

Experimentelle Physik

Charakterisierung ungeordneter  
Strukturen anhand von partiellen  
Strukturfaktoren aus  
Elementverteilungsbildern

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

vorgelegt von  
**Carsten Robert Kreyenschulte**  
aus Neuenkirchen  
2015

---

Dekan: Prof. Dr. C. Weinheimer  
Erster Gutachter: Prof. Dr. H. Kohl  
Zweiter Gutachter: Prof. Dr. G. Wilde  
Tag der mündlichen Prüfung: 26.10.2015  
Tag der Promotion: 26.10.2015

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Grundlagen</b>	<b>3</b>
2.1	Aufbau des Transmissionselektronenmikroskops . . . . .	3
2.2	Energiefilternde Transmissionselektronenmikroskopie . . . . .	6
2.3	Partielle Strukturfaktoren . . . . .	11
<b>3</b>	<b>Einfluss des Kamerasystems</b>	<b>15</b>
3.1	Aufbau und Funktion eines CCD-Kamerasystems zur Elektronendetektion	15
3.2	Wirkung des Szintillators und der Pixelgröße auf die Abbildung . . . . .	18
3.3	Rauschen . . . . .	20
3.4	Einfluss des Signals auf den Rauschanteil . . . . .	25
3.5	Einfluss einer hohen Beleuchtungsintensität auf den Szintillator . . . . .	26
3.6	Aufteilen der Aufnahmezeit . . . . .	30
<b>4</b>	<b>Charakterisierung einer CCD-Kamera anhand von Leerbildern</b>	<b>33</b>
4.1	Schrotrauschen . . . . .	33
4.2	Nachleuchten . . . . .	39
4.3	Dunkelstromrauschen . . . . .	42
<b>5</b>	<b>Experimentelle Strukturfaktoren einer entmischten Eisen-Chrom-Legierung</b>	<b>49</b>
5.1	Probenpräparation . . . . .	49
5.2	Experimentelles Vorgehen . . . . .	49
5.3	Partielle Strukturfaktoren . . . . .	53
5.4	Vergleich mit externen Daten . . . . .	60
<b>6</b>	<b>Simulation von Strukturfaktoren</b>	<b>63</b>
6.1	Partikel und Partikelverteilungen . . . . .	63
6.2	Harte Kugeln . . . . .	67
6.3	Zylinder mit Intensitätsgradient . . . . .	78

6.4	Vergleich simulierter und experimenteller Strukturfaktoren . . . . .	95
6.5	Fazit aus Simulationen . . . . .	96
<b>7</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>99</b>
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>103</b>

# Kapitel 1

## Einleitung

Viele Materialien, die einem in der Umwelt begegnen, zeichnen sich durch eine hohe Regelmäßigkeit in ihrem grundlegenden Aufbau aus. Insbesondere kristalline Materialien, wie viele Metalle und ihre Legierungen oder auch Halbleiterstrukturen und selbst einige Polymere lassen sich sehr gut über eine Einheitszelle beschreiben, die sich in definierten Abständen in alle Raumrichtungen immer wiederholt. Die Beschreibung der Struktur erfolgt dann anhand verhältnismäßig weniger Parameter.

Schwieriger wird die Beschreibung, wenn Unordnung ins Spiel kommt. Diese Unordnung kann beginnen bei polykristallinen Materialien, die zwar aus feinsten Kristalliten mit einer inneren geordneten Struktur aufweisen, aber gleichzeitig in ihren Orientierungen zueinander völlig ungeordnet sind. Die größte Unordnung weisen amorphe Festkörper auf. Hier sind alle Atome zueinander zufällig angeordnet. Daher stellt sich dann die Frage, wie solche ungeordneten Strukturen charakterisiert werden könnten.

Betrachtet man solche Systeme genauer, so fällt auf, dass es oft gewisse paarweise Abstände gibt, die nicht gleichverteilt sind. Würde man bei isotropen Strukturen nun diese paarweisen Abstände in ein Histogramm eintragen, so erhielte man näherungsweise die Paarkorrelationsfunktion, mit der sich solche Strukturen beschreiben lassen. Allerdings ist diese Paarkorrelationsfunktion experimentell meist nur schwer zugänglich. Abhilfe schafft hier der Zwei-Teilchen-Strukturfaktor, der mit der Paarkorrelationsfunktion über eine Fouriertransformation zusammenhängt. Er ist z. B. über Streuexperimente zugänglich. Oft wird hierzu Kleinwinkelröntgenstreuung oder Kleinwinkelneutronenstreuung eingesetzt [4, 12].

Eine Schwierigkeit bei mehrelementigen Systemen besteht nun darin, dass diese Methoden es nur mit sehr hohem Aufwand erlauben festzustellen, ob sich die Strukturfaktoren je nach Element unterscheiden. Mit Hilfe der energiegefilterten Elektronenmikroskopie ist diese Unterscheidung jedoch zugänglich. Daher soll in dieser Arbeit nun die in der vorangegangenen Diplomarbeit begonnene Methode zur Bestimmung von partiellen Zwei-

Teilchen-Strukturfaktoren weiter verbessert werden.

Als Testsystem wurde eine Eisenchromlegierung gewählt, die zu 45 at-% aus Eisen besteht. Diese Legierung weist eine Mischungslücke auf. Eine Besonderheit dabei ist, dass bei dieser Legierung spinodale Entmischung in dieser Mischungslücke auftritt. Dieses Probensystem wurde bereits häufiger mit Streuexperimenten untersucht [2, 5, 14, 18, 28, 35, 39], so dass eine gute Datenlage für Vergleiche existiert. Insbesondere [28] soll hierzu berücksichtigt werden.

Interessant ist dieses Probensystem, da diese und ähnliche Legierungen für unterschiedliche Zwecke und bei unterschiedlichen Temperaturen eingesetzt werden. Ein Beispiel ist die Legierung Eurofer, im Wesentlichen bestehend aus 89% Fe, 8% Cr und 1,1% W, die für den Einsatz in der Abschirmung von Fusionsreaktoren untersucht wird [11]. Allen diesen Anwendungen ist jedoch gemein, dass die eingesetzte Legierung altert. Im Falle der spinodalen Entmischung erfolgt dieser Alterungsprozess ohne Aktivierungsenergie, das heißt er findet kontinuierlich statt. Die Temperatur, der die Legierung ausgesetzt ist, bestimmt lediglich die Geschwindigkeit, mit der dieser Entmischungsprozess vonstatten geht. Durch die Entmischung verändern sich neben der Mikrostruktur auch makroskopische Eigenschaften des Materials. So verändert sich die Härte; mit zunehmender Entmischung wird die Legierung brüchiger [35].

Um nun die partiellen Zwei-Teilchen-Strukturfaktoren bestimmen zu können, ist es notwendig, die Einflüsse des Messverfahrens zu kennen und eventuell korrigieren zu können. So hat sich in der vorangegangenen Diplomarbeit [26] gezeigt, dass insbesondere die CCD-Kamera durch ihr Rauschverhalten einen starken Einfluss auf die Bestimmung der Strukturfaktoren hat. Die genauen Ursachen gilt es nun zu ergründen. Ein Zwischenschritt hierzu wurde in [27] veröffentlicht. Ein weiterer wichtiger Einflussfaktor, die Probendrift während der Belichtungszeit, konnte durch die Arbeit von Heil [17] mittels aktiver Driftkorrektur minimiert werden. Allerdings weist dieser Prozess weitere Einflüsse auf die experimentellen Daten auf, die hier ebenfalls untersucht werden sollen.

Ein weiterer Punkt, der in dieser Arbeit betrachtet wird, ist der grundsätzliche Einfluss der Probengeometrie, wie er durch die experimentellen Gegebenheiten im Transmissions-elektronenmikroskop (TEM) festgelegt wird. Im Gegensatz zu Streuexperimenten ist das Probenvolumen in seiner Ausdehnung stark eingeschränkt. Dies gilt ganz besonders für die Probendicke. Damit sinkt natürlich der Stichprobenumfang und die Ergebnisse sind stärker verrauscht. Um festzustellen, ob die hier erzielten Ergebnisse dennoch mit denen von Streuexperimenten vergleichbar sind, werden Simulationen durchgeführt. Diese sind so angelegt, dass sie mit den Begriffen der Kleinwinkelbeugung, wie sie von Guinier [12] eingeführt wurden, vergleichbar sind.

# Kapitel 2

## Grundlagen

In diesem Kapitel werden gewisse Grundlagen gelegt, die für das Verständnis dieser Arbeit notwendig sind. Da hier eine Methode entwickelt wird, die auf der Anwendung eines Elektronenmikroskops beruht, erfolgt zunächst eine kurze Vorstellung des Aufbaus und der Funktionsweise eines Elektronenmikroskops. Anschließend wird auf den für diese Arbeit wichtigen Spezialfall der energiefilternden Transmissionselektronenmikroskopie (EFTEM) eingegangen. Mit ihr lassen sich Elementverteilungsbilder erstellen, die zur Bestimmung der partiellen Strukturfaktoren genutzt werden. Diese Strukturfaktoren werden dann im Anschluss definiert und einige Eigenschaften beschrieben.

### 2.1 Aufbau des Transmissionselektronenmikroskops

In einem Transmissionselektronenmikroskop (TEM) wird die Probe mit Elektronen durchstrahlt und diese transmittierten Elektronen zur Signalgewinnung eingesetzt. Dieser Vorgang setzt natürlich eine Form von Elektronenquelle mit zugehörigem Beleuchtungssystem, wie in der Lichtmikroskopie auch Kondensorsystem genannt, voraus. Über das Abbildungssystem wird dann ein Bild der Probe auf einen Detektor projiziert, der im einfachsten Fall aus einem Leuchtschirm besteht.

#### 2.1.1 Beleuchtungssystem

Im für diese Arbeit verwendeten Transmissionselektronenmikroskop ist ein Schottky-Emitter als Elektronenquelle verbaut. Dieser besteht aus einem auf eine Spitze orientierten Kristall aus einer Wolfram-Legierung. Durch Anlegen einer Extraktionsspannung von wenigen 1000 V wird in der Nähe der Spitze ein starkes elektrisches Feld erzeugt. Durch die hohe Feldstärke wird die Potentialbarriere, die die Leitungselektronen am Austritt hindert, abgesenkt. Diese Methode erlaubt eine wesentliche Verbesserung der räumlichen Kohä-

renz und der Energiebreite, die nun bei deutlich unter 1 eV liegt. Aus Intensitätsgründen wird bei einem Schottky-Emitter im Gegensatz zur kalten Feldemission der Kristall meist noch geheizt, was natürlich die Energiebreite etwas verschlechtert, den Elektronenstrom allerdings deutlich erhöht. Weitere Details finden sich in [34] oder [40].

Unterhalb der Elektronenquelle befindet sich das Kondensorsystem - eine Anordnung von magnetischen Linsen. Dieses Linsensystem erlaubt es, den Elektronenstrahl an die Erfordernisse der Untersuchungsmethode anzupassen. So lassen sich die Stromdichte und die Größe des beleuchteten Bereichs einstellen. Auch ist es möglich, von einer Flächenbeleuchtung auf eine Punktbeleuchtung umzustellen. Im Rahmen dieser Arbeit wird ausschließlich mit der flächigen Beleuchtung gearbeitet.

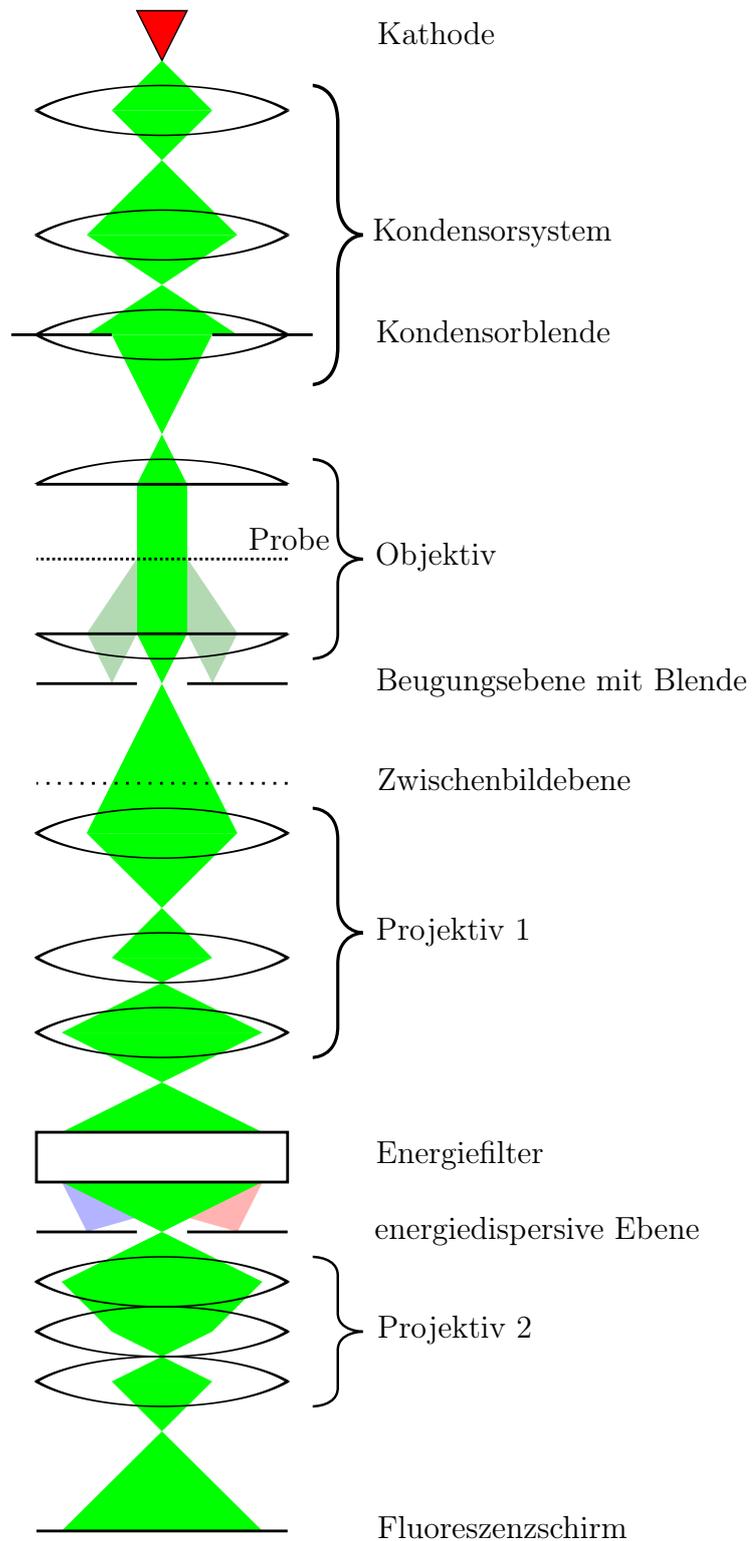
Das in dieser Arbeit verwendete Mikroskop, das Libra 200FE von Zeiss, besitzt ein als Köhlerbeleuchtung geschaltetes Kondensorsystem [1]. Es besteht aus drei magnetischen Linsen. Im Normalfall werden die ersten beiden Linsen als eine Zoom-Optik betrieben, die es im Zusammenspiel mit der dritten Linse ermöglicht, die Stromdichte auf der Probe zu variieren und dabei die parallele Beleuchtung beizubehalten. Der ausgeleuchtete Bereich wird durch eine Blende in der Ebene der dritten Linse eingeschränkt. Allerdings wurde dieser Strahlengang modifiziert, um eine höhere Stromdichte zu erreichen. Dies schränkt die Flexibilität etwas ein, auf die parallele Beleuchtung wird dennoch nicht verzichtet.

### 2.1.2 Abbildungssystem

In moderneren Mikroskopen befindet sich die Probenebene in der Objektivlinse. Dadurch wirkt die Linse zweigeteilt. Der obere Teil, die Vorfeldlinse, sorgt zusammen mit dem Beleuchtungssystem für die parallele Beleuchtung, die Nachfeldlinse als eigentliches Objektiv. Dabei sind nun kurze Brennweiten möglich, im Falle des hier verwendeten Mikroskops sind es 1,7 mm.

In der Brennebene des Objektivs liegt die Objektivblende. Durch die Nutzung dieser Blende kann je nach Ziel der Untersuchung der Kontrast im Bild durch Absorption der gestreuten Elektronen erhöht werden, jedoch wird gleichzeitig die Auflösung gesenkt [34]. Im Anschluss an das Objektiv, welches mit einem fast konstanten Strom betrieben wird, befindet sich das Projektiv, was für die eigentliche Vergrößerung der Abbildung sorgt und zum Umschalten zwischen Abbildungs- und Beugungsmodus dient.

Im Falle des hier eingesetzten Mikroskops folgt nun ein abbildendes Energiefilter [34], das durch eine Spaltblende in der energiedispersiven Ebene die Selektion der zur Abbildung verwendeten Elektronen nach ihrer Bewegungsenergie ermöglicht. Diese Konstruktion er-



**Abbildung 2.1** – Vereinfachte Skizze des Strahlengangs im für diese Arbeit verwendeten Elektronenmikroskop Zeiss Libra 200FE, nachempfunden den Abbildungen in der Geräteanleitung.

fordert wiederum ein zweites Projektiv, mit dem man zwischen Abbildung und Spektrum umschalten kann.

Zur eigentlichen Bildaufnahme wird ein Slowscan-CCD-Kamerasystem benutzt. Diese besteht im wesentlichen aus einem Szintillator, im Falle des Libras aus Phosphor, einer optischen Kopplung aus einer Glasfaserplatte und dem eigentlichen CCD-Chip. Dieser indirekte Detektionsprozess beugt Strahlenschäden am empfindlichen Kamerachip vor. Einzelheiten zum Detektionsverfahren werden in Kapitel 3 erläutert.

## 2.2 Energiefilternde Transmissionselektronenmikroskopie

### 2.2.1 Streuprozesse in der Probe

Um das Abbildungsverhalten eines energiefilternden Elektronenmikroskops, wie das in dieser Arbeit verwendete, zu verstehen, muss zuerst der Streuprozess der transmittierten Elektronen an den Probenatomen betrachtet werden. Hierbei unterscheidet man grob zwischen elastischen und inelastischen Streuprozessen.

Beim elastischen Streuprozess werden die Elektronen am elektrischen Potential des Atomkerns gestreut. Dabei findet kein Energieübertrag statt. Da dieser Streuprozess die Kohärenz der Elektronenwelle erhält, kann man mit ihm in sehr guter Ortsauflösung die Probenstruktur abbilden, wobei die direkte Unterscheidung verschiedener in der Probe enthaltener Elemente nicht möglich ist. Energieverluste durch die Anregung von Gitterschwingungen sind z.B. aufgrund ihrer geringen Anregungsenergie bei typischen Energieauflösungen im TEM nicht messbar. Näheres kann in der einschlägigen Literatur nachgelesen werden [34, 40].

Findet ein wesentlicher Energieübertrag statt, spricht man von inelastischer Streuung. Dies betrifft in erster Linie die Streuung der transmittierten Elektronen an der Elektronenhülle der Probenatome. Diese werden dabei auf ein höheres, freies Energieniveau oder ins Kontinuum angehoben. Entsprechend verlieren die transmittierten Elektronen daher an Bewegungsenergie. Dieser Energieverlust kann nun mit Hilfe eines Energieverlustspektrometers gemessen werden.

Die Wahrscheinlichkeit eines inelastischen Streuprozesses an einem Atom der Sorte  $a$  wird mit Hilfe des Wirkungsquerschnitts  $\sigma_a$  beschrieben. Er ist im Wesentlichen abhängig von der Bewegungsenergie  $E_0$  der einfallenden Elektronen, des betrachteten Energieverlustbe-

reichs  $\Delta E$  und des Raumwinkelbereichs  $\Omega_c$ , der zur Detektion genutzt wird.

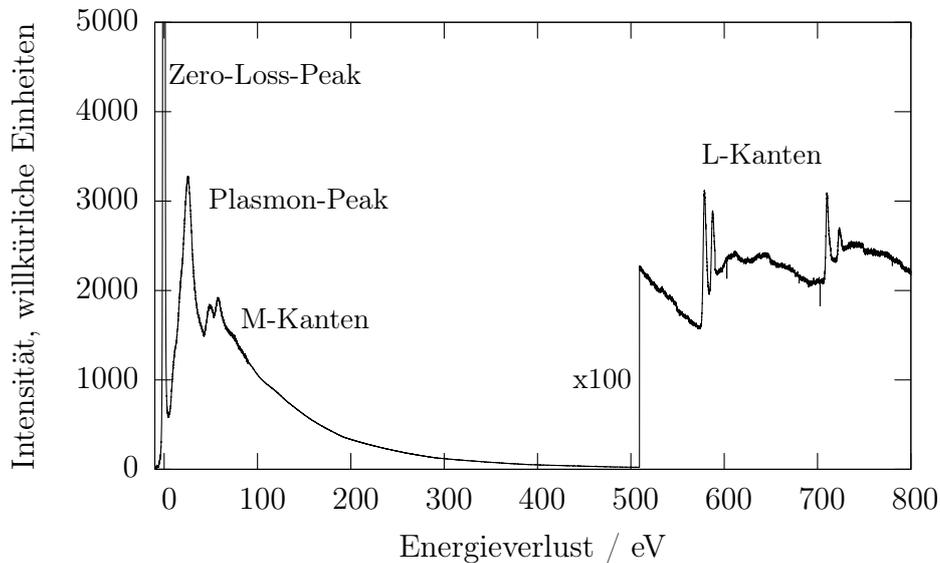
$$\sigma_a(\vartheta_c, E_0, \Delta E) = \int_{\Omega_c} \int_{\Delta E} \frac{d\sigma_a}{d\Omega dE} dE d\Omega \quad (2.1)$$

Der zur Detektion genutzte Raumwinkelbereich entspricht in den meisten Fällen der Öffnung der Aperturblende und wird üblicherweise mit dem Aperturhalbwinkel  $\vartheta_c$  charakterisiert.

### 2.2.2 Energieverlustspektrum

Das im Spektrumsmodus aufgenommene Signal einer Probe entspricht im Wesentlichen der Summe aller Wirkungsquerschnitte der unterschiedlichen Atome im beleuchteten Probenvolumen, wobei die Energieintegration nicht ausgeführt wird [9]. Ein solches Beispiel ist in Abbildung 2.2 zu finden.

Mit den Innerschalenstreuungsprozessen lässt sich anhand des Spektrums das Konzentrations-



**Abbildung 2.2** – Beispielspektrum einer in dieser Arbeit verwendeten FeCr-Legierung. Der Zero-Loss-Peak enthält die ungestreuten und elastisch gestreuten Elektronen, der Plasmon-Peak die am freien Elektronengas gestreuten Elektronen und die M- und L-Kanten die an den inneren Schalen gestreuten Elektronen [26].

verhältnis  $N_a/N_b$  zweier Elemente zueinander im beleuchteten Probenvolumen quantitativ bestimmen. Dazu muss man die Wirkungsquerschnitte der entsprechenden Elemente kennen, indem man sie z.B. theoretisch berechnet [24]. Außerdem darf die Probe nicht zu

dick sein, um inelastische Mehrfachstreuung auszuschließen oder diese muss vorher herausgerechnet werden, was den Aufwand wesentlich erhöht.

Die für diese Auswertung benötigten Streuintensitäten  $I_a$  und  $I_b$  werden aus dem Spektrum gewonnen. Dazu wird zunächst im Bereich der Kanten für die Innerschalenstreuprozesse der Untergrund vom Signal abgezogen und im Anschluss das verbleibende Signal aufintegriert. Der Untergrund besteht im wesentlichen aus den Ausläufern des Plasmonpeaks und den vor dem interessierenden Bereich liegenden Kanten. Er kann häufig mit dem einfachen Modell  $A \cdot E^{-r}$  angefitet werden, wobei  $A$  und  $r$  die Fitparameter und  $E$  der Energieverlust sind. Mit dem nun bereinigten Kantensignal lässt sich das Konzentrationsverhältnis in der Probe bestimmen [9]

$$\frac{I_a}{I_b} = \frac{N_a \sigma_a(\vartheta_c, E_0, \Delta E_a)}{N_b \sigma_b(\vartheta_c, E_0, \Delta E_b)}. \quad (2.2)$$

### 2.2.3 Elementverteilungsbilder

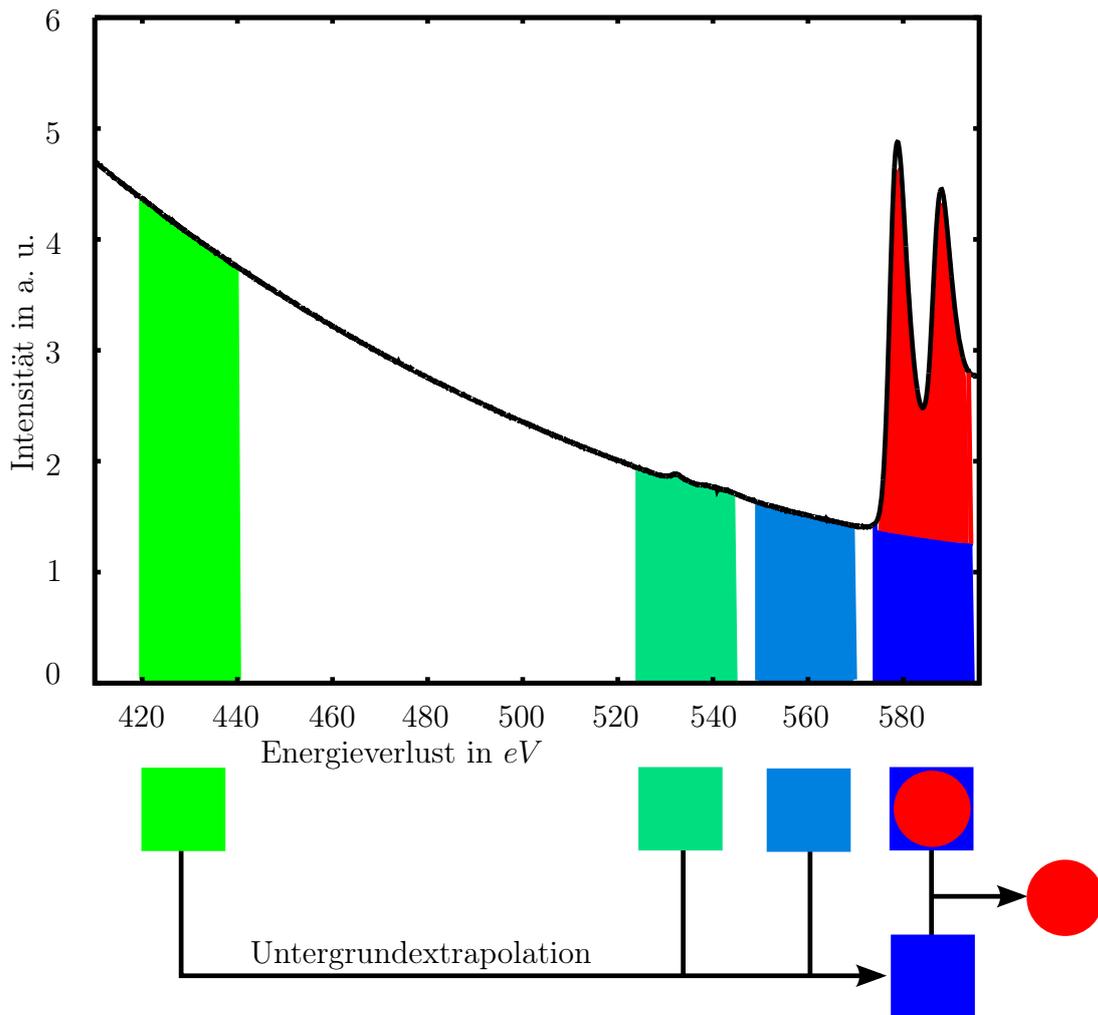
Der inelastische Streuprozess kann auch zu Erstellung von Elementverteilungsbildern genutzt werden. Mit einem abbildenden Energiefilter kann man in der energiedispersiven Ebene die Bewegungsenergie der zur Abbildung verwendeten Elektronen mit einer Spaltblende selektieren. Die Wahl der Größe der Spaltblende ist dabei stark abhängig von der Art der Probe, so verbessert eine schmale Blende die Energieauflösung, senkt aber gleichzeitig die Bildintensität. Auch eng zusammenliegende Kanten zweier verschiedener Elemente können die Wahlfreiheit einschränken.

Das experimentelle Vorgehen ähnelt dem oben beschriebenen Prozess. Die Intensität im Bild mit den Elektronen der selektierten Ionisationskante muss mit Bildern aus dem Bereich vor der Kante korrigiert werden, wobei dieser Untergrundabzug pixelweise geschieht (Abbildung 2.3).

Da die Belichtungszeit aufgrund der geringen Intensität relativ lang ist, werden in der Regel nur zwei oder drei Bilder zur Untergrundbestimmung genutzt, um die gesamte Aufnahmezeit gering zu halten. Hierbei ist es vorzuziehen, mit drei Vorkantenfenstern zu arbeiten, da dann beim Fitprozess eine Aussage zur Qualität der Anpassung getroffen werden kann. Weiteres hierzu kann man [9, 16] entnehmen.

### 2.2.4 Inelastische Transferfunktion

Der Abbildungsprozess im Elektronenmikroskop ist im allgemeinen aufgrund der Linsenfehler nicht ideal, auch wenn man hierbei in den letzten Jahren mit Korrektorelementen



**Abbildung 2.3** – Darstellung des Prozesses zur Erstellung von Elementverteilungsbildern, wie er pixelweise angewendet wird. Mit Hilfe der Vorkantenfenster wird der Untergrund unter der Ionisationskante extrapoliert und vom Bild, das auf der Ionisationskante aufgenommen wird abgezogen.

erstaunliche Fortschritte erzielt hat. So muss man als wesentliche Einflüsse die Beleuchtung, den Streuprozess am Probenatom und den Einfluss des Abbildungssystems nennen. Im Bereich der inneren Schalen ist der inelastische Streuprozess inkohärent [25]. Bei dünne Proben ohne nennenswerte Mehrfachstreuung kann man dann annehmen, dass die Probe aus freien Atomen mit den Positionen  $\vec{\rho}_i$  besteht, wobei sich hier immer auf die Längenskalen in der Probe bezogen wird. In der Projektion entlang der z-Achse kann damit die Gesamtintensität im Elementverteilungsbild  $I_a(\vec{\rho})$  für Element  $a$  als Faltung der Einzelatomintensitäten  $I_{ea}(\vec{\rho})$  mit der projizierten Atomverteilungsfunktion  $n_a(\vec{\rho}) = \sum_i \delta(\vec{\rho} - \vec{\rho}_i)$  ausgedrückt werden:

$$I(\vec{\rho}) = \int n_a(\vec{\rho}') I_{ea}(\vec{\rho} - \vec{\rho}') d^2 \vec{\rho}'. \quad (2.3)$$

Durch das Faltungstheorem reduziert sich in der fouriertransformierten Abbildung die Intensität  $I_a(\vec{u}) = \int I_a(\vec{\rho}) \exp(-2\pi i \vec{\rho} \vec{u}) d^2 \vec{\rho}$  zu einem Produkt aus der transformierten Atomverteilungsfunktion  $n_a(\vec{u})$  und der transformierten Einzelatomintensität  $I_{ea}(\vec{u})$ :

$$I_a(\vec{u}) = n_a(\vec{u}) \cdot I_{ea}(\vec{u}). \quad (2.4)$$

Da im folgenden in dieser Arbeit hauptsächlich im Fourierraum gearbeitet wird, wird dies in den Formeln über das Argument der Funktionen kenntlich gemacht. Ist also eine Formel im Fourierraum beschrieben, befindet sich dort die Raumfrequenz  $\vec{u}$ , im Ortsraum der Ortsvektor  $\vec{\rho}$ .

Wie man an Formel (2.4) erkennt, ist es möglich, die Atomverteilung und die Einzelatomintensität als unabhängig voneinander zu betrachten. Dies ermöglicht die Definition einer inelastischen Transferfunktion  $H_a(\vec{u})$  als Verhältnis der fouriertransformierten Intensitätsverteilung eines einzelnen Atoms zur einfallenden Intensität  $I_0$  multipliziert mit dem Wirkungsquerschnitt des inelastischen Streuprozesses  $\sigma_a(\vartheta_c, E_0, \Delta E)$  zu

$$H_a(\vec{u}) = \frac{I_{ea}(\vec{u})}{I_0 \sigma_a(\vartheta_c, E_0, \Delta E)}. \quad (2.5)$$

Mit dieser Definition können nun der Streuprozess und die Auswirkung des Abbildungsprozesses, wie z. B. der Linsenfehler, beschrieben werden, wobei  $H(0) = 1$  ist. Die Berechnung von  $H(\vec{u})$  in Dipolnäherung findet sich in [21] oder [22]. Bei entsprechender Justage der Stigmatoren des Elektronenmikroskops und aufgrund der Kugelsymmetrie der Atome wird  $H_a(\vec{u})$  zu  $H_a(u)$ , wie es in diesem Fall verwendet wird. Außerdem ist  $H_a(u)$  reell.

Damit ergibt sich nun die Intensität im fouriertransformierten Elementverteilungsbild als

$$I_a(\vec{u}) \propto H_a(u) \cdot n_a(\vec{u}). \quad (2.6)$$

## 2.3 Partielle Strukturfaktoren

Um ungeordnete Strukturen zu charakterisieren, wird häufig die Paarkorrelationsfunktion genutzt. Für homogene oder zumindest isotrope Strukturen ist er nur vom paarweisen Abstand der zugrunde liegenden Elemente abhängig. Da diese Funktion im Ortsraum definiert ist, ist sie nur indirekt über Streuexperimente zugänglich. Um die Vergleichbarkeit zwischen der in dieser Arbeit beschriebenen Methode und Streuexperimenten herzustellen, wird daher auf den Strukturfaktor zurückgegriffen. Er hängt über eine Fouriertransformation mit der Paarkorrelationsfunktion zusammen.

Die an einem Atomkern der Sorte  $a$  gestreute Welle kann man vereinfacht als Faltung zwischen der Kugelatomwellenfunktion  $\psi_a(\vec{r})$  von Element  $a$  und der zugehörigen Atomverteilung  $n_a(\vec{r}) = \sum_i \delta(\vec{r} - \vec{r}_{ai})$  mit den Atompositionen  $\vec{r}_{ai}$  darstellen, wie es ähnlich auch schon für das Elementverteilungsbild mit Formel (2.3) geschehen ist. Arbeitet man mit der projizierten Struktur, so wird aus dem dreidimensionalen Vektor  $\vec{r}$  der Vektor in der projizierten Probenebene  $\vec{\rho}$ . Aus der Elektronenwelle  $A_a(\vec{u})$  in der Beugungsebene des Transmissionselektronenmikroskops oder in der Detektionsebene eines Streuexperiments ergibt sich dann als Produkt der fouriertransformierten Verteilung und der fouriertransformierten Atomwellenfunktion [12]:

$$A_a(\vec{u}) = \psi_a(\vec{u}) \cdot n_a(\vec{u}) \quad (2.7)$$

$$= \psi_a(\vec{u}) \sum_i e^{-2\pi i \vec{u} \vec{\rho}_{ai}} \quad (2.8)$$

$$= \psi_a(\vec{u}) F_a(\vec{u}). \quad (2.9)$$

Hier wurde nun der Strukturfaktor  $F_a(\vec{u})$  als reiner Ortsfaktor eingeführt, an anderer Stelle (z. B. [12]) wird der Atomformfaktor in die Definition einbezogen. Hier wird er in die Atomwellenfunktion eingefügt und ist so effektiv in der Intensität des Signals der einzelnen Elemente berücksichtigt.

Erweitert man nun den Formalismus auf eine Probe mit mehreren Elementen, so ist die resultierende gesamte Wellenfunktion, jetzt mit  $a$  als Laufindex,

$$A(\vec{u}) = \sum_a \psi_a(\vec{u}) F_a(\vec{u}). \quad (2.10)$$

Im Gegensatz zum Elementverteilungsbild, wo inkohärent über die Intensitäten summiert wird, muss hier kohärent über die Wellenfunktionen summiert werden, bevor das Betragsquadrat für die Intensität im Beugungsdiagramm gebildet werden kann. Somit wird die Intensität  $I_{\text{Beugung}}(\vec{u})$  zu

$$I_{\text{Beugung}}(\vec{u}) = \left| \sum_a \psi_a(\vec{u}) F_a(\vec{u}) \right|^2 \quad (2.11)$$

$$= \sum_a I_a(\vec{u}) |F_a(\vec{u})|^2 + 2\Re \left[ \sum_{a>b} \psi_a(\vec{u}) \psi_b^*(\vec{u}) F_a(\vec{u}) F_b^*(\vec{u}) \right] \quad (2.12)$$

$$= \sum_a I_a(\vec{u}) S_{aa}(\vec{u}) + 2 \sum_{a>b} \Re [\psi_a(\vec{u}) \psi_b^*(\vec{u}) \cdot S_{ab}(\vec{u})], \quad (2.13)$$

wobei an dieser Stelle die partiellen Strukturfaktoren

$$S_{aa}(\vec{u}) = |F_a(\vec{u})|^2 \quad \text{und} \quad (2.14)$$

$$S_{ab}(\vec{u}) = F_a(\vec{u}) F_b^*(\vec{u}) \quad (2.15)$$

eingeführt werden sollen [4]. Sie beinhalten die Informationen über die Lage der unterschiedlichen Elemente. Allerdings lässt sich diese Information nicht aus einem einfachen elastischen Beugungsexperiment gewinnen, hierzu muss man aufwändige Experimente z. B. an Synchrotronstrahlungsquellen durchführen. Die anomale Kleinwinkelröntgenbeugung genannte Methode erlaubt durch Beugung mit Strahlenergien in der Nähe der charakteristischen Röntgenabsorptionskanten eine Elementauflösung der partiellen Strukturfaktoren [36].

Vergleicht man nun die partiellen Strukturfaktoren mit der Intensität im fouriertransformierten Elementverteilungsbild (2.6), so sind gewisse Parallelen erkennbar [21, 23, 37]. Im Betragsquadrat wird diese Intensität zu

$$|I_a(\vec{u})|^2 \propto |H_a(u)|^2 |n_a(\vec{u})|^2 = |H_a(u)|^2 S_{aa}(\vec{u}). \quad (2.16)$$

So gewinnt man die einelementigen partiellen Strukturfaktoren. Auch die übrigen partiellen Strukturfaktoren lassen sich ermitteln, indem man die fouriertransformierten Elementverteilungsbilder zweier Elemente komplex konjugiert miteinander multipliziert:

$$I_a(\vec{u}) \cdot I_b^*(\vec{u}) \propto H_a(u) H_b(u) \cdot n_a(\vec{u}) n_b^*(\vec{u}) = H_a(u) H_b(u) S_{ab}(\vec{u}). \quad (2.17)$$

Es lassen sich also alle partiellen Strukturfaktoren aus den Elementverteilungsbildern rekonstruieren.

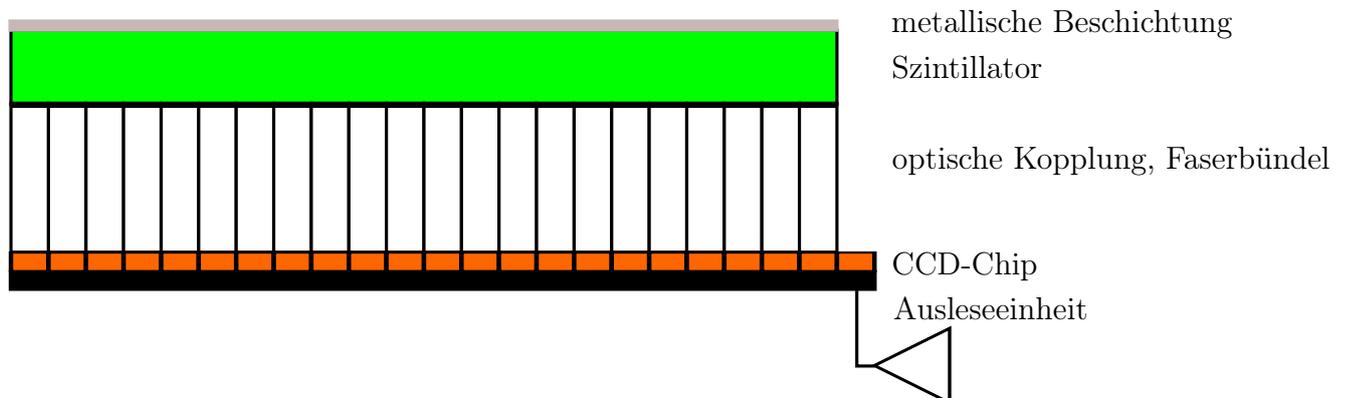


# Kapitel 3

## Einfluss des Kamerasystems

An dieser Stelle sollen nun Aufbau und Funktionsweise eines Slowscan CCD-Kamerasystems zur Elektronendetektion erläutert werden. Dies ist für das Verständnis einiger später beschriebener Effekte notwendig. Insbesondere soll dabei Wert auf die Beeinflussung von experimentellen Daten im Fourierraum gelegt werden, in dem die Strukturfaktoren dargestellt werden. In den folgenden Abschnitten wird sich auf das Fullframe-Prinzip beschränkt, mit der das in dieser Arbeit verwendete Kamerasystem funktioniert. Andere Systeme, wie zum Beispiel Inline- oder Direktdetektions-Systeme haben die im weiteren Verlauf besprochenen Eigenschaften teilweise nicht oder in anderer Ausprägung.

