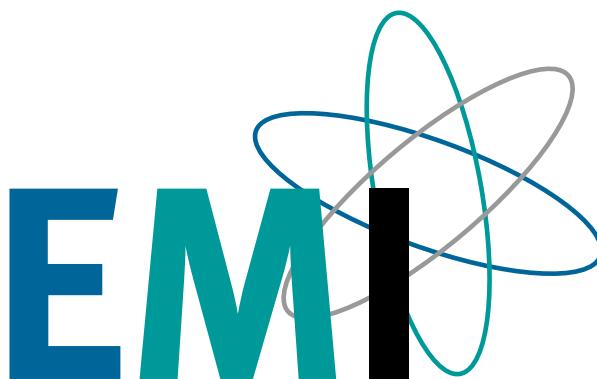


Wahlfachpraktikum in der Arbeitsgruppe Elektronenmikroskopie:

HRTEM, JEMS & EELSMODEL¹

High-Resolution Transmission Electron Microscopy,
Java EMS (HRTEM image simulation)
and
Model based quantification of EEL spectra



Quellen:

1. K. Urban: Hochauflösende Elektronenmikroskopie, Phys. Bl. **46**, 77-84 (1990)
2. H. Kohl: Hochauflösende Transmissionselektronenmikroskopie, Skript zur Vorlesung
3. J. Verbeeck: Model based quantification of EELS spectra, Ultramic. **101**, 207-224 (2004)

Online-Zugriff:

1. <http://dx.doi.org/10.1002/phbl.19900460304>
2. http://www.uni-muenster.de/imperia/md/content/physik_pi/kohl/scripts/hrem.pdf
3. <http://www.eelsmodel.ua.ac.be/documentation>

¹Stand: 27. März 2015

Möglicher Ablauf

Hierbei handelt es sich um keinen eigenständigen Versuch. Es geht um eine Vertiefung der Thematik TEM & EELS. Dieser Versuchsteil wird auch nur von Studenten durchgeführt, die auch eine experimentellen Schwerpunkt gewählt haben und somit 3 Tage in unserer Arbeitsgruppe sind. Im folgenden wird kurz aufgeführt, was die Studierenden zu erwarten haben.

- Präparation von Proben. Häufig werden sehr dünne Kohlefilme als Trägermaterial für TEM-Proben verwendet. Als erstes werde deshalb solche Trägerfilme hergestellt. Am Beispiel von MgO wird eine Methode vorgestellt, mit der man sehr einfach Nano-Kristalle herstellen kann.
- Hochauflösende Elektronenmikroskopie. Die selbst hergestellten MgO-Kristalle - aber auch andere Proben, wie z. B. Silizium - werden mit sehr hoher Vergrößerung (bis zu 1.000.000x) untersucht. Dabei kann man die Abstände einzelner Atome sichtbar machen.
- Zur hoch aufgelösten Elektronenmikroskopie gehört auch immer ein Vergleich der gemachten Aufnahmen mit simulierten Bildern. JEMS ist eine Software, mit welcher man hoch aufgelöste TEM Aufnahmen simulieren kann.
- Viele Informationen kann man nicht direkt aus einem EEL Spektrum entnehmen. Die Software EELSMModel kann Spektren Simulieren und über den Vergleich mit aufgenommen Spektren zusätzliche Informationen über die Eigenschaften der untersuchten Probe gewinnen.

Die ersten beiden Punkte werden an dem zusätzlichen, 3ten Tag durchgeführt. Die Simulation von Bildern und Spektren soll nur kurz behandelt werden und kann somit an einem der beiden anderen Tage durchgeführt werden. Ein mögliche Abläufe des Wahlfachpraktikums ist:

- Tag 1: Probenpräparation & HRTEM
- Tag 2: TEM & EELS
- Tag 3: SEM & EDX, anschließend Simulation

Protokoll

Wir erwarten kein vollständiges Protokoll von euch, so wie es bisher bei den experimentellen Übungen üblich war. Statt dessen reicht ein kurzer Bericht aus. Das bedeutet, dass ihr nicht detailliert auf die theoretischen Grundlagen eingehen sollt. Beim Schreiben des Protokolls könnt ihr davon ausgehen, dass auch der Leser die euch zur Verfügung stehende Literatur kennt und ihr müsst sie deshalb nicht nochmal in eigenen Worten wiedergeben. Die Beschreibung der Versuchsdurchführung und eine kurze Erläuterung der erzielten Ergebnissen ist ausreichend.

Hochauflösende Elektronenmikroskopie

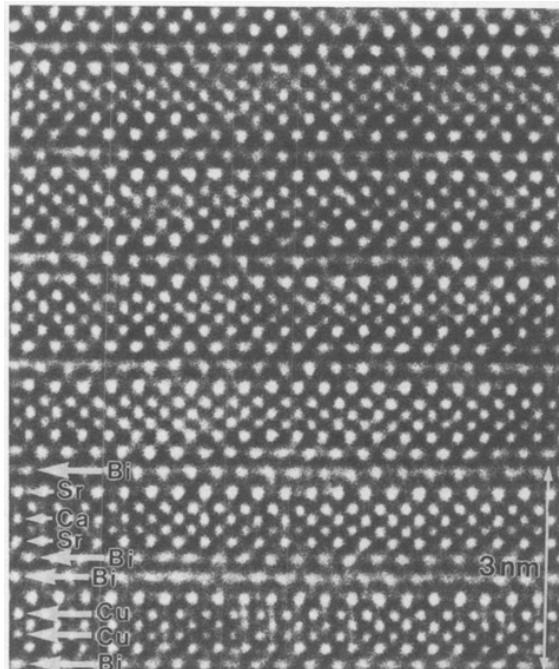
Von K. Urban, Jülich*)

Die moderne Generation von Elektronenmikroskopen erlaubt Materialuntersuchungen auf atomarer Ebene. Abgesehen von der Faszination, die mit dem Betrachten der atomaren Struktur verbunden ist, bietet die hochauflösende Elektronenmikroskopie für die Strukturbestimmung und die Defektphysik einzigartige neue Möglichkeiten. Dies läßt sich anhand von Beispielen aus dem Bereich der Hochtemperatur-Supraleiter, der metallischen Legierungen und der Halbleiterphysik eindrucksvoll belegen. Allerdings liefert die Mikroskopie in atomaren Dimensionen häufig statt direkt verständlicher Abbildungen komplexe Interferenzmuster, welche die Bezeichnung „Bild“ kaum verdienen. Dies hängt eng mit der Bildentstehung im Elektronenmikroskop zusammen. Unerlässliches Hilfsmittel bei der Aufbereitung und Interpretation der Daten ist die quantenmechanisch-optische Bildsimulation. Diese Aspekte, insbesondere, wie man am Ende doch zu verlässlichen Resultaten kommt, werden zu Beginn des Aufsatzes ausführlich dargestellt.

Am 13. März 1933 wandte sich Ernst Ruska an die Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft, die Vorgängerin der Deutschen Forschungsgemeinschaft, und bat um Unterstützung für den Aufbau einer Elektronenoptik „zum Zweck der Abbildung ultramikroskopischer Strukturen“. Dank der Fürsprache Max v. Laues erhielt er dann ein Stipendium von 100 Reichsmark pro Monat „zur Bestreitung sachlicher und persönlicher Ausgaben“ [1]. Das im Rahmen dieser Förderung entstandene Elektronenmikroskop lieferte am 8. Dezember 1933 zum ersten Mal Bilder, die mit Details im Bereich von 0,1 μm das Auflösungsvermögen des Lichtmikroskops deutlich übertrafen.

Für seine Leistung erhielt Ruska 1986 den Nobelpreis. Zu dieser Zeit hatte

Abb. 1: Hochauflösende Abbildung des Hochtemperatur-Supraleiters $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ entlang einer [110]-Kristallachse. (B. Kabius, Jülich)



die Elektronenmikroskopie längst eine Schlüsselstellung unter den Strukturuntersuchungsmethoden in Biologie, Medizin, Materialforschung und Technik eingenommen [2, 3]. Darüber hinaus wurden in diesem Jahr die ersten Geräte der derzeit jüngsten Generation von Durchstrahlungselektronenmikroskopen ausgeliefert. Sie bieten ein nominelles Auflösungsvermögen von 0,17 nm, liefern aber Information bis herunter zu etwa 0,12 nm. Dies bedeutet, daß man die Struktur vieler Materialien direkt in atomaren Dimensionen untersuchen kann.

Die noch zu Anfang der siebziger Jahre kaum für möglich gehaltene atomare Auflösung bietet nicht nur faszinierende Möglichkeiten für die Materialforschung. Sie macht auch die atomare Ordnung im Kristall zu einem durch direktes Sehen erfahrbaren Phänomen. Als Beispiel wollen wir diesem Aufsatz eine Abbildung des Hochtemperatur-Supraleiters $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ vorstellen (Abb. 1). Die Aufnahme wurde entlang einer [110]-

Kristallachse gemacht¹⁾ und zeigt die Metallatome hell auf dunklem Grund.

Inzwischen ist die „Hochauflösung“ zum Inbegriff moderner Mikroskopie schlechthin geworden. Dabei wird allerdings nicht immer bedacht, daß die Mikroskopie in atomaren Dimensionen nur selten zu Bildern führt, die man wie Abb. 1 rein intuitiv verstehen kann. Unser visuelles Vorstellungsvermögen ist am Licht und dessen Optik orientiert und wird der Quantennatur der Elektronen nicht unmittelbar gerecht. Darüber hinaus sind die in den Mikroskopen verwendeten Linsen noch immer so unvollkommen, daß im Bild vielfältige Artefakte auftreten können, die man nicht auf Anhieb als solche erkennen kann.

* Prof. Dr. Knut Urban, Institut für Festkörperforschung, Forschungszentrum Jülich GmbH, Postfach 1913, D-5170 Jülich.

¹ Alle in diesem Aufsatz gezeigten Bilder wurden mit einem 400-keV-Mikroskop mit einer Öffnungsfehlerkonstante von $C_s = 1 \text{ mm}$ aufgenommen.

