

Michael Wibbelt

**Untersuchungen der kantennahen Feinstrukturen in  
Elektronenenergieverlustspektren von verschiedenen  
Phasen des ternären Systems B–C–N**

- Februar 1999 -



„Jede physikalische Theorie ist insofern vorläufig, als sie nur eine Hypothese darstellt: Man kann sie nie beweisen. Wie häufig auch immer die Ergebnisse von Experimenten mit einer Theorie übereinstimmen, man kann nie sicher sein, daß das Ergebnis nicht beim nächstenmal der Theorie widersprechen wird. Dagegen ist eine Theorie widerlegt, wenn man nur eine einzige Beobachtung findet, die nicht mit den aus ihr abgeleiteten Voraussagen übereinstimmt.“

Stephen W. Hawking



Experimentelle Physik

**Untersuchungen der kantennahen Feinstrukturen in  
Elektronenenergieverlustspektren von verschiedenen  
Phasen des ternären Systems B–C–N**

Inaugural-Dissertation  
zur Erlangung des Doktorgrades  
der Naturwissenschaften im Fachbereich Physik  
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät  
der Westfälischen Wilhelms-Universität Münster

vorgelegt von  
Michael Wibbelt  
aus Neubeckum  
- Februar 1999 -

## Kurzfassung

Durch die Analyse der kantennahen Feinstrukturen (ELNES) in Elektronenenergieverlustspektren (EELS) lassen sich Informationen über die Bindungsverhältnisse und die elektronische Struktur des untersuchten Festkörpers erhalten [1]. In der vorliegenden Arbeit werden die ELNES der B K-, C K- und N K-Ionisationskanten von verschiedenen Phasen im ternären System Bor-Kohlenstoff-Stickstoff (B-C-N) sowohl theoretisch als auch experimentell untersucht. Für die Simulationsrechnungen wird ein Mehrfachstreuansatz, basierend auf den Fortranprogrammen DLXANES [2] und ICXANES [3], verwendet. Zur Bestätigung der Gültigkeit dieses Mehrfachstreuansatzes dient eine Vergleichsstudie von simulierten mit experimentell gewonnenen Spektren von hexagonalem Graphit, kubischem Diamant, hexagonalem (h-BN) und kubischem (c-BN) Bornitrid. Ferner werden die kantennahen Feinstrukturen der drei hypothetischen Phasen  $BC_2N$ ,  $BC_3$  und  $\beta-C_3N_4$  simuliert und Möglichkeiten diskutiert, einzelne Phasen in komplexen Materialien innerhalb des Systems B-C-N zu identifizieren.

Die grundlegenden Ergebnisse dieser Arbeit sind in Referenz [4] veröffentlicht. Teilergebnisse sind als Posterbeiträge publiziert [5, 6].

Dekan: Prof. Dr. N. Schmitz

Erster Gutachter: Prof. Dr. H. Kohl

Zweiter Gutachter: HDoz. P. Krüger

Tag der mündlichen Prüfungen:

Tag der Promotion:

# Inhaltsverzeichnis

|  |          |
|--|----------|
| Abkürzungen und Symbole                | 1        |
| <b>1 Einleitung</b>                    | <b>4</b> |
| <b>2 Das ternäre System B–C–N</b>      | <b>6</b> |
| 2.1 Kohlenstoff . . . . .              | 6        |
| 2.1.1 Graphit . . . . .                | 7        |
| 2.1.2 Diamant . . . . .                | 9        |
| 2.1.3 Nanoröhrchen . . . . .           | 9        |
| 2.2 Bornitrid . . . . .                | 11       |
| 2.2.1 Hexagonales Bornitrid . . . . .  | 11       |
| 2.2.2 Kubisches Bornitrid . . . . .    | 12       |
| 2.3 B–C–N-Mischphasen . . . . .        | 14       |
| 2.3.1 Hexagonale Mischphasen . . . . . | 15       |
| 2.3.1.1 $BC_2N$ . . . . .              | 15       |
| 2.3.1.2 $BC_3$ . . . . .               | 18       |
| 2.3.2 Kubische Mischphasen . . . . .   | 18       |
| 2.3.2.1 $\beta$ - $C_3N_4$ . . . . .   | 20       |

|          |  |           |
|----------|--|-----------|
| <b>3</b> | <b>Grundlagen der ELNES und experimentelle Methoden</b>        | <b>22</b> |
| 3.1      | Phänomenologische Betrachtung der Elektronenstreuung . . . . . | 22        |
| 3.2      | Elektronenenergieverlustspektroskopie . . . . .                | 23        |
| 3.3      | Theorie der Feinstrukturen . . . . .                           | 25        |
| 3.3.1    | Kantennahe Feinstrukturen . . . . .                            | 27        |
| 3.3.2    | Kantenferne Feinstrukturen . . . . .                           | 30        |
| 3.4      | Rastertransmissionselektronenmikroskop . . . . .               | 30        |
| <b>4</b> | <b>Theoretische Berechnung der ELNES</b>                       | <b>34</b> |
| 4.1      | Mehrfachstreuungstheorie . . . . .                             | 34        |
| 4.2      | Durchführung der Simulation . . . . .                          | 35        |
| 4.2.1    | Atomare Wellenfunktionen . . . . .                             | 37        |
| 4.2.2    | Phasenverschiebungen . . . . .                                 | 37        |
| 4.2.3    | Übergangsmatrixelement . . . . .                               | 39        |
| 4.2.4    | Cluster . . . . .  | 40        |
| 4.3      | Simulationsbedingungen . . . . .                               | 41        |
| <b>5</b> | <b>ELNES von bekannten Phasen</b>                              | <b>45</b> |
| 5.1      | Definition der Untersuchungsbedingungen . . . . .              | 46        |
| 5.1.1    | Präparation der Referenzproben . . . . .                       | 46        |
| 5.1.2    | Experimentelle Details . . . . .                               | 47        |
| 5.1.3    | Theoretische Details . . . . .                                 | 48        |
| 5.2      | Experimentelle Ergebnisse . . . . .                            | 50        |
| 5.3      | Theoretische Ergebnisse . . . . .                              | 55        |
| 5.4      | Charakterisierung der Bindung . . . . .                        | 60        |

|                              |   |            |
|------------------------------|---|------------|
| 5.5                          | Quantitativer Vergleich von Simulation und Experiment . . . . . | 61         |
| 5.6                          | Diskussion der Ergebnisse . . . . .                             | 74         |
| 5.6.1                        | Muffin-Tin-Näherung . . . . .                                   | 78         |
| 5.6.2                        | $SE$ -Parameter . . . . .                                       | 79         |
| 5.7                          | Zusammenfassung der Ergebnisse . . . . .                        | 83         |
| <b>6</b>                     | <b>ELNES von hypothetischen Phasen</b>                          | <b>84</b>  |
| 6.1                          | Theoretische Details . . . . .                                  | 85         |
| 6.2                          | Berechnung der ELNES von $BC_2N$ und $BC_3$ . . . . .           | 86         |
| 6.3                          | Diskussion und Vergleich mit der Literatur . . . . .            | 91         |
| 6.4                          | Berechnung der ELNES von $\beta-C_3N_4$ . . . . .               | 97         |
| <b>7</b>                     | <b>Zusammenfassung</b>  | <b>99</b>  |
| <b>Anhang</b>                |   | <b>101</b> |
| A                            | Entwicklung der ELNES von $BC_2N$ und $BC_3$ . . . . .          | 101        |
| B                            | Entwicklung der ELNES von $\beta-C_3N_4$ . . . . .              | 109        |
| <b>Literaturverzeichnis</b>  |   | <b>112</b> |
| <b>Abbildungsverzeichnis</b> |   | <b>125</b> |
| <b>Tabellenverzeichnis</b>   |   | <b>129</b> |



# Abkürzungen und Symbole

|        |   |
|--------|---|
| ADF    | Annular Dark Field-Detector, Dunkelfeld-Ringdetektor  |
| AEM    | Analytical Electron Microscopy, Analytische Elektronenmikroskopie   |
| BF     | Bright Field-Detector, Hellfeld-Detektor  |
| c-BN   | cubic Boron Nitride, kubisches Bornitrid  |
| CNT    | Carbon Nanotubes, Kohlenstoff-Nanoröhrchen  |
| CTEM   | Conventional Transmission Electron Microscope,<br>konventionelles Transmissionselektronenmikroskop            |
| CVD    | Chemical Vapor Deposition, chemische Gasphasenabscheidung   |
| DOS    | Density of States, Zustandsdichte   |
| EDX    | Energy-Dispersive X-Ray Spectroscopy,<br>Energiedispersive Röntgenspektroskopie                               |
| EELS   | Electron Energy-Loss (Spectroscopy) Spectrum,<br>Elektronenenergieverlust(spektroskopie) spektrum             |
| ELNES  | Energy-Loss Near-Edge Structure,<br>kantennahe Feinstruktur im Elektronenenergieverlustspektrum               |
| EXELFS | Extended Electron Energy-Loss Fine Structure,<br>kantenferne Feinstruktur im Elektronenenergieverlustspektrum |
| FEG    | Field Emission Gun, Feldemissionsquelle   |
| FT     | Fourier Transform, Fourier-Transformation   |
| FWHM   | Full-Width at Half-Maximum, Halbwertsbreite   |

|       |  |
|-------|--|
| HAADF | High Angle Annular Dark Field-Detector,<br>Großwinkeldunkelfeld-Ringdetektor                   |
| h-BN  | hexagonal Boron Nitride, hexagonales Bornitrid   |
| LDA   | Local-Density Approximation, lokale Dichtefunktionaltheorie                                    |
| LDOS  | Local Density of (Unoccupied) States,<br>lokale und drehimpulsprojizierte Zustandsdichte       |
| MFP   | Mean Free Path, mittlere freie Weglänge  |
| MS    | Multiple Scattering, Mehrfachstreuung  |
| pDOS  | Symmetry-projected Density of (Unoccupied) States,<br>symmetrieprojierte Zustandsdichte        |
| PEELS | Parallel Electron Energy-Loss Spectrometer,<br>paralleles Elektronenenergieverlustspektrometer |
| RDF   | Radial Distribution Function, radiale Verteilungsfunktion                                      |
| SNR   | Signal-to-Noise Ratio, Signal-Rausch Verhältnis  |
| SCF   | Self-Consistent-Field Method, Hartree-Fock-Verfahren   |
| STEM  | Scanning Transmission Electron Microscope,<br>Rastertransmissionselektronenmikroskop           |
| TEM   | Transmission Electron Microscope,<br>Transmissionselektronenmikroskop                          |
| UHV   | Ultrahigh Vacuum, Ultrahochvakuum ( $< 10^{-7}$ mbar)  |
| XANES | X-Ray Absorption Near-Edge Structure,<br>kantennahe Feinstruktur im Röntgenabsorptionsspektrum |
| XAS   | X-Ray Absorption Spectroscopy,<br>Röntgenstrahl-Absorptionsspektroskopie                       |
| XPS   | X-Ray Photoelectron Spectroscopy,<br>Röntgenstrahl-Photoelektronenspektroskopie                |

|               |   |
|---------------|---|
| $\text{\AA}$  | Angström ( $1 \text{\AA} = 0.1 \text{ nm} = 1 \times 10^{-10} \text{ m}$ )                  |
| $a, c$        | Gitterkonstanten im Kristallsystem  |
| $\alpha$      | statistischer Austauschparameter  |
| au            | atomic unit, atomare Einheit ( $1 \text{ au} = 0,529177 \text{\AA}$ )                       |
| $\Delta E$    | Energieverlust  |
| $E_B$         | Bindungsenergie   |
| eV            | Elektronenvolt  |
| EZ            | Einheitszelle   |
| H             | Hartree ( $1 \text{ H} = 2 \text{ Ry} = 27,2116 \text{ eV}$ )                               |
| $\hbar$       | Plancksches Wirkungsquantum ( $\hbar = \frac{h}{2\pi} = 1,055 \times 10^{-34} \text{ Js}$ ) |
| $l, l'$       | Bahn-Drehimpulsquantenzahlen  |
| $\lambda$     | Wellenlänge   |
| $M(\Delta E)$ | atomares Übergangsmatrixelement   |
| $N$           | Anzahl der Koordinationsschalen   |
| $r_S$         | Radius der Koordinationsschalen im Cluster  |
| Ry            | Rydbergenergie ( $1 \text{ Ry} = 13,6058 \text{ eV}$ )                                      |
| $SE$          | Optisches Potential bzw. Dämpfungsparameter   |
| $Z$           | Ordnungszahl der Atome  |

# Kapitel 1

## Einleitung

Die kantennahe Feinstruktur (ELNES) der Ionisationskanten in Elektronenenergieverlustspektren (EELS) enthält Informationen über die Bindungsverhältnisse und die elektronische Struktur des untersuchten Festkörpers [1]. Die ELNES ist charakteristisch für die lokale atomare Umgebung des ionisierten Atoms und kann als „fingerprint“ des spektroskopierten Objekts benutzt werden [7].

Im Rahmen dieser Arbeit werden sowohl experimentelle als auch theoretische Untersuchungen der kantennahen Feinstrukturen von verschiedenen Phasen des ternären Systems Bor-Kohlenstoff-Stickstoff (B-C-N) präsentiert. Für die Simulationsrechnungen wird ein ursprünglich von Durham et al. [2] und Vvedensky et al. [3] entwickeltes Fortran-Programmpaket zur Beschreibung der elastischen Mehrfachstreuung (MS) in einem Clustermodell verwendet.

Zunächst werden anhand einer ausführlichen systematischen Vergleichsstudie von simulierten mit experimentell registrierten Spektren die Gültigkeit und Grenzen des verwendeten Mehrfachstreuansatzes für das B-C-N-System aufgezeigt und diskutiert. In dieser Studie werden erstmalig unter identischen theoretischen und experimentellen Bedingungen die kantennahen Feinstrukturen der K-Ionisationskanten von hexagonalem Graphit, kubischem Diamant, hexagonalem (h-BN) und kubischem (c-BN) Bornitrid untersucht. Mit Hilfe eines quantitativen Vergleichs der Peakpositionen werden die Unterschiede zwischen Theorie und Experiment für jede K ELNES der einzelnen Phasen aufgezeigt. Anschließend werden in der Diskussion die Ergebnisse analysiert und mögliche Fehlerquellen der MS-Rechnungen genannt.

Diese Untersuchungen der bekannten Phasen bilden die Grundlage zur Simulation und Interpretation der ELNES einer Vielzahl hypothetischer B–C–N-Materialien, die aufgrund ihrer vorhergesagten Eigenschaften Gegenstand der aktuellen Materialforschung sind. In der vorliegenden Arbeit werden die kantennahen Feinstrukturen der Bor-, Kohlenstoff- und Stickstoff K-Kanten von drei prominenten Vertretern dieser neuartigen Phasen vorgestellt. Hierbei handelt es sich um die graphitähnlichen Schichtstrukturen  $BC_2N$  und  $BC_3$ , sowie um das diamantähnliche  $\beta-C_3N_4$ , von denen bis heute keine experimentellen EELS-Messungen vorliegen. Durch den qualitativen Vergleich mit den simulierten Feinstrukturen der bekannten Phasen werden charakteristische Merkmale in der ELNES der hypothetischen B–C–N-Materialien verdeutlicht, die zukünftig zur materialspezifischen Charakterisierung herangezogen werden können.

Die Arbeit gliedert sich wie folgt: Im Anschluß an eine umfangreiche Literaturübersicht, in der die bekannten sowie die vorhergesagten Phasen des ternären B–C–N-Systems vorgestellt werden, folgt eine Beschreibung der theoretischen Grundlagen der ELNES. Nachfolgend wird ein kurzer Einblick in den Formalismus der Mehrfachstreuung gegeben und die Durchführung der Simulationsrechnungen detailliert geschildert. Die Ergebnisse der ELNES-Untersuchungen der bekannten und hypothetischen Phasen werden in den Kapiteln 5 und 6 präsentiert und diskutiert.

# Kapitel 2

## Das ternäre System B–C–N

Das ternäre System Bor–Kohlenstoff–Stickstoff (B–C–N) beinhaltet eine Vielzahl von einzelnen Phasen in verschiedenen Modifikationen. Zu Beginn dieses Kapitels werden die Kohlenstoff- und Bornitridmodifikationen eingeführt, bevor im daran anschließenden Abschnitt die B–C–N-Mischphasen vorgestellt werden.

### 2.1 Kohlenstoff

Die vier wichtigsten Allotrope des Kohlenstoffs sind Graphit, Diamant, Kohlenstoff-Nanoröhren und Buckminsterfullerene, wovon die ersten drei nachfolgend ausführlich behandelt werden. Die Buckminsterfullerene werden hier nur aus Gründen der Vollständigkeit erwähnt. Es handelt sich hierbei um geschlossene Käfigmoleküle, deren bekanntester Vertreter das kugelförmige aus 60 C-Atomen aufgebaute  $C_{60}$ -Molekül ist [8, 9, 10].

Eine weitere Form des Kohlenstoffs ist der sogenannte turbostratische Kohlenstoff [11]. Hierbei handelt es sich um durch Pyrolyse gasförmiger Kohlenwasserstoffe entstehende Pyrokohlenstoffe (z.B. Ruß), die eine Schichtstruktur aufweisen, in der die Schichtebenen zwar parallel gestapelt, ansonsten jedoch beliebig gegeneinander verschoben und verdreht sind. Die Schichten haben jeweils annähernd den gleichen Abstand zueinander. Um den intermediären Zustand dieser Substanzen zwischen kristallin und amorph anzudeuten, wird häufig die Bezeichnung „parakristallin“ verwendet [12].

### 2.1.1 Graphit

Elementarer Kohlenstoff kommt in der Natur meistens als Graphit vor. Wie das Phasendiagramm in Abbildung 2.1 zeigt, ist hexagonales Graphit ( $\alpha$ -Graphit) die bei Normaldruck und Raumtemperatur thermodynamisch beständigste Modifikation.

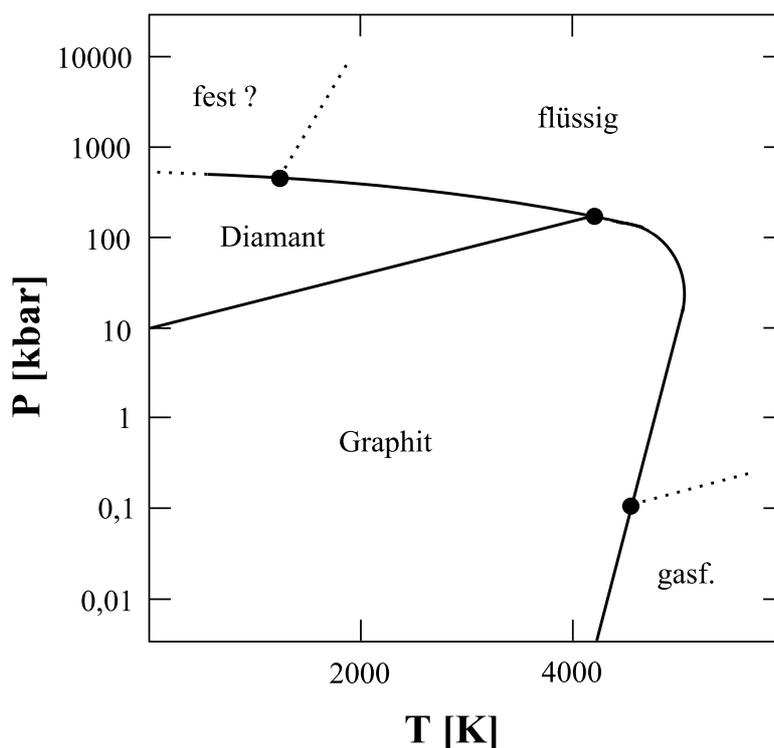
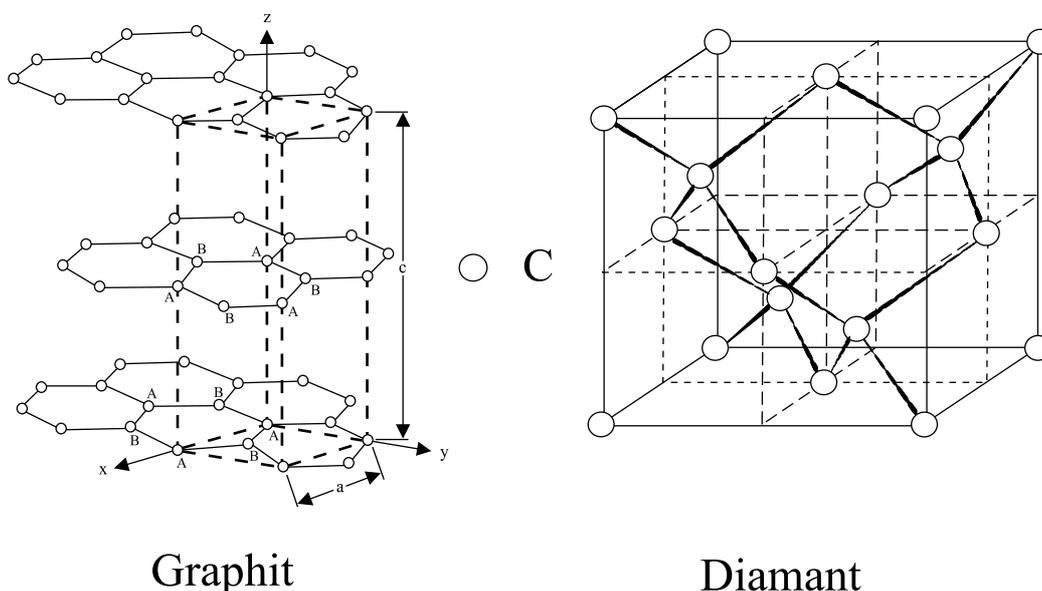


Abbildung 2.1: Phasendiagramm von Kohlenstoff [13].

Graphit besteht aus ebenen Schichten, in denen die Atome planare Sechseringe bilden (Abbildung 2.2). In den einzelnen Schichten besitzt jedes Kohlenstoffatom auf Grund seiner  $sp^2$ -Hybridisierung drei gleichwertige Nachbarn im Abstand von  $1,415 \text{ \AA}$  mit Bindungswinkeln von  $120^\circ$ . Das vierte Valenzelektron des Kohlenstoffs verbleibt in einem p-Orbital, welches senkrecht zur Schicht gerichtet ist und nach Spain [14] für die Bindung zwischen den Schichten verantwortlich ist. Im Gegensatz hierzu diskutieren andere Autoren [15] van-der-Waals-Kräfte als Ursache für die Bindungen zwischen den Schichten. Die Überlappung der p-Orbitale führt zu einer zweidimensionalen Delokalisierung der  $\pi$ -Elektronen innerhalb der Schichten und erklärt die gute elektrische Leitfähigkeit von Gra-

phit parallel zu den Schichten. Die Bindungen zwischen den Schichten ( $E_B \approx 5$  kJ/mol) sind im Gegensatz zu den starken Bindungen zwischen zwei benachbarten C-Atomen innerhalb der Schichten ( $E_B \approx 600$  kJ/mol) sehr schwach [15]. Die Schichten sind parallel im Abstand  $d = 3,354$  Å angeordnet und derart gegeneinander verschoben, daß zentral über jedem Sechseck einer Ebene ein C-Atom der Nachbarebene liegt (Abbildung 2.2).



**Abbildung 2.2:** Gitterstruktur von hexagonalem Graphit [16] und kubischem Diamant [17].

Neben dieser Anordnung der Schichten mit der Stapelfolge ...ABAB..., in der jede dritte Schicht deckungsgleich zur ersten liegt, existiert noch die Anordnung mit der Stapelfolge ...ABCABC... im rhomboedrischen Graphit<sup>1</sup> ( $\beta$ - oder r-Graphit). Die rhomboedrische Form entsteht beim Zermahlen von hexagonalen Kristallen und kann durch Erhitzen über  $1025^\circ\text{C}$  in die hexagonale Modifikation überführt werden [18].

<sup>1</sup>Im weiteren Verlauf dieser Arbeit ist bei der Verwendung des Begriffes Graphit stets die hexagonale Modifikation bzw.  $\alpha$ -Graphit gemeint.

## 2.1.2 Diamant

Durch den Einfluß von hohen Drücken und hoher Temperatur wandelt sich Graphit in die dichtere Modifikation Diamant um, die unter Normalbedingungen metastabil ist. Im Diamant ist jedes C-Atom  $sp^3$ -hybridisiert und somit tetraedrisch von vier weiteren Kohlenstoffatomen umgeben. Die Anordnung der Tetraeder ist so, daß eine kubische Einheitszelle mit  $a = 3,567 \text{ \AA}$  entsteht (Abbildung 2.2). Die Diamantstruktur läßt sich durch zwei sich gegenseitig durchdringende kubisch-flächenzentrierte Gitter, welche längs der Raumdiagonalen der Einheitszelle (EZ) um ein Viertel ihrer Länge gegeneinander verschoben sind, beschreiben.

Wegen des natürlichen Vorkommens großer, reiner Einkristalle sind viele der vorteilhaften Eigenschaften von Diamant schon seit langem bekannt und ausführlich dokumentiert [19]. Die herausragendste Eigenschaft der kubisch-flächenzentrierten Modifikation ist seine unvergleichliche Härte. Dies erklärt seine besondere Bedeutung in der Industrie, wo Diamant als Schleifmittel oder als Komponente verschleißfester Werkstoffe unentbehrlich ist. Diamant existiert auch in einer hexagonalen Modifikation (Lonsdaleit)<sup>2</sup>, deren Struktur mit hexagonalem Wurtzit (ZnS) identisch ist. Weitere kristalline Formen des Kohlenstoffs wie Chaotit und Kohlenstoff(VI) sind in einem umfassenden Überblick bei Whittaker [20] zu finden. Die charakteristischen Eigenschaften von Graphit und Diamant sind in Tabelle 2.1 zusammengefaßt.

## 2.1.3 Nanoröhrchen

Die Entdeckung der Kohlenstoff-Nanoröhrchen (CNT) im Jahr 1991 durch Iijima [24] war eine direkte Folge der hohen wissenschaftlichen Aktivität auf dem Gebiet der Fullerenforschung. CNT bestehen aus einem oder mehreren graphitischen Zylindern mit wenigen Nanometern Durchmesser aber vielen Mikrometern Länge. Sie wurden zuerst in Kathodenabscheidungen einer elektrischen Lichtbogenanlage [25] bei Experimenten zur Herstellung von Fullerenen entdeckt [24]. Während Fullerene jedoch hochsymmetrisch sind, kommt es bei den Kohlenstoff-Nanoröhrchen zu einem Bruch der Symmetrie und zur Entstehung einer zylindrischen Geometrie. Dieser Gesichtspunkt ist umso erstaunlicher, da sie beide unter den gleichen Versuchsbedingungen entstehen.

---

<sup>2</sup>Im weiteren Verlauf dieser Arbeit ist bei der Verwendung des Begriffes Diamant stets die kubische Modifikation gemeint.

| Phase   | Graphit  | Diamant                  |
|---|--|--------------------------|
| Raumgruppe (Nr.)                                    | $P6_3mc$ (186)                                     | $Fd3m$ (227)             |
| Dichte ( $\text{g/cm}^3$ )                          | 2,266  | 3,514                    |
| Elektrische Leitfähigkeit ( $1/\Omega \text{ cm}$ ) | $\perp (0,2-2,5)\cdot 10^4$<br>$\parallel 1,0-5,0$ | $\simeq 8\cdot 10^{-14}$ |
| Wärmeleitfähigkeit ( $\text{W/mK}$ )                | $\perp 400$<br>$\parallel 80$                      | 2000                     |
| Thermische Ausdehnung ( $1/\text{K}$ )              | –  | $0,8\cdot 10^{-6}$       |
| Gitterkonstanten ( $\text{Å}$ )                     | $a = 2,456$<br>$c = 6,696$                         | $a = 3,567$              |
| Bindungslänge ( $\text{Å}$ )                        | $\perp 1,415$<br>$\parallel 3,354$                 | 1,545                    |
| Bandabstand (eV)                                    | –  | 5,45                     |
| Härte ( $\text{kg/mm}^2$ )                          | –  | 12000–15000              |
| Literatur   | [15, 16, 18, 21]                                   | [21–23]                  |

**Tabelle 2.1:** Charakteristische Eigenschaften von Graphit und Diamant bei Raumtemperatur ( $\parallel$ : parallel zur  $c$ -Achse,  $\perp$ : senkrecht zur  $c$ -Achse).

CNT besitzen eine Reihe von bemerkenswerten Eigenschaften. So ist ihre Entstehung im Lichtbogen ein Prozeß der reinen Selbstorganisation. Geometrisch betrachtet sind sie einerseits Nanoobjekt bzgl. ihres Durchmesser und andererseits Makroobjekt bzgl. ihrer Länge [25]. Außerdem lassen sie sich weder den Molekülen noch den konventionellen Kohlenstoffasern [10] zuordnen. Das große experimentelle und theoretische Interesse an der elektronischen Struktur von CNT beruht ursächlich darauf, daß sie je nach ihrer zweidimensionalen Topologie metallischen oder halbleitenden Charakter besitzen [26, 27]. Im metallischen Zustand sind die Röhren ideale Nanoelektroden. Für den erfolgreichen Einsatz von CNT als elektronische Komponenten müssen die elektronische Eigenschaften zuverlässig kontrolliert werden, da ihr elektronisches Verhalten von ihrer atomaren Konfiguration abhängig ist und ein stabiler Betrieb durch die Umordnung von Bindungen

gefährdet wäre. Ein erster Ansatz zur Bewältigung dieses Problems sind die zahlreichen Versuche CNT zu dotieren. Hierfür bieten sich besonders Bor und Stickstoff (p- und n-Typ-Dotierung) an. Den größten Erfolg verspricht die Substitution von  $C_2$ - durch BN-Einheiten. Es wird allgemein erwartet, daß die Bandlücke von  $C_2$ -BN-Mischphasen zwischen der von Graphit (Semimetall) und hexagonalem Bornitrid (Isolator) liegt. Dies ist natürlich eine Hypothese, die noch keine Aussagen über die Stabilität oder Metastabilität solcher Mischphasen erlaubt. Ein aktueller Überblick über den Stand der Forschung und der Synthese von modifizierten Kohlenstoff-Nanoröhrchen ist bei Redlich [25] zu finden.

## 2.2 Bornitrid

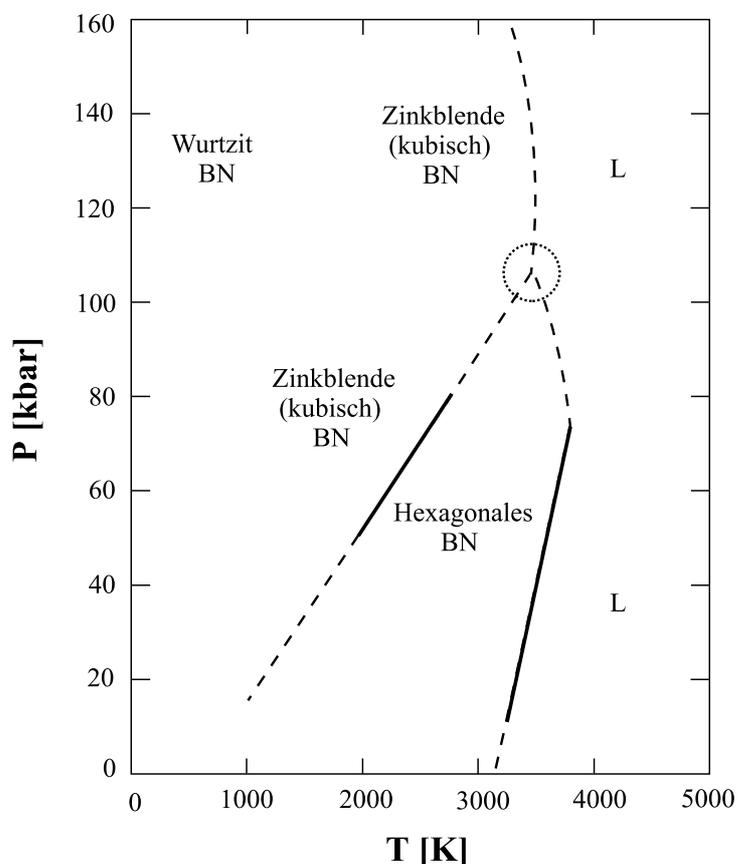
Bornitrid ist ein stöchiometrischer III-V Werkstoff, der in der Natur nicht vorkommt. Auf Grund der isoelektronischen Beziehung zwischen einer BN-Einheit und einer  $C_2$ -Einheit, weist Bornitrid (BN) dieselben Strukturmodifikationen wie elementarer Kohlenstoff auf. Analog dazu existiert eine hexagonale (h-BN), eine kubische (c-BN) und eine rhomboedrische (r-BN) Modifikation. Im Gegensatz zu der hexagonalen und der kubischen wird auf die rhomboedrische Modifikation im folgenden nicht detaillierter eingegangen. Das Phasendiagramm von Bornitrid ist in Abbildung 2.3 dargestellt.

Entsprechend zum elementaren Kohlenstoff (Abschnitt 2.1) gibt es auch eine struktur-analoge turbostratische Modifikation (t-BN) des Bornitrids. Die Synthese und die Eigenschaften von t-BN werden von Alkoy et al. [28] beschrieben.

### 2.2.1 Hexagonales Bornitrid

Das hexagonale Bornitrid bildet genau wie Graphit eine Schichtstruktur, in welcher die Kohlenstoffatome jeweils zur Hälfte durch Bor- und Stickstoffatome ersetzt sind. Der Abstand zwischen den B- und N-Atomen beträgt  $1,45 \text{ \AA}$ . Anders als beim Graphit liegen die B-Atome der einen Schicht jedoch direkt über den N-Atomen der nächsten Schicht, wobei der Schichtabstand  $d = 3,33 \text{ \AA}$  beträgt (Abbildung 2.4).

Entsprechend zu Graphit existieren innerhalb der Schichten starke kovalente Bindungen, wohingegen die Bindungen der Schichten untereinander sehr schwach ( $E_B \approx 17 \text{ kJ/mol}$ ) sind [32]. Bedingt durch die Ungleichartigkeit der Bindungspartner in Bornitrid sind die

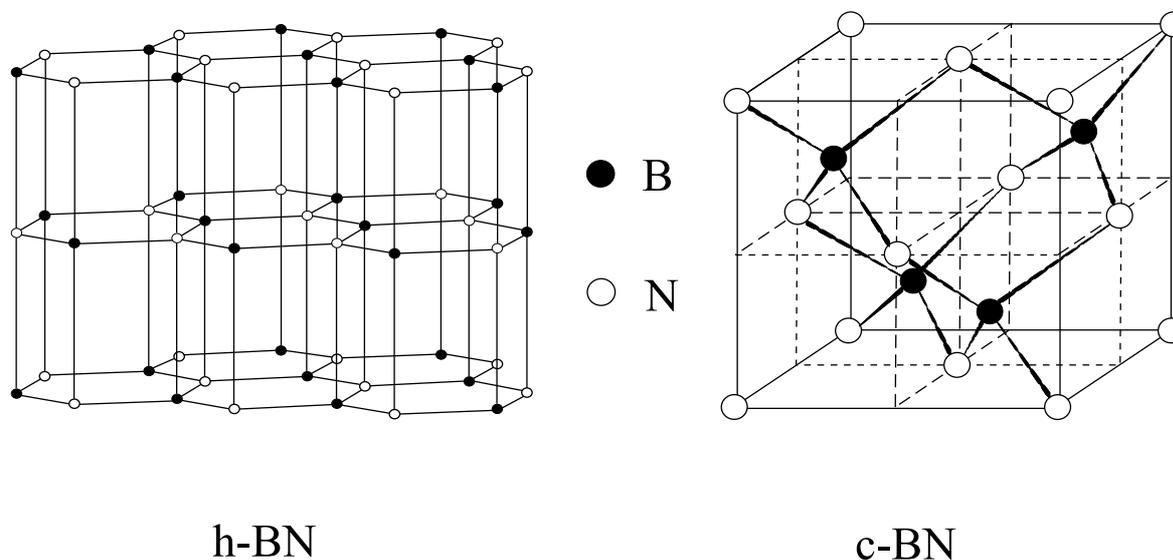


**Abbildung 2.3:** Phasendiagramm von Bornitrid [29].

überschüssigen Elektronen, die sich nicht an  $\sigma$ -Bindungen innerhalb der Schichten beteiligen, nicht wie beim Graphit als  $\pi$ -Elektronen parallel zu den Schichten beweglich. Diese sind bevorzugt am Stickstoff lokalisiert, so daß h-BN im Gegensatz zum Graphit farblos ist und den elektrischen Strom nicht leitet [33].

## 2.2.2 Kubisches Bornitrid

Analog zu Graphit läßt sich das bei Normaltemperatur und -druck thermodynamisch stabile h-BN unter hohen Drücken (ca. 86 kbar) in eine dichte kubische Modifikation mit der Gitterkonstante  $a = 3,615$  Å umwandeln. Die derartige Herstellung von c-BN gelang erstmalig Wentorf et al. [34] 1957 aus pyrolytischem h-BN bei hohen Temperaturen. Die Struktur von c-BN (Abbildung 2.4) ist ebenfalls auf die Zinkblendestruktur zurück-



**Abbildung 2.4:** Gitterstruktur von h-BN und c-BN [30, 31].

zuföhren und entsteht aus dem Diamantgitter, indem die Kohlenstoffatome jeweils zur Hälfte durch Bor- und Stickstoffatome ersetzt werden. Dementsprechend besteht kubisches Bornitrid aus einem kubisch-flächenzentrierten Teilgitter aus B-Atomen und einem ebensolchen Teilgitter aus N-Atomen. Beide Teilgitter sind in den drei Raumrichtungen jeweils um ein Viertel der Gitterkonstanten  $a$  gegeneinander verschoben.

Entsprechend der Äquivalenz von h-BN zu Graphit ist c-BN für seine diamantähnlichen Eigenschaften bekannt. Es besitzt nach Diamant den zweithöchsten Härtegrad, eine gute thermische Leitfähigkeit und eine hohe chemische Beständigkeit. Durch die Bildung einer Passivierungsschicht zeigt c-BN gegenüber Diamant eine hohe Oxidationsbeständigkeit bis zu einer Temperatur von 1300°C und wird deshalb in oxidierender Atmosphäre als Schneidwerkzeug oder Isolator bevorzugt. Eine Zusammenstellung der charakteristischen Eigenschaften von h-BN und c-BN zeigt Tabelle 2.2.

| Phase   | h-BN   | c-BN                 |
|---|--|----------------------|
| Raumgruppe (Nr.)                                    | $P6_3/mmc$ (194)   | $F\bar{4}3m$ (216)   |
| Dichte ( $\text{g/cm}^3$ )                          | 2,27   | 3,45                 |
| Elektrische Leitfähigkeit ( $1/\Omega \text{ cm}$ ) | $\perp 3 \cdot 10^{-9}$<br>$\parallel 3 \cdot 10^{-11}$                                | $1,6 \cdot 10^{-11}$ |
| Wärmeleitfähigkeit ( $\text{W/mK}$ )                | 50   | 13                   |
| Thermische Ausdehnung ( $1/\text{K}$ )              | $\alpha_{\perp} \simeq 2 \cdot 10^{-6}$<br>$\alpha_{\parallel} \simeq 2 \cdot 10^{-5}$ | $4,8 \cdot 10^{-6}$  |
| Gitterkonstanten ( $\text{\AA}$ )                   | $a = 2,504$<br>$c = 6,661$   | $a = 3,615$          |
| Bindungslänge ( $\text{\AA}$ )                      | 1,446  | 1,57                 |
| Bandabstand (eV)                                    | 7,1  | $\simeq 6$           |
| Härte (HK)  | 29–410   | 4000                 |
| Literatur   | [18, 21, 30, 35, 36]   | [21, 37]             |

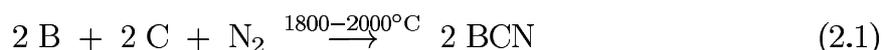
**Tabelle 2.2:** Charakteristische Eigenschaften von h-BN und c-BN bei Raumtemperatur ( $\parallel$ : parallel zur  $c$ -Achse,  $\perp$ : senkrecht zur  $c$ -Achse).

## 2.3 B–C–N-Mischphasen

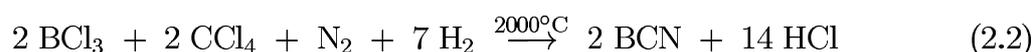
Auf Grund der isogeometrischen und isoelektronischen Eigenschaften von Graphit und h-BN sowie der von Diamant und c-BN, wurden immer wieder umfangreiche Versuche unternommen, hexagonale Mischphasen aus Graphit und h-BN sowie kubische Mischphasen aus Diamant und c-BN zu synthetisieren und zu untersuchen. Mögliche Synthesen, die Strukturen, die grundlegenden Eigenschaften und die potentiellen Anwendungen von B–C–N-Materialien werden ausführlich bei Kawaguchi [38] beschrieben.

### 2.3.1 Hexagonale Mischphasen

Bereits 1971 berichteten Kosolapova et al. [39, 40] über die Darstellung von graphitartigen B–C–N-Mischphasen, indem sie amorphes Bor mit Ruß in einer Stickstoffatmosphäre bei 1800–2000°C umsetzten.



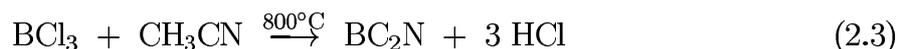
Badzian et al. [41, 42] gelang ein Jahr später die Synthese eines Hybrids aus  $\text{BCl}_3$ ,  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{N}_2$  und  $\text{H}_2$  durch chemische Gasphasenabscheidung (CVD).



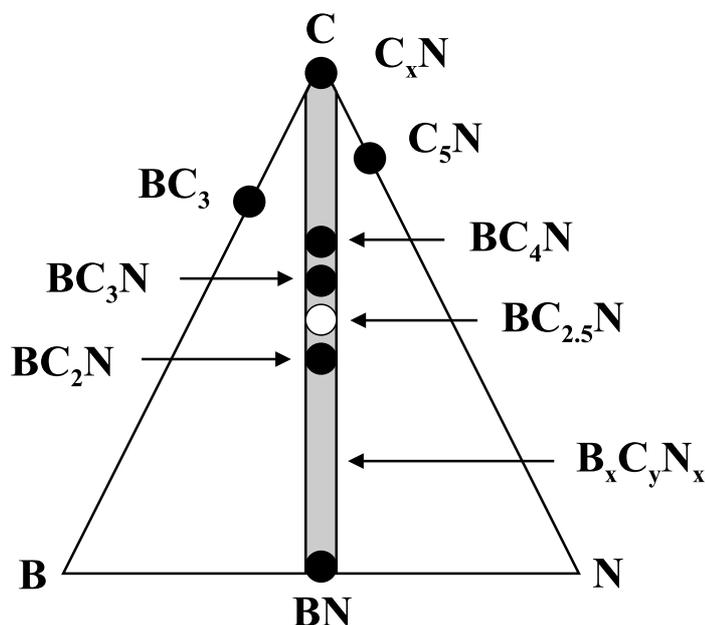
Wegen einer Verschiebung der im Röntgendiagramm auftretenden Reflexe gegenüber Graphit und h-BN schlossen die Autoren auf eine feste Lösung BN–C, in deren hexagonalen Schichten C–C- durch B–N-Paare teilweise ersetzt wurden. In Anlehnung an die obigen Pionierarbeiten konnten in der Arbeitsgruppe um Neil Bartlett in Berkeley verschiedene hexagonale Phasen durch CVD synthetisiert werden [43, 44]. Die Abbildung 2.5 zeigt ein provisorisches Phasendiagramm für die graphitartigen Verbindungen im B–C–N-System. Einige dieser Verbindungen werden im folgenden näher erläutert.

#### 2.3.1.1 $\text{BC}_2\text{N}$

Die Synthese eines Hybrids der Zusammensetzung  $\text{BC}_2\text{N}$  durch CVD mit Bortrichlorid ( $\text{BCl}_3$ ) und Acetonitril ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ) wurde erstmalig von Kouvetakis et al. [44] beschrieben.



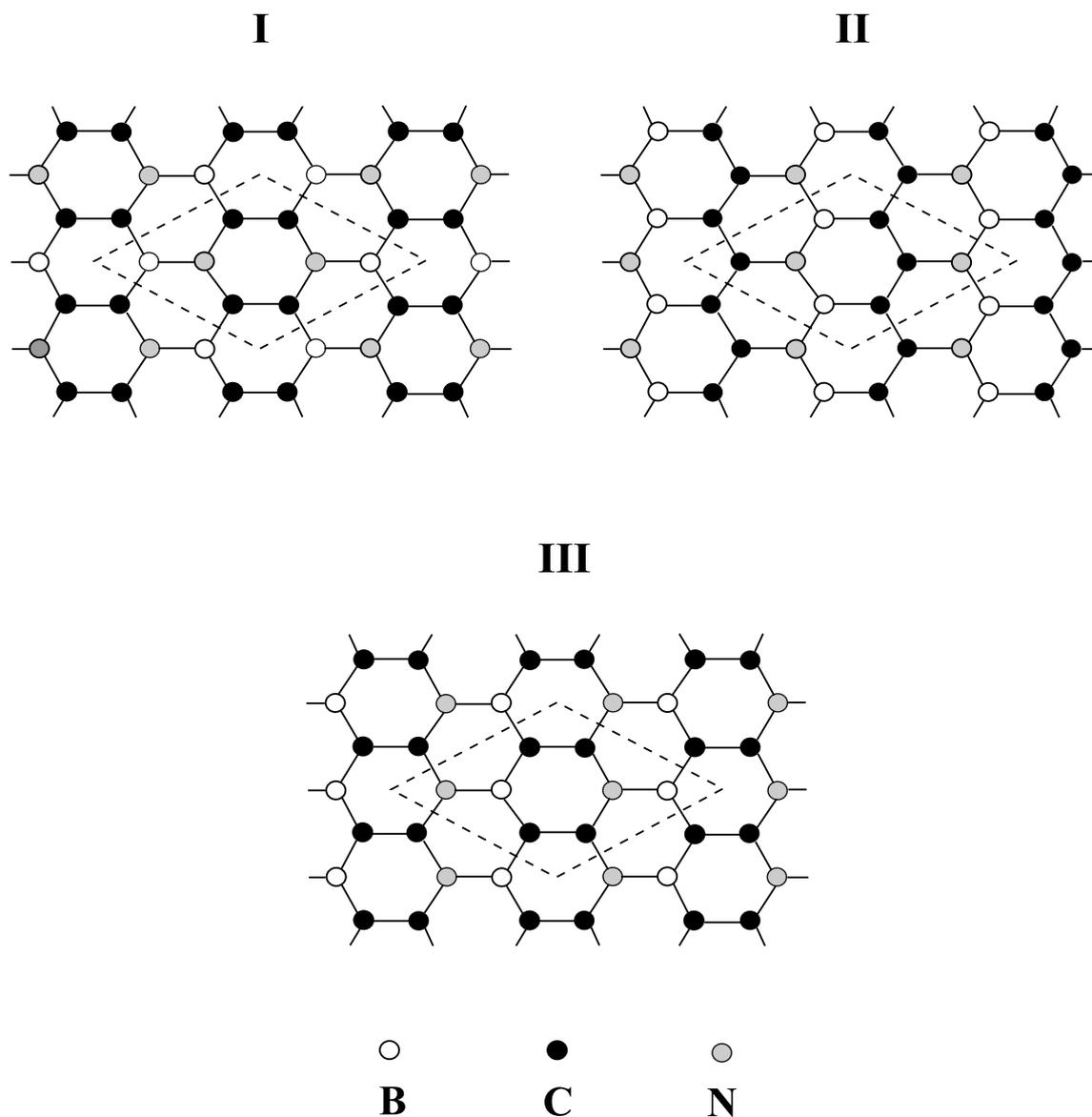
Die Verwendung von lediglich zwei Ausgangsmaterialien reduzierte das Problem der Inhomogenitäten in dem Produkt. Eine andere Methode, in der mittels thermischer Zersetzung von Piperazin-Boran ( $\text{BH}_3 \cdot \text{C}_4\text{H}_{10}\text{N}_2$ ) als Precursor in einer Argonatmosphäre bei ca. 1050°C ein Rückstand von  $\text{BC}_2\text{N}$  gewonnen wird, ist in den Arbeiten von Bill et al. [46, 47] dokumentiert.



