

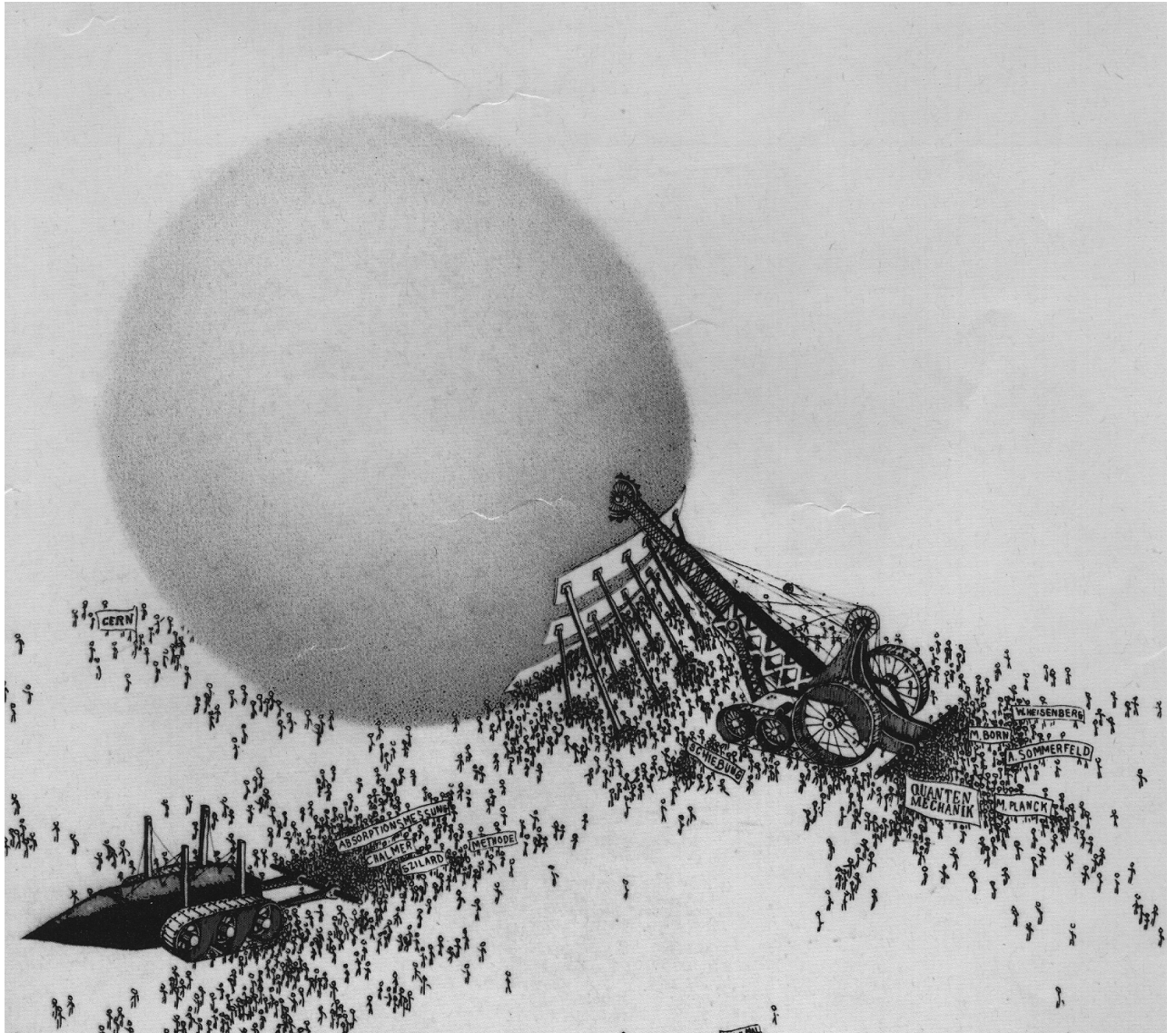
Ute Golla

Untersuchung von Auflösungs- und
Nachweisgrenzen in Elementverteilungsbildern

1998

“Imagination is more important than knowledge“

Albert Einstein



Auszug aus dem Geburtstagsblatt von Otto Hahn

Für Bernd

Experimentelle Physik

**Untersuchung von Auflösungs- und
Nachweisgrenzen in Elementverteilungsbildern**

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaften im Fachbereich Physik
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Westfälischen Wilhelms-Universität Münster

vorgelegt von
Ute Golla
aus Berlin
- 1998 -

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Grundlagen der Elektronenmikroskopie	3
2.1	Wechselwirkung Elektron-Objekt und ihre Anwendung	3
2.2	Abbildende Analyseverfahren	8
2.3	Die Energieverlustspektroskopie	9
2.4	Instrumentelles	12
2.4.1	Die Kathodeneigenschaften	13
2.4.2	Verschiedene Energiefilter	14
2.4.3	Die Kamerasysteme	19
2.4.4	Das energiefilternde Transmissionselektronenmikroskop	23
3	Elementverteilungsbilder	27
3.1	Herstellung der Präparate	27
3.2	Verschiedene Untergrundkorrekturmethoden	29
3.2.1	Die „Drei-Fenster“-Methode	30
3.2.2	Das „Least-Squares-Fit“-Verfahren	31
3.2.3	Die „Drei-Parameter“-Methode	33
3.2.4	Die „Jump-Ratio“-Methode	33
3.2.5	Die experimentellen Ergebnisse	34
3.3	Untersuchung der Nachweisgrenze	41
3.4	Untersuchung der Auflösungsgrenze	48

3.4.1	Die Youngschen Streifen	50
3.4.2	Kreuzkorrelationsfunktion	58
4	Vergleich von Theorie und Experiment	63
4.1	Grundlagen der elektronenoptischen Übertragungstheorie	63
4.2	Bildentstehung mit unelastisch gestreuten Elektronen	66
4.3	Vergleich mit theoretischen Vorhersagen	70
4.3.1	Nachweisgrenze	75
4.3.2	Auflösungsgrenze	76
5	Zusammenfassung	81
	Abkürzungsverzeichnis	85
	Symbolverzeichnis	87
	Literaturverzeichnis	91

Kapitel 1

Einleitung

In der Biologie, Medizin und Materialwissenschaft besteht ein großes Interesse an der Analyse der Struktur und der chemischen Zusammensetzung mikroskopischer Bereiche von Festkörpern. Das Elektronenmikroskop ist in diesem Zusammenhang als bildgebendes Meßinstrument ein wichtiges Hilfsmittel. Mit der Entwicklung des abbildenden Energiefilters durch Castaing und Henry (1964) gelang es, die „elementspezifische Information“ des transmittierten Elektronenstrahls zur Bildentstehung zu nutzen und so eine zweidimensionale Darstellung der Verteilung eines Elementes in der Probe zu erhalten (Energiefilternde Transmissionselektronenmikroskopie, EFTEM; Electron Spectroscopic Imaging, ESI). Das Anwendungsgebiet der konventionellen Durchstrahlungselektronenmikroskopie hat sich durch die analytischen Möglichkeiten stark gewandelt. Aus einer zunächst rein mikroskopischen Methode wurde durch den kombinierten Einsatz spektroskopischer Verfahren, wie der energiedispersiven Mikrobereichsanalyse (EDS), der wellenlängendispersiven Mikrobereichsanalyse (WDS) und der Elektronen-Energieverlustspektroskopie (EELS), eine leistungsfähige, analytische Untersuchungstechnik. Sie liefert orts aufgelöste, quantitative analytische sowie strukturelle Informationen, die mit kaum einer anderen Technik gewonnen werden können und trägt damit entscheidend zum besseren Verständnis der „Nanowelt“ bei.

Bisher wurde zur Abbildung kleiner Objektdetails in der Transmissionselektronenmikroskopie der Bildkontrast elastisch gestreuter Elektronen genutzt. Der Bildkontrast entsteht hier entweder durch die Interferenz der nicht gestreuten Elektronen mit den elastisch gestreuten Elektronen („Phasenkontrast“) oder durch das Ausblen-

den der in große Winkel elastisch gestreuten Elektronen mittels einer Objektivblende („Streukontrast“). Neben der elastischen Streuung von Elektronen am teilweise abgeschirmten Atomkern wird ein Teil der Elektronen beim Durchgang durch eine dünne Schicht unelastisch gestreut. Diese unelastisch gestreuten Elektronen verursachen einerseits infolge der Farbfehler der abbildenden Linsen einen Untergrund im Bild, der zu einer Kontrastminderung und dadurch unter Umständen zu Auflösungsverlusten führt. Andererseits tragen die unelastisch gestreuten Elektronen zusätzliche Informationen über das Objekt, wie z. B. Information über die chemische Zusammensetzung der beobachteten Präparatstelle. Im Gegensatz zur elastischen Streuung sind jedoch die Wirkungsquerschnitte für die Anregung einer inneren Schale sehr klein ($10^{-22} \text{ cm}^2 - 10^{-19} \text{ cm}^2$), so daß das erreichbare Signal-Rausch-Verhältnis (SNR) in der Energieverlustaufnahme beschränkt ist. Das zur Wahrnehmung einer Struktur notwendige SNR wird durch den wahrnehmenden Sensor (z. B. das menschliche Auge, Kamera, Mikroskop) und durch die Struktur selbst bestimmt. Das minimal notwendige SNR, um ein Signal noch vom Untergrund trennen zu können, hat Rose (1970) mit einem Wert von fünf bestimmt. Um ein möglichst großes SNR zu erhalten, sind aufgrund der kleinen Streuquerschnitte für die unelastische Anregung hohe Elektronendosen nötig. Sie werden entweder durch die Strahlenschädigung des Präparates (z. B. bei biologischen Proben) oder durch die Objektdrift infolge langer Speicherzeiten begrenzt. Bei der Registrierung von Elementverteilungsbildern werden daher im allgemeinen nicht die instrumentellen Parameter die laterale Auflösungs- und die Nachweisgrenze bestimmen, sondern das detektierbare SNR limitiert sowohl die Nachweisbarkeit eines Elementes als auch die örtliche Auflösung in einem Elementverteilungsbild. Um die Anwendungsmöglichkeiten der elementspezifischen Abbildung optimal ausschöpfen zu können, ist die Kenntnis der Auflösungs- und Nachweisgrenzen von größtem Interesse. Dies führte zu verschiedenen Verfahren für die Untersuchung der Auflösungs- und Nachweisgrenzen in Elementverteilungsbildern. In der folgenden Arbeit werden diese Grenzen anhand von Testpräparaten für das in Münster installierte EM902 mit einem integrierten Energiefilter bestimmt.

Kapitel 2

Grundlagen der Elektronenmikroskopie

2.1 Wechselwirkung Elektron-Objekt und ihre Anwendung

Trifft ein Elektronenstrahl auf ein Präparat, so ergeben sich die verschiedensten Wechselwirkungsprozesse, die in Abb. 2.1 dargestellt sind. Jede dieser Wechselwirkungen kann ausgenutzt werden, um Informationen über das Präparat zu erhalten. Dabei können die aus dem Präparat austretenden Elektronen in zwei Kategorien unterteilt werden:

- in Rückgestreute Elektronen (BSE), Sekundärelektronen (SE) und Auger-Elektronen (AE), die die Probenoberfläche verlassen und die hauptsächlich Topographie, Morphologie und Materialkontrast liefern,
- in die elastisch, unelastisch und nicht gestreuten Elektronen, die die Probe transmittieren. Diese Elektronen sind Träger mikroanalytischer und kristallographischer Information.

Außerdem ermöglicht die Entstehung von Röntgenquanten die qualitative und quantitative Elementanalyse des Präparates. Die Kathodolumineszenz kann für den Nachweis von Dotierungsverteilungen, Verunreinigungen und geometrischen Inhomogenitäten in halbleitenden Materialien verwendet werden.

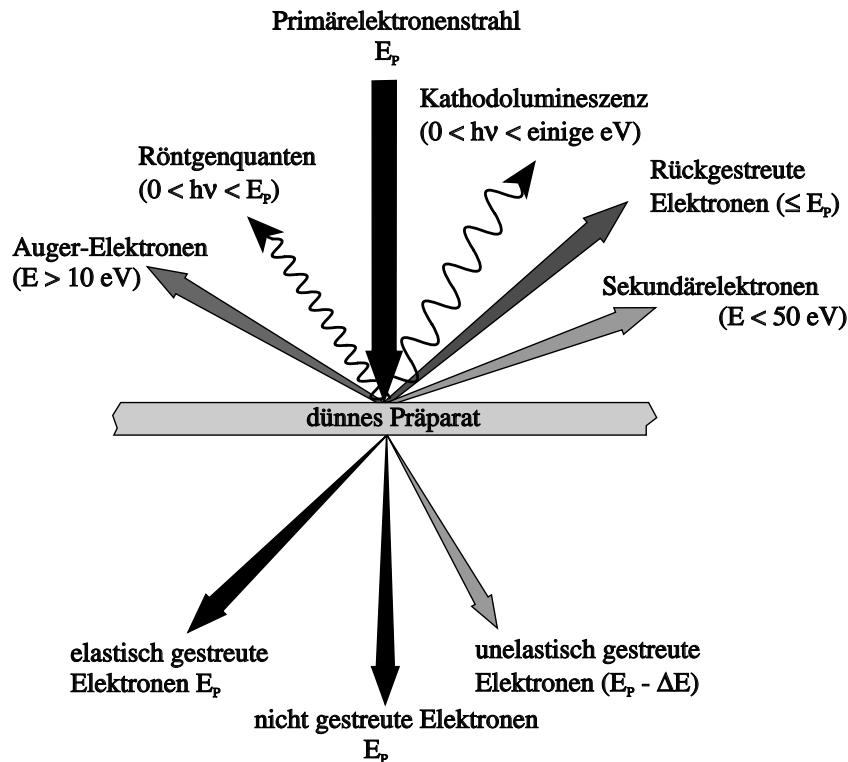


Abb. 2.1: Signale, die bei der Wechselwirkung zwischen Elektronenstrahl und Präparat entstehen.

Aufgrund der unterschiedlichen physikalischen Natur dieser verschiedenen Wechselwirkungsprozesse haben sich in der Elektronenmikroskopie bei der Abbildung von Präparaten entsprechend der Fragestellung drei prinzipiell verschiedene Abbildungsmethoden entwickelt.

Im konventionellen Rasterelektronenmikroskop (SEM) werden hauptsächlich massive Präparate mit einer Elektronensonde abgerastert, und die aus der Probenoberfläche austretenden Rückstreu- oder Sekundärelektronen werden sequentiell (Punkt für Punkt) detektiert. Standardmäßig kann je nach Abbildung der rückgestreuten Elektronen oder der Sekundärelektronen selektiv Material- oder Topographiekontrast erhalten werden. Dabei wird sowohl die Abhängigkeit der Streuung von der Ordnungszahl als auch die geringe Austrittstiefe der Sekundärelektronen ausgenutzt. Eine für die Anwendung in der Medizin, Biologie und den Materialwissenschaften besonders attraktive Innovation auf diesem Gebiet ist zum einen die Entwicklung des Niederspannungs-Rasterelektronenmikroskops (LVSEM), das aufladungsfreies Arbeiten mit geringen Beschleunigungsspannungen ermöglicht und

die neu auf dem Markt erschienenen Low-Vakuum-SEM und Environmental SEM (ESEM), die Untersuchungen bei variablen Drücken bis zu 20 hPa erlauben. Die Ortsauflösung dieser Geräte ist hauptsächlich durch den Elektronensondendurchmesser bzw. durch die in der Probe erzeugte Diffusionsbirne gegeben und liegt in dem Bereich einiger nm bis μm (je nach Energie der einfallenden Elektronen). Die Informationstiefe dieser Methode entspricht etwa der halben Reichweite der rückgestreuten Elektronen und kann mit der Libby-Formel $R = \frac{20}{3}E_p^{\frac{5}{3}}$ abgeschätzt werden. Dabei entspricht R der praktischen Reichweite in $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ und E_p der Energie der Elektronen des Primärelektronenstrahles.

Die folgenden beiden Verfahren eignen sich nur für die Analyse durchstrahlbarer Präparate und werden vorwiegend genutzt, um Informationen über das Probenvolumen zu erhalten. In der Rastertransmissionselektronenmikroskopie wird analog der Rasterelektronenmikroskopie das Objekt mit einer Elektronensonde abgerastert. Die infolge der Wechselwirkung mit dem Präparat entstehenden Signale werden z.B. durch Transmissions-, Rückstreu- und Sekundärelektronendetektoren registriert. Auch hier ist die Ortsauflösung bei der Abbildung dünner Präparate hauptsächlich durch den Elektronensondendurchmesser gegeben. Man erreicht heute bei Geräten mit Feldemissionsquellen Werte von 0.2–1 nm.

Die dritte Alternative ist die Transmissionselektronenmikroskopie. Im konventionellen Transmissionselektronenmikroskop (TEM) bestrahlt eine Elektronenquelle das gesamte zur Abbildung ausgewählte Objektfeld. Dieser Objektbereich wird vergrößert in die Endbildebene abgebildet, wobei das gesamte Bildfeld simultan übertragen wird. Zur Abbildung kleiner Objektdetails von ca. 0.2 nm wird in der konventionellen Transmissionselektronenmikroskopie der Bildkontrast elastisch gestreuter Elektronen genutzt (Urban, 1990). Bei der elastischen Streuung werden die Elektronen durch die Coulombkraft des Atomkerns abgelenkt (Abb. 2.2 (a)). Dieser Streuprozess erfolgt bei den für die Transmissionselektronenmikroskopie interessierenden kleinen Streuwinkeln $\Theta < 20 \text{ mrad}$ ohne meßbaren Energieverlust. Die Atomhülle bewirkt lediglich eine Abschirmung der Coulombkraft mit wachsendem Abstand vom Kern. Der Bildkontrast entsteht hier entweder durch die Interferenz der nicht gestreuten Elektronen mit den elastisch gestreuten Elektronen¹ oder durch

¹ Phasenkontrast

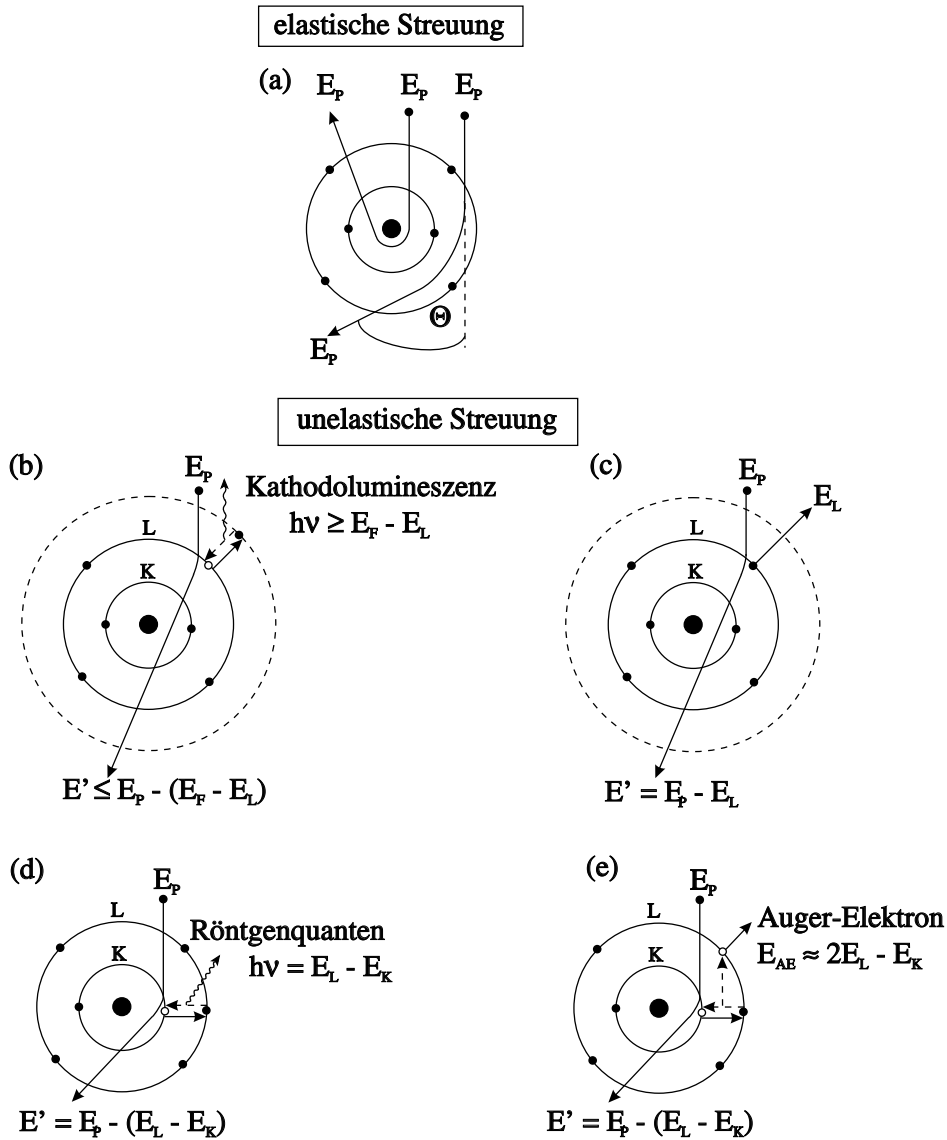


Abb. 2.2: Schematische Darstellung der elastischen und unelastischen Streuung eines Elektrons beim Durchgang durch ein Präparatatom.

das Ausblenden der elastisch gestreuten Elektronen mittels einer Objektivblende². Informationen über die chemische Zusammensetzung einer Probe vermitteln unelastische Streuprozesse und die daraus resultierenden Folgeprozesse. So können z. B. kollektive Schwingungen schwach gebundener Elektronen des Valenz- oder Leitungsbandes im Festkörper angeregt werden. Der Energieübertrag auf die Elektronen des Festkörpers bei der Anregung von Plasmonen liegt im Bereich von etwa 5–30 eV

² Streukontrast

(Raether, 1980). Das Energieverlustspektrum zeigt in diesem Verlustbereich ein relativ breites Energieverlustmaximum. Das Energieverlustspektrum eines Präparates kann in Abhängigkeit von der durchstrahlten Schichtdicke durch mehrfache Plasmonenanregungen bis zu Energieverlusten von $\Delta E \approx 50 \text{ eV}$ dominiert werden (Reimer, 1995). Desweiteren finden bei der unelastischen Streuung Einzelelektronenanregungen statt (z. B. „Compton-Streuung“).

Die Anregung eines Festkörperelektrons kann nach seinem Bindungszustand und der übertragenen Energie unterteilt werden. Werden Valenz- oder Leitungselektronen angeregt, so erfahren sie Intra- und Interbandübergänge (Abb. 2.2 (b), (c)). Bei einer solchen Anregung wird Energie im Bereich von einigen Zehnteln bis zu einigen eV auf den Festkörper übertragen (Egerton, 1996). Die Streuung des Elektrons erfolgt dabei in Winkelbereiche von etwa 1–2 mrad. Als Folgeprozeß kann der angeregte Festkörper durch Emission von elektromagnetischer Strahlung („Kathodolumineszenz“) relaxieren. Übersteigt die von den Primärelektronen übertragene Energie die Austrittsarbeit des Festkörpers, so können Sekundärelektronen aus der Probe emittiert werden (Abb. 2.2 (c)). Durch Einzelelektronenanregung werden auch Elektronen der inneren Schalen der Festkörperatome angeregt. Aus der Bindungsenergie der Innerschalenelektronen von einigen eV bis zu einigen tausend eV ergibt sich die beim unelastischen Stoß notwendige zu übertragende Energie. Da der Energieabstand innerer Schalen zum Fermi-Niveau für jedes Element spezifisch ist, kann dieser charakteristische Anregungsprozeß zur Identifikation von Elementen genutzt werden. Ein mögliches Verfahren ist die Elektronenenergieverlustspektroskopie (EELS). Sie detektiert die unelastisch gestreuten Primärelektronen mit den entsprechenden charakteristischen Energieverlusten und ermöglicht so die Erstellung von Energieverlustspektren und Energieverlustbildern.

Die durch Elektronenstreuung angeregten Atome relaxieren, indem das in der inneren Schale fehlende Elektron durch ein schwächer gebundenes Elektron ersetzt, und die dabei freiwerdende Energie durch Folgeprozesse abgeführt wird. Bei diesem Übergang des angeregten Präparatatoms in den Grundzustand entsteht entweder charakteristische Röntgenstrahlung, oder es wird ein Auger-Elektron emittiert (Abb. 2.2 (d), (e)). Dabei steht der Prozeß der Emission eines Röntgenquants in Konkurrenz zur Emission eines Auger-Elektrons. Alle drei Prozesse werden in der Elementanalyse zum Nachweis genutzt.

2.2 Abbildende Analyseverfahren

Die verschiedenen Signale, die durch die Wechselwirkung der Elektronen mit dem Objekt entstehen, sind materialspezifisch und können mit Hilfe verschiedener Analyseverfahren zur Charakterisierung des Objektes verwendet werden. Dabei ist jedes Analyseverfahren auf die Ausnutzung eines entstehenden Signals bzw. eines Wechselwirkungsprozesses optimiert. Die Auger-Elektronen-Spektroskopie (AES) eignet sich wegen der geringen Austrittstiefe der Auger-Elektronen aus dem Präparat nur für eine Analyse der Probenoberfläche. Die mittlere freie Weglänge der Auger-Elektronen erreicht Werte von ca. 2 nm für typische Auger-Elektronenenergien bis zu 1.5 keV. Dieses Analyseverfahren wird z. B. als Ergänzung der Röntgenmethode beim Nachweis leichter Elemente in der Rasterelektronenmikroskopie verwendet oder als oberflächensensitives Analyseverfahren eingesetzt. Für die analytische Untersuchung von Probenvolumina eignet sich die Röntgenspektroskopie und die Elektronen-Energieverlustspektroskopie (EELS). Bei der Röntgenspektroskopie wird entweder die Wellenlänge der Strahlung³ oder die Energie der Quanten⁴ gemessen. Bei der wellenlängendispersiven Analyse wird durch einen Kristall derjenige Anteil der emittierten Röntgenstrahlung zum Zählrohr reflektiert, für den die Bragg-Bedingung

$$2d \sin \vartheta = n\lambda, \quad (2.1)$$

mit $n = 1, 2, \dots$, der Wellenlänge λ , dem Netzebenenabstand d und dem Braggwinkel ϑ , erfüllt ist. In der energiedispersiven Spektroskopie wird für die Messung der Energie der Röntgenquanten die Erzeugung von Elektronen-Loch-Paaren in einem Si(Li)- oder für Energien oberhalb von 20 keV in einem HPGe-Detektor ausgenutzt. Einer der wesentlichen Unterschiede der beiden Verfahren ist, daß bei der WDS die Spektrallinien zeitlich nacheinander (seriell) aufgenommen werden, während bei der EDS das gesamte Spektrum gleichzeitig (parallel) erfaßt wird. Durch die kürzeren Meßzeiten und durch die geringeren Sondenströme (höhere Nachweiseffektivität) kann in der EDS objektschonender gearbeitet werden. Für die Elementanalyse ist die zu EELS nächstverwandte Technik die EDS. Sie zeichnet sich besonders durch ein gutes Signal zu Untergrund-Verhältnis aus, da aufgrund der niedrigen Röntgenbremsstrahlung in dünnen Präparaten kein oder nur ein einfacher, konstanter Untergrundab-

³ wellenlängendispersive Spektroskopie, WDS

⁴ energiedispersive Spektroskopie, EDS

zug notwendig ist. Weiterhin können mit energiedispersiven Röntgendetektoren Verteilungen von mehreren Elementen gleichzeitig gemessen werden. Diesen Vorteilen stehen gravierende Nachteile insbesondere im Vergleich zur Leistungsfähigkeit von EELS gegenüber. So ist das laterale Auflösungsvermögen der Röntgenmikroanalyse durch den Effekt der Verbreiterung des Wechselwirkungsvolumens schlechter als das der im TEM mit Hilfe von EELS abgebildeten Elementverteilungen. Darüberhinaus sind zum Teil benachbarte charakteristische Anregungen verschiedener Elemente, die im Energieverlustspektrum sicher getrennt erscheinen, durch die schlechtere Energieauflösung der energiedispersiven Detektoren (≥ 100 eV) nicht zu trennen. Auch die Feinstrukturen der EELS-Spektren, aus deren Interpretation wertvolle Rückschlüsse auf die atomare Umgebung der angeregten Atome gewonnen werden können, sind mit EDS nicht aufzulösen. Weiterhin erzielt besonders für leichte Elemente EELS eine höhere Sensitivität gegenüber der EDS (Leapman und Hunt, 1991) und mit der Einführung parallel registrierender Energieverlustspektrometer konnte die Nachweisempfindlichkeit auch für schwere Elemente deutlich gesteigert werden. Krivanek *et al.* (1991) demonstrierten den Nachweis einzelner Thoriumatome. Vergleichend kann man sagen, daß EDS bei einer Reihe von Elementen des Periodensystems (ab Na aufwärts) leichter einsetzbar und daher weiter verbreitet ist. Die EELS-Technik hingegen eignet sich auch zur Analyse leichter Elemente (ab He aufwärts) und bietet eine Reihe zusätzlicher Anwendungsbereiche.

2.3 Die Energieverlustspektroskopie

Mit der Elektronenenergieverlustspektroskopie (EELS) kann man Informationen über die chemischen, kristallographischen und elektronischen Strukturen der Probe erhalten. In Abb. 2.3 ist der Verlauf eines Energieverlustspektrums für ein dünnes Präparat dargestellt. Dieses Spektrum ist in drei, die jeweilige Elektronenstreuung charakterisierende Bereiche unterteilt:

1. den „Zero-Loss“-Peak, der die transmittierten und elastisch gestreuten Elektronen enthält,
2. den Bereich bis ≈ 50 eV. Er enthält die unelastisch gestreuten Elektronen, die durch Anregung kollektiver Schwingungen des Elektronengases (Plasma-

schwingungen) ihre Energie verloren und z. B. Volumen- oder Oberflächenplasmonen erzeugt haben. Weiterhin enthält dieser Bereich die unelastisch gestreuten Elektronen, die durch Elektronenanregung aus Valenzbändern in Leitungsband (Interbandübergänge) ihre Energie verloren haben,

3. den Bereich, der die für die analytische Untersuchung wichtigen elementspezifischen Ionisationskanten enthält. Diese sind einem elementunspezifischen Untergrund überlagert, der durch höherenergetische Ausläufer niederenergetischer Ionisationskanten und durch Vielfachstreuung erzeugt wird.

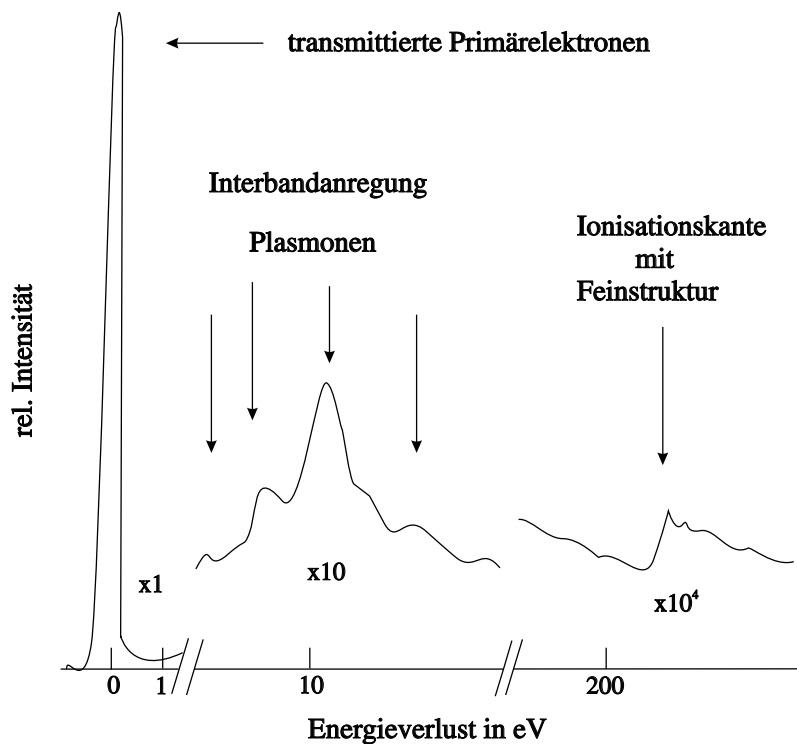


Abb. 2.3: Schematische Darstellung der charakteristischen Bereiche eines Energieverlustspektrums (Bethge und Heydenreich, 1982).

Ein charakteristischer Energieverlust für die Erzeugung einer Ionisationskante resultiert immer dann aus einem Anregungsprozeß, wenn ein Primärelektron im Präparat unelastisch gestreut und dabei ein Elektron aus einer inneren Schale in einen freien Zustand oder in das Kontinuum oberhalb des Fermi-Niveaus anregt wird. Im Energieverlustspektrum entstehen deshalb keine diskreten Peaks, sondern Kanten mit

einer nach größeren Energieverlusten hin mehr oder weniger strukturierten, abfallenden Verteilung. Für die chemische Analyse wird der Energieverlustbereich zwischen 50 eV und 2 keV genutzt.