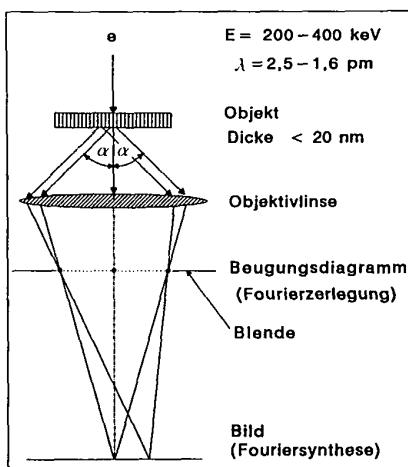


Abb. 2: Geometrie der elektronenoptischen Abbildung.

Die Grundprinzipien mikroskopischer Abbildung

Moderne Durchstrahlungselektronenmikroskope bestehen aus bis zu neun elektromagnetischen Linsen. Um zu verstehen, wie in solchen Geräten ein Bild zustandekommt, genügt es aber, sich die Funktion der wichtigsten Linse, der Objektivlinse, genauer anzusehen (Abb. 2).

Eine Elektronenquelle und ein nachgeschalteter Beschleuniger im oberen Teil des Mikroskops liefern Elektronen mit Energien, die heute typischerweise zwischen 200 und 400 keV liegen. Dem entspricht eine Wellenlänge von 2,5 pm bis 1,6 pm. Damit wird ein Präparat durch-

strahlt, welches, um die höchste Auflösung zu erreichen, extrem dünn sein muß. Die durchstrahlte Schicht muß im allgemeinen dünner als 50 nm sein, da sonst die Bildqualität durch inelastische Streuprozesse verdorben würde.

Ausgangspunkt jeder optischen Abbildung, sei es mit Licht oder mit Elektronen, ist die Beugung der einfallenden Wellen an den Einzelheiten der Präparatstruktur. Das heißt, daß die Information über das Präparat in der Verteilung der gebogenen Wellen steckt, die an seiner Unterseite austreten. Um zu verstehen, wie diese Verteilung aussieht, nutzen wir die Tatsache, daß sich jede beliebige Struktur mit Hilfe einer Fourier-Entwicklung darstellen läßt. Dabei wird die Struktur durch eine Summe harmonischer Wellen mit unterschiedlichen Wellenlängen, Amplituden und Phasen beschrieben.

Die Fourier-Darstellung ist in Abb. 3 am Beispiel eines dünnen Spaltgitters veranschaulicht. Links oben ist Struktur des Gitters in Form einer Absorptionskurve dargestellt. Darunter sehen wir links in der vertikalen Reihe (a) die ersten vier Wellen der Fourier-Darstellung und daneben (Reihe b) die durch Summation entstehende Struktur. Mit wachsender Zahl der in der Summe enthaltenen Fourierwellen wird die reale Struktur immer besser angenähert. Da diese Wellen in ihrer Summe die Struktur des Objekts im Raum beschreiben, spricht man von ihrer „Raumwellenlänge“ d oder beim Reziproken von ihrer „Raumfrequenz“. Je feiner die Objekteinzelheiten sind (man beachte die Schärfe der Kanten der Spaltprofile),

desto höher ist die Raumfrequenz der sie beschreibenden Fourier-Wellen.

Entscheidend ist nun, daß an der Präparatunterseite für jede der für die Beschreibung der Struktur notwendigen Fourier-Komponenten zwei abgebeugte Wellen oder Strahlen austreten. Sie liegen, wie in Abb. 3 unter den Teilbildern der Reihe (a) angedeutet, beidseits eines zentralen direkt durchgehenden Strahls und bilden mit ihm einen Beugungswinkel α , der um so größer ist, je kleiner die Raumwellenlänge der entsprechenden Fourier-Komponenten ist.

Die Objektivlinse vereinigt Wellen, die aus dem Objekt unter gleichem Winkel austreten, in ihrer hinteren Brennebene in einem Punkt. So entsteht dort das Beugungsdiagramm. Die Amplitude in jedem Punkt gibt uns an, mit welcher Amplitude eine bestimmte Fourier-Welle an der Fourier-Darstellung der Objektstruktur beteiligt ist. Damit ist die Amplitudenverteilung im Beugungsdiagramm nichts anderes als das Resultat einer Fourier-Analyse.

Wir betonen, daß diese Feststellung nur gilt, wenn das Objekt insofern als „dünn“ bezeichnet werden kann, als die abgebeugten Strahlen auf ihrem Weg durch das Objekt nicht ihrerseits weiteren Beugungsprozessen unterworfen sind. Diese würden zu einer dickenabhängigen Veränderung der Amplituden der an der Unterseite austretenden Strahlen führen. Bei der Lichtmikroskopie kann man die Objekte immer, bei der Elektronenmikroskopie dagegen nur selten als dünn ansehen. Im ersten Fall spricht man von kinematischer, im zweiten von dynamischer Beugung.

Im folgenden wirken nun die einzelnen Beugungspunkte in der hinteren Brennebene der Linse nach dem Huygens-Fresnelschen Prinzip als Quellen von Kugelwellen, die sich in der Bildebene überlagern. Dies entspricht einer Aufsummierung der einzelnen Fourier-Wellen, zu denen die entsprechenden Beugungspunkte gehören. So entsteht in einer Fourier-Synthese das vergrößerte Bild unseres Objekts.

Elektronenmikroskopische Abbildung – Wunsch und Wirklichkeit

Wir sehen also, daß der optische Abbildungsprozeß das Resultat zweier Fourier-Operationen ist. Dabei können wir nur dann eine fehlerfreie Abbildung erwarten, wenn zwei Voraussetzungen erfüllt sind: Zum einen müssen alle Fourier-Wellen des Objekts mit unveränderter Amplitude zur Bildsynthese beitragen, und zum anderen darf sich die Phasenbeziehung der Wellen untereinander nicht verän-

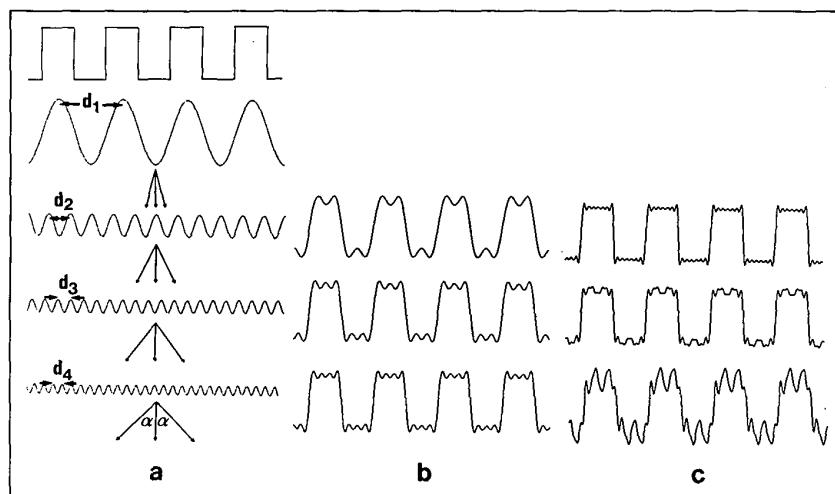


Abb. 3: Fourier-Zerlegung der Absorptionskurve eines dünnen Spaltgitters (links oben). Die ersten vier Fourier-Komponenten in der vertikalen Reihe (a) mit Wellenlängen $d_1 - d_4$ sind in (b) sukzessive aufsummiert. Die Pfeile unterhalb der Einzelkomponenten deuten schematisch die beiden abgebeugten Strahlen an, die man erhalten würde, wenn das Objekt eine der entsprechenden Fourier-Welle entsprechende Absorptionskurve hätte. (c) zeigt oben den mit sieben Fourier-Wellen angenäherten Verlauf. Darunter ist die Auswirkung einer Reduzierung der Amplitude der dritten Komponente auf die Hälfte und einer Phasenverschiebung derselben Komponente um $2\pi/3$ gezeigt.

dern. Die Folgen einer Nichterfüllung der ersten Voraussetzung sind in Abb. 3 in Reihe c, Mitte, und die einer Phasenverschiebung in Reihe c, unten, dargestellt.

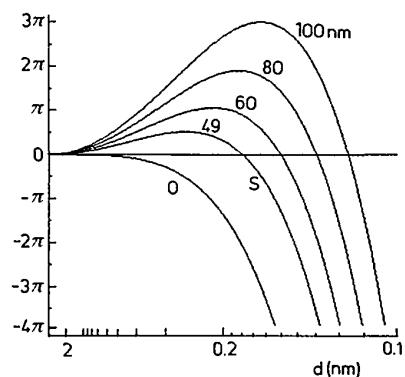
Verglichen mit der Lichtmikroskopie, die mit weitestgehend fehlerkorrigierten Linsensystemen arbeitet, befinden wir uns in der Elektronenmikroskopie in einer schwierigen Lage. Bis heute ist es nämlich nicht gelungen, technisch akzeptable Systeme zur Korrektur elektromagnetischer Linsen zu entwickeln. Bei der Bildentstehung müssen wir daher vor allem zwei Abbildungsfehler berücksichtigen: den Öffnungsfehler, der bewirkt, daß die abgebeugten Wellen eine mit wachsendem Beugungswinkel zunehmende Phasenverschiebung erfahren, und den Farbfehler der dafür verantwortlich ist, daß der Betrag dieser Phasenverschiebung von der Elektronenenergie abhängt.

Die Elektronenoptik bewirkt somit eine Veränderung der Phasenbeziehung der die Objektstruktur beschreibenden Fourier-Wellen. Ungleicherweise hängt die Phasenverschiebung auch noch von der Objektivbrennweite ab. Dazu muß man wissen, daß – anders als im Lichtmikroskop – bei elektromagnetischen Linsen die Brennweite keine Konstante ist. Sie kann vielmehr vom Operateur durch Verändern des Linsenstromes (Fokussieren) in weiten Grenzen variiert werden.

