

Optimierung von Geräteparametern für den Nachweis kleiner Teilchen in hochauflösenden Elementverteilungsbildern

Jörg Eckardt

Diplomarbeit im Fach Physik
Physikalisches Institut der
Westfälischen Wilhelms-Universität Münster
November 1996

Optimierung von Geräteparametern für den Nachweis kleiner Teilchen in hochauflösenden Elementverteilungsbildern

Jörg Eckardt

Diplomarbeit im Fach Physik
Physikalisches Institut der
Westfälischen Wilhelms-Universität Münster
November 1996

Inhaltsverzeichnis

| | | |
|----------|--|-----------|
| 1 | Einleitung | 1 |
| 2 | Aufbau eines energiefilternden Transmissionselektronenmikroskopes | 2 |
| 3 | Der unelastische Wirkungsquerschnitt | 5 |
| 4 | Rechnerische Behandlung der Abbildung | 7 |
| 4.1 | Normierung | 9 |
| 4.2 | Das Signal-Rausch-Verhältnis | 10 |
| 4.3 | Das elementspezifische Signal | 12 |
| 4.4 | Das Signal-Rausch-Verhältnis bei der Drei-Fenster-Methode . | 14 |
| 4.5 | Das Signal-Rausch-Verhältnis in einer ratio-map | 17 |
| 5 | Optimierung des Signal-Rausch-Verhältnises | 20 |
| 5.1 | Voraussetzungen der Optimierung | 20 |
| 5.2 | Experimentelle Bestimmung von Objektstromdichte und Schichtdicke | 23 |
| 5.2.1 | Objektstromdichte | 23 |
| 5.2.2 | Schichtdicke | 25 |
| 5.3 | Optimierung der Drei-Fenster-Methode | 26 |
| 5.4 | Optimierung der ratio-map | 30 |
| 5.5 | Vergleich der Methoden | 31 |
| 6 | Zusammenfassung | 33 |

1 Einleitung

Ein energiefilterndes Transmissionselektronenmikroskop (EFTEM) dient zur Erzeugung von Bildern mit Elektronen, die im Objekt eine bestimmte Energie verloren haben. Die Selektion einer elementspezifischen Energie einer Innerschalenanregung ermöglicht die Erstellung von Elementverteilungsbildern. Von den verschiedenen Verfahren die Elementverteilungsbilder liefern, wurden in der vorliegenden Arbeit die Drei-Fenster-Methode und die Methode der ratio-map untersucht.

Für die unelastischen Streuprozesse, die durch die Innerschalenanregung hervorgerufen werden, sind die Wirkungsquerschnitte klein. Die elementspezifischen Signalintensitäten in den Bildern sind daher gering und der Anteil des Rauschens ist entsprechend hoch. Das Signal-Rausch-Verhältnis (SNR, **S**ignal-to-**N**oise-**R**atio) in einem Elementverteilungsbild hängt unter anderem von der Objektform und verschiedenen Geräteparametern ab. Anhand von Bildsimulationen sollten diese Abhängigkeiten beschrieben werden, um so die optimalen Geräteparameter für die experimentelle Arbeit zu ermitteln. Ziel der Arbeit war es, daß SNR der theoretisch beschriebenen Bilder anhand der Geräteparameter Objektivaperturwinkel, Energiefensterbreite, Defokussierung und auf die Objektebene zurückbezogenen Detektorpixelradius zu maximieren. Ein für die Zukunft geplanter Vergleich der theoretischen Untersuchung mit experimentellen Ergebnissen soll vorbereitet werden.

2 Aufbau eines energiefilternden Transmissions-elektronenmikroskopes

In diesem Abschnitt soll der Aufbau eines EFTEM schematisch behandelt werden. Die für die rechnerische Behandlung von Elementverteilungsbildern wichtigen Elemente werden dabei beschrieben.

Abbildung 2.1 zeigt den schematischen Aufbau eines EFTEM. Elektronen werden durch Glüh- oder Feldemissionskathoden freigesetzt und durch ein elektrisches Potential U_0 beschleunigt (50 kV - 1.2 MV). Das Kondensorlinsensystem bündelt die Elektronen zu einem Strahl, der die dünne Probe (typisch bis ≈ 50 nm dick) auf einem kleinen Fleck gleichmäßig ausleuchtet. Elektronen, die einen Aperturwinkel Θ größer als der Beleuchtungsaperturwinkel Θ_B mit der optischen Achse einschließen, werden von der Beleuchtungsaperturblende absorbiert. Die beschleunigten Elektronen treten in Wechselwirkung mit dem Objekt. Dabei wird ein kleiner Teil der Strahlenelektronen elastisch oder unelastisch gestreut. Schließen gestreute Elektronen einen Winkel größer als der Objektivaperturwinkel $\theta \geq \theta_0$ mit der optischen Achse ein, so werden sie von der Objektivaperturblende absorbiert. Die im Strahl verbleibenden Elektronen werden von dem Objektivlinsensystem vergrößert und auf die Zwischenbildebene fokussiert. Diese Ebene wird mit Hilfe des Energiefilters und eines in der Abbildung 2.1 nicht eingezeichneten Projektivlinsensystems noch einmal vergrößert auf die Endbildebene abgebildet. Das Filter bildet dabei nur Elektronen aus dem Energieverlustintervall $[E + \delta E/2; E - \delta E/2]$ ab. Es werden dabei verschiedene Filtertypen verwendet [Egerton 1986, Reimer 1995]. In der Endbildebene kann das Bild zum Beispiel mit einer Photoplatte oder einer CCD-Kamera aufgezeichnet werden.

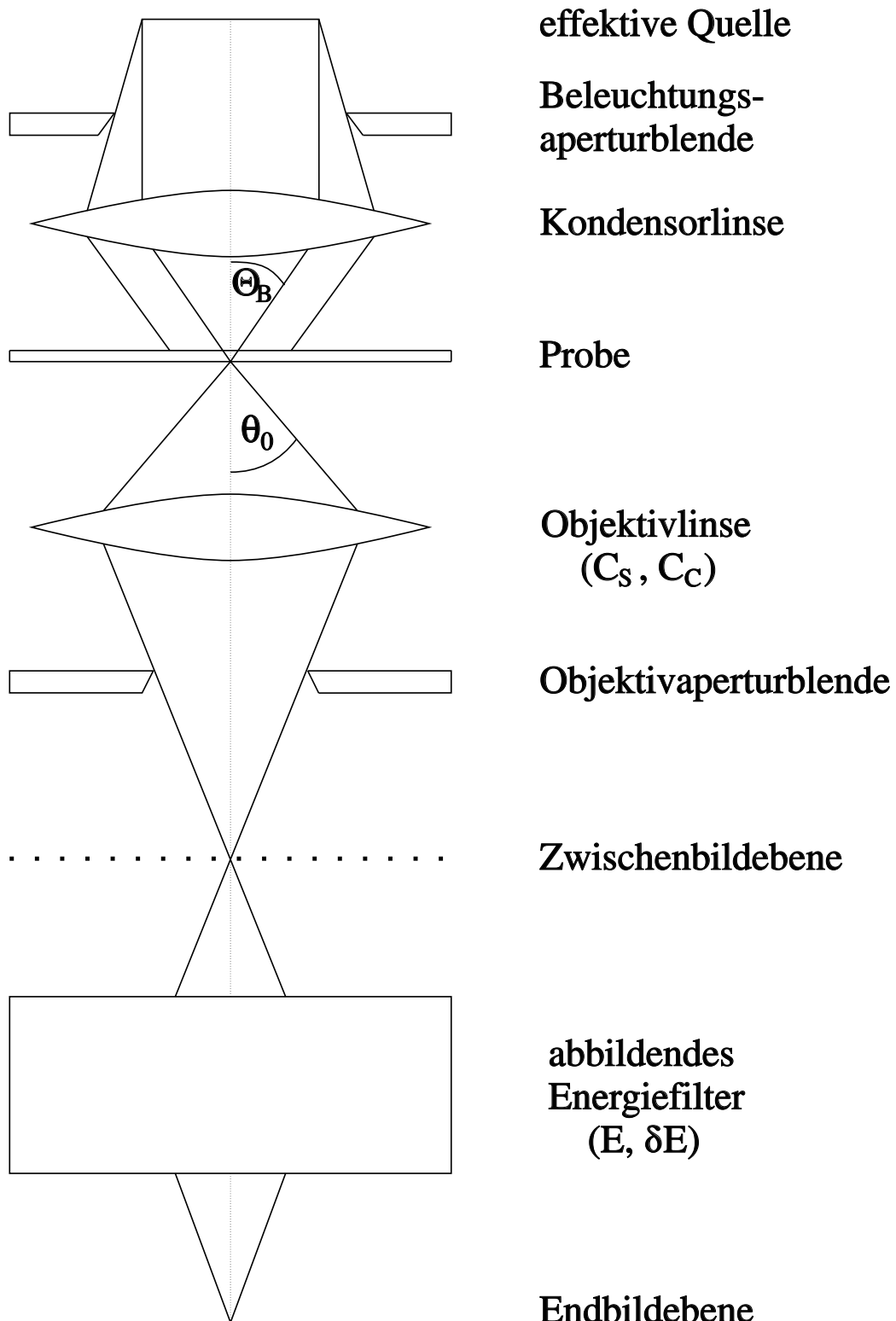


Abbildung 2.1: Schematischer Aufbau eines energiefilternden Transmissionselektronenmikroskopes. Θ_B und θ_0 sind der Beleuchtungs- und Objektvaperturnwinkel. C_S und C_C sind die sphärische und chromatische Aberration der Objektvlinse. Das Filter transmittiert nur Elektronen mit einer Energie zwischen $E - \delta E/2$ und $E + \delta E/2$.

Bei dem Detektionssystem, das dieser Arbeit zugrunde liegt, handelt es sich um eine CCD-Kamera. Der CCD-Chip einer Kamera besteht aus einer Matrix von elektronenempfindlichen Pixeln, die in einem Rechteck oder Quadrat angeordnet sind. Bei der Registrierung eines Bildes mit einer CCD-Kamera wird ein Signal registriert, das durch Elektroneneinfall auf ein quadratisches Pixel der Fläche $\Delta F = \Delta x^2$ entsteht. Die typischen Abmessungen eines Pixels liegen im Bereich von einigen Mikrometern.

Die Abbildungseigenschaften des Systems werden durch die chromatische und sphärische Aberrationskonstante C_C und C_S des Objektivlinsensystems beschrieben. Die entsprechenden Fehlerkonstanten des Projektivlinsensystems spielen wegen des dort um den Faktor 20 - 50 kleineren Aperturwinkels keine Rolle. Die verwendeten elektronenoptischen Bauelemente sind elektrostatische oder elektromagnetische Linsen. Die Brechkraft der Linsen hängt von der elektrischen Ladung oder vom Linsenstrom ab. Durch Änderungen dieser Größen läßt sich die Defokussierung beeinflussen.