Die Identifikation aller Elemente kann durch die charakteristischen Energieverluste der ersten fünf Schalen erfolgen. Zur Bezeichnung einer solchen charakteristischen Anregung und der entsprechenden charakteristischen Kante im Energieverlustspektrum, wird im allgemeinen folgende Nomenklatur verwendet. Die Hauptquantenzahl $n = 1, \dots, 5$ wird mit den Buchstaben K, L, M, N, O bezeichnet. Die unterschiedlichen Anregungsenergien der Unterschalen im Energieverlustspektrum, die neben der Hauptquantenzahl durch die Quantenzahlen des Bahndrehimpulses und durch den halbzahligen Gesamtdrehimpuls bestimmt sind, werden für die betreffende Schale durchnummeriert. Zum Beispiel werden für die zweite Schale die Unterschalen mit den elektronischen Zuständen $2s_{1/2}$ mit L_1 , $2p_{1/2}$ mit L_2 und $2p_{3/2}$ mit L_3 bezeichnet. Unterschalen, deren Anregungsniveaus im Energieverlustspektrum innerhalb der kantennahen Struktur nicht genügend voneinander getrennt werden können, werden zur Bezeichnung zusammengezogen (z. B. L_{23} für L_2 und L_3).

In Abhängigkeit von der Ordnungszahl und der angeregten Schale treten unterschiedliche Kantenformen auf. Diese charakteristischen Kantenprofile lassen sich in vier Hauptgruppen unterteilen und sind in Abb. 2.4 dargestellt.

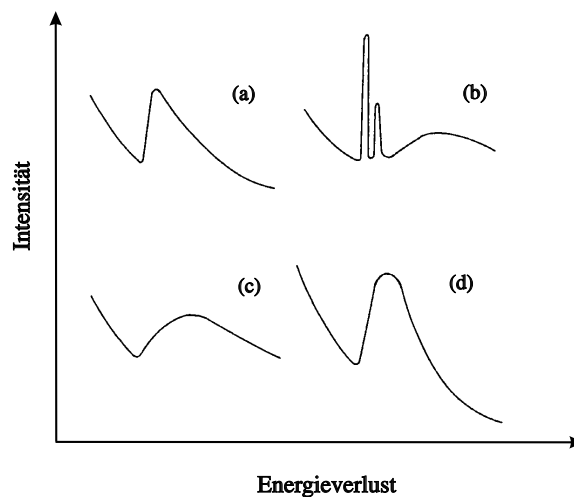


Abb. 2.4: Charakteristische Kantenprofile in der Energieverlustspektroskopie: (a) Sägezahnprofil, (b) „Weiße Linien“, (c) Verzögerte Kante „Sleeping whale“-Profil und (d) plasmaverlust-ähnliche Kanten (Reimer, 1995).

Dabei zeigt (a) den Verlauf eines Sägezahnprofils. Dieses Profil resultiert aus der Ionisation von $1s$ -Zuständen und zeigt einen potentiellen Abfall unterhalb und oberhalb der Kante und einen sprunghaften Anstieg bei der Ionisationsenergie. Bei den weißen Linien in Abb. 2.4 (b) handelt es sich um relativ scharfe, linienförmige Maxima mit Übergängen in unbesetzte gebundene Zustände. Die in (c) dargestellte verzögerte Kante, deren Maximum bis zu 100 eV hinter dem eigentlichen Ionisationsschwellenwert liegen kann, ist häufig zu beobachten, wenn Elektronen aus nicht kugelsymmetrischen Schalen angeregt werden (Zentrifugalbarriere). Die in (d) dargestellte plasmaverlust-ähnliche Kantenform tritt bei fast allen Kanten im niederenergetischen Verlustbereich von 20–50 eV auf. Die Struktur der Kante ist hauptsächlich bestimmt durch die angeregte Schale des Streuatoms. Allerdings können durch die chemische Bindung des Streuatoms und die Struktur des Präparates sowohl Abweichungen von der zu erwartenden Kantenform („Feinstruktur“) als auch von der Kantenposition („chemical shift“) auftreten. Die Feinstruktureffekte lassen sich in kantennahe⁵ Feinstrukturen bis 50 eV nach der Kante und kantenferne⁶ Feinstrukturen bis ca. 100 eV nach der Kante unterteilen. Aus der kantennahen Feinstruktur und der „chemical shift“ können durch „fingerprinting“ Informationen über den Bindungszustand und die Modifikation des Elements gewonnen werden (Reimer, 1995). Die kantenfernen Feinstrukturen können genutzt werden, um die interatomaren Abstände zu ermitteln. Generell können Kantenformen und Schwellenenergien aus Spektralatlanten entnommen werden (Ahn und Krivanek, 1983; Reimer *et al.*, 1992).

2.4 Instrumentelles

In diesem Abschnitt werden die derzeit verfügbaren Gerätekonzepte für das Forschungsgebiet der quantitativen und qualitativen Elementanalyse anhand von Elementverteilungsbildern vorgestellt. Die Messungen und Untersuchungen dieser Arbeit wurden im wesentlichen an einem Transmissionselektronenmikroskop EM902 der Firma Zeiss durchgeführt. Es handelt sich hierbei um das erste in großen Stückzahlen verkaufte Transmissionselektronenmikroskop mit integriertem Energiefilter

⁵ energy loss near edge structure, ELNES

⁶ extended energy loss fine structure, EXELFS

nach Castaing und Henry (1964). Für die Bildregistrierung wurde sowohl eine CCD-Kamera als auch eine SIT-Kamera verwendet. Die Einschränkungen des vorhandenen Systems bezüglich der Beschleunigungsspannung des Mikroskopes und des Kamerasystems, motivierte auch Untersuchungen an dem in Stuttgart im MPI für Metallforschung installierten Prototypen des EM912 der Firma Zeiss mit einem integrierten Omega-Energiefilter und einer Slow-Scan CCD-Kamera. Die für die experimentellen Untersuchungen dieser Arbeit entscheidenden Geräte werden in den folgenden Abschnitten ausführlicher diskutiert.

2.4.1 Die Kathodeneigenschaften

Eines der wichtigsten Bauelemente in einem (T)EM ist die Elektronenquelle (Kathode). Sie ist für die Erzeugung freier Elektronen zuständig. Durch die Beschleunigungsspannung erhalten diese Elektronen alle den gleichen Zuwachs an kinetischer Energie. Weil die Elektronen jedoch vor der Beschleunigung eine statistische Eigenbewegung besitzen, ergibt sich eine Verbreiterung der Energieverteilung. Die statistischen Schwankungen der Elektronenaustrittsenergie werden durch die Maxwell-Boltzmann-Statistik beschrieben (Reimer, 1997). Abweichungen hiervon wurden zuerst von Boersch (1954) untersucht und von Rose und Spehr (1980) berechnet. Diese zusätzliche Verbreiterung der Energieverteilung wird bei hohen Raumladungsdichten beobachtet und auf Wechselwirkungen der Elektronen untereinander zurückgeführt (Boersch-Effekt). Sie treten sowohl an der Kathode selbst als auch bei der Fokussierung des Elektronenstrahls im Crossover auf. Ein entscheidendes Kriterium für die Beurteilung einer Kathode ist der nach der Anode in der ganzen Säule des Elektronenmikroskops konstante Richtstrahlwert β^7 . Weitere wichtige Faktoren sind die Energiebreite des Elektronenstrahls, die die Energieauflösung begrenzt, und der Emissionsstrom, der für die Untersuchung dicker Präparate, energiegefilterter Abbildungen und bei hohen Vergrößerungen entscheidend ist.

Die vier in der Elektronenmikroskopie gebräuchlichen Kathodentypen sind die Wolfram-Haarnadelkathode, die LaB₆-Kathode, die kalte und die warme⁸ Feldemissionskathode Reimer (1997). Dabei liefern die Feldemissionskathoden die besten Richtstrahlwerte bis zu $2 \times 10^8 - 2 \times 10^9$ A/cm² sr. Weiterhin erzielt die kalte Feld-

⁷ $\beta = \Delta I / \Delta A \Delta \Omega$ mit $\Delta I / \Delta A$ der Stromdichte in den Raumwinkelbereich $\Delta \Omega$

⁸ Schottky-Emitter

emissionskathode die beste Energiebreite von 0.2–0.7 eV. Allerdings sind aufgrund der kleineren emittierenden Fläche nur Emissionsströme in der Größenordnung von 1–10 μA erreichbar. Für Feinstruktur-Untersuchungen ist eine weitere Verbesserung der Energieauflösung noch möglich durch Integration zusätzlicher Energiefilter, die als Monochromatoren (z. B. ein Wien-Filter) nach der Kathode in den Strahlengang integriert werden (Terauchi *et al.*, 1994).

Charakterisiert man die verschiedenen Kathoden aus der Sicht der Anwendung, so ist der Vorteil der höheren Energieauflösung der Feldemissionskathoden für viele Anwendungen, bei denen aus anderen Gründen breite Energiefenster gesetzt werden, ohne Nutzen. Für den Low-Loss-Bereich mit hohen Intensitäten ist der mit dem Feldeffekt verbundene geringere Strahlstrom nicht so entscheidend, so daß die Feldemissionskathode geeigneter ist. Die Energieauflösung der thermischen Kathoden kann durch Unterheizen verbessert werden (Rennekamp, 1996). Die sich dadurch ergebenden schlechteren Strahlbedingungen (Hohlstrahl) wirken sich jedoch auf die gefilterte Abbildung und die Beugung störend aus.

2.4.2 Verschiedene Energiefilter

Im konventionellen Transmissionselektronenmikroskop tragen alle Elektronen, die die Probe durchlaufen und die Objektivblende passieren, zur Bildentstehung und daraus folgend zur Bildintensität bei. Kontraste entstehen hier hauptsächlich durch das Ausblenden der in große Winkel elastisch gestreuten Elektronen mit Hilfe der Objektivapertur oder durch das Abbilden der Phasenverschiebung des Objektes mit Hilfe der Linsenfehler. Die unelastisch in der Probe gestreuten Elektronen führen jedoch aufgrund der chromatischen Aberration der Objektivlinse zu einer unerwünschten Verminderung der Bildschärfe, des Bildkontrastes und der erzielbaren Auflösung. Diese unelastisch gestreuten Elektronen sind aber andererseits Träger der chemischen Information der Probe. Besteht die Möglichkeit, Elektronen unterschiedlicher Energie zu separieren und einen bestimmten Teil des Energiespektrums zur Abbildung zu selektieren, so kann sowohl die chemische Information der unelastisch gestreuten Elektronen genutzt als auch die Bildqualität der Abbildung mit elastisch gestreuten Elektronen verbessert werden. Die prinzipielle Funktionsweise einer energiedispersiven und abbildenden Filterlinse ist schematisch in Abb. 2.5 dargestellt.

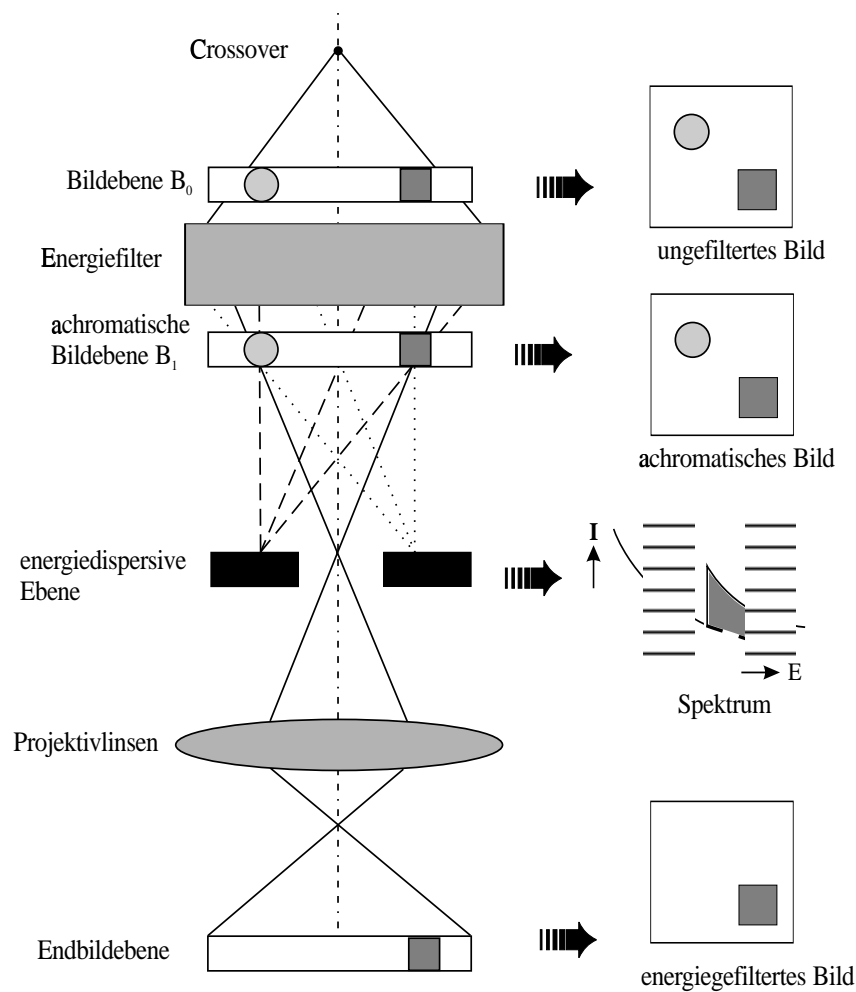


Abb. 2.5: Schematische Darstellung der Funktionsweise eines abbildenden Energiefilters.

Mit dieser Filterlinse wird die Bildebene B_0 , die sich nahe am oder virtuell im Energiefilter befindet, achromatisch in die Bildebene B_1 abgebildet. Je nach Betriebsart des Mikroskopes (Abbildungs- bzw. Beugungsmodus) befindet sich ein Zwischenbild oder ein Beugungsbild in der Bildebene B_0 . Achromatisch heißt, daß Elektronen unterschiedlicher Energie, die vom gleichen Punkt in der Ebene B_0 starten, ihren konjugierten Bildpunkt in der Ebene B_1 ohne Lateralverschiebung, jedoch mit einer energieabhängigen Neigung zur optischen Achse durchlaufen. Die achromatische Bildebene B_1 ist also winkeldispersiv. Durch diese Winkeldispersion liegen in der energiedispersiven Ebene nach Energien getrennte Abbildungen der Crossover-Ebene vor. Mit Hilfe eines Spaltes können in dieser Ebene Energieverlustbereiche zur Abbildung selektiert werden. Mit Hilfe von Projektivlinsen erhält man wahlweise in der

Endbildebene das energiegefilterte Bild, Beugungsbild oder das Energieverlustspektrum. In Abb. 2.5 ist auf der rechten Seite der Abbildungsvorgang für eine Probe mit zwei Objekten unterschiedlicher Elemente dargestellt. Dabei besteht das runde Objekt aus einem beliebigen Element außerhalb des selektierten Energiebereichs und das quadratische Objekt aus dem Element der Ionisationskante, welche mit dem Spalt in der energiedispersiven Ebene selektiert wird. Daraus ergibt sich, daß im Energieverlustbild in der Endbildebene das runde Teilchen nur zum Untergrund beiträgt, das quadratische Teilchen hingegen mit erhöhter Intensität gegenüber dem Untergrund abgebildet wird.

Das Kernstück der Filterlinse, das Energiefilter, ist in Abb. 2.5 als „Black Box“ dargestellt. Für optimale Abbildungsbedingungen werden an dieses Filter folgende Anforderungen gestellt:

- das Bild in der Endbildebene sollte isochromatisch sein, d. h. alle Bildpunkte in dieser Ebene sollten durch Elektronen mit demselben Energieverlust abgebildet werden,
- die Aberrationen des Energiefilters sollten so klein sein, daß die laterale Auflösung des Mikroskopes erhalten bleibt,
- es sollte wahlweise mit und ohne Energiefilterung gearbeitet werden können,
- die Energiedispersion des Filters muß „ausreichend“ sein.

Bei der Entwicklung von Energiefiltern konnten diese Wünsche mehr oder weniger erfüllt werden. Derzeit sind zwei prinzipiell verschiedene Arten von abbildenden Energiefiltern kommerziell erhältlich. Zum einen die „In-Column“-Filter (Castaing-Henry und das Omega-Filter) und zum anderen das „Post-Column“-Gatan Imaging Filter (GIF). Eine Komponente, die diese Filter alle gemeinsam besitzen, ist das magnetische Sektorfeldspektrometer, in dem die Elektronen unterschiedlicher Energie aufgrund der Lorentzkraft auf unterschiedliche Bahnen abgelenkt werden, wodurch eine Energiedispersion der einfallenden Elektronen erreicht wird. In Abb. 2.6 sind die drei Filtertypen schematisch dargestellt. Beim „Post-Column“-GIF in Abb. 2.6 (a) wird der Crossover der Projektivlinse in die energiedispersive Ebene abgebildet.

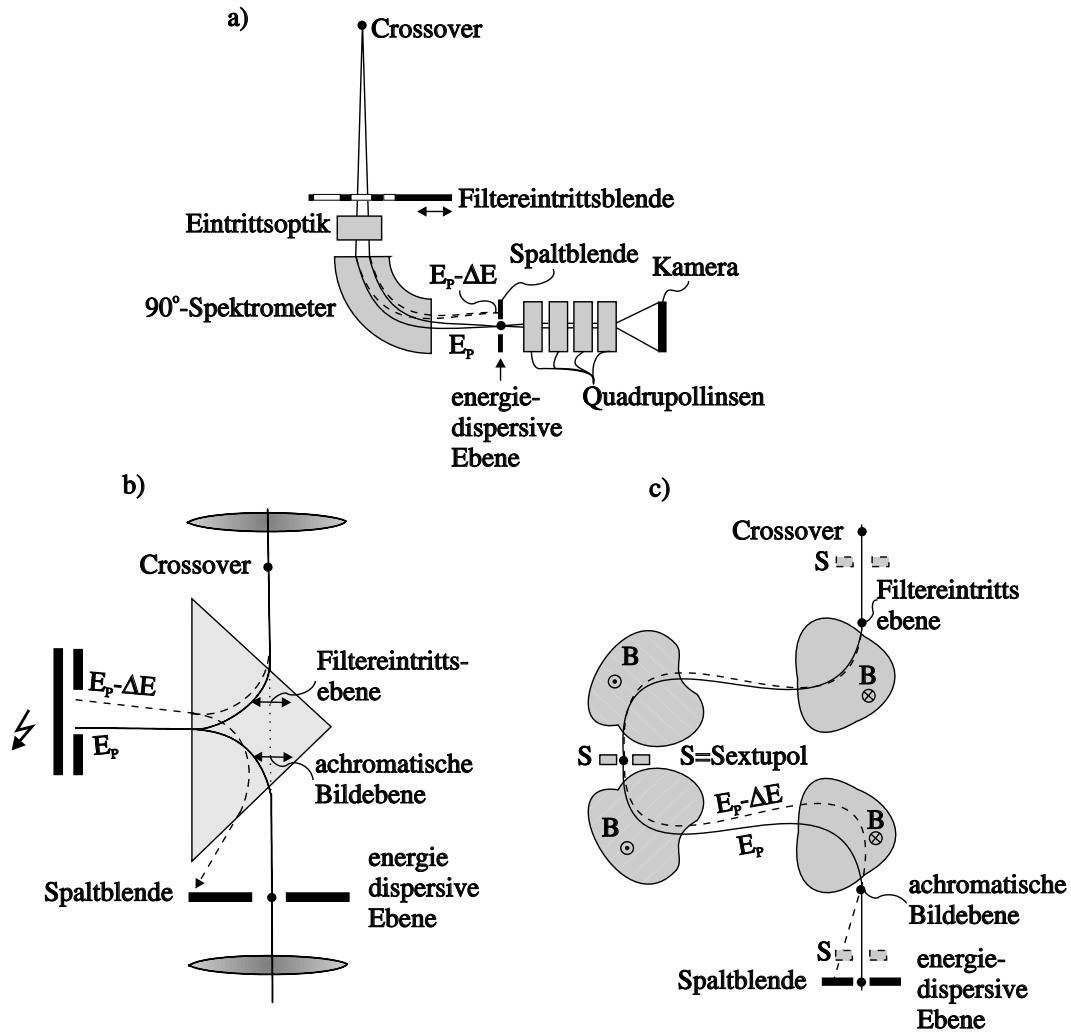


Abb. 2.6: Abbildende Energiefilter: (a) „Post-Column“-Gatan Imaging Filter, (b) „In-Column“-Castaing-Henry Energiefilter, (c) „In-Column“-Omega Filter.

Im Eingangsbereich des Filters befindet sich die Spektrometerapertur, die begrenzende Eintrittsblende. Das Kernstück ist ein 90°-Spektrometer. Abgebildet wird das Energieverlustbild oder Spektrum mit Quadrupol- und Sextupollinsen auf z. B. eine CCD-Kamera. Ein Vorteil des „Post-Column“-GIF ist, daß nahezu jedes 100–400 kV TEM nachträglich umgerüstet werden kann. Weiterhin wirkt sich das Spektrometer nicht auf die Optik des Transmissionselektronenmikroskopes aus und die Abbildungsfehler zweiter Ordnung sind bis auf einen Energiedurchhang von max. 8 eV in der Endbildebene korrigiert. Zu beachten ist allerdings, daß bei der Konstruktion der konventionellen Elektronenmikroskope der Bereich des Sichtfensters und der Photoplatten nicht ausreichend gegen magnetische Störfelder abgeschirmt ist.

Streufelder in diesem Bereich können Störeffekte des Filters wie z. B. ein Wandern des „Zero-Loss“-Peaks und eine Dejustierung der Bildposition erzeugen. Ein weiterer Nachteil dieses Systems ist, daß es eine relativ große Nachvergrößerung von ca. 20 besitzt und spezielle Ansteuerungen des Projektivsystems des Mikroskopes nötig sind, um auch kleinere Vergrößerungen zu ermöglichen. Diese Nachteile ließen sich durch die bessere Anpassung an diese Anwendung bei der Konzipierung der konventionellen Transmissionselektronenmikroskope beheben. Allerdings läßt sich meiner Meinung nach für die magnetische Abschirmung im Bereich des Glassichtfensters keine einfache Lösung finden.

Das von Castaing und Henry (1964) entwickelte „In-Column“-Energiefilter, besteht aus einem magnetischen Prisma, zwei magnetischen Weicheisenplatten, die ein homogenes Magnetfeld erzeugen und einem elektrostatischen Spiegel. Dieses Energiefilter ist schematisch in Abb. 2.6 (b) gezeigt. Es wird im Strahlengang zwischen der ersten und zweiten Projektivlinse angeordnet. In dem Filter werden die einfallenden Elektronen ohne Energieverlust um 90° in dem magnetischen Prisma abgelenkt und an dem negativen Potential des elektrostatischen Spiegels reflektiert. Die Elektronen treten anschließend ein zweites Mal in das Prisma ein. Dort werden sie wiederum um 90° abgelenkt und gelangen aufgrund der Symmetrie des Prismas auf die optische Achse des Mikroskopes. Der Schwachpunkt dieses Filtertyps ist der elektrostatische Spiegel. Er beschränkt einerseits die maximale Beschleunigungsspannung auf 80 kV, da bei höheren Spannungen die Gefahr von Überschlügen an dem elektrostatischen Spiegel besteht; andererseits ist diese elektronenoptische Komponente in der gesamten Säule des Elektronenmikroskopes der gegen Störfelder empfindlichste Teil, weil hier die Elektronen kurzzeitig am Umkehrpunkt auf eine Geschwindigkeit $v = 0$ abgebremst werden. Aufgrund der sphärischen Aberration 2. Ordnung ermöglicht dieses Energiefilter keine isochromatische Abbildung. Über die gesamte Bildbreite enthält das energiegefilterte Bild einen Energiedurchhang von ca. 15 eV.

Durch diese Probleme motiviert, entwickelten Senoussi (1971), Rose und Pejas (1979) und Lanio *et al.* (1986) das Omega-Filter (siehe Abb. 2.6 (c)). Bei diesem Filter handelt es sich um ein rein magnetisches Energiefilter. Es besteht aus vier Sektorfeldmagneten, die die Achsenbahnen um jeweils 90° ablenken. Weiterhin ist dieses Filter symmetrisch zur Mittelebene aufgebaut und kann mit zusätzlichen Korrekturlinsen ausgestattet werden, die eine komplette Korrektur der auflösungsbegrenzen-

den Filteraberrationen zweiter Ordnung ermöglichen. Dabei entspricht die Position des Omega-Filters im Strahlengang des Elektronenmikroskopes der des Castaing-Henry-Filters. Am Fritz-Haber Institut in Berlin wurde das korrigierte Omega-Filter in ein Siemens Elmiskop 102 integriert. Prinzipiell ist dieser Filtertyp nicht mehr auf „niedrige“ Beschleunigungsspannungen beschränkt. Für den kommerziellen Verkauf wird das Omega-Filter in dem Zeiss EM912 allerdings nur mit einer Beschleunigungsspannung von 120 kV angeboten. Weiterhin sind bei diesem Mikroskop die in Abb. 2.6 (c) gestrichelt gezeichneten Sextupole nicht realisiert. Dies ermöglicht eine leichte Bedienbarkeit des Mikroskopes, schränkt aber auch die Korrektur der auflösungsbegrenzenden Aberration ein. Vergleiche der isochromatischen Abbildung der drei „In-Column“-Energiefilter sind von Rennekamp (1996) durchgeführt worden.

2.4.3 Die Kamerasysteme

Eine historische Übersicht und eine Zusammenfassung der Grundlagen der Elektronenbildregistrierung am TEM geben Hermann und Krahel (1984). Bei der Bildregistrierung in der Transmissionselektronenmikroskopie haben die elektronischen Bildwandler für viele Anwendungen die konventionelle photographische Emulsionsschicht (Photoplatte) ersetzt. Ein entscheidender Vorteil ist die „On-Line“-Bildaufnahme und „Real-Time“-Bildverarbeitung. Das heißt, registrierte Bilder werden sofort digitalisiert und können mit Hilfe einer Bildverarbeitung beobachtet, abgespeichert und bearbeitet werden. Dies ermöglicht z. B. mit einer FFT-Routine die „On-Line“-Korrektur des Astigmatismus und der Fokussierung in der hochauflösenden Transmissionselektronenmikroskopie (Krivanek und Mooney, 1993).

Diese Bildwandler bestehen im allgemeinen aus einem Szintillator, der einfallenden Elektronen in Photonen umwandelt und aus einer Übertragungsoptik, die diese auf die Kamera abbildet. Die Aufnahmen der Bilder erfolgte mit drei verschiedenen Kamertypen. In Münster wurden die Aufnahmen mit einer TV-rate CCD⁹- und einer TV-rate SIT¹⁰- Kamera erstellt, während bei den Messungen am MPI für Metallforschung in Stuttgart eine Slow-Scan CCD-Kamera (SSC) verwendet wurde. Das Auskoppeln des Signals aus dem Mikroskop erfolgt in Münster über eine Übertragungsoptik, die aus einem Durchsichtleuchtschirm, einem 45° zur op-

⁹ Charged Coupled Device

¹⁰ Semiconductor Intensified Target

tischen Achse geneigten Spiegel und einer Linse besteht. Diese Übertragungsoptik läßt sich in den Strahlengang schwenken und befindet sich im Mikroskop zwischen dem zweiten Projektivsystem und dem Endbildschirm. Sie erzeugt außerhalb der Säule eine Abbildung, welche von der dort angebrachten Kamera registriert werden kann (siehe Abb. 2.8). Die in Stuttgart verwendete Slow-Scan CCD-Kamera befindet sich unterhalb des Mikroskopes. Die Übertragungsoptik besteht aus einem YAG¹¹-Szintillator auf einer Faseroptik, der durch einen Ölfilm von der ebenfalls mit einer Faseroptik ausgestatteten Kamera getrennt ist. Der Ölfilm erfüllt die Funktion, das Mikroskop von der Kamera zu trennen. Das hat Vorteile bei der eventuellen Reparatur der einzelnen Systeme und unterbindet das Einkoppeln von Störsignalen des Mikroskopes. Die verwendeten Kamerasysteme unterscheiden sich entscheidend in ihrer prinzipiellen Funktionsweise und damit auch in ihren Eigenschaften.

Die SIT-Kamera ist eine Abwandlung der Vidicon-Röhre (Breuer, 1980; von Ardenne *et al.*, 1990). Treffen Photonen auf diese Kamera, so erzeugen sie an der auf der Innenseite der Frontscheibe aufgedampften Photokathode durch äußeren Photoeffekt Elektronen. Diese Elektronen werden mit Hilfe einer elektrostatischen Linse auf das Kernstück, das Target der Kamera, beschleunigt und fokussiert. Der Aufbau des Targets ist in Abb. 2.7 dargestellt und besteht im wesentlichen aus einem Array von in Sperrichtung vorgespannten Siliziumdioden. Sie werden aus p-dotierten Inseln in einem n-dotierten Substrat gebildet und sind durch Siliziumdioxidschichten voneinander getrennt. Die Funktionsweise läßt sich durch drei sich wiederholende Zustände beschreiben:

1. Das Target wird mit einem Elektronenstrahl mit TV-Frequenz abgerastert,
 - es wird eine Sperrspannung in den Dioden erzeugt,
 - in der SiO₂-Schicht bleibt aufgrund des großen spezifischen Widerstandes das Potential während des ganzen Bildaufbaus erhalten.
2. Die Photoelektronen treffen auf das Target,
 - Erzeugung von Elektronen-Loch Paaren in Abhängigkeit von der Energie der einfallenden Elektronen,
 - der Sperrstrom wird erhöht und die Sperrspannung verringert.

¹¹ Yttrium-Aluminium-Garnet

3. Der Elektronenstrahl trifft erneut auf die Diode und stellt die ursprüngliche Sperrspannung wieder her,
 - der Spannungsimpuls wird registriert, verstärkt und in Form eines analogen TV-Signals an die Bildverarbeitung abgegeben.

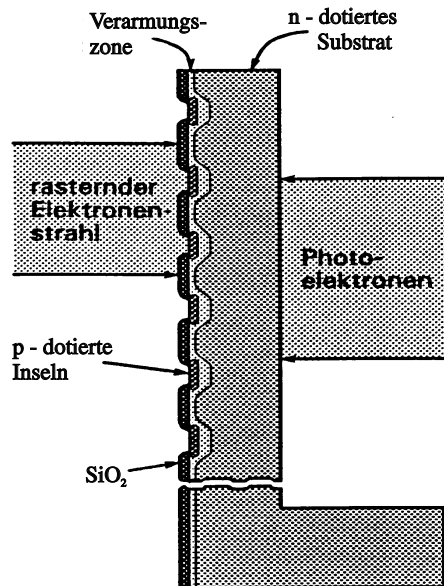


Abb. 2.7: Schematische Darstellung des Targets einer SIT-Röhre Crowell und Labuda (1969).

Bei dieser Kamera läßt sich sowohl die Beschleunigungsspannung zwischen Photokathode und Target variieren¹², als auch die Verstärkung und der Offset des Videoverstärkers manuell regeln. Kennlinien für verschiedene Einstellungen sind von Hirsch (1994) aufgenommen worden und ermöglichen die Bestimmung der günstigsten Kameraparameter.

Die CCD-Kameras bestehen im allgemeinen aus vielen dicht benachbarten und photoempfindlichen MOS¹³-Dioden auf einem Silizium Chip. Diese Dioden bilden als elementare Einheit einen Potentialtopf, in dem durch Photonen induzierte Leitungselektronen gespeichert werden können. Diese der Bildinformation entsprechenden Ladungspakete werden zeilen- und bildelementweise in ein Ausleseregister verschoben, wo die Umsetzung in ein Videosignal erfolgt. Um die Aufnahme von Bildern

¹² bewirkt eine Verstärkung des Signals

¹³ Metall Oxide Semiconductor

mit TV-Frequenz zu ermöglichen, werden nur Halbbilder aufgenommen, das heißt, es wird jeweils nur ein halbes CCD-Element mit einem Potentialtopf versehen. Dabei ist der verwendete CCD-Array in eine Bildzone, welche das einfallende Licht detektiert und eine lichtdichte beschichtete „Memory“-Zone, in der die Bildinformationen ausgelesen werden, aufgeteilt. Während aus der „Memory“-Zone die Bildinformation ausgelesen wird, kann in der Bildzone schon das nächste Halbbild aufgenommen werden. Eine für die experimentellen Anwendungen in der Elektronenmikroskopie verbesserte Variante einer CCD-Kamera ist die Slow-Scan CCD-Kamera. Die Vorteile dieser Kamera sind die um typischerweise einen Faktor zehn größeren Bildpunkte¹⁴ und der größere Dynamikbereich von 12-16 bit. Weiterhin wird der gesamte CCD-Array für die Detektion verwendet und durch eine geringere Auslesegeschwindigkeit das Ausleserauschen verringert. Beide CCD-Kameras sind durch Peltierelemente gekühlt, um das thermische Rauschen möglichst gering zu halten. Möchte man die Leistungsfähigkeit der verschiedenen Bildwandlersysteme beurteilen, so sind die folgenden Kriterien charakterisierend:

- die Empfindlichkeit, die durch die Sensitivität des Bildwandlers gegeben ist,
- der mögliche Dynamikbereich und das maximal zu erreichende SNR,
- die DQE¹⁵, die ein Maß für das zusätzlich durch den Bildwandler erzeugte Rauschen darstellt,
- die Ortsauflösung und Kontrastübertragung des Bildwandlers.