Als Beispiel zeigt Abb. 4 die Phasenverschiebung der Fourier-Wellen als Funktion der Raumwellenlänge d (nach rechts werden die von den Fourier-Wellen beschriebenen Einzelheiten feiner) in einem modernen 400-keV-Mikroskop. Die Kurven sind für verschiedene Werte der Objektivbrennweite (genauer: der Linsenfokussierung) berechnet. Wir erkennen bei der mit S markierten Kurve ein breites Maximum mit einer Phasenverschiebung der abgebeugten Wellen gegenüber dem durchgehenden Strahl von $\pi/2$. Bei den anderen Linsenbrennweiten sind die Maxima spitzer, und die Phasenverschiebungen nehmen schnell sehr hohe Werte an. Der zur markierten Kurve gehörige Fokuswert wird Scherzer-Fokus genannt. Die zum Nulldurchgang dieser Kurve gehörende Raumwellenlänge definiert das nominelle Auflösungsvermögen des Mikroskops von 0,17 nm.

Werden die ganz verschiedenartig phasenverschobenen Wellen nun einfach in der Bildebene aufsummiert, so kann man kaum mit einem naturgetreuen Abbild rechnen. Ist die Objektstruktur nicht von vornherein bekannt, dann fällt es schwer, im Bild Fakt von Artefakt zu unterscheiden. Bevor wir die einzige Möglichkeit behandeln, die uns einen Ausweg aus dieser Situation bietet, die Bildsimulation mit dem Computer, müssen wir uns noch mit einer anderen Frage beschäftigen.

Abb. 4: Die durch den Öffnungsfehler der Objektivlinse bewirkte Phasenverschiebung der abgebeugten Wellen als Funktion der Raumwellenlänge d . Parameter ist die Linsendefokussierung, d. h. die durch Veränderung des Linsenstromes einstellbare Abweichung der Brennweite vom idealen geometrischen Wert, der in diesem Fall 2,6 mm beträgt. Die Kurve S gilt für den sog. Scherzer-Fokus. Die Raumwellenlänge des Nulldurchgangs von S definiert das nominelle oder Scherzer-Auflösungsvermögen des Mikroskops. Dem Diagramm sind die optischen Daten eines Mikroskops mit einer Elektronenenergie von 400 keV und einer Öffnungsfehlerkonstante von $C_s = 1 \text{ mm}$ zugrundelegt.



Bislang haben wir in unseren Betrachtungen nicht unterschieden, ob es sich um Licht oder Elektronen handelt. Jetzt müssen wir daran denken, daß Elektronen der Quantenmechanik folgen.

Was ist ein Bild mit Elektronen?

In der hochauflösenden Elektronenmikroskopie hat man es im allgemeinen mit Kristallen zu tun, die man so orientiert, daß die Atomreihen innerhalb von weniger als einem hundertstel Grad parallel zum Elektronenstrahl stehen (Abb. 5a). Die Situation ähnelt derjenigen, die jeder kennt, der mit dem Zug an den Weinbergen der Rheinebene vorüberfährt: Die Zeilen von Rebstocken sind nur dort erkennbar, wo man in engen Grenzen parallel zu ihnen blickt.

Man könnte nun annehmen, daß man von den Atomreihen eine Art Schatten-

bild erhält, das dann von der Objektivlinse vergrößert wird. Diese Sicht ist falsch, da sie davon ausgeht, daß die Elektronen beim Durchgang durch das Präparat wie Licht zu behandeln seien. Im Gegensatz zum Licht tragen die Elektronen eine negative Ladung und treten dadurch in starke Wechselwirkung mit den positiv geladenen Atomrümpfen des Präparats. Wir haben es daher fast immer mit dynamischer Beugung zu tun. Weiterhin folgen die Elektronenwellen der Schrödinger-Gleichung, die im Kristallpotential eine recht komplizierte Stromdichtevertteilung liefern kann. Ein zusätzlicher wichtiger Punkt ist, daß die Elektronen in den für die Hochauflösung verwendeten Präparaten nicht absorbiert werden. Daher gibt es kein Schattenbild – der Kontrast muß auf andere Weise zustandekommen.

Die ersten beiden Aspekte wollen wir qualitativ in einem einfachen klassischen Bild behandeln. Abb. 5b zeigt schema-

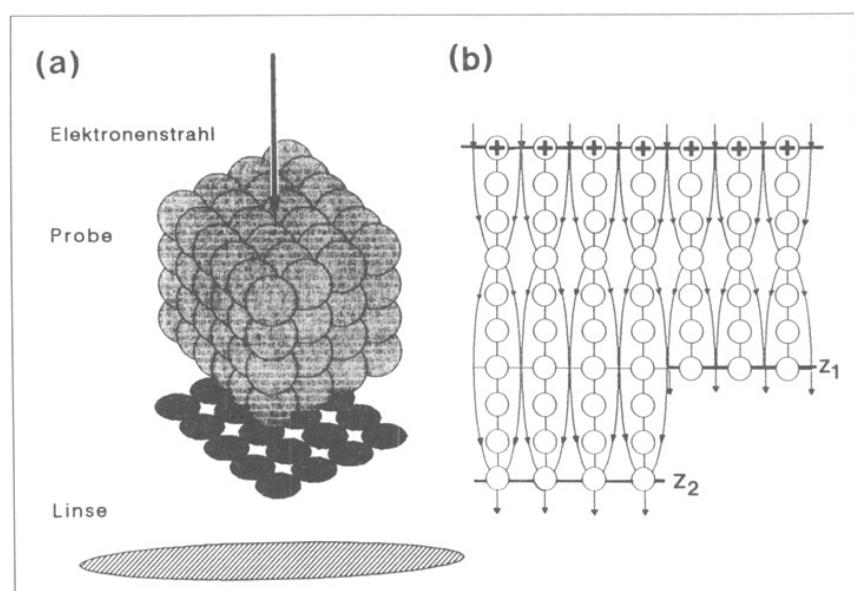


Abb. 5: Geometrie (a) und schematischer Verlauf (b) der Elektronenbahnen bei der hochauflösenden Strukturabbildung.

tisch den Verlauf der Bahnen negativ geladener Teilchen in einer aus Ketten positiver Teilchen bestehenden Probe. Sie fallen oben gleichverteilt ein, werden dann auf die Ketten zu beschleunigt, konzentrieren sich dort und laufen wieder auseinander. Auf diese Weise entsteht eine oszillatorische Bewegung, bei der die lokale Stromdichte in der Ebene senkrecht zur Einfallsrichtung von der Tiefenkoordinate z abhängt. Quantenmechanische Rechnungen zeigen, daß dieses Bild im Prinzip auch für Elektronen im Kristall zutrifft [4]; die oszillatorische Bewegung entspricht dabei der dynamischen Beugung am Atomgitter. Wir erhalten daher eine Abhängigkeit der Bilder von der Probendicke. Befindet sich beispielsweise die Probenunterseite bei Z_2 , dann haben wir beim Austritt der Elektronen aus der Probe eine erhöhte Dichte der Elektronen am Atomort, während dies bei einer Z_1 entsprechenden Probendicke nicht der Fall ist.

Nun zur Frage nach der Kontrastentstehung. Wir finden die Antwort in der Tatssache, daß eine Elektronenwelle, die ein elektrisches Potential durchläuft, ihre Wellenlänge ändert. Dies bedeutet, daß sie gegenüber einer Welle, die dieselbe Entfernung außerhalb des Potentials zurücklegt, eine Phasenverschiebung erfährt (Abb. 6). Das Potential wirkt wie ein Medium mit einem effektiven Brechungskoeffizienten, und das lokal variable Potential in der Probe führt zu entsprechenden, sich mit wachsender Probentiefe akkumulierenden Phasenverschiebungen der Elektronenwellen. Die Objekte der hochauflösenden Elektronenmikroskopie sind demnach Phasenobjekte.

Phasenobjekte sind auch in der Lichtmikroskopie bekannt. Hierzu gehören vor allem die biologischen Präparate. In unserem in Abb. 3 vorgestellten Beispiel wäre die Absorptionskurve des Objekts einfach durch einen entsprechenden Verlauf des Brechungskoeffizienten oder der zugehörigen Phasenverschiebung der Wellen zu ersetzen. Da wir mit dem Auge Phasenverschiebungen nicht erkennen können, erscheinen Phasenobjekte zunächst transparent und weitgehend kontrastlos. Die in der Lichtmikroskopie vorkommenden Phasenverschiebungen sind im allgemeinen klein und unabhängig vom Beugungswinkel. Dies ist die Grundlage des klassischen Zernike-Verfahrens zur Erzeugung von Phasenkontrast.

Beim Zernike-Verfahren werden die abgebeugten Strahlen in der Ebene des Beugungsdiagramms durch eine dünne Glasplatte geschickt. Sie bewirkt eine Phasenverschiebung um $\pi/2$, während ein Loch in der Platte dafür sorgt, daß der nicht abgebeugte Zentralstrahl unverändert bleibt. In der Bildebene entsteht so

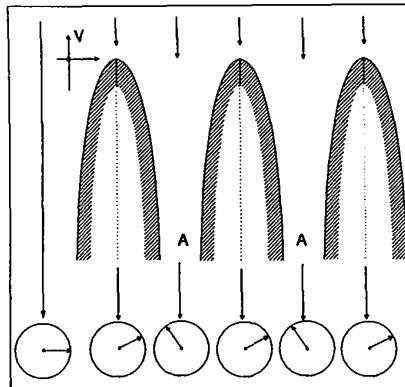


Abb. 6: Potentialverlauf zwischen den Atomreihen eines Kristalls. Nahe den Atomrumpfen „A“ (hohe negative Werte des Potentials) ist der effektive Brechungskoeffizient für die Elektronen und damit die Phasenverschiebung der Elektronenwelle höher als in den Zwischenbereichen. Unten ist schematisch anhand der Lage eines im Gegenuhzeigersinn umlaufenden Pfeils die Phasenlage der Wellen relativ zum potentialfreien Fall (links) angedeutet.

ein Hell-Dunkel-Kontrast, welcher der lokalen Variation des Brechungskoeffizienten bzw. der entsprechenden Phasenverschiebung folgt.

Versuche, das Glasplättchen für die Elektronenmikroskopie durch eine einzige zehn Nanometer dicke, perforierte, amorphe Kohlefolie zu ersetzen, blieben aus technischen Gründen erfolglos. Trotzdem können wir die in den Elektronenwellen enthaltene Phaseninformation leicht sichtbar machen.

