

WESTFÄLISCHE
WILHELMUS-UNIVERSITÄT
MÜNSTER



Optimierung der Belichtungszeiten zur Verbesserung der ortsaufgelösten Elementanalyse im energiegefilterten Transmissionselektronenmikroskop

Optimization of exposure times to improve spatially resolved element analyses in
the energy filtering transmission electron microscope

Marcel Reichstein

Bachelorarbeit im Fachbereich Physik
Physikalisches Institut der
Westfälischen Wilhelms-Universität Münster
7. März 2013

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung	1
2 Theorie	3
2.1 Energiegefilterte Transmissionselektronenmikroskopie	3
2.1.1 Transmissionselektronenmikroskop	4
2.1.2 Inelastische Elektronenstreuung	7
2.1.3 EFTEM	10
2.1.4 Signal zu Rausch Verhältniss	13
3 Rechnungen zur Varianz	15
3.1 Motivation	15
3.2 Belichtungszeitparameter	15
3.3 Änderung der statistischen Funktionen	16
3.4 Berechnung der Varianz des Signals	17
3.4.1 Varianz der Kantenmessung	18
3.4.2 Mittelwert und Varianz des Untergrundes	19
4 Anwendungen	25
4.1 EFTEM	25
5 Diskussion	31
6 Zusammenfassung und Ausblick	33
A Skalierung des $(\frac{S}{N})$	37
B Bilder EFTEM	39
B.1 Probenstelle Referenz	39

Inhaltsverzeichnis

B.2 Probenstelle 2	42
C Messergebnisse	53
D Erklärung der Urheberschaft	55
E Danksagung	57

Kapitel 1

Einleitung

In den letzten Jahren wurde die energiegefilterte Transmissionselektronenmikroskopie, kurz EFTEM, zu einem mächtigen Instrument, um ortsaufgelöste Elementverteilungsbilder zu erstellen. Das Elementsignal wird dabei von einem Untergrundsignal begleitet. Die Abhängigkeit des Untergrundes vom Energieverlust kann mit einer Potenzfunktion beschrieben werden. Der Untergrund muss durch mindestens zwei weitere Messungen approximiert und vom gemessenden Signal abgezogen werden, um das Elementsignal zu erhalten. Bei der EFTEM wird meist die Drei-Fenster-Methode genutzt. Dementsprechend werden drei Messungen durchgeführt. Die eine, um das Elementsignal zu detektieren und zwei weitere, um den Untergrund zu bestimmen. Bisher werden alle Messungen mit der selben Belichtungszeit durchgeführt. Hieraus ergibt sich, dass der Untergrund doppelt so lange vermessen wird wie das Signal selbst. Um die Güte der Messung zu beschreiben, wird das Signal zu Rauschverhältniss ($\frac{S}{N}$) definiert. Das ($\frac{S}{N}$) beschreibt, wie gut sich das Elementsignal vom vorhandenen Untergrund abhebt. Die Aufgabe in dieser Bachelorarbeit wird sein, die Belichtungszeiten der drei Messungen so zu variieren, dass ein möglichst hohes Signal zu Rauschverhältniss ($\frac{S}{N}$) erreicht wird. Dabei bleibt die Gesamtbelichtungszeit konstant. Dies ist von Vorteil, wenn man Proben untersucht, bei denen der Elektronenbeschuss schon nach kurzer Zeit Schäden verursacht und somit kurze Belichtungszeiten wichtig sind.

Kapitel 2

Theorie

2.1 Energiegefilterte Transmissionselektronenmikroskopie

Die energiegefilterte Elektronenmikroskopie (EFTEM) kombiniert die Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) mit einem Energiefilter, um Elementverteilungsbilder ortsaufgelöst darstellen zu können. Mit Hilfe des TEM können hochauflöste Bilder mit einer Auflösung im Nanometerbereich aufgenommen werden. Beim Energiefilter handelt es sich um ein zusätzliches Bauteil im TEM. Der Energiefilter ist in der Lage, Elektronen nach ihren Energien zu sortieren und gegebenenfalls ein Energiefenster - in dieser Arbeit Energiefenster genannt - herauszufiltern; dadurch ist es möglich, mit einem TEM hochauflösende Elementverteilungsbilder zu erstellen.

2.1.1 Transmissionselektronenmikroskop

Der Aufbau eines Transmissionselektronenmikroskops sieht nach Abb. 2.1 folgendermaßen aus:

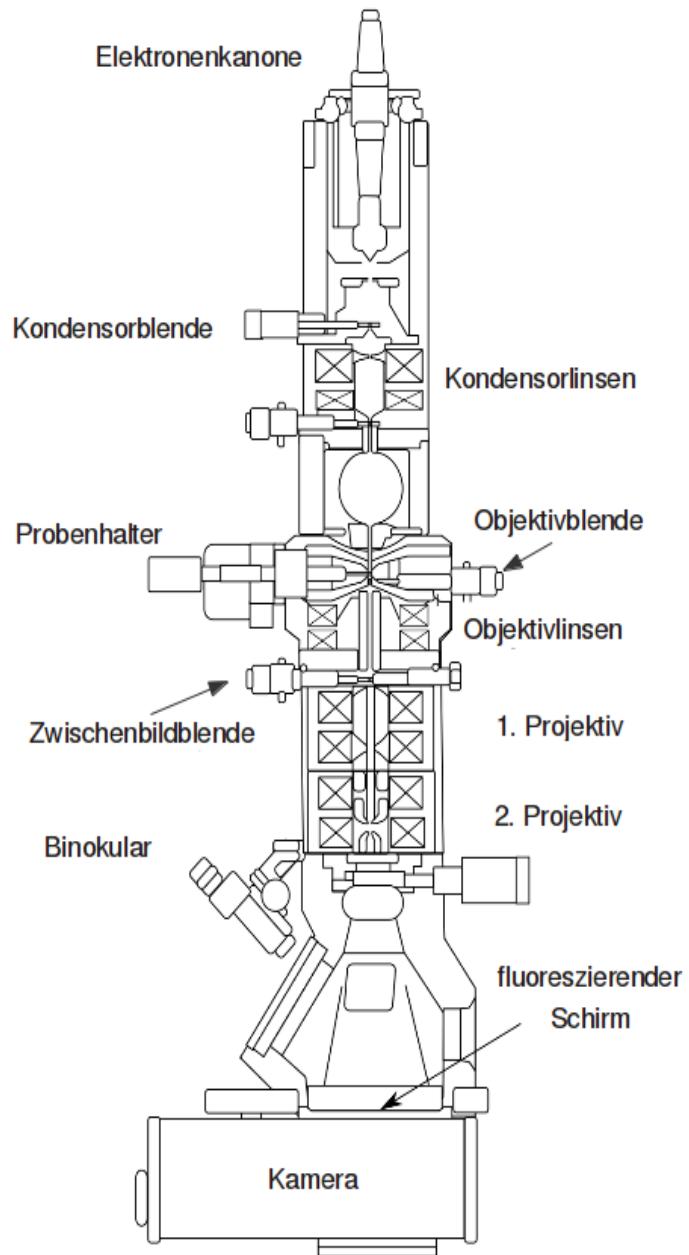


Abbildung 2.1 – Schematischer Aufbau eines Transmissionselektronenmikroskops. (Nach [1])

Um mit einem Elektronenmikroskop überhaupt Abbildungen zu erzeugen, muss man zuerst einen Elektronenstrahl erzeugen. Das geschieht mit einer Elektronenkanone, die entweder mit Glühemission (Edison-Effekt) oder Feldemission Elektronen emittiert. Dies geschieht im Ultrahochvakuum, damit die Elektronen nicht mit anderen Teilchen wechselwirken. Beim Libra 200 FE wird ein Schottky-Emitter benutzt, der mit thermischer Emission bei einer hoher elektrischer Feldstärke arbeitet.

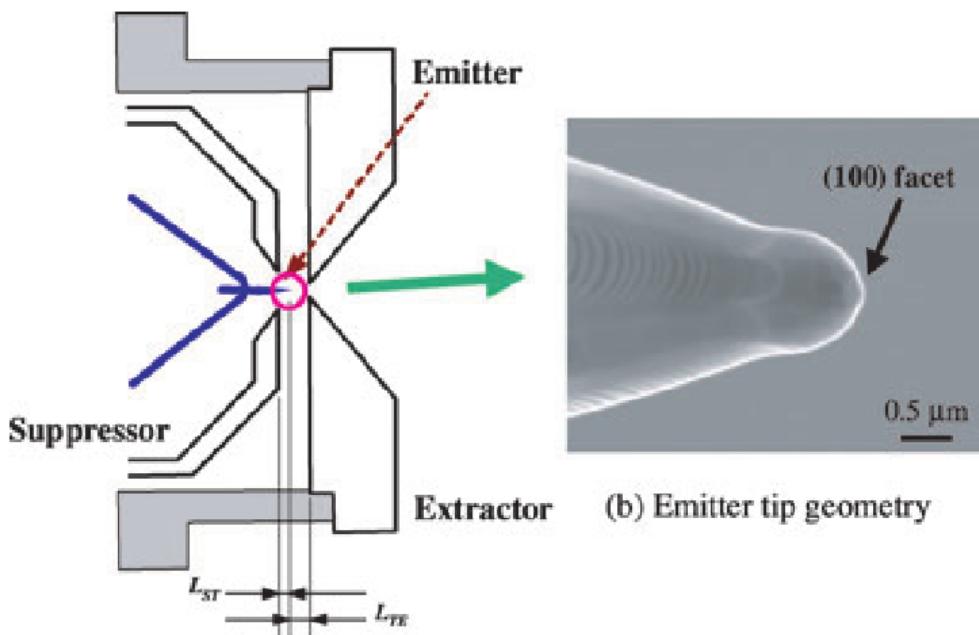


Abbildung 2.2 – Aufbau eines Schottky-Emitters. [2]

Bei dem Schottky-Emitter (Abb.2.2) werden von einer Kathode, dem Emitter, Elektronen durch ein hohes elektrisches Feld emittiert. Durch die Form einer kleinen, kugelförmigen Spitze wird ein möglichst großes elektrisches Feld erzeugt, welches die Elektronen aus dem Festkörper zieht. Da die kinetische Energie der Elektronen nicht ausreicht, den Festkörper zu verlassen, wird die Potentialbarriere durch den Tunneleffekt überwunden. Durch Erhitzen der Spitze wird die Potentialbarriere herabgesetzt, damit leichter Elektronen emittiert werden können. Außerdem wird mit der Elektronenkanone die Energie des Elektronenstrahls eingestellt.

Der emittierte Elektronenstrahl passiert darauf die Kondensorblende. Mit Hilfe dieser Blende lässt sich die Intensität des Elektronenstrahls, also die Belichtung der Probe einstellen. Die darauf folgende Kondensorlinse sorgt dafür, dass möglichst viele Elektronen, die die Kondensorblende passieren, zur Bildgebung beitragen können. Die Kondensorlinse fokussiert die Elektronenstrahlen, und kann somit den Leuchtbereich auf der Probe justieren. [3]

Da die Probe von Elektronen durchstrahlt wird muss die Probe möglichst dünn sein, damit die Elektronen die Probe durchdringen können. Die Elektronen werden beim Passieren der Probe durch das elektrische Feld der Probenatome in ihrer Richtung und evtl. ihrer Energie verändert. Hierbei ist die Phasenverschiebung, hervorgerufen durch die Ablenkung der Elektronenstrahlen, für die Bildgebung verantwortlich, während der Energieverlust die chemischen Informationen der Probe ausmacht.

Hinter der Probe befindet sich die Objektivblende. Sie befindet sich in der Beugungsebene. Sie steuert die Intensität des Elektronenstrahls, sodass bei einer großen Blendenöffnung viele Elektronen die Blende passieren. Hierdurch verringert sich die benötigte Belichtungszeit, dies aber auf Kosten der Schärfentiefe. Darauf folgt die Objektivlinse. Diese erzeugt ein Zwischenbild des Objekts, welches um einen definierten Wert vergrößert wird.

Die Zwischenbildblende oder Objektivapertur, bestimmt die Helligkeit des Bildes, verändert aber nicht den Bildausschnitt. Mit ihr lässt sich die Schärfentiefe verbessern, wenn auch auf Kosten der Helligkeit und Auflösung [3].

Der Projektor hat die Aufgabe, das erzeugte Zwischenbild auf den Detektor zu vergrößern. Zwischen dem ersten und zweiten Projektiv lässt sich außerdem ein Energiefilter einbauen, mit dem chemische Informationen der Probe messbar werden. Darüber hinaus kann durch eine bestimmte Einstellung der Projektivlinsen die Beugungsebene abgebildet werden, um somit ein Beugungsbild zu erlangen, welches Informationen über den Aufbau der Probe - wie die Kristallstruktur - in sich trägt. [3]

Als Detektor wird ein fluoreszierender Schirm genutzt, welcher bei Bestrahlung mit Elektronen sichtbares Licht freigibt. Dieses Bild auf dem Leuchtschirm kann direkt mit einem Binokular - durch ein Fenster - beobachtet werden. Alternativ wird das Bild mit Hilfe einer slow scan CCD-Kamera aufgenommen, welche mit einem fluoreszierenden Schirm ausgestattet ist und das emittierte Licht aufnimmt [4].

2.1.2 Inelastische Elektronenstreuung

Für elementaufgelöste Elektronenmikroskopie, benutzt man inelastisch gestreute Elektronen. Im Gegensatz zu den elastisch gestreuten Elektronen, die nur durch das elektrische Feld der Probenatome abgelenkt werden, regen die inelastisch gestreuten Elektronen Atomorbitale, via Elektronenstoß, an. Hierbei verlieren sie einen Teil ihrer kinetischen Energie. Der Auftretende Energieverlust ist hierbei charakteristisch für das wechselwirkende Atom (Abb.2.3).

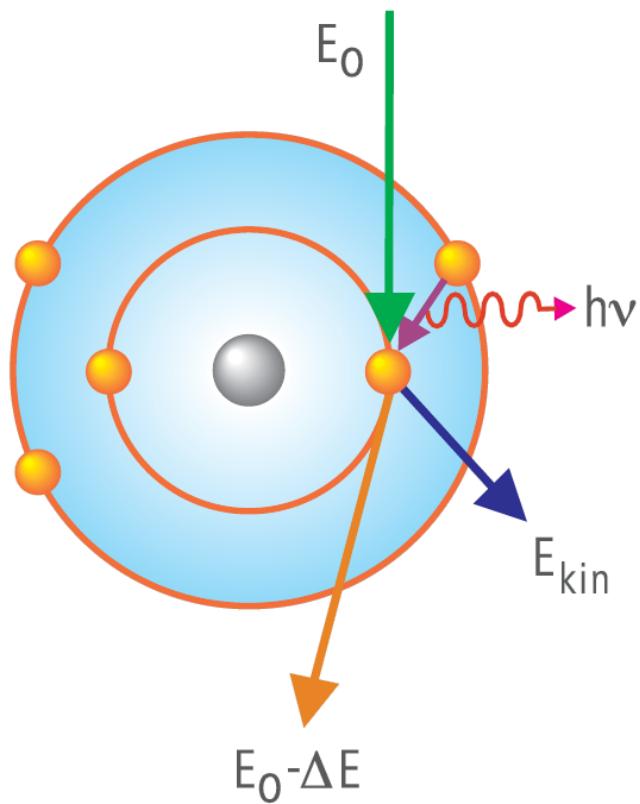


Abbildung 2.3 – Schema einer inelastischen Streuung.¹ [5]

Diesen Energieverlust kann man mit Hilfe eines Energiefilters im TEM messen. Hierfür wird ein Energiefilter genutzt, welcher zwischen dem ersten und zweiten Projektiv installiert wird. Dabei werden Elektronenstrahlen mit einer definierten Anfangsenergie in den Energiefilter eingebracht. Dieser Filter sortiert die gestreuten Elektronen gemäß ihrer kinetischen Energie, sodass bestimmte Energien und somit Energieverluste beobachtbar sind. Beim Zeiss Libra 200 FE wird ein Omega-Filter genutzt (Abb.2.4).

