle T.T3 in Anhang T).



**Bild 5.7.3:** Normierte Deuteriumprofile einer SiC-Probe bei 800 °C für eine Glühdauer von 4 Stunden bzw. von 20 Stunden. Die durchgezogenen Linien sind komplementäre Fehlerfunktionen.

### 5.7.3 Arrheniusdarstellung der effektiven Diffusionskoeffizienten

In Bild 5.7.4 ist das Arrheniusdiagramm für die effektiven Diffusionskoeffizienten der a-SiC-Proben dargestellt. Der Fehler an den einzelnen Diffusionskoeffizienten beträgt 30 %. Beim Wert für 600 °C wurde wegen der geringen Eindringtiefe des Profils ein Fehler von 50 % angenommen. Die Ausgleichsgerade liefert folgende Parameter:

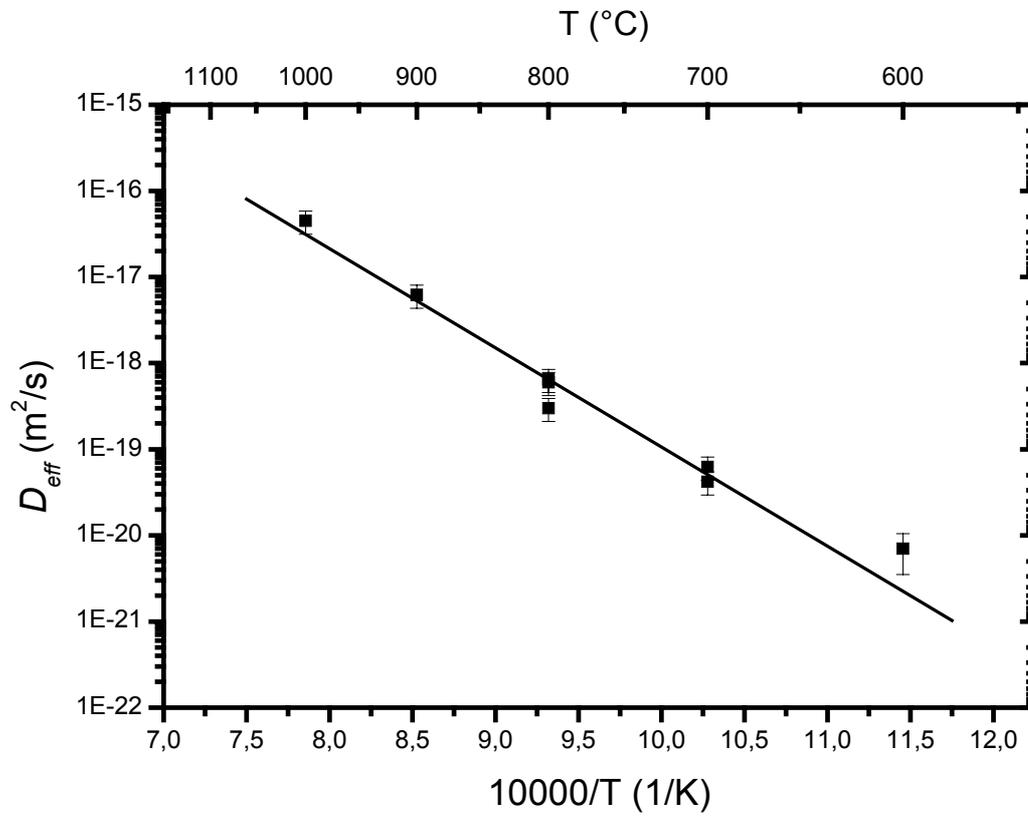
die Aktivierungsenthalpie ist

$$\Delta H = 2,3 \text{ eV} \pm 0,2 \text{ eV},$$

und der Vorfaktor ist

$$D_{eff,0} = 3 \times 10^{-8} \text{ m}^2/\text{s} \quad \begin{matrix} + 7 \times 10^{-8} \text{ m}^2/\text{s} \\ - 1 \times 10^{-8} \text{ m}^2/\text{s} \end{matrix}$$

Als Fehler sind die Standardfehler bei der Berechnung der Ausgleichsgeraden angegeben (siehe Anhang A4).

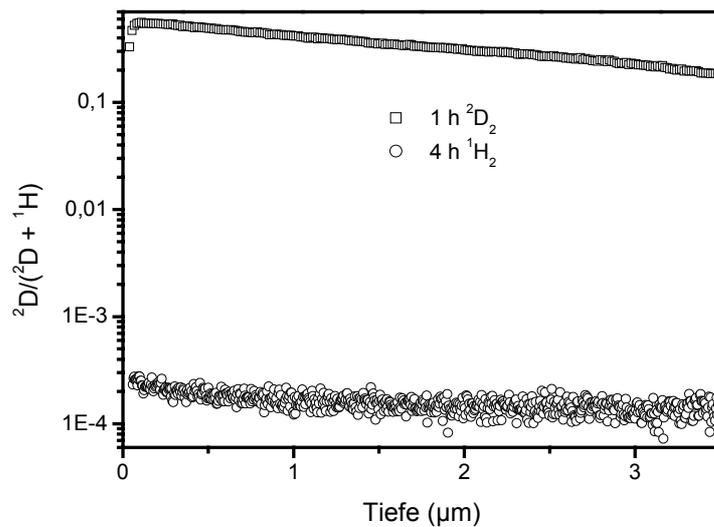


**Bild 5.7.4:** Arrheniusdiagramm für die effektiven Diffusionskoeffizienten der a-SiC-Probe. Die durchgezogene Linie ist eine Ausgleichsgerade.

## 5.8 Die a-BNC-Proben

Die a-BNC-Proben wurden von S. Stöckel (TU Chemnitz) zur Verfügung gestellt. Es handelt sich um PECVD-Schichten mit einer Schichtdicke von etwa 3,5  $\mu\text{m}$ . Dieser Wert ergibt sich aus den Kraterbestimmungen bei den SIMS-Messungen. Der Wasserstoffgehalt beträgt nach den NRA-Messungen etwa 2,8 At.-%.

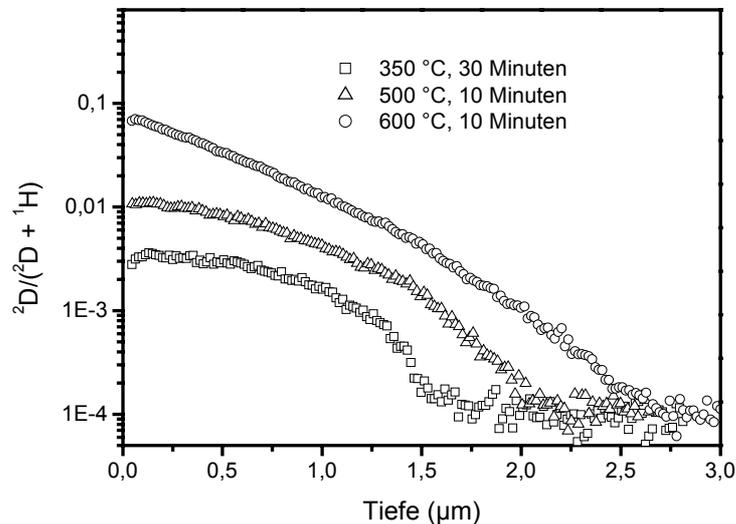
Sämtliche Proben wurden in einer ersten Glühung bei 1000  $^{\circ}\text{C}$  in Wasserstoffatmosphäre (94 %  $\text{N}_2$ , 6 %  $^1\text{H}_2$ , Gesamtdruck 1000 mbar) vorgeglüht. Glüht man die Proben anschließend in Deuteriumatmosphäre (94 %  $\text{N}_2$ , 6 %  $^2\text{D}_2$ , Gesamtdruck 1000 mbar) bei 700  $^{\circ}\text{C}$  bis 1000  $^{\circ}\text{C}$  zwischen 16 Stunden und einer halben Stunde, dann ergibt sich ein nahezu konstantes Deuteriumprofil, das etwa 55 % des Wasserstoffgehalts ausmacht (Bild 5.8.1). Nach einer weiteren Glühung in Wasserstoffatmosphäre findet man einen Deuteriumanteil, der dem natürlichen Isotopenverhältnis von  $1,5 \times 10^{-4}$  entspricht (Bild 5.8.1). Das Deuterium wurde also vollständig durch Wasserstoff ersetzt. Dieser Gasaustausch ist beliebig wiederholbar. Demnach werden 55 % des Wasserstoffs reversibel ausgetauscht, der Rest ist fest gebunden. Die nachfolgenden Messungen wurden mit vier Proben durchgeführt, die nach jeder Deuteriumglühung für vier Stunden bei 1000  $^{\circ}\text{C}$  in Wasserstoffatmosphäre geblüht wurden.



**Bild 5.8.1:** Normierte Deuteriumprofile einer a-BNC-Probe, die für eine Stunde bei 900  $^{\circ}\text{C}$  in Deuteriumatmosphäre geblüht wurde und anschließend noch einmal für vier Stunden in Wasserstoffatmosphäre bei 1000  $^{\circ}\text{C}$  geblüht wurde.

Die Diffusion des Wasserstoffs bzw. Deuteriums ist in den a-BNC-Proben sehr schnell und führt besonders bei tiefen Temperaturen zu komplizierten Profilen. Zur Auswertung der Profile werden die Temperaturbereiche oberhalb und unterhalb von 650  $^{\circ}\text{C}$  getrennt betrachtet.

### 5.8.1 Der Temperaturbereich zwischen 350 °C und 600 °C

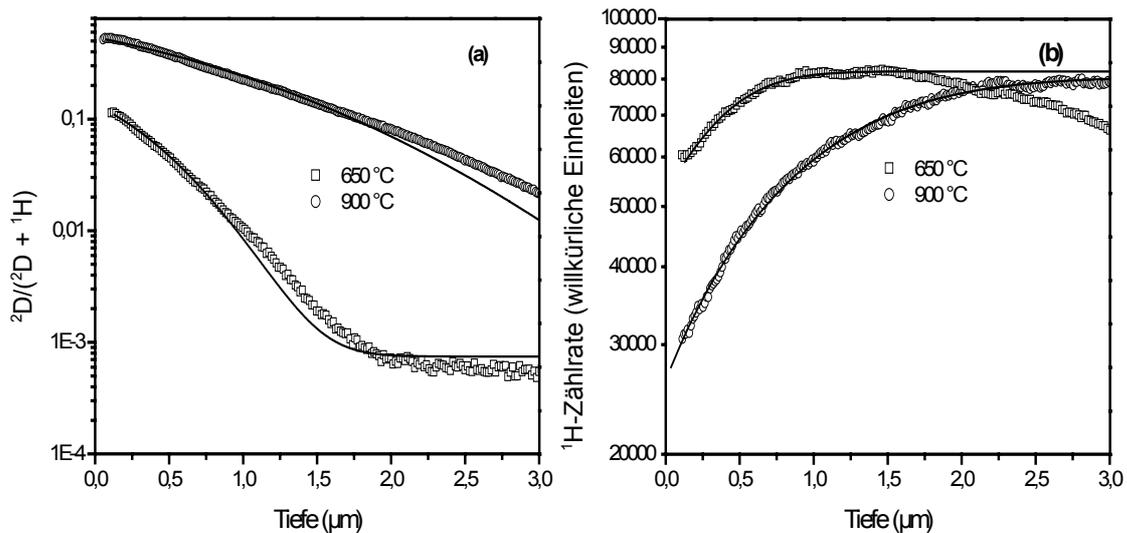


**Bild 5.8.2:** Normierte Deuteriumprofile von a-BNC-Proben für verschieden Glühtemperaturen und Glühzeiten.

Bild 5.8.2 zeigt die normierten Deuteriumprofile für verschieden Glühtemperaturen und Glühzeiten. Bei einer Glühtemperatur von 350 °C für eine halbe Stunde (Bild 5.8.2 unten) ergibt sich ein nahezu kastenförmiges Profil. Solche Profile entstehen [Jan01], wenn Deuterium in eine Probe eingelagert wird, dort an Haftstellen gebunden wird und sich nicht von den Haftstelle lösen kann, weil auf Grund der geringen Temperatur keine Dissoziation stattfindet. Glüht man bei 500 °C für zehn Minuten (mittleres Profil in Bild 5.8.2) weicht das Profil auf Grund der einsetzenden Dissoziation von der Kastenform ab. Bei einer Glühtemperatur von 600 °C und einer Glühzeit von zehn Minuten (oberes Profil in Bild 5.8.2) geht das Profil in eine komplementäre Fehlerfunktion über. Dieser Temperaturbereich stellt einen Übergangsbereich dar, in dem kein eindeutiger Diffusionsmechanismus vorherrscht. Für die Profile in diesem Temperaturbereich wurden deshalb keine Diffusionskoeffizienten bestimmt.

### 5.8.2 Der Temperaturbereich über 650 °C

In diesem Temperaturbereich können die Wasserstoffprofile gut durch Fehlerfunktionen, die normierten Deuteriumprofile gut durch komplementäre Fehlerfunktionen beschrieben werden. Aus beiden Profilen können Diffusionskoeffizienten bestimmt werden. Bild 5.8.3 zeigt die entsprechenden Profile für Glühzeiten von 650 °C und 900 °C bei einer Glühzeit von fünf Minuten. Die Diffusionskoeffizienten aus den Deuteriumprofilen sind um etwa 50 % größer als die Diffusionskoeffizienten aus den Wasserstoffprofilen. Auf Grund des Isotopeneffekts würde man das Gegenteil erwarten. Der Unterschied ist daher eher dadurch zu erklären, dass der dynamische Bereich bei der Kurvenanpassung verschieden ist.



**Bild 5.8.3:** Normierte Deuteriumprofile (a) von a-BNC-Proben, die bei 650 °C bzw. 900 °C für fünf Minuten in Deuteriumatmosphäre gegläht wurden und die entsprechenden Wasserstoffprofile. An die Wasserstoffprofile wurden Fehlerfunktionen, an die Deuteriumprofile komplementäre Fehlerfunktionen (durchgezogene Linien) angepasst.

### 5.8.3 Arrheniusdarstellung der effektiven Diffusionskoeffizienten

Für die Deuteriumprofile ergeben sich aus der Anpassung einer Ausgleichsgerade folgende Werte:

für die Aktivierungsenthalpie

$$\Delta H = 0,73 \text{ eV} \pm 0,2 \text{ eV},$$

und für den Vorfaktor

$$D_{eff,0} = 4 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s} \quad \begin{matrix} + 4 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s} \\ - 2 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s} \end{matrix}.$$

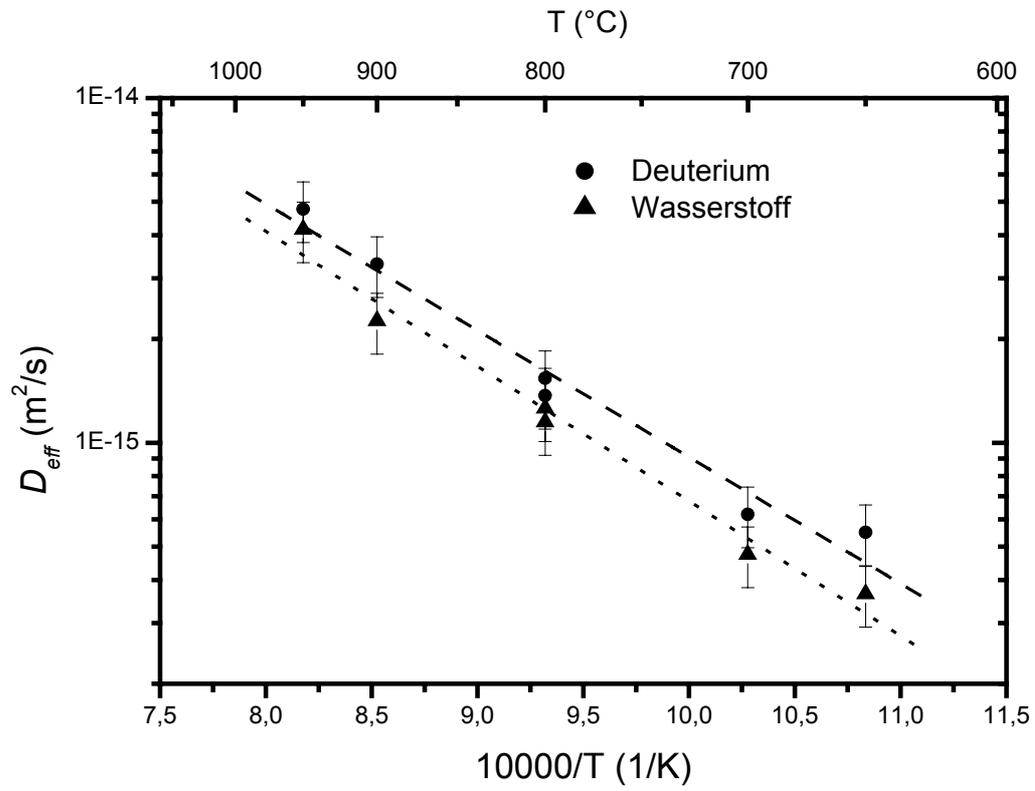
Für die Wasserstoffprofile ergeben sich aus der Anpassung einer Ausgleichsgerade folgende Werte:

für die Aktivierungsenthalpie

$$\Delta H = 0,78 \text{ eV} \pm 0,2 \text{ eV},$$

und für den Vorfaktor

$$D_{eff,0} = 5 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s} \quad \begin{matrix} + 5 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s} \\ - 3 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s} \end{matrix}.$$



**Bild 5.8.4:** Arrheniusdarstellung der Diffusionskoeffizienten aus den Deuteriumprofilen (Kreise) und den Wasserstoffprofilen (Dreiecke). Die Ausgleichsgerade für Deuterium ist gestrichelt, für Wasserstoff punktiert eingezeichnet. Die Punkte bei  $800^{\circ}C$  wurden mit zwei verschiedenen Proben gemessen.

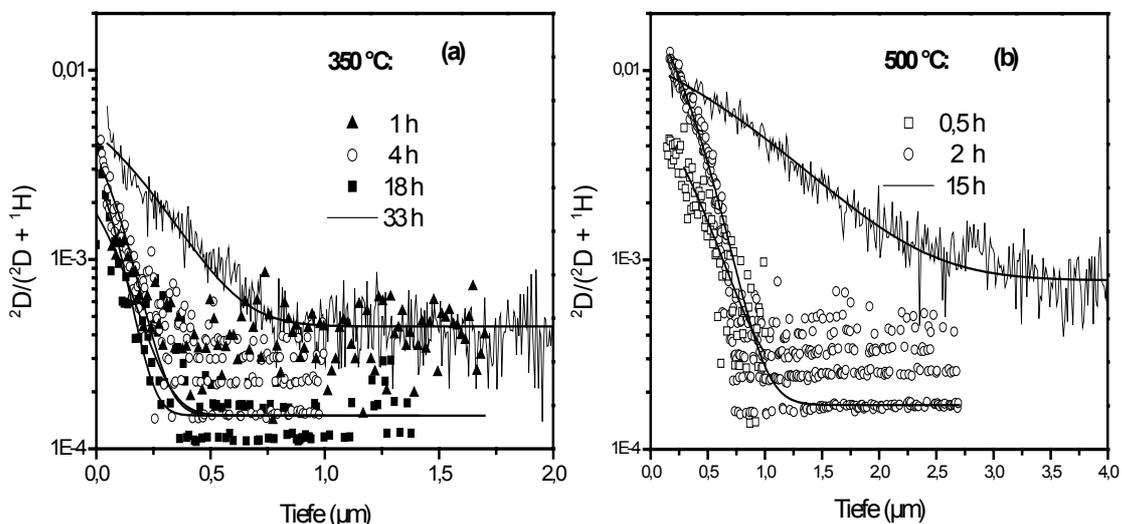
## 5.9 Die Glaskohlenstoff-Proben

Vor der Glühung in Deuteriumatmosphäre (94 % N<sub>2</sub>, 6 % <sup>2</sup>D<sub>2</sub>, Gesamtdruck 1000 mbar) wurden die Proben bei 1000 °C für vier Stunden in Wasserstoffatmosphäre (94 % N<sub>2</sub>, 6 % <sup>1</sup>H<sub>2</sub>) vorgeglüht. Glühungen in Deuteriumatmosphäre erfolgten in einem Temperaturbereich von 350 °C bis 1100 °C bei Glühzeiten zwischen zehn Minuten und vier Stunden.

Die normierten Deuteriumprofile zeigen in Abhängigkeit von der Temperatur und der Glühzeit stark unterschiedliches Verhalten. Bei tiefen Temperaturen bis 500 °C ist die Diffusionslänge nicht proportional zur Glühzeit (siehe Abschnitt 4.1.3). Bei höheren Temperaturen gibt es große Unterschiede in der Profilform und bei den Diffusionskoeffizienten, je nachdem, ob eine Probe sukzessive bei einer konstanten Temperatur für mehrere kurze Zeiten hintereinander in Deuteriumatmosphäre geglüht wurde, oder ob sie mit einer Glühung für eine längere Zeit geglüht wurde.

### 5.9.1 Profile bei Glühtemperaturen bis 500 °C

Bild 5.9.1 zeigt normierte Deuteriumprofile von Glaskohlenstoffproben, die bei 350 °C (a) bzw. 500 °C (b) zwischen einer halben Stunde und dreiunddreißig Stunden in Deuteriumatmosphäre geglüht wurden. Für eine Glühtemperatur wurde jeweils eine Probe verwendet. Die unterschiedlichen Glühdauern ergeben sich durch aufeinanderfolgende Glühungen.

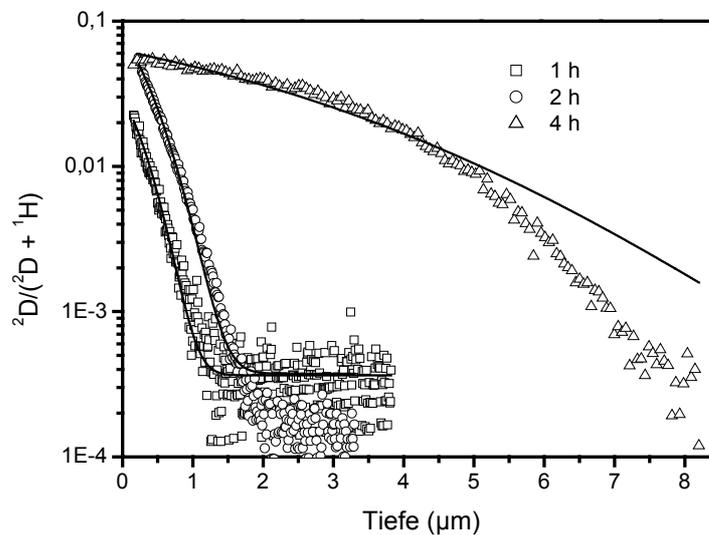


**Bild 5.9.1:** Normierte Deuteriumprofile von Glaskohlenstoffproben bei Glühtemperaturen von 350 °C (a) für eine Stunde (ausgefüllte Dreiecke), vier Stunden (offene Kreise), achtzehn Stunden (ausgefüllte Vierecke) und dreiunddreißig Stunden (Liniediagramm) und von 500 °C (b) für Glühzeiten von einer halben Stunde (offene Vierecke), zwei Stunden (offene Kreise) und fünfzehn Stunden (Liniediagramm). Die durchgezogenen Linien sind komplementäre Fehlerfunktionen.