**Abbildung 2.5:** Phasendiagramm der hexagonalen Phasen im B-C-N-System. Die geschlossenen Kreise bezeichnen die typischen stöchiometrischen Verbindungen [45].

In einer umfassenden theoretischen Studie untersuchten Liu et al. [48] die elektronische Struktur von  $\text{BC}_2\text{N}$ . Sie entwickelten drei verschiedene Strukturmodelle (Abbildung 2.6) als Basis für Pseudopotentialrechnungen erster Ordnung der lokalen Orbitale [49, 50] und fanden eine Korrelation zwischen den einzelnen Symmetrien und den elektronischen Eigenschaften der drei Modelle. Die Modelle sind entweder metallisch oder halbleitend, je nachdem ob die Struktur Inversionssymmetrie besitzt oder nicht [48].

Die zitierten Berechnungen erfolgten an Monolagen von  $\text{BC}_2\text{N}$ , da noch keine fundierten Erkenntnisse über die Stapelfolge existieren. So zeigten beispielsweise Sasaki und Bartlett [51] mit Hilfe von Röntgenbeugungsdiagrammen, daß es sich bei  $\text{BC}_2\text{N}$  um unregelmäßig gestapelte hexagonale Schichten mit den Gitterkonstanten  $a = 2,44 \text{ \AA}$  innerhalb einer Schicht und  $c = 3,40 \text{ \AA}$  zwischen zwei Schichten handelt. Sowohl die Ergebnisse von Liu et al. [48] als auch die von Nozaki und Itoh [45] bestätigen das Modell II aus Abbildung 2.6 als die stabilste der drei vorhergesagten Strukturen. Weitere Untersuchungen der elektronischen Bandstruktur wurden von LaFemina [52] mit Hückel-Kristallorbitalrechnungen anhand des Programms EHCO von Whangbo [53, 54] durchgeführt.

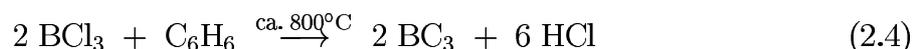


**Abbildung 2.6:** Strukturmodelle einer  $BC_2N$ -Monolage [48]. Die gestrichelten Linien umgeben die jeweilige Einheitszelle. Das Modell I ist metallisch, während die Modelle II und III halbleitend sind.

Wegen der vorhergesagten graphitartigen Struktur von  $BC_2N$  wurde seit der Entdeckung der Kohlenstoff-Nanoröhrchen [24] ein beträchtlicher theoretischer und experimenteller Aufwand bei der Untersuchung von BN-dotierten CNT mit der Stöchiometrie  $BC_2N$  betrieben [55–57].

### 2.3.1.2 BC<sub>3</sub>

Als Ausgangsmaterialien für die erste erfolgreiche Synthese einer hexagonalen Phase von BC<sub>3</sub> dienten Bortrichlorid (BCl<sub>3</sub>) und Benzen (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>). Die Arbeitsgruppe von Bartlett gelang mit Hilfe von CVD bei circa 800°C die Substitution von Boratomen in das hexagonale Netzwerk der Graphitstruktur [58].



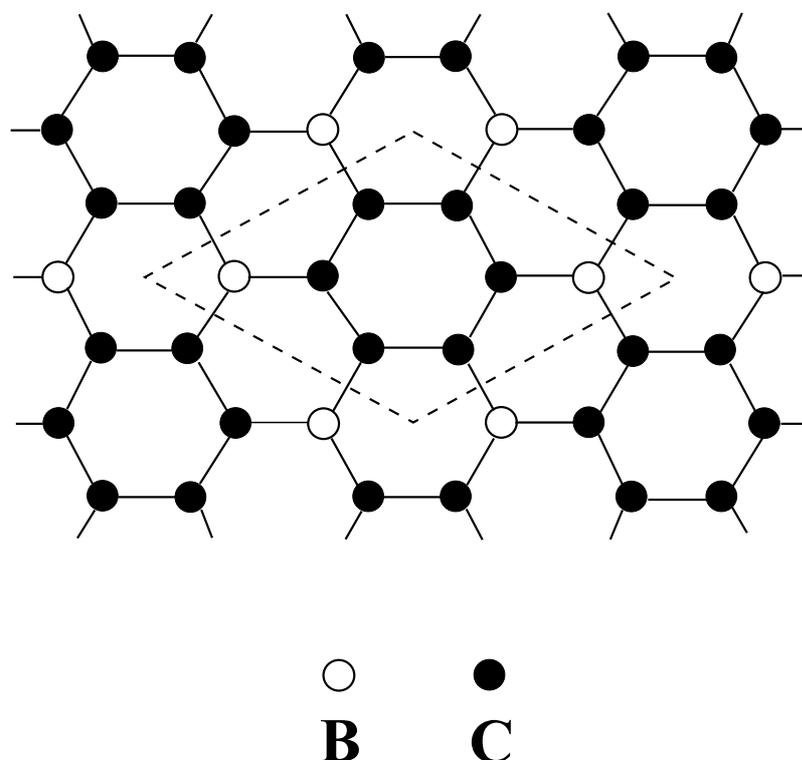
Berechnungen zur elektronischen Struktur wurden von Cohen und Mitarbeitern [59, 60, 61], Lee und Kertesz [62] sowie von LaFemina [52] durchgeführt, wobei in den letzten beiden Arbeiten das oben bereits erwähnte EHCO Programm [53, 54] verwendet wurde. Cohen und Mitarbeiter benutzten hingegen *ab initio* Pseudopotentialrechnungen erster Ordnung [50] und den Formalismus der lokalen Dichtefunktionaltheorie (LDA) [63, 64]. Die Rechnungen ergaben übereinstimmend, daß eine Monolage BC<sub>3</sub> (Abbildung 2.7) halbleitend ist, während bulk-BC<sub>3</sub> aufgrund von Wechselwirkungen zwischen den benachbarten Schichten mit der Stapelfolge ...AAAA... und ...ABAB... metallisch ist. Bulk-BC<sub>3</sub> ist ein Metall mit einer sehr niedrigen Zustandsdichte (DOS) nahe der Fermienergie  $E_F$ . Außerdem ist BC<sub>3</sub> in der Stapelfolge ...AAAA..., welche in der Natur nicht realisierbar ist, ein besserer elektrischer Leiter als in der Stapelfolge ...ABAB... [59].

Eine Vergleichsstudie der DOS von Graphit und BC<sub>3</sub> [65] zeigte unter Berücksichtigung der zitierten Pseudopotentialrechnungen [60, 61], daß im Gegensatz zu Graphit das Fermi-niveau in einer BC<sub>3</sub>-Monolage an der Spitze der  $\sigma$ -Bänder liegt anstatt im Bereich der  $\pi$ -Bänder. Dies ist eine direkte Konsequenz des Elektronendefizits durch den Einbau von Boratomen in die Graphitstruktur und der Aufspaltung der  $\pi$ -Bänder, verursacht durch die Reduzierung der Translationssymmetrie [59, 65].

Theoretische und experimentelle Untersuchungen an Nanoröhrchen mit der Stöchiometrie BC<sub>3</sub> sind bei Weng-Sieh et al. [57] und Miyamoto et al. [66] dokumentiert.

## 2.3.2 Kubische Mischphasen

Für den Fall von kubischen B–C–N-Mischphasen wandelte Badzian 1981 [67] eine graphitartige Phase der Zusammensetzung (BN)<sub>x</sub>C<sub>1-x</sub> bei einer Temperatur von 3000°C sowie

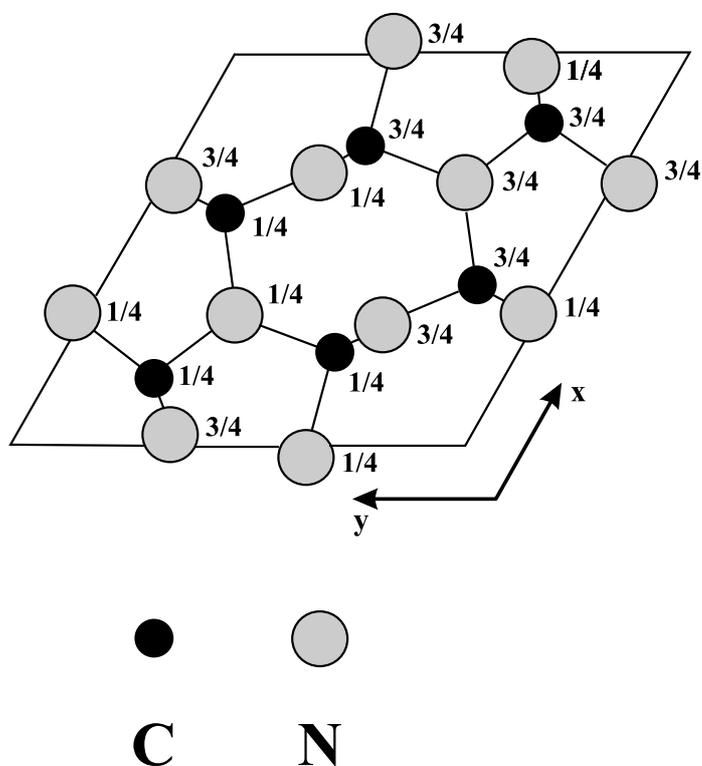


**Abbildung 2.7:** Struktur einer  $BC_3$ -Monolage [58]. Jedes vierte Kohlenstoffatom ist substituiert durch Bor. Die gestrichelten Linien umgeben die Einheitszelle.

einem Druck von 14 GPa in Mischkristalle aus Diamant und kubischen Bornitrid um. Die Struktur dieser Mischkristalle leitet sich von der des  $c$ -BN ab, indem in den beiden kubisch-flächenzentrierten Teilgittern aus Bor- und Stickstoffatomen einzelne Atome durch Kohlenstoffatome ersetzt sind. 1993 synthetisierten Sasaki et al. [68] aus graphitischen  $BC_2N$  bei einem Druck von 5,5 GPa und einer Temperatur von 1400–1600°C kubische Mischkristalle, welche zu gleichen Anteilen aus Diamant und  $c$ -BN bestanden und durchschnittliche Durchmesser von 3  $\mu\text{m}$  besaßen. Diese kubischen Mischphasen werden als ultraharte Materialien und Hochtemperatur-Halbleiter mit einem breiten Bandabstand diskutiert, in denen sich die hervorragenden Eigenschaften von Diamant und kubischen Bornitrid kombinieren [69].

### 2.3.2.1 $\beta\text{-C}_3\text{N}_4$

Als Teil der Suche nach den zuvor erwähnten ultraharten Materialien hat die Kohlenstoffnitridphase  $\beta\text{-C}_3\text{N}_4$  in den letzten Jahren große Aufmerksamkeit auf sich gezogen. Die Verbindung wurde erstmalig von Liu und Cohen [70] vorhergesagt und basiert auf der bekannten Struktur von  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  ( $P6_3/m$ , 176) [21, 71], in welcher die Siliziumatome durch Kohlenstoffatome ersetzt sind (Abbildung 2.8).



**Abbildung 2.8:** Modell der Kristallstruktur von  $\beta\text{-C}_3\text{N}_4$  nach der bekannten Struktur von  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  [21, 71]. Die Zahlen neben den Atomen sind die jeweiligen  $z$ -Werte.

Das Modell in Abbildung 2.8 zeigt die Kristallstruktur von  $\beta\text{-C}_3\text{N}_4$  projiziert auf die Basalebene. Die Einheitszelle ist hexagonal und beinhaltet zwei Formeleinheiten (14 Atome). Jedes  $sp^3$ -hybridisierte C-Atom ist tetraedrisch umgeben von N-Atomen, während die  $sp^2$ -hybridisierten N-Atome in nahezu trigonal planarer Geometrie vorliegen. Dieses

dreidimensionale Netzwerk ist ein ausgezeichneter Prototyp zur Studie von kubischen  $C_3N_4$ , auch wenn die Bindung nicht ausschließlich tetraedrisch ist [70, 72].

Ausgangspunkt für die Studien bezüglich der hypothetischen Phase  $\beta$ - $C_3N_4$  war ein empirisches Modell zur Berechnung der "bulk"-Eigenschaften von kovalenten Festkörpern, welches von Cohen [73] entwickelt wurde. Dieses Modell bekräftigte die allgemeinen Vermutungen, daß kovalente Festkörper aus Kohlenstoff und Stickstoff aussichtsreiche Kandidaten zur Bildung von ultraharten Materialien sind. In den letzten Jahren wurden umfangreiche Versuche unternommen, die Phase  $\beta$ - $C_3N_4$  synthetisch herzustellen. Es gibt bis zum heutigen Zeitpunkt jedoch nur vereinzelte Arbeiten, die über ihre Erfolge bei der Ablagerung von kleinen  $C_xN$  Kristallen mit der wahrscheinlichen Zusammensetzung  $C_3N_4$  berichten [74–77]. Die Herstellung von größeren Mengen dieser Phase mit Hilfe von chemischen Verfahren (z.B. CVD) wird angestrebt und ist zwingend notwendig, um analytische Erkenntnisse aus den entsprechenden Experimenten zu erhalten [38].

Pseudopotentialrechnungen erster Ordnung wurden von Liu und Cohen [70, 72] verwendet, um die strukturellen und elektronischen Eigenschaften von  $\beta$ - $C_3N_4$  nach dem Modell aus Abbildung 2.8 vorherzusagen. Die berechneten Eigenschaften sind vergleichbar mit denen von Diamant, so daß dies als Bestätigung für die allgemeine Vermutung der großen Härte von  $\beta$ - $C_3N_4$  angesehen werden kann. Zusätzlich läßt die große kohäsive Energie auf eine metastabile Struktur des Modells schließen [72]. Untersuchungen von Yu et al. [77] ergaben theoretische Gitterkonstanten für  $\beta$ - $C_3N_4$  von  $a = 6,43 \text{ \AA}$  und  $c = 2,46 \text{ \AA}$ , sowie experimentelle Gitterkonstanten von  $a = 6,3 \text{ \AA}$  und  $c = 2,38 \text{ \AA}$ .

# Kapitel 3

## Grundlagen der ELNES und experimentelle Methoden

Die analytische Elektronenmikroskopie (AEM) beinhaltet eine Vielzahl von Methoden um chemische und mikrostrukturelle Informationen über einen Festkörper zu erhalten [1, 78]. Dies setzt eine exakte Kenntnis über die Wechselwirkung des Elektronenstrahls mit dem Präparat voraus, um die detektierten Signale eindeutig interpretieren zu können.

### 3.1 Phänomenologische Betrachtung der Elektronenstreuung

Fällt ein hochenergetischer Elektronenstrahl auf eine dünne Probe, so wird ein Großteil der einfallenden Elektronen den Festkörper ungehindert durchqueren, während der restliche Teil an den Atomen des Festkörpers gestreut wird. In der (klassischen) Mechanik wird die Streuung zwischen zwei Teilchen als Wechselwirkung und damit durch eine Energie- und/oder Impulsänderung der einzelnen Teilchen beschrieben. Die Streuung von zwei Teilchen wird in zwei Klassen eingeteilt, der elastischen und der inelastischen Streuung.

Bei der elastischen Streuung werden die Elektronen aufgrund des elektrostatischen Coulombpotentials der Atomkerne aus ihrer Flugbahn abgelenkt, wobei sie ihren Impuls aber nicht ihre kinetische Energie ändern. Die Wechselwirkung zwischen Kern und Elektron ist stark lokalisiert, da für weiter außen vorbeifliegende Elektronen das Kernpotential durch die Hüllenelektronen abgeschirmt wird, so daß die Streuung in große Winkel erfolgt. Die

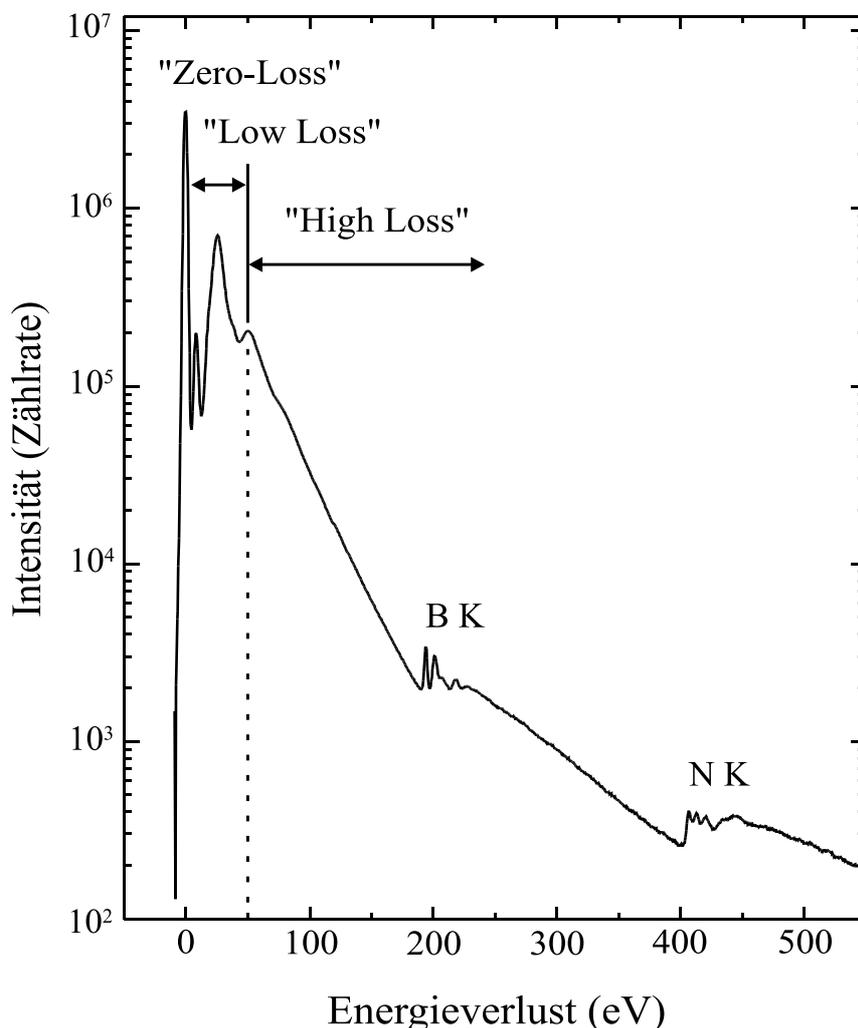
inelastische Streuung beschreibt eine Elektron-Elektron-Wechselwirkung. Die gestreuten Elektronen erleiden dabei einen charakteristischen Energieverlust durch die Anregung von Phononen, Plasmonen, Exzitonen und elektronischen Übergängen. Die charakteristischen Energieverluste der Elektronen liefern wiederum elementspezifische Signale und bilden die Grundlage für die analytische Elektronenmikroskopie [1]. Zusätzlich beinhaltet die Ionisation der inneren Schalen einen wichtigen Sekundärprozess, bei welchem die angeregten Elektronen in der Hülle nach etwa  $10^{-11}$  bis  $10^{-13}$  s in den Grundzustand relaxieren. Die dabei freiwerdende Energie führt zur Emission von Röntgenquanten oder Augerelektronen. Mit Hilfe eines EDX-Detektorsystems an einem Elektronenmikroskop können die emittierten charakteristischen Röntgenstrahlen registriert und damit zur weiteren Analyse des Festkörpers verwendet werden. Ein Problemfall der inelastischen Streuung ist die Verlagerung von Atomen in der Probe durch direkten Stoß, woraus eine Veränderung des atomaren Aufbaus der Probe resultiert (Strahlschädigung).

## 3.2 Elektronenenergieverlustspektroskopie

Die Elektronenenergieverlustspektroskopie (EELS) in einem Transmissionselektronenmikroskop (TEM) mit hoher lateraler Auflösung ist ein wertvolles Analyseverfahren zur chemischen und strukturellen Charakterisierung von Materialien und eignet sich besonders zur Untersuchung von Verbindungen aus leichten Elementen wie Bor, Kohlenstoff und Stickstoff [1, 79]. Darüberhinaus lassen sich durch die Untersuchung der Feinstruktur der Ionisationskanten Informationen über die Koordination, die Bindung, den Oxidationszustand der Atome und die elektronische Struktur des Festkörpers gewinnen [1, 79].

Ein Elektronenenergieverlustspektrum ist die Intensitätsverteilung der transmittierten Elektronen in Abhängigkeit vom Energieverlust. Abbildung 3.1 zeigt ein EELS von einem h-BN Präparat in halblogarithmischer Darstellung. Es läßt sich in drei Energieverlustbereiche unterteilen:

- „Zero-Loss“: Bereich um den Energieverlust  $\Delta E = 0$  eV
- „Low Loss“: Niederverlustbereich ( $0 \text{ eV} < \Delta E < 50 \text{ eV}$ )
- „High Loss“: Bereich der Anregung von kernnahen Elektronen innerer Schalen ( $\Delta E > 50 \text{ eV}$ )



**Abbildung 3.1:** Übersichtsspektrum von h-BN in halblogarithmischer Darstellung im Energieverlustbereich von 0 bis 550 eV.

Im „Zero-Loss“ Bereich weist das Elektronenenergieverlustspektrum ein schmales und ausgeprägtes Maximum auf (Nullverlust), welches alle ungestreuten und elastisch gestreuten Elektronen (Primärelektronen) enthält. Innerhalb dieses Bereiches kommt es auch zur sogenannten quasi-elastischen Streuung ( $\Delta E < 0,5$  eV), die zur Anregung von Phononen und Intradbandübergängen führt. Energieverluste dieser Größenordnung können allerdings nicht mehr vom Nullverlustsignal getrennt werden. Die Halbwertsbreite (FWHM) des Nullverlustes wird durch die Energieauflösung des Spektrometers und durch die Energiebreite des einfallenden Elektronenstrahls bestimmt. Sie ist ein Maß für die Energieauflösung im Experiment.

Der Niederverlustbereich beinhaltet die inelastische Streuung der einfallenden Strahlelektronen mit Valenzelektronen und umfaßt sowohl Interbandübergänge als auch die Anregung von Oberflächen- und Volumenplasmonen. Bei den Plasmonen handelt es sich um kollektive Eigenschwingungen des Elektronengases des Festkörpers. Die Plasmonenenergie ist abhängig von der Elektronendichte der quasifreien Elektronen und liegt im Bereich von ca. 10 bis 25 eV [80].

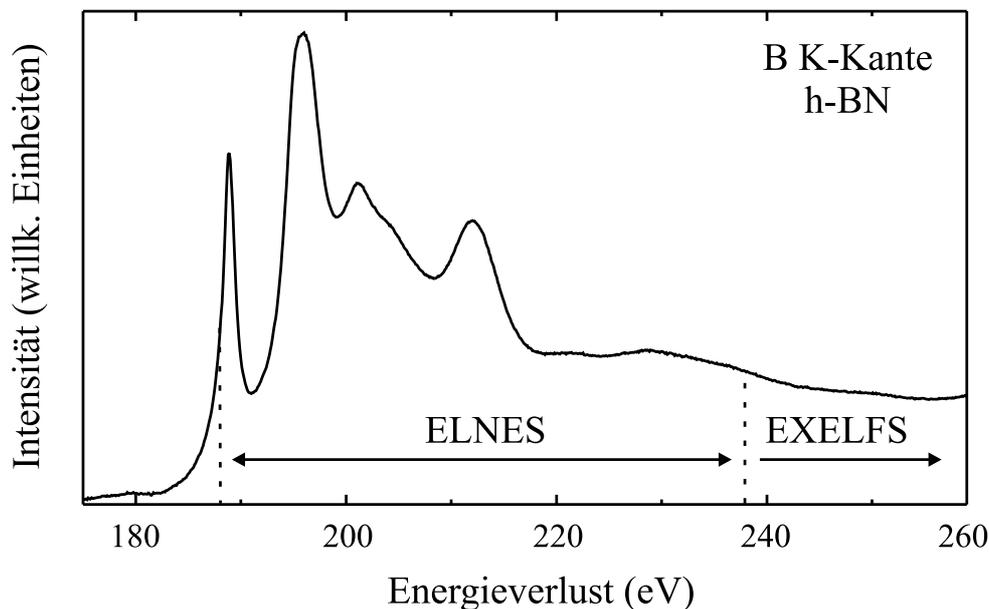
Der im Rahmen dieser Arbeit untersuchte Teil des EELS ist der Bereich oberhalb von 50 eV, in dem die Intensität mit zunehmenden Energieverlust aufgrund des abnehmenden inelastischen Wirkungsquerschnittes abfällt. In diesem Untergrundsignal sind Beiträge aus Vielfachstreu Prozessen, von Ausläufern der Plasmonenanregung sowie von der Valenzelektronenanregung, enthalten. Dem Untergrundsignal sind wiederum die elementspezifischen Ionisationskanten überlagert, welche durch Übergänge von Innerschalenelektronen in die unbesetzten Zustände oberhalb des Fermi-niveaus erzeugt werden. Bei diesem Prozeß verliert das transmittierte Elektron mindestens einen charakteristischen Energiebetrag  $\Delta E$  entsprechend der Bindungsenergie der Innerschalenelektronen, so daß aus der Lage der auftretenden Ionisationskanten im Spektrum die chemische Zusammensetzung bestimmt werden kann. Da die Elektronen aus den inneren Schalen bis ins Kontinuum angeregt werden können, ergibt sich im EELS mit zunehmenden Energieverlust ein abfallendes Kantenprofil. Jede Ionisationskante ist mit einer charakteristischen Feinstruktur verknüpft, die sich bis zu einigen hundert eV hinter dem Kantenbeginn<sup>1</sup> erstreckt. Diese Oszillationen auf der Ionisationskante werden in dem folgenden Abschnitt ausführlich theoretisch behandelt.

### 3.3 Theorie der Feinstrukturen

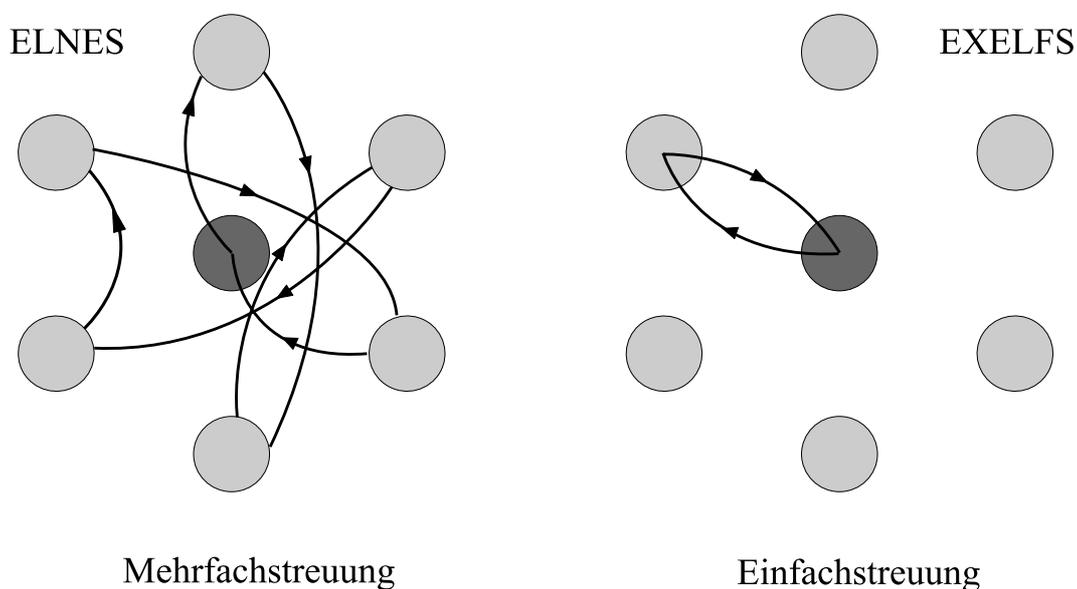
Wie bereits erwähnt werden die Details in den Elektronenenergieverlustspektren oberhalb der jeweiligen Ionisationsenergie als Feinstruktur beschrieben. Per Definition bezeichnet man die Oszillationen, die bis zu 50 eV hinter die Kantenenergie reichen als kantennahe Feinstruktur (ELNES) und die darüber hinausgehende Struktur als ausgedehnte oder kantenferne Feinstruktur (EXELFS) (siehe Abbildung 3.2). Die Abbildung 3.3 zeigt schematisch in halbklassischer Anschauung den Ursprung von ELNES und EXELFS.

---

<sup>1</sup>Als Kantenbeginn wird im nachfolgenden stets der Energieverlust bezeichnet, bei dem die Intensität die Hälfte der Intensität des ersten Maximums beträgt.



**Abbildung 3.2:** Schematische Einteilung der Feinstrukturen am Beispiel der B K-Kante von h-BN in die kantennahe Feinstruktur (ELNES) und die kantenferne Feinstruktur (EXELFS).



**Abbildung 3.3:** Schematische Darstellung der Streuprozesse bei ELNES und EXELFS. Die Pfeile symbolisieren mögliche Streupfade, innerhalb welcher die emittierte Kugelwelle elastisch an den umgebenden Nachbaratomen der ersten Koordinationsschale gestreut wird.

Bei der ELNES wird durch die Überschußenergie oberhalb der Ionisierungsenergie die Welle eines Photoelektrons ausgehend vom ionisierten Atom (dunkel) erzeugt, die nach elastischer Streuung an den Nachbaratomen (hell) zum Ausgangsort zurückkehrt und mit sich selbst interferiert. Die kantenfernen Strukturen können, im Gegensatz zu den kantennahen Feinstrukturen, näherungsweise als Einfachstreuung beschrieben werden, da für höhere Energien der Betrag der Streuamplitude stark abnimmt und deshalb Mehrfachstreuungsprozesse vernachlässigbar sind. ELNES und EXELFS sind das elektronenmikroskopische Analogon zu den aus der Röntgenabsorptionsspektroskopie (XAS) bekannten Analysetechniken XANES und EXAFS [1].

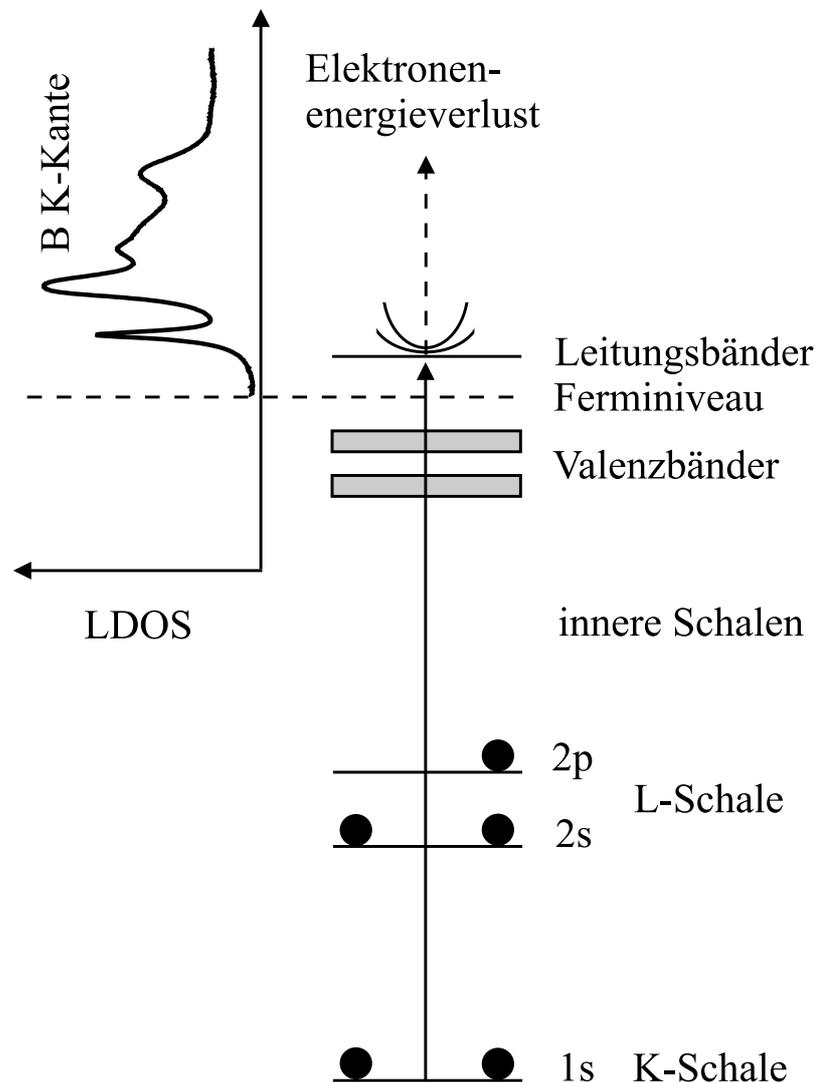
### 3.3.1 Kantennahe Feinstrukturen

Die Wahrscheinlichkeit, daß Elektronen aus einer inneren Schale in unbesetzte Zustände oberhalb des Fermi-niveaus angeregt werden, wird durch die Übergangswahrscheinlichkeit  $W(E)$  beschrieben. Nach Fermis „Goldener Regel“ läßt sich  $W(E)$  als Produkt aus dem Betragsquadrat des atomaren Übergangsmatrixelementes  $M(E)$  und der unbesetzten Zustandsdichte (DOS)  $N(E)$  schreiben [1, 81]

$$W(E) \sim |M(E)|^2 N(E) . \quad (3.1)$$

Das atomare Übergangsmatrixelement  $M(E)$  wird dabei aus der Anfangs- und Endzustandswellenfunktion gebildet. Bei ersterer handelt es sich näherungsweise um eine atomare Wellenfunktion ( $1s$  für K-Schalenanregung), da sich die Zustände der inneren Schalen im Festkörper nur geringfügig von denen des freien Atoms unterscheiden. Für den Endzustand muß man hingegen, im Fall von kristallinen Materialien, Blochwellenfunktionen verwenden, die sich als Lösungen der Schrödinger Gleichung für das ionisierte Atom in dem umgebenden gitterperiodischen Potential ergeben. Sorgt man im Experiment für kleine Streuwinkel, so daß die Impulsänderung der detektierten Elektronen klein ist, gilt näherungsweise die Dipolauswahlregel [82, 83]. Sie besagt, daß nur Übergänge mit einer Änderung der Drehimpulsquantenzahl  $l$  von  $\Delta l = \pm 1$  erlaubt sind. Dies ermöglicht für  $1s$ -Anfangszustände nur Übergänge in Endzustände mit p-Symmetrie. Unter dieser Voraussetzung beschreibt  $N(E)$  die symmetrieprojierte Zustandsdichte (pDOS) [84]. Da es sich bei den Zuständen der inneren Schalen außerdem um stark lokalisierte Zustände handelt, muß für  $N(E)$  die lokale Zustandsdichte, d.h. die DOS für eine bestimmte Atomsorte

und für einen bestimmten Gitterplatz verwendet werden [85]. Die ELNES entspricht daher der lokalen drehimpulsprojizierten Zustandsdichte der unbesetzten Zustände (LDOS), die charakteristisch für die elektronische Struktur des Festkörpers ist.



**Abbildung 3.4:** Energieniveauschema zur Veranschaulichung der ELNES für die Anregung eines Bor( $1s$ )-Elektrons in die unbesetzten Zustände des Leitungsbandes am Beispiel von h-BN.

In Abbildung 3.4 ist schematisch der Zusammenhang zwischen der Anregung eines Bor( $1s$ )-Elektrons in die unbesetzten Zustände des Leitungsbandes und der ELNES dargestellt. Die Zustände der inneren Schalen im Kristall entsprechen näherungsweise denen eines freien Atoms und sind daher als diskrete Energieniveaus eingezeichnet. In gewissen Grenzen können sich ihre Energieniveaus um einige eV verschieben, da der genaue Wert für die Bindungsenergie des angeregten Elektrons von der lokalen Umgebung bzw. von den Bindungsverhältnissen des Atoms abhängig ist. Diese Verschiebung wird als „chemical shift“ bezeichnet und wird in den verschiedenen spektroskopischen Methoden (XAS, XPS, EELS) als Informationsquelle für die Anordnung der nächsten Nachbaratome in der Umgebung des betrachteten Atoms verwendet.

Die ELNES liefert also Informationen über die Bindung und die elektronische Struktur des Festkörpers. Des weiteren hängt sie von der lokalen atomaren Koordination sowie von der Ordnungszahl der Nachbaratome ab. Unterschiedliche Oxidationszustände lassen sich entweder aus dem „chemical shift“ oder aber durch den Vergleich der ELNES mit Referenzspektren bestimmen. In diesem Zusammenhang ist besonders bei mehrelementigen Materialien der Begriff „fingerprint“ eingeführt worden. Unter einem „fingerprint“ versteht man, daß die Form der Ionisationskante eindeutig von den unmittelbaren Nachbaratomen (der sogenannten ersten Koordination) geprägt wird, und zwar weitestgehend unabhängig von den weiteren Koordinationsschalen im Kristall [86]. Ein Vergleich des „fingerprints“ mit dem EELS von Standardverbindungen ermöglicht eindeutige Aussagen über die Koordination von einzelnen Elementen in komplexen Systemen [7, 87–90].

Unterschiedliche Simulationsverfahren, wie Bandstrukturrechnungen, Molekülorbitalrechnungen oder Clusterberechnungen, befassen sich mit der Simulation von Referenzspektren. In der vorliegenden Arbeit werden die auf einem Mehrfachstreuansatz basierenden Clusterberechnungen zur Simulation der ELNES der jeweiligen B–C–N-Phasen eingesetzt. Diese werden in Kapitel 4 ausführlich vorgestellt.

### 3.3.2 Kantenferne Feinstrukturen

Obwohl die Amplituden der Ionisationskantenfeinstruktur mit wachsendem Energieverlust abnehmen, machen sich die Intensitätssoszillationen oft bis zu einigen hundert eV nach dem Kantenbeginn bemerkbar. Diese Feinstrukturen werden jedoch häufig durch nachfolgende Kanten überlagert und bleiben dadurch verborgen. Die durch inelastische Streuung in unbesetzte Zustände oberhalb des Fermi-niveaus angeregten Innerschalenelektronen lassen sich anschaulich als Kugelwellen mit der Wellenlänge  $\lambda$

$$\lambda = 2\pi \hbar [2m (E - E_k)]^{1/2} . \quad (3.2)$$

beschreiben. Dabei ist  $E$  der Energieübertrag des einfallenden Elektrons,  $E_k$  die Bindungsenergie,  $\hbar$  das Plancksche Wirkungsquantum und  $m$  die Elektronenmasse. Die ausgesandte Kugelwelle wird an den umgebenden Nachbaratomen elastisch gestreut und interferiert am Ort des angeregten Atoms mit der ursprünglichen Elektronenwelle (siehe Abbildung 3.3). So ergeben sich konstruktive und destruktive Interferenzen, die zu den beobachteten Intensitätssoszillationen führen. Aufgrund der geringen mittleren freien Weglänge (MFP) für Elektronen mit einer Energie von ca. 100 keV sind Mehrfachstreuverluste vernachlässigbar [1, 91]. Die Einfachstreutheorie ist demnach zur Beschreibung des EXELFS-Bereiches völlig ausreichend.

Die EXELFS-Modulationen können analysiert werden, um die radiale Verteilungsfunktion (RDF) bzw. um die inneratomaren Abstände zu bestimmen. Unter günstigen Umständen lassen sich auch Erkenntnisse über Koordinationszahlen, Bindungswinkel und den Grad der atomaren Unordnung erhalten. Diese Erkenntnisse sind besonders wertvoll bei amorphen Materialien, die sich aus mehreren Elementen zusammensetzen. Die Bestimmung der RDF erfolgt mittels einer Fourier-Transformation (FT), welche die inneratomaren Abstände durch die Peakpositionen in der Transformierten liefert. Hierzu sind in der Literatur eine Reihe von detaillierten Arbeiten zu finden [92–96].

## 3.4 Rastertransmissionselektronenmikroskop

Die Registrierung der Elektronenenergieverlustspektren erfolgte im Rahmen dieser Arbeit am Max-Planck-Institut für Metallforschung in Stuttgart. Dort stand mit dem dedizierten

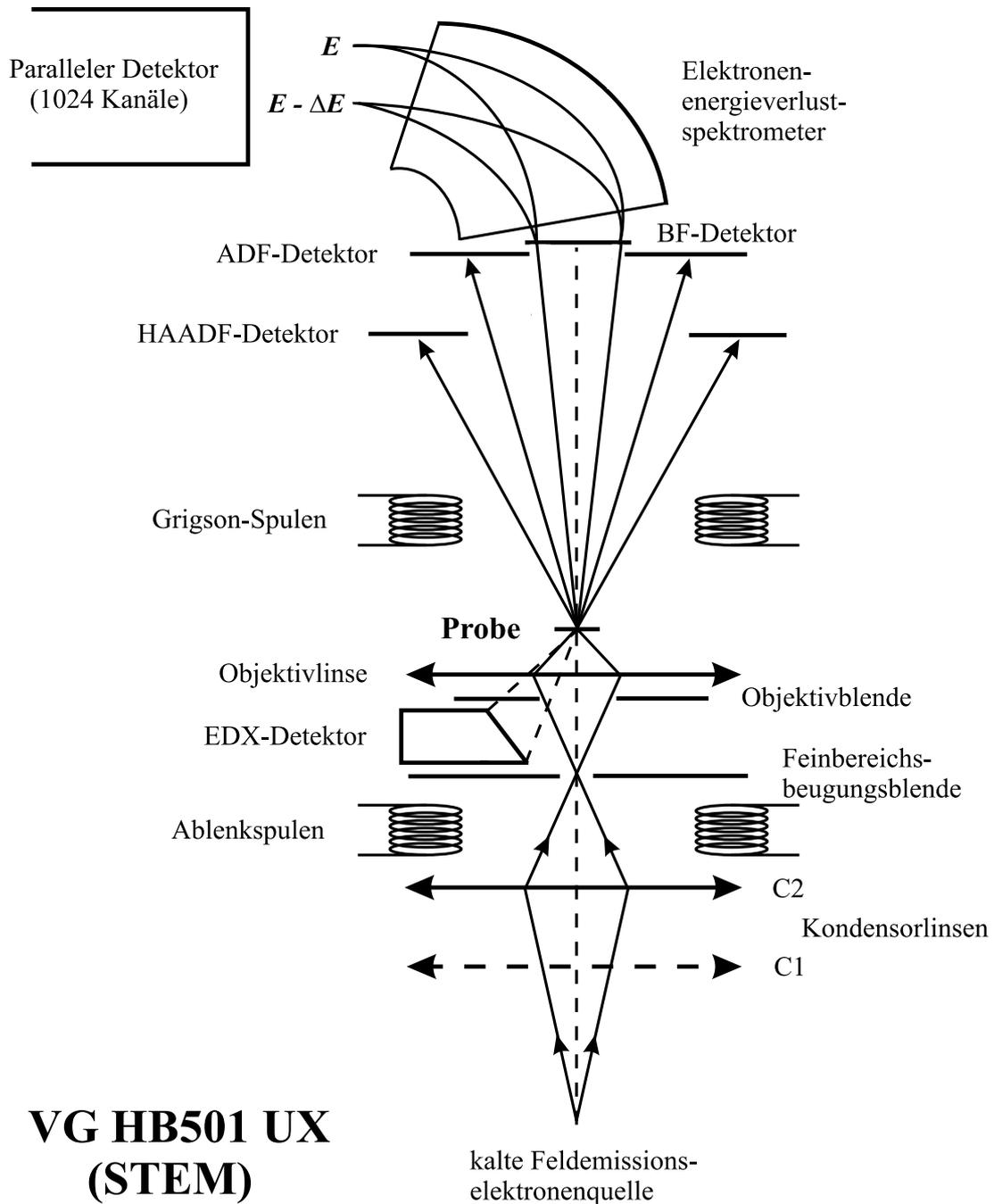
Rastertransmissionselektronenmikroskop (STEM) vom Typ VG HB501 UX ein Mikroskop zur Verfügung, welches mit einem parallelen Elektronenenergieverlustspektrometer [97, 98] (PEELS 666) der Firma Gatan ausgestattet ist und sich aufgrund der erreichbaren lateralen Ortsauflösung (typischerweise  $< 1\text{nm}$ ) speziell für analytische Untersuchungen eignet. Als Strahlerzeuger dient eine kalte Feldemissionsquelle (FEG), die nur im Ultrahochvakuum (UHV) betrieben werden kann. Das Mikroskop wird routinemäßig mit einer Beschleunigungsspannung von 100 kV betrieben.

In Abbildung 3.5 ist der Aufbau des verwendeten STEMs und der Strahlengang schematisch dargestellt. Das STEM unterscheidet sich von einem konventionellen Transmissionselektronenmikroskop (CTEM) durch drei wesentliche Merkmale:

- Strahlerzeuger ist tiefster Punkt
- serielle Bildentstehung
- Objektivlinse befindet sich vor der Probe

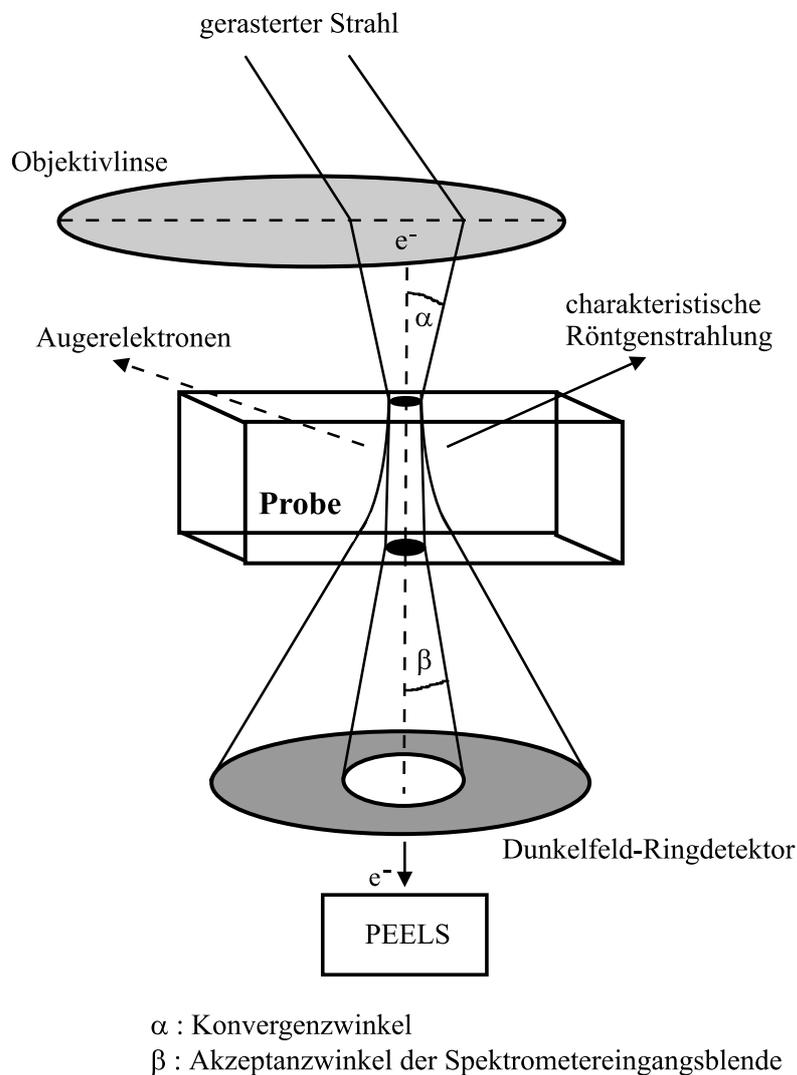
Bei der Bildentstehung wird der fokussierte Elektronenstrahl mit Hilfe von Ablenkspulen seriell über die Probe gerastert. Das Signal wird entweder mit einem Hellfelddetektor (BF), der nur die Intensität der durchgehenden Primärstrahlen mißt, oder mit einem der beiden Dunkelfeld-Ringdetektoren (ADF bzw. HAADF) synchron mit den Rasterpositionen des Elektronenstrahls ausgelesen und letztendlich als Bild dargestellt (Abbildung 3.6). Die Registrierung von Elektronenenergieverlustspektren mit hoher lateraler Auflösung läßt sich nur mit einem stationären Strahl erreichen, wobei die erreichbare Auflösung durch den Strahldurchmesser bestimmt wird. Dieser ist wiederum abhängig von den Linsenfehlern der Objektivlinse, dem von der Objektivblende definierten Konvergenzwinkel des einfallenden Strahls und der Kohärenz des Strahlerzeugers [1].

