

# Bestimmung der Auflösungs Grenze in Elementverteilungsaufnahmen von Schichtsystemen

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

vorgelegt von  
**TOBIAS HEIL**  
geb. in Lemgo

– Münster, im Mai 2010 –

Dekan: Prof. Dr. Johannes Peter Wessels  
Erster Gutachter: Prof. Dr. Helmut Kohl  
Zweiter Gutachter: Prof. Dr. Guido Schmitz  
Tag der Disputation: 16.7.2010  
Tag der Promotion: 16.7.2010



„Aber ich will doch nicht unter Verrückte gehen!“ widersprach Alice.  
„Ach, dagegen läßt sich nichts machen“, sagte die Katze; „hier sind alle verrückt. Ich bin verrückt. Du bist verrückt.“  
„Woher weißt du denn, daß ich verrückt bin?“ fragte Alice.  
„Mußt du ja sein“, sagte die Katze, „sonst wärst du doch gar nicht hier.“

- *Lewis Carroll, Alice im Wunderland*

# Inhaltsverzeichnis

<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>1. Elementverteilungsaufnahmen</b>	<b>5</b>
1.1. Elektronenenergieverlustspektroskopie . . . . .	6
1.2. Energiegefilterte Aufnahmen . . . . .	8
1.3. Elementverteilungsaufnahmen . . . . .	10
1.4. Das Transmissionselektronenmikroskop ZEISS LIBRA <sup>®</sup> 200 FE OME- GA . . . . .	15
<b>2. Verwendete Computerprogramme</b>	<b>19</b>
2.1. Akquisitionsprogramm für die Aufnahme driftkorrigierter EFTEM- Bilder . . . . .	20
2.1.1. Energieverlustwechsel und Prozessdauer . . . . .	27
2.1.2. Nachleuchten des Szintillators . . . . .	27
2.1.3. Gain Reference und Dunkelstrombilder . . . . .	29
2.1.4. Kreuzkorrelation . . . . .	31
2.1.5. Image Shift Funktion . . . . .	34
2.1.6. Zusätzliche Programmoptionen . . . . .	35
2.2. Programm zur Simulation der instrumentellen Einflüsse bei der Bil- dentstehung . . . . .	37
2.2.1. Die elastische/inelastische Kontrast-Transferfunktion . . . . .	37
2.2.2. Die Modulations-Transferfunktion des Kamerasystems . . . . .	39
2.2.3. Berechnung der modifizierten Objektfunktion . . . . .	41
<b>3. Die Tomographische Atomsonde</b>	<b>45</b>
<b>4. Experimentelle Durchführung und Ergebnisse</b>	<b>49</b>
4.1. Probenstruktur und Präparation . . . . .	50
4.2. Messungen zur Funktionalität des Akquisitionsprogramms . . . . .	51
4.2.1. Elementverteilungsmessung von 2 nm starken Fe/Cr-Schichten	52
4.2.2. Elementverteilungsmessung von 2 bis 8 nm starken Fe/Cr- Schichten . . . . .	60
4.3. Vergleichsmessungen von Elementverteilungsaufnahmen und TAP .	68
4.3.1. Vergleich der Messungen von Fe/Cr-Übergangsschichten im Präparationszustand . . . . .	69

4.3.2. Vergleich der Messungen von Fe/Cr-Übergangsschichten nach einer 30 minütigen Auslagerung unter 600 °C . . . . .	78
<b>5. Zusammenfassung</b>	<b>93</b>
<b>6. Abstract</b>	<b>97</b>
<b>A. Anhang</b>	<b>99</b>
A.1. Die Positionierung der Energiefenster . . . . .	99
A.2. Das „Weighted-Least-Square-Fit“-Verfahren . . . . .	101
A.3. Abschätzung der Verkippung des Schichtsystems . . . . .	102
<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>104</b>

# Einleitung

Im Verlauf des 20. Jahrhunderts gelang es, die Auflösungsgrenzen verschiedener Mikroskopiemethoden bis zur atomare Struktur auszudehnen. Mögen diese Untersuchungen zu Beginn eher aus akademischen Interesse durchgeführt worden sein, so erwies sich bald, dass die Eigenschaften von Materialien und Werkstoffen insbesondere von ihrer Zusammensetzung auf atomarer Ebene bestimmt werden. Auch stieg die Nachfrage nach der Miniaturisierung von künstlichen Strukturen immer weiter. Eines der prominentesten Beispiele hierfür ist sicherlich der Transistor, der heutzutage in praktisch sämtlichen elektrischen Systemen vorkommt. Transistoren waren zu ihrer Markteinführung um das Jahr 1950 noch makroskopische Strukturen in der Größe von mehreren Millimetern bis Zentimetern. Dieses änderte sich jedoch schnell, vor allem aufgrund der Entwicklung von Computerprozessoren. Auf dem im Jahre 1971 vorgestellten Intel<sup>®</sup> 4004 Prozessor fanden bereits Transistoren mit einer Strukturgröße von  $10\ \mu\text{m}$  Verwendung, insgesamt 2.300 Transistoren konnten so auf einem Chip kombiniert werden [1]. Bei dem 2010 vorgestellten Intel<sup>®</sup> Itanium<sup>®</sup> 2 Tukwila befinden sich mittlerweile 2.046.000.000 Transistoren auf einem Chip. Die Strukturgröße dieser Transistoren beträgt nun nur noch 32 nm [2]. Zur Qualitätssicherung dieser Transistoren ist selbstverständlich eine Untersuchungsmethode mit einem entsprechend hohen Auflösungsvermögen notwendig.

Als Beispiel für die Relevanz der Strukturbeschaffenheit auf die Eigenschaften des Materials eignet sich der Riesenmagnetowiderstand. Bei diesem quantenmechanischen Effekt, der bei einer Kombination aus magnetischen und nicht-magnetischen Schichten auftritt, wird eine Änderung des elektrischen Widerstandes des Systems beobachtet, sobald die Ausrichtung eines angelegten äußeren Magnetfelds variiert wird. Dieser Effekt wurde 1988 von Peter Grünberg (Forschungszentrum Jülich) [3] und Albert Fert (Universität Paris-Süd) [4] unabhängig voneinander entdeckt, 2007 wurden sie für ihre Entdeckung gemeinsam mit dem Nobelpreis für Physik ausgezeichnet. Anwendung findet er unter anderem bei der Produktion von Magnetfeldsensoren in der Automobil- und Automatisierungsindustrie, im Besonderen aber in der Herstellung von Leseköpfen für Festplatten, wodurch bei diesen eine erhebliche Verbesserung der Speicherkapazität erreicht werden konnte. Die Stärke magnetischer Effekte, zu denen auch der Riesenmagnetowiderstand zählt, wird nicht nur durch die individuelle Schichtstärke beeinflusst, sondern auch durch die atomare Beschaffenheit der Grenzflächen der Schichten [5]. Auch hier ist somit ein möglichst genaues Wissen über die atomare Zusammensetzung der Proben von eminenter Bedeutung.

---

Das Ziel dieser Arbeit ist die Bestimmung der Auflösungsgrenze von Elementverteilungsaufnahmen, die mit dem Transmissionselektronenmikroskop erstellt wurden. Hierfür werden diese Aufnahmen mit den Ergebnissen der Tomographischen Atomsonde verglichen, die zur Untersuchung der atomaren Struktur von Festkörperproben eingesetzt wird. Dieser Vergleich wird an der chemischen Zusammensetzung des Übergangsbereichs von Eisen-Chrom-Schichtsystemen durchgeführt, wobei diese Schichtsysteme so präpariert wurden, dass die einzelnen Schichten nur wenige Nanometer stark sind. Diese Art von Schichtsystem ist das erste und wohl prominenteste System, bei dem der vorher erwähnte Riesenmagnetowiderstand erkannt und untersucht wurde [3][4]. Die beiden Methoden, die in dieser Arbeit verglichen werden, sind nunmehr seit ungefähr 20 Jahren im Einsatz, wobei sie aus Techniken entstanden sind, die bereits wesentlich länger bekannt sind.

Die Technik der Elektronenmikroskopie, aus der die orts aufgelösten Untersuchung der chemischen Struktur durch Elementverteilungsbilder entstand, ist zum heutigen Zeitpunkt seit fast 80 Jahren bekannt. Das erste Elektronenmikroskop wurde 1931 von Ernst Ruska und Max Knoll gebaut, die ersten kommerziellen Mikroskope bereits 1938 durch Siemens hergestellt. Jedoch dauerte es noch bis zu den 80er Jahren des vergangenen Jahrhunderts, bis die Transmissionselektronenmikroskopie dazu genutzt werden konnte, die Verteilung von Elementen in Proben orts aufgelöst darzustellen. Der verzögerte Durchbruch dieser Technik erklärt sich dadurch, dass bis zu diesem Zeitpunkt noch keine geeigneten Kamerasysteme zur Verfügung standen und die notwendigen Berechnungen zur Erstellung eines Elementverteilungsbildes erst durch die Entwicklung leistungsstarker Computer routinemäßig durchgeführt werden können. Hierbei stellte in der Vergangenheit nicht die Komplexität der Berechnungen das Problem dar - es werden praktisch die gleichen Berechnungen wie in der Elektronenenergieverlustspektroskopie durchgeführt - sondern deren schiere Anzahl. Die gleiche Untergrundberechnung, die bei der chemischen Auswertung von Energieverlustspektren einmal für die gesamte Messung durchgeführt wird, muss bei einem Elementverteilungsbild für jeden Pixel des Bildes einzeln durchgeführt werden, was zum Beispiel bei einer eher geringen Bildgröße von  $512 \cdot 512$  Pixeln bereits 262144 Berechnungen bedeutet. Die Nutzung von CCD-Kameras zur digitalen Aufnahme der Transmissionselementverteilungsbilder ermöglichte schließlich den Schritt von der analogen Bildaufnahme durch Fotoplatten hin zu der direkten Ver- und Aufarbeitung der energiegefilterten Bilder mit dem Computer.

Die Tomographische Atomsonde besitzt eine ähnliche Entwicklungsgeschichte. Die Technik, aus der diese Methode hervorging - die Feldionenmikroskopie - ist ebenfalls schon älter. Sie wurde bereits 1951 von Erwin Wilhelm Müller vorgestellt [6]. Doch der Schritt zur Atomsonde wurde erst durch die Verfügbarkeit von geeigneten Detektorsystemen und die Nutzung von Computern möglich, da bei dieser Technik für jede Probe mehrere Millionen Atome detektiert werden müssen. Auch hierbei ergeben sich Daten, die einzeln relativ einfach zu verarbeiten sind, aber aufgrund ihrer Menge nur mit Hilfe eines leistungsstarken Computers vollständig

---

aufgenommen, verarbeitet und dreidimensional dargestellt werden können. Analog zu der Einführung der CCD-Kamera bei der Elektronenmikroskopie wurde die tomographische Atomsonde ebenfalls erst durch die Entwicklung eines Detektorsystems in den 1980er Jahren möglich, welches auftreffende Ionen mit einer hohen Nachweisrate und einer ausreichenden räumlichen Auflösung detektieren kann, sowie die so gewonnenen Daten digital direkt an den Computer weiterreicht.

Neben ihren Gemeinsamkeiten in der Entstehungsgeschichte teilen sich diese beiden materialwissenschaftlichen Untersuchungsmethoden ebenfalls die Möglichkeit zur chemischen Analyse von Strukturen auf der Nanometerskala, wodurch diese vergleichende Arbeit erst möglich wird. Der Sinn einer solchen vergleichenden Arbeit liegt vor allem darin, durch Übereinstimmungen in den Ergebnissen die Funktionalität und die Korrektheit der den Methoden zugrunde liegenden Berechnungen zu bestätigen. Weiterhin helfen solche Vergleiche, die Vor- und Nachteile beider Methoden gegenüber der jeweils anderen aufzuzeigen.

Vergleichsarbeiten können des Weiteren auch neue Einblicke in die untersuchten Techniken liefern. Der Vergleich zweier Methoden kann dazu führen, dass diese weiterentwickelt werden, um den Möglichkeiten der jeweils anderen Methode gerecht zu werden. So führte auch diese Arbeit dazu, dass für die Probenpräparation der Atomsonde eine neue Präparationsmethode durch die beteiligten Materialwissenschaftler adaptiert wurde, bei der anstatt der bisherigen runden Spitzen flache Spitzen zum Auftragen der untersuchten Schichtsystem benutzt werden. Hierdurch entstehen Proben, die in ihrer Geometrie eine sehr viel bessere Übereinstimmung mit den Proben für das Elektronenmikroskop haben. Diese neue Möglichkeit zur Präparation planarer Probenstrukturen dürfte auch großen Nutzen über ihre Verwendung in dieser Arbeit hinaus haben.

Die Aufnahme-prozedur der energiegefilterten Transmissionsbilder für die Erstellung von Elementverteilungsbildern wurde wiederum durch uns für diese Arbeit verbessert, um eine vergleichbare Genauigkeit in der Bestimmung der Zusammensetzung der Übergangsschichten des Schichtsystems zu ermöglichen. Die Darstellung dieser Verbesserung und der gesammelten elektronenmikroskopischen Messdaten ist der Hauptteil dieser Arbeit. Über die tomographische Atomsonde werden grundlegende Informationen geboten und deren Messergebnisse im experimentellen Teil vorgestellt. Für weitergehende Details sollte jedoch die Arbeit von Patrick Stender (Institut für Materialphysik, AG G. Schmitz, WWU Münster) [7], welcher der Hauptverantwortliche für die Atomsondenmessungen ist, hinzugezogen werden. Sämtliche in dieser Arbeit abgebildeten TAP-Messungen wurden von ihm durchgeführt.



# 1. Elementverteilungsaufnahmen

Elementverteilungsaufnahmen sind orts aufgelöste Bilder des Transmissionselektronenmikroskops, bei deren Bilderzeugung alleine Elektronen beigetragen haben, die mit einem bestimmten Element in Wechselwirkung getreten sind. Dementsprechend kann über diese Aufnahmen auf die Verteilung des spezifischen Elements in der untersuchten Probe geschlossen werden. Zur Erstellung dieser Aufnahmen wird der Umstand genutzt, dass die Elektronen bei der Transmission durch die untersuchte Probe mit dieser in unterschiedliche Coulomb-Wechselwirkungen treten können. Bei solch einer Wechselwirkung kann die Richtung sowie die kinetische Energie des Elektrons beeinflusst werden. Dieser Prozess wird Streuung genannt und ist elastisch, falls er ohne Energieänderung stattfindet und inelastisch, wenn das Elektron dabei Energie verliert. Für die Elementverteilungsaufnahmen sind die inelastischen Streuprozesse interessant, da ein Teil dieser Prozesse aus Wechselwirkungen mit den inneren Elektronenhüllen der Probenatome besteht, bei dem diese Hüllen ionisiert werden. Die Energie, die die Elektronen bei diesem Prozess verlieren, ist element- sowie atomschalenspezifisch, wodurch mit der Detektion dieser Elektronen bei Ausschluss aller anderen Elektronen eine Elementverteilungsaufnahme erzeugt werden kann. Da allerdings die Elektronen bei der inelastischen Streuung mehr als nur die spezifische Bindungsenergie der Atomhüllenelektronen verlieren können, zum Beispiel durch den Übertrag von kinetischer Energie an diese, kann nicht alleine durch den Energieverlust der Elektronen auf deren Wechselwirkung mit einem spezifischen Element innerhalb der Probe geschlossen werden. Trotzdem können Bilder, die nur durch Elektronen mit einem bestimmten Energieverlust erzeugt werden, als Grundlage für die Erstellung von Elementverteilungsaufnahmen benutzt werden. Diese Art der Bilderzeugung durch Elektronen einer bestimmten kinetischen Energie wird energiefilternde Transmissionselektronenmikroskopie (EFTEM) genannt. Die Prozedur zur Aufnahme solcher EFTEM-Bilder und die notwendigen Schritte, um aus diesen Bildern Elementverteilungsaufnahmen zu erstellen, sollen im Folgenden beschrieben werden.

## 1.1. Elektronenenergieverlustspektroskopie

Zur Beschreibung der energiefilternde Transmissionselektronenmikroskopie ist es zweckmäßig, zuerst eine kurze Erläuterung der Elektronenenergieverlustspektroskopie (EELS) zu geben, da Energieverlustspektren äußerst hilfreich sowohl bei der Erklärung als auch der Durchführung der EFTEM-Aufnahmen sind. Bei EELS Messungen werden mit Hilfe eines Energiefilters (siehe Kap. 1.4) die Elektronen, nachdem diese die Probe durchlaufen haben, entsprechend ihrer kinetischen Energie in Richtung der energiedispersiven Achse aufgefächert. Das so entstandene Energieverlustspektrum (Abb. 1.1) kann dann entweder seriell durch eine Szintillator-Photomultiplier Kombination mit vorgeschalteten Spalt oder parallel mit einer Reihe von Photodioden oder einer CCD-Kamera aufgezeichnet werden.

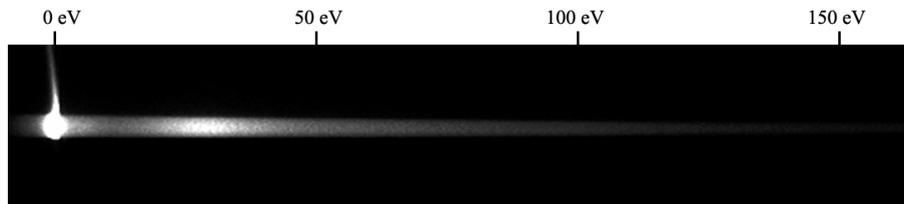


Abbildung 1.1.: Zweidimensionales EELS-Spektrum mit der Energieauffächerung über die x-Achse, parallel aufgenommen mit einer CCD-Kamera. Der hellste Bereich wird von den verlustfrei transmittierten Elektronen erzeugt, der anschließende helle Bereich von den Elektronen, die Energie durch die Anregung von Plasmonen verloren haben.

Die parallele Methode hat gegenüber der seriellen verschiedene Vorteile [8] und wird heutzutage bevorzugt eingesetzt. Bei der Aufzeichnung mit der CCD-Kamera wird dabei das zweidimensionale Bild senkrecht zum Spektrum integriert, um so ein eindimensionales Spektrum zu erhalten (Abb. 1.2).

Das EELS-Spektrum kann grob in drei Teile aufgeteilt werden. Der erste Teil ist der Bereich um den Zero-Loss-Peak, welcher sämtliche Elektronen enthält, die die Probe ohne Energieverlust durchquert haben. Hierin enthalten sind sowohl die Elektronen, die keiner Wechselwirkung ausgesetzt waren als auch die, die nur am abgeschirmten Coulomb-Potenzial der Atomkerne gestreut wurden, also elastisch und ohne messbaren Energieverlust. Bei hinreichend dünnen Proben von ungefähr 20 nm Dicke findet sich der Hauptteil der transmittierten Elektronen in diesem Bereich wieder. Ungefilterte Bilder in der Transmissionselektronenmikroskopie werden daher zum Hauptteil durch diese Elektronen erzeugt. Der zweite Bereich ist der Low-Loss-Bereich, der sich vom Zero-Loss-Bereich bis zu einem Energieverlust von etwa 50 eV erstreckt. Dieser Bereich wird durch Plasmonenanregungen dominiert, kann aber auch an äußeren Atomhüllen inelastisch gestreute Elektronen enthalten. Der für die EFTEM-Messungen zur chemischen Verteilung von Elementen inter-

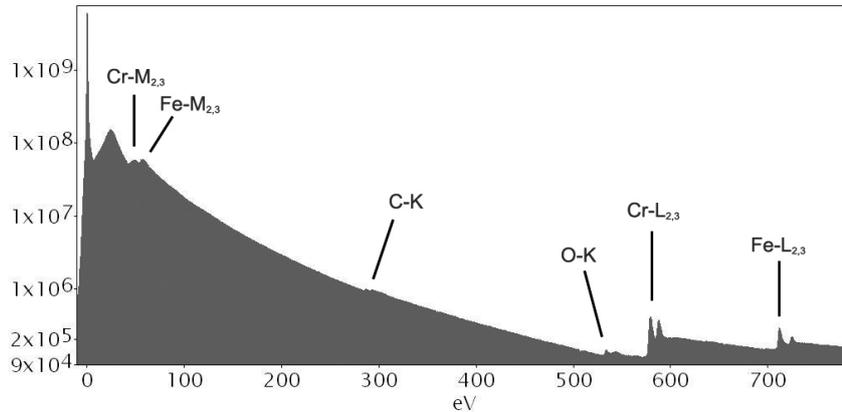


Abbildung 1.2.: Beispiel eines EELS-Spektrum. In diesem Spektrum sind die detektierten Elektronen entsprechend ihres Energieunterschiedes zur Beschleunigungsenergie aufgetragen. Es enthält den Zero-Loss-Peak bei 0 eV, den Plasmonenpeak bei ca. 30 eV und verschiedenen Ionisationskanten: Chrom  $M_{2,3}$ -Kante bei 42 eV, Eisen  $M_{2,3}$ -Kante bei 54 eV, Kohlenstoff  $K$ -Kante bei 285 eV, Sauerstoff  $K$ -Kante bei 532 eV, Chrom  $L_{2,3}$ -Kante bei 575 eV, Eisen  $L_{2,3}$ -Kante bei 708 eV.

essante Bereich ist der an den Low-Loss-Bereich anschließende Core-Loss-Bereich, welcher die Energieverluste enthält, die durch die Ionisation der inneren Schalen der Atome entstehen. Aus diesen Elektronen können Informationen über die Elementzusammensetzung des durchstrahlten Probenbereichs ermittelt werden. Diese spezifischen Energieverluste erscheinen als Kanten im Energiespektrum, wobei die Form der Kanten je nach Schale, Element und Probenkonfiguration variieren kann. Neben den Kanten enthält dieser Bereich allerdings auch einen Untergrund, der durch sämtliche vorherigen Energieverlustpeaks hervorgerufen wird und bei der Quantifizierung des EELS-Spektrums wie auch bei Elementverteilungsbildern durch Subtraktion korrigiert werden muss. Für EELS kann dieser Untergrund anhand des Vorkantenbereiches extrapoliert werden. Dabei wird normalerweise als Fitfunktion ein inverses Potenzgesetz genutzt, welche an den Bereich von bis zu etwa 100 eV vor der Ionisationskante angefüttet wird, so lange dieser Bereich frei von anderen Signalen ist (Abb. 1.3) [9, 10]

$$I_U(E) = A \cdot E^{-r}, \quad (1.1)$$

wobei  $A$  und  $r$  freie Fitparameter sind.

Wenn ein Spektrum sowohl den Zero-Loss-Peak als auch die Kanten des Core-Loss-Bereiches sowie genügend Daten zur Berechnung des jeweiligen Untergrunds enthält, kann es benutzt werden, um auf die absolute Anzahl der Atome der jeweiligen Elemente zu schließen. Beim Fehlen des Zero-Loss-Peaks kann zumindest

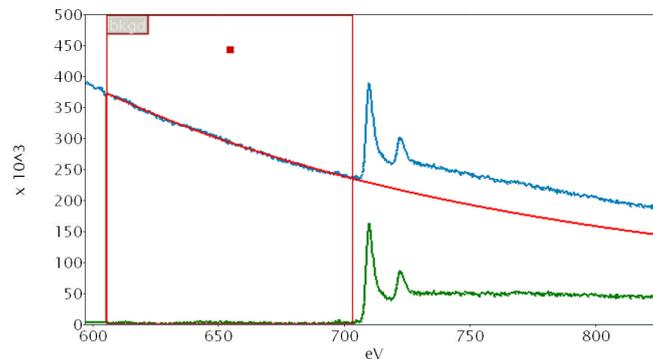


Abbildung 1.3.: EELS-Spektrum mit Eisensignal. Blau: Aufgenommenes Signal, Rot: Fitkurve aus dem 100 eV breiten Berechnungsfenster, Grün: Untergrundkorrigiertes Signal.

deren relativer Anteil im untersuchten Probenbereich ermittelt werden. Hierbei wird allerdings immer der gesamte aufgenommene Probenbereich untersucht, eine Ortsauflösung der Elementzusammensetzung bei flächiger Probenausleuchtung ist mit EELS nur stark begrenzt durch die Wahl der Größe und Position der Energiefiltereintrittsblende möglich. Sehr viel geeigneter für diese Aufgabe ist die Elementverteilungsmethode, für die energiegefilterte Aufnahmen angefertigt werden müssen.

## 1.2. Energiegefilterte Aufnahmen

Bei der energiefilternde Transmissionselektronenmikroskopie (EFTEM) wird ebenfalls wie bei EELS der Energiefilter des Elektronenmikroskop genutzt, allerdings wird hierbei nicht die energiedispersive Ebene auf die Kamera abgebildet, sondern die Zwischenbildebene. Mit der Energiefilteraustrittsblende kann dabei ein Energiefenster gewählt werden, in welchem sich die Elektronen befinden müssen, um zur Bilderzeugung beitragen zu können. Bei dieser Art der Abbildung spricht man auch von einer elektronenspektroskopischen Aufnahme (ESI). Wird die Möglichkeit zur Selektion der Elektronenenergie benutzt, um sämtliche Elektronen auszublenden, die einen Energieverlust durch Plasmonenanregung oder durch die Ionisation von Atome erlitten haben, so ergibt sich ein elastisch oder auch Zero-Loss gefiltertes Bild. Diese Filterung führt zu einer Verbesserung des Kontrastes und der Auflösung der Bilder (siehe Kap. 1.4). Wird das Energiefenster auf einen höheren Energieverlust eingestellt, ergeben sich inelastisch gefilterte Bilder, bei denen nur inelastisch gestreute Elektronen zur Bilderzeugung beitragen. In diesen Bildern ist nur noch in den Bereichen Intensität vorhanden, welche eine Probenstruktur aufweisen, die den abbildenden Elektronen den entsprechenden Energieverlust beigebracht haben

(Abb. 1.4). Auf diese Weise ist es möglich, die Probe nach bestimmten Elementen zu untersuchen, da diese jeweils spezifische Innerschalenionisierungsenergien besitzen. Allerdings ist zu beachten, dass die Elektronen des Untergrundes, wie bereits im Kapitel über EELS beschrieben, ebenfalls zur gemessenen Intensität beitragen. Um also wirkliche Elementverteilungsbilder zu erzeugen, in denen nur das Signal der Innerschalenanregung enthalten ist, muss dieser Untergrund berechnet und von den EFTEM-Bild abgezogen werden.

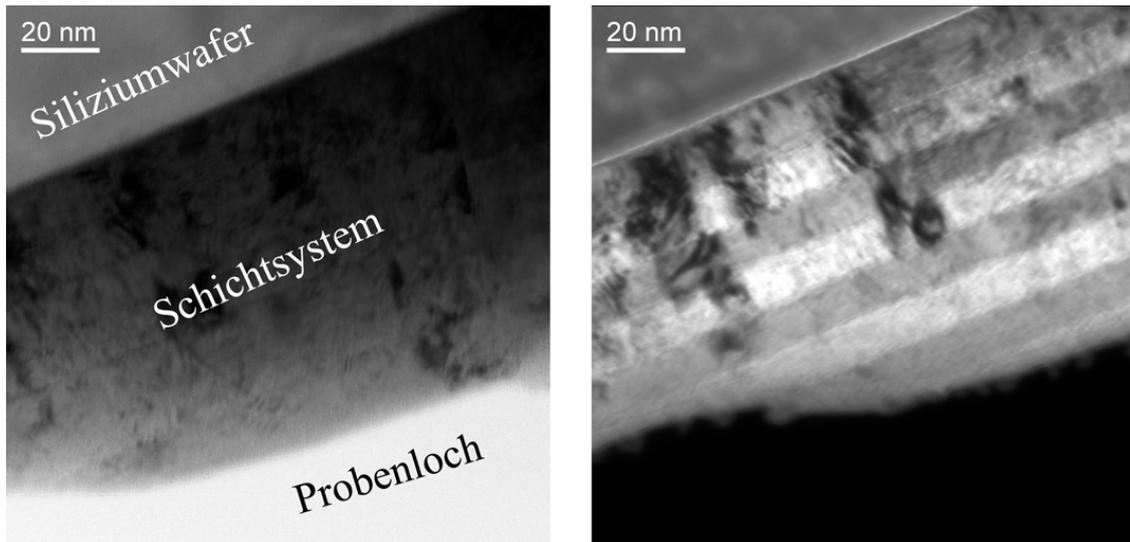


Abbildung 1.4.: Vergleich der Aufnahme einer Eisen-Chrom-Schichtprobe mit einem Energiespalt der Breite 20 eV und einem eingestellten Energieverlust von 0 eV (links) und einem Energieverlust von 50 eV (rechts). Im 50 eV Bild ist das Schichtsystem sehr viel besser zu erkennen, da die  $M_{2,3}$ -Kante des Chroms bereits bei 42 eV einsetzt. Daher füllt diese Kante den gesamten erfassten Energiebereich von 40 eV bis 60 eV aus, wodurch die Schichten eine hohe Intensität erzeugen. Die  $M_{2,3}$ -Kante des Eisens setzt zwar bereits bei 54 eV ein und ist dementsprechend ebenfalls innerhalb des Energiefensters, allerdings ist der Verlauf der Kante so, dass der überwiegende Teil über 60 eV hinaus geht und sich dementsprechend außerhalb des Energiefensters befindet (vergleiche Abb. 1.2). Die Eisenschichten sind daher dunkler.

Problematisch bei energiegefilterten Aufnahmen ist, dass das aufzuzeichnende Signal eine relativ geringe Intensität hat, da der inelastische Wirkungsquerschnitt von Atomen typischerweise 3 bis 4 Größenordnungen geringer ist als der elastische Wirkungsquerschnitt. Dementsprechend werden für solche Aufnahmen längere Belichtungszeiten benötigt. Um die Belichtungszeiten in einem vernünftigen

Rahmen von höchstens einigen Minuten zu halten, ist es hilfreich, einen möglichst intensiven Elektronenstrahl einsetzen zu können sowie ein Detektorsystem mit einer hohen Sensitivität (wegen des geringen Signals), einen großen Dynamikbereich (aufgrund des zumeist starken Untergrundsignals) sowie einer Linearität in der Umwandlung der Elektronen in digitale Einheiten (für die Untergrundkorrektur) zur Verfügung zu haben. Diese Anforderungen können heutzutage durch die slow-scan CCD-Kamerasysteme erfüllt werden, deren Einführung in die Elektronenmikroskopie die routinemäßige Erstellung von elementspezifischen Aufnahmen erst möglich machte. Aber auch mit einem geeigneten Kamerasystem bleibt die lange Belichtungsdauer ein Problem, da während dieser Zeit eine räumliche Drift der Probe stattfinden kann. Diese Drift bewirkt eine Verwaschung des aufgenommenen Signals, wodurch das Auflösungsvermögen der Aufnahmemethode verringert wird. Mit einer für diese Arbeit entwickelten Aufnahmeroutine kann dieser Drifteffekt allerdings deutlich reduziert werden (siehe 2.1).

### 1.3. Elementverteilungsaufnahmen

Genau wie bei der Quantifizierung von EELS-Spektren müssen auch die EFTEM-Bilder für die Bestimmung der Elementverteilung zuerst untergrundkorrigiert werden. Da bei einer einzelnen Aufnahme hierbei kein Energiespektrum wie bei EELS zur Verfügung steht, kann der Untergrund auch nicht mehr über eine einzelne Messung bestimmt werden. Alternativ kann aber der Untergrund durch die Aufnahme weiterer EFTEM-Bilder ermittelt werden, wenn deren Energiefenster vor dem Elementsignalfenster positioniert werden. Die Pixel dieser Vorkantenbilder werden hierbei als Stützstellen für den Fit zur Untergrundberechnung des entsprechenden Pixels im Signalbild verwendet (Abb. 1.5). Dessen Genauigkeit und damit die Qualität der resultierenden Elementverteilungsaufnahmen steigt normalerweise mit der Anzahl der zur Untergrundberechnung benutzten EFTEM-Bilder [11], wobei zu beachten ist, dass sämtliche Energiefenster sich nicht überschneiden und die gleiche Größe besitzen, damit die Aufnahmeparameter unabhängig voneinander und vergleichbar bleiben. Die Positionierung des Energiefensters des Signalbildes ist von dem Profil der Ionisationskante abhängig (siehe A.1). Als Faustregel sollte es in den Bereich der Ionisationskante platziert werden, der die höchste Intensität bietet.

Bereits mit nur einem Vorkantenbild kann ein Verhältnisbild, eine sogenannte „jump ratio-map“ erstellt werden, indem das Signalbild durch das Vorkantenbild geteilt wird [13]. Diese ratio-maps sind keine wirklichen Elementverteilungsbilder, da in ihnen auch die Bereiche ohne gesuchtes Element eine Intensität über Null aufweisen. Sie sind also nicht für eine quantitative Analyse geeignet. Ihr Nutzen liegt vor allem in der Möglichkeit zur schnellen Voruntersuchung einer Probenstelle, da sie mit relativ geringem Aufwand erstellt werden können.

Eine gebräuchliche Methode zur Bestimmung der räumlichen Elementverteilung

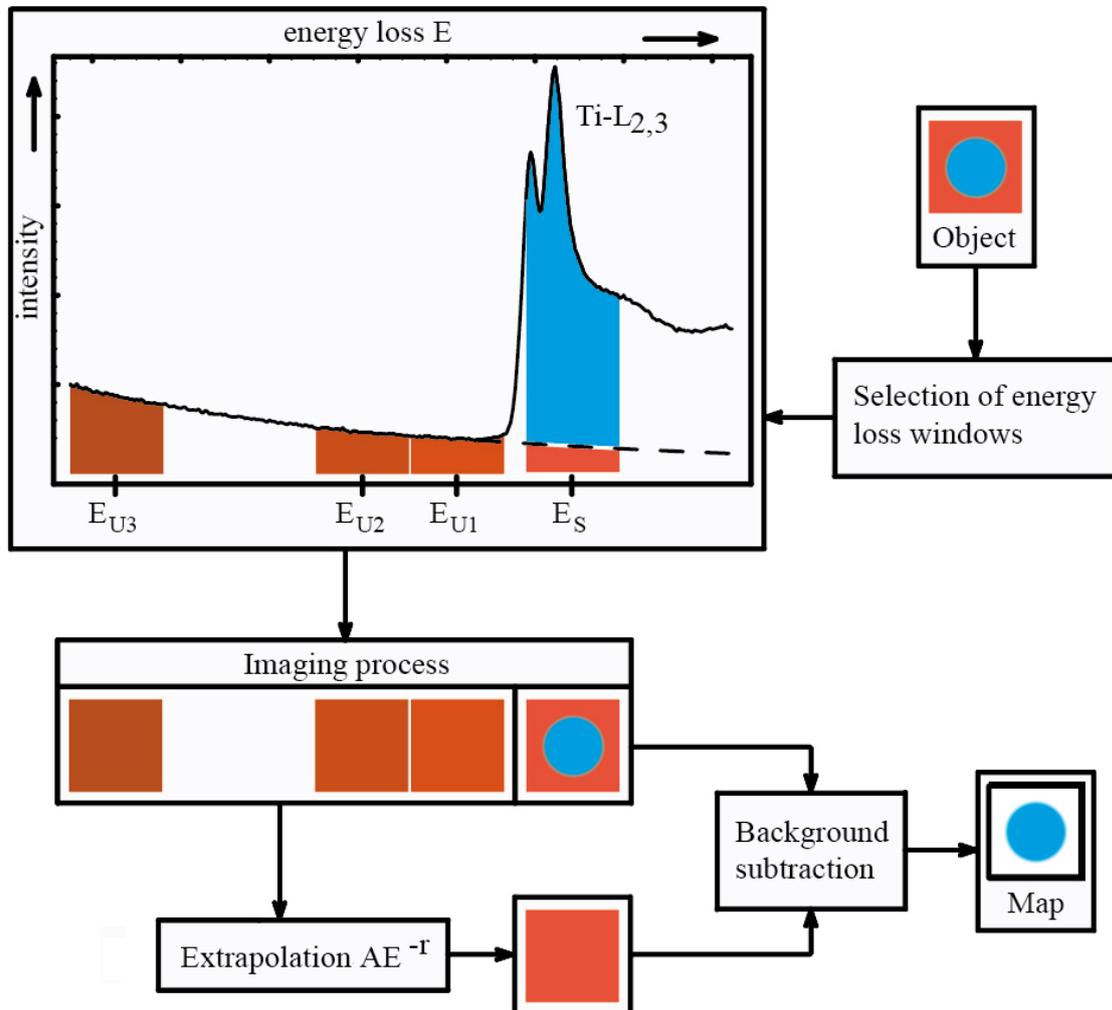


Abbildung 1.5.: Schematischer Überblick über den Ablauf zur Erzeugung einer kompletten Elementverteilungsaufnahme (Vier-Fenster-Methode). Diese startet mit der Aufnahme eines EELS-Spektrums von der zu untersuchenden Probenstelle. Mit Hilfe dieses Spektrums werden die optimalen Fensterpositionen für die vier Energiefenster bestimmt. Nach der Aufnahme dieser Fenster wird aus den drei Vorkantenfenstern das Untergrundbild (rot) des Signalbildes (blau) berechnet und von diesem subtrahiert. Das sich so ergebene Bild ist das gewünschte Elementverteilungsbild. [12]

ist die Dreifenstermethode [14]. Dabei werden zwei Bilder im Vorkantenbereich aufgenommen, wobei das Energiefenster des ersten Bildes möglichst nahe an die Ionisationskante gelegt wird, ohne sie einzubeziehen. Das Energiefenster des zweiten Bildes wird möglichst weit entfernt von der Kante gesetzt, wobei ein Abstand von 100 eV nicht überschritten werden sollte [15]. Da durch die beiden Vorkantenbilder nun zwei Stützpunkte für die Untergrundberechnung vorhanden sind, kann diese problemlos durchgeführt werden. Durch die Subtraktion des Untergrundes von dem Signalbild wird das gewünschte Elementverteilungsbild erstellt. Nachteilig wirkt sich bei dieser Methode aus, dass an die zwei Stützstellen die Untergrundfunktion immer optimal angefüttet werden kann, eine weitere Kontrolle dieses Fits also gänzlich fehlt. Hierdurch wird das Signal-Rausch-Verhältnis („Signal-Noise-Ratio“, SNR) scheinbar optimal, da in dessen Berechnung diese Abweichung zwischen den experimentellen Daten und dem Fit eingeht. Wird die „weighted-least-square-fit“ Methode zur Berechnung des Untergrundes genutzt (siehe A.2), tritt diese Fehlerechnung des SNR nicht auf, da bei dieser Methode die Varianz der Fitparameter über das statistische Rauschen der Messwerte bestimmt wird [16].

Bei Elementverteilungsbildern ist das Signal-Rausch-Verhältnis von Bedeutung, weil dieser Wert neben der Signalintensität  $I_S$  auch das aufgetretene Rauschen  $R$  beinhaltet und somit eine direkte Aussage über die Qualität der Aufnahme zulässt. Zusätzlich zu dem Schrotrauschen  $I_n = \sqrt{I_S}$  beinhaltet das SNR bei Elementverteilungsbildern noch das Rauschen, welches sich in der subtrahierten Intensität des Untergrund  $I_U$  befindet, sowie einen Extrapolationsfehler  $\sigma_{Ext}$ , der die Qualität des Fits beschreibt [12].

$$SNR = \frac{I_S}{R} = \frac{I_S}{\sqrt{I_S + I_U + \sigma_{Ext}^2}}. \quad (1.2)$$

Der Extrapolationsfehler wird dabei zweckmäßig zu einem Parameter  $h$  umgeformt:

$$SNR = \frac{I_S}{\sqrt{I_S + hI_U}} \quad \text{mit} \quad h = 1 + \frac{\sigma_{Ext}^2}{I_U}. \quad (1.3)$$

Diese Umformung hat den Vorteil, dass durch den Parameter  $h$  die Qualität des Untergrundabzugs direkt angegeben werden kann, wobei  $h = 1$  einem perfekten Modell entspricht. Je größer  $h$  wird, desto schlechter wird das sich ergebene SNR.

Zusätzlich zu den bisher erwähnten Faktoren wird das SNR auch durch die Kamera beeinflusst. Treffen die Elektronen auf den Detektor und wird dieser anschließend ausgelesen, verschlechtert sich das Signal-Rausch-Verhältnis je nach Qualität des Kamerasystems. Diese Qualität, die Detective Quantum Efficiency (DQE), wird durch den Quotienten aus ausgelesenem SNR und eingehendem SNR definiert [17]:

$$DQE = \frac{SNR_{out}^2}{SNR_{in}^2} \leq 1, \quad (1.4)$$

wobei das Quadrat der Verhältnisse aufgrund der (historischen) Verknüpfung mit der Spektraldichtefunktion benutzt wird. Ein perfektes Detektionssystem, welches kein zusätzliches Rauschen erzeugt, hätte demnach eine DQE von 1.

