

Einleitung

Ein Raster-Transmissionselektronenmikroskop (engl. Akronym: STEM) mit Spektrometer ermöglicht die Nutzung unelastisch gestreuter Elektronen zur Mikroanalyse.

Eine Anwendung besteht in der Aufzeichnung von Elementverteilungsbildern, bei deren Aufnahme man sich zunutze macht, daß bei der Ionisation der inneren Schalen von Atomen durch Streuung schneller Elektronen letztere elementcharakteristische Energieverluste erfahren. Verwendet man für eine Aufnahme nur unelastisch gestreute Elektronen, die einen solchen Energieverlust erlitten haben, so sind auf den erstellten Bildern nur Probenbereiche zu erkennen, in denen ein bestimmtes Element enthalten ist.

Um die in Elementverteilungsbildern enthaltenen Informationen vollständig ausschöpfen zu können, sind detaillierte Kenntnisse des Streu- und Bildentstehungsvorgangs notwendig. Mit der linearen Abbildungstheorie ist es möglich den Bildentstehungsprozeß unabhängig von der Objektgeometrie zu behandeln. Somit können anhand beliebig einfacher Modellpräparate die theoretischen Überlegungen zu Abbildungseigenschaften des STEM überprüft werden.

Mit Kohlenstoff-Nanoröhrchen bieten sich einfach zu behandelnde Modellstrukturen. In der vorliegenden Arbeit werden an diesen durchgeführte Profilmessungen mit Ergebnissen aus Simulationsrechnungen verglichen.

2 Aufbau eines Raster-Transmissions-elektronenmikroskops mit Spektrometer

In diesem Kapitel soll zunächst der prinzipielle Aufbau eines STEM mit Spektrometer dargelegt, sowie die für eine rechnerische Behandlung wichtigen Elemente beschrieben werden. Eine Darstellung des prinzipiellen Aufbaus ist in Abbildung 2.1 gegeben.

An der Kathode des Mikroskops werden durch Feldemission Elektronen freigesetzt, die durch ein elektrisches Potential in Richtung der Probe beschleunigt werden. Durch ein System von Kondensorlinsen werden die Elektronen zu einem Strahl gebündelt, der im weiteren Verlauf von den Ablenkspulen eine definierte Auslenkung Δx und Δy erfährt. Elektronen des Strahls, die sich auf einer Bahn bewegen, die mit der optischen Achse einen Winkel θ größer als den Objektivaperturwinkel θ_0 einschließt, werden von der Objektivaperturblende absorbiert. Der Strahl wird mittels der Objektivlinse auf die Probe fokussiert. Die Position des Strahls auf der Probe wird dabei von der Ablenkung durch die Ablenkspulen bestimmt.

Die Strahlelektronen treten hier nun in Wechselwirkung mit den Atomen des typischerweise sehr dünnen Objekts (Dicke ≤ 50 nm). Ein Teil der Strahlelektronen wird dabei an den Atomen des Objekts elastisch oder inelastisch gestreut. Die inelastisch gestreuten Elektronen erfahren durch verschiedene Anregungsprozesse der Atome unterschiedliche Energieverluste.

Die durch Streuprozesse in einen Winkel Θ größer als der Spektrometerakzeptanzwinkel Θ_D transmittierten Elektronen werden von der Spektrometeraperturblende absorbiert.

Der Detektor mit vorgeschaltetem Spektrometer registriert die transmittierten Elektronen in Abhängigkeit von ihrer Energie und der Position des Elektronenstrahls auf der Probe. Elektronen mit unterschiedlichen Energieverlusten ΔE werden vom Detektor in verschiedenen Kanälen registriert. So kann parallel für jeden Rasterpunkt auf der Probe sowohl ein Energieverlustspektrum, als auch für einen definierten Energieverlust eine Abbildung aufgenommen werden. Dem Detektor nachgeschaltete Elektronik setzt die in den Detektorkanälen registrierten Stromdichten in Elementverteilungsbilder oder Energieverlustspektren um.

Eine eingehende Beschreibung dieser Art von Paralleldetektorsystem findet man in weiterführender Literatur (Krivanek 1987, 1989 und Reimer 1995).

Bei den verwendeten Linsen handelt es sich um magnetische Bauelemente, deren elektronenoptische Eigenschaften vom Linsenstrom und der Polschuhgeometrie bestimmt werden. Durch Manipulation des Linsenstroms läßt sich die Fokussierung beeinflussen.

Die Abbildungseigenschaften des Mikroskops sind durch die Linsenfehler vornehmlich des Objektivlinsensystems gegeben und werden durch die Linsenparameter C_s und C_c beschrieben. Dabei handelt es sich um die sphärische und die chromatische Aberrationskonstanten.

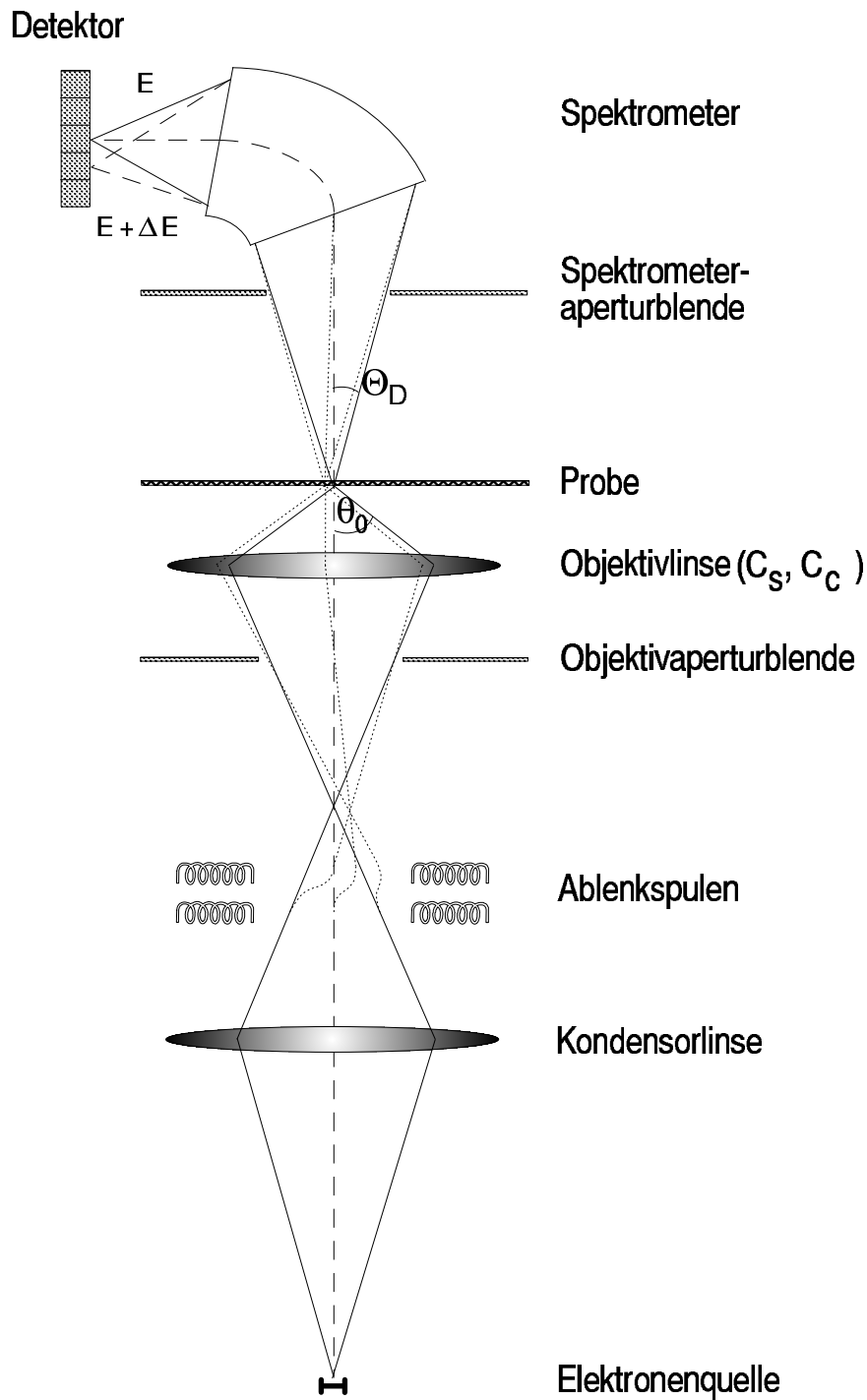


Abbildung 2.1: Schematischer Aufbau eines Raster-Transmissionselektronenmikroskops. Θ_D und θ_0 sind der Spektrometer- und der Objektivaperturwinkel. C_s und C_c sind die sphärische und die chromatische Aberration der Objektivlinse. Der Detektor registriert Elektronen in Abhängigkeit von Energie und Ort.

