

# **Bestimmung der dielektrischen Funktionen von Siliziumcarbid aus Energieverlustspektren**

Dieter Hinderks

Diplomarbeit im Fach Physik  
Physikalisches Institut der  
Westfälischen Wilhelms-Universität  
Münster  
Januar 2010



# Inhaltsverzeichnis

<b>1. Einleitung</b>	<b>3</b>
<b>2. Halbleitermaterial Siliziumcarbid (SiC)</b>	<b>5</b>
2.1. Kristallstruktur . . . . .	5
2.2. Elektronische Struktur . . . . .	7
<b>3. Grundlagen</b>	<b>11</b>
3.1. Aufbau des Transmissionselektronenmikroskops ZEISS LIBRA 200FE	11
3.2. Elektronen-Energieverlustspektroskopie . . . . .	12
3.3. Streugeometrie . . . . .	15
3.4. Dielektrische Beschreibung . . . . .	16
3.5. Volumenplasmonen . . . . .	20
3.6. Interband-Übergänge . . . . .	22
3.7. Oberflächenplasmonen . . . . .	24
3.8. Kramers-Kronig Transformation . . . . .	25
3.9. Mehrfachstreuung . . . . .	26
<b>4. Simulationsrechnungen</b>	<b>29</b>
4.1. Bestimmung der mittleren freien Weglänge . . . . .	29
4.2. Simulation von Mehrfachstreuung . . . . .	30
4.3. Simulation von Oberflächenplasmonen . . . . .	32
<b>5. Experimentelle Durchführung</b>	<b>35</b>
5.1. Probenpräparation . . . . .	35
5.2. Energieauflösung der verwendeten Mikroskope . . . . .	36
5.3. Auflösungsvermögen der CCD-Kamera . . . . .	38
5.4. Aufnahme von Energieverlustspektren . . . . .	38

## *Inhaltsverzeichnis*

---

5.5. Untergrundkorrektur . . . . .	40
5.6. Bestimmung des Zero-Loss Integrals . . . . .	44
5.6.1. Rechtsseitige Betrachtung . . . . .	44
5.6.2. Linksseitige Betrachtung . . . . .	45
5.7. Entfernung von Mehrfachstreuung . . . . .	47
5.8. Aperturkorrektur . . . . .	47
5.9. Normalisationsfaktor . . . . .	49
5.10. Retardierungseffekte . . . . .	50
5.11. Berechnung der dielektrischen Funktion . . . . .	52
<b>6. Auswertung</b>	<b>55</b>
6.1. Berechnete dielektrische Funktion . . . . .	55
6.2. Vergleich mit optischen Messungen . . . . .	60
<b>7. Zusammenfassung</b>	<b>63</b>
<b>A. Anhang</b>	<b>65</b>
A.1. Herleitung der Kramers-Kronig Beziehungen . . . . .	65
A.2. Ausschnitte von Quellcodes der verwendeten Routinen . . . . .	67
A.2.1. Routine zur Simulation von Spektren mit Mehrfachstreuung .	67
A.2.2. Routine zur Simulation von Spektren mit Oberflächenplasmonen	70

# 1. Einleitung

Das Elektronenmikroskop hält seit seiner erfolgreichen Etablierung in vielen verschiedenen Anwendungsgebieten Einzug. Neben der Untersuchung von Proben mit ortsaufgelösten Aufnahmen lassen sich mit einem Elektronenmikroskop auch deren elektronische Eigenschaften untersuchen. In diesem analytischen Modus werden keine ortsaufgelösten Bilder aufgenommen, sondern zum Beispiel Energieverlustspektren. Bei dem in dieser Arbeit überwiegend verwendeten Mikroskop handelt es sich um das Libra 200 FE der Firma Zeiss mit einem Energiefilter. Der Aufbau des Mikroskops und des Filters werden in Kapitel 3.1 erläutert. Außer mit dem Libra 200 FE wurden noch weitere Aufnahmen mit dem Elektronenmikroskop Crisp am CAE-SAR in Bonn durchgeführt. Beim Crisp handelt es sich um ein Elektronenmikroskop, vergleichbar zum Libra 200 FE, das allerdings zusätzlich einen Monochromator besitzt. Dieser bietet die Möglichkeit, die Energiebreite der einfallenden Elektronen um einen Faktor 2-3 zu verringern.

Die Energieverlustspektroskopie bietet tiefe Einblicke in die elektronischen Eigenschaften verschiedenster Materialien und entsprechend dem im Spektrum betrachteten Energiebereich können verschiedenen Charakteristika untersucht werden. Diese Arbeit beschäftigt sich mit dem Bereich niedriger Energieverluste (Low-Loss Bereich) und den dort auftretenden Anregungen von Volumenplasmonen. Ziel der Arbeit ist die Bestimmung der frequenzabhängigen dielektrischen Funktion, die auch als dielektrische Konstante in der klassischen Physik bekannt ist. Untersucht wird dabei das Halbleitermaterial Siliziumcarbid, das in vielen verschiedenen Modifikationen vorkommt. Interessant ist dieses Material insbesondere dadurch, dass es in halbleitertechnologischen Anwendungen das bereits viel benutzte Silizium ablösen könnte. Denn im Gegensatz zu Bauelementen basierend auf Silizium, können Bauelemente aus Siliziumcarbid bei Temperaturen bis zu 800 Grad betrieben werden [4].

Neben einer direkten Auswertung der aufgenommenen Daten helfen simulierte Spek-

## *1. Einleitung*

---

tren dabei, die Auswirkungen verschiedener Phänoe auf das Spektrum zu erkennen. Weiterhin kann so die Auswirkung der Probendicke auf das Aussehen des Spektrums überprüft und mit den experimentellen Aufnahmen verglichen werden.

Zunächst werden in Kapitel 3 die im entsprechenden Energiebereich auftretenden Effekte theoretisch erläutert; insbesondere wird dabei auf die Volumenplasmonen eingegangen. Diese theoretischen Beschreibungen dienen dann als Grundlage, um geeignete Funktionen für die Simulationen zu wählen. Um die Qualität der aufgenommenen Spektren beurteilen zu können, werden diese zudem besonders auf unerwünschte Effekte wie Oberflächenplasmonen, Cerenkov-Strahlung und Mehrfachstreuung untersucht. Dazu wird später vor allem ein iteratives Verfahren benutzt, um den Einfluss von Oberflächenplasmonen, die bei der Aufnahme nicht vermieden werden konnten, herauszurechnen. Mit Hilfe dieser Zusammenhänge wird eine Möglichkeit entwickelt, um aus den Spektren die dielektrische Funktion von Siliziumcarbid zu bestimmen.

## 2. Halbleitermaterial Siliziumcarbid (SiC)

### 2.1. Kristallstruktur

Siliziumcarbid (SiC) ist eine Verbindung von Elementen aus der vierten Hauptgruppe. Es besteht aus Silizium- und Kohlenstoffatomen im stöchiometrischen Verhältnis 1:1. Durch  $sp^3$ -Hybridisierung sind die einzelnen Atome tetraedisch angeordnet (Abbildung 2.1). Siliziumcarbid besitzt polytypische Eigenschaften, was zur Folge hat, dass über 200 verschiedene Modifikationen möglich sind. Die Modifikationen unterscheiden sich durch die Stapelfolge von SiC Doppelschichten [34].

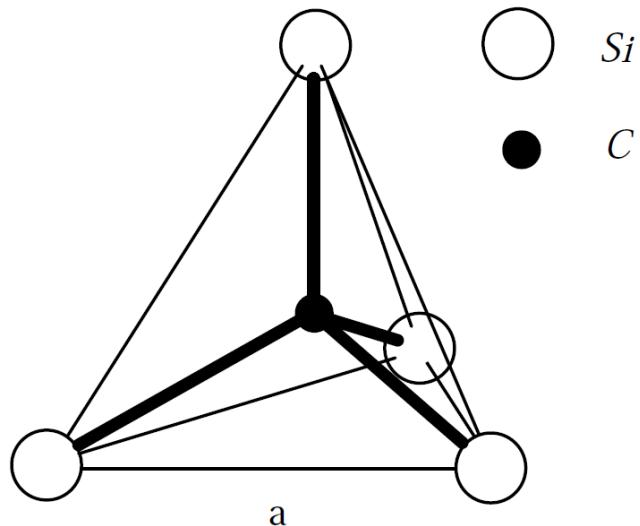


Abbildung 2.1.: SiC Tetraeder [4]

Die freien Bindungen einer Doppelschicht sind senkrecht zur Schichtoberfläche orientiert. Bei der Stapelung zweier Doppelschichten gibt es zwei Möglichkeiten: Die

## 2. Halbleitermaterial Siliziumcarbid (SiC)

---

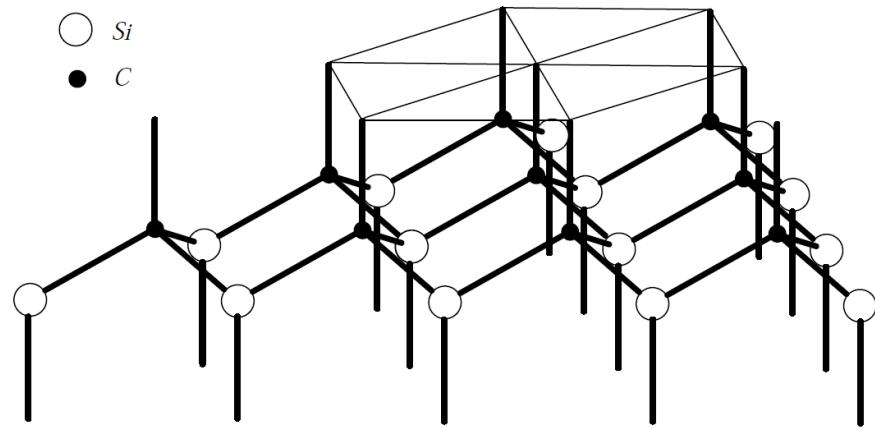


Abbildung 2.2.: Hexagonal angeordnete SiC-Doppelschichten [4].

Bindungen in den folgenden Schichten sind entweder parallel oder um einen Winkel von 60 Grad versetzt angeordnet. Man spricht dabei von hexagonaler oder kubischer Stapelfolge. Die Modifikationen setzen sich aus verschiedenen Kombinationen dieser beiden Möglichkeiten zusammen und lassen sich dementsprechend beschreiben. Grenzfälle sind dabei eine rein hexagonale oder eine rein kubische Struktur [24]. Zur Charakterisierung der verschiedenen Modifikationen wird der Begriff der Hexagonalität eingeführt (2.1), der sich aus der Anzahl der jeweiligen Doppelschichten zusammensetzt ( $h=$ hexagonal,  $c=cubic$ ) (Abbildung 2.4). Die Hexagonalität einiger verschiedener Modifikationen sind in Tabelle 2.1 aufgeführt.

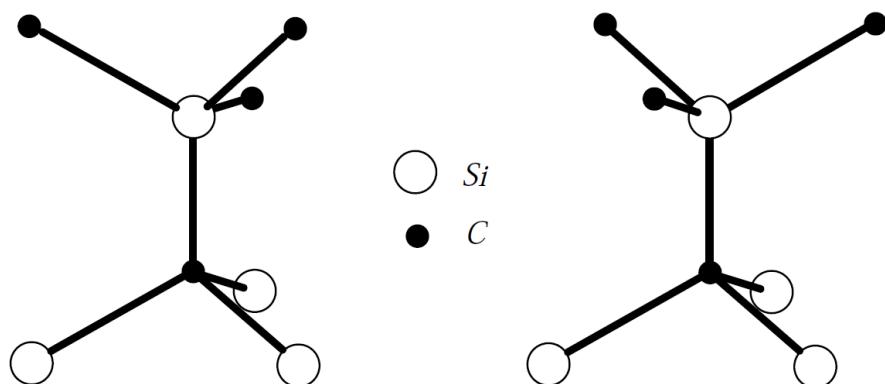


Abbildung 2.3.: Mögliche Stapelfolgen im Kristall. Die Bindungen von jeweils zwei Doppelschichten können parallel oder um 60 Grad gedreht angeordnet sein [4].

Modifikation	Hexagonalität	Bezeichnung
3C-SiC	0%	Zinkblendestruktur
6H-SiC	33%	
4H-SiC	50%	
2H-SiC	100%	Wurtzitstruktur

Tabelle 2.1.: Charakterisierung von vier verschiedenen Kristallmodifikationen entsprechend ihrer Hexagonalität.

	3C-SiC	6H-SiC	4H-SiC	2H-SiC
LDA	1,29 eV	1,94 eV	2,14 eV	2,12 eV
SIC	2,46 eV	3,08 eV	3,30 eV	3,33 eV
QPW	2,59 eV	3,25 eV	3,56 eV	3,68 eV
Exp.	2,42 eV	3,02 eV	3,26 eV	3,33 eV

Tabelle 2.2.: Berechnete und experimentell bestimmte Bandlücken von vier verschiedenen SiC Modifikationen [1].

$$H = \frac{h}{h + c} \quad (2.1)$$

Aufgrund der möglichen Übergänge zwischen Modifikationen (z.B. die temperaturabhängige Phasentransformation 3C-SiC nach 6H-SiC) spricht man auch von Phasen. Daher spielt beim Wachstum der Kristalle die Temperatur eine wichtige Rolle und hat Auswirkungen auf die entstehenden Schichtfolgen. Transformationen zwischen verschiedenen Phasen sind ebenfalls möglich [24].

## 2.2. Elektronische Struktur

Die verschiedenen Modifikationen unterscheiden sich neben der Kristallstruktur auch in ihren elektronischen Eigenschaften. Charakteristisch ist die große indirekte Bandlücke, die zwischen 2,4eV und 4eV liegt [34]. Die Größe der Bandlücke ist dabei proportional zu der oben eingeführten Hexagonalität. In Tabelle 2.2 sind theoretische und experimentelle Werte für die Bandlücken einiger Modifikationen dargestellt. Aus Simulationsrechnungen liegen Informationen über den theoretischen Aufbau der Bandstrukturen vor, die in Abbildung 2.5 dargestellt sind.

## 2. Halbleitermaterial Siliziumcarbid ( $SiC$ )

---

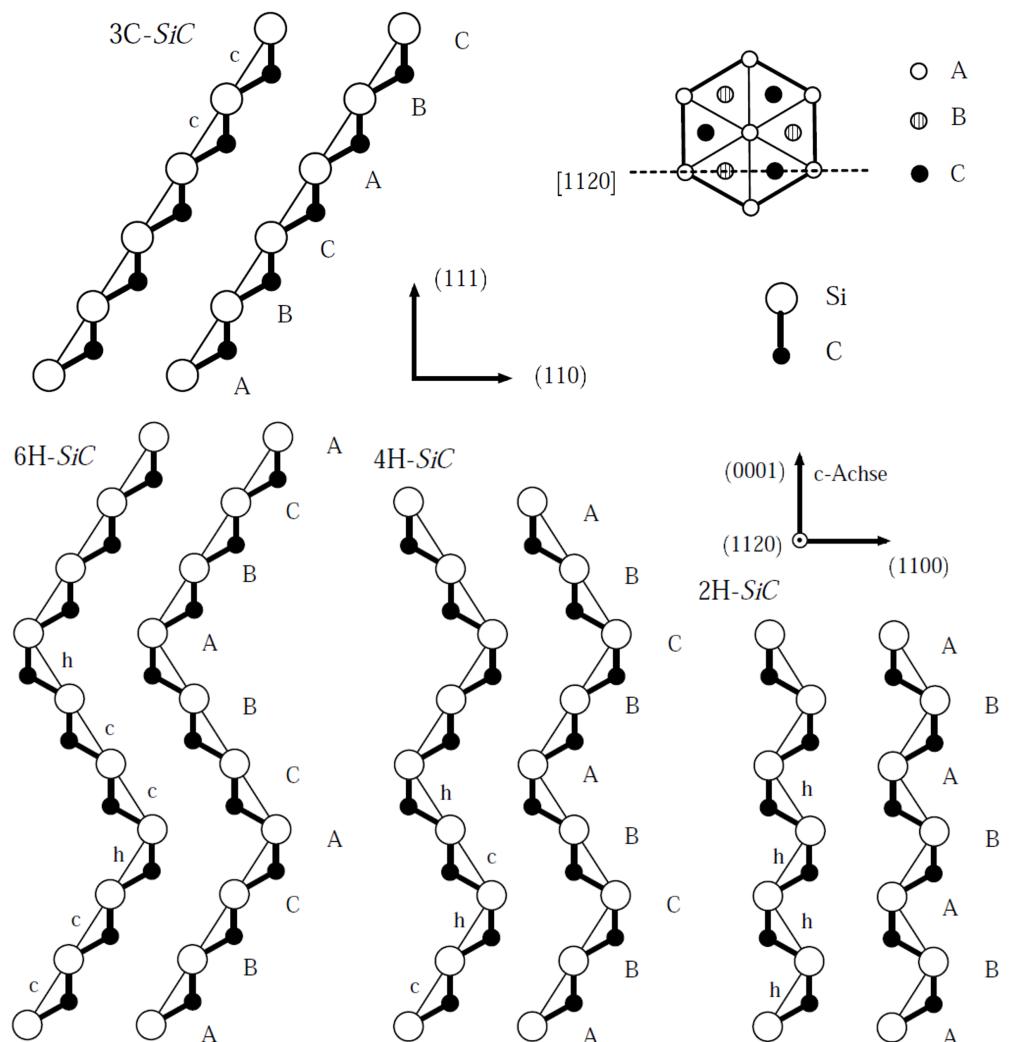


Abbildung 2.4.: Stapelfolgen der  $SiC$ -Modifikationen 3C, 6H, 4H und 2H in der  $[11\bar{2}0]$ -Ebene [4].

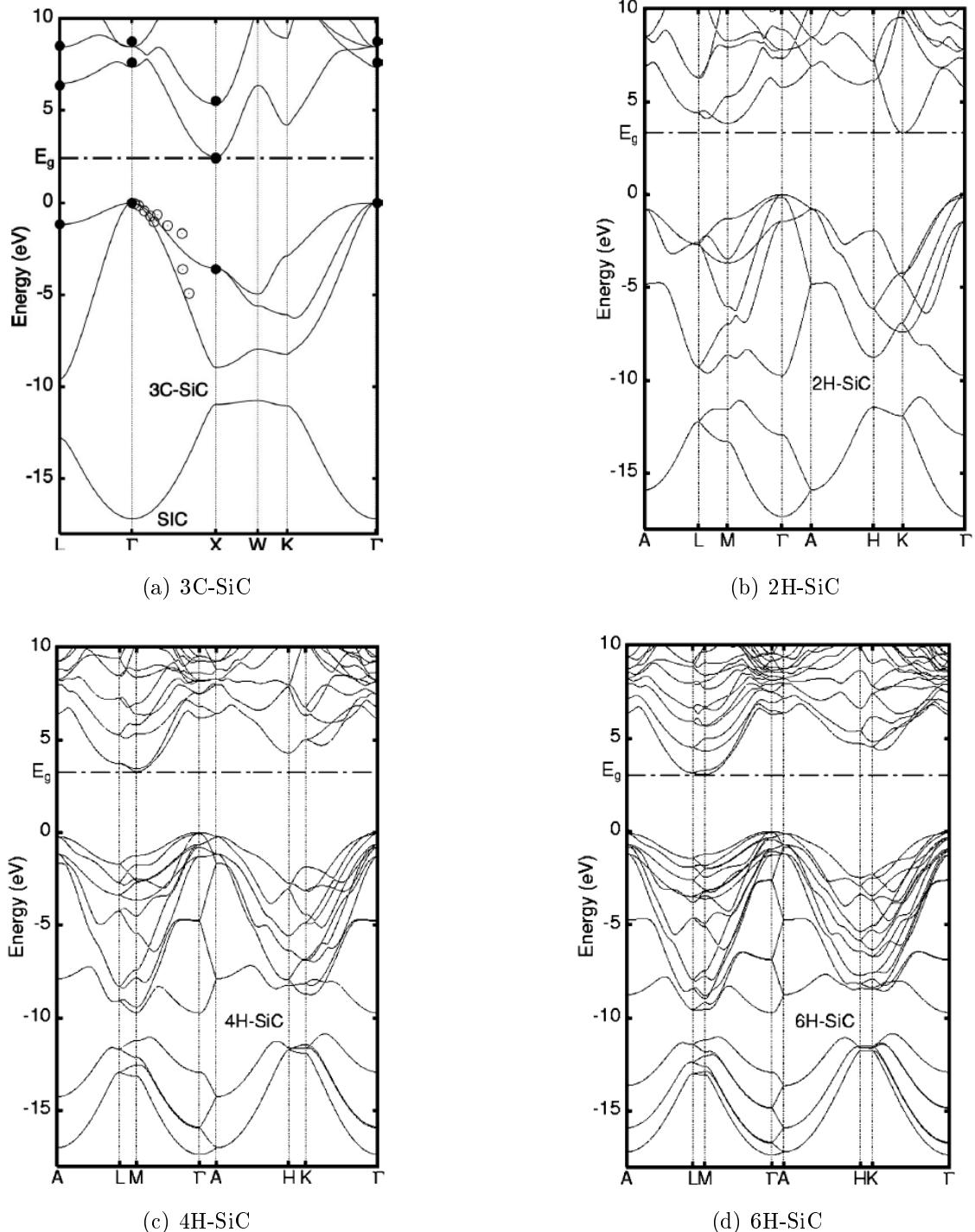


Abbildung 2.5.: Elektronische Bandstrukturen von verschiedenen SiC Modifikationen bestimmt aus LDA Rechnungen [1]. Die Kreise in (a) repräsentieren experimentelle Ergebnisse. Die gestrichelte Linie zeigt jeweils die experimentell bestimmte Bandlücke.



# **3. Grundlagen**

Im folgenden Kapitel wird zunächst auf den Aufbau eines Transmissionselektronenmikroskops eingegangen. Anschließend werden die auftretenden Prozesse, die für den Niederverlustbereich interessant sind, hergeleitet. Diese theoretische Beschreibung ist wichtig für die angestellten Simulationsrechnungen, die eine bessere Zuordnung einzelner Effekte im Verlustspektrum ermöglichen (Kapitel 5).

## **3.1. Aufbau des Transmissionselektronenmikroskops ZEISS LIBRA 200FE**

Für die in dieser Arbeit verwendeten Aufnahmen wurde das Transmissionselektronenmikroskop LIBRA 200FE benutzt (Abbildung 3.1). Als Elektronenquelle besitzt es eine Schottky-Kathode, wobei die emittierten Elektronen auf eine Energie von 200kV beschleunigt werden. Das Beleuchtungssystem ist auf die Köhler-Beleuchtung eingestellt, wodurch die auf die Probe auftreffenden Elektronen an jedem Ort die gleiche Winkelverteilung besitzen. Der auf der Probe ausgeleuchtete Bereich wird durch die Kondensorblende bestimmt und lässt sich variieren. Dadurch kann der zu untersuchende Probenbereich selektiert werden. Nach Wechselwirkung mit der Probe werden die Elektronen durch verschiedene Linsen auf die Endbildebene abgebildet. Die Endbildebene kann wahlweise auf einen Leuchtschirm, eine Planfilmkamera oder eine Slow-Scan CCD-Kamera projiziert werden. Über die Objektivblende (auch als Kontrastblende bezeichnet) lassen sich im Beugungsbild bestimmte Beugungsreflexe ausblenden und somit auch der maximale Streuwinkel der Elektronen begrenzen. Elektronen mit einem größeren Streuwinkel tragen nicht zum Spektrum bei. Mit der Filtereintrittsblende kann zusätzlich ein Bereich der bestrahlten Probe ausgewählt

### 3. Grundlagen

---

werden, auf den dann das Spektrometer wirkt. Eine Besonderheit dieses Mikroskops ist das korrigierte OMEGA Energiefilter (Abbildung 3.2), das sich zwischen Probe und Endbildebene befindet. Bei Mikroskopen anderer Hersteller wird ein Energiefilter in der Regel unterhalb der Endbildebene verwendet. Durch den Filter werden die Elektronen entsprechend ihrem Energieverlust selektiert. Durch die Projektivsysteme 1 und 2 (Abbildung 3.1) lässt sich einstellen, ob in der Endbildebene das Abbild der Probe, das Beugungsdiagramm oder die energiedispersive Ebene mit dem Elektronen-Energieverlust-Spektrum (EELS) dargestellt werden soll. Im Gegensatz zu optischen Linsen weisen Linsen im Elektronenmikroskop deutlich stärkere Linsenfehler auf, die Grund für eine begrenzte Auflösung sind. Bei der Aufnahme von Elektronen-Energieverlust-Spektren spielen diese Linsenfehler eine geringere Rolle als bei der Aufnahme von Bildern der Probe.

