

# **Phasenkontrast in der Transmissionselektronenmikroskopie mit elektrostatischen Phasenplatten**

zur Erlangung des akademischen Grades eines  
DOKTORS DER NATURWISSENSCHAFTEN  
von der Fakultät für Physik  
des Karlsruher Institutes für Technologie (KIT)

genehmigte

DISSERTATION

von

Dipl. Phys. Björn Gamm

aus Pforzheim

Tag der mündlichen Prüfung: 25.1.2013

Hauptberichter: Prof. Dr. Dagmar Gerthsen

Mitberichter: Prof. Dr. Rasmus R. Schröder

angefertigt am  
Laboratorium für Elektronenmikroskopie  
Karlsruher Institut für Technologie



## Abstract (deutsch)

In dieser Arbeit wird die Anwendung elektrostatischer Phasenplatten in der Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) erforscht und diskutiert. Phasenplatten ermöglichen durch den sogenannten Phasenkontrast, die scharfe Abbildung von Proben, welche ansonsten transparent erscheinen.

Das Design, die Herstellung von elektrostatischen Phasenplatten und deren Implementierung in ein Mikroskop stellen eine technologische Herausforderung für die Mikro- und Nanostrukturierungs-Methoden dar. In dieser Arbeit wurden diesbezüglich entscheidende Fortschritte erzielt.

Die abbildenden Eigenschaften dieser Phasenplatten werden untersucht. Ein vollständiges Simulations-Modell für Phasenkontrast in der TEM wird experimentell auf einer absoluten Intensitätsskala verifiziert. Es wird ein Verfahren entwickelt, welches eine Umkehrung dieses Modells erlaubt und somit die Berechnung der Objekt-Wellenfunktion aus Phasenkontrast-Aufnahmen ermöglicht. Die hergestellten Phasenplatten wurden an verschiedenen relevanten Proben getestet, ihre Funktion demonstriert und eine Berechnung der Objekt-Wellenfunktion exemplarisch durchgeführt.

## Abstract (english)

In this work the application of electrostatic phase plates in transmission electron microscopy (TEM) is studied and discussed. By use of so called phase contrast, phase plates enable observation of specimens which appear otherwise transparent.

The design, the production of electrostatic phase plate and their implementation into a microscope are challenges for micro- and nano-structuring methods. In this regard significant progress has been accomplished in this work.

The imaging properties of phase plates are investigated. A complete simulation model for phase contrast in TEM is experimentally verified on an absolute intensity scale. A method is developed, which allows the inversion of this model. This allows the calculation of the object wave-function from phase contrast images. The produced phase plates are tested on relevant specimens, their function is demonstrated, as well as an exemplary calculation of an object wave-function is performed.

<b>ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS</b>	<b>7</b>
<b>EINLEITUNG</b>	<b>9</b>
<b>1 EINFÜHRUNG IN DIE PHASENKONTRAST-TRANSMISSIONSELEKTRONENMIKROSKOPIE</b>	<b>13</b>
<b>1.1 Transmissionselektronenmikroskop</b>	<b>13</b>
1.1.1 Die Transferfunktion	16
1.1.2 Kohärente Abbildung	17
1.1.3 Inkohärente Abbildung	18
1.1.4 Partielle Kohärenz	18
1.1.5 Aberrationen höherer Ordnung	20
1.1.6 Lineare und Nicht-lineare Bildentstehung	22
<b>1.2 Näherung des Schwachen Phasenobjekts – Transparente Proben</b>	<b>23</b>
1.2.1 Scherzer-Defokus	24
1.2.2 Phasenplatte	29
1.2.3 Phasenkontrast mit $C_S$ -Korrektor	30
<b>1.3 Bestimmung der Wellenfunktion - Ein inverses Problem</b>	<b>32</b>
1.3.1 Holographie	33
1.3.2 Gabor Hologramm	34
1.3.3 Leith-Upatnieks Hologramm	35
1.3.4 Defokus-Serien	36
1.3.5 Phasenplatte	36
<b>2 PHASENPLATTEN TECHNOLOGIE</b>	<b>38</b>
<b>2.1 Stand der Technik</b>	<b>39</b>
2.1.1 Film-Phasenplatten	39
2.1.2 Elektrostatische Phasenplatten	41
2.1.3 Andere Phasenplatten	44
2.1.4 Phasenplatten-Zoo	45
<b>2.2 Herstellungsverfahren</b>	<b>47</b>
2.2.1 Grundlegendes Verfahren	48
2.2.2 Ätzverfahren	51
<b>2.3 Arbeiten mit einer Zach Phasenplatte</b>	<b>53</b>
2.3.1 Implementierung in ein Transmissionselektronenmikroskop	54
2.3.2 Justage und Alignment	57
2.3.3 Aufladungen an der Phasenplatte	60
<b>2.4 Phasenkontrast-Transmissionselektronenmikroskop</b>	<b>63</b>
2.4.1 Kontaminationen	63
2.4.2 Cut-on Frequenz	68
2.4.3 Elektronenoptik	71
2.4.4 Elektronenquelle	74

2.4.5	CCD-Kamera	77
2.4.6	Phasenplattenhalter	80
<b>3</b>	<b>QUANTITATIVE PHASENKONTRAST TEM</b>	<b>83</b>
<b>3.1</b>	<b>Quantitative Phasenkontrast-Bildsimulation</b>	<b>84</b>
3.1.1	Objektwellen-Funktion	85
3.1.2	Einzelatom Abbildung	87
3.1.3	Vergleich der Simulation mit Experimentellen Daten	89
<b>3.2</b>	<b>Phasenkontrast Bildsimulation mit Phasenplatten</b>	<b>95</b>
3.2.1	Optimale Phasenkontrast-Transferfunktion	96
3.2.2	HRTEM Bildsimulation	99
3.2.3	Wellenfunktionen realer Objekte	101
3.2.4	Besonderheiten der Zach Phasenplatte	106
3.2.5	Partielle Kohärenz und Phasenkontrast	111
3.2.6	Inelastische Streuung und Phasenkontrast	116
<b>3.3</b>	<b>Quantitative Phasenkontrast Methoden</b>	<b>118</b>
3.3.1	Analyse von Phasenkontrast-Bildern	119
3.3.2	Off-Axis Holographie	123
3.3.3	Wellenfunktion-Rekonstruktions-Verfahren	126
3.3.4	Phasenplatten Holographie	133
<b>4</b>	<b>EXPERIMENTE MIT ZACH-PHASENPLATTEN</b>	<b>137</b>
<b>4.1</b>	<b>Konventionelle PP-TEM</b>	<b>137</b>
4.1.1	Nanopartikel	138
4.1.2	Polymere (Organische Solarzellen)	145
<b>4.2</b>	<b>Cryo TEM mit einer Zach Phasenplatte an F-Aktin Filamenten</b>	<b>153</b>
<b>4.3</b>	<b>Hochauflösende TEM mit Zach-Phasenplatten</b>	<b>161</b>
<b>5</b>	<b>DISKUSSION</b>	<b>169</b>
<b>5.1</b>	<b>Phasenplatten: State-of-the-art</b>	<b>169</b>
<b>5.2</b>	<b>Phasenplatten: Die Zukunft</b>	<b>175</b>
<b>6</b>	<b>ZUSAMMENFASSUNG</b>	<b>182</b>
<b>7</b>	<b>DANKSAGUNG</b>	<b>187</b>
<b>I.</b>	<b>BIBLIOGRAPHIE</b>	<b>188</b>
<b>II.</b>	<b>PUBLIKATIONSLISTE</b>	<b>194</b>

III.	ABBILDUNGSVERZEICHNIS	198
IV.	ANHANG	205
A.	Modulations-Transferfunktion	205
B.	Off-Axis Holographie Auswertung	207
C.	Absorber-Schichten von Polymer-Solarzellen	210
D.	Cryo-Präparation	212

## ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS

PP	Phasenplatte
EM	Elektronenmikroskop
SEM	scanning electron microscope / Rasterelektronenmikroskop
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
HRTEM	High Resolution TEM / Hochauflösende TEM
EFTEM	Energiegefilterte TEM
EELS	Electron Energy Loss Spectrum (Energieverlustspektrum)
STEM	Raster TEM
BFP	back focal plane / hintere Brennebene
FFP	front focal plane / vordere Brennebene
OL	Objektiv-Linse
DMU	diffraction magnification unit
FEG	field emission gun
HT	high tension (Hochspannung)
FWHM	full width half maximum / Halbwertsbreite
(P)CTF	(Phasen)-Kontrast-Transferfunktion
MTF	modulation transfer function
PSF	point spread function
(P)SNR	(peak) Signal-to-Noise Ratio
TCC	transmission cross coefficient
FIB	focused ion beam
PVD	physical vapor deposition
RIE	reactive ion etching
WPO(A)	weak phase object (approximation)
TMV	Tabak Mosaik Virus
CCD	charged couple device
CMOS	complementary metal oxide semiconductor
AB-Effekt	Aharonov-Bohm Effekt
ESD	electrostatic discharge
PTC	positive temperature coefficient
WK	Weickenmeier-Kohl Streufaktoren
DT	Doyle-Turner Streufaktoren
TDS	Thermal diffusive scattering

## Variablenverzeichnis

$f$	Brennweite
$E$	Energie
$U$	Spannung
$F$	Strukturfaktor
$T$	Transferfunktion
$A$	Aperturfunktion
$C_s, C_3$	Sphärische Aberration
$Z, C_1$	Defokus
$R_k$	Delokalisation
$k_C$	Cut-On Frequenz
$k$	Raumfrequenz
$E_s, E_T$	Dämpfungsfunktionen für partielle Kohärenz
$\psi$	Wellenfunktion
$\varphi$	Phasenschiebung
$\chi$	Wellenaberrationsfunktion
$\lambda$	Wellenlänge
$\Phi$	Potential
$\Delta_Z$	Defokus-Spread
$n$	Brechungsindex
$f$	Phasengitter
$\alpha$	Semikonvergenz-Winkel
$d_E$	Effektive Quellengröße
$\rho$	Spezifischer Widerstand



## EINLEITUNG

*Die Entwicklung der heutigen Elektronenmikroskope war im Wesentlichen ein Kampf gegen die unerwünschten Folgen derselben Eigenschaften von Elektronenstrahlen, die die sublichtmikroskopische Auflösung erst ermöglicht haben. [...] Wir sollten daher heute auch diejenigen Wissenschaftler nicht verurteilen, die der Elektronenmikroskopie an ihrem Beginn kaum eine Chance gaben. Es ist letzten Endes doch fast ein Wunder, dass alle Schwierigkeiten bisher so weit gelöst werden konnten, dass die Elektronenmikroskopie für so viele naturwissenschaftlichen Disziplinen derart fruchtbar geworden ist.*

E. Ruska, Nobel-Lecture, Dezember 1986

Frits Zernike begründete 1935 das Prinzip der Phasenkontrast-Mikroskopie, als er sich wunderte wieso die Wellentheorie des Lichts bisher nicht auf völlig transparente Objekte angewandt wurde. Er beschreibt in seiner Arbeit (Zernike 1935), dass die Theorie von Rayleigh vorhersagt, dass ein Objekt welches aus einem transparenten Material besteht und lediglich Dickenunterschiede oder Unterschiede in der Brechungsstärke aufweist, eine Abbildung mit homogener Helligkeit und keinen Kontrast im Mikroskop zeigt. Allerdings, so Zernike weiter, beobachtet man diesen speziellen Fall des vollständig verschwindenden Kontrastes selten. Da das Verschwinden des Kontrastes auf ganz bestimmten Phasenbeziehungen zwischen allen zum Bild beitragenden Anteilen beruht, führt schon eine kleine Störung dieser Phasenbeziehungen zur Entstehung von sogenanntem Phasenkontrast.

In der Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) sind transparente und nahezu transparente Proben genauso allgegenwärtig wie in der Lichtmikroskopie. In beiden Fällen handelt es sich meist um organische Proben, welche aus Elementen kleiner Ordnungszahlen wie Kohlenstoff, Sauerstoff sowie Wasserstoff bestehen. In der TEM sind jedoch auch Proben aus deutlich schwereren Elementen wie Silizium oder sogar Kupfer denkbar, die so dünn präpariert werden, dass sie auch für Elektronen transparent sind. Das heißt, dass die Elektronen lediglich eine kleine Phasenschiebung erfahren, welche im Bild durch die Bildung des Betragsquadrats der Wellenfunktion nicht zu sehen ist. Eine kleine Störung in den Phasenbeziehungen der verschiedenen Anteile der Wellenfunktion macht nun diese Phasenschiebungen durch die

Probe sichtbar. Zernike diskutiert für die Lichtmikroskopie verschiedene Methoden um große Störungen hervorzurufen und so das Objekt deutlich sichtbar zu machen. Er nennt zum Beispiel die Abschattung verschiedener Anteile des Raumfrequenzspektrums. In der TEM geht man einen anderen weg, da das Beleuchtungssystem technisch komplizierter ist, und durch die wesentlich kleinere Wellenlänge der Elektronen auch die Abmessungen im Strahlengang viel kleiner sind. Die kleine Störung kann recht simpel durch Defokussieren der Objektivlinse hervorgerufen werden. Dies führt zu einer zusätzlichen Phasenschiebung der Elektronenwelle in Abhängigkeit von der Raumfrequenz, da die Objektivlinse beim Defokussieren große Raumfrequenzen (kleine Bilddetails) stärker phasenschiebt als kleine Raumfrequenzen (große Bilddetails).

In einem optischen System diskutiert man verschiedene Beiträge, die Phasenschiebungen der Welle hervorrufen und fasst sie unter dem Begriff Aberrationen [lat. aberratio = Abweichung] zusammen. Mit dem Fortschreiten der Glasverarbeitung wurden lichtoptische Systeme hergestellt die kaum noch solche Abweichungen aufweisen. Der größte Beitrag dieser Aberrationen ist der sogenannte Öffnungsfehler der Linse. Dieser wird dadurch hervorgerufen, dass die Brennweite der Linse nicht an allen Stellen auf der Linse dieselbe ist. Durch geschicktes asphärisches Schleifen oder Pressen der Linse wird dieser Fehler korrigiert, dabei macht man sich zu Nutzen, dass Glaslinsen das Licht sammeln aber auch zerstreuen können. In einer für die TEM sehr grundlegenden Arbeit von Otto Scherzer aus dem Jahr 1949 (Scherzer 1949) erläutert er unter anderem, dass gewöhnliche runde Elektronenlinsen nicht dazu verwendet werden können, um den Öffnungsfehler zu korrigieren. Scherzer beschrieb weiter eine Methode, den Öffnungsfehler und das Defokussieren so auf einander abzustimmen, dass die Störung der Wellenfunktion eine Form annimmt, die den Kontrast transparenter Objekte optimiert. Da der Öffnungsfehler eine Eigenschaft der Linse ist, wurde der zum Öffnungsfehler passende Defokus berechnet und als Scherzer-Fokus bekannt.

Es war also Ende der 40er Jahre des letzten Jahrhunderts abzusehen, dass die Elektronenmikroskopie den Erwartungen was Auflösung angeht, zurück bleiben würde. Abbe's bekanntes Theorem, dass die Auflösung unter optimalen Bedingungen etwa in der Größenordnung der Wellenlänge liegen kann, wurde in der TEM bei weitem nicht erreicht, die Auflösung war um einen Faktor 100 schlechter. Dénes Gábor nahm an, dass eine Korrektur des Öffnungsfehlers nahezu unmöglich sei, und beschrieb 1948 eine Methode zur Korrektur der Aberrationen nach der Aufnahme des Bildes. Die Idee war, dass es möglich wäre die Phasenschiebungen der Optik nachträglich zu korrigieren und so ein scharfes Bild zu erhalten, wenn man die Phase der Wel-

lenfunktion mit aufnehmen könnte. Er nannte die Methode Holographie [altgr. holos = ganz, vollständig], welche heute aus der Lichtoptik für Aufnahmen bekannt ist, welche dreidimensional wirken.

Etwa zur gleichen Zeit beschäftigte sich Hans Boersch in der TEM mit demselben Problem wie wenige Jahre zuvor Frits Zernike in der Lichtoptik. Wie bildet man Phasen-Objekte mit einer perfekten Optik ab? In seiner Arbeit „über die Kontraste von Atomen“ (Boersch 1947) beschreibt er verschiedene Verfahren, um Phasenkontrastmikroskopie mit einem Elektronenmikroskop (EM) zu realisieren. Zernike nahm eine Phasenschiebung des Zentralflecks der Beugungsfigur vor. Dies ließe sich im EM mit einer Folie, die im Zentrum ein Loch besitzt, realisieren. So sei für ein inneres Potential von 10 Volt und einer Wellenlänge von 5 pm eine Dicke von 15 nm nötig um eine Phasenschiebung von  $90^\circ$  zu erzielen. Diese Realisierung einer Phasenplatte ist inzwischen als "Zernike-type" realisiert worden und hat gezeigt, dass sich das lichtoptische Prinzip auch auf die TEM anwenden lässt. Filmphasenplatten haben jedoch einige Nachteile die man gerne umgehen würde. Deshalb schlug Boersch eine weitere Methode vor, Elektronen selektiv in der Beugungsebene eines EM phasenzuschieben. Elektronen, die ein elektrisches oder magnetisches Potential durchlaufen, werden gegenüber jenen Elektronen phasengeschoben, die lediglich feldfreies Vakuum passieren. Wenn es also möglich wäre ein elektrisches Feld auf einen bestimmten Raum in der hinteren Brennebene zu beschränken, so wäre es möglich Elektronen phasenzuschieben, ohne dass sie ein Material passieren müssten. Bedenkt man die kleine Wellenlänge der Elektronen, so ist klar, dass es Ende der 40er Jahre technisch nicht möglich war dies zu realisieren. Erst die Fortschritte in der Nanostrukturierung machten es 2006 möglich, eine mikroskopisch kleine, sogenannte Einzelrinne herzustellen, welche ein elektrisches Feld auf eine Öffnung von etwa 1-2  $\mu\text{m}$  beschränkt (Schultheiss, Perez-Willard et al. 2006).

Die Fortschritte im Bereich elektrostatischer Phasenplatten ermöglichen es, all die Überlegungen zum Kontrast in der TEM zu vervollständigen. So ist es möglich, den Kontrast deutlich zu verbessern ohne die bis dahin nötigen Aberrationen und ohne Defokussieren wie es Scherzer beschrieben hatte. Die dadurch mögliche Manipulation der Phase der Elektronen erlaubt es auch, Holographie wie von Gabor beschrieben in der TEM durchzuführen. Bisher hat man hierfür ein elektronenoptisches Bi-Prisma verwendet, welches das Gesichtsfeld stark einschränkt. Letztendlich besteht die Hoffnung, elektrostatische Phasenplatten zu einem zuverlässigen Produkt für die TEM zu entwickeln, und so die verfügbaren Methoden in der TEM auf die Phasenkontrastmikroskopie mit Phasenplatten zu erweitern in Analogie zur Lichtmik-

roskopie. Um diesem Ziel näher zu kommen wurden in dieser Arbeit folgende Ziele verfolgt:

- Weiterentwicklung der elektrostatischen Phasenplatten und der für Phasenkontrast nötigen Systeme für eine verbesserte Anwendbarkeit, Herstellbarkeit und Zuverlässigkeit
- Entwicklung eines Verständnisses für den Phasenkontrast-Abbildungsprozess auf einer quantitativen Ebene
- Durchführung von Phasenkontrast-Experimenten mit elektrostatischen Phasenplatten an schwachen Phasenobjekten und beliebigen Objekten speziell auch in der hochauflösenden TEM
- Ausarbeitung eines Holographie-Verfahrens für beliebige Proben unter Verwendung physikalischer Phasenplatten

# 1 EINFÜHRUNG IN DIE PHASENKONTRAST- TRANSMISSIONSELEKTRONENMIKROSKOPIE

*Electron lenses of the usual type cannot be corrected spherically. Electron waves passing through the outer zones of the lens miss the Gaussian image point and therefore do not contribute to resolution. The result is the same as though these outer zones were covered with an impenetrable screen. In many cases the resolving power is, therefore, not determined by the angular aperture  $\alpha$ , but by the aberration constant  $C_s$  of the lens.*

O. Scherzer, Juni 1948

Einführend in die Transmissionselektronenmikroskopie sollen zunächst anhand bekannter Begriffe aus der Lichtmikroskopie der Aufbau und die Eigenschaften eines Elektronenmikroskops erläutert werden. Da es sich bei Elektronen um geladene Teilchen handelt, weist die entsprechende Optik (Elektronenoptik oder Optik geladener Teilchen) einige wichtige Eigenschaften auf, die in der Lichtoptik eine geringere Rolle spielen. Zum Beispiel stellen die partielle Kohärenz einer Elektronenwelle sowie die Aberrationen der Objektivlinse wichtige Punkte dar. Anschließend wird die Abbildung sogenannter schwacher Phasenobjekte diskutiert, welche die Hauptmotivation für diese Arbeit darstellen. Im letzten Abschnitt dieses Kapitels wird die Bestimmung der Objekt-Wellenfunktion anhand holographischer Methoden erläutert.

## 1.1 TRANSMISSIONSELEKTRONENMIKROSKOP

Die wichtigsten Bestandteile von abbildenden optischen Systemen und damit auch jedes Transmissionselektronenmikroskops sind Linsen. Aus der Lichtoptik sind viele verschiedene Linsentypen bekannt. Man unterscheidet zwei Hauptarten: Positive (konvexe) und negative (konkave) Linsen. Diese Terminologie bezieht sich auf die Krümmung relativ zum einfallenden Licht. Ist der Radius der Krümmung negativ, also in Richtung des einfallenden Lichts so spricht man von einer negativen Linse. Die Haupteigenschaft einer Linse ist ihre Brennweite. Positive Werte der Brennweite führen dazu, dass eine ebene Welle zu einer sphärischen Welle wird, die auf einen Punkt zuläuft, der auf der optischen Achse den Abstand  $f$  von der Linse hat. Negative Werte führen entsprechend zu einer sphärischen Welle die scheinbar von einem Punkt auf

der optischen Achse im Abstand  $f$  hinter der Linse kommt. Die Größe  $f$  wird als Brennweite bezeichnet. Runde elektronenoptische Linsen können nur fokussierend wirken, sind also positive Linsen.

Zwei Fähigkeiten einer Linse macht man sich in der Optik häufig zum Nutzen. Die bedeutendste Fähigkeit einer positiven Linse ist, dass sie eine zweidimensionale Fourier Transformation durchführt. Platziert man ein Objekt im Abstand  $d \geq f$  vor der Hauptebene der Linse so wird im Abstand  $f$  hinter der Linse die Fourier-Transformierte des Objektes gebildet. Die beiden Ebenen im Abstand  $f$  von der Linse, die parallel zur Linse liegen bezeichnet man als vordere (front focal plane - FFP) bzw. hintere Brennebene (back focal plane - BFP). Die Besonderheit dieser Eigenschaft wird dadurch unterstrichen, dass das Beugungsbild eines Objektes dem Betragsquadrat der Fourier-Transformierten entspricht. Die Fourier-Transformation selbst stellt eine Zerlegung des Objektes in sein Frequenzspektrum dar und wird daher oft in der Signal-Analyse und Verarbeitung verwendet.

Außerdem bildet die Linse das Objekt vergrößert oder verkleinert ab. Hierbei gilt Gleichung (1.1), wobei  $d_1$  der Abstand des Objekts zur Linse und  $d_2$  der Abstand der Linse zum Bild ist.

$$\frac{1}{d_1} + \frac{1}{d_2} = \frac{1}{f} \quad (1.1)$$

Mikroskope und andere optische Systeme bestehen aus mehreren Linsen. Für die Beschreibung eines optischen Systems gibt es mehrere Ansätze, zum Beispiel die Matrix-Optik. In der Elektronenmikroskopie ist für den Anwender allerdings ein Ansatz von Bedeutung welcher die Linsen sowie das gesamte abbildende System als eine „Black-Box“ versteht. Der Einfluss der optischen Komponenten wird in einer Transfer-Funktion zusammengefasst.

Eine starke Vereinfachung eines Transmissionselektronenmikroskops ist die Zerlegung in ein Beleuchtungssystem (Quelle, Kondensator), die Objektivlinse (OL) und das Projektions- und Detektionssystem (meist eine CCD-Kamera), wie in Abbildung 1 dargestellt.

Diese Module stellen komplexe optische Systeme dar, die man aber mit ihren Kerneigenschaften beschreiben kann. So sind für das Beleuchtungssystem Größen wie Kohärenz, *Brightness* und Konvergenzwinkel wichtige Eigenschaften der Beleuchtung. Die Objektivlinse wird durch ihre Aberrationen, also ihre Fehler, charakterisiert und natürlich durch ihre Brennweite.

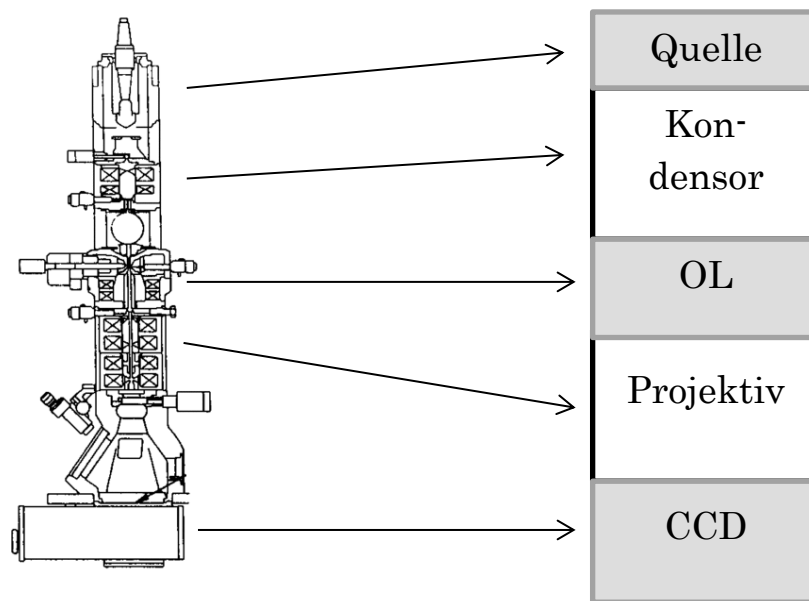


ABBILDUNG 1: AUFBAU EINES TRANSMISSIONSELEKTRONENMIKROSKOP (QUELLE: WIKIPEDIA) UND DARSTELLUNG ALS "BLACK-BOX"

Das Projektionssystem ist für die Vergrößerung und für das Umschalten zwischen Abbildungs- und Beugungsmodus zuständig. Letzteres wird durch verändern des Fokus der ersten Projektionslinse auf die Zwischenbildebene oder die hintere Brennebene erreicht. Im Falle der Zeiss Mikroskope kann sich im Projektionssystem außerdem ein Energiefilter befinden („*Incolumn-Filter*“). Ein Energiefilter wird u.a. durch die Energieauflösung und das Energiefenster charakterisiert. Das ganze Projektionssystem ist außerdem aberrationsbehaftet, was unter Umständen berücksichtigt werden muss. Die Winkel der Elektronentrajektorien zur optischen Achse sind im Projektiv sehr klein, so dass Störungen der Abbildung durch Abbildungsfehler im Allgemeinen vernachlässigbar sind. Zu guter Letzt wird das Bild mit einer CCD Kamera aufgenommen, die durch Kenngrößen wie Pixelgröße, Bit-Tiefe und Effizienz charakterisiert wird.

Bisher wurde nur das Mikroskop behandelt. Um eine Beschreibung des Abbildungsmechanismus zu erhalten, muss außerdem noch eine geeignete Beschreibung der Probe gefunden werden. Die Probe wird durch eine zweidimensionale Wellenfunktion  $\psi$  beschrieben, welche als Objekt-Austrittswellenfunktion bezeichnet wird. Sie beschreibt die Wellenfunktion welche die Probe nach den Wechselwirkungen der beleuchtenden Welle mit der Probe verlässt. Die Berechnung der Austrittswellenfunktion wird in Kapitel 3.1 behandelt. Für die folgende Erörterung der Abbildung wird zunächst angenommen, dass die Wellenfunktion lediglich vollständig kohärente Streuung in der Probe beschreibt.

### 1.1.1 DIE TRANSFERFUNKTION

Die Transferfunktion beschreibt den Einfluss einiger Teile des optischen Systems (im Wesentlichen der Objektivlinse) auf die Abbildung und erlaubt es aus der Wellenfunktion ein Bild zu berechnen, welches unter gegebenen Parametern entsteht. Das Bild wird, wie in der Signalverarbeitung üblich, durch die Faltung des Signals mit der Transferfunktion berechnet. Dies entspricht einer Multiplikation im Fourier-Raum. In einem Transmissionselektronenmikroskop spielen im Wesentlichen der Radius der Objektiv-Apertur, der Defokus ( $Z$ ) und der Öffnungsfehler ( $C_s$ ) eine Rolle. Die Apertur wird durch eine Stufenfunktion  $A$  beschrieben welche 1 innerhalb der Apertur und 0 außerhalb der Apertur ist. Defokus und Öffnungsfehler werden durch ihren Einfluss auf die Phase der Elektronen beschrieben. Aberrationen schieben die Phase der gestreuten Elektronen in Abhängigkeit vom Streuwinkel. Dies beschreibt zum Beispiel den Effekt, dass stärker durch das Objekt gebeugte Elektronen, die durch größere Raumfrequenzen  $\mathbf{k}$  repräsentiert werden, die Linse in größerem Abstand von der optischen Achse passieren und durch den Öffnungsfehler nicht mehr im Brennpunkt der Linse fokussiert werden.

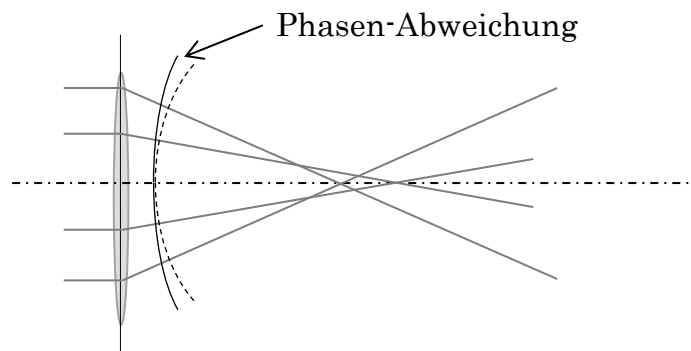


ABBILDUNG 2: SCHEMATISCHE DARSTELLUNG DES EFFEKTES DES ÖFFNUNGSFEHLERS EINER LINSE

Abbildung 2 macht dies schematisch deutlich. Die Abweichungen von „der korrekten Phase“ die in der Abbildung deutlich gemacht sind, werden durch die Wellenaberrationsfunktion  $\chi$  als Funktion der Raumfrequenzkoordinate  $\mathbf{k}$  (in der hintren Brennebene) beschreiben, welche als komplexer Exponent in die Transferfunktion eingeht. Gleichung (1.2) stellt eine einfache Transferfunktion ohne Berücksichtigung partieller Kohärenz dar.



$$T(\mathbf{k}) = A(\mathbf{k})e^{i\chi(\mathbf{k})} = A(\mathbf{k})\text{EXP}\left(i\left(2\pi\left(\frac{1}{2}Z\lambda\mathbf{k}^2 + \frac{1}{4}C_s\lambda^3\mathbf{k}^4\right)\right)\right) \quad (1.2)$$

Zur Berechnung der Faltung der Transferfunktion mit der Wellenfunktion ist nun noch zu beachten, dass dabei zwei Arten der Abbildung zu unterscheiden sind. Zum einen die kohärente Abbildung bei der die Beleuchtung kohärent ist und die inkohärente Abbildung mit inkohärenter Beleuchtung. In der Praxis hat man in der TEM meist weder das eine noch das andere Extrem und man beschäftigt sich mit der Theorie der partiellen Kohärenz.

### 1.1.2 KOHÄRENTE ABBILDUNG

Kohärenz ist eine Eigenschaft zweier Wellen und bezieht sich auf deren relative Phasen. Wellen sind räumlich kohärent, wenn verschiedene Orte der Wellenfront dieselbe konstante Phasenbeziehung zu einander haben. Zeitliche Kohärenz beschreibt eine konstante Phasenbeziehung desselben Ortes zweier Wellenfronten über einen längeren Zeitabschnitt (Messdauer). In der Elektronenmikroskopie sind Elektronen immer nur zu sich selbst kohärent. Während der Messdauer wird allerdings über sehr viele Elektronen integriert, Kohärenz tritt also dann auf, wenn viele Elektronen die Probe unter möglichst denselben Bedingungen durchlaufen.

Sind alle Elektronen kohärent, spricht man von kohärenter Abbildung. Die Intensität in der Abbildung berechnet sich dann aus der Faltung der komplexen Wellenfunktion  $\Psi(\mathbf{r})$  mit der Point-Spread-Funktion (PSF). Die Faltung entspricht einer Multiplikation im Fourier-Raum, weshalb oft die Darstellung in Gleichung (1.3) genutzt wird, welche die komplexe Wellenfunktion im Fourierraum  $\Psi(\mathbf{k})$  und die PSF im Fourierraum, nämlich die Transferfunktion  $T(\mathbf{k})$  verwendet.

$$I_{\text{image}} = |\mathcal{F}^{-1}(\psi(\mathbf{k}) * T(\mathbf{k}))|^2 \quad (1.3)$$

Dadurch wird der Bild-Kontrast abhängig von der komplexen Form der Transferfunktion, und somit von Objektiv-Linsen-Aberrationen. Im Wesentlichen ist der Kontrast abhängig vom Defokuswert  $Z$ . Der Kontrast entsteht hierbei durch Interferenz zwischen den ungestreuten Elektronen und den in  $\mathbf{k}$  gestreuten, durch Defokus und andere Aberrationen phasengeschobenen Elektronen. Voraussetzung für kohärente Abbildung ist eine kohärente Quelle (hoher Richtstrahlwert (Brightness), geringe Energieverteilung) sowie ein stabiles Mikroskop (Hochspannung, Linsenströme). Außerdem müssen die Streuprozesse kohärent sein. Zwar können auch inelastisch gestreute Elekt-

ronen kohärent interferieren (Potapov, Lichte et al. 2006), allerdings können Elektronen, die zum Beispiel während der Messdauer zeitlich veränderliches Feld durchlaufen, nicht kohärent sein. In Kapitel 3.2 wird auf diesen Punkt näher eingegangen.

### 1.1.3 INKOHÄRENTE ABBILDUNG

Von inkohärenter Abbildung spricht man, wenn die zur Abbildung verwendeten Elektronen unter völlig unterschiedlichen Bedingungen die Probe durchlaufen. Dadurch wird ein Interferenzmuster unmöglich, da jede Teilwelle eines Elektrons Minima und Maxima an unterschiedlichen Positionen erzeugt, was letztendlich zum Verschwinden des Musters führt. Die Bildintensität errechnet sich dann aus der Faltung der Beträge der Objektwellenfunktion und der Transfer-Funktion.

$$I_{image} = |\mathcal{F}^{-1}(|\psi(k)| * |T(\mathbf{k})|)|^2 \quad (1.4)$$

Kontraste in inkohärenten Bildern zeichnen sich durch ihre Unabhängigkeit von der Phasenverzerrung durch Aberration aus. In der TEM muss hier allerdings grundsätzlich partielle Kohärenz angenommen werden, da ein Elektron immer kohärent „mit sich selbst“ interferiert, und Inkohärenz nur durch die Mittelung von vielen Elektronen zu beobachten ist (siehe nächster Abschnitt). Außer inkohärenter Beleuchtung kann auch die Wechselwirkung mit der Probe die Kohärenz zerstören. In sehr dicken Probenstellen beobachtet man Massendickenkontrast, welcher inkohärent ist, da hier viele Elektronen in große Winkel gestreut werden und gar nicht mehr zur Bildentstehung beitragen.

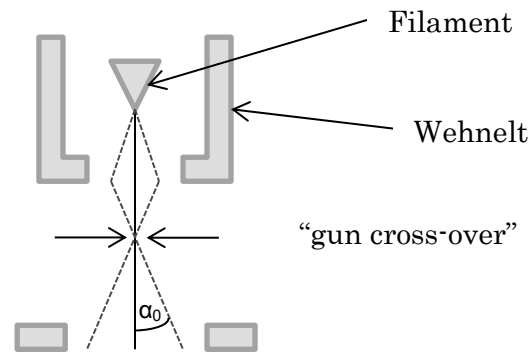
### 1.1.4 PARTIELLE KOHÄRENZ

Partielle Kohärenz nennt man die Eigenschaft von zwei Wellen deren Phasenbeziehung zufällig (z.B. durch instabile Mikroskopparameter) abweichen können, diese Abweichungen aber nicht groß genug sind, um die Kohärenz beider Wellen völlig zu zerstören (Cowley 1992). Partielle räumliche Kohärenz wird mit einer Dämpfungsfunktion beschrieben die in Gleichung (1.5) angegeben ist.

$$E_S(k) = \exp\left(-\left(\frac{\pi\alpha}{\lambda}\right)^2 (C_S\lambda^3 k^3 + Z\lambda k)^2\right) \quad (1.5)$$

Wobei das Argument der e-Funktion bis auf den Vorfaktor dem Gradienten der Wellenaberrationsfunktion entspricht. Des Weiteren hängt die Dämpfung auch vom Semi-Konvergenzwinkel  $\alpha$  des einfallenden Elektronenstrahls ab. Gleichung (1.5) beschreibt die Dämpfung des kohärenten Kontrastes auf Grund der Tatsache, dass nicht alle Elektronen von der Spitze der Quelle denselben Weg zurücklegen. Die Quelle erscheint immer endlich ausgedehnt, was mit der Größe des Winkels  $\alpha_0$  zusammenhängt, welcher angibt unter welchem Winkel die Elektronen scheinbar aus der Quelle emittiert werden.

Abbildung 3 zeigt eine schematische Darstellung der Quelle eines TEM.



**ABBILDUNG 3: SCHEMATISCHE DARSTELLUNG EINER ELEKTRONENQUELLE UND GUN CROSS-OVER NACH WILLIAMS&CARTER.**

$\alpha_0$  entspricht dem Winkel unter dem die Elektronen auf den sogenannten „Cross-Over“ fokussiert werden, welcher die scheinbare optische Quelle der Elektronen darstellt. Der Winkel unter dem die Beleuchtung später auf die Probe trifft heißt Semi-Konvergenzwinkel  $\alpha$  und entspricht minimal dem Winkel  $\alpha_0$ . Aus ihm lässt sich die effektive Quellen-Größe  $d_e$  berechnen entsprechend Formel (1.6).

$$d_e = \frac{\lambda}{2\alpha} \quad (1.6)$$

Partielle zeitliche Kohärenz kann ebenfalls durch eine Dämpfungsfunktion beschrieben werden, die in Gleichung (1.7) gegeben ist.

$$E_T(k) = \exp(-0.5 (\pi\lambda\Delta_z)^2 k^4) \quad (1.7)$$

Die entscheidende Größe ist der sogenannte „focal-spread“  $\Delta_z$ . Diese Größe beschreibt die durch Instabilitäten der Hochspannung ( $\Delta U$ ), der Linsenströme ( $\Delta I$ ) und der Energieverteilung ( $\Delta E$ ) der Elektronen zu erwartende unterschiedlichen Fokuswerte.

$$\Delta_z = C_c \sqrt{\left(\frac{\Delta E}{E}\right)^2 + \left(\frac{\Delta U}{U}\right)^2 + \left(\frac{2\Delta I}{I}\right)^2} \quad (1.8)$$

Die Dämpfung des Kontrastes ist abhängig vom  $k$ -Wert. Hohe Raumfrequenzen  $k$  werden stärker gedämpft als kleine Raumfrequenzen. Dies lässt sich folgendermaßen erklären. Die relative Phase der in  $k$  gestreuten Elektronen oszilliert durch den Defokus in Abhängigkeit von  $k$  um ein ganzzahliges vielfaches von  $\pi$ , wie aus der Transferfunktion Gleichung (1.2) ersichtlich ist. Wird diese Oszillation durch partielle Kohärenz variiert, so erhalten die Elektronen bei einem bestimmten  $k$ -Wert unterschiedliche Phasenschiebungen. Bei höherem  $k$ -Wert nimmt die Oszillation stark zu da die Phase im Falle des Defokus quadratisch in  $k$  ansteigt - im Falle des Öffnungsfehlerbeitrages zur Phasenschiebung sogar in vierter Ordnung. Daher nimmt auch die Abnahme des Kontrastes zu, da schon bei kleinen Variationen der Phase zum Beispiel  $-\pi$  und  $+\pi$  aufeinander fallen können und sich der Kontrast so auslöscht. Die Raumfrequenz bei welcher der Kontrast auf einen bestimmten Anteil (z.B.  $1/e^2$ ) abgefallen ist, nennt man Informationslimit. Diese Größe ist nicht zu verwechseln mit der häufig verwendeten Punktauflösung, welche den ersten Nulldurchgang der Phasenkontrast-Transferfunktion (PCTF) bezeichnet und die in Kapitel 1.2.1 näher beschrieben wird.

### 1.1.5 ABERRATIONEN HÖHERER ORDNUNG

In der TEM beschränkt man sich häufig bei den Fehlern der Objektivlinse auf Defokus und Öffnungsfehler, da die Korrektur des Öffnungsfehlers erst seit Anfang dieses Jahrtausends technisch möglich wurde. Ist der Öffnungsfehler nicht korrigiert sind die Aberrationen durch Astigmatismus (zweizähliger und dreizähliger), Öffnungsfehler und Defokus dominiert, höhere Fehler spielen nur eine geringe Rolle.

Abkürzung	Beitrag zu $\chi$	Bildfehler
A1	$\frac{1}{2} A1 \lambda k^2 \cos(2\varphi - \alpha_{A1})$	Zweizähliger Astigmatismus
A2	$\frac{1}{3} A2 \lambda^2 k^3 \cos(3\varphi - \alpha_{A2})$	Dreizähliger Astigmatismus
A3	$\frac{1}{4} A3 \lambda^3 k^4 \cos(4\varphi - \alpha_{A3})$	Vierzähliger Astigmatismus
A4	$\frac{1}{5} A4 \lambda^4 k^5 \cos(5\varphi - \alpha_{A4})$	Fünzfähliger Astigmatismus
B2	$ B2 \lambda^2 k^3 \cos(\varphi - \alpha_{B2})$	Axiales Koma
B4	$\frac{1}{5} B4 \lambda^4 k^5 \cos(\varphi - \alpha_{B4})$	Axiales Koma
S3	$ S3 \lambda^3 k^4 \cos(2\varphi - \alpha_{S3})$	Axialer Sternfehler vierter Ordnung
S5	$\frac{1}{6} S5 \lambda^4 k^5 \cos(2\varphi - \alpha_{S5})$	Axialer Sternfehler fünfter Ordnung
C5	$\frac{1}{6} C5 \lambda^5 k^6$	Öffnungsfehler fünfter Ordnung
D4	$\frac{1}{5} D4 \lambda^4 k^5 \cos(3\varphi - \alpha_{D4})$	Dreizähliger Astigmatismus vierter Ordnung
D5	$\frac{1}{6} D5 \lambda^5 k^6 \cos(4\varphi - \alpha_{D5})$	Vierzähliger Astigmatismus fünfter Ordnung

TABELLE 1: HÖHERE ABERRATIONEN BIS ZUR VIERTEN ORDNUNG IN DER RAUMFREQENZ  $k$  NACH (KIRKLAND, MEYER ET AL. 2006)

Dies ändert sich, wenn mit einem sogenannten „*C<sub>s</sub>-Korrektor*“ der Öffnungsfehler korrigiert wird. Mit einem solchen Korrektor-System kann der Öffnungsfehler auf Werte kleiner als 1  $\mu\text{m}$  verringert werden, statt der bisher üblichen  $C_s$ -Werte von etwa 1 mm. Zusätzlich können noch weitere höhere Aberrationen beeinflusst und korrigiert werden. Der Einfluss von Aberrationen auf den Bildkontrast wird in Analogie zu Defokus in der Wellenaberrationsfunktion beschrieben. Tabelle 1 zählt Aberration bis zur vierten Ordnung in  $k$  auf (Kirkland, Meyer et al. 2006).

Wie in Kapitel 1.3 deutlich wird, ist eine genaue Kenntnis aller relevanten Aberrationen von enormer Wichtigkeit, wenn man Phasenkontrast-Bilder interpretieren oder auswerten möchte. Daher wird viel Arbeit in korrekte und

effiziente Methoden zur Bestimmung der Aberration verwendet. Nicht zuletzt ist eine „Echtzeit“ Bestimmung der Aberrationen Grundvoraussetzung für deren Korrektur mittels Cs-Korrektor.

### 1.1.6 LINEARE UND NICHT-LINEARE BILDENTSTEHUNG

Bildentstehung in der TEM wird häufig auf Basis des in Kapitel 1.1.2 dargestellten Formalismus der „Kohärenten Abbildung“ betrachtet. Diese lineare Bildentstehung entspricht der Interferenz zwischen den gestreuten Anteilen der Welle mit dem ungestreuten Anteil, also dem sogenannten „Null-Strahl“. Um partieller Kohärenz Rechnung zu tragen, wird zusätzlich die Dämpfung des Kontrastes durch Dämpfungsfunktionen berücksichtigt wie in Kapitel 1.1.4 beschrieben. Die Bildwellenfunktion berechnet sich wie in Formel (1.3) aus der Faltung der Fouriertransformierten der Transferfunktion inklusive Dämpfungsfunktionen mit der Objektwellenfunktion – das Bild wird dann durch Bilden des Betragsquadrats berechnet.

$$\Psi_{image}(r) = \Psi_{object}(r) \otimes \mathcal{F}(T(k)(E_S, E_T, \chi)) \quad (1.9)$$

$$I_{image}(r) = |\Psi_{image}(r)|^2 \quad (1.10)$$

Diese Betrachtungsweise, in (1.9) und (1.10) noch einmal im Realraum ausgedrückt, berücksichtigt allerdings nicht, dass die gestreuten Anteile der Welle untereinander interferieren können. Bei kristallinen Proben, welche starke Reflexe im Beugungsbild aufweisen, kann der Beitrag zum Bildkontrast durch die Interferenz der Reflexe untereinander so dominierend sein, dass sich das lineare Bild vom nicht-linearen Bild deutlich unterscheidet.

Die Intensität im Fourier-Raum berechnet sich nach Ishizuka (1980) durch die Summation über alle  $k'$ -Vektoren die zur Interferenz in jedem  $k$ -Vektor beitragen können.

$$I(k) = \int \psi(k + k')\psi^*(k')T(k + k', k')dk' \quad (1.11)$$

$$\begin{aligned} T(k + k', k') &= T(k'', k') \\ &= E(k'', k')\exp[i(\chi(k'') - \chi(k'))] \end{aligned} \quad (1.12)$$

Die explizite Berechnung der Summation in (1.11) nimmt vor allem für größere Bilder (> 100 Pixel Breite/Höhe) bedeutende Rechenzeit in Anspruch. Eine Näherung kann durch das „Focal Averaging“-Verfahren effizient berechnet werden, welches in Kapitel 3.1 beschrieben wird.

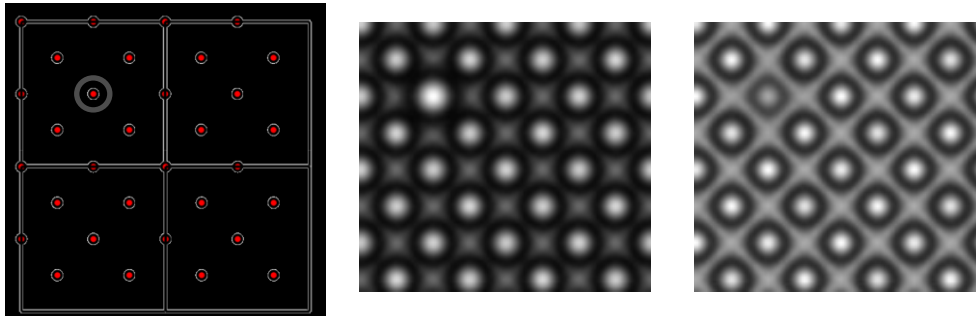


ABBILDUNG 4: UNTERSCHIED ZWISCHEN LINEARER UND NICHT LINEARER BILDENTSTEHUNG ANHAND EINES 10 ELEMENTARZELLEN DICKEN SI-KRISTALLS IN [100]-ZONENACHSE. LINKS: MODELL DES SILIZIUM-KRISTALLS. DER SCHWARZE KREIS BEZEICHNET EINE ATOMSÄULE MIT FEHLENDEN SI-ATOMEN (50%). MITTE: SIMULIERTES LINEARES BILD. RECHTS: SIMULIERTES NICHT-LINEARES BILD (300 kV,  $C_s = 1 \mu\text{M}$ ,  $Z = 3 \text{ nm}$ )

Abbildung 4 verdeutlicht den Einfluss der unterschiedlichen Bildentstehung. Speziell der Kontrast der Atom-Säule mit Leerstellen weist einen gegensätzlichen Kontrast auf.

Betrachtet man allerdings dünne amorphe Proben (typisches „weak-phase object“) so ist eine lineare Betrachtung durchaus gerechtfertigt, da die Intensität des Nullstrahls sehr viel stärker ist, als die gestreuten Anteile, und so der lineare Kontrast klar dominiert.