Bei den Profilen mit den kurzen Glühzeiten (1 h bis 18 h in Bild (a) bzw. 0,5 h bis 2 h in Bild (b)) ist nicht entscheidbar, ob sie Exponentialfunktionen oder komplementären Fehlerfunktionen entsprechen. Passt man komplementäre Fehlerfunktionen an, dann kann man eine Diffusionslänge bestimmen. Die Diffusionslänge ist nicht proportional zur Glühzeit.

Bei 350 °C ergibt sich die gleiche Diffusionslänge für die Glühdauern von einer, vier und von achtzehn Stunden. Erst bei einer Glühdauer von dreiunddreißig Stunden ergibt sich eine deutlich größere Diffusionslänge. Ähnlich ist es bei einer Glüh­temperatur von 500 °C. Für Glühdauern von einer halben und zwei Stunden ergibt sich praktisch die gleiche Diffusionslänge. Bei einer Glühdauer von fünfzehn Stunden ist die Diffusionslänge dann deutlich größer. Der Diffusionskoeffizient ist demnach nicht eindeutig bestimmt, weshalb für diese Profile keine Aktivierungsenthalpie bestimmt werden kann.

### 5.9.2 Profile bei Glüh­temperaturen ab 600 °C

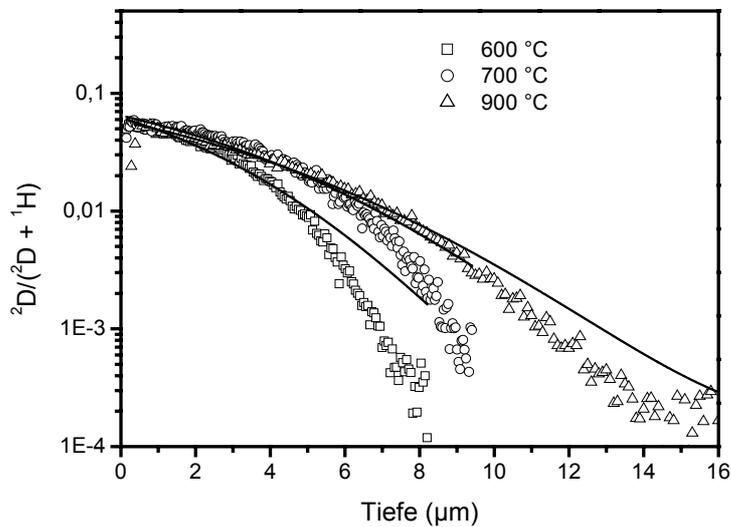


**Bild 5.9.2:** Normierte Deuteriumprofile von Glaskohlenstoffproben, die bei 600 °C für eine Stunde, zwei Stunden und vier Stunden in Deuteriumatmosphäre ge­glüht wurden. Die gestrichelten Linien sind komplementäre Fehlerfunktionen.

Bild 5.9.2 zeigt normierte Deuteriumprofile von Glaskohlenstoffproben, die bei 600 °C in Deuteriumatmosphäre ge­glüht wurden. Für Glühzeiten von einer halben Stunde, einer Stunde und zwei Stunden lassen sich die Profile sehr gut mit komplementären Fehlerfunktionen beschreiben. Der Diffusionskoeffizient ist unabhängig von der Glühzeit. Diese Profile sind durch aufeinanderfolgende Glühungen einer Probe entstanden. Das tiefe Profil in Bild 5.9.2 stammt von einer anderen Probe, die mit einer einzigen Glühung für vier Stunden ge­glüht wurde. Das Profile reicht sehr weit in die Probe hinein und lässt sich nur noch näherungsweise mit einer komplementären Fehlerfunktion beschreiben. Der Diffusionskoeffizient ist aber etwa um einen Faktor 20 höher als für die Profile mit den kürzeren Glühzeiten. Es findet ein Wechsel des Diffusionsmechanismus statt. Im Temperaturbereich zwischen 600 °C und 1100 °C werden die Profile für kurze und lange Glühzeiten deshalb getrennt ausgewertet.

### 5.9.3 Profile für lange Glühzeiten

Bild 5.9.3 zeigt Profile von Glaskohlenstoffproben, die bei 600 °C und 700 °C für vier Stunden bzw. bei 900 °C für eine Stunde in Deuteriumatmosphäre geglüht wurden. Der Deuteriumanteil an der Probenoberfläche beträgt jeweils 0,05. Die Profile weichen deutlich von komplementären Fehlerfunktionen ab. Trotzdem wurden zur Abschätzung eines Diffusionskoeffizienten komplementäre Fehlerfunktionen angepasst. Dabei wurde die Grundlinie auf dem Wert des natürlichen Isotopenverhältnisses von  $1,5 \times 10^{-4}$  festgehalten, so dass nur zwei Fitparameter verwendet wurden. Wegen der schlechten Übereinstimmung von Profil und Fitfunktion wird ein Fehler von 50 % am Diffusionskoeffizienten angenommen. Die Diffusionskoeffizienten erfüllen ein Arrheniusgesetz (siehe 5.9.4).



**Bild 5.9.3:** Normierte Deuteriumprofile für Glaskohlenstoffproben, die bei 600 °C und 700 °C für vier Stunden bzw. bei 900 °C für eine Stunde in Deuteriumatmosphäre geglüht wurden. Die gestrichelten Linien sind komplementäre Fehlerfunktionen.

### 5.9.4 Arrheniusdarstellung der effektiven Diffusionskoeffizienten

In Bild 5.9.4 sind die Diffusionskoeffizienten für die kurzen und die langen Glühzeiten in einem Arrheniusdiagramm dargestellt.

Für die kurzen Glühzeiten ergeben sich für die Aktivierungsenthalpie

$$\Delta H = 1,2 \text{ eV} \pm 0,2 \text{ eV},$$

und für den Vorfaktor

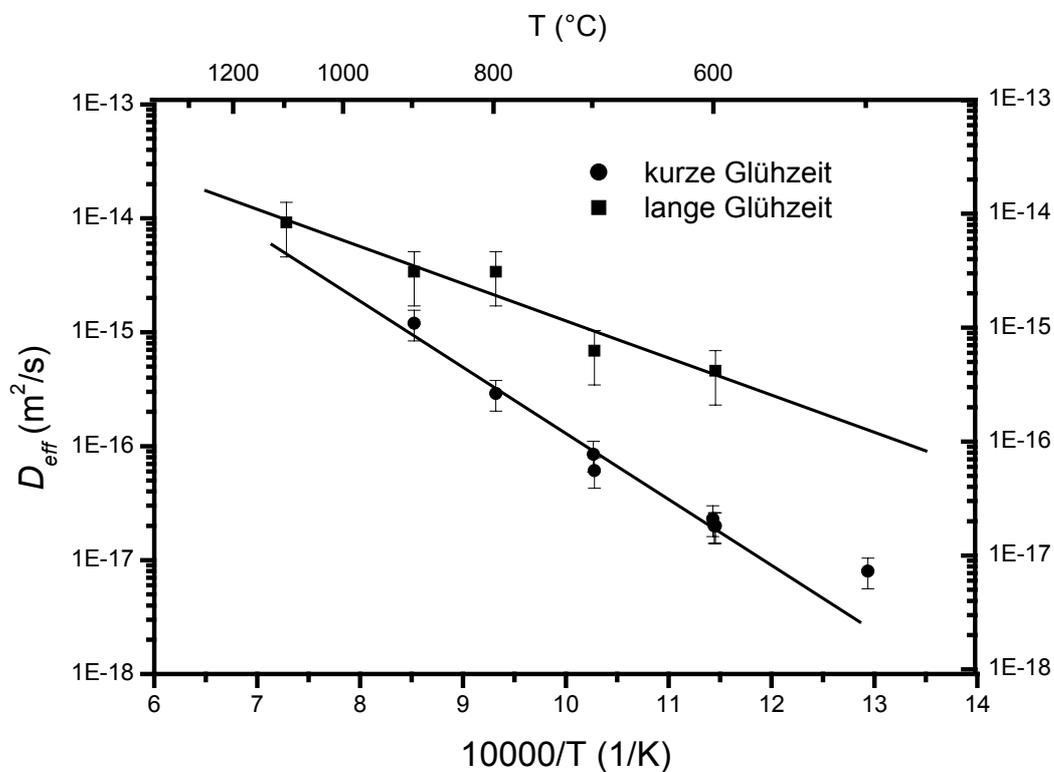
$$D_{eff,0} = 8 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s} \begin{matrix} + 2 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s} \\ - 7,8 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s} \end{matrix}$$

Für die langen Glühzeiten ergibt sich für die Aktivierungsenthalpie

$$\Delta H = 0,65 \text{ eV} \pm 0,2 \text{ eV},$$

und für den Vorfaktor

$$D_{eff,0} = 2,3 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s} \begin{matrix} + 1 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s} \\ - 2 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s} \end{matrix}$$



**Bild 5.9.4:** Arrheniusdarstellung der effektiven Diffusionskoeffizienten für die Glaskohlenstoffproben. Diffusionskoeffizienten von Profilen mit kurzer Glühzeit sind als Kreise (Fehler 30 %), Diffusionskoeffizienten von Profilen mit einer langen Glühzeit sind als Quadrate (Fehler 50 %) dargestellt.

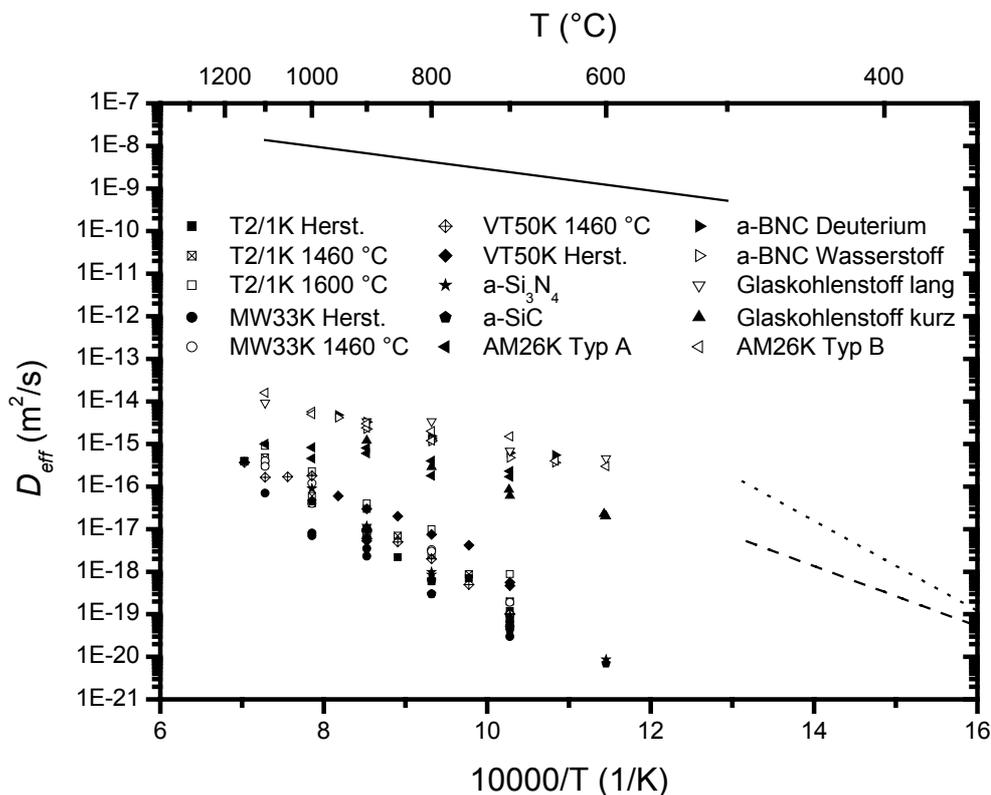


## 6. Diskussion

### 6.1 Der Diffusionsmechanismus

Bild 6.1.1 zeigt die Arrheniusdarstellung der in dieser Arbeit gemessenen Diffusionskoeffizienten zusammen mit der Arrheniusgeraden, die Van Wieringen und Warmoltz [Wie56] für die Wasserstoffdiffusion in einkristallinem Silizium bestimmt haben. Für den Diffusionskoeffizienten fanden die Autoren  $D(T) = 9,4 \times 10^{-7} \frac{\text{m}^2}{\text{s}} \exp\left(-\frac{(0,48 \pm 0,05) \text{ eV}}{kT}\right)$ .

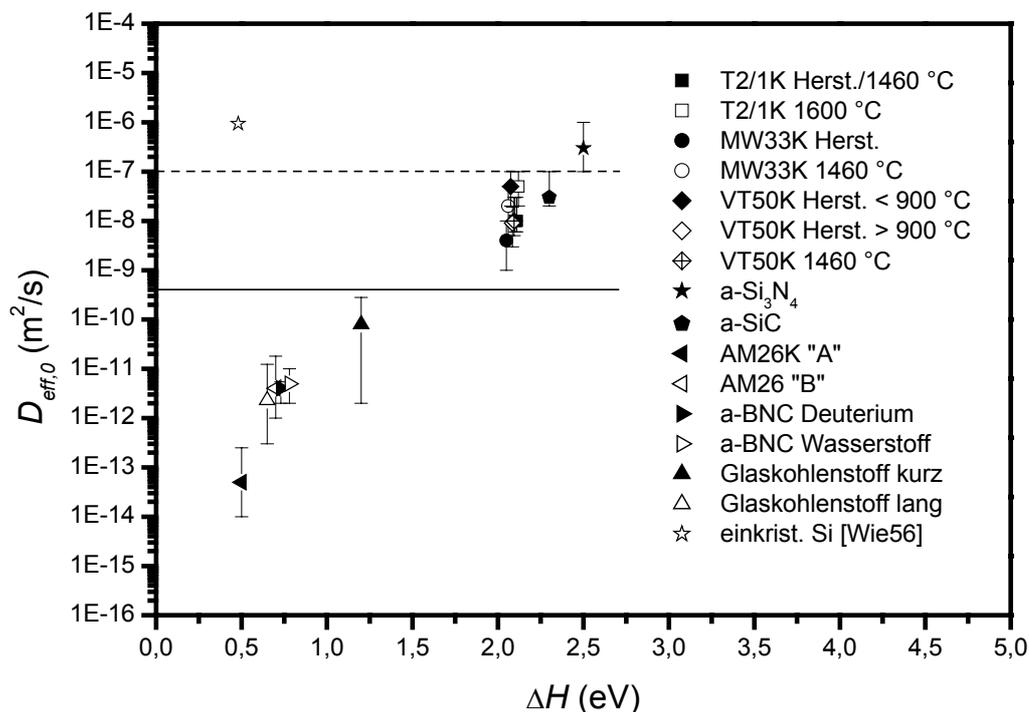
Diese Daten können als repräsentativ für die Diffusion von Wasserstoff über das Zwischengitter eines kovalent gebundenen Festkörpers betrachtet werden. (Für die Wasserstoffdiffusion in Germanium findet man einen ähnlichen Vorfaktor und eine Aktivierungsenthalpie von  $(0,38 \pm 0,04) \text{ eV}$  [Fra60].)



**Bild 6.1.1:** Arrheniusdarstellung der effektiven Diffusionskoeffizienten. Die durchgezogene Linie ist die Gerade für das einkristalline Silizium nach Van Wieringen et al. [Wie56]. Beim amorphen Silizium hängt der Diffusionskoeffizient von der Wasserstoffkonzentration ab: für hohe Wasserstoffkonzentrationen (14 At.-%) ergibt sich die gestrichelte Linie, für geringe Wasserstoffkonzentrationen (0,1 At.-%) ergibt sich die punktierte Linie [Bey97].

Sämtliche in dieser Arbeit gemessenen Diffusionskoeffizienten sind um Größenordnungen kleiner. **Als Diffusionsmechanismus kommt daher nur die haftstellenverzögerte Diffusion in Frage.** Die Diffusionskoeffizienten der T2/1K-, MW33K-, VT50K-, a-SiC- und a-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-Proben liegen auf Geraden mit einer bemerkenswert einheitlichen Steigung und

einem vergleichbaren Ordinatenabschnitt. Die hohe Aktivierungsenthalpie von mehr als 2 eV kann nur erklärt werden, wenn bei der Diffusion über zwischengitterartige Plätze neben der Migrationsenthalpie noch eine Dissoziationsenthalpie notwendig ist. Die Aktivierungsenthalpien für die AM26K-, a-BNC- und Glaskohlenstoffproben betragen ungefähr  $(0,7 \pm 0,2)$  eV und entsprechen damit im Rahmen der Fehler dem Wert für das kristalline Silizium. Die Vorfaktoren sind allerdings um fünf bis acht Größenordnungen kleiner. Die gemessenen Diffusionskoeffizienten sind effektive Diffusionskoeffizienten. Die physikalischen Parameter, die für die verschiedenen Materialien hinter den effektiven Diffusionskoeffizienten stecken, werden in den folgenden Abschnitten diskutiert.



**Bild 6.1.2:** die Vorfaktoren in Abhängigkeit von der Aktivierungsenthalpie. Die gestrichelte Linie markiert den Vorfaktor  $D_{int,0} = 1 \times 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$ . Die durchgezogene Linie markiert den Vorfaktor, der um  $\gamma = 1/250$  reduziert ist (siehe Abschnitt 6.2.1).

Bild 6.1.2 zeigt die Ergebnisse in einer anderen Darstellung. Die Vorfaktoren, die sich aus der Arrheniusdarstellung ergeben, sind gegen die Aktivierungsenthalpien aufgetragen. Die gestrichelte Linie entspricht einem Vorfaktor für die Zwischengitterdiffusion, der mit plausiblen Werten abgeschätzt wurde, die durchgezogene Linie markiert einen reduzierten Wert (siehe Abschnitt 6.2.1).

Die Punkte in Bild 6.1.2 liegen näherungsweise auf einer Geraden. Das legt die Vermutung nahe, dass für die dargestellten Daten ein Kompensationsgesetz erfüllt ist, wonach der Logarithmus des Vorfaktors linear von der Aktivierungsenthalpie abhängt. Dieser Zusammenhang ergibt sich aber nur aus zwei Häufungspunkten bei  $\Delta H = 0,7$  eV und  $\Delta H = 2,1$  eV. Zur Diskussion eines Kompensationsgesetz wird deshalb auf Referenz [Sch05] verwiesen.

## 6.2 Die Systeme mit Aktivierungsenthalpien über 2 eV

### 6.2.1 T2/1K- und MW33K-Proben

Die Aktivierungsenthalpie beträgt für die fünf Messreihen (T2/1K im Herstellungszustand, T2/1K bei 1460 °C vorgeglüht, T2/1K bei 1600 °C vorgeglüht, MW33K im Herstellungszustand und MW33K bei 1460 °C vorgeglüht) jeweils 2,1 eV. Die Übereinstimmung der Aktivierungsenthalpien lässt darauf schließen, dass für alle Proben der gleiche Typ von Haftstellen wirksam ist. Die Variationsbreite der Migrationsenthalpie und der Dissoziationsenthalpie ist offensichtlich gering. Demnach ist der Ansatz für die freie Enthalpie, wie sie in Bild 4.1.1 bzw. 4.2.1 dargestellt ist, für diese Systeme angemessen. Der effektive Diffusionskoeffizient ist dann durch die Gleichungen 4.1.12 oder 4.1.13 bzw. durch Gleichung 4.2.15 gegeben. Für diese Systeme ergibt sich aus der gemessenen Aktivierungsenthalpie eine einheitliche Dissoziationsenthalpie von 1,6 eV, wenn man für die Migrationsenthalpie 0,5 eV ansetzt\*.

#### 6.2.1.1 Abschätzung der Haftstellenkonzentration

Der Vorfaktor enthält die Information über die Konzentration der offenen, also nicht mit einem Wasserstoff- oder Deuteriumatom gesättigten, Haftstellen. Nach Gleichung 4.1.13 kann man den Vorfaktor des effektiven Diffusionskoeffizienten schreiben:

$$D_{eff,0} = \frac{D_{int,0}}{\alpha \frac{v_0^z}{v_0^t} (c_t^0 - c_t)} \exp\left(\frac{\Delta s_{it}}{k}\right) = \gamma D_{int,0} \frac{1}{c_t^0 - c_t}, \quad (6.2.1)$$

mit  $\gamma = \frac{1}{\alpha \frac{v_0^z}{v_0^t}} \exp\left(\frac{\Delta s_{it}}{k}\right) = \exp\left(\frac{\Delta s}{k}\right)$ , wobei  $\Delta s = \Delta s_{it} + k \ln \frac{v_0^t}{v_0^z} - k \ln \alpha$ .

Zur Berechnung der relativen Haftstellenkonzentration müssen also das Verhältnis der Anlauffrequenzen  $v_0^z/v_0^t$ , der Entropieanteil  $\Delta s_{it}$ , der von der Dissoziation der Wasserstoffatome von der Haftstelle herrührt, der Faktor  $\alpha$ , der im wesentlichen dem Skalierungsfaktor  $\alpha'$  entspricht, und der Vorfaktor des intrinsischen Diffusionskoeffizienten  $D_{int,0}$  der reinen Zwischengitterdiffusion bekannt sein. Da diese Daten für die in der vorliegenden Arbeit untersuchten Materialien unbekannt sind, ist man auf eine Abschätzung angewiesen. Ein realistischer Wert für den Vorfaktor des intrinsischen Diffusionskoeffizienten in den amorphen Materialien ist sicher kleiner als der Wert für das einkristalline Silizium. Setzt man für die Anlauffrequenz die für diese Materialien typische Debye-Frequenz  $\nu_0 \approx 10^{13} \text{ s}^{-1}$  [Jan01] und für die Sprungweite  $l \approx 0,3 \text{ nm}$ , dann ergibt sich  $D_{int,0} = \frac{1}{6} \nu_0 l^2 \approx 1 \times 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$ , wobei die Migrationsentropie  $\Delta s_{mi}$  vernachlässigt wurde. Die gemessenen Vorfaktoren liegen für die Systeme mit Aktivierungsenthalpien über 2 eV zwischen  $4 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$  und  $5 \times 10^{-8} \text{ m}^2/\text{s}$ . Ein Vorfaktor, der kleiner oder gleich  $D_{int,0}$  ist, kann

\* Die Aktivierungsenthalpie von  $(0,7 \pm 0,2) \text{ eV}$  für die Systeme AM26K, Glaskohlenstoff und a-BNC enthält neben der Migrationsenthalpie noch einen Anteil aus dem chemischen Potential (siehe Abschnitt 6.5). Deshalb wird hier der Wert des einkristallinen Siliziums zu Grunde gelegt. Im Rahmen des Fehlers sind die Werte gleich.

im Rahmen der haftstellenverzögerten Diffusion mit einem Typ von Haftstellen nur erklärt werden, wenn  $\gamma \ll 1$  ist, da für die relative Konzentration der offenen Haftstellen stets  $c_i^0 - c_i < 1$  gilt. Da die relative Haftstellenkonzentration in einem stabilen Festkörper kaum größer als 10 % sein kann, muss man, um die gemessenen Werte zu erklären, in Gleichung 4.1.13 für  $\gamma \leq 1/250$  setzen (siehe Bild 6.1.2).

