

# **Charakterisierung von Nanokristallen in Siliziumkarbid mittels Transmissionselektronenmikroskopie**

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades  
doctor rerum naturalium (Dr. rer. nat.)

vorgelegt dem Rat der Physikalisch-Astronomischen Fakultät der  
Friedrich-Schiller-Universität Jena

von Diplom-Physiker Johannes Biskupek  
geboren am 14. Juli 1976 in Rudolstadt

## Gutachter

1. Professor Wolfgang Richter (Friedrich-Schiller-Universität Jena)
2. Professorin Ute Kaiser (Universität Ulm)
3. Professor Joachim Mayer (Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule Aachen)

Tag des Rigorosums: 1. November 2004

Tag der öffentlichen Verteidigung: 30. November 2004

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>3</b>
<b>2</b>	<b>Grundlagen</b>	<b>6</b>
2.1	Das Material SiC	6
2.2	Elektronenmikroskopie	9
2.2.1	Aufbau und Funktionsweise des Transmissionselektronenmikroskops	10
2.2.2	Elektronenbeugung am Kristallgitter	13
2.2.3	Konventionelle Abbildungsmethoden	14
2.2.4	Abbildung im Hochauflösungskontrast	15
2.2.5	Abbildung im Z-Kontrast	17
2.2.6	Die Elektronenholographie / Lorentzmikroskopie	17
2.2.7	Analytische transmissionselektronenmikroskopische Methoden (STEM)	18
2.3	Rechnergestützte Modellrechnungen	20
2.3.1	Molekulardynamische Rechnungen	20
2.3.2	HRTEM-Bildberechnung	22
<b>3</b>	<b>Stand der Forschung</b>	<b>26</b>
3.1	Simulationen von Nanostrukturen	26
3.2	Genauigkeitsbestimmung von Gitterkonstanten aus HRTEM-Bildern	27
3.3	Bildung und Untersuchungen von Nanokristallen in SiC	28
<b>4</b>	<b>Verwendete experimentelle Methoden und Techniken</b>	<b>30</b>
4.1	Ionenimplantation	30
4.2	TEM-Probenpräparation	30
4.3	TEM-Experimente	31
4.4	Bildauswertung und Bildaufbereitung	31
4.5	Molekulardynamik (MD)	31
4.6	HRTEM-Bildberechnungen	32
<b>5</b>	<b>Ergebnisse</b>	<b>33</b>
5.1	Methodische Untersuchungen	33
5.1.1	Kombinierte Molekulardynamik und HRTEM-Bildberechnungen	33
5.1.2	Genauigkeit der Gitterkonstantenbestimmung eingebetteter Nanokristalle aus HRTEM-Bildern	35
	Untersuchungen für perfekte Kristalle	35
	Bestimmung der optimalen Mikroskopvergrößerung (für JEM 3010)	35
	Einfluß der Fokuswerte	38
	Gestörte Matrix / Kristalldefekte	41

---

Zwei-dimensionale Defekte	41
Drei-dimensionale Defekte	41
Ergebnisse der Untersuchungen zur Genauigkeit	45
5.2 Nanokristalle in SiC	46
5.2.1 Ge- und GeSi-Nanokristalle in SiC	46
Bildberechnungen zum Verständnis der Struktur von Ge-Nanokristallen im hexagonalen SiC	48
Stabilität verspannter GeSi-Nanokristalle in der hexagonalen SiC-Matrix	49
MD-Untersuchungen zum Einfluß der Matrix auf die Struktur der Nanokristalle	51
Voraussage und Nachweis kubischer GeSi-Nanokristalle im kubischen 3C-SiC	52
MD-Rechnungen zum Verständnis der Orientierungsbeziehungen zwischen Nanokristall und Matrix	53
„Magic Size“ von Nanokristallen	57
Zusammenfassende Betrachtung zu Modellrechnungen eingebetteter Ge(Si)-Nanokristalle	58
5.2.2 Metallische Nanokristalle in SiC	60
Samarium-Implantation	60
Kobalt-Implantation	63
Ko-Implantation von Kobalt und Samarium	68
Vergleich der verschiedenen Implantationen	70
Ergebnisse der Untersuchungen metallischer Nanokristalle und Vergleich mit GeSi-Nanokristallen	73
5.3 Erste Ergebnisse zur Nanokristallbildung in GaN	74
<b>6 Zusammenfassung und Schlußfolgerung</b>	<b>76</b>
<b>7 Anhang</b>	<b>79</b>
7.1 Literatur	79
7.2 Eigene Veröffentlichungen, Poster und Vorträge	84
7.3 Lebenslauf	86
7.4 Ehrenwörtliche Erklärung	87
7.5 Danksagung	89

## 1 Einleitung

In der modernen Industriegesellschaft gibt es kaum einen Bereich, der noch nicht mit der Mikroelektronik in Berührung gekommen ist. Immer schnellere und leistungsfähigere mikroelektronische Schaltungen und Bauelemente helfen bei der Produktion, Kommunikation und Unterhaltung. Doch die verstärkte Miniaturisierung gerät zunehmend an technische, physikalische und nicht zuletzt auch finanzielle Grenzen. Der Top-Down-Ansatz, durch Verbesserung klassischer Strukturierungstechniken wie CMOS (complementary metal-oxide semiconductor) immer kleinere Strukturen zu bilden, ist schon jetzt fast an seine Grenzen angelangt. Die Bildung von Nanostrukturen mit einem Bottom-Up-Ansatz verspricht interessante neue Möglichkeiten. Anstelle der Strukturierung mit Masken und Belichtungssystemen und anschließendem chemischen Ätzen könnten sich Bauelemente in Nanometergröße dann von selbst aus einzelnen Atomen (Selbstorganisation) bilden. Für Strukturen mit Größenordnungen im Nanometerbereich wirken zudem die Gesetzmäßigkeiten der Quantenphysik und nicht mehr die der klassischen Physik. Dadurch besitzen Nanobauelemente auch neue interessante Eigenschaften gegenüber Strukturen im Mikrometerbereich [Ijima 1991].

So zeigen Modellrechnungen, daß durch Nanokristalle in einer kristallinen Matrix die Bandkanten der Energieniveaus so sehr verbogen werden können, daß sich ein null-dimensionaler Potentialtopf mit diskreten Energieniveaus ausbildet [Weissker et al. 2001]. Die Verbiegung der Bandkanten und die Abstände zwischen den Energieniveaus hängen dabei von der Größe des Nanokristalls ab (quantum confinement [Takeoka 1995]). Durch Anlegen einer Spannung an ein halbleitendes Wirtsgitter mit eingebetteten halbleitenden Nanokristallen ist es so möglich, Ladungsträger zur Aussendung von Licht anzuregen. Magnetische Nanokristalle können dagegen magnetische Einzeldomänen-Strukturen ausbilden. Elektronen, die einen solchen magnetischen Nanokristall durchqueren, nehmen magnetische Informationen durch Polarisation ihres Spins auf [Das Sarma 2001]. Neben der Ladung der Elektronen bietet sich somit noch ihr Spin zur Speicherung von Informationen an. Solche eingebetteten Nanokristalle lassen sich in einer halbleitenden Matrix durch Ionenimplantation in SiC und anschließendem thermischen Ausheilen erzeugen. SiC, welches als Matrix für Nanokristalle Gegenstand dieser Arbeit ist, hat gegenüber Si den Vorteil, daß es härter und thermisch resistenter ist und eine höhere Ladungsträgerbeweglichkeit besitzt. Die hohe Energiebandlücke von SiC (3.2 eV für 4H-SiC) macht die Ausbildung eines quantenmechanischen Potentialtopfes mit Energieniveaus im sichtbaren Bereich des Lichts erst möglich. Weiterhin ermöglicht SiC gegenüber anderen breitbandigen Halbleitern der III-V Gruppe (wie z.B. GaN, AlN) die relativ unkomplizierte und preiswerte Anwendung und Applizierung der bisherigen bestehenden Si-Technologie.

Für das physikalische Verständnis der Funktionsweise der Bauelemente müssen die Nanostrukturen hinsichtlich ihrer Zusammensetzung, Größe, Form, Orientierung zur Matrix und kristallographischen Struktur auf atomarer Ebene charakterisiert werden. Nano-Werkzeuge wie das Rastertunnelmikroskop (STM), das Atomkraftmikroskop (AFM), das Rasterelektronenmikroskop (SEM) und das

Transmissionselektronenmikroskop (TEM) besitzen die notwendige Ortsauflösung im Nanometerbereich und bieten sich zur Charakterisierung von Nanostrukturen an. Aber nur mit dem TEM kann man zudem ortsaufgelöste atomare Volumeninformationen erhalten und nicht wie bei den obigen anderen Mikroskopen nur Oberflächeninformationen. Spektroskopische Methoden wie Photospektroskopie oder Ramanspektroskopie können Eigenschaften unter anderem wie Atomsorte, Bindungsverhältnisse oder Energiezustände bestimmen, aber nur beim modernen analytischen TEM (hohe Ortsauflösung und zusätzlich Rastereinheit mit Detektoren für Spektroskopie) können diese Informationen auch direkt Nanostrukturen zugeordnet werden.

Diese Arbeit fußt auf den grundlegenden Ergebnissen, die in der Gruppe Transmissionselektronenmikroskopie am Institut für Festkörperphysik der FSU Jena zu den drei Säulen der TEM zur Charakterisierung von Nanostrukturen erarbeitet wurden: der Probenpräparation, der TEM-Analyse und der Bildbearbeitung und -berechnung. Dieses sind im besonderen die Ergebnisse zur Charakterisierung von halbleitenden Nanokristalle (GeSi). Neben der experimentellen Bestimmung wichtiger Strukturparameter einzelner GeSi-Nanokristalle wie die Orientierung in der kristallinen SiC-Matrix, das Auftreten von kristallographischen Strukturen und deren Größe, konnten erstmals auf Grundlage molekular-dynamischer Rechnungen Fragen nach ihrem Warum beantwortet werden. Diese Ergebnisse, vom Promovenden selbständig erarbeitet, flossen bereits teilweise in eine Habilitationsschrift [Kaiser 2002] ein. Sie sollen hier in ihrer Gesamtheit in dem Kapitel „GeSi-Nanokristalle in SiC“ dargestellt werden.

Die kommerzielle, für Personalcomputer vorhandene Software ermöglichte nicht die HRTEM-Bildberechnung großer Modelle (einige 10000 Atome). Sie ist zudem nicht in der Lage relaxierte Atomkoordinaten für realistische Modelle bereitzustellen. Deshalb müssen notwendige Softwarewerkzeuge (Modell-Editor, Molekulardynamik- und HRTEM-Bildberechnungsprogramm) weiter- bzw. neuentwickelt werden. Die Entwicklung der Software (Molekulardynamik- und HRTEM-Bildberechnungsprogramm) wird von den entsprechenden Wissenschaftlern am Institut für Festkörperphysik vorgenommen. Aufgabenstellung der vorliegenden Arbeit ist das Spezifizieren der nötigen Veränderungen zur Aufeinanderabstimmung der verschiedenen Programme und das Austesten der Veränderungen. Die notwendige Verknüpfung, von Molekulardynamik und HRTEM-Bildberechnung erstmalig zu ermöglichen und durchzuführen, war dann Aufgabe der vorliegenden Arbeit.

Darüber hinaus ist es im besonderen Gegenstand der vorliegenden Arbeit, metallische Nanokristalle im SiC mit der Hilfe der TEM komplex zu analysieren. Wobei zunächst die zentrale Frage zu klären ist, ob sich Nanokristalle nach Ionenimplantation von Übergangsmetallen (Kobalt) und seltenen Erden (Samarium) in SiC und dem anschließenden Ausheilen unter Verwendung vergleichbarer Implantationsbedingungen, die bereits zur Bildung von GeSi-Nanokristallen führten, bilden. Die Implantationsarbeiten werden in der Gruppe Ionenstrahlphysik des Instituts für Festkörperphysik der FSU Jena durchgeführt. Neben der Bestimmung der Kristallographie der möglicherweise vorhandenen eingebetteten metallischen Nanokristalle ist die Charakterisierung eventueller magnetischer Eigenschaf-

ten der einzelnen Nanokristalle ein besonderer Schwerpunkt der vorliegenden Arbeit, mit der im wesentlichen Neuland auf dem Gebiet der TEM betreten wird. Bisherige Untersuchungen magnetischer Eigenschaften beschränkten sich auf deutlich größere und nicht eingebettete Nanokristalle.

Folgende experimentelle Methoden sollen dabei zum Studium der Parameter des einzelnen, vergrabenen Nanokristalls angewendet werden: die Hochauflösung (HRTEM), der Z-Kontrast (massensensitiver Abbildungskontrast), die energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX), die Energieverlustspektroskopie (EELS) und die Elektronenholographie.

Die Bestimmung der Gitterkonstanten von unbekanntem metallischen Nanokristallen muß durch die Auswertung von HRTEM-Abbildungen erfolgen, da die üblicherweise verwendete Methode, die konvergente Elektronenbeugung, eine zu großen Probendicke (100 nm und mehr) benötigt und deshalb ausscheidet. Es muß zunächst eine möglichst präzise Methode zur Ermittlung der Gitterparameter des eingebetteten Nanokristalls entwickelt und die Genauigkeit dieser Technik in Abhängigkeit von den experimentellen Aufnahmeparametern systematisch untersucht werden.

Die chemische Zusammensetzung der einzelnen metallischen Nanokristalle soll, wenn möglich quantitativ, durch EELS und EDX ermittelt werden. Es ist ein besonderes Ziel der vorliegenden Arbeit mittels Elektronenholographie erstmals magnetische Eigenschaften einzelner, eingebetteter Nanokristalle zu bestimmen.

Alle diese Untersuchungen (TEM-Experimente und Modellrechnungen) sollen dazu dienen, neue Erkenntnisse und Einblicke in die hochkomplexen Vorgänge der Nanokristallbildungsprozesse im Halbleiter SiC zu erhalten. Ferner soll die Übertragbarkeit der Ergebnisse der Nanokristallbildung im Halbleiter SiC auf andere breitbandige Halbleiter, wie z.B. GaN und Diamant getestet werden.

## 2 Grundlagen

### 2.1 Das Material SiC

Siliziumkarbid (SiC) ist eine sehr stabile Verbindung aus Silizium und Kohlenstoff und die einzige bekannte stabile Verbindung aus Elementen einer Hauptgruppe. SiC ist ein indirekter Halbleiter. Das heißt, der minimale Energieabstand zwischen Valenz- und Leitungsband befindet sich nicht im Gamma-Punkt. Die Bandlücke beträgt für kubisches SiC 2.3eV und für hexagonales 2H-SiC 3.3eV, die Bindungslänge 1.89Å [Harris 1995, Choyke et al. 1997]. Aufgrund der kurzen Bindungslängen besitzt SiC unter anderem eine sehr große Härte (Härtegrad 9 nach Mohs), eine hohe thermische und chemische Stabilität sowie auch Resistenz gegenüber radioaktiver Strahlung [von Münch 1982]. Wegen dieser Eigenschaften ist ein Einsatz als Halbleiterbauelement unter Bedingungen möglich, wo andere Halbleiter wie Si oder GaAs ungeeignet sind. Dazu gehören Einsatzmöglichkeiten in Umgebungen mit aggressiven Medien oder bei hohen Temperaturen als Leistungsbaulement, z.B. SiC-MOSFET (metal-oxide semiconductor field-effect transistor) bei über 600°C oder als Schaltelement mit sehr kurzen Schaltintervallen. Die große Stabilität ermöglicht zudem auch kompakte Baugruppen mit kleineren Die<sup>1</sup>-Größen als Si-basierte Geräte [z.B. Bhatnagar & Baliga 1993 oder Neudeck 1998]. Die Biokompatibilität (SiC wird vom menschlichen Körper nicht abgestoßen und angegriffen) erlaubt auch den Einsatz als Die-Substrat für biologische Sensoren und Sonden in der Medizin und Biologie [Santavirta et al. 1998]. Die hohe Energielücke von SiC ermöglicht z.B. die Detektion von blauem oder ultraviolettem Licht. Durch die Bandstruktur ist ein direkter Übergang von Band zu Band nicht möglich, deshalb ist die Effizienz von Leuchtdioden auf SiC-Basis prinzipiell um Größenordnungen geringer als z.B. GaAs- oder GaN-LEDs (direkte Halbleiter).

In der Natur kommt SiC nicht einkristallin vor. SiC-Einkristalle lassen sich durch verschiedene Verfahren herstellen. Verbreitet ist die Chemical Vapor Deposition (CVD) zur Herstellung und Abscheiden von SiC-Schichten. Dünne SiC-Schichten höchster Qualität können durch die Molekular-Strahl-Epitaxie (MBE) hergestellt werden. Die MBE ermöglicht das gezielte Wachstum (Growing) spezieller Stapelfolgen und Polytypen und erlaubt prinzipiell sogar den Polytypenwechsel zum Aufbau von SiC-Heterostrukturen [Fissel et al. 2001]

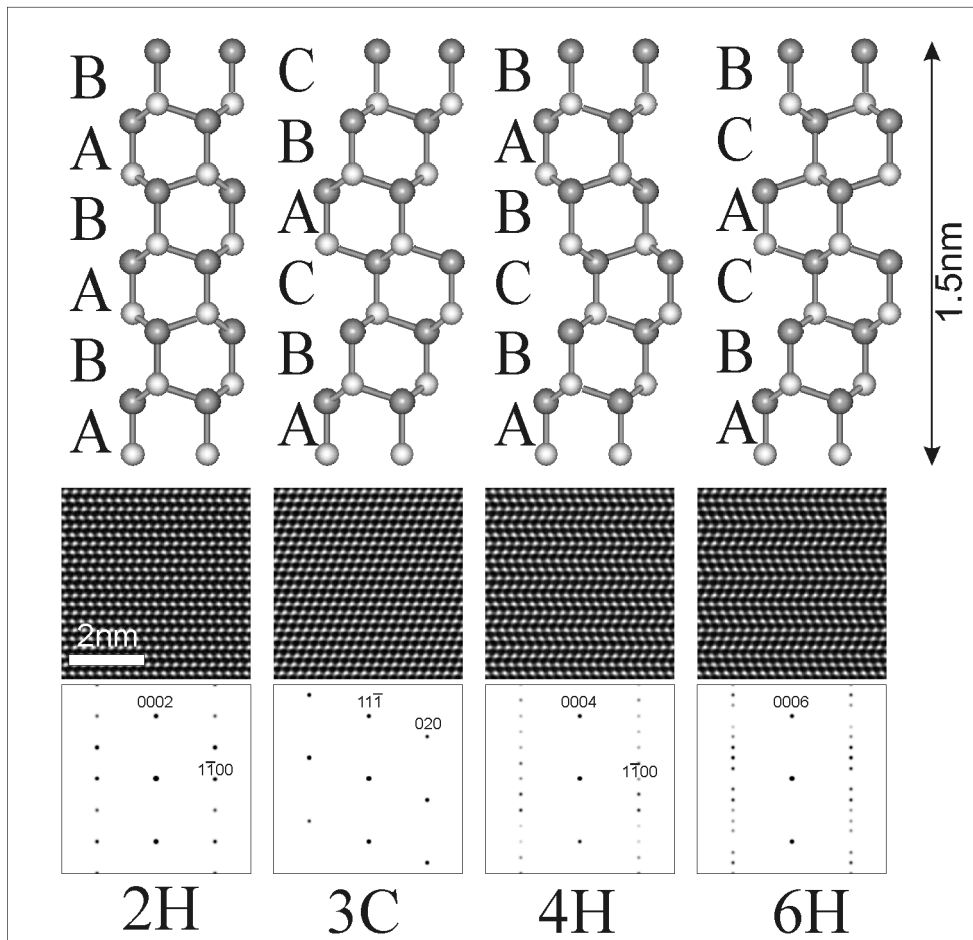
SiC besteht nicht nur aus einer Kristallstruktur. Es existieren eine ganze Anzahl von Kristalltypen: die Polytypen [Baumhauer 1912]. Diese unterscheiden sich in der Stapelfolge von einzelnen Atomlagen und Wiederholungen der Stapelung entlang einer Stapelachse. Si- und C-Atome bilden dabei jeweils eine Doppellage. Jedes Si-Atom ist tetraedrisch von vier C-Atomen umgeben. Für aufeinanderfolgende Doppellagen gibt es zwei Möglichkeiten der Anlagerung an die vorhergehende Schicht (Drehung

---

<sup>1</sup> Die (engl.) bezeichnet die Chipfläche es elektronischen Bauelements



der Doppellage um  $\pm 60^\circ$ ). Es gibt somit drei verschiedene Doppellagen A, B, C. Eine Stapelfolge, bei der nach jeder Doppellage eine Drehung um  $60^\circ$  erfolgt und dadurch die vierte Schicht mit der ersten identisch ist, entspricht der Zinkblendestruktur. Dieser Polytyp wird als 3C-SiC bezeichnet und entspricht der kubisch-dichtesten Kugelpackung (siehe Abb. 2.1, 2. Spalte). In der gebräuchlichen Nomenklatur nach Ramsdell [Ramsdell & Kohn 1951] bezeichnet die Zahl 3 die Anzahl der Doppellagen in der Einheitszelle. Der Buchstabe C steht für cubic (kubisch). Eine gerade Anzahl von Doppellagen steht für eine hexagonale Struktur (H). Eine ungerade Zahl außer 3 steht für einen rhomboedrischen Polytyp.



**Abb. 2.1** - Gegenüberstellung von wichtigen SiC-Polytypen als Strukturmodell als HRTEM-Abbildung und in Elektronenbeugung (Ansicht für  $[11\bar{2}0]$ - bzw.  $[110]$ -Projektion)  
Die Buchstaben A, B, C stehen für die drei verschiedenen Doppellagen und beschreiben die Schichtfolge.

Es sind über 200 verschiedene Polytypen bekannt, teilweise mit Wiederholungen erst nach über 100 Doppellagen. Die für den Einsatz in der Elektronik gebräuchlichsten sind 3C, 4H und 6H (dargestellt in Abb. 2.1). Die häufigsten rhomboedrischen Polytypen sind 9R oder 15R [Harris 1995]. Für hexagonale Kristallstrukturen werden zu Charakterisierung der Symmetrie statt der 3-zähligen Miller-Indizes ( $h'k'l'$ ) die 4-zähligen Miller-Bravais-Indizes ( $khil$ ) verwendet. Es gelten folgende Umrechnungsbeziehungen [z.B. Kleber 1986]:

Flächenindizes:  $(h'k'l')$ -Miller,  $(khl)$ -Miller-Bravais

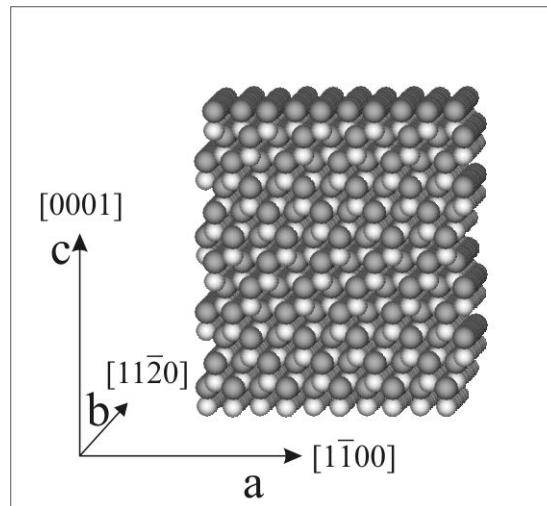
$$h' = h - i + l, k' = k - h + l, l' = l - k + l; h = h' - k', k = k' - l', i = l' - h', l = h' + k' + l'$$

Richtungsindizes:  $[u'v'w']$ -Miller,  $[uv.w]$ -Miller-Bravais )

$$u' = u + w, v' = -u + v + w, w' = -v + w; u = 2u' - v' - w', v = u' + v' - 2w', w = u' + v' + w'$$

(bei den Richtungsindizes wird oft die 4. Zahl weggelassen und durch einen Punkt ersetzt)

Die Achse entlang der Stapelfolge wird als c-Achse des Polytyps bezeichnet und entspricht der hexagonalen  $[0001]$ -Richtung bzw. der kubischen  $[111]$ -Richtung. Die hexagonale a-Achse entspricht der hexagonalen  $[1\bar{1}00]$ -Richtung oder kubischen  $[112]$ -Richtung. Für Darstellungen der Stapelfolgen wird häufig die Projektion entlang der  $[11\bar{2}0]$ -Richtung verwendet. Diese Richtung entspricht der hexagonalen b-Achse und ermöglicht die leichte Identifizierung des Polytyps. Die Richtungen und Achsen sind in der folgenden Abb. 2.2 verdeutlicht.



**Abb. 2.2** - Die Richtungen im hexagonalen SiC

Die Bindung im SiC ist zu 90% kovalent [von Münch 1982]. Es gibt keine Unterschiede in den kristallchemischen Wechselwirkungen der Polytypen. Die sehr geringen Unterschiede in der Stabilität zwischen den unterschiedlichen Polytypen werden von der Stapelfehlerenergie bestimmt ( $0.1 \text{ mJ/m}^2$  für 3C-SiC;  $14.7 \text{ mJ/m}^2$  für 4H-SiC) [Tiwari et al. 1974, Käckel et al. 1999]. Dadurch ergibt sich für die Polytypen eine schwache Abhängigkeit der freien Energie von der Stapelfolge. 4H-SiC ist die stabilste Struktur der einfachen Polytypen gefolgt von 6H-SiC [Käckel et al. 1999].

Das Auftreten der verschiedenen Polytypen wird weniger durch thermische Zustandsparameter, als vielmehr durch die Umstände und Besonderheiten ihrer Bildung bzw. ihres Wachstums bestimmt. Häufig sind verschiedene Polytypen in einem Kristall zu beobachten. Das heißt, die Stapelfolge ändert sich von z.B. 3C zu 6H (Ausbildung von Stapelfehlern). Aufgrund der unterschiedlichen Kristallstrukturen der Polytypen sind die Eigenschaften polytypen-abhängig.

Einige Eigenschaften von SiC-Polytypen (zum Vergleich Eigenschaften anderer Halbleiter) sind in der folgenden Tabelle 2.3 gegenübergestellt.

	Si	GaAs	4H-SiC	6H-SiC	3C-SiC
Gitterkonstante <sup>1</sup>	a <sub>0</sub> =5.43088Å a=3.8402Å c=9.4066Å	a=5.6538Å	a=3.0801Å c=10.0848Å	a=3.0813Å c=15.1198Å	a <sub>0</sub> =4.35960Å a=3.0827Å c=7.5510Å
Dichte gcm <sup>-3</sup>	2.33	5.32	3.2	3.2	2.3
Schmelztemperatur [°C]	1420	1238	2830 (subl.)	2830 (subl.)	2830 (subl.)
Energielücke [eV]	1.1	1.42	3.2	3.0	2.3
Dielektrische Konstante ε	11.9	13.1	9.7	9.7	9.7
Wärmeleitfähigkeit [Wcm <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> ]	1.5	0.5	3-5	3-5	3-5
Brechungsindex bei 467nm	3.5	3.4	4.9	5.0	5.0
Intrinsische Ladungsträgerkonzentration [cm <sup>-3</sup> ] bei 25°C	10 <sup>10</sup>	1.8 x 10 <sup>6</sup>	10 <sup>-7</sup>	10 <sup>-5</sup>	10
Durchbruchfeld 10 <sup>5</sup> Vcm <sup>-1</sup>	6	6	30	32	20
Elektronenbeweglichkeit N <sub>D</sub> [10 <sup>16</sup> cm <sup>2</sup> V <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> ] bei 25°C	1200	6500	c 800 ⊥ c 800	c 60 ⊥ c 400	750
Löcherbeweglichkeit N <sub>A</sub> [10 <sup>16</sup> cm <sup>2</sup> V <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> ] bei 225°C	420	320	115	90	45
Donatordotierung Ionisierungsenergie [meV]	P: 45 As: 54	Si: 5.8	N: 45 P: 80	N: 80 P: 80	N: 50
Akzeptordotierung Ionisierungsenergie [meV]	B: 45	B, Mg, C: 28	Al: 200 B: 300	Al: 200 B: 300	Al: 270

**Tabelle 2.3**– Vergleich einiger Eigenschaften verschiedener Halbleiter [Harris 1995, Pensl et al. 1998, Neudeck 1998, Choyke et al. 1997]

<sup>1</sup> Zum Vergleich ist bei Si und 3C-SiC auch die Gitterkonstante im Koordinatensystem bei entsprechender hexagonaler Stapelung entlang der [111]-Richtung angegeben.

## 2.2 Elektronenmikroskopie

Ein Transmissionselektronenmikroskop läßt sich mit der Funktionsweise eines Lichtmikroskops vergleichen. Anstelle von Licht kommen Elektronenwellen zu Einsatz. Aus der de-Broglie-Beziehung folgt für eine solche Teilchenwelle:

$$\lambda = \frac{h}{p}, \quad \vec{p} = \hbar \vec{k} \quad \text{mit dem Impuls } p = mv$$

λ – Wellenlänge, h – Planck-Konstante (h=6.626·10<sup>-34</sup> Js), k – Wellenzahlvektor, m – Masse der Elektronen (m<sub>0</sub>=9.109·10<sup>-31</sup> kg), v – Geschwindigkeit

Die Rolle der optischen Linsen übernehmen bei dem Elektronenmikroskop statische elektrische oder magnetische Felder, welche die Elektronen ablenken (heutzutage praktisch aus technischen Gründen nur noch Magnetfelder):

$$F = e(E + v \times B) \quad \text{- einwirkende Kraft auf Elektronen durch E- und B-Felder}$$

Im Gegensatz zum Lichtmikroskop können neben der direkten Abbildung beim TEM auch Beugungsdarstellungen realisiert werden

### 2.2.1 Aufbau und Funktionsweise des Transmissionselektronenmikroskops

Den prinzipiellen Aufbau des Transmissionselektronenmikroskops zeigt die Abb. 2.4. Die gesamte Mikroskopsäule ist evakuiert, um unerwünschte Wechselwirkung mit Materie zu vermeiden (Hochvakuum,  $p \sim 10^{-7} \dots 10^{-8}$  Pa). Einflüsse durch äußere elektromagnetische Felder müssen bei der Aufstellung des Gerätes beachtet werden und lassen sich durch Abschirmungen verhindern.

Die Elektronen treten aus einer Kathode (z.B.  $\text{LaB}_6$  oder Feldemission) aus. Sie werden im elektrischen Feld der Hochspannung beschleunigt. Für die Energie  $E_{\text{kin}}$  der Elektronen gilt in Abhängigkeit von der Beschleunigungsspannung  $U$ :

$$E_{\text{kin}} = eU = \frac{mv^2}{2}, \quad \text{mit der Elementarladung } e \text{ (} e = 1.602 \cdot 10^{-19} \text{ As)}$$

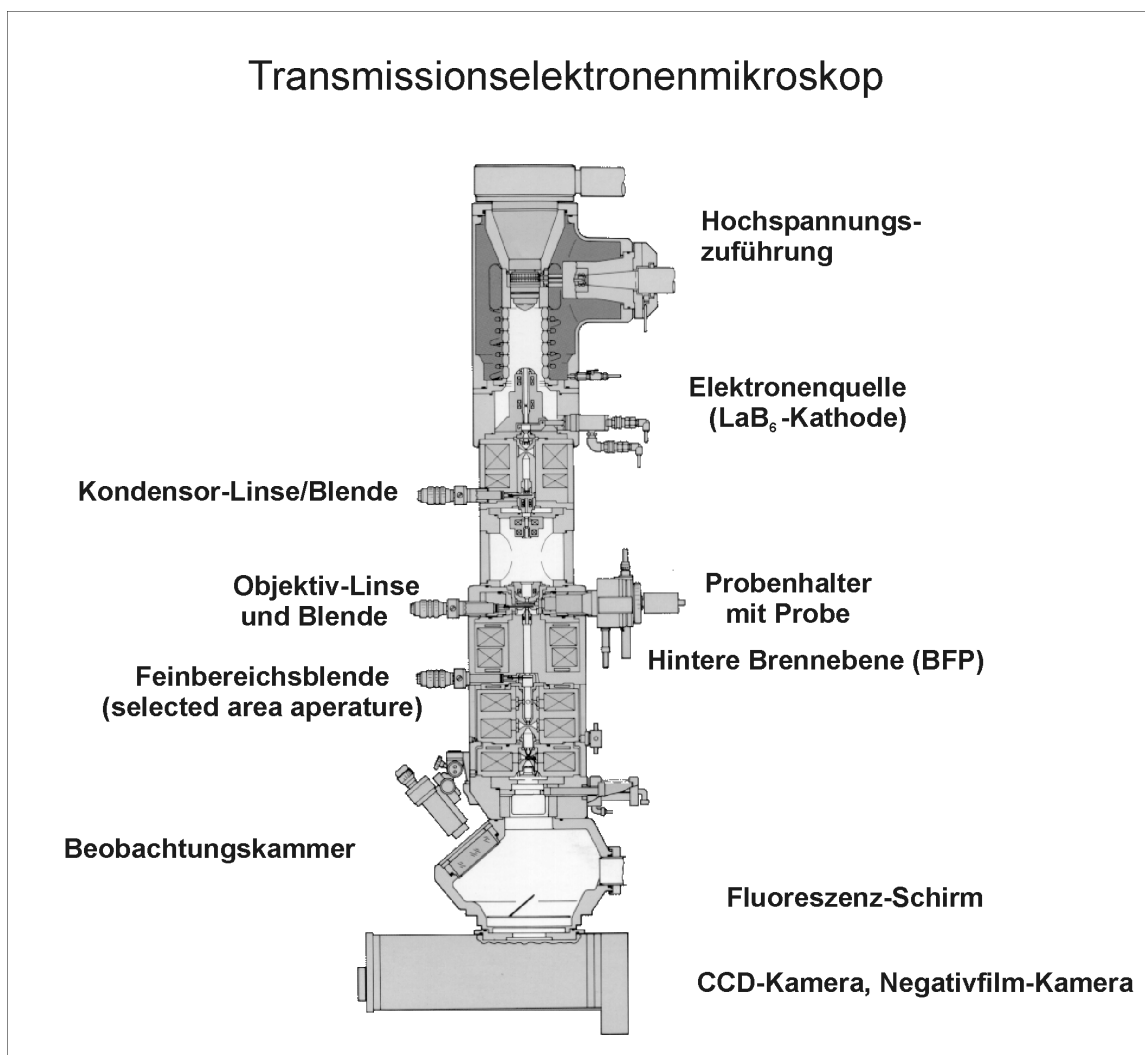


Abb. 2.4 – Prinzipieller Aufbau eines Transmissionselektronenmikroskops (Beispiel Jeol JEM 3010).

Für die hohe Geschwindigkeiten in der Größenordnung der Lichtgeschwindigkeit  $c$  ( $c=2.998 \cdot 10^8 \text{ms}^{-1}$ ) müssen die relativistischen Einflüsse berücksichtigt werden; die Masse  $m$  der Elektronen ändert sich:

$$m = \frac{m_0}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}}$$

Für die kinetische Energie  $E_{\text{kin}}$  folgt dann:  $E_{\text{kin}} = (m - m_0) c^2$ .

Für die relativistische Wellenlänge  $\lambda$  der Elektronen ergibt sich:

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2m_0 eU \left(1 + \frac{eU}{2m_0 c^2}\right)}}$$

Mit Beschleunigungsspannungen in der Größenordnung von 100 kV werden bereits de-Broglie-Wellenlängen im Pikometerbereich erreicht (vgl. Tabelle 2.5).

Spannung [kV]	Relativist. Wellenlänge [pm]	Masse [ $m_0$ ]	Geschwindigkeit [ $\cdot c_0$ ]
100	3.70	1.196	0.548
200	2.51	1.391	0.696
300	1.97	1.587	0.777
400	1.64	1.783	0.829

**Tabelle 2.5** – Wellenlänge, Masse und Geschwindigkeit der Elektronen in Abhängigkeit von der Beschleunigungsspannung.

Der Kathode nachgeschaltet ist das Kondensorsystem. Dort wird die Strahlform des Elektronenstrahls geformt. Je nach Anforderung wird ein paralleler (konventionelle TEM, Hochauflösung) oder konvergenter (konvergente Elektronenbeugung) Strahl erzeugt. Der Kondensor übernimmt auch das Ausleuchten der zu untersuchenden Probe. Die Probe selbst kann im Mikroskop durch den Probenhalter gedreht und verschoben werden. Die Dicke der zu untersuchenden Probe kann wenige Nanometer bis einige Mikrometer betragen. Für Elektronen fällt die Intensität nach dem Lambert-Beer-Gesetz exponentiell bis zu einer bestimmten Reichweite ab. Elektronen haben im Gegensatz zu Photonen nur eine begrenzte Eindringtiefe. Halbleiter wie Si oder SiC lassen sich bis zu einer Dicke von bis zu 1  $\mu\text{m}$  (bei 300 kV Spannung) durchstrahlen. Für herkömmliche Elektronenmikroskopie (Hellfeld/Dunkelfeld) sollte die Probendicke 100 nm nicht überschreiten, für gute HRTEM-Aufnahmen nicht mehr als 20 nm. Für die konvergente Elektronenbeugung (CBED) beträgt die Dicke der Proben einige 100 nm.

Unterhalb des Probenhalters befindet sich das eigentliche Linsensystem, bestehend aus Objektivlinse und Blenden (siehe Abb. 2.4 und Abb. 2.8). Die Objektivlinse, die wichtigste Linse im TEM, übernimmt die Hauptaufgabe der Vergrößerung. In der hinteren Brennebene (back focal plane oder BFP) der Objektivlinse entsteht das Beugungsbild. Mit Blenden in der hinteren Brennebene (objective aperture) können die unterschiedlichen Darstellungsmodi (Abb. 2.8) wie Hell- und Dunkelfeld-Beugungsabbildung realisiert werden. Die Feinbereichsblende (selected area aperture) unterhalb hintere-

ren Brennebene erlaubt selektive Elektronenbeugung bestimmter Probenbereiche. Die Darstellung kann auf unterschiedliche Weise erfolgen: Zum einen mit dem Fluoreszenz-Schirm für die direkte Beobachtung oder mit einer digitalen CCD-Kamera, einer Negativ-Film-Kamera und Imaging Plates für die Aufnahmen.

Die Polschuh-Geometrie der Objektivlinse und die Wellenlänge der Elektronenwelle und deren Dispersion bestimmen das Auflösungsvermögen des Elektronenmikroskops. Das Auflösungsvermögen wird im Gegensatz zum Lichtmikroskop nicht hauptsächlich durch die Wellenlänge eingeschränkt. Nach der Abbeschen Theorie gilt für die Auflösungsgrenze  $d_{min}$  eines optischen Mikroskops

$d_{min, theoretisch} = \frac{0.61\lambda}{A}$ . Damit ergeben sich für sichtbares Licht der Wellenlänge  $\lambda=500$  nm und einer

numerischen Apertur  $A$  für gute Lichtmikroskope von  $A=n \cdot \sin\alpha=1.2$  eine Grenze der Auflösung von etwa 250 nm. Abbildungsfehler wie sphärische und chromatische Aberration, Koma sowie der Astigmatismus beschränken das Auflösungsvermögen. Bei einem Elektronenmikroskop liegt die Auflösungsgrenze nach der Abbeschen Formel aufgrund der viel kleineren Wellenlänge der Elektronen um Größenordnungen niedriger. Jedoch haben die oben genannten Abbildungsfehler im Vergleich zum Lichtmikroskop einen viel größeren Einfluß. Hauptsächlich beschränken die Abbildungsfehler die untere Auflösungsgrenze beim Elektronenmikroskop. Den weitaus größten Anteil hat dabei die sphärische Aberration, also die unterschiedliche Brechung achsennaher und achsenferner Strahlen, so daß es keinen Brennpunkt, sondern ein Brennpunktstäbchen gibt. Für das Auflösungsvermögen bei Berücksichtigung der sphärischen Aberration  $C_S$  gilt [z.B. Reimer 1993 oder Williams & Carter 1996]:

$$d = \left( d_{min, theoretisch}^2 + d_{sph. Aberration}^2 \right)^{1/2} = \left( \left( \frac{0.61\lambda}{A} \right)^2 + \left( C_S (A)^3 \right)^2 \right)^{1/2}$$

Nullsetzen und Differenzieren der Gleichung für das Auflösungsvermögen nach  $A$  ergibt ein Minimum von  $d_{min} \cong 0.65(C_S \lambda^3)^{1/4}$ . Für die Mikroskopparameter des Jeol JEM 3010 mit  $\lambda=1.97$  pm und  $C_S=1.4$  mm ergibt sich somit eine untere Auflösungsgrenze von 0.21 nm.

Die chromatische Aberration  $C_C$ , d.h. die unterschiedliche Ablenkung der Elektronen in Abhängigkeit von ihrer Energie ( $\Delta E=1.5$  eV bei 300 keV im Jeol JEM 3010), begrenzt das Auflösungsvermögen nicht so stark wie die sphärische Aberration. Der Astigmatismus, hervorgerufen durch nicht gleichmäßige sphärische Linsen, kann durch Zusatzfelder, die Stigmatoren, während der Arbeit korrigiert werden.

Modernste Mikroskope erlauben durch Verwendung von  $C_S$ -Korrektoren die Minimierung der sphärischen Aberration im Mikrometerbereich, wodurch ein Auflösungsvermögen von unter 1 Å bei 100 keV-Mikroskopen erreicht wird. Monochromatoren verringern die Energiebreite des Elektronenstrahls auf wenige 10 meV und erlauben eine Energieauflösung für Spektroskopie von etwa 100 meV.

Die starke Verringerung der Intensität des Elektronenstroms (bis auf 0.1%) ist ein großer Nachteil der neuen Korrektoren und Filter.

## 2.2.2 Elektronenbeugung am Kristallgitter

Die Elektronen werden an den Netzebenen eines kristallinen Gitters gebeugt analog zu Lichtstrahlen an Grenzflächen von Glasplatten. Ein Kristall ist dabei durch eine Translations- und Rotationssymmetrie seines Gitters gekennzeichnet. Insgesamt gibt es 14 verschiedene Gitter, die sich in der Länge ihrer Basisvektoren und den Winkeln der Basisvektoren unterscheiden [z.B. Kleber 1986].

Für eine Translation vom Ursprung des Translationsgitters zu einem Gitterpunkt gilt:

$$\vec{r} = p\vec{a}_1 + q\vec{a}_2 + s\vec{a}_3, \quad p, q, s \in \mathbb{N}, \quad a_{1,2,3} - \text{Basisvektoren (siehe Abb. 2.6)}$$

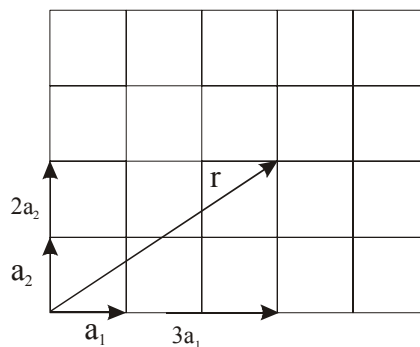


Abb. 2.6- Translationsgitter.