Obwohl grundlegende Unterschiede in der Anwendung und der Bedienung zwischen einem CTEM und einem STEM bestehen sind sie elektronenoptisch eng miteinander verknüpft. Aufgrund des Reziprozitätstheorems [99] sind die optischen Wege umkehrbar, so daß sich durch die Vertauschung von Strahlerzeuger und Detektor der Strahlengang eines CTEMs sich in den eines STEMs umwandeln läßt. Insofern kann für beide Mikroskoptypen die gleiche Abbildungstheorie verwendet werden.



### VG HB501 UX (STEM)

**Abbildung 3.5:** Schematischer Aufbau und Strahlengang in einem dedizierten STEM vom Typ VG HB501 UX (Vacuum Generators). Im Standardbetrieb werden nur die Objektiv- und die Kondensorlinse C2 angeregt. Durch die zusätzliche Anregung der Kondensorlinie C1 läßt sich der Strahlstrom auf der Probe erhöhen.



**Abbildung 3.6:** Schematische Darstellung der Spektroskopie mit hoher lateraler Auflösung in einem dedizierten STEM. Der parallele Elektronenstrahl wird durch die Objektivlinse mit einem Durchmesser kleiner als 1 nm auf der Probe gebündelt. Aufgrund von Streuprozessen wird der Strahl beim Durchgang durch die Probe mit zunehmender Probendicke verbreitert. Die Aufzeichnung der charakteristischen Energieverluste, hervorgerufen durch die inelastische Streuung der Elektronen, erfolgt schließlich in einem axial angeordneten PEELS. Als Nebenprodukt des Ionisationsprozesses werden elementcharakteristische Röntgenstrahlen und Augerelektronen freigesetzt, wovon erstere mit dem EDX-Detektor gemessen werden können.

# Kapitel 4

## Theoretische Berechnung der ELNES

Wie bereits in den Ausführungen im Kapitel 3 kurz erwähnt, bieten sowohl Bandstrukturechnungen im Fourierraum als auch Molekülorbitalrechnungen die Möglichkeit die kantennahen Feinstrukturen in Elektronenenergieverlustspektren zu simulieren. Eine weitere Methode, welche die Grundlage dieser Arbeit bildet, ist die Berechnung der ELNES im Realraum unter Berücksichtigung der Mehrfachstreuung (MS) in einem Cluster. Diese MS-Rechnungen werden nachfolgend ausführlich beschrieben und die einzelnen Schritte zur erfolgreichen Handhabung dieser flexiblen Technik vorgestellt. Einen umfassenden Überblick über die drei genannten Techniken liefern die Arbeiten von Brydson [100], Zeller [101], Vvedensky [102] und Rez et al. [103].

### 4.1 Mehrfachstreutheorie

Der Formalismus der MS-Theorie entspricht für den Grenzfall unendlich großer Cluster einer Korringa-Kohn-Rostocker (KKR) Bandtheorie [104, 105]. Ausgangspunkt für die Berechnungen der ELNES ist die Ein-Elektronen-Theorie [100] bzw. die „Goldene Regel“ von Fermi (siehe Gleichung 3.1), in welcher die beobachtete kantennahe Struktur der LDOS der unbesetzten Zustände oberhalb des Ferminiveaus entspricht. In der Streutheorie wird die Zustandsdichte  $N(E)$  aus Gleichung 3.1 durch den Imaginärteil der Streumatrix  $T(E)$  ausgedrückt [2, 106] und man erhält für die Übergangswahrscheinlichkeit  $W(E)$

$$W(E) \sim |M(E)|^2 \text{Im } T(E) . \quad (4.1)$$

Die Streumatrix beinhaltet die Summe aller möglichen Streupfade, die am Ort des angeregten Zentralatoms beginnen und enden [2]. ELNES-Studien an Rutil und Anatase durch Brydson et al. [107] zeigen allerdings, daß auch Viel-Elektronen-Effekte zur Interpretation der resultierenden ELNES herangezogen werden müssen und daß die Ein-Elektronen-Theorie nur eine Näherung darstellt.

Die MS-Rechnungen basieren auf der Interferenz zwischen der vom angeregten Atom ausgehenden Kugelwelle mit den an den Nachbaratomen zurückgestreuten Wellen. Die Kugelwelle wird hierbei elastisch an dem Potential der umgebenden Nachbaratomen gestreut, wobei jedes einzelne Streueignis zu einer energieabhängigen Phasenverschiebung der Kugelwelle führt. Innerhalb der verschiedenen möglichen Streupfade erfährt die Kugelwelle unterschiedliche Phasenverschiebungen. Sind ausgehende und reflektierte Welle in Phase, so liegt konstruktive Interferenz vor und es ergibt sich eine erhöhte Zustandsdichte im Kontinuum der unbesetzten Zustände, was durch ein Maximum in der ELNES ersichtlich wird. Bei einer Phasenverschiebung von  $\pi$  tritt hingegen destruktive Interferenz auf und die ELNES zeigt bei dieser Energie ein Minimum. Diese Intensitätssoszillationen sind der Grundkantenform überlagert und präsentieren einen Auszug der DOS oberhalb des Fermi-niveaus (siehe Kapitel 3.3). Eine entscheidende Rolle bei der Entstehung der ELNES spielt die inelastische mittlere freie Weglänge (MFP), da sie den Abstand zwischen dem Zentralatom und den umgebenden Nachbaratomen bestimmt, innerhalb welchen die gestreute und die ausgehende Welle kohärent und folglich interferenzfähig bleiben. Die inelastische MFP ist relativ groß [108], da die angeregten Elektronen im kantennahen Energiebereich nur durch die mögliche Anregung von Plasmonen und Phononen einen Teil ihrer kinetischen Energie verlieren können. Demzufolge liefert die ELNES nicht nur Informationen über die unmittelbare Umgebung um das Zentralatom, sondern auch über die lokale Anordnung und Art der Atome in mittlerer Reichweite.

## 4.2 Durchführung der Simulation

Für die Simulationsrechnungen der kantennahen Feinstrukturen mit Hilfe der Mehrfachstreuungstheorie wurde das Fortranprogramm XANES4 verwendet, bei dem es sich um eine modifizierte Version der ursprünglich von Durham et al. [2] und Vvedensky et al. [3] entwickelten Programme DLXANES und ICXANES handelt. Deren primäres Anwendungsgebiet in der Berechnung der kantennahen Feinstrukturen in Röntgenabsorptionsspektren

(XANES) liegt. Im Fall von kleinen Impulsüberträgen ist die Beschreibung der Röntgenabsorption jedoch vollkommen analog zur Elektronenenergieverlustspektroskopie [100].

Zur Veranschaulichung des Simulationsvorgangs mit dem Programm XANES4 sind die erforderlichen Einzelschritte in der Abbildung 4.1 in einem Flußdiagramm dargestellt. Die wichtigsten Schritte von den atomaren Daten bis zur resultierenden Übergangswahrscheinlichkeit  $W(E)$  werden nachfolgend ausführlich vorgestellt. Weitere Einzelheiten zur Bedienung des Programms XANES4 sind dem Skript von Redlich [109] zu entnehmen.

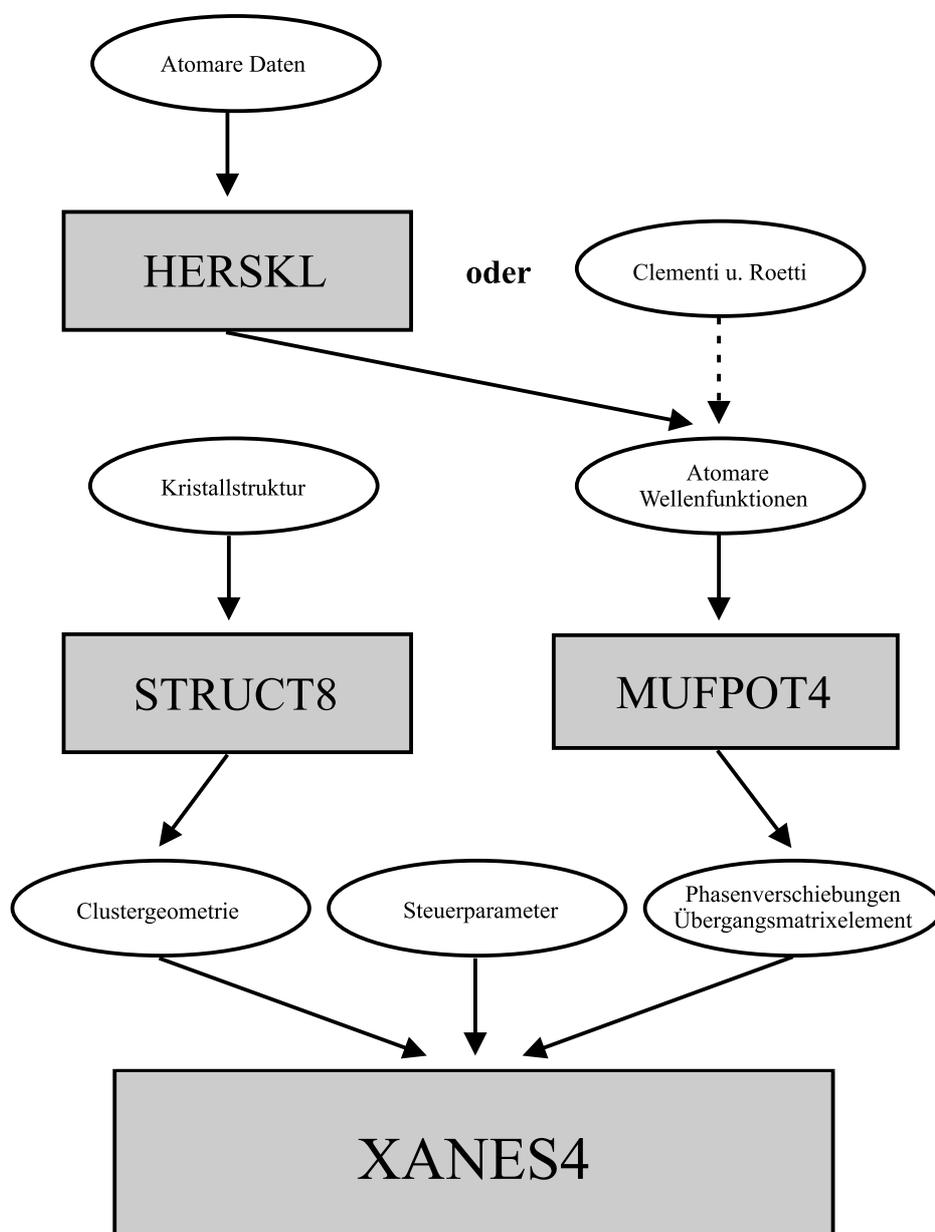


Abbildung 4.1: Flußdiagramm für die MS-Rechnungen mit XANES4.

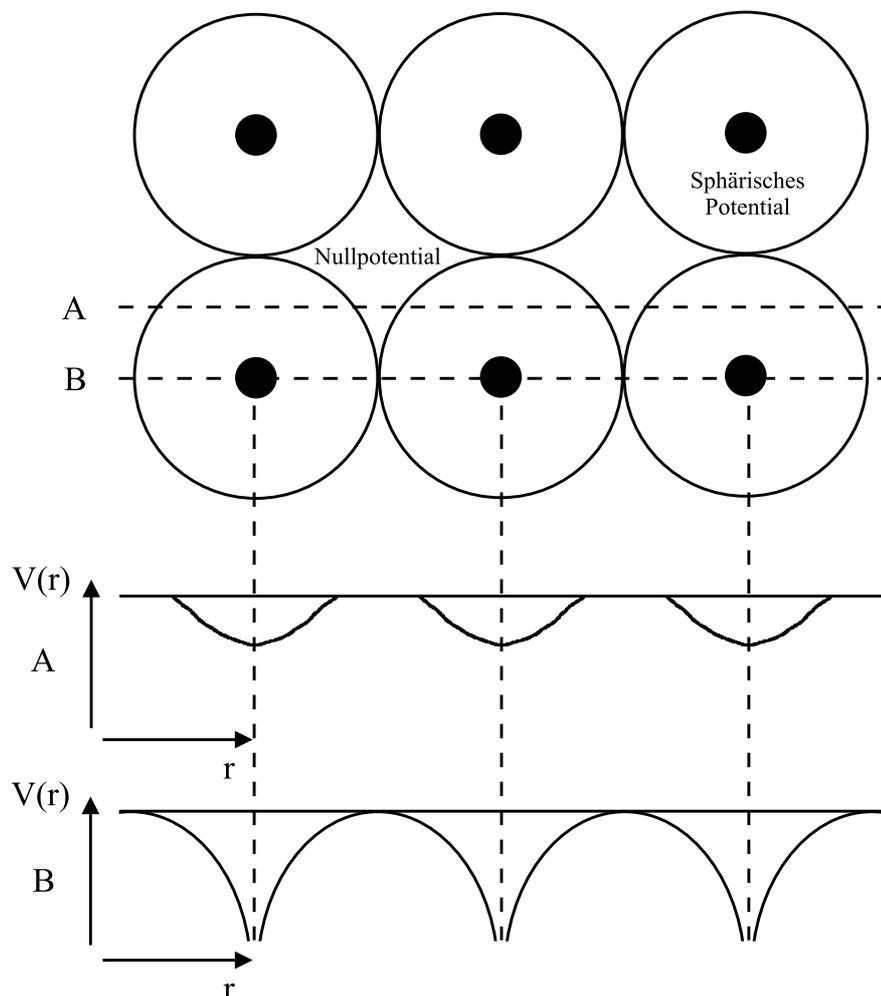
### 4.2.1 Atomare Wellenfunktionen

Zunächst werden die atomaren Wellenfunktionen für die Beschreibung des Kristallpotentials bestimmt. Diese können entweder direkt den Tabellen von Clementi und Roetti [110] entnommen oder mit dem Programm HERSKL nach dem Verfahren von Herman und Skillman [111] selbstkonsistent berechnet werden. In dieser Arbeit wurden ausschließlich SCF- $X_\alpha$  Wellenfunktionen [112, 113] verwendet, die nach letzterem Verfahren berechnet wurden. Die benötigten Eingabedaten für das HERSKL enthalten neben den Haupt- und Drehimpulsquantenzahlen auch die Anzahl der in den einzelnen Orbitalen vorhandenen Elektronen. Als Startwerte für die Orbitalenergien dienen die Bindungsenergien aus den bekannten Tabellenwerken der Röntgenabsorptionsspektroskopie [114–116].

### 4.2.2 Phasenverschiebungen

Zur Beschreibung der Streueigenschaften der verschiedenen Atome innerhalb des Clusters werden Phasenverschiebungen  $\delta_l$  verwendet, die für die einzelnen nach den Drehimpulsquantenzahlen  $l$  entwickelten Partialwellen angegeben werden. Die Berechnung der Phasenverschiebungen erfolgt durch numerische Integration der Schrödingergleichung über das gesamte Kristallpotential mit dem Programm MUFPO4. Das Kristallpotential  $V(r)$  wird auf der Basis einer Muffin-Tin-Näherung gebildet [117], wie in Abbildung 4.2 veranschaulicht ist. In der Muffin-Tin-Näherung sind die einzelnen Atome innerhalb eines genau definierten Radius, dem Muffin-Tin-Radius, von einem sphärischen Potential umgeben. Außerhalb dieses Radius nimmt das Potential einen konstanten Wert an, welcher in den Rechnungen (üblicherweise) gleich Null gesetzt wird. Die Muffin-Tin-Radien werden dabei so gewählt, daß die Muffin-Tin-Kugeln sich beinahe berühren und der Potentialsprung am Rande der Kugeln minimal ist.

Die Muffin-Tin-Potentiale werden nach der Methode von Mattheiss [118, 119] nicht-selbstkonsistent ermittelt [117]. Dazu werden zunächst die Ladungsdichten für neutrale Atome mit den zuvor bestimmten SCF- $X_\alpha$  Wellenfunktionen berechnet. Die Ladungsdichten der neutralen Atome werden entsprechend der Gitterstruktur des untersuchten Kristalls angeordnet und anschließend wird über eine sphärische Mittelung die Ladungsdichteverteilung  $\rho(r)$  bestimmt. Hieraus ergibt sich dann über die Poissonsgleichung der zu bestimmende Coulombanteil des Potentials. Das Austausch-Korrelationspotential  $V_{XC}$



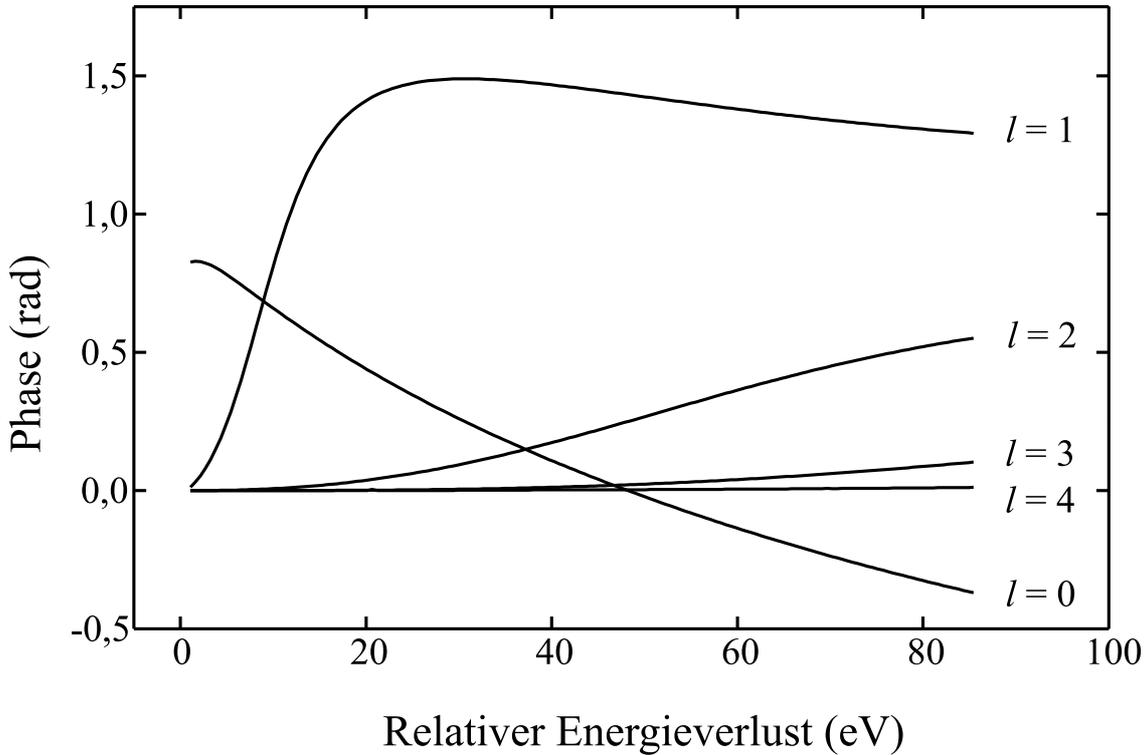
**Abbildung 4.2:** Schematische Darstellung des Kristallpotentials in der Muffin-Tin-Näherung.

wird in Anlehnung an die lokale Dichtenäherung durch einen  $X_\alpha$ -Term [112] beschrieben

$$V_{XC} \approx \alpha \int \rho(r)^{4/3} d^3r, \quad (4.2)$$

mit  $\alpha$  als statistischen Austauschparameter [120].

Im allgemeinen ist es ausreichend, die Phasenverschiebungen bis zu  $l_{max} = 3$  (d.h. s- bis f-Symmetrie) zu berechnen, da für B-, C- und N-Partialwellen höherer Ordnung keine von Null abweichenden Werte innerhalb des kantennahen Energieverlustbereiches zu erwarten sind. Die Gültigkeit dieser Aussage läßt sich am Beispiel der Phasenverschiebungen von Bor in h-BN belegen (Abbildung 4.3).



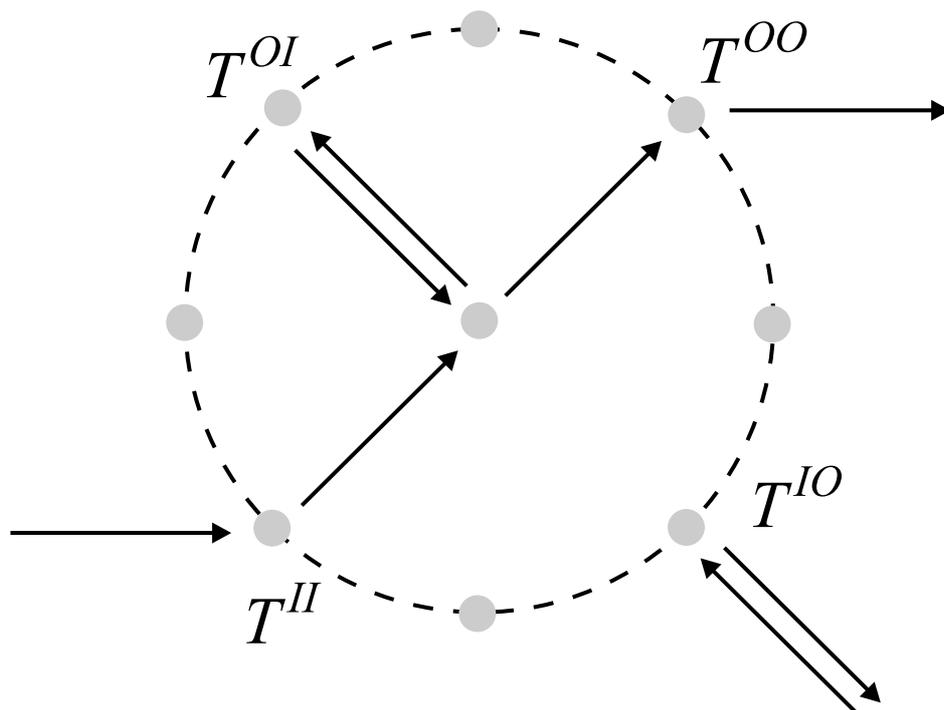
**Abbildung 4.3:** Phasenverschiebungen für Bor als Zentralatom in h-BN in Abhängigkeit vom Energieverlust für Drehimpulsquantenzahlen bis  $l = 4$ .

### 4.2.3 Übergangsmatrixelement

Neben der Streumatrix werden zur Berechnung der ELNES auch die Übergangsmatrixelemente (vgl. Gleichung 4.1) bzw. die Dipolübergangsmatrixelemente benötigt, da bei den MS-Rechnungen von der Dipolnäherung ausgegangen wird. Das atomare Übergangsmatrixelement  $M(E)$  beschreibt die Kopplung zwischen dem Anfangs- und Endzustand und wird, wie zuvor die Phasenverschiebungen, mit dem Programm MUF POT4 berechnet. Dem Anfangszustand ist eine atomare Wellenfunktion zugeordnet, während der Endzustand eine Lösung der Schrödingergleichung im Kristallpotential darstellt. Das Kristallpotential wird erneut durch eine Muffin-Tin-Näherung beschrieben (Abbildung 4.2). Aufgrund der starken Lokalisation des Anfangszustandes am Ort des Zentralatoms, kann für den Endzustand nur die Wellenfunktion in diesem Bereich berücksichtigt werden. Folglich ist der Endzustand eine Lösung der Schrödingergleichung, in der nur das Muffin-Tin-Potential am Ort des Zentralatoms enthalten ist. Mit Hilfe der Endzustände erfolgt die Berechnung der Übergangsmatrixelemente, die als Funktion der Energie tabelliert werden.

#### 4.2.4 Cluster

Die Berechnung der Streumatrix  $T(E)$  mit Hilfe der zuvor bestimmten Phasenverschiebungen erfolgt nach der Methode von Durham et al. [2] sukzessive. Zunächst wird der Cluster in Koordinationsschalen eingeteilt, in deren Ursprung sich das Zentralatom befindet. Dann wird schrittweise die Mehrfachstreuung innerhalb einer Schale („intrashell scattering“) und zwischen den einzelnen Schalen („intershell scattering“) berechnet, wobei alle möglichen Streupfade berücksichtigt werden. Die Einzelstreuereignisse werden anschließend für den gesamten Cluster kombiniert. Für jede Koordinationsschale existieren vier Streumatrizen, die jeweils die vom Zentralatom auslaufende Kugelwelle in Reflexion  $T^{OI}$  und Transmission  $T^{OO}$ , sowie die von außen in das Zentrum einfallende Welle in Reflexion  $T^{IO}$  und Transmission  $T^{II}$  beschreiben<sup>1</sup>. Die Konstruktion der Streumatrizen ist in Abbildung 4.4 schematisch dargestellt.



**Abbildung 4.4:** Konstruktion der vier Streumatrizen ( $T^{OI}$ ,  $T^{OO}$ ,  $T^{IO}$  und  $T^{II}$ ) für eine Koordinationsschale. Die Pfeile symbolisieren jeweils die ein- und auslaufenden Wellen in Transmission und Reflexion.

<sup>1</sup>Die Indizierung der Streumatrizen bedeutet I für „Incoming“ und O für „Outgoing“.

Für die Einteilung der Atome innerhalb des Clusters in Koordinationsschalen wurde das Programm STRUCT8 von Redlich [121] verwendet. Dieses Programm berechnet aus den Daten der jeweiligen Kristallstruktur die Abstände der einzelnen Atome zum Zentralatom und sortiert die Atome ihren Abständen entsprechend aufsteigend in Schalen.

### 4.3 Simulationsbedingungen

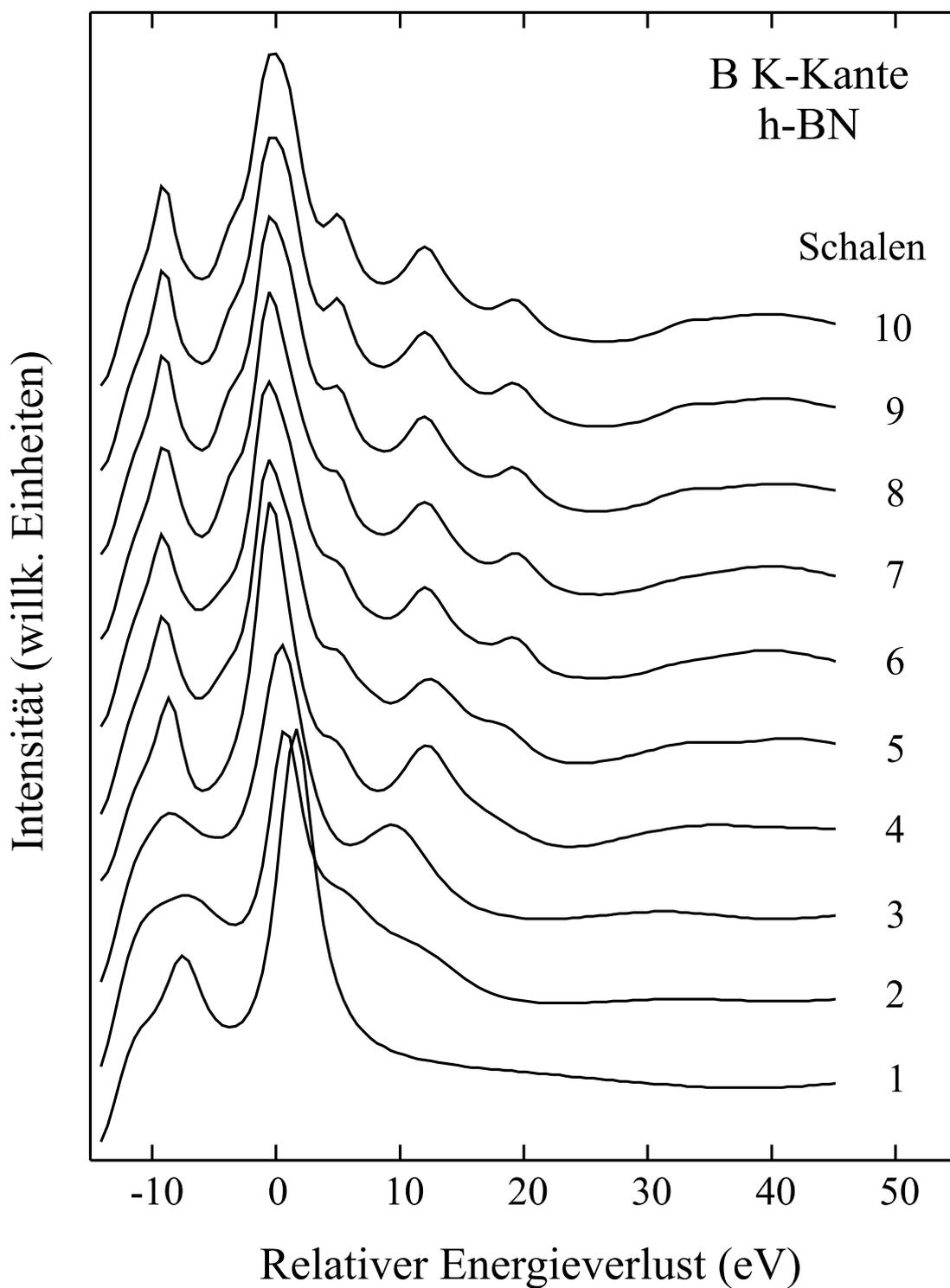
Ein wesentlicher Vorteil der MS-Rechnungen gegenüber anderen Methoden begründet sich darin, daß die Eingabeparameter auf einfache Art und Weise zu variieren sind. Dies kann sowohl zur Interpretation der simulierten Spektren [122] als auch zur Anpassung dieser an das Experiment ausgenutzt werden. Letzteres ist von entscheidender Bedeutung, wenn, wie in Kapitel 5, die simulierten mit den experimentellen Spektren verglichen werden. Durch eine geeignete Anpassung an die experimentellen Daten lassen sich nicht nur qualitative sondern in gewissen Grenzen auch quantitative Aussagen gewinnen. Die Variationsmöglichkeiten bei den Eingabeparametern werden anschließend kurz erwähnt.

Durch Hinzufügen eines negativen imaginären Potentials  $SE$  („self energy“) zu dem eigentlichen Streupotential kann die mittlere freie Weglänge der Streuwelle bzw. die natürliche Linienbreite und damit die mittlere Lebensdauer der angeregten Zustände berücksichtigt werden [123]. Dies führt zu einer Dämpfung der Streuamplitude und letztendlich zu einer energetischen Verbreiterung des Spektrums, da ein direkter Zusammenhang zwischen der Phase der Streuwelle und dem Streupotential besteht [124]. Der  $SE$ -Parameter wird im allgemeinen verwendet, um die experimentelle Energieverbreiterung in der Simulation zu berücksichtigen [108, 125], welche durch die Halbwertsbreite (FWHM) des Nullverlustes definiert wird. Die effektive Energieauflösung an der Ionisationskante wird jedoch durch chromatische Aberrationen des Spektrometers reduziert. Eine Möglichkeit diesem Effekt entgegenzuwirken bieten nachträgliche Faltungen der simulierten Spektren mit normierten Lorentzkurven (siehe z.B. Ref. [126]). In der vorliegenden Arbeit wurden alle Simulationsrechnungen mit  $SE = -0,5$  eV durchgeführt, da das Hauptaugenmerk der Vergleichsstudie in Abschnitt 5.5 auf energetischen Verschiebungen der jeweiligen Peaks liegt, die völlig unabhängig von der experimentellen Energieverbreiterung sind. Die Problematik bei der Einbeziehung der experimentellen Bedingungen in die MS-Rechnungen wird in Abschnitt 5.6 ausführlich diskutiert, wobei speziell der Einfluß des  $SE$ -Parameters auf die ELNES untersucht wird.

In der Mehrfachstreuungstheorie wird der Anregungsprozeß durch eine Ein-Elektronen-Näherung [100] beschrieben, bei welcher sich das angeregte Elektron unabhängig von den anderen Elektronen frei im Festkörper bewegen kann. Die Erzeugung eines unbesetzten Zustands (Loch) in den tiefliegenden Niveaus kann allerdings dazu führen, daß die Elektronen aus den höherliegenden Energieniveaus relaxieren, um die entstehende positive Ladung abzuschirmen. Diese Relaxation kann wiederum die Zustandsdichte der unbesetzten Zustände beeinflussen und somit Veränderungen in der ELNES hervorrufen. Um diese sogenannten „core-hole“-Effekte zu berücksichtigen, werden Näherungen bei der Berechnung des atomaren Potentials verwendet. Speziell bei der Simulation der K-Ionisationskanten von leichten Elementen können sich erhebliche Veränderungen in der resultierenden ELNES ergeben [127]. Die besten Übereinstimmungen mit den experimentellen Spektren konnten im Rahmen dieser Arbeit mit der  $(Z+1)$ -Näherung erreicht werden, bei der das Potential des Zentralatoms mit der Ordnungszahl  $Z$  durch das Potential des Atoms mit der nächsthöherliegenden Ordnungszahl  $(Z+1)$  ersetzt wird. Die  $(Z+1)$ -Näherung, die üblicherweise auch in der KKR-Methode benutzt wird, begründet sich darin, daß das Loch wie eine zusätzliche Kernladung wirkt. Prinzipiell verursacht die  $(Z+1)$ -Näherung eine Verschiebung der Gesamtintensität im Spektrum zu niedrigeren Energien, so daß die Signale im Bereich des Kantenbeginns (etwa 0 bis 10 eV) geringere Halbwertsbreiten und größere Amplituden aufweisen [125, 128]. Diese und andere Näherungen, wie z.B. die  $Z^*$ - und  $(Z+1)^*$ -Näherungen, bei denen ein  $1s$ -Elektron des Zentralatoms in den niedrigsten unbesetzten Zustand gebracht wird, sind in früheren Arbeiten von Brydson et al. [127, 128] sowie von Martensson und Nilsson [129] detailliert beschrieben.

Ein weiterer Vorteil der MS-Rechnungen ist die Einteilung des Clusters in einzelne Koordinationsschalen. Dadurch besteht die Möglichkeit, den Einfluß von einzelnen Atomen und Streuwegen auf die kantennahe Feinstruktur zu untersuchen und charakteristische Merkmale zu identifizieren [100]. In Abbildung 4.5 ist die schalenweise Entwicklung der B K-ELNES von h-BN von der ersten bis zur zehnten Koordinationsschale dargestellt. Es wird deutlich, daß die ELNES ab der sechsten Schale konvergiert und höhere Schalen nur einen geringen Einfluß auf das Profil der Feinstruktur haben. Die grundlegende Form der ELNES wird schon in den ersten Koordinationsschalen ausgebildet, d.h. die nächsten Nachbaratome sind für die Entwicklung der kantennahen Feinstruktur maßgeblich verantwortlich. Bei den Schichtstrukturen Graphit und h-BN sind diese nächsten Nachbaratome sogenannte „in-plane“-Atome [125], die in einer Ebene mit dem Zentralatom lokalisiert sind. MS-Rechnungen bis zur zehnten Schale sind deshalb zur Beschreibung der ELNES

völlig ausreichend. Dies wurde sowohl durch die Simulationen innerhalb dieser Arbeit als auch in den Arbeiten von Lindner [84] und Guerlin [122] bestätigt.



**Abbildung 4.5:** Entwicklung der B K-ELNES von h-BN. Variiert wurde die Anzahl  $N$  der berücksichtigten Koordinationsschalen im Cluster.

# Kapitel 5

## ELNES von bekannten Phasen

Die Methode des „fingerprinting“ wird standardmäßig zur Identifizierung einzelner Phasen in komplexen Systemen [7] oder zur Analyse von Phasenumwandlungen bei kleinsten Teilchen im Nanobereich [130] eingesetzt. Hierzu werden üblicherweise experimentelle Spektren von Referenzproben aufgenommen, die zur Identifizierung von Materialien mit unbekannter Zusammensetzung verwendet werden. Im Fall der neuen, theoretisch vorhergesagten Phasen im B–C–N-System existieren keine experimentellen Referenzspektren, so daß man auf theoretische Ansätze zur Simulation der ELNES angewiesen ist. Zur Überprüfung der Zuverlässigkeit und der Genauigkeit des hier verwendeten Mehrfachstreuansatzes [2, 3] wird in diesem Kapitel ein Vergleich der simulierten mit den experimentellen kantennahen Feinstrukturen der K-Ionisationskanten von Graphit, Diamant, h-BN und c-BN durchgeführt. Des Weiteren werden charakteristische Merkmale in den Spektren der reinen Kohlenstoff- und Bornitridphasen aufgezeigt, die bei der Interpretation der kantennahen Feinstrukturen der hypothetischen B–C–N-Phasen in Kapitel 6 ein wichtiges Hilfsmittel darstellen. Anschließend werden in einer ausführlichen Diskussion die wesentlichen Erkenntnisse der ELNES-Untersuchungen analysiert und mögliche Fehlerquellen genannt.

Obwohl in der Vergangenheit verschiedene Arbeitsgruppen einzelne MS-Rechnungen für Graphit [102, 125, 131, 132], Diamant [131, 133–135], h-BN [132, 136] und c-BN [136] publiziert haben, ist dies die erste systematische Studie, die unter identischen Voraussetzungen alle o.g. Kohlenstoff- und Bornitridmodifikationen beinhaltet.

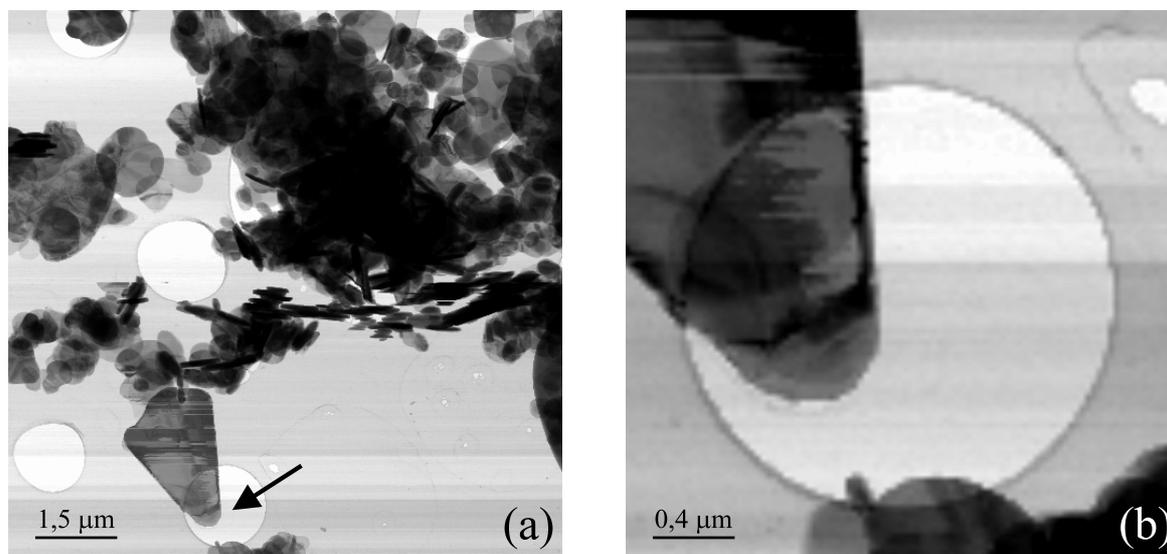
## 5.1 Definition der Untersuchungsbedingungen

### 5.1.1 Präparation der Referenzproben

Um qualitativ hochwertige Spektren zu erhalten müssen einige Anforderungen an den Zustand der jeweiligen Referenzprobe gestellt werden. Die Primärelektronen können beim Durchgang durch Materie nicht nur einen sondern mehrere inelastische Stoßprozesse erleiden. Hierdurch kommt es zu Mehrfachstreuverlusten, welche die Feinstrukturen der Ionisationskanten überlagern und mathematische Entfaltungen der Spektren notwendig machen. Um diesen negativen Effekt zu vermeiden, sollten die Proben möglichst dünn und von homogener Dicke sein, d.h. im Bereich der bestrahlten Fläche (ca. 1 nm) muß die Probe eine konstante Dicke aufweisen, deren Wert in der Größenordnung der einfachen mittleren freien Weglänge für einen inelastischen Stoß liegt. Außerdem sollten Kontaminationsschichten aus Kohlenwasserstoffen vermieden werden, weil diese erfahrungsgemäß meßtechnische Probleme verursachen. Die Kontaminationsschichten können entweder bei der Präparation auf die Probe gelangen oder sich aus dem Vakuum des Mikroskops auf der Probe niederschlagen. Bei der Spektroskopie mit einem STEM ist letzteres aufgrund der Verwendung von UHV nicht zu erwarten. Als letzte Anforderung an das Experiment sollten die Spektren nur an freitragenden Schichten registriert werden. Dies gewährleistet, daß der gemessene Energieverlust der Elektronen nur in dem Referenzmaterial und nicht zusätzlich noch in der Trägerfolie erfolgt. Aus diesem Grund wurden nur Probenstellen gewählt, die freitragend in den Löchern der Trägerfolie lagen. Ein typisches Beispiel für eine derartige Probenstelle ist in Abbildung 5.1 für h-BN dargestellt.

Die Referenzproben der bekannten Kohlenstoff- und Bornitridphasen wurden aus folgenden Materialien bzw. Werkstücken hergestellt:

- Graphitpulver (reinst.) der Fa. Merck
- Diamantpaste (0,25  $\mu$ ) der Fa. Wirtz Buehler
- h-BN vom Typ S2 der Fa. Elektroschmelzwerk Kempten
- Wendeschneidplatte der Fa. DeBeers aus c-BN



**Abbildung 5.1:** STEM-Hellfeldabbildung von h-BN-„flakes“ auf einer Kohlenstofflochfolie (a). Der Pfeil kennzeichnet die Spitze des „flakes“, der zur Registrierung der ELNES herangezogen wurde und dessen vergrößerter Ausschnitt in der rechten Abbildung (b) dargestellt ist.

Die Präparation von Graphit, Diamant und h-BN erfolgte durch Aufschwemmen der Materialien in destilliertem Wasser oder Ethanol auf Kohlenstoff-Lochfolien, die vorher auf Kupfernetze (200 oder 400 mesh) von 3,05 mm Durchmesser aufgebracht worden waren. Für die Herstellung der Referenzprobe von kubischen Bornitrid wurde ein Bruchstück aus der Wendeschneidplatte nach mechanischer Vorbehandlung in einer kommerziellen Sputteranlage (Baltec RES 010) gedünnt.

### 5.1.2 Experimentelle Details

Die experimentellen kantennahen Feinstrukturen<sup>1</sup> der bekannten Kohlenstoff- und Bornitridphasen wurden mit einem Gatan PEELS 666 registriert, welches an einem dedizierten STEM VG HB501 UX angeflanscht ist (siehe Abschnitt 3.4). Es wurden Spektrometereintrittsblenden mit einem Durchmesser von 2 oder 4 mm verwendet, woraus sich Objektiv-*Aperturen* von 6,5 und 13,5 mrad ergaben. Bei der Verwendung von dünnen Proben

<sup>1</sup>Die zwei Spektren von c-BN entstammen seriellen EELS-Messungen von Loeffler an einem Zeiss EM912  $\Omega$  [19, 137], die bei einer Beschleunigungsspannung von 120 kV registriert wurden.

sind diese Aperturwinkel klein genug, um nur geringe Impulsüberträge des Spektrometers zuzulassen und somit die Erfüllung der Dipolwahlregel zu gewährleisten [100]. Die eingestellte Dispersion betrug 0,1 eV/Kanal und die verschiedenen Meßreihen ergaben je nach Meßbedingung eine Energieauflösung des Systems von 0,6 bis 0,8 eV (FWHM des Nullverlustes)<sup>2</sup>. Alle Messungen am STEM erfolgten bei einer Beschleunigungsspannung von 100 kV.

Bevor die experimentellen mit den simulierten Spektren verglichen werden können, müssen sie nachbearbeitet und von instrumentellen Artefakten befreit werden. Für alle registrierten Spektren wurde eine Gainkorrektur, wodurch die Variation der Konversionseffizienz der Diodenzeile berücksichtigt wird, und eine Dunkelstromkorrektur zur Eliminierung der möglicherweise auftretenden Detektorartefakte bei einem PEELS vorgenommen [141]. Danach wurde von jedem Spektrum ein Untergrund der Form  $AE^{-r}$  mit den regelbaren Fitparametern  $A$  und  $r$  abgezogen [1, 142]. Obwohl gemäß den Anforderungen bei der Probenpräparation nur dünne Referenzproben verwendet wurden, lassen sich Effekte durch inelastische Mehrfachstreuungsprozesse und Plasmonenanregungen im Bereich der interessierenden kantennahen Feinstruktur nicht völlig ausschließen. Durch Anwendung einer Fourier-Ratio-Entfaltung wurden diese Effekte aus dem Spektrum nahezu entfernt, indem das Kantensignal mit dem zusätzlich registrierten Low-Loss-Spektrum entfaltet wurde [1]. Als letzter Schritt wurde auch noch eine Entfaltung mit dem Nullverlust zur Korrektur der instrumentellen Verbreiterungsfunktion durchgeführt [1]. Für die hier beschriebenen Schritte zur Nachbearbeitung der experimentellen Spektren wurde das Softwarepaket EL/P 3.0 der Fa. Gatan verwendet.

### 5.1.3 Theoretische Details

Die MS-Rechnungen wurden mit dem Fortranprogramm XANES4 durchgeführt (siehe Abschnitt 4.2). Bei dem Zentralatom im Cluster handelt es sich entsprechend der zu berechnenden K-ELNES um ein B-, C- oder N-Atom. Da die Graphitstruktur zwei inäquivalente Positionen der Kohlenstoffatome aufweist, mußten zwei separate Simulationen durchgeführt werden (siehe [125]). Anschließend wurden diese zu gleichen Anteilen arithmetisch gemittelt. Ein Vergleich der simulierten C K-ELNES von Graphit für jede der zwei möglichen inäquivalenten Atompositionen (entweder zwei oder zwölf nächste Nachbaratome

---

<sup>2</sup>Die Energieauflösung der beiden Spektren von c-BN [19, 137] betrug ca. 1 eV.

| Simulationsparameter     | Graphit  | Diamant                 | h-BN   | c-BN                    |
|--------------------------|--|-------------------------|--|-------------------------|
| Gitterkonstanten [21]    | $a = 2,456 \text{ \AA}$<br>$c = 6,696 \text{ \AA}$ | $a = 3,567 \text{ \AA}$ | $a = 2,504 \text{ \AA}$<br>$c = 6,661 \text{ \AA}$ | $a = 3,615 \text{ \AA}$ |
| Muffin-Tin-Radius        | $0,7105 \text{ \AA}$                               | $0,7722 \text{ \AA}$    | $0,7228 \text{ \AA}$                               | $0,7827 \text{ \AA}$    |
| Austauschparameter [120] | $\alpha = 0,8$                                     |                         |  |                         |
| Schrittweite             | $0,2 \text{ eV}$                                   |                         |  |                         |
| Energiebereich           | $1,62 - 82,45 \text{ eV}$                          |                         |  |                         |
| <i>SE</i> -Parameter     | $-0,5 \text{ eV}$                                  |                         |  |                         |
| Bahn-Drehimpulsquantenz. | $l_{max} = 3$                                      |                         |  |                         |
| Koordinationsschalen     | $N_{max} = 10$                                     |                         |  |                         |
| max. Clusterradius       | ca. 12 au  |                         |  |                         |
| Anzahl der Clusteratome  | 100 – 150  |                         |  |                         |

**Tabelle 5.1:** Überblick über die verwendeten Parameter zur Simulation der K-Ionisationskanten von Graphit, Diamant, h-BN und c-BN.

auf der *c*-Achse) ist in der Diskussion bzw. im Abschnitt 5.6 dargestellt. Des weiteren wurde für die Simulationen ausschließlich die (*Z*+1)-Näherung zur Berechnung des atomaren Potentials des Zentralatoms verwendet (Abschnitt 4.3). Die für die Simulationen verwendeten Eingabeparameter sind in Tabelle 5.1 zusammengefaßt.

Im Allgemeinen muß bei der Berechnung der ELNES von Schichtstrukturen die Kristallorientierung in Bezug auf die Einstrahlrichtung des Elektronenstrahls berücksichtigt werden. Frühere XANES- und ELNES-Studien von Graphit und h-BN [138–140] zeigen einen hohen Grad von Anisotropie bei diesen Phasen. In den hier beschriebenen Simulationen mit XANES4 wurden die Steuerparameter so eingestellt (siehe Ref. [3]), daß eine Mittelung über alle möglichen Einstrahlrichtungen erfolgte. Diese Situation entspricht experimentellen Messungen an einer polykristallinen Probenstelle. Im Gegensatz zu den relativen Peakintensitäten haben die unterschiedlichen Orientierungen keinen Einfluß auf die für die folgende Vergleichsstudie interessierenden relativen Peakpositionen. Lediglich bei überlappenden Peaks, die energetisch zu nah aneinander liegen um aufgelöst zu werden, kann sich

aufgrund der Abhängigkeit der relativen Peakintensitäten von der Einstrahlrichtung eine Energieverschiebung des kombinierten Peaks ergeben. Die Energieverschiebung liegt in diesem Fall in der Größenordnung der instrumentellen Energieauflösung.