Dazu werfen wir nochmals einen Blick auf Abb. 4, welche die vom Öffnungsfehler verursachten, stark von Raumwellenlänge d und Linsenfokus abhängigen Phasenverschiebungen der gebeugten Wellen zeigt. Wir erkennen nun, wodurch die oben bei der Einführung des nominellen Auflösungsvermögens hervorgehobene, für den Scherzer-Fokus geltende Kurve S ausgezeichnet ist: Sie bietet in der Umgebung ihres Maximums für einen breiten Bereich von Raumfrequenzen eine Phasenverschiebung der gebeugten Wellen gegenüber der ungebeugten Welle (Zentralstrahl) von etwa $\pi/2$. Dies bedeutet, daß man im Scherzer-Fokus ein Äquivalent zum Zernike-Verfahren zur Verfügung hat. Sorgt man durch Einfügen einer Blende in der hinteren Brennebene der Objektivlinse (Abb. 2) dafür, daß nur Strahlen mit Raumfrequenzen zur Abbildung beitragen, für welche die Phasenverschiebung nahe $\pi/2$ ist, dann erhält man bei dünnen Objekten in der Tat ein weitestgehend artefaktfreies Bild.

Man könnte damit zufrieden sein, wenn hier nicht wieder die Forderung „dünn“ auftauchen würde. Die dünnen Phasenobjekte mit relativ kleinen Phasenverschie-

bungen, die für die Lichtmikroskopie charakteristisch sind, gibt es nämlich in der Elektronenmikroskopie nur selten. Das bedeutet, daß die Phasenverschiebungen im Objekt meist sehr groß sind und in unübersichtlicher Weise vom Beugungswinkel und von der Probendicke abhängen – insbesondere gilt das bei fast allen materialwissenschaftlichen Anwendungen. Wir erreichen also nichts für die Interpretierbarkeit unseres Bildes, wenn wir den Scherzer-Fokus wählen und die gebeugten Strahlen mit einem Phasenfaktor $\pi/2$ beaufschlagen. Darüber hinaus begrenzt die bei Scherzer-Bedingungen eingeführte Blende die Auflösung, da durch die Blende alle Strahlen abgefangen werden, die aufgrund ihres größeren Beugungswinkels zu höheren Raumfrequenzen und damit zu feineren Objekteinheiten gehören.

Numerische Bildsimulation als Ausweg

Fassen wir zusammen: In der hochauflösenden Elektronenmikroskopie ergibt die Quantenmechanik ein sehr komplexes Wellenfeld an der Unterseite des Präparates. Linsenfehler verändern dieses Feld weiter und verkomplizieren es. Wir erhalten daher als Resultat in der Bildebene ein komplexes Interferenzmuster, das im allgemeinen die Bezeichnung „Bild“ in dem Sinne, daß es uns direkt die Objektstruktur zeigen würde, nicht verdient. Trotzdem enthält dieses Interferenzmuster Information über unser Objekt. Die Frage ist nur, wie wir an sie herankommen. Der einzige Weg dazu ist die quantenmechanisch-optische Bildsimulation.

Ausgangspunkt der Bildsimulation ist ein Modell der Atomstruktur des Objekts, das man erraten oder sich anderweitig beschaffen muß. Dafür löst man numerisch die Schrödinger-Gleichung. Als Resultat erhält man die aus dem Objekt austretenden Elektronenwellen. Danach bringt man die durch die Linsenfehler bewirkten Amplituden- und Phasenveränderungen ein und berechnet die Intensitätsverteilung in der Bildebene. Wir haben dann zwei Möglichkeiten: Die erste besteht darin, die Bedingungen auszurechnen, unter denen wir relativ leicht oder sogar direkt interpretierbare Bilder der Atomstruktur erhalten. Die zweite Möglichkeit ist eine Art interferometrische Abbildung. Dafür nehmen wir im Elektronenmikroskop von derselben Probenstelle eine Serie von Bildern auf, die sich lediglich durch die Fokuseinstellung der Objektlinse unterscheiden. Diese Bilder enthalten natürlich eine Vielzahl von Artefakten, wie wir sie oben besprochen haben. Danach versuchen wir, durch Bildsimulation die Serie zu berechnen.

Anfangs kann unser Modell, das Ausgangspunkt der Rechnung ist, unzureichend sein. Die Struktur wird dann iterativ erschlossen, indem man das Modell solange modifiziert, bis sich die ganze Bilddserie richtig beschreiben läßt.

Man könnte jetzt zu der Vorstellung verführt werden, daß man über die interferometrische Abbildung in fast beliebig kleine Dimensionen vordringen kann. Leider gibt es jedoch eine Grenze, die in erster Linie mit dem Farbfehler der Objektivlinse zusammenhängt. Die von der Objektivlinse bewirkten Phasenverschiebungen der gebeugten Wellen hängen von der Elektronenenergie ab, und zwar um so stärker, je höher die Raumfrequenz (je feiner die Objektstruktur) ist. Da der Elektronenstrahl eine Energiebreite von einigen Elektronenvolt aufweist, bekommt man in der Bildebene eine Überlagerung von unterschiedlich aussehenden, zu den einzelnen Teilenergien gehörigen Bildern. Die dadurch bewirkte Verschmierung des Kontrastes wirkt sich auf die Abbildung der feinen Bildinzelheiten viel gravierender aus als für die größeren. Die Folge ist, daß die Bilder ab einer bestimmten Raumfrequenz aufwärts keine Information mehr enthalten. Dieses Informationslimit markiert die eigentliche Auflösungsgrenze eines Elektronenmikroskops. Es liegt bei den Geräten der neuesten Generation bei etwa 0,12 nm.

Beispiel: Hochtemperatur-Supraleiter

Das Jahr der Markteinführung der neuesten Generation von hochauflösenden Elektronenmikroskopen war auch das der Entdeckung der keramischen Supraleiter mit hohen Sprungtemperaturen. Unsere Abb. 1 zeigt eine [110]-Ansicht der 85K-Phase des 1988 entdeckten Bi-Sr-Ca-Cu-O-Systems. Abb. 7 zeigt ein Modell der Struktur und die der Abb. 1 entsprechende Ansicht. Wir sehen, daß in diesem Fall der Kristall so orientiert ist, daß man entlang von Reihen der Metallatome blickt.

Charakteristisch für das hier gezeigte $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ sind zwei Kupferebenen zwischen je drei Wismutebenen. Die zugehörigen Bildsimulationen zeigt Abb. 8 für drei Präparatdicken (von links nach rechts) und drei verschiedene Linsenfokuseinstellungen (von oben nach unten). Man erkennt die starke Variation des Bildes, obwohl es sich immer um dieselbe Struktur handelt. Manche Abbildungsbedingungen führen ganz offensichtlich zu keinem direkt verständlichen Bild. Dies gilt auch für die Abbildung im Scherzer-Fokus. Es wäre unmöglich, in der unserer Abb. 1 entsprechenden Situation ohne Bildberechnung zu entscheiden, ob die

Atome von den schwarzen oder, wie es tatsächlich der Fall ist, von den weißen Punkten dargestellt werden. Die Sauerstoffatome geben aufgrund ihrer kleinen Kernladungszahl nur geringen Kontrast und sind der Elektronenmikroskopie nur sehr schwer zugänglich.

Das in Abb. 7 gezeigte Modell stammt aus Strukturuntersuchungen mit Röntgen- und Neutronenstreuung. Die eigentliche Stärke der hochauflösenden Elektronenmikroskopie liegt nun nicht in der Direktdarstellung, sondern in der Möglichkeit, lokale Abweichungen von der Idealstruktur zu erkennen. Dies ist bei den Hochtemperatur-Supraleitern von besonderer Bedeutung. Die entsprechenden Systeme neigen zur Polytypoid-Bildung, d. h. abhängig von der lokalen Zusammensetzung kann sich die Schichtenfolge entlang der c-Achse und damit auch die Sprungtemperatur ändern. Zum Beispiel bringt im $\text{Bi}-\text{Sr}-\text{Ca}-\text{Cu}-\text{O}$ die Vergrößerung der Zahl der Cu-Schichten von zwei auf drei eine Erhöhung von T_c auf 110 K, während das Herausnehmen einer solchen Schicht zu einem T_c unter 20 K führt. Das Auftreten von Gitterbaufehlern, die mit lokaler Polytypoid-Bildung verbunden sind, wirkt sich negativ auf die Genauigkeit der Strukturbestimmung mit Röntgen- und Neutronenstreuemethoden aus. Im Gegensatz dazu kann man im Elektronenmikroskop wegen der hohen Ortsauflösung sowohl die Natur der Gitterbaufehler studieren als auch Strukturanalysen

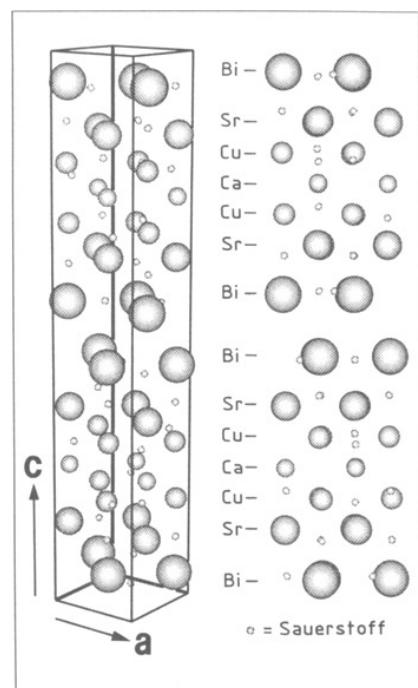


Abb. 7: Modell der Einheitszelle des $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}-\text{Cu}_2\text{O}_8$ und rechts die der Abb. 1 entsprechende [110]-Projektion; $c = 3,06 \text{ nm}$, $a = 0,38 \text{ nm}$.

in den perfekten Bereichen zwischen den Kristallbaufehlern durchführen [5–8].

