

Berechnung von Elementverteilungsbildern
und ihrer Fehlergrenzen durch Auswertung
elektronenspektroskopischer Bilderserien

Ingo Müller

Diplomarbeit im Fach Physik
Physikalisches Institut der
Westfälischen Wilhelms-Universität
April 1997

1 EINLEITUNG	1
2 WECHSELWIRKUNGEN ZWISCHEN STRAHLELEKTRONEN UND OBJEKT	3
2.1 Elastische Streuung	3
2.2 Unelastische Streuung.....	5
2.3 Elektronen - Energieverlust - Spektren	7
2.3.1 Mehrfachstreuung.....	9
2.3.2 Untergrund.....	10
3 EXPERIMENTELLER AUFBAU	11
3.1 Energiefilterndes Transmissionselektronenmikroskop	11
3.2 Betriebsmoden des EFTEM 902	12
3.2.1 EEL - Spektrummodus	13
3.2.2 Image - EELS - Modus	13
3.3 Slow - Scan - CCD Kamera	14
4 QUANTITATIVE ANALYSE.....	16
4.1 Entfaltung eines EEL - Spektrums	16
4.2 Formeln zur quantitativen Auswertung.....	17
4.3 Berechnung des Untergrundes	21
4.3.1 Methode der maximalen Wahrscheinlichkeit.....	22
4.3.2 χ^2 - Test	24
4.4 Signal - Rausch - Verhältnis	25
4.5 Aufzeichnung und Auswertung von Image - EELS - Serien	27
4.5.1 Signal / Rausch - Verhältnis pro Pixel.....	30

5 UNTERSUCHUNG VON TESTPRÄPARATEN	32
5.1 Herstellung der Präparate	32
5.2 Auswertung der EEL - Spektren	34
5.2.1 Präparatbereich 1	36
5.2.2 Präparatbereich 2	38
5.3 Auswertung der Image-EELS-Serien	42
5.3.1 Präparatbereich 1	44
5.3.2 Präparatbereich 2	49
6 ZUSAMMENFASSUNG	54

1 Einleitung

In einem energiefilternden Transmissionselektronenmikroskop (EFTEM) können unelastisch gestreute Elektronen nach definierten Energieverlusten selektiert werden. Die verschiedenen Energieverluste, welche die durch ein Präparat transmittierten Elektronen erfahren haben, röhren von unterschiedlichen Streuprozessen her. Werden im EFTEM Elektronen selektiert, deren Energieverluste einer charakteristischen Innerschalen-Bindungsenergie eines bestimmten Elementes entsprechen, lässt sich ein energiegefiltertes Bild aufzeichnen, welches die Berechnung der Verteilung dieses Elementes in dem Präparat ermöglicht.

Die Aufzeichnung der Bilder erfolgt ortsaufgelöst durch eine Slow-Scan CCD Kamera. Das elektronenspektroskopische Bild, aufgenommen bei einem Energieverlust oberhalb der charakteristischen Ionisierungenergie, muß vor einer Auswertung noch korrigiert werden. Elektronen, welche durch unspezifische Streuprozesse entsprechende Energieverluste erleiden, liefern einen Untergrund in den Bildern. Dieser muß von dem registrierten Gesamt signal abgezogen werden. Aus einer energiegefilterten Bilderserie bei Energieverlusten unterhalb der Ionisationskante wird der extrapolierte Untergrund unter Annahme des Potenzgesetzes $U = AE^{-r}$ berechnet.

Aufgrund kleiner Wirkungsquerschnitte der unelastischen Streuprozesse werden bei einer energiegefilterten Abbildung wenige Elektronen pro Bildelement registriert. Um Fehldeutungen zu verhindern, müssen die hierbei auftretenden relativ hohen statistischen Schwankungen bei einer Auswertung berücksichtigt werden.

In dieser Arbeit wird ein Verfahren vorgestellt, das die Berechnung des extrapolierten Untergrundes aus einer Bilderserie, bestehend aus drei oder mehr Bildern, ermöglicht. Zusätzlich zu den Parametern A und r können die zugehörigen Varianzen und Kovarianzen berechnet werden. Unter Berücksichtigung der Fehlerfortpflanzung werden die Unsicherheiten der entsprechenden Intensitäten einzelner Bildelemente der Elementverteilungsbilder ermittelt.

Die Angabe der Bildsignale und ihrer Fehler liefern Signal/Rausch-Verhältnisse, welche sich für jeden Bildpunkt getrennt betrachten lassen. Hiermit lassen sich die Elementverteilungsbilder hinsichtlich ihrer Unsicherheiten beurteilen.

2 Wechselwirkungen zwischen Strahlelektronen und Objekt

Bei der Transmission hochenergetischer Elektronen durch einen Festkörper können unterschiedliche Wechselwirkungen mit diesem auftreten. Die Wechselwirkungen zwischen den Elektronen des Strahles und den Atomen des untersuchten Objektes lassen sich in elastische und unelastische Streuprozesse unterteilen. Während sich erstere Streuprozesse im wesentlichen durch eine Richtungsänderung der Strahlelektronen charakterisieren lassen, erleiden die Elektronen bei den unelastischen Streuprozessen zusätzlich einen Energieverlust.

Elastische oder unelastische Streuungen der Strahlelektronen durch das Objekt sind zu erwarten, wenn die jeweiligen Wechselwirkungspotentiale der Atome durchlaufen werden. Auftretende Wechselwirkungen lassen sich durch die entsprechenden Streuquerschnitte beschreiben und werden pro Atom angegeben. Die Wirkungsquerschnitte σ_{el} und σ_{in} elastischer und unelastischer Streuprozesse stellen Flächen dar, die das gestreute Elektron scheinbar getroffen hat. Mit größer werdendem Wirkungsquerschnitt wächst die Wahrscheinlichkeit einer Streuung der Strahlelektronen.

2.1 Elastische Streuung

Bei der elastischen Streuung wechselwirkt das eingestrahlte Elektron mit dem Coulombpotential des Atoms. Im Falle kleiner Streuwinkel sind die elastisch gestreuten Elektronen von den ungestreuten Elektronen durch Betrachtung ihrer Energieverluste nicht zu unterscheiden. Energie- und Impulsüberträge können aufgrund der großen Massendifferenz zwischen Atomkern und Strahlelektron vernachlässigt werden. Die Energie und der Impuls des Strahlelektrons bleiben in guter Näherung erhalten.

Das Coulombpotential des Atoms setzt sich aus den Beiträgen des Atomkerns und der Hüllenelektronen zusammen und lässt sich durch den Ausdruck

$$V(r) = -\frac{e^2 Z}{4\pi\epsilon_0 r} + \sum_{i=1}^Z \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r} - \vec{r}_i|} \quad (1)$$

beschreiben. In (1) stellt der erste Summand das Kernpotential und der zweite Summand das Potential der Elektronenhülle dar. Der Ortsvektor \vec{r} gibt die relative Lage des einfallenden Elektrons in bezug auf den Atomkern wieder. Mit \vec{r}_i werden die Ortsvektoren der Z Hüllenelektronen des Atoms in bezug auf den Atomkern angegeben. In Näherung kann das Coulombpotential durch das „Wentzelsche Atommodell“ dargestellt werden. In dieser Näherung wird die Abschirmung des Kernpotentials durch das Potential der Hüllenelektronen in einer exponentiellen Schwächung berücksichtigt. Das Coulombpotential wird mit dem Ansatz

$$V(r) = -\frac{e^2 Z}{4\pi\epsilon_0 r} \exp\left(-\frac{r}{R}\right) \quad (2)$$

beschrieben, wobei mit $R = a_H Z^{1/3}$ der Atomkernradius und mit $a_H = \epsilon_0 h^2 / \pi e^2 m_0 = 0,0529 \text{ nm}$ der Bohrradius des Wasserstoffatoms gegeben ist (Reimer *et al.*, 1993).

In der quantenmechanischen Streutheorie wird das Strahlelektron als ebene Welle betrachtet. Die nach der elastischen Streuung vom Streuzentrum auslaufende Kugelwelle weist eine vom Streuwinkel Θ abhängige Streuamplitude auf. Durch quantenmechanische Rechnung findet sich unter Berücksichtigung des Wentzelschen Atommodells und der ersten Bornschen Näherung ein Ausdruck für den differentiellen Streuquerschnitt der elastischen Streuung (Lenz, 1954)

$$\frac{d\sigma_{\text{el}}}{d\Omega} = \frac{4Z^2 R^4 \left(1 + \frac{E}{E_0}\right)^2}{a_H^2} \frac{1}{\left(1 + \left(\frac{\Theta}{\Theta_0}\right)^2\right)^2}. \quad (3)$$

Mit $E = eU$ wird die kinetische Energie der Strahlelektronen in eV und mit $E_0 = m_0 c^2 = 511 \text{ keV}$ die Ruheenergie des Elektrons angegeben. $\Theta_0 = \lambda / 2\pi R$ wird als charakteristischer Winkel der elastischen Streuung bezeichnet, wobei $\lambda = 4,174 \text{ pm}$ die De-Broglie-Wellenlänge der Strahlelektronen mit einer kinetischen

Energie von 80keV darstellt. Der charakteristische Streuwinkel Θ_0 ist ein Maß für die Viertelwertsbreite der Streuverteilung und liegt in der Größenordnung einiger 10mrad .

Für den totalen elastischen Streuquerschnitt σ_{el} ergibt sich nach Integration von (3) über den gesamten Raumwinkel $d\Omega$

$$\sigma_{\text{el}} = \int_0^\pi \frac{d\sigma_{\text{el}}}{d\Omega} 2\pi \sin(\Theta) d\Theta \cong \frac{\lambda^2 Z^2 R^2 \left(1 + \frac{E}{E_0}\right)^2}{\pi a_H^2}, \quad (4)$$

wobei im Falle kleiner Winkel $\sin(\Theta) \cong \Theta$ gesetzt werden kann.

2.2 Unelastische Streuung

Die unelastische Streuung beruht auf der Wechselwirkung der Strahlelektronen mit den Elektronen des Präparates. Bei einer kinetischen Energie der eingestrahlten Elektronen von E_{kin} können Energien der Größenordnung $\Delta E \leq E_{\text{kin}}$ auf die Elektronen des Präparates übertragen werden, wobei den Strahlelektronen nach dem Stoß kinetische Energien von $E'_{\text{kin}} = E_{\text{kin}} - \Delta E$ verbleiben.

Bei den Ionisationen innerer Schalen werden die atomaren Elektronen auf freie Energieniveaus oberhalb der Fermienergie in unbesetzte gebundene Zustände wie auch in das Kontinuum angeregt. Im Falle der Anregung in das Kontinuum verlassen die Hüllenelektronen das Atom mit einem Energiebetrag $E = \Delta E - E_{\text{Bindung}}$. Werden die Strahlelektronen in Abhängigkeit ihres Energieverlustes registriert, so treten im Spektrum Ionisationskanten auf, welche bei den entsprechenden Energiewerten der Bindungsenergien der Hüllenelektronen einsetzen. Anhand dieser charakteristischen Energien können die an der unelastischen Wechselwirkung beteiligten Elemente angegeben werden. Die unbesetzten Zustände der ionisierten Atome können unter Emission von Röntgenquanten oder Augerelektronen durch Elektronen höherer Niveaus wieder aufgefüllt werden.

Die unelastische Streuung lässt sich mit der quantenmechanischen Streutheorie beschreiben. Für die Anregung eines Atoms vom Grundzustand 0 in den angeregten

Zustand n ergibt sich der differentielle Streuquerschnitt in erster Bornscher Näherung zu

$$\frac{d\sigma_{in}}{d\Omega} = \frac{4\pi^2 m^2}{h^4} \frac{k_n}{k_0} |\langle \Psi_n | V(\vec{r}) | \Psi_0 \rangle|^2. \quad (5)$$

Die Wellenfunktionen Ψ_n und Ψ_0 setzen sich jeweils aus einer ein- bzw. auslaufenden ebenen Welle eines Elektrons mit entsprechendem Wellenzahlvektor und den Wellenfunktionen der atomaren Elektronen zusammen. Als Wechselwirkungspotential $V(\vec{r})$ wird das Coulombpotential des Atoms eingesetzt. Nach quantenmechanischer Rechnung kann der differentielle Streuquerschnitt der Anregung von dem Grundzustand 0 in den angeregten Zustand n durch

$$\frac{d\sigma_{in}}{d\Omega} = \frac{e^4}{(4\pi\epsilon_0)^2 E \Delta E} \frac{|f_{0n}(q')|}{\Theta^2 + \Theta_E^2} \quad (6)$$

beschrieben werden. Die neu eingeführte „generalisierte Oszillatorenstärke“ $f_{0n}(q')$ berücksichtigt im wesentlichen das Übergangsmatrixelement der Anregung mit einem diskreten Energieverlust ΔE des Strahlelektrons. Der charakteristische Streuwinkel Θ_E der unelastischen Streuung berechnet sich aus der Differenz der Wellenzahlvektoren des Primärelektrons zwischen der ungestreuten Welle und der unelastisch gestreuten Welle $\vec{q}' = \vec{k}_n - \vec{k}_0$. Mit Hilfe des Impuls- und Energieerhaltungssatzes berechnet sich Θ_E mit $k_n/k_0 \approx 1$ zu

$$\Theta_E = \frac{\Delta E}{mv^2} = \frac{\Delta E}{E} \frac{E_0 + E}{2E_0 + E} \cong \frac{\Delta E}{2E} \quad (7)$$

(Reimer, 1993). Der Winkel Θ_E gibt die Halbwertsbreite der betrachteten unelastischen Streuprozesse an und liegt typischerweise in der Größenordnung von einigen mrad. Er ist somit bedeutend kleiner als der charakteristische Winkel Θ_0 der elastischen Streuung. Erfolgt die Anregung des atomaren Elektrons nicht in einen diskreten Energiezustand, sondern in ein Kontinuum von Zuständen, ergibt sich der doppelt-differentielle Wirkungsquerschnitt zu

$$\frac{d^2\sigma_{in}}{d\Omega d(\Delta E)} = \frac{e^4}{(4\pi\epsilon_0)^2 E \Delta E} \frac{1}{\Theta^2 + \Theta_E^2} \frac{df(q', \Delta E)}{d(\Delta E)}. \quad (8)$$

Der Ausdruck $df(q', \Delta E)/d(\Delta E)$ wird als „generalisierte Oszillatorenstärke“ (GOS) pro Energieintervall bezeichnet. Anhand einer Näherung der GOS pro Energieintervall einer unelastischen Streuung (Egerton, 1989) lässt sich der integrale Wirkungsquerschnitt des charakteristischen Streuprozesses $\sigma_{in}(\alpha, \Delta)$ durch Integration von (8) über alle detektierten Streuwinkel α und Energieverluste ΔE berechnen.

2.3 Elektronen - Energieverlust - Spektren

In einem Elektronen-Energieverlust-Spektrum (electron-energy-loss-spectrum, EELS) werden die Strahlelektronen, nach Transmission durch das Präparat, in Abhängigkeit ihres Energieverlustes detektiert. Die Aufzeichnung der Streuintensitätsverteilungen wird durch die energiefilternde Registrierung der Strahlelektronen ermöglicht (siehe Kapitel 3). Das Energieverlust-Spektrum kann qualitativ in drei Bereiche unterteilt werden: dem „Zero-Loss“-Bereich, dem „Low-Loss“-Bereich und dem Bereich höherer Energieverluste. Ein typisches EEL-Spektrum zeigt Abbildung 1.

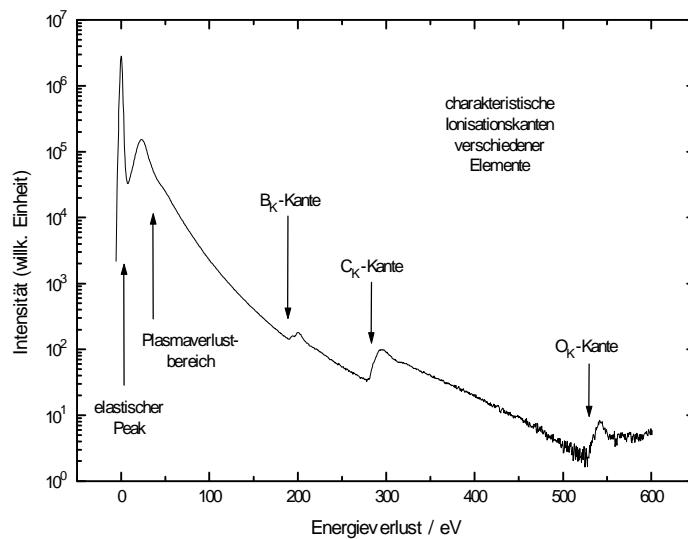


Abbildung 1: Typisches EEL-Spektrum mit elastischem Peak, Plasmaverluste und dem anschließenden Energiebereich der charakteristischen Innerschalenverluste

Zum „Zero-Loss“, mit dem Energieverlust von 0eV , tragen die Intensitäten der ungestreuten und elastisch gestreuten Elektronen bei. In einem realen Spektrum weist der sogenannte „Zero-Loss-Peak“ immer eine endliche Breite auf. Der Grund hierfür liegt in der endlichen Energieauflösung des Elektronenmikroskops δE , bestehend aus der Energiebreite des Elektronenstrahls und der Energieauflösung des Filters und des Detektors. Unelastisch gestreute Elektronen mit Energieverlusten $\Delta E \leq \delta E$ werden von Elektronen, die keinen Energieverlust aufweisen, nicht mehr unterschieden. Die Energieauflösung in dem hier verwendeten Elektronenmikroskop liegt bei optimaler Einstellung in der Größenordnung von 2eV .