### 3.1 Aufbau und Funktion eines CCD-Kamerasystems zur Elektronendetektion



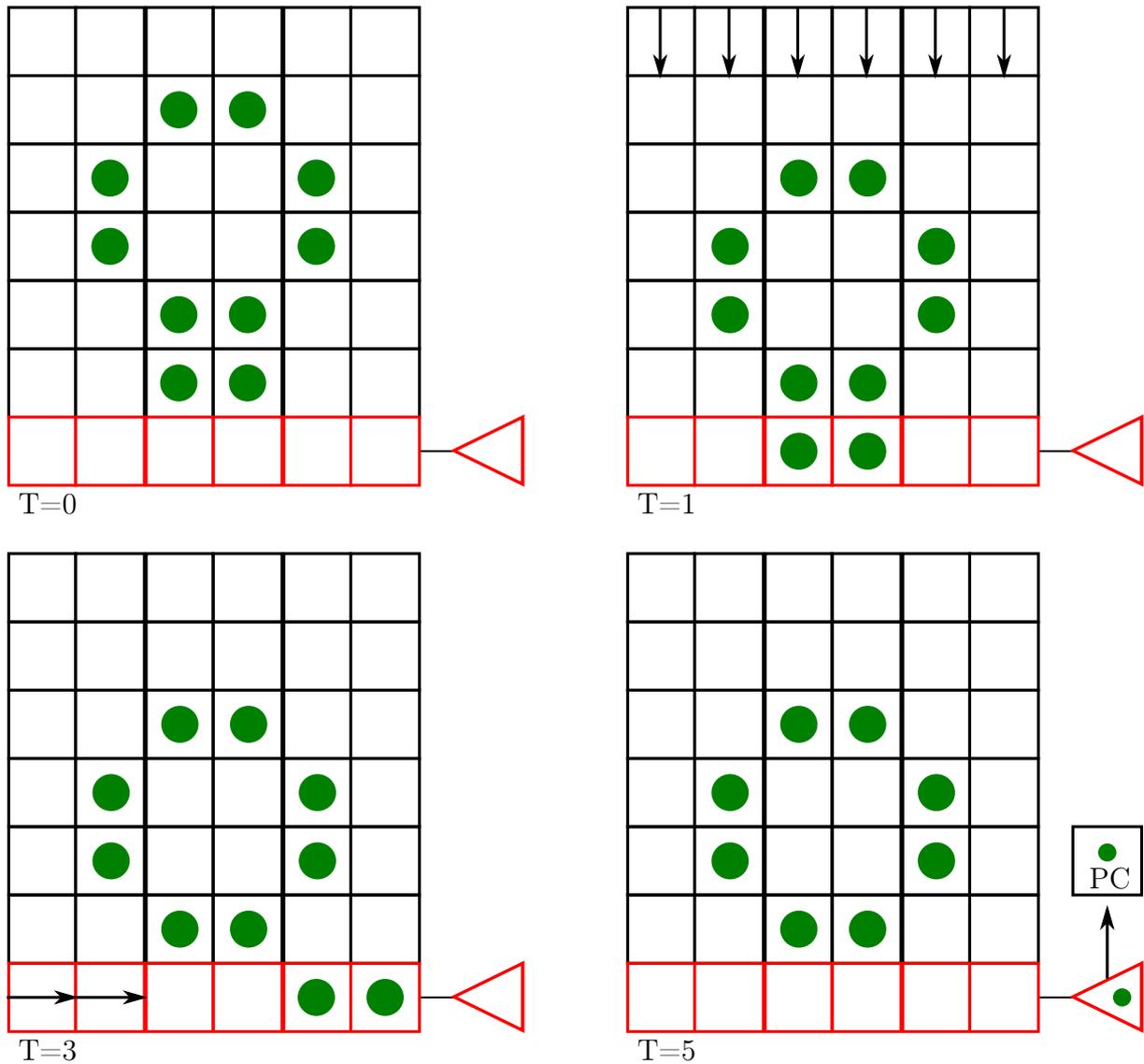
**Abbildung 3.1** – Schematischer Aufbau einer CCD-Kamera für die Elektronenmikroskopie. Durch den Szintillator wird das einfallende Elektron in ein optisches Signal umgewandelt. Dieses wird mittels eines Faserbündels auf den CCD-Chip transferiert.

Eine in der Elektronenmikroskopie übliche Methode zur Bildaufzeichnung ist die CCD-Kamera. Die eigentliche Kamera besteht dabei aus einem Chip mit einem Photodiodenarray. Um den empfindlichen Halbleiterchip vor Strahlenschäden zu schützen, ist ihm ein Szintillator vorgeschaltet, in dem zunächst die ankommenden Primärelektronen inelastisch streuen und damit die Szintillatoratome anregen. Beim Abregungsprozess werden Photonen frei, die über eine optische Kopplung an den Detektionschip weitergegeben werden. Gängige Verfahren zur optischen Kopplung sind Linsen oder, wie in dem hier vorliegenden Fall, ein Bündel von Glasfasern, die hier für eine optische 1:1 Abbildung sorgen. Andere Verhältnisse sind bei anderen Kamerasystemen auch möglich, wodurch variable Chipgeometrien möglich sind. Der Szintillator ist meist auf der Primärstrahlseite mit einer dünnen Metallschicht versehen, die Aufladungseffekte verhindert und Streulicht reflektiert. Als Szintillatormaterial sind YAG-Einkristalle und insbesondere gesintertes Phosphorpulver üblich. Beispielhaft ist der Aufbau in Abb. 3.1 dargestellt.

Nach einem Belichtungsvorgang enthält nun das Photodioden-Gitter eine Ladung für jeden einzelnen Bildpunkt. Das Auslesen dieser einzelnen Ladungen erfolgt dabei seriell über eine Ausleseeinheit. Bei einer Fullframe-Kamera wird dabei das gesamte Bild zeilenweise in Richtung Auslesezeile verschoben, die dann Bildpunkt für Bildpunkt zur Ausleseeinheit verschoben wird (Abb. 3.2). Diese Prozedur ermöglicht eine besonders große lichtaktive Fläche. Es gibt andere Methoden, wo die Bildinformation in spezielle Auslesebahnen verschoben wird, die vom einfallenden Licht abgeschirmt sind, wodurch sich jedoch die aktive Oberfläche stark verringert.

Die Photodioden auf dem Kamerachip, die später im Bild die einzelnen Pixel darstellen, weisen zusammen mit der Ausleseelektronik im allgemeinen ein gewisses Offsetniveau auf. Dieser additive Effekt auf die Daten wird durch Abzug eines Dunkelstrombildes  $D_{korr}(\vec{r})$  von den Rohdaten korrigiert. Dunkelstrombilder erhält man, indem die Ausleseprozedur durchgeführt wird, ohne dass die Kamera beleuchtet wird.

Die Anordnung der Glasfasern in einem Bündel führt bei der Bildaufnahme zu einem konstanten hexagonalen Muster, das auch als Chickenwire bezeichnet wird. Zusammen mit den unterschiedlichen Verstärkungseigenschaften der Photodioden auf dem Kamerachip muss es aus dem aufgenommenen Bild herauskorrigiert werden. Da diese Effekte multiplikativ sind, werden die Rohdaten durch ein sogenanntes Gainreference-Bild  $G_{korr}(\vec{r})$  dividiert, nachdem zuvor die Dunkelstromkorrektur durchgeführt wurde. Gainreference-Bilder erhält man, indem man die Kamera gleichmäßig ausleuchtet, das dabei aufgenommene Bild vom Dunkelstrom befreit und anschließend durch die mittlere Intensität teilt. Um den Rauscheinfluss zu minimieren, wird üblicherweise das Mittel mehrerer Gainreference-Bilder verwendet.



**Abbildung 3.2** – Ausleseprozedur einer FullFrame-CCD-Kamera. Das Bild wird zeilenweise in die Auslesereihe verschoben und dann pixelweise in die Ausleseeinheit gegeben. Die Zeiteinheiten markieren hier die entsprechenden Taktschritte.

Insgesamt kann man also die korrigierte Intensität  $I_{korr}(\vec{r})$  als Funktion der Outputintensität  $I_{out}(\vec{r})$  des Detektors und des Dunkelstromes  $D_{korr}(\vec{r})$ , sowie der Gainreference  $G_{korr}(\vec{r})$ , darstellen als

$$I_{korr}(\vec{r}) = \frac{I_{out}(\vec{r}) - D(\vec{r})}{G_{korr}(\vec{r})}. \quad (3.1)$$

Dabei ist das Detektoroutputsignal zusammengesetzt aus der Eingangsintensität  $I_{in}(\vec{r})$ , dem Dunkelstrom  $D(\vec{r})$  und dem Verstärkungsvariation  $G(\vec{r})$ :

$$I_{out}(\vec{r}) = I_{in}(\vec{r}) \cdot G(\vec{r}) + D(\vec{r}). \quad (3.2)$$

Die hierbei angegebene Intensität wird häufig in der Einheit der digitalen Zählheiten angegeben, die über die Digitalisierungsrate und der Pixelfläche mit der Elektronenstromdichte zusammenhängt.

## 3.2 Wirkung des Szintillators und der Pixelgröße auf die Abbildung

Der Szintillator der Kamera hat neben der Umwandlung des Elektronensignals in Photonen noch einen weiteren Einfluss auf das Signal. Wie in den Arbeiten von deRuyter [7], Meyer und Kirkland [19, 20, 29, 30, 31, 32] oder Niermann et al. [33] dargestellt, sorgt die Mehrfachstreuung der einfallenden Elektronen im Szintillator für eine Aufweitung des eigentlich beleuchteten Punktes. Im Realraum wird dieser Effekt über die Punktspizfunktion  $PSF_{SZ}(\vec{r})$  beschrieben, die mit dem Signal  $I_{exp}(\vec{r})$  direkt vor der Kamera gefaltet wird:

$$I_{SZ}(\vec{r}) = I_{exp}(\vec{r}) \otimes PSF_{SZ}(\vec{r}). \quad (3.3)$$

Im Fourierraum wird die Faltung dann zum einfachen Produkt des fouriertransformierten Signals mit der jetzt Modulationstransferfunktion  $M_{SZ}(\vec{u})$  genannten fouriertransformierten  $PSF(\vec{r})$ :

$$I_{SZ}(\vec{u}) = I_{exp}(\vec{u}) \cdot M_{SZ}(u). \quad (3.4)$$

Die Modulationstransferfunktion wird üblicherweise vom Hersteller der Kamera bereitgestellt oder kann selbst bestimmt werden. Methoden dazu sind in den oben genannten

Publikationen zu finden.

Die Wirkung des Szintillators entspricht dabei im Wesentlichen einem Tiefpassfilter, so dass sehr feine Strukturen abgeschwächt werden.

Einen ähnlichen Einfluss auf das Signal übt die endliche Größe der Detektionsfläche für die Bildpunkte aus. So wird das Signal  $I_{SZ}(\vec{r})$  nach dem Szintillator mit einer der Pixelfläche entsprechenden zweidimensionalen Torfunktion  $PSF_P(\vec{r})$  gefaltet, was sich im Fourierraum mit  $M_P(\vec{u})$  dann wieder vereinfachen lässt:

$$I_{in}(\vec{r}) = I_{SZ} \otimes PSF_P(\vec{r}) = (I_{exp}(\vec{r}) \otimes PSF_{SZ}(\vec{r})) \otimes PSF_P(\vec{r}), \quad (3.5)$$

$$I_{in}(\vec{u}) = I_{exp}(\vec{u}) \cdot M_{SZ}(\vec{u}) \cdot M_P(\vec{u}) \quad (3.6)$$

$$= I_{exp}(\vec{u}) \cdot M(\vec{u}). \quad (3.7)$$

Hierbei ist  $M_P(\vec{u}) = \frac{\sin(\pi u_x/p)}{\pi u_x/p} \cdot \frac{\sin(\pi u_y/p)}{\pi u_y/p}$  mit der Pixelgröße  $p$  umgerechnet auf Probenkoordinaten. Aus praktischen Gründen wird im Folgenden immer von der Modulationstransferfunktion des Kamerasystems ausgegangen. Auch wenn in dieser Arbeit grundsätzlich das zirkulare Mittel genutzt wird, wird auf eine Korrektur der Abweichung von einer radialsymmetrischen Funktion verzichtet, da dieser Einfluss bei der halben Abtastrate bei maximal 2% liegt. Damit ist ein Ausgleich des Unterschieds zwischen einer radiusabhängigen  $\sin(u)/u$  Funktion und einer für die jeweilige x- bzw. y-Richtung nicht notwendig. Mit Hilfe der gesamten Signalaufweitung  $PSF(\vec{r}) = PSF_{SZ}(\vec{r}) \otimes PSF_P(\vec{r})$  kann man nun das ausgegebene Bild beschreiben über

$$I_{korr}(\vec{r}) = \frac{I_{out}(\vec{r}) - D_{korr}(\vec{r})}{G_{korr}(\vec{r})} \quad (3.8)$$

$$= \frac{I_{in}(\vec{r}) \cdot G(\vec{r}) + D(\vec{r}) - D_{korr}(\vec{r})}{G_{korr}(\vec{r})} \quad (3.9)$$

$$= \frac{(I_{exp}(\vec{r}) \otimes PSF(\vec{r})) \cdot G(\vec{r}) + D(\vec{r}) - D_{korr}(\vec{r})}{G_{korr}(\vec{r})} \quad (3.10)$$

$$= \frac{(C_R p^2 j_e(\vec{r}) \otimes PSF(\vec{r})) \cdot G(\vec{r}) + D(\vec{r}) - D_{korr}(\vec{r})}{G_{korr}(\vec{r})}, \quad (3.11)$$

wobei  $p^2$  die Pixelfläche,  $C_R$  die Konversionsrate des einfallenden Primärsignals und  $j_e(\vec{r}) = I_{exp}(\vec{r})/(p^2 C_R)$  die lokale Primärelektronenstromdichte ist.

Diese Darstellung dient später dazu, möglichst alle signifikanten Rauschquellen zu identifizieren.  $G_{korr}$  und  $D_{korr}$  beschreiben die mittleren Veränderungen, die das Bild durch Inhomogenitäten der Kamera während der Aufnahme erfährt. Effektiv sind bis auf die unterschiedlichen Rauschanteile  $G$  und  $G_{korr}$ , sowie  $D$  und  $D_{korr}$  miteinander identifizierbar, wodurch eine Bildkorrektur erst möglich wird.

### 3.3 Rauschen

Neben dem eigentlichen Bild enthält der aus der Kamera ausgelesene Datensatz zufällige Variationen des erwarteten Signals. Dieser als Rauschen bezeichnete Anteil des Datensatzes wirkt einschränkend auf die quantitative Auswertung der Daten. Es ist also erforderlich, den Einfluss des Rauschens zu kennen und bewerten zu können.

Das Kamerasystem eines Elektronenmikroskops bietet eine Vielzahl von möglichen Quellen unterschiedlicher Arten von Bildrauschen. An dieser Stelle sollen die direkt aus der Bildzusammensetzung aus Gleichung (3.11) ersichtlichen Bestandteile diskutiert werden. Gleichzeitig soll die Annahme gemacht werden, dass diese Rauschbestandteile unabhängig voneinander sind und somit keine Korrelationsterme beachtet werden müssen.

Ziel dieser Betrachtung ist nicht die Bestimmung von Fehlerbalken für jeden einzelnen Bildpunkt, sondern die Bestimmung des Einflusses des Bildrauschens auf die Fouriertransformierte eines aufgenommenen Bildes in Abhängigkeit von den experimentellen Bedingungen. Daher sollen die Rauschterme  $\Delta I$  als Abweichung zum idealen, rauschfreien Bild  $I_{ideal}$  verstanden werden, so dass das experimentelle Bild als

$$I_{exp} = I_{ideal} + \Delta I \quad (3.12)$$

aufgefasst wird. Effektiv entsprechen also im Folgenden alle Bildbestandteile ihrem Erwartungswert, wobei die zufälligen Abweichungen von diesem über ein vorangestelltes  $\Delta$  gekennzeichnet werden.

So gibt es das Dunkelstromrauschen  $\Delta D_R$  des Detektorchips, das im Wesentlichen thermisch bedingt ist und proportional zur Belichtungszeit ist. Zusammen mit dem Ausleserauschen des Detektors  $\Delta A_R$  (siehe auch Abb. 3.1) beschreibt die Summe

$$\Delta D = t \cdot \Delta D_R + \Delta A_R \quad (3.13)$$

das gesamte belichtungsunabhängige Rauschen  $\Delta D$  [33]. Im Folgenden wird der Einfachheit halber vom Dunkelstromrauschen gesprochen, wenn thermisches und Ausleserauschen zusammen gemeint sind. Das gesamte Dunkelstromrauschen muss dabei an drei Stellen berücksichtigt werden. Es tritt während der Bildaufnahme auf und ist auch in der Dunkelstromkorrektur sowie der Gainreference mit jeweils unterschiedlichen Anteilen präsent. Je nach Korrekturverfahren kann die Dunkelstromkorrektur mit einem Mittelwertbild durchgeführt werden, wodurch sich dieser Anteil natürlich wiederum verkleinert.

Auch durch den Detektionsprozess selbst wird Rauschen im Bild erzeugt. Den Detektionsprozess der Elektronen mittels Szintillator und CCD-Kamera kann man als Zählprozess

in guter Näherung mittels Poissonstatistik betrachten. Nun kann das Rauschen als statistische Abweichung vom idealen Signal verstanden werden und die Größenordnung der Abweichung ermittelt werden.

In der Arbeit von Niermann et al. [33] wird dieser Detektionsprozess statistisch genau betrachtet. Außerdem wird auf die asymmetrische Signalausbreitung durch die Mehrfachstreuung im Szintillator bei einem einzelnen einfallenden Elektron und ihre Auswirkungen eingegangen. Auch die Ursachen für die Unterschiede zwischen den Modulationstransferfunktionen, entweder bestimmt über scharfe Kanten oder über die Rauschtransferfunktion, werden dabei betrachtet. Die Anwendung der dabei entwickelten Kovarianzmatrizen würden allerdings bei der hier vorliegenden Zielsetzung zu weit führen. Die Signalaufweitung des am Kamerasystem eintreffenden idealen, rauschfreien Signals und des Signalrauschen werden daher in der von Meyer und Kirkland [19, 30] eingeführten Weise beschrieben.

Geht man nun auf die Bildzusammensetzung nach Gleichung (3.11) zurück, so findet sich das Detektionsrauschen und das Dunkelstromrauschen in dem eigentlichen experimentellen Bild und allen Korrekturbildern wieder. Da allerdings für die Aufnahme der Gainreference recht hohe Intensitäten verwendet werden, kann an dieser Stelle der Einfluss des Dunkelstromrauschens vernachlässigt werden. Dies ist üblicherweise auch bei den experimentellen Bildern möglich, es sei denn, es werden geringe Belichtungsintensitäten wie in dieser Arbeit verwendet. In Anlehnung an die Gaußsche Fehlerfortpflanzung kann man dann das Gesamtrauschen  $\Delta I_{korr}$  über die Rauschanteile der beteiligten Bildbestandteile und Korrekturbilder mit

$$\begin{aligned}
 (\Delta I_{korr})^2 &= \left( C_{RP}^2 \Delta(j_e \otimes PSF) \cdot \frac{G}{G_{korr}} \right)^2 + \left( C_{RP}^2 j_e \otimes PSF \cdot \frac{\Delta G}{G_{korr}} \right)^2 \\
 &+ \left( C_{RP}^2 j_e \otimes PSF \cdot \frac{\Delta G_{korr}}{G_{korr}} \right)^2 + \left( \frac{\Delta D}{G_{korr}} \right)^2 + \left( \frac{\Delta D_{korr}}{G_{korr}} \right)^2, \quad (3.14)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 &= \left( C_{RP}^2 \Delta(j_e \otimes PSF) \cdot \frac{G}{G_{korr}} \right)^2 + \left( I_{korr} \cdot \frac{\Delta G}{G_{korr}} \right)^2 \\
 &+ \left( I_{korr} \cdot \frac{\Delta G_{korr}}{G_{korr}} \right)^2 + \left( \frac{\Delta D}{G_{korr}} \right)^2 + \left( \frac{\Delta D_{korr}}{G_{korr}} \right)^2 \quad (3.15)
 \end{aligned}$$

beschreiben. Dabei wurde zur Vereinfachung  $I_{korr} = C_{RP}^2 j_e \otimes PSF$  gesetzt. Weiterhin kann man diesen Ausdruck noch vereinfachen, in dem  $G = G_{korr}$  gesetzt wird, da diese ja nur durch das Rauschen zu unterscheiden sind. Außerdem kann man annehmen, dass eventuell vorhandene Rauschbestandteile von  $G$  bereits in  $\Delta j_e \otimes PSF$  enthalten sind, so

dass  $\Delta G = 0$  wird. Damit kann man nun  $\Delta I_{korr}$  schreiben als

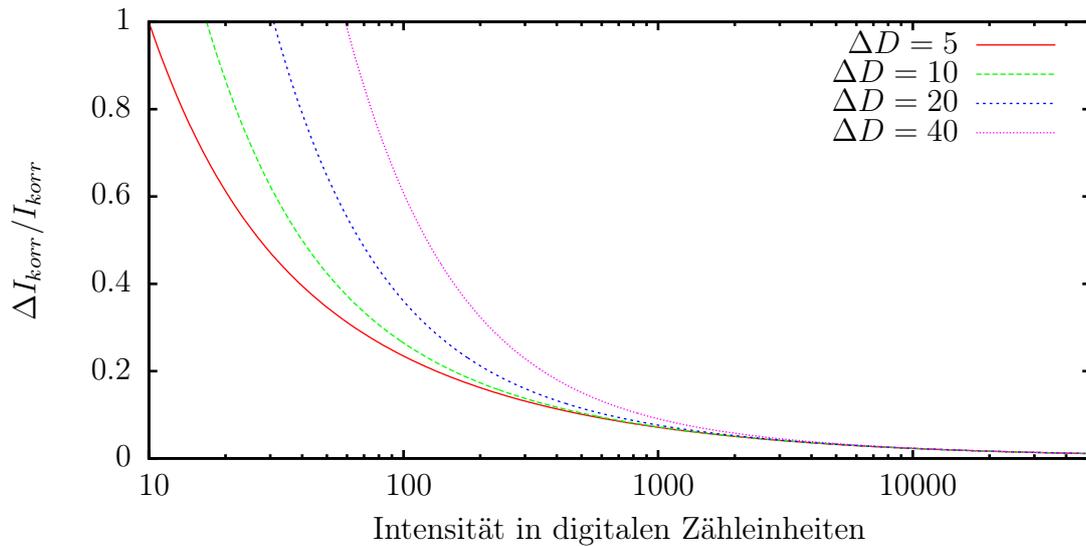
$$(\Delta I_{korr})^2 = (C_R p^2 \Delta(j_e \otimes PSF))^2 + \left( I_{korr} \cdot \frac{\Delta G_{korr}}{G_{korr}} \right)^2 + \left( \frac{\Delta D}{G_{korr}} \right)^2 + \left( \frac{\Delta D_{korr}}{G_{korr}} \right)^2. \quad (3.16)$$

Dieses Ergebnis dient dazu, das Verhalten des Bildrauschens bei unterschiedlichen Beleuchtungsbedingungen zu illustrieren. So kann man feststellen, dass das Dunkelstromrauschen unabhängig von der eingestrahnten Intensität ist, demnach bei sehr hohen Intensitäten kaum eine Rolle spielt, bei sehr niedrigen Intensitäten jedoch nicht vernachlässigt werden darf. Der Rauschterm mit der Gainreference geht jedoch mit der Bildintensität, woraus man schließen kann, dass es wichtig ist, die Gainreference Korrektur mit möglichst geringem Rauschanteil aufzunehmen. In der Praxis wird dies durch eine Mittelung über mehrere Leerbilder erreicht.

Noch aufwändiger wird eine quantitative Auswertung des Rauschens bei Elementverteilungsbildern, da hierbei auch das erhebliche Rauschen des extrapolierten Untergrundbildes berücksichtigt werden muss. Ohne starke Vereinfachungen ist das Problem, wie das Rauschen zu behandeln ist, kaum sinnvoll lösbar.

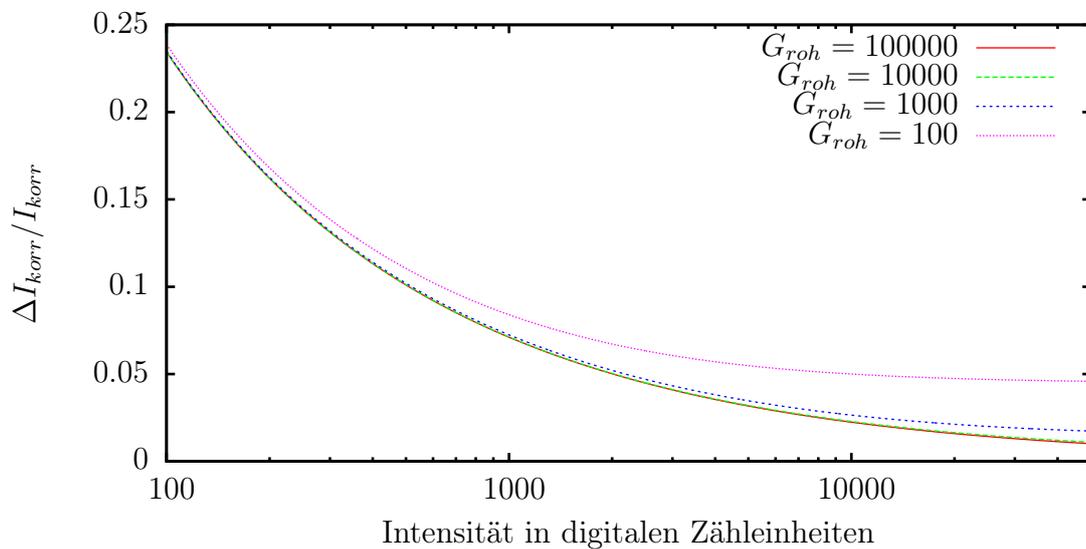
Interessant ist es allerdings, wie sich das relative mittlere Rauschen  $\Delta I_{korr}/I_{korr}$  mit steigender Intensität verhält. Hierzu wird angenommen, dass die Zahl der einfallenden Elektronen poissonverteilt und die Punktspreizfunktion vernachlässigbar ist. Der Einfluss der verschiedenen Parameter soll nun im Folgenden erläutert werden. Als Standardbedingungen werden dazu eine Konversionsrate von  $C_R = 5$ , eine Gainreference mit einer Intensität von im Mittel  $G_{roh} = 10000$  Zählleinheiten gemittelt über 5 Bilder und ein Dunkelstromrauschen von  $\Delta D = 5$  angenommen. Da aufgrund der Korrektoreigenschaft der Gainreference das dazu aufgenommene Bild durch den Bildmittelwert geteilt wird, kann man unter der Annahme geringer Korrekturen  $G_{korr} \approx 1$  setzen. Die Punktspreizfunktion wird dabei vernachlässigt und  $p^2 \Delta j_e \approx \sqrt{I_{korr}/C_R}$  gesetzt. Dargestellt wird dann das relative Rauschen  $\Delta I_{korr}/I_{korr}$  in Abhängigkeit der Bildintensität  $I_{korr}$ . Diese Werte sollen jeweils die entsprechenden Mittelwerte oder Standardabweichungen einer Aufnahme darstellen, wobei Detektorunregelmäßigkeiten nicht berücksichtigt werden.

Zunächst wird in Abbildung 3.3 die Stärke des Dunkelstromrauschens variiert. Dies hat zum Ziel, den Einfluss unterschiedlicher Belichtungszeiten nachzuahmen. Dabei zeigt sich, dass gerade im niedrigen Intensitätsbereich eine starke Abhängigkeit vom Dunkelstromrauschen besteht, der Kurvenverlauf mit steigender Intensität sich aber asymptotisch verhält und der Einfluss des Dunkelstromrauschens ab etwa 1000 digitalen Einheiten vernachlässigbar sein dürfte.



**Abbildung 3.3** – Variation des Dunkelstromrauschens von  $\Delta D = 5$  bis  $\Delta D = 40$ , bei konstanter Gainreference Intensität von  $G_{roh} = 10000$  mit einer Mittelung über 5 Leerbilder, Konversionsrate  $C_R = 5$  und vernachlässigter Punktspreizfunktion.

Variiert man die Intensität der Gainreference wie in Abb. 3.4 und hält die anderen Werte

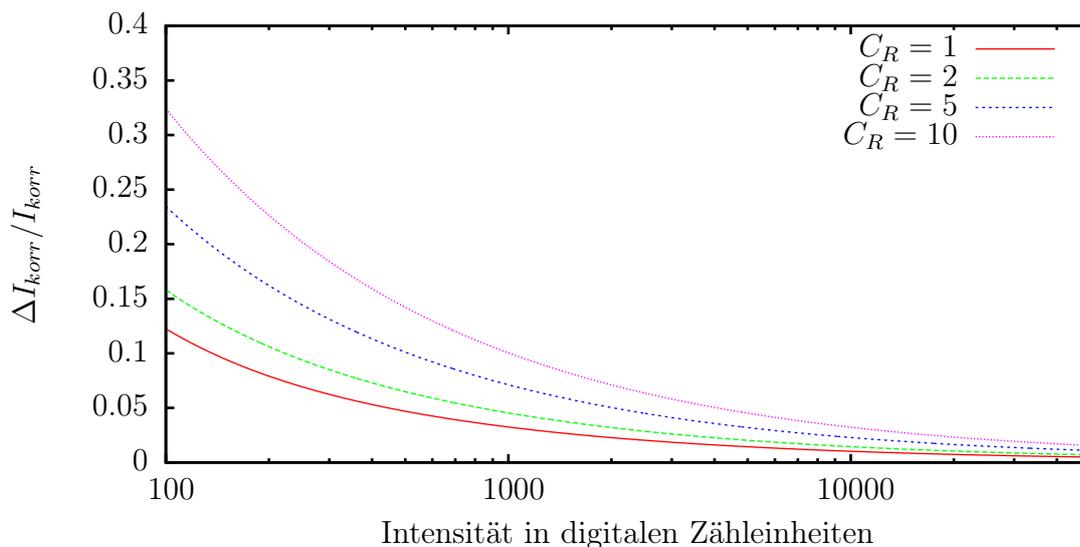


**Abbildung 3.4** – Variation der Gainreference-Intensität von  $G_{roh} = 100$  bis  $G_{roh} = 100000$  mit einer Mittelung über 5 Leerbilder, bei konstantem Dunkelstromrauschen von  $\Delta D = 5$ , Konversionsrate  $C_R = 5$  und vernachlässigter Punktspreizfunktion.

fest, so zeigen sich hier die größten Unterschiede im hohen Intensitätsbereich, wobei mit steigender Gainreference-Intensität die Unterschiede nachlassen. Als Richtwert kann man

daher davon ausgehen, dass man beim Aufnehmen der Gainreference den zu Verfügung stehenden Digitalisierungsbereich soweit wie möglich ausnutzen sollte, allerdings ohne dabei in den nichtlinearen Bereich der Kamera zu kommen oder andere intensitätsabhängige Effekte zu erreichen.

Schlussendlich soll nun der Einfluss der Konversionsrate der Kamera dargestellt werden.



**Abbildung 3.5** – Variation der Konversionsrate  $C_R$  von  $C_R = 1$  bis  $C_R = 10$  mit einer Mittelung über 5 Leerbilder, bei konstanter Gainreference Intensität von  $G_{roh} = 10000$  mit einer Mittelung über 5 Leerbilder, einem Dunkelstromrauschen von  $\Delta D = 5$  und vernachlässigter Punktspreizfunktion.

Aus Sicht des Einflusses auf das Rauschen sollte sie, wie in Abb. 3.5 gezeigt, möglichst klein sein und gegen 1 tendieren. Dies hätte zugleich den Vorteil, dass die Kamera bei der Digitalisierung sehr effizient arbeiten kann, d. h. sehr viele Elektronen detektieren kann, ohne dass das Register von üblicherweise 12 oder 16 bit vollläuft. Allerdings bleiben dann zugleich weniger Reserven um Unregelmäßigkeiten einzelner Pixel auszugleichen, z. B. mittels einer pixelgenauen Offset- und Verstärkungskorrektur.

Eigentlich müsste auch die Konversionsrate mit einem Rauschanteil berücksichtigt werden, was allerdings in dieser Arbeit nicht gemacht wird, da dieser Anteil nur schwer getrennt von den anderen Anteilen betrachtet werden kann. Daher wird angenommen, dass er in ausreichendem Maße bei den anderen Einflüssen berücksichtigt ist.

### 3.4 Einfluss des Signals auf den Rauschanteil

Betrachtet man Gleichung (3.16) noch einmal, so stellt man fest, dass die Amplitude des Rauschens abhängig vom einfallenden Signal ist. In den Arbeiten von Knippelmeier [21] und Thesing [38] wird implizit davon ausgegangen, dass der Rauschanteil im Betragsquadrat der Fouriertransformierten eines Bildes über den gemittelten Rauschanteil des Betragsquadrates fouriertransformierter Leerbilder korrigiert werden kann. Dies hätte zur Folge, dass das  $\Delta I$  in Gleichung 3.12 durch einen allgemeinen Rauschterm  $N$ , abhängig von den Aufnahmeparametern, aber unabhängig vom eigentlichen Signal, ersetzt werden könnte.

Anstatt der Varianz des Rauschens wird dafür die Standardabweichung benötigt, die man durch ziehen der Wurzel über Gleichung (3.16) und Weglassen der Vorzeichenunterscheidung erhält. Außerdem wird wieder die Punktspreizfunktion vernachlässigt und  $p^2\Delta j_e \approx \sqrt{I_{korr}/C_R}$  genähert. Das eigentliche Signal  $S$  fasst man dann als Abweichung zur mittleren Bildintensität  $\bar{I}_{korr}$  auf, so dass

$$I_{korr} = \bar{I}_{korr} + S \quad (3.17)$$

ist. Damit erhält man

$$\Delta I_{korr} = \sqrt{\left(C_R \sqrt{I_{korr}/C_R}\right)^2 + \left(I_{korr} \cdot \frac{\Delta G_{korr}}{G_{korr}}\right)^2 + \left(\frac{\Delta D}{G_{korr}}\right)^2 + \left(\frac{\Delta D_{korr}}{G_{korr}}\right)^2}, \quad (3.18)$$

$$= \sqrt{C_R I_{korr} + \left(I_{korr} \cdot \frac{\Delta G_{korr}}{G_{korr}}\right)^2 + \left(\frac{\Delta D}{G_{korr}}\right)^2 + \left(\frac{\Delta D_{korr}}{G_{korr}}\right)^2}, \quad (3.19)$$

$$= \sqrt{C_R \bar{I}_{korr} + C_R S + \left((\bar{I}_{korr} + S) \cdot \frac{\Delta G_{korr}}{G_{korr}}\right)^2 + \left(\frac{\Delta D}{G_{korr}}\right)^2 + \left(\frac{\Delta D_{korr}}{G_{korr}}\right)^2}. \quad (3.20)$$

Hier kann man nun die Anteile des Rauschens zusammenfassen, die intensitätsunabhängig oder nur von der mittleren Intensität abhängig sind. Sie sollen mit  $A$  abgekürzt werden. Außerdem vernachlässigt man den Signalanteil bei dem Term, der das Rauschen der Gain-reference behandelt. Damit vereinfacht sich der Ausdruck für  $\Delta I_{korr}$  zu

$$\Delta I_{korr} = \sqrt{A + C_R S}. \quad (3.21)$$

Entwickelt man die Wurzel nun um  $S = 0$  bis zum quadratischen Term, ergibt sich

$$\Delta I_{\text{korrr}} \approx \sqrt{A} \left( 1 + \frac{1}{2} \frac{C_R}{A} S - \frac{1}{8} \frac{C_R^2}{A^2} S^2 \right). \quad (3.22)$$

Der Term 0. Ordnung entspricht hier tatsächlich dem Rauschen eines gleichmäßig ausgeleuchteten Bildes ohne Probe. Deutlich erkennt man in den höheren Ordnungen allerdings auch, dass die Verteilungsbreite des Rauschens abhängig vom Quotienten des Signals zur mittleren Intensität erweitert um verschiedene Rauschkomponenten und der Konversionsrate  $C_R$  der Kamera ist. Um nun den Signaleinfluss auf das Rauschen vernachlässigen zu können, muss nun

$$C_R \cdot S \ll A \quad (3.23)$$

sein.

In dieser Arbeit wird im Wesentlichen mit Elementverteilungsbildern gearbeitet, deren Kontrastbreite schon in einen problematischen Bereich kommen könnte. Allerdings beziehen sich die Rauschquellen auf die Bilder, aus denen das Elementverteilungsbild berechnet wird. So ist der Kontrast im Aufkantenbild vor dem Untergrundabzug häufig und insbesondere in dieser Arbeit klein genug, so dass der Signal- (oder auch Kontrast-)Einfluss auf das Rauschen vernachlässigt werden kann. Damit reicht es dann im Betragsquadrat der Fouriertransformierten den Rauschanteil mittels des Kamerarauschens anzuskalieren und dann abzuziehen. Die implizite Annahme aus den zuvor genannten Arbeiten ist also erfüllt.

Auch bei Phasenkontrastaufnahmen kann man diese Vorgabe häufig als erfüllt ansehen. Bei starken Kontrasten, wie z. B. Streuabsorptionskontrast, Dunkelfeldabbildung oder Proben mit stark unterschiedlichen Dicken, müssten bei entsprechenden Fragestellungen der Einfluss des Signals auf das Rauschen berücksichtigt werden.

### 3.5 Einfluss einer hohen Beleuchtungsintensität auf den Szintillator

Bei sehr starker Beleuchtungsintensität zeigen Szintillatoren von CCD-Kameras für die Elektronenmikroskopie den Effekt des Nachleuchtens. Dies tritt üblicherweise bei starker punktueller Überbelichtung der Kamera wie z. B. im Beugungsmodus oder beim Zeroloss-Peak des Energieverlustspektrums auf. Bis sich der Szintillator wieder abgeregt hat, kön-

nen dabei mehrere Sekunden vergehen. Als Folge hat dann meist das Dunkelstromkorrekturbild für folgende Aufnahmen ein Artefakt an der überbelichteten Stelle.

Dieser Effekt kann jedoch auch auftreten, wenn die eingestrahlte Intensität zwar hoch, jedoch im eigentlich noch akzeptablen Bereich ist. Das kann z. B. ein Bereich sein, der bei einer Belichtungszeit von 0,1s um die 10.000 counts erzeugt. Er äußert sich dann nicht in den folgenden Bildern, sondern in der Aufnahme, die durch diese erste Belichtung entsteht.

Wie im Kapitel über das Kamerasystem beschrieben, wird bei einer Fullframe-CCD-Kamera das aufgenommene Bild zeilenweise in Richtung Auslesezeile transferiert. Währenddessen wird die Kamera zwar nicht aktiv beleuchtet, die Bildinformationen passieren dabei aber die optisch aktiven Fotodioden. Wenn nun vom Szintillator ein Nachleuchten ausgeht, heißt das, dass mit jeder Zeilenverschiebung ein um eine Zeile verschobenes, exponentiell abgeschwächtes Bild zum ursprünglichen Bild hinzuaddiert wird (siehe Abb. 3.6). Ausgedrückt in einer Formel heißt das, dass das ausgelesene Bild  $I_{out}(x, y)$  einer Summe über die verschobenen, abgeschwächten Eingangsbilder  $I_{in}(x, y)$  entspricht:

$$I_{out}(x, y) = \sum_k^n I_{in}(x, y + pk)e^{-apk}. \quad (3.24)$$

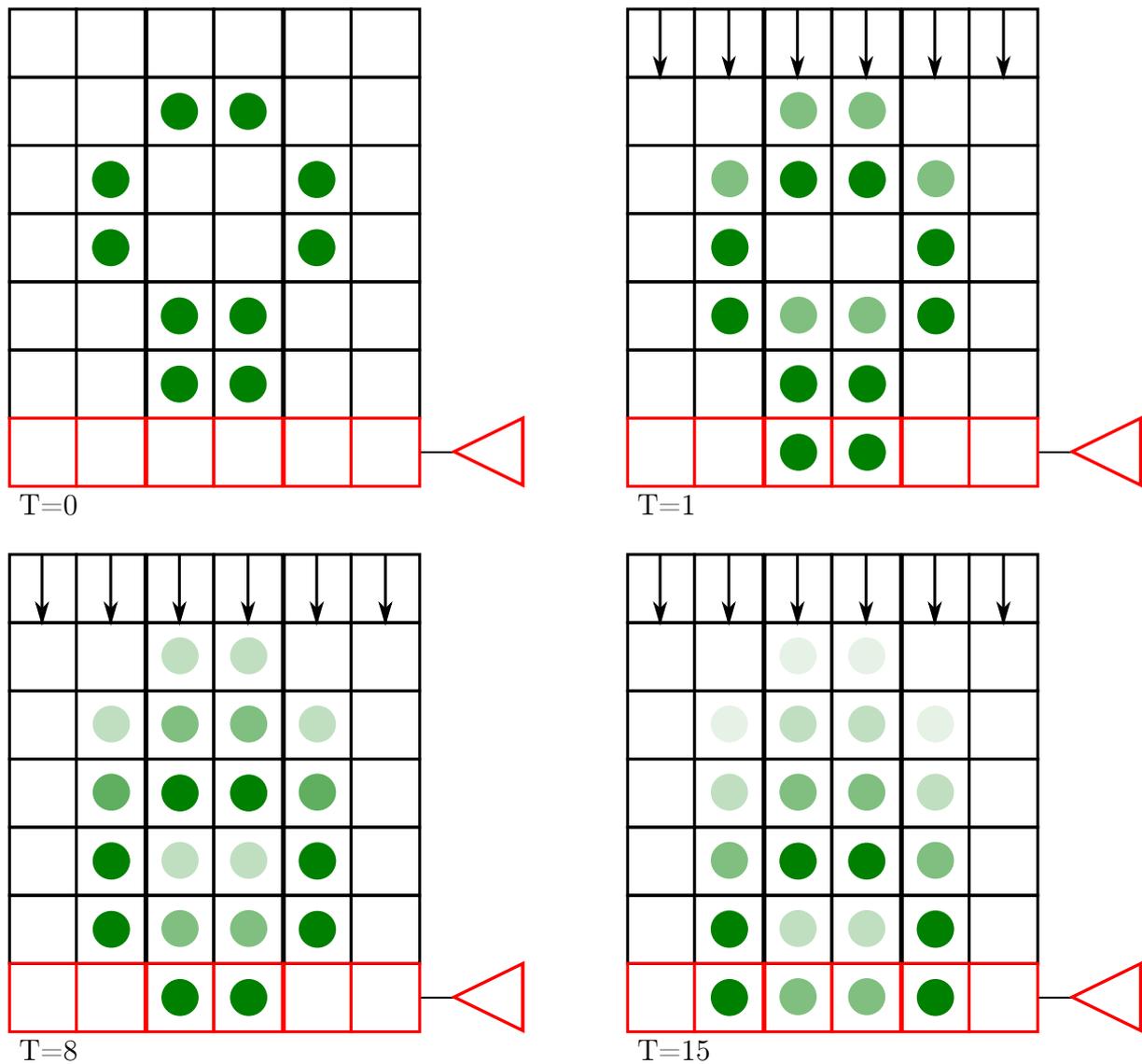
Hierbei wird die Verschiebung in y-Richtung über  $n$  Zeilen in Einheiten der Pixelgröße  $p$  ausgeführt und auch der Abklingkoeffizient  $a$  darauf bezogen. Kennt man die Auslesefrequenz des Kamerasystems, könnte man darüber die Halbwertszeit des Szintillators bestimmen.