Oft ist es zweckmäßiger, im reziproken Raum zu rechnen. Für das reziproke Gitter mit dem reziproken Gittervektor  $\vec{k}$  gilt folgende Beziehung zum Realraum:

$$\vec{k} = h'\vec{b}_1 + k'\vec{b}_2 + l'\vec{b}_3 \quad \text{wobei } \vec{b}_{1,2,3} \text{ die Basisvektoren sind, mit } \vec{b}_1 = \frac{2\pi \vec{a}_2 \times \vec{a}_3}{\vec{a}_1 \circ (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)}$$

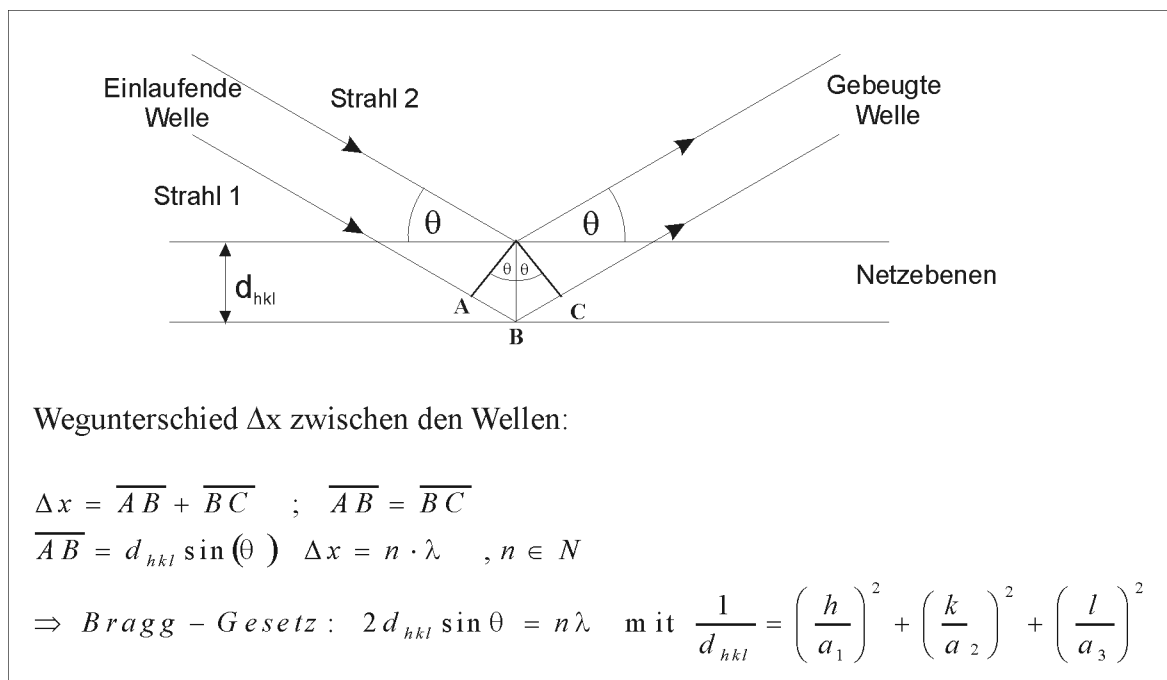
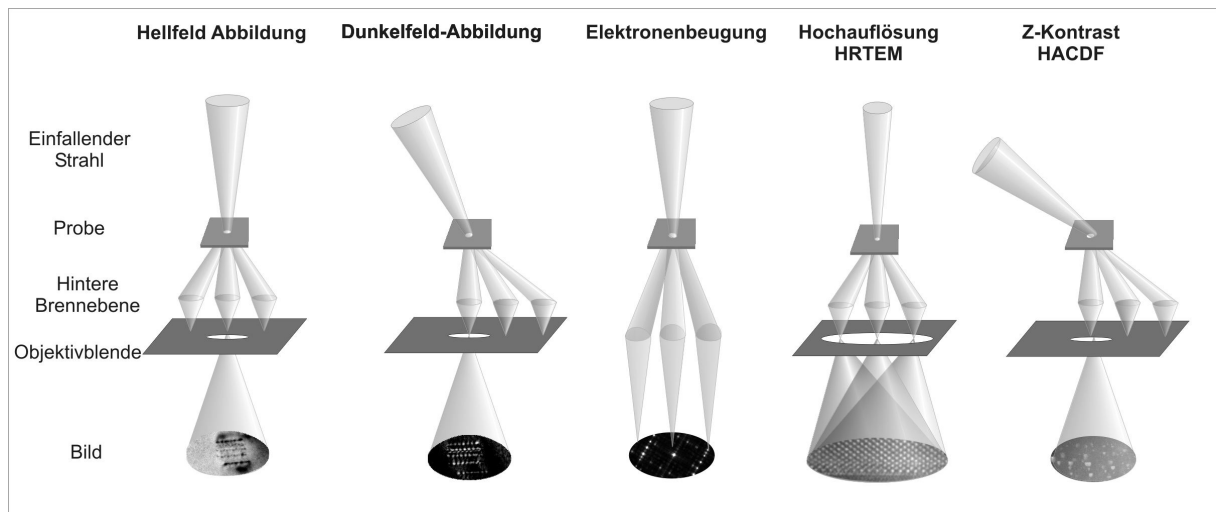


Abb. 2.7 – Veranschaulichung zum Bragg-Gesetz

Die Beugung der Elektronen an den Netz- oder Gitterebenen erfolgt nach dem Bragg-Gesetz (Abb. 2.7), das für elastisch gebeugte Elektronen gilt, d.h. die Energie und der Betrag des Impulses bleiben konstant, nur die Richtung des Impulses wird geändert. Dabei hängt der Netzebenenabstand  $d$  von den Miller-Indizes  $h', k', l'$  ab. Diese Indizes sind die kleinsten ganzzahligen Nenner des Verhältnisses der reziproken Achsenabschnittsgleichung. Sie stehen dabei im direkten Zusammenhang zu den Translationsvektoren im reziproken Raum.

### 2.2.3 Konventionelle Abbildungsmethoden

Zur konventionellen Elektronenmikroskopie zählt man die Hellfeld- und Dunkelfeldabbildung sowie die Feinbereich-Elektronenbeugung (selected area electron diffraction, Abb. 2.8)



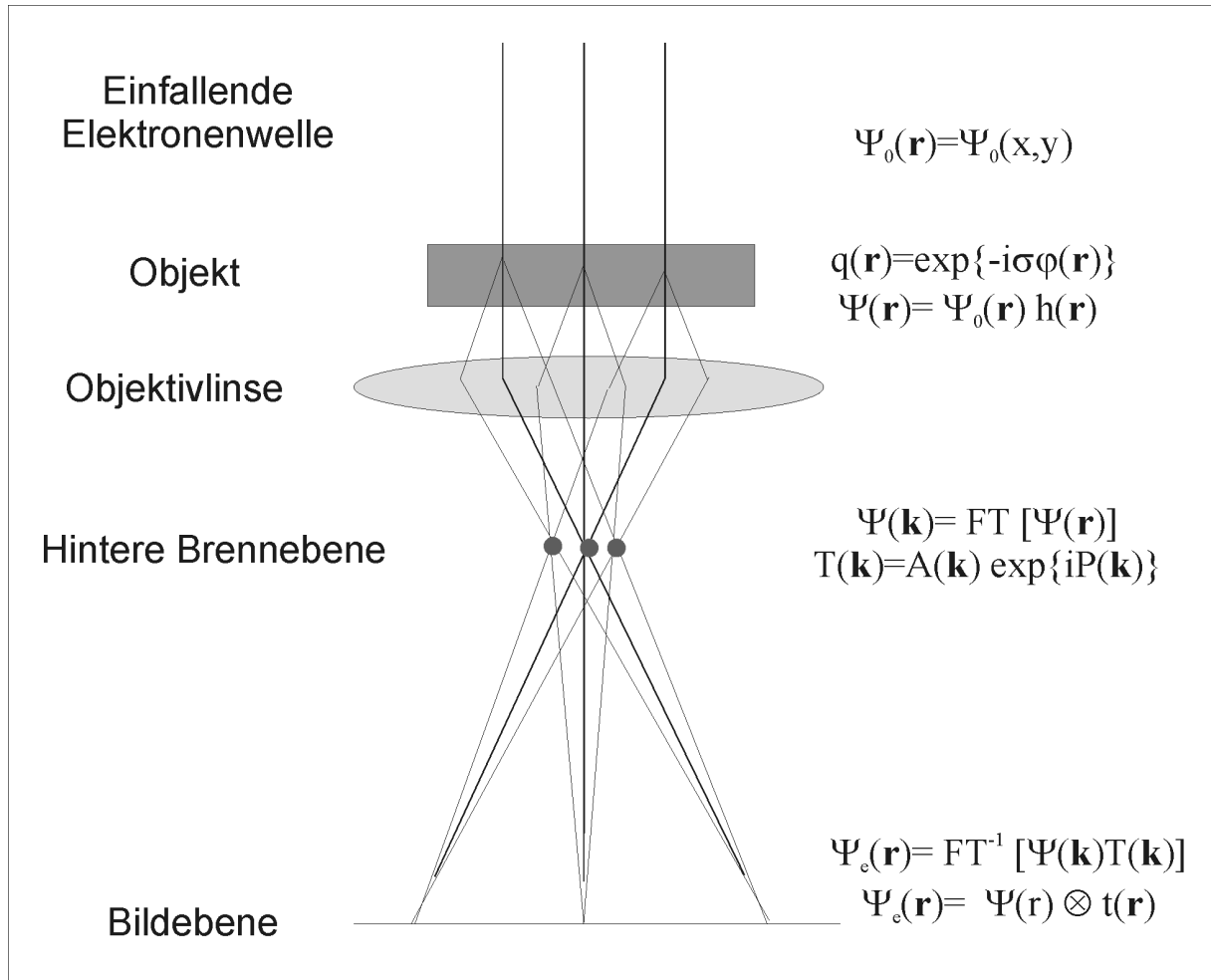
**Abb. 2.8** – Abbildungsmodi im Mikroskop.

Bei der Hellfeldabbildung wird nur der zentrale Hauptstrahl (000-Strahl) abgebildet. Die abgebeugten Strahlen werden durch die Objektivblende ausgeblendet. Im Gegensatz dazu wird bei der Dunkelfeldabbildung durch Zusatzfelder ein abgebeugter Strahl in das Zentrum der optischen Achse gebracht und der Hauptstrahl und die anderen Strahlen ausgeblendet. Die Dunkelfeldabbildung ermöglicht die Identifikation von Defekten (Stapelfehler, Versetzungen, Verspannungen) und Aussagen über Materialstruktur (kristallin, amorph, Domänenstruktur etc.). Bei der Elektronenbeugung wird durch eine veränderte Anregung des Linsensystems das Beugungsmuster auf dem Schirm abgebildet. Die Verwendung der Feinbereichsblende (selected area aperture) ermöglicht Beugungsmuster von ausgewählten Probenbereichen. Informationen wie Kristallstruktur und Gitterkonstante sind leicht aus Beugungsmustern bestimmbar. Bei der Hochofflösung (HRTEM) [z.B. Bethge & Heydenreich 1992, Reimer 1993] werden mehrere Reflexe durch die Objektivblende gelassen und diese interferieren miteinander, deshalb sind Hochofflösungsbilder Interferenzabbildungen und als solche nicht direkt interpretierbar.



### 2.2.4 Abbildung im Hochauflösungskontrast

Die Hochauflösung ist nur an sehr dünnen Proben möglich. Die maximale zulässige Dicke liegt zwischen 20 nm bis 50 nm Dicke, je nach Material und verwendeter Hochspannung (z.B. maximale Dicke für SiC ~40 nm bei 300 keV) [Hariss 1995, Willams & Carter 1996].



**Abb. 2.9** - Veranschaulichung zum physikalischen Prinzip der Hochauflösung

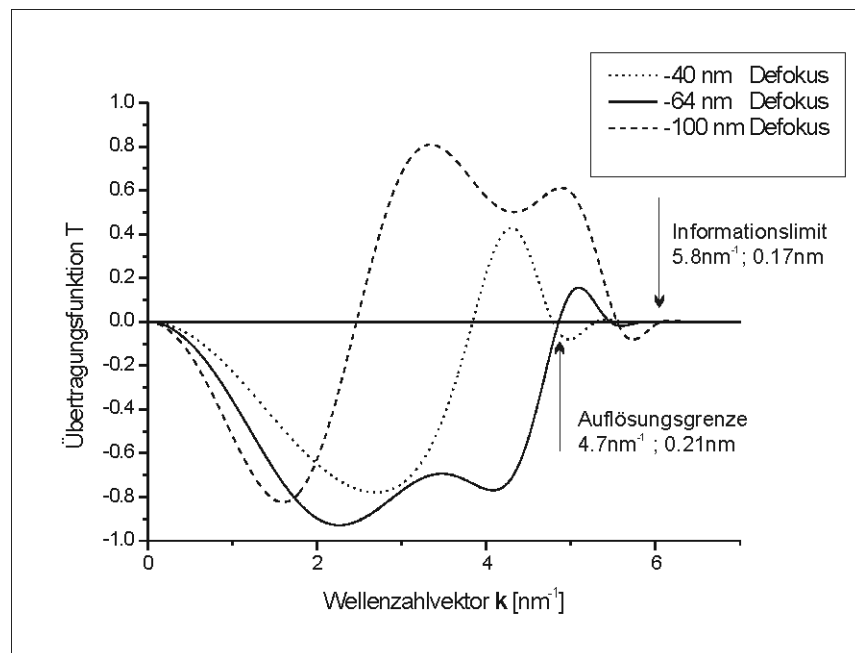
Die Abb. 2.9 veranschaulicht das physikalische Prinzip der Hochauflösung. Zur Beschreibung der physikalischen Vorgänge wird die Elektronenwelle als zwei-dimensionale Funktion  $\Psi_0(\mathbf{r}) = \Psi_0(x, y)$  betrachtet. Die einfallende Welle  $\Psi_0$  trifft auf das zu untersuchende Objekt, wo sie an den Atomen gebeugt wird. Diese Wechselwirkung von  $\Psi_0$  mit der Probe wird durch die Transmissionsfunktion  $q = \exp\{-i\sigma\varphi(\mathbf{r})\}$  beschrieben ( $\sigma$  – wellenlängenabhängige Wechselwirkungskonstante,  $\varphi(\mathbf{r})$  – Phasenfunktion mit den Strukturinformationen des Objekts). In der hinteren Brennebene (back focal plane) der Objektivlinse entsteht die fouriertransformierte Wellenfunktion  $\Psi(\mathbf{k}) = \text{FT}[\Psi(\mathbf{r})]$  mit den Strukturinformationen des Objekts.

Dabei wird die Wellenfunktion  $\Psi$  durch die zwei-dimensionale Übertragungsfunktion  $T(\mathbf{k}) = T(u, v)$  beeinflusst ( $\mathbf{k}$  bzw.  $u, v$  bezeichnen die reziproken Gittervektoren). In Analogie zur Elektronik nennt man die reziproken Gittervektoren auch Raumfrequenzen. Die Übertragungsfunktion

$T(\mathbf{k})=A(\mathbf{k})\cdot\exp[i P(\mathbf{k})]$  (siehe Abb. 2.10) setzt sich aus der Aperturfunktion  $A(\mathbf{k})$  und der Phasenfunktion  $P(\mathbf{k})$  zusammen. Die Aperturfunktion  $A(\mathbf{k})$  legt fest, welche Raumfrequenzen zur Bildentstehung beitragen. Die Phasenfunktion  $P(\mathbf{k})$  beschreibt die Verschmierung und Verwaschung der Welle infolge unterschiedlicher Phasenverschiebungen innerhalb der Objektiv-Linse, hervorgerufen durch sphärische Aberration  $C_S$  und den Defokus  $\Delta f$ , der die Fokussierung beschreibt. Für die Phasenfunktion  $P(k)$  gilt:

$$P(k) = P(u, v) = 2\pi\lambda\Delta f(u^2 + v^2) + \frac{\pi}{2} C_S \lambda^3 (u^2 + v^2)^2.$$

Durch  $P(\mathbf{k})$  wird letztlich bestimmt, welche Raumfrequenzen mit welcher Phase übertragen werden



**Abb. 2.10** - Die Übertragungsfunktion für das Jeol JEM 3010 TEM für verschiedene Werte des Defokus. Für einen Defokus von  $-64\text{nm}$  ergibt sich der größte Bereich, wo der Kontrast ohne Phasensprung übertragen werden kann (Scherzerfokus). Für große Raumfrequenzen klingt die Übertragungsfunktion auf Null ab, d.h. diese Informationen können nicht mehr übertragen werden (Informationslimit).

Das Abklingen der Übertragungsfunktion  $T(\mathbf{k})$  bei großen Raumfrequenzen ist bedingt durch die begrenzte zeitliche und örtliche Kohärenzlänge der Elektronenwelle (nicht in der vereinfachten Formel von  $T(\mathbf{k})$  gezeigt). Aufgrund der Energiestreuung, hervorgerufen durch die  $\text{LaB}_6$ -Kathode ( $\Delta E=1.5\text{eV}$ ), besitzen nicht alle Elektronen die gleiche Energie und somit Wellenlänge. Ebenfalls kann nicht von einer perfekten ebenen Welle gesprochen werden, da der Elektronenstrahl eine endliche Konvergenz (Konvergenzwinkel) besitzt. Das Punktauflösungsvermögen  $|\bar{k}_{sch}|$  ist definiert als die erste Nullstelle der Phasenkontrast-Transferfunktion bei dem Defokus-Wert mit dem breitesten Transferband, d.h. die erste Nullstelle der Transferfunktion. Es gilt für den 1.Scherzerfokus:

$$\Delta f_{sch} = 1,2\sqrt{C_S\lambda} \quad , \quad |\bar{k}_{sch}| = 1,5(C_S\lambda^3)^{\frac{1}{4}}.$$

So beträgt z.B. bei dem Jeol JEM 3010 der Scherzerfokus  $\Delta f_{sch} = -64\text{nm}$  und  $|\bar{k}_{sch}| = 4,7\text{nm}^{-1}$  (siehe Abb. 2.10). Dies entspricht im realen Raum einem minimal auflösbaren Abstand von  $0.21\text{nm}$  für die

Punkt-zu-Punkt-Auflösung. Das Informationslimit liegt bei 0.17 nm und wird durch das Abklingen der Welle für hohe Raumfrequenzen verursacht. In der Nähe des Informationslimits oszilliert  $T(\mathbf{k})$  besonders bei Mikroskopen mit Feldemissionskathoden je nach Fokussierung sehr stark (siehe Abb. 2.10). Die direkte Bildinterpretation wird dadurch sehr erschwert, weshalb die Auswertung von Defokusserien und HRTEM-Bildrechnungen erforderlich sind.

In der Bildebene (siehe Abb. 2.9) entsteht schließlich die eigentliche Hochauflösungsabbildung. Die reale Bildwellenfunktion ist eine Faltung aus der Austrittswellenfunktion und der komplexen Verwaschungsfunktion  $t(x, y) = \Re(x, y) + i\Im(x, y)$  mit separiertem Realteil  $\Re$  und Imaginärteil  $\Im$ . Für die Austrittswellenfunktion  $\Psi_e$  gilt:

$$\Psi_e(\mathbf{r}) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \Psi(\mathbf{k})T(\mathbf{k})e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}} d\mathbf{r} = FT^{-1}(\Psi(\mathbf{k})T(\mathbf{k}))$$

Da letztlich nicht die Wellenfunktion  $\Psi_e(\mathbf{r})$  abgebildet wird, sondern Intensitäten, ergibt sich für die zwei-dimensionale Intensitätsverteilung  $I$ :

$$I = |\Psi_e(\mathbf{r})|^2 = |\Psi_e(x, y)|^2 = |\Psi(x, y) \otimes t(x, y)|^2$$

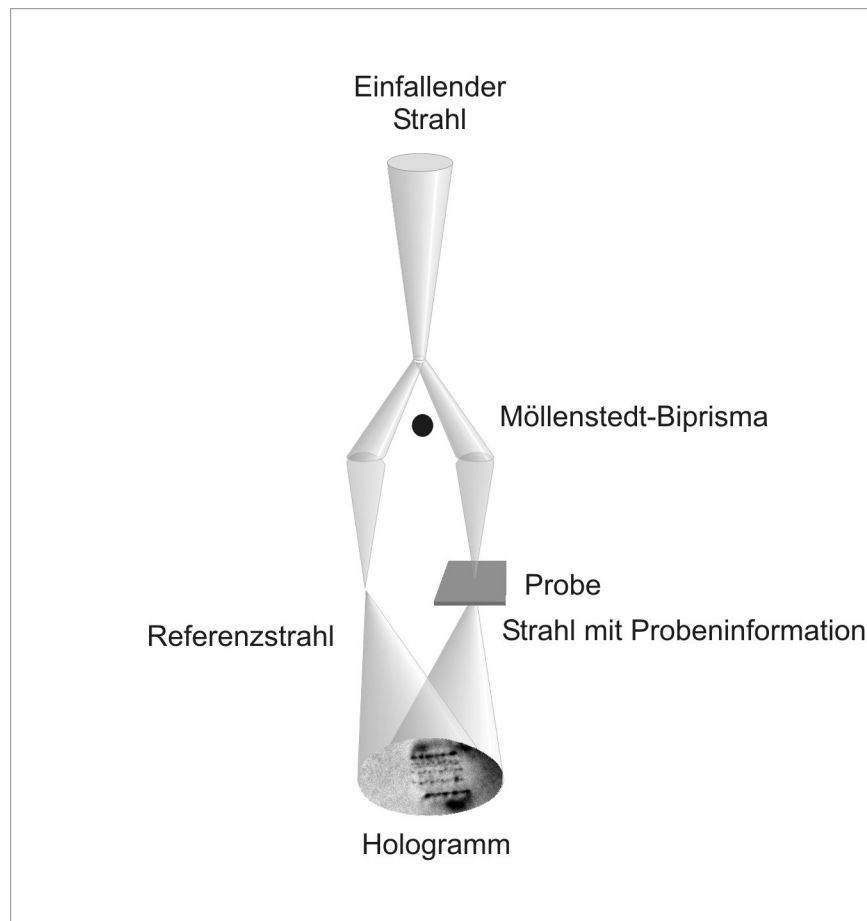
### 2.2.5 Abbildung im Z-Kontrast

Eine besondere Form des Dunkelfelds (vgl. 2.2.3 „Konventionelle Abbildungsmethoden“) ist die Z-Kontrast-Abbildung (Z bezeichnet die Ordnungszahl des Elements) [Crewe et al. 1979, Pennycook 1989] (Abb. 2.8). Anstelle elastisch gestreuter Strahlen, werden unter einem höheren Winkel ( $\sim 70$  mrad) diffus gestreute Strahlen abgebildet. Dabei geht der Kontrast proportional mit  $Z^2$  ein [Crewe et al. 1979]. Zum Aufsammeln der Elektronen werden in Rastertransmissionselektronenmikroskopen HAADF (High angle annular darkfield) –Detektoren eingesetzt. Die High angle centered darkfield (HACDF)-Methode [Kaiser & Chuvilin 2003] kann im normalen TEM durchgeführt werden und benötigt keinen HAADF-STEM-Detektor. Mit beiden Methoden (HAADF und HACDF) können Ausscheidungen schwerer Elemente ( $Z > 30$ ) und deren Größenverteilung einfach bestimmt werden.

### 2.2.6 Die Elektronenholographie / Lorentzmikroskopie

Alle vorhergenannten Abbildungsmethoden nehmen immer nur das Betragsquadrat der Elektronenwelle auf, der Phasenanteil geht verloren (siehe Kapitel 2.2.4 „Abbildung im Hochauflösungskontrast“). Bei der Elektronenholographie [Möllenstedt & Düker 1956] wird der einfallende Elektronenstrahl vor der Probe durch das Möllenstedt-Biprisma (ein feiner Draht mit einer Dicke von einigen Mikrometern) geteilt. Der eine Teilstrahl nimmt wie bei der normalen Hellfeldmikroskopie die Strukturinformationen der Probe auf, während der andere ungehindert weiter läuft. Hinter der Probe werden beide Teilstrahlen durch eine angelegte positive Spannung am Biprisma (einige 100 Volt) wieder zusammengeführt und zur Interferenz gebracht (Abb. 2.11). Anstelle einer normalen Objektivlinse führt

eine schwach angeregte Linse mit einem geringen Magnetfeld (Lorentzlinse [Möllenstedt & Düker 1956]) die Bildvergrößerung durch. In der Bildebene entsteht ein Hologramm. Da der Referenzstrahl bekannt ist, kann mit Hilfe des Hologramms Amplitude und Phase des Proben-Strahls separiert werden und die komplexe Wellenausstrittsfunktion bestimmt werden. Aus der lokalen Änderung der Phaseninformation können elektrische und magnetische Beeinflussungen der Elektronenwelle durch die Probe und somit auch besondere Materialeigenschaften, wie z.B. Magnetisierung, Ladungsträgerkonzentration, Ferroelektrika, bestimmt werden [Lehmann & Lichte 2002]. Da die Lorentzlinse im Vergleich zur herkömmlichen Objektivlinse eine wesentlich schlechtere Linsengeometrie (sphärische Abberation im cm-Bereich) hat, beträgt die Auflösung nur einige Nanometer (z. B. 8 nm bei Philips CM20 mit Lorentzlinse). Da immer ein ungestörter Referenzstrahl gewährleistet werden muß (realisiert mittels Führung des Referenzstrahls durch das Vakuum am Probenrand), beträgt der effektive Untersuchungsbereich nur einige Quadratmikrometer.

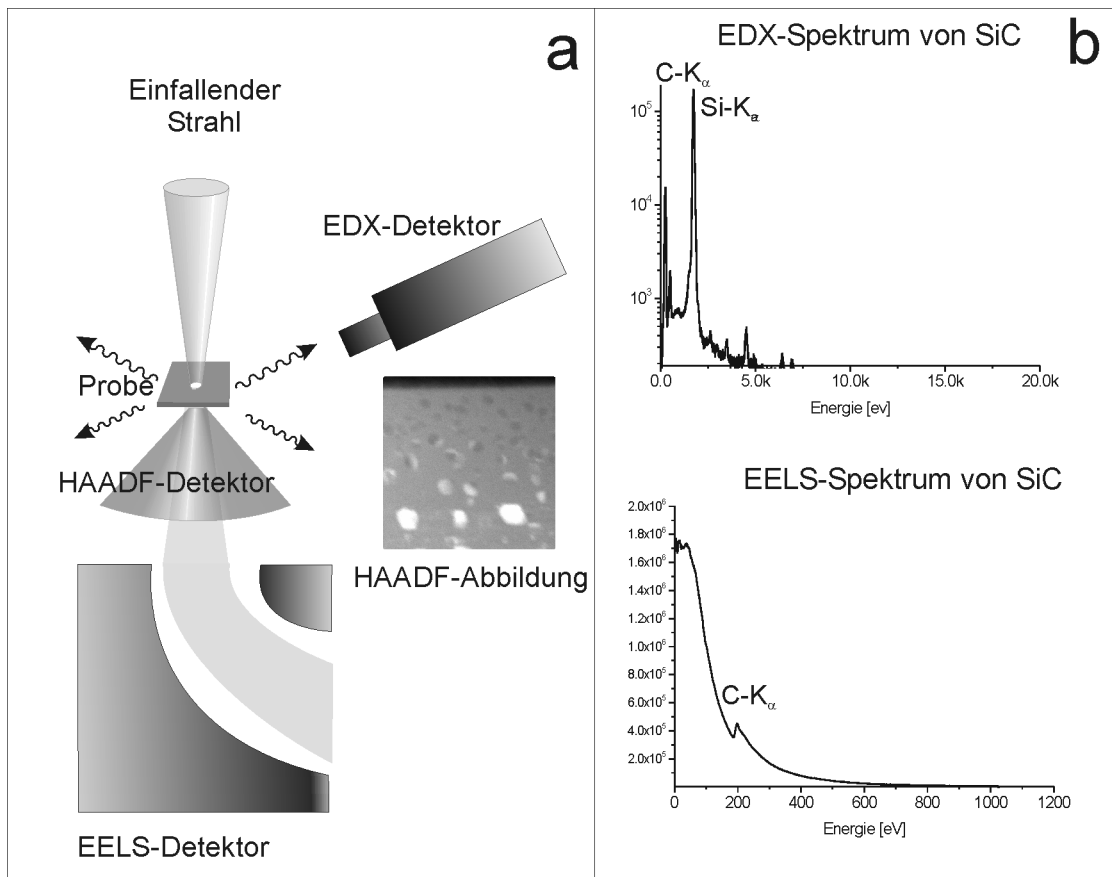


**Abb. 2.11** - Elektronenholographie, der Eingangsstrahl wird durch das Biprisma geteilt und dann anschließend wieder zusammengebracht. Das Hologramm enthält Amplituden und Phaseninformationen.

### 2.2.7 Analytische transmissionselektronenmikroskopische Methoden (STEM)

Beim Durchgang des Elektronenstrahls durch die Probe wird ein Teil der Elektronen inelastisch gestreut. Die Elektronen geben Energie bei Wechselwirkung mit dem Festkörper ab. Das Auslösen von Elektronen aus den tieferen Schalen der Atome (Lochbildung) und die Rekombination mit freien oder

Elektronen aus höheren Schalen führen zur Aussendung von charakteristischer Röntgenstrahlung, die detektiert werden kann (energie-dispersive Röntgenspektroskopie EDX). Herkömmliche EDX-Detektoren haben eine Energieauflösung von etwa 100 eV und erfassen die Energien bis 30 keV. Die Energieverluste des Elektronenstrahls nach Durchgang durch die Probe enthalten ebenfalls die Information über die Probenzusammensetzung und können in EELS-Detektoren (electron energy loss spectroscopy) ausgewertet werden. Die Energieauflösung erreicht dabei einige 100 meV bei der Erfassung von Energien zwischen 0 bis 1000 eV. Blenden im EELS-Detektor bieten noch weitere Abbildungsmethoden für das TEM an: energiegefilterte Abbildungen. Durch Einsatz schmaler Blenden können nur die elastisch gestreuten Elektronen nahe dem Zero-Loss abgebildet werden. Bei Setzen von Blenden nahe spezifischer Absorptionskanten können elementgefilterte Bilder dargestellt werden. Neben der emittierten Röntgenstrahlung und den Energieverlusten können auch sekundär angeregte Augerelektronen (Augerelektronendetektor) und die inkohärent gestreuten Elektronen (HAADF-Detektor) zur Analytik herangezogen werden.



**Abb. 2.12** - (a) Schematische Anordnung für die analytische Transmissionselektronenmikroskopie. Der EELS-Detektor wertet die Energieverluste aus, der EDX-Detektor die emittierte Röntgenstrahlung, der HAADF-Detektor die inkohärent-gestreuten Elektronen. (b) EDX und EELS-Beispielspektren für SiC. Aus den charakteristischen Absorptions- (EELS) und Emissionsspektren (EDX) wird die Elementzusammensetzung bestimmt.

Die Abb. 2.12 zeigt die typische Anordnung für die EDX- und EELS-Spektroskopie und den Einsatz des HAADF-Detektors im TEM sowie einige Beispielspektren. Die Kombination von HAADF-Detektor mit dem EELS oder EDX-Detektor im STEM (Rastertransmissionselektronenmikroskop)

ermöglicht die gleichzeitige Aufnahme einer gerasterten Abbildung (Z-Kontrast) und eines orts aufgelösten Energiespektrums für jeden Rasterpunkt. Dabei wird mit einem feinen Elektronenstrahl (Strahldurchmesser von bis zu 0.2 nm sind möglich) die Probe abgetastet (Schrittweiten bis zu 0.1 nm sind möglich) und das HAADF- und EELS/EDX-Signal registriert. Die direkte Zuordnung von z.B. kristallinen Ausscheidungen und die Bestimmung der Elementzusammensetzung wird so möglich. Die orts aufgelöste atomare Spektroskopie benötigt aber eine hervorragende Strahlstabilität und ein erschütterungsfrei aufgestelltes TEM; eventuelle Abweichungen während der längeren Aufnahmedauer (~20 min) müssen durch eine rechnergestützte Driftkorrektur reduziert werden.

## 2.3 Rechnergestützte Modellrechnungen

### 2.3.1 Molekulardynamische Rechnungen

Die Molekulardynamik (MD) löst die Newtonschen Bewegungsgleichungen für ein System von Teilchen. Man erhält Trajektorien für alle betrachteten Objekte. MD ermöglicht die Untersuchung zeitabhängiger Prozesse auf atomarer Ebene wie: das Wachstum von Kristallen, die Neuordnung von Grenzflächen, die Wechselwirkung zwischen Adatomen und der Oberfläche und auch die Relaxation von Strukturen und Gitterdefekten.

Man bestimmt dabei die zukünftigen Positionen und Geschwindigkeiten von Molekülen oder Atomen, basierend auf ihren aktuellen Aufenthaltsorten und aktuellen Geschwindigkeiten und ihrer Wechselwirkung untereinander (beschrieben durch das Potential). Als Anfangszustand wird in der Regel eine definierte Anordnung von Atomen als Superzelle (kubischer oder orthorhombischer Großkristall) vorgegeben.

Zuerst wird mit Hilfe des berechneten oder empirisch gefundenen Potentials  $U$  (in dieser Arbeit das Tersoff-Potential [Tersoff 1989]) die Kraft  $F_i$  auf jedes einzelnes Atom  $i$  berechnet:

$$\mathbf{F}_i = -\frac{\partial U}{\partial \mathbf{r}_i} = -\text{grad}_i U \quad (1)$$

Mit der Masse  $m_i$  des Atoms  $i$  erhält man die Beschleunigung  $a_i$  durch:

$$\mathbf{a}_i = \frac{\mathbf{F}_i}{m_i} \quad (2)$$

Für die gesamte kinetische Energie  $E_{kin}$  folgt:

$$E_{kin} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N m_i v_i^2 \quad (3)$$

Die Hamiltonfunktion des Systems lautet:

$$H(\mathbf{r}, \mathbf{p}) = E_{kin}(\mathbf{p}) + U(\mathbf{r}) \quad (4)$$

Die Geschwindigkeit  $\mathbf{v}$  läßt sich durch Integration ermitteln. Allgemein gilt:

$$\mathbf{v}_i(t) = \frac{d\mathbf{r}_i}{dt}, \quad \mathbf{v}(t) = \int_{t_1}^{t_2} \mathbf{a} dt \quad (5)$$

In der Berechnung betrachtet man nur diskrete Zeitschritte. Der Ort und die Geschwindigkeit zum Zeitpunkt  $\Delta t$  bestimmen sich rekursiv durch die Bedingungen zum Zeitpunkt  $t=0$  mit Hilfe des Verlet-Algorithmus [Verlet 1967], der Terme bis zur zweiten Ordnung berücksichtigt:

$$\mathbf{r}_i(\Delta t) = \mathbf{r}_i(0) + \mathbf{v}_i(0)\Delta t + \left(\frac{\Delta t}{2}\right)^2 \mathbf{a}_i(0) \quad (6) \text{ Verlet-Integration}$$

Mit den neuen Ortskoordinaten  $\mathbf{r}_i(\Delta t)$  lassen sich unter der Verwendung des Potentials  $U$  die neuen Beschleunigungswerte  $\mathbf{a}_i(\Delta t)$  durch Gleichungen (1), (2) bestimmen. Nun können die Geschwindigkeiten  $\mathbf{v}_i$  ermittelt werden:

$$\mathbf{v}_i(\Delta t) = \mathbf{v}_i(0) + \frac{\Delta t}{2} [\mathbf{a}_i(0) + \mathbf{a}_i(\Delta t)] \quad (7)$$

Man erhält einen neuen Satz von Ortskoordinaten und Geschwindigkeiten für die Atome. Durch rekursive Fortsetzung kann man nun die Simulationsrechnung beliebig lange laufen lassen. In der Praxis verwendet man Zeitschritte in der Größenordnung von  $t=10^{-16} \dots 10^{-15}$  s, also Femtosekunden. Die Anzahl der simulierten Zeitintervalle liegt zwischen  $10^4 \dots 10^8$ . Der betrachtete Zeitraum beträgt so einige zehn Picosekunden bis zu Nanosekunden. Wird dem Gesamtsystem keine Energie zu- oder abgeführt, bleibt diese konstant. Die Konstanz der Gesamtenergie der Hamiltonfunktion über einen längeren Zeitraum ( $>1000$  Zeitschritte) ist ein Maß für die Genauigkeit der Simulationsrechnung.

Fehler, die durch die Näherungen für die Ermittlung der Geschwindigkeiten entstehen, lassen aber eine Konstanz der Gesamtenergie über einen längeren Zeitraum (einige zehntausend Zeitschritte) nicht zu. Durch eine Anpassung der Geschwindigkeiten (Skalierung) kann die Energie erhalten werden. Durch die gleiche Geschwindigkeitsskalierung können ein Wärmebad und somit Prozesse wie Erwärmen, Abkühlen, Schmelzen und Verdampfen simuliert werden. Die Temperatur folgt dann aus der Beziehung  $E_{kin} = \frac{3}{2} NkT$ . Will man das System bei einer bestimmten Temperatur initialisieren, so erhalten die Anfangsgeschwindigkeiten der Atome eine Boltzmann-Verteilung.

Die Randbedingungen legen die Art der zu simulierenden Struktur fest (Bulkstruktur oder freies System). Bei periodischen Randbedingungen gelten Randatome der einen Seite als Nachbaratome für Randatome der gegenüberliegenden Seite des Kristalls. Verlassen die Randatome die eine Seite des Systems, treten sie auf der anderen gegenüberliegenden Seite wieder ein. Die ganze Superzelle hat in allen drei Raumrichtungen konstante Längen. Das heißt, praktisch simuliert man einen unendlich großen Kristall. Bei nichtperiodischen Randbedingungen wechselwirken die Randatome nur mit dem Potential tatsächlich vorhandener Nachbaratome. Erlaubt man den Randatomen, sich frei zu bewegen, kann die Superzelle ihre Größe ändern. Thermische Ausdehnung infolge von Erwärmung und Ober-

flächenrelaxationen sind so zu simulieren. Mechanischer Druck wird durch einwirkende konstante Kraftkomponenten auf die Randatome simuliert.

Oft führt man zu Beginn eine statische Relaxation durch, wobei die potentielle Energie des Gesamtsystems durch ein iteratives Verfahren minimiert wird. Die Atome werden dabei um kurze Distanzen, entlang den wirkenden Kräften, die sich durch das Potential ergeben, verschoben. Diese Gitteroptimierung verhindert zu hohe lokale Energiezentren in komplexen Modellen, die so bei einer sofortigen volldynamischen Rechnung zu einem unbeabsichtigten Aufschmelzen und folglich zu der Zerstörung des Modells führen könnten.

### 2.3.2 HRTEM-Bildberechnung

Hochauflösungsaufnahmen sind 2D-Interferenzabbildungen einer 3D-Struktur und durch die komplexe Kontrasttransferfunktion (2.2.4 „Abbildung im Hochauflösungskontrast“, Seite 15ff) nicht direkt interpretierbar. Die Mikroskopparameter und Aufnahmeparameter, besonders die sphärische Abberation  $C_s$  und die Wahl der Defokuseinstellung verursachen eine Verschiebung und Variation der unterschiedlichen Hell-Dunkel-Kontraste. Für das genaue Verständnis eines HRTEM-Bildes ist es somit immer nötig, den gesamten Vorgang der elektronenoptischen Abbildung nachzuvollziehen. Das bedeutet eine Reproduktion der Beugungsvorgänge des Elektronenstrahls bei dem Durchgang durch den Kristall und die nachfolgende Beugung durch die Mikroskoplinsen.

Der Vergleich von berechnetem Bild mit dem experimentell aufgenommenen Bild ermöglicht das Zuordnen der Kontraste zu den Atompositionen. Da bei der Bildberechnung alle Parameter bekannt sind, lassen sich unter günstigen Umständen auch unbekannte Parameter des Experiments ermitteln. So können die Probendicke, der Defokuswert und auch Verkippungen der Probe durch die Simulationsrechnung des HRTEM-Bildes bestimmt werden. Da dieser große Parametersatz oft nur zeitaufwendig gelöst werden kann, werden HRTEM-Bildberechnungen hauptsächlich verwendet, um qualitative Aussagen über die untersuchte Struktur zu treffen, die zum Teil oft durch Trial-and-Error-Methoden gewonnen werden (systematische Veränderung der Parameter und Vergleich von Rechnung und Experiment).

Man unterscheidet im wesentlichen zwei Arten von dynamischen HRTEM-Simulationsrechnungen: die Blochwellen-Methode und die Multislice-Näherung. Für die HRTEM-Blochwellen-Rechnung nach Fujimoto [Fujimoto 1978] betrachtet man die Beugungs- und Streuprozesse als Wechselwirkung der Elektronenwelle mit einem 3D-periodischen Potential. Der Nachteil dieser Simulationsart ist eine dramatische Zunahme der Rechenzeit bei komplexer werdenden Strukturen. Die simulierten Strukturen werden aus periodisch fortgesetzten Elementarzellen aufgebaut. Kristallfehler innerhalb einer regelmäßigen Struktur, z.B. Nanokristalle in einer Matrix, verursachen so eine sehr große Elementarzelle (Superzelle) und somit eine sehr kompliziert zu lösende Schrödinger-Gleichung mit extrem umfangreichen Eigenwertproblemen, die nicht mehr mit der Speicher- und Re-



chenleistung heutiger Computer bearbeitet werden kann (je komplexer (unsymmetrischer) die Struktur, um so mehr Blochwellenzustände sind zur Beschreibung nötig).

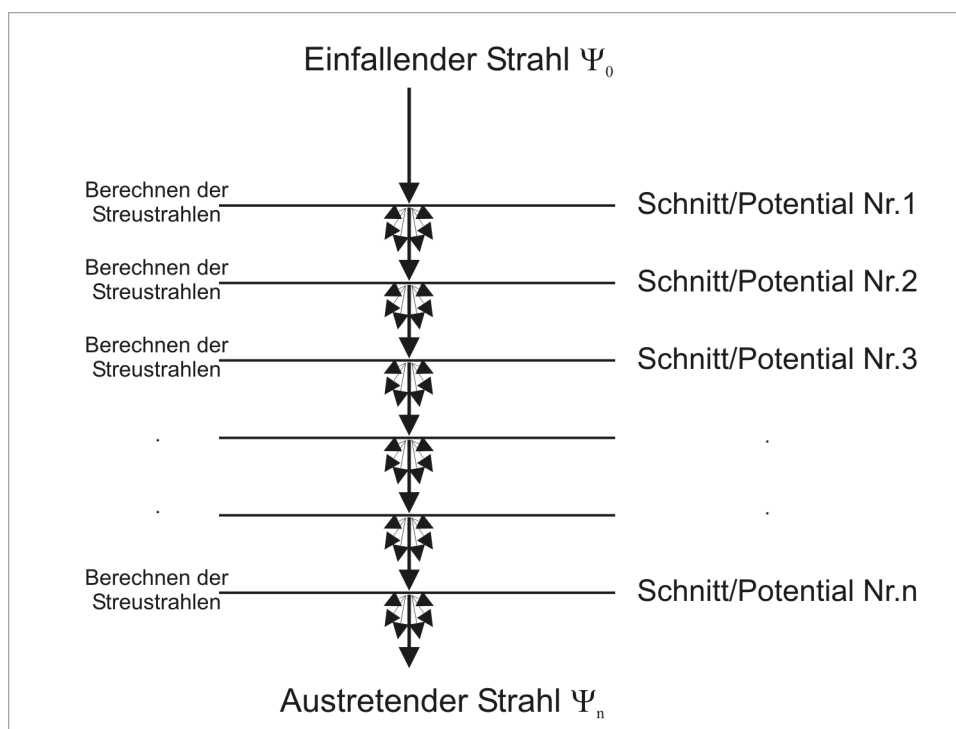
Eine andere Berechnungsmethode ist die Multislice-Methode [Cowley and Moodie 1957], bei der auch komplizierte Probleme in akzeptabler Berechnungsdauer behandelt werden können. In der kinematischen Näherung wird nur ein Streuvorgang pro Elektronenstrahl erlaubt (kein Zeitvorteil bei einfachen symmetrischen Strukturen gegenüber der Blochwellenmethode).

Die Multislice-Methode läuft folgendermaßen ab: Eine Kristallstruktur wird senkrecht zum einfallenden Elektronenstrahl in  $n$  Schnitte der Dicke  $\Delta z$  unterteilt (siehe Abb. 2.13). Alle Atome innerhalb eines Schnittes werden auf eine Ebene projiziert, so daß  $n$  zwei-dimensionale Flächen mit den Atomkoordinaten entstehen. Für diese Schichten berechnet man ein zwei-dimensionales Potential  $q_n$  entsprechend den Streuparametern der verschiedenen Atome in der Schicht. Dieser Vorgang wird als Phasegrating [Cowley and Moodie 1957, Stadelmann 1987] bezeichnet.

Man berechnet nun die Beugung und Streuung des Elektronenstrahls (Wellenfunktion  $\Psi_0$ ) durch die erste Schicht (Abb. 2.13) entsprechend der kinematischen Näherung mit Einfachstreuprozessen.

Die entstehenden gebeugten Strahlen läßt man durch den Raum zwischen Schnitt Nr.1 und Schnitt Nr.2 gehen und betrachtet die Strahlen als neue einfallende Strahlen für Schicht Nr.2. Die Ausbreitung der Wellenfunktion zwischen den zwei Schnitten  $n$  und  $n+1$  wird durch den Propagator  $P_{n+1}$  (Ausbreitungsfunktion) beschrieben.