Um die Auswirkung des Kamerasystem mit zu berücksichtigen, muss die Formel für das SNR wie folgt erweitert werden:

$$SNR = \sqrt{DQE} \frac{I_S}{\sqrt{I_S + hI_U}}. \quad (1.5)$$

Die Wurzel über der DQE leitet sich aus deren Definition ab.

Das so berechnete SNR-Bild kann als Qualitätskriterium der Aufnahme benutzt werden, da ein hohes SNR auf ein deutlicheres Elementsignal schließen lässt. Nach Rose [17] dient in der Lichtmikroskopie ein  $SNR \geq 5$  als Detektionsgrenze für das Element in der untersuchten Probenstelle, falls über das Vorhandensein des Elements Unklarheit besteht. Ist das Vorkommen des Elements in der Probe gesichert, so reicht ein SNR von  $\geq 3$  aus, um es in der untersuchten Probenstelle nachzuweisen. Diese Detektionsgrenzen wurden für die Elementverteilungsuntersuchungen mit der Transmissionselektronenmikroskopie übernommen.

Die Nutzung von drei Vorkantenbilder wird Vierfenstermethode genannt und bietet ein verbessertes SNR im Vergleich zur Dreifenstermethode. Die Positionierung der Vorkantenfenster ist zumeist dann optimal, wenn eines der Energiefenster weit entfernt von der Ionisationskante und zwei Fenster möglichst nahe an die Kante gesetzt werden [12]. Nachteilig ist bei dieser Methode der größere Aufwand zur Aufzeichnung der notwendigen Bilder sowie die umfangreichere Nachbearbeitung. Hierbei kann der Fehler, der bei der Korrektur der räumlichen Drift zwischen den Bildern entsteht, aufgrund der größeren Anzahl von Vorkantenbildern größer werden. Die für diese Arbeit entwickelte Aufnahmeroutine ermöglicht eine Driftkorrektur der Bilder bereits während der Aufnahme (siehe Kap. 2.1), wodurch eine nachträgliche Driftkorrektur für die Erstellung der Elementverteilungsbilder unnötig wird. Aus diesem Grund wurde in dieser Arbeit zur Steigerung des SNR durchgängig die Vier-Fenster-Methode benutzt. Ein Beispiel einer so aufgenommenen Bilderserie sowie des ermittelten Elementverteilungsbildes ist in Abbildung 1.6 dargestellt.

Eine weitere Erhöhung der Anzahl der Vorkantenfenster ist möglich und führt zu einer weiteren Optimierung des SNR. Jedoch nimmt das Maß dieser Verbesserung mit jedem weiteren Fenster ab, während die notwendige Mess- und Nachbearbeitungszeit der Aufnahmen weiter linear ansteigt. Jeder Experimentator muss daher abwägen, welches Verhältnis zwischen Aufwand und Qualität der Ergebnisse für ihn optimal ist.

## 1. Elementverteilungsaufnahmen

---

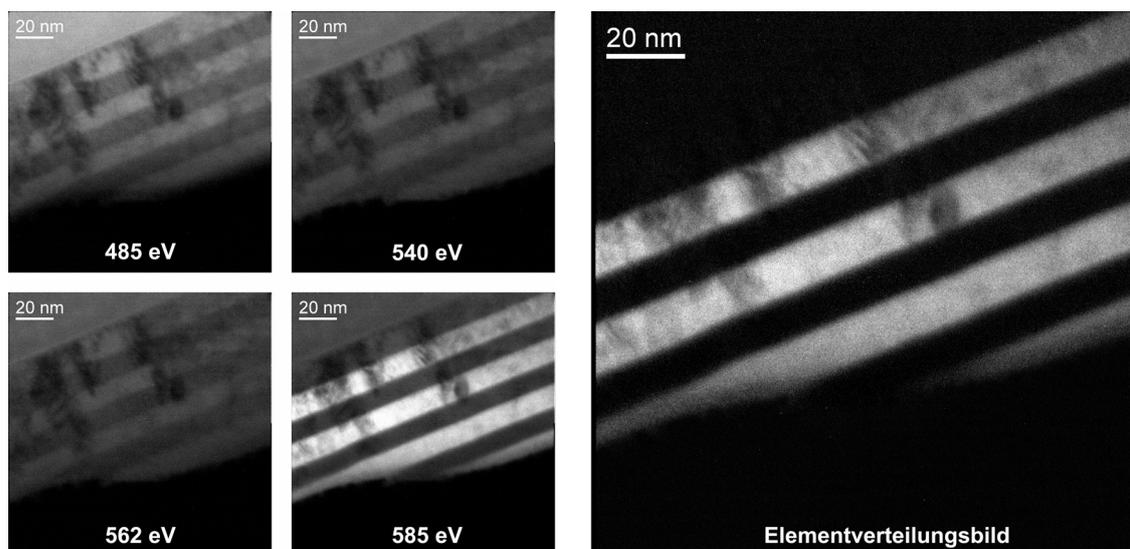


Abbildung 1.6.: Darstellung der vier EFTEM-Aufnahmen (links), die für ein Elementverteilungsbild von Chrom (rechts) mit der Vierfenstermethode notwendig sind. Der eingestellte Energieverlust ist in den Bildern vermerkt, das Energiefenster hat eine Größe von 20 eV. Somit wird zum Beispiel die Aufnahme für einen Energieverlust von 485 eV durch sämtliche Elektronen gebildet, die einen Energieverlust zwischen 475 eV und 495 eV erlitten haben.

## 1.4. Das Transmissionselektronenmikroskop ZEISS LIBRA<sup>®</sup> 200 FE OMEGA

Das in dieser Arbeit benutzte Transmissionselektronenmikroskop ist ein LIBRA<sup>®</sup> 200 FE OMEGA der Firma Zeiss (Abb. 1.7). Es wird mit einer Beschleunigungsspannung von 200 kV betrieben und besitzt einen Schottky-Emitter als Strahlenquelle. Das Beleuchtungssystem ist auf die sogenannte Köhler-Beleuchtung [18] der Probe eingestellt, wodurch diese im konventionellen TEM-Modus flächig von Elektronen bestrahlt wird, welche an jeder Stelle der Probe die gleiche Winkelverteilung besitzen. Ein anderer möglicher Betriebsmodus wäre der Raster-TEM-Modus, bei dem die Probe mit einem gebündelten Elektronenstrahl abgerastert wird, um ein Bild zu erzeugen. In dieser Arbeit wird zur Aufnahme der energiegefilterten Bilder der konventionelle Modus benutzt. Bei diesem Beleuchtungssystem kann durch die Kondensorblende der zu beleuchtende Bereich der Probe eingestellt werden, womit eine Strahlungsbelastung der anderen Bereiche sowie „Streulicht“ unterdrückt wird. Mit anderen energiefilternden Transmissionselektronenmikroskopen hat das LIBRA<sup>®</sup> gemein, dass die Elektronen, nachdem sie die Probe durchdrungen haben und mit dieser teilweise in Wechselwirkung getreten sind, durch die nachfolgenden magnetischen Linsensysteme in der Endbildebene abgebildet werden. In diese Endbildebene kann sich je nach Bedarf ein phosphoreszierender Leuchtschirm, eine Planfilmkamera oder eine slow-scan CCD-Kamera befinden. Vor Erreichen der Endbildebene kann der Elektronenstrahl durch verschiedene Blenden beeinflusst werden. Mit der Objektivblende ist es möglich, aus dem Beugungsbild verschiedene Beugungsspotspots auszublenden um z.B. nur die Elektronen an der Bildentstehung teilhaben zu lassen, die die Probe ohne Richtungsänderung passiert haben. Dadurch kann unter anderem der Kontrast von Grenzschichten innerhalb der Probe erhöht werden, weswegen diese Blende auch Kontrastblende genannt wird. Die zweite wichtige Blende ist die Spaltblende, welche hinter dem Energiefilter positioniert ist und mit deren Hilfe das Energiefenster eingestellt werden kann, in welchem die bilderzeugenden Elektronen liegen sollen (Abb. 1.8). Die vorher durch den Energiefilter „aufgefächerten“ Elektronen fallen hierbei entsprechend ihrer kinetischen Energie auf die Spaltblende und werden bei unpassender Energie von dieser blockiert. Der zwischen der Probe und der Endbildfläche integrierte („incolumn“) korrigierte OMEGA Energiefilter ist hierbei eine Besonderheit der Zeiss TEMs (von einem Lizenzbau eines JEOL Mikroskops abgesehen). Andere Hersteller nutzen im Regelfall einen nachgeschalteten „Gatan Imaging Filter“ (GIF). Durch Beeinflussung des Projektivsystems kann schließlich eingestellt werden, ob in der Endbildebene das Abbild der Probe („electron spectroscopic imaging“, ESI), das Beugungsbild („electron spectroscopic diffraction“, ESD) oder die energiedispersive Ebene („electron energy-loss spectroscopy“, EELS) dargestellt wird.

Ausführlichere Beschreibungen der allgemeinen Elektronenmikroskopietechnik kön-

## 1. Elementverteilungsaufnahmen

nen unter anderem in den Büchern von Williams [19], Egerton [20] und Reimer [8] nachgelesen werden.

Aufgrund der notwendigen Beeinflussung des Elektronenstrahls durch das elektromagnetischen Linsensystem ist dessen Abbildung in der Endbildebene verschiedenen Fehlerquellen unterworfen. Diesen kann teilweise durch die Gerätejustage entgegengewirkt werden, doch bleiben einige instrumentelle Fehler unvermeidbar. Diese Fehlerquellen müssen bei der Auswertung der Elementverteilungsbilder berücksichtigt. Zu diesem Zweck wurden für diese Arbeit zwei verschiedene Computerprogramme benutzt, über die das nächsten Kapitel nähere Informationen bietet.

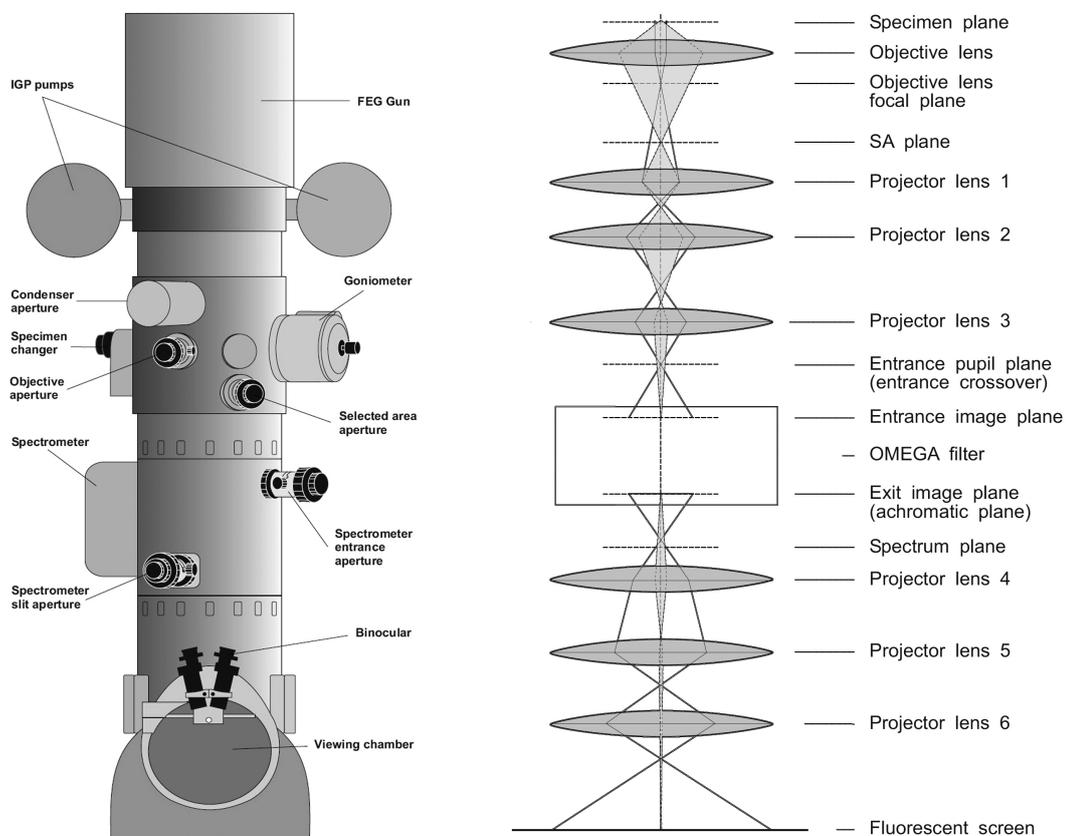


Abbildung 1.7.: Darstellung des LIBRA<sup>®</sup> von außen (links) sowie der Strahlengang der Elektronen im ESI Modus (rechts) ab einer Vergrößerung von 80.000 (Darstellungen zueinander nicht skaliert). Die Projektionslinsen 1-3 werden auch als Projektivsystem 1 bezeichnet, die Linsen 4-6 als Projektivsystem 2. [21]

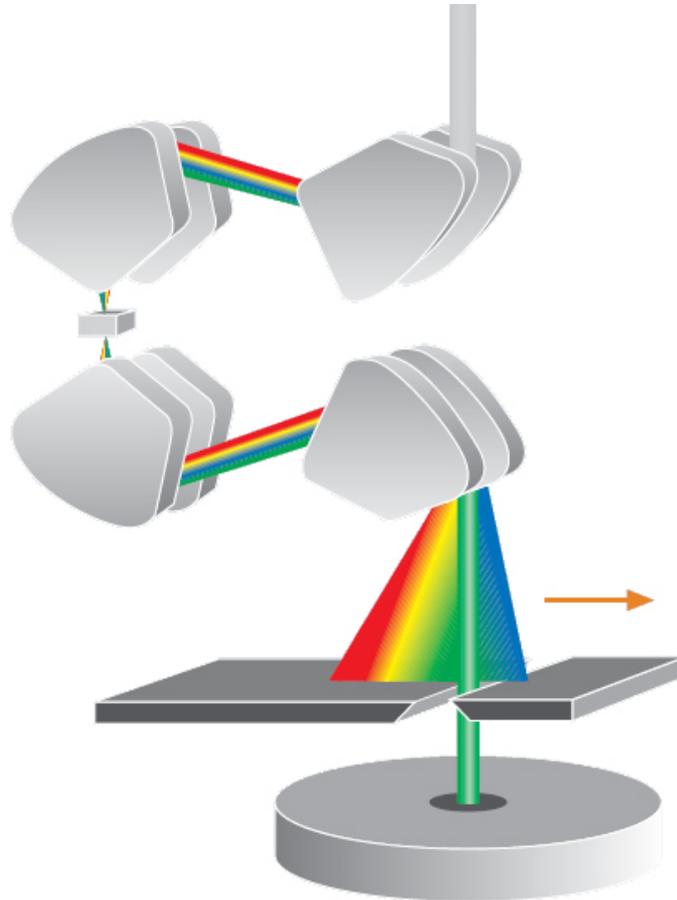


Abbildung 1.8.: Vereinfachte Darstellung des OMEGA-Filters und der Funktionsweise der Energiefilterung des LIBRA<sup>®</sup>. Im oberen Bereich der Abbildung wird der Elektronenstrahl durch elektromagnetische Ablenkeinheiten entsprechend der kinetischen Elektronenenergie aufgefächert. Aus diesem aufgefächerte Strahl kann dann mit Hilfe einer Spaltblende, deren Öffnungsbreite wählbar ist und die in Richtung des Pfeiles beweglich ist, ein bestimmter Energiebereich ausgewählt werden, der zur Bilderzeugung benutzt wird. Diese ausgewählten Elektronen müssen dabei nicht unbedingt senkrecht auf den Spalt fallen, wie die Darstellung vermuten lässt. Schräg einfallende Elektronen werden durch das nachgeschaltete Projektivsystem 2 passend auf das Detektorsystem umgeleitet [22].



## 2. Verwendete Computerprogramme

Wie im vorherigen Kapitel erwähnt, wirken sich verschiedene Fehlerquellen begrenzend auf das Auflösungsvermögen der energiefilternde Transmissionselektronenmikroskopie und der aus deren Aufnahmen erstellten Elementverteilungsbilder aus. Um das Auflösungsvermögen zu verbessern, wurden daher zwei verschiedene Computerprogramme benutzt, die jeweils einen Teil der Fehlerquellen kompensieren können. Im nächsten Absatz wird die Funktionsweise beider Programme kurz zusammengefasst, bevor eine detaillierte Beschreibung in den anschließenden Unterkapiteln folgt.

Das erste benutzte Programm wurde im Laufe dieser Arbeit erstellt. Während der Messungen wurde früh klar, dass das Ziel der Arbeit, die Reinheit der Schichten und vor allem den Konzentrationsverlauf innerhalb der Übergangsbereiche mit Elementverteilungsaufnahmen genau genug zu untersuchen, um diese mit TAP-Aufnahmen vergleichen zu können, mit den Standardmethoden nur schwer und mit einer gewissen Portion Glück zu erreichen sein würde. Zwar konnten erfolgreich Modelle der Schichtstrukturen mit Hilfe eines Programmes zur Simulation der instrumentellen Einflüsse erstellt und mit den experimentellen Daten verglichen werden, allerdings stellte sich dabei heraus, dass die benutzte Trapezform der Schichtsignale sowohl von einer Diffusion der Schichten ineinander als auch von der während der Messung aufgetretenen, lateralen Drift der Probe erzeugt werden können. Der Faktor der lateralen Drift konnte hierbei nicht vernachlässigt werden, da die Belichtungszeiten der einzelnen EFTEM-Bilder aufgrund des Energieverlustbereichs der Ionisationskanten von 500 bis 800 eV bei einigen Minuten lag und sich die Drift damit bereits in der gleichen Größenordnung wie die zu untersuchenden Strukturen bewegte. Um dieser Problematik zu begegnen, haben wir eine Variation des Aufnahmeprozesses erdacht, bei dem die notwendige Belichtungszeit der EFTEM-Bilder erreicht wird, indem statt einer einzelnen langen Aufnahme mehrere kürzere Aufnahmen durchgeführt werden. Die Addition dieser Aufnahmen, nachdem diese zueinander driftkorrigiert wurden, ergibt dann das erwünschte EFTEM-Bild mit einem Driftanteil, der ungefähr dem eines der kürzer aufgenommenen Subbilder entspricht. Falls nicht anders gekennzeichnet, wurden sämtliche EFTEM- und Elementverteilungsbilder im experimentellen Teil dieser Arbeit mit diesem Programm aufgenommen.

Das zweite Programm ermöglicht es, den instrumentellen Einfluss auf die Aufnahme des Elektronensignals zu simulieren. Dieses ist notwendig, da das von der Probe ausgehende Signal während des Durchlaufes durch das Linsensystem des Elektronenmikroskops sowie bei der Aufzeichnung durch das Kamerasystem in gewissem

Maße verfälscht wird. Das benutzte Programm ist für die Berechnung von inelastisch gefilterten Aufnahmen nutzbar. Geschrieben wurde dieses Programm 1996 von Karl-Heinz Krämer und im Verlauf der späteren Jahre wurde es für mehrere Arbeiten in der Arbeitsgruppe benutzt und adaptiert, wobei es, falls notwendig, verschieden starke Änderungen gegeben hat. Auch für diese Arbeit haben wir das Programm entsprechend angepasst. Die Beschreibung des Programms wird hier knapp gehalten, weitere Informationen können in der Diplomarbeit von Krämer [23] nachgelesen werden.

### 2.1. Akquisitionsprogramm für die Aufnahme driftkorrigierter EFTEM-Bilder

Bei der Aufnahme von Bildern mit einem Elektronenmikroskop wirken sich verschiedene Einflüsse auf die Qualität des Bildes aus. Neben der sphärischen und chromatischen Aberration und den Eigenschaften des Kamerasystems wird diese insbesondere von der auftretende Drift beeinflusst, die sowohl räumlich als auch energiedispersiv sein kann. Während die instrumentellen Fehler durch das zweite in diesem Kapitel besprochene Programm berechnet werden können und die energiedispersive Drift mit  $< 0,1 \text{ eV/min}$  [21] für diese Arbeit als vernachlässigbar angesehen werden kann, erweist sich die räumliche Drift als schwieriger zu handhaben. Räumliche Drift kann viele verschiedene Ursachen haben (z.B. thermische Bewegung der Probe aufgrund von Aufheizung/Abkühlung, Spannung/Entspannung von Probenregionen durch Aufladung, Instabilität des Goniometers) und tritt mit wechselnder Ausrichtung und Stärke auf. Besonders die Drift in der Probenebene, die bis zu einige Nanometer pro Minute betragen kann, wirkt sich hierbei störend auf die für diese Arbeit wichtigen EFTEM-Aufnahmen aus, da für jede einzelne Aufnahme mehrere Minuten Belichtungszeit benötigt werden. Die folgende Veranschaulichung zeigt, dass selbst die einfachste Form der Drift, also konstante Stärke und konstante Richtung, die Untersuchung der Diffusion zwischen den Schichten eines Schichtsystems stark behindert und das Ergebnis mit einer großen Unsicherheit belegt.

Eine konstante Drift verändert das Profil einer Schichtstruktur in der Abbildung so, dass der Übergang zwischen den einzelnen Schichten, welche als Trapezform abgebildet werden, breiter werden (Abb. 2.1). Die Steigung der Seitenflächen des Trapez steht dabei im direkten Verhältnis zu der Stärke der Drift und der Diffusion. Für die Bestimmung der Schichtstärke ist dieser Effekt normalerweise vernachlässigbar, da die Breite standardmäßig anhand der Halbwertsbreite bestimmt wird. Diese ändert sich erst, sobald die Stärke der Drift die Breite des maximalen Intensitätsbereichs der Schichtstruktur überschreitet. Anders sieht dieses jedoch aus, wenn Interesse an der Diffusion zwischen den Schichten besteht. Wird eine lineare Konzentrationsänderung analog zu der linear verlaufenden Drift angenom-

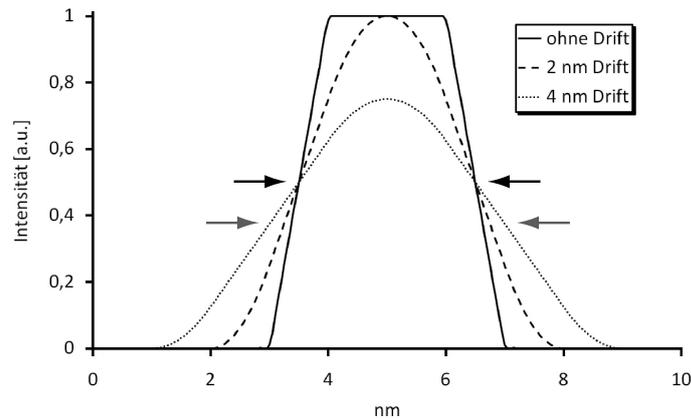


Abbildung 2.1.: Darstellung der Auswirkung einer räumlichen Drift auf das Signal einer 3 nm Schichtstruktur [24]. Wie zu sehen ist, ändert sich die gemessene Breite (FWHM) der Schichtstruktur selbst bei einer Drift von 2 nm nicht (schwarze Markierung). Erst ab einer stärkeren Drift von zum Beispiel 4 nm erhöht sich die gemessene Breite (graue Markierung). Trotzdem wirkt sich bereits eine geringe Drift auf die Schärfe der Abbildung aus, da diese nicht durch die Halbwertsbreite, sondern über die Steigung der Trapezseiten definiert wird. Diese ändert sich auch durch minimale Drift.

men, so erzeugt eine solche Übergangsschicht einen Signalverlauf, welcher dem der Drift gleicht (Abb. 2.2). Es kommt also zu einer Überlagerung beider Informationen im Bild. Für die Auswertung der Bilder ist es somit notwendig, den Einfluss der Drift zu kennen, um auf die Stärke der Diffusion schließen zu können. Es ist aber nicht möglich, aus einem konventionell aufgenommenen Bild diese Information zu ermitteln.

Ziel der veränderten Akquisitionsmethode ist es daher, Bilder unter den gleichen instrumentellen Parametern und mit der gleichen effektiven Belichtungszeit aufzunehmen wie bei der konventionellen Methode und dabei gleichzeitig Informationen über die aufgetretene Drift in x- und y- Richtung zu sammeln und im Idealfall diese Informationen direkt dazu zu nutzen, den Einfluss der Drift auf die aufgenommenen EFTEM-Bilder zu minimieren. Ausgangspunkt dieser von uns erstellten Methode sind die vorangegangenen Arbeiten von zwei Arbeitsgruppen aus unterschiedlichen Arbeitsfeldern.

Bei der ersten Arbeit handelt es sich um eine Veröffentlichung über eine Möglichkeit zur Aufnahme von biologischen Proben und deren Verarbeitung [25]. Hier ergab sich das Problem, dass bei der Untersuchung von Phosphaten in Bakterien mit Elementverteilungsbildern nur eine sehr geringe Zahl an Signalelektronen registriert werden konnte. So wurden in den angefertigten Verteilungsbildern bei einer Belichtungszeit von 60 Sekunden für jedes EFTEM-Bild durchschnittliche 8,7

## 2. Verwendete Computerprogramme

---

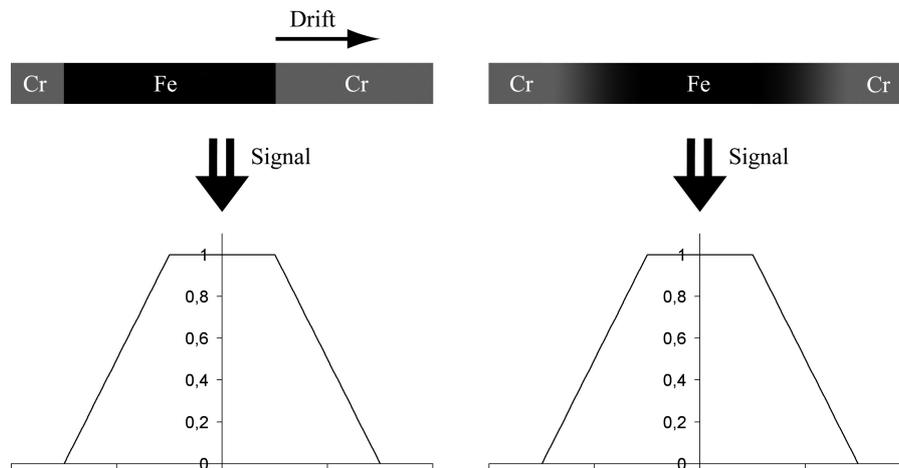


Abbildung 2.2.: Vergleich der Auswirkung von Diffusion und Drift auf die Abbildung. Dargestellt ist links eine scharf abgegrenzte Eisenschicht, die während des Aufnahmeprozesses um einen bestimmten Betrag gleichmäßig driftet. Rechts ist eine Eisenschicht dargestellt, die eine Diffusionsschicht entsprechender Breite aufweist, in der die Eisenkonzentration linear abfällt. Das resultierende Signal, welches durch beide Strukturen erzeugt wird, ist völlig identisch.

counts auf der CCD-Kamera gemessen. Auch eine Erhöhung der Belichtungszeit auf 600 Sekunden pro EFTEM-Bild ergab anstatt der erhofften Erhöhung der Intensitätsausbeute um den Faktor 10 nur eine Steigerung von ungefähr 50 %, wofür eine fehlerhafte Dunkelstromkorrektur bei Belichtungszeiten über einer Minute als Ursache ermittelt wurde. Da der Strahlstrom aufgrund der biologischen Proben nicht erhöht werden konnte, wurden mehrere Aufnahmen zu je 60 Sekunden aufgenommen und diese nachträglich erst einer manuell Driftkorrektur unterzogen und dann zusammengefügt (Abb. 2.3). Diese Methode für die Aufnahme von EFTEM-Bildern wurde kurz zuvor von Terada et al. vorgestellt [26], wobei diese insbesondere auf eine Verbesserung der Auflösung von den Zwischenschichtbereichen berichteten. Insgesamt erwies sich diese Veränderung der Aufnahme-prozedur als effektiv, aber auch aufgrund der notwendigen Nachbearbeitung der Bilder als arbeitsintensiv und nur nutzbar für eine begrenzte Anzahl von Subbildern pro EFTEM-Bild.

Die zweite Arbeit behandelt das Thema, wie die Aufnahmetechnik von Foto-Digitalkameras verändert werden kann, um eine höhere Schärfe bei längeren Aufnahmen zu ermöglichen [27]. Dies ist insbesondere von Interesse, wenn ohne die Hilfe eines Stativs Aufnahmen gemacht werden und diese daher durch die Bewegung der fotografierenden Person verwackeln. Zu diesem Zweck wurde zu der üblichen Einzelaufnahme mit der gewünschten Belichtungszeit und Empfindlichkeit auch noch eine zweite, sehr viel kürzere Aufnahme mit einer sehr hohen Empfindlichkeit gemacht.

## 2.1. Akquisitionsprogramm für die Aufnahme driftkorrigierter EFTEM-Bilder

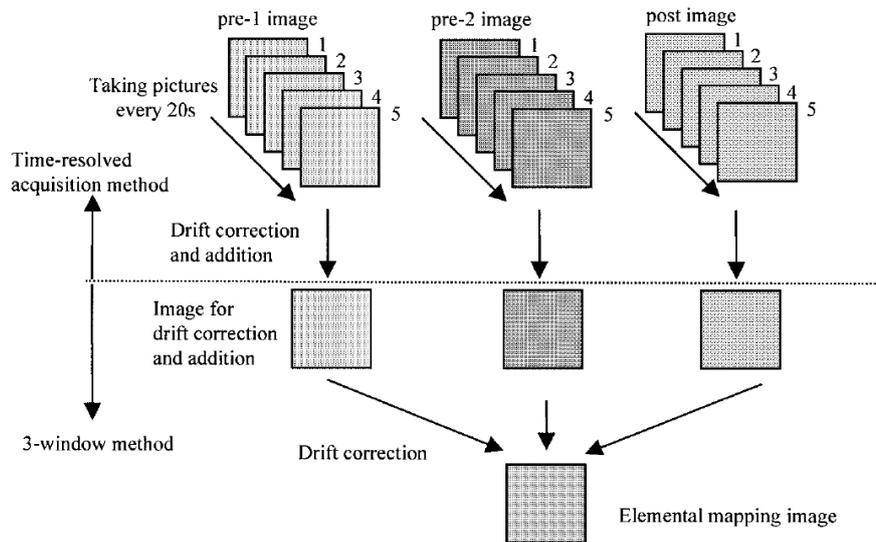


Abbildung 2.3.: Schema der Akquisition von EFTEM-Bildern durch Subbilder nach Terada et al. [26]

Während nun in der länger belichteten Aufnahme eine hohe Intensität im Verhältnis zum Rauschen, also ein hohes SNR, erreicht wurde, ist das kurz belichtete Bild stark verrauscht. Gleichzeitig ist das kurz belichtete Bild aber praktisch nicht verwackelt, während das langfristig belichtete Bild einen starken Verschmierungseffekt aufweist. Das kurzbelichtete Bild wird in der Arbeit nun dazu verwendet, den Verlauf des Verwackelns im langbelichteten Bild zu ermitteln. Diese Information wird dann genutzt, um aus den Intensitätsinformationen des langbelichteten Bildes ein neues Bild zu erzeugen, welches von dem Effekt des Verwackelns weitestgehend befreit ist (Abb. 2.4).

Dieses Vorgehensweise kann leider nicht direkt auf die Elektronenmikroskopie übertragen werden, da die registrierten Intensitäten von EFTEM-Bildern bei sehr kurzer Belichtungszeit nicht mehr vom Rauschen unterscheidbar sind (Abb. 2.5). Außerdem kann die Kamera des TEM nicht in ihrer Empfindlichkeit variiert werden, wie es bei Digitalkameras über den Isowert möglich ist. Die Idee hingegen, ein zweites Bild zur Bestimmung der Drift aufzunehmen, konnte in einer modifizierten Variante übernommen werden, welche wiederum in dieser Form für lichtoptische Bildaufnahmen nicht zur Verfügung steht.

Wie in Kapitel 1.2 beschrieben, gibt es bei der Aufnahme von EFTEM-Bildern die Möglichkeit, entweder elastisch gestreute Elektronen oder inelastisch gestreute Elektronen für die Bilderzeugung zu nutzen. Für Elementverteilungsbilder werden inelastisch gefilterte EFTEM-Bilder auf bzw. vor der interessanten Ionisationskante aufgenommen (siehe Kap. 1.3). Elastisch gefilterte EFTEM-Bilder werden durch

## 2. Verwendete Computerprogramme

---

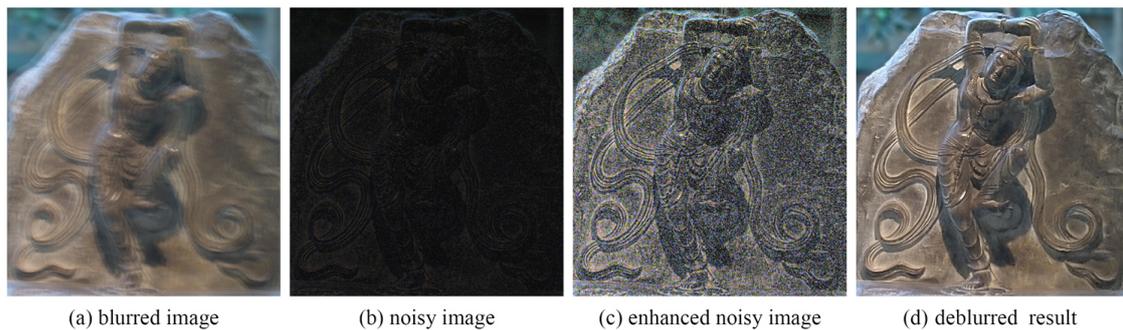


Abbildung 2.4.: Beispiel einer Aufnahmereihe zur Driftkompensation von Yuan et al.. Das erste Bild (a) wurde mit einem Isowert von 100 und einer Belichtungszeit von einer Sekunde aufgenommen, das zweite Bild (b) mit Iso 1600 und 1/100 Sekunde. Das vierte Bild (d) zeigt das Ergebnis, welches die Driftkompensationsroutine liefert [27]. ©2007 by ACM, Inc. Included here by permission.

die Zero-Loss-Elektronen erzeugt und haben eine dementsprechend weit höhere Intensität und ein besseres Signal-zu-Rausch-Verhältnis als die inelastisch erzeugten Bilder. Dafür enthalten diese Bilder keine direkte Informationen über die Elemente in der Probe. Wird keine Hochauflösung durchgeführt, wird die Intensität im Bild zwar von dem elementspezifischen Gesamtwirkungsquerschnitt an der entsprechenden Probenstelle beeinflusst, jedoch ist sie neben dem Wirkungsquerschnitt noch von vielen anderen Faktoren wie der Dicke der Probe und der Kristallorientierung abhängig, welche normalerweise nur sehr ungenau bestimmbar sind. Die elastischen Bilder können bei der Untersuchung der Elementverteilung stattdessen dazu genutzt werden, aus den eher abstrakten Count-Werten der Verteilungsbilder Informationen über die absolute Anzahl von Atomen zu gewinnen (Quantifizierung) [28], sind aber ansonsten für Elementverteilungsuntersuchungen nicht weiter von Bedeutung.

Wenn nun inelastische Bilder durch die Addition mehrerer Subbilder erzeugt werden sollen, müssen diese vor der Addition zueinander driftkorrigiert werden. Bei den bisherigen Methoden wurde diese Driftkorrektur manuell vorgenommen, da das geringe Signal-zu-Rauschverhältnis der einzelnen Subbilder eine automatische Driftkorrektur [29] verhinderte (Abb. 2.5). Die elastischen Bilder würden ein ausreichendes SNR bieten, haben dafür aber keine verwertbaren Elementverteilungsinformationen. Der nächste logische Schritt ist daher, die Informationen beider Bilder zu kombinieren. Eine solche automatische Driftkorrekturroutine ermöglicht Langzeit-EFTEM-Aufnahmen ohne den bisherigen umfangreichen Nachbearbeitungsprozess.

Zu diesem Zweck wurde in der DigitalMicrograph<sup>TM</sup> Scriptsprache von Gatan ein Programm für das LIBRA<sup>®</sup> geschrieben, welches eine alternierende Aufnahme von inelastischen und elastischen gefilterten EFTEM-Bildern durchführt. Direkt nach jedem inelastischen Bild wird hierbei ein elastisches Bild aufgenommen. Durch den

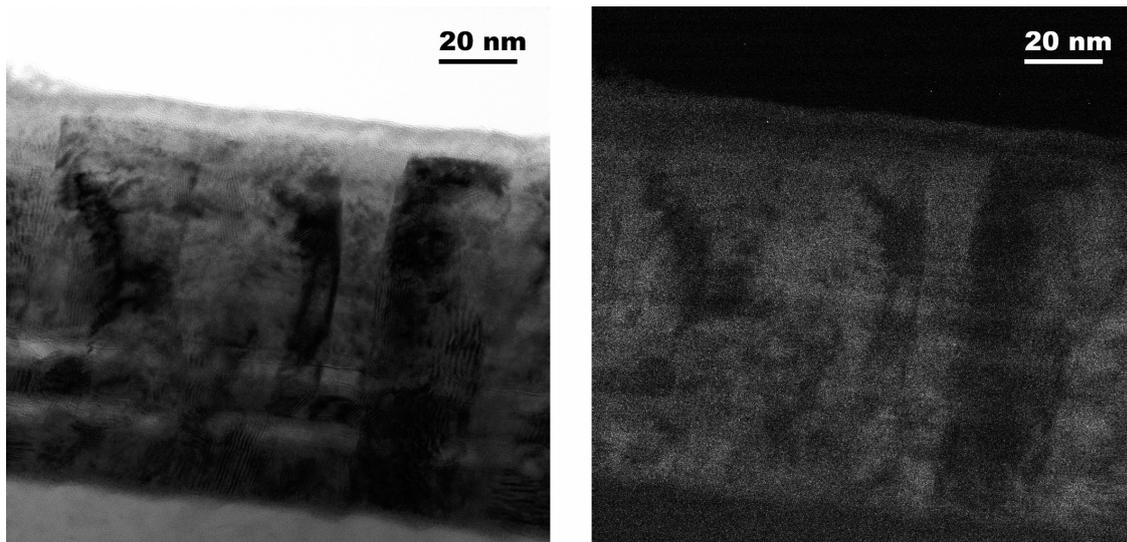


Abbildung 2.5.: Vergleich eines elastisch gefilterten EFTEM-Bildes eines Eisen-Chrom-Schichtsystems (links), mit einer Belichtungszeit von 1 sec, und eines inelastisch gefilterten EFTEM-Bildes (rechts), mit einem eingestellten Energieverlust von 718 eV und einer Belichtungszeit von 10 sec. Die Energiefensterbreite beträgt 30 eV. Der dargestellte Kontrastbereich ist jeweils auf das einzelne Bild optimiert. Während im elastischen Bild Probenmerkmale problemlos zu erkennen sind, sind diese im inelastischen Bild stark verrauscht und gerade noch für das menschliche Auge erkennbar. Selbst diese zehn mal so lange belichtete Aufnahme ist daher für eine schnelle computergestützte Driftberechnung ungeeignet.

## 2. Verwendete Computerprogramme

Vergleich des aktuellen elastischen Bildes mit einem vorher in der Aufnahmereihe aufgenommenen Bild kann über die Kreuzkorrelationsmethode bestimmt werden, wie weit die Probe zwischen den Aufnahmezeitpunkten in der Probenebene gedriftet ist. Sofern die Drift nicht außergewöhnlich stark ist, kann diese Information in guter Näherung auf die jeweils vorher aufgenommenen inelastischen Bildern übertragen werden, wodurch diese schließlich driftkorrigiert summiert werden können. Ein weiterer Vorteil bei der Nutzung der elastischen Bilder zur Driftbestimmung ist die Tatsache, dass diese elastischen Bilder unabhängig von dem untersuchten Energieverlust sind. Damit können die elastischen Bilder einer Subbildreihe als Referenz für die nächste Reihe genutzt werden und somit ist diese Reihe nicht nur in sich, sondern auch zu der vorherigen Aufnahmereihe driftkorrigiert. Somit entfällt die sonst notwendige nachträgliche Driftkorrektur der EFTEM-Bilder. Ein Schema des Programmverlaufs ist in Abbildung 2.6 dargestellt. Um Auswirkungen von Fehlerberechnungen einzelner Bilder auf die gesamte Bildreihe möglichst zu minimieren, wird im Programm das aktuelle elastische Bild nicht nur mit dem vorherigen Bild verglichen, sondern mit den drei vorherigen. Von den drei sich hieraus ergebenden Driftkoordinaten werden nur jene benutzt, bei denen der Kreuzkorrelationskoeffizient am höchsten ist.