3 Theorie der Bildentstehung

Die beschleunigten Elektronen im Mikroskop haben unmittelbar vor dem Auftreffen auf die Probe die kinetische Energie $E_0 = eU_0$, wobei e die Elementarladung und U_0 die Beschleunigungsspannung ist.

Die Strahlelektronen wechselwirken auf unterschiedliche Art und Weise mit den Atomen in der Probe. In einem schematischen Energieverlustspektrum (Abb. 3.1) lassen sich diese Wechselwirkungen nach der Größe des Energieverlustes ΔE der gestreuten Elektronen unterscheiden. Im sogenannten Zero-Loss-Peak (ZLP) finden sich die Elektronen, die die Probe ungestreut durchlaufen haben oder elastisch gestreut worden sind. Die elastische Streuung ist vornehmlich auf die Ablenkung der Strahlelektronen im Potential des Atomkerns zurückzuführen, da wegen der großen Masse der Atomkerne dabei der Energieübertrag zu vernachlässigen ist.

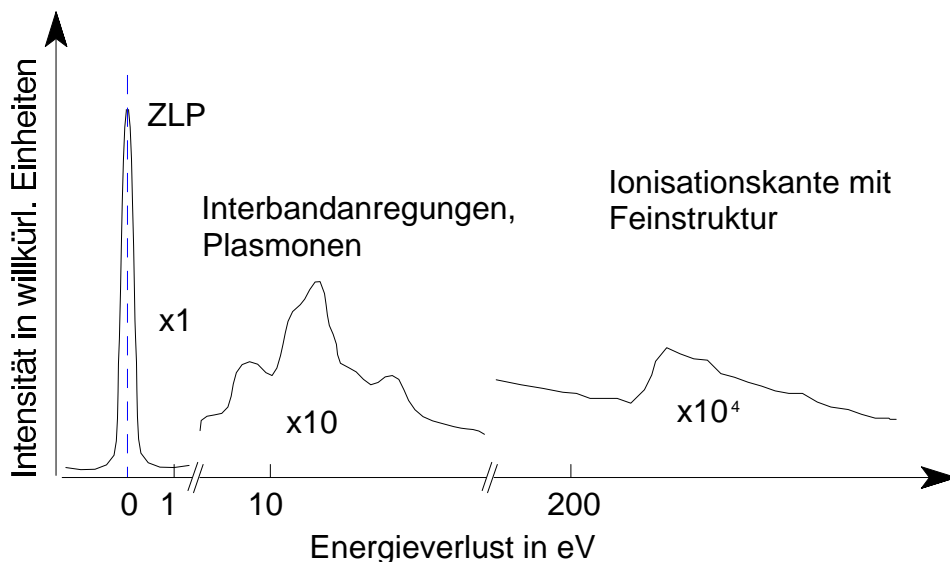


Abbildung 3.1: Schematische Darstellung eines Energieverlustspektrums.

Die bei niedrigen Verlusten bis ca. 30 eV registrierten Elektronen haben ihren Energieverlust durch Anregung von Plasmonen, also kollektiven Schwingungen des Elektronengases, erfahren (Reimer 1989). Strahlelektronen, die Elektronen einer inneren Schale eines Atoms angeregt haben, verlieren dabei einen für das Element charakteristischen Energiebetrag. Sie werden im Spektrum im Bereich höherer Energieverluste registriert.

Verwendet man nun zur Abbildung nur solche Elektronen, deren Energieverlust charakteristisch für die Ionisationsenergie eines Elements ist, so sind im resultierenden Bild nur die Probenbereiche abgebildet, in denen das jeweilige Element enthalten ist. Dabei ist allerdings zu berücksichtigen, daß das Signal der durch Ionisation einer inneren Schale unelastisch gestreuten Elektronen von einem nicht-spezifischen Untergrund unterlegt ist. Nach einer Korrektur um diesen Untergrund wird eine solche Abbildung als Elementverteilungsbild oder elemental-map bezeichnet.

Beschränkt man den zu untersuchenden Probenbereich auf eine einzelne Linie, einen "Line-Scan", so erhält man ein Verteilungsprofil der detektierten Elektronen über den untersuchten Probenbereich. Bei Proben, die im Idealfall aus nur einem einzelnen Element bestehen, lassen sich einfache Rückschlüsse auf das Massenverteilungsprofil der Probe ziehen. Eine Abbildung mit inelastisch gestreuten Elektronen hat dabei den Vorteil, im Bild das Profil der Probe weitgehend frei von Verunreinigungen durch andere Elemente und von Signalanteilen des verwendeten Trägermaterials darstellen zu können.

Um den für die Berechnung notwendigen theoretischen Aufwand in Grenzen zu halten, wird hier zunächst die Abbildung eines einzelnen Atoms betrachtet. Dieser auf den ersten Blick nicht eben praxisnahe Fall läßt sich auf allgemeine Objekte übertragen wenn die folgenden Annahmen gelten. So kann man für dünne Proben (≤ 50 nm) die Mehrfachstreuung vernachlässigen. Zudem lassen sich die Atome eines Objekts als unabhängig voneinander betrachten, sofern man die Feinstruktur außer Acht läßt (Weng u. Rez 1988). Das Signal einer Probe beliebiger Geometrie läßt sich dann in Form einer Überlagerung der Signalbeiträge der einzelnen Atome modellieren (Kohl u. Rose 1985). Da die Energieverluste klein gegen die Energie der Strahlelektronen sind, kann bei der Behandlung des Streuvorgangs außerdem die Bornsche Näherung verwendet werden.

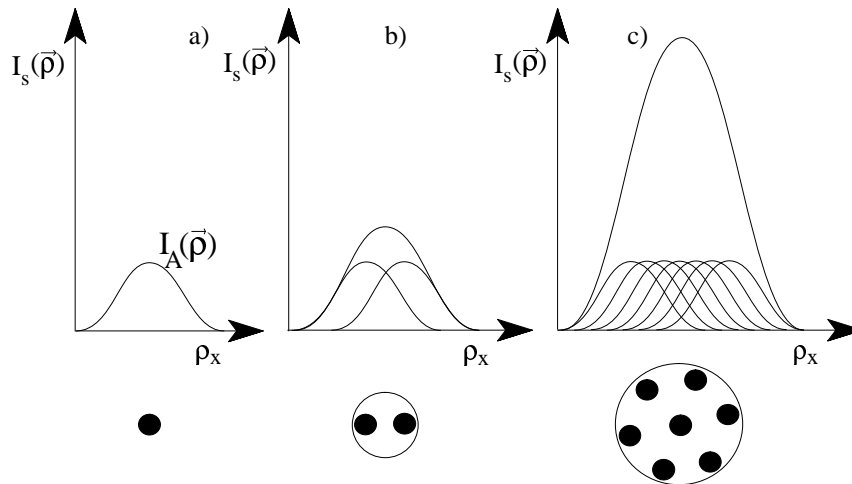


Abbildung 3.2: Prinzip der Entstehung des elementspezifischen Bildes von a) einem Atom, b) einem Cluster von 2 Atomen, c) einem Cluster von 7 Atomen. Das Bild I_s entsteht durch Überlagerung der Einzelatombilder I_A unter Berücksichtigung der jeweiligen Atompositionen. (Eckardt 1996)

3.1 Die Berechnung der Intensitätsverteilung im Bild eines einzelnen Atoms

Die wesentlichen optischen Elemente eines STEM, die bei der Berechnung der Intensität in der Detektorebene bei der Abbildung eines einzelnen Atoms berücksichtigt werden müssen, sind in Abb. 3.3 dargestellt.