Die Verwendung vieler Schnitte innerhalb der Struktur erlaubt eine Mehrfachstreuung des Elektronenstrahls zwischen den einzelnen Potentialschnitten, wodurch dynamische Streubedingungen angenähert werden können.



**Abb. 2.13** - Veranschaulichung der Multislice-Methode

Der gesamte Vorgang wird durch Fresnel-Näherung der Rayleigh-Sommerfeld-Beugung beschrieben, bei der das Objekt als Quelle von Kugelwellen entsprechend dem Huygenschen Prinzip dargestellt wird [Stadelmann 1987, Kirkland 1998]. Die komplexe Amplitude der Kugelwellen ergibt sich als Produkt der einlaufenden Wellenfront mit der komplexen Transmissionsfunktion  $q_n(x,y)$  des Objekts (Abb. 2.14).

Für eine einlaufende Wellenfront der Amplitude  $\Psi(x,y)$  gilt nach Rayleigh-Sommerfeld:

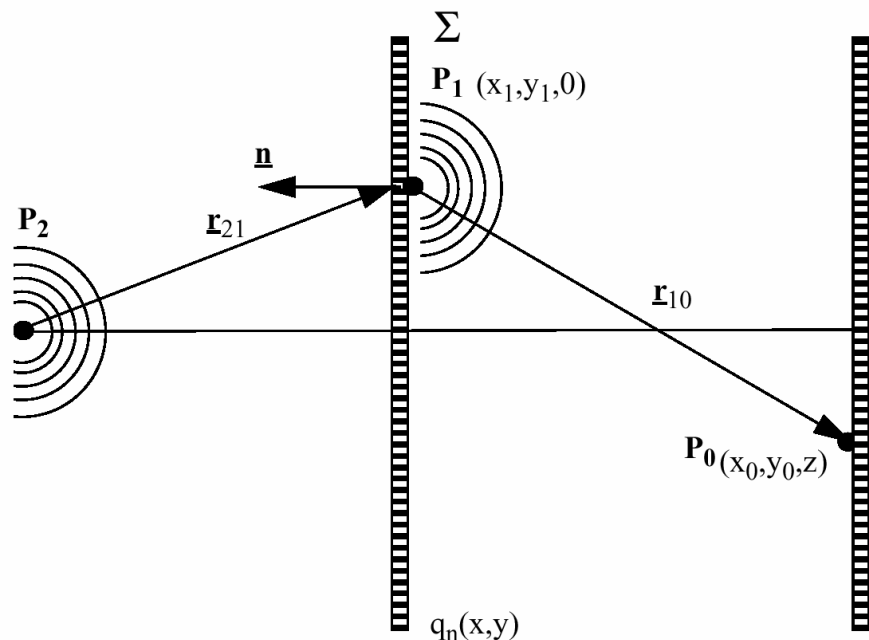
$$\Psi(x_0, y_0, z) = \frac{1}{i\lambda} \int_{\Sigma} \Psi(x_1, y_1, 0) q_n(x_1, y_1) \frac{e^{-2\pi i k r_{01}}}{r_{01}} ds \quad (1)$$

Die nächste Gleichung beschreibt die Faltung der Welle von Punkt  $P_0$  mit dem Potential an dem Punkt  $P_1$ .

$$\Psi(P_0) = \frac{1}{i\lambda} e^{-2\pi i k z} \int_{\Sigma} \Psi(P_1) q_n(P_1) \exp\left[-\frac{\pi i k}{z} (x_0 - x_1)^2 + (y_0 - y_1)^2\right] ds \quad (2)$$

Allgemein kann aus Gleichung (2) die Welle  $\Psi_{n+1}$  für den Schnitt  $n+1$  durch Faltung des Produkts Welle  $\Psi_n$  und Propagator  $P_{n+1}$  mit dem Potential  $q_n$  bestimmt werden.

$$\Psi_{n+1}(\vec{k}) = \left( \Psi_n(\vec{k}) P_{n+1}(\vec{k}) \otimes q_{n+1} \right)(\vec{k}) \quad (3)$$



**Abb. 2.14** - Beugung einer einlaufenden Welle an einem Objekt mit komplexer Transmission (nur Phasenänderung)

Der Vorgang wird wiederholt, indem Gleichung 3 fortgesetzt wird, bis alle Schnitte durchquert wurden. Die erhaltenen abgebeugten Austrittsstrahlen (Wellenfunktion  $\Psi_{n+1}$ ) läßt man danach durch die Mikroskoplinsen entsprechend der Abbeschen Beugung und die Verschmierung durch die Linsenparameter (sphärische Aberration  $C_S$  und Defokus  $\Delta f$ ) wechselwirken. Diese Wechselwirkung der Elektronenwelle mit der Mikroskopverschmierung (Kontrastübertragungsfunktion, vgl. Kapitel 2.2.4, Seite 15ff), wird nach [O'Keefe & Kilaas 1988] durch den Weak-Phase-Approach genähert, wobei man nur von einer maximalen Phasenänderung von  $2\pi$  ausgeht.

Das zum Schluß erhaltene Betragsquadrat der Wellenaustrittsfunktion  $\Psi_{n+1}$  wird graphisch dargestellt und bildet das berechnete HRTEM-Bild.

## 3 Stand der Forschung

### 3.1 Simulationen von Nanostrukturen

In der Literatur werden zur modellhaften Beschreibung von Nanostrukturen auf atomarer Ebene drei wesentliche Methoden aufgeführt.

- First-Principle-Rechnungen, die auf Methoden der Quantenmechanik und Quantenstatistik aufbauen, wie die Dichtefunktionaltheorie [Kohn & Sham 1965, Bechstedt et al. 2002]
- Finite Elemente [Zienkiewicz 1973, Christiansen et al. 1994]
- Molekulardynamik [Rahman 1964, Haberland et al. 1995, Scheerschmidt et al. 1999, Alben et al. 2002]

Die Dichtefunktionaltheorie ist momentan auf die Berechnung von Superzellen von etwa  $10^3$  Atomen limitiert, bei komplexen Atomen mit komplexer Schalenstruktur (3d, 4f Übergangsmetalle) sinkt die effektiv zu simulierende Anzahl weiter. Die Methode der Finiten Elemente kann gut Verspannungen und Scherungen von komplexen Strukturen durch äußeren und inneren Streß beschreiben. Sie versagt aber, wenn weitere Information wie z.B. Energien der Grenzfläche Nanokristall/Matrix oder exakte Atomkoordinaten, Diffusionskonstanten und nicht nur Spannungstensoren benötigt werden [Haberland et al. 1995].

Mit der Molekulardynamik werden zur Zeit Modelle von etwa  $10^6$  Atomen simuliert. Mit der Restriktion, in annehmbarer Rechenzeit bei heutigen Computern nur Zeiträume von Nanosekunden zu simulieren, können trotzdem dynamische Prozesse wie Diffusion, Schmelzen, Amorphisierung untersucht und beschrieben werden [z.B. Bording & Tafto 2000, Alben et al. 2002]. Ein wesentlicher Aspekt für die Genauigkeit der MD-Rechnung ist die Güte des Potentials. Für die Beschreibung der Elemente aus Gruppe IV sind in der Literatur drei Potentiale aufgeführt: Das Stillinger-Weber-Potential [Stillinger-Weber 1985], das Tersoff-Potential [Tersoff 1989] und das vom Tersoff-Potential abgeleitete Brenner-Potential [Brenner 1990]. Das Stillinger-Weber-Potential wurde speziell für Si erstellt und kann nicht auf Multikomponenten-Systeme wie SiC, SiGe oder AlGaAs angewendet werden. Multikomponentensysteme aus Verbindungen der Gruppe IV bzw. Gruppe III-V können nur vom Tersoff-Potential oder dem Brenner-Potential erfaßt werden. Wesentliche Eigenschaften der Bulk-Strukturen werden korrekt reproduziert [Shintani & Moriguchi 1998]. Als sogenannte Bond-Order-Potentiale besitzen sie im Gegensatz zu einfacheren Paar-Potentialen einen zusätzlichen Winkel-Term, der die Koordinierung beschreibt und somit auch teilweise das Drei-Körper-Problem miterfaßt. Für das Tersoff-Potential existieren u.a. Parametersätze für Si/Ge/C [Tersoff 1989], Ga/Al/As oder Si/N [de Brito Mota 1998]. Das Brenner-Potential ist mehr auf die Beschreibung von Kohlenwasserstoffen optimiert, aber auch mit ihm ist es möglich, Si/C/Ge oder Ga/Al/As [Albe et al. 2002] zu beschreiben. Tersoff- und Brennerpotential sind in der qualitativen Beschreibung von Si/C/Ge gleichwertig, wobei

das erstere aber weit ausführlicher für die Elemente der Gruppe IV ausgetestet wurde. Neben den Bulk-Eigenschaften werden auch Eigenschaften von Nanostrukturen durch das Tersoff-Potential wiedergegeben, wie z.B. die Oberflächenrekonstruktionen von SiC [Koitsch et al. 2000] oder auch Amorphisierung und Wachstum von Ge-Nano-Kristallen in einer amorphen Ge-Matrix [Bording & Taf-ta 2000].

Die Verknüpfung der Ergebnisse aus atomistischen Rechnungen und HRTEM-Bildberechnungen wird nur von wenigen Arbeitsgruppen weltweit genutzt. Beispiele für einen kombinierten Ansatz, MD-relaxierte Atom-Koordinaten als Basis für Bildberechnungen zu verwenden, sind u.a. [Scheerschmidt 1999] oder [Zwanger & Banhart 1995]. Für die HRTEM-Bildberechnungen von z.B. Grenzflächen wird zumeist eine Trial-and-Error-Methode herangezogen und einzelne Atome solange hin und her geschoben (oftmals von Hand) bis die Simulationsrechnung mit dem Experiment übereinstimmt [z.B. Kilaas & Radmilovic 2001]. Die Beschreibung komplexerer Strukturen wie eingebettete Nanokristalle ist aufgrund der zu großen Anzahl unbekannter Variablen mit dieser Methode nicht mehr sinnvoll möglich.

Für die Berechnung von HRTEM-Bildern werden im allgemeinen die kommerziellen Standardsoftwarepakete EMS [Stadelman 1987], MacTempas [O'Keefe & Kilaas 1988] oder Cerius<sup>2</sup> (nur für Unix-Workstations verfügbar) verwendet. Diese Programme sind auf die Berechnung von hochsymmetrischen Modellen optimiert. Bis auf EMS, das zusätzlich noch Blochwellen zur Berechnung von HRTEM-Abbildungen anbietet, arbeiten alle diese Programme mit der Multi-Slice-Methode. Die Berechnung von Superzellen bei den Programmpaketen ist bis zu einer Modellgröße von etwa  $10^5$  Atomen unter Verwendung der Multislice-Methode möglich (MacTempas 32,000Atome). Die Berechnungen größerer Modelle scheitern an der zunehmenden Rechenzeit oder an dann zu großen Kompromissen bei der Genauigkeit.

### 3.2 Genauigkeitsbestimmung von Gitterkonstanten aus HRTEM-Bildern

Für die Charakterisierung von Nanokristallen und für deren Strukturaufklärung sind genaue Kenntnisse der erzielbaren Genauigkeit der Gitterkonstantenbestimmung nötig. Mit der Röntgenkristallographie sind Genauigkeiten von bis zu  $\Delta d/d=10^{-7}$  möglich [z.B. Bauer et al. 1998], aber als integrale Meßmethode zur Analyse einzelner Nanoobjekte nicht anwendbar. Die konvergente Elektronenbeugung (CBED) ermöglicht eine lokale Genauigkeit von bis zu  $\Delta d/d=10^{-5}$  [z.B. Kaiser et al. 1999, Krämer et al. 2000, Chuvilin et al. 2004], aber eine Probendicke von  $>100$  nm und eine perfekte Kristallstruktur sind nötig. Bei Nanokristallen in einer Matrix, die eventuell zusätzlich noch unter Streß steht, kann nur die Gitterkonstantenbestimmung aus Hochauflösungsbildern eine genügende Genauigkeit liefern. Prinzipiell gibt es zwei Methoden: Die Messung im direkten Raum (Direct Space) und die Messung im reziproken Raum (Reciprocal Space) unter Verwendung von fouriertransformierten HRTEM-Bildern (sog. Diffraktogrammen). Die von de Ruijter erstmals vorgeschlagene Reciprocal-Space Me-

thode [de Ruijter 1994, de Ruijter et al. 1995] auf der Basis digitaler Aufnahmen hat den Vorteil, das bekannte Netzebenen-Reflexe zur Eichung dienen und andere Unbekannte daraus ermittelt werden können. Man ist nicht wie bei der Direct-Space-Methode auf die interne Mikroskopkalibrierung, welche nur unter bekannten Fokusbedingungen genaue Ergebnisse liefert, angewiesen.

In der Literatur wurden in einer Reihe exzellenter Arbeiten Werte der Genauigkeit der Gitterkonstantenbestimmung aus HRTEM-Bildern mit der Reciprocal-Space Methode von bis zu  $\Delta d/d=0.2\%$  beim Vermessen perfekter Kristalle erreicht. Die Analyse von Verspannungen in Schichtsystemen ergaben Genauigkeiten von bis zu  $0.003 \text{ nm}$  ( $\Delta d/d=1\%$ ) [Rosenauer et al. 1996 & 1997, Hytch 1997, Hytch et al. 2003], diese Untersuchungen wurden dabei mit automatisierter Software durchgeführt (DALI-Package [Rosenauer et al. 1996] und der NCEM-Strain-Package [Hytch 1997]).

Eine Abhängigkeit der Gitterkonstanten von der Größe freier Nanokristalle wurde bis zu einer Genauigkeit von  $\Delta d/d=0.5\%$  bestimmt. [Crozier et al. 1999, Tsen et al. 2003].

In den weiteren Untersuchungen wurde der Einfluß des Fokus als wichtige Parameter bei HRTEM-Experimenten untersucht. Messungen an Nanotubes mit der Direct Space Methode ergaben eine Schwankung des Durchmessers um mehr als 5% bei Fokusänderungen von nur wenigen Nanometern [Qin & Peng 2002]. Für Messungen der Gitterkonstante mit der Reciprocal Space Methode wurde der Einfluß des Fokus von de Ruijter [de Ruijter et al. 1995] als vernachlässigbar abgeschätzt, jedoch genauere Untersuchungen unterblieben bis jetzt.

Arbeiten, welche die Genauigkeit der Gitterkonstantenbestimmung von Nanokristallen, eingebettet in einer möglicherweise verspannten Matrix, untersuchen, sind bisher noch nicht bekannt. Ebenfalls liegen nach unseren Kenntnissen noch keine genauen quantitativen Untersuchungen des Einflusses von Mikroskopparametern, wie Vergrößerung und Fokusbedingungen, auf die Genauigkeit vor.

### 3.3 Bildung und Untersuchungen von Nanokristallen in SiC

Die Synthese von Nanokristallen in einer kristallinen Matrix kann prinzipiell auf zwei Arten durchgeführt werden: Einerseits durch das Aufbringen von Nanokristall-Inseln auf die Oberfläche der Matrix und anschließendes Überwachsen der Matrix. Andererseits können durch Ionenimplantation Fremdatome in die Matrix eingebracht werden. Ein anschließendes Ausheilen kann zur Ausscheidung von Nanokristallen führen. [Kaiser 2001, Schubert et al. 2002].

Es konnten Ge-Inseln auf einer (0001) 4H-SiC-SiC-Oberfläche gebildet werden, wobei aber ein Überwachsen der Nanokristalle bisher scheiterte [Schröter et al. 2002].

Die Schädigung der Matrix durch Implantation und die Bildung, Wachstum und Verteilung von Defekten (Matrix-Leerstellen, Clusterung) wird in einer Reihe theoretischer Arbeiten behandelt, mit dem Ergebnis, daß Defekthäufigkeit und Dosis korrelieren. Thermische Behandlung führt zu einer Segregation der Defekte [Machado et al. 1993, Kim et al. 2000, Gao & Weber 2002, Nordlund & Averback 1996, Gali et al. 2003].

TEM-Untersuchungen an raumtemperaturimplantiertem 4H-SiC (Dosen von  $10^{14}\text{cm}^{-2}$ ... $10^{16}\text{cm}^{-2}$ ) zeigen eine Amorphisierung der SiC-Matrix [Wendler et al. 1998, Gorelik et al. 2002]. Ein Ausheilen des raumtemperaturimplantierten 4H-SiC bei  $1600^\circ\text{C}$  führt zu einer Rekristallisation in defektreiches 3C-SiC [Schubert et al. 2002, Gorelik et al. 2002]. Die Erhöhung der Implantationstemperatur auf  $700^\circ$  reduziert die Schädigung der 4H-SiC-Matrix, das Ausheilen bei  $1600^\circ\text{C}$  führt zu Stapelfehlern, der Polytyp des SiC bleibt jedoch erhalten [Gorelik et al. 2002].

Die Ionenimplantation bei  $700^\circ\text{C}$  mit einer Dosis von  $10^{16}\text{cm}^{-2}$  (entspricht 1% Fremdatome) und anschließendes Ausheilen führt schließlich zur Bildung von Nanokristallen [Suvorov et al. 1997; Lebedev et al. 1997; Stoemenos et al. 1998, Kaiser et al. 2001, Schubert et al. 2002]. Unterhalb der Dosen von  $10^{15}\text{cm}^{-2}$  konnten bisher keine Ausscheidungen nachgewiesen werden. Der direkte Nachweis von eingebetteten Nanokristallen konnte bisher nur durch TEM-Untersuchungen durchgeführt werden. Das Auftreten zusätzlicher kristalliner Phasen außer der Wirtsmatrix in Rutherford-Rückstreuungs- und Röntgendiffraktometrieuntersuchungen erlaubten aufgrund der TEM-Ergebnisse indirekt den Nachweis der Nanokristalle [Schubert et al. 2002]. Größenabhängige Quantisierungseffekte wurden für Ge- und Si-Nanokristalle in 4H-SiC vorhergesagt [Weissker et al. 2001, Bechstedt 2002]. Erste EELS-Untersuchungen zeigten Hinweise auf das Quantum Confinement für unterschiedlich große GeSi-Nanokristalle in SiC [Kaiser et al. 2002b].

Für die Anreicherung von Übergangsmetallen durch Ionenimplantation in SiC werden Para-, Superpara- und Ferromagnetismus ab einer Fremdatomkonzentration von mehr als 3% vorhergesagt [Shaposhnikov & Sobolev 2004, Miao & Lambrecht 2003]. Ferromagnetismus sollte dabei nur durch geclusterte Metall-Ionen im SiC auftreten [Shaposhnikov & Sobolev 2004]. Für Nanostrukturen, bestehend aus Übergangsmetallen und seltenen Erden, wie z.B. die Verbindung  $\text{SmCo}_5$ , werden eine besonders hohe Magnetisierbarkeit und hartmagnetische Anisotropie erwartet. Sie sind bereits für Nanoschichten experimentell nachgewiesen [Leslie-Pelecky & Rieke 1996].

Die Implantation von Mn, Fe und Ni in 4H-SiC bei maximalen Dosen von bis zu  $5 \times 10^{16}\text{cm}^{-2}$  (5% Fremdatome) führte zu veränderten magnetischen Eigenschaften des Substrats und zu Ferromagnetismus bereits bei Raumtemperatur [Theodoropoulou et al. 2002]. Erste konventionelle TEM-Untersuchungen dieser Proben (Hellfeld, Elektronenbeugung) ergaben kein Auftreten von Nanokristallen. Umfangreiche HRTEM-Untersuchungen unterblieben aber. Deshalb kann die Existenz von Nanokristallen nicht ausgeschlossen werden, da die Implantations- und Ausheilbedingungen den Parametern der anderen Arbeiten sehr ähnlich waren.

## 4 Verwendete experimentelle Methoden und Techniken

### 4.1 Ionenimplantation

Die in dieser Arbeit zu untersuchenden Nanokristalle wurden durch Implantation in SiC und Ausheilen gebildet. Zur Implantation wurde der Beschleuniger „Romeo“ (maximale mögliche Implantationsenergie 400 keV) des Instituts für Festkörperphysik der FSU Jena verwendet. Sämtliche Implantationen erfolgten bei einer Temperatur von 700°C. Die nötigen Energien wurden durch Trimsimulationen [Biersack & Ziegler 1987] ermittelt und so ausgewählt, daß das Konzentrationsmaximum der Fremdatome bei einer Probentiefe von etwa 100 nm im SiC liegt. Die Ionen wurden durch Verdampfen aus Feststoffquellen und anschließender Isotopentrennung bereitgestellt. Es wurden folgende Ionen, Energien und Dosen verwendet: Ge<sup>+</sup> (250 keV, Dosis 10<sup>16</sup>cm<sup>-2</sup>), Co<sup>+</sup> [200 keV, 10<sup>17</sup>cm<sup>-2</sup>], Sm<sup>+</sup> (400 keV 10<sup>15</sup>cm<sup>-2</sup>, 10<sup>16</sup>cm<sup>-2</sup>). Die Ionen wurden in (0001) 4H-SiC Epilayer-Substrate implantiert (eine Einzelimplantation von Ge in (111) 3C-SiC). Um Channeling zu vermeiden, wurden die Substrate um 8° zum Ionenstrahl fehlorientiert. Die Ko-Implantation von Sm und Co erfolgte durch Nacheinanderimplantation von zuerst Sm (2·10<sup>15</sup>cm<sup>-2</sup>) und anschließend Co (8·10<sup>15</sup>cm<sup>-2</sup>) in 4H-SiC.

Die eigentliche Nanokristallbildung erfolgt durch das Ausheilen der Proben im Rapid-Thermal-Annealing (RTA) bei 1600°C für 120 s unter Schutzgasatmosphäre bei 0.2 bar.

Die Implanationsarbeiten wurden von der Arbeitsgruppe Ionenstrahlphysik am Institut für Festkörperphysik durchgeführt.

### 4.2 TEM-Probenpräparation

Aus den implantierten SiC-Wafern wurden zumeist Querschnittsproben (in Einzelfällen Aufsichtsproben) mit Standardpräparationstechniken erstellt [Radnoczi and Barna 1996]. Dabei wurden die Proben auf etwa eine Restdicke von etwa 5...15 µm durch mechanisches Polieren unter Bildung einer Mulde abgedünnt (Gatan Dimple Grinder). Die Elektronenwellentransparenz wurde durch anschließendes beidseitiges Ätzen mit Argon-Ionen (Energie zwischen 3 bis 8 keV) unter einem Winkel von 7° erreicht (Ionendünnungsanlagen Bal-Tec Res 100 und Techno Org Linda M3). Das Ätzen erfolgte bis zur Bildung eines Loches in der Probe (Lochdurchmesser optimal, wenn <0.1 mm). Für den Fall der Aufsichtprobe erfolgte das Ionenätzen zunächst nur von der Probenrückseite. Nach der Lochbildung wurde mit geringen Energien (2 keV) kurzzeitig Material von der Oberfläche abgetragen, um die in 100 nm Tiefe vergrabenen Nanokristalle freizulegen.

Am dünnen Lochrand, der transparent für Elektronenwellen ist, erfolgten dann bei allen Proben die TEM-Untersuchungen.



### 4.3 TEM-Experimente

Konventionelle TEM (Hellfeld, Dunkelfeld, Elektronenbeugung), Z-Kontrastabbildung (HACDF) wurden an dem Jeol JEM 3010HT (300keV, LaB<sub>6</sub>-Kathode) durchgeführt. Die energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX) zur Bestimmung der Elementverteilung erfolgte ebenfalls an diesem Mikroskop unter Verwendung eines Oxford Si-Detektor. Hochaufgelöste quantitative Energieverlust- (EELS) und Röntgenspektroskopie (EDX) in Verbindung mit einer Z-Kontrast-Raster-Einheit (HAADF-STEM) erfolgte an einem FEI Tecnai 30F (300 keV, Feldemissionskathode). Die Elektronenholographie wurde an einem Philipps CM20 (200 keV, Feldemissionskathode) durchgeführt, das mit einem beheizten Möllenstedt-Biprisma (200 V) und einer Lorentz-Linse ausgestattet war. Die Hologramme wurden dabei unter ausgeschalteter Objektiv-Linse und aktiver Lorentz-Linse aufgenommen.

Alle Mikroskope waren mit digitalen CCD-Kameras zur Bildaufnahme ausgerüstet.

### 4.4 Bildauswertung und Bildaufbereitung

Die Bildauswertung und Bildaufbereitung erfolgte mit der Software Digital Micrograph von Gatan Inc. Die Verwendung von Skripten innerhalb Digital Micrograph auf der Basis der Algorithmen de Ruijters [de Rujter et al 1995] und Hytch [Hytch 1997] erlaubte die Bestimmung von Gitterkonstanten und die Analyse der Matrixverspannung aus digitalen HRTEM-Aufnahmen. Das Hologworks-Plugin für Digital Micrograph [Voekl et al. 1995] wurde zur Rekonstruktion von Phasen und Amplitude aus Elektronenhologrammen verwendet.

### 4.5 Molekulardynamik (MD)

Die MD-Rechnungen erfolgten mit einem Fortran-Programm, das einen Standard MD-Code auf Basis des Tersoff-Potentials [Tersoff 1989] benutzt (Quellcode zur Verfügung gestellt von K. Gärtner [Gärtner & Weber 2001]). Je nach Problemstellung wurde eine voll-dynamische oder nur eine einfache statische Relaxation durchgeführt. Zudem wurde eine statische Relaxation (Newton-Iteration) vor jeder dynamischen Relaxation durchgeführt. Die Anfangsbedingungen (periodisch, nicht-periodisch, Außendruck) wurden entsprechend den jeweiligen Bedingungen angepaßt. So erfolgte die Simulation eingebetteter Nanokristalle mit periodischen Randbedingungen, um für die Matrix die Bulkeigenschaften zu bewahren und auf diese Weise zu große Modelle zu vermeiden (Einsparung von Rechenzeit). Freie Nanokristalle wurden selbstverständlich ohne Randbedingungen simuliert (Vakuum). Die Simulationstemperaturen lagen bei bis zu 1500K, die Schrittweite zwischen 0.5 bis 1 Femtosekunden. Das heißt, im Mittel wurden 1000 Schritte für die Simulation einer Gitterschwingung (Phonon) benötigt, welche in der Größenordnung von Picosekunden liegt. Die Integration der Geschwindigkeiten erfolgte mit dem Verlet-Algorithmus [Verlet 1967].

Nanokristall-Modelle wurden automatisiert oder manuell erstellt und in eine SiC-Matrix eingebettet. Für das exakte Anpassen der Nanokristallmodelle an die experimentellen Vorlagen aus HRTEM-Abbildungen wurden Facettierung und Form manuell in einem Editor erstellt. Die Größe der Superzellen betrug maximal etwa 120,000 Atome (SiC Würfel der Größe  $10 \text{ nm} \times 10 \text{ nm} \times 10 \text{ nm}$ ).

#### **4.6 HRTEM-Bildberechnungen**

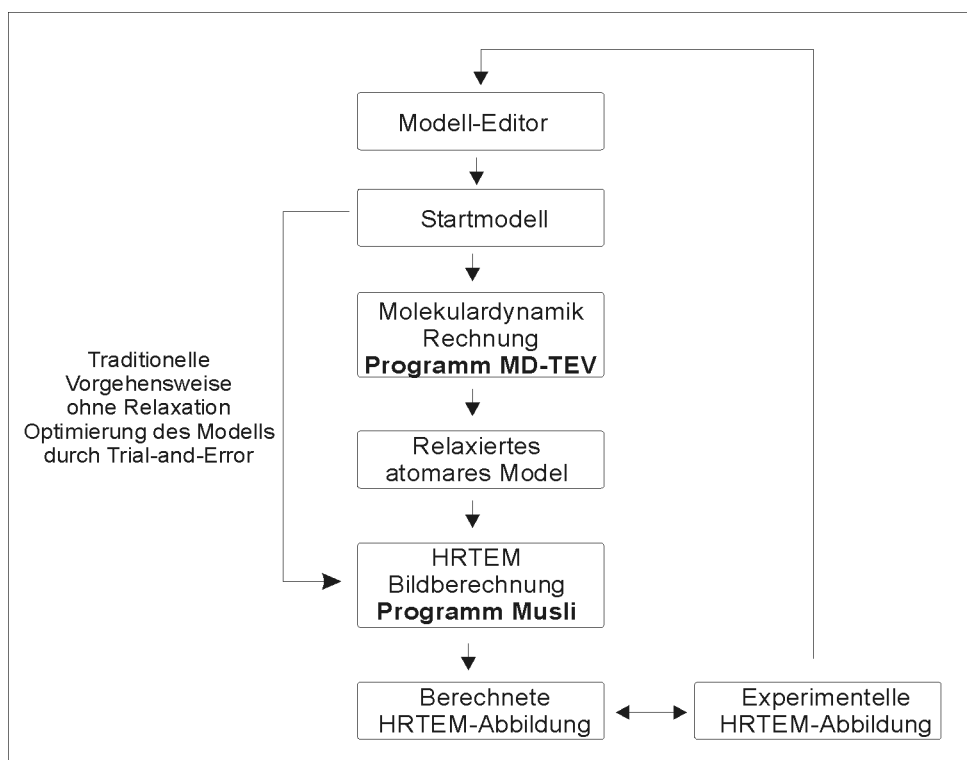
Die HRTEM-Bildberechnungen der Modelle erfolgten einereits zu Beginn dieser Arbeit mit den Programmen MacTempas [O'Keefe & Kilaas 1988] und EMS [Stadelman 1987]. Im wesentlichen wurde aber das Programm Musli [Chuvilin & Chesnokowa 1996] verwendet. Es wurde fortwährend in unserer Arbeitsgruppe weiterentwickelt, um sehr große Modelle (Modellgröße nur durch Arbeitsspeicher begrenzt) in kurzer Zeit per Multi-Slice-Methode berechnen zu können [Chuvilin & Kaiser 2004]. Die zur Bildberechnung nötigen Mikroskop-Parameter waren (Angaben für Jeol JEM 3010): Hochspannung 300keV, sphärische Abberation  $C_s=1.4 \text{ nm}$ , Objektivdefokus  $\sim -64 \text{ nm}$ , Aperturblendengröße  $0.6 \text{ A}^{-1}$ , atomare Störungen und Vibrationen  $1 \text{ \AA}$ , Strahlverkipfung bis etwa  $2 \text{ mrad}$ .

## 5 Ergebnisse

### 5.1 Methodische Untersuchungen

#### 5.1.1 Kombinierte Molekulardynamik und HRTEM-Bildberechnungen [Biskupek et al. 2003]

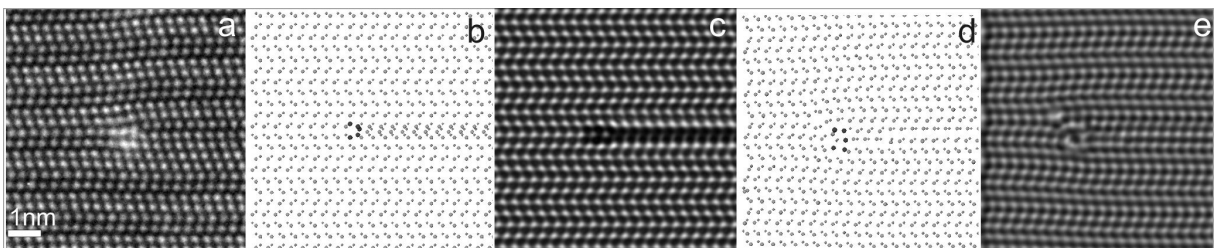
Für die Darstellung realistischer HRTEM-Bildberechnungen komplexer Nanostrukturen, wie Defekte in einer Matrix durch Nanokristalle oder Versetzungen, benötigt man Strukturmodelle, die auf relaxierten Atomkoordinaten beruhen. Ziel sind HRTEM-Bildberechnungen physikalisch korrekter Modelle, die den experimentellen Strukturen möglichst nahe kommen. Die bestehenden Programme (MacTempas, EMS) erlaubten entweder keine großen, komplexen Modelle oder benötigten auf handelsüblichen Personalcomputern zuviel Rechenzeit. Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein bestehendes MD-Programm „MD-TEV“ [Gärtner & Weber 2001] angepaßt (bzw. weiterentwickelt), so daß die Molekulardynamik-Rechnungen die entsprechenden Koordinaten in einer für das HRTEM-Bildberechnungsprogramm verständlichen Form liefern. Das Bildberechnungsprogramm „Musli“, neu entwickelt für eine schnelle Berechnung großer Superzellenmodelle [Chuvilin & Kaiser 2004] wurde im Rahmen dieser Arbeit ausgetestet und optimiert. Als Ergebnis entstand ein Modulsystem, das eine einfache Modellerstellung, die Relaxation der Modelle mittels MD und die anschließende Bildberechnung ermöglicht und durchführt [Biskupek et al. 2003a].



**Abb. 5.1** – Schematische Darstellung des Modulsystems zur HRTEM-Bildberechnung auf Basis relaxierter Atommodelle. Traditionelle HRTEM-Bildberechnungs-Methoden verwenden ein unrelaxiertes Modell.

Dieses Modulsystem, schematisch in Abb. 5.1 gezeigt, bildete somit die Basis für alle nachfolgenden Modellrechnungen. Es ermöglicht in relativ kurzer Zeit die HRTEM-Bildberechnungen von komplexen Modellsystemen mit relaxierten Atomkoordinaten.

Nachfolgend wird ein Beispiel für die Anwendung der Kombination von Molekulardynamik- und HRTEM-Bildberechnung gezeigt. In Abb. 5.2 a ist das Ende einer Versetzungsschleife in SiC (entstanden nach Ge-Implantation und Ausheilen) im HRTEM-Bild dargestellt, wobei sich deren Ende durch einen hellen Kontrast auszeichnet. Vergleichende Abbildungen dieser Versetzungsschleifen im Z-Kontrast in atomarer Auflösung (HAADF-STEM) legen die Vermutung nahe, daß der helle HRTEM-Kontrast durch Anreicherung von Ge-Atomen entstanden ist [Kaiser et al. 2002a]. Die HRTEM-Bildberechnung Abb. 5.2 c eines unrelaxierten Startmodells (Abb. 5.2 b) einer Versetzungsschleife in 4H-SiC mit Ge-Atomen an deren Ende zeigt einen Kontrast, der nicht dem Experiment entspricht. Die Relaxation des Startmodells mittels der Molekulardynamik (Abb. 5.2 d) ergibt für die nachfolgende HRTEM-Bildberechnung (Abb. 5.2 e) eine Übereinstimmung in wesentlichen Punkten von Modell und Experiment [Biskupek et al. 2003].



**Abb. 5.2** - Verwendung des MD/HRTEM-Modulsystems am Beispiel der Simulation von Versetzungsschleifen in 4H-SiC. (a) experimentelles HRTEM-Bild (mit Versetzungsschleife entstanden durch Ge-Implantation in 4H-SiC und anschließenden Ausheilen), (b) unrelaxiertes Startmodell, (c) HRTEM-Bildberechnung des Startmodells, (d) MD-relaxiertes Modell, (e) HRTEM-Bildberechnung des relaxierten Modells. Die dunklen Atome in b und c sind Ge-Atome, die hellen Atome stellen Si und C dar.

### 5.1.2 Genauigkeit der Gitterkonstantenbestimmung eingebetteter Nanokristalle aus HRTEM-Bildern [Biskupek & Kaiser 2004]

Um unbekannte Nanokristalle zu identifizieren, müssen unter anderem ihre Gitterparameter bekannt sein. Dafür sind exakte Kenntnisse über die Genauigkeit der Gitterkonstantenbestimmung aus HRTEM-Bildern nötig. Es wurde untersucht, wie Vergrößerung und Fokussierung die Genauigkeit der Gitterkonstantenbestimmung beeinflussen, um daraus optimale Aufnahmeparameter für die Nanokristallabbildung zu bestimmen. Die Untersuchungen sollen zuerst für den perfekten Kristall durchgeführt werden. Die Ergebnisse werden dann auf den defekten Kristall (zwei- und drei-dimensionale Defekte) angewendet.

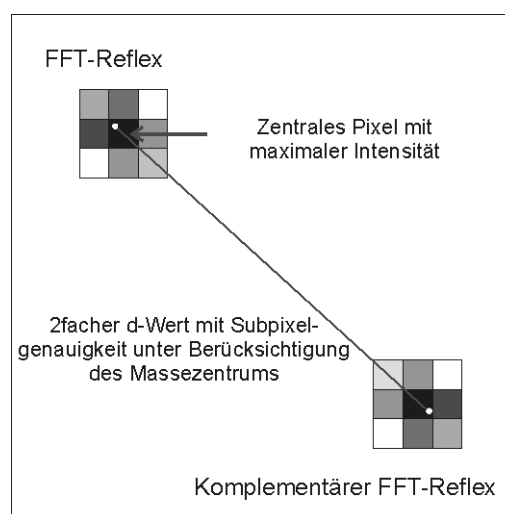
#### Untersuchungen für perfekte Kristalle

##### *Bestimmung der optimalen Mikroskopvergrößerung (für JEM 3010)*

Die Fouriertransformation von digitalen HRTEM-Bildern ordnet den Netzebenen im Fourierraum Punkte zu; man erhält eine der Elektronenbeugung ähnliche Abbildung. Gleichung 5.1 zeigt die Fouriertransformation  $F(k)$  für eine endliche Zahl von Gitterpunkten  $N$  der Funktion  $f(m)$  in dem Intervall  $[0, T]$ :

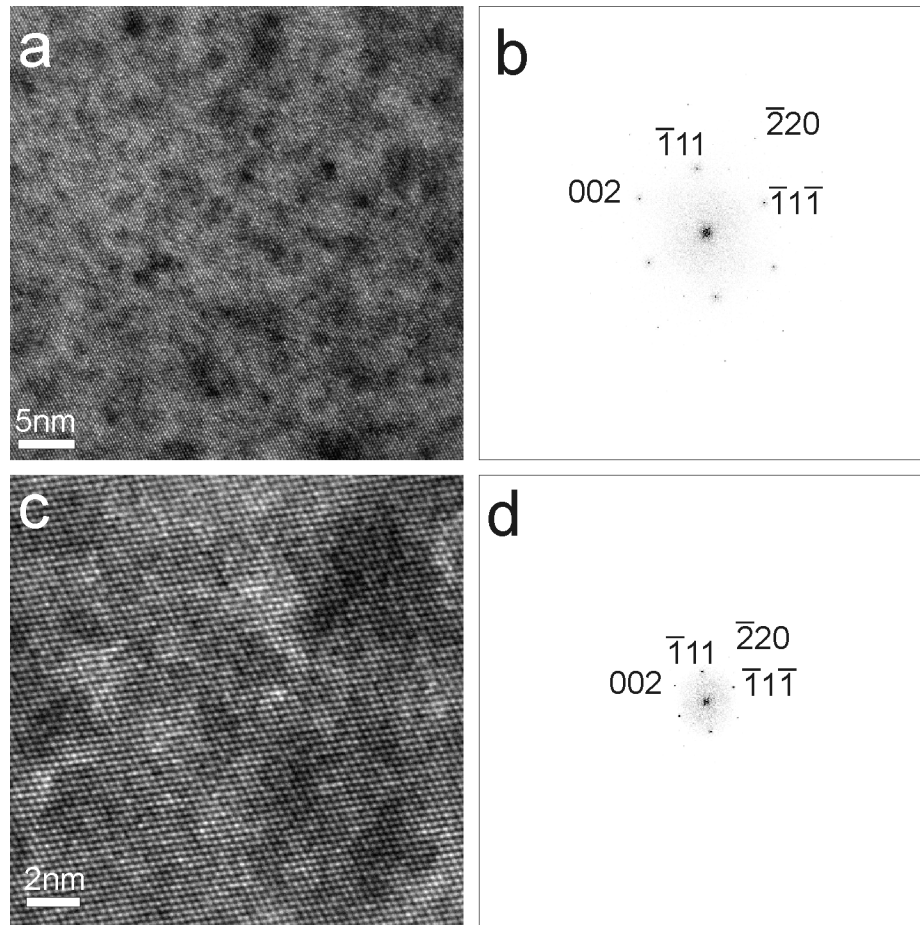
$$F(k) = \frac{1}{N} \sum_{j=0}^{N-1} c_j e^{2\pi i \frac{kj}{T}} \quad \text{mit Fourierkoeffizienten } c_j = \sum_{m=0}^{N-1} f(m) e^{-2\pi i \frac{mj}{N}} \quad \text{Gleichung 5.1}$$

Dabei sind  $c_j$  die Fourierkoeffizienten der Gitterpunkte-Funktion  $f(m)$ . Es gilt für die Intervalllänge  $T=N\Delta t$ , wobei  $\Delta t$  die Gitterunterteilung ist (auch Abtastperiode genannt) und  $N$  die Anzahl der Abtastungen darstellt. Bei digitalen Bildern verwendet man eine zwei-dimensionale Fouriertransformation, d.h. es wird zweimal summiert über  $N \times N$  Bildpunkte.



**Abb. 5.3** – Bestimmung der d-Werte (Gitterabstände) durch Abtasten der Intensitäten der FFT-Reflexe. Durch das Abtasten der Intensität um den hellsten Pixel eines FFT-Reflexes innerhalb einer  $3 \times 3$ -Matrix wird Subpixel-Genauigkeit durch Bestimmung eines Massezentrums (Oversampling) ermöglicht. Der Abstand (in Pixeln) zum komplementären FFT-Reflex entspricht dem zweifachen d-Wert und kann durch Eichung in einen Gitterabstand umgerechnet werden.

Der Abstand (in Pixeln) vom FFT-Reflex zum Bildursprung ist dann der Meßwert bei der Reciprocal-Space Methode [de Ruijter 1994] (vgl. „3. Stand der Forschung“, Seite 27ff). Den gesuchten d-Wert (Netzebenenabstand in nm) erhält man durch die Eichung mit einem bekannten Reflex oder der Mikroskopkalibrierung. Ziel im Rahmen dieser Arbeit war die Bestimmung der d-Werte aus FFT-Reflexen mit höchstmöglicher Genauigkeit. Dabei wird die Intensität um den hellsten Pixel des FFT-Reflexes innerhalb einer  $3 \times 3$ -Matrix abgetastet und durch die Bestimmung eines Massezentrums (Oversampling) Subpixel-Genauigkeit für die Bestimmung der d-Werte ermöglicht (siehe Abb. 5.3).

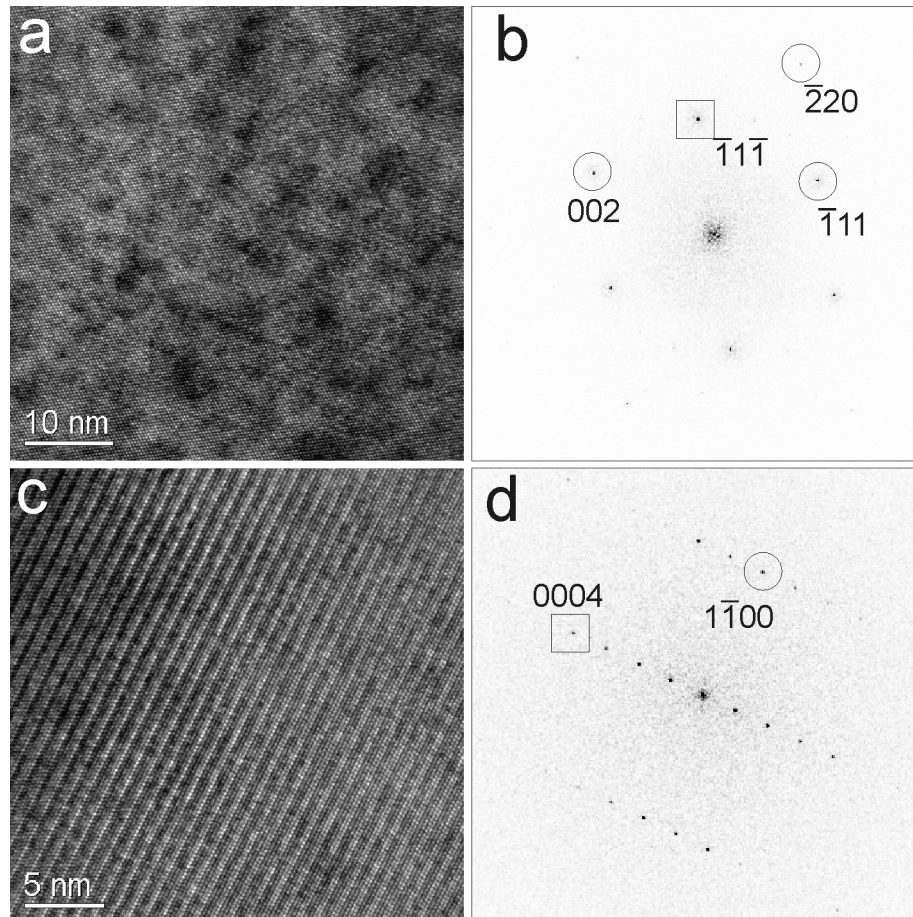


**Abb. 5.4** - Einfluß der Vergrößerung auf die Anzahl der aufgenommenen Netzebenen und die Struktur der Diffraktogramme. (a) und (c) HRTEM-Bilder von  $\langle 111 \rangle$  Si aufgenommen bei Vergrößerungen von 400 000 bzw. 800 000; (b, d) zugehörige Diffraktogramme.