Mit den Werten für  $\gamma$  und  $D_{int,0}$  kann man mit Gleichung 4.1.13 aus den gemessenen Vorfaktoren die relativen Konzentrationen der Haftstellen bestimmen. Geht man davon aus, dass auf ein konstituierendes Atom ein Zwischengitterplatz kommt, dann kann man die relativen Konzentrationen der offenen Haftstellen direkt mit den Wasserstoffkonzentrationen aus den NRRA-Messungen vergleichen, die in At.-% angegeben sind. Die Ergebnisse sind in Tabelle 6.1 zusammengefasst. Die Konzentration der offenen Haftstellen beträgt nach den Werten in Tabelle 6.1 zwischen 0,1 % und 10 %. Allerdings ist der Vorfaktor bei der Geradenanpassung in einem Arrheniusdiagramm stark mit der Aktivierungsenthalpie korreliert. Ändert man die Aktivierungsenthalpie um 0,2 eV (das ist der Standardfehler), dann ändert sich der Vorfaktor um eine Größenordnung. Um zu einer vernünftigen Abschätzung der Konzentration der offenen Haftstellen zu kommen, wurden die Vorfaktoren deshalb um den Standardfehler, der in den Abschnitten 5.2 und 5.3 angegeben ist, variiert. Damit erhält man einen minimalen und einen maximalen Wert für die Konzentration der offenen Haftstellen (Tabelle 6.1). Der minimale Wert stellt eine untere Grenze für die Konzentration der offenen Haftstellen dar, die notwendig ist, um die gemessenen Vorfaktoren im Rahmen der effektiven Diffusion, wie sie in Kapitel 4 dargelegt wurde, zu erklären.

Selbst wenn man von den minimalen Werten ausgeht, sind die Konzentrationen der offenen Haftstellen größer als die Wasserstoffkonzentrationen, die aus den NRRA-Messungen bestimmt wurden. Demnach stellen T2/1K und MW33K verdünnte Systeme dar, in denen nur höchstens 50 % der Haftstellen mit Wasserstoff gesättigt sind.

### 6.2.1.2 Die Vorbehandlung

Die Pyrolysetemperatur für die T2/1K-Proben beträgt 1400 °C. Für die Proben im Herstellungszustand und die Proben, die bei 1460 °C vorgeglüht waren, ergeben sich die selben Vorfaktoren und damit dieselben Haftstellenkonzentrationen. Glüht man die T2/1K-Proben bei 1600 °C vor, steigt der Vorfaktor um einen Faktor fünf. Der gleiche Effekt zeigt sich bei den MW33K-Proben, deren Pyrolysetemperatur 1050 °C beträgt. Der Vorfaktor der bei 1460 °C vorgeglühten Proben ist fünfmal so groß wie der Vorfaktor der Proben im Herstellungszustand. Die Haftstellenkonzentration sinkt also durch das Vorgeglühen ebenfalls um einen Faktor fünf. Während eine Glühung bei einer Temperatur, die nahe bei der Pyrolysetemperatur liegt, die Haftstellenkonzentration nicht verändert, führt eine Glühung bei einer Temperatur, die deutlich über der Pyrolysetemperatur liegt, zu einer Verringerung der Haftstellenkonzentration. Mit Hilfe von Röntgen- und Neutronenstreuuntersuchungen wurde gezeigt [Dür97], dass die Größe der amorphen Domänen der T2/1K- und MW33K-Proben nach der Pyrolyse etwa 0,6 nm betragen. Durch Glühen bei Temperaturen, die um 150 °C bis 300 °C über der Pyrolysetemperatur liegen, wachsen die Domänen auf 2,2 nm an. Die Vergrößerung der Domänen ist demnach mit einer Verringerung der Haftstellen verbunden.

### 6.2.2 VT50K-Proben

Für die VT50K-Proben, die bei 1460 °C vorgeglüht waren, ergeben sich mit einer Aktivierungsenthalpie von 2,1 eV und einem Vorfaktor von  $1 \times 10^{-8}$  m<sup>2</sup>/s die gleichen Werte wie für die T2/1K-Proben im Herstellungszustand bzw. die T2/1K-Proben, die bei 1460 °C

vorgeglüht waren. Aus Gleichung 4.1.13 ergibt sich mit  $\gamma = 1/250$  und  $D_{int,0} = 1 \times 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$  die Konzentration der offenen Haftstellen. Die Werte sind in Tabelle 6.1 zusammengestellt. Auch bei diesen Proben handelt es sich um verdünnte Systeme, da bereits die minimale Konzentration deutlich größer ist als die Wasserstoffkonzentration aus der NRRA-Messung. Die Diffusionskoeffizienten der VT50K-Proben im Herstellungszustand sind bei Glühtemperaturen unter 900 °C größer als die Diffusionskoeffizienten der VT50K-Proben, die bei 1460 °C vorgeglüht waren, bei Glühtemperaturen über 900 °C ist es umgekehrt. Bei 900 °C ist der Diffusionskoeffizient bei den Proben im Herstellungszustand abhängig von der Glühzeit. In der Arrheniusdarstellung ergeben sich zwei Geraden, die mit einer gemeinsamen Aktivierungsenthalpie und je einem Vorfaktor für den Temperaturbereich unterhalb und oberhalb von 900 °C beschrieben werden können (Bild 5.4.10). Mit Gleichung 4.1.13 und den Werten für  $\gamma$  und  $D_{int,0}$  aus Abschnitt 6.2.1 kann man aus den Vorfaktoren, die sich für die beiden Temperaturbereiche ergeben, je eine Konzentration von offenen Haftstellen berechnen. Im unteren Temperaturbereich ist die Konzentration der offenen Haftstellen etwa um einen Faktor 5 kleiner als im oberen Temperaturbereich. Dieses Verhalten kann leicht erklärt werden, wenn man annimmt, dass der Wasserstoffgehalt der Phase, durch die das Deuterium diffundiert, bei 900 °C durch einen thermisch aktivierten Prozess abnimmt. Bei kurzen Glühzeiten entspricht der Wasserstoffgehalt bei 900 °C dem des unteren Temperaturbereichs, bei langen Glühzeiten dem des oberen Temperaturbereichs. Der Wasserstoffgehalt der VT50K-Proben im Herstellungszustand beträgt nach den NRRA-Messungen 1,6 At.-%. Geht man davon aus, dass im unteren Temperaturbereich die meisten Haftstellen mit Wasserstoff gesättigt sind, dann sind die VT50K-Proben im Herstellungszustand keine verdünnten Systeme. Aus dem Vorfaktor ergibt sich die Konzentration der **offenen Haftstellen**. Im oberen Temperaturbereich ist ein Großteil des Wasserstoffs aus der Phase entwichen. Die Konzentration, die sich aus dem Vorfaktor ergibt, ist im wesentlichen die Konzentration der **Haftstellen**. Damit hat man die Möglichkeit, die Konzentration der offenen Haftstellen, die sich aus dem Vorfaktor mit Gleichung 4.1.13 berechnen lässt, mit der Konzentration aus den NRRA-Messungen zu vergleichen. Betrachtet man die Konzentration des Wasserstoffs, die sich bei den NRRA-Messungen ergab, als Konzentration des gebundenen Wasserstoffs in der Phase, durch die die haftstellenverzögerte Diffusion erfolgt, dann muss die Konzentration der Haftstellen von der gleichen Größenordnung sein, damit die VT50K-Proben bei Temperaturen unterhalb 900 °C unverdünnte Systeme sind. Das ist der Fall, wenn man den minimalen Wert aus Tabelle 6.1 nimmt. Die minimalen Werte für die Haftstellenkonzentration in Tabelle 6.1 sind mit den Wasserstoffkonzentrationen aus den NRRA-Messungen verträglich und liegen innerhalb plausibler physikalischer Grenzen. Es sind die Haftstellenkonzentrationen, die für die Precursorkeramiken T2/1K, MW33K und VT50K aus den effektiven Diffusionskoeffizienten abgeleitet werden können.

In Abschnitt 5.4.1 wurde gezeigt, dass eine Glühung bei 915 °C in Stickstoffatmosphäre bei einer VT50K-Probe im Herstellungszustand **nicht** zu einem Effusionsprofil führt. Die Effusion des Wasserstoffs, die bei 900 °C zu einem Sprung in der Arrheniusgeraden für die VT50K-Proben im Herstellungszustand führt, muss also in die andere Phase (die amorphe Kohlenstoffphase) oder in die „voids“ erfolgen.

Für die VT50K-Proben, die bei 1460 °C vorgeglüht waren, ergibt sich ein geringfügig höherer Vorfaktor als für die VT50K-Proben im Herstellungszustand bei Glühtemperaturen über 900 °C. Daraus resultiert eine geringere Konzentration der offenen Haftstellen. Das Vorglühen bei einer Temperatur, die deutlich über der Pyrolysetemperatur liegt, führt, wie bei den T2/1K- und den MW33K-Proben, zu einer Reduktion der Konzentration der Haftstellen.

### 6.2.3 a-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>- und a-SiC-Proben

Die a-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>- und a-SiC-Proben wurden mit einem völlig anderen Verfahren als die Precursorkeramiken hergestellt (Abschnitt 2.2). Die Diffusionskoeffizienten des Wasserstoffs wurden für diese Materialien gemessen, um sie mit den Werten der Precursorkeramiken zu vergleichen. SiC und Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> gehören neben Graphit und BN zu den kristallinen Gleichgewichtsphasen der Precursorkeramiken [Sei99]. Am Aufbau der amorphen Keramiken ist eine amorphe Si<sub>3+(1/4)x</sub>C<sub>x</sub>N<sub>4-x</sub>-Mischphase (T2/1K, MW33K) bzw. eine amorphe Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-Phase (VT50K) beteiligt.

Die Aktivierungsenthalpie von 2,3 eV für das a-SiC stimmt im Rahmen der Fehler mit den Aktivierungsenthalpien der Wasserstoffdiffusion in den T2/1K-, MW33K- und VT50K-Proben überein. Die Aktivierungsenthalpie von 2,5 eV für a-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> liegt knapp außerhalb des Fehlers. Die Vorfaktoren sind für a-SiC und a-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> aber um ein bis zwei Größenordnungen höher als bei den Precursorkeramiken. Die Konzentrationen der offenen Haftstellen, die mit Gleichung 4.1.13 und den Werten für  $\gamma$  und  $D_{int,0}$  aus Abschnitt 6.2.1 berechnet wurden, sind in Tabelle 6.1 zusammengestellt. Nimmt man den minimalen Wert aus Tabelle 6.1, dann ist die Konzentration der offenen Haftstellen bei den a-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-Proben kleiner als die Konzentration des Wasserstoffs, die durch die NRRA-Messungen bestimmt wurde. Bei den a-SiC-Proben ist die Konzentration der offenen Haftstellen von gleicher Größenordnung wie die Konzentration des Wasserstoffs nach den NRRA-Messungen. Das bedeutet, dass die Konzentration der Haftstellen etwa gleich der Wasserstoffkonzentration ist. Die a-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>- und die a-SiC-Proben sind keine verdünnten Systeme.

### 6.2.4 Zusammenstellung der Konzentrationen der offenen Haftstellen

System	$D_{eff,0}$ [m <sup>2</sup> /s]	Konzentration der offenen Haft- stellen	Min. Konzentration der offenen Haft- stellen	Max. Konzentration der offenen Haft- stellen	H-Konz. nach NRRA [At.-%]
T2/1K cast	$1 \times 10^{-8}$	4 %	1 %	7 %	0,2
T2/1K bei 1460 °C vorgeglüht	$1 \times 10^{-8}$	4 %	1 %	7 %	0,2
T2/1K bei 1600 °C vorgeglüht	$5 \times 10^{-8}$	0,8 %	0,4 %	2 %	0,2
MW33K cast	$4 \times 10^{-9}$	10 %	4 %	40 %	-
MW33K bei 1460 °C vorgeglüht	$2 \times 10^{-8}$	2 %	0,8 %	8 %	0,3
VT50K cast T < 900 °C	$5 \times 10^{-8}$	0,8 %	0,4 %	2 %	1,6
VT50K cast T > 900 °C	$9 \times 10^{-9}$	4 %	2 %	13 %	1,6
VT50K vorgeglüht bei 1460 °C in N <sub>2</sub>	$1 \times 10^{-8}$	4 %	1 %	8 %	0,6
a-Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	$3,7 \times 10^{-7}$	0,1 %	0,04 %	0,4 %	2,6
a-SiC	$3,5 \times 10^{-8}$	1 %	0,4 %	2 %	1

**Tabelle 6.1:** Die Vorfaktoren und die nach Gleichung 4.1.13 mit  $\gamma = 1/250$  und  $D_{eff,0} = 1 \times 10^{-7}$  m<sup>2</sup>/s berechneten Konzentrationen der offenen Haftstellen im Vergleich zu den aus den NRRA-Messungen bestimmten Wasserstoffkonzentrationen. Die minimalen und maximalen Werte ergeben sich durch die Variation der Vorfaktoren um die Standardfehler. Proben im Herstellungszustand sind mit „cast“ bezeichnet.

In Tabelle 6.1 sind die Konzentrationen der offenen Haftstellen für die Systeme mit einer Aktivierungsenthalpie von mehr als 2 eV zusammengefasst. Zum Vergleich ist die Wasserstoffkonzentration aus den NRRM-Messungen angegeben. Variiert man den Vorfaktor um die in Kapitel 5 angegebenen Standardfehler, kann man eine maximale und eine Minimale Konzentration berechnen.

## 6.3 Die Systeme mit Aktivierungsenthalpien unter 2 eV

### 6.3.1 Die Glaskohlenstoff-Proben

Glüht man eine Glaskohlenstoffprobe durch eine einzige Glühung für vier Stunden bei 600 °C, dann ergibt sich ein Diffusionskoeffizient, der etwa 20 mal größer ist, als der Diffusionskoeffizient, der sich für eine Vergleichsprobe ergibt, die durch aufeinanderfolgende Glühungen für jeweils eine Stunde bei 600 °C geglüht wurde (Bild 5.9.2). Der Diffusionskoeffizient hängt offensichtlich davon ab, ob eine Probe in aufeinanderfolgenden Glühungen geglüht wird, oder ob sie in einer einzigen Glühung geglüht wird. Ein ähnliches Verhalten beobachtet man z. B. bei glasartigen Polymeren [Bag55]. Als Grund dafür wird vorgeschlagen [Lon60], dass die Konzentration des Tracers, die sich an der Oberfläche der Probe einstellt, von der Glühzeit abhängt. Die zeitabhängige Oberflächenkonzentration führt zu einem konzentrationsabhängigen Diffusionskoeffizienten. Ein analytische Ausdruck für die Oberflächenkonzentration [Lon60] ist:

$$C_s = C_0 + (C_{eq} - C_0)(1 - \exp(-bt)). \quad (6.3.1)$$

Dabei ist  $C_s$  die Konzentration an der Oberfläche zur Zeit  $t$ ,  $C_0$  die Oberflächenkonzentration, die sich unmittelbar bei  $t = 0$  einstellt, und  $C_{eq}$  die Gleichgewichtsoberflächenkonzentration, die sich nach einer Zeit einstellt, die groß im Vergleich zur inversen Ratenkonstanten  $b$  ist. Die Oberflächenkonzentration stellt sich reversibel ein. Mehrere Glühungen für kurze Glühzeiten führen immer wieder zur gleichen Oberflächenkonzentration  $C_s$ . Die Gleichgewichtskonzentration  $C_{eq}$  stellt sich erst dann ein, wenn die Probe mit einer Glühzeit, die groß gegen die inverse Ratenkonstante  $b$  ist, geglüht wird.

Zur Auswertung zeitabhängiger Diffusionsprofile gibt es einige Ansätze, die aber zahlreiche Parameter enthalten [Cra75]. In der vorliegenden Arbeit wird ein vereinfachter Ansatz gemacht:

$$C_s = \begin{cases} C_0 & \text{für } t < \tau \\ C_{eq} & \text{für } t > \tau \end{cases}. \quad (6.3.2)$$

Bei tiefen Temperaturen oder kurzen Glühzeiten  $t < \tau$  stellt sich für das Deuterium die konstante Oberflächenkonzentration  $C_0$  ein. Bei höheren Temperaturen und langen Glühzeiten  $t > \tau$  stellt sich für das Deuterium die konstante Oberflächenkonzentration  $C_{eq}$  ein. Die charakteristische Zeit  $\tau$  hängt von der Temperatur ab und beträgt bei 600 °C etwa zwei Stunden (Bild 5.9.2). Mit diesem Ansatz können die in Abschnitt 5.9 getrennt ausgewerteten Bereiche interpretiert werden.

### 6.3.1.1 Tiefe Temperaturen und kurze Glühzeiten

Bei den Glaskohlenstoffproben ergaben sich bei Glühtemperaturen bis 500 °C Deuteriumprofile, deren Diffusionslänge nicht von der Gesamtglühzeit abhängen. Für kurze Glühzeiten ergaben sich bei Glühtemperaturen ab 600 °C Deuteriumprofile, die sehr gut durch komplementäre Fehlerfunktionen beschrieben werden können. Bei aufeinanderfolgenden Glühungen ergeben sich in diesem Bereich Diffusionskoeffizienten, für die ein Arrheniusgesetz gilt. Dieses Verhalten kann gut mit einem haftstellenverzögerten Diffusionsmechanismus, wie er in Abschnitt 4.1 und 4.2 entwickelt wurde, beschrieben werden. Bei Temperaturen unter 600 °C ist die Dissoziationsrate von Deuterium und Haftstelle gering. Das entspricht dem Fall der verschwindenden Dissoziation in Abschnitt 4.1.4. Das Deuterium dringt in die Proben ein und füllt die Haftstellen auf. Die Profilform entspricht eher einer Exponentialfunktion als einer komplementären Fehlerfunktion. Die Diffusionslänge ist nicht proportional zur Glühzeit (siehe Abschnitt 4.1.3). Bei höheren Temperaturen setzt die Dissoziation ein. Ab 600 °C liegt effektive Diffusion vor, die Profile können mit komplementären Fehlerfunktionen beschrieben werden, der Diffusionskoeffizient ist unabhängig von der Gesamtglühzeit. Für die Aktivierungsenthalpie, also die Summe aus Migrationsenthalpie und Dissoziationsenthalpie, ergibt sich  $1,2 \text{ eV} \pm 0,2 \text{ eV}$ . Aus dem Vorfaktor des effektiven Diffusionskoeffizienten kann mit Gleichung 4.1.13 die Konzentration der offenen Haftstellen berechnet werden. Setzt man aber für  $\gamma$  und  $D_{int,0}$  die Werte aus Abschnitt 6.2.1, dann ergibt sich mit dem gemessenen Wert für die kurzen Glühzeiten von  $D_{eff,0} = 8 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$  (Abschnitt 5.9) eine Konzentration der offenen Haftstellen von über 100 %. Der gemessene Vorfaktor des effektiven Diffusionskoeffizienten kann mit dem haftstellenverzögerten Diffusionsmechanismus mit einem Typ von Haftstellen nur erklärt werden, wenn das Produkt  $\gamma D_{int,0}$  für Glaskohlenstoff wesentlich kleiner ist als für die Systeme in Abschnitt 6.2.

### 6.3.1.2 Lange Glühzeiten

Ist die Glühzeit größer als  $\tau$ , dann stellt sich eine Oberflächenkonzentration  $C_{eq}$  ein, die ausreicht, die Haftstellen aufzufüllen. Die Konzentration  $c$ , also die Gesamtkonzentration aus Wasserstoff und Deuterium, ist jetzt größer als die Konzentration der Haftstellen  $c_t^0$ . Das chemische Potential des Wasserstoffs macht einen Sprung (Abschnitt 4.2.1). Der Diffusionskoeffizient ist durch Gleichung 4.2.16 gegeben. Die Aktivierungsenthalpie ist gleich der Migrationsenthalpie. Das Deuterium diffundiert nach dem Auffüllen der Haftstellen über zwischengitterartige Plätze.

Auch bei langen Glühzeiten und hohen Temperaturen ist der Deuteriumanteil an der Probenoberfläche nie größer als 0,05. Das bedeutet, dass der größte Teil des Wasserstoffs in den Glaskohlenstoffproben tief gebunden ist. Bei Temperaturen bis 1100 °C findet kein Austausch zwischen Deuterium und tief gebundenem Wasserstoff statt.

### 6.3.2 Die a-BNC-Proben

Bei 350 °C bilden sich Profile aus, die charakteristisch für das Auffüllen von Haftstellen sind (Bild 5.8.2). Qualitativ können diese Profile durch einen haftstellenverzögerten Diffusionsmechanismus beschrieben werden. Bei dieser Temperatur liegt der Grenzfall verschwindender Dissoziation (Abschnitt 4.1.4) vor. Mit zunehmender Temperatur setzt die Dissoziation ein, die Profilform geht in eine komplementäre Fehlerfunktion über. Die Diffusionskoeffizienten, die im Temperaturbereich von 650 °C bis 950 °C gemessen wurden,

liefern eine Aktivierungsenthalpie von  $0,7 \text{ eV} \pm 0,2 \text{ eV}$  und einen Vorfaktor von  $4 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ . Diese Werte sind praktisch identisch mit den Werten bei den Glaskohlenstoffproben für lange Glühzeiten. Der Unterschied besteht nur darin, dass diese Profile bei den a-BNC-Proben bereits bei Glühzeiten von fünf bis zehn Minuten auftreten. Das bedeutet, dass Haftstellen, die zu einer Aktivierungsenthalpie von  $1,2 \text{ eV}$  führen, in den a-BNC-Proben nicht existieren, oder, dass die charakteristische Zeit  $\tau$  in Gleichung 6.3.2 bei den a-BNC-Proben sehr klein ist. Die Aktivierungsenthalpie kann als Migrationsenthalpie interpretiert werden. Der kleine Vorfaktor ist auf den Entropieanteil des chemischen Potentials zurückzuführen (siehe Abschnitt 6.5).

Bei Glühtemperaturen von  $700 \text{ }^\circ\text{C}$  bis  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$  und Glühzeiten von einigen Stunden wird etwa 55% des Wasserstoffs durch Deuterium ersetzt. Der Deuteriumanteil wird durch eine anschließende vierstündige Glühung bei  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$  in Wasserstoffatmosphäre wieder vollständig durch Wasserstoff ersetzt. Demnach ist etwa 45 % des Wasserstoffs tief gebunden. Bei Temperaturen bis  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$  findet kein Austausch zwischen Deuterium und tief gebundenem Wasserstoff statt.

### 6.3.3 AM26K-Proben

Die Deuteriumprofile der AM26K-Proben bestehen aus mehreren Anteilen. Für zwei dieser Anteile, die als Anteil „A“ und Anteil „B“ bezeichnet wurden, wurden Aktivierungsenthalpien und Vorfaktoren bestimmt. Aus den beiden Messreihen für kurze und lange Glühzeiten ergibt sich einerseits, dass die mit den beiden Anteilen verbundenen Diffusionskoeffizienten unabhängig von der Glühzeit sind. Andererseits zeigt die Übereinstimmung der Diffusionskoeffizienten in den beiden Messreihen, dass die in Abschnitt 5.5.3 ermittelten Werte für die Aktivierungsenthalpien und die Vorfaktoren reproduzierbar sind.

Mit einer Aktivierungsenthalpie von  $0,7 \text{ eV}$  und einem Vorfaktor von  $4 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$  ergeben sich für den Anteil „B“ praktisch die gleichen Werte wie für die Glaskohlenstoffproben mit den langen Glühzeiten und die a-BNC-Proben. Damit ist die amorphe BNC<sub>x</sub>-Phase als Diffusionspfad für das Deuterium identifiziert. Aus dem Vorfaktor kann, wie beim Glaskohlenstoff und dem a-BNC, keine Haftstellenkonzentration berechnet werden. Der Vorfaktor ist auf den Entropieanteil des chemischen Potentials zurückzuführen (Abschnitt 6.5). Die Aktivierungsenthalpie wird als Migrationsenthalpie interpretiert.