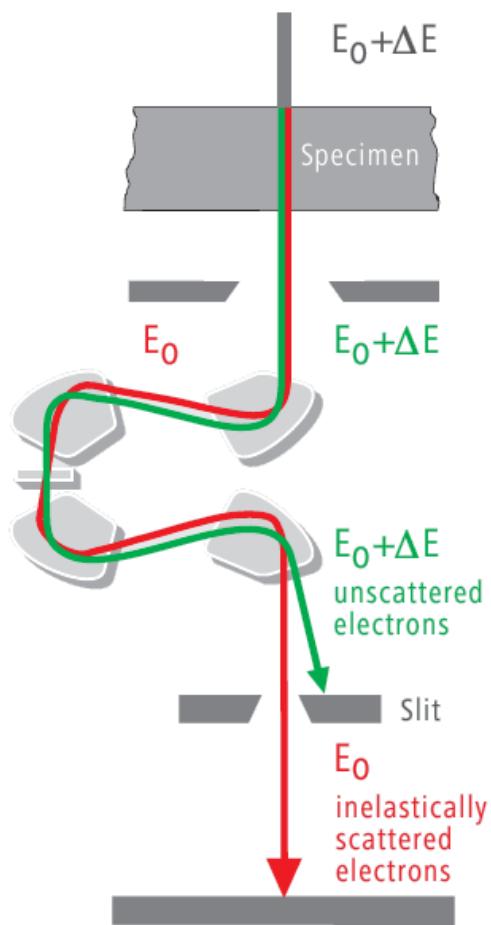


Abbildung 2.4 – Schematischer Aufbau und Funktionsweise eines Omega-Filters.² [5]

¹©Carl Zeiss Microscopy GmbH

²©Carl Zeiss Microscopy GmbH

Der Omegafilter besteht aus vier Magneten, zum Ablenken, sowie zwei Blenden, zur Begrenzung des Elektronenstrahls. Nachdem die Elektronen die Probe passiert haben und sowohl elastisch, als auch inelastisch gestreut wurden, wird der Elektronenstrahl durch eine Blende begrenzt. Hiermit werden die achsenfernen Anteile des Elektronenstrahls ausgeblendet. Dies hat den Sinn, da nur die achsennahen Elektronenstrahlen durch den Omegafilter bildgebend wiedergegeben werden. Daraufhin wird der Elektronenstrahl von vier aufeinanderfolgenden Magnetfeldern radial abgelenkt. Hierbei spalten die Magneten den Elektronenstrahl in verschiedene kinetische Energien auf, da die Lorentzkraft $\vec{F}_L(\vec{v})$ [6] proportional von der Elektronengeschwindigkeit \vec{v} abhängt.

$$\vec{F}_L = q(\vec{v} \times \vec{B}) \quad (2.1)$$

$$\Rightarrow F_L = qvB . \quad (2.2)$$

Erwähnenswert ist, dass die Lorentzkraft F_L immer senkrecht zur Elektronengeschwindigkeit \vec{v} steht und somit nur radial beschleunigt, also abgelenkt wird. Der Betrag der Geschwindigkeit $v = |\vec{v}|$ wird als konstant angenommen. Bei größeren Geschwindigkeiten v wirkt dementsprechend eine größere Kraft, die den Bahnradius der Kreisbahn verkürzen und somit eine Aufspaltung von Elektronen nach ihrer kinetischen Energie [7]

$$E_{kin} = \frac{1}{2}mv^2 \quad (2.3)$$

erzeugen. Wenn der Elektronenstrahl nun das Magnetfeld verlässt, passiert er eine Spaltblende, mit der ein hinreichend genauer Ausschnitt des Energiespektrums des Elektronenstrahls gefiltert werden kann. Durch die Breite der Spaltöffnung lässt sich die Breite des Energieintervalls ΔE einstellen. Um mit der Spaltblende verschiedene kinetische Energien von Elektronen zu filtern, wird mit der Strahlenergie die Position des Energiefensters festgelegt. Wichtig zu erwähnen ist, dass der Omega-Filter ein abbildender Energiefilter ist, und durch mehrere Quadrupolkorrektoren die optischen Informationen des Strahlenganges erhalten bleiben, sodass das energiegefilterte Bild abbildbar ist.

2.1.3 EFTEM

Bei der Energiegefilterten Transmissionselektronenmikroskopie (engl. energy filtering transmission electron microscopy; EFTEM) werden elektronenmikroskopische Bilder bei bestimmten Energieverlusten aufgenommen. Hierbei wird, für jeden Pixel, mit der Position (i,j), in einem Energieintervall von $[E - \frac{1}{2}\Delta E, E + \frac{1}{2}\Delta E]$ die Anzahl der detektierten Elektronen gemessen. Dadurch, dass man diese Energiefenster auf einen Energieverlust setzt, welcher der Anregungsenergie eines bestimmten Elements entspricht, lässt sich ein ortsaufgelöstes Bild produzieren, welches bestimmte chemische Informationen einzelner Elemente abbildet. Zusätzlich zum Signal einzelner Elemente, wird ein Untergrund mit aufgenommen, welcher abgeschätzt wird mit [8]:

$$N_{(i,j)}^b(E) = aE^{-r} . \quad (2.4)$$

Um den vorhandenen Untergrund $N_{(i,j)}^b$ zu approximieren und abziehen zu können, muss nach dem Drei-Fenster-Verfahren, dieser durch zwei weitere Messungen N^{b1} und N^{b2} , vor der Signalkante, berechnet werden.

$$N_{(i,j)}^b = \sqrt{N_{(i,j)}^{b1} N_{(i,j)}^{b2}} \left(\frac{N_{(i,j)}^{b2}}{N_{(i,j)}^{b1}} \right)^q \quad (2.5)$$

$$q = \frac{\ln(E_s - \frac{1}{2}[\ln(E_{b1}) + \ln(E_{b2})])}{\ln(E_{b2}) - \ln(E_{b1})} . \quad (2.6)$$

Hierbei gibt $N_{(i,j)}^b$ die Intensität des approximierten Untergrundes und $N_{(i,j)}^{b1}$ und $N_{(i,j)}^{b2}$ die Intensität der gemessenen Untergrundfenster sowie E die Energieverluste eben dieser wieder.

Für jeden Punkt des Bildes ergibt sich daher:

$$\langle N_{(i,j)}^s \rangle = \langle N_{(i,j)}^T \rangle - \langle N_{(i,j)}^b \rangle \quad (2.7)$$

wobei $N_{(i,j)}^s$ das Energiesignal und $N_{(i,j)}^T$ das Signal der Kantenmessung beschreiben (Abb.2.5).

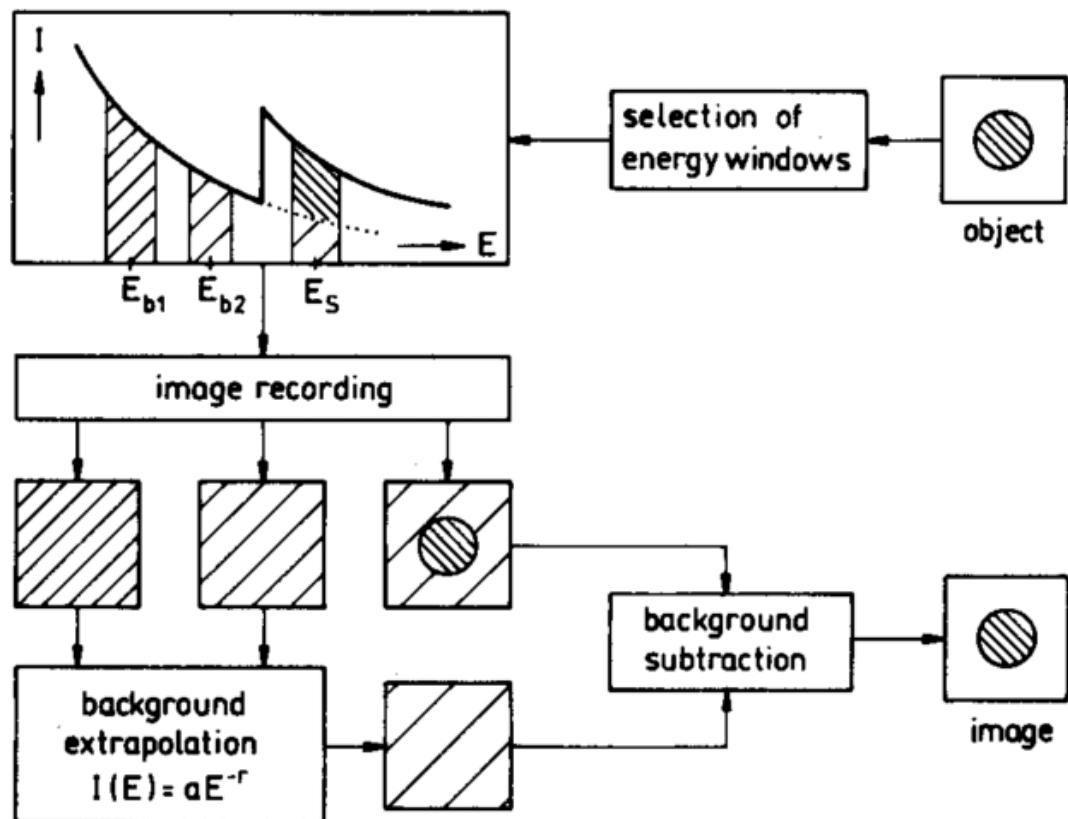


Abbildung 2.5 – Illustration der Drei-Fenster-Methode zur Berechnung des Untergrundes bei EFTEM. [9]

Bisher wurde das ($\frac{S}{N}$) dahingehend verbessert, die Positionen der Energiefenster optimal auszurichten. Die Varianz des Signals wird bestimmt als:

$$\text{var}\{N_{(i,j)}^s\} = \langle N_{(i,j)}^s \rangle + h \langle N_{(i,j)}^b \rangle \quad (2.8)$$

$$h = 1 + \frac{\text{var}\{N_{(i,j)}^b\}}{\langle N_{(i,j)}^b \rangle} = \frac{3}{2} + 2q^2 \quad (2.9)$$

Der Parameter h bestimmt hierbei, um welchen Faktor die Varianz größer als der Mittelwert des Untergrundes ist. Hierbei ist zu erkennen, dass der Parameter q , welcher die Informationen der Positionen der Energiefenster in sich trägt, entscheidenden Einfluss auf seinen Wert hat. [9]

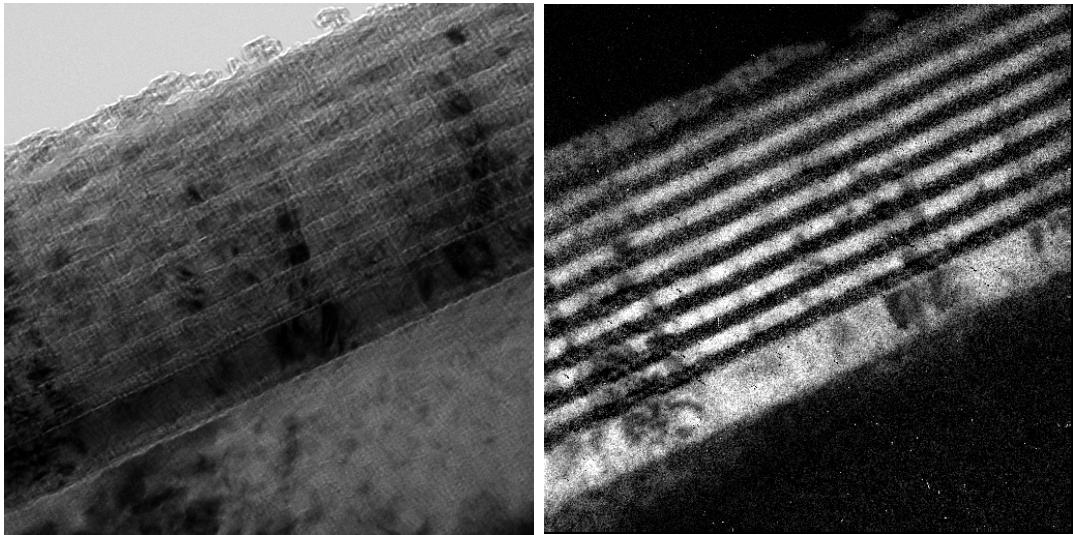


Abbildung 2.6 – Ungefilterte Aufnahme eines Eisen-Chrom Schichtsystems [10] im Elektronenmikroskop.

Abbildung 2.7 – Energiefilterte Aufnahme von Eisen in einem Eisen-Chrom Schichtsystem [10] im Elektronenmikroskop.

2.1.4 Signal zu Rausch Verhältniss

Um auszudrücken, wie gut sich das Elementsignal vom Untergrundsignal abhebt, wird das Signal zu Rausch Verhältniss ($\frac{S}{N}$) definiert [9]:

$$\left(\frac{S}{N}\right)_{(i,j)} = \frac{\langle N_{(i,j)}^s \rangle}{\sqrt{\text{var}\{N_{(i,j)}^s\}}} \quad (2.10)$$

$$= \frac{\langle N_{(i,j)}^T \rangle - \langle N_{(i,j)}^b \rangle}{\sqrt{\text{var}\{N_{(i,j)}^s\}}} . \quad (2.11)$$

Je größer das ($\frac{S}{N}$) ist, desto besser hebt sich das Signal vom vorhandenen Untergrund ab. Desweiteren muss das ($\frac{S}{N}$) einen gewissen Wert besitzen, damit man sicher aussagen kann, dass ein Signal überhaupt vorhanden ist. Nach dem Rose-Kriterium [11] muss das ($\frac{S}{N}$) mindestens einen Wert größer als 5 besitzen, um sicher zu gehen, dass sich das Signal vom Untergrund abhebt.