Der Abstand des FFT-Reflexes vom Bildursprung (in Pixeln) wird dabei durch die Anzahl der aufgenommenen Netzebenen bestimmt und hängt somit von der Vergrößerungsstufe ab. Bei doppelter Vergrößerung halbiert sich die Anzahl der aufgenommenen Netzebenen. Bei einem  $1024 \times 1024$  Pixel großen Bild können gemäß des Sampling-Theorems nur maximal 512 Netzebenen getastet werden

Abb. 5.4 zeigt den experimentellen Einfluß der Vergrößerung (und damit der veränderten Netzebenenzahl) auf das Diffraktogramm. Die Reflexe sind bei höherer Vergrößerung näher am 000-Reflex (Bildursprung). Da diese Entfernung aber bei der Reciprocal Space Methode gerade als Meßwert verwendet wird, sinkt deshalb durch die verringerte Pixelanzahl die Genauigkeit.

Um generell zuerst den Einfluß von Vergrößerung und Netzebenenanzahl zu studieren, wurde die erzielbare Genauigkeit anhand perfekter  $\langle 110 \rangle$  Si und  $\langle 11\bar{2}0 \rangle$  4H-SiC Proben bestimmt. Einflüsse durch Kameraverzerrungen und den geometrischen Fehler der Objektivlinse wurden mittels der DALI-Software [Rosenauer et al. 1996] mit kleiner als  $10^{-3}$  unabhängig von der Mikroskopvergrößerung bestimmt.



**Abb. 5.5** - HRTEM-Abbildungen von  $\langle 111 \rangle$  Si (a) und  $\langle 11\bar{2}0 \rangle$  4H-SiC (c) und deren Diffraktogramme (b,d) mit markierten Eichreflexen (markiert mit  $\square$ ) und Meßreflexen (markiert mit  $\circ$ ).

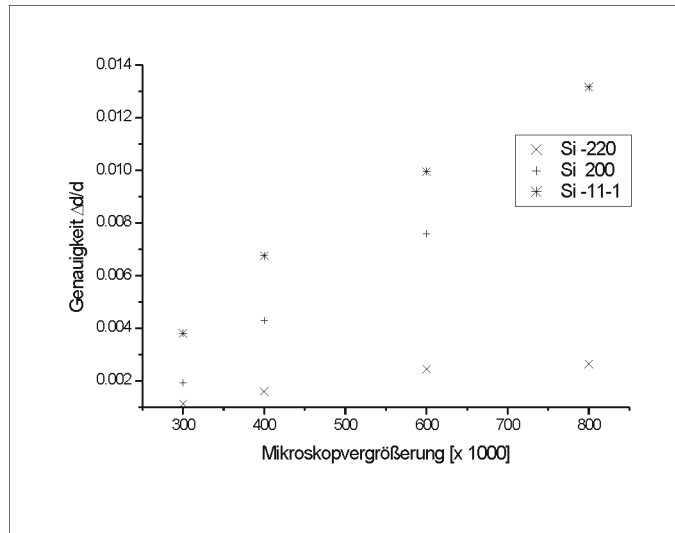
In Abb. 5.5 werden die für die weiteren Untersuchungen verwendeten Eichreflexe (markiert mit  $\square$ ) und Meßreflexe (markiert mit  $\circ$ ) bei perfekten Si ( $111_{\text{Si}}$  mit 0.3135 nm) und 4H-SiC Proben ( $0004_{\text{4H-SiC}}$  mit 0.2521 nm) gezeigt. Der Fehler wurde durch die Standardabweichung aus Meßwerten von verschiedenen d-Werten aus jeweils 20 Bildern pro Vergrößerungsstufe bestimmt. Die Bilder wurden an ähnlichen Probenstellen mit nahezu konstanter Dicke aufgenommen. Abb. 5.6 zeigt den ermittelten statistischen Fehler (Genauigkeit  $\Delta d/d$ ) für unterschiedliche Si-Reflexe jeweils bei verschiedenen Vergrößerungsstufen: Niedrigere Vergrößerungen und höherindizierte Reflexe (Si 220) ergeben eine höhere Genauigkeit der Gitterkonstantenbestimmung.

Die Genauigkeit  $\Delta d/d$  ergibt sich formal aus dem Abstand L (in Pixeln) zwischen FFT-Reflex und Bildursprung mit  $\Delta d/d=1/L=L^{-1}$ . Danach ergibt sich eine theoretische Genauigkeit aufgrund der verwendeten Digitalkamera von bestenfalls  $\Delta d/d=1/1024 \approx 10^{-3}$ . Die theoretische Genauigkeit wurde prak-

tisch mit dem Jeol JEM 3010 und der eingesetzten Digitalkamera Gatan MC394 auch erreicht, wie folgende Regressionsgleichung der Genauigkeit  $\Delta d/d$  in Abhängigkeit von  $L^{-1}$  zeigt:

$$\Delta d/d = (1.02 \pm 0.14) \cdot L^{-1} - 0.0024 \pm 0.0015 \quad \text{Gleichung 5.2}$$

Die Regressionskoeffizienten ( $A=1.02 \pm 0.14$  und  $B=-0.0024 \pm 0.0015$ ) liegen (schon) sehr nahe an den theoretischen Werte von  $A_{\text{Theo}}=1$  und  $B_{\text{Theo}}=0$ .



**Abb. 5.6** – Mikroskopvergrößerung und die Genauigkeit der Gitterkonstantenmessung. Eine höhere Vergrößerung verringert die Genauigkeit. Optimale Werte sind Vergrößerungen von 300000 bis 400000 für das Jeol JEM, da so die größte Anzahl von Netzebenen aufgenommen wird.

Es zeigt sich, daß im Rahmen der für Gitterbestimmung aus HRTEM-Bildern üblichen Werte von 0.2 nm bis 0.5 nm Genauigkeiten bis  $2 \cdot 10^{-3}$  erzielt werden. Die Genauigkeit einer Messung läßt sich somit einfach bestimmen: Für den verwendeten Wertebereich ist die einfache lineare Abschätzung der Genauigkeit mit Gleichung 5.2 genügend (d-Werte kleiner als 0.2 nm werden nicht mehr vom Auflösungsvermögen des verwendeten Mikroskops erfaßt). Um diese Genauigkeit zu erreichen, sollten die Vergrößerungen des Mikroskops beim Jeol JEM 3010 zwischen 300000 oder 400000 liegen.

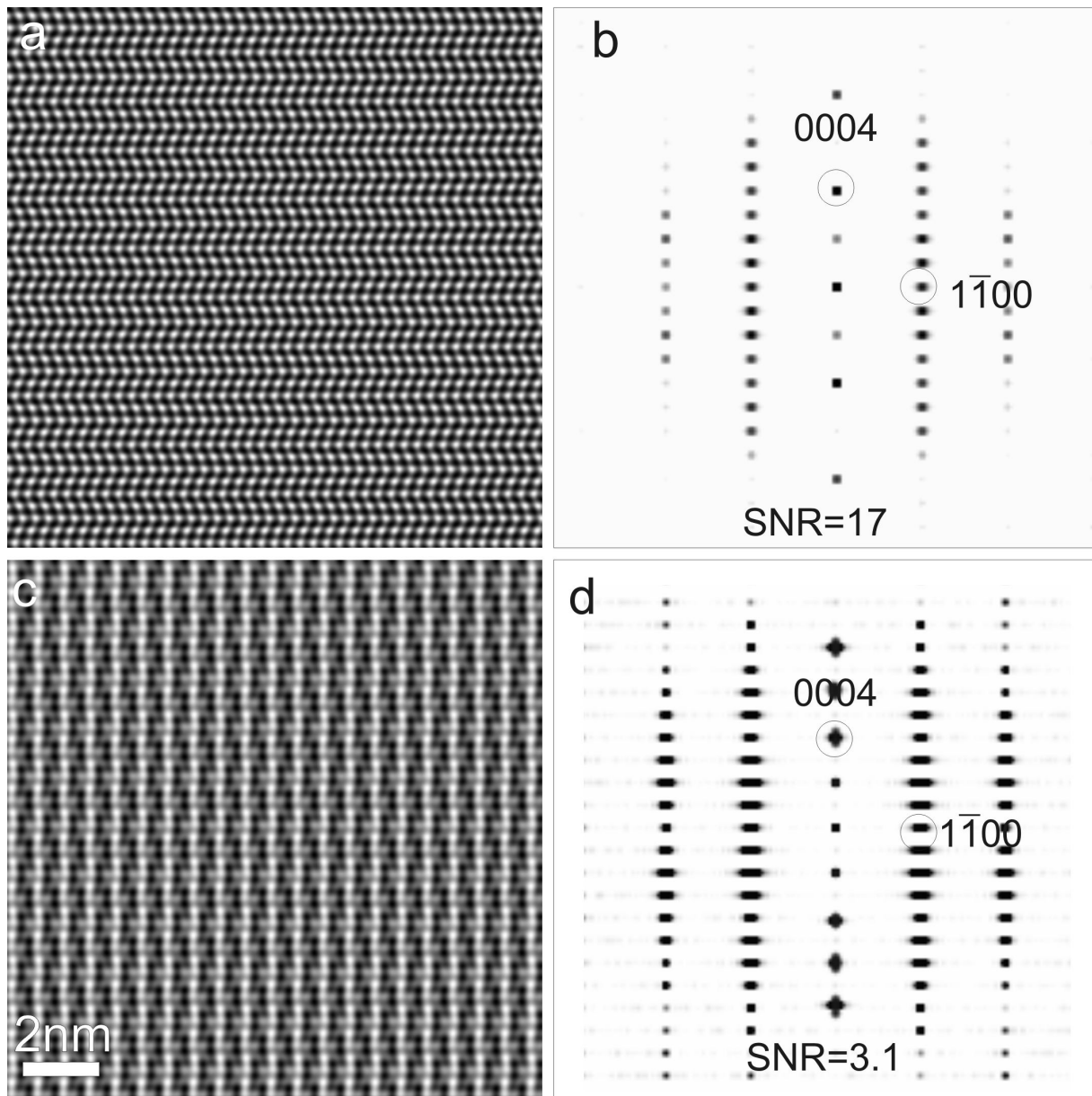
#### *Einfluß der Fokuswerte*

Ein weiterer wichtiger Parameter des Hochauflösungsbildkontrastes ist der Fokus, welcher im folgenden hinsichtlich seines Einflusses auf die Genauigkeit der Bestimmung der d-Werte untersucht werden soll.

Hierzu wurden jeweils HRTEM-Aufnahmen an der gleichen Probenstelle ausgehend von einem als optimal abgeschätzten Scherzerfokus mit jeweils um 5 nm veränderten Fokus aufgenommen (jeweils 20 Fokus-Serien pro Vergrößerungsstufe). Die Qualität des zu analysierenden FFT-Reflexes wurde in seiner Umgebung hinsichtlich des Signal-zu-Rausch-Verhältnisses (SNR) untersucht. Das SNR wurde definiert als:

$$SNR = \frac{\text{Intensität des zentralen Pixels des Reflexes}}{\text{Standardabweichung der Intensität einer Umgebung von 18 Pixeln}} \quad \text{Gleichung 5.3}$$





**Abb. 5.7** - Das Signal-zu-Rausch-Verhältnis auf HRTEM-Bilder (a, c) und deren Diffraktogramme (b, d). Scherzerfokus von  $-64\text{nm}$  (a), Unterfokus von  $-360\text{nm}$  bei (c). Der starke Unterfokus verursacht ein verrauschtes HRTEM-Bild (c). Das SNR der Reflexe sinkt ebenfalls deutlich (d).

Neben der Variation des Defokus in den experimentellen Bildern wurde dieser in entsprechenden HRTEM-Bildberechnungen variiert (von  $+50\text{ nm}$  bis  $-400\text{ nm}$ ). Aus den entsprechenden Diffraktogrammen wurde das SNR der FFT-Reflexe bestimmt. Abb. 5.7 zeigt die HRTEM-Bildberechnung für 4H-SiC und die entsprechenden Diffraktogramme für ideale Fokusbedingungen bei  $\Delta f = -64\text{ nm}$  (Abb. 5.7 a, b) und bei  $\Delta f = -360\text{ nm}$  (Abb. 5.7 c, d). Für den sehr hohen Unterfokus von  $-360\text{ nm}$  ist eine deutliche Verwaschung des HRTEM-Bildkontrasts zu erkennen. Die typischen „Zick-Zack“-Stapelfolgen des  $[11\bar{2}0]$ -4H-SiC sind für das bloße Auge nicht mehr sichtbar. Die Periodizität bleibt aber erhalten, wie ein Vergleich zwischen den Diffraktogrammen Abb. 5.7 c und d) zeigt. Die Informationen der Gitterparameter können somit weiterhin aus den Diffraktogrammen extrahiert werden. Wie in dem Diffraktogramm in Abb. 5.7 d erkennbar ist, zeigen alle FFT-Reflexe eine deutliche Ver-

breiterung gegenüber dem Diffraktogramm, erstellt aus dem HRTEM-Bild mit normalen Defokusbedingungen (Abb. 5.7 c). Durch den hohen Defokus von -360 nm sinkt das SNR des 0004-Reflexes von 17 auf 3.4 ab. Die Zusammenhänge sind in Abb. 5.8 a dargestellt: Das SNR fällt periodisch oszillierend bei steigendem Unterfokus. Für die ersten Schwingungen stimmen die Lage der Extrema des SNR mit der des Quadrats der Phasenkontrasttransferfunktion P als Funktion des Defokus überein.

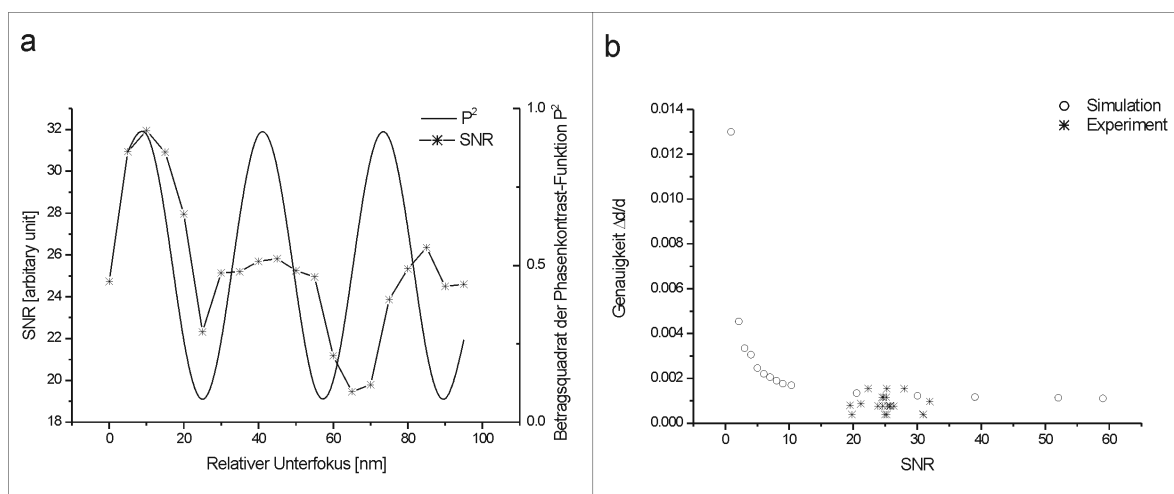
$$P = -\sin\left(\frac{\pi}{2} C_s \lambda^3 k^4 + \pi \Delta f \lambda k^2\right) \quad \text{Gleichung 5.4 [z. B. Reimer 1993]}$$

mit  $C_s$  der sphärischen Abberation 1.4 mm,  $\lambda$  der Wellenlänge 0.00197 nm und  $k$  dem Wellenzahlvektor ( $k=0.397 \text{ nm}^{-1}$  für 0004<sub>4H-SiC</sub>),  $\Delta f$  dem Defokus.

Ab der dritten Periode fallen  $P^2$  und SNR nicht mehr zusammen. Ursachen dafür können experimentelle Ungenauigkeiten (wie eine nicht immer konstante Defokus-Schrittweite) oder kleine Frequenzverschiebungen durch die Dämpfungsfunktion sein, die in der einfachen Gleichung für die Phasenkontrasttransferfunktion P [Reimer 1993] nicht enthalten ist.

Eine Abhängigkeit der Genauigkeit der Gitterkonstantenbestimmung  $\Delta d/d$  vom SNR konnte in den experimentellen Bildern nicht festgestellt werden (siehe Abb. 5.8 b, die experimentellen Werte sind mit \* dargestellt) und bestätigt damit die ersten Vermutungen de Ruijters [de Ruijter et al. 1995], daß der Einfluß des Defokus vernachlässigbar ist (vgl. „3.2 Genauigkeitsbestimmung von Gitterkonstanten aus HRTEM-Bildern“, Seite 27ff). Erst die Simulation sehr verrauschter Bilder mit einem SNR deutlich unter 5 ergab eine zunehmende Verschlechterung von  $\Delta d/d$  (siehe Abb. 5.8 b, die berechneten Werte sind mit ○ dargestellt). In den Experimenten wurden hingegen durchgehend Werte für SNR von 15 bis 25 gemessen.

Somit kann geschlußfolgert werden: Wenn nur Aussagen über die Gitterkonstanten benötigt werden, kann bei den normalen Mikroskopierarbeiten auf das exakte (langwierige) Fokussieren auf Scherzer-Bedingungen verzichtet werden (es genügt Scherzerfokus $\pm$ 30 nm).

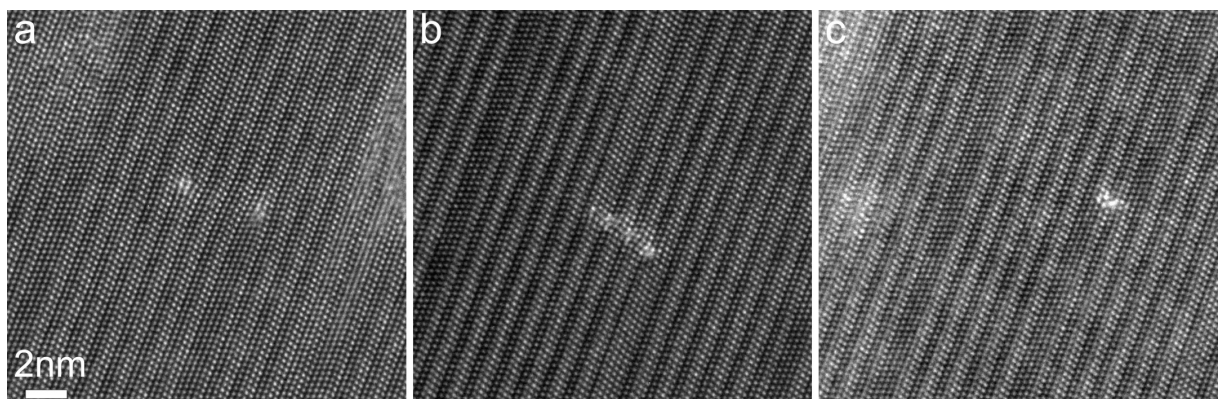


**Abb. 5.8** - (a) Das SNR in Abhängigkeit vom Fokus oszilliert; für die ersten zwei Perioden verläuft das SNR mit dem Betragsquadrat der Phasenkontrasttransferfunktion. (b) Die Genauigkeit in Abhängigkeit vom Rauschen.

### Gestörte Matrix / Kristalldefekte

#### *Zwei-dimensionale Defekte*

SiC zeigt nach Implantation mit Ionen und anschließendem Ausheilen eine Reihe von Defekten wie zusätzliche Netzebenen (zwei-dimensionale Defekte), an denen sich die Fremdatome an den Enden von Versetzungsschleifen anlagern [Kaiser et al. 2002] (siehe Abb. 5.9). Diese typischen Defekte wurden hinsichtlich ihres Einflusses auf das SNR der FFT-Reflexe und die Verspannung des  $1\bar{1}00$ -SiC-Reflexes untersucht. Die Verspannung der Matrix wurde dabei durch  $(d-d_0)/d$  bestimmt ( $d_0=0.2668$  nm für den  $1\bar{1}00$ -Reflex). Dabei wurden das gesamte Bild ( $1024\times 1024$  Pixel) und kleinere Bildausschnitte ( $512\times 512$  Pixel,  $256\times 256$  Pixel) mit dem Defekt im Zentrum analysiert. In Tabelle 5.10 sind d-Werte, Verspannung und SNR des  $1\bar{1}00$ -Reflexes dargestellt. Die gemessene Verspannung  $V$  (bestimmt durch  $(d-d_0)/d$ ) ergibt etwa 1%, die nach Gleichung 5.2 bestimmte Nachweisgrenze der Genauigkeit beträgt  $\Delta d/d=0.005$ . Somit ist eine signifikante Matrixverspannung durch die Defekte nachweisbar. Das SNR des  $1\bar{1}00$ -Reflexes schwankt hingegen zwischen 15 bis 19 für die unterschiedlich großen Bildausschnitte um die Defekte und ist unabhängig von einer Verspannung der Matrix.



**Abb. 5.9** - Extranetzebenen als Defekte im 4H-SiC nach Ionenimplantation und Ausheilen.

Bildquelle	FFT Box $1024 \times 1024$			FFT Box $512 \times 512$			FFT Box $256 \times 256$		
	d-Wert [nm]	Verspannung	SNR	d-Wert [nm]	Verspannung	SNR	d-Wert [nm]	Verspannung	SNR
Abb. 5.9a	0.2669	0.0004	15.7	0.2654	-0.0053	16.0	0.2601	-0.0257	16.3
Abb. 5.9b	0.2667	-0.0004	14.9	0.2668	0	16.9	0.2678	0.0037	16.6
Abb. 5.9c	0.2670	0.0007	17.8	0.2689	0.0078	19.2	0.2729	0.0223	18.9

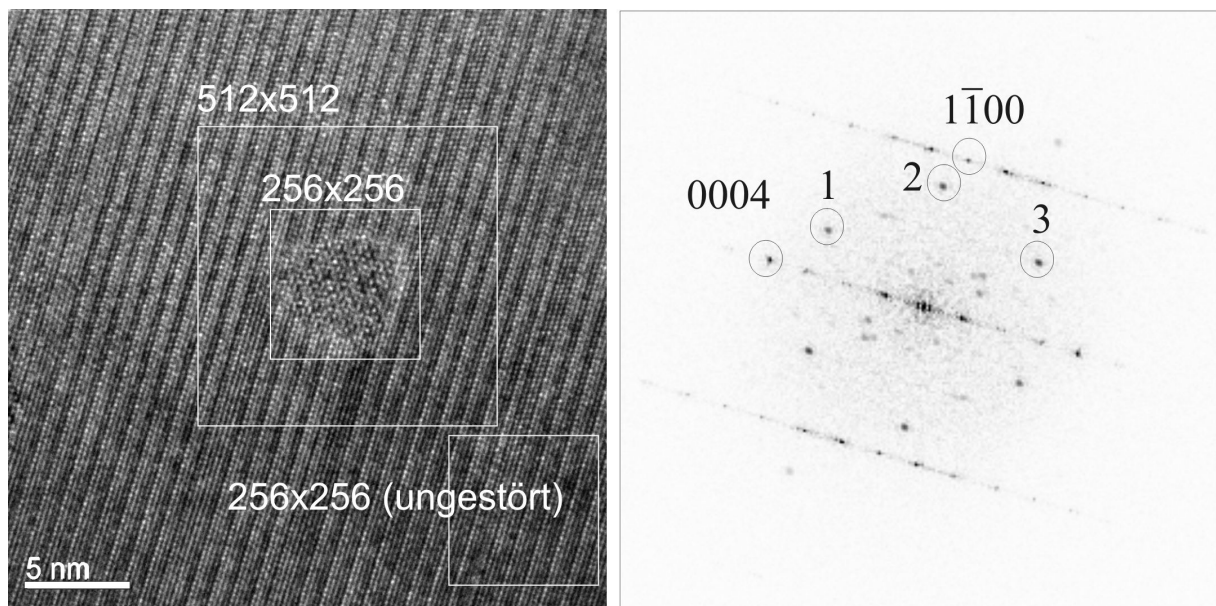
**Tabelle 5.10** - Ergebnisse der d-Wertbestimmung für die in Abb. 5.6 gezeigten Beispiele der Matrix-Defekte. Die Verspannung wurde durch  $(d-d_0)/d$  bestimmt ( $d_0$  - theoretischer Wert,  $d$  - gemessener Wert). Das SNR wurde jeweils für den  $1\bar{1}00$ -Reflex bestimmt.

#### *Drei-dimensionale Defekte*

Die Auswertung der Genauigkeit der Gitterparameterbestimmung in Anwesenheit von Ausscheidungen in der Matrix (drei-dimensionale Defekte), die sich nach Er- und Ge-Ionenimplantation in SiC gebildet haben, soll zwei Fragen beantworten:

- Wie genau können Gitterparameter der Matrix bestimmt werden?
- Wie genau können Gitterparameter der Nanokristalle bestimmt werden?

Um die höchste Genauigkeit zu erzielen, wurden die HRTEM-Bilder bei Vergrößerungen von 400000 aufgenommen. Dieser Wert wurde aus den Untersuchungen für perfekte Kristalle als optimal ermittelt (vgl. Seite 35ff). Das gesamte HRTEM-Bild (Größe 1024 x 1024 Pixel) und Ausschnitte des Bildes (512 x 512 und 256 x 256 (siehe Abb. 5.11) wurden dafür fouriertransformiert. Nach der Kalibrierung mit dem  $0004_{4\text{H-SiC}}$ -Reflex bzw.  $0006_{6\text{H-SiC}}$ -Reflex (für den Fall von 6H-SiC) in einem ungestörten Matrix-Bereich (siehe „ungestört“ in Abb. 5.11), wurden die Verspannung  $V=(d-d_0)/d$  vom  $1\bar{1}00$ -Reflex mit dem exakten Tabellenwert  $d_{1-100}=0.2668\text{nm}$  (siehe Abb. 5.5 c, d) bestimmt.



**Abb. 5.11** - (links) GeSi-Nanokristall in 4H-SiC, die analysierten Matrixbereiche sind durch Rahmen markiert. (rechts) FFT-Bild mit markierten  $0004$ -Eich- und  $1\bar{1}00$ -Vergleichsreflex sowie der GeSi-Reflexe des Nanokristalls. Die  $d$ -Werte der Reflexe sind in Tabelle 5.12 aufgelistet.

#### Gitterparameter der Matrix bei Anwesenheit von GeSi-Nanokristallen

Die Verspannung des  $1\bar{1}00$ -Reflexes des 4H-SiC durch GeSi-Nanokristalle beträgt für das gesamte Bild  $V=+0.0007$  (absoluter Meßwert  $d_{1-100,\text{gesamt}}=0.2670\text{ nm}$ ). Für den Bereich, der als „ungestört“ bezeichnet wurde,  $V=-0.0008$  bestimmt (absoluter Meßwert  $d_{1-100,\text{ungestört}}=0.2666\text{ nm}$ ) (siehe Abb. 5.11). Diese beiden Werte liegen unter der im Kapitel „Untersuchungen für perfekte Kristalle“ Seite 35ff bestimmten erzielbaren Genauigkeit von  $\Delta d/d=0.002$  (Gleichung 5.2). Deshalb ist keine relevante Verspannung der Matrix für das Gesamtbild und den „ungestörten Bereich“ vorhanden.

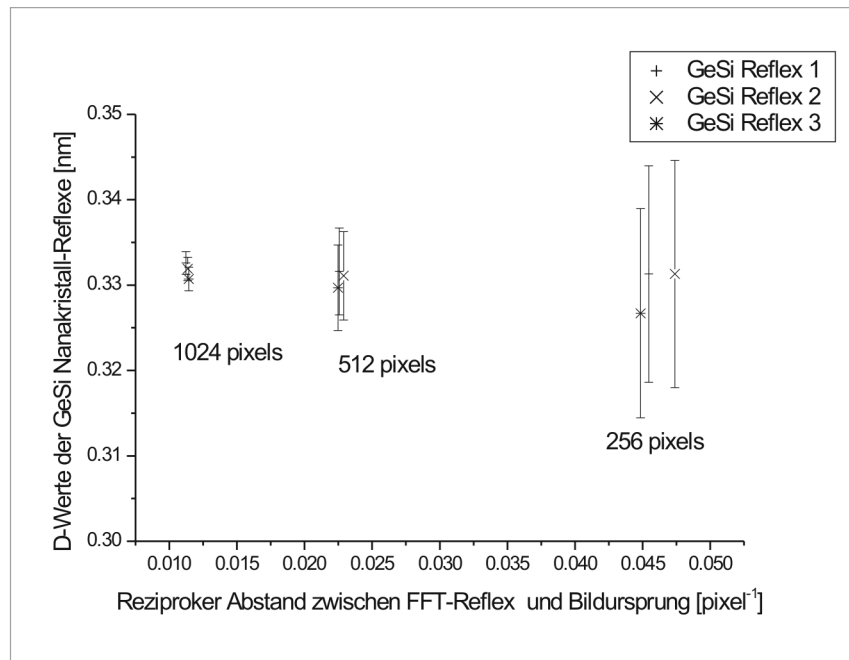
Reflex	1024×1024 FFT (gesamtes Bild)		512×512 FFT (um Nanokristall)		256×256 FFT (um Nanokristall)		256×256 FFT (unge- störter Matrixbereich)	
	d- Wert[nm]	Verspan- nung	d- Wert[nm]	Verspan- nung	d-Wert[nm]	Verspan- nung	d- Wert[nm]	Verspan- nung
SiC- $1\bar{1}00$	0.2670	+0.0007	0.2662	-0.002	0.2654	-0.005	0.2666	-0.0008
1 (GeSi)	0.3326	-0.033	0.3316	-0.036	0.3313	-0.037		
2 (GeSi)	0.3319	-0.035	0.3311	-0.038	0.3313	-0.037		
3 (GeSi)	0.3307	-0.039	0.3297	-0.042	0.3267	-0.051		

**Tabelle 5.12** - Verspannung von  $1\bar{1}00$ -4H-SiC-Matrix-Reflexen und  $1\bar{1}00$ -GeSi-Reflexen (benannt 1, 2 3) für die in Abb. 5.11 markierten Bereiche.

Im gestörten Bereich wird eine Verspannung von bis zu  $V=0.005$  (Tabelle 5.12, 2. Reihe) bestimmt. Dieser Wert liegt deutlich über der Nachweisgrenze; in unmittelbarer Nähe des Nanokristalls ist die Matrix somit signifikant durch GeSi verspannt.

#### Gitterparameter der GeSi-Nanokristalle

Die gemessenen  $d_{1-100}$ -Werte der GeSi-Nanokristalle (vgl. Abb. 5.11) wurden ebenfalls mit den theoretisch zu erwartenden d-Werten verglichen und die Verspannung  $V$  bestimmt ( $d_0=0.343$  nm für  $d_{1-100}$  von  $\text{Ge}_{0.8}\text{Si}_{0.2}$ ). Die Elementzusammensetzung der Nanokristalle wurde in früheren Arbeiten bestimmt [Kaiser 2001]. Im Vergleich zu den theoretischen d-Werten von GeSi ( $d_0=0.343$  nm für  $d_{1-100}$  von  $\text{Ge}_{0.8}\text{Si}_{0.2}$ ) ergeben sich deutliche Verspannungen von über 3% (Tabelle 5.12, GeSi-Reflexe 1,2,3).



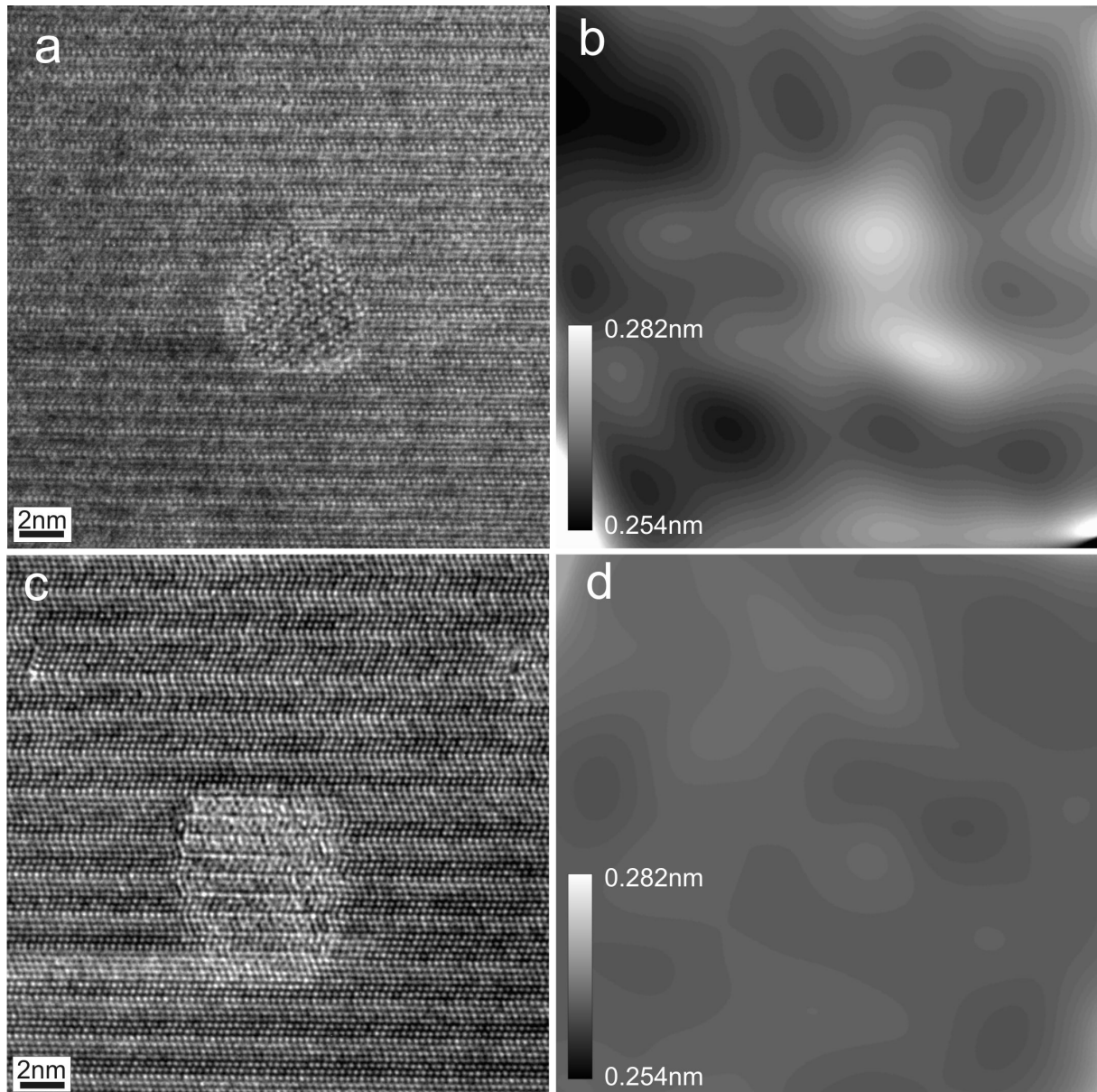
**Abb. 5.13** - Die Genauigkeit von GeSi-Reflexen bestimmt durch Gleichung 5.2 als Funktion des reziproken Abstandes zwischen FFT-Reflex und Bildursprung für verschieden große Bildausschnitte.

Abb. 5.13 zeigt die d-Werte des GeSi-Nanokristalls als eine Funktion des reziproken Abstandes zwischen FFT-Reflex und Bildursprung, bestimmt für die verschieden großen Bildausschnitte (vgl. Abb. 5.11). Der Fehlerbalken  $\Delta d$  wurde wiederum mit Gleichung 5.2 bestimmt. Man sieht, je kleiner der untersuchte Bildausschnitt, um so größer wird der Fehler. Deshalb sollte das gesamte Bild zur Auswertung herangezogen werden (höchste Genauigkeit). Um eventuelle Verspannungen der Matrix nachzuweisen, sind aber die Untersuchungen der Bildausschnitte (mit und ohne Defekt) notwendig (vgl. Abb. 5.11 und Tabelle 5.12). Um erste Aussagen über die Genauigkeit von unbekanntem Gitterkonstanten, wie am Beispiel der GeSi-Nanokristalle treffen zu können, kann der Verspannungsgrad der Matrix erst einmal als Maß der Genauigkeit der Gitterkonstanten der Nanokristalle gelten.

Bei der Untersuchung von  $\text{ErSi}_2$ -Nanokristallen, die sich nach Er-Ionenimplantation und Ausheilen in der SiC-Matrix bildeten, wurden Verspannungen immer mit Werten unterhalb bzw. an der Grenze der Nachweisgenauigkeit für den  $1\bar{1}00$ -Matrixreflex ermittelt (siehe Tabelle 5.14).

	1024×1024 FFT (gesamtes Bild)	256×256 FFT (um Nanokristall)	256×256 FFT (unge- störter Matrixbereich)
d-Wert[nm]	0.2666	0.2663	0.2671
Verspannung	-0.0007	-0.0017	0.0013

**Tabelle 5.14** - Dargestellt sind die d-Werte der  $1\bar{1}00$ -Reflexe und die Verspannung der 6H-SiC durch  $\text{ErSi}_2$ -Nanokristalle (Referenz in Abb. 5.15 c) Die berechnete Verspannung liegt unter der Nachweisgenauigkeit, deshalb gibt es keine signifikante Matrixverspannung



**Abb. 5.15** - Verspannungsgrad unterschiedlicher Nanokristalle in SiC

(a) GeSi-Nanokristall in einer  $[11\bar{2}0]$ -4H-SiC Matrix, der zugehörige Verspannungsplot (b) des  $1\bar{1}00$ -Matrixreflexes zeigt deutlich eine Verspannung der Matrix um den Nanokristall.

(c)  $\text{ErSi}_2$ -Nanokristall in einer  $[11\bar{2}0]$ -6H-SiC Matrix, der zugehörige Verspannungsplot (d) des  $1\bar{1}00$ -Matrixreflexes, zeigt im Vergleich zum GeSi-Nanokristall keine Verspannung der Matrix.

Im Gegensatz zu GeSi-Nanokristallen verspannen  $\text{ErSi}_2$ -Nanokristalle die Matrix nicht. Dieses Erkenntnis läßt sich auch in einem Verspannungsplot (Skript für die TEM-Bildbearbeitungssoftware Digital Micrograph [Hythc 1997]) in der Matrix nachweisen. Mögliche Verspannungen zeigen sich

dabei durch Kontrastunterschiede in der Umgebung der Nanokristalle. Starke Änderungen des Kontrasts weisen dabei auf lokale Unterschiede der Gitterparameter hin. 4H-SiC zeigt dabei in der Nähe von GeSi-Nanokristallen deutliche Veränderungen des  $1\bar{1}00$ -Reflexes (siehe Abb. 5.15 b). Für den Fall einer 6H-Matrix bei Anwesenheit von ErSi<sub>2</sub>-Nanokristallen zeigt sich ein nahezu konstanter Bildkontrast bei Darstellung der lokalen Änderungen des  $1\bar{1}00$ -Reflexes (siehe Abb. 5.15 d). Ursache für diese Unterschiede des Spannungszustands der Matrix durch verschiedene Nanokristalle liegen in den unterschiedlichen Bildungsprozessen der Nanokristalle und werden genauer im Kapitel 5.2.2 „Metallische Nanokristalle“ Seite 60ff beschrieben.

#### Ergebnisse der Untersuchungen zur Genauigkeit

Zwei Parameter wurden in der Studie betrachtet, um schnell und direkt Aussagen über die Genauigkeit der Gitterkonstantenbestimmung aus HRTEM-Bildern zu treffen: Die Anzahl der aufgenommenen Netzebenen (entspricht indirekt der Mikroskopvergrößerung und Ordnung der Reflexe) und das Signal-zu-Rausch-Verhältnis (SNR) als Funktion der Fokussierung. Die Genauigkeit für perfekte Kristalle und/oder unverspannte Strukturen kann in dem für HRTEM-Untersuchungen interessanten Wertebereichen zwischen 0.2 nm bis 0.5 nm als lineare Funktion dargestellt werden. Um die höchstmögliche Genauigkeit von 0.0005 nm (die relative Genauigkeit ist  $\Delta d/d=2 \cdot 10^{-3}$ ) zu erzielen, sollten Reflexe mit niedrigen d-Werten (i.A. höherindizierte Reflexe z.B. Si-220) zur Auswertung herangezogen werden. Die Mikroskopvergrößerung sollte für Hochauflösungsbedingungen so niedrig wie möglich gewählt werden (400000-fache Vergrößerung für das Jeol JEM 3010). Es wurde gezeigt, daß das SNR mit der Phasenkontrasttransferfunktion oszilliert, aber die Genauigkeit in der Nähe des Scherzerfokus davon unbeeinträchtigt bleibt. Erst bei hohen, praktisch nicht relevanten Unterfokusbedingungen, verschlechtert sich die Genauigkeit durch das dann stärker abnehmende SNR.

Für den Fall zwei-dimensionaler Matrix-Defekte und einer kristallinen Matrix mit eingebetteten Nanokristallen beschränkt in erster Näherung die Verspannung der Matrix die erzielbare Genauigkeit. Die Genauigkeit variiert zwischen  $\Delta d/d=10^{-2}$  (für eine stark verspannte Matrix) bis  $\Delta d/d=2 \cdot 10^{-3}$  (für eine unverspannte Matrix). Der letzte Wert entspricht auch dem für perfekte Kristalle erreichbaren. Eine höhere Genauigkeit ist nicht möglich, da unterhalb von  $10^{-3}$  zum einen die verwendete Digitalkamera (Auflösung 1024×1024), zum anderen die geometrischen Bildfehler die limitierenden Faktoren werden.