Ein weiterer Bereich der Hochtemperatur-Supraleitung, bei dem die atomaufklärende Charakterisierung von direkter

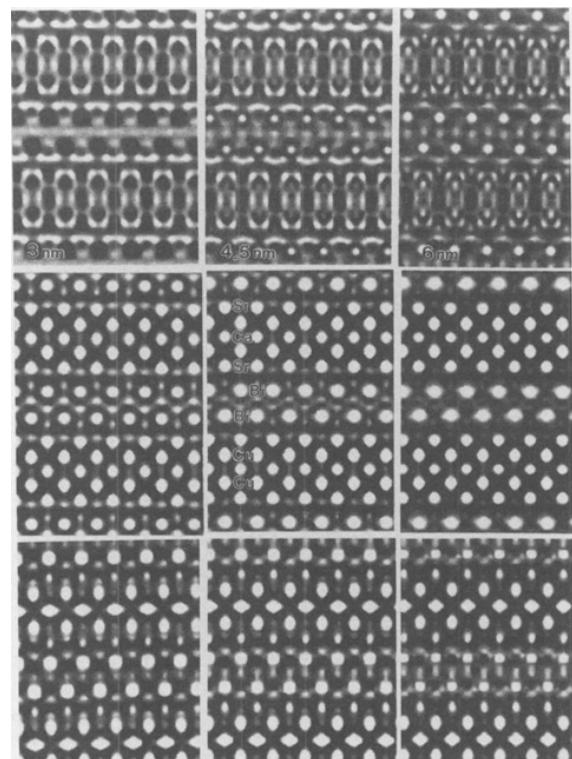


Abb. 8: Bildsimulation zu Abb. 1 für drei verschiedene Proben-dicken (3/4,5/6 nm) (von links nach rechts) und drei verschiedene Werte des Linsenfokus (Defokus; $-50, -70, -110 \text{ nm},$) (von oben nach unten). Die Bilder sind sehr verschieden, obwohl es sich um dieselbe Struktur handelt. Nur das zentrale Bild paßt zum tatsächlich beobachteten. (B. Kabius, Jülich)

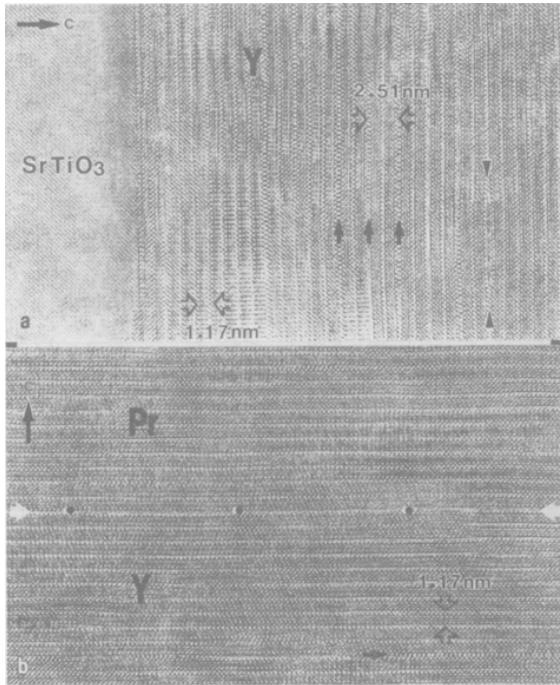
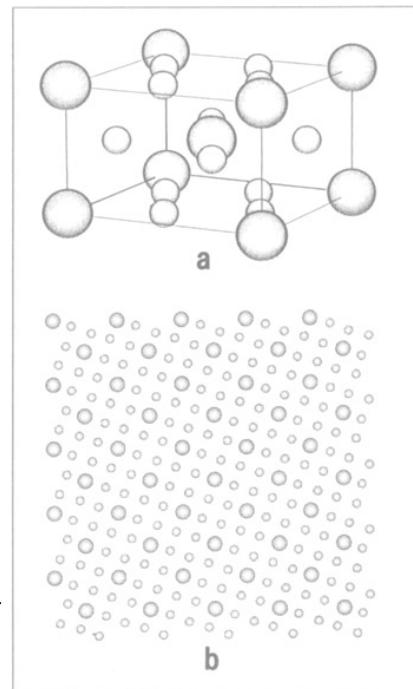


Abb. 9: Heterostruktur aus zwei jeweils etwa 70 nm dicken Schichten von $YBa_2Cu_3O_7$ („Y“) und einer dazwischenliegenden Schicht gleicher Dicke von $PrBa_2Cu_3O_7$ („Pr“). Links das $[001]$ -orientierte Substrat aus $SrTiO_3$. Die c -Achse der aufgewachsenen Schichten liegt parallel zur Substratnormalen. (a) Grenzfläche $SrTiO_3/Y$; (b) Grenzfläche Y/Pr . Die schwarzen Pfeile und Pfeilspitzen weisen auf Fehlordnungsbereiche. (C. Jia, B. Kabius, Jülich)

Abb. 10: (a) Struktur des geordneten Ni_4Mo ; (b) die den Abb. 11 und 12 entsprechende Projektion. Große Kreise markieren Mo, kleine Ni.

praktischer Bedeutung ist, sind die Schichtstrukturen. In den letzten beiden Jahren sind Methoden entwickelt worden, die es erlauben, dünne Schichten von $YBa_2Cu_3O_7$, auf geeignete einkristalline Trägersubstrate epitaktisch aufzuwachsen zu lassen [9–12]. Dies ist insofern ein großer Erfolg, als solche Schichten Stromdichten

von etwa 5×10^6 A/cm² tragen können, bevor die Supraleitung zusammenbricht. Diese kritischen Stromdichten sind um zwei bis drei Größenordnungen höher als diejenigen, welche man in polykristallinem Sintermaterial erreichen kann und die für die Technik weitgehend uninteressant sind. Daher nimmt man heute allge-



mein an, daß die ersten technischen Anwendungen der Hochtemperatur-Supraleiter mit Dünnenschichtsystemen gelingen werden [13]. Beispiele sind SQUIDs [14], dispersionsfreie Streifenleiter, Resonatoren und Antennen für Mikrowellen [15] sowie Hybride aus Halbleitern und Supraleitern. Für eine Realisierung solcher Sy-

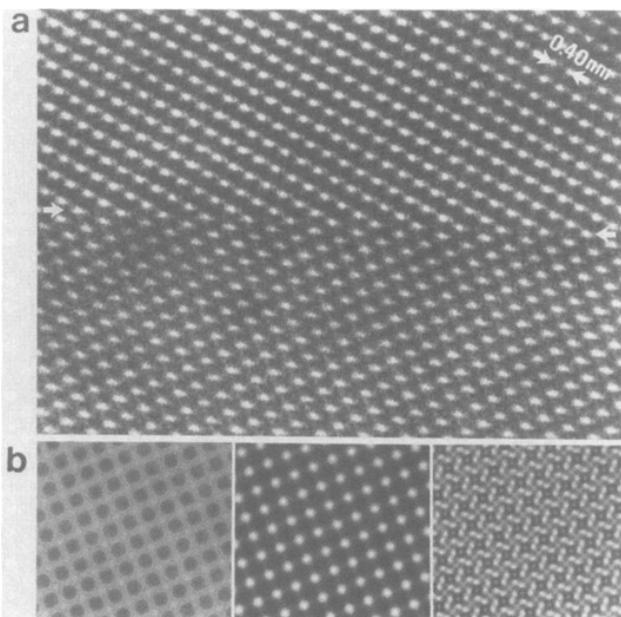


Abb. 11: (a) Kohärenze Antiphasengrenze in geordnetem Ni_4Mo . (Pfeile). Die Mo-Atome erscheinen hell auf dunklem Grund. (b) Bildsimulation für drei Defokuswerte (60, 26, -39 nm); der mittlere Fall entspricht der Abbildung (a). (Aufnahme 11 und 12: A. Thust, Jülich)

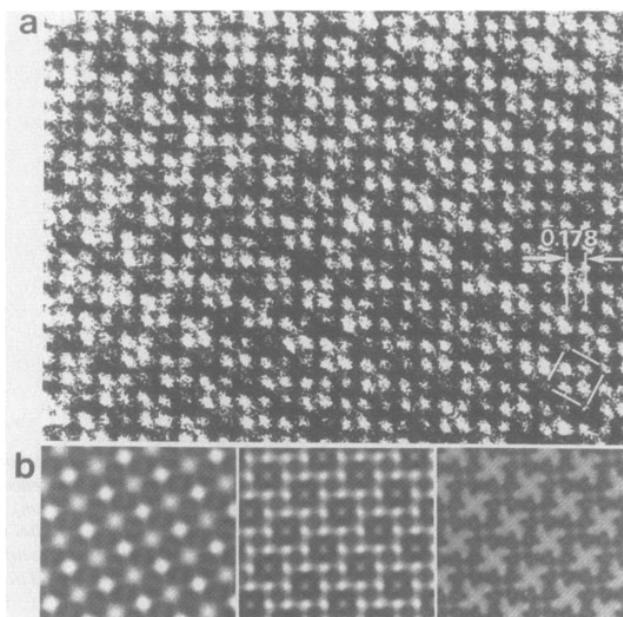


Abb. 12: (a) Geordnetes Ni_4Mo bei einer gegenüber Abb. 11 veränderten Fokuseinstellung. Die Mo-Positionen erscheinen dunkel, die Ni-Atome geben hellen Kontrast. (b) Bildsimulation für drei Defokuswerte (-20, -55, -100 nm); der mittlere Fall entspricht dem beobachteten Bild (a).

steme ist es wichtig, Methoden zu entwickeln, die es erlauben, durchgehend epitaktische Schichtenfolgen von Supraleitern, Isolatoren und Halbleitern herzustellen. Da im Bauelement die Einzelschichten oft nur wenige Einheitszellen dick sein dürfen, ist nahezu atomare Präzision bei der Herstellung und bei der Charakterisierung der Struktur der Grenzflächen notwendig.