## 3.2. Elektronen-Energieverlustspektroskopie

Trifft ein Strahl hochenergetischer Elektronen auf eine Probe, so wechselwirkt ein Teil dieser Elektronen mit den Atomen der Probe, während ein Großteil die Probe ungehindert passiert. Die Wechselwirkungen führen zu Streuprozessen. Hier gibt es zum einen die elastischen Streuprozesse, bei denen die Elektronen an den Kernpotentialen des Festkörpers in einen großen Raumwinkel gestreut werden, aber keine Energie verlieren. Zum Anderen finden inelastische Stöße statt, bei denen die Elektronen Energie auf den Festkörper übertragen. Dabei wird die Energie zur Anregung von kollektiven Schwingungen des Elektronengases oder zur Anhebung von Elektronen der inneren Schalen in höhere Energieniveaus genutzt. Erstere bezeichnet man als Plasmonenanregungen. Die Selektion der transmittierten Elektronen in Abhängigkeit ihres Energieverlustes liefert das Spektrum. Der erste Peak, der im Spektrum bei einem Energieverlust von 0eV zu sehen ist, wird als Zero-Loss Peak bezeichnet. Die Halbwertbreite dieses Peaks gibt Aufschluss über die Energieauflösung der Messung, die von der Elektronenquelle des Mikroskops abhängt. Im Zero-Loss Peak sind nicht nur die Elektronen erfasst, die keine Energie verloren haben, sondern auch die Elektronen mit einem nicht auflösbar geringen Energieverlust, wie die Anregung von Gitterschwingungen. Ein typisches Energieverlustspektrum ist in Abbildung 3.3 dargestellt.

### 3.2. Elektronen-Energieverlustspektroskopie

---

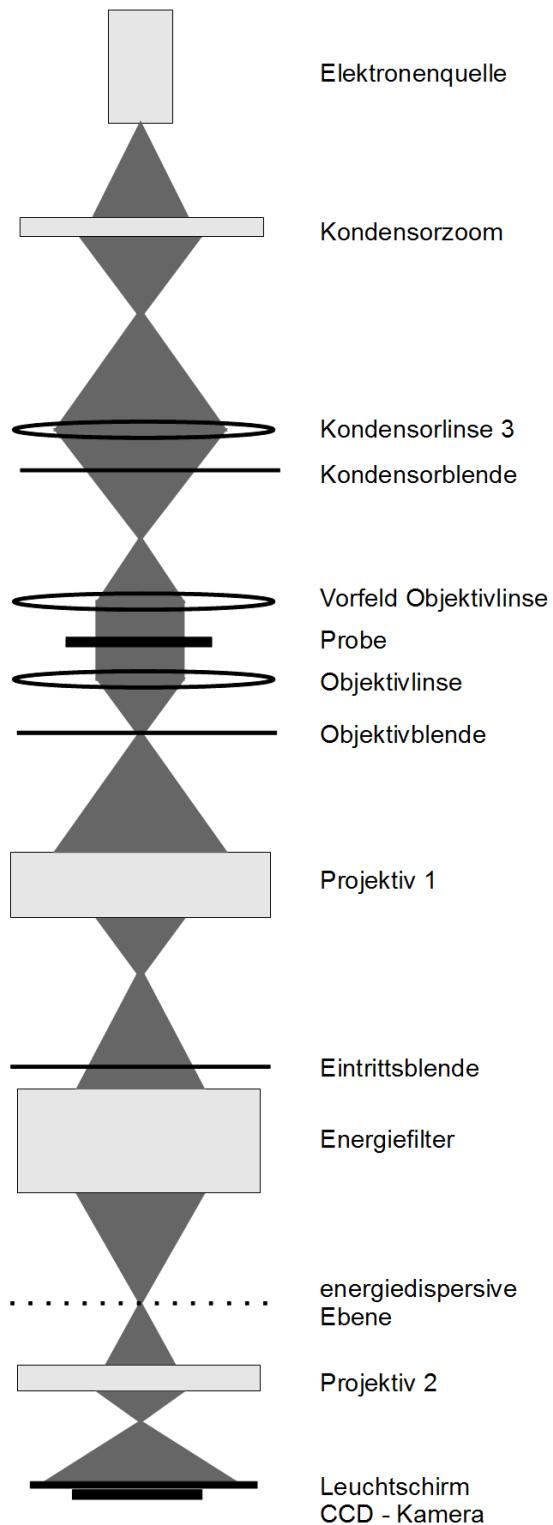


Abbildung 3.1.: Strahlengang im Libra. Der Strahlenverlauf zeigt von oben nach unten.

### *3. Grundlagen*

---

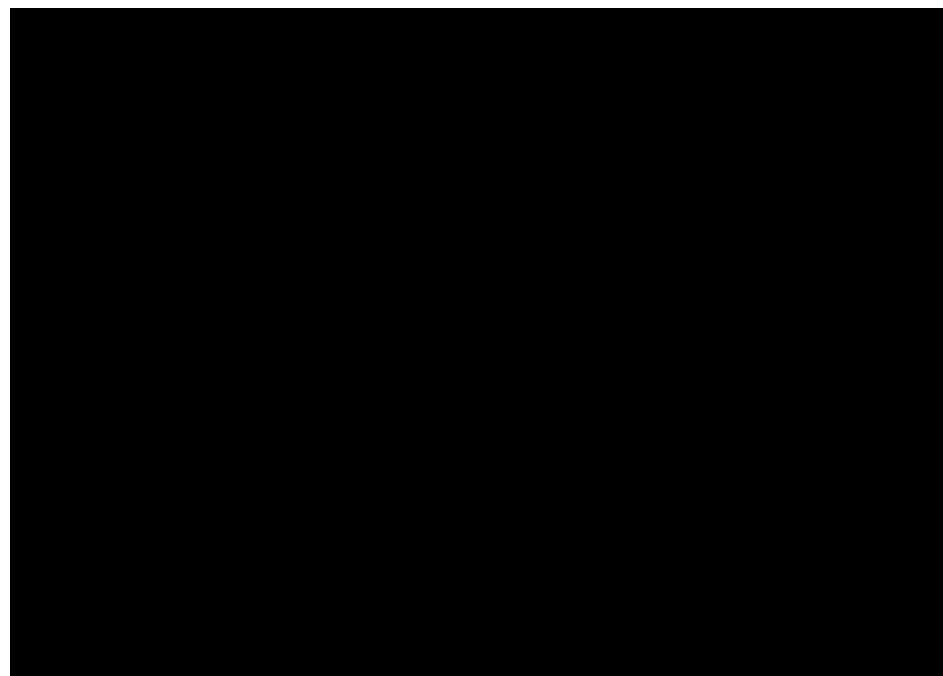


Abbildung 3.2.: Strahlenverlauf im OMEGA Energiefilter. Dargestellt ist der Bildmodus. Die energiedispersive Ebene befindet sich auf Höhe des Energiespalts (Slit). Im EELS-Modus wird die energiedispersive Ebene auf die Endbildebene abgebildet. Die Linsen wurden in dieser Grafik nicht eingezeichnet [9].

Im Energiefilter des Transmissionselektronenmikroskop (TEM) werden die Elektronen in der energiedispersiven Ebene entsprechend ihrer kinetischen Energie in eine Richtung aufgefächert. Das Spektrum kann entweder seriell mit einem Szintillator zeilenweise, oder parallel mit einer CCD-Kamera aufgezeichnet werden. In der Regel wird heute die parallele Methode eingesetzt, nicht zuletzt wegen der deutlich kürzeren Aufnahmezeit.

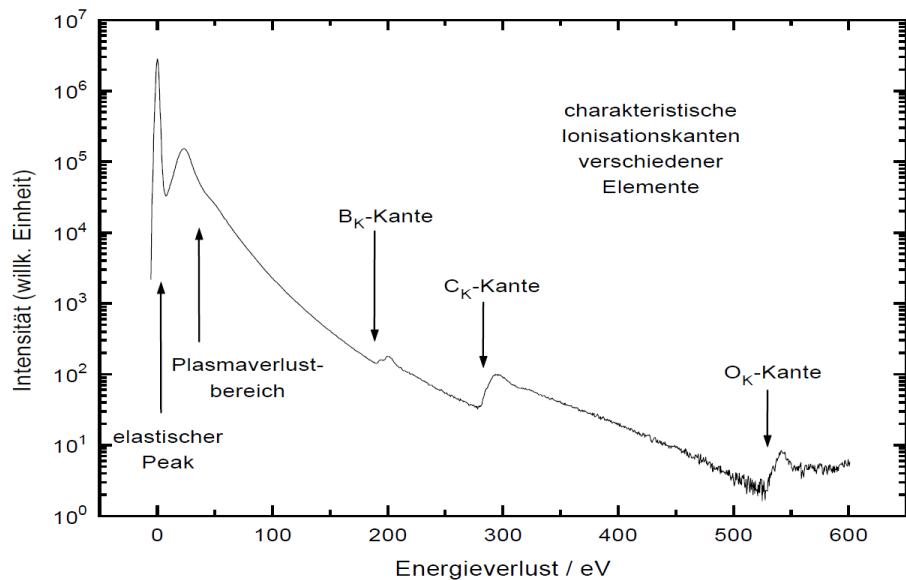


Abbildung 3.3.: Typischer Verlauf eines Elektronenenergieverlustspektrums mit Zero-Loss Peak, Plasmonenstruktur und der anschließenden charakteristischen Struktur von Innerschalenanregungen in halblogarithmischer Darstellung [25].

### 3.3. Streugeometrie

Bei einem Streuprozess von schnellen Elektronen an Materie gelten die Impuls- und die Energieerhaltung. Dabei wird die kinetische Energie der Elektronen zu einem großen Anteil in Plasmonenanregungen und Ionisationen innerer Schalen umgewandelt. Die angeregten Atome können durch Emission von Röntgenstrahlung und Auger-Elektronen wieder in den Grundzustand übergehen. Zusätzlich können Phononen angeregt werden, die aufgrund ihres Energieverlusts ( $\Delta E \ll 1 \text{ eV}$ ) allerdings nicht im Energieverlustspektrum sichtbar sind, sondern zur Intensität des Zero-Loss Peak beitragen.

### 3. Grundlagen

---

In Abbildung 3.4 sind die wichtigen Größen eines inelastischen Streuprozesses in einem Vektordiagramm dargestellt. Bei Übergang eines Hüllenelektrons vom Grundzustand in einen angeregten Zustand sind Auswahlregeln zu beachten. Die Differenzen der Wellenzahlvektoren lassen sich dabei wie folgt schreiben:

$$(\vec{q})^2 = (\vec{k} - \vec{k}_0)^2 \approx \vec{k}_0^2(\Theta^2 + \Theta_E^2). \quad (3.1)$$

An dieser Stelle wurde der charakteristische Winkel der unelastischen Streuung mit  $\Theta_E = E/2E_0$  eingeführt. Dieser charakteristische Winkel hängt neben der Energie der einfallenden Elektronen  $E_0$  auch vom Energieverlust  $E$  ab. Zusätzlich wurde vorausgesetzt, dass  $|\vec{k}| \neq |\vec{k}_0|$  gilt.

Der charakteristische Streuwinkel kann auch in relativistischer Form angegeben werden [27]

$$\Theta_E = \frac{E}{E_0} \left( \frac{E_0 + m_0 c^2}{E_0 + 2m_0 c^2} \right) = \frac{E}{\gamma m_0 v^2}, \quad (3.2)$$

wobei  $m_0$  die Ruhemasse und  $v$  die Geschwindigkeit der Elektronen sind. Der Wirkungsquerschnitt der inelastischen Streuung lässt sich quantenmechanisch berechnen [27].

## 3.4. Dielektrische Beschreibung

Im Gegensatz zur Anregung einzelner gebundener Elektronen sind bei kollektiven Anregungen des Elektronengases viele Elektronen beteiligt. Dieses Vielteilchenproblem exakt zu lösen, ist mathematisch aufwendig und kompliziert. Eine einfachere Methode besteht darin, das Problem durch eine Antwort-Funktion zu beschreiben [26]. Die Wechselwirkung der einfallenden Elektronen mit den Elektronen des Elektronengases wird dabei durch die dielektrische Funktion  $\epsilon(q, \omega)$  beschrieben.

Diese Funktion hängt von dem Impulsübertrag  $q$  und der Frequenz  $\omega$  (dem Energieverlust  $E = \hbar\omega$ ) der einfallenden Elektronen ab.

Die dielektrische Funktion beschreibt nicht nur die Wechselwirkung von Elektronen mit einem Festkörper, sondern auch die von Photonen mit dem Festkörper. Energieverlustspektroskopische Messungen lassen sich so mit optischen Messungen vergleichen.

Zunächst soll die Aufnahme von Energieverlustspektren mit der Theorie der dielek-

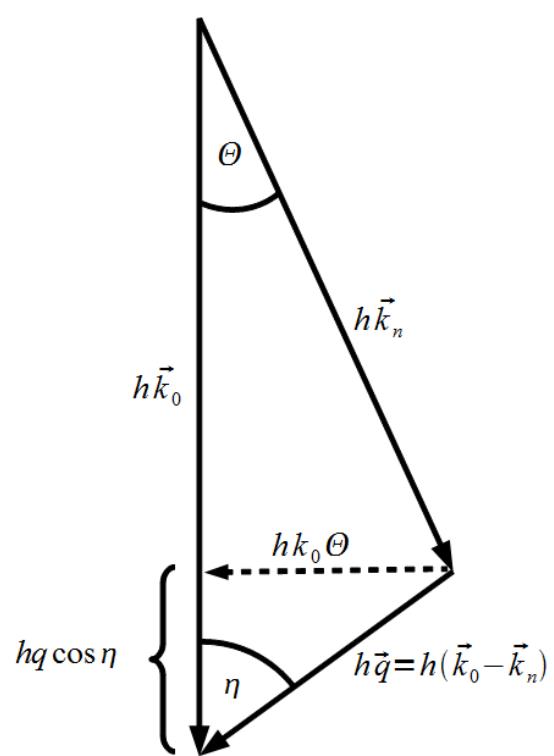


Abbildung 3.4.: Diagramm zur Beschreibung von unelastischen Streuprozessen.  $h$  ist das plancksche Wirkungsquantum.

### 3. Grundlagen

---

trischen Funktion verknüpft werden. Die einfallenden Elektronen betrachtet man als Punktladungen mit Koordinate  $\vec{r}$  und Geschwindigkeit  $\vec{v}$ , die sich in  $z$ -Richtung durch das Medium bewegen und als Stromdichte  $\vec{j}(\vec{r}, t)$  interpretiert werden. Die  $z$ -Richtung entspricht dabei der Achse des Mikroskops. Dadurch entsteht ein elektrisches Feld  $\vec{E}(\vec{r}, t)$ , das im Elektronengas eine dielektrische Verschiebung  $\vec{D}(\vec{r}, t)$  bewirkt

$$\vec{D}(\vec{r}, t) = \epsilon_0 \epsilon_r \vec{E}(\vec{r}, t). \quad (3.3)$$

$\epsilon = \epsilon_0 \epsilon_r$  ist dabei die makroskopische dielektrische Funktion mit der dielektrischen Konstanten  $\epsilon_0$ . Die dielektrische Funktion (im Folgenden nur noch als  $\epsilon$  bezeichnet) ist komplex und besitzt einen Realteil und einen Imaginärteil  $\epsilon = \epsilon_1 + i\epsilon_2$ . Durch die Ohmsche Leistungsdichte  $L(\vec{r}, t) = \frac{dP}{dV} = \vec{E}(\vec{r}, t) \cdot \vec{j}(\vec{r}, t)$  (Leistung  $P$  pro Volumen  $V$ ) lässt sich die von einem Elektron an das Medium abgegebene Energie  $W$  bestimmen.

$$W = \int \int L(\vec{r}, t) d^3 \vec{r} dt = \int \int \vec{E} \cdot e \vec{v} \delta(\vec{r} - \vec{v}t) d^3 \vec{r} dt = \int \int \vec{E}(\vec{r}, t) \cdot \vec{j}(\vec{r}, t) d^3 \vec{r} dt \quad (3.4)$$

Die pro Weglänge  $z$  verbrauchte Energie  $W$  ergibt sich zu

$$w = \frac{dW}{dz} = \int \int L(\vec{\rho}, t) d^2 \vec{\rho} dt \quad (3.5)$$

in Zylinderkoordinaten, wobei  $\vec{\rho}$  und  $z$  senkrecht zueinander stehen. Über die Fouriertransformation von  $L$  in der zweidimensionalen  $\vec{\rho}$ -Ebene

$$\tilde{L}_z(\vec{q}, \nu) = \int \int L(z, \vec{\rho}, t) \exp(-2\pi i(\vec{q} \cdot \vec{\rho} - \nu \cdot t)) d^2 \vec{\rho} dt, \quad (3.6)$$

und anschließendem Vergleich mit der abgegebenen Energie aus 3.4 ergibt sich der Zusammenhang

$$w = \tilde{L}_z(0, 0), \quad (3.7)$$

wobei  $\tilde{L}_z$  die Fouriertransformation von  $L$  in der  $\vec{r}$  Ebene ist. Durch Substituieren der Ohmschen Leistungsdichte  $L = \vec{E} \cdot \vec{j}$  liefert das Faltungstheorem der Fourier-

transformation

$$\tilde{L}_z(\vec{q}, \nu) = \tilde{E}_z(\vec{q}, \nu) \otimes \tilde{j}_z(\vec{q}, \nu) = \int \int \tilde{E}_z(\vec{q} - \vec{q}', \nu - \nu') \tilde{j}_z(\vec{q}', \nu') d^2 \vec{q}' d\nu'. \quad (3.8)$$

Wird nun die Beziehung aus 3.7 ausgenutzt, so ergibt sich daraus

$$w = \int \left[ \int_{-\infty}^{+\infty} \tilde{E}_z(-\vec{q}', -\nu') \tilde{j}_z(\vec{q}', \nu') d\nu' \right] d^2 \vec{q}'. \quad (3.9)$$

Weiterhin kann nun ausgenutzt werden, dass es sich bei  $\vec{E}$  und  $\vec{j}$  um reelle Größen handelt. Somit gilt also

$$\tilde{E}_z(-\vec{q}, -\nu) = \tilde{E}_z^*(\vec{q}, \nu) \quad (3.10)$$

und analog für  $\vec{j}$ . Diese Eigenschaft lässt sich in 3.9 ausnutzen

$$w = \int \left[ \int_0^{\infty} (\tilde{E}_z^* \tilde{j}_z + \tilde{E}_z \tilde{j}_z^*) d\nu \right] d^2 \vec{q}. \quad (3.11)$$

Andererseits lässt sich die pro Weglänge abgegebene Energie  $w$  über den differentiellen Streuquerschnitt pro angeregtes Atom beschreiben

$$w = \int \int E n_a \frac{d^2 \sigma}{d\Omega dE} d\Omega dE = \int \int \frac{d^2 \sigma}{d\Omega dE} \frac{h}{k^2} d^2 \vec{q} d\nu, \quad (3.12)$$

wobei  $n_a$  die Anzahl der pro Volumen angeregten Elektronen ist und  $d\nu = dE/h$  und  $d^2 \vec{q} = k^2 d\Omega$  gilt.  $E$  beschreibt den Energieverlust (nicht das elektrische Feld, dass durch  $\vec{E}$  beschrieben wird). Beim Vergleich der beiden gerade hergeleiteten Ausdrücken 3.11 und 3.12 ergibt sich

$$\frac{d^2 \sigma}{dEd\Omega} = \frac{k^2}{n_a Eh} (\tilde{E}_z^* \tilde{j}_z + \tilde{E}_z \tilde{j}_z^*). \quad (3.13)$$

Die Klammer in 3.13 lässt sich zerlegen in einen Anteil, der longitudinal (gekennzeichnet mit Index  $l$ ) zu  $\vec{q}$  ist und in einen, der transversal zu  $\vec{q}$  ist. Der transversale Anteil führt zu Cerenkov-Strahlung und kann für diese Betrachtung vernachlässigt werden [28]. Die longitudinale z-Komponente der Stromdichte ergibt sich aus dem Ansatz und Fouriertransformationen zu

$$\tilde{j}_{zl} = e \frac{v_l}{v} \exp(2\pi i \nu z/v). \quad (3.14)$$

### 3. Grundlagen

---

Die longitudinale z-Komponente des  $E$ -Feldes ergibt sich aus der entsprechenden Maxwell-Gleichung und Fouriertransformationen zu [28]

$$\tilde{E}_{zl} = \frac{e}{2\pi iq\epsilon(q, \nu)v} \exp(2\pi i\nu z/v). \quad (3.15)$$

Diese beiden Longitudinalkomponenten lassen sich nun wieder einsetzen. Zusätzlich wird noch  $v_l/v = q_z/q = \Theta_E/\sqrt{\Theta^2 + \Theta_E^2}$  ausgenutzt zu

$$\frac{d^2\sigma}{d\Delta Ed\Omega} = \frac{k^2 e^2 q_z}{2\pi h N \Delta E q^2 v} \left( \frac{1}{i\epsilon} - \frac{1}{i\epsilon^*} \right). \quad (3.16)$$

Durch Umformen [28] und Ausnutzen der Tatsache, dass die letzte Klammer mit dem Imaginärteil des Kehrwerts der dielektrischen Funktion verknüpft ist, erhält man

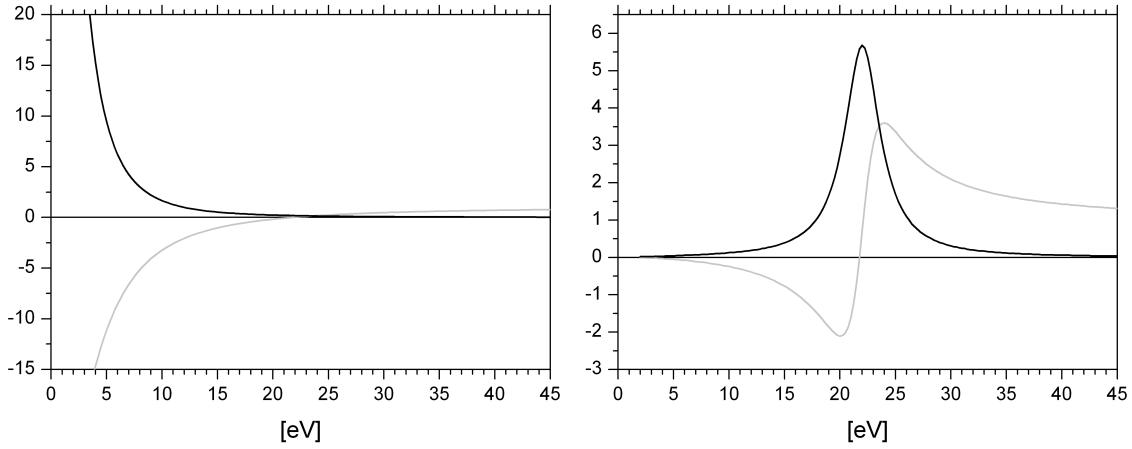
$$\frac{d^2\sigma}{d\Delta Ed\Omega} = \frac{1}{\pi a_b m v^2 N_e} \frac{1}{\Theta^2 + \Theta_E^2} \Im\left(\frac{-1}{\epsilon}\right). \quad (3.17)$$

Über diesen Ausdruck ist nun der Wirkungsquerschnitt, also das Energieverlustspektrum, mit dem Imaginärteil des Kehrwertes der dielektrischen Funktion verknüpft.