Kapitel 3

Rechnungen zur Varianz

3.1 Motivation

Bisher ist es üblich, jede Messung, sei es Signalmessung oder Untergrundmessung, mit derselben Belichtungszeit aufzunehmen. Um die Messdauer für eine EFTEM Aufnahme zu verringern, werden die drei benötigten Messungen in ihrer Zeit variiert. Hierbei wird geprüft, ob durch eine andere, nicht gleichverteilte, Aufteilung der Gesamtmesszeit auf die Signalmessung und die beiden Untergrundmessungen, eine Verbesserung des $(\frac{S}{N})$ möglich ist. Das $(\frac{S}{N})$ wird hierbei für einen Punkt optimiert.

$$\langle N_{(i,j)} \rangle = \langle N \rangle . \quad (3.1)$$

3.2 Belichtungszeitparameter

Die Gesamtzeit T_{ges} setzt sich aus der Zeit für die Signalmessung T_s und zweier Messungen zur Bestimmung des Untergrundes T_{b1}, T_{b2} zusammen:

$$T_s + T_{b1} + T_{b2} = T_{ges} . \quad (3.2)$$

Bisher wurden alle Energiefenster mit derselben Zeit T gemessen:

$$\Rightarrow T_s = T_{b1} = T_{b2} = T . \quad (3.3)$$

Daraus ergibt sich für die Gesamtzeit T_{ges} :

$$\Rightarrow T_{ges} = 3T . \quad (3.4)$$

Um das $(\frac{S}{N})$ der EFTEM zu optimieren, werden nun die Belichtungszeiten der einzelnen Messungen (T_s, T_{b1}, T_{b2}) variiert, wobei die Gesamtzeit T_{ges} erhalten bleiben soll.

$$\Rightarrow T_s + T_{b1} + T_{b2} = 3T . \quad (3.5)$$

Die Messzeiten T werden nun mit Hilfe von Belichtungszeitparametern τ dargestellt, welche die neuen, variierten Messzeiten mit den alten Messzeiten verknüpft:

$$\Rightarrow \tau_s T + \tau_{b1} T + \tau_{b2} T = 3T \quad (3.6)$$

$$\Leftrightarrow \tau_s + \tau_{b1} + \tau_{b2} = 3 . \quad (3.7)$$

Hierbei sieht man, dass die Belichtungszeitparameter $\tau_s, \tau_{b1}, \tau_{b2}$ miteinander im Zusammenhang stehen, da die Gesamtbelichtungszeit konstant bleiben soll.

3.3 Änderung der statistischen Funktionen

Da die Belichtungszeiten nun mit Belichtungszeitparametern variiert werden, muss jetzt betrachtet werden, wie sich dies auf die Mittelwerte und Varianzen auswirkt. Hierbei wird angenommen, dass die Anzahl der Counts linear von der Messzeit T abhängt:

$$N := N(T) . \quad (3.8)$$

Mit variierten Belichtungszeiten ergibt sich somit:

$$\tilde{N} := N(\tau T) \quad (3.9)$$

Die Zählrate \dot{N} wird als zeitlich konstant angenommen, sodass die zu erwartende Anzahl an Counts linear mit der Zeit zusammenhängt:

$$N(T) = \dot{N} \cdot T . \quad (3.10)$$

Für eine neue Messung, bei denen die Belichtungszeiten variiert werden, wobei die neuen Messwerte mit $\tilde{N} := N(\tau T)$ definiert werden, ergibt sich:

$$\tilde{N} = N(\tau T) = \tau T \dot{N} = \tau N(T) = \tau N . \quad (3.11)$$

Für den Mittelwert ändert sich somit der Wert um:

$$\langle \tilde{N} \rangle = \langle \tau N \rangle = \tau \langle N \rangle \quad (3.12)$$

$$\langle N \rangle = \frac{\langle \tilde{N} \rangle}{\tau} . \quad (3.13)$$

Die Varianz eines Signals ändert sich mit variiertem T zu:

$$\text{var}\{\tilde{N}\} = \text{var}\{\tau N\} = \tau^2 \text{var}\{N\} \quad (3.14)$$

$$\Leftrightarrow \text{var}\{N\} = \frac{1}{\tau^2} \text{var}\{\tilde{N}\} . \quad (3.15)$$

3.4 Berechnung der Varianz des Signals

Da das Elementsignal N^s aus der Kantenmessung N^T gebildet wird, von dem die Untergrundanpassung N^b abgezogen wird, muss man die Varianzen der beiden Mittelwerte addieren, um die gesamte Varianz des Signals zu erfassen [9]:

$$\langle N^s \rangle = \langle N^T \rangle - \langle N^b \rangle . \quad (3.16)$$

$$\Rightarrow \text{var}\{N^s\} = \text{var}\{N^T\} + \text{var}\{N^b\} . \quad (3.17)$$

3.4.1 Varianz der Kantenmessung

Um den ursprünglichen Mittelwert zu extrahieren, muss der Mittelwert der variierten Messung $\langle \tilde{N}^T \rangle$ auf die ursprüngliche Zeit zurückgerechnet werden.

$$\langle N^T \rangle = \frac{1}{\tau_s} \langle \tilde{N}^T \rangle = \frac{1}{\tau_s} \langle \tilde{N}^T \rangle . \quad (3.18)$$

Da man von einer konstanten Zählrate und simulierten Daten ausgeht und sie daher linear aus den ursprünglichen Messungen gewonnen wurden, setzt man die ursprüngliche Zählrate ein und erhält:

$$\langle N^T \rangle = \frac{1}{\tau_s} \langle \tau_s N^T \rangle = \langle N^T \rangle . \quad (3.19)$$

Der Mittelwert der Kantenmessung $\langle N^T \rangle$ bleibt bei der Variation der Belichtungszeit also unverändert.

Bei der Varianz $\text{var}\{N^T\}$ sollte dies nicht der Fall sein. Um die neue Varianz der Messung zu bestimmen, muss zuerst die gemessene Varianz auf die ursprüngliche Messzeit zurückgerechnet werden.

$$\text{var}\{N^T\} = \frac{1}{\tau_s^2} \text{var}\{\tilde{N}^T\} . \quad (3.20)$$

Daraufhin wird die Varianz durch ihren Mittelwert ersetzt, da es sich bei der Verteilungsfunktion um eine Poissonverteilung handelt.

$$\Rightarrow \text{var}\{N^T\} = \frac{1}{\tau_s^2} \langle \tilde{N}^T \rangle \quad (3.21)$$

$$= \frac{1}{\tau_s} \langle N^T \rangle . \quad (3.22)$$

Nachdem wieder der Mittelwert der Messung $\langle \tilde{N}^T \rangle$ durch $\tau_s \langle N^T \rangle$ substituiert wurde, ergibt sich, dass sich die Varianz bei variierten Messzeiten um den Faktor $\frac{1}{\tau_s}$ ändert.

3.4.2 Mittelwert und Varianz des Untergrundes

Da der Untergrund vom Signal N^b nicht direkt bestimmt werden kann, muss dieser durch mindestens zwei weitere Messungen N^{b1}, N^{b2} vor dem eigentlichen Signal approximiert werden.

In diesem Beispiel wird der Fall mit zwei Vorkantenmessungen bei Variation der Belichtungszeiten betrachtet. Messungen bei niedrigerem Energieverlust liefern:

$$\langle \tilde{N}^{b1} \rangle = \tau_{b1} \langle N^{b1} \rangle \quad (3.23)$$

$$\langle \tilde{N}^{b2} \rangle = \tau_{b2} \langle N^{b2} \rangle . \quad (3.24)$$

Um den Untergrund anzupassen, müssen diese auf die ursprünglichen, zeitgleichen Werte zurückgerechnet werden:

$$(I) : \langle N^{b1} \rangle = \frac{1}{\tau_{b2}} \langle \tilde{N}^{b1} \rangle \quad (3.25)$$

$$(II) : \langle N^{b2} \rangle = \frac{1}{\tau_{b1}} \langle \tilde{N}^{b2} \rangle . \quad (3.26)$$

Der Untergrund wird durch eine Potenzfunktion beschrieben, die vom Energieverlust E sowie von zwei Parametern a und r abhängt [8]:

$$\langle N^b \rangle = aE^{-r} . \quad (3.27)$$

Benutzt man diese Relation und wendet den natürlichen Logarithmus auf die Gleichungen an, erhält man:

$$(I) : \ln(a) - r \ln(E_{b1}) = \ln\left(\frac{\tilde{N}^{b1}}{\tau_{b1}}\right) \quad (3.28)$$

$$(II) : \ln(a) - r \ln(E_{b2}) = \ln\left(\frac{\tilde{N}^{b2}}{\tau_{b2}}\right) . \quad (3.29)$$

Bei der weiteren Bestimmung der Varianz des Untergrunds lehnt sich die Herleitung an [9] an. Durch den Logarithmus handelt es sich beim Untergrund um eine lineare Funktion, wobei die Parameter $\ln(a)$ und r sowohl Achsenabschnitt sowie Steigung wiedergeben.

Um diese zu bestimmen, werden die beiden Gleichungen (I), (II) sowohl miteinander addiert, als auch voneinander subtrahiert.

$$(I) + (II) : 2 \ln(a) - r \ln(E_{b1}E_{b2}) = \ln\left(\frac{\tilde{N}^{b1}\tilde{N}^{b2}}{\tau_{b1}\tau_{b2}}\right) \quad (3.30)$$

$$\Leftrightarrow \ln(a) = \frac{1}{2} \left[\ln\left(\frac{\tilde{N}^{b1}\tilde{N}^{b2}}{\tau_{b1}\tau_{b2}}\right) + r \ln(E_{b1}E_{b2}) \right] \quad (3.31)$$

$$(I) - (II) : -r \ln\left(\frac{E_{b1}}{E_{b2}}\right) = \ln\left(\frac{\tau_{b2}}{\tau_{b1}} \frac{\tilde{N}^{b1}}{\tilde{N}^{b2}}\right) \quad (3.32)$$

$$\Leftrightarrow r = \frac{\ln\left(\frac{\tau_{b2}}{\tau_{b1}} \frac{\tilde{N}^{b1}}{\tilde{N}^{b2}}\right)}{\ln\left(\frac{E_{b1}}{E_{b2}}\right)} \quad (3.33)$$

Setzt man nun für E den Energieverlust der Kantenmessung E_s ein, erhält man den berechneten Untergrund N^b :

$$N^b = \frac{1}{\sqrt{\tau_{b1}\tau_{b2}}} \left(\frac{\tau_{b1}}{\tau_{b2}} \right)^q \sqrt{\tilde{N}^{b1}\tilde{N}^{b2}} \left(\frac{\tilde{N}^{b2}}{\tilde{N}^b} \right)^q \text{ mit} \quad (3.34)$$

$$q = \frac{\ln E_s - \frac{1}{2}(\ln E_{b2} + \ln E_{b1})}{\ln E_{b2} - \ln E_{b1}}. \quad (3.35)$$

Um nun die Varianz des Untergrundes zu berechnen wird der Satz von König-Huygens benutzt:

$$\text{var}\{N\} = \langle (N - \langle N \rangle)^2 \rangle = \langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2. \quad (3.36)$$

Außerdem wird eine Taylorreihe gebildet:

$$N^b = \sum_{l,m=0}^{\infty} \frac{D_{lm}}{l!m!} (\tilde{N}^{b1} - \langle \tilde{N}^{b1} \rangle)^l (\tilde{N}^{b2} - \langle \tilde{N}^{b2} \rangle)^m \quad (3.37)$$

mit

$$D_{lm} = \frac{\partial^{l+m} N^b}{\partial (\tilde{N}^{b1})^l \partial (\tilde{N}^{b2})^m} (\langle \tilde{N}^{b2} \rangle); (\langle \tilde{N}^{b2} \rangle) . \quad (3.38)$$

Unter Berücksichtigung der statistischen Unabhängigkeit von \tilde{N}^{b1} , \tilde{N}^{b2} und den Gleichungen (3.36)(3.38) erhält man:

$$\text{var}\{N^b\} = \left[\left(\frac{\partial N^b}{\partial \tilde{N}^{b1}} \right)^2 \mu_2^{b1} + \left(\frac{\partial N^b}{\partial \tilde{N}^{b2}} \right)^2 \mu_2^{b2} \right] \quad (3.39)$$

$$+ \left[\left(\frac{\partial^2 N^b}{\partial (\tilde{N}^{b1})^2} \right) \left(\frac{\partial N^b}{\partial \tilde{N}^{b1}} \right) \mu_3^{b1} \right. \quad (3.40)$$

$$\left. + \left(\frac{\partial^2 N^b}{\partial (\tilde{N}^{b2})^2} \right) \left(\frac{\partial N^b}{\partial \tilde{N}^{b2}} \right) \mu_3^{b2} \right], \quad (3.41)$$

wobei μ_2^{bj} und μ_3^{bj} das zweite, sowie dritte zentrierte Moment sind, die in einer Poissonverteilung dem Mittelwert entsprechen.

$$\mu_2^{bj} = \langle (\tilde{N}^{bj} - \langle \tilde{N}^{bj} \rangle)^2 \rangle = \langle \tilde{N}^{bj} \rangle \quad j = 1, 2 \text{ und} \quad (3.42)$$

$$\mu_3^{bj} = \langle (\tilde{N}^{bj} - \langle \tilde{N}^{bj} \rangle)^3 \rangle = \langle \tilde{N}^{bj} \rangle \quad j = 1, 2 . \quad (3.43)$$

Wenn man (3.27) in die Formel der Untergrundvarianz (3.41) einsetzt, erhält man:

$$\text{var}\{N^b\} = \langle N^b \rangle \left([A_{01} + A_{02}] + \frac{[A_{11} + A_{12}]}{\langle N^b \rangle} \right) \quad (3.44)$$

mit

$$A_{01} = \frac{1}{\tau_{b1}} \left(q - \frac{1}{2} \right)^2 \left(\frac{E_s}{E_{b1}} \right)^{-r} \quad (3.45)$$

$$A_{02} = \frac{1}{\tau_{b2}} \left(q + \frac{1}{2} \right)^2 \left(\frac{E_s}{E_{b2}} \right)^{-r} \quad (3.46)$$

$$A_{11} = -\frac{1}{\tau_{b1}^2} \left(q + \frac{1}{2} \right) \left(q - \frac{1}{2} \right)^2 \left(\frac{E_s}{E_{b1}} \right)^{-2r} \quad (3.47)$$

$$A_{12} = \frac{1}{\tau_{b2}^2} \left(q - \frac{1}{2} \right) \left(q + \frac{1}{2} \right)^2 \left(\frac{E_s}{E_{b2}} \right)^{-2r}. \quad (3.48)$$

Da $\langle N_b \rangle$ im Vergleich zu A_{11} und A_{12} sehr groß ist, können diese beiden Terme vernachlässigt werden:

$$\text{var}\{N^b\} = \langle N^b \rangle \left[\frac{1}{\tau_{b1}} \left(q - \frac{1}{2} \right)^2 \left(\frac{E_s}{E_{b1}} \right)^{-r} + \frac{1}{\tau_{b2}} \left(q + \frac{1}{2} \right)^2 \left(\frac{E_s}{E_{b2}} \right)^{-r} \right]. \quad (3.49)$$