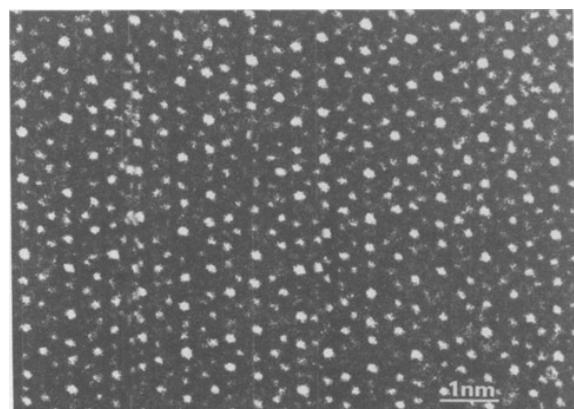
Die erste epitaktische Heterostruktur auf der Basis eines Hoch- T_c -Supraleiters ($\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$) und eines Halbleiters ($\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$) wurde Anfang 1989 mit Hilfe eines Sputterverfahrens auf SrTiO_3 -Substraten hergestellt [16]. Abb. 9 zeigt ein solches System, bestehend aus einer 70 nm dicken Halbleiterschicht („Pr“) zwischen zwei je 70 nm dicken Supraleiterschichten („Y“) in einer Querschnittspräparation. Dazu wurde das auf dem Substrat (SrTiO_3) befindliche Schichtsystem quer zur Schichtenfolge zersägt und mit Argonionen bis auf eine Dicke von unter 10 nm dünnpoliert. Man erkennt die atomar glatten Grenzflächen und die im allgemeinen gute Epitaxie. Die $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ -Schichten weisen jedoch lokale Kontrastvariationen auf, die auf elastische Spannungen hinweisen. Außerdem sehen wir Fehlordnungsbereiche (Pfeile), die sich auf Polytypoid-Bildung zurückführen lassen. Es ist wahrscheinlich, daß diese Fehlordnung die Bewegung von Flußfäden behindert und sich somit positiv auf die Eigenschaften im Magnetfeld auswirkt.

Beispiel: Metallische Legierungen

Die Legierung Ni_4Mo ist in den letzten zwei Jahrzehnten als Modellsystem für daraus abgeleitete Hochtemperatur-Legierungen vielfach untersucht worden. Die Atomstruktur basiert auf einem kubisch-flächenzentrierten Gitter. Unterhalb von 860 °C stellt sich ein Ordnungszustand ein, der dadurch ausgezeichnet ist, daß sowohl die Nickel- als auch die Molybdänatome nur ganz bestimmte Gitterplätze besetzen. Die so entstehende Ordnungsstruktur ist in Abb. 10 oben in einer perspektivischen Ansicht und unten für einen Blick entlang einer [001]-Richtung dargestellt.

Abb. 11a zeigt eine kohärente Ordnungsdomänenbegrenzung im Ni_4Mo (Pfeile). Wir sehen im Bild nur die Molybdänatome, und zwar hell auf dunklem Grund. Die Ordnungsstruktur der unteren Domäne ist gegenüber der oberen um 52,1 Grad im Uhrzeigersinn gedreht. Die Domänenbegrenzung verläuft genau parallel zu einer [010]-Richtung, und wir sehen, daß längs der Grenze jede zweite Mo-Position in der einen Domäne mit einer

Abb. 13: Quasikristall in Al-14at%Mn, aufgenommen entlang einer fünfzähligen Achse.



entsprechenden in der anderen zusammenfällt.

Ob die Atome wie in Abb. 11a hell auf dunklem Grund erscheinen oder umgekehrt oder ob sie, wie in diesem Fall die Nickelatome, überhaupt nicht abgebildet werden, hängt empfindlich von der Linsenfokuseinstellung und der lokalen Probendicke ab. In Abb. 12a sehen wir nochmals das geordnete Ni_4Mo . Bei der jetzt gewählten Linsenfokuseinstellung erscheinen die Mo-Positionen dunkel oder vereinzelt schwach grau, während die Nickelatome als helle Punkte sichtbar sind. Die Abb. 11b und 12b zeigen die Resultate der Bildsimulation für drei verschiedene Fokuswerte. Nur das jeweils mittlere Bild entspricht der wahren Struktur, wie wir sie aus Beugungsexperimenten ableiten können. Wir merken hier nochmals an, daß es in der hochauflösenden Mikroskopie im allgemeinen keinen „richtig“ oder „falsch“ gewählten Fokus gibt. Die für den Kontrast bestimmter Raumfrequenzen günstigen Fokuswerte können für andere ungünstig sein und Kontrastartefakte oder gar Unsichtbarkeit bewirken.

Hat man überhaupt keine Vorstellung davon, wie die Atomstruktur des Objekts aussehen könnte, dann fällt die Interpretation der hochauflösenden Abbildungen schwer. So hat das Fehlen geeigneter Modelle als Ausgangspunkt für die Bildsimulation lange Zeit Fortschritte bei der Mikroskopie der Quasikristalle verhindert.

Quasikristalle weisen eine wohl ausgesprogte Translations- und Orientierungsordnung auf, unterscheiden sich aber von gewöhnlichen Kristallen durch das Fehlen einer Gitterperiodizität [17–19]. Diese Eigenschaft erwies sich für die klassischen Strukturbestimmungsverfahren auf der Basis von Röntgenmethoden als ein kaum überwindbares Hindernis. Erst in jüngster Zeit hat die Verfügbarkeit größerer Quasiekristalle und der Einsatz der Isotopensubstitution in der Neutronenstreuung den Weg zu realistischen Strukturmodellen eröffnet. Abb. 13 zeigt eine Strukturbildung eines Quasikristalls in einer Al-

14at%Mn-Legierung. Die Frage ist, welchen möglichen Atompositionen die hellen Punkte zuzuordnen sind. Neue Rechnungen auf der Basis eines aus Neutronenstreudaten abgeleiteten Modells deuten darauf hin, daß die hellen Punkte die Positionen von vorwiegend mit Manganatomen besetzten Atomreihen markieren, die parallel zur Blickrichtung verlaufen [20]. Ebenfalls vorhandene, ausschließlich mit Aluminiumatomen besetzte Reihen geben dagegen nur sehr geringen Kontrast.

Beispiel: Halbleiter

Es gibt kein Gebiet, auf dem die hochauflösende Elektronenmikroskopie vielfältiger und erfolgreicher eingesetzt worden ist als in der Physik und Technik der Halbleiter. Ausgangspunkt waren frühe Arbeiten über die Struktur von Versetzungen in Silizium und Germanium, bei denen zum erstenmal die Versetzungskerne atomar untersucht werden konnten [21]. Inzwischen verfügen alle Forschungslabore der großen Halbleiterhersteller über Geräte zur hochauflösenden Charakterisierung ihrer Produkte und Teststrukturen.

Abb. 14 zeigt die Grenzfläche eines Silizium-Galliumarsenid-Verbundes, der durch Molekularstrahlepitaxie hergestellt wurde. An der Realisierung solcher Heterostrukturen besteht ein großes technisches Interesse. Sie würden es erlauben, die hochentwickelte Siliziumtechnologie mit den guten optoelektronischen Eigenschaften des GaAs zu verbinden. Leider ist die Gitterkonstante von GaAs um 4 % größer als die von Silizium. Dies führt zu mechanischen Spannungen und Gitterbaufehlern in der Grenzschicht zwischen den beiden Materialien. Wir erkennen im Bild unten das Siliziumsubstrat und oben das GaAs. Die Atomstruktur ist nicht vollständig aufgelöst. Dies ist nicht auf ein Problem der Elektronenoptik, sondern auf eine ungünstige Probendicke zu-

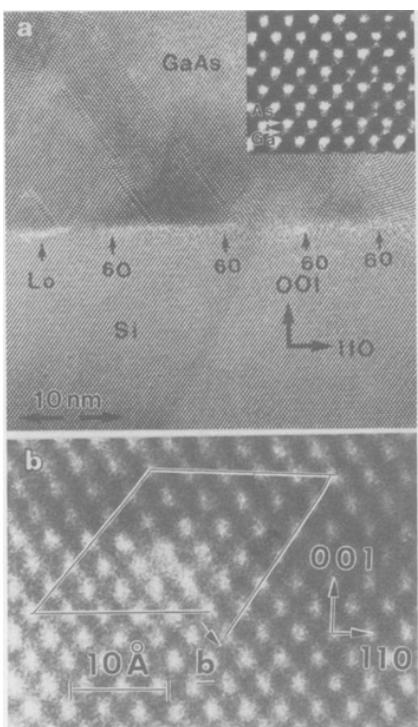


Abb. 14: (a) Mit Molekularstrahlepitaxie auf ein Siliziumsubstrat aufgewachsene GaAs-Schicht (Ansicht parallel zu [110]; Querschnittspräparation). Die hellen Punkte markieren aus einem Ga- und einem As-Atom bestehende vertikal angeordnete Atompaare. Das Bild zeigt Versetzungen und Stapelfehler im GaAs. Die in der Grenzfläche vorhandenen Lomer- und 60°-Versetzungen sind mit „Lo“ und „60“ markiert. Man sieht die entsprechenden eingeschobenen Halbebenen am besten bei Schrägbetrachtung. Oben rechts: Abbildung der 0,14 nm voneinander entfernten Ga-As-Atompaare. Die As-Atome geben starken, hellen Kontrast, die Ga-Atome dagegen einen schwachen, grauen. (b) Burgers-Umlauf um eine Grenzflächenversetzung. (D. Gerthsen, Jülich, F. Ponce, Palo Alto)

rückzuführen. Die Bildsimulation zeigt nämlich, daß die Trennung nur für bestimmte, eng begrenzte Dickenbereiche möglich ist. Jedem hellen Punkt entsprechen zwei Atome, die im Abstand von 0,14 nm senkrecht übereinander liegen. Wir erkennen in Abb. 14a (oben rechts) die Präparatdicke innerhalb eines etwa zwei Gitterkonstanten breiten Intervalls um einen optimalen Wert, dann lassen sich nicht nur die engen Atompaare trennen, sondern man kann aus dem Kontrast sogar die Atomart erkennen. Wie die Bildsimulation bestätigt, geben die As-

Atome einen starken, hellen, die Ga-Atome dagegen einen schwachen, gerade noch erkennbaren grauen Kontrast.

Zusammenfassung und Ausblick

Wir haben gesehen, daß man heute in vielen Materialien Strukturuntersuchungen in atomaren Dimensionen durchführen kann. Allerdings genügt es im allgemeinen nicht, Bilder unter willkürlich gewählten Bedingungen aufzunehmen. Die atomar auflösende Elektronenmikroskopie liefert häufig statt direkt interpretierbarer Bilder nur mittelbar verständliche Interferenzmuster, die das Resultat der Quantenmechanik des Elektronendurchgangs durch das Präparat und komplizierter Phasenverschiebungen des Elektronenwellenfeldes durch die Elektronenoptik sind. Eine detaillierte und zuverlässige Interpretation erfordert eine die experimentelle Mikroskopie begleitende numerische Bildsimulation.