## 3.5. Volumenplasmonen

Der bei kollektiven Anregungen des Elektronengases entstehende Peak im Energieverlustspektrum wird als Plasmonenpeak bezeichnet. Zu seiner theoretischen Beschreibung werden die Elektronen als Oszillatoren betrachtet. Im einfachsten Modell werden sie als freie Teilchen angesehen (freies Elektronengas). Die Wechselwirkungen mit dem Kristallpotential werden dabei durch eine effektive Masse  $m$  ausgedrückt, die nicht der Ruhemasse des Elektrons entspricht, sowie durch eine Dämpfungskonstante  $\gamma$ . Das einfallende Elektron repräsentiert ein elektrisches Feld  $E$  und führt bei der Resonanzfrequenz (Plasmonenfrequenz  $\omega_P$ ) der Oszillatoren zu einer kollektiven Anregung.

$$m \frac{d^2x}{dt^2} + m\gamma \frac{dx}{dt} = eE(\omega) = eE_0 \exp(i\omega t) \quad (3.18)$$



(a) Real- (grau) und Imaginärteil (schwarz) der dielektrischen Funktion.      (b) Real- (grau) und Imaginärteil (schwarz) des Kehrwertes der dielektrischen Funktion.

Abbildung 3.5.: Volumenplasmonenanregung bei 22eV mit einer Halbwertsbreite von 5eV.

Diese Differentialgleichung lässt sich direkt lösen und führt zum Ergebnis

$$x = \left( \frac{eE}{m} \right) \frac{1}{(\omega^2 + i\gamma\omega)}. \quad (3.19)$$

Diese Auslenkung  $x$  führt zu einer Polarisierung des Mediums, die über die dielektrische Funktion mit dem elektrischen Feld verknüpft ist.

$$P = -enx = \epsilon_0(\epsilon(\omega) - 1)E \quad (3.20)$$

Die Elektronendichte  $n$  steht für Anzahl der Elektronen pro Einheitsvolumen. Daraus lässt sich die komplexe dielektrische Funktion des freien Elektronengases bestimmen

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_1 + i\epsilon_2 = 1 - \frac{\omega_P^2}{\omega^2 + \gamma^2} + \frac{i\gamma\omega_P^2}{\omega(\omega^2 + \gamma^2)}. \quad (3.21)$$

Aus der dielektrischen Funktion kann die Energieverlustfunktion ableitet werden.

$$\Im \left\{ \frac{-1}{\epsilon(\omega)} \right\} = \frac{\epsilon_2}{\epsilon_1^2 + \epsilon_2^2} = \frac{\omega\gamma\omega_P^2}{(\omega^2 - \omega_P^2)^2 + (\omega\gamma)^2} \quad (3.22)$$

In der Regel werden für Energieverlustspektren keine Angaben in Frequenzen, son-

dern in Energien verwendet. Über die Relation  $E = \hbar\omega$  lassen sich die Frequenzen durch Energien ausdrücken. Dies impliziert zusätzlich das Pseudoteilchen Plasmon, das die Energie  $E_P = \hbar\omega_P$  besitzt

$$\Im \left\{ \frac{-1}{\epsilon(E)} \right\} = \frac{E(\Delta E_P)E_P^2}{(E^2 - E_P^2)^2 + (E\Delta E_P)^2}. \quad (3.23)$$

Zusätzlich wurde die Dämpfung  $\gamma$  durch die Halbwertsbreite  $\Delta E$  des Plasmonenpeaks ausgedrückt [6]. Mit wachsender Dämpfung sinkt die Lebensdauer des Peaks, was zu einer größeren Energiebreite führt.

Als Maximum im Energieverlustspektrum würde man die Plasmonenenergie  $E_P$  erwarten. Dies ist allerdings nicht der Fall. Das Maximum ist zu kleineren Energien verschoben, was sich durch Extremwertbetrachtung der Gleichung 3.23 bestimmen lässt. Die Position des Plasmonenpeaks ist über die dielektrische Funktion bestimmbar und liegt bei der Energie, wo der Realteil der dielektrischen Funktion eine Nullstelle besitzt ( $\epsilon_1(E_P) = 0$ ).

## 3.6. Interband-Übergänge

Neben der Anregung von Plasmonen können auch Interband-Übergänge stattfinden, Anregungen einzelner gebundener Elektronen. Theoretisch behandeln lassen sich diese Elektronen dadurch, dass angenommen wird, sie seien mit einer Eigenfrequenz  $\omega_n$  an die Atome gebunden. Dadurch ändert sich die zu lösende Bewegungsgleichung im Vergleich zum vorherigen Fall, wie folgt:

$$m \frac{d^2x}{dt^2} + m\gamma \frac{dx}{dt} + m\omega_n^2 x = eE(\omega) = eE_0 \exp(i\omega t). \quad (3.24)$$

Diese Gleichung lässt sich ähnlich wie bei den freien Elektronen lösen. Daraus ergibt sich für die dielektrische Funktion

$$\epsilon(\omega) = 1 + \frac{\omega_P^2}{\omega_n^2 - \omega^2 + i\gamma\omega} = 1 + \frac{\omega_P^2(\omega_n^2 - \omega^2)}{(\omega_n^2 - \omega^2)^2 + (\gamma\omega)^2} - i \frac{\omega_P^2\gamma\omega}{(\omega_n^2 - \omega^2)^2 + (\gamma\omega)^2}. \quad (3.25)$$

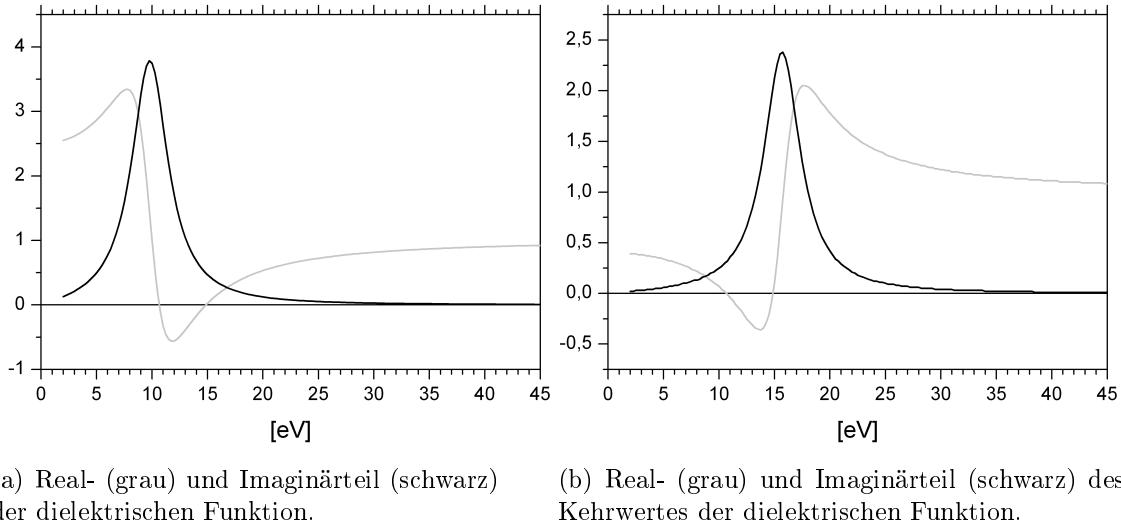


Abbildung 3.6.: Interbandanregung bei 15eV mit einer Halbwertsbreite von 5eV.

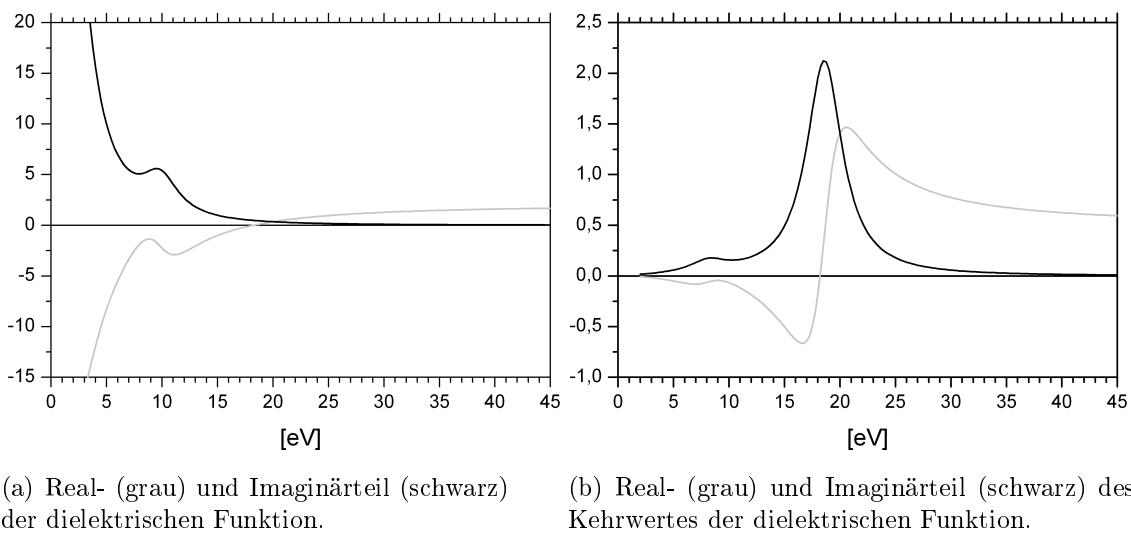


Abbildung 3.7.: Überlagerung von Volumenplasmon- und Interbandanregung.

### 3.7. Oberflächenplasmonen

Neben kollektiven Anregungen im Festkörpervolumen entstehen durch Anregung von Oberflächen-Ladungswellen Oberflächenplasmonen. Betrachtet wird die ebene Grenzfläche eines halbunendlichen Mediums, mit den dielektrischen Funktionen  $\epsilon_a$  (aussen) und  $\epsilon_i$  (innen). Das elektrostatische Potential an der Oberfläche verhält sich wie  $\cos(qx - \omega t) \exp(-q|z|)$ . Die Ladungsdichteverteilung an der Oberfläche ist proportional zu  $\cos(qx - \omega t)\delta(z)$ , wobei  $z$  parallel zur Flächennormalen steht [28]. Aus den elektrostatischen Randbedingungen [26] lässt sich dann die Voraussetzung für das Auftreten von Oberflächenplasmonen ableiten

$$\epsilon_a(E) + \epsilon_i(E) = 0. \quad (3.26)$$

Da sich die Probe im Vakuum befindet, lässt sich die dielektrische Funktion des umgebenen Mediums als konstant betrachten ( $\epsilon_a = 1$ ). Dadurch ist die Energie  $E_s$ , bei der die Oberflächenplasmonen existieren können, festgelegt und lässt sich berechnen zu

$$E_s = \frac{E_P}{\sqrt{2}}. \quad (3.27)$$

Wird für die Umgebung kein Vakuum angenommen, sondern z.B. ein dielektrisches Material, dessen dielektrische Funktion einen großen positiven Realteil und einen kleinen Imaginärteil in der Nähe der Oberflächenplasmonenenergie hat, dann lässt sich obige Gleichung verallgemeinern zu

$$E_s = \frac{E_P}{\sqrt{1 + \epsilon_1}}, \quad (3.28)$$

wobei  $\epsilon_1$  den Realteil der dielektrischen Funktion des umgebenen Materials repräsentiert.

Der Wirkungsquerschnitt von Oberflächenplasmonen lässt sich durch eine Streuwahrscheinlichkeit pro Einheitswinkel beschreiben [26]. Im freien Elektronengasmmodell ergibt sich für diese Streuwahrscheinlichkeit bei senkrechtem Einfall der Elektronen

$$\frac{dP_S}{d\Omega} = \frac{\hbar}{\pi a_0 m_0 v} \left( \frac{2}{1 + \epsilon_1} \right) \frac{\Theta \Theta_E}{(\Theta^2 + \Theta_E^2)^2}. \quad (3.29)$$

Dabei ist  $\Theta$  der Winkel, unter dem gestreut wird. Wird die Probe unter einem bestimmten Winkel gekippt und dann bestrahlt, muss diese Verkippung bei der Betrachtung der Oberflächenplasmonen zusätzlich berücksichtigt werden [6]. Die Intensität der Oberflächenplasmonen fällt proportional zu  $1/\Theta^3$  im Gegensatz zu den Volumenplasmonen, deren Intensität mit  $1/\Theta^2$  fällt. Das heißt, dass bei Detektion der Elektronen, die abseits der optischen Achse gestreut wurden, der Einfluss der Oberflächenplasmonen im Energieverlustspektrum minimiert werden kann.

Die Oberflächenplasmonen lassen sich auf ein elektrostatisches Potential auf der Materialoberfläche zurückführen. Die untersuchten Proben bestehen in der Regel aus Schichten des Materials. Somit gibt es insgesamt zwei Grenzschichten, die das Strahlelektron passiert. Bei sehr dünnen Schichten überlappen sich die elektrostatischen Potentiale der beiden Grenzschichten. Dies führt dazu, dass sich zwei mögliche Moden ausbilden, eine symmetrische und eine asymmetrische Schwingungsmodus. Die beiden Moden ( $\omega^-$  und  $\omega^+$ ) zeigen eine unterschiedliche Dispersion, was dazu führt, dass sich die beiden Moden mit abnehmender Schichtdicke aufspalten und als zwei unterschiedliche Peaks erkennbar werden. Dabei ist die Wahrscheinlichkeit der Anregungen der beiden Moden unterschiedlich. Die  $\omega^-$ -Mode wird mit einer größeren Wahrscheinlichkeit angeregt, ist daher auch als größerer Peak im Spektrum erkennbar [28].

## 3.8. Kramers-Kronig Transformation

Durch die Aufnahme der Energieverlustspektren ist es zunächst nur möglich, Rückschlüsse auf den imaginären Anteil des Kehrwertes der dielektrischen Funktion zu ziehen. Realteil und Imaginärteil lassen sich aber über die Kramers-Kronig Beziehungen ineinander überführen [6]. Die theoretische Herleitung der Kramers-Kronig Beziehungen ist im Anhang A.1 abgedruckt. Um den Realteil zu bestimmen, werden im Folgenden einige Überlegungen angestellt. Aufgrund der Kausalität der dielektrischen Funktion  $\epsilon(\omega)$  [10] kann über eine Kramers-Kronig Transformation  $\Re\left[\frac{1}{\epsilon(E)}\right]$  aus  $\Im\left[-\frac{1}{\epsilon(E)}\right]$  berechnet werden. Die Berechnung lässt sich auf der Basis von Fouriertransformationen durchführen [10]. Ausgenutzt wird dabei, dass sich  $\Re\left[\frac{1}{\epsilon(E)}\right] - 1$  und  $\Im\left[-\frac{1}{\epsilon(E)}\right]$  als Kosinus- und Sinus-Transformationen der geraden  $\alpha^g(t)$  und ungeraden Anteile  $\alpha^u(t)$  einer zeitabhängigen Antwortfunktion  $\frac{1}{\alpha(t)} - \delta(t)$  betrachten

### 3. Grundlagen

---

lassen [6]. Diese Funktion liefert als Ergebnis Null für  $t < 0$ , da die Antwort nicht vor der Ursache stattfinden kann. Damit lassen sich die geraden und ungeraden Anteile verknüpfen [10]:

$$\alpha^g(t) = \operatorname{sgn}(t) [\alpha^u(t)] . \quad (3.30)$$

$\alpha^u(t)$  wird als Sinus-Transformation von  $\Im\left[-\frac{1}{\epsilon(E)}\right]$  berechnet, über Vorzeicheninversion wird dann  $\alpha^g(t)$  bestimmt und über eine Kosinustransformation wird dann  $\Re\left[\frac{1}{\epsilon(E)}\right] - 1$  berechnet [10].

$$\frac{1}{\epsilon(\omega)} - 1 = \int_{-\infty}^{+\infty} \alpha(t) \cdot \cos(2\pi\omega t) dt - \int_{-\infty}^{+\infty} \alpha(t) \cdot i \sin(2\pi\omega t) dt \quad (3.31)$$

Durch Einsetzen der Zerlegung in gerade und ungerade Anteile erhält man

$$\begin{aligned} \frac{1}{\epsilon(\omega)} - 1 &= \int_{-\infty}^{+\infty} \alpha^g(t) \cos(2\pi\omega t) dt + \int_{-\infty}^{+\infty} \alpha^u(t) \cos(2\pi\omega t) dt \\ &\quad - i \int_{-\infty}^{+\infty} \alpha^g(t) \sin(2\pi\omega t) dt - i \int_{-\infty}^{+\infty} \alpha^u(t) \sin(2\pi\omega t) dt \end{aligned} \quad (3.32)$$

$$\frac{1}{\epsilon(\omega)} - 1 = \underbrace{\int_{-\infty}^{+\infty} \alpha^g(t) \cos(2\pi\omega t) dt}_{\Re\left[\frac{1}{\epsilon(E)}\right] - 1} - i \underbrace{\int_{-\infty}^{+\infty} \alpha^u(t) \sin(2\pi\omega t) dt}_{i\Im\left[\frac{1}{\epsilon(E)}\right]} . \quad (3.33)$$

## 3.9. Mehrfachstreuung

Zum Energieverlustspektrum tragen nicht nur die Elektronen bei, die ein Mal an der Probe gestreut wurden, sondern auch Elektronen, die nach einem Energieverlust ein zweites Mal, oder noch öfter, an der Probe gestreut wurden. Dieser Effekt führt zur Verfälschung des Spektrums, insbesondere ergeben sich weitere Peaks bei Energievielfachen der Plasmonenergie. Betrachtet man die einzelnen Streuprozesse als unabhängige Ereignisse, lässt sich ihr Auftreten durch die Poisson-Statistik beschreiben

$$P_n = I_n / I_t = \left( \frac{1}{n!} \right) \left( \frac{t}{\lambda} \right)^n \exp\left(\frac{-t}{\lambda}\right) . \quad (3.34)$$

Diese Gleichung beschreibt die Wahrscheinlichkeit, dass ein Elektron  $n$  Streuprozessen unterliegt. Ausschlaggebend für diese Wahrscheinlichkeit sind die Dicke der Probe  $t$ , sowie die mittlere freie Weglänge  $\lambda$  der Elektronen im entsprechenden Me-

dium. Die Wahrscheinlichkeit ist proportional zur Probendicke und antiproportional zur mittleren freien Weglänge. Auf das Spektrum übertragen, lässt sich die Wahrscheinlichkeit für  $n$  Streuprozesse dadurch ausdrücken, dass die gesamte Intensität  $I_t$  durch die Intensität bei  $n$ -facher Streuung  $I_n$  dividiert wird. Die Intensitäten sind dabei über alle Energien integriert. Die Mehrfachstreuung im Spektrum lässt sich einerseits durch eine sehr dünne Probe eliminieren (z.B.  $t/\lambda < 1$ ) und andererseits kann sie durch Entfaltungsmethoden aus dem Spektrum herausgerechnet werden. Zur Verfügung stehen dazu verschiedene Möglichkeiten wie die Fourier-Log Entfaltung oder die Matrix Entfaltung [17]. Letztere soll kurz erläutert werden, da diese zur Entfaltung der Spektren benutzt wird. Angenommen wird hierzu, dass sich der Zero-Loss Peak durch eine Delta-Distribution beschreiben lässt. Das Spektrum lässt sich dann in die unterschiedlichen Komponenten zerlegen.

$$J(E) = I_0\delta(E) + P(E) = I_0\delta(E) + S(E) + D(E) + T(E) + \dots \quad (3.35)$$

$I_0$  repräsentiert das Integral über den gesamten Zero-Loss Peak, während  $S(E)$  (Single-Scattering Distribution, SSD),  $D(E)$  und  $T(E)$  die Beiträge von Einfachstreuung, Zweifachstreuung und Dreifachstreuung darstellen, zusammengefasst in  $P(E)$ . Dabei handelt es sich im Prinzip um eine unendliche Reihe, lediglich der Beitrag sinkt stark mit steigender Streuordnung. Interessant und notwendig für die Berechnungen ist  $S(E)$ , also der Beitrag aller einfach gestreuten Elektronen. Gleichung 3.35 lässt sich dabei einfach nach  $S(E)$  umstellen, so dass von der Summe aller Streuprozesse die einzelnen Beiträge mit  $n > 1$  abgezogen werden. Aus der Theorie der Fourier-Log Entfaltung [6] ist bekannt, dass sich die Funktion der Einfachstreuung im Fourierraum berechnen lässt durch

$$s(\nu) = I_0 \ln(j(\nu)/z(\nu)). \quad (3.36)$$

$s(\nu)$  und  $j(\nu)$  beschreiben das transformierte Spektrum mit Einfachstreuung, sowie das Ausgangsspektrum mit Mehrfachstreuung. Weiterhin beschreibe  $Z(E)$  ( $z(\nu)$  im Fourier-Raum) den Zero-Loss Peak. Theoretisch lässt sich  $S(E)$  über Fouriertransformationen bestimmen, hierbei können allerdings Probleme auftreten wie z.B. Rausch-

### 3. Grundlagen

---

verstärkung [6]. Die Gleichungen 3.35 und 3.36 werden nun kombiniert:

$$s(\nu) = I_0 \ln(1 + p(\nu)/I_0) \quad (3.37)$$

$$= p(\nu) - \frac{[p(\nu)]^2}{2!I_0} + \frac{[p(\nu)]^3}{3!I_0^2} - \dots \quad (3.38)$$

Von der letzten Gleichung lässt sich nun formal die Fouriertransformation berechnen, um  $S(E)$  zu bekommen. Hierbei muss beachtet werden, dass durch die Fouriertransformation die Produkte zu Faltungen werden.

$$S(E) = P(E) - \frac{P(E) \otimes P(E)}{2!I_0} + \frac{P(E) \otimes P(E) \otimes P(E)}{3!I_0^2} - \dots \quad (3.39)$$

Die Distribution für Einfachstreuung lässt sich also aus einer Reihe von Faltungen des Spektrums mit sich selber bestimmen. Dabei ist vom betrachteten Spektrum der Zero-Loss Peak bereits abgetrennt und spiegelt sich als Intensität in  $I_0$  wieder. Die Faltungen wurden von Schattschneider [22] durch Riemann Summen ersetzt, die sich als Matrix berechnen lassen. Der Vorteil dieser Matrix Entfaltung besteht darin, dass das Spektrum an den Grenzen nicht auf Null abfallen muss und dass die Probendicke für die Entfaltung im wesentlichen keine Rolle spielt [6].