In der normalen Abbildung ist dieser Effekt meist nicht wahrnehmbar, er kann sich jedoch in der Fouriertransformierten als weitere Dämpfungsfunktion in Richtung des Auslesens äußern. Durch die Anwendung des Verschiebungssatzes und der geometrischen Reihe erhalten wir

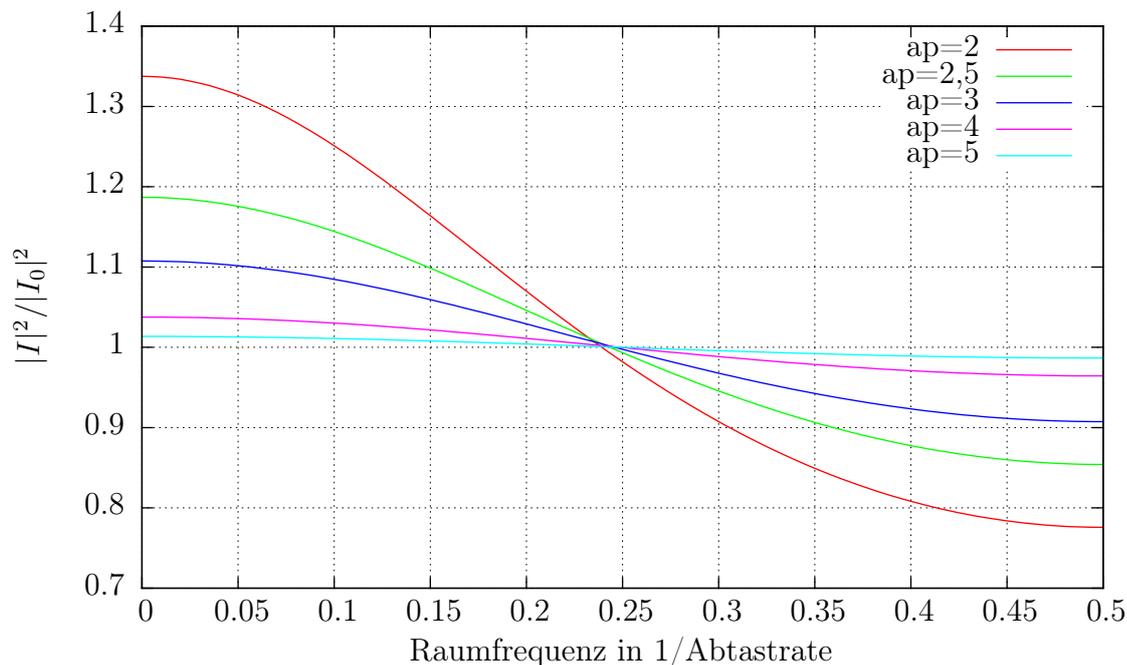
$$I_{out}(u_x, u_y) = I_{in}(u_x, u_y) \sum_k^n e^{-apk} e^{-2\pi i u_y pk} \quad (3.25)$$

$$= I_{in}(u_x, u_y) \sum_k^n (e^{-ap-2\pi i u_y p})^k \quad (3.26)$$

$$= I_{in}(u_x, u_y) \frac{1 - e^{-apn} e^{-2\pi i u_y pn}}{1 - e^{-ap} e^{-2\pi i u_y p}}. \quad (3.27)$$



**Abbildung 3.6** – Darstellung des Nachleuchtens während eines Auslesvorgangs. Der Szintillator erzeugt durch das sich abschwächende Nachleuchten ein pixelweise verschobenes Geisterbild, was im Endeffekt zu einer Ausschmierung des eigentlichen Bildes in Ausleserichtung führt. Angegeben ist dabei der jeweils aktuelle Taktschritt  $T$ . Die großen Differenzen zwischen den dargestellten Taktschritten rühren vom pixelweisen Auslesen einer Zeile her.



**Abbildung 3.7** – Nachleuchtfunktion als Quotient der ausgegebenen zu einfallenden Intensität. Variiert wird das Produkt des Abklingkoeffizienten mit der Pixelgröße.

Das Betragsquadrat liefert dann eine auswertbare Form durch

$$|I_{out}(u_x, u_y)|^2 = |I_{in}(u_x, u_y)|^2 \frac{1 + e^{-2ap(n+1)} - 2e^{-ap(n+1)} \cos(2\pi u_y p (n+1))}{1 + e^{-2ap} - 2e^{-ap} \cos(2\pi u_y p)} \quad (3.28)$$

$$\approx |I_{in}(u_x, u_y)|^2 \frac{1}{1 + e^{-2ap} - 2e^{-ap} \cos(2\pi u_y p)}. \quad (3.29)$$

Diese Näherung ist gerechtfertigt durch die hohe Anzahl an Zeilen einer CCD-Kamera und der schnell abklingenden Exponentialfunktion. In Abbildung (3.7) wird die Wirkung des Nachleuchtens für verschiedene Abklingkoeffizienten multipliziert mit der Pixelgröße dargestellt. Da sich die Auslesezeit einer Kamera durch das Binning stark verändert, wurde diese Form der Darstellung gewählt, in der  $a$  abhängig von der Auslesezeit ist. Über Binning und Auslesezeit lässt sich dann bei konstanter Belichtungsintensität eine Materialkonstante ermitteln. Praktisch ist dies allerdings schwieriger, da über die interne Verarbeitung der Daten in der Kamera Details bekannt sein müssten, die im Allgemeinen nicht verfügbar sind. Daher wird in dieser Arbeit auch auf eine weitergehende Auswertung der ermittelten Daten in dieser Hinsicht verzichtet.

### 3.6 Aufteilen der Aufnahmezeit

Die lange Belichtungszeit für energiegefilterte Aufnahmen erzeugt eine hohe Anfälligkeit für Probendrift während der Belichtungszeit. Die Arbeit von Heil [16] hat gezeigt, dass es sinnvoll ist, die extrem langen Belichtungszeiten von Aufnahmen für Elementverteilungsbildern in mehrere Teilbelichtungen aufzuspalten. Dies ermöglicht eine aktive Driftkorrektur über die Aufnahme von Hellfeldbildern ohne Energieverlust, die als Driftreferenz dienen, und einer folgenden Korrektur über die Image-Shift Funktion des Mikroskops. Um die Aufnahmezeit zu minimieren werden dabei vor dem Start der Serie mehrere Dunkelstrombilder mit den gleichen Belichtungszeiten wie später die Energieverlustbilder aufgezeichnet und gemittelt. Damit hat man über die gesamte Serie eine konstante Dunkelstromkorrektur. Allerdings hat diese Konstanz zur Folge, dass das Rauschen der Dunkelstromkorrektur mit einem erhöhten Anteil im Serienmittel verbleibt, während das Niveau des intensitätsabhängigen Rauschen aufgrund der Mittelung absinkt. Das ausgegebene Bild einer entsprechenden Serie über  $n$  Aufnahmen lässt sich also unter Bezug auf (3.11) darstellen als

$$I_{eV}(\vec{r}) = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n I_{korr,i}(\vec{r}) \quad (3.30)$$

$$= \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \frac{I_{in,i}(\vec{r}) \cdot G_i(\vec{r}) + D_i(\vec{r}) - D_{korr}(\vec{r})}{G_{korr}(\vec{r})} \quad (3.31)$$

$$= \left( \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \frac{I_{in,i}(\vec{r}) \cdot G_i(\vec{r}) + D_i(\vec{r})}{G_{korr}(\vec{r})} \right) - \frac{D_{korr}(\vec{r})}{G_{korr}(\vec{r})}. \quad (3.32)$$

Da die Intensität in den Teilaufnahmen, die von der Belichtung herrührt, recht gering ist, sind gut erstellte Korrekturbilder zunehmend wichtig. Für die Rauschterme aus (3.16) gilt dann Entsprechendes:

$$(\Delta I_{eV})^2 = \sum_{i=1}^n \left( \frac{\Delta I_{in,i}}{(n-1)} \right)^2 + \left( I_{eV} \cdot \frac{\Delta G_{korr}}{G_{korr}} \right)^2 + \sum_{i=1}^n \left( \frac{\Delta D_i / (n-1)}{G_{korr}} \right)^2 + \left( \frac{\Delta D_{korr}}{G_{korr}} \right)^2. \quad (3.33)$$

Weiterhin wird dasselbe Dunkelstromkorrekturbild bei allen Aufnahmen für ein Elementverteilungsbild eingesetzt. Damit hat es auch Einfluss auf die Untergrundkorrektur des Aufkantenbildes.

Die Verschiebung des Verhältnisses hat dann auch zur Folge, dass ein Abzug der Rauschterme im Betragsquadrat der Fouriertransformierten nicht allein über ein Hellfeldrausch-

bild erfolgen kann, sondern im verstärkten Maße das Dunkelstromrauschen berücksichtigt werden muss. Dies macht natürlich die Korrektur problematischer, da zwei Datensätze an einen Dritten angepasst werden müssen.



# Kapitel 4

## Charakterisierung einer CCD-Kamera anhand von Leerbildern

In der Abbildung einer Probenstruktur ist neben der Struktur selbst noch ein Anteil zufälligen Rauschens enthalten. Dieses Rauschen hat im Fourierraum seine eigene Charakteristik. Eine Trennung der Anteile von Probenstruktur und Rauschen erfordert daher eine genauere Betrachtung der Parameter, die die Rauschcharakteristik beeinflussen. Im vorangegangenen Kapitel wurde allgemein auf die Stärke der verschiedenen Rauschanteile eingegangen. Nun sollen die tatsächlichen Verläufe der Rauschfunktionen im Fourierraum näher betrachtet werden. Außerdem wird das Nachleuchten des Szintillators experimentell gezeigt.

Diese Zielsetzungen lassen sich über unterschiedliche Belichtungseinstellungen bei der Aufnahme von Leerbildern verfolgen. In den einzelnen Abschnitten werden nähere Angaben dazu gemacht.

### 4.1 Schrotrauschen

In diesem Abschnitt soll das Schrotrauschen einer CCD-Kamera bei verschiedenen Beleuchtungseinstellungen betrachtet werden. Zunächst soll der grundsätzliche Verlauf des Rauschens im Fourierraum gezeigt werden.

Für die Aufnahmen in diesem Kapitel wurde das Zeiss Libra 200 FE eingesetzt. Es ist mit einer Gatan Ultrascan 4000 CCD-Kamera mit Phosphorszintillator ausgestattet.

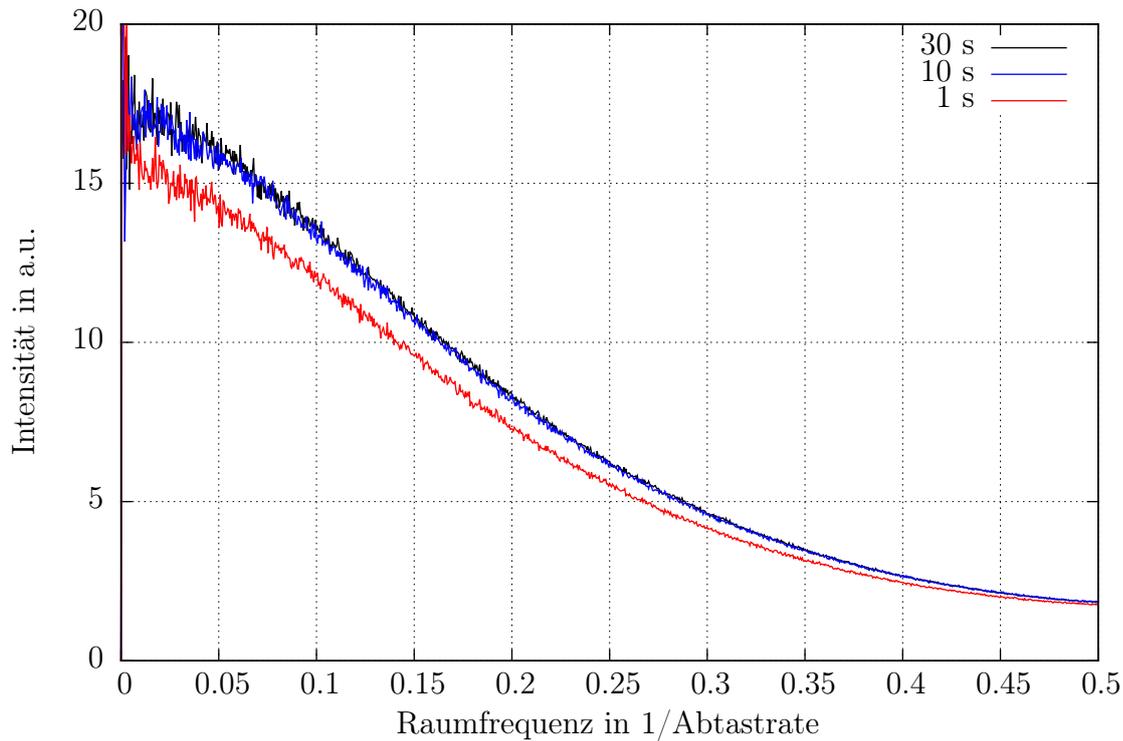
Um Intensitätseffekte, wie das Nachleuchten, möglichst gering zu halten, werden für die ersten Messreihen geringe Belichtungsintensitäten eingesetzt. Für die Ermittlung des Schrotrauschens werden dabei 10 Bilder ohne Beleuchtung aufgenommen. Mit gleicher Belichtungszeit folgen darauf 10 homogen ausgeleuchtete Bilder. Durch Variation der Einstellungen des Beleuchtungssystems und der Vergrößerung am TEM kann man dabei die

Strahlstromdichte näherungsweise so einstellen, dass sie den Verhältnissen, wie sie bei EFTEM-Aufnahmen herrschen, zumindest nahekommen.

Die übliche Aufnahmeroutine der Kamerasoftware sieht vor, dass hinterlegte Referenzbilder zur Korrektur von Unregelmäßigkeiten des Kamerachips genutzt werden. Diese Referenzbilder werden jedoch normalerweise nur in größeren Abständen aktualisiert. Die Quellbilder für das hier gezeigte Experiment werden dabei ohne Dunkelstromkorrektur und ohne Gainreference-Korrektur der Kamerasoftware aufgenommen, um den Einfluss alter Referenzbilder möglichst auszuschließen. Die Dunkelstromkorrektur wird stattdessen mit Hilfe der gemittelten unbeleuchteten Bilder und der gemittelten homogen ausgeleuchteten Bilder als eine eigene Bildkorrektur vorgenommen. Dies hat den Vorteil, dass Veränderungen an der Kamera, die noch nicht in den Standard-Gainreference-Bildern berücksichtigt sind, keinen Einfluss auf das hier betrachtete Schrotrauschen haben können. Nach der Aufnahme wird von den homogen ausgeleuchteten Bildern das gemittelte Dunkelstromrauschbild abgezogen. Das Ergebnis wird dann durch das mittlere, auf 1 normierte, homogen ausgeleuchtete Bild geteilt. Um zwischen verschiedenen Beleuchtungsbedingungen vergleichbare Intensitäten in der Fouriertransformierten zu erhalten werden die einzelnen Bilder im Rahmen der Poissonstatistik auf den Fehler der Gesamtintensität normiert. Dazu werden von den Quellbildern jeweils die mittlere Intensität  $\bar{I}_i = \sum_{x,y} I_i(\vec{r}) / (N_x N_y)$  des aktuellen Quellbildes abgezogen und dann durch die Wurzel der Summe der Bildintensitäten des aktuellen Quellbildes geteilt, wie hier dargestellt:

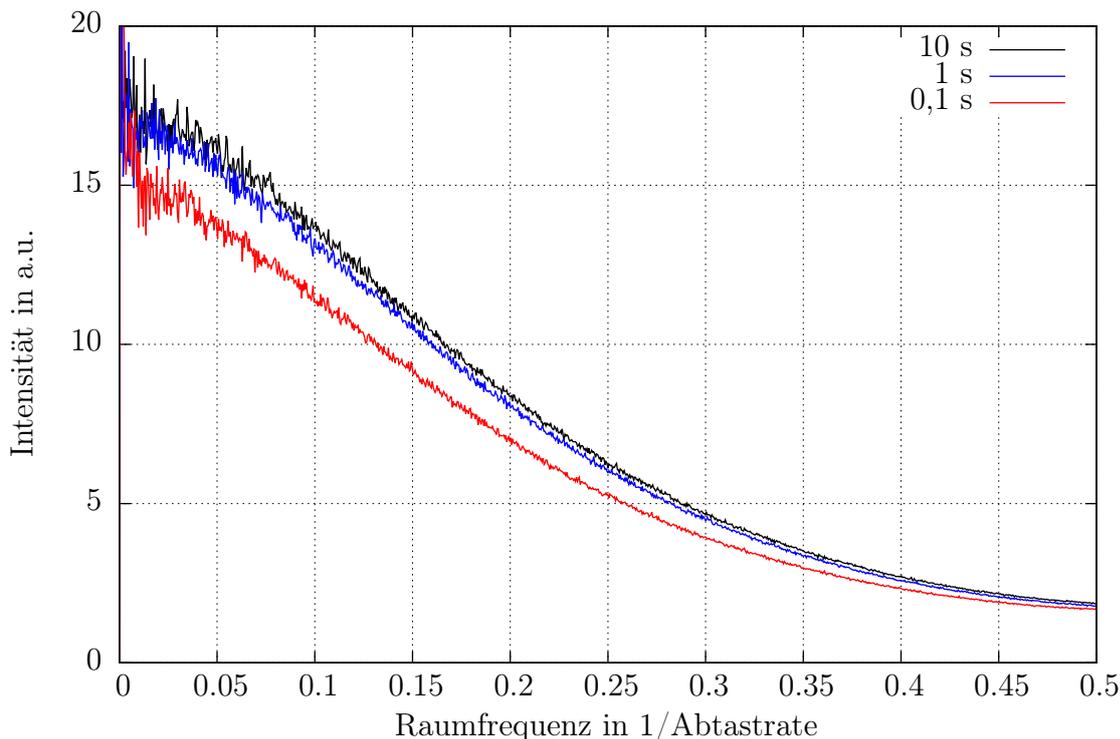
$$|N(\vec{u})|^2 = \sum_i \left| FT \left[ \frac{I_i(\vec{r}) - \bar{I}_i}{\sqrt{\sum_{x,y} I_i(\vec{r})}} \right] \right|^2. \quad (4.1)$$

Nach der anschließenden Fouriertransformation wird das Betragsquadrat gebildet. Um nun eine Vergleichbarkeit zwischen den verschiedenen Beleuchtungssituationen herzustellen wird dann die Nachleuchtkorrektur angewandt. Der Einfluss dieses Effekts wird noch im Anschluss gezeigt. Nach der Aufsummierung der Betragsquadrate der Fouriertransformierten wird dann das zirkulare Mittel gebildet.



**Abbildung 4.1** – Schrotrauschen, niedrige Beleuchtungsintensität mit verschiedenen Belichtungszeiten bei Binning 2. Auswertung nach (4.1). Mittlere Intensität im korrigierten Leerbild für 30 s Belichtungszeit ist ca. 1340 counts, bei 10 s ca. 449 counts und bei 1 s ca. 48 counts.

In Abbildung 4.1 sind nun für eine konstante, recht schwache Beleuchtungsintensität die Verläufe des Schrotrauschens für unterschiedliche Belichtungszeiten dargestellt. Auffallend ist die Ähnlichkeit der Verläufe, insbesondere der beiden längeren Belichtungszeiten. Lediglich bei der kurzen Belichtungszeit zeigt sich eine Abweichung zu den anderen, die sich auch nicht komplett über eine skalare Multiplikation beheben lässt.



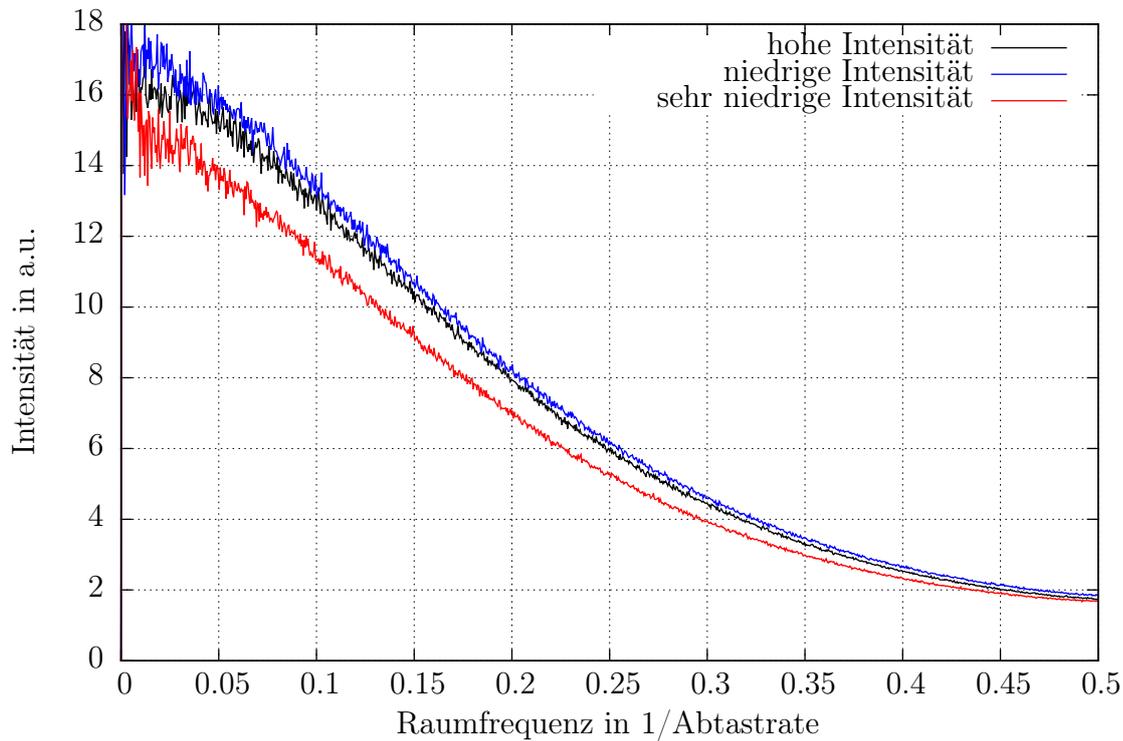
**Abbildung 4.2** – Schrotrauschen mit mittlerer Beleuchtungsintensität mit verschiedenen Belichtungszeiten bei Binning 2. Auswertung nach (4.1). Mittlere Intensität im korrigierten Leerbild für 10 s Belichtungszeit ist ca. 2676 counts, bei 1 s ca. 270 counts und bei 0,1 s ca. 30 counts.

Für eine etwas höhere Beleuchtungsintensität, dargestellt in Abbildung 4.2, ergibt sich ein ähnliches Bild. Die Belichtungszeiten sind zwar kürzer, die Intensitäten jedoch in vergleichbaren Größenordnungen. Auch hier zeigt sich eine leichte Veränderung des Verlaufs des Schrotrauschens für kürzere Belichtungszeiten und damit für geringere Zählwerte.

Vergleicht man nun den bisher behandelten Bereich mit relativ niedrigen Stromdichten des Elektronenstrahls mit Einstellungen, wie sie zur Aufnahme von EFTEM-Bildern geeignet sind (Abbildung 4.3), so fällt hier der relativ ähnliche Verlauf der Kurven auf. Allerdings zeigt sich beim genaueren Betrachten, dass es auch hier Abweichungen gibt, die nicht durch eine Multiplikation mit einem skalaren Faktor erklärbar sind.

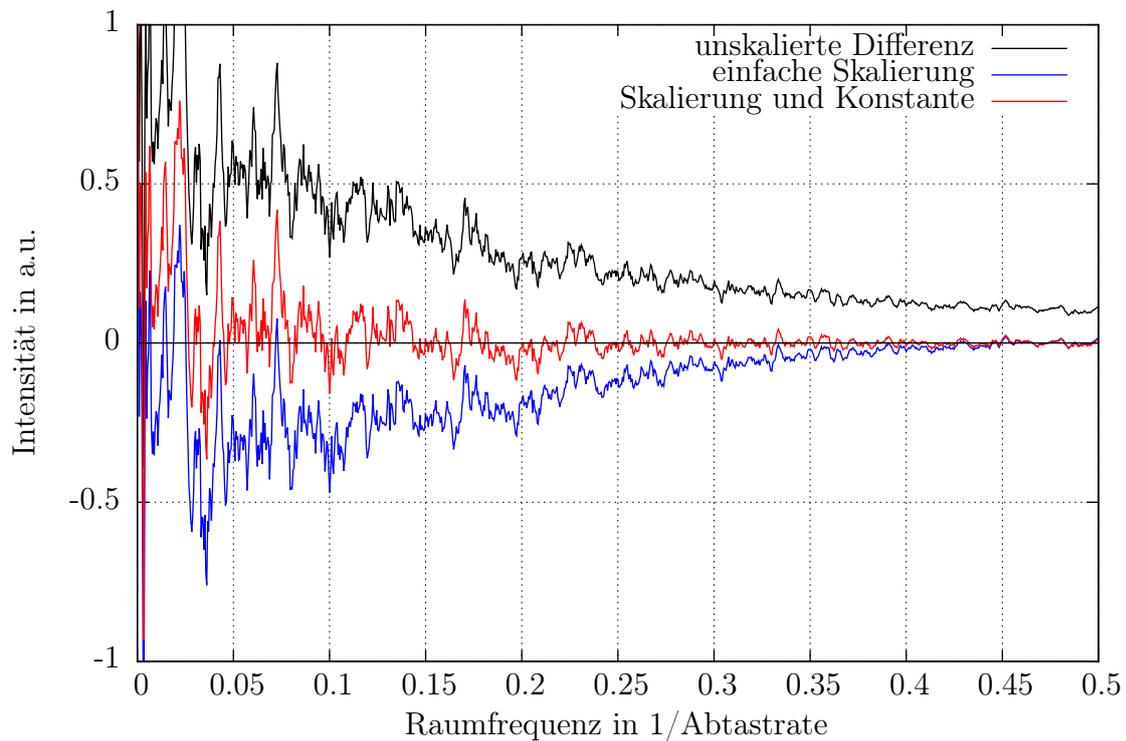
In Abbildung 4.4 wird nun das unterschiedliche Verhalten der Kurven mit niedriger und hoher Aufnahmeintensität näher betrachtet. Dazu wird die Differenz zwischen dem Rauschen bei niedriger und bei hoher Intensität gebildet. Die direkte Differenz zeigt einen deutlichen Abstand, der sich durch einfaches skalares Renormieren nicht beheben lässt, wie es die blaue Kurve zeigt.

Erst der Abzug einer Konstante von der Kurve mit niedrigem Rauschen ermöglicht wieder eine Renormierung. Um diese Konstante zu bestimmen, werden in zwei getrennten



**Abbildung 4.3** – Schrotrauschen mit unterschiedlichen Beleuchtungsintensitäten und Belichtungszeiten bei Binning 2. Auswertung nach 4.1. Hohe Intensität bedeutet eine mittlere Intensität von 17131 counts bei 0,25 s Belichtungszeit, niedrige Intensität 449 counts bei 10 s und sehr niedrige 30 counts bei 0,1 s.

Bereichen die Intensitäten der Ausgangskurven verglichen und die subtraktive Konstante und der Renormierungsfaktor so bestimmt, dass die Steigung der beiden Kurven identisch ist. Diese Bereiche sollten allerdings bei hohen Raumfrequenzen liegen, um einen Einfluss von tatsächlichen Bildsignalen möglichst gering zu halten. Das Ergebnis ist in der roten Kurve in Abbildung 4.4 dargestellt. Sie zeigt, wie gut diese zunächst empirisch ermittelte Korrektur funktioniert. Die eigentliche Ursache dieses Effektes soll im übernächsten Abschnitt belegt werden.



**Abbildung 4.4** – Differenzen zwischen Schrotrauschen mit niedriger Intensität und hoher Intensität mit unterschiedlichen Parametern. Schwarz: direkte Differenz, blau: Differenz bei Renormierung der hohen Intensität bei hohen Raumfrequenzen, rot: Differenz mit Abzug von 0,052 bei der niedrigen Intensität und anschließender Renormierung bei hohen Raumfrequenzen. Kurven im Anschluss geglättet mit gleitendem Mittelwert.

## 4.2 Nachleuchten

In diesem Abschnitt werden die experimentellen Daten zum Effekt des Nachleuchtens des Szintillators gezeigt. Dieser Effekt tritt dann merklich auf, wenn die Stromdichte hoch wird. Dies tritt häufig auf, wenn zum Beispiel Beugungsdiagramme oder Spektren mit Hilfe der CCD-Kamera aufgenommen werden und die Kamera dabei kräftig überbelichtet wird. Auf den auf diese Überbelichtung folgenden Bildern sind dann deutlich Artefakte zu erkennen.

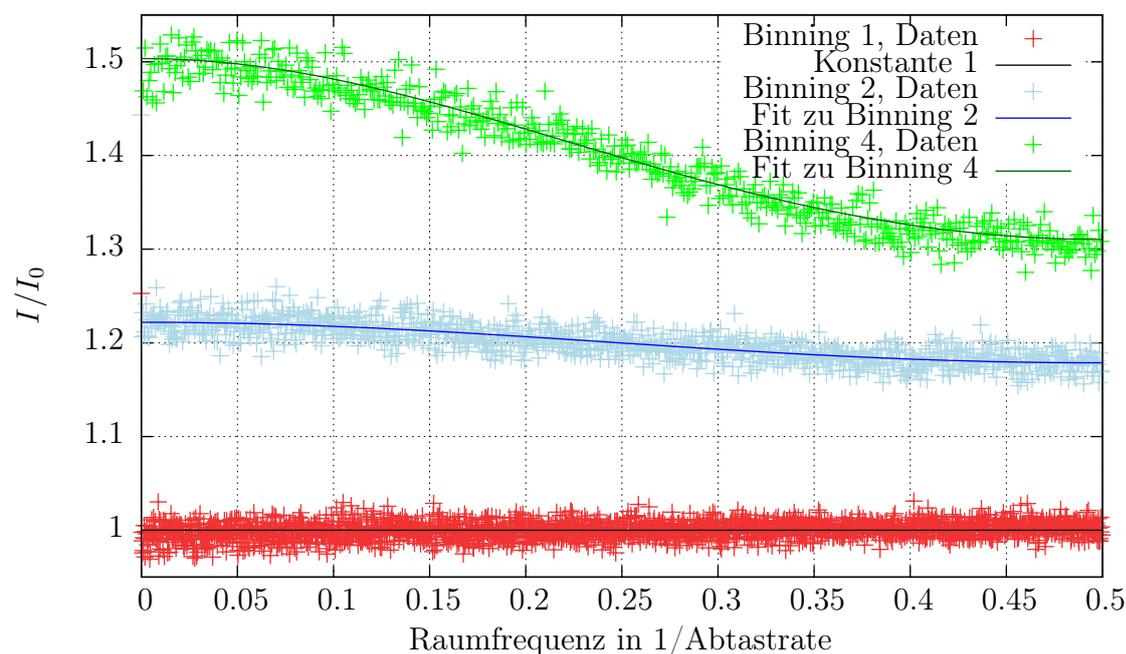
Allerdings tritt dieser Effekt nicht nur bei extrem hohen Stromdichten auf, sondern auch schon viel eher, nur sind die Auswirkungen dann subtiler. So führt das Nachleuchten, wie schon im Theorieteil beschrieben, zu einer Ausschmierung des Signals in Ausleserichtung, bzw. im Fourierraum zu einer Dämpfung der hohen Raumfrequenzen in Ausleserichtung. Um diesen Effekt zu verdeutlichen, können fouriertransformierte Leerbilder, die mit hoher Intensität aufgenommen wurden, mit denen verglichen werden, die mit wesentlich niedrigerer Stromdichte belichtet wurden. Dabei wird lediglich die Ausleserichtung berücksichtigt und über die Richtung senkrecht zur Ausleserichtung aufsummiert.

In Abbildung 4.5 wird das Verhältnis vom Betragsquadrat eines mit hoher Intensität aufgenommenen, fouriertransformierten Leerbildes zu Einem mit wesentlich geringeren Intensität gezeigt. Dabei wurden verschiedene Binningstufen verwendet. Dies hat den Hintergrund, dass bei dem hier verwendeten Hardwarebinning die Auslesegeschwindigkeit steigt, wodurch sich der Nachleuchteffekt verstärkt. Außerdem werden die Fits der theoretisch hergeleiteten Formel (3.29) in einer vereinfachten Form

$$I/I_0 \approx \frac{1}{1 + e^{-2a} - 2e^{-a} \cdot \cos(2\pi u_y)} \quad (4.2)$$

gezeigt. Diese Vereinfachung nutzt aus, dass die Pixelgröße im Cosinusterm lediglich die Raumfrequenz normiert. Hier wird die Normierung nun so gewählt, dass die Raumfrequenz in Einheiten der Abtastrate dargestellt wird. In den beiden Exponenten kann man dann das Produkt in der ursprünglichen Formel zu einer Variablen zusammenfassen.

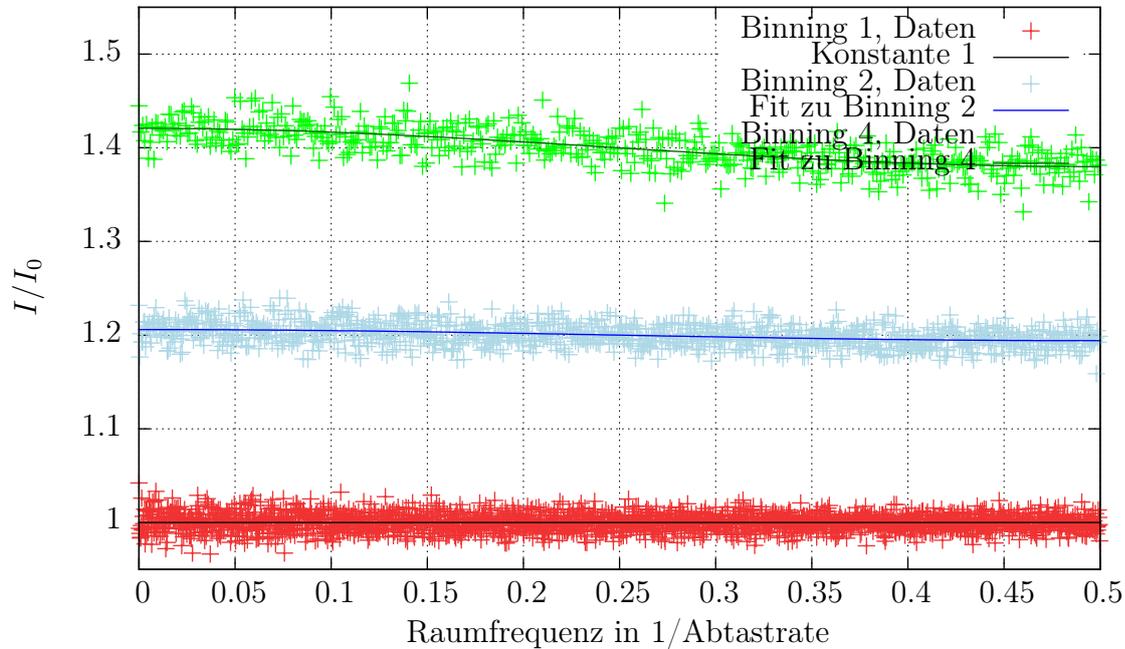
Eine alternative Möglichkeit, das Nachleuchten zu bestimmen, ist über den Quotienten des Diffraktogramms in Ausleserichtung und senkrecht dazu möglich. Dies reduziert die Auswertung auf ein notwendiges Bild. Jedoch ist es für ein Anfitzen der Nachleuchtfunktion dann notwendig, eine weitere Skalierungsvariable einzubauen, da ja zeilenweise senkrecht zur Ausleserichtung über das Produkt aus dem eigentlichen Signal und der Nachleuchtfunktion aufsummiert wird. Dieser zusätzliche Unsicherheitsfaktor ist in der hier gezeigten Methode nicht nötig, allerdings mit der Gefahr, dass das Referenzbild auch



**Abbildung 4.5** – Verhältnisse der Betragsquadrate von fouriertransformierten Leerbildern von hoher Intensität zu niedriger Intensität in Ausleserichtung mit verschiedenen Binningstufen. Die Belichtungszeiten der Quellbilder wurden so gewählt, dass die Bilder eine vergleichbare digitale Zählseinheiten erreichen. Fits nach Gleichung (4.2), außer bei Binning 1, hier wurde der Fitparameter  $a = 10$  gesetzt (vgl. Tabelle 4.1). Darstellung zeigt Graphen mit Offset, aus Gründen der Übersicht.

dem Nachleuchten unterliegt. Dies ist dann jedoch durch einen abweichenden Verlauf schnell ersichtlich.

In Abbildung 4.6 werden die Quotienten der Diffraktogramme von Bildern einer nicht



**Abbildung 4.6** – Verhältnisse der Betragsquadrate von fouriertransformierten Leerbildern von mittlerer Intensität zu niedriger Intensität in Ausleserichtung mit verschieden Binningstufen. Die Belichtungszeiten der Quellbilder wurden so gewählt, dass die Bilder eine vergleichbare digitale Zählseinheiten erreichen. Fits nach Gleichung (4.2) (vgl. Tabelle 4.1). Darstellung zeigt Graphen mit Offset, aus Gründen der Übersicht.

ganz so hohen Belichtungsintensität wie zuvor und den gleichen Referenzbildern dargestellt. Erneut zeigt sich die starke Abhängigkeit des Nachleuchtens vom Binning, was effektiv der Auslesezeit entspricht.

In der Tabelle 4.1 werden nun die Fitparameter, die für die Abbildungen 4.5 und 4.6

Binning	$a_1$	$a_2$
1	10*	$8,217 \pm 0,536$
2	$4,527 \pm 0,024$	$5,818 \pm 0,086$
4	$3,035 \pm 0,010$	$4,584 \pm 0,047$

**Tabelle 4.1** – Fitparameter für die oben dargestellten Daten. Die Spalte  $a_1$  entspricht Abbildung 4.5,  $a_2$  Abbildung 4.6. \*Für Binning 1 bei der ersten Messreihe wurde der Wert für den Fitparameter auf 10 gesetzt, da der Fit nicht konvergierte.

berechnet wurden, gegenübergestellt. Je höher der Fitparameter ausfällt, desto eher entspricht die Nachleuchtfunktion einer Konstanten bzw. desto geringer ist der Einfluss des

Nachleuchtens. Zusätzlich ist es nicht sicher, ob man aus diesem Parameter einen Charakterisierungsparameter ableiten kann. Ein solcher wäre zum Beispiel die Abklingrate des Szintillators. Da für eine solche Berechnung allerdings sehr viele Eigenschaften über den Aufbau und die Ansteuerung der Kamera bekannt sein müssten, wird dies an dieser Stelle nicht weiterverfolgt. Auch scheint es eine Abhängigkeit des Nachleuchtens von der eingestrahlten Stromdichte zu geben, so dass hierfür erst geeignete Messreihen durchgeführt werden müssten. Dies übersteigt allerdings den Umfang dieser Arbeit erheblich.

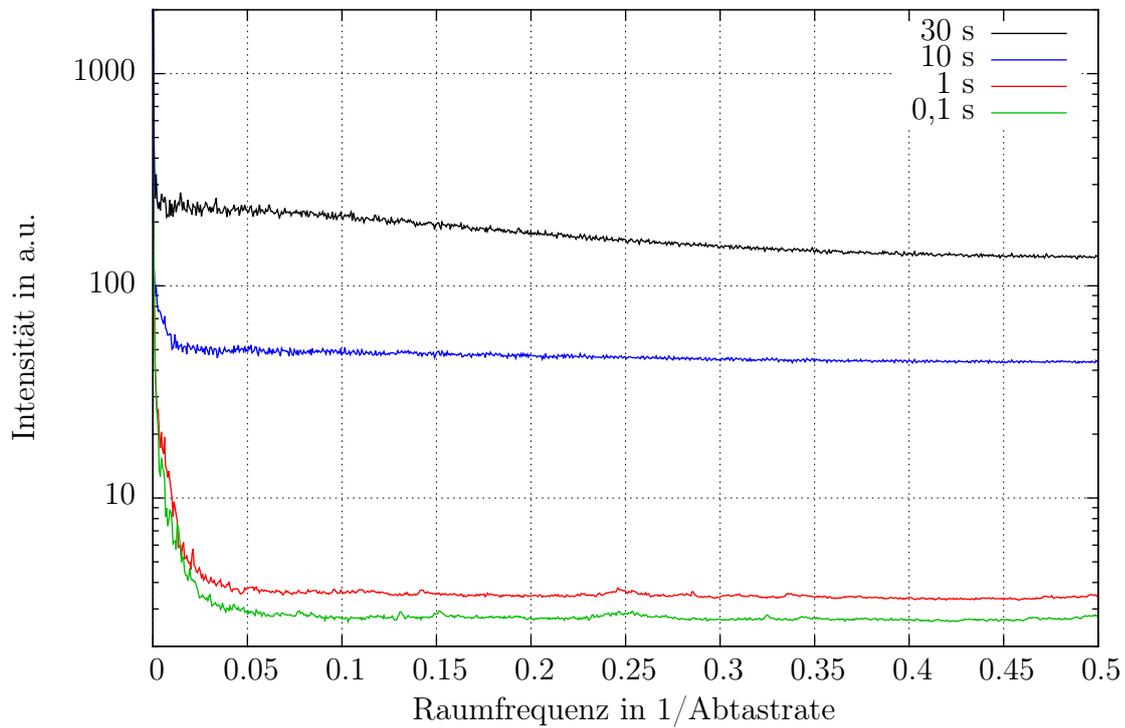
Ähnliches Verhalten beim Nachleuchten wurde auch an einem älteren Mikroskop, einem Zeiss EM902 mit einer Gatan MSC 794 CCD-Kamera beobachtet. Da aber die Kamera einen Fehler in der Ausleseinheit enthält, werden diese Beobachtungen hier nicht wiedergegeben. Es war nicht möglich eine für diese Arbeit geeignete Aufnahmeserie anzufertigen.

### 4.3 Dunkelstromrauschen

In den meisten Aufnahmen mit Hilfe einer CCD-Kamera am Elektronenmikroskop ist die Intensität hoch genug, dass das Dunkelstromrauschen vernachlässigt werden kann. Wenn allerdings die Intensität nur wenige digitale Zähleinheiten erreicht, so kann es wichtig sein, dieses Dunkelstromrauschen bei der Auswertung von Diffraktogrammen zu berücksichtigen. Dies ist notwendig, da der Verlauf des Dunkelstromrauschens im Diffraktogramm ein anderer ist, als der des Schrotrauschens im Hellfeld. Insbesondere bei der von Heil [15, 17] vorgestellten Methode zur Driftkorrektur von EFTEM-Aufnahmen führt das zuvor mit 3.33 eingeführte Rauschverhalten dazu, dass sich der Anteil des Dunkelstromrauschens im Bild gegenüber des Hellfeldrauschens erhöht. Dies kann zwar durch ein stark gemitteltes Dunkelstromkorrekturbild in gewissem Maße reduziert aber nicht vollständig aufgehoben werden, ohne dass die praktische Anwendbarkeit eingeschränkt wird.