Die Strahlelektronen werden durch die Objektivlinse auf das Objekt fokussiert. Auf dieses treffen sie unter einem bestimmten, durch die Objektivapertur begrenzten Winkel θ_0 . Im Detektor registriert werden nur diejenigen Elektronen, die im Objekt in einen kleineren Winkel als Θ_D gestreut werden, welchen die Spektrometerblende mit der optischen Achse einschließt, und die einen bestimmten Energieverlust ΔE erlitten haben.

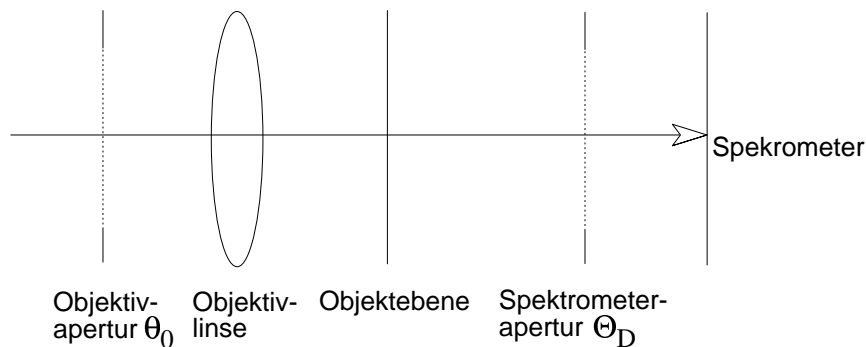


Abbildung 3.3 : Darstellung der für die theoretische Bildentstehung wesentlichen optischen Bauteile eines STEM.

Für kleine Aperturwinkel findet sich ein Ausdruck für die Stromdichte I_A pro Energieverlustintervall im Detektor (Kohl u. Rose 1985):

$$\begin{aligned} \frac{dI_A}{dE} = & \frac{I_0 2\pi}{\pi^3 \theta_0^2 h} \frac{kk_0^3 E_H}{E_0} \\ & \times \int A(\vec{\theta}) A(\vec{\theta}') D(\vec{\Theta}) \exp \left\{ i \left[\gamma_0(\vec{\theta}, \delta E) - \gamma_0(\vec{\theta}', \delta E) \right] \right\} \\ & \times \exp \left[ik_0 \vec{\rho} \cdot (\vec{\theta} - \vec{\theta}') \right] \frac{S(\vec{K}, \vec{K}', \omega)}{K^2 K'^2} d^2 \vec{\theta} d^2 \vec{\theta}' d^2 \vec{\Theta} . \end{aligned} \quad (1)$$

Die Position des betrachteten Atoms relativ zur optischen Achse wird durch $\vec{\rho}$ beschrieben.

I_0 ist der Strom des auf die Probe einfallenden Elektronenstrahls, k_0 die Wellenzahl des einfallenden Elektrons, k die Wellenzahl des gestreuten Elektrons, E_H die Rydbergenergie, E_0 die Energie der ungestreuten Elektronen und h das Planck'sche Wirkungsquantum.

Der Einfluß der Objektivapertur wird durch $A(\vec{\theta})$ bzw. $A(\vec{\theta}')$ beschrieben :

$$A(\vec{\theta}) = \begin{cases} 1 & \text{für } |\vec{\theta}| \leq \theta_0 \\ 0 & \text{sonst} \end{cases} . \quad (2)$$

Demgegenüber symbolisiert

$$D(\vec{\Theta}) = \begin{cases} 1 & \text{für } |\vec{\Theta}| \leq \Theta_D \\ 0 & \text{sonst} \end{cases} \quad (3)$$

die Spektrometerapertur bzw. beschreibt den Einfluß des Detektors.

Der Term

$$\exp\left\{i\left[\gamma_0(\vec{\theta}, \delta E) - \gamma_0(\vec{\theta}', \delta E)\right]\right\} \quad (4)$$

ist die Phasenschiebung durch die chromatische (C_c) und sphärische (C_s) Aberration der Linsen und den Defokus Δf , mit

$$\gamma(\vec{\theta}, \delta E) = k \left\{ C_s \frac{\theta^4}{4} - \Delta f \frac{\theta^2}{2} - C_c \frac{\delta E}{2E_0} \theta^2 \right\}. \quad (5)$$

Der Faktor $S(\vec{K}, \vec{K}', \omega)/K^2 K'^2$ beschreibt die Wechselwirkung zwischen den Elektronen und dem Objekt in erster Bornscher Näherung, wobei für die Streuvektoren \vec{K}, \vec{K}' für kleine Energieverluste $\Delta E \ll E_0$ folgende Beziehungen gelten:

$$\vec{K} = k_0 \left[\theta_E \vec{e}_z + (\vec{\theta} - \vec{\Theta}) \right], \quad \vec{K}' = k_0 \left[\theta_E \vec{e}_z + (\vec{\theta}' - \vec{\Theta}) \right]. \quad (6)$$

$\theta_E = \Delta E / 2E_0$ ist dabei der charakteristische Streuwinkel für den Energieverlust ΔE .

3.2 Berechnung der Intensitätsverteilung im Bild allgemeiner Objekte

Die Intensitätsverteilung bei der Darstellung mehrerer Atome ergibt sich aus der Überlagerung der Intensitätsbeiträge der einzelnen Atome. Dies geschieht rechnerisch durch die zweidimensionale Summation der Intensitätsbeiträge in Abhängigkeit von den Atompositionen und entspricht einer Faltung des Ausdrucks der Stromdichte eines

Einzelatombildes $I_A(\vec{\rho})$ mit der Atomverteilungsfunktion $n_A(\vec{\rho})$:

$$I_s(\vec{\rho}) = I_A(\vec{\rho}) * n_A(\vec{\rho}) . \quad (7)$$

Für eine Ansammlung von Atomen besteht $n_A(\vec{\rho})$ aus einer Summe von Delta-Funktionen an den Atompositionen $\vec{\rho}_i$:

$$n_A(\vec{\rho}) = \sum_i \delta(\vec{\rho} - \vec{\rho}_i) . \quad (8)$$

Sie kann im Fall einer homogen verteilten großen Anzahl von Atomen näherungsweise durch eine kontinuierliche Dichtefunktion $n_D(\vec{\rho})$ ersetzt werden. Der Ausdruck für die Intensität des Stroms der unelastisch gestreuten Elektronen im Detektor eines STEM ergibt sich damit zu (Berger 1993):

$$I_D(\vec{\rho}) = n_D(\vec{\rho}) * I_A(\vec{\rho}) . \quad (9)$$

Diese Beziehung kann unter Verwendung des Faltungstheorems (Bronstein u. Semendjajew 1989) zu

$$\int I_D(\vec{\rho}) \exp(ik\vec{\Omega} \cdot \vec{\rho}) d^2\vec{\rho} = I_0 \sigma(\Omega_D, \theta_0, E, \delta E) N_D(\vec{\Omega}) H(\Omega) \quad (10)$$

vereinfacht werden, wobei

$$H(\Omega) = \frac{1}{\sigma(\Theta_D, \theta_0, E, \delta E)} \int I_A(\vec{\rho}) \exp(ik\vec{\Omega} \cdot \vec{\rho}) d^2\vec{\rho} \quad (11)$$

durch die Fouriertransformation von $I_A(\vec{\rho})$ (1) die Übertragungsfunktion für element-spezifische Abbildungen mit dem STEM definiert, und

$$N_D(\vec{\Omega}) = \int n_D(\vec{\rho}) \exp(ik\vec{\Omega} \cdot \vec{\rho}) d^2\vec{\rho} \quad (12)$$

die Fouriertransformierte der Teilchendichtefunktion $n_D(\vec{\rho})$ ist.