Die Aktivierungsenthalpie von  $0,5 \text{ eV}$  für den Anteil „A“ stimmt im Rahmen der Fehler mit der Aktivierungsenthalpie für den Anteil „B“ überein. In den Profilen der AM26K-Proben, die bei  $1460 \text{ }^\circ\text{C}$  vorgeglüht wurden, taucht der Anteil „A“ gar nicht auf. Das legt die Vermutung nahe, dass der Anteil „A“ von der gleichen Phase stammt wie der Anteil „B“. Der Entropieanteil am chemischen Potential hängt vom Wasserstoffgehalt ab (siehe Anhang A3 und Abschnitt 6.5). Dieser Anteil bestimmt den Vorfaktor des effektiven Diffusionskoeffizienten. Eine Verteilung von Domänen mit unterschiedlichem Wasserstoffgehalt führt zu verschiedenen Anteilen am Diffusionsprofil, die sich im Vorfaktor unterscheiden. Eine inhomogene Verteilung von Wasserstoff kann durch Spannungsfelder, elektrische Felder oder dem nichtidealen Anteil am chemischen Potential hervorgerufen werden [Pre79].

Bei den T2/1K-, MW33K- und VT50K-Proben wurde die gegenüber dem natürlichen Untergrundverhältnis erhöhte Grundlinie auf einen schnellen Diffusionspfad zurückgeführt. In diesen Systemen ist die Diffusion so langsam, dass sich ein schneller Diffusionspfad in einer Anhebung der Grundlinie niederschlägt. Bei den AM26K-Proben ist die Diffusion über die Anteile „A“ und „B“ so schnell, dass die damit verbundenen Diffusionslängen mit der Diffusionslänge der Diffusion über den schnellen Diffusionspfad vergleichbar sind. Das Profil

der Diffusion über den schnellen Diffusionspfad wird als Teilprofil sichtbar. Als schneller Diffusionspfad kommen kleine Hohlräume („voids“, siehe Bild 2.4 in Abschnitt 2.5) in Frage. Der Anteil „C“ an den Deuteriumprofilen der AM26K-Proben wird auf die Diffusion über kleine Hohlräume zurückgeführt. Das erklärt auch, dass der Anteil „C“ bei verschiedenen Proben und verschiedenen Messungen an einer Probe unterschiedlich ist, da die Verteilung der kleinen Hohlräume lokale Schwankungen aufweisen, die lokal und von Probe zu Probe unterschiedlich sind.

## 6.4 Der Diffusionspfad

Für die Precursorkeramiken T2/1K, MW33K und VT50K führt ein Vergleich mit den Daten für  $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> und  $\alpha$ -SiC zu dem Schluss, dass der Diffusionspfad für das Deuterium die amorphe Si<sub>3+(1/4)x</sub>C<sub>x</sub>N<sub>4-x</sub> Phase ist. Die Aktivierungsenthalpien für  $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>- und  $\alpha$ -SiC einerseits und die Precursorkeramiken andererseits stimmen nahezu überein. Die Aktivierungsenthalpie hängt demnach nur schwach von der chemischen Zusammensetzung und der lokalen Struktur ab.

Die AM26K-Proben unterscheiden sich von den anderen borhaltigen Precursorkeramiken T2/1K und MW33K durch einen deutlich höheren Borgehalt. Die amorphe Keramik besteht aus einer amorphen SiC-Phase und einer amorphen BNC<sub>x</sub>-Phase (siehe Abschnitt 2.2.3). Auf Grund der Zusammensetzung beträgt der Anteil der BNC<sub>x</sub>-Phase 50 %. Die BNC<sub>x</sub>-Phase bildet somit einen Perkolationspfad. Das völlig andere Diffusionsverhalten des Deuteriums in den AM26K-Proben im Vergleich zu den übrigen Precursorkeramiken ist damit darauf zurückzuführen, dass die Diffusionspfade unterschiedliche physikalische Eigenschaften haben.

## 6.5 Wasserstoff in Precursorkeramiken

Durch die Pyrolyse der präkeramischen Verbindungen entstehen amorphe heterogene Keramiken, die eine hohe Konzentration von elektronischen Defekten (dangling bonds) aufweisen. Die elektronischen Defekte sind unabgesättigte Bindungen der konstituierenden Atome (Si, B, C, N). Diese Defekte sind Haftstellen für Wasserstoff, der bei der Pyrolyse aus den präkeramischen Verbindungen freigesetzt wird. Die freien Enthalpien der Wasserstoffatome, die an solche Haftstellen gebunden sind, können durch diskrete Werte dargestellt werden (Bild 6.5.1 (a) und (b)). In einem amorphen Festkörper gibt es eine Verteilung von Zwischengitterplätzen, die zu einer Verteilung der freien Enthalpien der Wasserstoffatome führt, die sich auf Zwischengitterplätzen befinden. In Bild 6.5.1 (c) sind diese freien Enthalpien durch nahe beieinander liegende diskrete Werte dargestellt. Die Zustandsdichte für diskrete Werte der freien Enthalpie ist eine Summe über  $\delta$ -Funktionen. In Anhang A3 wird gezeigt, dass eine Zustandsdichte mit diskreten Werten für die freie Enthalpie immer auf einen effektiven Diffusionskoeffizienten der Form

$$D_{eff} = D_{int} \frac{(1-c)^2}{c} \exp\left(\frac{\mu}{kT}\right) \quad (6.5.1)$$

führt. Das chemische Potential des Wasserstoffs hängt von der Gesamtkonzentration des Wasserstoffs  $c$  ab und wird, wenn man eine Fermi-Dirac-Verteilung voraussetzt (siehe Abschnitt 4.2), im thermischen Gleichgewicht durch Gleichung 4.2.8 bestimmt. Für eine Zustandsdichte für diskrete Werte der freien Enthalpie ergibt sich aus Gleichung 4.2.8:

$$c = \sum_j \frac{c_j^0}{1 + \exp\left(\frac{g_j - \mu}{kT}\right)}. \quad (6.5.2)$$

Dabei ist  $c_j^0$  die relative Konzentration der Haftstellen des Typs  $j$  und  $g_j$  die freie Enthalpie eines Wasserstoffatoms, das an eine Haftstelle des Typs  $j$  gebunden ist. Bei der Ableitung der Näherungsformeln für das chemische Potential wurde in Abschnitt 4.2 (für den Fall eines Systems mit nur einem Typ von Haftstellen) bzw. in Anhang A3.2 (für das System mit zwei Typen von Haftstellen) vorausgesetzt, dass die Differenz der diskreten Werte der freien Enthalpie groß ist im Vergleich zu  $kT$ . Unter dieser Voraussetzung wird die Diffusion des Wasserstoffs von den Haftstellen mit der niedrigsten freien Enthalpie kontrolliert, die noch nicht mit Wasserstoff gesättigt sind. Wenn der Festkörper sowohl Haftstellen des Typs  $s$  mit einer relativen Konzentration  $c_s^0$  und einer freien Enthalpie des Wasserstoffs  $g_s$  als auch Haftstellen des Typs  $t$  mit einer relativen Konzentration  $c_t^0$  und einer freien Enthalpie für den Wasserstoff  $g_t$  enthält, wobei  $|g_t - g_s| \gg kT$  gilt (Bild 6.5.1 (b)), dann sind für eine Gesamtkonzentration des Wasserstoffs  $c < c_s^0$  die wirksamen Haftstellen vom Typ  $s$  und der effektive Diffusionskoeffizient ist durch Gleichung A3.4 gegeben. Die Aktivierungsenthalpie ist gleich der Summe aus der Migrationsenthalpie und der Dissoziationsenthalpie für die Dissoziation eines Wasserstoffatoms von einer Haftstelle des Typs  $s$ . Ist die Gesamtkonzentration des Wasserstoffs größer  $c_s^0$  aber kleiner als  $c_s^0 + c_t^0$ , dann sind die wirksamen Haftstellen vom Typ  $t$  und der effektive Diffusionskoeffizient ist durch Gleichung A3.6 gegeben. Die Aktivierungsenthalpie ist gleich der Summe aus der Migrationsenthalpie und der Dissoziationsenthalpie für die Dissoziation eines Wasserstoffatoms von einer Haftstelle des Typs  $t$ . Diese sprungweise Änderung der Aktivierungsenthalpie ist eine unmittelbare Konsequenz der Fermi-Dirac-Verteilung und der diskreten Zustandsdichte. Das kommt auch durch den Verlauf des chemischen Potentials des Wasserstoffs in Abhängigkeit von der Gesamtkonzentration zum Ausdruck (siehe Bild A3.2). Ein System mit mehreren Typen von Haftstellen, für die die freie Enthalpie des Wasserstoffs diskrete Werte annimmt, deren Differenz groß gegen  $kT$  ist, kann deshalb immer durch einen Ansatz wie in Abschnitt 4.1 oder 4.2 beschrieben werden, da unter diesen Voraussetzungen nur ein Typ von Haftstellen wirksam ist.

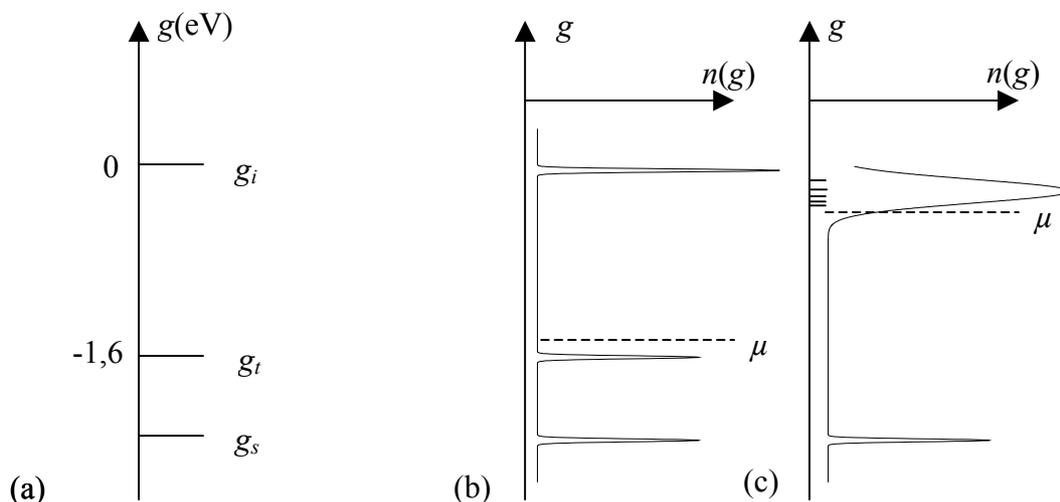
Bild 6.5.1 zeigt die beiden Ansätze im Vergleich. In Bild 6.5.1 (a) sind die diskreten Werte der freien Enthalpie dargestellt. Die Modellierung mit Haftstellen eines Typs (freie Enthalpie  $g_i$ ) führt mit dem Ansatz von A. McNabb und P. K. Forster [McN63] aus Anhang A2 im Fall eines lokalen Gleichgewichts auf die Gleichungen 4.1.12 bzw. 4.1.13 für den effektiven Diffusionskoeffizienten. Beim physiko-chemischen Ansatz entsprechen die diskreten Werte der freien Enthalpie einer Zustandsdichte aus  $\delta$ -Funktionen (Bild 6.5.1 (b)). In Abschnitt 4.2 wurde für ein System mit Haftstellen eines Typs ein effektiver Diffusionskoeffizient abgeleitet. Ist die Gesamtkonzentration des Wasserstoffs kleiner als die Konzentration der Haftstellen, dann ergibt sich für den effektiven Diffusionskoeffizienten Gleichung 4.2.15, die formal mit Gleichung 4.1.13 übereinstimmt. Die beiden Ansätze erklären die hohe Aktivierungsenthalpie der Diffusion von Wasserstoff in den T2/1K-, MW33K-, VT50K-, a-SiC- und a-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-Proben übereinstimmend durch den Beitrag der Dissoziationsenthalpie der wirksamen Haftstellen. Wasserstoff, der an Haftstellen mit der freien Enthalpie  $g_s$  gebunden

ist, nimmt nicht am Gasaustausch teil. Dieser tief gebundene Wasserstoff bildet den Untergrund in den SIMS-Profilen (Kapitel 5). Da für das chemische Potential  $\mu \approx g_i$  gilt, kann die freie Enthalpie der Wasserstoffatome auf Zwischengitterplätzen durch **einen** diskreten Wert  $g_i$  beschrieben werden, da nahe beieinander liegende Werte  $g_j \approx g_i$  der freien Enthalpien in Gleichung 6.5.2 keinen Beitrag zum chemischen Potential liefern:

$$\frac{c_j^0}{1 + \exp\left(\frac{g_j - \mu}{kT}\right)} \approx 0 \quad \text{für } g_j - \mu \gg kT.$$

Die Vorfaktoren der effektiven Diffusionskoeffizienten sind für einige Systeme kleiner als der mit plausiblen Werten abgeschätzten Vorfaktors des intrinsischen Diffusionskoeffizienten (Bild 6.1.2). Die effektiven Diffusionskoeffizienten enthalten den Faktor  $\frac{1}{c_i^0 - c_i}$ , der den

Vorfaktor des effektiven Diffusionskoeffizienten gegenüber dem des intrinsischen Diffusionskoeffizienten erhöht. In Abschnitt 4.2 wurde dieser Faktor als Beitrag zur Konfigurationsentropie gedeutet. Die kleinen Werte der gemessenen Vorfaktoren müssen auf die Entropiebeiträge zurückgeführt werden, die in Gleichung 6.2.1 in  $\Delta s$  zusammengefasst sind. Zu  $\Delta s$  trägt neben der Schwingungsentropie der Anteil  $k \ln \alpha$  bei. Je größer der in Abschnitt 4.1.2 eingeführte effektive Einfangradius  $R_c$  ist, desto kleiner wird der Vorfaktor des effektiven Diffusionskoeffizienten. Die gemessenen Werte deuten auf einen effektiven Einfangradius hin, der viel größer als die Sprungweite ist. Das kann damit erklärt werden, dass Wasserstoff bzw. Deuterium und Haftstelle entgegengesetzte elektrische Ladungen tragen. Ein solcher Effekt wird auch bei der Diffusion von Wasserstoff in dotiertem kristallinen SiC beobachtet [Jan01].



**Bild 6.5.1:** Schematische Darstellung von Wasserstoff durch diskrete Werte der freien Enthalpie (a), oder durch Zustandsdichten (b) und (c).

Wenn die Gesamtkonzentration  $c$  des Wasserstoffs größer als die Summe der Konzentrationen der energetisch tief liegenden Haftstellen ist, gilt  $\mu \approx g_i$  (Bild 6.5.1 (c)). In diesem Fall gelten die Näherungsformeln für das chemische Potential in Abschnitt 4.2 bzw. A3.2 nicht mehr. In

Abschnitt A3.4 wurde deshalb ein Ansatz für das chemische Potential gemacht, der auf den effektiven Diffusionskoeffizienten

$$D_{eff} = D_{int} \exp\left(\frac{\beta(c)}{k}\right) \exp\left(-\frac{\Delta h}{kT}\right) \quad (6.5.3)$$

führt. In  $\beta(c)$  sind verschiedene Beiträge zur Entropie zusammengefasst,  $\Delta h = \mu(T = 0)$  ist ein Beitrag zur Aktivierungsenthalpie.

Die Profile der a-BNC-Proben und der Glaskohlenstoffproben bei Glühtemperaturen unter 600 °C (Abschnitt 5.8.1 und 5.9.1) lassen sich qualitativ mit dem haftstellenverzögerten Diffusionsmechanismus bei verschwindender Dissoziation (Abschnitt 4.1.4) beschreiben. Das deutet darauf hin, dass in diesen Systemen eine Verteilung von Zwischengitterplätzen vorliegt. In Bild 6.5.1 (c) sind die freien Enthalpien für Wasserstoffatome auf den verschiedenen Zwischengitterplätzen durch diskrete Werte dargestellt. Energetisch tiefer liegende Zwischengitterplätze wirken als Haftstellen für den Wasserstoff. Das chemische Potential ist durch Gleichung 6.5.2 definiert. Da die Näherungsformeln aus Abschnitt 4.2 bzw. A3.2 nicht mehr gelten, muss der effektive Diffusionskoeffizient durch Gleichung 6.5.3 beschrieben werden. Die Aktivierungsenthalpien von 0,7 eV ± 0,2 eV für die a-BNC-, AM26K- und Glaskohlenstoffproben entsprechen im Rahmen der Fehler der Aktivierungsenthalpie für Wasserstoff in kristallinem Silizium. Das bedeutet, dass der Beitrag  $\Delta h$ , den tiefer liegende Zwischengitterplätze zur Aktivierungsenthalpie leisten, sehr klein ist. Die kleinen Werte der gemessenen Vorfaktoren der effektiven Diffusionskoeffizienten bedeuten, dass die in  $\beta(c)$  zusammengefassten Entropiebeiträge insgesamt negativ sein müssen. Eine Haftstellenkonzentration kann man aus dem Vorfaktor nicht bestimmen.

Während der Pyrolyse stellt sich bei den Precursorkeramiken ein Gleichgewicht zwischen dem Wasserstoff in den Poren und dem Wasserstoff in den amorphen Phasen ein. In einer amorphen Phase stellt sich ein Gleichgewicht zwischen Wasserstoff auf Zwischengitterplätzen und an Haftstellen gebundenem Wasserstoff ein (Gleichung 4.2.8 bzw. Gleichung 6.5.2). Energetisch tief liegende Haftstellen (mit einer freien Enthalpie  $g_s$  in Bild 6.5.1) werden mit Wasserstoff gesättigt. In der amorphen  $\text{Si}_{3+(1/4)x}\text{C}_x\text{N}_{4-x}$  Phase bleiben Haftstellen, die gegenüber der freien Enthalpie der Zwischengitterplätze um etwa 1,6 eV tiefer liegen, teilweise ungesättigt. Der Wert von 1,6 eV ergibt sich aus der Aktivierungsenthalpie von 2,1 eV der T2/1K-, MW33K- und VT50K-Proben, wenn man eine Migrationsenthalpie von 0,5 eV zugrunde legt. Bei Temperaturen bis 1150 °C, wie sie bei den Gasaustauschglühungen verwendet wurden, ist die Dissoziationsrate des Wasserstoffs bei den tief gebundenen Haftstellen gering. Die Pyrolysetemperatur der T2/1K-, MW33K- und VT50K-Keramiken beträgt 1400 °C bzw. 1050 °C (siehe Kapitel 2). Die hohe Konzentration der offenen Haftstellen mit einer Dissoziationsenthalpie von 1,6 eV ist auf die hohe Dissoziationsrate bei der Pyrolyse zurückzuführen. Tatsächlich führen Glühungen bei 1460 °C zu einer Abnahme der Wasserstoffkonzentration, wie die NRRM-Messungen zeigen (Tabelle 2.1). Eine anschließende Glühung in Wasserstoffatmosphäre bei Temperaturen zwischen 700 °C und 1150 °C führt wieder zu einer Einlagerung von Wasserstoff (siehe die Abschnitte über Einlagerung von Wasserstoff in Kapitel 5). Das zeigt, dass sich für die Konzentration der offenen Haftstellen, des an Haftstellen gebundenen Wasserstoffs und die Gesamtkonzentration des Wasserstoffs ein Gleichgewicht gemäß Gleichung 4.2.8 einstellt. Diese Haftstellen bestimmen die Diffusion des Wasserstoffs in der amorphen  $\text{Si}_{3+(1/4)x}\text{C}_x\text{N}_{4-x}$  Phase. Die Diffusion kann mit den Modellen, die in Kapitel 4 dargestellt wurden, als effektive Diffusion mit **einem** Typ von Haftstellen beschrieben werden.

Die amorphe BNC<sub>x</sub>-Phase enthält tief gebundenen Wasserstoff, der nicht am Gasaustausch mit dem Deuterium teilnimmt. Das zeigen die Deuteriumprofile der AM26K- und BNC-

Proben (Abschnitt 5.5 und 5.8). Es fehlen aber Haftstellen mit einer Dissoziationsenthalpie von 1,6 eV. Die Zustandsdichte wird durch Bild 6.5.2 (c) beschrieben. Die tiefen Haftstellen sind mit Wasserstoff gesättigt. Für das chemische Potential gilt  $\mu \approx g_i$ . Die Aktivierungsenthalpie ist gleich der Migrationsenthalpie.

$$D_{eff} = D_{int} \exp\left(\frac{\beta}{k}\right) \exp\left(-\frac{\Delta h}{kT}\right). \quad (A3.9)$$

Die kleinen Vorfaktoren der effektiven Diffusionskoeffizienten, die für die AM26K- und a-BNC-Proben gemessen wurden, können mit einem negativen Wert für  $\beta$  erklärt werden.

Als Haftstellen kommen, je nach Zusammensetzung der Proben, Bor, Kohlenstoff, Stickstoff und Silizium in Frage. Zur Identifikation der Haftstellen, die mit einer Aktivierungsenthalpie von 2,1 eV verbunden sind, kann man folgende grobe Abschätzung machen: für die Einfachbindung von Wasserstoff an Bor, Kohlenstoff, Stickstoff und Silizium findet man [Hol85] folgende Bindungsenergien:

B	3,86 eV
C	4,32 eV
N	4,06 eV
Si	3,35 eV

**Tabelle 6.4.1:** Bindungsenergie eines Wasserstoffatoms an verschiedene Atome [Hol85].

Nach den Werten in Tabelle 6.4.1 ist die Wasserstoffbindung an das Silizium die schwächste Bindung. Wenn man davon ausgeht, dass freie Bindungen von Atomen mit einer größeren Bindungsenergie zuerst mit Wasserstoff gesättigt werden, dann kommen insbesondere die Siliziumatome als wirksame Haftstellen in Frage. Tatsächlich ergibt sich die Aktivierungsenthalpie von 2,1 eV nur bei den Materialien, bei denen das Deuterium durch eine  $\text{Si}_{3+(1/4)x}\text{C}_x\text{N}_{4-x}$  Phase diffundiert. Bei den siliziumfreien Materialien Glaskohlenstoff und a-BNC ist die Aktivierungsenthalpie etwa 0,7 eV. Bei den AM26K-Proben diffundiert das Deuterium über die  $\text{BNC}_x$ -Phase.

## 7. Zusammenfassung

Ausgehend von präkeramischen Polymeren können neue keramische Materialien des Typs Si-B-C-N synthetisiert werden, die als Precursorkeramiken bezeichnet werden. Diese Materialien haben ein hohes Anwendungspotential als Hochtemperaturwerkstoffe. Durch Pyrolyse präkeramischer Polymere bei 1000 °C bis 1400 °C entstehen amorphe Festkörper, die in die amorphen Phasen  $(\text{BN})_x\text{C}_y$  und  $\text{SiC}_x\text{N}_y$  separiert sind. Bedingt durch die Herstellung aus element-organischen Polymeren enthalten diese Materialien Wasserstoff mit einem Gehalt von bis zu einigen Atomprozent.

In der vorliegenden Arbeit wurden die Diffusionskoeffizienten des Wasserstoffs in Abhängigkeit von der Zusammensetzung und der thermischen Vorbehandlung der Proben gemessen. Ziel war dabei, herauszufinden, über welche Phase der Wasserstoff diffundiert und welcher Mechanismus für die Wasserstoffdiffusion verantwortlich ist. Dazu wurden Precursorkeramiken unterschiedlicher Zusammensetzung und unterschiedlicher thermischer Vorbehandlung sowie  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ -,  $\alpha\text{-SiC}$ -,  $\alpha\text{-BNC}$ - und Glaskohlenstoffproben, die mit anderen Verfahren hergestellt wurden, bei Temperaturen zwischen 350 °C und 1150 °C in Deuteriumatmosphäre geglüht. Die Glühzeiten betragen fünf Minuten bis zweiundzwanzig Stunden. Die Tiefenprofile wurden mittels Sekundärionenmassenspektrometrie (SIMS) gemessen.