Die Energiefensterbreite δE kann durch eine nicht in der Abbildung eingezeichnete Spaltblende verändert werden. Sowohl Defokussierung als auch Energiefensterbreite können stufenlos eingestellt werden. Die Objektivapertur kann durch die Wahl verschiedener Objektivaperturblenden verändert werden. Der auf die Objektebene zurückbezogene Detektorpixelradius läßt sich durch die verschiedenen Vergrößerungsstufen des Mikroskopes und das sogenannte Binning-Verfahren verändern. Bei diesem Verfahren werden mehrere Pixel des CCD-Chips in der Kamera zu einem Bildpunkt zusammengefaßt. Objektivapertur und Detektorpixelradius können nicht stufenlos eingestellt werden. Die Abstufung der zur Verfügung stehenden Blendendurchmesser bestimmt den Objektivaperturwinkel. Einstellungen des auf die Objektebene zurückbezogenen Detektorpixelradius sind durch die Vergrößerungsstufen und die Anzahl der Pixel, die in das Binning-Verfahren eingehen begrenzt. Die Geräteparameter, bezüglich derer die Abbildung von Elementverteilungen unter Verwendung einer CCD-Kamera optimiert wurden, sind der Objektivaperturwinkel, die Defokussierung, der auf die Objektebene zurückbezogene Detektorpixelradius und die Energiefensterbreite.

3 Der unelastische Wirkungsquerschnitt

Zur Beschreibung der unelastischen Streuung wird der doppelt differentielle Wirkungsquerschnitt (WQS) benutzt. Dieser hängt von mehreren unterschiedlichen Parametern ab. Beispiele hierfür sind der Energieverlust E , die Energiefensterbreite δE , die Beschleunigungsspannung U_0 , der Beleuchtungswinkel Θ_B und der Objektivaperturwinkel θ_0 . Außerdem hängt der Wirkungsquerschnitt (WQS) auch davon ab, welches Element vorliegt. Durch Integration des doppelt differentiellen WQS über einen Raumwinkel $\Omega = \pi\theta_0^2$ und ein Energieintervall δE ergibt sich der partielle WQS

$$\sigma(\Theta_B, \theta_0, E, \delta E) = \int_{E-\frac{\delta E}{2}}^{E+\frac{\delta E}{2}} \int_0^{\theta_0} \frac{d^2\sigma}{d\Omega dE} d\Omega dE. \quad (3.1)$$

Er ist ein Maß für die Zahl der Elektronen die in einen Winkel θ zwischen 0 und θ_0 gestreut werden und dabei Energien E zwischen $E - \delta E/2$ und $E + \delta E/2$ verlieren. Der partielle Wirkungsquerschnitt hängt sowohl von den Geräteparametern als auch von dem vorliegenden Element ab. Es ist mit den bisherigen Betrachtungen nicht möglich, den WQS in Abhängigkeit von den Geräteparametern unabhängig vom betrachteten Element zu beschreiben. Wird die für kleine Streuwinkel ($\theta_0 \leq 10$ mrad) allgemeingültige (s.u.) Dipolnäherung benutzt, ergibt sich für den doppelt differentiellen WQS [Egerton 1989]

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE} = \frac{4a_H^2 E_H^2}{E E_0} \frac{df}{dE} \frac{1}{\theta^2 + \theta_E^2}. \quad (3.2)$$

Dabei ist $E_H = 13.6$ eV die Rydbergenergie, df/dE die generalisierte Oszillatorstärke, a_H der Bohrsche Radius und θ_E der charakteristische Streuwinkel. Dieser berechnet sich aus der kinetischen Energie der Elektronen E_0 und dem Energieverlust E als

$$\theta_E = \frac{E}{2E_0}. \quad (3.3)$$

Ein Vergleich von Dipolnäherung und Zentralfeldmodell [Berger 1993] zeigt bei kleinen Aperturwinkeln keine Abweichungen. Erst bei großen Aperturwinkeln ($\theta_0 = 40$ mrad) und kleinen Energieverlusten zeigen sich signifikante Unterschiede, die jedoch mit wachsendem Energieverlust kleiner werden. Bei großen Energieverlusten ($\Delta E \geq 1000$ eV) sind sie hier zu vernachlässigen. Wird bei der Integration von des doppelt differentiellen WQS nach (3.1) die Variation des charakteristischen Streuwinkels θ_E in (3.2) innerhalb des Energiefensters vernachlässigt, gilt

$$\sigma(\Theta_B, \theta_0, E, \delta E) = \tilde{c}_s(E) \delta E \tilde{\sigma}(\Theta_B, \theta_0, \theta_E). \quad (3.4)$$

Wird dazu noch parallele Beleuchtung ($\Theta_B = 0$) vorausgesetzt, vereinfacht sich (3.4) zu

$$\tilde{\sigma}(\Theta_B = 0, \theta_0, \theta_E) = \tilde{\sigma}(\theta_0, \theta_E) = 4\pi a_H^2 \ln \left(1 + \frac{\theta_0^2}{\theta_E^2} \right), \quad (3.5)$$

mit a_H als Bohrschem Radius. $\tilde{\sigma}(\theta_0, \theta_E)$ wird „normierter WQS“ genannt. Die Auswertung des Integrals (3.1) für Beleuchtungswinkel ($\Theta_B \geq 0$) ist aufwendiger [Berger 1993].

Es kann nun der partielle WQS $\sigma(3\Theta_E, \Theta_E, E, \delta E_n)$ bei einer mittleren Energiefensterbreite δE_n und einem „typischen“ Streuwinkel $3\theta_E$ ermittelt werden,

$$\sigma(0, \theta_0, E, \delta E) = \frac{\delta E}{\delta E_n} \frac{\tilde{\sigma}(\theta_0, \theta_E)}{\tilde{\sigma}(\theta_0, 3\theta_E)} \sigma(0, \theta_0 = 3\theta_E, E, \delta E_n). \quad (3.6)$$

In einer Umgebung um den Referenzwirkungsquerschnitt (kleine Abweichungen der Energiefensterbreite von δE_n und des Streuwinkels von $3\theta_E$) wird sich der WQS wie in (3.6) beschrieben verhalten. Diese Variation ist unabhängig vom Element.

4 Rechnerische Behandlung der Abbildung

Wird das EFTEM im seriellen EELS-mode (Electron Energy Loss Spectroscopy) betrieben, werden Informationen aus dem gesamten abgebildeten Probenbereich gemittelt. Alle Elektronen, die auf das verwendete Detektionssystem fallen, werden in einem Kanal registriert.

Das Spektrum einer Probe von Aluminiumoxynitrid zeigt Abbildung 4.1.

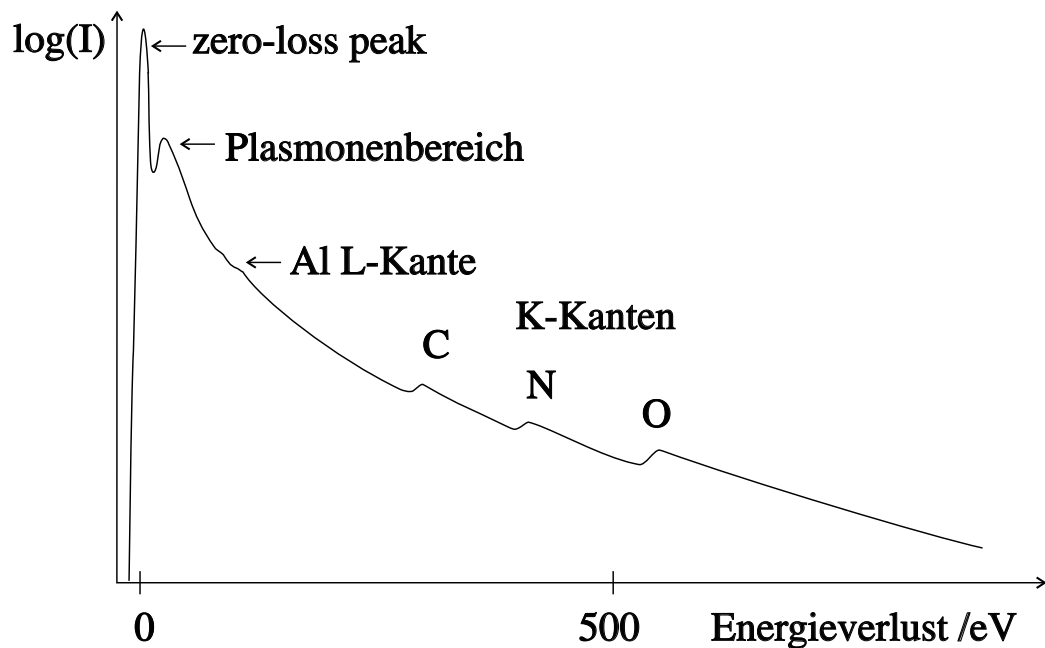


Abbildung 4.1: Spektrum einer auf einen Kohlenstofffilm gedampften Schicht Aluminiumoxynitrid nach [Egerton 1986].

Das Spektrum verläuft über einen weiten Intensitätsbereich, der hohe Anforderungen an die Dynamik der Detektionssysteme stellt. Der zero-loss peak kommt dadurch zustande, daß ein Großteil der Elektronen die dünne Probe passiert, ohne durch einen unelastischen Streuprozess beeinflusst zu werden. Die Plasmonenverluste entstehen durch kollektive Anregungen der Elektronen in dem Objekt und liefern kaum elementspezifische Informationen [Reimer 1993].

An charakteristischen Kanten (Al,C,N,O), die durch Innerschalenanregungen entstehen, ist abweichend von dem allgemeinen Verlauf ein Anstieg der Intensität mit wachsendem Energieverlust zu beobachten. Nach der Kante geht der Verlauf wieder in einen kontinuierlichen Abfall über. Diesen Kanten ist ein Untergrund durch auslaufende niederenergetische Kanten überlagert. Um nur das Signal der gesuchten Kante aus dem Spektrum zu erhalten, muß der Untergrund von dem Gesamtsignal an dieser Stelle abgezogen werden.

Aus der Energieposition und Höhe einer so korrigierten Kante ist es möglich, Informationen zu erhalten, welche Elemente in welcher Menge in der abgebildeten Probenstelle vorhanden sind [Egerton 1986, Reimer 1995, Zepke 1995]. Die Kantenhöhen in dem Spektrum hängen damit von der chemischen Zusammensetzung des Objekts ab.

In einem Präparat, das stärker mit Aluminiumoxynitrid bedampft ist, werden mehr Strahlektronen mit der Bedampfungsschicht in Wechselwirkung treten. Der Anteil der Elektronen mit Energieverlusten der Innerschalenanregungen von Aluminium, Stickstoff und Sauerstoff ist dann höher. Im Spektrum einer Probe mit einer dickeren Kohlenstoffschicht wäre die Kohlenstoffkante höher. Um möglichst exakte Angaben über die Höhe der charakteristischen Kante zu erhalten, ist es notwendig, den Untergrundanteil genau zu bestimmen. Für die Korrektur des Spektrums wird dieser Teil mit verschiedenen Methoden angenähert. Das Standardverfahren extrapoliert den Untergrund mit Intensitäten aus Energieverlustbereichen vor der Kante mit einem Potenzansatz,

$$I(E) = AE^{-r}. \quad (4.1)$$

Andere Autoren benutzen einen exponentiellen Ansatz [Jäger u. a. 1995] oder interpolieren den Untergrund aus Signalen, die vor und nach der Kante aufgenommen werden [Reimer u. a. 1992, Zepke 1995]. Die Kanten können unterschiedliche Formen haben. Davon hängt auch die Wahl der Untergrundkorrektur ab.