## 1.2 NÄHERUNG DES SCHWACHEN PHASENOBJEKTS – TRANSPARENTE PROBEN

*Indeed the phase grating must be invisible in that plane, i.e. its image must show uniform intensity, being similar to the object. This means that the interference of the diffraction spectra, though these may be very conspicuous and very similar to those of an amplitude grating, only gives rise to differences of phase in the image. For different reasons the invisibility is seldom as absolute as theory predicts. Indeed every deviation from the ideal conditions will disturb the exact balance of the different compounding vibrations. Certain larger deviations are used intentionally to get a clearly visible image of a phase grating.*

F. Zernike, Juli 1942

In lichtoptischen Mikroskopen sind die einfachsten Proben „Amplitudenobjekte“, sprich Objekte die lediglich lokal unterschiedlich viel Licht reflektieren oder transmittieren. Diese Proben kann man meist direkt interpretieren – das Bild entspricht der Probe. Eine solche Probe beschreibt man mit einem sogenannten „*Amplitudengitter*“, also einer Matrix die für  $x$  und  $y$  Koordinaten auf der Probe die jeweilige Amplitude beschreibt. Im Allgemeinen allerdings ändert sich beim Durchleuchten der Probe nicht nur die Amplitude sondern auch die Phase des Lichts, oder im Elektronenmikroskop die Phase der Elektronenwelle. Wenn  $e^{i(kr-\omega t)}$  die beleuchtende Welle beschreibt, so beschreibt  $f e^{i(kr-\omega t)}$  die Austrittswelle. Wobei  $f$  eine komplexe Matrix ist mit Amplituden und Phasen (Zernike 1942).

Betrachten wir nun Proben die so dünn sind, dass die Änderung der Amplitude von  $f$  vernachlässigbar klein ist, und lediglich die Phase von  $f$  sich verändert. Solche Proben beschreibt man mit einem „*Phasengitter*“, einer Matrix mit Phasenwinkeln ( $\arg(f)$ ) für die Ortskoordinaten. Während das Beugungsbild eines *Phasengitters* sehr ähnlich zu dem eines *Amplitudengitters* ist, so zeigt sich der größte Unterschied im Bild selbst. Die Interferenz der gestreuten und ungestreuten Anteile führt lediglich zu einer Phasenänderung in der Bildwellenfunktion. Dessen Betragsquadrat, also die Intensität des Bildes, ist homogen gleich.

Allerdings wird diese vollständige Transparenz nur selten im Experiment beobachtet, da sie darauf beruht, dass die Beziehungen zwischen gestreuten und ungestreuten Anteilen im Bild wieder exakt zusammengeführt werden. Aus verschiedenen Gründen ist dies nicht der Fall, nicht zuletzt, da Aberrationen diese Beziehung stören. Auf der anderen Seite macht man sich absichtliche Störungen zu Nutze, um so transparente Proben sichtbar zu machen. Im Folgenden sollen diese Methoden von einem elektronenoptischen Standpunkt erläutert werden.

Allerdings sei erwähnt, dass diese Methoden teilweise bereits seit langem in der Lichtoptik verbreitet sind, vor allem die von Zernike beschriebene Phasenkontrast-Mikroskopie, welche in ihrer Übertragung auf die Elektronenmikroskopie Thema dieser Arbeit ist.

### 1.2.1 SCHERZER-DEFOKUS

In der TEM gibt es unterschiedliche Methoden, um das Gleichgewicht zu stören, welches transparente Proben unsichtbar erscheinen lässt, und so Kon-



trast zu erzeugen. Otto Scherzer schlug die Möglichkeit zu „defokussieren“ vor, um eine in der Raumfrequenz  $k$  quadratische Störung hervorzurufen, welche transparente Proben einer bestimmten maximalen Größe sichtbar macht. Prinzipiell macht jede Abweichung vom Gaußschen Fokus bereits reine Phasenobjekte sichtbar. Dies ergibt sich aus der Näherung für Schwache Phasenobjekte (weak phase object approximation - WPOA) bei der die Bildintensität, wie durch Gleichung (1.13), beschrieben werden kann, als die Faltung des *Phasengitters* mit der Phasenkontrasttransferfunktion (phase contrast transfer function - PCTF).

$$I_{WPOA} = 1 + 2 \arg(f) \otimes \sin(\chi) \quad (1.13)$$

Diese Näherung leitet sich aus der Vereinfachung der Wellenfunktion auf ihren ersten Term in  $\arg(f)$  ab.

$$\Psi = f(x, y) = |f| \exp(i \cdot \arg(f)) \approx 1 - i \cdot \arg(f) \quad (1.14)$$

Bei der Berechnung der Faltung von  $\Psi$  mit der Transferfunktion  $\exp(i\chi)$  aus Gleichung (1.2) ergibt sich die Näherung für das schwache Phasenobjekt. Folglich ist der Bildkontrast von Phasenobjekten abhängig von der PCTF, also dem Sinus der Wellenaberrationsfunktion, und wie dieser auf das Raumfrequenzspektrum des Objektes wirkt.

In Abbildung 5 sind verschiedene PCTFs mit verschiedenen Defokus-Werten dargestellt. Dabei wird klar, dass der Kontrast bei kleinen Raumfrequenzen  $k$  (entspricht großen Objekten) zunimmt, wenn der Defokuswert zunimmt. Die rote Markierung in den beiden Plots macht dies für ein Objekt mit einer Größe von 1,5 nm deutlich. Im Scherzer-Fokus weist das Objekt lediglich einen Kontrast von -0,3 auf, während bei dem fünffachen Wert des Scherzer Fokus ein maximaler Kontrast von -1 erzielt wird. Außerdem beobachten wir eine Oszillation der PCTF zu größeren Raumfrequenzen hin. Dies bedeutet, dass sich der Kontrast umkehrt in Abhängigkeit von der Größe des Objektes. Diese Eigenschaft macht unter anderem die Interpretation von TEM-Bildern sehr schwierig, was im nächsten Kapitel näher erläutert wird. Durch setzen einer Objektivblende, auch Kontrastblende genannt, ist es möglich, die höheren Raumfrequenzbereiche auszublenden, bei denen der Kontrast starken Oszillationen unterworfen ist und durch partielle Kohärenz reduziert wird. Letztere wurde in Abbildung 5 nicht berücksichtigt.

Dabei wird der Defokus  $Z$  durch Gleichung (1.2) als Abweichung von der Brennweite der Objektivlinse definiert. Werte größer 0 bedeuten eine Fokussierung der Objektivlinse vor die Probe und wird daher auch Überfokus genannt. Werte kleiner als 0 werden hingegen als Unterfokus bezeichnet. Die Verwendung von Defokus-Werten ist nicht eindeutig, da statt Abweichung

von der Brennweite  $Z$  auch  $C_1$  gebräuchlich ist, welche gerade ein gegensätzliches Vorzeichen trägt.

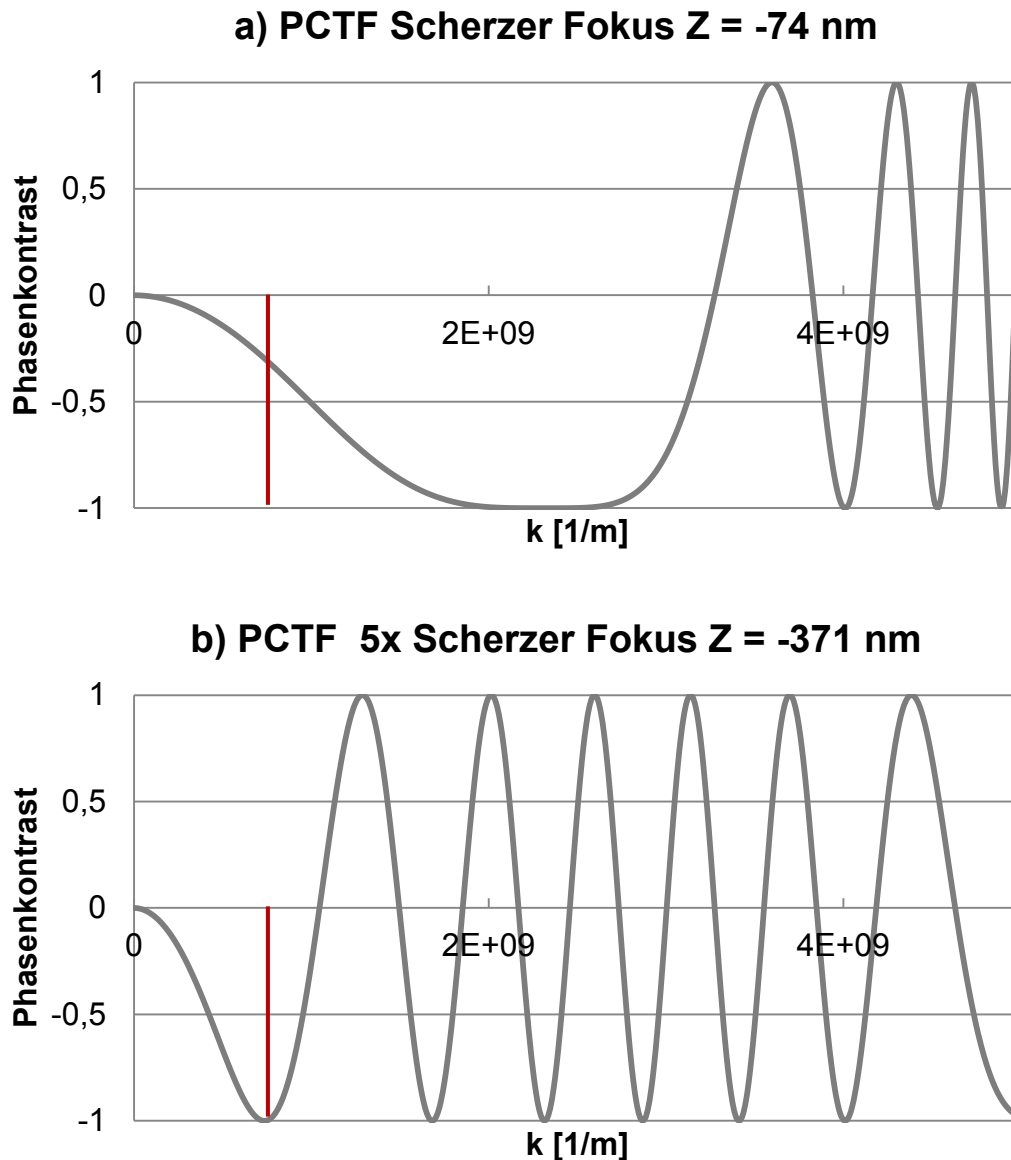


ABBILDUNG 5: PHASENKONTRAST-TRANSFERFUNKTION (PCTF) FÜR EIN ZEISS 923 BEI 200 KV, ÖFFNUNGSFEHLER  $C_s=2.2$ .MM A) SCHERZER-FOKUS B) FÜNFACHER SCHERZER-FOKUS. POSITIVE WERTE BEDEUTEN HELLEN KONTRAST, NEGATIVE WERTE DUNKLEN KONTRAST.

Scherzer überlegte (Scherzer 1947), dass ein Fokuswert bei dem das erste „Transfer-Band“ möglichst groß ist, optimale Bedingungen für die Abbildung von dünnen Proben in der TEM liefert. Er berechnete den Defokus-Wert durch Minimierung der Ableitung der PCTF bei bestimmten Phasenschiebungen ( $0.5 \pi$ ), und erhielt den heute als Scherzer-Fokus bekannten Wert  $Z_{\text{Scherzer}} = -\sqrt{C_s \lambda}$ .

Abbildung 5 a) zeigt die PCTF für ein Zeiss 923 mit  $C_s = 2.2 \text{ mm}$ , einer Wellenlänge von  $2.51 \text{ pm}$  (200 KV) und einem Scherzer-Fokus von  $Z = -74 \text{ nm}$ . Dabei beginnt die PCTF bei einem Unterfokus ( $Z < 0$ ) mit einem negativen Transferband, sodass Objekte dunkel gegenüber dem Hintergrund abgebildet werden. Dieser für das Abbilden von transparenten Proben optimalen Einstellung des Defokus bietet in diesem Mikroskop guten Kontrast für Objekte zwischen wenigen Nanometern und 3 Angström Größe. Dies ist optimiert für Hochauflösung und stellt keine guten Bedingungen für große Objekte wie zum Beispiel Strukturen in vielen organischen Proben dar. Der erste Nulldurchgang der PCTF wird auch als Punktauflösung bezeichnet. Bis zu dieser Größe ist der Kontrast eines TEM-Bildes in gewisser Weise direkt interpretierbar. Abbildung 6 zeigt 3 Bilder von Gold Nanopartikeln bei verschiedenen Defokus-Werten. Deutlich zu erkennen ist der stärkere Kontrast in den beiden defokussierten Bildern, sowie die Kontrastumkehr je nach Über- oder Unterfokus.

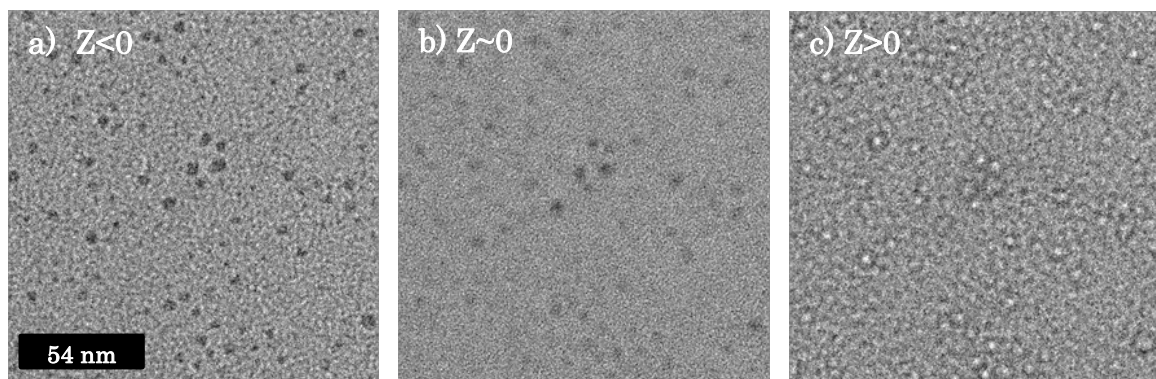


ABBILDUNG 6: EFFEKT DES DEFOKUSSIERENS ANHAND VON TEM-AUFNAHMEN VON GOLD-NANOPARTIKELN. A) UNTERFOKUS, B) GERINGER DEFOKUS, C) ÜBERFOKUS.

Um transparente Proben sichtbar zu machen ist ein hoher Betrag in der PCTF für die entsprechenden Raumfrequenzen unabdingbar. Dazu kann man einen höheren Defokus-Wert nutzen, wie in Abbildung 5 b) durch den fünffachen Scherzer-Fokus gezeigt ist. In diesem Fall liegen Objekte zwischen  $1 \text{ nm}$  und  $6.5 \text{ nm}$  im ersten Band bis zum ersten Nulldurchgang der PCTF. Allerdings führt Defokussieren auch immer unweigerlich zu Delokalisation, was dazu führen kann, dass der Kontrast den wir beobachten durch Überlagerung nicht mehr dem ursprünglichen Objekt entspricht (Zandbergen, Tang et al. 1996). Diese „Versmierung“ des Kontrastes wird durch den Gradienten der Wellenaberrationsfunktion bestimmt:

$$R(k) = \text{Grad}(\chi(k)) \quad (1.15)$$

Delokalisation beschreibt die Ausdehnung eines Punktes durch den Einfluss der PSF (Transferfunktion). Unter Vernachlässigung aller Aberrationen außer Öffnungsfehler und Defokus sind einige Delokalisationswerte für ein Zeiss 923 ( $C_s = 2.2 \text{ mm}$ ,  $200\text{kV}$ ) in Tabelle 2 berechnet. Die Werte entsprechen der Raumfrequenz die der Ausdehnung des größten Objektes entspricht, welches mit vollem Kontrast übertragen wird – also dem  $k$ -Wert des ersten Extremwerts der PCTF.

Defokus [nm]	Delokalisation [nm]	Erstes Extremum [nm]
-74	0.0004	0.4
-371	0.67	1.4
-1114	1.1	2.4
-3715	2.2	4.3
-7431	3.1	6
-14862	4.4	8.6

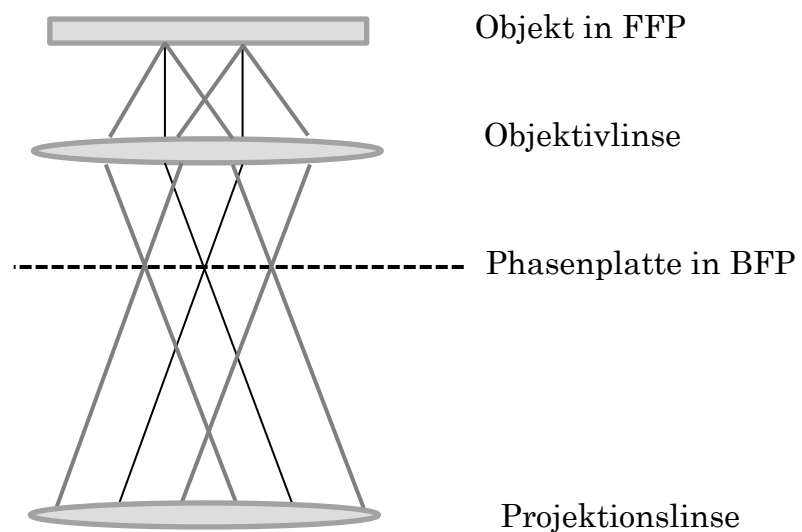
TABELLE 2: DELOKALISATION IN ABHÄNGIGKEIT VON DEFOKUS

Betrachtet man die Werte der Delokalisation und die Größen der Partikel, so erkennt man, dass die Delokalisation bei höheren Defokus-Werten immer in der Größenordnung der Objekte liegt, die man untersuchen kann. Außerdem ist zu berücksichtigen, dass die Delokalisation zu größeren Raumfrequenzen noch zunimmt. Eine scharfe detailgetreue Abbildung mit gutem Kontrast bis zur jeweiligen Punktauflösung wird also durch Defokussieren nie erreicht werden können. Auch in Abbildung 6 ist der Effekt der Delokalisation im Überfokus-Bild bereits zu erkennen. Die Überlagerung des dunklen Beugungssaum-Kontrastes (Fresnel-Fringe Kontrast) um die hellen Nanopartikel macht eine genauere Interpretation der Größe und der Lage der Partikel unmöglich.

### 1.2.2 PHASENPLATTE

Optimale Bedingungen für die Abbildung von schwachen Phasenobjekten wären gegeben, wenn keine Aberrationen vorliegen und eine ideale physikalische Phasenplatte mit einer Phasenschiebung von  $\pm\pi/2$  zur Abbildung verwendet wird. Dies hätte unmittelbar zur Folge, dass die Delokalisation verschwindet und der Kontrast für alle Raumfrequenzen homogen übertragen wird, was besonders im Hinblick auf die Rekonstruktion der Wellenfunktion (Kapitel 1.3) von Vorteil ist.

Die Idee einer flachen Kontrasttransferfunktion in der Elektronenmikroskopie wurde von Hans Boersch verfolgt (Boersch 1947). Er schlug verschiedene Methoden vor, eine Phasenschiebung zwischen gestreuten und ungestreuten Elektronen zu erzeugen. In der hinteren Brennebene der Objektivlinse (back focal plane: BFP), sind die gestreuten und ungestreuten Elektronen räumlich getrennt, daher bietet sich die BFP als Ort für physikalische Phasenplatten an (Abbildung 7).



**ABBILDUNG 7: SCHEMATISCHE DARSTELLUNG DER OBJEKTIVLINSE UND DER GESTREUTEN (GRAUE STRAHLEN) UND UNGESTREUTEN ELEKTRONEN (SCHWARZE STRAHLEN). UNTER SELBEM WINKEL GESTREUTE ELEKTRONEN TREFFEN IN SELBEM ABSTAND ZUR OPTISCHEN AXISE DIE BFP WENN DAS OBJEKT SICH IN DER FFP BEFINDET.**

In dieser Arbeit wurden elektrostatische Phasenplatten verwendet. Dies sind Phasenplatten, die mit einem statischen elektrischen Feld, welches durch eine angelegte Spannung  $U$  entsteht, eine Phasenschiebung erzeugen. Die Phasenschiebung  $\varphi$  kommt dadurch zustande, dass Elektronen die das Po-

tential  $\Phi$  durchlaufen dort eine andere Wellenlänge besitzen, als jene die nur im Vakuum propagieren. Durch den Laufzeitunterschied entsteht eine relative Phasenschiebung, die sich aus Formel (1.16) berechnen lässt (Matsumoto and Tonomura 1996).

$$\varphi(U) = \frac{\pi\varepsilon}{\lambda E} D(E) \int_{-\infty}^{\infty} \phi(U, z) dz \quad (1.16)$$

Wobei  $E$  die Energie der Elektronen angibt und  $D(E)$  die relativistische Korrektur ist. Abbildung 7 zeigt die Position der Phasenplatte in einer schematisch dargestellten Objektivlinse.

Die Herstellung, Implementierung und Anwendung dieser elektrostatischen Phasenplatten war einer der Kernpunkte dieser Arbeit. Der Stand der Technik, die Herstellung und Implementierung wird in Kapitel 2 näher beschrieben. Verschiedene Anwendungen der Phasenplatten werden in Kapitel 4 dargestellt.

### 1.2.3 PHASENKONTRAST MIT $C_S$ -KORREKTOR

Mit der Entwicklung des  $C_S$ -Korrektors wurde der Öffnungsfehler zu einem weiteren veränderbaren Parameter, wodurch der Scherzer-Fokus nicht mehr ein fester Wert für ein Mikroskop ist. Als Referenzwert dient nicht mehr der  $C_S$ -Wert, sondern das Informationslimit  $k_{\max}$ , also die höchste vom Mikroskop noch übertragene Raumfrequenz, dessen Kehrwert möglichst als Punktauflösung erreicht werden soll. Lentzen (2004) beschreibt daher eine Methode um möglichst optimalen Kontrast mit variablem  $C_S$ - und Defokus-Wert zu erzielen. Dabei wurden optimale Werte für kristalline Proben mit bestimmten Gitterabständen ermittelt, indem die Kriterien von Scherzer und Lichte (1991) angewendet wurden. Für dünne Proben lässt sich daraus ebenfalls ein Wertepaar bestimmen, welches gegeben ist durch:

$$Z = \frac{2}{\lambda k_{\max}^2} ; C_S = -\frac{10}{3\lambda^3 k_{\max}^4} \quad (1.17)$$

Abbildung 8 a) zeigt die PCTF für die Lentzen-Parameter für ein 200 kV Gerät und einem Informationslimit  $k_{\max}$  von 1 Angström. Dabei wurde versucht, in Anlehnung an Zernike eine  $-\lambda/4$  Phasenplatte zu erzeugen.

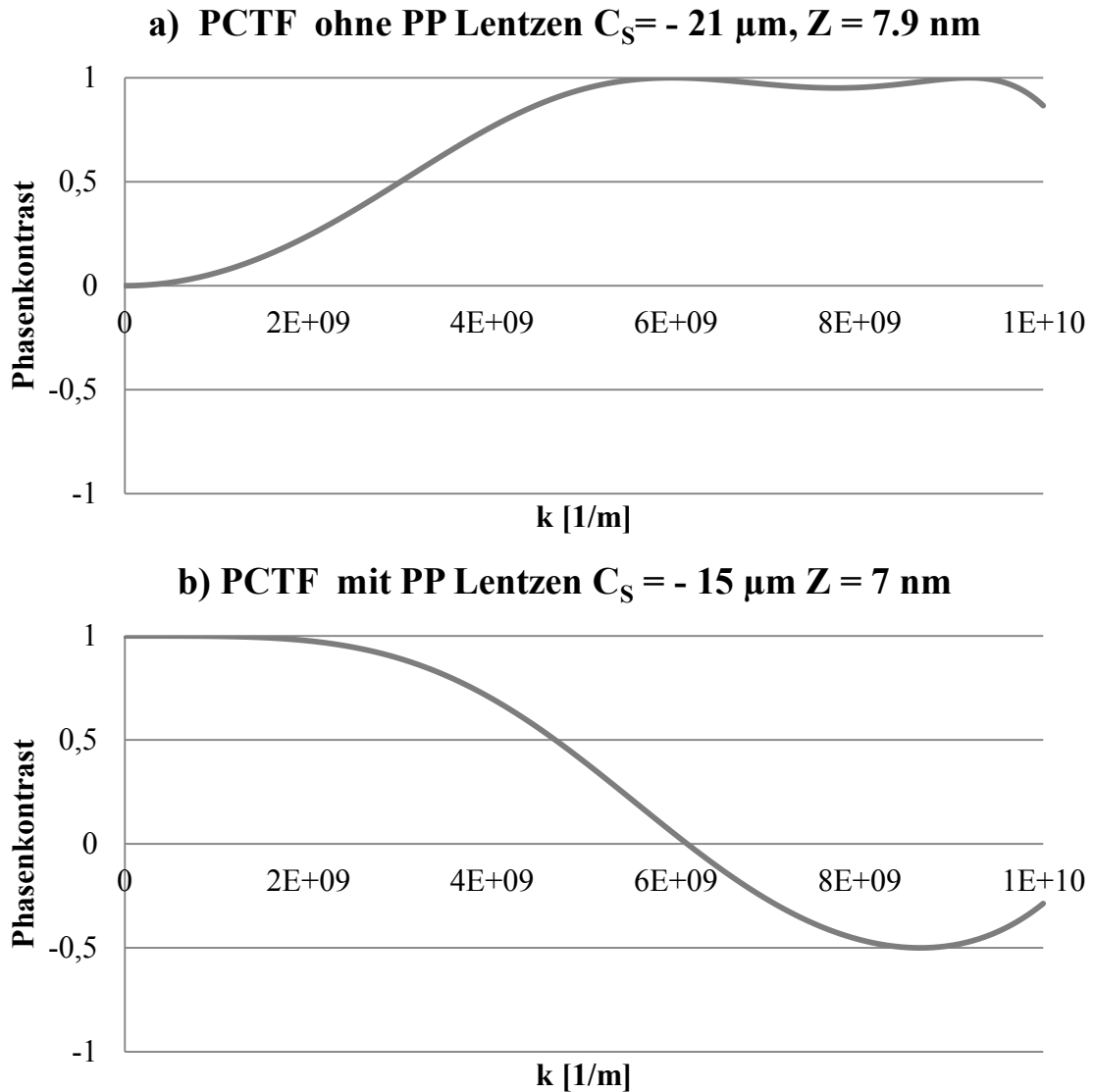


ABBILDUNG 8: PCTF FÜR OPTIMALEN PHASENKONTRAST BEI VERWENDUNG EINES  $C_S$ -KORREKTORS. A) OHNE PHASENPLATTE NACH LENTZEN B) MIT PHASENPLATTE

Allerdings lassen sich die Aberrationen in der Praxis nie gänzlich eliminieren. Daher lassen sich mit denselben Kriterien wie Scherzer sie anwendet, Defokus- und  $C_S$ -Werte berechnen, die optimalen Kontrast erzeugen, falls eine ideale Phasenplatte, welche eine Phasenschiebung von  $\pi/2$  erzeugt, zur Verfügung steht.

Es ergeben sich Werte von:

$$C_{S,opt} = \frac{64}{27} \frac{1}{\lambda^3 k_{max}^4} \quad ; \quad Z_{opt} = -\frac{16}{9} \frac{1}{\lambda k_{max}^2} \quad (1.18)$$

deren PCTF in Abbildung 8 b) dargestellt ist. Im direkten Vergleich zu den Parametern von Lentzen ergibt sich eine deutlich bessere Kontrastübertragung bei niedrigen Raumfrequenzen (große Objekte). Wie sich zeigt, ist es durch die Phasenschiebung unvermeidlich, dass der erste Nulldurchgang der

PCTF zu niedrigeren Raumfrequenzen wandert bei ansonsten gleichen Bedingungen. Somit wird für eine flache Kontrasttransferfunktion der Öffnungsfehler gänzlich korrigiert und der Defokus so niedrig wie möglich eingestellt. Wenn man von einem technisch kleinstmöglichen Öffnungsfehler von etwa  $1\ \mu\text{m}$  ausgeht (Messgenauigkeit), so lassen sich Toleranzen für die Mindestanforderung an die Defokus-Genauigkeit und -Stabilität bestimmen. Dies ist in Kapitel 3.2.1 dargestellt.

### 1.3 BESTIMMUNG DER WELLENFUNKTION - EIN INVERSES PROBLEM

*It is known that the spherical aberration of electron lenses sets a limit to the resolving power of electron microscopes at about  $5\ \text{\AA}$ . Suggestions for the correction of objectives have been made; but these are difficult in themselves, and the prospects of improvement are further aggravated by the fact that the resolution limit is proportional by the fourth root of the spherical aberration. Thus an improvement of the resolution by one decimal would require a correction of the objective to four decimals, a practically hopeless task. The new microscopic principle described offers a way around this difficulty, as it allows one to dispense altogether with electron objectives.*

D. Gábor, Mai 1948

Das Detektieren von Elektronenwellen, zum Beispiel mit einer CCD-Kamera, zerstört jeglichen Wellencharakter, da nur das Betragsquadrat der Wellenfunktion gemessen werden kann. Zusätzlich wird nicht die Objektwellenfunktion detektiert sondern die Bildwellenfunktion, die sich aus der in Formel (1.9) angegebenen Faltung berechnet.

Durch die Faltung wird Phaseninformation und Amplitudeninformation gemischt wie in Abbildung 9 schematisch dargestellt. Da die Umkehr der Faltung nicht ohne die Phaseninformation der Bildwellenfunktion eindeutig ist, stellt sich hiermit ein „inverses Problem“. Darunter versteht man ein Problem, bei dem die Wirkung bekannt ist, in diesem Falle das Bild, aber die Ursache gewünscht ist, in unserem Fall das Objekt. Die Lösung dieses Problem ist sehr komplex und das Finden von optimalen Lösungen ist ein wichtiges Ziel. Den Grundstein dieser Bemühungen legte Dénés Gábor (1949), indem er eine Methode beschrieb, die es ermöglichen sollte, den Effekt der Transfer-



funktion zu korrigieren. Die Methode zielt drauf ab, die

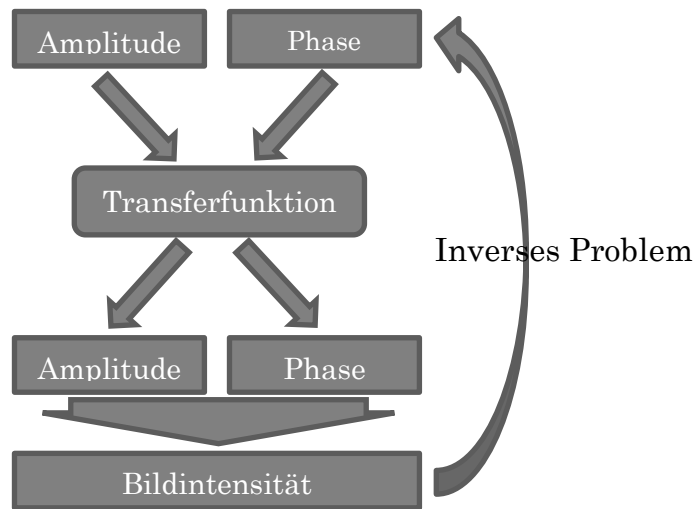


ABBILDUNG 9: MISCHUNG VON AMPLITUDE UND PHASE ERZEUGT EIN INVERSES PROBLEM

gesamte Wellenfunktion, also auch den Phasenanteil, aufzunehmen. Sie wurde später als Holographie bekannt – die „Aufnahme des Ganzen“. Obwohl Dénés Gábor an der Verbesserung des Elektronenmikroskops interessiert war, erhielt die Holographie eine große Bedeutung in der Lichtoptik, da hier mit der Entwicklung des Lasers viel früher eine ausreichend hohe kohärente Beleuchtung zur Verfügung stand.

Im Folgenden wird das Prinzip der Holographie beschrieben, sowie verschiedene experimentelle Realisierungen erörtert. Dazu gehört auch eine Methode mittels Phasenplatten-TEM.

### 1.3.1 HOLOGRAPHIE

In Gabors ursprünglicher Veröffentlichung (Gabor 1948) beschreibt er eine Anordnung, bei der das Objekt kurz hinter den Brennpunkt eines fokussierten Elektronenstrahls platziert wird. Eine Fotoplatte wird in einem Vielfachen des Abstands zum Objekt platziert. Nun interferieren die Wellen die vom Punktfokus emittieren mit den sekundären Wellen die vom Objekt ausgesandt werden. Es entsteht also ein Interferenzmuster auf dem Schirm, das Maxima und Minima aufweist, je nachdem ob die Phase der primären und sekundären Welle übereinstimmt oder nicht. Beleuchtet man diese Platte

nun mit einer Beleuchtung die der ursprünglichen Beleuchtung entspricht, so wird lediglich die Welle transmittiert die der sekundären Welle in Amplitude und Phase gleicht. So ist es mit diesem Prinzip möglich, die gesamte Wellenfunktion eines Objektes aufzuzeichnen. Dieses Prinzip der Interferenz zwischen Referenzwelle und Objektwelle ist grundlegend für die Holographie und wird in verschiedenen experimentellen Aufbauten realisiert. Cowley beschreibt später 20 Möglichkeiten elektronen-holographische Aufnahmen zu erzeugen (Cowley 1992).

### 1.3.2 GABOR HOLOGRAMM

Eine praktische Realisierung des Gabor-Hologramms in einem Transmissionselektronenmikroskops stellt die von Cowley beschriebene „inline STEM“ Holographie dar. Scanning Transmission Electron Microscopy (STEM) basiert auf dem „Abscannen“ der Probe mit einem fokussierten Elektronenstrahl. Bei dieser Holographie-Methode wird der Elektronenstrahl allerdings wie beim Gabor-Hologramm kurz oberhalb der Probe fokussiert und über die Probe gescannt. In jedem Punkt wird ein Gabor-Hologramm per CCD-Kamera aufgezeichnet und anschließend per Computer rekonstruiert. Abbildung 10 zeigt schematisch das ursprüngliche Gabor-Prinzip. Um eine hohe Auflösung zu erzielen muss der fokussierte Elektronenstrahl einen kleinen Durchmesser haben ( $\lambda/2 \sin\alpha$ ). Daraus ergibt sich auch direkt eine wichtige Einschränkung der Gabor-Methode: Die abgebildete Fläche der Probe ist unwesentlich größer als ein paar Angström. Durch das „Scannen“ über die Probenoberfläche kann die Objektwellenfunktion für eine größere Probenfläche rekonstruiert werden.

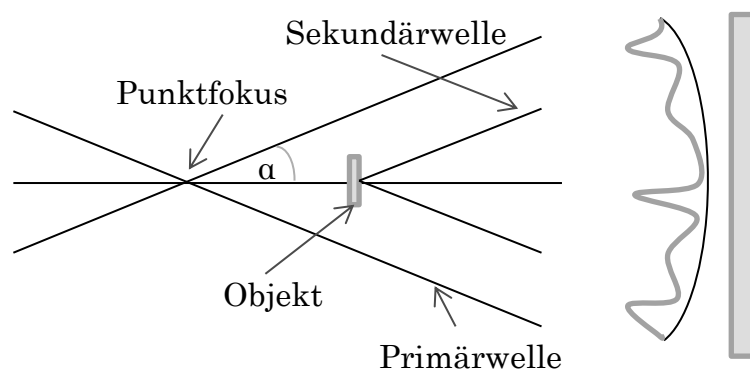


ABBILDUNG 10: SCHEMATISCHE DARSTELLUNG DES GABOR-PRINZIPS. PRIMÄR- UND SEKUNDÄRWELLE INTERFERIEREN AUF DEM SCHIRM.

### 1.3.3 LEITH-UPATNIEKS HOLOGRAMM

Das Leith-Upatnieks Hologramm unterscheidet sich vom Gabor-Hologramm im Wesentlichen dadurch, dass Primär- und Sekundärwelle bereits vor der Probe räumlich getrennt werden. Die Zusammenführung der beiden Wellen aus der ursprünglichen Beleuchtungswelle lässt sich mit einem Prisma erlangen. In der TEM hat sich die Verwendung eines Möllenstedt Bi-Prismas (Möllenstedt and Düker 1956) etabliert. Die Wirkungsweise dieser auch als „off-axis in-focus holography“ bekannten Methode wird in Abbildung 11 dargestellt.

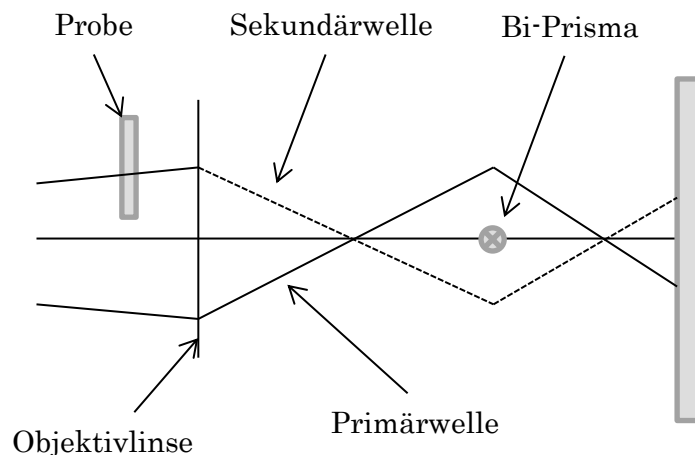


ABBILDUNG 11: SCHEMATISCHER AUFBAU DER OFF-AXIS HOLOGRAPHIE IN DER TEM.

Diese Methode ist eine in der TEM verbreitete Holographie-Methode. Lichte erhielt mit dieser Methode 1986 atomare Auflösung und konnte die Aberrationen der Objektivlinse korrigieren (Lichte 1986). Seitdem wurde die Methode konsequent weiterentwickelt. Im Zusammenspiel mit der technischen Entwicklung, im Wesentlichen der Elektronenquellen, ist die Off-Axis Holographie zurzeit die empfindlichste Methode zur Messung der Phase einer Elektronenwellenfunktion geworden. Phasenauflösung von  $\pi/100$  wurde bereits berichtet, was ausreicht um das projizierte Potential von Atomsäulen nach ihrer Anzahl von Atomen zu quantifizieren. Weitere Fortschritte bis hin zu  $\pi/1000$  erlauben es, das Feld zwischen den Atomen und somit die Bindungszustände abzubilden (Lichte, Geiger et al. 2011).

In Kapitel 3.3.2 wird die experimentelle Durchführung und die Rekonstruktion der Wellenfunktion aus dem Hologramm beschrieben. Mit dieser Methode wird allerdings nur eine höhere Auflösung erzielt, wenn die genauen Aberrationen der Objektivlinse bekannt sind, und so deren Einfluss auf die Objektwellenfunktion entfaltet werden kann. Außerdem entsteht ein Hologramm

nur in dem Überlappungsbereich der beiden Wellenteile, wodurch das Gesichtsfeld auch bei dieser Methode eingeschränkt ist, allerdings nicht so stark wie bei der Gabor-Methode.

#### *1.3.4 DEFOKUS-SERIEN*

Während das Gabor-Hologramm und das Leith-Upatnieks Hologramm die Wellenfunktion in einem einzigen Bild aufnehmen, lässt sich die gesamte Wellenfunktion auch aus mehreren geeigneten Bildern rekonstruieren. Die Faltung mit der Transferfunktion mischt die Amplitude und die Phase nach der Formel (1.9). Die Entfaltung ist nur möglich wenn wir die Amplitude und Phase der Bildwellenfunktion kennen. Diese Mischung macht es aber auch möglich die Bildwellenfunktion zum Beispiel durch Änderung des Defokus-Werts auf definierte Art und Weise zu manipulieren. Da die Transferfunktion analytisch bekannt ist, können wir die Änderungen im Kontrast ausnutzen, um daraus die zugrundeliegende Wellenfunktion zu rekonstruieren.

Da diese Methode im Vergleich zu anderen Holographie-Methoden, keine spezielle Ausrüstung erfordert und auch kein besonderer Abbildungsmodus nötig ist, lässt sich diese Methode prinzipiell an jedem Transmissionselektronenmikroskop durchführen. Da allerdings speziell für kristalline Proben die Abbildung alles andere als trivial ist (siehe Kapitel 1.1.6), benötigt man ausgeklügelte Algorithmen zur Berechnung der Wellenfunktion aus einzelnen Bildern (Coene, Thust et al. 1996; de Beeck, Dyck et al. 1996; Koch 2008).

#### *1.3.5 PHASENPLATTE*

Auch mittels physikalischer Phasenplatten ist es möglich, die gesamte Wellenfunktion aus geeigneten Bildern zu rekonstruieren. Die Entwicklung der Methode zur Rekonstruktion beliebiger Wellenfunktionen aus drei Phasenkontrastbildern mit verschiedenen Phasenplatten-Phasenschiebungen war einer der zentralen Teile dieser Arbeit. Während die Phasenplatten TEM Vorteile beim Kontrast für schwache Phasenobjekte liefert, ist die Nützlichkeit der Phasenplatte bei kristallinen und anderen „Nicht-schwache Phasenobjekt“-Proben im Hinblick auf den Kontrast im Einzelbild begrenzt.

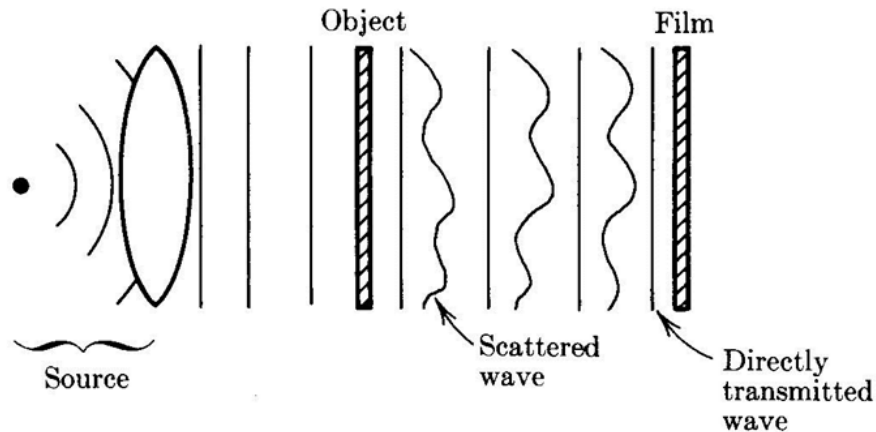


Abbildung 12: Schematische Darstellung der transmittierten und gestreuten Wellenteile nach Goodman (2005)

Bei der Phasenplatten-Holographie wird das Prinzip von Gabor angewendet, bei dem das Objekt selber die Referenzwelle liefert, nämlich der Teil der Primärwelle, welcher ungestreut die Probe passiert wie in Abbildung 12 dargestellt. Betrachtet man den Prozess in der Näherung für das schwache Phasenobjekt, so kann man unter Vernachlässigung der Aberration direkt auf die Phase der Wellenfunktion schließen, wenn die Phasenplatten-Phasenschiebung  $\pi/2$  beträgt, da in diesem Fall der Amplitudenkontrast eliminiert ist. Es reichen also lediglich 2 Bilder, ein Amplitudenbild und ein Phasenbild um die Wellenfunktion zu rekonstruieren.

Dies gelingt allerdings nur für schwache Phasenobjekte deren Wellenfunktion die Amplitude Eins hat und deren Phase nur sehr gering schwankt. Möchte man beliebige Wellenfunktionen, vor allem die von kristallinen Proben, rekonstruieren, so benötigt man drei Bilder mit 3 verschiedenen, möglichst im Abstand von  $\pi/2$ , Phasenplatten-Phasenschiebungen. Die experimentelle Methode und die Rekonstruktion ist in Kapitel 3.3.4 beschrieben. Die Besonderheit und der große Vorteil dieser Methode sind, dass eine Elimination der nicht-linearen Beiträge zur Bildentstehung analytisch möglich ist. Zudem ist das Gesichtsfeld nicht eingeschränkt wie bei der Off-Axis Holographie.

## 2 PHASENPLATTEN TECHNOLOGIE

*Auf jeden Fall bringt aber die Einschaltung von Folien [Zernike-Phasenplatten] in den Strahlengang Schwierigkeiten experimenteller Natur mit sich, die einerseits durch die mechanische Empfindlichkeit derartig zarter Gebilde, andererseits durch die Bildung und die Aufladung von Niederschlägen auf der Folie bedingt sind, die durch die Elektronenstrahlung selbst verursacht werden. Man wird daher versuchen, elektrostatische Potentialfelder [...] zur Phasenschiebung heranzuziehen. [...] Jedoch erscheint die experimentelle Realisierung einer solchen Anordnung wegen der Geringfügigkeit der geometrischen Dimensionen als wenig aussichtsreich. Außerdem hat sie den Nachteil, dass auch hier der Elektronenstrahl isolierende Niederschläge erzeugen kann, die zu störenden Aufladungen führen können.*

H. Boersch, Juni 1947

Die Verwendung von physikalischen Phasenplatten zur Verbesserung des Phasenkontrastes und deren Weiterentwicklung sind neben dem Verständnis ihres Einflusses auf die Bildentstehung in einem Transmissionselektronenmikroskop Hauptbestandteil dieser Arbeit. In diesem Kapitel wird daher zunächst auf den Stand der Technik eingegangen (Kapitel 2.1) und die in dieser Arbeit verwendeten elektrostatischen Phasenplatten mit anderen Typen verglichen. In Kapitel 2.2 wird dann das verwendete Herstellungsverfahren von Schultheiss et al. (2006) beschrieben und die in dieser Arbeit erarbeiteten Verbesserungen beschrieben. Die Verwendung von physikalischen Phasenplatten steckt in der TEM noch in den Kinderschuhen. Das Einbauen von Phasenplatten in ein Transmissionselektronenmikroskop, deren Justage und auftretende Probleme bei der Verwendung einer Phasenplatte sind Thema von Kapitel 2.3. Dabei wird auch das für die Weiterentwicklung wichtige Thema der Kontaminationen und Aufladungen beschrieben. Abschließend werden Schlüsseltechnologien für die Verwendung von Phasenplatten diskutiert die einen Überblick über das optimal ausgestattete Phasenkontrast-Transmissionselektronenmikroskop geben sollen (Kapitel 2.4).

## 2.1 STAND DER TECHNIK

Die Idee der Verwendung einer physikalischen Phasenplatte in der TEM ist fast so alt wie die Entwicklung des Elektronenmikroskops selbst. Nach der theoretischen Arbeit von Boersch dauerte es allerdings noch einige Jahre bis erste Versuche dokumentiert wurden. Das Zernike-Verfahren mit phasenschiebenden Plättchen wurde in den fünfziger Jahren (Locquin 1955; Faget and Fert 1957; Kanaya, Kawakatsu et al. 1958) als erstes angewendet. Allerdings waren die Herstellungsmethoden noch nicht so ausgereift wie heute, und auch damals kämpfte man mit dem Hauptproblem der physikalischen Phasenplatten, nämlich den Kontaminationen. Die Film-Phasenplatten stellen daher die älteste und aus der Anwendersicht die einfachste und ausgereifteste Phasenplatten-Technik dar. Um die Nachteile der Filmphasenplatte (siehe Abschnitt 2.1.1) zu umgehen, wurde die Entwicklung der elektrostatischen Phasenplatten weiter verfolgt und es gelang, eine ausreichend kleine elektrostatische Linse herzustellen. Neben diesen beiden Hauptvertretern für Phasenplatten gibt es noch weitere sehr ähnliche aber auch völlig unterschiedliche Phasenplatten. Im Folgenden werden die verschiedenen Typen näher erläutert und ihre Vor- und Nachteile diskutiert.

### 2.1.1 FILM-PHASENPLATTEN

Film-Phasenplatten sind am ehesten an die Idee von Zernike angelehnt. Es wird ein Film aus amorphem Kohlenstoff verwendet, welcher in seinem Zentrum eine kleine Öffnung aufweist (Abbildung 13). Mit der heute zur Verfügung stehenden FIB-Technologie lässt sich diese Öffnung sehr klein realisieren (etwa 1  $\mu\text{m}$ ). Wird nun dieser Film in der hinteren Brennebene so positioniert, dass der Strahl ungestreuter Elektronen diese Öffnung passiert, so werden die gestreuten Elektronen eine Phasenschiebung relativ zu den ungestreuten Elektronen erfahren.

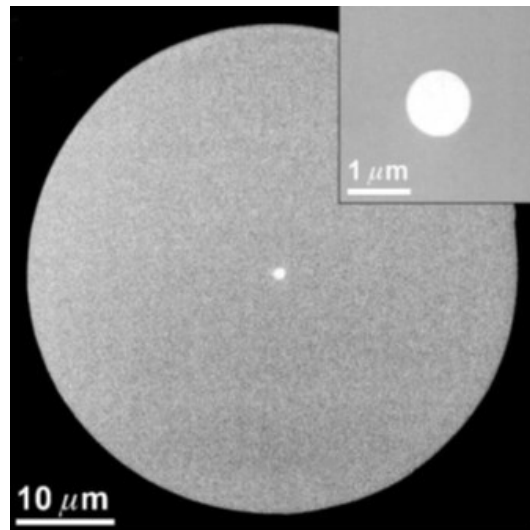


ABBILDUNG 13: ZERNIKE PHASENPLATTE. KOHLEFILM MIT ÖFFNUNG IM ZENTRUM (DURCHMESSER ETWA 1  $\mu\text{M}$ ) (NAGAYAMA 1999; DANEV AND NAGAYAMA 2001)

Die Phasenschiebung wird durch das innere Potential des Kohlenstofffilms erzeugt. Elektronen die in einen Festkörper eindringen gewinnen an Energie durch dieses Potential, welche sie beim Austritt aus dem Festkörper wieder verlieren. Der relative Brechungsindex dieses Materials lässt sich nun aus dem Quotient der Wellenlänge außerhalb des Festkörpers und innerhalb des Festkörpers bestimmen.

$$n = \frac{\lambda_0}{\lambda_i} \quad (2.1)$$

Die Phasenschiebung durch den Kohlenstofffilm mit der Dicke  $d$  (Reimer 1967) beträgt dann:

$$\varphi = \frac{2\pi}{\lambda}(n - 1)d \quad (2.2)$$

Experimente aus jüngster Zeit mit Kohlenstofffilm-Phasenplatten wurden vor allem von Nagayama und Danev durchgeführt (Nagayama 1999; Danev and Nagayama 2001). Auch ist die Verwendung von Halbebenen-Filmen, den sogenannten Hilbert-Phasenplatten möglich (Danev and Nagayama 2004).