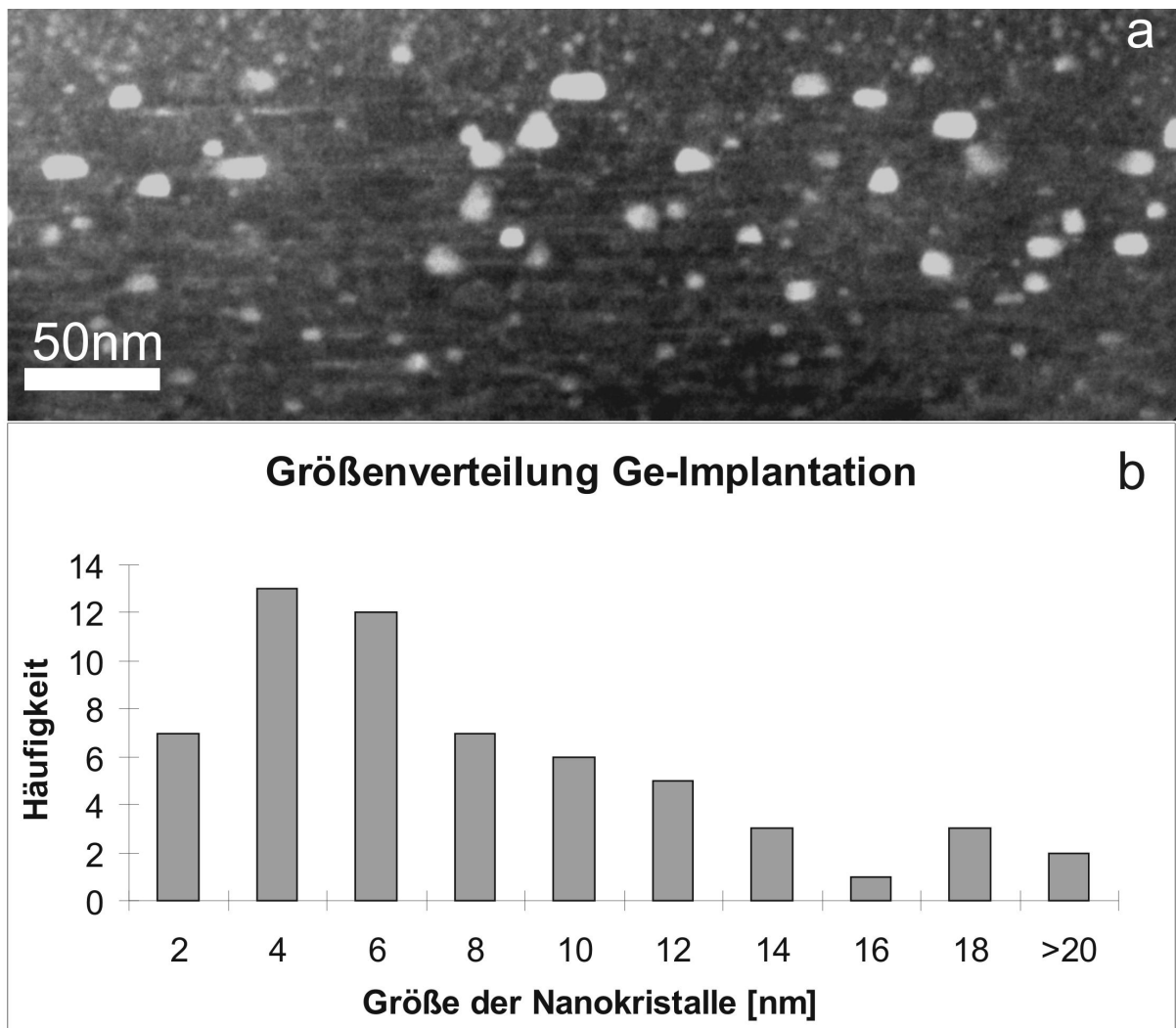
Für die Bestimmung der Genauigkeit beim Arbeiten unter scherzerfokus-nahen Bedingungen müssen letztlich nur zwei Parameter bestimmt werden: die Anzahl der Netzebenen und der Verspannungsgrad der Matrix. Beides kann durch den Einsatz der angepaßten Skripte für die TEM-Bildbearbeitungssoftware Digital Micrograph [de Ruijter 1995 und Hytch 1997] schnell und einfach erledigt werden. Ohne genauere Untersuchungen (Auswertung verschiedener Bilder) muß im Fall einer verspannten Matrix die Größe der Matrixverspannung zunächst als untere Grenze der Genauigkeit für die Gitterparameterbestimmung eingebetteter Nanokristalle herangezogen werden

## 5.2 Nanokristalle in SiC

### 5.2.1 Ge- und GeSi-Nanokristalle in SiC [Kaiser et al. 2003b, Kaiser & Biskupek 2004]

Durch die Ionenimplantation von Ge in 4H-SiC (250keV Ge<sup>+</sup>, Dosis 10<sup>16</sup>cm<sup>-2</sup> bzw. 10<sup>20</sup>cm<sup>-3</sup>, Implantationstemperatur 700°C) und das anschließende Ausheilen bei 1600°C für 120 s bilden sich kristalline GeSi-Ausscheidungen in SiC [Kaiser 2001, Schubert et al. 2002], die mittels TEM nachgewiesen wurden.

Abb. 5.16 a zeigt Ge-haltige Ausscheidungen im Z-Kontrast [Kaiser & Chuvilin 2003]. Die aus den Z-Kontrastabbildungen ermittelte Größenverteilung der Ausscheidungen liegt zwischen 2 nm bis 20 nm, mit dem Maximum der Größenverteilung zwischen 4 nm bis 6 nm (Abb. 5.16 b) [Kaiser et al. 2002b].



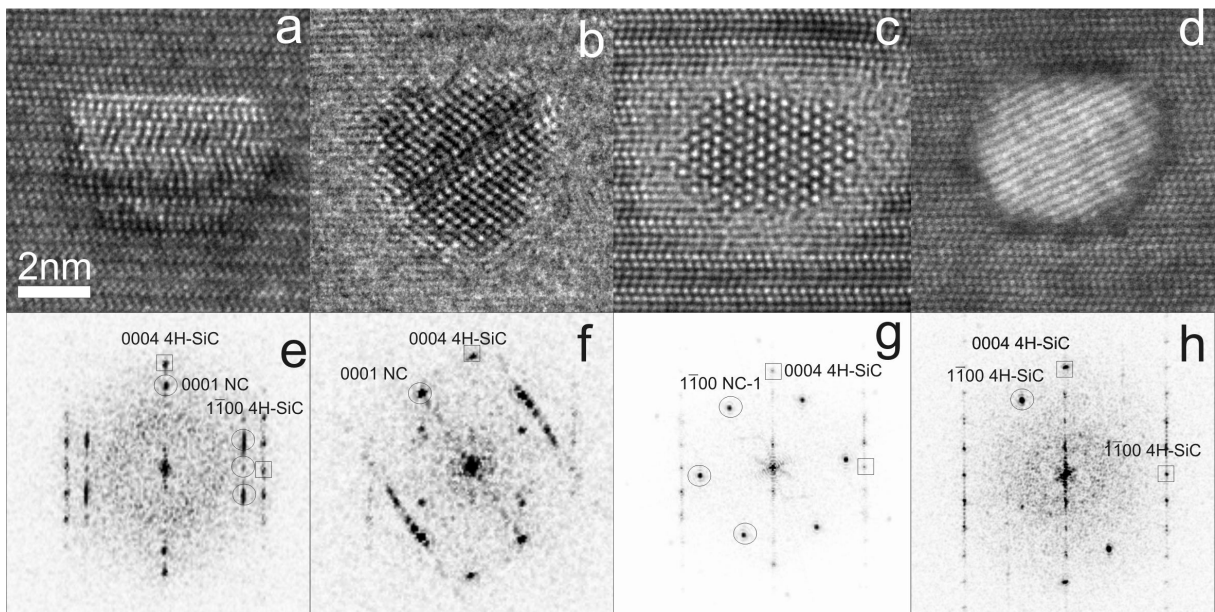
**Abb. 5.16** - (a) Z-Kontrastabbildung von Ge-implantierten SiC, deutlich erkennbar sind Ge-haltige Ausscheidungen. (b) Größenverteilung der Ge-Nanokristalle [Kaiser et al. 2002b].



Durch HRTEM konnten die Ausscheidungen als GeSi-Nanokristalle mit eigener Phase identifiziert werden, deren Orientierungsbeziehung zur Matrix sich in vier Klassen einteilen lässt. Der Einfachheit halber werden im folgenden die vier verschiedenen Orientierungen zur SiC-Matrix als Typen bezeichnet: „Typ 1“, „Typ 2“, (Haupttypen) „Typ 1a“, „Typ 2a“ (Nebentypen). Es gelten folgende Orientierungsbeziehungen zur Matrix:

- Typ 1 mit einer parallelen Orientierung zur Matrix, c-Achse NC // c-Achse SiC (Abb. 5.17 e)
- Typ 2 mit einer senkrechten Orientierung zur Matrix c-Achse NC  $\perp$  c-Achse SiC (Abb. 5.17 g)
- Typ 1a  $[11\bar{2}0]_{\text{NC}} // [11\bar{2}0]_{\text{4H-SiC}}$  und  $[0001]_{\text{NC}}$  verdreht zu  $[0004]_{\text{4H-SiC}}$ , (Abb. 5.17 f) (im Vergleich zu Typ 1 ist bei Typ 1a  $0001_{\text{NC}}$  nicht parallel zu  $0004_{\text{SiC}}$ )
- Typ 2a  $[0001]_{\text{NC}}$  verdreht zu  $[0001]_{\text{4H-SiC}}$  und zu  $[1\bar{1}00]_{\text{4H-SiC}}$ , zeigt nur eine  $\{1\bar{1}00\}$ -Netzebenenchar (Abb. 5.17 h), im Vergleich zu Typ 2a zeigt Typ 2 drei Netzebenencharen

Die Bestimmung weiterer Parameter der GeSi-Nanokristalle ergab einen durchschnittlichen Ge-Gehalt von 80%, wobei die Nanokristalle um 2.8% im Vergleich zu Bulk- $\text{Ge}_{0.8}\text{Si}_{0.2}$  verspannt waren [Kaiser et al. 2002b].



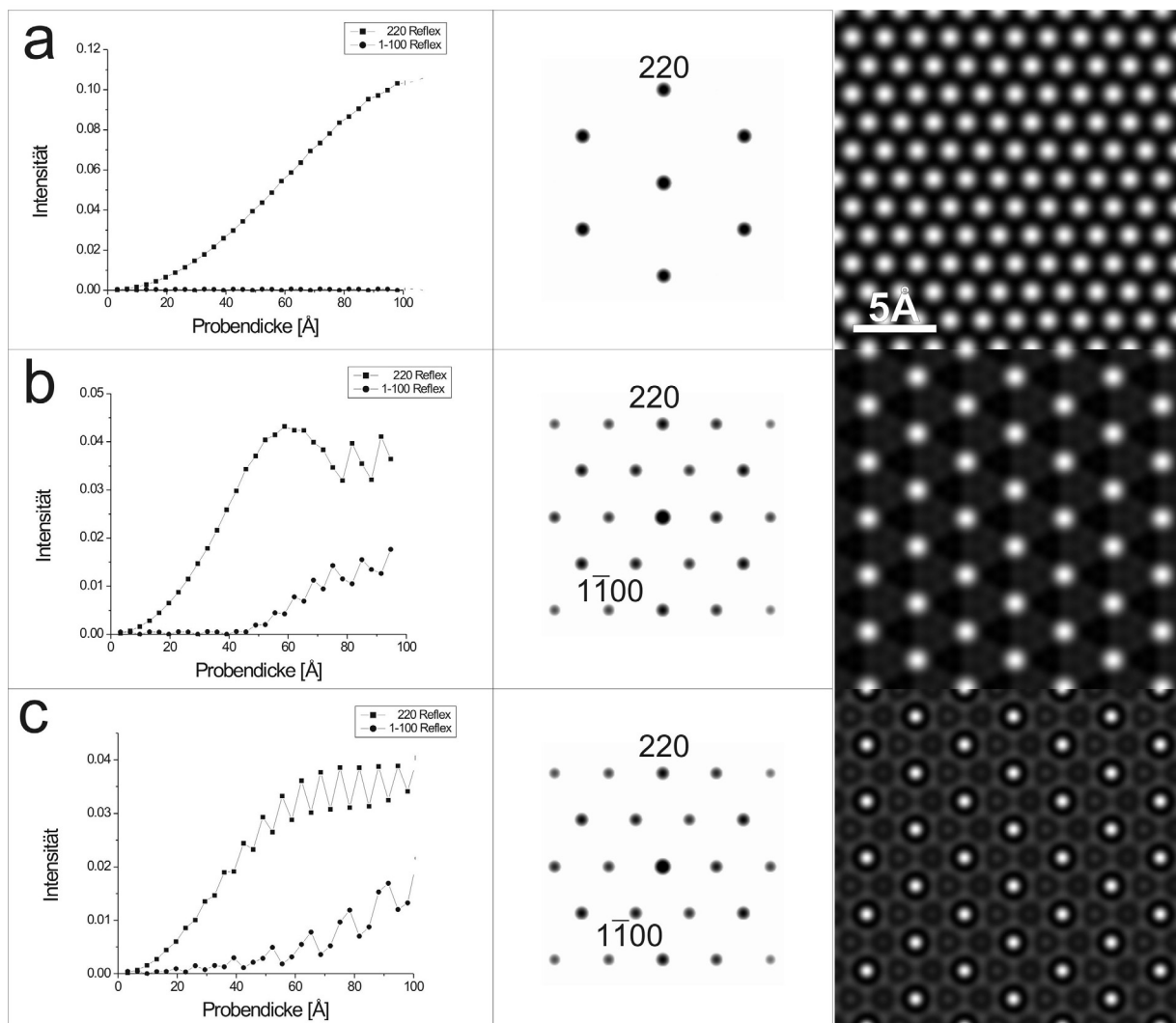
**Abb. 5.17** - HRTEM-Abbildungen und zugehörige Diffraktogramme von Ge-implantierten  $[11\bar{2}0]$ -4H-SiC. Zwei Haupttypen von Nanokristallen Typ I (a, e) und Typ 2 (c, g) sowie zwei ähnliche Nebentypen 1a (b, f) und 2a (d, h) konnten identifiziert werden.

Im Rahmen dieser Arbeit sollen folgende Fragen zu den Ge-Nanokristallen in SiC mit Hilfe der Molekulardynamik und Bildberechnungen geklärt werden:

- Kann das Modell des hexagonalen Polytyps, wie im SiC, auf Ge übertragen werden?
- Sind verspannte Nanokristalle innerhalb der Matrix stabil?
- Was ist die treibende Kraft zur Formation hexagonaler GeSi-Nanokristalle?
- Warum treten diese vier Nanokristallorientierungstypen auf?

*Bildberechnungen zum Verständnis der Struktur von Ge-Nanokristallen im hexagonalen SiC*

Einige Reflexe, wie der  $1\bar{1}00$ -Reflex, sind für kubisches Ge kinematisch verboten, treten jedoch im hexagonalen Kristall auf. Da verbotene hexagonale Reflexe durch die dynamische Wechselwirkung (Mehrfachstreuung) auch in kubischen Kristallen angeregt werden können, wurde die Intensität der Anregung kubischer 220-Reflexe und hexagonaler  $1\bar{1}00$ -Reflexe in Abhängigkeit der Kristallstruktur und -dicke untersucht.



**Abb. 5.18** - Intensität von kubischen 220 und hexagonalen  $1\bar{1}00$ -Reflexen für unterschiedliche Stapelfolgen von Ge entlang der kristallographischen c-Achse ( $[111]$ - bzw.  $[0001]$ -Projektion) in Abhängigkeit der Probendicke. Zusätzlich ist auch ein berechnetes Elektronenbeugungsbild und HRTEM-Bild für jeweils eine Probendicke von  $50\text{Å}$  abgebildet. (a) kubisches „3C-Ge“, (b) hexagonales „4H-Ge“, (c) Folge von willkürlichen Stapelfehlern: Im Falle des kubischen Ge wird der hexagonale  $1\bar{1}00$ -Reflex praktisch nicht angeregt.

Um verschiedene hexagonale Ge-Strukturen zu erzeugen, wurde das Modell polytyper hexagonaler Strukturen, wie z.B. für SiC bekannt, auf die Ge-Struktur angewendet. Es wurden reguläre und irreguläre Stapelfolgen entlang der c-Achse eingeführt und die Anregung der Bragg-Reflexe (220 und  $1\bar{1}00$ ) als Funktion der Schichtdicke durch HRTEM-Multisclice-Rechnungen evaluiert. Abb. 5.18 zeigt auf der linken Seite die Intensität des kubischen 220-Reflexes und des hexagonalen  $1\bar{1}00$ -

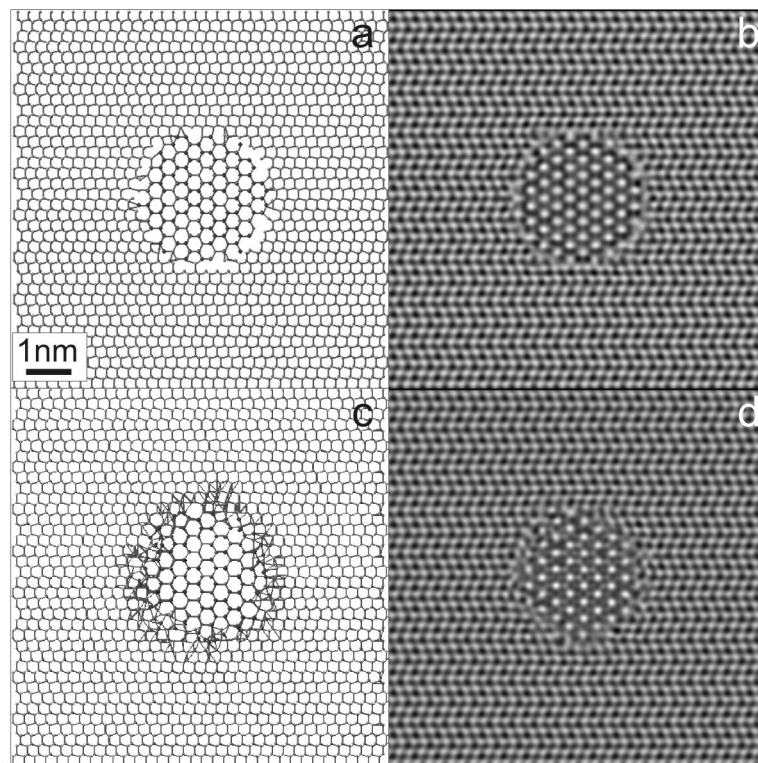
Reflexes für verschiedene reguläre und irreguläre Stapelfolgen („3C-Ge“, „4H-Ge“ sowie die willkürliche Stapelfolge „abcabcabcabababababacabca“) des entsprechenden Ge-Kristalls vom Typ 2 (vgl. Abb. 5.17 b). Wie man sieht, zeigt die kubische Stapelung (Abb. 5.18 a, links) eine deutlich geringere Anregung des  $1\bar{1}00$ -Reflexes im Vergleich zum 220-Reflex (Verhältnis Intensität<sub>220</sub>:Intensität<sub>1100</sub> ≈ 1000:1). Die berechnete Elektronenbeugung für eine Dicke von 50 Å (Abb. 5.18 a, Mitte) und die berechnete HRTEM-Abbildung (Abb. 5.18 a, rechts) entsprechen einer kubischen Struktur. Die hexagonale Stapelfolge 4H (Abb. 5.18 b) und auch die irreguläre, willkürliche Stapelfolge (Simulation von 3C mit Stapelfehlern, Abb. 5.18 c) zeigen die deutliche Anregung des  $1\bar{1}00$ -Strahls in der Größenordnung des kubischen 220-Reflexes. Konsequenterweise zeigen die Elektronenbeugung (Mitte) und die HRTEM-Abbildung (rechts) bei diesen hexagonalen Stapelfolgen eine Struktur, die den HRTEM-Abbildungen vom Nanokristall des Typs 2 und deren zugehörigen Diffraktogrammen entspricht (vgl. Abb. 5.17 b, f); die rein kubische Stapelung hingegen nicht. Somit können nur reguläre hexagonale oder irreguläre Stapelfolgen für Nanokristalle des Typs 2 in Frage kommen. Die HRTEM-Abbildungen und die zugehörigen Diffraktogramme von Nanokristallorientierungen des Typs 1 weisen immer eine irreguläre Stapelfolge auf (vgl. Abb. 5.17 a, e). Deshalb ist auch für den Typ 2 eine irreguläre Stapelfolge sehr wahrscheinlich.

#### *Stabilität verspannter GeSi-Nanokristalle in der hexagonalen SiC-Matrix*

Die experimentellen TEM-Untersuchungen von GeSi-Nanokristallen in 4H-SiC ergaben das Auftreten verspannter Ge<sub>0,8</sub>Si<sub>0,2</sub>-Nanokristalle [Kaiser et al. 2002]. Nach dem Hookschen Gesetz werden formal etwa 40 kbar benötigt, um das GeSi um 3% zu verspannen ( $\sigma = E \cdot \epsilon = 1.3 \cdot 10^{11} \cdot 0.03 \text{ N/m}^2 = 3.9 \cdot 10^9 \text{ N/m}^2 = 39 \text{ kbar}$ , mit E- Elastizitätsmodul nach Young,  $\epsilon$  Kompression, wobei  $E_{\text{Si}} = 1.31 \cdot 10^{11} \text{ N/m}^2$ ,  $E_{\text{Ge}} = 1.02 \cdot 10^{11} \text{ N/m}^2$  entlang  $\langle 100 \rangle$ ,  $1.55 \cdot 10^{11} \text{ N/m}^2$  entlang  $\langle 111 \rangle$  [Schöppies 1988]). Die Transformation von kubischem Ge in hexagonales Ge wurde bisher nur unter Einfluß von deutlich höheren Drücken (einige hundert kbar) beobachtet und war thermisch nicht stabil [Wu et al. 1999]. Die Stabilität von verspannten GeSi-Nanokristallen in der 4H-SiC-Matrix soll deshalb mit Hilfe der Molekulardynamik untersucht werden. Zu diesem Zweck wurden verspannte Modelle von „2H-Ge<sub>1-x</sub>Si<sub>x</sub>“-Nanokristalle ( $x=0, 0.25, 0.5, 1$ ) in eine 4H-SiC-Matrix und, zum Vergleich, ein 6H-SiC-Matrix (Größe 9 nm × 9 nm × 9 nm, 70000 Atome) eingepaßt und bei hohen Temperaturen bei 1200 K bis 1500 K für 500000 Zeitschritte (entspricht 0.5 ns) mit periodischen Randbedingungen relaxiert. Als Nanokristallform wurden zur Vereinfachung Ge-Bälle, bestehend aus 1004 bzw. 3542 Atomen verwendet. Für die Simulation von Ge<sub>0,5</sub>Si<sub>0,5</sub> und Ge<sub>0,75</sub>Si<sub>0,25</sub> wurden Ge-Atome statistisch durch Si ersetzt und die Gitterkonstante unter Berücksichtigung der Verspannung nach der Vegardschen Regel angepaßt (Beispiel in Abb. 5.19). Die Verspannung wurde zwischen 0 bis 5% variiert, um Vergleiche mit den aus experimentellen HRTEM-Abbildungen bestimmten 2.8%-verspannten Ge<sub>0,8</sub>Si<sub>0,2</sub>-Nanokristallen zu erhalten. Eine mögliche Veränderung der Gitterkonstante des GeSi-Nanokristall durch Abgabe von

Streß an die Matrix wurde nach der Beendigung der MD-Rechnung direkt am Modell vermessen. Die HRTEM-Bildberechnungen der relaxierten Modelle sollten dann Aufschluß über eventuelle Änderungen der Kristallographie der Nanokristalle geben. Die Ergebnisse der MD-Rechnungen ergaben, daß für alle Modelle kein Aufschmelzen der Nanokristalle oder der Matrix durch die hohen Temperaturen und Verspannungen (Abb. 5.19 c, d) beobachtet wurde. Ein Teil der Verspannung des Nanokristalls wurde an die umliegenden Randatome an der Grenzfläche von Matrix/Nanokristall abgegeben. Dabei spielte es keine Rolle, ob der Nanokristall in einer 4H-SiC- oder 6H-SiC-Matrix eingebaut war. Die Abgabe der Verspannung während der dynamischen Hochtemperatursimulation war für beide Matrixtypen gleich. Bei dem großen Nanokristallmodell (mit einer Verspannung von 5%) wurde der Streß auf 4.1% abgebaut (Abb. 5.19 c). Die Verspannung der umliegenden Matrixatome betrug maximal 0.5%. Dieser Wert entspricht in etwa der Größenordnung der experimentell bestimmten Matrixverspannung durch GeSi-Nanokristalle (vgl. Kapitel 5.1.2 „Drei-dimensionale Defekte“, Seite 41ff). Das kleinere Nanokristallmodell sowie die Modelle mit geringerer Verspannung gaben entsprechend weniger oder keinen meßbaren Streß an die Matrix ab.

Durch diese Berechnungen wurde einerseits aufgezeigt, daß künstliche Verspannungen von GeSi-Nanokristallen in SiC auch weiterhin stabile MD-Modelle ermöglichen. Andererseits wurde gezeigt, daß GeSi-Nanokristalle in SiC erfolgreich mit MD-Rechnungen unter Verwendung des Tersoff-Potentials beschrieben werden können. Dieses Ergebnis ist somit grundlegend für alle weiteren MD-Rechnungen von GeSi-Nanokristallen in SiC.



**Abb. 5.19** - Verspannter  $\text{Ge}_{0.5}\text{Si}_{0.5}$ -Nanokristall (5% kleinere Gitterkonstante) in 6H-SiC. (a,c) Querschnitte durch das Modell der Gesamtstruktur vor (a) und nach (b) voll-dynamischer Relaxation für den Zeitraum von 0.5ns. (b, d) HRTEM-Bildberechnung der Schnittmodelle. Eine Verspannung der Matrix ist nur in unmittelbarer Nähe zum verspannten Nanokristall zu bemerken (c). Der Nanokristall bleibt auch im verspannten Zustand stabil und schmilzt nicht auf.

### MD-Untersuchungen zum Einfluß der Matrix auf die Struktur der Nanokristalle

In diesem Kapitel soll der Frage nachgegangen werden, warum die eingebetteten GeSi-Nanokristalle in den experimentellen HRTEM-Bildern immer eine hexagonale Struktur aufweisen. Deshalb wurde der energetische Einfluß der Matrix auf die Hexagonalität der Nanokristalle wiederum mit Hilfe der Molekulardynamik näher untersucht. Verschiedene Typen von Nanokristallen (Si und Ge, GeSi-Mischkristalle) mit hexagonaler 2H, 4H, 6H und der kubischen 3C-Stapelfolge wurden erstellt. Die Facettierung, Anzahl der Atome und Größe wurde für alle Modelle möglichst gleich gewählt:  $\{0001\}$ ,  $\{1\bar{1}00\}$  und  $\{11\bar{2}0\}$  Flächen für hexagonale Nanokristalle und  $\{111\}$ ,  $\{110\}$  und  $\{112\}$  für kubische Nanokristalle; 2996 Atome für „3C-Ge“ and „6H-Ge“-Modelle sowie 2892 Modelle für „2H-Ge“ und „4H-Ge“-Modelle;  $\sim 4$  nm Größe für alle Modelle. Die Modelle wurden in eine 4H-SiC- bzw. 3C-SiC-Matrix eingebettet, wobei erst die optimale Einbauposition des Nanokristalls bestimmt werden mußte. Dafür wurden mittels eines besonderen Programmteils der Nanokristall um den Mittelpunkt der Matrix um bis jeweils 1 Å in x-, y- und z-Richtung (0.1 Å-Schritte) variiert und jeweils die überschüssigen Matrixatome dynamisch entfernt (bis auf eine definierte maximale Distanz zum Nanokristall: 2.0 Å für Ge-C Bindungen und 2.3 Å für Ge-Si Bindungen, entsprechend den Bulkbindungsängen). Für alle Einbaupositionen ( $\sim 10000$  Kombinationen) wurde die potentielle Energie des Gesamtsystems Matrix-Nanokristall mit periodischen Randbedingungen bestimmt. Die optimale Einbaukonfiguration mit der minimalen potentiellen Gesamtenergie des Systems wurde statisch relaxiert, bis die Änderung der potentiellen Gesamtenergie  $E_{\text{pot, total}}$  pro Simulationsschritt kleiner als 0.1 eV war (etwa 50000 Schritte nötig). Dieses Verfahren wurde für alle Ge, Si und GeSi- Nanokristalle (2H, 3C, 4H, 6C) sowohl innerhalb der 3C- als auch der 4H-Matrix durchgeführt. Als zu messende und vergleichende Größe wurde die Grenzflächenenergie  $E_{\text{int}}$  zwischen Nanokristall und Matrix definiert:

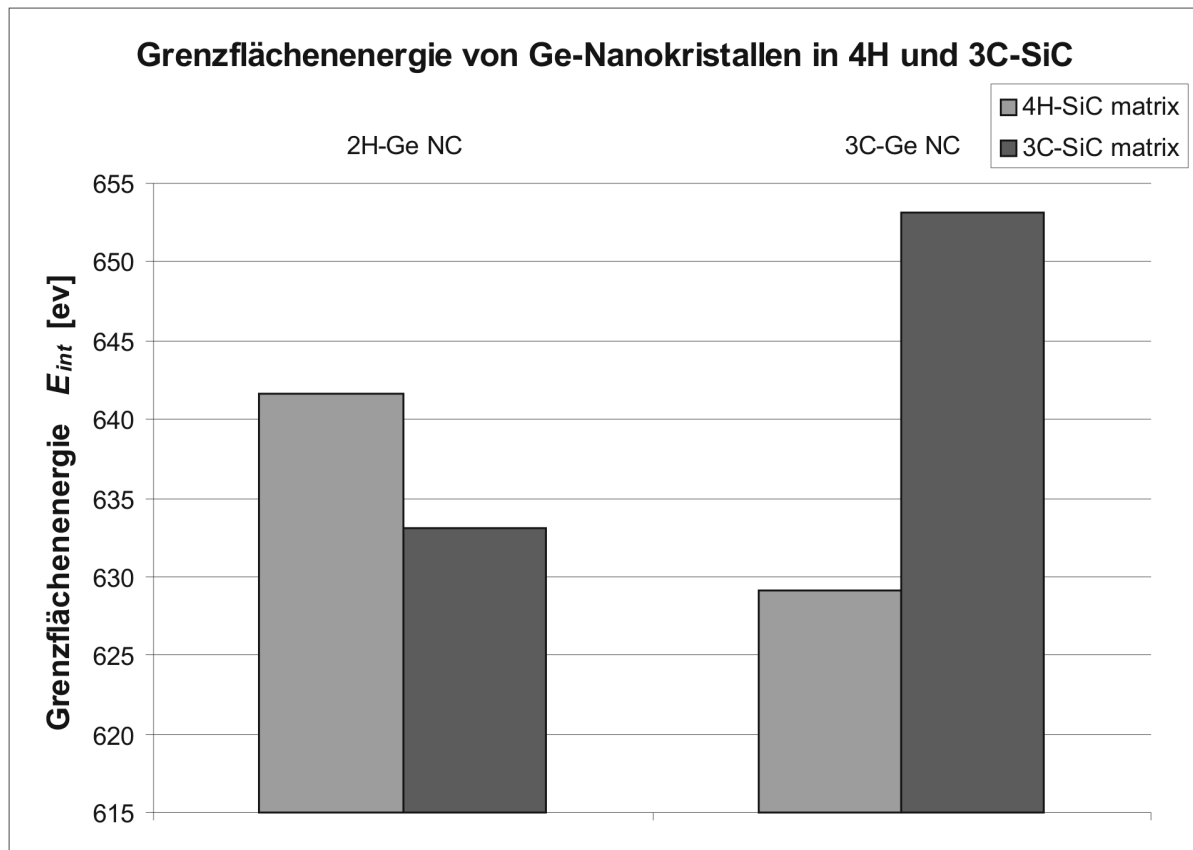
$$E_{\text{int}} = E_{\text{void}} + E_{\text{NC}} - E_{\text{pot, total}} \quad \text{Gleichung 5.5}$$

mit  $E_{\text{void}}$ , der potentiellen Energie des Systems nach Relaxation mit periodische Randbedingungen ohne den Nanokristall (Nanokristall wurde nach Relaxation durch Löschen der NC-Atome entfernt);  $E_{\text{NC}}$ , der potentiellen Energie des freien Nanokristalle ohne Randbedingungen (Vakuum);  $E_{\text{pot, total}}$ , der Gesamtenergie des Systems nach Relaxation mit periodischen Randbedingungen.

Die Grenzflächenenergie  $E_{\text{int}}$  kann als der Teil der Energie des System verstanden werden, der Matrix und Nanokristall an der Grenzfläche bindet. Da die Grenzflächenenergie  $E_{\text{int}}$  positiv definiert ist, weisen größere Werte eine energetische Bevorzugung aus.

Abb. 5.20 zeigt die Grenzflächenenergie  $E_{\text{int}}$  für „2H-Ge“- und „3C-Ge“-Nanokristalle in 4H- und 3C-SiC. Dabei haben eingebettete hexagonale „2H-Ge“-Nanokristalle in der hexagonalen 4H-Matrix eine energetische Bevorzugung gegenüber der kubischen 3C-SiC-Matrix. „3C-Ge“-Nanokristalle weisen hingegen in der kubischen 3C-SiC-Matrix eine energetische Bevorzugung gegenüber der hexagonalen 4H-SiC Matrix aus (Abb. 5.20). Nachfolgende Rechnungen mit hexagonalen und kubischen  $\text{Ge}_{0.75}\text{Si}_{0.25}$  und reinen Si-Nanokristallen in 3C und 4H-SiC ergaben ebenfalls eine Bevorzugung der kubischen Nanokristalle in der kubischen Matrix und der hexagonalen in der hexagonalen Matrix.

Schlußfolgernd aus den Ergebnissen der MD-Rechnung ergibt sich, daß je nach SiC-Matrix (kubisch oder hexagonal) eingebettete Ge(Si)-Nanokristalle eine energetisch günstigere Anpassung an die Matrix erhalten, wenn ihre Kristallstruktur der der Matrix angepaßt ist. Das Auftreten hexagonaler Nanokristalle in 4H-SiC kann somit als eine Optimierung der Grenzflächenenergie des Systems Nanokristall-Matrix erklärt werden. Die Matrix prägt dem Nanokristall die Struktur auf. Im Gegensatz zu den Hochdruckphasentransformationen von kubischen zu hexagonalen sollten sich hier hexagonale GeSi-Nanokristalle im SiC schon während des Wachstums bilden.



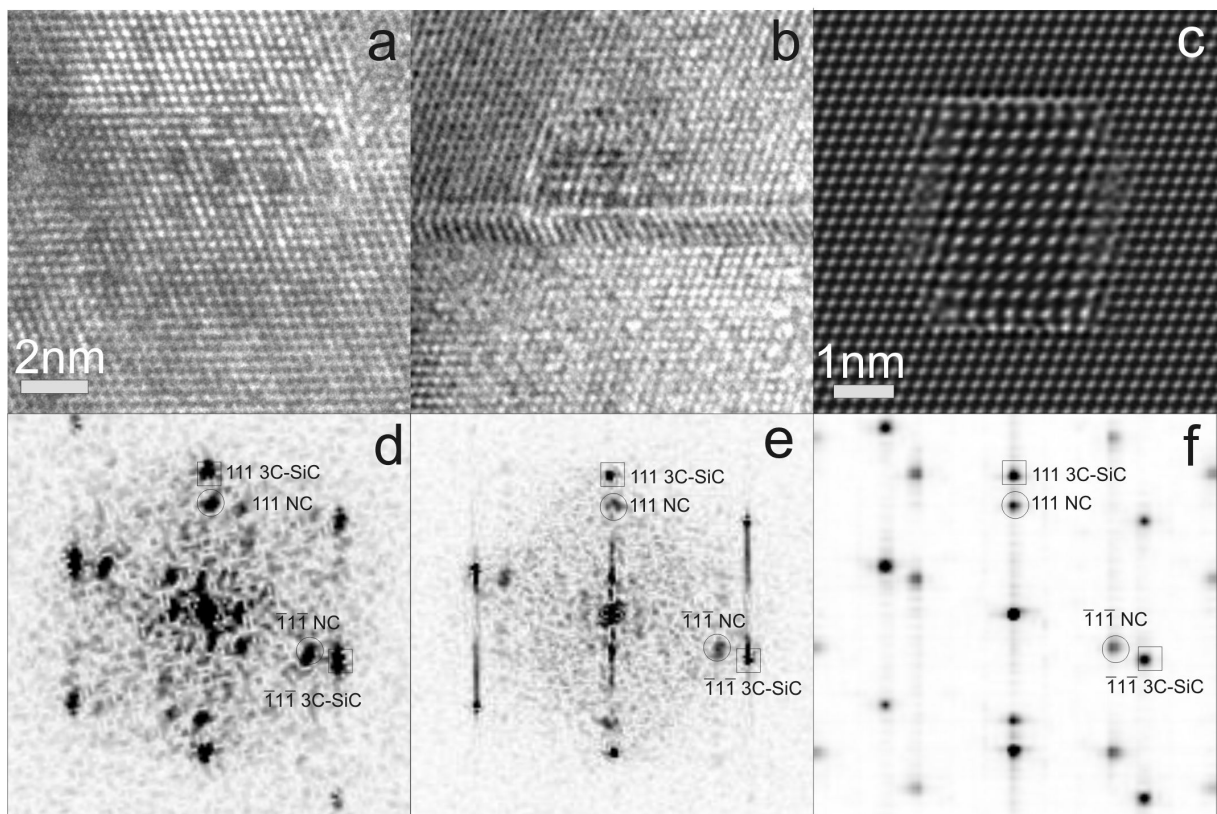
**Abb. 5.20** - Berechnete Grenzflächenenergie  $E_{int}$  für unterschiedliche Bedingungen. „2H-Ge“ Nanokristalle haben ein Maximum der Grenzflächenenergie, wenn sie in die 4H-SiC Matrix eingebettet sind. Im Gegensatz dazu sind „3C-Ge“ Nanokristalle in der 3C-SiC Matrix energetisch bevorzugt.

#### *Voraussage und Nachweis kubischer GeSi-Nanokristalle im kubischen 3C-SiC*

Aus dem vorherigen Kapitel wurde verständlich, daß sich hexagonale GeSi-Nanokristalle in der hexagonalen Matrix bilden. Darüber hinaus wurde postuliert, daß sich kubische GeSi-Nanokristalle in einer kubischen SiC-Matrix bilden sollten. Um die MD-Rechnungen zu verifizieren, wurde die Struktur von GeSi-Nanokristallen, gebildet in 3C-SiC, mittels TEM untersucht. Für die TEM-Untersuchungen wurden  $\langle 110 \rangle$  3C-SiC Querschnittsproben angefertigt. Z-Kontrastuntersuchungen zeigen, daß die Größenverteilung der Nanokristalle in 3C-SiC mit einem Maximum bei 6 nm und einer Streuung zwischen 2 nm bis 20 nm liegt, was in etwa der gleichen Größenverteilung, wie im Fall der GeSi-Nanokristalle in 4H-SiC (Abb. 5.16 b) entspricht. Detaillierte HRTEM-Untersuchungen zeigen tatsächlich kubische Nanokristalle. Einige typische HRTEM-Abbildungen dieser kubischen Nanokristalle mit den entspre-

chenden Diffraktogrammen sind in Abb. 5.21 a, b, d, e dargestellt. Ein Vergleich mit den hexagonalen Nanokristallen (Abb. 5.17) zeigt deutlich die Unterschiede auf, welche durch die andere Matrixsymmetrie hervorgerufen werden. Die HRTEM-Bildberechnungen auf der Basis von MD-relaxierten kubischen Nanokristallmodellen in 3C-SiC weisen sowohl für die HRTEM-Abbildungen als auch die Elektronenbeugungsmuster wesentliche Übereinstimmungen mit den HRTEM-Experimenten auf (Abb. 5.21 c, f; vgl. auch mit Bildberechnungen hexagonaler Nanokristalle Abb. 5.25 im weiteren Teil der Arbeit).

Der Nachweis des Auftretens kubischer Nanokristalle [Kaiser & Biskupek 2004] in der kubischen Matrix bestätigt somit die Vorhersagen durch die MD-Rechnungen [Kaiser et al. 2003]. Für den Fall von Ge-Implantationen bestimmt tatsächlich die Matrix die Struktur der Nanokristalle. Der Einfluß der Matrix sollte sich aber für größere Nanokristalle abschwächen, da dann die Grenzflächenenergie  $E_{\text{int}}$  zwischen Nanokristall und Matrix an Bedeutung verliert und Volumeneffekte dominieren sollten.

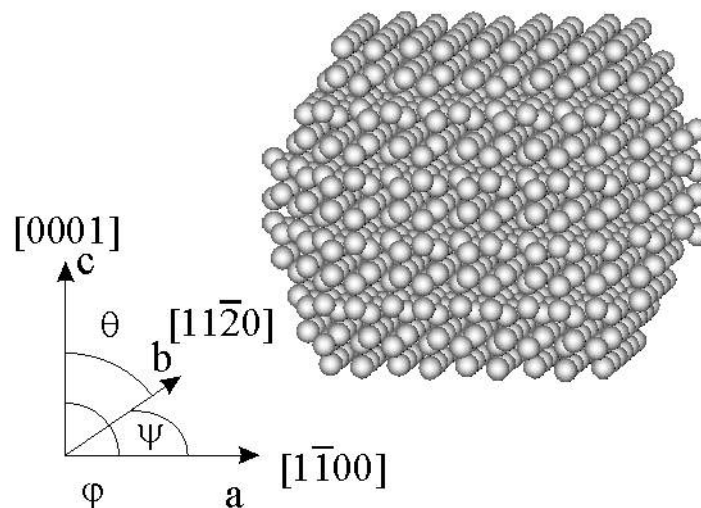


**Abb. 5.21** - Kubische GeSi-Nanokristalle in  $[110]$  3C-SiC. Experimentelle Abbildungen (a,b) und deren Diffraktogramme (d,e) sowie berechnete HRTEM (c) und Elektronenbeugung (f).

#### *MD-Rechnungen zum Verständnis der Orientierungsbeziehungen zwischen Nanokristall und Matrix*

Wie aus den experimentellen TEM-Untersuchungen bekannt, konnten zwei Haupt- und zwei Nebentypen von GeSi-Nanokristallorientierungen in SiC identifiziert werden (Abb. 5.17). Die Typen 1, 2 und 2a haben gemeinsam, daß sie als größere Nanokristalle immer facettiert auftraten, wie z.B. in Abb. 5.17 d zu sehen. Die Auswertung der HRTEM-Abbildungen und deren Diffraktogrammen ergaben das Auftreten von  $\{0001\}$ ,  $\{1\bar{1}00\}$  und  $\{11\bar{2}0\}$ -Facetten als wesentliche Flächen der Nanokristalle. Mit

diesen Kenntnissen wurden sowohl facettierte als auch zum Vergleich runde Nanokristallmodelle (jeweils ungefähr gleiche Atomanzahl und Größe) erstellt. Für die Einbettung der Nanokristallmodelle in die Matrix wurde wiederum das Einbettungsprogramm verwendet, das automatisch die Matrixatome dynamisch entfernt, um Platz für die Nanokristallatome zu schaffen. Die optimale Einbaulage des Nanokristalls in der Umgebung des Mittelpunkts der Matrix wurde auf  $0.1\text{\AA}$  genau ermittelt. Das Einbettungsprogramm ermöglicht es, unterschiedliche Orientierungsbeziehungen und Grenzflächenbedingungen von Nanokristall und Matrix zu schaffen. Der Abstand zwischen Nanokristallatomen zu Matrixatomen wurde wiederum entsprechend den Bindungslängen der Bulkstrukturen gewählt. Die unterschiedlichen Orientierungsbeziehungen von Nanokristall zur SiC-Matrix werden dabei durch die Drehwinkel  $\theta$  (Winkel um c-Achse),  $\varphi$  (Winkel um b-Achse) und  $\psi$  (Winkel um a-Achse) beschrieben (Abb. 5.22). Durch Drehung des ursprünglich für die  $[1\bar{1}\bar{2}0]$ -Richtung präparierten Nanokristall-Modells (Typ 1, vgl. Abb. 5.25 a, c) entlang der a-Achse um  $\theta=90^\circ$  erhält man eine Nanokristallprojektion, die Typ 2 entspricht. Für das fertig präparierte Modellsystem (Nanokristall mit bestimmter Orientierung zur Matrix) wurde wiederum nach statischer Relaxation die Gesamtenergie bestimmt. Für einige Systeme wurde zusätzlich eine volldynamische Simulation bei hohen Temperaturen (1200K) über einen längeren Zeitraum ( $\sim 1$  ns, ungefähr 1 Mill. Simulationszeitschritte) zum Vergleich von statischer und dynamischer Relaxation durchgeführt. Alle Modelle blieben stabil, wie schon in Kapitel „Stabilität von verspannten Nanokristallen“ (Seite 49) bestätigt. Die Ergebnisse von dynamischer und statischer Berechnung waren äquivalent. Als Konsequenz wurde zur Vereinfachung nur statisch gerechnet.