Die im niederenergetischen Verlustbereich bis zu einigen 10eV detektierten Intensitäten beruhen auf der Anregung von Plasmonen, der Anregung von Elektronen in Molekülorbitalen und der Ionisation schwach gebundener Hüllelektronen der Atome. Als Plasmonen werden die Plasmaschwingungsquanten angeregter kollektiver Dichteschwingungen quasifreier Elektronengase bezeichnet. In einem Metall besteht das quasifreie Elektronengas aus den Leitungselektronen. Im Falle der Nichtmetalle können kollektive Dichteschwingungen der Valenzelektronen auftreten. Die übertragene Energie ist gequantelt, wobei der Energieverlust der Strahlelektronen hierbei bis zu etwa 50eV betragen kann. Aufgrund des großen Wirkungsquerschnittes liefern die Plasmonen im niederenergetischen Verlustbereich den größten Intensitätsbeitrag.

Die spektrale Intensität eines EEL-Spektrums bei Energieverlusten der Strahlelektronen größer der Plasmaverlustenergien wird durch charakteristische Streuprozesse der Innenschalenanregungen geprägt. In Abhängigkeit der streuenden Elemente bilden sich in diesem Energieverlustbereich, aufgrund der unelastischen Streuungen der Strahlelektronen durch die atomaren Hüllelektronen, elementspezifische Ionisationskanten aus. Die in einem EEL-Spektrum auftretenden unterschiedlichen Kantenformen basieren auf den charakteristischen Energiezuständen der Atome der verschiedenen Elemente (Colliex, 1984).

Die qualitative Analyse der elementspezifischen Kanten in einem EEL-Spektrum liefert Angaben über die im untersuchten Präparat vorkommenden Elemente. Die Ausprägungen der Kanten, d.h. die Intensitätsverteilungen in Abhängigkeit der Ener-

gieverluste, können es ermöglichen, die auftretenden Bindungszustände und die Struktur der näheren Umgebung der beteiligten Elemente zu untersuchen. Eine quantitative Auswertung der charakteristischen Intensitäten der unelastischen Streuprozesse erlaubt unter anderem die Angabe der Anzahl streuender Atome der entsprechenden Elemente (siehe Kapitel 4).

2.3.1 Mehrfachstreuung

In einem realen Präparat können einzelne Strahlelektronen außer an einfachen Streuprozessen auch an mehreren Streuereignissen teilnehmen. Durch das statistische Auftreten der Streuereignisse setzen sich Mehrfachstreuungen der Strahlelektronen aus mehreren elastischen oder unelastischen Streuprozessen, oder kombinierten elastischen und unelastischen Streuprozessen zusammen. Eine schematische Übersicht der möglichen Mehrfachstreuungen im Bereich einer K-Schalenionisation zeigt Abbildung 2.

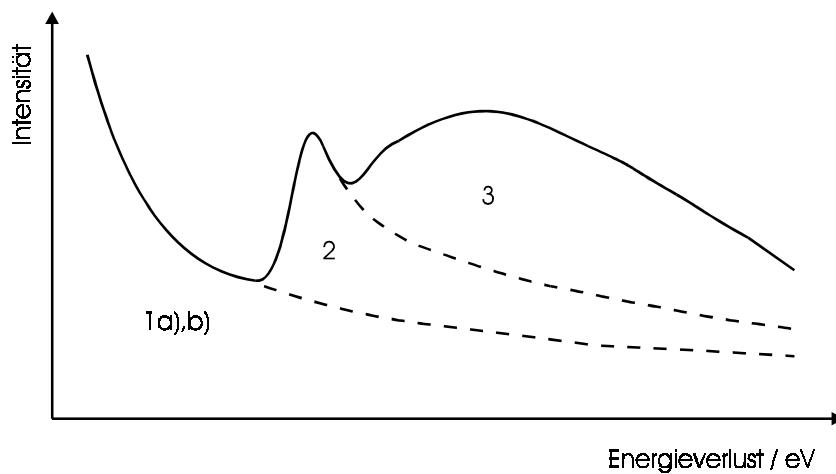


Abbildung 2: Schematische Darstellung der Intensitätsbeiträge im Bereich einer K-Schalenionisation:

- (1) a) Ausläufer der Einfachstreuung von Valenzelektronenanregungen oder niedrigen energetischen Innerschalenverlusten, b) Ausläufer der Mehrfachstreuung von a) mit ein- oder mehrfachen Plasmonenanregungen, (2) Einfachstreuung einer K-Schalenionisation, (3) Mehrfachstreuung der K-Schalenionisation mit ein- oder mehrfachen Plasmonenanregungen (vgl. (Leapman, 1991)).

Als Maß für die Wahrscheinlichkeit eines Streuprozesses kann der entsprechende Wirkungsquerschnitt angegeben werden. Unter realen Bedingungen setzt sich die Wahrscheinlichkeit der Strahlelektronen, irgendeinem Streuprozeß in dem Präparat zu unterliegen, aus der Summe der totalen elastischen und unelastischen Wirkungsquerschnitte zusammen $\sigma_t = \sigma_{el} + \sigma_{in}$.

Die Anzahl auftretender Mehrfachstreuungen ist durch das Verhältnis der Dicke zur mittleren freien Weglänge $\lambda_t = 1/N\sigma_t$ festgelegt, wobei N die Atome pro Volumeneinheit und σ_t den totalen Wirkungsquerschnitt aller möglichen Streuprozesse darstellt. Die mittlere freie Weglänge entspricht der Strecke, die ein Elektron im Mittel zurücklegen muß, um einem Streuprozeß zu unterliegen. Im Falle kleiner Schichtdicken $t < \lambda_t$ werden die Strahlelektronen bei Transmission durch das Präparat meist einfach gestreut. Aufgrund der großen mittleren freien Weglänge ist die Wahrscheinlichkeit, an mehreren Streuprozessen teilzunehmen, gering. Mit zunehmender Schichtdicke wächst die Wahrscheinlichkeit der Mehrfachstreuung einzelner Elektronen.

2.3.2 Untergrund

Zusätzlich zur elementspezifischen Intensität wird in den Energiekanälen des EEL-Spektrums ein unspezifischer Untergrund registriert (siehe Abbildung 1 und 2). Dieser Untergrund röhrt von den Ausläufern der Einfachstreuverteilung von Valenzelektronen oder niedrigerenergetischen Innerschalenverlusten her. Im weiteren können auch Ausläufer von Mehrfachstreuungen obiger Wechselwirkungen mit ein- oder mehrfachen Plasmonenanregungen zu diesen Intensitäten beitragen. Für die Charakterisierung der Präparatzusammensetzung anhand der vorkommenden elementspezifischen Ionisationskanten, muß dieser Untergrund von der insgesamt detektierten Intensität subtrahiert werden, um das charakteristische Signal zu erhalten.

3 Experimenteller Aufbau

Die Untersuchungen der Präparate erfolgten mit dem energiefilternden Transmissionselektronenmikroskop (EFTEM) 902 der Firma LEO. Für die Registrierung der Elektronen-Energieverlust-Spektren und die Aufzeichnung der Image-EELS-Serien wurden eine Szintillator-Photomultiplier-Kombination und eine Slow-Scan-CCD Kamera verwendet.

3.1 Energiefilterndes Transmissionselektronenmikroskop

Als Elektronenquelle wurde im EFTEM 902 eine thermische Wolfram-Haarnadel-Kathode verwendet. Die austretenden thermischen Elektronen werden auf eine kinetische Energie von 80keV beschleunigt und durch ein Kondensorlinsensystem auf das zu untersuchende Präparat abgebildet. Die Strahlelektronen passieren das zu untersuchende Präparat entweder ungestreut oder treten mit den Atomen in Wechselwirkung und werden durch die nachfolgenden magnetischen Linsensysteme in die Endbildebene abgebildet. In zu große Winkel gestreute Strahlelektronen werden durch den prinzipiellen Aufbau des Elektronenmikroskops und durch das Einbringen von Blenden in den Strahlengang ausgeblendet und nicht mehr detektiert.

Die Energiefilterung dieser Streuverteilung erfolgt durch das unterhalb des Präparates in den „elektronenoptischen“ Strahlengang integrierte Castaing-Henry-Energiefilter (siehe Abbildung 3). In das Energiefilter eintretende Elektronen mit jeweils unterschiedlichen kinetischen Energien werden in der energiedispersiven Ebene räumlich getrennt abgebildet. Durch das Einfahren einer Schlitzblende in dieser Ebene wird die Selektion der energieabhängigen Intensität ermöglicht. Das durch die Schlitzblende gesetzte Energiefenster lässt so nur die Strahlelektronen passieren, welche einen Energieverlust $\Delta E_{\text{Fenster}} \pm \Delta/2$ aufweisen, wobei $\Delta E_{\text{Fenster}}$ den Energieverlust in der Mitte des Fensters und Δ die Breite des Fensters darstellen. Einzelheiten über den Aufbau des EFTEM 902 und der Wirkungsweise des Energiefilters sind bei

Reimer (1993) nachzulesen. Einen Überblick des Strahlengangs im Elektronenmikroskop zeigt Abbildung 3.

Die Registrierung der energiegefilterten Streuverteilung der Strahlelektronen wird in der Endbildebene durch einen Leuchtschirm sichtbar gemacht oder mittels einer entsprechenden Detektoranordnung unterhalb dieser Ebene aufgezeichnet.

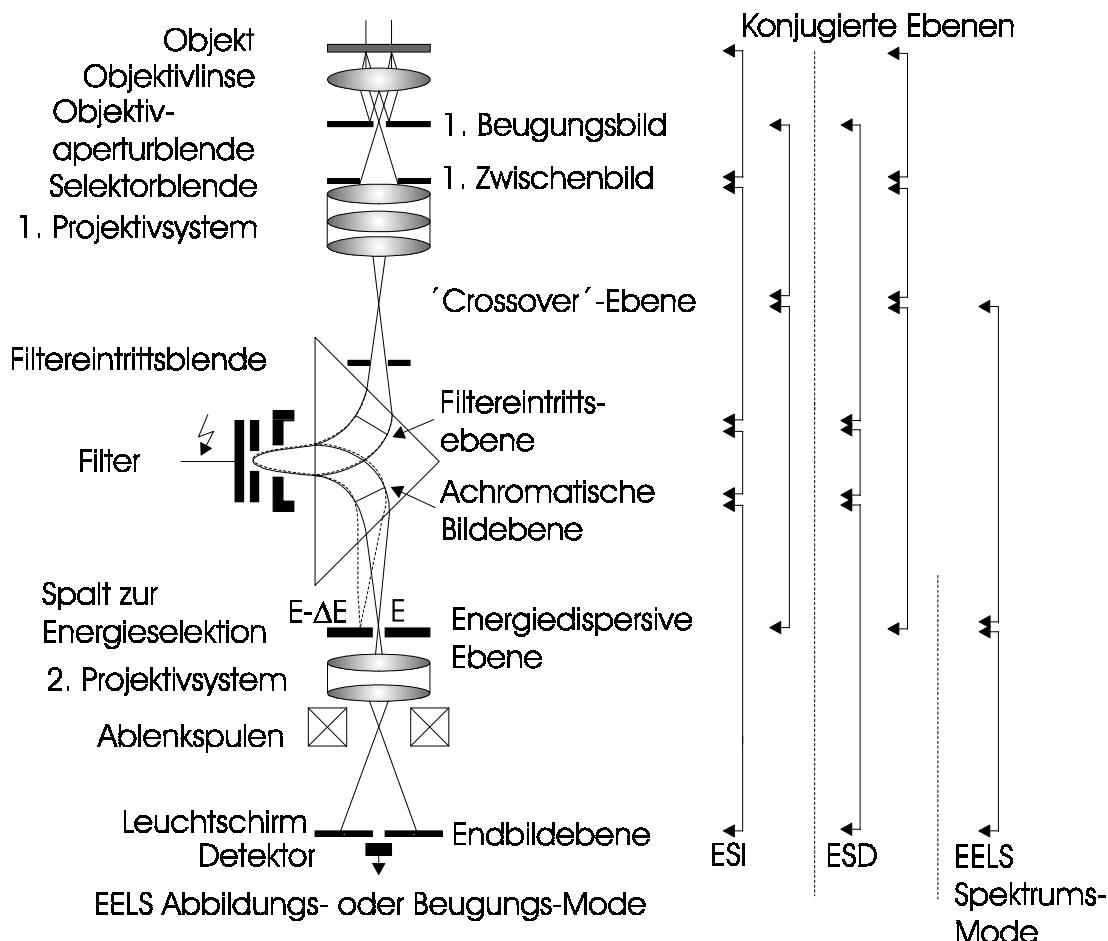


Abbildung 3: Schematischer Strahlengang und konjugierte Ebenen des EM 902 (Rennekamp, 1988)

3.2 Betriebsmoden des EFTEM 902

Das EFTEM 902 lässt sich in Abhängigkeit der Anregung der magnetischen Linsen in unterschiedlichen Moden betreiben. Die Betriebsarten des Elektronenmikroskops

unterscheiden sich in der jeweils in die Endbildebene abgebildeten Ebene (Abbildung 3). In die Endbildebene wird der dispersive Parameter abgebildet, während durch das Einbringen von Blenden in den Strahlengang die selektiven Parameter eingestellt werden können. Als selektiv oder dispersiv einstellbare Parameter sind möglich: die Ortskoordinaten $\vec{r} = (r_x, r_y)$ des zu untersuchenden Präparatbereiches ΔA , der die Streuverteilung begrenzende Raumwinkel $\Delta\Omega$, welcher in rotationssymmetrischer Anordnung durch einen Halbwinkel bezogen auf die „elektronenoptische Achse“ beschrieben werden kann, und der Energieverlust der Strahlelektronen ΔE . In den folgenden Abschnitten werden die für die Registrierung der EEL-Spektren wie der Image-EELS-Serien notwendigen Betriebsmoden kurz vorgestellt.

3.2.1 EEL - Spektrummodus

Die Aufzeichnung der Elektronen-Energieverlust-Spektren erfolgt im EEL-Spektrummodus. In dieser Betriebsart wird die energiedispersive Ebene des Energiefilters in die Endbildebene abgebildet. Die energiedispersive Streuverteilung der Strahlelektronen kann in Abhängigkeit des Energieverlustes ΔE registriert werden, indem ein gewähltes Energienfenster die Aufzeichnung der spektralen Intensität in aufeinanderfolgenden Energiekanälen erlaubt. Diese serielle Detektion des Spektrums erfolgt durch eine Szintillator-Photomultiplier-Kombination unterhalb der Endbildebene. Die im Energieverlust-Spektrum enthaltenen qualitativen und quantitativen Informationen werden selektiv durch entsprechender Wahl von ΔA über einen ausgewählten Präparatbereich gemittelt.

3.2.2 Image - EELS - Modus

Die Aufzeichnung der Image-EELS-Serien erfolgt im Modus der elektronenspektroskopischen Abbildung (electron-spectroscopic-imaging, ESI). Die Abbildung des ersten Zwischenbildes in die Endbildebene hat die ortsdispersive Darstellung des Präparates zur Folge. Mit Hilfe des abbildenden Energiefilters werden durch die selektive Einstellung der Energieverluste energiegefilterte Abbildungen des untersuch-

ten Präparates erreicht. In diesem Modus tragen nur Strahlelektronen mit einem definierten Energieverlust zur Signalstärke in einer Abbildung bei. Die ortssensitive Registrierung der Intensitäten erfolgt durch eine unterhalb der Endbildebend angebrachte Slow-Scan-CCD Kamera.

3.3 Slow - Scan - CCD Kamera

Die Slow-Scan-CCD Kamera ermöglicht die Registrierung der unelastisch gestreuten Elektronen auf einer aktiven Fläche von $24,6 \times 24,6 \text{ mm}^2$. Der Nachweis der Strahlelektronen erfolgt durch die Detektion der Photonen, die in einem **Yttrium-Aluminium-Granat (YAG)** Einkristall-Szintillator durch die einfallenden Elektronen erzeugt werden. Eine anschließende Fiberoptik bildet die erzeugten Photonen auf den CCD-Sensor ab, wobei die ortssensitive Registrierung durch 1024×1024 Bildelemente mit einer jeweiligen Größe von $24 \times 24 \mu\text{m}^2$ erreicht wird (Gatan, 1996).

Aufgrund der thermischen Generation von Ladungsträgern in den Bildelementen des CCD-Sensors und elektronischem Rauschen der verarbeitenden Schaltungen, wird auch ohne Bestrahlung der aktiven Fläche in jedem Bildelement ein sogenannter Dunkelstrom registriert. Wird zu jedem energiegefilterten Bild ein zusätzliches Bild aufgezeichnet, welches den Dunkelstrom für jeden Bildpunkt getrennt registriert, kann durch Subtraktion dieses Korrekturbildes das präparatspezifische Signal erhalten werden. Praktisch setzen sich die registrierten Counts dieser Bilder additiv aus dem Dunkelstrom, dem elektronischen Rauschen und einem bewußt hinzugefügten Offset zusammen. Durch Kühlung des CCD-Sensors wird die thermische Generation der Ladungsträger reduziert, um die Verschlechterung der S/R-Verhältnisse (siehe Abschnitt 4.4 und 4.5.1) durch den Dunkelstrom teilweise auszugleichen. Bei einer Betriebstemperatur der Slow-Scan-CCD Kamera von etwa -20°C werden in den sogenannten Dunkelstrombildern in den einzelnen Bildelementen bei einer Belichtungszeit von 30 Sekunden etwa 1100 Counts registriert.

Die auf den Detektor einfallenden Strahlelektronen und die entsprechend detektierbaren Intensitäten werden in den einzelnen Bildelementen der Kamera mit verschie-

denen Empfindlichkeiten registriert. Die unterschiedlichen, relativen Sensitivitäten jedes Bildelementes beruhen unter anderem auf grundsätzliche, fertigungsbedingte Toleranzen bei der Herstellung einer Kamera, wie zum Beispiel eine ortsabhängige Quantenausbeute im Szintillator. Die hiermit ortsabhängigen Korrekturfaktoren lassen sich in einem sogenannten Gain-Reference-Image berücksichtigen. Nach Division eines aufgezeichneten Bildes durch ein Gain-Reference-Image wird der Einfluß der ortsabhängigen Empfindlichkeit auf die Registrierung weitestgehend korrigiert. Aufgrund auftretender Verschmutzungen der Szintillatoroberfläche und Strahlenschädigungen des Szintillators und des CCD-Sensors kann sich die Sensitivität einzelner Bildelemente der Slow-Scan-CCD Kamera mit der Zeit ändern, womit die Erstellung eines neuen Gain-Reference-Image notwendig wird.