Glücklicherweise zeigt sich, dass der Verlauf des Dunkelstromrauschens im Diffraktogramm relativ unkritisch ist. So entspricht der Verlauf in etwa einer Konstanten, was einer vollständig zufälligen Verteilung des Rauschens entspricht, bei der die einzelnen Pixel unabhängig voneinander sind.

In Abbildung 4.7 sind für verschiedene Aufnahmezeiten die zirkular gemittelten Diffraktogramme von Dunkelstrombildern dargestellt. Diese wurden mit Binning 2 aufgenommen. Verarbeitet wurden nur Ausschnitte aus den Bildern, da zusätzlich zum reinen Dunkelstromrauschen auch das Ausleserauschen der Ausleseinheit eine Rolle spielt, sowie der CCD-Chip einige Inhomogenitäten aufweist. Die mit steigender Aufnahmezeit anwachsende Abweichung vom konstanten Verlauf ist zumindest bis zu einer Belichtungszeit von



**Abbildung 4.7** – Zirkular gemittelte Diffraktogramme von Ausschnitten von Dunkelstrombildern aufgenommen mit Binning 2 und verschiedenen Aufnahmezeiten. Mit längerer Aufnahmezeit gibt es Abweichungen vom konstanten Verlauf. Ausschnitte wurden zur Vermeidung von Randeffekten gewählt, da hier das Ausleserauschen stärker zum Tragen kommt und eine Korrektur dieser Artefakte kaum möglich ist. Alle Werte wurden durch  $1 \cdot 10^7$  geteilt.

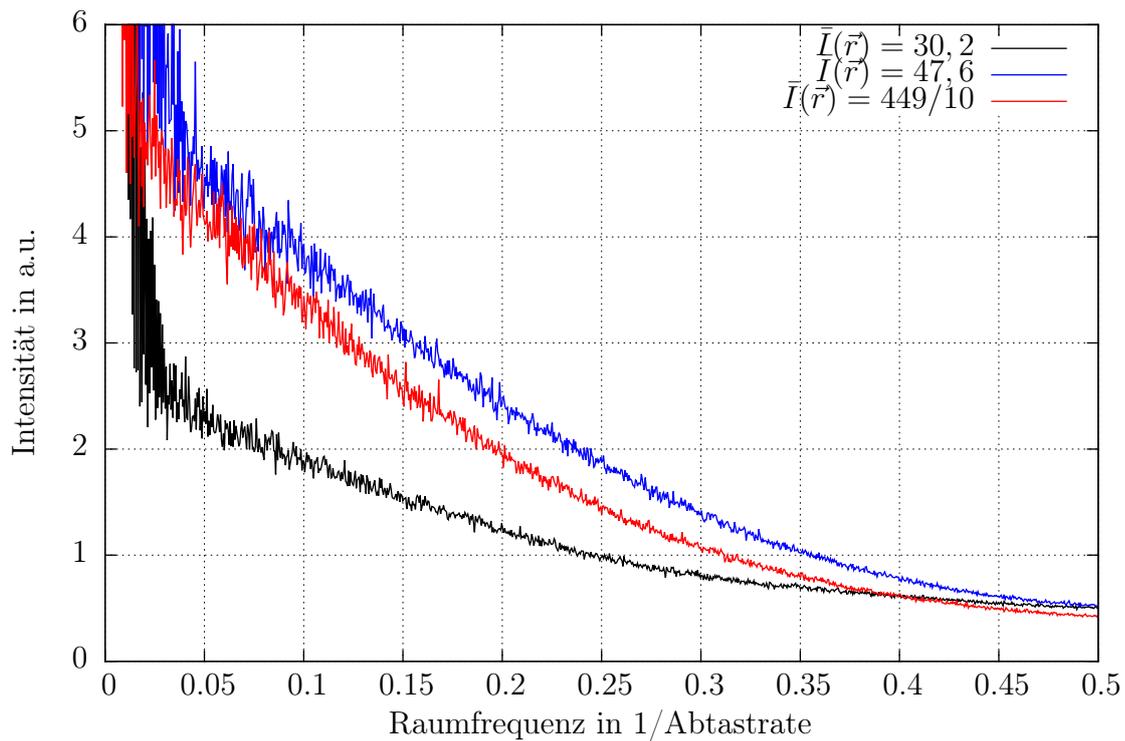
10 s gering genug, so dass für eine eventuelle Korrektur trotzdem mit der Annahme eines konstanten Verlaufs gearbeitet werden kann. Der Verlauf der Abweichung bei einer Belichtungszeit von 30 s entspricht hauptsächlich dem Verlauf des Schrotrauschens, so dass auch hier kein Einfluss außer der Konstante berücksichtigt werden muss. Weiterhin ist deutlich der absolute Anstieg des Rauschens mit der Aufnahmezeit zu beobachten. Dies korreliert gut mit der Annahme, dass es sich beim Dunkelstromrauschen um ein rein thermisches Rauschen handelt und die Pixel unabhängig voneinander sind.

Im vorangegangenen Kapitel wurde im Abschnitt zur Driftkorrektur auf den Einfluss der Korrekturmethode auf die unterschiedlichen Rauschanteile eingegangen. Um nun den verstärkten Einfluss des Dunkelstromrauschens auf die mittels Driftkorrektur aufgenommenen EFTEM-Bilder zu simulieren, wird hier eine Serie bei geringen Beleuchtungsintensitäten aufgenommener Leerbilder mittels Dunkelstrom- und Gainreferencekorrektur behandelt und dann vor der Fouriertransformation aufsummiert. Damit erreicht man ein Leerbild, dessen Rauschanteile sich so verhalten, als ob sie dem Driftkorrekturprozess unterlegen hätten. Dies steht im Gegensatz zum ursprünglichen Ermitteln des Schrotrauschens, da dort erst die Diffraktogramme aufsummiert werden.

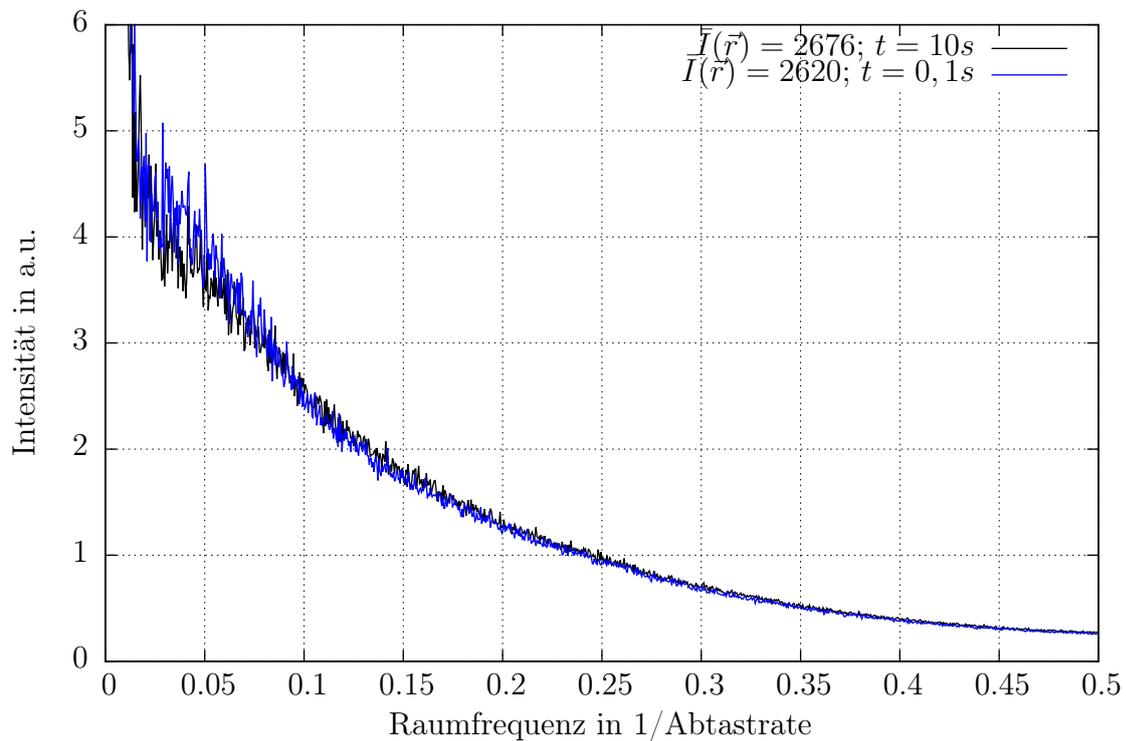
In Abbildung 4.8 sind die Ergebnisse dieser Driftkorrektur-Simulation dargestellt. Dazu wurden Serien von Leerbildern mit verschiedenen geringen Beleuchtungsintensitäten aufgenommen und wie oben beschrieben behandelt. Deutlich sieht man die Veränderung des Verlaufs der Kurven. Natürlich ändert sich bei unterschiedlichen Belichtungszeiten auch das Niveau des Dunkelstromrauschens, entscheidender ist hier jedoch die Änderung des Verhältnisses zwischen Dunkelstromrauschen und Schrotrauschen aufgrund der eingestrahnten Intensität.

Ein Punkt der hier nicht berücksichtigt wurde, ist das eventuelle Auftreten von Drifteffekten. Zwar kann die Driftkorrekturmethode aktiv die Drift minimieren, in dem die Abbildung mittels Imageshift am Mikroskop verschoben wird, jedoch kommt es immer zu einem leichten Versatz zwischen den Bildern. Dies hat zu Folge, dass die Dunkelstromkorrekturbilder immer mit diesem Versatz aufsummiert werden, was in der Fouriertransformierten aufgrund des Verschiebungssatzes zu Artefakten führt. Da allerdings eine größere Anzahl Einzelbilder aufgenommen wird und sich mehrere unterschiedliche Versätze überlagern, ist dieser Effekt in der Anwendung nur schwach ausgeprägt und wird hier nicht weiter betrachtet.

Vergleicht man nun zwei Serien mit ähnlich hoher Intensität in den korrigierten Quellbildern, dargestellt in Abbildung 4.9, so zeigt sich hier deutlich, dass es trotz stark unterschiedlicher Belichtungszeiten und Beleuchtungsintensitäten kaum Abweichungen im Kurvenverlauf gibt. Dies lässt sich gut darauf zurückführen, dass der Anteil des hellen



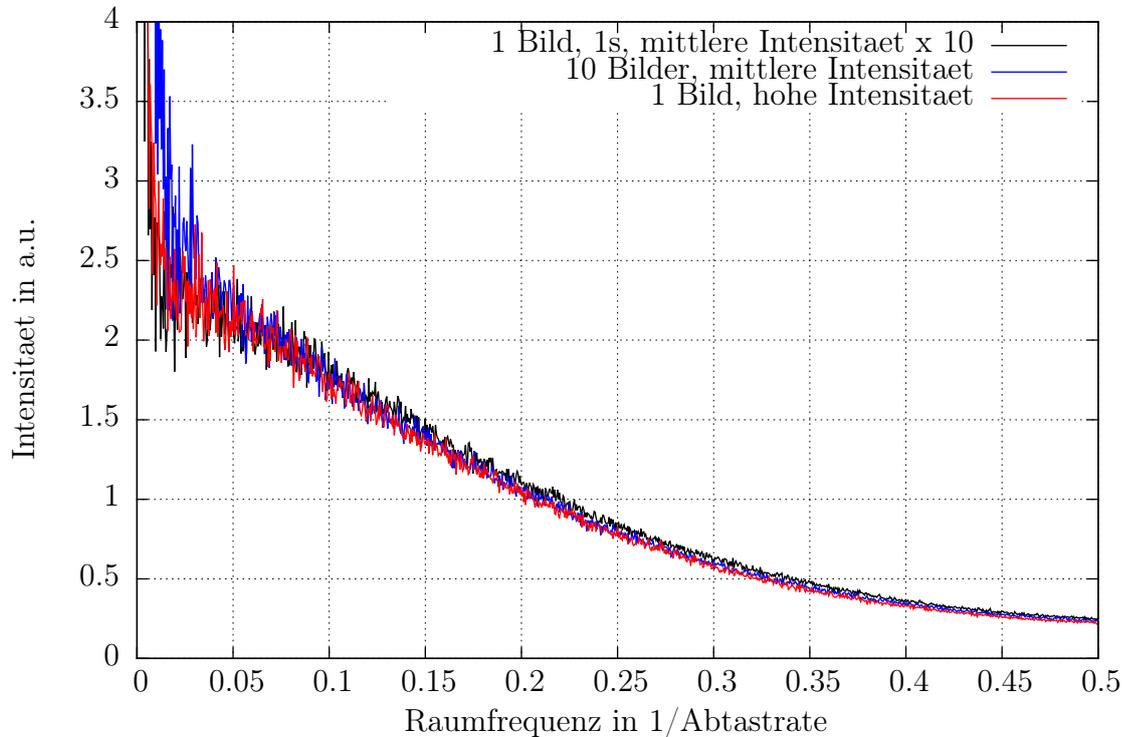
**Abbildung 4.8** – Simulation zur Auswirkung des Dunkelstromrauschens auf driftkorrigierte EF-TEM Bilder. Dargestellt wird der Einfluss verschiedener Intensitäten. Die mittleren Intensitäten  $\bar{I}(\vec{r})$  nach Korrektur mit Dunkelstrom und Gainreference sind in der Legende angegeben. Die höchste Intensität wurde dann durch 10 geteilt um eine bessere Darstellung zu erreichen. Die Belichtungszeiten betragen bei der ersten Serie 0,1 s, bei der Zweiten 1 s und bei der Dritten 10 s. Zweite und dritte Serie hatten dabei die gleiche Beleuchtungsintensität. Eine Serie enthält immer 10 Bilder.



**Abbildung 4.9** – Simulation zur Auswirkung des Dunkelstromrauschens auf driftkorrigierte EF-TEM Bilder. Dargestellt wird der Einfluss verschiedener Intensitäten des beleuchtenden Elektronenstrahls. Die mittleren Intensitäten  $\bar{I}(\vec{r})$  nach Korrektur mit Dunkelstrom und Gainreference und die zugehörigen Belichtungszeiten  $t$  der Einzelbilder sind in der Legende angegeben. Die Serien bestehen jeweils aus 10 Bildern.

Schrotrauschens gegenüber dem Dunkelstromrauschen stark überwiegt.

In Abbildung 4.10 wird nun abschließend noch der Einfluss der Bildanzahl untersucht.



**Abbildung 4.10** – Simulation zur Auswirkung des Dunkelstromrauschens auf driftkorrigierte EFTEM Bilder. Dargestellt wird der Einfluss der Bildanzahl. Dabei wurde bei Bedarf zur Veranschaulichung die Kurven anskaliert.

Dieser ist allerdings eher gering, was den Kurvenverlauf angeht, und spiegelt sich nur über eine Proportionalitätskonstante wieder.

Abschließend lässt sich zum Dunkelstromrauschanteil daher sagen, dass es notwendig ist ihn zu berücksichtigen, wenn die Intensität in den Quellbildern gering ist. Weiterhin deutet der Verlauf des reinen Dunkelstromrauschens darauf hin, dass er über die Annahme einer additiven Konstante bei dem Vergleich zweier Aufnahmen mit unterschiedlichen Beleuchtungsintensitäten beschrieben werden kann.

Das Korrekturverfahren für den Untergrundabzug bei der Berechnung von Strukturfaktoren wird von einem einfachen Anskalieren bei hohen Raumfrequenzen nun so abgeändert, dass diese additive Konstante berücksichtigt werden kann. Als praktisch hat sich erwiesen, in zwei getrennten Bereichen bei hohen Raumfrequenzen die aufsummierten Intensitäten im zirkular gemittelten Diffraktogramm mit den Strukturdaten und dem Schrotrauschen so zu vergleichen, dass die Steigung zwischen diesen Bereichen gleich ist. Dabei ergibt sich ein Skalierungsfaktor und eben die Konstante, die das Dunkelstromrauschen berücksichtigt.

Die Methode ähnelt dabei einer linearen Anpassung, ermöglicht aufgrund der limitierten Datenlage jedoch keine Fehlerrechnung. Auch ist das Ergebnis relativ stark abhängig von der Wahl der Bereichspositionen und -größen, was eine quantitative Betrachtung der resultierenden Strukturfaktoren stark erschwert.

# Kapitel 5

## Experimentelle Strukturfaktoren einer entmischten Eisen-Chrom-Legierung

### 5.1 Probenpräparation

In der vorangegangenen Diplomarbeit [26] wie auch in [27] wurde eine Legierung aus 45 at% Eisen und Chrom in einem Elektronenstrahl-ofen erstellt, die dann hier weiter genutzt wird. Der Legierungsblock wurde in 0,5 mm dünne Scheiben geteilt. Zur Vereinfachung der Probenpräparation wurden aus diesen Scheiben dann 3 mm durchmessende Scheibchen ausgestanzt und unter Argon in einem Quarzrohr eingeschlossen. Die Legierung wurde anschließend bei 1000°C homogenisiert, abgeschreckt und dann für zwei bzw. drei Wochen bei 550°C mit abschließender Abschreckung ausgelagert.

Die weitere Probenpräparation umfasste beidseitiges mechanisches Schleifen und Polieren der Scheibchen bis zu einer Dicke von ca. 0,1 mm. Um Elektronentransparenz zu erhalten wurde zum Abschluss elektrolytisch gedünnt. Als Elektrolyt kam dabei eine Mischung aus 1000 ml Eisessig und 50 ml Perchlorsäure zum Einsatz.

### 5.2 Experimentelles Vorgehen

Zur Aufnahme der für die Auswertung benötigten Elementverteilungsbilder wird wie im vorhergehenden Kapitel das Zeiss Libra 200FE mit Omegafilter und Gatan Ultrascan 4000 CCD-Kamera eingesetzt. Um ein gutes Verhältnis von Auflösung und Intensität zu erhalten werden die Energieverlustbilder mit Binning 2 aufgenommen. Die Proben-drift während der Belichtungszeit wird mit Hilfe der Aufteilung der Belichtungszeit auf mehrere Bilder mit Driftkorrektur zwischen den Teilbildern nach Heil [15, 16] umgangen. Genauere Aufnahmeparameter werden dann an den entsprechenden Stellen genannt.

Das Vorgehen bei der Erfassung der experimentellen Daten beginnt bei der Erfassung der energiegefilterten Bilder. Die Wahl der Energieverluste für diese Bilder folgt dabei generell der Regel, dass ein Bild auf der Energieverlustkante des entsprechenden Elements aufgenommen wird. Zwei weitere Bilder werden direkt unterhalb der Kante mit einem Abstand von etwa der Energiefensterbreite aufgenommen. Das dritte Vorkantenbild wird dann mit großem Abstand zur Kante aufgenommen (siehe auch Abbildung 2.3). Insbesondere für die Eisenkante ist die Wahl des Energieverlustes für das Bild mit dem geringsten Energieverlust auch von der Struktur der Chromkante abhängig.

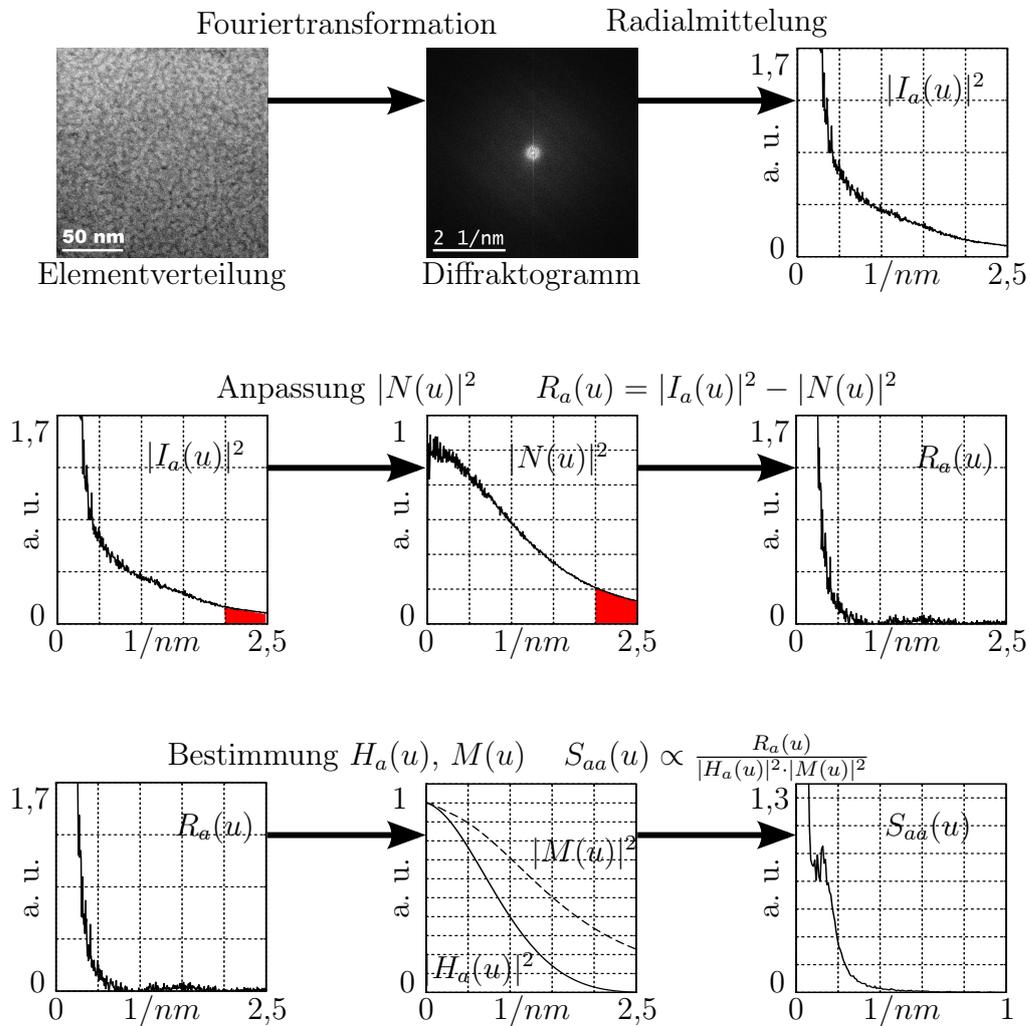
Da die Aufnahmedriftkorrektur im wesentlichen nur bei der Serie eines Energieverlustes wirkt, kommt es zwischen zwei Energieverlustabbildungen zu einem leichten Versatz. Dieser wird zusammen mit Hilfe eines PlugIns in ImageJ zur Berechnung der Drift und von Elementverteilungsbildern korrigiert [10]. Mit dem gleichen PlugIn werden die Elementverteilungsbilder berechnet. Die weitere Bearbeitung der experimentellen Daten findet dann mittels Scripten in Digital Micrograph statt. Ein entsprechendes Ablaufschema ist in Abbildung 5.1 dargestellt.

Zunächst wird die Fouriertransformierte eines geeigneten quadratischen Ausschnitts des Elementverteilungsbildes berechnet. Die Ausschnittswahl ist notwendig, da durch die Driftkorrektur ein Teil des Bildrandes Artefakte enthält, die die Fouriertransformierte beeinflussen könnten. Außerdem wird dieser Ausschnitt mit einem Tukey-Fenster [13] versehen, um Artefakten aufgrund der numerischen FastFourierTransformation (FFT) vorzubeugen. Das Tukey-Fenster ist ein modifiziertes von-Hann-Fenster, auch Hanning genannt, bei dem nur ein schmaler Randbereich über eine Cosinusfunktion auf die Intensität 0 abgesenkt wird (siehe auch Kapitel zur Simulation, Formel (6.18)).

Für die einelementigen partiellen Strukturfaktoren wird das Betragsquadrat des fouriertransformierten Elementverteilungsbildes berechnet und im Anschluss radial gemittelt, so dass man  $|I_a(u)|^2$  erhält. Bei den gemischten partiellen Strukturfaktoren wird an dieser Stelle das fouriertransformierte Elementverteilungsbild des ersten Elements mit dem komplexkonjugierten fouriertransformierten Elementverteilungsbild des zweiten Elements multipliziert und der Betrag gebildet, bevor auch hier wieder eine Radialmittelung stattfindet:

$$I_{ab}(u) = \langle |I_a(\vec{u}) \cdot I_b^*(\vec{u})| \rangle_{u_\phi}. \quad (5.1)$$

Im folgenden Schritt findet die Anpassung des vom Nachleuchteffekt befreiten Schrotrauschens  $|N(u)|^2$  statt. Um das verstärkte Dunkelstromrauschen im Elementverteilungsbild zu berücksichtigen wird im hohen Raumfrequenzbereich ein Ausschnitt gewählt und dort



**Abbildung 5.1** – Prozedur zur Korrektur des Diffraktogramms eines Elementverteilungsbildes um den Zwei-Teilchen-Strukturfaktor zu berechnen. Zunächst wird das Elementverteilungsbild fouriertransformiert und im Anschluss radial gemittelt. Die Anpassung des Rauschuntergrundes  $N(u)$  wird im hohen Raumfrequenzteil vorgenommen, da dort das eigentliche Signal gegen 0 geht. Nach dem Abzug des Rauschanteils werden die Daten durch die inelastische Transferfunktion  $H(u)$  und die Modulationstransferfunktion  $M(u)$  dividiert, um bis auf einen Proportionalitätsfaktor den Zwei-Teilchen-Strukturfaktor zu erhalten.

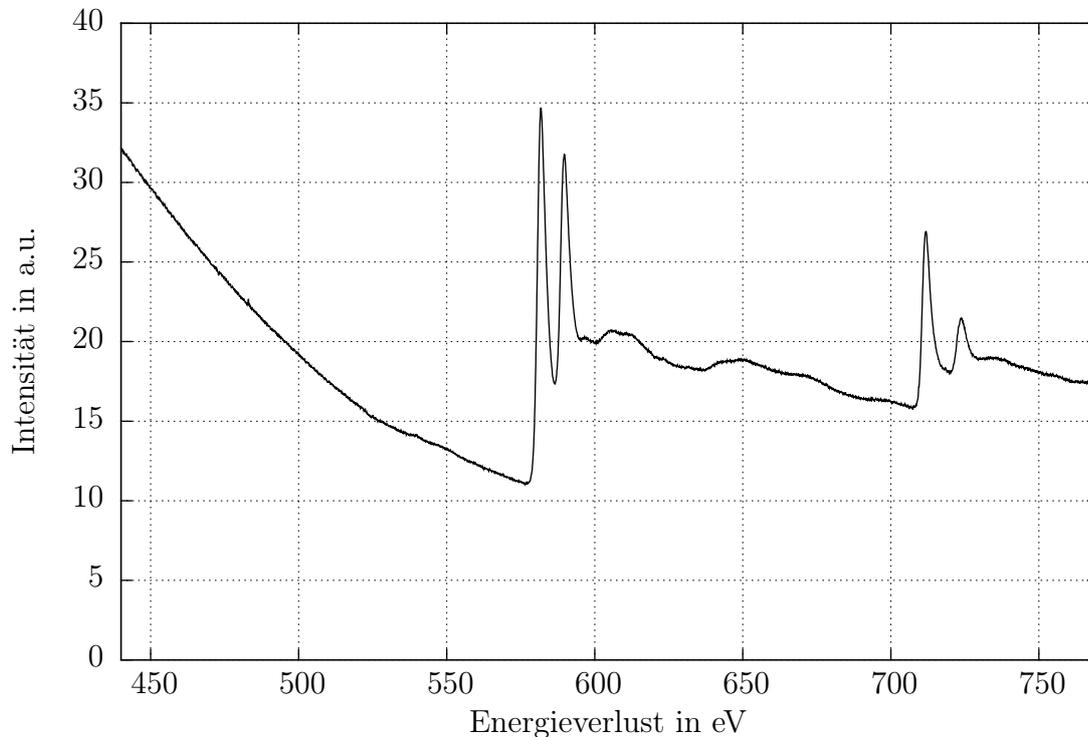
die Steigung von  $|N(u)|^2$  und  $|I_a(u)|^2$  verglichen. Durch eine Aufteilung des Ausschnitts in zwei nicht überlappende Bereiche kann dann ein Skalierungsfaktor  $n$  und eine subtraktive Konstante  $D$  ermittelt werden, so dass  $|N(u)|^2$  mitsamt Dunkelstromrauschen abgezogen werden kann. Dieses Vorgehen entspricht in etwa einer linearen Anpassung mit nur zwei Stützstellen. Um möglichst einen Bereich zu haben, in dem kein Probensignal vorliegt, ist es möglich, die Aufnahmeparameter am Mikroskop so zu wählen, dass in diesem Bereich die inelastische Transferfunktion an dieser Stelle eine Nullstelle hat.

Um den Dämpfungseffekt der CCD-Kamera zu kompensieren wird der Datensatz dann durch die Modulationstransferfunktion geteilt. Als letzter Schritt wird mittels eines Fortranprogramms die zuvor berechnete inelastische Transferfunktion für die entsprechenden Elemente herunterdividiert. Übrig bleibt der jeweilige partielle Zwei-Teilchen-Strukturfaktor:

$$S_{aa}(u) = \frac{|I_a(u)|^2 - D - n|N(u)|^2}{M(u) \cdot |H_a(u)|^2} \quad (5.2)$$

$$S_{ab}(u) = \frac{|I_a(u) \cdot I_b^*(\vec{u})| - D - n|N(u)|^2}{M(u) \cdot H_a(u) \cdot H_b(u)} \quad (5.3)$$

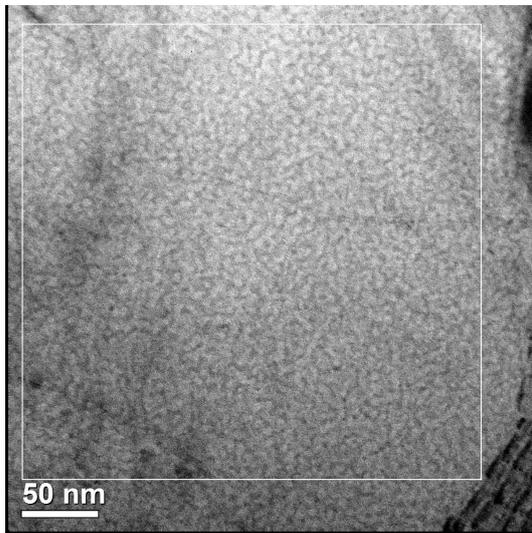
## 5.3 Partielle Strukturfaktoren



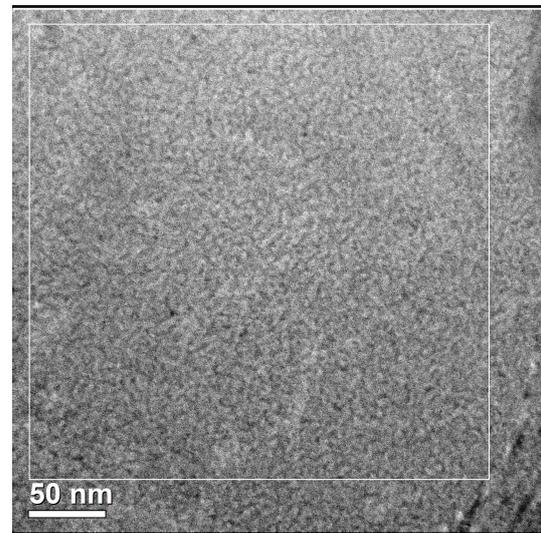
**Abbildung 5.2** – Energieverlustspektrum der Probe aus 5.3

In Abbildung 5.2 wird das Energieverlustspektrum der ersten hier behandelten Probe gezeigt. Es wird sich hier auf die Bereiche um die in dieser Arbeit verwendeten Cr-L<sub>2,3</sub>, bei 575 eV, und Fe-L<sub>2,3</sub> (708 eV) Kanten beschränkt. Diese wurden zur Erstellung der Elementverteilungsbilder herangezogen. Das Spektrum steht stellvertretend auch für die anderen Proben. Die Bereiche vor den Elementkanten, die für die Untergrundkorrektur bei der Erstellung der Elementverteilungsbilder genutzt werden, sind hier gut ersichtlich. Die jeweiligen Positionen der Energiefenster sind bei den jeweiligen Elementverteilungsbildern angegeben.

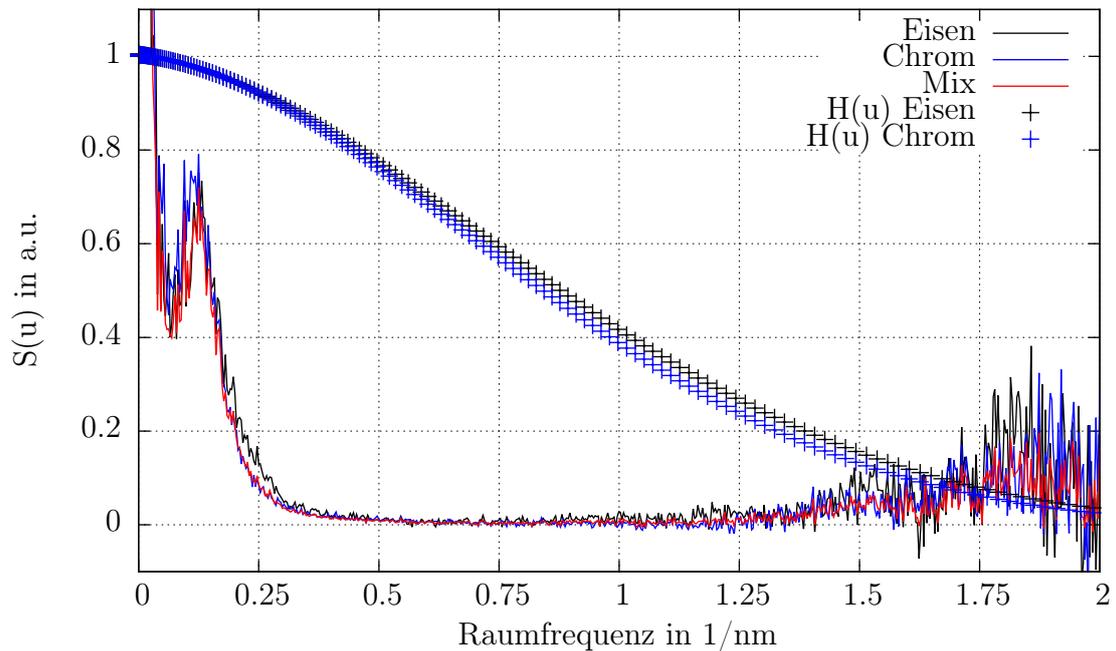
In Abbildung 5.3 wird ein erster Satz partieller Strukturfaktoren gezeigt. Diese Probe wurde 2 Wochen ausgelagert um die Entmischungsstrukturen zu erzeugen. Die gezeigten Elementverteilungsbilder zeigen deutliche Unterschiede, insbesondere was den Rest an elastischem Kontrast angeht. Dessen Einfluss auf die partiellen Strukturfaktoren ist jedoch recht gering, wie an dem sehr ähnlichen Verlauf zu erkennen ist. Zur Verdeutlichung werden auch die berechneten inelastischen Transferfunktionen für Eisen und Chrom gezeigt. Daran ist gut zu sehen, wie im höheren Raumfrequenzbereich das Rauschen stark ansteigt, was an der Annäherung von  $H(u)$  an die erste Nullstelle liegt. Der betrachtbare



(a) Elementverteilungsbild Chrom, berechnet aus Vorkantenbildern mit den Energieverlusten 440 eV, 525 eV und 558 eV, Aufkantenbild bei 595 eV.



(b) Elementverteilungsbild Eisen, berechnet aus Vorkantenbildern mit den Energieverlusten 624 eV, 657 eV und 690 eV, Aufkantenbild bei 725 eV.



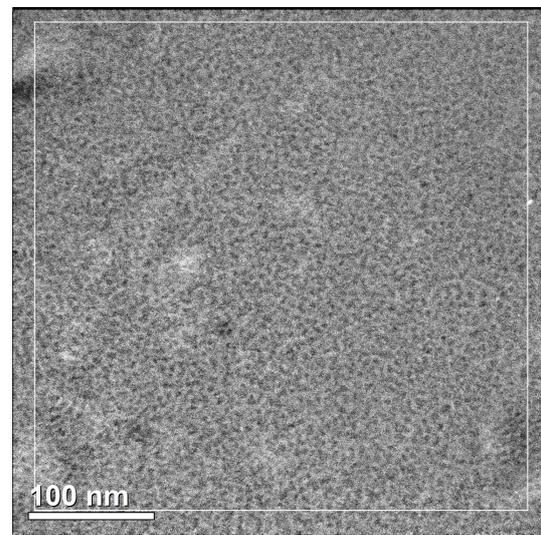
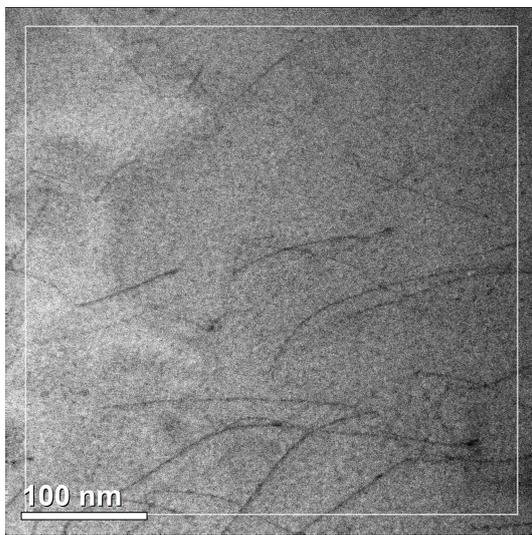
(c) Partielle Strukturfaktoren und zugehörige inelastische Transferfunktionen.

**Abbildung 5.3** – Partielle Strukturfaktoren einer 2 Wochen ausgelagerten Probe. Die nominelle Vergrößerung beträgt 125k, der Akzeptanzhalbwinkel 5,88 mrad und die Energiefensterbreite 33 eV bei keinem Defokus. Die Rahmen in den Elementverteilungsbildern entsprechen dem Bereich, aus dem die partiellen Strukturfaktoren berechnet werden.

Raumfrequenzbereich ist daher eingeschränkt. Bei diesen hohen Raumfrequenzen sollte das Signal bei 0 liegen, weshalb dort die Anpassung für den Abzug des Schrotrauschens stattfindet. Der Bereich, in dem diese Anpassung stattfindet, wird nicht mehr dargestellt. Durch die Division mit den Korrekturfunktionen, die in diesem Bereich gegen 0 tendieren, ist die Rauschamplitude extrem groß und daher nicht weiter auswertbar.

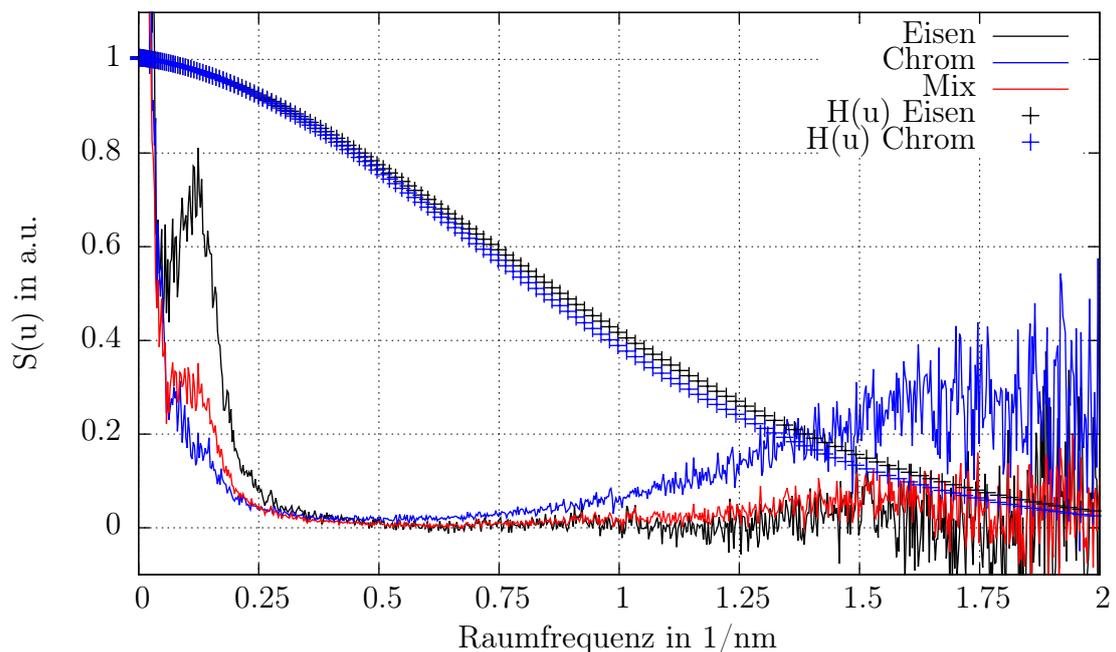
In Abbildung 5.4 wird nun dieselbe Probe wie zuvor, nur an einer anderen Stelle betrachtet. Außerdem wird eine geringere Vergrößerung genutzt. Hier zeigen sich noch deutlicher die Unterschiede zwischen den Elementverteilungsbildern bezüglich des elastischen Kontrastes. Auch die Unterschiede zwischen den partiellen Strukturfaktoren fallen sehr deutlich aus. Die Stufe bei niedrigen Raumfrequenzen, wie sie in der Abbildung zuvor und auch hier beim Eisen klar ersichtlich ist, fehlt beim Chrom fast völlig. Dadurch bedingt ist sie auch beim gemischten partiellen Strukturfaktor weniger stark ausgeprägt. Diese Eigenschaft ist auch anhand der Elementverteilungsbilder nachvollziehbar, da im Chromverteilungsbild die Kontraste der ungeordneten Struktur sehr viel weniger ausgeprägt sind als im Eisenverteilungsbild. Ein weiterer auffälliger Unterschied zwischen den Strukturfaktoren liegt im hohen Raumfrequenzbereich, wo das Chromsignal verhältnismäßig stark ansteigt.

Zunächst wurden die für die Eisenverteilung nötigen Bilder aufgenommen und erst dann die Bilder für die Chromverteilung. Als Ursachen für Unterschiede kommen daher mehrere Faktoren in Betracht. Neben einer Probendrift in der Probenebene, ist eine Drift in der Probenhöhe, die unbemerkt geblieben ist, möglich, wodurch sich der Defokus verändert. Auch eine Umformung der Probe selbst durch den relativ intensiven Elektronenstrahl bei langen Belichtungszeiten kann nicht ausgeschlossen werden.