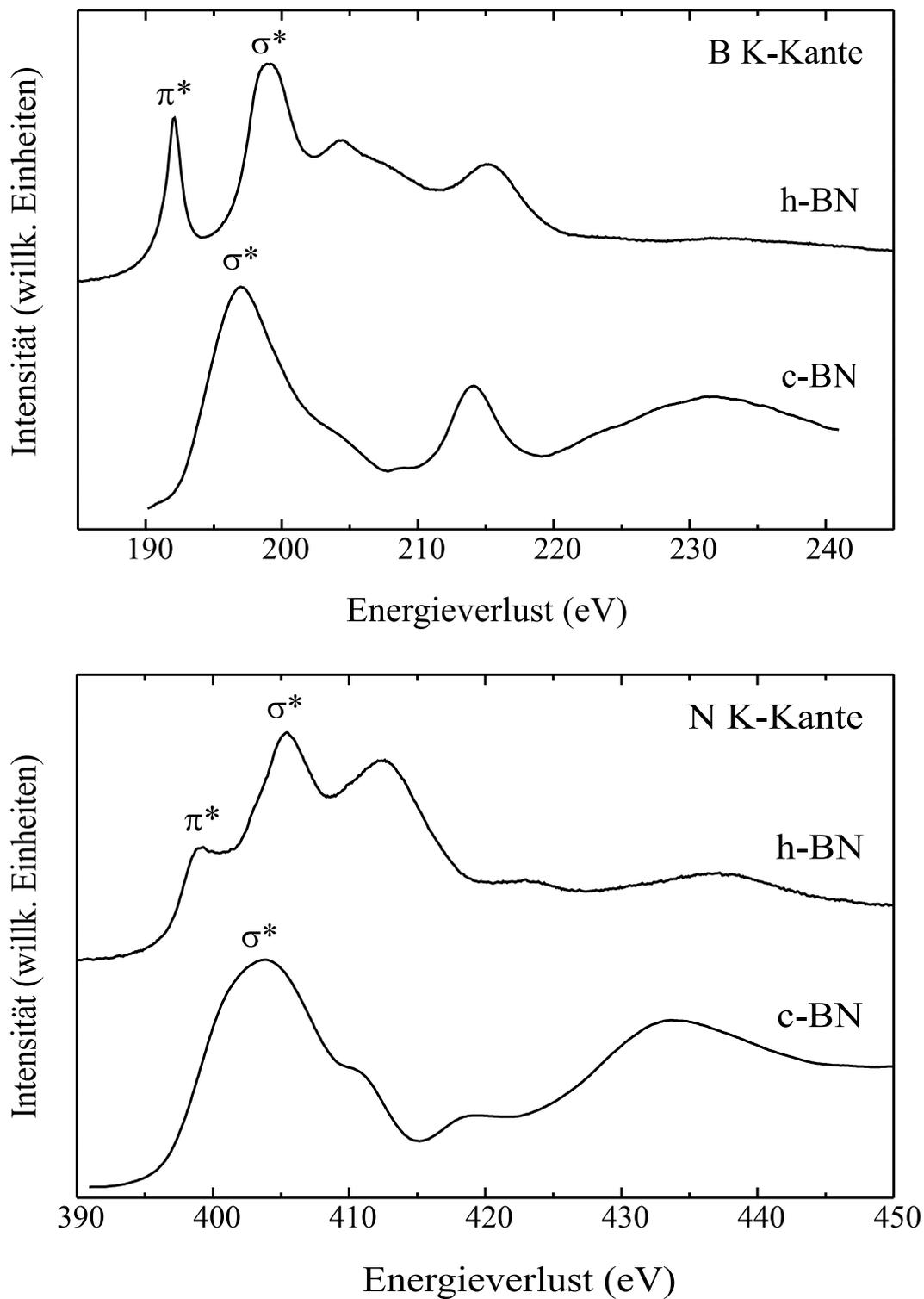
## 5.2 Experimentelle Ergebnisse

Die Abbildungen 5.2 und 5.3 zeigen die experimentellen kantennahen Feinstrukturen der K-Kanten von Graphit, Diamant, h-BN und c-BN [19, 137]. Die Intensitäten der Spektren sind gegen den absoluten Energieverlust in eV aufgetragen. Die Werte für die absoluten Energien der Kanten, gemessen bei der halben Intensität des Kantenanstiegs, sind in Tabelle 5.2 aufgeführt.

Die präsentierten experimentellen Spektren weisen deutliche Intensitätssoszillationen im kantennahen Bereich auf. In der Abbildung 5.2 betrachten wir zunächst die B K- (obere Abbildung) und die N K-ELNES (untere Abbildung) der Bornitridphasen. Sowohl die B K- als auch die N K-Kanten zeigen die aus der Literatur bekannten charakteristischen Merkmale für die ELNES von h-BN und c-BN [136, 143, 144]. Die beiden hexagonalen Spektren liefern am Anfang der jeweiligen Ionisationskante zwei deutlich voneinander getrennte Signale. Hierbei handelt es sich um die  $\pi^*$ - und  $\sigma^*$ -Signale, die aus den elektronischen Übergängen  $1s \rightarrow \pi^*$ -Band bzw.  $1s \rightarrow \sigma^*$ -Band resultieren (siehe Abschnitt 5.4). Das  $\pi^*$ -Signal der B K-Kante ist aufgrund des besseren Signal-Rausch Verhältnisses (SNR) wesentlich stärker ausgeprägt als das lediglich als breite Stufe erkennbare  $\pi^*$ -Signal der N K-Kante. Bei den Feinstrukturen der kubischen BN-Phase bildet sich am Kantenbeginn kein  $\pi^*$ -Peak aus, sondern nur ein breiter  $\sigma^*$ -Peak, wobei auch hier das Signal der B K-Kante stärker ausgebildet ist als das der N K-Kante. In allen vier Spektren von Abbildung 5.2 zeigt sich ein weiterer  $\sigma^*$ -Peak bei ca. 205 eV (B K) bzw. zwischen 410 und 415 eV (N K). Während bei h-BN dieser Peak jedoch eindeutig existent ist, zeigen die beiden Spektren von c-BN nur eine mehr oder weniger ausgeprägte Schulter<sup>3</sup>. Im Bereich von ca. 20 bis 50 eV nach dem eigentlichen Kantenbeginn treten zwei weitere Peaks auf, die bei den kubischen Spektren deutlicher zum Vorschein kommen als bei den hexagonalen. Die Spektren von c-BN weisen insgesamt weniger Merkmale in ihrer Feinstruktur auf als die Spektren von h-BN.

---

<sup>3</sup>Als Schulter wird im nachfolgenden stets ein Maximum bezeichnet, dessen eine Flanke nicht mehr aufgelöst werden kann



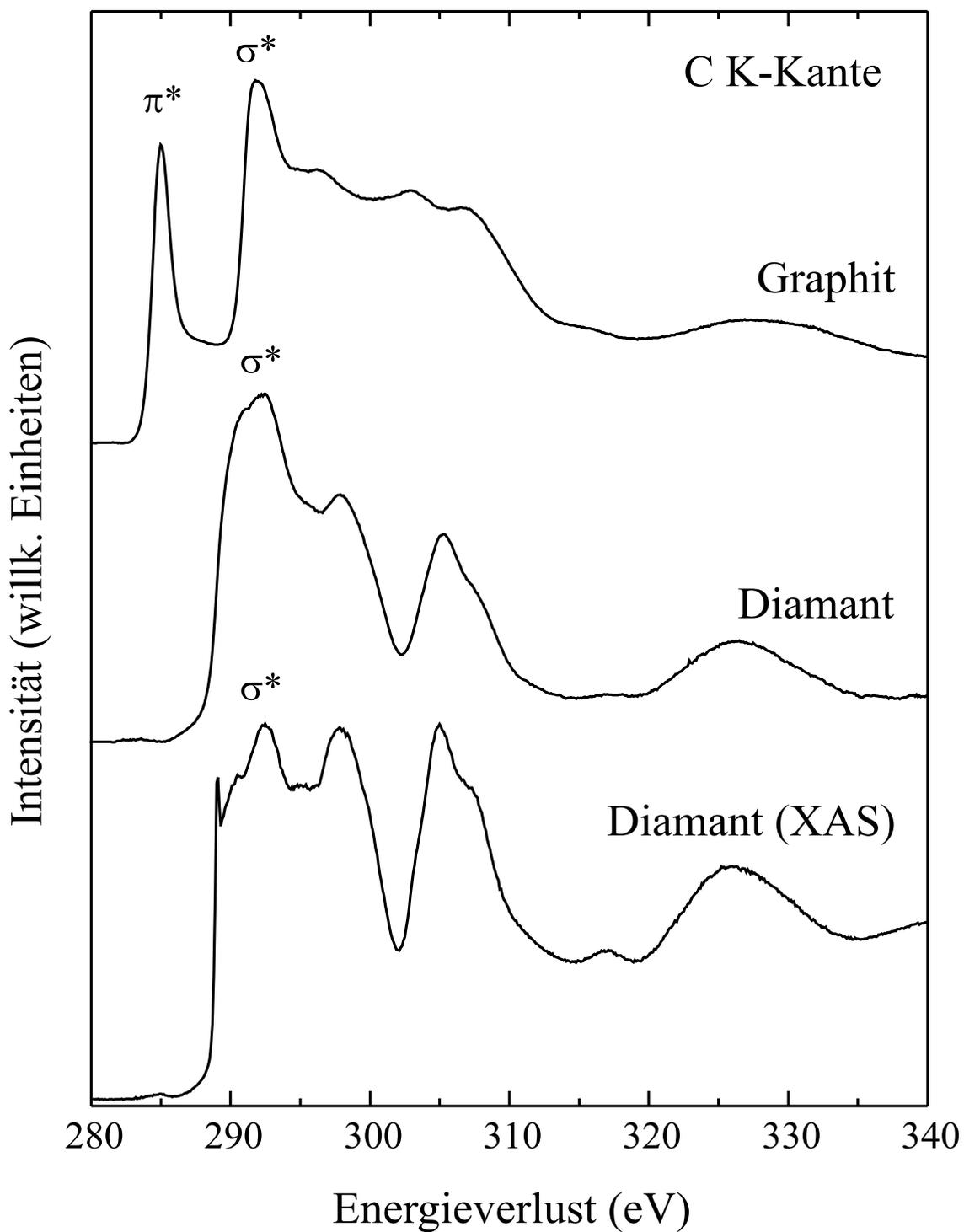
**Abbildung 5.2:** Experimentelle B K- (obere Abbildung) und N K-ELNES (untere Abbildung) von h-BN und c-BN [19, 137].

| Phase   | Ionisationskante (eV) |       |       |
|---------|-----------------------|-------|-------|
|         | B K                   | C K   | N K   |
| Graphit | –                     | 284,3 | –     |
| Diamant | –                     | 287,9 | –     |
| h-BN    | 191,4                 | –     | 398,9 |
| c-BN    | 194,5                 | –     | 397,4 |

**Tabelle 5.2:** Absolutwerte der Energieverluste ( $\pm 0,1$  eV) für die K-Kanten der experimentellen Spektren in den Abbildungen 5.2 und 5.3. Die Werte wurden bei der halben Intensität des Kantenanstiegs bestimmt.

Die experimentellen Spektren der C K-Kanten von Graphit und Diamant sind in Abbildung 5.3 dargestellt. Die ELNES der hexagonalen Modifikation (Graphit) zeigt einen schmalen intensitätstarken  $\pi^*$ -Peak. Bei der C K-ELNES von Diamant ist dagegen kein  $\pi^*$ -Signal vorhanden. Der relativ breite  $\sigma^*$ -Peak beim Diamantspektrum bildet an seiner Flanke zu höherem Energieverlust einen weiteren Peak aus, welcher im Vergleich zu den entsprechenden Peaks in der ELNES von c-BN (Abbildung 5.2) wesentlich stärker ausgebildet ist.

Bei Betrachtung des  $\sigma^*$ -Signals von Graphit fällt auf, daß dieses Signal ein relativ schmales Intensitätsmaximum besitzt, gefolgt von drei weiteren wesentlich schwächer ausgebildeten Maxima. Im höheren Energieverlustbereich (ca. 20 bis 50 eV nach dem Kantenbeginn) sind zwei Peaks sichtbar, wobei äquivalent zu den BN-Phasen die Signale der kubischen ELNES (Diamant) stärker ausgeprägt sind. Als Fazit läßt sich festhalten, daß die Spektren von Graphit und h-BN einerseits und von Diamant und c-BN andererseits ähnliche Intensitätsprofile liefern. Aufgrund der isoelektronischen und isostrukturellen Eigenschaften dieser Phasen war das vorliegende Ergebnis zu erwarten und bestätigt die Resultate einer experimentellen EELS-Studie von Schmid [143]. Die Unterschiede zwischen den kanten-nahen Feinstrukturen von hexagonalen und kubischen Kohlenstoff- und Bornitridphasen treten deutlich zu Tage und sind Ausgangspunkt für eine ausführliche Untersuchung der Bindungscharakteristika in Abschnitt 5.4.



**Abbildung 5.3:** Experimentelle C K-ELNES von Graphit und Diamant, sowie experimentelle C K-XANES von Diamant [135].

Der begrenzende Faktor bei analytischen Untersuchungen von Feinstrukturen ist, eine entsprechend sorgfältige Präparation der Proben vorausgesetzt (Abschnitt 5.1.1), die Energieauflösung im Experiment. Die grundsätzliche Beschränkung der Energieauflösung wird neben der Elektronenoptik durch die jeweilige Elektronenquelle im Mikroskop vorgegeben. Die etwas schlechtere Energieauflösung in den Spektren von c-BN (Abbildung 5.2) läßt sich mit der Verwendung des EM912  $\Omega$  begründen. Im Gegensatz zum STEM (Abschnitt 3.4) dient bei diesem Mikroskop keine FEG als Elektronenquelle, sondern eine thermische Lanthanhexaborid-Kathode ( $\text{LaB}_6$ ), dessen Halbwertsbreite der Energieverteilung aufgrund des Boersch-Effektes [145] bei etwa 0,5 bis 2 eV liegt [78], während bei einer FEG die Energiebreite mit 0,2 bis 0,5 eV angegeben wird [78]. In Bezug zu den zahlreichen experimentellen EELS-Untersuchungen in der Literatur von Graphit [125, 146, 147], Diamant [134, 143, 146], h-BN [136, 143, 144] und c-BN [136, 143, 144], besitzen die hier präsentierten Spektren vergleichbar gute Energieauflösungen.

Neben der Elektronenenergieverlustspektroskopie wird häufig die Röntgenabsorptionsspektroskopie (XAS) in Verbindung mit einem Synchrotron als Strahlerzeuger zur Untersuchung von kantennahen Feinstrukturen eingesetzt, wobei typische Energieauflösungen von 0,2 eV erreicht werden. In Abbildung 5.3 ist zusätzlich zu den oben diskutierten EEL-Spektren von Graphit und Diamant eine C K-XANES von Diamant dargestellt [135]. Im Vergleich zur C K-ELNES von Diamant sind geringfügige Unterschiede in der Feinstruktur feststellbar. Die Aufspaltung des ersten  $\sigma^*$ -Signals in zwei einzelne Peaks ist beim XAS-Spektrum besonders auffällig. Zwischen den beiden Intensitätsmaxima bildet sich aufgrund der besseren Energieauflösung ein relativ breites Plateau von ca. 2,1 eV aus und die Amplituden der beiden Maxima sind nahezu identisch. Ein weiterer Unterschied zur C K-ELNES ist der kleine scharfe Peak zu Beginn der Kante. Hierbei handelt es sich um einen exzitonischen Peak [135], der an der C-Kante von Diamant häufig zu beobachten ist [134]. Dieses Exziton vom sogenannten Wannier-Typ [148, 149] wird durch den relativ großen Wert der dielektrischen Konstante im Festkörpervolumen hervorgerufen, der eine beträchtliche Dämpfung des Kernlochpotentials („core-hole“) bewirkt. Ansonsten ist eine hohe Ähnlichkeit bei den Intensitätsprofilen der C K-ELNES und C K-XANES erkennbar. EELS und XAS können demnach als komplementäre Analyseverfahren zur Untersuchung der kantennahen Feinstrukturen angesehen werden.

### 5.3 Theoretische Ergebnisse

Nach der ausführlichen Präsentation der experimentellen Ergebnisse werden in diesem Abschnitt die Ergebnisse der MS-Rechnungen für die bekannten Kohlenstoff- und Bornitridphasen vorgestellt. In den Abbildungen 5.4 bis 5.6 sind die mit XANES4 (Abschnitt 4.2) berechneten kantennahen Feinstrukturen der B K-, C K- und N K-Kanten von Graphit, Diamant, h-BN und c-BN dargestellt. Die Intensitäten sind gegen den relativen Energieverlust in eV aufgetragen, wobei das jeweilige Maximum des  $\sigma^*$ -Peaks auf 0 eV kalibriert wurde. Aus Darstellungsgründen sind die Spektren der hexagonalen Phasen gegenüber den kubischen Spektren zusätzlich auf der Intensitätsskala verschoben.

Auf den ersten Blick weisen die Peaks der berechneten Spektren geringere Halbwertsbreiten auf als die der experimentellen Spektren. Dies ist allerdings nicht überraschend, da in der Simulation die instrumentelle Energieauflösung nur näherungsweise berücksichtigt werden konnte (siehe Abschnitt 5.6). Es ist deutlich zu erkennen, daß die wesentlichen Merkmale in der experimentellen ELNES durch die MS-Rechnungen wiedergegeben werden (siehe Abschnitt 5.5). In den Abbildungen 5.4 bis 5.6 werden wie zuvor für die experimentellen Spektren (Abbildung 5.2 und 5.3) die Unterschiede in der ELNES zwischen den hexagonalen und kubischen Phasen deutlich.

Bei den hexagonalen Phasen ist den  $\sigma^*$ -Signalen zu Beginn der Kante jeweils ein  $\pi^*$ -Peak vorgelagert, der für Graphit intensitätsschwächer ist als bei den  $\pi^*$ -Peaks von Bor und Stickstoff in h-BN. Während bei der B K-ELNES von h-BN und der C K-ELNES von Graphit der erste  $\sigma^*$ -Peak derjenige mit der größten Amplitude ist, so ist bei der N K-ELNES von h-BN der zweite Peak der intensivitätsstärkste. Der  $\sigma^*$ -Peak der B K-Kante von h-BN (Abbildung 5.4) bei 0 eV zeigt an seiner Spitze eine deutliche Aufspaltung, die auch in dem entsprechenden Peak der C K-ELNES von Graphit angedeutet wird. Diese Aufspaltung wird bei Schichtstrukturen wie Graphit und h-BN durch Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Schichten hervorgerufen. Diese Vermutung wird im Falle von Graphit und h-BN durch Arbeiten von Batson [147], McCulloch und Brydson [125] sowie von Garvie et al. [136] bestätigt. Eine weitere Bestätigung liefern die ELNES-Untersuchungen von Brydson et al. [150] an Titanborid ( $\text{TiB}_2$ ).

Bei den Spektren der kubischen Phasen ist erwartungsgemäß kein  $\pi^*$ -Signal zu beobachten. Die kantennahen Feinstrukturen der kubischen Phasen Diamant und c-BN werden eindeutig durch den ersten  $\sigma^*$ -Peak im Spektrum dominiert. Ein weiteres signifikantes

Signal zeigt sich in der B K-ELNES von c-BN (Abbildung 5.4) bei ca. 15 eV. In den Spektren der Kohlenstoff- und Stickstoff-Kanten von Diamant (Abbildung 5.5) bzw. c-BN (Abbildung 5.6) ist dieser Peak ebenfalls existent, jedoch mit abnehmenden Amplituden. Weitere Einzelheiten in den simulierten Spektren werden hier nicht explizit erwähnt, sondern sind Bestandteil des quantitativen Vergleiches mit dem Experiment in Abschnitt 5.5. Die Simulationen bestätigen die Existenz von K-ELNES „coordination fingerprints“ für die hexagonalen und kubischen Kohlenstoff- und Bornitridmodifikationen.

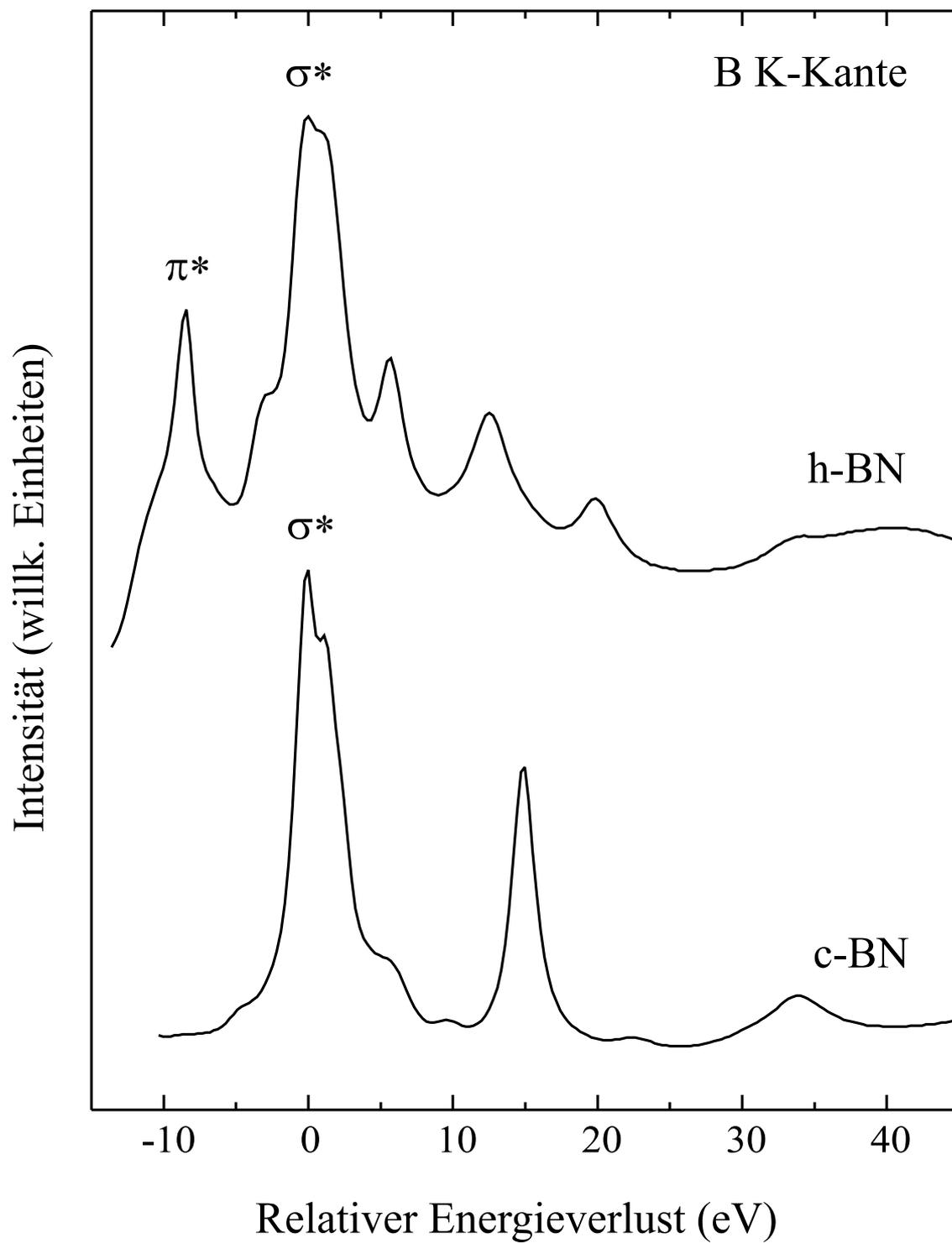


Abbildung 5.4: Simulierte B K-ELNES von h-BN und c-BN.

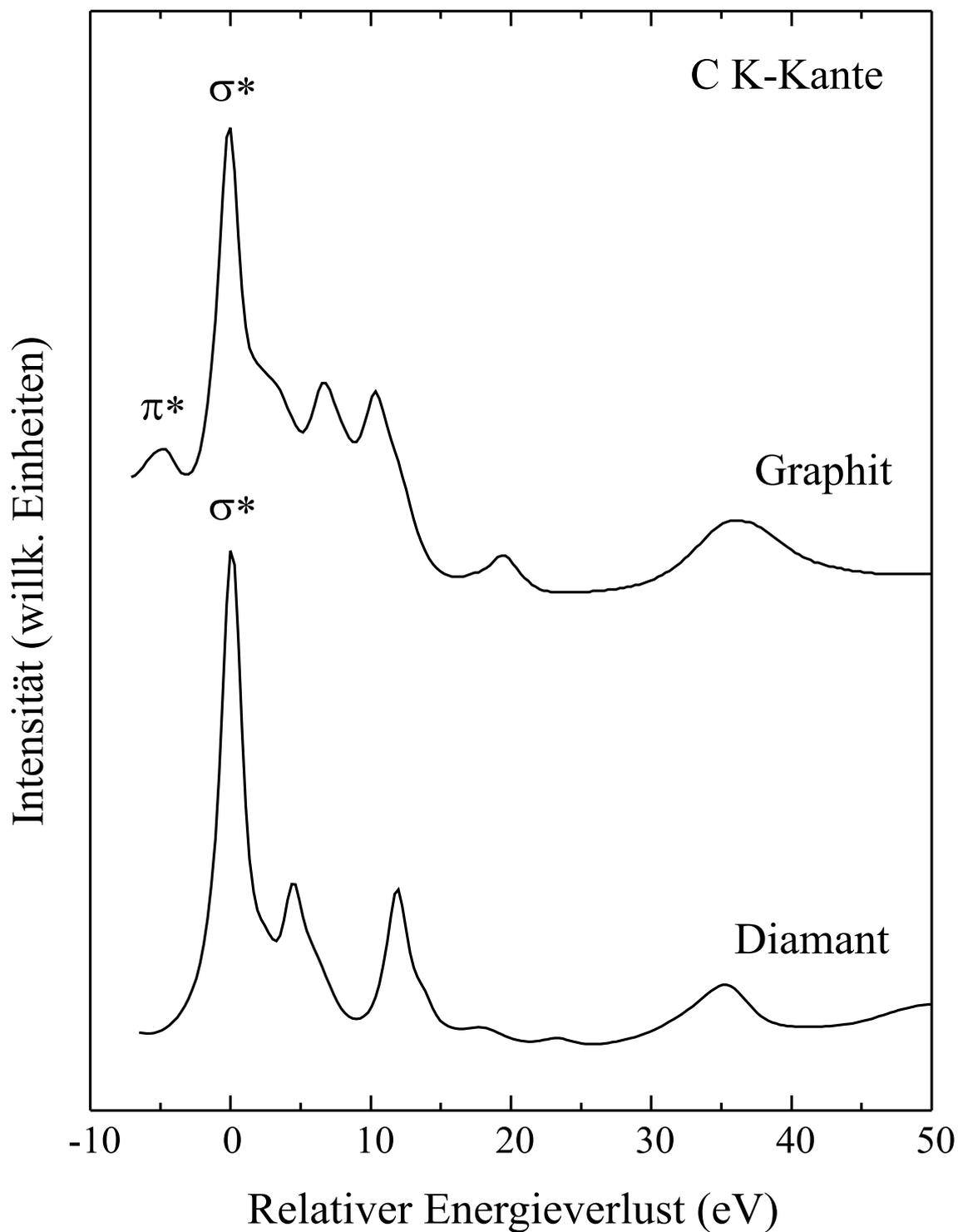


Abbildung 5.5: Simulierte C K-ELNES von Graphit und Diamant.

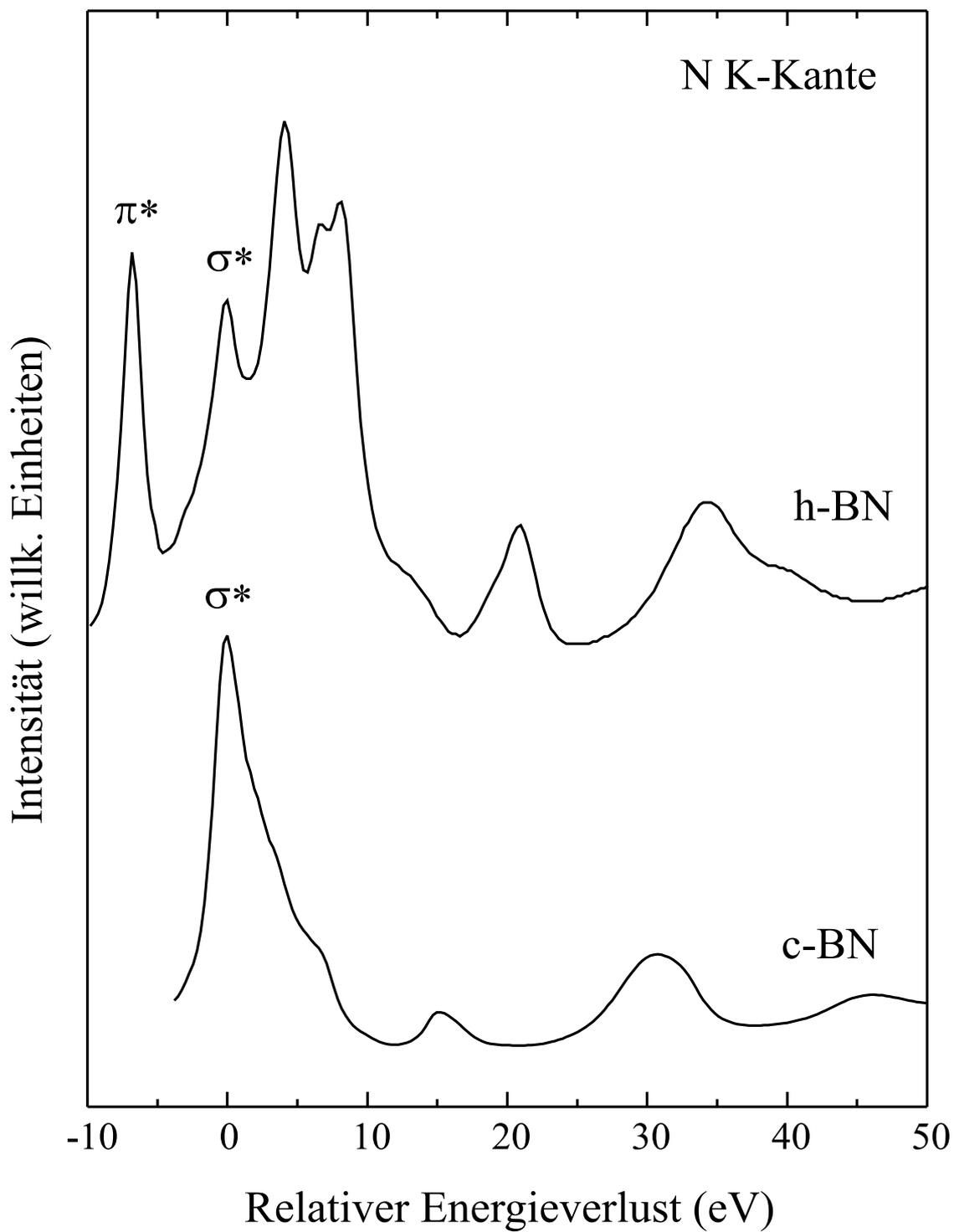


Abbildung 5.6: Simulierte N K-ELNES von h-BN und c-BN.

## 5.4 Charakterisierung der Bindung

Sowohl die experimentellen Spektren (Abbildung 5.2 und 5.3) als auch die berechneten Spektren (Abbildung 5.4 bis 5.6) der K-Kanten der untersuchten Kohlenstoff- und Bornitridphasen zeigen eindeutige charakteristische Merkmale in ihrer Feinstruktur. Es besteht demnach die Möglichkeit, zwischen  $sp^2$ - und  $sp^3$ -hybridisierten C- bzw. B- oder N-Atomen und damit auch zwischen den einzelnen Phasen zu unterscheiden.

Die hohe Ähnlichkeit in den Intensitätsprofilen der EEL-Spektren von Graphit und h-BN sowie von Diamant und c-BN ist ein Beleg für die ähnlichen elektronischen Zustände und Kristallstrukturen. Wie bereits in den beiden Abschnitten zuvor erwähnt, zeigen die Spektren der beiden hexagonalen Modifikationen am Anfang der jeweiligen Ionisationskante zwei voneinander getrennte Signale, einen schmalen  $\pi^*$ - und einen etwas breiteren  $\sigma^*$ -Peak. Im Falle von Diamant und c-BN ist hingegen nur ein  $\sigma^*$ -Peak zu erkennen. Dieser Unterschied rührt daher, daß in Graphit und h-BN  $\sigma$ - und  $\pi$ -Bindungen existieren, während in Diamant und c-BN nur  $\sigma$ -Bindungen vorhanden sind. Im Bandschema der hexagonalen Modifikationen sind sowohl  $\sigma$ - und  $\sigma^*$ - als auch  $\pi$ - und  $\pi^*$ -Bänder existent. Die elektronischen Übergänge  $1s \rightarrow \pi^*$ -Band und  $1s \rightarrow \sigma^*$ -Band sind mit unterschiedlichen Energien verknüpft und liefern deshalb zwei getrennte Signale ( $\pi^*$ - und  $\sigma^*$ -Peak). Dagegen existieren im Bandschema von Diamant und c-BN nur  $\sigma$ - und  $\sigma^*$ -Bänder. Der Übergang  $1s \rightarrow \sigma^*$ -Band erzeugt einen einzigen  $\sigma^*$ -Peak in der ELNES. Die Existenz eines  $\pi^*$ -Signals kann also zum Nachweis von hexagonalen Phasen bzw. Phasenanteilen verwendet werden. Bei Auftreten eines einzelnen  $\sigma^*$ -Signals ist von einer tetraedrisch koordinierten Struktur auszugehen. Der Verlauf der ELNES nach dem Intensitätsmaximum der Kante weist im Bereich von ca. 15 bis 45 eV weitere Peaks auf (Abbildung 5.2 bis 5.6), die für das jeweilige Material als charakteristisch angesehen werden können. Die Intensitätsprofile dieser Peaks können bei einer Identifizierung von  $sp^2$ - und  $sp^3$ -hybridisierten C- bzw. BN-Anteilen in Mischsystemen ein wichtiges Hilfsmittel darstellen.

Dieser Abschnitt hat gezeigt, daß nicht nur die experimentellen Spektren sondern auch die simulierten Spektren als Referenzspektren zur Charakterisierung der Bindung verwendet werden können. So können theoretisch berechnete kantennahe Feinstrukturen, beispielsweise bei einer quantitativen Bestimmung der Anteile an  $sp^2$ - und  $sp^3$ -hybridisierten BN bei BCN-Filmen [19], eine wertvolle Alternative zu den experimentellen Referenzspektren darstellen, da eine Anpassung der Einzelspektren aufgrund unterschiedlicher Aufnahme-

bedingungen nicht notwendig ist. Dies bedeutet, daß eine aufwendige softwaregestützte Nachbearbeitung der Referenzspektren entfällt. Des weiteren wird deutlich, daß die MS-Rechnungen Trends in der ELNES von B–C–N-Phasen vorhersagen können und somit für die Simulation der ELNES von hypothetischen B–C–N-Materialien geeignet sind.

## 5.5 Quantitativer Vergleich von Simulation und Experiment

In diesem Abschnitt werden die simulierten (sim.) kantennahen Feinstrukturen der K-Kanten von Graphit, Diamant, h-BN und c-BN mit den experimentellen (exp.) Referenzspektren verglichen (Abbildung 5.7 bis 5.12). Die einzelnen Spektren sind gegen den absoluten Energieverlust aufgetragen (siehe Tabelle 5.2). Aus Darstellungsgründen sind die simulierten Energieverlustspektren gegenüber den experimentellen Daten auf der Intensitätsskala verschoben. Die Gesamtintensitäten unter den Kanten sind bzgl. der Flächen normiert. Aufgrund der Willkür des Nullpotentials bei der Muffin-Tin-Näherung sind die simulierten Spektren energetisch so verschoben, daß der jeweils erste  $\sigma^*$ -Peak (Peak B) den gleichen Energieverlust hat wie der entsprechende experimentelle Peak. Die Positionen der Intensitätsmaxima der markierten Peaks in den Abbildungen 5.7 bis 5.12 sind in den zugehörigen Tabellen 5.3 bis 5.8 relativ zu Peak B aufgelistet. Die Fehler bei der Bestimmung der Peakposition beruhen auf Ablesefehlern, die in der Größenordnung der energetischen Schrittweite (Simulation) bzw. der eingestellten Dispersion (Experiment) liegen; d.h.  $\pm 0,2$  bzw.  $\pm 0,1$  eV.

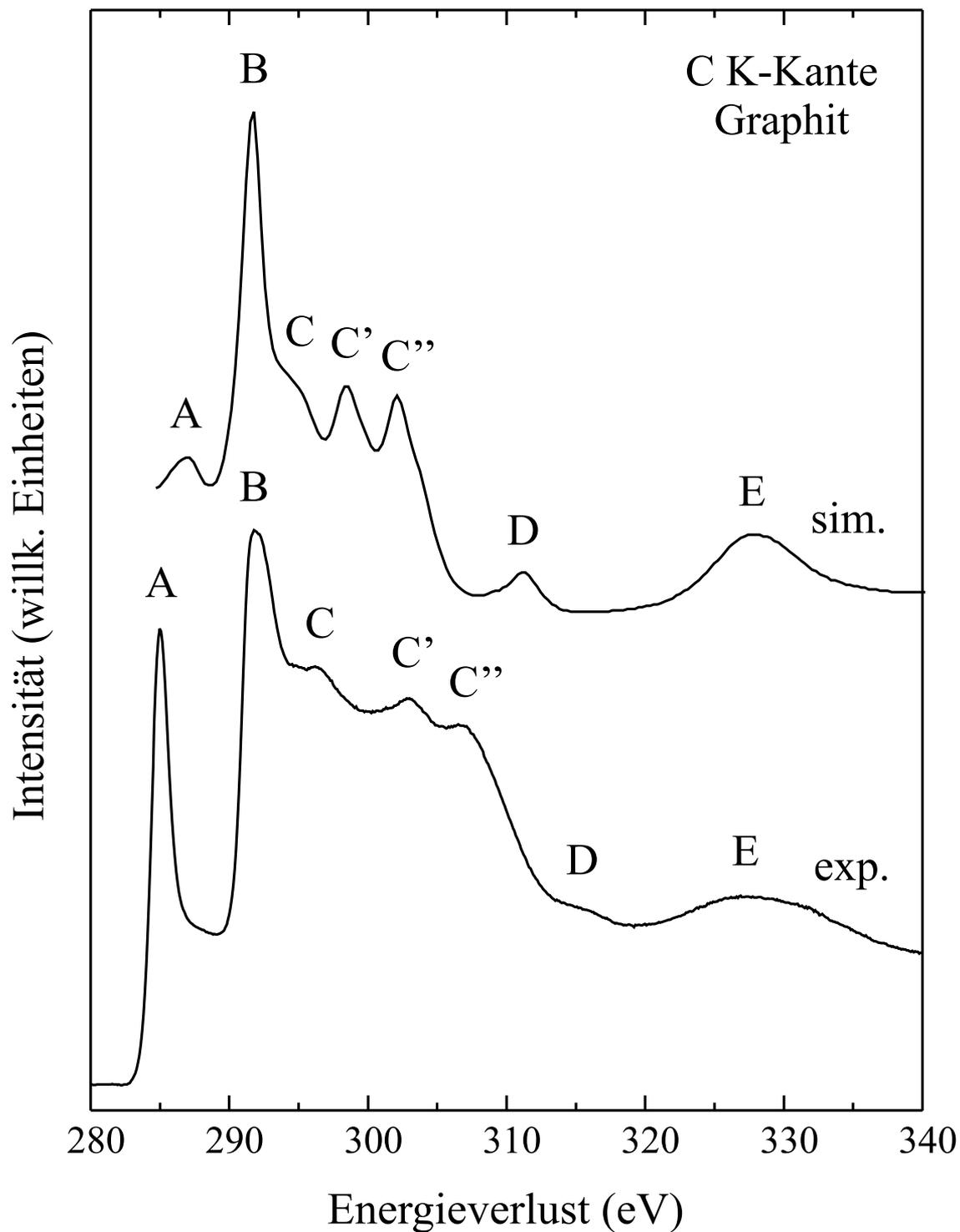
### C K-ELNES von Graphit

Die Abbildung 5.7 zeigt die experimentelle und simulierte ELNES der C K-Kante von Graphit. Auf den ersten Blick sind die Profile der Spektren ähnlich und alle Signale aus dem Experiment werden durch die Rechnungen wiedergegeben. Mit Ausnahme des  $\pi^*$ -Peaks (A) sind in dem simulierten Spektrum die relativen Intensitäten der Signale höher als im experimentellen Spektrum. Die in diesem Kapitel bereits mehrfach zitierten MS-Rechnungen von Brydson et al. [125, 132] bestätigen die relativ schwache Ausbildung des  $\pi^*$ -Signals durch die Simulation mit ICXANES.

Bei Betrachtung der Peakpositionen (Tabelle 5.3) werden einige Unterschiede zwischen der experimentellen und der simulierten ELNES von Graphit deutlich. Im Experiment beträgt der Abstand von Peak A zu Peak B 6,8 eV, während er im simulierten Spektrum nur 4,9 eV beträgt. Eine große Abweichung in Bezug auf die Peakpositionen zeigt Peak D mit einer Differenz von 2,7 eV. Beim Vergleich von Peak E, der aufgrund seiner Position eher dem EXELFS- als dem ELNES-Bereich zuzuordnen ist, ergibt sich nur eine Abweichung von 0,9 eV. Im experimentellen Spektrum weist dieser Peak ein breites Maximum auf, so daß der Ablesefehler bei der Bestimmung der Position größer ist (ca.  $\pm 0,5$  eV). Problematisch ist der Vergleich der Positionen für die Peaks C, C' und C'', da die Zuordnung der drei simulierten Peaks zum Experiment nicht eindeutig ist (siehe Abschnitt 5.6). Die gewählte Zuordnung der Signale erfolgte nach der Reihenfolge ihres Auftretens im Spektrum und zeigt erhebliche Unterschiede zwischen Simulation und Experiment. Bei den Peaks C und C' spiegelt sich der Unterschied zwischen den beiden Spektren besonders im Abstand von C zu C' wieder. Die Intensitätsmaxima von C und C' liegen im simulierten Spektrum 4,1 eV auseinander, während die Differenz beim Experiment 6,8 eV beträgt. Beim direkten Vergleich der Positionen ergeben sich Abweichungen zwischen Theorie und Experiment von 1,9 eV für C, 4,6 eV für C' und 4,4 eV für C''.

| Phase   | Kante |      | A    | B   | C   | C'   | C''  | D    | E    |
|---------|-------|------|------|-----|-----|------|------|------|------|
| Graphit | C K   | sim. | -4,9 | 0,0 | 2,5 | 6,6  | 10,3 | 19,4 | 36,0 |
|         |       | exp. | -6,8 | 0,0 | 4,4 | 11,2 | 14,7 | 22,1 | 35,1 |

**Tabelle 5.3:** Positionen der Peaks A bis E in den Spektren der Abbildung 5.7. Alle Positionen sind relativ zu Hauptpeak B angegeben.



**Abbildung 5.7:** Experimentelle (exp.) und simulierte (sim.) C K-ELNES von Graphit. Die Positionen der markierten Peaks sind in der Tabelle 5.3 aufgeführt.

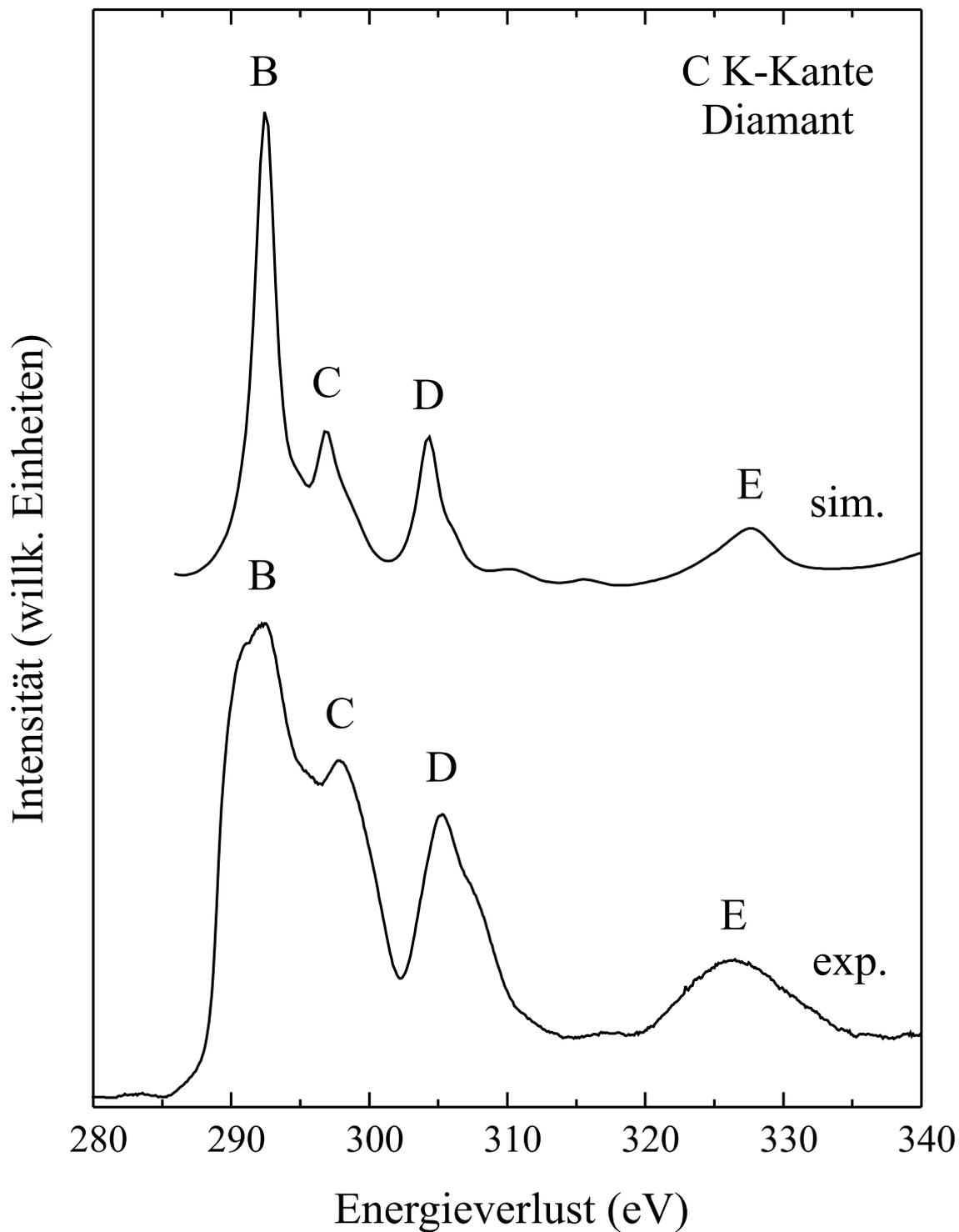
### C K-ELNES von Diamant

In Abbildung 5.8 ist die kantennahe Feinstruktur der C K-Kante von Diamant dargestellt. Die Anzahl der Signale in der simulierten C K-ELNES entspricht der Anzahl der aufgelösten Signale im Experiment. Ein auffälliges Merkmal in der Abbildung ist die geringe Breite des ersten  $\sigma^*$ -Signals (B) in der Simulation. Im experimentellen Spektrum hingegen ist Peak B wesentlich breiter und zeigt im Intensitätsmaximum ein kleines Plateau. Der in der abfallenden Flanke von B zu beobachtende Peak C ist deutlich schwächer ausgebildet als im simulierten Spektrum. Außerdem besitzen Peak C und D in der Simulation in etwa die gleichen Intensitäten, während im experimentellen Spektrum die Intensität von C deutlich höher ist als die von D.