Zur Auswertung der aufgezeichneten energiegefilterten Bilder müssen eine Dunkelstromkorrektur und eine Korrektur, beruhend auf der pixelabhängigen Sensitivität des Detektors, durchgeführt werden.

Die Datentiefe von 14 Bit erlaubt die Aufzeichnung energiegefilterter Bilder ohne Veränderung der Aufnahmebedingungen über größere Energiebereiche. Je nach betrachteten Energieverlusten kann dieser Bereich bis zu einigen 100eV groß sein. Zur Aufnahme einer Bilderserie mit größerem Dynamikumfang der Intensitäten, insbesondere bei zusätzlicher Registrierung eines Plasmaverlustbildes oder eines zero-loss gefilterten Bildes, muß die Bestrahlungsdosis auf die Kamera verringert werden, um Sättigungen durch zu hohe Intensitäten auszuschließen. Wird innerhalb einer Bilderserie, zur Reduzierung der Bestrahlungsdosis, unter anderem die Fokussierung des Kondensors verändert, so ist keine korrekte Auswertung der Serie gewährleistet. Eine andere Möglichkeit, Sättigungen auszuschließen, und den Dynamikumfang der Kamera zu erweitern, besteht in verringerten Belichtungszeiten der Bilder. Die Linearisierung der entsprechend registrierten Intensitäten der jeweiligen Bilder wird durch die Normierung auf eine Belichtungszeit erreicht.

4 Quantitative Analyse

Die in einem Elektronen-Energieverlust-Spektrum auftretenden Kanten der charakteristischen Innerschalenanregungen können nicht nur zu einer qualitativen Auswertung sondern auch zu einer quantitativen Auswertung herangezogen werden. Eine quantitative Analyse kann in der Angabe der im untersuchten Präparatbereich auftretenden Atomzahlen verschiedener Elemente bestehen, wobei die Angabe in absoluten oder relativen Konzentrationen erfolgen kann. Voraussetzungen hierbei sind genaue Kenntnisse über die unelastischen Streuprozesse, d.h. die Wirkungsquerschnitte σ_{in} der unterschiedlichen Ionisationen (z.B. K- oder L-Schalenionisationen) müssen sich quantitativ angeben lassen.

Aufgrund der kleinen Wirkungsquerschnitte werden insbesondere im Falle geringer Elementkonzentrationen nur wenige unelastisch gestreute Elektronen mit entsprechendem Energieverlust registriert. Um Fehldeutungen zu verhindern, müssen die hierbei auftretenden relativ hohen statistischen Schwankungen bei einer Auswertung berücksichtigt werden.

Die quantitative Analyse der energiedispersiven Streuverteilungen wird in diesem Kapitel zuerst anhand der Elektronen-Energieverlust-Spektren dargestellt und im weiteren auf die Image-EELS-Serien erweitert.

4.1 Entfaltung eines EEL - Spektrums

Die quantitative Analyse der chemischen Zusammensetzung des Präparates erfolgt durch die Auswertung eines EEL-Spektrums, welches im idealen Fall die Einfachstreuverteilung der unelastisch gestreuten Strahlelektronen wiedergibt. Die in einem realen Präparat auftretenden Mehrfachstreuungen der Strahlelektronen, insbesondere die Mehrfachstreuungen bestehend aus Innerschalenanregungen mit ein- oder mehrfachen Plasmonenanregungen (Abbildung 2) führen zu Verwaschungen der charakteristischen Ionisationskanten.

In aufeinanderfolgenden, unelastischen Streuprozessen verlieren die Strahlelektronen jeweils diskrete Energiebeträge und werden in Abhängigkeit ihrer insgesamt übertragenen Energie registriert. Unelastisch gestreute Strahlelektronen, welche einen charakteristischen Energieverlust durch eine Innerschalenanregung erfahren haben, gelangen durch weitere unelastische Streuprozesse in höhere Energieverlustkanäle des EEL-Spektrums. Auftretende unelastische Mehrfachstreuungen verändern somit die Ausprägung des spektralen Verlaufs des charakteristischen Signals. Durch Näherungen der Formeln zur quantitativen Analyse der EEL-Spektren, welche eine Einfachstreuverteilung wiedergeben, können EEL-Spektren, in denen Mehrfachstreuungen auftreten, entsprechend ausgewertet werden (siehe Abschnitt 4.2). Rechnerisch lassen sich die Mehrfachstreuungen durch Faltungen der Einfachstreuverteilungen mit sich selbst darstellen (Jones *et al.*, 1969).

Ein weiteres Problem besteht in der endlichen Energieauflösung δE des Elektronenmikroskops. Die Intensitäten der energiedispersiven Streuverteilung werden durch die serielle Detektion in diskreten Energiekanälen registriert. Aufgrund einer Energieauflösung schlechter als die Energieunterschiede benachbarter Energiekanäle kann es hierdurch zu einer Glättung des Spektrums und somit zu einer Verwaschung der elementspezifischen Ionisationskante kommen. Diese Verwaschung kann in Form einer Faltung des Spektrums mit einer sogenannten Gerätewirkung berücksichtigt werden (Reimer *et al.*, 1993).

Die Einflüsse der Mehrfachstreuungen, wie die der endlichen Energieauflösung lassen sich durch eine Entfaltung des Spektrums mit Hilfe der Fourier-Log-Methode herausrechnen (Johnson *et al.*, 1974).

4.2 Formeln zur quantitativen Auswertung

Die unelastischen Wechselwirkungen, bei denen die Strahlelektronen Energiebeträge ΔE verlieren und so vermindernde kinetische Energien aufweisen, basieren auf den Anregungen der atomaren Hüllenelektronen (siehe Abschnitt 2.2). Die quantitative Auswertung dieser unelastischen Streuprozesse wird durch die Angabe der entspre-

chenden Wirkungsquerschnitte σ_{in} pro Atom ermöglicht. Die gesamte unelastisch gestreute Intensität einer Innerschalenanregung wird durch

$$I_I = I N_I \sigma_{\text{in}} \quad (9)$$

beschrieben, wobei mit σ_{in} der totale Wirkungsquerschnitt der unelastischen Wechselwirkung in cm^2 pro Atom, mit N_I die Anzahl der Atome pro cm^2 und I die gesamte durch das Präparat transmittierte Intensität angegeben wird. Das gesamte elementspezifische Signal lässt sich aus einem Energieverlust-Spektrum, welches in diskreten Energiekanälen vorliegt, durch Summation der entsprechenden Signale der einzelnen Energiekanäle erhalten. Die gesamte transmittierte Intensität kann in Näherung durch die insgesamt in einem Spektrum detektierte Intensität angegeben werden. Die Integration des doppelt-differentiellen Wirkungsquerschnittes $d^2\sigma_{\text{in}}/d\Omega d(\Delta E)$ über den gesamten Raumwinkel $\Delta\Omega$ und aller Energieverluste ΔE , beginnend mit der charakteristischen Ionisierungsenergie der entsprechenden Hüllenelektronen, liefert den totalen Wirkungsquerschnitt. Die obere Grenze der Integration im Energiebereich wird durch die maximal bei einer Anregung übertragbare Energie, gegeben durch die kinetische Energie der Strahlelektronen, festgelegt.

In der Praxis wird aufgrund des experimentellen Aufbaus und der hiermit gegebenen Aufnahmebedingungen der Raumwinkel durch festgelegte Aperturwinkel begrenzt. Weiterhin kann eine Beschränkung der Energieverlustbereiche durch vorgegebene Energiefenster bei der Integration der elementspezifischen Signale notwendig sein. Der Grund hierfür liegt im Auftreten weiterer charakteristischer Kanten bei höheren Energieverlusten, wobei die spektrale Intensität der nachfolgenden Kanten nicht in der Auswertung vorheriger Kanten berücksichtigt werden darf. Eine Beschränkung der Integration auf kleinere Energiefenster kann auch sinnvoll sein, um die Genauigkeit der Analyse zu steigern (siehe Abschnitt 4.3), (Zepke, 1995).

Die Integration des doppelt-differentiellen Wirkungsquerschnittes über eingeschränkte Winkel- und Energieintervalle führt auf den partiellen Wirkungsquerschnitt der unelastischen Streuung

$$\sigma_{\text{in}}(\alpha, \Delta) = \int_0^{\alpha} \int_{E_K}^{E_K + \Delta} \frac{d^2\sigma_{\text{in}}}{d\Omega d(\Delta E)} 2\pi \sin(\Theta) d(\Delta E) d\Theta. \quad (10)$$

Unter Berücksichtigung obiger Aufnahmebedingungen ergeben sich aus entfalteten Energieverlust-Spektren (siehe Abschnitt 4.1), für festgelegte Aperturwinkel α und Energiefenster Δ , die Intensitäten der charakteristischen Ionisationskanten näherungsweise zu

$$I_I(\alpha, \Delta) = I_0(\alpha) N_I \sigma_{in}(\alpha, \Delta). \quad (11)$$

$\sigma_{in}(\alpha, \Delta)$ bezeichnet den partiellen Wirkungsquerschnitt der unelastischen Wechselwirkung in cm^2 pro Atom, N_I die Anzahl der Atome pro cm^2 und $I_0(\alpha)$ die Intensität des elastischen Peaks.

Liegen zur quantitativen Auswertung keine entfalteten Spektren vor, in denen die Mehrfachstreuungen von Innerschalenanregungen mit ein- oder mehrfachen Plasmonenanregungen beseitigt wurden, wird das charakteristische Signal durch die Formel

$$I_I(\alpha, \Delta) \approx I_0(\alpha, \Delta) N_I \sigma_{in}(\alpha, \Delta) \quad (12)$$

genähert (Egerton, 1989), wobei mit $I_0(\alpha, \Delta)$ die Intensität im Energieintervall Δ des Low-Loss Bereiches einschließlich des elastischen Peaks gegeben ist.

Die Anzahl der streuenden Atome erfolgt im Falle der entfalteten Spektren durch Umformung von (11) zu

$$N_I = \frac{1}{\sigma_{in}(\alpha, \Delta)} \frac{I_I(\alpha, \Delta)}{I_0(\alpha)} \quad (13)$$

und kann für die Auswertung nicht entfalteter Spektren entsprechend abgeändert werden. Die Konzentrationsverhältnisse zweier Elemente N_1/N_2 lassen sich durch Verhältnisbildung der partiellen Wirkungsquerschnitte und der elementspezifischen Intensitäten erhalten

$$\frac{N_1}{N_2} = \frac{\sigma_2(\alpha, \Delta)}{\sigma_1(\alpha, \Delta)} \frac{I_1(\alpha, \Delta)}{I_2(\alpha, \Delta)}. \quad (14)$$

Bei Kenntnis der Atomzahl eines Elementes lässt sich so die absolute Anzahl der Atome des zweiten Elementes angeben. Der Vorteil der Bestimmung der Atomzahlen eines Elementes anhand (14) besteht darin, daß keine absoluten Wirkungsquerschnitte bekannt sein müssen. Ist der Wirkungsquerschnitt der Innerschalenanregung eines Elementes bekannt, sind zur quantitativen Auswertung die anhand von Stan-

dardpräparaten bestimmten Verhältnisse der Wirkungsquerschnitte, die k-Faktoren $k = \sigma_2(\alpha, \Delta)/\sigma_1(\alpha, \Delta)$, ausreichend.

Die in obigen Formeln aufgeführten Intensitäten werden durch Integrale über die gegebenen Energieintervalle aus den Spektren berechnet und sind in Abbildung 4 ver deutlicht.

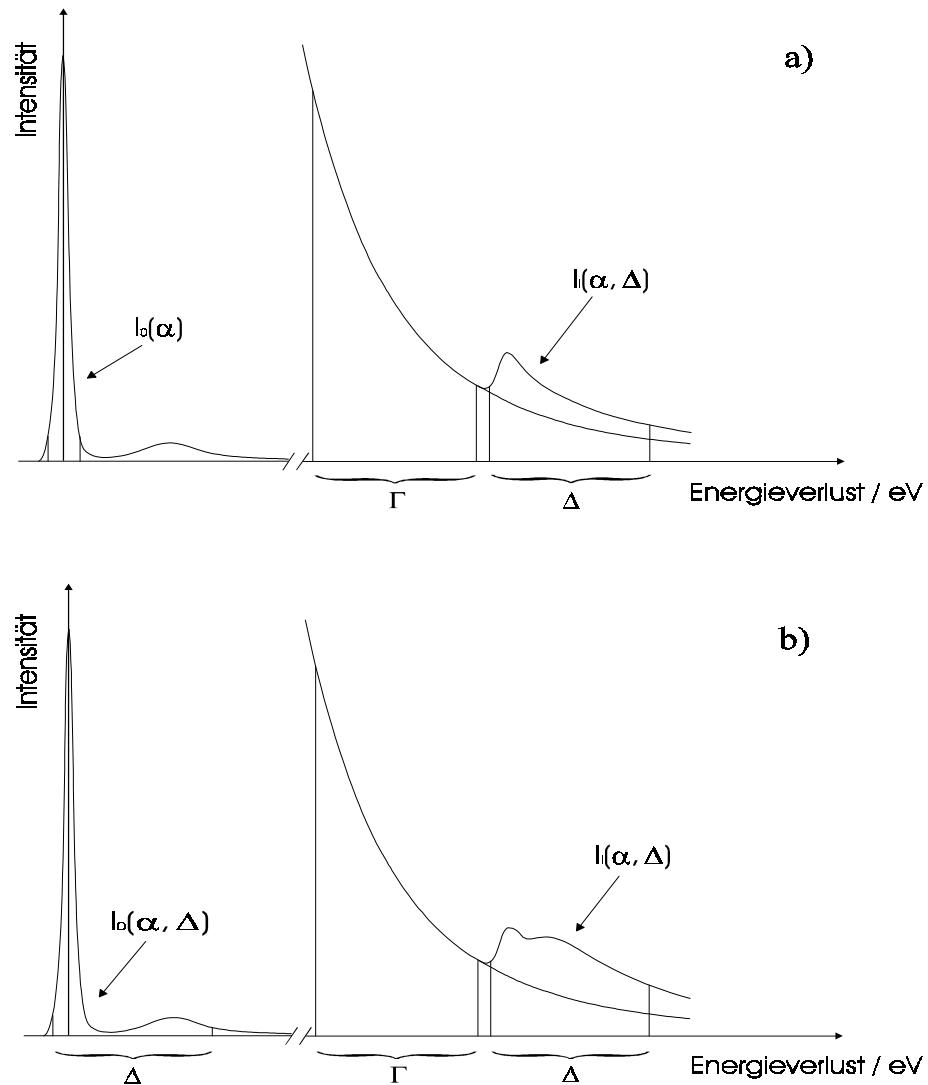


Abbildung 4: Veranschaulichung der Flächen unter dem Spektrum zur Auswertung a) eines entfalteten EEL-Spektrums, in dem die Mehrfachstreuungen beseitigt wurden und b) eines nicht entfalteten EEL-Spektrums. Der Energiebereich Γ dient der Berechnung des extrapolierten Untergrundes in der Integrationsregion Δ .

Zur Berechnung des Integrals über das Energieintervall Δ im Bereich des Energieverlustes einer Innerschalenanregung muß der Untergrund in diesen Energiekanälen berücksichtigt werden. Von den Gesamtintensitäten $T'(\alpha, \Delta E)$ der einzelnen Energiekanäle der entfalteten wie der nicht entfalteten Spektren wird dieser zusätzlich detektierte Untergrund $U'(\alpha, \Delta E)$ subtrahiert, um daraus das elementspezifische Signal zu erhalten $I'_I(\alpha, \Delta E)$.

Die Intensität einer charakteristischen Ionisationskante ergibt sich hiermit aus einem EEL-Spektrum nach Subtraktion des Untergrundes und anschließender Integration über das Energieintervall $[E_I, E_I + \Delta]$ aus

$$I_I(\alpha, \Delta) = \int_{E_I}^{E_I + \Delta} I'_I d(\Delta E) = \int_{E_I}^{E_I + \Delta} (T' - U') d(\Delta E). \quad (15)$$

Ein wichtiger Schritt in der quantitativen Auswertung besteht hiermit in der Berechnung des Untergrundes und der bei einer Untergrundkorrektur auftretenden Fehler. Im folgenden werden ein Modell zur Berechnung des Untergrundes dargestellt und die Einflüsse der Fehler auf die Auswertung betrachtet.

4.3 Berechnung des Untergrundes

Der Untergrund oberhalb der Ionisationsenergie der Kante wird durch Extrapolation des in Abhängigkeit des Energieverlustes berechneten Untergrundmodells bestimmt. Die Berechnung des Untergrundes erfolgt unter der Annahme, daß sich der Untergrund in definierten Energiebereichen unter- und oberhalb der Ionisationsenergie der interessierenden Ionisationskante durch dasselbe Modell beschreiben läßt. Die in dem gewählten Modell vorkommenden Parameter werden aus dem Verlauf des Spektrums unterhalb der Kante berechnet. Der für die Berechnung des Untergrundes ausgewählte Energiebereich Γ und der Integrationsbereich zur quantitativen Analyse Δ sind in Abbildung 4 angedeutet.