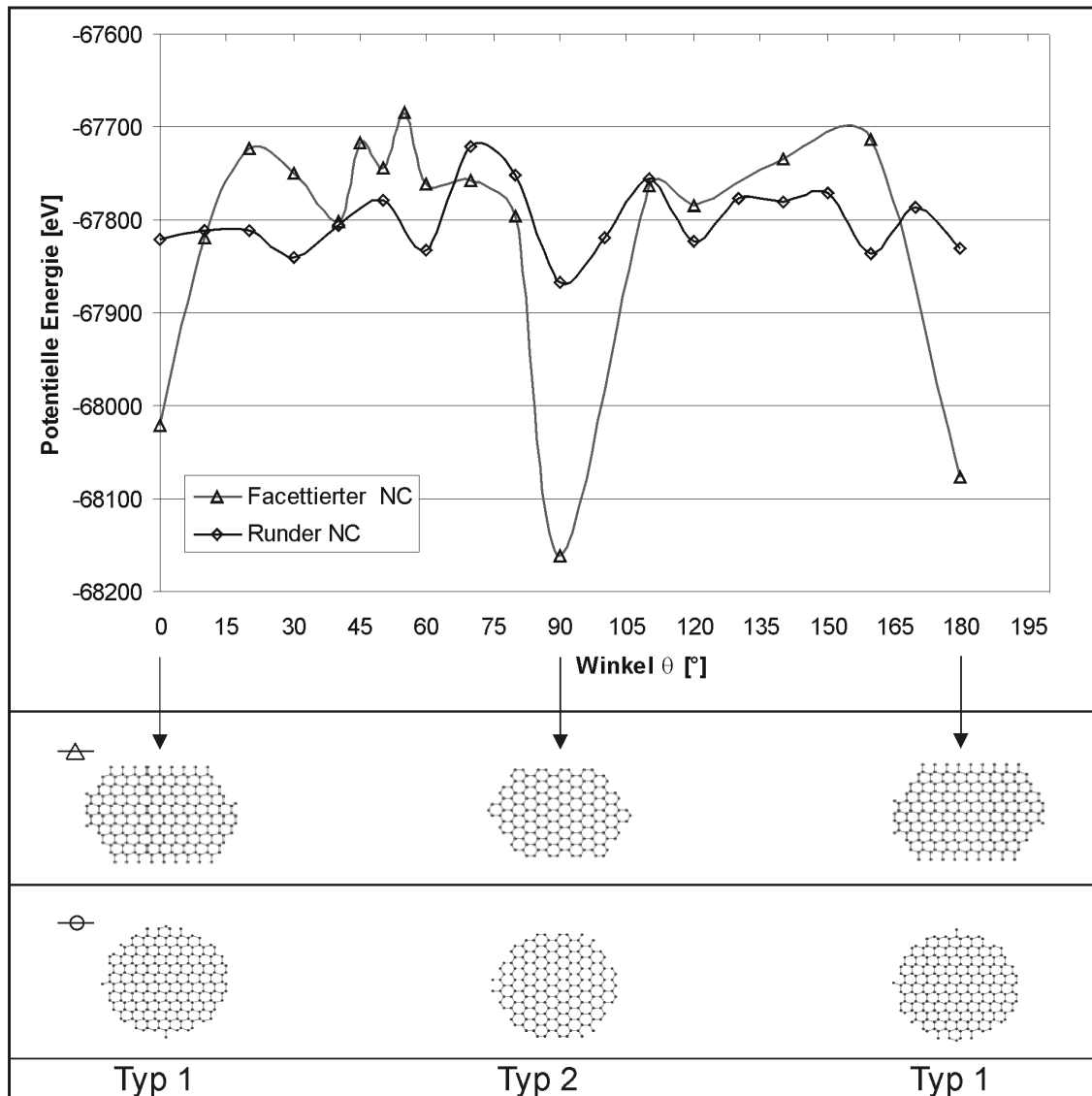


**Abb. 5.22** - Beispiel für ein Nanokristall-Modell und die Darstellung der für den Einbau in die SiC-Matrix verwendeten Drehwinkel und Richtungen.

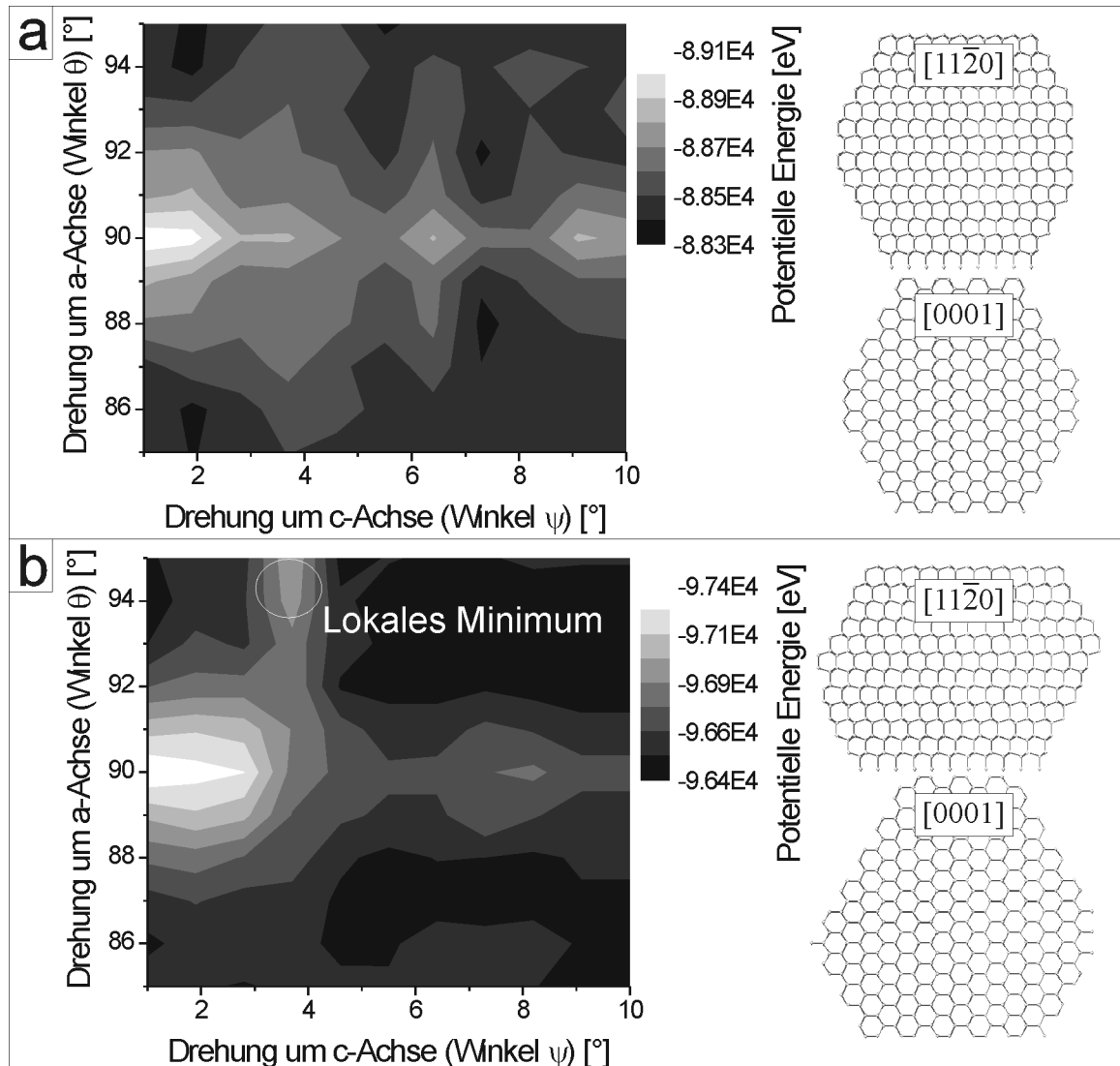
Für einen facettierten Nanokristall in der Matrix ergaben sich energetische Minima bei Winkeln von  $\theta=0^\circ$  (bzw.  $180^\circ$ ) und  $\theta=90^\circ$  (Abb. 5.23). Diese beiden Projektionen entsprechen genau den Nanokristallorientierungen Typ 1 (experimentelle Abb. 5.17 a, simulierte Abb. 5.25 a) und Typ 2 (experimentelle Abb. 5.17 c, simulierte Abb. 5.25 c). Für einen runden Nanokristall derselben Größe ergaben sich



keine so stark ausgeprägten Schwankungen der potentiellen Energie. Im Vergleich zum facettierten Nanokristall bleibt die Energie nahezu konstant. Für Drehungen um die b-Achse (Winkel  $\varphi$ ), ergaben sich ebenfalls nur bei facettierten Nanokristallen ausgeprägte Minima der potentiellen Energie. Dieses Ergebnis kann somit das Auftreten von Nanokristallen des Typs 1a erklären. (vgl. Abb. 5.17 b). Nanokristalle des Typs 1a waren immer recht klein und rund (ohne erkennbare Facettierung).



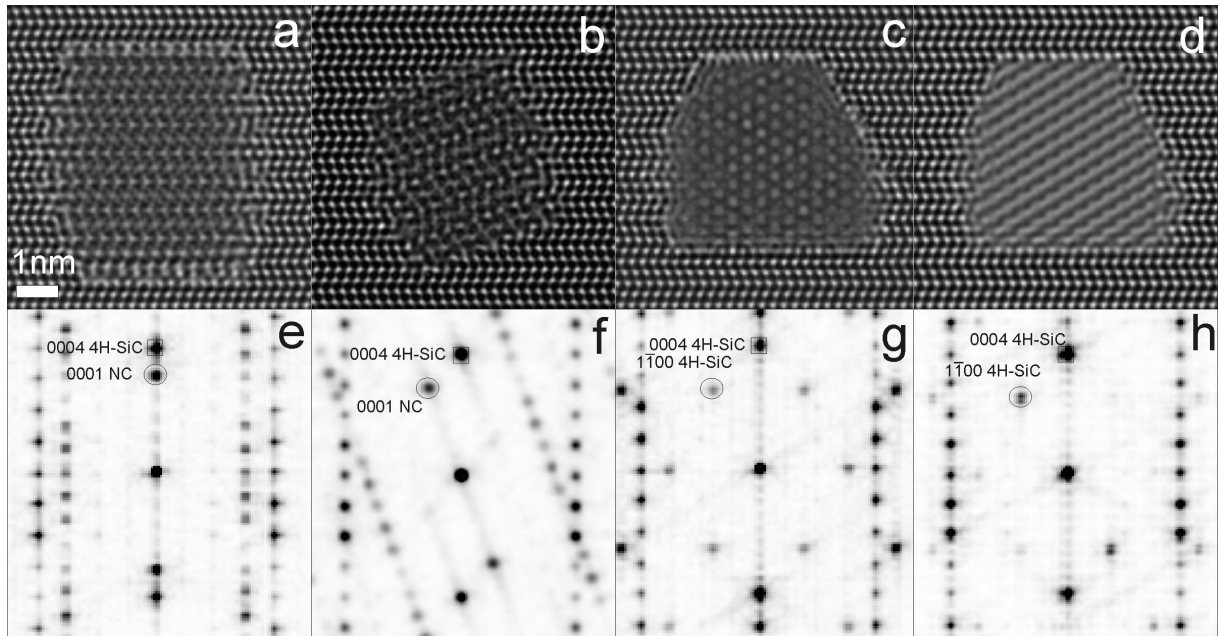
**Abb. 5.23** - Plot der potentiellen Energie des Systems Matrix-Nanokristall für runde und facettierte Nanokristalle mit unterschiedlicher Orientierungsbeziehung zur Matrix. Die Drehung eines Nanokristalls des Typs 1 um  $90^\circ$  entlang Winkel  $\theta$  führt zur Konfiguration als Typ 2 (vgl. Modell Abb. 5.22). Die Konfigurationen eines facettierten Nanokristalls als Typ 1 ( $\theta=0^\circ$  bzw.  $\theta=180^\circ$ ) und als Typ 2 ( $\theta=90^\circ$ ) weisen deutliche Minima der potentiellen Energie auf. Im Falle eines runden Nanokristallmodells gibt es diese energetischen Bevorzugungen nicht.



**Abb. 5.24** - Potentielle Energie des Systems Nanokristall-4H-SiC in Abhängigkeit von der Orientierung des Nanokristalls zur Matrix von den Winkeln  $\psi$  und  $\theta$ . (a) symmetrisch facettierter und (b) asymmetrisch facettierter Nanokristall. Energetisch bevorzugte Orientierungen sind weiß, weniger bevorzugte schwarz im Winkelplot dargestellt. Die verwendeten Nanokristallmodelle sind rechts jeweils in zwei Projektionen abgebildet. Beide Nanokristallmodelle haben bei  $\psi=0^\circ$  und  $\theta=90^\circ$  ein Minimum der potentiellen Energie (entspricht Typ 2). Der asymmetrische Nanokristall (b) zeigt bei  $\psi=4^\circ$  und  $\theta=95^\circ$  ein zusätzliches lokales Energieminimum.

Um die Nanokristalle des Typs 2a (siehe Abb. 5.17 d) bezüglich ihrer energetisch bevorzugten Orientierung zu charakterisieren, wurden neben einem symmetrischen ein asymmetrisch facettiertes Modell erstellt. Ausgehend von der Orientierungsbeziehung zur Matrix als Typ 2 ( $\theta=90^\circ$  und  $\psi=0^\circ$ ) ergibt sich bei Drehungen der Winkel  $\theta$  und  $\psi$  ein zusätzliches lokales Minimum der potentiellen Energie für den Fall des asymmetrischen Modells (Winkelparameter  $\theta=95^\circ$  und  $\psi=4^\circ$ ), siehe Abb. 5.24 b. Eine HRTEM-Bildberechnung dieses Nanokristalls, der mit diesen Winkelparametern in die Matrix eingebaut wird, ergibt eine Struktur (Abb. 5.25 d), die dem Typ 2a entspricht und die typische Anregung von nur einer Netzebenen-schicht zeigt (vgl. auch mit exp. Abb. 5.17 d)

Abb. 5.25 zeigt zusammengefaßt HRTEM-Bild- und Elektronenbeugungsrechnungen der vier Orientierungstypen von Nanokristallen in 4H-SiC nach Relaxation. Aus den Ergebnissen der MD-Rechnungen läßt sich schließen, daß alle experimentell entdeckten Nanokristallorientierungstypen (1, 1a, 2, 2b) bezüglich Form und Orientierung, Minima der potentiellen Energie des Gesamtsystems Matrix-Nanokristall darstellen.

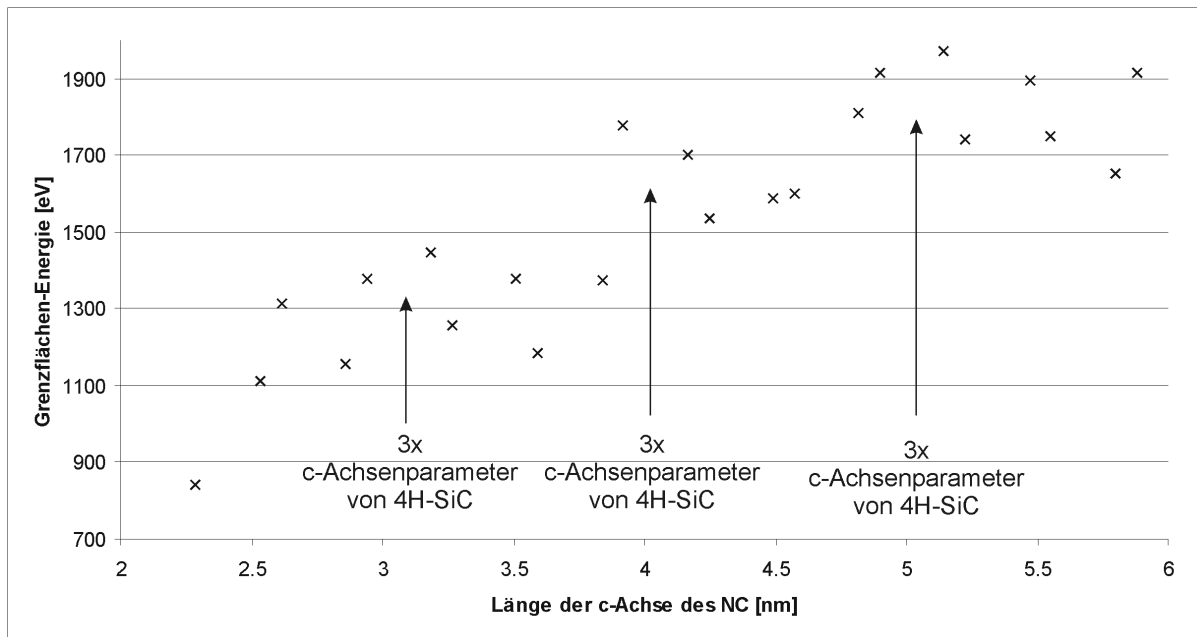


**Abb. 5.25** - Berechnete HRTEM und zugehörige Elektronenbeugung von den vier Orientierungstypen der GeSi-Nanokristalle in  $[11\bar{2}0]$  4H-SiC. (a, e) Typ1; (b, f) Typ 1a; (c, g) Typ 2; (c, h) Typ 2a. Vgl. auch mit experimenteller Abb. 5.17, Seite 47.

#### „Magic Size“ von Nanokristallen

Ein bemerkenswerter Fakt ist, daß die in 4H-SiC eingebetteten GeSi-Nanokristalle des Typ 1 entlang der c-Achse (entspricht der kristallographischen  $[0001]$ -Richtung) nur in diskreten Größen von  $3.1 \pm 0.1$  nm und  $4.0 \pm 0.1$  nm auftreten. In Analogie zu Untersuchungen von diskreten Größeneffekten (z.B. [Dahmen et al. 1997] Klassifizierung diskreter Größen von Pb-Nanokristallen in Al) soll auch in der vorliegenden Arbeit von magischen Größen „Magic Sizes“ gesprochen werden. Die Größen der  $\text{Ge}_{0.8}\text{Si}_{0.2}$ -Nanokristalle von 3 nm und 4 nm entsprechen dabei 3-mal bzw. 4-mal dem c-Achsen Gitterparameter von 4H-SiC. Für reine Ge-Nanokristalle entspricht das 9 bzw. 12 Doppellagen Ge-Atome (eine Ge-Doppellage hat eine Länge von 0.327 nm). Im Rahmen eines MD-Experiments wurden Ge-Nanokristalle mit verschiedenen Größen in eine 4H-Matrix eingebettet und das Gesamtsystem statisch relaxiert und wiederum die Grenzflächenenergie  $E_{\text{int}}$  (siehe Gl. 5.5) bestimmt. Die a- und b-Achse der Nanokristallmodelle wurden konstant gehalten (jeweils 3 nm); entlang der c-Achse wurden in jedem MD-Experiment eine Atomlage hinzugefügt. Die Gesamtlänge der Nanokristalle entlang der c-Achse variierte zwischen 2.2 nm bis 5.8 nm, das entspricht 15 bis 37 Ge-Lagen und zwischen 1800 bis 4440 Atomen. Die Abb. 5.26 zeigt die berechnete Grenzflächenenergie des Systems Nanokristall-Matrix in Abhängigkeit von der Nanokristallgröße entlang der c-Achse. Die Grenzflächenenergie

wächst mit zunehmender Nanokristallgröße periodisch oszillierend an. Bei Größen des Nanokristalls in c-Richtung von etwa 3 nm, 4 nm, und 5 nm befinden sich lokale Maxima der Grenzflächenenergie ( $E_{\text{int}}$  wurde positiv definiert). Diese Längen entsprechen jeweils 3-mal, 4-mal, bzw. 5-mal dem c-Achsenparameter von 4H-SiC ( $c_{4\text{H-SiC}}=1.008$  nm). Die MD-Rechnungen zeigen somit eindeutig bevorzugte Größen, die den experimentell gefundenen diskreten Größen entsprechen. Auch hier ist wieder ein deutlicher Einfluß der SiC-Matrix zu erkennen, da sich der Nanokristall wiederum der Matrix anpaßt und ganze abgeschlossene Stapelfolgen des 4H-Kristalls energetisch bevorzugt sind.



**Abb. 5.26** - Die Grenzflächenenergie in Abhängigkeit von der c-Achsenlänge eines Ge-Nanokristalls in 4H-SiC. Lokale Maxima bei etwa 3, 4 und 5 nm, dies entspricht auch 3x, 4x, 5x dem c-Achsenparameter von 4H-SiC.

#### *Zusammenfassende Betrachtung zu Modellrechnungen eingebetteter Ge(Si)-Nanokristalle*

Es konnte durch HRTEM-Bildberechnungen gezeigt werden, daß hexagonale Beugungsreflexe von GeSi-Nanokristallen nur durch hexagonale Nanokristalle angeregt werden können. Somit wurde das Auftreten hexagonalen GeSi bestätigt. Modelle von verspanntem GeSi in SiC bleiben stabil. Der durch die Relaxation verursachte leichte Abbau der GeSi-Verspannung durch Verspannung der SiC-Matrix kann in HRTEM-Bildern nachgewiesen werden. Das entspricht den experimentellen TEM-Ergebnissen.

MD-Rechnungen zeigen: Hexagonale GeSi-Nanokristalle sind im hexagonalen SiC bevorzugt. Die daraus abgeleitete Bevorzugung von kubischen GeSi-Nanokristallen im kubischen SiC konnte in HRTEM-Experimenten bestätigt werden. Es konnte ein Zusammenhang zwischen Nanokristallform und Orientierung zur Matrix aufgezeigt und damit die vier experimentell nachgewiesenen Orientierungstypen der Nanokristalle (Typ 1, 1a, 2, 2a) erklärt werden. Die magischen Größen von Nanokristallen des Typs 1 entlang ihrer c-Achse konnte in der MD-Rechnung reproduziert werden und als Optimierung der Grenzflächenenergie Nanokristall/Matrix erklärt werden. Die Struktur der Matrix

bestimmt die Struktur der Nanokristalle (Hexagonalität, Orientierung, Form und Größe). Zusammenfassend läßt sich sagen: Die Kombination von MD-Rechnungen (mit Tersoff-Potential) und HRTEM-Bildberechnungen erlaubt die Bestimmung und Erklärung der Parameter der GeSi-Nanokristalle in SiC.

### 5.2.2 Metallische Nanokristalle in SiC [Biskupek et al. 2004]

In früheren Untersuchungen wurde die Übertragbarkeit der Implantations- (Dosen von  $10^{16} \text{cm}^{-2}$ ) und Ausheilbedingungen ( $1600^\circ\text{C}$  für 120s), die zur Nanokristallbildung nach Halbleiter (Ge)-Ionenimplantation führten, für die Bildung von Nanokristallen nach Metallionen-Implantation (Er) gezeigt [Kaiser et al. 2004]. Dieses Ergebnis legt den Schluß der Übertragbarkeit auch auf andere Metallionen nahe, nämlich Samarium (Sm) und Kobalt (Co), die Gegenstand der nachfolgenden Untersuchungen sind.

Obwohl grundlegende Fragestellungen zum Nanokristallbildungsprozess in SiC für den Fall von GeSi- und ErSi<sub>2</sub>-Nanokristallen bereits in früheren Arbeiten geklärt wurden [Kaiser et al. 2002a], blieb ein wesentliches Problem ungelöst: Der Verbleib des überschüssigen Kohlenstoffs nach GeSi- und ErSi<sub>2</sub>-Bildung (es wurden jeweils Ge und Er in SiC implantiert), wobei ein Teil des Si der SiC-Matrix zur Bildung der Nanokristalle verwendet wurde.

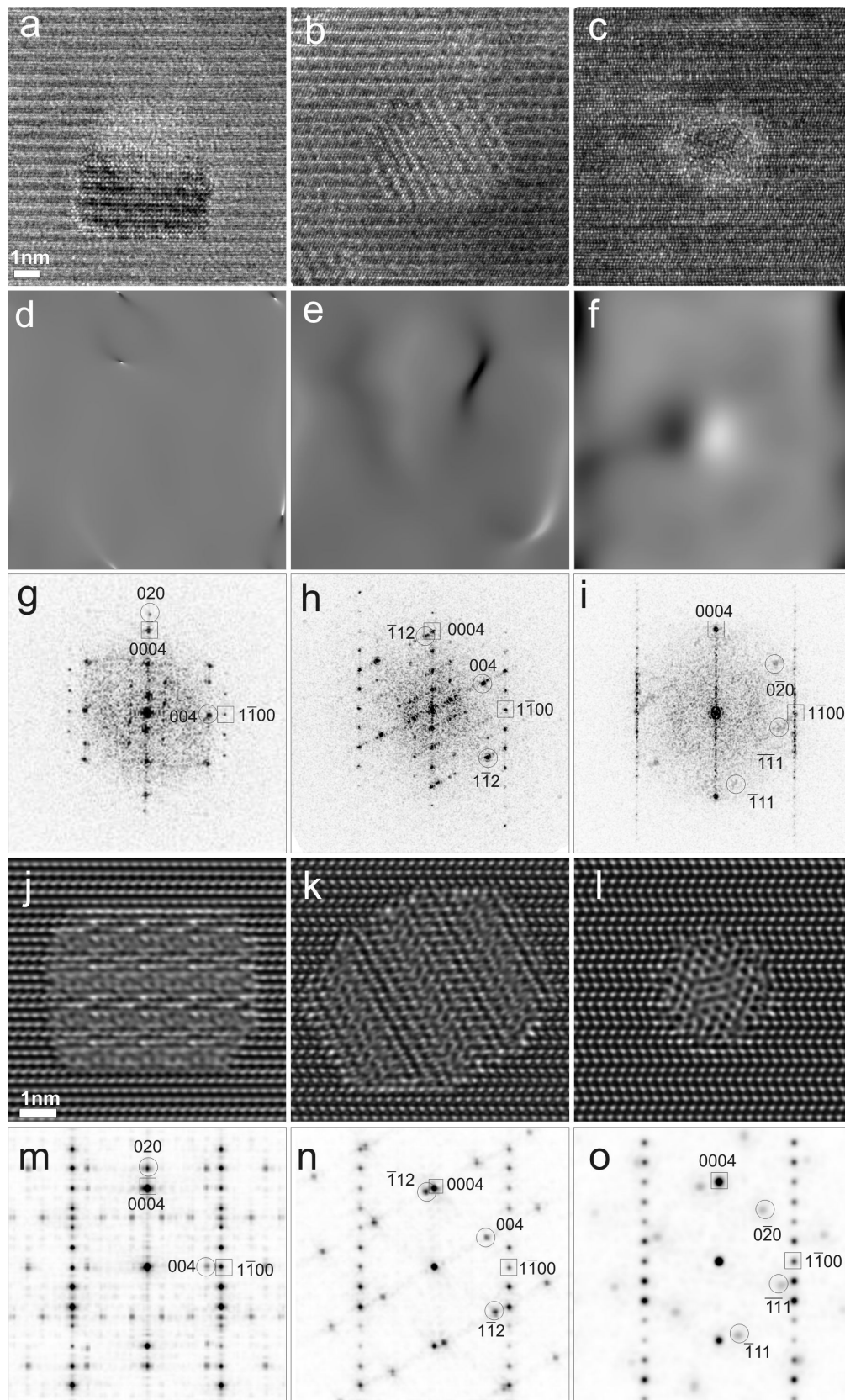
Neben diesen Untersuchungen zum Bildungsprozeß ist das zentrale Problem dieses Kapitels: Sind die nach Sm- und Co-Implantation gebildeten Nanokristalle magnetisch; kann die Magnetisierung an einzelnen vergrabenen Nanokristallen nachgewiesen werden? Hierzu lagen in der Literatur noch keine Angaben vor.

#### *Samarium-Implantation*

HRTEM-Abbildungen von Querschnittsproben zeigen, daß sich wie nach Ge- und Er-Implantationen und anschließendem thermischen Ausheilen auch nach entsprechender Sm-Implantation Nanokristalle in 4H-SiC gebildet haben. Abb. 5.27 zeigt typische Nanokristalle, eingebettet in 4H-SiC und die zugehörigen Diffraktogramme. Die Auswertung der Gitterparameter aus den HRTEM-Abbildungen ergab die Identifizierung der Nanokristalle im wesentlichen als Samariumsilizid (SmSi<sub>2</sub>, Raumgruppe I4<sub>1</sub>/amd) und einigen wenigen Fällen als Samariumkarbid (Sm<sub>5</sub>C<sub>2</sub>, Raumgruppe Fm-3m). Das gleichzeitige Auftreten von Siliziden und Karbiden kann dabei auf den Ungleichgewichtsprozeß der Ionenimplantation zurückgeführt werden, aufgrund dessen es nicht zu einer eindeutigen Bevorzugung einer Verbindung kommt [Dunken 2004].

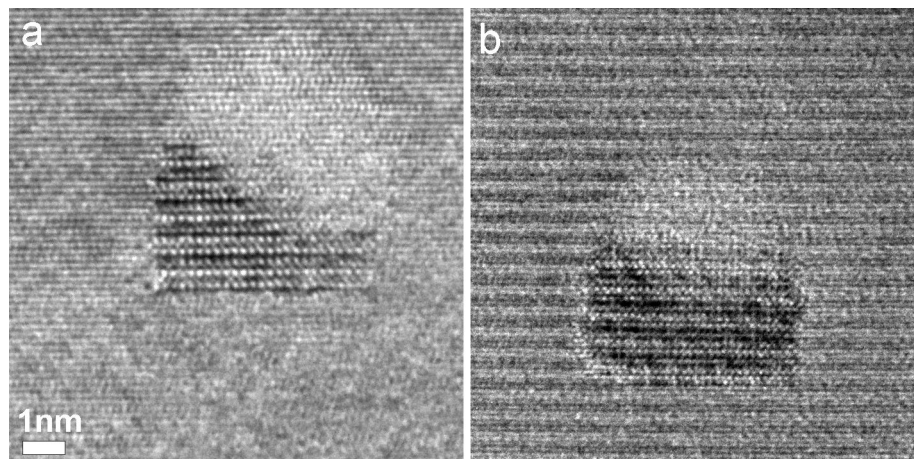
Nachfolgend werden die Orientierungsbeziehungen der Nanokristalle zur Matrix als Typen bezeichnet. SmSi<sub>2</sub> trat in zwei Orientierungsbeziehungstypen zur Matrix auf: Typ 1a (Abb. 5.27 a) und Typ 1b (Abb. 5.27b). Sm<sub>5</sub>C<sub>2</sub> wurde nur in einem Orientierungsbeziehungstyp nachgewiesen: Typ 2 (Abb. 5.27c). Für die Typen und ihre Orientierung zur 4H-SiC-Matrix gelten:

- Typ 1a:  $020_{\text{SmSi}_2} // 0004_{\text{SiC}}$  and  $004_{\text{SmSi}_2} // 1\bar{1}00_{\text{SiC}}$ ; und  $100_{\text{SmSi}_2} // 11\bar{2}0_{\text{SiC}}$  (Abb. 5.27 a, g)
- Typ 1b:  $112_{\text{SmSi}_2} // 0004_{\text{SiC}}$  and  $100_{\text{SmSi}_2} // 11\bar{2}0_{\text{SiC}}$  (Abb. 5.27 b, h)
- Typ 2:  $110_{\text{Sm}_5\text{C}_2} // 11\bar{2}0_{\text{SiC}}$  (Abb. 5.27 c, i)



**Abb. 5.27** - Drei typische Abbildungen von Nanokristallen gebildet nach Sm-Implantation in 4H-SiC. Experimentelle HRTEM-Bilder der Nanokristalle in  $[11\bar{2}0]$ -4H-SiC (a-c) und zugehörige Matrix-Verspannungsplots (d-f) und Diffraktogramme (g-i). Bildberechnungen:  $[11\bar{2}0]$  HRTEM-Abbildungen (j-l) und Beugungsmuster (m-o) für  $[100]$ - $\text{SmSi}_2$ -Nanokristall (a, d, g, j, m),  $[110]$ - $\text{SmSi}_2$ -Nanokristall (b, e, h, k, n) und  $[110]$ - $\text{Sm}_5\text{Co}_2$ -Nanokristall (c, f, i, l, o). Ausgewählte Reflexe der Nanokristalle sind eingekreist, die des 4H-SiC sind umrahmt. Die Verspannungsplots (d-f) zeigen für  $\text{SmSi}_2$  (d, e) keine Verspannung (vorhandene Kontraste aufgrund einzelner Punktdefekte), (f) zeigt ein Verspannung der Matrix aufgrund des Nanokristalls.

Die  $\text{SmSi}_2$ -Nanokristalle des Typs 1a zeigen die gleiche Orientierungsbeziehung zur SiC-Matrix wie  $\text{ErSi}_2$ -Nanokristalle auf, haben zudem die gleiche „hügelähnliche“ Form (siehe Z-Kontrast Abb. 5.37 a auf Seite 71 im weiteren Teil der Arbeit) und Kristallstruktur. Abb. 5.28 stellt die beiden ähnlichen Nanokristallarten  $\text{ErSi}_2$  und  $\text{SmSi}_2$  gegenüber. Sm-Nanokristalle des Typs 1b sind dagegen immer facettiert. In Analogie zu den MD-Untersuchungen facettierter GeSi-Nanokristalle (siehe auch „MD-Rechnungen zum Verständnis der Orientierungsbeziehungen zwischen Nanokristall und Matrix“, Seite 53) läßt sich vermuten, daß ein Zusammenhang zwischen Facettierung, Form und Orientierung der Nanokristalle besteht und daß die jeweilige Konfiguration eine energetische Bevorzugung der Grenzfläche von Nanokristall/Matrix darstellt. Eine Überprüfung dieser Vermutung ist mangels verfügbaren MD-Potentials für das System Sm-Si-C nicht möglich. Die Sm-haltigen Nanokristalle des Typs 2 ( $\text{Sm}_5\text{C}_2$ ) sind oft klein und entlang der c-Achse zur Matrix verdreht (Abb. 5.27 i). Auch hier könnte im Vergleich mit den MD-Untersuchungen von runden GeSi-Nanokristallen in 4H-SiC (GeSi-Typ 1a, Abb. 5.17, Seite 47) die runde Form eindeutig bevorzugte Orientierungsbeziehungen durch eine nichtvorhandene Facettierung verhindern (vgl. auch Kapitel 5.2.1 „MD-Rechnungen zum Verständnis der Orientierungsbeziehungen zwischen Nanokristall und Matrix“ Seite 53ff).



**Abb. 5.28** – HRTEM-Abbildung zum Vergleich von (a)  $\text{ErSi}_2$ -Nanokristallen und (b)  $\text{SmSi}_2$ -Nanokristallen (Typ 1a) in  $[11\bar{2}0]$  SiC. Beide Nanokristallsorten weisen die gleiche Orientierungsbeziehung zur Matrix, Kristallstruktur und Form (hügelähnlich) auf.

Die Analyse der Gitterverspannung der Matrix durch Auswertung des  $1\bar{1}00$ -Reflexes von 4H-SiC zeigte, daß  $\text{SmSi}_2$ -Nanokristalle die Matrix nicht verspannen (Abb. 5.27 d, e), hingegen  $\text{Sm}_5\text{C}_2$ -Nanokristalle deutlichen Streß auf die Matrix ausüben (Abb. 5.27 f). Die Verspannung wird dabei durch Änderungen des Bildkontrastes dargestellt, der die lokalen Änderungen des  $1\bar{1}00$ -Matrix-Reflexes aufzeigt. Die Verspannung wurde mit einem Skript für Digital Micrograph [Hytech 1997] bestimmt (siehe hierzu auch Abb. 5.15 „Verspannung der SiC-Matrix durch GeSi und  $\text{ErSi}_2$ -Nanokristalle“ auf Seite 44, im Kapitel 5.1.2 „Drei-dimensionale Defekte“ ab Seite 41).

Zur Kontrolle der aus den experimentellen Abbildungen identifizierten Kristallarten ( $\text{SmSi}_2$  und  $\text{Sm}_5\text{C}_2$ ) und Orientierungstypen wurden entsprechende HRTEM-Abbildungen (Abb. 5.27 j, k, l) und



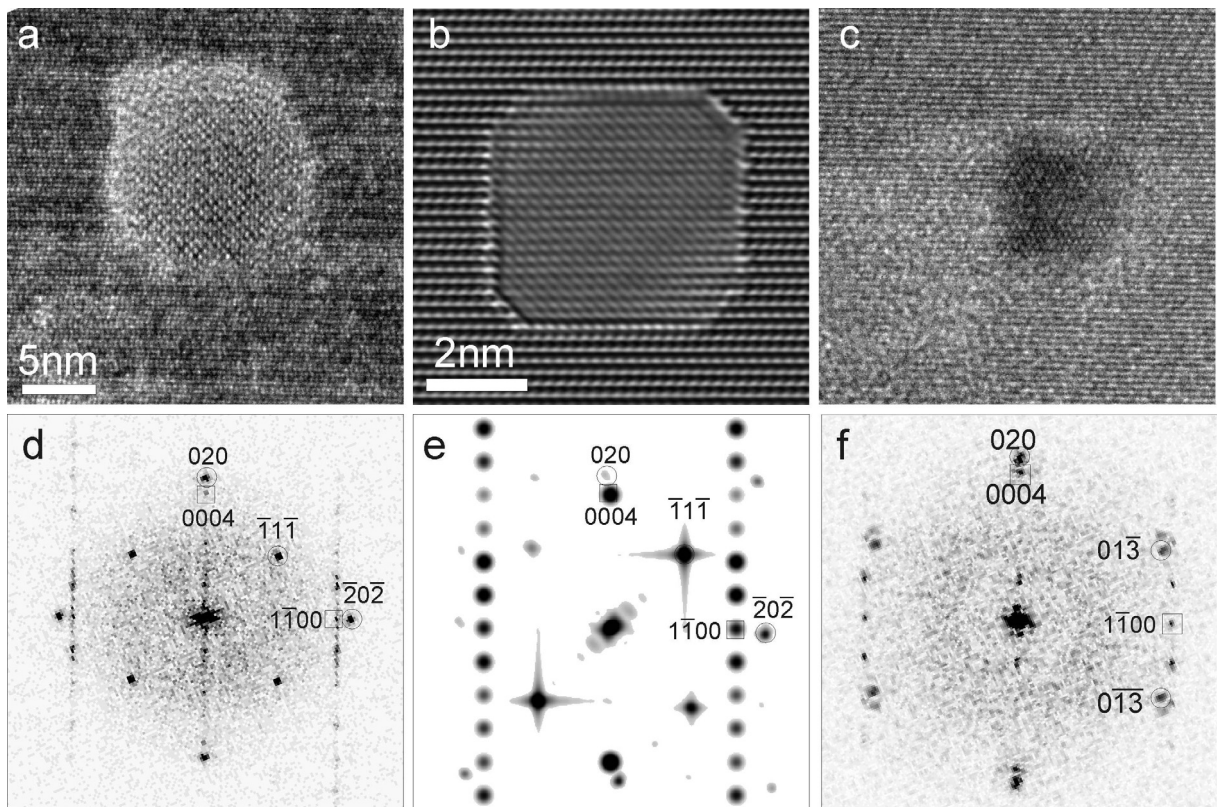
Elektronenbeugungsmuster (Abb. 5.27 m, n, o) berechnet. Wie man sieht, werden die wichtigsten HRTEM-Details aller drei Typen von Sm-Nanokristallen (Typ 1a, 1b, 2) reproduziert.

### Kobalt-Implantation

HRTEM-Untersuchungen zeigten, daß die Implantations- ( $10^{16} \text{cm}^{-2}$ ) und Ausheilbedingungen ( $1600^\circ\text{C}$  für 120 s), die bereits erfolgreich zur Bildung von Nanokristallen nach Ge-, Er- und Sm-Ionenimplantation führten, ebenfalls zur Nanokristallbildung nach Co-Implantation führen. Hier wurde zusätzlich eine um den Faktor 10 höhere Implantationsdosis gewählt, um den Einfluß der erhöhten Dosis auf die Nanokristallbildung zu untersuchen. Im Gegensatz zur niedrigen Dosis traten verschiedene Nanokristalle in zwei Tiefen von der Oberfläche auf. Die oberflächennahen Nanokristalle konnten als  $\text{Co}_2\text{Si}$  identifiziert werden, die in zwei Orientierungsbeziehungen zur Matrix (Typen) auftreten:

- Typ 1:  $101_{\text{NC}} // 11\bar{2}0_{\text{SiC}}$  and  $020_{\text{NC}} // 0004_{\text{SiC}}$  (Abb. 5.29 a, d)
- Typ 2:  $100_{\text{NC}} // 11\bar{2}0_{\text{SiC}}$  and  $020_{\text{NC}} // 0004_{\text{SiC}}$  (Abb. 5.29 c, f)

Die HRTEM-Bildberechnung von  $\text{Co}_2\text{Si}$ -Nanokristallen in 4H-SiC reproduzierte die wesentlichen Details sowohl in den HRTEM-Abbildungen als auch in den Elektronenbeugungsmustern (Abb. 5.29)



**Abb. 5.29** -  $\text{Co}_2\text{Si}$ -Nanokristalle in  $[11\bar{2}0]$  4H-SiC. Experimentelle HRTEM-Abbildungen (a,c) und zugehörige Diffraktogramme (d,f). HRTEM- (b) und Elektronenbeugungsbildberechnungen (e).

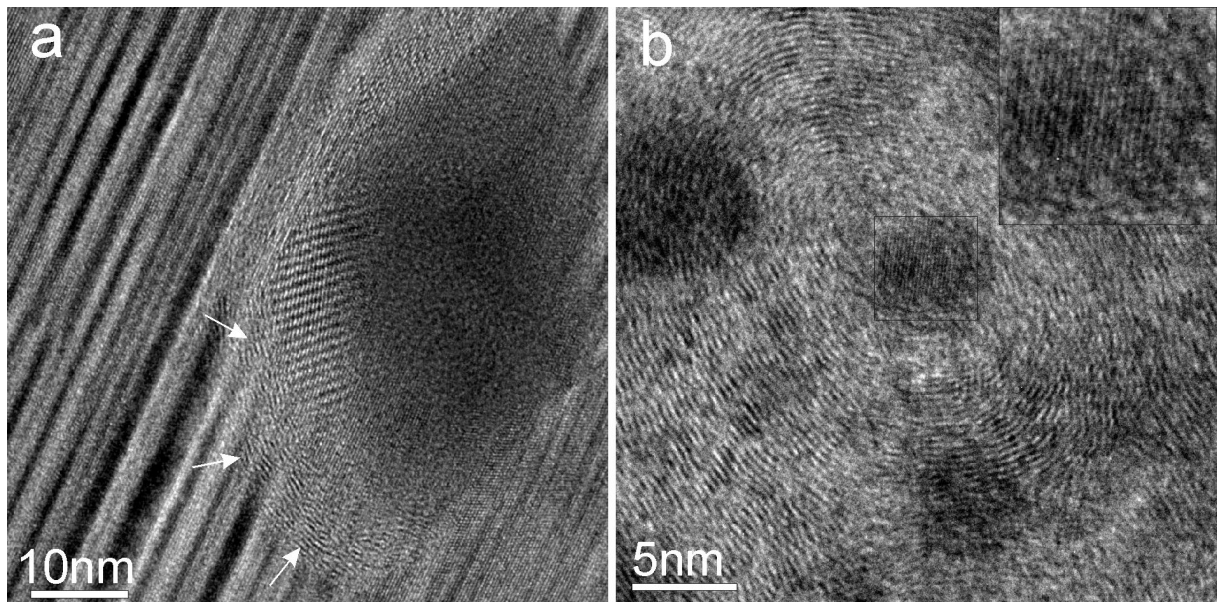
Neben diesen kleineren oberflächennahen Nanokristallen (4-8 nm groß) wurden in den tieferen Probenbereichen ( $\sim 100$  nm Tiefe) signifikant größere Nanokristalle (bis 40 nm groß) mit anderer Netzebenenstruktur nachgewiesen. Die Gitterparameter dieser Nanokristalle könnten zu metallischem Kobalt passen. Weitere Untersuchungen wie vergleichende HRTEM-Bildberechnungen und Spektrosko-

pie (EDX und EELS) an diesen Nanokristallen konnten diese Vermutung jedoch noch nicht eindeutig verifizieren.

Die höhere Anzahl von großen Nanokristallen liegt an der um den Faktor 10 höheren Implantationsdosis ( $10^{17}\text{cm}^{-2}$ ) im Vergleich zu den vorangegangenen Implantationen. Theoretische Arbeiten postulieren einen Zusammenhang von Defektwachstum (Cluster und Leerstellencluster) in Abhängigkeit von der Implantationsdosis [Gali et al. 2002, Gao und Weber 2003].