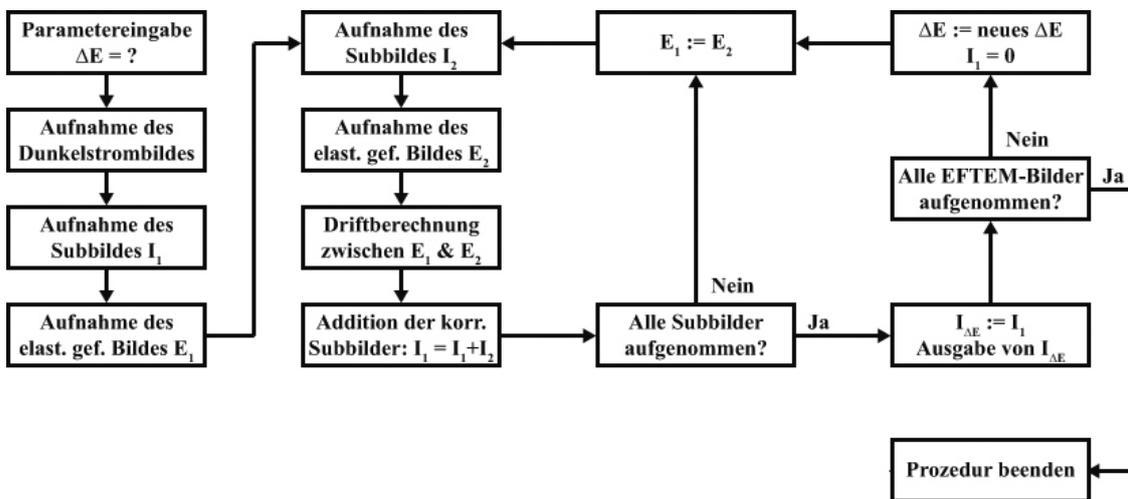


Abbildung 2.6.: Vereinfachte schematische Darstellung des Programmverlaufs. Zu Beginn im Schritt „Parametereingabe“ können mehrere Energieverluste  $\Delta E$  eingegeben werden, die dann nacheinander abgearbeitet werden.

Nachdem nun das Prinzip der Akquisitionsmethode erläutert wurde, sollen im Folgenden die sich ergebenden Optionen und Probleme beschrieben werden.

### 2.1.1. Energieverlustwechsel und Prozessdauer

Die Umstellung des Energieverlustes erfolgt wie alle anderen Befehle, die an das Elektronenmikroskop weitergegeben werden müssen, über eine COM-Schnittstelle. Da das Mikroskop diese Umstellung nicht instantan durchführen kann, muss zwischen jedem Umstellprozess und der nächsten Bildaufnahme eine kurze Pause eingelegt werden. Die notwendige Länge dieser Pause ist von der Stärke der Änderung des Energieverlustes  $\Delta E$  abhängig. In der Praxis hat sich eine Dauer von  $\Delta E/1200$  Sekunden, mindestens aber eine halbe Sekunde, als ausreichend erwiesen.

Die Aufnahmezeit einer vollständigen EFTEM-Bilderserie zur Erstellung eines Elementverteilungsbildes wird durch die veränderte Aufnahme-prozedur erhöht. Wie stark dies ausfällt, hängt hauptsächlich von der Anzahl der benutzten Subbilder ab. Zum Beispiel dauert eine Aufnahme eines Elementverteilungsbildes, welches aus 3 Minuten belichteten EFTEM-Bildern mit einer Auflösung von  $2048 \cdot 2048$  Pixeln besteht, anstatt der normalen 15 Minuten ( $4 \cdot 3$  Minuten für die Bilder plus 3 Minuten für das Dunkelstrombild) mit dem Programm, bei der Nutzung von 18 Subbildern zu je 10 Sekunden und elastischen Bildern zu je 1 Sekunde, insgesamt 25 Minuten. Von dieser Zeit wird nur etwas mehr als die Hälfte für die eigentliche Belichtung der Bilder aufgewendet, nämlich ungefähr 14 Minuten ( $4 \cdot 18 \cdot 10$  Sekunden plus  $4 \cdot 18 \cdot 1$  Sekunde für die EFTEM-Bilder sowie  $3 \cdot 10$  Sekunden plus  $3 \cdot 1$  Sekunde für die Dunkelstrombilder). Die restlichen 11 Minuten sind reine Auslese- und Verarbeitungszeit der aufgenommenen Bilder. Diese Zahl erscheint auf den ersten Blick recht groß, allerdings muss ebenfalls bedacht werden, dass insgesamt 150 Bilder für die Bilderserie aufgenommen werden mussten ( $2 \cdot 4 \cdot 18$  Bilder für die EFTEM-Bilder plus  $2 \cdot 3$  Bilder für die Dunkelstrombilder). Somit ergibt sich pro Bild eine Verarbeitungszeit von etwas mehr als 4 Sekunden, was für das verwendete Aufnahmesystem bei dieser Bildgröße nicht besonders viel ist. Die Aufnahmedauer könnte somit durch die Verwendung eines Aufnahmesystems mit einer kürzeren Auslesezeit deutlich gesenkt werden.

### 2.1.2. Nachleuchten des Szintillators

Bei der Aufzeichnung von intensiven Signalen kann es vorkommen, dass der Szintillator der Kamera noch einige Zeit nach der eigentlichen Aufnahme ein Lichtsignal emittiert, also nachleuchtet. Um den Einfluss dieses Effekts auf die mit der veränderten Aufnahme-prozedur aufgenommenen EFTEM-Bilder zu bestimmen, wurden zwei Serien von 10 Subbildern aufgenommen, die jeweils eine Belichtungszeit von 10 Sekunden haben. Eine dieser Serien wurde mit dem Programm und die andere Serie manuell ohne zwischenzeitliche Aufnahme von elastischen Bildern akquiriert. Die aus diesen Subbildern zusammengesetzten EFTEM-Bilder wurden anschließend verglichen (Abb. 2.7). Der Vergleich der beiden Bilder zeigt, dass der Effekt

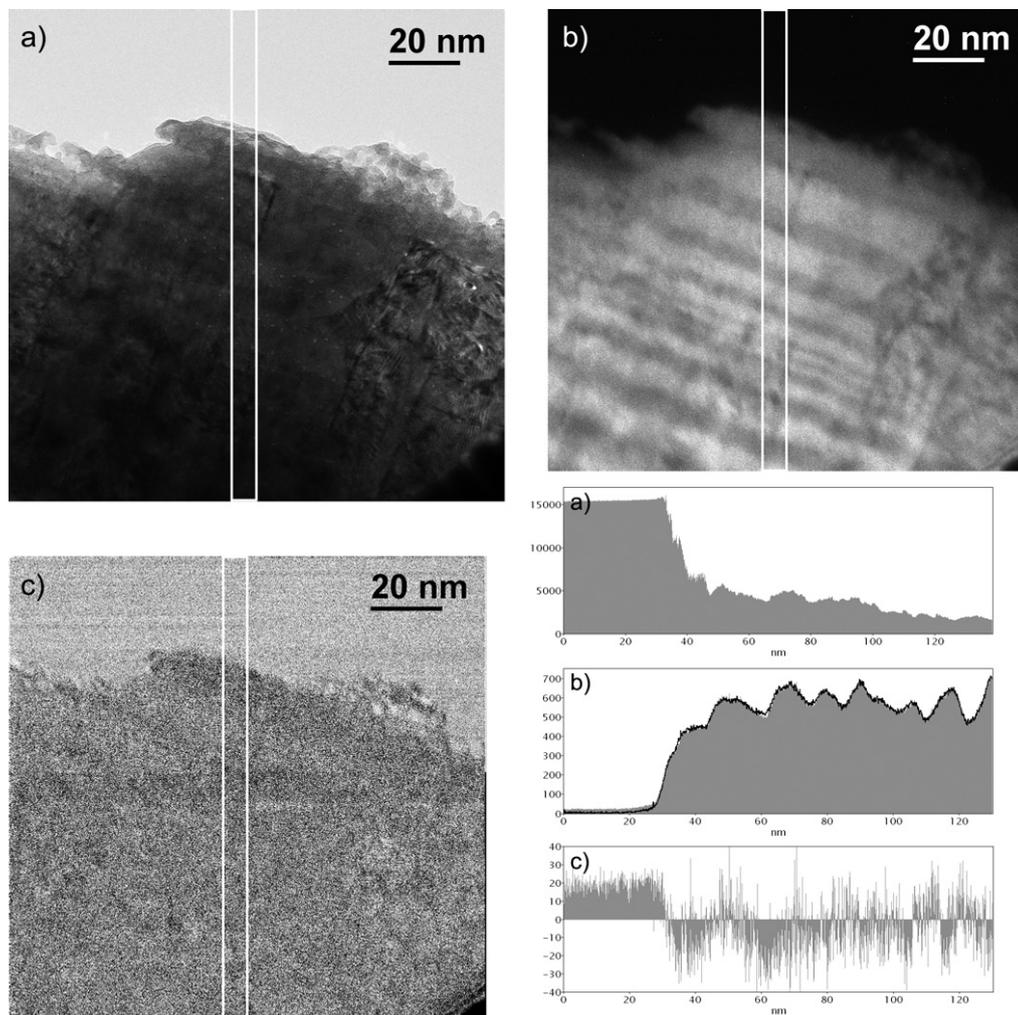


Abbildung 2.7.: Darstellung des elastisch gefilterten Bild mit Profil (über den markierten Bereich) (a), eines der EFTEM-Bilder (b) und des Differenzbild beider EFTEM-Bilder, die zur Bestimmung der Auswirkung des Nachleuchteffekts des Szintillators aufgenommen wurden (c). Es ist nur eines der beiden EFTEM-Bildern dargestellt, da die Unterschiede mit bloßen Auge nicht sichtbar sind. Die Signalverläufe beider Bilder sind im Profil zu b) aufgetragen, wobei die dunkle Linie das Profil des ohne elastische Zwischenbilder aufgenommenen Bildes darstellt. Im Profil zu c) ist auf der linken Seite deutlich der Effekt des Nachleuchtens an den durchgehend positiven Werten im stark belichteten Bereich ohne Probenstruktur erkennbar. Der restliche Bereich ist vom Rauschen dominiert.

des Nachleuchtens nur in den von der elastischen Aufnahme besonders intensiv beleuchteten Bereichen messbar ist. Bei einer Intensität von ungefähr 15000 counts über eine Sekunde Belichtungszeit ergibt sich eine Erhöhung von durchschnittlich 20 counts in der Intensität des EFTEM-Bildes. Da das Bild aus 10 Subbildern zusammengesetzt ist, ist somit jedes einzelne Subbild durch einer Erhöhung von ungefähr 2 counts betroffen. Diese Erhöhung stellt bei den in dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen kein Problem da, da sie nur in den Bereichen auftritt, in denen sowieso keine Probe vorhanden ist. In den eigentlich interessanten Bereichen lässt sich kein systematischer Fehler feststellen. Sollten in der Zukunft Messungen mit diesem Programm durchgeführt werden, bei denen der interessante Teil der Probe mit dem Bereich des starken Nachleuchtens zusammenfällt, kann ein inelastisch gefiltertes Bild (zum Beispiel vom Plasmonenpeak) zur Driftberechnung verwendet werden, um die Strahlenbelastung des Szintillators zu reduzieren (siehe Kap. 2.1.6).

### 2.1.3. Gain Reference und Dunkelstrombilder

Bei der Aufnahme von Bildern mit der CCD-Kamera ist es notwendig, verschiedene Korrekturen an dem Bild durchzuführen, um Artefakte, die durch die Kamera selbst hervorgerufen werden, zu korrigieren. Für diesen Zweck werden zwei Bilder vor der eigentlichen Aufnahme erstellt, das Gain Reference und das Dunkelstrombild.

Bei der Gain Reference  $I_G$  handelt es sich um das Mittelwertbild einer Reihe von Aufnahmen, die bei vollständig ausgeleuchteter CCD-Kamera (also ohne Probe im Strahlengang) durchgeführt wurden. Um ein gutes SNR bei gleichzeitig minimalen Effekten durch Überbelichtung zu erreichen, wird die Beleuchtungsintensität der Aufnahmen hierbei gewöhnlich in die Mitte des möglichen Auslastungsbereiches der Pixel gelegt. Die Gain Reference spiegelt die Empfindlichkeit der einzelnen Pixel wider, welche aus dem Signalbild durch Division mit herauskorrigiert wird. Gain Reference Bilder werden üblicherweise einmal für die verschiedenen Binningwerte (Anzahl der Pixel, die zu einem Bildpixel zusammengefasst werden) der Kamera aufgenommen und dann gespeichert, um für alle folgenden Aufnahmen genutzt zu werden. So lange keine sichtbaren Veränderungen der Empfindlichkeit einzelner Pixel oder Pixelgruppen auftritt, müssen diese Referenzbilder nicht erneut aufgenommen werden.

Bei den Dunkelstrombildern  $I_D$  handelt es sich um Bilder, die ohne Belichtung der CCD-Kamera aufgenommen werden. In diesen Bildern wird das Signal festgehalten, welches jeder einzelne Pixel ohne äußere Einwirkung erzeugt. Durch die Subtraktion dieses Referenzbildes von dem Signalbild können diese zusätzlichen Intensitäten entfernt werden. Normalerweise werden diese Bilder direkt vor einer Aufnahme mit der selben Belichtungszeit und dem selben Binningwert wie die des Signalbildes aufgenommen und dann für alle weiteren Aufnahmen mit den identischen Einstellungen genutzt. Sobald die Aufnahmeeinstellungen geändert werden, wird das alte Dunkelstrombild gelöscht und ein neues Dunkelstrombild erzeugt.

## 2. Verwendete Computerprogramme

---

Eine längerfristige Speicherung der Dunkelstrombilder findet also nicht statt.

Um von dem aufgenommenen Bild  $I_0$  zu dem korrigierten Signalbild  $I_S$  zu kommen, wird somit folgende Berechnung durchgeführt:

$$I_S = \frac{(I_0 - I_D)}{I_G}, \quad (2.1)$$

wobei zu beachten ist, dass die Gain Reference selbst auch bereits dunkelstromkorrigiert wurde.

Während die Gain Reference Bilder  $I_G$  problemlos in ihrer oben beschriebenen Form für das Akquisitionsprogramm benutzt werden können, tritt bei Benutzung der Dunkelstrombilder ein Problem auf. Da für alle EFTEM-Subbilder das gleiche Dunkelstrombild genutzt wird, finden sich auch in jedem dieser Bilder die selben Fehler wieder, die bei der Aufnahme des Dunkelstrombildes durch Rauschen und durch  $\gamma$ -Peaks verursacht wurden.  $\gamma$ -Peaks äußern sich in den Abbildungen als im Verhältnis zu ihrer Umgebung sehr helle Pixel oder Pixelcluster. Ihre genaue Ursache ist unbekannt, eine mögliche Ursache könnte hochenergetische Strahlung von außerhalb des Mikroskops sein, die auf das Kamerasystem trifft und so ein hohes Signal auslöst. Diese Fehler werden hier, im Gegensatz zur gemittelten Gain Reference, nicht durch die Mittelung über mehrere Aufnahmen reduziert. Sie finden sich auch in regulär aufgenommenen EFTEM-Bildern wieder, fallen dort aber weit weniger ins Gewicht, da es sich immer um Einzelaufnahmen handelt und der Fehler durch das Dunkelstrombild nur einfach eingeht. Wenn nun aber ein EFTEM-Bild aus einer Anzahl von Subbildern zusammengesetzt wird, addieren sich auch diese Bildartefakte auf. Da die Fehler durch das Dunkelstrombild immer an der selben Position der Subbilder erscheinen, entwickelt sich hierbei an dieser Stelle im zusammengesetzten Bild eine Aneinanderreihung des selben Artefakts aufgrund der durch die Driftkorrektur erzeugten leichten Verschiebung der Subbilder zueinander (Abb. 2.8). Die Fehler des Dunkelstrombildes wirken sich somit entsprechend der Anzahl der genutzten Subbilder stärker auf das endgültige EFTEM-Bild aus.

Es ist somit notwendig, auch die Aufnahmemethode der Dunkelstrombilder für das Programm zu ändern. Der erste, einfache Ansatz wäre, für jedes Subbild ein eigenes Dunkelstrombild aufzunehmen. Die notwendige Zeit für den gesamten Akquisitionsprozess wird hierdurch aber annähernd verdoppelt, was nicht nur un bequem ist, sondern auch dazu führt, dass die Probe einer erhöhten Strahlendosis ausgesetzt wird. Daher wird für das Programm weiterhin nur ein Dunkelstrombild benutzt, dieses wird allerdings zu Beginn des Aufnahmeprozesses aus insgesamt drei gleichartig aufgenommenen Dunkelstrombildern gewonnen. Eine einfache Mittelung der Bilder ist nicht ausreichend, da dabei besonders intensive Fehler nicht in ausreichendem Maße gedämpft werden. Statt dessen wird ausgenutzt, dass sich die hervorstechenden Fehler normalerweise nur in einem der drei Bilder wiederfinden. Vor der Mittelung wird daher zusätzlich jedes Bild mit den gemittelten Werten der anderen beiden Bildern verglichen. Jede Pixelintensität des einzelnen Bildes, die

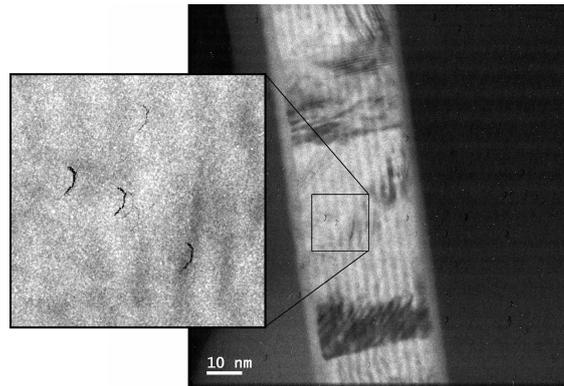


Abbildung 2.8.: Beispiel von Driftartefakten verursacht durch die Nutzung eines unzureichend korrigierten Dunkelstrombild [24]. In diesem Fall hat der Verlauf der Drift sichelförmige Artefakte erzeugt (schwarze Bereiche im vergrößerten Bildausschnitt).

dabei über 5% von dem entsprechenden gemittelten Pixelwert der anderen beiden Bildern abweicht, wird durch diesen gemittelten Wert ersetzt. Auf diese Weise kann ein Dunkelstrombild erzeugt werden, das kaum Artefakte in dem aufsummierten EFTEM-Bild erzeugt. Bei einem normalen Dunkelstrombild, welches über 10 Sekunden aufgenommen wurde, werden durch diese Routine in der Regel zwischen 800 und 1000 Einzelpixel korrigiert, die mindestens 50 Counts mehr aufweisen als im endgültige Dunkelstrombild. Eine Nutzung von mehr als drei Dunkelstrombildern erbrachte keine erkennbare Verbesserung der Qualität des berechneten Dunkelstrombildes. Dunkelstrombilder vor und nach der Aufnahme einer kompletten EFTEM-Bilderserie zeigen außerhalb des Rauschniveaus keine Unterschiede, eine Erneuerung des Bildes während der Messung scheint daher nicht nötig zu sein.

### 2.1.4. Kreuzkorrelation

Zur Bestimmung der Verschiebung zweier ansonsten identischer Bilder kann die Kreuzkorrelationsfunktion benutzt werden. Wird diese Prozedur im Ortsraum angewendet, wird hierfür eines der Bilder Pixel für Pixel über das andere Bild bewegt und die Intensitätswerte der sich überlappende Bereich miteinander multipliziert. Die erhaltenen Werte werden anhand der mittleren Intensitäten der betrachteten Bildbereiche sowie der betrachteten Pixelanzahl so normiert, dass sie zwischen den Werten 1 und -1 liegt, wobei ein Wert von 1 eine kompletter Übereinstimmung und ein Wert von -1 eine komplette negative Übereinstimmung anzeigt. Die so erhaltenen Werte werden entsprechend der Verschiebung der Bilder zueinander in einen Pixel eines neuen Bildes eingetragen. Am Ende dieser Prozedur ergibt sich so ein Bild, dessen Maximalwert-Koordinaten der Verschiebung der beiden untersuchten

Originalbilder entspräche (Abb. 2.9) [30].

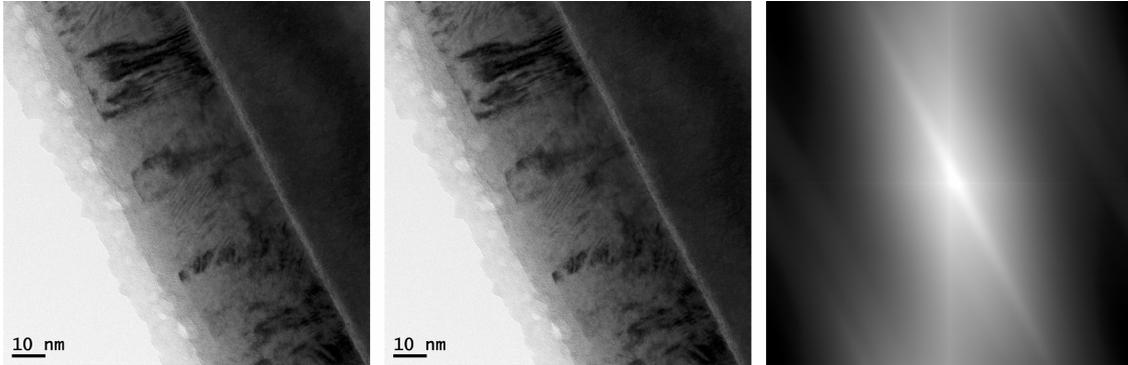


Abbildung 2.9.: Beispiel eines Kreuzkorrelationsbildes (rechts), erzeugt aus den beiden anderen Bildern. Die Koordinaten des Pixels mit der höchsten Intensität (also dem höchstem Kreuzkorrelationskoeffizienten) sind  $x=1068$  und  $y=1024$ , was einer Verschiebung zwischen den beiden Bildern von  $x=44$  und  $y=-3$  entspricht, da der Mittelpunkt des Bildes mit  $x=1024$  und  $y=1024$  einer Verschiebung von 0 entspricht.

Formal wird dieses folgendermaßen ausgedrückt:

$$C_L(r, s) = \frac{\sum_{i,j \in R} I(r+i, s+j) \cdot R(i, j) - A}{B}, \quad (2.2)$$

wobei  $C_L$  der Kreuzkorrelationskoeffizient,  $I$  und  $R$  die beiden Bilder,  $i$  und  $j$  die Pixelkoordinaten und  $r$  und  $s$  die Verschiebung darstellen.  $A$  und  $B$  sind Normierungswerte, die von den Intensitätswerten der betrachteten Bildbereiche sowie dessen Pixelanzahl abhängen. Nähere Informationen über diese Werte enthält zum Beispiel das Buch von Burger und Burger [30]. Ohne die Normierungswerte weist diese Funktion eine hohe Ähnlichkeit mit der Faltungsfunktion auf, die für gepixelte Bilder folgendermaßen aussieht:

$$Y(i, j) = \sum_{r,s \in R} I(i-r, j-s) \cdot R(r, s). \quad (2.3)$$

Durch diese Ähnlichkeit beider Funktionen ist es möglich, sie untereinander zu ersetzen. Hierfür kann das Korrelationstheorem benutzt werden, welches besagt, dass die Kreuzkorrelation zweier Bilder gleich der Faltung dieser Bilder ist, wenn diese im Fourierraum durchgeführt wird und eines der beiden Bilder bei der Transformation komplex konjugiert wird [31]. Im Fourierraum entspricht eine Faltung einer einfachen Multiplikation der Bilder und kann dementsprechend schnell durchgeführt werden. Dieser Austausch ist sinnvoll, da über die schnelle Fourier-Transformation („Fast Fourier Transformation“, FFT) die notwendigen Transformationen sehr schnell

berechnet werden können und daher die Kreuzkorrelationskoeffizient schneller berechnet werden können als über die Korrelation im Ortsraum. Das Berechnen der Drift zwischen zwei quadratischen Bildern mit einer Kantenlänge von je 2048 Pixeln dauert mit einem aktuell durchschnittlich leistungsstarken PC weniger als eine Sekunde. Dieser Umstand macht es möglich, die Kreuzkorrelation bereits während des Akquisitionsprozesses durchzuführen, ohne diesen nennenswert zu beeinflussen. Hierdurch wird der Nachbearbeitungsprozess stark erleichtert, da am Ende der Akquisition die Einzelbilder bereits addiert sind und das vollständige EFTEM-Bild ausgegeben wird. Im Programm ist die Option vorhanden, die Kreuzkorrelation für das gesamte Bild, eine Reihe von kleineren Fenstern, die im gleichen Abstand über das ganze Bild verteilt sind, oder für einen ausgewählten Bereich („Region of interest“, ROI) durchzuführen. Des Weiteren kann eine Filterung der Bilder vor der Driftberechnung stattfinden, durch die besonders helle und dunkle Bereiche auf Null gesetzt werden („flatten“) und so weniger stark bei der Korrektur gewichtet werden, oder es wird vorher ein Sobel-Filter auf die Bilder angewendet, welcher bewirkt, dass Konturen in den Bildern hervorgehoben und Flächen auf Null gesetzt werden (Abb. 2.10) [32]. Sämtliche Einstellungen ändern natürlich nicht den Inhalt oder die Größe der Signalbilder, sondern wirken sich nur auf die elastisch gefilterten Bilder für die Driftkorrektur aus. In der Praxis hat sich die Einstellung „ROI“ zusammen mit der Sobelfilterung als effektiv erwiesen. Werden Plasmonbilder zur Driftkorrektur verwendet (siehe Kapitel 2.1.6), so liefern räumlich ungefilterte Bilder die besten Ergebnisse.

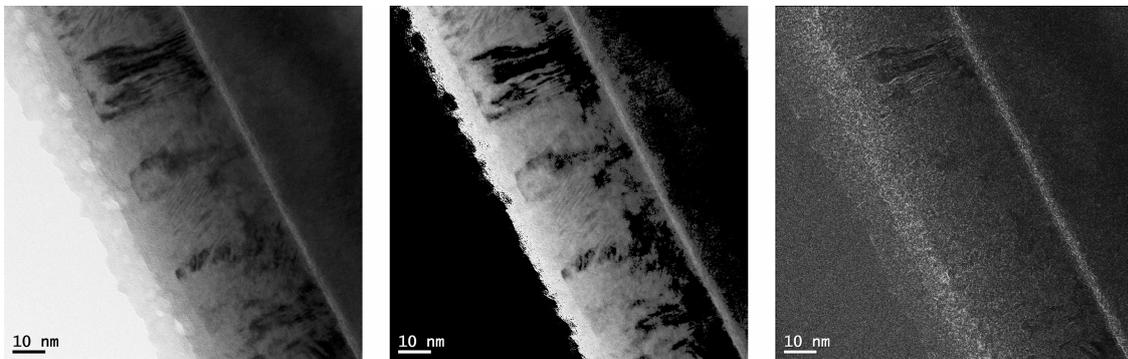


Abbildung 2.10.: Beispiel der verschiedenen Bildfilter für die Kreuzkorrelation. Links: Ohne räumliche Filterung; Mitte: Flatten-Filter, bei dem besonders hohe und besonders niedrige Wert auf null gesetzt wurden; Rechts: Sobel-Filter, bei dem Intensitätsübergänge besonders hervorgehoben werden.

### 2.1.5. Image Shift Funktion

Ein weiterer Vorteil einer Driftkorrektur bereits während der Akquisition ist die Möglichkeit, die Image Shift Funktion des Mikroskops zu nutzen, um die Ausleuchtung der CCD-Kamera entsprechend zu der aufgetretenen Drift zu verändern. Mit der Image Shift Einstellung wird das Projektivsystem 2 des LIBRA<sup>®</sup> angesprochen (Abb 1.7). Dieses Projektivsystem ist unterhalb des Energiespaltes eingebaut und ist vor allen Dingen für die Nachvergrößerung des Elektronenstrahls zuständig, kann aber auch dazu benutzt werden, den Strahl in der Abbildungsebene zu verschieben. Auf diese Weise kann der Bereich des Elektronenstrahls ausgewählt werden, der auf die CCD-Kamera fällt. Diese Verkipfung ist unabhängig vom Abbildungsmodus und der Vergrößerung [21] und wirkt sich nicht auf die Qualität der Abbildung aus. Die Image Shift Funktion wird normalerweise dazu verwendet, die Abbildung des interessanten Probenbereichs mittig in den Aufnahmebereich zu platzieren oder nach mehreren Aufnahmen mit aufgetretener Drift den Probenbereich wieder zu zentrieren. Wird Letzteres automatisch mit dem Akquisitionsprogramm nach jeder Driftberechnung durchgeführt, wird der nutzbare Bereich der EFTEM-Bilder maximiert (Abb. 2.11). Die eingestellte Gesamtbelichtungszeit ist hierbei für die gesamte Fläche des Bildes gültig, bis auf einen schmalen Rand, dessen Ausmaß der maximalen aufgetretenen Drift in den Subbildern entspricht. Auf diese Weise lassen sich auch längere Aufnahmen realisieren, bei denen durch die aufgetretene Drift ansonsten der nutzbare Bereich zu klein geworden wäre.

Um die Image Shift Funktion auf diese Weise zu nutzen, muss natürlich zuerst bekannt sein, in welchem Maße die Veränderung der Image Shift Werte Auswirkung auf die Ausleuchtung der Kamera hat. Diese Auswirkung kann bestimmt werden, indem eine Reihe von Bildern aufgenommen wird, bei denen jeweils eine andere Image Shift eingestellt ist. Durch die Bestimmung der Verschiebung der Bilder untereinander, also sozusagen der aufgetretenen „Drift“, kann auf den Einfluss der Image Shift zurück geschlossen werden. Um die ebenfalls während dieser Messung auftretende Probendrift aus dieser Berechnung herauszufiltern ist es sinnvoll, die Image Shift Verschiebungen in der Form eines Kreuzes durchzuführen, wobei jeder Kreuzarm in beiden Richtungen abgemessen wird. Durch die Bestimmung der Verschiebung in beide Richtungen kann der Einfluss der Probendrift heraus gemittelt werden. Des Weiteren hat die Praxis gezeigt, dass die Image Shift Werte nicht besonders genau bestimmt sein müssen, damit diese Funktion in dem Aufnahmeprogramm genutzt werden kann. Auf das resultierende EFTEM-Bild hat diese Ungenauigkeit keinen Einfluss, da die Positionierung der Subbilder untereinander weiterhin über die Software-Driftbestimmung geschieht. Ein „Aufschaukeln“ der Korrektur durch ungenaue Image Shift Werte scheint erst ab einer Abweichung von über 25% aufzutreten.

Wird die Image Shift Funktion benutzt, kann die Drift nicht mehr über den Vergleich mit drei vorherigen Aufnahmen durchgeführt werden, da die Verschiebung

## 2.1. Akquisitionsprogramm für die Aufnahme driftkorrigierter EFTEM-Bilder

der Ausleuchtung durch die Image Shift nur ungenau bestimmbar ist. Statt dessen wird das erste aufgenommene Bild als Referenz für alle folgenden Bilder verwendet. Dieses macht zwar die Berechnung der einzelnen Driftwerte etwas fehleranfälliger, dieser Fehler wird aber durch die Nutzung einer festen Referenz nicht auf die anderen Driftberechnungen übertragen.

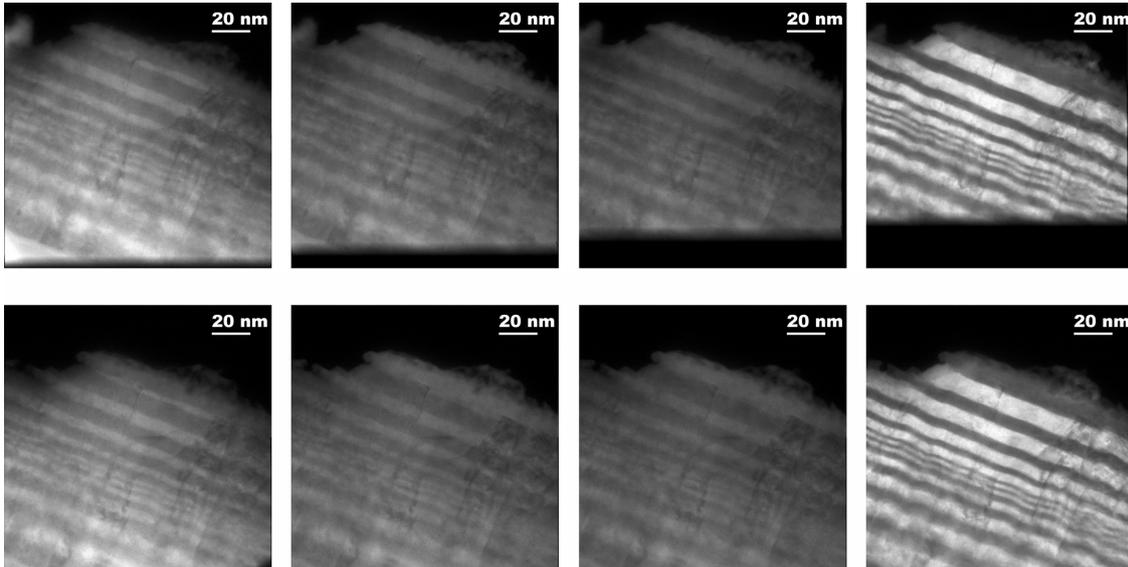


Abbildung 2.11.: Vergleich von einer EFTEM-Aufnahmenserie von einem Eisen-Chrom-Schichtsystem ohne (oben) und mit (unten) Nutzung der Image Shift Funktion. Der eingestellte Energieverlust ist von links nach rechts 485 eV, 538 eV, 560 eV und 585 eV. Die Energiefensterbreite ist 20 eV. In der oberen Reihe ist deutlich die Wirkung der während dieser Aufnahmen vor allem in y-Richtung wirkende Drift anhand der Reduktion des nutzbaren Bereichs zu sehen. In der unteren Reihe kann die Größe des nutzbaren Bereichs durch die Nachregulierung der Kameraausleuchtung praktisch konstant gehalten werden.

### 2.1.6. Zusätzliche Programmooptionen

Neben den bisher genannten Optionen können noch verschiedene andere Einstellungen im Programm vorgenommen werden. So ist es möglich, zur Driftbestimmung statt elastisch gefilterte Aufnahmen inelastisch gefilterte zu verwenden. Zweckdienlich kann dieses sein, wenn im elastisch gefilterten Bild wenig markante Probenstrukturen zu erkennen sind, an denen sich die Kreuzkorrelation orientieren könnte. Das Plasmonbild kann in einem solchen Fall für die Driftkorrektur oft besser geeignet sein, insbesondere dann, wenn sich in der Probe örtliche Ansammlungen

## 2. Verwendete Computerprogramme

---

verschieden schwerer Elemente befinden (vergleiche Abb. 1.4). Auch können inelastisch gefilterte Bilder dazu verwendet werden, um die Beleuchtungsintensität auf dem Szintillator zu reduzieren und so einen störenden Nachleuchteffekt zu unterdrücken.

Das Programm bietet weiterhin eine Option, um auftretende  $\gamma$ -Peaks aus dem EFTEM-Bild heraus zu korrigieren. Normalerweise wird dieses durch einen Softwarefilter bewerkstelligt, der jeden Pixel des Bildes mit den umgebenden Pixeln vergleicht und diesen, sollte er sich stark von seiner Umgebung abheben, auf den Mittelwert der umgebenden Pixel absenkt. Bei dem Akquisitionsprogramm besteht nun die Möglichkeit, jedes neue Subbild nach der Driftkorrektur mit den bisher aufgenommenen Subbildern zu vergleichen. Befinden sich in dem neuen Subbild Pixel, die eine sehr viel höhere Intensität besitzen als die entsprechenden Pixel der bisherigen Aufnahmen, so werden diese Pixel im neuen Subbild vor der Addition auf den Mittelwert der bisherigen Subbildern gesetzt. Diese Methode ist zum einen dazu geeignet, auch Pixelcluster mit zu hohen Werten zu korrigieren, die mit dem Softwarefilterung nur schlecht erfasst werden können, und zum anderen werden hierdurch keine Pixel entfernt, bei denen die hohe Intensität eine wirkliche Eigenschaft der Probe darstellen. Problematisch ist, dass zuerst eine bestimmte Anzahl von Subbildern aufgenommen werden muss, bevor die Korrektur einsetzen kann (3 Subbilder haben sich in der Praxis als ausreichend herausgestellt). Diese ersten Subbilder können ebenfalls  $\gamma$ -Peaks enthalten, welche auf diese Weise nicht heraus korrigiert werden. Diese Peaks stören aber zumindest nicht die Korrektur weiterer Bilder, da mit dieser Option nur Ausreißern im positiven Bereich ermittelt werden. Ausreißer in den negativen Bereich können nur durch Fehler in den Dunkelstrombildern erzeugt werden, was durch die besonderen Dunkelstromaufnahmen (siehe Kap. 2.1.3) weitestgehend ausgeschlossen ist.

Außerdem bietet das Programm noch die Möglichkeit zur Ausgabe der benutzten Gain Reference und Dunkelstrombilder, der Neuaufnahme eines Dunkelstrombildes nach dem Wechsel des Energieverlustes sowie die Ausgabe der driftkorrigiert aufeinander addierten, elastischen Aufnahmen, welche zur Driftberechnung benutzt wurden. Über die Qualität dieses Bildes können Rückschlüsse auf die Qualität der Driftkorrektur selbst gemacht werden. Zusätzlich kann noch die Intensität eines bestimmbar Pixel im Dunkelstrombild vor dem Start der EFTEM-Akquisition verändert werden. Wird die Image Shift Funktion nicht benutzt, wird dieser Pixel im EFTEM-Bild ein wie in Kapitel 2.1.3 beschriebenes Artefakt erzeugen. Anhand dieses Artefakts kann leicht und intuitiv die aufgetretene Drift während der Akquisition erkannt werden. Zweckmäßig ist es natürlich, diesen Pixel in einen für die spätere Auswertung uninteressanten Bildbereich zu legen.

## 2.2. Programm zur Simulation der instrumentellen Einflüsse bei der Bildentstehung

Mit diesem Fortran-Programm ist es möglich, den instrumentellen Einfluss auf eine Probenstruktur zu simulieren. Hierbei ist es aber leider nicht möglich, diesen Einfluss direkt aus den aufgenommenen experimentellen Daten heraus zu rechnen. Das in den aufgenommenen Bildern enthaltene Detektorrauschen wird dabei überproportional verstärkt, da dieses nicht vom Abbildungsprozess beeinflusst wird [33]. Statt dessen wird mit diesem Programm eine eindimensionale Probenstruktur, die Objektfunktion, erzeugt und der instrumentelle Einfluss auf diese Objektfunktion berechnet. Einfach gesagt wird mit diesem Programm ein virtuelles Mikroskop erschaffen und mit diesem Mikroskop eine virtuelle Probe abgebildet. Durch den anschließenden Vergleich der so modifizierten Objektfunktion mit einem Profil der experimentellen aufgenommenen Daten kann auf die Ähnlichkeit der unmodifizierten Objektfunktion mit der Probenstruktur geschlossen werden. Stimmen das berechnete und das gemessene Profil überein, so stimmen auch das Eingangsprofil und die Probenstruktur überein.

Für die Berechnung des instrumentellen Einflusses werden zwei Transferfunktionen benutzt, die verschiedene instrumentelle Einflüsse beschreiben. Um zu verstehen, wie dieses Programm arbeitet, ist es sinnvoll, zuerst diese beiden Transferfunktionen zu beschreiben, bevor näher auf die Anwendung dieser Funktionen auf die Objektfunktion eingegangen wird.

### 2.2.1. Die elastische/inelastische Kontrast-Transferfunktion

Der Fehler in der Aufnahme, der durch das Linsensystem des Mikroskops verursacht wird, wird im Fourierraum durch die Kontrast-Transferfunktion beschrieben. Hierbei muss je nach Streuprozess, den die bilderzeugenden Elektronen durchlaufen haben, zwischen der elastischen (CTF) und der inelastischen Transferfunktion (ITF) unterschieden werden. Für die energiefilternde Elektronenmikroskopie ist dementsprechend die ITF wichtig. Beiden Kontrast-Transferfunktionen ist gemein, dass sie die Auswirkung der sphärischen und der chromatischen Aberration des benutzten Mikroskops beschreiben. Daher zuerst eine kurze Beschreibung dieser Fehler.

#### Die sphärische Aberration

Bei der sphärischen Aberration, auch Öffnungsfehler genannt, treffen sich die achsenparallelen Strahlen nach dem Durchgang durch die fokussierende Linse nicht im selben Brennpunkt (Abb. 2.12). Hierdurch ist eine perfekte Fokussierung des Bildes nicht möglich. In dem Bereich der bestmöglichen Fokussierung findet eine Absenkung des Kontrast besonders von feinen Objektdetails statt. Dieser Effekt ist nicht immer unerwünscht. Er wird zum Beispiel in der optischen Fotografie zum Erzielen

einer Weichzeichnung des Bildes benutzt. Für die Zielsetzung dieser Arbeit ist er allerdings vollkommen unerwünscht.