Dabei ist die Ortsauflösung bestimmt durch die Dämpfung der übertragenen Ortsfrequenzen im Ortsfrequenzraum des Bildes und wird durch die Modulationstransferfunktion (MTF) oder im Ortsraum durch die Punktverwaschungsfunktion (PSF) beschrieben. Zusammenfassend kann gesagt werden, daß die entscheidenden Nachteile der SIT-Kamera der kleine Dynamikbereich und die durch die Abtastung mit einem Elektronenstrahl erzeugte Randabschattung¹⁶ der äußeren Bildbereiche sind, die jedoch durch die Division durch ein Gain-Bild in den meisten Fällen behoben werden kann. Die Nachteile der TV-rate CCD-Kamera im Vergleich mit der SIT-Kamera

¹⁴ pixel

¹⁵ Detection Quantum Efficiency

¹⁶ Vignettierung

sind die um zwei Größenordnungen kleinere Empfindlichkeit und im Vergleich zur Slow-Scan CCD-Kamera das schlechtere SNR. Ein Vorteil der TV-rate Systeme ist allerdings, daß dynamische Prozesse im Objekt durch die Aufnahme von Bildfolgen beobachtet werden können und weiterhin auch das Fokussieren und das Suchen einer geeigneten Präparatstelle mit diesen Systemen möglich ist. Aus diesem Grund erfolgt der Einsatz einer Slow-Scan CCD-Kamera häufig in Kombination mit einer TV-rate Kamera, mit der die Fokussierung und die Auswahl der Präparatstelle vorgenommen wird. Eine weitere Variante ist eine Slow-Scan CCD-Kamera¹⁷, welche die Möglichkeit bietet, alternativ mit verschiedenen Auslesefrequenzen zu arbeiten, so daß mit dieser Kamera auch die Objektjustierung vorgenommen werden kann. Die Vorteile der Slow-Scan CCD-Kamera sind das geringe Ausleserauschen, der gute Dynamikbereich und die hohe Sensitivität. Für die Abbildung von Elementverteilungen ist die Slow-Scan CCD-Kamera daher am besten geeignet. Ausführliche Vergleiche der verschiedenen Kamerasysteme sind von Hirsch (1994), Kujawa und Krahle (1992), Weickenmeier *et al.* (1995) und Hülk und Kohl (1997) durchgeführt worden.

2.4.4 Das energiefilternde Transmissionselektronenmikroskop

Der Aufbau und Strahlengang in einem energiefilternden Transmissionselektronenmikroskop ist schematisch in Abb. 2.8 dargestellt. Es handelt sich um das kommerziell erhältliche EM902 der Firma Zeiss. In Münster ist dieses mit einer zusätzlichen Kühlfalle ausgestattet, so daß es sowohl mit der herkömmlichen Wolfram-Kathode als auch mit einer LaB₆-Kathode betrieben werden kann. Durch diese zusätzliche Kühlfalle im Kathodenbereich wird das benötigte bessere Vakuum von 10^{-5} Pa für den Betrieb einer LaB₆-Kathode erreicht. Dieses Mikroskop ist mit einem Kondensorsystem, bestehend aus zwei Kondensorlinsen, ausgestattet. Dabei ist die Erregung der einen Kondensorlinse konstant. Dies hat zur Folge, daß die Strahldivergenz und Strahlintensität nicht unabhängig voneinander gewählt werden kann.

¹⁷ Multi-Scan CCD-Kamera

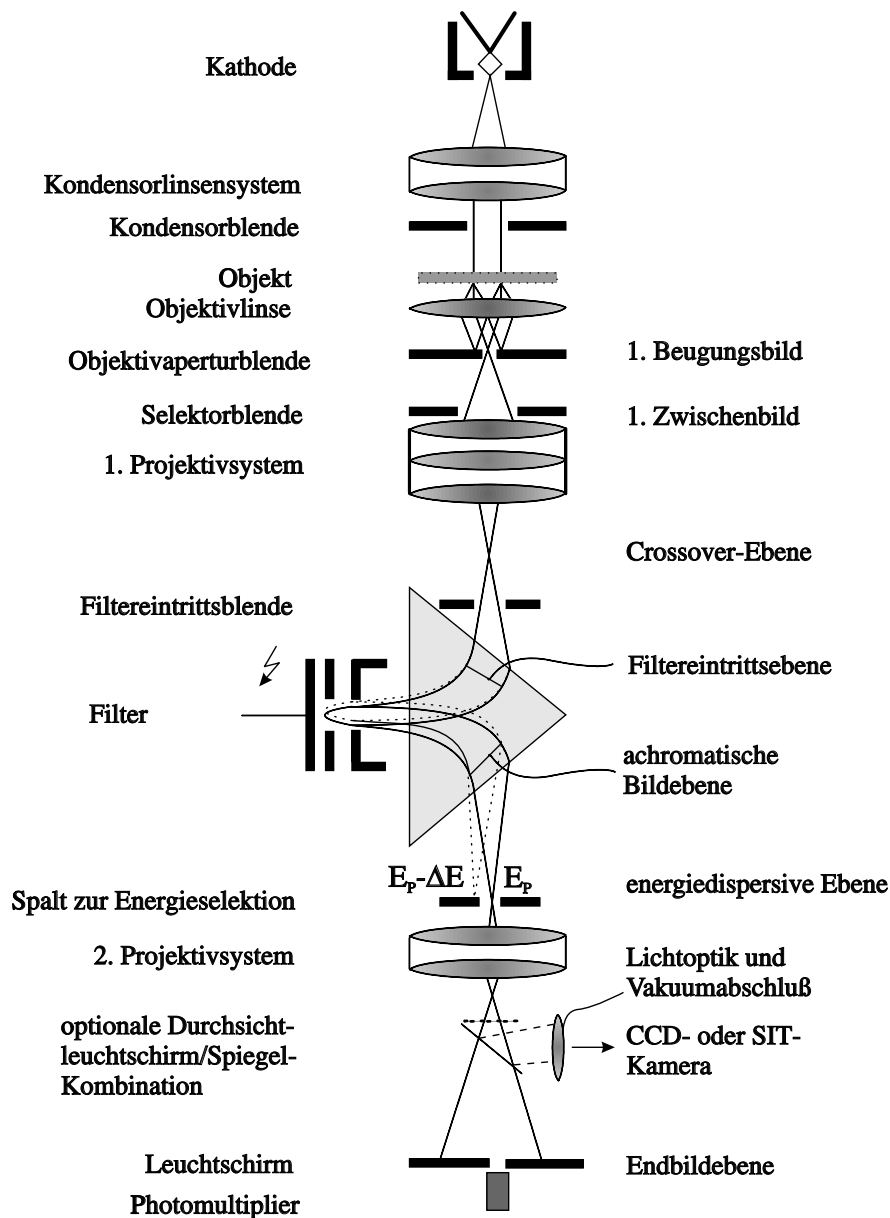


Abb. 2.8: Schematischer Strahlengang in einem Transmissionselektronenmikroskop mit Castaing-Henry Energiefilter.

Die zu erreichende Minimalausleuchtung in der Objektebene beträgt $4\ \mu\text{m}$ und die Maximalausleuchtung ca. 2 mm. Im allgemeinen wird bei diesem Mikroskop von einer parallelen Beleuchtung des Objektes ausgegangen. Mit Hilfe der Objektivlinse wird die Objektebene in die erste Zwischenbildebene abgebildet. Oberhalb des ersten Zwischenbildes, in der ersten Beugungsbildebene, befindet sich die Objektivaperturblende oder auch „Streukontrastblende“ genannt. Mit dieser Blende können

in große Winkel gestreute Elektronen ausgeblendet werden. Man erhält den sogenannten Streukontrast, d. h. stark streuende Objektbereiche werden in der Endbildebene dunkler abgebildet. In der konventionellen Elektronenmikroskopie kann mit der Objektivaperturblende durch die Auswahl entsprechender Beugungsreflexe (siehe Abb. 2.9) die Dunkelfeldabbildung (Blende 2), die Netzebenenabbildung (Blende 1) oder die Vielstrahlabbildung (Blende 3) realisiert werden.

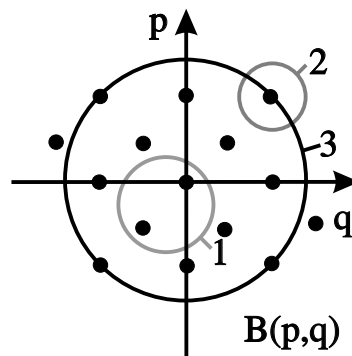


Abb. 2.9: Die Selektion verschiedener Abbildungsmoden durch die Wahl der Objektivaperturblende.

Um eine Zuordnung zwischen dem abgebildeten Objektbereich und dem Beugungsdiagramm zu erreichen, ermöglicht die Selektorblende in der ersten Zwischenbildebene die Auswahl des durch Beugung zu untersuchenden Objektbereichs. Mit dem ersten Projektivsystem wird wahlweise das erste Zwischenbild oder das erste Beugungsbild vergrößert in die Filtereintrittsebene abgebildet. Dabei sind zwei Vergrößerungsbereiche wählbar, zum einen von 150–1100 und von 3000–250000. Mit der Filtereintrittsblende kann die Spektrometerapertur variiert werden. Die Elektronen durchlaufen das in Abb. 2.6 (b) bzw. Abb. 2.8 dargestellte Energiefilter. Die Hochspannung des elektrostatischen Spektrometerspiegels wird von der Hochspannungsversorgung der Strahlquelle abgegriffen. Dabei ist die Hochspannung des Spektrometers immer negativer als die Hochspannung der Strahlquelle, um ein Auftreffen der Elektronen auf den Spiegel sicher zu vermeiden. Die in der energiedispersiven Ebene angebrachte Spaltblende mit variabler Spaltbreite bestimmt die Größe des durchgelassenen Energiebereichs. Die Einstellung eines gewünschten Energieverlustes kann für spezielle Anwendungen manuell über das Verschieben des Spaltes erfolgen. Im allgemeinen Fall werden die Energieverluste in einem Bereich von

0–2000 eV aber durch Erhöhung der Beschleunigungsspannung des Elektronenmikroskopes durchfahren. Somit durchlaufen die Elektronen das Mikroskop bis zu der Objekzebene mit einer Energie $E_p = 80 \text{ keV} + \Delta E$. Die gestreuten Elektronen mit dem Energieverlust ΔE besitzen nach der Streuung eine Energie von 80 keV. Diese Elektronen gelangen nach dem Durchlaufen des Energiefilters auf die optische Achse des Mikroskopes und können den Spalt in der energiedispersiven Ebene passieren. Das Durchfahren der Energieverluste mittels Variation der Primärenergie bietet den Vorteil, daß die gesamte Strahljustierung beibehalten werden kann. Bei diesem Verfahren wird jedoch die Probe, je nach Energieverlust, mit Primärelektronen unterschiedlicher Energie von 80 bis 82 keV bestrahlt. Aufgrund der geringen Unterschiede der Wirkungsquerschnitte für diesen Energiebereich sind die Abweichungen der entstehenden Wechselwirkungen vernachlässigbar klein.

Das 2. Projektivsystem unterhalb des Spaltes bildet anschließend wahlweise die energiedispersive Ebene für die Aufnahme eines Energieverlustspektrums oder die achromatische Bildebene in die Endbildebene ab. Zwischen dem 2. Projektivsystem und der Endbildebene kann die Übertragungsoptik, eine Durchsichtleuchtschirm-Spiegel-Kombination, in den Strahlengang geklappt werden. Dies ermöglicht die Aufnahme der energiegefilterten Abbildung mit einer am Seitenflansch des Mikroskopes befestigten CCD- oder SIT-Kamera. Weiterhin können durch Hochklappen des Endbildschirmes auch Photoplatten mit dem in die Endbildebene abgebildeten Bild belichtet werden. Diese eignen sich besonders für Aufnahmen von großen Probenbereichen und für Abbildungen, die einen sehr großen Dynamikumfang erfordern. Die gravierenden Nachteile der Photoplatte für die Quantifizierung sind einerseits die nichtlineare Intensitätsabbildung, andererseits die notwendigen und zeitaufwendigen Verarbeitungsschritte vor den ersten Ergebnissen, d.h. erst nach Entwicklung der Negative können die Resultate kontrolliert und eventuell die Versuchsparameter modifiziert werden. Eine weitere Variante, die Informationen der Energieverlustelektronen zu nutzen, ist die Aufnahme von Energieverlustspektren. Dabei wird die energiedispersive Ebene in die Endbildebene abgebildet. Die Intensitäten werden mit einem unterhalb der Endbildebene angebrachten Photomultiplier sequentiell registriert.

Kapitel 3

Elementverteilungsbilder

3.1 Herstellung der Präparate

Als Testpräparate für die experimentellen Untersuchungen wurden freitragende Kohlenstoffschichten und Urancluster auf einer Formvar¹-Trägerfolie verwendet.

Präparation der freitragenden Kohlenstoffträgerfolie:

Die Kohlenstoffschicht ist in einer Hochvakuumverdampfungsanlage bei einem Restdruck $\leq 2 \cdot 10^{-5}$ hPa nach der Methode von Bradley erstellt worden (Reimer, 1967). Dabei wird Kohlenstoff von zwei mit einer Feder aneinander gepreßten Spektralkohlestäben sublimiert. Um eine möglichst gute, nach oben gerichtete, punktförmige Emissionscharakteristik zu erhalten, wird der eine Stab angespitzt und der andere in einem Winkel von 45° angeschliffen. In einem möglichst großem Abstand (ca. 10–15 cm) oberhalb der Quelle wurde ein mit Ethanol gereinigter Glasobjektträger angebracht, auf dem sich der Kohlenstoff niederschlug. Anschließend sind diese Kohlenstoffschichten in aqua dest. abgeflottet und auf Cu-Trägernetze aufgefischt worden. Die Massendicke der Folie konnte mit Hilfe eines auf den Arbeiten von Roß-Meßmer (1989) und Lange (1966) basierenden „Thickness“-Programmes bestimmt werden. Dafür wird der Transmissionsstrom im TEM sowohl durch eine unbelegte Masche (I_0) als auch durch eine mit der Kohlenstoffschicht belegte Masche des Trägernetzes (I) gemessen. Den so erhaltenen Transmissionswerten (T) kann über die Beziehung

¹ Formvar bzw. Movital ist eine Firmenbezeichnung für Polyvinylformal(-dehyd)(C₃O₂H₄)_n

$$T = \frac{I}{I_0} = e^{-\frac{x}{x_k}} \quad (3.1)$$

die entsprechende Massendicke $x = \rho \cdot t$ zugeordnet werden (Reimer und Pfefferkorn, 1977). Dabei ist x_k die Kontrastdicke, die von Reimer und Sommer (1968) für verschiedene Energien, Aperturen und Elemente bestimmt worden ist. ρ entspricht der Dichte und t der Schichtdicke des Elementes. Die so bestimmte Massendicke beträgt für die verwendete Kohlenstoffolie $x_c = 3.18 \mu\text{g}/\text{cm}^2$. Dies entspricht einer Schichtdicke von $t_c = 15.9 \text{ nm}$. Für den Formvar-Trägerfilm wurde eine Schichtdicke von 20 nm bestimmt. Für Kohlenstoff wurde die Schichtdicke zusätzlich mit Hilfe des Tolanski-Verfahrens (Reimer, 1967) überprüft.

Präparation der Urancluster auf einer Formvar-Trägerfolie:

Für die Herstellung dünner freitragender Formvar-Schichten wurden Lösungen unterschiedlicher Konzentrationen aus Polyvinylformal in Chloroform benutzt. In diese Lösungen wurden gereinigte Glasobjektträger eingetaucht, mit konstanten Geschwindigkeiten zwischen $3\text{--}8 \text{ cm}/\text{sec}$ herausgezogen und zum Trocknen senkrecht abgestellt. Das in der Flüssigkeitsschicht befindliche Chloroform verdunstet innerhalb von ca. zehn Minuten, so daß ein rundum mit einer Formvar-Folie beschichteter Glasobjektträger zurückbleibt. Aufgrund unterschiedlicher Verweildauern der Bereiche eines Objektträgers in der Lösung und der Gravitation nimmt die Massendicke der Folie auf dem Glasobjektträger von oben nach unten zu. Eine Variation der Massendicke läßt sich also zum einen durch unterschiedliche „Ziehgeschwindigkeiten“, zum anderen durch verschiedene Lösungskonzentrationen erreichen. Die für die Messung verwendeten Trägerschichten wurden aus einer $0.5\% ^2$ Lösung erhalten. An den Kanten einer Fläche des beschichteten Objektglaträgers wurde die Formvar-Folie vorsichtig mit einem Skalpell durchschnitten, so daß die Schicht einer Seite in destilliertem Wasser abgeflottet werden kann. Um mit Uranclustern belegte Netze zu erstellen, wurde die Formvar-Folie nicht in aqua dest. abgeflottet, sondern in einer 0.1% Uranylacetat-Lösung. Der Formvar-Film wird ca. 10 min. auf der Uranylacetat-Lösung schwimmen gelassen und so mit TEM-Proben-Netzen belegt, daß deren raue Seite Kontakt mit der Folie hat. Zum Abheben des mit den Netzen belegten Formvar-Films von der Wasseroberfläche wurde über diesen ein Streifen

² die Prozentangaben beziehen sich jeweils auf Gew. %

Filterpapier geeigneter Größe gelegt. Nachdem das Filtrierpapier vollständig angefeuchtet war, wurde dieses zusammen mit den haftenbleibenden Netzen und dem Film angehoben und gewendet. Getrocknet wurde das Filterpapier mit dem Film ca. 3–4 Std. an Luft unter einer 40-Watt Glühlampe oder etwa 16 Std. ohne zusätzliche Wärmequelle. Nach dem Trocknungsvorgang lassen sich die TEM-Netze einfach vom Filtrierpapier lösen. Bei größeren Massendicken muß die Schicht vorher mit einem Skalpell um die TEM-Netze herum durchgeschnitten werden.

3.2 Verschiedene Untergrundkorrekturmethode

Ein großer Anwendungsbereich der energiefilternden Transmissionselektronenmikroskopie ist die Abbildung von Elementverteilungen. Diese Elementverteilungsbilder geben Aufschluß über die in der Probe enthaltenen Elemente und ihre räumliche Verteilung. Für die Identifikation eines bestimmten Elementes wird ein Energieverlustbereich mit einer das Element charakterisierenden Ionisationskante ausgewählt und ein Energieverlustbild aufgenommen. Durch die Ausläufer niederenergetischer Kanten und durch Mehrfachstreuungsprozesse ist aber dem charakteristischen Signal der Innerschalenanregung des gesuchten Elementes ein unspezifisches Untergrundsignal überlagert. In der Literatur wurden verschiedene Verfahren, das nicht elementspezifische Untergrundsignal zu eliminieren und das charakteristische Signal zu extrahieren, für die Untergrundkorrektur von EELS-Spektren diskutiert (Egerton, 1996; Unser *et al.*, 1987; Tenailleau und Martin, 1992). Diese Verfahren können auf die Untergrundkorrektur von Energieverlustbildern übertragen werden. Dabei wird für jeden Bildpunkt separat das Untergrundsignal approximiert und korrigiert. Ihre Anwendbarkeit hängt aber sowohl von der Form des Energieverlustspektrums und der Kante als auch von dem Energieverlust des interessierenden Elementes ab. Eine optimale und korrekte Untergrundkorrektur des Energieverlustbildes ist eine Grundvoraussetzung für die in dieser Arbeit vorgestellten Untersuchungen der Nachweis- und Auflösungsgrenzen in Elementverteilungsbildern. Aus diesem Grund wurden im folgenden die für die Untergrundkorrektur von Energieverlustbildern sinnvoll erscheinenden Untergrundkorrekturverfahren getestet und miteinander verglichen. Die prinzipielle Vorgehensweise, ein untergrundkorrigiertes Elementverteilungsbild zu erhalten, ist schematisch in Abb. 3.1 dargestellt.

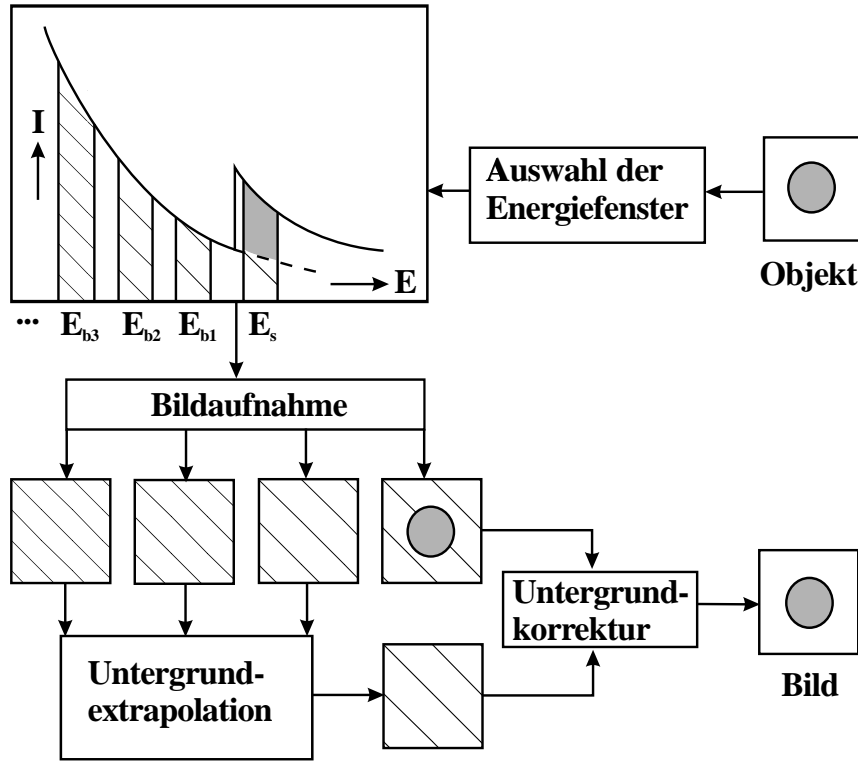


Abb. 3.1: Schema zur Erstellung von Elementverteilungsbildern.

3.2.1 Die „Drei-Fenster“-Methode

Die konventionelle Methode eine Untergrundkorrektur durchzuführen, ist die „Drei-Fenster“-Methode. In diesem Fall wird der Untergrundverlauf durch ein Potenzgesetz, häufig als „Power-law“ bezeichnet, angenähert (Egerton, 1996)

$$I_b(E) = A E^{-r} . \quad (3.2)$$

Dabei ist E der Energieverlust der Ionisationskante der interessierenden Innerschalenanregung; A und r sind zwei dimensionslose unabhängige Parameter. Speziell für die „Drei-Fenster“-Methode ist es notwendig, drei energiegefilterte Bilder aufzunehmen; zwei Bilder vor der charakteristischen Energieverlustkante mit den Intensitäten $I_1 = I(E_{b1}, \vec{r}_{ij})$, $I_2 = I(E_{b2}, \vec{r}_{ij})$ für die Bestimmung der Parameter A und r und ein Energieverlustbild auf der ausgewählten Ionisationskante $I_t = I(E_s, \vec{r}_{ij})$. Mit den für jeden Bildpunkt getrennt bestimmten Parametern

$$r = \frac{\ln I_1 - \ln I_2}{\ln E_{b2} - \ln E_{b1}} \quad \text{und} \quad A = \frac{I_1}{E_{b1}^{-r}} \quad (3.3)$$

kann das extrapolierte Untergrundbild $I_b(E_s, \vec{r}_{ij})$ für den charakteristischen Energieverlust der Ionisationskante berechnet werden. Anschließend wird von dem Bild der Ionisationskante I_t das extrapolierte Untergrundbild I_b Bildpunkt für Bildpunkt subtrahiert. So erhält man ein von dem unspezifischen Untergrund korrigiertes Elementverteilungsbild $I_e(E_s, \vec{r}_{ij})$ mit

$$I_e = I_t - I_b . \quad (3.4)$$

Die Wahl der Position der Fenster für die Berechnung des Untergrundbildes bei der „Drei-Fenster“-Methode wird durch zwei gegenläufige Faktoren beeinflusst. Einerseits sinkt der statistische Fehler, je weiter die Positionen voneinander entfernt sind. Andererseits nimmt jedoch bei zu großen Entfernungen die Genauigkeit der Untergrundkorrektur ab, da der Einfluß fremder Kanten und die Abweichungen von dem Potenzgesetz zunehmen. Für die in den Messungen verwendeten Urancuster wurden jeweils drei Energieverlustbilder vor der Ionisationskante aufgenommen, um den Vergleich der verschiedenen Untergrundkorrekturverfahren zu ermöglichen. Dabei erhält man für die „Drei-Fenster“-Methode die besten Ergebnisse bei Verwendung der Bilder I_1, I_2 für die Berechnung des Untergrundbildes. Untersuchungen zur Optimierung der Position der Fenster sind von Hofer *et al.* (1997) für die „Drei-Fenster“-Methode durchgeführt worden und bestätigen dieses Resultat.

3.2.2 Das „Least-Squares-Fit“-Verfahren

Eine Alternative, die Untergrundapproximation zu verbessern, bietet das „Least-Squares-Fit“-Verfahren, z. B. angewendet auf das Potenzgesetz (Pun *et al.*, 1985). Zunächst wird Gl. 3.2 ln-ln transformiert, und man erhält

$$\ln I_i = \ln A - r \ln E_i \quad \text{mit} \quad i = 1 \dots n . \quad (3.5)$$

Dabei ist n die Anzahl der ausgewählten Energiefenster.

$$\text{Mit} \quad x_i = \ln E_i , \quad y_i = \ln I_i , \quad a = \ln A - r \bar{x} \quad (3.6)$$

und \bar{x} dem Mittelwert von x_i folgt

$$y_i = a + r(\bar{x} - x_i) . \quad (3.7)$$

Die „Least-Squares-Fit“-Prozedur minimiert die quadratische Abweichung zwischen dem „Power-law“-Model und den experimentellen Daten. Verwendet man zusätzlich noch die Gewichtungsfaktoren

$$w_i = \frac{1}{\text{var}(y_i)} \quad \text{und} \quad \bar{x}_w = \frac{\sum_{i=1}^n w_i x_i}{\sum_{i=1}^n w_i}, \quad (3.8)$$

so ergibt sich für die Fehlersumme

$$FS(a, r) = \sum_{i=1}^n w_i [y_i - a + r(x_i - \bar{x}_w)]^2 \quad (3.9)$$

und aus

$$\begin{aligned} \frac{\partial FS(a, r)}{\partial r} &= 2 \sum_{i=1}^n w_i [y_i - a + r(x_i - \bar{x}_w)](x_i - \bar{x}_w) \\ &= 2 \left[\sum_{i=1}^n w_i y_i (x_i - \bar{x}_w) + \sum_{i=1}^n w_i r (x_i - \bar{x}_w)^2 - \underbrace{\sum_{i=1}^n w_i a (x_i - \bar{x}_w)}_{=0} \right] \\ &= 0 \end{aligned}$$

folgt

$$r = - \frac{\sum_{i=1}^n w_i y_i (x_i - \bar{x}_w)}{\sum_{i=1}^n w_i (x_i - \bar{x}_w)^2}. \quad (3.10)$$

$$\begin{aligned} \text{Aus} \quad \frac{\partial FS(a, r)}{\partial a} &= 2 \sum_{i=1}^n w_i [y_i - a + r(x_i - \bar{x}_w)] \\ &= 2 \sum_{i=1}^n w_i [y_i - a] + 2 \underbrace{\sum_{i=1}^n w_i r (x_i - \bar{x}_w)}_{=0} \\ &= 0 \end{aligned}$$

ergibt sich

$$a = \frac{\sum_{i=1}^n w_i y_i}{\sum_{i=1}^n w_i} \quad \text{und} \quad A = e^{a+r\bar{x}_w}. \quad (3.11)$$

Mit den so bestimmten Parametern A und r kann das Untergrundbild I_b und anschließend das Elementverteilungsbild I_e mittels Gl. 3.4 berechnet werden. Ein Nachteil dieser Methode ist die Notwendigkeit, drei oder mehr energiegefilterte Bilder ($I_1 = I(E_{b1}, \vec{r}_{ij}), I_2 = I(E_{b2}, \vec{r}_{ij}), I_3 = I(E_{b3}, \vec{r}_{ij}), \dots$) vor der Energieverlustkante aufnehmen zu müssen, um die Berechnungen durchführen zu können.

3.2.3 Die „Drei-Parameter“-Methode

Bei der Untersuchung von EELS-Spektren lieferte das Potenzgesetz gute Resultate für Energieverluste größer als 200 eV. Mit abnehmendem Energieverlust wird jedoch die Diskrepanz zwischen dem berechneten und dem tatsächlich vorhandenen Untergrundverlauf immer größer. Um hier Abhilfe zu schaffen, haben Tenailleau und Martin (1992) eine erweiterte Funktion vorgeschlagen, die einen flacheren Untergrundverlauf approximiert:

$$I_b(E_s) = \exp^{[-r \ln(E_s) + \ln A + \frac{c}{E_s}]} \quad (3.12)$$

Dieses Verfahren zur Anpassung des Untergrundverlaufes findet man in der Literatur unter dem Begriff „Drei-Parameter“- bzw. „Vier-Fenster“-Methode. Der Begriff „Vier-Fenster“-Methode beschreibt den Sachverhalt, daß die Aufnahme von vier Bildern für die Erstellung eines Elementverteilungsbildes notwendig ist. Nachteilig ist auch bei diesem Verfahren die Notwendigkeit, drei energiegefilterte Bilder ($I_1 = I(E_{b1}, \vec{r}_{ij}), I_2 = I(E_{b2}, \vec{r}_{ij}), I_3 = I(E_{b3}, \vec{r}_{ij})$) vor der Energieverlustkante aufnehmen zu müssen, um die Parameter A , r und c bestimmen und anschließend das Untergrundbild I_b berechnen zu können. Das Elementverteilungsbild wird wieder mit Hilfe von Gl. 3.4 berechnet. Setzt man $c = 0$, so erhält man das zuvor in Kap. 3.2.1 diskutierte Potenzgesetz als Spezialfall.

3.2.4 Die „Jump-Ratio“-Methode

Alle bisher vorgestellten Untergrundkorrekturverfahren verstärken das Rauschen in den Bildern. Gerade bei dem Nachweis geringer Konzentrationen wird das erzielbare Signal zu Rausch Verhältnis (SNR) zum begrenzenden Faktor. Für diese Anwendungen ist die Erstellung eines „Jump-Ratio“-Bildes die bessere Vorgehensweise. Als

„Jump-Ratio“-Bild bezeichnet man das Bild der Ionisationskante I_t dividiert durch ein Energieverlustbild vor der Kante (Krivanek *et al.*, 1993)

$$I_e = \frac{I_t}{I_b} . \quad (3.13)$$

Die Auswertung ergab die besten Resultate bei der Verwendung des Bildes $I_b = I_1 = I(E_{b1}, \vec{r}_{ij})$ vor der Kante. Diese Methode ermöglicht allerdings keine quantitativen Aussagen über die Probe bzw. die enthaltenen Elemente.

Für die experimentellen Untersuchungen der Untergrundkorrekturverfahren wurden standardmäßig drei Bilder vor der Energieverlustkante aufgenommen. So bietet es sich an, die vorher diskutierten Untergrundkorrekturmethode mit der „Jump-Ratio“-Methode zu kombinieren. Ziel ist es, möglicherweise ein besonders kontraststarkes Bild für die Untersuchung der Nachweisgrenzen zu erhalten. Da sich in Tab. 3.1 zeigt, daß das „Least-Squares-Fit“-Verfahren die beste Untergrundapproximation liefert, wurde exemplarisch dieses Verfahren ausgewählt, um es mit der „Jump-Ratio“-Methode zu kombinieren. Dabei wird das Bild der Ionisationskante durch das mit dem „Least-Squares-Fit“-Verfahren erstellte Untergrundbild dividiert. Diese Methode wird im folgenden als „Least-Squares-Ratio“-Methode bezeichnet. Auch das so erhaltene Bild ist nur für qualitative Aussagen, nicht aber für die quantitative Analyse geeignet.