Die Diffusionskoeffizienten erfüllen für die verschiedenen Probenarten jeweils ein Arrheniusgesetz. Die untersuchten Materialien lassen sich in zwei Gruppen einteilen. Für die eine Gruppe ergibt sich eine Aktivierungsenthalpie von über 2 eV und ein Vorfaktor in der Größenordnung von  $10^{-8} \text{ m}^2/\text{s}$ , für die andere Gruppe ergibt sich eine Aktivierungsenthalpie von etwa 0,7 eV und ein Vorfaktor von  $10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$  bis  $10^{-14} \text{ m}^2/\text{s}$ . Diese Ergebnisse werden mit einem haftstellenverzögerten Diffusionsmechanismus erklärt. Zur Modellierung der haftstellenverzögerten Diffusion werden zwei verschiedene Ansätze herangezogen.

Ein Ansatz geht von einem einheitlichen Typ von Haftstellen aus. Eine modifizierte Diffusionsgleichung führt auf einen effektiven Diffusionskoeffizienten, der einer Arrheniusgleichung genügt. Die Aktivierungsenthalpie enthält die Dissoziationenthalpie des Wasserstoffs von der Haftstelle. Der Vorfaktor enthält neben der Konzentration der offenen Haftstellen den effektiven Einfangradius für die diffusionskontrollierte Reaktion, mit der der Wasserstoff an die Haftstelle gebunden wird.

Ein physiko-chemischer Ansatz geht davon aus, dass der Wasserstoff gemäß einer Fermi-Dirac-Verteilung auf Zwischengitterplätze und Haftstellen verteilt ist. Dieser Ansatz führt auf einen effektiven Diffusionskoeffizienten, der das chemische Potential des Wasserstoffs enthält. In der Arbeit wird eine Parametrisierung verwendet, die es erlaubt, die Ausdrücke für die effektiven Diffusionskoeffizienten aus den beiden Ansätzen direkt zu vergleichen. Damit kann der effektive Einfangradius als Beitrag zur Entropie interpretiert werden. Der physiko-chemische Ansatz wird für ein System mit mehreren Typen von Haftstellen erweitert. Dabei wird angenommen, dass die freie Enthalpie eines Wasserstoffatoms, das an einen bestimmten Typ von Haftstellen gebunden ist, durch einen diskreten Wert dargestellt werden kann. Für den Fall, dass die Differenzen der freien Enthalpien für verschieden Typen von Haftstellen groß ist im Vergleich zu  $kT$  ( $k$  ist die Boltzmannkonstante,  $T$  die absolute Temperatur) werden einfache Näherungsformeln für das chemische Potential abgeleitet. Es zeigt sich, dass unter dieser Voraussetzung für Wasserstoffkonzentrationen, die kleiner sind als die gesamte Haftstellenkonzentration, immer nur ein Typ von Haftstellen wirksam ist. Wenn die Differenzen der freien Enthalpien des Wasserstoffs für verschieden Haftstellen nicht mehr klein ist im Vergleich zu  $kT$ , können keine Näherungsformeln mehr abgeleitet werden. Für das chemische Potential wird in diesem Fall ein einfacher Ansatz gemacht.

Für die Precursorkeramiken mit einer Aktivierungsenthalpie von mehr als 2 eV wird die amorphe  $\text{SiC}_x\text{N}_y$ -Phase als Diffusionspfad für das Deuterium identifiziert. Als Haftstellen werden Siliziumatome mit unangesättigten Bindungen vorgeschlagen. Um die Konzentrationen der Haftstellen aus den Vorfaktoren der effektiven Diffusionskoeffizienten zu bestimmen, wurden die Konzentrationen des Wasserstoffs, die mit resonanter Kernreaktionsanalyse (NRRRA) bestimmt wurden, herangezogen. Es ergeben sich Haftstellenkonzentrationen von etwa einem Atomprozent. Eine thermische Vorbehandlung bei einer Temperatur oberhalb der Pyrolysetemperatur führt zu einem größeren Vorfaktor, woraus sich eine geringere Konzentration der Haftstellen ergibt. Das bedeutet, dass das Anwachsen der amorphen Domänen, das bei den thermisch vorbehandelten Proben beobachtet wird, mit einer Reduktion der Konzentration der Haftstellen verbunden ist. Für eine borreiche Precursorkeramik ergibt sich eine Aktivierungsenthalpie von 0,7 eV. Als Diffusionspfad für das Deuterium wird die amorphe  $(\text{BN})_x\text{C}_y$ -Phase identifiziert. Der kleine Vorfaktor wird mit dem Entropieanteil des chemischen Potentials erklärt.

## Literaturverzeichnis

- [All93] A. R. Allnatt, A. B. Lidiard, *Atomic Transport in Solids*, Cambridge University Press, (1993)
- [Bag55] E. Bagley, F. A. Long: *Two-stage Sorption and Desorption of Organic Vapors in Cellulose Acetate*, J. Am. chem. Soc., Vol **77**, (1955), 2172
- [Bec66] Richard Becker: *Theorie der Wärme*, Springer, (1966)
- [Bey97] W. Beyer: *New Insights into Processes of Hydrogen Incorporation and Hydrogen Diffusion in Hydrogenated Amorphous Silicon*, phys. stat. sol. (a), Vol. **159**, (1997), 53
- [Bey03] W. Beyer: *Diffusion and evolution of hydrogen in hydrogenated amorphous and microcrystalline silicon*, Solar Energy Materials & Solar Cells, Vol **78**, (2003), 235
- [Bil95] J. Bill, F. Aldinger: *Precursor-Derived Covalent Ceramics*, Adv. Mater., Vol. **7** (9), (1995), 775
- [Bil96] J. Bill, F. Aldinger: *Progress in Materials Synthesis*, Z. Metallkunde: Vol. **87**, (1996), 827
- [Bil98] J. Bill, J. Seitz, G. Thurn, J. Dürr, J. Canel, B. Z. Janos, A. Jalowiecki, D. Sauter, S. Schempp, H. P. Lamparter, J. Mayer, F. Aldinger: *Structure Analysis and Properties of Si-C-N Ceramics Derived from Polysilazanes*, Phys. Stat. Sol. (a), Vol. **166**, (1998), 269
- [Car78] D. E. Carlson, C. W. Magee: *SIMS analysis of deuterium diffusion in hydrogenated amorphous silicon*, Appl. Phys. Lett., Vol. **33**(1), (1978), 81
- [Caw88] J. D. Cawley, R. S. Boyce: *A solution of the diffusion equation for double oxidation in dry oxygen including lazy exchange between network and interstitial oxygen*, Philos. Mag. B, Vol. **58**, (1988), 589
- [Cra75] J. Crank: *The Mathematics of Diffusion*, Oxford University Press, (1975)
- [Düb84] R. Dübgen, G. Popp: *Glasartiger Kohlenstoff Sigradur<sup>®</sup> -ein Werkstoff für Chemie und Technik*, Z. Werkstofftech., Vol. **15**, (1984), 331
- [Dür97] J. Dürr, *Struktur von amorphen Siliziumkarbonitrid-Keramiken mit Hilfe von Röntgen- und Neutronenstreuuntersuchungen und Isotopensubstitution*, Dissertation, Stuttgart (1997)
- [Fie01] P. Fielitz, G. Borchardt: *On the Accurate Measurement of Oxygen Self Diffusivities and Surface Exchange Coefficients in Oxides via SIMS Depth Profiling*, Solid State Ionics, Vol **144**, (2001), 71
- [Fra60] R. C. Frank, J. E. Thomas: *The Diffusion of Hydrogen in Single-Crystal Germanium*, J. Phys. Chem. Sol., Vol. **16**, (1960), 144
- [Gel50] W. Geller, Tak-Ho Sun: *Einfluß von Legierungszusätzen auf die Wasserstoffdiffusion im Eisen und Beitrag zum System Eisen-Wasserstoff*, Archiv für Eisenhüttenwesen, Vol. **11 – 12**, (1950), 423

- [Gra86] M. Grassbauer, H. J. Dudek, M. F. Ebel: *Angewandt Oberflächenanalyse*, Springer 1986
- [Gru05] W. Gruber, G. Borchardt, H. Schmidt, M. Rudolphi, H. Baumann, P. Gerstel, A. Müller: *Hydrogen Diffusivities in Amorphous  $Si_3BC_{4.3}N_2$* , Defect and Diffusion Forum, Vol. **237 – 240**, (2005), 414
- [Hau04] J. Haug, P. Lamparter, M. Weinmann, F. Aldinger: *Diffraction Study on the Atomic Structure and Phase Separation of Amorphous Ceramics in the Si-(B)-C-N System. 2. Si-B-C-N Ceramics*, Chem. Mater., Vol **16**, (2004), 83
- [Her01] A. M. Hermann, Yao-Te Wang, P. A. Ramakrishnan, D. Balzar, L. An, C. Haluschka, R. Riedel: Structure and Electronic Transport Properties of Si-(B)-C-N Ceramics, J. Am. Ceram. Soc., Vol. **84** (10), (2001), 2260
- [Heu92] Theodor Heumann: *Diffusion in Metallen*, Springer 1992
- [Hol85] A. F. Holleman, E. Wiberg, *Lehrbuch der anorganischen Chemie*, de Gruyter 1985
- [Jac92] W. B. Jackson, C. C. Tsai: *Hydrogen transport in amorphous silicon*, Phys. Rev. B, Vol. **45**, (1992), 6564
- [Jan01] M. S. Janson, A. Hallén, M. K. Linnarson, B. G. Svensson: *Hydrogen diffusion, complex formation, and dissociation in acceptor-doped silicon carbide*, Phys. Rev. B, Vol. **64**, (2001), 195202
- [Jan01a] M. S. Janson, A. Hallén, M. K. Linnarson, B. G. Svensson: *Hydrogen-boron complex formation and dissociation in 4H-silicon carbide*, Appl. Surface Science, Vol. **184**, (2001), 257
- [Kal91] J. D. Kalen, R. S. Boyce, J. D. Cawley: *Oxygen Tracer Diffusion in Vitreous Silica*, J. Am. Ceram. Soc., Vol **74**, (1991), 203
- [Kem93] M. Kemp, H. M. Branz,: *Analytic solution of trap-controlled tracer diffusion in amorphous solids*, Phys. Rev. B, Vol. **47**, (1993), 7067
- [Kir82] R. Kirchheim: *Solubility, Diffusivity and Trapping of Hydrogen in Dilute Alloys Deformed and amorphous Metals-II*, Acta metall., Vol. **30**, (1982), 1069
- [Kir85] R. Kirchheim, U. Stolz: *Modelling Tracer Diffusion and Mobility of Interstitials in Disordered Materials*, J. Non-Cryst. Solids, Vol. **70**, (1985), 323
- [Kir88] R. Kirchheim: *Hydrogen Solubility and Diffusivity in Defective and Amorphous Metals*. In *Progress in Material Science*, Vol. **32**, Pergamon 1989, 261
- [Kir97] R. Kirchheim: *Diffusion of Hydrogen and Other Interstitials in Disordered and Amorphous Materials*, Defect and Diffusion Forum, Vol. 143-147, (1997), 911
- [Kir01] R. Kirchheim: *Solubility and diffusivity of hydrogen in complex materials*. Physica Scripta, T94, (2001), 58
- [Lea77] R. H. Leaver und T. R. Thomas: *Versuchsauswertung*, Vieweg 1977
- [Lon60] F. A. Long, D. Richman : *Concentration Gradients for Diffusion of Vapors in Glassy Polymers and their Relation to Time Dependent Diffusion Phenomena*. J. Am. chem. Soc.: Vol. **82**, (1960), 513

- [McN63] A. McNabb, P. K. Forster: *A New Analysis of the Diffusion of Hydrogen in Iron and Ferric Steels*, Transactions of the Metallurgical Society of AIME, Vol. **227**, (1963), 618
- [Mül02] A. Müller, J. Peng, H. J. Seifert, J. Bill, F. Aldinger: *Si-B-C-N Ceramic Precursor Derived from Dichlorodivinyldisilane and Chlorotriptynyldisilane – Part II: Ceramization of Polymers and High Temperature Behavior of Ceramic Materials*, Chem. Mater., Vol. **14**, (2002), 3406
- [Ori70] R. A. Oriani: *The diffusion and trapping of hydrogen in steel*. Acta Metallurgica, Vol. **18**, (1970), 147
- [Pea92] J. Pearton, W. Corbett, M. Stavola: *Diffusion of Hydrogen in Semiconductors*. In Hydrogen in Crystalline Semiconductors, Springer 1992
- [Pen02] J. Peng, *Thermochemistry and Constitution of Precursor-derived S-B-C-N Ceramics*, Dissertation, Stuttgart 2002
- [Pre79] G. M. Pressouyre: *A Classification of Hydrogen Traps in Steel*. Metall. Trans. A, Vol. **10**, (1979), 1571
- [Ram01] P.A. Ramakrishnan, Y. T. Wang, D. Balzar, L. An, C. Haluschka, R. Riedel, A. M. Hermann: *Silicoboron-carbonitride ceramics: A class of high-temperature, dopable electronic materials*, Appl. Phys. Letters, Vol. **78**, (2001), 3076
- [Rei03] K.J. Reichle, *Thermische Entwicklung atomarer freier Volumen und Kristallisation in Si-(B)-C-N-Precursorkeramiken*, Dissertation, Stuttgart 2003
- [Rie96] R. Riedel, A. Kienzle, W. Dressler, L. Ruwisch, J. Bill, F. Aldinger: *A silicoboron carbonitride ceramic stable to 2000 °C*, Nature, Vol. **382**, (1996), 796
- [Sch04] H. Schmidt, W. Gruber, G. Borchardt, M. Bruns, M. Rudolphi, H. Baumann: *The diffusion of ion implanted hydrogen in amorphous Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>:H films*, J. Phys.: Condens. Matter, Vol. **16**, (2004), 4233
- [Sch05] H. Schmidt, *Diffusion Controlled Processes in Amorphous Si-C-N and Related Materials*, Habilitationsschrift, Clausthal 2005
- [Sch05b] H. Schmidt, E. R. Fotsing, G. Borchardt, R. Chassagnon, S. Chevalier, M. Bruns: *Crystallization kinetics of amorphous SiC films: Influence of substrate*, Applied Surface Science, Vol. 225, (2005), 1460
- [Sei99] H. J. Seifert, F. Aldinger in: *Precursor Derived Ceramics Synthesis, Structures and High Temperature Mechanical Properties*, Wiley-VCH 1999, 165
- [Str91] R. A. Street: *Hydrogen chemical potential and structure of a-Si:H*, Phys. Rev. B, Vol. **43**, (1991), 2454
- [Str91a] R. A. Street: *Hydrogen diffusion and electronic metastability in amorphous silicon*, Physica B, Vol. **170**, (1991), 69
- [Wai58] T. R. Waite: *General Theory of Bimolecular Reaction Rates in Solids and Liquids*, J. Chem. Phys., Vol. **28**, (1958), 103
- [Wal95] C. G. Van de Walle, R. A. Street: *Silicon-hydrogen bonding and hydrogen diffusion in amorphous silicon*, Phys. Rev. B, Vol. **51**, (1995), 10615

[Wie56] A. Van Wieringen, N. Warmoltz: *On The Permeation Of Hydrogen And Helium In Single Crystal Silicon And Germanium At Elevated Temperatures*. Physica, Vol. **22**, (1956), 849

# ANHANG

## Anhang A1: Zwischengitterdiffusion

Ein Wasserstoffatom auf einem Zwischengitterplatz befindet sich in einem Minimum der freien Enthalpie. Durch thermische Aktivierung kann es auf einen benachbarten Zwischengitterplatz springen. Der Gradient des chemischen Potentials des Wasserstoffs ist die treibende Kraft für eine Teilchenstromdichte. Bei der Zwischengitterdiffusion erhält man für die Teilchenstromdichte  $j$  [Heu92] den Ausdruck

$$j = -f v_0^z l^2 \exp\left(\frac{\Delta s_m}{k}\right) \exp\left(-\frac{\Delta h_m}{kT}\right) \phi \nabla c = -D_{int} \nabla c.$$

Dabei ist  $f$  ein Geometriefaktor, der berücksichtigt, dass die Wahrscheinlichkeit für einen Sprung für verschiedene Raumrichtungen unterschiedlich ist,  $v_0^z$  ist die Anlauffrequenz,  $l$  ist die Sprungweite für einen Sprung von einem Zwischengitterplatz auf einen anderen,  $\Delta s_m$  ist die Entropieänderung, die mit dem Platzwechsel des Wasserstoffatoms verbunden ist,  $\Delta h_m$  ist die Aktivierungsenthalpie, die zu einem Sprung notwendig ist,  $\phi$  ist der thermodynamische Faktor,  $D_{int}$  der Diffusionskoeffizient und  $c$  die Konzentration des Wasserstoffs.

Aus der Kontinuitätsgleichung für die Stromdichte ergibt sich die Diffusionsgleichung:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \nabla D_{int} \nabla c = D_{int} \Delta c.$$

Das zweite Gleichheitszeichen gilt für einen konstanten Diffusionskoeffizienten. Die in dieser Arbeit untersuchten Systeme sind amorph, so dass man eigentlich nicht von Zwischengitterplätzen sprechen kann. Es hat sich aber gezeigt, dass die Diffusion z.B. in amorphen Metallen der Diffusion in kristallinen Metallen sehr ähnlich ist [Heu92]. Es wird in dieser Arbeit deshalb davon ausgegangen, dass Wasserstoff sich auf zwischengitterartigen Plätzen befinden kann und für die Diffusion obige Gleichungen gelten. Da amorphe Festkörper keine Symmetrie aufweisen, reduziert sich die Diffusionsgleichung auf eine Dimension. Der Geometriefaktor hat dann den Wert  $f = 1/6$ , da alle Raumrichtungen gleich wahrscheinlich sind. Für Tracerdiffusion, bei der kein chemischer Konzentrationsgradient vorliegt, hat der thermodynamische Faktor den Wert  $\phi = 1$ . Damit lautet die Diffusionsgleichung

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D_{int} \frac{\partial^2 c}{\partial x^2},$$

wobei  $c$  jetzt für die Konzentration des Tracers (Deuterium) steht. Der Diffusionskoeffizient ist dann:

$$D_{int} = \frac{1}{6} v_0^z l^2 \exp\left(\frac{\Delta s_m}{k}\right) \exp\left(-\frac{\Delta h_m}{kT}\right) = D_{int,0} \exp\left(-\frac{\Delta h_m}{kT}\right).$$

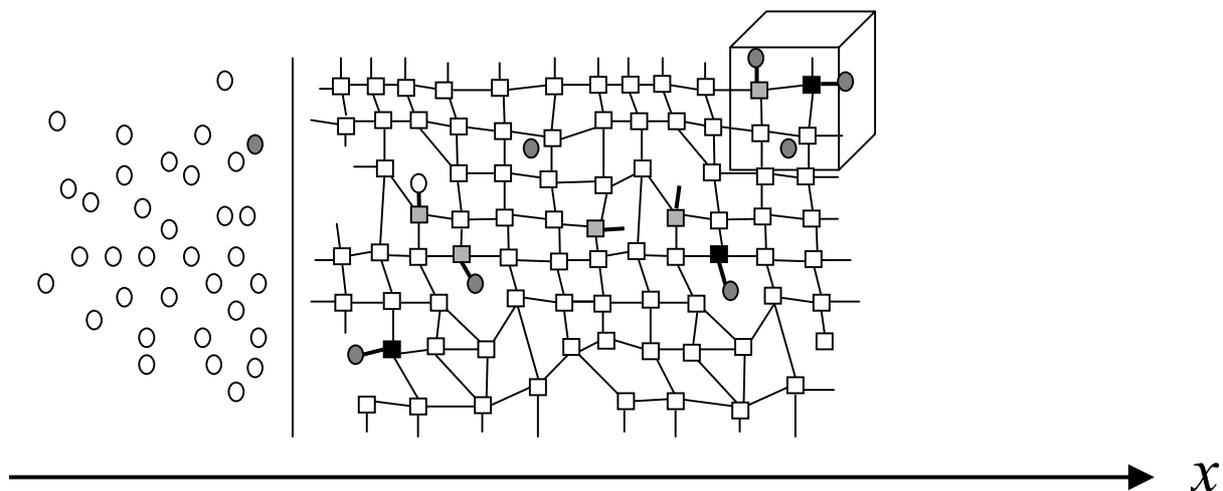
Die Migrationsentropie ist bei der Zwischengitterdiffusion meistens vernachlässigbar. Für die Schwingungsfrequenz  $v_0^z$  der Atome wird die Debyefrequenz gesetzt, die zwischen  $10^{12} \text{ s}^{-1}$  und  $10^{13} \text{ s}^{-1}$  liegt. Die Sprungweite  $l$  liegt in der Größenordnung einigen 0,1 nm. Beim letzten Schritt wurden die temperaturunabhängigen Größen zum Vorfaktor  $D_{int,0}$  des Diffusionskoeffizienten zusammengefasst.

## Anhang A2: Differentialgleichungen für haftstellenverzögerte Diffusion

In Metallen [Gel50] und kovalenten kristallinen Festkörpern wie Silizium [Wie56] kann Wasserstoff sehr schnell über das Zwischengitter diffundieren. Gibt es aber eine hinreichende Konzentration an Defekten, die als Haftstellen für Wasserstoff wirken können, wird die Diffusion beträchtlich verlangsamt [Car78]. Dieser Diffusionsmechanismus wird in der Literatur oft als Fallen- oder Trap-Mechanismus bezeichnet. Die Bezeichnung haftstellenverzögerte Diffusion ist aber vorzuziehen, da der Umstand, dass eine Haftstelle das gebundene Wasserstoffatom mit einer bestimmten Wahrscheinlichkeit wieder frei gibt, eine wichtige Rolle spielt. A. McNabb und P. K. Forster [McN63] haben Differentialgleichungen für die haftstellenverzögerte Diffusion abgeleitet, die von M. Kemp und H. M. Branz [Kem93] auf den Fall der Tracerdiffusion erweitert wurden. Nachfolgende Ableitung stützt sich auf diese Arbeiten.

Im kovalenten amorphen Festkörper soll Wasserstoff in drei Arten vorkommen:

- Wasserstoff, der frei über zwischengitterartige Plätze diffundieren kann,
- Wasserstoff, der zeitweise an Haftstellen gebunden ist und diese Haftstellen mit einer bestimmten Wahrscheinlichkeit wieder verlassen kann,
- Wasserstoff, der fest an Haftstellen gebunden ist, ohne diese wieder verlassen zu können.



**Bild A2.1:** Schematische Darstellung eines kovalent gebundenen Festkörpers mit Haftstellen.

Bild A2.1 stellt schematisch einen kovalent gebundenen Festkörper dar. Die senkrechte Linie deutet die Oberfläche an. Der Festkörper befindet sich in einer Atmosphäre aus Deuterium (weiße Kreise), das in den Festkörper eindringen kann. Die weißen Vierecke stellen die normalen Gitterbausteine dar. Im Festkörper befindet sich Wasserstoff (graue Kreise) auf zwischengitterartigen Plätzen (Typ a)). Wasserstoff kann die Probe durch die Oberfläche verlassen, er kann zeitweilig an Haftstellen des Typs b) (graue Vierecke) oder permanent an Haftstellen des Typs c) (schwarze Vierecke) gebunden sein. Haftstellen des Typs b) liegen

auch als offene Fallen vor. Die Haftstellen vom Typ c) sind mit Wasserstoff gesättigt und bilden einen Untergrund in den SIMS-Profilen.