Ein Modell beschreibt den energieabhängigen Verlauf des Untergrundes durch ein Potenzgesetz (Egerton, 1989)

$$U_i = A E_i^{-r}, \quad (16)$$

wobei mit U_i der Untergrund im Energiekanal i , mit E_i der Energiekanal i und A, r die zu bestimmenden Parameter des Untergrundmodells gegeben sind. Die Berechnung der Parameter A und r erfolgt im Energiebereich Γ durch Angleichung des Potenzgesetzes an den spektralen Verlauf. Um eine Unter- oder Überschätzung des Untergrundes in dem Energiebereich Δ auszuschließen, muß die Beschreibung des Untergrundes (16) durch ein Wertepaar (A, r) auf endliche Energieintervalle beschränkt werden. Bei einer ungünstigen Wahl der Lage und der Breite der Energieintervalle können systematische Fehler bei der Untergrundkorrektur auftreten (Treibbia *et al.*, 1989; Zepke, 1995).

4.3.1 Methode der maximalen Wahrscheinlichkeit

Ein Verfahren zur Berechnung des extrapolierten Untergrundes ist bei Unser *et al.* (1987) beschrieben. In diesem Abschnitt wird der Formalismus zur Untergrundkorrektur kurz vorgestellt.

Die unelastisch gestreuten Strahlelektronen werden in Abhängigkeit ihres Energieverlustes registriert und liefern hierdurch die entsprechenden Signale in den einzelnen Energiekanälen. Die auftretenden Streuprozesse sind statistischer Natur. Für die registrierten Ereignisse wird eine Poissonverteilung angenommen, wobei die **Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion (WDF)** der Intensitäten in den Energiekanälen i durch

$$p_i(c_i, U_i) = \exp(-U_i) \frac{U_i^{c_i}}{c_i!} \quad (17)$$

gegeben ist. Die c_i sind die experimentell detektierten Ereignisse pro Energiekanal i , und die U_i die aufgrund des Untergrundmodells vorhergesagten Intensitäten pro Energiekanal i . In (17) stellen die U_i somit die Mittelwerte der tatsächlich auftretenden Intensitäten c_i dar. Durch Einsetzen des Potenzgesetzes (16) kann die WDF in Abhängigkeit der zu berechnenden Parameter A und r angegeben werden.

Der wahrscheinlichste Verlauf des Untergrundes (16), charakterisiert durch die Parameter A und r , wird durch die Angleichung der Werte U_i an die experimentell detektierten Intensitäten c_i bestimmt. Die Methode der maximalen Wahrscheinlichkeit bestimmt die wahrscheinlichsten Werte A und r , wobei im Falle einer bestmöglichen Angleichung die mit (17) gegebene WDF maximal wird (Unser *et al.*, 1987; Martin, 1971).

Aufgrund der einfacheren Rechnung wird das Untergrundmodell wie folgt umgeschrieben

$$U_i = A E_i^{-r} = \exp(a - rx_i) \quad (18)$$

($a = \ln(A)$ und $x_i = \ln(E_i)$). Das Untergrundmodell wird hiermit durch die berechneten Werte a und r beschrieben.

Die Berechnung von a und r aus dem Energieintervall Γ erfolgt aus der Maximierung der zusammengesetzten WDF, welche aus dem Produkt der Wahrscheinlichkeitsdichtefunktionen der im obigen Intervall vorkommenden Intensitäten entsprechender Energiekanäle besteht

$$p(\vec{c}, \vec{U}) = \prod_{i=1}^n \exp(-U_i) \frac{U_i^{c_i}}{c_i!} \quad (19)$$

($\vec{c} = (c_1, \dots, c_n)$, $\vec{U} = (U_1, \dots, U_n)$, $i = 1, \dots, n$: Energiekanäle im Intervall Γ). Eine wichtige Voraussetzung besteht in der Unabhängigkeit der jeweiligen Intensitäten der Energiekanäle.

Durch Einsetzen der Formel für das Untergrundmodell (16) lassen sich die partiellen Ableitungen nach den Parametern bestimmen und liefern nach Gleichsetzung mit Null ein Gleichungssystem zur Berechnung von a und r .

Zur weiteren Vereinfachung der Rechnungen können aufgrund der Poissonverteilung die partiellen Ableitungen der logarithmierten WDF verwendet werden (Martin, 1971)

$$\frac{\partial(\ln[p(\vec{c}, a, r)])}{\partial a} = 0 ; \frac{\partial(\ln[p(\vec{c}, a, r)])}{\partial r} = 0. \quad (20)$$

Die Extrapolation in den Energiebereich der charakteristischen Ionisationskante ergibt für den energieabhängigen Untergrund nach Einsetzen der mit (20) berechneten

Parameter a und r die aufgrund des Untergrundmodells vorhergesagten Werte $U_i = \exp(a - rx_i)$ mit $a = \ln(A)$, $x_i = \ln(E_i)$ und E_i als Energiekanal i aus dem Intervall Δ (vgl. Abbildung 4).

Die berechneten Werte a und r sind aufgrund der statistischen Verteilung der experimentell detektierten Intensitäten c_i mit Unsicherheiten behaftet. Die Varianzen und Kovarianzen der Werte a und r berechnen sich aus der Varianzmatrix

$$\vec{V} = \begin{pmatrix} -\frac{\partial^2(\ln[p(\vec{c}, a, r)])}{\partial a^2} & -\frac{\partial^2(\ln[p(\vec{c}, a, r)])}{\partial a \partial r} \\ -\frac{\partial^2(\ln[p(\vec{c}, a, r)])}{\partial r \partial a} & -\frac{\partial^2(\ln[p(\vec{c}, a, r)])}{\partial r^2} \end{pmatrix}^{-1} \\ = \begin{pmatrix} \text{var}(a) & \text{covar}(a, r) \\ \text{covar}(a, r) & \text{var}(r) \end{pmatrix} \quad (21)$$

und sind bei Unser *et al.* (1987) angegeben.

Für den extrapolierten Untergrund in den Energiekanälen oberhalb der Ionisationsenergie der charakteristischen Kante können durch Fehlerfortpflanzung die entsprechenden Varianzen bzw. Unsicherheiten berechnet werden

$$\text{var}(U_i) = \left(\frac{\partial U_i}{\partial a} \right)^2 \text{var}(a) + \left(\frac{\partial U_i}{\partial r} \right)^2 \text{var}(r) + 2 \left(\frac{\partial U_i}{\partial a} \right) \left(\frac{\partial U_i}{\partial r} \right) \text{covar}(a, r). \quad (22)$$

Der extrapolierte Untergrund ist hiermit durch

$$U_i \pm \sqrt{\text{var}(U_i)} \quad (23)$$

gegeben, wobei i die Nummer des jeweiligen Energiekanals im Intervall Δ angibt.

4.3.2 χ^2 - Test

Der energieabhängige Verlauf des Untergrundes wird durch Angleichung eines Modells an die experimentell detektierten Intensitäten berechnet. Um systematische Fehler bei der Untergrundkorrektur auszuschließen, muß die Berechnung des Untergrundes überprüft werden. Abgesehen vom visuellen Vergleich der berechneten und der experimentellen Intensitäten muß die Gültigkeit der Voraussetzungen des im Abschnitt 4.3.1 verwendeten Formalismus kontrolliert werden. Neben dem Potenzgesetz wird die Unabhängigkeit der registrierten Intensitäten benachbarter Energiekanäle

und die Beschreibung der jeweiligen Wahrscheinlichkeitsverteilung durch die Poissonverteilung vorausgesetzt.

Eine Kriterium zur Feststellung einer guten Näherung der experimentell detektierten Intensitäten c_i durch die berechneten Werte U_i ist mit dem χ^2 -Test gegeben (Bevington, 1969; Trebbia *et al.*, 1989)

$$\chi^2 = \frac{1}{v} \sum_{i=1}^n \frac{(c_i - U_i)^2}{\text{var}(c_i)}. \quad (24)$$

Die $i = 1, \dots, n$ sind die Nummern der Energiekanäle zur Berechnung des Untergrundes und $v = n - 2$ die Anzahl der Freiheitsgrade, gegeben durch die Anzahl der betrachteten Energiekanäle und die Anzahl der berechneten Parameter. Für eine optimale Abschätzung ergibt sich $\chi^2 \approx 1$. In diesem Fall variieren die experimentell detektierten Intensitäten c_i aufgrund der angenommenen Wahrscheinlichkeitsverteilung um die erwarteten Intensitäten U_i , wobei die quadratischen Abweichungen in (24) den Größenordnungen der Varianzen $\text{var}(c_i)$ entsprechen. Eine unzureichende Abschätzung des spektralen Verlaufs wird durch berechnete χ^2 -Werte, welche stärker von eins abweichen, deutlich. Mögliche Ursachen sind systematische Abweichungen der Intensitäten c_i vom erwarteten Untergrund U_i , wie etwa unberücksichtigte Ionisationskanten im Energieintervall Γ . Weiterhin könnten die zur Berechnung der Werte a und r vorausgesetzten statistischen Eigenschaften, die angenommene Wahrscheinlichkeitsverteilung oder die Unabhängigkeit der Intensitäten c_i der einzelnen Energiekanäle nicht erfüllt sein. Die Unabhängigkeit der Intensitäten ist zum Beispiel bei der Registrierung energiegefilterter Strahlelektronen in benachbarten Energiekanälen nicht erfüllt, wenn die Energieauflösung des Elektronenmikroskops schlechter als deren Energieunterschied ist.

4.4 Signal - Rausch - Verhältnis

Die numerische Integration der detektierten Intensitäten im Energiebereich Δ oberhalb der Ionisierungsenergie der charakteristischen Kante liefert nach vorheriger

Untergrundkorrektur das elementspezifische Signal. Aufgrund der statistischen Eigenschaften der unelastischen Streuprozesse und der hiermit auftretenden Variationen, ist dieses Signal mit einer Unsicherheit behaftet. Mit (15) kann diese Unsicherheit durch Fehlerfortpflanzungen der Variationen der jeweils detektierten Intensität und des entsprechenden Untergrundes (22) beschrieben werden. Für die Varianzen der detektierten Intensitäten der einzelnen Energiekanäle ergibt sich bei Annahme einer Poissonverteilung $\text{var}(T_i) = T_i$. Unter Voraussetzung der statistischen Unabhängigkeit der experimentell detektierten Intensitäten und des berechneten Untergrundes werden die Varianzen der elementspezifischen Intensitäten durch

$$\text{var}(I_{I,i}) = T_i + \text{var}(U_i) \quad (25)$$

berechnet.

Aufgrund kleiner Wirkungsquerschnitte werden, insbesondere im Falle geringer Elementkonzentrationen im Präparat, nur wenige unelastisch gestreute Elektronen registriert. Durch die auftretenden, entsprechend großen statistischen Variationen werden die Angaben der Unsicherheiten $\sqrt{\text{var}(I_{I,i})}$ notwendig, um das charakteristische Signal hinsichtlich seiner Unsicherheiten beurteilen zu können. Ein Kriterium zur Beurteilung des elementspezifischen Signals und dessen Unsicherheit wird durch das Signal-Rausch-Verhältnis gegeben.

Das **Signal-Rausch-Verhältnis (SRV)** wird durch das Verhältnis des charakteristischen Signals zur Standardabweichung des Signal definiert und berechnet sich unter anderem in Abhängigkeit des gewählten Aperturwinkels α und des Energiensters Δ zu

$$\text{SRV} = \frac{I_I}{\sqrt{\text{var}(I_I)}} = \frac{I_I}{\sqrt{T + \text{var}(U)}}. \quad (26)$$

Das durch (26) berechnete SRV ist von der Ausprägung der elementspezifischen Ionisationskante, der Untergrundkorrektur und der durch experimentelle Bedingungen auftretende Unsicherheiten abhängig.

Anhand der Größe des jeweiligen SRV sind hiermit Aussagen über die Zuverlässigkeit des registrierten bzw. berechneten Signals möglich, wobei mit zunehmendem SRV die Genauigkeit einer quantitativen Auswertung steigt. Wachsende relative Un-

sicherheiten der Intensitäten wirken sich in einem sinkenden SRV aus. Für den licht-optischen Fall berechnet A. Rose (1970) ein $\text{SRV} > 5$, um detektierte Signale sicher einem Ereignis zuordnen zu können. Auf die Elektronenoptik übertragen lässt sich hiermit ein Auswahlkriterium erhalten, bis zu welchem SRV eine sinnvolle quantitative Auswertung eines EEL-Spektrums möglich ist. Berechnet sich für eine gegebene Intensität $I_1 \pm \sqrt{\text{var}(I_1)}$ das SRV zu einem Wert kleiner 5, lässt sich keine Angabe über das Vorkommen des entsprechenden Elementes in dem untersuchten Präparatbereich machen.

4.5 Aufzeichnung und Auswertung von Image - EELS - Serien

Neben den Spektren können auch energiegefilterte Bilderserien, aufgenommen im Image-EELS-Modus, zur quantitativen Auswertung ausgewählt werden. Im Spektrummodus wird der zu untersuchende Präparatbereich mittels einer Blende selektiert. Die in einem detektierten Spektrum enthaltenen Informationen stellen somit gemittelte Informationen dieses Bereiches dar. Sind nicht nur gemittelte, quantitative Angaben eines im Präparat vorkommenden Elementes von Interesse, sondern auch die örtliche Verteilung, müssen energiegefilterte Bilder aufgenommen und ausgewertet werden. Das Prinzip der Aufzeichnung der Image-EELS-Serien ist in Abbildung 5 verdeutlicht.

Die Detektion der unelastisch gestreuten Strahlelektronen erfolgt im Image-EELS-Modus ortssensitiv durch eine Slow-Scan-CCD Kamera (siehe Abschnitt 3.3). Bei einer gegebenen Detektorgröße von $(n \times n)$ -Bildelementen (Pixel) werden so n^2 EEL-Spektren aufgezeichnet und enthalten die chemischen und physikalischen Informationen korrelierender Bereiche in dem Präparat. Die Auswertung dieser energiegefilterten Bilderserien erfolgt pixelweise analog zur Auswertung der EEL-Spektren, aufgenommen im Spektrummodus.

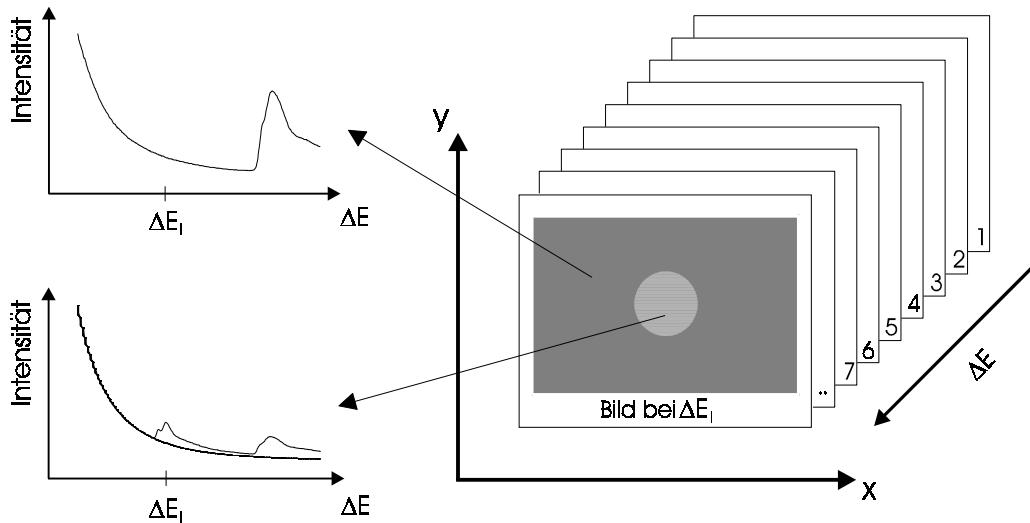


Abbildung 5: Prinzipielle Darstellung einer energiegefilterten Bilderserie, aufgenommen im Image-EELS-Modus.

Die Berechnung der Verteilung eines Elementes erfolgt durch die Aufzeichnung und Untergrundkorrektur eines energiegefilterten Bildes, aufgenommen bei einem Energieverlust oberhalb der Ionisierungsenergie einer charakteristischen Ionisationskante. Zur Berechnung des Untergrundes wird eine Bilderserie, bestehend aus drei oder mehr Bildern unterhalb der elementspezifischen Kante aufgezeichnet. Analog zur Untergrundkorrektur im Falle der Spektren erfolgt die Berechnung der Werte a und r und ihrer Unsicherheiten anhand der pixelweisen Angleichung des Potenzgesetzes an den energieabhängigen Verlauf der Bildsignale der Bilderserie (siehe Abschnitt 4.3.1). Die Subtraktion des extrapolierten Untergrundes wird für jeden Bildpunkt getrennt durchgeführt. Für gegebene experimentelle Aufnahmebedingungen berechnet sich das charakteristische Signal in den einzelnen Bildelementen zu

$$I_i(x, y) = T(x, y) - U(x, y), \quad (27)$$

wobei x und y die Ortskoordinaten der Bildelemente darstellen.

Die Integration der Intensitäten der einzelnen Bildelemente über den Energiebereich Δ wird durch die parallele Registrierung aller Signale des entsprechenden Energiefensters erreicht. Erfolgt die Aufnahme des Bildes oberhalb der charakteristischen Kante bei dem eingestellten Energieverlust E_l , so tragen alle unelastisch gestreuten

Elektronen, welche einen Energieverlust $E_i \pm \Delta/2$ verloren haben, zur jeweiligen Intensität in den einzelnen Bildelementen bei.