3.2.5 Die experimentellen Ergebnisse

Für den Vergleich der verschiedenen Untergrundkorrekturmethode wurden als Testobjekt Urancluster der Größenordnung einiger nm auf einer Formvar-Trägerfolie ausgewählt. Die Vorgehensweise ist schematisch in Abb. 3.2 dargestellt. Die Bilderserien wurden im wesentlichen mit dem in Münster zur Verfügung stehenden Transmissionselektronenmikroskop EM902 und einer SIT-Kamera aufgenommen. Die Mikroskopansteuerung und die Bildaufnahme wurde mit der Software AnalySIS auf einem PC realisiert. Die Weiterverarbeitung der Bilder erfolgte mit in der Interpreterprogrammiersprache PV-Wave erstellten Programmen mittels einer VAX- bzw. Alpha-Workstation. Nachteilige Faktoren waren die durch den elektrostatischen Spiegel des Energiefilters begrenzte maximale Beschleunigungsspannung von 80 kV für das

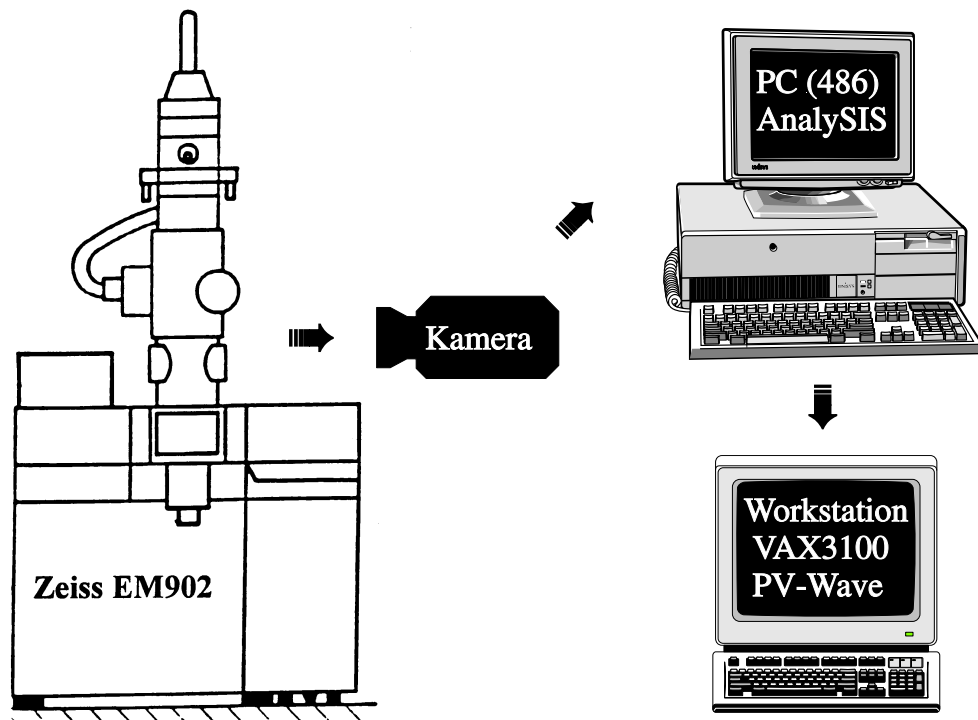


Abb. 3.2: Die verwendeten Funktionseinheiten für die Erstellung der Elementverteilungsbilder.

Mikroskop und der kleine Dynamikbereich der SIT-Kamera. Dies motivierte Messungen in Stuttgart am MPI für Metallforschung mit dem Nachfolgegerät, dem Zeiss EM912. Dieses Mikroskop ist mit einem integriertem Omega-Filter ausgestattet und ermöglicht das Arbeiten bei einer Beschleunigungsspannung von 120 kV. Für die Bildaufnahme stand hier eine Slow-Scan CCD-Kamera mit erheblich größerem Dynamikbereich zur Verfügung. Ein Nachteil dieses Systems war, daß das Mikroskop zum Zeitpunkt der Aufnahmen mit einer Wolfram-Kathode betrieben wurde. Im Gegensatz dazu war das Mikroskop in Münster während der Messungen mit einer LaB_6 -Kathode ausgestattet. Weiterhin sind die chromatischen und sphärischen Aberrationskonstanten der Objektivlinse des EM912 mit $C_s=C_c=2.7$ mm größer als die des EM902 mit $C_s=2.2$ mm und $C_c=1.7$ mm.

Als Testpräparat wurden Urancluster auf einer Formvar-Trägerfolie verwendet. In Abb. 3.3 ist ein Energieverlustspektrum der Uran $\text{O}_{4,5}$ -Kante dargestellt.

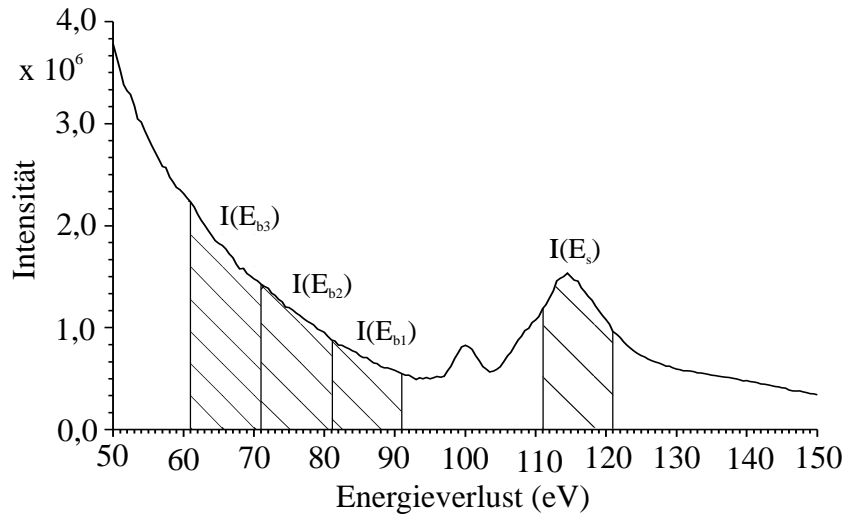


Abb. 3.3: Energieverlustspektrum der Uran $O_{4,5}$ -Ionisationskante mit den ausgewählten Positionen der Energieverlustbilder.

Die freie Wahl der Position der Energiefenster für die Energieverlustbilder ist durch die folgenden Faktoren eingeschränkt:

1. der relativ zur Slow-Scan CCD-Kamera kleine Dynamikbereich der SIT-Kamera fordert, die Energiefenster in einem möglichst kleinen Energieverlustbereich anzuordnen,
2. keines der Energiefenster für die Untergrundextrapolation sollte das kleine Vormaximum der Uran $O_{4,5}$ -Kante enthalten,
3. die Energiefenster sollten unabhängig voneinander sein.

Aus diesen Gründen wurden die Positionen der Energieverlustbilder, wie in Abb. 3.3 dargestellt, ausgewählt. Abb. 3.4 zeigt die Dunkelstrom- und Gain-korrigierten Rohbilder einer entsprechenden Energieverlustserie. Diese Bilder wurden in Stuttgart bei Energieverlusten von 66 eV, 76 eV, 86 eV und 116 eV mit einer Energiefensterbreite von jeweils 10 eV aufgenommen.

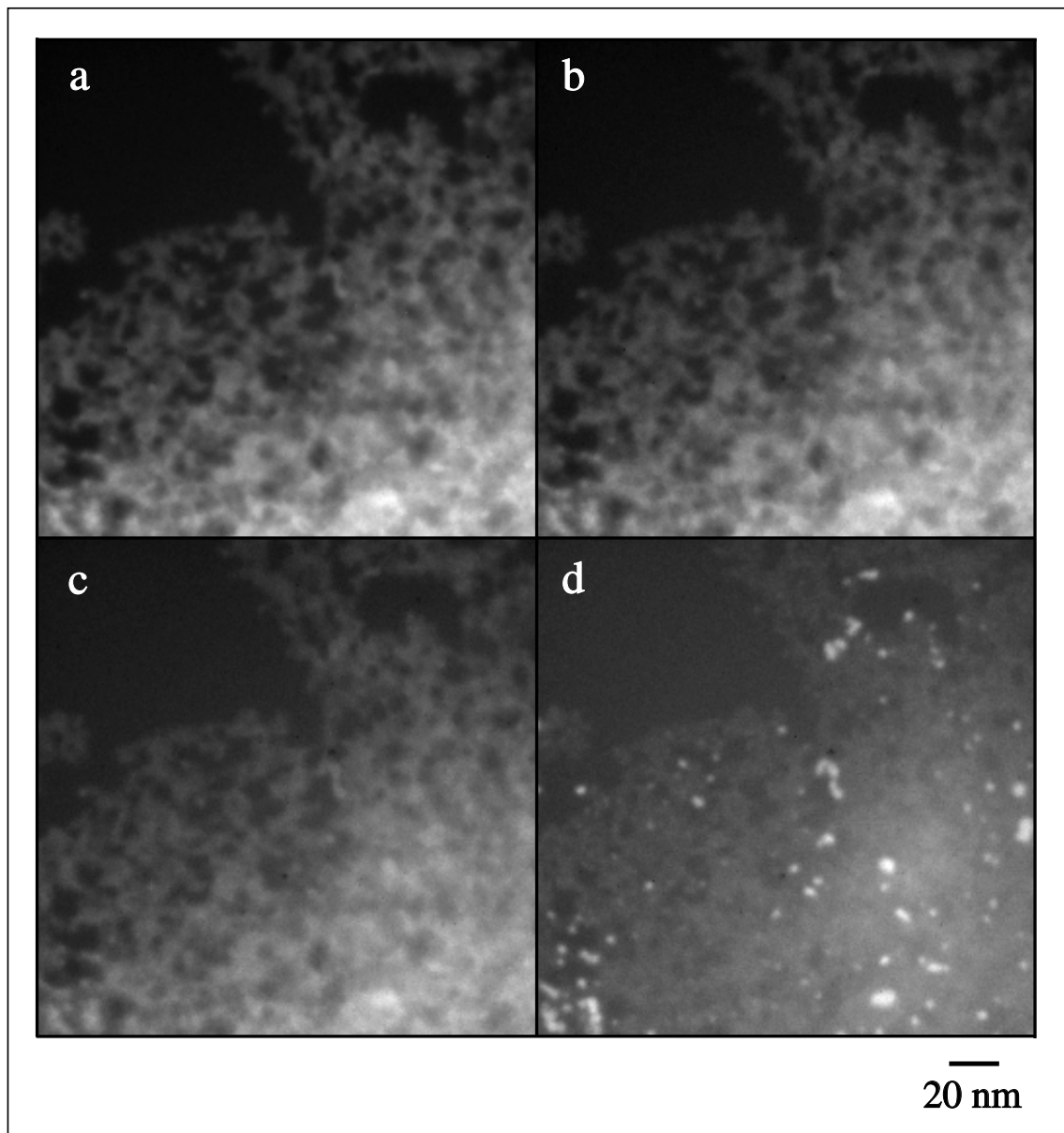


Abb. 3.4: Energiegefilterte Bilder der Uranylcluster auf einer freitragenden Formvar-Folie, aufgenommen bei Energieverlusten von (a) 66 eV, (b) 76 eV, (c) 86 eV für die Untergrundkorrektur und (d) bei 116 eV auf der Uran O_{4,5}-Ionisationskante. Die Bilder wurden in Stuttgart im EM912 aufgenommen.

Abb. 3.5 zeigt einen Vergleich von Elementverteilungsbildern, die mit den Energieverlustbildern aus Abb. 3.4 und den verschiedenen Untergrundkorrekturverfahren, (a) der „Drei-Fenster“-Methode, (b) dem „Least-Squares-Fit“-Verfahren, (c) der „Drei-Parameter“-Methode und (d) der „Jump-Ratio“-Methode berechnet wurden.

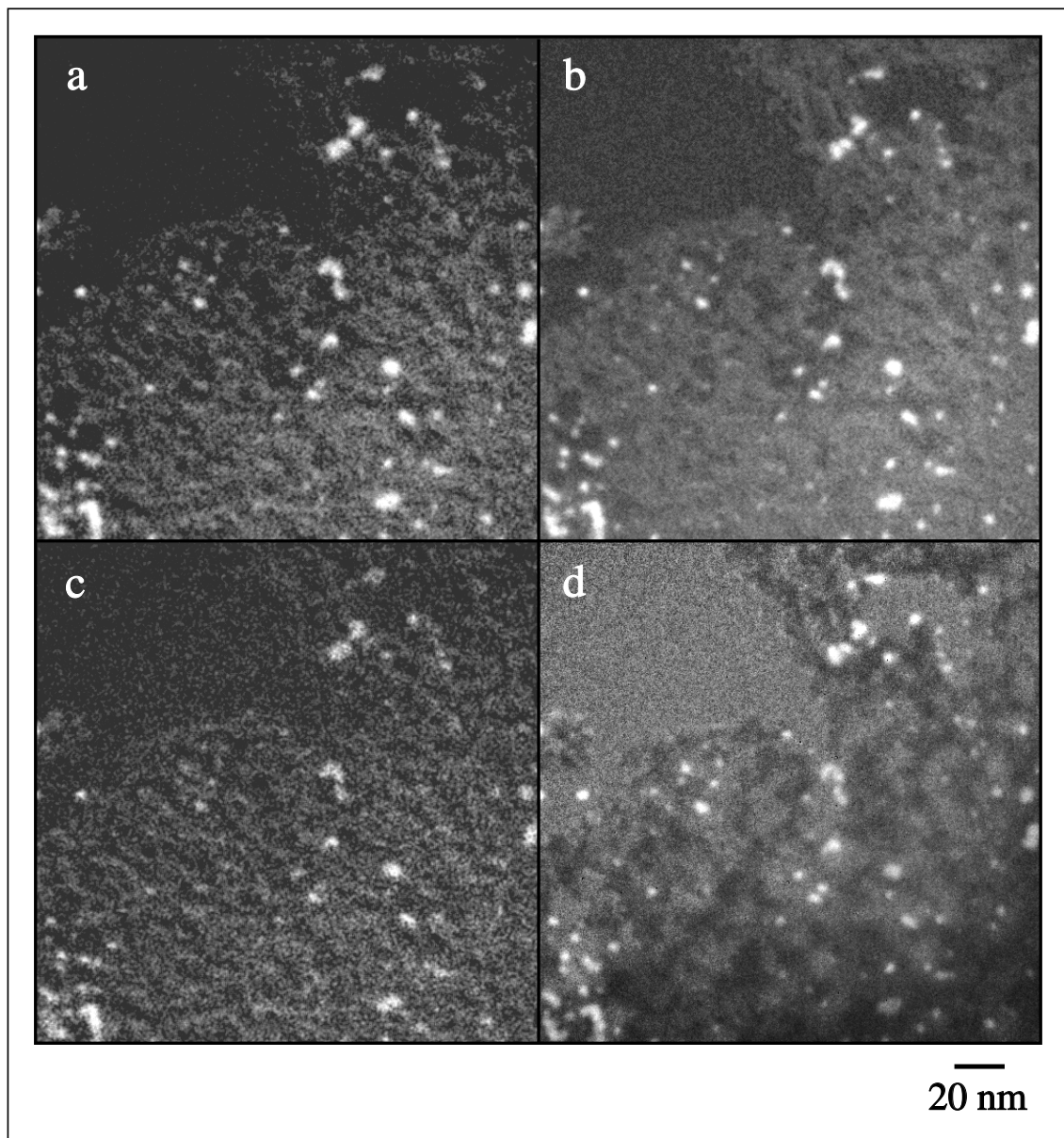


Abb. 3.5: Vergleich der verschiedenen Untergrundkorrekturverfahren, berechnet aus den Energieverlustbildern der Aufnahmeserie aus Abb. 3.4: (a) der „Drei-Fenster“-Methode, (b) des „Least-Squares-Fit“-Verfahrens, (c) der „Drei-Parameter“-Methode und (d) der „Jump-Ratio“-Methode; EM912 (Stuttgart).

In Abb. 3.6 ist analog zu Abb. 3.5 ein Vergleich von berechneten Elementverteilungsbildern abgebildet. Die zugehörigen Energieverlustbilder wurden in Münster mit dem EM902 und der SIT-Kamera erstellt. Dabei wurde wiederum (a) mit der „Drei-Fenster“-Methode, (b) mit dem „Least-Squares-Fit“-Verfahren, (c) mit der

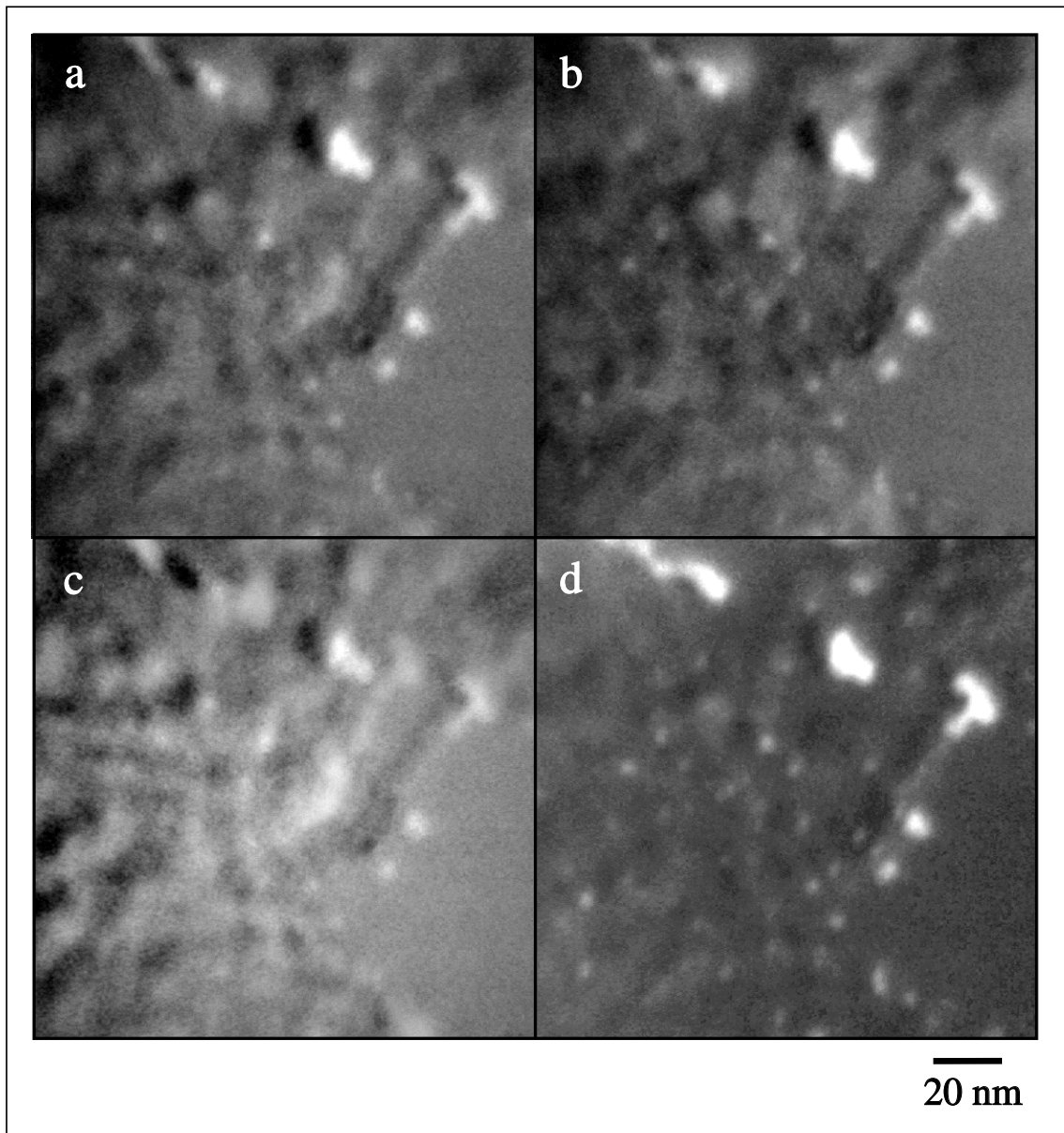


Abb. 3.6: Vergleich der verschiedenen Untergrundkorrekturverfahren: (a) „Drei-Fenster“-Methode, (b) „Least-Squares-Fit“-Verfahren, (c) „Drei-Parameter“-Methode, (d) „Jump-Ratio“-Methode; EM902 (Münster).

„Drei-Parameter“-Methode und (d) mit der „Jump-Ratio“-Methode erhalten. Die Berechnung der Elementverteilungsbilder mit den verschiedenen Untergrundkorrekturverfahren wurde jeweils mit den Bildern einer Aufnahmeserie durchgeführt. Im subjektiven Vergleich liefert die „Jump-Ratio“-Methode die besten Resultate, gefolgt von dem „Least-Squares-Fit“-Verfahren, wobei sich das letztere auch zur quantita-

tiven Auswertung eignet. Um die Fehler der verschiedenen Untergrundkorrekturverfahren abschätzen zu können, wurde von Egerton (1996) der dimensionslose Parameter h_f , gegeben durch

$$h_f = \frac{1}{nm} \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m \frac{I_b(\vec{r}_{ij}) + \text{var}[I_b(\vec{r}_{ij})]}{I_b(\vec{r}_{ij})} \quad (3.14)$$

$$\text{mit } \text{var}[I_b(\vec{r}_{ij})] = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m \frac{[I_b(\vec{r}_{ij}) - \bar{I}_b]^2}{(nm - 1)},$$

vorgeschlagen. Dabei bezeichnet $I_b(\vec{r}_{ij})$ die Intensität in einem Bildpunkt (i, j) , wobei i die Zeilen und j die Spalten kennzeichnen, deren Maximalwerte durch n, m gegeben sind. Weiterhin ist \bar{I}_b der Mittelwert von $I_b(\vec{r}_{ij})$. Der Parameter h_f repräsentiert den untergrundabhängigen Anteil von $\text{var}(I_t)$, welcher durch die Untergrundkorrektur und Extrapolationsfehler entsteht. Er stellt damit ein Maß für die Fehlanpassung einer Untergrundkorrektur dar. Ursprünglich war dieser Parameter für die Bewertung der Untergrundkorrektur von Energieverlustspektren vorgesehen.

In dieser Arbeit wird die Berechnung des Parameters h_f für die Beurteilung der verschiedenen Untergrundkorrekturverfahren verwendet. Dazu wird für jeden Bildpunkt ein einzelner Wert für h_f berechnet und der Mittelwert dieser Werte ergibt den endgültigen Wert für den Vergleich der verschiedenen Untergrundkorrekturmethoden. Diese Vorgehensweise ist gerechtfertigt, da die Intensitätswerte in einem Bildpunkt der verschiedenen Energieverlustbilder Werte des entsprechenden Energieverlustspektrums ergeben. Für den Grenzwert der Aufnahme von Energieverlustbildern mit kontinuierlichem Energieabstand erhält man in jedem Bildpunkt ein Energieverlustspektrum. Unter der Annahme eines Objektes mit homogener Schichtdicke kann der Parameter h_f verwendet werden, um die verschiedenen Untergrundkorrekturen quantitativ miteinander zu vergleichen. In Tab. 3.1 sind die berechneten Werte für h_f aufgeführt. Dabei nimmt die statistische Genauigkeit der Untergrundkorrektur mit kleiner werdendem h_f zu, was den subjektiven Eindruck der Elementverteilungsbilder bestätigt. Die h_f -Werte der in Stuttgart erstellten Elementverteilungsbilder zeigen tendenziell dieselben Resultate, weisen aber generell erheblich größere Werte auf. Erklären läßt sich dies dadurch, daß die mit der Slow-Scan CCD-Kamera in Stuttgart aufgenommenen Energieverlustbilder stärker verrauscht sind als die in Münster mit der SIT-Kamera aufgenommenen Energieverlustbilder.

	„Drei-Fenster“- Methode	„Least-Squares-Fit“- Verfahren	„Drei-Parameter“- Methode	
h_f	4.50	3.13	10.00	Münster
	27.12	15.68	1000	Stuttgart

Tab. 3.1: Der Parameter h_f nach Egerton (1996) als Maß für den untergrundabhängigen Anteil von $\text{var}(I_t)$ für die verschiedenen Untergrundkorrekturmethode berechnet nach Gl. 3.14.

Daraus folgen für die Slow-Scan CCD-Kamera größere Werte für die Varianzen der Energieverlustbilder und folglich auch für das berechnete Untergrundbild. Dies führt zu den höheren h_f -Werten der Slow-Scan CCD-Kamera. Vergleicht man allerdings das Gesamtbild der Slow-Scan CCD-Kamera mit dem der SIT-Kamera, so ist die Slow-Scan CCD-Kamera dennoch der SIT-Kamera überlegen, da dem größeren Rauschen in den aufgenommenen Bildern ausgleichend erheblich größere Maximalwerte der abgebildeten Intensitäten gegenüberstehen.

3.3 Untersuchung der Nachweisgrenze

Einer der entscheidenden Parameter, der die Anwendungsmöglichkeiten der element-spezifischen Abbildung begrenzt, ist die erreichbare Nachweisgrenze. Diese Grenze ist bestimmt durch die kleinste Anzahl von Atomen³, die noch nachgewiesen werden können, als auch durch den kleinsten nachweisbaren Massenanteil⁴ (Isaacson und Johnson, 1975). Die Nachweisgrenze in Elementverteilungsbildern ist maßgeblich vom Rauschpegel bestimmt, da die Ionisationsquerschnitte für Innerschalenanregungen in der Regel sehr kleine Werte annehmen ($\sim 10^{-22} - 10^{-19} \text{ cm}^2$) (Egerton, 1979; Hofer *et al.*, 1996). Um ein Signal sicher von dem unspezifischen Untergrundrauschen unterscheiden zu können, hat Rose (1970) einen Grenzwert für das minimale Signal-Rausch-Verhältnis (SNR) mit einem Wert von 5 bestimmt. Fällt das Signal-Rausch-Verhältnis unter diesen Schwellenwert ab, so werden die statistischen

³ „minimum detectable mass“

⁴ „minimum detectable mass fraction“

Schwankungen zu groß, um einen gesicherten Nachweis zu ermöglichen. Mit Hilfe dieses Kriterium des SNR erfolgte die Untersuchung der Nachweisgrenze in Elementverteilungsbildern. Die Vorgehensweise ist schematisch in Abb. 3.7 dargestellt.

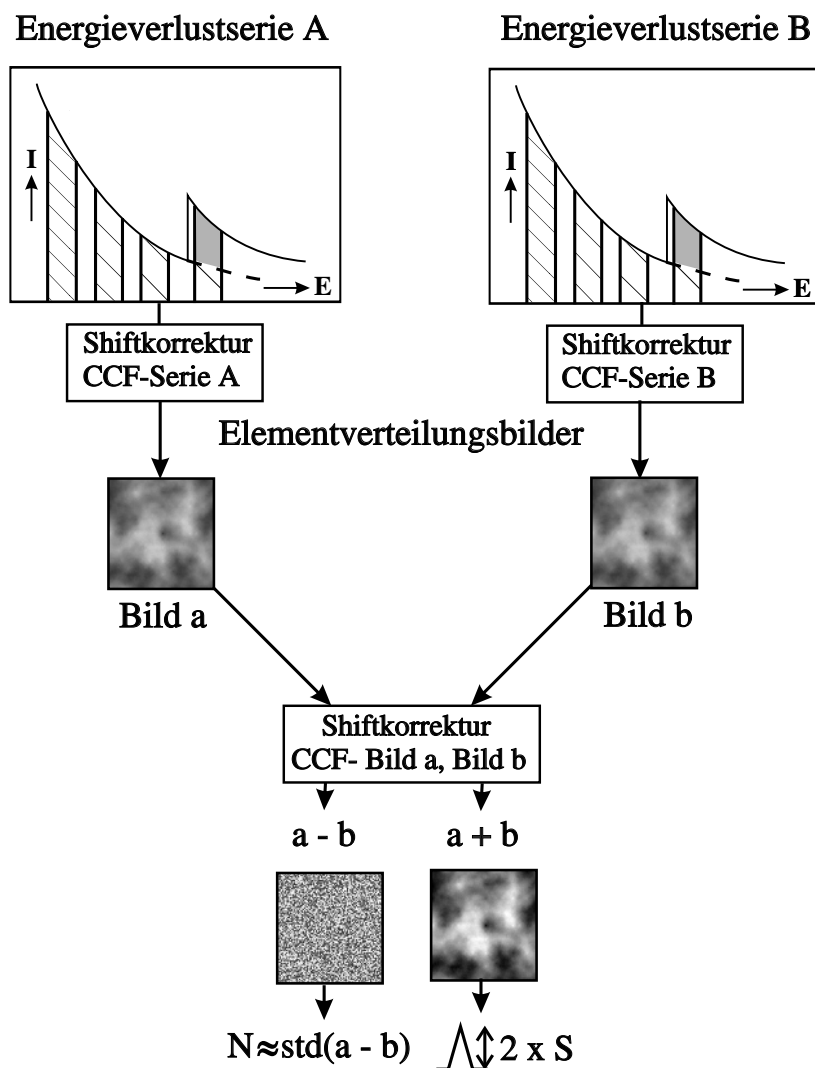


Abb. 3.7: Schematische Darstellung der Berechnung des Signal-zu-Rausch-Verhältnisses in Elementverteilungsbildern mit Hilfe der Kreuzkorrelationsfunktion (CCF); N entspricht dem statistischen Rauschen bestimmt mit der Standardabweichung std ; S entspricht der Signalintensität.

Als Probe wurden die schon in Kap. 3.1 beschriebenen Urancuster auf einer Formvar-Trägerfolie verwendet. Von diesem Präparat wurden unter gleichen Bedingungen von derselben Objektstelle zwei energiegefilterte Bilderserien aufgenommen

und jeweils dazu ein untergrundkorrigiertes Elementverteilungsbild berechnet. Diese Elementverteilungsbilder setzen sich jeweils aus zwei additiven Anteilen, dem Signal $s(\vec{r}_{ij})$ und dem Rauschen $n(\vec{r}_{ij})$, zusammen:

$$\begin{aligned} I_1(\vec{r}_{ij}) &= s_1(\vec{r}_{ij}) + n_1(\vec{r}_{ij}) \\ I_2(\vec{r}_{ij}) &= s_2(\vec{r}_{ij}) + n_2(\vec{r}_{ij}) \end{aligned} \quad (3.15)$$

Dabei ist $I_1(\vec{r}_{ij})$ das aus der ersten energiegefilterten Bilderserie berechnete Elementverteilungsbild und $I_2(\vec{r}_{ij})$ das analog aus den Bildern der zweiten Bilderserie erstellte Elementverteilungsbild. Da die beiden Bilderserien unter gleichen Bedingungen von derselben Probenstelle aufgenommen wurden, enthalten sie dasselbe Signal $s_1(\vec{r}_{ij}) = s_2(\vec{r}_{ij}) = s(\vec{r}_{ij})$, aber jeweils einen unterschiedlichen und unkorrelierten Rauschanteil. Dies ermöglicht das Signal und das Rauschen der Elementverteilungsbilder auf folgende Weise zu bestimmen:

Signal:

Um das Signal zu bestimmen, wurden die beiden Elementverteilungsbilder addiert.

$$I_1(\vec{r}_{ij}) + I_2(\vec{r}_{ij}) = 2 \cdot s(\vec{r}_{ij}) + n_1(\vec{r}_{ij}) + n_2(\vec{r}_{ij}) \quad (3.16)$$

Die beiden Signalanteile addieren sich, so daß man rein mathematisch im Summenbild das doppelte Signal und die beiden unkorrelierten Rauschanteile erhält. Bei der experimentellen Durchführung kann jedoch durch die unterschiedlichen Bildaufnahmezeitpunkte eine Verschiebung der Bilderserien in sich und beider Bilderserien miteinander auftreten. Diese Verschiebungen können durch die Berechnung der Kreuzkorrelationsfunktion (CCF) bestimmt und anschließend korrigiert werden. Nicht korrigieren läßt sich eine eventuelle Verschiebung der Probe, die während der Aufnahmezeit eines Bildes entsteht. Dies führt zu einem Verlust an Bildschärfe und eventuell auch zu einer nicht exakten Überlagerung der Maxima der Elementverteilungsbilder. Daraus folgt ein kleinerer Maximalwert des Signals. Allgemein kann nach Gl. 3.16 das Signal eines Objektes aus dem maximalen Signal zu Untergrund-Verhältnis ermittelt werden.

Rauschen:

Berechnet man die Varianz der Differenz der beiden Elementverteilungsbilder, so erhält man

$$\text{var}[I_1(\vec{r}_{ij}) - I_2(\vec{r}_{ij})] = \text{var}[n_1(\vec{r}_{ij})] + \text{var}[n_2(\vec{r}_{ij})] \quad (3.17)$$

$$\begin{aligned}
&= 2 \cdot \text{var}(n) \\
\Rightarrow \quad \sqrt{2} \cdot \text{std}(n) &= \text{std}[I_1(\vec{r}_{ij}) - I_2(\vec{r}_{ij})].
\end{aligned}$$

Mit der Standardabweichung $\text{std}(n)$ wird der Wert für das Rauschen des Bildes ermittelt. Dies ermöglicht die Berechnung des SNR als quantitative Meßgröße für die Bewertung der verschiedenen Untergrundkorrektur-Verfahren. Für diese Auswertung wurden die vier gekennzeichneten Urancluster unterschiedlicher Größe in Abb. 3.8 ausgewählt.

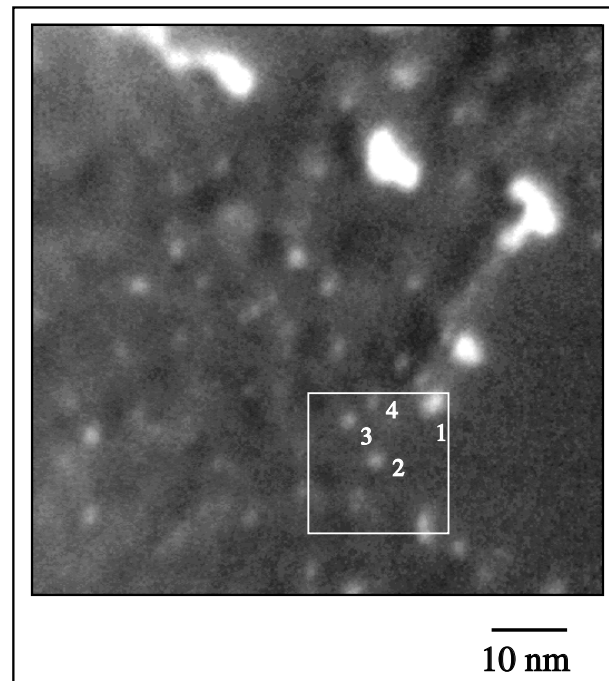


Abb. 3.8: „Jump-Ratio“-Bild mit den vier ausgewählten Uranclustern unterschiedlicher Größe, die für die Untersuchung der Nachweisgrenze verwendet wurden.