Im Volumen  $V$  (Würfel in Bild A2.1) befindet sich freier Wasserstoff des Typs a) mit einer Konzentration  $[H_f](\mathbf{r},t)$ , temporär gebundener Wasserstoff (Typ b)) mit einer Konzentration  $[H_t](\mathbf{r},t)$  und permanent gebundener Wasserstoff (Typ c)) mit einer Konzentration  $[H_p](\mathbf{r},t)$ . Die Konzentration der Haftstellen vom Typ b), an die kein Wasserstoff gebunden ist, also die Konzentration der offenen Haftstellen, wird mit  $[R](\mathbf{r},t)$  bezeichnet. Wenn die Zahl der zwischengitterartigen Plätze größer als die Zahl der Haftstellen ist, beeinflusst der gebundene Wasserstoff den Wirkungsquerschnitt der Diffusion über zwischengitterartige Plätze nicht wesentlich [Ori70]. Für die Diffusion des freien Wasserstoffs gilt das erste Ficksche Gesetz, wobei der Konzentrationsgradient des freien Wasserstoffs die treibende Kraft ist:

$$\mathbf{j} = -D_{int} \nabla[H_f](\mathbf{r},t) = -D_{int} \frac{\partial[H_f](x,t)}{\partial x},$$

wobei  $\mathbf{j}$  die Teilchenstromdichte und  $D_{int}$  der Diffusionskoeffizient ist. Das zweite Gleichheitszeichen gilt, wenn man Symmetrie in y- und z-Richtung annimmt, was in einem amorphen Festkörper sicher gerechtfertigt ist. Die Gesamtmenge  $Q$  an Wasserstoff im Volumen  $V$  ergibt sich durch Integration von  $[H_f](\mathbf{r},t)$ ,  $[H_t](\mathbf{r},t)$  und  $[H_p](\mathbf{r},t)$  über das Volumen:

$$Q = \iiint_V ([H_f](x,t) + [H_t](x,t) + [H_p](x,t)) dV. \quad (\text{A2.1})$$

Die zeitliche Änderung von  $Q$  im Volumen  $V$  ergibt sich durch Integration der Teilchenstromdichte  $\mathbf{j}$  über die gesamte Oberfläche  $S$  des Volumens  $V$ :

$$\dot{Q} = -\oiint_S \mathbf{j} \cdot d\mathbf{F} = -\iiint_V \nabla \cdot \mathbf{j} dV = \iiint_V \nabla D_{int} \nabla[H_f](\mathbf{r},t) dV = \iiint_V \frac{\partial}{\partial x} D_{int} \frac{\partial[H_f](x,t)}{\partial x} dV.$$

Das Minuszeichen vor dem Oberflächenintegral bedeutet, dass die zeitliche Änderung von  $Q$  negativ wird, wenn Teilchen aus dem Volumen  $V$  herausfließen ( $\mathbf{j}$  und  $d\mathbf{F}$  sind parallel) und positiv wird, wenn Teilchen in das Volumen  $V$  hineinfließen ( $\mathbf{j}$  und  $d\mathbf{F}$  sind antiparallel). Das zweite Gleichheitszeichen gilt wegen des Gaußschen Satzes, das letzte Gleichheitszeichen gilt, wenn die oben genannten Symmetriebedingungen erfüllt sind. Differenziert man Gleichung A2.1 nach der Zeit, dann entfällt der Term mit  $[H_p](x,t)$ , da er unabhängig von der Zeit ist. Die beiden Integralausdrücke können gleichgesetzt werden und aus der Forderung, dass diese Beziehungen unabhängig vom betrachteten Volumen gelten, folgt, dass die Integranden gleich sind und man erhält:

$$\frac{\partial[H_f](x,t)}{\partial t} + \frac{\partial[H_t](x,t)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} D_{int} \frac{\partial[H_f](x,t)}{\partial x} = D_{int} \frac{\partial^2[H_f](x,t)}{\partial x^2}. \quad (\text{A2.2})$$

Das letzte Gleichheitszeichen gilt, wenn der Diffusionskoeffizient konstant ist. Damit hat man eine Diffusionsgleichung, die die beiden Funktionen  $[H_f](x,t)$  und  $[H_t](x,t)$  enthält. Man braucht also eine weitere Gleichung, da zwei Funktionen zu bestimmen sind. Zu dieser gelangt man durch folgende Überlegung: Wasserstoff kann in dem betrachteten Volumen  $V$  mit einer bestimmten Wahrscheinlichkeit an eine Haftstelle des Typs b) gebunden werden, die proportional zur Konzentration des freien Wasserstoffs  $[H_f](x,t)$  und proportional zur Konzentration der nicht gesättigten Haftstellen dieses Typs  $[R](x,t)$  ist. Die Proportionalitätskonstante wird mit  $k$  bezeichnet. Umgekehrt kann sich Wasserstoff, der an eine solche Haftstelle gebunden ist, mit einer bestimmten Wahrscheinlichkeit von der Haftstelle lösen, die proportional zur Konzentration des an diese Haftstellen gebundenen Wasserstoffs  $[H_t](x,t)$  ist. Die Proportionalitätskonstante dafür wird mit  $\nu$  bezeichnet. Damit ergibt sich:

$$\frac{\partial[H_t](x,t)}{\partial t} = k[H_f](x,t)[R](x,t) - \nu[H_t](x,t). \quad (\text{A2.3})$$

Mit der Konzentration der offenen Haftstellen  $[R](x,t)$  kommt eine dritte Funktion ins Spiel. Um diese aus Gleichung A2.3 zu eliminieren, braucht man eine weitere Gleichung, zu der man gelangt, wenn man die offenen Haftstellen bilanziert. Wenn  $C_t^0$  die Gesamtkonzentration der Haftstellen des Typs b) ist, kann man die Konzentration der offenen Haftstellen  $[R](x,t)$  schreiben:

$$[R](x,t) = C_t^0 - [H_t](x,t). \quad (\text{A2.4})$$

Dabei wird vorausgesetzt, dass sich  $C_t^0$  in dem Temperaturbereich, in dem die Diffusionsglühungen durchgeführt werden, nicht ändert.

Die obigen Überlegungen gelten analog auch für das Deuterium, das durch Gasaustausch in den Festkörper gelangt und dort als freies Deuterium mit einer Konzentration  $[D_f](x,t)$  und an Haftstellen des Typs b) gebundenes Deuterium mit einer Konzentration  $[D_t](x,t)$  vorliegt. Damit ergeben sich für die simultane Diffusion von Wasserstoff und Deuterium folgende Gleichungen:

$$\frac{\partial[H_f](x,t)}{\partial t} + \frac{\partial[H_t](x,t)}{\partial t} = D_{int} \frac{\partial^2[H_f](x,t)}{\partial x^2}, \quad (\text{A2.5})$$

$$\frac{\partial[H_t](x,t)}{\partial t} = k[H_f](x,t)[R](x,t) - \nu[H_t](x,t), \quad (\text{A2.6})$$

$$\frac{\partial[D_f](x,t)}{\partial t} + \frac{\partial[D_t](x,t)}{\partial t} = D_{int} \frac{\partial^2[D_f](x,t)}{\partial x^2}, \quad (\text{A2.7})$$

$$\frac{\partial [D_t](x,t)}{\partial t} = k[D_f](x,t)[R](x,t) - \nu[D_t](x,t), \quad (\text{A2.8})$$

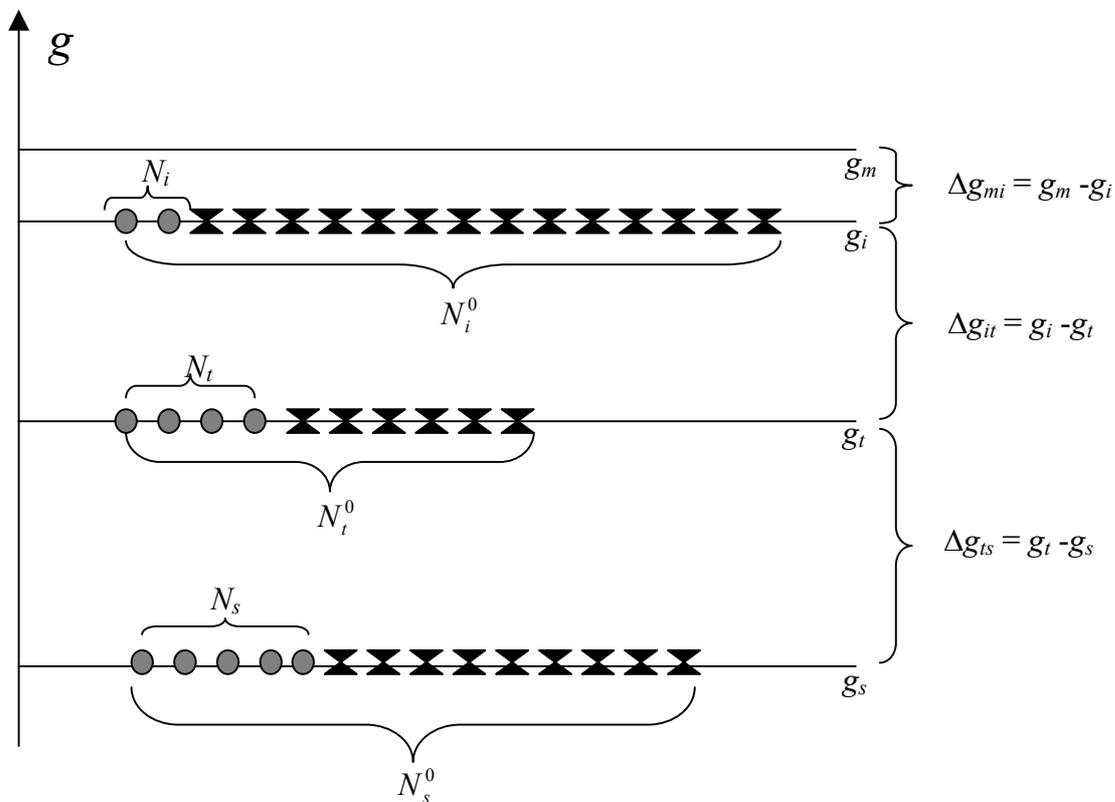
$$[R](x,t) = C_t^0 - [H_t](x,t) - [D_t](x,t) \quad (\text{A2.9})$$

Zur letzten Gleichung gelangt man, wenn man in Gleichung A2.4 zusätzlich das gebundene Deuterium berücksichtigt.

# Anhang A3: Effektiver Diffusionskoeffizient für ein System mit mehreren Typen von Haftstellen

## A3.1 Das System mit zwei Typen von Haftstellen

Im folgenden sollen zwei Haftstellentypen in Betracht gezogen werden, die als Haftstellen des Typs „t“ bzw. des Typs „s“ bezeichnet werden. (Für die Precursorkeramiken können das Silizium-Plätze mit einer Bindungsenergie von ca. 3 eV und Stickstoff-, Kohlenstoff- bzw. Bor-Plätze mit einer Bindungsenergie von ca. 4 eV sein.) Normiert man die Konzentrationen dieser Haftstellenplätze auf die Konzentration aller Plätze, die für den Wasserstoff zur Verfügung stehen (vgl. Bild A.3.1), also



**Bild A.3.1:** Schematische Darstellung der freien Enthalpie von Wasserstoff für einen Festkörper mit zwei Typen von Haftstellen, deren Anzahl  $N_s^0$  bzw.  $N_t^0$  beträgt. Die Anzahl der Zwischengitterplätze ist  $N_i^0$ . Auf Zwischengitterplätzen befinden sich  $N_i$  Wasserstoffatome, an Haftstellen gebundenen sind  $N_t$  bzw.  $N_s$  Wasserstoffatome.

$$c_t^0 = \frac{N_t^0}{N_i^0 + N_t^0 + N_s^0}, \quad c_s^0 = \frac{N_s^0}{N_i^0 + N_t^0 + N_s^0},$$

dann ergibt sich die Zustandsdichte:

$$n(g) = c_s^0 \delta(g_s - g) + c_t^0 \delta(g_t - g) + (1 - c_t^0 - c_s^0) \delta(g_i - g).$$

Für die relative Konzentration des Wasserstoffs ergibt sich aus Gleichung 4.2.8:

$$c = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{n(g)dg}{1 + \exp\left(\frac{g - \mu}{kT}\right)} = \frac{c_s^0}{1 + \exp\left(\frac{g_s - \mu}{kT}\right)} + \frac{c_t^0}{1 + \exp\left(\frac{g_t - \mu}{kT}\right)} + \frac{1 - c_t^0 - c_s^0}{1 + \exp\left(\frac{g_i - \mu}{kT}\right)}. \quad (\text{A3.1})$$

Die Teilchenstromdichte  $j$  in Gleichung 4.2.13 setzt sich jetzt aus neun Anteilen zusammen

$$j = j_{ii} + j_{ij} + j_{is} + j_{it} + j_{it} + j_{ts} + j_{si} + j_{st} + j_{ss}.$$

Setzt man die Anlauffrequenzen gleich, also  $\nu_0^z = \nu_0^t = \nu_0^s = \nu_0$ , dann lauten die Sprungfrequenzen:

$$\Gamma_{ii} = \nu_0 (c_i^0 - c_i) \exp\left(\frac{g_i - g_m}{kT}\right),$$

$$\Gamma_{it} = \nu_0 (c_t^0 - c_t) \exp\left(\frac{g_i - g_m}{kT}\right),$$

$$\Gamma_{is} = \nu_0 (c_s^0 - c_s) \exp\left(\frac{g_i - g_m}{kT}\right),$$

$$\Gamma_{it} = \nu_0 (c_i^0 - c_i) \exp\left(\frac{g_t - g_m}{kT}\right),$$

$$\Gamma_{it} = \nu_0 (c_t^0 - c_t) \exp\left(\frac{g_t - g_m}{kT}\right),$$

$$\Gamma_{ts} = \nu_0 (c_s^0 - c_s) \exp\left(\frac{g_t - g_m}{kT}\right),$$

$$\Gamma_{si} = \nu_0 (c_i^0 - c_i) \exp\left(\frac{g_s - g_m}{kT}\right),$$

$$\Gamma_{st} = \nu_0 (c_t^0 - c_t) \exp\left(\frac{g_s - g_m}{kT}\right),$$

$$\Gamma_{ss} = \nu_0 (c_s^0 - c_s) \exp\left(\frac{g_s - g_m}{kT}\right).$$

Mit Gleichung 4.2.12 ergibt die Summe:

$$\begin{aligned}
j &= -D_{int} \frac{1}{c} \times \left[ c_i \left( (c_i^0 - c_i) + (c_t^0 - c_t) + (c_s^0 - c_s) \right) \right. \\
&\quad + c_t \exp\left(\frac{g_t - g_i}{kT}\right) \left( (c_i^0 - c_i) + (c_t^0 - c_t) + (c_s^0 - c_s) \right) \\
&\quad \left. + c_s \exp\left(\frac{g_s - g_i}{kT}\right) \left( (c_i^0 - c_i) + (c_t^0 - c_t) + (c_s^0 - c_s) \right) \right] \frac{\partial d}{\partial x} = \\
&= -D_{int} \frac{(1-c)}{c} \left( c_i + c_t \exp\left(\frac{g_t}{kT}\right) + c_s \exp\left(\frac{g_s}{kT}\right) \right) \frac{\partial d}{\partial x} = \\
&= -D_{int} \frac{(1-c)^2}{c} \exp\left(\frac{\mu - g_i}{kT}\right) \frac{\partial d}{\partial x} = -D_{eff} \frac{\partial d}{\partial x},
\end{aligned}$$

mit dem effektiven Diffusionskoeffizienten

$$D_{eff} = D_{int} \frac{(1-c)^2}{c} \exp\left(\frac{\mu - g_i}{kT}\right). \quad (\text{A3.2})$$

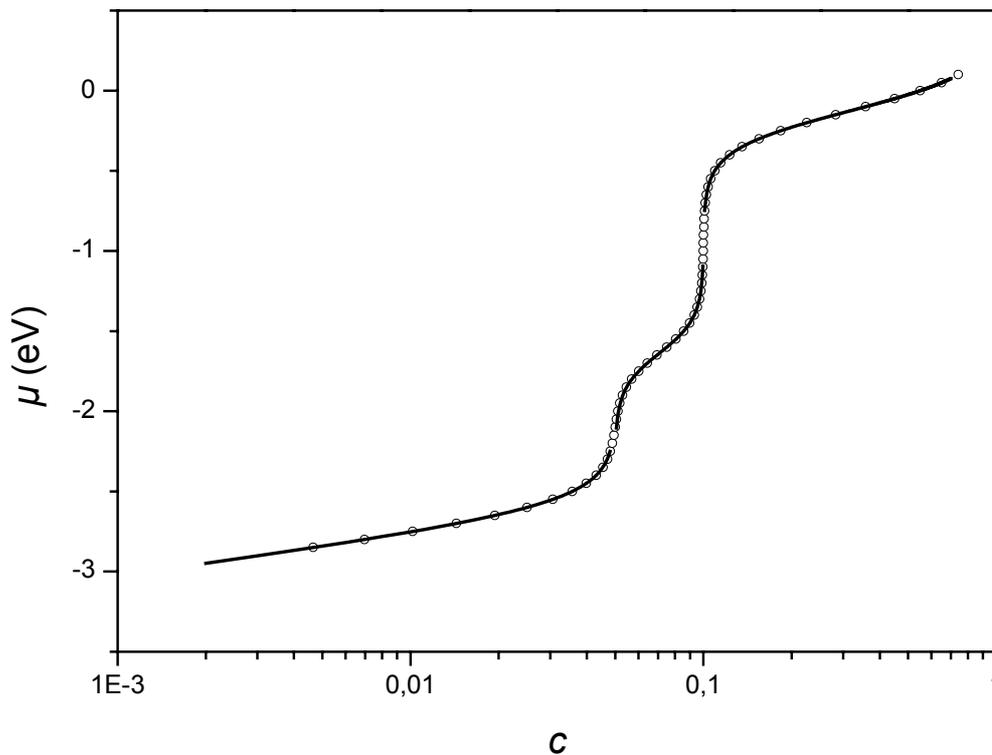
Dabei wurde verwendet:

$$\begin{aligned}
1-c &= c_i^0 + c_t^0 + c_s^0 - c_i - c_t - c_s = \\
&= c_i^0 + c_t^0 + c_s^0 - \frac{c_i^0}{1 + \exp\left(\frac{g_i - \mu}{kT}\right)} - \frac{c_t^0}{1 + \exp\left(\frac{g_t - \mu}{kT}\right)} - \frac{c_s^0}{1 + \exp\left(\frac{g_s - \mu}{kT}\right)} = \\
&= \exp\left(\frac{-\mu + g_i}{kT}\right) \left( c_i + c_t \exp\left(\frac{g_t}{kT}\right) + c_s \exp\left(\frac{g_s}{kT}\right) \right).
\end{aligned}$$

Gleichung A3.2 ist formal identisch mit Gleichung 4.2.14. Demnach führt eine Zustandsdichte, die als Summe über  $\delta$ -Funktionen dargestellt werden kann, mit der Taylorentwicklung des Ausdrucks für die Stromdichte in Gleichung 4.2.13 immer zu einem effektiven Diffusionskoeffizienten der Form von Gleichung 4.2.14 bzw. A3.2. Das chemische Potential wird dabei durch Gleichung 4.2.8 bestimmt. Für das System mit zwei Typen von Haftstellen stellt Gleichung A3.1 eine Bestimmungsgleichung dritten Grades für das chemische Potential dar. Für jeden Satz von  $c_s^0, c_t^0, g_s, g_t$  und  $g_i$  kann man daraus für eine gegebene Temperatur  $T$  die Funktion  $\mu(c)$  berechnen. In Bild A3.2 ist das chemische Potential für die relativen Haftstellenkonzentrationen  $c_t^0 = 0,05$  und  $c_s^0 = 0,05$  und die freien Enthalpien  $g_i = 0$ ,  $g_t = -1,6$  eV und  $g_s = -2,6$  eV bei einer Temperatur von 1000 °C dargestellt.

### A3.2 Die Abhängigkeit des chemischen Potentials von der Konzentration für ein System mit zwei Typen von Haftstellen

In Abschnitt 4.2.3 wurden für das System mit Haftstellen eines Typs für das chemische Potential Näherungsformeln abgeleitet, die zu Ausdrücken für den effektiven Diffusionskoeffizienten führten. Für das System mit zwei Typen von Haftstellen können für die obigen Parameter entsprechende Ausdrücke für das chemische Potential und den effektiven Diffusionskoeffizienten abgeleitet werden.



**Bild A3.2:** Das chemische Potential in Abhängigkeit von der relativen Konzentration nach Gleichung A3.1 für  $g_s = -2,6$  eV,  $g_i = -1,6$  eV,  $g_i = 0$ ,  $c_s^0 = 0,05$ ,  $c_i^0 = 0,05$  und  $T = 1000$  °C (Kreise). Die durchgezogenen Linien entsprechen den Näherungslösungen (siehe unten) aus Gleichung A3.3, Gleichung A3.5 und Gleichung A3.7.

Im Konzentrationsbereich  $c < c_s^0$  braucht nur der erste Summand in Gleichung A3.1 berücksichtigt werden. Das führt auf die einfache Gleichung:

$$c \approx \frac{c_s^0}{1 + \exp\left(\frac{g_s - \mu}{kT}\right)}$$

Daraus folgt:

$$\mu - g_i = g_s - g_i + kT \ln \frac{c}{(c_s^0 - c)}, \quad (\text{A3.3})$$

$$D_{eff} = D_{int} \frac{(1-c)^2}{c_s^0 - c} \exp\left(\frac{g_s - g_i}{kT}\right) = D_{int,0} \frac{(1-c)^2}{c_s^0 - c} \exp\left(\frac{\Delta s_{is}}{k}\right) \exp\left(-\frac{\Delta h_{mi} + \Delta h_{is}}{kT}\right). \quad (A3.4)$$

Wenn  $c < c_s^0$  gilt, wird die Diffusion des Wasserstoffs von den Haftstellen des Typs „s“ kontrolliert. Die Aktivierungsenthalpie setzt sich aus der Migrationsenthalpie und der Dissoziationsenthalpie  $\Delta h_{is}$ , die nötig ist, um ein Wasserstoffatom von einer Haftstelle des Typs „s“ zu lösen, zusammen.