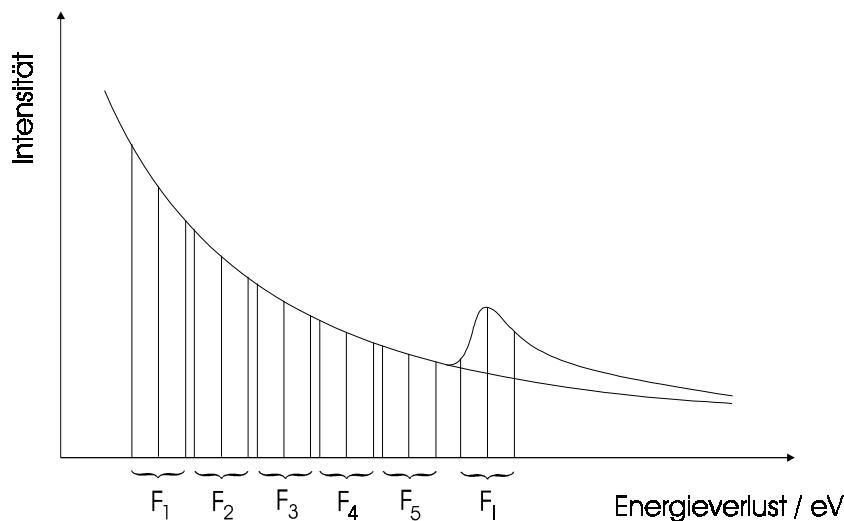


Abbildung 6: Abschätzung des Untergrundes in dem energiegefilterten Bild F_1 oberhalb der Ionisationsenergie einer charakteristischen Ionisationskante durch Wahl der Energiefenster F_1 bis F_5 .

Die Lage im Energiebereich und die Breite der zur Aufzeichnung einer Bilderserie eingestellten Energiefenster werden durch Auswertung eines zuvor detektierten EEL-Spektrums ausgewählt. Um den Einfluß der chromatischen Aberration der Objektivlinse des Mikroskops gering zu halten, muß die Breite der Energiefenster auf Werte $\Delta < 20\text{eV}$ beschränkt werden. Der Radius des Farbfehlerscheibchens ergibt sich für das EFTEM 902 mit einem Farbfehlerkoeffizienten $C_C = 1,7\text{mm}$, einer eingestellten Objektivapertur $\alpha = 10\text{mrad}$, einem Energiefenster $\Delta = 20\text{eV}$ und einer Beschleunigungsspannung $E_0 = 80\text{keV}$ zu $\delta_C = C_C \alpha \Delta / E_0 \cong 4\text{nm}$.

Die in Abhängigkeit des eingestellten Energieverlustes detektierten Intensitäten sind bei Überlappung benachbarter Energiefenster miteinander korreliert. Hierdurch auftretende, statistische Abhängigkeiten der Signale unterschiedlicher energiegefilterter Bilder müssen durch eine Entfaltung der Bilderserie beseitigt werden. Eine Entfaltung kann umgangen werden, in dem zur Registrierung der Bilderserie sich nicht überlappende Energiefenster eingestellt werden.

Aufgrund der ortsabhängigen Registrierung der unelastisch gestreuten Elektronen werden im Vergleich zu einem Spektrum nur wenige Signale pro Pixel detektiert. Um diesen Intensitätsverlust teilweise auszugleichen, wird die Bestrahlungsdosis auf das Präparat basierend auf einem vergrößertem Strahlstrom und grundsätzlich längeren Aufnahmezeiten pro Bild erhöht. Die erhöhte Bestrahlungsdosis kann sich bei strahlsensitiven Präparaten in Strahlenschädigungen, wie zum Beispiel Massenverlust oder Strukturveränderungen, auswirken. Veränderungen in Form einer geringen Drift des untersuchten Präparates auf dem Präparatnetzchen können meist durch nachträgliche Korrektur der Drift in den aufgezeichneten Bildern beseitigt werden. Die Driftkorrektur kann mit Hilfe einer Kreuzkorrelation oder einer manuellen Verschiebung der Bilder erreicht werden.

4.5.1 Signal / Rausch - Verhältnis pro Pixel

Entsprechend der Berechnung des S/R-Verhältnisses aus einem EEL-Spektrum können anhand der aufgenommenen Bilderserie S/R-Verhältnisse für jedes einzelne Bildelement angegeben werden. Die Berechnung des Untergrundes und dessen Unsicherheiten erfolgt für jeden Bildpunkt getrennt, wobei eine Überprüfung der Angleichung des Untergrundmodells an die Intensitäten der aufgezeichneten Bilderserie, wie im Falle des EEL-Spektrums, durch die Berechnung des χ^2 -Wertes erfolgen kann. Unter Berücksichtigung der statistischen Eigenschaften der Intensitäten des Bildes, aufgenommen oberhalb der charakteristischen Ionisationskante, ergibt sich das S/R-Verhältnis für gegebene experimentelle Aufnahmebedingungen in den jeweiligen Bildelementen zu

$$\text{SRV}(x, y) = \frac{I_I(x, y)}{\sqrt{\text{var}(I_I(x, y))}} = \frac{I_I(x, y)}{\sqrt{T(x, y) + \text{var}(U(x, y))}}. \quad (28)$$

Vorausgesetzt sind die Poissonverteilung und die statistische Unabhängigkeit der registrierten Signale und des Untergrundes.

Die charakteristische Intensität und dessen Unsicherheit, herrührend aus Streuprozessen der Strahlelektronen mit den Atomen eines Präparates, stellen in einem EEL-Spektrum eine Mittelung über den ausgewählten Präparatbereich dar. Erfolgt die

ortsabhängige Registrierung der in diesem Präparatbereich unelastisch gestreuten Strahlelektronen durch die Aufzeichnung einer Image-EELS-Serie, so werden bei denselben Aufnahmebedingungen geringere charakteristische Intensitäten in den einzelnen Bildelementen detektiert. Die entsprechend großen, relativen Unsicherheiten wirken sich im Vergleich zu dem Spektrum in geringeren S/R-Verhältnissen aus. Aus obigen Gründen können die S/R-Verhältnisse in Bildelementen, welche die tatsächliche Verteilung eines Elementes wiedergeben, zu Werten kleiner 5 berechnet werden. Aufgrund der alleinigen Berücksichtigung des Rose-Kriteriums bezogen auf einzelne Bildelemente kann es hierdurch zu Fehldeutungen kommen, da in dieser Betrachtungsweise die in den benachbarten Bildelementen detektierten Intensitäten nicht berücksichtigt werden.

5 Untersuchung von Testpräparaten

In diesem Kapitel werden die Herstellung der Testpräparate und die Untersuchungsergebnisse registrierter EEL-Spektren und aufgezeichneter Image-EELS-Serien vorgestellt.

5.1 Herstellung der Präparate

Bei der Auswahl der Materialien zur Herstellung geeigneter Präparate müssen verschiedene Voraussetzungen erfüllt werden. Zur Veranschaulichung des in Kapitel 4 besprochenen Verfahrens der Untergrundkorrektur dürfen in den Energieverlustspektren der Präparate über einen Energieverlustbereich von etwa 80 bis 100eV unterhalb der Ionisationsenergie der Innerschalenanregung eines Elementes, dessen Verteilung berechnet wird, keine weiteren charakteristischen Ionisationskanten auftreten. Zwischen den energiegefilterten Bildern werden Energieintervalle bis zu 5eV übersprungen (siehe Abschnitt 5.2). Bei vorgegebenen Energiefensterbreiten bis zu 20eV können somit mindestens drei energiegefilterte Bilder zur Abschätzung des Untergrundes aufgenommen werden.

Die zur Berechnung der Elementverteilung verwendete charakteristische Ionisationskante sollte nicht durch weitere Ionisationskanten unmittelbar oberhalb des Energieverlustes der Innerschalenanregung überdeckt werden. Zu den interessierenden elementspezifischen Signalen können im ungünstigen Fall einer Überlappung von Ionisationskanten Signale unerwünschter Innerschalenverluste beitragen.

Die Registrierung der unelastisch gestreuten Strahlelektronen erfolgt ortssensitiv. In den einzelnen Bildelementen werden hierdurch geringe charakteristische Signale detektiert. Zur Veranschaulichung der Untergrundkorrektur anhand der in Abschnitt 4.3.1 beschriebenen Methode der maximalen Wahrscheinlichkeit sollte ein Element mit großem Wirkungsquerschnitt einer Innerschalenanregung verwendet werden. Durch einen großen Wirkungsquerschnitt können in den energiegefilterten Bildern genügend hohe Intensitäten registriert werden.

Als Trägermaterial wird in dieser Untersuchung Kohlenstoff verwendet. Die Ionisierungsenergie der K-Schalenanregung von Kohlenstoff beträgt 283,8eV. Ein Element mit großem Wirkungsquerschnitt der K-Schalenanregung ist Bor. Die Ionisierungsenergie der K-Schalenanregung liegt mit 188eV weit unterhalb des Energieverlustes der K-Schalenanregung von Kohlenstoff. Aufgrund des großen Wirkungsquerschnittes und keiner Überlappung der charakteristischen Ionisationskanten der K-Schalenanregung von Bor und Kohlenstoff können für Berechnungen von Borverteilungen gute Ergebnisse erwartet werden. In Testversuchen zeigte sich, daß sich die Borverbindung Dinatriumtetraborat ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$) zur Präparation in einer Aufdampfanlage gut verdampfen läßt.

Zur Herstellung einer Trägerfolie wird in einer Aufdampfanlage Kohlenstoff verdampft (Reimer, 1967). Die Kohleschicht, welche sich auf einem Glasobjektträger niederschlägt, wird in destilliertem Wasser abgef洛ttet und mit Kupfernetzchen aufgefischt. Die in dieser Untersuchung präparierten Trägerfolien aus Kohlenstoff weisen zufällig verteilte Inhomogenitäten auf, welche in den low-loss gefilterten Bildern der jeweiligen Bilderserie deutlich zu erkennen sind. Die Ursache dieser Strukturen konnte nicht eindeutig geklart werden.

Die mit Kohlefolie präparierten Kupfernetzchen werden unter Vakuum mit einer Schicht aus Dinatriumtetraborat ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$) bedampft. Die zur Abbildung der Borverteilung benutzte K-Schalenanregung mit der Ionisierungsenergie von 188eV wird durch weitere Innerschalenverluste der zusätzlich im Präparat auftretenden Elemente Natrium und Sauerstoff nicht überdeckt. Der charakteristische K-Schalenverlust von Natrium liegt bei 1072eV und der von Sauerstoff bei 532eV. Die L₁-Ionisationskante von Natrium befindet sich bei 63eV und die L_{2,3}-Ionisationskante bei 31eV.

In Testversuchen werden von den interessierenden Bereichen der Präparate EEL-Spektren und Image-EELS-Serien aufgezeichnet. In diesen Untersuchungen erweisen sich die hergestellten Präparate als strahlsensitiv. Ein limitierender Faktor in der Untersuchung besteht somit in der Bestrahlungsdosis.

5.2 Auswertung der EEL - Spektren

Vor der Aufzeichnung einer Image-EELS-Serie wird ein EEL-Spektrum des ausgewählten Bereiches registriert. Anhand der Spektren werden die Energiefenster zur Aufzeichnung einer Image-EELS-Serie festgelegt. Die Spektren dienen somit der Überprüfung auftretender charakteristischer Ionisationskanten im Präparat vorkommender Elemente. Treten im Energieverlustbereich der K-Schalenanregung von Bor weitere charakteristische Ionisationskanten von Präparatverunreinigungen auf, ist die betreffende Präparatstelle zur Veranschaulichung der Berechnung der S/R-Verhältnisse aus einer Bilderserie ungeeignet (siehe Abschnitt 4.5). Die registrierten EEL-Spektren werden durch Entfaltung von Mehrfachstreuungen und von der Verwaschung durch die instrumentelle Energieauflösung des Elektronenmikroskops befreit.

Die Unsicherheiten der aus den elementsensitiven Bildern berechneten Elementverteilungen werden durch die Lage des Energiefensters Δ zur Aufzeichnung der durch Boratome unelastisch gestreuten Strahlelektronen beeinflußt. Die charakteristischen Signale werden durch gewählte Energiefenster in den Energieverlustbereichen von $\Delta E_{\text{Fenster}} \pm \Delta/2$ registriert (vgl. Abbildung 6). Der Energieverlust $\Delta E_{\text{Fenster}}$ und die Energiebreite Δ des Fensters werden durch Auswertung der registrierten EEL-Spektren ausgewählt.

Die Berechnungen des extrapolierten Untergrundes der Bor-K-Kante und dessen Unsicherheit (23) erfolgen anhand der in Abschnitt 4.3.1 beschriebenen Methode der maximalen Wahrscheinlichkeit. Das elementspezifische Signal wird nach (15) berechnet, wobei unter anderem durch die berechneten Unsicherheiten des Untergrundes die entsprechenden S/R-Verhältnisse angegeben werden können. Die Auswahl eines günstigen Energiefensters auf der Ionisationskante der K-Schalenanregung von Bor zur Aufzeichnung eines borsensitiven Bildes wird über ein maximales S/R-Verhältnis bestimmt.

Bei fest vorgegebener Energiefensterbreite Δ wird für verschiedene Verlustenergien $\Delta E_{\text{Fenster}}$ das dazugehörige S/R-Verhältnis berechnet, wobei Δ als Parameter die Werte 5eV, 10eV, 15eV und 20eV annimmt. In einer Auftragung der so berechneten

S/R-Verhältnisse gegenüber der mittleren Verlustenergien $\Delta E_{\text{Fenster}}$ der Energiefenster bilden sich lokale Maxima aus. Anhand dieser Maxima kann ein ideales Energiefenster ausgewählt werden.

Die Berechnung des extrapolierten Untergrundes und dessen Unsicherheit erfolgt durch Auswertung der Intensitäten des Energiebereiches Γ unterhalb der Ionisationsenergie (siehe Abbildung 4). Für die registrierten EEL-Spektren wird der Energiebereich Γ durch die Energiewerte 110eV und 180eV beschränkt. Dieser Energiebereich wird zur Maximierung des S/R-Verhältnisses nicht optimiert.

Um Fehldeutungen durch unterschiedliche Aufnahmebedingungen auszuschließen, werden die Einstellungen des Mikroskops bei der Aufzeichnung einer Image-EELS-Serie nicht geändert. Insbesondere wird auch die Breite Δ des Energiefensters in der energiedispersiven Ebene nicht verändert. Die Festlegung der Energiebreite Δ und der Energieverluste $\Delta E_{\text{Fenster}}$ der Fenster zur Untergrundkorrektur werden somit durch das gewählte Energiefenster zur Aufzeichnung des elementsensitiven Bildes bestimmt.

Die Lage der Energiefenster wurde so gewählt, daß sie sich nicht überlappen. Die Unabhängigkeit der detektierten Intensitäten der einzelnen Bilder ist für die im Abschnitt 4.3 beschriebene Methode der Berechnung des Untergrundes und dessen Unsicherheit von Bedeutung, wenn eine Entfaltung der Bilderserie umgangen werden soll. Um die Unabhängigkeit sicherzustellen, werden die Intensitäten zwischen benachbarten Energiefenstern über Energieintervalle von bis zu 5eV nicht detektiert. Die Energieverluste der einzelnen Bilder liegen in äquidistanten Abständen zueinander. Der insgesamt überstrichene Energieverlustbereich Γ , in dem die Bilder aufgezeichnet werden, wird nahe an die einsetzende Ionisationskante der K-Schalenanregung von Bor gelegt.

Die Angleichung des Untergrundmodells an die experimentell detektierten Intensitäten wird in einem visuellen Vergleich der beiden Intensitätsverläufe gut erfüllt. Eine weitere Überprüfung ist durch den χ^2 -Test gegeben (siehe Abschnitt 4.3.2). Die Berechnung der χ^2 -Werte liefert in dieser Untersuchung Werte kleiner eins. Die Ursache hierfür liegt in der Abschätzung der Unsicherheiten der detektierten Intensitäten,

die in diesem Fall als die Standardabweichungen der Poissonverteilungen angenommen werden. Aufgrund der Überschätzung der Unsicherheiten, muß von Glättungen der registrierten EEL-Spektren ausgegangen werden. Die aus den EEL-Spektren berechneten S/R-Verhältnisse stellen somit nicht die exakten S/R-Verhältnisse dar, können aber qualitativ zur Auswahl günstiger Energiefenster zur Aufnahme von elementsensitiven Bildern verwendet werden.

5.2.1 Präparatbereich 1

Das von der ersten Präparatstelle aufgenommene EEL-Spektrum ist in Abbildung 7 dargestellt. Aufgetragen sind die experimentell detektierten Intensitäten der Szintillator-Photomultiplier-Kombination gegen die Verlustenergie der Strahlelektronen. Die Intensitäten sind in willkürlichen Einheiten angegeben und geben nicht die Anzahl der tatsächlich nachgewiesenen Strahlelektronen an, welche auf den Szintillator treffen. Das Spektrum enthält gemittelte Informationen des in Abbildung 11 a) dargestellten Präparatbereiches. In dieser Übersicht sind bis zu einer Verlustenergie von 50eV der elastische Peak gefolgt von den Plasmaverlusten zu erkennen. Die L₁- und die L_{2,3}-Kante von Natrium sind nicht erkennbar. Unterhalb der Ionisierungsenergie der K-Schalenanregung von Bor zeigt das EEL-Spektrum keine systematischen Ausprägungen, so daß in diesem Energieverlustbereich energiegefilterte Bilder zur Untergrundkorrektur aufgenommen werden können.

Aus dem Spektrum der Abbildung 7 wird für die Bor-K-Kante eine Ionisierungsenergie von 188,5eV bestimmt. Die mittlere Flächenteilchendichte der Boratome berechnet sich zu etwa $3,7 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$, wobei der unelastische Wirkungsquerschnitt der K-Schalenanregung mit dem SIGMAK-Programm von Egerton (1979) berechnet wurde.

Die Bestimmung eines optimalen Energiefensters zur Registrierung der borsensitiven Bilder wird anhand der Auftragung des S/R-Verhältnisses, mit der Energiefensterbreite als Parameter, gegenüber der Verlustenergie $\Delta E_{\text{Fenster}}$ der Fenster durchgeführt. Die aus dem EEL-Spektrum der Abbildung 7 berechneten S/R-Verhältnisse sind in Abbildung 8 dargestellt.