Es wurden jeweils 128x128 Bildpunktausschnitte⁵ mit dem jeweils auf die Bildmitte zentrierten Cluster für die Berechnungen verwendet. Zur Bestimmung des Signalanteils wurden die Bildpunktausschnitte beider Energieverlustserien für ein Objekt addiert. Anschließend wurde jeweils das Intensitätsmaximum des Clusters und anhand eines Linescans (z. B. Abb. 3.9) das Signal zu Untergrundverhältnis bestimmt.

⁵ pixel-arrays

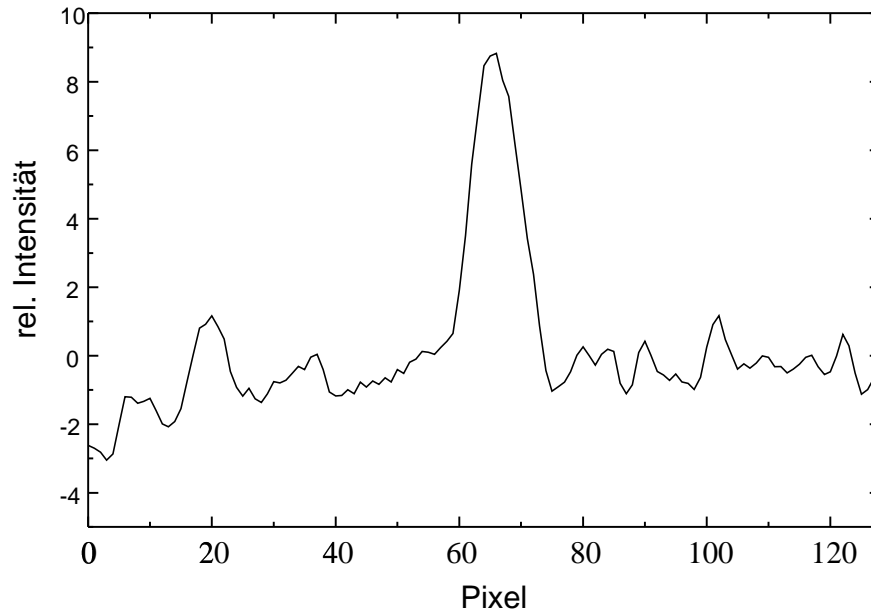


Abb. 3.9: Linescan über den in Abb. 3.8 ausgewählten Cluster Nr. 2 für die Bestimmung des Signals.

Dieser Wert ergibt das Signal für die Berechnung des Signal-Rausch-Verhältnisses. Um das Rauschen zu bestimmen, wird das Elementverteilungsbild der ersten Serie von dem der zweiten subtrahiert. Aufgrund der identischen Aufnahmebedingungen sind die Signalanteile in beiden Bildern gleich und es verbleiben nur die Rauschanteile. Berechnet man die Varianz über alle Bildpunkte des resultierenden Bildes, so läßt sich aus der Varianz auf einfache Weise die $\text{std}(n)$ als Wert für das Rauschen bestimmen. Aufgrund des sehr homogenen Rauschens kann die Standardabweichung eines Bildbereiches mit der Standardabweichung in einem Bildpunkt gleichgesetzt werden. In Abb. 3.10 sind die beiden 128x128 Bildpunktausschnitte für den Cluster Nr. 2 dargestellt. Dabei sind die Bilder (a) und (b) Elementverteilungsbilder, die mit dem „Least-Squares-Fit“-Verfahren berechnet wurden. Bild (c) entspricht der Differenz der Bilder (a) und (b) zur Bestimmung des Rauschens. Die Grauwerte des Differenz-Bildes wurden für die Darstellung um 100 erhöht, um negative Grauwerte zu vermeiden. Das Bild (d) für die Bestimmung des Signalanteils wurde aus der Summenbildung der Intensitäten aus Bild (a) und Bild (b) erhalten. Die berechneten Signal-Rausch-Verhältnisse für die verschiedenen Untergrundkorrekturen

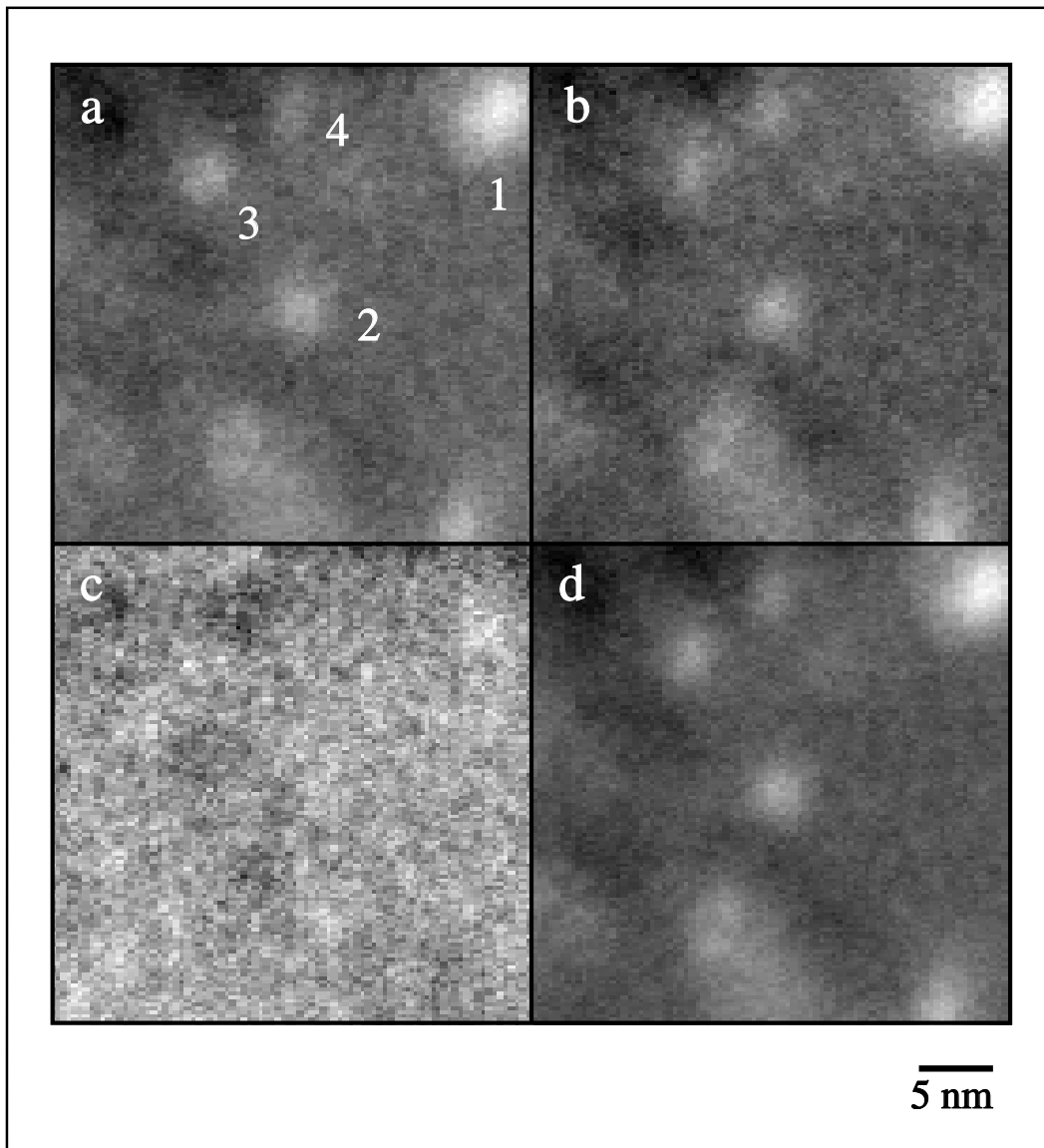


Abb. 3.10: Ausgewählter 128x128 Bildpunktausschnitt des Clusters Nr. 2 aus Abb. 3.8 zur Bestimmung des Signal zu Rausch-Verhältnisses; Bild (a) und (b) sind die Bildpunktausschnitte der beiden unter gleichen Aufnahmebedingungen mit dem „Least-Squares-Fit“-Verfahren erstellten Elementverteilungsbilder. Bild (c) wurde aus der Differenz der Bilder (a) und (b) erhalten. Bild (d) enthält die Summe aus Bild (a) und (b).

sind in Tab. 3.2 zusammengefaßt. Dabei wurden die Resultate der Untergrundkorrekturverfahren grau unterlegt, deren Bilder sich nicht für eine quantitative Auswertung eignen. Es zeigt sich, daß das „Jump-Ratio“-Verfahren das beste Signal-zu-Rausch-Verhältnis liefert. Unter Verwendung des Rose-Kriteriums als Bewertungsmaßstab

können Urancluster bis zu einer Größe von 2.3 nm bei einer Untergrundkorrektur mit der „Jump-Ratio“-Methode nachgewiesen werden.

Cluster Nr.		1	2	3	4
Größe d in nm		4.4	3.8	3.5	2.3
S N	„Drei-Fenster“-Methode	6.8	4.5	3.1	2.2
	„Least-Squares-Fit“-Verfahren	8.7	5.9	3.7	2.8
	„Drei-Parameter“-Methode	4.2	3.0	2.5	1.9
R	„Jump-Ratio“-Methode	12.4	8.6	5.7	5.0
	„Least-Squares-Ratio“-Methode	10.0	6.1	3.8	3.3

Tab. 3.2: Vergleich der Signal zu Rausch-Verhältnisse (SNR's) für die in Abb. 3.8 gezeigten Cluster unterschiedlicher Größe und die verschiedenen Untergrundkorrekturmethode.

Leider erlauben die so erstellten Elementverteilungsbilder keine quantitative Auswertung. Sollen Elementkonzentrationen bestimmt werden, so liefert das „Least-Squares-Fit“-Verfahren die besten Resultate. Es ermöglicht allerdings nur den Nachweis von Clustern bis zu einer Größe von ca. 3.8 nm. Die „Drei-Fenster“-Methode erlaubt den Nachweis bis zu einer Clustergröße von ca. 4.4 nm und mit der „Drei-Parameter“-Methode sind selbst solche Cluster nicht im Rahmen des Rose-Kriteriums nachweisbar. Demzufolge überwiegen die Nachteile des größeren Untergrundrauschens durch die Verwendung von drei Bildern zur Bestimmung des Untergrundbildes die Vorteile der besseren Untergrundapproximation durch Gl. 3.12. Diese Resultate stimmen mit den Erwartungen überein, daß mit steigenden h_f -Werten (siehe Gl. 3.14) die minimal nachweisbare Clustergröße zunimmt. Bei der Untersuchung strahlungsempfindlicher Präparate ist die Dosis häufig ein begrenzender Faktor. Damit das Verfahren des „Least-Squares-Fits“ auch für solche Anwendungen Vorteile bietet, muß die Zunahme der Aufnahmezeit um den Faktor $4/3$ für eine „Vier-Fenster“-Methode im Vergleich zu einer „Drei-Fenster“-Methode eine Verbesserung des SNR von mindestens einem Faktor $\sqrt{4/3}$ ergeben. Selbst in solchen Fällen ergibt die „Least-Squares-Fit“-Routine bessere SNR-Werte als die

„Drei-Fenster“-Methode. Die „Least-Squares-Ratio“-Methode liefert die zweitbesten SNR-Werte, erfüllt aber nicht die Erwartungen, die „Jump-Ratio“-Methode noch zu übertreffen. Erklären läßt sich dies durch das größere Rauschen in dem approximierten Untergrundbild der „Least-Squares-Fit“-Methode.

Bei Vergleichen mit Untersuchungen der Nachweisgrenzen von Elementen in Korngrenzen und Vielfachschichten ist zu bedenken, daß hier für den Nachweis eines Elementes je nach Probengeometrie über mehrere nm integriert werden kann (Plitzko und Mayer, 1997). Diese Möglichkeit ist bei der Untersuchung von Clustern begrenzt durch die kleinen Ausmaße der Cluster, die höchstens eine Optimierung durch die Addition einiger Bildpunkte ermöglichen. Um möglichst allgemeingültige Ergebnisse zu erhalten, wurde jedoch bei den Auswertungen in dieser Arbeit jeweils nur ein Bildpunkt für die Bestimmung der Nachweisgrenzen ausgewählt.

3.4 Untersuchung der Auflösungsgrenze

Die Leistungsfähigkeit optischer Instrumente wird im allgemeinen durch das Auflösungsvermögen oder die Auflösungsgrenze charakterisiert. In der Elektronenmikroskopie werden diese beide Begriffe in folgendem Sinne gebraucht. Die Auflösungsgrenze ist die minimale „kritische“ Entfernung zweier Objektpunkte, die im Mikroskop noch getrennt abgebildet werden können. Die Auflösungsgrenze hat somit die Dimension einer Länge und wird meistens in der Einheit Å angegeben. Unter dem Begriff Auflösungsvermögen versteht man hingegen die Anzahl der periodischen Elementareinheiten, die man auf einer vorgegebenen Strecke noch getrennt abbilden kann. Das Auflösungsvermögen hat daher die Dimension einer reziproken Länge. Bei der Angabe und Beurteilung von Werten zum Auflösungsvermögen muß unterschieden werden, ob es sich um Punktauflösung oder Gitterauflösung handelt. Dabei ist die Punktauflösung ein wesentlich schärferes Kriterium für die Leistungsfähigkeit eines Elektronenmikroskopes als die Gitterauflösung. Aufgrund der Periodizität ist es erheblich einfacher, zwei benachbarte parallele Striche voneinander zu trennen, als zwei Punkte desselben Abstandes (Heimendahl, 1970). Auf einfache Weise kann die instrumentelle Auflösungsgrenze für die Abbildung im Elektronenmikroskop, unter der Annahme idealer Abbildungsbedingungen und additiver Überlagerung der begrenzenden Abbildungsfehler, abgeschätzt werden. Die instrumentell erreichbare

Auflösungsgrenze wird einerseits durch den Öffnungsfehler $d_s = C_s \theta_0^3$ und andererseits durch die Größe des Beugungsscheibchens $d_b = 0.6 \lambda / \theta_0$ begrenzt. Dabei ist C_s die sphärische Aberration der Objektivlinse, θ_0 die Objektivapertur und λ die Wellenlänge der Elektronen. Für die Fehlerscheibchen d_s und d_b ergeben sich daher gegenläufige Tendenzen in Abhängigkeit von θ_0 . Für kleine θ_0 überwiegt der Term $\propto 1/\theta_0$, für große θ_0 dagegen d_s mit seiner θ_0^3 -Abhängigkeit. Somit ergibt sich eine den Gesamtfehler minimierende Objektivapertur $\theta_{min} = \sqrt[4]{\frac{0.6}{3} \frac{\lambda}{C_s}}$. Mit dieser läßt sich das instrumentelle, theoretisch zu erreichende Auflösungsvermögen mit $d_{min} = 0.67 \sqrt[4]{C_s \lambda^3}$ abschätzen.

Da die visuelle Unterscheidbarkeit von Objektdetails nicht nur von den objektiven Eigenschaften des Bildes, sondern auch von den subjektiven Eigenschaften des menschlichen Sehapparates abhängt, ist eine strenge analytische Definition der Auflösungsgrenze nicht möglich. Es werden deshalb verschiedene Kriterien zur Beurteilung des Auflösungsvermögens herangezogen. Das in der Lichtoptik am häufigsten angewendete Verfahren ist das Rayleigh-Kriterium. In diesem Fall gelten zwei Punktquellen als gerade noch getrennt, wenn das Zentrum des Airy-Scheibchens der einen Quelle in den ersten dunklen Streifen des anderen Airy-Musters fällt (Hecht, 1989). In der Elektronenmikroskopie wird das Rayleigh-Kriterium häufig durch die Angabe des Durchmessers eines Bildpunktscheibchens, welches 59 % der gestreuten Gesamtintensität eines Punktstreuers enthält, angegeben (Rose, 1978). Analog erhält man für das Auflösungsvermögen im Ortsfrequenzraum den Abfall der Modulations-Transfer-Funktion des Mikroskopes auf etwa 9 % des Maximalwertes (Groves, 1975). Bei der Abbildung mit elastisch gestreuten Elektronen ist die laterale Auflösung durch die instrumentellen Eigenschaften des Mikroskopes bestimmt. Bildet man mit unelastisch gestreuten Elektronen ab, so ist die laterale Auflösung sowohl von den instrumentellen Parametern als auch vom betrachteten Element und dem zur Identifikation ausgewählten charakteristischen Energieverlust abhängig. Aus diesem Grund lassen sich die konventionellen Auflösungskriterien nicht in einfacher Weise auf die experimentelle Untersuchung der Auflösungsgrenze in Energieverlustbildern übertragen. In den folgenden Abschnitten werden zwei Verfahren vorgestellt, die die Ermittlung der Auflösungsgrenze in Energieverlust- bzw. Elementverteilungsbildern ermöglichen.

3.4.1 Die Youngschen Streifen

Werden zwei identische Bilder um einige Bildpunkte gegeneinander verschoben, die Intensitäten danach addiert und das Resultat anschließend fouriertransformiert, so enthält das fouriertransformierte Bild eine cosinusförmige Helligkeitsmodulation, deren Periode umgekehrt proportional ist zu der vorher vorgenommenen Verschiebung der Bilder. Die dadurch auftretenden Streifen werden als Youngsche Streifen bezeichnet. Die Fouriertransformierte eines Bildes ist gegeben als

$$\text{FT}\{f(\vec{x})\} = \hat{f}(\vec{q}) = \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} f(\vec{x}) e^{i\vec{q}\vec{x}} d\vec{x}. \quad (3.18)$$

Mit dem Verschiebungssatz

$$\begin{aligned} \text{FT}\{f(\vec{x} - \vec{a})\} &= \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} f(\vec{x}) e^{i\vec{q}(\vec{x} + \vec{a})} d\vec{x} \\ &= \hat{f}(\vec{q}) e^{i\vec{q}\vec{a}} \end{aligned} \quad (3.19)$$

erhält man für die Fouriertransformierte zweier nur in der x -Richtung um \vec{a}_x gegeneinander verschobene und aufaddierte Bilder

$$\begin{aligned} \text{FT}\{f(\vec{x}) + f(\vec{x} + \vec{a}_x)\} &= \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} [f(\vec{x}) e^{i\vec{q}\vec{x}} + f(\vec{x}) e^{i\vec{q}(\vec{x} - \vec{a}_x)}] d\vec{x} \\ &= \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} f(\vec{x}) e^{i\vec{q}\vec{x}} (1 + e^{-i\vec{q}\vec{a}_x}) d\vec{x} \\ &= \hat{f}(\vec{q}) (1 + e^{-i\vec{q}\vec{a}_x}). \end{aligned} \quad (3.20)$$

Für die Intensität $I(\vec{q})$ ergibt sich

$$\begin{aligned} I(\vec{q}) &= |\text{FT}\{f(\vec{x}) + f(\vec{x} + \vec{a}_x)\}|^2 \\ &= |\hat{f}(\vec{q}) (1 + e^{-i\vec{q}\vec{a}_x})|^2 \\ &= |\hat{f}(\vec{q})|^2 |1 + e^{-i\vec{q}\vec{a}_x}|^2 \\ &= |\hat{f}(\vec{q})|^2 2[1 + \cos(\vec{q}\vec{a}_x)]. \end{aligned} \quad (3.21)$$

Hieraus folgt, daß mit größer werdender Verschiebung \vec{a}_x die Abstände zwischen den Maxima und Minima kleiner werden.⁶ So kann über die Verschiebung der beiden Ursprungsbilder der Streifenabstand für die Untersuchungen optimiert werden.

⁶Maximum bei $\cos(\vec{q}\vec{a}_x) = 1$; Minimum bei $\cos(\vec{q}\vec{a}_x) = -1$

Die Ausdehnung der Youngschen Streifen im Fourierbild ist ein Maß für die aufgelösten identischen Bildeinheiten in den beiden Ursprungsbildern im Ortsraum. Die maximale Raumfrequenz q_g , bei der das letzte Maximum oder Minimum der cosinusförmigen Modulation liegt, bestimmt die gerade noch aufgelöste identische Bildeinheit der beiden Bilder im Ortsraum. Sie entspricht dem mit gleichem Vorzeichen der Übertragungsfunktion am Bildaufbau beteiligten Raumfrequenzbereich. Folglich repräsentiert die Raumfrequenz q_g das Auflösungsvermögen und der inverse Wert q_g^{-1} die Auflösungsgrenze r_{ys} .

Allgemein gibt die höchste Raumfrequenz, die das Fourierbild enthält, das Auflösungsvermögen an. Bei den Untersuchungen von Bildern, die sich aus Bildpunkten zusammensetzen, ist zu beachten, daß die maximal zu erreichende Raumfrequenz durch die Anzahl der Bildpunkte bestimmt wird. Für die höchste Raumfrequenz enthalten benachbarte Bildpunkte jeweils den maximalen und minimalen Wert.⁷ Dementsprechend ist es bei der Untersuchung der Auflösungsgrenze entscheidend, mit der notwendigen Vergrößerung zu arbeiten, um nicht schon durch das Aufnahmesystem begrenzt zu sein.

Die prinzipielle Vorgehensweise bei der experimentellen Umsetzung dieses Verfahrens ist in Abb. 3.11 dargestellt. Es werden zuerst alternativ entweder zwei Energieverlustbilder oder zwei Elementverteilungsbilder desselben Objektes unter gleichen Bedingungen erstellt. Als erstes Untersuchungsobjekt wurde ein amorpher Kohlenstofffilm ausgewählt. Dieses Präparat eignet sich besonders gut, weil es ein breites Ortsfrequenzspektrum besitzt. Für die Untersuchung der Auflösungsgrenze an Elementverteilungsbildern wurden wiederum die Urancluster auf der Formvar-Trägerfolie verwendet. Sowohl die Energieverlustbilder der Kohlenstoffolie als auch die Energieverlustbilder der Urancluster wurden mit einem „Hanning-Fenster“ (siehe Gl. 3.22) multipliziert, um Artefakte, die durch die Ränder der Bilder bzw. die endliche Größe der Bilder entstehen, zu vermeiden (Pratt, 1978). Für zwei Dimensionen ist das „Hanning-Fenster“ gegeben durch

$$w(i, j) = \frac{1}{4} \left[1 - \cos \left(\frac{2\pi i}{n-1} \right) \right] \left[1 - \cos \left(\frac{2\pi j}{m-1} \right) \right]. \quad (3.22)$$

⁷alternierende helle und dunkle Bildpunkte

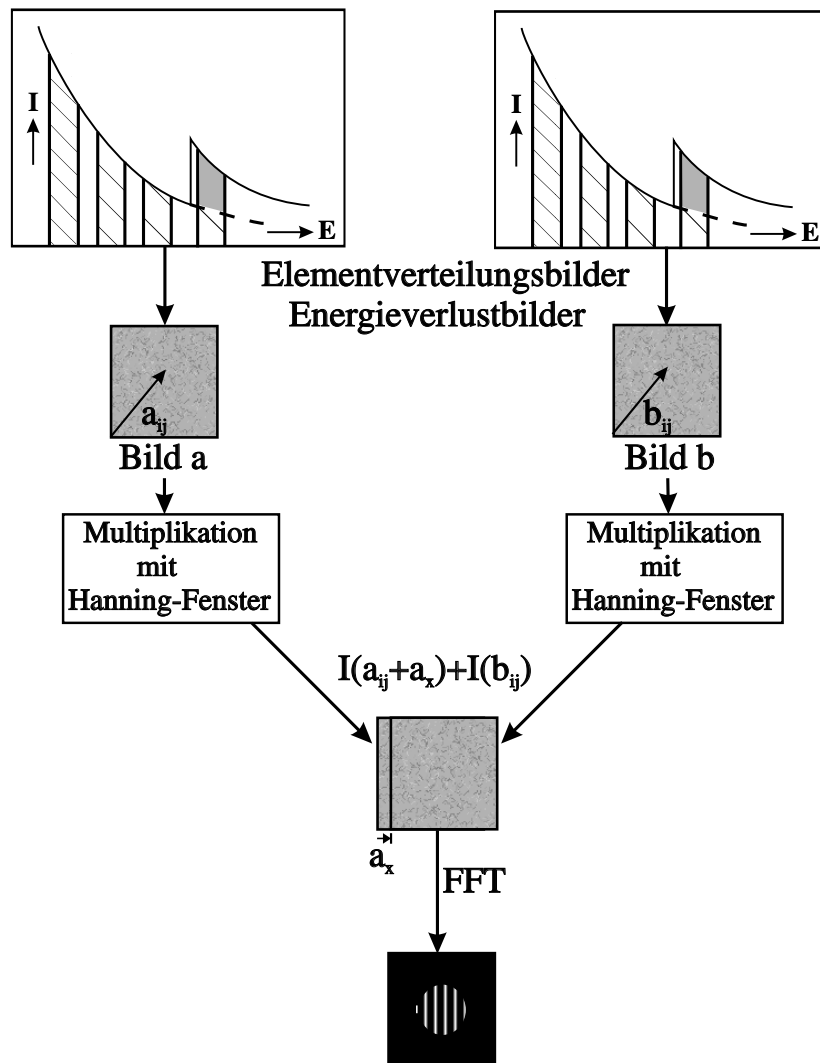


Abb. 3.11: Prinzipielle Vorgehensweise bei der Erstellung von Youngschen Streifen für die Untersuchung der Auflösungsgrenze von Elementverteilungsbildern.

Dabei ist n die Anzahl der Zeilen und m die Anzahl der Spalten; i, j sind die Variablen für die Zeilen- bzw. Spaltenposition des jeweiligen Bildpunktes. Nach der Multiplikation mit dem 2-dimensionalen „Hanning-Fenster“ werden die Bilder um den Wert \vec{a}_x gegeneinander verschoben und bildpunktweise aufaddiert. Anschließend wird das resultierende Bild fouriertransformiert und man erhält die sogenannten Youngschen Streifen. Die Auswirkungen der Multiplikation eines Bildes mit dem „Hanning-Fenster“ sind in Abb. 3.12 dargestellt. Dabei wurden die Youngschen Streifen von zwei Energieverlustbildern einer amorphen Kohlenstoffolie in Abb. 3.12 (a) mit der Korrektur durch die Multiplikation mit dem Hanning-Fenster und (b)

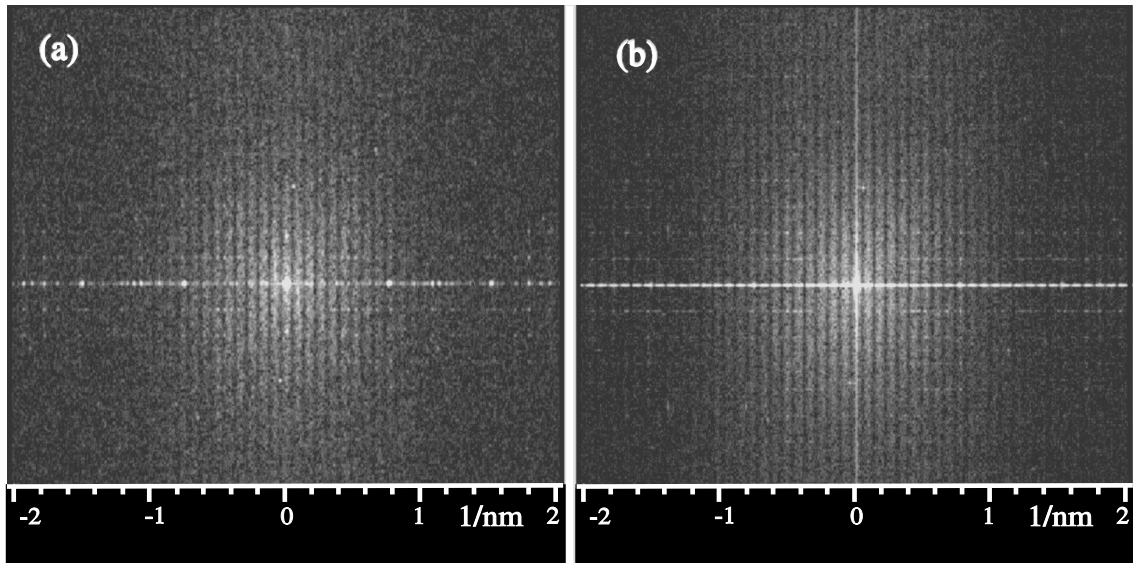


Abb. 3.12: Vergleich der Erstellung von Youngschen Streifen nach der Methode aus Abb. 3.11: (a) mit und (b) ohne „Hanning-Fenster“; Präparat: dünne amorphe Kohlenstoffolie.

ohne Korrektur berechnet. Weiterhin kann über den Verschiebungsvektor \vec{a}_x der Abstand der Youngschen Streifen beeinflusst werden. Je feiner die Streifenabstände, desto genauer ist der Wert für die letzte Modulation bestimmt. Aus diesem Grund wurden verschiedene Bildpunktverschiebungen ausgewertet und der für die folgenden Untersuchungen optimale Wert der Bildpunktverschiebung bestimmt. Die Line-scans der Bilder für die Bestimmung der Größenordnung sind in Abb. 3.13 dargestellt. Deutlich zu erkennen ist, daß Verschiebungen von 30, 40 und 50 Bildpunkten noch kleinere, exakt getrennte Modulationen aufweisen. Bei einer Verschiebung von 60 Bildpunkten können die einzelnen Modulationen nicht mehr getrennt werden. Daraus würde eine schlechtere Abtastung der größten Raumfrequenz erfolgen. Somit ergibt eine Verschiebung im Bereich von 50 Bildpunkten die für die Auswertung günstigsten Streifenabstände. Feinere Abstufungen der Bildpunktverschiebungen im Bereich um 50 Bildpunkte ergaben das beste Resultat für eine Verschiebung von 48 Bildpunkten. Im folgenden werden die Untersuchungen mit diesem Verfahren an amorphen Kohlenstofffilmen vorgestellt. Dabei wurden die Aufnahmen mit dem Zeiss EM902 und der TV-rate CCD-Kamera in Münster erstellt. Mit Hilfe dieser Probe wurde der Einfluß des Energieverlustes, der Objektivaapertura und der Energiefensterbreite auf das Auflösungsvermögen untersucht. Dazu wurden jeweils zwei

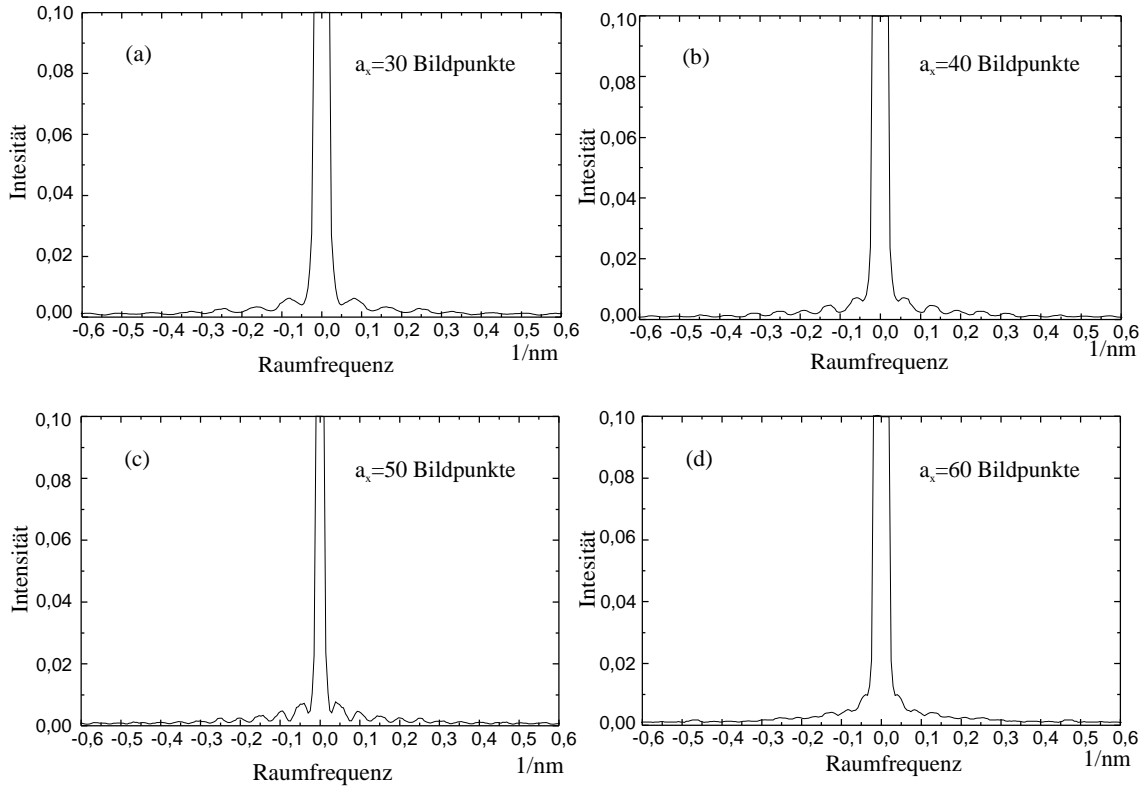


Abb. 3.13: Abhängigkeit der Linescans über die Youngschen Streifen für die unterschiedlichen Bildpunktverschiebungen \vec{a}_x der Bilder a und b: (a) 30 Bildpunkte, (b) 40 Bildpunkte, (c) 50 Bildpunkte und (d) 60 Bildpunkte.