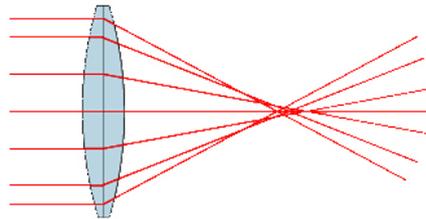


Abbildung 2.12.: Darstellung der sphärischen Aberration einer optischen Linse. Je weiter außen die Lichtstrahlen auf die Linse treffen, desto früher werden sie in der Abbildungsebene gebündelt. [34]

### Die chromatische Aberration

Bei der chromatischen Aberration, auch Farbfehler genannt, werden Strahlen mit unterschiedlicher Energie an unterschiedlichen Punkten in der Abbildungsebene fokussiert (Abb. 2.13). In der Lichtoptik führt dies zu einer Bildung von farblichen Rändern entlang von Objektkanten. Bei der Elektronenmikroskopie wird das fokussierte Bild von weniger fokussierten Bildern überlagert, die durch Elektronen mit einem anderen Energieverlust erzeugt werden. In beiden Fällen kann dieser Effekt bei geeigneten Systemen reduziert werden. In der Optik kann je nach Objektiv eine Verringerung der Blendenöffnung wirksam sein, während in der Elektronenmikroskopie durch eine Spaltblende die Varianz der Energie der bilderzeugenden Elektronen möglichst minimal gehalten werden kann.

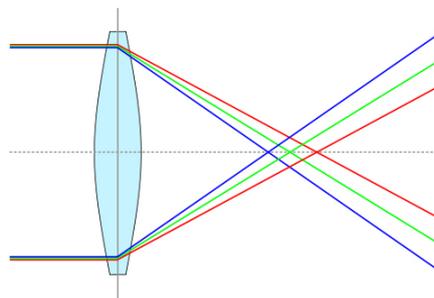


Abbildung 2.13.: Darstellung der chromatischen Aberration einer optischen Linse. Je höher die Energie der einfallenden Lichtwelle, desto früher wird sie in der Abbildungsebene gebündelt. [34]

## 2.2. Programm zur Simulation der instrumentellen Einflüsse bei der Bildentstehung

Die Fehlerkonstante für die chromatische und für die sphärische Aberration sind in den Spezifikationen des LIBRA<sup>®</sup> jeweils mit  $C_C$  bzw.  $C_S = 1,2\text{ mm}$  angegeben [21].

Die Transferfunktion ist abhängig von dem eingestellten Defokus  $\Delta f$ , dem Beleuchtungswinkel  $\theta_B$  und dem Akzeptanzwinkel  $\theta_0$ . Bei der ITF geht zusätzlich der Prozess der Streuung der Elektronen an den Probenatomen ein. Über die Dipolnäherung kann deren Stärke über den eingestellten Energieverlust  $E$  und der Energiefensterbreite  $\delta E$  [35] berechnet werden, wodurch die Transferfunktion direkt durch die Abbildungsparameter ermittelt werden kann (Abb. 2.14). Die CTF bzw. ITF wird auf Objektfunktionen angewendet, indem die jeweils zutreffende Transferfunktion mit der fouriertransformierten Objektfunktion multipliziert wird und dann die modifizierte Objektfunktion wieder in den Ortsraum zurück transformiert wird.

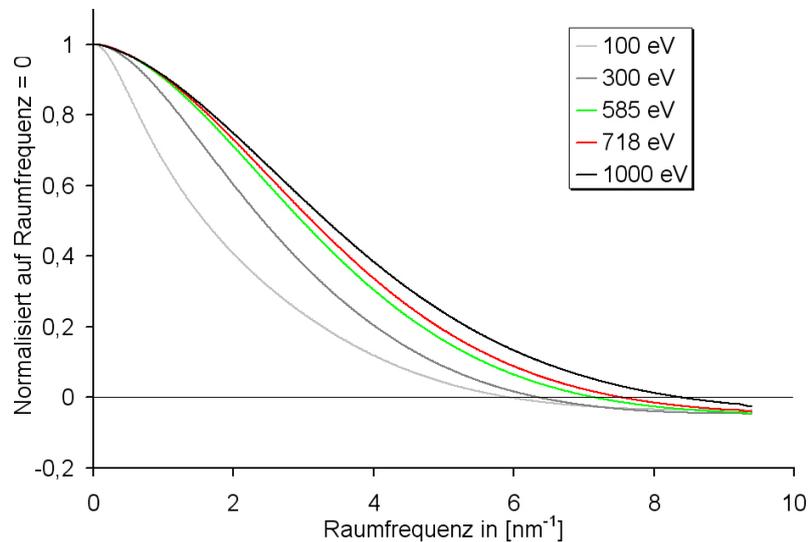


Abbildung 2.14.: Darstellung der für das LIBRA<sup>®</sup> berechneten ITF für verschiedene Energieverluste  $E$  ( $\theta_B = 2,5\text{ mrad}$ ,  $\theta_0 = 5,88\text{ mrad}$ ,  $\delta E = 20\text{ eV}$ ,  $\Delta f = 0$ ).

### 2.2.2. Die Modulations-Transferfunktion des Kamerasystems

Die heutzutage in der Elektronenmikroskopie gebräuchlichen slow-scan CCD-Kameras bestehen aus zwei Komponenten. Zuerst treffen die einfallenden Elektronen auf einen Szintillator und regen in diesem ein Photonensignal an. Dieses Signal wird von einem nachgeschalteten CCD-Chip registriert. Die für diese Arbeit benutzte CCD-Kamera des LIBRA<sup>®</sup> (Typ UltraScan<sup>™</sup> 4000, Model 895, Gatan GmbH) hat eine quadratische Form mit einer Kantenpixelanzahl von 4080 und eine Pixelgröße von je  $15\text{ }\mu\text{m}$ . Für die weitere Bildverarbeitung werden die aufgezeichneten Bilder

## 2. Verwendete Computerprogramme

---

durch eine Wiederholung der äußersten Pixelreihen künstlich auf eine Größe von 4096 mal 4096 Pixel verändert. Dieses Format ist notwendig, damit das Bild mit der benutzten Gatan DigitalMicrograph<sup>TM</sup> Software über die FFT („Fast Fourier Transformation“) fouriertransformiert werden kann. Diese beiden Kamerakomponenten beinhalten zugleich die Einschränkungen dieses Aufnahmesystems, da durch sie die Ortsauflösung des Bildes eingeschränkt wird.

Der vorgeschaltete Szintillator ist so konstruiert, dass die einfallenden Elektronen mehrere Photonen erzeugen. Diese Photonen werden anschließend durch eine Glasfaserschicht auf den CCD-Chip gelenkt (eingekoppelt). Bei diesem Prozess ist eine gewisse Verwaschung des Signals aufgrund der Einkoppelung von innerhalb des Szintillator reflektierten Photonen unvermeidbar [36].

Des Weiteren findet bei der Registrierung des einfallenden Signals durch den CCD-Chip unweigerlich eine Glättung der Abbildung statt, welche durch die Digitalisierung des Signals sowie durch das Überspringen von elektrischen Ladungen eines Pixels auf seine Nachbarpixel erzeugt wird [36].

Da diese beiden Einflüsse auf die finale Abbildung aufgrund des Aufbaus der Kamera untrennbar miteinander verbunden sind, werden diese eigentlich unterschiedlichen Glättungseffekte normalerweise mit nur einer Funktion im Fourierraum ausgedrückt, der Modulations-Transferfunktion (MTF) (Abb. 2.15).

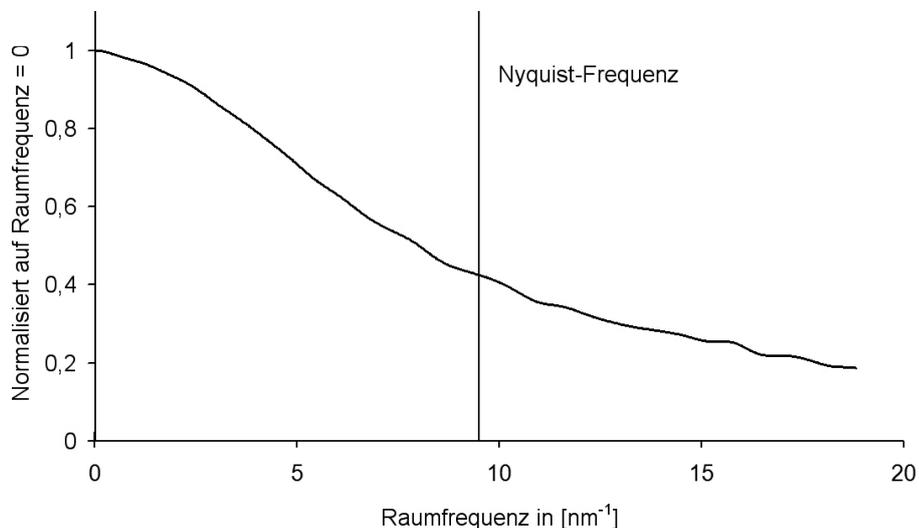


Abbildung 2.15.: Darstellung der für das LIBRA<sup>®</sup> bestimmten MTF für eine Vergrößerung von 565.000 und einem Binningfaktor von 2. Die Nyquist-Frequenz ist per Definition durch das Abtasttheorem auf die Hälfte der maximalen Abtastfrequenz gesetzt. Sie gibt die obere Grenze der fehlerfrei zu übertragenden Frequenzen an.

### 2.2.3. Berechnung der modifizierten Objektfunktion

Um den instrumentellen Einfluss auf die Abbildung der Objektstruktur simulieren zu können, wird zuerst davon ausgegangen, dass keine Mehrfachstreuung der Elektronen in der Probe stattfindet. Damit werden komplizierte Berechnungen zum Einbeziehen der Mehrfachstreuung vermieden und die Dicke der Probe muss nicht in die Berechnung einbezogen werden. Im Experiment kann die Mehrfachstreuung in guter Näherung dadurch ausgeschlossen werden, dass die Dicke der verwendeten Proben nicht die halbe mittlere freie Weglänge für die inelastische Streuung  $\lambda_{in}$  des Probenmaterials überschreitet (bei Metallen einer mittleren Ordnungszahl und einer Beschleunigungsspannung von 200 kV zwischen 10 bis 30 nm) [37]. Eine empirisch ermittelte Gleichung für  $\lambda_{in}$  lautet [38]:

$$\lambda_{in} = \frac{106R(E_0/E_m)}{\ln(2E_0\theta_0/E_m)} \quad (\text{in nm}), \quad (2.4)$$

mit  $E_0$  gleich der Energie der einfallenden Elektronen,  $E_m = 7,6 \cdot Z^{0,36}$  (mit  $Z$  als die mittlere Ordnungszahl der Probe) und dem relativistischen Korrekturfaktor  $R$ :

$$R = \frac{1 + E_0/1022keV}{(1 + E_0/511keV)^2}. \quad (2.5)$$

Der Akzeptanzwinkel  $\theta_0$  ergibt sich aus dem Radius der Objektivblende  $r_{obj}$  und der Brennweite des Mikroskops  $f$ :

$$\theta_0 = r_{obj}/f. \quad (2.6)$$

Für das LIBRA<sup>®</sup> mit einer Beschleunigungsspannung  $E_0$  von 200 kV, einer Brennweite  $f$  von 1,4 mm und einem üblichen Objektivblendenradius  $r_{obj}$  von 20  $\mu\text{m}$  ergibt sich für Eisen, das schwerste der untersuchten Elemente ( $Z=26$ ),  $\lambda_{in} = 40$  nm, wobei das Ergebnis mit einem Fehler von  $\pm 20\%$  behaftet ist. Die untersuchte Probenstelle sollte daher möglichst eine Dicke von maximal 20 nm aufweisen.

Zur Berechnung des durch die Probe erzeugtem Intensitätssignals  $I_S$  im Elementverteilungsbild kann zur Bestimmung des Einflusses der Probenatome die Dipolnäherung genutzt werden, wenn nur Elektronen mit einem geringen Streuwinkel an der Bilderzeugung beteiligt sind [39]. Dieses kann experimentell durch die Objektivblende gesichert werden. Des Weiteren wird die Feinstruktur im Spektrum der Probe vernachlässigt, wodurch die Atome der Probe als unabhängig voneinander betrachtet werden können [40]. Durch diese beiden Vereinfachungen kann von der Wechselwirkung der Elektronen mit einem einzelnen Atom auf deren Wechselwirkung mit der gesamten Probe geschlossen werden, indem das Intensitätssignal  $I_S$  als Überlagerung der Signalbeiträge der einzelnen Atome modelliert wird. Dieses geschieht rechnerisch durch eine Faltung des Einzelatombildes  $I_A(\vec{\rho})$  mit der projizierten Atomverteilungsfunktion  $n(\vec{\rho})$ , wobei  $\vec{\rho}$  die Raumkoordinaten der einzelnen

Atome gegenüber der optischen Achse darstellt:

$$I_S(\vec{\rho}) = I_A(\vec{\rho}) \otimes n(\vec{\rho}). \quad (2.7)$$

Durch den Wechsel in den Fourierraum kann die Faltung als Multiplikation dargestellt werden:

$$\hat{I}_S(\vec{u}) = \hat{I}_A(\vec{u}) \cdot \hat{n}(\vec{u}), \quad (2.8)$$

wobei  $\vec{u}$  die Raumfrequenz darstellt. Werden die instrumentellen Einflüsse in diese Formel einbezogen, ergibt sich  $\vec{u}$  aus dem gewählten Akzeptanzwinkel  $\theta_0$ :

$$\vec{u} = \vec{\theta}_0 / \lambda \quad (2.9)$$

und  $\hat{I}_A(\vec{u})$  wird durch das Produkt aus der *ITF* und dem inelastischen Wirkungsquerschnitt  $\sigma$  ersetzt. Außerdem wird die Wirkung des Kamerasystems in Form der *MTF* einbezogen. Die Formel für  $\hat{I}_S$  ändert sich entsprechend zu:

$$\hat{I}_S(\vec{u}) = \sigma \cdot ITF(\vec{u}) \cdot MTF(\vec{u}) \cdot \hat{n}(\vec{u}). \quad (2.10)$$

Ist der Objektiv-Astigmatismus des Mikroskops korrigiert, wird die *ITF* und *MTF* rotationssymmetrisch, ist also nur noch vom Betrag der Raumfrequenz abhängig. Wird das Programm auf die Berechnung von eindimensionalen Profilen anstatt von zweidimensionalen Abbildungen beschränkt, so ist  $\hat{n}_D$  nur von einer Komponente von  $\vec{u}$  abhängig. Dieses wird im Folgenden angenommen, weswegen  $\vec{u}$  durch  $u = \theta_0 / \lambda$  ersetzt wird.

Da in dem Programm keine absoluten Intensitäten, sondern nur relative Werte für die einzelnen Elemente berechnet werden sollen, entfällt die Notwendigkeit zur Berechnung des Wirkungsquerschnittes  $\sigma$ . Ohne instrumentelle Einflüsse ( $ITF = 1$  und  $MTF = 1$ ) ergäbe sich somit im Profil eine exakte Abbildung der Probenstruktur, wobei das Maximum des Signals auf 1 (100 % Elementkonzentration) normiert ist.

Weiterhin kann für die allgemeine Atomverteilungsfunktion  $n(\vec{\rho})$  der spezielle Fall einer kontinuierlichen Dichtefunktion  $n_D(\vec{\rho})$  eingesetzt werden. Da bei den Elementverteilungsaufnahmen nicht die atomare Struktur abgebildet wird, brauchen die Atome nicht als einzelne Punktstreuer angesehen werden, sondern können als eine zusammenhängende Probenstruktur angenommen werden.

Die Formel zur Berechnung von  $I_S$  im Fourierraum lautet dementsprechend:

$$\hat{I}_S(u) \propto ITF(u) \cdot MTF(u) \cdot \hat{n}_D(u) \quad (2.11)$$

Durch die Rücktransformation von  $\hat{I}_S(u)$  in den Ortsraum kann schließlich der gesuchte theoretische Profilverlauf gewonnen werden (Abb. 2.16).

Die *ITF* wurde bei der Durchführung des Programms durch ein Unterprogramm von Knippelmeyer berechnet, welches die Transferfunktion in ihrer relativistischen

## 2.2. Programm zur Simulation der instrumentellen Einflüsse bei der Bildentstehung

Form liefert [41]. Zur Reduktion der Rechenzeit wird die ITF nicht für jede Raumkoordinate neu berechnet, sondern zu Beginn des Programms einmal für eine bestimmte Anzahl Stützstellen über den gesamten Raumbereich. Die Werte für die Bereiche zwischen den Stützstellen werden durch Interpolation ermittelt. Ähnlich wird bei der MTF vorgegangen. Hierbei ist es aber so, dass die MTF bereits mit 64 Stützstellen bestimmt vorliegt. Das Programm liest diese Daten beim Start ein und interpoliert die notwendigen Werte zwischen den Stützstellen.

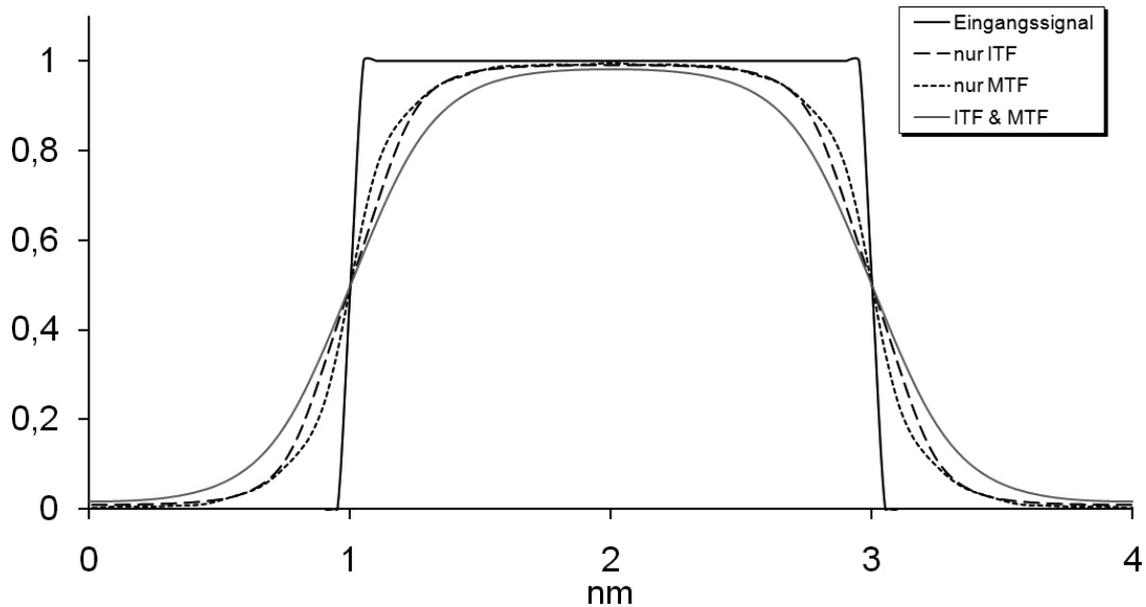


Abbildung 2.16.: Darstellung der Auswirkungen der ITF und MTF auf den Abbildungsprozess. Für die Berechnung wurden die Daten des LIBRA<sup>®</sup> Mikroskops benutzt sowie eine Vergrößerung von 450.000 angenommen.



### 3. Die Tomographische Atomsonde

Um das aus den Elementverteilungsbildern bestimmte Auflösungsvermögen zu überprüfen, werden diese Ergebnisse in dieser Arbeit mit den Messungen der Tomographischen Atomsonde („Tomographic Atom Probe“, TAP) verglichen. Im Folgenden wird eine kurze Beschreibung der TAP gegeben. Eine tiefer gehende Beschreibung kann zum Beispiel in dem Buch von Miller [42] nachgelesen werden.

Die TAP ermöglicht die quantitative chemische Untersuchung von Proben, die die Form von feinen Spitzen mit einem Krümmungsradius am Apex von etwa 50 - 100 nm haben. Diese Spitzen können theoretisch beliebig lang sein, jedoch begrenzt die für die Untersuchung notwendige Dauer zumeist die genutzten untersuchten Tiefen. Bei dem für diese Arbeit benutzten Gerät benötigt z.B. die Untersuchung einer Spitze bis 450 nm Tiefe zwei bis drei Tage, 750 nm können bereits eine ganze Woche in Anspruch nehmen.

Die TAP ist eine Weiterentwicklung des Feldionenmikroskops (FIM), welches von Erwin Müller Anfang der 50er Jahre des vergangenen Jahrhunderts entwickelt wurde [6]. Mit dem FIM kann die Spitzenoberflächenstruktur atomar aufgelöst werden, indem an der Oberfläche Atome eines Bildgases (normalerweise Edelgase) ionisiert werden und auf einen im Abstand von einigen Zentimetern positionierten Detektor beschleunigt werden (Abb. 3.1). Da die Ionisationswahrscheinlichkeit der Atome von der lokalen Feldstärke und somit von der Atomanordnung der Oberfläche abhängt, enthält das von den Ionen auf dem Bildschirm erzeugte Bild Informationen über die Beschaffenheit der Oberfläche. Es reicht bereits eine Spannung von einigen kV aus, um die für die Ionisation notwendige elektrische Feldstärke  $E$  an der Spitzenoberfläche zu erzeugen, da die Feldlinien an der metallischen Spitze stark konzentriert sind:

$$E = \frac{U}{r \cdot \beta}, \quad (3.1)$$

wobei  $U$  für die angelegte Spannung,  $r$  für den Spitzenradius und  $\beta$  für einen Kompressionsfaktor steht, der von der Geometrie der Spitze abhängig ist.  $\beta$  ist zum Beispiel für einen Kugelkondensator gleich 1. Typischerweise werden hierbei Feldstärken von bis zu 50 V/nm erreicht.

Wird die Spannung weiter erhöht, werden die Atome der Probenoberfläche selbst ionisiert und aus der Probe gelöst (Feldverdampfung). Dieser Effekt kann für das FIM auf zweierlei Weise genutzt werden. Zum einen tritt die Verdampfung als erstes an Bereichen auf, an denen die Feldstärke besonders hoch ist, was für Atome zutrifft, die aus der Spitzengeometrie herausragen. Diese werden somit bevorzugt

### 3. Die Tomographische Atomsonde

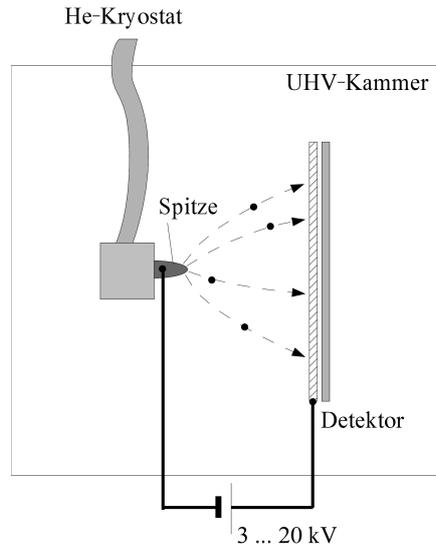


Abbildung 3.1.: Schematische Darstellung eines Feldionenmikroskops (FIM). [43]

abgetragen und nach einer gewissen Zeit ergibt sich so eine äußerst symmetrische Oberflächenstruktur. Ist eine solch symmetrische Struktur einmal entstanden, kann die Feldverdampfung weitergehend genutzt werden, um nach und nach die jeweils oberste Atomschicht der Probe abzutragen. So können Informationen über tieferliegenden Atomschichten gesammelt werden. Durch konsequentes Weiterführen der Feldverdampfung kann so die atomare Schichtstruktur der Spitze über ihr gesamtes Volumen untersucht werden.

Bei der TAP wird dieser Effekt der Feldverdampfung genutzt, um die Probenspitze auf ihre chemische Zusammensetzung zu untersuchen. Dafür wird als Detektorsystem ein positionsempfindlichen Flugzeitdetektor benutzt, der in einem größeren Abstand zu der Probe positioniert wird (Abb. 3.4). Anstatt einer kontinuierlichen Hochspannung wird eine Grundspannung  $U_g$  angelegt, die alleine keine Feldverdampfung bewirkt, und mit kurzen Hochspannungspulsen  $U_p$  von je etwa 10 ns Dauer überlagert. Jeder dieser Impulse startet eine Flugzeitmessung, die mit dem Auftreffen eines Ions auf den Detektor wieder gestoppt wird. Über die so gemessene Flugzeit  $t$  kann das Verhältnis zwischen der Masse  $M$  und dem Ladungszustand  $z$  des Ions bestimmt werden:

$$\frac{M}{z} = 2(U_g + U_p)e\frac{t^2}{L^2}, \quad (3.2)$$

wobei  $e$  der Elementarladung und  $L$  der Länge der Flugbahn entspricht. Durch die Detektion der Position, an welcher das Ion auf den Detektor trifft, kann des Weiteren der Ursprungsort des Atoms in der Probe atomar genau bestimmt werden, da die Flugbahn des Ions mit hoher Genauigkeit abgeschätzt werden kann. Mit

---

diesen Daten kann die Elementverteilung in der untersuchten Probe rekonstruiert werden (Abb. 3.2, Abb. 3.3).

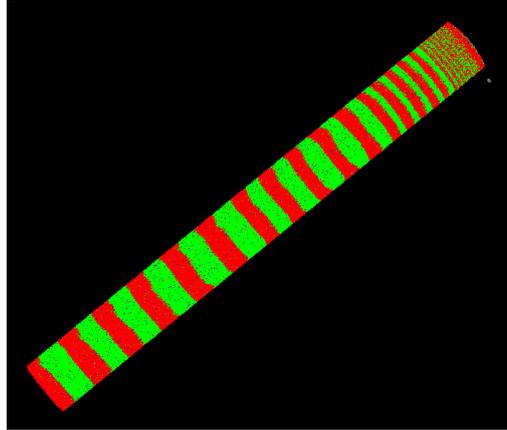


Abbildung 3.2.: Dreidimensionale atomare Rekonstruktion eines Fe/Cr Schichtsystems mit variabler Schichtstärke zwischen 2 und 10 nm. Die Position der einzelnen Atome wird durch farbige Kugeln dargestellt, wobei für Eisen rot und für Chrom grün benutzt wird.

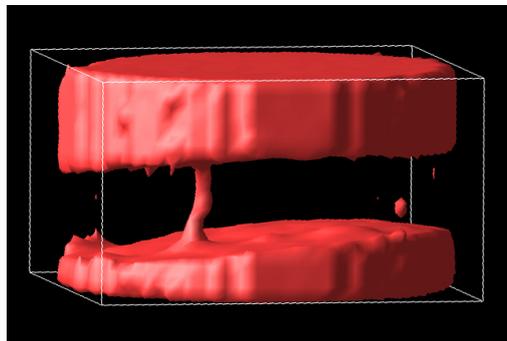


Abbildung 3.3.: Dreidimensionale plastische Rekonstruktion eines Eisenkanals innerhalb einer ca. 10 nm starken Chromschicht. Nur die Bereiche der Probe, in denen die Eisenkonzentration mindestens 60% beträgt, werden dargestellt.

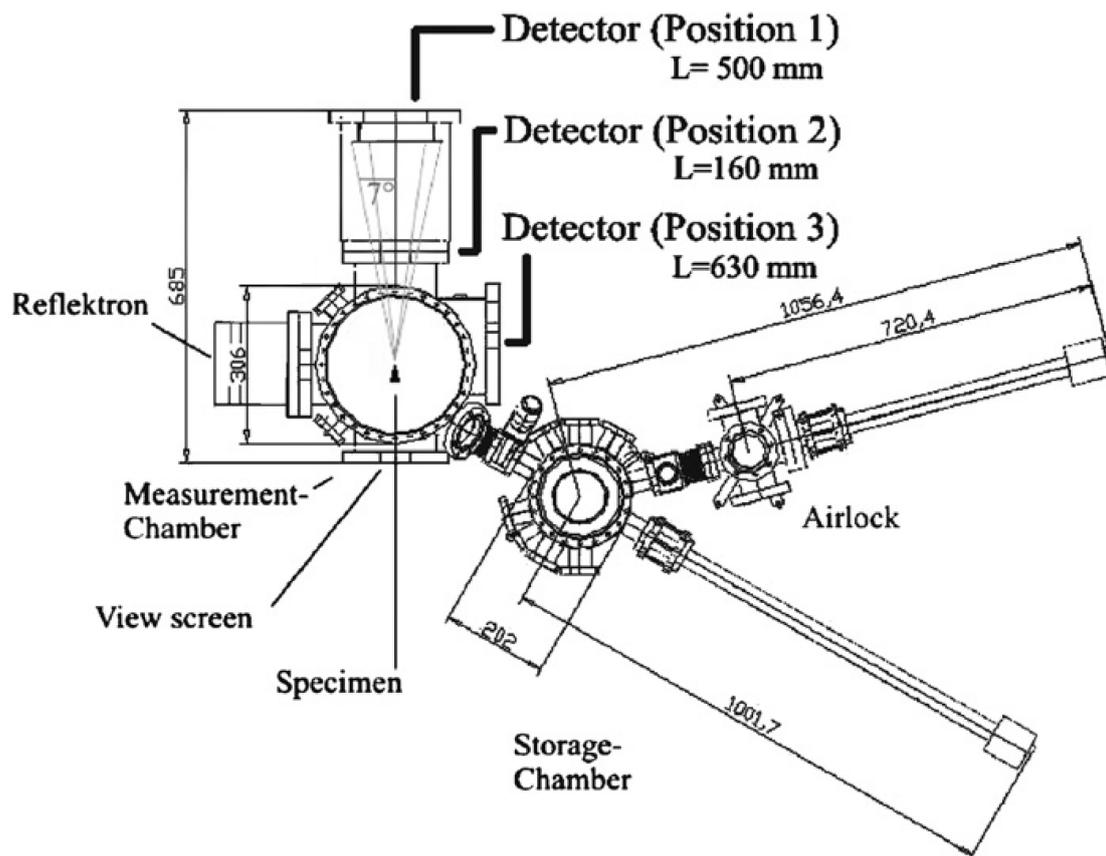


Abbildung 3.4.: Schematischer Aufbau einer TAP. Die Probe kann vertikal um 360° rotiert und horizontal um bis zu 45° verkippt werden. Je nach Probenvolumen kann die Fluglänge der Atome variiert werden, kurze Längen erlauben die Untersuchung größerer Volumina während durch größere Fluglängen die Genauigkeit der Messung erhöht wird. Mit dem Reflektron kann die effektive Fluglänge weiter gesteigert werden. [44]

## 4. Experimentelle Durchführung und Ergebnisse

Ziel dieser Arbeit ist der Vergleich von Elementverteilungsaufnahmen mit Aufnahmen der Atomsondentomographie (TAP), um auf das Auflösungsvermögen der Elementverteilungsaufnahmen schließen zu können. Diese beiden Methoden wurden bereits in vorherigen Kapiteln erläutert. Dieses Kapitel enthält nun die Beschreibung der experimentellen Parameter wie Probenstruktur, Probenpräparation und instrumentelle Einstellungen sowie die durchgeführten Messungen zur Überprüfung der Funktionalität des Akquisitionsprogramms und schließlich die angestrebten Vergleichsmessungen. Das Hauptaugenmerk in dieser Arbeit liegt auf der Elektronenmikroskopie, die Proben wurden aber für möglichst gute Vergleichbarkeit in enger Absprache mit Herrn Patrick Stender präpariert, der verantwortlich für die TAP-Aufnahmen ist. Nähere Einzelheiten über die TAP und die TAP-Untersuchungen, die über die in dieser Arbeit dargebotenen Informationen hinausgehen, können in der Veröffentlichung zur Einweihung der TAP im Institut für Materialphysik der Universität Münster [44] sowie in der Doktorarbeit von Patrick Stender [7] nachgelesen werden.

Die in diesem Kapitel dargestellten TEM-Messungen sind, so lange nichts anderes angegeben wird, mit folgenden Messparametern durchgeführt worden:

Die Aufnahmen wurden mit dem ZEISS LIBRA<sup>®</sup> 200 FE OMEGA TEM des Interdisziplinärem Centrum für Elektronenmikroskopie und Mikroanalyse (ICEM) der Westfälischen Wilhelms-Universität Münster durchgeführt. Die Beschleunigungsspannung der Elektronen beträgt 200 kV, die Brennweite  $f = 1,4$  mm, der Beleuchtungswinkel  $\theta_B = 2,5 \mu\text{rad}$ , der Akzeptanzwinkel  $\theta_0 = 5,88 \mu\text{rad}$  und der Defokus  $\Delta f = 0$ . Die Energiefensterbreite  $\delta E$  für die EFTEM-Aufnahmen ist 20 eV, der Energieverlust  $E$  für die Aufnahmen zur Chromverteilung beträgt 485 eV, 540 eV, 562 eV und 585 eV. Für die Aufnahmen zur Eisenverteilung beträgt  $E$  618 eV, 673 eV, 695 eV und 718 eV. Mit diesen Energieverlusten wurde gewährleistet, dass sich zwei der Vorkantenfenster möglichst nahe an dem Signalfenster befinden und eines möglichst weit von diesem entfernt ist (siehe A.1), wobei zusätzlich jeweils eine Lücke von 2 eV bis 3 eV eingeplant wurde, um eine möglicherweise auftretende Drift in der energiedispersiven Ebene vorzubeugen. Die Kennzeichnung der Schichten mit einer bestimmten Stärke erfolgt durch die bei der Probenpräparation angestrebte Schichtstärke. Die tatsächliche Schichtstärke kann dementsprechend von dieser Kennzeichnung abweichen. Des Weiteren sind sämtliche Aufnahmen innerhalb ei-

ner Bildserie mit dem selben Intensitätsbereich dargestellt, um eine möglichst gute Vergleichbarkeit zu ermöglichen. Die schwarzen Ränder, die bei den konventionell aufgenommenen Bildern zu sehen sind, wurden durch die Driftkorrektur der Bilder zueinander erzeugt und sind somit ein anschauliches Maß der Drift, die während der Aufnahmen aufgetreten ist.

### 4.1. Probenstruktur und Präparation

Sämtliche Untersuchungen in dieser Arbeit wurden an aufgesputterten Eisen-Chrom Schichtsystemen durchgeführt. Die Schichtstärken wurden verschieden stark gewählt, je nach Zielsetzung der individuellen Messung. Für sämtliche Voruntersuchungen zu den Eigenschaften der Schichtstruktur und der Funktionalität des Akquisitionsprogrammes wurden die Schichtsysteme auf einem reinen Siliziumwafer präpariert. Bei den Untersuchungen der bei 600 °C ausgelagerten Proben konnte dieser allerdings nicht mehr genutzt werden, da das Silizium bei dieser Temperatur mit den Metallatomen aus dem Schichtsystem Silikate bildet und dadurch die Schichtstruktur zerstört. Statt dessen wurde für diese Proben ein oxidiertes Siliziumwafer als Substrat verwendet.

Technisch bedingt wurden für die Proben der verschiedenen Mikroskope verschiedene Auslagerungsöfen benutzt. Die TEM-Proben wurden dabei in einer Argon-Atmosphäre ausgelagert, während für die TAP-Proben eine Vakuum-Atmosphäre verwendet wurde.

Für die Präparation einer Schichtsystemprobe sind verschiedene Arbeitsschritte notwendig, damit sie mit dem TEM untersucht werden kann (siehe Abb. 4.1). Ziel dieser Arbeitsschritte ist es, einen Querschnittsbereich des Schichtsystems auf eine Probendicke von ungefähr 20 nm zu bekommen, wobei der Querschnitt senkrecht zur optischen Achse des Mikroskops ausgerichtet sein soll. Dazu wurden zuerst das Schichtsystem durch Aufspütern auf ein Substrat aufgebracht. Das Substrat wurde dann mit einer Aluminiumoxid-Trennscheibe in 10 bis 15 mm lange und 2 mm breite Streifen geschnitten und, falls nötig, unter der gewünschten Temperatur ausgelagert. Die Streifen wurden dann mit Zweikomponentenkleber (EPO-TEK<sup>®</sup> 353ND) an den Seiten mit dem Schichtsystem aufeinander geklebt und zusammen mit zwei Kupferhalbzylindern in ein Edelstahlröhrchen gebettet, wobei sämtliche übrigen Freiräume des Röhrchens mit dem Zweikomponentenkleber aufgefüllt wurden. Dieses Probenröhrchen wurde wiederum mit der Aluminiumoxid-Trennscheibe in ca. 0,5 mm hohe Scheiben geschnitten. Diese Scheiben wurden auf eine Höhe von unter 0,1 mm herunter poliert und in der Mitte, also im Bereich der Schichtsysteme, zusätzlich durch beidseitiges Dimpeln (Gatan Model 656 Dimple Grinder, Diamond Polishing Compound 1-6 micron) bis auf 0,03 mm Probendicke reduziert. In einer Ionendünnungsanlage (Gatan Model 691 Precision Ion Polishing System, PIPS<sup>™</sup>) wurde dieser dünnste Probenbereich schließlich durch den Beschuss mit Argon-

Ionen, beidseitig unter einem Winkel von  $3^\circ$  und mit einer Beschleunigungsspannung von 5 kV, so weit gedünnt, bis ein Loch zwischen den aneinander geklebten Schichtsystemen entstand. Die Ränder dieses Loches sind bei erfolgreicher Präparation dünn genug (ca. 20 nm), um sie mit dem Transmissionselektronenmikroskop zu untersuchen.

Die gesamte hier dargestellte Probenpräparation wurde an Geräten im Instituts für Materialphysik, WWU Münster, durchgeführt.



Abbildung 4.1.: Proben und Probenzubehör in den verschiedenen Zwischenschritten der TEM-Probenpräparation. Von links nach rechts: Siliziumwafer mit aufgesputtertem Schichtsystem, komplett und in Streifen, Kupferhalbzylinder und Edelstahlröhrchen, Probenröhrchen, Probenscheibchen, fertig präparierte Probe mit durchstrahlbarem Bereich in der Mitte.

## 4.2. Messungen zur Funktionalität des Akquisitionsprogramms

Nachdem für die Arbeit feststand, dass für die Aufnahmen der Elementverteilungsbilder ein spezielles Akquisitionsprogramm benutzt werden muss, ergab sich als Ziel der ersten methodischen Messreihen die Funktionalität dieses Programms sowie dessen Verbesserung in der Abbildungsqualität zu untersuchen. Stellvertretend für alle durchgeführten Messungen sollen hier zwei Messreihen dargestellt werden. Die erste Messreihe wurde an einem Eisen-Chrom-Schichtsystem mit einer Schichtstärke von jeweils 2 nm durchgeführt. Dieses Schichtsystem ist eines der dünnsten, die über die gesamte Zeit untersucht wurden. Die zweite Messreihe wurde an einem Eisen-Chrom-Schichtsystem mit einer zwischen 2 bis 10 nm variierenden Schichtstärke durchgeführt. Diese Messung verdeutlicht im Besonderen die Vorteile des Akquisitionsprogramms wie auch die in ihm enthaltene Möglichkeit zur Nutzung

der Image Shift Funktion zur Korrektur der Kameraausleuchtung. Die benutzten Aufnahmeparameter sind am Beginn dieses Kapitels aufgeführt.

#### 4.2.1. Elementverteilungsmessung von 2 nm starken Fe/Cr-Schichten

Für die Elementverteilungsaufnahmen wurde der Bereich der Probe ausgewählt, der über weite Bereiche keinen besonderen Signalintensitätsunterschied aufweist, aber gleichzeitig kleinere Bereiche mit starken Intensitätsunterschieden besitzt (Abb. 4.2). Diese Intensitätsunterschiede werden meistens von verschiedenen ausgerichteten Kristallen verursacht, da die Ausrichtung der Kristallite Auswirkungen auf den Wirkungsquerschnitt der Probenstruktur hat. Um diesen Effekt nicht in der Auswertung der EFTEM-Bilder berücksichtigen zu müssen, wurde nach Möglichkeit immer ein weitestgehend homogener Bereich der Probe für die Profilbereiche gewählt. Diese Intensitätsunterschiede können aber auch als markante Punkte für eine Driftkorrektur genutzt werden.