Die Wahrscheinlichkeit, mit der ein Elektron in einen Raumwinkel Ω zwischen θ und θ_0 unter Verlust einer Energie ΔE zwischen $\Delta E - \delta E/2$ und $\Delta E + \delta E/2$ gestreut wird, kann mit dem doppelt differentiellen Wirkungsquerschnitt $d\sigma/d\Omega dE$ quantitativ ermittelt werden.

Geht man von der für kleine Streuwinkel ($\theta_0 \leq 10$ mrad) gültigen Dipolnäherung aus, ergibt sich für den doppelt differentiellen Wirkungsquerschnitt (Egerton 1986)

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE} = \frac{4a_H^2 E_H^2}{E_0 E} \frac{df}{dE} \frac{1}{\theta^2 + \theta_E^2} \quad (13)$$

df/dE ist hierbei die generalisierte Oszillatorstärke und a_H der Bohrsche Radius.

Den partiellen Wirkungsquerschnitt $\sigma(\Theta_D, \theta_0, E, \delta E)$ erhält man dann durch Integration des doppelt differentiellen Wirkungsquerschnitts über einen Raumwinkel $\Omega = \pi\theta_0^2$ und das Energieintervall δE .

$$\sigma(\Theta_D, \theta_0, E, \delta E) = \int_{E - \frac{\delta E}{2}}^{E + \frac{\delta E}{2}} \int_{\pi\theta^2} \frac{d^2\sigma}{d\Omega dE} d\Omega dE \quad (14)$$

Da in der vorliegenden Arbeit nur qualitative Vergleiche zwischen experimentellen und rechnerisch ermittelten Ergebnissen durchgeführt werden, wird der partielle Wirkungsquerschnitt hier nur der Vollständigkeit halber in der Herleitung aufgeführt.

4. Das Modellpräparat

Um die in Kapitel 3 dargelegten Überlegungen zur Theorie der Bildentstehung für das STEM im Experiment zu überprüfen, benötigt man ein geeignetes Modellobjekt.

Als zu untersuchendes Objekt bieten sich Kohlenstoff-Nanoröhrchen an, deren Zylindergeometrie ein prägnantes Profil bietet, die andererseits aber auch aufgrund ihrer Symmetrie rechnerisch einfach zugänglich sind. Zudem bestehen die Röhrchen nahezu ausschließlich aus Kohlenstoff, und im Röhrchenquerschnitt sollten sich so viele Atome befinden, daß bei der Berechnung der Dichteverteilungsfunktion von einer homogenen Verteilung des betrachteten Elements ausgegangen werden kann (vgl. Abschnitt 3.2). Eine idealisierte Darstellung der Röhrchen ist in Abb 4.1 gegeben.

Im Folgenden sollen zunächst die experimentellen Befunde an realen Kohlenstoff-Nanoröhrchen dargelegt werden. Die Aufnahmen wurden freundlicherweise von Philipp Redlich (Stuttgart) zur Verfügung gestellt.

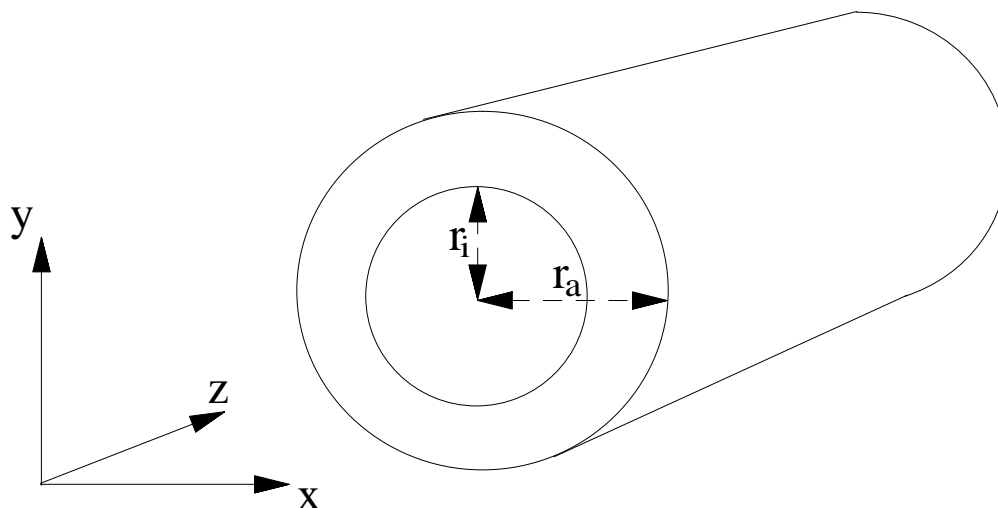


Abbildung 4.1: Darstellung der idealisierten Probenform. Mit r_a wird der Außenradius, mit r_i der Innenradius des Zylinders bezeichnet .

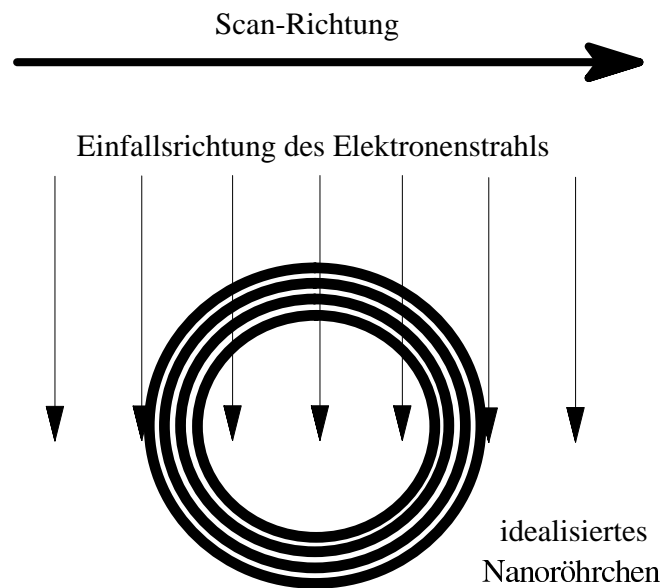


Abbildung 4.2: Schema der Profilmessung über ein Kohlenstoff -Nanoröhrchen

4.1 Experimentelle Ergebnisse

Die experimentellen Untersuchungen an realen Kohlenstoff-Nanoröhrchen wurden mit einem Rastertransmissionselektronenmikroskop HB501 von Vacuum Generators (VG) durchgeführt. Das Gerät arbeitet mit einer Beschleunigungsspannung von 100 kV und verfügt über ein Paralleldetektorsystem. Dadurch ist es möglich, für jeden Punkt im Rasterbereich ein Energieverlustspektrum aufzuzeichnen.

Bei Untersuchungen in der Elektronenmikroskopie sind die Meßgenauigkeit beeinflussende unerwünschte Effekte wie Aufladung der Probe, Vibration und seitliche Drift durchaus übliche Probleme (Holzhausen 1993). Daher wurden zur Überprüfung jeweils vor und nach den Messungen Hell- und Dunkelfeldaufnahmen der Probe durchgeführt. Die hier verwendeten Ergebnisse wurden mit einem Präparat durchgeführt, bei dem die aufgeführten Probleme während der Analyse nicht in nennenswerter Weise festgestellt werden konnten.