Energieverlustbilder bei 50 eV, 60 eV, 70 eV und 80 eV mit Objektivaperturen von 10 mrad bzw. 30 mrad und Energiefensterbreiten von 5 eV, 15 eV und 25 eV aufgenommen. Anschließend wurde sowohl eine Dunkelstromkorrektur als auch eine Gain-Korrektur der Bilder durchgeführt. Dabei ist besonderer Wert darauf zu legen, daß für die Korrektur der beiden mit den gleichen Parametern erstellten Energieverlustbilder zwei verschiedene Dunkelstrom- und Gain-Bilder zu verwenden sind, um nicht die eventuell in diesen Bildern vorhandenen „Artefakte“ auszuwerten. Um die Ausdehnung der Modulation möglichst genau zu bestimmen, sind Linescans über diese Modulation erstellt worden. Dabei wurden acht Zeilen aufsummiert, um das Rauschen zu unterdrücken, wobei die mittleren Zeilen mit $j = -1, 0, +1$ ausgespart wurden. In Abb. 3.14 sind berechnete Youngsche Streifen für die Energieverluste von 50 eV, 60 eV, 70 eV und 80 eV mit den dazugehörigen Linescans dargestellt. Die Auswertungen wie auch der visuelle Eindruck der Youngschen Streifen zeigen eine Verschlechterung der Auflösungsgrenze mit zunehmendem Energieverlust. Es ergibt

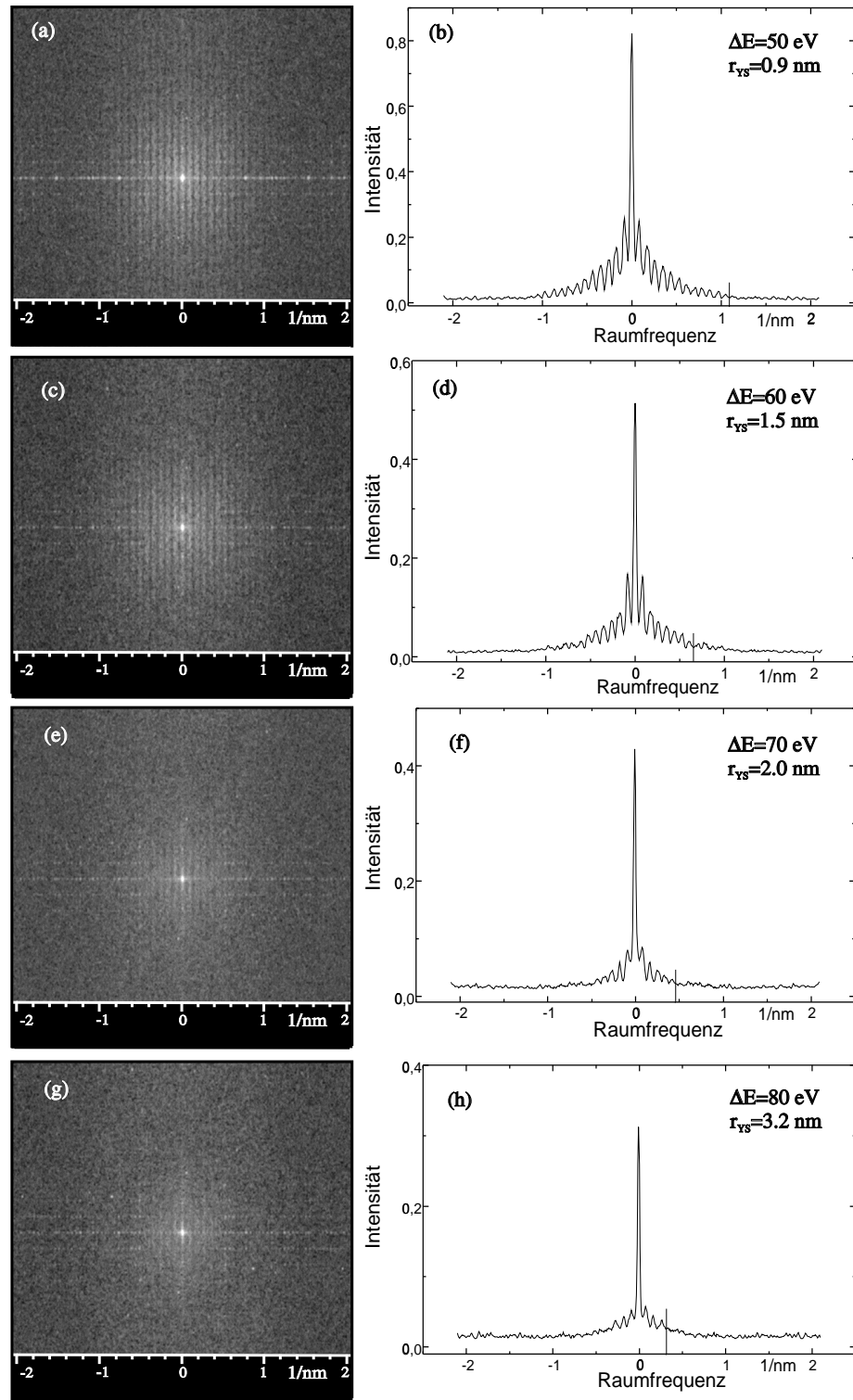


Abb. 3.14: Berechnete Youngsche Streifen einer Kohlenstoffolie und die entsprechenden Line-scans für Energieverluste von (a) und (b) 50 eV, (c) und (d) 60 eV, (e) und (f) 70 eV und (g) und (h) 80 eV; r_{ys} entspricht der jeweils daraus bestimmten Auflösungsgrenze.

sich eine Auflösungsgrenze r_{ys} von 0.9 nm für einen Energieverlust von 50 eV bis zu 3.2 nm für einen Energieverlust von 80 eV. In Abb. 3.15 ist der Vergleich der Youngschen Streifen für eine Kohlenstoffolie für verschiedene Energiefensterbreiten

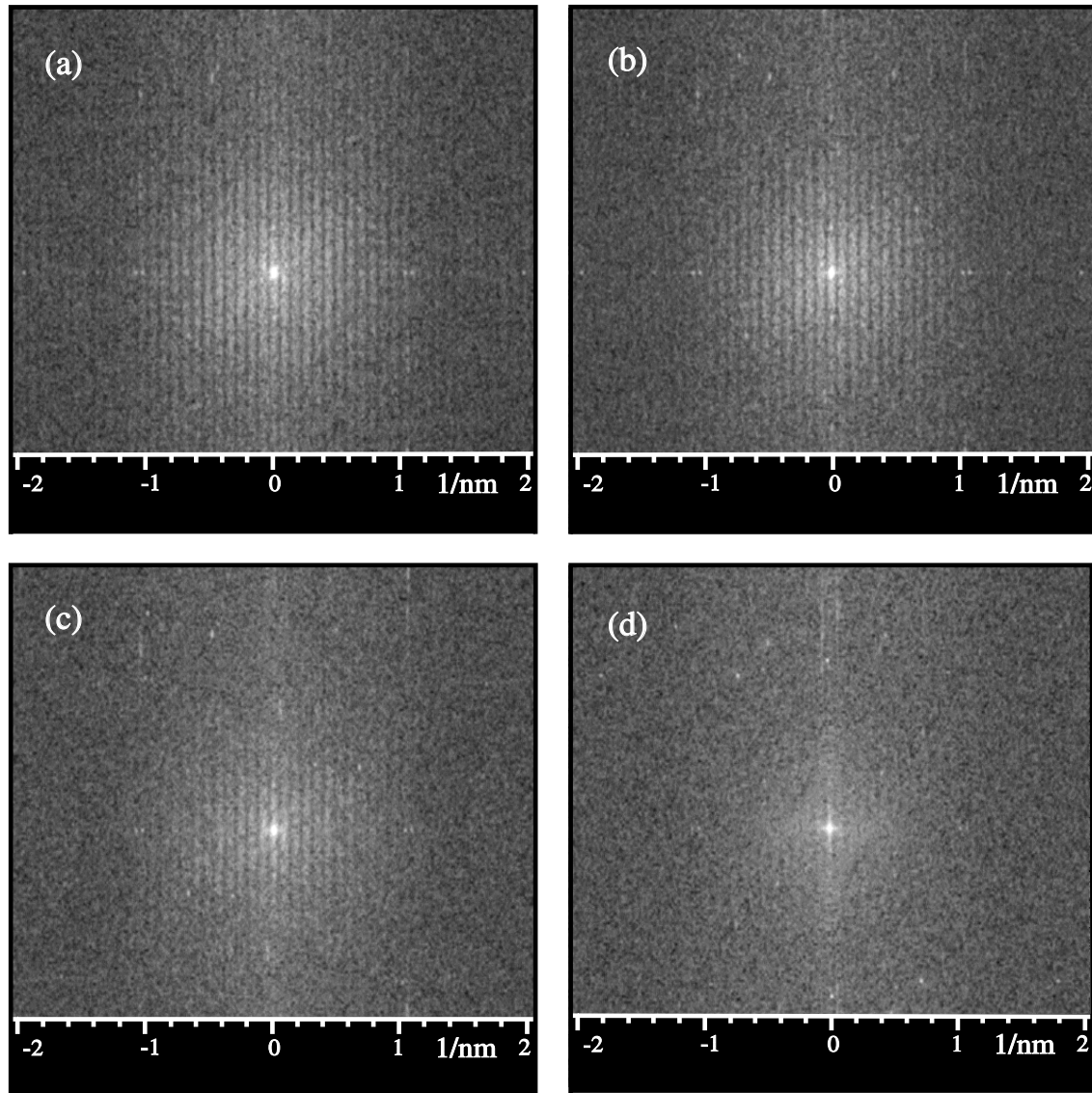


Abb. 3.15: Vergleich der Youngschen Streifen einer Kohlenstoffolie für Energiefensterbreiten von (a) 25 eV, (b) 15 eV und (c) 5 eV. (a) bis (c) wurden mit einer Objektivaperturblende von 30 mrad aufgenommen. Bild (d) wurde mit einer Energiefensterbreite von 15 eV und mit einer Objektivapertur von 10 mrad aufgezeichnet. Der eingestellte Energieverlust betrug bei allen Bildern 60 eV.

und Objektivaperturbenden dargestellt. Alle für die Berechnung verwendeten Bilder wurden bei einem Energieverlust von 60 eV aufgenommen. Die Abb. 3.15 (a), (b) und (c) wurden mit einer Objektivaperturblende von 30 mrad und bei Energiefensterbreiten von (a) 25 eV, (b) 15 eV und (c) 5 eV aufgenommen. Abb. 3.15 (d) ist mit einer Objektivaperturblende von 10 mrad und einer Energiefensterbreite von 15 eV erstellt worden.

Zusammenfassend ist festzustellen, daß mit zunehmendem Energieverlust, abnehmender Objektivapertur und abnehmender Energiefensterbreite die Auflösungsgrenze r_{ys} bei diesen Experimenten zunimmt d. h. das Auflösungsvermögen abnimmt. Aus der Sicht der theoretischen instrumentellen Auflösungsbetrachtung erwartet man allerdings, daß bei der Abbildung großer Raumfrequenzen ein kleineres Energiefenster und eine kleinere Objektivapertur den Öffnungs- und Farbfehler reduzieren. Somit sollte aus diesen Überlegungen heraus das Auflösungsvermögen mit abnehmender Objektivapertur und Energiefensterbreite zunehmen. Dieser Widerspruch läßt sich dadurch erklären, daß in diesen Experimenten das Auflösungsvermögen durch das Signal-Rausch-Verhältnis (SNR) begrenzt ist und nicht durch die instrumentellen Abbildungsparameter des Mikroskopes.

Für die Untersuchung an Elementverteilungsbildern wurden deshalb die mit der „Jump-Ratio“-Methode erstellten Elementverteilungsbilder mit den besten SNR-Werten für die Berechnung der Youngschen Streifen ausgewählt. Die Ergebnisse der Berechnungen sind in Abb. 3.16 (a), (b) in Form der Youngschen Streifen mit den dazugehörigen Linescans (c) und (d) gezeigt. Die zu (a), (c) gehörigen Energieverlustbilder wurden in Münster mit einer SIT-Kamera und die zu (b), (d) gehörigen Energieverlustbilder in Stuttgart mit einer Slow-Scan CCD-Kamera aufgenommen. Die Auswertung der Bilder ergibt jeweils eine Auflösungsgrenze von ≈ 4 nm. Die Ergebnisse mit Hilfe der SIT-Kamera und der Slow-Scan CCD-Kamera sind aufgrund der ausgewählten experimentellen Bedingungen, der geringen Datentiefe der aufgenommenen Bilder, annähernd identisch. Die Anwendbarkeit dieser Methode auf Elementverteilungsbilder ist beschränkt auf Präparate, die genügend kleine Objekte bzw. Objektabstände besitzen, so daß die Auflösungsgrenze nicht schon durch das Präparat begrenzt ist.

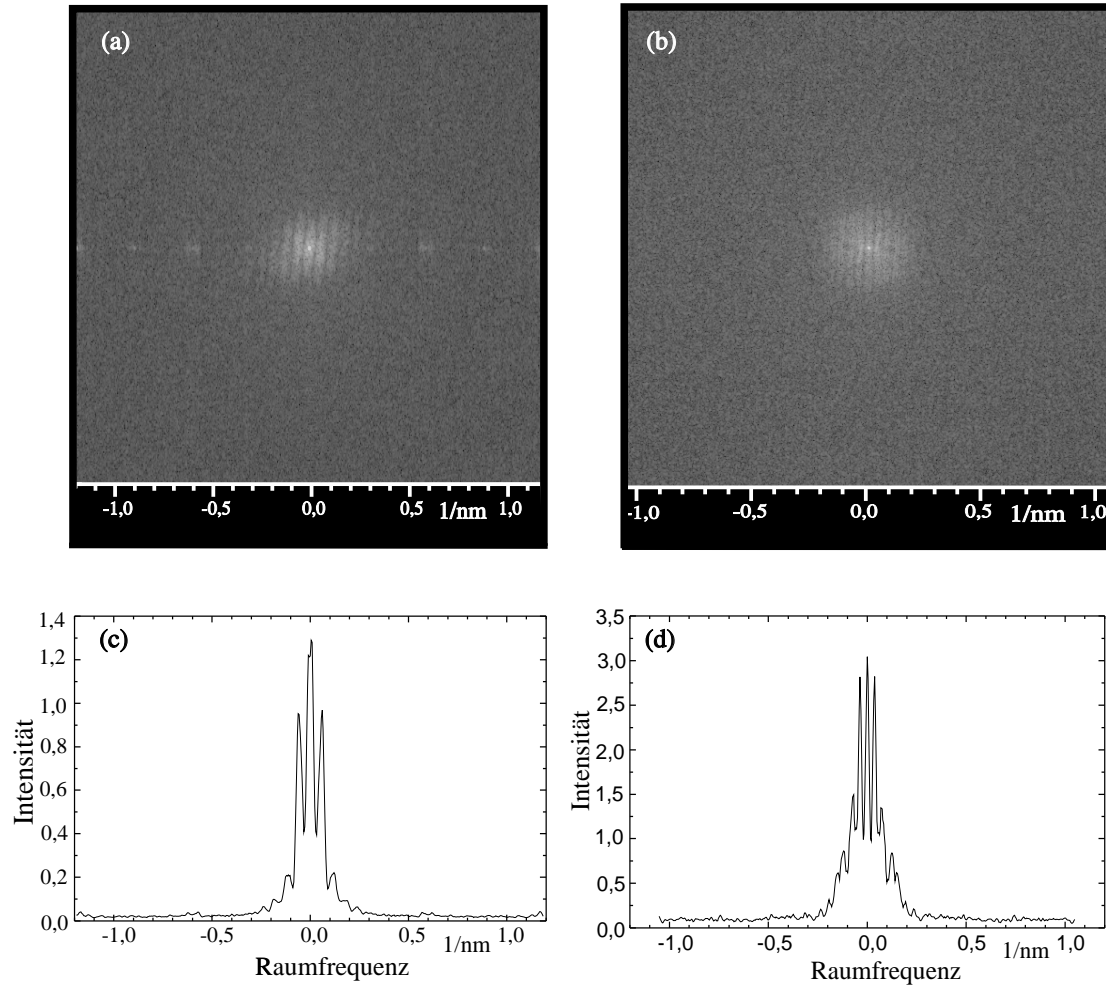


Abb. 3.16: Youngsche Streifen für Urancluster auf einer Formvar-Trägerfolie mit den entsprechenden Linescans. Die dazugehörigen für die Berechnung verwendeten „Jump-Ratio“-Bilder wurden bei (a), (c) in Münster am EM902 und bei (b), (d) in Stuttgart am EM912 erstellt.

3.4.2 Kreuzkorrelationsfunktion

Eine weitere Methode für die Bestimmung des Auflösungsvermögens ist die Verwendung der Kreuzkorrelationsfunktion⁸. Korrelationstechniken werden in der Elektronenmikroskopie mehr und mehr für die Justierung und die Untersuchung der Ab-

⁸ cross correlation function (CCF)

bildungseigenschaften des Elektronenmikroskopes verwendet. Die charakteristischen Anwendungen sind zum Beispiel die Bestimmung der Verschiebung, der Rotation, der Fokussierung, des Astigmatismus, der Linsenfehler usw. (Frank, 1980; Typke und Dierksen, 1995).

In den folgenden Auswertungen ist es das Ziel, mit Hilfe der Kreuzkorrelationsfunktion die Auflösungsgrenze in Elementverteilungsbildern zu bestimmen. Mit \otimes als Symbol für die Korrelation und Gl. 3.15 erhält man

$$\begin{aligned} I_1(\vec{r}_{ij}) \otimes I_2(\vec{r}_{ij}) &= s_1(\vec{r}_{ij}) \otimes s_2(\vec{r}_{ij}) + s_1(\vec{r}_{ij}) \otimes n_2(\vec{r}_{ij}) + \\ & n_1(\vec{r}_{ij}) \otimes s_2(\vec{r}_{ij}) + n_1(\vec{r}_{ij}) \otimes n_2(\vec{r}_{ij}) . \end{aligned} \quad (3.23)$$

Unter der Voraussetzung, daß die beiden unabhängigen Elementverteilungsbilder $I_1(\vec{r}_{ij})$ und $I_2(\vec{r}_{ij})$ wiederum von demselben Objekt unter gleichen Bedingungen erstellt wurden, ergibt sich für den Erwartungswert der Kreuzkorrelation dieser Bilder

$$\langle I_1(\vec{r}_{ij}) \otimes I_2(\vec{r}_{ij}) \rangle = s(\vec{r}_{ij}) \otimes s(\vec{r}_{ij}) . \quad (3.24)$$

Näherungsweise sind sowohl die Rauschanteile der beiden Bilder $n_1(\vec{r}_{ij}), n_2(\vec{r}_{ij})$ als auch die Signal- und Rauschanteile unkorreliert zueinander. Aufgrund des homogenen gleichmäßigen Rauschens, d. h. der relativ konstanten Standardabweichung, kann der Rauschanteil als additiv zum Signal angesehen werden. Mit diesen Annahmen erhält man als Resultat für den Erwartungswert der Kreuzkorrelationsfunktion die Autokorrelation des Signalanteiles der Elementverteilungsbilder. Die Halbwertsbreite der Autokorrelation eines Signals ist ein Maß für die Auflösungsgrenze. Schematisch ist die Vorgehensweise in Abb. 3.17 dargestellt. Als Präparat dienten wiederum die Urancluster auf der Formvar-Trägerfolie (siehe Kap. 3.1). Im ersten Schritt wurden zwei Elementverteilungsbilder unter gleichen Bedingungen vom gleichen Objekt erstellt. Wie bei der Untersuchung der Nachweisgrenze in Kap. 3.3 wurden aus diesen Bildern vier Clusterbereiche ausgewählt. Anschließend wurde jeweils die Kreuzkorrelation dieser Clusterbereiche berechnet. Anschaulich werden bei der Kreuzkorrelation die beiden Bilder Bildpunkt um Bildpunkt gegeneinander verschoben, für jede Verschiebung punktweise miteinander multipliziert und aufsummiert. Dabei werden die Kanten der Bilder aneinander gefügt, so daß man in einer Dimension betrachtet einen Zylinder erhält und trotz der Verschiebung jeder Bildpunkt des ersten Bildes über einem Bildpunkt des zweiten Bildes liegt. Man

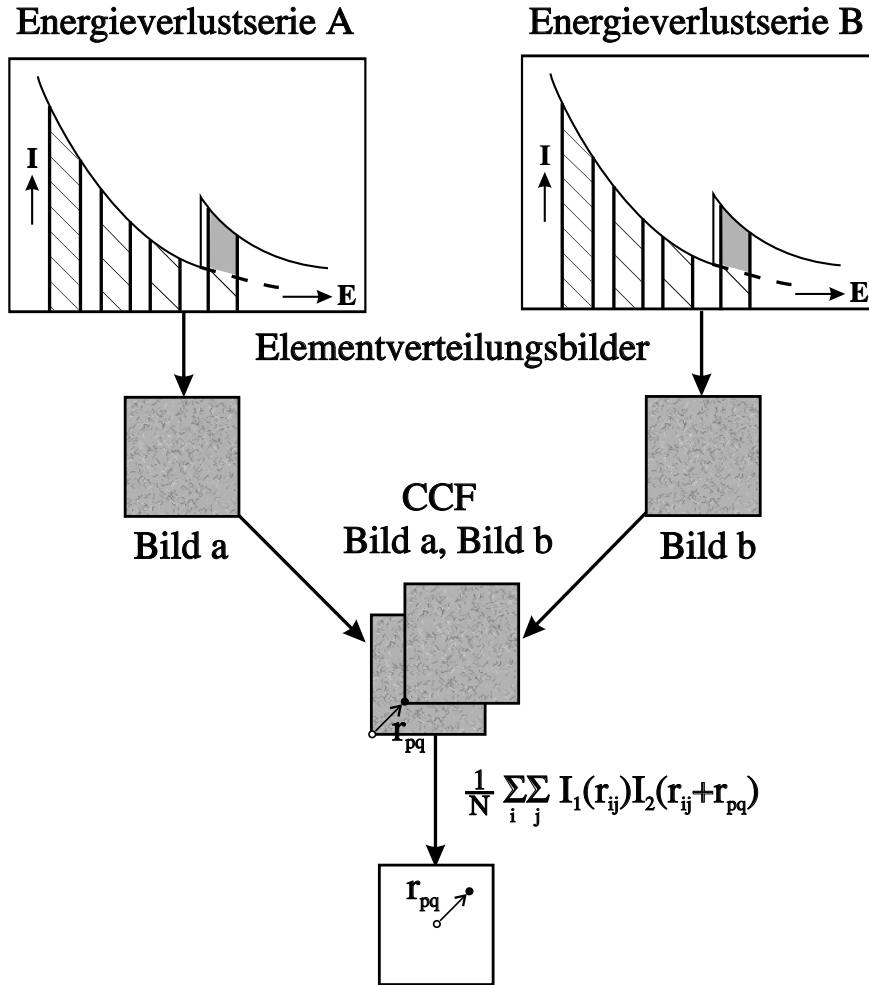


Abb. 3.17: Schema zur Berechnung der Auflösungsgrenze mit Hilfe der Kreuzkorrelationsfunktion (CCF) aus zwei unabhängigen, vom selben Bildausschnitt mit gleichen Abbildungsparametern bestimmten Elementverteilungsbildern.

erhält so für jeden Verschiebungsvektor \vec{r}_{pq} , wobei p und q die Bildpunktverschiebung in x - und y -Richtung angeben, einen Intensitätswert, der in dem Bild der CCF in dem Bildpunkt der Zeile p und Spalte q zu finden ist. Die Berechnung der mittleren Halbwertsbreite erfolgte in zwei Schritten. Zuerst wurde die Intensität des Maximums der Kreuzkorrelationsfunktion ermittelt. Anschließend wurden die Bildpunkte gezählt, deren Intensität größer war als die des halben Maximums. Diese Anzahl ist proportional zu der „Halbwertsfläche“ um das Maximum. So läßt sich über diese Kreisfläche ein mittlerer Radius bzw. die mittlere Halbwertsbreite der Kreuzkorrelation bestimmen. Auf diese Weise wurden die Halbwertsbreiten der Autokorrelation des Signalanteiles der vier ausgewählten Clusterbereiche aus Abb. 3.8

berechnet. Die Ergebnisse sind in Tab. 3.3 zusammengefaßt. Mit diesem Verfahren

Cluster-Nr.	1	2	3	4
r_{ccf} (nm)	3.3	2.8	2.4	3.0

Tab. 3.3: Die mit der Kreuzkorrelationsfunktion berechnete Auflösungsgrenze r_{ccf} für die vier ausgewählten Clusterbereiche aus Abb. 3.8.

wurde eine Auflösungsgrenze von bis zu 2.4 nm für den Clusterbereich Nr. 3 bestimmt. Allerdings ist zu beachten, daß die mit der Halbwertsbreite der Kreuzkorrelationsfunktion erhaltenen Werte für die Vergleiche mit anderen Auflösungskriterien, z. B. dem Punktauflösungskriterium, noch modifiziert werden müssen. Vergleicht man die mittels der Kreuzkorrelation bestimmte Auflösungsgrenze und die mit Hilfe des Airy-Scheibchens berechnete Punktauflösungsgrenze, so erhält man für die Punktauflösungsgrenze um einen Faktor 1.8 größere Werte. Daraus folgend ergibt sich für den Clusterbereich Nr. 3 eine Punktauflösungsgrenze von 4.3 nm.

Kapitel 4

Vergleich von Theorie und Experiment

4.1 Grundlagen der elektronenoptischen Übertragungstheorie

Für die Beurteilung elektronenoptischer Systeme ist die Kenntnis der Übertragungsmöglichkeit der unterschiedlichen Raumfrequenzbereiche ein entscheidendes Kriterium. Dieser Zusammenhang zwischen Objekt und elektronenmikroskopischer Abbildung ist von Hawkes (1973) und Hanszen (1973) mit Hilfe der linearen optischen Übertragungstheorie beschrieben worden.

Der Abbildungsprozeß läßt sich durch Fouriertransformationen beschreiben. Abb. 4.1 zeigt eine schematische Darstellung des idealen optischen Abbildungsprozesses. Dabei ist $\psi_0(\vec{x})$ die Wellenfunktion in der Objektebene. $\psi_d(\vec{q})$ ist die Fouriertransformierte dieser Wellenfunktion, die durch das Fraunhofersche Beugungsbild beschrieben werden kann und sich in der bildseitigen Brennebene befindet. Die Fouriertransformierte von $\psi_d(\vec{q})$ liefert die Wellenfunktion $\psi_i(\vec{x})$ in der Bildebene. Aufgrund der Aberrationen des Abbildungssystems¹ ist eine ideale Punkt zu Punkt-Abbildung nicht zu erreichen, das heißt, es tritt auch eine Wellenfunktion $\psi_i \neq 0$ für Bildpunkte $\vec{x}' \neq -M_v \vec{x}$ in der Bildebene auf. Diese Verwaschung des Bildpunktes

¹ Linsenfehler, Fokussierungsfehler und Beugung

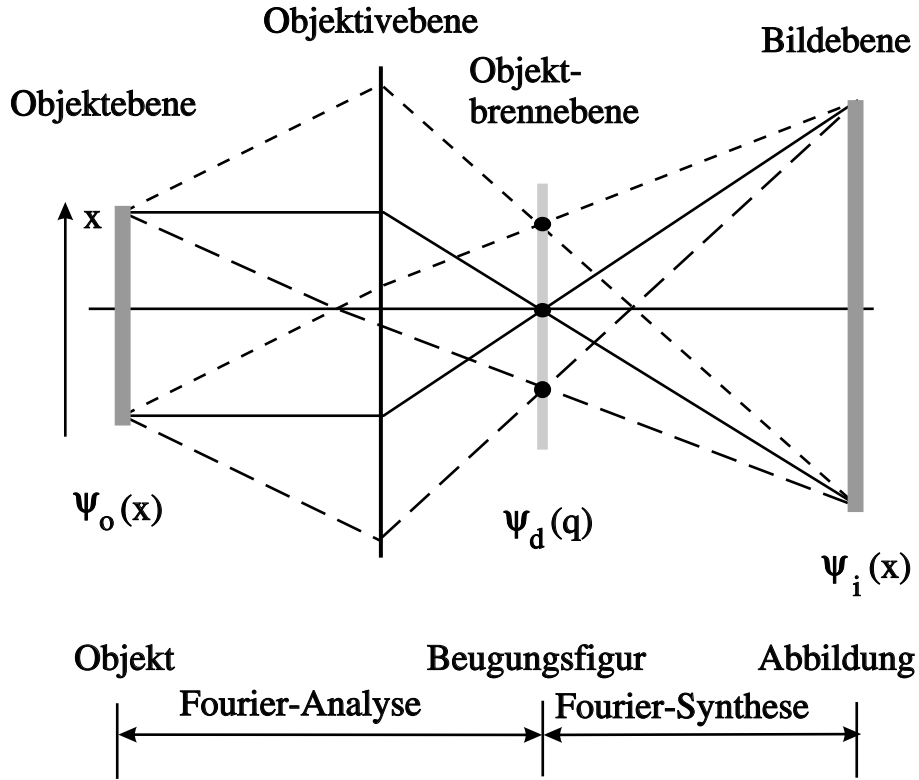


Abb. 4.1: Schematische Darstellung des optischen Abbildungsprozesses.

wird durch die Funktion $k(\vec{x}', \vec{x})$ beschrieben und allgemein als Punktverwaschungsfunktion² des Abbildungssystems bezeichnet. So ergibt sich für die Wellenfunktion $\psi_i(\vec{x})$ in der Bildebene

$$\psi_i(\vec{x}) = \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} k(\vec{x}', \vec{x}) \psi_o(\vec{x}') d\vec{x}' . \quad (4.1)$$

Das Abbildungssystem wird als isoplanatisch bezeichnet, wenn die Form der Punktverwaschungsfunktion invariant gegen eine Verschiebung ist und nur vom Abstand $(\vec{x} - \vec{x}')$ abhängt, wenn also gilt

$$k(\vec{x}', \vec{x}) = k(\vec{x} - \vec{x}') . \quad (4.2)$$

Die Bedingung der Isoplanasie ist in der Elektronenmikroskopie im allgemeinen gegeben, da die Objektweite groß gegenüber dem Objektdurchmesser ist, d. h. die

² point spread function (PSF)

untersuchten Objekte sind hinreichend klein. Mit Gl. 4.2 ergibt sich für die Wellenfunktion in der Bildebene das Faltungsintegral

$$\psi_i(\vec{x}) = \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} k(\vec{x} - \vec{x}') \psi_0(\vec{x}') d\vec{x}' . \quad (4.3)$$

Die Fouriertransformierte der Punktverwaschungsfunktion ist die Übertragungsfunktion $K(\vec{q})$. Mit Hilfe des Faltungstheorems folgt aus Gl. 4.3

$$\Psi_i(\vec{q}) = K(\vec{q}) \Psi_0(\vec{q}) , \quad (4.4)$$

mit

$$\begin{aligned} \Psi_i(\vec{q}) &= \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \psi_i(\vec{x}) \exp(i\vec{q}\vec{x}) d\vec{x} , \\ K(\vec{q}) &= \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} k(\vec{x}) \exp(i\vec{q}\vec{x}) d\vec{x} , \\ \Psi_0(\vec{q}) &= \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \psi_0(\vec{x}) \exp(i\vec{q}\vec{x}) d\vec{x} . \end{aligned} \quad (4.5)$$

Diese Gleichung besagt, daß sich das Abbildungssystem wie ein linearer Filter der Raumfrequenzen des Objektes verhält. Die Fouriertransformierte der das Objekt verlassenden Welle $\Psi_0(\vec{q})$ ergibt das Ortsfrequenzspektrum des Objektes. Diese Funktion wird gefiltert, d. h. multipliziert mit $K(\vec{q})$, so daß die inverse Fouriertransformierte des resultierenden gefilterten Spektrums das Bild bestimmt. Die Intensitätsverteilung in der Endbildebene ist für das elektronenmikroskopische Bild gegeben als

$$I(\vec{x}) = | \Psi_i(\vec{x}) |^2 \quad (4.6)$$

und für das Beugungsdiagramm als

$$I(\vec{q}) = | \Psi_d(\vec{q}) |^2 . \quad (4.7)$$

4.2 Bildentstehung mit unelastisch gestreuten Elektronen

Wie für die elastisch gestreuten Elektronen, kann auch für die Abbildung mit unelastisch gestreuten Elektronen die räumliche Verteilung eines betrachteten Elementes für hinreichend dünne Präparate mit Hilfe einer Übertragungsfunktion vollständig beschrieben werden (Berger, 1993). Die Bedingung „hinreichend“ dünner Präparate bedeutet dabei, daß der Einfluß der Mehrfachstreuung und der Feinstruktur der Ionisationskante vernachlässigbar klein ist. Dabei ist der Intensitätsverlauf in einem Elementverteilungsbild sowohl abhängig von dem betrachteten Objekt, als auch von den instrumentellen Parametern. Dies steht im Gegensatz zu den rein elastischen Streuprozessen, wo die Übertragung alleine durch die instrumentellen Parameter bestimmt wird. Nehmen wir an, daß das Energiefilter die Auflösung des TEM nicht beschränkt, so werden die Abbildungseigenschaften durch den Öffnungsfehler C_s und den Farbfehler C_c der Objektivlinse bestimmt. Die Eigenschaften der Bildregistrieranlage lassen sich durch die MTF und durch die DQE beschreiben. Dabei wird eine lineare Verstärkung der auf ein Bildelement aufgetroffenen Ladung vorausgesetzt.