Eine interessante Entdeckung zeigte sich bei genauer Beobachtung von HRTEM-Abbildungen der größeren Nanokristalle in den tieferen Probenbereichen ( $\sim 100\text{ nm}$ ): Die Nanokristalle weisen an ihren Rändern zwiebelartige Kohlenstoff auf (onion-like carbon) (siehe Abb. 5.30 a). Der Abstand zwischen den einzelnen Schichten beträgt  $0.34\text{ nm}\pm 0.03\text{ nm}$  und entspricht somit dem c-Achsenparameter von Graphit. Die Beobachtung der Kohlenstoffanreicherung ermöglicht somit die Beantwortung der noch offenen Frage nach dem Verbleib des Kohlenstoffs durch die Bildung von Nanokristallsiliziden im SiC.

Die Darstellung dieser Kohlenstoffzwiebeln gelang nicht nur in herkömmlichen Querschnittsproben, sondern auch in einer speziell präparierten Aufsichtsprüfung durch mechanisches Abdünnen nur der Probenrückseite und vorsichtigem Ionendünnen der implantierten Probenvorderseite (3 kV Ar-Ionen für wenige Minuten, vgl. „TEM-Probenpräparation“, Seite 30). Die Abb. 5.30 b zeigt eine große Kohlenstoffzwiebel, in deren Zentrum sich ein Co-haltiger Nanokristall befindet (Aufsicht von  $[0001]$ -4H-SiC). Ähnliche Kohlenstoffzwiebeln in SiC konnten beim Laser-Schmelzen von SiC beobachtet werden [Gorelik et al. 2003]). Abbildungen von Kohlenstoffzwiebeln um Nanokristalle herum, die zudem noch in einer kristallinen Matrix eingebettet sind, sind dagegen in der Literatur noch nicht bekannt.



**Abb. 5.30** - Kohlenstoffzwiebeln am Rand von Nanokristallen. (a)  $[11\bar{2}0]$  4H-SiC Querschnittsansicht (Pfeilmarkierungen der Kohlenstoffzwiebeln zur besseren Orientierung) und (b)  $[0001]$  4H-SiC Aufsicht (Plan-View) (rechts oben befindet sich eine Ausschnittsvergrößerung des Nanokristalls).

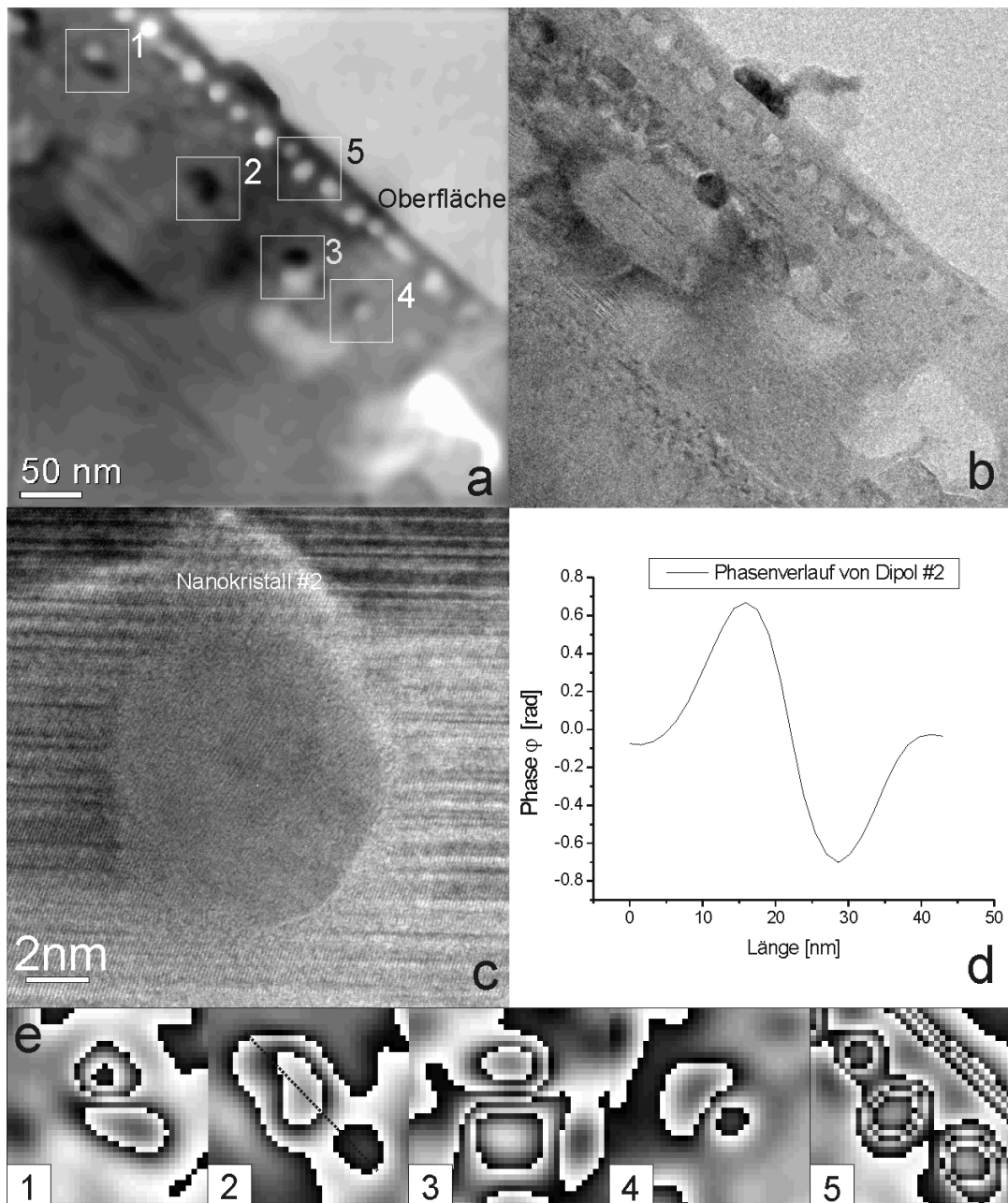
Die Bildung von Kohlenstoffzwiebeln am Rand der Nanokristalle kann den diffusen Rand vieler kleiner Nanokristalle als amorphen Kohlenstoff erklären (siehe z.B. bei Abb. 5.28 a, b im oberen Rand der

Nanokristalle, oder in Abb. 5.17 c, Seite 47 der gesamte Rand um den Nanokristall). Durch das Nanokristallwachstum wird während des Ausheilens ein Teil des Si der SiC-Matrix verbraucht (überwiegende Silizidbildung bei Metallionenimplantation bzw. Bildung von  $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$  bei Ge-Implantation). Die Konzentration von freiem Kohlenstoff erhöht sich, und dieser sammelt sich zwischen Matrix und Rand der Nanokristalle an. Erreicht die Konzentration des Kohlenstoffs einen bestimmten kritischen Wert, führt das zur Bildung der Kohlenstoffzwiebeln während des Ausheilens, ähnlich wie bei der einfachen thermischen Behandlung von Ruß [de Heer und Ugarte 1993]. Bei geringer Implantationsdosis ( $10^{16}\text{cm}^{-2}$ ) oder bei der lokalen Bildung kleinerer Nanokristalle wird während des Ausheilens weniger überschüssiger Kohlenstoff frei. Es kommt nur zur Anlagerung von amorphem Kohlenstoff um die Nanokristalle und nicht zur Bildung von Kohlenstoffzwiebeln.

Wie bereits ausgeführt, bilden sich zwei Bereiche von Nanokristallen: oberflächennah mit  $\text{Co}_2\text{Si}$ -Nanokristallen und größere, komplexe Nanokristalle in etwa 100 nm Probentiefe. Die Aufnahme von Hologrammen mittels Elektronenholographie und die nachfolgende Auswertung nach Rekonstruktion der Amplitude und Phase der Elektronenwelle bestätigt diese Ergebnisse der HRTEM-Untersuchungen. Abb. 5.31 a zeigt die rekonstruierte Phase eines Elektronenhogramms.

Die  $\text{Co}_2\text{Si}$ -Nanokristalle verursachen eine lokale Phasenänderung der Elektronenwelle von jeweils etwa 0.8 rad. Diese Phasenänderungen zeigen einen symmetrischen Phasengang, d.h. die Phase steigt am Nanoobjekt an und sinkt dann wieder auf den Ausgangswert am Rande des Nanoobjekts ab (Profil einer Gaußverteilung, siehe Abb. 5.31 c, Teilbild 5). Dieses Phasenverhalten kennzeichnet elektrisch aktive Monopole (siehe Abb. 5.31, markiertes Teilbild 5 in a und c). Alle oberflächennahen Nanokristalle weisen dieses Verhalten auf.

Die Nanostrukturen in 100 nm Tiefe zeigen einen asymmetrischen Phasengang auf, der von magnetischen Dipolen verursacht wird. Der Phasengang mit dem typischen asymmetrischen Verhalten eines magnetischen Dipols ist in Abb. 5.31 d dargestellt. Der Vergleich mit Hellfeldabbildungen (Abb. 5.31 b) derselben Probenstelle zeigt, daß die Lage der magnetischen Dipole mit dem Vorhandensein von Nanokristallen übereinstimmt (vgl. Abb. 5.31 a und b). Vergleichende HRTEM-Aufnahmen an diesen Nanokristallen zeigten, daß sie sich deutlich von den  $\text{Co}_2\text{Si}$ -Strukturen nahe der Oberfläche unterscheiden. Aufgrund der magnetischen Eigenschaften muß es sich deshalb bei diesen Nanokristallen um eine metallische, kristalline Co-Modifikation handeln (mit sehr hohem Co-Anteil, mit möglichen Defekten durch Si). Ein einfaches nichtmagnetisches Silizid wie  $\text{Co}_2\text{Si}$ ,  $\text{CoSi}$  oder  $\text{CoSi}_2$  kann ausgeschlossen werden.



**Abb. 5.31** - Holographie an Co-implantiertem 4H-SiC. (a) rekonstruiertes Phasenbild. Die markierten Bereiche 1-4 zeigen Nanokristalle mit magnetischen Dipolen, 5 zeigt oberflächennahe elektrische Monopole. (b) Hellfeld-Abbildung der gleichen Probenstelle wie (a). (c) HRTEM-Abbildung des Nanokristalls Nr.2. (d) Phasengang von Nr. 2 zeigt das antisymmetrische Verhalten von magnetischen Domänen. (e) Abbildungen mit kontrastverstärkter Phasenänderung der magnetischen Domänen in 1-4 und der elektrischen Bereiche in 5.

Wie in Abbildung Abb. 5.31 e zu erkennen ist, haben die verschiedenen magnetischen Einzeldomänen eine zufällige Orientierung der Feldrichtung der Magnetisierung.

Die Größe der Magnetisierung und des magnetischen Flusses lassen sich aus der maximalen Änderung der Phase  $\varphi$  mit den Gleichungen 5.6 bestimmen:

$$\varphi_{mag} = 2\pi \frac{e}{h} \Phi \quad \text{mit } \Phi = MA \quad \text{Gleichung 5.6 [Voelkl et al. 1999]}$$

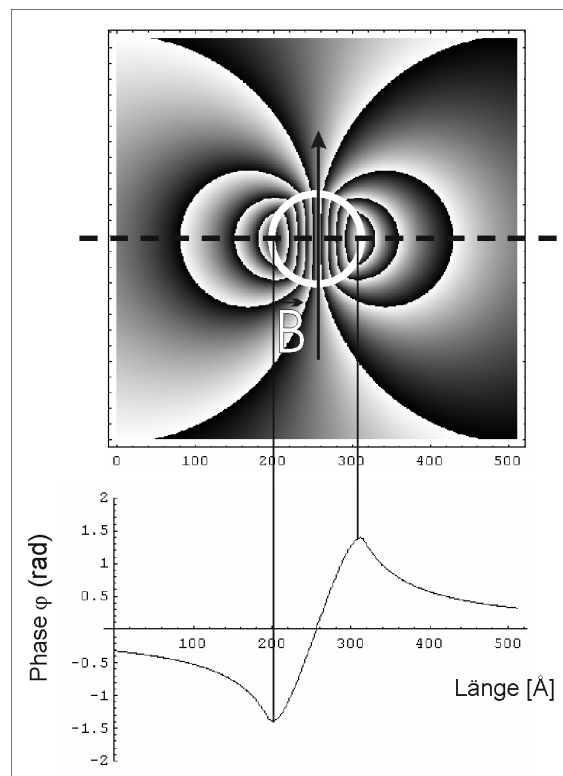
e - Elementarladung, h - Plancksches Wirkungsquantum,  $\Phi$  - magnetischer Fluß, M - Magnetisierung, A - vom Fluß eingeschlossene Fläche.

Zu dem magnetischen Anteil der totalen Phasenänderung  $\varphi_{\text{total}}$  kommt noch der Einfluß des inneren projizierten Potentials:

$$\Delta\varphi_{\text{total}} = \Delta\varphi_{\text{mag}} + \sigma(V_{\text{Proj}}^{\text{NC}} z_{\text{NC}} + V_{\text{Proj}}^{\text{SiC}} z_{\text{SiC}}) \quad \text{Gleichung 5.7 [Voelkl et al. 1999]}$$

$\sigma$  - Energieabhängige Konstante, hat für 200 kV den Wert 0.0073 rad/Vnm;  $V_{\text{proj}}$  - inneres Potential,  $z$  - Dicke des jeweiligen durchstrahlten Materials.

Neben den magnetischen Nanostrukturen kann eine lokale asymmetrische Phasenänderung auch durch ein verändertes inneres projiziertes Potential (wie z.B. Defekte innerhalb der Matrix) erzeugt werden. Das innere Potential  $V_{\text{Proj}}$  beträgt für SiC 10.6 V [Rundgren, 2003]. Das Potential  $V_{\text{NC}}$  für den Nanokristall ist leider unbekannt. Es kann deshalb nur abgeschätzt werden. Der Anteil des resultierenden inneren Potentials (Nanokristall+SiC) an der gemessenen Phasenänderung wurde unter Annahme einer durchschnittlichen Probendicke von 20 nm mit einer maximalen Größe von 1 rad abgeschätzt [Lichte 2004]. Erste Modellrechnungen [Lichte 2004] der Phasenschiebung der Elektronenwelle beim Durchgang durch eine homogen magnetisierte Kugel in einer kristallinen Matrix, dargestellt in Abb. 5.32, zeigen eine gute Übereinstimmung mit dem asymmetrischen Phasenverlauf, den die Nanokristalle verursachen (vgl. mit Abb. 5.31 d).



**Abb. 5.32** – Berechnete Phasenänderung der Elektronenwelle durch eine homogen magnetisierte Kugel innerhalb einer kristallinen Schicht. Vgl. auch mit Abb. 5.31. [Lichte 2004]

In der Tabelle 5.33 sind die Phasenänderungen und die daraus mit Gleichung 5.6 resultierenden Magnetisierungen der in Abb. 5.31 gezeigten Dipole dargestellt.

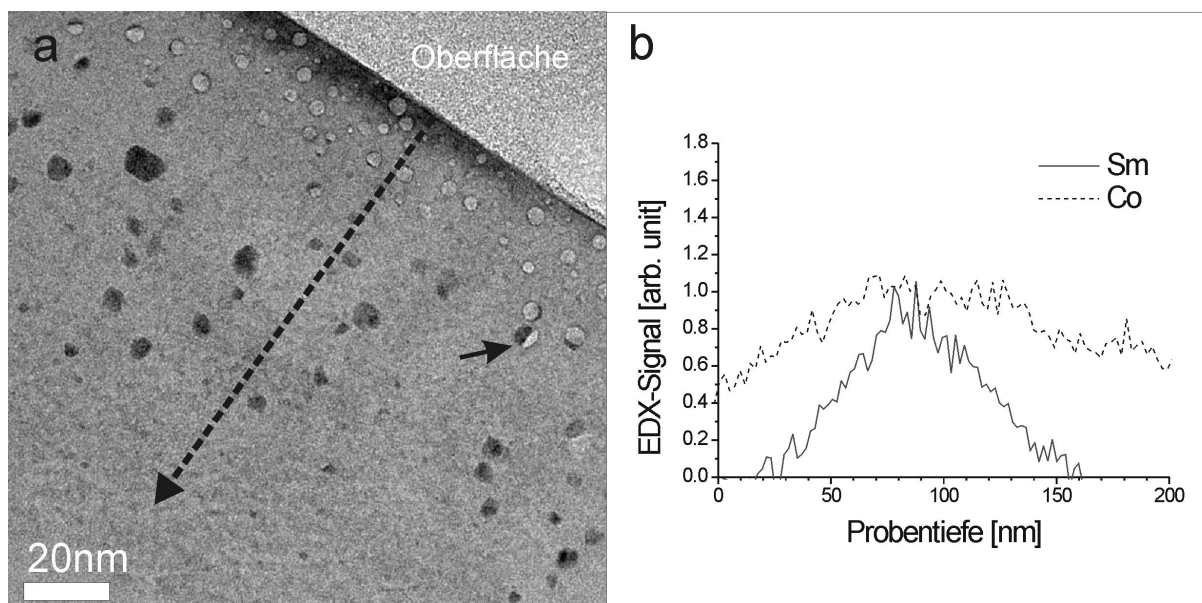
Nanokristall.	$\Delta \varphi_{\text{tot}}$ in rad	$\Delta \varphi_{\text{mag}}$ in rad	M in Tesla
1	2.0	1.0	2.0
2	1.5	0.5	0.6
3	3.2	2.2	2.6
4	1.4	0.4	0.9

**Tabelle 5.33** - Gemessene totale Phasenänderung und abgeschätzter magnetischer Phasenanteil  $\varphi_{\text{mag}}$  und der daraus resultierenden Magnetisierung M für die in Abb. 5.31 dargestellten Dipole.

Integrale Messungen magnetischer Eigenschaften an den Bulk-Proben mit einem Torsionsmagnetometer zeigten ein deutlich erkennbares Signal der magnetischen Anisotropie. Es wurde eine integrale Magnetisierung von  $M=2 \cdot 10^{-2}$  T bestimmt. Dieser Wert ist deutlich geringer als die lokal gemessenen Werte der Magnetisierung, ist aber auf die Herausmittlung der zufällig orientierten Einzeldomänen zurückzuführen und vereinbar mit den Ergebnissen der Holographie [Lichte 2004].

#### Ko-Implantation von Kobalt und Samarium

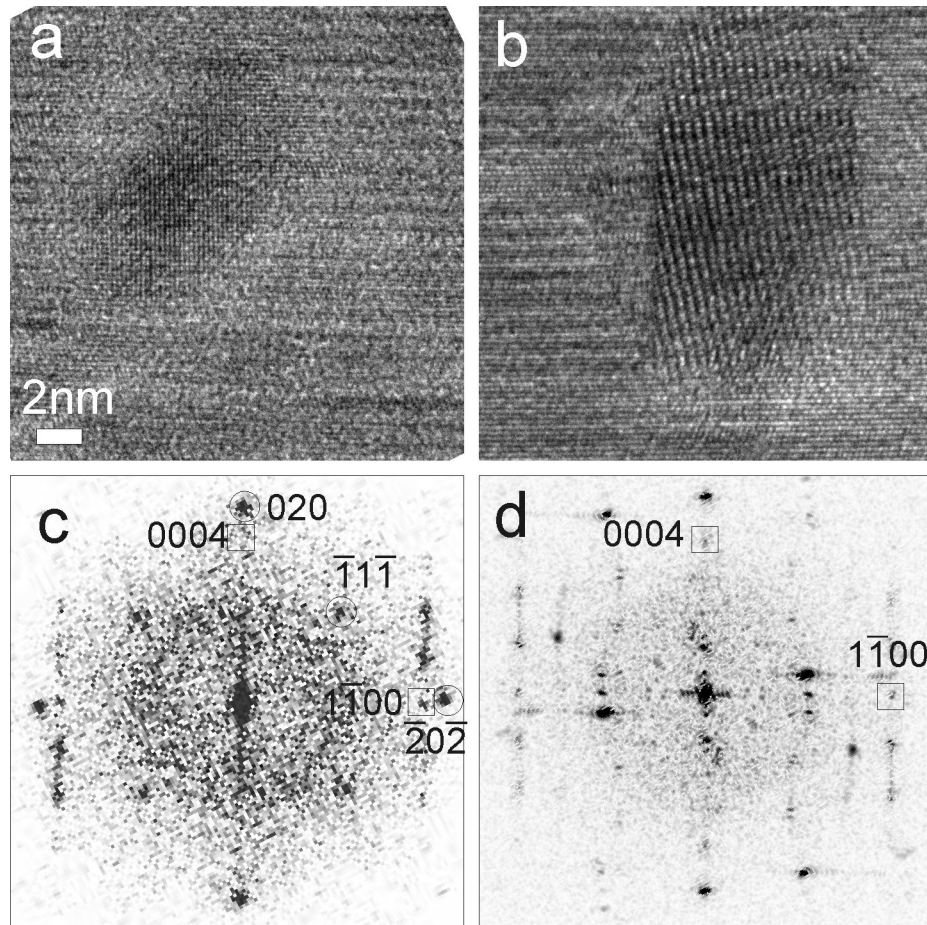
Ziel der Ko-Implantation von Co (Dosis  $8 \times 10^{15}$  cm<sup>-2</sup>) und Sm ( $2 \times 10^{15}$  cm<sup>-2</sup>) in 4H-SiC und dem anschließenden Ausheilen war die Bildung von Nanokristallen, bestehend aus CoSm-Verbindungen wie z.B. CoSm<sub>5</sub> oder Co<sub>2</sub>Sm<sub>7</sub> mit besonderen magnetischen Eigenschaften (hohe Magnetisierung, hohe hartmagnetische Anisotropie [Leslie-Pelecky & Rieke 1996]).



**Abb. 5.34** - (a) Off-axis Hellfeldabbildung von Sm/Co-implantiertem 4H-SiC. Nanokristalle sind als dunkle Gebiete durch den Absorptionskontrast erkennbar. Es sind nahe der Oberfläche Leerstellcluster erkennbar (helle Gebiete), zum Teil sind diese auch gefüllt (mit kleinem Pfeil markiert). Die gestrichelte Linie zeigt den Untersuchungsbereich für den EDX-Linescan. (b) Elementverteilung von Sm und Co innerhalb der Probe. Beide Elemente haben ihr Konzentrationsmaximum bei etwa 100 nm. Co hat eine deutlich breitere Verteilung

Die Abb. 5.34 a eines Hellfelds zeigt das Auftreten von Nanokristallen. Die Untersuchung der Elementverteilung (siehe Abb. 5.34 b) mit EDX innerhalb der Probe zeigte wie erwartet die maximale Konzentration von Sm und Co bei einer Tiefe von  $\sim 100$  nm. Das EDX-Signal des Co ergab dabei eine deutlich breitere Verteilung als das Sm-Signal; dadurch wird nahe der Oberfläche nur Co und kein Sm detektiert.

HRTEM-Untersuchungen (siehe Abb. 5.35 a) zeigten, wie im Fall der reinen Co-Implantation in 4H-SiC im oberflächennahen Bereich, daß sich  $\text{Co}_2\text{Si}$ -Nanokristalle gebildet haben (vgl. mit Abb. 5.34 a). Nanokristalle in tieferen Bereichen besitzen eine sehr komplexere Netzebenenstruktur (Abb. 5.35 b) und lassen sich nicht eindeutig aus HRTEM-Abbildungen identifizieren. Spektroskopie-Untersuchungen an den einzelnen Nanokristallen (EDX und EELS-STEM) mit einer Ortsauflösung von 1.3 nm) weisen nach, daß die Nanokristalle aus tieferen Probenschichten von 80 bis 100 nm (Maximum der Fremdatomkonzentration) immer aus Sm und Co zusammengesetzt sind (Abb. 5.36). In diesem Bereich befanden sich bei der reinen Co-Implantation die magnetischen Co-Nanokristalle.

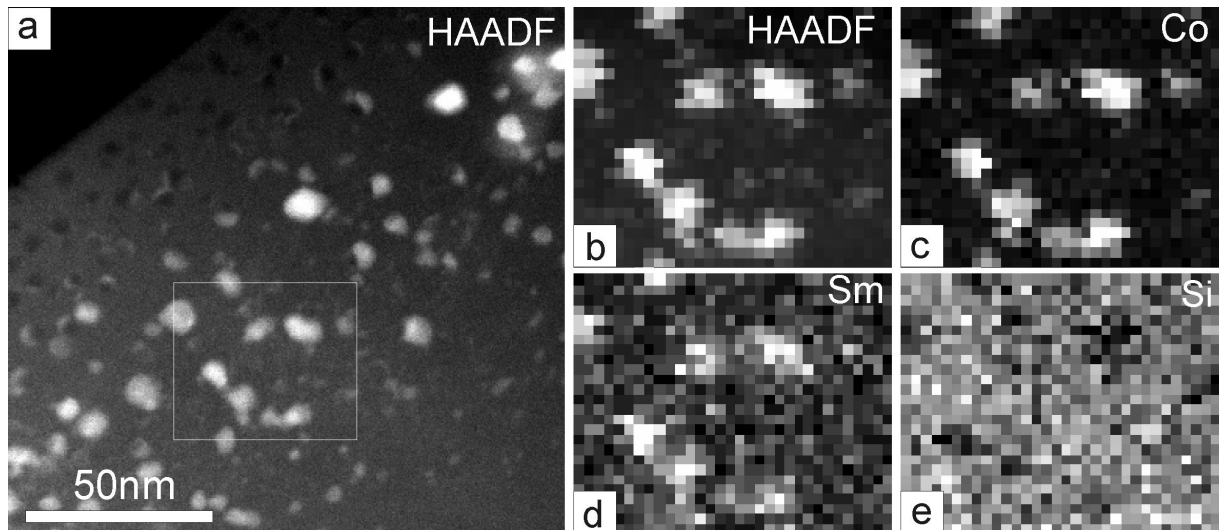


**Abb. 5.35** - HRTEM und Diffraktogramme von Co/Sm-implantiertem  $[11\bar{2}0]$  4H-SiC. (a,c)  $\text{Co}_2\text{Si}$ -Nanokristall aus einem Bereich nahe der Oberfläche. (b,c) Nanokristall aus einer Probentiefe von etwa 100nm.

Die Spektroskopie von einzelnen, oberflächennahen Nanokristallen ergab im Rahmen der Nachweisgenauigkeit nur Co und kein Sm und bestätigt die HRTEM-Resultate (Nachweis von  $\text{Co}_2\text{Si}$ ). Die Sm/Co-Nanokristalle müssen zudem einen Si-Gehalt von weniger als 50% besitzen, da im Vergleich zur umgebenden SiC-Matrix (50%-Si Gehalt) deutlich weniger Si in den Nanokristallen detektiert wurde. Eine quantitative Bestimmung der Elementzusammensetzung war nicht möglich, da sich zuviel SiC-Substrat über bzw. unter den Nanokristallen befand. Sehr dünne Proben mit einer Dicke von nur einigen Nanometern konnten nicht präpariert werden.

Die Elektronenholographie war an diesen Nanokristallen nicht möglich, da die mittlere Größe der Nanokristalle von 6-8 nm unterhalb des Auflösungsvermögens der Lorentzlinse ( $\sim 10$  nm) lag. Integra-

le Messungen mit dem Torsionsmagnetometer zeigten ein sehr schwaches Signal einer Magnetisierung von  $M=5 \cdot 10^{-4}$  T. Nimmt man aber an, daß, wie im Fall der reinen Co-Implantation, zufällig orientierte magnetischen Einzeldomänen vorliegen, kann die geringe integral gemessene Magnetisierung erklärt werden (Gesamtmagnetisierung der einzelnen Domänen mittelt sich integral auf nahezu Null).



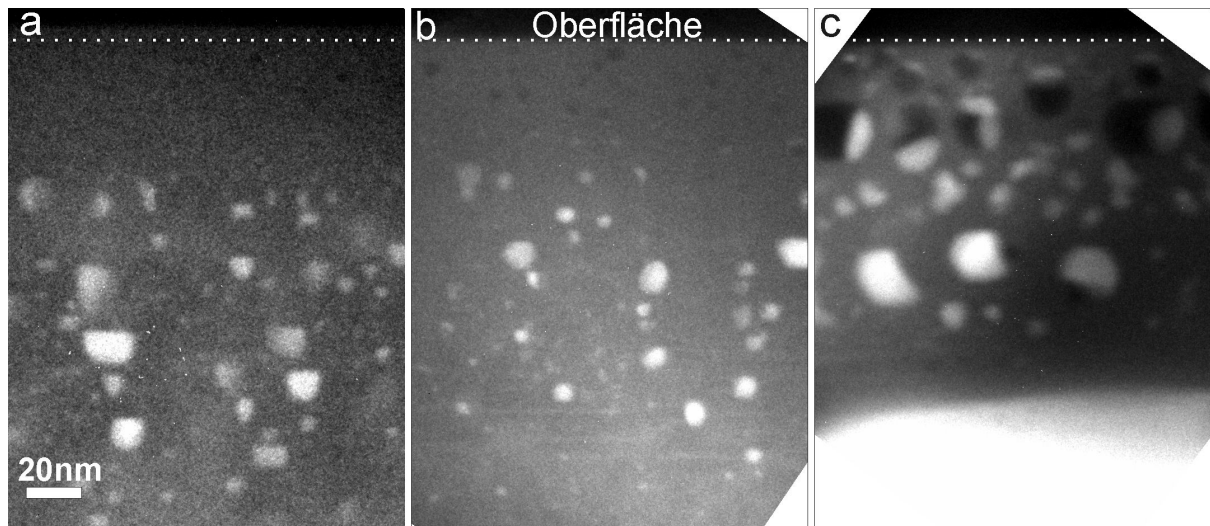
**Abb. 5.36** - EDX-STEM-Spektroskopie an Co/Sm implantierten 4H-SiC. (a) HAADF-Übersicht mit Markierung des mit EDX-STEM untersuchten Bereichs. (b) vergrößerter HAADF-Bild, (c) Co-Signal, (d) Sm-Signal, (e) Si-Signal. In der HAADF-Übersicht (a) sind nahe der Oberfläche völlig leere oder halbgefüllte Leerstellencluster zu erkennen. Tiefere Probenbereiche zeigen keine Leerstellencluster.

#### Vergleich der verschiedenen Implantationen

Im folgenden sollen aus vergleichenden Untersuchungen (HRTEM, Z-Kontrast und EELS/EDX-STEM) der drei verschiedenen Implantationen von Metall-Ionen in 4H-SiC (Sm, Co und Sm/Co) der Einfluß von Ionenart und Implantations-Dosis auf Größe, Form, Orientierung, Verspannung und Zusammensetzung der Nanokristalle vergleichend untersucht werden. Eine Übersicht über die Größe und Lage der Nanokristalle der verschiedenen Proben zeigt Abb. 5.37.

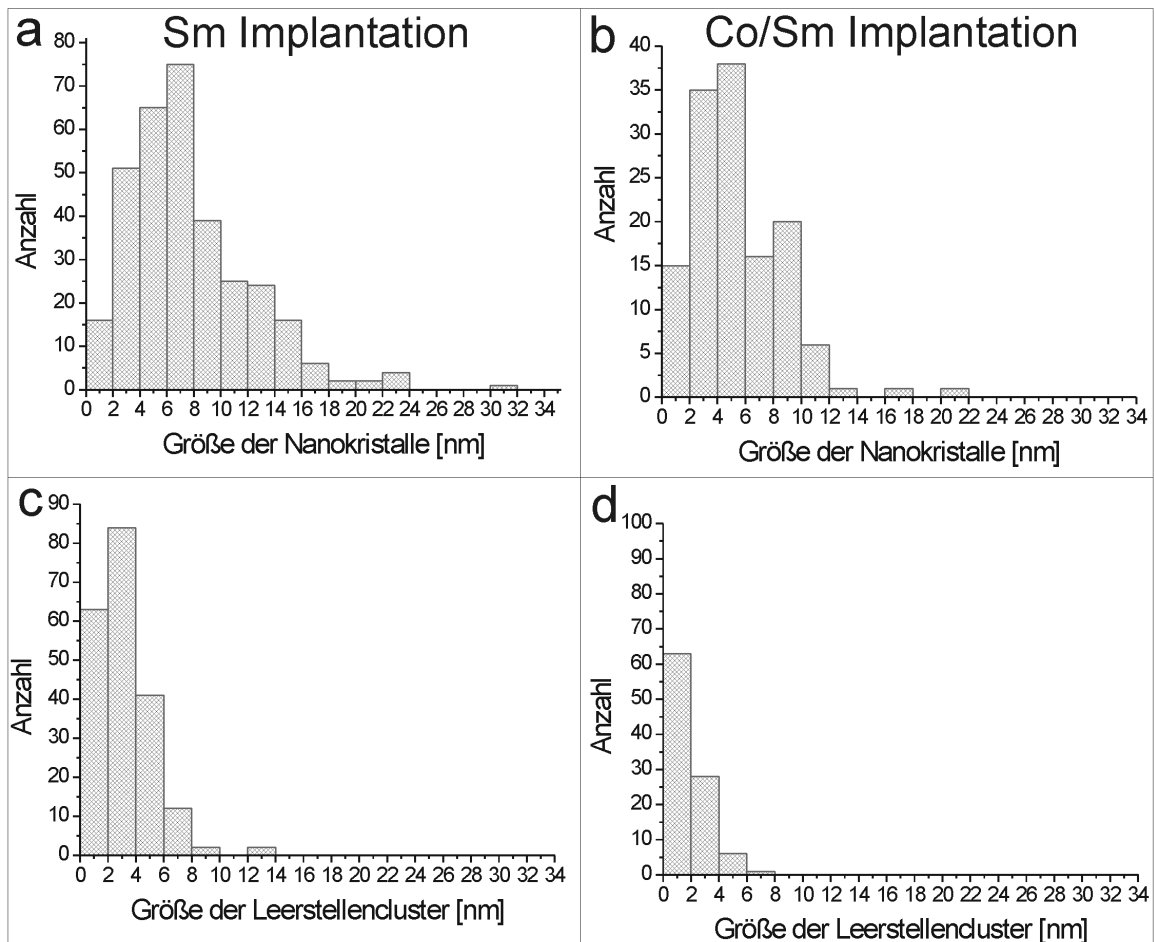
Eine Gesamtimplantationsdosis von  $10^{16} \text{cm}^{-2}$  in 4H-SiC bei jeweils gleichen Implantationsbedingungen ( $700^\circ\text{C}$ ) und Ausheilbedingungen (RTA bei  $1600^\circ\text{C}$  für 120 s.) führt zur Bildung von etwa 6 nm bis 8 nm großen Nanokristallen (siehe Abb. 5.38). GeSi-Nanokristalle haben bei dieser Dosis eine Größe von 6 nm bis 8 nm (vgl. Abb. 5.16 aus „Ge- und GeSi-Nanokristalle in SiC“, Seite 46). Gleichzeitig auftretende Leerstellencluster sind hingegen etwa halb so groß mit einer mittleren Größe von 2 nm bis 4 nm. Generell sollten Defekte wie Nanokristalle und Leerstellencluster bei einer 10-fachen Dosis ihre mittlere Größe verdoppeln (Volumen~Größe<sup>3</sup>), wenn jeweils der gleiche Prozentsatz der Fremdatome zur Clusterung beiträgt und die Ausheilbedingungen nicht verändert werden (gleiche Diffusionsweiten). Experimentell wurde das für eine 10-fach geringere Dosis bestätigt (Sm-Implantation mit  $10^{15} \text{cm}^{-2}$ ). Die mittlere Nanokristallgröße betrug 4 nm, die Leerstellenclustergröße 2 nm. Die Dosis von  $10^{17} \text{cm}^{-2}$  (im Maximum beträgt die Konzentration der Fremdatome mehr als 10%) führt hingegen zu einer deutlich größeren mittleren Nanokristallgröße. Ursache dafür ist ein verstärktes Zusammenwachsen von bereits großen Nanokristallen, so daß teilweise ganze Schichten anstelle einzelner separater Nanokristalle gebildet werden.





**Abb. 5.37** - Z-Kontrast-Abbildungen (HACDF) von Nanokristallen in 4H-SiC nach (a) Sm-Implantation ( $\text{Sm}^+$  400 keV,  $10^{16} \text{cm}^{-2}$ ); (b) Co/Sm-Implantation ( $\text{Co}^+$ , 200 keV,  $8 \times 10^{15} \text{cm}^{-2}$ ,  $\text{Sm}^+$ , 400 keV,  $2 \times 10^{15} \text{cm}^{-2}$ ) und (c) Co-Implantation ( $\text{Co}^+$ , 200 keV,  $10^{17} \text{cm}^{-2}$ ). Für den Fall der Sm-Nanokristalle ist deren typische „Hügelform“ zu erkennen (a). Co-Nanokristalle sind eher rund (b, c). (Der helle Bereich in (c) am unteren Bildrand wird durch Bragg-Kontrast verursacht und nicht durch Z-Kontrast). In (c) sind nahe der Oberfläche halbgefüllte Leerstellcluster erkennbar.

Das Ausheilen durch Wärmebehandlung von Defekten, die während der Ionenimplantation in der SiC-Matrix entstanden sind, wie Leerstellen, fehlplazierte Matrix-Atome und Fremdatome, führt zu energetisch günstigeren Zuständen durch Bildung von Punktdefektclustern: Leerstellencluster und Fremdatomcluster [Gao & Webber 2002, Gali et al. 2003]. Es erscheint wahrscheinlich, daß der nötige Platz für das Nanokristallwachstum durch das Clustern der einzelnen Leerstellen geschaffen wird, weshalb die zwei Prozesse direkt miteinander verknüpft sein sollten. Die Fremdatome lagern sich bevorzugt an Leerstellen an (Kaiser et al. 2002a); Leerstellen und Fremdatome clustern. Als Konsequenz, des in der Proben tiefe vorhandenen Fremdatomangebots entstehen Leerstellencluster, die völlig leer, halb oder ganz mit Nanokristallen gefüllt sind. Diese drei Möglichkeiten sind u.a. im Hellfeld in Abb. 5.34 a und auch im Z-Kontrast in Abb. 5.36 a und Abb. 5.37 c deutlich erkennbar. Die Oberfläche bildet eine starke Senke für Leerstellen [Fahey et al. 1989, Rücker et al. 2001]. Deshalb finden sich am hinteren Ende der Gaußverteilung der Fremdatome in der SiC-Matrix in dem tieferen Probenbereich kaum Leerstellencluster. Aufgrund der hohen Breite von über 60 nm der Co-Verteilung und der großen Menge an Co ( $>10\%$  in 100 nm Tiefe) sind für den Fall der Hochdosis-Co-Implantation auch völlig gefüllte Leerstellencluster (Nanokristalle) nahe der Oberfläche zu finden. Es zeigt sich, daß Fremdatome untereinander oder mit den Matrix-Atomen eine Verbindung bilden können. Für den Fall von Sm, Er, Co bilden sich bevorzugt Silizide, da aber die Ionenimplantation ein Ungleichgewichtsprozeß ist, besteht auch die Chance für eine Karbidbildung wie im Falle von  $\text{Sm}_5\text{C}_2$  bei der Sm-Implantation. Der bei der starken Silizidbildung überschüssige Kohlenstoff lagert sich um die Nanokristalle an, was entweder in amorpher Form oder als Graphitzwiebeln in Abhängigkeit von der Konzentration geschieht.



**Abb. 5.38** - Größenverteilung von Nanokristallen (a,b) und Leerstellencustern (Voids) (c,d) nach Sm und Co/Sm-Implantation in 4H-SiC bei einer Gesamtdosis von je  $10^{16} \text{ cm}^{-2}$  (1 at% im Maximum)

Die Sm-Implantation bildet vorwiegend Nanokristalle mit einer „Hügelform“, die parallel zur SiC-Matrix ausgerichtet sind (siehe Z-Kontrast Abb. 5.37 a, vgl. Abb. 5.27 a, Seite 61). Nanokristalle dieser Form und Orientierung ( $\text{ErSi}_2$ ) wurden schon nach der Er-Implantation beobachtet (vgl. Abb. 5.28, Seite 62 oder auch [Kaiser 2004]). Die vielen Gemeinsamkeiten zwischen  $\text{ErSi}_2$  und  $\text{SmSi}_2$  passen gut zu den generellen chemischen und physikalischen Ähnlichkeiten, welche die seltenen Erden der Lanthanidgruppe untereinander haben.

Eher rundliche, unterschiedlich orientierte Nanokristalle wurden nach Co und Co/Sm-Implantation gefunden (siehe Abb. 5.37).

In den Probenbereichen mit der maximalen Konzentration von Fremdatomen wurden für den Fall der Co- und der Co/Sm-Implantation Nanokristalle mit deutlich komplexerer Struktur als die oberflächennahen Nanokristalle identifiziert. Im Fall der Co-Implantation enthalten diese komplexen Nanokristalle deutlich mehr Co (und wenig oder kein Si) bzw. bestehen im Fall der Co/Sm-Implantation immer als Co und Sm und einem deutlich geringeren Teil Si.

Die ersten Untersuchungen magnetischer Eigenschaften bei Verwendung integraler Techniken (Torsionsmagnetometer) und lokaler Techniken zur Beobachtung der Nanostrukturen (Elektronenholographie) wiesen Ferromagnetismus für den Fall der Co-Implantation nach, der auf eindomänige Na-

nanokristalle mit zufälliger Magnetfeld-Orientierung innerhalb einer kristallinen Matrix zurückgeführt wurde. Wie auch schon in HRTEM- und EELS/EDX-Untersuchungen zuvor, wurden zwei Arten von Nanokristallen durch die Holographie nachgewiesen: magnetische Nanokristalle (Tiefe 100 nm) und nicht-magnetisches  $\text{Co}_2\text{Si}$  nahe der Oberfläche.

Die geringere Implantationsdosis bei der Co/Sm-Implantation führte zu kleineren Nanokristallen, die nicht mehr mit der Lorentzmikroskopie aufgelöst werden konnten. Aber die integralen Messungen zeigten ein schwaches Signal, das durch ebenfalls zufällig orientierte Einzeldomänen erklärt werden kann.

#### Ergebnisse der Untersuchungen metallischer Nanokristalle und Vergleich mit GeSi-Nanokristallen

Es bilden sich bevorzugt Silizid-Nanokristalle nach Er-, Sm-, Co-, Co/Sm-Ionenimplantation in 4H-SiC. Die Implantation mit Ge-Ionen führt zur Bildung von GeSi-Nanokristallen. Der Ge-Gehalt liegt bei Ge-Implantation bei etwa 80% ( $10^{16}\text{cm}^{-2}$  Dosis). Im Fall der Metall-Ionen bilden sich Verbindungen mit zum Teil fester Stöchiometrie nahe der Oberfläche ( $\text{Co}_2\text{Si}$ ,  $\text{ErSi}_2$ ,  $\text{SmSi}_2$ ,  $\text{Sm}_5\text{C}_2$ ). In der Proben-tiefe mit der maximalen Fremdatomanzahl sind komplexere Strukturen zu finden. Im Falle der Ge-Implantation gab es keine Unterschiede zwischen oberflächennahen und oberflächenfernen Nanokristallen. Die Bildung von Leerstellenclustern (zum Teil gefüllt) nahe der Oberfläche trat bei allen Implantationen auf.

Die Form und Facettierung konnte für GeSi-Nanokristalle mittels MD-Rechnungen erklärt werden. Ein Teil der Ergebnisse, wie die Facettierung, kann auf  $\text{SmSi}_2$ -Nanokristalle des Typ 1a und auf  $\text{Co}_2\text{Si}$  übertragen werden. Sie sind das Resultat einer Optimierung der Grenzflächenenergie zwischen Nanokristall und Matrix. Bei allen Implantationen kommt es bei einem Teil der Nanokristalle zu einer Kohlenstoff-Anreicherung um die Nanokristalle herum. Bei den metallischen Nanokristallen entsteht der Kohlenstoffüberschuß durch die bevorzugte Silizidbildung. Im Falle der Ge-Implantation kann sich eine stabile GeC-Phase [Guedj & Kolodzey 1999, Pandey et al. 2000] offensichtlich auch im Ungleichgewichtszustand nicht bilden. In allen Fällen (Ge, Er, Co, Sm, Co/Sm) verlaufen Nanokristallwachstum und Leerstellenclusterwachstum parallel. Während des Ausheilens lagern sich die Fremd-atome an Matrix-Defekten an [Kaiser et al. 2002a, b, 2004] und bilden so die Keime für die späteren Nanokristalle.