Die wesentlichen Nachteile dieser Phasenplatten sind die Cut-On Frequenz (siehe Abschnitt 2.4.2), die durch die Größe der Öffnung bestimmt wird, sowie die Streuabsorption in dem Film. Die Cut-On Frequenz legt die minimale Raumfrequenz (maximale Objektgröße) fest, für die Phasenkontrast erhalten werden kann. Eine Dämpfung des Kontrastes um etwa 10 % wurde nachgewiesen (Danev, Glaeser et al. 2009). Es wurden Versuche durchgeführt den Film zu heizen, um Aufladungen zu minimieren (Motoki, Hosokawa et al. 2005) die vielversprechend sind. Allerdings leiden Kohlenstofffilm-



Phasenplatten unter dem sogenannten Berreman-Effekt (Berreman 1963), welcher störende Aufladung allein durch Elektronenbestrahlung hervorruft. Daher wurde in letzter Zeit die Verwendung von alternativen Materialien verfolgt wie zum Beispiel Titan oder Silizium. Diese Materialien sind zwar kristallin und nicht amorph, allerdings haben Berechnungen gezeigt (Dries, Gamm et al. 2011), dass die periodische Gitterstruktur nur einen geringfügigen Einfluss auf den Phasenkontrast hat. Die mittlere Phasenschiebung einer kristallinen Phasenplatte ist in ihrem Effekt nahezu identisch mit der Phasenschiebung einer amorphen Phasenplatte.

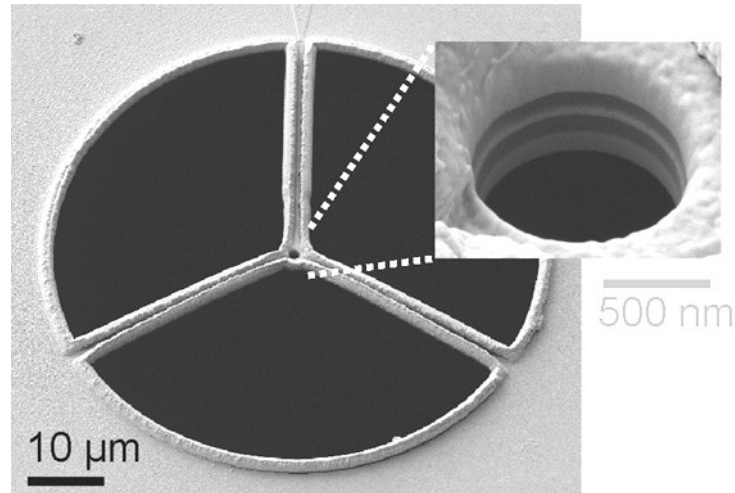
Eine wichtige Eigenschaft der Film-Phasenplatte ist ihre Dicke. Diese entscheidet nach Gleichung (2.2) über die erzeugte Phasenschiebung. Die Phasenschiebung hängt zusätzlich noch von der Beschleunigungsspannung der Primärelektronen ab, welche in einem Transmissionselektronenmikroskop nicht ohne weiteres verstellbar ist, wenn überhaupt dann nur in einige vordefinierte Werte, meist zwischen 60 kV und 300 kV. Somit ergibt sich, dass die Film-Phasenplatten in der Praxis eine feste Phasenschiebung erzeugen. Da nur für schwache Phasenobjekte die Regel gilt, dass  $\pi/2$  optimalen Phasenkontrast erzeugt, ist die Anwendung von Film-Phasenplatten in gewisser Weise auf wenige Probenotypen eingeschränkt. Wie sich im Weiteren in dieser Arbeit zeigen wird, ist die Möglichkeit der Variation der Phasenschiebung ein großer Vorteil.

### *2.1.2 ELEKTROSTATISCHE PHASENPLATTEN*

Die elektrostatischen Phasenplatten basieren auf den Ideen von Boersch. Ein elektrostatisches Feld im Bereich der ungestreuten Elektronen wird genutzt, um die Phase der Elektronen zu schieben. Die erzielte Phasenschiebung hängt von der Wellenlänge der Elektronen und dem integrierten Potential ab, welches sie durchlaufen (siehe Gleichung (1.16)). Dadurch ist die erzielte Phasenschiebung abhängig von der an die Phasenplatte angelegten Spannung, die das Feld erzeugt. Zunächst wurde die nach Hans Boersch benannte Boersch-Phasenplatte erstmals von einer Karlsruher Gruppe realisiert (Schultheiss, Perez-Willard et al. 2006).

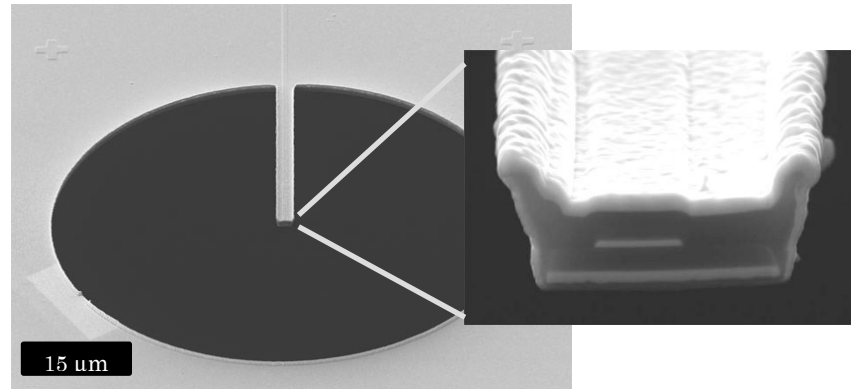
Das drei Speichen-Design (Abbildung 14) hält dabei eine kleine elektrostatische Linse im Zentrum einer Apertur. Die Linse wird als sogenannte Einzel linse betrieben. Das heißt, dass die angelegte Spannung ein Feld erzeugt, das weitestgehend homogen innerhalb der Öffnung ist. Dies wurde von Mastumo-

to und Tonomura (1996) berechnet. Eine solche Einzellinse hat nur eine sehr schwache fokussierende Wirkung.



**ABBILDUNG 14: RASTERELEKTRONENMIKROSKOPISCHE AUFNAHME EINER BOERSCH PHASENPLATTE. VERGRÖßERTER AUSSCHNITT ZEIGT DIE ÖFFNUNG MIT IHREN VERSCHIEDENEN SCHICHTEN**

Schultheiss (2006) zeigt außerdem die grundlegende Funktionsfähigkeit „Proof-of-Principle“ anhand von verschobenen Thon-Ringen, die eine Phasenschiebung im Nullstrahl nachweisen. Der große Vorteil dieser Phasenplatte ist die variable Phasenschiebung. Aber auch die Stabilität gegen über der Bestrahlung mit hochenergetischen Elektronen ist höher als bei einer Film-Phasenplatte. Außerdem ist keine Reduktion des Kontrastes durch Streuabsorption zu erwarten. Vielmehr filterte die tragende Struktur Elektronen heraus. Während die Stege durch eine „Friedel-Symmetrie-Korrektur“ berücksichtigt werden können (Majorovits, Barton et al. 2007), ist der Effekt des Rings der Linse nicht korrigierbar. Da diese Ringstruktur ein ganzes Raumfrequenzband herausfiltert, wird das Bild, das mit einer Boersch-Phasenplatte aufgenommen wird, immer Artefakte und fehlende Information aufweisen.



**ABBILDUNG 15: RASTERELEKTRONENMIKROSKOPISCHE AUFNAHME EINER ZACH PHASENPLATTE. VERGRÖßERTER AUSSCHNITT ZEIGT DIE ISOLIERENDEN (DUNKEL) UND LEITENDEN (HELL) SCHICHTEN SOWIE DIE FREILIEGENDE ELEKTRODE (HELLER STRICH IN DER MITTE)**

Im Laufe dieser Arbeit wurde der Fokus von Boersch-Phasenplatten auf sogenannte Zach-Phasenplatten gesetzt. Diese Phasenplatten gehen auf den Vorschlag von Joachim Zach zurück, lediglich eine freiliegende Elektrode in die Nähe des Nullstrahls zu positionieren, welche wie eine Art Koaxialkabel abgeschirmt ist. Abbildung 15 zeigt eine Realisierung einer solchen Phasenplatte die in ihrer Grundstruktur ähnlich der Boersch-Phasenplatte ist. Bei letzterer wird ein homogenes Feld erzeugt, bei der Zach-Phasenplatte allerdings ein stark inhomogenes Feld. Da hier keine Struktur ein gesamtes Raumfrequenzband herausfiltert, leiden Bilder die mit solch einer Phasenplatte aufgenommen werden, nicht unter den störenden Artefakten. Allerdings hat das inhomogene Feld vor allem auf die Abbildung von großen Strukturen einen störenden Einfluss.

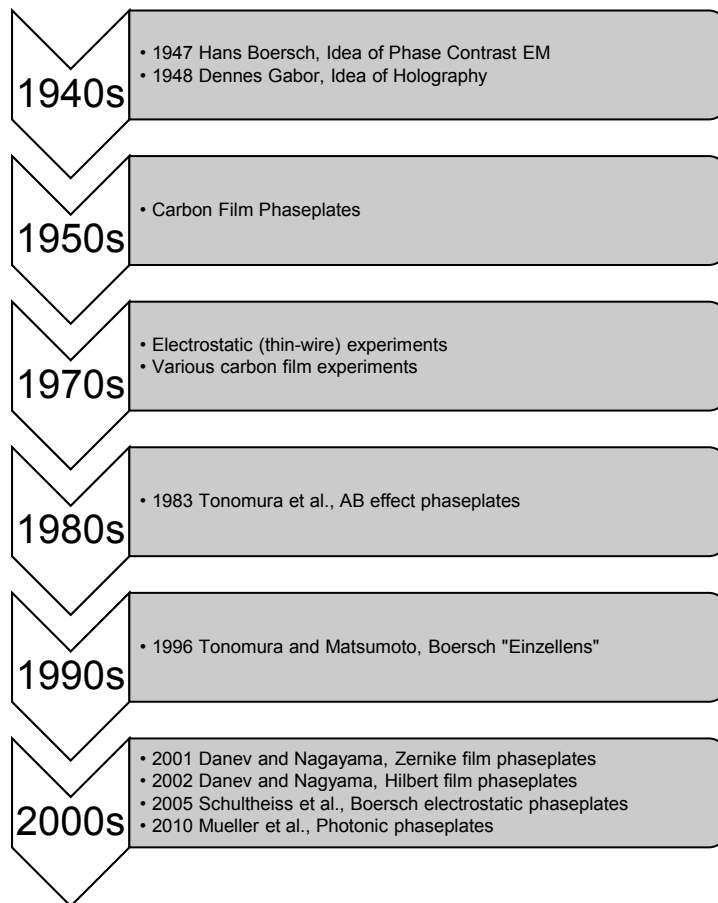
Die Herstellung elektrostatischer Phasenplatten ist aufwendig und kompliziert. Alloyeau stellte 2010 die Herstellung mittels Ätzverfahren vor (Alloyeau, Hsieh et al. 2010), die in dieser Arbeit adaptiert wurde. Auch diese Gruppe demonstrierte die Funktionsfähigkeit der Phasenplatten anhand einiger Bilder. Auch Huang (2006) zeigte erste Versuche der Herstellung elektrostatischer Phasenplatten, wobei die Abmessungen für eine Verwendung in der TEM als zu groß angesehen werden müssen. Das Prinzip auf Basis einer Drift-Tube (Cambie, Downing et al. 2007) stellte sich als zu groß für die praktische Verwendung heraus.

Bisher war es, unabhängig der Herstellungsversuche, keiner Gruppe möglich fokussierte Phasenkontrast-Bilder mit variierendem Phasenkontrast in Abhängigkeit der angelegten Spannung zu zeigen. Dies gelang zuerst während der Dissertationsarbeit von Schultheiss und vorliegender Arbeit. Vor allem Kontrastumkehr bei schwachen Phasenobjekten und speziell bei biologischen Cryo-Proben wurde erstmals im Rahmen dieser Arbeit gezeigt.

### 2.1.3 ANDERE PHASENPLATTEN

Neben der elektrostatischen „Drift-Tube“ Phasenplatte gibt es noch weitere Varianten die sich im Entwicklungsstadium befinden. Dazu gehört die magnetische Phasenplatte. Dieser Phasenplattentyp beruht auf dem Aharonov-Bohm-Effekt (Aharonov and Bohm 1959), welcher besagt, dass die Phase von Elektronen, die das Vektorpotential  $A$  eines Magnetfeldes passieren, verändert wird. Man verwendet hierzu einen toroidalen Magneten, ähnlich wie die Einzellinse der Boersch Phasenplatte. In diesem Magneten wird ein azimuthaler Fluss eingeschlossen, der im etwa 1 Tesla starken Magnetfeld der Objektivlinse bestehen bleibt. Wenn der Ring die richtige Dicke und Breite besitzt, so ist es möglich einen sogenannten „Vortex-State“ zu erzeugen, welcher diese Anforderungen erfüllt und dabei kein Feld außerhalb des Rings erzeugt. Berechnungen zeigen, dass ein entsprechender Ring eine Breite von etwa 50 nm minimal haben müsste (Edgcombe 2010). Gelingt es also einen Ring in entsprechend kleinem Format herzustellen, so wäre der Informations-Verlust durch die Abschattung, deutlich geringer als im Falle der Boersch Phasenplatte.

Bei der Laser Phasenplatte wird die sogenannte ponderomotive Kraft ausgenutzt, um die Phase der Elektronen zu beeinflussen. Der auf Compton-Streuung basierende Effekt tritt auf, wenn elektrische Ladungen von einem hochfrequenten inhomogenen elektromagnetischen Feld beeinflusst werden, in diesem Fall der Laser. Die Schwierigkeit dabei besteht darin, einen ausreichend starken Laser auf einen ausreichend kleinen Punkt zu fokussieren. Durch Verwendung von speziellen Kavitäten wird der Laserstrahl fokussiert und die Energie um ein vielfaches erhöht. Theoretische Überlegungen zeigen, dass eine Fokussierung bzw. Lokalisierung des Lasers auf  $1\ \mu\text{m}$  mit einer plan-parabolischen Kavität möglich ist (Müller, Jian et al. 2010). Variation der Intensität würde eine Variation der Phasenschiebung ermöglichen. Dieses theoretische Konzept bietet den Vorteil einer Soft-Cut-On Frequenz ähnlich der Zach Phasenplatte ohne eine störende und möglicherweise sich aufladende und kontaminierende Struktur.



Eine weitere Methode stellt ein Elektronen-Spiegel dar. In ihm werden die Elektronen abgebremst und in die entgegengesetzte Richtung wieder beschleunigt. In der 0-Energie Ebene wird pixelweise eine Phasenschiebung herbeigeführt. So lässt sich eine Phasenschiebung auf die ungestreuten Elektronen herbeiführen wenn man das Beugungsbild auf den Spiegel abbildet. Während derartige Spiegel als Energie-Filter bereits verwendet wurden und sogar als Cs-Korrektor diskutiert werden (Rose 2008), müsste ein entsprechendes Mikroskop erst gebaut werden. Wenn man berücksichtigt, dass zum Beispiel bei einer CCD-Kamera 14  $\mu\text{m}$  große Pixel üblich sind, so müsste ohne Vergrößerung der Diffraktionsebene die Potentialverteilung an der Spiegelebene sehr viel feiner sein ( $< 1\mu\text{m}$ ), um eine sinnvolle Cut-On Frequenz zu erhalten.

#### 2.1.4 PHASENPLATTEN-ZOO

Abschließend sollen noch einmal die verschiedenen Phasenplatten gegenüber gestellt werden.

Tabelle 3 zeigt eine Übersicht über die verschiedenen Phasenplatten-Typen bzw. deren Modi. Aus ihren Eigenschaften ergeben sich auch ihre sinnvollen

Einsatzfelder und die nötigen Voraussetzungen für ihre Verwendung. So bietet sich die Film-Phasenplatte primär für schwache Phasenobjekte (weak phase objects - WPOs) an, da sie eine niedrige Cut-on Frequenz hat und lediglich eine feste Phasenschiebung bietet, die nur für die vorwiegend schwachen Phasenobjekte geeignet ist. Die Zach-Phasenplatte bietet sich durch ihre „Soft-Cut-on Frequenz“ (siehe Abschnitt 2.4.2) und ihre variable Phasenschiebung bei der Verwendung von biologischen und materialwissenschaftlichen Proben an. Allerdings hat sie einen störenden Einfluss auf die Abbildung von großen Objekten. Die Boersch-Phasenplatte bietet sich aus heutiger Sicht lediglich zur Verwendung in einem speziellen Phasenkontrast-

Typ	Cut-On	Phasenschiebung	Mikroskop	Proben
Zernike Film	~ 10 nm	fest	jedes	WPOs
Hilbert Film	< 10 nm	fest	jedes	WPOs
Boersch	ring filter ~ 4-5 nm	variabel	großer Pol- schuhabstand	alle
Zach	soft cut-on ~ 5-15 nm	variabel	großer Pol- schuhabstand	alle
AB-Effekt	ring filter > 10 nm	fest	jedes	WPOs
Laser	soft cut-on > 10 nm	variabel	unbekannt	alle
Spiegel	unbekannt	variabel	Umbau nötig	alle

**TABELLE 3: ÜBERSICHT ÜBER DIE KERNEIGENSCHAFTEN VERSCHIEDENER PHASENPLATTEN-TYPEN. CUT-ON ENTSpricht DEM GRÖßTEN OBJEKT MIT PHASENKONTRAST BEI EINER BRENNWEITE VON 4 MM UND EINER HOCHSPANNUNG VON 200KV.**

Mikroskop an, da die störenden Artefakte ohne eine vergrößerte Brennebene (siehe Abschnitt 2.4.3) zu stark dominieren. Für elektrostatische Phasenplatten muss zusätzlich berücksichtigt werden, dass die Phasenplatten auf einem Siliziumchip sitzen, welcher wiederum auf einem Halterplättchen verbaut ist. Eine Kontaktierung wird ebenfalls benötigt. Da dies eine gewisse Bauhöhe von etwa 1 mm bis 1.5 mm benötigt, muss im Objektivlinsenbereich ein ausreichend großer Abstand zwischen dem oberen und unteren Polschuh vorhanden sein. Die Laser- und AB-Phasenplatten müssen sich erst noch in Experimenten beweisen, allerdings lässt sich ihr Einsatzgebiet über zu erwartende Cut-on Frequenzen aus den Dimensionen und die veränderbare Phasenschiebung ähnlich wie bei der Boersch-Phasenplatte einschätzen. Selbiges gilt für die Spiegel Phasenplatte.

## 2.2 HERSTELLUNGSVERFAHREN

Die Herstellung elektrostatischer Phasenplatten besteht aus einer Vielzahl von einzelnen Schritten unter Verwendung von mehreren Schlüsseltechnologien aus der „Nanotechnologie“. Im folgenden Abschnitt wird das Verfahren aus der Arbeit von Schultheiss et al. (2006) beschrieben, welches im Kern auf die Focused-Ion-Beam Technologie (FIB) setzt. Dieses Verfahren wurde in dieser Arbeit abgeändert, um einige Nachteile der Verwendung der FIB zu umgehen. Dies wird in einem weiteren Abschnitt beschrieben. Zunächst werden alle Geräte und Technologien beschrieben, die für die Herstellung von Zach Phasenplatten benötigt werden.

Für die Herstellung von Boersch- und Zach-Phasenplatten (Siehe Abbildung 14 und 15) werden als Ausgangsmaterial Siliziumchips verwendet, die zwei freitragende Membranen aus spannungsarmem Siliziumnitrid ( $\text{Si}_3\text{N}_{4-x}$  ( $x$  kennzeichnet geringfügige Abweichungen von der exakten  $\text{Si}_3\text{N}_4$  Stöchiometrie) enthalten. Diese kommerziell erhältlichen Chips (Silson Ltd.) gibt es mit unterschiedlicher Membrangröße (125  $\mu\text{m}$ , 200  $\mu\text{m}$ , 500  $\mu\text{m}$ ) und unterschiedlicher Dicke (100 nm, 200 nm). Welche Dimensionen man verwendet hängt davon ab, wie groß die Apertur der Phasenplatte werden soll.

Ein Rasterelektronenmikroskop (Scanning Electron Microscope - SEM) wird verwendet, um Strukturen zu lithographieren. Dabei wird ein elektronensensitiver Lack (PMMA-Lack) auf die zu strukturierende Probe (Chip) aufgebracht und ausgeheizt. Diese Oberfläche wird dann mit einem Elektronenstrahl beschrieben, der durch ein spezielles Lithographie-System (Raith) präzise gesteuert wird. Anschließend wird mit einem Entwickler (MIBK / Isopropanol 1:4) der Lack an den beschriebenen Stellen entfernt. Es verbleibt der unbeschriebene Lack zurück. Nun wird eine weitere Schicht aus dem Material (meistens Gold), aus dem die geschriebene Struktur bestehen soll, durch Bedampfen auf die Oberfläche aufgebracht und anschließend der unbeschriebene Lack mit Aceton entfernt (Lift-Off). Dabei verbleibt nur noch die geschriebene Struktur auf der Oberfläche. Es handelt sich also um ein positiv Verfahren, bei dem die geschriebene Struktur auch die verbleibende Struktur darstellt.

Diese Schicht im Lithographie-Prozess und auch alle anderen dünnen Schichten, die nötig sind, werden mit einem Elektronenstrahl-Verdampfer aufgebracht. Bei diesem Verfahren werden Elektronen auf einige Kilovolt (7-10 kV) beschleunigt und auf die Materialquelle gelenkt. Die eingebrachte Energie führt zum Verdampfen der Materialquelle, wobei mit dem Elektronenstrahl Temperaturen über 3000 K erreicht werden können. Dadurch eignet sich die-

ses Verfahren für das Verdampfen von fast allen Materialien. Lediglich bei Oxiden oder speziellen Verbindungen, bei denen die genaue Stöchiometrie wichtig ist, können Schwierigkeiten auftreten. Die Geschwindigkeit, mit der eine Schicht aufgebracht werden kann ist sehr unterschiedlich, sie ist im Allgemeinen aber vergleichsweise langsam (0.1 nm pro Sekunde). Die Schichtdicke kann mit einer Genauigkeit von ein bis zwei Nanometer genau bestimmt und festgelegt werden.

Das Focused-Ion-Beam System (kurz FIB) bietet die Möglichkeiten durch Sputtern kleine Strukturen zu schreiben oder zu fräsen. Dabei werden Gallium-Ionen auf 30 kV beschleunigt und auf die Probe geschossen. Der Strahl wird dabei auf einen Durchmesser von etwa 5-10 nm fokussiert. Mit dieser Methode ist es auch möglich, Abscheidungen durchzuführen indem ein Precursor-Gas auf die Probe geströmt wird. Dabei werden die Moleküle des Gases durch den Ionenstrahl aufgebrochen und das abzuscheidende Material auf der Probe niedergeschlagen. Außerdem erlaubt ein solches Gerät auch oberflächensensitive Abbildungen mit dem Ionen-Strahl. Bei dem Beschuss mit Ionen werden, wie bei dem Beschuss mit Elektronen Sekundärelektronen freigesetzt, welche mit einem Detektor gemessen werden können. Da die schweren Gallium-Ionen im Vergleich zu den Elektronen eine deutlich geringere Eindringtiefe aufweisen, ist eine solche Abbildung deutlich oberflächensensitiver. Die niedrigere Auflösung und der Umstand, dass die Probe durch die Ionen zerstört wird, stellen dabei einen Nachteil dar.

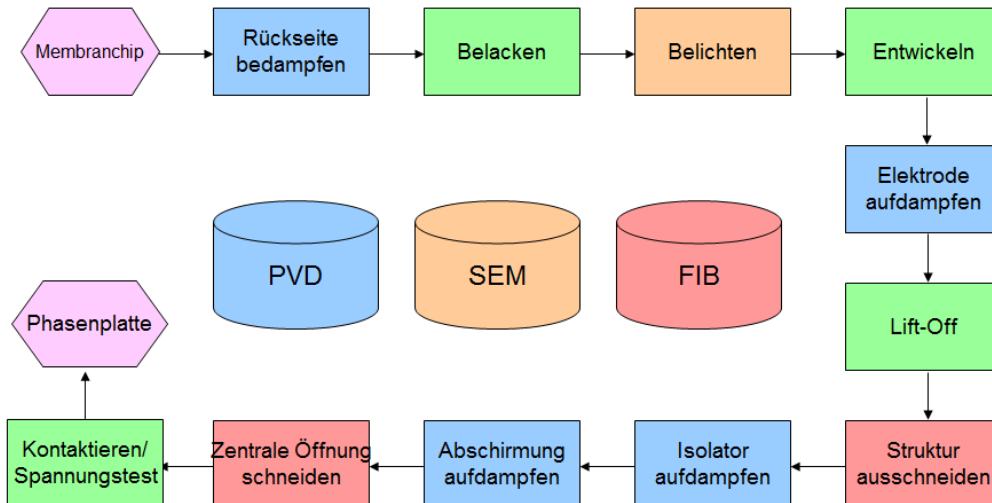
### *2.2.1 GRUNDLEGENDES VERFAHREN*

Das grundlegende Verfahren beginnt mit den Membranchips die zunächst von der Rückseite mit Gold bedampft werden. Eine Schichtdicke von 100 nm ist dabei ausreichend und dient im Wesentlichen zunächst der Stabilisierung der freitragenden Membran, aber auch später als elektrostatische Abschirmung der Unterseite der Phasenplatte. In weiteren Schritten wird der Chip mit PMMA Lack belackt und mit der Struktur der Elektrode und deren Zuleitung sowie einem großen Kontaktfeld mit einer Elektronenstrahlolithographie beschrieben. Anschließend erfolgen die Entwicklung des Lacks sowie das Aufdampfen der Elektrode aus Gold. Dabei sollte eine Schichtdicke von etwa 75 nm nicht überschritten werden, da die maximale Dicke durch die Dicke des Lacks bestimmt wird. Um eine hohe Auflösung zu erzielen, wird ein Lack verwendet, der etwa 200 nm dick wird. Anschließend wird ein Lift-Off durchgeführt. Der Chip, welcher nun eine freitragende Membran dessen Rückseite mit Gold bedampft ist auf dessen Vorderseite eine kleine Zuleitung struktu-



riert ist, wird nun in die FIB eingebaut. Dort wird eine Apertur herausgeschnitten. Dies erfolgt mittels Lithographiesystem wie es für die Elektronenstrahlolithographie verwendet wird. In dieser Arbeit wurde auch versucht, diesen Schneidevorgang mit den Lithographie-Tools des Herstellers der FIB durchzuführen. Dies wurde an der Zeiss Crossbeam, als auch an der FEI Strata versucht. Allerdings stellte sich heraus, dass ein präzises Positionieren der zu schneidenden Struktur in der Mikroskop-Software relativ zu der schon geschriebenen Elektrodenzuleitung sich nicht reproduzierbar und genau genug durchführen lässt. Es kam zu nicht reproduzierbaren Verschiebungen zwischen der in der Software markierten Fläche und tatsächlich geschriebenen Fläche, welche sich im Bereich von 1  $\mu\text{m}$  abspielt. Bei einer Elektrodenbreite von maximal 500 nm ist das allerdings eine zu grobe Abweichung. Daher mussten Versuche, diesen Prozess zu vereinfachen und auf weiteren Geräte (FEI Strata) durchführen zu können, eingestellt werden. Der Schneidprozess, welcher den heikelsten Teil der Herstellung darstellt, benötigt ein dediziertes Lithographiesystem für die Ionen-Säule einer FIB. Allerdings wurde in diesem Zusammenhang das 3-Stege Design für die Herstellung von Zach-Phasenplatten in ein 2-Stege Design umgewandelt, was den Schneidprozess beschleunigt und weniger anfällig macht. Bei letzterem wird bei der Herstellung des Zach-Stegs lediglich ein durchgängiger Steg hergestellt, welcher im letzten Schritt durchtrennt wird. Zuvor wurden drei in einem Stern angeordnete Stege verwendet und zwei der Stege entfernt.

Sind die Teile der Struktur geschnitten, so werden diese mit einem speziellen Gripper (Kleindiek Mikromanipulator) aus der direkten Umgebung der geschnittenen Apertur entfernt, damit sie die späteren Prozesse nicht stören. Nun wird mittels Elektronenstrahlverdampfung ein Isolator aus  $\text{Al}_2\text{O}_3$  auf den Chip aufgebracht und anschließend eine Abschirmung aus Gold. Dabei wird die letzte Schicht so aufgebracht, dass der Chip während des Bedampfens in einem Winkel von  $45^\circ$  montiert ist und in der Ebene rotiert, so dass auch die Seiten der Struktur bedampft werden. Als letzter Schritt der Herstellung wird im Falle einer Boersch Phasenplatte die zentrale Öffnung mit einer FIB geschnitten, und im Falle einer Zach Phasenplatte die 1 oder 2 überflüssigen Stege mit der FIB entfernt. Abbildung 16 zeigt den Ablauf des Herstellungsprozesses noch einmal schematisch.



**ABBILDUNG 16: SCHEMATISCHER ABLAUF DER HERSTELLUNG EINER BOERSCH PHASENPLATTE. DIE KERntechnologien SIND FOCUSED ION BEAM (FIB), ELEKTRONENSTRAHLITHOGRAPHIE (SEM) UND ELEKTRONENSTRAHLVERDAMPFUNG (PHYSICAL VAPOR DEPOSITION - PVD)**

Ein abschließender Spannungstest gibt Aufschluss darüber, ob die Phasenplatte keinen Kurzschluss hat. Dabei wird eine Spannung von 1 Volt zwischen Elektrode und Abschirmung angelegt. Der Leckstrom sollte im Bereich von wenigen Nanoampere liegen.

Im Laufe dieser Arbeit wurden alle für die Herstellung von Phasenplatten benötigten Geräte in einen Reinraum umgezogen. Die Belackung der Chips wurde in einem Reinraum der Klasse 6 durchgeführt, alle anderen Geräte befanden sich in einem Klasse 7 Reinraum. Nachdem alle Prozesse wieder auf dem Niveau vor dem Umzug durchgeführt werden konnten, wurden Anstrengungen unternommen, die Schichtdicken des Systems zu reduzieren. Bei bisherigen Schichtdicken hat das Gesamtpaket eine Dicke von etwas unter 1  $\mu\text{m}$ . Eine Reduktion hätte vor allem den Vorteil einer deutlich reduzierten freiliegenden isolierenden Fläche. Dies ist in Hinblick auf Aufladungen relevant (Abschnitt 2.3.3). Durch die Möglichkeit, alle Prozesse in einer Reinraumumgebung durchzuführen war es möglich ohne größere Ausschussraten (durch deutlich reduzierte Verunreinigung der Oberflächen) die Schichtdicken für den Isolator auf 100 nm zu reduzieren. Bisher wurden 200nm dicke  $\text{Si}_3\text{N}_{4-x}$ -Membranen verwendet und als Isolator 200 nm Aluminium-Oxid. In Abbildung 17 ist ein Vergleich des Querschnitts des Elektrodenstefs einer Zachphasenplatte vor und nach der Verkleinerung darstellend. Die Reduktion der schraffierten Fläche (Isolatorflächen) ist deutlich zu erkennen.

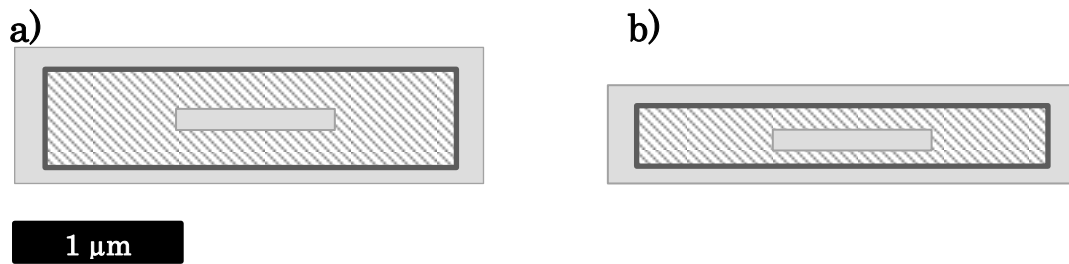


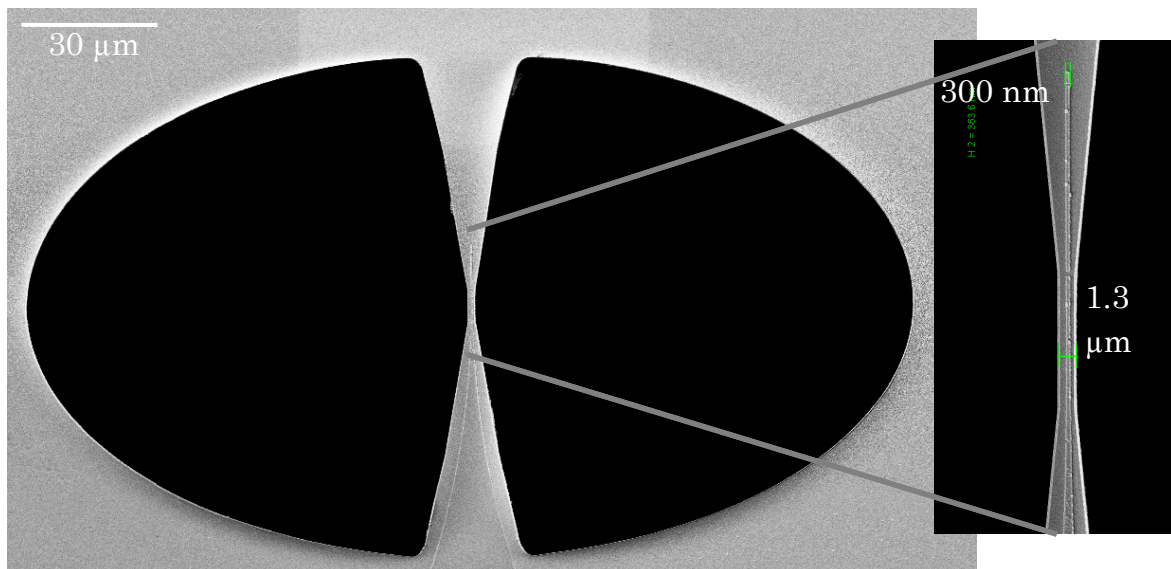
ABBILDUNG 17: SCHEMATISCHE DARSTELLUNG DER REDUKTION DES ISOLATORS DURCH VERRINGERTE SCHICHTDICKEN. DIE SCHRAFFIERTE FLÄCHE STELLT DEN FREILIEGENDEN ISOLATOR DAR. A) 200 NM DICKE ISOLATOR-SCHICHTEN B) 100 NM DICKE ISOLATORSCHICHTEN

Neben den Änderungen am Schneide-Prozess mittels FIB wurden auch unterschiedliche Materialien und Schichtdicken getestet. Für den Isolator wurde auch Hafnium-Oxid verwendet, allerdings konnte dessen hervorragende Isolierfähigkeit nicht bei allen Tests bestätigt werden. Daher wurde davon ausgegangen, dass die Zusammensetzung des aufgedampften Hafnium-Oxids nicht stabil ist. Auch wurden verschiedene Metalle als Abschirmung getestet. Molybdän und Titan erwiesen sich leider als nicht geeignet. Wenn die  $\text{Si}_3\text{N}_{4-x}$ -Membran mit diesen Metallen bedampft wird, so reißt sie sehr schnell, wenn mittels FIB die Struktur der Apertur herausgeschnitten wird. Die größte Änderung und auch der größte Fortschritt in der Herstellung der Zach-Phasenplatten war die im Rahmen der Diplomarbeit von Simon Hettler durchgeführte Umstellung des Schneidens mittels FIB in ein Plasma-Ätzverfahren. Dieses wird im folgenden Abschnitt gesondert erläutert.

### 2.2.2 ÄTZVERFAHREN

Um die Apertur der Phasenplatte mit reaktiven Ionen herauszuätzen, sind einige Änderungen am vorher beschriebenen Verfahren nötig. Zunächst muss die Siliziumnitridschicht, aus der die Struktur letztendlich herausgeätzt wird, eine bestimmte Dicke aufweisen. Da der PMMA-Lack der bisher gute Ergebnisse beim Lithographieren gezeigt hat, eine Schichtdicke von etwa 200 nm aufweist, darf die  $\text{Si}_3\text{N}_{4-x}$ -Membran höchstens eine Dicke von 100 nm betragen, da das Ätzen des Lackes schneller von statten geht als das von  $\text{Si}_3\text{N}_{4-x}$ . Dies stellt auch das Hauptproblem des reaktiven Ionenätzens dar. Die sogenannte Selektivität, also die unterschiedlichen Ätzraten für unterschiedliche Materialien hängen von dem verwendeten Ätzgas sowie von den Prozessparametern ab. Die Isotropie bzw. Anisotropie des Vorganges, also die

Richtungsabhängigkeit der Ätzraten, lässt sich in geringem Maße ebenfalls beeinflussen. Bei dem grundlegenden Verfahren wird im ersten Schritt die Rückseite mit Gold bedampft. Dieser Schritt muss verschoben werden und nach dem Ätzen durchgeführt werden, da der Ätzprozess das Gold kaum ätzt. Außerdem befindet sich auf der Oberseite des Chips beim Ätzprozess bereits die Elektrodenzuleitung, die ebenfalls aus Gold besteht, und den Ätzprozess unbeschadet überstehen muss. Die Lithographie und das Bedampfen ohne verstärkte Rückseite sind allerdings ohne Probleme möglich. Vor dem Ätzen wird die Berandung der zu schneidenden Struktur per Elektronenstrahlolithographie geschrieben und entwickelt. Eine flächige Lithographie empfiehlt sich nicht, da hier genau wie bei dem FIB Schneide Prozess eine große Menge an überschüssigem Material an der Blendenöffnung verbleibt.

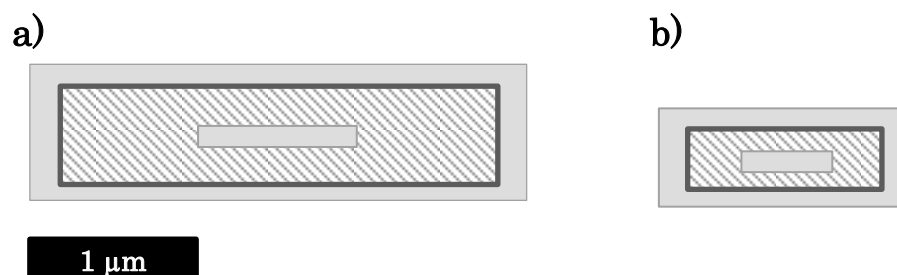


**ABBILDUNG 18: RASTERELEKTRONENMIKROSKOPISCHE AUFNAHME EINER MITTELS ÄTZVERFAHREN HERGESTELLTEN PHASENPLATTE. DER APERTURRADIUS BETRÄGT 163 µM. DER AUSSCHNITT ZEIGT DEN NOCH INTAKTEN ZACH-STEG MIT EINER BREITE VON 1.3 µM**

Um die  $\text{Si}_3\text{N}_{4-x}$ -Membran zu ätzen, wurde  $\text{CHF}_3$ -Gas verwendet und zusätzlich Sauerstoff hinzugegeben. Die Flussraten betragen 50 sccm  $\text{CHF}_3$  und 5 sccm  $\text{O}_2$ . Wobei 1 sccm dem Fluss von einem Kubikzentimeter pro Minute des Gases unter Normalbedingungen entspricht. Die Plasma-Leistung wurde auf 140 Watt eingestellt was zu einer Ätzrate zwischen 50 und 100 nm pro Minute für  $\text{Si}_3\text{N}_{4-x}$  führt, PMMA Lack wird etwa doppelt so schnell geätzt. Nach dem Ätzen wird die Rückseite mit Gold bedampft um den Isolator abzuschirmen. Danach wird das herkömmliche Verfahren wieder aufgenommen.

Abbildung 18 zeigt eine Phasenplatte vor den finalen Herstellungsschritten. Mit dem Ätzprozess sind sehr große Verhältnisse zwischen Blendendurchmesser und Stegbreite möglich. Zum einen wird die Membran deutlich weniger strapaziert als beim FIB Schneiden, was große Blendendurchmesser ermöglicht. Zum anderen wird die Blendenstruktur mittels Elektronenstrahl-lithographie geschrieben, welche eine deutlich höhere Genauigkeit aufweist als die Schnitt-Lithographie mittels FIB.

Um den Fortschritt des neuen Prozesses zu verdeutlichen, lässt sich die Spitze der Zach Phasenplatte heranziehen. Im herkömmlichen FIB-Schneide-Verfahren waren Stegbreiten von etwa  $2.5\ \mu\text{m}$  bis  $3\ \mu\text{m}$  möglich und Isolator-schichten von  $200\ \text{nm}$  Dicke üblich. Bei den neuen, im Reinraum mittels Ätz-verfahren hergestellten Phasenplatten ist eine Breite von unter  $1.5\ \mu\text{m}$  durchaus möglich. Abbildung 19 zeigt wie Abbildung 17 das Verhältnis zwischen den neuen und alten Phasenplatten und deren freiliegendem Isolator anhand der schraffierten Fläche.



**ABBILDUNG 19: SCHEMATISCHER VERGLEICH DES FREILIEGENDEN ISOLIERENDEN MATERIALS (SCHRAFFIERTE FLÄCHE) ZWISCHEN HERKÖMMLICH HERGESTELLTEN PHASENPLATTEN (A) UND MITTELS ÄTZVERFAHREN HERGESTELLTEN PHASENPLATTEN (B)**

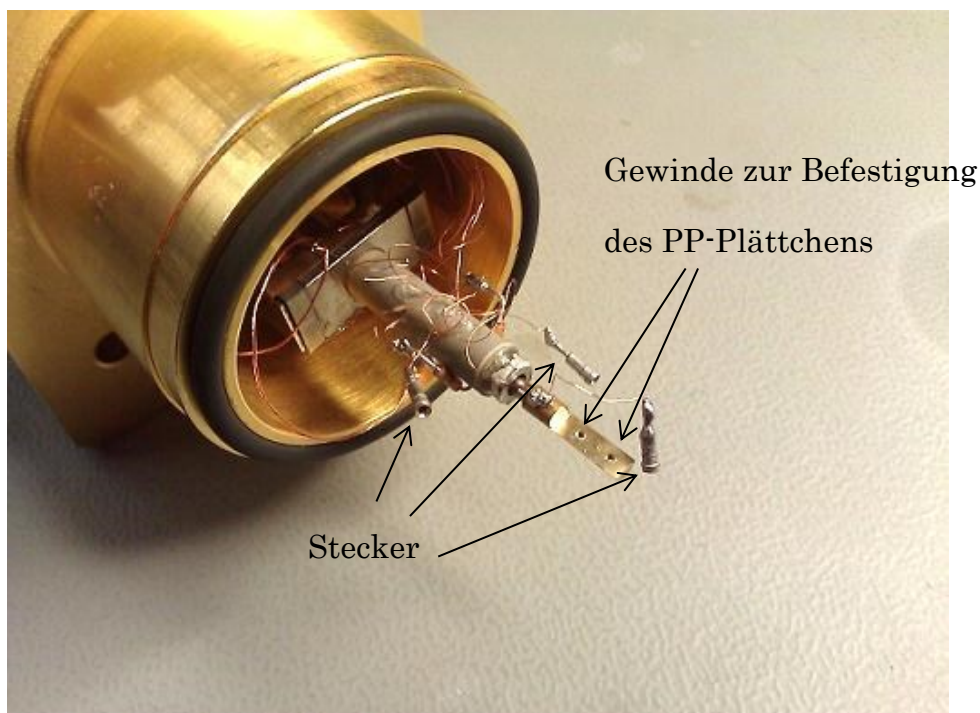
### 2.3 ARBEITEN MIT EINER ZACH PHASENPLATTE

In diesem Kapitel werden wichtige Aspekte im Umgang mit Zach Phasenplatten besprochen, die aber im Allgemeinen so auch für alle elektrostatischen Phasenplatten gelten. Zunächst wird im folgenden Abschnitt die Implementierung in ein Transmissionselektronenmikroskop erläutert. Im Abschnitt 2.3.2 wird das Justieren des Mikroskops und der Phasenplatte besprochen, sowie auf das Vorgehen zur Charakterisierung der phasenschiebenden Eigenschaften eingegangen. Aufladungen sind eines der wichtigsten Probleme beim Arbeiten mit Phasenplatten. Daher wird in Abschnitt 2.3.3 die Charakterisierung und Quantifizierung der Aufladungen dargestellt.

### 2.3.1 IMPLEMENTIERUNG IN EIN TRANSMISSIONSELEKTRONENMIKROSKOP

Die Implementierung in ein Transmissionselektronenmikroskop stellt für elektrostatische Phasenplatten eine besondere Herausforderung dar. Diese Phasenplatten benötigen eine Durchführung für die Spannungsversorgung. Da die Phasenschiebung der Zach Phasenplatte von der Entfernung des Nullstrahls zur Spitze abhängt, ist hier die genaue Positionierung von besonderer Bedeutung. Auch die Empfindlichkeit der Phasenplatten gegenüber elektrostatischen Entladungen muss berücksichtigt werden.

Für das Zeiss 923 Omega wurde ein Kleindiek Mikromanipulator als Positionierungs-System verwendet. Abbildung 20 zeigt den Flansch an den dieser Mikromanipulator befestigt ist. Dieser Flansch wird im Objektivlinsen-Bereich eingebaut. Um allen Anforderungen an ein Phasenplatten-System gerecht zu werden, wurden einige Modifikationen durchgeführt. Das erste Verfahren sah vor, die spannungsführenden Drähte mittels Leitsilber direkt auf den Phasenplatten-Chip zu kleben. Auch besaß das System keinen Schutz gegen Entladungen. Abbildung 21 zeigt schematisch die aktualisierte Variante des Zeiss 923 Omega Phasenplatten Systems.

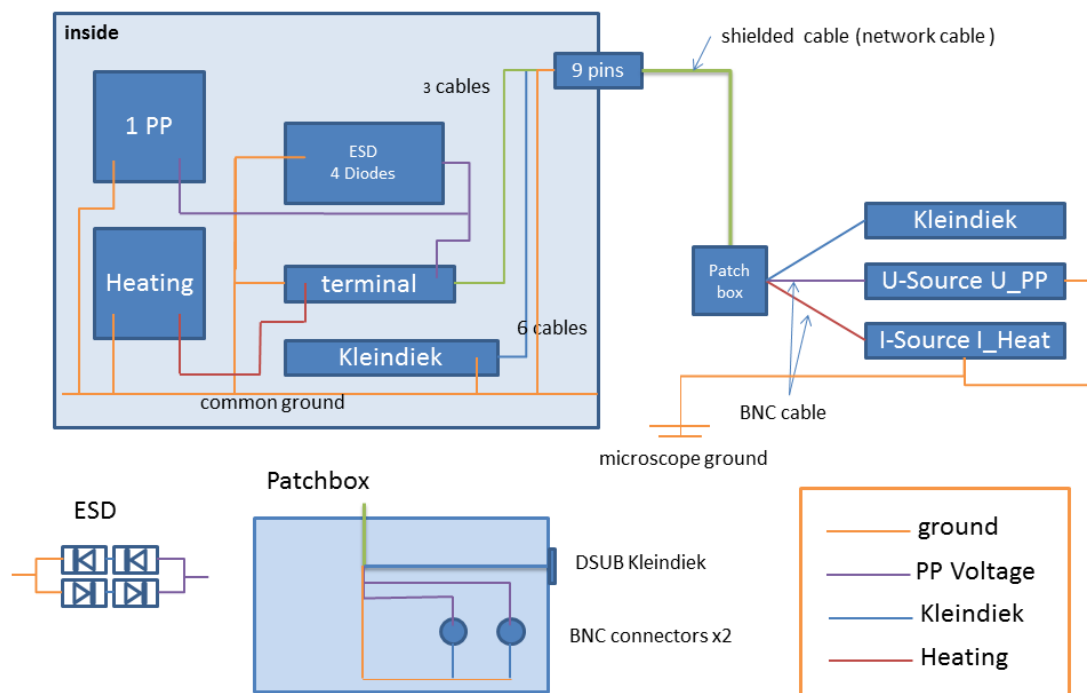


**ABBILDUNG 20: FLANSCH MIT KLEINDIEK MIKROMANIPULATOR. DREI STECKER DIENEN ZUM ANSCHLUSS DER ERDUNG, DER PHASENPLATTE UND DER HEIZUNG**

In einem ersten Schritt wurde ein Schutz gegen elektrostatische Entladungen (electrostatic discharge – ESD) hinzugefügt der aus Dioden besteht. Aufbau

und Verkabelung ist aus dem Plan ersichtlich. Der Schutz wurden mit 4 Dioden wie in Abbildung 21 dargestellt aus Dioden mit einer Schleusenspannung von 0,6 Volt hergestellt. Die Dioden-Leistung wurde nicht berücksichtigt, da im Falle einer hohen Strombelastung die Zerstörung des ESD-Schutzes in Kauf genommen wurde. Als Alternativen zu diesem platzaufwendigen System sind Varistoren denkbar, allerdings wurden sie bisher nicht getestet. Zusätzlich oder auch als alleiniger Schutz kann ein kleiner Kondensator verwendet werden, welcher parallel zur Phasenplatte geschaltet wird. Dies hat zur Folge, dass im Falle einer schnellen Entladung der Strom zunächst als Ladestrom für den kleinen Kondensator fließt. Da allerdings die Kapazität der Phasenplatte nicht bekannt ist, lässt sich die Effektivität dieses Schutzes nicht abschätzen. Angesichts der Empfindlichkeit der Phasenplatten wurden bisher keine aktiven Messungen der Kapazität durchgeführt. Die Variante ist allerdings sehr platzsparend und lässt sich sehr nahe der Phasenplatte anbringen. Einen Schutz gegen versehentliches Einstellen einer viel zu großen Spannung am Versorgungsgerät bietet sie allerdings nicht.