# 4. Simulationsrechnungen

Um die in den Spektren auftretenden Peaks zuordnen zu können, werden mit Hilfe der aus den Grundlagen abgeleiteten Formeln entsprechende Simulationsmethoden implementiert. Insbesondere liegt der Fokus dabei auf zwei Effekten, zum einen auf der Mehrfachstreuung, zum anderen auf dem Auftreten von Oberflächenplasmonen. Die entsprechenden Routinen wurden dabei angelehnt an bereits von Egerton veröffentlichte Fortran Quellcodes [6]. Als Resultat wurde ein in C++ geschriebenes graphisches Programm entwickelt, das die Möglichkeit bietet, direkt simulierte Spektren aus vorgegebenen Parametern zu erstellen. Die Parameter lassen sich so wählen, dass die simulierten Spektren mit aufgenommenen Spektren vergleichbar sind.

Neben der Simulation von einzelnen Spektren bietet das Programm zusätzlich die Möglichkeit, Serien von Spektren unter Variation verschiedener Parameter zu erzeugen. Die Ausgabe erfolgt dann wahlweise in Einzelspektren oder zusammengefasst als 3D Spektrum, so dass sich die Parameterabhängigkeit direkt erkennen lässt. Zunächst soll kurz die Funktionsweise der einzelnen Programmelemente erläutert werden. Der entsprechende Quellcode befindet sich im Anhang.

## 4.1. Bestimmung der mittleren freien Weglänge

Um die Wahrscheinlichkeit des Auftretens von Mehrfachstreuung und Oberflächeneffekten abschätzen zu können, ist die mittlere freie Weglänge eine hilfreiche Größe. Dabei ist mit der mittleren freier Weglänge diejenige Strecke gemeint, die ein schnelles Elektron im Mittel zurücklegen kann, ohne dabei in der Probe gestreut zu werden. Die mittlere freie Weglänge hängt neben der Energie der Elektronen auch von der Probe ab. Sie lässt sich mit der Gleichung 4.1 bestimmen [6].

$$\lambda_m = \frac{106nm \cdot R \cdot (E_0/E_m)}{\ln(2E_0\Theta_0/E_m)}. \quad (4.1)$$

(Der Wert für die mittlere freie Weglänge wird hier direkt in Nanometern ausgegeben.) Der Faktor  $R$  ist eine relativistische Korrektur

$$R = \frac{1 + E_0/1022}{(1 + E_0/511)^2}. \quad (4.2)$$

Die in der Formel auftauchende Energie  $E_m = 7,6 \cdot Z^{0,36}$  ist materialspezifisch. Diese Energie ergibt sich aus der Ordnungszahl  $Z$  des jeweiligen Elements. Für Materialien wie SiC lässt sich die Energie über eine effektive mittlere Ordnungszahl ( $Z_{eff}$ ) bestimmen ( $Z_{eff} \approx 10$ ).

Der Winkel  $\Theta_0$  ist der Akzeptanzwinkel und wird aus dem Radius der Objektivapertur und der Brennweite des Objektivs berechnet ( $\Theta_0 = r_{obj}/f_l$ ). Für das ZEISS Libra 200 FE beträgt die Brennweite des Objektivs 1,7 mm, gearbeitet wird bei einer Beschleunigungsspannung von 200kV. Verwendet wurde eine Objektivapertur mit einem Radius von  $10\mu m$ . Die mittlere freie Weglänge ergibt sich aus diesen Angaben zu  $\lambda_m = 153,29\text{nm}$ . Dieser Wert ist mit einem Fehler von etwa  $\pm 20$  Prozent behaftet.

## 4.2. Simulation von Mehrfachstreuung

Zunächst werden die benötigten Parameter aus der graphischen Oberfläche oder einer Datei geladen. Je nach der gewünschten Ordnung der Streuung wird entsprechend oft eine Schleife durchlaufen. In jedem Durchlauf steigt die Streuordnung an. Die Beiträge der einzelnen Streuordnungen werden zum Spektrum aufaddiert (Abbildung 4.2). Lediglich der Beitrag erster Ordnung wird separat ausgegeben. Zusätzlich kann dem Spektrum ein Rauschen hinzugefügt werden. In Abbildung 4.1 ist der schematische Programmablauf dargestellt.

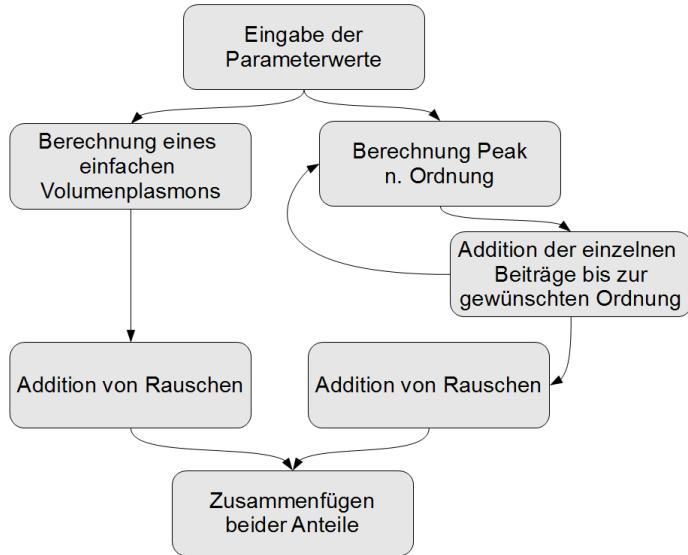


Abbildung 4.1.: Schematischer Programmablauf zur Berechnung eines Spektrums mit Mehrfachstreuung.

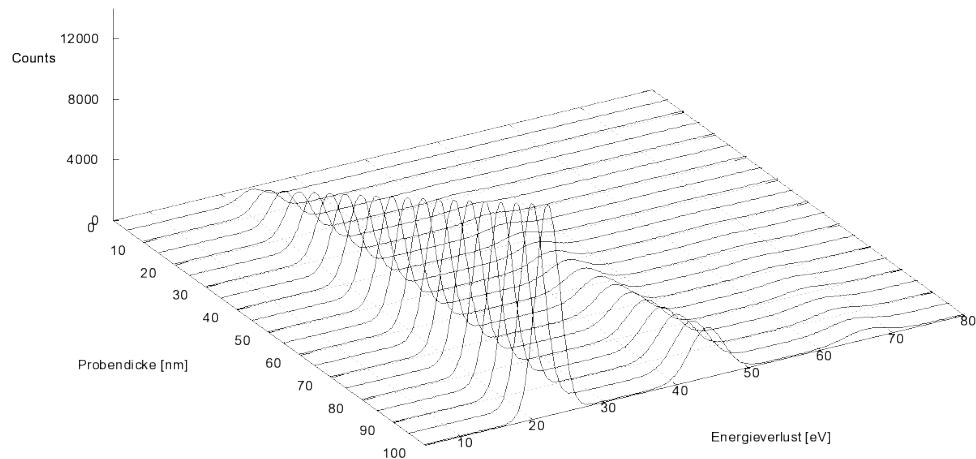


Abbildung 4.2.: Simulierte Spektren für Mehrfachstreuung. Als Laufparameter wurde die Probendicke verwendet. Bei 22,1eV und Vielfachen davon sind der Plasmonenpeak und dessen Mehrfachstreuungen zu erkennen. Der Zero-Loss Peak wurde zugunsten der Übersichtlichkeit abgeschnitten.

### 4.3. Simulation von Oberflächenplasmonen

In diesem Modus werden zunächst anhand der ausgelesenen Parameter der Realteil und der Imaginärteil der dielektrischen Funktion bestimmt. Zusätzlich wird die Energieverlustfunktion berechnet. Mit der dielektrischen Funktion und der Angabe der Probendicke lässt sich der Anteil und der Verlauf der Oberflächenplasmonen berechnen. Anschließend werden die Anteile von Volumenplasmonen und Oberflächenplasmonen zu einem Spektrum zusammengefügt. Dabei wird neben dem gesamten Spektrum (4.4) auch ein Spektrum ohne Oberflächenplasmonen ausgegeben. In Abbildung 4.3 ist schematisch der Programmablauf dargestellt.

Sofern parameterabhängige 3D-Spektren ausgegeben werden sollen, werden die Programmcodes für Oberflächenplasmonen oder Mehrfachstreuung in einer Schleife ausgeführt. Bei jedem Schleifendurchlauf wird dann der entsprechende Parameter um die gewünschte Schrittweite erhöht oder erniedrigt. In Abbildung 4.2 und 4.4 sind für beide Fälle simulierte 3D-Spektren dargestellt. Die Skaleneinteilung der Counts hängt davon ab, welcher Wert für das Zero-Loss Integral benutzt wurde. Dieser Wert wird später auch aus den aufgenommenen Spektren bestimmt und als Vorlage für die Simulationen benutzt.

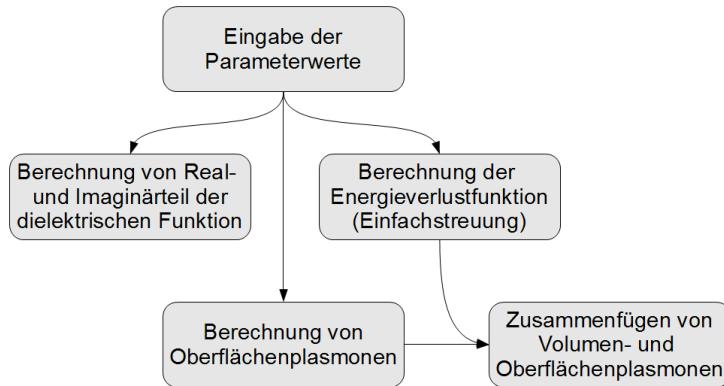


Abbildung 4.3.: Schematischer Programmablauf zur Berechnung eines Spektrums mit zusätzlichen Oberflächeneffekten.

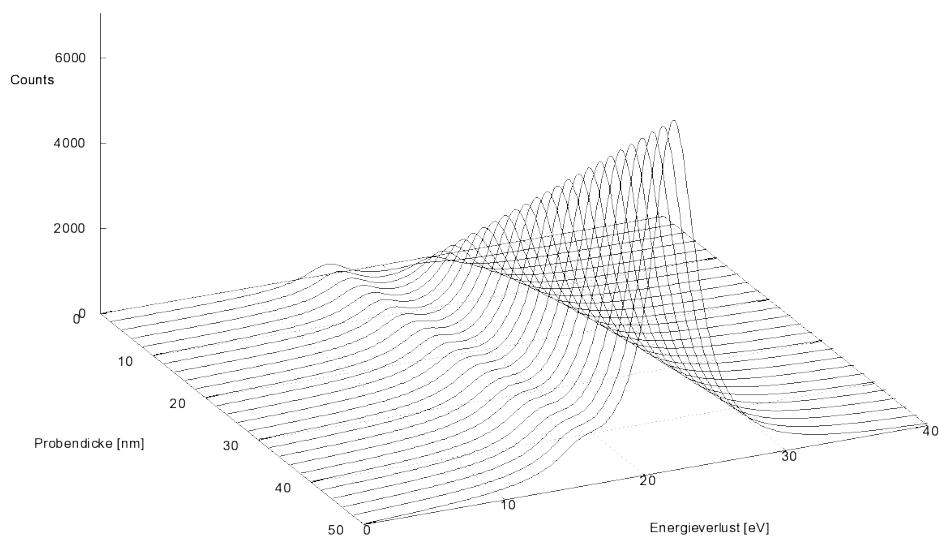


Abbildung 4.4.: Simulierte Spektren für Volumen- und Oberflächenplasmonen. Als Parameter wurde die Probendicke verwendet. Der Zero-Loss Peak wurde zugunsten der Übersichtlichkeit abgeschnitten. Bei 22,1eV befindet sich der Volumenplasmonenpeak. Der Oberflächenplasmonenpeak befindet sich im Bereich von 15eV.



# 5. Experimentelle Durchführung

## 5.1. Probenpräparation

Die verwendeten SiC Proben wurden auf verschiedenen Wegen präpariert. Als Ausgangssubstanz lag zum einen SiC Pulver vor. Dieses Pulver wurde in mehreren Stufen fein gemörsern und anschließend mit destilliertem Wasser aufgemischt. Das Gemisch wurde auf ein Kupfernetz (400 Mesh) aufgebracht. Durch Bestrahlung mit infrarotem Licht wurde das Wasser verdampft, so dass das SiC Pulver als Rückstand auf dem Netz zurückblieb.

Darüber hinaus wurden als Ausgangsmaterial dünne SiC Kristalle verwendet mit einer Ausgangsdicke zwischen 0,5 und 0,8 mm. Diese Kristalle wurden in ca. 2 mm mal 2 mm große Flächen geschnitten, bzw. gebrochen. Mit einem Zweikomponentenkleber wurden diese Bruchstücke dann auf einem runden Kupferträger fixiert (Abbildung 5.1). Der Kupferträger weist in der Mitte ein Loch auf, so dass bei der Untersuchung die Elektronen nicht zusätzlich durch den Kupferträger beeinflusst werden.

Dieser so präparierte SiC Kristall wurde dann mit einem Dimpler in mehreren Stufen auf eine Enddicke von 10-40 Mikrometern gedünnt. Anschließend wurde der Kristall durch Beschuss mit Argon Ionen unter einem Vakuum von  $10^{-3}$  bar soweit gedünnt, dass in der Mitte des Kristalls ein Loch entstand. Die Argon Ionen wurden dabei nicht senkrecht, sondern unter einem Winkel von 30 Grad auf die Probe geschossen, so dass am Rand des Lochs ein kontinuierlicher Dickenabfall entstand (Abbildung 5.2). Betrachten lässt sich nun ein keilförmiger Ausschnitt am Rand des Lochs. Dieser Keil bietet die Möglichkeit, mit einer Probe Aufnahmen bei unterschiedlichen Probendicken anzufertigen.

## 5. Experimentelle Durchführung

---

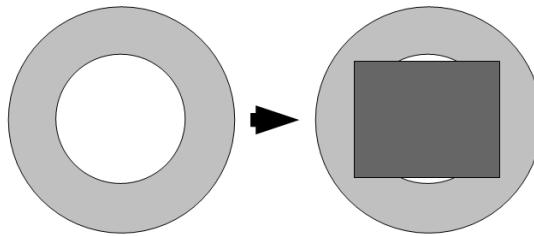


Abbildung 5.1.: Schema zur Präparation eines Kristalls. Der Kristall wird mit einem speziellen Komponentenkleber auf einem Kupferring aufgebracht.



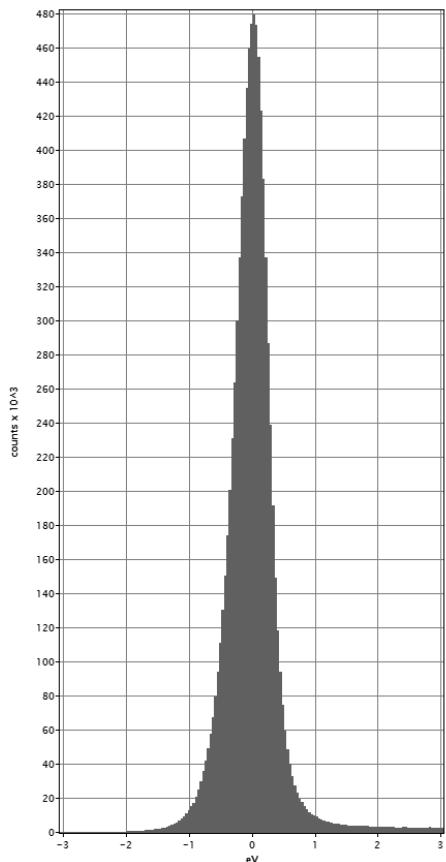
Abbildung 5.2.: Schematischer Probenquerschnitt des gedünnten Kristalls. In der Mitte befindet sich das Loch, die Dicke steigt am Rand des Lochs langsam an.

## 5.2. Energieauflösung der verwendeten Mikroskope

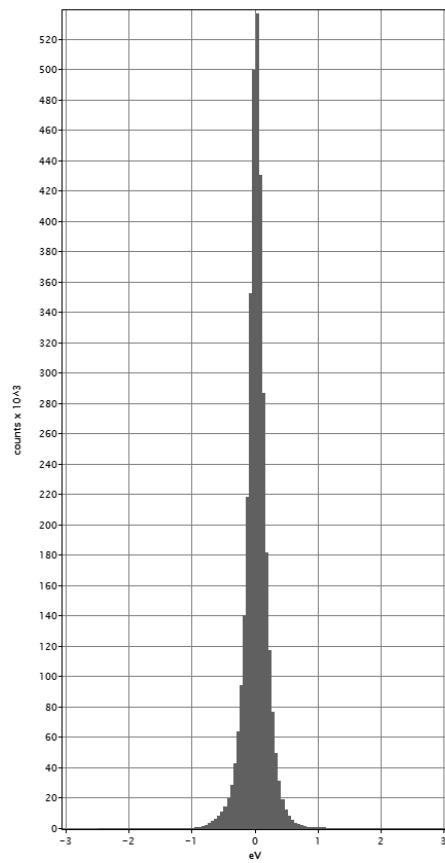
Zur Bestimmung der Qualität der Aufnahmen, insbesondere der möglichen Energieauflösung, wurden explizit Aufnahmen vom Zero-Loss Peak erstellt. Die Energieauflösung der Elektronenoptik und des Spektrometers spiegelt sich dabei in der Halbwertsbreite des Peaks wieder. Die Aufnahmen für diese Arbeit wurden an zwei unterschiedlichen Mikroskopen erstellt. Einerseits wurde das bereits oben beschriebene ZEISS Libra 200 FE verwendet (siehe Kapitel 3.1), andererseits Messungen am Elektronenmikroskop Crisp am CAESAR in Bonn durchgeführt. Das Crisp verfügt im Gegensatz zum Libra über eine Elektronenquelle mit Monochromator. Der Monochromator ermöglicht eine theoretische Energieauflösung von 0,1eV. Durch die Eigenschaften der Elektronenoptik wird diese Energieauflösung bei der Aufnahme allerdings nicht erreicht. Anhand der Halbwertsbreite des Zero-Loss Peaks lässt sich die zur Verfügung stehende Energieauflösung bestimmen. Ausschnitte der aufgenommenen Energieverlustspektren sind in Abbildung 5.3 dargestellt. Die Energieauflösung am Libra ohne Monochromator beträgt 0,6eV bis 0,7eV, die Energieauflösung am Crisp beträgt 0,2eV bis 0,3eV.

## 5.2. Energieauflösung der verwendeten Mikroskope

---



(a) Aufnahme am Libra



(b) Aufnahme am Crisp

Abbildung 5.3.: Aufnahmen vom Zero-Loss Peak zur Bestimmung der Energieauflösung

### 5.3. Auflösungsvermögen der CCD-Kamera

Zusätzlich zur Elektronenoptik im Transmissionselektronenmikroskop spielt für die Energieauflösung der Spektren die Qualität der CDD-Kamera eine wichtige Rolle. Für die Aufnahmen am Libra wurde eine 4k Kamera der Firma Gatan verwendet (USC 4000). Sie bietet eine Auflösung von 4000 x 4000 Pixeln. Aufgrund der hohen Intensitäten im Bereich niedriger Energieverluste (insbesondere Zero-Loss Peak) können Geisterpeaks entstehen. Die Kamera ist in vier Quadranten eingeteilt, die separat ausgelesen werden. Durch Übersprechen kann ein hohes Signal in einem Quadranten auf einen anderen Quadranten projiziert werden. Aus diesem Grund wird bei den Aufnahmen der Zero-Loss Peak so zentriert, dass er sich genau in der Mitte der Kamera, angrenzend an die vier Quadranten, befindet.

Dadurch kann der Effekt des Übersprechens umgangen werden. Nachteilig an diesem Verfahren ist, dass für das Spektrum nur die Hälfte der horizontalen Auflösung zur Verfügung steht. Das Spektrum nutzt nicht die 4000 Messpunkte, die theoretisch zur Verfügung stünden, sondern lediglich die Hälfte also 2000 Messpunkte. Ein Modell, wie das Spektrum zur Aufnahme auf der CCD-Kamera justiert wird, ist in Abbildung 5.4 dargestellt.

Die CCD-Kamera, die am Crisp verwendet wurde, ist eine 2k Kamera mit lediglich einem Quadranten und bietet eine Auflösung von 2000 x 2000 Pixeln. Der Effekt des Übersprechens tritt dort nicht auf, weshalb für die Aufnahme von Spektren der gesamte Bereich benutzt werden konnte. Für die Aufnahmen der Spektren können dort ebenfalls 2000 Messpunkte genutzt werden.

### 5.4. Aufnahme von Energieverlustspektren

Wie in Abbildung 5.4 bereits angedeutet, werden die Spektren mit der CCD Kamera in Form von zweidimensionalen Graustufenbildern aufgenommen (Abbildung 5.5). Dabei entspricht jede Zeile dieses Bildes einem Spektrum, sofern die Energiedispersion in horizontaler Richtung stattfindet. Ist das Spektrum um einen Winkel gekippt, der nicht einem Vielfachen von 90 Grad entspricht, lassen sich die einzelnen Spektren nicht einfach aus den Zeilen oder Spalten des Bildes ablesen. Da das Spektrum über mehrere Zeilen des Bildes ausgedehnt ist, sollten mehrere Zeilen zu einem Spektrum aufaddiert werden, um das Signal zu Rausch Verhältnis (SNR) zu

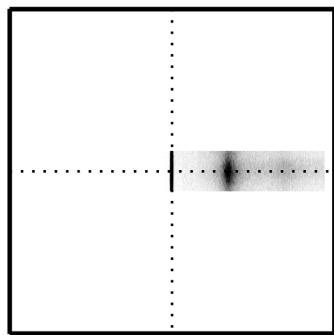


Abbildung 5.4.: Modell zur Aufnahme von Low-Loss Spektren mit der CCD-Kamera. Der Zero-Loss Peak ist als schwarzer Strich im Zentrum zu erkennen. Zur rechten Seite ist das Spektrum mit steigendem Energieverlust dargestellt. Der schwarze Fleck im Spektrum repräsentiert den Volumenplasmonenpeak.

verbessern. Da die Intensitäten im betrachteten Energiebereich allerdings groß sind (im Bereich von  $10^3$  Counts), kann auf eine Betrachtung des Signal zu Rausch Verhältnisses weitestgehend verzichtet werden.

Die Integration der einzelnen Zeilen des Bildes erfolgt in der Regel unmittelbar während der Aufnahme, so dass als Ergebnis ein einziges Spektrum ausgegeben wird. In der anschließenden Auswertung hat sich die Möglichkeit, nachträglich den Integrationsbereich variieren zu können und sogar über die Extraktion mehrerer Spektren verfügen zu können, als hilfreich erwiesen. Daher wurde dem Programm zur Auswertung der Spektren zusätzlich die Option hinzugefügt, das von der Kamera als 2-D Bild aufgenommene Spektrum zu öffnen und nachträglich einen oder mehrere Integrationsbereiche auszuwählen.