Werden mehrere Bilder bei verschiedenen Energieverlusten aufgenommen, kann aus der Darstellung des Grauwertes eines Bildpunktes gegen den Energieverlust ein Spektrum wie in Abbildung 4.1 erstellt werden. Pixel, die Stellen höherer Aluminiumoxynitridkonzentration aufzeichnen, registrierten

höhere Al-,N- und O-Kanten im Spektrum als Pixel, die Stellen niedriger Aluminiumoxynitridkonzentration abbilden. Das Pixel mittelt jedoch aufgrund der seiner Fläche Informationen aus einem wesentlich kleineren Objektbereich als ein EELS-Detektor. Es können so in höherer Ortsauflösung spektroskopische Informationen der Probe gewonnen werden.

Mit Hilfe verschiedener Arten von Elementverteilungsbildern wird so versucht, das Signal eines interessierenden Elements deutlicher als auf einer einfachen Abbildung der Probe zu erhalten. Bei den verschiedenen Methoden Elementverteilungsbilder aufzuzeichnen werden zwei oder mehrere Bilder benutzt. Die verschiedenen Verfahren unterscheiden sich auch in der Art der Untergrundkorrektur. Zwei der verwendeten Techniken sind die Drei-Fenster-Methode und die der ratio-map. Die Drei-Fenster-Methode resultiert in einem quantitativen Elementverteilungsbild sowohl in bezug auf die räumliche Verteilung als auch auf die Mengen eines Elements in einem Objekt [Reimer 1995]. Die ratio-map gibt nur die räumliche Verteilung eines Elementes exakt wieder, Mengenangaben sind qualitativ. Lokale Unterschiede der Probe erzeugen unterschiedliche Untergrundanteile an den Signalen in verschiedenen Pixeln. Das macht es nötig, das Signal für jedes Pixel einzeln zu korrigieren.

4.1 Normierung

Um eine Funktion die von vier Variablen abhängt, ohne Kenntnis ihrer Ableitungen zu optimieren, ist ein großer Rechenaufwand nötig. Um die Rechnung bezüglich einer bestimmten Objektgeometrie durchzuführen, bewegt sich der Rechenzeitaufwand in der Größenordnung von Stunden. Daher wird eine Normierung der in die Optimierung eingehenden Größen durchgeführt, um Ergebnisse zu erhalten, die unabhängig vom verwendeten Mikroskop sind und hinterher leicht auf spezielle Geräte zurückgerechnet werden können.

Die dabei benutzten Normierungsfaktoren sind

$$\theta_n = \sqrt[4]{\frac{\lambda}{C_S}} \quad (4.2) \quad \delta E_n = \frac{\sqrt{C_S \lambda}}{C_C} eU_0 \quad (4.4)$$

$$d_n = \sqrt[4]{C_S \lambda^3} \quad (4.3) \quad \Delta f_n = \sqrt{C_S \lambda} \quad (4.5)$$

Mit Hilfe dieser Faktoren können die normierten Parameter angegeben werden.

$$\vartheta_0 = \frac{\theta_0}{\theta_n} \quad (4.6) \quad \kappa = \frac{\delta E}{\delta E_n} \quad (4.8)$$

$$\Delta = \frac{\Delta f}{\Delta f_n} \quad (4.7) \quad \Delta \hat{x} = \frac{\Delta x}{d_n} \quad (4.9)$$

Für das Elektronenmikroskop **902** der Firma Zeiss (EM 902) mit 80 kV Beschleunigungsspannung und den Fehlerkonstanten C_C und C_S ergeben sich die Werte in Tabelle 4.1.

| | |
|--------------|----------|
| d_n | 6.3 Å |
| Δf_n | 958 Å |
| δE_n | 4.5 eV |
| θ_n | 6.6 mrad |

Tabelle 4.1: Normierungskonstanten für das EM 902

4.2 Das Signal-Rausch-Verhältnis

Abbildung 4.2 zeigt ein Elementverteilungsbild einer Probe mit Silberclustern auf einer Kohlenstoffträgerfolie. In Abbildung 4.3 ist entlang der in Bild 4.2 markierten Strecke ein Linescan dieser Probe zu sehen. An den Stellen, an denen ein Silbercluster zu erkennen ist, ergibt sich im Linescan ein höheres Signal. Auffällig ist das starke Rauschen, das dem Bild und dem Linescan überlagert ist.

Soll ein Cluster noch eindeutig zu erkennen sein ist es nötig, daß sich dessen Signal von dem Rauschen abhebt. Ein Maß hierfür ist das dimensionslose Signal-Rausch-Verhältnis, im englischen **S**ignal to **N**oise-**R**atio (SNR). Das SNR wird als Quotient geschrieben. Es gilt:

$$\left(\frac{S}{N}\right) = \frac{S}{\sqrt{\text{var} S}}. \quad (4.10)$$

Ein Partikel noch nachzuweisen, wenn das Signal-Rausch-Verhältnis größer als 5 ist (Rose-Kriterium). Das Ziel der folgenden Rechnungen ist es einen mathematischen Ausdruck für das Signal und die Varianz des Signals zu finden.

Abbildung 4.2: Elementverteilungsbild einer auf Kohlenstoff aufgedampften Silberschicht nach der Drei-Fenster-Methode. Die Silberatome bilden inselförmige Strukturen. Entlang der hellen Linie ist in Abbildung 4.3 ein Linescan dargestellt.

Abbildung 4.3: Linescan von dem Elementverteilungsbild aus Abbildung 4.2 entlang der dort hell eingezeichneten Linie.

4.3 Das elementspezifische Signal

Bei der Erstellung eines Elementverteilungsbildes wird für die Registrierung das elementspezifische Signal mit einem Energiefenster der Breite δE ein Energieverlust E ausgewählt, der etwas oberhalb der Energie einer Inner-schalenanregung dieses Elements liegt. Die Gesamtstromdichte im Bild

$$j(\vec{\rho}) = j_U(\vec{\rho}) + j_S(\vec{\rho}) \quad (4.11)$$

läßt sich aufspalten in einen Teil $j_S(\vec{\rho})$, der von der elementspezifischen Anregung, und einen Teil $j_U(\vec{\rho})$, der vom kontinuierlichen Hintergrund herrührt. In diesem Abschnitt werden die Ausdrücke $j_S(\vec{\rho})$ und $j_U(\vec{\rho})$ genauer betrachtet.

Die Berechnung des Signals, das mit einem Fenster auf der Kante aufgenommen wird, ist für die Drei-Fenster-Bilder und ratio-maps gleich. Zunächst wird davon ausgegangen, daß jedes Atom in der Probe einen gleichen Beitrag zum Bild liefert. Dazu muß durch Verwendung hinreichend dünner Präparate (10 - 50 nm) der Einfluß der Mehrfachstreuung ausgeschlossen werden [Egerton 1986]. Auch bei dünnen Proben hängt der Beitrag eines einzelnen Atoms von dessen Bindungsverhältnissen ab. Diese Feinstruktur kann durch die Wahl breiter Energiefenster in guter Näherung kompensiert werden und wird im folgenden vernachlässigt. Der Fehler, der dabei gemacht wird, ist kleiner als 5% [Weng und Rez 1988]. Ist die Intensitätsverteilung $j_A(\vec{\rho})$ im Bild eines Atomes bekannt, so ergibt sich das Gesamtbild des Präparats wie in Abbildung 4.4 gezeigt durch Addition der Einzelatombilder unter Berücksichtigung der Atompositionen $\vec{\rho}_{ij}$.

Mathematisch entspricht dies einer Faltung des Bildes eines einzelnen Atoms mit der Elementverteilung $n_A(\vec{\rho})$,

$$j_S(\vec{\rho}) = j_A(\vec{\rho}) * n_A(\vec{\rho}) = \int j_A(\vec{\rho}') n_A(\vec{\rho} - \vec{\rho}') d\vec{\rho}' \quad (4.12)$$

mit

$$n_A(\vec{\rho}) = \sum_i \delta(\vec{\rho} - \vec{\rho}_i). \quad (4.13)$$

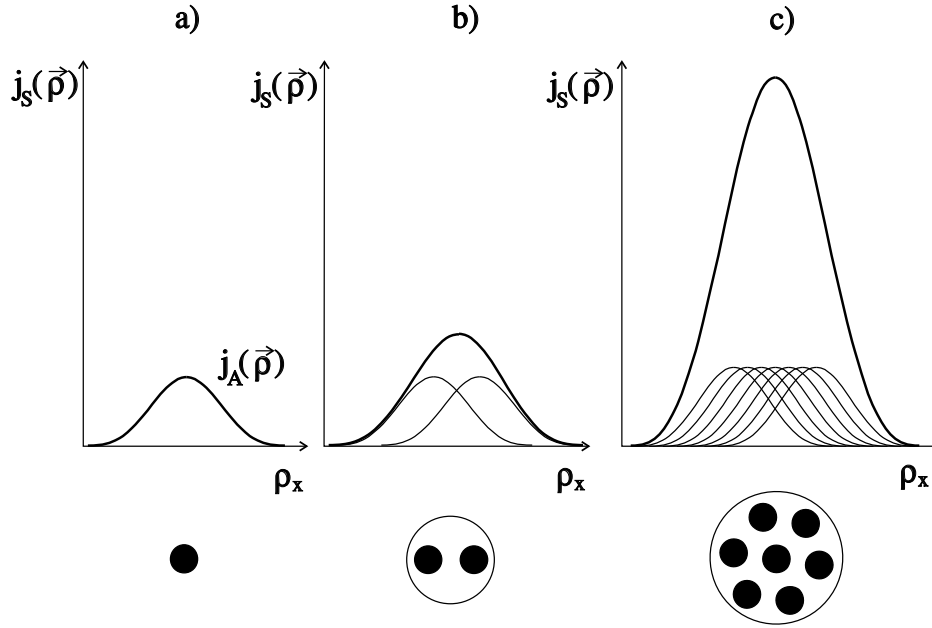


Abbildung 4.4: Veranschaulichung der Entstehung des elementspezifischen Signals von a) einem Atom , b) einem Cluster mit zwei und c) einem Cluster mit sieben Atomen. Das Bild $j_s(\vec{\rho})$ (dicke Linie) entsteht durch Addition der Einzelatombilder $j_A(\vec{\rho})$ (dünne Linie) unter Berücksichtigung der einzelnen Atompositionen. Im Fall a) sind $j_A(\vec{\rho})$ und $j_s(\vec{\rho})$ gleich.