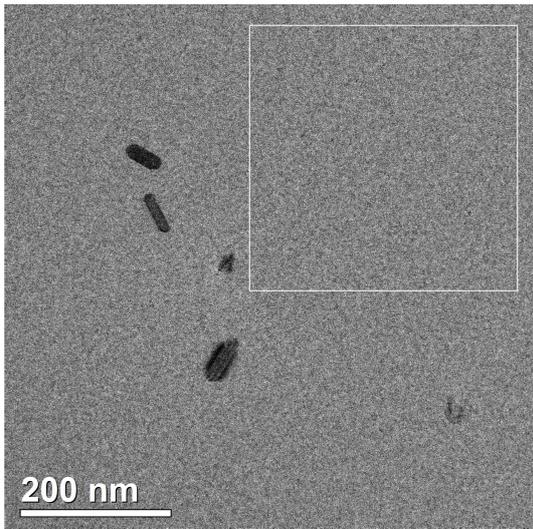
(a) Elementverteilungsbild Chrom, berechnet aus Vorkantenbildern mit den Energieverlusten 440 eV, 525 eV und 558 eV, Aufkantenbild bei 595 eV.

(b) Elementverteilungsbild Eisen, berechnet aus Vorkantenbildern mit den Energieverlusten 624 eV, 657 eV und 690 eV, Aufkantenbild bei 725 eV.

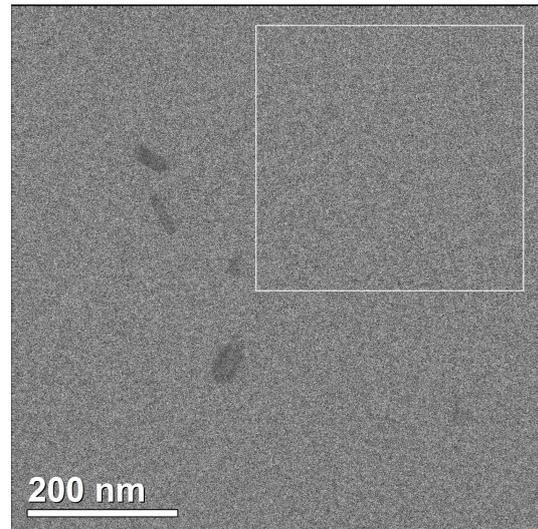


(c) Partielle Strukturfaktoren und zugehörige inelastische Transferfunktionen.

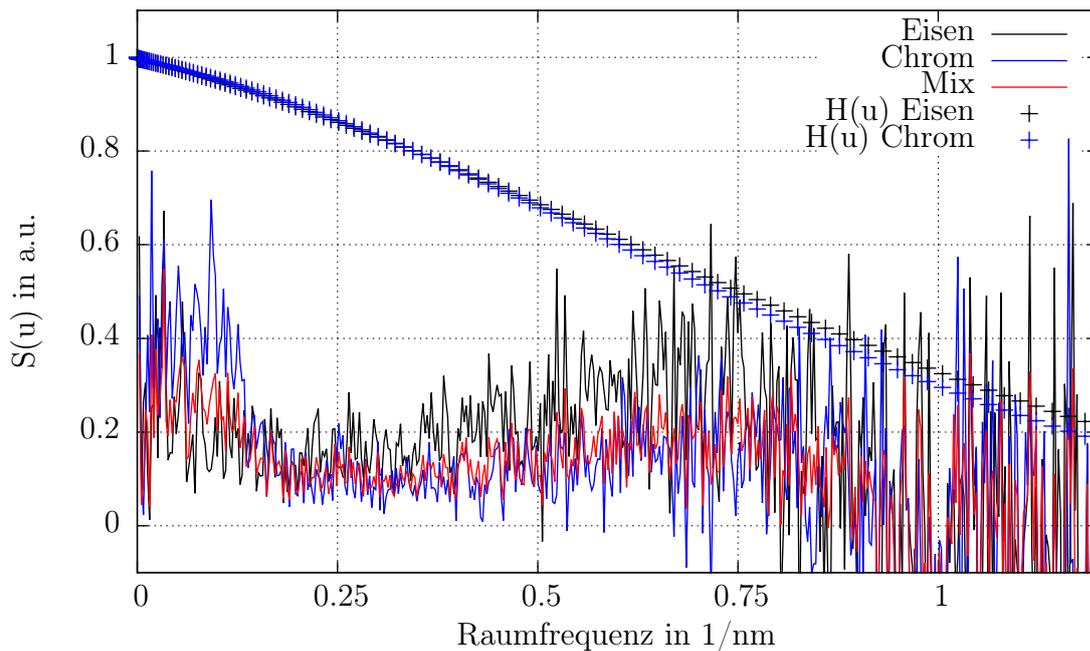
**Abbildung 5.4** – Partielle Strukturfaktoren einer 2 Wochen ausgelagerten Probe. Die nominelle Vergrößerung beträgt 100k, der Akzeptanzhalbwinkel 5,88 mrad und die Energiefensterbreite 33 eV bei keinem Defokus. Die Rahmen in den Elementverteilungsbildern entsprechen dem Bereich, aus dem die partiellen Strukturfaktoren berechnet werden.



(a) Elementverteilungsbild Chrom, berechnet aus Vorkantenbildern mit den Energieverlusten 440 eV, 543 eV und 563 eV, Aufkantenbild bei 586 eV.



(b) Elementverteilungsbild Eisen, berechnet aus Vorkantenbildern mit den Energieverlusten 637 eV, 677 eV und 697 eV, Aufkantenbild bei 718 eV.



(c) Partielle Strukturfaktoren und zugehörige inelastische Transferfunktionen.

**Abbildung 5.5** – Partielle Strukturfaktoren einer 3 Wochen ausgelagerten Probe. Die nominelle Vergrößerung beträgt 63k, der Akzeptanzhalbwinkel 2,94 mrad und die Energiefensterbreite 20 eV bei keinem Defokus. Die Rahmen in den Elementverteilungsbildern entsprechen dem Bereich, aus dem die partiellen Strukturfaktoren berechnet werden.

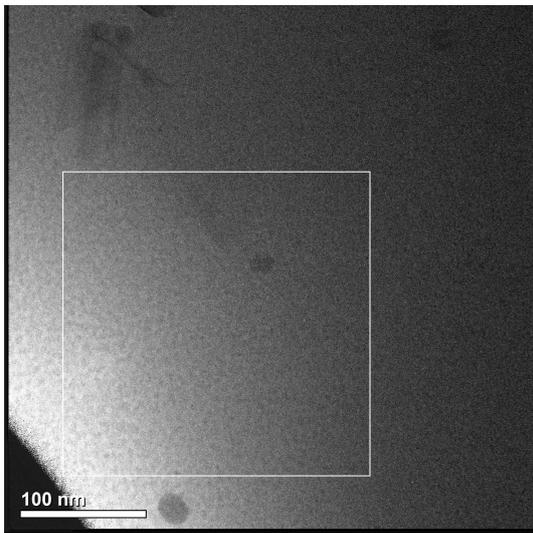
In Abbildung 5.5 ist nun eine 3 Wochen ausgelagerte Probe dargestellt. Im Gegensatz

zu den zuvor gezeigten Daten wurden die für die Elementverteilungen notwendigen Bilder nicht driftkorrigiert aufgenommen, sondern kontinuierlich für 300 s belichtet. Außerdem wurde mit einer geringeren Vergrößerung gearbeitet. Dies äußert sich zuerst im eingeschränkten Raumfrequenzbereich.

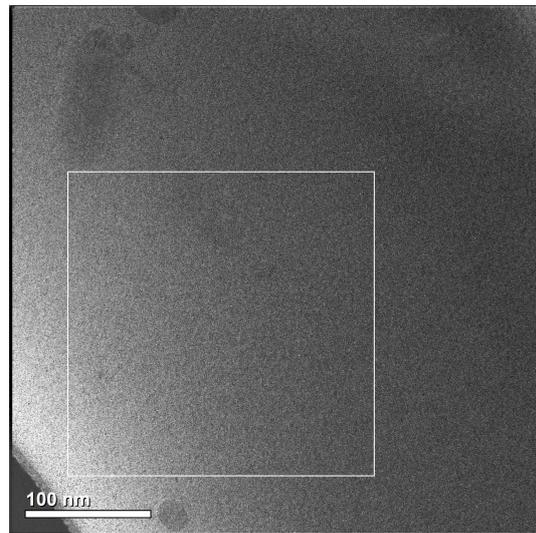
Insgesamt spiegeln die partiellen Strukturfaktoren die geringen Kontrastwerte der Elementverteilungsbilder wieder. Auch hier zeigen sich deutliche Unterschiede zwischen den Strukturfaktoren von Eisen und Chrom, jedoch mit umgekehrten Vorzeichen verglichen mit der vorhergehenden Probe. So zeigt hier der Kurvenverlauf von Chrom eine ausgeprägtes schmales Plateau bei niedrigen Raumfrequenzen, das bei Eisen fehlt. Auch bei mittleren Raumfrequenzen verhalten sich die Strukturfaktoren unterschiedlich. Allerdings ist hier die Aufnahmereihenfolge umgekehrt zu der zuvor behandelten Probe.

Eine weitere Messung einer 3 Wochen ausgelagerten Probe ist in Abbildung 5.6 dargestellt. Hier wurde wieder mit der aktiven Driftkorrektur wie in den ersten beiden Fällen gearbeitet. Dabei zeigt sich zumindest im Fall des Chroms wieder der typische Verlauf des partiellen Strukturfaktors mit Stufe bei den niedrigen Raumfrequenzen. Der Kontrast im Eisenverteilungsbild und der zugehörige partielle Strukturfaktor zeigen jedoch einen gewissen Kontrastverlust. Da auch hier, wie in den ersten beiden Fällen, die Bilder für das Eisenverteilungsbild zuerst aufgenommen wurden, lässt sich hier dieser Effekt nicht einfach einer Probenveränderung zuschreiben.

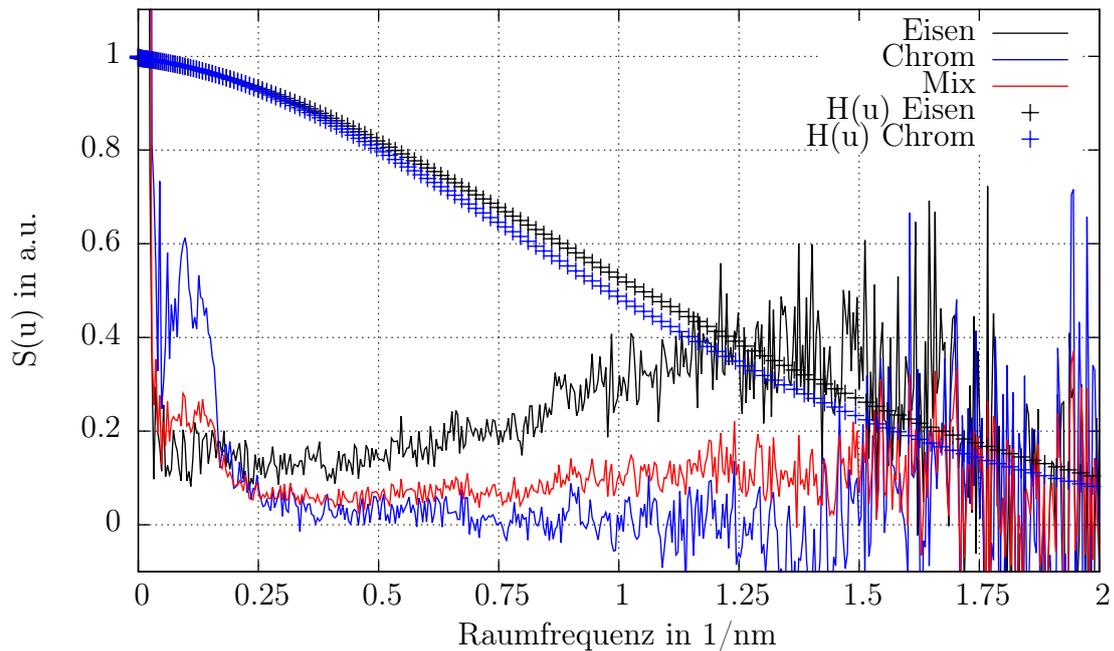
Eine weitere Erklärung für dieses Verhalten kann in einer Kombination verschiedener Drifteffekte liegen, zu der auch die Addition einiger weniger leicht verschobener Dunkelstrombilder gehört, die zu solchen Artefakten führen können. Leider kann an dieser Stelle nur spekuliert werden, die genaue Ursache lässt sich kaum ermitteln. Auch tritt dieses Verhalten im Bereich höherer Raumfrequenzen auf, wo selbst kleinste Fehler beim Untergrundabzug aufgrund der Division durch Modulationstransferfunktion und inelastische Transferfunktion enorm verstärkt werden.



(a) Elementverteilungsbild Chrom, berechnet aus Vorkantenbildern mit den Energieverlusten 515 eV, 559 eV und 569 eV, Aufkantenbild bei 580 eV.



(b) Elementverteilungsbild Eisen, berechnet aus Vorkantenbildern mit den Energieverlusten 667 eV, 692 eV und 702 eV, Aufkantenbild bei 713 eV.



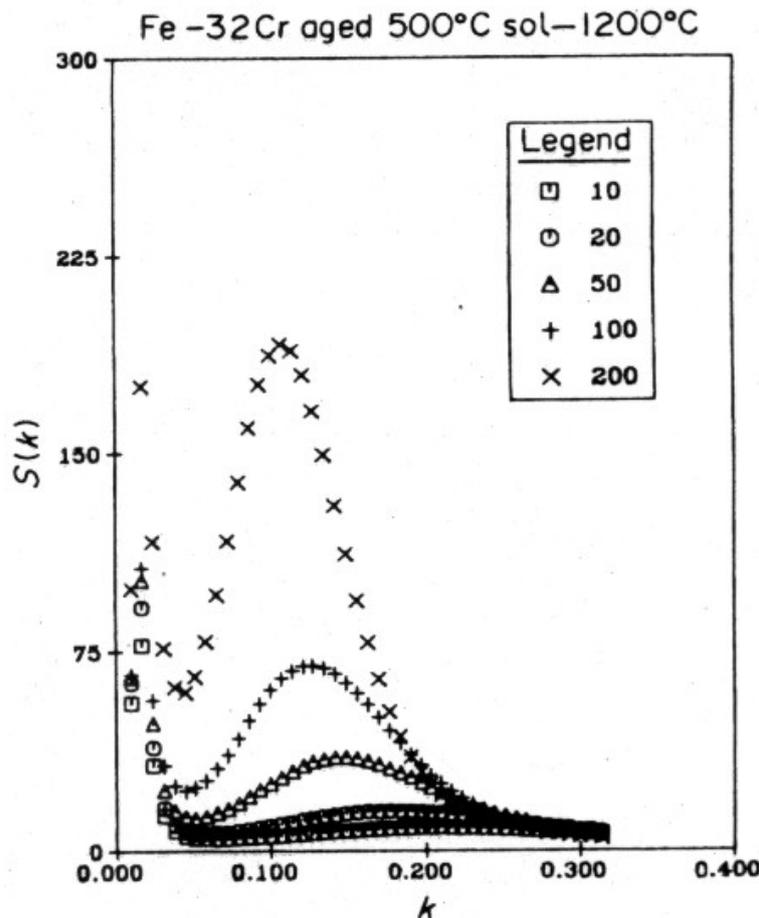
(c) Partielle Strukturfaktoren und zugehörige inelastische Transferfunktionen.

**Abbildung 5.6** – Partielle Strukturfaktoren einer 3 Wochen ausgelagerten Probe. Die nominelle Vergrößerung beträgt 100k, der Akzeptanzhalbwinkel 2,94 mrad und die Energiefensterbreite 9,3 eV bei keinem Defokus. Die Rahmen in den Elementverteilungsbildern entsprechen dem Bereich, aus dem die partiellen Strukturfaktoren berechnet werden.

## 5.4 Vergleich mit externen Daten

Vergleicht man die zuvor gezeigten Kurvenverläufe, insbesondere die, wo in den Elementverteilungsbildern gute Kontrastverhältnisse vorliegen, mit den Ergebnissen eines Streuexperiments so zeigen sich zumindest qualitativ einige Ähnlichkeiten.

In Abbildung 5.7 sind die Streufunktionen einer ähnlichen Probe, wie sie hier verwendet



**Abbildung 5.7** – Neutronenstreuungsfunktionen  $S(k)$  (willkürliche Einheiten) bei unterschiedlichen Auslagerungszeiten (10 bis 200 Stunden bei 773 K), Probe ist Fe-Cr(32 at%), homogenisiert bei 1473 K. Raumfrequenz  $k = 4\pi \sin(\theta)/\lambda$  mit  $\lambda$  in Angstrom. Reproduziert aus der Arbeit von LaSalle und Schwartz [28].

wird, dargestellt. Da die Elementzusammensetzung in ihrem Verhältnis eine andere ist, sind nur qualitative Vergleiche möglich. Insbesondere die in den hier gemessenen Strukturfaktoren vorhandene Stufe bei geringen Raumfrequenzen ist in den Streufunktionen als recht breiter Peak gut erkennbar. Allerdings zeigen sich auch hier die Unterschiede zwischen den Methoden. So ist im Streuexperiment der Stichprobenumfang wegen des größeren Probenvolumens wesentlich größer, so dass der Peak auch deutlicher darstellbar

ist. Insgesamt ist es aber möglich, unter Berücksichtigung der experimentellen Gegebenheiten vergleichbare Ergebnisse zu erzielen.



# Kapitel 6

## Simulation von Strukturfaktoren

### 6.1 Partikel und Partikelverteilungen

Die Form der im Kapitel Grundlagen eingeführten Strukturfaktoren eignet sich am Ehesten für amorphe Proben oder Gläser, wo bereits auf atomarer Ebene eine starke Unordnung herrscht. Häufig trifft man Unordnung jedoch im Bereich größerer Skalen an, die auf atomarer Skala sogar als Kristall vorliegen. Die zuvor gezeigten experimentellen Daten zur spinodalen Entmischung wie auch die Arbeit von Cahn [3] deuten darauf hin. Im Kristall treten dann unterschiedliche Bereiche mit stark unterschiedlicher Konzentration der Legierungskomponenten auf. Diese Konzentrationsfluktuation kann man näherungsweise als eine Partikelansammlung ansehen und diese dann mit Hilfe von Strukturfaktoren auswerten. So soll an dieser Stelle der oben angegebene Formalismus daraufhin angepasst werden. Greift man noch einmal die Definition des Strukturfaktors aus Gleichung (2.9) auf und ersetzt den Lagevektor der Atome durch einen auf den Schwerpunkt des Partikels bezogenen Vektor wie in Abbildung (6.1), dann erhält man die modifizierte Form des Strukturfaktors für ein Partikel  $F_i(\vec{u})$  für die gesamte Probe  $F(\vec{u})$  mit

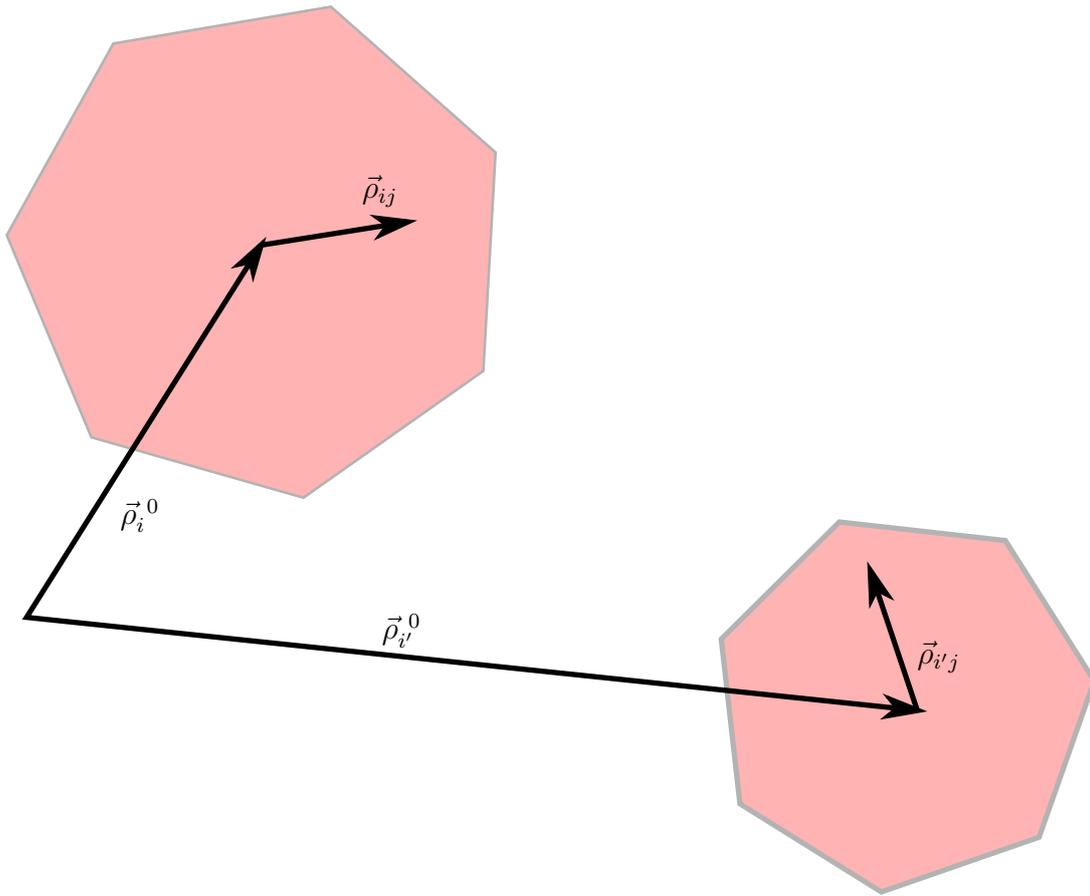
$$F_i(\vec{u}) = \sum_j e^{-2\pi i \vec{u}(\vec{\rho}_i^0 + \vec{\rho}_{ij})}, \quad (6.1)$$

$$F(\vec{u}) = \sum F_i(\vec{u}), \quad (6.2)$$

$$= \sum_i e^{-2\pi i \vec{u} \vec{\rho}_i^0} \cdot \left( \sum_j e^{-2\pi i \vec{u} \vec{\rho}_{ij}} \right), \quad (6.3)$$

$$= \sum_i e^{-2\pi i \vec{u} \vec{\rho}_i^0} \cdot P_i(\vec{u}). \quad (6.4)$$

Damit wurde nun der Strukturfaktor auf eine Ansammlung von unterschiedlichen Partikeln  $P_i(\vec{u})$  reduziert. Ist dieser Partikel wesentlich größer als ein Atom, so kann man ihn im



**Abbildung 6.1** – Zur Veranschaulichung der Vektordefinitionen in Partikeln.  $\vec{\rho}_i^0$  stellt die Lage des Massenzentrums der Partikels und  $\vec{\rho}_{ij}$  die Lage der Atome eines Partikels dar.

Bereich kleiner Raumfrequenzen als Einheit einer gewissen Atomdichte verstehen und die zu Grunde liegende mögliche Kristallstruktur vernachlässigen.

Interessant ist nun die Intensität im Beugungsbild, die mit der Partikeldefinition zu

$$I_{\text{Beugung}}(\vec{u}) \propto S(\vec{u}) = |F(\vec{u})|^2 \quad (6.5)$$

$$= \sum_i |P_i(\vec{u})|^2 + 2 \sum_{i>j} \Re [P_i(\vec{u})P_j^*(\vec{u})] \cos(2\pi\vec{u}(\vec{\rho}_i^0 - \vec{\rho}_j^0)) \quad (6.6)$$

wird. Es zeigt sich, dass die Intensität im Beugungsbild zum Einen durch die Partikelform und zum Anderen durch einen gemischten Faktor bestimmt wird, der neben der Partikelform auch die Partikelverteilung enthält.

Wenn im Ensemblemittel alle Partikelausrichtungen vorkommen, kann die Partikelform näherungsweise als rotationssymmetrisch angesehen werden. Dies ermöglicht den nächsten Näherungsschritt, so dass nun die einzelnen Partikelfunktionen  $P_i(\vec{u})$  durch eine mittlere Partikelfunktion  $\bar{P}(u)$  ersetzt werden und somit ihre Richtungsabhängigkeit verlieren. Mit

der Partikelanzahl  $N$ , kann man damit  $S(\vec{u})$  vereinfachen zu

$$S(\vec{u}) = N|\bar{P}(u)|^2 + |\bar{P}(u)|^2 \sum_{i \neq j} \cos(2\pi\vec{u}(\vec{\rho}_i^0 - \vec{\rho}_j^0)), \quad (6.7)$$

$$= |\bar{P}(u)|^2 \cdot \left( N + \sum_{i \neq j} \cos(2\pi\vec{u} \cdot \vec{\rho}_{ij}^0) \right), \quad (6.8)$$

$$= |\bar{P}(u)|^2 \cdot \left( N + \sum_{i \neq j} \cos(2\pi u \cdot \rho_{ij}^0 \cos(\phi_u - \phi_{ij}^0)) \right), \quad (6.9)$$

$$= |\bar{P}(u)|^2 \cdot V(\vec{u}). \quad (6.10)$$

Das Skalarprodukt zwischen dem Raumfrequenzvektor und dem Relativvektor  $\vec{\rho}_{ij}^0 = \vec{\rho}_i^0 - \vec{\rho}_j^0$  der Partikel zueinander wurde nun in Polarkoordinaten  $(\rho_{ij}^0, \phi_{ij}^0)$  überführt. Die positionsabhängige Summe soll nun weiter als Positionsverteilung bezeichnet werden. Um die Auswertung zu vereinfachen bietet es sich hier an, das Rotationsmittel zu bilden. Dies ist hier sinnvoll, da die Positionen der Streuzentren völlig ungeordnet sind. Damit reduziert sich die Positionsabhängigkeit auf die paarweisen Distanzen zwischen den Partikeln, ausgedrückt in Form einer Besselfunktion 0. Ordnung  $J_0$ :

$$S(u) \propto |\bar{P}(u)|^2 \cdot \left( N + \sum_{i > j} J_0(2\pi u \rho_{ij}^0) \right) \quad (6.11)$$

$$\propto |\bar{P}(u)|^2 \cdot V(u). \quad (6.12)$$

An dieser Stelle zeigt sich auch der Unterschied, ob man tatsächlich ein Beugungsexperiment durchführt, oder, wie in dieser Arbeit, mit einem fouriertransformierten Elementverteilungsbild arbeitet. Es ist auch gar nicht mal das Problem der Projektion und des verbundenen Verlustes der Dreidimensionalität, das hier zu Tage tritt. Die Projektion kann man als Schnittfläche durch den fouriertransformierten Raum, bei der der Projektionsrichtung zugeordneten Raumfrequenz 0 ist, betrachten.

Hier spielt das betrachtete Probenvolumen eine wichtige Rolle. Als Bedingung für die inelastische Abbildung gilt die Verwendung einer Probe, die dünn genug sein muss, dass es nicht nicht zur inelastischen Mehrfachstreuung kommt. Das entspricht etwa einer Proben-  
dicke von deutlich weniger als  $50 \text{ nm}$ , je nach Material. Verglichen mit den Abmessungen des Bildes in der Probenebene von oft wesentlich mehr als  $100 \text{ nm}$  gilt die in Beugungsexperimenten häufig gemachte Annahme vom unendlich ausgedehnten Probenvolumen nicht, erst recht nicht die Gleichberechtigung aller Raumachsen. Dies hat Auswirkungen auf die

Verteilung der möglichen paarweisen Distanzen zwischen zwei Partikeln, die nun in ihrem Maximum auf den betrachteten Bereich und in ihrem Minimum durch Probendicke und Partikelgröße beschränkt ist. Auch ist die Anzahl der betrachteten Partikel eingeschränkt, was aber bei passender Vergrößerungswahl von eher untergeordneter Bedeutung ist.

Für die folgenden Simulationen wird daher ein Algorithmus gewählt, der diese potentiellen Einschränkungen der Ausschnittwahl berücksichtigt. Anstatt also eine Verteilungsfunktion vorzugeben und dann analytisch das Ergebnis aus der Kombination Verteilungs- und Partikelfunktion zu bestimmen, werden einzelne Partikel nach gewissen Kriterien in einem Bild verteilt und dann eine Auswertung ähnlich zu den experimentellen Daten im vorhergehenden Kapitel durchgeführt.

## 6.2 Harte Kugeln

Um sich den Strukturfaktoren experimenteller Proben zu nähern, kann man zunächst die Probe als eine zufällige Anordnung harter Kugeln modellieren. Dies sollte zumindest bei Partikeln auf einer Oberfläche eine gute Näherung der tatsächlichen Struktur sein, wenn die Partikel nicht zu stark von der Kugelform abweichen.

Dazu wird nun die dreidimensionale Probe  $P(\vec{r})$  als Summe der Kugelpartikel  $P_i(\vec{r} - \vec{r}_i)$  dargestellt, wobei die Kugelpartikelfunktion innerhalb der Kugel den Wert der Teilchendichte  $n$  annimmt und außerhalb den Wert 0. Die Intensität  $I(\vec{r})$  in einer Abbildung lässt sich dann als proportional zu der Projektion entlang der z-Achse dieser Summe darstellen:

$$I(\vec{\rho}) \propto \int_{-\infty}^{+\infty} \sum_i P_i(\vec{r} - \vec{r}_i) dz. \quad (6.13)$$

Man kann in einem Rechenschritt die Projektion der Kugelanordnung und die Fouriertransformation ausführen, wenn man in Kugelkoordinaten die dreidimensionale Fouriertransformation ausführt und  $u_z = 0$  setzt. Somit erhält man unter Ausnutzung des Verschiebungssatzes für die fouriertransformierte Bildintensität (nach [12])

$$I(\vec{u}) \propto n \sum_i e^{-2\pi i \vec{\rho}_i \vec{u}} \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \int_0^{R_i} nr^2 \sin(\vartheta) e^{2\pi i \vec{\rho} \vec{u}} dr d\vartheta d\phi, \quad (6.14)$$

$$\propto n \sum_i \frac{4\pi}{(2\pi u)^2} \left( \frac{\sin(2\pi u R_i)}{2\pi u} - R_i \cos(2\pi u R_i) \right) \cdot e^{-2\pi i \vec{\rho}_i \vec{u}}. \quad (6.15)$$

Im Rotationsmittel des Betragsquadrats erwarten wir daher unter Ausnutzung der zuvor eingeführten mittleren Partikelfunktion, dass der Strukturfaktor zu

$$S(u) \propto |I(u)|^2 \quad (6.16)$$

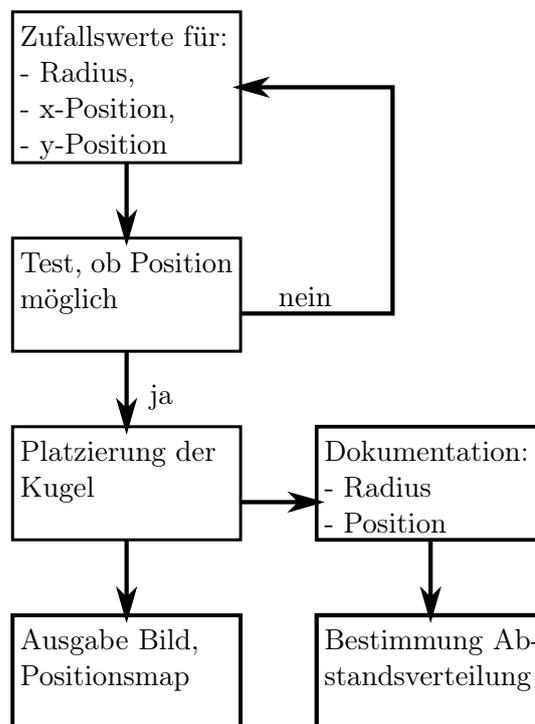
$$\propto \left| n \sum_i \frac{4\pi}{(2\pi u)^2} \left( \frac{\sin(2\pi u R_i)}{2\pi u} - R_i \cos(2\pi u R_i) \right) \right|^2 \cdot V(u) \quad (6.17)$$

wird.

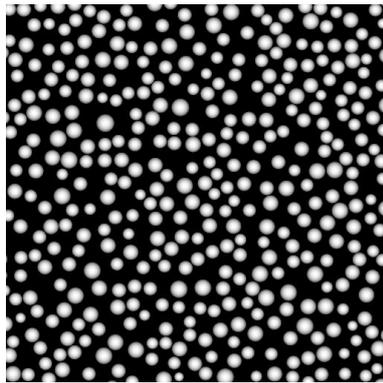
Zur Simulation wird jedoch nicht direkt eine mittlere Kugelform bestimmt und mit einer zu einem quadratischen Bildausschnitt passenden Verteilungsfunktion multipliziert. Zum Einen könnte damit die Näherung einer mittleren Partikelfunktion nicht getestet werden. Zum Anderen ist eine geeignete Partikelverteilung nur schwer zu bestimmen, da sie mehrere Anforderungen an Minimalabstand in Abhängigkeit des Kugelradius und an Maximalabstand in Abhängigkeit des Bildausschnitts berücksichtigen muss.

Die Simulation wird daher so angelegt, dass der Algorithmus Kugel für Kugel in einem Bild ablegt. Die Intensität in dem Bild ist dann proportional zur Dicke der Kugel. Das abschließende Bild wird dann noch am Rand beschnitten, so dass auch die Randbereiche besetzt und Teilanschnitte von Kugeln mit dem Zentrum außerhalb des betrachteten Bereichs vorhanden sind. Der Kugelradius wird zufällig mit einer Zufallsvariablen, die einer Gaussverteilung folgt, festgelegt und in einem Histogramm dokumentiert. Die Positionierung der Kugeln wird zufällig vorgenommen und die Positionen ebenfalls dokumentiert, so dass sich eine Abstandsverteilung generieren lässt. Dabei ist eine Positionierung nur dann erfolgreich, wenn die zu positionierende Kugel eine benachbarte Kugel allenfalls berührt, jedoch nicht überlagert. Dieses Vorgehen hat jedoch zur Folge, dass mit zunehmender Kugelzahl große Kugeln etwas unterdrückt werden, da natürlich ausreichend große Zwischenräume mit der Zeit weniger werden. Dieser Effekt hält sich jedoch in Grenzen und wird über das Histogramm der Radien nachvollziehbar dargestellt. Dickere Proben mit überlappenden Partikeln werden in einem weiteren Durchlauf berücksichtigt, in dem der Minimalabstand zwischen zwei Partikeln aufgehoben wird. Da es hier das Ziel ist, die Unterschiede von Strukturfaktoren aufgrund verschiedener Simulationsparameter zu veranschaulichen, wird hier grundsätzlich eine ideale Abbildung angenommen.

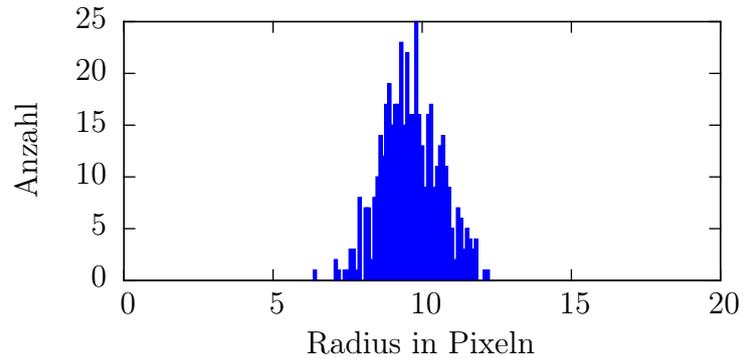
Im ersten Simulationsdurchgang wurde ein Zielradius von 10 Pixeln mit einer Gaussverteilung  $\propto e^{(-x^2/2)}$  festgelegt. Die Kugeln können sich dabei berühren, Überlagerungen wurden jedoch ausgeschlossen. In Abbildung 6.3 sind die zugehörige Simulation, die Radienverteilung sowie der Strukturfaktor  $S(u)$  dargestellt. Zusätzlich zum Strukturfaktor, der direkt über die Fouriertransformierte des simulierten Bildes erstellt wird, werden auch die mittlere Partikelfunktion  $\bar{P}(u)$  und die Multiplikation dieser mittleren Partikelfunktion mit der Abstandsverteilungsfunktion  $V(u)$  berechnet. Letztere wird aus der Fouriertrans-



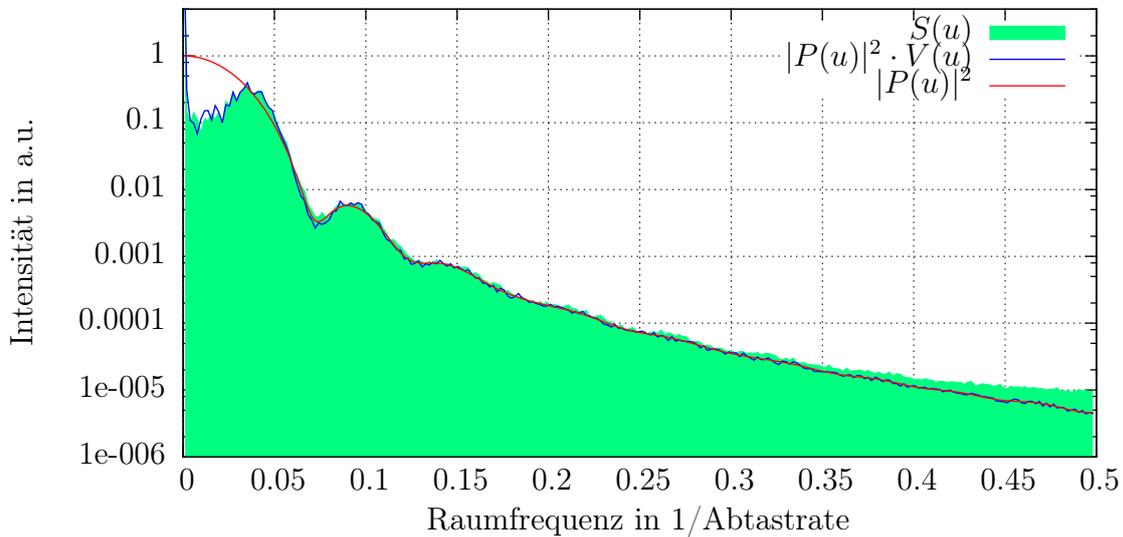
**Abbildung 6.2** – Darstellung des Simulationsalgorithmus für die Erstellung einer Abbildung zufällig verteilter kugelförmiger Partikel.



(a) Simulation einer Monolage harter Kugeln



(b) Histogramm der Kugelradien



(c) Strukturfaktor der Simulation verglichen mit der zugehörigen Partikelfunktion und der Partikelfunktion kombiniert mit der Verteilungsfunktion.

**Abbildung 6.3** – Simulierte Struktur (a) der Kugelverteilung mit Kugelradiusverteilung angegeben in (b). Überschneidungen zweier Kugeln wurden ausgeschlossen, um das Äquivalent einer Monolage zu erhalten. Als mittlerer Kugelradius wurden 10 Pixel anvisiert. Der Simulationsalgorithmus bevorzugt jedoch ein wenig kleinere Radien, da sie mit zunehmender Anzahl an Kugeln leichter platziert werden können. Der Strukturfaktor  $S(u)$  zeigt erst bei höheren Raumfrequenzen Abweichungen zur mittleren Partikelfunktion  $|\bar{P}(u)|^2$ , was auf eine gute Näherung hindeutet.

formierten einer Abbildung bestimmt, die eine  $\delta$ -Distribution an der Position der einzelnen Kugeln enthält. Diese Methode ist äquivalent zur direkten Bestimmung von  $V(u)$  aus dem Histogramm der Kugelabstände, verhindert jedoch, dass man Probleme mit der numerischen Integration, bzw. Aufsummierung, der Besselfunktionen bekommt. Diese kann z. B. negative Werte im Betragsquadrat erzeugen, was natürlich nicht physikalisch ist.

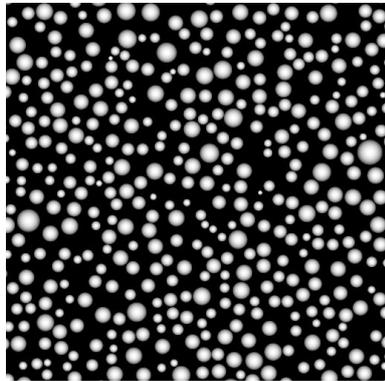
Der Verlauf der mittleren Partikelfunktion und der simulierte Strukturfaktor ähneln sich

stark. Der Unterschied im Bereich niedriger Raumfrequenzen rührt dabei im Wesentlichen von der Verteilungsfunktion  $V(u)$  her. Im Bereich höherer Raumfrequenzen gibt es ebenfalls Abweichungen. Allerdings ist dabei zu berücksichtigen dass vor der Fouriertransformation ein modifiziertes von-Hann-Fenster, Tukey-Fenster genannt [13], auf das simulierte Bild angewendet wurde, um Randeffekte zu verhindern. Dabei werden die Randbereiche mit Breite  $a$  mit

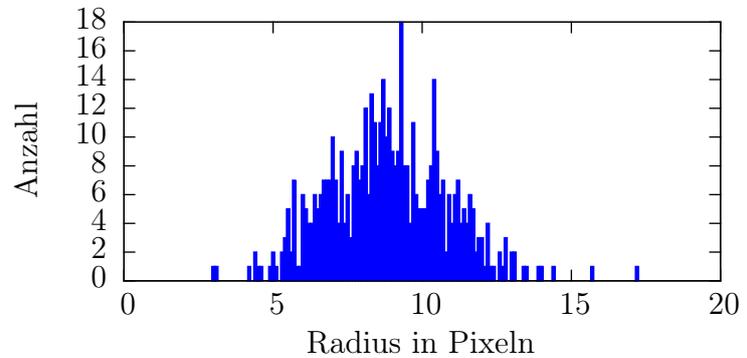
$$T(x) = \frac{1}{2} \left( 1 + \cos\left(\pi \frac{x - x'}{a}\right) \right) \quad (6.18)$$

multipliziert, so dass die Intensitäten zum Bildrand hin auf 0 abgesenkt werden. Dies hat Einfluss auf die Wichtung der einzelnen Kugeln im Strukturfaktor. Damit sollten die Unterschiede erklärbar sein.