Als weitere Näherung wird nun $\frac{E_s}{E_{b1}} \approx \frac{E_s}{E_{b2}} \approx 1$ angenommen.

$$\text{var}\{N^b\} \approx \langle N^b \rangle \left[\frac{1}{\tau_{b1}} \left(q - \frac{1}{2} \right)^2 + \frac{1}{\tau_{b2}} \left(q + \frac{1}{2} \right)^2 \right] \quad (3.50)$$

Um die Gesamtvarianz für das Signal zu bekommen, muss man nun die Untergrundvarianz $\text{var}\{N^b\}$ mit der Varianz der Kantenmessung $\text{var}\{N^T\}$ addieren:

$$\text{var}\{N^s\} = \frac{1}{\tau_s} \langle N^T \rangle + \langle N^b \rangle \left[\frac{1}{\tau_{b1}} \left(q - \frac{1}{2} \right)^2 + \frac{1}{\tau_{b2}} \left(q + \frac{1}{2} \right)^2 \right]. \quad (3.51)$$

Um auszudrücken, wie gut das erhaltende Signal nun ist, benutzt man das Signal zu Rausch Verhältnis $(\frac{S}{N})$ [11].

$$\left(\frac{S}{N} \right) = \frac{\langle N^s \rangle}{\sqrt{\text{var}\{N^s\}}} \quad (3.52)$$

$$= \frac{\langle N^T \rangle - \langle N^b \rangle}{\sqrt{\text{var}\{N^s\}}}. \quad (3.53)$$

Da $\langle N^s \rangle$ unabhängig von τ_{b1}, τ_{b2} sowie τ_s ist, findet man das Maximum vom $\left(\frac{S}{N}\right)$ beim Minimum der Varianz $\text{var}\{N^s\}$. Um dieses Minimum zu finden, muss man die notwendige Bedingung für ein Minimum erfüllen. Hierzu muss der Gradient der Varianz Null ergeben.

$$\text{grad}(\text{var}\{N^s\}) = \vec{\nabla} \cdot \text{var}\{N^s\} = 0 \quad (3.54)$$

Es müssen somit beide partiellen Ableitungen gebildet und gleich Null gesetzt werden [12].

$$\frac{\partial \text{var}\{N^s\}}{\partial \tau_{b1}} = \langle N^T \rangle \left[\frac{1}{(3 - \tau_{b1} - \tau_{b2})^2} - \left(q - \frac{1}{2} \right)^2 \frac{\langle N^b \rangle}{\langle N^T \rangle} \frac{1}{\tau_{b1}^2} \right] = 0 \quad (3.55)$$

$$\frac{\partial \text{var}\{N^s\}}{\partial \tau_{b2}} = \langle N^T \rangle \left[\frac{1}{(3 - \tau_{b1} - \tau_{b2})^2} - \left(q + \frac{1}{2} \right)^2 \frac{\langle N^b \rangle}{\langle N^T \rangle} \frac{1}{\tau_{b2}^2} \right] = 0. \quad (3.56)$$

Unter Berücksichtigung der Tatsache, dass alle τ einen Wert zwischen 0 und 3 besitzen, lässt sich dieses lineare Gleichungssystem eindeutig lösen.

$$\tau_{b1} = 3 \left(q - \frac{1}{2} \right) \frac{\sqrt{\frac{\langle N^b \rangle}{\langle N^T \rangle}} - 2q \frac{\langle N^b \rangle}{\langle N^T \rangle}}{1 - 4q^2 \frac{\langle N^b \rangle}{\langle N^T \rangle}} \quad (3.57)$$

$$\tau_{b2} = 3 \left(q + \frac{1}{2} \right) \frac{\sqrt{\frac{\langle N^b \rangle}{\langle N^T \rangle}} - 2q \frac{\langle N^b \rangle}{\langle N^T \rangle}}{1 - 4q^2 \frac{\langle N^b \rangle}{\langle N^T \rangle}}. \quad (3.58)$$

Setzt man diese beiden Belichtungszeitparameter in Gleichung (3.7) ein, ergibt sich für τ_s :

$$\tau_s = 3 \left(\frac{1 - 2q \sqrt{\frac{\langle N^b \rangle}{\langle N^T \rangle}}}{1 - 4q^2 \frac{\langle N^b \rangle}{\langle N^T \rangle}} \right). \quad (3.59)$$

Um zu bestimmen, ob die ermittelten Werte der Belichtungszeitparameter wirklich für die Varianz ein Minimum liefert, muss die Hesse-Matrix bestimmt werden, welche positiv definit sein muss [12].

$$\overline{\overline{H}} = \begin{pmatrix} \frac{\partial^2 \text{var}\{N^s\}}{\partial \tau_{b1}^2} & \frac{\partial^2 \text{var}\{N^s\}}{\partial \tau_{b1} \partial \tau_{b2}} \\ \frac{\partial^2 \text{var}\{N^s\}}{\partial \tau_{b2} \partial \tau_{b1}} & \frac{\partial^2 \text{var}\{N^s\}}{\partial \tau_{b2}^2} \end{pmatrix} \quad (3.60)$$

$$= \begin{pmatrix} \frac{2\langle N^T \rangle}{(3-\tau_{b1}-\tau_{b2})^3} + \frac{2(q-\frac{1}{2})^2 \langle N^b \rangle}{\tau_{b1}^3} & \frac{2\langle N^T \rangle}{(3-\tau_{b1}-\tau_{b2})^3} \\ \frac{2\langle N^T \rangle}{(3-\tau_{b1}-\tau_{b2})^3} & \frac{2\langle N^T \rangle}{(3-\tau_{b1}-\tau_{b2})^3} + \frac{2(q+\frac{1}{2})^2 \langle N^b \rangle}{\tau_{b2}^3} \end{pmatrix}. \quad (3.61)$$

Um zu bestimmen, ob die Hesse-Matrix positiv definit ist, werden die Eigenwerte der Hesse-Matrix bestimmt.

$$\det(\overline{\overline{H}} - \lambda \cdot \overline{1}) = 0. \quad (3.62)$$

Setzt man nun die berechneten Belichtungszeitparameter (3.57) und (3.58) ein, erhält man die Eigenwerte:

$$\lambda_1 = \frac{2\left(\frac{1-2q\sqrt{A}}{1-4q^2A}\right)^3}{27} \left(1 + \frac{2q\sqrt{\frac{\langle N^T \rangle}{\langle N^b \rangle}}}{\left(q^2 - \frac{1}{4}\right)} + \frac{\sqrt{\left(3q^2 + \frac{1}{4}\right)\frac{\langle N^T \rangle}{\langle N^b \rangle} + \left(2q^3 - \frac{1}{2}\right)\sqrt{\frac{\langle N^T \rangle}{\langle N^b \rangle}} + q^2 - \frac{1}{4}}}{\left(q^2 - \frac{1}{4}\right)} \right) \quad (3.63)$$

$$\lambda_2 = \frac{2\left(\frac{1-2q\sqrt{A}}{1-4q^2A}\right)^3}{27} \left(1 + \frac{2q\sqrt{\frac{\langle N^T \rangle}{\langle N^b \rangle}}}{\left(q^2 - \frac{1}{4}\right)} - \frac{\sqrt{\left(3q^2 + \frac{1}{4}\right)\frac{\langle N^T \rangle}{\langle N^b \rangle} + \left(2q^3 - \frac{1}{2}\right)\sqrt{\frac{\langle N^T \rangle}{\langle N^b \rangle}} + q^2 - \frac{1}{4}}}{\left(q^2 - \frac{1}{4}\right)} \right). \quad (3.64)$$

Beide Eigenwerte der Hesse-Matrix sind für $q > \frac{1}{2}$ positiv. Dies wurde numerisch mit dem Programm Matlab berechnet. Daher ist die Matrix positiv definit. Für die berechneten Belichtungszeitparameter ist somit ein Minimum bestimmt. Damit sind alle drei Belichtungszeitparameter für eine minimale Varianz und einem maximalen Signal zu Rausch Verhältnisses $(\frac{S}{N})$ eindeutig bestimmt.

Kapitel 4

Anwendungen

4.1 EFTEM

Um die optimierten Belichtungszeiten zu überprüfen wird eine Magnesiumoxid-Probe untersucht. Hierbei handelt es sich um Magnesiumoxid-Würfel, welche auf Kohlenstoff aufgedampft wurden. Zur Aufnahme der EFTEM Bilder wird ein Zeiss Libra 200 FE genutzt. An einer passenden Probenstelle werden für die Elemente Sauerstoff und Kohlenstoff die Intensitäten des Signals $\langle N^T \rangle$, sowie die Intensitäten des approximierten Untergrunds $\langle N^b \rangle$ bestimmt. Dies wird benötigt, um den Quotienten $\frac{\langle N^b \rangle}{\langle N^T \rangle}$ zu bestimmen. Dies wird mit Hilfe von EFTEM bestimmt. Für beide Messreihen wird ein Binning von 8 benutzt, sodass $8 \times 8 = 64$ Pixel zu einem zusammengefasst werden, was die Sensitivität pro Pixel erhöht. Die Messzeiten pro Bild sind bei Sauerstoff bei $T=30$ s und bei Kohlenstoff bei $T=3$ s. Die Bilder befinden sich im Anhang.

Tabelle 4.1 – Lage und Breite der Energiefenster

Element	Sauerstoff	Kohlenstoff
Messzeit T	30 s	3 s
ΔE	20 eV	20 eV
E_s	544 eV	299 eV
E_{b2}	520 eV	272 eV
E_{b1}	440 eV	192 eV

Die Energien werden benötigt, um den Parameter q zu berechnen (3.35). Aus den gemessenen Werten ergibt sich für Sauerstoff ein q von 0,8 und ein $\frac{\langle N^b \rangle}{\langle N^T \rangle}$ von 0,398. Für Kohlenstoff ergibt sich ein q von 0,8375 mit einem $\frac{\langle N^b \rangle}{\langle N^T \rangle}$ von 0,092. Hieraus ergibt sich nach (3.59),(3.57) und (3.58) die Belichtungszeitparameter für Sauerstoff (Tab. 4.2) und Kohlenstoff (Tab. 4.3).

Tabelle 4.2 – Optimierte Belichtungszeitparameter für Sauerstoff

Energieverlust	Belichtungszeitparameter	Messzeit
$E_s = 544 \text{ eV}$	$\tau_s = 1,514$	$t_s = 45,42 \text{ s}$
$E_{b2} = 520 \text{ eV}$	$\tau_{b2} = 1,226$	$t_{b2} = 36,78 \text{ s}$
$E_{b1} = 440 \text{ eV}$	$\tau_{b1} = 0,261$	$t_{b1} = 7,83 \text{ s}$

Tabelle 4.3 – Optimierte Belichtungszeitparameter für Kohlenstoff

Energieverlust	Belichtungszeitparameter	Messzeit
$E_s = 299 \text{ eV}$	$\tau_s = 2,025$	$t_s = 6,078 \text{ s}$
$E_{b2} = 272 \text{ eV}$	$\tau_{b2} = 0,803$	$t_{b2} = 2,409 \text{ s}$
$E_{b1} = 192 \text{ eV}$	$\tau_{b1} = 0,172$	$t_{b1} = 0,516 \text{ s}$

Aus den gemessenen Werten werden nach den theoretischen Berechnungen das $(\frac{S}{N})$ für optimierte und nicht optimiert Belichtungszeiten errechnet. Das $(\frac{S}{N})$ ergibt sich aus Gleichung (3.53). Da die Anzahl der counts $\langle N^s \rangle$ für beide Messungen gleich bleiben sollte, unterscheiden sich die beiden Messungen durch ihre Varianzen. Setzt man für die Messungen mit den optimierten (2.8) und den nicht optimierten Belichtungszeiten (3.51) ein, ergeben sich die Werte aus Tabelle 4.4.

Tabelle 4.4 – $(\frac{S}{N})$ für optimierte und nicht optimierte Belichtungszeiten.

Element	$\langle N^s \rangle$	$(\frac{S}{N})_{norm}$	$(\frac{S}{N})_{opti}$
Sauerstoff	1527,41	23,21	26,14
Kohlenstoff	196,98	12,34	15,35

Nachdem die Parameter für eine Optimierung der Bildgebung bestimmt wurden, wird eine weitere Probenstelle in der Nähe aufgesucht und vermessen. Dadurch soll die Probe an dieser Stelle geschont wird und nicht durch Ionisation geschädigt werden, was sich u.a. negativ auf das $(\frac{S}{N})$ auswirken könnte. Für jedes Energienfenster werden hierbei jeweils drei Messungen durchgeführt. Zuerst eine Messung mit optimierten Belichtungszeiten, danach eine Messung mit gleichen Belichtungszeiten sowie nochmals eine Messung mit optimierten Belichtungszeiten. Damit soll festgelegt werden, ob sich die Probe mit zunehmender Messdauer verändert. Eine Veränderung der Probe würde die Messung beeinträchtigen, und die Messreihen wären nicht miteinander vergleichbar. Die aufgenommenen Bilder wurden daraufhin mit dem Programm ImageJ bearbeitet [13]. Mit dem EFTEM plug-in³ [14] musste zunächst eine Driftkorrektur durchgeführt werden, sodass alle Bilder einer Elementmessung deckungsgleich liegen. Dies hat den Sinn, dass zum einen für eine Serie von Elementmessungen das Bild nicht an Schärfe verliert, und zum anderen werden verschiedene Serien von Messungen besser miteinander vergleichbar. Nach der Driftkorrektur werden die optimierten Bilder auf die ursprünglichen Messzeiten, welche gleich lang waren, skaliert (A.7). Daraufhin wurde aus den beiden Untergrundmessungen ein Untergrundbild für die Signalmessung berechnet und von dem Bild der Kantenmessung abgezogen. Hierdurch entstehen Elementkarten des jeweiligen Bildausschnitts, sowie jeweils ein Verteilungsbild vom $(\frac{S}{N})$. Falls nötig werden die Elementkarten und ihre jeweiligen $(\frac{S}{N})$ Verteilungsbilder skaliert, sodass sie vergleichbar sind. Erwähnenswert ist, dass das EFTEM plug-in bei der Berechnung der Elementkarten Werte des Parameters r (3.33), die unter einen definierten Bereich fallen, als Fehler erkennt und aussortiert. Bei den bearbeiteten Elementverteilungsbildern wurden alle Pixel als Fehler erkannt, die den Schwellenwert von $r = 0$ unterschritten. Die Bilder der einzelnen Messungen befinden sich im Anhang (B.2).