Die bisherigen Betrachtungen der Abbildung einer Elementverteilung führten zu einem Ausdruck für die Stromdichte $j_s(\vec{\rho})$ in der Bildebene. Um Aussagen über das Rauschen zu machen, das einem Bild überlagert ist, muß die Registrierung der Stromdichte $j_s(\vec{\rho})$ betrachtet werden.

Im Modell wird die oben beschriebene CCD-Kamera mit einer Matrix aus sich nicht überlappenden Detektoren beschrieben, die in der Lage sind, die Anzahl der eingefallenen Elektronen zu registrieren. Wie bei allen Zählexperimenten liegt darin eine statistische Unsicherheit. Diese läßt sich in diesem Fall einfach aus den Zählraten berechnen. Für die statistischen Betrachtungen der nächsten Abschnitte wird die Intensität $j_s(\vec{\rho})$ in eine Zählrate umgerechnet. Wird eine Probe mit einer Stromdichte j_0 bestrahlt, so gilt für die Dosis

$$D = \frac{j_0}{e} \tau. \quad (4.14)$$

Hierbei ist τ die Bestrahlungszeit und e die Elementarladung. Die Anzahl $N_{(\vec{\rho})}^S$ der Elektronen, die von dem elementspezifischen Signal $j_s(\vec{\rho})$ herrühren und in einem Pixel an der Stelle $\vec{\rho}_{ij}$ auftreffen ist

$$\langle N_{(\vec{\rho})}^S \rangle = \frac{\tau}{e} \int_{\Delta F(\vec{\rho})} j_s(\vec{\rho}) d^2 \vec{\rho} = D N_S \sigma_S f_P(\Delta x). \quad (4.15)$$

N_S ist die Anzahl der Atome in dem Objekt mit der Elementverteilung $n(\vec{\rho})$. Den Bruchteil der Gesamtintensität, der in einem Pixel an der Stelle $\vec{\rho} = 0$ detektiert wird, gibt die Funktion

$$f_P(\Delta x) = \frac{\Delta x^2}{N_S} [n_s^P(\vec{\rho}) * m(\vec{\rho}) * \frac{j_A(\vec{\rho})}{j_0 \sigma_s}] \quad (4.16)$$

an. σ_s ist der Wirkungsquerschnitt des beobachteten Elements. Der Einfluß des Detektors auf die Stromdichte wird durch die Faltung mit der Impulsantwortfunktion des Detektors $m(\vec{\rho})$ berücksichtigt. Analog ergibt sich für die Anzahl $\langle N_{(\vec{\rho})}^U \rangle$ der an einer homogenen Matrix von Atomen gestreuten Elektronen

$$\langle N_{(\vec{\rho})}^U \rangle = \frac{\tau}{e} \int_{\Delta F(\vec{\rho})} j_U(\vec{\rho}) d^2 \vec{\rho} = D n_U \sigma_U \Delta x^2. \quad (4.17)$$

$$(4.18)$$

Mit σ_U ist der Wirkungsquerschnitt des Elements bezeichnet, aus dem die Matrix besteht, mit n_U dessen Flächenteilchendichte.

4.4 Das Signal-Rausch-Verhältnis bei der Drei-Fenster-Methode

Bei der Drei-Fenster-Methode wird nicht wie bei der EELS-Methode der Energieverlust in kleinen Schritten variiert, sondern es werden insgesamt nur drei Bilder aufgenommen. Abbildung 4.5 zeigt das Vorgehen schematisch. Die in dem Diagramm eingezeichnete Kurve ist ein Ausschnitt aus einem Spektrum. Die Energiefenster haben aus experimentellen Gründen die gleiche Breite. Aus zwei Bildern vor der Kante wird nach dem Potenzgesetz (4.1) der Untergrundanteil des Signals an der Stelle E_S extrapoliert. Dieser Untergrund N^u wird von dem Gesamtsignal an der Stelle E_S abgezogen. Die grau unterlegte Fläche des Diagramms in Abbildung 4.5 ist das elementspezifische Signal N^s .

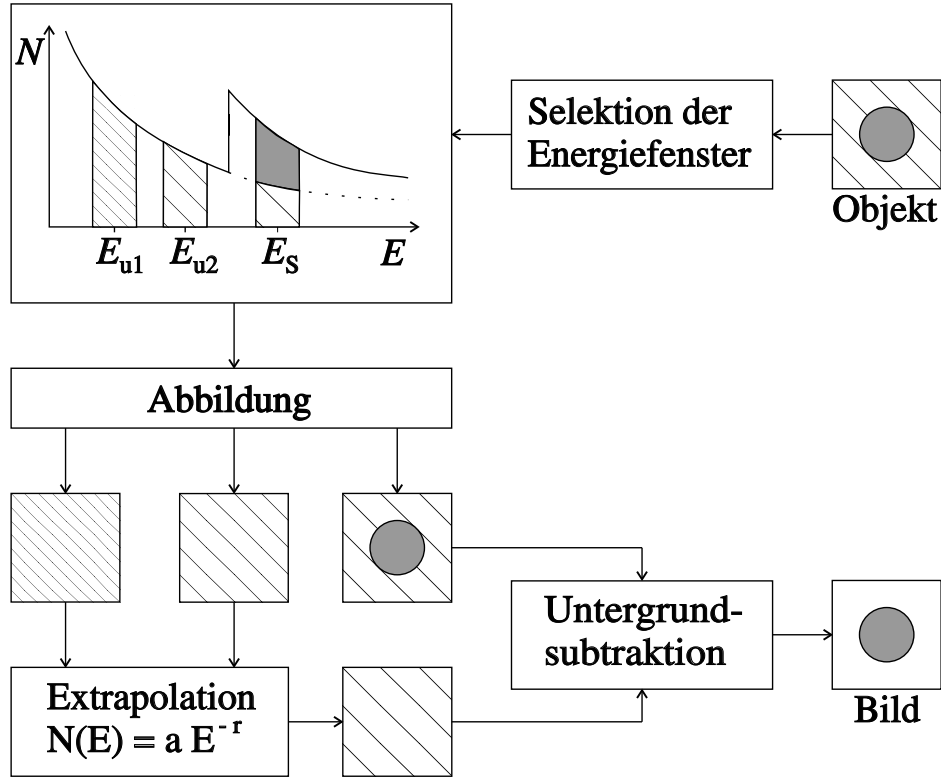


Abbildung 4.5: Schematische Darstellung der Erzeugung eines Elementverteilungsbildes nach der Drei-Fenster-Methode. Die Energien E_{u1} , E_{u2} und E_S bezeichnen die Energiefensterpositionen zur Untergrund- bzw. Signalaufzeichnung. Die Untergrundkorrektur wird pixelweise durchgeführt.

Aufgrund der Art der Intensitätsmessung in Form von Elektronenzählung ist ein statistischer Fehler bei der Messung nicht zu vermeiden. Dieser Fehler wird als Quantenrauschen bezeichnet. Die Varianz des Signals setzt sich aus zwei Teilen zusammen. Die Gesamtzahl N_{ij} der an der Stelle E_S detektierten Elektronen ist aufgrund der Elektronenzählung statistisch unsicher. Von dieser Zahl wird die extrapolierte Zählrate des Untergrundes N_{ij}^u abgezogen. Deren statistischer Fehler hängt davon ab, wie exakt die Extrapolation ist. Nach den Gesetzen der Statistik ergibt sich die Gesamtvarianz als Summe der einzelnen Varianzen,

$$\text{var}\{N_{ij}^s\} = \text{var}\{N_{ij}\} + \text{var}\{N_{ij}^u\}. \quad (4.19)$$

Bei den im EFTEM üblichen Stromdichten kann die Wechselwirkung der Strahlelektronen untereinander vernachlässigt werden. Die Detektion der einzelnen Elektronen kann damit als unabhängig voneinander betrachtet und mit der Poisson-Statistik beschrieben werden. Die Varianz der Gesamtzählrate $\text{var}\{N_{ij}\}$ ist somit die Gesamtzählrate $\langle N_{ij} \rangle$ selbst.

Der zweite Fehler entsteht durch den Untergrundabzug. Dieser lässt sich nach

(4.19) als

$$\text{var}\{N_{ij}^s\} = \langle N_{ij}^s \rangle + h_{ij} \langle N_{ij}^u \rangle \quad (4.20)$$

schreiben [Egerton 1986]. Der Faktor h_{ij} ist ein Maß für die Qualität der Untergrundsubtraktion und hängt nur von den Energiefensterpositionen ab,

$$h_{ij} \approx h = \frac{3}{2} + 2 \left(\frac{\Delta E_{su}}{\Delta E_u} \right)^2, \quad (4.21)$$

mit

$$\left(\frac{\Delta E_{su}}{\Delta E_u} \right) = \frac{E_S - \frac{1}{2}(E_{u1} + E_{u2})}{E_{u2} - E_{u1}}. \quad (4.22)$$

Die Qualität der Untergrundsubtraktion verschlechtert sich mit wachsendem Faktor h .

Für das SNR ergibt sich nach (4.10)

$$\left(\frac{S}{N} \right)_{ij} = \frac{\langle N_{ij}^s \rangle}{\sqrt{\langle N_{ij}^s \rangle + h_{ij} \langle N_{ij}^u \rangle}}. \quad (4.23)$$

Ist das Signal-Untergrund-Verhältnis

$$\left(\frac{S}{U} \right)_{ij} = \frac{\langle N_{ij}^s \rangle}{\langle N_{ij}^u \rangle} \quad (4.24)$$

klein, so ergibt sich die einfache Form

$$\left(\frac{S}{N} \right)_{ij} \approx \frac{\langle N_{ij}^s \rangle}{\sqrt{h_{ij} \langle N_{ij}^u \rangle}}. \quad (4.25)$$

Für das SNR ergibt sich wenn die Ausdrücke (4.15) und (4.17) für die Beiträge von Element und Untergrund sowie den Referenzwirkungsquerschnitt (3.6) in die Formel (4.25) eingesetzt werden

$$\left(\frac{S}{N} \right)_{3F} = \alpha_F \left(\frac{S}{N} \right)_{3F}, \quad (4.26)$$

$$\text{mit} \quad \alpha_F = \sqrt{\frac{\sigma_S^2(3\theta_E, \theta_E, E, \delta E_n)}{\sigma_U(3\theta_E, \theta_E, E, \delta E_n)}} \sqrt{\frac{D N_S^2}{h n_U d_n^2}} \quad (4.27)$$

$$\text{und} \quad \left(\frac{S}{N} \right)_{3F} = \sqrt{\frac{1}{\ln 10} \kappa \ln \left(1 + \frac{\vartheta_0^2}{\vartheta_E^2} \right)} \frac{f_P(\sqrt{\pi \hat{r}_D})}{\sqrt{\pi \hat{r}_D^2}}. \quad (4.28)$$

ϑ_0 ist der normierte Objektivaperturwinkel und ϑ_E der normierte charakteristische Streuwinkel. Es wurde die Normierung mit den Faktoren (4.2)-(4.5) verwendet. Der Logarithmusterm kommt aus dem normierten WQS (3.5). Das normierte SNR (4.28) hängt nur noch von den normierten Geräteparametern ab. Die Elementabhängigkeit des SNR (4.26) ist im Faktor α_F enthalten.