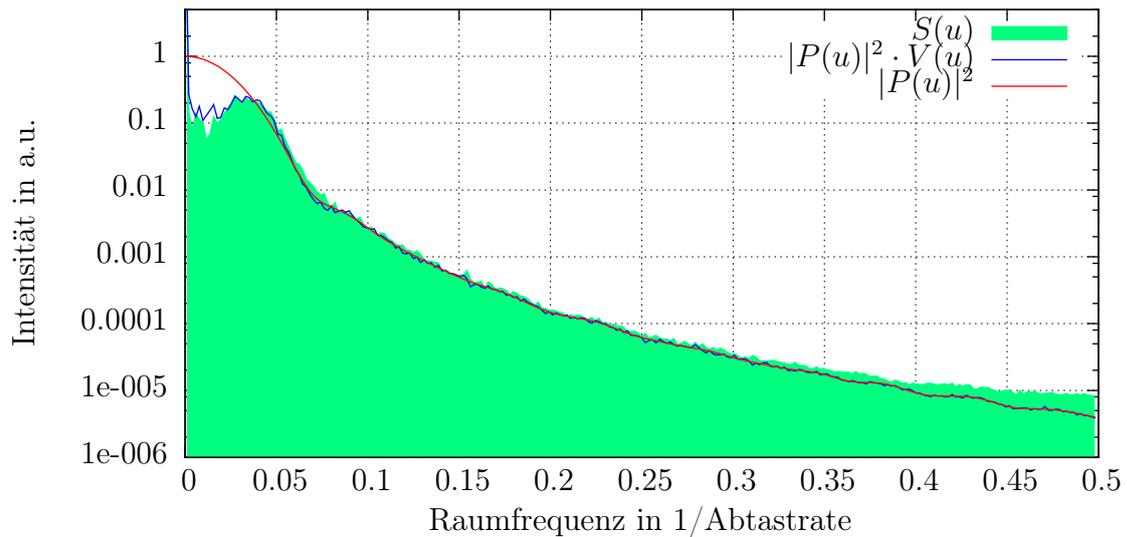
In Abbildung 6.4 wird das Ergebnis der zweiten Simulation dargestellt. Hier wurde die Breite der Radienverteilung um den Faktor  $\sqrt{2}$  erhöht. Dieser Schritt hat zur Folge, dass die Oszillationen der Partikelfunktion stark nachlassen im Vergleich zur vorherigen Simulation. Damit gewinnt der Strukturfaktor etwas mehr Ähnlichkeit zu den Strukturfaktoren der entmischten Proben, die später gezeigt werden. Wie zuvor wird der Verlauf des Strukturfaktors gut durch die Partikelfunktion wiedergegeben, die erwartete Abweichung bei kleinen Raumfrequenzen ist hier ebenfalls auf die Verteilungsfunktion zurückzuführen. Auch bei hohen Raumfrequenzen zeigt sich wieder eine leichte Abweichung.



(a) Simulation einer Monolage harter Kugeln

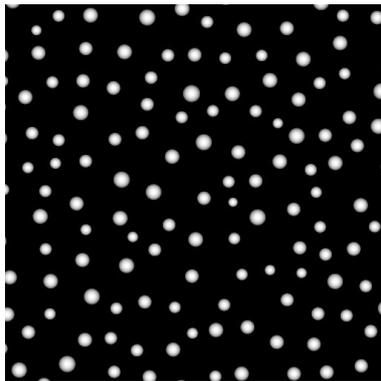


(b) Histogramm der Kugelradien

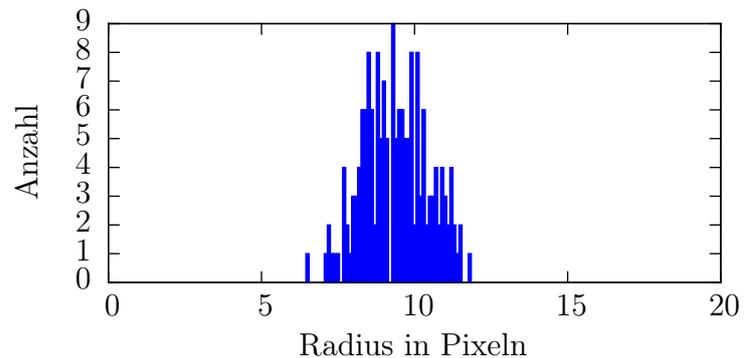


(c) Strukturfaktor der Simulation verglichen mit der zugehörigen Partikelfunktion und der Partikelfunktion kombiniert mit der Verteilungsfunktion.

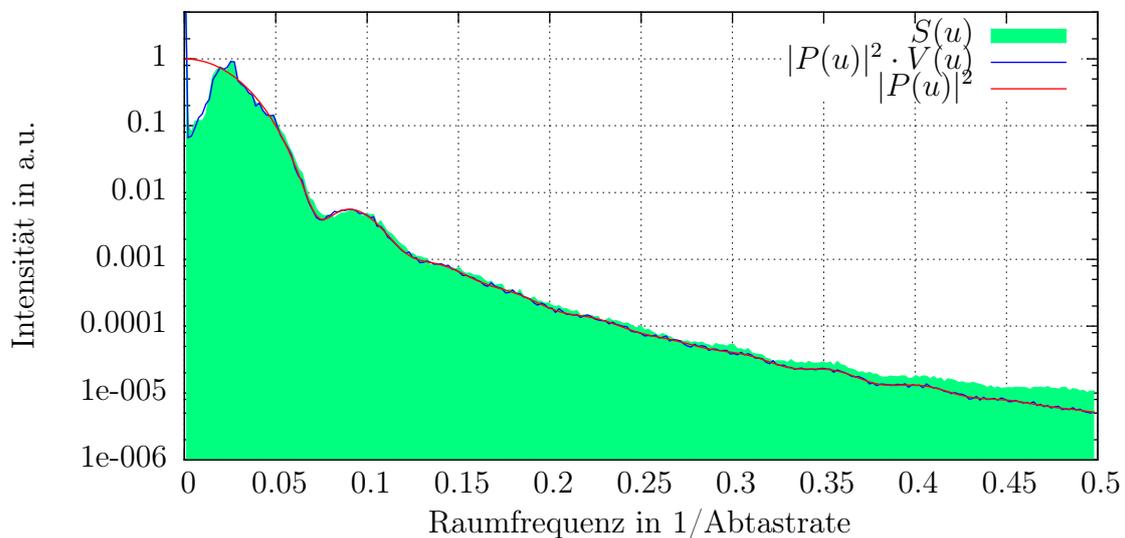
**Abbildung 6.4** – Simulierte Struktur (a) der Kugelverteilung mit Kugelradiusverteilung angegeben in (b). Überschneidungen zweier Kugeln wurden ausgeschlossen, um das Äquivalent einer Monolage zu erhalten. Als mittlerer Kugelradius wurden 10 Pixel anvisiert. Im Vergleich zur vorhergehenden Simulation wurde die Verteilung der Radien erweitert. Der Strukturfaktor  $S(u)$  zeigt erst bei höheren Raumfrequenzen Abweichungen zur mittleren Partikelfunktion  $|\bar{P}(u)|^2$ , was auf eine gute Näherung hindeutet.



(a) Simulation einer Monolage harter Kugeln



(b) Histogramm der Kugelradien

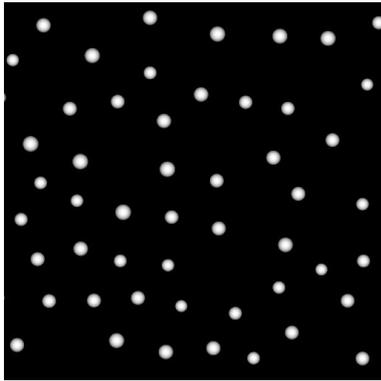


(c) Strukturfaktor der Simulation verglichen mit der zugehörigen Partikelfunktion und der Partikelfunktion kombiniert mit der Verteilungsfunktion.

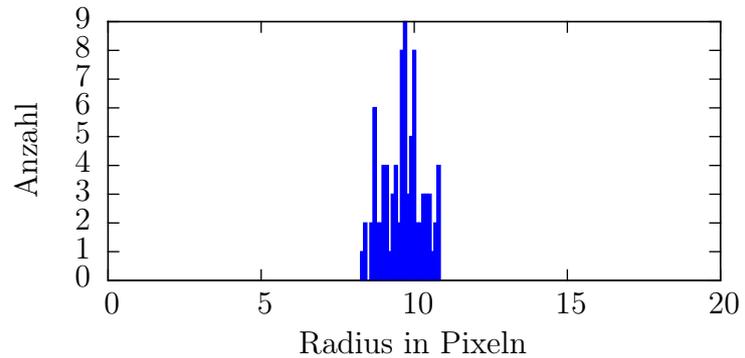
**Abbildung 6.5** – Simulierte Struktur (a) der Kugelverteilung mit Kugelradiusverteilung angegeben in (b). Unter Beibehaltung der Radienverteilung aus 6.4 wurde nun der Minimalabstand zwischen zwei Kugeln verdoppelt. Diese Situation kann z.B. bei einem Einsatz von Liganden bei Nanopartikeln eintreten.

Als weitere Variation der Simulationsparameter wird nun der Minimalabstand zwischen benachbarten Kugeln verdoppelt. Die Daten hierzu sind in Abbildung 6.5 zu finden. Einerseits soll damit der Einfluss der Verteilungsfunktion gezeigt werden. Andererseits hat dies durchaus Relevanz für reale Systeme. So könnte z.B. ein organischer Ligand um anorganische Nanopartikel eine gewisse Distanz zwischen zwei Partikeln erzeugen.

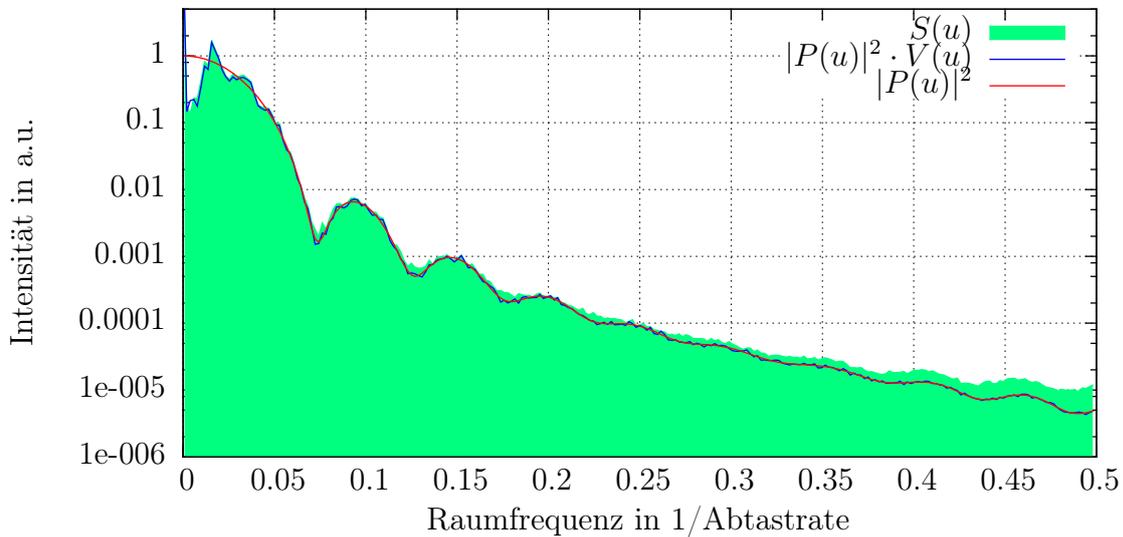
Um diese Reihe zu vervollständigen, wurde noch eine Simulation mit der dreifachen Distanz zwischen zwei Partikeln bezogen auf die ursprüngliche Distanz durchgeführt. Dargestellt ist dies in Abbildung 6.6. Auch bei diesen beiden Simulationen wurden der erwartete



(a) Simulation einer Monolage harter Kugeln



(b) Histogramm der Kugelradien

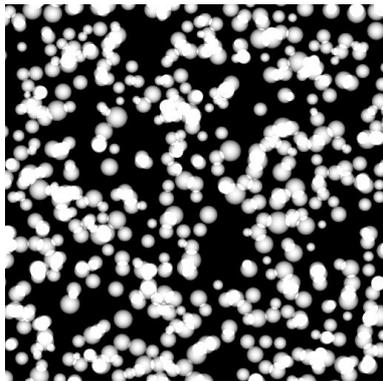


(c) Strukturfaktor der Simulation verglichen mit der zugehörigen Partikelfunktion und der Partikelfunktion kombiniert mit der Verteilungsfunktion.

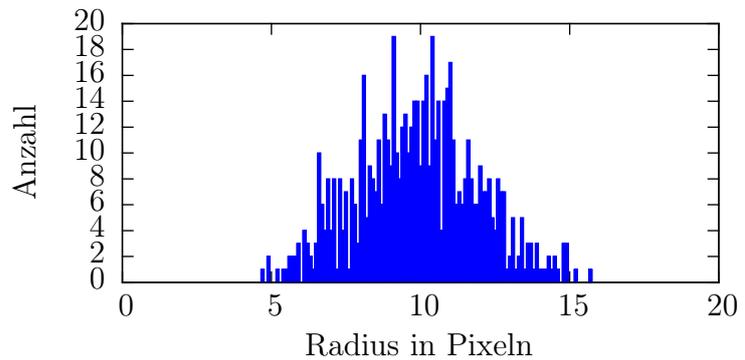
**Abbildung 6.6** – Simulierte Struktur (a) der Kugelverteilung mit Kugelradiusverteilung angegeben in (b). Unter Beibehaltung der Radienverteilung wurde nun der Minimalabstand zwischen zwei Kugeln verglichen mit der ursprünglichen Simulation verdreifacht. Die verstärkt auftretenden Oszillationen erklären sich hierbei aus dem geringen Stichprobenumfang der Kugelradien, auch wenn die gleiche Verteilungsbreite wie zuvor verwendet wurde.

Einfluss der Verteilungsfunktion auf die niedrigen Raumfrequenzen und die gute Übereinstimmung der mittleren Partikelfunktion mit dem Strukturfaktor beobachtet.

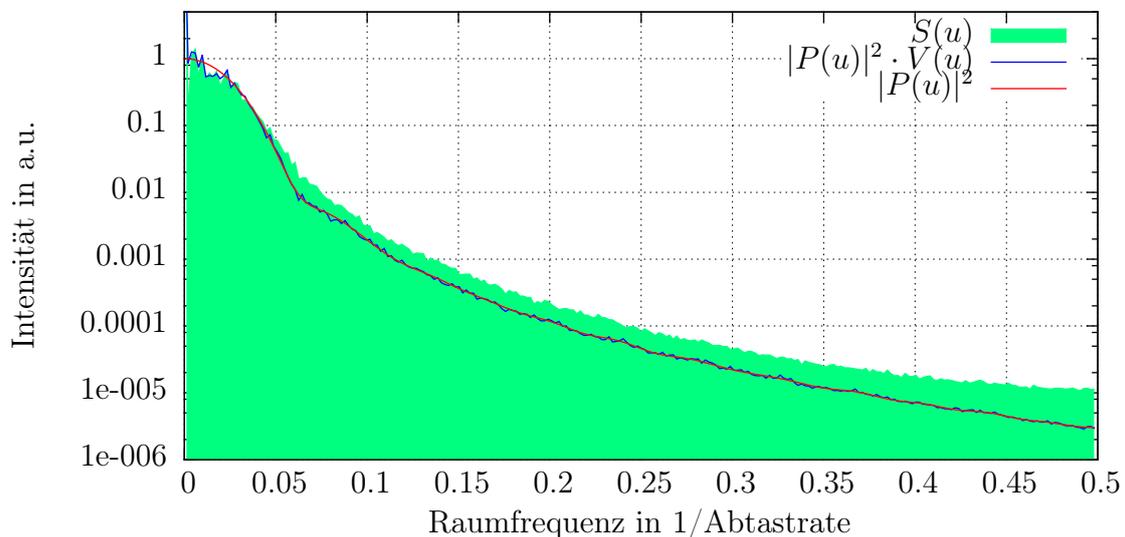
Abschließend wurde noch eine Simulation ohne Minimalabstand durchgeführt. Diese Variante entspricht am Ehesten einer dreidimensional ungeordneten Struktur, was durch eine Überlagerung von Kugeln ausgedrückt wird. In realen Systemen würden sich die Höhenunterschiede auch durch verschiedene Defokuswerte bemerkbar machen, die hier jedoch außen vor bleiben. Der Strukturfaktor in Abbildung 6.7 folgt hier bei niedrigen



(a) Simulation einer Verteilung harter Kugeln ohne Einschränkung in der Höhe



(b) Histogramm der Kugelradien

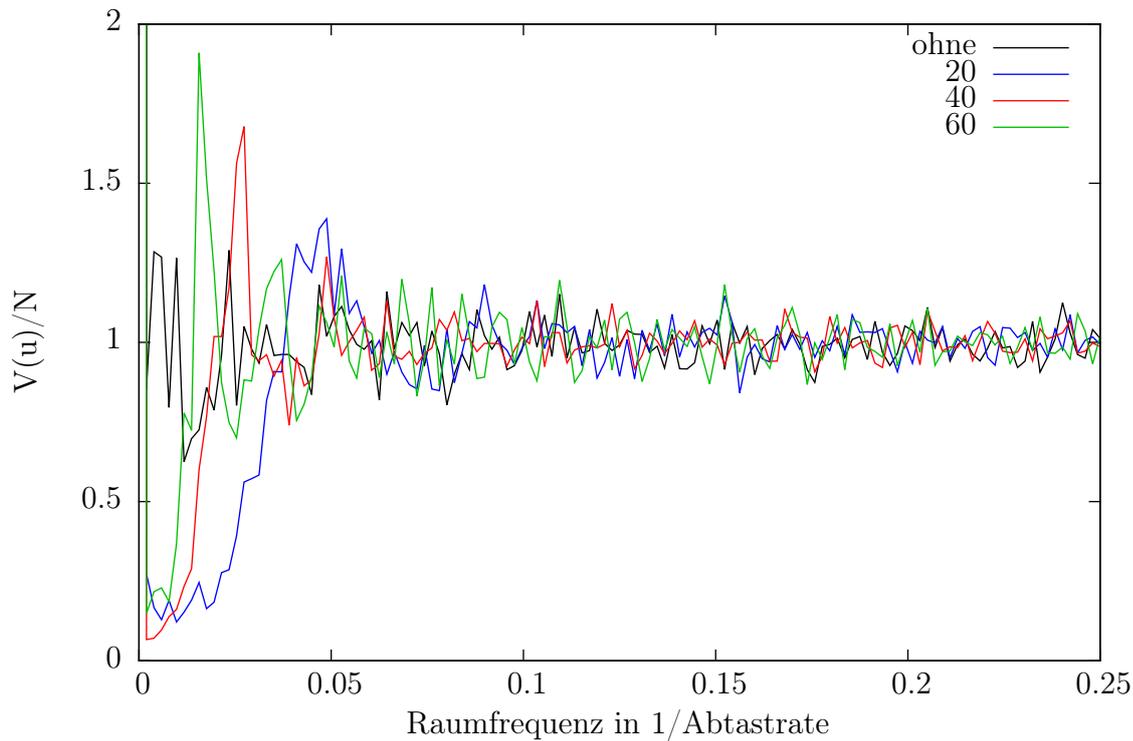


(c) Strukturfaktor der Simulation verglichen mit der zugehörigen Partikelfunktion und der Partikelfunktion kombiniert mit der Verteilungsfunktion.

**Abbildung 6.7** – Simulierte Struktur (a) der Kugelverteilung mit Kugelradiusverteilung angegeben in (b). Unter Beibehaltung der Radienverteilung wurde nun der Minimalabstand zwischen zwei Kugeln ausgeschaltet. Diese Situation tritt ein, wenn Kugeln auch in unterschiedlichen Höhen auftreten können.

Raumfrequenzen im wesentlichen der Partikelfunktion. Mit steigender Raumfrequenz gibt es hingegen zunehmend Abweichungen. Sie lassen sich mit den relativ harten Kontrastspürungen in Überlappungsbereichen zweier Kugeln erklären, die von der Partikelfunktion nicht berücksichtigt werden.

Der Intensitätseinbruch bei niedrigen Raumfrequenzen ist charakteristisch für den Einfluss der Verteilungsfunktion auf den Strukturfaktor bei den meisten hier gezeigten Simulationen. Er scheint sich gut dafür zu eignen, eine Struktur über eine Art mittleren

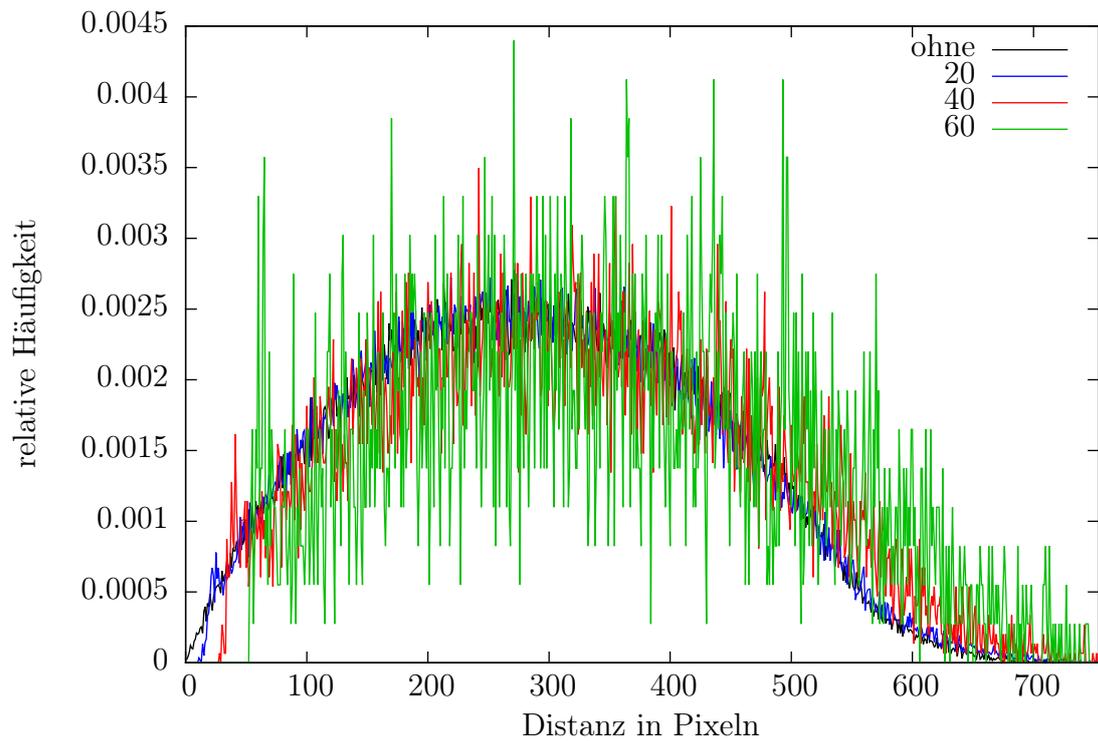


**Abbildung 6.8** – Verteilungsfunktionen normiert auf die Partikelanzahl ohne und mit den anvisierten Minimalabständen 20, 40, und 60 Pixeln. Die tatsächlichen Minimalabstände variieren leicht, da sie auf Basis der einzelnen Kugelradien bestimmt werden. Deutlich zeigen sich die Unterschiede bei den geringen Raumfrequenzen.

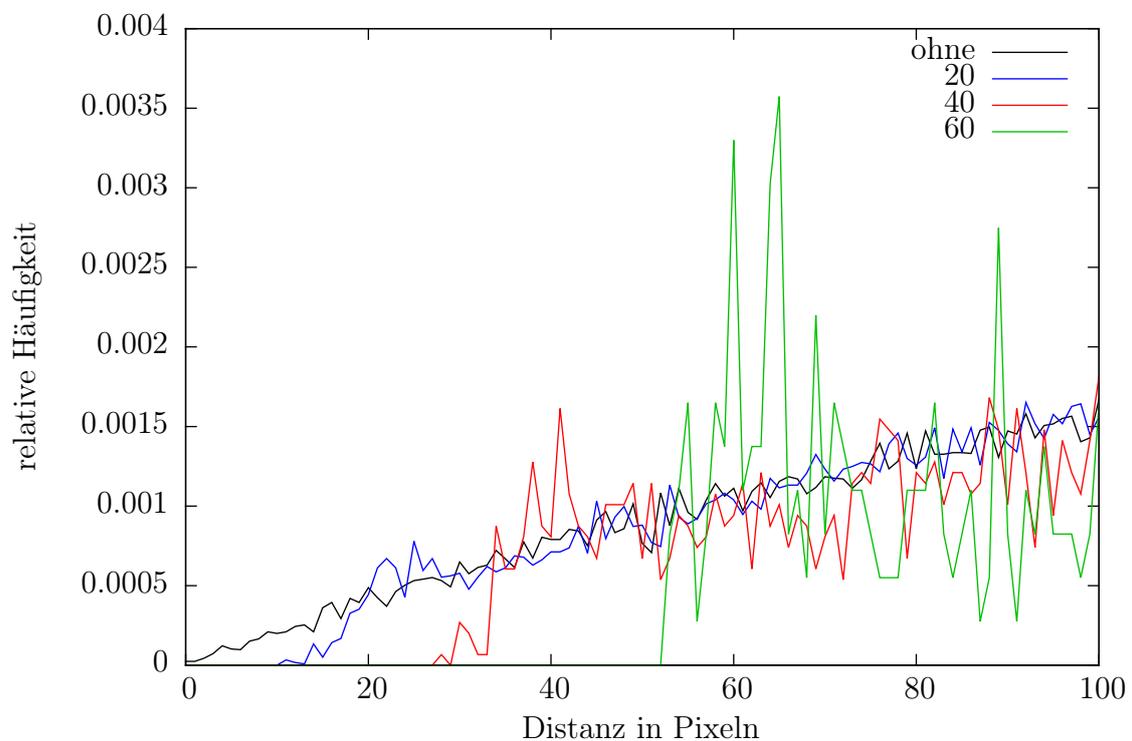
Mindestabstand zweier gleichartiger Struktureinheiten zu beschreiben.

Die hier vorgestellten Simulationen behandeln eher dichte Besetzungen. Durch die Mindestabstände kommt es daher zu einem Einbruch der Intensität aufgrund der Verteilungsfunktion. Dieser Einbruch zeigt sich nicht bei völlig ungeordneten oder stark verdünnten Systemen, wie sie u. a. auch bei Guinier [12] behandelt werden. Um diesen Effekt zu veranschaulichen, sind in Abbildung 6.8 die Verteilungsfunktionen bei unterschiedlichen Mindestabständen dargestellt. Die zugehörigen Abstandshistogramme finden sich in Abbildung 6.9.

Insgesamt kann man über die Simulation mittels Kugelpartikeln sagen, dass der Strukturfaktor im wesentlichen zwei Aussagen ermöglicht. Die Erste ist der grundsätzliche Verlauf, der mit einer mittleren Partikelfunktion beschrieben werden kann. Die Zweite ist eine Beschreibung der Verteilung der Partikel. Dazu muss jedoch eine gewisse Mindestbesetzungsdichte vorhanden sein und es sollte keine Überlagerung von Partikeln geben. In der Transmissionselektronenmikroskopie sind es jedoch meist dünne Proben, über die Daten gewonnen werden sollen. Sofern die Strukturgröße der Probe und ihre Dicke in



(a) Abstandshistogramm für Kugelverteilungen



(b) Ausschnitt aus obigem Abstandshistogramm

**Abbildung 6.9** – Abstandshistogramme (a) für verschiedene Mindestabstände. Neben dem unterschiedlich Stichprobenumfang (Kugelanzahl) besteht der Hauptunterschied bei der berücksichtigten Minimaldistanz. In (b) wird eine Vergrößerung des Anfangsbereiches dargestellt.

einer ähnlichen Größenordnung liegen und der Bildausschnitt wesentlich größer ist, kann man gut mit diesem Simulationsansatz von in einer Ebene verteilten Struktureinheiten arbeiten. Im folgenden Abschnitt soll noch eine Simulation mit einer anderen Partikelfunktion durchgeführt werden.

## 6.3 Zylinder mit Intensitätsgradient

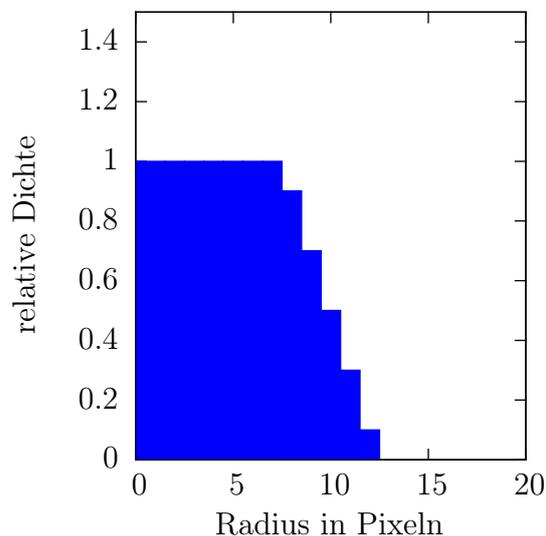
Das eher klassische Konzept, eine Struktur mit harten Kugeln als Strukturbasis darzustellen, ist relativ unflexibel. So erlaubt es keine fließenden Übergänge, die über einen Intensitätsgradienten darstellbar sind und z. B. einem Dichtegradienten entsprechen können. Diese Art der Flexibilität wird in der folgenden Simulation erreicht, in dem eine Strukturbasis abschnittsweise definiert wird.

Um in der rotationssymmetrischen Näherung zu bleiben, werden für diese Simulation Partikel als Zylinder der Höhe 1 mit der relativen Dichte 1 am Mittelpunkt modelliert. An der Außenseite nimmt die Dichte des Materials linear mit dem Radius ab, wobei dieser Bereich im ersten Teil der Simulationen eine Länge vom halben Radius hat. Der Radius ist dabei für den Punkt definiert, an dem die Dichte den Wert 0,5 erreicht (Abbildung 6.10). Diese abnehmende Dichte entspricht in der Projektion einer dreidimensionalen Struktur einem Dichtegradienten oder einem angeschnitten, dünner werdenden Partikel. Eine Unterscheidung dieser beiden Fälle ist dabei kaum möglich. Gegenüber dem Modell der harten Kugel kann es in diesem Modell zu einer gewissen Überlappung zweier Partikel kommen, was eher dem Beispiel der Entmischung entspricht, der später im experimentellen Teil der Arbeit behandelt wird. Ansonsten erfolgt die Simulation mit dem bereits zuvor genutzten Algorithmus.

Das eingeführte Modell entspricht einer abschnittsweise definierten Funktion

$$P(r) = \begin{cases} 1, & r < R(1 - \alpha/2) \\ -\frac{1}{\alpha R}r + \frac{1}{\alpha} + \frac{1}{2}, & R(1 - \alpha/2) \leq r < R(1 + \alpha/2) \\ 0, & \text{sonst,} \end{cases} \quad (6.19)$$

mit dem Radius  $R$  und dem Verhältnis der Länge des linearen Abfalls zum Radius  $\alpha$ . Um auch hier die Annahme einer mittleren Partikelfunktion zu testen, wird die Fouriertransformierte der Partikelfunktion bestimmt. Teile der Fouriertransformierten wurden



**Abbildung 6.10** – Modell der Struktur, wie sie in der Simulation genutzt wird. Hier ist ein Radius von 10 Pixeln dargestellt.

mit Hilfe der Mathematiksoftware Mathematica ermittelt:

$$\begin{aligned}
 P(u) &= \int_0^\infty \int_0^{2\pi} r P(r) e^{-2\pi i u r \cos \phi} d\phi dr \\
 &= -\frac{R\alpha}{2\pi u} \frac{\pi}{2} J_1(2\pi u R \left(1 - \frac{\alpha}{2}\right)) \\
 &\quad - \frac{1}{(2\pi u)^2} \frac{2\pi}{\alpha} \left[ \left(1 + \frac{\alpha}{2}\right) J_0(2\pi u R \left(1 + \frac{\alpha}{2}\right)) - \left(1 - \frac{\alpha}{2}\right) J_0(2\pi u R \left(1 - \frac{\alpha}{2}\right)) \right] \\
 &\quad + \frac{1}{(2\pi u)^2} \frac{\pi^2}{R\alpha} R \left(1 + \frac{\alpha}{2}\right) H_0(2\pi u R \left(1 + \frac{\alpha}{2}\right)) J_1(2\pi u R \left(1 + \frac{\alpha}{2}\right)) \\
 &\quad - \frac{1}{(2\pi u)^2} \frac{\pi^2}{R\alpha} R \left(1 - \frac{\alpha}{2}\right) H_0(2\pi u R \left(1 - \frac{\alpha}{2}\right)) J_1(2\pi u R \left(1 - \frac{\alpha}{2}\right)) \\
 &\quad + \frac{1}{(2\pi u)^2} \frac{\pi}{R\alpha} \left[ 2R \left(1 + \frac{\alpha}{2}\right) - \pi R \left(1 + \frac{\alpha}{2}\right) H_1(2\pi u R \left(1 + \frac{\alpha}{2}\right)) \right] J_0(2\pi u R \left(1 + \frac{\alpha}{2}\right)) \\
 &\quad - \frac{1}{(2\pi u)^2} \frac{\pi}{R\alpha} \left[ 2R \left(1 - \frac{\alpha}{2}\right) - \pi R \left(1 - \frac{\alpha}{2}\right) H_1(2\pi u R \left(1 - \frac{\alpha}{2}\right)) \right] J_0(2\pi u R \left(1 - \frac{\alpha}{2}\right)).
 \end{aligned} \tag{6.20}$$

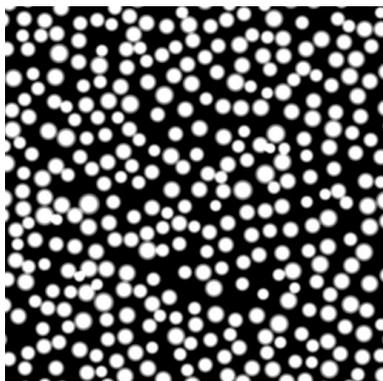
Hierbei ist  $J_n(u)$  die Besselfunktion erster Art,  $n$ -ter Ordnung und  $H_n(u)$  die Struve-Funktion  $n$ -ter Ordnung. Der Struve-Funktion-Anteil wurde dabei über Mathematica berechnet.

Da die Struve-Funktion nicht in dem zur Simulation benutzten Programm Digital Micrograph hinterlegt ist, wurde sie mittels Romberg Algorithmus über die Integraldefinition nach dem NIST Handbook of Mathematical Functions [8]

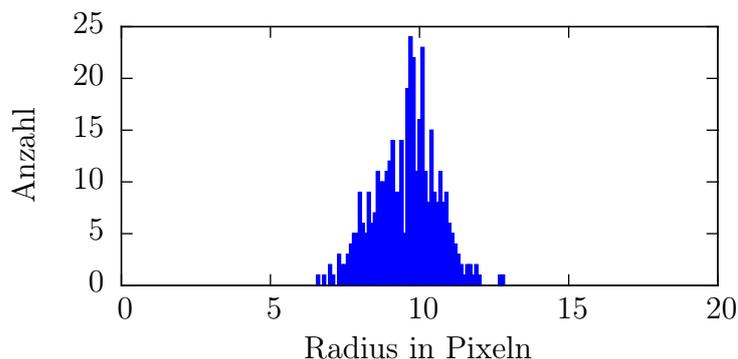
$$H_n(u) = \frac{2 \left(\frac{1}{2}u\right)^n}{\sqrt{\pi}\Gamma\left(n + \frac{1}{2}\right)} \int_0^1 (1-t^2)^{n-\frac{1}{2}} \sin(ut) dt \tag{6.21}$$

mit der Gammafunktion  $\Gamma$  implementiert. Dabei wurde aufgrund der Oszillationen der Struve-Funktion eine Mindestanzahl von Iterationsschritten vorgegeben, um nicht einen Abbruch aufgrund problematischer Fehlerberechnung zu provozieren. Da das verwendete Integral bei numerischer Berechnung jedoch nur schlecht konvergiert, wurde eine Fehlerabschätzung von 1% bei Ausschluss von Stellen nahe 0 als Abbruchkriterium genutzt. Im Rahmen der gemachten Näherungen sollte dieses Ergebnis ausreichend sein.

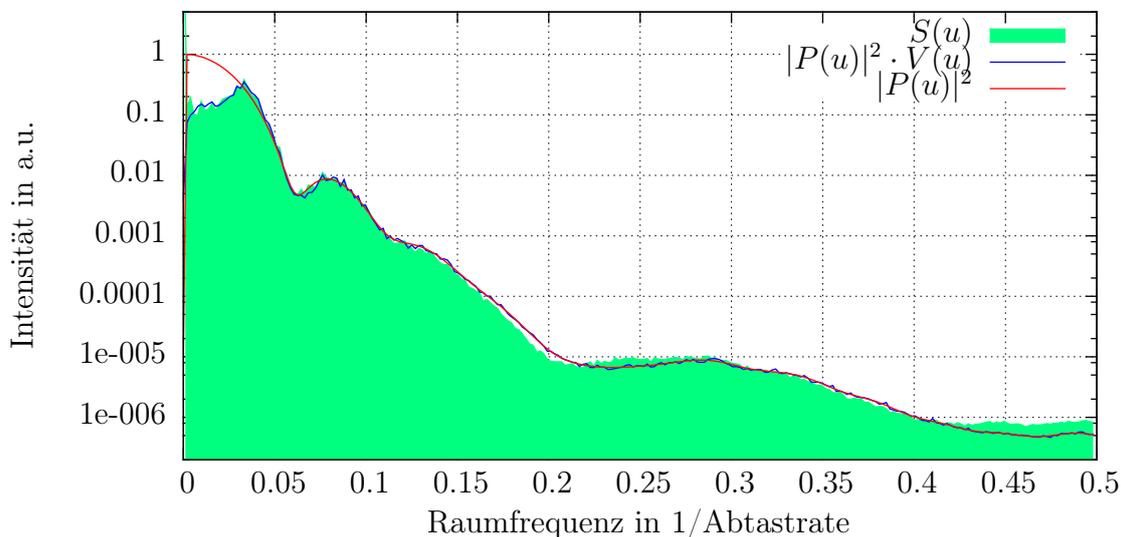
Wie im Abschnitt der Kugelpartikel wurde mit einem anvisierten mittleren Radius der Partikel von 10 Pixeln, der Verteilungsfunktion  $\propto e^{(-x^2/2)}$  und  $\alpha = 0.5$  begonnen. Wie auch zuvor bevorzugt der Algorithmus kleinere Partikel, so dass die angegebene Radien-



(a) Simulation einer Monolage zylindrischer Partikel mit Dichteübergang



(b) Histogramm der Partikelradien



(c) Strukturfaktor der Simulation verglichen mit der zugehörigen Partikelfunktion und der Partikelfunktion kombiniert mit der Verteilungsfunktion.

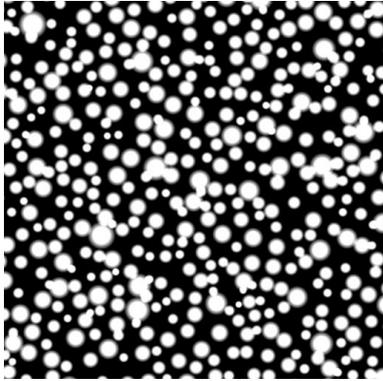
**Abbildung 6.11** – Simulierte Struktur (a) der Partikelverteilung mit Radiusverteilung angegeben in (b). Überschneidungen zweier Partikel im Kernbereich wurden ausgeschlossen, um das Äquivalent einer Monolage zu erhalten. Als mittlerer Partikelradius wurden 10 Pixel anvisiert. Der Simulationsalgorithmus bevorzugt jedoch ein wenig kleinere Radien, da sie mit zunehmender Anzahl an Kugel leichter platziert werden können. Der Strukturfaktor  $S(u)$  zeigt erst bei höheren Raumfrequenzen Abweichungen zur mittleren Partikelfunktion  $|\bar{P}(u)|^2$ , was auf eine gute Näherung hindeutet.

verteilung ausschlaggebend ist. Die Ergebnisse dieses Durchgangs sind in Abbildung 6.11 dargestellt.

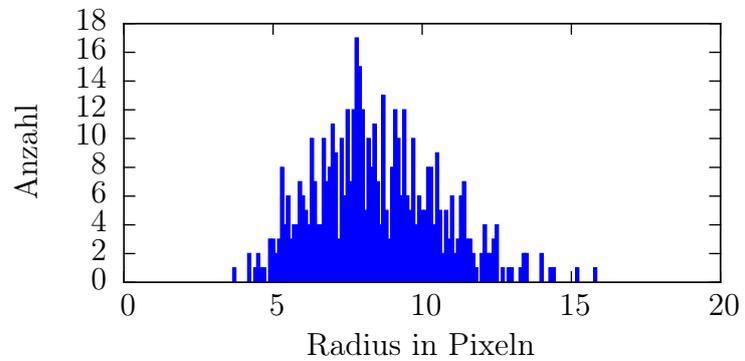
Bis auf einige leichte Abweichungen zeichnet die mittlere Partikelfunktion wieder den simulierten Strukturfaktor nach. Hierbei ist im niedrigen Raumfrequenzbereich die ver-

ringerte Intensität aufgrund des Einflusses der Verteilungsfunktion wieder deutlich.

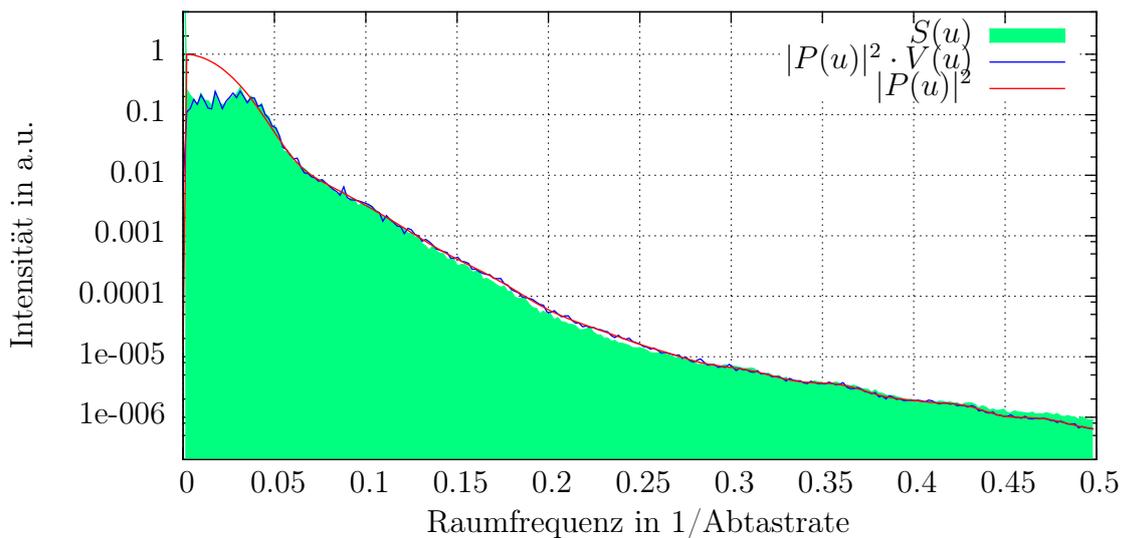
Die in Abbildung 6.12 dargestellte Simulation geht von den zuvor benutzten Parametern



(a) Simulation einer Monolage zylindrischer Partikel mit Dichteübergang



(b) Histogramm der Partikelradien



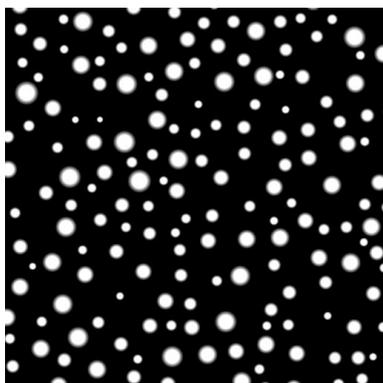
(c) Strukturfaktor der Simulation verglichen mit der zugehörigen Partikelfunktion und der Partikelfunktion kombiniert mit der Verteilungsfunktion.