Phaseplate System: Zeiss 923 Omega



**ABBILDUNG 21: PHASENPLATTEN SYSTEM FÜR ZEISS 923 OMEGA. VAKUUM-DURCHFÜHRUNG MIT 9 PINS ERLAUBT DIE KONTAKTIERUNG EINER PHASENPLATTE UND EINER HEIZUNG. ELEKTROSTATISCHER SCHUTZ (ESD) BESTEHEND AUS 4 DIODEN. ERDUNG ERFOLGT ÜBER ERDUNGSKABEL AN DIE MIKROSKOP-SÄULE**

Ein wichtiger Punkt ist die Kontaktierung der Phasenplatte und aller Verbindungen die auf der Vakuumseite liegen. Wie sich herausstellte, sind die

Phasenplatten extrem empfindlich gegenüber jeglichem elektrischen Kontakt mit einem LötKolben. Auch spezielle anti-elektrostatische Lötssysteme konnten nicht verwendet werden. Daher wurde zunächst versucht, alle Kontakte zu löten ohne die Phasenplatte kontaktiert zu haben, und in einem letzten Schritt diesen Kontakt mittels Leitsilber durchzuführen. Jedoch variieren Leitsilberkontakte in ihrer Qualität. Dementsprechend sind auch die Kontaktwiderstände großen Schwankungen unterworfen. Solange ein Kontakt besteht, reicht diese um eine Spannung anzulegen, da allerdings eventuelle Aufladungen über die Erde abfließen sollen, ist ein sehr niedriger Widerstand erstrebenswert. Um dieses Ziel zu erreichen, wurde ein spezieller Hoch-Vakuum tauglicher elektrisch leitender Kleber von Lesker (KL-325K) getestet. Die Kontaktstellen weisen einen Widerstand von etwa 1 Ohm auf. Der Nachteil dieser Kontaktstellen ist, dass sie extrem hart werden und damit endgültig sind.

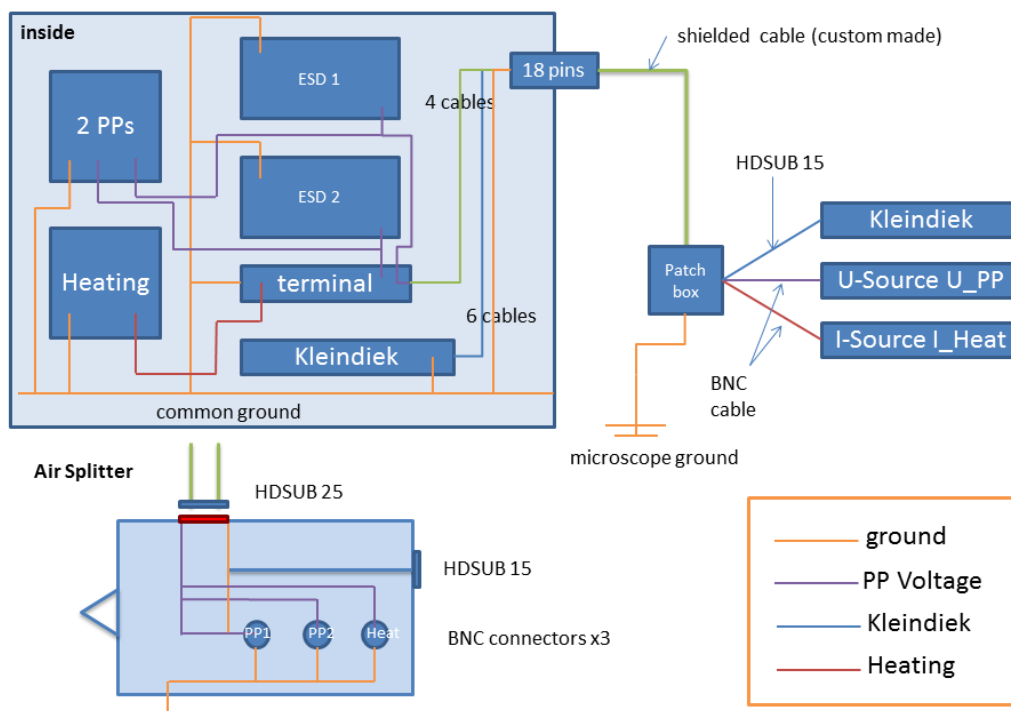
Um Aufladungen der Phasenplatten zu minimieren ist nicht nur ein kleiner Widerstand wichtig, sondern vor allem ist die Kontamination der Phasenplatten-Struktur mit Kohlenwasserstoffen zu vermeiden. Da die Struktur sehr nahe am Nullstrahl positioniert wird, findet immer eine Kontamination statt. Diese entsteht durch Niederschlag und Polymerisierung von Kohlenwasserstoffen, ausgelöst durch den Elektronenstrahl. Um die Kontaminationen wieder entfernen zu können, bietet es sich an, die Struktur zu heizen. Um dies innerhalb des Mikroskops zu ermöglichen, benötigt das System eine Heizung. Hier können zum Beispiel PTC-Widerstände (Widerstand mit einem positiven Temperatur-Koeffizienten) verwendet werden, die kommerziell erhältlich sind. Allerdings benötigen sie relativ viel Platz. Eine mikrostrukturierte Heizung hingegen lässt sich beim Herstellen der Phasenplatten bereits direkt auf den Chip integrieren. Abschnitt 2.4.1 behandelt die Herstellung dieser Heizung und die Ergebnisse die damit erzielt werden konnten.

Nach diesen Erkenntnissen wurde für das Zeiss Kronos ein neues Phasenplatten-System ebenfalls basierend auf dem Kleindiek Mikromanipulator konzipiert. Abbildung 22 zeigt das System schematisch. Es erlaubt die Kontaktierung von 2 Phasenplatten sowie einer Heizung. Besonderes Augenmerk wurde dabei soweit möglich auf die Abschirmung aller Kabel, sowie auf eine optimale Erdung aller Systeme gerichtet. Als elektrostatischer Schutz kommen zunächst Kondensatoren zum Einsatz. Luftseitig wurden alle Anschlüsse in eine sogenannte „Air-Splitting Box“ zusammengefasst. Die Strecke auf der die Kabel des Kleindiek-Systems mit denen der Phasenplatte gemeinsam verlaufen ist durch ein kurzes Kabel von Vakuum-Durchführung zum Air-Splitter deutlich verringert. Dadurch werden eventuelle Störungen durch In-



duktion vermieden. Am Stecker selber wurden die Pins so belegt, dass ein Schutz aus geerdeten Pins zwischen beiden System liegt.

Phaseplate System: Zeiss Kronos



**ABBILDUNG 22: PHASENPLATTEN SYSTEM FÜR ZEISS KRONOS. VAKUUM-DURCHFÜHRUNG MIT 18 PINS ERLAUBT KONTAKTIERUNG VON 2 PHASENPLATTEN SOWIE EINER HEIZUNG. ZUSÄTZLICHE KONTAKTIERUNGEN MÖGLICH. ZUSÄTZLICHE ERDUNG VAKUUMSEITIG DURCH ABSCHIRMUNG DES VAKUUMSTECKERS. KURZES GEMEINSAMES KABEL FÜR PPS UND KLEINDIEK. KONDENSATOREN ALS ELEKTROSTATISCHER SCHUTZ**

### 2.3.2 JUSTAGE UND ALIGNMENT

Bei der Einstellung des Mikroskops ist bereits vorab eine Optimierung hinsichtlich des Beleuchtungssystems sinnvoll. Generell ist eine hohe Kohärenz anzustreben (siehe Abschnitt 2.4.4) und darauf zu achten, dass im Falle der für Zeiss Geräte typischen Köhlerschen Beleuchtung die verschiedenen Beleuchtungsstufen aufeinander abgestimmt sind und auf der optischen Achse liegen. Möchte man nach der Justage verschiedene Beleuchtungsstufen nutzen, muss der Nullstrahl möglichst exakt an derselben Stelle sein. Abweichungen von mehr als etwa  $5 \mu\text{m}$  in der Beugungsebene können beim Zeiss 923 dazu führen, dass eine wiederholte komplette Justage der Phasenplat-

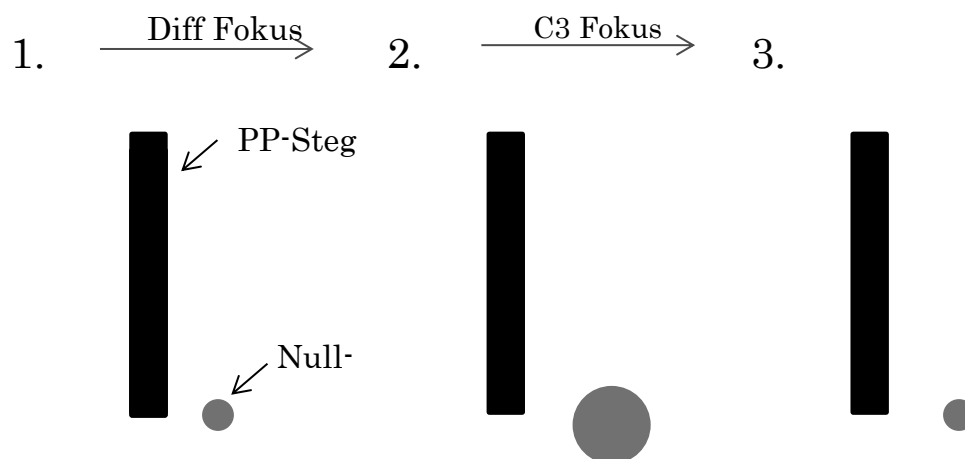
tenposition nötig ist. Die nötige Strahlverkipfung um den Nullstrahl wieder an die Spitze der Phasenplatte auszurichten wäre so stark, dass Aberrationen und Instabilitäten im Ablenssystem die Folge wären.

Für die erste Positionierung der Phasenplatte sollte eine Probe verwendet werden, die einen Bereich aus amorphem Kohlenstoff oder etwas Vergleichbarem aufweist. Zunächst wird die euzentrische Höhe eingestellt indem die Probe durch Verfahren der Z-Achse in den Fokus gebracht wird. Auch der Kippwinkel der Beleuchtung wird so justiert, dass die Beleuchtung senkrecht auf die Probe trifft. Nun werden alle Blenden, die eventuell für die Justage verwendet wurden, aus dem Strahlengang entfernt und das Mikroskop auf die geringste Vergrößerung gestellt („*low magnification mode*“). Die Phasenplatte wird nun in den Strahlengang gefahren. Die Phasenplatte samt Apertur sollte zentral auf dem Schirm als Schattenwurf zu sehen sein. Nun wird wieder die Kondensor-Blende eingefahren und vom „*low-mag*“ Modus in den normale TEM Modus geschaltet. Die Objektivblende darf ab sofort nicht mehr verwendet werden, da sich die Phasenplatte nun an deren Stelle befindet.

Nun kann die genaue Position der Phasenplatte relativ zum Nullstrahl und die Höhe relativ zur Brennebene eingestellt werden. Abbildung 23 zeigt schematisch das nun folgende Verfahren. In einem ersten Schritt wird mit Hilfe des Phasenplatten-Positionierungssystems die Spitze in die Nähe des Nullstrahls gebracht. Dabei ist die Lage des Nullstrahls relative der Phasenplatte so zu wählen, dass ausreichend Helligkeit in der Nähe der Phaseplatte vorhanden ist. Ist die Positionierung zu grob kann auch die Beleuchtung verkippt werden (Illumination Tilt). Allerdings sollten zu große Entfernungen nicht mit dem Beleuchtungssystem überbrückt werden, da ein falsch eingestellter Beleuchtungswinkel Aberrationen sowie ein Verschieben der Probe beim Defokussieren hervorruft. Für gewöhnlich ist nun der Nullstrahl sehr scharf auf einen kleinen Punkt konzentriert, während die Phasenplattenstruktur unscharf und verwaschen erscheint. Wichtig ist, dass die verwendete Kondensor-Blende ausreichend klein ist und nicht durch nahegelegene Blenden (AIS Blenden) das Beugungsbild überstrahlt wird. Im zweiten Schritt wird nun die Struktur der Phasenplatte durch Einstellen des Fokus scharfgestellt. Dabei wird der Nullstrahlfleck deutlich größer. Verliert er dabei seine runde Form und wird elliptisch, so kann dies mit dem Beleuchtungsastigmatismus korrigiert werden. Leider war es am Zeiss 923 nur sehr schwer möglich die Phasenplatte absolut scharf abzubilden, da durch partielle Kohärenz das Beugungsbild etwas verwaschen wirkt. Hier gilt es das Optimum zu finden. Im letzten Schritt wird nun die C3 Kondensor-Linse so eingestellt, dass der Nullstrahlfleck wieder minimal ist. Diese Option bieten

Zeiss Geräte in einem speziellen „free condensor“ Modus. Dabei wird die ebene Welle, welche die Probe beleuchtet, geringfügig gekrümmt, was effektiv einer Veränderung der Brennweite der Objektivlinse entspricht.

Nun kann der Nullstrahl sehr nahe an die Spitze positioniert werden. Eine exakte Positionierung findet dann nicht mehr im Beugungsmodus sondern, wie im Folgenden beschrieben, im normalen TEM Modus statt. Durch Live-Aufnahme einer amorphen Probenstelle mittels CCD-Kamera werden Defokus und Astigmatismus korrigiert, welche durch das Einfahren der Phasenplatte unter Umständen deutlich gestört sind. In der Fourier-Transformierten kann man die Phasenplatten Struktur deutlich erkennen, da der Kontrast-Transfer nicht dem gewöhnlichem PCTF-Verlauf entspricht, sondern Single-Side-Band Kontrast aufweist (Majorovits, Barton et al. 2007). Dabei handelt es sich um einen konstant abfallenden Kontrast im Diffraktogramm, ohne die durch den Defokus hervorgerufenen Oszillationen.



**ABBILDUNG 23: PHASENPLATTEN STEG SOWIE NULLSTRAHLFLECK WIE BEOBACHTET AUF DEM SCHIRM IM BEUGUNGSMODUS. SCHEMATISCHE DARSTELLUNG DER SCHRITTE ZUR EINSTELLUNG DER C3 KONDENSORLINSE.**

- 1. POSITIONIERUNG DES NS NAHE DER PP**
- 2. MIT DIFF-FOKUS PP SCHARF STELLEN**
- 3. MIT C3 NS SCHARF STELLEN**

Die Positionierung des Nullstrahls (NS) direkt an die Spitze der PP wird meist mittels Beleuchtungssystem vorgenommen, da es nicht die Hysterese eines Piezotriebs aufweist und in kleinen Schritten verstellt werden kann. Eine besondere Herausforderung stellt dabei die Untersuchung mit hochauf-

lösender TEM dar. Die Abbildung von Kristallen reagiert sehr sensitiv auf die Strahlverkipfung, und häufig die Abbildung mit einer Beleuchtung exakt in niedrigindizierter Richtung des Kristalls von Interesse ist. Es muss soweit möglich auf die Positionierung mittels Halter gesetzt werden. Wenn man nicht auf die Verwendung der Beleuchtungsverkipfung verzichten kann, so muss die Probe ebenfalls verkippt werden.

Da die Positionierung mittels Beleuchtungssystem wenig Vorteile bietet, kommt dem Positionierungssystem eine besondere Bedeutung zu. Neben einer hohen Stabilität gegenüber Drift-Effekten ist die Genauigkeit von besonderer Bedeutung. Sie sollte mindestens so gut sein wie bei der Positionierung per Beleuchtungsverkipfung. Hierzu wurde anhand einer Kippserie untersucht wie präzise diese Positionierung gelingt. Einerseits durch die Formel  $r = k\lambda f$  (Raumfrequenz  $k$ , Wellenlänge  $\lambda$ , Brennweite  $f$ ) andererseits durch die Größe des Steges im Diffraktogramm lassen sich reale Abstände in einem Diffraktogramm messen. Durch die Verschiebung des Steges im Diffraktogramm beim Verändern der Beleuchtungsverkipfung lässt sich die minimale Entfernung bestimmen, die der Strahl im Beugungsbild wandert. Dabei ergab sich bei dem Zeiss 923 bei 200 kV eine Positionierbarkeit von etwa  $235 \pm 10$  nm. Dies entspricht der Entfernung die der Nullstrahl relativ zu einem festen Punkt in der Beugungsebene zurücklegt, wenn man den Beleuchtungswinkel um 1 „digit“ verändert.

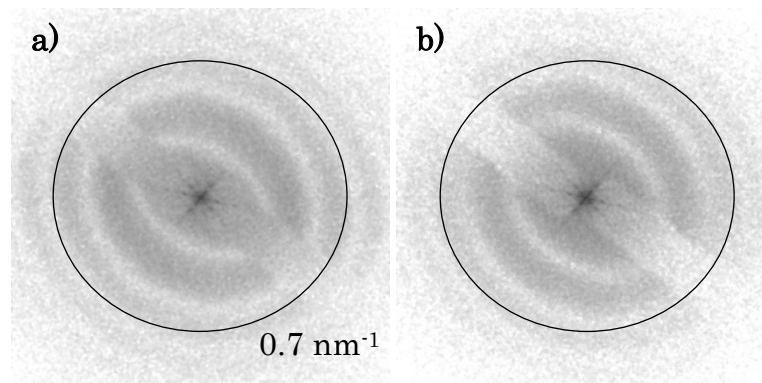
Man muss festhalten, dass die Positioniergenauigkeit des Kleindiek-Systems bestenfalls etwa  $1 \mu\text{m}$  beträgt, wenn man kontinuierlich verfahren möchte. Da die Fläche mit optimaler Phasenschiebung bei einer Zach-Phasenplatte maximal etwa  $500 \text{ nm} \times 500 \text{ nm}$  beträgt, ist das Positionieren allein mit diesem System unmöglich. Abschnitt 2.4.6 gibt einen Überblick über alternative Systeme.

### *2.3.3 AUFLADUNGEN AN DER PHASENPLATTE*

An der Spitze der Zach-Phasenplatte können Kontaminationen entstehen, da hier die Strahlstromdichte im Betrieb sehr hoch ist. An dieser Stelle lagern sich Kohlenwasserstoffverbindungen ab, welche stromisolierend sind und Ladungen binden. Diese Ladungen erzeugen wiederum ein Feld, welches die Phase der Elektronen auf dieselbe Art und Weise wie das gewollte Feld der Zach Phasenplatte schiebt. Die Form des Feldes lässt sich nicht bestimmen und kann sehr unterschiedlich ausfallen. Dadurch ist der Effekt, den dieses Feld haben kann, auch sehr unterschiedlich. Eine weitere Ursache für Aufladungen bei einer Zach-Phasenplatte ist der freiliegende Isolator um die

Elektrode herum. Dieser wird mit der Elektrode direkt in die Nähe des Nullstrahls gebracht und wird sich dort ebenfalls aufladen. Im Allgemeinen müssen Aufladungen verhindert oder zumindest verringert werden. Eine wichtige Strategie ist Reduzierung von Kontaminationen was in Abschnitt 2.4.1 beschrieben wird. Allerdings lassen sich durch bestimmte Vorgehensweisen Kontaminationen und der Effekt von Aufladungen verringern.

Um die Entstehung von Kontaminationen zu verringern ist es sinnvoll, ein möglichst gutes Vakuum in der Nähe der Phasenplatte zu erzeugen. Neben der Probe sind die Phasenplatte selbst sowie der Halter die Hauptquellen für Kontaminationen. Daher hat es sich als hilfreich erwiesen, nach dem Wechsel bzw. Einbau einige Tage zu warten bis die ersten Experimente durchgeführt wurden. Dies hatte eine reduzierte Kontaminationsrate zur Folge.

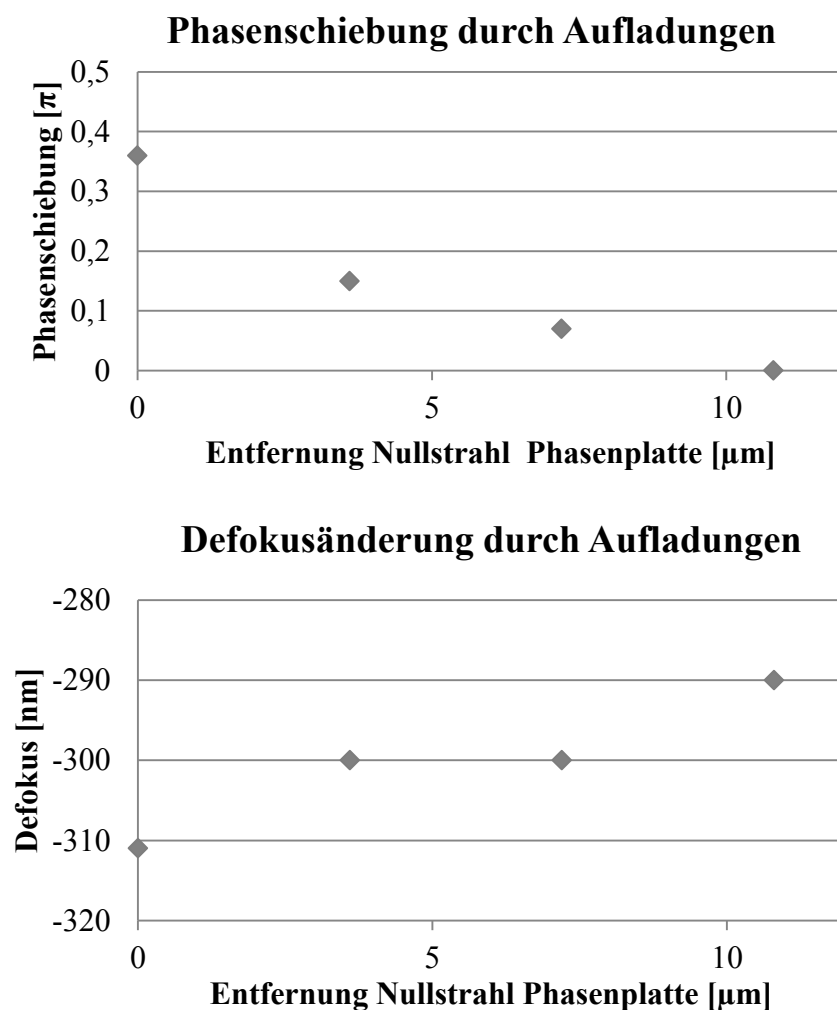


**ABBILDUNG 24: DIFFRAKTOGRAMME VON PHASENKONTRAST AUFNAHMEN VON TABAK MOSAIK VIREN. A) FILAMENT-STROM I=2.26 A B) FILAMENT-STROM 2.28 A**

Der Einfluss der Aufladungen lässt sich durch geringere Strahlströme vermindern. Abbildung 24 zeigt zwei Diffraktogramme von PP-TEM Aufnahmen von Tabak Mosaik Viren (TMV). Dabei wurde zwischen den beiden Aufnahmen lediglich der Filament-Heizstrom um 0.02 A erhöht. Die direkte Folge ist ein Wandern der Thon-Ringe, da durch Aufladung der Phasenplatte der Defokuswert sowie die Phasenschiebung der Nullstrahlelektronen erhöht wird. Außerdem nimmt die Asymmetrie der Ringe zu, wie ein Vergleich mit den konzentrischen Kreisen, die der Raumfrequenz  $0.7 \text{ nm}^{-1}$  entsprechen, zeigt.

Der Einfluss des Strahlstroms auf die Thon-Ringe und damit auf die PCTF lässt sich deutlich erkennen. Ist dieser Einfluss zeitlich nicht konstant so führt dies zu einer Reduktion der Kohärenz wie in Abschnitt 3.2.5 beschrieben. Auch lässt sich das Aufladungsverhalten einer Zach Phasenplatte mit Hilfe einer „Kipp-Serie“ testen. Dabei wird der Nullstrahl zunächst in einem großen Abstand von etwa  $10 \mu\text{m}$  der Spitze positioniert. Das Bild wird so de-

fokussiert, dass 2 bis 3 Thon-Ringe im Diffraktogramm zu erkennen sind. Nun nutzt man die Beleuchtungsverkippung (Illumination Tilt) um den Nullstrahl in die Nähe der Spitze zu bringen. Durch die Position des Halters und der Phasenplatte lässt sich dies durch Verwenden einer einzigen Kipprichtung durchführen. Bei den verwendeten Einstellungen entsprach die minimalste Kippveränderung einer Entfernung von etwa 250 nm in der Diffraktionsebene (siehe Abschnitt 2.3.2). Analysiert man nun die Diffraktogramme einer solchen Kipp-Serie und bestimmt den Defokus und die Phasenschiebung durch die Phasenplatte im Nullstrahl so lässt sich das Aufladungsverhalten für den eingestellten Strahlstrom und Beleuchtungsstufe quantifizieren.



**ABBILDUNG 25: DEFOKUSÄNDERUNG UND PHASENSCHIEBUNG DURCH AUFLADUNGEN AN DER SPITZE DER PP IN ABHÄNGIGKEIT DER ENTFERNUNG DES NULLSTRAHLS ZUR**

Abbildung 25 zeigt die Veränderung des Defokus sowie der Phasenschiebung in Abhängigkeit von der Entfernung des Nullstrahls zur Spitze der Phasenplatte. Bei diesem Experiment war keine Spannung an die Phasenplatte an-

gelegt (geerdet) und der Strahlstrom und die Beleuchtungsstufe wurden sehr gering eingestellt (30  $\mu$ A Emissionsstrom, 0.4 mrad Illumination Aperture).

Aus dieser Beobachtung lässt sich ableiten, dass generell ein geringerer Strahlstrom von Vorteil ist. Falls möglich, sollten geringere Vergrößerungen sowie hohe „Binning-Modi“ verwendet werden. Letzteres bezeichnet einen Modus bei dem mehrere Bildpunkte zu einem Bildpunkt zusammengezählt werden, und so höhere Intensitäten bzw. stärkere Signal erreicht wird. Längere Belichtungszeiten bei geringem Beleuchtungswinkel sind zur Reduktion der Aufladungen besonders hilfreich, sofern die Probendrift es zulässt. Im Abschnitt 2.4.5 wird noch einmal gesondert auf optimale Aufnahmeeinstellungen eingegangen.

## 2.4 PHASENKONTRAST-TRANSMISSIONSELEKTRONENMIKROSKOP

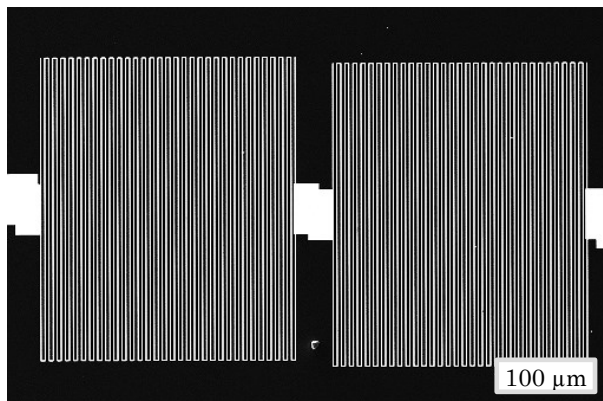
Nach dem die verschiedenen technologischen Aspekte der Herstellung und Anwendung einer physikalischen elektrostatischen Phasenplatte erläutert wurden, widmet sich der folgende Abschnitt der optimalen Plattform für die Verwendung einer Phasenplatte. Während dieser Arbeit wurden elektrostatische Phasenplatten in einem Zeiss 912 und einem Zeiss 923 verwendet. Diese beiden Mikroskope wurden gebaut bevor elektrostatische Phasenplatten in ihrer heutigen Form hergestellt wurden. Daher weisen sie keinerlei besondere Vorrichtungen für die Verwendung von Phasenplatten auf. Es wurden allerdings zwei Mikroskope konzipiert und gebaut im Hinblick auf deren Verwendung als Phasenkontrastmikroskop. Zum einen das Zeiss PACEM, zum anderen das Zeiss KRONOS. Während diese Mikroskope speziell an einige Anforderungen angepasst wurden, lässt sich auch durch sinnvolles Justieren und Nutzen der älteren Mikroskope, Phasenkontrast durch Verwendung elektrostatischer Phasenplatten verbessern. Die folgenden Abschnitte erläutern einige der wichtigsten Punkte für eine optimale Phasenkontrast-Mikroskop-Plattform aus der Sicht der Verwendung von elektrostatischen Phasenplatten.

### 2.4.1 KONTAMINATIONEN

Abschnitt 2.3.3 hat deutlich gemacht, dass Kontaminationen in Verbindung mit Aufladungen *das* Hauptproblem bei der Verwendung von Phasenplatten darstellt. Daher muss ein spezielles Phasenkontrast-Mikroskop auf Minimie-

nung von Kontamination ausgerichtet sein. Idealerweise befindet sich ein Antikontaminator in der Nähe der Phasenplatten. Dies ist ein auf die Temperatur von flüssigem Stickstoff gekühltes Aluminiumbauteil, welches sich für gewöhnlich im Probenbereich befindet. Ein sehr gutes Vakuum im Probenbereich ist ebenfalls sehr vorteilhaft. Da beim Einbau der Phasenplatte die Säule belüftet wird und somit unweigerlich auch eine hohe Konzentration von Kohlenwasserstoffen in die Säule gelangen, empfiehlt es sich, einige Tage abpumpen zu lassen, bevor die Phasenplatte in die Nähe des Elektronenstrahls gebracht wird.

Da dies allein aber nicht ausreicht, um eine Kontamination der Phasenplatte zu verhindern, muss es möglich sein, die Phasenplatte auf eine höhere Temperatur zu erwärmen. Durch eine höhere Temperatur werden die Kohlenwasserstoffmoleküle an der Spitze der Zach-Phasenplatte effektiv durch Desorption entfernt. Es gibt verschiedene denkbare Lösungen den Chip zu erwärmen. So gibt es sogenannte PTC-Widerstände die sich auf eine bestimmte Temperatur erwärmen. Außerdem wäre eine Erwärmung mit Infrarot-Strahlung denkbar.



**ABBILDUNG 26: STRUKTURIERTE LEITERBAHN  
ZUM HEIZEN EINES PHASENPLATTEN-CHIPS  
DURCH VERLUSTLEISTUNG**

In dieser Arbeit wurde eine mikrostrukturierte Heizung entwickelt, die direkt auf dem Chip der Phasenplatte implementiert werden kann. Abbildung 26 zeigt eine solche strukturierte Heizung. Sie besteht aus einer Gold-Leiterbahn mit einem Querschnitt von 50 bis 100 nm Dicke und einer Breite von etwa 1  $\mu\text{m}$ . Legt man eine Spannung an, so erwärmt sich die Leiterbahn durch den Stromfluss. Die Verlustleistung errechnet sich aus dem Widerstand des Leiters und dem Strom nach  $P = RI^2$ . Der Widerstand wiederum lässt sich aus der Länge, dem Querschnitt und dem spezifischen Widerstand



von Gold für eine derartige dünne Leiterbahn ( $\rho_{Gold} = 0,04 \Omega \text{ mm}^2/\text{m}$ ) berechnen aus  $R = \frac{l}{A} \rho_{Gold}$  und beträgt typischerweise einige Kiloohm.

Der Vorteil dieser Heizelemente besteht in ihrer platzsparenden Unterbringung. Sie können direkt auf dem PP-Chip aufgebracht werden, oder auf einem separaten Chip der nur 2 mal 2 mm groß sein muss, um genug Leistung zu erbringen. Durch Parallelschalten mehrerer solcher Elemente lässt sich ein niedrigerer Widerstand von einigen wenigen Kilo-Ohm erzielen. Abbildung 27 zeigt ein Phasenplattenplättchen mit einem Phasenplattenchip und einer separaten Heizung, sowie die zur Kontaktierung verwendeten Anschlüsse. Erkennbar sind die noch sehr großen Lötstellen, die ein Kontaktieren der Heizung auf dem Phasenplatten-Chip selbst verhindern.

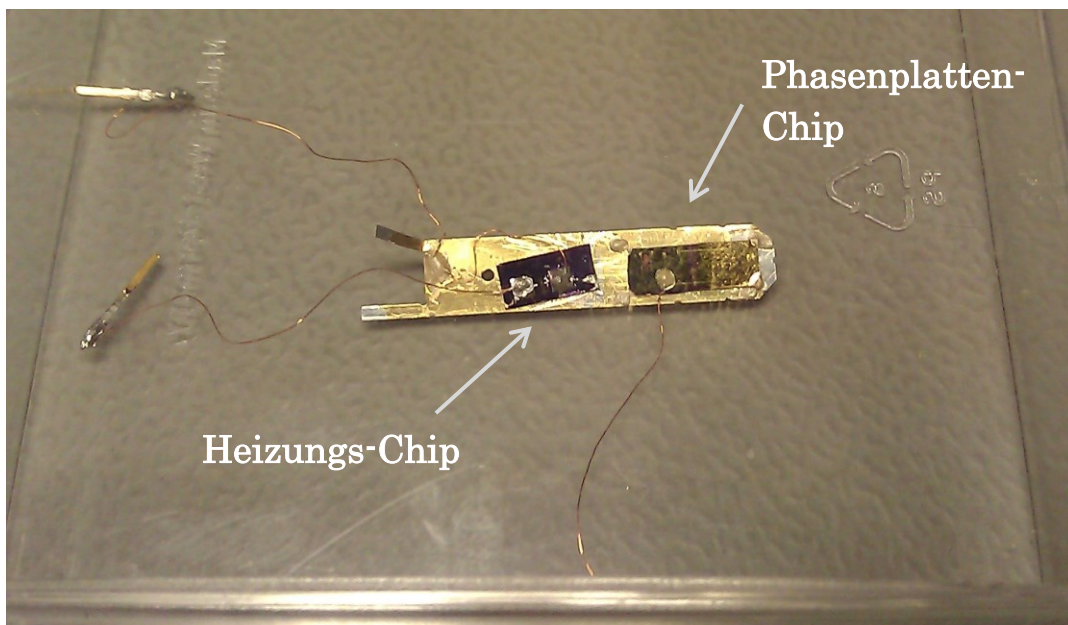


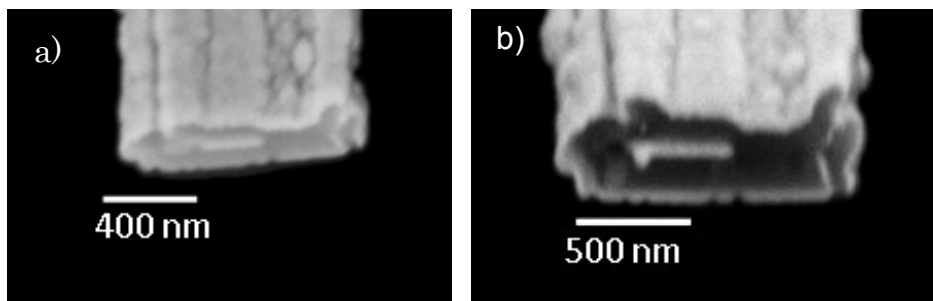
ABBILDUNG 27: PHASENPLATTEN-PLÄTTCHEN MIT PHASENPLATTEN-CHIP (RECHTS) UND HEIZUNGS-CHIP (LINKS) SOWIE KONTAKTIERUNG

Um die Temperatur zu messen, wird die Zunahme des Widerstandes bei Erwärmen verwendet. Die Zunahme bei kleinen Temperaturänderungen kann linear angenommen werden. Gleichung (2.3) gibt den Zusammenhang an, wobei  $R_0$  der Widerstand bei Raumtemperatur ist,  $\Delta T$  die Temperaturzunahme und  $\alpha$  der Temperaturkoeffizient, welcher für die dünne Goldschicht extra bestimmt wurde ( $\alpha = 3,9 \cdot 10^{-3} \Omega/\text{K}$ ).

$$R(\Delta T) = R_0 \cdot (1 + \alpha \cdot \Delta T) \quad (2.3)$$

Zum Heizen wird eine konstante Spannung angelegt. Während der Erwärmung sinkt der Strom da der Widerstand zunimmt. Über diese Abnahme lässt sich dann  $\Delta T$  bestimmen.

Abbildung 28 a) zeigt eine rasterelektronenmikroskopische Aufnahme einer kontaminierten Phasenplattenspitze. Ein heller schleierartiger Belag an der Oberfläche der Phasenplatte deutet auf Niederschläge hin und macht die Aufnahme unscharf. Dieser Effekt ist nur bei sehr niedrigen Elektronen-Energien der Primärelektronen von wenigen Kilo-Volt im Rasterelektronenmikroskop zu sehen, da dies ein Oberflächeneffekt ist und bei höheren Energien die Information der Elektronen weitestgehend aus tieferen Schichten stammt. Diese Phasenplatte wurde anschließend im Vakuum auf ca. 70° Celsius erhitzt indem an die verbaute Heizung eine Spannung von 40 Volt angelegt wurde. In Abbildung 28 b) ist dieselbe Phasenplatte zu sehen. Die Niederschläge sind deutlich reduziert, allerdings hat sich durch die Erwärmung auch an der Elektrode die Struktur geringfügig verändert. Die scheinbar unterschiedliche Dicke ergibt sich aus einem anderen Aufnahmewinkel. Während der Herstellung von Phasenplatten sind diese deutlich höheren Temperaturen ausgesetzt. Allerdings ist der Einfluss von Wärme auf die erst ganz am Ende des Herstellungsprozesses freigelegte Spitze der Zach Phasenplatte noch nicht untersucht.

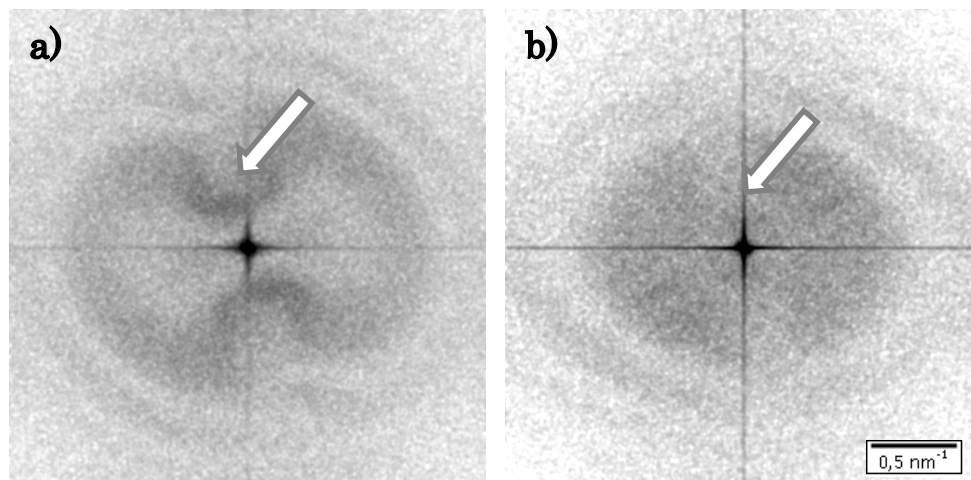


**ABBILDUNG 28: RASTERELEKTRONENMIKROSKOPISCHE AUFNAHMEN DER SELBEN ZACH PHASENPLATTENSPIITZE. A) VOR DEM HEIZEN B) NACH DEM HEIZEN**

Eine Erwärmung der Phasenplatte ist auch in einem Transmissionselektronenmikroskop ohne weiteres möglich. So wurde eine Phasenplatte mit entsprechender Heizung in das Zeiss 912 und Zeiss 923 eingebaut. Abbildung 29 a) zeigt ein Diffraktogramm einer deutlich aufgeladenen Zach Phasenplatte vor dem Heizen und ohne angelegte Spannung an die Phasenplatte. Nun wurde eine konstante Spannung von 30 Volt an die Heizung angelegt. Da sich die Phasenplatte bei der Erwärmung ausdehnt, fängt die Phasenplatte an, vom Nullstrahl wegzudriften. Bei einer Erwärmung von ca. 60 Grad ist die Ausdehnung des gesamten Phasenplatte-Plättchens so groß, dass man mit

einer Drift von einigen 10  $\mu\text{m}$  rechnen muss. Nach etwa 30 Minuten beginnt sich ein thermisches Gleichgewicht einzustellen. Die Temperatur bleibt sehr konstant und somit endet auch die Drift der Phasenplatte. Es konnten erneut Aufnahmen unter sehr stabilen Bedingungen gemacht werden. Abbildung 29 b) zeigt das Diffraktogramm unter exakt denselben Bedingungen wie in Abbildung 29 a) jedoch mit aktivierter Heizung.

Der Pfeil in den Grafiken deutet auf die Spitze der Zach Phasenplatte hin. An ihr sind die Aufladungen meist am deutlichsten zu erkennen. In Abbildung 29 a) an der dunklen Stelle direkt an der Spitze und dem raschen Wechsel zu einem hellen Bereich in der Mitte, was auf eine starke Veränderung der Phasenschiebung hindeutet. In Abbildung 29 b) hingegen ist die Phasenplatten-Spitze kaum zu erkennen, da an ihr keine Veränderung der Phasenschiebung auftritt. Dieses Verhalten ist optimal und führt zu verringerten Störungen im Bild, die dann meist auf den Beitrag an Single-Side-Band Kontrast der PP-Struktur zurückzuführen sind.



**ABBILDUNG 29: DIFFRAKTOGRAMME VON AUFNAHMEN VON POLYMER-SOLARZELLEN MATERIAL (P3HT-PCBM) OHNE ANGELEGTE SPANNUNG AN DIE PHASENPLATTE (ZEISS 912 120 kV). PFEIL MARKIERT DIE SPITZE DER PHASENPLATTE A) AUFNAHME VOR DEM HEIZEN DER PHASENPLATTE. DEUTLICHE AUFLADUNGEN SIND AN DER SPITZE ZU SEHEN. B) NACH DEM HEIZEN. KEINE STÖRUNGEN AN DER SPITZE BEOBACHTBAR.**

Im Zeiss 923 wurden weitere Experimente mit geheizten Phasenplatten durchgeführt. Daraus hat sich ergeben, dass eine Heizung der Struktur während des Mikroskopierens nicht nötig ist. Die Kontaminationsrate war in diesem Mikroskop relativ klein, so dass einige Mikroskop-Sitzungen ohne Heizung durchgeführt werden konnten und kaum Aufladungseffekte beobachtet wurden. Anschließend kann die Phasenplatte in dem Mikroskop über Nacht ausgeheizt werden und so die angesammelten Kohlenwasserstoff-Niederschläge entfernt werden.

Beim Ausheizen der Phasenplatten konnten zwei Beobachtungen gemacht werden, die bisher nur schwer zu erklären sind. So zeigten unbenutzte Phasenplatten bereits vor dem Einbau in ein Mikroskop einen sehr kleinen Widerstand (100 Ohm) und somit einen hohen Leckstrom. Wurden diese Phasenplatten auf eine Heizplatte gelegt, welche auf 100 Grad erhitzt wurde, so konnte der Widerstand normalisiert werden. Die Phasenplatten zeigten nach dem Ausheizen ein für funktionierende Phasenplatten typisches Leckstromverhalten. Dass dieser Effekt durch Kontaminationen auftritt, kann ausgeschlossen werden, da sie für gewöhnlich isolierend wirken. Ob die Isolierfähigkeit des Aluminiumoxids durch Erhitzen an Sauerstoff-Atmosphäre steigt, ist ungeklärt, allerdings würde dies eine Erklärung liefern.

Des Weiteren trat beim Ausheizen der bisher einzigen Phasenplatte die „in-situ“, also im Mikroskop, ausgeheizt werden konnte, ein vorübergehender negativer Effekt auf den Widerstand der Phasenplatte auf. So sank der Widerstand der Phasenplatte über einen Zeitraum von etwa 2 Stunden während dem Heizen mit 30 V (ca 60 Grad) kontinuierlich, bis hin zum Kurzschluss. Nach deaktivieren der Heizung normalisierte sich der Widerstand der PP in einem Zeitraum von etwa 30 bis 60 min. Eine Erklärung für diese Beobachtung fällt ähnlich schwer wie bei der vorherigen Beobachtung. Allerdings steigt durch thermische Aktivierung die Ladungsträgerkonzentration in den Isolatorschichten ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), so dass der Gesamtwiderstand bei erhöhter Temperatur sinkt.

Die Erfahrungen mit dem Erwärmen der Phasenplatten sind noch sehr begrenzt. Die Beobachtungem zeigen allerdings bereits, dass weitere Experimente nötig sind, um ein besseres Verständnis für die Einflüsse einer erhöhten Temperatur auf die Phasenplatten zu entwickeln.

#### *2.4.2 CUT-ON FREQUENZ*

Wie bereits am Anfang dieses Kapitels deutlich gemacht, ist die Cut-on Frequenz eine wichtige Eigenschaft von physikalischen Phasenplatten. Diese Größe wurde im Zusammenhang mit Zernike Film Phasenplatten eingeführt und bezeichnet die Raumfrequenz ab der eine Phasenplatte phasenschiebend wirkt. Bei der Film Phasenplatte lässt sich dies leicht anhand des Durchmessers der zentralen Öffnung erläutern. Die Öffnung ist dort meist etwa 1  $\mu\text{m}$  groß, wodurch vom Zentrum des Nullstrahls bis hin zur Kante der Öffnung keine Phasenschiebung erfolgt. Durch die Gleichung (2.4) lässt sich mit

Kenntnis des Radius  $r$  der Öffnung, der Wellenlänge  $\lambda$  und der Brennweite  $f$  der Objektivlinse die Cut-on Frequenz berechnen.

$$k_c = \frac{r}{\lambda f} \quad (2.4)$$

Daraus ist ersichtlich, dass eine Vergrößerung der Brennweite sowie der Wellenlänge für die Cut-on Frequenz von Vorteil sind. Letzteres ist in begrenztem Maße an einem Transmissionselektronenmikroskop ohne weiteres möglich. Die verwendeten Zeiss Geräte (912, 923) können mit Beschleunigungsspannungen von 80 bis 200 kV betrieben werden.

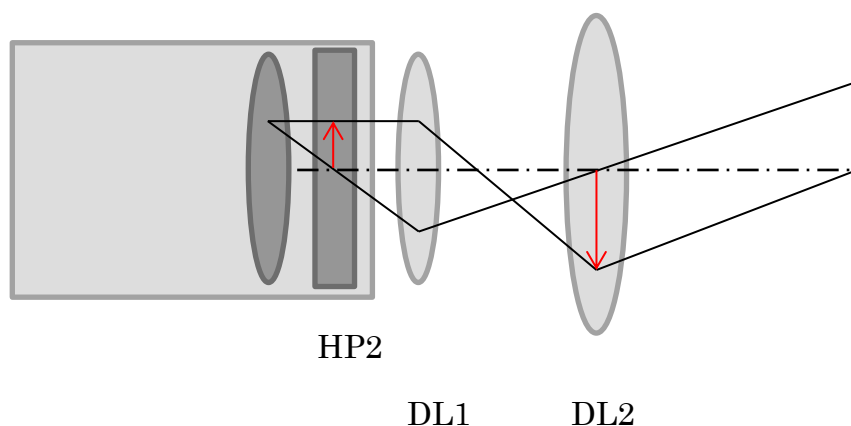
Prinzipiell unterliegt jede physikalische Phasenplatte dem Problem der Cut-on Frequenz, da die endliche Ausdehnung des Nullstrahls bei der Dimensionierung des phasenschiebenden Bereichs berücksichtigt werden muss. Bei der elektrostatischen Boersch Phasenplatte kommt neben der etwa  $1 \mu\text{m}$  großen zentralen Öffnung für den Nullstrahl allerdings noch der Ring für die spannungstragende Elektrode hinzu. Somit wird ein für die Cut-on Frequenz relevanter Aussendurchmesser von etwa  $2.75 \mu\text{m}$  im besten Falle mit der aktuellen Technologie erreicht.

	Radius	$k_c$ @ 80 kV	$k_c$ @ 120 kV	$k_c$ @ 200 kV
Boersch PP	$1.4 \mu\text{m}$	$0.09 \text{ nm}^{-1}$ (11.1 nm)	$0.11 \text{ nm}^{-1}$ (8.7 nm)	$0.15 \text{ nm}^{-1}$ (6.6 nm)

TABELLE 4: CUT-ON FREQUENZEN EINER BOERSCH PHASENPLATTE MIT AUSSENDURCHMESSER VON  $2.8 \mu\text{m}$  BEI 80, 120 UND 200 kV BESCHLEUNIGUNGSSPANNUNG UND EINER BRENNWEITE VON  $3.6 \text{ mm}$

Tabelle 4 gibt einen Überblick über die Cut-on Frequenzen einer Boersch Phasenplatte bei verschiedenen Beschleunigungsspannungen. Dabei wird klar, dass die Verwendung von Boersch PPs neben der kompletten Filterung niedriger Raumfrequenzen auch völlig ungeeignet für typische schwache Phasenobjekte ist, da ihre Cut-on Frequenz viel zu hoch ist. Die Nutzung dieser PPs in einem solchen Mikroskop beschränkt sich auf zum Beispiel sehr kleine Nanopartikel mit einer Größe von 2-3 nm. Durch das Herausfiltern der niedrigen Raumfrequenzen leidet jedoch auch die Bildqualität von solch kleinen Objekten. Die Cut-on Frequenz der Zach Phasenplatten ist hingegen nicht direkt über eine scharfe Kante definiert. Da bei dieser Phasenplatte das phasenschiebende Potential über einen größeren Bereich abfällt spricht man hier von einer „soft Cut-on“ Frequenz. Der Einfluss dieses Potentials muss detailliert untersucht werden, da es sich nicht so einfach durch eine  $\Theta$ -Funktion beschreiben lässt. Diese Untersuchung wurde im Rahmen von Bildsimulationen durchgeführt und ist in Kapitel 3.2.4 beschrieben.