4.5 Das Signal-Rausch-Verhältnis in einer ratio-map

Die zweite Methode, die hier behandelt werden soll, ist die Methode der ratio-map. Wie in Abbildung 4.6 gezeigt, wird je ein Bild vor und nach der Kante aufgenommen. Pixelweise wird der Quotient aus beiden Bildern bestimmt. An Stellen höherer Elementkonzentration ist das elementspezifische Signal im Verhältnis zum Untergrund größer. Ist keine elementspezifische Information in dem Pixel aufgezeichnet, sind die Zählraten $N(E_U)$ und $N(E_S)$ bei nahe aneinanderliegenden Energiefenstern fast gleich. Trotzdem berechnet sich dann ein von Null verschiedenes Signal.

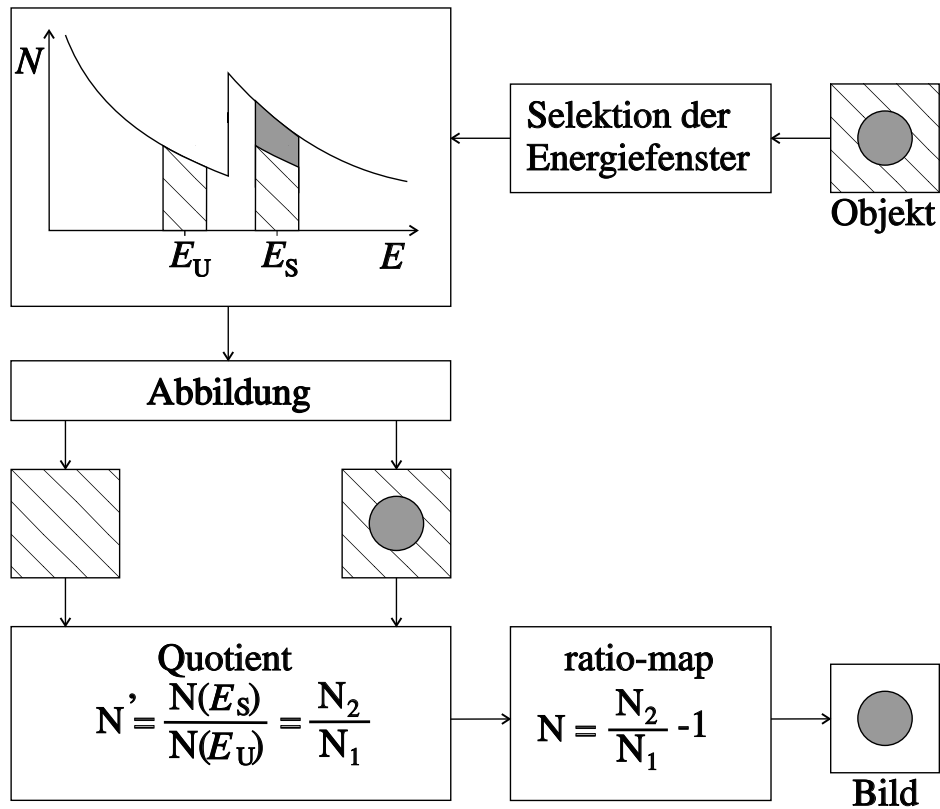


Abbildung 4.6: Schematische Darstellung der Erstellung einer ratio-map. Die Energien E_U und E_S bezeichnen die Energien zur Untergrund- bzw. Signalaufzeichnung. Die in dieser Arbeit verwendete Form unterscheidet sich von der Form des einfachen Quotienten um den Summanden -1.

Um dieses Problem zu vermeiden wird in dieser Arbeit vom Quotienten der Wert 1 abgezogen

$$N = \frac{N_2}{N_1} - 1, \quad (4.29)$$

wobei N_1 die Zählrate aus dem Fenster vor und N_2 die aus dem Fenster nach der Kante ist. Für die Darstellung solcher Bilder macht dieses Vorgehen keinen Unterschied, da die Grauwerte meistens skaliert werden, um deren Grauwertumfang dem menschlichen Auge anzupassen. Eine graphische Interpretation von (4.29) läßt (4.30) zu. Das Signal einer ratio-map läßt sich als

$$\frac{N_2}{N_1} - 1 = \frac{N_2 - N_1}{N_1} \quad (4.30)$$

schreiben. Es entsteht, wie in der Zeichnung angedeutet, ein Quotient aus dem Differenzsignal und dem Untergrundbild.

Die Varianz einer Funktion, die von zwei Variablen abhängt, ergibt sich nach [Bronstein 1989] als

$$var\{N\} = \left(\frac{\partial N}{\partial N_1}\right)^2 \sigma_{N_1}^2 + \left(\frac{\partial N}{\partial N_2}\right)^2 \sigma_{N_2}^2, \quad (4.31)$$

mit den Elektronenzahlen N_1 und N_2 und deren Standardabweichungen $\sigma_{N_1}^2$ $\sigma_{N_2}^2$. Für die Varianz des Signals (4.29) ergibt sich daraus

$$var\{N\} = \frac{N_2^2}{N_1^4} \sigma_1^2 + \frac{1}{N_1^2} \sigma_2^2. \quad (4.32)$$

Da für die Poissonstatistik die Varianz einer Meßgröße die Größe selbst ist, ergibt sich für das Signal-Rausch-Verhältnis aus (4.29) und (4.32)

$$\left(\frac{S}{N}\right) = (N_2 - N_1) \sqrt{\frac{N_1}{N_2} \frac{1}{N_1 + N_2}}. \quad (4.33)$$

Das Signal N_2 auf der Kante setzt sich aus zwei Anteilen zusammen. Der erste Teil ist das elementspezifische Signal $\langle N_{ij}^S(E_S) \rangle$, der zweite Teil die Zählrate des Untergrundes $\langle N_{ij}^U(E_S) \rangle$. Ebenso setzt sich N_1 aus $\langle N_{ij}^S(E_U) \rangle$ und $\langle N_{ij}^U(E_U) \rangle$ zusammen. Die Größe $\langle N_{ij}^S(E_U) \rangle$ wird hier vernachlässigt, da der Wirkungsquerschnitt des betrachteten Elements unterhalb seiner charakteristischen Kante klein ist. Daher gilt mit (4.15) und (4.17)

$$N_1 = n_U \sigma_U(E_U) \Delta x^2 \quad (4.34)$$

$$N_2 = n_U \sigma_U(E_S) \Delta x^2 + N_S \sigma_S f_P(\Delta x). \quad (4.35)$$

Zur Vereinfachung werden noch einige Abkürzungen eingeführt:

$$\hat{u}_1 = \hat{n}_U \hat{\sigma}_U(3 \theta_E, \theta_E, E_U, \delta E_n) \quad (4.36)$$

$$\hat{u}_2 = \hat{n}_U \hat{\sigma}_U(3 \theta_E, \theta_E, E_S, \delta E_n) \quad (4.37)$$

$$\hat{u}_S = N_S \hat{\sigma}_S(3 \theta_E, \theta_E, E_S, \delta E_n). \quad (4.38)$$

Dabei ist \hat{n}_U die normierte Flächenteilchendichte des Untergrundes, $\hat{\sigma}_S$ und $\hat{\sigma}_U$ die normierten Referenzwirkungsquerschnitte von Element und Untergrund. Mit diesen Abkürzungen und unter Berücksichtigung der Normierungsfaktoren (4.2) - (4.5) kann (4.3) als

$$\left(\frac{\bar{S}}{N}\right)_R = \alpha_R \sqrt{\kappa \ln \left(1 + \frac{\vartheta_0^2}{\vartheta_E^2}\right) \frac{[(\hat{u}_2 - \hat{u}_1)\Delta\hat{x}^2 + \hat{u}_S f_P(\Delta\hat{x})]^2}{\frac{[\hat{u}_2\Delta\hat{x}^2 + \hat{u}_S f_P(\Delta\hat{x})]^2}{\hat{u}_1\Delta\hat{x}^2} + \hat{u}_2\Delta\hat{x}^2 + \hat{u}_S f_P(\Delta\hat{x})}} \quad (4.39)$$

mit

$$\alpha_R = \sqrt{\frac{D d_n^2}{\ln 10}} \quad (4.40)$$

geschrieben werden. Das normierte SNR (4.39) hängt von den normierten Geräteparametern und durch die in den Abkürzungen enthaltenen WQS auch von den vorliegenden Elementen ab.

Der Logarithmus-Term stammt von dem normierten Wirkungsquerschnitt (3.5).

5 Optimierung des Signal-Rausch-Verhältnisses

5.1 Voraussetzungen der Optimierung

Da die mathematische Behandlung von radialsymmetrischen Objekten besonders einfach ist, wurde von einer kugelförmigen Verteilung des interessierenden Elementes in einer homogenen Matrix der Dicke d ausgegangen. Eine Darstellung der Form ist in Abbildung 5.1 gegeben.

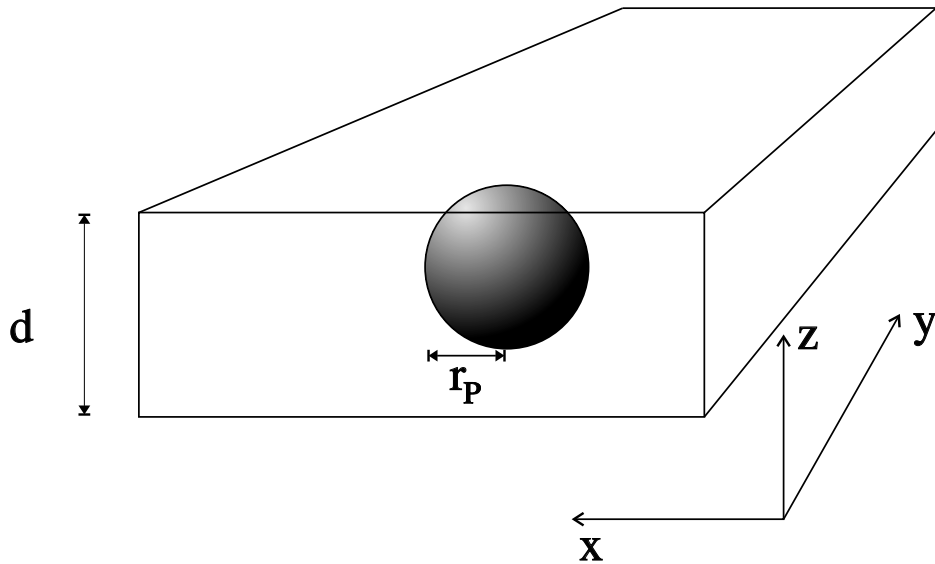


Abbildung 5.1: Darstellung der vorausgesetzten Objektform. Der Radius des homogenen Clusters ist r_P und die Dicke der Trägermatrix d . Das Zentrum des Clusters hat die Koordinate $\vec{\rho} = 0$.