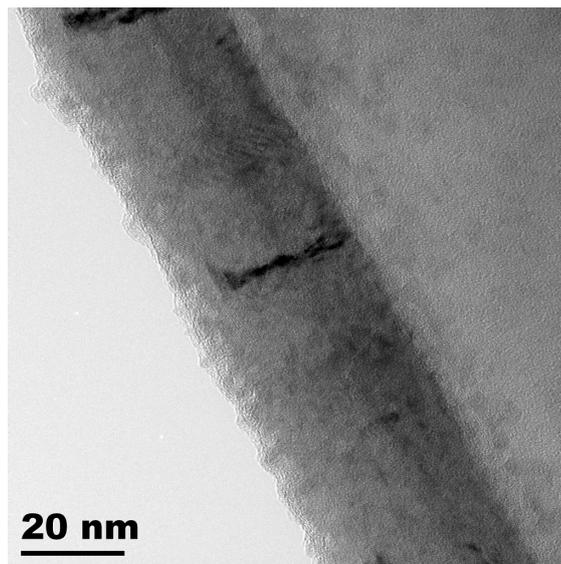


Abbildung 4.2.: Elastisch gefilterte TEM-Aufnahme des untersuchten Fe/Cr-Schichtsystems (Einzelschichtstärke je 2 nm).

Abbildung 4.3 zeigt die EFTEM-Bilderserien, die für die Elementverteilungsmessungen von Chrom aufgenommen wurden, einmal auf konventionelle Art und einmal mit dem Akquisitionsprogramm. Die Gesamtbelichtungszeit jedes EFTEM-Bildes beträgt 300 Sekunden, wobei sich die Programmbilder aus 30 Bildern zu je 10 Sekunden Belichtungszeit zusammensetzen. Die schwarzen Balken in den konventionellen Bildern werden durch die nachträgliche Driftkorrektur verursacht, da

hierbei sämtliche Bereiche, die nicht in allen vier Bildern vorhanden sind, abgeschnitten werden. Bei den programmunterstützten Aufnahmen werden die schwarzen Bereiche durch die Driftkorrektur während der Messung verursacht, da zu dem Zeitpunkt der Messung die Möglichkeit zur Nutzung der Image Shift Funktion noch nicht in das Programm implementiert war (vergleiche Kap. 2.1.5).

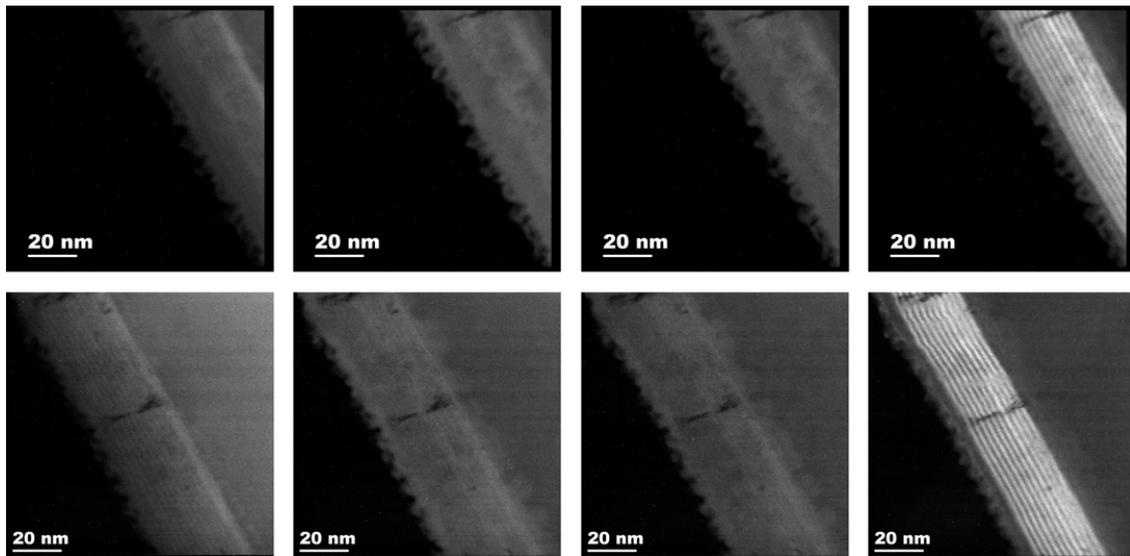


Abbildung 4.3.: EFTEM-Aufnahmen, aufgenommen für die Erstellung eines Chrom-Elementverteilungsbildes (oben: je 300 Sekunden Belichtungszeit, unten: je 30 mal 10 Sekunden Belichtungszeit).

Die sich aus diesen Aufnahmen ergebenden Elementverteilungsbilder sind in Abbildung 4.4 dargestellt. In beiden Bildern sind die 10 vorhandenen Chromschichten gut erkennbar, aber schon mit bloßem Auge ist zu sehen, dass die Schichten in dem Verteilungsbild des Akquisitionsprogramms besser voneinander zu trennen sind. Noch deutlicher wird dies durch die Betrachtung der Profile, die aus den in den Verteilungsbildern markierten Bereichen erzeugt wurden, wobei parallel zu den Schichten integriert wurde (Abbildung 4.5). Besonders die Schichten, die in der Nähe des Loches der Probe liegen, weisen in dem Profil des programmunterstützt aufgenommenen Elementverteilungsbildes einen sehr viel höheren Unterschied zwischen Maximum und Minimum auf. Die Abschwächung dieses Effekts in Richtung des Siliziumsubstrats könnte durch die damit einhergehende Zunahme der Probendicke erklärbar sein. Die Probendicke macht die Untersuchung je nach der chemische Zusammensetzung ab einem bestimmtem Wert allgemein unmöglich (siehe Kap. 2.2). Zur weiteren Untersuchung der Profile wurde mit dem im Kapitel 2.2 besprochenen Programm jeweils ein theoretisches periodisches Schichtsystem erzeugt, welches ein zu den experimentellen Daten möglichst gut übereinstimmendes theoretisches Signal liefert. Wie direkt zu sehen ist, sind die Schichten der Probe selber nicht

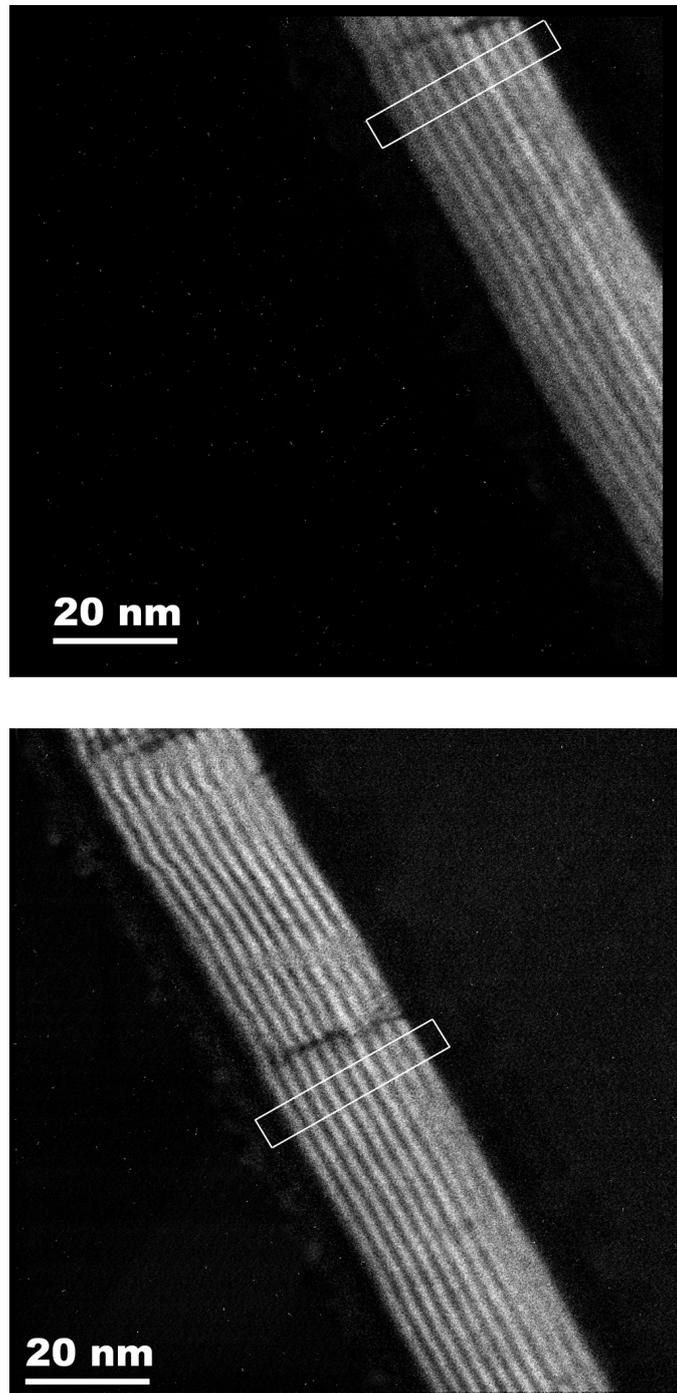


Abbildung 4.4.: Chrom-Elementverteilungsbilder (oben: konventionell aufgenommen, unten: Akquisitionsprogramm).

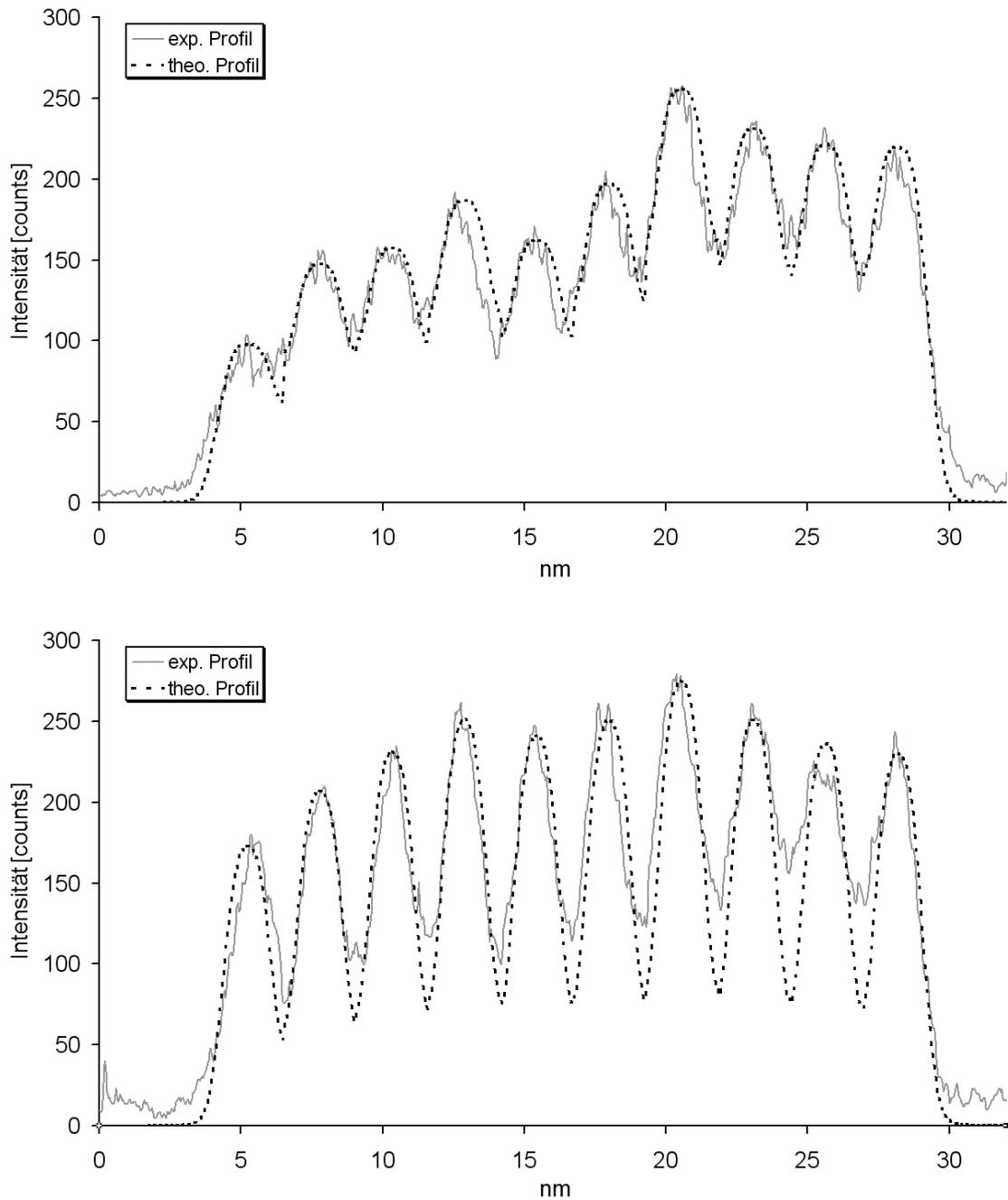


Abbildung 4.5.: Profil der markierten Bereiche in Abbildung 4.4, verglichen mit den theoretisch berechneten Signalverläufen (oben: konventionell aufgenommen, unten: Akquisitionsprogramm).

#### 4. Experimentelle Durchführung und Ergebnisse

---

ganz so gleichmäßig periodisch wie das theoretische Schichtsystem. Daher sind einzelne Abweichungen zwischen den beiden Signalverläufen nicht zu vermeiden. Als Ergebnis dieser Berechnungen ergibt sich für die konventionell durchgeführte Aufnahme eine Schichtstärke des Chroms von 1,3 nm und ein Abstand der Schichten von 1,25 nm. Der Übergang zu den Eisenschichten ist jeweils 0,85 nm breit, d.h. die mittleren 0,45 nm der Chromschichten und die mittleren 0,4 nm der Eisenschichten weisen keine Verunreinigungen durch das jeweils andere Element auf (vergleiche Abb. 4.9). Für die programmunterstützte Aufnahme ergibt sich eine Schichtstärke für das Chrom von 1,0 nm mit einem Schichtabstand von 1,5 nm zueinander. Die Breite des Übergangs ergibt sich hier zu 0,75 nm (siehe Tab. 4.1).

Diese Werte müssen mit einiger Vorsicht betrachtet werden, da das zur Berechnung der theoretischen Werte benutzte Modell nur einen linear abklingenden Übergang der einen Schicht in die andere nachbildet. Eine bestimmte Grundverunreinigung eines Elements wurde dabei nicht einbezogen. Des Weiteren kann nur ein Vergleich mit Untersuchungen der Eisenschichten zeigen, welche dieser Untersuchungen die qualitativ besseren Ergebnisse liefert. Daher wurden anschließend an die EFTEM-Aufnahmen für die Elementverteilungsbilder des Chroms die entsprechenden Aufnahmen für Eisen durchgeführt (Abbildung 4.6). Die hieraus resultierenden Elementverteilungsaufnahmen sind in Abbildung 4.7 dargestellt.

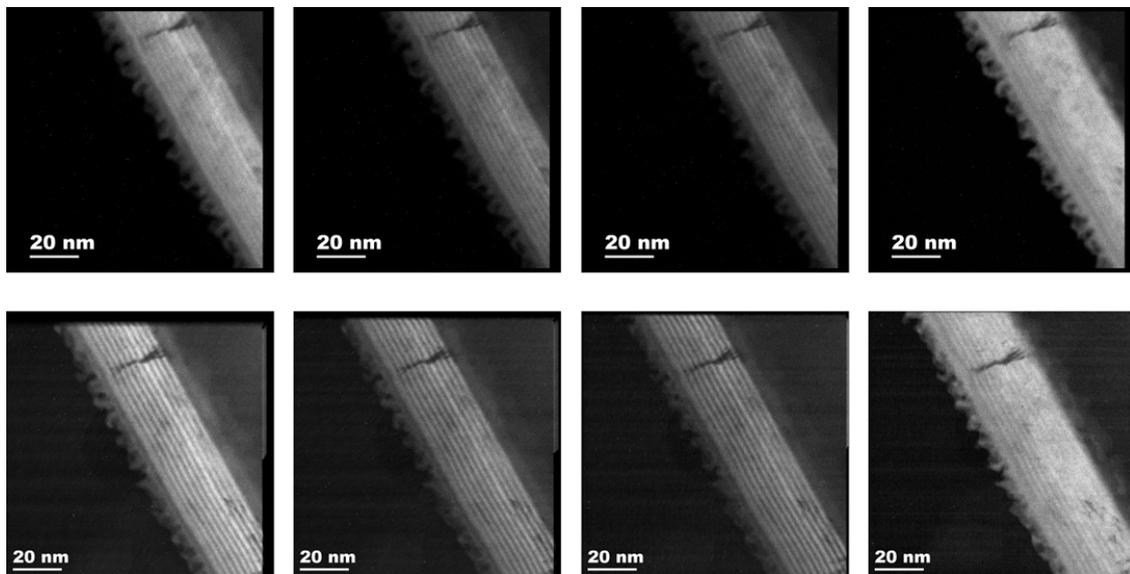


Abbildung 4.6.: EFTEM-Aufnahmen für die Erstellung eines Eisen-Elementverteilungsbildes (oben: je 300 Sekunden Belichtungszeit, unten: je 30 mal 10 Sekunden Belichtungszeit).

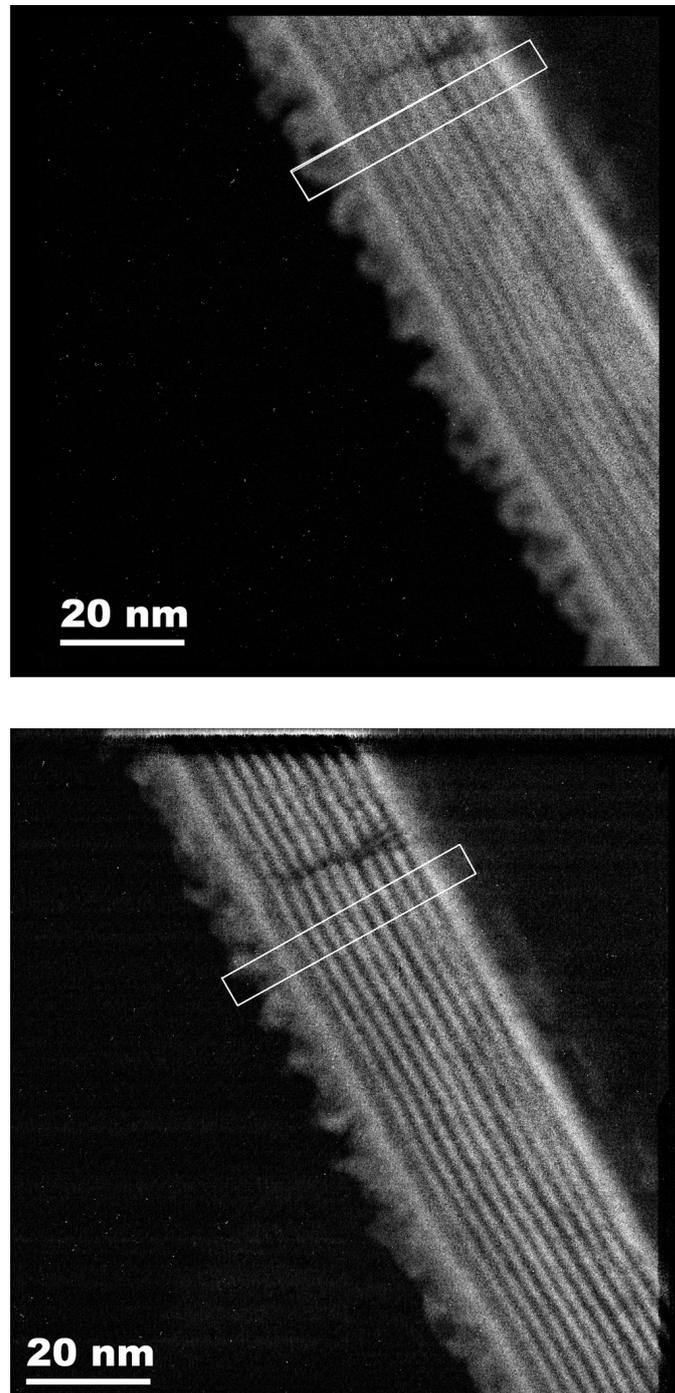


Abbildung 4.7.: Eisen-Elementverteilungsbilder (oben: konventionell aufgenommen, unten: Akquisitionsprogramm).

#### 4. Experimentelle Durchführung und Ergebnisse

---

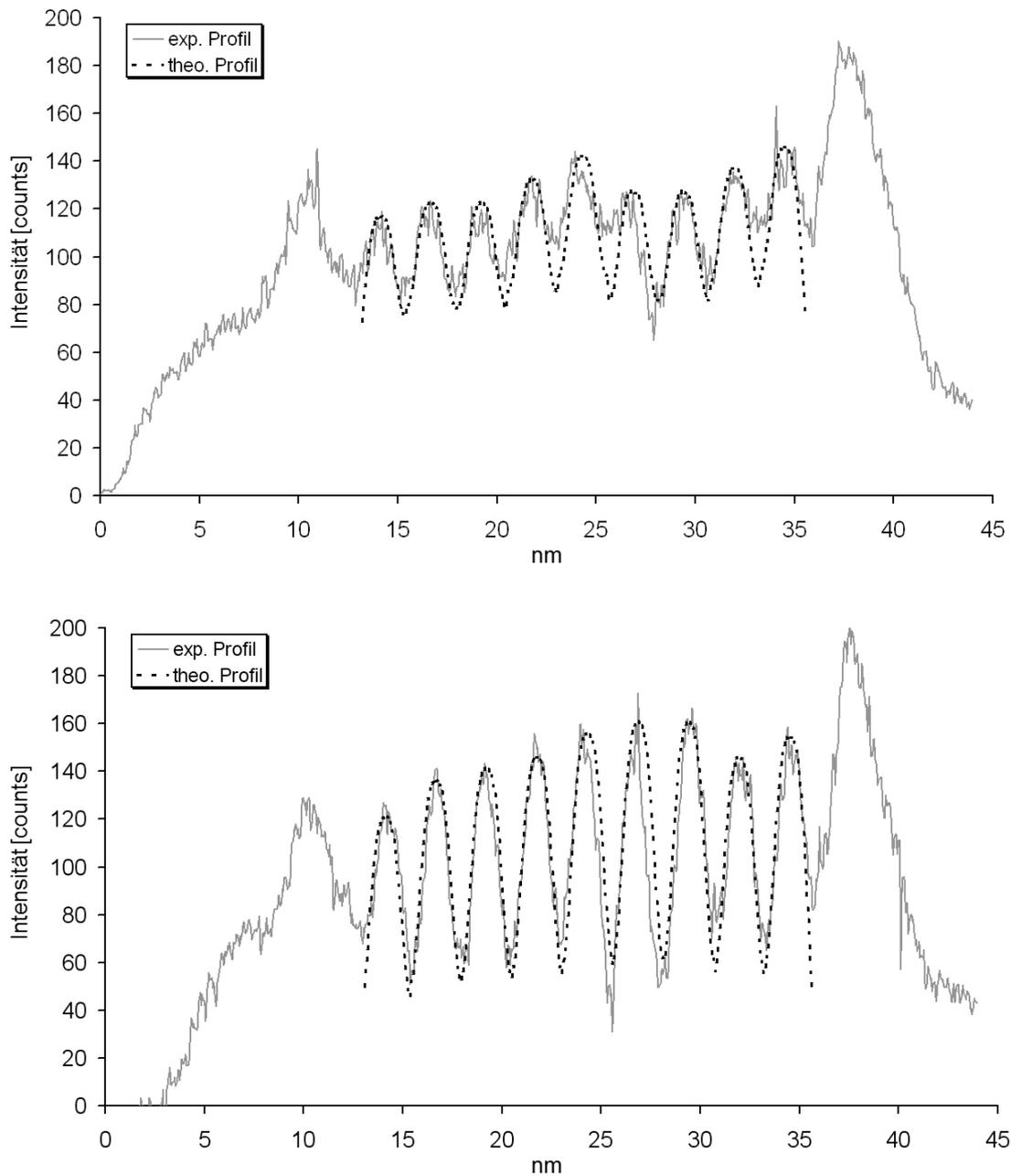


Abbildung 4.8.: Profil der in Abbildung 4.7 markierten Bereiche, verglichen mit den theoretisch berechneten Signalverläufen (oben: konventionell aufgenommen, unten: Akquisitionsprogramm).

Bei diesen Bildern sind die Schichten in dem Akquisitionsprogramm-Elementverteilungsbild sehr viel besser unterscheidbar als bei dem konventionell erstellten Verteilungsbild, bei dem die Schichten gerade noch erkennbar sind. Die Profilbilder in Abbildung 4.8 verdeutlichen diesen Unterschied zusätzlich, wobei sich der Effekt wieder wie bei den Chrombildern in Richtung des Siliziumsubstrats langsam abschwächt. Auch für diese Profile wurden die theoretischen Schichtstrukturen berechnet, wobei für das konventionelle Verteilungsbild eine Stärke der Eisenschichten von 1,55 nm und ein Abstand zwischen den Schichten von 1,0 nm ermittelt wurde. Der Übergangsbereich zum Chrom ist hierbei 1,1 nm breit. Für das programmunterstützt aufgenommene Bild wurde ebenfalls eine Eisenschichtstärke von 1,55 nm sowie ein Schichtabstand von 1,0 nm ermittelt. Der Übergangsbereich ist hier 0,85 nm breit (siehe Tab. 4.1). Um die Definition der verschiedenen Schichtbereiche zu veranschaulichen, ist in Abbildung 4.9 die Modellstruktur für die angegebenen Eisenschichtparameter der programmunterstützten Aufnahmen dargestellt.

Tabelle 4.1.: Berechnete Schichtstärken für Fe/Cr-Schichten, je 2 nm stark (alle Angaben in nm).

Nominelle Stärke: Element:	2 nm Chrom	2 nm Eisen
konventionell:		
Schichtstärke	1,3	1,55
Schichtabstand	1,25	1,0
Übergangsstärke	0,85	1,1
Programm:		
Schichtstärke	1,0	1,55
Schichtabstand	1,5	1,0
Übergangsstärke	0,75	0,85

Um die ermittelten Daten zu überprüfen, bietet sich der Vergleich der Schichtstärke des einen Elements mit dem Schichtabstand des anderen Elements an, da diese Werte gleich sein sollten. Außerdem können die Übergangsstärken verglichen werden, die ebenfalls gleich groß sein sollte. Die Vergleiche zwischen den Ergebnissen für die Chrom- und für die Eisenschichten zeigt, dass die Berechnungen für die konventionellen Aufnahmen weiter voneinander abweichen als die der Aufnahmen des Akquisitionsprogramms. Bei dem konventionellen Aufnahmen wurde jeweils eine Abweichung von ungefähr 0,3 nm ermittelt, während sich bei den programmunterstützten Aufnahmen nur für die Werte der Eisenschichtstärke einen Unterschied von 0,05 nm sowie für die Übergangsschichten einen Unterschied von 0,1 nm ergeben haben. Das Akquisitionsprogramm hat in dieser Messreihe somit die Aufnahmen

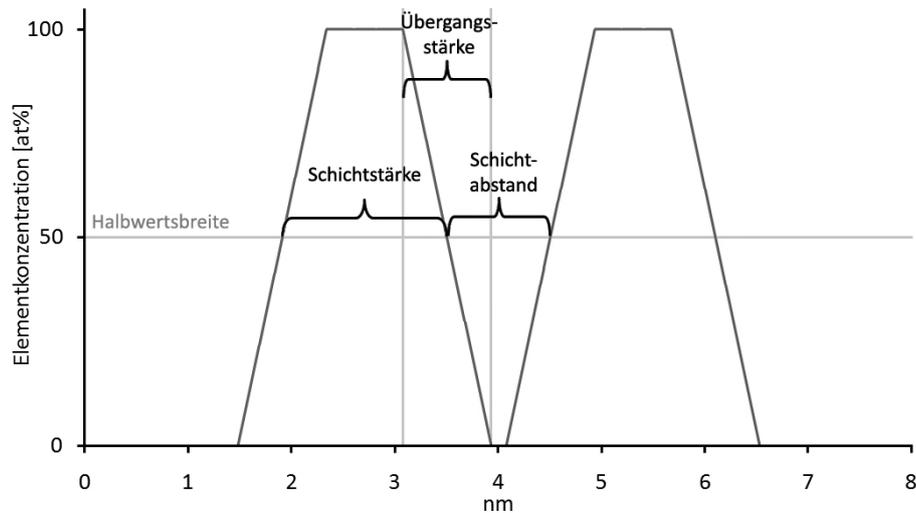


Abbildung 4.9.: Modellstruktur für die Eisenschichten der programmunterstützten Aufnahmen aus Tabelle 4.1. Die Schichtstärke und der Schichtabstand sind über die Halbwertsbreite definiert, die Übergangsstärke umfasst den Bereich, in dem sich die Konzentration des Eisens von 100 % zu 0 % ändert.

geliefert, die qualitativ besser ausgewertet werden konnten. Die gute Übereinstimmung bei der Breite der Übergangsschicht deutet des Weiteren darauf hin, dass die Auswirkung der Drift auf die Aufnahmen erfolgreich reduziert wurde.

#### 4.2.2. Elementverteilungsmessung von 2 bis 8 nm starken Fe/Cr-Schichten

Für die Elementverteilungsaufnahmen wurde der Bereich der Probe ausgewählt, dessen elastisch gefilterte Aufnahme in Abbildung 4.10 zu sehen ist. Da die Gesamtbreite des Schichtsystems hier um einiges größer ausfällt als bei den 2 nm starken Schichten, waren bei dieser Probe nur eine begrenzte Anzahl von geeigneten Stellen für die Untersuchung auffindbar. Die hier ausgewählte Probenstelle besitzt zwar eine große Varianz in der aufgezeichneten Intensität entlang der Schichten, jedoch auch größere Abschnitte, in denen sich die Intensität nur wenig ändert, weswegen sie als geeignet angesehen wurde.

Die für die Chrom-Elementverteilungsbilder aufgenommenen EFTEM-Bilder sind in Abbildung 4.11 zu sehen. Bei diesen Aufnahmen wurde bei dem Akquisitionsprogramm die Image Shift Funktion benutzt, wodurch der auswertbare Bereich der EFTEM-Bilder erhöht wurde. In der Mitte der konventionell aufgenommenen Vorkantenbildern ist ein länglicher, dunklerer Bereich erkennbar, der in den anderen Bildern fehlt. Dieser Bereich wurde nicht durch Eigenschaften der Probe erzeugt,

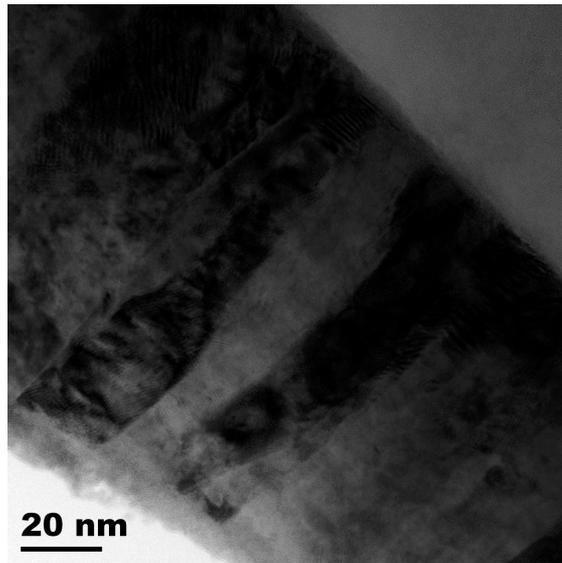


Abbildung 4.10.: Elastisch gefilterte TEM-Aufnahme des untersuchten Fe/Cr-Schichtsystems (Einzelschichtstärke variiert zwischen 2 und 10 nm).

sondern hat seine Ursache in einer vorherigen Überbelichtung der CCD-Kamera während einer EELS-Messung. Der Zero-Loss-Peak des Spektrums war hierbei so intensiv, dass der Szintillator der Kamera noch einige Minuten nachleuchtete. Dieses Nachleuchten beeinflusste die Aufnahme des Dunkelstrombildes, wodurch dieses an dieser Stelle eine zu hohe Intensität besaß. Dies spiegelt sich nach dessen Subtraktion von den EFTEM-Aufnahmen als dunkler Bereich wider (vergleiche Kap. 2.1.3). In der Auswertung der Bilder musste daher bedacht werden, dass das Signal in diesem Bereich der Verteilungsbilder fehlerhaft ist.

Die ermittelten Elementverteilungsbilder für Chrom sind in Abbildung 4.12 dargestellt. In beiden Bildern sind die verschiedenen Schichten gut erkennbar, wobei das konventionell erzeugte Bild einen leichten Weichzeichnungseffekt aufweist, der wahrscheinlich durch die aufgetretene Drift erzeugt wurde. Die Profile des Schichtsystems sind in Abbildung 4.13 dargestellt.

Dieses Mal mussten die theoretischen Ausmaße jeder Schicht einzeln berechnet werden, da es sich bei dieser Probe nicht um eine periodische Anordnung von Schichten handelt, sondern um eine mit variierender Schichtstärke und Schichtabständen. Dadurch konnte der Abstand zwischen den Schichten nicht mehr berechnet werden. Die Ergebnisse des entsprechenden Eisenverteilungsbildes können aber alternativ dazu benutzt werden, diese Werte zu erhalten. Die ermittelten Werte der Schichtstärke sowie die Stärke der Übergangsschicht der einzelnen Chromschichten sind in Tabelle 4.2 aufgetragen. Für das bessere Verständnis dieser Werte sei noch einmal darauf hingewiesen, dass z.B. der Wert von 6,5 nm Schichtstärke und 2,0 nm Über-

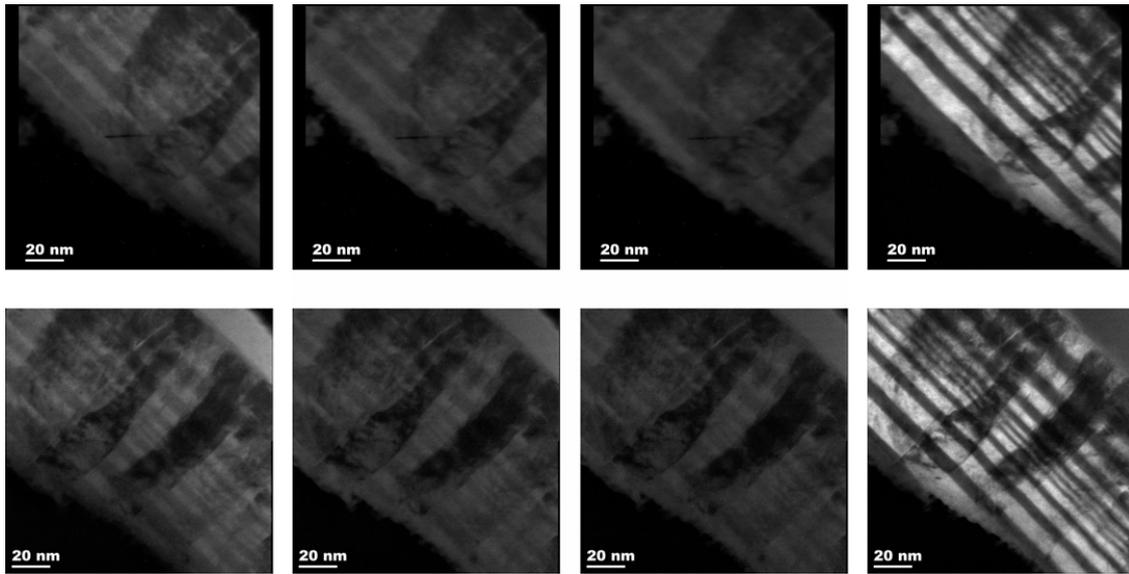


Abbildung 4.11.: EFTEM-Aufnahmen für die Erstellung eines Chrom-Elementverteilungsbildes (oben: je 300 Sekunden Belichtungszeit, unten: je 24 mal 10 Sekunden Belichtungszeit).

gangsstärke bedeutet, dass nur die mittleren 4,5 nm dieser Schicht reines Chrom enthält, während der anschließende Nanometer auf jeder Seite der Schicht eine stetige steigende Vermischung mit Eisen beinhaltet, bis diese Vermischung schließlich ein Verhältnis von 1:1 erreicht. Ab diesem Zeitpunkt beginnt nominell die Eisenschicht (vergleiche Abbildung 4.9). Diese Charakterisierung stimmt mit der herkömmlichen Methode der Schichtstärkebestimmung über die Halbwertsbreite überein. Insbesondere bedeutet hierbei eine Schichtstärke, die geringer als die Übergangsstärke ist, dass diese Schicht an keiner Stelle aus reinem Chrom besteht, sondern in ihrem Mittelpunkt nur die höchste erreichte Konzentration beinhaltet. Sogar negative Schichtstärken sind auf diese Weise möglich, wenn nämlich die Konzentration des Elements niemals über einen Wert von 50% hinausgeht.

Für die weitere Diskussion ist es sinnvoll, hier zuerst die Ergebnisse der Untersuchung der Probenstelle auf Eisensignale aufzuführen. Die hierfür aufgenommenen EFTEM-Bilder sind in Abbildung 4.14, die ermittelten Elementverteilungsbilder in Abbildung 4.15 und die Profile dieser Verteilungsbilder in Abbildung 4.16 dargestellt. Diese Aufnahmen verdeutlichen im Besonderen die Verbesserung der Abbildungsqualität durch das Akquisitionsprogramm, da die Eisenschichten in den herkömmlich aufgenommenen Elementverteilungsbild zwar noch erkennbar, aber stark verrauscht sind. Das unter gleichen Messbedingungen programmunterstützt aufgenommene Verteilungsbild weist sehr viel deutlicher unterscheidbare Schichten auf. Gleiches kann wiederum auch in den Profilen gesehen werden, wobei dieses Mal

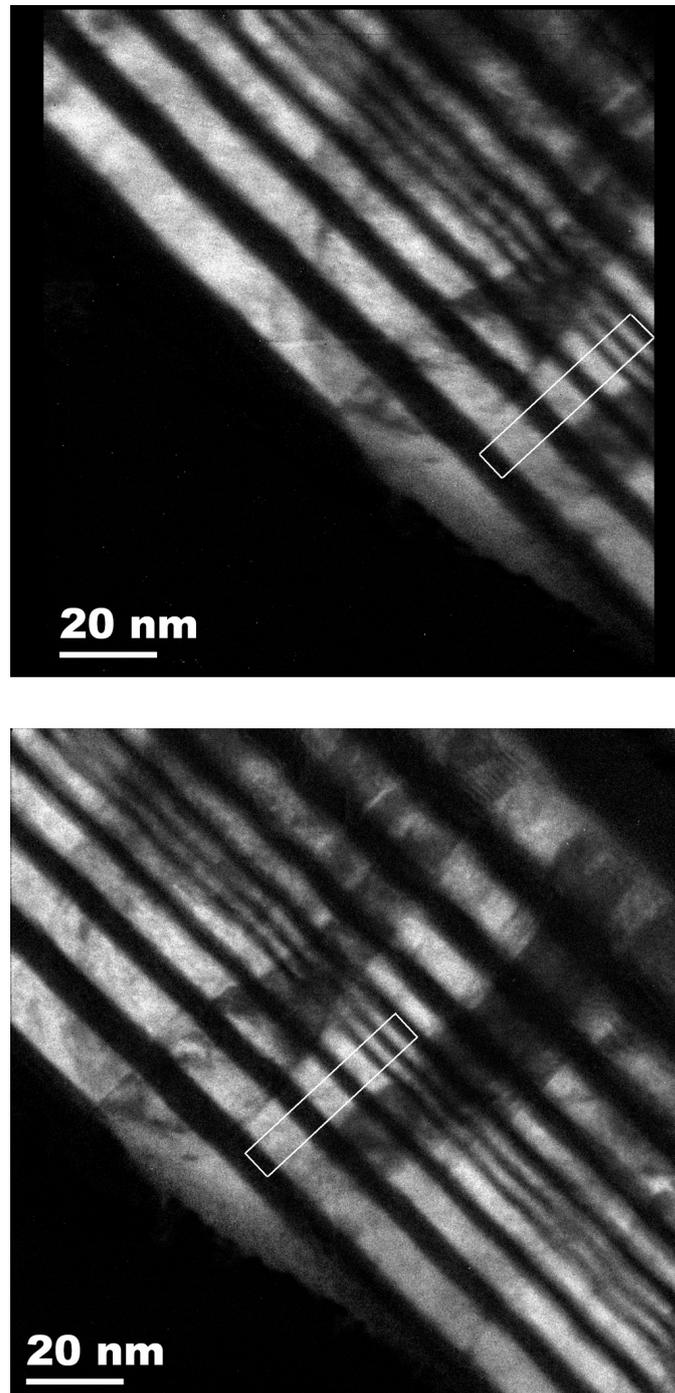


Abbildung 4.12.: Chrom-Elementverteilungsbilder (oben: konventionell aufgenommen, unten: Akquisitionsprogramm).