Der Vergleich der Peakpositionen liefert eine bemerkenswerte Übereinstimmung zwischen Simulation und Experiment (Tabelle 5.4). Die Differenzen in den einzelnen Positionen sind beträchtlich kleiner als bei der C K-Kante von Graphit (Tabelle 5.3). Die größte Abweichung zwischen der simulierten und experimentellen ELNES ergibt sich für Peak C (1,1 eV). Das Intensitätsmaximum von Peak D ist im experimentellen Spektrum bei 12,9 eV und im simulierten Spektrum bei 12,0 eV lokalisiert, so daß hier eine Differenz von 0,9 eV auftritt. Eine noch geringere Abweichung bezüglich der Peakpositionen ist bei Peak E festzustellen. Dem relativen Energieverlust von 34,1 eV im Experiment steht in der Simulation ein Wert von 34,8 eV gegenüber, woraus eine Differenz von 0,7 eV resultiert. Insgesamt zeigt die C K-ELNES der kubischen Kohlenstoffphase eine deutlich bessere Übereinstimmung zwischen Simulation und Experiment als die hexagonale Phase.

| Phase   | Kante |      | B   | C   | D    | E    |
|---------|-------|------|-----|-----|------|------|
| Diamant | C K   | sim. | 0,0 | 4,4 | 12,0 | 34,8 |
|         |       | exp. | 0,0 | 5,5 | 12,9 | 34,1 |

**Tabelle 5.4:** Positionen der Peaks B bis E in den Spektren der Abbildung 5.8. Alle Positionen sind relativ zu Hauptpeak B angegeben.



**Abbildung 5.8:** Experimentelle (exp.) und simulierte (sim.) C K-ELNES von Diamant. Die Positionen der markierten Peaks sind in der Tabelle 5.4 aufgeführt.

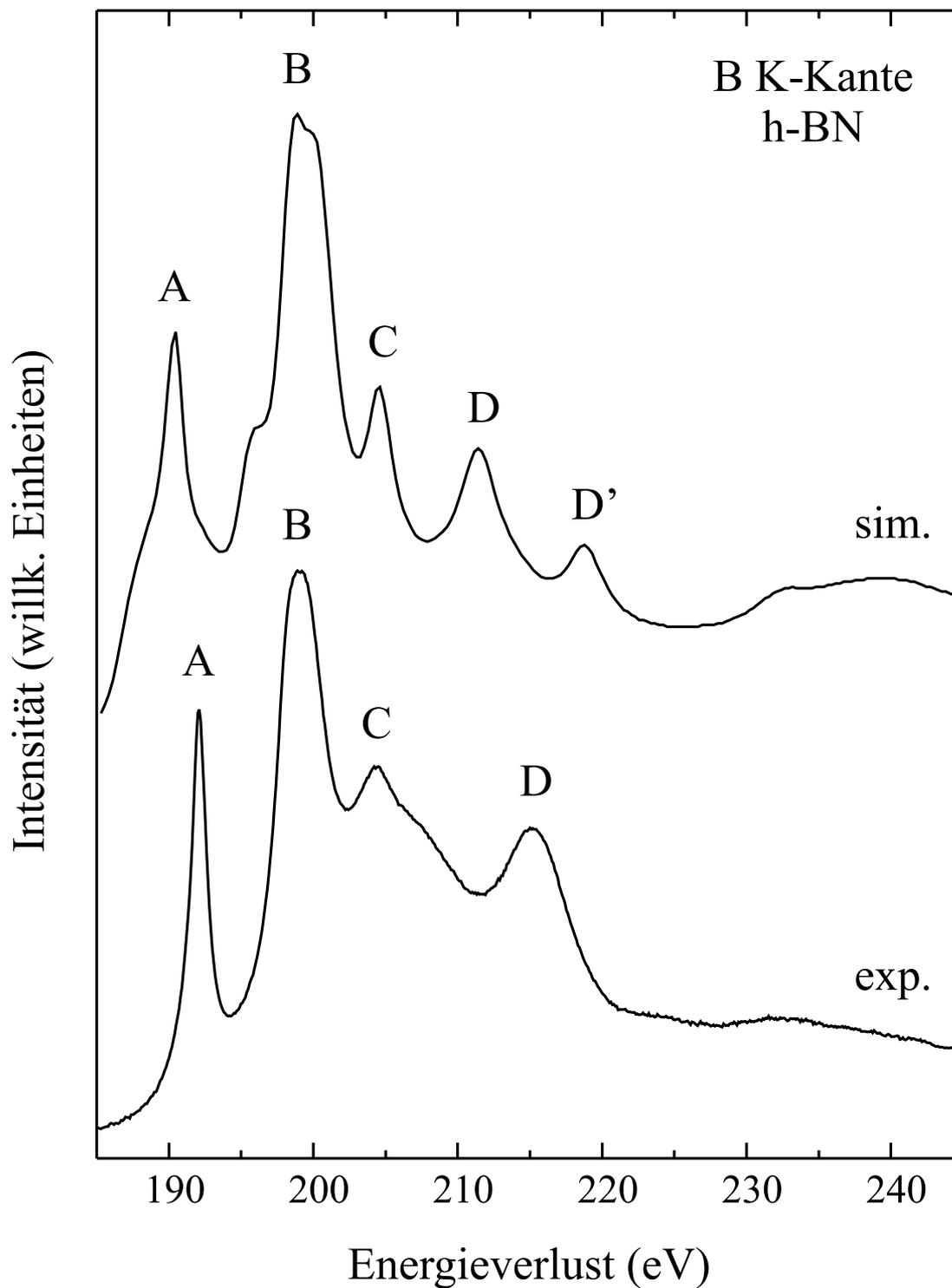
### B K-ELNES von h-BN

Die simulierte und die experimentelle K-ELNES von Bor in h-BN ist in Abbildung 5.9 zu sehen. Im Gegensatz zur C K-Kante der Kohlenstoffphasen, bei denen die Anzahl der auftretenden Signale im Experiment und in der Simulation gleich ist, tritt hier ein zusätzliches Signal D' im simulierten Spektrum auf. Der erneute Vergleich mit MS-Rechnungen von Brydson et al. [132, 136] liefert die Bestätigung für die Existenz von der mit D' markierten Struktur. Ferner ist zwischen den Peaks C und D des experimentellen Spektrums eine Schulter erkennbar, aus dem bei verbesserten Aufnahmebedingungen eventuell ein deutlich sichtbares Signal hervorgehen könnte. Wenn man sich beim Vergleich der Profile lediglich auf den Bereich von Peak A bis C beschränkt, ergibt sich eine hohe Ähnlichkeit in den beiden Spektren. Peak B zeigt eine kleine Schulter im Kantenanstieg und die bereits beschriebene Aufspaltung im Maximum (Abschnitt 5.3). Die Intensitätsverhältnisse der simulierten Signale innerhalb eines Spektrums stimmen mit denen des Experiments überein. Beim direkten Vergleich der beiden Spektren ist die relative Intensität des  $\pi^*$ -Peak (A) in der experimentellen ELNES höher als in der berechneten.

Die Werte der Peakpositionen in Tabelle 5.5 dokumentieren eine Abweichung zwischen Simulation und Experiment für Peak A. Während jedoch bei Graphit der berechnete  $\pi^*$ -Peak energetisch näher zu Peak B liegt als der experimentelle, so ist er in Abbildung 5.9 um 1,6 eV weiter entfernt. Für Peak C ergibt der Vergleich der Peakpositionen eine gute Übereinstimmung mit einem in Theorie und Experiment fast identischen Energieverlust. Die Differenz von 0,1 eV liegt innerhalb der möglichen Ablesefehler. Ein Vergleich der übrigen Peakpositionen (D und D') erscheint nicht sinnvoll, da der im experimentellen Spektrum mit D bezeichnete Peak energetisch genau in der Mitte von Peak D und D' im simulierten Spektrum liegt.

| Phase | Kante |      | A    | B   | C   | D    | D'   |
|-------|-------|------|------|-----|-----|------|------|
| h-BN  | B K   | sim. | -8,4 | 0,0 | 5,7 | 12,5 | 19,8 |
|       |       | exp. | -6,8 | 0,0 | 5,6 | 16,1 | –    |

**Tabelle 5.5:** Positionen der Peaks A bis D' in den Spektren der Abbildung 5.9. Alle Positionen sind relativ zu Hauptpeak B angegeben.



**Abbildung 5.9:** Experimentelle (exp.) und simulierte (sim.) B K-ELNES von h-BN. Die Positionen der markierten Peaks sind in der Tabelle 5.5 aufgeführt.

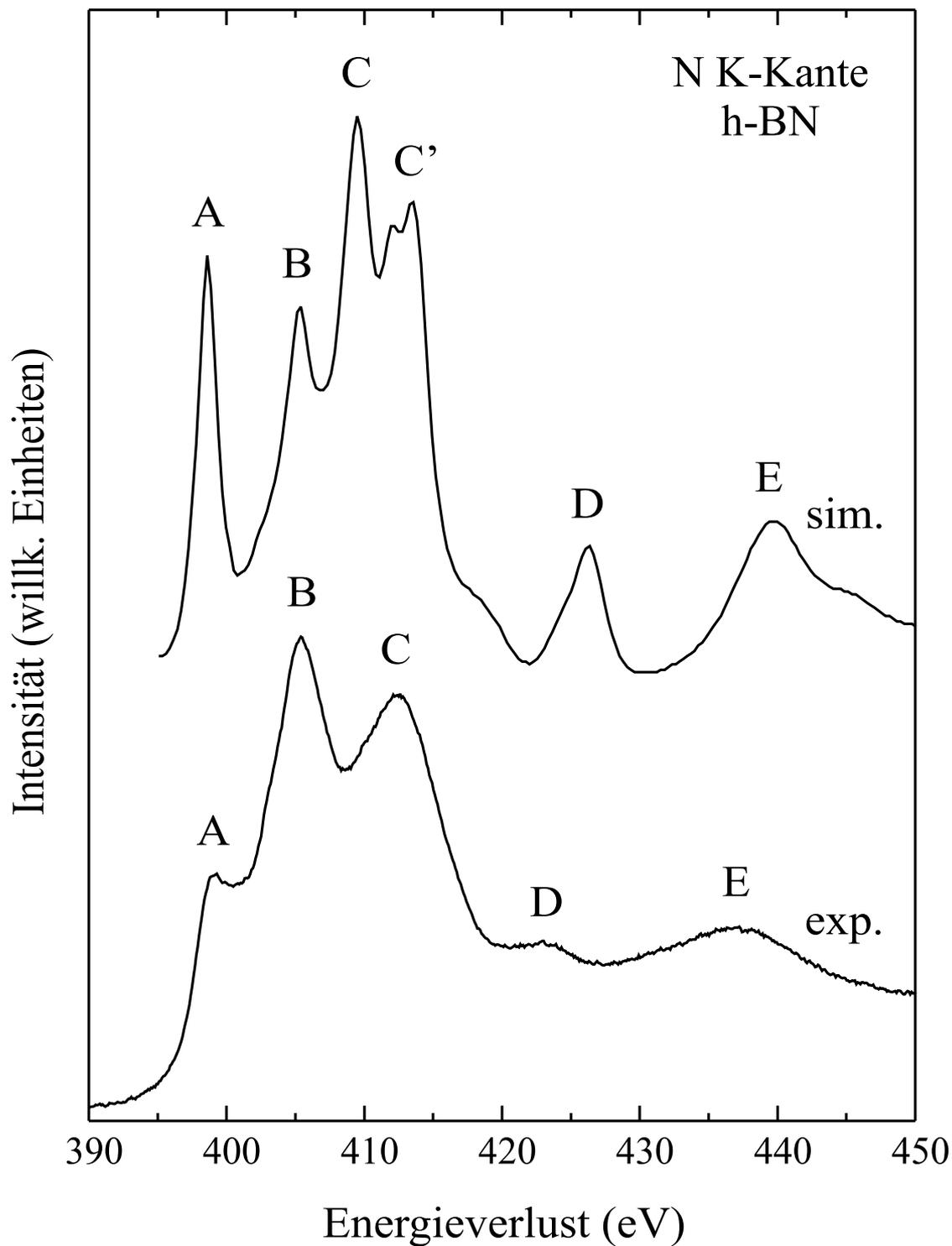
### N K-ELNES von h-BN

Abbildung 5.10 zeigt den Vergleich der experimentellen und berechneten kantennahen Feinstruktur der Stickstoff K-Kante in h-BN, der signifikante Unterschiede im Kantenverlauf zwischen den beiden Spektren verdeutlicht. Ein deutlicher Unterschied zeigt sich bzgl. des  $\pi^*$ -Signals (A), welches im simulierten Spektrum wesentlich stärker ausgeprägt ist. Analog zu den zuvor beschriebenen Spektren der hexagonalen Phasen (Abbildung 5.7 und 5.9) ergeben sich auch für die N K-ELNES Schwierigkeiten bei der eindeutigen Zuordnung der simulierten Signale zu den entsprechenden Signalen des Experiments. Der breite  $\sigma^*$ -Bereich in der experimentellen Feinstruktur beinhaltet zwei Peaks B und C, während die berechnete ELNES drei einzelne Peaks (B, C und C') aufweist. Die Zuordnung dieser Peaks in Abbildung 5.10 erfolgte wie bei der C K-ELNES von Graphit (Abbildung 5.7) nach der Reihenfolge ihres Auftretens im Spektrum. Demnach wird Peak C der experimentellen ELNES in der Simulation durch zwei voneinander getrennte Signale C und C' wiedergegeben, wobei C' im Maximum nochmals aufgespalten ist.

Der Vergleich der Peakpositionen in Tabelle 5.6 macht einige Abweichungen zwischen Theorie und Experiment deutlich. Die geringste Abweichung zeigt sich für Peak A mit einer Differenz von 0,7 eV. Bei den übrigen Peaks liegen die Abweichungen zwischen 2,5 eV (Peak E) und 3,3 eV (Peak D). Die Differenz von 3,1 eV für Peak C ist durch die Aufspaltung in der simulierten ELNES bedingt. Der experimentelle Peak C (7,2 eV) liegt zwischen den Peaks C (4,1 eV) und C' (8,2 eV) des berechneten Spektrums. Die Energieverlustwerte der Peakmaxima von D und E sind im simulierten Spektrum jeweils größer als im experimentellen Spektrum.

| Phase | Kante |      | A    | B   | C   | C'  | D    | E    |
|-------|-------|------|------|-----|-----|-----|------|------|
| h-BN  | N K   | sim. | -6,8 | 0,0 | 4,1 | 8,2 | 20,9 | 34,3 |
|       |       | exp. | -6,1 | 0,0 | 7,2 | –   | 17,6 | 31,8 |

**Tabelle 5.6:** Positionen der Peaks A bis E in den Spektren der Abbildung 5.10. Alle Positionen sind relativ zu Hauptpeak B angegeben.



**Abbildung 5.10:** Experimentelle (exp.) und simulierte (sim.) N K-ELNES von h-BN. Die Positionen der markierten Peaks sind in der Tabelle 5.6 aufgeführt.

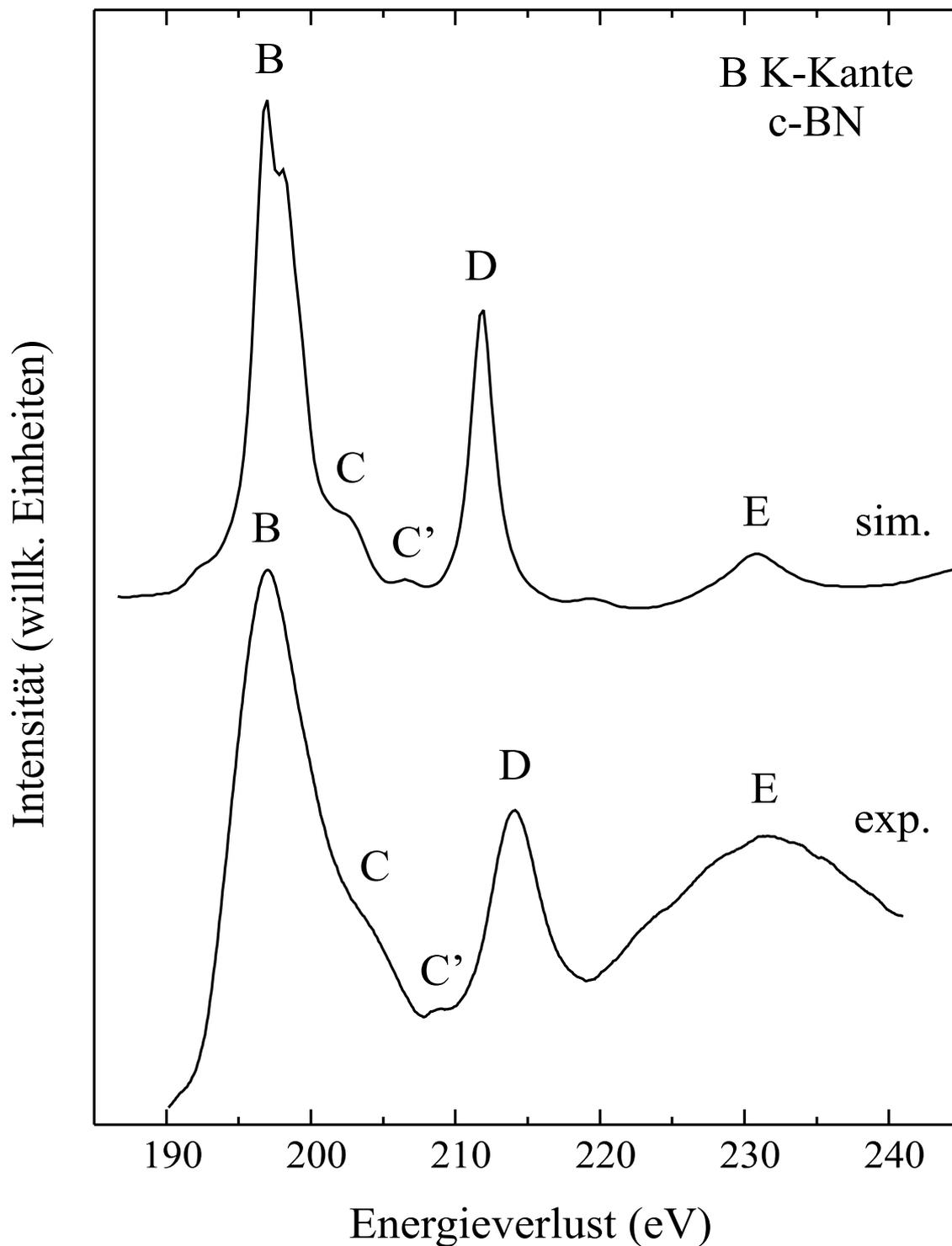
### B K-ELNES von c-BN

In Abbildung 5.11 ist die experimentelle und die simulierte kantennahe Feinstruktur der B K-Kante von kubischen Bornitrid dargestellt. Die wesentlichen Merkmale der experimentellen ELNES werden durch die MS-Rechnung reproduziert und beide Spektren liefern vom Peak B bis D ähnliche Intensitätsprofile. Die berechnete Kante zeigt allerdings eine deutlich detailliertere Feinstruktur als die gemessene. Dies wird sowohl bei Peak C und C' als auch bei dem unmarkierten Signal (ca. 220 eV) zwischen D und E deutlich. Dieses Signal kann im experimentellen Spektrum nicht nachgewiesen bzw. aufgelöst werden, da der breite Peak E alle möglichen Oszillationen in diesem Bereich überlagert. In den STEM-Messungen der B K-ELNES von Garvie et al. [136] ist diese Struktur jedoch klar erkennbar. Dagegen wird das in Abbildung 5.11 deutlich sichtbare Signal C' durch die MS-Rechnungen von Garvie et al. [136] nicht wiedergegeben. Es fällt auf, daß neben dem dominanten Peak B auch Peak D eine relativ hohe Intensität im Spektrum aufweist. Dies wird speziell im simulierten Spektrum deutlich.

Der Vergleich der einzelnen Peakpositionen zwischen Theorie und Experiment (Tabelle 5.7) zeigt für die Peaks C' und D Abweichungen von 2,7 eV bzw. 3,0 eV. Das Intensitätsmaximum von Peak C liegt im simulierten Spektrum bei 5,5 eV und im experimentellen Spektrum bei 7,0 eV, woraus sich eine Differenz von 1,5 eV ergibt. Das Signal von C ist im Experiment nur als schwach ausgeprägte Schulter sichtbar, so daß sich bei der Bestimmung der exakten Position für Peak C und Peak E ein höherer Fehler ergibt (ca.  $\pm 0,5$  eV). Die geringste Abweichung in Bezug auf die Peakpositionen zeigt Peak E mit 0,6 eV. Verglichen mit der C K-ELNES von Diamant (Tabelle 5.4) sind die Abweichungen zwischen den simulierten und experimentellen Peakpositionen relativ groß. Insbesondere für die Peaks C' und D sind größere Abweichungen erkennbar.

| Phase | Kante |      | B   | C   | C'   | D    | E    |
|-------|-------|------|-----|-----|------|------|------|
| c-BN  | B K   | sim. | 0,0 | 5,5 | 9,5  | 14,2 | 33,2 |
|       |       | exp. | 0,0 | 7,0 | 12,2 | 17,2 | 34,6 |

**Tabelle 5.7:** Positionen der Peaks B bis E in den Spektren der Abbildung 5.11. Alle Positionen sind relativ zu Hauptpeak B angegeben.



**Abbildung 5.11:** Experimentelle (exp.) und simulierte (sim.) B K-ELNES von c-BN. Die Positionen der markierten Peaks sind in der Tabelle 5.7 aufgeführt.

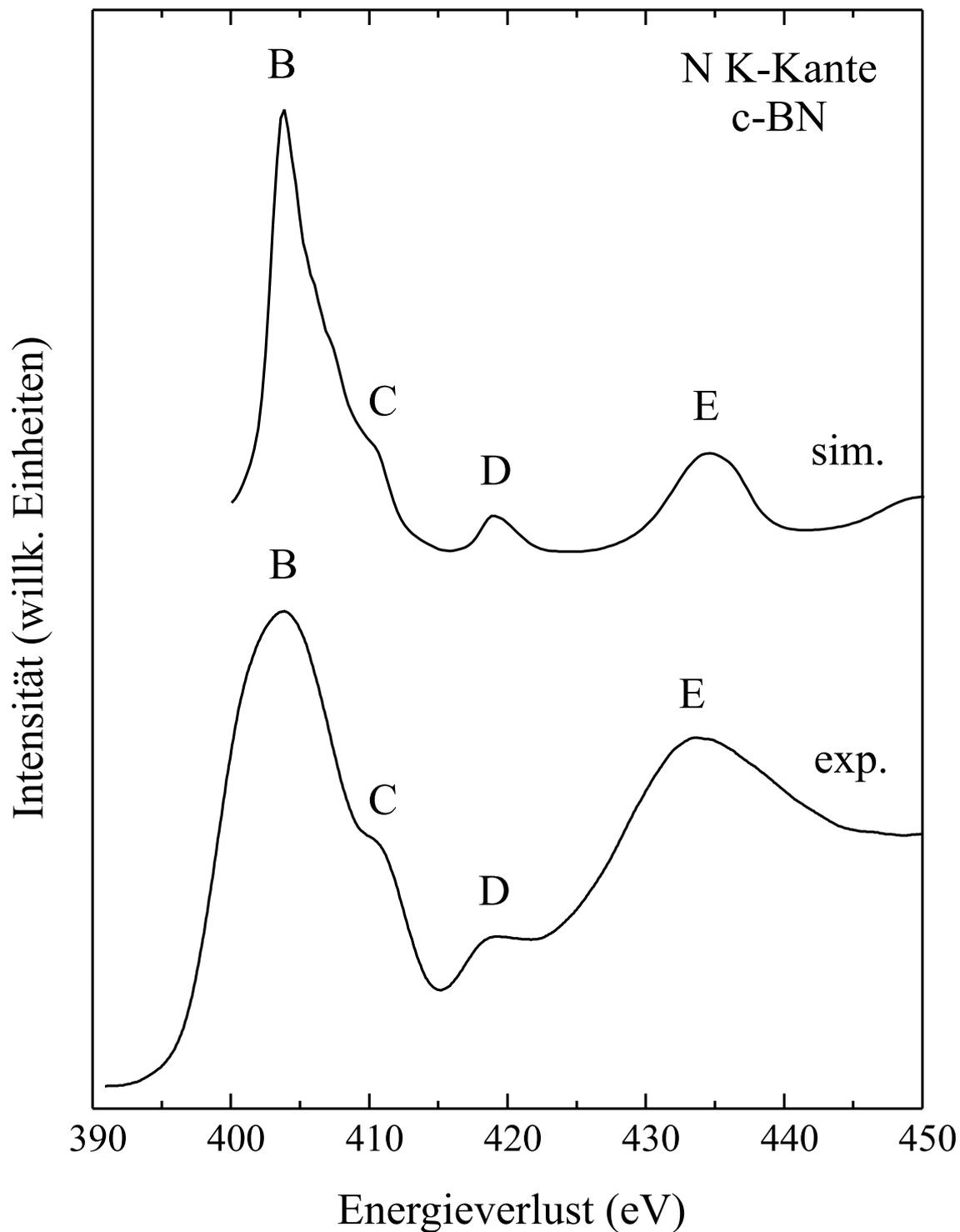
### N K-ELNES von c-BN

Abbildung 5.12 zeigt die experimentelle und simulierte ELNES der Stickstoff K-Kante von c-BN. Die Anzahl der durch die MS-Rechnung erzeugten Signale entspricht der Anzahl der erkennbaren Signale im Experiment. Bei qualitativer Betrachtung in Bezug auf die grundlegende Form der Feinstruktur lassen sich keine signifikanten Unterschiede zwischen den beiden Spektren feststellen. Ein Unterschied weist der erste  $\sigma^*$ -Peak (B) auf. Das Intensitätsmaximum von Peak B ist im berechneten Spektrum sehr schmal im Gegensatz zum gemessenen Spektrum. Des weiteren ist zwischen Peak D und E der experimentellen ELNES keine deutliche Trennung sondern ein fließender Übergang von D nach E zu beobachten. Ursächlich hierfür ist entsprechend der B K-ELNES von c-BN (Abbildung 5.12) der breite Peak E. Wie bei den zuvor diskutierten kubischen Spektren ist Peak B das dominierende Signal in der ELNES. Außerdem besitzt Peak E sowohl in der Simulation als auch im Experiment eine hohe Intensität im Spektrum.

Die sehr gute Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment wird für die N K-Kante von c-BN im Detail durch den Vergleich der einzelnen Peakpositionen bestätigt. Die Tabelle 5.8 verdeutlicht dies für die Signale C, D und E eindrucksvoll. Die größte Abweichung zwischen den simulierten und experimentellen Signalen weist Peak E auf (0,7 eV). Für Peak C und D ergibt der Vergleich Abweichungen von 0,3 eV. Von allen in diesem Abschnitt gezeigten Vergleichen liefert die N K-ELNES von kubischem Bornitrid die beste Übereinstimmung. Dies gilt für den rein qualitativen Vergleich der Profile genauso wie für den quantitativen Vergleich anhand der Peakpositionen.

| Phase | Kante |      | B   | C   | D    | E    |
|-------|-------|------|-----|-----|------|------|
| c-BN  | N K   | sim. | 0,0 | 6,1 | 15,2 | 30,5 |
|       |       | exp. | 0,0 | 6,4 | 15,5 | 29,8 |

**Tabelle 5.8:** Positionen der Peaks B bis E in den Spektren der Abbildung 5.12. Alle Positionen sind relativ zu Hauptpeak B angegeben.



**Abbildung 5.12:** Experimentelle (exp.) und simulierte (sim.) N K-ELNES von c-BN. Die Positionen der markierten Peaks sind in der Tabelle 5.8 aufgeführt.

## 5.6 Diskussion der Ergebnisse

Der quantitative Vergleich der Peakpositionen im vorherigen Abschnitt hat die Möglichkeiten und Einschränkungen bei der Berechnung der K-ELNES für die B–C–N-Phasen mit dem Programm XANES4 aufgezeigt. Abgesehen von wenigen Ausnahmen werden alle Peaks der experimentellen ELNES durch die MS-Rechnungen reproduziert. Der Vergleich der relativen Peakpositionen, die in Tabelle 5.9 für alle im Abschnitt 5.5 untersuchten kantennahen Feinstrukturen zusammengefaßt sind, zeigt für die entsprechenden Peaks eine Abweichung bis zu 3,5 eV.

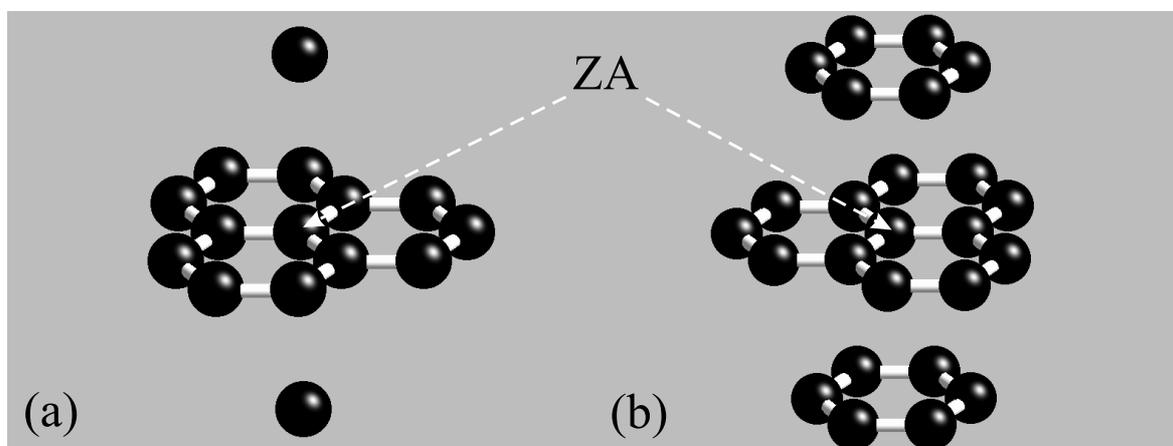
| Phase   | Kante |      | Peakposition relativ zum Peak B (eV) |     |     |      |      |      |      |   |
|---------|-------|------|--------------------------------------|-----|-----|------|------|------|------|---|
|         |       |      | A                                    | B   | C   | C'   | C''  | D    | D'   | E |
| Graphit | C K   | sim. | -4,9                                 | 0,0 | 2,5 | 6,6  | 10,3 | 19,4 | 36,0 |   |
|         |       | exp. | -6,8                                 | 0,0 | 4,4 | 11,2 | 14,7 | 22,1 | 35,1 |   |
| Diamant | C K   | sim. | –                                    | 0,0 | 4,4 |      |      | 12,0 | 34,8 |   |
|         |       | exp. | –                                    | 0,0 | 5,5 |      |      | 12,9 | 34,1 |   |
| h-BN    | B K   | sim. | -8,4                                 | 0,0 | 5,7 |      |      | 12,5 | 19,8 | – |
|         |       | exp. | -6,8                                 | 0,0 | 5,6 |      |      | 16,1 | –    |   |
|         | N K   | sim. | -6,8                                 | 0,0 | 4,1 | 8,2  |      | 20,9 | 34,3 |   |
|         |       | exp. | -6,1                                 | 0,0 | 7,2 |      |      | 17,6 | 31,8 |   |
| c-BN    | B K   | sim. | –                                    | 0,0 | 5,5 | 9,5  |      | 14,2 | 33,2 |   |
|         |       | exp. | –                                    | 0,0 | 7,0 | 12,2 |      | 17,2 | 34,6 |   |
|         | N K   | sim. | –                                    | 0,0 | 6,1 |      |      | 15,2 | 30,5 |   |
|         |       | exp. | –                                    | 0,0 | 6,4 |      |      | 15,5 | 29,8 |   |

**Tabelle 5.9:** Positionen der Peaks A bis E in den Spektren der Abbildungen 5.7 bis 5.12. Alle Positionen sind relativ zum jeweiligen Hauptpeak B der ELNES angegeben.

Die möglichen Ursachen für die Unstimmigkeiten zwischen den simulierten und berechneten kantennahen Feinstrukturen der bekannten B–C–N-Phasen werden nachfolgend beschrieben. Speziell die Feinstrukturen der hexagonalen Phasen, bei denen sich weitaus mehr Differenzen bzgl. der Kantenform und der Peakpositionen zwischen Theorie und Experiment gezeigt haben, geben Anlaß zu einer detaillierten Diskussion .

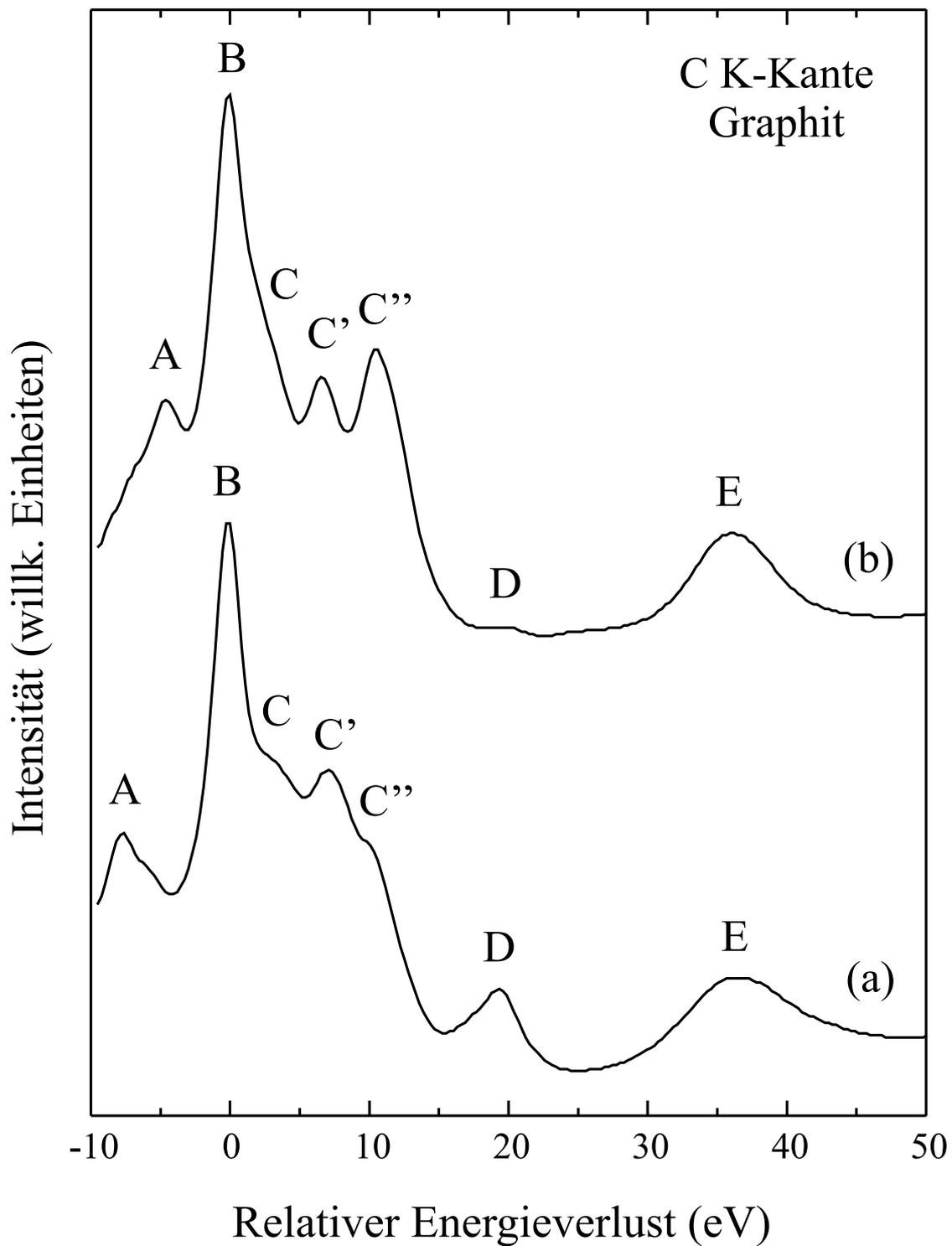
Die einzigen Ausnahmen von den guten Übereinstimmungen bei den kubischen Spektren bilden die Peaks C' und D der B K-Kante von c-BN (Abbildung 5.11). Die drei Abbildungen der hexagonalen Phasen weisen hingegen größere Abweichungen in den Peakpositionen zwischen den simulierten und experimentellen Spektren auf. So zeigt der  $\pi^*$ -Peak (A) sowohl für Graphit (Abbildung 5.7) als auch für die B K-Kante von h-BN (Abbildung 5.9) Abweichungen von etwa 2 eV. Ferner sind die simulierten Doppelpeaks D/D' (B K von h-BN) und C/C' (N K von h-BN) zu nennen, die in der jeweiligen experimentellen ELNES fehlen. Eine mögliche Erklärung für das Fehlen dieser Peaks im Experiment sind Störungen in der Stapelfolge zwischen den benachbarten Basalebene, welche zu einer Verringerung der Symmetrie führen. Obwohl die ELNES bei den Schichtstrukturen durch Wechselwirkungen der Atome innerhalb einer Basalebene (intralayer) dominiert wird [125, 136, 147], rufen die Wechselwirkungen zwischen den benachbarten Ebenen (interlayer) einzelne Details in der Feinstruktur hervor. Die in der Simulation verwendeten Muffin-Tin-Potentiale weisen jedoch speziell bei der Berücksichtigung von interlayer Wechselwirkungen deutliche Defizite auf [125], da der Abstand zwischen den einzelnen Basalebene wesentlich größer ist als der gewählte Muffin-Tin-Radius (siehe Tabelle 5.1). Dies führt zu größeren Ungenauigkeiten bei den MS-Rechnungen von Schichtstrukturen gegenüber den kubischen Kristallstrukturen, wie anhand der kantennahen Feinstrukturen von Graphit und h-BN zu erkennen ist.

Die Unterschiede zwischen Theorie und Experiment bei der C K-ELNES von Graphit müssen trotz der obigen Erklärungen genauer untersucht werden. Die simulierte ELNES in den Abbildungen 5.5 und 5.7 ist das zu gleichen Anteilen gemittelte Resultat zweier separater MS-Rechnungen für die zwei inäquivalenten Positionen der Kohlenstoffatome in der Kristallstruktur von Graphit. Die Klassifizierung erfolgt anhand der Anzahl ihrer nächsten Nachbaratome auf der *c*-Achse – entweder zwei oder zwölf nächste Nachbarn (siehe Abbildung 5.13). Bis einschließlich dritten Koordinationsschale des Clusters sind die Feinstrukturen für die beiden inäquivalenten Atome identisch (vgl. [125]), da in den ersten drei Koordinationsschalen des Clusters nur „in-plane“-Atome lokalisiert sind. Ab



**Abbildung 5.13:** Darstellung der nächsten Nachbaratome des Zentralatoms (ZA) bei der Simulation der C K-ELNES von Graphit. Das zentrale Kohlenstoffatom hat entweder (a) zwei oder (b) zwölf nächste Nachbaratome auf der  $c$ -Achse.

der vierten Schale hat jedoch jedes C-Atom eine unterschiedliche strukturelle Umgebung und die resultierende ELNES zeigt Abweichungen zwischen beiden Strukturen, wie in Abbildung 5.14 für die Simulation von zehn Schalen dargestellt. Die Abweichungen zwischen (a) und (b) bestehen fast ausschließlich in Intensitätsunterschieden die sich besonders bei den Peaks C, C', C'' und D bemerkbar machen. Bezüglich der Peakpositionen, die in Tabelle 5.10 für die markierten Peaks aufgeführt sind, ergeben sich jedoch nur geringfügige Abweichungen. Eine Ausnahme bildet das  $\pi^*$ -Signal (A) mit einer Differenz von 3,0 eV zwischen (a) und (b). Das Signal C konnte in der ELNES für den Fall (b) nicht eindeutig aufgelöst werden, da es durch Peak B überlagert wird. Insgesamt bleibt festzuhalten, daß die Peakpositionen der einzelnen Signale in der ELNES für die zwei inäquivalenten Positionen der Kohlenstoffatome nahezu identisch sind und das alle wesentlichen Merkmale sowohl in der C K-ELNES von (a) als auch in der von (b) existent sind. Diese Erkenntnisse sind im Hinblick auf Simulationen der kantennahen Feinstrukturen von hypothetischen Phasen besonders wertvoll (siehe Kapitel 6), da es sich bei den neuartigen Phasen in der Mehrzahl um Materialien mit graphitähnlicher Kristallstruktur handelt, die ebenfalls inäquivalente Atompositionen aufweisen können.



**Abbildung 5.14:** Vergleich der simulierten C K-ELNES von Graphit für die zwei inäquivalenten Kohlenstoffatome (a) und (b) (siehe Abb. 5.13). Die Positionen der markierten Peaks sind in der Tabelle 5.10 aufgelistet.

| inäq. Atomposition | Peakposition relativ zum Peak B (eV) |     |     |     |      |      |             |
|--------------------|--------------------------------------|-----|-----|-----|------|------|-------------|
|                    | A                                    | B   | C   | C'  | C''  | D    | E           |
| (a)                | -7,6                                 | 0,0 | 2,7 | 6,8 | 10,3 | 19,3 | 35,9 - 37,0 |
| (b)                | -4,6                                 | 0,0 | –   | 6,5 | 10,3 | 19,9 | 35,9        |

**Tabelle 5.10:** Positionen der Peaks A bis E in der simulierten C K-ELNES von Graphit für die zwei inäquivalenten Kohlenstoffatome (a) und (b) (siehe Abb. 5.13 und 5.14). Alle Positionen sind relativ zu Hauptpeak B angegeben. Der Ablesefehler beträgt  $\pm 0,2$  eV.

In den beiden folgenden Teilabschnitten 5.6.1 und 5.6.2 werden weitere Fehlerquellen diskutiert, die implizit durch die Simulationsrechnungen vorgegeben werden. An dieser Stelle sollte noch erwähnt werden, daß Effekte, die bei der Anregung von Quasiteilchen entstehen [151, 152], oder Beiträge, die von dipolverbotenen Übergängen herrühren (siehe z.B. Ref. [153]), in den Simulationsrechnungen nicht berücksichtigt werden können. Allerdings können im Experiment diese Effekte trotz der Beschränkung auf kleine Aperturwinkel (siehe Abschnitt 5.1.2) nicht vollständig vermieden werden.

### 5.6.1 Muffin-Tin-Näherung

Einen begrenzenden Faktor bei der Berechnung der ELNES mit dem Mehrfachstreuansatz bilden die Muffin-Tin-Potentiale (Abschnitt 4.2), die in XANES4 bzw. in MUFPO4 als reale Kristallpotentiale verwendet werden. Die Muffin-Tin-Näherung verursacht in Kombination mit der fehlenden Selbstkonsistenz in der Ladungsdichte vorrangig Fehler im Bereich des Kantenbeginns, da in diesem Bereich kleine Variationen in der Energie in große Änderungen der Elektronenwellenlänge resultieren und deshalb die Ungenauigkeiten in den Phasenverschiebungen relativ groß werden können [154]. Außerdem ist bei diesen geringen Energien die inelastische mittlere freie Weglänge des angeregten Elektrons so groß, daß es mehrfach elastisch gestreut werden kann. Dies führt zu einer Akkumulation der Fehler in den Phasenverschiebungen und liefert eine mögliche Erklärung für die teilweise erheblichen Abweichungen zwischen Simulation und Experiment bei den  $\pi^*$ -Peaks der hexagonalen B-C-N-Phasen.

Differenzen im höherenergetischen Bereich der ELNES begründen Brydson et al. [134] mit der Vernachlässigung der Energieabhängigkeit des Austausch-Korrelationspotentials  $V_{XC}$  (siehe Abschnitt 4.2.2) am Gesamtpotential [151], woraus sich eine fehlerhafte Anpassung zwischen der theoretischen und experimentellen Energieskala ergeben kann. Die Untersuchungen von Brydson et al. [134] ergaben für die C K-ELNES von Diamant eine Kompression der theoretischen Energieskala um einen Faktor von ca. 0,84 gegenüber der experimentellen Energieskala. Eine einheitliche Kompression oder Expansion der Energieskalen konnte im Rahmen dieser Arbeit für die vorgestellten B–C–N-Phasen nicht festgestellt werden.

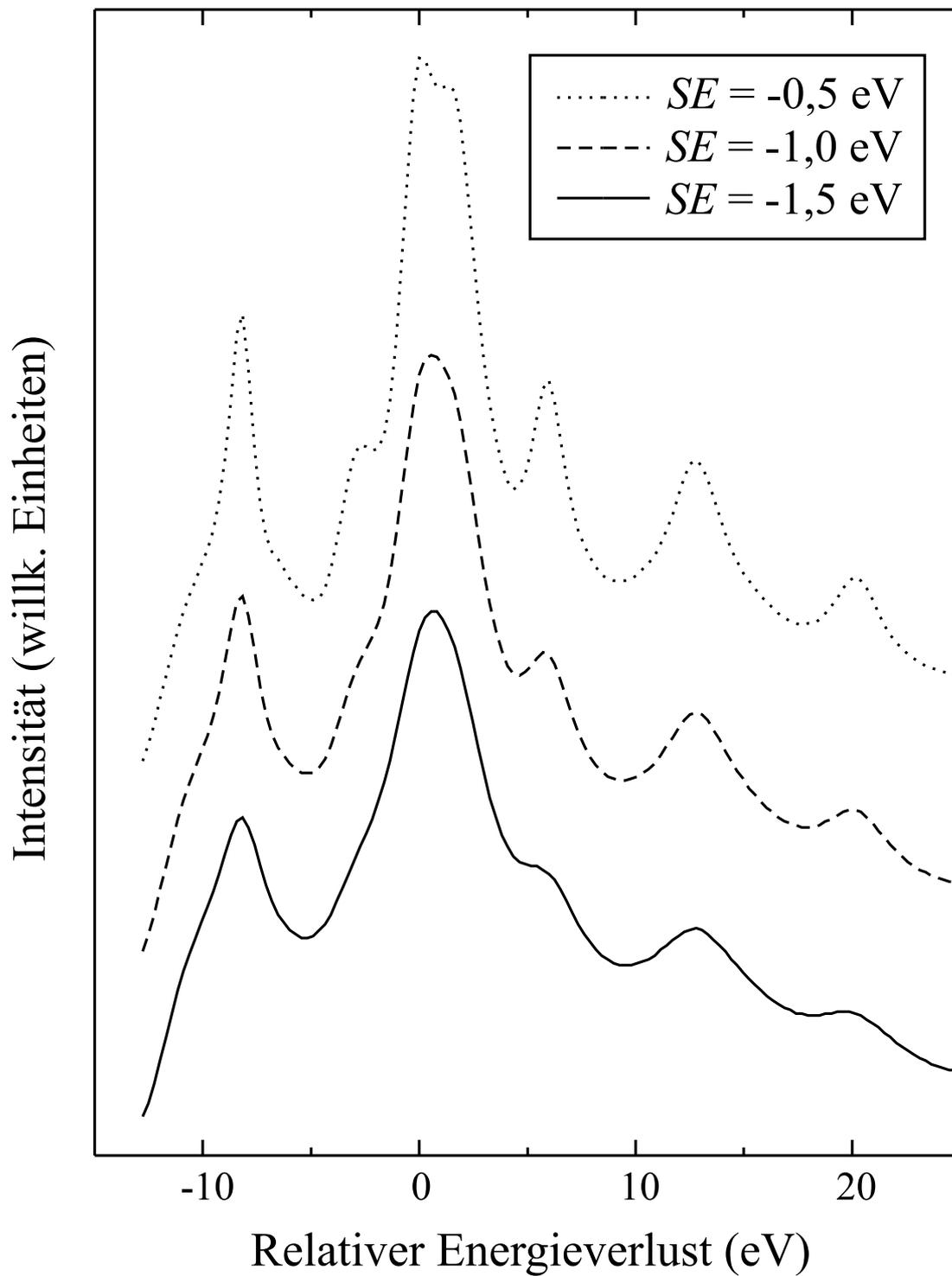
Zu beachten ist auch die Auswahl der Muffin-Tin-Radien für die MS-Rechnungen. Im Rahmen dieser Arbeit wurde jeweils der halbe Abstand des Zentralatoms zum nächsten Nachbaratom im Cluster als Muffin-Tin-Radius in MUFFPOT4 eingesetzt um den Potentialsprung am Rande der Muffin-Tin-Kugeln minimal zu gestalten. Diese Vorgehensweise basiert auf Erfahrungswerten [109] und ist mit Unsicherheiten behaftet [156]. Geringe Variationen der Muffin-Tin-Radien führen zu einer Veränderung des Übergangsmatrixelementes (Abschnitt 4.2.3) sowie des Kristallpotentials, so daß am Ort des Zentralatoms modifizierte Interferenzbedingungen vorliegen. Dies hat starke Auswirkungen auf die relativen Peakintensitäten [84], aber nicht auf die energetischen Positionen der Signale im Spektrum [124].