Die vor dem Line-Scan durchgeführten Aufnahmen sind in den Abbildungen 4.3 a) und b) wiedergegeben. Die Streifen in den Aufnahmen sind durch geringe Intensitätsschwankungen der Feldemissionskathode während der Aufnahmen entstanden. Diese hatten aber keinen gravierenden Einfluß auf die Genauigkeit der Ergebnisse der Profilmessungen.

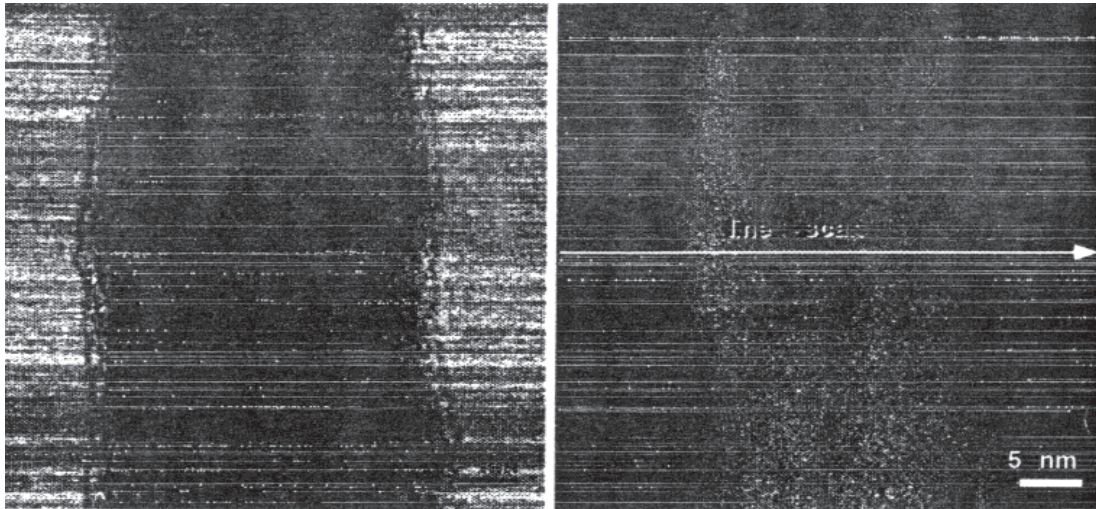


Abbildung 4.3 a) und b): Hellfeld- und Dunkelfeldbild der Probenstelle vor Aufnahme der Profilmessung (Redlich 1996).

Ein Ausschnitt des ermittelten Energieverlustspektrums im Bereich der Kohlenstoff-K-Kante ist in Abbildung 4.4 dargestellt. Dabei sind die Einzelspektren der Rasterpunkte über den gesamten Bereich des Line-Scans zu einer einzelnen Darstellung aufsummiert. Die Abbildung 4.5 gibt eine Darstellung der zu einer 3-dimensionalen Grafik zusammengefaßten Einzelspektren. Die Profilmessungen für die Kohlenstoff-Nanoröhrchen wurden über ein 50eV Energiefenster beginnend bei 284 eV Energieverlust durchgeführt, da so Feinstruktureffekte vernachlässigt werden können (Weng u. Rez 1988).

Die Gesamtintensität $I_G = I_D + I_R$ der vom Detektor registrierten Elektronen einer Energie E setzt sich zusammen aus der Intensität I_D der infolge einer Schalenionisation unelastisch gestreuten Elektronen der Energie $E = E_0 - \Delta E$ und einem Untergrundanteil I_R . Dieser besteht vorwiegend aus Ausläufern niederenergetischer Ionisationskanten.

Zur Bestimmung von I_R für die Profilmessungen wurde der Untergrund in den Energieverlustspektren ermittelt. Dazu wurden im Wesentlichen zwei getrennt zu betrachtende Methoden benutzt. Zum einen wurde ausgehend von der Intensität im Energieverlustspektrum vor der betrachteten Kante der Untergrund über deren ganze Länge als konstant abgeschätzt. Bei der zweiten Methode wurde der Untergrund aus Intensitäten vor der Kante durch einen Potenzansatz $I(E) = AE^{-r}$ extrapoliert (Abb. 4.6).

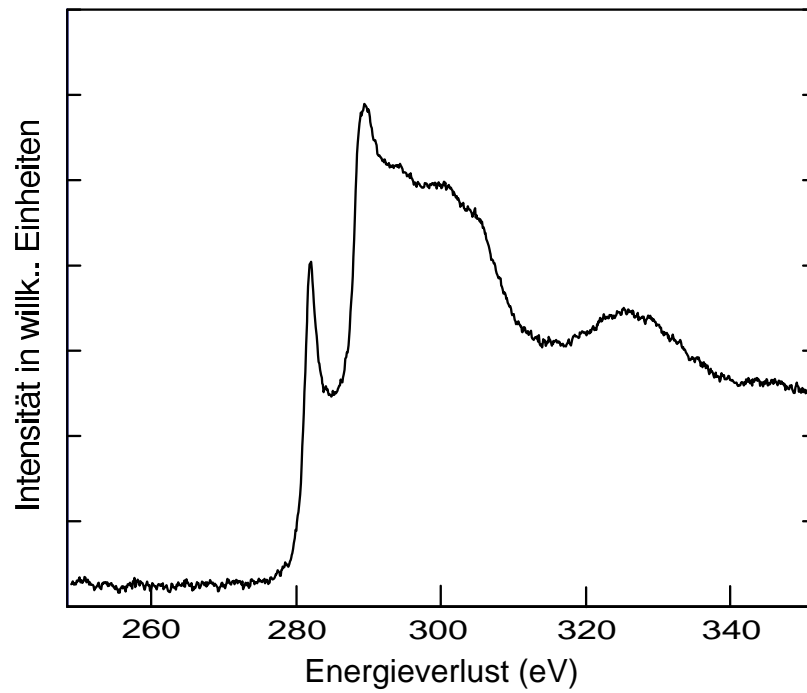


Abbildung 4.4: Ausschnitt des Energieverlustspektrums eines Nanoröhrchens in Höhe der Kohlenstoff-K-Kante bei 284 eV. Diese Darstellung ist eine Summe der Spektren der 100 gemessenen Rasterpunkte des Line-Scans. Der Untergrundabzug erfolgte nach dem Potenzgesetz.

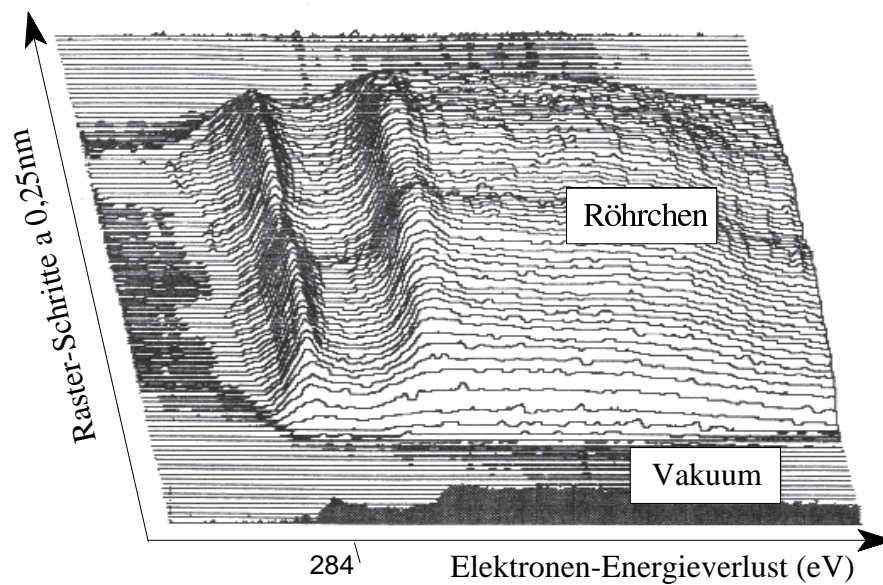


Abbildung 4.5: Dreidimensionale Anordnung der Energieverlustspektren aller Rasterpunkte eines Line-Scans über das verwendete Kohlenstoff-Nanoröhrchen in Höhe der Kohlenstoff-K-Kante (Redlich 1996).