Im Konzentrationsbereich  $c_s^0 < c < c_s^0 + c_t^0$  sind die Haftstellen bei  $-2,6$  eV vollständig, die Haftstellen bei  $-1,6$  eV teilweise besetzt. Das entspricht der Vorstellung, dass neben den wirksamen Haftstellen noch vollständig gesättigte Haftstellen vorhanden sind, die etwa  $1$  eV tiefer liegen. Aus Bild A3.2 kann man ablesen, dass das chemische Potential in diesem Konzentrationsbereich ungefähr  $-1,6$  eV beträgt. Für eine Temperatur von  $1000$  °C wird die Exponentialfunktion im Nenner des ersten Summanden von Gleichung A3.1 ungefähr  $10^{-4}$ . Damit kann man für Gleichung A3.1 schreiben:

$$c \approx c_s^0 + \frac{c_t^0}{1 + \exp\left(\frac{g_t - \mu}{kT}\right)} + \frac{1 - c_t^0 - c_s^0}{1 + \exp\left(\frac{g_i - \mu}{kT}\right)}.$$

Die quadratische Gleichung kann man nach  $\mu$  auflösen. Mit  $y = \exp\left(\frac{g_i - \mu}{kT}\right)$  erhält man:

$$\mu - g_i = kT \ln(c - c_s^0) - kT \ln\left[\frac{1}{2}\left(1 + (c_s^0 + c_t^0 - c)y - c_t^0 - c\right) + \sqrt{\frac{1}{4}\left(1 + (c_s^0 + c_t^0 - c)y - c_t^0 - c\right)^2 + y(c - c_s^0)(1 - c)}\right].$$

Diese Gleichung kann man analog zum Fall mit einem Typ von Haftstelle vereinfachen. Für den Konzentrationsbereich  $c_s^0 < c < c_s^0 + c_t^0$  ergibt sich:

$$\mu - g_i = g_t - g_i + kT \ln\left(\frac{c - c_s^0}{c_t^0 - (c - c_s^0)}\right). \quad (A3.5)$$

Damit erhält man für den effektiven Diffusionskoeffizienten:

$$D_{eff} = D_{int} \frac{(1-c)^2}{c} \exp\left(\frac{\mu - g_i}{kT}\right) \approx D_{int} \frac{(1-c)^2}{c} \frac{c - c_s^0}{c_t^0 - (c - c_s^0)} \exp\left(\frac{g_t - g_i}{kT}\right) = D_{int} \frac{(1-c)^2}{c} \frac{c - c_s^0}{c_t^0 + c_s^0 - c} \exp\left(\frac{\Delta s_{it}}{k}\right) \exp\left(-\frac{\Delta h_{it}}{kT}\right). \quad (A3.6)$$

In diesem Konzentrationsbereich wird die Diffusion des Wasserstoffs von den Haftstellen des Typs „t“ kontrolliert. In die Aktivierungsenthalpie geht neben der Migrationsenthalpie die Dissoziationsenthalpie  $\Delta h_{it}$  ein, die nötig ist, um ein Wasserstoffatom von einer Haftstelle des Typs „t“ zu lösen. Im Unterschied zum Fall mit einem Typ von Haftstellen gibt es aber einen

Konzentrationsbereich, in dem der Beitrag der Konfigurationsentropie kleiner als eins ist (siehe Bild A3.3).

Im Konzentrationsbereich  $c > c_s^0 + c_t^0$  ergibt sich mit den obigen Werten die einfache Gleichung

$$c \approx c_s^0 + c_t^0 + \frac{1 - c_s^0 - c_t^0}{1 + \exp\left(\frac{g_i - \mu}{kT}\right)},$$

woraus sich für das chemische Potential und den effektiven Diffusionskoeffizienten die Näherungsformeln ergeben:

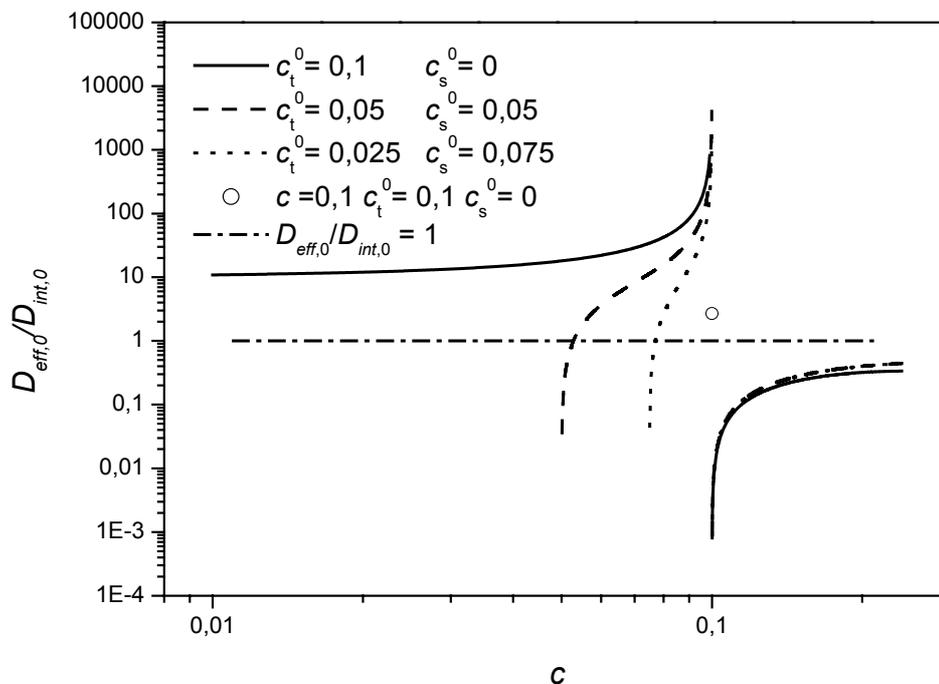
$$\mu - g_i = kT \ln\left(\frac{c - c_s^0 - c_t^0}{1 - c}\right), \quad (\text{A3.7})$$

$$D_{\text{eff}} = D_{\text{int}} \frac{(1 - c)}{c} (c - c_s^0 - c_t^0). \quad (\text{A3.8})$$

### A3.3 Der Vorfaktor des effektiven Diffusionskoeffizienten

Mit den Näherungslösungen für das System mit einem Typ von Haftstellen (Gleichung 4.2.15 und Gleichung 4.2.16) und das System mit zwei Typen von Haftstellen (Gleichungen A3.4, A3.6 und A3.8) kann das Verhältnis des Vorfaktors des effektiven Diffusionskoeffizienten zum Vorfaktor des intrinsischen Diffusionskoeffizienten in Abhängigkeit von der Konzentration berechnet werden. Im interessanten Konzentrationsbereich  $c < c_t^0$  (ein Typ von Haftstellen) bzw.  $c_s^0 < c < c_s^0 + c_t^0$  (zwei Typen von Haftstellen), in dem die Gesamtkonzentration des Wasserstoffs kleiner als die Gesamtkonzentration der Haftstellen ist, geht in die Berechnung von  $D_{\text{eff},0}/D_{\text{int},0}$  die Entropieänderung  $\Delta S_{it}$  ein, für die keine Abschätzung vorliegt. Im folgenden interessiert insbesondere die Abhängigkeit des effektiven Diffusionskoeffizienten von den Haftstellenkonzentrationen  $c_t^0$  und  $c_s^0$  und der Konzentration des Wasserstoffs, also der Beitrag der Konfigurationsentropie. Der Beitrag der Schwingungsentropie wird auf den konstanten Wert  $\Delta S_{it} = 0$  gesetzt. Mit dieser Vereinfachung ist in Bild A3.3  $D_{\text{eff},0}/D_{\text{int},0}$  in Abhängigkeit von der Konzentration für einige vorgegebene Werte für  $c_t^0$  und  $c_s^0$  gezeigt. Die durchgezogenen Linien wurden für ein System mit einem Haftstellentyp ( $c_t^0 = 0,1$  und  $c_s^0 = 0$ ) berechnet, die gestrichelten Linien für ein System mit zwei Haftstellentypen ( $c_t^0 = 0,05$  und  $c_s^0 = 0,05$ ). Die gepunkteten Linien wurde ebenfalls für ein System mit zwei Haftstellentypen ( $c_t^0 = 0,025$  und  $c_s^0 = 0,075$ ) berechnet. Die strichpunktierte Linie markiert den Wert 1. Der Kreis entspricht dem Fall, dass die Konzentration des Wasserstoffs genau gleich der Haftstellenkonzentration ist ( $c = 0,1$ ,  $c_t^0 = 0,1$  und  $c_s^0 = 0$  nach Gleichung 4.2.17). Ein anderer Wert für die Gesamtkonzentration der Haftstellen bzw. ein anderes Verhältnis von  $c_s^0$  und  $c_t^0$  führt zu einer horizontalen Verschiebung der Kurven in Bild A3.3. Die Beispiele sind repräsentativ für die Abhängigkeit des Vorfaktors von den Haftstellenkonzentrationen und der Wasserstoffkonzentration. Sie

zeigen, dass für ein System mit einem Typ von Haftstellen  $D_{eff,0}/D_{int,0} > 1$  ist. Für das System mit zwei Typen von Haftstellen gibt es aber einen Konzentrationsbereich, in dem  $D_{eff,0}/D_{int,0} \ll 1$  ist.



**Bild A3.3:** Der Vorfaktor des effektiven Diffusionskoeffizienten (bezogen auf den Vorfaktor des Diffusionskoeffizienten der Zwischengitterdiffusion) in Abhängigkeit von der Konzentration nach Gleichungen 4.2.15, A3.6 und A3.8 für verschiedene Haftstellenkonzentrationen.

### A3.4 Das System mit mehreren Typen von Haftstellen

Ein System mit mehreren Typen von Haftstellen, deren freie Enthalpien diskrete Werte annimmt, kann mit der Zustandsdichte

$$n(g) = \sum_j c_j^0 \delta(g - g_j)$$

beschrieben werden. Wie die Rechnung in Abschnitt A3.1 gezeigt hat, ergibt sich für den effektiven Diffusionskoeffizienten

$$D_{eff} = D_{int} \frac{(1-c)^2}{c} \exp\left(\frac{\mu}{kT}\right).$$

Aus Gleichung 4.2.8 ergibt sich daraus eine Bestimmungsgleichung für das chemische Potential.

Bei der Ableitung der Näherungsformeln für das chemische Potential in den Abschnitten 4.2 und A3.2 wurde vorausgesetzt, dass die freien Enthalpien eines Wasserstoffatoms auf den unterschiedlichen Plätzen (Zwischengitterplatz oder Haftstelle) jeweils um etwa 1 eV verschieden sind. Lässt man auch kleinere Differenzen der freien Enthalpien zu, kann man für das chemische Potential allgemein schreiben:

$$\mu = \mu(T = 0) + \beta'(c)T.$$

Mit diesem linearen Ansatz für die Temperaturabhängigkeit des chemischen Potentials kann man den effektiven Diffusionskoeffizienten schreiben:

$$D_{eff} = D_{int} \exp\left(\frac{\beta(c)}{k}\right) \exp\left(-\frac{\Delta h}{kT}\right), \quad (\text{A3.9})$$

mit  $\beta(c) = \beta'(c) + k \ln \frac{(1-c)^2}{c}$  und  $\Delta h = \mu(T = 0)$ .

In  $\beta(c)$  stecken die verschiedenen Beiträge zur Entropie (Schwingungsentropie und Konfigurationsentropie).

## Anhang A4: Fehlerbetrachtung

### A4.1 Fehlerabschätzung für die Aktivierungsenthalpie und den prä-exponentiellen Faktor

#### A4.1.1 Das Fehlerfortpflanzungsgesetz

Gilt für die Diffusionskoeffizienten ein Arrheniusgesetz der Form  $\ln D = \ln D_0 - \frac{H}{kT}$ , dann ergibt sich die Aktivierungsenthalpie  $H$  aus der Steigung der Arrheniusgeraden und der Vorfaktor  $D_0$  aus deren y-Abschnitt.

Geht man davon aus, dass die Temperatur nicht mit einem Fehler behaftet ist, dann wird der Fehler  $\Delta H$  an der Aktivierungsenthalpie und der Fehler  $\Delta D_0$  am Vorfaktor nur durch den Fehler am Diffusionskoeffizienten bestimmt. Hat der Diffusionskoeffizient  $D_i$ , der bei der Temperatur  $T_i$  gemessen wurde, einen Fehler  $\Delta D_i$ , dann trägt er mit einem Fehler  $\Delta H_i$  zu  $\Delta H$  bei, der nach dem Fehlerfortpflanzungsgesetz gegeben ist durch

$$|\Delta H_i| = \left| \frac{\partial H}{\partial D} \right|_i \Delta D_i = \frac{kT}{D} \bigg|_i \Delta D_i = \frac{kT}{D_0 \exp\left(-\frac{H}{kT}\right)} \bigg|_i \Delta D_i.$$

Für  $\Delta H$  ergibt sich dann aus  $n$  Messpunkten

$$\Delta H = \sqrt{\frac{\sum_i (\Delta H_i)^2}{n-2}}.$$

Analog ergibt das Fehlerfortpflanzungsgesetz für den Fehler  $\Delta D_{0i}$ , mit dem der Messpunkt  $i$  zum Fehler am Vorfaktor  $\Delta D_0$  beiträgt

$$\Delta D_{0i} = \left| \frac{\partial D_0}{\partial D} \right|_i \Delta D_i = \frac{\Delta D_i}{\exp\left(-\frac{H}{kT}\right)} \bigg|_i = \frac{D_0}{D} \bigg|_i \Delta D_i.$$

Daraus ergibt sich

$$\Delta D_0 = \sqrt{\frac{\sum_i (\Delta D_{0i})^2}{n-2}}.$$

Die nach den obigen Gleichungen bestimmten Fehler an der Aktivierungsenthalpie und am Vorfaktor sind, wenn der Fehler am Diffusionskoeffizienten etwa 50 % beträgt, sehr klein. Das ist verständlich, da die Aktivierungsenthalpie nur logarithmisch vom

Diffusionskoeffizienten abhängt. Moderate Variationen am Diffusionskoeffizienten führen deshalb nur zu sehr kleinen Änderungen an der Aktivierungsenthalpie. Bestimmt man die Aktivierungsenthalpie aus einem Arrheniusdiagramm mit etwa zehn Messpunkten, dann ist der tatsächliche Fehler deutlich größer als der aus dem Fehlerfortpflanzungsgesetz bestimmte Fehler. In dieser Arbeit werden daher die Standardfehler bei der Anpassung einer Geraden als Fehler genommen.

#### A4.1.2 Standardfehler bei der Anpassung einer Geraden in der Arrheniusdarstellung

Mit

$$a \equiv \ln D_0, b \equiv -\frac{\Delta H}{k}, x_i \equiv \frac{1}{T_i}, y_i \equiv \ln D_i$$

lautet die Arrheniusgerade

$$y_i = a + bx_i.$$

Mit den Abkürzungen

$$\sigma_y = \sqrt{\frac{\sum (y_i - a - bx_i)^2}{n-2}}$$

und

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum x_i$$

ist der Standardfehler der Steigung [Lea77]

$$S.F._b = \frac{\sigma_y}{\sqrt{\sum (x_i - \bar{x})^2}}$$

und der Standardfehler des y-Abschnitts

$$S.F._a = \sigma_y \sqrt{\frac{\sum x_i^2}{n \sum (x_i - \bar{x})^2}}.$$

Dabei erstreckt sich der Index  $i$  über die  $n$  Messpunkte.

#### A4.2 Fehler des Diffusionskoeffizienten durch den Fehler am SIMS-Krater nach dem Fehlerfortpflanzungsgesetz

Die Rohdaten der SIMS-Messung liefern eine Zählrate  $Z(\tau)$  in Abhängigkeit der Sputterzeit  $\tau$ . Diese Daten werden in ein Tiefenprofil umgerechnet, indem mit einem Profilometer die Tiefe des SIMS-Kraters gemessen wird. Die Kratertiefe wird mit  $k$  bezeichnet. Damit ist das Tiefenprofil  $Z(x) = Z(\tau \frac{k}{\tau_{ges}})$ , wobei  $\tau_{ges}$  die (als fehlerlos angenommene) gesamte

Sputterzeit bedeutet. Je rauer und poröser die Probe ist, desto größer wird der Fehler an der Kratertiefe. Es wird angenommen, dass dieser Fehler den Hauptbeitrag am Fehler des

Diffusionskoeffizienten ausmacht. Vorausgesetzt wird, dass das Tiefenprofil einer komplementären Fehlerfunktion folg. Dann ist

$$Z(k) = A \operatorname{erfc}\left(\frac{k}{2\sqrt{Dt}}\right) + B.$$

$Z(k)$  ist die Zählrate an der Stelle  $k$ ,  $t$  ist die (als fehlerlos angenommene) Glühzeit und  $A$  und  $B$  sind Fitparameter, die **nicht** von  $k$  abhängen. Löst man diese Gleichung formal nach  $D$  auf, erhält man:

$$D = \alpha k^2$$

mit

$$\alpha = \left( \frac{1}{2\sqrt{t} \operatorname{erfc}^{-1}\left(\frac{Z(k)-B}{A}\right)} \right)^2.$$

Nach dem Fehlerfortpflanzungsgesetz ist dann

$$\Delta D = \frac{\partial D}{\partial k} \Delta k = 2\alpha k \Delta k = 2 \frac{D}{k} \Delta k,$$

oder

$$\frac{\Delta D}{D} = 2 \frac{\Delta k}{k}.$$

Der relative Fehler am Diffusionskoeffizienten ist also gleich dem doppelten relativen Fehler an der Kratertiefe.

## A4.3 Fehler bei der Kurvenanpassung

### A4.3.1 Superposition von komplementären Fehlerfunktionen

An die Profile der AM26K-Proben wurde eine Superposition von bis zu drei komplementären Fehlerfunktionen angepasst. Eine Superposition von drei komplementären Fehlerfunktionen hat, wenn man die Grundlinie auf den Wert des natürlichen Untergrundverhältnisses festlegt, noch die sechs unabhängigen Parameter  $c_{s1}$ ,  $c_{s2}$ ,  $c_{s3}$ ,  $D_1$ ,  $D_2$  und  $D_3$ :

$$c(x,t) = c_{s1} \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{\sqrt{D_1 t}}\right) + c_{s2} \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{\sqrt{D_2 t}}\right) + c_{s3} \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{\sqrt{D_3 t}}\right) + c_0.$$

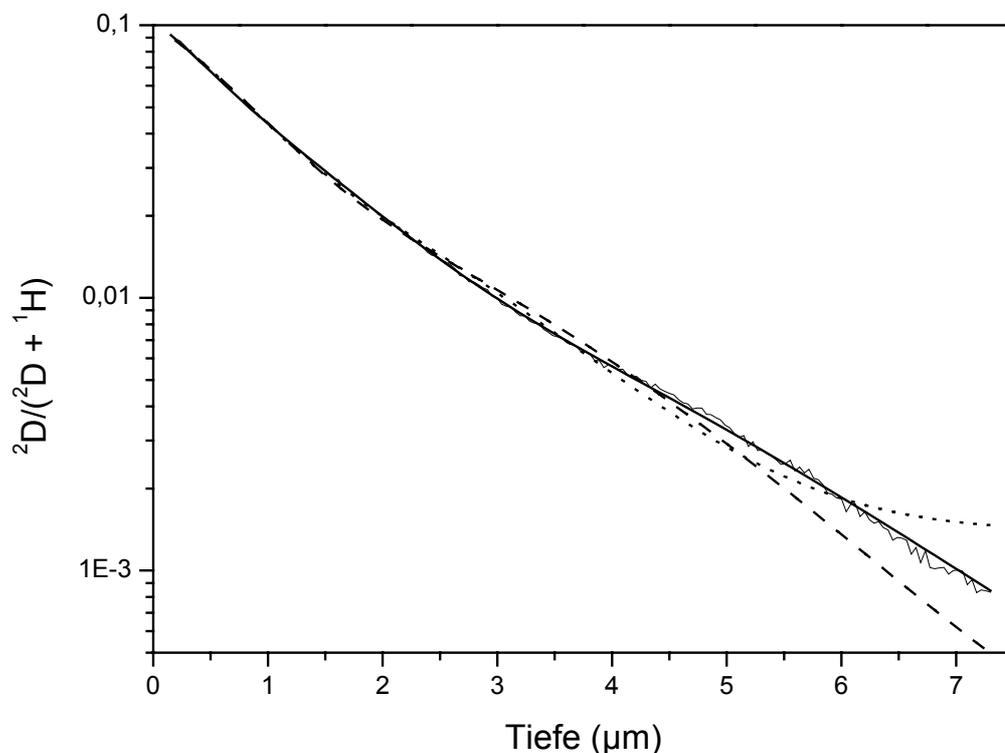
Am Beispiel der AM26K-Probe, die bei 700 °C für zehn Minuten geglüht wurde, soll die Fehlerabschätzung und die Vorgehensweise, eine Superposition von komplementären Fehlerfunktionen anzupassen, erläutert werden. Das Profil besteht erkennbar aus mehreren Anteilen. Die in Bild 5.5.3 als Anteil „A“ und Anteil „B“ bezeichneten Teilprofile, überlagern sich in einem Bereich, in dem das Gesamtprofil um eine Größenordnung fällt. Die Diffusionskoeffizienten für diese Teilprofile sind daher noch ausreichend gut bestimmt. Das in Bild 5.5.3 als Anteil „C“ bezeichnete Teilprofil trägt nur mit 10 % zum Gesamtprofil bei. Der Diffusionskoeffizient für dieses Teilprofil ist daher ungenügend bestimmt und wurde bei der Auswertung in Abschnitt 5.5.3 nicht berücksichtigt. Tabelle A4.1 und Bild A4.1 zeigen,

dass die Diffusionskoeffizienten der Teilprofile „A“ und „B“ davon abhängen, wie das Teilprofil „C“ parametrisiert wird. Die durchgezogene Linie in Bild A4.1 entspricht der Superposition von drei komplementären Fehlerfunktionen mit sechs unabhängigen Fitparametern ( $c_{s1}$ ,  $c_{s2}$ ,  $c_{s3}$ ,  $D_1$ ,  $D_2$  und  $D_3$ ). Die gepunktete Linie entspricht zwei komplementären Fehlerfunktion mit fünf unabhängigen Fitparametern ( $c_{s1}$ ,  $c_{s2}$ ,  $D_1$ ,  $D_2$  und  $c_0$ ). Die gestrichelte Linie entspricht zwei komplementären Fehlerfunktionen mit vier unabhängigen Fitparametern ( $c_{s1}$ ,  $c_{s2}$ ,  $D_1$  und  $D_2$ ), da die Grundlinie festgehalten wurde.

Fitparameter	$D_1$ (m <sup>2</sup> /s)	$D_2$ (m <sup>2</sup> /s)
$c_{s1}, c_{s2}, c_{s3}, D_1, D_2, D_3$	$2,3 \times 10^{-16}$	$1,5 \times 10^{-15}$
$c_{s1}, c_{s2}, D_1, D_2, c_0$	$5,0 \times 10^{-16}$	$4,5 \times 10^{-15}$
$c_{s1}, c_{s2}, D_1, D_2$	$6,8 \times 10^{-16}$	$6,6 \times 10^{-15}$

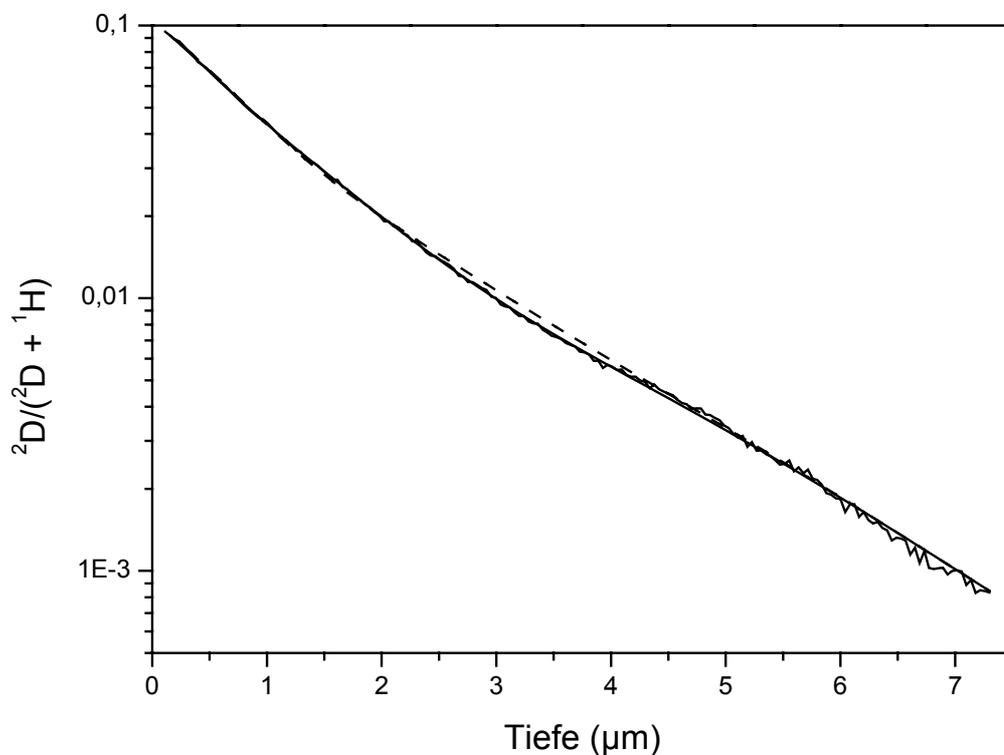
**Tabelle A4.1:** Ergebnisse der Kurvenanpassung für die Diffusionskoeffizienten  $D_1$  und  $D_2$  in Abhängigkeit von der Parametrisierung der Fitfunktion für das Profil in Bild A4.1.