### 5.6.2 $SE$ -Parameter

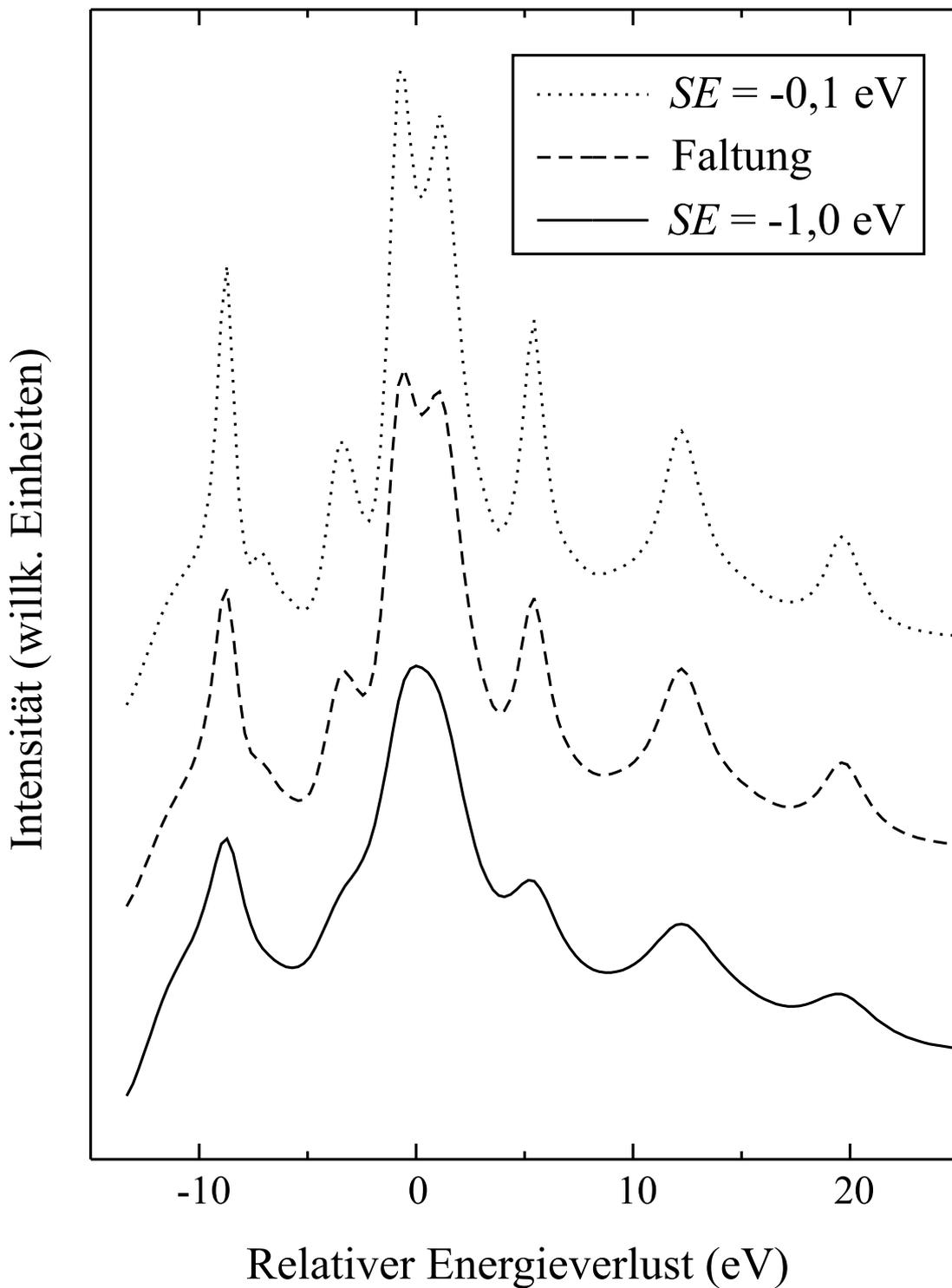
Ein entscheidender Punkt beim Vergleich der simulierten mit den experimentellen Spektren ist die Einbeziehung der experimentellen Bedingungen in die MS-Rechnungen. Die Anpassung der theoretischen Ergebnisse an das Experiment ist ein notwendiges Kriterium um nicht nur qualitative sondern auch quantitative Informationen zu gewinnen. Die Berücksichtigung der experimentellen Energieauflösung erfolgt in XANES4 anhand des in Abschnitt 4.3 vorgestellten  $SE$ -Parameters. Aus Abbildung 5.15, in der die B K-ELNES von h-BN für drei verschiedene  $SE$ -Parameter dargestellt ist, läßt sich der Einfluß des  $SE$ -Parameters auf die Feinstruktur ablesen. Ein höherer (negativer) Wert für  $SE$  bedeutet eine größere energetische Verbreiterung der Signale und erkennbar weniger Details im Spektrum. Mit einem kleineren Absolutwert für  $SE$  können somit Feinheiten in der kantennahen Feinstruktur herausgearbeitet werden wie beispielsweise die Aufspaltung des

ersten  $\sigma^*$ -Peaks in der K-ELNES der hexagonalen Phasen (siehe Abschnitt 5.3). Abbildung 5.15 zeigt auch, daß eine Modifizierung der Energieverbreiterung im Spektrum mittels des  $SE$ -Parameters grundsätzlich eine Variation der relativen Peakintensitäten zur Folge hat.

Um der Frage nachzugehen, in welchem Maße der  $SE$ -Parameter die tatsächliche experimentelle Energieauflösung berücksichtigt, wurde die simulierte ELNES ( $SE = -0,1$  eV) zusätzlich mit einer normierten Lorentzfunktion mit definierter Halbwertsbreite von 1,0 eV gefaltet. Der Vergleich mit den ungefalteten kantennahen Feinstrukturen ( $SE = -0,1$  eV und  $SE = -1,0$  eV) in Abbildung 5.16 liefert einige bemerkenswerte Erkenntnisse. Eine energetische Verbreiterung des Spektrums ist nach der Faltung nicht zu beobachten (vgl. auch Ref. [155]), sondern lediglich eine Verwaschung von einzelnen Details. Des weiteren wird deutlich, daß der Einfluß von  $SE = -1,0$  eV nicht gleichzusetzen ist mit dem Effekt einer nachträglichen Faltung auf die ELNES, bei welcher die FWHM der Lorentzkurve ebenfalls 1,0 eV beträgt. Nach Vvedensky [123] und Brydson [156] stellt die Verwendung des zusätzlichen negativen imaginären Potentials nur eine Näherung dar. Demnach ist eine exakte Berücksichtigung der effektiven experimentellen Energieauflösung in den Simulationsrechnungen mit dem  $SE$ -Parameter nicht zu erwarten. Dies bedeutet wiederum, daß ein quantitativer Vergleich der relativen Peakintensitäten zwischen Simulation und Experiment nicht möglich ist. Die Abbildungen 5.15 und 5.16 machen allerdings auch deutlich, daß unterschiedliche Werte für  $SE$  keinen nachweisbaren Einfluß auf die Positionen der Peakmaxima haben. Deshalb wurde für den quantitativen Vergleich der Peakpositionen in Abschnitt 5.6 ein konstanter  $SE$ -Parameter von -0,5 eV angenommen.



**Abbildung 5.15:** Einfluß des  $SE$ -Parameters auf die simulierte kantennahe Feinstruktur am Beispiel der B K-Kante von h-BN



**Abbildung 5.16:** Einfluß der Faltung mit einer Lorentzfunktion auf die simulierte kantennahe Feinstruktur am Beispiel der B K-Kante von h-BN. Die Halbwertsbreite der Lorentzkurve beträgt 1,0 eV.

## 5.7 Zusammenfassung der Ergebnisse

Mit dem hier verwendeten Programm XANES4 konnten die kantennahen Feinstrukturen der K-Kanten von Graphit, Diamant, h-BN und c-BN simuliert werden. Die Feinstrukturen der hexagonalen und kubischen Phasen konnten sowohl experimentell als auch theoretisch eindeutig voneinander unterschieden werden. Demnach ist es möglich, anhand der ELNES zwischen  $sp^2$ - und  $sp^3$ -hybridisierten Materialien zu differenzieren.

Der Vergleich mit dem Experiment in Abschnitt 5.5 zeigt, daß alle wesentlichen Merkmale der experimentellen ELNES durch die MS-Rechnungen reproduziert werden. Für die kubischen Phasen ergaben sich deutlich höhere Übereinstimmungen mit dem Experiment als für die planaren bzw. hexagonalen Phasen. Dies gilt für die relativen Intensitäten der einzelnen Peaks im Spektrum genauso, wie für die relativen Peakpositionen. Die Differenzen zwischen Theorie und Experiment beim quantitativen Vergleich der Peakpositionen sind größtenteils darauf zurückzuführen, daß die experimentellen Bedingungen nicht vollständig in die MS-Rechnungen integriert werden können. In Abschnitt 5.6 wurden die möglichen Erklärungen und systembedingten Fehlerquellen für die auftretenden Differenzen genannt und diskutiert.

Die Diskussion hat ferner gezeigt, daß ein quantitativer Vergleich der relativen Peakintensitäten nicht möglich ist und die relativen Peakpositionen mit Sorgfalt zu behandeln sind. Die Erzielung von quantitativen Ergebnissen mit den MS-Rechnungen ist also nur bedingt möglich, wie auch die ELNES-Untersuchungen von van Benthem [155, 157, 158] bestätigen. Aktuelle ab-initio Berechnungen der kantennahen Feinstrukturen von Krüger [159], für die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten K-Kanten der bekannten Phasen, zeigen eine hohe qualitative Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment und könnten in Zukunft die quantitative Analyse der ELNES entscheidend verbessern.

# Kapitel 6

## ELNES von hypothetischen Phasen

Basierend auf der umfassenden systematischen Studie im vorherigen Kapitel, werden nun die kantennahen Feinstrukturen von einigen hypothetischen B–C–N-Phasen mit dem XANES4-Code simuliert. Die so erhaltenen Feinstrukturen können als theoretische Referenzspektren dienen und die materialspezifische Charakterisierung von mehrphasigen B–C–N-Materialien entscheidend unterstützen.

Die in diesem Kapitel untersuchten Phasen sind die zur Zeit prominentesten Vertreter neuartiger B–C–N-Verbindungen und sind daher Gegenstand der aktuellen Forschung. Dies gilt sowohl für die zwei graphitähnlichen Mischkristalle  $BC_2N$  und  $BC_3$  als auch für das vorwiegend tetraedrisch koordinierte  $\beta$ - $C_3N_4$ . Im Vordergrund der Untersuchungen stehen die beiden hexagonalen Phasen, die in den vergangenen Jahren immer mehr in das Blickfeld der wissenschaftlichen Aktivitäten, speziell auf dem Gebiet der Kohlenstoff-Nanoröhrchen, gerückt sind [25]. Es wird nach charakteristischen Merkmalen in der jeweiligen ELNES gefahndet, um Anhaltspunkte zur Identifikation dieser Phasen bei zukünftigen experimentellen Untersuchungen zu liefern. Aus diesem Grund werden die kantennahen Feinstrukturen der hypothetischen Phasen mit den Spektren der bekannten Phasen qualitativ verglichen. Dadurch ergibt sich auch die Möglichkeit, einzelne Effekte auf die ELNES, die zum Beispiel beim Einbau von B-Atomen (wie bei  $BC_3$ ) oder BN-Einheiten (wie bei  $BC_2N$ ) in die Graphitstruktur entstehen, zu beobachten und zu analysieren.

## 6.1 Theoretische Details

Die theoretischen Details für die Simulationen der hypothetischen Feinstrukturen entsprechen im wesentlichen denen der bekannten Phasen, die im Abschnitt 5.1.3 beschrieben worden sind. Der Vollständigkeit halber sind die verwendeten Simulationsparameter in der Tabelle 6.1 aufgelistet. Der gravierendste Unterschied zu den Simulationsrechnungen der bekannten Phasen besteht in der deutlich geringeren Anzahl der Atome im Cluster. Eine Begründung hierfür liefert die reduzierte Symmetrie der neuartigen B–C–N-Phasen und der größere Abstand der Atome zum jeweiligen Zentralatom. Daraus ergibt sich nicht nur ein höherer zeitlicher Rechenaufwand, sondern auch eine eingeschränkte Variationsvielfalt bei der Einteilung der Atome in die Koordinationsschalen. Die gewählten Schaleneinteilungen und die daraus resultierenden schalenweisen Entwicklungen der B K-, C K- und der N K-ELNES für  $\text{BC}_2\text{N}$ ,  $\text{BC}_3$  und  $\beta\text{-C}_3\text{N}_4$  sind im Anhang A und B protokolliert.

| Simulationsparameter                 | $\text{BC}_2\text{N}$                              | $\text{BC}_3$                                      | $\beta\text{-C}_3\text{N}_4$                       |
|--------------------------------------|--|--|--|
| Gitterkonstanten<br>[44, 48, 59, 77] | $a = 2,480 \text{ \AA}$<br>$c = 6,678 \text{ \AA}$ | $a = 4,965 \text{ \AA}$<br>$c = 6,684 \text{ \AA}$ | $a = 6,430 \text{ \AA}$<br>$c = 2,460 \text{ \AA}$ |
| Muffin-Tin-Radius                    | $0,7155 \text{ \AA}$                               | $0,7166 \text{ \AA}$                               | $0,7234 \text{ \AA}$                               |
| Austauschparameter [120]             | $\alpha = 0,8$                                     |  |  |
| Schrittweite                         | $0,2 \text{ eV}$                                   |  |  |
| Energiebereich                       | $1,62 - 82,45 \text{ eV}$                          |  |  |
| $SE$ -Parameter                      | $-0,5 \text{ eV}$                                  |  |  |
| max. Bahn-Drehimpulsquantenzahl      | $l_{max} = 3$                                      |  |  |
| Koordinationsschalen                 | $N_{max} = 10$                                     |  |  |
| max. Clusterradius                   | ca. 10 au  |  |  |
| Anzahl der Clusteratome              | 56 – 88  |  |  |

**Tabelle 6.1:** Überblick über die verwendeten Parameter zur Simulation der K-Ionisationskanten von  $\text{BC}_2\text{N}$ ,  $\text{BC}_3$  und  $\beta\text{-C}_3\text{N}_4$ .

## 6.2 Berechnung der ELNES von $\text{BC}_2\text{N}$ und $\text{BC}_3$

Die ELNES-Berechnungen der hypothetischen Schichtstrukturen  $\text{BC}_2\text{N}$  und  $\text{BC}_3$  basieren auf den in Abschnitt 2.3.1 vorgestellten Strukturmodellen. Dabei handelt es sich einerseits um das halbleitende Modell II einer  $\text{BC}_2\text{N}$ -Monolage (Abbildung 2.6), welches von Liu und Mitarbeitern [48] entwickelt wurde, und andererseits um das in Abbildung 2.7 vorgeschlagene Modell einer  $\text{BC}_3$ -Monolage [58]. Sowohl für  $\text{BC}_2\text{N}$  als auch für  $\text{BC}_3$  wurde die graphitähnliche Stapelfolge ...ABAB... zum Aufbau des Clusters verwendet. Die Berücksichtigung der zwei inäquivalenten Atompositionen bei  $\text{BC}_3$  erfolgte entsprechend der Graphitsimulation mittels zweier separater Rechnungen, deren Resultate arithmetisch gemittelt wurden.

In den drei Abbildungen 6.1 bis 6.3 sind die berechneten kantennahen Feinstrukturen der B K-, C K- und N K-Kante von  $\text{BC}_2\text{N}$  und der B K- und C K-Kante von  $\text{BC}_3$  dargestellt. Zusätzlich wurden die simulierte C K-ELNES von Graphit und die simulierte B K- und N K-ELNES von h-BN in die Abbildungen integriert um Differenzen zu den Feinstrukturen der bekannten hexagonalen Phasen aufzuzeigen. In allen Spektren der hypothetischen Phasen spiegelt sich der hexagonale Charakter von  $\text{BC}_2\text{N}$  und  $\text{BC}_3$  wieder. Ferner präsentieren die Feinstrukturen beider Phasen einige interessante Details, die nachfolgend beschrieben und auf ihre Eignung als charakteristische Merkmale überprüft werden.

### $\text{BC}_2\text{N}$

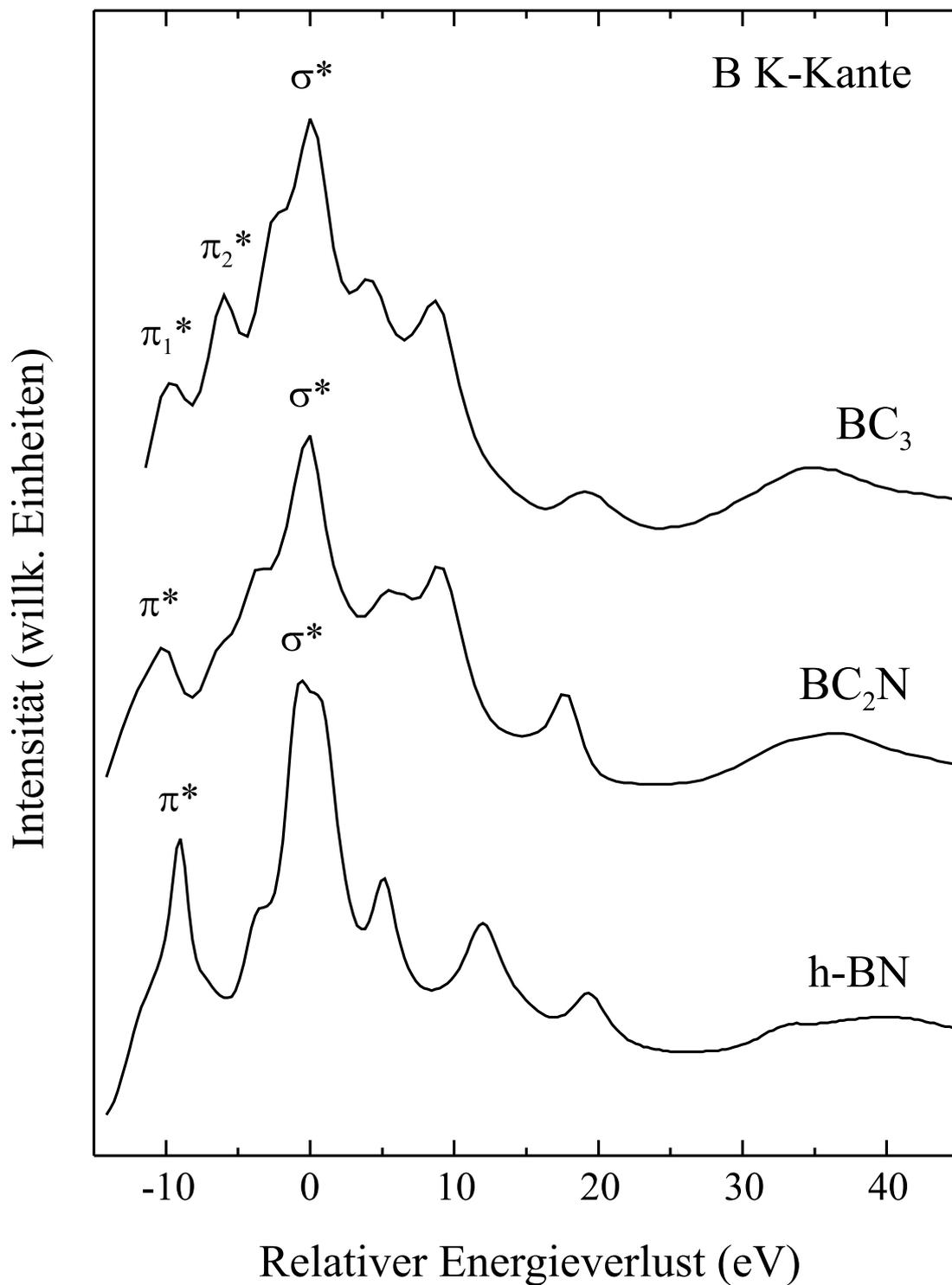
Die Signale in den Spektren der K-Kanten von  $\text{BC}_2\text{N}$  zeigen einen graphitähnlichen Kantenverlauf. Alle drei Spektren weisen einen scharfen  $\pi^*$ -Peak, einen breiteren  $\sigma^*$ -Peak, ein Signal zwischen 15 und 25 eV, sowie einen breiten EXELFS-Peak bei ca. 35 eV auf. Der qualitative Vergleich mit den simulierten B K- und N K-Kanten von h-BN liefert nur wenige charakteristische Merkmale bzw. Signale, die eine eindeutige Identifizierung von  $\text{BC}_2\text{N}$  garantieren. Geringfügige Unterschiede zeigen sich beim Signal zwischen 15 und 25 eV der B K-ELNES (Abbildung 6.1) und in Bezug auf die relativen Intensitäten der  $\sigma^*$ -Peaks in der Feinstruktur der N K-Kante (Abbildung 6.3). Des Weiteren ist bei der Stickstoffkante ein deutliches Signal zwischen 10 und 15 eV präsent, welches in der N K-ELNES von h-BN nur als leichte Schulter erkennbar ist. Die simulierte C K-ELNES von  $\text{BC}_2\text{N}$  in Abbildung 6.2 zeigt insbesondere im  $\sigma^*$ -Bereich markante Unterschiede zum Graphitspektrum. Außerdem ist das  $\pi^*$ -Signal im Spektrum von  $\text{BC}_2\text{N}$  stärker ausgeprägt

als bei der C K-Kante von Graphit. Folglich ist die kantennahe Feinstruktur der Kohlenstoffkante als „fingerprint“ dieser hypothetischen Phase prädestiniert.

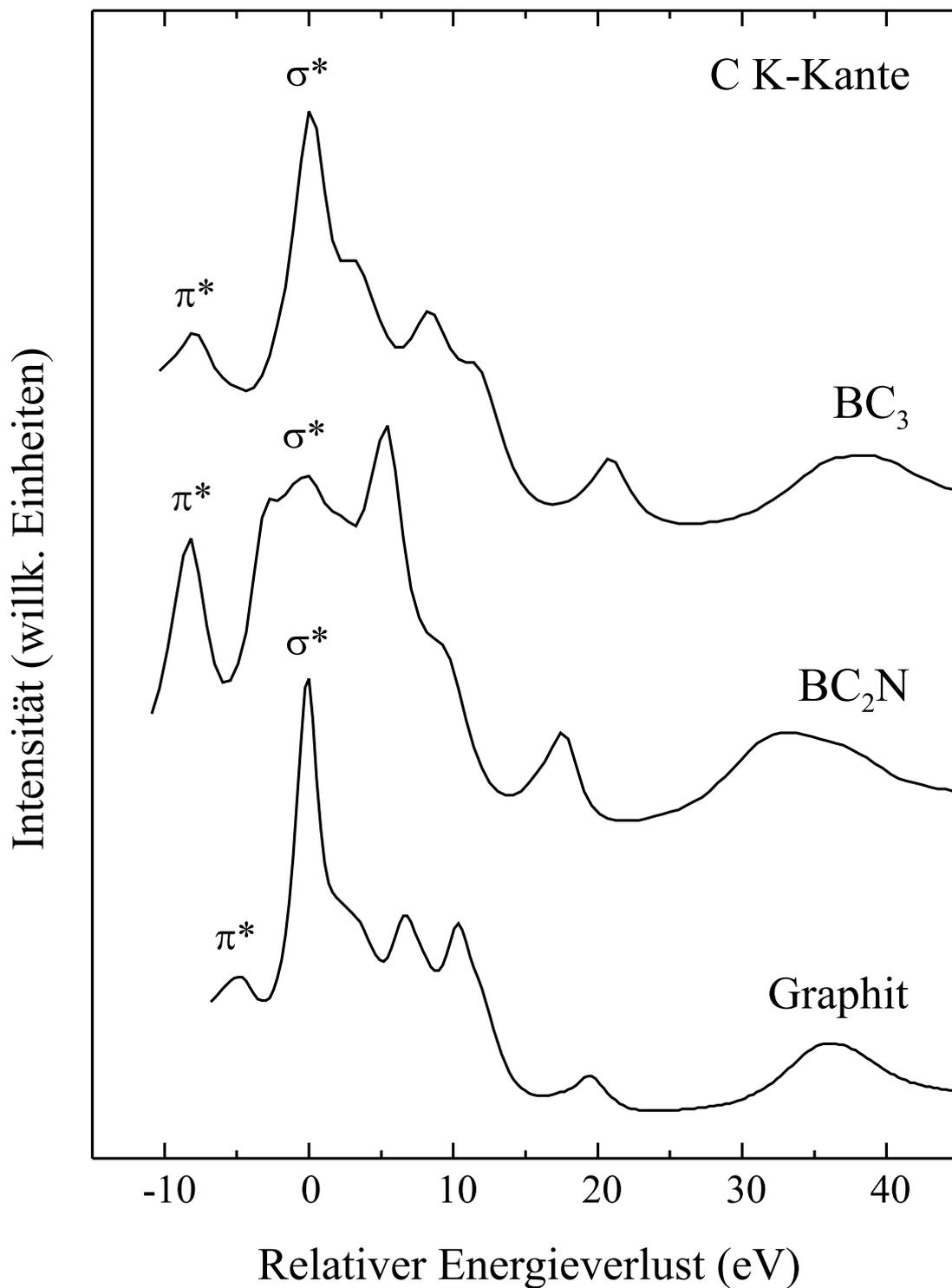
### $BC_3$

Das auffälligste Merkmal in der B K-ELNES der  $BC_3$ -Phase (Abbildung 6.1) ist zweifellos das doppelte  $\pi^*$ -Signal zu Beginn der Ionisationskante. Der Abstand zwischen den beiden Intensitätsmaxima der mit  $\pi_1^*$  und  $\pi_2^*$  markierten Peaks beträgt ca. 3,5 eV. Die Vorhersage dieser Peaks durch die Simulationsrechnungen entspricht den Ergebnissen von früheren DOS-Rechnungen [59, 65] und ist Bestandteil der nachfolgenden Diskussion. Im weiteren Verlauf ähnelt die B K-ELNES der Feinstruktur von  $BC_2N$ . Die kantennahen Feinstrukturen der C K-Kante von  $BC_3$  (Abbildung 6.2) zeigen eine hohe Äquivalenz zu der ELNES von Graphit. Dies gilt sowohl für das  $\pi^*$ -Signal als auch für die  $\sigma^*$ -Signale. Der einzige nennenswerte Unterschied ist die energetische Verschiebung des  $\pi^*$ -Peaks um ca. 3 eV gegenüber Graphit. Der substitutionelle Einbau von Boratomen auf C-Gitterplätze in das graphitische Netzwerk hat demnach nur geringe Auswirkungen auf die C K-ELNES. Zur Identifizierung von  $BC_3$  in mehrphasigen B–C–N-Systemen sollte deswegen vorzugsweise das berechnete Spektrum der B K-Kante herangezogen werden, welches aufgrund des doppelten  $\pi^*$ -Signals ein eindeutiges Zeugnis über die Existenz dieser Phase ablegen kann.

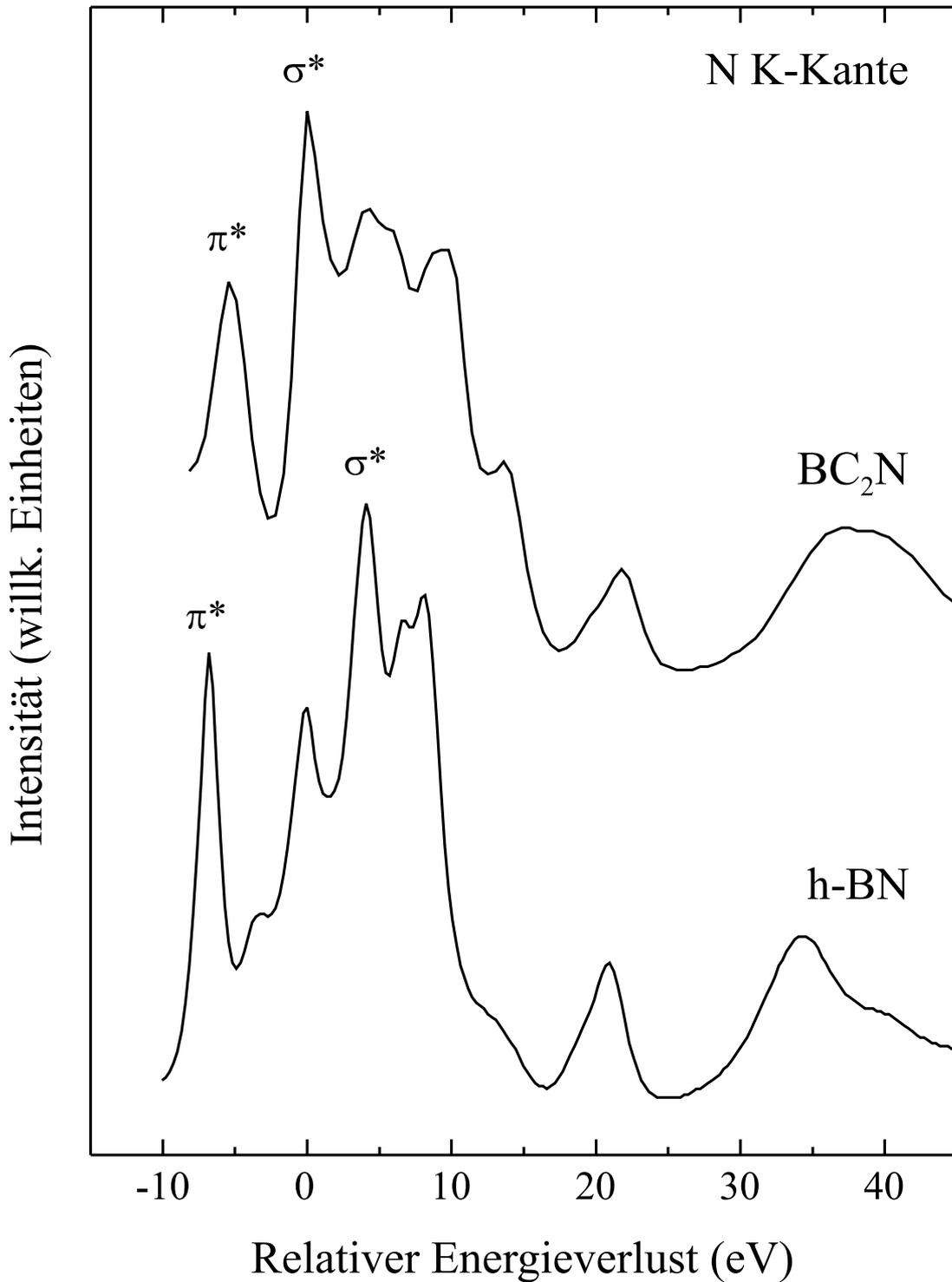
Durch die Simulationsrechnungen konnten einige charakteristische Merkmale in der ELNES der hypothetischen Schichtstrukturen  $BC_2N$  und  $BC_3$  aufgezeigt werden, so daß die in den Abbildungen 6.1 bis 6.3 präsentierten kantennahen Feinstrukturen als theoretische Referenzspektren verwendet werden können. Beim Vergleich mit den simulierten Feinstrukturen von Graphit und h-BN konnten auch mehrere Differenzen in Bezug auf die relativen Peakintensitäten festgestellt werden. Die Unterschiede in den Amplituden der einzelnen Signale sind ebenfalls charakteristisch, da nur theoretische Feinstrukturen verglichen wurden, die ausnahmslos mit dem Programm XANES4 und mit nahezu identischen Simulationsparametern (vgl. Tabellen 5.1 und 6.1) berechnet wurden.



**Abbildung 6.1:** Simulierte B K-ELNES von BC<sub>2</sub>N und BC<sub>3</sub> im Vergleich zur entsprechenden kantennahen Feinstruktur von h-BN.



**Abbildung 6.2:** Simulierte C K-ELNES von  $BC_2N$  und  $BC_3$  im Vergleich zur entsprechenden kantennahen Feinstruktur von Graphit.



**Abbildung 6.3:** Simulierte N K-ELNES von BC<sub>2</sub>N im Vergleich zur entsprechenden kantennahen Feinstruktur von h-BN.

### 6.3 Diskussion und Vergleich mit der Literatur

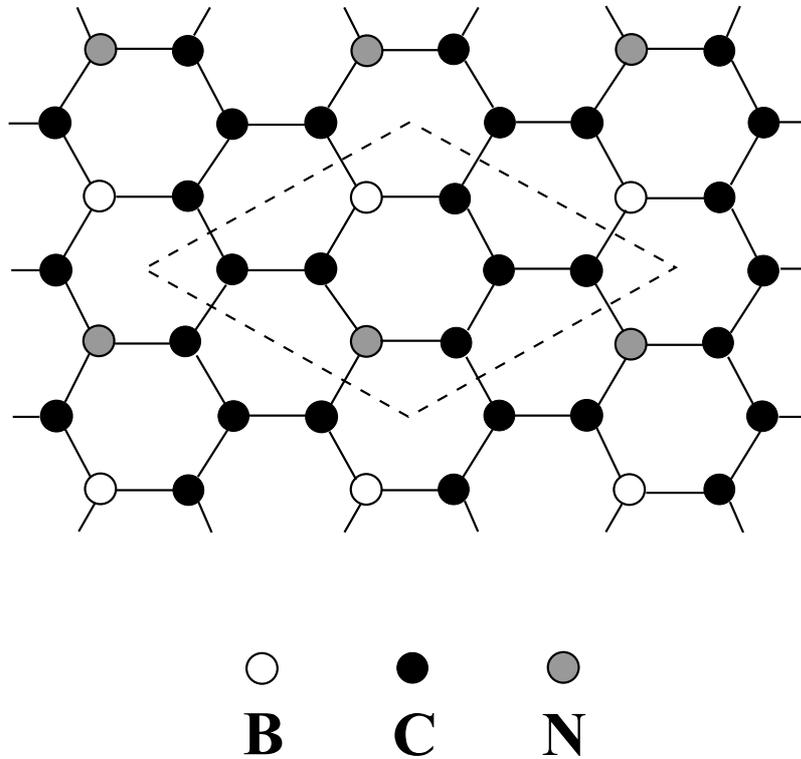
Zur Überprüfung der simulierten Feinstrukturen von  $\text{BC}_2\text{N}$  sind in Tabelle 6.2 die energetischen Abstände zwischen den berechneten  $\pi^*$ - und  $\sigma^*$ -Peaks im Vergleich zu experimentellen EELS-Messungen in der Literatur aufgeführt. Die relativen Energiedifferenzen stimmen mit den gemessenen Werten innerhalb des angegebenen Fehlerbereiches überein. Dieser Fehlerbereich beruht auf Ablesefehlern bei den MS-Rechnungen, da für die zitierten Experimente nur Absolutwerte angegeben werden. Allerdings existieren bis dato keine Referenzproben mit der garantierten Stöchiometrie  $\text{BC}_2\text{N}$ . Bei den in der Tabelle 6.2 zitierten Arbeiten handelt es sich um ELNES-Untersuchungen von dünnen  $\text{B}_x\text{C}_y\text{N}_z$ -Filmen [44, 51] bzw. von BN-dotierten Kohlenstoff-Nanoröhrchen [57], deren Zusammensetzung annähernd  $\text{BC}_2\text{N}$  ist. Ein Rückblick auf die relativen Peakpositionen der bekannten Phasen (Tabelle 5.9) zeigt, daß die Abstände zwischen  $\pi^*$  und  $\sigma^*$  in der B K-ELNES (8,4 eV) und der N K-ELNES (5,5 eV) von h-BN identisch sind mit den Abständen bei der simulierten Bor- und Stickstoffkante von  $\text{BC}_2\text{N}$ . Dagegen weist die C K-ELNES der hypothetischen Phase im Vergleich zu Graphit eine Abweichung von 2,5 eV bezüglich des Abstandes  $\pi^*$ - $\sigma^*$  auf. Dies unterstreicht die Eignung der berechneten C K-ELNES als „fingerprint“ von  $\text{BC}_2\text{N}$ .

|                          | $\pi^*$ - $\sigma^*$ Abstand (eV) |     |     |
|--------------------------|-----------------------------------|-----|-----|
|                          | B K                               | C K | N K |
| MS-Rechnungen            | 8,5                               | 7,5 | 5,5 |
| Kouvetakis et al. [44]   | 7,0                               | 6,5 | 6,0 |
| Weng-Sieh et al. [57]    | 8,0                               | 7,0 | 6,0 |
| Sasaki und Bartlett [51] | 6,0                               | 7,5 | 5,5 |

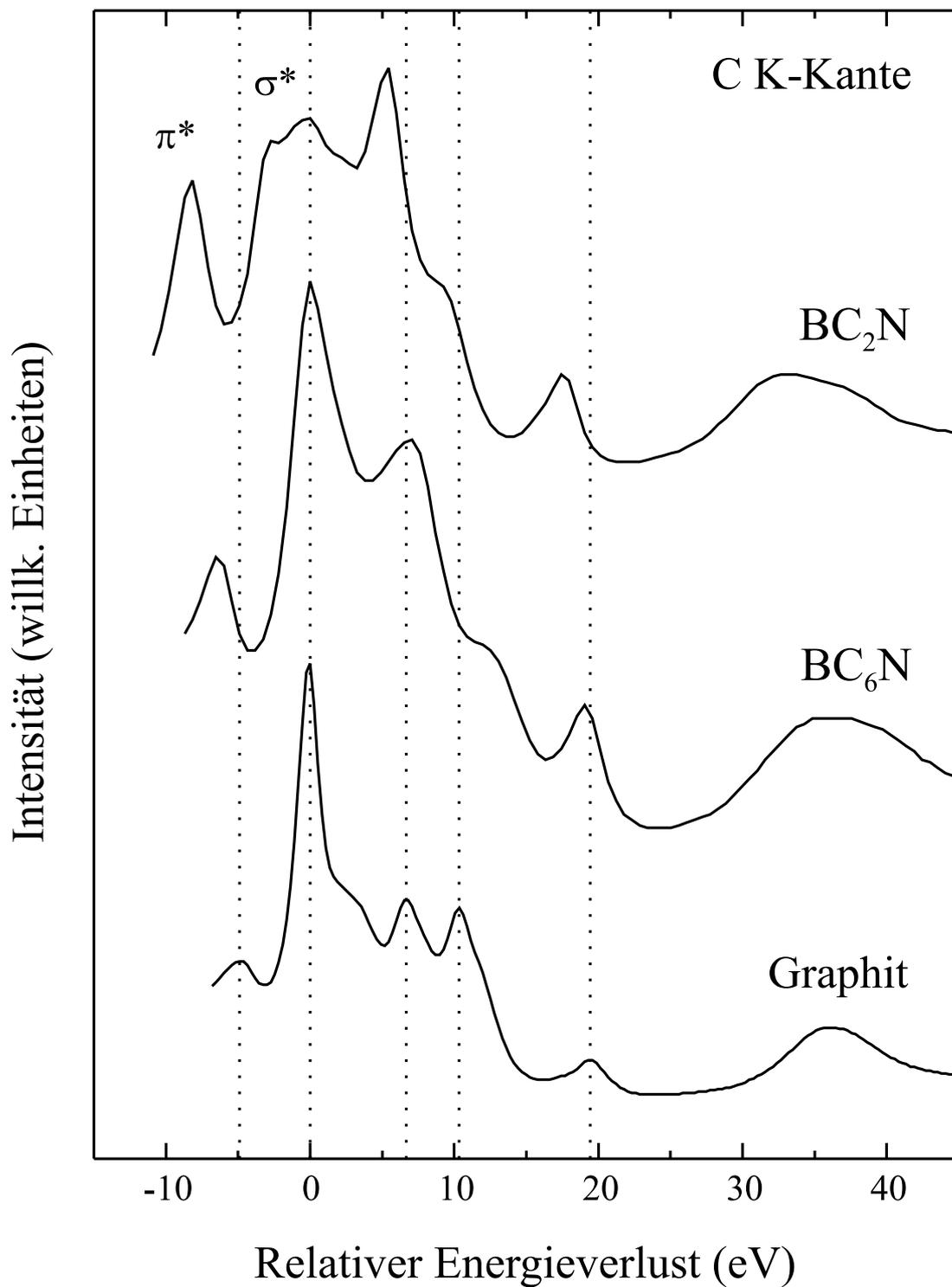
**Tabelle 6.2:** Abstände zwischen den  $\pi^*$ - und  $\sigma^*$ -Peaks ( $\pm 0,5$  eV) in der jeweiligen K-ELNES von  $\text{BC}_2\text{N}$ .

Im Experiment können die Änderungen, die sich durch die Dotierung in der ELNES von CNT ergeben, nur schwer nachgewiesen werden. Der graphitische Mischkristall  $\text{BC}_2\text{N}$  bzw. das analoge Nanoröhrchen gelten als thermodynamisch metastabil [55] und besitzen eine starke Entmischungstendenz [25]. Derartige Entmischungen bzw. Phasenseparationen von  $\text{C}_2$ - und BN-Einheiten in sogenannte Nanodomänen sind sowohl theoretisch vorhergesagt [45] als auch experimentell beobachtet worden [56]. Die einzelnen Effekte, die aufgrund der Substitution von  $\text{C}_2$ - durch BN-Einheiten entstehen, gehen allerdings verloren, wenn kein geordneter Mischkristall vorliegt und es somit zu einer Überlagerung von charakteristischen Signalen mehrerer lokaler Anordnungen bzw. Nanodomänen kommt. Außerdem läßt sich eine simultane Durchstrahlung von mehreren Zylindern nicht vermeiden, so daß die bisher registrierten kantennahen Feinstrukturen von  $\text{BC}_2\text{N}$ -CNT nur geringfügig von den Referenzspektren der bekannten hexagonalen Phasen Graphit und Bornitrid abweichen [25]. Die im Rahmen dieser Arbeit erhaltenen theoretischen Referenzspektren von  $\text{BC}_2\text{N}$  sind demnach experimentell zur Zeit nur schwer realisierbar.

Theoretisch kann der Einfluß der BN-Dotierung auf die ELNES durchaus nachgewiesen werden, wie die simulierte Feinstrukturen von  $\text{BC}_2\text{N}$  in den Abbildungen 6.1 bis 6.3 verdeutlichen. Zur nachdrücklichen Bestätigung dieser Feststellung wurden MS-Rechnungen an einer weiteren graphitartigen B-C-N-Phase durchgeführt. Basierend auf dem hier verwendeten Modell von  $\text{BC}_2\text{N}$  [48] wurde ein Strukturmodell der hypothetischen Phase  $\text{BC}_6\text{N}$  entwickelt (siehe Abbildung 6.4), bei dem die Anzahl der BN-Einheiten dem Konzentrationsverhältnis entsprechend reduziert wurde. In der Abbildung 6.5 ist die simulierte C K-ELNES von  $\text{BC}_6\text{N}$  im Vergleich zu den berechneten kantennahen Feinstrukturen von  $\text{BC}_2\text{N}$  und Graphit dargestellt. Die reduzierte Anzahl an BN-Einheiten gegenüber  $\text{BC}_2\text{N}$  führt offensichtlich dazu, daß sich die ELNES von  $\text{BC}_6\text{N}$  stärker dem Graphitspektrum angleicht. Die Veränderungen werden nicht nur in Bezug auf die relativen Peakintensitäten sondern auch in Bezug auf die Peakpositionen deutlich. Anhand der gepunkteten senkrechten Linien in der Abbildung 6.5 lassen sich die Variationen der Peakpositionen gut beobachten. Speziell für das  $\pi^*$ -Signal ergibt sich eine energetische Verschiebung gegenüber  $\text{BC}_2\text{N}$  um ca. 1 eV näher an das Signal des  $\sigma^*$ -Übergangs. Auch die nachfolgenden Peaks im Spektrum zeigen eine höhere Übereinstimmung zu der ELNES von Graphit. Bei zukünftigen EELS-Messungen an dotierten CNT bzw. an  $\text{B}_x\text{C}_y\text{N}_z$ -Filmen können Datenbanken mit theoretischen Referenzspektren ein wichtiges Hilfsmittel darstellen um den Grad der Dotierung bzw. die Zusammensetzung in dem untersuchten Bereich der Probe zu überprüfen.



**Abbildung 6.4:** Struktur einer hypothetischen  $BC_6N$ -Monolage auf der Grundlage des Strukturmodells II für  $BC_2N$  (Abbildung 2.6) [48]. Die gestrichelten Linien umgeben die Einheitszelle.



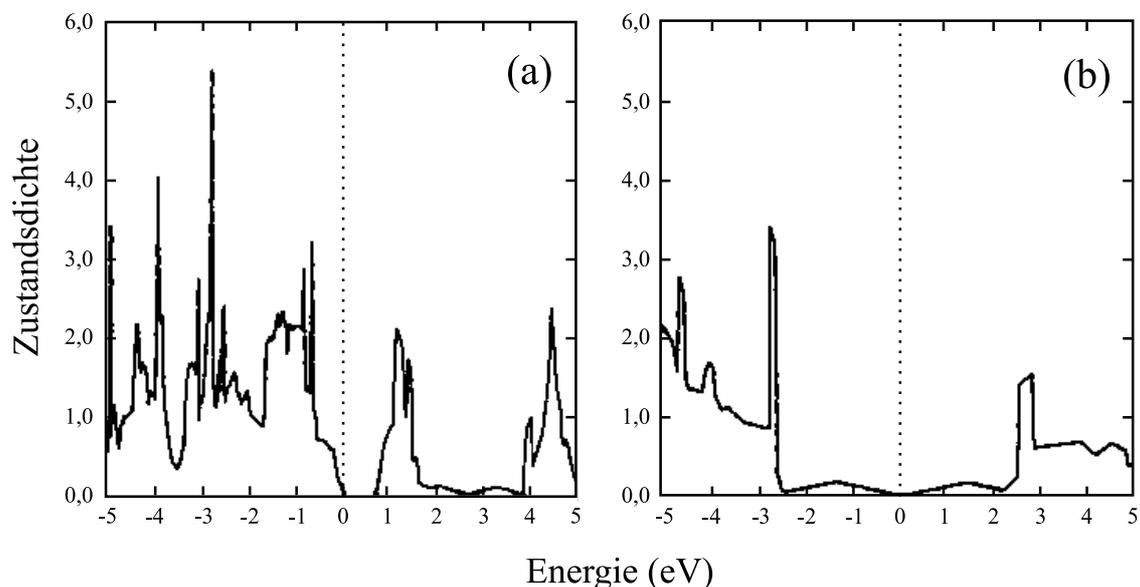
**Abbildung 6.5:** Vergleich der simulierten C K-ELNES von BC<sub>2</sub>N, BC<sub>6</sub>N und Graphit. Die gepunkteten Linien sind senkrecht zur Energieskala eingezeichnet und bezüglich der Peakmaxima im Graphitspektrum ausgerichtet.

Analog zur  $\text{BC}_2\text{N}$ -Phase werden in der Tabelle 6.3 die berechneten Energiedifferenzen zwischen den  $\pi^*$ - und  $\sigma^*$ -Peaks für die B K- und C K-Kante von  $\text{BC}_3$  mit experimentellen Daten verglichen. Diese Daten entstammen ELNES-Untersuchungen von Kouvetakis et al. [44] bzw. Weng-Sieh et al. [57] an  $\text{B}_x\text{C}_y$ -Filmen bzw. B-dotierten Kohlenstoff-Nanoröhrchen, deren Stöchiometrie mit  $\text{BC}_3$  angegeben wird. Bezüglich der Kohlenstoffkante ergeben sich keine Abweichungen außerhalb des Fehlerbereiches von  $\pm 0,5$  eV. Problematisch ist der Vergleich der Abstände für die B K-ELNES, da in den zitierten Experimenten nur jeweils ein  $\pi^*$ -Signal auftritt. Es fällt jedoch auf, daß der Abstand von  $\pi_1^*$  zu  $\sigma^*$  identisch ist mit dem  $\pi^*$ - $\sigma^*$  Abstand in der ELNES der  $\text{BC}_3$ -CNT. Dagegen zeigt sich beim  $\pi_2^*$ -Signal eine gute Übereinstimmung mit dem  $\pi^*$ -Signal des  $\text{BC}_3$ -Films.

|                        | $\pi^*$ - $\sigma^*$ Abstand (eV) |     |
|------------------------|-----------------------------------|-----|
|                        | B K                               | C K |
| MS-Rechnungen          | 9,5 / 6,0                         | 8,0 |
| Kouvetakis et al. [44] | 6,5                               | 8,0 |
| Weng-Sieh et al. [57]  | 9,5                               | 7,5 |

**Tabelle 6.3:** Abstände zwischen den  $\pi^*$ - und  $\sigma^*$ -Peaks ( $\pm 0,5$  eV) für die jeweiligen K-Kanten von  $\text{BC}_3$ . Bei der simulierten B K-ELNES steht der erste Wert für  $\pi_1^*$  und der zweite für  $\pi_2^*$  (siehe Abbildung 6.1).