Das aufgenommene Grasstufenbild muss dabei zunächst als zweidimensionales Zahlenarray exportiert werden und wird dann programmintern als Matrix verwaltet. Die einzelnen Zeilen, denen einzelne Spektren zugeordnet werden, lassen sich anschließend weiter verarbeiten. Bei einer genauen Betrachtung der einzelnen Spektren (Abbildung 5.6), ist zu erkennen, dass die Spektren mit einem hohen Rauschanteil belastet sind. Daher ist es sinnvoll, mehrere Spektren zusammen zu fassen. Ein sinnvoller Integrationsbereich lässt sich dadurch erreichen, dass anhand der einzelnen Spektren analysiert wird, welche Spektren sinnvolle Informationen, wie etwa den Plasmonenpeak, enthalten. Betrachtet man die Spektren bei Zeilennummer 300 und

## 5. Experimentelle Durchführung

---

Zeilennummer 410, ist zu erkennen, dass neben dem Fehlen eines Plasmonenpeaks auch der Zero-Loss Peak intensitätsschwach ist. Die Spektren dazwischen weisen diese Eigenschaften nicht auf und können daher sinnvoll aufintegriert werden. In Abbildung 5.7 ist das integrierte Spektrum dargestellt. Deutlich zu erkennen ist der Plasmonenpeak und der Peak der Mehrfachstreuung 1. Ordnung. Der Zero-Loss Peak wurde zur Übersichtlichkeit nicht ganz dargestellt. Die x-Skala entspricht den Detektionskanälen der Kamera und lässt sich problemlos in eine Energieskala übersetzen, wenn bekannt ist, mit welchem Energieabstand zwei nebeneinanderliegende Kanäle verknüpft sind. Benötigt wird dazu die Vergößerung des Spektrums auf der Kamera und die Größe der einzelnen Kamerapixel. Der Energienullpunkt kann über die Position des Zero-Loss Peaks bestimmt werden. Im Spektrum ist nach wie vor ein hoher Rauschanteil erkennbar, da der Integrationsbereich klein gehalten wurde und lediglich 50 Zeilen zum Spektrum zusammengefasst wurden.

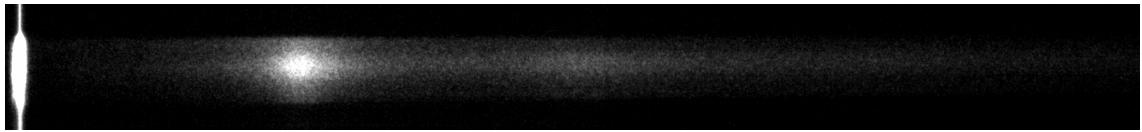


Abbildung 5.5.: Spektrums einer SiC Probe, das am Crisp aufgenommen wurde. Die Energiedispersion findet in horizontaler Richtung statt, der Energieverlust steigt nach rechts hin an.

## 5.5. Untergrundkorrektur

Bedingt durch den Aufbau und die Beschaffenheit der CCD-Kamera kommt es im aufgenommenen Spektrum zu einem Untergrundrauschen. Dieser Untergrund führt dazu, dass der Wert der einzelnen Counts entsprechend der detektierten Elektronen zu hoch ist. Dabei handelt es sich im wesentlichen um Rauschen, das statistisch über die einzelnen Kanäle verteilt ist. Zudem kann es, abhängig vom verwendeten Detektionssystem, zu einem kanalabhängigen Rauschen kommen.

Das statistische Rauschen lässt sich herausrechnen, indem von allen Kanälen des Spektrums einen berechneten Mittelwert für das Rauschen abgezogen wird. Zur Berechnung dieses Mittelwertes sind verschiedene Möglichkeiten vorhanden. Als sinnvoll erwiesen hat sich die Mittelwertbildung einiger Kanäle, die im Spektrum nega-

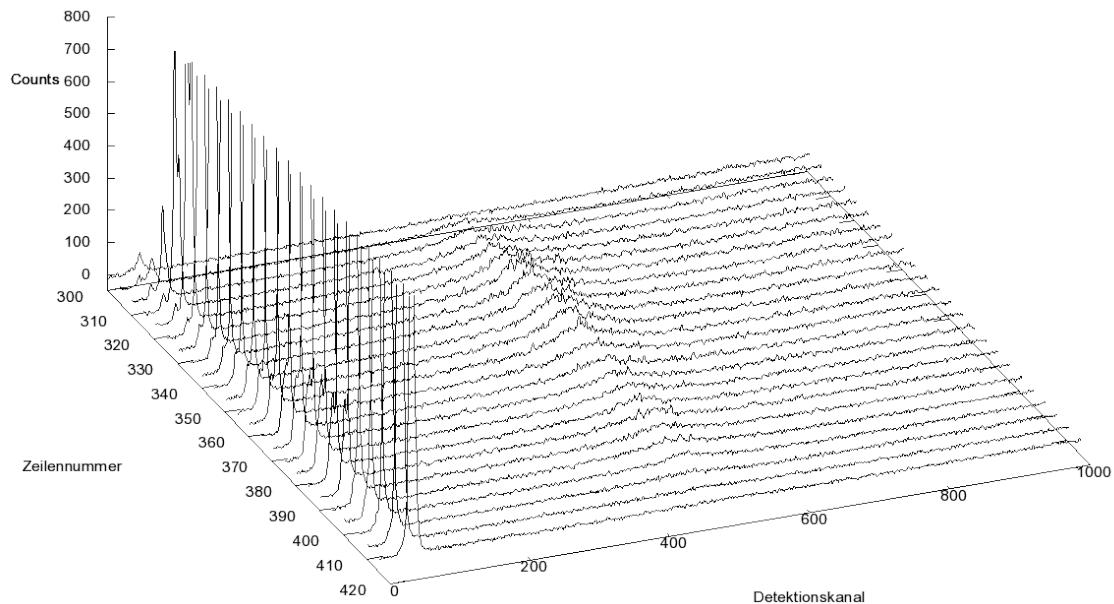


Abbildung 5.6.: Serie von Einzelspektren, erstellt aus dem in Abbildung 5.5 aufgenommenem Spektrum. Jedes Spektrum entspricht einer Zeile des Graustufenbildes, wobei die Zeilennummern entsprechen den Zeilen des Bildes gewählt wurden. Dargestellt sind die ersten 1000 Kanäle. Der Zero-Loss Peak wurde durch die Skalierung teilweise abgeschnitten, um den Volumenplasmonenpeak besser erkennbar zu machen.

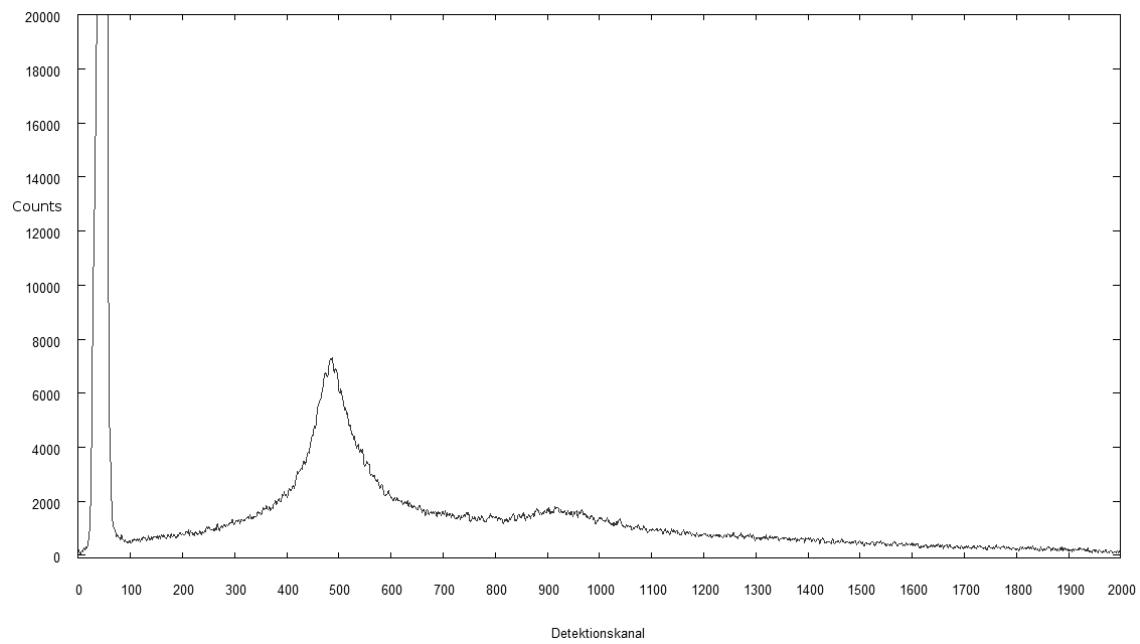


Abbildung 5.7.: Integriertes Spektrum, erstellt aus dem in Abbildung 5.5 aufgenommenem 2-D Spektrum. Der Integrationsbereich wurde so gewählt, dass möglichst alle Zeilen, die Informationen über die Plasmonen beinhalten, berücksichtigt wurden.

tiven Energien zugeordnet werden. Da die Spektren aufgrund der bereits erwähnten Kameraeffekte (siehe Kapitel 5.3) einen sehr großen Offset besitzt (ca. 2000 Kanäle), lässt sich dieser Mittelwert sehr genau bestimmen. Die am Crisp aufgenommenen Spektren haben einen kleineren Offset, daher lässt sich dort der Mittelwert aus nur einigen wenigen Kanälen ableiten. In Abbildung 5.8 ist ein Ausschnitt aus dem negativen Energiebereich eines aufgenommenen Spektrums dargestellt. Nach der Subtraktion des Mittelwerts gibt es Kanäle, denen negative Counts zugeordnet werden. Da allerdings die Kanäle, die sich im negativen Energiebereich befinden, in der späteren Verarbeitung abgeschnitten werden, können diese negativen Counts vernachlässigt werden.

Das Auftreten von kanalabhängigem Rauschen ist auf die Beschaffenheit der CCD-Kamera zurückzuführen. Dieser Effekt kann allerdings auch vernachlässigt werden, da bereits eine entsprechende Dunkelstromkorrektur bei der Aufnahme integriert ist.

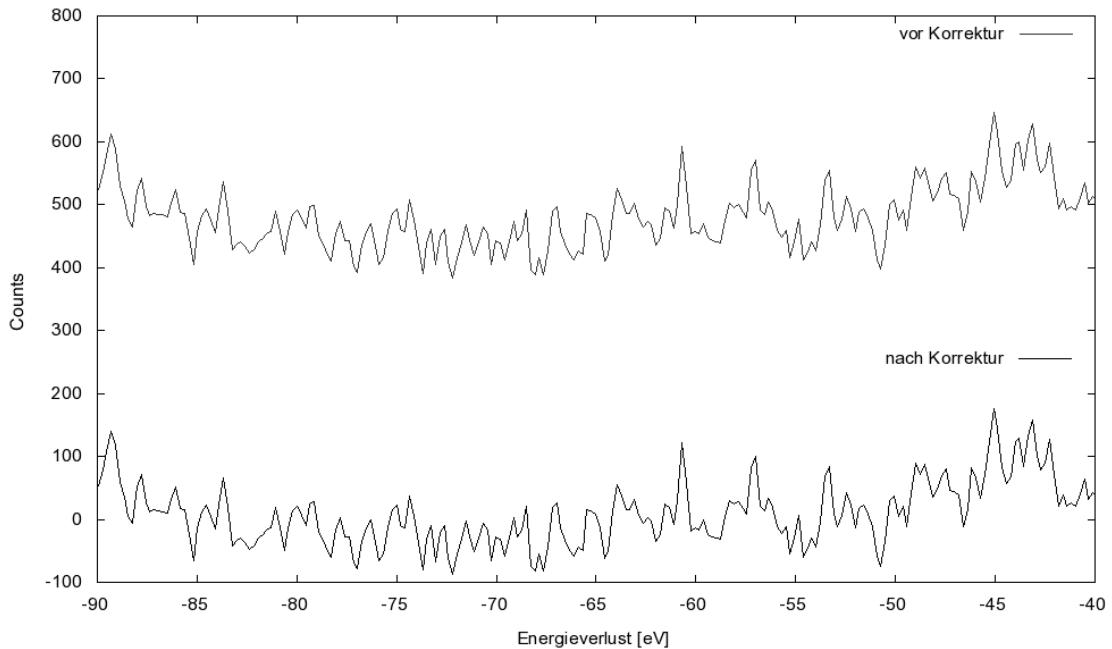


Abbildung 5.8.: Rauschen im Spektrum ohne (oben) und mit (unten) abgezogenem Mittelwert. Der Mittelwert wurde aus dem betrachteten Energiebereich berechnet zu 470 Counts.

## 5.6. Bestimmung des Zero-Loss Integrals

Zur Intensität des Zero-Loss Peak tragen hauptsächlich die Elektronen bei, die die Probe ohne Streuprozesse passiert haben. Die Summe dieser Elektronen, die sich in den Counts wiederspiegeln, wird als Zero-Loss Integral bezeichnet. Um stattfindende Streuprozesse quantitativ beschreiben zu können, dient das Zero-Loss Integral zur Normalisierung des Spektrums. Aus diesem Grund ist es wichtig, den Wert dieses Integrals möglichst genau und fehlerfrei zu bestimmen. Der Zero-Loss Peak ist kein Delta-Peak, sondern besitzt eine definierte Halbwertsbreite. Die Form des Peaks lässt sich durch eine Überlagerung von mehreren Gauss-Funktionen beschreiben.

Im einfachsten Fall ist das Integral zu berechnen, indem alle Kanäle des Spektrums aufaddiert werden, die den Zero-Loss Peak enthalten. Das Spektrum sollte bei dieser Methode auf jeden Fall von Untergrundrauschen bereinigt worden sein, da die entsprechenden Counts sonst ebenfalls zum Zero-Loss Integral beitragen. Da der Zero-Loss Peak in den weiteren Berechnungen stört, wird er nach Bestimmung des Integrals vom Spektrum separiert. Problematisch ist, dass sich bereits in unmittelbarer Nähe des Zero-Loss Peaks weitere Effekte ausprägen, wie zum Beispiel Cerenkov-Strahlung. Diese zusätzlich auftretenden Peaks können die abfallende Flanke des Zero-Loss Peaks verändern und zu einem verfälschten Integralwert führen. Zudem können dann bei der Abseparation durch eine falsche Bestimmung Informationen aus dem Spektrum verloren gehen. Um das Zero-Loss Integral genauer zu bestimmen, wurden verschiedene Methoden entwickelt.

### 5.6.1. Rechtsseitige Betrachtung

An den Zero-Loss Peak hin zu höheren Energien schließt sich der Plasmonenpeak an. Zwischen den beiden Peaks existiert ein Minimum. An Hand dieses Minimums lässt sich der Einflussbereich des Zero-Loss Peaks und somit das entsprechende Integral bestimmen. Der Integrationsbereich erstreckt sich über den gesamten Peak bis hin zum entsprechenden Minimum. Die Position des Minimums ist entscheidend für die Qualität des Integrals. Liegt dieser Punkt bei einer zu hohen Energie, ist nicht nur der Wert des Integrals zu hoch, sondern zusätzlich gehen Informationen verloren, da der Peak bis hin zum Minimum nach der Bestimmung abgeschnitten wird. Die Positionsbestimmung wird durch das Rauschen im Spektrum ungenauer, da viele lokale

Minima im Verlauf des Spektrums vorhanden sind und die eigentliche Steigung zum Plasmonenpeak gering ist. Um dennoch den Wert möglichst genau zu bestimmen, wird statt des Spektrums selbst die Funktion  $J(E)/E$  betrachtet, wobei  $J(E)$  das Spektrum selbst ist. Problematisch wird diese Methode allerdings dann, wenn sich unmittelbar an den Zero-Loss Peak weitere Peaks anschließen, wie der Peak, der aus Cerenkov-Strahlung resultiert, oder dem Oberflächenplasmonenpeak, der allerdings beim betrachteten SiC im Bereich von 15eV liegt und somit weit genug entfernt ist. In Abbildung 5.9 ist das Spektrum mit Zero-Loss Peak und mit abgeschnittenem Peak dargestellt. Dort, wo das Spektrum auf Null abfällt, wurde der Zero-Loss Peak abgetrennt.

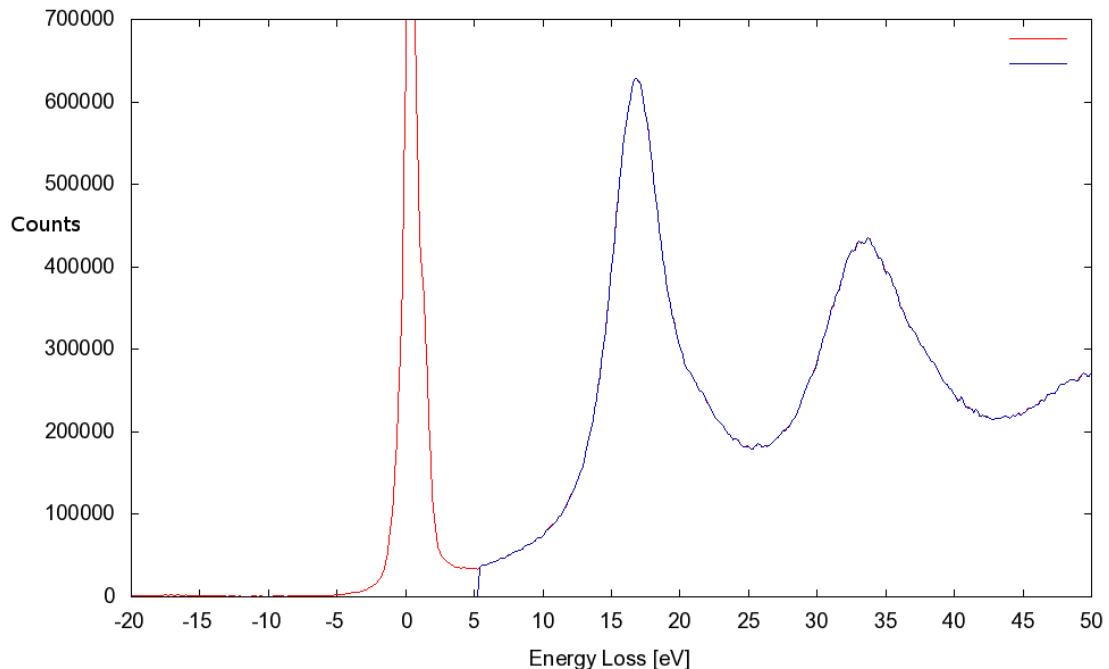


Abbildung 5.9.: Energieverlustspektrum vor und nach der Separation des Zero-Loss Peaks. Der Schittpunkt erfolgte hier bei ca. 5eV. Der Peak wurde nach der rechtsseitigen Methode separiert.

### 5.6.2. Linksseitige Betrachtung

Alternativ zur Bestimmung eines Minimums zur Berechnung des Zero-Loss Integral, kann ausgenutzt werden, dass der Peak angenähert symmetrisch in Bezug auf das

## 5. Experimentelle Durchführung

---

Maximum ist. Nur die Counts von einer Seite des Peaks werden benötigt, die andere Seite kann als Spiegelung betrachtet werden. Im einfachsten Fall wird von der linken Hälfte ausgegangen (die Hälfte, die sich im negativen Energieverlustbereich befindet), da sich an der rechten abfallenden Flanke des Peaks bereits andere Effekte bemerkbar machen. Die Counts der linken Flanke werden aufaddiert und der Wert verdoppelt, um die rechte abfallende Flanke zu berücksichtigen. Im nächsten Schritt wird der Zero-Loss Peak vom Spektrum abgetrennt. Um die Ausläufer von sich anschließenden Peaks nicht abzuschneiden, wird die linke Flanke von der rechten Flanke subtrahiert. Voraussetzung ist, dass die beiden Flanken nahezu identisch sind, da das Spektrum sonst zu stark verfälscht würde. Über einen Vergleich der linken und rechten Flanke im Bereich großer Counts (also in der Nähe vom Maximum) kann diesem Effekt entgegen gewirkt werden. In Abbildung 5.10 ist das Spektrum mit Zero-Loss Peak und mit abgeschnittenem Peak dargestellt.

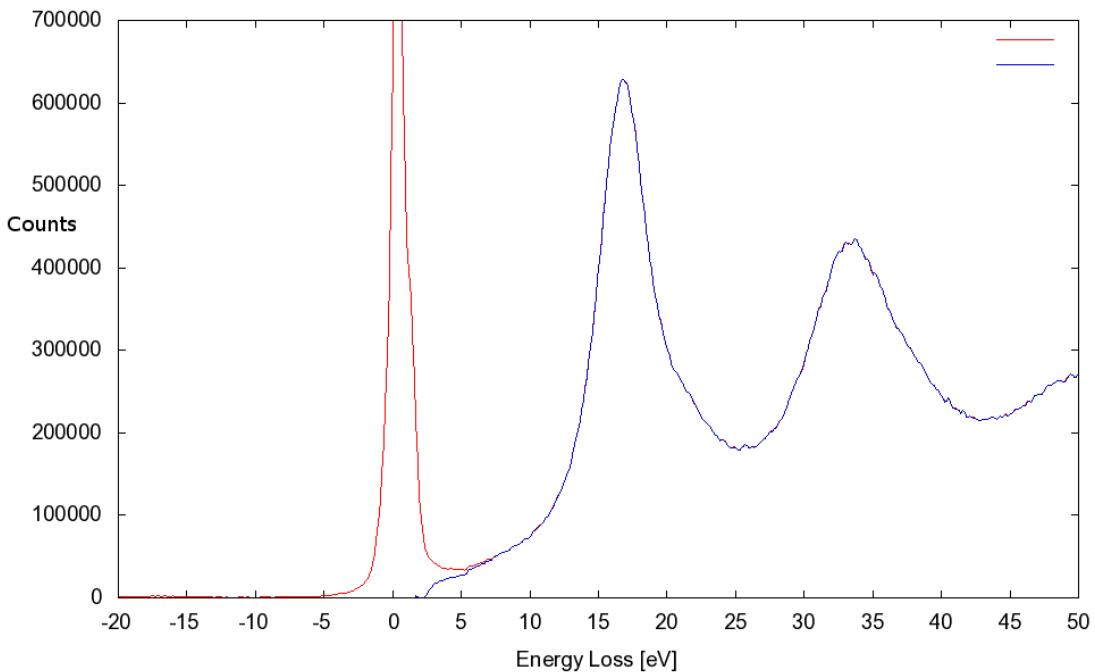


Abbildung 5.10.: Energieverlustspektrum vor und nach der Separation des Zero-Loss Peaks. Der Schittpunkt erfolgte hier bei ca. 2eV. Der Peak wurde nach der linksseitigen Methode separiert.

Bei Verwendung einer Schottky-Kathode sollte der Zero-Loss Peak in der Regel symmetrisch in Bezug auf das Maximum sein. Bei Verwendung von anderen Katho-

den ist dies nicht unbedingt der Fall. Das Maximum kann dann zu höheren oder niedrigeren Energien verkippt sein, so dass diese Verkippung zusätzlich berücksichtigt werden müsste.