Um optimalen Phasenkontrast für typische schwache Phasenobjekte aus der Biologie zu erzielen ist eine sehr niedrige Cut-on Frequenz nötig. Um dieses Ziel zu erreichen, lässt sich die Hochspannung nicht beliebig senken, da sonst sehr viel dünnere Proben nötig sind und auch ein sehr hoher Aufwand nötig ist, um eine ausreichende Auflösung zu erzielen. Unabhängig von der Verwendung physikalischer Phasenplatten wird allerdings an der Absenkung der Hochspannung auf sogar nur 20kV gearbeitet (Kaiser, Biskupek et al. 2011). Eine derartige Reduktion würde die vorgenannte Boersch PP bereits deutlich anwendungsfreundlicher gestalten. Die Cut-on Frequenz sinkt bei 200 kV auf  $k_c = 0.046 \text{ nm}^{-1}$  was Objekten mit einer Größe von etwa 21 nm entspricht.



**ABBILDUNG 30: SCHEMA EINER DIFFRAKTIONS-VERGRÖßERUNGSEINHEIT, BESTEHEND AUS DER ERSTEN BEUGUNGSLINSE (DL1) UND EINER WEITEREN LINSE DL2 WELCHE DAS BILD INS PROJEKTIV ODER DEN SCHIRM ABBILDET. DL1 BILDET DABEI DAS DIFFRAKTIONSBIKD AUS DER EBENE DES ZWEITEN HEXAPOLS (HP2) DES CS-KORREKTORS (GRAUER KASTEN) IN DIE HAUPTEBENE VON DL2 VERGRÖßERT AB. (MATIJEVIC, LENGWEILER ET AL. 2008)**

Dadurch wäre die elektrostatische Boersch Phasenplatte hinsichtlich der Cut-on Frequenz gerade mit den Film Phasenplatten konkurrenzfähig. Die andere Größe welche die Cut-on Frequenz beeinflusst, ist die Brennweite. Für gewöhnlich ist diese Größe unveränderbar, da die Elektronenoptik auf eine bestimmte Länge ausgerichtet ist. Es besteht jedoch die Möglichkeit, statt der Objektivlinse eine schwächere Linse aus dem Kondensor-System als Objektivlinse zu betreiben (Minoda, Okabe et al. 2011), allerdings nur mit sehr eingeschränkter Auflösung und sehr hohen Aberrationswerten. Eine andere, deutlich bessere Lösung stellt die nachträgliche Vergrößerung der Diffraktionsebene dar. Dies wird durch ein Linsendublett („diffraction magnification unit“ – DMU) erreicht, welches in Abbildung 30 skizziert ist (Matijevic, Lengweiler et al. 2008) und zusätzlich in die Mikroskopsäule implementiert werden muss. Hierdurch wird ein Vergrößerungsfaktor von etwa 5 erreicht ohne zu große zusätzliche Aberrationen. Berücksichtigt man nun eine Brennweite von 20 mm und eine Hochspannung von 60 kV, wie sie im Zeiss

KRONOS zur Verfügung steht, so erhält man eine Cut-On Frequenz für die Boersch Phasenplatte von  $k_C = 0.014 \text{ nm}^{-1}$  was Objekten der Größe von etwa 67 nm entspricht.

### 2.4.3 ELEKTRONENOPTIK

Im vorherigen Abschnitt wurde die sogenannte „*diffraction magnification unit*“ beschrieben, um die Cut-on Frequenz von Phasenplatten zu reduzieren. Diese stellt einen wesentlichen Teil der Elektronenoptik für ein Phasenplatten-Transmissionselektronenmikroskops dar und setzt einen  $C_S$ -Korrektor voraus. Ein  $C_S$ -Korrektor ist von besonderer Bedeutung für die Verwendung von physikalischen Phasenplatten, vor allem wenn große Objekte mit feinen Details aufgenommen werden sollen. Nur mit einem  $C_S$ -Korrektor und einer idealen Phasenplatte ist es möglich eine perfekte Phasenkontrasttransferfunktion (PCTF) zu erhalten. Der Öffnungsfehler ist für die größeren Objekte und einem damit vergleichsweise niedrigem erforderlichem Auflösungsvermögen nicht relevant und wird letztlich im mittleren Raumfrequenzbereich durch den Defokus kompensiert. Möchte man Phasenplatten verwenden, strebt man aber grundsätzlich die Reduktion des Defokuswertes an, da der große Vorteil in der geringeren Delokalisation liegt. Abbildung 31 zeigt den Einfluss des Öffnungsfehlers auf die PCTF am Beispiel des Zeiss 923 bei einem Defokuswert von  $Z = 0 \text{ nm}$  und einer Phasenschiebung von  $\pi/2$ .

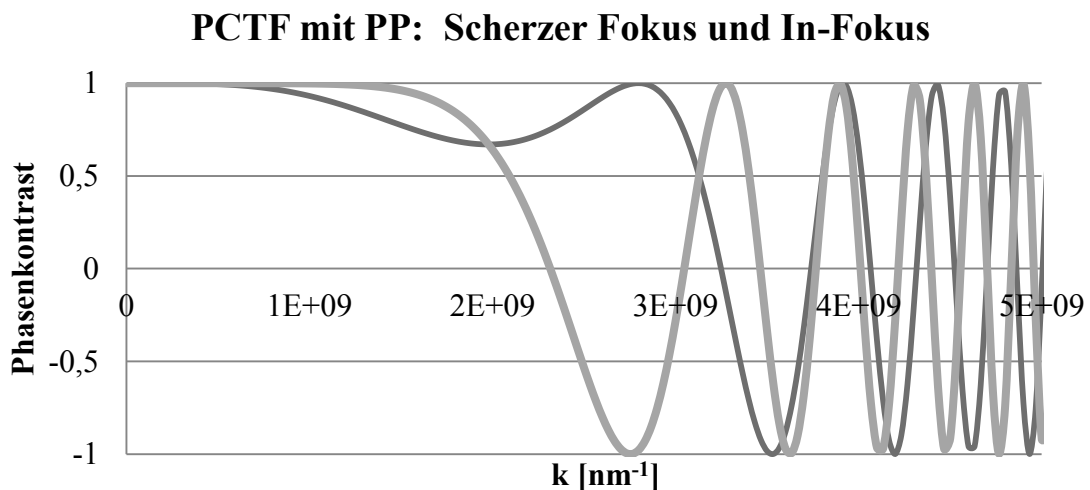
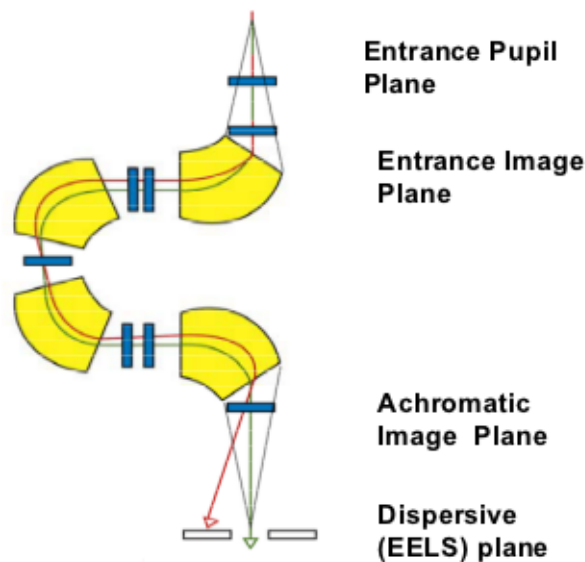


ABBILDUNG 31: PCTF FÜR EIN ZEISS 922 MIT  $C_S$ -WERT VON 2.2 MM UND EINEM DEFOKUS VON  $Z = 0 \text{ nm}$  (HELLGRAU) UND SCHERZER FOKUS (DUNKELGRAU) (IDEALE PHASENPLATTE MIT PHASENSCHIEBUNG  $\pi/2$ )

Vergleicht man den Verlauf dieser PCTF (hellgrau) mit dem Verlauf unter Scherzer-Bedingung (ebenfalls in Abbildung 31, dunkelgrau) so erkennt man die deutlich niedrigere Punktauflösung und damit das frühere Beginnen der Oszillation der PCTF. Bei einem unkorrigierten Transmissionselektronenmikroskop muss also trotz Kontrastverbesserung durch eine physikalische Phasenplatte absichtlich defokussiert werden um eine gute Auflösung zu erzielen. Um das Ziel „Infokus“ Phasenkontrast, also delokalisionsfreier Phasenkontrast, zu erreichen führt kein Weg an einem  $C_s$ -Korrektor vorbei. Nicht zuletzt auch weil für die korrekte Interpretation von Phasenkontrastbildern immer die Aberrationen so gut wie möglich gemessen werden sollten.



**ABBILDUNG 32: SCHEMATISCHER AUFBAU EINES KORRIGIERTEN OMEGA-FILTERS. EINE SCHLITZBLENDE WÄHLT IN DER ENERGIE-DISPERSIVEN EBENE DEN ENERGIEBEREICH AUS (EELS - ELECTRON ENERGY LOSS SPECTRUM) (QUELLE: ZEISS PRÄSENTATION)**

Ein weiteres wichtiges elektronenoptisches Element, welches bei der Abbildung von Phasenkontrast helfen kann, ist der von Zeiss angebotene „In-Column“ Omega-Energie-Filter. Abbildung 32 zeigt schematisch die Funktionsweise eines Omega-Filters. Der Vorteil eines Omega-Filters für die Abbildung liegt in seiner Verbauung in der Säule unterhalb des ersten Zwischenbildes und vor dem Schirm bzw. vor der CCD-Kamera. Sogenannte „Post-Column“ Filter werden nach der CCD-Kamera verbaut. Sie besitzen ihr eigenes Abbildungssystem mit eigenen Abbildungs-Fehlern und eigener CCD-Kamera die meist für das Aufnehmen von Spektren optimiert ist. Bisher wurde noch nicht viel im Bereich der Energieverlust-Phasenkontrast TEM geforscht. Man kann davon ausgehen, dass für ein Phasenobjekt eine „Zero-



loss“ Filterung für den Phasenkontrast hilfreich ist, da der Beitrag von unelastisch gestreuten Elektronen eliminiert wird. Für die „Zero-loss“ Filterung wird durch eine Spaltblende ein enges Energiefenster aus dem Spektrum um den Zero-loss Strahl ausgewählt, dem die Elektronen keine Energie verloren haben. Eine genauere Betrachtung hierzu findet sich im Kapitel 3.2.6.

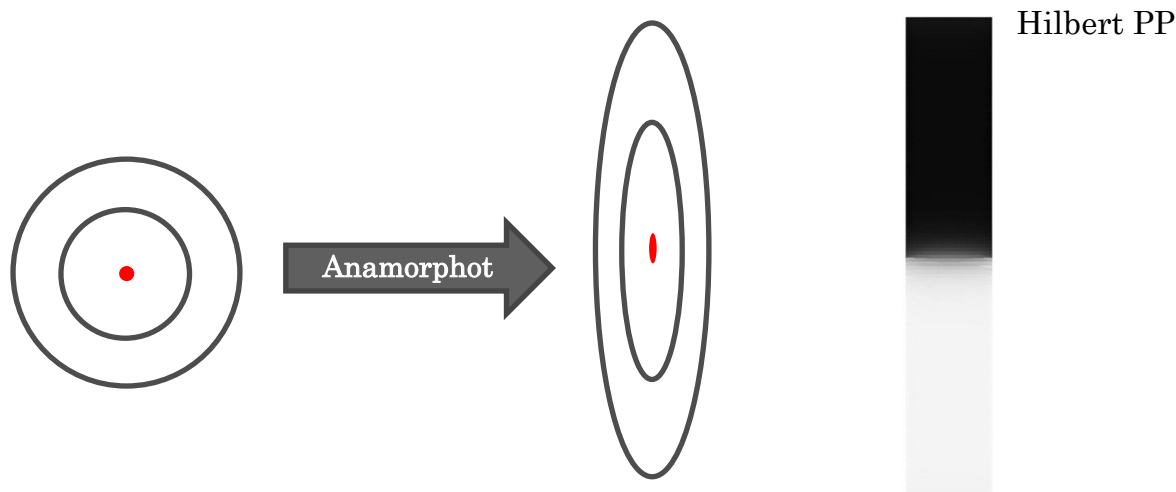


ABBILDUNG 33: ANAMORPHOTISCHE VERZERRUNG SCHEMATISCH DARGESTELLT. VERHÄLTNISS BETRÄGT 2:1 VERTIKAL UND 1:0.5 HORIZONTAL. RECHTS: POTENTIAL EINER ANAMORPHOTISCHEN HILBERT PHASENPLATTE (SCHWARZ  $\Phi_{PP}=0$ , HELLGRAU:  $\Phi_{PP}=\pi$ )

Ziel eines Phasenkontrast Mikroskops könnte auch sein, die störende Struktur, die eine Phasenplatte in der hinteren Brennebene darstellt, zu minimieren oder ganz zu entfernen (Schröder, Barton et al. 2007). Dies ist mit den bekannten Film Phasenplatten oder elektrostatischen Phasenplatten nicht möglich. Allerdings wurde ein Konzept vorgeschlagen bei dem die  $C_s$ -Korrektor-Optik genutzt wird, um anamorphotische Beugungsebenen zu erzeugen. Darunter versteht man stark in eine Raumrichtung verzerrte Ebenen, also stigmatische Ebenen, bei denen Punkte zu Strichen werden und Quadrate zu Rechtecken. Dadurch ist es möglich durch ein lokalisiertes Feld lediglich einen sehr kleinen Bereich dieser Ebene phasenzuschieben. Wird dies noch einmal in einem Winkel von  $90^\circ$  durchgeführt so erhält man eine starke Phasenschiebung im Zentrum, und nahezu keinen Einfluss auf die restliche Beugungsebene. Abbildung 33 zeigt schematisch die Verzerrung für ein Verhältnis von 2:1 in vertikaler Richtung. In der Praxis werden Verhältnisse von 30:1 oder höher sinnvoll. Außerdem zeigt die Abbildung ein berechnetes Potential einer elektrostatischen Hilbert-Phasenplatte zur Verwendung

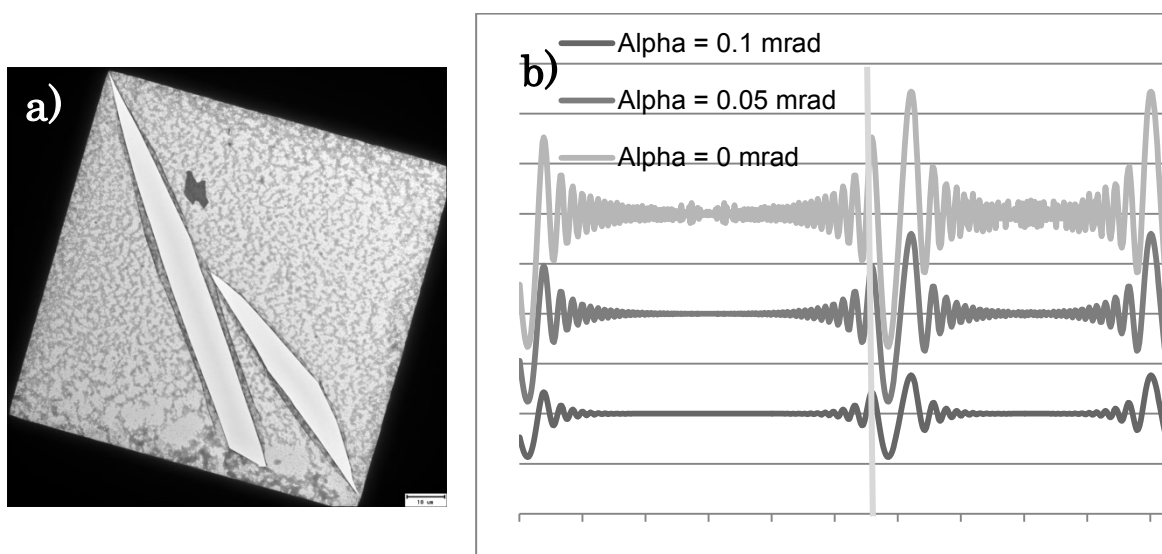
in einer anamorphotischen Beugungsebene. Dabei wird, wie bei einer Hilbert Film Phasenplatte, die halbe Diffraktionsebene phasengeschoben, während die andere Hälfte unbeeinflusst bleibt. Der bedeutende Vorteil dieser Anordnung ist, dass die Elektronen keine Materie der Phasenplatte „sehen“, so dass es dadurch Kontamination und Aufladung der Struktur vermieden wird. Die Elektronen werden lediglich durch das Feld innerhalb des Schlitzes einer solchen Phasenplatte beeinflusst. Diese auf den ersten Blick optimale Anwendung elektrostatischer Phasenplatten benötigt ein speziell konzipiertes Elektronenmikroskop (Rose 2010) und Fragen zur Justage der Phasenplatte erfordern besondere Aufmerksamkeit (Frindt, Schultheiss et al. 2010).

#### 2.4.4 ELEKTRONENQUELLE

Phasenkontrast entsteht durch die Interferenz zwischen dem gestreuten Anteil der Elektronenwelle mit dem ungestreuten Anteil. Dafür wird, wie in den Abschnitten 1.1.2 und 3.2.5 beschrieben, eine kohärente Elektronenquelle benötigt. Grundsätzlich gilt, je höher die Kohärenz desto besser der Phasenkontrast. Dies gilt auch speziell für höhere Auflösungen, da dort geringe Instabilitäten die Kohärenz völlig zerstören können. Feldemissionsquellen (FEG) sind bekannt für eine hohe räumliche Kohärenz, da die effektive Quelle kleiner ist, als die einer rein thermischen LaB6-Quelle. Dass dies nicht allgemein gilt, zeigt der folgende Vergleich der Kohärenz für verschiedene Mikroskope. Dieses Experiment wurde durchgeführt, um abzuschätzen wie gut die Kohärenz der beiden für Phasenplatten-Experimente verwendeten Zeiss Geräte (912 und 923 FEG) im Vergleich zu anderen Geräten tatsächlich ist, und ob solche Experimente mit einer LaB6-Quelle sinnvoll sind.

Um die Kohärenz einschätzen zu können, wurde die Kante eines dünnen amorphen Kohlenstofffilms unter stark defokussierten Bedingungen abgebildet. Dieselbe Kante wurde bei einem Defokus von etwa 8  $\mu\text{m}$  mit dem Zeiss 912, dem Zeiss 922, dem Zeiss 923 FEG, dem Philips CM200 FEG ST und dem Titan<sup>3</sup> 80-300 abgebildet. Dabei entstehen sogenannte Beugungssäume (Fresnel Fringes). Die Frequenz der Kontrast-Oszillation hängt dabei stark vom Defokus-Wert ab und die Stärke des Kontrastes vom Sprung des mittleren inneren Potentials an der Kante (Nguyen, O'Keefe et al. 1992). Allerdings hängt die Einhüllende der Oszillationen nur über die bekannte Dämpfungsfunktion auf Kapitel 1.1.4 ab, weswegen eine exakte Defokus-Bestimmung nicht nötig war. Durch Bildsimulationen mit unterschiedlicher partieller räumlicher Kohärenz kann die Veränderung der Säume vorhergesagt werden. Abbildung 34 a) zeigt die untersuchte Kante bei niedriger Vergrößerung im

„low-mag“-Modus und den simulierten Fresnel Fringe Kontrast mit unterschiedlichen Semikonvergenzwinkeln als kohärenzveränderndem Parameter. Die in Abbildung 34 b) gezeigten Verläufe entsprechen theoretischem Fringe-Kontrast an einer solchen Filmkante, welche als graue senkrechte Linie in den Verläufen markiert ist. Der Rand eines solchen simulierten Bildes stellt ebenfalls eine Kante, weshalb es auch am Rand zu einer Oszillation kommt. Außerdem lässt sich eine Schwebung der Oszillation für den Fall mit einem Konvergenzwinkel von 0.1 mrad beobachten. Dies ist ein Artefakt der periodischen Fortsetzung bei der Bildsimulation.



**ABBILDUNG 34: A) LOW-MAG AUFNAHME EINES KOHLENSTOFFFILMS MIT KANTE ZU VAKUUM. B) VERGLEICH DES FRESNEL FRINGE KONTRASTS MIT UNTERSCHIEDLICHEM SEMIKONVERGENZWINKEL. EIN GRÖßERER WINKEL VERRINGERT DIE RÄUMLICHE KOHÄRENZ. DIE VERTIKALE GRAUE ACHSE BEZEICHNET DIE KANTE DES FILMS. DURCH PERIODISCHE FORTSETZUNG BEI DER SIMULATION ENTSTEHT AUCH EINE KANTE AM LINKEN (BZW. RECHTEN) RAND, WAS ZU DEN SELBEN OSZILLATIONEN FÜHRT.**

Abbildung 35 zeigt die fünf verschiedenen Bilder. Es fällt auf, dass die Qualität der Bilder stark unterschiedlich ausfällt. Dies hat unterschiedliche Gründe die nicht allein auf unterschiedliche Kohärenz zurückgeführt werden können. Im Wesentlichen spielt dabei auch die verwendete Dosis und die benutzte CCD-Kamera eine Rolle. Letzteres wird im folgenden Abschnitt 2.4.5 genauer besprochen. Um die Kohärenz einschätzen zu können ist im Wesentlichen relevant wie schnell die Amplitude der Fresnel-Säume abfällt. Um eine quantitative Messung durchzuführen wird der Einfluss des Rauschens und der Kamera minimiert indem man ein Linienprofil an einem breiten homogenen Abschnitt an der Kante in jedem Bild gemittelt erstellt und den Verlauf mit den theoretischen Verläufen aus Abbildung 34 b) vergleicht. Die räumliche Kohärenz nimmt stark ab, wenn große Beleuchtungswinkel benutzt wer-

den um einen großen Strom zu erzeugen. Daher müssen die Ergebnisse unter Berücksichtigung der Elektronen pro Fläche auf der Probe gedeutet werden. Tabelle 5 gibt eine Übersicht über die verwendete Größe eines Pixels auf der Probe und die gemessenen Zähl-Raten in counts.

Mikroskop	912 [120kv]	922 [200kv]	CM200 [200kv]	Titan [300kv]	923 [200kV]
Pixel size [Å <sup>2</sup> ]	16	4	2,5	1	1,9
counts/s	200	100	6000	16000	150
counts/s/Å <sup>2</sup>	12,5	25	2400	16000	41,5
Faktor	0,005	0,01	1	6,66	0,02

**TABELLE 5: ÜBERSICHT ÜBER PIXELGRÖÖE UND COUNTRATEN WÄHREND DER ABBILDUNG VON FRESNEL FRINGE KONTRAST AN EINER KOHLENSTOFFFILMKANTE. FAKTOR GIBT DAS VERHÄLTNISS DES ELEKTRONENFLUSSSES IM VERGLEICH ZUM CM200 AN.**

Dabei fällt auf, dass der Elektronenfluss auf der Probe bei den Zeiss Geräten deutlich geringer ist als bei den beiden FEG Geräten CM 200 und Titan.

Man stellt fest, dass sich optimale Bedingungen beim CM200 und Titan ergaben, die mit einer FEG ausgerüstet sind und sehr hohe Strahlströme bei hoher Kohärenz ermöglichen. Am schlechtesten schnitt das 922 ab, welches mit der LaB6-Quelle und einem Beleuchtungssystem ausgerüstet ist, welches eher auf Analytik ausgelegt bzw. justiert ist. Das Zeiss 912 zeigte trotz ähnlichem Aufbau wie das 922 und einer deutlich älteren CCD-Kamera überraschend gute Ergebnisse, welche allerdings nicht mit einem FEG Gerät verglichen werden können. Letztendlich haben die Untersuchungen am Zeiss 923 FEG gezeigt, dass die Kohärenz einer FEG auch sehr von der Betriebsart und Betriebsdauer der FEG abhängen. Wird eine FEG-Kathode mit geringem Filament-Strom betrieben, so muss ein hoher Beleuchtungswinkel gewählt werden, um hohe Count-Raten zu erreichen. Dieser Betriebsmodus hat ungünstige Auswirkungen auf die Kohärenz der Elektronen. Auch scheint am Ende der Lebenszeit einer FEG Spitze die Kohärenz deutlich abzunehmen. Die gezeigte Messung für das Zeiss 923 wurde vor einem Kathodentausch durchgeführt. Nach der Überholung war die Kohärenz deutlich besser und näher an den anderen FEG Geräten anzusiedeln.

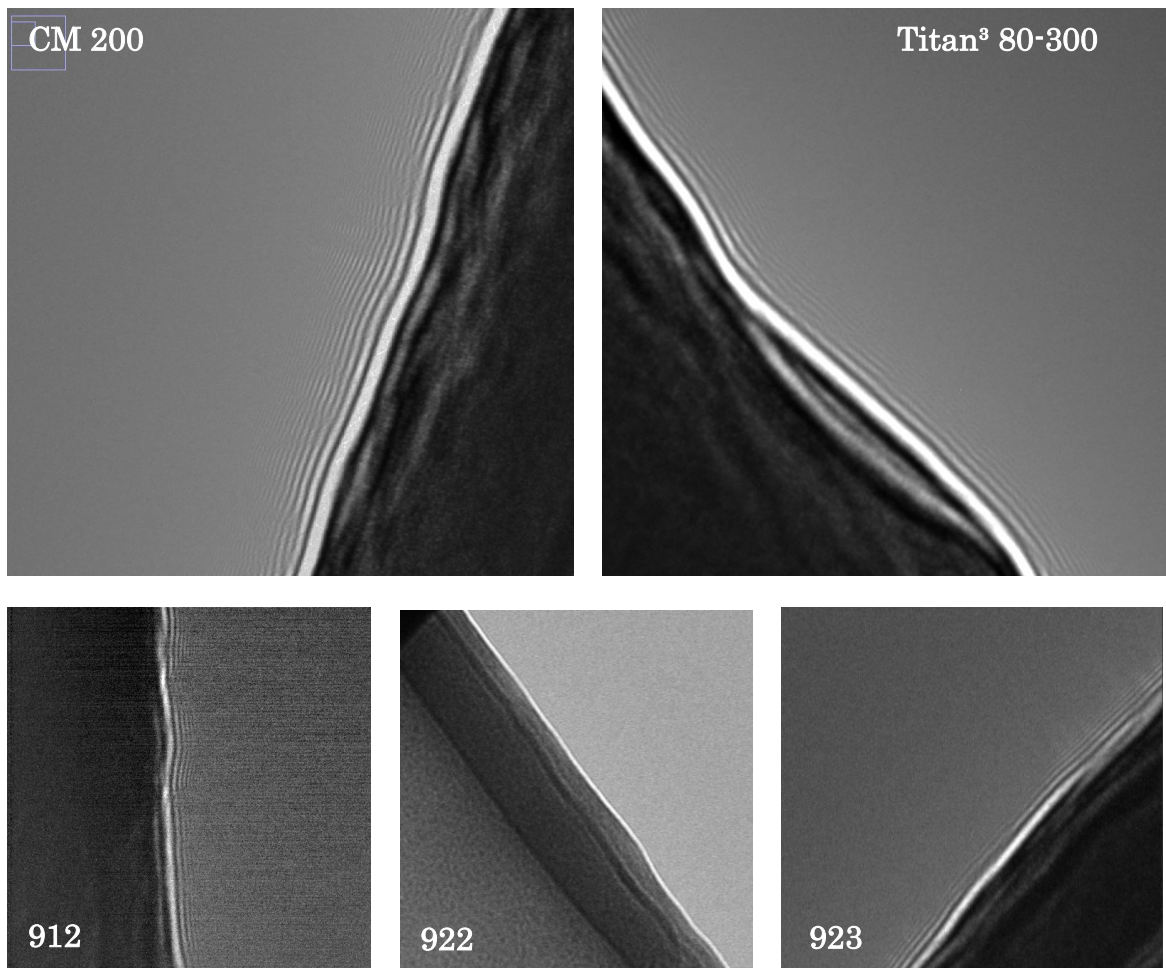


ABBILDUNG 35: VERGLEICH DES FRINGEKONTRASTES AN EINER KANTE EINES KOHLENSTOFFFILMS ZU VAKUUM BEI EINEM DEFOKUSWERT VON ETWA 8  $\mu\text{m}$  AUFGENOMMEN MIT 5 VERSCHIEDENEN ELEKTRONENMIKROSKOPEN.

Räumliche Kohärenz ist natürlich auch abhängig vom Defokus und  $C_s$ -Wert, so dass man für Phasenkontrastaufnahmen bei geringem Defokus deutlich bessere Ergebnisse erwarten kann. So lassen die Ergebnisse der Untersuchung am LabB6 Gerät Zeiss 912 darauf schließen, dass Phasenkontrast-Experimente mit LaB6-Quelle durchaus Sinn machen können.

#### 2.4.5 CCD-KAMERA

Die Detektion der Elektronen spielt im Zusammenhang mit Phasenkontrast eine große Rolle. Da der zu erwartende Kontrast bei schwachen Phasenobjekten sehr gering ausfällt, ist ein geringes Rauschen und eine hohe Effizienz bei der Detektion wichtig. Es besteht die Möglichkeit TEM-Aufnahmen mit einer digitalen Kamera oder mit elektronen-sensitiven Filmen, sogenannten „Image Plates“, aufzunehmen. Image plates bieten einige Vorteile, allerdings

auf Kosten der Handhabbarkeit. Die Anzahl der Bilder die erstellt werden können, ist begrenzt auf die Anzahl der vorab in das Mikroskop eingeschleusten Platten. Außerdem müssen sie nach der Aufnahme ausgeschleust werden, und anschließend digitalisiert werden. Es besteht also nicht die Möglichkeit die Bilder direkt nach der Aufnahme zu analysieren. Wegen dieser Nachteile von der Image Plate bleibt eine digitale Kamera die einzig praktikable Lösung zur Aufnahme von Phasenkontrast-Bildern.

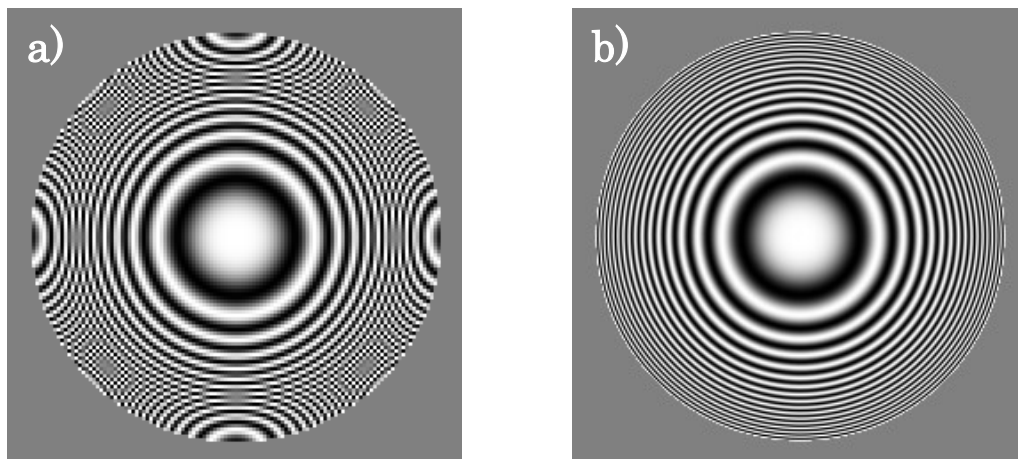
Kameras, die für die TEM verwendet werden, gibt es in zwei verschiedenen Typen. Zum einen sind das sogenannte CCD-Kameras (Charged Coupled Devices), zum anderen CMOS-Kameras (Complementary Metal Oxid Semiconductor). Beide Arten von Kameras bestehen im Wesentlichen aus Photodioden die in einer Matrix angeordnet sind. Diese werden durch Photonen belichtet, die in einem darüber liegenden Szintillator erzeugt werden. Sie unterscheiden sich in der verwendeten Auslese-Elektronik bzw. Auslese-Mechanismus. Bei einer CCD-Kamera werden die während der Belichtung durch die Photodioden erzeugten Elektronen in einem Potentialtopf gesammelt und anschließend Pixel für Pixel zum Rand der Kamera verschoben um dort ausgelesen zu werden. Bei CMOS-Kameras hingegen ist die Auslese-Elektronik direkt im Pixel verbaut. Gemessen wird die Spannung über die Photodiode nach der Belichtungszeit. Diese Spannung sinkt bei längerer und stärkerer Belichtung.

Für die Aufnahme von Phasenkontrast-Bildern sind zwei Eigenschaften der Kameras wichtig. Zum einen die Empfindlichkeit bzw. Effizienz der Kamera bei gleichzeitig sehr geringem Auslese-Rauschen zum anderen die Dynamik der Kamera, also die tatsächliche Anzahl der unterschiedlichen Helligkeitsstufen, welche die Kamera messen kann.

Für die Empfindlichkeit ist im Wesentlichen der verwendete Szintillator relevant. Für eine hohe Sensitivität werden dickere Szintillatoren verwendet. Daraus resultiert eine geringere Auflösung durch die Verbreiterung des Bereiches in dem Photonen erzeugt werden. Die Empfindlichkeit gibt Aufschluss über die gewonnene Zählrate pro Elektron welches auf den Chip trifft. Es spielt aber auch die Pixelgröße eine Rolle bei der erzielbaren Zählrate pro Pixel. Die Pixelgrößen sowohl der CCD-Kameras als auch der CMOS-Kameras liegt im Bereich von 10  $\mu\text{m}$  bis etwa 24  $\mu\text{m}$ . Wobei im Falle der CMOS Kameras ein Teil (etwa 25%) der Pixelfläche für die Elektronik benötigt wird und nicht sensitiv ist. Bei CMOS-Kameras wird auf Kosten einer geringeren Empfindlichkeit das sogenannte Blooming entfernt, welches bei CCD-Kameras für ein „Übersprechen“ von einem Pixel in die anliegenden Pixel sorgt und somit die Auflösung reduziert.

Eine hohe Dynamik ist wichtig um lange Belichtungszeiten ohne Überbelichten zu erreichen und gleichzeitig noch geringe Kontrastunterschied messen zu können. Ermöglicht wird dies durch eine entsprechend gute Auslese-Elektronik bei gleichzeitiger Dimensionierung der Photodiode und im Falle der CCD-Kamera, des Potentialtopfs.

In diesem Zusammenhang spielt auch die sogenannte Bit-Tiefe eine Rolle, unter welcher man die Anzahl an diskreten Werten versteht, die einem Grauwert in dem Bild zu geordnet werden kann. Bei einer 12-Bit Kamera können so  $2^{12}$  also 4096 verschiedene Grauwerte ausgegeben werden. Liegt die Count-Zahl über diesem Wert ist das Bild überbelichtet. Bei einer 16-Bit Kamera sind es bereits 65536 verschiedene Grauwerte. Bedenkt man den geringen Phasenkontrast und das immer vorhandene Rauschen von etwa 100 Counts, so wird klar, dass mit einer hohen Bit-Tiefe in Kombination mit hohem Strahlstrom und langer Belichtungszeit die Abbildung von Phasenkontrast erst möglich wird. Stellt der Phasenkontrast in einem Bild zum Beispiel nur 1% des Amplitudenkontrastes dar, so wird ein Umfang an Grauwerten (Bit-Tiefe) von etwa 20000 Counts benötigt, damit der Phasenkontrast ein Signal-zu-Rausch Verhältnis von 2:1 besitzt. Dies ist gerade bei der Untersuchung von Polymerschichten wichtig, da hier kleine Vergrößerungen verwendet werden und der Kontrast von Dickenschwankungen dominiert wird (siehe Abschnitt 4.1.2).



**ABBILDUNG 36: SIMULIERTE KONTRASTTRANSFERFUNKTION FÜR EIN ZEISS 912 BEI EINEM DEFOKUS VON 150 NM UND  $\Phi_{PP}=\pi/2$ . A) 128X 128 PIXEL BILDGRÖßE, 0.1 NM/PIXEL SAMPLING B) 256 X 256 PIXEL BILD GRÖßE, 0.1 NM/PIXEL SAMPLING**

Da aber bei bestimmten Proben und auf Grund von Aufladungseffekten (siehe Kapitel 2.3.3) der Strahlstrom nicht beliebig hoch sein kann bzw. darf, sind die hohen Count-Raten bei Phasenkontrast-Experimenten meist kaum zu erreichen. Zur Verbesserung des Signal-zu-Rausch Verhältnisses bleibt also die

Möglichkeit der längeren Belichtungszeit und des Binnings. Letzteres beschreibt ein hardware-basiertes Addieren aneinander liegender Pixel zu einem einzigen Pixel. Es ist ein wichtiges Instrument vor allem bei höheren Vergrößerungen, da dann die Proben-Drift längere Belichtungszeiten nicht ermöglicht.

Bei der Verwendung einer Kamera und unterschiedlichen Binning-Modi empfiehlt es sich auch auf die Vergrößerung zu achten die hierfür nötig ist. Da bei gleicher Beleuchtung die Dosis auf eine Fläche der Probe immer gleich ist, nimmt bei höherer Vergrößerung die Dosis pro Pixel auf der Kamera ab, da sich die Elektronen dann auf mehrere Pixel verteilen. Durch das Binning der Kamera kann man diese Pixel wieder zusammenzählen, die Pixelauflösung wird also pro Binning um die Hälfte reduziert und damit effektiv auch die Auflösung. Betrachtet man dabei auch noch das Sampling im Fourier-Raum, also im Diffraktogramm eines Bildes, so ergibt sich, dass bei gleicher Sampling-Rate der Frequenzraum bei höherer Pixelzahl höher gesampelt ist, als bei niedriger Zahl. Abbildung 36 verdeutlicht diesen Unterschied anhand simulierter Thon-Ringe. Für eine frequenzbasierte Analyse eines Bildes (zb. an Hand der Thon-Ringe) ist eine hohe Sampling-Rate im Frequenzraum von großem Vorteil.

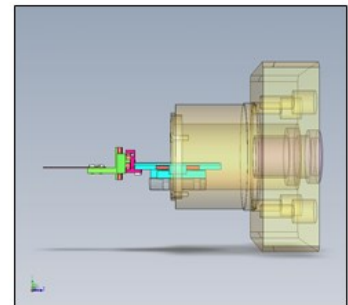
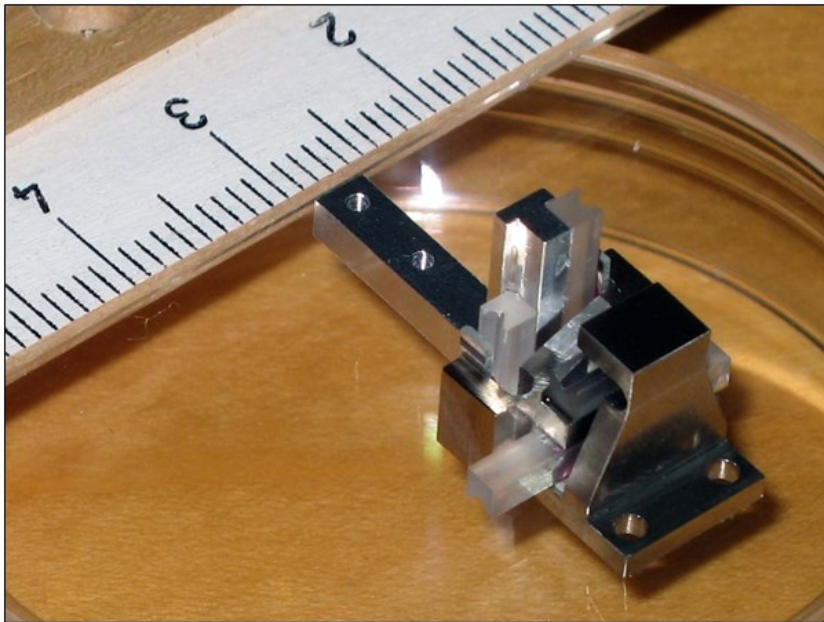
Daher empfehlen sich Kameras mit großer Pixelgröße und hoher Pixel-Anzahl sowie hoher Effizienz. Blooming erscheint nur für hochauflösende Phasenkontrast-Aufnahmen relevant. Beim Experimentieren empfiehlt sich die effektive Vergrößerung bzw. das Binning so zu wählen, dass sie nur geringfügig oberhalb der nötigen Sampling-Rate für die Objekte liegt, die man untersuchen möchte. Nach dem Shannon-Theorem entspricht dies also der doppelten Raumfrequenz, die der größten Raumfrequenz des Objektes entspricht.

#### *2.4.6 PHASENPLATTENHALTER*

Abschnitt 2.3.2 hat durch die Problematik der Positionierung der Phasenplatte deutlich gemacht, dass das Positionierungssystem bei bestimmten Anwendungen (Hochauflösung) eine kritische Komponente eines Phasenkontrastmikroskops darstellt. Im Laufe der Arbeit wurde daher auch ein spezieller Prototyp (Lengweiler 2005) eines Positionierungssystems getestet. Das System besteht aus Piezo-Trieben, welche Rubinkugeln in Saphirschienen durch Schlupf und Reibung bewegen können. Je nach Ansteuerung der Piezos mit Wechselspannung welche extrem steile Flanken aufweist, gelingt eine sehr genaue Positionierung. Die Stabilität dieses Systems ist besonders hoch und



weist im Vergleich zu dem Kleindiek-System 3 euzentrische Achsen auf. Abbildung 37 zeigt den vordersten Teil dieses Triebes. Allerdings musste der Trieb überarbeitet werden, da die Elektronik noch nicht ausgereift war und die Triebe, vor allem die nötigen Federn, der Verwendung im Alltag nicht Stand hielten. Es wurden daher Überarbeitungen an den Federn sowie die Anbringung von Wegbegrenzungen durchgeführt. Die Federteile sind nun aus 2 Teilen gefertigt, außerdem können die einzelnen Triebe nicht mehr aus den Schienen herausfahren. Ebenso wurde die Elektronik überarbeitet. Leider konnte der Trieb bisher in seiner überarbeiteten Version noch nicht getestet werden.



**ABBILDUNG 37: X- UND Y-TRIEB DES PIEZO-HALTERS. AUF DIE SPITZE WIRD DAS PHASENPLATTEN-PLÄTTCHEN ANGESCHRAUBT. TRANSPARENTE TEILE SIND SAPHIRSCHIENEN. RECHTS: DER KOMPLETTE AUFBAU SAMT FLANSCH. DIE TEILE IM FOTO SIND GRÜN UND ROT GEKENNZEICHNET.**

Inzwischen befindet sich auch eine kommerzielle Lösung für das Positionieren von Phasenplatten auf dem deutschen Markt. Die Firma KonTEM bietet eine Lösung an, die weitestgehend außerhalb der TEM Säule verbaut wird. Dadurch lässt sie sich auch bei Mikroskopen mit wenig Platz im Objektivlinsen-Bereich implementieren. Diese Lösung erlaubt durch die verwendeten Encoder ein genaues Verfahren an bestimmte gespeicherte Stellen. So muss die Phasenplatte lediglich einmal grob positioniert werden und kann anschließend aus dem Strahlengang heraus und wieder hineingefahren werden. Diese Repositionierbarkeit ist bei den anderen beiden Systemen nicht möglich. Da das KonTEM-System bisher nicht zur Verfügung stand, kann auch keine Aussage über die Genauigkeit der Positionierbarkeit getroffen werden. Sie sollte laut Spezifikationen des Herstellers aber besser als die des Klein-

diek-Systems sein. Nachteilig sind im Vergleich zu dem Piezo-Prototyp die nicht euzentrischen Achsen.

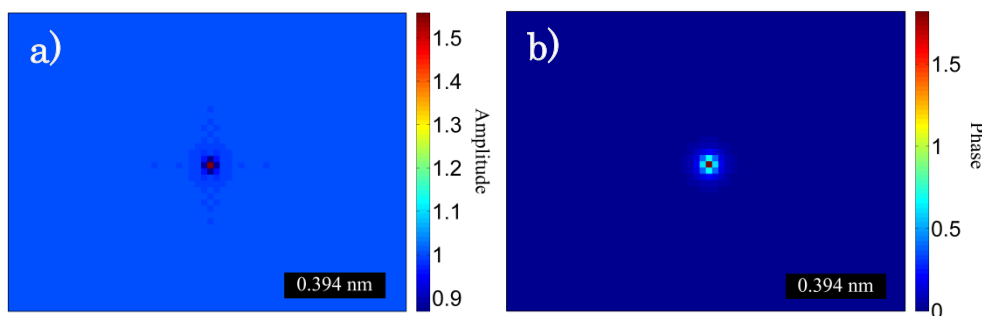
Beide Systeme sollten allerdings in der Lage sein, eine Positionierung ohne Strahlverkipfung durchzuführen, was die Verwendung einer Phasenplatte in der HR-TEM deutlich vereinfachen sollte.

### 3 QUANTITATIVE PHASENKONTRAST TEM

*In order to fully exploit the capabilities of electron microscopes, it was necessary to develop it from an instrument producing merely pictures to an analytical instrument yielding quantitative information about the structure, the chemical composition and the electronic properties of the object on an atomic scale.*

H. Rose, April 2008

Wie Lichte (1986) schreibt, gibt es nur für schwache Phasen- oder schwache Amplitudenobjekte eine Beziehung zwischen der Bildintensität und der Struktur des Objektes. Für diese speziellen Objekte ist eine Kontrastverbesserung allein bereits ein bedeutender Schritt für die Forschung in den Gebieten aus denen diese Proben stammen. Phasenkontrast-Abbildung mittels Phasenplatten bietet hier die Chance Objekte abzubilden, die bisher nur sehr schwer in der TEM zugänglich waren. Allerdings stellt man fest, dass schwache Phasenobjekte im Sinne der WPOA (Kapitel 1.2.1) sehr selten auftreten. Die Anwendbarkeit dieser Näherung hängt in hohem Maß von der Auflösung des verwendeten Mikroskops ab.



**ABBILDUNG 38: A) SIMULIERTE AMPLITUDE UND B) PHASE DER ELEKTRONEN-OBJEKT-WELLENFUNKTION EINES EINZELNEN PLATIN ATOMS (BESCHLEUNIGUNGSSPANNUNG 300 kV)**

Betrachtet man die simulierte Wellenfunktion eines einzelnen Platin-Atoms mit einer sehr hohen Auflösung wie in Abbildung 38, so ist die Phase am Ort des Kerns stark lokalisiert. Der Effekt der lokal hohen Phasenschiebung kann nichtmehr mit WPOA beschrieben werden. Allerdings ist die Auflösung der meisten Transmissionselektronenmikroskope noch entfernt von der hier verwendeten Sampling-Rate von 0.0245 nm/Pixel. Das höchstauflösende TEAM 2 Mikroskop bietet bereits ein Informationslimit besser als 0.05 nm. Für eine Abbildung der Objektwellenfunktion mit derartig hoher Auflösung

benötigt man allerdings eine Punktauflösung in dieser Größenordnung. Letztendlich wird durch die geringere Auflösung die Phase auf viele Pixel verteilt und je nach Auflösung lässt sich die WPOA auf Grund einer sehr geringen mittleren Phasenschiebung gut anwenden oder auf Grund einer lokal sehr starken Phasenschiebung nicht gut anwenden.

Sind die Voraussetzungen für die WPOA nicht gegeben, so ist es von enormer Wichtigkeit für die korrekte Interpretation der TEM-Bilder, eine quantitative Betrachtung des Phasenkontrastes durchzuführen. Dabei kann man zwei unterschiedliche Vorgehensweisen unterscheiden. Kennt man das Objekt ausreichend genau, so bietet sich eine Bildsimulation an. Die simulierten Bilder lassen sich dann mit den experimentellen Bildern vergleichen. Ist eine Modellierung des Objekts zu komplex, oder ist zu wenig darüber bekannt, so bietet sich eine Holographie-Methode an.

Im ersten Abschnitt (3.1) wird zunächst die quantitative Phasenkontrast-Bildsimulation anhand von Einzelatomen gezeigt und ein direkter Vergleich zwischen Simulation und Experiment ohne Phasenplatte durchgeführt. Diese Untersuchung zeigt, dass die experimentellen Bedingungen präzise genug bestimmt werden und vollständig in eine Simulation einfließen können, um eine sehr gute Übereinstimmung zwischen Experiment und Simulation auf absoluter Intensitätskala zu erlangen. In einem weiteren Abschnitt (3.2) wird die Bildsimulation erweitert, um die Wirkung von Phasenplatten zu beschreiben und es werden verschiedene typische Objekte diskutiert. Im Abschnitt 3.3 werden verschiedene Methoden zur quantitativen Analyse von Phasenkontrast-Bildern beschrieben. Dazu gehört auch die Objektwellen-Rekonstruktion aus Off-Axis Holographie-Bildern und Phasenplatten-Bildern.

### 3.1 QUANTITATIVE PHASENKONTRAST-BILDSIMULATION

In der hochauflösenden TEM verwendet man sehr häufig Bildsimulationen, um durch die Abhängigkeit des Kontrastes von Defokus und Probendicke, mehr über die Probe zu erfahren. So ist in Abbildung 39 eine sogenannte Defokus/Dicken-Karte dargestellt, die zeigt, wie stark der Kontrast eines Platin-Kristalles sowohl von der Dicke, als auch vom Defokus-Wert abhängt. Der Defokus nimmt in Richtung des Pfeils in Abbildung 39 von -15 nm bis +15 nm zu. Die Dicker erhöht sich von 0,39 nm auf 4,68 nm zu. Die Veränderung des Kontrastes ist so stark, dass eine genaue Zuordnung von Atomsäulen und Zwischenräumen ohne derartige Bildsimulationen in einem experimentellen Bild nicht möglich ist.