³nicht fertiggestellt, daher noch nicht veröffentlicht

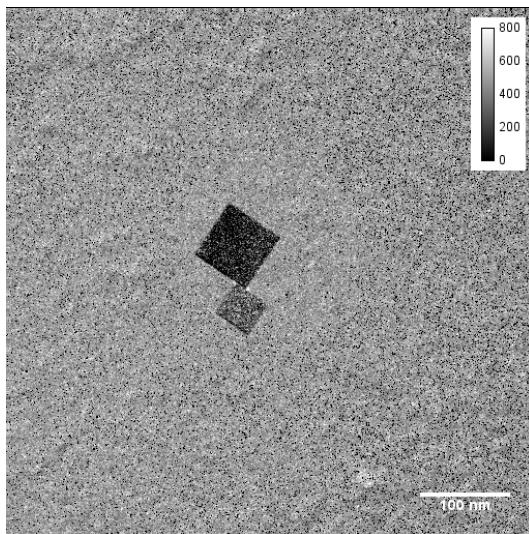


Abbildung 4.1 – Elementkarte von Kohlenstoff bei gleichen Belichtungszeiten.

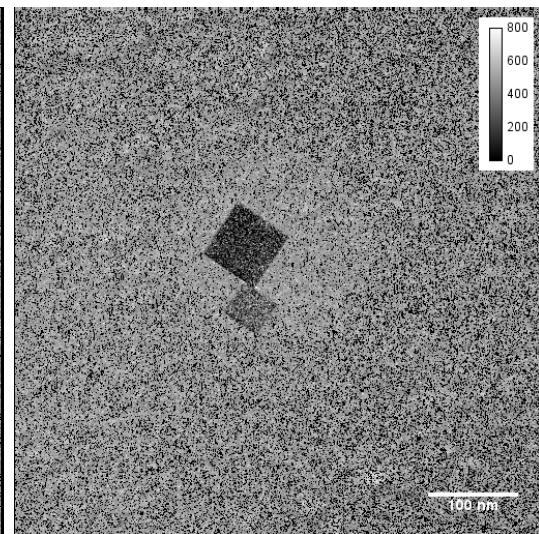


Abbildung 4.2 – Elementkarte von Kohlenstoff bei optimierten Belichtungszeiten.

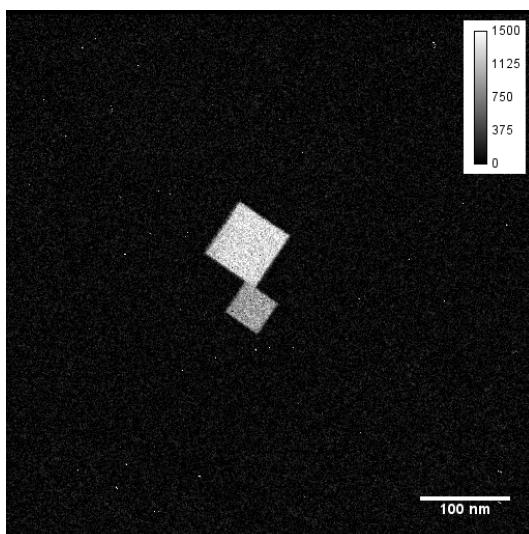


Abbildung 4.3 – Elementkarte von Sauerstoff bei gleichen Belichtungszeiten.

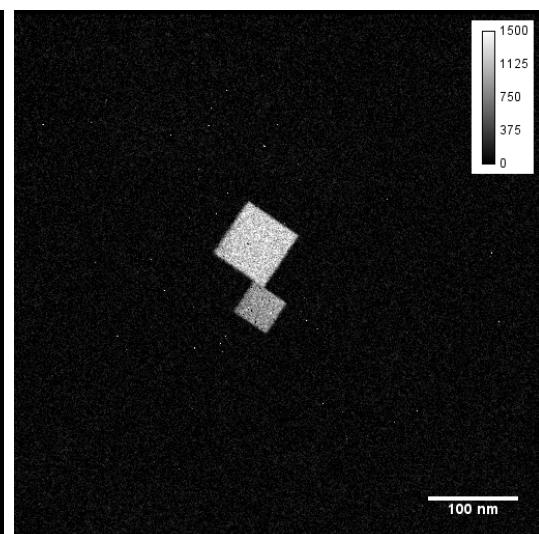


Abbildung 4.4 – Elementkarte von Sauerstoff bei optimierten Belichtungszeiten.

Um festzustellen, ob sich das $(\frac{S}{N})$ für die optimierten Messzeiten wirklich verbessert, wird für eine Probenstelle mit Signal, für das jeweilige Elementverteilungsbild, das $(\frac{S}{N})$ ausgelesen.

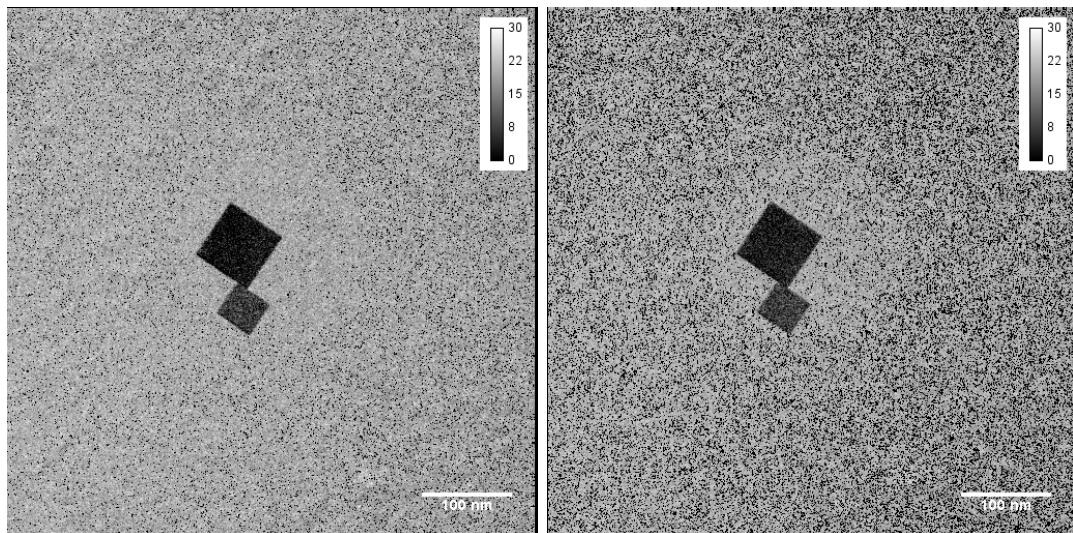


Abbildung 4.5 – Verteilungsbild des $(\frac{S}{N})$ von **Abbildung 4.6** – Verteilungsbild des $(\frac{S}{N})$ von Kohlenstoff bei gleichen Belichtungszeiten. **Abbildung 4.6** – Verteilungsbild des $(\frac{S}{N})$ von Kohlenstoff bei optimierten Belichtungszeiten.

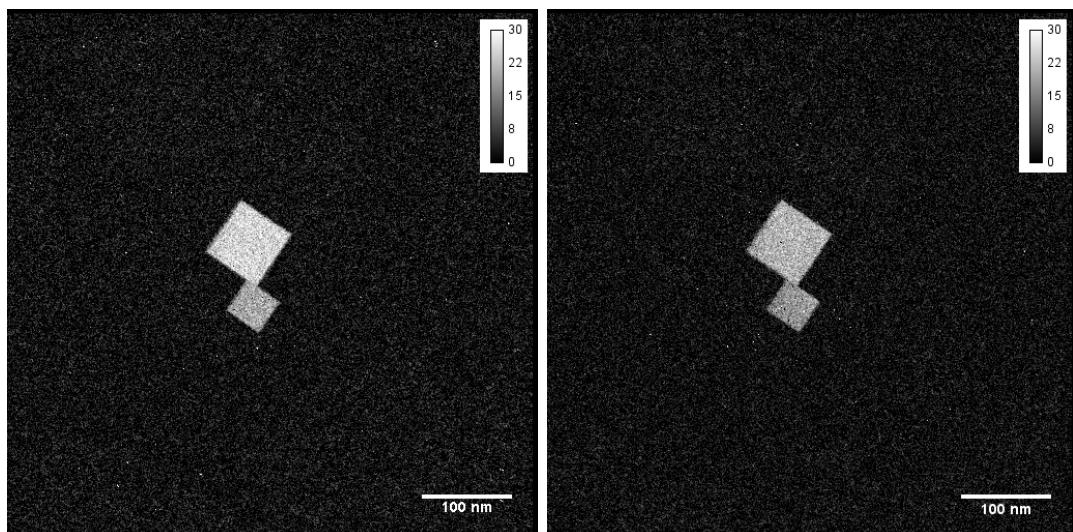


Abbildung 4.7 – Verteilungsbild des $(\frac{S}{N})$ von **Abbildung 4.8** – Verteilungsbild des $(\frac{S}{N})$ von Sauerstoff bei gleichen Belichtungszeiten. **Abbildung 4.8** – Verteilungsbild des $(\frac{S}{N})$ von Sauerstoff bei optimierten Belichtungszeiten.

Je Element wird für jede Messreihe derselbe Bereich der Elementverteilungsbilder und der $(\frac{S}{N})$ Verteilungsbilder vermessen, damit die Signalstärken miteinander vergleichbar bleiben. Für Sauerstoff wird der größere Würfel vermessen und für Kohlenstoff der Bereich rechts neben dem Würfel C. Beim Sauerstoff wird bei den Elementverteilungsbildern immer dieselbe Signalstärke von ca. 1250 counts gemessen. Die erste optimierte Messung wird auf diesen Wert skaliert, wie das gemessene $(\frac{S}{N})$ Verteilungsbild A. Hierfür ergibt sich für gleiche Belichtungszeiten ein gemessenes $(\frac{S}{N})$ von 25. Optimiert man die Belichtungszeiten, erhält man für beide Bilder ein $(\frac{S}{N})$ von 21. Beim Kohlenstoff wird bei den Elementverteilungsbildern eine Signalstärke von ca. 500 counts gemessen. Somit ergibt sich für das $(\frac{S}{N})$ für gleiche Belichtungszeiten ein Wert von 19,8 und für die beiden optimierten Belichtungszeiten ein $(\frac{S}{N})$ von 20. Festzustellen ist auch, dass bei den optimierten Messungen vermehrt fehlerhafte Pixel entstanden sind (rote Pixel). Bei fehlerhaften Pixeln fällt der Wert für den Parameter r (3.33) unterhalb eines vorher, im EFTEM-plugin [14] festgelegten Schwellenwert für r. Damit werden physikalisch nicht sinnvolle Messergebnisse herausgefiltert. Bei der Sauerstoffmessung trifft dies nur im Bereich des Kohlenstoffs auf. Bei der Vermessung des Kohlenstoffsignals wird aber deutlich, dass bei optimierten Belichtungszeiten nur 78-79 % der Pixel nicht fehlerhaft sind (B.8, B.10).

Kapitel 5

Diskussion

Die berechneten Werte für die optimierten Belichtungszeitparameter lassen erwarten, dass theoretisch eine deutliche Verbesserung des $(\frac{S}{N})$ möglich ist (4.4).

Die Messergebnisse zeigen jedoch, dass die theoretischen Vorüberlegungen nicht mit den experimentellen Daten übereinstimmen. Beim Kohlenstoff lässt sich eine leichte Verbesserung des $(\frac{S}{N})$ sehen, dafür nimmt aber die Rate der fehlerhaften Pixel drastisch zu.

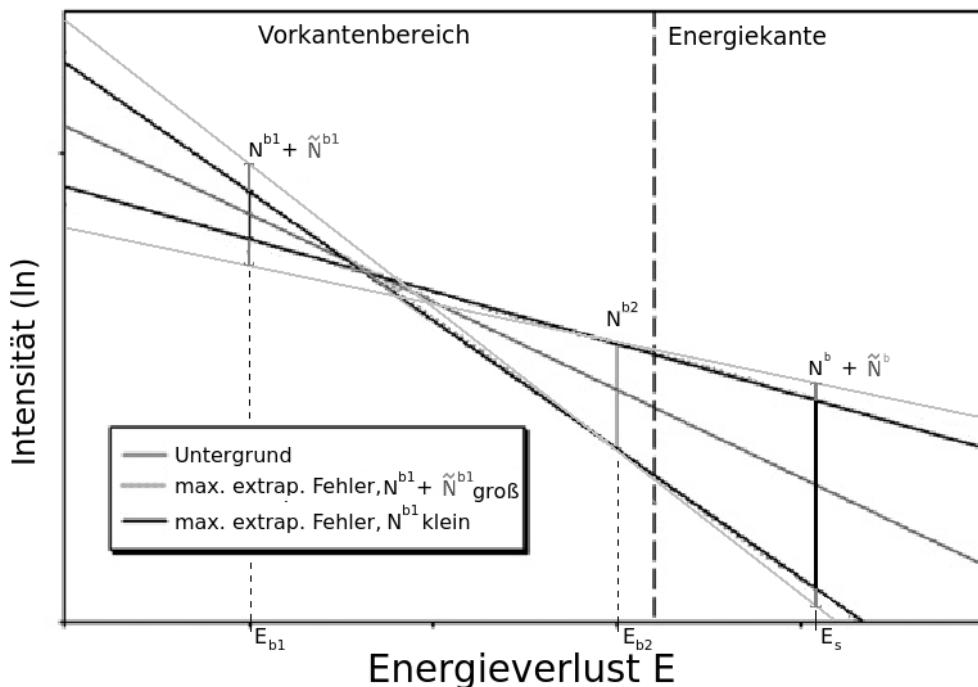


Abbildung 5.1 – Änderung des Fehlers beim Signaluntergrund durch Änderung des Fehlers beim ersten Untergrundfenster. [15]

Abb.(5.1) zeigt, dass sich bei einem größeren Fehler bei der ersten Untergrundmessung N^{b1} , ein größerer Fehler für die errechnete Untergrundkorrektur N^b ergibt. Da durch eine verkürzte Messzeit ein größerer Fehler auftritt, kann es sein, dass diese für die erste Untergrundmessung N^{b1} zu stark heruntergesetzt wurde. Für Sauerstoff lässt sich eine Abnahme des $(\frac{S}{N})$ ermitteln, wobei die Fehlerrate für das Signal hier nicht zunimmt. Dies kann auf die Dicke des Magnesiumoxid-Würfels zurückgeführt werden. Die Menge von Sauerstoff im Würfel ist ausreichend groß, um ein hinreichend starkes Signal zu erzeugen. Dadurch bleibt der Fehler vom N^{b1} ausreichend klein, sodass sich keine fehlerhaften Pixel ergeben. Eine mögliche Fehlerquelle könnte sein, dass wir, zwecks Schonung der Probe, nach der Kalibrierung auf optimale Belichtungszeiten, die Probenstelle wechselten. Da es sich hierbei nicht um die genaue Optimierungsstelle handelt, können Dicke oder Konzentration der Elemente nicht mit der untersuchten Probenstelle übereinstimmen.