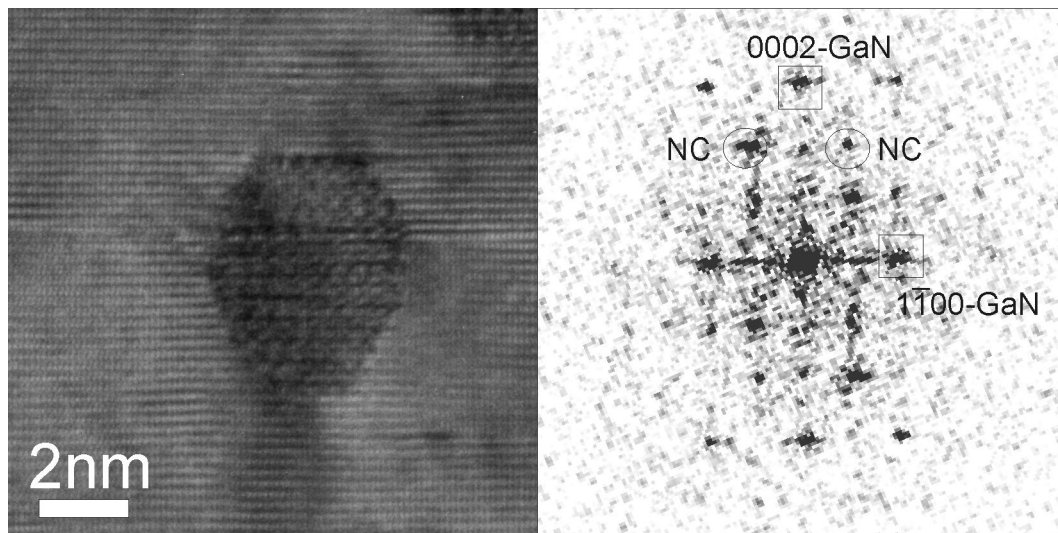
### 5.3 Erste Ergebnisse zur Nanokristallbildung in GaN

Die Bildung von Nanokristallen in einem nicht siliziumhaltigen Material wie z.B. in Diamant und GaN hätte den wesentlichen Vorteil, daß die beobachtete bevorzugte Silizidbildung nicht mehr stattfindet.

Erste Ergebnisse der Implantation von Metall-Ionen in GaN liegen in der Literatur bereits vor [Theodoropoulou et al. 2001a/b]. Jedoch führte die Mn- bzw. Fe-Implantation bei 350°C in GaN, (Dosen bis  $5 \cdot 10^{16} \text{cm}^{-2}$ ) und das nachfolgende Ausheilen bei Temperaturen von 700°C bis 1000°C für 5 min nicht zur nachweisbaren Bildung von Ausscheidungen. TEM-Untersuchungen zeigten nur eine stark geschädigte Matrix.

GaN hat gegenüber SiC eine wesentlich geringere Sublimationstemperatur von 2500°C [Porowski 1997]. Gitterdefekte, hervorgerufen durch Implantationsschäden, senken diese kritische Temperatur weiter ab, wodurch ein Ausheilen bei hohen Temperaturen nicht möglich ist. Um die Schädigungen während der Implantation zu verringern, wurde als Implantationstemperatur 700°C gewählt.

Um möglichst große Nanokristalle zu bilden, wurde eine ähnlich hohe Co-Dosis ( $1.2 \cdot 10^{17} \text{cm}^{-2}$ ) wie für den Fall der hochdosigen Co-Implantation in SiC in eine Tiefe von 100 nm in das GaN implantiert (Energie 180 keV). Trotz Anwesenheit einer 0.3 bar  $\text{N}_2$ -Atmosphäre kam es zum Teil zur Zerstörung der Proben während des Ausheilens (Abdampfen des Stickstoffs, flüssiges Gallium bleibt übrig). Als maximale Ausheiltemperatur wurde 1050°C für 60 s ermittelt.



**Abb. 5.39** - HRTEM-Abbildung und Diffraktogramm eines Nanokristalls in  $[11\bar{2}0]$  2H-GaN nach Co-Implantation.

HRTEM-Untersuchungen (siehe Abb. 5.39) zeigen Ausscheidungen von Nanokristallen in GaN. Somit gelangen zum ersten Mal die Bildung und der Nachweis von Nanokristallen im Halbleiter GaN. Eine Abschätzung der mittleren Größe der Nanokristalle ergibt etwa 6 nm. Die Z-Kontrastmethode zur

Bestimmung der Größenverteilung konnte nicht herangezogen werden, da der Atommasseunterschied von Ga und Co zu gering ist (Größe aus HRTEM-Abbildungen bestimmt).

Eine genauere ausführliche Charakterisierung der Parameter von Nanokristallen in GaN nach Co-Implantation ist in weiteren Arbeiten geplant.

Diese ersten TEM-Untersuchungen an GaN-Proben zeigen, daß mit leichten Abänderungen der Ausheiltemperaturen auch andere Materialien als Wirtsgitter für Nanokristalle nach Ionenimplantation dienen können. Die TEM-Methoden zur Bestimmung des Spannungszustandes der Matrix und der Gitterkonstantenbestimmung des Nanokristalls können sofort auf das neue Materialsystem angewendet werden.

## 6 Zusammenfassung und Schlußfolgerung

Die vorgelegte Arbeit beschäftigte sich mit Transmissionselektronenmikroskopie an Nanoobjekten; den halbleitenden und metallischen Kristallen im Halbleiter SiC. Dies umfaßte die drei Säulen der TEM: die Probenpräparation, die Anwendung einer Vielzahl analytischer Methoden sowie die Modellrechnungen zur HRTEM.

Die methodischen Arbeiten betrafen zum einen Modellrechnungen zur HRTEM. Es wurden bestehende Molekulardynamik- und HRTEM-Bildberechnungsprogramme miteinander verknüpft, ausgetestet und optimiert, um auf der Grundlage realistischer Atomkoordinaten HRTEM-Bildberechnungen von Nanokristallen durchführen zu können. Es ist jetzt möglich, schnell und unkompliziert Modelle eingebetteter Nanokristalle zu konstruieren, zu relaxieren und anschließend die HRTEM-Bildberechnung durchzuführen. Darüber hinaus wurden die für die Berechnung von großen komplexen Modellen mit einigen Millionen Atomen nötigen Anforderungen an die Software spezifiziert, realisiert und getestet [Biskupek et al. 2003].

Zum anderen wurde eine Studie zur Bestimmung der Genauigkeit der Gitterparameter von Nanokristallen aus HRTEM-Abbildungen, basierend auf der Reciprocal-Space-Methode, durchgeführt. Diese zeigte, daß sich die maximale erreichbare Genauigkeit des perfekten Kristalls von  $\Delta d/d=2 \cdot 10^{-3}$  für den Nanokristall und die verspannte Matrix auf den Wert der Matrixverspannung verringert. Da herausgefunden wurde, daß sich das Signal-zu-Rausch-Verhältnis der Gitterreflexe mit der Fokussierung ändert, jedoch erst bei praktisch irrelevanten hohen Werten die Genauigkeit beeinflusst, kann zukünftig die Aufnahme von Fokus-Serien zur Gitterkonstantenbestimmung unterbleiben [Biskupek et al. 2004].

Die entwickelten Analyse- und Simulationswerkzeuge wurden verwendet, um Modelle von GeSi-Nanokristalle eingebettet in 4H-SiC zu erstellen. Es wurde gezeigt, daß experimentell nachgewiesene hexagonale Nanokristallreflexe durch eine hexagonale Kristallstruktur oder durch Stapelfehler verursacht werden können. Diese hexagonale Struktur der GeSi-Nanokristalle wird durch die hexagonale SiC-Matrix bedingt. Sie stellt, wie MD-Rechnungen zeigten, eine energetische Bevorzugung der Grenzflächenenergie zwischen Nanokristall und Matrix dar. Darüber hinaus wurde durch MD-Rechnungen das Auftreten von kubischen Nanokristallen in kubischen SiC vorhergesagt und konnte experimentell bestätigt werden [Kaiser & Biskupek 2004]. Somit wurde der Beweis erbracht, daß für den Fall von GeSi-Nanokristallen die Matrixstruktur die Nanokristallstruktur bestimmt. Des weiteren konnte mit Hilfe der MD-Untersuchungen von eingebetteten GeSi-Nanokristallen gezeigt werden, daß die vier experimentell gefundenen GeSi-Nanokristallvorzugsorientierungen energetische Minima der potentiellen Energie des System GeSi-Nanokristall/4H-SiC-Matrix sind. Die verschiedenen Orientie-

rungen stellen sich in Abhängigkeit vom Habitus und von der Größe des Nanokristalls ein [Kaiser, Biskupek et al. 2003]. Das Auftreten von diskreten GeSi-Nanokristallgrößen in 4H-SiC („Magic sizes“) konnte durch MD-Rechnungen nachvollzogen und wiederum als eine Optimierung der Grenzflächenenergie des Systems Nanokristall-Matrix erklärt werden [Kaiser, Biskupek et al. 2003].

Die Übertragung der Implantations- und Ausheilparameter für die Bildung von halbleitenden GeSi-Nanokristallen in SiC auf metallische Co, Sm und CoSm-haltige Nanokristalle gelang. Es konnten erstmals die gebildeten metallischen Nanokristalle durch TEM nachgewiesen und analysiert werden. Die Analyse der Gitterparameter aus HRTEM-Abbildungen identifizierte die Nanokristalle vornehmlich als Silizide ( $\text{SmSi}_2$ ,  $\text{Co}_2\text{Si}$ ), in wenigen Einzelfällen auch als Karbide ( $\text{Sm}_5\text{C}_2$ ). Es konnte durch EELS und EDX nachgewiesen werden, daß die Ko-Implantation von Co und Sm in 4H-SiC zur Bildung von CoSm-Mischkristallen führt [Biskupek et al. 2004].

Der durch die überwiegende Silizidbildung verursachte Kohlenstoffüberschuß in der SiC-Matrix führte je nach Konzentration der Fremdatome zur Anlagerung von amorphem Kohlenstoff (niedrige Konzentration) oder von Kohlenstoffzwiebeln (höhere Konzentration) um die Nanokristalle herum. Es gelang, vergrabene Nanokristalle nicht nur im Querschnitt sondern auch in der Aufsicht (Plan-View) im HRTEM-Kontrast abzubilden [Biskupek et al. 2004]. Somit konnte die Frage nach dem Verbleib des Kohlenstoffs bei Metallsilizid- und GeSi-Nanokristallbildung im SiC beantwortet werden.

Es wurde festgestellt, daß Nanokristall- und Leerstellenclusterwachstum miteinander verbunden sind und mit zunehmender Implantationsdosis bei gleichen Ausheilparametern wachsen. Es wurde gezeigt, daß je nach Fremdatomangebot die oberflächennahen Leerstellencluster (Voids) leer, halbgefüllt oder voll sind [Biskupek et al. 2004].

Für den Fall der Hochdosis Co-Implantation ( $10^{17} \text{ cm}^{-2}$ ) konnte die Magnetisierung einzelner eingebetteter Nanokristalle durch Elektronenholographie bestimmt werden. Die Untersuchungen ergaben, daß die Nanokristalle in einer Probentiefe von 100 nm zufällig orientierte magnetische Einzeldomänen sind. Für den Fall der SmCo-Implantation lassen die integralen Anisotropiemessungen den Schluß zu, daß auch in diesen Proben magnetische Nanokristalle vorhanden sind, wobei das geringe Signal der Messung durch zufällig orientierte Einzeldomänen in Analogie zum Fall des Co-implantierten 4H-SiC erklärt wurde [Biskupek et al. 2004].

Schlußfolgernd kann bemerkt werden, daß die vorgestellten TEM-Analyse- und Simulationstechniken ebenfalls auf andere Materialien anwendbar sein sollten. Das ausgetestete Programm zur HRTEM-Bildberechnung (Musli) großer Superzellen kann sofort für andere Materialsysteme eingesetzt werden. Der Verwendung des kompletten Modulsystems mit der MD-Relaxation der Modelle setzt jedoch die Verfügbarkeit und den Einsatz der entsprechenden Potentiale für andere Systeme wie z.B. GaAlAs oder GaN voraus. Darüber hinaus kann die Kombination von MD-Relaxation und HRTEM-

Bildberechnung für andere Defektarten eingesetzt werden; die vorhandene Erweiterung des Tersoff-Potentials für die Kombination Si-C-N ermöglicht schon jetzt die Charakterisierung von Defekten wie z.B. Versetzungsschleifen nach N-Dotierung von SiC.

Ausgehend von der gezeigten Übertragbarkeit der Implantationsparameter (Dosis, Implantationstemperatur) auf verschiedenen Ionen (Sm, Co, Sm/Co) sowie auf zwei verschiedenen Matrixmaterialien (SiC und GaN), sollte eine erfolgreiche Nanokristallbildung mit weiteren Ionenarten in weiteren Matrixmaterialien wie z.B. AlN und Diamant möglich sein. Je nach Matrixmaterial müssen jedoch die Ausheilparameter spezifiziert werden.

Da die mittlere Nanokristallgröße in der Matrix von der Implantationsdosis (bei gleichen Ausheilbedingungen) abhängt, sollte das gezielte Wachstum definierter Nanokristallgrößen möglich sein. Dadurch wäre die Steuerung größenabhängiger Nanokristallparameter wie Magnetisierbarkeit oder Quantum-Confinement möglich. Bei zusätzlicher Anpassung der Ausheilzeit und -temperatur sollte das Spektrum der möglichen Nanokristallgrößen erweiterbar sein.



## 7 Anhang

### 7.1 Literatur

- Albe K, Nordlung K, Nord J, Kuronen A (2002) "Modeling of compound semiconductors: Analytical bond-order potential for Ga, As, and GaAs" *Phys Rev B* **66**, 035205
- Baumhauer H (1912) "Über die verschiedenen Modifikationen des Carborundums und der Erscheinung der Polytypie" *Zeitschrift für Kristallographie* **50**, 33-39
- Bauer A, Kräußlich J, Dressler L, Kuschnerus, P, Wolf J, and Goetz K (1998) "High-precision determination of atomic positions in crystals, case of 6h and 4h SiC" *Phys. Rev. B* **57-5**, 2647
- Bechstedt F, Fissel A, Grossner U, Kaiser U, Weissker HC, Wesch W (2002) "Towards Quantum structures" *SiC Mater. Scien. Forum* **389-393**, 120-125t
- Bethge H & Heydenreich J (1992) „Elektronenmikroskopie in der Festkörperphysik“, Springer Verlag, Berlin
- Biersack JP & Ziegler JF (1985) "The stopping and ranges of ions in matter. Vol. 1" Pergamon Press
- Biskupek J & Kaiser U (2004) "Practical considerations on the determination of the accuracy of lattice parameters from digital recorded diffractograms" *Journ of Electron. Microsc.* **53(5)** in print
- Biskupek J, Kaiser U and Chuvilin A (2003) "Defects in hexagonal SiC analyzed by Molecular Dynamics and HRTEM image simulations" *Microsc. Microanal.* **9** (Supplement 3) 204-205
- Biskupek J, Kaiser U, Lichte H, Lenk A, Gemming T, Pasold G, Witthuhn W (2004) "TEM-Characterization of Magnetic Samarium- and Cobalt-rich-Nanocrystals formed in Hexagonal SiC" *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, submitted
- Bording JK & Tafto J (2000) "Molecular-dynamics simulation of growth of nanocrystals in an amorphous matrix" *Phys. Rev B* **62**, 8098-8903
- Brenner DW (1990) "Empirical potential for hydrocarbons for use in simulating the chemical vapor deposition of diamond film" *Phys. Rev. B* **42**, 9458-9471
- Choyke WJ, Matsunami H, Pensl G (Hrsg) (1997) "Silicon Carbide: A Review of Fundamental Questions and Applications to Current Device Technology" Akademie Verlag, Berlin
- Chuvilin A & Chesnokova TE (1996) "HRTEM on carbon nanostructures" XVI RKEM, Chernogolovka 34
- Chuvilin A, Kups Th, Kaiser U (2004) "The effect of the signal-to-noise-ratio in CBED patterns on the accuracy of lattice parameter determination" *Journ. Electron. Microsc.* **53(3)** 237-244
- Chuvilin A & Kaiser U (2004) "On the peculiarities of CBED patterns formation revealed by multislice simulations" *Ultramicroscopy or Acta Crystallographica*, to be published
- Cowley JM & Moodie AF (1957) "The Scattering of Electrons by Atoms and Crystals", *Acta Cryst.* **10** 609-619
- Crewe AV, Wall J & Langmore JP (1970) "Darkfield scanning electron microscopy". *Science* **168**, 1338

- Crozier PA, Tsen, SCY, Liu J, Lopez Cartes C, and Perez-Omil JA (1999) "Factors affecting the accuracy of lattice spacing determination by HREM in nanometre-sized Pt particles" *Journal of Electron Microscopy* **48** (supplement), 1015-1024
- Christiansen S, Albrecht M, Strunk HP, Maier HJ, (1994) "Strained state of Ge(Si) islands on Si: Finite element calculations and comparison to convergent beam electron diffraction measurements" *Jour. Appl. Phys. Letter* **64**, 3617-3619
- Dahmen U, Xiao SQ, Paciornik S, Johnson E, Johansen A (1997) "Magic-Size Equilibrium Shapes of Nanoscale Pb Inclusions in Al" *Phys. Rev. Let.* **78**(3), 471-474.
- Das Sarma S (2001) "Spintronics A new class of device based on the quantum of electron spin, rather than on charge, may yield the next generation of microelectronics" *American Scientist* **89**, 516-523
- De Brito Moto F, Justo JF, Fazzio A (1998) "Structural properties of amorphous silicon nitride" *Phys Rev B* **58**, 8323-8328
- de Ruijter WJ (1994) "Determination of lattice parameters from digital micrographs based on measurements in reciprocal space" *Journal Computer Assisted Microscopy* **6**, 130-134
- de Ruijter WJ, Sharma R, McCartney MC, Smith DJ (1995) "Measurement of lattice-fringe vectors from digital HREM images: experimental precision" *Ultramicroscopy* **57**, 409-422
- Dunken H (2004) persönliche Mitteilung über Ungleichgewichtsprozesse und Vergleich Silizid/Karbidbildung; Professor H. Dunken, Institut für physikalische Chemie, Fakultät für Chemie und Geowissenschaften, FSU Jena.
- Fahey PM, Griffin PB & Plummer JD (1989) „Point defects and dopant diffusion in silicon" *Rev Modern Physics* **61**, 289–384.
- Fissel A, Kaiser U, Schröter B, Richter W, Bechstedt F (2001) "MBE growth and properties of SiC multi-quantum well structures" *Appl. Surf. Sci.* **184**, 38-43
- Fujimoto F (1978) "Periodicity of crystal structure images in electron microscopy with crystal thickness" *Physical state solid* **45**, 99
- Gali A, Deak P, Ordejon P, Son NT, Janzen E and Choyke WJ (2003) "Aggregation of carbon interstitials in silicon carbide: A theoretical study" *Phys. Rev B* **68**, 125201
- Gao F & Weber JF (2002) "Cascade overlap and amorphization in 3C-SiC: Defect accumulation, topological features, and disordering" *Phys. Rev B* **66**, 021406
- Gärtner K & Weber B (2001) "Simulation of ion beam induced crystallization and amorphization in (001) silicon", *Nucl. Instr. Meth. B* **180**, 274-278
- Gorelik T, Kaiser U, Schubert Ch, Wesch W, Glatzel U (2002) "Transmission electron microscopy study of Ge implanted into SiC." *J- Mater. Res.* **17**, 479-486
- Gorelik T, Urban S, Falk F, Kaiser U, Glatzel U, (2003). Carbon onions produced by laser irradiation of amorphous silicon carbide. *Chemical Physics Letters* **373**, 642–645
- Guedj C and J. Kolodzey J (1999) "Structure and lattice dynamics of Ge<sub>12</sub>Cy alloys using anharmonic Keating modelling" *Phys. Rev. B* **60**, 15150-15153
- Haberland R, Fritzsche S, Peinel G, Heinzinger K (1995) "Molekulardynamik – Grundlagen und Anwendungen" Vohweg, Wiesbaden,

- Harris GL (1995). "Properties of SiC", *EMIS Datareviews Series* **13**, The Institute of Electrical Engineers, London
- Hýtch MJ (1997) "Analysis of Variations in Structure from High Resolution Electron Microscope Images by Combining Real Space and Fourier Space information" *Microsc. Microanal. Microstruct.* **8**, 41-57
- Hýtch MJ, Putaux JL, Pénisson JM (2003) "Measurement of the displacement field of dislocations to 0.03 Å by electron microscopy" *Nature* **423**, 270-273
- Käckel P, Furthmüller J, Bechstedt F (1999) "Stacking faults in group-IV materials: An ab initio study" *Phys Rev B* **58** 1326-1330
- Kaiser U, Saitoh K, Tsuda K, Tanaka M (1999) "Application of the CBED method for the determination of lattice parameters of cubic SiC films on 6H-SiC substrates" *Journ. of Electr. Microscopy* **48**, 221-233
- Kaiser, U (2001) "Nanocrystal formation in hexagonal SiC after Ge<sup>+</sup> ion implantation" *J. Electron Microscopy* **50**, 251-263
- Kaiser U (2002) Habilitationsschrift "Characterisation of thin SiC films and low-Dimensional Structures in SiC using Advanced Transmission Electron Microscopy", Friedrich-Schiller-Universität Jena
- Kaiser U, Muller DA, Grazul JL, Chuvilin A, Kawaskaki M (2002a) "Direct observation of defect-mediated cluster nucleation" *Nature Materials* **1-2**, 102-105
- Kaiser U, Biskupek J, Muller DA, Gärtner K, Schubert C (2002b) „Properties of GeSi nanocrystals embedded in hexagonal SiC.“ *Crystal Res. and Techn.* **37**, 391-406
- Kaiser U, Biskupek J, Gärtner K (2003) „Magic-size GeSi and Si nanocrystals created by ion bombardment of hexagonal SiC; a molecular dynamics study" *Phil. Mag. Letters* **83**, 253-263
- Kaiser U & Biskupek J.(2004) „Matrix-dependent structure of GeSi nanocrystals in SiC; experimental confirmation" *Phil. Mag. Lett.* submitted.
- Kaiser U, Muller DA, Chuvilin A, Pasold G, and Witthuhn W (2004) "The Formation of Clusters and Nanocrystals in Er-Implanted Hexagonal Silicon Carbide" *Microscopy and Microanalysis* **10(2)**, 303-310
- Kilaas R & Radmilovic V (2001) "Structure determination and structure refinement of Al<sub>2</sub>CuMg precipitates by quantitative high-resolution electron microscopy" *Ultramicroscopy* **88**, 63-72
- Kirkland JE (1998) "Advanced Computing in Electron Microscopy", Plenum Press, New York
- Kleber W (1996) „Einführung in die Kristallographie“, Technik Verlag, Berlin,
- Koitzsch C, Conrad D, Scheerschmidt K, Gösele U (2000) "Empirical molecular dynamic studies of SiC(0001) surfaces and bonded interfaces" *Journal Of Applied Physics* **88**, 7104-7109
- Krämer S, Mayer J, Witt C, Weickenmeier A, Rühle M (2000) "Analysis of local strain in Al interconnects by energy filtered CBED." *Ultramicroscopy* **81(3-4)**, 245-262
- Ijima S (1991) "Helical microtubules of graphite carbon" *Nature* **354**, 56-58
- Lebedev OI, Van Tendeloo G, Suvorova AA, Usov IO, Suvorov AV (1997) "HREM study of ion implantation in 6H-SiC at high temperatures" *Jour. Electron. Microscopy* **46**, 271-279

- Lehman M & Lichte H (2002) "Tutorial on Off-Axis Electron Holography" *Micros. Microanalysis* **8**, 447-66
- Leslie-Pelecky DL. & Rieke RD (1996) "Magnetic Properties of Nanostructured Materials" *Chemistry of Materials* **8**, 1770-1783
- Lichte H. (2004) persönliche Mitteilung zum Thema Phasengang der Elektronenwelle an magnetischen Partikeln und Matrixleerstellen innerhalb ein kristallinen Matrix; Prof. H. Lichte, Triebenberglabor für Elektronenmikroskopie, Institut für angewandte Physik, Fakultät Mathematik und Naturwissenschaften, TU-Dresden,
- Machado WVM, Kintop JA, De Siqueria ML, Ferreira LG (1993) "Periodic-cluster calculation of the valence states and native defects in diamond, silicon, germanium, ZnS, ZnSe, and SiC" *Phys. Rev. B* **47**, 13219-13232
- Möllenstedt G & Düker H (1956) „Beobachtungen und Messungen an Biprisma-Interferenzen mit Elektronenwellen“ *Z. Phys.* **145**, 377 - 397
- Moriguchi K & Shintani A (1998) "Verification of Tersoff's Potential for Static Structural Analysis of Solids of Group-IV Elements", *Jpn.J.Appl.Phys.* **37**, 414-422
- Neudeck PG (1998) „SiC-Technology“ NASA Lewis Research Center & Plenum Press, Cleveland and New York
- Nordlund K & Averback RS (1997). Point defect movement and annealing in collision cascades. *Phys Rev. B* **56**, 2421-2431
- O'Keefe MA, Kilaas R (1988) "Advances in high-resolution image simulation", *Scanning Microscopy* **2** (Supplement), 225-228
- Pandey R, Rerat M, Darrigan C, Causa M (2000) "A theoretical study of stability, electronic, and optical properties of GeC and SnC", *Phys. Rev. B* **88**, 6462-6466
- Pennycook SJ (1989) "Z contrast STEM for materials science" *Ultramicroscopy* **30**, 58-69.
- Pensl G, Morkoc H, Monemar B and Janzen E (1998) „Silicon Carbide, III-Nitrides, and Related Materials“, *Materials Science Forum* **264-268**, Trans Tech Publications, London
- Porowski S (1997) "Structural and Optical Properties of Homoepitaxial GaN Layers" *Mater. Sci. Eng. B* **44** 407-413.
- Qin C, and Peng LM (2002) Measurement accuracy of the diameter of a carbon nanotube from TEM images. *Phys. Rev. B* **65**, 155431
- Radnoczi G. & Barna A (1996). "TEM sample preparation – Advanced Methods". *Surf. Coat. Technol.* **80**, 89
- Rahman A (1964) Correlations in the motion of atoms of liquid argon" *Phys. Rev.* **136A**, 405-409
- Ramsdell LS & Kohn JA (1951) "Disagreement between crystal symmetry and x-ray diffraction data as shown by new type of silicon carbide, 10H" *Acta Cryst* **4**, 111-113
- Reimer L (1993) "Transmission Electron Microscopy", Springer Verlag, Berlin
- Rosenauer A, Kaiser S, Reisinger T, Zweck J, Gebhardt W, Gerthsen D (1996) "Digital analysis of high-resolution transmission electron microscopy lattice images" *Optik* **102**, 63-69

- Rosenauer A, Remmele T, Gerthsen D, Tillmann K, Förster F (1997) "Atomic scale strain measurements by the digital analysis of transmission electron microscope lattice fringes" *Optik* **105**, 99-107
- Rücker H, Heinemann B, and Kurps R, (2001) „Nonequilibrium point defects and dopant diffusion in carbon-rich silicon" *Phys. Rev B* **64**, 073202
- Rundgren J (2003) "Optimized surface-slab excited-state muffin-tin potential and surface core level shifts" *Phys. Rev. B* **68**, 125405
- Santavirta S, Takagi M, Nordsletten L, Anttila A, Lappalainen R, Kontinen YT (1998) "Biocompatibility of silicon carbide in colony formation test in vitro A promising new ceramic THR implant coating material" *Arch. Orthop. Trauma Surg.* **118**, 89–91
- Schröter B, Komlev K, Richter W (2002) "Self-assembled germanium nanocrystals on SiC(0001)" *Mater. Sci. Eng. B* **88**, 259 - 263
- Scheerschmidt K, Conrad D, Kirmse H, Schneider R, Neumann W (1999) "Electron microscope characterization of CdSe/ZnSe quantum dots based on molecular dynamics structure relaxation" *Ultramicroscopy* **81**, 289-300,
- Schoppies E (Hrsg.) (1988) Halbleiter Elektronik. Bibliographisches Institut Leipzig
- Schubert Ch, Kaiser U, Gorelik T, Hedler A, Kräußlich J, Wunderlich B, Heß G, Goetz K, Glatzel U, Wesch W(2002) „Formation of Ge nanocrystals in SiC by ion implantation and subsequent thermal annealing" *J. Appl. Phys.*, **91**, 1520-1524
- Spence JC & Zou JM (1992) „Electron Microdiffraction“, Plenum Press, New York
- Stadelmann PA (1987) "EMS-A Software Package for Electron Diffraction Analysis and HREM Image Simulation in Material Science" *Ultramicroscopy* **21**, 131-146
- Stillinger FH , & Weber TA (1985) „Computer simulation of local order in condensed phases of silicon" *Phys. Rev. B* **31**, 5262-5271
- Stoemenos J, Pecz B, Herra V (1998) "Epitaxial aluminium carbide formation in 6H-SiC by high-dose Al<sup>+</sup> implantation" *Appl. Phys. Letters* **74**, 2602-2604
- Suvorov AV, Lebedev OI, Sovorova AA, Van Landuyt J, Usov OI (1997) "Defect characterization in high temperature implanted 6H-SiC using TEM" *Nucl. Instr. Methods B* **127/128**, 347-349
- Takeoka S (1998) "Size-dependent near-infrared photoluminescence from Ge nanocrystals embedded in SiO<sub>2</sub> matrices" *Phys. Rev. B* **56** 7921-7925
- Tersoff J (1989) "Modelling solid state chemistry: Interatomic potentials for multicomponent systems" *Physical Review B* **39**, 5566-5568
- Theodoropoulou N, Hebard AF, Overberg ME, Abernathy CR, Pearton SJ, Chung SNG, Wilson RG (2001a) "Magnetic and structural properties of Mn-implanted GaN" *Appl. Phys. Let.* **78**, 3475-3476
- Theodoropoulou N, Hebard AF, Chu SNG, Overberg ME, Abernathy CR, Pearton SJ, Wilson RG, Zavada JM (2001b) "Characterization of high dose Fe implantation into p-GaN", *Apl. Phys. Let.* **79**. 3452-3454
- Theodoropoulou N, Hebard AF, Chu SNG, Overberg ME, Abernathy CR, Pearton SJ, Wilson RG, Zavada JM; Park YD, (2002) "Magnetic and structural properties of Fe, Ni, and Mn-implanted SiC" *J. Vac. Sci. Technol. A* **20**(3), 579-582

- Tiware RS, Rai AK, Srivastava IN (1974) "Calculation of stacking faults energies of polytypic structures" *Phys. Rev. B* **9**, 5155-5161
- Tsen SCY, Crozier PA, Liu L (2003) Lattice measurement and alloy compositions in metal and bimetallic nanoparticles. *Ultramicroscopy* **98**, 63–72
- Verlet L (1967) "Computer "Experiments" on Classical Fluids. I. Thermodynamical Properties of Lennard-Jones Molecules" *Phys. Rev.* **159**, 98-103
- Voelkl E, Allard, LF, Frost B (1995) "A Software package for the processing and reconstruction of electron holograms" *Journal of Microscopy* **180**, 39-50
- Voelkl E (Hrsg.), Allard LF, Joy DC (1999) "Introduction to Electron Holography", Plenum Press, New York
- von Münch W (Hrsg) (1982) „Silicon Carbide" Landolt-Boernstein : "Numerical Data and Functional Relationship in Science and Technology, Springer-Verlag, Berlin
- Wendler E, Heft A, Wesch W (1998) „Ion-beam induced damage and annealing behaviour in SiC" *Nucl. Instr. Meth. B* **141**, 105-117
- Weissker HC, Furtmüller J, Bechstedt F (2001) "First principle Calculations of Optical Properties: Application to embedded Ge and Si Dots" *Phys. Stat. Sol. B* **224**, 769-773
- Williams DB and Carter CB (1996) Transmission Electron Microscopy – A text book for materials science. Plenum Press, New York and London
- Wu Y, Takeguchi M, and Furuya K(1999) "High resolution electron microscopy study on the structure of Ge nanoparticles by using an Ultrahigh Vacuum-Molecular Beam Epitaxy-Transmission Electron Microscope System" *Jpn. J. Appl. Phys.* **38**, 7241-7246
- Zienkiewicz OC (1973) "Introductory Lectures on the Finite Element Method" Springerverlag, Berlin
- Zwanger MS & Banhart F (1995) "The structure of concentric-shell carbon onions as determined by high-resolution electron microscopy" *Phil. Mag. B* **72**, 149-157

## 7.2 Eigene Veröffentlichungen, Poster und Vorträge

- Biskupek J & Kaiser U (2004) "Practical considerations on the determination of the accuracy of lattice parameters from digital recorded diffractograms" *Journ of Electron. Microsc.* 53(5) in print
- Biskupek J, Kaiser U and Chuvilin A (2003) "Defects in hexagonal SiC analyzed by Molecular Dynamics and HRTEM image simulations" *Microsc. Microanal.* **9** (Supplement 3) 204-205 (Poster und referiertes Abstrakt für Microscopy Conference 2003 Dresden)
- Biskupek J, Kaiser U and Chuvilin A (2003) "Considerations on the accuracy of lattice parameters determined from HRTEM images" *Microsc. Microanal.* **9** (Supplement 3), 166-167 (Poster und referiertes Abstrakt für Microscopy Conference 2003, Dresden)
- Biskupek J, Kaiser U, Gärtner K (2001) "Molecular Dynamic and HRTEM-Simulations of Germanium-Nanocrystals in hexagonal SiC" (Poster für Dreiländertagung für Elektronenmikroskopie, Innsbruck) **Gewinner „Best Poster Award"** (mit 500 Euro dotiert)

- Biskupek J, Kaiser U, Gärtner K (2002) „Structure and properties of GeSi nanocrystals inside 4H-SiC analysed by HRTEM und MD-simulations”  
(Poster für “Euro Conference on Structure and Composition of Interfaces in Solids”, Irsee 2003)
- Biskupek J, Kaiser U, Pasold G, Witthuhn W (2003) “HRTEM investigations of embedded nanocrystals in 4H-SiC after Sm ion implantation”  
(Poster für “Euro Conference on Moving Interfaces in Solids”, Irsee 2003)
- Biskupek J, Kaiser U, Lichte H, Lenk A, Gemming T, Pasold G, Witthuhn W (2004) “TEM-Characterization of Magnetic Samarium- and Cobalt-rich-Nanocrystals formed in Hexagonal SiC”  
Journal of Magnetism and Magnetic Materials, submitted
- Biskupek J, Gemming T, Steenbeck K, Pasold G, Witthuhn W, Kaiser U “High resolution TEM and image simulation of magnetic nanocluster in SiC formed after Sm and Co ion-implantation” *Zeitschrift für Kristallographie, Supplement* **21**, 43-44  
(Vortrag für Jahrestagung der DGE & DGK in Jena)
- Biskupek J, Kaiser U, Chuvilin A (2004) „Understanding the Contrast of HRTEM-Images of Interstitial Loops in SiC introduced by Foreign Ion Implantation – A Molecular Dynamic Study”  
*Schriftenreihe Werstoffwissenschaften* **18**, 195-198  
(Poster und referiertes Abstrakt für den Thüringer Werstofftag 2004 in Ilemenau)
- Kaiser U & Biskupek J (2003) "What determines the structure of GeSi nanocrystals embedded in polytypic SiC?" *Microsc. Microanal.* **9** (Supplement 3), 183-184  
(Poster und referiertes Abstrakt für Microscopy Conference 2003 Dresden)
- Kaiser U, Biskupek J, Muller DA, Gärtner K, Schubert C (2002b) „Properties of GeSi nanocrystals embedded in hexagonal SiC.“ *Crystal Res. and Techn.* **37**, 391-406
- Kaiser U, Biskupek J, Gärtner K (2003) „Magic-size GeSi and Si nanocrystals created by ion bombardment of hexagonal SiC; a molecular dynamics study” *Phil. Mag. Letters* **83**, 253-263
- Kaiser U & Biskupek J (2004) „Matrix-dependent structure of GeSi nanocrystals in SiC; experimental confirmation“ *Phil. Mag. Lett.*, submitted.
- Scherbel J, Mans M, Schneidewind H, Kaiser U, Biskupek J, Schmidl F and Seidel P (2004) “Texture and electrical dynamics of micro- and sub-micrometer bridges in misaligned  $Tl_2Ba_2CaCu_2O_8$  films”  
*Phys. Rev. B* **70(10)** 104507
- Lebedev V, Forster Ch, Kaiser U, Cimalla V, Pezoldt J, Biskupek J, & Ambacher O (2004) “Epitaxial Stabilization of Cubic AlN on 3C-SiC/Si(111) templates” *Apl. Phys. Lett.*, submitted.
- Pasold G, Biskupek J, Gemming T, Kaiser U, Witthuhn W (2004) “Investigation of Sm- and Co-Related Nanoclusters in the Wide-Band-Gap Semiconductor SiC” Poster für “14th International Conference on Ion Beam Modification of Materials”, Monterey, California, USA

### 7.3 Lebenslauf

Persönliche Daten	Geboren 14. Juli 1976 in Rudolstadt Familienstand: Ledig Staatsangehörigkeit: Deutsch
Schulbildung 9/1983 – 6/1991	Polytechnische Oberschule „Charlotte Schiller“ Rudolstadt
Schulbildung 9/1991 – 6/1995	Gymnasium „Fridericianum“ Rudolstadt – Allgemeine Hochschulreife (Note gut - 1.9)
Wehr- und Ersatzdienst 11/1995 – 2/1997	Zivildienst bei der Stadtverwaltung Rudolstadt von 11/1995 bis 01/1997
Studium 4/1997 – 12/2001	Friedrich-Schiller-Universität Jena – Diplom-Physik Diplom (Note sehr gut) Thema: „Erstellen von Modellen niedrigdimensionaler Strukturen in und auf einer kristallinen Matrix, Experiment und Simulation“
Tätigkeit 1/2002	Wiss. Hilfskraft, FSU Jena, Institut für Festkörperphysik
Tätigkeit seit 2/2002	Wiss. Mitarbeiter und Doktorand, FSU Jena, Institut für Festkörperphysik / AG Dünne Schichten Prof. W. Richter Arbeitsgebiet: Transmissionselektronenmikroskopie an atomaren Strukturen, Molekulardynamik- und Bildsimulation
Jena 23. August 2004	



## 7.4 Ehrenwörtliche Erklärung

Ich erkläre hiermit ehrenwörtlich, daß ich die vorliegende Arbeit selbständig, ohne unzulässige Hilfe Dritter und ohne Benutzung anderer als den angegebenen Hilfsmitteln und der verzeichneten Literatur angefertigt habe. Die aus anderen Quellen direkt oder indirekt übernommenen Daten und Konzepte sind unter Angabe der Quellen gekennzeichnet. Bei der Auswahl und Auswertung folgenden Materials haben die nachstehend aufgeführten Personen in der jeweils beschriebenen Weise unentgeltlich geholfen:

Die experimentellen HRTEM-Abbildungen von GeSi- und ErSi<sub>2</sub>-Nanokristallen wurden von Prof. U. Kaiser angefertigt.

Dipl.-Phys. G. Pasold führte im Rahmen seiner Promotionsarbeit, die für die Ionenimplantation nötigen TRIM-Simulationen durch. Er übernahm auch das Ausheilen der implantierten Proben.

Die Ionenimplantationen wurden von G. Lenk als technischem Mitarbeiter des IFK durchgeführt.

Ein Teil der TEM-Probenpräparation wurde von den studentischen Hilfskräften S. Selve und Ch. Zaubitzer übernommen.

Dr. K. Gärtner stellte den Quellcode für sein Molekulardynamik-Programm zur Verfügung; er arbeitete auch die für die speziellen Problemstellungen nötigen größeren Erweiterungen und Anpassungen in das Programm ein.

Dr. A. Chuvilin stellte sein HRTEM-Bildsimulationsprogramm zur Verfügung und arbeitete auch die notwendigen Erweiterungen zur Lösung bestimmter Probleme ein.

Dr. K. Steenbeck und Dr. R. Mattheis des Instituts für Physikalische Hochtechnologie Jena führten integrale Messungen magnetischer Eigenschaften an einem Teil der implantierten Proben durch.

Prof. H. Lichte und Dipl.-Phys. A. Lenk von der TU Dresden führten mit mir gemeinsam die holographischen Untersuchungen durch. Sie übernahmen die Rekonstruktion der Phasen- und Amplitudenbilder sowie die Ermittlung der magnetischen Parameter der Nanokristalle. Sie führten die Modellrechnungen zur Phasenschiebung von eingebetteten magnetisierten Nanokristallen durch.

Dr. Th. Gemming vom Leibniz-Institut Dresden führte mit mir gemeinsam die EDX und EELS-Untersuchungen zur elementspezifischen Charakterisierung der Nanokristalle durch. Er übernahm die Auswertung der spektroskopischen Daten.

Dr. A Rosenauer von der Universität Karlsruhe bestimmte den geometrischen Linsenfehler des JEM 3010 mit Hilfe seiner Software DALI.

Weitere Personen waren an der inhaltlich-materiellen Erstellung der vorliegenden Arbeit nicht beteiligt. Insbesondere habe ich nicht die entgeltliche Hilfe von Vermittlungs- bzw. Beratungsdiensten (Promotionsberater und andere Personen) in Anspruch genommen. Niemand hat von mir unmittelbar oder mittelbar geldwerte Leistungen für Arbeiten erhalten, die im Zusammenhang mit dem Inhalt der vorgelegten Dissertation stehen. Die Arbeit wurde bisher weder im In- noch im Ausland in gleicher oder ähnlicher Form einer anderen Prüfungsbehörde vorgelegt.

Die geltende Promotionsordnung der Physikalisch-Astronomischen Fakultät der Friedrich-Schiller-Universität ist mir bekannt.

Ich versichere ehrenwörtlich, daß ich nach bestem Wissen und Gewissen die reine Wahrheit gesagt und nichts verschwiegen habe.

Jena 23. August 2004

## 7.5 Danksagung

Abschließend möchte ich an dieser Stelle allen danken, die mit ihrer Hilfe und Unterstützung zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

An erster Stelle danke ich Frau Prof. U. Kaiser, die mich während meiner Arbeit als Doktorand betreute. Aufgrund ihres Einsatzes war es möglich, daß meine Beschäftigung und somit diese Arbeit im Rahmen eines Drittmittelprojekt überhaupt ermöglicht wurden und ich die nötigen TEM-Techniken erlernen konnte.

Herrn Prof. W. Richter danke ich für die fachliche Betreuung als verantwortlicher Hochschullehrer und für die Vielzahl von Ratschlägen.

Den Mitgliedern der Arbeitsgruppe „Dünne Schichten“ gilt mein Dank für technische und moralische Unterstützung.

Für die gute Zusammenarbeit auf dem Gebiet der HRTEM-Bildberechnung und die vielen Tips zur Mikroskopie danke ich Herrn Dr. A. Chuvilin. Er führte auf meinem Wunsch sofort den Einbau von Erweiterungen und Verbesserungen in sein Programm Musli durch.

Herrn Dr. K. Gärtner danke ich für die Bereitstellung seines MD-Programms und die vielen Diskussionen mit ihm, die es erlaubten, das Programm so zu gestalten, daß es meinen Anforderungen gerecht wurde.

Für die Ionenimplantationen in SiC mit so exotischen Elementen wie Samarium und Kobalt, sowie für das Ausheilen der Proben danke ich Dipl.-Phys. G. Pasold und G. Lenk.

Den studentischen Hilfskräften Ch. Zaubitzer und S. Selve danke ich für ihre Mitarbeit und Unterstützung bei der schwierigen TEM-Probenpräparation.

Mein Dank gilt auch Dr. Th. Gemming für die gute Zusammenarbeit auf dem Gebiet der EELS-Spektroskopie.

Prof. H. Lichte und Dipl.-Phys. A. Lenk danke ich für ihre Zusammenarbeit und die Untersuchungen magnetischer Eigenschaften von Nanokristallen mittels Elektronenholographie. Ihre Hilfestellungen zum Verständnis der komplexen Hologramme ermöglichten mir die Charakterisierung der magnetischen Nanokristalle.

Prof. W.J. Choyke danke ich für die Bereitstellung seiner erstklassigen SiC-Substrate.

Für die technische Betreuung während der Arbeit mit dem Jeol JEM 3010 sei abschließend Dipl.-Ing. H.-J. Hempel gedankt.