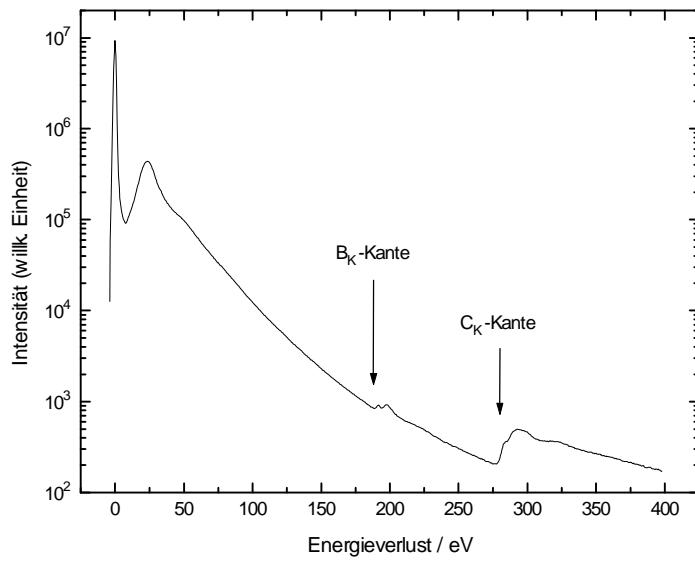


Abbildung 7: Überblick des EEL-Spektrums des Präparatbereiches 1 (vgl. Abbildung 11 a)).

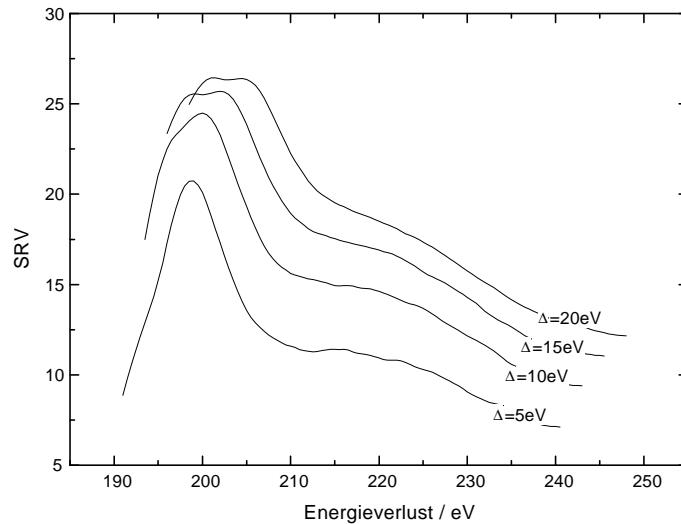


Abbildung 8: Darstellung der berechneten S/R-Verhältnisse der elementspezifischen Intensität von Bor anhand des EEL-Spektrums der Abbildung 7. Der Parameter Δ gibt die Energiefensterbreite an.

Der Energierbereich Γ zur Berechnung des extrapolierten Untergrundes beginnt bei 110eV und endet bei 180eV. Die angegebenen S/R-Verhältnisse geben nicht direkt

die S/R-Verhältnisse der nachgewiesenen unelastisch gestreuten Strahlelektronen wieder. Zur qualitativen Bestimmung eines optimalen Energiefensters können die angegebenen Werte jedoch verwendet werden.

Der Abbildung 8 ist zu entnehmen, daß mit zunehmender Energiefensterbreite Δ die aus dem EEL-Spektrum berechneten S/R-Verhältnisse wachsen. Eine Beschränkung auf Energiebreiten von 20eV wird durch die chromatische Aberration der Objektivlinse des Mikroskops begründet. Um in den energiegefilterten Bildern genügend hohe Intensitäten zu registrieren (siehe Abschnitt 5.3), wird zur Aufzeichnung der Bilder eine Fensterbreite von 20eV verwendet. Für $\Delta = 20\text{eV}$ bildet sich ein lokales Maximum bei einem Energieverlust von etwa 201eV aus und legt so den zur Aufnahme eines borsensitiven Bildes einzustellenden Energieverlust fest. Die Ausprägungen der Verläufe der S/R-Verhältnisse werden durch die Form der Ionisationskante der K-Schalenanregung von Bor bestimmt. Mit einer eingestellten Energiefensterbreite von $\Delta = 15\text{eV}$ wird bei einer Verlustenergie von 198eV gegenüber einer Energiefensterbreite von $\Delta = 20\text{eV}$ zum Beispiel ein höheres S/R-Verhältnis berechnet.

Das letzte Bild der Serie zur Untergrundkorrektur wird nahe an die Bor-K-Kante gelegt. Um sicherzustellen, daß in diesem energiegefilterten Bild keine charakteristischen Intensitäten der Kante registriert werden, wird für die mittlere Verlustenergie der Wert 170eV ausgewählt. Die Energiewerte bei denen die zwei weiteren Bilder aufgezeichnet werden ergeben sich hiermit zu 145eV und 120eV.

5.2.2 Präparatbereich 2

Eine weitere Image-EELS-Serie wurde von einem zweiten Präparatbereich aufgenommen. In Abbildung 13 a) ist das low-loss gefilterte Bild des zweiten Präparatbereiches dargestellt. Auffällig ist in dieser Darstellung der Kontrastunterschied zwischen den zwei markierten Teilbereichen. Von jedem Teilbereich wird ein separates EEL-Spektrum registriert. Die Spektren sind in Abbildung 9 a) und b) dargestellt.

In den Spektren der Bereiche A und B tritt die Ionisationskante von Bor bei 190eV auf. Die mittleren Flächenteilchendichten der Boratome werden für den Präparatbe-

reich A zu etwa $2,9 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ und für den Präparatbereich B zu etwa $4,2 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ bestimmt. Für den Präparatbereich B wird im Vergleich zum Präparatbereich A eine etwa 1,4-fach größere Borkonzentration berechnet.

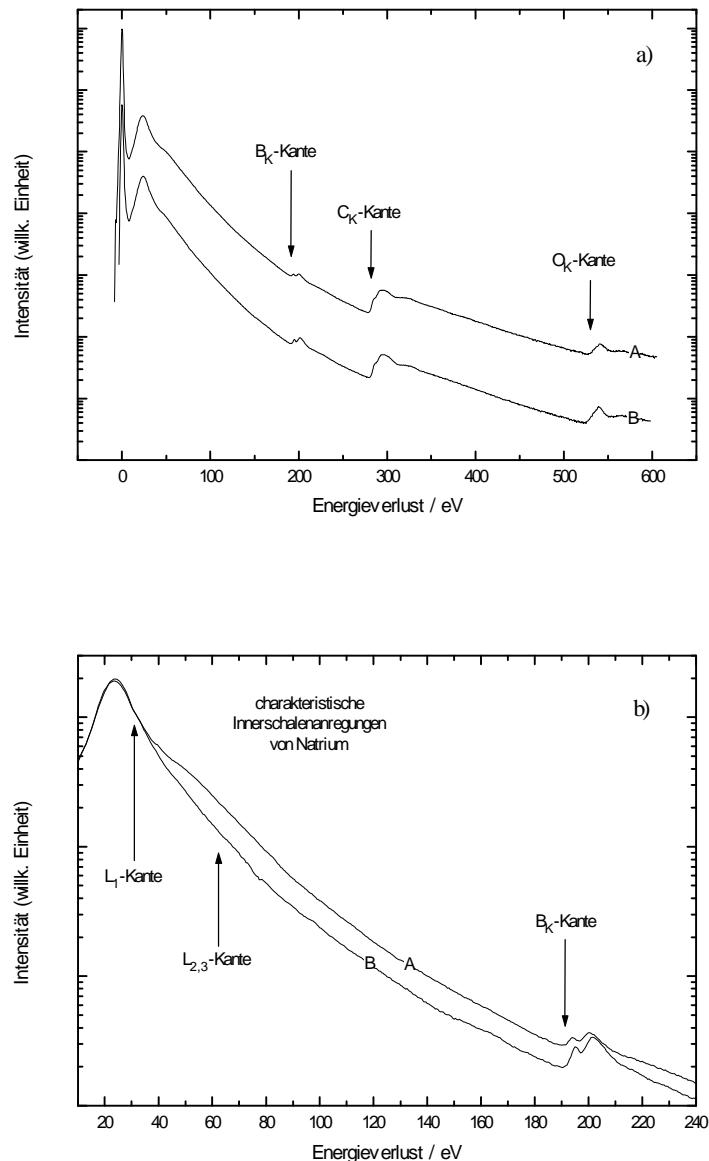


Abbildung 9: a) Übersicht der EEL-Spektren des Präparatbereiches 2 an den Stellen A und B (vgl. Abbildung 14 a)) und b) Darstellung der erhöhten Intensitäten in den Energiekanälen im Präparatbereich A durch den qualitativen Vergleich der Intensitätsverläufe im niedrigerenergetischen Verlustbereich beider EEL-Spektren.

Die L₁- und die L_{2,3}-Kante von Natrium sind im EEL-Spektrum des Präparatbereiches B nicht erkennbar. In einem qualitativen Vergleich der EEL-Spektren beider Präparatbereiche sind für den Bereich A, im Vergleich zum Bereich B, höhere Intensitäten in den Energiekanälen ab einem Energieverlust von etwa 35eV festzustellen (siehe Abbildung 9 b)). Eine mögliche Ursache könnte in einer erhöhten Natriumkonzentration bestehen, wobei die Wahrscheinlichkeit einer unelastischen Streuung der Strahlelektronen durch die Natriumatome wächst. Die L₁- bzw. die L_{2,3}-Kante von Natrium prägen sich in diesem Fall deutlicher aus. Die Annahme einer lokal erhöhten Natriumkonzentration beruht auf der Darstellung der entfalteten EEL-Spektren in Abbildung 9 b). Anhand der EEL-Spektren können die L₁- bzw. die L_{2,3}-Kante von Natrium nicht eindeutig identifiziert werden. Da die Spektren durch eine Entfaltung von Mehrfachstreuungen befreit wurden, können mehrfache Plasmonenanregungen als Ursache der erhöhten Intensitäten jedoch ausgeschlossen werden. Die Wahrscheinlichkeit der mehrfachen Plasmonenanregung wächst mit einer größeren Präparatdicke, wobei durch die Ausläufer dieser Mehrfachstreuungen erhöhte Intensitäten in nachfolgenden Energiekanälen registriert werden (vgl. Abbildung 2).

Weitere systematische Ausprägungen, die eine Berechnung des Untergrundes und dessen Unsicherheit beeinflussen könnten, treten unterhalb der Ionisationskante der K-Schalenanregung von Bor über einen Energiebereich von etwa 80eV bis 100eV nicht auf.

In den Abbildungen 10 a) und b) sind die aus den registrierten EEL-Spektren berechneten S/R-Verhältnisse aufgetragen. Der Energiebereich Γ zur Berechnung des extrapolierten Untergrundes und dessen Unsicherheit beginnt bei 110eV und endet bei 180eV.

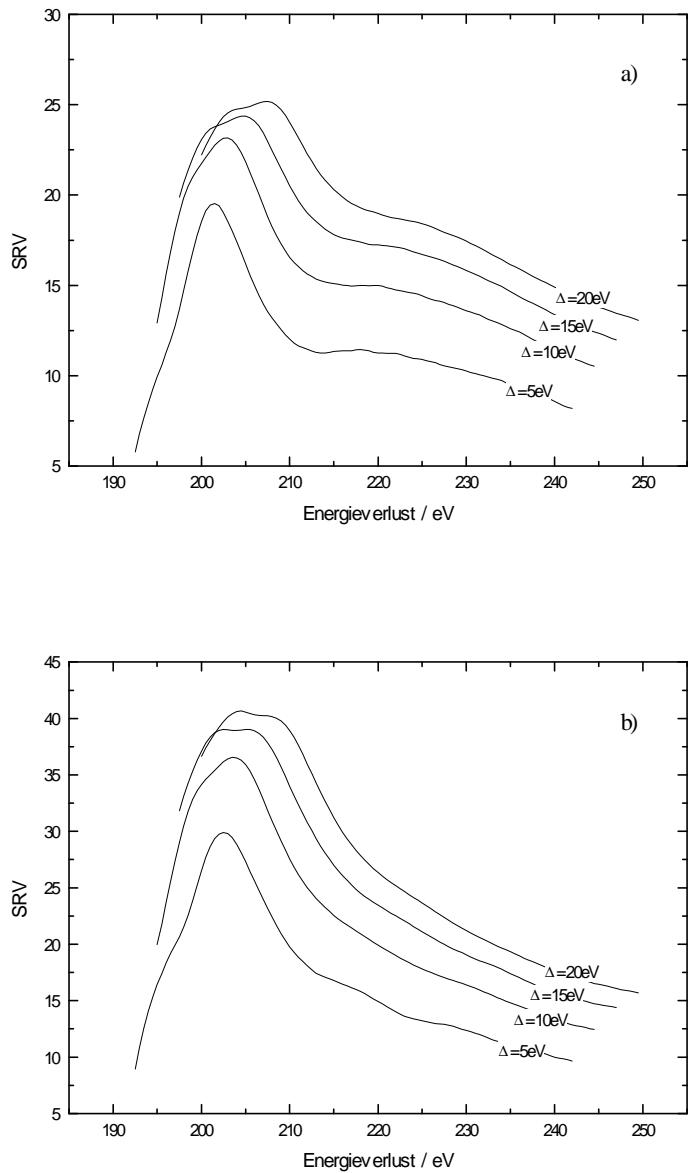


Abbildung 10: Darstellung der berechneten S/R-Verhältnisse aus den EEL-Spektren der Abbildung 9, wobei a) die S/R-Verhältnisse des Bereiches A und b) die des Bereiches B wiedergeben. Der Parameter Δ gibt die Energiefensterbreite an.

Anhand der Abbildungen 10 a) und b) wird der Energieverlust zur Aufzeichnung eines borsensitiven Bildes ausgewählt. Für den Präparatbereich A, welcher eine geringere Borkonzentration aufweist, berechnet sich bei einer Energiefensterbreite von

$\Delta = 20\text{eV}$ ein lokales Maximum bei einem Energieverlust von 207eV . Ein Maximum des S/R-Verhältnisses wird aus dem EEL-Spektrum des Bereiches B, bei gleicher Energiefensterbreite, für einen Energieverlust von $204,5\text{eV}$ berechnet. Aus dem EEL-Spektrum des ersten Präparatbereiches wird das maximale S/R-Verhältnis für einen Energiewert $\Delta E_{\text{Fenster}} = 201\text{eV}$ berechnet. In einem Vergleich der EEL-Spektren der drei Präparatbereiche zeigen sich unterschiedliche Ausprägungen der Bor-K-Kante, wobei insbesondere eine Differenz von $1,5\text{eV}$ bei der Bestimmung der Ionisationsenergie der K-Schalenanregung von Bor vorliegt.

Eine fehlerhafte Energieeichung der EEL-Spektren konnte ausgeschlossen werden. Die Verschiebung der Ionisierungsenergie kann hierdurch auf einen „chemical shift“ zurückgeführt werden. In Abhängigkeit der chemischen Zusammensetzung und der Kristallstruktur der Borverbindung weist die Bor-K-Kante unterschiedliche Ionisierungsenergien auf. Durch den Vergleich mit tabellierten Ionisierungsenergien (Reimer *et al.*, 1992) wird deutlich, daß sich Dibortrioxid (B_2O_3) gebildet haben könnte. Für Dibortrioxid wird von Reimer *et al.* (1992) eine Ionisierungsenergie der Bor-K-Kante von $190,5\text{eV}$ angegeben.

In der zweiten Image-EELS-Serie wird zur Aufzeichnung eines borsensitiven Bildes ein Energieverlust von 206eV eingestellt. Dies stellt einen Kompromiß zur Abbildung der unterschiedlichen Borkonzentrationen dar.

5.3 Auswertung der Image-EELS-Serien

Die aufgezeichneten Bilderserien bestehen jeweils aus zwei elastisch gefilterten Bildern und aus vier unelastisch gefilterten Bildern. Vor und nach jeder Aufzeichnung einer unelastisch gefilterten Bilderserie wird ein elastisches Bild von derselben Präparatstelle aufgenommen. Die unelastisch gefilterten Bilder der untersuchten Präparatstellen zeigen keine Strukturen, anhand derer notwendige Driftkorrekturen erfolgen könnten. Zur Driftkorrektur werden hiermit die vor und nach jeder unelastisch gefilterten Bilderserie aufgezeichneten elastisch gefilterten Bilder verwendet. Die Präparatdrift kann unter anderem an den Inhomogenitäten der Kohlenstoffmatrix

beobachtet werden. Notwendige Driftkorrekturen werden mit einem Computerprogramm von M. Holtkötter (1997) durchgeführt.

Zur Aufzeichnung der Image-EELS-Serien wird eine 400 μm Kondensorblende, eine 50 μm Objektivaperturblende und eine 100 μm Spektrometereintrittsblende verwendet. Die Vergrößerung in den Bilderserien beträgt $M = 10.530$. Die Bestrahlungsdosis ist bei den untersuchten strahlsensitiven Präparaten der limitierende Faktor. Um große Präparatdriften oder strukturelle Veränderungen der Präparate weitestgehend auszuschließen, wird versucht, anhand einer weiteren Präparatstelle die Bestrahlungsdosis optimal einzustellen. Unter einer optimalen Einstellung wird in diesem Fall ein annehmbarer Kompromiß zwischen hohen Intensitäten, welche in den einzelnen Bildelementen registriert werden, und geringen Präparatveränderungen durch die Bestrahlung verstanden. Die Belichtungszeiten der unelastisch gefilterten Bilder liegen bei 30 Sekunden. In den einzelnen Bildelementen werden, in Abhängigkeit der experimentellen Bedingungen, Intensitäten von einigen Counts bis einige 100 Counts registriert. Die Belichtungszeiten der elastisch gefilterten Bilder liegen bei 2 Sekunden. Die in diesen Bildern registrierten Counts liegen bei verkürzten Belichtungszeiten und sonst selben Aufnahmebedingungen in der Größenordnung einiger 1000 Counts. Die Bilder können durch die Normierung der Intensitäten auf Belichtungszeiten der unelastisch gefilterten Bilder zusammenhängend ausgewertet werden (siehe Abschnitt 3.3). Die Dunkelstromkorrektur und die Korrektur der ortsabhängigen Registrierung der Strahlelektronen wird nach der Aufnahme einer Bilderserie automatisch durchgeführt. In den so korrigierten Bildern entspricht ein Count in guter Näherung einem nachgewiesenen Strahlelektron (Hülk, 1997).