Für die nun folgenden theoretischen Betrachtungen ist in Abb. 4.2 der Strahlengang in einem TEM mit abbildendem Energiefilter schematisch dargestellt. In einem solchen Mikroskop wird das Objekt inkohärent mit Elektronen beleuchtet. Die Stromdichte j_0 in der Objektebene ergibt sich aus dem Richtstrahlwert β des Beleuchtungssystems und dem Beleuchtungswinkel Θ_B zu

$$j_0 = \pi \beta \Theta_B^2 . \quad (4.8)$$

Wir gehen im folgenden davon aus, daß jedes Objektflächenelement gleichmäßig mit identischer Beleuchtungsapertur bestrahlt wird. Exakt werden diese Forderungen nur von der „Köhlerschen Beleuchtung“ erfüllt (Benner und Probst, 1994; Grimsehl, 1988), können aber in guter Näherung auch für den üblicherweise verwendeten Beleuchtungsstrahlengang mit zwei Kondensorlinsen realisiert werden. Die auf das Objekt auftreffenden Elektronen erfahren infolge der Wechselwirkungen mit dem Präparat in der Regel eine Änderung der Ausbreitungsrichtung und ihrer Energie. Die Objektivapertur θ_0 begrenzt den maximalen Streuwinkel der zur Abbildung beitragenden Elektronen. Im Energiefilter wird ein Energieverlust E_s im Intervall

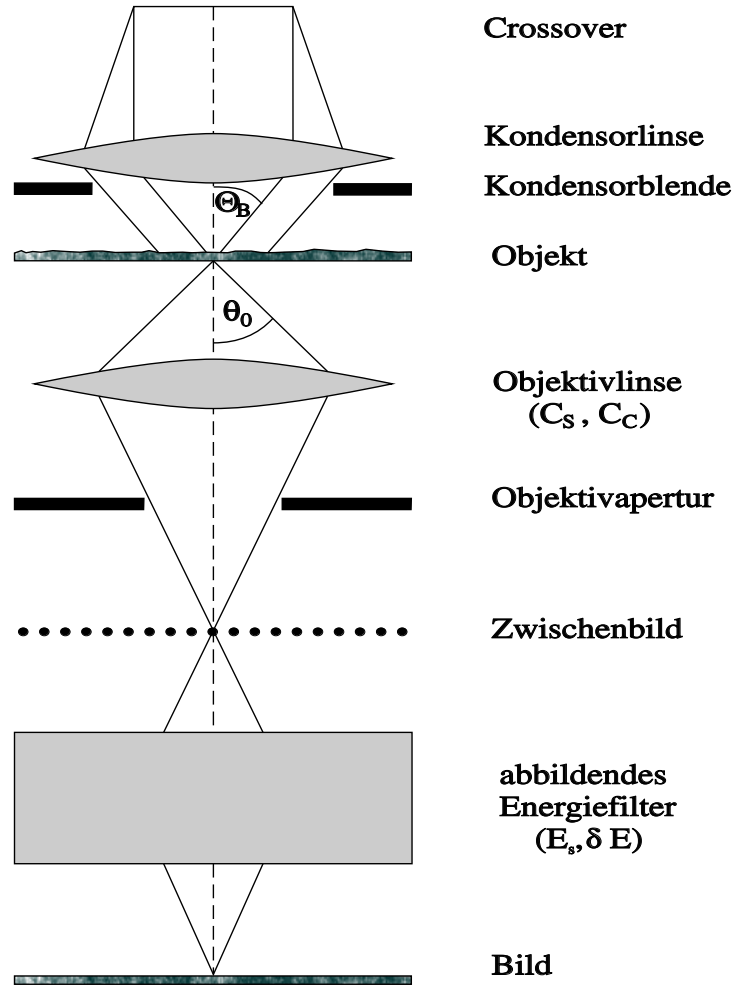


Abb. 4.2: Schematische Darstellung des Strahlengangs in einem TEM mit abbildendem Energiefilter. Wählbare Parameter sind die Beleuchtungsapertur Θ_B , die Objektivapertur θ_0 , der Energieverlust E_s und die Energiefensterbreite δE .

$[E_s - \delta E/2, E_s + \delta E/2]$ zur Abbildung in die Endbildebene selektiert. Um ein element-spezifisches Signal zu erhalten, wird für E_s die Anregungsenergie einer inneren Schale des gesuchten Elementes ausgewählt, so daß nur Elektronen, die diesen Energieverlust erlitten haben, den energieselektiven Spalt passieren können. Das gesuchte Element wird also über die Registrierung der Anregung bzw. Ionisation einer inneren Schale identifiziert. Wir erhalten so in der Endbildebene eine Stromdichteverteilung $j(\vec{\rho})$ mit der Ortskoordinate $\vec{\rho}$, die sich aus einem charakteristischen Signalanteil $j_s(\vec{\rho})$, aus der Anregung der betreffenden inneren Schale und aus einem Untergrundanteil $j_u(\vec{\rho})$ zusammensetzt

$$j(\vec{\rho}) = j_s(\vec{\rho}) + j_u(\vec{\rho}) . \quad (4.9)$$

Um unabhängig von der Mikroskopvergrößerung zu sein, werden die Stromdichten und die Ortskoordinate $\vec{\rho}$ auf die Objektebene zurückgerechnet. Dabei kennzeichnet der Vektor $\vec{\rho}$ die Position in der Bildebene, ist aber am Ursprung gespiegelt und auf die Objektebene zurückbezogen, so daß das Ergebnis unabhängig von der Vergrößerung des Mikroskopes und der Bildinversion ist. Betrachten wir nur Einfachstreuungsprozesse, dann ergibt sich nach Berger und Kohl (1992b) das charakteristische Signal $j_s(\vec{\rho})$ aus der inkohärenten Überlagerung der Streuwellen zu

$$\begin{aligned} j_s(\vec{\rho}) &= \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} n_s(\vec{\rho}') j_A(\vec{\rho} - \vec{\rho}') d^2 \vec{\rho}' \\ &= n_s(\vec{\rho}) \odot j_A(\vec{\rho}), \end{aligned} \quad (4.10)$$

mit \odot als Symbol für die Faltung zweier Funktionen. Dabei ist $n_s(\vec{\rho})$ die Atomflächendichteverteilung des gesuchten Elementes und $j_A(\vec{\rho})$ die Stromdichteverteilung im Bild eines einzelnen Atomes. Die Fouriertransformierte der Gl. 4.10 liefert mit den fouriertransformierten Stromdichten von $n_s(\vec{\rho})$ und $j_A(\vec{\rho})$

$$\begin{aligned} J_s(\vec{\Omega}) &= \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} j_s(\vec{\rho}') \exp(ik\vec{\Omega}\vec{\rho}') d^2 \vec{\rho}' \\ J_A(\vec{\Omega}) &= \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} j_A(\vec{\rho}') \exp(ik\vec{\Omega}\vec{\rho}') d^2 \vec{\rho}' \end{aligned} \quad (4.11)$$

und der Fouriertransformierten der Atomflächendichteverteilung $n_s(\vec{\rho})$

$$N_s(\vec{\Omega}) = \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} n_s(\vec{\rho}') \exp(ik\vec{\Omega}\vec{\rho}') d^2 \vec{\rho}' \quad (4.12)$$

die Beziehung

$$J_s(\vec{\Omega}) = N_s(\vec{\Omega}) J_A(\vec{\Omega}), \quad (4.13)$$

also die Standardform jeder linearen Abbildungstheorie. Dabei ist $k = 2\pi/\lambda$ die Wellenzahl der einfallenden Elektronen mit ihrer Wellenlänge λ . Aus $\Omega = 2\pi/k\rho$ ergibt sich die zur Ortskoordinate konjugierte Ortsfrequenz $1/\rho = \Omega/\lambda$. Für ein bekanntes Objekt kann im allgemeinen $n_s(\vec{\rho})$ bzw. $N_s(\vec{\Omega})$ bestimmt werden. Zur Bestimmung von $J_s(\vec{\Omega})$ muß demnach nur noch $J_A(\vec{\Omega})$ berechnet werden. Dazu läßt sich $J_A(\vec{\Omega})$

in einen intensitätsabhängigen Anteil und in die unelastische Übertragungsfunktion $H(\vec{\Omega})$, die die Bedingung $H(0) = 1$ erfüllt, separieren (Lenz, 1971). Aus diesen Überlegungen heraus ergibt sich

$$J_A(\vec{\Omega}) = j_0 \sigma_s H(\vec{\Omega}) . \quad (4.14)$$

Dabei ist j_0 die Stromdichte in der Objektebene und σ_s der partielle Wirkungsquerschnitt für die unelastische Streuung in das Energiefenster δE und die Objektivapertur θ_0 , den man durch Integration über den Energieverlust $d(\Delta E)$ und das Raumwinkelement $d\Omega$ aus dem doppelt differentiellen Wirkungsquerschnitt erhält.

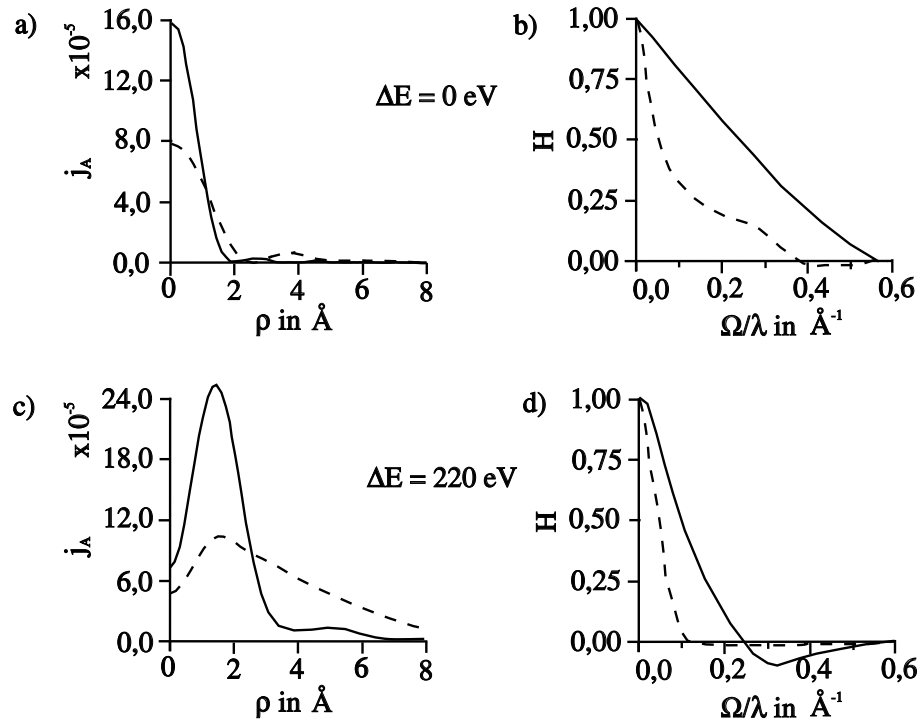


Abb. 4.3: Radiale Intensitätsverteilung j_A im Bild eines Atoms (a), (c) und die korrespondierende Übertragungsfunktion (b), (d) für die Abbildung mit elastisch gestreuten Elektronen (a), (b) und unelastisch gestreuten Elektronen mit einem Energieverlust $\Delta E = 220 \text{ eV}$ (c), (d). Alle Berechnungen wurden für eine Beschleunigungsspannung von $U_0 = 120 \text{ kV}$ und eine Objektivapertur von $\theta_0 = 10 \text{ mrad}$ durchgeführt. Die durchgezogenen Kurven zeigen die Ergebnisse für eine ideale Linse ($C_s = C_c = 0$). Die gestrichelten Kurven stehen für die Fehlerkonstanten $C_s = C_c = 2.7 \text{ mm}$ des Zeiss EM912. In (a) und (b) wurden die Parameter $\Theta_B = 0, \Delta f = \sqrt{C_s \lambda} = 950 \text{ \AA}$ und $\delta E = 0 \text{ eV}$ verwendet, bei (c) und (d) $\Theta_B = 0, \Delta f = 0.3 \sqrt{C_s \lambda} = 295 \text{ \AA}$ und $\delta E = 20 \text{ eV}$.

Berger (1993) hat in seiner Dissertation die radialen Intensitätsverteilungen j_A und die Übertragungsfunktion $H(\vec{\Omega})$ für elastisch und unelastisch gestreute Elektronen in Abhängigkeit von der Energiefensterbreite δE , der Defokussierung Δf , den Abbildungsfehlern der Objektlinse C_s , C_c und der Beleuchtungs- und Objektivapertur Θ_B und θ_0 in Dipol-Näherung berechnet. Als Beispiel ist in Abb. 4.3 die radiale Intensitätsverteilung im Bild eines Atoms und die korrespondierende Übertragungsfunktion für die Abbildung mit elastisch gestreuten Elektronen ($\Delta E = 0 \text{ eV}$) und unelastisch gestreuten Elektronen mit einem Energieverlust von $\Delta E = 220 \text{ eV}$ dargestellt. Dabei sind die durchgezogenen Kurven für eine ideale Linse ($C_s = C_c = 0$) und die gestrichelten Kurven für eine Objektlinse mit den Fehlerkonstanten $C_s = C_c = 2.7 \text{ mm}$ des Zeiss EM912 berechnet worden.

4.3 Vergleich mit theoretischen Vorhersagen

Bei der Untersuchung von Elementverteilungsbildern können die Einflüsse auf die resultierende Bildintensität im wesentlichen mit Hilfe der drei folgenden Funktionen beschrieben werden:

1. mit der Übertragungsfunktion $H(\Omega)$ für unelastisch gestreute Elektronen, die die Übertragungseigenschaften des Elektronenmikroskopes bestimmt,
2. durch die Modulationstransferfunktion, welche die Übertragungseigenschaften des registrierenden Bildverarbeitungssystems charakterisiert,
3. mittels $N_s(\Omega)$, die die Fouriertransformierte der Atom-Flächendichteverteilung darstellt und die Einflüsse des Objektes wiedergibt.

Um Ergebnisse bei den Simulationsrechnungen zu erhalten, die auf beliebige Elektronenmikroskope, Detektionssysteme und Objekte anwendbar sind, haben Berger und Kohl (1992b) die folgenden Skalierungsfaktoren eingeführt:

$$\begin{aligned} \theta_n &= \sqrt[4]{\frac{\lambda}{C_s}} \quad , \quad \Delta f_n = \sqrt{C_s \lambda} \\ \delta E_n &= \frac{\sqrt{C_s \lambda}}{C_c} e U_0 \quad , \quad d_n = \sqrt[4]{C_s \lambda^3} \end{aligned} \tag{4.15}$$

Für die experimentellen Untersuchungen standen uns das Zeiss EM902 in Münster und für Vergleichsmessungen das Zeiss EM912 in Stuttgart zu Verfügung. Die Geräteparameter, Abbildungsparameter und Skalierungsfaktoren dieser Mikroskope sind in den Tabellen 4.1-4.3 zusammengestellt.

Geräteparameter:

	U_0 (keV)	λ (Å)	C_s (mm)	C_c (mm)
EM902	80	$4.12 \cdot 10^{-2}$	2.2	1.7
EM912	120	$3.35 \cdot 10^{-2}$	2.7	2.7

Tab. 4.1: U_0 =Beschleunigungsspannung; λ =Wellenlänge;
 C_s =sphärische Aberration; C_c =chromatische Aberration.

Abbildungsparameter:

	θ_0 (mrad)	Θ_B (mrad)	δE (eV)	θ_E (mrad)
EM902	30	0	8	0.71
EM912	10	0	10	0.48

Tab. 4.2: θ_0 =Objektivapertur; Θ_B =Beleuchtungsapertur;
 δE =Energiefensterbreite; θ_E =charakteristischer Streuwinkel.

Skalierungsfaktoren:

	θ_n (mrad)	δE_n (eV)	Δf_n (Å)	d_n (Å)
EM902	6.66	4.51	958	6.33
EM912	5.94	4.22	951	5.64

Tab. 4.3: θ_n =Skalierungsfaktor der Objektivapertur; δE_n =Skalierungsfaktor der Energiefensterbreite; Δf_n =Skalierungsfaktor der Defokussierung; d_n =Durchmesser des Normierungsscheibchens.

Dabei berechnet sich die Wellenlänge λ der Elektronen relativistisch nach de Broglie

$$\lambda = \frac{hc}{\sqrt{2E_p E_0 + E_p^2}}, \quad (4.16)$$

mit dem Planck'schen Wirkungsquantum h , der Ruheenergie der Elektronen $E_0 = m_0 c^2$ und der kinetischen Energie der Elektronen $E_p = eU_0$ (Reimer, 1997). Mit den Grunddaten der Mikroskope können die normierten Abbildungsparameter

$$\begin{aligned} \vartheta_0 &= \frac{\theta_0}{\theta_n}, & \vartheta_E &= \frac{\theta_E}{\theta_n} \\ \vartheta_B &= \frac{\Theta_B}{\theta_n}, & \kappa &= \frac{\delta E}{\delta E_n} \end{aligned} \quad (4.17)$$

für die experimentellen Konditionen berechnet werden. Diese sind in Tab. 4.4 aufgelistet.

	ϑ_0	ϑ_E	ϑ_B	κ
EM902	4.5	0.1	0	1.77
EM912	1.6	0.07	0	2.36

Tab. 4.4: Die aus Gl. 4.15-4.17 berechneten normierten Abbildungsparameter für das EM902 und das EM912.

In der Dissertation von Berger (1993) sind die theoretisch erreichbaren Auflösungs- und Nachweisgrenzen für verschiedene Abbildungs- und Geräteparameter berechnet worden. Vergleiche mit experimentellen Ergebnissen wurden für periodische Strukturen von Kujawa (1995) und für Sauerstoffausscheidungen an Korngrenzen von Berger (1993) durchgeführt.

In den folgenden Abschnitten werden die von uns erhaltenen experimentellen Ergebnisse mit den theoretischen Voraussagen von A. Berger verglichen. Dazu wird in einem ersten Schritt der Statistikparameter

$$\alpha = \sqrt{\frac{\text{DQE} \frac{\tau}{e} I_0^* (n_s \sigma_s)^2}{h_f n_u \sigma_u}} \quad (4.18)$$

für das von uns verwendete Präparat, die Urancuster auf der Formvar-Trägerfolie und die experimentellen Bedingungen bestimmt. Dabei ist e die Elementarladung, τ die Belichtungszeit für die Aufnahme der Bilder. I_0^* ist der Wert für den Strom auf das Objekt in einer Scheibe mit dem Durchmesser d_n . n_s und n_u sind die mittleren Teilchendichten der zum Signal und zum Untergrund beitragenden Atome. σ_s und σ_u bezeichnen die entsprechenden Wirkungsquerschnitte für die verwendeten Signal- und Untergrundelemente. h_f gibt den Wert für die Fehlanpassung der Untergrundkorrektur an (siehe Kap. 3.2).

Bei der Registrierung der Bilder wurde mit dem Bildverarbeitungssystem in Münster über 256 Bilder gemittelt. Dies führte zu einer Aufnahmezeit τ von 10 sec pro Bild. Der Wert für den Strom in der Objektebene ist gegeben als

$$I_0^* = \frac{\pi}{4} j_0 (d_n)^2 \quad \text{mit} \quad j_0 = \frac{\Delta I_{Obj}}{\Delta A_{Obj}} . \quad (4.19)$$

Dabei bezeichnet j_0 die Stromdichte in der Objektebene. Wird ohne Objekt gemessen, ist der Gesamtstrom in der Objektebene gleich dem Gesamtstrom in der Endbildebene. Die Stromdichte in der Endbildebene läßt sich in dem EM902 mit einer Auffängerplatte ermitteln. Dazu wird der Endbildschirm gleichmäßig ausgeleuchtet und die auf die Auffängerplatte treffende Stromdichte j_{Auf} gemessen. Da sowohl die Fläche der Auffängerplatte mit $A = 54.9 \text{ cm}^2$, als auch die Vergrößerung M_v bekannt ist, kann auf die Stromdichte in der Objektebene mit

$$j_{Obj} = M_v^2 j_{Auf} \quad (4.20)$$

zurückgerechnet und nach Gl. 4.19 der Strom I_0^* bestimmt werden. Die Teilchendichten der zum Signal bzw. Untergrund beitragenden Atome ergeben sich aus

$$\begin{aligned} n_s &= \varrho_s d_n \\ n_u &= \varrho_u t . \end{aligned} \quad (4.21)$$

Dabei ist t die Schichtdicke des Substrates und ϱ_s , ϱ_u bezeichnen die Volumenteilchendichten des Signal- und des Untergrundelementes. Diese berechnen sich allgemein aus

$$\varrho = \frac{\rho}{M} 6.022 \cdot 10^{23} \quad (4.22)$$

mit der Dichte ρ und der Molmasse M des entsprechenden Elementes. Die Eingangsdaten für die Berechnung von n_s und n_u nach Gl. 4.21 und Gl. 4.22 mit d_n aus

Tab. 4.3 für die Urancluster auf einer Formvar-Trägerfolie sind in Tab. 4.5 angegeben.

t (nm)	ρ_s (g/cm ³)	ρ_u (g/cm ³)	M_s (g/mol)	M_u (g/mol)
20	18.9	1.1	238.0	72.1

Tab. 4.5: Werte für die Berechnung der Teilchendichte für Uran n_s und Formvar n_u ; t entspricht der Schichtdicke des Formvar-Trägerfilmes; ρ_s, ρ_u sind die Dichten und M_s, M_u die Molmassen für Uran und Formvar.

Die Wirkungsquerschnitte σ_s und σ_u wurden mit einem Programm von Navidi (1995) für die Parameter aus Tab. 4.1-4.2 bestimmt. In diesem Programm wird mittels der Photoabsorptionsquerschnitte der differentielle Streuquerschnitt berechnet. Durch Integration über den Energieverlust erhält man den Wirkungsquerschnitt. Die so für unsere experimentellen Bedingungen bestimmten Parameter sind in Tab. 4.6 dargestellt.

σ_s (cm ²)	σ_u (cm ²)	n_s (nm ⁻²)	n_u (nm ⁻²)	τ (s)	I_0^* (pA)
$8.11 \cdot 10^{-20}$	$5.2 \cdot 10^{-19}$	30.3	183.9	10	486.5

Tab. 4.6: Die für die Berechnung des Statistikparameters α nötigen Variablen, bestimmt für das EM902 und für das Präparat der Urancluster auf einer Formvar-Trägerfolie.

Für die DQE nehmen wir den maximal möglichen Wert von 1 an, da sich aufgrund der geringen Datentiefe der SIT-Kamera die DQE nicht auf einfache Weise bestimmen läßt. Mit diesen Größen kann der Statistikparameter α für die Aufnahmen der Urancluster zu

$$\alpha \approx 0.3 \quad (4.23)$$

abgeschätzt werden.

4.3.1 Nachweisgrenze

Die Bewertung der experimentellen Resultate bei der Untersuchung der Nachweisgrenze wurde anhand des erreichbaren SNR und des Rose-Kriteriums durchgeführt, da durch die kleinen Wirkungsquerschnitte für die Innerschalenanregung die Elementverteilungsbilder maßgeblich vom Rauschpegel beeinflusst werden. Allgemein kann die Nachweisgrenze auch als die makroskopische Größe des kleinsten nachweisbaren Massenanteils bestimmt werden (Isaacson und Johnson, 1975). Berger (1993) hat für einen sphärischen Partikel eines Elementes die normierte minimale detektierbare Atomzahl N_s/N_n als Funktion des Statistikparameters α berechnet. In Abb. 4.4 ist diese Berechnung für die in den Experimenten verwendeten Parameter, einer axialen Beleuchtung $\Theta_B \approx 0$ und eines Energieverlustparameters $\vartheta_E = 0.1$ dargestellt.

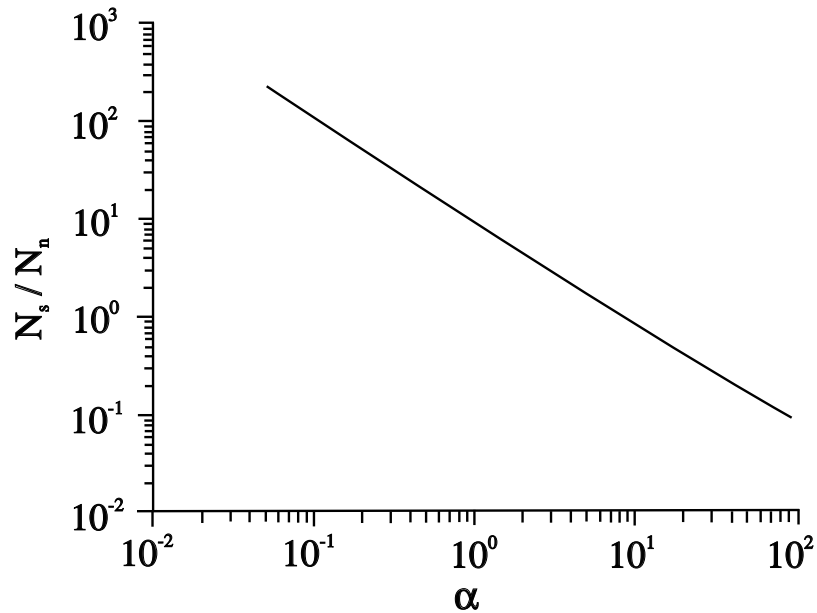


Abb. 4.4: Die normierte minimale detektierbare Atomzahl N_s/N_n für axiale Beleuchtung ($\Theta_B \approx 0$) und den Energieverlustparameter $\vartheta_E = 0.1$ als Funktion des Statistikparameters α .

Mit dem berechneten Statistikparameter $\alpha \approx 0.3$ aus Gl. 4.18 und mit Abb. 4.4 erhalten wir für $N_s/N_n \approx 40$. Dabei ist

$$N_s = \frac{4}{3}\pi r^3 \varrho_s \quad \text{und} \quad N_n = \frac{4}{3}\pi \left(\frac{d_n}{2}\right)^3 \varrho_s \quad (4.24)$$

mit der Volumenteilchendichte des interessierenden Elementes ρ_s (in unserem Falle Uran). Unter der Annahme, daß sich die Urancuster als Halbkugeln auf der Probenoberfläche absondern, folgt für die Nachweisgrenze aus N_s/N_n ein Clusterradius von $r = 1.1 \text{ nm}$ und daraus eine Clustergröße von 2.2 nm . Dieses Ergebnis stimmt gut mit der Nachweisgrenze einer Clustergröße von 2.3 nm überein, die anhand des SNR und des Rose-Kriteriums aus unseren experimentellen Ergebnissen in Kap. 3.3 bestimmt wurde.

4.3.2 Auflösungs Grenze

Die experimentell aus den Energieverlustbildern der Kohlenstoffolie und den Elementverteilungsbildern der Urancuster bestimmten Auflösungsgrenzen können wiederum mit theoretischen Untersuchungen von Berger (1993) verglichen werden. Im ersten Schritt wird die Übertragungsfunktion des Mikroskopes für unelastische Streuung $H(\Omega)$ mit einem Programmpaket von A. Berger für die verwendeten Mikroskopparameter und die entsprechenden Energieverluste von 50 eV und 60 eV für den Vergleich mit den Energieverlustbildern der Kohlenstoffolie und 114 eV für den Vergleich mit den Elementverteilungsbildern der Urancuster berechnet. Nimmt man eine ideal amorphe Probe an, so ist die Intensität des „Thonschen Diffraktogramms“ proportional zum Betragsquadrat der Übertragungsfunktion (Thon, 1966)

$$I(\Omega) \sim |H(\Omega)|^2 . \quad (4.25)$$

Mit Gl. 3.21 aus Kap. 3.4.1 erhält man für die Methode der Youngschen Streifen

$$I(\Omega) = 2 [\cos(\Omega a) + 1] |\hat{f}(\Omega)|^2 . \quad (4.26)$$

Berechnet man das Betragsquadrat der Übertragungsfunktion und normiert sowohl die Youngschen Streifen als auch die Übertragungsfunktion auf 1, so erwartet man, daß die Maxima der Youngschen Streifen mit dem Verlauf der Übertragungsfunktion übereinstimmen. Abbildung 4.5 (a) zeigt einen Vergleich der bei einem Energieverlust von 50 eV erstellten Youngschen Streifen der Kohlenstoffolie mit der für diesen Energieverlust berechneten Übertragungsfunktion. In Abb. 4.5 (b) ist analog der Vergleich für einen Energieverlust von 60 eV dargestellt. Deutlich zu erkennen ist die schlechtere Übereinstimmung für 60 eV , die sich durch das abnehmende Signal-Rausch-Verhältnis bei zunehmendem Energieverlust erklären läßt.

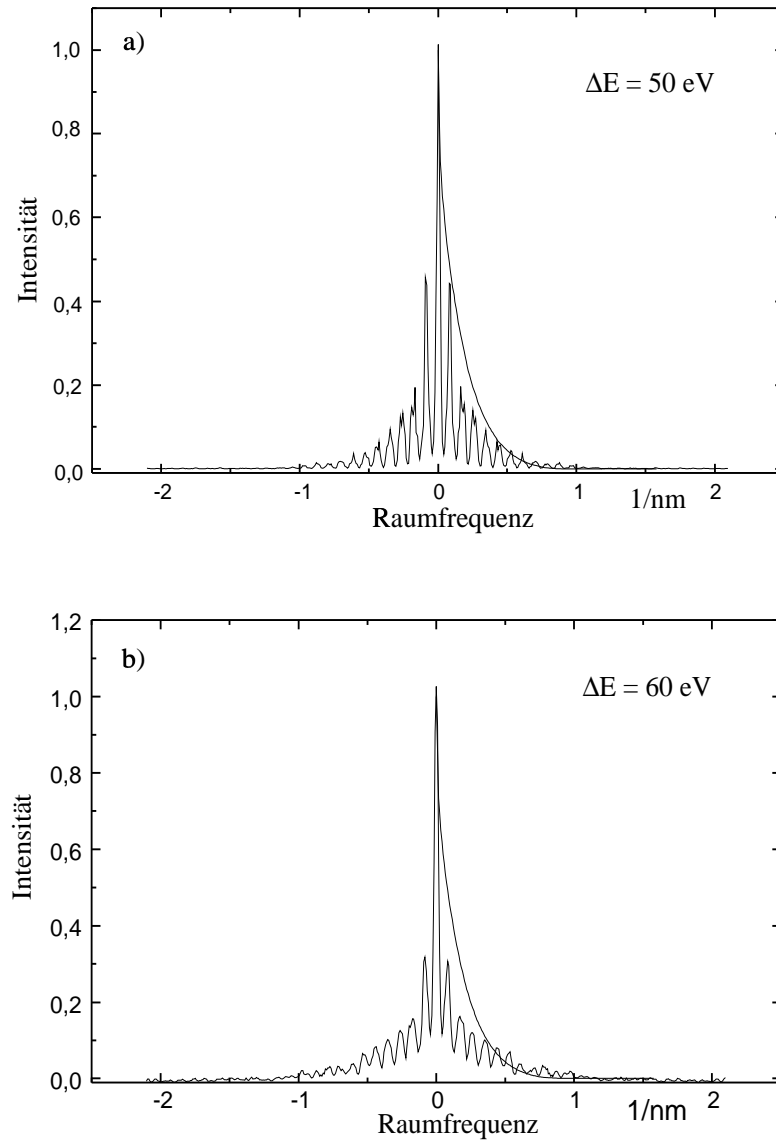


Abb. 4.5: Vergleich der für die Kohlenstoffolie bestimmten Youngschen Streifen mit der berechneten Übertragungsfunktion $H(\Omega)$ für Energieverluste von (a) 50 eV und (b) 60 eV.

Bei dem Vergleich der für einen Energieverlust von 114 eV berechneten Übertragungsfunktion mit den Youngschen Streifen des Uran-Elementverteilungsbildes ist im Vorfeld zu beachten, daß in die Berechnung der Übertragungsfunktion weder die Objektgeometrie noch die elementspezifischen Einflüsse eingehen. Aus diesen Gründen ist ein direkter Vergleich der Übertragungsfunktion mit den Youngschen Streifen der Urancluster nicht sinnvoll. In Abb. 4.6 ist die für den Energieverlust von 114 eV und die experimentellen Bedingungen berechnete Übertragungsfunktion

dargestellt. Betrachtet man die Youngschen Streifen der Urancuster in Abb. 3.16, so besitzen die letzten noch vom Untergrund zu trennenden Oszillationen einen Intensitätswert von ca. 10% der Maximalintensität. Dies entspricht bei der auf 1 normierten Übertragungsfunktion einem Intensitätswert von 0.1 und in Abb. 4.6 einer Raumfrequenz von 0.25 nm^{-1} . Daraus folgt eine Auflösungsgrenze von 4 nm.