Darüber hinaus ist die Näherung $\left(\frac{E_s}{E_{b1}}\right) \approx 1$ nicht immer gültig. Dadurch wird in der Gleichung der Untergrundvarianz (3.50) das erste Untergrundfenster N^{b1} nicht stark genug berücksichtigt. Dies ändert auch die Varianz des Elementsignals (3.51), sodass sich für die Belichtungszeitparameter τ_s , τ_{b1} und τ_{b2} andere Werte ergeben müssen. Für Kohlenstoff ergibt sich z.B. $\left(\frac{E_s}{E_{b1}}\right) = \left(\frac{299\text{eV}}{192\text{eV}}\right) = 1,56$, was fernab des genäherten Wertes von 1 liegt. Außerdem ist bei der Kohlenstoffmessung zu erkennen, dass eine zu starke Verringerung der Messzeit beim kantenfernen Energiefenster die Fehlerrate erhöht und somit die Messergebnisse verschlechtert. Das Ansteigen der Fehlerrate könnte somit eine Konsequenz der Näherung $\left(\frac{E_s}{E_{b1}}\right) \approx 1$ sein. Hinzuweisen ist, dass die vermessenen Elemente bei einem niedrigen Energieverlust vermessen wurden. Bei höheren Energieverlusten ist die Energiedifferenz zwischen den Energiefenstern in Relation zum Gesamtenergieverlust kleiner. Bei größeren Energieverlusten von über 1000eV könnte die Näherung $\left(\frac{E_s}{E_{b1}}\right) \approx 1$ greifen.

Eine weitere Fehlerquelle könnte die CCD-Kamera liefern. Das Rauschen der Kamera wird in den theoretischen Vorüberlegungen nicht berücksichtigt. Dieses Rauschen führt dazu, dass die Poissonstatistik der Messwerte gestört wird [16]. Daher kann nicht mehr von der Relation $\text{var}\{N\} = N$ ausgegangen werden.

Kapitel 6

Zusammenfassung und Ausblick

Zusammenfassend ist zu sagen, dass durch die Variation der Belichtungszeiten theoretisch eine Optimierung des $(\frac{S}{N})$ möglich ist. Hierbei werden die Belichtungszeiten der einzelnen Messungen deutlich umverteilt Tab.(4.2), Tab.(4.3). Eine Verbesserung des $(\frac{S}{N})$ ließ sich jedoch experimentell nicht bestätigen. Beim Sauerstoff wurde eine Verschlechterung des $(\frac{S}{N})$ festgestellt. Beim Kohlenstoff ist ein leichter Anstieg des $(\frac{S}{N})$ erkennbar, geht jedoch mit einer starken Zunahme von nicht verwertbaren Bildpunkten einher. Zur weiteren Optimierung dieser Methode würde ich das Einbeziehen des Rauschens der Kamera vorschlagen. Darüber hinaus ist die genauere Betrachtung der Untergrundvarianz (3.50) ohne die Näherung $\left(\frac{E_s}{E_{b1}}\right) \approx 1$ zu empfehlen. Für kleinere Energieverluste greift diese Näherung nicht, sodass diese nicht für jedes Element angenommen werden kann. Daher sollte diese Näherung für zukünftige Berechnungen weggelassen werden. Nachzuprüfen wäre, ob die Methode der optimierten Belichtungszeiten für Elementkanten, bei einem höheren Energieverlust von über 1000eV die erhoffte Verbesserung des $(\frac{S}{N})$ liefert.

Literaturverzeichnis

- [1] http://en.wikipedia.org/wiki/Transmission_electron_microscopy. 13.22 Uhr, 22.November 2013
- [2] FUJITA, S. ; WELLS, T.R.C. ; USHIO, W. ; SATO, H. ; EL-GOMATI, M.M.: Enhanced angular current intensity from Schottky emitters. *Journal of Microscopy* **239** (2010), 215–222
- [3] REIMER, L.: *Transmission Electron Microscopy, Physics of Image Formation and Microanalysis*. Bd. 36. Berlin Heidelberg : Springer, (1984)
- [4] HÜLK, C.: *Charakterisierung von CCD-Kamerasystemen in der Transmissions-elektronenmikroskopie und deren Einsatz bei der Erstellung von Elementverteilungsbildern*, Westfälischen Wilhelms-Universität Münster, Diss., (1998)
- [5] *Libra 200 EFTEM Broschüre: In-column EFTEM technology with Omega Spectrometer*. : *Libra 200 EFTEM Broschüre: In-column EFTEM technology with Omega Spectrometer*. Jena, (2012)
- [6] NOLTING, W.: *Grundkurs Theoretische Physik 3, Elektrodynamik*. Bd. 7. Berlin Heidelberg : Springer, (2004)
- [7] NOLTING, W.: *Grundkurs Theoretische Physik 1, Klassische Mechanik*. Bd. 7. Berlin Heidelberg : Springer, (2004)
- [8] EGERTON, R.F.: *Electron Energy-Loss Spectroscopy in the Electron Microscope*. New York : Plenum Press, (1986)
- [9] BERGER, A. ; KOHL, H.: Optimum imaging parameters for elemental mapping in an energy filtering transmission electron microscope. *Optik* **92** (1993), 175–193

Literaturverzeichnis

- [10] STENDER, P. ; HEIL, T. ; KOHL, H. ; SCHMITZ, G.: Quantitative comparison of energy-filtering transmission electron microscopy and atom probe tomography. *Ultramicroscopy* **109** (2009), 612–618
- [11] ROSE, A.: Quantum limitations to vision at low light levels. *Image Technology* **12** (1970), 13–15
- [12] FORSTER, O.: *Analysis 2. Differentialrechnung im \mathbb{R}^{2n} , gewöhnliche Differentialgleichungen*. Bd. 6. Wiesbaden : Vieweg, (2005)
- [13] <http://rsb.info.nih.gov/ij/>. February 2013
- [14] EPPING, M.: *Erstellung von Elementverteilungsbildern zur Lokalisation vom Phosphor im Corynebacterium glutamicum $\Delta mcbR$* , Westfälischen Wilhelms-Universität Münster, Diplomarbeit, September (2010)
- [15] HEIL, T. ; GRALLA, B. ; EPPING, M. ; KOHL, H.: Improving the reliability of the background extrapolation in transmission electron microscopy elemental maps by using three pre-edge windows. *Ultramicroscopy* **118** (2012), 11–16
- [16] MEYER, R.R. ; KIRKLAND, A.I. ; DUNIN-BORKOWSKI, R.E. ; HUTCHISON, J.L.: Experimental characterisation of CCD cameras for HREM at 300 kV. *Ultramicroscopy* **85** (2000), 9–13

Anhang A

Skalierung des $(\frac{S}{N})$

Um das $(\frac{S}{N})$ auf eine bestimmte Anzahl von counts $\langle N^s \rangle$ umrechnen zu können, wird untersucht, wie das $(\frac{S}{N})$ auf eine Änderung der Messzeit T reagiert. Um das $(\frac{S}{N})$ umzuskalieren, wird nun ein Parameter κ definiert:

$$\kappa := \frac{T_1}{T_2} = \frac{\langle N_1^s \rangle}{\langle N_2^s \rangle} . \quad (\text{A.1})$$

Nach (3.53) sieht die Formel für das $(\frac{S}{N})$ folgendermaßen aus:

$$\left(\frac{S}{N} \right) = \frac{\langle N^s \rangle}{\sqrt{\text{var}\{N^s\}}} \quad (\text{A.2})$$

$$= \frac{\langle N^T \rangle - \langle N^b \rangle}{\sqrt{\text{var}\{N^s\}}} . \quad (\text{A.3})$$

$\langle N^s \rangle$ ändert sich linear mit der Messzeit T (3.12).

$$\langle \kappa N \rangle = \kappa \langle N \rangle . \quad (\text{A.4})$$

Für die Varianz ändert sich der Wert mit der Messzeit T gemäß (3.15):

$$\text{var}\{N\} = \frac{1}{\kappa^2} \text{var}\{\kappa \cdot N\} . \quad (\text{A.5})$$

Für das $(\frac{S}{N})$ ergibt sich somit:

$$\left(\frac{S}{N}\right) = \frac{\kappa \langle N^s \rangle}{\sqrt{\frac{1}{\kappa^2} \text{var}\{N^s\}}} \quad (\text{A.6})$$

$$= \kappa^{\left(\frac{3}{2}\right)} \frac{\langle N^s \rangle}{\sqrt{\text{var}\{N^s\}}} . \quad (\text{A.7})$$

Anhang B

Bilder EFTEM

B.1 Probenstelle Referenz

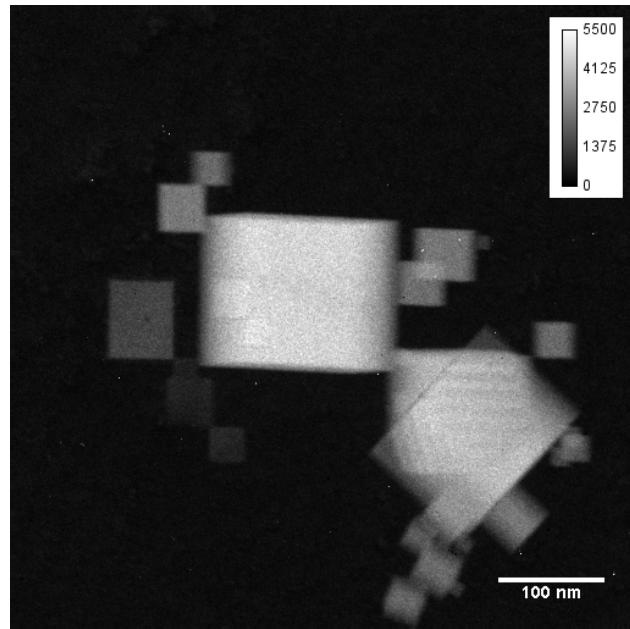


Abbildung B.1 – Messung der K-Kante von Sauerstoff als Referenz bei $T=30\text{s}$ und 544eV .

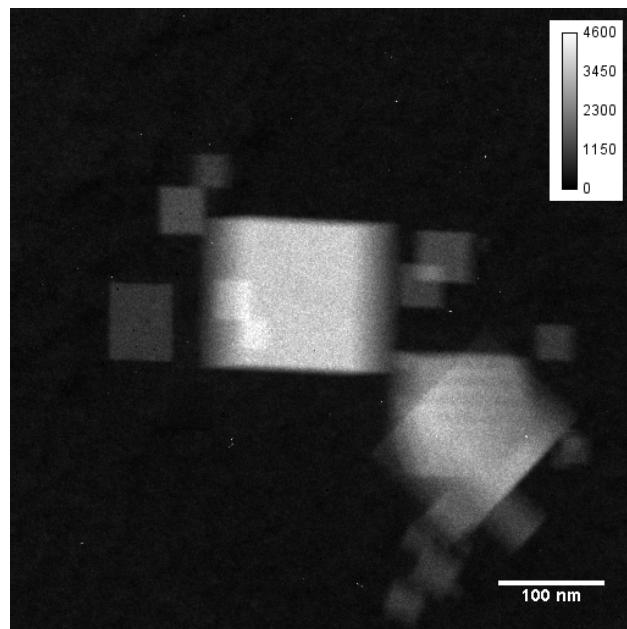


Abbildung B.2 – Messung des Untergrunds von Sauerstoff als Referenz bei T=30s und 520eV.

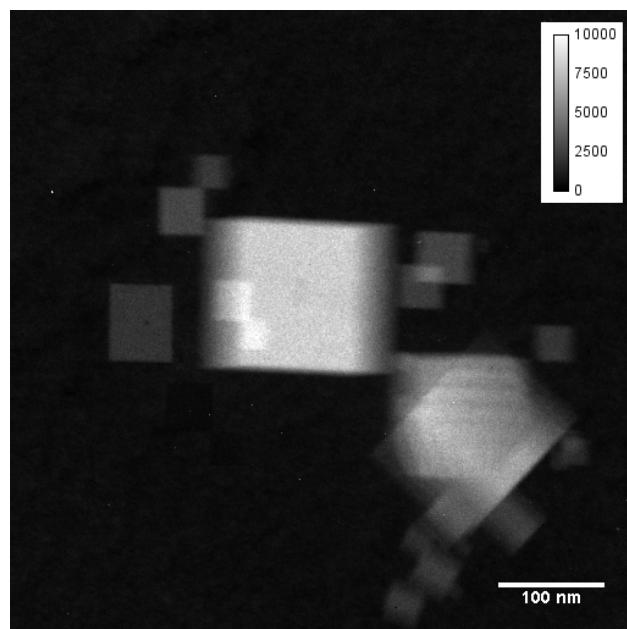


Abbildung B.3 – Messung des Untergrunds von Sauerstoff als Referenz bei T=30s und 440eV.

B.1 Probenstelle Referenz

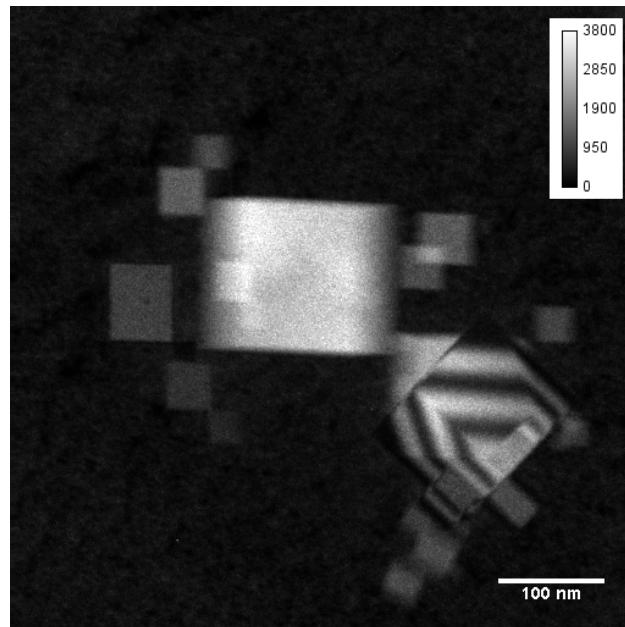


Abbildung B.4 – Messung der K-Kante von Kohlenstoff als Referenz bei T=3s und 299 eV.

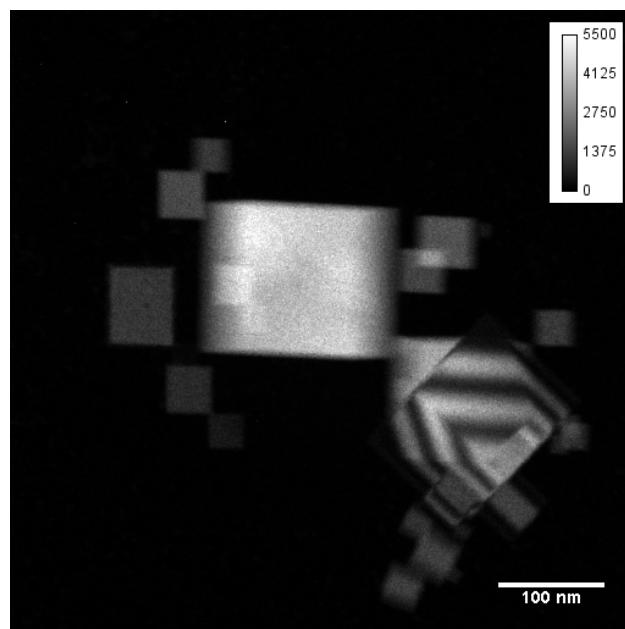


Abbildung B.5 – Messung des Untergrunds von Kohlenstoff als Referenz bei T=3s und 272eV.