Tabelle A4.1 zeigt, dass die Diffusionskoeffizienten  $D_1$  und  $D_2$  aus der Kurvenanpassung umso größer sind, je kleiner die Anzahl der Parameter ist, mit der das in Abschnitt 5.5.2 als Anteil „C“ bezeichnete Teilprofil parametrisiert wird. Da dieser Anteil von Profil zu Profil unterschiedlich ist, würden die Diffusionskoeffizienten  $D_1$  und  $D_2$  bei einem Profil mit einem großen „C“-Anteil zu groß bestimmt. Um solche systematischen Fehler zu vermeiden, wurde bei der Kurvenanpassung obige Funktion mit sechs unabhängigen Fitparametern verwendet.



**Bild A4.1:** Kurvenanpassung an das Tiefenprofil einer AM26K-Probe mit den Parametern aus Tabelle A4.1.

Zur Abschätzung der Fehler an den Diffusionskoeffizienten wurde an das Profil in Bild A4.2 zunächst eine Superposition von drei komplementären Fehlerfunktionen angepasst (durchgezogene Kurve mit den Fitparametern  $c_{s1}$ ,  $c_{s2}$ ,  $c_{s3}$ ,  $D_1$ ,  $D_2$  und  $D_3$ ). Danach wurden die Parameter für das Teilprofil „C“ ( $c_{s3}$  und  $D_3$ ) festgehalten und  $D_2$  und für das Teilprofil „B“ um 50 % erhöht und ebenfalls festgehalten. Mit diesen festen Werten wurde an das Profil erneut eine Superposition von drei komplementären Fehlerfunktionen angepasst, wobei nur  $c_{s1}$ ,  $c_{s2}$  und  $D_3$  als Fitparameter übrig blieben (gestrichelte Kurve). Das Ergebnis zeigt eine schlechtere Übereinstimmung von Profil und Fitfunktion. Ein Fehler von 50 % am Diffusionskoeffizienten ist daher ausreichend, um die Korrelationen zu berücksichtigen, die bei der Verwendung einer Superposition von komplementären Fehlerfunktionen als Fitfunktion auftreten.

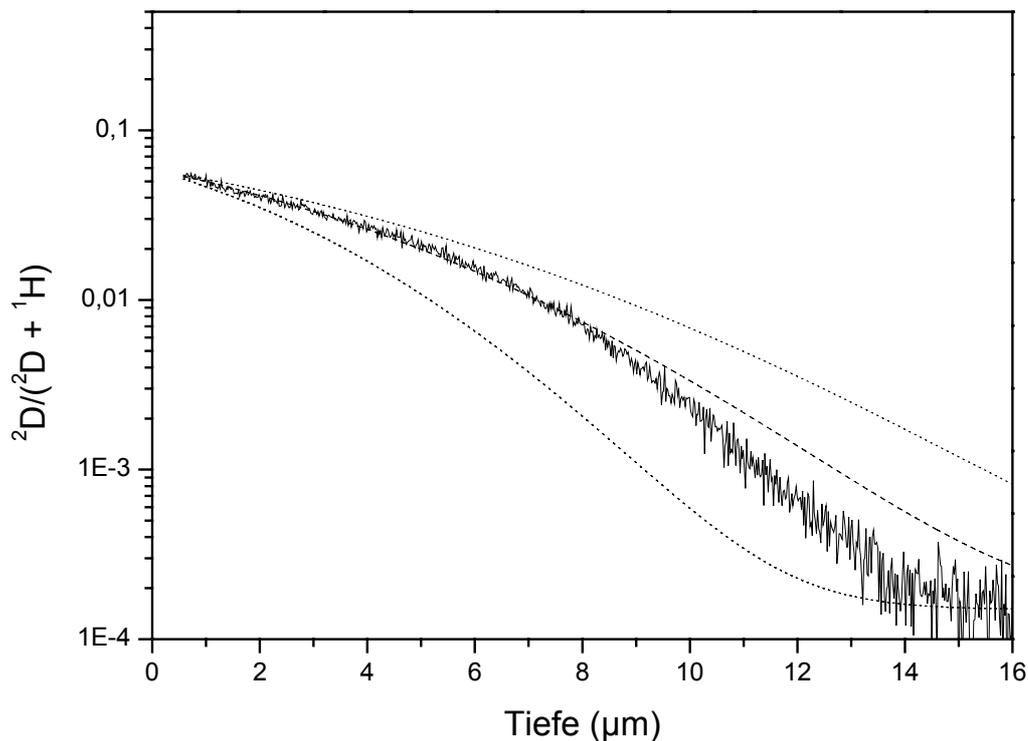


**Bild A4.2:** Kurvenanpassung mit einer Superposition von drei komplementären Fehlerfunktionen. Die durchgezogene Kurve stammt von einer Anpassung mit sechs freien Fitparametern, bei der gestrichelten Kurve wurde drei Parameter festgehalten.

### A4.3.2 Nichtideale Profile

Die Diffusionskoeffizienten wurden durch Anpassen von komplementären Fehlerfunktionen an die gemessenen Tiefenprofile gewonnen. Folgen die gemessenen Tiefenprofile über den gesamten Bereich einer komplementären Fehlerfunktion, dann wird der Fehler am Diffusionskoeffizienten durch die Kurvenanpassung vernachlässigt. Bei manchen Profilen gibt es aber Abweichungen, die in der logarithmischen Darstellung deutlich zu sehen sind.

In Bild A4.3 ist das Profil einer Glaskohlenstoffprobe gezeigt, die bei 900 °C für eine Stunde in Deuteriumatmosphäre geglüht wurde. An das Profil wurde eine komplementäre Fehlerfunktion angepasst (gestrichelte Kurve). Der Diffusionskoeffizient wurde dann um 50 % nach oben und nach unten variiert. Mit den festgehaltenen Werten wurden an das Profil erneut komplementäre Fehlerfunktionen angepasst (die gepunkteten Linien). Bild A4.3 zeigt, dass eine Variation des Diffusionskoeffizienten um 50 % das Profile nicht beschreibt. Der Fehler am Diffusionskoeffizient ist demnach mit 50 % ausreichend berücksichtigt.



**Bild A4.3:** die gestrichelte Kurve ist eine komplementäre Fehlerfunktion, die an das Profil einer Glaskohlenstoffprobe angepasst wurde. Bei den gepunkteten Linien wurde der Diffusionskoeffizient um 50 % nach oben bzw. unten variiert.

Nach den Bemerkungen in Abschnitt A4.1.1 ist der Fehler am Diffusionskoeffizienten für die Bestimmung einer Aktivierungsenthalpie eine unkritische Größe. Deswegen sind die groben Abschätzungen in A4.3 ausreichend.

## Anhang T: Tabellen

### T.T1 T2/1K

Temperatur (°C)	Glühzeit in $^1\text{H}_2$ (Stunden)	Glühzeit in $^2\text{D}_2$ (Stunden)	$D_{\text{eff}}(\text{m}^2/\text{s})$
700	16	4	$1,2 \times 10^{-19}$
700	16	20	$8,2 \times 10^{-20}$
750	16	4	$7 \times 10^{-19}$
800	16	4	$6 \times 10^{-19}$
850	4	1	$2,2 \times 10^{-18}$
900	4	1	$1 \times 10^{-17}$
900	4	1	$6,4 \times 10^{-18}$
900	16	4	$6,6 \times 10^{-18}$
1000	4	1	$4 \times 10^{-17}$
1100	4	0,5	$3,6 \times 10^{-16}$
1150	4	0,5	$4 \times 10^{-16}$

**Tabelle T1:** Diffusionskoeffizienten und Glühzeiten der T2/1K-Proben im Herstellungszustand.

Temperatur (°C)	Glühzeit in $^1\text{H}_2$ (Stunden)	Glühzeit in $^2\text{D}_2$ (Stunden)	$D_{\text{eff}}(\text{m}^2/\text{s})$
700	16	4	$2 \times 10^{-19}$
700	16	22	$8 \times 10^{-20}$
750	16	4	$8,7 \times 10^{-19}$
800	16	4	$2,5 \times 10^{-18}$
850	4	1	$7 \times 10^{-18}$
900	16	1	$1 \times 10^{-17}$
900	16	4	$1 \times 10^{-17}$
1000	4	1	$6 \times 10^{-17}$
1100	2	0,5	$3,2 \times 10^{-16}$
1100	2	0,5	$4,8 \times 10^{-16}$
1150	4	0,5	$3,9 \times 10^{-16}$

**Tabelle T2:** Diffusionskoeffizienten und Glühzeiten der T2/1K-Proben, die bei 1460 °C vorgeglüht waren.

Temperatur (°C)	Glühzeit in $^1\text{H}_2$ (Stunden)	Glühzeit in $^2\text{D}_2$ (Stunden)	$D_{\text{eff}}(\text{m}^2/\text{s})$
700	16	4	$8,8 \times 10^{-19}$
800	16	4	$1 \times 10^{-17}$
900	4	1	$4 \times 10^{-17}$
900	4	1	$3 \times 10^{-17}$
1000	4	1	$2,3 \times 10^{-16}$
1100	2	0,5	$9 \times 10^{-16}$

**Tabelle T3:** Diffusionskoeffizienten und Glühzeiten der T2/1K-Proben, die bei 1600 °C vorgeglüht waren.

## T.T2 MW33K

Temperatur (°C)	Glühzeit in $^1\text{H}_2$ (Stunden)	Glühzeit in $^2\text{D}_2$ (Stunden)	$D_{\text{eff}}(\text{m}^2/\text{s})$
700	64	16	$5,4 \times 10^{-20}$
700	16	4	$1 \times 10^{-19}$
700	16	17,5	$3 \times 10^{-20}$
800	16	4	$3 \times 10^{-19}$
900	4	1	$2,3 \times 10^{-18}$
900	4	1	$3,5 \times 10^{-18}$
1000	4	1	$8,1 \times 10^{-18}$
1000	4	1	$7 \times 10^{-18}$
1100	4	0,5	$7 \times 10^{-17}$

**Tabelle T4:** Diffusionskoeffizienten und Glühzeiten der MW33K-Proben im Herstellungszustand.

Temperatur (°C)	Glühzeit in $^1\text{H}_2$ (Stunden)	Glühzeit in $^2\text{D}_2$ (Stunden)	$D_{\text{eff}}(\text{m}^2/\text{s})$
700	80	16	$1,9 \times 10^{-19}$
700	80	16	$9,6 \times 10^{-20}$
700	64	4	$1 \times 10^{-19}$
700	64	17,5	$5,2 \times 10^{-20}$
800	16	4	$3,3 \times 10^{-18}$
800	16	4	$3 \times 10^{-18}$
900	4	1	$1 \times 10^{-17}$
900	4	1	$8,2 \times 10^{-18}$
1000	4	1	$4 \times 10^{-17}$
1000	4	1	$1,2 \times 10^{-16}$
1100	4	0,5	$4 \times 10^{-16}$
1100	4	0,5	$3 \times 10^{-16}$

**Tabelle T5:** Diffusionskoeffizienten und Glühzeiten der MW33K-Proben, die bei 1460 °C vorgeglüht waren.

## T.T3 a-SiC

Temperatur (°C)	Glühzeit in $^1\text{H}_2$ (Stunden)	Glühzeit in $^2\text{D}_2$ (Stunden)	$D_{\text{eff}}(\text{m}^2/\text{s})$
600	4	22	$7 \times 10^{-21}$
700	4	4	$6,25 \times 10^{-20}$
700	4	20	$4,2 \times 10^{-20}$
800	4	4	$6 \times 10^{-19}$
800	4	4	$6,5 \times 10^{-19}$
800	4	20	$3 \times 10^{-19}$
900	4	1	$6,2 \times 10^{-18}$
1000	4	0,5	$4,5 \times 10^{-17}$

**Tabelle T7:** Diffusionskoeffizienten und Glühzeiten der a-SiC-Proben. Die Glühtemperatur in  $^1\text{H}_2$ -Atmosphäre betrug für alle Proben 1000 °C.

## T.T4 a-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>

Temperatur (°C)	Glühzeit in <sup>1</sup> H <sub>2</sub> (Stunden)	Glühzeit in <sup>2</sup> D <sub>2</sub> (Stunden)	$D_{eff}$ (m <sup>2</sup> /s)
600	4	22	$8,7 \times 10^{-21}$
700	4	4	$9,5 \times 10^{-20}$
700	4	20	$4,8 \times 10^{-20}$
800	4	4	$9,9 \times 10^{-19}$
800	4	20	$8,5 \times 10^{-19}$
900	4	1	$1,2 \times 10^{-17}$
1000	4	0,5	$9 \times 10^{-17}$

**Tabelle T6:** Diffusionskoeffizienten und Glühzeiten der a-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-Proben. Die Glühtemperatur in <sup>1</sup>H<sub>2</sub>-Atmosphäre betrug für alle Proben 1000 °C.

## T.T5 VT50K

Temperatur (°C)	Glühzeit in <sup>1</sup> H <sub>2</sub> (Stunden)	Glühzeit in <sup>2</sup> D <sub>2</sub> (Stunden)	$D_{eff}$ (m <sup>2</sup> /s)
700	16	4	$5,6 \times 10^{-19}$
700	16	16	$4,7 \times 10^{-19}$
750	16	4	$4,2 \times 10^{-18}$
800	16	4	$7,5 \times 10^{-18}$
850	4	1	$2 \times 10^{-17}$
900	4	1	$9,6 \times 10^{-18}$
900	16	4	$5,3 \times 10^{-18}$
900	-	1	$3 \times 10^{-17}$
900	-	4	$1 \times 10^{-17}$
1000	4	1	$5 \times 10^{-17}$
1050	4	1	$6 \times 10^{-17}$
1100	4	0,5	$8 \times 10^{-17}$
1150	4	0,5	$3,4 \times 10^{-16}$

**Tabelle T8:** Diffusionskoeffizienten und Glühzeiten der VT50K-Proben im Herstellungszustand.

Temperatur (°C)	Glühzeit in <sup>1</sup> H <sub>2</sub> (Stunden)	Glühzeit in <sup>2</sup> D <sub>2</sub> (Stunden)	$D_{eff}$ (m <sup>2</sup> /s)
700	64	4	$1 \times 10^{-19}$
700	64	16	$1,8 \times 10^{-19}$
750	16	4	$5 \times 10^{-19}$
800	16	4	$2 \times 10^{-18}$
850	4	1	$5 \times 10^{-18}$
900	16	1	$6 \times 10^{-18}$
900	16	4	$8,9 \times 10^{-18}$
1000	4	1	$8,3 \times 10^{-17}$
1050	4	1	$1,3 \times 10^{-16}$
1100	2	0,5	$1,65 \times 10^{-16}$
1150	4	0,5	$3,7 \times 10^{-16}$

**Tabelle T9:** Diffusionskoeffizienten und Glühzeiten der VT50K-Proben, die bei 1460 °C vorgeglüht wurden.

## T.T6 Glaskohlenstoff

Temperatur (°C)	Glühzeit in $^1\text{H}_2$ (Stunden)	Glühzeit in $^2\text{D}_2$ (Stunden)	$D_{\text{eff}}(\text{m}^2/\text{s})$
600	4	1	$2,3 \times 10^{-17}$
600	4	1,5	$2 \times 10^{-17}$
600	4	2	$2 \times 10^{-17}$
700	4	4/6	$8,5 \times 10^{-17}$
700	4	1 1/6	$6,1 \times 10^{-17}$
800	4	1/6	$2,9 \times 10^{-16}$
900	4	1/6	$1,2 \times 10^{-15}$
600	4	4	$4,6 \times 10^{-16}$
700	4	4	$6,9 \times 10^{-16}$
800	4	4	$3,4 \times 10^{-15}$
900	4	1	$3,4 \times 10^{-15}$
1100	4	1/4	$9,2 \times 10^{-15}$

**Tabelle T10:** Diffusionskoeffizienten und Glühzeiten der Glaskohlenstoffproben. Die Glühzeit in  $^1\text{H}_2$ -Atmosphäre betrug für alle Proben 1000 °C.

## T.T7 a-BNC

Temperatur (°C)	Glühzeit in $^1\text{H}_2$ (Stunden)	Glühzeit in $^2\text{D}_2$ (Minuten)	$D_{\text{eff}}(\text{m}^2/\text{s})$ Deuteriumprofil	$D_{\text{eff}}(\text{m}^2/\text{s})$ Wasserstoffprofil
650	4	5	$5,5 \times 10^{-16}$	$3,7 \times 10^{-16}$
700	4	5	$6,2 \times 10^{-16}$	$4,8 \times 10^{-16}$
800	4	5	$1,4 \times 10^{-15}$	$1,3 \times 10^{-15}$
800	4	5	$1,5 \times 10^{-15}$	$1,2 \times 10^{-15}$
900	4	5	$3,3 \times 10^{-15}$	$2,3 \times 10^{-15}$
950	4	5	$4,8 \times 10^{-15}$	$4,2 \times 10^{-15}$

**Tabelle T11:** Diffusionskoeffizienten und Glühzeiten der a-BNC-Proben. Die Proben wurden bei 1000 °C in  $^1\text{H}_2$ -Atmosphäre gegläht. Da sowohl das Effusionsprofil des Wasserstoffs als auch das Deuteriumprofil ausgewertet wurden, ergeben sich zwei Diffusionskoeffizienten pro Messung.

## T.T8 AM26K

Temperatur (°C)	Glühzeit in $^1\text{H}_2$ (Stunden)	Glühzeit in $^2\text{D}_2$ (Stunden)	$D_{\text{eff}}(\text{m}^2/\text{s})$ Teilprofil „A“	$D_{\text{eff}}(\text{m}^2/\text{s})$ Teilprofil „B“
700	80	16	-	$1,7 \times 10^{-16}$
800	16	4	$2 \times 10^{-15}$	$4 \times 10^{-16}$
900	4	1	$3 \times 10^{-15}$	$8,1 \times 10^{-16}$
1000	4	1	$5 \times 10^{-15}$	$4,6 \times 10^{-16}$
1100	4	0,5	$1,6 \times 10^{-14}$	$1 \times 10^{-15}$

**Tabelle T12:** Diffusionskoeffizienten und Glühzeiten der AM26K-Proben für kurze Glühzeiten. Aus der Superposition von komplementären Fehlerfunktionen wurden die Teilprofile „A“ und „B“ ausgewertet.

Temperatur (°C)	Glühzeit in $^1\text{H}_2$ (Stunden)	Glühzeit in $^2\text{D}_2$ (Minuten)	$D_{eff}(\text{m}^2/\text{s})$ Teilprofil „A“	$D_{eff}(\text{m}^2/\text{s})$ Teilprofil „B“
600	4	30	-	$3 \times 10^{-16}$
650	1,5	10	-	$4 \times 10^{-16}$
700	2	10	$2,3 \times 10^{-16}$	$1,5 \times 10^{-15}$
800	4	10	$1,8 \times 10^{-16}$	$1,2 \times 10^{-15}$
900	1	10	$6 \times 10^{-16}$	$2,4 \times 10^{-15}$
1000	1	10	$8,3 \times 10^{-16}$	$5,7 \times 10^{-15}$

**Tabelle T13:** Diffusionskoeffizienten und Glühzeiten der AM26K-Proben für lange Glühzeiten. Aus der Superposition von komplementären Fehlerfunktionen wurden die Teilprofile „A“ und „B“ ausgewertet.

Temperatur (°C)	Glühzeit in $^1\text{H}_2$ (Stunden)	Glühzeit in $^2\text{D}_2$ (Minuten)	$D_{eff}(\text{m}^2/\text{s})$ Teilprofil „A“	$D_{eff}(\text{m}^2/\text{s})$ Teilprofil „B“
650	1,5	10	-	$7 \times 10^{-16}$
700	2	10	-	$8 \times 10^{-16}$

**Tabelle T14:** Diffusionskoeffizienten und Glühzeiten der AM26K-Proben, die bei 1460 °C vorgeglüht waren.

# Danksagung

Herrn Prof. Dr. G. Borchardt danke ich für die Betreuung dieser Arbeit.

Herrn Prof. Dr. W. Daum danke ich für die prompte Erstellung des Zweitgutachtens.

Herzlicher Dank gebührt Privatdozent Dr. Harald Schmidt, der die Vorarbeiten zu dieser Arbeit geleistet hat und mich in den letzten vier Jahren tatkräftig unterstützt hat. Besonders wichtig für mich war seine Bereitschaft zu Diskussionen über alle physikalischen Fragen, die mit der Arbeit verbunden waren.

Dipl.-Phys. Roland E. Fotsing danke ich für seine Kollegialität bei der gemeinsamen Nutzung der Ressourcen.

Dr. Lars Dörrer und Dr. Peter Fielitz danke ich für ihre unersetzliche Hilfe bei den SIMS-Messungen.

Privatdozent Dr. Martin Kilo und Dr. Oliver Schneider danke ich für die Diskussionen über Physikalische Chemie und Thermodynamik.

Allen Mitgliedern der Arbeitsgruppe danke ich für die freundliche Unterstützung.

Unserer Sekretärin Anja Franzmeier danke ich insbesondere für ihre Nachsicht.

Herrn Eberhard Ebeling danke ich seine engagierte Hilfe bei der Probenpräparation.

Bei den Mitarbeitern der Mechanikwerkstatt bedanke ich mich für die Ausführung der mechanischen Arbeiten.

Dr. Horst Baumann und Dr. Mario Rudolphi vom Institut für Kernphysik der J. W. Goethe-Universität Frankfurt danke ich für die Ausführung von NRRA-Messungen.

Dr. Anita Müller und Herrn Peter Gerstel vom MPI für Metallforschung in Stuttgart danke ich für die Überlassung der T2/1K-, MW33K-, VT50K- und AM26K-Proben.

Dr. Michael Bruns vom Forschungszentrum Karlsruhe danke ich für die Überlassung der  $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>- und  $\alpha$ -SiC-Proben.

Frau Sabine Stöckel von der TU Chemnitz danke ich für die Überlassung der  $\alpha$ -BNC-Proben.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danke ich für die Unterstützung.