In dieser Arbeit werden die statistischen Eigenschaften dieser korrigierten Bilder betrachtet. Kameraeinflüsse auf die S/R-Verhältnisse der präparatbedingten Signale werden nicht berücksichtigt. S/R-Verhältnisse herrührend aus den präparatbedingten charakteristischen Signalen werden durch den verwendeten Detektor verringert, und werden durch die Angabe der „detection quantum efficiency“ (DQE)

$$\text{DQE} = \frac{\text{SRV}_{\text{Präparat+Detektor}}}{\text{SRV}_{\text{Präparat}}} < 1 \quad (29)$$

berücksichtigt (Hülk, 1997; Krivanek *et al.*, 1987).

Des Weiteren wird in dieser Arbeit vorausgesetzt, daß die registrierten Signale in benachbarten Bildelementen unabhängig voneinander sind. Aufgrund der „point spread function“ (PSF) wird ein einzelnes Elektronensignal jedoch in mehreren Bildelementen registriert (Weikenmeier *et al.*, 1994). Zur Berechnung der korrekten S/R-Verhältnisse müßten die Bilder entsprechend korrigiert werden.

Die Abschätzungen des Untergrundes und dessen Unsicherheit erfolgen durch ein Computerprogramm. Die Untergrundkorrektur der Bilder bei Energieverlusten oberhalb der Ionisierungsenergie wird pixelweise durchgeführt (siehe Abschnitt 4.5). Berechnet werden das Elementverteilungsbild von Bor (siehe (27)), das dazugehörige Varianzbild der Verteilung (vgl. (25)) und das entsprechende Bild mit den S/R-Verhältnissen pro Pixel (siehe (28)). Die pixelweise Angleichung des Untergrundmodells an die Intensitäten der drei Bilder zur Untergrundkorrektur wird durch die Berechnung eines Bildes, welches die χ^2 -Werte der jeweiligen Bildelemente enthält, überprüft (vgl. (24)). Wahlweise können auch die Bilder angezeigt werden, welche die berechneten Werte für die Parameter A und r und deren Varianzen pro Bildelement beinhalten.

5.3.1 Präparatbereich 1

Die von der ersten Präparatstelle aufgenommenen Bilder, ein low-loss gefiltertes Bild und das unelastisch gefilterte Bild bei 201eV sind in den Abbildungen 11 a) und b) dargestellt. In den Abbildungen 11 c) bis f) sind die aus der aufgezeichneten Image-EELS-Serie berechneten Bilder zu sehen. Die in den Abbildungen eingezeichneten Linescans sind in Abbildung 12 aufgetragen. Die Vergrößerung beträgt $M = 10.530$. Bei der Aufzeichnung wurden jeweils 4 Pixel zu einem Pixel zusammengefaßt, um in den einzelnen Bildelementen der entsprechenden Bilder hohe Intensitäten zu registrieren.

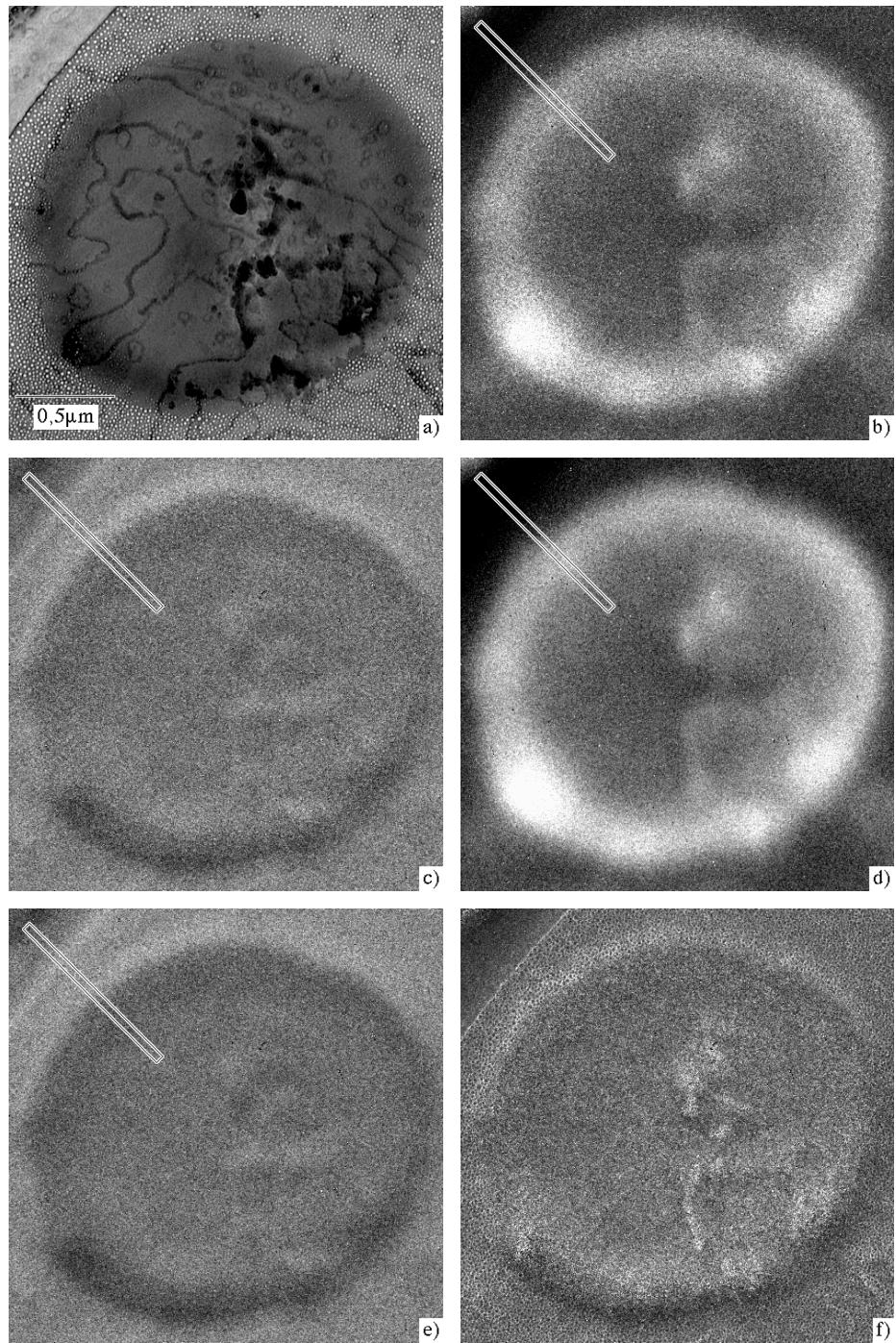


Abbildung 11: Die Darstellungen zeigen a) das low-loss gefilterte Bild der ersten Präparatstelle, b) das bei 20eV unelastisch gefilterte Bild, c) das entsprechende untergrundkorrigierte Bild, d) das Bild mit den Varianzen der Intensitäten aus Abbildung 11 c), e) die pro Bildelement berechneten S/R-Verhältnisse und f) das untergrundkorrigierte Bild dividiert durch das bei gleicher Energiefensterbreite ($\Delta = 20\text{eV}$) low-loss gefilterte Bild. Die eingezeichneten Linescans sind in Abbildung 12 aufgetragen.

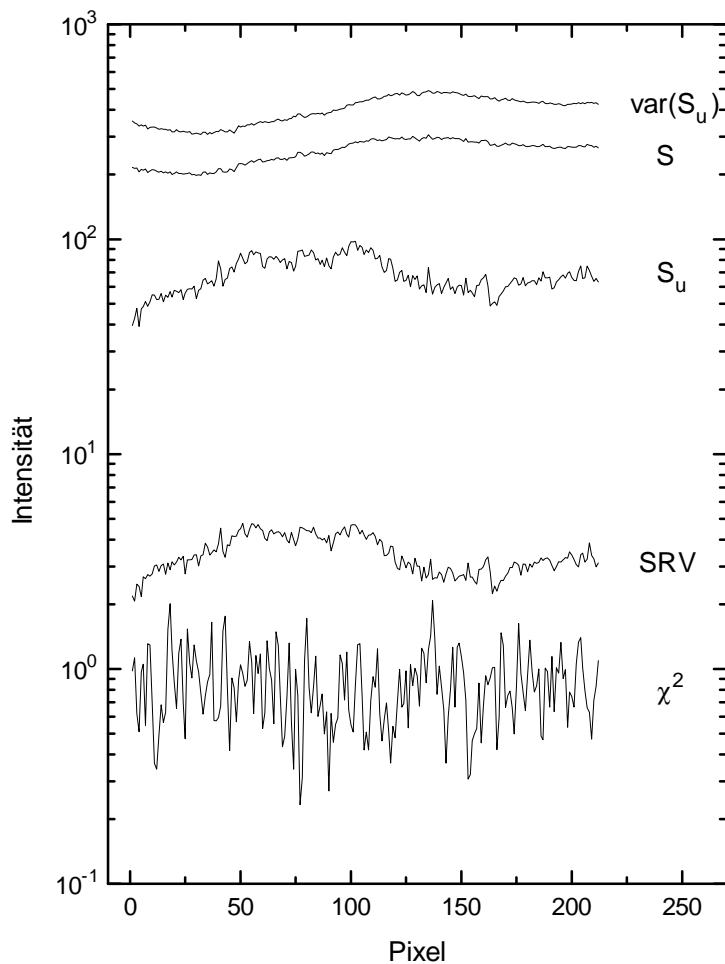


Abbildung 12: Darstellung der Linescans aus Abbildung 11. S : Intensitäten des bei 201eV unelastisch gefilterten Bildes; S_u : Intensitäten des untergrundkorrigierten Bildes; $\text{var}(S_u)$: Varianzen des untergrundkorrigierten Bildes (vgl. (25)); SRV: S/R-Verhältnisse der elementspezifischen Intensitäten; χ^2 : Linescan des zugehörigen χ^2 -Bildes.

Die gesamte Image-EELS-Serie besteht aus zwei low-loss gefilterten Bildern und den unelastisch gefilterten Bildern bei Verlustenergien von 120eV, 145eV, 170eV und 201eV. Die Driftkorrektur wird mit Hilfe der low-loss gefilterten Bilder durchgeführt und ergibt eine Verschiebung in X-Richtung von 3 und in Y-Richtung von 10 Pixeln. Bei dieser relativ großen Drift muß bei der Auswertung der driftkorrigierten

Bilderserie auf Artefakte geachtet werden. Eine nichtlineare Drift des Präparates auf dem Präparatnetzchen kann bei dieser großen Verschiebung unter Umständen zu Fehlern bei der Driftkorrektur führen, da zur Korrektur der Bilderserie eine lineare Drift vorausgesetzt wird. In einer Betrachtung der korrigierten Serie zeigen sich keine Artefakte basierend auf fehlerhafter Driftkorrektur.

Die Belichtungszeiten der low-loss gefilterten Bilder betragen 2 Sekunden und die der unelastisch gefilterten Bilder 30 Sekunden. Die Intensitäten in den Bildelementen der low-loss gefilterten Bilder werden auf Belichtungszeiten von 30 Sekunden normiert.

Das untergrundkorrigierte Bild des bei 201eV unelastisch gefilterten Bildes ist in Abbildung 11 c) zu sehen. In dieser Darstellung lässt sich insbesondere in der linken, oberen Ecke eine Linienstruktur erkennen, welche in dem nicht untergrundkorrigierten Bild (siehe Abbildung 11 b)) nicht zu erkennen ist. Weiterhin ist unter anderem am unteren Rand des runden Bereiches eine Kontrastumkehr im Vergleich zur Abbildung 11 b) erkennbar.

Eine mögliche Begründung der Kontrastumkehr besteht in einer inhomogenen Verteilung der Natriumatome. Aufgrund der strahlsensitiven Präparate kann von lokalen Strahlenschädigungen ausgegangen werden, wobei sich unter anderem das Atomverhältnis der Elemente der Verbindung Dinatriumtetraborat ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$) ändern kann.

Hierdurch kann es zu einer erhöhten lokalen Konzentration des Elementes Natrium kommen. In diesen Bereichen wächst somit die Wahrscheinlichkeit einer unelastischen Streuung der Strahlelektronen durch Natriumatome, wobei sich insbesondere die L₁- und die L_{2,3}-Kante von Natrium deutlicher ausprägen. Die charakteristischen Intensitäten nachfolgender Ionisationskanten, wie zum Beispiel die Bor-K-Kante, befinden sich auf einem erhöhten Untergrund. Dieser Untergrund setzt sich aus den Ausläufern der Valenzelektronenanregungen und denen der L₁- bzw. L_{2,3}-Kante von Natrium zusammen. Weiterhin kann der erhöhte Untergrund im Falle großer Schichtdicken auch durch Mehrfachstreuungen erklärt werden, da die Image-EELS-Serie nicht entsprechend korrigiert wurde (vgl. Abschnitt 5.2.2).

In einer ortsaufgelösten, energiegefilterten Abbildung einer homogenen Borverteilung können aufgrund einer inhomogenen Verteilung weiterer Elemente oder auftre-

tender mehrfacher Plasmonenanregungen scheinbare Strukturen sichtbar werden. Die Intensitätsunterschiede werden durch einen erhöhten Untergrund, beruhend auf den Ausläufern charakteristischer Ionisationskanten unterhalb der Ionisierungsenergie der Bor-K-Kante oder vermehrt auftretenden Plasmaverlusten hervorgerufen. Für Präparatbereiche mit geringen Borkonzentrationen können somit in nicht korrigierten Bildern bei einem Energieverlust von 201eV höhere Intensitäten im Vergleich zu Präparatbereichen mit hohen Borkonzentrationen erwartet werden.

In Abbildung 11 d) sind die Varianzen der Intensitäten der einzelnen Bildelemente aus Abbildung 11 c) dargestellt. Das Bild mit den berechneten S/R-Verhältnissen zeigt Abbildung 11 e). In diesem Bild weisen die Bildelemente, welche ein hohes Borsignal wiedergeben (siehe Abbildung 11 c)), ein hohes S/R-Verhältnis auf.

In dem untergrundkorrigierten Bild (siehe Abbildung 11 c)) sind auftretende Mehrfachstreuungen noch nicht berücksichtigt. Aufgrund der lokalen Zusammensetzung des Präparates werden die Strahlelektronen bei der Transmission in Abhängigkeit vom Ort unterschiedlich mehrfachgestreut. Mit größerer Wahrscheinlichkeit einer elastischen Streuung wächst der Anteil unelastisch gestreuter Strahlelektronen in Winkel größer als die Objektivapertur. Vermehrt auftretende elastische Streuprozesse vermindern das zu registrierende Signal unelastisch gestreuter Strahlelektronen und können zu einer fehlerhaften Darstellung führen. Analog der Berechnung einer Elementkonzentration aus einem EEL-Spektrum (vgl. (12)) werden durch eine Division des untergrundkorrigierten Bildes durch das bei gleicher Energiensterbreite low-loss gefilterte Bild die Mehrfachstreuungen entsprechend berücksichtigt (Reimer *et al.*, 1993). In Abbildung 11 f), welche das korrigierte Bild zeigt, wird eine Kontrasterhöhung gegenüber der berechneten Borverteilung (siehe Abbildung 11 c)) deutlich. Eine hohe Kontrastverbesserung ist insbesondere in der linken, oberen Ecke des Bildes zu erkennen (vgl. auch Abbildung 11 a)).

In der Abbildung 12 sind die Linescans der Bilder 11 b) bis e) dargestellt. Zusätzlich ist der Linescan desselben Bereiches aus dem berechneten χ^2 -Bild aufgetragen. Die Intensitäten in den Linescans sind über eine Breite von 10 Pixeln gemittelt. In einem Vergleich der Intensitätsverläufe der Linescans des registrierten, bei 201eV unela-

stisch gefilterten Bildes und des untergrundkorrigierten Signalbildes wird eine Kontrastumkehr für Pixelnummern größer als 110 erkennbar.

Mit der Angabe der Varianzen der Bildintensitäten des untergrundkorrigierten Bildes lassen sich die S/R-Verhältnisse für jeden einzelnen Bildpunkt berechnen (vgl. (28)). Aus dem Verlauf der Linescans, welche die S/R-Verhältnisse wiedergeben, wird deutlich, daß in diesem Fall mit einer hohen Signalintensität der berechneten Borverteilungen ein hohes S/R-Verhältnis verbunden ist.

Aus dem Linescan des χ^2 -Bildes wird über die gesamten Pixel gemittelt ein Wert von $0,86 \pm 0,34$ berechnet.

5.3.2 Präparatbereich 2

Das von der zweiten Präparatstelle aufgenommene low-loss gefilterte Bild ist in Abbildung 13 a) zu sehen. In der Abbildung sind die beiden Teilbereiche, von denen jeweils ein EEL-Spektrum registriert wurde, mit A und B gekennzeichnet.

Die gesamte Image-EELS-Serie des zweiten Bereiches besteht aus zwei low-loss gefilterten Bildern und vier unelastisch gefilterten Bildern. Die Bilder zur Untergrundkorrektur des borsensitiven Bildes werden bei den Verlustenergien 120eV, 145eV und 170eV aufgezeichnet. Der zur Aufnahme des borsensitiven Bildes eingesetzte Energieverlust beträgt 206eV (vgl. Abschnitt 5.2.2). Die Vergrößerung beträgt $M = 10.530$ bei sonst gleichen Aufnahmebedingungen. Die Belichtungszeiten der low-loss gefilterten Bilder betragen 2 Sekunden und die der unelastisch gefilterten Bilder 30 Sekunden. Die Intensitäten der low-loss gefilterten Bilder werden auf die Belichtungszeiten von 30 Sekunden normiert. In der Bilderserie ist keine Drift in X- oder Y-Richtung zu bestimmen.