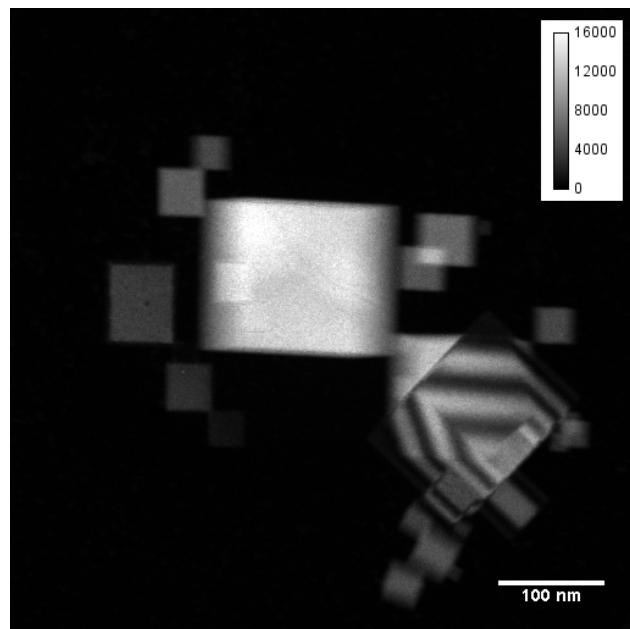


Abbildung B.6 – Messung des Untergrunds von Kohlenstoff als Referenz bei T=3s und 192eV.

B.2 Probenstelle 2

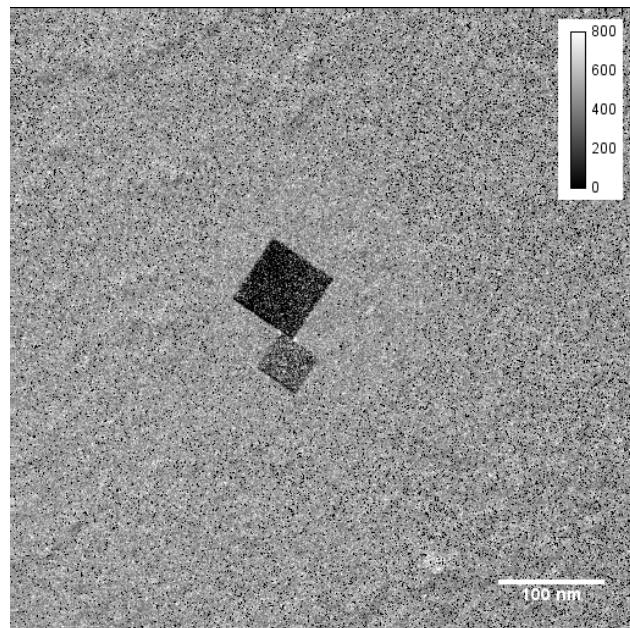


Abbildung B.7 – Elementkarte von Kohlenstoff bei gleichen Belichtungszeiten.

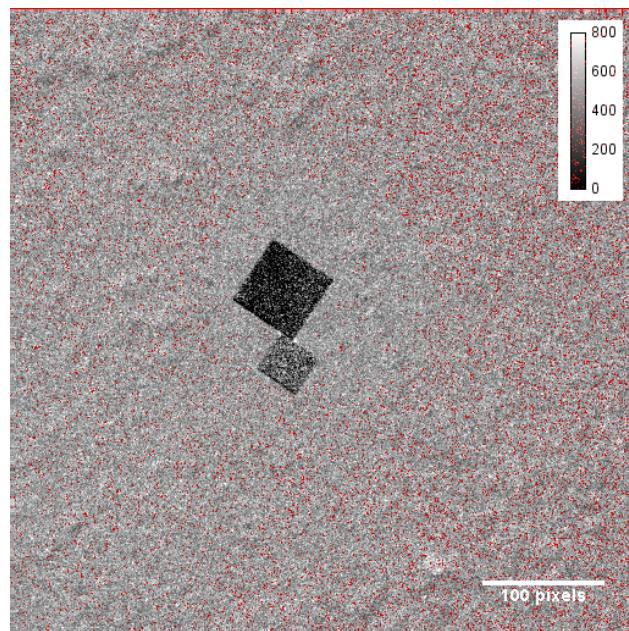


Abbildung B.8 – Elementkarte von Kohlenstoff bei gleichen Belichtungszeiten, mit fehlerhaften Pixeln.

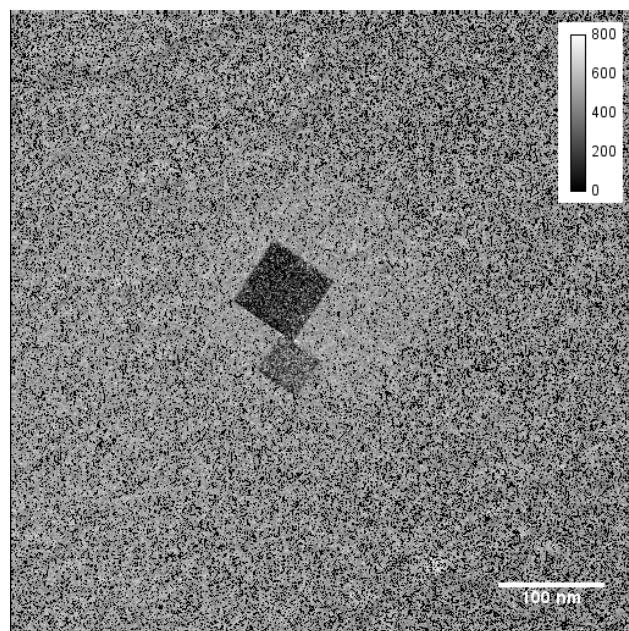


Abbildung B.9 – Elementkarte von Kohlenstoff bei optimierten Belichtungszeiten.

Anhang B Bilder EFTEM

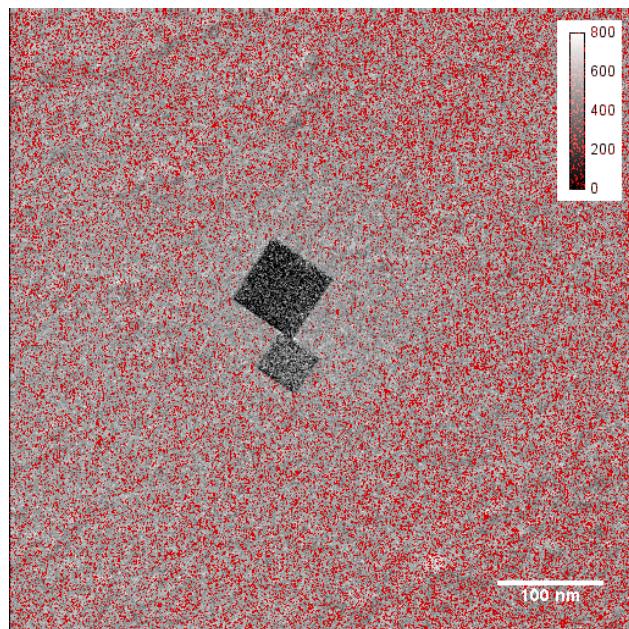


Abbildung B.10 – Elementkarte von Kohlenstoff bei optimierten Belichtungszeiten, mit fehlerhaften Pixeln.

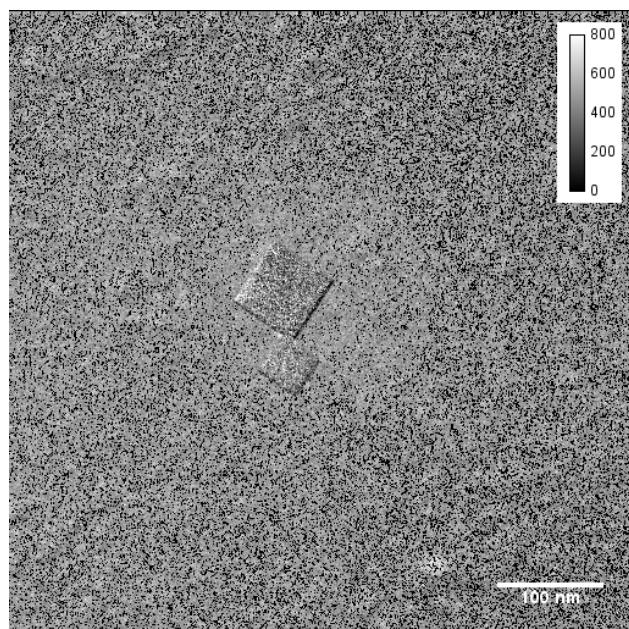


Abbildung B.11 – Elementkarte von Kohlenstoff bei optimierten Belichtungszeiten.

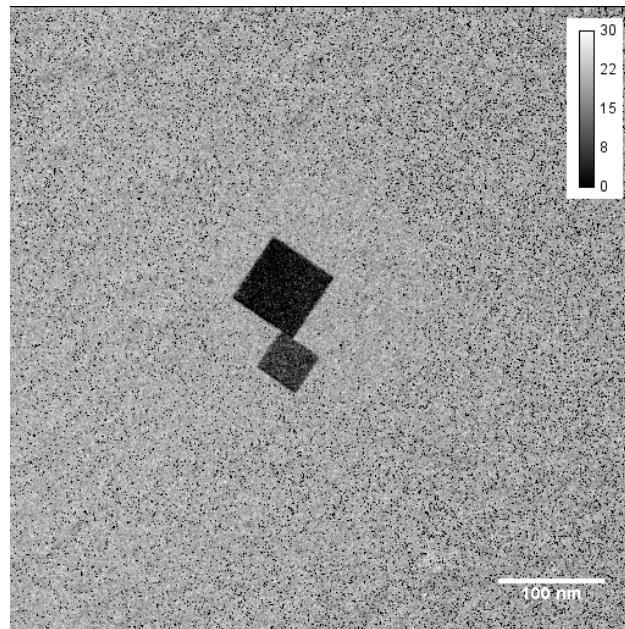


Abbildung B.12 – Verteilungsbild des $(\frac{S}{N})$ von Kohlenstoff bei gleichen Belichtungszeiten.

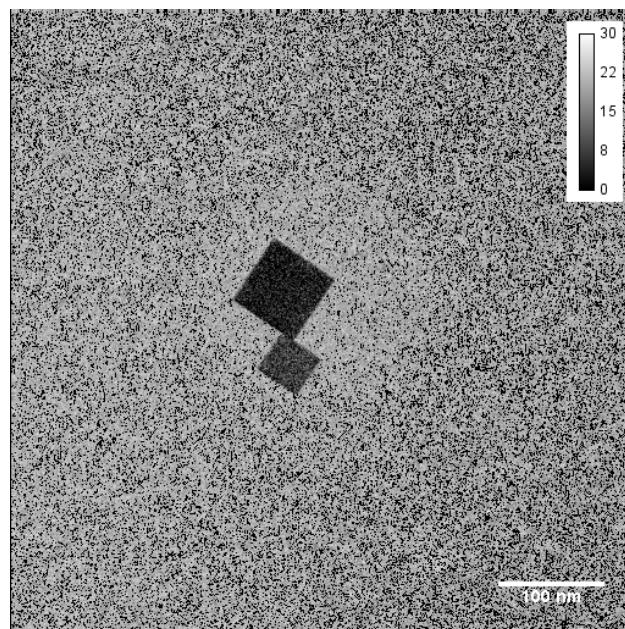


Abbildung B.13 – Verteilungsbild des $(\frac{S}{N})$ von Kohlenstoff bei optimierten Belichtungszeiten.

Anhang B Bilder EFTEM

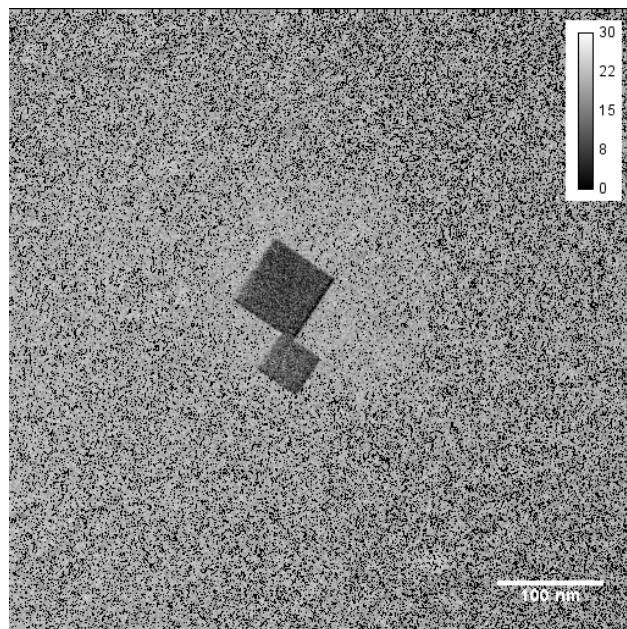


Abbildung B.14 – Verteilungsbild des $(\frac{S}{N})$ von Kohlenstoff bei optimierten Belichtungszeiten.

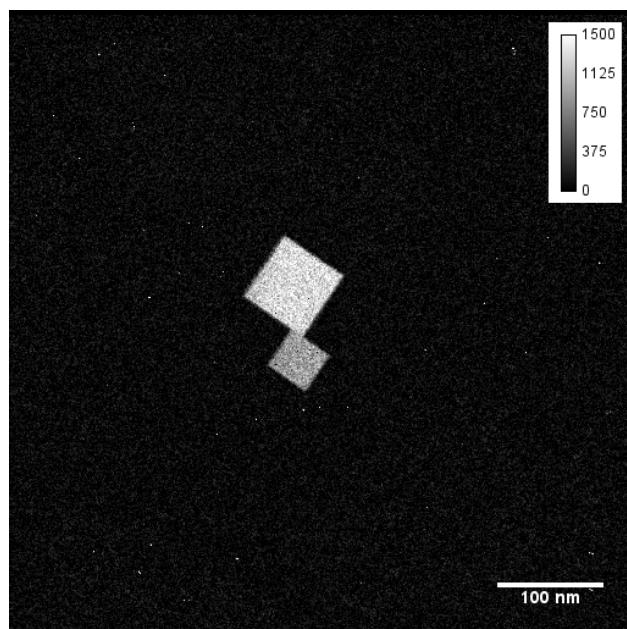


Abbildung B.15 – Elementkarte von Sauerstoff bei gleichen Belichtungszeiten.