**Abbildung 6.12** – Simulierte Struktur (a) der Partikelverteilung mit Radiusverteilung angegeben in (b). Überschneidungen zweier Partikel im Kernbereich wurden ausgeschlossen, um das Äquivalent einer Monolage zu erhalten. Als mittlerer Partikelradius wurden 10 Pixel anvisiert. In diesem Durchgang wurde eine breitere Radienverteilung als zuvor verwendet. Der Strukturfaktor  $S(u)$  zeigt erst bei höheren Raumfrequenzen Abweichungen zur mittleren Partikelfunktion  $|\bar{P}(u)|^2$ , was auf eine gute Näherung hindeutet.

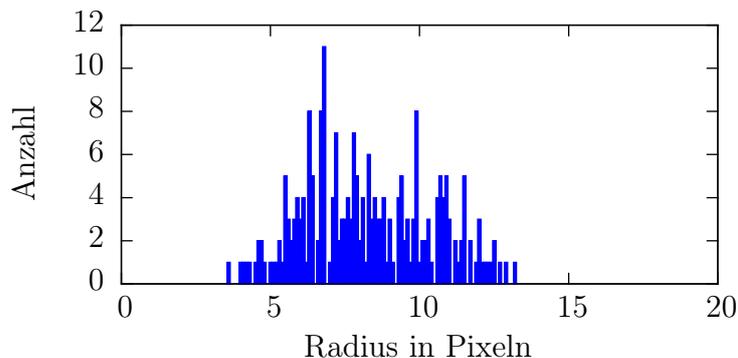
aus, jedoch wurde hier die Radienverteilung um den Faktor  $\sqrt{2}$  verbreitert. Dies hat, wie auch schon bei den harten Kugeln, eine Abnahme der Oszillationen zur Folge. Ein solcher Verlauf erschwert allerdings ein nachträgliches Anpassen eines Strukturmodells an

experimentelle Daten, da markante Stellen im Wesentlichen fehlen. Ausnahme hiervon ist dabei wieder der Bereich niedriger Raumfrequenzen, in dem die Auswirkung der Verteilungsfunktion zu beobachten ist.

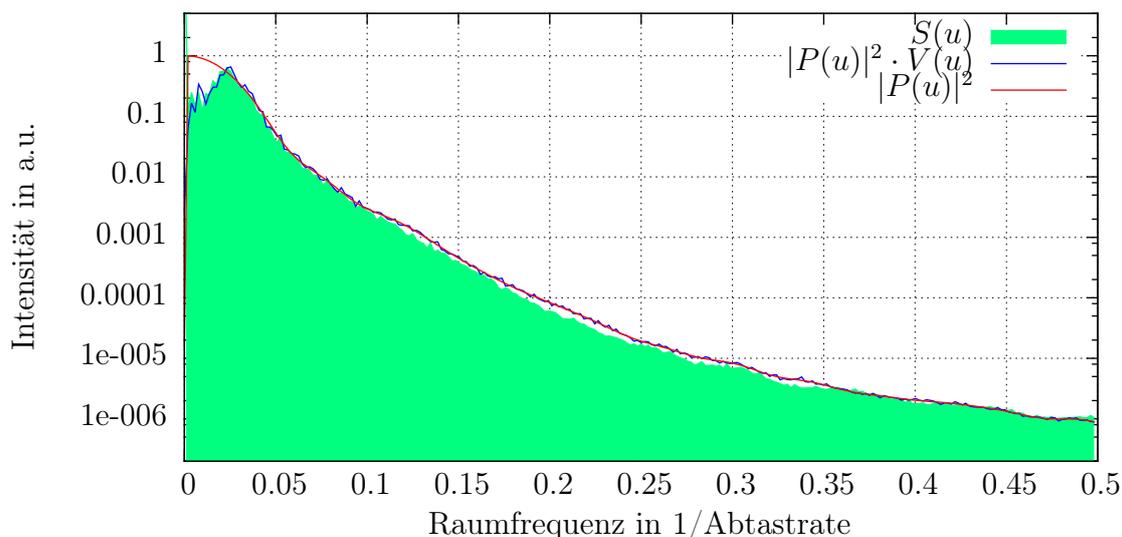
Die dritte Simulation zylindrischer Partikel, abgebildet in Abbildung 6.13, geht von einer



(a) Simulation einer Monolage zylindrischer Partikel mit Dichtübergang



(b) Histogramm der Partikelradien

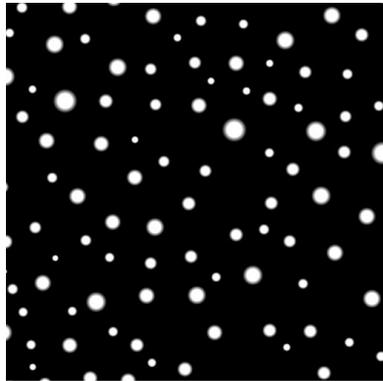


(c) Strukturfaktor der Simulation verglichen mit der zugehörigen Partikelfunktion und der Partikelfunktion kombiniert mit der Verteilungsfunktion.

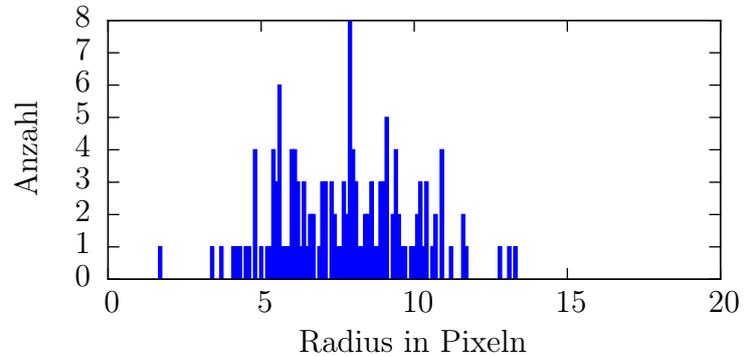
**Abbildung 6.13** – Simulierte Struktur (a) der Partikelverteilung mit Radiusverteilung angegeben in (b). Überschneidungen zweier Partikel im Kernbereich wurden ausgeschlossen, um das Äquivalent einer Monolage zu erhalten. Als mittlerer Partikelradius wurden 10 Pixel anvisiert. Im Unterschied zur vorhergehenden Simulation wurde hier die Minimaldistanz zwischen zwei Partikeln verdoppelt. Damit sinkt die Belegungsdichte des abgebildeten Bereichs deutlich.

verdoppelten Minimaldistanz aus. Dies hat eine Veränderung im Bereich der niedrigen Raumfrequenzen zur Folge. Die Bereich mit einer Absenkung der Intensität aufgrund der

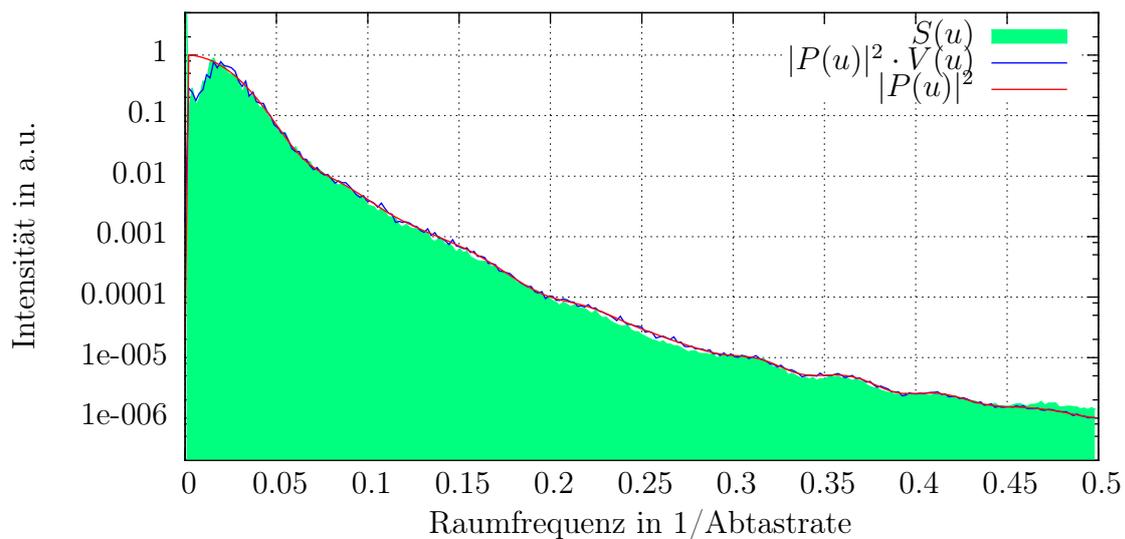
Verteilungsfunktion fällt hier schmaler aus. Auch ist der Stichprobenumfang stärker eingeschränkt, die mittlere Partikelfunktion scheint dennoch eine gute Näherung zu bleiben. Eine weitere Vergrößerung des Minimalabstands in der in Abbildung 6.14 dargestellten



(a) Simulation einer Monolage zylindrischer Partikel mit Dichteübergang



(b) Histogramm der Partikelradien



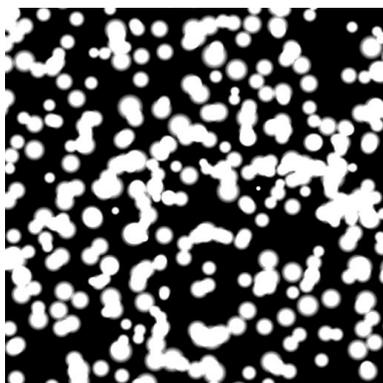
(c) Strukturfaktor der Simulation verglichen mit der zugehörigen Partikelfunktion und der Partikelfunktion kombiniert mit der Verteilungsfunktion.

**Abbildung 6.14** – Simulierte Struktur (a) der Partikelverteilung mit Radiusverteilung angegeben in (b). Überschneidungen zweier Partikel im Kernbereich wurden ausgeschlossen, um das Äquivalent einer Monolage zu erhalten. Als mittlerer Partikelradius wurden 10 Pixel anvisiert. Im Unterschied zur zweiten Simulation wurde hier die Minimaldistanz zwischen zwei Partikeln verdreifacht. Damit sinkt die Belegungsdichte des abgebildeten Bereichs weiter.

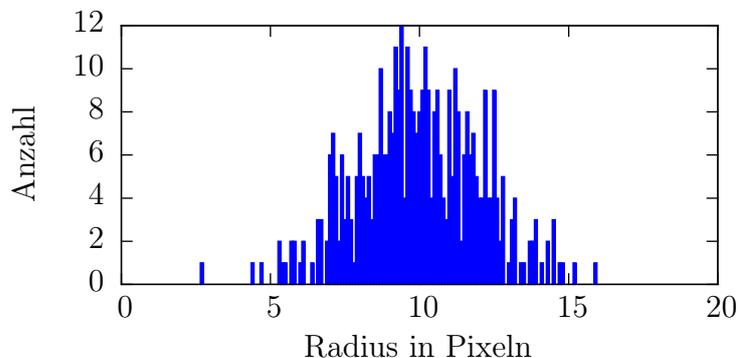
Simulation zeigt wieder eine Veränderung insbesondere durch den Einfluss der Verteilungsfunktion. Der Intensitätseinbruch bei kleinen Raumfrequenzen fällt schmaler aus. Bei höheren Raumfrequenzen treten nun wieder leichte Oszillationen auf. Dies ist auf-

grund eines nochmals verringerten Stichprobenumfangs auch zu erwarten. Die einzelnen Partikel erhalten in der mittleren Partikelfunktion eine erhöhte Bedeutung.

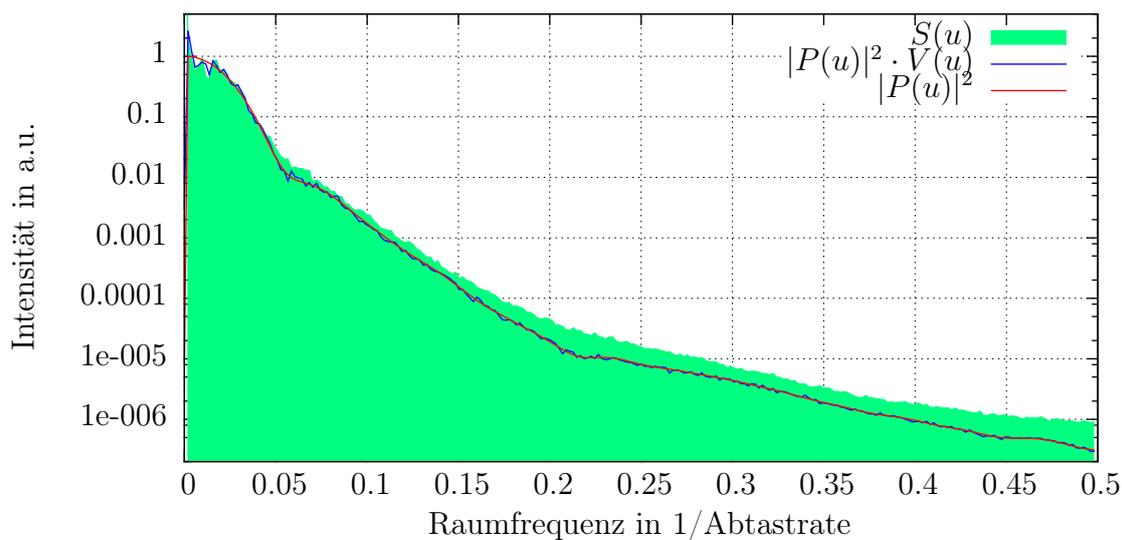
Um den Einfluss des Minimalabstandes zu verdeutlichen, ist es notwendig, das Verhalten



(a) Simulation zylindrischer Partikel mit Dichteübergang, Minimalabstand ist aufgehoben.



(b) Histogramm der Partikelradien.

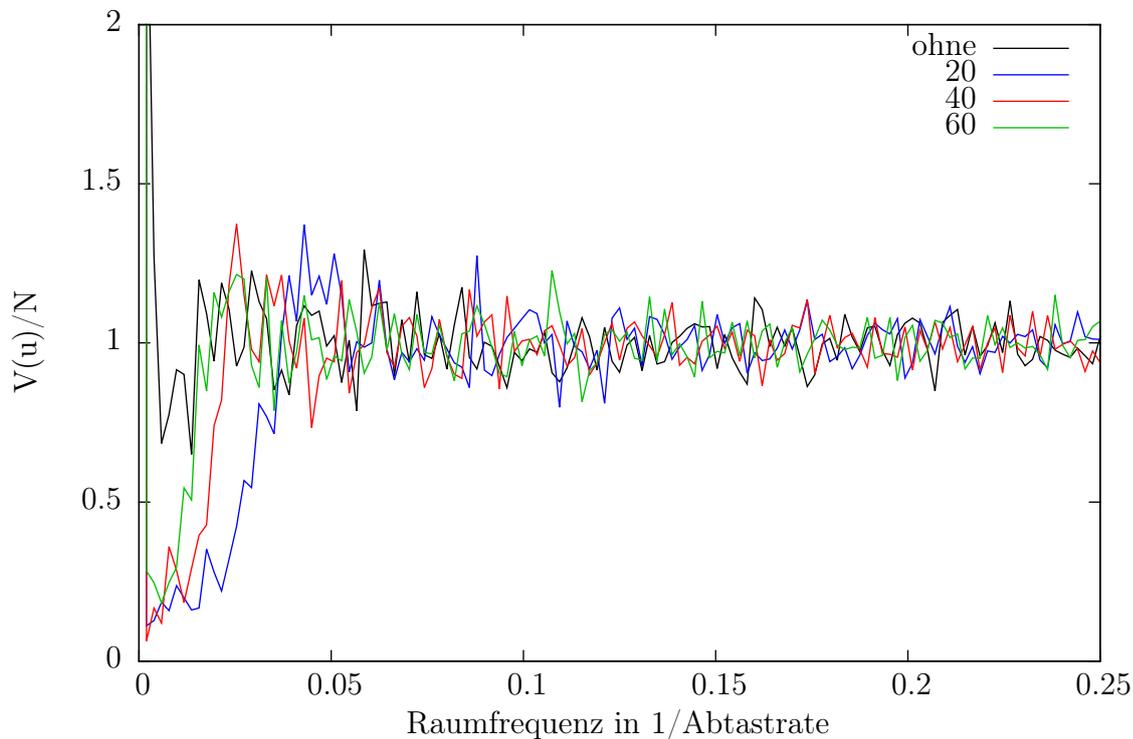


(c) Strukturfaktor der Simulation verglichen mit der zugehörigen Partikelfunktion und der Partikelfunktion kombiniert mit der Verteilungsfunktion.

**Abbildung 6.15** – Simulierte Struktur (a) der Partikelverteilung mit Radiusverteilung angegeben in (b). In dieser Simulation ist der Minimalabstand aufgehoben. Der anvisierte mittlere Radius ist wieder 10 Pixel, mit der verbreiterten Radiusverteilung.

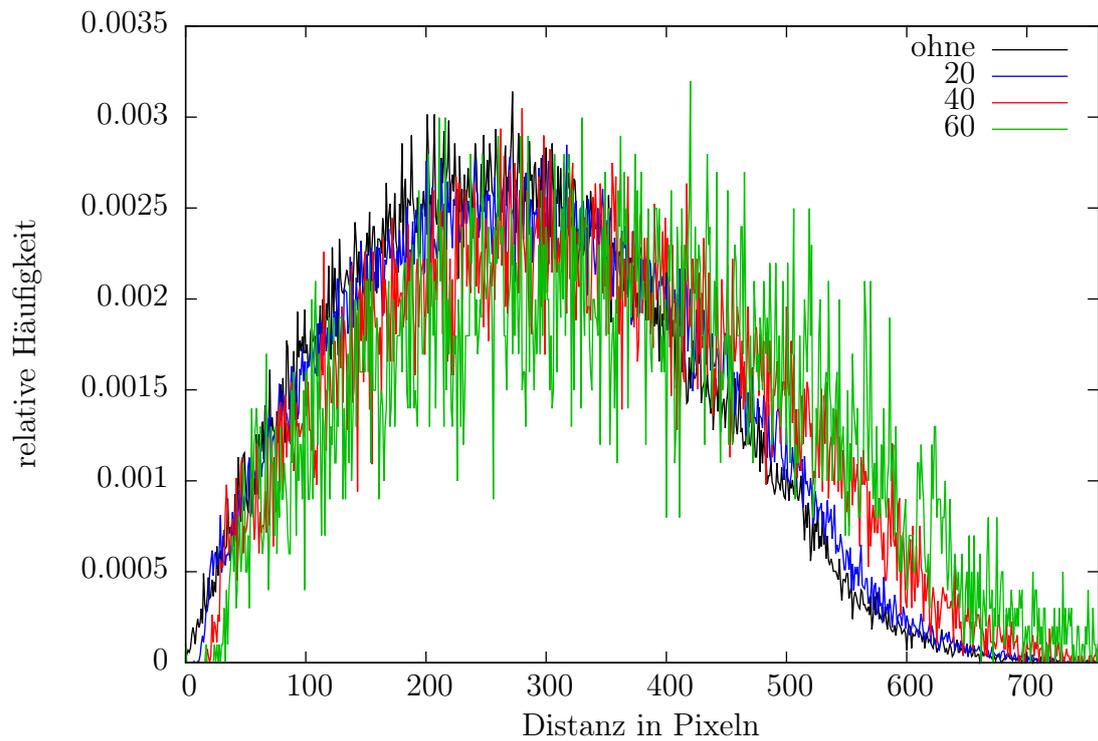
der Simulation ohne diesen einschränkenden Parameter zu betrachten. In Abbildung 6.15 ist dies geschehen. Im simulierten Bild ist deutlich das Ineinanderverlaufen der Partikel zu beobachten. Dies hat zur Folge, dass auch die Näherung mit der mittleren Partikelfunktion nicht mehr so gut funktioniert, wie man an dem zunehmenden Abstand zwischen

dem simulierten Strukturfaktor und der Kombination mittlere Partikelfunktion und Verteilungsfunktion erkennen kann. Immerhin ist der Bereich bei kleinen Raumfrequenzen noch recht deckungsgleich, so dass man dort gut das Fehlen eines lokalen Intensitätsminimums erkennt. Dies ist auf den Verlauf der Verteilungsfunktion zurückzuführen, der bis auf einen Rauschterm einer Konstanten entspricht. Aufgrund des fehlenden Minimalabstands konnte der Simulationsalgorithmus nun auch wieder ohne Bevorzugung kleinerer Partikel arbeiten. Daher wurde nun die anvisierte Partikelradienverteilung auch erreicht. An dieser Stelle ist es sinnvoll, die bisher gezeigten Verteilungsfunktionen (Abbildung

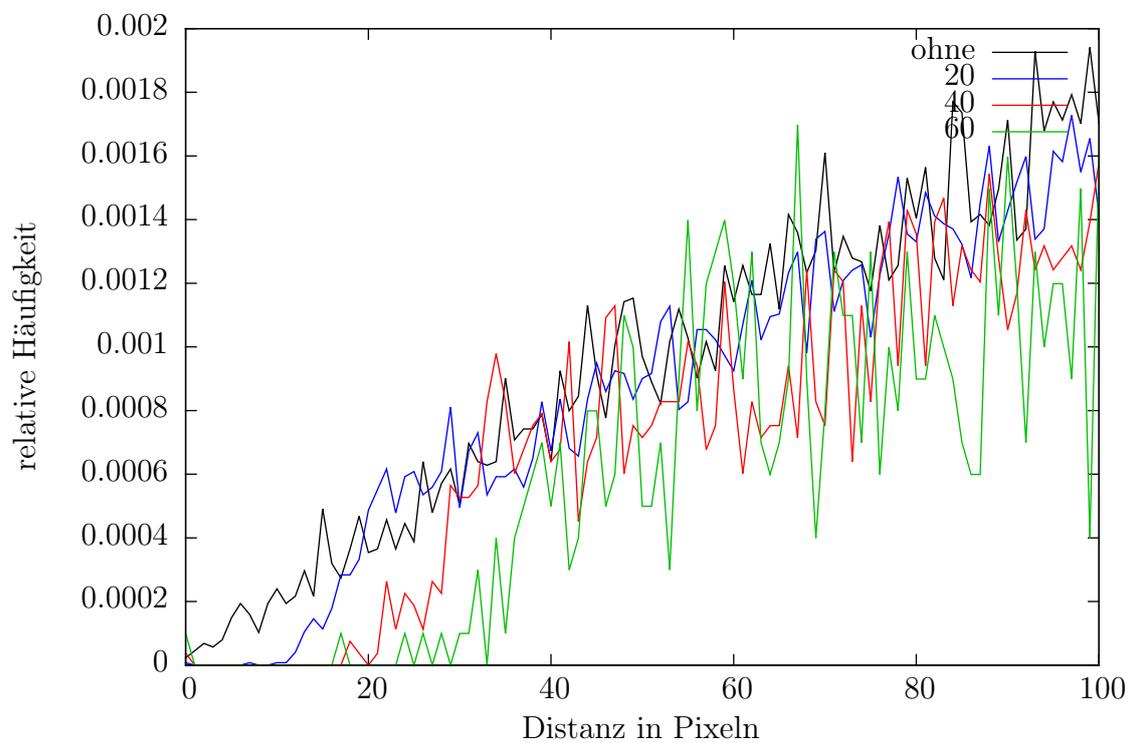


**Abbildung 6.16** – Verteilungsfunktionen normiert auf die Partikelanzahl ohne und mit den anvisierten Minimalabständen 20, 40, und 60 Pixeln. Die tatsächlichen Minimalabstände variieren leicht, da sie auf Basis der einzelnen Kugelradien bestimmt werden. Deutlich zeigen sich die Unterschiede bei den geringen Raumfrequenzen.

6.16) genauer zu betrachten. Wie auch bei der Kugelsimulation wird mit zunehmendem Minimalabstand der Bereich des Intensitätsdips bei kleinen Raumfrequenzen immer schmaler, wohingegen er ohne Minimalabstand nicht vorhanden ist. Dieses Verhalten erschließt sich wieder aus der Abstandsverteilung (Abbildung 6.17), die sich im Wesentlichen nur bei den kleinen Abständen unterscheidet, wenn man vom Stichprobenumfang einmal absieht. Bei der Abstandsverteilung wurde auf die Anzahl der betrachteten Abstände normiert. Da die Abstandsverteilung ein recht deutliches Charakteristikum der Partikel-



(a) Abstandshistogramm für Partikelverteilungen

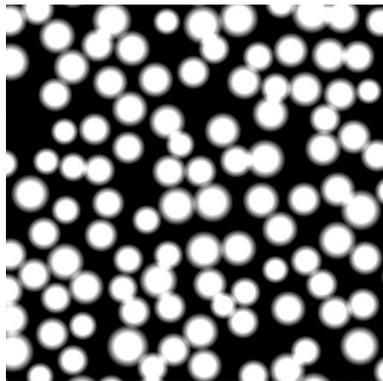


(b) Ausschnitt aus obigem Abstandshistogramm

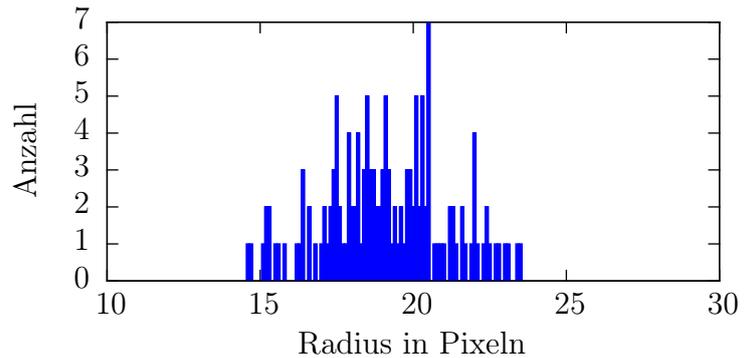
**Abbildung 6.17** – Abstandshistogramme (a) für verschiedene Mindestabstände. Neben dem unterschiedlich Stichprobenumfang (Partikelanzahl) besteht der Hauptunterschied bei der berücksichtigten Minimaldistanz. In (b) wird eine Vergrößerung des Anfangsbereiches dargestellt.

verteilungen darstellt, eignet sie sich recht gut für eine erste Beschreibung der Struktur. Die Partikelform hingegen, insbesondere bei recht breiten Größenverteilungen, ist nicht so scharf definiert und erschwert damit die Charakterisierung. Dies wird umso deutlicher, je unregelmäßiger die Form des Partikels ist.

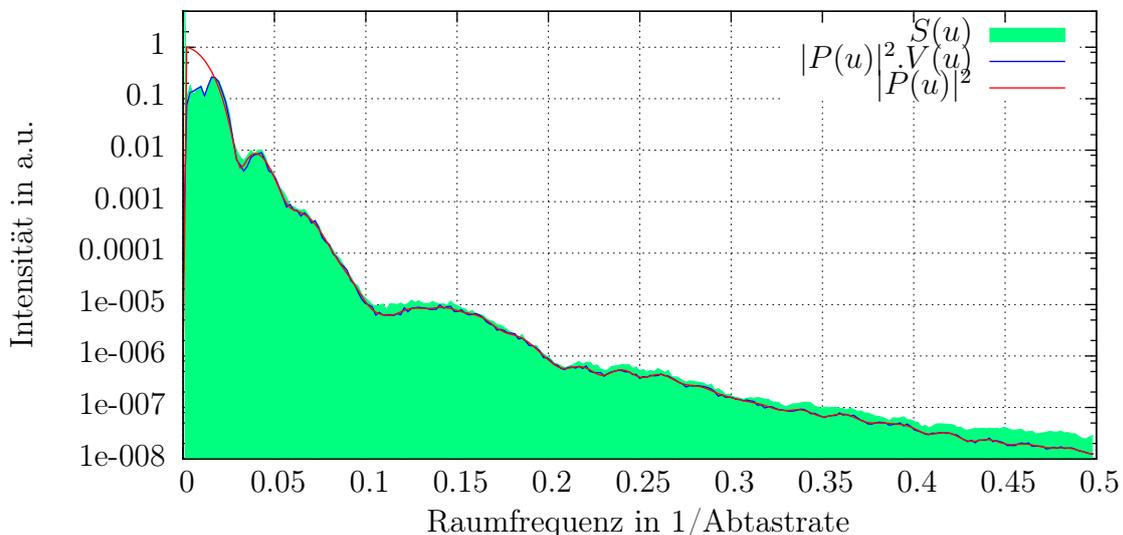
Da in dieser Simulationsreihe nur rotationssymmetrische Partikel betrachtet werden, soll



(a) Simulation zylindrischer Partikel mit Dichteübergang bei größerem Partikelradius mit Minimalabstand.



(b) Histogramm der Partikelradien.



(c) Strukturfaktor der Simulation verglichen mit der zugehörigen Partikelfunktion und der Partikelfunktion kombiniert mit der Verteilungsfunktion.

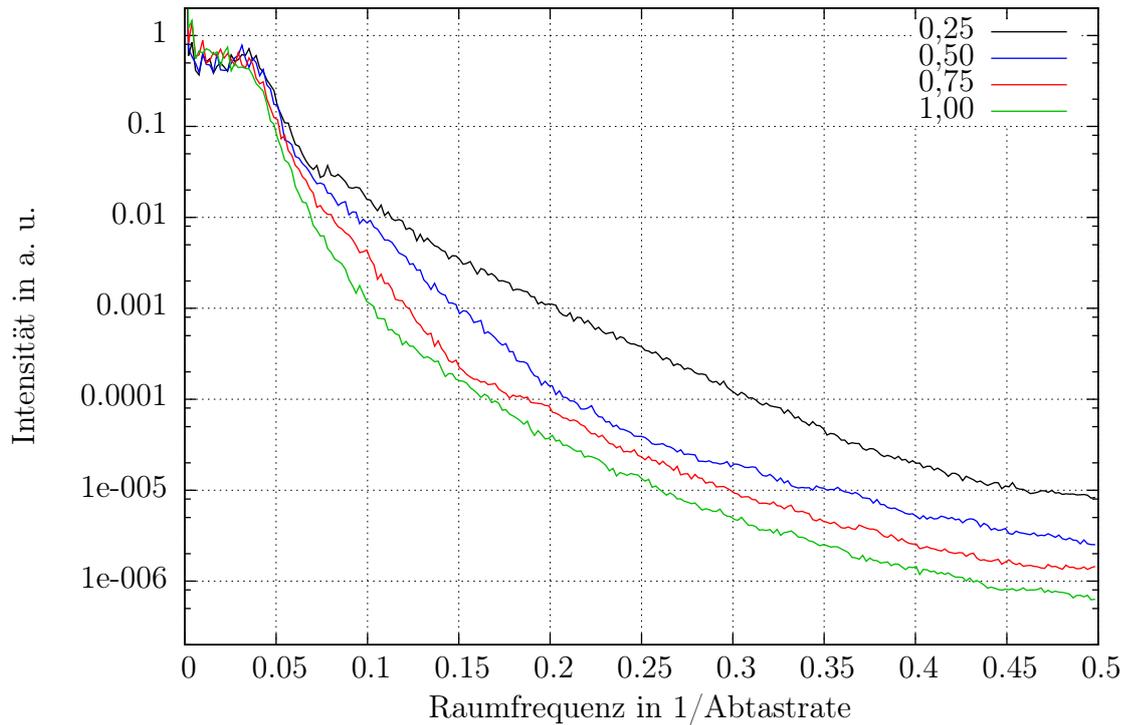
**Abbildung 6.18** – Simulierte Struktur (a) der Partikelverteilung mit Radiusverteilung angegeben in (b). In dieser Simulation ist der Minimalabstand wieder auf doppelten Radius gesetzt. Der anvisierte mittlere Radius ist diesmal 20 Pixel, mit der verbreiterten Radiusverteilung.

hier eine Veränderung der Partikelform nur über die Änderung des anvisierten mittleren Radius berücksichtigt werden. Eine Verdopplung des Radius, und mit ihr auch des Mi-

nimalabstands (Abbildung 6.18), verändert den Verlauf des Strukturfaktors nur insofern, dass er schneller abfällt. Die Ausschmierung der Oszillationen der einzelnen Partikelfunktionen durch die Überlagerung von verschiedener Radien ist hier nicht so stark ausgeprägt, da die Partikelanzahl nicht so groß ist wie zuvor.

Im Vergleich mit den vorherigen Simulationen lässt sich nun erkennen, dass die Wahl des Bildausschnitts und der Vergrößerung eine wichtige Rolle spielt. Ist die Vergrößerung zu groß, nutzt man nur eine geringe Menge an Partikeln. Damit kann dann eventuell nicht mehr auf die in dieser Betrachtung gemachten Näherungen, wie die Annahme einer im Verhältnis zur Probendicke große Bildkantenlänge, zurückgegriffen werden. Außerdem nutzt man den Raumfrequenzbereich nicht optimal aus. Der Bereich kleiner Raumfrequenzen ist insbesondere kritisch zu betrachten, da bei der Rotationsmittelung hier der Kreisumfang, über den gemittelt wird, nur sehr klein ist und sehr wenige Datenpunkte enthält. Andererseits ist man bei kleineren Vergrößerungen durch die Abbildungscharakteristik des verwendeten Elektronenmikroskops eingeschränkt. Diese Abbildungscharakteristik, beschrieben durch die inelastische Transferfunktion und die Modulationstransferfunktion, dämpft die höheren Raumfrequenzen, so dass das Signal nicht mehr vom Rauschen zu trennen ist. Dies führt zu einer weiteren Einschränkung des verwendbaren Raumfrequenzbereichs.

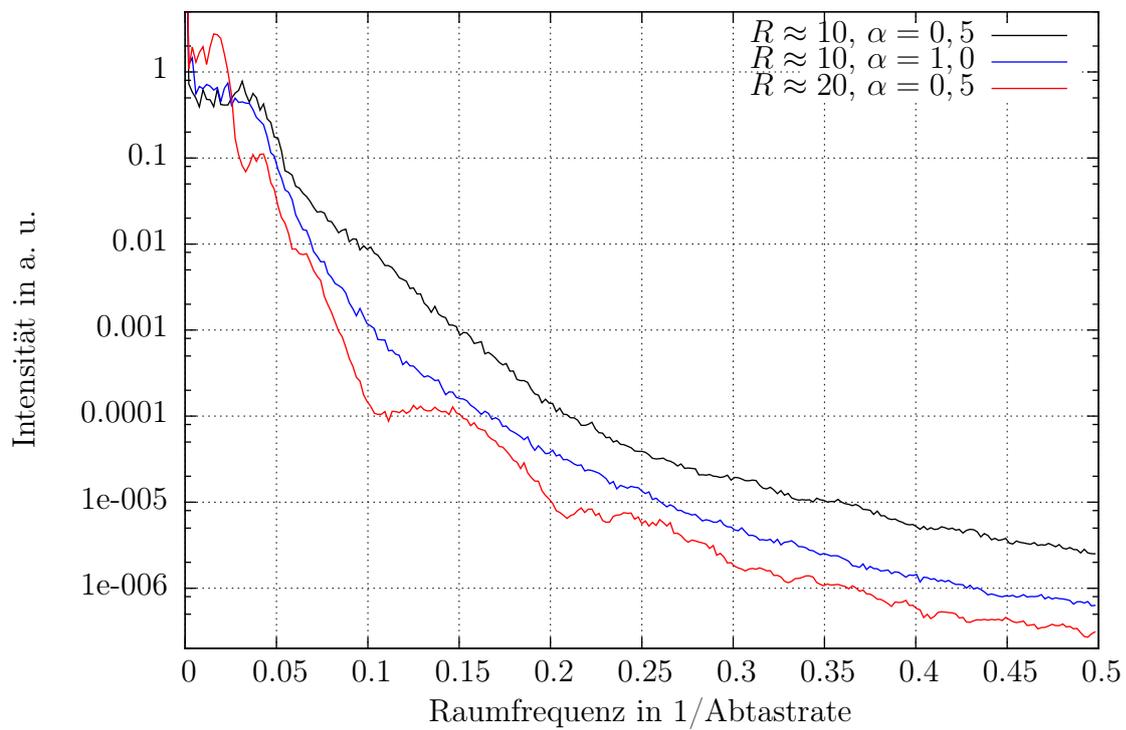
Der Intensitätsgradient der hier zur Simulation verwendeten Partikelform erlaubt eine weitere Analyse der Strukturfaktoren durch eine Variation der Breite dieses Übergangs. Die vollständigen Simulationsabbildungen sind am Schluss dieses Abschnitts in den Abbildungen 6.21, 6.22 und 6.23 zu finden.



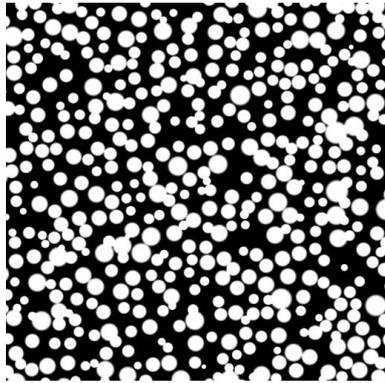
**Abbildung 6.19** – Gegenüberstellung der Strukturfaktoren ähnlicher Partikelverteilungen mit Variation der Breite des Intensitätsabfalls am Rand der einzelnen Partikels. Die Bezeichnung der Datensätze beschreibt diese Breite als Vielfaches des Partikelradius.

In Abbildung 6.19 sind nun verschiedene Strukturfaktoren mit unterschiedlichen Übergangsparametern gegenübergestellt. Dabei wird deutlich, dass sich die Verläufe der Strukturfaktoren bei kleinen Raumfrequenzen kaum unterscheiden, bei höheren Raumfrequenzen jedoch stark. Bei breiteren Übergängen fallen die Strukturfaktoren wesentlich stärker ab. Dies zeigt, dass die Interpretation der Strukturfaktoren stark vom gewählten Partikelmodell abhängt. Dies macht insbesondere eine Trennung von Partikelmodell und Radienverteilung schwierig.

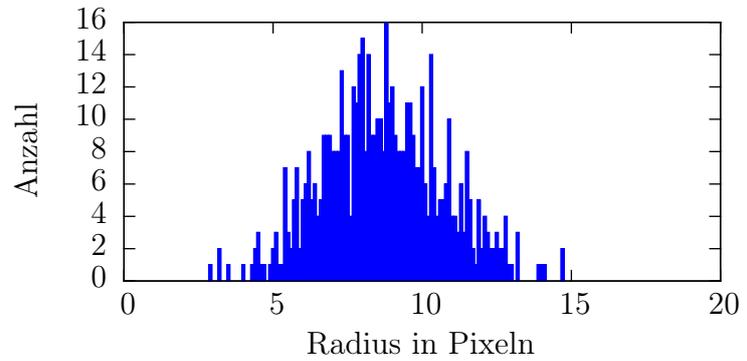
Wie man in Abbildung 6.20 nun erkennen kann, ist der allgemeine Verlauf eines Strukturfaktors von Partikeln mit großem Radius recht ähnlich zu dem kleinerer Partikel, deren Übergangszone allerdings recht groß ist. Die zusätzlichen vollständigen Abbildungen zu dieser zusätzlichen Simulation mit einem anvisierten Radius von 20 Pixel ist in Abbildung 6.24 am Ende dieses Abschnitts zu finden. Die relativ starken Oszillationen dieses Strukturfaktors rühren im Wesentlichen von der geringen Partikelanzahl im Bildausschnitt her.



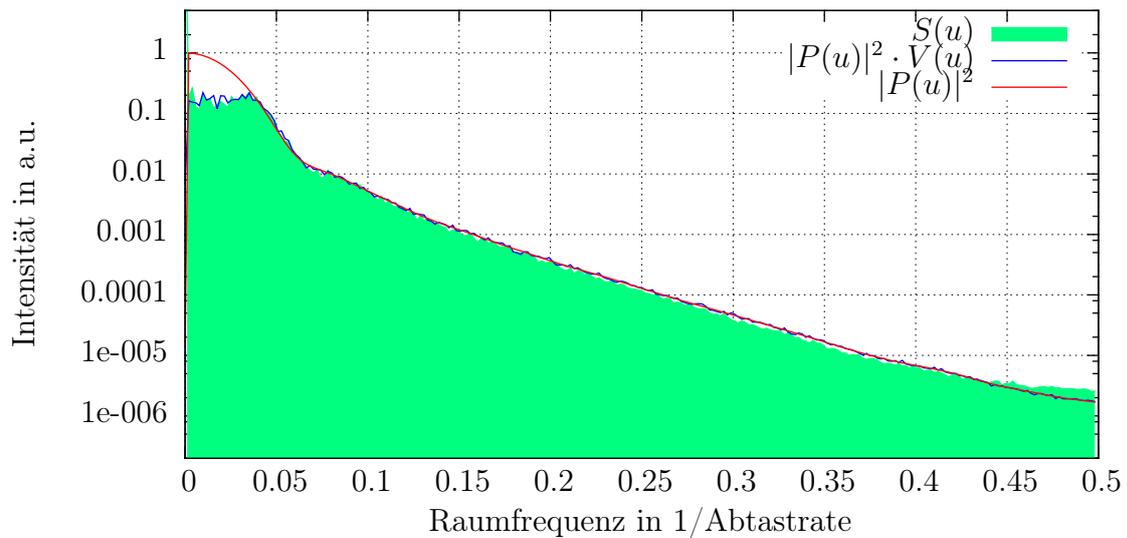
**Abbildung 6.20** – Gegenüberstellung der Strukturfaktoren ähnlicher Partikelverteilungen mit Variation der Breite des Intensitätsabfalls am Rand der einzelnen Partikels und einer Vergrößerung des Radius.



(a) Simulation einer Monolage zylindrischer Partikel mit Dichteübergang

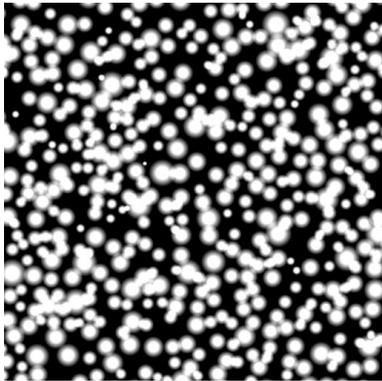


(b) Histogramm der Partikelradien

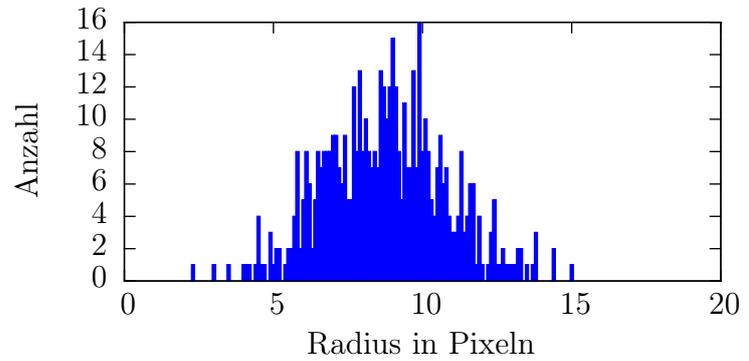


(c) Strukturfaktor der Simulation verglichen mit der zugehörigen Partikelfunktion und der Partikelfunktion kombiniert mit der Verteilungsfunktion.