Die uns heute zur Verfügung stehenden Instrumente verwenden Elektronenenergien bis zu 400 keV. Ihr Auflösungsvermögen von 0,17 bis 0,12 nm ist für viele Materialien noch immer unzureichend. Der Einsatz höherer Elektronenenergien verkleinert die Elektronenwellenlänge und erlaubt es, das Auflösungsvermögen weiter zu verbessern. Dies ist der Hintergrund für die von der elektronenoptischen Industrie seit etwa einem Jahr angebotenen hochauflösenden Mikroskope mit einer Elektronenenergie von 1 MeV bis 1,2 MeV. Mit diesen sollte sich die Informationsgrenze auf deutlich unter 0,1 nm reduzieren lassen. Wie breit der Rahmen ist, in dem sich solche Geräte einsetzen lassen, muß die Praxis erweisen. Bei derart hohen Elektronenenergien werden die meisten der für die Materialforschung interessanten Präparate durch Atomverlagerung in der Folge von Elektronenstößen geschädigt. Die Fachwelt verfolgt daher mit großem Interesse die technischen Entwicklungen, die verbesserte Auflösung bei niedrigen oder mittleren Elektronenenergien zum Ziel haben. Dies betrifft neben der Verbesserung der Qualität der elektromagnetischen Linsen vor allem die Erprobung und Nutzung der Elektronen holografie [25, 26], der einzigen Technik, deren prinzipielle Grenzen jenseits der klassischen Elektronenoptik liegen.

Literatur

- [1] E. Ruska: Die frühe Entwicklung der Elektronenlinsen und der Elektronenmikroskopie. Acta Historica Leopoldina, Halle, 12, 1979.
- [2] L. Reimer: Transmission Electron Microscopy. Springer, Heidelberg 1989. (2. Aufl.)
- [3] I. C. H. Spence: Experimental High-Resolution Electron Microscopy. Oxford University Press 1988, (2nd Edition)
- [4] K. Urban und N. Yoshida, Radiat. Eff. 42, 1 (1979).
- [5] O. Eibl, Solid State Commun. 67, 703 (1988).
- [6] H. W. Zandbergen, Y. K. Huang, M. J. V. Mengen, J. N. Li, K. Kadokawa, A. A. Menovsky, G. van Tendeloo und S. Amelinckx, Nature 332, 620 (1988).
- [7] H. W. Zandbergen, W. A. Groen, F. C. Mijlhoff, G. van Tendeloo und S. Amelinckx, Physica C 156, 325 (1988).
- [8] O. Eibl, Solid State Commun. 67, 503 (1989).
- [9] D. Dijkkamp, T. Venkatesan, X. D. Wu, S. A. Shaheen, N. Israwi, Y. H. Min Lee, W. L. McLean und M. Croft, Appl. Phys. Lett. 51, 819 (1987).
- [10] H. C. Li, G. Linker, F. Ratzel, R. Smithey und J. Geerk, Appl. Phys. Lett. 52, 1098 (1988).
- [11] B. Roas, L. Schultz und G. Endres, Appl. Phys. Lett. 53, 1557 (1988).
- [12] U. Poppe, J. Schubert, R. R. Aarons, W. Evers, C. H. Freiburg, W. Reichert, K. Schmid, W. Sybertz und K. Urban, Solid State Commun. 66, 661 (1988).
- [13] A. I. Braginski, Physica C 153–155, 1049 (1988).
- [14] H. C. Heiden, Spektrum der Wissenschaft, September 1989, S. 32.
- [15] A. A. Valenzuela und P. Russer, Appl. Phys. Lett. 55, 1029 (1989).
- [16] U. Poppe, P. Prieto, J. Schubert, H. Soltner, K. Urban und Ch. Buchal, Solid State Commun. 71, 569 (1989).
- [17] Ch. Janot und J. M. Dubois, J. Phys. F. 18, 2303 (1988).
- [18] K. Urban, P. Kramer und M. Wilkens, Phys. Bl. 42, 373 (1986).
- [19] P. Kramer und H.-R. Trebin, Phys. Bl. 46, 18 (1990).
- [20] L. C. Qin und K. Urban, eingereicht zur Veröffentlichung.
- [21] A. Bourret, J. Desseaux und A. Renaud, Philos. Mag. A45, 1 (1982).
- [22] D. Gerthsen, D. K. Biegelsen, F. A. Ponce und J. C. Tramontana, eingereicht zur Veröffentlichung.
- [23] W. Mader, Z. f. Metallkunde 80, 139 (1989).
- [24] D. Gerthsen, F. A. Ponce und G. B. Anderson, Philos. Mag. A59, 1045 (1989).
- [25] H. Lichte, Spektrum der Wissenschaft, Februar 1988, S. 14.
- [26] H. Lichte, Ultramicroscopy 20, 293 (1986).

4.4 Das Multi–Slice Verfahren

Wir wollen nun ein Verfahren besprechen, welches auch die Behandlung allgemeiner, d.h. auch nichtkristalliner, dickerer Objekte erlaubt. Wir betrachten wie bisher nur elastische Streuprozesse.

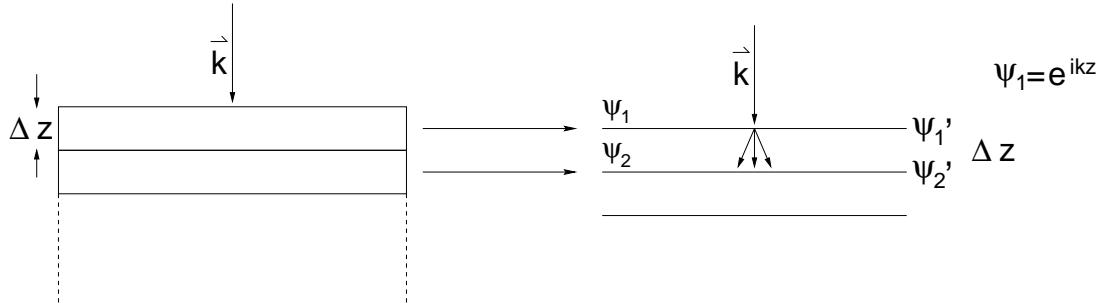
Die Grundidee entspricht der bekannten Salamitaktik, d.h. man nähert sich dem Ziel scheibchenweise.

Wir denken uns das „dicke“ Präparat in dünne Scheiben zerschnitten.



Jede Scheibe sei dabei so dünn, daß wir sie als reines Phasenobjekt im Sinne der Hochenergiennäherung behandeln dürfen. Die Dicke Δz einer Scheibe muß also deutlich kleiner als die Extinktionslänge sein.

Die Vorgehensweise ist wie folgt



Bei der Hochenergie–Näherung wurde die Phasenschiebung $\varphi(x, y)$ im Plättchen Δz berechnet. Die Streuung wird dabei durch eine Transmissionsfunktion beschrieben.

$$\psi_1 \xrightarrow{T_1} \psi'_1 \xrightarrow{\text{Fresnel}} \psi_2 \xrightarrow{T_2} \psi'_2 \longrightarrow \dots$$

Allgemein geschrieben gilt:

$$\psi'_n(\vec{\varrho}_n) = T_n(\vec{\varrho}_n) \psi_n(\vec{\varrho}_n),$$

„Transmission“ wobei $T_n(\vec{\varrho}_n)$ die Transmissionsfunktion der n-ten Scheibe ist, d.h.

$$T_n(\vec{\varrho}_n) = \exp \left\{ -\frac{i}{\hbar v} \int_{(n-1)\Delta z}^{\Delta z} V(\vec{\varrho}_n, z) dz \right\}.$$

Die Ausbreitung wird durch

$$\psi_{n+1}(\vec{\varrho}_{n+1}) = \frac{\exp\{ik\Delta z\}}{i\lambda\Delta z} \int \psi'_n(\vec{\varrho}_n) \exp \left\{ i \frac{k}{2\Delta z} (\vec{\varrho}_{n+1} - \vec{\varrho}_n)^2 \right\} d^2 \vec{\varrho}_n$$

beschrieben.

Zur Berechnung geht man wie folgt vor:

1. Aus den vorgegebenen Koordinaten wird das Potential berechnet.
2. Nach Einteilen in Scheiben erhält man die Transmissionsfunktionen $T_n(\vec{\varrho}_n)$. Meist sind die Objekte in z-Richtung periodisch. Dann kann eine Scheibe gleich einer Elementarzelle setzen und erhält $T_n(\vec{\varrho}_n) = T_1(\vec{\varrho}_n)$.
3. Man beginnt die Schleife.