Dem Cluster entspricht die Elementverteilung

$$n_S(\vec{\rho}) = \begin{cases} n_S & : |\vec{\rho}| \leq r_P \\ 0 & : \text{sonst} \end{cases} \quad (5.1)$$

Mit r_P ist der Radius der Kugel bezeichnet. Die Kugelform stellt eine Idealisierung dar. Ähnliche Formen entstehen z.B. bei Ausscheidungen in Legierungen [Ellis u. a. 1989] oder bei der Inselbildung während eines Aufdampfprozesses [Bracker 1979, Jacholke 1994]. Hierbei entstehen jedoch Gebilde, die näherungsweise durch abgeflachte Halbkugeln beschrieben werden können. Diese Form ist durch einfache Modifikationen der Rechnung zu berücksichtigen.

Es wurden statt der in der Realität rechteckigen $F = \Delta x \Delta y$ oder quadratischen Pixel $F = \Delta x^2$ flächengleiche runde Pixel $F = \pi r_D^2$ angenommen. Hieraus ergibt sich die idealisierte Impulsantwortfunktion

$$m(\vec{\rho}) = \begin{cases} \frac{1}{\pi r_D^2} & : |\vec{\rho}| \leq r_D \\ 0 & : \text{sonst} \end{cases} \quad (5.2)$$

Dieser Detektor ist nicht nur in bezug auf die Pixelform idealisiert. Ein andere Kenngröße ist die **D**etection **Q**uantum **E**fficiency (DQE). Sie gibt den Anteil des Rauschens an, den ein System dem Signal hinzufügt und ist für diesen Detektor gleich eins gesetzt. Diese Annahme entspricht einem idealen Detektor, der das Rauschen des Signals nicht vergrößert. Die DQE kann in der Impulsantwortfunktion des Detektors berücksichtigt werden.

Die numerische Berechnung der Funktion $f_P(\Delta x)$, die von $\vec{\rho}$ abhängt, erweist sich wegen der doppelten Faltung als aufwendig. Mit Hilfe des Faltungstheorems gilt aufgrund der Radialsymmetrie der Funktionen $m(\vec{\rho})$ und $n_S(\vec{\rho})$

$$f_P(\Delta x) = \frac{\Delta x^2}{N_S} \left[\frac{k^2}{(2\pi)^2} \int H(\Omega) N(\Omega) M(\Omega) 2\pi J_0(k\Omega\rho) \Omega d\Omega \right] \quad (5.3)$$

Die Größe $H(\Omega)$, ist bis auf einen Vorfaktor die Fouriertransformierte des Einzelatombildes $j_A(\vec{\rho})$, $N(\Omega)$ und $M(\Omega)$ sind die Fouriertransformierten der Elementverteilung $n_S(\vec{\rho})$ und der Impulsantwortfunktion des Detektors $m(\vec{\rho})$. Die Funktionen $N(\Omega)$ und $M(\Omega)$ sind analytisch zugänglich. Zur Berechnung von $H(\Omega)$ wurde das Programmpaket CDCTF verwendet [Berger 1993]. Diese Funktion ist die Übertragungsfunktion des Mikroskopes und hat eine zentrale Bedeutung für die Berechnungen. Sie stellt den Einfluß des Mikroskopes auf die Abbildung dar.

Für das Objekt in Abbildung 5.1 gilt

$$N(\vec{\Omega}) = \int n(\vec{\rho}) e^{ik\vec{\Omega}\vec{\rho}} d^2\vec{\rho} = 4\pi r_P^3 \frac{j_1(k\Omega r_P)}{k\Omega r_P}, \quad (5.4)$$

mit der sphärischen Besselfunktion $j_1(x)$. Für die Fouriertransformierte der idealisierten Impulsantwortfunktion des Detektors ergibt sich

$$M(\vec{\Omega}) = \int m(\vec{\rho}) e^{ik\vec{\Omega}\vec{\rho}} d^2\vec{\rho} = \frac{2J_1(k\Omega r_D)}{k\Omega r_D}, \quad (5.5)$$

wobei $J_1(x)$ eine zylindrische Besselfunktion ist. Mit diesen Ergebnissen kann die Funktion $f_P(\sqrt{\pi r_D^2})$ berechnet werden. Mit den Normierungsfaktoren (4.2) - (4.5) ergibt sich

$$f_P\left(\sqrt{\pi \hat{r}_D^2}\right) = 3r_D^2 k^2 \int_{\omega=0}^{\omega=2\vartheta_0} \frac{J_1(\hat{k}\omega \hat{r}_D)}{\hat{k}\omega \hat{r}_D} \frac{j_1(\hat{k}\omega \hat{r}_P)}{\hat{k}\omega \hat{r}_P} H(\omega) \omega d\omega. \quad (5.6)$$

Dabei sind $\hat{k} = 2\pi$ der normierte Wellenvektor, $\omega = \Omega/\theta_n$ der Betrag der normierten Raumfrequenz, \hat{r}_D der normierte Detektorpixelradius und \hat{r}_P der normierte Partikelradius.

Für die Optimierung ist ein Algorithmus nötig, der keine Ableitungen verwendet, da diese nur numerisch zugänglich sind. In dieser Arbeit wurde daher der Simplex-Algorithmus verwendet [Press 1992]. Dieser läuft stabil, konvergiert aber nur langsam.

Für die in die Berechnung eingehenden Wirkungsquerschnitte gibt es verschiedene Methoden [Schorsch u.a. 1995]. Hier wurde das Programmpaket WQS von Schorsch verwendet [Schorsch 1991].

Wenn im folgenden unnormierte Ergebnisse angegeben werden, so basieren sie auf den Gerätevoraussetzungen in Tabelle 5.1.

| | |
|-------------------------------|--------|
| Beschleunigungsspannung U_0 | 80 kV |
| sphärische Aberration C_S | 2.2 mm |
| chromatische Aberration C_C | 1.7 mm |

Tabelle 5.1: Gerätegrößen für das Elektronenmikroskop EM 902

5.2 Experimentelle Bestimmung von Objektstromdichte und Schichtdicke

5.2.1 Objektstromdichte

Die Stromdichte in der Objektebene j_0 kann ausgerechnet werden, wenn der Gesamtstrom I_{Obj} und die Strahlfläche A_{Obj} bekannt sind.

Durch Entfernung des Objekts aus dem Strahlengang wird dafür gesorgt, daß alle Elektronen im Strahl verbleiben. Der Gesamtstrom in der Objektebene ist so gleich dem Gesamtstrom in der Endbildebene. Beim EM 902 ist mittels einer Stromauffängerplatte in der Endbildebene eine Strommessung möglich. Die Auffängerplatte ist wegen der darunterliegenden Detektorsysteme (CCD-Kamera, Photomultiplier) in der Mitte durchbohrt. Daher muß der auf einen kleinen Fleck zusammengezogene Strahl mit den Strahlzentrrierpotentiometern einige Zentimeter von der optischen Achse abgelenkt werden, damit er vollständig die Auffängerplatte trifft. Um die mit der Auffängerplatte gemessenen Werte zu eichen, wurde eine Vergleichsmessung mit einem an ein Elektrometer angeschlossenen Faradaybecher durchgeführt. Der Gesamtstrom ist mit dem Faradaybecher nicht meßbar, da dessen Eintrittsblende kleiner als der Strahlquerschnitt ist. Ein Vergleich der Stromdichten beider Messungen läßt jedoch eine Eichung des Strommessung der Auffängerplatte zu. Der Leuchtschirm muß dazu gleichmäßig ausgeleuchtet werden. 25 cm unterhalb der Auffängerplatte befindet sich die CCD-Kamera und weitere 7 cm tiefer der Faradaybecher. Die Kamera bildet um den Faktor 1.53 mal größer ab als die Auffängerplattenebene. In der Ebene des Faradaybechers beträgt der Faktor 1.67. Die Fläche der Auffängerplatte A_{Platte} beträgt 54.9 cm², die der Eintrittsblende des Faradaybechers 0.071 cm². Die Stromdichte in der Objektebene läßt sich mit

$$j_{Obj} = M_{Platte}^2 j_{Platte} = \frac{M^2 I_{Platte}}{A_{Platte}} \quad (5.7)$$

auf die Objektebene zurückrechnen.

Abbildung 5.2 zeigt das Ergebnis der Eichmessung.

Abbildung 5.2: Vergleichende Messung der Stromdichten in der Endbildebene mit der Stromauffängerplatte j_{Platte} und dem Faradaybecher j_{Far} für das EM 902.

Die Messungen mit dem Faradaybecher ergaben größere Werte, da dort Rückstreuielektronen aufgrund der Geometrie des Bechers aufgehalten werden. Diese Elektronen gehen bei einer Strommessung mit der Auffängerplatte verloren. Für den Gesamtstrom wurde mit der Auffängerplatte ein Wert von 2.6×10^{-7} A gemessen.

Für die Bestimmung der Fleckgröße in der Objektebene muß die Vergrößerung des Mikroskopes genau bekannt sein. Nach Eichmessungen von [Holzhausen 1995] für eine SIT-Kamera (Silicon Intensifier Target) gibt es Abweichungen zwischen den vom Mikroskop angegebenen Vergrößerungen und den tatsächlichen Vergrößerungen. Bei dieser Gelegenheit werden in Tabelle 5.2 gleichzeitig die entsprechenden Größen der CCD-Kamerapixel im Verhältnis zur Objektebene mit angegeben. Diese Größen entsprechen den auf die Objektebene zurückbezogenen Pixelgrößen.

| angezeigter Wert am Mikroskop | tatsächlicher Wert M_{Platte} [Holzhausen 1995] | tatsächlicher Wert M_{CCD} | nm/Pixel | |
|-------------------------------------|---|------------------------------------|-----------|-----------|
| | | | Binning 1 | Binning 2 |
| 3000 | 3520 | 5370 | 4.47 | 8.94 |
| 4400 | 4950 | 7560 | 3.17 | 6.35 |
| 7000 | 6900 | 10530 | 2.28 | 4.56 |
| 12000 | 13300 | 20300 | 1.18 | 2.36 |
| 20000 | 22800 | 34800 | 0.69 | 1.38 |
| 30000 | 34500 | 52650 | 0.46 | 0.91 |
| 50000 | 55000 | 83950 | 0.29 | 0.57 |
| 85000 | 92400 | 141000 | 0.170 | 0.340 |
| 140000 | 163000 | 248800 | 0.095 | 0.193 |
| 250000 | 272000 | 415000 | 0.058 | 0.116 |

Tabelle 5.2: Angezeigte und tatsächliche Vergrößerung des EM 902 sowie die entsprechenden Verhältnisse von Objektgröße zur Pixelgröße.

Zur Messung der Strahlfläche A_{Obj} kann die Fleckgröße im Endbildschirm bei bekannter Vergrößerung auf die Objektebene zurückgerechnet werden. Daraus berechnet sich für das EM 902 eine Stromdichte in der Objektebene von $2.49 \text{ A/cm}^2 \pm 20 \%$. Die Ungenauigkeit der Messung ist so groß, da die Bestimmung der Fleckgröße in der Objektebene von der Vergrößerung abhängt.