Die Veränderungen in der elektronischen Struktur, die sich durch den substitutionellen Einbau der Boratome in die Graphitstruktur ergeben, wurden in mehreren Publikationen über Bandstrukturberechnungen von der  $\text{BC}_3$ -Phase beschrieben und analysiert (siehe Abschnitt 2.3.1.2). Darauf basierende Berechnungen der Zustandsdichte (DOS) von  $\text{BC}_3$  und Graphit, die in der Abbildung 6.6 dargestellt sind, bestätigen die Existenz von zwei  $\pi^*$ -Signalen in der Nähe des Fermi-niveaus für die hypothetische Phase [59, 65]. Der Abstand zwischen den beiden Peaks in der DOS von  $\text{BC}_3$  beträgt ca. 3 eV. Die Aufspaltung des  $\pi$ -Bandes resultiert aus der Verringerung der Translationssymmetrie, welche durch die geordnete Präsenz der B-Atome im C-Gitter verursacht wird [65]. Diese Aufspaltung äußert sich in der simulierten B K-ELNES von  $\text{BC}_3$  (Abbildung 6.1) und sollte sich nach Wentzcovitch et al. [65] auch in der C K-ELNES zeigen. Die berechnete ELNES von  $\text{BC}_3$  in Abbildung 6.2 entspricht jedoch im wesentlichen derjenigen von Graphit und weist nur



**Abbildung 6.6:** Zustandsdichte einer Monolage von (a)  $\text{BC}_3$  und (b) Graphit [59]. Die Einheiten sind Zustände pro eV für eine Einheitszelle bestehend aus acht Atomen. Das Fermi-niveau (gepunktete Linie) wird als Energienullpunkt verwendet und beträgt für  $\text{BC}_3$  ca.  $-9,9$  eV und für Graphit ca.  $-5,8$  eV [65].

einen  $\pi^*$ -Peak auf. EELS-Messungen von Krishnan [160] an einer dünnen  $\text{BC}_3$ -Schicht liefern bisher den einzigen experimentellen Beweis für eine Aufspaltung der  $\pi$ -Bänder bei dieser Phase. Die experimentellen Spektren zeigen zwei getrennte  $\pi^*$ -Peaks für die B K-Kante aber nur einen für die C K-Kante. Dies kann eine Folge der begrenzten Energieauflösung im Spektrum sein und schließt die Ausbildung eines zweiten  $\pi^*$ -Signals unter der Voraussetzung von optimalen experimentellen Bedingungen nicht grundsätzlich aus.

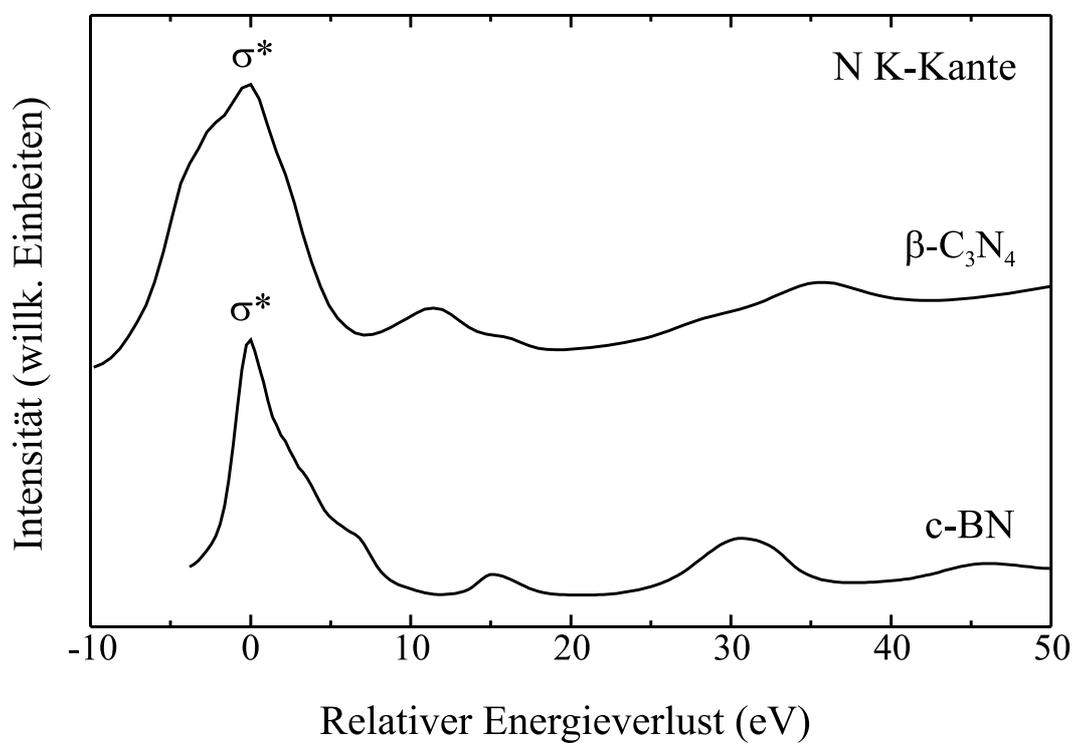
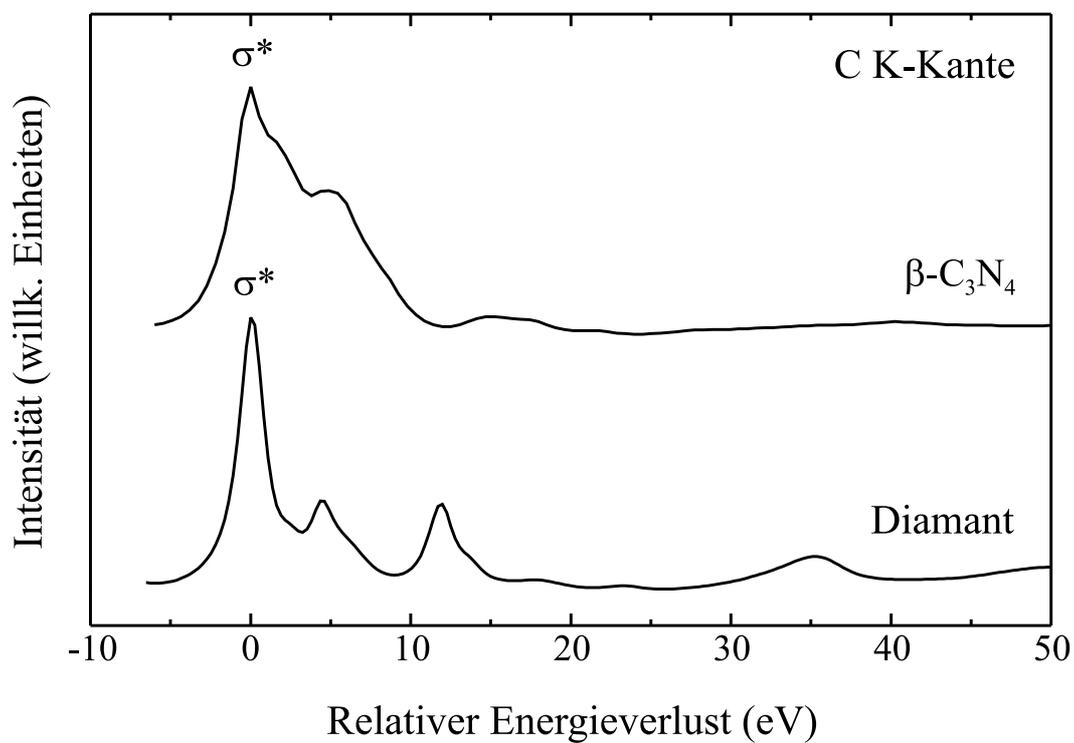
Einen weiteren experimentellen Beleg für die charakteristische Ausbildung von zwei  $\pi^*$ -Signalen in der B K-ELNES von graphitischen B–C-Verbindungen präsentieren die ELNES-Studien von Schamm et al. [161]. Die Feinstrukturen der B K-Kante, registriert an Nanodomänen von  $\text{BC}_5$  und  $\text{BC}_7$ , beinhalten zwei um  $3,8$  eV separierte  $\pi^*$ -Peaks. Das doppelte  $\pi^*$ -Signal in der simulierten B K-ELNES von  $\text{BC}_3$  (Abbildung 6.1) kann demnach als charakteristisches Merkmal der B-Dotierung angesehen werden. Trotz des Fehlens des zweiten  $\pi^*$ -Signals ist alternativ zur ELNES der Borkante auch eine Identifizierung der  $\text{BC}_3$ -Phase anhand der theoretischen C K-ELNES möglich, da die energetische Verschiebung des einzelnen  $\pi^*$ -Peaks (ca.  $3$  eV) charakteristisch ist (vgl. Tabellen 5.9 und 6.3).

## 6.4 Berechnung der ELNES von $\beta$ -C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>

Zum Abschluß der ELNES-Simulationen von hypothetischen B–C–N-Materialien, wurden die kantennahen Feinstrukturen der Kohlenstoff K- und Stickstoff K-Kante von  $\beta$ -C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> berechnet. Hierbei handelt es sich um eine von Liu und Cohen [70] vorgeschlagene kubische bzw. diamantähnliche Kohlenstoffnitridphase, deren Strukturmodell in Abbildung 2.8 dargestellt ist.

Die berechneten Feinstrukturen der beiden K-Kanten von  $\beta$ -C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (Abbildung 6.7) illustrieren eindeutig den kubischen Charakter dieser Phase, da weder die C K- noch die N K-ELNES ein  $\pi^*$ -Signal aufweist. Der Vergleich zu den simulierten Spektren der bekannten kubischen B–C–N-Modifikationen Diamant und c-BN aus Kapitel 5 zeigt nur wenige Differenzen. Bemerkenswert ist die sowohl in der C K- als auch in der N K-ELNES größere Halbwertsbreite des dominanten  $\sigma^*$ -Signals. Die höherenergetischen Peaks im Spektrum der Kohlenstoffkante von  $\beta$ -C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> sind stark gedämpft und der erwartete Diamantpeak bei ca. 35 eV wird nicht aufgelöst. Dagegen ist die ELNES der N K-Kante auch in diesem Energiebereich, abgesehen von Variationen der Peakpositionen, nahezu identisch zur Feinstruktur von c-BN. Eine mögliche Erklärung hierfür ist die unvollständige tetraedrische Koordination im Kristallgitter (siehe Abschnitt 2.3.2.1), die zu einer Dämpfung der höherenergetischen Signale bei der C K-Kante führt.

Die geringe Anzahl der signifikanten Merkmale limitiert die Eignung der simulierten C K- und N K-ELNES von  $\beta$ -C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> als theoretische Referenzspektren. Allerdings existieren nach dem Kenntnisstand des Autors keine experimentellen ELNES-Daten von dieser Phase, so daß die in Abbildung 6.7 vorgestellten kantennahen Feinstrukturen Unikate sind und bis zur Registrierung von ersten experimentellen Spektren als Referenzen verwendet werden können. Wie bereits in Abschnitt 2.3.2.1 erwähnt, ist  $\beta$ -C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> insbesondere wegen der vorhergesagten Härte [70, 72] ein häufig diskutierter Ersatzwerkstoff für Diamant und kubisches Bornitrid. Das kubische Erscheinungsbild und die hohe Ähnlichkeit der ELNES von  $\beta$ -C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> im Vergleich zu den Feinstrukturen von Diamant und c-BN sind deutliche Indizien für die Dominanz der  $sp^3$ -hybridisierten Atome im Gitter. Demzufolge kann für diese hypothetische Kohlenstoffnitridphase eine vergleichbar hohe Härte angenommen werden, da die Härte in diamantähnlichen Kohlenstoffverbindungen von einem zusammenhängenden Netzwerk aus  $sp^3$ -hybridisierten C-Atomen bestimmt wird [19].



**Abbildung 6.7:** Simulierte C K- (obere Abbildung) und N K-ELNES (untere Abbildung) von  $\beta$ -C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> im Vergleich zu den entsprechenden kantennahen Feinstrukturen von Diamant und c-BN.

# Kapitel 7

## Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurden analytische Untersuchungen der kantennahen Feinstrukturen in Elektronenenergieverlustspektren von verschiedenen Phasen des ternären Systems Bor–Kohlenstoff–Stickstoff durchgeführt. Dazu wurden die ELNE-Strukturen der B K-, C K- und N K-Ionisationskanten der einzelnen Phasen sowohl theoretisch als auch experimentell bestimmt. Die theoretische Berechnung der Feinstrukturen erfolgte mit einer modifizierten Version der auf einem Mehrfachstreuansatz beruhenden Fortranprogramme DLXANES [2] und ICXANES [3].

Im Vordergrund der Untersuchungen stand eine umfangreiche systematische Studie der ELNES von bekannten hexagonalen und kubischen Phasen im B–C–N-System. Hierbei handelt es sich um die erste Untersuchungsreihe, die alle K-Kanten von hexagonalem Graphit, kubischem Diamant, sowie hexagonalem und kubischem Bornitrid beinhaltet, wobei alle Spektren unter nahezu identischen theoretischen und experimentellen Voraussetzungen ermittelt wurden.

Die experimentellen und simulierten Feinstrukturen spiegeln den hexagonalen bzw. kubischen Charakter der jeweiligen Kohlenstoff- und Bornitridmodifikation wieder. Anhand charakteristischer Merkmale in der ELNES konnten die Phasen eindeutig identifiziert werden, so daß der Nachweis von einzelnen Phasen oder Phasenanteilen in Mischsystemen mittels der gewonnenen Referenzspektren möglich ist. Es wurde außerdem gezeigt, daß nicht nur die experimentellen sondern auch die simulierten Feinstrukturen zur Charakterisierung der Bindungszustände verwendet werden können.

Ein Schwerpunkt bei den Untersuchungen der bekannten Phasen war der Vergleich der ex-

perimentellen mit den simulierten Spektren, der die zuverlässige Berechnung der ELNES mit dem Mehrfachstreuansatz demonstriert. Die MS-Rechnungen reproduzieren alle wesentlichen Merkmale und Strukturen der experimentellen ELNES. Insbesondere der Vergleich der kubischen Spektren liefert keine signifikanten Unterschiede in den Intensitätsprofilen zwischen Theorie und Experiment. Dagegen zeigen die simulierten Spektren von Graphit und h-BN einige Abweichungen zum Experiment, die sich unter anderem dadurch ergeben, daß die simulierten Signale nicht eindeutig den experimentellen Signalen zugeordnet werden können. Der quantitative Vergleich der Peakpositionen illustrierte ebenfalls deutlich höhere Übereinstimmungen für die kubischen als für die hexagonalen Phasen. Die Abweichungen basieren größtenteils darauf, daß keine hinreichende Anpassung der theoretischen an die experimentellen Bedingungen erreicht werden konnte.

Die systematische Studie zu den bekannten Phasen legt den Grundstein für die Berechnung der kantennahen Feinstrukturen einer Reihe neuartiger Phasen, die für das ternäre B–C–N-System vorhergesagt wurden. Im zweiten Teil dieser Arbeit wurden die K-ELNES der hypothetischen Phasen  $BC_2N$ ,  $BC_3$  und  $\beta\text{-}C_3N_4$  simuliert und qualitativ mit den entsprechenden Feinstrukturen der bekannten B–C–N-Phasen verglichen. Die Spektren von  $BC_2N$  und  $BC_3$  zeigen einen graphitähnliche Kantenverlauf, während die simulierten Feinstrukturen der C K- und N K-Kante von  $\beta\text{-}C_3N_4$  eine hohe Ähnlichkeit zu den Spektren von Diamant und c-BN aufweisen. Verschiedene Merkmale in den jeweiligen Feinstrukturen wurden bezüglich ihrer Eignung zur Identifizierung dieser Phasen in mehrphasigen B–C–N-Materialien diskutiert. Stellvertretend für die charakteristischen Strukturen bei den hypothetischen Phasen sei die B K-ELNES von  $BC_3$  genannt, in der zwei separate  $\pi^*$ -Signale zu Beginn der Ionisationskante als direkte Konsequenz des substitutionellen Einbaus von Boratomen in das Graphitgitter ausgebildet werden. Am Beispiel einer weiteren hypothetischen Phase ( $BC_6N$ ) wurde gezeigt, daß mittels der MS-Rechnungen der Einfluß von Dotierungen in der ELNES nachgewiesen werden kann. Dies ist besonders im Hinblick auf die angestrebte technische Nutzung von B- und N-dotierten Kohlenstoff Nanoröhrchen ein wertvolles Untersuchungsergebnis.

Die Berechnung der kantennahen Feinstrukturen von neuartigen Materialien stellt zukünftig ein bedeutendes Hilfsmittel zur Charakterisierung und Phasenbestimmung dar. Die simulierten Spektren von  $BC_2N$ ,  $BC_3$  und  $\beta\text{-}C_3N_4$  liefern einen ersten Beitrag zum Aufbau einer Datenbank mit theoretischen Referenzspektren von hypothetischen Verbindungen aus Bor, Kohlenstoff und Stickstoff.

# Anhang

## A Entwicklung der ELNES von BC<sub>2</sub>N und BC<sub>3</sub>

In den Tabellen A.1 bis A.3 sind die Anzahl der Bor-, Kohlenstoff- und Stickstoffatome jeder Koordinationsschale für die ELNES-Simulationen der K-Kanten von BC<sub>2</sub>N angegeben. Die Einteilung der Bor- und Kohlenstoffatome für die Berechnung der kantennahen Feinstrukturen von BC<sub>3</sub> ist den Tabellen A.4. und A.5 zu entnehmen. Des weiteren sind in den Tabellen A.1 bis A.5 die mittleren Radien  $r_S$  der Koordinationsschalen aufgeführt, die den Abständen der Atome zum Zentralatom entsprechen. Die schalenweise Entwicklung der jeweiligen ELNES von BC<sub>2</sub>N bzw. BC<sub>3</sub> ist in den Abbildungen A.1 bis A.3 bzw. in den Abbildungen A.4 und A.5 dargestellt. Dabei wurde die Anzahl  $N$  der für die Berechnung berücksichtigten Koordinationsschalen von 1 bis 10 variiert. Im Gegensatz zu der in Abschnitt 4.3 präsentierten Entwicklung der B K-ELNES von h-BN (Abbildung 4.5), bei der die ELNES ab der sechsten Schale konvergiert, zeigen sich für BC<sub>2</sub>N und BC<sub>3</sub> erst ab der achten bzw. neunten Schale keine signifikanten Veränderungen in den kantennahen Feinstrukturen. Eine mögliche Erklärung hierfür ist die geringere Anzahl an Atomen in den Koordinationsschalen im Vergleich zu den bekannten Phasen aus Kapitel 5.

Da es sich bei den hypothetischen Phasen BC<sub>2</sub>N und BC<sub>3</sub> um graphitähnliche Schichtstrukturen handelt (siehe Abschnitt 2.3.1), kann anhand der tabellierten Radien  $r_S$  der Einfluß der „in-plane“- und „out-of-plane“-Atome auf die ELNES abgeschätzt werden. Der Abstand zwischen den einzelnen Basalebene in den vorhergesagten Kristallstrukturen von BC<sub>2</sub>N und BC<sub>3</sub> beträgt ca. 3,35 Å ( $\frac{1}{2} c$ ), so daß die nächsten Nachbaratome bis zur einschließlich vierten Koordinationsschale nur „in-plane“-Atome sind. Folglich tragen ab der fünften Schale auch Wechselwirkungen zwischen den Schichten zur ELNES bei.

| Schale    | 1     | 2     | 3     | 4     | 5     | 6     | 7     | 8     | 9     | 10    |
|-----------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| $r_S$ (Å) | 1,433 | 2,483 | 2,867 | 3,342 | 3,637 | 3,792 | 4,163 | 4,300 | 4,403 | 4,965 |
| B         | –     | 2     | –     | –     | 4     | –     | –     | 2     | –     | 6     |
| C         | 1     | 4     | 3     | –     | 2     | 2     | 8     | 4     | 6     | –     |
| N         | 2     | –     | –     | 2     | –     | 4     | 4     | –     | –     | –     |

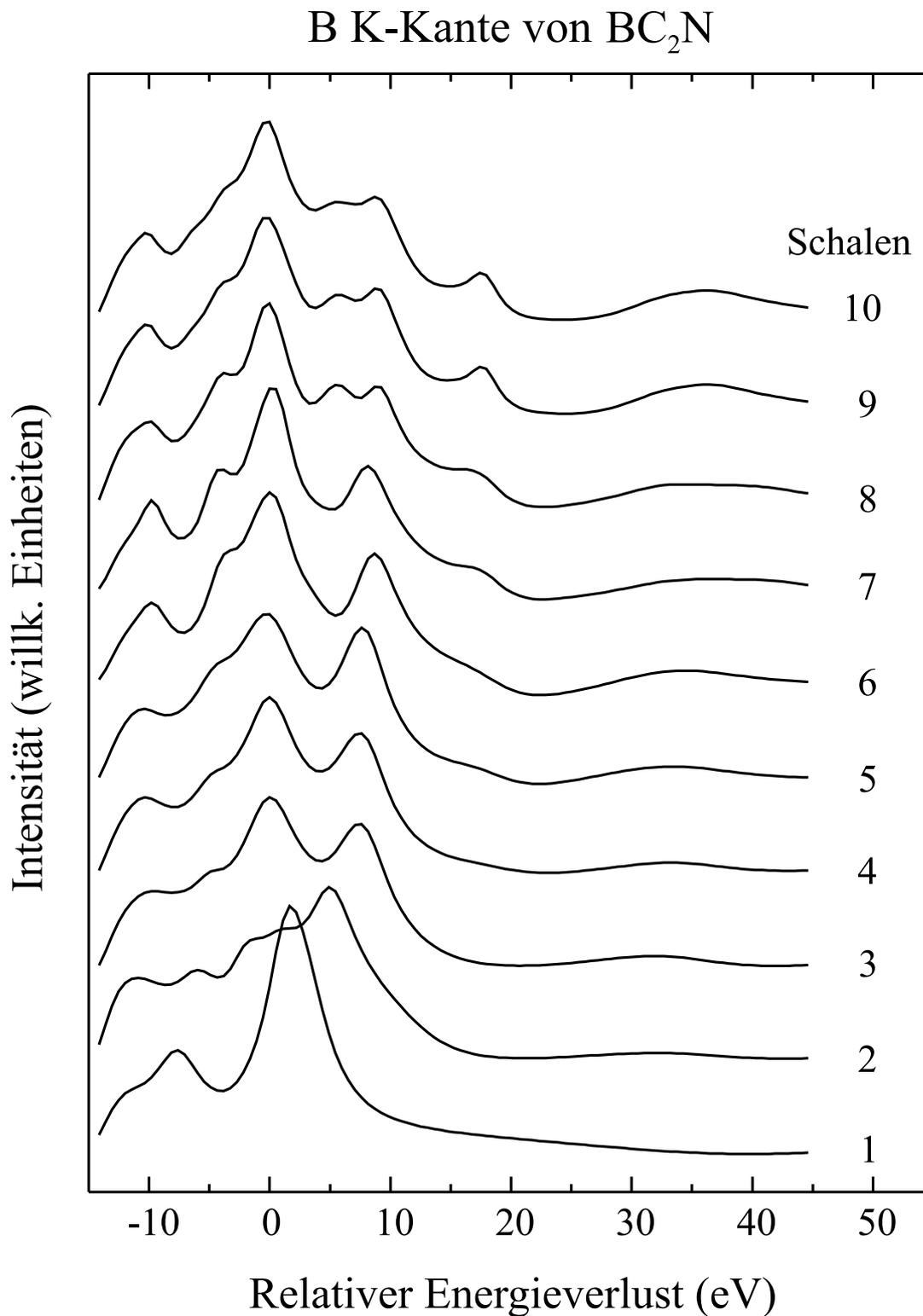
**Tabelle A.1:** Besetzung der zehn Koordinationsschalen im Cluster mit B-, C- und N-Atomen für die Simulation der B K-ELNES von  $\text{BC}_2\text{N}$  (Abbildung A.1).

| Schale    | 1     | 2     | 3     | 4     | 5     | 6     | 7     | 8     | 9     | 10    |
|-----------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| $r_S$ (Å) | 1,433 | 2,483 | 2,867 | 3,342 | 3,637 | 3,792 | 4,163 | 4,300 | 4,403 | 4,965 |
| B         | 1     | –     | 3     | –     | –     | 2     | 8     | –     | –     | –     |
| C         | 2     | 2     | –     | 2     | 4     | 4     | 4     | 2     | –     | 6     |
| N         | –     | 4     | –     | –     | 2     | –     | –     | 4     | 6     | –     |

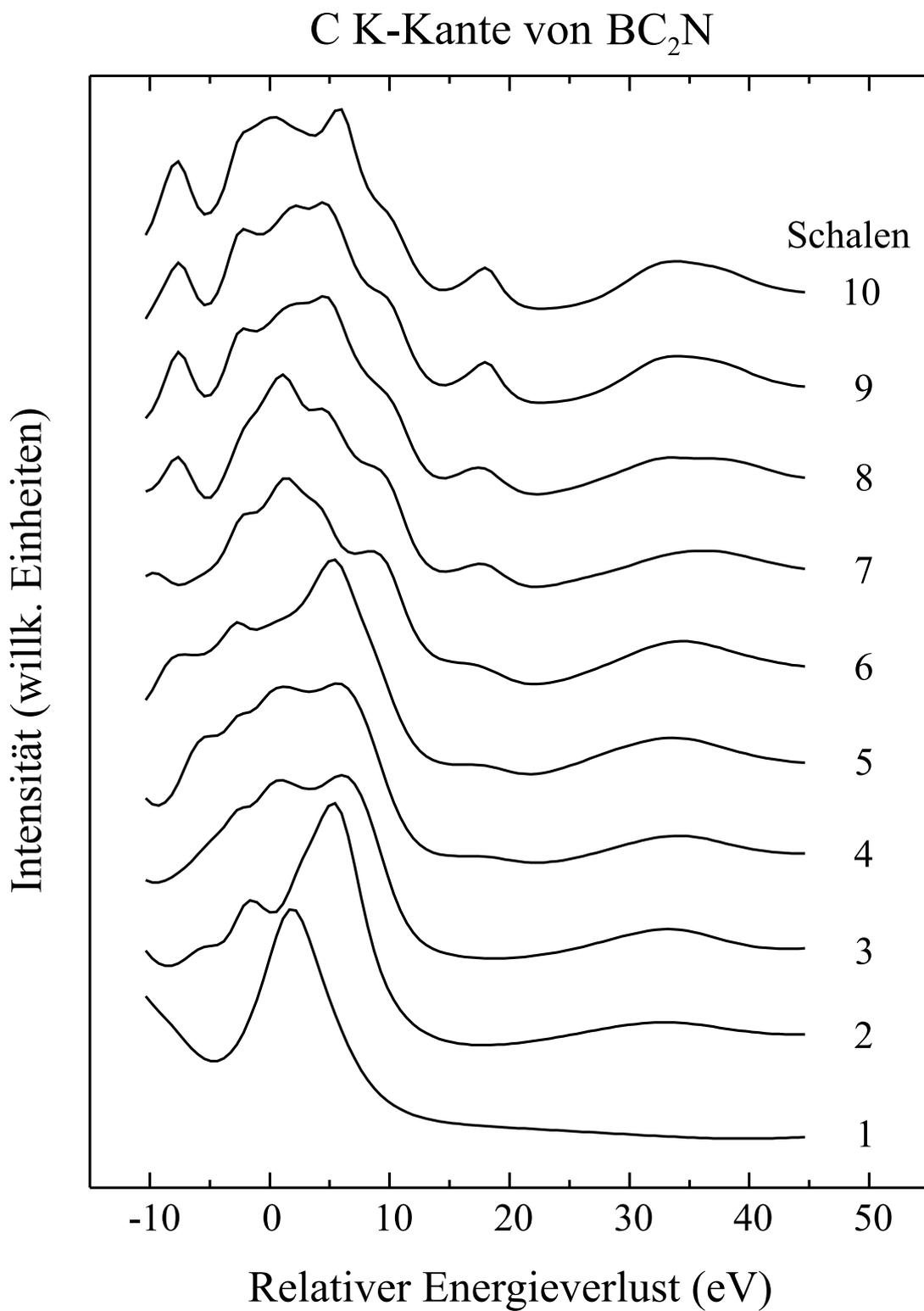
**Tabelle A.2:** Besetzung der zehn Koordinationsschalen im Cluster mit B-, C- und N-Atomen für die Simulation der C K-ELNES von  $\text{BC}_2\text{N}$  (Abbildung A.2).

| Schale    | 1     | 2     | 3     | 4     | 5     | 6     | 7     | 8     | 9     | 10    |
|-----------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| $r_S$ (Å) | 1,433 | 2,483 | 2,867 | 3,342 | 3,637 | 3,792 | 4,163 | 4,300 | 4,403 | 4,965 |
| B         | 2     | –     | –     | 2     | –     | 4     | 4     | –     | –     | –     |
| C         | 1     | 4     | 3     | –     | 2     | 2     | 8     | 4     | 6     | –     |
| N         | –     | 2     | –     | –     | 4     | –     | –     | 2     | –     | 6     |

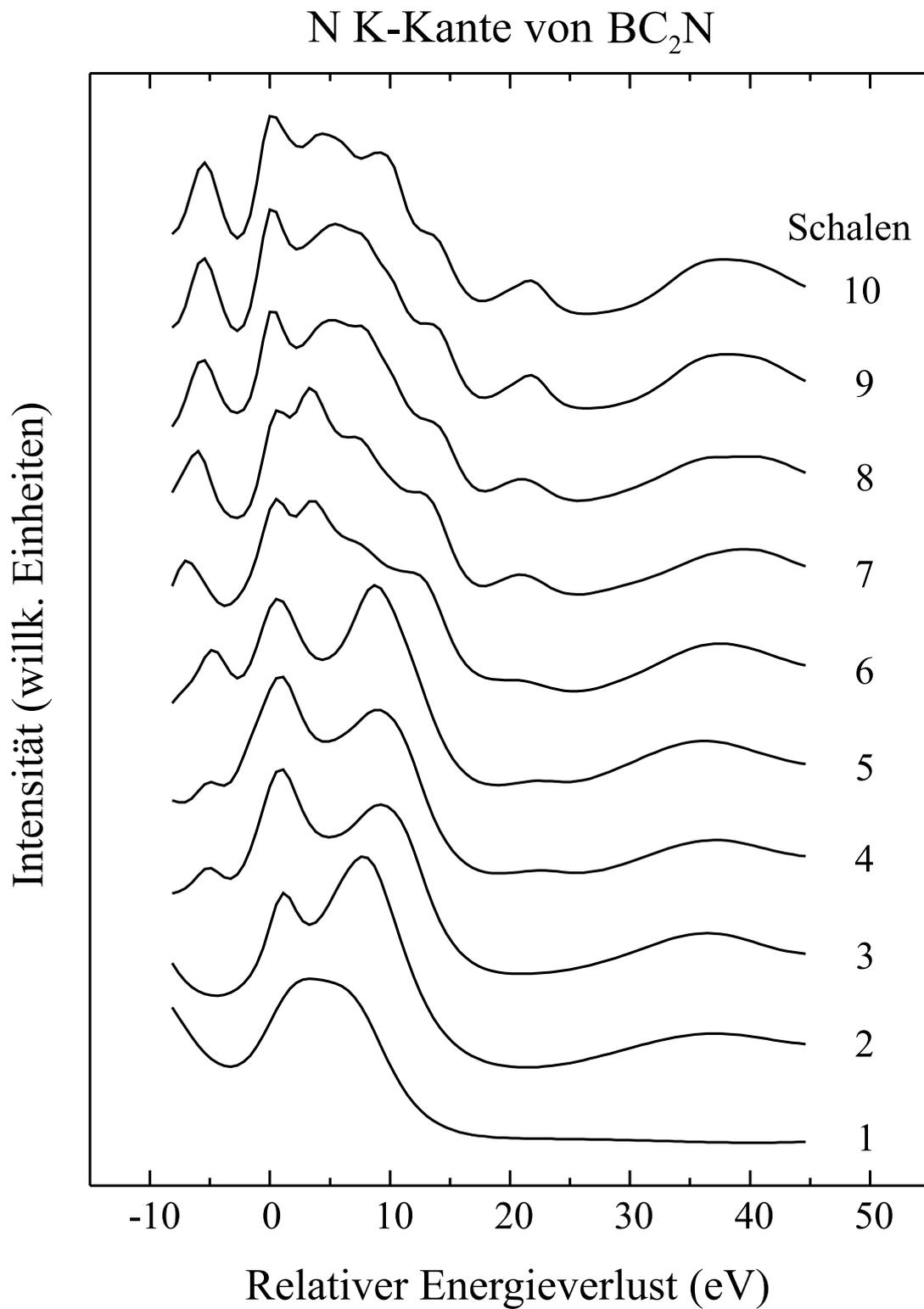
**Tabelle A.3:** Besetzung der zehn Koordinationsschalen im Cluster mit B-, C- und N-Atomen für die Simulation der N K-ELNES von  $\text{BC}_2\text{N}$  (Abbildung A.3).



**Abbildung A.1:** Entwicklung der B K-ELNES von  $BC_2N$ . Variiert wurde die Anzahl  $N$  der berücksichtigten Koordinationsschalen im Cluster, deren atomare Besetzung mit B-, C- und N-Atomen in Tabelle A.1 aufgeführt ist.



**Abbildung A.2:** Entwicklung der C K-ELNES von  $\text{BC}_2\text{N}$ . Variiert wurde die Anzahl  $N$  der berücksichtigten Koordinationsschalen im Cluster, deren atomare Besetzung mit B-, C- und N-Atomen in Tabelle A.2 aufgeführt ist.



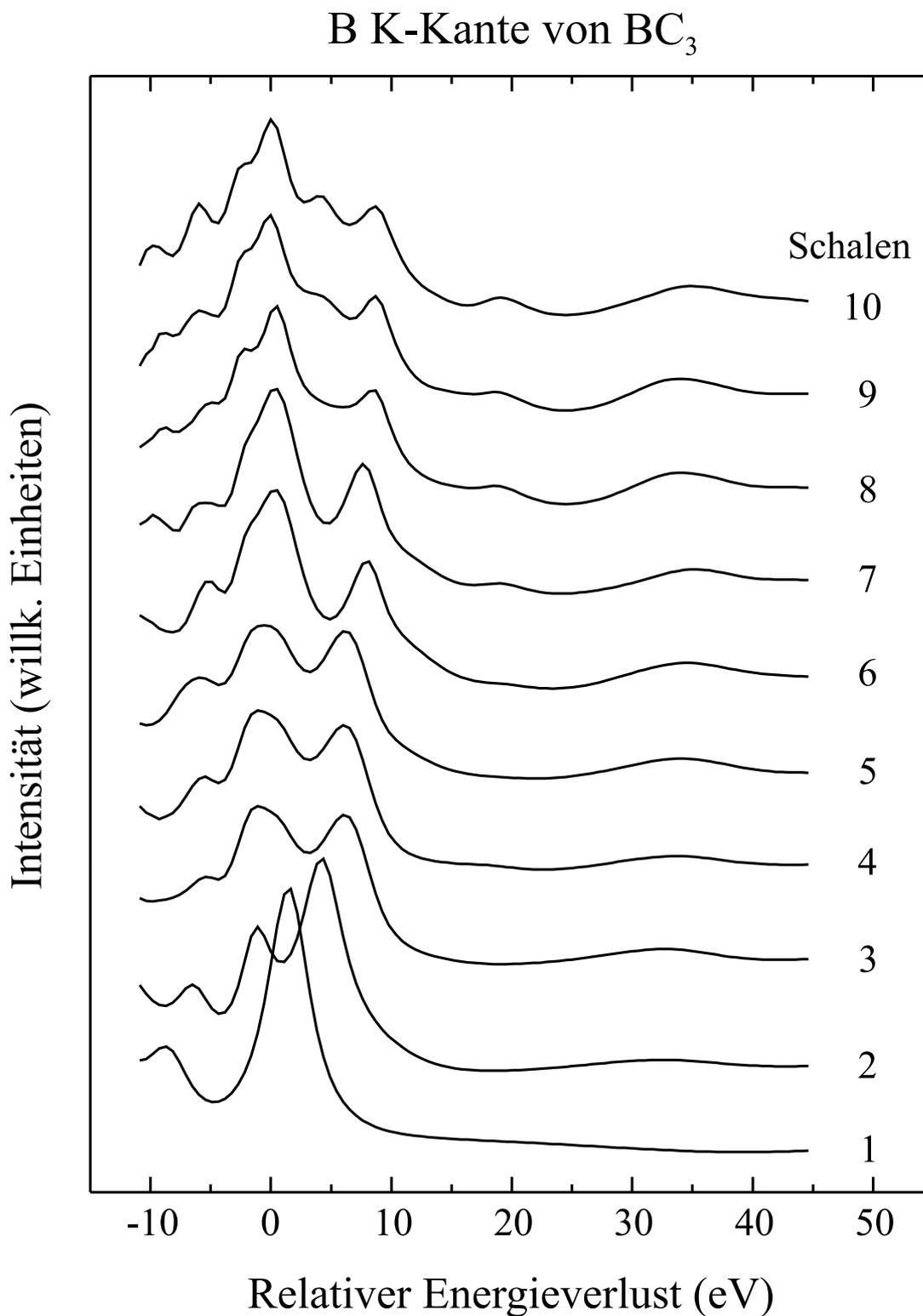
**Abbildung A.3:** Entwicklung der N K-ELNES von  $BC_2N$ . Variiert wurde die Anzahl  $N$  der berücksichtigten Koordinationsschalen im Cluster, deren atomare Besetzung mit B-, C- und N-Atomen in Tabelle A.3 aufgeführt ist.

|           |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |
|-----------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Schale    | 1     | 2     | 3     | 4     | 5     | 6     | 7     | 8     | 9     | 10    |
| $r_S$ (Å) | 1,433 | 2,483 | 2,867 | 3,342 | 3,637 | 3,792 | 4,163 | 4,352 | 4,965 | 5,112 |
| B         | –     | –     | 3     | –     | 2     | –     | 4     | –     | 6     | 4     |
| C         | 3     | 6     | –     | 2     | 4     | 6     | 8     | 12    | –     | 14    |

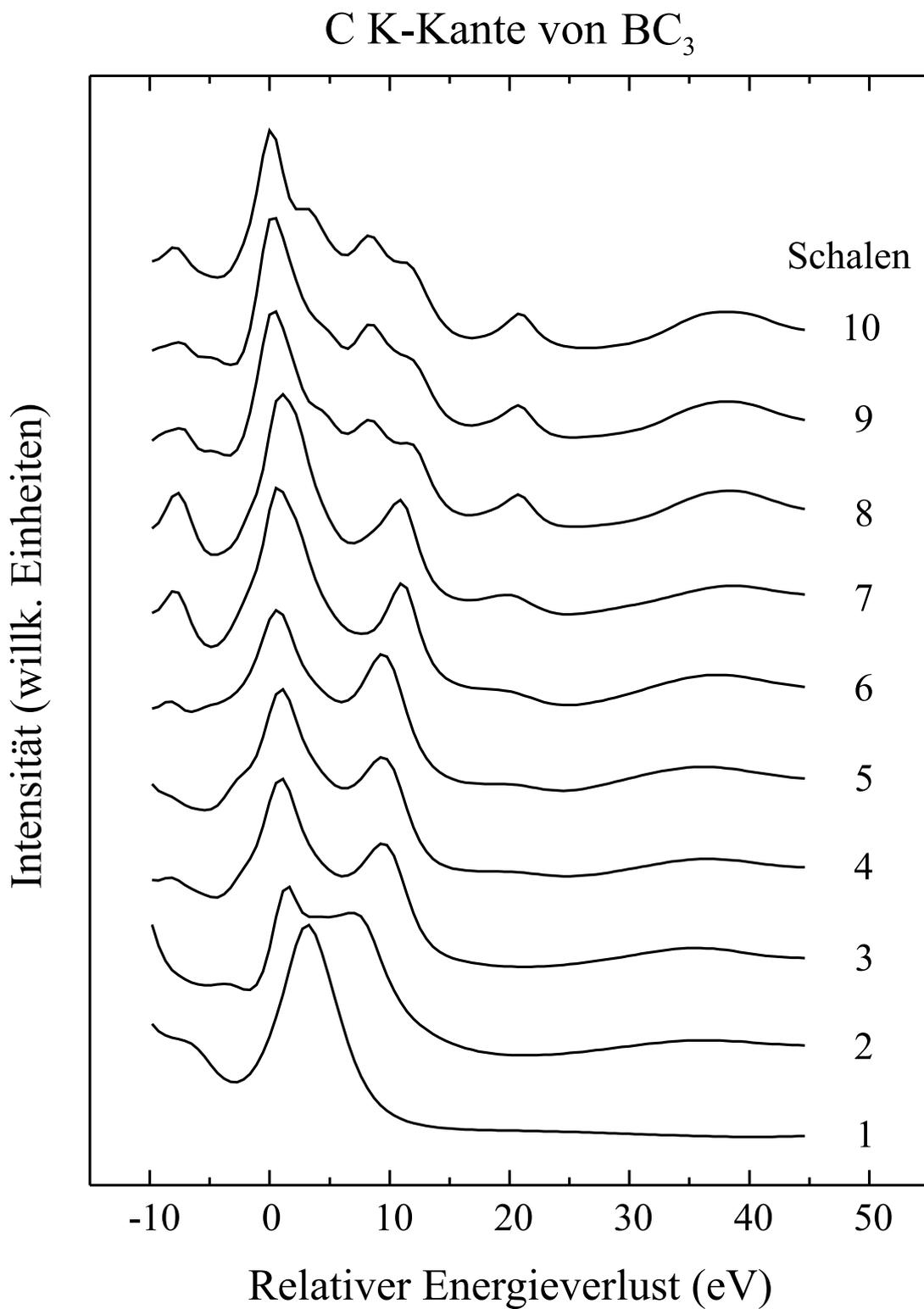
**Tabelle A.4:** Besetzung der zehn Koordinationsschalen im Cluster mit B- und C-Atomen für die Simulation der B K-ELNES von  $BC_3$  (Abbildung A.4).

|           |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |
|-----------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Schale    | 1     | 2     | 3     | 4     | 5     | 6     | 7     | 8     | 9     | 10    |
| $r_S$ (Å) | 1,433 | 2,483 | 2,867 | 3,342 | 3,637 | 3,792 | 4,163 | 4,352 | 4,965 | 5,112 |
| B         | 1     | 2     | –     | –     | 2     | 2     | 4     | 2     | –     | 6     |
| C         | 2     | 4     | 3     | 2     | 4     | 4     | 8     | 10    | 6     | 12    |

**Tabelle A.5:** Besetzung der zehn Koordinationsschalen im Cluster mit B- und C-Atomen für die Simulation der C K-ELNES von  $BC_3$  (Abbildung A.5).



**Abbildung A.4:** Entwicklung der B K-ELNES von  $BC_3$ . Variiert wurde die Anzahl  $N$  der berücksichtigten Koordinationsschalen im Cluster, deren atomare Besetzung mit B- und C-Atomen in Tabelle A.4 aufgeführt ist.



**Abbildung A.5:** Entwicklung der C K-ELNES von  $\text{BC}_3$ . Variiert wurde die Anzahl  $N$  der berücksichtigten Koordinationsschalen im Cluster, deren atomare Besetzung mit B- und C-Atomen in Tabelle A.5 aufgeführt ist.