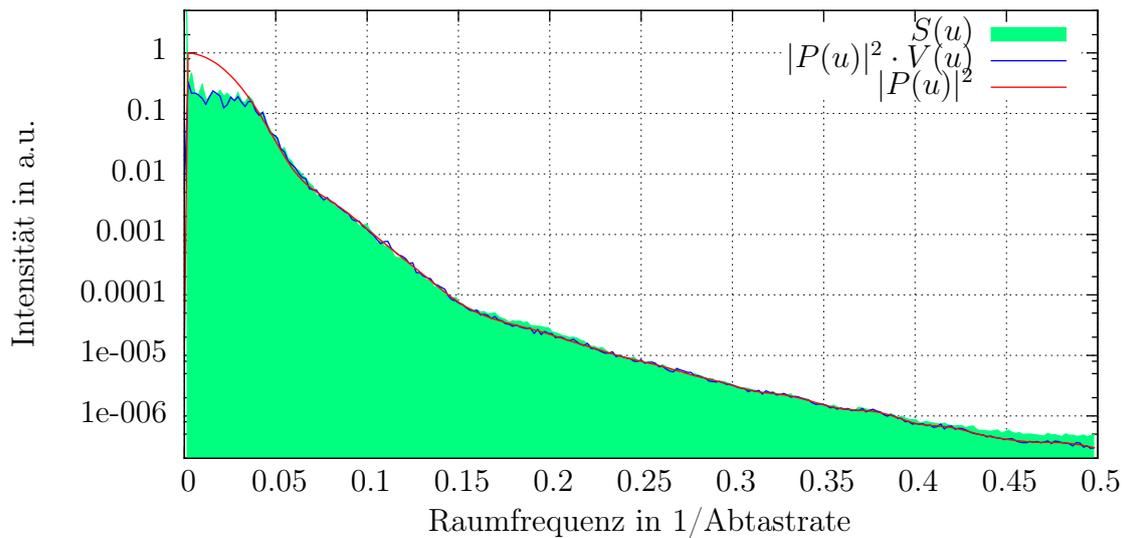
**Abbildung 6.21** – Simulierte Struktur (a) der Partikelverteilung mit Radiusverteilung angegeben in (b). Als mittlerer Partikelradius wurden 10 Pixel anvisiert. Am Partikelrand fällt die Intensität nun recht schnell auf einer Strecke von 0,25 des Radius ab.



(a) Simulation einer Monolage zylindrischer Partikel mit Dichteübergang

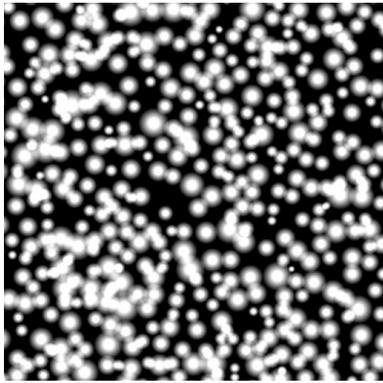


(b) Histogramm der Partikelradien

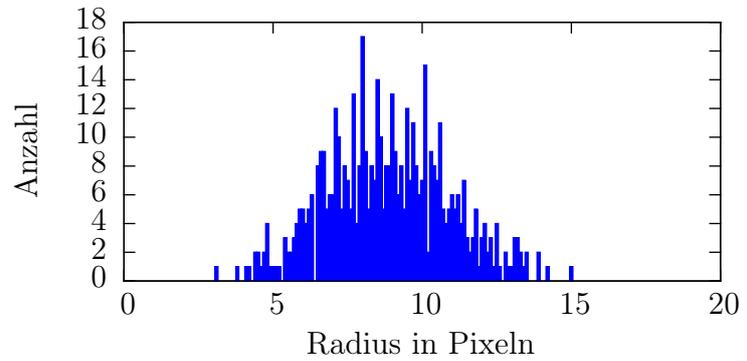


(c) Strukturfaktor der Simulation verglichen mit der zugehörigen Partikelfunktion und der Partikelfunktion kombiniert mit der Verteilungsfunktion.

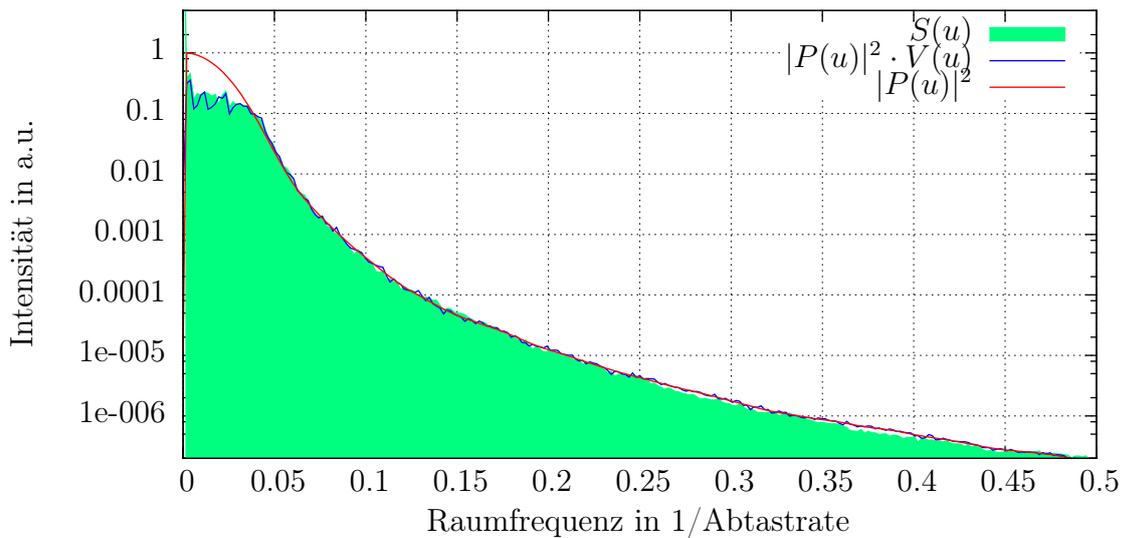
**Abbildung 6.22** – Simulierte Struktur (a) der Partikelverteilung mit Radiusverteilung angegeben in (b). Als mittlerer Partikelradius wurden 10 Pixel anvisiert. Am Partikelrand fällt die Intensität nun langsamer auf einer Strecke von 0,75 des Radius ab.



(a) Simulation einer Monolage zylindrischer Partikel mit Dichteübergang

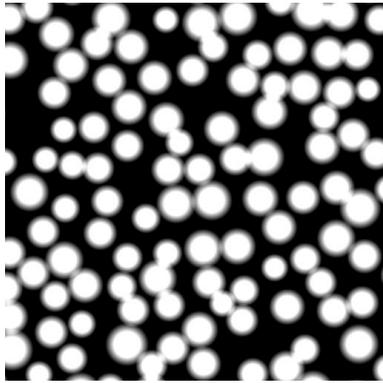


(b) Histogramm der Partikelradien

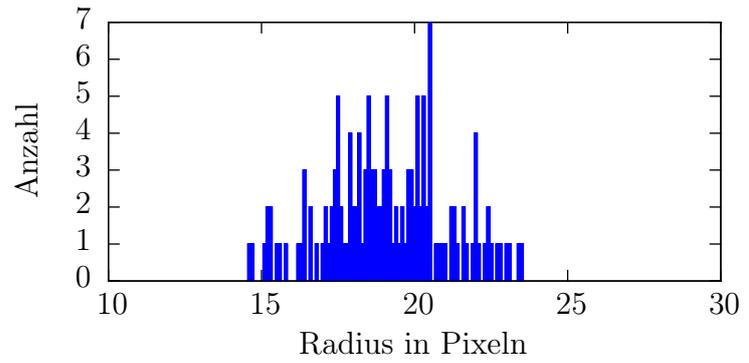


(c) Strukturfaktor der Simulation verglichen mit der zugehörigen Partikelfunktion und der Partikelfunktion kombiniert mit der Verteilungsfunktion.

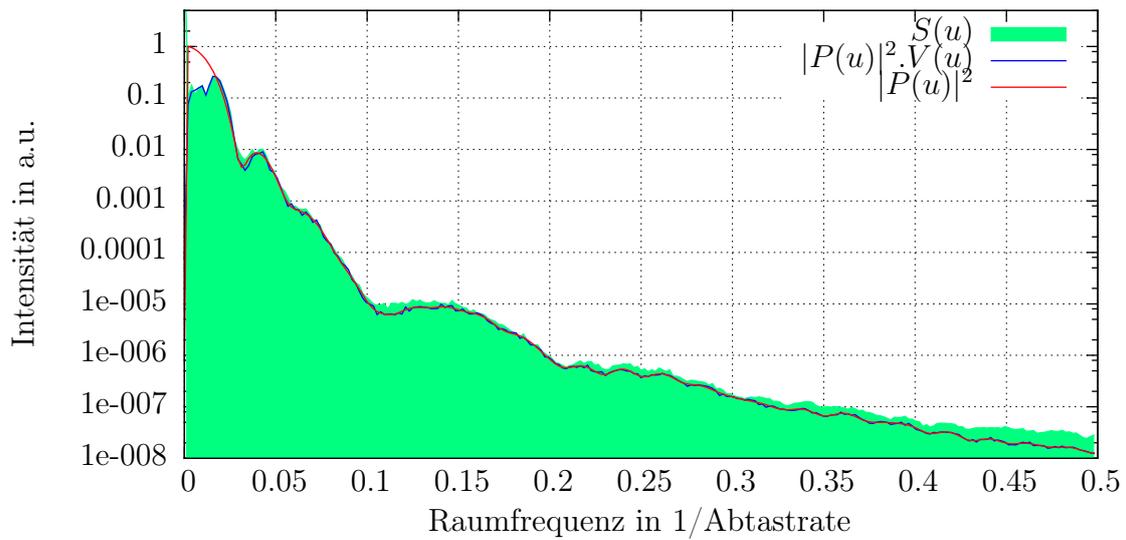
**Abbildung 6.23** – Simulierte Struktur (a) der Partikelverteilung mit Radiusverteilung angegeben in (b). Als mittlerer Partikelradius wurden 10 Pixel anvisiert. Am Partikelrand fällt die Intensität noch langsamer auf einer Strecke von einem Radius ab.



(a) Simulation einer Monolage zylindrischer Partikel mit Dichtübergang



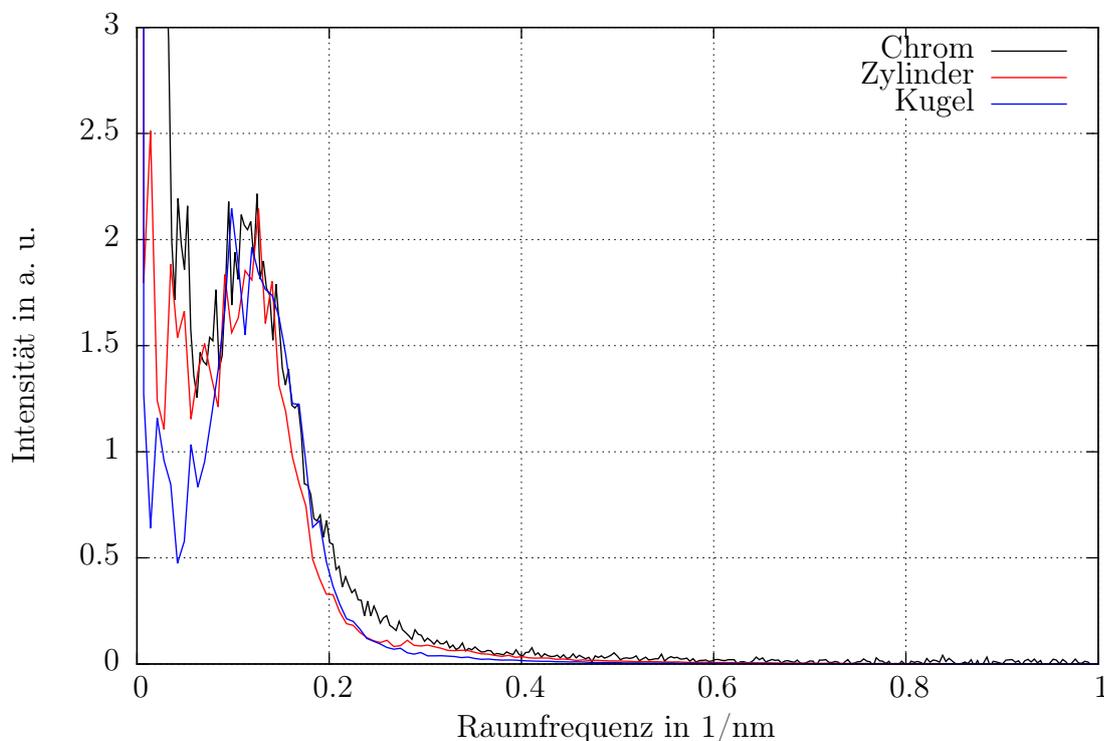
(b) Histogramm der Partikelradien



(c) Strukturfaktor der Simulation verglichen mit der zugehörigen Partikelfunktion und der Partikelfunktion kombiniert mit der Verteilungsfunktion.

**Abbildung 6.24** – Simulierte Struktur (a) der Partikelverteilung mit Radiusverteilung angegeben in (b). Als mittlerer Partikelradius wurden 20 Pixel anvisiert. Am Partikelrand fällt die Intensität auf einer Strecke eines halben Radius ab.

## 6.4 Vergleich simulierter und experimenteller Strukturfaktoren



**Abbildung 6.25** – Vergleich experimenteller und simulierter Strukturfaktoren. Zwei-Teilchen-Strukturfaktor für Chrom aus Abbildung 5.3 verglichen mit Strukturfaktor aus Simulation mit Zylinderbasis und Kugelbasis. Simulierte Strukturfaktoren wurden außer in der Intensität auch in der Raumfrequenz anskaliert. Weitere Angaben zu Simulationsbedingungen im Text.

In Abbildung 6.25 werden nun die simulierten Strukturfaktoren mit Kugel- und Zylinderbasis mit einem experimentellen Strukturfaktor verglichen. Dabei zeigt sich, dass die gewählten Modelle bei entsprechenden Parametern recht gut die experimentellen Daten widerspiegeln. Bei der Simulation auf Kugelbasis wurden die Daten aus Abbildung 6.4 gewählt, da sie aufgrund der breiteren Kugelradienverteilung weniger Oszillationen des Strukturfaktors zeigen. Die Kugelzentrenabstände betragen dabei den doppelten Kugelradius. Der Pixelradius selbst ist von untergeordneter Bedeutung, da hier über die Raumfrequenz eine Skalierung vorgenommen wird. Dies kann man sich als Wahl der Vergrößerung am Mikroskop vorstellen. Bei der Simulation auf Zylinderbasis wurden die Simulationsdaten aus Abbildung 6.21 gewählt. Die Simulationsparameter entsprechen im wesentlichen denen der Kugelsimulation, nur wird hier ein schmaler Dichteübergangsbereich berücksichtigt. Beide Simulationen wurden in der Raumfrequenz um den gleichen

Faktor skaliert.

Der Vergleich zwischen den simulierten und den experimentellen Strukturfaktoren zeigt eine recht gute Übereinstimmung im Verlauf. Welches Simulationsmodell nun das bessere ist, lässt sich jedoch nicht eindeutig sagen. Der wesentliche Unterschied zwischen den drei Kurven ist das lokale Minimum der Intensität bei kleinen Raumfrequenzen. Die Kugelsimulation zeigt hier den stärksten Einbruch. Das verleitet zu der Annahme, das andere Modell wäre das geeignetere. Allerdings ist dieser Dip bei den experimentellen Daten unter anderem von der Qualität der Elementverteilungsbilder und der Korrektur des Untergrundabzugs abhängig. Auch können größere Strukturen, wie z.B. Reste des elastischen Kontrastes diesen Dip überlagern, so dass er geringer ausfällt, als er eigentlich sollte.

Der Verlauf der Kurve im Anschluss an das lokale Maximum deutet jedoch auf eine recht scharfe Grenzfläche zwischen den Bereichen mit Chrom- oder Eisenüberschuss hin. Die Simulationen mit breiteren Dichteübergangszonen fallen wesentlich schneller ab als die hier verglichenen Daten, auch die Kugelsimulation entspricht eher der Annahme eines relativ scharfen Übergangs.

## 6.5 Fazit aus Simulationen

Die beiden gezeigten Simulationen erlauben einige Rückschlüsse über das Verhalten von Strukturfaktoren im Grenzfall sehr dünner Proben, wie sie im Elektronenmikroskop typisch sind. Insbesondere wenn die Probe aus Partikeln auf einer Trägerfolie besteht, lassen sich aus den Strukturfaktoren gut Daten gewinnen. Hier spielt insbesondere die Stärke des Elektronenmikroskops eine Rolle, dass man an einzelnen Partikeln die Partikelform exemplarisch bestimmen kann und somit auch den Partikelformfaktor. Diesen kann man dann wiederum einsetzen, um z. B. numerisch eine Größenverteilung der Partikel zu bestimmen. Zusätzlich kann über den Bereich kleiner Raumfrequenzen ein mittlerer Minimalabstand zwischen den Partikeln ermittelt werden, womit Partikel zu Partikel Interaktionen betrachtet werden können.

Ein weiterer Punkt den die Simulationen gezeigt haben, ist die gute Übereinstimmung des Strukturfaktors mit dem mittleren Partikelformfaktor. Dadurch lassen sich Partikelform und Abstandsverteilungen getrennt voneinander betrachten. Aus dem Bereich kleiner Raumfrequenzen lässt sich ein gewisser Minimalabstand zweier Partikel ablesen, wohingegen die anderen Raumfrequenzbereiche Aussagen über die Art der Partikel erlauben. Die Partikelformfaktoren lassen sich zwar analytisch berechnen, sobald sie allerdings mit Abstands- und Größenverteilungen kombiniert werden, ist es kaum noch möglich die dabei auftretenden Integrale analytisch zu lösen. Ein weiterer Aspekt der numerische Simu-

lationen und reale Aufnahmen gleichzeitig betrifft, ist der Einfluss des Abtasttheorems. Diese Effekte werden in analytischen Berechnungen nicht einbezogen, treten bei experimentellen Aufnahmen und numerischen Bildsimulationen jedoch gleichermaßen auf.

Problematisch wird es nun, wenn man die hier gewonnenen Ergebnisse auf vollständig ungeordnete, geschlossene Systeme wie amorphe Strukturen übertragen will. Dies können z. B. Gläser sein, die auf atomarer Größenordnung ungeordnet sind, oder auch entmischte Legierungen wie das in dieser Arbeit betrachtete System der spinodalen Entmischung einer Eisen-Chrom-Legierung. Hier ist es nun nicht mehr möglich, eine zugrunde liegende Struktur direkt zu ermitteln und für die weitere Auswertung zu nutzen. Eine Größenverteilung lässt sich jedoch ohne eine Kenntnis der Partikelform nicht aus einem Strukturfaktor bestimmen.

Eine erste Annäherung an einen mittleren Minimalabstand kann über die Abweichung des Strukturfaktors von der Partikelfunktion erfolgen. Diese Abweichung begründet sich insbesondere am ersten lokalen Minimum der Besselfunktionen, die die Partikelabstände beschreiben. Mit zunehmenden Abstand zweier Partikel geht die Position des Minimums in Richtung kleinerer Raumfrequenzen. Dann sind diese Abstände statistisch auch häufiger vertreten, wodurch wiederum die Abweichung verstärkt wird. In Abbildung 6.21 zeigt sich, dass diese Abweichung in der Nähe des ersten lokalen Maximums des Strukturfaktors liegt. Dies trifft nicht auf alle Simulationen zu, deshalb ist die Wahl dieses Punktes sehr stark modellabhängig.

In einfacher Näherung kann nun der Abweichungspunkt mit dem ersten lokalen Minimum der Besselfunktion  $J_0(x)$  assoziiert werden. Dieser ist durch die Nullstelle der ersten Ableitung gegeben:

$$\frac{d}{dx} J_0(x_0) = -J_1(x_0) = 0. \quad (6.22)$$

Diese Nullstelle lässt sich über Näherungen berechnen und ist in Tabellenwerken wie in [6] hinterlegt (hier  $x_0 \approx 3,8317059702$ ). Mit Gleichung (6.12) lässt sich dann die mittlere minimale Distanz  $d_{min}$  zweier Partikel in Abhängigkeit des lokalen Maximums  $u_{max}$  des Strukturfaktors bestimmen zu

$$d_{min} = \frac{x_0}{2\pi u_{max}}. \quad (6.23)$$

Für die in Abbildung 6.25 liegt dieses lokale Maximum bei ca.  $u_{max} \approx 0,115nm^{-1}$ . Dies führt zu einem mittleren Minimalabstand von ca.  $d_{min} \approx 5,30nm$ . Eine Fehlerabschätzung ist mit diesen groben Annahmen nicht sinnvoll durchführbar. Die Einflüsse der Modell-

wahl und die tatsächliche Bestimmung des lokalen Maximums zu bestimmen, würde über den Rahmen dieser Arbeit hinausgehen.

Ein weiterer Nutzen dieser Simulationen ist es, die optimalen Bedingungen zur Aufnahme experimenteller Strukturfaktoren zu ermitteln. Dabei ist es notwendig, je nach Zielsetzung die richtigen Einstellungen zu wählen. Für eine Charakterisierung der minimalen Abstände ist es sinnvoll mit einer möglichst geringen Vergrößerung zu arbeiten, so dass der Bereich niedriger Raumfrequenzen gut darstellbar ist. Zu gering sollte sie allerdings nicht sein, um zu verhindern, dass die begrenzte Auflösung der Kamera nicht zu einer zu starken Dämpfung führt.

Für eine Bestimmung des Partikelformfaktors ist dagegen eine höhere Vergrößerung sinnvoll, um den dämpfenden Eigenschaften der Abbildungscharakteristik der Kamera etwas entgegenzuwirken. Eine zu hohe Vergrößerung verringert aber wegen des begrenzten Bildausschnittes stark die Anzahl aufgenommener Partikel oder Anteile der Struktur. Dabei ist die eigentliche Grenze, bis zu der der Strukturfaktor noch zu ermitteln ist, über die Abbildungscharakteristik des Mikroskops festgelegt, die z. B. bei der inelastischen Abbildung über die inelastische Transferfunktion beschrieben wird.

# Kapitel 7

## Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Arbeit konnte die Methode zur Bestimmung von Zwei-Teilchen-Strukturfaktoren für zweikomponentige Systeme, wie sie in der vorangegangenen Diplomarbeit eingeführt wurde, weiter ausgearbeitet werden. Das besondere Augenmerk lag dabei auf der Erklärung verschiedener Einflüsse auf die experimentellen Daten, die die Auswertung erschwert haben.

Schwerpunkt dieser Arbeit war das Ermitteln und Korrigieren von experimentellen Einflüssen auf den Verlauf von Strukturfaktoren. So konnte gezeigt werden, dass bei der Aufnahme von energiegefilterten Bildern zur Bestimmung von Elementverteilungsbildern das Dunkelstromrauschen nicht vernachlässigt werden kann. Dies besonders wichtig, wenn die energiegefilterten Aufnahmen zur Driftkorrektur in Serien kurzer Aufnahmen zerlegt und dann aufsummiert werden. Diese Driftkorrektur hat sich allerdings als notwendig gezeigt, da die Probedrift während der Belichtungszeit von mehreren Minuten sonst kaum in den Griff zu bekommen ist.

Im Zuge der Korrektur des Schrotrauschens hat sich dann neben dem gerade erwähnten Dunkelstromrauschen ein zusätzlicher Einflussfaktor gezeigt. So zeigen CCD-Kameras, die wie die hier verwendete Kamera einen Fullframe-Aufbau besitzen, ein Nachleuchten des Szintillators. Bereits allgemein bekannt war, dass dies bei extrem starker, punktueller Überbelichtung zu Geisterbildern führt, die die Dunkelstromkorrektur beeinflussen können. Dieser Effekt wird üblicherweise bei Abbildungen bemerkt, die auf eine Aufnahme von Beugungsdiagrammen oder Energieverlustspektren im Bereich des Zerolosspeaks folgen. Allerdings hat sich hier gezeigt, dass auch im Rahmen einer gewöhnlichen, wenn auch starken Beleuchtungsintensität es bereits zu einer Beeinflussung des Bildes durch einen Nachleuchteffekt kommen kann. Im Zusammenhang mit dem zeilenweisen Auslesen des CCD-Chips führt dieser Effekt zu einer Ausschmierung des Signals in Ausleserichtung, was in der Fouriertransformation zu einer Dämpfung der höheren Raumfrequenzen führt. Unter Berücksichtigung der geschilderten Effekte war es dann möglich die experimentel-

len partiellen Zwei-Teilchen-Strukturfaktoren sauberer herauszuarbeiten, wenn auch nicht auf einem Niveau, das eine komplette quantitative Auswertung erlaubt. Hierzu sind die Stärken der unterschiedlichen Einflüsse im Verhältnis zueinander zu variabel. Eine Abschätzung eines mittleren Mindestabstandes lässt sich jedoch durchführen. Auch war es möglich zu zeigen, dass experimentelle Strukturfaktoren und unabhängige Simulationen zu guten Übereinstimmungen führen können. Auch sind die hier gemessenen Strukturfaktoren gut mit denen aus anderen Methoden, insbesondere der Kleinwinkelneutronenstreuung, vergleichbar.

Eine weitere Voraussetzung für gut darstellbare partielle Strukturfaktoren sind kontrastreiche Elementverteilungsbilder. Diese sind jedoch stark von der Probe selbst und von den Aufnahmebedingungen abhängig, so dass an dieser Stelle keine generellen Empfehlungen zu Messvorschriften gegeben werden können.

Um das Verhalten der Zwei-Teilchen-Strukturfaktoren ohne experimentelle Einflüsse nachzuvollziehen, wurden Simulationen mit zwei unterschiedlichen Modellsystemen durchgeführt. Diese Systeme wurden mit Blick auf die Probengeometrie im Transmissionselektronenmikroskop angesetzt, so dass auch die Beschränkungen der Probe durch endliche Begrenzungen insbesondere in der Probenhöhe berücksichtigt wurden. Dies war notwendig, um die Vergleichbarkeit von Strukturfaktoren, die mit unterschiedlichen Methoden bestimmt wurden, herzustellen. So hat sich gezeigt, wie der Einfluss von Parametern wie Minimalabstände zwischen Probenstrukturen, Strukturgrößen, Verteilung der Strukturgrößen und Strukturunschärfen, wie z. B. Dichteübergänge, die Strukturfaktoren beeinflussen. So ließen sich im Anschluss bereits qualitativ gut Aussagen über experimentelle Strukturfaktoren treffen.

Die Verbesserung der Quantifizierbarkeit der mit der hier vorgestellten Methode gewonnenen Strukturfaktoren, wäre ein mögliche Weiterführung dieser Arbeit. Insbesondere die Definition des mittleren Minimalabstands ließe sich optimieren, z. B. mit Hilfe der Anpassung von geeigneten Modellfunktionen. Ein Kontrollversuch von identischen Proben mit unabhängigen Messverfahren zur Bestimmung der partiellen Strukturfaktoren wäre dazu sinnvoll.

Eine Vereinfachung der Auswertung von partiellen Zwei-Teilchen-Strukturfaktoren würde sich ergeben, wenn insbesondere das Rauschverhalten des Detektors sich klarer und einfacher darstellen würde. Potentiell wäre dazu ein Rastertransmissionselektronenmikroskop (STEM) geeignet, da hier die Ortsauflösung über ein punktwises Verschieben eines fokussierten Elektronenstrahls erreicht wird. Das Rauschverhalten der im Rasterbetrieb verwendeten Detektoren gestaltet sich hier einfacher, da es in der Fouriertransformation keine so starke Raumfrequenzabhängigkeit zeigt. Allerdings ist die Aufnahme im STEM

---

anfälliger für Probendrift. Mit Hilfe des Spectrum Imaging wären auch die partiellen Strukturfaktoren wieder zugänglich.



# Literaturverzeichnis

- [1] BENNER, G. , PROBST, W.: Köhler illumination in the TEM: Fundamentals and advantages. *Journal of Microscopy* 174 (1994), 3, 133–142
- [2] CAHN, J. W.: On spinodal decomposition. *Acta Metallurgica* 9 (1961), 795–801
- [3] CAHN, J. W.: On spinodal decomposition in cubic crystals. *Acta Metallurgica* 10 (1962), 179–183
- [4] CUSACK, N. E.: *The Physics of Structurally Disordered Matter: An Introduction*. Hilger, Bristol, 1987
- [5] DANOIX, F , AUGER, P: Atom Probe Studies of the Fe–Cr System and Stainless Steels Aged at Intermediate Temperature: A Review. *Materials Characterization* 44 (2000), 1–2, 177 - 201
- [6] DAVIS, H. T. , KIRKHAM, W. J.: A new table of the zeros of the Bessel functions  $J_0(x)$  and  $J_1(x)$  with corresponding values of  $J_1(x)$  and  $J_0(x)$ . *Bulletin of the American Mathematical Society* 33 (1927), 6, 760–772
- [7] DE RUIJTER, W. J. , WEISS, J. K.: Methods to measure properties of slow-scan CCD cameras for electron detection. *Review of Scientific Instruments* 63 (1992), 4314
- [8] *NIST Digital Library of Mathematical Functions*. Release 1.0.9 of 2014-08-29. <http://dlmf.nist.gov/>. – Online companion to [?] ]
- [9] EGERTON, R. F.: *Electron Energy-Loss Spectroscopy in the Electron Microscope*. Springer, New York, 2011
- [10] ENTRUP, M.: *Erstellung von Elementverteilungsbildern zur Lokalisierung von Phosphor im Corynebacterium glutamicum DmcbR*, Westfälische Wilhelms-Universität Münster, Diplomarbeit, 2010

- [11] FISCHER, Ulrich , TSIGE-TAMIRAT, Haileyesus: Activation characteristics of a solid breeder blanket for a fusion power demonstration reactor. *Journal of Nuclear Materials* 307-311 (2002), 798–802
- [12] GUINIER, A. , FOURNET, G.: *Small-angle scattering of x-rays*. John Wiley & Sons, New York, 1955
- [13] HARRIS, F. J.: On the Use of Windows for Harmonic Analysis with the Discrete Fourier Transform. *Proceedings of the IEEE* 66 (1978), 1, 51–83
- [14] HEDSTRÖM, P. , BAGHSHEIKHI, A. , LIU, P. , ODQVIST, J.: A phase-field and electron microscopy study of phase separation in Fe-Cr alloys. *Materials Science and Engineering A* 534 (2012), 552–556
- [15] HEIL, T.: *Bestimmung der Auflösungsgrenze in Elementverteilungsaufnahmen von Schichtsystemen*, Westfälische Wilhelms-Universität Münster, Diss., 2010
- [16] HEIL, T. , GRALLA, B. , EPPING, M. , KOHL, H.: Improving the reliability of the background extrapolation in transmission electron microscopy elemental maps by using three pre-edge windows. *Ultramicroscopy* 118 (2012), 11–16
- [17] HEIL, T. , KOHL, H.: Optimization of EFTEM image acquisition by using elastically filtered images for drift correction. *Ultramicroscopy* 110 (2010), 745–750
- [18] HOERNQVIST, M. , THUVANDER, M. , STEUWER, A. , KING, S. , ODQVIST, J. , HEDSTROEM, P.: Early stages of spinodal decomposition in Fe-Cr resolved by in-situ small-angle neutron scattering. *Applied Physics Letters* 106 (2015), 6, 061911
- [19] KIRKLAND, A. I. , MEYER, R. R.: Indirect transmission electron microscopy; Aberration measure and exit wave reconstruction. *Microscopy and Microanalysis* 10 (2004), 4, 401–413
- [20] KIRKLAND, A. I. , MEYER, R. R. , CHANG, L. Y. S.: Local measurement and computational refinement of aberrations for HRTEM. *Microscopy and Microanalysis* 12 (2006), 6, 461–468
- [21] KNIPPELMEYER, R.: *Bestimmung von Übertragungsfunktionen zur quantitativen Auswertung von Elementverteilungsbildern*, Westfälische Wilhelms-Universität Münster, Diss., 2000

- [22] KNIPPELMEYER, R. , KOHL, H.: Relativistic calculations of intensity distributions in elemental maps using contrast transfer functions. *Journal of Microscopy* 194 (1999), 30–41
- [23] KNIPPELMEYER, R. , THESING, A. , KOHL, H.: Determination of the contrast transfer function by analysing diffractograms of thin amorphous foils. *Zeitschrift für Metallkunde* 94 (2003), 282–289
- [24] KNIPPELMEYER, R. , WAHLBRING, P. , KOHL, H.: Relativistic ionisation cross-sections for use in microanalysis. *Ultramicroscopy* 68 (1997), 25–41
- [25] KOHL, H. , ROSE, H.: Theory of image formation by inelastically scattered electrons in the electron microscope. *Advances in Electronics and Electron Physics* 65 (1985), 173–227
- [26] KREYENSCHULTE, C.: *Bestimmung des Zwei-Teilchen-Strukturfaktors aus Elementverteilungsbildern am Beispiel der Entmischung von FeCr*, Westfälische Wilhelms-Universität Münster, Diplomarbeit, 2007
- [27] KREYENSCHULTE, Carsten , KOHL, Helmut: Determination of two-particle structure factors from elemental maps. *European Physical Journal Applied Physics* 54 (2011), Juni, 3, 33506
- [28] LASALLE, J. C. , SCHWARTZ, L. H.: Further studies of spinodal decomposition in Fe-Cr. *Acta Metallurgica* 34 (1986), 989–1000
- [29] MEYER, R. R. , KIRKLAND, A. I.: The effects of electron and photon scattering on signal and noise transfer properties of scintillators in CCD cameras used for electron detection. *Ultramicroscopy* 75 (1998), 1, 23–33
- [30] MEYER, R. R. , KIRKLAND, A. I.: Characterisation of the signal and noise transfer of CCD cameras for electron detection. *Microscopy Research and Technique* 49 (2000), 3, 269–280
- [31] MEYER, R. R. , KIRKLAND, A. I. , DUNIN-BORKOWSKI, R. E. , HUTCHISON, J. L.: Experimental characterisation of CCD cameras for HREM at 300 kV. *Ultramicroscopy* 85 (2000), 1, 9–13
- [32] MEYER, R. R. , KIRKLAND, A. I. , SAXTON, W. O.: Accurate characterisation of CCD cameras for electron detection. *Electron Microscopy and Analysis -* (1999), 161, 267–270

- [33] NIERMANN, Tore , LUBK, Axel , RÖDER, Falk: A new linear transfer theory and characterization method for image detectors. Part I: Theory. *Ultramicroscopy* 115 (2012), 0, 68 – 77
- [34] REIMER, L. , KOHL, H.: *Transmission Electron Microscopy: Physics of Image Formation*. Springer, NewYork, 2008 (Springer Series in Optical Sciences, Vol. 36)
- [35] SORIANO-VARGAS, Orlando , AVILA-DAVILA, Erika O. , LOPEZ-HIRATA, Victor M. , CAYETANO-CASTRO, Nicolas , GONZALEZ-VELAZQUEZ, Jorge L.: Effect of spinodal decomposition on the mechanical behavior of Fe-Cr alloys. *Materials Science and Engineering: A* 527 (2010), 12, 2910 - 2914
- [36] STUHRMANN, H. B.: Anomalous small angle scattering. *Quarterly Reviews of Biophysics* 14 (1981), 3, 433–460
- [37] THESING, A.: *Bestimmung von Phasen komplexer Atomstreuamplituden und von partiellen Zwei-Teilchen-Strukturfaktoren amorpher Proben*, Westfälische Wilhelms-Universität Münster, Diss., 2005
- [38] THESING, A. , KOHL, H.: Determination of phases of complex scattering amplitudes and two-particle structure factors by investigating diffractograms of thin amorphous foils. *Zeitschrift für Metallkunde* 97 (2006), 899–911
- [39] USTINOVSHIKOV, Y. , PUSHKAREV, B. , IGUMINOV, I.: Fe-rich portion of the Fe-Cr phase diagram: electron microscopy study. *Journal of Materials Science* 37 (2002), 2031–2042
- [40] WILLIAMS, D.B. , CARTER, C.B.: *Transmission Electron Microscopy: A Textbook for Materials Science : Basics, Diffraction, Imaging, Spectrometry*. Springer, New York, 1996

# Danksagung

Viele Leute haben es mir ermöglicht, diese Arbeit anzufertigen. Ihnen möchte ich an dieser Stelle für ihre Unterstützung danken.

Zunächst Prof. Dr. Helmut Kohl, der es mir ermöglicht hat, das in meiner Diplomarbeit begonnene Thema weiterzuverfolgen. Außerdem konnte ich mit ihm immer Probleme und Fragestellungen diskutieren, um neue Lösungsansätze zu finden. Für diesen sehr wertvollen Einsatz danke ich ihm.

Benedikt Gralla danke ich für seine Einweisung in die Bedienung des Mikroskops, mit dem diese Arbeit im Wesentlichen entstanden ist. Ohne alle die kleinen Tricks und Kniffe in der Bedienung wäre die Einarbeitung sicherlich viel zeitaufwändiger gewesen.

Die Unterstützung bei der Herstellung meiner Proben und später bei technischen Problemen am Elektronenmikroskop waren ein unschätzbare Beitrag von Dr. Dietmar Baither aus dem Institut für Materialphysik. Vielen Dank dafür.

Eine weitere große Hilfe waren die Algorithmen zur Onlinedriftkorrektur von Dr. Tobias Heil. Durch sie konnten die Details der Strukturfaktoren viel zuverlässiger dargestellt werden. Zusammen mit den Algorithmen zur Berechnung der Elementverteilungsbilder von Michael Entrup bilden sie die Grundlage für alle meine weiteren Auswertungen. Meinen herzlichen Dank dafür.

Für die tolle Arbeitsatmosphäre und die vielen Diskussionen und Unterstützungen rund um meine Dissertation bedanke ich mich bei den Mitgliedern der Arbeitsgruppe Elektronenmikroskopie, insbesondere Dieter Hinderks, Stephan Majert, MiYoung Park, Dr. Claudia Prietzel, Markus Silder, Jan-Philipp van de Sand und Dr. Andreas Thesing. In diese Reihe einschließen möchte ich auch meine Kollegin an meiner neuen Arbeitsstelle, Dr. Marga-Martina Pohl.

Zu guter Letzt möchte ich mich für die Unterstützung meiner Familie bedanken. Ohne ihren Rückhalt und ihre Geduld wäre diese Arbeit nicht möglich gewesen.

## Zusammenfassung

In dieser Arbeit wird eine Methode zur Bestimmung von partiellen Zwei-Teilchen-Strukturfaktoren aus Elementverteilungsbildern am Beispiel der spinodalen Entmischung einer Eisen-Chrom-Legierung vorgestellt. Hierbei wird auf die unterschiedlichen experimentellen Einflüsse durch die energiefilternde Elektronenmikroskopie eingegangen.

Insbesondere das Slowscan CCD-Kamerasystem zeichnet sich durch unterschiedliches Verhalten je nach Beleuchtungsintensität aus. So kann es durch eine hohe Beleuchtungsintensität zu einem Nachleuchteffekt kommen, der aufgrund der Funktionsweise einer Fullframe-Kamera zu einer Ausschmierung des Signals in Ausleserichtung führt. Dies wiederum führt zu einer Asymmetrie in der Fouriertransformation von Leerbildern, die zur Korrektur benötigt werden.

Bei niedrigen Belichtungsintensitäten wiederum, wie sie bei den energiegefilterten Bildern zur Bestimmung der Elementverteilungsbildern auftreten, zeigte sich das Dunkelstromrauschen als starker Einflussfaktor. Dieser Effekt wird noch verstärkt durch die Methode zur Onlinedriftkorrektur, bei der die Gesamtbelichtungszeit für ein Bild in mehrere kürzere aufgeteilt wird.

Unter Berücksichtigung dieser Einflüsse, der Modulationstransferfunktion der Kamera und der inelastischen Transferfunktion des Mikroskops und der Probe lassen sich dann elementaufgelöst die partiellen Zwei-Teilchen-Strukturfaktoren bestimmen. Mit diesen erhält man dann zu Kleinwinkelstreuexperimenten vergleichbare Daten, die nur mit sehr hohem Aufwand elementaufgelöste Daten erlauben.

Als Ergänzung hierzu werden die Ergebnisse von Simulationen ungeordneter Strukturen gezeigt. So soll der Einfluss der im Vergleich zu Kleinwinkelstreuung anderen Probengeometrie berücksichtigt werden, da im Elektronenmikroskop nur sehr dünne Proben gemessen werden können.

Insgesamt zeigt sich eine hohe Vergleichbarkeit der experimentellen Ergebnisse, so dass diese Methode als wertvolle Ergänzung zu bestehenden Methoden betrachtet werden kann.

## Abstract

In this work a method to calculate partial two-particle-structure-factors from elemental is presented using the example of spinodal decomposition of an alloy consisting of iron and chromium. Especially the experimental effects of using energy filtering electron microscopy to generate the elemental maps are considered.

Special care has to be taken to describe the behaviour of a slow-scan CCD camera depending on the illumination intensity during image acquisition. Using high illumination intensities can result in an afterglow effect during image readout. For a full frame CCD-chip, this leads to a spread of the signal in readout direction. In Fourier space the resulting asymmetry complicates the correction for image noise in the process to calculate the partial structure factors.

At very low illumination intensities which are typical for the case of core loss energy filtered images, dark current noise within the images is not negligible any more. This effect is even more pronounced, if online drift correction is used and the total illumination time is splitted into several shorter ones.

Considering the mentioned effects, the modulation transfer function of the camera and the inelastic transfer function of specimen and microscope it is then possible to calculate the partial two-particle-structure-factors with elemental sensitivity. The resulting data set is comparable to small angle scattering experiments where considerable effort has to be afforded to achieve elemental sensitivity.

Additionally the results of simulated disordered structures are presented. This is done to verify the comparability of the presented structure factors with those of small angle scattering because differences due to the thin specimens for electron microscopy compared to the much larger specimens for small angle scattering might occur.

Concluding, a good comparability of the experimental results is shown. Therefore the method presented here is a valuable addition to existing methods measuring partial two-particle-structure-factors.