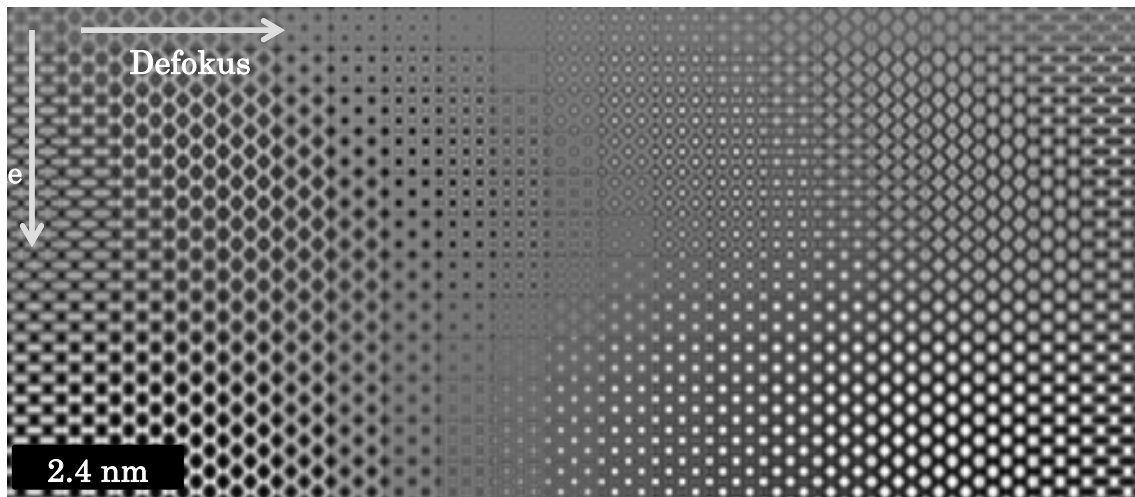


ABBILDUNG 39: DEFOKUS/DICKEN-KARTE EINES PLATIN-KRISTALLS IN [110] ZONEN-ACHSE. HORIZONTAL: DEFOKUS SCHRITT 1.5 NM, VERTIKAL: DICKEN-SCHRITT 1 ELEMENTARZELLE (0.39 NM) MIKROSKOP: 300 KV,  $C_s = 1 \mu\text{M}$

Um solche „Karten“ zu erstellen, benötigt man zunächst die Objektwellenfunktion des Objektes, das simuliert werden soll. Diese Wellenfunktion lässt sich mit verschiedenen Methoden berechnen. Zum Beispiel mit Bloch-Wellen-Rechnungen (Bloch 1929), aber auch mit dem sogenannten “Multislice“-Algorithmus (Cowley and Moodie 1957), der für die folgenden Simulationen verwendet wurde.

In den folgenden drei Abschnitten wird zunächst die Berechnung der Wellenfunktion (3.1.1) veranschaulicht, anschließend eine Bildsimulation anhand von einzelnen isolierten Atomen durchgeführt (3.1.2). Das Ergebnis wird dann im letzten Abschnitt mit durchgeführten Experimenten verglichen (3.1.3).

### 3.1.1 OBJEKTWELLEN-FUNKTION

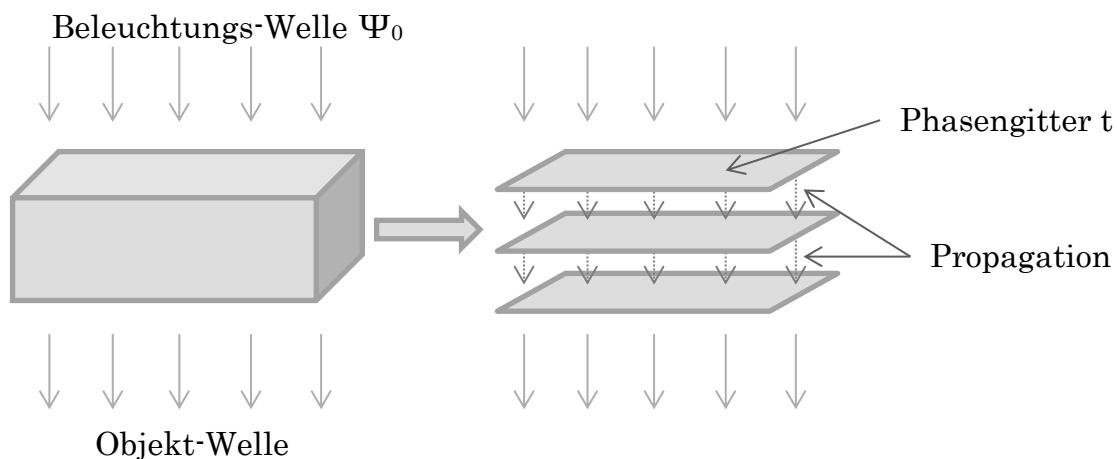
Die Berechnung der Objektwellenfunktion wurde mit dem Programm STEMsim von Marko Schowalter und Andreas Rosenauer durchgeführt (Rosenauer and Schowalter). Dieses in MATLAB implementierte Programm beinhaltet u.a. das Multislice-Verfahren zur Berechnung der Objektwellenfunktion. Dabei wird die beleuchtende Welle mittels Fresnel-Propagator durch einen Stapel aus Phasengittern (*phase gratings*, Kapitel 1.2) propagiert. Das Phasengitter beschreibt dabei einen hinreichend dünnen Schnitt des Potentials der Probe. Abbildung 40 zeigt schematisch das Vorgehen und die zu berechnenden Schritte sind in Gleichung (3.1) zu finden. Dabei beschreibt  $t$  das Phasengitter und  $\Psi_n$  den  $n$ -ten Schritt in der Propagation durch die Probe. Den

Propagator  $p$  nennt man Fresnel-Propagator, und dieser ist durch Gleichung (3.2) gegeben.

$$\Psi_{n+1}(x, y) = p(x, y, \Delta z) \otimes [t_{\Delta z}(x, y)\Psi_n(x, y, z)] \quad (3.1)$$

$$p(x, y, \Delta z) = FT^{-1}(P(k, \Delta z)) = FT^{-1}(\exp(-i\pi\lambda k^2\Delta z)) \quad (3.2)$$

Ist die Welle durch das letzte Phasengitter propagiert, erhält man die Objektwellenfunktion an der Unterseite der Probe, die daher auch als Austrittswellenfunktion (exit-object wave-function) bezeichnet wird. Bei komplexen Strukturen, wie z.B. Gitterdefekten, kann die Berechnung des Phasengitters eine Herausforderung darstellen. Für kristalline Strukturen werden für die Generierung des Phasengitters, die Atomsorten und ihre Positionen in der Elementarzelle angegeben, sowie die Symmetriegruppe des Kristalls. Aus diesen Informationen lässt sich die atomare Struktur eines Kristalls mit der gewünschten Dicke beschreiben.



**ABBILDUNG 40: SCHEMATISCHE DARSTELLUNG DES MULTISLICE-VERFAHRENS. ZERLEGUNG DES PROBEVOLUMENS IN ZWEIDIMENSIONALE SCHNITTE DURCH DAS STREUPOTENTIAL ERGIBT SOGENANNTEN PHASE GRATINGS. ZWISCHENVOLUMEN WIRD DURCH PROPAGATION "AUFGEFÜLLT".**

In einem weiteren Schritt wird für jede Atomsorte das Streupotential für die verwendete Elektronenenergie berechnet. Dieses lässt sich aus den atomaren Streufaktoren durch Fourier-Transformation gewinnen. Die atomaren Streufaktoren lassen sich durch Streuexperimente bestimmen oder theoretisch berechnen. In dieser Arbeit wurden berechnete Streufaktoren von Doyle-Turner (DT) (Doyle and Turner 1968) und Weickenmeier-Kohl (Weickenmeier and Kohl 1991) verwendet, die auf Basis des relativistischen Htree-Fock

Modells beruhen. Diese Streufaktoren beruhen zunächst auf einzelnen Atomen, und beschreiben die elastische Wechselwirkung der hochenergetischen Elektronen mit dem Kern.

Je nach Probe, die man modellieren möchte, können aber zusätzliche inelastische Effekte durch kollektive Anregung im Kristall hinzukommen. Dies kann zum Beispiel die thermisch diffuse Streuung (TDS) sein, die aus Streuung an Phononen resolviert. Aber auch Streuung an Plasmonen (Dichteschwingungen der Ladungsträger im Kristall) und auch Anregungen von Elektronen in der Elektronenhülle des streuenden Atoms sowie Kernanregungen können eine Rolle spielen. Da die Modellierung von TDS und Plasmonenstreuung äußerst komplex ist, werden diese Effekte häufig durch einen absorptiven (realen) Anteil im Streupotential eines einzelnen Atoms modelliert.

In den Weickenmeier-Kohl (WK) Streufaktoren wird die TDS berücksichtigt, die mit einem Einstein-Modell in die Berechnung eingeht. Die Doyle-Turner Streufaktoren enthalten dagegen keinen absorptiven Anteil, so dass Atome als reine Phasenobjekte beschrieben werden. In einem letzten Schritt werden die Potentiale aller Atome gemäß ihrer Position im Kristall mittels Superpositionsprinzip addiert, wodurch eine dreidimensionale Potentialverteilung erhalten wird, welche dann in die Phasengitter zerlegt werden kann. Dabei muss die Dicke des (der) Phasengitter so gewählt werden, dass das projizierte Potential im Phasengitter als schwaches Phasenobjekt angesehen werden kann.

Abbildung 39 zeigt, dass eine qualitative Betrachtung des Bildkontrastes durch Simulationen sehr aufschlussreich sein kann. Zum Verständnis des Bildentstehungsprozesses durch Phasenkontrast und für die Lösung des Inversen Problems (Kapitel 1.3) ist eine quantitative Betrachtung sehr hilfreich, wenn nicht sogar unerlässlich.

### 3.1.2 EINZELATOM ABBILDUNG

Einzelne Atome stellen ein einfaches aber auch grundlegendes Objekt in der TEM dar. Ihre Abbildung, vor allem leichterere Elemente, stellt eine besondere Herausforderung dar und benötigt die modernsten Mikroskope. In dieser Arbeit wurden Abbildungen von Titan-, Molybdän- und Platin-Atomen an einem FEI Titan<sup>3</sup> 80-300 durchgeführt um die erlangten Kontraste mit Bildsimulationen zu vergleichen. Alle Parameter für die Aufnahmen wurden dokumentiert und gingen in die Bildsimulation ein. Das Vorgehen wird im Fol-

genden anhand des Platin-Atoms beschrieben. Bei Titan und Molybdän war die Vorgehensweise entsprechend.

Zunächst wurde wie im vorangegangenen Abschnitt erklärt, die Objektwellenfunktion eines einzelnen Atoms berechnet. Hierzu wurde eine Elementarzelle der Größe 0.39 nm x 0.39 nm x 0.39 nm angenommen und ein einzelnes Platin-Atom in die Mitte dieses Volumens gesetzt. Das Potential wurde dann mit Doyle-Turner und Weickenmeier-Kohl Streufaktoren berechnet und daraus mittels Multislice-Algorithmus die Objekt-Wellenfunktion berechnet. Es wurde dabei untersucht, ob eine Zerlegung des Volumens in bis zu 20 Phasengitter einen Unterschied im Vergleich zu lediglich einem einzigen Phasengitter macht. Dabei wurde für ein einzelnes Atom kein über die numerische Ungenauigkeit hinausgehender Unterschied festgestellt. Bei Kristallen mit mehreren Atomen pro Elementarzelle, kann allerdings eine weitere Zerlegung der einzelnen Elementarzellen in mehrere Phasengitter notwendig sein. Die berechnete Wellenfunktion ist in Abbildung 38 zu sehen. Dabei wurde eine Samplerate, von 0.0245 nm/Pixel verwendet, damit die Pixelgröße exakt der Pixelgröße im Experiment entspricht.

Der nächste Schritt ist die Faltung der Wellenfunktion mit der PSF wie in Kapitel 1.1.2 beschrieben. Da das verwendete Mikroskop ein Cs-korrigiertes Gerät ist, spielen auch höhere Aberrationen eine Rolle. Die Software, die den Cs-Korrektor steuert, misst die Aberrationen um anschließend eine Korrektur vornehmen zu können. Die letzten gemessenen Werte kurz vor der Aufnahme der ausgewerteten Defokusserie gehen in die Berechnung der PSF ein. Für die Platin-Atome sind die Werte in Tabelle 6 aufgeführt. Außerdem ging in die Transferfunktion die Dämpfung für partielle räumliche Kohärenz ein, die aber auf Grund der Cs-Korrektion sehr gering ausfällt.

Z	CS,C3	B2	S3
-19 bis +16 nm	804.5 nm	8.435 nm	84.93 nm
		24.7°	170.5°
A1	A2	A3	A4
273.2 pm	12.07 nm	369.7 nm	15.29 μm
-80.3°	-119.3°	175.1°	-60.4°

**TABELLE 6: GEMESSENE ABERRATIONEN FÜR DIE AUFNAHMEN VON PLATIN-ATOMEN FÜR ASTIGMATISMUS BIS ZUR VIERTEN ORDNUNG (A1-4), SOWIE STERNFEHLER S3, ÖFFNUNGSFEHLER C3 UND AXIALER KOMA B2.**



Die Dämpfung des Kontrastes durch partielle zeitliche Kohärenz wurde mit dem „focal-averaging“ Verfahren berücksichtigt. Dabei werden zunächst einige Bilder mit größerem und kleinerem Defokuswert als dem tatsächlich gewählten Defokus berechnet. Für diese Simulationen wurden insgesamt 19 Bilder berechnet mit einem Defokus-Schritt von 1 nm. Diese Bilder werden nun gemittelt und dabei mit einer Gewichtungsfunktion gewichtet. Die Gewichtung errechnet sich entsprechend Gleichung 3.3 aus einer Gaußverteilung mit einer Halbwertsbreite, die dem „focal spread“  $\Delta_z$  entspricht.

$$f(\epsilon) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\Delta_z} \exp\left(-\frac{\epsilon^2}{2\Delta_z^2}\right) \quad (3.3)$$

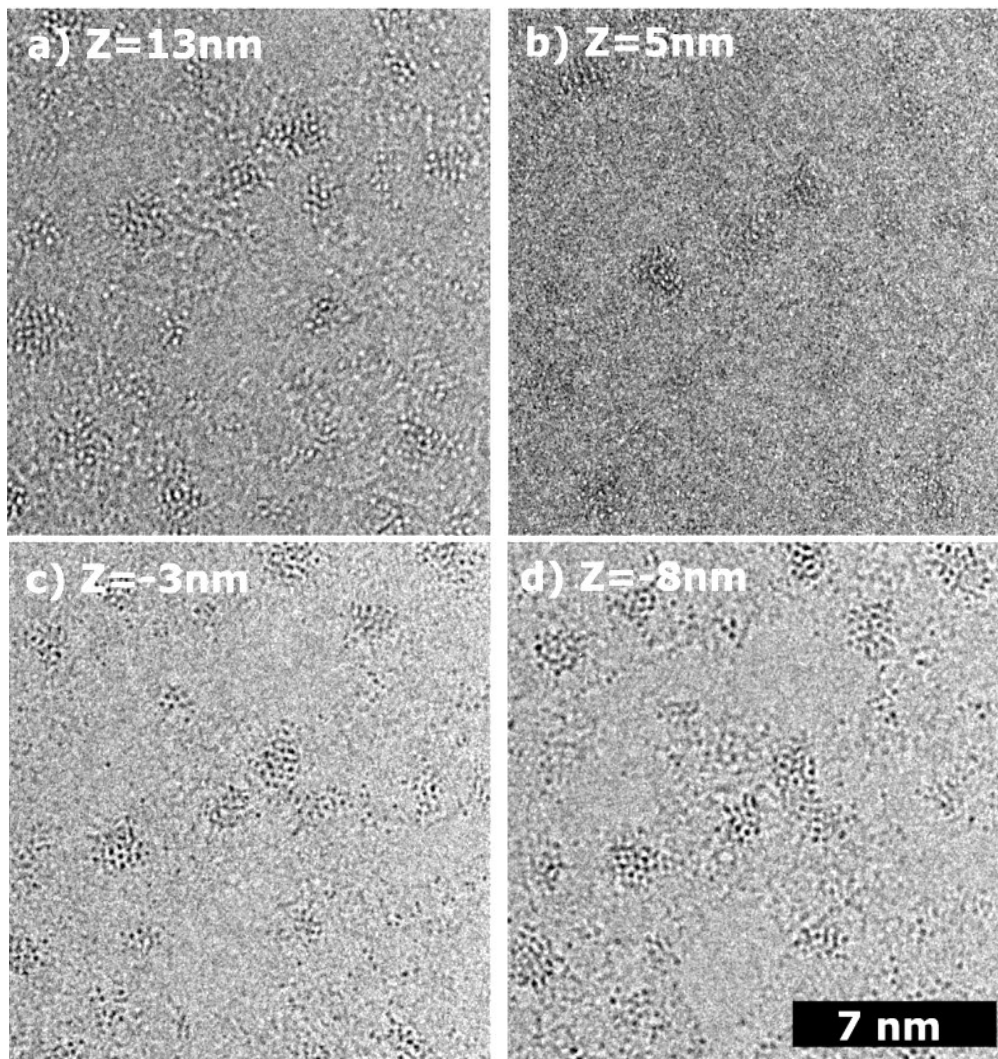
Der „focal spread“ berechnet sich, wie in Kapitel 1.1.4 angegeben, aus den Instabilitäten der Hochspannung, der Linsenströme und Halbwertsbreite der Energieverteilung der Elektronenquelle  $\Delta E = 0.6$  eV. Es wurde ein Wert von 4.5 nm berechnet, wobei die Instabilitäten der Versorgungsspannung und Ströme mit Werten besser als 1E-6 angegeben werden. Sie spielen daher im Vergleich zur Wirkung von  $\Delta E$  eine vernachlässigbare Rolle.

Damit ist die Berechnung des Bildes, wie es auf die CCD-Kamera abgebildet wird, abgeschlossen. Allerdings muss der Einfluss des Messens durch die CCD-Kamera noch berücksichtigt werden, um alle quantitativ relevanten Einflüsse zu berücksichtigen. Der Kontrast wird durch das Auslesen und die Digitalisierung bei hohen Raumfrequenzen zusätzlich stark gedämpft. Dieser Effekt wird durch das Falten des Bildes mit der Modulations-Transferfunktion (MTF) der verwendeten CCD Kamera berücksichtigt. Die verwendete Methode und die daraus bestimmte MTF für die verwendete Kamera sind in Anhang A zu finden. Ohne die Berücksichtigung der MTF erhält man in diesem Fall einen etwa um den Faktor 3 höheren Kontrast. Diese Diskrepanz wurde im Rahmen der Diskussion um den „Stobbs-Faktor“ entdeckt, und wurde durch Thust (2009) auf den großen Einfluss der MTF auf die hohen Frequenzen zurückgeführt.

### 3.1.3 VERGLEICH DER SIMULATION MIT EXPERIMENTELLEN DATEN

Um einzelne Atome mit hohem Kontrast abzubilden, wurde ein spezielles Substrat verwendet, auf das die Atome aufgebracht wurden. Um möglichst keinen störenden Kontrast durch die Unterlage zu bekommen, benötigt man ein sehr dünnes Substrat aus möglichst leichten Atomen. In dieser Arbeit wurde ein neuartiges Substrat aus einer selbstorganisierten Einzellige (self-assembled monolayer SAM) von Biphenyl-Molekülen (Turchanin, Käfer et al.

2009) verwendet. Dieser Film ist nur etwa 1 bis 1.5 nm dick, und das Biphenyl-Molekül ( $C_{12}H_{10}S$ ) besteht aus leichten Atomen. Bei nicht zu hohen Defokus-Werten kann der Kontrast dieses Substrates vernachlässigt werden. Dies ist eine entscheidene Voraussetzung für den Vergleich zwischen experimentellen und simulierten Einzelatom-Abbildungen auf absoluter Intensitätsskala.



**ABBILDUNG 41: EXPERIMENTELLE HRTEM-BILDER VON EINZELNEN PT-ATOMEN UND CLUSTERN AUFGENOMMEN MIT EINEM FEI TITAN<sup>3</sup> 80-300 BEI 300 kV DEFOKUS: A) 13 NM B) 5 NM C) -3 NM D) -8 NM**

Abbildung 41 zeigt experimentelle Aufnahmen von Platin-Atomen und ungeordneten Platin-Clustern bei verschiedenen Defokus-Werten. Um den Defokus-Wert zu bestimmen, wurde eine Defokus-Serie aufgenommen. Über Vergleiche der Bilder mit Simulationen wurde der Defokus-Wert anhand des Defokus-Abstandes zum Bild mit minimalstem Kontrast (auf Grund des Öff-

nungsfehlers nicht unbedingt das Bild mit  $Z = 0$  nm) bestimmt. Außerdem war es so möglich, die Defokus-Abhängigkeit des Kontrastes zu verfolgen. Die Pixelgröße von 0.0245 nm entspricht einer Vergrößerung von etwa 1 Mio.-fach, daher ist das Signal-zu-Rausch Verhältnis (SNR) relativ gering. Für den quantitativen Vergleich zwischen experimentellen und simulierten Bildern wurden Intensitätslinienprofile erzeugt, indem horizontal und vertikal durch das Zentrum eines Atoms ein 1-Pixel breites Linienprofil erstellt und beide gemittelt wurden.

Abbildung 42 zeigt diese Linienprofile für jeweils 3 im Überfokus und 3 im Unterfokus aufgenommene Bilder zusammen mit den Linienprofilen aus den simulierten Bildern. Der Wert „1“ entspricht in Abbildung 42 der Vakuum-Intensität. Es wurde eine sehr gute Übereinstimmung im Falle der Platin-Atome gefunden. Als Kriterien wurde das Maximum bzw. Minimum des Kontrastes herangezogen, sowie die Halbwertsbreite des zentralen Intensitäts-extremums (Intensitätsmaximum im Überfokus und Minimum im Unterfokus). Als zusätzliches qualitatives Kriterium kann das erste Seiten-Maximum bzw. –Minimum herangezogen werden. Quantitativ konnten die Seitenextrema nicht ausgewertet werden, da ihr Kontrast meist unterhalb des Rauschniveaus lag, und so eine zuverlässige Aussage nicht möglich ist.

Tabelle 7 listet die gemessenen Werte für die drei Kriterien für Bilder auf, die bei zwölf verschiedenen Defokus-Werten aufgenommen wurden. Außerdem wurde ein Vergleich des Kontrast-Extremums im Falle der WK-Simulationen und der DT-Simulationen durchgeführt. Zu beobachten ist ein geringfügig unterschiedlicher Verlauf bei kleinen Defokus-Werten. Diese Diskrepanz kann nicht auf die physikalischen Unterschiede der beiden Streufaktoren zurückgeführt werden. Der Einfluss der thermisch diffusen Streuung ist viel zu gering um diese Unterschiede zu erzeugen. Eine genauere Untersuchung der beiden Streufaktoren ergab, dass die Parameter die zur Berechnung der Streuamplitude tabelliert sind, bereits für die elastische Streuamplitude geringfügig unterschiedliche Ergebnisse liefern. Die DT Querschnitte benutzen den in Formel (3.4) angegebenen Fit mit den Parametern  $A_i$  und  $B_i$  (Cowley 1992) als Funktion von  $s=g/4\pi$ , mit der Raumfrequenz  $g$ .

$$f_{el,DT}(s) = \sum_{i=1}^5 A_{i,DT}(\exp(-B_{i,DT}s^2)) \quad (3.4)$$

Im Gegensatz dazu wird für die WK Querschnitte die in Formel (3.5) angegebene Fit-Funktion verwendet mit den dazugehörigen Stützstellen  $A_i$  und  $B_i$  welche sich von denen in Formel (3.4) verwendeten unterscheiden.

$$f_{el,WK}(s) = \sum_{i=1}^6 A_{i,WK}(1 - \exp(-B_{i,WK}s^2)) \quad (3.5)$$

Dadurch entsteht ein geringer Unterschied bei sehr kleinen s-Werten. Dieser Unterschied sorgt für das langsamere Ansteigen des Kontrastes bei sehr kleinen Defokus-Werten, während bei größeren Defokus-Werten der Kontrast durch die PSF dominiert wird.

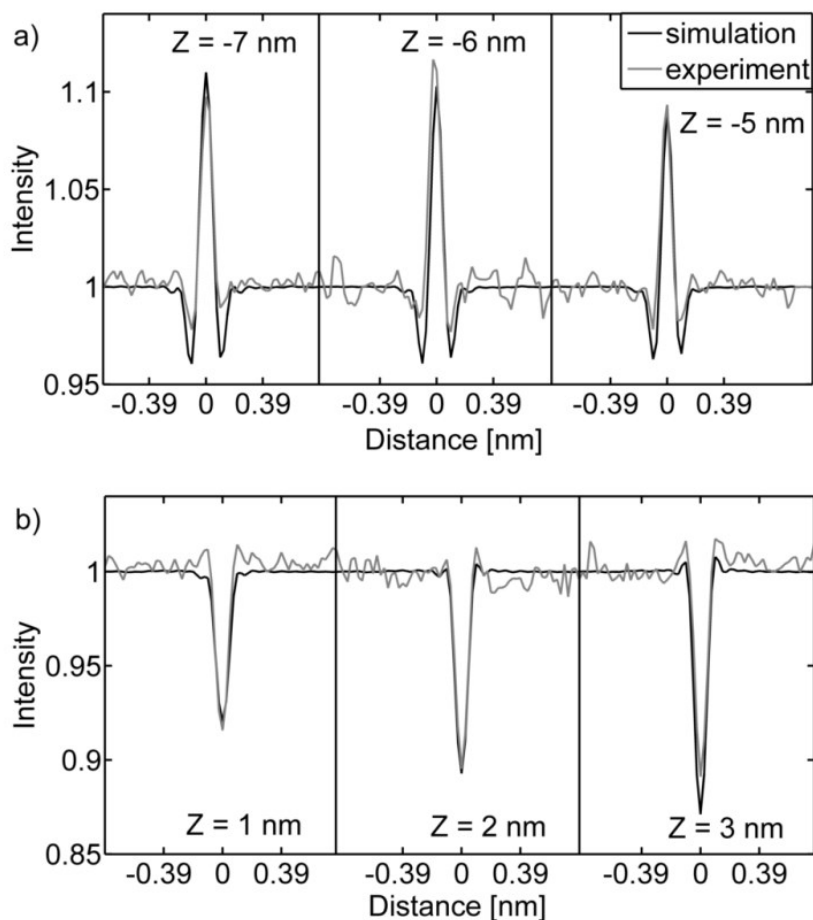
Defokus	Peak	Peak Sim WK	Peak Sim DT	FWHM [nm]	FWHM Sim[nm]	Min [nm]	Min Sim [nm]
18 nm	11.8 %	9.8 %	9.1 %	0.135	0.147	0.172	0.147
14 nm	13.7 %	10.3 %	9.7 %	0.135	0.135	0.147	0.147
10 nm	12.0 %	11.1 %	9.9 %	0.123	0.123	0.123	0.110
7 nm	9.8 %	11 %	9.1 %	0.098	0.098	0.098	0.098
6 nm	11.7 %	10.3 %	8.5 %	0.098	0.098	0.098	0.098
5 nm	9.3 %	9 %	7.7 %	0.086	0.074	0.074	0.074
-1 nm	-9.2 %	-8.6 %	-1.8 %	0.086	0.086	0.098	0.098
-2 nm	-11.7 %	-12.1 %	-2.8 %	0.098	0.086	0.098	0.098
-3 nm	-12.2 %	-14.9 %	-4.7 %	0.098	0.098	0.098	0.110
-6 nm	-13 %	-18.4 %	-9.5 %	0.110	0.110	0.123	0.123
-10 nm	-15 %	-16.4 %	-12.4 %	0.123	0.123	0.123	0.147
-15nm	-13.2 %	-13.7 %	-12.3 %	0.147	0.147	0.172	0.172

**TABELLE 7: VERGLEICH DER KONTRAST-MERKMALE ZWISCHEN SIMULIERTEM UND EXPERIMENTELLEM EINZEL-ATOM KONTRAST ANHAND VON PT-ATOMEN FÜR 12 VERSCHIEDENE DEFOKUS-WERTE. PEAK: KONTRAST AM ZENTRUM DES ATOMS. FWHM: HALBWERTSBREITE DES ZENTRALEN KONTRASTEXTREMUMS. MIN: ABSTAND VOM ZENTRUM ZUM ZWEITEN KONTRAST-EXTREMUM.**

Bei beiden Modellen wurde die Dämpfung der Streufaktoren durch thermische Bewegung berücksichtigt, indem die Amplitude der gestreuten Welle mit dem sogenannten Debye-Waller Exponenten aus Formel (3.6) gedämpft wurden.

$$DW = \exp(-Mg^2) \quad (3.6)$$

Dabei wurden für den Debye-Waller Faktor M verschiedene Werte von 0 bis  $0.05 \text{ \AA}^2$  verwendet. Es wurde in beiden Fällen kein signifikanter Einfluss auf den Kontrast festgestellt.



**ABBILDUNG 42: INTENSITÄTSLINIENPROFILE ÜBER EINZELNE ATOME AUS EXPERIMENTELLEN HRTEM-BILDERN (GRAU) UND AUS SIMULIERTEN (WK-STREUFAKTOREN) BILDERN (SCHWARZ) FÜR VERSCHIEDENE DEFOKUSWERTE A) ÜBERFOKUS BEREICH B) UNTERFOKUS BEREICH**

Dass für Platin eine sehr gute Übereinstimmung gefunden wurde, liegt unter anderem an dem sehr geringen inelastischen Anteil, da das Platin-Atom mit Kernladungszahl  $A=79$  ein schweres Atom darstellt. Um die Anwendbarkeit auf leichtere Atome zu überprüfen wurde das Experiment mit Molybdän ( $A=42$ ) und Titan ( $A=23$ ) wiederholt. Abbildung 43 zeigt horizontal gestapelte Linienprofile aus experimentellen Bildern und simulierten Bildern. Der Grau-Wert entspricht dabei in beiden Fällen absoluter Intensität. Es finden sich nur wenige Ausnahmen bei denen eine gute Übereinstimmung nicht erzielt wurde, zum Beispiel bei Defokus  $Z=6$  m. Auch das Seitenmaximum wird im Überfokusbereich deutlich reproduziert, allerdings ist durch die niedrige Kernladungszahl das SNR stark abgefallen.

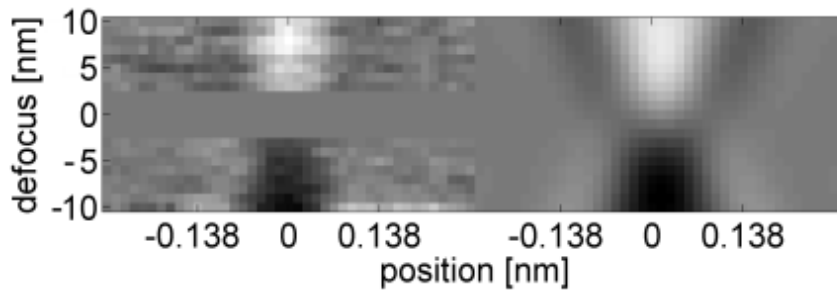


ABBILDUNG 43: LINIENPROFILE FÜR DEN DEFOKUSBEREICH VON 10 NM BIS -10 NM AUS EXPERIMENTELLEN AUFNAHMEN VON MO-ATOMEN (LINKS) UND DAZUGEHÖRENDE BILDSIMULATIONEN (RECHTS)

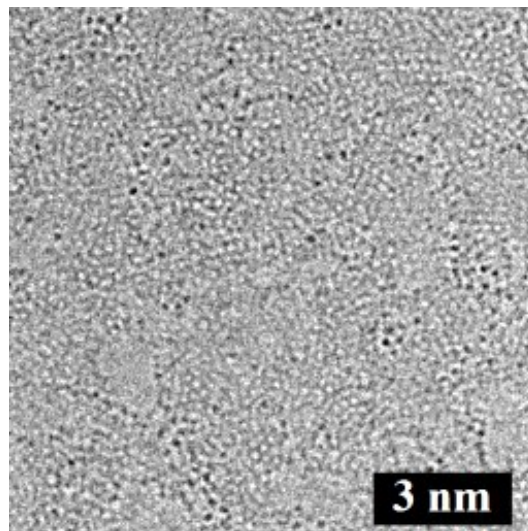


ABBILDUNG 44: HRTEM-AUFNAHME VON TI-ATOMEN (SCHWARZE PUNKTE) AUF SUBSTRAT AUS BIPHENYL-MOLEKÜLEN (300 KV, DEFOKUS Z= -10 NM)

Abbildung 44 zeigt eine Aufnahme von Ti-Atomen (Ordnungszahl 22) auf einem SAM-Substrat. Obwohl diese Aufnahme nur gering defokussiert ist ( $Z = -10$  nm), sind die Ti-Atome kaum bis gar nicht vom Substrat zu unterscheiden. Jedes Biphenyl-Molekül sollte ein Schwefel-Atom beinhalten ( $A=16$ ) welches einen ähnlichen Kontrast aufweisen sollte wie ein Titan-Atom. Da allerdings auch Flächen beobachtet wurden, die keinen Kontrast von vermeintlichen Ti- oder S-Atome zeigen, liegt die Vermutung auf der Hand, dass die Schwefel-Atome zumindest nicht mehr an jedem Biphenyl-Molekül vorhanden sind. Dadurch ist eine Unterscheidung von Schwefel und Titan in den Aufnahmen unmöglich. Die Kontrast-Differenz zwischen S und Ti liegt unterhalb des Rauschens und bietet daher auch keine Unterscheidungsmöglichkeit. Zusätzlich zeigt die Aufnahme, dass der Kontrast eines Benzolrings, bestehend aus 6 Kohlenstoff-Atomen, auch bei geringem Defokus in der Mitte bereits einen Kontrast erzeugt, der ebenfalls in der Größenordnung der Ti-Atome liegt. Die hellen Punkte in der Aufnahme deuten auf ein Zentrum eines solchen Benzolrings hin. Der Durchmesser (ca.  $2 \text{ \AA}$ ) der dunklen Ringe um die hellen Punk-

te weißt im Vergleich mit dem Durchmesser eines Benzolringes (auch etwa 2 Å) auf Kohlenstoffatome hin. Die Voraussetzung für die quantitative Analyse, ein Substrat mit vernachlässigbarem Kontrast zu verwenden, ist also bei den leichten Atomen nicht erfüllt.

Aus den Untersuchungen lassen sich einige interessante Schlüsse auch im Hinblick auf die Verwendung von Phasenplatten ziehen. Der Unterschied zwischen DT und WK Streufaktoren ist überraschend. Er kann jedoch durch die Art der Berechnung erklärt werden und liegt nicht in der zugrundeliegenden Theorie. Viel interessanter bei diesem Experiment aus der Sicht der Phasenplatten TEM ist die quantitative Analyse von Phasenkontrast. Phasenkontrast in experimentellen Bildern wurde bisher selten auf einer quantitativen Intensitätsskala, sondern lediglich phänomenologisch beschrieben. Zur Bestimmung von Gitterstrukturen zum Beispiel wurde das Kontrastmuster qualitativ verglichen und nach übereinstimmenden Kontrastmerkmalen zwischen Experiment und Simulation gesucht. Da es nun gelungen ist, Phasenkontrast auf einer sehr grundlegenden Ebene quantitativ zu beschreiben, steht die Tür offen, auch Phasenkontrast-Aufnahmen quantitativ zu analysieren, die mit einer Phasenplatte erstellt wurden quantitativ zu analysieren. Zum einen ist dies wichtig im Hinblick auf die oft störenden Einflüsse der Phasenplatte selbst. Ohne eine genaue Analyse über die Entstehung des beobachteten Kontrastes werfen PP-Phasenkontrast-Bilder häufig mehr Fragen auf, als sie beantworten. Die Bildsimulationen im folgenden Kapitel (3.2) zeigen dies anhand des Einflusses der Zach-Phasenplatten-Struktur auf den Phasenkontrast sehr deutlich. Des Weiteren ist die quantitativ korrekte Beschreibung des Phasenkontrastes Grundvoraussetzung für die Entwicklung des in Kapitel 3.3.4 beschriebenen Wellenfunktions-Rekonstruktionsverfahren.

## 3.2 PHASENKONTRAST BILDSIMULATION MIT PHASENPLATTEN

Das vorherige Unterkapitel behandelte die konventionelle Bildsimulation in der TEM. Im nun folgenden Kapitel soll das etablierte Bildsimulationsverfahren zur Beschreibung des Effekts von Phasenplatten erweitert werden. Betrachtet man sogenannte „ideale“ oder „perfekte Phasenplatten“, dann betrachtet man Phasenplatten deren einzige Wirkung auf die Bildentstehung eine zusätzliche, auf den Nullstrahl beschränkte, Phasenschiebung ist. Dies wird in der Wellenaberrationsfunktion ( $\chi$  in Gleichung (1.2)) durch einen zusätzlichen Term berücksichtigt, welcher nur bei  $k=0$  wirkt, wie in Gleichung (3.7) gezeigt.

$$\chi_{PP} = 2\pi \left( \frac{1}{2} Z \lambda k^2 + \frac{1}{4} C_S \lambda^3 k^4 \right) + \varphi_{PP}|_{(k=0)} \quad (3.7)$$

Dies führt bei der inversen Fouriertransformation der Wellenfunktion dazu, dass ein Interferenzmuster entsteht, dessen Referenzwelle um  $\varphi_{PP}$  phasengeschoben wurde. Aus dieser Vereinfachung lässt sich die optimale Form der Kontrast-Transferfunktion ableiten (siehe Kapitel 3.2.1). Der Einfluss realer Phasenplatten auf die Bildentstehung wirkt sich auf vergleichsweise niedrige Raumfrequenzen aus, z.B. durch die Ringstruktur der Boersch Phasenplatte. Daher lässt sich in der HRTEM-Bildsimulation, in der hauptsächlich höhere Raumfrequenzen von Interesse sind, die Verwendung idealer Phasenplatten gut rechtfertigen. Kapitel 3.2.2 zeigt den Einfluss, den Phasenplatten in der HRTEM haben können. Das drauffolgende Kapitel (3.2.3) beschäftigt sich mit allgemeineren Objekt-Wellenfunktionen und dem Einfluss von nichtidealen Phasenplatten auf die Bildentstehung. Schließlich wird in Kapitel 3.2.5 der Einfluss partieller Kohärenz durch Bildsimulation unter Berücksichtigung von Phasenplatten betrachtet und einige Überlegungen zur inelastischen Streuung im Zusammenhang mit Phasenkontrast diskutiert.

### 3.2.1 OPTIMALE PHASENKONTRAST-TRANSFERFUNKTION

In Kapitel 1.2.1 wurden einige Phasenkontrast-Transferfunktionen betrachtet und dabei der Einfluss der Phasenschiebung auf die PCTF deutlich gemacht. Gerade bei Verwendung eines  $C_S$ -Korrektors gilt es, alle Aberrationen zu minimieren um einen maximalen Phasenkontrast zu erzielen. Abbildung 8 b) hat gezeigt, dass bei Verwendung von Parametern, die auf dem Informationslimit basieren, die Punktauflösung unter Umständen reduziert wird. Im Folgenden wird die PCTF im korrigierten und unkorrigierten Fall genauer betrachtet.

Für den unkorrigierten Fall lässt sich der optimale Defokus für Phasenkontrast als Funktion des  $C_S$ -Wertes berechnen, indem das Kriterium von Scherzer angewendet wird. Diese besagt, dass der Gradient der Wellenaberrationsfunktion verschwinden soll. Danev und Nagayama (2001) geben einen unter Verwendung dieses Kriteriums optimalen Defokus-Wert nach Gleichung (3.8) an. Abbildung 45 zeigt die PCTF für diesen Defokus (-54.2 nm) für ein Zeiss 923 mit einem  $C_S$ -Wert von  $C_S=2.2$  mm.

$$Z_{sch,PP} = -0.73 \sqrt{C_S \lambda} \quad (3.8)$$



Dabei wird eine Auflösung von  $k_{sch,pp} = 1.4 (C_s \lambda^3)^{-1/4}$  erreicht, welche geringfügig niedriger ist, als die Punktauflösung, die ohne Phasenplatte unter Scherzer-Bedingung erreicht wird.

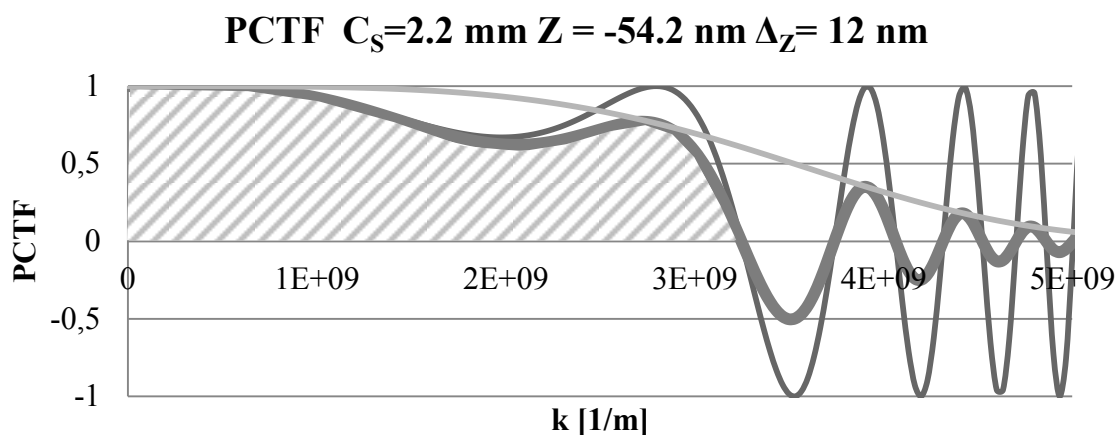


ABBILDUNG 45: PCTF (SCHWARZ) SOWIE DÄMPFUNGSFUNKTION ( $\Delta_z = 12$  nm) (GRAU) UND GEDÄMPFTE PCTF (DUNKELGRAU) FÜR EIN ZEISS 923 MIT  $C_s = 2.2$  mm UND DEFOKUS  $Z = -54.2$  nm SOWIE PHASENSCHIEBUNG  $\pi/2$ . SCHRAFFIERTE FLÄCHE ENTSpricht DEM PC-INTEGRAL NACH GLEICHUNG (3.9)

Wird nun eine vollständige Korrektur des Öffnungsfehlers  $C_s$  angenommen, so ergibt sich direkt eine optimale Kontrasttransferfunktion bei  $C_s = 0$  und  $Z = 0$  sowie Phasenschiebung  $\varphi_{pp} = \pi/2$ . Die Wellenaberrationsfunktion wird dadurch konstant für alle Raumfrequenzen und die Kontrasttransferfunktion entspricht den einhüllenden Dämpfungsfunktionen der partiellen Kohärenz (siehe Kapitel 1.1.4).

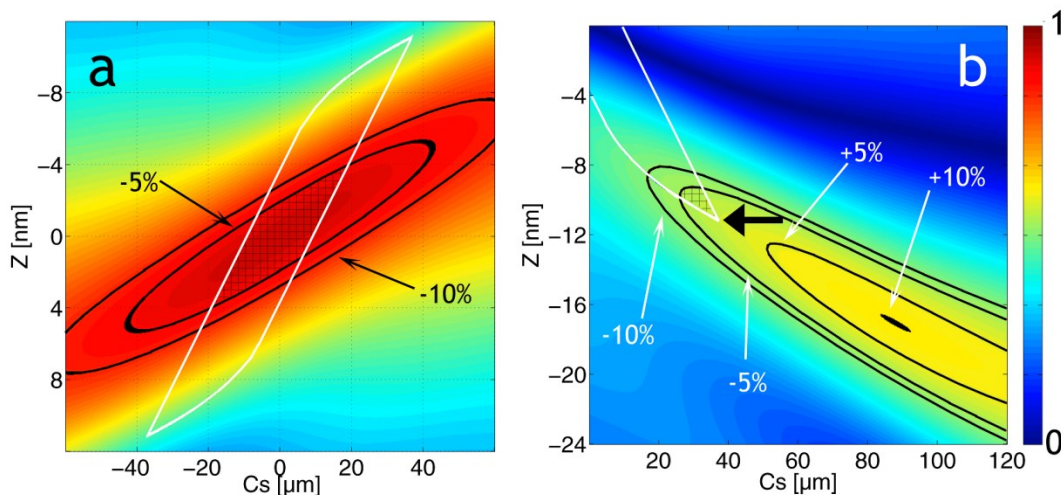
Allerdings sind der Präzision und Stabilität Grenzen gesetzt, mit welcher der Öffnungsfehler und der Defokuswert eingestellt und bestimmt werden kann. So lässt sich bei den heute verbreiteten Doppel-Hexapol  $C_s$ -Korrektoren der  $C_s$ -Wert etwa mit der Genauigkeit von  $1 \mu\text{m}$  einstellen. Für die Defokus-Genauigkeit lässt sich etwa  $1$  nm annehmen.

Um die Abweichung der PCTF vom idealen Fall (PCTF entspricht der Dämpfungsfunktion) zu quantifizieren, lässt sich das Integral der PCTF berechnen nach Gleichung (3.9). In Abbildung 45 ist zeigt die schraffierte Fläche dieses Integral bis zum maximalen reziproken Gittervektor  $k_{\max}$ . Ebenso wird dieses Integral lediglich für die Dämpfungsfunktion berechnet (Gleichung (3.10)) die den Idealfall darstellt.

$$PC = \int_0^{k_{\max}} E_T E_S |\sin(\chi)| dk \quad (3.9)$$

$$PC_{ID} = \int_0^{k_{max}} E_T E_S dk \quad (3.10)$$

Ein Vergleich der beiden Werte gibt wieder, wie gut die PCTF bei entsprechenden Parametern der Einhüllenden entspricht. Allerdings ist dies lediglich ein Kriterium das berücksichtigt werden muss. Auch die Delokalisation (siehe Kapitel 1.2.3), sollte berücksichtigt werden. In Abbildung 46 ist das PCTF-Integral für ein  $C_S$ -korrigiertes Gerät über geeignete Defokus- und  $C_S$ -Bereiche für den Fall mit Phasenplatte ( a ) und ohne Phasenplatte ( b ) dargestellt. Dabei entspricht die Farbkodierung dem Anteil des Integrals vom Einhüllenden-Integral. Die schwarzen Linien markieren Bereiche, die  $\pm 5\%$  bzw.  $\pm 10\%$  Abweichung aufweisen. Die weiße Linie bezeichnet hingegen die Parameter bei denen die Delokalisation den Wert der von Lentzen (2004) vorgeschlagenen Parametern überschreitet.



**ABBILDUNG 46: PHASENKONTRAST INTEGRAL RELATIV ZU MAXIMALEM PHASENKONTRAST BEI 200kV UND EINEM INFORMATIONSLIMIT VON 1 ÅNGSTRÖM. A) MIT PHASENPLATTEN PHASENSCHIEBUNG  $\phi_{PP}=\pi/2$  UND B) OHNE PHASENPLATTE. SCHWARZER PFEIL ZEIGT AUF DIE LENTZEN-PARAMETER.**

Aus diesen Überlegungen lässt sich für die Phasenplatten-TEM ein Parameterbereich finden, der im Hinblick auf das Optimum an Phasenkontrast, minimale Abweichungen aufweist. In Abbildung 46 a) ist dieser Bereich schraffiert dargestellt. Die konkreten Werte sind abhängig von der Genauigkeit, mit der der  $C_S$ -Wert eingestellt werden kann, sowie von der verwendeten Beschleunigungsspannung und dem Informationslimit des verwendeten Geräts. Der Bereich wird in Defokus-Richtung begrenzt durch den Abfall des Phasenkontrastes unterhalb von 95% des Maximums. Für den  $C_S$ -Wert ist das begrenzende Kriterium die Delokalisation. Sie stellt aber für die heutige Generation der  $C_S$ -Korrektoren keine Hürde dar, da die Genauigkeit von etwa 1  $\mu\text{m}$  bereits für eine Auflösung von 0.5 Ångström ausreicht (Gamm, Schultheiss et al. 2008). Allerdings steigt das Informationslimit der Mikro-

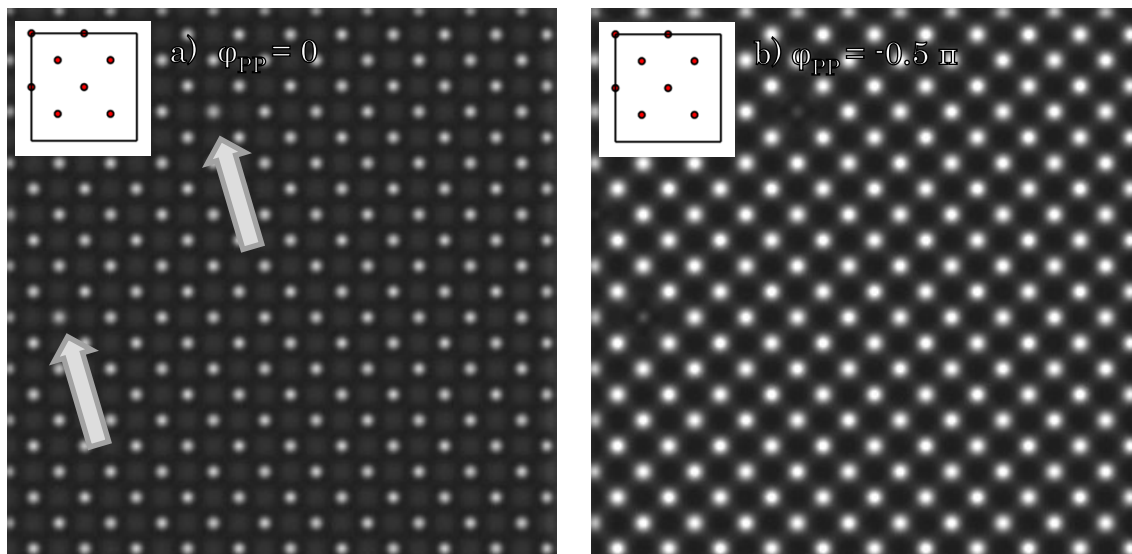
skope durch höhere Stabilität stetig und auch neuere  $C_s$ -Korrektoren wurden entwickelt (Rose 2008). Dabei ist zu berücksichtigen, dass mit der Verbesserung des Informationslimits die Anforderungen an  $C_s$ - und Z-Stabilität stark ansteigen. Im direkten Vergleich zwischen Scherzer- und Phasenplatten-PCTF ergibt sich zudem ein deutlicher Vorteil was die Grenzen der Stabilität angeht. Dies lässt sich durch die deutlich größere schraffierte Fläche des optimalen Kontrastes in Abbildung 46 a) ablesen.