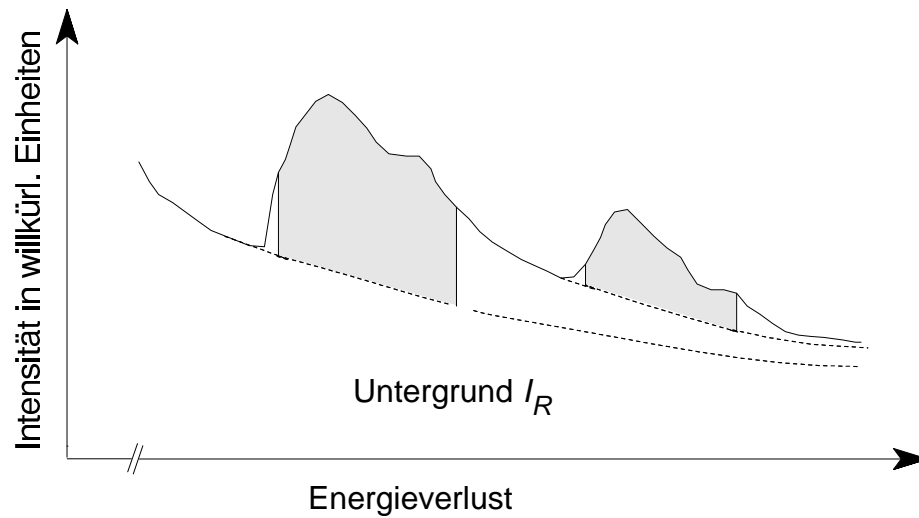


Abbildung 4.6 : Prinzipielle Darstellung des Untergrundabzugs durch einen Potenzansatz in einem Energieverlustspektrum.

Der sich aus den verschiedenen Methoden des Untergrundabzugs ergebende Unterschied für das resultierende Spektrum wird in der Abb. 4.7 durch einen Vergleich verdeutlicht.

Bemerkenswert ist, daß die gemessenen Profile nicht ganz die für das Modell eines idealen Zylinders angenommene Symmetrie in der Elementverteilung aufweisen. Diese Feststellung wird auch durch die erstellten Hell- und Dunkelfeldbilder des betrachteten Kohlenstoffröhrchens bestätigt. Überlegungen hinsichtlich der Ursache dieser beobachteten Asymmetrie (Redlich 1996) führten zu der Annahme, daß es sich hierbei um die Folge einer polygonalen Facettierung der Nanoröhrchen oder um inhomogen verteilte Kohlenstoffverunreinigungen auf ihrer Oberfläche handeln könnte. Auch der Einfluß von Beugungseffekten sei nicht auszuschließen.

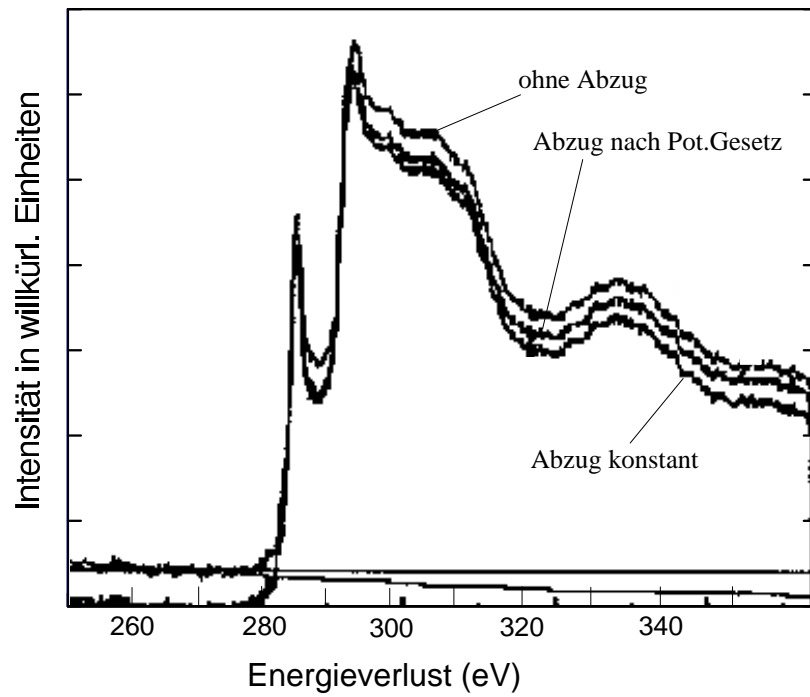


Abbildung 4.7: Anwendung verschiedener Methoden des Untergrundabzugs auf die Kohlenstoff-K-Kante im Energieverlustspektrum der untersuchten Probenstelle (Redlich 1996).

4.2 Theoretische Ergebnisse

4.2.1 Die Objektfunktion eines Zylinders

Bei der theoretischen Betrachtung wird vereinfachend von einer idealen Hohlzylindergeometrie der Röhrrchen ausgegangen (konzentrischer Innen- und Außenzylinder), um den rechnerischen Aufwand in Grenzen zu halten. Desweiteren wird eine homogene Massenverteilung angenommen. Die Aufnahme des Linescans soll idealerweise senkrecht zur Längsachse der Röhrrchen verlaufen (Abb 4.2).

Diese Überlegungen führen zu der Elementverteilungsfunktion für das angenommene Modell:

$$n_D(x) = n_a(x) - n_i(x) \quad (15)$$

wobei

$$n_i(x) = 2a\sqrt{r_i^2 - x^2} \quad ; \quad |x| \leq r_i \quad (16)$$

und

$$n_a(x) = 2a\sqrt{r_a^2 - x^2} \quad ; \quad |x| \leq r_a \quad (17)$$

die Elementverteilungsfunktionen für Innen- und Außenzylinder sind. r_i und r_a bezeichnen Innen- und Außenradius des hohlen Objektmodells. Der Vorfaktor a entspricht der Atomdichte. Für die Fouriertransformierte von $n_D(x)$ folgt:

$$\begin{aligned} N(\Omega) &= \int n_D(x') \exp(ik\Omega x') dx' \\ &= 2a \int \left[\sqrt{r_a^2 - x'^2} - \sqrt{r_i^2 - x'^2} \right] \exp(ik\Omega x') dx' \\ &= 2a \left[\pi \left(\frac{r_a^2 J_1(k\Omega r_a)}{k\Omega r_a} - \frac{r_i^2 J_1(k\Omega r_i)}{k\Omega r_i} \right) \right] \end{aligned} \quad (18)$$

Dabei ist J_1 die zylindrische Besselfunktion 1.Ordnung (Gröbner u. Hofreiter 1961).

Prinzipiell ist hier eine zweidimensionale Fouriertransformation über die Objektebene durchzuführen. Geht man jedoch von einem näherungsweise unendlich langen Zylinder aus, betrachtet also das Profil in y-Richtung als konstant, so kann man sich auf die Integration in x-Richtung beschränken. Die y-Integration würde lediglich zu einer Dirac'schen δ -Funktion führen, die bei der Rücktransformation wieder zu 1 wird.