## 5.7. Entfernung von Mehrfachstreuung

Auftretende Mehrfachstreuung stört bei der weiteren Bearbeitung des Spektrums, insbesondere bei der Berechnung der dielektrischen Funktion. Aus diesem Grund wird die Mehrfachstreuung mit Hilfe der in Kapitel 3.9 beschriebenen Matrixentfaltung herausgerechnet. Dazu ist es notwendig, vor der Entfaltung bereits das Zero-Loss Integral zu berechnen. Zudem muss der Zero-Loss Peak entfernt sein. In Abbildung 5.11 ist ein aufgenommenes Spektrum mit deutlicher Mehrfachstreuung bis zur 3. Ordnung dargestellt. Das Rauschen im Spektrum ist groß, da aufgrund der hohen Probendicke die Aufnahmezeit des Spektrums lang ist. Die Probendicke kann später, falls erwünscht, über die Kramers-Kronig Rechnungen bestimmt [6], oder über den Vergleich mit simulierten Spektren abgeleitet werden. In Abbildung 5.12 wurde das Spektrum von Mehrfachstreuung bereinigt. Das Zero-Loss-Integral wurde berechnet und der Zero-Loss Peak abgeschnitten. Das Integral wurde berechnet zu 679634 Counts. Zu erkennen ist der Punkt, an dem der Zero-Los Peak abgetrennt wurde, dort fällt das Spektrum direkt auf Null ab. Die beiden zuvor noch erkennbaren Peaks der Mehrfachstreuung sind nun nicht mehr sichtbar.

## 5.8. Aperturkorrektur

Für den Zusammenhang zwischen der SSD und dem Imaginärteil der reziproken dielektrischen Funktion gilt [6]

$$S(E) = \frac{2I_0 t}{\pi a_0 m_0 v^2} \Im \left\{ \frac{-1}{\epsilon} \right\} \int_0^\beta \frac{\Theta d\Theta}{\Theta^2 + \Theta_E^2}. \quad (5.1)$$

Dabei ist  $I_0$  das Zero-Loss Integral,  $t$  die Probendicke,  $\beta$  der Detektionswinkel und  $\Theta_E$  der bereits in 3.2 angegebene relativistische charakteristische Streuwinkel.  $a_0$  und  $m_0$  stehen für den Bohrschen Radius und für die Ruhemasse der Elektronen.

## 5. Experimentelle Durchführung

---

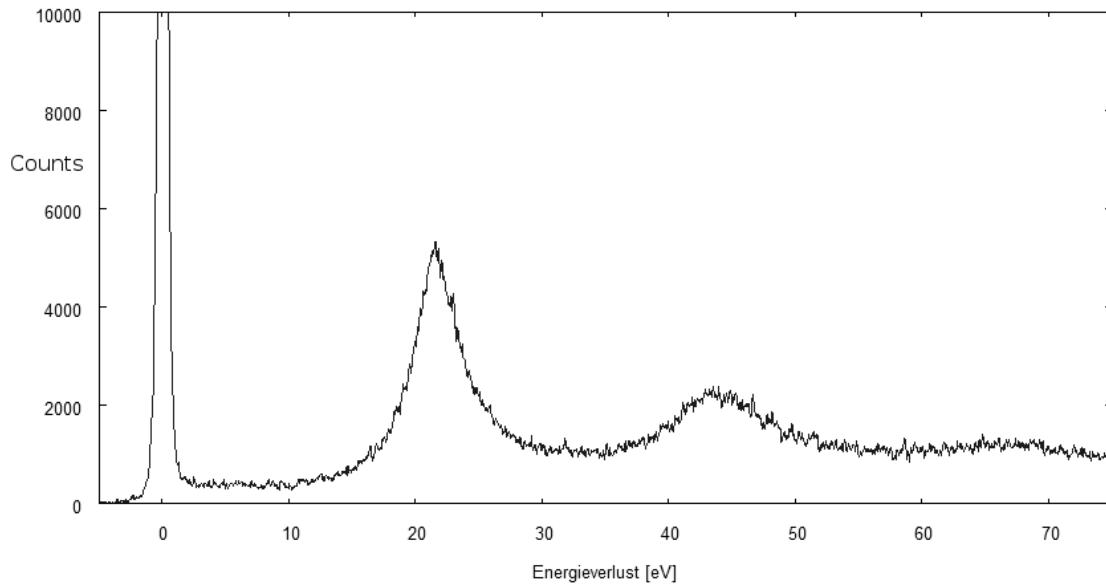


Abbildung 5.11.: Aufgenommenes Spektrum einer SiC Probe. Neben dem Volumenplasmonenpeak bei ca. 22 eV sind weitere Peaks bei ca. 44eV und bei ca. 66eV zu erkennen. Dabei handelt es sich um Mehrfachstreuung mit Peaks bei Vielfachen der Plasmonenenergie.

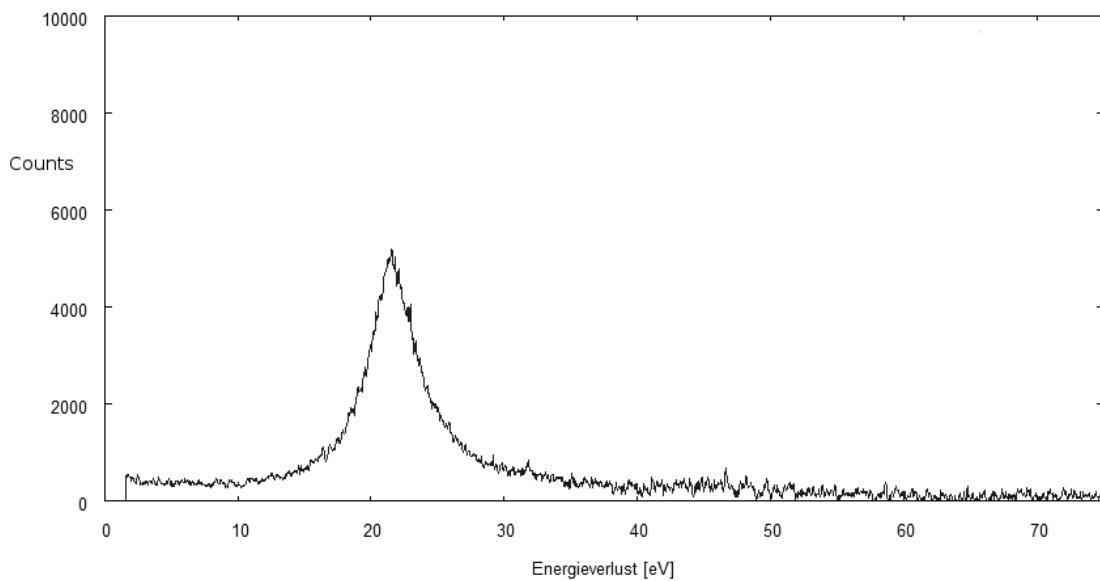


Abbildung 5.12.: Von Mehrfachstreuung korrigiertes Spektrum. Der Zero-Loss-Peak wurde abgeschnitten. Die Peaks der Mehrfachstreuung sind nicht mehr zu erkennen.

Das Integral lässt sich direkt auswerten und es ergibt sich

$$S(E) = \frac{2I_0 t}{\pi a_0 m_0 v^2} \Im \left\{ \frac{-1}{\epsilon} \right\} \ln \left[ 1 - \left( \frac{\beta}{\Theta_E} \right)^2 \right]. \quad (5.2)$$

Um an den reinen Imaginärteil zu gelangen, muss neben dem vorderen Faktor (der später behandelt wird) auch die Winkelabhängigkeit herausgerechnet werden. Da  $\Theta_E$  vom Energieverlust abhängt, muss die Winkelkorrektur für jeden Energiekanal einzeln berechnet werden. Die einzelnen Kanäle des Spektrums werden anschließend durch den entsprechenden Korrekturfaktor dividiert.

Diese Methode setzt allerdings voraus, dass der Detektionswinkel  $\beta$  größer ist, als  $\alpha$  dem Maximalwinkel unter dem die Elektronen auf die Probe treffen [6].

## 5.9. Normalisationsfaktor

Neben der Winkelkorrektur muss die bereits winkelkorrigierte SSD ( $S(E)$ ) noch normiert werden [6]. Dazu wird der Normalisierungsfaktor  $K$  bestimmt. Jeder Kanal wird dann durch  $K$  dividiert.

$$S(E) = \underbrace{\frac{2I_0 t}{\pi a_0 m_0 v^2}}_K \cdot \Im \left\{ \frac{-1}{\epsilon} \right\} \quad (5.3)$$

In  $K$  sind alle als konstant angenommenen Werte zusammengefasst und lässt sich über die Kramers-Kronig Summenbeziehung berechnen.

$$1 - \Re \left[ \frac{1}{\epsilon(0)} \right] = \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \Im \left[ -\frac{1}{\epsilon(E)} \right] \frac{dE}{E} \quad (5.4)$$

Nach Einsetzen und Umformen erhält man:

$$K = \frac{\int_0^\infty \frac{S(E)}{E} dE}{\left( 1 - \Re \left[ \frac{1}{\epsilon(0)} \right] \right) \cdot \frac{\pi}{2}} \quad (5.5)$$

Hierbei ist der Realteil  $\Re \left[ \frac{1}{\epsilon(0)} \right] = n^2$  mit  $n$  als Brechungsindex. Voraussetzung dieser Methode zur Bestimmung der Normierungs-Konstanten ist somit die Kenntnis über die Dielektrizitätskonstante des Materials.

## 5. Experimentelle Durchführung

---

Ist die Normierungs-Konstante bekannt, lässt sich, sofern alle anderen Größen aus  $K$  bekannt sind, die Dicke der Probe bestimmen.

$$K = \frac{I_0 t}{\pi a_0 m_0 v^2} \Leftrightarrow t = \frac{K \pi a_0 m_0 v^2}{I_0} \quad (5.6)$$

Weiterhin lässt sich damit und mit

$$t/\lambda = \frac{\int_0^\infty S(E) dE}{I_0} \quad (5.7)$$

die mittlere freie Weglänge  $\lambda$  der Elektronen bestimmen.

## 5.10. Retardierungseffekte

Ein zusätzlicher im Spektrum auftretender Effekt ist der Energieverlust durch die Entstehung von Cerenkov-Strahlung. Diese entsteht, wenn die Geschwindigkeit der einfallenden Elektronen größer ist als die Lichtgeschwindigkeit im betrachteten Medium. Dabei entstehen Photonen, die hohlkegelförmig emittiert werden [14].

Die Elektronen besitzen eine Energie von 200 keV, was einem Wert von  $\beta = 0,695$  entspricht, also ungefähr 70 Prozent der Vakuum-Lichtgeschwindigkeit. Die Bedingung für das Auftreten von Cerenkov-Strahlung lässt sich zurückführen auf den Realteil der dielektrischen Funktion. Dabei ist im Folgenden mit  $c_m$  die Lichtgeschwindigkeit im Medium gemeint.

$$v_{el} > c_m = \frac{c}{n} = \frac{c}{\sqrt{\epsilon_1}} \Rightarrow \frac{1}{\beta^2} > \epsilon_1 \quad \text{oder} \quad \beta^2 \cdot \epsilon_1 > 1 \quad (5.8)$$

In unserem Fall von Elektronen mit 200keV Elektronen ist die Möglichkeit von Cerenkov-Strahlung dann gegeben, wenn  $\epsilon_1 > 2$ . Der Einfluss dieses Effekts auf das Verlustspektrum steigt mit dem Wert von  $\epsilon_1$ . Da  $\epsilon_1$  energieabhängig ist, kann Cerenkov-Strahlung nicht bei allen Energien im Spektrum auftreten, sondern nur bei niedrigen Energieverlusten. Deutlich bemerkbar wird dieser Effekt durch einen zusätzlichen Peak im Spektrum. Das Spektrum, unter Vernachlässigung von Oberflächeneffekten, aber mit Berücksichtigung von Cerenkov-Strahlung, lässt sich durch folgende Formel beschreiben [14] [29] :

$$\frac{d\sigma^2}{d\Omega dE} = \frac{\Im\left(\frac{-1}{\epsilon}\right)}{\pi^2 a_0^2 m_0 v^2 n_a} \cdot \frac{\Theta^2 + \Theta_E^2 \left[ \left( \epsilon_1 \frac{v^2}{c^2} - 1 \right)^2 + \epsilon_2^2 \frac{v^4}{c^4} \right]}{\left[ \Theta^2 - \Theta_E^2 \left( \epsilon_1 \frac{v^2}{c^2} - 1 \right) \right]^2 + \Theta_E^4 \epsilon_2^2 \frac{v^4}{c^4}} \quad (5.9)$$

Betrachtet man den Nenner des zweiten Bruchs dieser Formel, so ist festzustellen, dass der Wirkungsquerschnitt für  $\Theta = \Theta_E \left( \epsilon_1 \frac{v^2}{c^2} - 1 \right)$  ein Maximum durchläuft. Da dieses  $\Theta$  sehr klein ist, liegt das Maximum nahezu auf der optischen Achse, zudem ist dieses Maximum aufgrund von  $\Theta_E$  energieabhängig.

Durch die Abweichung von einer lorentzartigen Winkelverteilung lässt sich die Cerenkov-Strahlung im Spektrum von Plasmonen unterscheiden. Zudem kann das Auftreten von Cerenkov-Strahlung durch Wahl einer geeigneten Apertur minimiert werden [7]. Cerenkov-Strahlung kann ebenfalls an der Grenzschicht zwischen Vakuum und Probe auftreten. Dieser Effekt kann allerdings vernachlässigt werden, da die Auftrittswahrscheinlichkeit in der Größenordnung von 0,1 Prozent liegt und daher nicht zum Spektrum beiträgt [6].

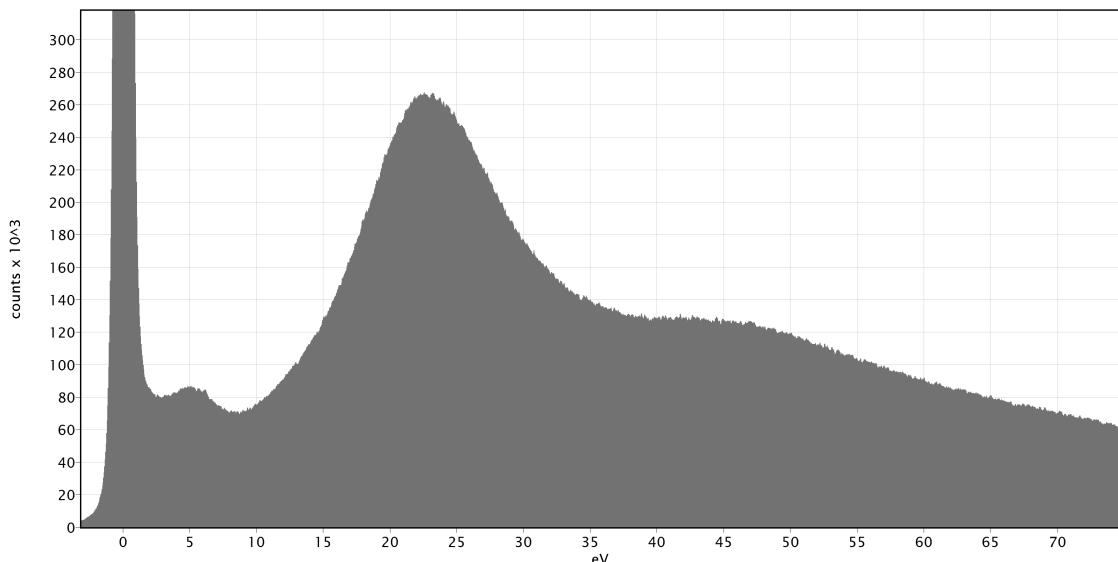


Abbildung 5.13.: Aufgenommenes Spektrum einer SiC Probe. Neben dem Volumenplasmonenpeak bei ca. 22 eV ist ein zusätzlicher Peak bei ca. 5eV zu erkennen, der aufgrund von Cerenkov-Strahlung zustande kommt.

## 5.11. Berechnung der dielektrischen Funktion

Der Vorgang zur Berechnung der dielektrischen Funktion aus den Energieverlustspektren ist in Abbildung 5.15 dargestellt. Auf die Aperturkorrektur und die Normierung der Spektren wurde bereits eingegangen. Die Berechnung des Realteils, im Schema als FFT+Korrektur bezeichnet, beinhaltet die in Kapitel 3.8 abgeleitete Beziehung zwischen Real- und Imaginärteil. Nach der Berechnung des Realteilteils des Kehrwertes der dielektrischen Funktion, lassen sich daraus der Realteil und Imaginärteil der dielektrischen Funktion bestimmen. Bisher wurde allerdings bei den Berechnungen nicht berücksichtigt, dass Oberflächenplasmonen vorhanden sein können. Diese werden über ein iteratives Verfahren berechnet. Zunächst wird unter Ausnutzung der berechneten dielektrischen Funktion mit dem Zusammenhang [6]

$$S_s(E) = \frac{I_0}{\pi a_0 k_0 t} \left( \frac{\cot(\beta/\Theta_E)}{\Theta_E} - \frac{\beta}{\beta^2 + \Theta_E^2} \right) \cdot \left( \frac{4\epsilon_2}{(\epsilon_1 + 1)^2 + \epsilon_2^2} - \Im\left(\frac{-1}{\epsilon}\right) \right) \quad (5.10)$$

das Spektrum der Oberflächenplasmonen berechnet. Dieses Spektrum wird vom Ausgangsspektrum abgezogen. Darauffolgend wird die gesamte Prozedur (Aperturkorrektur, Normierung, Kramers-Kronig Transformation, Berechnung von  $\epsilon_1$  und  $\epsilon_2$  und die Berechnung der Oberflächenplasmonen) mit diesem neuen Spektrum durchgeführt. Die Schleifenzahl dieser Iteration ist beliebig, hat allerdings Auswirkungen auf den Rechenaufwand. Für eine praktikable und zufriedenstellende Berechnung wurden 10 Iterationen durchgeführt. In Abbildung 5.14 ist ein Ausgangsspektrum mit deutlich erkennbaren Oberflächenplasmonen dargestellt.

### 5.11. Berechnung der dielektrischen Funktion

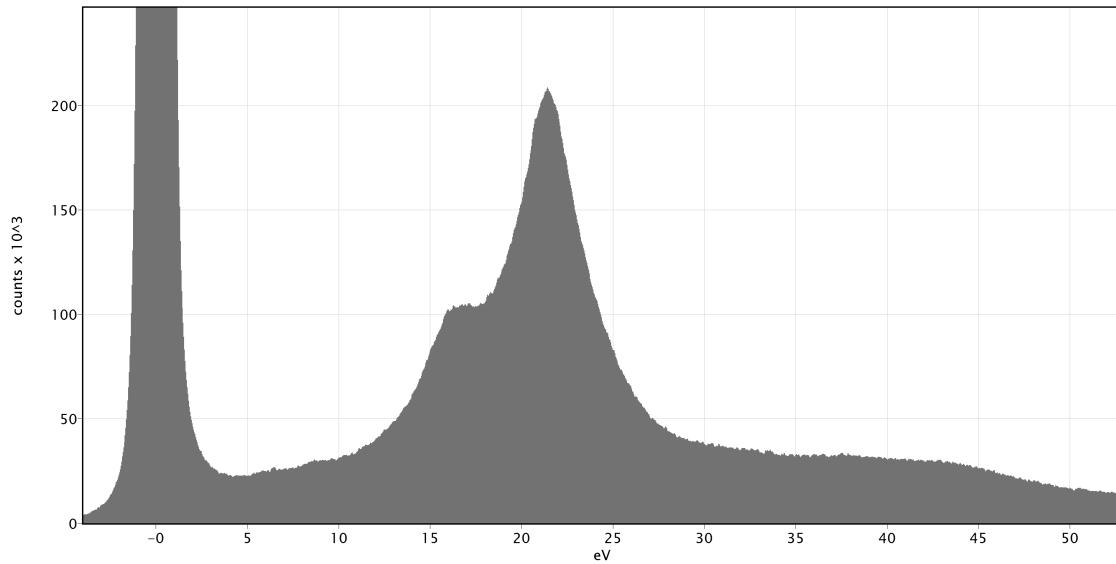


Abbildung 5.14.: Aufgenommenes Spektrum einer SiC Probe. Neben dem Volumenplasmonenpeak bei ca. 22 eV ist der Oberflächenplasmonenpeak zwischen 15eV und 16eV zu erkennen.

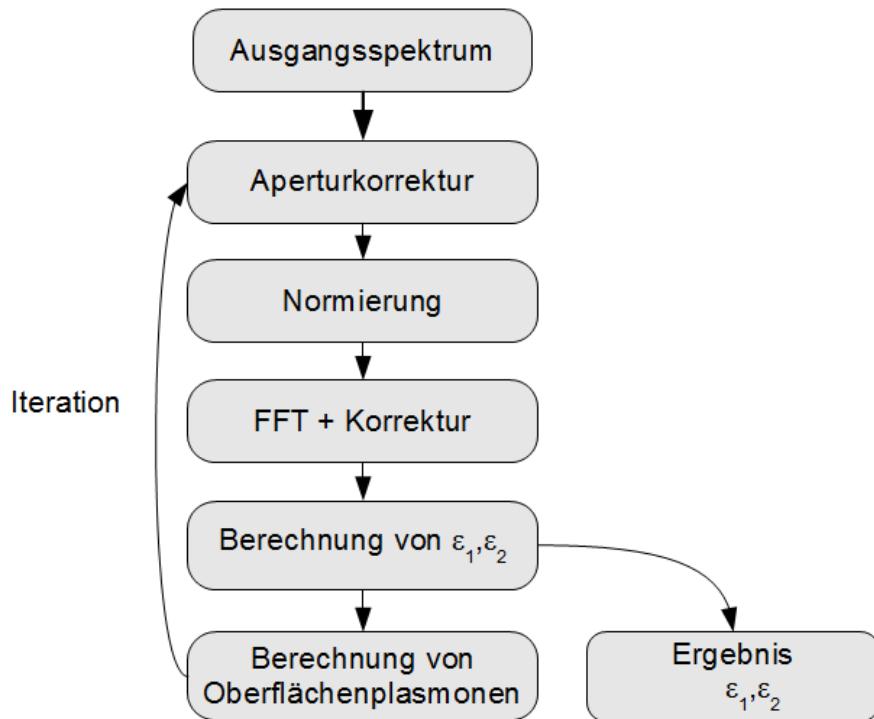


Abbildung 5.15.: Programmschema der Routine zur Berechnung von Realteil und Imaginärteil der dielektrischen Funktion eines gegebenen Spektrums.



# 6. Auswertung

Die in Kapitel 5 zur Entwicklung der Auswertungsmethoden verwendeten Messungen wurden am Libra aufgenommen. Aufgrund des Monochromators und der somit besseren Energieauflösung wurden die Messungen zur Bestimmung der dielektrischen Funktion am Crisp durchgeführt. Aufgenommen wurden Spektren bei verschiedenen Probendicken im Bereich von 30nm bis 100nm. Diese Eingrenzung des Bereichs der Probendicke basiert auf eine Betrachtung der Simulationsrechnungen in Kapitel 4. Die dielektrische Funktion wurde nach einem Vergleich der Aufnahmen aus dem Spektrum berechnet, das weder einen ausgeprägten Oberflächenplasmonenpeak noch deutliche Mehrfachstreuung enthielt.