### 3.2.2 HRTEM BILDSIMULATION

Die Überlegungen zu Phasenkontrast im vorherigen Abschnitt beziehen sich auf die Näherung des schwachen Phasenobjektes (WPOA). Dabei ist ein direkter Zusammenhang zwischen Objekt und Kontrast gegeben und eine Optimierung des Phasenkontrasts im Hinblick auf Konstanz und Maximierung der Punktauflösung (erster Nulldurchgang) sinnvoll. Mit zunehmender Auflösung und dem Betrachten von kristallinen Objekten verliert die Näherung für das schwache Phasenobjekt zusehends ihre Validität. Die Phase der Wellenfunktion eines einzelnen Atoms, kann wie in Abbildung 38 gezeigt bereits so stark lokalisiert sein, dass ihre Exponentialfunktion, die die Phase beschreibt, nicht mehr linearisiert werden kann. Bei kristallinen Proben erhält man zudem Reflexe im Beugungsbild, so dass die Amplitude der Wellenfunktion eine starke Rolle spielt. Obwohl in der HRTEM häufig gute Signal-zu-Rausch-Verhältnisse erreicht werden, kann die Phasenplatten-TEM dennoch auch in diesem Bereich hilfreich sein, um Details mit möglichst geringer Delokalisierung sichtbar zu machen, die unter Scherzer-Bedingung eventuell nicht sichtbar sind. Für die exemplarischen Bildsimulationen in diesem Abschnitt wurde ein Silizium-Einkristall modelliert und dessen Objekt-Wellenfunktion berechnet, wie in Kapitel 3.1.1 beschrieben.

Der Kontrast des Kristallgitters sollte im Experiment groß genug sein. Allerdings interessieren in der Materialwissenschaft häufig Fehlstellen, Versetzungen und andere nichtperiodische „Features“. Als Beispiel für einen Defekt wurde in das Modell des Silizium-Kristalls Leerstellen, d.h. unbesetzte Gitterplätze, eingebaut. Dies wurde erreicht indem für den Multislice Algorithmus zwei verschiedene Phasengitter berechnet wurden. Ein normales Phasengitter, das dem ungestörten Kristall entspricht, sowie ein Phasengitter bei dem an bestimmter Stelle die Atome entfernt wurden. Die Leerstellenzahl in einer Atomsäule wurde durch die Häufigkeit bestimmt, mit der das Phasengitter mit Leerstellen in der Propagation der Wellenfunktion durch den Kristall (siehe Gleichung (3.1)) eingesetzt wurde.

Abbildung 47 zeigt zwei simulierte Bilder eines Silizium-Kristalls, der in [100] Zonen-Achse orientiert ist. Die Kristalldicke beträgt ca. 10 nm. An den mit Pfeilen gekennzeichneten Atomsäulen wurde jeweils die Hälfte der Si-Atome entfernt. Das „Inset“ am oberen linken Rand gibt durch rote Punkte die Lage der Si-Atome wieder. Für die Berechnung der Bilder wurde ein Cs-korrigiertes Gerät angenommen und ein Cs-Wert von 1  $\mu\text{m}$  verwendet. Der Defokus-Wert wurde auf -2 nm gesetzt. Als Phasenplatte wurde eine ideale Phasenplatte angenommen deren einzige Wirkung die Phasenschiebung der ungestreuten Elektronen darstellt. Abbildung 47 a) zeigt das HRTEM-Bild ohne zusätzliche Phasenschiebung. Der Kontrast der Leerstellen ist im Vergleich zum ungestörten Kristall kaum unterschiedlich. Abbildung 47 b) zeigt hingegen die Abbildung unter identischen Bedingungen mit Ausnahme einer zusätzlichen Phasenschiebung von  $\pi/2$  im Nullstrahl. Der Kontrast der Atomsäulen mit Leerstellen hat sich drastisch geändert. Sie zeigen anstelle einer hohen Intensität nun eine deutlich niedrigere Intensität.



**ABBILDUNG 47: SIMULIERTE HRTEM BILDER EINES 10NM DICKEN SI-KRISTALLS IN [110] ZONENACHSE. DIE PFEILE MARKIEREN ATOMSÄULEN, DIE 50% LEERSTELLEN ENTHALTEN. A) OHNE PHASENPLATTENPHASENSCHIEBUNG. B) PHASENPLATTENPHASENSCHIEBUNG VON  $\pi/2$ . DIE PFEILE MARKIEREN FEHLSTELLEN. (300 kV,  $C_s = 1 \mu\text{m}$ ,  $Z = -2 \text{ nm}$ )**

Dieser Befund lässt sich verstehen, wenn man das Spektrum einer solchen Objekt-Wellenfunktion betrachtet. Die Wellenfunktion des ungestörten Kristalls weist in ihrem Spektrum diskrete Bragg-Reflexe auf, die dem Beugungsbild des Gitters entsprechen. Die ersten Reflexe ((220)- und (400)-Reflexe) sind demnach bei den Raumfrequenzen, die den nächsten Abständen der Atome entsprechen, zu erwarten. Bei Silizium in [100]-Richtung entspricht dies  $k = 2,6 \text{ nm}^{-1}$  und  $k = 1,84 \text{ nm}^{-1}$ . Die Information über die Leerstel-

le ist allerdings im Spektrum nicht lokalisiert auf Reflexe, sondern erstreckt sich über einen großen Bereich an Raumfrequenzen, die nötig sind, um eine solche Leerstelle zu beschreiben. Eine flache Kontrast-Transferfunktion bietet daher den Vorteil, dass eine im  $k$ -Raum ausgedehnte Information mit besser Auflösung und minimaler Delokalisation übertragen wird.

Je nach verwendeter Elektronen-Dosis kann so direkt in Abbildungen eine Leerstellenkonzentration von weniger als 10-20% nachgewiesen werden. Dies bezieht sich auf Si-Kristalle, und ist daher nicht direkt übertragbar auf zum Beispiel Sauerstoffatome auf Si-Gitterplätzen. Die HRTEM mit Phasenplatten bietet also eine höhere Empfindlichkeit, was den Nachweis von Punktdefekten anbelangt. Es ist zwar grundsätzlich auch durch Defokussieren möglich, Punktdefekte nachzuweisen, jedoch wird die Abbildungsqualität stark durch Delokalisation bei hohen Vergrößerungen beeinträchtigt.

Diese Vorteile, die sich auf die direkte Abbildung beziehen, werden noch ergänzt durch die Möglichkeit der Phasenplatten-Holographie. Diese Methode zur Bestimmung der Objektwellen-Funktion bietet sich auch in der HRTEM an, um Defekte besser zu verstehen oder erklären zu können, oder gar chemische Aussagen über Bindungszustände treffen zu können (Erickson, Erni et al. 2010).

### 3.2.3 WELLENFUNKTIONEN REALER OBJEKTE

Vorheriges Kapitel hat gezeigt, dass eine Phasenplatte auch Vorteile in einem Bereich bieten kann, welcher in der TEM aus der Perspektive der Kontrastübertragungstheorie gut erreichbar ist. In diesem Kapitel wird nun die Simulation der Wirkung realer Phasenplatten diskutiert. Da diese zusätzliche Wirkung sich hauptsächlich auf die niedrigen Raumfrequenzen auswirkt, werden Wellenfunktionen von Objekten benötigt, die größer als wenige Nanometer sind. Wellenfunktionen von Kristallen mit den typischerweise kleinen Gitterkonstanten unterhalb von 1 nm stellen daher keine geeigneten Objekte dar. Um eine Wellenfunktion von größeren Objekten zu bekommen kann man zunächst eine Wellenfunktion synthetisieren, indem eine ebene Welle mit Amplitude 1 und Phase 0 lokal gestört und die Amplitude geringfügig reduziert und eine Phasenschiebung addiert wird. Dies lässt sich leicht für verschieden große Flächen durchführen. Eine derart künstliche Wellenfunktion wird dann verwendet um den Einfluss von realen Phasenplatten bei unterschiedlichsten Größen von Objekten zu untersuchen (Danev and Nagayama 2011).

Eine weitere Möglichkeit besteht, indem man reale Wellenfunktionen von größeren Objekten verwendet. Solche Wellenfunktionen können zum Beispiel durch Defokus-Serien oder Off-Axis-Holographie experimentell bestimmt werden. In dieser Arbeit wurden Off-Axis-Holographie Wellenfunktionen von Platin-Partikeln und von einer Probe mit keilförmigem Dickenprofil bestimmt und verwendet. Die Bestimmung der Wellenfunktion ist in Kapitel 3.3.2 beschrieben.

Für die Berücksichtigung realer Phasenplatten müssen außer der Phasenschiebung im Nullstrahl zwei weitere Eigenschaften berücksichtigt werden. Zum einen der Effekt der „Cut-On“ Frequenz, der je nach Phasenplatten-Typ unterschiedlich ausgeführt ist, und zum anderen die Abschattung in der Diffraktions-Ebene durch die undurchstrahlbare Struktur. Letzteres tritt typischerweise nur bei elektrostatischen Phasenplatten auf, da diese eine isolierte und abgeschirmte Zuleitung benötigen, um ein Feld nahe des Nullstrahls zu erzeugen. Die Behandlung solcher Abschattungen wird in der Bildsimulation wie ein Fourier-Filter gehandhabt. Das heißt, in dem Schritt in welchem die Faltung der Wellenfunktion mit der PSF (siehe Kapitel 1.1.2) berechnet wird, wird die Apertur-Funktion durch eine Funktion ersetzt die der Maske der Struktur entspricht.

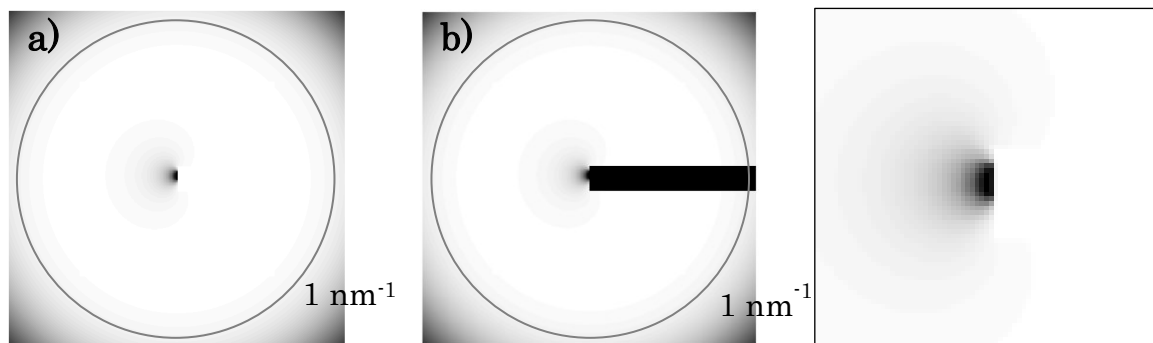
Die Behandlung der Cut-on Frequenz ist etwas komplizierter, da ihre Ausführung bei den verschiedenen Phasenplatten-Typen unterschiedlich ausfällt. Im Falle einer Boersch-Phasenplatte wird die Cut-On Frequenz durch die Abschattung durch den Ring realisiert. Bei den Zernike-Film Phasenplatten hingegen wird die phasenschiebende Wirkung erst ab der Kante der Öffnung erzielt. Somit müssen alle Raumfrequenzen zwischen dem Nullstrahl und der Raumfrequenz die der Kante entspricht mitgeschoben werden. Im Falle der Zach-Phasenplatte muss der Effekt des inhomogenen Feldes berücksichtigt werden. Dies geschieht indem für jeden Pixel im Fourier-Raum eine zusätzliche Phasenschiebung aufgrund des Feldes bestimmt wird, die zu der Transferfunktion hinzuaddiert wird wie in Gleichung (3.11) beschrieben.

$$T(k) = A_{PP}(k) \exp(i(\chi(k) + \varphi_{PP}(k))) \quad (3.11)$$

Dabei muss, wie auch bei der Phasenplatten-Struktur, berücksichtigt werden, dass die korrekte Ausdehnung der Struktur und des Feldes in die Rechnung eingeht. Die scheinbare Größe einer realen Struktur mit einer Ausdehnung  $r$  hängt im Fourier-Raum von der Brennweite  $f$  sowie der Wellenlänge  $\lambda$  der Elektronen ab. Wie in Gleichung (3.12) angegeben, ergibt sich eine Ausdehnung entsprechend der Raumfrequenz  $k$ .

$$r = k\lambda f \quad (3.12)$$

Das aus Feld-Simulationen berechnete projizierte Potential, das Elektronen durchlaufen, wenn sie nahe der Spitze einer Zach Phasenplatte die hintere Brennebene passieren, wird in die erhaltene Phasenschiebung umgerechnet und der Kontrasttransferfunktion addiert. Die Phasenschiebung hängt dann von der Wellenlänge der Elektronen, und der angelegten Spannung an der Phasenplatte ab und wird nach Gleichung (1.16) berechnet. In Simulationen wird dies erreicht, indem das projizierte Potential als Faktor-Matrix für eine bestimmte erfahrene Phasenschiebung an der Spitze der Phasenplatte verwendet wird. Die Matrix muss entsprechend skaliert werden, da je nach Vergrößerung bzw. Pixelgröße auf der Probe, sich die Raumfrequenzen ändern und damit nach Gleichung (3.12) die Phasenplattenstruktur unterschiedlich groß aussieht. Betrachten wir nur die Phasenschiebung einer Zach Phasenplatte, so ergibt sich eine PCTF entsprechend Abbildung 48 a). Hier bedeutet schwarz keine Kontrastübertragung und weiß volle Kontrastübertragung. Dabei fällt das große Übertragungsband schon beginnend bei kleinen Raumfrequenzen auf. Außerdem zeigt sich ein kleiner Bereich nahe dem Nullstrahl, bei dem es zu einer schwachen Übertragung kommt. Dies ist auf das inhomogene Feld der Zach Phasenplatte zurückzuführen.

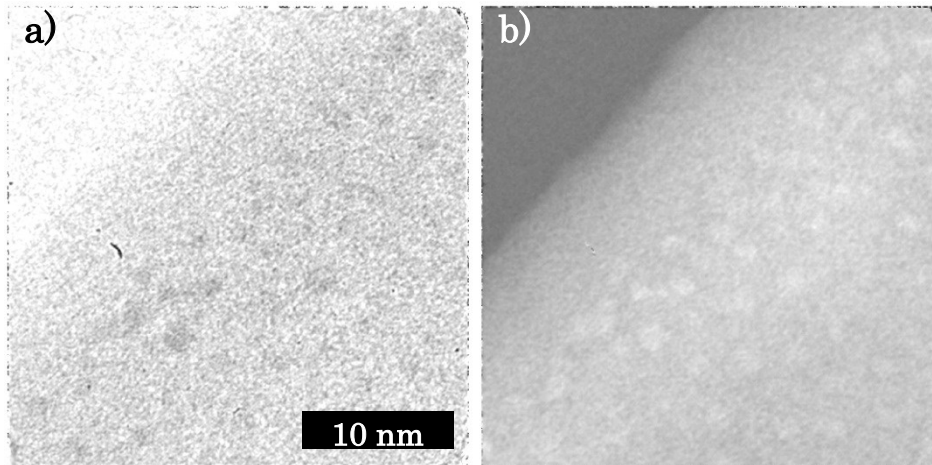


**ABBILDUNG 48: PCTF FÜR EIN ZEISS 912 MIT EINFLUSS EINER ZACH PHASENPLATTE (GRAUSKALIERUNG: SCHWARZ: PCTF =0, WEIß PCTF=1). GRAUER KREIS BEZEICHNET DIE RAUMFREQUENZ DIE 1NM GROßEN OBJEKTEN ENTSpricht. A) EINFLUSS NUR DURCH DAS ZACH POTENTIAL OHNE ABSCHATTUNG B) VOLLSTÄNDIGE ZACH PHASENPLATTE, EINFLUSS DURCH POTENTIAL UND ABSCHATTUNG DURCH DEN STEG. (120 kV, C<sub>S</sub> = 2.7 MM, Z = 0 M, Φ<sub>PP</sub>=π/2) C) VERGRÖßERTER AUSSCHNITT DES ZENTRALEN BEREICHES IN A)**

Abbildung 48 b) zeigt hingegen die tatsächliche PCTF einer Zach Phasenplatte. Hier ist die Abschattung durch den Steg berücksichtigt. In der Bild-Simulation wird allerdings nicht mit der PCTF gerechnet, sondern mit der vollständigen komplexen Transferfunktion aus Gleichung (3.11). Der Unterschied zwischen a) und b) in Abbildung 48 besteht dann zusätzlich darin, dass an der Stelle des Steges nicht nur die Phasenschiebung null ist, sondern

auch die Amplitude. Dieser Bereich der Beugungsebene trägt also nicht zur Bildentstehung bei.

Abbildung 49 zeigt nun die Amplitude und Phase einer realen Wellenfunktion von Platin Partikeln auf einem amorphen Kohlenstofffilm. Diese wurde mittels Off-Axis Holographie (siehe Abschnitt 3.3.2), aufgenommen und diente den Bildsimulationen mit realen Wellenfunktionen unter anderem als Testobjekt.



**ABBILDUNG 49: AMPLITUDE (A) UND PHASE (B) VON PLATIN PARTIKELN AUF AMORPHEM KOHLENSTOFF. DIE OBERE LINKE ECKE ZEIGT VAKUUM. DIE PARTIKEL ZEIGEN DEUTLICH EINE LEICHT VERRINGERTE AMPLITUDE, SOWIE EINE LEICHTE ERHÖHUNG DER PHASE.**

Mit dieser Wellenfunktion wurden Bild-Simulationen durchgeführt. Allerdings wurde für die hier gezeigten Bilder der Maßstab geändert. Die Platin-Partikel sind etwa 3 nm groß. An diesen Objekten lässt sich der Einfluss des inhomogenen Feldes schlecht zeigen, da dieser Effekt etwa auf Objekte zwischen 5 und 15 nm wirkt. Daher wurde in der Simulation zur besseren Anschaulichkeit angenommen, dass die Platin Partikel doppelt so groß sind. Abbildung 50 zeigt drei simulierte Bilder dieses Objektes jeweils mit einer Phasenschiebung von  $\pi/2$  im Nullstrahl. Das erste Bild (a)) entspricht dem erwarteten guten Kontrast, da hier eine ideale Phasenplatte angenommen wurde. Abbildung 50 b) hingegen zeigt eine Abbildung des Objekts unter Bedingungen wie sie in Abbildung 48 a) gezeigt wird. Nämlich einer inhomogenen Phasenschiebung durch das Zach Potential. Abbildung 50 c) zeigt letztendlich den IST Zustand bei einer Zach Phasenplatte. Dabei wird das inhomogene Feld berücksichtigt, sowie die Abschattung eines bestimmten Bereiches der Beugungsebene durch den Steg der Phasenplatte.



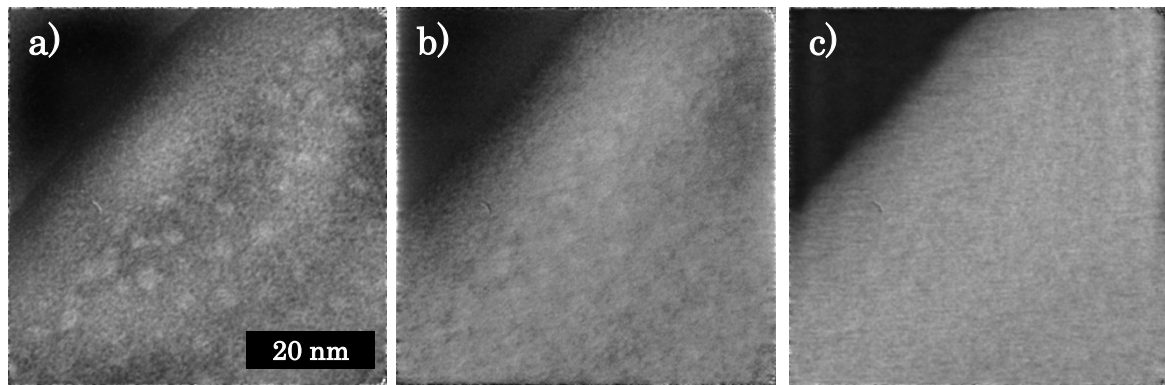


ABBILDUNG 50: SIMULIERTE PHASENKONTRAST BILDER (ZEISS 923, 200KV,  $\Phi_{PP}=\pi/2$ ) VON PLATIN PARTIKELN AUF AMORPHEM KOHLENSTOFF. A) MIT IDEALER PHASENPLATTE B) IDEALISIERTE ZACH PHASENPLATTE (NUR INHOMOGENES FELD) C) REALE ZACH PHASENPLATTE MIT ABSCHATTUNG IN DER BEUGUNGSEBENE

Es wird direkt deutlich, dass lediglich für die ideale Phasenplatte die Partikel eine deutliche Kontrastverbesserung erzielt haben. Im Falle der idealisierten Zsch Phasenplatte sind die Partikel noch zu erkennen, aber der Kontrast ist deutlich reduziert. Auch die Form der Partikel scheint teilweise deformiert zu sein. Dies lässt sich mit der unterschiedlichen Phasenschiebung in den unterschiedlichen Raumrichtungen in der Beugungsebene erklären. Abbildung c) zeigt hingegen die Realität. Für große Partikel ist der Einfluss durch das inhomogene Feld und die Abschattung durch die Struktur so stark, dass die kontrastverstärkende Wirkung überlagert wird mit Artefakten. Lediglich die Umrandungen der Partikel sind teilweise noch zu erkennen. Da für den Zweck dieser Demonstration wie oben beschrieben angenommen wurde, dass die Partikel doppelt so groß sind wie in Wirklichkeit, zeigen die Bildsimulationen mit der realen Wellenfunktion auch, dass diese Objekte ideal sind, um die Funktionsweise der Phasenplatte zu demonstrieren. Für gewöhnlich sind die Platin-Partikel etwa 1 nm bis 4 nm im Durchmesser groß, also deutlich größer als die Auflösung der verwendeten Zeiss Geräte, aber auch klein genug, damit deren Raumfrequenzen im Bereich der Soft-Cut-on-Frequenz liegen. In Kapitel 4.1.1 wird dies in Experimenten auch gezeigt.

Im Folgenden wird der Einfluss von realen Zsch Phasenplatte untersucht, da dieser Phasenplatten-Typ fast ausschließlich für diese Arbeit verwendet wurde. Zudem stellt die Kombination von Struktur und inhomogenen Feld eine besondere Herausforderung für die Interpretation der Bilder dar. Um die einzelnen Einflüsse getrennt betrachten zu können, lassen sich Simulationen mit jeweils nur einem der beiden Einflüsse durchführen. Dies lässt sich in einem Experiment nie durchführen, daher sind diese Simulationen für die Interpretation von PP-TEM Bilder besonders aufschlussreich.

### 3.2.4 BESONDERHEITEN DER ZACH PHASENPLATTE

Um die Besonderheiten der Zach-Phasenplatte zu untersuchen, wurden Simulationen mit dem berechneten Potential durchgeführt, jeweils mit Berücksichtigung der Abschattung von Elektronen durch den Steg und ohne Berücksichtigung des Stegs. Für letzteres wurde angenommen, dass der Bereich in der hinteren Brennebene, welcher normalerweise verdeckt wäre, sich genauso verhält wie die Bereiche, welche nicht verdeckt sind.

Für die Simulationen wurde eine Testwellenfunktion (Abbildung 51 b)) aus geometrischen Figuren erstellt. Die Objekte haben dabei eine Phasenschiebung von  $\pi/20$  und keine Amplitudenänderungen. Das Objekt enthält zwei länglich ausgedehnte Objekte, welche hauptsächlich Informationen im Beugungsbild in einer Linie senkrecht zum Objekt besitzen. Außerdem sind runde Objekte unterschiedlicher Größe enthalten, die den Einfluss auf verschiedene Raumfrequenzen demonstrieren sollen.

Ein erster Schritt ist die Simulation von Bildern ohne eine abschattende Struktur. Abbildung 51 c) und d) zeigen zwei simulierte Bilder unter Berücksichtigung des Zach Phasenplatten-Potentials aber ohne jegliche Abschattung in der hinteren Brennebene. Bei allen Simulationen liegt die Phasenplatte so in der hinteren Brennebene, dass der Steg von der rechten Seite her kommend in die Mitte ragt. Das Potential hat also in der horizontalen die größte Inhomogenität (siehe auch Abbildung 48). Abbildung 51 a) zeigt ein simuliertes Potential einer Zach Phasenplatte, die Orientierung entspricht dabei der für die Simulationen verwendeten Orientierung im Bezug auf die in Abbildung 51 c) und d) gezeigten simulierten Aufnahmen (siehe auch Abbildung 48). Das Testobjekt hat eine Pixelgröße von etwa 2 Angström. Daraus ergibt sich, dass das große runde Objekt im Zentrum eine Ausdehnung von etwa 40 nm aufweist. Für gewöhnlich liegt dies oberhalb der Cut-on-Frequenz, verdeutlicht aber in den Simulationen den starken Einfluss des inhomogenen Feldes auf sehr große Objekte.

Abbildung 51 c) und d) zeigen dabei das typische kontrastverbessernde Verhalten der Phasenplatte, sowie die Kontrastumkehrung bei Umkehrung der relativen Phasenschiebung. Dennoch fällt die Vorzugsrichtung vor allem bei dem großen Objekt in der Mitte auf. Abbildung 52 zeigt Intensitätsprofile über den großen Kreis. Dabei wird deutlich, dass die linke Seite immer eine etwas höhere Bildintensität als der Rest des Objektes zeigt. Die rechte Seite hingegen wirkt immer unabhängig von der verwendeten Phasenschiebung etwas dunkler. Die Ursache hierfür liegt in dem inhomogenen Feld.

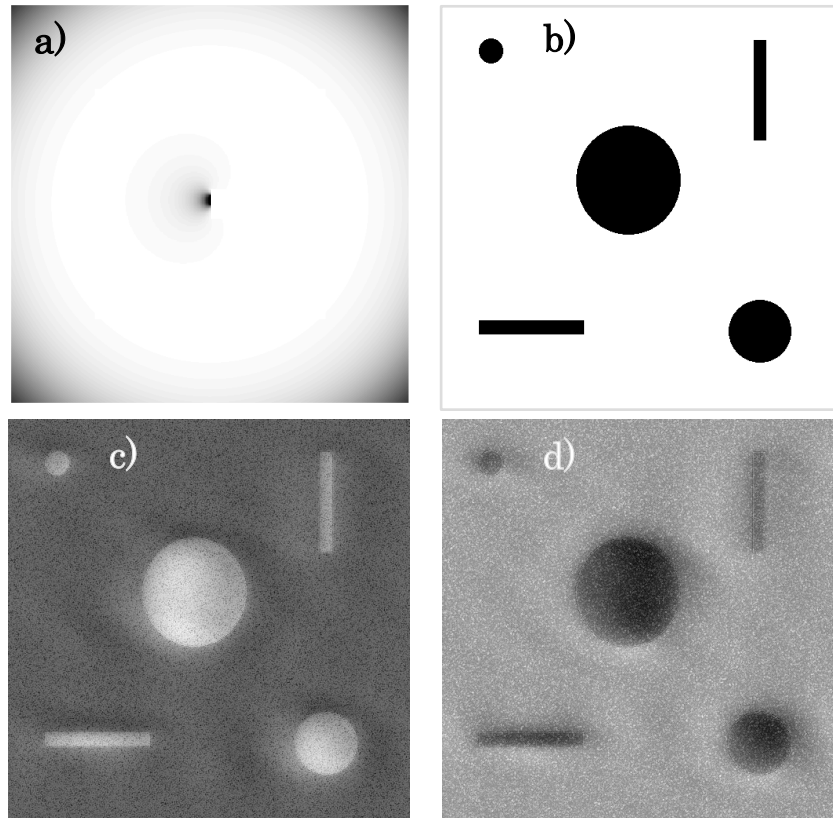
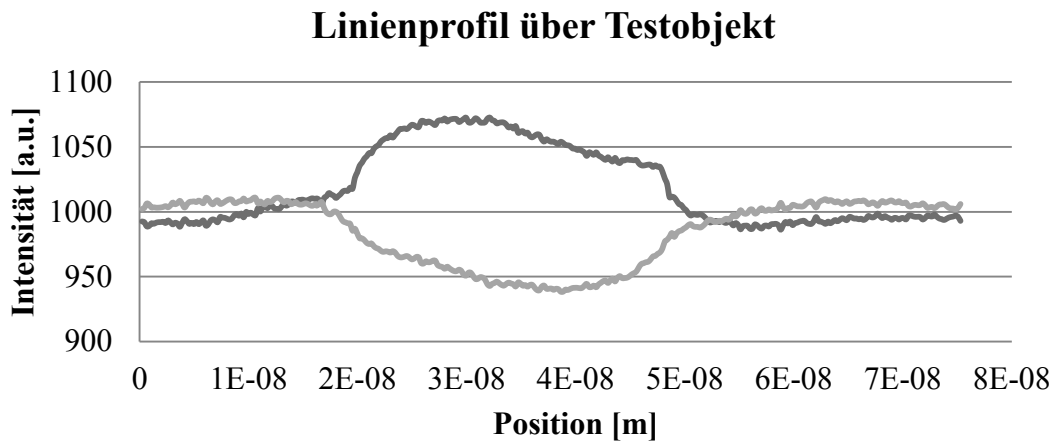


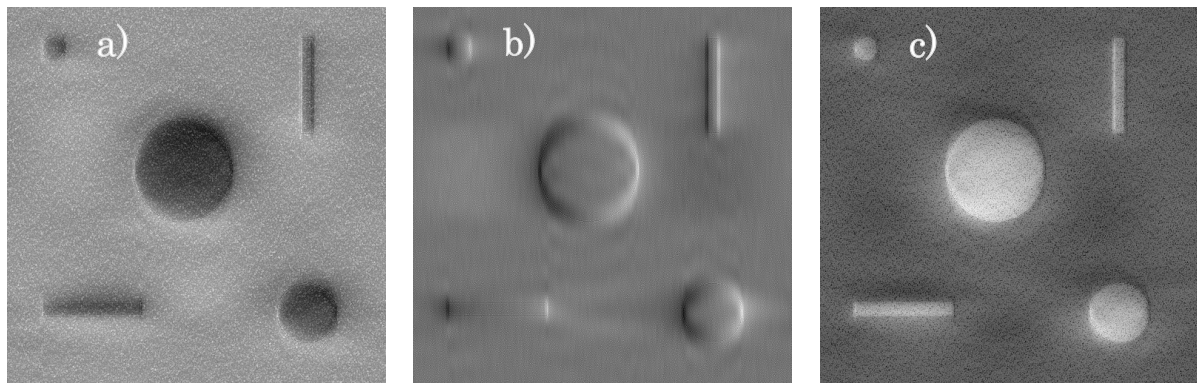
ABBILDUNG 51: A) PCTF MIT ZACH POTENTIAL IM ZENTRUM FÜR EINE PHASENSCHIEBUNG VON  $\pi/2$ , B) TESTOBJEKT FÜR SIMULATIONEN, SCHWARZE FLÄCHEN WEISEN GERINGE PHASENÄNDERUNG AUF ( $\pi/20$ ) C), UND D): BILDsimulation DES TESTOBJEKTS MIT EINER ZACH PHASENPLATTE OHNE ABSCHATTUNG VON ELEKTRONEN UND EINER PHASENSCHIEBUNG IM NULLSTRAHL VON C)  $\pi/2$  UND D)  $-\pi/2$

Objekte welche Raumfrequenzen enthalten, die zum Teil zwischen der Spitze der Phasenplatte und dem Nullstrahl liegen, werden durch die Vorzugsrichtung auf der Phasenplatten zugewandten Seite dunkler, und heller auf der gegenüberliegenden Seite. Da dieser Effekt unabhängig vom Vorzeichen der relativen Phasenschiebung ist, liegt die Ursache möglicherweise auch an dem abrupten Übergang an der Stelle des normalerweise vorhandenen Phasenplatten-Steges. Der physikalische Steg, also die Abschattung wurde in der Simulation nicht berücksichtigt, allerdings ist wie in Abbildung 51 a) zu sehen, ein abrupter Abfall der Phasenschiebung an der Stelle an der der Steg beginnt vorhanden.

Das Potential sorgt also für eine Vorzugsrichtung in den Bildern welche die Partikel etwas dreidimensional wirken lässt. Nun soll auch die Abschattung der Elektronen berücksichtigt werden. Durch Single-Side-Band Kontrast kann durch den Steg der kohärente Phasenkontrast bei bestimmten Raumfrequenzen gestört bzw. beeinflusst werden (Majorovits and Schroeder 2002).



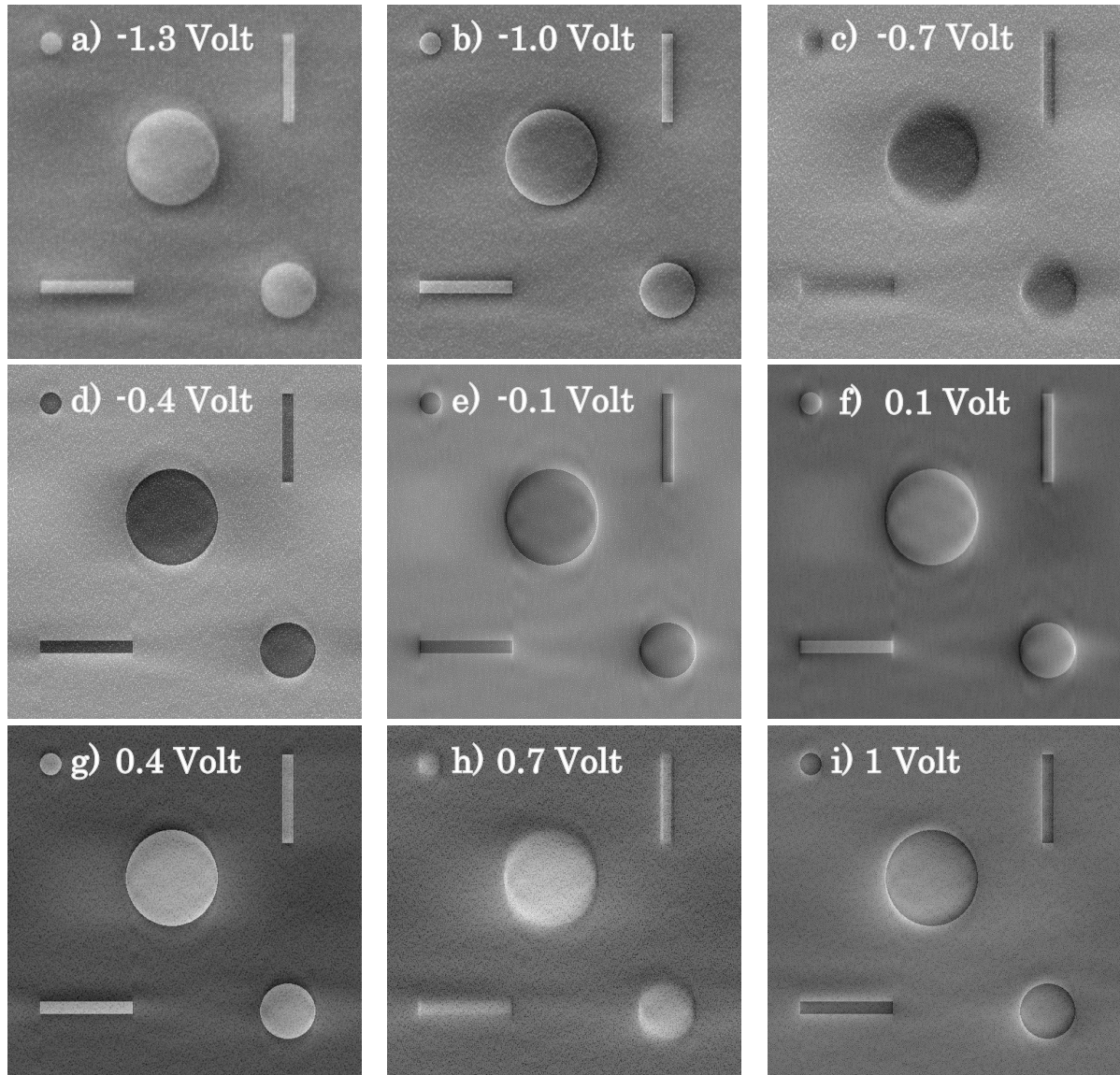
**ABBILDUNG 52: LINIENPROFIL ÜBER GROßES TESTOBJEKT MIT UNTERSCHIEDLICHER PHASENSCHIEBUNG IM NULLSTRAHL (HELLGRAU:  $-\pi/2$ , DUNKELGRAU:  $+\pi/2$ ) MIT KONTRAST-EXTREMA AM LINKEN BZW. RECHTEN RAND DES OBJEKTES.**



**ABBILDUNG 53: SIMULIERTE PHASENKONTRAST AUFNAHMEN MIT EINER ZACH PHASENPLATTE UNTER BERÜCKSICHTIGUNG DER ABSCHATTUNG DURCH DEN STEG BEI VERSCHIEDENEN PHASENSCHIEBUNGEN. A)  $-\pi/2$  B) 0 C)  $+\pi/2$**

Abbildung 53 zeigt die simulierte Abbildung des Testobjektes unter Berücksichtigung des Steges. Die Phasenplatte war dabei sehr nahe an den Nullstrahl positioniert (etwa 100 nm). In Bild a) fällt der delokalisierte, also verwaschener, Kontrast im Vergleich zu Abbildung 51 d) auf. Die Vorzugsrichtung scheint etwas geringer auszufallen. Die Ursache hierfür lässt sich in Bild b) erkennen. Dieses Bild wurde ohne zusätzliche Phasenplatten-Phasenschiebung simuliert. Lediglich die Abschattung durch den Steg der Phasenplatte erzeugt in diesem Bild Kontrast. Dieser zeigt an Kanten, die senkrecht zum Phasenplatten-Steg orientiert sind, scharfe helle und dunkle Kanten an den Objekten. Kanten, die parallel zum Phasenplatten-Steg liegen, sind kaum beeinflusst, was sich an dem länglichen Objekt in der linken unteren Ecke ablesen lässt. Im Gegensatz zu dem Phasenkontrast aus Abbil-

dung 51 ist hier die Vorzugsrichtung umgekehrt, der dunkle Kontrast ist auf der dem Phasenplatten-Steg abgewandten Seite zu finden, der helle Kontrast auf der Phasenplatten zugewandten Seite. Somit kommt es zu einer Delokalisierung des Kontrastes, aber auch zu einer teilweisen Aufhebung der Vorzugsrichtung.



**ABBILDUNG 54: BILDSIMULATIONEN MIT EINER ZACH PHASENPLATTE BEI BERÜCKSICHTIGUNG DER STRUKTUR UND DEM INHOMOGENEN FELD BEI VERSCHIEDENEN ANGELEGTE SPANNUNGEN**

Diese Beobachtungen sind davon abhängig wie groß die Phasenplattenstruktur und wie hoch die Elektronenenergie ist. Entscheidend ist auch der Abstand der Phasenplatten-Spitze vom Nullstrahl, und letztendlich die tatsächliche Form des inhomogenen Feldes. Das für die Simulationen berechnete Potential hatte senkrecht eine kleine Verschiebung durch eine nicht zentral im Steg eingebettete spannungsführende Elektrode. Dies wurde absichtlich in der Berechnung des Potentials angenommen, um eine Vergleichbarkeit zu einer tatsächlich hergestellten Phasenplatte zu gewähren. Die Auswirkung

hiervon lässt sich, wenn auch nur zu einem geringen Maße, in den Bildern an dem leicht unterschiedlichen Kontrast im oberen und unteren Bereich des Objektes ausmachen.

Abbildung 54 zeigt eine Serie simulierter Bilder mit unterschiedlichen Phasenschiebungen. Hier wurden unterschiedliche Spannung an der Phasenplatte angenommen und das daraus resultierende Potential und die Phasenschiebung berechnet. Die Abbildung verdeutlicht, wie kompliziert sich der Phasenkontrast unter Umständen darstellt, wenn auch eine Abschattung von Elektronen und ein inhomogenes phasenschiebendes Feld vorhanden sind. Bild d) und g) entsprechen dabei dem vermeintlich optimalen Kontrast, da die Phasenschiebung im Nullstrahl dabei annähernd  $\pm\pi/2$  beträgt. Bei weiterem Erhöhen der angelegten Spannung tritt der Effekt der Vorzugsrichtung deutlich hervor (Bild b) und i)). Dies liegt an der sehr starken Phasenschiebung zwischen dem Nullstrahl und der Phasenplattenspitze im Vergleich zu den Regionen, in denen das Feld schon abgefallen ist. Wird die Spannung noch weiter erhöht, wird der Kontrast erwartungsgemäß umgekehrt. Bild a) zeigt das Bild mit etwa  $-4/3 \pi$  Phasenschiebung im Nullstrahl. Im Falle einer idealen Phasenplatte, wäre dieses Bild etwa mit Bild g) vergleichbar. Da aber das inhomogene Feld bei hohen Spannungen eine größere Rolle spielt, zeigt sich deutlich der Unterschied im Kontrast durch eine Vorzugsrichtung, welche die linke Seite der Objekte hell und die rechte Seite der Objekte dunkel erscheinen lässt. Im direkten Vergleich von Bild g) und a) lässt sich ablesen, dass eine starke Vorzugsrichtung darauf hinweist, dass die Phasenplatte unter Umständen stark aufgeladen ist, und zwischen Nullstrahl und der Spitze der Phasenplatte noch weit stärkere Phasenschiebungen auftreten als erwartet. Dies sollte bei der Interpretation von realen Aufnahmen berücksichtigt werden, und kann bei der Beurteilung der im Experiment auftretenden Aufladungen helfen.

Berücksichtigen die Simulationen das korrekte, ausgedehnte Potential welches aus Simulationen berechnet wurde, sowie die Abschattung durch die Struktur, so spricht man von Simulationen mit realen Phasenplatten. Aus den Simulationen mit einer realen Zach Phasenplatte lässt sich erkennen, dass auf Grund des sehr unterschiedlichen Verhaltens des Phasenkontrastes bei Verwendung einer Zach Phasenplatte, direkte Interpretationen des Kontrastes sehr schwierig sein können. Vor allem die niedrigen Raumfrequenzen, und somit große Objekte, sind starken unerwünschten Einflüssen unterworfen. Die genaue Bestimmung des Abstandes der Phasenplatte zum Nullstrahl, die Bestimmung des Feldes bzw. des Potentials, sowie einer Vielzahl weiterer Parameter muss durchgeführt werden, um eine korrekte Bildsimu-

lation durchzuführen. Diese ist unter Umständen nötig um die gewonnenen Kontraste korrekt zu interpretieren.

### 3.2.5 PARTIELLE KOHÄRENZ UND PHASENKONTRAST

In Kapitel 1.1.4 wurden die Dämpfungsfunktionen für partielle Kohärenz besprochen. Phasenkontrast basiert auf der Interferenz zweier Wellen und es ist leicht vorstellbar, dass Kohärenz dabei eine wichtige Rolle spielt. Grundsätzlich muss man bei Elektronen berücksichtigen, dass Elektronen immer nur mit sich selbst interferieren können. Kohärenz ist im Teilchen-Bild die Eigenschaft vieler Elektronen die dieselben Wechselwirkungen durchlaufen, und dadurch exakt dasselbe Interferenzmuster verursachen. Die partielle zeitliche Kohärenz und partielle räumliche Kohärenz beschreiben dabei die zwei wesentlichen Ursachen in einem Transmissionselektronenmikroskop, welche die Kohärenz verringern. Ihre Wirkung ist eine Reduzierung des Phasenkontrastes zu höheren Raumfrequenzen hin. Allerdings gibt es eine Vielzahl anderer Ursachen welche die Kohärenz verringern und für die Phasenkontrast TEM von Relevanz sind. Im Folgenden werden diese Ursachen erläutert. Eine Übersicht über ihren Einfluss wird in Tabelle 8 gegeben.

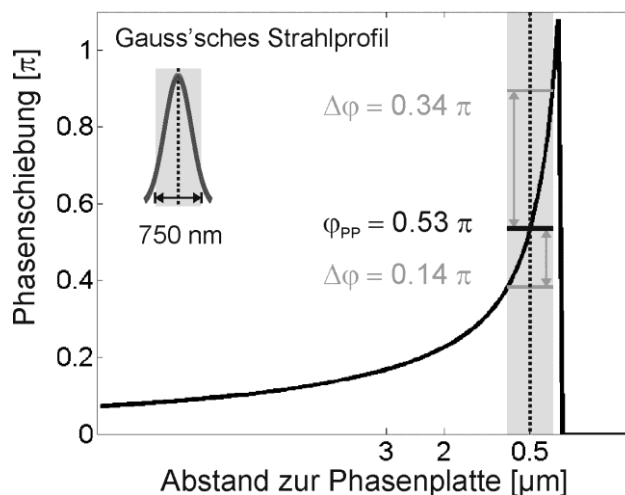


ABBILDUNG 55: SCHEMATISCHE DARSTELLUNG DES EINFLUSSES DER INHOMOGENEN PHASENSCHIEBUNG AUF EIN STRAHLPROFIL

Neben den bereits diskutierten Ursachen für partielle räumliche und zeitlichen Kohärenz tritt eine Verringerung der Kohärenz durch die Ausdehnung des Nullstrahls auf. Betrachtet man das Feld einer Zach Phasenplatte so stellt man fest, dass es an der Spitze in der Nähe des Nullstrahls, einen starken Gradienten aufweist. Für einen räumlich ausgedehnten Nullstrahl hat

dies folgende Konsequenzen. Elektronen, die die Phasenplatte näher an der Spitze passieren, werden deutlich stärker in ihrer Phase geschoben als Elektronen auf der entgegengesetzten Seite des Nullstrahls. Abbildung 55 zeigt dies anhand eines lateralen Phasenschiebungsprofils schematisch, wobei der graue Bereich den Nullstrahl mit einem Durchmesser von 750 nm (full width tenth maximum: FWTM) markiert. Nimmt man nun einen Nullstrahl mit Gauss-verteilter Intensität an, so lässt sich die anteilige Phasenschiebung im Nullstrahl berechnen, und die daraus resultierende Kontrastverringerung berechnen indem man für jede Phasenschiebung den Kontrast kohärent bestimmt und inkohärent addiert. Dieses Verfahren entspricht dem „focal averaging“ wie es bei der zeitlichen partiellen Kohärenz angewendet wird (Schultheiss, Zach et al. 2010). Die Ursache ist aber räumlicher Natur, da er abhängig vom Konvergenzwinkel ist. Der Effekt dämpft den Kontrast für alle Raumfrequenzen gleichermaßen um etwa 5% im Falle eines Zeiss 923 (750 nm FWTM Nullstrahl, Brennweite  $f = 3,6$  mm, HT = 200 kV).

Weitere partielle Kohärenz-Effekte ergeben sich durch zeitliche Instabilitäten während der Belichtungszeit. Genauso wie eine Schwankung des Objektivlinsestromes zu einer Schwankung des Defokus führen kann (partielle zeitliche Kohärenz), kann eine Instabilität der Versorgungsspannung der Phasenplatte zu einer Verringerung der Kohärenz führen und so den Kontrast reduzieren. Allerdings ist die Stabilität der Versorgungsspannung sehr hoch und damit sind auch nur sehr kleine Schwankungen in der Phasenschiebung zu erwarten.

Wichtig sind außerdem die Stabilität des Phasenplattenhalters und die Stabilität des Beleuchtungssystems. Da die Zach Phasenplatte ein stark inhomogenes Feld erzeugt, ist die Lage des Nullstrahls relativ zur Phasenplatten-Spitze sehr wichtig für die erzeugte Phasenschiebung in Abhängigkeit der Raumfrequenz. Eine Verschiebung des Nullstrahls von wenigen 10 oder gar 100 nm ändert deutlich die Phasenschiebung im Nullstrahl und somit den Kontrast. Passiert diese Verschiebung während der Belichtungszeit, so wird die Kohärenz reduziert und damit auch der Kontrast. Die Stabilität des Nullstrahls sollte bei moderneren Mikroskopen im Normalfall groß genug sein, allerdings kann eine geringe Verkippung des Strahls bereits eine sehr große Distanz in der Beugungsebene bedeuten (siehe auch Kapitel 2.3.2). Bei dem verwendeten Zeiss 923 Omega wurden teilweise erhebliche Instabilitäten (einige 100 nm in der Beugungsebene) der Nullstrahlposition festgestellt, welche teilweise die Kohärenz erheblich reduziert haben und auf defekte Spannungsversorgungen von Ablenkspulen zurückgeführt werden konnten.