#### 4. Experimentelle Durchführung und Ergebnisse

---

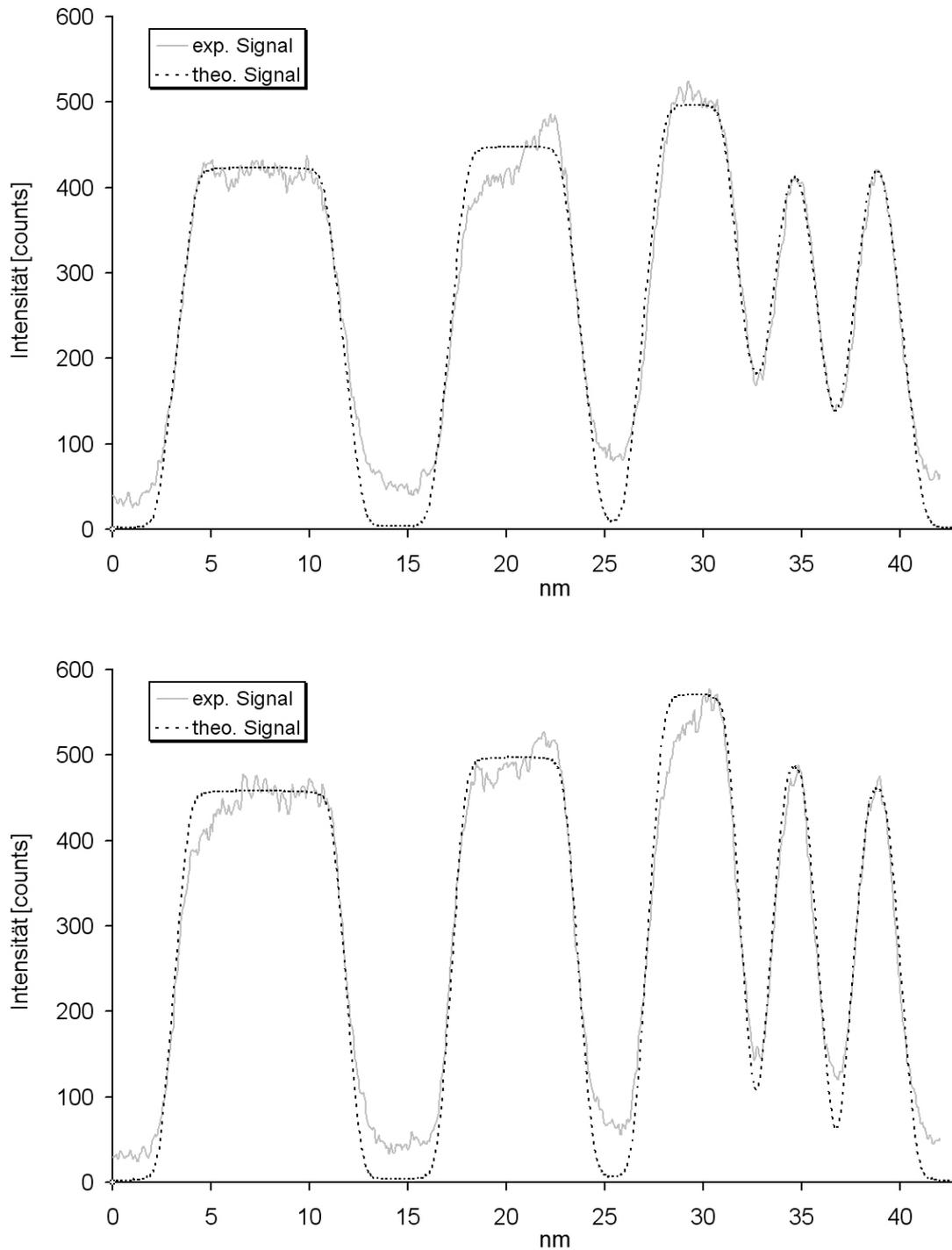


Abbildung 4.13.: Profil der in Abbildung 4.12 markierten Bereiche, verglichen mit den theoretisch berechneten Signalverläufen (oben: konventionell aufgenommen, unten: Akquisitionsprogramm).

zu beachten ist, dass anders als sonst die Skalierung beider Profile unterschiedlich zueinander ausfällt. Die ermittelten theoretischen Schicht- und Übergangsstärken für die Eisenschichten sind in Tabelle 4.2 eingetragen.

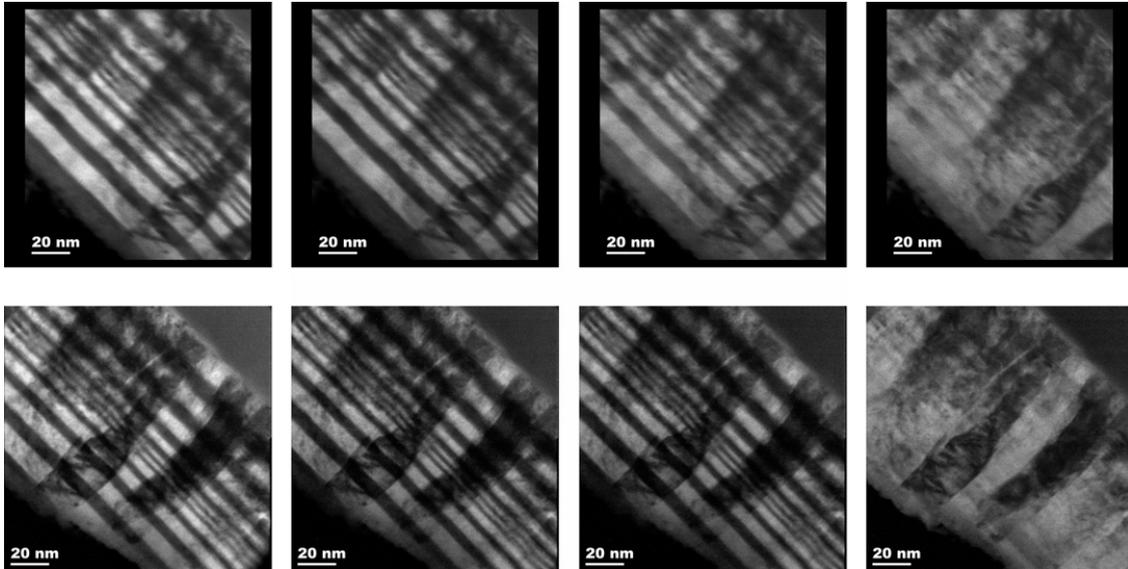


Abbildung 4.14.: EFTEM-Aufnahmen für die Erstellung eines Eisen-Elementverteilungsbildes (oben: je 300 Sekunden Belichtungszeit, unten: je 24 mal 10 Sekunden Belichtungszeit).

Tabelle 4.2.: Berechnete Schichtstärken von Fe/Cr-Schichten, zwischen 2 und 8 nm stark (alle Angaben in nm).

Nominelle Stärke: Element:	8 nm Eisen	8 nm Chrom	6 nm Eisen	6 nm Chrom	4 nm Eisen	4 nm Chrom	2 nm Eisen	2 nm Chrom	2 nm Eisen	2 nm Chrom
konventionell: Schichtstärke	7,75	7,5	5,5	5,75	3,75	4,0	1,75	2,25	1,75	2,25
Übergangsstärke	2,5	2,0	2,5	2,0	2,5	2,0	2,5	2,0	3,0	2,0
Programm: Schichtstärke	7,5	7,75	5,5	5,5	3,75	4,25	1,5	2,25	1,5	2,25
Übergangsstärke	2,0	1,5	2,0	1,5	2,0	1,5	2,0	1,5	2,0	1,5

Die Addition sämtlicher Schichtstärken ergibt bei beiden Aufnahmemethoden vergleichbare Werte (42,5 nm und 41,75 nm), die außerdem innerhalb einer Fehler-toleranz von 10 % mit den Wert von ca. 45 nm übereinstimmen, welcher aus den Profilen abgelesen werden kann (vom linken Beginn der 8 nm Eisenschichten bis zum rechten Ende der zweiten 2 nm Chromschicht). Beide Methoden ergeben ähnliche Einzelschichtstärken, wobei die Schichtstärken der Akquisitionsprogramm-Bilder aufgrund des höheren Intensitätsunterschiedes zwischen Maxima und Minima mit

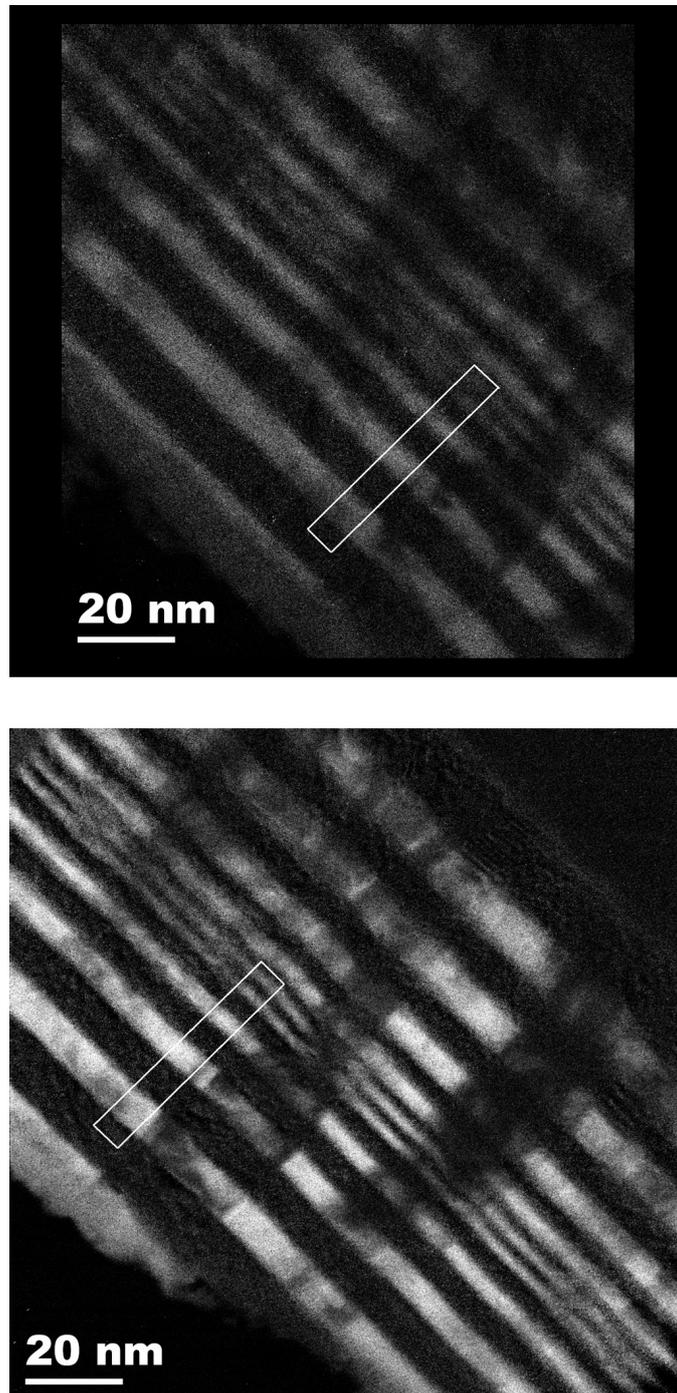


Abbildung 4.15.: Eisen-Elementverteilungsbilder (oben: konventionell aufgenommen, unten: Akquisitionsprogramm).

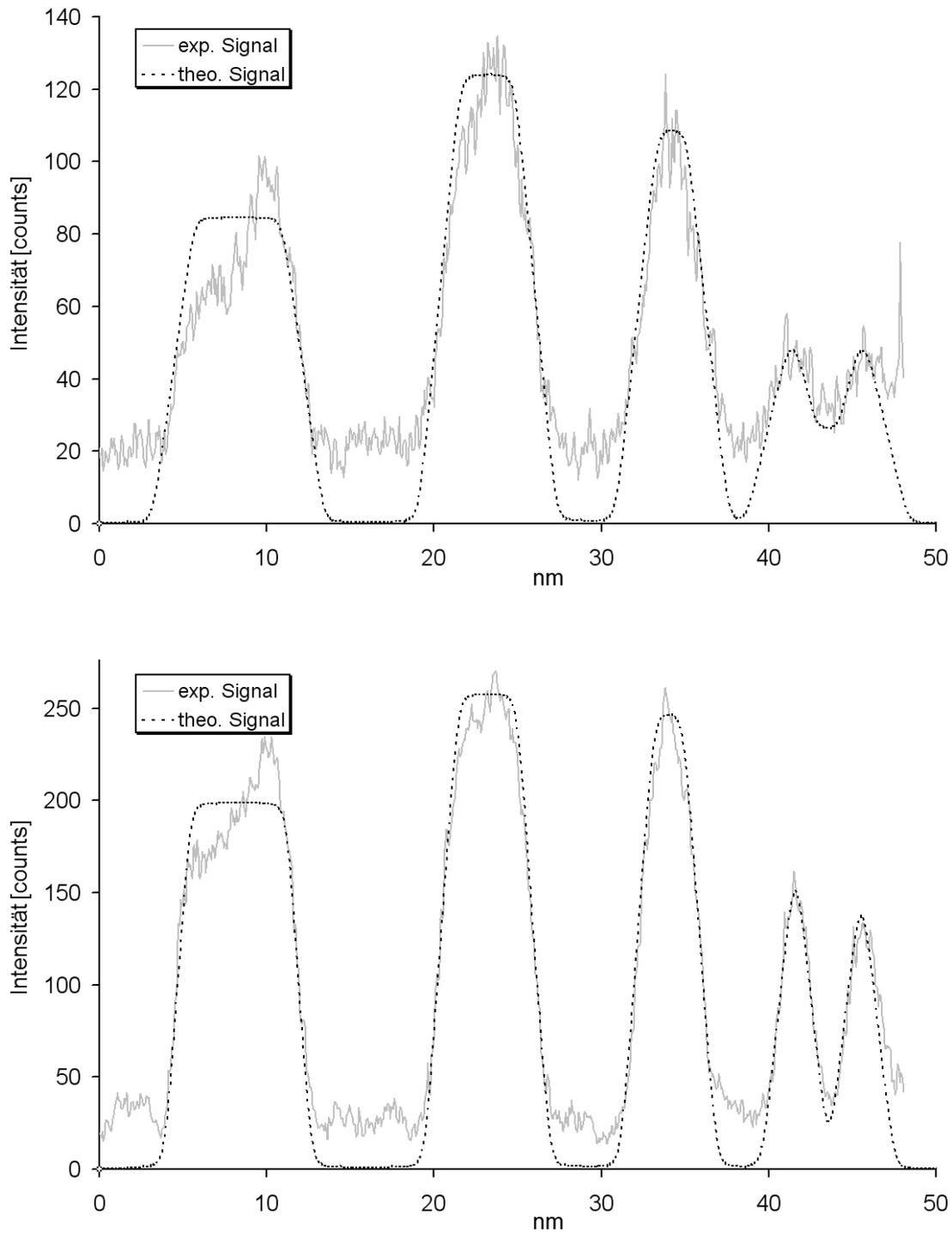


Abbildung 4.16.: Profil der markierten Bereiche in Abbildung 4.15, verglichen mit den theoretisch berechneten Signalverläufen (oben: konventionell aufgenommen, unten: Akquisitionsprogramm).

einer höheren Sicherheit zu bestimmen waren. Der Unterschied zwischen den Übergangsstärken lässt sich durch eine reduzierte Wirkung der Drift auf die Abbildung erklären. Die mit dem Programm ermittelten Übergangsstärken sind daher genauer. Insgesamt sehen wir die Funktionalität und den Nutzen des Akquisitionsprogramms durch diese Messungen als nachgewiesen an.

### 4.3. Vergleichsmessungen von Elementverteilungsaufnahmen und TAP

Nachdem durch die vorangegangenen Messreihen die Funktionsfähigkeit des Akquisitionsprogramms festgestellt wurde, kann im Folgenden die eigentliche Aufgabe, der Vergleich von Elementverteilungsaufnahmen und TAP, angegangen werden. Als Probe für die Vergleichsmessungen wurde ein Eisen-Chrom-Schichtsystem ausgewählt, welches eine nominelle Stärke von 12 nm pro Schicht hat. Der Vorteil dieser, zu den bisherigen Untersuchungen relativ mächtigen Schichtstärke liegt darin, dass jede der einzelnen Übergangsschichten getrennt von den anderen Schichten untersucht werden kann, da die Auswirkungen der nächsten Schicht auf das aufgenommene TEM-Signal bei der benutzten Vergrößerung über die Entfernung von einigen Nanometern bereits vernachlässigbar gering ist. Gleichzeitig können bei diesen Größenordnungen noch mehrere Schichten im gleichen TEM-Bild aufgenommen und untersucht werden, was eine bessere Statistik erlaubt. Natürlich werden diese gewünschten Schichtstärken bei der von uns benutzten Probenpräparation nur ungefähr erreicht, wobei für die Vergleichbarkeit zusätzlich erschwerend hinzu kommt, dass die Proben nicht zusammen präpariert wurden. Da aber nicht die Stärke der Elementschichten, sondern die Stärke des Übergangsbereiches zwischen den Schichten Gegenstand dieser Vergleichsmessungen ist, ergeben sich aus diesem Umstand keine Probleme. Die benutzten Aufnahmeparameter sind am Beginn dieses Kapitels aufgeführt.

Neben der Untersuchung der Proben in ihrem Präparationszustand wurden des Weiteren Untersuchungen an den selben Schichtsystemen durchgeführt, nach dem sie für 30 Minuten unter 600 °C ausgelagert wurden. Bei dieser Temperatur beginnt ein Vermischungsprozess zwischen den verschiedenen Schichten, dessen Untersuchung im Besonderen für die Arbeit von Herrn Patrick Stender interessant ist. Für die vorliegende Arbeit dient diese Modifikation des Schichtsystems „nur“ als zweite untersuchte Schichtstruktur.

### 4.3.1. Vergleich der Messungen von Fe/Cr-Übergangsschichten im Präparationszustand

Für die Messergebnisse der Atomsonde wurden die Messprotokolle von 9 verschiedenen Probenspitzen ausgewertet, wobei jeweils die ersten 10 Übergänge untersucht wurden. Die Kompositionsprofile wurden erzeugt, indem eine zylinderförmige Schablone mit einem Radius von 3 nm so in der dreidimensionalen Abbildung positioniert wurde, dass die Grundfläche des Zylinders möglichst parallel zu der Schichtstruktur ausgerichtet ist. Die Integration über die Zylindergrundfläche ergibt die gewünschten Profile. Ein Gesamtprofil der Spitze fehlt hierbei leider, da jeder Übergang einzeln vermessen wurde. Um dennoch eine Vorstellung zum Aufbau der Probenspitze zu bieten, ist in Abbildung 4.18 die atomare Rekonstruktion und in Abbildung 4.19 das Kompositionsprofil einer bei 400 °C ausgelagerten Spitze dargestellt. Der Aufbau dieser Spitze ist quasi identisch mit dem einer Spitze im Präparationszustand, da sich die Elemente Chrom und Eisen erst bei höheren Temperaturen ver- bzw. entmischen.

Insgesamt wurden somit 90 Übergangsvermessungen ausgewertet, wobei sich herausstellte, dass der Übergang von Eisen zu Chrom generell schmaler ist als der Übergang von Chrom zu Eisen. Der Übergang Eisen-Chrom bedeutet hierbei, dass beim Aufspüttern der Probe an dieser Stelle Eisen auf die gerade vollendete Chromschicht aufgetragen wurden. Der Übergang Chrom-Eisen bedeutet dementsprechend den umgekehrten Vorgang. Der ermittelte Unterschied kann durch eine höhere Beweglichkeit und eine bessere Eindringfähigkeit der Chromatome gegenüber den Eisenatomen erklärt werden [7]. Der Unterschied der Übergangsbreiten ist hierbei so groß, dass sich eine getrennte Aufzählung lohnt. Des Weiteren sollte zur Auswertung erwähnt werden, dass die Schichtstärken hier als der Bereich definiert wurde, in welchem sich die Elementkonzentration der Elemente von 10 % zu 90 % ändert. Eine Definition von 0 % zu 100 % hat sich als wenig praktikabel erwiesen, da diese Werte schon aufgrund von Rauscheinflüssen nicht zuverlässig erreicht werden. Weil für andere Auswertung andere Grenzwerte benutzt werden müssen, wird zur besseren Vergleichbarkeit zwischen den einzelnen Ergebnissen als letzter Schritt die durchschnittliche Übergangsstärke  $\phi_{ges}$  in eine Übergangssteigung  $S$  mit der Einheit  $\%/0,1nm$  umgerechnet (Abbildung 4.17).

Da der ermittelte Fehler bei der Steigung nicht mehr absolut, sondern nur noch relativ angegeben werden kann, dieses jedoch mit dem bereits vorhandenen Prozentzeichen zu Verwirrungen führt, wird die ermittelte Steigung in der Form „(niedrigster Wert innerhalb der Fehlertoleranz) bis (höchster Wert innerhalb der Fehlertoleranz)“ dargestellt. Die ermittelten Messwerte für die TAP-Proben sind in Tabelle 4.3 angegeben.

Um diese Ergebnisse der Atomsonde mit denen der TEM-Methode der Elementverteilungsbilder zu vergleichen, wurden von uns Elementverteilungsbilder von drei verschiedenen TEM-Proben erstellt. Die Proben wurden alle aus dem selben be-

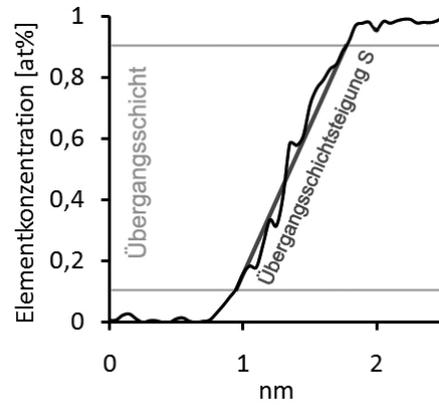


Abbildung 4.17.: Beispiel für die Übergangsschichtsteigung S einer Übergangsschicht, die von 10 % bis 90 % Elementkonzentration definiert wurde.

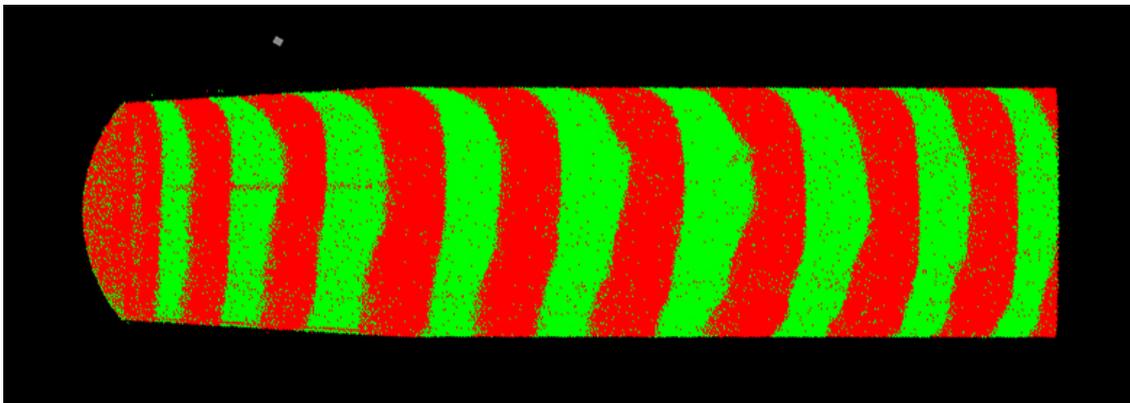


Abbildung 4.18.: TAP-Rekonstruktion einer Fe/Cr-Schichtstruktur, die bei 400 °C für 30 Minuten ausgelagert wurde. Eisen ist in rot, Chrom in grün eingefärbt.

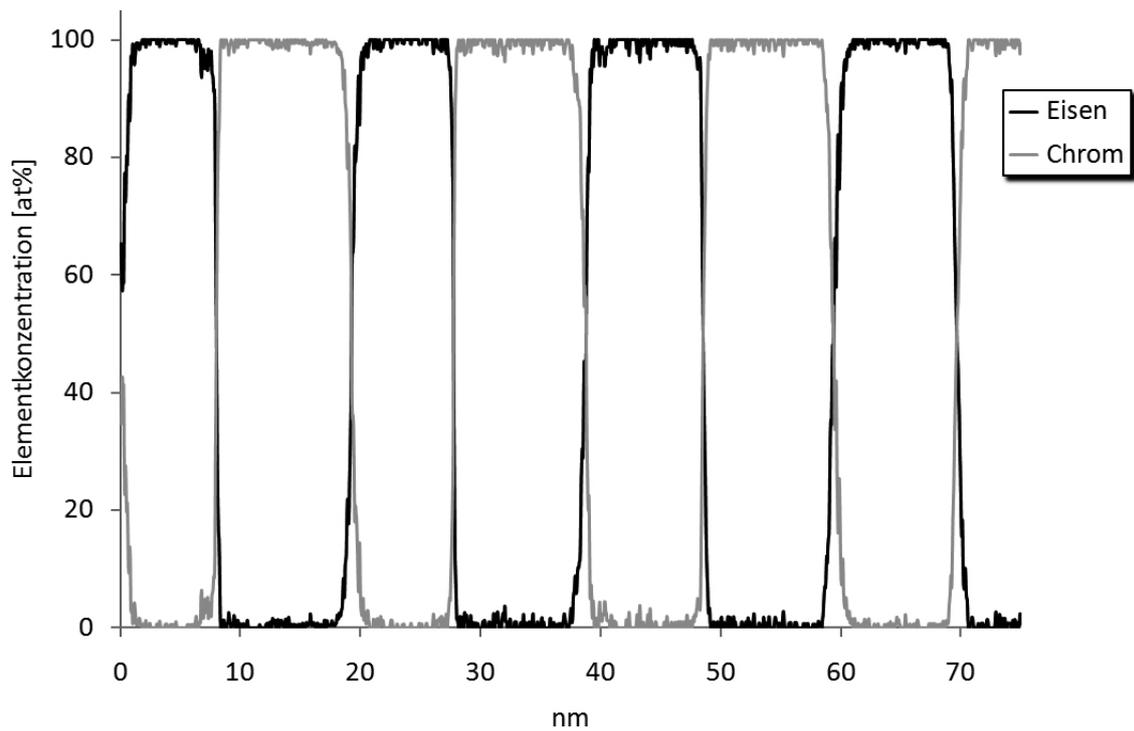


Abbildung 4.19.: TAP-Kompositionsprofil der Probe von Abbildung 4.18. Da nur die Messwerte für die Elemente Eisen und Chrom für die Berechnung genutzt wurden, addieren sich die beiden Kurven immer zu 100% auf. Allerdings sind bei der Messung auch keine nennenswerten Anteile andere Elemente detektiert worden.

#### 4. Experimentelle Durchführung und Ergebnisse

---

Tabelle 4.3.: Stärken der Fe/Cr-Übergangsschichten im Präparationszustand, TAP-Messung, gemessen von 10 % bis 90 % Elementkonzentration (alle Angaben in nm).

Chrom → Eisen:										
	Sp1	Sp2	Sp3	Sp4	Sp5	Sp6	Sp7	Sp8	Sp9	$\emptyset$
Übergang 01:	0,9	1,0	1,2	1,1	1,0	1,0	1,1	1,2	1,1	$1,1 \pm 0,1$
Übergang 03:	0,6	1,2	1,0	0,9	0,9	1,1	1,2	1,1	1,1	$1,0 \pm 0,1$
Übergang 05:	0,8	1,2	0,8	0,8	0,9	1,0	1,1	1,4	1,2	$1,0 \pm 0,2$
Übergang 07:	0,8	0,9	1,0	0,7	0,6	0,6	0,7	1,0	1,2	$0,8 \pm 0,2$
Übergang 09:	0,7	0,8	0,8	0,4	0,7	0,8	0,6	1,4	0,9	$0,8 \pm 0,2$
$\emptyset_{ges} = 0,9 \pm 0,2$ $S_{C \rightarrow E} = \frac{7,3\% \text{ bis } 11,4\%}{0,1nm}$										

Eisen → Chrom:										
	Sp1	Sp2	Sp3	Sp4	Sp5	Sp6	Sp7	Sp8	Sp9	$\emptyset$
Übergang 02:	0,5	0,5	0,5	0,4	0,5	0,6	0,6	0,9	1,1	$0,6 \pm 0,2$
Übergang 04:	0,3	0,4	0,5	0,4	0,4	0,5	0,5	0,6	0,5	$0,5 \pm 0,1$
Übergang 06:	0,4	0,4	0,4	0,5	0,4	0,4	0,4	0,5	0,6	$0,4 \pm 0,1$
Übergang 08:	0,3	0,4	0,5	0,4	0,4	0,3	0,3	0,5	0,4	$0,4 \pm 0,1$
Übergang 10:	0,3	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,3	0,3	$0,4 \pm 0,1$
$\emptyset_{ges} = 0,5 \pm 0,1$ $S_{E \rightarrow C} = \frac{13,3\% \text{ bis } 20,0\%}{0,1nm}$										

sputterten Siliziumwafer erzeugt, wodurch die Schichtsysteme untereinander eine hohe Ähnlichkeit aufweisen sollten. Eine dieser drei Probenuntersuchungen (in der Tabelle 4.4 als „Probe 2“ bezeichnet) soll im Folgenden stellvertretend für alle durchgeführten Untersuchungen vorgestellt werden.

Ein elastisch gefiltertes Bild der untersuchten Probenstelle des Schichtsystems ist in Abbildung 4.20 dargestellt. Die Kriterien für die Auswahl dieser Probenstelle waren die gleichen wie die, die bereits bei der Untersuchung zur Funktionalität des Akquisitionsprogramms zum Tragen kamen.

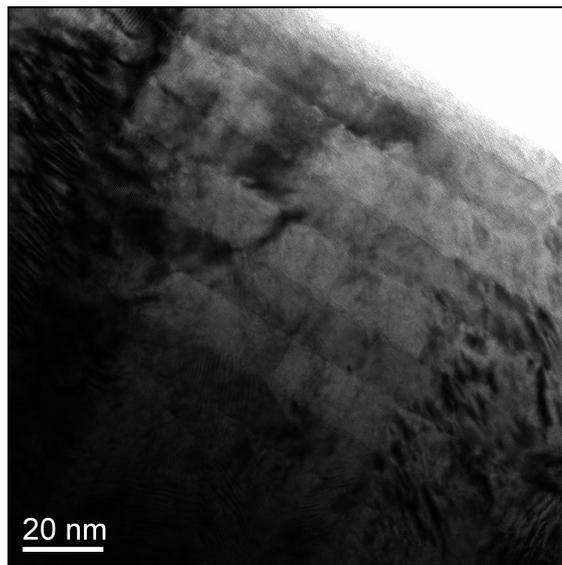


Abbildung 4.20.: Elastisch gefilterte TEM-Aufnahme des untersuchten Fe/Cr-Schichtsystems (Einzelschichtstärke 12 nm).

Die durch die aufgenommenen energiegefilterten Bilder erstellten Elementverteilungsaufnahmen von Chrom und Eisen sind in Abbildung 4.21 dargestellt, die zugehörigen Profile in Abbildung 4.22.

Die Auswertung der Verteilungsbilder wurde wie zuvor über die ermittelten Profile durchgeführt. Dieses Mal wurden keine Signalverläufe für ganze Schichten erstellt, sondern nur noch für einzelne Übergänge. Dabei wurde besonderer Wert darauf gelegt, dass die Signalverläufe in der Mitte der Übergangsschichten besonders gut nachempfunden werden, während auf die Ausläufer weniger Gewicht gelegt wurde. Dieses ist zum Beispiel gut an den dargestellten Chrom-Messwerten und den zugehörigen berechneten Werten zu sehen. Praktisch jede der Flanken läuft hier zu ihrem Ende hin flacher aus, als die berechneten Werte vorhersagen. Der Grund für diese Wahl der Gewichtung ist darin begründet, dass die berechneten Werte für eine Elementkonzentrationsänderung von 0 % auf 100 % bzw. umgekehrt ermittelt wurden. Da aber bei den TAP-Ergebnissen die Übergangsschichten von 10 % bis

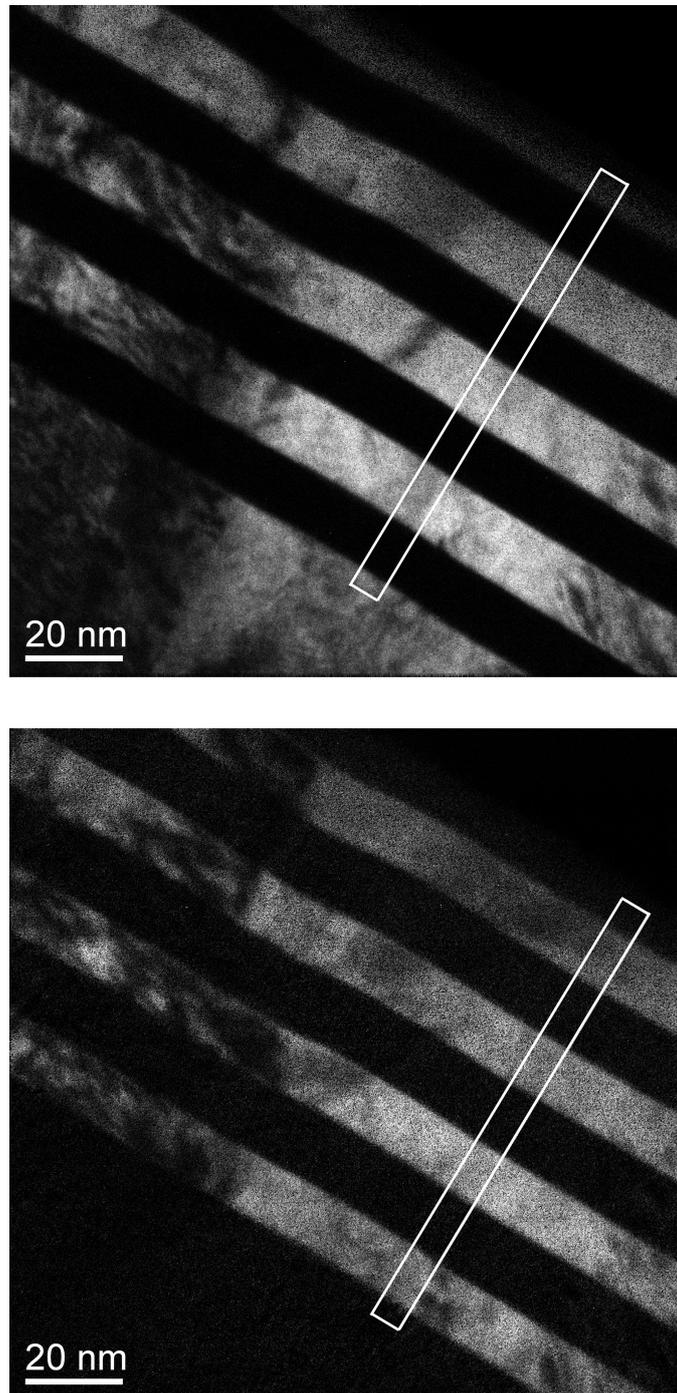


Abbildung 4.21.: Elementverteilungsbilder (oben: Chromverteilung, unten: Eisenverteilung).

### 4.3. Vergleichsmessungen von Elementverteilungsaufnahmen und TAP

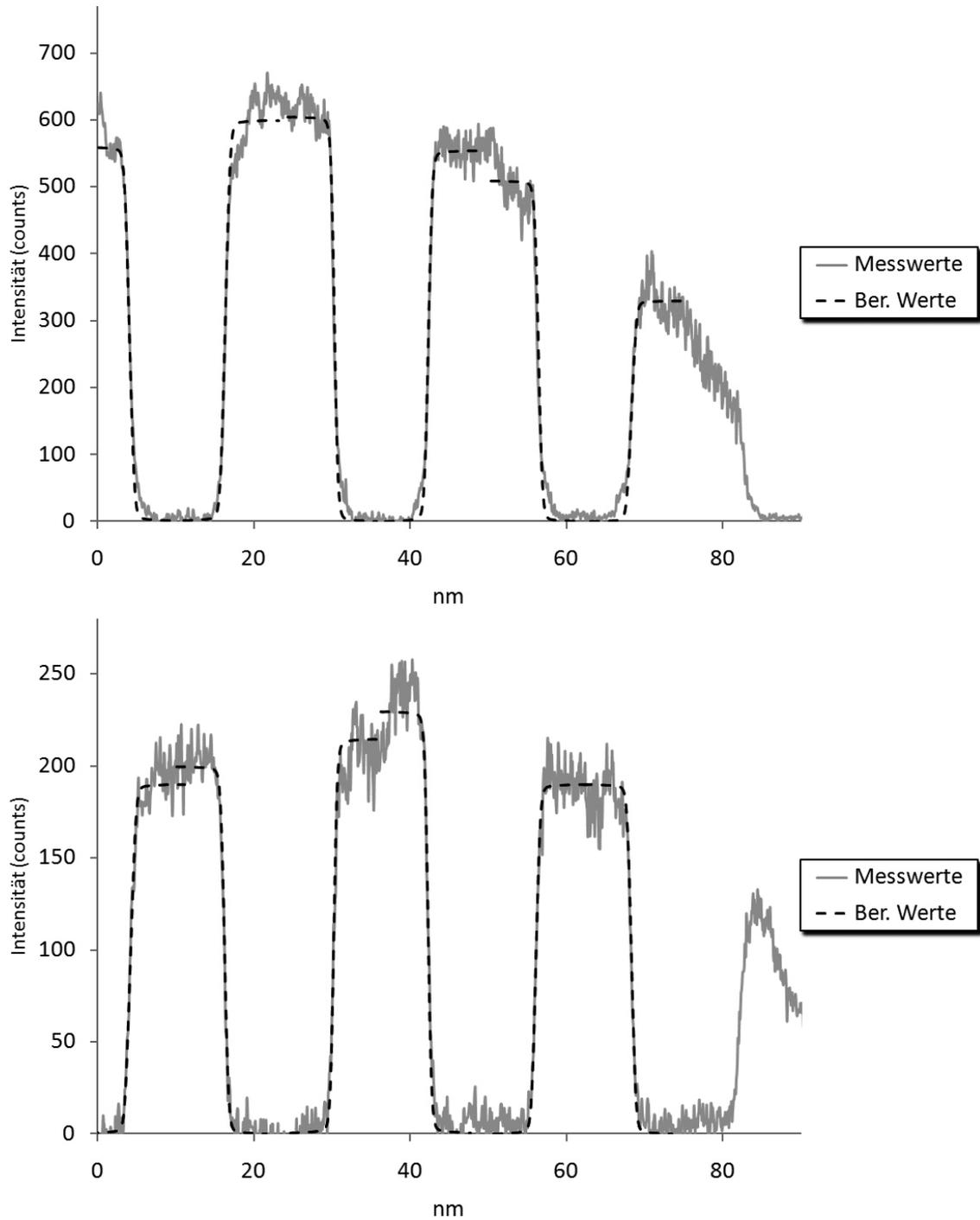


Abbildung 4.22.: Profil der in Abbildung 4.21 markierten Bereiche, verglichen mit den theoretisch berechneten Signalverläufen. Chrom ist oben, Eisen unten aufgetragen. Die Probe wird nach rechts hin dünner.

90 % Elementkonzentration definiert sind, muss bei dem TEM-Werten ein ähnlicher Spielraum für niedrige und hohe Werte erlaubt werden.

Bei jedem der aufgenommenen Profile konnten jeweils 6 Übergänge ausgewertet werden. Dieses ergibt insgesamt 36 Übergangsstärken, wobei jedoch darauf zu achten war, dass die Übergänge im Chromprofil die selben wie die im Eisenprofil sind. Dementsprechend mussten die zwei jeweils gleichen Übergänge zu einem zusammengefasst werden, wobei sich die Unsicherheit aus dem Unterschied zwischen den beiden ermittelten Werten ergibt (und kann somit bei gleichen Werten auch Null betragen). Die ermittelten Werte für die 18 untersuchten Übergangsschichten sind in Tabelle 4.4 aufgeführt. In der Tabelle werden nicht mehr die Mittelwerte der einzelnen Übergänge aufgetragen, sondern nur noch der Mittelwert  $\phi_{ges}$  aller Übergänge, da bei den TEM-Messungen nicht unbedingt immer die gleichen Bereiche des Schichtsystems untersucht wurden. Dementsprechend ist zum Beispiel der Übergang 01 von Probe 1 nicht der selbe Übergang im Schichtsystem wie der Übergang 01 der Probe 3. Dieses ist zum einen bedingt durch die Probenpräparation, bei der es leicht passieren kann, dass die obersten Elementschichten beim Dünnungsprozess komplett abgetragen werden. Ein anderer Grund kann darin bestehen, dass nur ein bestimmter Bereich der Probe klar auswertbar war, da andere Bereiche durch eine unvorteilhafte Kristallausrichtung einen übermäßigen Intensitätsunterschied aufwiesen. Die Nummerierung der Übergänge bezieht sich somit nur speziell auf das ausgewertete Profil und nicht allgemein auf das Schichtsystem, wie es bei den TAP-Messungen der Fall ist.