5.2.2 Schichtdicke

Wird von einer Probenform ausgegangen, die durch Inselbildung nach einem Aufdampfprozeß auf eine Kohlenstoffschicht entstanden ist, muß zum Vergleich der theoretischen Werte mit Experimenten die Dicke der Trägerschicht bekannt sein. Eine Methode der Dickenbestimmung einer amorphen Schicht ist die Messung der ungefilterten Transmission [Reimer u.a. 1993],

$$T_{unf} = \frac{n}{n_0} = \frac{U}{U_0} = e^{-\frac{x}{x_k}} \quad (5.8)$$

Hierbei ist n die Anzahl der Elektronen pro Flächeneinheit, welche die Probe elastisch, unelastisch oder nicht gestreut passieren und nicht durch die Objektivaperturblende absorbiert werden. n_0 ist die Anzahl der einfallenden Elektronen pro Flächeneinheit. Mit x ist die Massendicke der Objektschicht, mit x_k die Kontrastdicke, die nicht von der Dicke der Schicht abhängt, bezeichnet. Die entsprechenden Signalspannungen eines Photomultipliers für die Transmissionsmessungen sind mit U und U_0 bezeichnet. Zur Bestimmung dieser Spannungen ist beim EM 902 ein Photomultiplier unterhalb

der Endbildebene angeordnet. Die Anzahl n (n_0) der Elektronen, die auf den Photomultiplier fallen, ist proportional zur Signalspannung U (U_0), die abgegriffen wird. Die Messung der Spannung U bei bedampften Proben wird an Stellen durchgeführt, die beim Bedampfungsprozeß abgedeckt waren. Die Spannung U_0 wird durch Messung der Transmission an einem ausreichend großen Loch des Präparats bestimmt. Messungen dieser Art sind mit einem Fehler von etwa 10% behaftet. [Hülk 1993].

Wurde beim Bedampfen die Trägerschicht nicht teilweise bedeckt, so sind keine ausreichend großen, unbedampften Flächen zu finden. Statt der Messung mit dem Photomultiplier ist eine Messung der Anzahlen pro Flächeneinheit n und n_0 mit der CCD-Kamera in höherer Ortsauflösung möglich. Eine CCD-Kamera nimmt einen diesen Anzahlen proportionalen Grauwert auf. Da bei der Schichtdickenbestimmung nur der Quotient aus n und n_0 eingeht, kann auch der Quotient der Grauwerte in (5.8) eingesetzt werden. Hierfür müssen bei geeigneter Vergrößerung Bilder so aufgenommen werden, daß es möglich ist, darin Stellen auszuwählen, an denen nur die Trägerschicht ohne Bedampfungspartikel abgebildet ist. Zur Bestimmung von n_0 wird wie oben ein Loch in der Probe abgebildet. Kontrollmessungen an einer vollständig unbedampften Kohlenstoffschicht ergaben Abweichungen der Messung mit dem Photomultiplier von den Messungen mit der CCD-Kamera von einigen Prozent, so daß die vorgestellte Methode zur Schichtdickenbestimmung geeignet ist.

5.3 Optimierung der Drei-Fenster-Methode

Bei der Optimierung des normierten SNR (4.28) der Drei-Fenster-Methode ergeben sich für die normierte Parameter die in Abbildung (5.3) gezeigten Ergebnisse. Diese hängen stark von der Größe des charakteristischen Streuwinkels ϑ_E ab, der nach (3.3) direkt vom Energieverlust abhängt. Für die Darstellung der Werte wurden die Kurven geglättet. Die Funktion zeigt sich in bezug auf die Defokussierung numerisch instabil. Es gibt oft mehrere Defokuswerte für ein annähernd gleiches SNR. Besonders ausgeprägt ist dieses Verhalten bei kleinen Energieverlustparametern ϑ_E . Die Ergebnisse für $\vartheta_E = 0.1$ sind deshalb nicht dargestellt. Die Defokussierung hat somit keinen entscheidenden Einfluß auf das SNR.

Abbildung 5.3: Die optimierten normierten Geräteparameter Objektiva­pertur ϑ_0 , Energiefensterbreite κ , Defokussierung Δ und Detektorpixelradius \hat{r}_D für den Nachweis eines kleinen sphärischen Teilchens mit der Drei-Fenster-Methode in Abhängigkeit vom normierten Radius.

In Bereichen kleiner normierter Radien ist der Partikelradius kleiner als das Auflösungsvermögen des Mikroskops. In diesem Bereich hängen die Parameter nicht von der Clustergröße ab. Größen- oder Formänderungen der Probe haben dort keinen Einfluß auf das Bild. Der optimale Pixelradius \hat{r}_D , der auf die Objektebene zurückbezogen ist, hat für Cluster, die größer als die Auflösungsgrenze des Mikroskopes sind, etwa die gleiche Größe wie der Radius des Partikels \hat{r}_P . Durch den chromatischen Fehler der Objektivlinse verringert sich das Auflösungsvermögen für breite Energiefenster. Ist der Partikelradius \hat{r}_P jedoch deutlich größer als das Auflösungsvermögen, sind die durch die chromatische Aberration bedingten Fehlerscheibchen auch bei breiten Energiefenstern im Verhältnis zur Partikelgröße klein. In diesem Fall maximiert ein breites Energiefenster das SNR.

Um spezielle Aussagen für ein Element machen zu können, muß das Maß für die Qualität der Untergrundsubtraktion h nach (4.22) berechnet werden. Für Fenster zur Untergrundsubtraktion von 307 und 347 eV sowie der Position 450 eV zur Signalaufzeichnung ergibt sich für Silber ein Wert von $h = 20$. Für Sauerstoff und die Energiefensterpositionen 477, 512 und 547 eV ist die Qualität der Untergrundsubtraktion besser, es gilt $h = 6$. Da Sauerstoff in Feststoffen nur in Verbindungen auftritt, wurde von Cu_2O und CuO ausgegangen. Für Kupfer und die Fensterpositionen 850, 900 und 1000 eV ergibt

sich $h = 14$. Genauere Betrachtungen des Faktors h sind in anderen Arbeiten zu finden [Trebba u. a. 1989, Zepke 1995]. Als Trägerschicht wurde von einer Kohlenstoffschicht (siehe Abbildung 5.1) ausgegangen, deren Dicke $d = 20$ nm beträgt.

Abbildung (5.4) zeigt das maximale SNR in Abhängigkeit vom Radius eines Silber- und ein Chrom-Clusters sowie das zweier Cluster mit den Sauerstoffverbindungen. Ab einem Radius von 1.29 nm für Silber und 1.19 nm für Kupfer ist das SNR größer als 5, so daß ein Partikel dieser Größe nach dem Rose-Kriterium nachweisbar sein sollte. Die berechneten Grenzen für den Nachweis von Cu_2O und CuO durch den Nachweis des Sauerstoffes in diesen Verbindungen betragen 2.80 und 2.22 nm.

Abbildung 5.4: Das maximale SNR für ein Silber- und ein Chromcluster in Abhängigkeit vom Radius. Ist das SNR größer als 5, so läßt sich das Partikel theoretisch nachweisen.

Abbildung 5.5 zeigt die Abhängigkeit des SNR eines sphärischen Partikels von der Objektapertur und der Energiefensterbreite bei konstanter Defokussierung. Der ideale Detektorpixelradius r_P in diesem Bild bei der festen Partikelgröße hängt kaum von dem Aperturwinkel θ_0 oder der Energiefensterbreite δE ab und wurde deswegen nicht dargestellt.

Abbildung 5.5: Topographische Darstellung des SNR eines Kupferpartikels in Abhängigkeit von der Energiefensterbreite δE und den Aperturwinkel θ_0 . Der Cluster hat einen Radius von $r_P = 1.5$ nm, die Defokussierung beträgt 0 Å. Das absolute Maximum für das SNR liegt bei 5.74 und ist etwas kleiner als in Abbildung 5.4, da die Rechnung hier für eine geringere Stromdichte durchgeführt wurde. Kleine Unebenheiten der Höhenlinien haben keine physikalischen Ursachen, sondern entstehen durch numerische Fehler.

Die Kurve wurde für ein Kupferpartikel mit dem Radius $r_P = 1.5$ nm berechnet. Objektivaperturbleds sind nicht immer in der Größe erhältlich, die nötig wäre, um den idealen Aperturwinkel θ_0 einzustellen. Das Maximum der Kurve ist flach, durch Variation des Energiefensterbreite δE lässt sich jedoch auch dann ein fast maximales SNR erreichen. Für große Energiefensterbreiten gelten die Annahmen, die in Kapitel 3 für den Wirkungsquerschnitt gemacht wurden, nur noch eingeschränkt. Das SNR fällt in diesem Fall stärker ab, als es in Abbildung 5.5 dargestellt ist. Allgemeingültige Aussagen lassen sich für den Abfall nicht machen, der Gültigkeitsbereich der Näherungen ist von der Kantenform abhängig.

Viele der Parameter, die in die Optimierung eingehen, sind mit großen Fehlern behaftet. Insbesondere ist die Messung der Objektstromdichte mit einem Fehler von 20%, die Schichtdickenmessung mit einem Fehler von 10 % behaftet. Die Genauigkeit der Ergebnisse für das absolute SNR ist somit stark eingeschränkt. Eine größere Bedeutung kommt daher relativen Aussagen zu.

5.4 Optimierung der ratio-map

Der Ausdruck (4.39) kann nicht weiter vereinfacht werden. Die Optimierung der ratio-Methode ist nur abhängig von den beteiligten Elementen möglich. Die Geräteunabhängigkeit durch die Normierungsgrößen kann jedoch auch hier ausgenutzt werden.

Für kleine Radien ist das Problem mit dem Simplex-Algorithmus numerisch nicht lösbar. Bei diesen Radien $\hat{r}_D \leq 0.6d_n$ (4.3) macht das SNR einen Sprung zu vierstelligen Werten. Für Radien größer als $0.6 d_n$ konvergierte der Simplex-Algorithmus von den ausgewählten Elementen nur für Kupfer. Keine Konvergenz zeigte sich für die Elemente Silber, Scandium und Palladium sowie Sauerstoff in den Verbindungen Cu_2O und CuO . Ein Hinweis auf die numerischen Instabilitäten läßt sich an (4.39) erkennen. Die Differenz $\hat{u}_1 - \hat{u}_2$ zweier fast gleich großer Werte hat erheblich weniger signifikante Stellen als die Werte \hat{u}_1 und \hat{u}_2 selbst. Kleine Einflüsse der Abbildungsparameter auf das Untergrundsignal können dadurch verloren gehen.

Abbildung 5.6 zeigt die Ergebnisse für das Element Kupfer.

Abbildung 5.6: Die optimierten normierten Geräteparameter Objektivapertur ϑ_0 , Energiefensterbreite κ , Defokussierung Δ und Detektorpixelradius \hat{r}_D in Abhängigkeit vom normierten Radius \hat{r} für ein maximales SNR der ratio-map eines sphärischen Kupferpartikels.