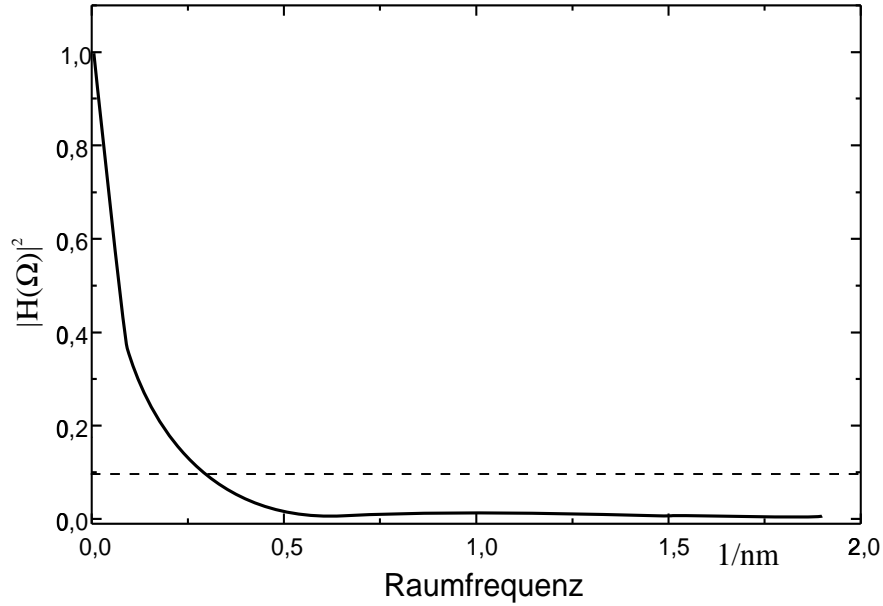


Abb. 4.6: Betragsquadrat der berechneten Übertragungsfunktion $|H(\Omega)|^2$ für einen Energieverlust von 114 eV.

Für eine genauere Überprüfung der experimentellen Ergebnisse der Auflösungsuntersuchungen an Uran-Elementverteilungsbildern müssen die theoretischen Berechnungen erweitert werden. Auch hier kann wieder auf Ergebnisse zurückgegriffen werden, die A. Berger in seiner Dissertation erarbeitet hat. Hier ist in Analogie zu der für die Abbildung mit elastisch gestreuten Elektronen definierten Auflösungsgrenze d_i auch die Auflösungsgrenze d_{si} für die Abbildung mit unelastisch gestreuten Elektronen eingeführt. Sie wird definiert als Durchmesser des Airy-Scheibchens, das 59% der Intensität im energiegefilterten Bild eines Atomes enthält und wird als spektroskopische instrumentelle Auflösungsgrenze d_{si} bezeichnet. In Abb. 4.7 ist die normierte, spektroskopische instrumentelle Auflösungsgrenze \hat{d}_{si} als Funktion der Wurzel der normierten Energiefensterbreite κ für einen Energieverlustparameter $\vartheta_E = 0.1$ dargestellt (Berger und Kohl, 1992a).

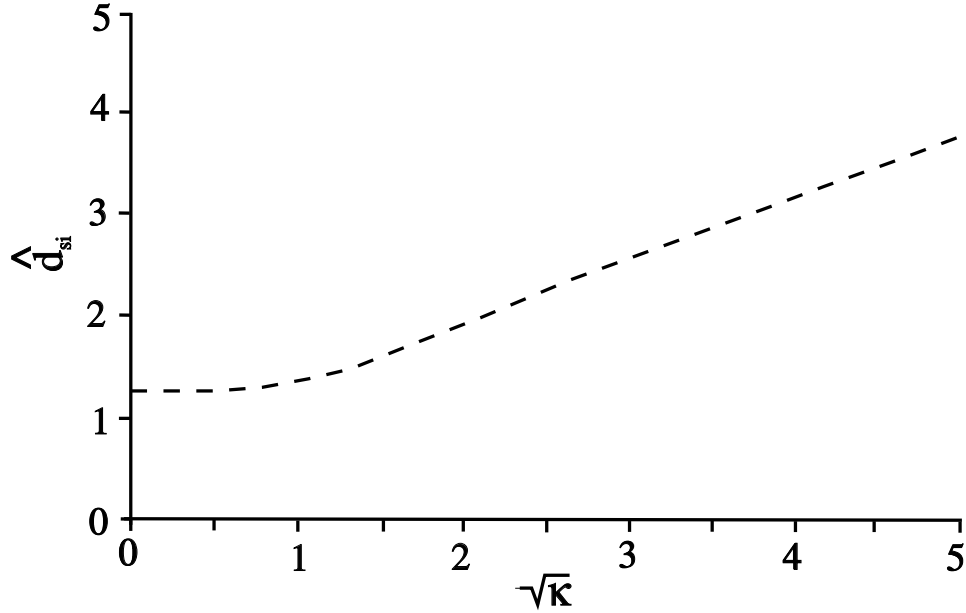


Abb. 4.7: Die normierte berechnete spektroskopische instrumentelle Auflösungsgrenze \hat{d}_{si} in Abhängigkeit von der Wurzel der normierten Energiefensterbreite κ nach Berger und Kohl (1992a).

Für die in Münster am EM902 verwendete normierte Energiefensterbreite $\kappa = 1.77$ (siehe Tab. 4.4) ergibt sich daher eine maximal zu erreichende, normierte spektroskopische instrumentelle Auflösungsgrenze $\hat{d}_{si} = 1.2$. Daraus folgt für

$$d_{si} = \hat{d}_{si} d_n \approx 8\text{\AA} . \quad (4.27)$$

Diese spektroskopische instrumentelle Auflösungsgrenze d_{si} liefert eine untere Schranke für den Abstand zweier im Bild gerade noch unterscheidbarer Objektdetails, die nur im Grenzfall des rauschfreien Bildes erreicht wird. Wenn das statistische Rauschen den Intensitätsverlauf des Elementverteilungsbildes entscheidend beeinflusst, verliert das Kriterium der spektroskopischen Auflösungsgrenze an Bedeutung und das SNR bestimmt die visuelle Unterscheidbarkeit der Objektdetails. Aus diesem Grund wird der Begriff der Objektauflösung eingeführt. Er ist eine Erweiterung der spektroskopischen instrumentellen Auflösung und berücksichtigt zusätzlich, daß die Statistik des Bildes die visuelle Unterscheidbarkeit von Objektdetails beeinflusst. Die Objektauflösung ist daher sowohl von den instrumentellen Parametern des Mikroskopes als auch von den Eigenschaften des Objektes abhängig. Für den

Vergleich mit den von uns erhaltenen Resultaten ist in Abb. 4.8 die normierte Objektauflösungsgrenze \hat{d}_0 in Abhängigkeit von dem Statistikparameter α für einen Energieverlustparameter $\vartheta_E = 0.1$ dargestellt.

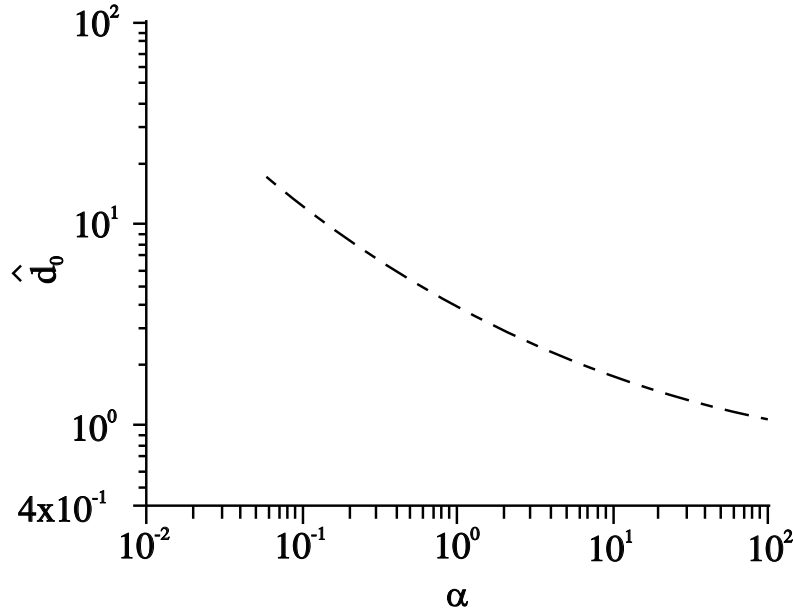


Abb. 4.8: Die normierte Objektauflösungsgrenze \hat{d}_0 in Abhängigkeit von dem Statistikparameter α für einen Energieverlustparameter $\vartheta_E = 0.1$.

Für den nach Gl. 4.18 berechneten Wert für den Statistikparameter $\alpha \approx 0.3$ und Abb. 4.8 erhalten wir eine normierte Objektauflösungsgrenze $\hat{d}_0 = 5.5$ und daraus eine Objektauflösungsgrenze von

$$d_0 = \hat{d}_0 \cdot d_n \approx 3.5 \text{ nm} . \quad (4.28)$$

Bei dem Vergleich dieses Ergebnisses mit der anhand der Kreuzkorrelation in Kap. 3.4.2 bestimmten Auflösungsgrenze ist zu beachten, daß in diesem Fall das Auflösungsvermögen aus der Halbwertsbreite der Autokorrelationsfunktion der Punktverwaschungsfunktion bestimmt worden ist. Damit weicht sie um einen Faktor von ca. 1.8 von der anhand des Punktauflösungskriteriums bestimmten Auflösungsgrenze ab (siehe Kap. 3.4.2). Rechnet man die mit der Kreuzkorrelation erhaltene Auflösungsgrenze auf die Punktauflösung um ($2.4 \text{ nm} \cdot 1.8 = 4.3 \text{ nm}$), so stimmt die theoretisch bestimmte Auflösungsgrenze in Gl. 4.28 gut mit der aus der Kreuzkorrelation und aus den Youngschen Streifen erhaltenen Auflösungsgrenze überein.

Kapitel 5

Zusammenfassung

Die Leistungsfähigkeit eines optischen Instrumentes wird allgemein charakterisiert durch die möglichen Auflösungs- und Nachweisgrenzen. Das Ziel dieser Arbeit war die Untersuchung der Auflösungs- und Nachweisgrenzen in Elementverteilungsbildern. Diese Bilder wurden mit einem abbildenden, energiefilternden Transmissions-elektronenmikroskop erstellt.

Um Elementverteilungsbilder zu erhalten, ist es notwendig, die elementspezifischen Energieverlustbilder von dem elementunspezifischen Untergrund zu befreien. Für diese Korrektur wurden die in der Elektronen-Energieverlustspektroskopie angewendeten Untergrundkorrekturverfahren auf die Untergrundkorrektur von Elementverteilungsbildern übertragen. Der von Egerton (1996) eingeführte Parameter h_f für die Untergrundkorrektur ermöglicht einen quantitativen Vergleich verschiedener Untergrundkorrekturverfahren. In dieser Arbeit wurden vier unterschiedliche Verfahren getestet und miteinander verglichen. Es zeigt sich, daß für eine quantitative Analyse der Elementverteilungsbilder, das „Least-Squares-Fit“-Verfahren die besten Resultate liefert. Den besten Kontrast ergeben hingegen „Ratio-maps“, die mit dem „Jump-Ratio“-Verfahren erstellt wurden. Die mit dieser Methode erhaltenen Bilder eignen sich allerdings nicht zur Quantifizierung der Elementanteile.

Für die Untersuchung der Nachweisgrenze in Elementverteilungsbildern wurden als Präparat kleine Urancluster (im Nanometerbereich) auf einer Formvar-Trägerfolie verwendet. Mit dem Bewertungskriterium des Signal zu Rausch-Verhältnisses und dem Rose-Kriterium (Rose, 1970) als Bewertungsmaßstab konnten in Elementverteilungsbildern Urancluster bis zu einer Größe von 2.3 nm nachgewiesen werden.

Dabei wurden nur die Intensitäten in einem Bildpunkt berücksichtigt, um möglichst allgemeingültige Aussagen zu erhalten. Bei speziellen Anwendungen kann je nach Probengeometrie diese so bestimmte Nachweisgrenze eventuell durch das Aufsummieren mehrerer Bildpunkte unterschritten werden. Theoretische Betrachtungen zur minimalen detektierbaren Atomzahl nach Berger (1993) ergeben in guter Übereinstimmung zu dem experimentellen Resultat eine nachweisbare Clustergröße von 2.2 nm.

Bei der Untersuchung der Auflösungsgrenze von Energieverlustbildern bzw. Elementverteilungsbildern zeigt sich, daß die Anwendbarkeit der konventionellen Bewertungskriterien häufig durch die Erstellung geeigneter Präparate begrenzt ist. Daher wurden in dieser Arbeit zwei alternative Verfahren für die Untersuchung der Auflösungsgrenze vorgestellt und verwendet. Einerseits die Methode der Youngschen Streifen und andererseits ein Verfahren, welches auf der Kreuzkorrelation zweier Bilder basiert.

Als erstes Präparat für die Untersuchungen mit den Youngschen Streifen wurde eine Kohlenstoffolie verwendet, die aufgrund des breiten Ortsfrequenzspektrums besonders gut geeignet war. Es wurde die Auflösungsgrenze in Abhängigkeit von dem Energieverlust, der Energiefensterbreite und der Objektivapertur untersucht. Dabei zeigt sich, den allgemeinen theoretischen Erwartungen der rein instrumentellen Auflösungsbetrachtungen widersprechend, daß mit zunehmendem Energieverlust, abnehmender Energiefensterbreite und abnehmender Objektivapertur das Auflösungsvermögen abnimmt. Damit ist gezeigt, daß in Energieverlustbildern bzw. Elementverteilungsbildern auch das Auflösungsvermögen bzw. die Auflösungsgrenze durch das erreichbare Signal zu Rausch-Verhältnis entscheidend beeinflußt wird.

Zur Bestimmung der Auflösungsgrenze in Elementverteilungsbildern wurden zwei unabhängige Verfahren verwendet. Wendet man die Methode der Youngschen Streifen auf die Elementverteilungsbilder der Urancluster an, so erhält man eine Auflösungsgrenze von 4 nm. Die Untersuchungen der Auflösungsgrenze mit Hilfe der Kreuzkorrelation an vier ausgewählten Clusterbereichen ergaben eine dazu konsistente maximale Punktauflösungsgrenze von 4.3 nm.

Nach theoretischen Betrachtungen von Berger und Kohl (1992b) für die unelastische Streuung ergibt die Berechnung der Objektauflösungsgrenze für die Urancluster unter Berücksichtigung der speziellen Geräteparameter eine Auflösungsgrenze von

3.5 nm, die in guter Übereinstimmung zu den experimentellen Resultaten steht.

Durch die zunehmend vereinfachte, bedienerfreundliche Gestaltung der Elektronenmikroskope und Energiefilter zeichnet sich ab, daß sich die energiegefilterte Abbildung bei der Klärung materialwissenschaftlicher und biologischer Fragestellungen zu einem unverzichtbaren analytischen Standarduntersuchungsverfahren entwickelt. Durch die fortschreitenden Verbesserungen der Spezifikationen der Elektronenmikroskope und der dazugehörigen Detektions- und Signalverarbeitungssysteme rückt das Ziel des Nachweises und der Auflösung atomarer Elementverteilungen in erreichbare Nähe. Dabei wird die denkbare „neue Generation“ von hochauflösenden, energiefilternden Elektronenmikroskopen mit einer Elektronenquelle ausgestattet sein, die sowohl hohe Intensitäten als auch eine gute Energieauflösung des Elektronenstrahls liefert. Zusätzlich sollte die Objektivlinse möglichst kleine sphärische und chromatische Aberrationen aufweisen, das Energiefilter Beschleunigungsspannungen ≥ 200 kV zulassen und mindestens bis auf die Aberrationen zweiter Ordnung korrigiert sein. Diese Mikroskope werden neue, einzigartige Möglichkeiten in der Elementanalyse eröffnen.

Abkürzungsverzeichnis

AE	Auger-Electron
AES	Auger-Electron Spectroscopy
BSE	Backscattered Electron
CCD	Charged Coupled Device
CCF	Cross Correlation Function
DQE	Detection Quantum Efficiency
EDS	Energy Dispersive Spectroscopy
EELS	Electron Energy Loss Spectroscopy
EFTEM	Energy Filtering Transmission Electron Microscope
ELNES	Energy Loss Near Edge Structure
ESEM	Environmental Scanning Electron Microscope
ESI	Electron Spectroscopic Imaging
EXELFS	Extended Energy Loss Fine Structure
FFT	Fast Fourier Transformation
GIF	Gatan Imaging Filter
LVSEM	Low-Voltage SEM
MOS	Metall Oxide Semiconductor
MTF	Modulation Transfer Function
PSF	Point Spread Function
SE	Secondary Electron
SEM	Scanning Electron Microscope
SIT	Semiconductor Intensified Target
SNR	Signal to Noise Ratio
SSC	Slow Scan CCD-Camera
TEM	Transmission Electron Microscope
WDS	Wavelength Dispersive Spectroscopy
YAG	Yttrium-Aluminum Garnet

Symbolverzeichnis

\vec{a}_x	Verschiebungsvektor im Ortsraum
α	Statistikparameter
β	Richtstrahlwert
c	Lichtgeschwindigkeit
C_s	sphärische Aberrationskonstante der Objektivlinse
C_c	chromatische Aberrationkonstante der Objektivlinse
d	Netzebenenabstand
d_n	Durchmesser des Normierungsscheibchens
$d_0, (\hat{d}_0)$	Objektauflösungsgrenze, (normierte)
$d_{si}, (\hat{d}_{si})$	spektroskopische instrumentelle Auflösungsgrenze, (normierte)
δE_n	Skalierungsfaktor der Energiefensterbreite
δE	Energiefensterbreite
ΔE	Energieverlust
Δf_n	Skalierungsfaktor der Defokussierung
e	Elementarladung
E	Energie
E_0	Ruheenergie des Elektrons
E'	Restenergie des Primärelektrons nach unelastischer Streuung
E_{AE}	Energie des Auger-Elektrons
$E_{K,L,\dots}$	Bindungsenergie der K, L, ... - Schalen
E_F	Fermienergie
E_p	kinetische Energie der Primärelektronen
$E_{b1, b2, b3}$	Energieverluste für die Untergrundkorrektur
E_s	Energieverlust einer Ionisationskante
h_f	Wert für die Fehlanpassung einer Untergrundkorrektur

$H(\vec{\Omega})$	unelastische Übertragungsfunktion
I	transmittierter Elektronenstrom
I_0	Primärelektronenstrom
I_0^*	Elektronenstrom auf das Objektscheibchen d_n
$I_{1,2}(E_{b1,2}, \vec{r}_{ij})$	Intensität im Bildpunkt \vec{r}_{ij} bei dem Energieverlust E_{b1} , E_{b2}
$I_{t,b,e}(E_s, \vec{r}_{ij})$	Intensität im Bildpunkt \vec{r}_{ij} bei dem Energieverlust E_s t=Gesamtintensität, b=Untergrundintensität, e=Intensität der Ionisationskante
j_0	Stromdichte in der Objektebene
$j_A(\vec{\rho})$	Stromdichtverteilung im Bild eines Atoms
$j_{s,u}(\vec{\rho})$	Stromdichteverteilung des Signalanteiles, Untergrundanteiles
k	Wellenzahl
$k(\vec{x}', \vec{x})$	Punktverwaschungsfunktion
κ	normierte Energiefensterbreite
λ	Wellenlänge
M	Molmasse
M_v	Mikroskopvergrößerung
$n_{1,2}(\vec{r}_{ij})$	Rauschanteil in den Elementverteilungsbildern 1, 2 im Bildpunkt \vec{r}_{ij}
$n_{s,u}$	mittlere Teilchendichte der zum Signal, Untergrund beitragenden Atome
Ω	Raumwinkel
$\vec{\Omega}$	die zur Ortskoordinate $\lambda \cdot \vec{\rho}$ konjugierte Ortsfrequenz
ρ	Dichte
$\vec{\rho}$	von der Mikroskopvergrößerung und Bildinversion unabhängige Ortskoordinate
$\varrho_{s,u}$	Volumenteilchendichte des Signalelementes, Untergrundelementes
\vec{r}_{ij}	Ortsvektor, Bildkoordinate
\vec{r}_{pq}	Bildkoordinate der CCF
r_{ccf}	mit Hilfe der Kreuzkorrelation bestimmte Auflösungsgrenze
r_{ys}	mit Hilfe der Youngschen Streifen bestimmte Auflösungsgrenze
$s_{1,2}(\vec{r}_{ij})$	Signalanteil in den Elementverteilungsbildern 1, 2 im Bildpunkt \vec{r}_{ij}
$\sigma_{s,u}$	partieller, unelastischer Streuquerschnitt des Signales, Untergrundes
ϑ	Braggwinkel
ϑ_0	normierte Objektivapertur

ϑ_B	normierte Beleuchtungsapertur
ϑ_E	normierter charakteristischer Streuwinkel
Θ	Streuwinkel
Θ_B	Beleuchtungsapertur
θ_0	Objektivapertur
θ_E	charakteristischer Streuwinkel
θ_n	Skalierungsfaktor der Objektivapertur
t	Schichtdicke
τ	Bildaufnahmezeit
U_0	Beschleunigungsspannung
x	Massendicke
x_k	Kontrastdicke

Literaturverzeichnis

- Ahn, C. C., Krivanek, O. L.: (1983), *EELS Atlas*, Gatan Inc., 780 Commonwealth Drive, Warrendale, Pennsylvania 15086
- Benner, G., Probst, W.: (1994), Köhler illumination in the TEM: fundamentals and advantages, *J. Microscopy* **174**, S. 133–142
- Berger, A.: (1993), *Abbildung von Elementverteilungen mit hoher Ortsauflösung im Transmissions-Elektronenmikroskop*, Dissertation, Technische Hochschule Darmstadt
- Berger, A., Kohl, H.: (1992a), Elemental mapping using an imaging energy filter: image formation and resolution limits, *Micosc. Microanal. Microstruct.* **3**, S. 159–174
- Berger, A., Kohl, H.: (1992b), Optimum imaging parameters for elemental mapping in an energy filtering transmission electron microscope, *Optik* **92**, S. 175–193
- Bethge, H., Heydenreich, J.: (1982), *Elektronenmikroskopie in der Festkörperphysik*, (Springer, Berlin, Heidelberg)
- Boersch, H.: (1954), Experimentelle Bestimmung der Energieverteilung in thermisch ausgelösten Elektronenstrahlen, *Z. Physik* **139**, S. 115–146
- Breuer, H.: (1980), *dtv-Atlas zur Physik*, Deutscher Taschenbuch Verlag, München
- Castaing, R., Henry, L.: (1964), Filtrage magnétique des vitesses en microscopie électronique, *J. Microscopy* **3**, S. 133–152
- Crowell, M. H., Labuda, E. F.: (1969), The silicon diode Array camera tube, *The Bell System Technical Journal* **48**, S. 1481–1528

- Egerton, R. F.: (1979), K-shell ionization cross-sections for use in microanalysis, *Ultramicroscopy* **4**, S. 169–179
- Egerton, R. F.: (1996), *Electron Energy-Loss Spectroscopy in the Electron Microscopy*, (Plenum, New York)
- Frank, J.: (1980), The role of correlation techniques in computer images processing, in: P. W. Hawkes, Hg., *Computer Processing of Electron Microscope Images*, Springer-Verlag Berlin, S. 187–222
- Grimsehl, E.: (1988), *Lehrbuch der Physik*, Bd. 3, (Teubner, Leipzig)
- Groves, T.: (1975), Thick specimens in the CEM and STEM. Resolution and image formation, *Ultramicroscopy* **1**, S. 15 und 170
- Hanszen, K. J.: (1973), Contrast transfer and image processing, in: P. W. Hawkes, Hg., *Image Processing and Computer-aided Design in Electron Optics*, Academic Press London and New York, S. 16–53
- Hawkes, P. W.: (1973), Introduction to electron optical transfer theory, in: P. W. Hawkes, Hg., *Image Processing and Computer-aided Design in Electron Optics*, Academic Press London and New York, S. 2–15
- Hecht, E.: (1989), *Optik*, (Addison Wesley, Bonn)
- Heimendahl, M.: (1970), *Einführung in die Elektronenmikroskopie*, (vieweg, Braunschweig)
- Hermann, K. H., Krah, D.: (1984), Electronic Image Recording in Conventional Electron Microscopy, in: *Advances in Optical and Electron Microscopy*, Bd. 9, (Academic, London), S. 1–64
- Hirsch, P.: (1994), *Einsatz der digitalen Bildverarbeitung zur quantitativen Auswertung von Bildsignalen in der Transmissions- und Raster-Elektronenmikroskopie*, Dissertation, Universität Münster
- Hofer, F., Grogger, W., Kothleitner, G., Warbichler, P.: (1997), Quantitative analysis of EFTEM elemental distribution images, *Ultramicroscopy* **67**, S. 83–103

- Hofer, F., Kothleitner, G., Rez, P.: (1996), Ionization cross-sections for the L_{23} -edges of the elements Sr to Mo for quantitative EELS analysis, *Ultramicroscopy* **63**, S. 239–245
- Hülk, C., Kohl, H.: (1997), Untersuchungen von Intensitätsprofilen in Elementverteilungsbildern von Silicon-on-Insulator Strukturen, *Optik* **106 Suppl. 7**, S. 81
- Isaacson, M., Johnson, D.: (1975), The microanalysis of light elements using transmitted energy-loss electrons, *Ultramicroscopy* **1**, S. 33–52
- Krivanek, O. L., Gubbens, A. J., Kundmann, M. K., Carpenter, G. C.: (1993), Elemental mapping with an energy selecting imaging filter, in: *Proc. 51st EMSA Meeting*, G.W. Bailey and C.L. Rieder (eds.), San Francisco Press, San Francisco, S. 586–587
- Krivanek, O. L., Mooney, P. E.: (1993), Applications of slow-scan CCD cameras in transmission electron microscopy, *Ultramicroscopy* **49**, S. 95–108
- Krivanek, O. L., Mory, C., Tence, N., Colliex, C.: (1991), EELS quantification near the single-atom detection level, *Microsc. Microanal. Microstruct.* **2**, S. 257–267
- Kujawa, S.: (1995), *Abbildung von periodischen Elementverteilungen mittels energiegefilterter Transmissionselektronenmikroskopie*, Dissertation, Technische Universität Berlin
- Kujawa, S., Krah, D.: (1992), Performance of a low-noise CCD camera adapted to a transmission electron microscope, *Ultramicroscopy* **46**, S. 395–403
- Lange, A.: (1966), *Dickemessungen an elektronenmikroskopischen Trägerfolien*, Diplomarbeit, Universität Münster
- Lanio, S., Rose, H., Krah, D.: (1986), Test and improved design of a corrected imaging magnetic energy filter, *Optik* **73**, S. 56–68
- Leapman, R. D., Hunt, J. A.: (1991), Comparison of limits for EELS and EDXS, *Microsc. Microanal. Microstruct.* **2**, S. 231–244
- Lenz, F.: (1971), Transfer of Image Information in Electron Microscope, in: *Electron Microscopy in Material Science*, U. Valdre (eds.) New York, Academic Press, S. 540–569

- Navidi, T.: (1995), *Vergleich der Röntgenabsorptionsspektroskopie mit der Elektronen-Energieverlustspektroskopie*, Diplomarbeit, Universität Münster
- Plitzko, J., Mayer, J.: (1997), Quantitative Charakterisierung dünner Schichten mit der ESI-Serien Methode, *Optik* **106 Suppl. 7**, S. 21
- Pratt, W. K.: (1978), *Digital image processing*, (John Wiley & Sons, New York)
- Pun, T., Ellis, J. R., Eden, M.: (1985), Weighted least squares estimation of background in EELS imaging, *J. Microscopy* **137**, S. 93–100
- Raether, H.: (1980), *Excitation of Plasmons and Interband Transition by Electrons*, Bd. 88 von *Springer Tracts Mod. Phys.*, (Springer, Berlin)
- Reimer, L.: (1967), *Elektronenmikroskopische Untersuchungs- und Präparationsmethoden*, (Springer, Berlin)
- Reimer, L.: (1995), *Energy-Filtering Transmission Electron Microscopy*, (Springer, Berlin)
- Reimer, L.: (1997), *Transmission Electron Microscopy*, (Springer, Berlin)
- Reimer, L., Pfefferkorn, G.: (1977), *Rasterelektronenmikroskopie*, (Springer, Berlin)
- Reimer, L., Sommer, K.: (1968), Messungen und Berechnungen zum elektronenmikroskopischen Streukontrast für 17-1200 keV Elektronen, *Zeitschrift für Naturforschung* **23a**, S. 1569–1582
- Reimer, L., Zepke, U., Moesch, J., Schulze-Hillert, S., Ross-Messemer, M., Probst, W., Weimer, E.: (1992), *EELSpectroscopy. A Reference Handbook of Standard Data for Identification and Interpretation of Electron Energy Loss Spectra and for Generation of Electron Spectroscopic Images*, Carl Zeiss, Oberkochen
- Rennekamp, R.: (1996), *Untersuchungen zur energiegefilterten Abbildung im Transmissionselektronenmikroskop*, Dissertation, Universität Münster
- Roß-Meßemer, M.: (1989), *Einfluß der Energiefilterung auf die Kontraste amorpher Objekte in einem energiefilternden Transmissionselektronenmikroskop*, Dissertation, Universität Münster

- Rose, A.: (1970), Quantum limitations to vision at low light levels, *Image Technol.* **12**, S. 1315
- Rose, H.: (1978), Influence of Plural Scattering on the Image Quality of Thick Amorphous Objects in Transmission Electron Microscopy, *Proc. 9-th Int. Congr. Electr. Micr. Toronto* **3**, S. 230–243
- Rose, H., Pejas, W.: (1979), Optimisation of imaging magnetic energy filters free of second order aberration, *Optik* **54**, S. 235–250
- Rose, H., Spehr, R.: (1980), On the theory of Boersch effect, *Optik* **57**, S. 339–364
- Senoussi, S.: (1971), *Etude d'un dispositif de filtrage des vitesses purement magnétique adaptable à un microscope électronique à très haute tension. Thèse de 3e Cycle*, Dissertation, Univ. Paris-Orsay
- Tenaillieu, H., Martin, J. M.: (1992), A new background subtraction for low energy EELS core edges, *J. Microscopy* **166**, S. 297–306
- Terauchi, M., Kuzuo, R., Tanaka, M., Tsuno, K., Saito, Y., Shinohara, H.: (1994), High-Resolution Electron Energy-Loss Study of Solid C₆₀, C₇₀, C₈₄ and Carbon Nanotubes, in: *Electron Microscopy 1994, Paris*, Bd. 2a, Les Edition de Physique, S. 333–334
- Thon, F.: (1966), Zur Defokussierungsabhängigkeit des Phasenkontrastes bei der elektronenmikroskopischen Abbildung, *Zeitschrift für Naturforschung* **21a**, S. 476–478
- Typke, D., Dierksen, K.: (1995), Determination of image aberrations in high-resolution electron microscopy using diffractogram and cross-correlation methods, *Optik* **99**, S. 155–166
- Unser, M., Ellis, J. R., Pun, T., Eden, M.: (1987), Optimal background estimation in EELS, *J. Microscopy* **145**, S. 245–256
- Urban, K.: (1990), Hochauflösende Elektronenmikroskopie, *Phys. Blätter* **46**, S. 77–84

- von Ardenne, M., Musiol, G., Reball, S.: (1990), *Effekte der Physik und ihre Anwendungen*, (Harri Deutsch, Frankfurt)
- Weickenmeier, A. L., Nüchter, W., Mayer, J.: (1995), Quantum characterization of point spread function and detection quantum efficiency for a YAG scintillator slow scan CCD camera, *Optik* **99**, S. 147–154

Danksagung

Diese Arbeit wurde im Physikalischen Institut der Universität Münster durchgeführt.

Mein Dank gilt in besonderem Maße Prof. Dr. H. Kohl für die kontinuierliche gute Betreuung, die ständige Förderung während der Anfertigung dieser Arbeit und die Motivation zu der Teilnahme an Kursen und Kongressen. In diesem Zusammenhang danke ich auch der DGE für die finanzielle Unterstützung. Besonderer Dank gilt auch Prof. Dr. A. Putnis, der mir durch die großzügige Freistellung von vielen Pflichten, das schnelle Anfertigen dieser Arbeit ermöglichte.

Allen Mitgliedern der elektronenmikroskopischen Abteilung danke ich für die angenehme Arbeitsatmosphäre und die stete Hilfsbereitschaft.

Herrn Markus Silder danke ich für die Photoarbeiten.

Bedanken möchte ich mich auch bei der Stiftung Volkswagenwerk und dem MPI für Metallphysik, insbesondere bei U. Eigenthaler und J. Mayer, die mir die Vergleichsmessungen mit dem EM912 ermöglichten.

Allen Freunden, die mir mit Verständnis und Kritik weitergeholfen haben, insbesondere Inge Heymann für die Durchsicht dieser Arbeit und Renko Ungruhe für die vielseitige Unterstützung, sei dafür herzlich gedankt.

Besonders danken möchte ich auch meinen Eltern und meiner Schwester, die mir durch die oft spontane, der Situation angepaßte Unterstützung den nötigen Rückhalt gegeben haben, diese Arbeit anzufertigen.

Nicht zuletzt ein spezielles Dankeschön an Bernd für die moralische Unterstützung und das persönliche Engagement.