## B Entwicklung der ELNES von $\beta\text{-C}_3\text{N}_4$

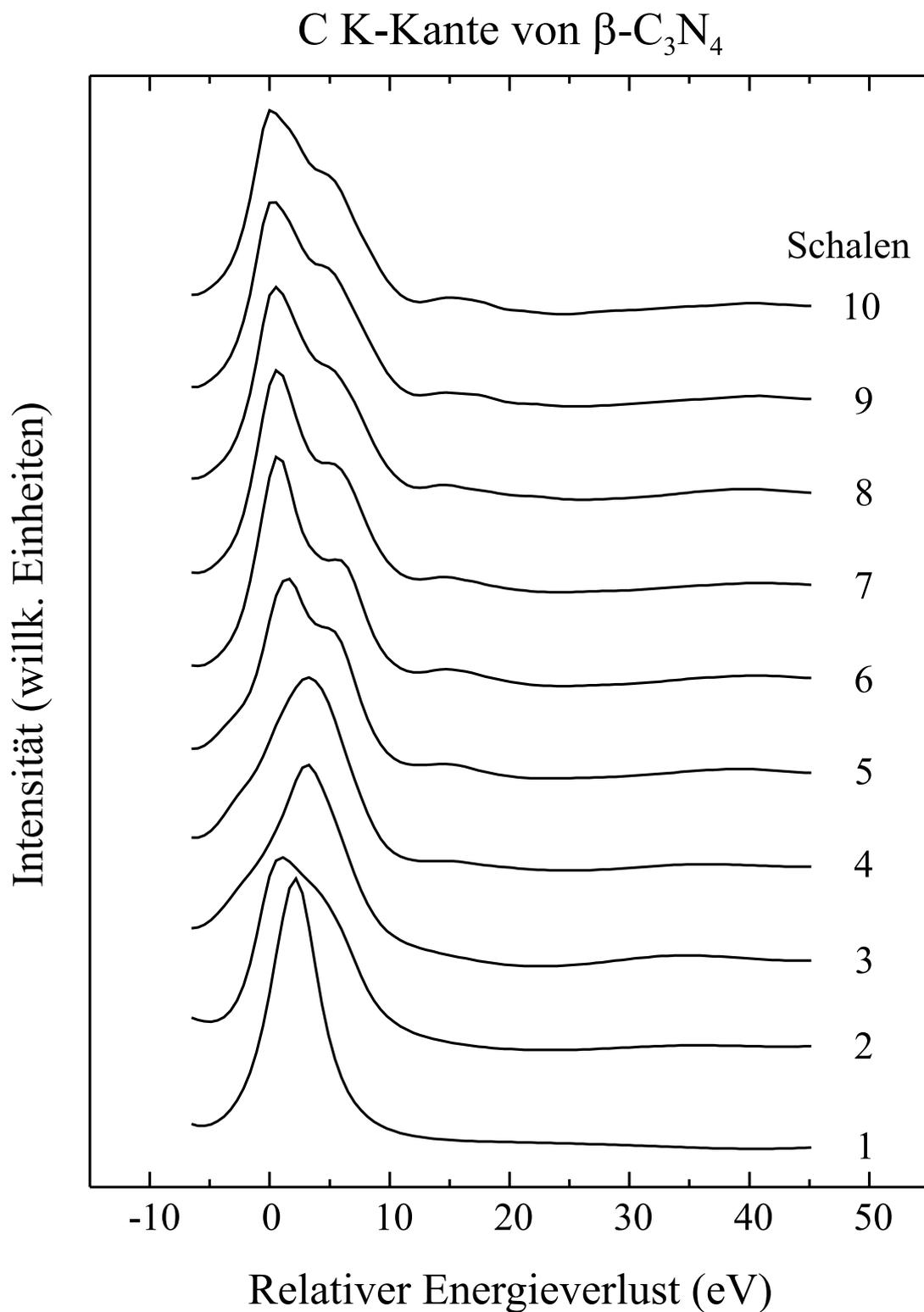
In den Tabellen B.1 und B.2 sind, analog zu den hypothetischen Phasen mit hexagonaler Modifikation (Anhang A), die Anzahl der Kohlenstoff- und Stickstoffatome sowie die mittleren Radien  $r_S$  jeder Koordinationsschale für die Simulation der C K- und N K-ELNES von  $\beta\text{-C}_3\text{N}_4$  protokolliert. Die schalenweise Entwicklung der jeweiligen kantennahen Feinstruktur ist in den Abbildungen B.1 und B.2 zu beobachten. Es wird deutlich, daß die ELNES bereits ab der fünften Koordinationsschale konvergiert und höhere Schalen nur einen unwesentlichen Einfluß auf die Feinstrukturen von  $\beta\text{-C}_3\text{N}_4$  haben.

| Schale    | 1     | 2     | 3     | 4     | 5     | 6     | 7     | 8     | 9     | 10    |
|-----------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| $r_S$ (Å) | 1,486 | 2,522 | 2,820 | 3,186 | 3,555 | 3,608 | 3,941 | 4,275 | 4,549 | 4,846 |
| C         | –     | 8     | –     | 2     | 4     | –     | 4     | 4     | 8     | 10    |
| N         | 4     | –     | 6     | 4     | 8     | 5     | –     | 3     | 7     | 8     |

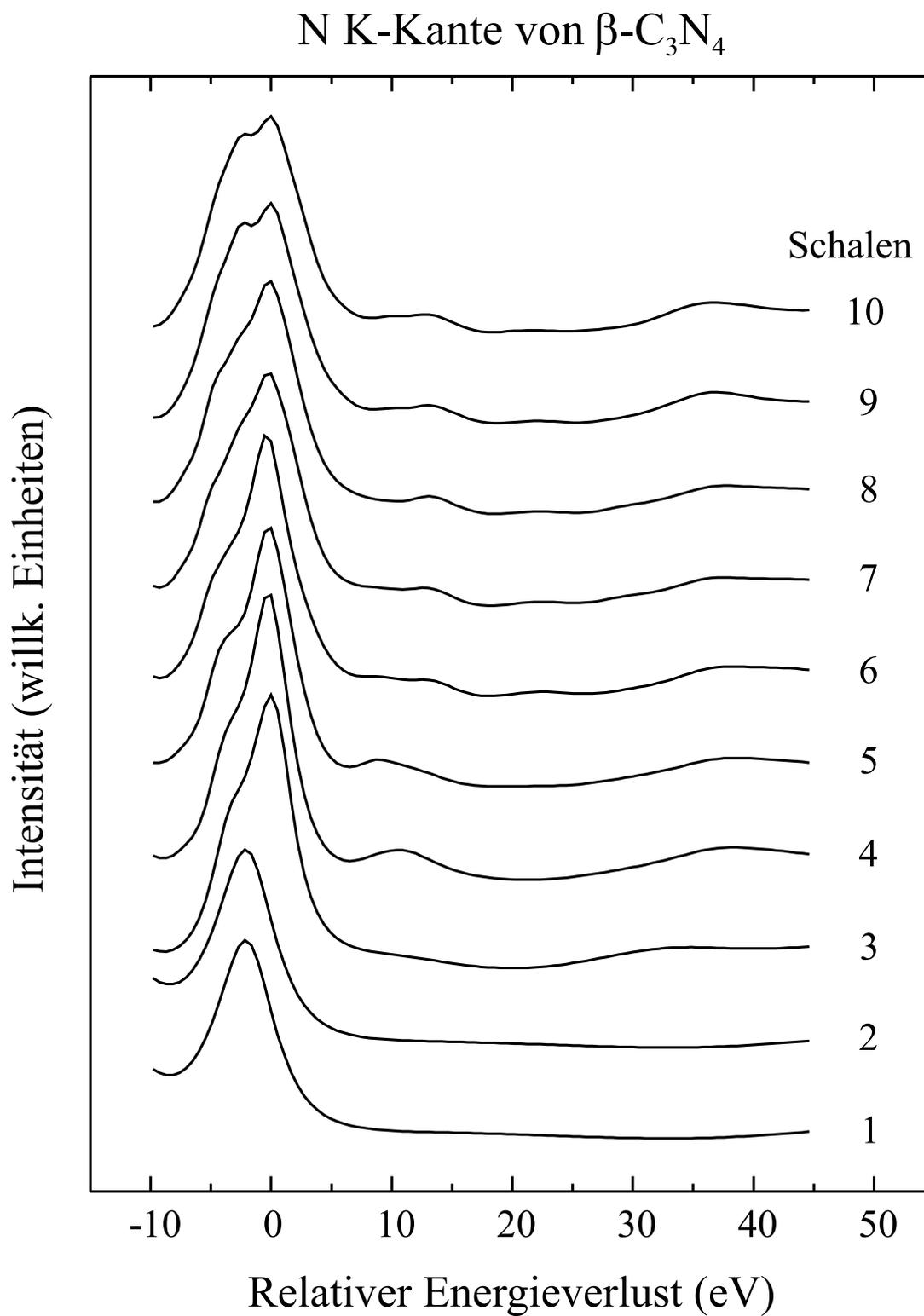
**Tabelle B.1:** Besetzung der zehn Koordinationsschalen im Cluster mit C- und N-Atomen für die Simulation der C K-ELNES von  $\beta\text{-C}_3\text{N}_4$  (Abbildung B.1).

| Schale    | 1     | 2     | 3     | 4     | 5     | 6     | 7     | 8     | 9     | 10    |
|-----------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| $r_S$ (Å) | 1,454 | 2,403 | 2,857 | 3,345 | 3,647 | 3,999 | 4,252 | 4,504 | 4,854 | 5,086 |
| C         | 3     | 11    | –     | 6     | 6     | –     | –     | –     | 6     | 15    |
| N         | –     | –     | 6     | 6     | –     | 9     | 6     | 6     | 8     | –     |

**Tabelle B.2:** Besetzung der zehn Koordinationsschalen im Cluster mit C- und N-Atomen für die Simulation der N K-ELNES von  $\beta\text{-C}_3\text{N}_4$  (Abbildung B.2).



**Abbildung B.1:** Entwicklung der C K-ELNES von  $\beta\text{-C}_3\text{N}_4$ . Variiert wurde die Anzahl  $N$  der berücksichtigten Koordinationsschalen im Cluster, deren atomare Besetzung mit C- und N-Atomen in Tabelle B.1 aufgeführt ist.



**Abbildung B.2:** Entwicklung der N K-ELNES von  $\beta\text{-C}_3\text{N}_4$ . Variiert wurde die Anzahl  $N$  der berücksichtigten Koordinationsschalen im Cluster, deren atomare Besetzung mit C- und N-Atomen in Tabelle B.2 aufgeführt ist.

# Literaturverzeichnis

- [1] R.F. Egerton. *Electron Energy-Loss Spectroscopy in the Electron Microscope* (Plenum Press, New York, London, 2te Auflage 1996).
- [2] P.J. Durham, J.B. Pendry und C.H. Hodges. Calculation of x-ray absorption near-edge structure, XANES, *Computer Phys. Commun.* **25** (1982) 193.
- [3] D.D. Vvedensky, D.K. Saldin und J.B. Pendry. An update of DLXANES, The calculation of x-ray absorption near-edge structure, *Computer Phys. Commun.* **40** (1986) 421.
- [4] M. Wibbelt, H. Kohl und Ph. Kohler-Redlich. Multiple scattering calculations of electron energy-loss near-edge structures of existing and predicted phases in the ternary system B-C-N, (zur Veröffentlichung angenommen bei *Phys. Rev. B*, 1999).
- [5] M. Wibbelt, Ph. Redlich und H. Kohl. Charakterisierung verschiedener Bornitrid-Phasen mit Hilfe der kantennahen Feinstruktur in Elektronenenergieverlustspektren, *Verhandlungen der DPG* **5** (1997) 637.
- [6] M. Wibbelt, Ph. Redlich und H. Kohl. Charakterisierung verschiedener Phasen im B-C-N System mit Hilfe der kantennahen Feinstruktur in Elektronenenergieverlustspektren, *Optik Suppl.* **7** (1997) 82.
- [7] R. Brydson, H. Sauer und W. Engel. Electron Energy Loss Near Edge Structure as an Analytical Tool, in: *Transmission Electron Energy Loss Spectrometry in Material Science*, M.M. Disko, C.C. Ahn und B. Fultz (Hrsg.), (The Minerals, Metals & Materials Society, Warrendale, 1992) 131.
- [8] H.W. Kroto, J.R. Heath, S.C. O'Brien, R.F. Curl und R.E. Smalley. C<sub>60</sub>: Buckminsterfullerene, *Nature* **318** (1985) 162.

- [9] W. Krätschmer, L.D. Lamb, K. Fostiropoulos und D.R. Huffman. Solid C<sub>60</sub>: a new form of carbon, *Nature* **347** (1990) 354.
- [10] M.S Dresselhaus, G. Dresselhaus und P.C. Eklund. *Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes* (Academic Press, San Diego, 1996).
- [11] J. Biscoe und B.E. Warren. An x-ray study of carbon black, *J. Appl. Phys.* **13** (1942) 364.
- [12] A.M. Hindeleh und R. Hosemann. Microparacrystals: the intermediate stage between crystalline and amorphous, *J. Mater. Sci.* **26** (1991) 5127.
- [13] A.T. Dinsdale. P-T phase diagrams for carbon, *Calphad* **15** (1991) 317.
- [14] L. Spain. Electronic Transport Properties of Graphite, Carbons, and Related Materials, in: *Chemistry and Physics of Carbon*, P.L. Walker und P.A. Thrower (Hrsg.), (Dekker, New York, 1981) 119.
- [15] F.V. Sturm. Kohlenstoff-Werkstoffe, *Nachr. Chem. Techn. Lab.* **35** Nr. 9 (1987) 915.
- [16] L. Gmelin. *Handbuch der Anorganischen Chemie, Kohlenstoff*, 8. Auflage (1974).
- [17] J. Bill. Herstellung und Eigenschaften keramischer Festkörper in den ternären und quarternären Systemen B-C-N und Ti-B-C-N, Dissertation, Universität Stuttgart (1992).
- [18] N.N. Greenwood und A. Earnshaw. *Chemie der Elemente* (VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, 1988).
- [19] J. Loeffler. Niederdruckplasma-Synthese dünner B-C-N-Schichten und deren Charakterisierung, Dissertation, Universität Stuttgart (1995).
- [20] A.G. Whittaker. Kohlenstoff: Neue Aspekte seines Hochtemperaturverhaltens, *Science* **200** (1978) 763.
- [21] R.W.G. Wyckoff. *Crystal Structures II* (Interscience, New York, 1964).
- [22] J.C. Angus. Diamond and diamond-like films, *Thin Solid Films* **216** (1992) 126.
- [23] P.K. Bachmann. Diamant- und diamantähnliche Schichten, *Keramische Zeitschrift* **44** (1992) 93.

- [24] S. Iijima. Helical microtubules of graphitic carbon, *Nature* **354** (1991) 56.
- [25] Ph. Redlich. Synthese und Charakterisierung modifizierter Kohlenstoff Nanoröhrchen, Dissertation, Universität Stuttgart (1997).
- [26] N. Hamada, S.I. Sawada und A. Oshiyama. New one-dimensional conductors: graphitic microtubules, *Phys. Rev. Lett.* **68** (1992) 1579.
- [27] J.W. Mintmire, B.I. Dunlap und C.T. White. Are fullerene tubules metallic ?, *Phys. Rev. Lett.* **68** (1992) 631.
- [28] S. Alkoy, C. Toy, S. Pekin und A. Tekin. Turbostratic-hexagonal structure transitions in hexagonal BN synthesis, *Proc. IIIrd Euro-Ceramics V* (Faenza, 1993) 119.
- [29] F.P. Bundy und R.H. Wentorf. Direct transformation of hexagonal boron nitride to denser forms, *J. Chem. Phys.* **38** (1963) 1144.
- [30] A. Lipp, K.A. Schwetz und K. Hunold. Hexagonal boron nitride, fabrication, properties and applications, *J. Eur. Ceram. Soc.* **5** (1989) 3.
- [31] *Kristallographie*, Heidelberg Taschenbücher Band 180 (Springer, Berlin, Heidelberg, New York, 1976).
- [32] E.L. Muetterties. *The Chemistry of Boron und its Compounds* (John Wiley & sons, New York, London, Sydney, 1967).
- [33] A.F. Holleman und E. Wiberg. *Lehrbuch der anorganischen Chemie* (Walter de Gruyter, Berlin, New York, Heidelberg, 1976).
- [34] R.H. Wentorf. Cubic form of boron nitride, *J. Chem. Phys.* **26** (1957) 956.
- [35] R.T. Paine und C.K. Narula. Synthetic routes to boron nitride, *Chem. Rev.* **90** (1990) 73.
- [36] L. Gmelin. *Handbuch der Anorganischen Chemie, Borverbindungen*, 8. Auflage (1974).
- [37] H. Saitoh und W.A. Yarbrough. Growth of cubic boron nitride from vapor phase, *Diamond and Related Materials* **1** (1992) 137.

- [38] M. Kawaguchi. B/C/N materials based on the graphitic network, *Adv. Mater.* **9** (1997) 615.
- [39] T.Ya. Kosolapova, G.N. Makarenko, T.I. Serebryakova, E.V. Prilutskii, O.T. Khorpyakov und O.I. Chernysheva. *Poroshk. Metall.* **1** (1971) 27.
- [40] T.Y. Kosolapova, G.N. Makarenko, T.I. Serebryakova, E.V. Prilutskii, O.T. Khorpyakov und O.I. Chernysheva. Nature of boron carbonitride, *Sov. Powder Metall. Met. Ceram.* **10** (1971) 22.
- [41] A.R. Badzian, T. Niemyski, S. Appenheimer und E. Olkusnik. *Khim. Svyaz. Poluprovodn. Polymet.* (1972) 362.
- [42] A.R. Badzian, T. Niemyski, S. Appenheimer und E. Olkusnik. Graphite boron nitride solid-solutions by CVD, *Proc. 3rd. Int. Conf. on Chem. Vap. Deposition* (American Nuclear Society, Hinsdale, IL, 1972) 747.
- [43] R.B. Kaner, J. Kouvetakis, C.E. Warble, M.L. Sattler und N. Bartlett. Boron-Carbon-Nitrogen materials of graphite-like structure, *Mat. Res. Bull.* **22** (1987) 399.
- [44] J. Kouvetakis, T. Sasaki, C. Shen, R. Hagiwara, M. Lerner, K.M. Krishnan und N. Bartlett. Novel aspects of graphite intercalations by fluorides and new B/C, C/N and B/C/N materials based on the graphitic network, *Synth. Met.* **34** (1990) 1.
- [45] H. Nozaki und S. Itoh. Structural stability of BC<sub>2</sub>N, *J. Phys. Chem. Solids* **57** (1995) 41.
- [46] J. Bill, R. Riedel und G. Passing. Amin-Borane als Precursoren für Borcarbidnitrid, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **610** (1992) 83.
- [47] J. Bill, M. Friess und R. Riedel. Conversion of amin-boranes to boron carbide nitrides, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **29** (1992) 195.
- [48] A.Y. Liu, R.M. Wentzcovitch und M.L. Cohen. Atomic arrangement and electronic structure of BC<sub>2</sub>N, *Phys. Rev. B* **39** (1989) 1760.

- [49] R. Chelikowsky und S.G. Louie. First-principles linear combination of atomic orbitals method for the cohesive and structural properties of solids: application to diamond, *Phys. Rev. B* **29** (1984) 3470.
- [50] C.T. Chan, D. Vanderbilt und S.G. Louie. Application of a general self-consistency scheme in the linear combination of atomic orbitals formalism to the electronic and structural properties of Si and W, *Phys. Rev. B* **33** (1986) 2455.
- [51] T. Sasaki und N. Bartlett. (unveröffentlichte Daten in [48]).
- [52] J.P. LaFemina. Electronic band structure of graphite-boron nitride alloys, *J. Phys. Chem.* **94** (1990) 4346.
- [53] M.H. Whangbo und R. Hoffmann. The band structure of the tetracyanoplatinate chain, *J. Am. Chem. Soc.* **100** (1978) 6093.
- [54] M.H. Whangbo, R. Hoffmann und R.B. Woodward. *Proc. Roy. Soc. London* **A366** (1979) 23.
- [55] Y. Miyamoto, A. Rubio, M.L. Cohen und S.G. Louie. Chiral tubules of hexagonal BC<sub>2</sub>N, *Phys. Rev. B* **50** (1994) 4976.
- [56] O. Stephan, P.M. Ajayan, C. Colliex, Ph. Redlich, J.M. Lambert, P. Bernier und P. Lefin. Doping graphitic and carbon nanotube structures with boron and nitrogen, *Science* **266** (1994) 1683.
- [57] Z. Weng-Sieh, K. Cherrey, N.G. Chopra, Y. Miyamoto, A. Rubio, M.L. Cohen, S.G. Louie, A. Zettl und R. Gronsky. Synthesis of B<sub>x</sub>C<sub>y</sub>N<sub>z</sub> nanotubules, *Phys. Rev. B* **51** (1995) 11229.
- [58] J. Kouvetakis, R.B. Kaner, M.L. Sattler und N. Bartlett. A novel graphite-like material of composition BC<sub>3</sub>, and nitrogen-carbon graphites, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1986) 1758.
- [59] D. Tomanek, R.M. Wentzcovitch, S.G. Louie und M.L. Cohen. Calculation of electronic and structural properties of BC<sub>3</sub>, *Phys. Rev. B* **37** (1988) 3134.
- [60] R.M. Wentzcovitch, M.L. Cohen, S.G. Louie und D. Tomanek.  $\sigma$ -states contribution to the conductivity of BC<sub>3</sub>, *Solid State Commun.* **67** (1988) 515.

- [61] R.M. Wentzcovitch, D. Tomanek, S.G. Louie und M.L. Cohen. *Bull. Am. Phys. Soc.* **33** (1988) 427.
- [62] Y.-S. Lee und M. Kertesz. The electronic structure of  $BC_3$ , *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1988) 75.
- [63] P. Hohenberg und W. Kohn. *Phys. Rev.* **136** (1964) B864.
- [64] W. Kohn und L.J. Sham. *Phys. Rev.* **140** (1965) A1133.
- [65] R.M. Wentzcovitch, M.L. Cohen und S.G. Louie. Comparative study of the density of states of graphite and  $BC_3$ , *Phys. Lett. A* **131** (1988) 457.
- [66] Y. Miyamoto, A. Rubio, S.G. Louie und M.L. Cohen. Electronic properties of tubule forms of hexagonal  $BC_3$ , *Phys. Rev. B* **50** (1994) 18360.
- [67] A.R. Badzian. Cubic boron nitride - Diamond mixed crystals, *Mat. Res. Bull.* **16** (1981) 1385.
- [68] T. Sasaki, M. Akaishi, S. Yamaoka, Y. Fujiki und T. Oikawa. Simultaneous crystallization of diamond and cubic boron nitride from the graphite relative  $BC_2N$  under high pressure/high temperature conditions, *Chem. Mater.* **5** (1993) 695.
- [69] R. Riedel. Materials harder than diamond, *Adv. Mater.* **4** (1992) 759.
- [70] A.Y. Liu und M.L. Cohen. Prediction of new low compressibility solids, *Science* **245** (1989) 841.
- [71] L. Cartz und J.D. Jorgensen. The high-pressure behaviour of  $\alpha$ -quartz, oxynitride, and nitride structures, *J. Appl. Phys.* **52** (1981) 236.
- [72] A.Y. Liu und M.L. Cohen. Structural properties and electronic structure of low-compressibility materials:  $\beta$ - $Si_3N_4$  and hypothetical  $\beta$ - $C_3N_4$ , *Phys. Rev. B* **41** (1990) 10727.
- [73] M.L. Cohen. Calculation of bulk moduli of diamond and zinc-blende solids, *Phys. Rev. B* **32** (1985) 7988.
- [74] C. Niu, Y.Z. Lu und C.M. Lieber. Experimental realization of the covalent solid carbon nitride, *Science* **261** (1993) 334.

- [75] C.M. Lieber und Z.J. Zhang. Synthesis of covalent carbon-nitride solids: alternatives to diamond ?, *Adv. Mater.* **6** (1994) 497.
- [76] Z. Ren, Y. Du, Z. Ying, Y. Qui, X. Xiong, J. Wu und F. Li. Electronic and mechanical properties of carbon nitride films prepared by laser ablation graphite under nitrogen ion beam bombardment, *Appl. Phys. Lett.* **65** (1994) 1361.
- [77] K.M. Yu, M.L. Cohen, E.E. Haller, W.L. Hansen, A.Y. Liu und I.C. Wu. Observation of crystalline  $C_3N_4$ , *Phys. Rev. B* **49** (1994) 5034.
- [78] L. Reimer. *Transmission Electron Microscopy* (Springer, Berlin, Heidelberg, New York, 3te Auflage 1993).
- [79] M.M. Disko, C.C. Ahn und B. Fultz. *Transmission Electron Energy Loss Spectrometry in Material Science* (The Minerals, Metals & Materials Society, Warrendale, 1992).
- [80] D.C. Joy, A.D.J. Roming und J.I. Goldstein. *Principles of Analytical Electron Microscopy* (Plenum Press, New York, 1986).
- [81] F. Hofer. Inner-Shell Ionization, in: *Energy-Filtering Transmission Electron Microscopy*, L. Reimer (Hrsg.), (Springer, Berlin, Heidelberg, New York, 1995) 225.
- [82] J.M. Auerhammer und P. Rez. Dipole-forbidden excitations in electron-energy-loss spectroscopy, *Phys. Rev. B* **40** (1989) 2024.
- [83] D.K. Saldin und J.M. Yao. Dipole approximation in electron-energy-loss spectroscopy: K-shell excitations, *Phys. Rev. B* **41** (1990) 52.
- [84] T. Lindner. Untersuchung der Feinstrukturen oberhalb der Absorptionskanten in Elektronenenergieverlustspektren von Magnesiumoxid, Dissertation, TU Berlin (1985).
- [85] V. Heine. *Solid State Physics* **35** (1980) 1.
- [86] J.C. Fuggle and J.E. Inglesfield. Introduction, in: *Unoccupied Electronic States: Springer Topics in Applied Physics 69*, J.C. Fuggle und J.E. Inglesfield (Hrsg.), (Springer, Berlin, 1992) 1.

- [87] R. Brydson, B.G. Williams, W. Engel, Th. Lindner, M. Muhler, R. Schlögl, E. Zeitler und J.M. Thomas. Electron energy-loss spectroscopy and the crystal chemistry of rhodizite; Part 2. ELNES, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1* **84** (1988) 631.
- [88] R. Brydson, H. Sauer, W. Engel, J.M. Thomas und E. Zeitler. Co-ordination fingerprints in electron loss near-edge structures: determination of the local site symmetry of aluminium and beryllium in ultrafine materials, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1989) 1010.
- [89] R. Brydson, H. Sauer, W. Engel und E. Zeitler. EELS as a fingerprint of the chemical co-ordination of light elements, *Microsc. Microanal. Microstruct.* **2** (1991) 159.
- [90] P.L. Hansen, R. Brydson, D.W. McComb und I. Richardson. EELS fingerprint of Al-coordination in silicates, *Microsc. Microanal. Microstruct.* **5** (1994) 173.
- [91] C. Colliex. Electron Energy Loss Spectroscopy in the Electron Microscope, in: *Advances in Optical and Electron Microscopy*, R. Barer und V.E. Cosslett (Hrsg.), (Academic Press, London, 1984) 65.
- [92] B.M. Kincaid, A.E. Meixner und P.M. Platzman. Carbon K edge in graphite measured using electron-energy-loss-spectroscopy, *Phys. Rev. Lett.* **40** (1978) 1296.
- [93] D.E. Johnson, S. Csillag und E.A. Stern. in: *Scanning Electron Microscopy*, SEM Inc., A.M.F. O'Hare (Hrsg.), (Illinois, 1981) 105.
- [94] R.D. Leapman, L.A. Grunes, P.L. Fejes und J. Silcox. in: *EXAFS Spectroscopy*, B.K. Teo und D.C. Joy (Hrsg.), (Plenum Press, New York, 1981) 217.
- [95] A.P. Stephens und L.M. Brown. EXELFS in graphitic boron nitride, in: *Quantitative Microanalysis with High Spatial Resolution*, (The Metals Society, London, 1981) 152.
- [96] A.J. Bourdillon. The measurement of impact parameters by crystallographic orientation effects in electron scattering, *Phil. Mag.* **50** (1984) 839.
- [97] O.L. Krivanek, C.C. Ahn und R.B. Keeney. Parallel detection electron spectrometer using quadrupole lenses, *Ultramicroscopy* **22** (1987) 103.
- [98] R.F. Egerton und P.A. Crozier. A compact parallel-recording detector for EELS, *J. Microsc.* **148** (1987) 157.

- [99] H. Kohl. *Skript zur Vorlesung "Hochauflösende Elektronenmikroskopie"* (TU Darmstadt, 1991).
- [100] R. Brydson. Interpretation of near-edge structure in electron energy-loss spectrum, *EMSA Bulletin* **21** (1991) 57.
- [101] R. Zeller. Band Structure Methods, in: *Unoccupied Electronic States: Springer Topics in Applied Physics 69*, J.C. Fuggle und J.E. Inglesfield (Hrsg.), (Springer, Berlin, 1992) 25.
- [102] D.D. Vvedensky. Theory of X-Ray Absorption Fine Structure, in: *Unoccupied Electronic States: Springer Topics in Applied Physics 69*, J.C. Fuggle und J.E. Inglesfield (Hrsg.), (Springer, Berlin, 1992) 139.
- [103] P. Rez, J. Bruley, P. Brohan, M. Payne und L.A.J. Garvie. Review of methods for calculating near edge structure, *Ultramicroscopy* **59** (1995) 159.
- [104] J. Koringa. On the calculation of the energy of a bloch wave in a model, *Physica* **13** (1947) 392.
- [105] W. Kohn und N. Rostocker. Solution of the Schrödinger equation in periodic lattices with an application to metallic lithium, *Phys. Rev. B* **94** (1954) 1111.
- [106] P.J. Durham. in: *X-Ray Absorption: Principles, Applications und Techniques of EXAFS, SEXAFS und XANES*, D.C. Koningsberger und R. Prinz (Hrsg.), (John Wiley & Sons, New York, 1988).
- [107] R. Brydson, H. Sauer, W. Engel, J.M. Thomas, E. Zeitler, N. Kosugi und H. Kuroda. Electron energy loss and x-ray absorption spectroscopy of rutile and anatase: a test of structural sensitivity, *J. Phys. Condens. Matter* **1** (1989) 797.
- [108] C. Scheu. Analytische Untersuchungen an Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- und Cu/Ti/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Grenzflächen, Dissertation, Universität Stuttgart (1996).
- [109] Ph. Redlich. *Calculation of X-Ray Absorption Near-Edge Structure (XANES)* (unveröffentlichtes Skript, Surrey, 1994).
- [110] E. Clementi und C. Roetti. *Atomic Data und Nuclear Data Tables* (Academic Press, New York, 1974).

- [111] F. Herman und S. Skillman. *Atomic Structure Calculations* (Prentice Hall, Englewood Cliffs NJ, 1963).
- [112] J.C. Slater und K.H. Johnson. Self-Consistent-Field  $X_\alpha$  cluster method for polyatomic molecules and solids, *Phys. Rev. B* **5** (1972) 844.
- [113] D. Dill und J.L. Dehmer. Electron-molecule scattering and molecular photoionization using the multiple scattering approach, *J. Chem. Phys.* **61** (1974) 692.
- [114] J.A. Bearden. X-ray wavelengths, *Rev. Mod. Phys.* **39** (1967) 78.
- [115] J.A. Bearden und A.F. Burr. Reevaluation of x-ray atomic energy levels, *Rev. Mod. Phys.* **39** (1967) 125.
- [116] D. Vaughan. *X-Ray Data Booklet* (Lawrence Berkeley Laboratory, University of California, PUB-490 Rev., 1986).
- [117] N.W. Ashcroft und N.D. Mermin. *Solid State Physics* (CBS Publishing, Hongkong, 1988).
- [118] L.F. Mattheiss. Energy bands for solid argon, *Phys. Rev. A* **133** (1964) 1399.
- [119] T. Loucks. *Augmented Plane Wave Method* (Benjamin, New York, 1967).
- [120] K. Schwarz. Optimization of the statistical exchange parameter  $\alpha$  for the free atom H through Nb, *Phys. Rev. B* **5** (1972) 2466.
- [121] Ph. Redlich. *STRUCT8*, Programm zur Berechnung der Clusterkoordinaten, MPI für Metallforschung Stuttgart (1997).
- [122] T. Guerlin. *Vergleichende Untersuchungen der Perowskite Calcium-, Strontium- und Bariumtitanat mit Hilfe der kantennahen Feinstruktur in Elektronenenergieverlustspektren* (Wissenschaft & Technik, Berlin, 1996).
- [123] D.D. Vvedensky. The Blackett Laboratory, Imperial College, London, England (persönliche Mitteilung).
- [124] P. Kopperschmidt. Feinstrukturen in Elektronenenergieverlustspektren ELNES & EXELFS, Diplomarbeit, TU Berlin (1994).

- [125] D.G. McCulloch und R. Brydson. Carbon K-shell near-edge structure calculations for graphite using the multiple-scattering approach, *J. Phys. Condens. Matter* **8** (1996) 3835.
- [126] C.J. Pickard. Ab Initio Electron Energy Loss Spectroscopy, Dissertation, Christ's College Cambridge (1997).
- [127] R. Brydson, J. Bruley und J.M. Thomas. Further evidence for core-hole effects in the near-edge structures of light-element K-edges, *Chem. Phys. Lett.* **149** (1988) 343.
- [128] R. Brydson, D.D. Vvedensky, W. Engel, H. Sauer, B.G. Williams, E. Zeitler und J.M. Thomas. Chemical information from electron-energy-loss near-edge structure. Core hole effects in the beryllium and boron K-edges in rhodizite, *J. Phys. Chem.* **92** (1988) 962.
- [129] N. Martensson und A. Nilsson. in: *Applications of Synchrotron Radiation*, W. Eberhardt (Hrsg.), (Springer, Berlin, Heidelberg, New York, 1992) 65.
- [130] Ph. Redlich, F. Banhart, Y. Lyutovich und P.M. Ajayan. EELS study of the irradiation-induced compression of carbon onions and their transformation to diamond, *Carbon* **36** (1998) 561.
- [131] X. Weng, P. Rez und H. Ma. Carbon K-shell near-edge structure: multiple scattering and band-theory calculations, *Phys. Rev. B* **40** (1989) 4175.
- [132] R. Brydson, A.V.K. Westwood, S.J. Rowen, B. Rund, A.R. Merchant und D.G. McCulloch. Characterisation of the bonding of light element additions in carbonaceous materials using PEELS, *Proc. XIth European Congress on Microscopy (EUREM)* (Dublin, 1996).
- [133] M. Kitamura, C. Sugiura und S. Muramatsu. X-ray absorption near-edge-structure study of diamond: a multiple scattering approach, *Solid State Commun.* **62** (1987) 663.
- [134] R. Brydson, L.M. Brown und J. Bruley. Characterizing the local nitrogen environment at platelets in type IaA/B diamond, *J. Microsc.* **189** (1998) 137.
- [135] G. Hug. LEM ONERA-CNRS, Chatillon Cedex, France (persönliche Mitteilung).

- [136] L.A.J. Garvie, A.J. Craven und R. Brydson. Parallel electron energy-loss spectroscopy (PEELS) study of B in minerals: the electron energy-loss near-edge structure (ELNES) of the B K edge, *Am. Mineral.* **80** (1995) 1132.
- [137] J. Loeffler, F. Steinbach, J. Bill, J. Mayer und F. Aldinger. Formation of nanocrystals in BCN thin films deposited by radio-frequency PACVD, *Z. Metallk.* **87** (1996) 3.
- [138] R.A. Rosenberg, P.J. Love und V. Rehn. Polarization-dependent C(K) near-edge x-ray-absorption fine structure of graphite, *Phys. Rev. B* **33** (1986) 4034.
- [139] N.D. Browning, J. Yuan und L.M. Brown. Real-space determination of anisotropic electronic structure, *Ultramicroscopy* **38** (1991) 291.
- [140] R.D. Leapman, P.L. Fejes und J. Silcox. Orientation dependence of core edges from anisotropic materials determined by inelastic scattering of fast electrons, *Phys. Rev. B* **28** (1983) 2361.
- [141] D.B. Williams und C.B. Carter. *Transmission Electron Microscopy: A Textbook for Materials Science* (Plenum Press, New York, London, 1996).
- [142] R.F. Egerton. Inelastic scattering of 80 kV electrons in amorphous carbon, *Phil. Mag.* **31** (1975) 199.
- [143] H.K. Schmid. Phase identification in carbon and BN systems by EELS, *Microsc. Microanal. Microstruct.* **6** (1995) 99.
- [144] M. Jaouen, G. Hug, V. Gonnet, G. Demazeau und G. Tourillon. An EELS and XAS study of cubic boron nitride synthesized under high pressure - high temperature conditions, *Microsc. Microanal. Microstruct.* **6** (1995) 127.
- [145] H. Boersch. Experimentelle Bestimmung der Energieverteilung in thermisch ausgelösten Elektronenstrahlen, *Z. Phys.* **139** (1954) 115.
- [146] S.D. Berger, D.R. McKenzie und P.J. Martin. EELS analysis of vacuum arc-deposited diamond-like films, *Phil. Mag.* **57** (1988) 285.
- [147] P.E. Batson. Carbon 1s near-edge-absorption fine structure in graphite, *Phys. Rev. B* **48** (1993) 2608.

- [148] J.F. Morar, F.J. Himpsel, G. Hollinger, G. Hughes und J.L. Jordan. Observation of a C-1s core exciton in diamond, *Phys. Rev. Lett.* **54** (1985) 1960.
- [149] P.E. Batson und J. Bruley. Dynamic screening of the core exciton by swift electrons in electron-energy-loss-scattering, *Phys. Rev. Lett.* **67** (1991) 350.
- [150] R. Brydson, A.J. Scott, K. Lie und H. Davocks. Identifying parameters controlling ELNES of bulk materials - a route to understanding bonding in nanoscale precipitates, interfaces and defects, *Proc. XIVth International Congress on Microscopy (ICEM)* (Cancun, 1998).
- [151] I. Davoli, A. Marcelli, A. Bianconi, M. Tomellini und M. Fanfoni. Multielectron configurations in the x-ray-absorption near-edge structure of NiO at the oxygen *K* threshold, *Phys. Rev. B* **33** (1986) 2979.
- [152] P.J. Weijs, M.T. Czyzyk, J.F. van Acker, W. Speier, J.B. Goedkoop, H. van Leuken, H.J.M. Hendrix, R.A. de Groot, G. van der Laan, K.H.J. Buschow, G. Wiech und J.C. Fuggle. Core-hole effects in the x-ray-absorption spectra of transition-metal silicides, *Phys. Rev. B* **41** (1990) 11899.
- [153] P. Aebi, M. Erbudak, F. Vanini, D.D. Vvedensky und G. Kostorz. Nondipole channels in the electron-energy-loss structure near the 3s edge of copper, *Phys. Rev. B* **42** (1990) 5369.
- [154] R. Brydson. Multiple scattering theory applied to ELNES of interfaces, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **29** (1996) 1699.
- [155] K. van Benthem. Charakterisierung des Inversionsgrades von Mg-Al-Spinellen anhand der kantennahen Feinstrukturen in Elektronen-Energieverlustspektren, Diplomarbeit, WWU Münster (1998).
- [156] R. Brydson. Current problems in multiple scattering calculations, Vortrag beim ELNES/LDOS-Meeting am Max-Planck-Institut für Metallforschung, Stuttgart (1997).
- [157] K. van Benthem, M. Wibbelt und H. Kohl. Determination of the degree of inversion of spinels by analysis of the near edge structures in EELS, *Proc. XIVth International Congress on Microscopy (ICEM)* (Cancun, 1998).

- [158] K. van Benthem und H. Kohl. Methods for ELNES-Quantification: Determination of the degree of inversion of Mg–Al-spinels, (eingereicht bei *Micron*, 1999).
- [159] P. Krüger. Ab-initio Berechnung der kantennahen Feinstruktur in Elektronenenergieverlustspektren, Vortrag beim 1. Treffen des Arbeitskreises „Energiefilterung und Elektronen-Energieverlust-Spektroskopie“, WWU Münster (1998).
- [160] K.M. Krishnan. Structure of newly synthesized BC<sub>3</sub> films, *Appl. Phys. Lett.* **58** (1991) 1857.
- [161] S. Schamm, V. Serin, O. Abidate, G. Zanchi und J. Sevely. EELS investigations of structural and electronic properties of BC<sub>3</sub>, *Proc. XIth European Congress on Microscopy (EUREM)* (Dublin, 1996).

# Abbildungsverzeichnis

|     |   |    |
|-----|---|----|
| 2.1 | Phasendiagramm von Kohlenstoff . . . . .  | 7  |
| 2.2 | Gitterstruktur von hexagonalem Graphit und kubischem Diamant . . . . .  | 8  |
| 2.3 | Phasendiagramm von Bornitrid . . . . .  | 12 |
| 2.4 | Gitterstruktur von h-BN und c-BN . . . . .  | 13 |
| 2.5 | Phasendiagramm der hexagonalen Phasen im B–C–N-System. . . . .  | 16 |
| 2.6 | Strukturmodelle einer BC <sub>2</sub> N-Monolage . . . . .  | 17 |
| 2.7 | Struktur einer BC <sub>3</sub> -Monolage . . . . .  | 19 |
| 2.8 | Modell der Kristallstruktur von $\beta$ -C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> . . . . .                                | 20 |
| 3.1 | Übersichtsspektrum von h-BN in halblogarithmischer Darstellung . . . . .  | 24 |
| 3.2 | Schematische Einteilung der Feinstrukturen . . . . .  | 26 |
| 3.3 | Schematische Darstellung der Streuprozesse bei ELNES und EXELFS . . . . .                                       | 26 |
| 3.4 | Energieniveauschema zur Veranschaulichung der ELNES . . . . .   | 28 |
| 3.5 | Schematischer Aufbau und Strahlengang in einem dedizierten STEM . . . . .                                       | 32 |
| 3.6 | Schematische Darstellung der Spektroskopie mit hoher lateraler Auflösung<br>in einem dedizierten STEM . . . . . | 33 |
| 4.1 | Flußdiagramm für die MS-Rechnungen mit XANES4 . . . . .   | 36 |
| 4.2 | Schematische Darstellung des Kristallpotentials in der Muffin-Tin-Näherung . . . . .                            | 38 |
| 4.3 | Phasenverschiebungen für Bor in h-BN für verschiedene Drehimpulsquantenzahlen . . . . .                         | 39 |

|      |   |    |
|------|---|----|
| 4.4  | Konstruktion der vier Streumatrizen für eine Koordinationsschale . . . . .                                    | 40 |
| 4.5  | Schalenweise Entwicklung der B K-ELNES von h-BN . . . . .   | 44 |
| 5.1  | STEM-Hellfeldabbildung von h-BN auf einer Kohlenstofflochfolie . . . . .                                      | 47 |
| 5.2  | Experimentelle B K- und N K-ELNES von h-BN und c-BN . . . . .   | 51 |
| 5.3  | Experimentelle C K-ELNES von Graphit und Diamant, sowie experimentelle C K-XANES von Diamant . . . . .        | 53 |
| 5.4  | Simulierte B K-ELNES von h-BN und c-BN . . . . .  | 57 |
| 5.5  | Simulierte C K-ELNES von Graphit und Diamant . . . . .  | 58 |
| 5.6  | Simulierte N K-ELNES von h-BN und c-BN . . . . .  | 59 |
| 5.7  | Experimentelle und simulierte C K-ELNES von Graphit . . . . .   | 63 |
| 5.8  | Experimentelle und simulierte C K-ELNES von Diamant . . . . .   | 65 |
| 5.9  | Experimentelle und simulierte B K-ELNES von h-BN . . . . .  | 67 |
| 5.10 | Experimentelle und simulierte N K-ELNES von h-BN . . . . .  | 69 |
| 5.11 | Experimentelle und simulierte B K-ELNES von c-BN . . . . .  | 71 |
| 5.12 | Experimentelle und simulierte N K-ELNES von c-BN . . . . .  | 73 |
| 5.13 | Darstellung der nächsten Nachbaratome des Zentralatoms bei der Simulation der C K-ELNES von Graphit . . . . . | 76 |
| 5.14 | Vergleich der simulierten C K-ELNES von Graphit für die zwei inäquivalenten Kohlenstoffatome . . . . .        | 77 |
| 5.15 | Einfluß des <i>SE</i> -Parameters auf die simulierte ELNES . . . . .  | 81 |
| 5.16 | Einfluß der Faltung mit einer Lorentzfunktion auf die simulierte ELNES . . . . .                              | 82 |
| 6.1  | Simulierte B K-ELNES von BC <sub>2</sub> N und BC <sub>3</sub> . . . . .                                      | 88 |
| 6.2  | Simulierte C K-ELNES von BC <sub>2</sub> N und BC <sub>3</sub> . . . . .                                      | 89 |
| 6.3  | Simulierte N K-ELNES von BC <sub>2</sub> N . . . . .  | 90 |
| 6.4  | Struktur einer BC <sub>6</sub> N-Monolage . . . . .   | 93 |

|     |   |     |
|-----|---|-----|
| 6.5 | Vergleich der simulierten C K-ELNES von $BC_2N$ , $BC_6N$ und Graphit . . . | 94  |
| 6.6 | Zustandsdichte einer Monolage von $BC_3$ und Graphit . . . . .              | 96  |
| 6.7 | Simulierte C K- und N K-ELNES von $\beta-C_3N_4$ . . . . .                  | 98  |
| A.1 | Schalenweise Entwicklung der B K-ELNES von $BC_2N$ . . . . .                | 103 |
| A.2 | Schalenweise Entwicklung der C K-ELNES von $BC_2N$ . . . . .                | 104 |
| A.3 | Schalenweise Entwicklung der N K-ELNES von $BC_2N$ . . . . .                | 105 |
| A.4 | Schalenweise Entwicklung der B K-ELNES von $BC_3$ . . . . .                 | 107 |
| A.5 | Schalenweise Entwicklung der C K-ELNES von $BC_3$ . . . . .                 | 108 |
| B.1 | Schalenweise Entwicklung der C K-ELNES von $\beta-C_3N_4$ . . . . .         | 110 |
| B.2 | Schalenweise Entwicklung der N K-ELNES von $\beta-C_3N_4$ . . . . .         | 111 |

# Tabellenverzeichnis

|      |   |    |
|------|---|----|
| 2.1  | Charakteristische Eigenschaften von Graphit und Diamant . . . . .   | 10 |
| 2.2  | Charakteristische Eigenschaften von h-BN und c-BN . . . . .   | 14 |
| 5.1  | Überblick über die verwendeten Simulationsparameter für die bekannten<br>Phasen . . . . .                               | 49 |
| 5.2  | Absolutwerte der Energieverluste für die K-Kanten . . . . .   | 52 |
| 5.3  | Positionen der Peaks in der C K-ELNES von Graphit . . . . .   | 62 |
| 5.4  | Positionen der Peaks in der C K-ELNES von Diamant . . . . .   | 64 |
| 5.5  | Positionen der Peaks in der B K-ELNES von h-BN . . . . .  | 66 |
| 5.6  | Positionen der Peaks in der N K-ELNES von h-BN . . . . .  | 68 |
| 5.7  | Positionen der Peaks in der B K-ELNES von c-BN . . . . .  | 70 |
| 5.8  | Positionen der Peaks in der N K-ELNES von c-BN . . . . .  | 72 |
| 5.9  | Positionen der Peaks in der K-ELNES der bekannten Phasen . . . . .  | 74 |
| 5.10 | Positionen der Peaks in der simulierten C K-ELNES von Graphit für die<br>zwei inäquivalenten Kohlenstoffatome . . . . . | 78 |
| 6.1  | Überblick über die verwendeten Simulationsparameter für die hypotheti-<br>schen Phasen . . . . .                        | 85 |
| 6.2  | Abstände zwischen den $\pi^*$ - und $\sigma^*$ -Peaks in den Feinstrukturen von $BC_2N$                                 | 91 |
| 6.3  | Abstände zwischen den $\pi^*$ - und $\sigma^*$ -Peaks für $BC_3$ . . . . .  | 95 |

|     |   |     |
|-----|---|-----|
| A.1 | Besetzung der zehn Koordinationsschalen im Cluster für die Simulation der<br>B K-ELNES von $BC_2N$ . . . . .        | 102 |
| A.2 | Besetzung der zehn Koordinationsschalen im Cluster für die Simulation der<br>C K-ELNES von $BC_2N$ . . . . .        | 102 |
| A.3 | Besetzung der zehn Koordinationsschalen im Cluster für die Simulation der<br>N K-ELNES von $BC_2N$ . . . . .        | 102 |
| A.4 | Besetzung der zehn Koordinationsschalen im Cluster für die Simulation der<br>B K-ELNES von $BC_3$ . . . . .         | 106 |
| A.5 | Besetzung der zehn Koordinationsschalen im Cluster für die Simulation der<br>C K-ELNES von $BC_3$ . . . . .         | 106 |
| B.1 | Besetzung der zehn Koordinationsschalen im Cluster für die Simulation der<br>C K-ELNES von $\beta-C_3N_4$ . . . . . | 109 |
| B.2 | Besetzung der zehn Koordinationsschalen im Cluster für die Simulation der<br>N K-ELNES von $\beta-C_3N_4$ . . . . . | 109 |

# Danksagung

Diese Arbeit wurde im Physikalischen Institut der Westfälischen Wilhelms-Universität Münster angefertigt, in der Abteilung Elektronenmikroskopie von Prof. Dr. Helmut Kohl. Ihm gilt mein Dank für die Aufnahme in seine Arbeitsgruppe und die Betreuung während der Bearbeitung des Dissertationsthemas.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Dr. Philipp Kohler-Redlich vom Max-Planck Institut für Metallforschung in Stuttgart für die Einführung in die Geheimnisse des ICXANES-Programms und die Hilfe bei der Registrierung der experimentellen Referenzspektren am STEM. Des weiteren danke ich ihm für die vielen Anregungen und engagierte Diskussion, die zum Gelingen dieser Arbeit einen wesentlichen Beitrag geleistet haben.

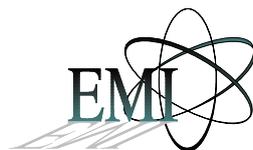
Ein großes Dankeschön gebührt Herrn Dipl.-Phys. Klaus van Benthem für seine ständige Diskussionsbereitschaft und die freundschaftliche Atmosphäre während unseres gemeinsamen wissenschaftlichen Schaffens.

Weiter gilt mein Dank Herrn Dr. Richard Brydson von der Universität Leeds (England) für seine Pionierarbeiten auf dem Gebiet der MS-Rechnungen mit dem ICXANES-Code und seine hilfreichen Anregungen zu meiner Arbeit.

Bei Herrn Dipl.-Phys. Norbert Overbeck bedanke ich mich für seine Geduld bei den zahlreichen Diskussionen über die Kristallstrukturen der B–C–N-Phasen.

Herrn Markus Silder und den anderen Mitgliedern der Abteilung EMI sei gedankt für die bereitwillige Unterstützung, die sie mir bei meiner Arbeit gewährt haben.

Nicht zuletzt meinen Eltern schulde ich ein herzliches Dankeschön für ihr begleitendes Interesse und die geleistete Unterstützung während meines ganzen Studiums.





# Lebenslauf

Michael Wibbelt

geboren am 22.03.1967

in Neubeckum

deutsch

ledig

## Schulbildung

08.73-07.77 Grundschule in Neubeckum

08.77-06.86 Kopernikus-Gymnasium in Neubeckum  
Abitur (Zeugnisdatum: 04.06.1986)

## Studium

Westfälische Wilhelms-Universität Münster:  
10.87-09.89 Physik, Grundstudium  
Vordiplom (Zeugnisdatum: 06.10.1989)

10.90-09.93 Physik, Hauptstudium  
Diplom (Zeugnisdatum: 20.01.1994)  
Diplomthema: „Einsatz eines Halbleiterdetektors zur Aufzeichnung eines EELS mit Einzelelektronenzählung“ bei Prof. Dr. Ludwig Reimer

## Promotion

Westfälische Wilhelms-Universität Münster:  
seit 09.94 Physik, Promotionsstudiengang  
Dissertation im Physikalischen Institut bei Prof. Dr. Helmut Kohl,  
Arbeitsgruppe Elektronenmikroskopie