Der optimale Pixelradius \hat{r}_D , der auf die Objektebene zurückbezogen ist, hat für Cluster, die größer als die Auflösungsgrenze des Mikroskopes sind,

etwa die gleiche Größe wie das Cluster. In diesem Bereich optimieren breite Energiefenster δE_n das SNR, da die Abbildungsfehler im Vergleich zur Partikelgröße \hat{r} klein sind.

Im Bereich kleiner Radien \hat{r}_P haben diese Fehler eine größere Bedeutung. Kleinere Energiefensterbreiten δE_n und kleinere Aperturwinkel θ_0 vermindern dort die Abbildungsfehler im Verhältnis zum Radius \hat{r} , so daß das elementspezifische Signal des Clusters nicht verschmiert wird.

Die theoretische Nachweisgrenze für ein sphärisches Kupfercluster auf einer 20 nm dicken Kohlenstoffträgerschicht nach dem Rose-Kriterium liegt bei 1.08 nm. Die bei der Optimierung der Drei-Fenster-Methode angesprochenen Ungenauigkeiten bezüglich der in die Optimierung eingehenden Parameter gelten auch hier. Die Auswirkungen der einzelnen Fehler sind aufgrund der komplexen (4.39) Funktion nur schwer abzuschätzen.

5.5 Vergleich der Methoden

Der normierte charakteristische Streuwinkel hat für Kupfer einen Wert von $\vartheta_E \approx 1$. Ein Vergleich der entsprechenden Kurven aus Abbildung 5.3 mit den optimierten Parametern für Kupfer aus Abbildung 5.6 zeigt, daß sich die optimierten Parameter bei der Drei-Fenster-Methode und der ratio-Methode ähnlich verhalten. Insbesondere zeigt die gegen den Partikelradius \hat{r}_P aufgetragene Defokussierung Δ ein fast identischen Kurvenverlauf. Ein Unterschied ist bei den Energiefensterbreiten κ und normierten Detektorpixelradien \hat{r}_P zu sehen. Das optimale SNR der Drei-Fenster-Methode wird bei kleineren Energiefensterbreiten und größeren Pixelradien erreicht als bei der ratio-Methode. Für kleine normierte Radien \hat{r}_P ist ein Vergleich wegen der numerischen Probleme der Optimierung des SNR der ratio-Methode nicht möglich.

Einen Vergleich der Signal-Rausch-Verhältnisse der beiden Methoden für Kupfercluster stellt Abbildung 5.7 dar.

Abbildung 5.7: Vergleich des SNR der Drei-Fenster-Methode mit dem SNR für eine ratio-map. Der Vergleich wurde für ein Kupferpartikel berechnet.

Nach dem Rose-Kriterium läßt sich der Kupfercluster bei der ratio-Methode schon bei einem Radius von 1.08 nm nachweisen. Bei der Drei-Fenster-Bild ist das erst bei einem Radius von 1.19 nm möglich. Das SNR der ratio-Methode ist im gesamten dargestellten Radiusbereich höher.

Mit einer ratio-map kann die räumliche Verteilung in dem Präperat mit einem höheren SNR sichtbar gemacht werden, die Nachweisgrenzen sind daher geringer. Mit der ratio-Methode können daher prinzipiell Strukturen mit einer höheren Ortsauflösung dargestellt werden. Ein Nachteil dieser Methode liegt jedoch darin, daß keine Mengenangaben gemacht werden können.

6 Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurde der Einfluß der Geräteparameter Objektivaperturwinkel, Energiefensterbreite, Defokussierung und Detektorpixelradius auf das SNR von Elementverteilungsbildern untersucht.

Es wurde gezeigt, daß der Einfluß der Geräteparameter sich nicht nur für die Drei-Fenster-Methode sondern auch für die Methode der ratio-map mathematisch beschreiben läßt. Durch numerische Extremwertbestimmung wurden dabei die Geräteparameter für ein maximales SNR bestimmt. Für die Drei-Fenster-Methode stellte sich heraus, daß die Optimierung des SNR unabhängig vom speziellen Element ist und nur eine Abhängigkeit vom Energieverlustparameter ϑ_E zeigt.

Die Optimierung der ratio-maps hingegen ist nur elementspezifisch möglich. Bei dieser Methode ergaben sich bei einigen der ausgewählten Elemente Probleme mit dem verwendeten numerischen Verfahren.

Durch Normierung der Geräteparameter war es dabei möglich, eine allgemeine Beschreibung der Ergebnisse zu finden, die es ermöglicht, die Resultate einfach auf jedes EFTEM zu übertragen.

Bei der exemplarischen Anwertung der Ergebnisse für das Elektronenmikroskop LEO EM 902 wurden mit dem Rose-Kriterium ($\text{SNR} \geq 5$) Nachweisgrenzen für verschiedene Elemente und Verbindungen bestimmt. Es wurde gezeigt, daß mit der ratio-Methode ein Kupferpartikel nachgewiesen werden kann, daß einen etwa 10% kleineren Radius als das kleinste mit der Drei-Fenster-Methode nachweisbare Partikel hat.

Um einen Vergleich mit Experimenten vorzubereiten, wurden Verfahren zur Bestimmung der Schichtdicke und der Objektstromdichte entwickelt.

Erweiterungsmöglichkeiten der theoretischen Beschreibung des SNR liegen in der Betrachtung anderer Methoden der Erstellung eines Elementverteilungsbildes. Außerdem wäre die Untersuchung der Abhängigkeit des SNR von der Art der Innerschalenanregung (Kantenform) interessant. Neuere numerische Verfahren könnten die Probleme bei der Optimierung der ratio-maps reduzieren. In einem nächsten Schritt wäre ein Vergleich der theoretisch bestimmten Auflösungsgrenzen und SNR mit Experimenten durchzuführen.

Literaturverzeichnis

- [Berger 1993] A. Berger
Abbildung von Elementverteilungen mit hoher Ortsauflösung im Transmissions-Elektronenmikroskop
Dissertation, Institut für Angewandte Physik der TH Darmstadt (D17)
- [Bracker 1979] P. Bracker
Testpräparate zur Bestimmung des Auflösungsvermögens eines Rasterelektronenmikroskopes
Staatsexamensarbeit, Phys. Inst. der WWU Münster
- [Bronstein 1989] I.N. Bronstein und K.A. Semendjajew
Taschenbuch der Mathematik
Verlag Harri Deutsch, 24. Auflage
- [Egerton 1986] R. F. Egerton
Electron-Energy-Loss Spectroscopy in the Electron Microscope
Plenum Press, New York
- [Egerton 1989] R. F. Egerton
Quantitative Analysis of Electron-Energy-Loss Spectra
Ultramicroscopy **28**, 215-225
- [Ellis u. a. 1989] D.L. Ellis und G.M. Michal
Formation of Cr and Cr₂Nb Precipitates in Rapidly Solidified Cu-Cr-Nb-Ribbon
Ultramicroscopy **30**, 210-216
- [Holzhausen 1995] S. Holzhausen
Aufzeichnung und Auswertung von Bilderserien bei unterschiedlichen Energieverlusten im energiefilternden Transmissionselektronenmikroskop
Diplomarbeit, Phys. Inst. der WWU Münster

- [Hülk 1993] C. Hülk
Energiefilterung der Debye-Scherrer-Ringe von polykristallinen Aufdampfschichten
 Diplomarbeit, Phys. Institut der WWU Münster
- [Jacholke 1994] T. Jacholke
Bestimmung des Auflösungsvermögens eines Rasterelektronenmikroskopes an inselförmigen Aufdampfschichten mittels digitaler Fourier-Transformation
 Diplomarbeit, Phys. Inst. der WWU Münster
- [Jäger u. a. 1995] W.Jäger und J. Mayer *Energy Filtered Transmission Electron Microscopy of Si_mGe_n Superlattices and Si-Ge Heterostructures, I. Experimental Results*
 Ultramicroscopy **59**, 33-45
- [Kapler 1995] A. Kapler
Optimierung der Abbildungsparameter bei der Aufzeichnung von Elementverteilungsbildern
 Diplomarbeit, Phys. Inst. der WWU Münster
- [Press 1992] W. H. Press
Numerical Recipes in FORTRAN
 Cambridge University Press
- [Reimer u. a. 1992] I. Reimer, U. Zepke, J. Moesch, S. Schulze-Hillert, M. Ross-Messemer, E. Weimer
EELSpectroscopy, A Reference Handbook of Standard Data for Identification and Interpretation of Electron Loss Spectra and for Generation of Electron Spectroscopic Images
 Carl Zeiss, Oberkochen
- [Reimer 1993] L. Reimer
Transmission Electron Microscopy
 Springer Verlag, Berlin, Heidelberg , 2.Auflage
- [Reimer u.a. 1993] L. Reimer, R. Rennekamp, M. Ross-Messemer, I. Fromm und D. Krahel
Energieverlustspektroskopie und Energiefilterung in der Transmissionselektronenmikroskopie
 Skript des 2. Fortbildungsseminares 1989, unveränderter Nachdruck, Phys. Inst. der WWU Münster

- [Reimer 1995] L. Reimer (Ed.)
Energy Filtering Transmission Electron Microscopy
Springer Verlag, Berlin, Heidelberg
- [Schorsch 1991] P. Schorsch
Berechnung von Wirkungsquerschnitten für die Elektronen-Energieverlust-Spektroskopie
Diplomarbeit, Institut für Angewandte Physik der TH Darmstadt
- [Schorsch u.a. 1995] P. Schorsch, H. Kohl, A. L. Weikenmeier
Comparison of Calculated and Measured Inelastic Cross-Sections for K-, L- and M-Shell Ionization
Optik **99**, 141-146
- [Trebbia u. a. 1989] P. Trebbia und T. Manoubi
From Experiment to Interpretation: Confidence Limits
Ultramicroscopy **28**, 266-276
- [Weng und Rez 1988] X.Weng und P.Rez
Solid State Effects on Core Electron Cross-Sections Used in Microanalysis
Ultramicroscopy **25**, 345-348
- [Zepke 1995] U. Zepke
Vergleich verschiedener Verfahren zur quantitativen Bestimmung der chemischen Zusammensetzung aus Elektronen-Energieverlustspektren
Dissertation, Phys. Inst. der WWU Münster

Danksagung

Diese Arbeit wurde im Physikalischen Institut der Westfälischen Wilhelms-Universität angefertigt.

Herrn Prof. Dr. Helmut Kohl danke ich für die freundliche Aufnahme in die Arbeitsgruppe und viele hilfreiche Gespräche.

Allen Mitgliedern der elektronenmikroskopischen Abteilung danke ich für die mir gewährte Unterstützung und die angenehme Atmosphäre.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Dipl.-Phys. Christoph Hülk für die Hilfe bei allen experimentellen Problemen sowie Herrn Dipl.-Phys. Peter Stallknecht für die Hilfe im Umgang mit den Computersystemen.

Meinen Eltern danke ich für die Ermöglichung meines Studiums und die geleistete Unterstützung.

Hiermit versichere ich, daß ich die Arbeit selbständig verfaßt und keine anderen als die angegebenen Hilfsmittel benutzt habe.

Münster, den 29.11.1996