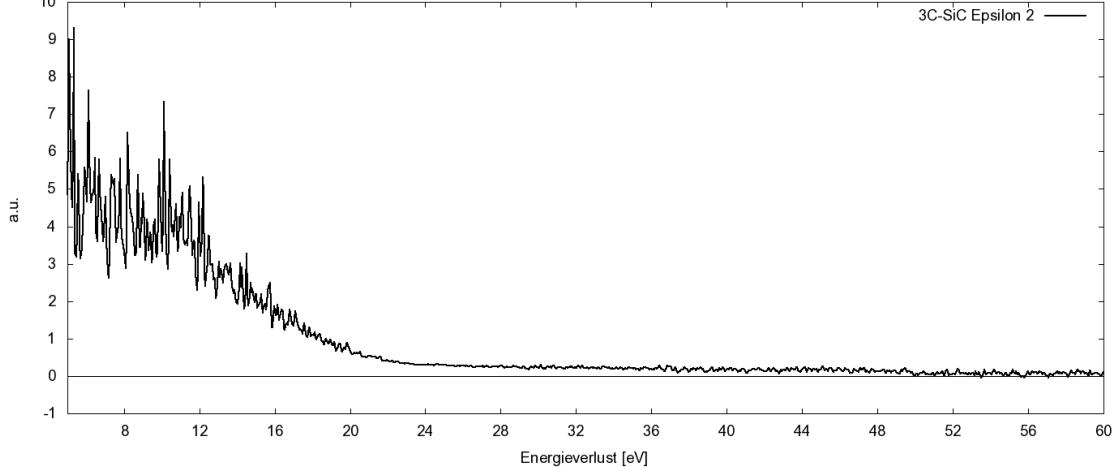
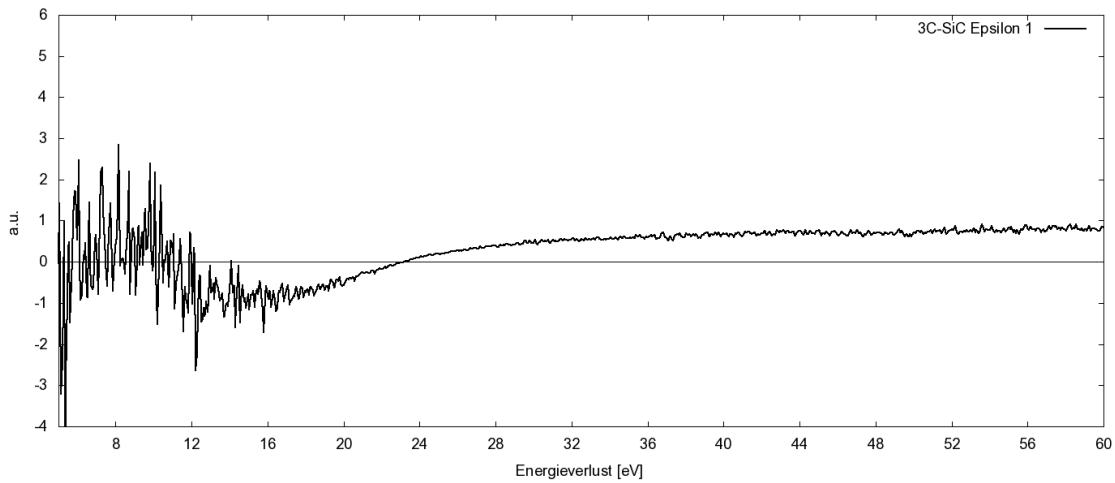
## 6.1. Berechnete dielektrische Funktion

In den Abbildungen 6.1 und 6.2 ist die nach den in Kapitel 5 entwickelten Methoden berechnete dielektrische Funktion einer 3C-SiC Modifikation. In den Abbildungen 6.3 und 6.4 ist die dielektrische Funktion einer 6H-SiC Modifikation dargestellt. Aus den Spektren ist erkennbar, dass der Verlauf der dielektrischen für beide Modifikationen sehr ähnlich aussieht. Aus den Nulldurchgängen der beiden Realteile der dielektrischen Funktionen bei ca. 22eV lässt sich auf den Volumenplasmonenpeak schließen. Zusätzlich lassen sich in den Feinstrukturen bei kleineren Energien Interbandanregungen vermuten. Aufgrund des hohen Rauschanteils und der mäßigen Energieauflösung lassen sich die Spektren den einzelnen Modifikationen nicht einfach zuordnen. Im Vergleich mit den in Kapitel 6.2 vorgestellten Messungen, erkennt man die Grenzen der Energieauflösung. Der Vorteil der Messungen liegt allerdings gerade im erweiterten Energiebereich. Nach einer Glättung der Funktionen (Bezier Algorithmus) ist der Verlauf der dielektrischen Funktionen deutlicher zu erkennen. Der hohe Rauschanteil bei niedrigen Energieverlusten entsteht bei der Berechnung der Fouriertransformationen. Bei niedrigen Energieverlusten sind die Counts gering,

## 6. Auswertung

---

so dass das Rauschen im Spektrum dort eine größere Gewichtung trägt. Die geglätteten Messungen sind in den Abbildungen 6.5 bis 6.8 dargestellt. Die Minima im Realteil der dielektrischen Funktionen bei ca. 12 eV resultieren aus Interbandanregungen. Entsprechend lassen sich bei ca. 12 eV im Imaginärteil der dielektrischen Funktionen Maxima erkennen. Das erste Minimum bei ca. 10 eV in Abbildung 6.5 sollte nicht vorhanden sein und lässt sich auf Berechnungsfehler zurückführen, da ein entsprechend ausgeprägter Verlauf in Abbildung 6.7 nicht erkennbar ist.



### 6.1. Berechnete dielektrische Funktion

---

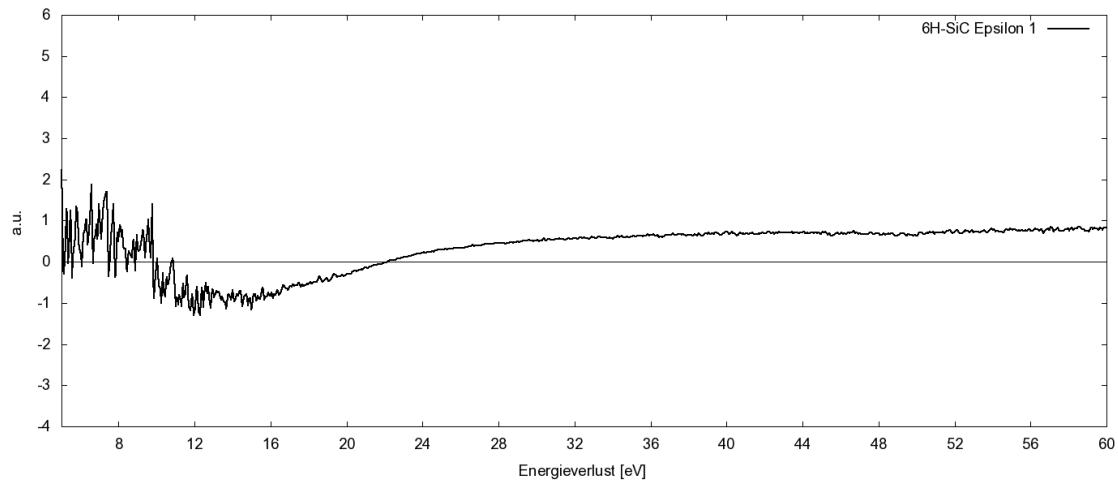


Abbildung 6.3.: Realteil der dielektrischen Funktion von 6H-SiC.

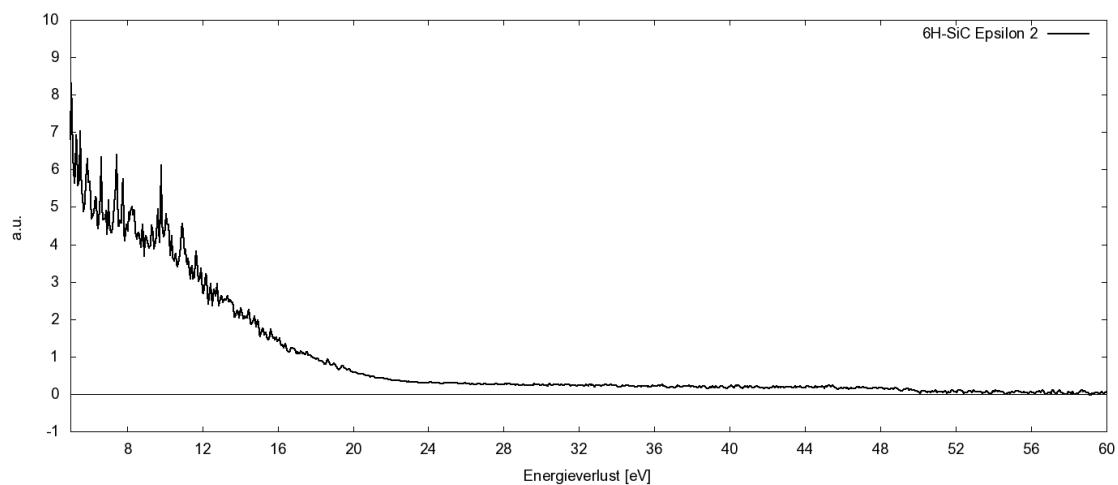


Abbildung 6.4.: Imaginärteil der dielektrischen Funktion von 6H-SiC.

## 6. Auswertung

---

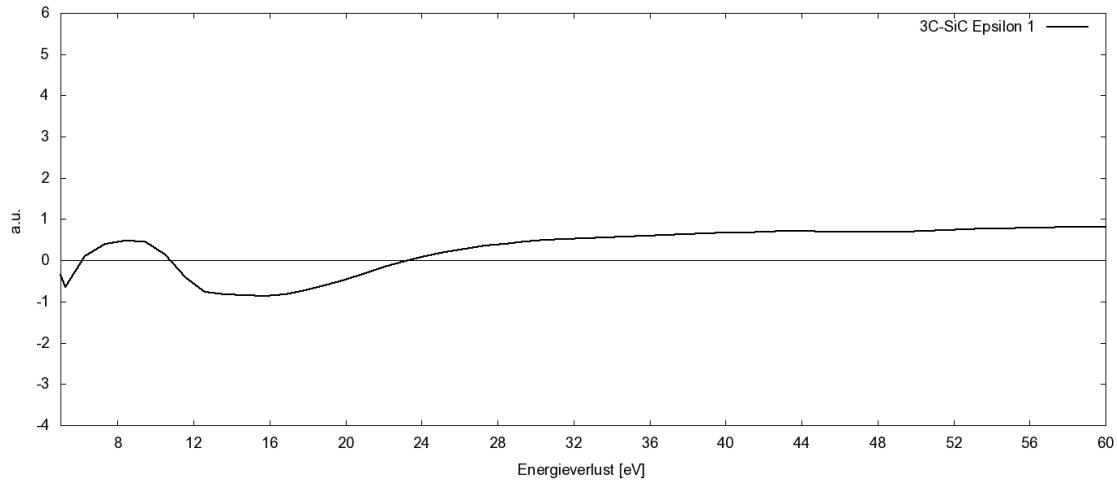


Abbildung 6.5.: Realteil der dielektrischen Funktion (geglättet) von 3C-SiC.

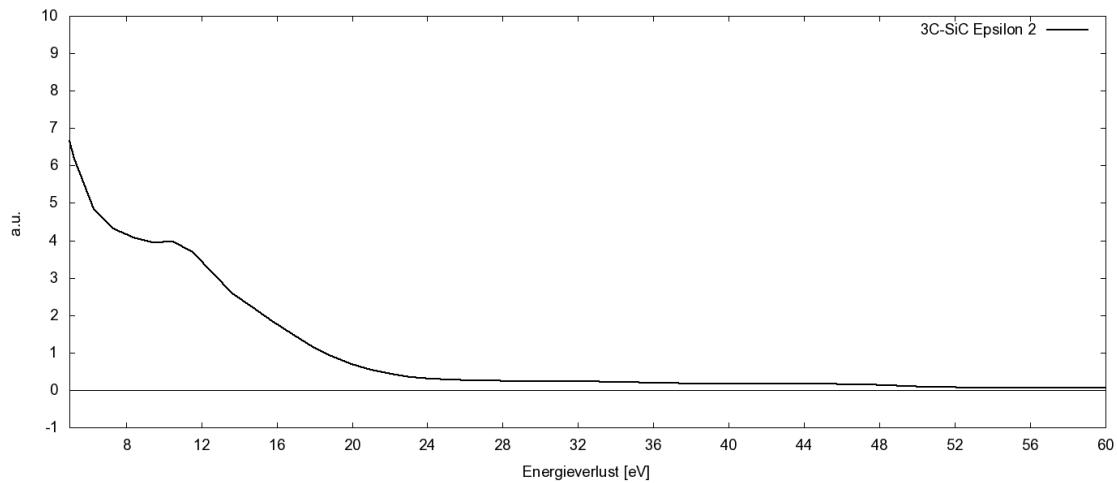


Abbildung 6.6.: Imaginärteil der dielektrischen Funktion (geglättet) von 3C-SiC.

### 6.1. Berechnete dielektrische Funktion

---

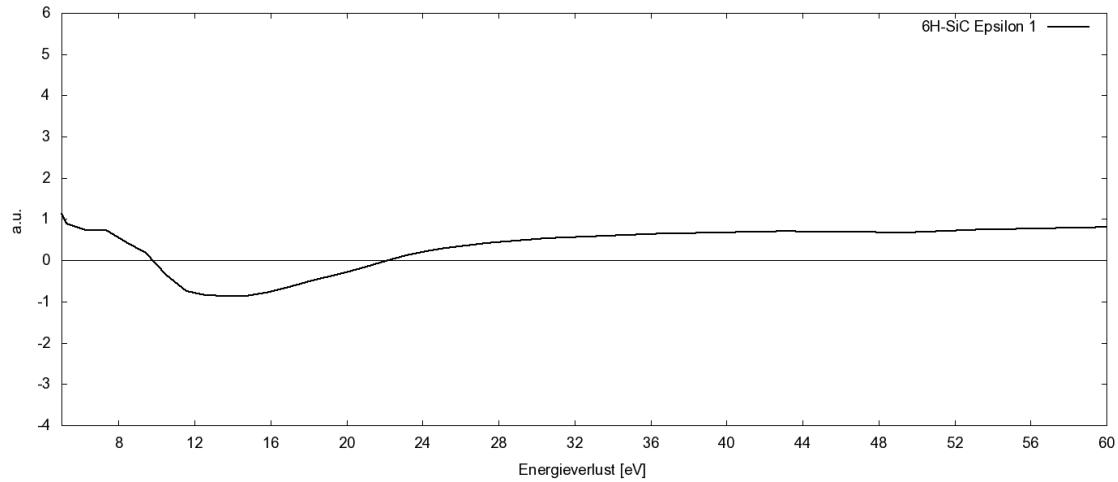


Abbildung 6.7.: Realteil der dielektrischen Funktion (geglättet) von 6H-SiC.

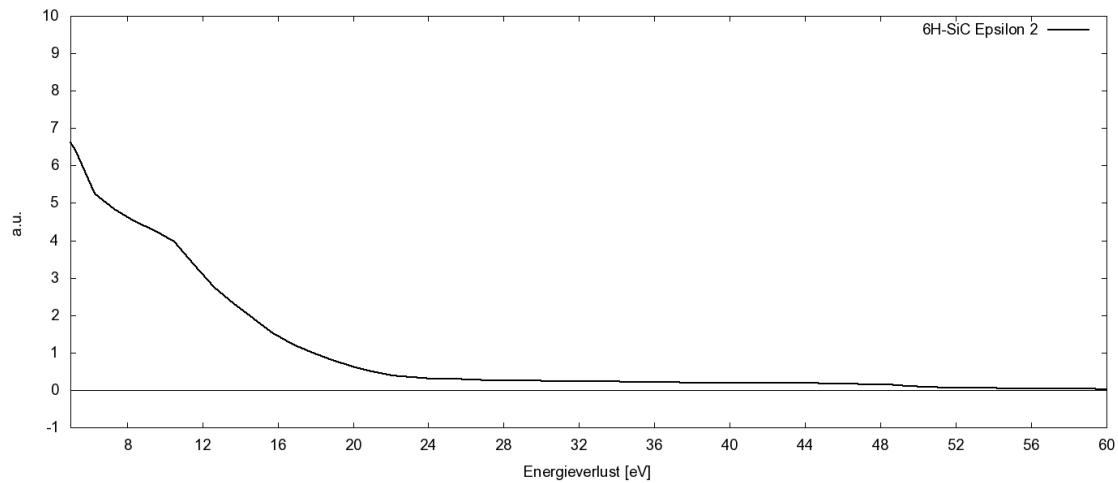


Abbildung 6.8.: Imaginärteil der dielektrischen Funktion (geglättet) von 6H-SiC.

## 6.2. Vergleich mit optischen Messungen

Die dielektrischen Funktion lässt sich neben der Bestimmung aus Verlustspektren auch über optische Messungen bestimmen. Der Nachteil der optischen Messung liegt in der Beschränktheit des Energiebereichs auf einen Spektralbereich von ca. 1 eV bis 30 eV [4]. Der Vorteil der ellipsometrischen Messung besteht in der Energieauflösung, die je nach betrachteter Photonenenergie im Bereich von 20 meV bis 200 meV liegt. Bei verlustspektroskopischen Messungen wird mit einer geringeren Energieauflösung gearbeitet.

Die Ellipsometrie nutzt die Änderung des Polarisationszustandes von Licht, das an einer Probe reflektiert wird. Der Name ergibt sich aus dem Zusammenhang, dass das zuvor in der Regel linear oder zirkular polarisierte Licht nach Reflektion an der Probe elliptisch polarisiert ist. Diese Änderung des Polarisationszustandes erlaubt eine Berechnung des Realteils und des Imaginärteils der komplexen dielektrischen Funktion.

Bedingt durch den Aufbau der Apparatur und der praktischen Durchführbarkeit, wird das Spektrum einer ellipsometrischen Messung aus Einzelspektren zusammengesetzt. In Abbildung 6.9 sind die effektiven dielektrischen Funktionen von drei bekannten SiC Modifikationen dargestellt. Bei den Spektren handelt es sich um Ausschnitte, die einen Energiebereich von 2eV bis 10eV abdecken. Zu erkennen ist die bessere Energieauflösung im Bereich kleiner Energieverluste, im Vergleich zu den Messungen aus 6.1, daran, dass im Verlauf kleinere Strukturen deutlicher ausgeprägt sind. Die dielektrischen Funktionen der beiden unterschiedlichen Messmethoden unterscheiden sich im überlappenden Energiebereich etwas voneinander, was (wie bereits in 6.1 erwähnt) an der Glättung der Daten liegt.

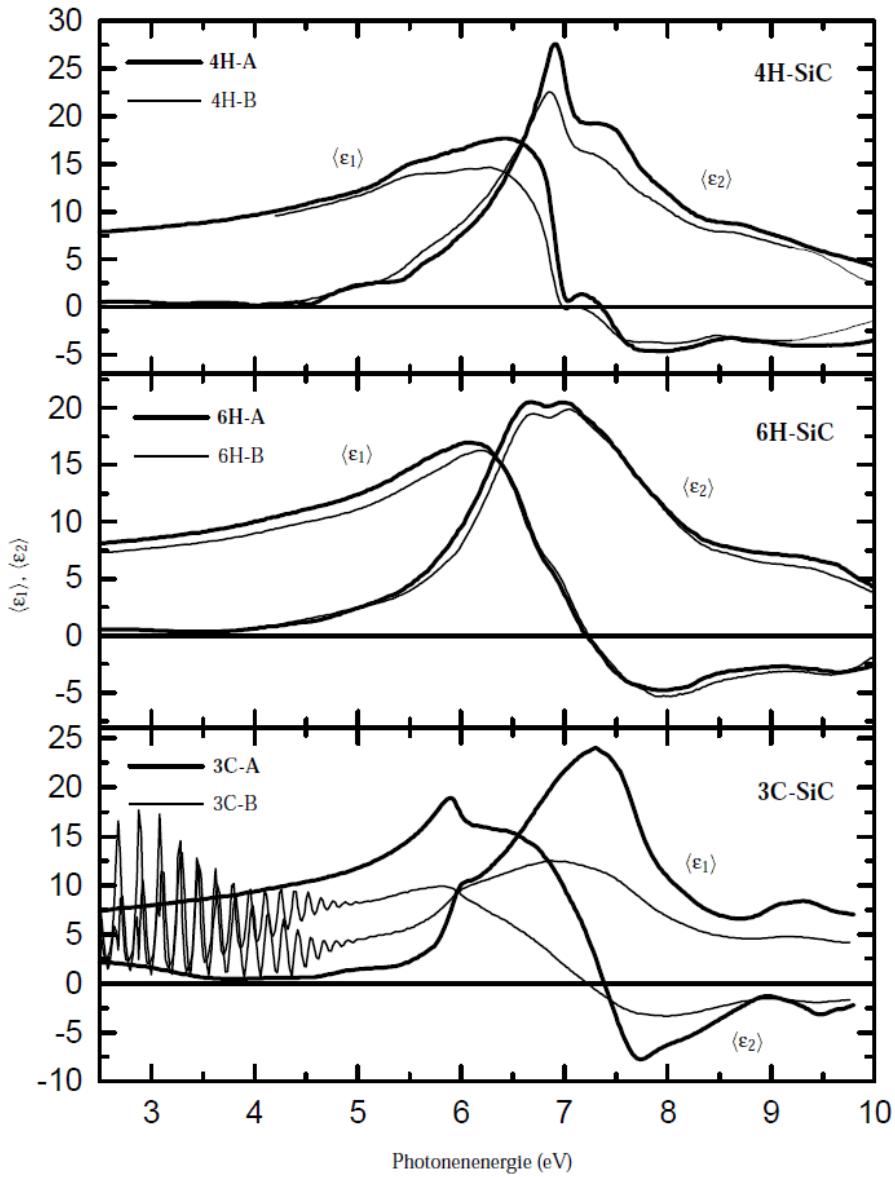


Abbildung 6.9.: Realteil und Imaginärteil der effektiven dielektrischen Funktion von 4H-, 6H- und 3C-SiC. Die Aufnahmen wurde ellisometrisch bei Raumtemperatur aufgenommen [4]. Bei den Oszillationen im Spektrum der 3C-SiC Modifikation handelt es sich um Fabry-Perot-Oszillationen.



## 7. Zusammenfassung

Ziel der Arbeit war die Bestimmung der dielektrischen Funktion von Siliziumcarbid mit Energieverlustspektren, aufgenommen mit einem Transmissionselektronenmikroskop. Mit der Auswertung der aufgenommenen Spektren wurden die Probleme behandelt, die zur erfolgreichen Bestimmung der dielektrischen Funktion beachtet werden müssen. So stellte sich schnell heraus, dass die Simulation von Verlustspektren sehr hilfreich ist, um unmittelbar nach der Aufnahme und Extraktion der Spektren (Integration) über die Qualität der Daten zu entscheiden. Weiterhin konnten so direkt die Peaks der Oberflächenplasmonen, der Mehrfachstreuung, sowie die eigentlich interessanten Volumenplasmonen bestimmt werden. Für die Aufnahme der Spektren wurde auf die Möglichkeit zurückgegriffen, die Integration der Spektren nachträglich durchzuführen, um ein bestmögliches Ausgangsspektrum zu erreichen. Als entscheidend für die Qualität der dielektrischen Funktion stellte sich die genaue Bestimmung des Zero-Loss-Peaks und des entsprechenden Integrals heraus. Gerade in der Phase, in der der Zero-Loss Peak absepariert wird, kann durch einen ungenauen Abschnittspunkt der Verlauf der dielektrischen Funktion beeinflusst werden. Daher wurden für diese Aufgabe verschiedene Routinen entwickelt, um für verschiedene Spektren optimale Ergebnisse zu erzielen.