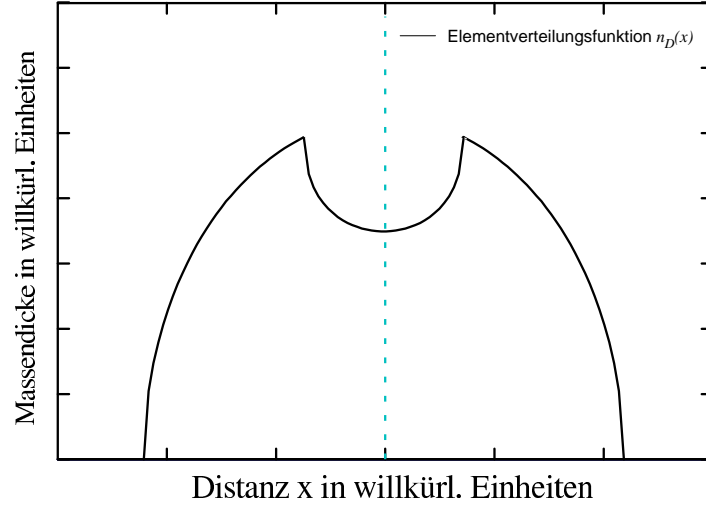


Abbildung 4.8: Darstellung des Modellprofils $n_D(x)$

4.2.2 Berechnung des Profils

Mit der oben ermittelten Funktion für das Objekt ergibt sich die Funktion für die Stromdichte in der Objektebene als Fourier-Rücktransformation von (10) zu

$$I_D(\vec{\rho}) = A \int H(\Omega) N_D(\vec{\Omega}) \exp(-ik\vec{\Omega} \cdot \vec{\rho}) d^2\vec{\Omega} , \quad (19)$$

wobei $A = I_0 \sigma \frac{k^2}{4\pi^2}$ ist.

In unseren Fall ist nur die Integration in eine Richtung durchzuführen (siehe Anmerkung zu Formel (18)). Aufgrund der Achsensymmetrie von $N_D(\Omega)$ läßt sich (19) vereinfachen zu

$$I_D(\rho) = 2aA\pi \int H(\Omega) \left[\frac{r_a^2 J_1(r_a k \Omega)}{r_a k \Omega} - \frac{r_i^2 J_1(r_i k \Omega)}{r_i k \Omega} \right] \cos(k \Omega \rho) d\Omega \quad (20)$$

$H(\Omega)$ ist die Fouriertransformierte des Einzelatombildes $I_A(\vec{\rho})$ (1), also die Übertragungsfunktion des Mikroskops, in die Eigenschaften des Streuvorgangs und des verwendeten Geräts sowie dessen Einstellungen eingehen.

Zur Berechnung der Profile wurde das Programm PROFILE (Anhang) erstellt. Dieses verwendet für die Berechnung von $H(\Omega)$ die Routine CDCTF (Berger 1993). Die Routine BESSJ1 für die Berechnung der zylindrischen Besselfunktion J_1 wurde den Numerical Recipes (Press 1992) entnommen, die Routinen NORM und DENORM (Kapler 1995) normieren die verwendeten Eingabeparameter, die Routinen INPUT-DAT und OUTPUT (Eckardt 1996) betreiben die Ein- und Ausgabe der Daten.

Die in die Berechnung von $I_D(\vec{\rho})$ eingehenden Geräteparameter und -einstellungen für das verwendete STEM HB501 sind in Tabelle 4.1 aufgeführt.

Parameter	Größe
Beschleunigungsspannung U_0	100 keV
Spekrometeraperturwinkel Θ_D	12.5 mrad
Objektivaperturwinkel θ_0	13.0 mrad
sphärische Aberration C_s	1.3 mm
chromatische Aberration C_c	1.6 mm

Tabelle 4.1. : Geräteparameter und -einstellungen für das verwendete STEM HB501. Die chromatische Aberration hat dabei in der Praxis kaum Auswirkungen, da durch die im HB501 verwendete Feldemissionskathode mit einem weitestgehend monoenergetischen Elektronenstrahl gearbeitet werden kann.

5. Vergleich gemessener Profile mit Simulationen

Der bei den berechneten Profilen verwendete Wert für den Außenradius des Kohlenstoff-Nanoröhrchens wurde durch die Hell-, bzw. Dunkelfeldaufnahmen (Abb. 4.3 a) und b)) ermittelt. Da hier nur die Breite d_a des Röhrchens abgeschätzt werden konnte, wurde der äußere Radius zu $r_a = d_a/2 = 15,0$ nm angenommen. Die Größe des Innenradius r_i wurde den experimentell ermittelten Profilen entnommen, wobei die vorhandenen Asymmetrien dabei nur eine Abschätzung zuließen. Als Grundlage für erste Rechnungen konnte so eine Relation zwischen Innen- und Außenradius des Zylinders von $r_i/r_a = 1/4$ abgeschätzt werden.

Zur Überprüfung dieser Abschätzung wurden ebenfalls Rechnungen durchgeführt. Dabei wurden Radien sowohl mit kleineren als auch mit größeren Verhältnissen zueinander angenommen. Zusätzlich wurden Profile für Röhrchen mit geringfügig anderen Außenradien berechnet. Anpassungen an die experimentell ermittelten Profile legen einen Innenradius von 3,6 nm für das verwendete Kohlenstoff-Nanoröhrchen nahe.

Da bei den experimentell durchgeführten Messungen Geräteeinstellungen für die Aperturen verwendet wurden, die zum Teil etwas außerhalb der Bereiche liegen, in dem die verwendeten Näherungen gültig sind, soll zunächst der dadurch entstandene Fehler abgeschätzt werden.

Für Aperturwinkel $\theta_0 < 10$ mrad wird für die Dipolnäherung ein Fehler von weniger als 5% angegeben (Berger 1993). Da der durch die experimentellen Untersuchungen vorgegebene Wert von $\theta_0 = 13$ mrad diese Abschätzung nur geringfügig überschreitet, kann der sich dadurch ergebende Fehler als hinreichend klein betrachtet werden.

Da hier nur ein Vergleich der ermittelten Profile, nicht aber ein Vergleich absoluter Intensitäten durchgeführt werden soll, wurde in den Rechnungen die Verwendung konstanter Vorfaktoren vernachlässigt. Die berechneten Profile wurden in ihrer Amplitude an die experimentell ermittelten angepaßt.

Ein Vergleich der so dargestellten Profile (Abb. 5.1 und Abb. 5.2) ergibt einerseits zum Teil sehr gute Übereinstimmung in Teilbereichen (Abb.5.3), andererseits aber aufgrund der vorhandenen Asymmetrien Schwierigkeiten, über die gesamte Profildbreite eine gute Übereinstimmung zu erzielen.

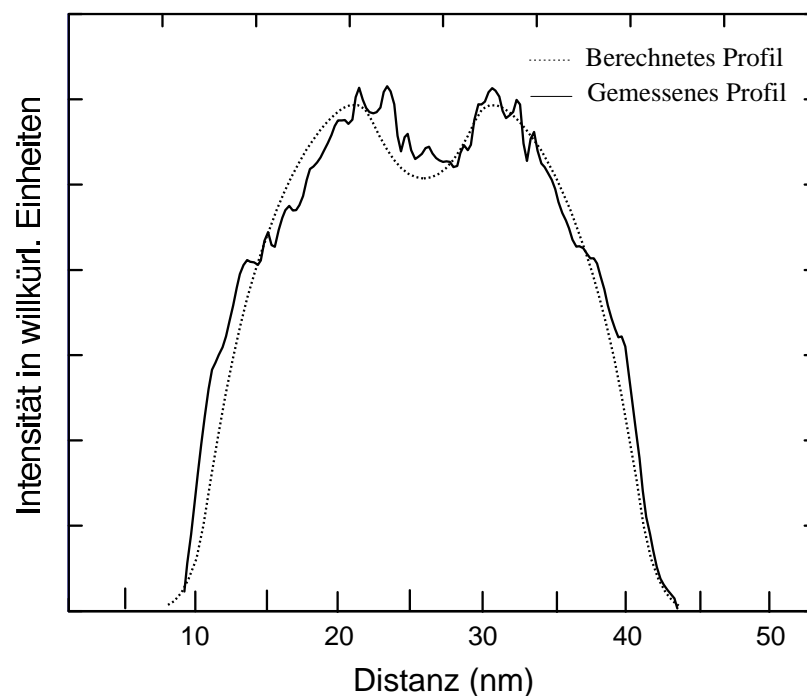


Abbildung 5.1: Experimentell ermitteltes Profil im Vergleich mit einem berechnetem Profil für $r_a=15,0$ nm und $r_i=3,6$ nm.