Das Faltungsintegral

$$\psi_{n+1}(\vec{\varrho}_{n+1}) = \frac{\exp\{ik\Delta z\}}{i\lambda\Delta z} \int \psi'_n(\vec{\varrho}_n) \exp \left\{ i \frac{k}{2\Delta z} (\vec{\varrho}_{n+1} - \vec{\varrho}_n)^2 \right\} d^2 \vec{\varrho}_n$$

wird meist über eine Fouriertransformation ausgewertet (vgl. Übung 3).

$$\hat{\psi}_{n+1}(\vec{q}) = \frac{\exp\{ikz\}}{i\lambda\Delta z} \psi'_n(\vec{q}) FT \left(\exp \left\{ -i \frac{k}{2\Delta z} \varrho^2 \right\} \right)$$

Mit

$$FT \left(\exp \left\{ i \frac{k \varrho^2}{2 \Delta z} \right\} \right) = i \lambda \Delta z \exp \left\{ i \frac{\Delta z}{2k} q^2 \right\}$$

erhalten wir

$$\hat{\psi}_{n+1}(\vec{q}) = \exp \{ik\Delta z\} \quad \hat{\psi}_n(\vec{q}) \exp \left\{ -i \frac{\Delta z}{2k} q^2 \right\}.$$

Numerische Durchführung:

- Diskretisierung $\rightarrow N^2$ Punkte $\vec{\varrho}_j$ auf quadratischem Gitter
 $\rightarrow N^2$ Punkte \vec{q}_j

Die einfallende Welle wird durch eine N^2 -dimensionale Matrix beschrieben. Diese wird komponentenweise mit der Transmissionsfunktion multipliziert.

$$\psi'_1(\vec{\varrho}_j) = \psi_1(\vec{\varrho}_j) T_1(\vec{\varrho}_j) \quad j = 1, \dots, N^2.$$

Es folgt eine diskrete „schnelle“ Fouriertransformation (FFT).

$$\hat{\psi}'_1(\vec{q}'_{j'}) = FT \{ \psi'_1(\vec{\varrho}_j) \} \quad j, j' = 1, \dots, N^2$$

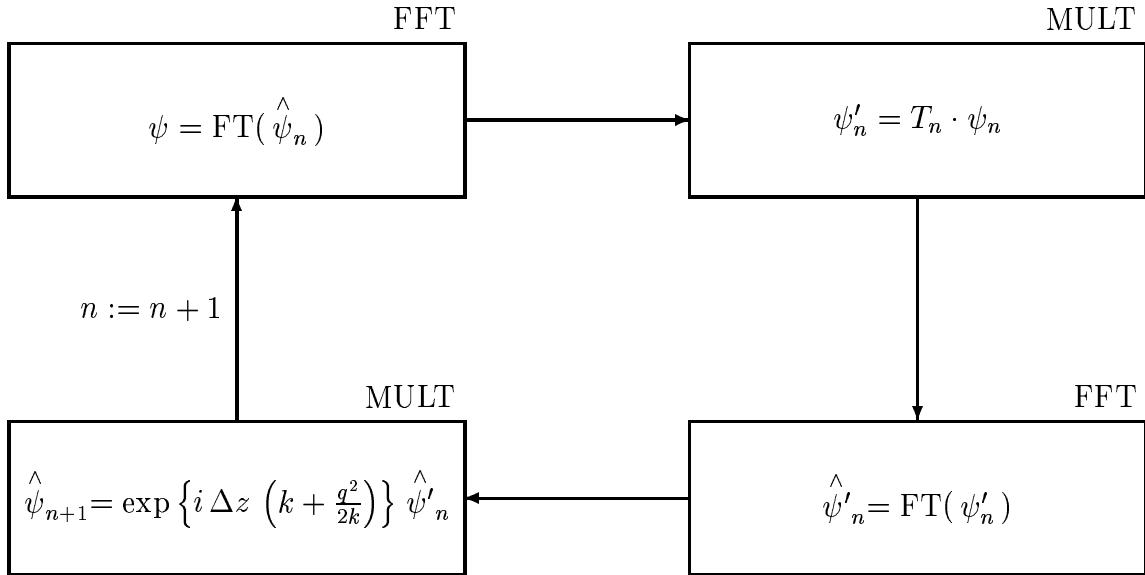
$$\hat{\psi}'_2(\vec{q}'_{j'}) = \hat{\psi}'_1(\vec{q}'_{j'}) \exp \{ik\Delta z\} \exp \left\{ -i \frac{\Delta z}{2k} \vec{q}'_{j'}^2 \right\}.$$

Rücktransformation

$$\psi_2(\vec{\varrho}_j) = FT^{-1} \left\{ \hat{\psi}'_2(\vec{q}'_{j'}) \right\}$$

usw. usf.

Schematische Darstellung im Flußdiagramm:



Pro Zyklus sind zwei Multiplikationen und zwei Fouriertransformationen durchzuführen.

Grund für die Berechnung der Faltung über das Fourierintegral:

direkte Berechnung: Pro Punkt je N^2 Additionen und Multiplikationen $\rightarrow 2 \cdot N^4$ Operationen insgesamt.

FFT benötigt ca. $N^2 \ell n^2 N$ Operationen $\rightarrow 2N^2 \ell n^2 N$ Operationen insgesamt.

Vor der Durchführung der multi-slice Rechnung muß festgelegt werden:

- die Schichtdicke Δz . Sie muß dünn genug sein, damit die Schicht als Phasenobjekt beschreibbar ist. Wenn möglich, wählt man eine Elementarzelle.
- die Aufteilung des Punktegitters. Der Punkteabstand muß so klein sein, daß die Struktur (Potentialverteilung) hinreichend genau beschrieben wird.

Leider werden diese Parameter bei Simulationsrechnungen oft nicht angegeben, so daß die Ergebnisse dann auch nicht reproduzierbar sind.

Es gibt Programmpakete für derartige Bildsimulationen (z.B. EMS von Stadelmann).

Model based quantification of EELS spectra

J. Verbeeck^a S. Van Aert^a

^a*Electron Microscopy for Materials research (EMAT), University of Antwerp,
Groenenborgerlaan 171, 2020 Antwerp, Belgium*

Abstract

Recent advances in model based quantification of electron energy loss spectra (EELS) are reported. The maximum likelihood method for the estimation of physical parameters describing an EELS spectrum, the validation of the model used in this estimation procedure, and the computation of the attainable precision, that is, the theoretical lower bound on the variance of these estimates, are discussed. Experimental examples on Au and GaAs samples show the power of the maximum likelihood method and show that the theoretical prediction of the attainable precision can be closely approached even for spectra with overlapping edges where conventional EELS quantification fails. To provide end-users with a low threshold alternative to conventional quantification, a user friendly program was developed which is freely available under a GNU public license.

Key words: EELS, fitting, quantification, precision, maximum likelihood, model
PACS: 79.20Uv, 82.80Pv, 06.20Dk, 43.50+y, 02.50-z, 07.05FB

1 Introduction

Although quantitative Electron Energy Loss Spectroscopy (EELS) has been available for quite some time now, it still is no turnkey solution for the determination of chemical concentrations. In comparison, Energy Dispersive X-ray Analysis (EDX) seems to be much easier to apply and its use is much more widespread. From a physical point of view, this seems odd because both techniques are so closely related. In terms of detection efficiency, EELS is even far superior over conventional EDX. On top of that, EDX suffers from several artifacts like re-absorption and backscattering which complicate the quantification considerably. So, although an EEL spectrum contains more information

Email address: jo.verbeeck@ua.ac.be (J. Verbeeck).

URL: <http://webhost.ua.ac.be/emat/> (J. Verbeeck).

compared to an EDX spectrum (for the same electron irradiation dose) [1], it appears to be difficult to extract this information quantitatively. The main differences between EELS and EDX are the occurrence of a strong background and the complicated shape of the excitation edges in EELS compared to the very high signal-to-background ratio in EDX together with simple expressions for the excitation cross sections.

In this paper we will evaluate the EELS quantification procedure in view of the promise that EELS holds in terms of its favourable information content per electron irradiation dose [1].

The conventional way to treat core-loss EELS spectra consists of three steps [2]. The first step is to remove the background by extrapolating a power-law function which is fitted in a region preceding the excitation edge. The second step is to remove the effect of multiple scattering by a deconvolution with the low-loss spectrum. The third step is the integration of the number of counts in a certain energy region under the thus obtained excitation edge. This number is then converted into an absolute chemical concentration making use of a calculated cross section for the same energy region. Although this procedure is most often used and also implemented in commercial programs, it has several disadvantages. The first step, the background removal, is the subject of quite some debate [3–9]. The user has to choose a suitable window in order to fit the background. Depending on this choice the results may differ. Extrapolation under the excitation edge can make the outcome quite sensitive to the choice of window position. The result will depend on how far beyond the fitting region one wants to extrapolate. Furthermore, the assumption of the power law background is known to fail for wide energy regions. The second step, the multiple scattering deconvolution step, is usually based on Fourier techniques and can also introduce severe artifacts. Again choices have to be made which are not always apparent to the end user of commercial software. Finally, in the third step, cross sections are needed to convert the integrated number of counts under the excitation edge into chemical concentrations. Cross sections for excitation edges can not be calculated exactly. Therefore, approximations such as the widely used hydrogenic cross sections [2,10] are needed.

As an alternative to this conventional spectrum treatment, several authors [11–15] have presented more advanced fitting techniques to solve the EELS quantification problem. In this approach, the recorded number of counts in an EELS spectrum is considered as an observation from which chemical or electronic information has to be extracted quantitatively. This can be done by making use of a so-called *parametric statistical model of the observations*. This model describes both the expectations of the observations and the fluctuations of the observations about the expectations. The physical model describing the expectations contains the parameters of interest, which in most cases, can be directly related to chemical concentrations in the sample. Quantitative

EELS is done by fitting the model to the observations with respect to the parameters using a criterion of goodness of fit, such as, least squares, least absolute values or maximum likelihood. The outcome is a set of parameters giving rise to the “best fit”. Thus, quantitative EELS can be regarded as a statistical parameter estimation problem. Comparing to the conventional quantification this is a much more “natural” approach in the sense that the model mimics all processes involving the recording of an EELS spectrum. As long as we can create a good model, the information, which is present in the spectrum in the form of physical parameters, should be accessible. There is no extrapolation and deconvolution involved and no fitting windows have to be chosen. All observations are taken into account on an equal footing. In view of these advantages, it is remarkable that model based quantitative EELS has not gained more momentum in the EELS community.

In this paper, we present significant improvements for quantitative EELS and a user friendly program, called EELSMODEL, making advanced quantitative EELS accessible. The program is available under the GNU public license [16] which briefly means that the user is free to use, distribute and alter the program under certain conditions. The main goal of this program is to lower the threshold for interested experimentalists to start using model based quantitative EELS. We also exploit an advantage of parameter estimation theory to estimate the precision of the parameter estimates.

Finally, the validity of the model can be evaluated making use of model validation techniques.

The paper is organized as follows. First the methodology for model based quantification is explained and then two experimental examples, analyzed using these techniques, prove the feasibility of this approach. Model validation however, points out that more work is needed to improve the currently available models to obtain statistically valid descriptions of EELS spectra. The rejection of current models comes as no surprise in view of the approximations used to derive them, but it becomes clear that this can lead to biased results. Comparing with conventional quantification we can state that model imperfections are now the only source of bias while conventionally several other sources of bias and additional noise existed due to improper statistical treatment of the experimental data.

To conclude, the possibilities of the implemented software are described.