Der Vergleich der durchschnittlichen Übergangssteigungen zeigt, dass die ermittelten Steigungen der TEM-Messungen mit  $S_{C \rightarrow E} = \frac{6,7\% \text{ bis } 11,1\%}{0,1nm}$  und  $S_{E \rightarrow C} = \frac{5,9\% \text{ bis } 9,1\%}{0,1nm}$  gut mit der gemessenen Steigung von Chrom zu Eisen der TAP-Messung  $S_{C \rightarrow E} = \frac{7,3\% \text{ bis } 11,4\%}{0,1nm}$  übereinstimmen. Allerdings konnte bei den TEM-Messungen kein signifikanter Unterschied zwischen der Steigung beim Übergang vom Chrom zum Eisen und dem umgekehrten Übergang festgestellt werden, wie es bei den TAP-Messungen der Fall ist ( $S_{E \rightarrow C} = \frac{13,3\% \text{ bis } 20,0\%}{0,1nm}$ ). Das Ausbleiben dieses Unterschiedes kann nicht mit einer mangelhaften Auswertung der Profile begründet werden, da sich die Flanken der Schichten zu sehr ähneln, als das eine der beiden Flanken eine halb so große Steigung wie die andere aufweisen könnte. Auch eine Verkipfung der Probe kommt nicht in Frage, da dadurch beide Übergangsschichten betroffen wären, ein Unterschied zwischen beiden also bestehen bleiben müsste.

Die TEM-Messungen lassen somit die Schlussfolgerung zu, dass bei den TEM-Proben die Übergangsschichtensteigung  $S$  nicht von der Auftragsreihenfolge der Elemente abhängt. Ob dieser Unterschied direkt nach dem Aufspalten noch bestand, aber durch die weitere Probenpräparation verloren ging, oder nie vorhanden war, aber bei den TAP-Proben auftritt, oder aber eines der beiden Geräte aus einem unbekanntem Grund hier falsche Messwerte erzeugt konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht mehr ermittelt werden.

Tabelle 4.4.: Stärken der Fe/Cr-Übergangsschichten im Präparationszustand, TEM-Messung, berechnet von 0 % bis 100 % Elementkonzentration (alle Angaben in nm). Da der angegebene Fehler die Abweichung von zwei Werten zueinander angibt, kann dieser bei gleichen Werten auch 0,0 betragen.

Chrom → Eisen:			
	Probe 1	Probe 2	Probe 3
Übergang 01:	$1,1 \pm 0,2$	$1,1 \pm 0,1$	$0,7 \pm 0,1$
Übergang 03:	$1,2 \pm 0,0$	$0,7 \pm 0,1$	$1,2 \pm 0,0$
Übergang 05:	$1,6 \pm 0,2$	$0,9 \pm 0,0$	$1,9 \pm 0,1$
$\phi_{ges} = 1,2 \pm 0,3$ $S_{C \rightarrow E} = \frac{6,7\% \text{ bis } 11,1\%}{0,1nm}$			

Eisen → Chrom:			
	Probe 1	Probe 2	Probe 3
Übergang 02:	$1,2 \pm 0,2$	$0,9 \pm 0,1$	$1,3 \pm 0,1$
Übergang 04:	$1,7 \pm 0,1$	$0,6 \pm 0,0$	$1,6 \pm 0,0$
Übergang 06:	$1,6 \pm 0,4$	$1,3 \pm 0,1$	$2,0 \pm 0,0$
$\phi_{ges} = 1,4 \pm 0,3$ $S_{E \rightarrow C} = \frac{5,9\% \text{ bis } 9,1\%}{0,1nm}$			

### 4.3.2. Vergleich der Messungen von Fe/Cr-Übergangsschichten nach einer 30 minütigen Auslagerung unter 600 °C

Auch für die Untersuchung der ausgelagerten Proben wurden mehrere TAP-Spitzen präpariert und untersucht. Für diese Arbeit wurden die Messdaten von 9 verschiedenen Probenspitzen ausgewertet, wobei jede dieser Spitzen jeweils 8 Übergänge aufwies. Die atomare Rekonstruktion eines großen Bereich einer Spitze ist in Abbildung 4.23 dargestellt, in Abbildung 4.24 ist das dazugehörige Kompositionsprofil zu sehen.

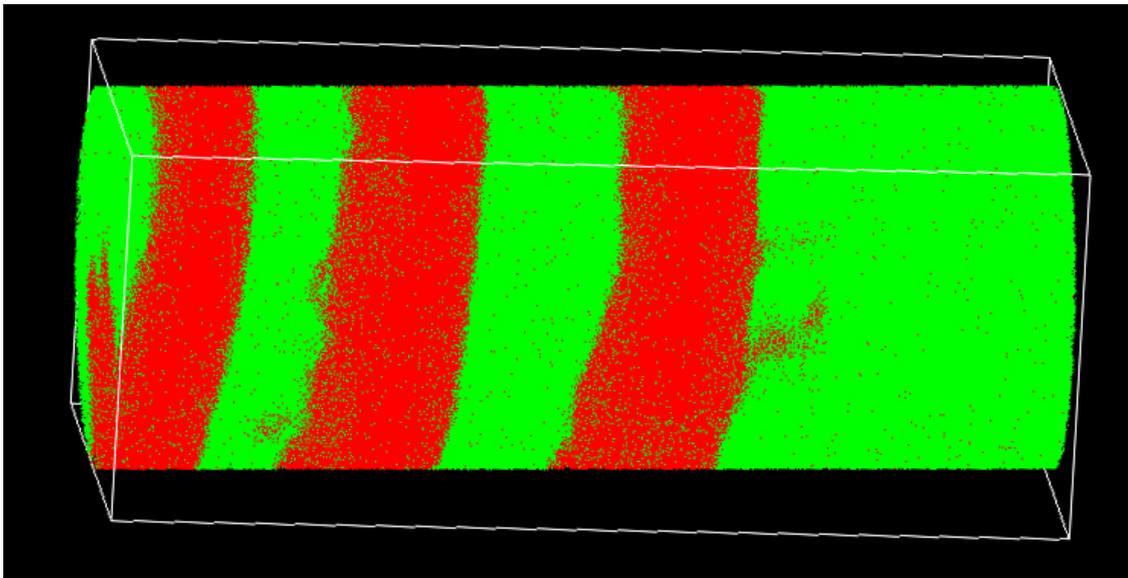


Abbildung 4.23.: TAP-Rekonstruktion einer Fe/Cr-Schichtstruktur, die bei 600 °C für 30 Minuten ausgelagert wurde. Eisen ist in rot und Chrom in grün eingefärbt.

Da bei diesen Proben die Eisenschichten eine tiefer gehende Vermischung mit den Chromschichten aufweisen, ist der Bereich der Übergangsschichten nicht mehr eindeutig definiert. Der Verlauf der Elementkonzentrationen zeigt allerdings zwei gut voneinander trennbare Bereiche. Der erste Bereich zeichnet sich durch eine betragsmäßig hohe Steigung im Kurvenverlauf aus, während der Verlauf in dem zweiten Bereich eine relativ geringe Steigung bis hin zu einem konstanten Verlauf aufweist. Für die weitere Untersuchung wurde von uns der erste dieser Bereiche als Übergangsbereich definiert. Die Grenzen für diesen Bereich wurden mit 20% bis 80% Elementkonzentration festgelegt, was für die Berechnung der Übergangssteigung  $S$  berücksichtigt wurde. Die so ermittelten Messwerte für die TAP-Proben sind in Tabelle 4.5 aufgetragen.

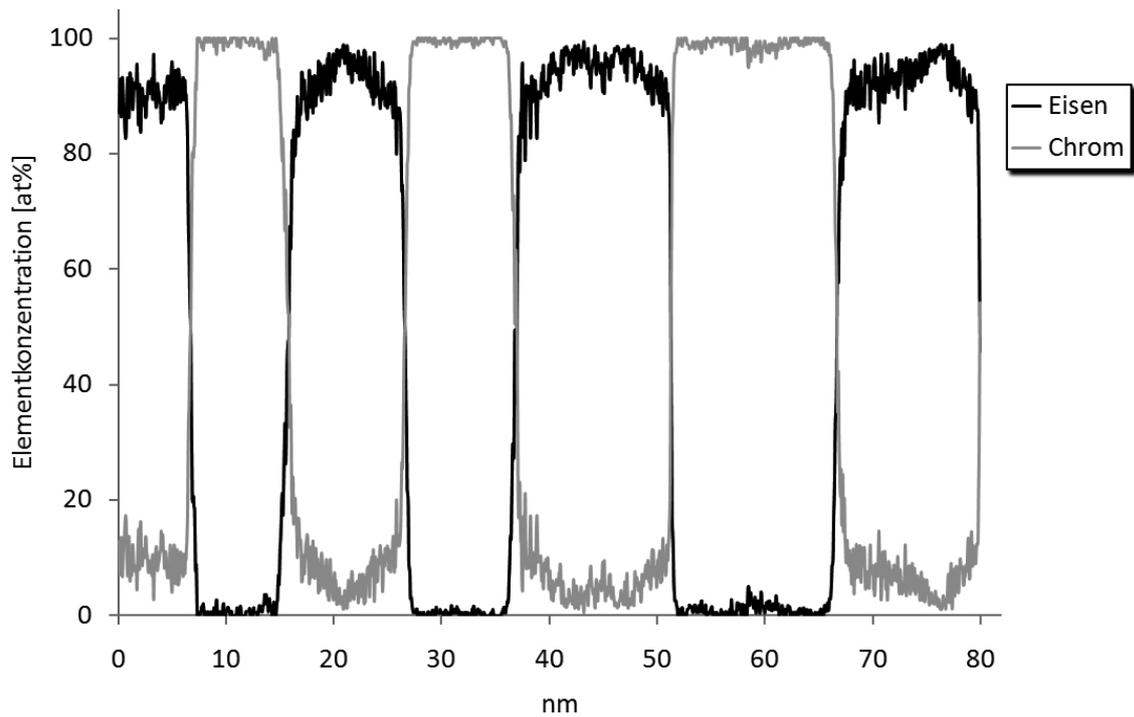


Abbildung 4.24.: TAP-Kompositionsprofil der Probe von Abbildung 4.23. Da nur die Messwerte für die Elemente Eisen und Chrom für die Berechnung genutzt wurden, addieren sich die beiden Kurven immer zu 100 % auf, allerdings wurden bei der Messung auch keine nennenswerten Anteile andere Elemente detektiert.

#### 4. Experimentelle Durchführung und Ergebnisse

---

Tabelle 4.5.: Stärken der Fe/Cr-Übergangsschichten nach 30 min Auslagerung bei 600 °C, gemessen von 20 % bis 80 % Elementkonzentration (alle Angaben in nm).

Chrom → Eisen:										
	Sp1	Sp2	Sp3	Sp4	Sp5	Sp6	Sp7	Sp8	Sp9	$\varnothing$
Übergang 01:	0,5	1,1	0,8	0,8	0,7	0,5	0,6	0,5	0,8	$0,8 \pm 0,2$
Übergang 03:	0,5	0,7	0,7	0,6	0,6	0,5	0,6	0,9	0,7	$0,6 \pm 0,1$
Übergang 05:	0,3	0,7	0,6	0,6	0,5	0,6	0,7	0,6	0,7	$0,6 \pm 0,1$
Übergang 07:	0,6	0,6	0,8	0,5	0,5	0,7	0,6	0,7	0,5	$0,7 \pm 0,1$
$\varnothing_{ges} = 0,7 \pm 0,1$ $S_{C \rightarrow E} = \frac{7,5\% \text{ bis } 10,0\%}{0,1nm}$										
Eisen → Chrom:										
	Sp1	Sp2	Sp3	Sp4	Sp5	Sp6	Sp7	Sp8	Sp9	$\varnothing$
Übergang 02:	0,7	0,4	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,2	0,3	$0,3 \pm 0,1$
Übergang 04:	0,5	0,3	0,2	0,3	0,4	0,3	0,3	0,3	0,3	$0,3 \pm 0,1$
Übergang 06:	0,3	0,4	0,5	0,3	0,5	0,4	0,3	0,6	0,5	$0,4 \pm 0,1$
Übergang 08:	0,3	0,5	0,4	0,5	0,3	0,3	0,2	0,3	0,3	$0,3 \pm 0,1$
$\varnothing_{ges} = 0,3 \pm 0,1$ $S_{E \rightarrow C} = \frac{15,0\% \text{ bis } 30,0\%}{0,1nm}$										

### 4.3. Vergleichsmessungen von Elementverteilungsaufnahmen und TAP

Ein Vergleich mit den zuvor ermittelten Steigungswerten für die Proben im Präparationszustand ( $S_{C \rightarrow E} = \frac{7,3\% \text{ bis } 11,4\%}{0,1nm}$  und  $S_{E \rightarrow C} = \frac{13,3\% \text{ bis } 20,0\%}{0,1nm}$ ) zeigt, dass die Schichten in diesen Bereichen auch nach der Auslagerung ähnlich scharf voneinander getrennt sind wie zuvor. Da sich nun aber ein bestimmter Chromanteil in die Eisenschichten gemischt hat, bedeutet dies wahrscheinlich, dass sich die Randbereiche der Chromschichten Lage für Lage mit den Eisenschichten vermischt haben, während die Eisenatome nur im sehr viel geringeren Maße in die Chromschichten eingedrungen sind.

Die Auswertung der Elementverteilungsbilder des TEMs liefern weniger eindeutige Ergebnisse. Bereits die ersten beiden untersuchten Proben lieferten stark voneinander abweichende Werte, weswegen schließlich eine größere Anzahl an Proben untersucht wurden als bei der vorherigen Messreihe. Insgesamt wurden 7 verschiedene Proben untersucht, deren ermittelten Werte für die verschiedenen Übergänge in Tabelle 4.6 aufgetragen sind. Bei einigen Proben konnten nur weniger als 6 Übergänge untersucht werden, weswegen teilweise für Übergang 5 und 6 keine Werte eingetragen sind.

Tabelle 4.6.: Stärken der Fe/Cr-Übergangsschichten nach 30min Auslagerung bei 600 °C, TEM-Messung, berechnet von 30 % bis 100 % (Chrom) bzw. 0 % bis 70 % (Eisen) Elementkonzentration (alle Angaben in nm). Da der angegebene Fehler die Abweichung von zwei Werten zueinander angibt, kann dieser bei gleichen Werten auch 0,0 betragen.

Chrom → Eisen:							
	Probe 1	Probe 2	Probe 3	Probe 4	Probe 5	Probe 6	Probe 7
Üb01:	1,3 ± 0,1	1,6 ± 0,6	1,7 ± 0,7	2,5 ± 0,1	1,9 ± 0,5	1,7 ± 0,1	1,1 ± 0,1
Üb03:	1,3 ± 0,1	3,2 ± 0,8	2,4 ± 0,0	2,7 ± 0,1	2,4 ± 0,0	1,6 ± 0,4	1,8 ± 0,4
Üb05:	—	3,1 ± 0,5	—	3,4 ± 0,2	2,6 ± 0,2	2,6 ± 0,0	—
$\phi_{ges} = 2,2 \pm 0,6$ $S_{C \rightarrow E} = \frac{2,5\% \text{ bis } 4,4\%}{0,1nm}$							

Eisen → Chrom:							
	Probe 1	Probe 2	Probe 3	Probe 4	Probe 5	Probe 6	Probe 7
Üb02:	1,1 ± 0,1	2,1 ± 0,5	3,3 ± 0,7	2,0 ± 0,0	3,5 ± 0,1	1,9 ± 0,5	3,9 ± 0,1
Üb04:	1,3 ± 0,1	2,2 ± 0,2	2,0 ± 0,2	2,1 ± 0,1	2,5 ± 0,3	2,9 ± 0,1	1,5 ± 0,3
Üb06:	2,0 ± 0,4	—	—	1,9 ± 0,1	3,7 ± 0,3	3,4 ± 0,0	2,0 ± 0,0
$\phi_{ges} = 2,4 \pm 0,7$ $S_{E \rightarrow C} = \frac{2,3\% \text{ bis } 4,1\%}{0,1nm}$							

Wie in der Tabelle zu sehen ist, schwanken die Werte der Übergangsstärken nicht nur zwischen den verschiedenen Proben und Übergängen stark, sondern auch schon im Vergleich der Werte der selben Übergangsschicht, einmal ermittelt durch das Elementverteilungsbild des Eisens und das andere Mal ermittelt durch das Verteilungsbild des Chroms. Dies ist an dem Fehler der einzelnen Werte zu sehen. Ein Vergleich der ermittelten Steigungen mit den TAP-Werten ( $S_{C \rightarrow E} = \frac{7,5\% \text{ bis } 10,0\%}{0,1 \text{ nm}}$  und  $S_{E \rightarrow C} = \frac{15,0\% \text{ bis } 30,0\%}{0,1 \text{ nm}}$ ) zeigt, dass die Schichtübergänge in den TEM-Messungen sehr viel flacher ausfallen. Auch kann wieder kein signifikanter Unterschied zwischen dem Chrom-Eisen und dem Eisen-Chrom Übergängen festgestellt werden.

Für die weitere Diskussion der TEM-Ergebnisse sowie deren Ursache ist es sinnvoll, zwei Beispiele der untersuchten Proben darzustellen. Das erste Beispiel ist in der Tabelle 4.6 mit „Probe 1“ bezeichnet und stellt die Probe da, bei der die Elementschichten am schärfsten zueinander abgegrenzt sind. Das elastisch gefilterte Bild der Probenstelle ist in Abbildung 4.25 zu sehen, die Elementverteilungsbilder in Abbildung 4.26 und die Profile der Verteilungsbilder in Abbildung 4.27.

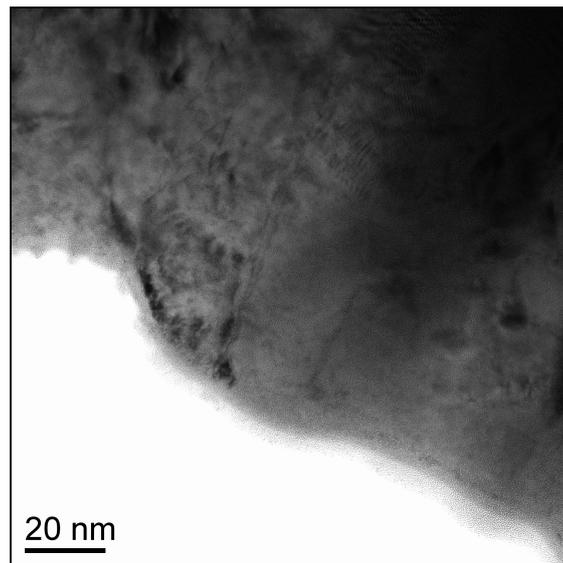


Abbildung 4.25.: Elastisch gefilterte TEM-Aufnahme des untersuchten Fe/Cr-Schichtsystems (Einzelschichtstärke 12 nm). Die Schichten sind in dieser Aufnahme praktisch nicht mehr unterscheidbar.

Die Elementverteilungsbilder zeigen, dass sich die einzelnen Schichten in einigen Punkten von denen im Präparationszustand unterscheiden. Auffällig ist, dass die Chromschichten nun schmaler und die Eisenschichten breiter erscheinen. Außerdem sind die Chromschichten nun nicht mehr durchgängig intakt, sondern werden an verschiedenen Punkten von eisenreichen Kanälen unterbrochen, die sich quer durch mehrere Chromschichten fortsetzen. Ein weiterer Unterschied kann beson-

4.3. Vergleichsmessungen von Elementverteilungsaufnahmen und TAP

---

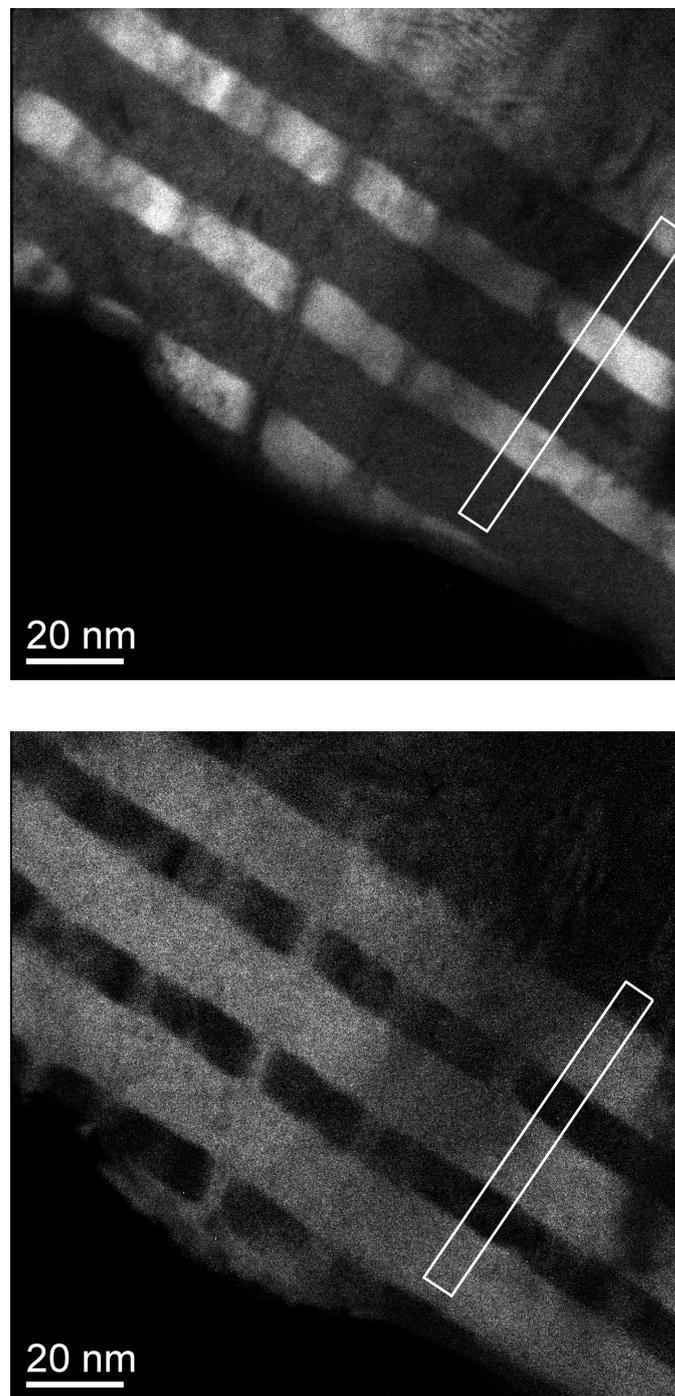


Abbildung 4.26.: Elementverteilungsbilder (oben: Chromverteilung, unten: Eisenverteilung).

#### 4. Experimentelle Durchführung und Ergebnisse

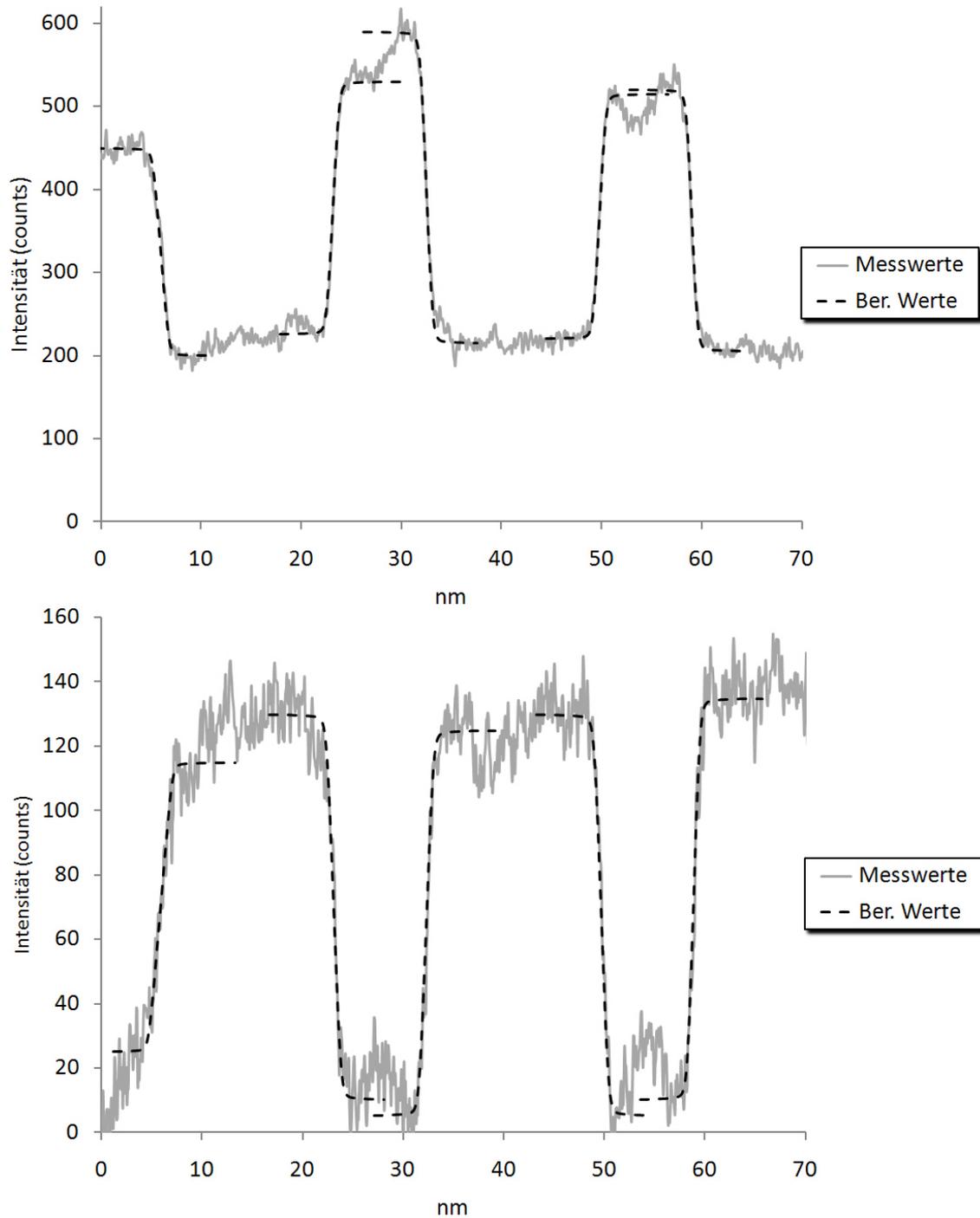


Abbildung 4.27.: Profil der in Abbildung 4.26 markierten Bereiche, sowie die theoretisch berechneten Signalverläufe. Chrom ist oben, Eisen unten aufgetragen. Die Probe wird nach rechts hin dünner.

ders gut in den Profilen erkannt werden. Insbesondere das Chromsignal fällt nun innerhalb der Eisenschichten nicht mehr auf einen Wert auf Höhe des Rauschniveaus herab, sondern hat überall ein bestimmtes Grundniveau, welches in diesem Profil bei ungefähr 200 Counts liegt. Dieses deutet darauf hin, dass die Eisenschichten komplett mit einer bestimmten Menge Chrom vermischt sind. Das Verhältnis zwischen den Intensitätswerten zwischen den Chromschichten und den Eisenschichten in dem Chromsignalprofil lässt auf ein Mengenverhältnis von 3 zu 1 schließen. Das Intensitätsprofil des Eisens zeigt, dass die Intensität des Eisensignals innerhalb der Chromschichten weiterhin einen niedrigen Wert in der Nähe des Rauschniveaus erreicht, wodurch auf eine nur sehr geringe Durchmischung der Chromschichten geschlossen werden kann. Die Annahme, dass der Intensitätswert des Chromverteilungsbildes innerhalb der Chromschichten einer Chromkonzentration von 100 % entspricht, führt dementsprechend zu der Schlussfolgerung, dass sich die Chromkonzentration innerhalb der Eisenschichten dieser Probe auf ungefähr 35 % beläuft.

Die zweite Beispielprobe ist in der Tabelle 4.6 als „Probe 2“ bezeichnet und stellt das Gegenstück zur Probe 1 dar. Hier sind die Schichten weniger scharf voneinander abgegrenzt und die Unterschiede zwischen den Ergebnissen der Chromuntersuchung und der Untersuchung des Eisens weichen im großen Maße voneinander ab. Das elastisch gefilterte Bild der Probenstelle ist in Abbildung 4.28 zu sehen, die Elementverteilungsbilder in Abbildung 4.29 und die Profile der Verteilungsbilder in Abbildung 4.30.

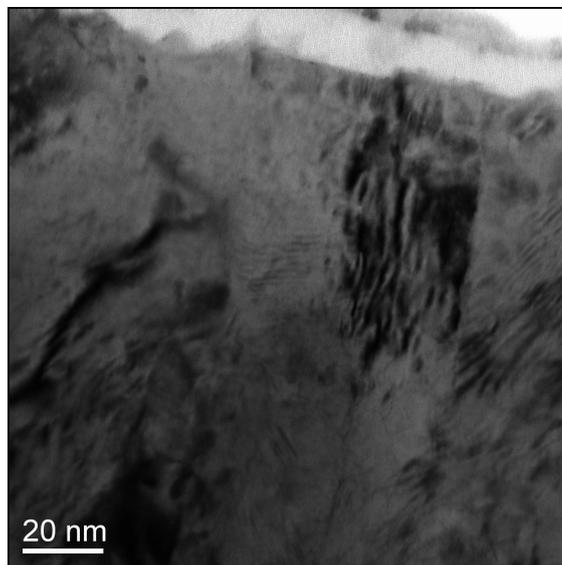


Abbildung 4.28.: Elastisch gefilterte TEM-Aufnahme des untersuchten Fe/Cr-Schichtsystems (Einzelschichtstärke 12 nm). Die Schichten sind in dieser Aufnahme praktisch nicht mehr unterscheidbar.

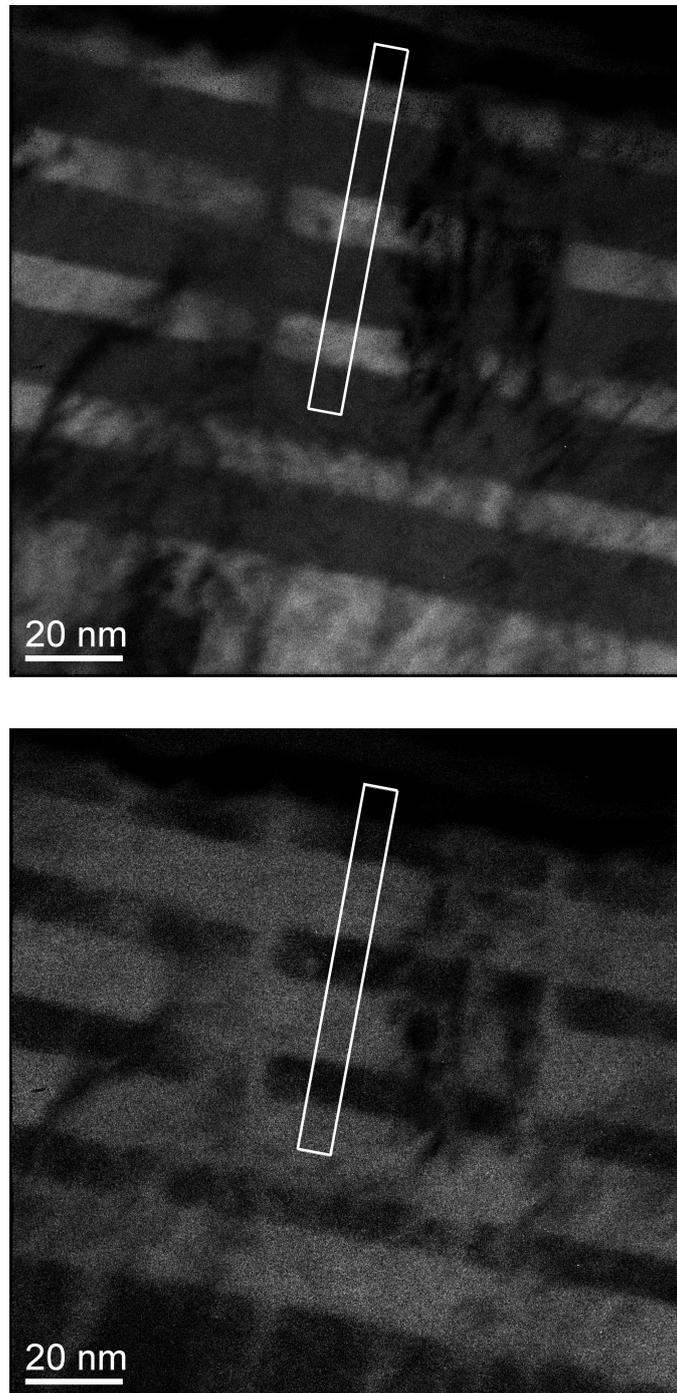


Abbildung 4.29.: Elementverteilungsbilder (oben: Chromverteilung, unten: Eisenverteilung).

### 4.3. Vergleichsmessungen von Elementverteilungsaufnahmen und TAP

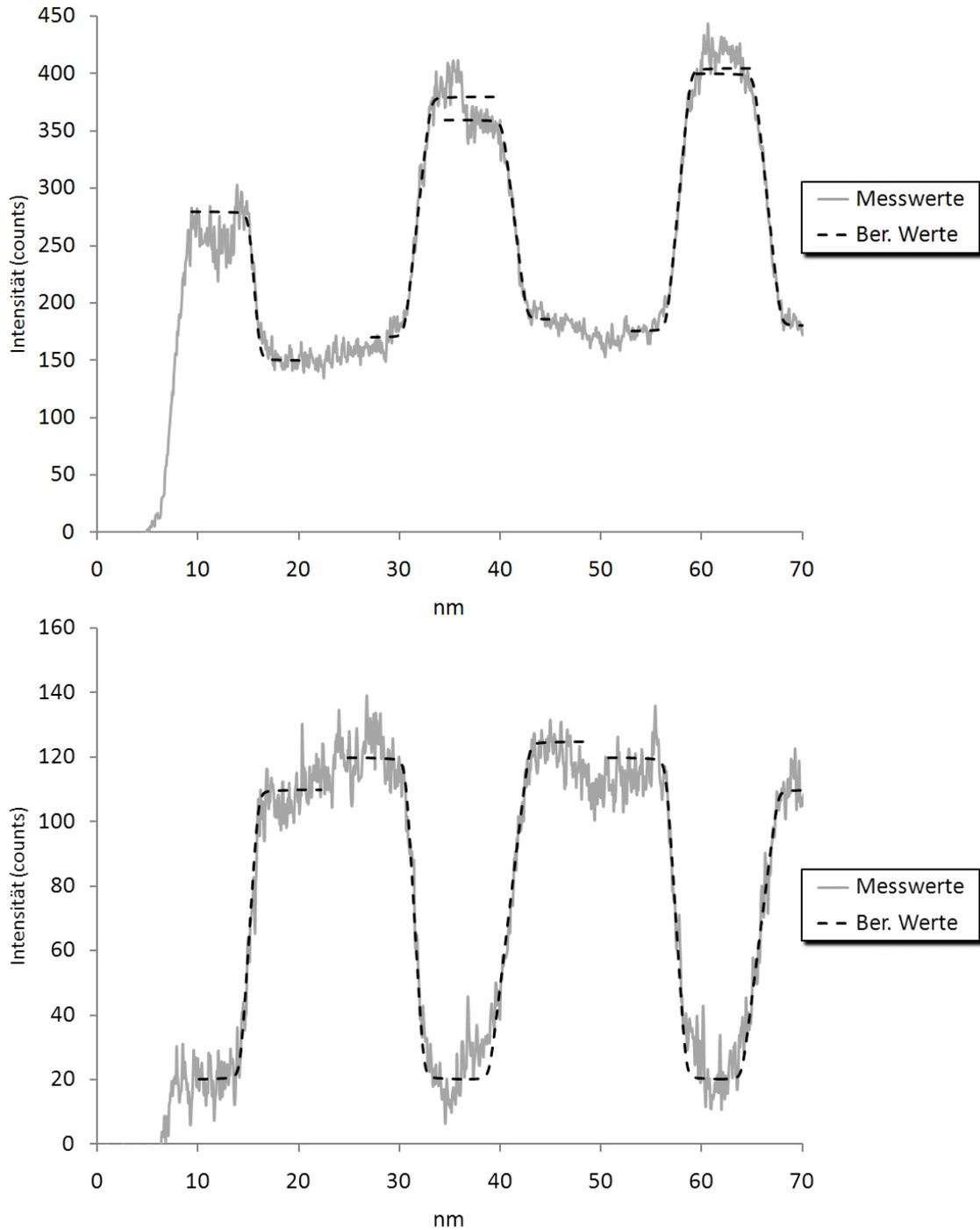


Abbildung 4.30.: Profil der in Abbildung 4.29 markierten Bereiche, verglichen mit den theoretisch berechneten Signalverläufen. Chrom ist oben, Eisen unten aufgetragen. Die Probe wird nach links hin dünner.

Auch in diesen Elementverteilungsbildern ist die Veränderung der Schichtsysteme gut zu erkennen. Wieder haben sich die Eisenschichten vergrößert und mit Chrom durchmischt, während die Chromschichten durch Eisenkanäle durchbrochen werden. Besonders bei dem Eisenverteilungsbild fällt auf, dass die Schichtgrenzen nicht nur weniger scharf sind, sondern auch nicht mehr so gradlinig verlaufen wie bei der Probe im Präparationszustand. Die Auswertung der Intensitätsprofile ergibt eine Chrommenge von 2 zu 1 zwischen den Chromschichten und den Eisenschichten. Dieses Mal ist auch in den Chromschichten durchgehend ein gewisses Eisensignal ermittelt worden, wobei hier das Mengenverhältnis ungefähr 6 zu 1 beträgt. Diesen Mengenverhältnissen entspricht eine Eisenkonzentration von ungefähr 10 % in den Chromschichten und von ungefähr 55 % in den Eisenschichten. Für die Chromkonzentration folgt dementsprechend eine ungefähr Konzentration von 45 % in den Eisenschichten und 90 % in den Chromschichten.

Die Bestimmung der Übergangsstärke dieser Proben konnte aufgrund der starken Veränderung der Probenstruktur nicht mehr in genau der selben Weise wie bei der Probe im Präparationszustand durchgeführt werden. Statt die Berechnung des Verlaufes einer Übergangsschicht bei der Intensität von 0 Counts zu beginnen, wurde die Berechnung so angepasst, dass der Minimalwert der berechneten Werte mit dem Durchschnittswert des lokalen Grundsignals übereinstimmt. Dementsprechend musste für die Berechnung der Übergangssteigung  $S$  ein neuer Wert für die prozentuelle Konzentrationsänderung ermittelt werden. Nach der ersten Probe beträgt dieser Wert 65 %, da sich die Chromkonzentration von 35 % bis 100 % ändert, nach der zweiten Probe beträgt er 45 %, da sich dort die Chromkonzentration von 45 % zu 90 % ändert. Da jedoch die TAP-Messungen einen sehr viel höheren Wert von ungefähr 90 % ergeben, haben wir noch eine zusätzliche Bestimmung der Konzentrationsänderung durchgeführt, wofür wir uns an der Änderung der Schichtbreiten in Relation zu dem Präparationszustand orientiert haben. Hierbei gehen wir von der Annahme aus, dass die Chromschichten nach der Auslagerung weiterhin aus 100 % Chrom bestehen und dass sich die Chromatome, welche sich mit den Eisenschichten vermischt haben, gleichmäßig über diese Schichten verteilt haben. Zur Kontrolle, dass sich das gesamte Schichtsystem nicht bei der Auslagerung ausdehnt oder zusammengezogen hat, haben wir zuerst die Mittelwerte der Stärken aller vermessenen Schichten bestimmt. Die ermittelten Werte sind in Tabelle 4.7 aufgetragen.

Demnach hat sich die Gesamtstärke des Schichtsystems durch die Auslagerung nur minimal verändert. Die vorhandene Änderung kann damit erklärt werden, dass nicht exakt die selbe Stelle des Schichtsystems bei beiden Messungen untersucht wurden, sondern zwei verschiedene Stellen des selben Schichtsystems. Somit kann davon ausgegangen werden, dass weder die Menge an Fremdatomen, die während der Auslagerung in das System eindiffundiert sind, noch die Anzahl der Systematome, die dabei das Schichtsystem verlassen haben, eine zu berücksichtigende Größe erreicht haben. Damit kann gefolgert werden, dass die Veränderung in der Stärke der

Tabelle 4.7.: Mittelwert der Schichtstärken der untersuchten Fe/Cr-Schichtsysteme.