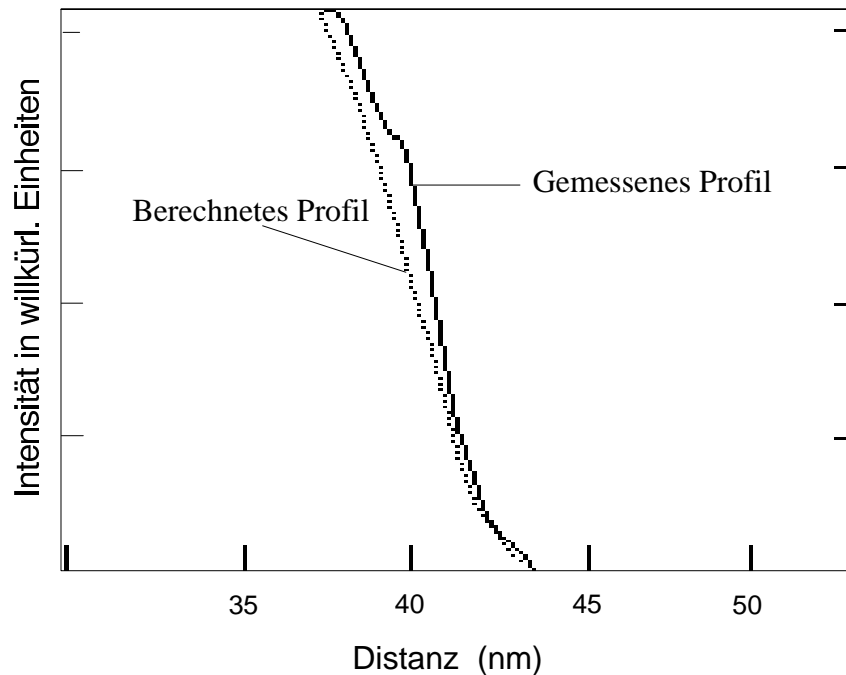


Abbildung 5.3: Ausschnitt aus Abb. 5.1: Gute Übereinstimmung von berechnetem und gemessenem Profil. Das gemessene Profil wurde nach dem Potenzgesetz untergrundkorrigiert.

Es zeigt sich hier nach Anpassung des berechneten Profils mit $r_a=15,0$ nm und $r_i=3,6$ nm eine gute Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment.

Insgesamt läßt sich im Rahmen der Meßgenauigkeit eine recht gute Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment feststellen. Allerdings sind die Abweichungen der experimentell ermittelten Profile vom geometrischen Ideal des Zylinders in Teilbereichen so weit entfernt, daß sie die durch Näherungen in der Theorie entstehenden Fehler bei den berechneten Profilen übersteigen.

6 Zusammenfassung und Ausblick

Ziel dieser Arbeit war es, theoretische Vorhersagen zur Entstehung energiegefilterter Abbildungen im Rastertransmissionselektronenmikroskop anhand experimenteller Ergebnisse zu überprüfen. Letztere standen in Form von Profilmessungen an Kohlenstoff-Nanoröhrchen zur Verfügung.

Grundlage für den Vergleich ist die Theorie zur Übertragungsfunktion für das STEM (Kohl u. Rose 1985, Berger 1993) auf der Grundlage der linearen Abbildungstheorie.

Es konnte gezeigt werden, daß Simulationsrechnungen auf der Basis der Theorie zur Übertragungsfunktion für das STEM weitgehend gut die im Experiment gefundenen Profilverläufe beschreiben. Unterschiede ergeben sich vor allem durch die im Experiment zu Tage tretenden Asymmetrien der Röhrchenprofile. Diese lassen sich auf die vermutlich nicht ideal zylindrische Geometrie der Röhrchen zurückführen.

Die der verwendeten Übertragungsfunktion zugrunde gelegten Überlegungen zur Theorie des Streuvorgangs im Objekt gründen auf einem nichtrelativistischem Ansatz. In Arbeiten jüngerer Datums (z.B. Knippelmeyer 1996) konnte aber für das TEM gezeigt werden, daß relativistische Effekte bei Beschleunigungsspannungen in der verwendeten Größenordnung von 100 kV durchaus Einfluß auf das Ergebnis haben.

Die in dieser Arbeit noch erkennbaren geringen Unstimmigkeiten zwischen Theorie und Experiment sollten sich in zukünftigen Arbeiten durch Verwendung geeigneterer Modellpräparate und die Berücksichtigung relativistischer Effekte weiter reduzieren lassen.

Die schon jetzt gefundene Übereinstimmung läßt jedoch den Schluß zu, daß die verwendeten Übertragungsfunktionen dazu dienen können, Elementverteilungsbilder mit hoher Genauigkeit auszuwerten.

Literatur

A.Berger (1993)

Abbildung von Elementverteilungsbildern mit hoher Ortsauflösung im Transmissions-Elektronenmikroskop

Dissertation, Institut für angewandte Physik der TH Darmstadt

I.N. Bronstein und K.A. Semendjajew (1989)

Handbuch der Mathematik

Verlag Harri Deutsch, 24. Auflage

J. Eckardt (1996)

Optimierung von Geräteparametern für den Nachweis kleiner Teilchen in hoch-auflösenden Elementverteilungsbildern

Diplomarbeit, Phys. Institut der WWU Münster

R.F. Egerton (1986)

Electron Energy-Loss-Spectroscopy in the Electron Microscope

Plenum Press, New York

W.Gröbner und N.Hofreiter (1961)

Integraltafeln

Springer Verlag, Wien

S. Holzhausen (1993)

Aufzeichnung und Auswertung von Bildserien bei unterschiedlichen Energieverlusten im energiefilternden Transmissionselektronenmikroskop

Diplomarbeit, Phys. Institut der WWU Münster

A.Kapler (1995)

Optimierung der Abbildungsparameter bei der Aufzeichnung von Elementverteilungsbildern

Diplomarbeit, Phys. Institut der WWU Münster

R. Knippelmeyer (1995)

Relativistische Betrachtung der unelastischen Streuung von Elektronen für Anwendungen in der Transmissionselektronenmikroskopie

Diplomarbeit, Phys. Institut der WWU Münster

H.Kohl und H.Rose (1985)

Theory of Image Formation by Inelastically Scattered Electrons in the Electron Microscopy

Advanced Electronics and Electron Physics **65**, 173-225

O.L. Krivanek, C.C. Ahn und R.B. Keeney (1987)

Parallel Detection Spectrometer using Quadropole Lenses

Ultramicroscopy **22**, 103-115

O.L. Krivanek (1989)

Improved Parallel-Detection Electron-Energy-Loss Spectrometer

Ultramicroscopy **28**, 118-121

W.H. Press (1992)

Numerical Recipes in FORTRAN

Cambridge University Press

P.Redlich (1996)

Ortsaufgelöste EEL Profile im core und valence loss Bereich von Kohlenstoff-Nanoröhrchen

Arbeitsbericht, Institut für Werkstoffwissenschaft des Max Planck Instituts Stuttgart

L. Reimer, R.Rennekamp, M. Ross-Messemer, I.Fromm und D.Krahl (1989)

Energieverlustspektroskopie und Energiefilterung in der Transmissionselektronenmikroskopie

Skript des 2.Fortbildungsseminars, Phys. Institut der WWU Münster

L. Reimer (Ed.) (1995)

Energy Filtering Transmission Microscopy

Springer Verlag Berlin, Heidelberg

X.Weng und P.Rez (1988)

Solid State Effects on Core Electron Cross-Sections used in Microanalysis

Ultramicroscopy **25**, 345-348