Die iterative Berechnung der dielektrischen Funktion unter Berücksichtigung der Oberflächenplasmonen stellte sich als geeignet heraus, da trotz der Wahl einer gut gewählten Probendicke, um sowohl starke Mehrfachstreuung, als auch ausgeprägte Oberflächenplasmonen zu vermeiden, trotzdem beide Effekte nicht ganz vermieden werden können.

Störend in den am Libra aufgenommenen Spektren sind ausgeprägte Cerenkov-Peaks, die aufgrund der großen Beschleunigungsspannung und der daraus resultierenden hohen Elektronenenergie nicht immer vermieden werden konnten. Dennoch konnte durch eine geeignete Wahl der Apertur bei der Aufnahme von Spektren am Crisp der Beitrag von Cerenkov-Strahlung entscheidend minimiert werden.

## *7. Zusammenfassung*

---

Weiterhin wurde die Notwendigkeit eines Monochromators demonstriert, da für Be- trachtungen im Low-Loss Bereich eine gute Energieauflösung notwendig ist.

Zusammenfassend konnte festgestellt werden, dass die Bestimmung der dielektri- schen Funktion von SiC mit einem Transmissionselektronenmikroskop möglich ist. Abstriche müssen allerdings dann gemacht werden, wenn das Interesse an Fein- strukturen bei sehr kleinen Energieverlusten liegt. Allerdings konnte trotzdem ein Unterschied zwischen verschiedenen Siliziumcabit Modifikationen erkannt werden.

# A. Anhang

## A.1. Herleitung der Kramers-Kronig Beziehungen

Zur Herleitung der Kramers-Kronig Beziehungen ist eine zunächst beliebige komplexe Funktion  $\alpha(\omega) = \Re\{\alpha(\omega)\} + \Im\{\alpha(\omega)\}$  gegeben. Sowohl die Funktion, als auch die abhängige Variable  $\omega$  sind komplex. Die Funktion soll folgende drei Eigenschaften besitzen [39]:

1. Die Pole von  $\alpha(\omega)$  liegen unterhalb der reellen Achse,
2.  $\alpha(\omega)/\omega$  geht für  $|\omega| \rightarrow \infty$  schneller gegen Null als  $|\omega|^{-1}$
3.  $\Re\{\alpha(\omega)\}$  ist gerade während  $\Im\{\alpha(\omega)\}$  ungerade im Bezug auf reelle  $\omega$  ist.

Der erste Punkt folgt aus der Kausalität ( $\alpha(t) = 0$  für  $t < 0$  im Fourierraum). Sind obige Bedingungen gegeben, so erfüllt die Funktion  $\alpha(\omega)$  die Kramers-Kronig Relation [39]. Betrachtet wird nun das Wegintegral über eine komplexe Halbebene, wie in Abbildung A.1 dargestellt. Der Beitrag des 4. Teilstücks verschwindet aufgrund der zweiten Forderung an die Funktion. Das Integral über den geschlossenen Weg ergibt aufgrund der ersten Forderung und nach dem Cauchyschen Integralsatz Null

$$\oint_S \frac{\alpha(s)}{s - \omega} ds = \int_1 + \int_2 + \int_3 = 0. \quad (\text{A.1})$$

Für den Beitrag des zweiten Wegstücks, dem Halbkreis um den Pol, werden Polarkoordinaten eingeführt ( $s = \omega + ue^{i\Theta}$ )

$$\int_2 \frac{\alpha(s)}{s - \omega} ds \rightarrow \alpha(\omega) \int_{\pi}^0 \frac{iue^{i\Theta} d\Theta}{ue^{i\Theta}} = -\pi i \alpha(\omega). \quad (\text{A.2})$$

## A. Anhang

---

Das Cauchysche Hauptintegral P lässt sich dadurch nun umformen zu:

$$\int_1 + \int_3 \equiv P \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\alpha(s)}{s - \omega} ds = \pi i \alpha(\omega) \quad (\text{A.3})$$

Durch Auflösen nach  $\alpha(\omega)$  und Betrachtung des Realteils lässt sich dieser mit dem Imaginärteil verknüpfen.

$$\Re\{\alpha(\omega)\} = \frac{1}{\pi} P \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\Im\{\alpha(s)\}}{s - \omega} ds = \left[ \int_0^{+\infty} \frac{\Im\{\alpha(s)\}}{s - \omega} ds + \int_{-\infty}^0 \frac{\Im\{\alpha(a)\}}{a - \omega} da \right]. \quad (\text{A.4})$$

Durch die Forderung, dass der Imaginärteil der betrachteten Funktion ungerade ist bezüglich reeller  $\omega$ , lässt sich das letzte Integral mit negativen Werten für  $a$  umformen zu

$$\Re\{\alpha(\omega)\} = \frac{1}{\pi} P \left[ \int_0^{\infty} \frac{\Im\{\alpha(s)\}}{s - \omega} ds + \int_0^{\infty} \frac{\Im\{\alpha(s)\}}{s + \omega} ds \right]. \quad (\text{A.5})$$

Die beiden Integrale lassen sich nun bequem zusammenfassen. Zusätzlich lässt sich durch eine analoge Betrachtung des Imaginärteils, eine entsprechende Relation bestimmen

$$\Re\{\alpha(\omega)\} = \frac{2}{\pi} P \int_0^{\infty} \frac{s \Im\{\alpha(s)\}}{s^2 - \omega^2} ds \quad (\text{A.6})$$

$$\Im\{\alpha(\omega)\} = -\frac{2\omega}{\pi} P \int_0^{\infty} \frac{\Re\{\alpha(s)\}}{s^2 - \omega^2} ds. \quad (\text{A.7})$$

Die Funktion

$$\alpha(\omega) = 1 - \frac{1}{\epsilon(\omega)} \quad (\text{A.8})$$

erfüllt die geforderten Voraussetzungen und die Kramers-Kronig Beziehungen lassen sich nun auf den Kehrwert der dielektrischen Funktion übertragen

$$1 - \Re\left[\frac{1}{\epsilon(\omega)}\right] = \frac{2}{\pi} P \int_0^{\infty} \Im\left[\frac{-1}{\epsilon(\omega')}\right] \cdot \frac{\omega' d\omega'}{\omega'^2 - \omega^2}. \quad (\text{A.9})$$

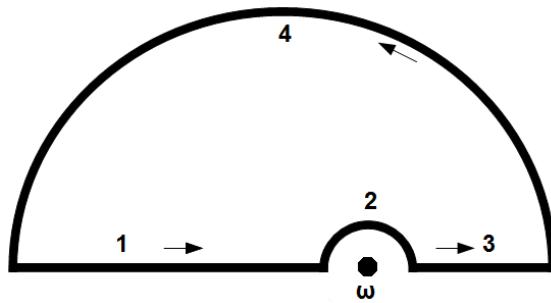


Abbildung A.1.: Integrationsweg in der komplexen Halbebene

## A.2. Ausschnitte von Quellcodes der verwendeten Routinen

Im Folgenden werden die Programmcodes gezeigt, die zur Simulation der Spektren für Mehrfachstreuung und Oberflächenplasmonen programmiert wurden. Die entwickelten Programmcodes zur Berechnung der dielektrischen Funktion basieren auf den in dieser Arbeit hergeleiteten Beziehungen und werden daher nicht aufgeführt.

### A.2.1. Routine zur Simulation von Spektren mit Mehrfachstreuung

```

1 //Erzeugt Spektren mit Mehrfach und Einfachstreuung. Als Parameter
2 //werden der Funktion zwei Referenzen auf leere Spektren übergeben,
3 //sowie ein Satz Parameter, der die Eigenschaften der Spektren bestimmt.
4 void multiple_scattering(spektrum &SSD, spektrum &PSD, parameter param)
5 {
6 //Alle Datenarrays leeren
7 SSD.cnts.clear(); PSD.cnts.clear(); SSD.E.clear(); PSD.E.clear();
8
9 //Zusätzliche Parameter werden definiert
10 double SZ = param.EW/1.665;
11 double SP = param.WP/1.665;
12 double HZ = param.EPC*param.A0/SZ/1.772;
13 double RNUM = 1.23456;
14 double BNOISE=0, RNDNUM=0;
15

```

## A. Anhang

---

```
16 for ( int i=1; i<=param.NCH; i++)  
17 {  
18 //Die Energieskala wird in die Spektren geschrieben  
19 SSD.E.push_back( i*param.EPC-param.OFFS );  
20 PSD.E.push_back( i*param.EPC-param.OFFS );  
21  
22 int FAC = 1;  
23 int ORDER = 0;  
24  
25 int PSDA=0;  
26  
27 while (ORDER<15){ //Berücksichtigung bis zur 15. Ordnung  
28  
29 //Bestimmung von Sigma in Abhängigkeit von der Streuordnung  
30 double sigma = sqrt( SZ*SZ+ORDER*SP*SP );  
31  
32 //Berechnung des Exponenten für die Exponentialfunktion  
33 double XPNT = pow( (PSD.E[i-1]-ORDER*param.EP) ,2 ) / sigma / sigma ;  
34 double EXPO;  
35 if (XPNT > 20.0) EXPO = 0.0 ;  
36  
37 //Berechnung der Exponentialfunktion  
38 if (XPNT <= 20.0) EXPO = exp(-XPNT);  
39  
40 //Berücksichtigung der Streuordnung  
41 int DNE = HZ*SZ/sigma*EXPO/FAC*pow( param.TNM/param.LAM,ORDER );  
42  
43  
44 int help1 = RLNUM; double help2=help1;  
45 RLNUM = 2 * ( help2-RLNUM );  
46  
47 //Rauschen mit "Zufallsgenerator" erzeugen  
48 double SNOISE = param.FPOISS*( sqrt( DNE)*RNDNUM );  
49 RLNUM = 9.8765*RNDNUM;  
50  
51 //Wenn der Fall 1. Ordnung eintritt , wird das Single-Scattering
```

## A.2. Ausschnitte von Quellcodes der verwendeten Routinen

---

```
52 //Spektrum erstellt
53 if (ORDER == 1)
54 {
55
56 //Hintergrundrauschen simulieren
57 BNOISE=param.FBACK*param.BACK*RNDNUM;
58
59 //SSD wird bei Order=1 erstellt
60 SSD.cnts.push_back(DNE+sqrt(SNOISE*SNOISE+BNOISE*BNOISE));
61 }
62
63 //Die einzelnen Beiträge werden aufaddiert
64 PSDA=PSDA+DNE;
65 FAC=FAC*(ORDER+1);
66 ORDER++; //Erhöhung der Ordnung um eins
67 DNE=0;
68 }
69
70 //Rauschen wird erzeugt fürs PSD Spektrum
71 double SNOISE=param.FPOISS*(sqrt(PSDA)*RNDNUM);
72
73 //PSD Spektrum wird erzeugt
74 PSD.cnts.push_back(PSDA+sqrt(SNOISE*SNOISE+BNOISE*BNOISE)+param.BACK);
75
76 }
77 SSD.offset=param.OFFS;
78 PSD.offset=param.OFFS;
79 SSD.xperchan=param.EPC;
80 PSD.xperchan=param.EPC;
81 SSD.beamkv=param.E0;
82 PSD.beamkv=param.E0;
83 SSD.points=param.NCH;
84 PSD.points=param.NCH;
85 }
```

### A.2.2. Routine zur Simulation von Spektren mit Oberflächenplasmonen

```
1 //Erzeugt Spektren mit Oberflächenplasmonen
2 //(mit Berechnung der dielektrischen Funktion).
3 //Übergeben werden der Funktion Referenzen auf die leeren
4 //Spektren und zusätzlich ein Paket an Parametern,
5 //die zur Erstellung der Spektren notwendig sind.
6
7 void surface_plasmons(parameter &param, spektrum &SSD, spektrum &eps1,
8 spektrum &eps2, spektrum &REREPS, spektrum &ELF)
9 {
10     //Alle Spektren leeren
11     SSD.cnts.clear(); SSD.E.clear();
12     eps1.cnts.clear(); eps1.E.clear();
13     eps2.cnts.clear(); eps2.E.clear();
14     REREPS.cnts.clear(); REREPS.E.clear();
15     ELF.cnts.clear(); ELF.E.clear();
16
17 //Zusätzliche Parameter werden definiert
18 double B=param.BETA/1000;
19 double T=1000*param.E0*(1+param.E0/1022.12)/pow(1+param.E0/511.06,2);
20 double TGT=1000*param.E0*(1022.12+param.E0)/(511.06+param.E0);
21 double RK0=2590*(1+param.E0/511.06)*sqrt(2*T/511060);
22 double E;
23
24 for (int IW=2;IW<=param.NCH+1;IW++){
25
26     E=param.EPC*(IW-1); //Energiewerte berechnen
27
28     //Energiewerte schreiben
29     SSD.E.push_back(E);
30     eps1.E.push_back(E);
31     eps2.E.push_back(E);
32     REREPS.E.push_back(E);
33     ELF.E.push_back(E);
```

## A.2. Ausschnitte von Quellcodes der verwendeten Routinen

---

```
34
35 //Berechnung von Real- und Imaginärteil der dielektrischen
36 //Funktion ohne Oberflächenplasmonen
37 eps1 . cnts . push _ back(1.-(param . EP*param . EP)/(E*E+param . WP*param . WP));
38 eps2 . cnts . push _ back(param . WP*param . EP*param . EP/E/
39 (E*E+param . WP*param . WP));
40
41 //Berechnung der komplexen Energy-Loss Funktion
42 //ohne Oberflächenplasmonen
43 ELF . cnts . push _ back( param . EP*param . EP*E*param . WP/
44 (pow(E*E-param . EP*param . EP,2)+pow(E*param . WP,2)));
45 REREPS . cnts . push _ back(eps1 . cnts . back()/(eps1 . cnts . back()*
46 eps1 . cnts . back() + eps2 . cnts . back() * eps2 . cnts . back()));
47
48 //Berechnung der Oberflächenplasmonen
49 double THE = E/TGT;
50
51 double SRFELF = 4*eps2 . cnts . back()/(pow(1+eps1 . cnts . back(),2)
52 +pow(eps2 . cnts . back(),2))-ELF . cnts . back();
53
54 double ANGDEP = atan(B/THE)/THE-B/(B*B+THE*THE);
55
56 double SRFINT = param . EPC*param . A0*ANGDEP*SRFELF/
57 (3.1416*0.0529*RK0*T);
58
59 double ANGLOG = log(1+B*B/THE/THE);
60
61 double VOLINT = param . EPC*param . A0/3.1416*
62 param . TNM/0.0529/T/2*ELF . cnts . back() *ANGLOG;
63
64 //Volumeninformationen und Oberflächeninformationen zusammenfügen
65 SSD . cnts . push _ back(VOLINT+SRFINT);
66
67 }
68
69 //Zusätzliche Angaben in die Spektren schreiben
```

## A. Anhang

---

```
70 SSD.offset=0;
71 eps1.offset=0;
72 eps2.offset=0;
73 REREPS.offset=0;
74 ELF.offset=0;
75
76 SSD.xperchan=param.EPC;
77 eps1.xperchan=param.EPC;
78 eps2.xperchan=param.EPC;
79 REREPS.xperchan=param.EPC;
80 ELF.xperchan=param.EPC;
81
82 SSD.points=param.NCH;
83 eps1.points=param.NCH;
84 eps2.points=param.NCH;
85 REREPS.points=param.NCH;
86 ELF.points=param.NCH;
87
88 SSD.beamkv=param.E0;
89 eps1.beamkv=param.E0;
90 eps2.beamkv=param.E0;
91 REREPS.beamkv=param.E0;
92 ELF.beamkv=param.E0;
93
94 }
```

# Literaturverzeichnis

- [1] B. Baumeier, P. Krüger, J. Pollmann: *Self-interaction-corrected pseudopotentials for silicon carbide*. Phys. Rev. B **73**, 195205 (2006).
- [2] B. Moine, J. Mugnier, D. Boyer, R. Mahiou, S. Schamm, G. Zanchi: *V.U.V absorption coefficient measurements of borate matrices*. Journal of Alloys and Compounds **323-324**, 816–819 (2001).
- [3] M. L. Bortz, R. H. French: *Quantitative, FFT-Based, Kramers-Krönig Analysis for Reflectance Data*. Applied Spectroscopy **43**, 1498–1501 (1989).
- [4] C. Cobert: *Die dielektrische Funktion verschiedener SiC-Modifikationen im Spektralbereich von 1,5 - 30 eV*. Diplomarbeit, Technische Universität Berlin (1999).
- [5] D. S. Su, P. Schattschneider, P. Pongratz: *Aperture effects and the multiple-scattering problem of fast electrons in electron-energy-loss spectroscopy*. Phys. Rev. B **46**, 2775–2780 (1991).
- [6] R. F. Egerton: *Electron energy-loss spectroscopy in the electron microscope*. Springer, 2 Auflage (1996).
- [7] C. v. Festenberg: *Retardierungseffekte im Energieverlustspektrum von GaP*. Physik A **214**, 464–471 (1968).
- [8] C.v. Festenberg: *Energieverlustmessungen an III-V-Verbindungen*. Physik A **227**, 453–481 (1969).
- [9] Carl Zeiss NTS GmbH (Hrsg.): *LIBRA 200 Benutzerhandbuch*. Carl Zeiss NTS GmbH (2008).

## Literaturverzeichnis

---

- [10] D.W. Johnson: *A Fourier series method for numerical Kramers-Kronig analysis.* Journal of Physics A **8**, 490–495 (1975).
- [11] K. A. Mkhoyana, T. Babineca, S. E. Maccagnano, E. J. Kirkland, J. Silcox: *Separation of bulk and surface-losses in low-loss EELS measurements in STEM.* Ultramicroscopy **107**, 345–355 (2006).
- [12] P. Keil: *Elektronen-Energieverlustmessungen und Berechnung optischer Konstanten.* Physik A **214**, 251–265 (1968).
- [13] T. Kloos: *Ein quantitativer Vergleich der Energieverlustspektren von Elektronen in Aluminium und Kalium mit der dielektrischen Theorie.* Physik A **210**, 303–308 (1967).
- [14] E. Kröger: *Berechnung der Energieverluste schneller Elektronen in dünnen Schichten mit Retardierung.* Physik A **216**, 115–135 (1968).
- [15] D. L. Misell: *The calculation of optical data from electron energy loss measurements.* Physik A **235**, 353–359 (1970).
- [16] D. L. Misell, R. E. Burge: *Convolution, deconvolution and small-angle plural electron scattering.* Journal of Physics C **2**, 61–67 (1969).
- [17] D. L. Misell, A. F. Jones: *The determination of the single-scattering line profile from the observed spectrum.* Journal of Physics A **2**, 540–546 (1969).
- [18] L. Moore: *Deconvolution of physical data.* Journal of Physics D **1**, 237–245 (1967).
- [19] P. Nozières, D. Pines: *Electron Interaction in Solids. Characteristic Energy Loss Spectrum.* Phys. Rev. **113**, 1254–1267 (1959).
- [20] P. Bruzzonia, R. M. Carranza, J. R. Collet Lacoste, E. A. Crespo: *Kramers-Kronig transforms calculation with a fast convolution algorithm.* Electrochimica Acta **48**, 341–347 (2002).
- [21] P. Schattschneider, F. Födermayr, D.-S. Su: *Coherent double-plasmon excitation in aluminum.* Phys. Rev. Lett. **59**, 724–727 (1987).

- [22] P. Schattschneider, M. Zapfl, P. Skalicky: *Hybrid deconvolution for small-angle inelastic multiple scattering*. Inverse Problems **1** *2*, 381–391 (1985).
- [23] C. Persson, U. Lindfelft: *Relativistic band structure calculation of cubic and hexagonal SiC polytypes*. J. Appl. Phys. **82**, 5496–5508 (1997).
- [24] P. Pirouz: *Polytypic Transformations in SiC*. Solid State Phenomena **56**, 107–132 (1997).
- [25] F. Pokropka: *Berechnung von relativistischen Wirkungsquerschnitten im Rahmen des Zentralfeldmodells für Anwendungen in der Elektronenenergieverlustspektroskopie*. Diplomarbeit, Westfälischen Wilhelms-Universität Münster (1999).
- [26] H. Raether: *Excitation of plasmons and interband transitions by electrons*. Springer (1980).
- [27] L. Reimer: *Transmission Electron Microscopy*. Springer (1989).
- [28] L. Reimer et al.: *Energieverlustspektroskopie und Energiefilterung in der Transmissionselektronenmikroskopie*. Universität Münster (1993).
- [29] R. H. Ritchie: *Plasma Losses by Fast Electrons in Thin Films*. Phys. Rev. **106**, 874–881 (1957).
- [30] K. Rüschenschmidt: *Selbst- und Fremddiffusion in Siliziumkarbid zur Charakterisierung der atomaren Eigenpunktdefekte*. Dissertation, Westfälischen Wilhelms-Universität Münster (2006).
- [31] S. Schamm, G. Zanchi: *Contamination and the quantitative exploitation of EELS low-loss experiments*. Ultramicroscopy **88**, 211–217 (2001).
- [32] S. Schamm, G. Zanchi: *Study of the dielectric properties near the band gap by VEELS: gap measurement in bulk materials*. Ultramicroscopy **96**, 559–564 (2003).
- [33] P. Schattschneider, G. Sölkner: *Generalization of a new approach to the retrieval of angle-resolved single-loss profiles*. Phil. Mag. B **50**, 53–62 (1984).

- [34] A. R. Verma, P. Krishna: *Polymorphism and polytypism in crystals*. John Wiley and Sons, New York, (1966).
- [35] W. R. L. Lambrecht, B. Segall, W. Sutrop M. Yoganathan R. P. Devaty W. J. Choyke J. A. Edmond J. A. Powell, M. Alouani: *Optical reflectivity of 3C and 4H-SiC polytypes: Theory and experiment*. Appl. Phys. Lett. **63**, 2747–2749 (1993).
- [36] W. J. Choyke, E. D. Palik: *(Silicon Carbide (SiC))*. In: *Handbook of Optical Constants of Solids*. Academic Press (1985).
- [37] P. Y. Yu, M. Cardona: *Fundamentals of Semiconductors*. Springer, 3. Auflage (1996).
- [38] K. Zeppenfeld: *Nichtsenkrechte Interbandübergänge in Graphit durch unelastische Elektronenstreuung*. Physik A **243**, 229–243 (1971).
- [39] L. D. Landau, E. M. Lifschitz: *Lehrbuch der Theoretischen Physik*. Band 5, Akademie-Verlag Berlin (1966).

# Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei den Menschen bedanken, die mich während meiner Studienzeit und während des Schreibens der Diplomarbeit unterstützt haben.  
Besonderer Dank gilt

- Herrn Professor Dr. Helmut Kohl für die interessante Aufgabenstellung und die Unterstützung während der gesamten Arbeitszeit und die Möglichkeit zur Anfertigung dieser Diplomarbeit,
- allen Mitgliedern der elektronenmikroskopischen Abteilung für das besonders angenehme Arbeitsklima und hilfreicher Unterstützung,
- allen denjenigen, die mir für hilfreiche Korrekturen dieser Arbeit zur Seite standen,
- Dr. Stephan Irsen für die Möglichkeit am Crisp zu arbeiten und für Betreuung während dieser Zeit,
- meiner gesamten Familie, besonders meinen Eltern, die meine Ausbildung ermöglicht und mich während der gesamten Zeit begleitet haben
- und meiner Freundin, die mir während der gesamten Zeit immer zur Seite stand.



# **Erklärung**

Hiermit bestätige ich, dass ich die vorliegende Diplomarbeit selbstständig und nur mit Hilfe der im Literaturverzeichnis angegebenen Quellen verfasst habe.

Münster, den 29. Januar 2010