	Präparationszustand	Auslagerungszustand
Eisen:	11,5 nm	14,7 nm
Chrom:	14,2 nm	11,7 nm
Gesamt:	25,7 nm	26,4 nm

Schicht in Beziehung zueinander steht, also die Atome, die in den Chromschichten weniger vorhanden sind, sich nun in den Eisenschichten befinden müssen. Mit der durch die Elementverteilungsmessungen gestützte Annahme, dass sich die Chromatome gleichmäßig in den Eisenschichten verteilt haben, kann auf die Konzentration beider Elemente in den Eisenschichten geschlossen werden. Die Chromschichten sind um 2,5 nm dünner als zuvor. Diese 2,5 nm hundertprozentiges Chrom auf eine 14,7 nm starke Mischschicht verteilt ergeben eine Chromkonzentration von ungefähr 17 %. Die Ausdehnung der 11,5 nm hundertprozentigen Eisenschicht auf eine Breite von 14,7 nm verteilt ergibt eine Eisenkonzentration von ungefähr 78 % in der durchmischten Schicht.

Diese Berechnungen deutet auf eine Chromkonzentration innerhalb der Eisenschichten von ungefähr 20 % hin. Der Vergleich mit den vorher genannten Chromkonzentrationen von 35 % und 45 % zeigt, dass die beiden Methoden zur Konzentrationsbestimmung signifikant unterschiedliche Ergebnisse liefern. Der Grund dieser Diskrepanz konnte innerhalb dieser Arbeit nicht gefunden werden. Um trotzdem eine Übergangsteigung berechnen zu können, haben wir uns entschieden, von einer Konzentration von ungefähr 30 % auszugehen. Dieser Wert wurde für die Berechnung der Übergangsteigung in Tabelle 4.6 benutzt. Die 10 % Eisenkonzentration, die bei Probe 2 in den Chromschichten ermittelt wurde, ist für die weitere Berechnung ignoriert worden, da ihre Berücksichtigung sämtliche Berechnungen mehr aufwändiger gemacht hätte als der geringe Gewinn an Genauigkeit wert gewesen wäre.

Die Diskrepanz zwischen den Werten der Eisenschichtendurchmischung mit Chrom von 10 % bei der TAP und 20 % bis 40 % bei der TEM-Messung lässt sich möglicherweise durch ein Unterschied in der Temperatur erklären, bei der die Proben ausgelagert wurden. Zwar sollten beide Proben bei 600 °C ausgelagert werden, aber möglicherweise kam es hierbei bei einem der beiden oder sogar beiden Öfen zu Temperaturschwankungen. Weitere Untersuchungen von Herrn Patrick Stender ergaben, dass seine Proben bereits bei 650 °C eine Durchmischung von 30 % aufweisen [7]. Ein Gesamtunterschied von ungefähr 50 °C zwischen beiden Auslagerungstemperaturen würde demnach bereits ausreichen, um die in dieser Arbeit ermittelten Durchmischungsunterschiede zu verursachen.

Der Vergleich der ermittelten Übergangsteigungen der TAP- und der TEM-Messungen zeigt somit, dass der TEM-Wert um einen Faktor von 2 bis 4 geringer ist als die flachere TAP-Steigung der Übergangsschicht Chrom-Eisen und um einen Faktor von 4 bis 12 geringer ist als die steilere TAP-Steigerung der Eisen-Chrom Übergangsschicht. Von den Vergleichsmessungen der Probe im Präparationszustand ist bekannt, dass nur der Wert der flacheren Steigung reproduziert werden kann. Die weitere Diskussion beschränkt sich daher auf die Ursache für den Unterschied in dieser Messung zwischen diesen Übergängen. Dass hier aber wie zuvor mit den Elementverteilungsaufnahmen praktisch gleich große Übergangsteigungen zwischen den verschiedenen Übergangsarten ermittelt wurden deutet darauf hin, dass nicht ein generelles Auflösungslimit des TEMs die Reproduktion der TAP-Messwerte für die Eisen-Chrom-Übergänge verhindert hat.

Der Ursprung des Unterschieds zwischen den Messergebnissen ist wahrscheinlich auf die beobachtete veränderte Beschaffenheit der Schichtgrenzen zurück zu führen. Während diese Grenzen bei den Proben im Präparationszustand sehr gerade verlaufen, ohne dass Einschüsse des einen Elements in das andere zu erkennen sind (siehe Abb. 4.21), zeigen die Verteilungsbilder der Proben nach der Auslagerung Schichtgrenzen, die häufig leichte Unebenheiten enthalten und verschieden starke Einschlüsse des Eisens in die Chromschichten aufweisen (siehe Abb. 4.26 und 4.29). Es ist anzunehmen, dass sich der wellenartige Charakter der Grenzschichten in alle drei Raumdimensionen erstreckt. Die TEM-Elementverteilungsprofile werden damit durch diese unregelmäßigen Schichtoberflächen doppelt beeinflusst, zum einen durch die bei der Profilerstellung bestimmten Integrationsrichtung und zum anderen durch die bei der EFTEM-Messung unvermeidliche Integration entlang der Richtung des Elektronenstrahls. Die Profile sind damit das Ergebnis einer zweifachen Integration eines dreidimensionalen Objekts, wobei einmal über die gesamte Probenbreite von ungefähr 20 nm und das andere Mal über eine Breite von ungefähr 5 nm integriert wird. Nur der zweite Wert kann durch die Einstellung des Profilerbereichs beeinflusst werden. Da die Breite der meisten Unebenheiten in diese Größenordnung fallen oder diese sogar unterschreiten, wirken sie in ähnlicher Weise auf das ermittelte Profil wie eine durchgehende Übergangsschicht mit einer größeren Stärke.

Die TAP-Messungen zeigten ebenfalls ein Verlust an Grenzflächenschärfe bei zunehmender Auslagerungstemperatur. Bei der Auswertung dieser Messungen konnten allerdings die Auswirkungen der Strukturveränderung und der Verkipfung der Probe durch eine geschickte Positionierung des Integrationszylinders besser kompensiert werden.

Abschließend sollte noch erwähnt werden, dass die TEM-Untersuchung mit dem Ziel zur Bestimmung der Auflösungsgrenzen durchgeführt wurden. Dementsprechend wurden vorzugsweise die Probenstellen für die Profilerbereiche ausgewählt, die eine möglichst gut voneinander abgetrennte Schichtstruktur aufweisen. Das Umfeld dieser Profilerbereiche zeichnet sich zumeist durch unschärfere Schichtgrenzen,

Schatten aufgrund von abweichenden Kristallausrichtungen und den zuvor erwähnten Eisenkanälen aus. Vor allem bei den ausgelagerten Schichtsystemen kann die Qualität der Schichtgrenzen daher nur ungenügend durch einen einzelnen Wert ausgedrückt werden. Die hier bestimmten Werte können aber als eine Obergrenze der erreichbaren Schichtqualität mit der benutzten Probenpräparationstechnik angesehen werden.



## 5. Zusammenfassung

In dieser Arbeit konnte gezeigt werden, dass mit den Methoden der Elementverteilungsaufnahmen und der Atomsondentomographie gleichartige Schichtsysteme mit einer vergleichbaren Genauigkeit untersucht werden können. Dieses ist allerdings nur unter optimalen Bedingungen möglich, da eine große Anzahl an Fehlerquellen vorhanden ist, die bei der in dieser Arbeit untersuchten Auflösung im Sub-Nanometerbereich die Ergebnisse der Elektronenmikroskopie stark beeinflussen können. So war eine der ersten Fehlerquellen, die beseitigt oder zumindest stark unterdrückt werden musste, die während der Aufnahme der EFTEM-Bilder auftretenden Probendrift. Ein erheblicher Teil dieser Arbeit wurde darauf verwendet, eine Aufnahme-prozedur zu entwickeln und zu testen, die es ermöglicht, dass die einzelnen EFTEM-Bilder in eine größere Zahl von Subbildern aufgeteilt werden konnten, die durch ihre geringere Belichtungsdauer einem entsprechend geringeren Einfluss der Drift ausgesetzt sind. Des Weiteren musste der Abbildungsvorgang des Elektronenmikroskops berücksichtigt werden, da dieser insbesondere zu hohen Auflösungen hin die Detektion des Probensignals verfälscht. Hierfür wurde eine bereits vorhandene Softwarelösung so modifiziert, dass sie den speziellen Anforderungen der vorgenommenen Untersuchungen genügt. Weiterhin ist es notwendig, dass die Schichtgrenzen des Probensystems möglichst gerade und parallel zum Elektronenstahl verlaufen, damit aufgrund der Projektion in Strahlenrichtung, die bei Aufnahmen des Elektronenmikroskops für Elementverteilungsbilder unvermeidbar ist, nicht ein falscher Eindruck von der Übergangsschichtbeschaffenheit entsteht. Doch auch wenn all diese Fehlerquellen beachtet und weitestgehend kompensiert wurden, können unbekannte Probeneigenschaften die Messwerte verändern und die gefolgerten Ergebnisse verfälschen, wie es in dieser Arbeit bei der Vermessung der Eisen-Chrom-Übergangsschichten aufgetreten ist.

Auch wenn die erreichten Auflösungen vergleichbar sind, bietet die Atomsonde den Vorteil, dass die Messdaten in eine dreidimensionale Darstellung der Probe umgerechnet werden können und die Kompositionsprofile flexibel an deren Struktur anpassbar sind. Auf diese Weise können komplizierte Probenstrukturen, wie sie bei der Auslagerung der Schichtsysteme bei 600 °C auftreten, sehr viel genauer untersucht und anschaulicher dargestellt werden. TEM-Untersuchungen haben hingegen den Vorteil, dass ein sehr viel größerer Probenbereich in einer einzelnen Untersuchung erforschbar ist. Selbst wenn der schließlich aufgezeichnete Probenbereich ungefähr die gleichen Ausmaße hat wie die Breite einer TAP-Spitze, wie es in dieser Arbeit der Fall ist, besteht zuvor die Möglichkeit, diesen Bereich frei aus einer Ge-

samtfläche von bis zu  $2 \times 2$  mm auszuwählen. Dadurch kann der interessanteste Teil der Probe selektiv untersucht werden, während sich bei den TAP-Messungen dieser Bereich in jedem Fall innerhalb des Volumens der Probenspitze befinden muss.

Insgesamt ist somit die Tomographische Atomsonde besonders dafür geeignet, kleine und komplexe Probenstrukturen zu untersuchen. Zum Beispiel beinhaltet die Arbeit von Patrick Stender die Aufnahmen sogenannten „Triple-Linien“, die das Eisen in den Chromschichten bildet, wenn die Proben bei genügend hohen Temperaturen ausgelagert werden. Aufgrund ihrer Dicke von wenigen Nanometern sind sie in den TEM-Bildern, wenn überhaupt, dann nur so schwach abgebildet, dass sie kaum vom Rauschen zu unterscheiden sind. Bei der dreidimensionalen Rekonstruktion der TAP-Spitzen können diese Linien jedoch hervorragend dargestellt werden (Abb. 5.1).

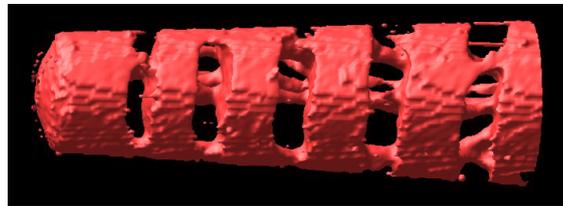


Abbildung 5.1.: Dreidimensionale plastische Rekonstruktion von Eisenkanälen innerhalb einer ca. 10 nm starken Chromschicht. Nur die Bereiche, in denen die Eisenkonzentration mindestens 60 % beträgt, sind dargestellt.

Die Elementverteilungsaufnahmen hingegen eignet sich sehr gut, um die Probenstruktur über größere Bereiche zu untersuchen. Es besteht die Möglichkeit, ebenso kleine Bereiche wie mit der TAP hochaufgelöst zu untersuchen, doch wirkt sich in dieser Größenordnung die unausweichliche Projektion auf ein zweidimensionales Bild negativ auf die Genauigkeit aus. Wird jedoch ein Bereich der Probe untersucht, dessen Größenordnung die der Probendicke überschreitet, wird deren Effekt auf die Messergebnisse vernachlässigbar. Das TEM bietet zusätzlich noch eine große Anzahl an anderen Untersuchungsmethoden, die in dieser Arbeit nicht angesprochen wurden. So hätte zum Beispiel die Kristallstruktur der Probe untersucht werden können durch die Aufnahme und Auswertung von Beugungsdiagrammen oder Hochauflösungsbildern. Ebenso hätte die Untersuchung der Übergangsschichten möglicherweise unterstützt werden können durch die Nutzung der Rastertransmissionselektronenmikroskopie oder durch die Erstellung von Elektronverlustspektroskopie-Profilen (ELSP) [45].

Im Verlauf dieser Arbeit haben sich einige Fragen ergeben, deren Beantwortung nicht wichtig für die Arbeit selbst waren, aber im Allgemeinen von Interesse sein könnten. Zuerst ist hierbei der Unterschied in der Chromkonzentration innerhalb der Eisenschichten zu nennen, der nach der Auslagerung der Proben zwischen bei-

---

den Methoden ermittelt wurde (siehe Kap. 4.3.2). Wir haben die Annahme getroffen, dass dieser Unterschied durch eine Temperaturdifferenz von ungefähr 50 °C bei der Auslagerung beider Proben erzeugt wurde. Interessant ist nun natürlich, ob der Fehler wirklich durch die benutzten Öfen erzeugt wurde und wenn ja, welcher der Öfen in welchem Maße falsche Temperaturen liefert. Hierdurch können Fehler bei späteren Probenpräparationen vermieden werden.

Die nächste Frage ergibt sich bei der Bestimmung der Chromkonzentration innerhalb der Eisenschichten durch die Elementverteilungsbilder. Das Intensitätssignal lässt auf eine Konzentration von ungefähr 40 % schließen, während eine Berechnung der Konzentration über die Verbreiterung der Schichtstärke auf eine geringere Konzentration von 20 % schließen lässt (siehe Kap. 4.3.2). Für diese Arbeit war eine genaue Bestimmung dieses Wertes nicht von großer Bedeutung, da das Auflösungsvermögen der Elementverteilungsaufnahmen bei diesen Proben bereits stark durch die unperiodischen Unebenheiten der Grenzschichten beeinflusst wurde und daher in jedem Falle nicht genau bestimmt werden konnte. Für die Quantisierung von Elementverteilungsaufnahmen ist die Klärung der Ursache dieses Unterschieds allerdings von erheblichem Interesse, da hierbei generell von einer proportionalen Abhängigkeit zwischen Intensitätssignal und Anzahl der Atome im untersuchten Flächenbereich ausgegangen wird, was hier aber offenbar nicht der Fall ist.

Eine weitere Frage ergibt sich aus der Messung der Übergangsteigung zwischen den Eisen-Chrom-Schichten, bei denen Eisen auf Chrom aufgetragen wurde. Die TAP-Messungen ergaben für diese Übergangsschichten eine andere Steigung als bei den Übergangsschichten, bei denen die Auftragungsreihenfolge anders herum war. Die Elementverteilungsaufnahmen zeigten hier jedoch praktisch keinen Unterschied. Eine Klärung dieser Diskrepanz könnte deshalb interessant sein, da diese entweder durch die unterschiedliche Probenpräparation erzeugt wurde oder aber auf unbekannte Effekte zurück zu führen ist, welche die Bilderzeugung einer der beiden Methoden verfälscht haben.

Schließlich soll hier noch auf eine Optimierungsmöglichkeit der verwendeten Methode zum Erstellen und Auswerten der Elementverteilungsbilder hingewiesen werden. Während in dieser Arbeit das Hauptaugenmerk auf die Verbesserung der EFTEM-Aufnahmemethode lag und diese nach momentanen Kenntnisstand nicht weiter verbessert werden kann, vom Austausch von Hardwarekomponenten wie zum Beispiel des Kamerasystems einmal abgesehen, so bietet der Auswertungsprozess noch einige Verbesserungsmöglichkeiten. Ideal wäre es natürlich, wenn die Auswirkungen der instrumentellen Fehlerquellen direkt aus den aufgenommenen EFTEM-Bildern heraus gerechnet werden könnten. Dieses konnte bisher nicht durchgeführt werden, weil dabei das Rauschen überproportional verstärkt wird und damit praktisch sämtliche interessanten Informationen des Bildes überlagert werden. Eine einfachere Verbesserung des Auswertungsprozesses wäre, die experimentell ermittelten Profile in eine idealisierte Objektfunktion ohne Rauschanteile umzuformen, zum Beispiel durch eine geeignete Fitfunktion. Diese Objektfunktion könnte dann von

## 5. Zusammenfassung

---

den Einflüssen der instrumentellen Fehler befreit werden, wodurch sich direkt ein theoretischer Verlauf des untersuchten Schichtsystems ergeben würde. Auf diese Weise könnte das bisher verwendete iterative Verfahren ersetzt werden und somit die benötigte Zeit für die Auswertung der Messungen im erheblichen Maße reduziert werden.

## 6. Abstract

Our investigation shows that the spatial resolutions of elemental maps and tomographic atom probe measurements are comparable if similar layer systems are observed. However, this is only possible as long as the acquisition parameters are optimized for the elemental mapping, because there are many sources that can decrease the spatial resolution. A major part of this work was spent on the development of an acquisition procedure for the transmission electron microscope (TEM), which effectively decreases the effect of the spatial drift from the microscope by taking several short-time images and automatically combining them drift-corrected instead of taking one long-time image in the conventional way. The resulting images are less affected by the spatial drift because the effect of the drift in the short-time images is weaker than in the long-time ones.

For the interpretation of the elemental maps the influence of the imaging process of the microscope was taken into account. For this, an already existing software solution was modified to fit our requirements. With this software it is possible to create a virtual TEM and calculate its influence on the imaging process of a theoretical specimen.

Furthermore it is of fundamental importance to ensure that the unavoidable process of the projection along the electron beam of the TEM has no influence on the spatial resolution of the elemental map. For the examined layer system this was possible as long as the boundary layers were plane and parallel to the electron beam. Specimens with rough boundary layers were also investigated by elemental mapping, but the spatial resolution of the tomographic atom probe could not be attained with these maps.



# A. Anhang

## A.1. Die Positionierung der Energiefenster

Die Position  $E_s$  des Energiefensters zur Signalaufzeichnung wird so gewählt, dass das resultierende SNR möglichst groß wird. Das SNR ist neben der Position von  $E_s$  auch von den Positionen der Vorkantenfenster  $E_{u1}$ ,  $E_{u2}$ , usw. abhängig, wobei diese in den statistische Extrapolationsfehler der Untergrundkorrektur eingehen.

Bei der Nutzung von 2 Vorkantenfenstern wird der statistische Extrapolationsfehler minimiert durch ein breites Intervall  $[E_{u1}, E_{u2}]$  zur Untergrundextrapolation und einem kleinen Abstand  $E_s - \frac{1}{2}(E_{u1} + E_{u2})$  zwischen den Energiebereichen zur Untergrund- und zur Signalaufzeichnung. Aus diesen Betrachtungen können folgende allgemeine Regeln zur Positionierung der Energiefenster abgeleitet werden [46]:

1. Für eine Ionisationskante mit Sägezahnprofil sollte das Energiefenster zur Signalaufzeichnung ( $E_s$ ) direkt oberhalb der Kantenenergie positioniert werden. Diese Wahl für  $E_s$  garantiert ein maximales Signal-Untergrund-Verhältnis (SUV) und einen minimalen statistischen Extrapolationsfehler. Im Falle einer verzögerten Kante erfordert die Wahl der Fensterposition  $E_s$  einen Kompromiss zwischen einem hohen SUV und einem kleinen Extrapolationsfehler. Das SUV ist maximal, wenn das Energiefenster auf das Maximum der verzögerten Kante gelegt wird, während ein Energiefenster direkt oberhalb der Kantenenergie den Abstand  $E_s - \frac{1}{2}(E_{u1} + E_{u2})$  und somit den statistischen Untergrundextrapolationsfehler minimiert. Das beste SNR wird bei einer Fensterposition zwischen der Kantenenergie und der Energie des Maximums der verzögerten Kante erreicht. Die optimale Position ist vom speziellen Profil der betrachteten Kante abhängig.
2. Das erste Energiefenster zur Untergrundextrapolation  $E_{u2}$  sollte möglichst nahe an der Kante positioniert werden, um das Extrapolationsintervall  $[E_{u1}, E_{u2}]$  zu maximieren.
3. Die Wahl der Position  $E_{u1}$  des zweiten Energiefensters zur Untergrundextrapolation erfordert einen Kompromiss zwischen systematischen und statistischen Fehlern. Ein großes Intervall  $[E_{u1}, E_{u2}]$  liefert einen kleinen statistischen Extrapolationsfehler. Mit zunehmender Intervallsbreite  $E_{u2} - E_{u1}$  wächst aber

der systematische Fehler bei der Untergrundsubtraktion, da das Modell für die Energieabhängigkeit der Untergrundintensität maximal innerhalb eines Energiebereiches von etwa 200 eV gültig ist [15]. Wenn die Ionisationskante des interessierenden Elements den Ionisationskanten anderer Elemente überlagert ist, kann der Gültigkeitsbereich des Modells sogar deutlich kleiner sein.

Zu der optimalen Positionierung von 3 Vorkantenfenstern wurden von Benedikt Gralla Untersuchungen vorgenommen [12]. Er kam zu dem Ergebnis, dass die Energiefenster  $E_s$ ,  $[E_{u1}$  und  $E_{u3}]$  auf gleiche Weise wie bei der Zweifenstermethode positioniert werden sollten, wobei  $E_{u3}$  die Position von  $E_{u2}$  einnimmt. Das zusätzliche Fenster  $E_{u2}$  sollte zwischen die beiden Vorkantenfenster und so nahe wie möglich an das Fenster  $E_{u1}$  gelegt werden (vergleiche Abbildung 1.5).

## A.2. Das „Weighted-Least-Square-Fit“-Verfahren

Das „Weighted-Least-Square-Fit“-Verfahren zur Untergrundabschätzung wurde bei Pun et al. [10] und Unser et al. [16] vorgestellt. Das Untergrundmodell wird hierzu einem Potenzgesetz folgend (Gl. 1.1) doppellogarithmisch transformiert

$$f_{Fit_i} = \ln(A) - r \ln(E_i) = a - r x_i \quad (\text{A.1})$$

und an den energieabhängigen Intensitätsverlauf in jedem Pixel der Bilderserie angefitet. Im Folgenden wird der Parameter A aufgrund der Transformation und der übersichtlicheren Schreibweise durch den Parameter  $a = \ln(A)$  repräsentiert sein. Der Einfachheit halber wird auf die Angabe von Pixelpositionen in den Formeln verzichtet. Als Stützstellen zur Berechnung des Untergrundes dienen die Bilder vor der Ionisationskante bei den Energien  $E_i$ . Die zu minimierende gewichtete Fehler-summe sieht wie folgt aus

$$\epsilon^2 = \sum_{i=1}^n \omega_i [y_i - f_{Fit_i}]^2 \quad (\text{A.2})$$

mit  $y_i = \ln(I_{U_i})$ . Die Wichtungen berücksichtigen die jeweiligen Unsicherheiten der registrierten Ereignisse  $I_{U_i}$ . In einem ersten Schritt wird für die Wichtungen aufgrund der Poissonverteilung

$$\omega_i = \frac{1}{\text{var}(y_i)} \cong I_{U_i} \quad (\text{A.3})$$

gesetzt. Aus dem Gleichungssystem

$$\frac{\partial \epsilon^2}{\partial a} = 0, \quad \frac{\partial \epsilon^2}{\partial r} = 0 \quad (\text{A.4})$$

folgt nach kurzer Rechnung

$$r = \frac{\sum_i \omega_i y_i \sum_i \omega_i x_i - \sum_i \omega_i \sum_i \omega_i y_i x_i}{\sum_i \omega_i (x_i)^2 \sum_i \omega_i - (\sum_i \omega_i y_i)^2} \quad (\text{A.5})$$

$$a = \frac{\sum_i \omega_i y_i \sum_i \omega_i (x_i)^2 - \sum_i \omega_i x_i \sum_i \omega_i y_i x_i}{\sum_i \omega_i (x_i)^2 \sum_i \omega_i - (\sum_i \omega_i y_i)^2}. \quad (\text{A.6})$$

Die Erwartungswerte für die Parameter werden durch die Minimierung der gewichteten quadratischen Abweichungen zwischen dem Untergrundmodell und den experimentellen Daten  $I_{U_i}$  ermittelt. In einem iterativen Prozess werden bei jedem neuen Schritt die zuvor berechneten Parameter dazu verwendet, die Wichtungen nach dem Potenzgesetz (Gl. 1.1) zu aktualisieren. Die Startwerte für die Wichtungen (Gl. A.3) werden so ab dem zweiten Iterationsschritt durch berechnete Intensitätswerte ersetzt. Erfahrungsgemäß zeigt sich nach drei bis fünf Iterationsschritten eine gute Konvergenz [11].

### A.3. Abschätzung der Verkipfung des Schichtsystems

Bei der Bestimmung der Diffusion zwischen den Schichten eines Schichtsystems mit Hilfe eines Elementverteilungsbildes ist es wichtig, dass die Schichtgrenzen bei den EFTEM-Aufnahmen möglichst parallel zu der Transmissionsrichtung der Elektronen liegen. Besteht das Schichtsystem aus ähnlichen Elementen mit ähnlich großem Wirkungsquerschnitt (wie es bei Chrom und Eisen der Fall ist, da sich ihre Ordnungszahlen  $Z$  um weniger als 10% unterscheiden), ist das Ausrichten der Probe im Mikroskop nur ungenau möglich, da hierbei inelastisch gefilterte Bilder benutzt werden müssten. Deswegen ist es sinnvoll, die Proben so zu präparieren, dass das Schichtsystem nach dem Einschleusen in das Mikroskop ohne weitere Nachjustage möglichst parallel zum Elektronenstrahl liegt. Die in dieser Arbeit benutzte Probenpräparation ist so angelegt, genau dieses Kriterium möglichst gut zu erfüllen (siehe Kapitel 4.1). Würde jeder Arbeitsschritt perfekt durchgeführt, wäre die Ausrichtung des Schichtsystems absolut parallel zur Durchstrahlrichtung, aber natürlich ist jeder Schritt einer gewissen Ungenauigkeit unterworfen. Im folgenden soll das Ausmaß dieser Ungenauigkeiten für jeden Schritt abgeschätzt werden.

Der erste Schritt der Probenpräparation, das Aufspütern des Schichtsystems, bietet zumindest für die Ausrichtung des Schichtsystems keine relevanten Fehlerquellen. Der Winkel zwischen dem Substrat und dem Element-Target müsste sich deutlich ( $>5^\circ$ ) um die vorgesehenen  $90^\circ$  ändern, um einen Effekt auf die Schichtausrichtung zu haben. Eine andere Fehlerquelle, die in diesem Punkt erwähnenswert ist, ist der Einfluss der Beschaffenheit der Substratoberfläche auf die Geometrie des Schichtsystems. Um eine möglichst glatte Oberfläche zu haben wurde daher ein glatt polierter, einkristalliner Siliziumwafer als Substrat benutzt. Verschmutzungen der Oberfläche wurden durch einen halbminütigen Beschuss mit Argonionen direkt vor dem Aufspütern weitestgehend entfernt. Effekte auf die Schichtgeometrie durch mögliche übrige Unebenheiten der Oberfläche wurden in den Messungen nicht beobachtet.

Auch das Auftrennen des besputterten Substrats in einzelne Streifen hat keine relevanten Auswirkungen, da sich Ungenauigkeiten hierbei nur in der Gesamtbreite der Probe zeigen, nicht aber in der Ausrichtung der Schichten.

Der erste für die Ausrichtung der Schichten relevante Arbeitsschritt ist das Zusammenkleben der Substratstreifen an ihren Schichtseiten. Da dieser Arbeitsschritt „nach Augenmaß“ durchgeführt wird, wird eine Ungenauigkeit von 2% angenommen. Dieses bedeutet bei einer normalen Streifenlänge von 1 cm einen Kleberdickenunterschied von  $\pm 0,2$  mm zwischen den beiden Längsenden der Streifen. Für eine gedünnte Probenstelle von 20 nm Dicke ergibt sich somit eine Schichtenschräge von  $\pm 0,4$  nm.

Das Einbetten des zusammengeklebten Doppelstreifens beinhaltet die nächste

Fehlerquelle. Die Doppelstreifen sind mit geringer Varianz 2 mm breit und 1,4 mm hoch, die Edelstahlröhrchen besitzen einen Innendurchmesser von 2,5 mm. Um den Spielraum des Doppelstreifens in der Verkipfungsrelevanten „Hoch“-Richtung zu erhalten wird zweimal die Formel für die Sehnenlänge  $S$  eines Kreise mit dem Radius  $r$  benutzt:

$$S = 2 \cdot r \cdot \left( \sin \frac{\alpha}{2} \right). \quad (\text{A.7})$$

Durch das Einsetzen von  $S = 2$  mm folgt  $\alpha = 106^\circ$ . Die Sehnenlänge  $S$  für  $74^\circ$  ergibt 1,5 mm. Der Spielraum des Doppelstreifens beträgt somit 0,1 mm. Durch die Länge von 1 cm ergibt sich hier ein Verhältnis von 100:1, was in einer Schichtschräglage von  $\pm 0,2$  nm resultiert.

In der weiteren Probenpräparation ergeben sich noch durch das Schneiden der Probenröhrchen in Scheiben und durch das Abpolieren beider Scheibenseiten jeweils ein abgeschätzter Verkipfungsfehler von 2%, also  $\pm 0.4$  nm. Sämtliche restlichen Arbeitsschritte haben keinen weiteren Einfluss.

Folglich ergibt sich durch die Verkipfung der Schichtsysteme zum Elektronenstrahl für die Bestimmung der Breite der Übergangsbereiche der Schichtsysteme ein Fehler von  $\pm 0,8$  nm (Gauß'sches Fehlerfortpflanzungsgesetz). Da die Auswirkungen einer „negativen“ Verkipfung auf das TEM-Bild von denen einer „positiven“ Verkipfung nicht zu unterscheiden sind, muss somit bei der Auswertung diesen Bilder mit eine Abweichung von bis zu 0,8 nm von der eigentlichen Übergangsbreite gerechnet werden.



# Literaturverzeichnis

- [1] Intel<sup>®</sup> Corporation, *4004 Single Chip 4-Bit P-Channel Microprocessor* (1974).
- [2] Intel<sup>®</sup> Corporation, *The Intel<sup>®</sup> Itanium<sup>®</sup> Processor 9300 Series* (2010).
- [3] Binasch, G., Grünberg, P., Sauernbach, F., Zinn, W., *Enhanced magnetoresistance in layered magnetic structures with antiferromagnetic interlayer exchange*, Phys. Rev. B, **39** (1988) 4828–4830.
- [4] Baibich, M., Broto, J., Fert, A., Dau, F. N. V., Petroff, F., Eitenne, P., Creuzet, G., Friederich, A., Chazelas, J., *Giant Magnetoresistance of (001)Fe/(001)Cr Magnetic Superlattices*, Phys. Rev. Lett., **61** (1988) 2472–2475.
- [5] Breidbach, M., Bürgler, D., Grünberg, P., *Current-in-plane giant magnetoresistance: The effect of interface roughness and spin-depolarization due to the proximity of a buffer layer*, J. Magn. Magn. Mater., **307** (2006) L1–L6.
- [6] Müller, E. W., *Das Feldionenmikroskop*, Z.Phys., **131** (1951) 136–142.
- [7] Stender, P., *Thermal stability and reaction of nanocrystalline Fe/Cr multilayers*, Dissertation, Westfälische Wilhelms-Universität Münster (in Vorbereitung).
- [8] Reimer, L., Kohl, H., *Transmission Electron Microscopy* (Springer Science+Business Media, LLC, 2008), 5 Auflage.
- [9] Egerton, R. F., *Inelastic scattering of 80keV electrons in amorphous carbon*, Phil. Mag., **31** (1975) 199–215.
- [10] Pun, T., Ellis, J. R., Eden, M., *Optimized acquisition parameters and statistical detection limit in quantitative EELS*, Journal of Microscopy, **135** (1984) 295–316.
- [11] Müller, I., *Einsatz eines multivariaten Analyseverfahrens zur Segmentierung von Elementverteilungsbildern*, Dissertation, Westfälische Wilhelms-Universität Münster (2001).
- [12] Gralla, B., *Optimierung der Energieverlustfensterposition und Fensterbreite für die Aufnahme von Elementverteilungsbildern* (2003).

- [13] Krivanek, O. L., Gubbens, A. J., Kundmann, M. K., Carpenter, G. C., *Elemental mapping with an energy selecting imaging filter*, *Proceedings of MSA* (Hrsg. Bailey, G. W., Rieder, C. L.) (San Francisco Press, 1993), 586–587.
- [14] Egerton, R. F., *Electron energy-loss spectroscopy in the electron microscope* (Plenum Press, New York, 1989).
- [15] Colliex, C., *Advances in Optical and Electron Microscopy*, Vol. 9 (Academic Press, New York and London, 1984).
- [16] Unser, M., Ellis, J. R., Pun, T., Eden, M., *Optimal background estimation in EELS*, *J. of Microscopy*, **145** (1987) 245–256.
- [17] Rose, A., *A unified approach to the performance of photographic film, television pick-up tubes, and the human eye*, *J. Soc. Motion Picture Engrs.*, **47** (1946) 273–294.
- [18] Köhler, A., *Ein neues Beleuchtungsverfahren für mikrophotographische Zwecke*, *Zeitschr. f. wiss. Mikroskopie*, **10** (1893) 433–440.
- [19] Williams, D. B., Carter, C. B., *Transmission Electron Microscopy. A Textbook for Materials Science. Bd. I - IV* (Springer Netherlands, 1996), 6 Auflage.
- [20] Egerton, R. F., *Physical Principles of Electron Microscopy: An Introduction to TEM, SEM, and AEM* (Springer, Berlin, 2005).
- [21] Carl Zeiss NTS GmbH, *LIBRA<sup>®</sup> 200 Benutzerhandbuch*, 344000-0000-026 Auflage (2008).
- [22] Carl Zeiss SMT, *In-column EFTEM Technology with corrected OMEGA Filter*, 04-04 Auflage (2004).
- [23] Krämer, K., *Messung und Berechnung von Intensitätsprofilen in Elementverteilungsbildern von Nanoröhrchen im Rastertransmissionselektronenmikroskop* (1997).
- [24] Heil, T., Kohl, H., *Optimization of EFTEM image acquisition by using elastically filtered images for drift correction*, *Ultramicroscopy*, **110** (2010) 748–753.
- [25] Aoyama, K., Matsumoto, R., Komatsu, Y., *How to make mapping images of biological specimens - data collection and image processing*, *Journal of Electron Microscopy*, **51** (2002) 257–263.
- [26] Terada, S., Aoyama, T., Yano, F., Mitsui, Y., *Time-resolved acquisition technique for elemental mapping by energy-filtering TEM*, *Journal of Electron Microscopy*, **50** (2001) 83–87.

- [27] Yuan, L., Sun, J., Quan, L., Shum, H., *Image Deblurring with Blurred/Noisy Image Pairs*, ACM Trans. Graph., **26** (2007).
- [28] Grogger, W., Varela, M., Ristau, R., Schaffer, B., Hofer, F., Krishnan, K., *Energy-filtering transmission electron microscopy on the nanometer length scale*, J. of Elec. Spectr. and Rel. Phen., **143** (2005) 139–147.
- [29] Schaffer, B., Grogger, W., Kothleitner, G., *Automated spatial drift correction for EFTEM image series*, Ultramicroscopy, **102** (2004) 27–36.
- [30] Burger, W., Burger, M., *Digital Bildverarbeitung* (Springer Berlin Heidelberg, 2006), 2 Auflage.
- [31] Gonzalez, R. C., Woods, R. E., *Digital Image Processing* (Addison-Wesley, 1992), 3 Auflage.
- [32] Sonka, M., Hlavac, V., Boyle, R., *Image Processing, Analysis, and Machine Vision* (PWS Publishing, Pacific Grove, California 93950, 1998), 2 Auflage.
- [33] Rosenfeld, A., Kak, A. C., *Digital picture processing* (Academic Press, Inc. Orlando, 1982), 2 Auflage.
- [34] *Abbildungsfehler*, <http://de.wikipedia.org/wiki/Abbildungsfehler> (2009).
- [35] Berger, A., Kohl, H., *Elemental mapping using an imaging energy filter: image formation and resolution limits*, Microsc. Microanal. Microstruct., **3** (1992) 159–174.
- [36] Hülk, C., *Charakterisierung von CCD-Kamerasystemen in der Transmissions-elektronenmikroskopie und deren Einsatz bei der Erstellung von Elementverteilungsbildern*, Dissertation, Westfälische Wilhelms-Universität Münster (1998).
- [37] Egerton, R. F., *The range of validity of EELS microanalysis formulae*, Ultramicroscopy, **6** (1981) 297–300.
- [38] Egerton, R. F., Cheng, S. C., *Measurement of local thickness by electron energy-loss spectroscopy*, Ultramicroscopy, **21** (1987) 231–244.
- [39] Kohl, H., Rose, H., *Theory of Image Formation by Inelastically Scattered Electrons in the Electron Microscopy*, Adv. Elec. and Elec. Physics, **65** (1985) 173–225.
- [40] Weng, X., Rez, P., *Solid State Effects on Core Electron Cross-Sections used in Microanalysis*, Ultramicroscopy, **25** (1988) 345–348.

- [41] Knippelmeyer, R., *Bestimmung von Übertragungsfunktionen zur quantitativen Auswertung von Elementverteilungsbildern*, Dissertation, Westfälische Wilhelms-Universität Münster (2000).
- [42] Miller, M. K., *Atom Probe Tomography* (Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York, 2000).
- [43] Fuchs, H., *Nanotechnology*, Vol. 6 (Wiley-VCH, Weinheim, 2009).
- [44] Stender, B., Oberdorfer, C., Artmeier, M., Pelka, P., Spaleck, F., Schmitz, G., *New tomographic atom probe at University of Muenster, Germany*, *Ultramicroscopy*, **107** (2007) 726–733.
- [45] Stoloja, V., Moreau, P., Henley, S., Goringe, M., Silva, S., *Energy loss spectroscopic profiling across linear interfaces: The example of amorphous carbon superlattices*, *Ultramicroscopy*, **106** (2006) 346–355.
- [46] Berger, A., *Abbildung von Elementverteilungen mit hoher Ortsauflösung im Transmissions-Elektronenmikroskop*, Dissertation, Technische Universität Darmstadt (1993).

# Danksagung

Abschließend möchte ich mich bei allen bedanken, die mich bei der Fertigstellung dieser Arbeit unterstützt haben. Besonders hervor zu heben sind dabei:

Prof. Dr. Helmut Kohl, der mir die Möglichkeit bot, diese Arbeit in seiner Arbeitsgruppe anzufertigen. Seine Fachkenntnisse und vor allem seine Bereitschaft, diese gerne zu teilen, waren eine unschätzbare Hilfe für mich.

Allen ehemaligen und aktuellen Mitgliedern der Arbeitsgruppe Elektronenmikroskopie, mit denen ich die Ehre hatte zusammen zu arbeiten und die alle zum Gelingen diese Arbeit beigetragen haben. Dafür und für das allzeit angenehme Arbeitsklima gilt mein Dank Michael Epping, Martin Frigge, Benedikt Gralla, Dieter Hinderks, Anne-Kathrina Hoffmeister, Carsten Kreyenschulte, Mi-Young Park, Yukyung Park, Claudia Prietzel, Markus Silder, Andreas Thesing und Jan-Philipp van de Sand.

Zusätzlich bedanken möchte ich mich bei Michael Epping und Benedikt Gralla, da ich die von ihnen geschriebenen Routinen zur Erstellung von Elementverteilungsaufnahmen benutzen durfte.

Weiterhin gilt mein Dank Prof. Dr. Guido Schmitz für die Anregung zum Thema dieser Arbeit und für seine Unterstützung mit Rat und Tat.

Patrick Stender, Arbeitsgruppe Schmitz, für die freundliche Bereitstellung seiner gesammelten Messdaten sowie für die geführten fachlichen Diskussionen und seine Unterstützung bei der Präparation der Proben.

Dr. Dietmar Baither für die unermüdliche Wartung des LIBRAs<sup>®</sup>, für seine Hilfestellungen bei Problemen mit dem LIBRA<sup>®</sup> und für die geführten Diskussionen über Fragen zur Materialphysik.

Das Institut für Materialphysik der WWU im Allgemeinen und die Arbeitsgruppe Schmitz im Speziellen für die gebotene Hilfeleistungen und der Bereitstellung ihrer technischen Gerätschaften zur Probenpräparation.