Die in den Bildern eingezeichneten Linescans sind in Abbildung 14 dargestellt. Die Intensitäten in den aufgetragenen Kurven werden über eine Breite von 50 Pixeln gemittelt und dienen der Veranschaulichung der Kontraste in den Bildern der Abbildung 13.

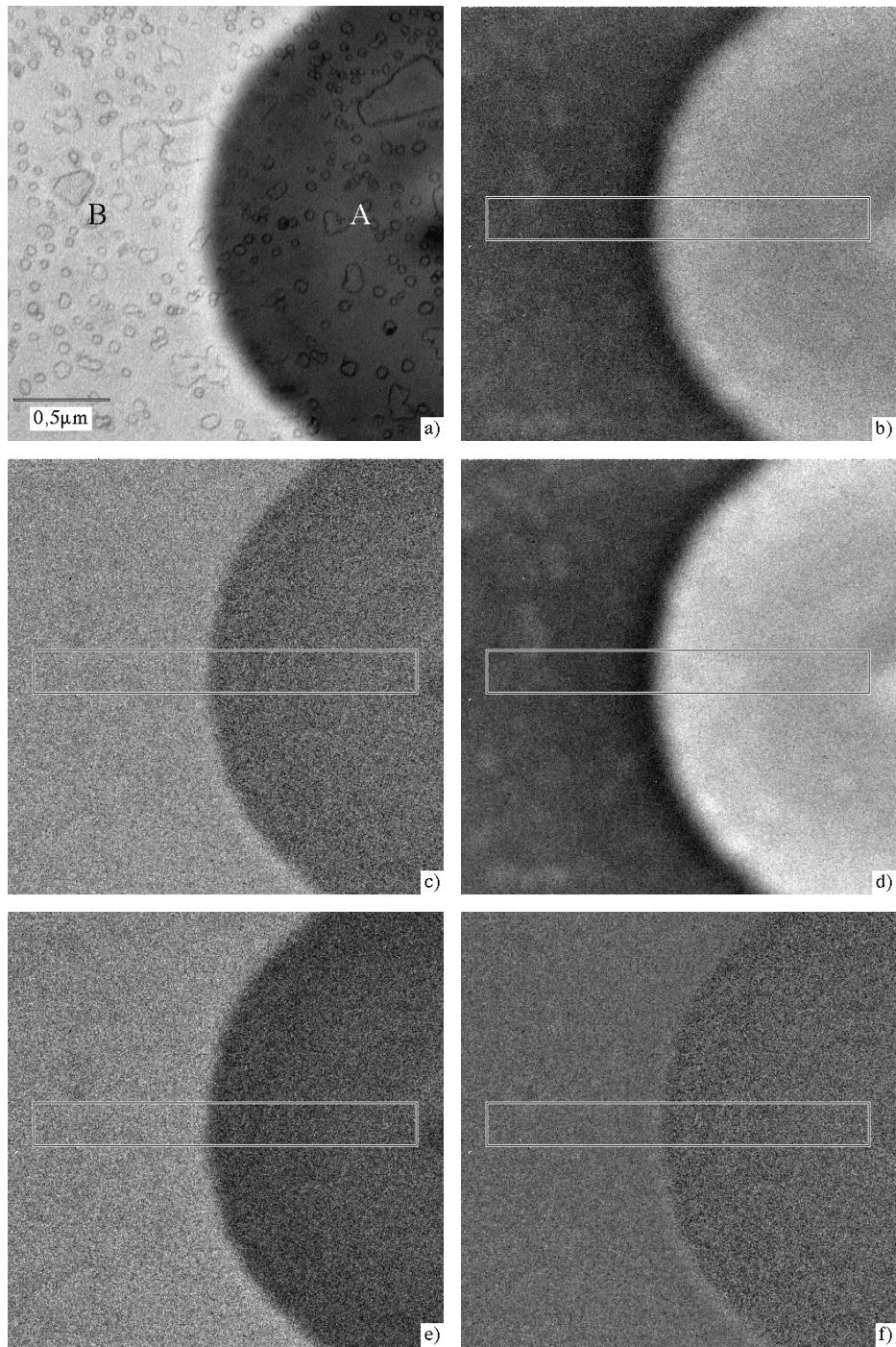


Abbildung 13: Die Darstellungen zeigen a) das low-loss gefilterte Bild der zweiten Präparatstelle, b) das bei 206eV unelastisch gefilterte Bild, c) das entsprechende untergrundkorrigierte Bild, d) das Bild mit den Varianzen der Intensitäten aus Abbildung 13 c), e) die pro Bildelement berechneten S/R-Verhältnisse und f) das untergrundkorrigierte Bild dividiert durch das bei gleicher Energiefensterbreite ($\Delta = 20\text{eV}$) low-loss gefilterte Bild. Die eingezeichneten Linescans sind in Abbildung 14 aufgetragen.

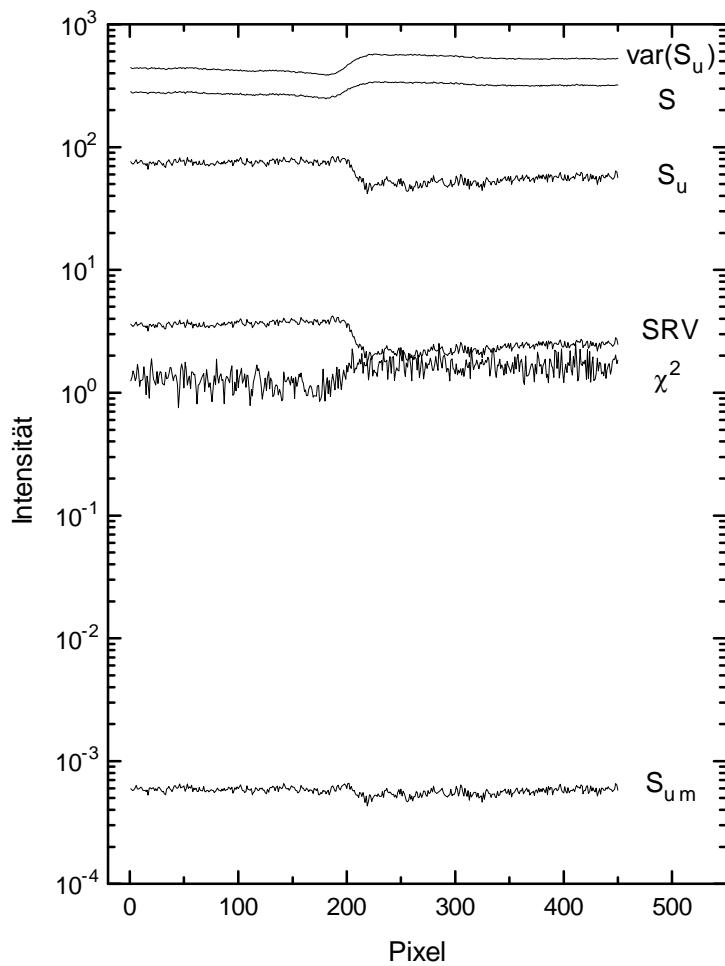


Abbildung 14: Darstellung der Linescans aus Abbildung 13. S : Intensitäten des bei 206eV unelastisch gefilterten Bildes; S_u : Intensitäten des untergrundkorrigierten Bildes; $\text{var}(S_u)$: Varianzen des untergrundkorrigierten Bildes (vgl. (25)); SRV: S/R-Verhältnisse der elementspezifischen Intensitäten; χ^2 : Linescan des zugehörigen χ^2 -Bildes und S_{um} : Intensitäten des untergrund- und mehrfachstreuukorrigierten Bildes.

Das bei einem Energieverlust von 206eV aufgezeichnete Bild ist in Abbildung 13 b) zu sehen. In Abbildung 13 c) ist das untergrundkorrigierte borsensitive Bild dargestellt. Anhand dieser Abbildung wird eine erneute Kontrastumkehr der beiden Teilbereiche deutlich, wobei mögliche Ursachen in einer inhomogenen Verteilung der Na-

triumatome oder mehrfachen Plasmonenanregungen begründet sein könnte (vgl. Abschnitt 5.3.1 und Abbildung 9 b)).

Mit der Berechnung des Varianzbildes (Abbildung 13 d)) läßt sich das Bild mit den S/R-Verhältnissen pro Bildelement berechnen (Abbildung 13 e)). In Abbildung 13 f) ist das untergrund- und mehrfachstreuukorrigierte Borverteilungsbild zu sehen.

In der Abbildung der Intensitäten der Linescans gegenüber der Pixelnummern wird die Kontrastumkehr zwischen dem bei einem Energieverlust von 206eV aufgezeichneten Bild und dem untergrundkorrigierten Bild deutlich erkennbar. Aus dem Verlauf der S/R-Verhältnisse ist zu erkennen, daß mit einem hohen Borsignal ein hohes S/R-Verhältnis verbunden ist.

Der Linescan des untergrund- und mehrfachstreuukorrigierten Bildes (Abbildung 13 f)) ist unten in der Abbildung 14 zu sehen. Werden für beide Teilbereiche separat die Signale des entsprechend korrigierten Bildes gemittelt kann innerhalb der Unsicherheiten keine unterschiedliche Borkonzentration berechnet werden. Aus den EEL-Spektren der Abbildung 9 wird im Vergleich hierzu eine etwa 1,4-fach höhere Konzentration bestimmt.

In Abbildung 14 ist weiterhin der Linescan aus dem berechneten χ^2 -Bild aufgetragen. Für den Präparatbereich B wird als Mittelwert ein χ^2 -Wert von $1,29 \pm 0,26$ berechnet. Der mittlere χ^2 -Wert des Teilbereiches A berechnet sich zu $1,68 \pm 0,26$. In diesem Bereich zeigen sich somit bei der Angleichung des Potenzgesetzes an die Bilderserie zur Untergrundkorrektur größere systematische Abweichungen. Eine Ursache dieser systematischen Abweichungen kann darin bestehen, daß der Untergrund im Energiebereich Γ nicht durch das angenommene Untergrundmodell beschrieben werden kann. Weiterhin besteht die Möglichkeit, daß die registrierten Intensitäten nicht poissonverteilt sind, wobei insbesondere die Unterschätzung der Unsicherheiten χ^2 -Werte größer eins liefert.

Die systematischen Fehler bei der wie im Abschnitt 4.3 besprochenen Untergrundkorrektur können durch ein vergrößertes Signal der L₁- bzw. L_{2,3}-Kante von Natrium oder auftretende mehrfache Plasmonenanregungen hervorgerufen werden.

Eine verbesserte Untergrundkorrektur könnte durch Annahme eines alternativen Untergrundmodells oder einer anderen Wahrscheinlichkeitsverteilung der Intensitäten erreicht werden. Anhand von Hypothesentests (Trebbia, 1988) könnten alternative Voraussetzungen überprüft werden.

6 Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurde ein Verfahren vorgestellt, welches die Angabe der Signal-Rausch-Verhältnisse berechneter Elementverteilungsbilder für jedes Bildelement ermöglicht. Die Berechnung der Varianzen der Bildintensitäten erfolgt pixelweise durch Auswertung einer elektronenspektroskopischen Bilderserie zur Berechnung des Untergrundes. Die Berücksichtigung der Varianzen wird insbesondere im Falle geringer Elementkonzentrationen wichtig, um Fehldeutungen zu verhindern.

Die in Testpräparaten auftretende Verteilung des Elementes Bor wurde für zwei verschiedene Präparatbereiche berechnet. Die Kenntnis der S/R-Verhältnisse bietet in diesem Fall die Möglichkeit, die berechneten Borverteilungen hinsichtlich ihrer Unsicherheiten beurteilen zu können.

Die Berechnung des χ^2 -Bildes ist eine wichtige Kontrolle zur Berechnung des Untergrundes in Image-EELS-Serien. Durch das χ^2 -Bild kann die Angleichung an den energieabhängigen Verlauf der Intensitäten zur Untergrundkorrektur überprüft werden, wobei systematische Fehler in der Untergrundkorrektur erkennbar werden. Bei der Auswertung einer Image-EELS-Serie eines Präparatbereiches zeigten sich systematische Fehler bei der Angleichung, erkennbar durch χ^2 -Werte größer eins. Anhand eines zuvor registrierten EEL-Spektrums konnte jedoch eine „gute“ Untergrundkorrektur erwartet werden.

Durch Hypothesentests könnten, bei einer ungenügenden Angleichung eines Untergrundmodells an die experimentell detektierten Intensitäten, die Verwendung alternativer Untergrundmodelle oder Wahrscheinlichkeitsverteilungen überprüft werden.

Literaturverzeichnis

Bevington, P.R.: *Data reduction and error analysis for physical sciences*. McGraw-Hill, New York (1969)

Colliex, C.: *Electron energy-loss spectroscopy in the electron microscope*. Adv. in optical and electron microscopy **9** (1984) 65-177

Eckardt, J.: *Optimierung von Geräteparametern für den Nachweis kleiner Teilchen in hochauflösenden Elementverteilungsbildern*. Diplomarbeit, Physikalisches Institut der WWU Münster (1996)

Egerton, R.F.: *K-shell ionization cross-sections for use in microanalysis*. Ultramicroscopy **4** (1979) 169-179

Egerton, R.F.: *Electron energy-loss spectroscopy in the electron microscope*. Plenum Press, New York, London, 2nd ed. (1989)

Gatan Inc.: *Multiscan CCD camera for TEM: Model 794 MSC*. Technical specifications (1996)

Holtkötter, M.: *Aufzeichnung von Bilderserien bei unterschiedlichen Energieverlusten*. Diplomarbeit, Physikalisches Institut der WWU Münster (1997)

Hülk, C., Dissertation in Arbeit, Physikalisches Institut der WWU Münster (1997)

Johnson, D.W. and Spence, J.C.H.: *Determination of single-scattering probability distribution from plural-scattering data*. J. Physics **D7** (1974) 771-780

Jones, A.E. and Misell, D.L.: *The determination of the single-scattering line profile from the observed spectrum*. J. Physics **A2** (1969) 540-546

Krivanek, O.L., Ahn, C.C. and Keenley, R.B.: *Parallel detection electron spectrometer using quadrupole lenses*. Ultramicroscopy **22** (1987) 103-116

Leapman, R.: *EELS quantitative analysis*. TMS annual meeting (1991) 47-83

Lenz, F.: *Zur Streuung mittelschneller Elektronen in kleinste Winkel*. Z. Naturforschung **9A** (1954) 185-204

Martin, B.R.: *Statistics for physicists*. Academic Press, London and New York (1971)

Reimer, L.: *Elektronenmikroskopische Untersuchungs- und Präparationsmethoden*. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 2. erw. Aufl. (1967)

Reimer, L., Zepke, U., Moesch, J., Schulze-Hillert, St., Ross-Messemmer, M., Probst, W. und Weimer, E.: *EEL Spectroscopy: A reference handbook of standard data for identification and interpretation of electron energy loss spectra and for generation of electron spectroscopic images*. LEO, Oberkochen (1992)

Reimer, L., Rennekamp, R., Ross-Messemmer, M., Fromm, I. und Krahl, D.: *Energieverlustspektroskopie und Energiefilterung in der Transmissionselektronenmikroskopie*. Skript des 2. Fortbildungsseminares 1989 (unv. Nachdruck), Physikalisches Institut der WWU Münster (1993)

Reimer, L.: *Transmission electron microscopy. Physics of image formation and microanalysis*. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, London, Paris, Tokyo, 3rd ed. (1993)

Rennekamp, R.: *Abbildungsmoden eines Transmissionselektronenmikroskopes mit integriertem Energiefilter*. Diplomarbeit, Physikalisches Institut der WWU Münster (1988)

Rose, A.: *Quantum limitations to vision at low light levels*. Image Technology **12** (1970) 13-15

Trebbia, P.: *Unbiased method for signal estimation in electron energy loss spectroscopy, concentration measurements and detection limits in quantitative microanalysis: methods and programs*. Ultramicroscopy **24** (1988) 399-408

Trebbia, P. and Manoubi, T.: *From experiment to interpretation: confidence limits*. Ultramicroscopy **28** (1989) 266-276

Unser, M., Ellis, S.R., Pun, T. and Eden, M.: *Optimal background estimation in EELS*. J. Microscopy **145** (1987) 245-256

Weickenmeier, A.L., Nüchter, W. and Mayer, J.: *Quantitativ characterization of point-spread function and quantum efficiency for a YAG scintillator slow-scan CCD camera*. Optik **99** (1995) 147-154

Zepke, U.: *Vergleich verschiedener Verfahren zur quantitativen Bestimmung der chemischen Zusammensetzung aus Elektronen-Energieverlust-Spektren*. Dissertation, Physikalisches Institut der WWU Münster (1995)

Diese Arbeit wurde im Physikalischen Institut der Universität Münster durchgeführt.

Herrn Prof. Dr. H. Kohl danke ich für die interessante Aufgabenstellung, viele hilfreiche Anregungen und sein förderndes Interesse an meiner Arbeit.

Bei allen Mitgliedern der elektronenmikroskopischen Abteilung bedanke ich mich für das gute Arbeitsklima und für die bereitwillige Unterstützung, die sie mir bei meiner Arbeit gewährt haben.

Ein besonderer Dank gilt Herrn Christoph Hülk und Herrn Dr. Ulrich Plate für viele interessante Diskussionen und für die Hilfe zur Lösung auftretender Probleme.

Meinen Eltern danke ich für die Ermöglichung des Studiums und der von ihnen geleisteten Unterstützung.

Hiermit versichere ich, daß ich die vorliegende Arbeit selbstständig verfaßt und keine anderen als die angegebenen Hilfsmittel verwendet habe.

Münster, den