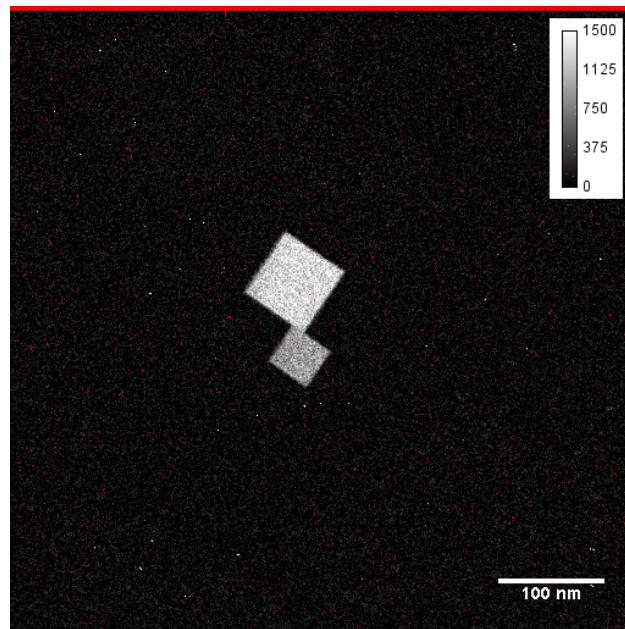


Abbildung B.16 – Elementkarte von Sauerstoff bei gleichen Belichtungszeiten mit fehlerhaften Pixeln.

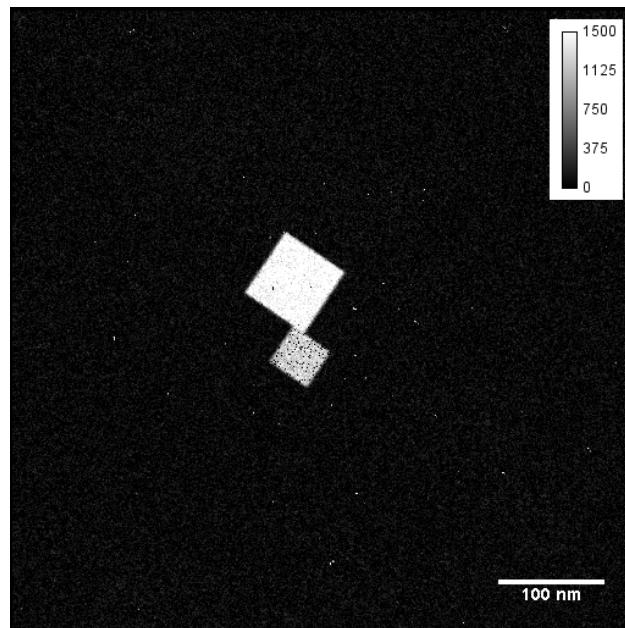


Abbildung B.17 – Elementkarte von Sauerstoff bei optimierten Belichtungszeiten.

Anhang B Bilder EFTEM

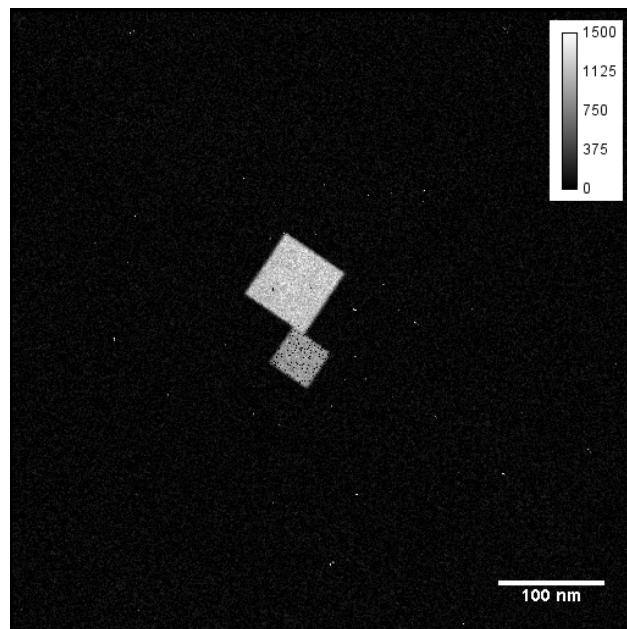


Abbildung B.18 – Elementkarte von Sauerstoff bei gleichen Belichtungszeiten skaliert auf die Intensität von [B.16].

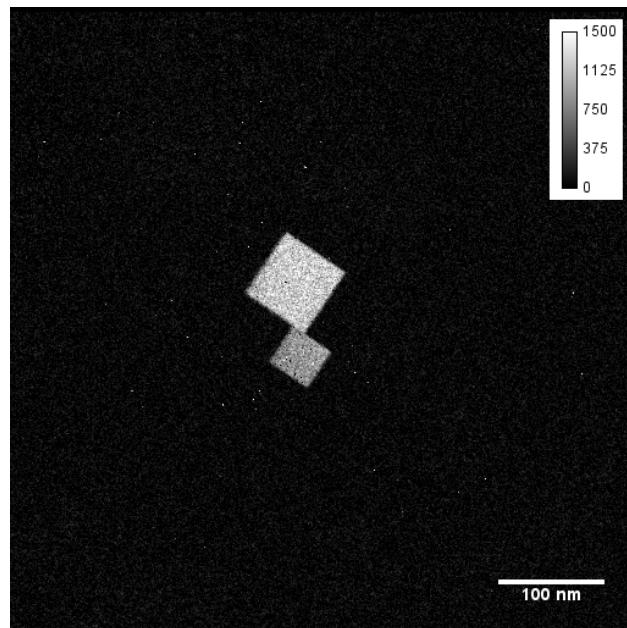


Abbildung B.19 – Elementkarte von Sauerstoff bei optimierten Belichtungszeiten.

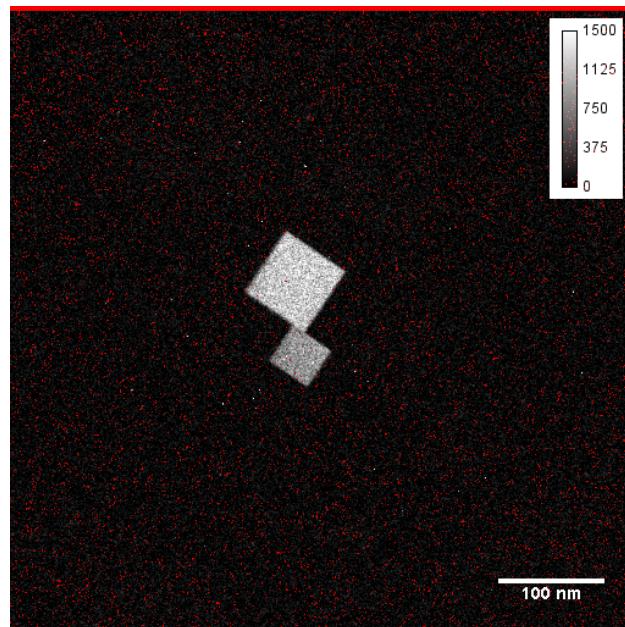


Abbildung B.20 – Elementkarte von Sauerstoff bei optimierten Belichtungszeiten, mit fehlerhaften Pixeln.

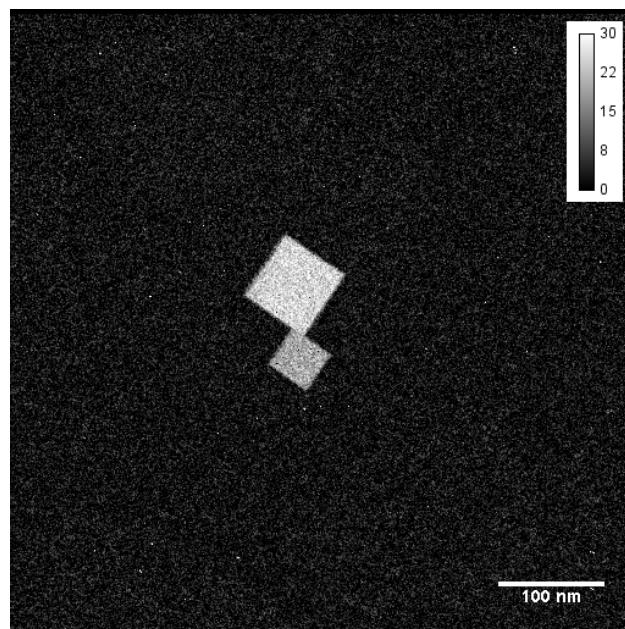


Abbildung B.21 – Verteilungsbild des $(\frac{S}{N})$ von Sauerstoff bei gleichen Belichtungszeiten.

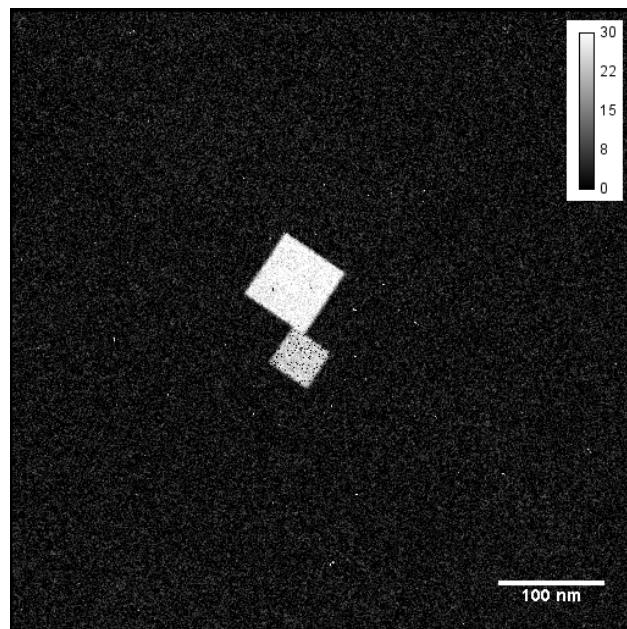


Abbildung B.22 – Verteilungsbild des $(\frac{S}{N})$ von Sauerstoff bei gleichen Belichtungszeiten.

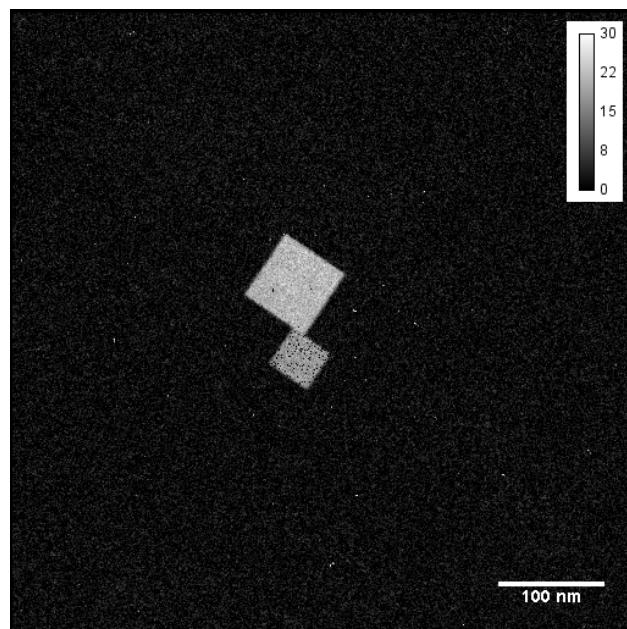


Abbildung B.23 – Verteilungsbild des $(\frac{S}{N})$ von Sauerstoff bei optimierten Belichtungszeiten.

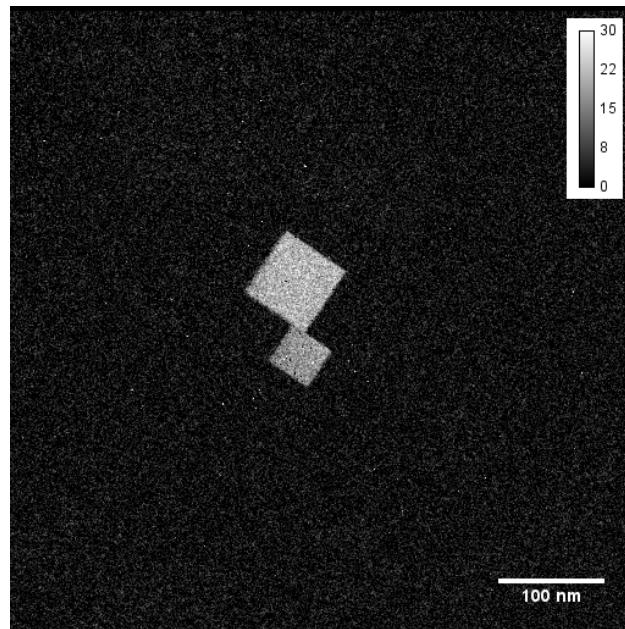


Abbildung B.24 – Verteilungsbild des $(\frac{S}{N})$ von Sauerstoff bei optimierten Belichtungszeiten.

Anhang C

Messergebnisse

Tabelle C.1 – $\langle N^s \rangle$ und $(\frac{S}{N})$ von Sauerstoff.

Messung	$\langle N^s \rangle$	$(\frac{S}{N})$
1 (optimiert)	1578,440	29,283
2 (nicht optimiert)	1279,501	24,976
3 (optimiert)	1194,357	21,113

Tabelle C.2 – $\langle N^s \rangle$ und $(\frac{S}{N})$ von Kohlenstoff.

Messung	$\langle N^s \rangle$	$(\frac{S}{N})$
1 (optimiert)	497,274	20,096
2 (nicht optimiert)	491,866	19,790
3 (optimiert)	491,787	20,000

Anhang D

Erklärung der Urheberschaft

Ich erkläre hiermit an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit ohne Hilfe Dritter und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe; die aus fremden Quellen direkt oder indirekt übernommenen Gedanken sind als solche kenntlich gemacht. Die Arbeit wurde bisher in gleicher oder ähnlicher Form in keiner anderen Prüfungsbehörde vorgelegt und auch noch nicht veröffentlicht.

Ort, Datum

Unterschrift

Anhang E

Danksagung

Auf diesem Wege möchte ich Herrn Prof. Dr. H. Kohl ganz besonders danken, der mich während der Anfertigung meiner Bachelorarbeit begleitet und mich mit zahlreichen Tipps und Anregungen und noch mehr Geduld unterstützt hat.

Auch möchte ich Prof. Dr. H. F. Arlinghaus danken, der bereit war, meine Bachelorarbeit als Zweitgutachter zu bewerten,

Des weiteren gebührt Herrn M. Epping mein Dank, er betreute mich während der gesamten Zeit meiner Abschlussarbeit sehr kompetent und mit großem Engagement. Er unterstützte mich, wo er nur konnte und wusste immer einen Rat, wenn ich fachliche Fragen hatte. Er zeigte sich stets geduldig und freundlich im Dialog. Kurzum, der beste Betreuer, den man sich wünschen kann!

Außerdem danke ich der gesamten AG Kohl für die herzliche Aufnahme in die Arbeitsgruppe, in der ich mich sehr wohl gefühlt habe. Mein Dank geht an Frau M. Park, für die persönlichen und anregenden Gespräche. Auch D. Hinderks, C. Kreyenschulte, sowie M. Silder sollten erwähnt werden, die mich mit interessanten (Fach)gesprächen bei der Arbeit unterstützt haben.

Natürlich danke ich auch meinen Eltern, die mir während meines gesamten Studiums sowohl menschlichen, als auch finanziellen Rückhalt gegeben haben.