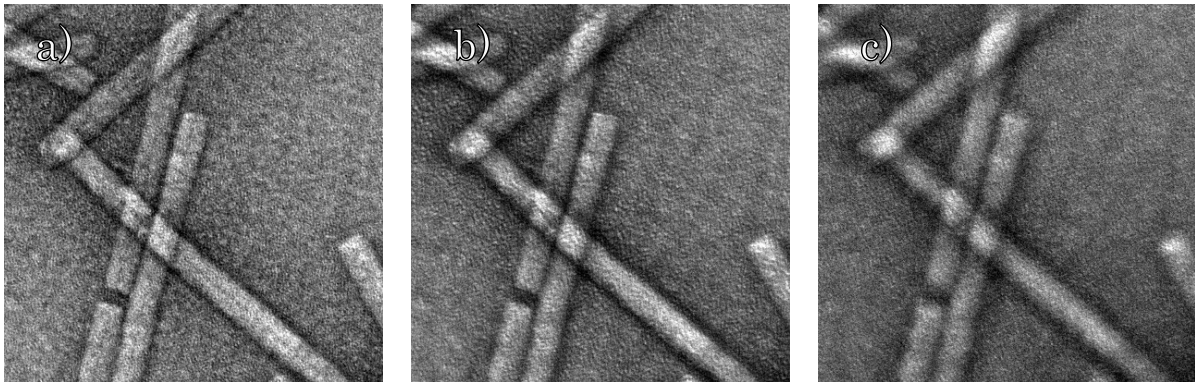
Auch eine Schwankung der Hochspannung kann bei der Verwendung einer Phasenplatte zu einer zusätzlichen Reduktion der Kohärenz führen. Die Pha-



senschiebung durch ein elektrostatisches Potential ist abhängig von der Wellenlänge der Elektronen (siehe Gleichung (1.16)). Somit erfahren Elektronen, die unterschiedlich stark beschleunigt wurden und daher eine andere Wellenlänge haben, eine unterschiedliche Phasenschiebung. Interessant ist dieser Punkt auch für inelastische Streuung, da inelastisch gestreute Elektronen eine andere Wellenlänge aufweisen als die elastisch gestreuten. Für die zu erwartende Energiebreite von Elektronenquellen (LaB<sub>6</sub>, FEG) ist allerdings die Variation der Phasenschiebung sehr gering, und hat daher keine zusätzliche Auswirkung auf die Kohärenz. Lediglich für Energieverluste oberhalb von 1 keV und einer Primärenergie von 200 kV ist die Phasenschiebungsvariation größer als 1/100 π. Dies spielt also für gewöhnlich keine Rolle. Eine genauere Betrachtung der Auswirkung inelastischer Streuprozesse wird im nächsten Abschnitt (3.2.6) gegeben.

Der bedeutendste Einfluss auf die Kohärenz ist ein Effekt, der wesentlich schwieriger zu quantifizieren ist. Da sich die Phasenplatten-Spitze aufladen kann, sorgen diese Aufladungen neben dem Feld, das durch die angelegte Spannung erzeugt wird, ein weiteres Feld. Dieses Feld hängt stark vom Ort und der Anordnung der Ladungen ab, und es entsteht auch, wenn keine Spannung an der Phasenplatte angelegt ist. Ladungen treten durch die Beleuchtung der Struktur mit Primärelektronen auf. Eine genauere Betrachtung der Entstehung der Aufladungen wurde in Kapitel 2.3.3 gegeben. Die Stärke und Art des Einflusses können sehr unterschiedlich ausfallen. Daher wird im Zusammenhang mit Kohärenz der Einfluss von Aufladungen auf den Defokus diskutiert. Starke Aufladungseffekte liegen vor, wenn sich durch Positionieren der Phasenplatte der Defokus drastisch ändert (mehrere Mikrometer im Falle des Zeiss 923) und ein starker Einfluss auf den Astigmatismus festgestellt wird. Es gibt zwei mögliche Erklärungen hierfür. Zum einen können starke Aufladungen und die daraus resultierenden Felder den Defokus und Astigmatismus beeinflussen, zum anderen bringt man mit der Phasenplatte eine große metallische Struktur in den Bereich der Objektivlinse. Zwar werden keine magnetischen Materialien verwendet, aber ein kleiner Einfluss auf das Magnetfeld der Linse lässt sich nicht ausschließen. Haben die Störungen ihren Ursprung in Aufladungen, so führt eine Erhöhung oder Verringerung des Strahlstroms zu einer Änderung des Defokus. Wird nun im Zusammenhang mit der Aufnahme durch eine CCD-Kamera der „*beam blanker*“ verwendet, leidet die Aufnahme an einer erheblichen Verringerung der Kohärenz. Diese wird hervorgerufen da sich die Phasenplatte entlädt während der Zeit, in der der Strahl oberhalb der Probe abgeblendet wird. Wird der Strahl wieder für die Belichtungszeit auf die Probe gelenkt entstehen die ungewollten Aufladungen erneut und führen dazu, dass der Defokus während der Belichtungszeit stark variiert. Je nach Strahlstrom und Belichtungsdauer

kann dieser Effekt geringe Auswirkungen haben als der ähnliche Effekt der partiellen zeitlichen Kohärenz. Allerdings kann dieser Effekt so stark sein, dass die Kohärenz bis zu sehr niedrigen Raumfrequenzen vollständig zerstört wird. Als Beispiel können hier die Aufnahmen aus Kapitel 2.3.3 herangezogen werden. Abbildung 24 a) zeigt dort ein Diffraktogramm einer Abbildung, die mit 2.26 A Filament-Strom aufgenommen wurde, im Vergleich zur Abbildung 24 b), die mit einem etwas höheren Filament-Strom von 2.28 A aufgenommen wurde. Der Defokusunterschied beträgt bereits einige hundert Nanometer. Ändert sich der Defokus während der Belichtungszeit, so führt dies zu einer Dämpfung, die in ihrer Stärke durch partielle zeitliche Kohärenz mit einem Defokus-Spread von der Größe der Hälfte des Defokusunterschieds entspricht. Abbildung 56 zeigt die Abbildungen zu den Diffraktogrammen der Abbildung 24 sowie dieselbe Stelle mit einem nochmal deutlich höheren Filament-Strom. Der Kontrast in Abbildung 56 b) und c) leidet deutlich unter der Reduzierung der Kohärenz und dem stark variierten Defokuswert.



**ABBILDUNG 56: ABBILDUNG VON TABAK MOSAIK VIREN (TMV) MIT UNTERSCHIEDLICHEN FILAMENT-STRÖMEN A) I = 2.26 A B) I = 2.28 A C) I = 2.31 A**

Tabelle 8 fasst noch einmal alle Einflüsse zusammen und bewertet jeweils ihren Einfluss bei einem typischen 200 kV Gerät ohne  $C_s$ -Korrektor wie das Zeiss 923 Omega. Die Kontraständerung wurde berechnet, indem die jeweils durch die Instabilität variierende PCTF berechnet wurde. Die erhaltenen PCTF-Werte für eine Raumfrequenz von  $0,1 \text{ nm}^{-1}$  (10 nm große Objekte) wurden gemittelt und mit dem stabilen PCTF-Wert verglichen wurde und eine Prozentuale Abweichung berechnet.

Typ	Räumlich	Zeitlich	Null-strahl	Hoch-spannung	Drift	Spannung	Aufladung
Ursprung	$C_s \sim 2E-3 \text{ m}$ $\alpha$	$\Delta U/U$ $\Delta E/E$ $\Delta I/I$	endlicher Nullstrahl- durchmesser	$\Delta U/U$ $\Delta E/E$	$\Delta x, \Delta y$  Strahlver- kippung	$\Delta U$ Phasenplatte	$\rho(x,y,z,t)$
Stärke	$1E-3$ bis $1E-5 \text{ rad}$	$\sim 1E-6$	$\sim 500 \text{ nm}$	$\sim 1E-6$	$\sim 1E-9$ bis $5E-8 \text{ m}$	$5E-5$ bis $3E-4 \text{ V}$	nicht quanti- fizierbar
Kontrast- Änderung	infocus <1%  defocus $\sim 10\%$	$\sim 0\%$	$\sim 5\%$  (alle k)	$\sim 0,002\% \Delta\varphi_{PP}$  bis zu $\sim 1E-4$	$\sim 2\% \Delta\varphi_{PP}$  bis zu $2E-1$	$\sim 0,02\% \Delta\varphi_{PP}$  bis zu $\sim 2E-3$	bis zu 100% falls instabil

TABELLE 8: ÜBERSICHT ÜBER DIE VERSCHIEDENEN URSACHEN FÜR PARTIELLE KOHÄRENZ BEI DER VERWENDUNG VON ELEKTROSTATISCHEN PHASENPLATTEN

### 3.2.6 INELASTISCHE STREUUNG UND PHASENKONTRAST

Bisher wurde bei allen Bildsimulationen von elastischer Streuung ausgegangen. Es wurde eine monochromatische Wellenfunktion als Ausgangspunkt verwendet, um ein Bild zu berechnen. Dies impliziert eine rein elastische Wechselwirkung der Elektronen mit den Atomen der Probe. Bei sehr dünnen Proben ist dies meist gerechtfertigt. Bei dickeren Proben, zum Beispiel Absorberschichten von organischen Solarzellen, kommt es in einem nicht zu vernachlässigendem Anteil auch zu inelastischer Streuung. Die Elektronen verlieren je nach Anregungsprozess in der Probe wenige 10 eV (zb. durch Anregung von Plasmonen) bis hin zu einigen 100 eV (Anregung von Elektronen auf inneren Schalen der Atome des Probenmaterials). Der Energieverlust der Nullstrahlelektronen nach der Propagation durch die Probe lässt sich mit Elektronenenergie-Verlustspektroskopie (electron energy loss spectroscopy) analysieren. Dabei wird die Anzahl der Elektronen als Funktion des Energieverlustes gezählt. Im EEL Spektrum liegen die Elektronen entsprechend ihrem Energieverlust räumlich separiert vor. Durch Auswählen von inelastisch gestreuten Elektronen in einem engen Energieverlustbereich können energiegefilterte Transmissionselektronenmikroskopie (EFTEM) Abbildungen erzeugt werden. Beim EFTEM Modus handelt es sich um einen typischen Abbildungsprozess nur mit dem Unterschied, dass die Elektronen Energien aus einem bestimmten Energieintervall (nur die Primärenergie, oder nur eine etwas kleinere Energie als die Primärenergie) aufweisen. Hierbei könnte es theoretisch bei der Abbildung zu Phasenkontrast kommen. Es stellt sich die Frage wie diese Streuung auf die Kohärenz der Elektronen wirkt.

Phasenkontrast entsteht, wenn der ungestreute Anteil einer Elektronenwelle mit dem gestreuten Anteil interferiert. Der ungestreute Anteil der Elektronenwelle weist keinen Energieverlust auf, da er keine Wechselwirkung erfahren hat. Verbeeck beschreibt, dass bereits bei einem Energieverlust von  $10^{-15}$  eV die Kohärenz in der Off-Axis-Holographie stark abnehmen müsste (Verbeeck, Bertoni et al. 2011). Weiter wird allerdings festgestellt, dass bei Verwendung eines Biprismas die inelastisch gestreuten Elektronen so stark delokalisiert sein können, dass sie die Vakuumseite des Prismas passieren, und es so wiederum zu Interferenz zwischen den beiden Teilen der Wellen kommen kann. Die Elektronen weisen dann, obwohl der eine Teil scheinbar gar keine Probe passiert hat, denselben Energieverlust auf.

Bei Verwendung einer Phasenplatte werden bietet sich für gewöhnlich die Abbildung mit Elektronen ohne Energieverlust (und einem durch die Ener-

gieauflösung des Gerätes unvermeidbares Energieintervall) an, sofern ein Energiefilter verwendet wird. Bisher wurde noch kein Phasenkontrast bei Verwendung einer Phasenplatte mit Energieverlust-Elektronen sicher nachgewiesen. Das Prinzip des delokalisierten Streuers aus der Holographie lässt sich so nicht auf die normale TEM anwenden. Man kann zunächst davon ausgehen, dass alle inelastisch gestreuten Elektronen inkohärent zum Nullstrahl sind, und somit keine Interferenz zwischen Nullstrahl und inelastisch gestreuten Elektronen stattfindet. Sie bilden eine Art Hintergrundsignal oder Hintergrundkontrast, welcher bei der Untersuchung von Phasenkontrast störend sein kann. Daher empfiehlt sich unter dieser Annahme die „zero-loss“ Filterung.

Dennoch kann es zu Phasenkontrast in EFTEM Abbildungen kommen. Eine Erklärung hierfür liegt in der Mehrfachstreuung der Elektronen. Wenn inelastisch gestreute Elektronen, einen weiteren Streuprozess durchführen, so kann die inelastisch gestreute Elektronen-Welle einen elastisch gestreuten Streuprozess durchführen. Die Phase und Energie der Elektronen wird dann durch den Prozess verändert, nicht aber die ihre Phasendifferenz (Rose 1976). Die Kohärenz bleibt bestehen. Zu beobachten ist dieses Phänomen nur in sehr dicken Proben wie zum Beispiel den biologischen Eis-Proben in der Cryo-EM. In Abschnitt 4.1.2 werden erste Untersuchungen zum Einfluss der Energiefilterung gezeigt anhand von dicken Absorberschichten organischer Solarzellen. Bei diesen Proben ist die Anzahl der Zero-loss Elektronen stark reduziert, weshalb im Sinne eines besseren SNR eine Untersuchung mit „Verlustelektronen“ sinnvoll ist.

Eine kürzlich publizierte Arbeit von Verbeeck, Bertoni und Lichte (2011) wirft die Frage auf „A holographic biprism as a perfect energy filter?“. Die Arbeit verneint diese Frage durch experimentelle Ergebnisse, wenn auch nur für kleine Energieverluste (5-15 eV). Für den normalen TEM Modus wird ebenfalls Kohärenz für inelastisch gestreute Elektronen vorhergesagt (Kohl 1983). Allerdings muss eine genaue quantenmechanische Betrachtung herangezogen werden. Nur Elektronen die denselben Endzustand einnehmen sind kohärent. Elektronen mit demselben Energieverlust aber anderen Endzustand, also für unterschiedliche inelastische Streuprozesse, müssen inkohärent addiert werden. Experimentell wurde Phasenkontrast an der Kohlenstoff-Plasmon Kante nachgewiesen (Martin, Mansot et al. 1989). So ist es zum Beispiel möglich bestimmte Oberflächen-Plasmon-Moden in metallischen Nanostrukturen daraufhin zu untersuchen, ob sie zum selben Zustand oder zu getrennten Zuständen gehören. So können zum Beispiel bestimmte Zustände in Strukturen wie sie in Sigle (2009) beschrieben werden zu Moden jeder einzelnen isolierten Struktur oder zu einer gemeinsamen Mode der ge-

samten Struktur gehören. Falls es einzelner Zustand in der Probe ist, sollte eine Überlagerung der Elektronenwellen mit einem Bi-Prisma zu Fringe-kontrast führen (Lichte, Geiger et al. 2011).

Um einen Einfluss der Phasenplatten-Phasenschiebung auf inelastisch gestreute Elektronen nachzuweisen, wäre folgendes Experiment denkbar. Ohne Energiefilterung wird ein Objekt abgebildet, welches deutliche Kontraständerung durch Variation der Phasenschiebung zeigt. Anschließend werden mit einem Energiefilter EFTEM Aufnahmen mit denselben Phasenschiebungen durchgeführt. Grundsätzlich müsste man einen durch Defokus beeinflussbaren Kontrast im Energieverlustbereich von wenigen eV nachweisen. Durch den Vergleich des Kontrastes zwischen ungefilterten, zero-loss gefilterten und bei bestimmten Energien gefilterten Bildern lässt sich überprüfen, ob es zu einem anderen Kontrast oder eventuell sogar demselben Kontrast bei bestimmten Energieverlusten kommt.

### 3.3 QUANTITATIVE PHASENKONTRAST METHODEN

*In the final image the intensity  $I(x,y)=A^2(x,y)$  is recorded while the phase  $\Phi(x,y)$  of the image wave is lost. For a general object with strong amplitude and phase components, there is no unique relation between these and  $I(x,y)$ . Only in the case of weak pure amplitude or phase objects do we have a direct access to its structure.*

H. Lichte, Juni 1986

Da der Entstehungsmechanismus von Phasenkontrast bekannt ist, er sich aber nicht ohne weiteres umkehren lässt, stellt die Interpretation von Phasenkontrast-Bildern immer ein besonderes Problem dar. In Abbildung 39 sind zum Beispiel die erwarteten Bildkontraste für einen Platin-Kristall dargestellt. Je nach Dicke und Defokus ändert sich das Phasenkontrast-Muster, so dass man nicht mit Sicherheit sagen kann, ob die Atompositionen hellen Kontrast oder dunklen Kontrast aufweisen. Durch den Vergleich von experimentellen und simulierten Phasenkontrast-Mustern lässt sich eine Zuordnung durchführen. Voraussetzung dafür ist ein teilweise sehr umfangreiches a-priori Wissen über Probe und die experimentellen Parameter.

Da sich die Entstehung des Phasenkontrasts sehr gut mathematisch beschreiben lässt, gibt es auch viele Bestrebungen einen Weg zu finden, den Prozess umzukehren. Also aus dem Bild, oder den Bildern, ohne a-priori Wis-

sen über die Probe die Objektwellenfunktion zu berechnen. Diese mathematische Form der Holographie wird ohne Phasenplatte bereits in zwei verschiedenen Formen mit einem Transmissionselektronenmikroskop durchgeführt. Zum einen die Off-Axis Holographie wie in Abschnitt 1.3.3 beschrieben und die In-Line Holographie durch Defokus-Serien (Abschnitt 1.3.4). In der vorliegenden Arbeit wurde ein Verfahren zur Rekonstruktion der Objektwellenfunktion entwickelt, welches Phasenplatten verwendet und dadurch einige Vorteile bietet.

Im Folgenden wird zunächst in Abschnitt 3.3.1 die grundlegende Vorgehensweise bei der Analyse von Phasenkontrast Bildern besprochen. Diese sind für eine Interpretation unerlässlich und stellen auch die ersten Schritte für eine weitere Auswertung zum Beispiel mittels Holographie dar. In Abschnitt 3.3.2 wird dann die Durchführung und Auswertung der Off-Axis Holographie an 2 Proben dargestellt. In letzten beiden Abschnitten (3.3.4 & 3.3.3) wird schließlich die Objektwellen-Rekonstruktion mittels Phasenplatten-TEM beschrieben und ein Anwendungsbeispiel gezeigt.

### *3.3.1 ANALYSE VON PHASENKONTRAST-BILDERN*

Ein wichtiger Schritt in der Analyse von Phasenkontrast-Abbildungen ist die Bestimmung des Defokus-Wertes, mit dem das Bild aufgenommen wurde. Das ist besonders wichtig, da Phasenkontrast neben der Phasenschiebung durch die Phasenplatte im Wesentlichen vom Defokus-Wert abhängt.

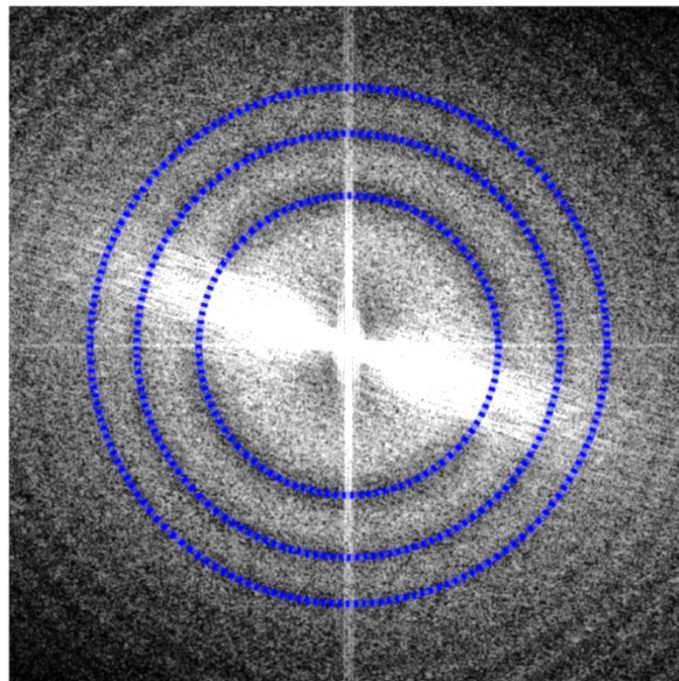
Für diese Bestimmung werden die Diffraktogramme herangezogen und die Lage der Thon-Ringe ausgewertet, die sich aus dem gewählten Defokus ergeben. Thon-Ringe entstehen durch amorphe Probenstrukturen einer dünnen Probe, zum Beispiel einem amorphen Kohlenstofffilm, auf dem sich Nanopartikel oder andere kleine Objekte befinden können. Bei vollständig kristallinen Proben beobachtet man keine Thon-Ringe, so dass der Defokus anhand eines einzelnen Bildes nicht bestimmt werden kann. In diesem Fall sollte kurz vor der Aufnahme unter selben Bedingungen an einer amorphen Stelle der Probe ein Bild aufgenommen werden.

Der Verlauf der Thon-Ringe im Diffraktogramm folgt der von der PCTF berechneten Form. Man bestimmt zunächst die Raumfrequenzen der sichtbaren Intensitätsminima. Diese müssen der Wellenaberrationsfunktion entsprechend Gleichung (3.13) folgen.

$$C_s \lambda^3 k^2 - 2Z\lambda = n/k^2 \quad (3.13)$$

Trägt man nun  $n/k^2$  gegen  $k^2$  auf, so entsteht eine Gerade. Aus der Steigung „m“ der Gerade ergibt sich der  $C_s$ -Wert ( $C_s = \frac{m}{\lambda^3}$ ), während aus dem y-Achsenabschnitt der Defokuswert bestimmt wird ( $Z = \frac{b}{2\lambda}$ ) (Reimer and Kohl 2008).

Diese Methode stößt allerdings bei einigen Proben wegen Aufladungen und schwachem SNR an ihre Grenzen. Auch die Verwendung einer Phasenplatte, die fast immer eine gewisse Phasenschiebung auch ohne angelegte Spannung erzeugt, ist bei dieser Methode nicht ohne weiteres möglich. Daher hat sich eine manuelle Methode, als die sinnvollste erwiesen. Dabei werden die Minima in das Diffraktogramm überlagert. Abbildung 57 zeigt dies anhand eines Diffraktogramms, aufgenommen bei starkem Defokus. Durch Variation des Defokus-Wertes lassen sich dann berechnete Minima an die Minima im Bild anpassen. Diese Methode lässt sich leider nicht automatisieren, daher muss der Defokus für jedes Bild einzeln bestimmt werden. Die mathematische Methode ließ sich hingegen als Programm implementieren, welches in kurzer Zeit sehr viele Bilder abarbeiten kann. Durch den Einfluss der Phasenplatte waren die Werte allerdings sehr unzuverlässig.

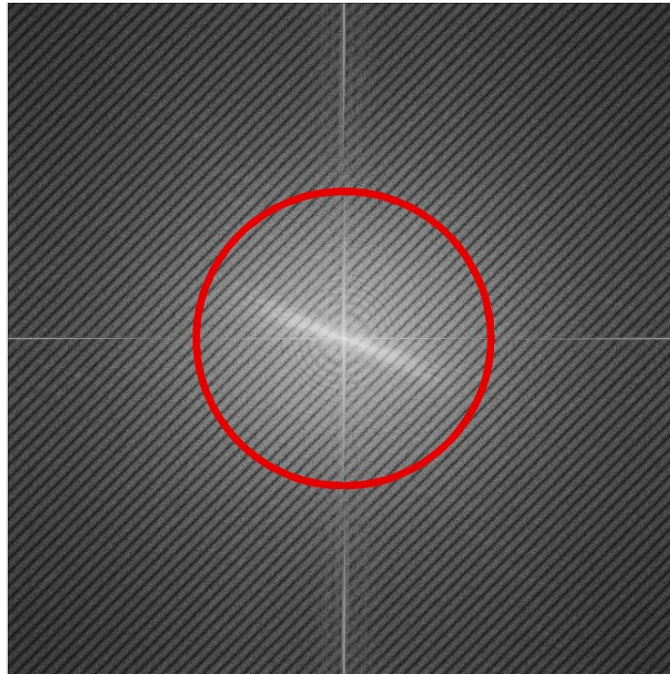


**ABBILDUNG 57: MANUELLE BESTIMMUNG DES DEFOKUS-WERTES AUS DEM DIFFRAKTOGRAMM EINES BILDES. BLAUE LINIEN GEBEN MINIMA BEI EINEM BESTIMMEN DEFOKUS-WERT AN UND WERDEN AN DIE INTENSITÄTSMINIMA DER THON-RINGE ANGEPASST.**



Bei der Defokus-Bestimmung muss außerdem berücksichtigt werden, dass der relative Fehler bei der Bestimmung zunimmt je weniger Thon-Ringe zu sehen sind. Bei höheren Vergrößerungen und nur einem sichtbaren Thon-Ring bedeutet dies, dass die Defokus-Bestimmung zu ungenau wird, da der Defokus relativ klein ist und der Fehler bei der Bestimmung sehr groß. Möchte man dennoch Bilder bei einer niedrigen Vergrößerung und niedrigem Defokus-Wert aufnehmen, sollte man ein Referenzbild bei deutlich höherer Vergrößerung aufnehmen. Dann sind zusätzliche Thon-Ringe im mittleren und äußeren Bereich des Diffraktogramms zu erkennen, da nun höhere Raumfrequenzen übertragen werden.

Weiterhin kann die tatsächliche Auflösung der Bilder eine Rolle spielen. Für die Rekonstruktion der Wellenfunktion (siehe Abschnitt 3.3.4) ist es wichtig zu wissen, bis zu welcher Raumfrequenz Information in der Aufnahme enthalten ist. Hierfür bietet sich der sogenannte Younge-Fringe-Test an. Dieser Test wird häufig verwendet, um das Auflösungsvermögen (Informationslimit) eines Mikroskops zu testen. Um ihn durchzuführen muss lediglich während der Aufnahme eines Bildes die Probe oder die Beleuchtung geringfügig verschoben werden. Durch die Verschiebung entsteht im Frequenzraum (Diffraktogramm) eine Schwebung deren Raumfrequenz der Verschiebung entspricht. Dieses Prinzip lässt sich auch auf normale bereits aufgenommene Bilder anwenden, indem man das Bild zu sich selbst um einige Pixel (ca. 100) verschiebt und zu einem neuen Bild addiert. Abbildung 58 zeigt das Diffraktogramm einer so vorbereiteten Aufnahme. Die Schwebung bildet nun einen oszillierenden Hintergrund. Ein radiales Linienprofil dieses Diffraktogramms zeigt, bei welcher Raumfrequenz die Intensität auf das Niveau der Schwebung abgefallen ist. Es ist dann anzunehmen, dass bei keiner höheren Raumfrequenz Information mit einer Signalstärke über dem Rauschen enthalten ist.



**ABBILDUNG 58: YOUNG-FRINGE TEST EINER AUFNAHME EINES KOHLESTOFFFILMS. QUERSTREIFEN ENTSTEHEN DURCH VERSCHIEBEN DES BILDES ZU SICH SELBST. ROTES RING MARKIERT DIE RAUMFREQUENZ AB DER KEIN SIGNAL MEHR STÄRKER ALS DIE SCHWEBUNG GEFUNDEN WIRD.**

Möchte man eine Serie von Bildern mit unterschiedlichen Phasenschiebungen (Phasenschiebungsserie) auswerten, so sollten die Bilder zu einander ausgerichtet sein. TEM-Bilder lassen sich für gewöhnlich mittels Kreuzkorrelation ausrichten. Dabei wird aber davon ausgegangen, dass die Bilder identisch und lediglich verschoben sind. Phasenschiebungsserien weisen dagegen zumindest bei schwachen Phasenobjekten sehr unterschiedlichen bis hin zu vollständig komplementären Kontrast auf. Um solche Bilder auszurichten hat sich auch hier eine manuelle Methode bewährt. Durch pixelweises Verschieben der Bilder zueinander und ständig abwechselndes Darstellen der Bilder wird die Verschiebung deutlich gemacht und kann dann korrigiert werden. Zusätzlich gibt eine eventuelle Vorzugsrichtung in gleichzeitig berechneten Differenzbildern Aufschluss über eventuelle räumliche Verschiebungen zueinander.

Abbildung 59 a) und b) zeigen zwei Ausschnitte aus Phasenkontrastaufnahmen von Gold Nanopartikeln auf amorphen Kohlenstoff-Substrat. Die entsprechenden Experimente sind in Abschnitt 4.1.1 dargestellt. Abbildung 59 c) und d) zeigen Differenzbilder jeweils zwischen a) und b). In diesen Bildern bedeutet grün eine positive Differenz, lila eine negative Differenz und, schwarz weist auf Übereinstimmung hin. In c) sind die Bilder a) und b) korrekt ausgerichtet, in d) ist Bild b) um 4 Pixel in der y-Achse verschoben.

Während man in c) einen relativ gleichmäßigen Eindruck im Differenzbild hat, so hat Bild d) einen streifenartigen horizontalen Kontrast. An den Stellen der Partikel wechselt der Kontrast vertikal zwischen lila und grün ab. In Bild c) hingegen sind die Partikel deutlich in grün zu erkennen, während lila um die Partikel herum verteilt ist. Zusammen mit dem abwechselndem Darstellen der Bilder und dem Eindruck aus den Differenzbildern lassen sich unterschiedliche Phasenkontrast Aufnahmen an einander ausrichten.

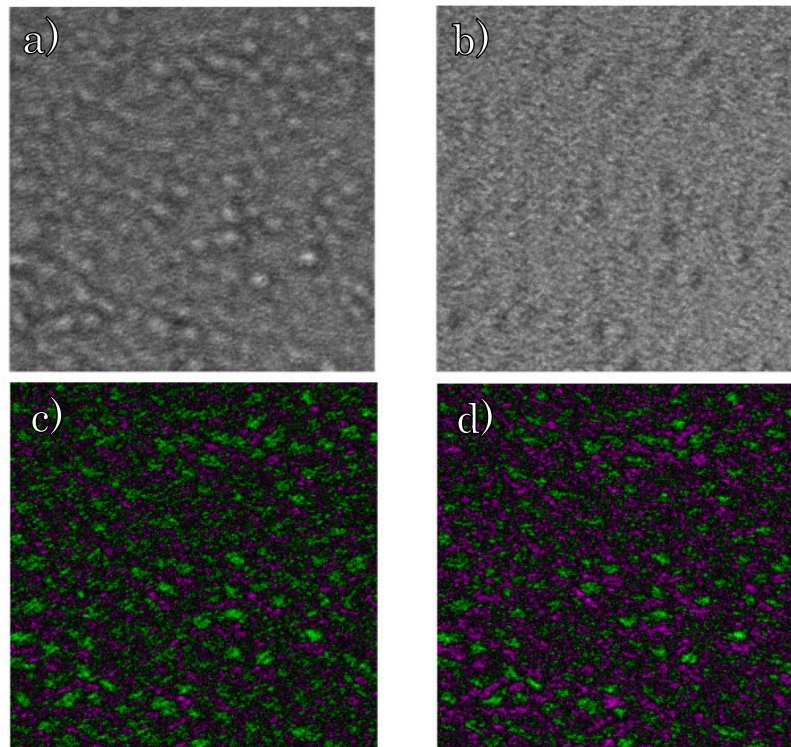
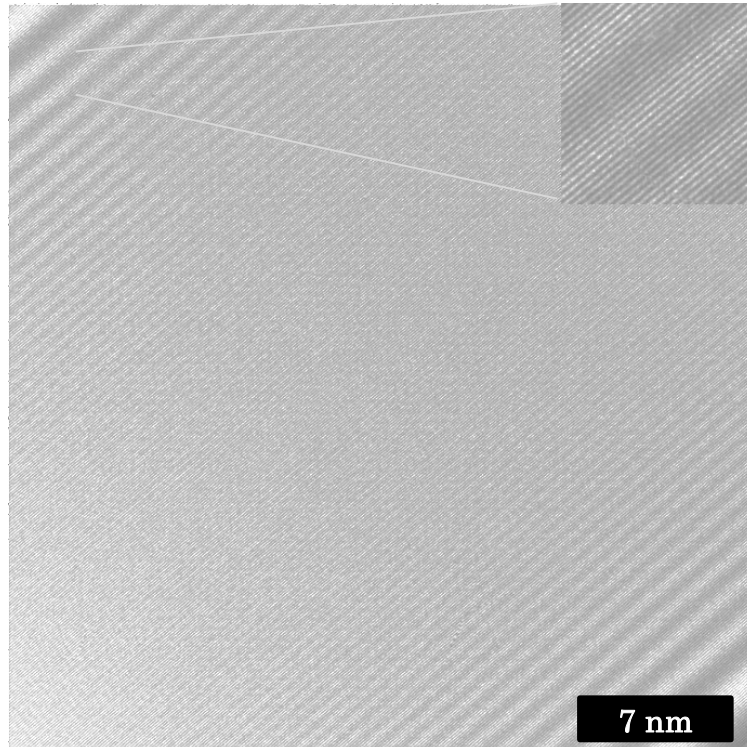


ABBILDUNG 59: A),B): AUSSCHNITTE AUS PHASENKONTRAST AUFNAHMEN VON GOLD NANOPARTIKELN AUF AMORPHEN KOHLENSTOFF-SUBSTRAT A) NEGATIVER PHASENKONTRASTS B) POSITIVER PHASENKONTRAST, C),D) DIFFERENZBILD ZWISCHEN A) UND B) GRÜN POSITIVE DIFFERENZ, LILA NEGATIVE DIFFERENZ, SCHWARZ KEINE DIFFERENZ, C) KORREKT AUFGERICHTET, D) UM 4 PIXEL IN DER Y-ACHSE VERSCHOBEN.

### 3.3.2 OFF-AXIS HOLOGRAPHIE

Wie in Abschnitt 1.3.3 beschrieben, ist die Off-Axis Holographie eine Methode zur Rekonstruktion der Elektronen-Wellenfunktion aus Leith-Upatnieks-Hologrammen. Zur Durchführung wird ein elektronenoptisches Bi-Prisma benötigt, welches in Form eines geladenen dünnen Drahtes, in der Nähe der Zwischenbild-Ebene positioniert ist. Bei dem Philips CM200, das für die im Folgenden beschriebenen Experimente genutzt wurde, wurde das Bi-Prisma in den Blendenstreifen der Feinbereichs-Blenden (SA-Aperture) verbaut. Das

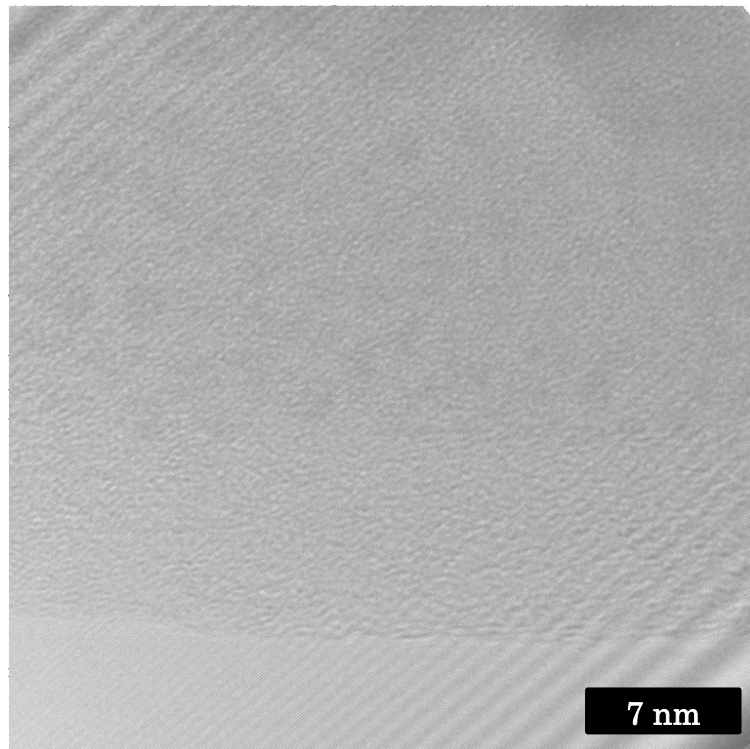
Beleuchtungssystem wird so justiert, dass ein elliptischer Strahldurchmesser erzeugt wird. Die lange Achse der Ellipse muss dabei parallel zum Prisma-Faden verlaufen und den Faden seitlich enthalten.



**ABBILDUNG 60: REFERENZ HOLOGRAMM OHNE PROBE. DAS STREIFENFÖRMIGES INTERFERENZ MUSTER (SEHR FEIN, SIEHE INSERT RECHTS OBEN) ENTSTEHT DURCH UNTERSCHIEDLICHE LAUFWEGE DER ELEKTRONEN. DAS GROBE HELLDUNKEL STREIFENMUSTER ENTSTEHT DURCH BEUGUNG AM BI-PRISMA-DRAHT.**

Wird nun eine Spannung von etwa 180 V (bei Primärenergie von 200 kV) an das Bi-Prisma angelegt, so werden die Elektronen zum Faden hinabgelenkt und überlagern sich in der Bildebene wie in Abbildung 11 dargestellt. Da die Elektronen je nach Entfernung zum Faden unterschiedlich lange Laufwege zur Bildebene haben, unterscheiden sie sich in ihrer Phase. Dadurch kommt es zu konstruktiver bzw. destruktiver Interferenz auf dem Schirm bzw. Detektor und es entsteht ein Streifenmuster wie es in Abbildung 60 gezeigt ist. Dabei entsteht ein grobes Streifenmuster am Rand des Bildes, welches in der Frequenz zur Mitte des Bildes hin zunimmt, das durch Beugung am Prisma-Faden entsteht und bei der Bearbeitung von Hologrammen mittels eines Leerhologramms (Referenzhologramm) entfernt werden muss. Von Interesse für die Rekonstruktion der Wellenfunktion ist das feinere Streifenmuster, welches in Abbildung 60 kaum zu sehen ist und in einem vergrößerten „Inset“ gezeigt ist. Dieses entsteht durch die unterschiedlichen Laufwege.

Die Probe wird so positioniert, dass sie sich nur auf der einen Seite des Bi-Prismas befindet. Somit Überlagern sich die beiden Teilwellen (mit und ohne Probe) auf dem Schirm. Dadurch verschiebt sich das Streifenmuster, je nachdem welche Phasenschiebung die Elektronen in der Probe zusätzlich erfahren haben. Abbildung 61 zeigt ein solches Hologramm. Bei der Aufnahme ist darauf zu achten, dass das Signal des feinen Streifenmusters ausreichend stark ist und die Streifen eine geeignete Raumfrequenz für die intendierte Auflösung haben. Die auflösbare Phasenschiebung hängt im Wesentlichen vom SNR und von der Sampling-Rate der Streifen ab (Lichte 2008). Die Rekonstruktion der Wellenfunktion aus dem Referenzhologramm (ohne Probe) und dem Hologramm mit Probe wird anschließend am Rechner durchgeführt. Details des Rekonstruktionsverfahrens sind in Lichte (1986) und Anhang B dargestellt.



**ABBILDUNG 61: OFF-AXIS HOLOGRAMM EINER PROBE MIT KEILFÖRMIGEM DICKENPROFIL, DIE MIT EINEM FOKUSSIERTEN GA-IONENSTRAHL PRÄPARIERT WURDE. IM UNTEREN DRITTEL IST DEUTLICH DIE AMORPHISIERTE KANTE UND VAKUUM ZU ERKENNEN.**

Im Vergleich zur im folgenden Kapitel beschriebenen Phasenplatten Holographie stellt die Off-Axis Holographie die Referenz dar. Die Methode ist seit vielen Jahren etabliert und Bi-Prismen sind in neuen Geräten kommerziell erhältlich. Einer der größten Nachteile ist allerdings das sehr geringe Gesichtsfeld. Bei Verwendung der Objektivlinse beschränkt sich das Gesichtsfeld auf etwa 40 nm bis maximal etwa 100 nm. Es ist bei einigen Geräten möglich die Objektivlinse abzuschalten und das Mikroskop in dem sogenann-

ten Lorentz-Mode zu betreiben. Dadurch wird das Gesichtsfeld deutlich größer, allerdings sind die Bildfehler der Lorentz-Linse viel größer als die der Objektivlinse, was zu einer deutlichen Verschlechterung der Auflösung führt. Dennoch ist dieser Modus speziell für Holographie an magnetischen Proben interessant welche nicht durch das Magnetfeld der Objektivlinse gestört werden sollten (Tonomura 1987; McCartney and Zhu 1998). Eine weitere Einschränkung ergibt sich aus der Notwendigkeit für eine homogene Probenstelle sehr nah an der zu untersuchenden Stelle. Die eine Seite des Bi-Prismas muss für eine Referenzwelle geeignet sein, und durch das enge Gesichtsfeld wird man nur sehr nahe an der Kante der Probe betrachten können. Dies stellt hohe Anforderung an die Probenpräparation, welche meist nur mit FIB-Zielpräparation erfüllt werden können. Diese Anforderung kann auch durch die Beschaffenheit der Probe erfüllt werden, falls zum Beispiel homogene Probenstellen (zb. ein perfekter Kristall) in der Nähe der zu untersuchenden Stelle vorhanden ist.

Insgesamt bietet die Off-Axis Holographie jedoch ein zuverlässiges und etabliertes Verfahren mit einer sehr hohen Auflösung in der Phase und bietet außerdem die Möglichkeit der energiegefilterten Holographie. Ein nicht zu verachtender Vorteil ist außerdem, dass ein Ausrichten mehrerer verschiedener Bilder zueinander entfällt.

### *3.3.3 WELLENFUNKTION-REKONSTRUKTIONS-VERFAHREN*

Die Rekonstruktion der Wellenfunktion für schwache Phasenobjekte gelang zuerst mit einer Zernike Film-Phasenplatte (Nagayama 1999). Diese Phasenplatte beschränkt sich auf eine feste Phasenschiebung, weshalb ihr Einsatzgebiet auch auf die schwachen Phasenobjekte beschränkt ist. Da in diesem Fall die kohärente Amplitude des Objektes (a priori) vernachlässigt wird ist eine Rekonstruktion recht leicht zugänglich. Man geht direkt davon aus, dass das Phasenkontrast-Bild die Phase der Wellenfunktion darstellt und lediglich durch die Kontrast-Transferfunktion verzerrt ist. Diese wird dann korrigiert und zusammen mit dem konventionellen Bild als Amplituden-Information zur Wellenfunktion zusammengesetzt.

Bild-Simulationen haben gezeigt (Kapitel 3.2), dass das Anwendungsgebiet der elektrostatischen Phasenplatten und aller anderen Phasenplatten-Typen mit variabler Phasenschiebung nicht nur auf schwache Phasenobjekte beschränkt ist. Vor allem in der hochauflösenden TEM bieten sich einige neue Möglichkeiten. Da aber die Interpretation von Phasenkontrast-Bildern meist schwierig ist und durch den Einfluss der Phasenplatte selbst erschwert wird,

empfiehl es sich, eine Rekonstruktion der Objekt-Wellenfunktion durchzuführen.

Im Folgenden wird im Rahmen dieser Arbeit entwickelte eine Methode beschrieben, welche eine solche Rekonstruktion ermöglicht. Notwendig sind hierfür lediglich drei Bildern, welche mit unterschiedlichen Phasenplatten-Phasenschiebungen aufgenommen wurden.

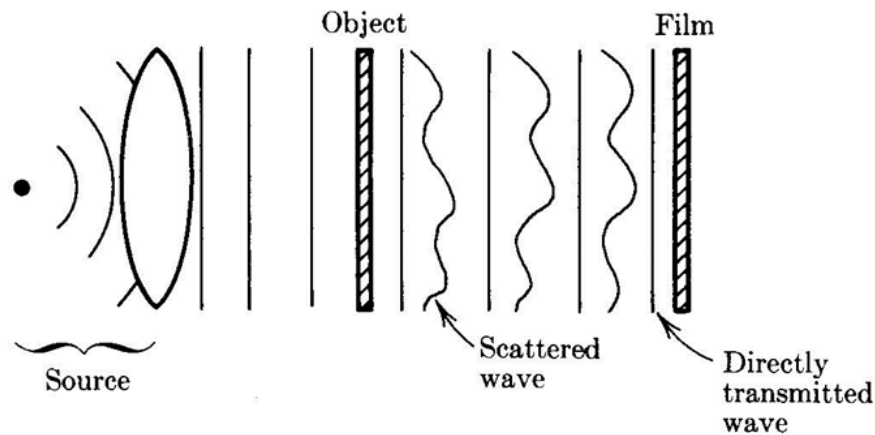


ABBILDUNG 62: ENTSTEHUNG EINES GABOR-HOLOGRAMMS WELCHES FÜR DAS REKONSTRUKTIONSVERFAHREN VERWENDET WIRD (NACH GOODMAN (2005))

Die im vorherigen Kapitel beschriebene Rekonstruktion der Wellenfunktion basiert auf der Tatsache, dass die Objekt-Welle, welche die Probe verlässt ihre eigene Referenzwellen beinhaltet, mit der sie interferiert und Phasenkontrast erzeugt. Abbildung 62 zeigt den für die Phasenplatten Holographie grundlegenden Aufbau. Gleichung (3.14) beschreibt die Intensität eines Bildpunktes, die gegeben ist durch die Amplitude  $\Psi_0$  und Phase der ungestreuten Referenzwelle  $\varphi_0$  und die lokalen Amplitude  $\Psi_D(x,y)$  und Phase  $\varphi_D(x,y)$  der gestreuten Elektronenwelle.

$$I(x,y) = |\Psi_I(x,y)|^2 = \left| |\Psi_0|e^{i\varphi_0} - |\Psi_D(x,y)|e^{i\varphi_D(x,y)} \right|^2 \quad (3.14)$$

Die Gleichung beschreibt die Interferenz von zwei Wellen. Durch die Aberrationen der Objektivlinse wird die Amplitude und Phase der gestreuten Welle abhängig von der Raumfrequenz verzerrt. Dies soll zunächst vernachlässigt werden, da Gleichung (3.14) in diesem Fall die Bildwellenfunktion wiedergibt, anstelle der Objektwellenfunktion.

Als Phasenkontrast bezeichnet man den Mischterm, welcher beim Ausmultiplizieren von Gleichung (3.14) entsteht. Dieser wird durch Variation von  $\varphi_D$

(zum Beispiel durch Defokussieren) oder durch Variation von  $\varphi_0$  (Phasenplatten Phasenschiebung) beeinflusst.

Für gewöhnlich wird bei der Berechnung der Intensitäten durch Gleichung (3.14) „lineare Bildentstehung“ angenommen. In Kapitel 1.1.6 wurde beschrieben, dass für eine korrekte Beschreibung der Bildentstehung die Summe aller in einem Bildpunkt interferierenden Anteile berechnet werden muss. Gleichung (3.15) gibt für diesen Fall die korrekte Intensität im Fourier-Raum nach Ishizuka (1980) an. Dabei wurde der in Gleichung (3.14) genannte Teil bereits aus dem Integral herausgezogen.

$$I(k) = \Psi(k)\Psi^*(k=0)T(k,0) + \Psi(k=0)\Psi^*(k)T^*(-k,0) + \int_{k' \neq k, k' \neq 0} \Psi(k+k')\Psi^*(k')T(k+k',k')dk' \quad (3.15)$$

Betrachten wir die Phasen der Beiträge im Integral, so erkennt man, dass diese lediglich von der Wellenaberration  $\chi$  abhängen. Diese steckt in dem Transmissions-Kreuzkoeffizienten  $T$ . Der Anteil ändert sich nicht mit der Phase  $\varphi_0$  in  $\Psi_0$ . Dies lässt sich damit erklären, dass bei der nicht linearen Bildentstehung alle gestreuten Wellenanteile miteinander interferieren und die Interferenz mit der ungestreuten Welle bei  $k=0$  lediglich ein Sonderfall darstellt. Durch eine Phasenplatte wird aber lediglich die Phase in  $\Psi_0$  verändert. Bildet man die Differenz von zwei Bildern, die sich lediglich in der zusätzlichen Phase  $\varphi_{PP}$  in  $\Psi_0$  unterscheiden, so fallen alle konstanten Anteile durch nicht-lineare Bildentstehung weg. Erstellt man zwei Differenzbilder  $D1$  und  $D2$  aus drei Phasenkontrastaufnahmen, die mit unterschiedlichen Phasenschiebungen  $\varphi_1$ ,  $\varphi_2$  und  $\varphi_3$  aufgenommen wurden, so ergibt sich das folgende Gleichungssystem (3.16).

$$\begin{aligned} D1 &= \left| |\Psi_0|e^{i(\varphi_0+\varphi_{PP1})} - |\Psi_D|e^{i\varphi_D} \right|^2 - \left| |\Psi_0|e^{i(\varphi_0+\varphi_{PP2})} - |\Psi_D|e^{i\varphi_D} \right|^2 \\ D2 &= \left| |\Psi_0|e^{i(\varphi_0+\varphi_{PP1})} - |\Psi_D|e^{i\varphi_D} \right|^2 - \left| |\Psi_0|e^{i(\varphi_0+\varphi_{PP3})} - |\Psi_D|e^{i\varphi_D} \right|^2 \end{aligned} \quad (3.16)$$

Bei der Aufstellung dieses Gleichungssystem fallen außerdem auch alle anderen zum Nullstrahl inkohärenten Anteile heraus. Dies sind im Speziellen alle Elektronen welche durch Streuung in sehr große Winkel nicht in die Bildebene gelangen. Auch ist anzunehmen, dass Elektronen mit einem hohen Energieverlust nicht kohärent zum Bildkontrast beitragen (Abschnitt 3.2.6). Inelastisch gestreute Elektronen mit niedrigen Energieverlusten können möglicherweise kohärent gestreut werden. Ihr Beitrag ließ sich bisher aber nicht quantifizieren. Je nach Anwendungsgebiet kann daher eine „zero-loss“ Filterung für die Verbesserung des SNR sehr hilfreich sein.



Aus dem in Gleichung (3.16) gezeigten Gleichungssystem lässt sich die Amplitude und die Phase der gestreuten Elektronen leicht berechnen. Zu diesem Zweck gehen wir zunächst davon aus, dass die Phasenschiebungen durch die Phasenplatte 0,  $\pi/2$  und  $-\pi/2$  betragen. Diese Vereinfachung macht eine analytische Lösung leichter darstellbar. Allerdings lässt sich der gleiche Formalismus auch für beliebige Phasenschiebungen anwenden. Des Weiteren stellt man fest, dass der Phasenkontrast nicht von den absoluten Phasen der beiden Teilwellen abhängt, sondern von deren Phasendifferenz. Daher kann man ohne Beschränkung der Allgemeinheit die Phase der Referenzwelle Null setzen. Eine absolute Phase in der Bildwellenfunktion ist ohnehin ohne Bedeutung. Lediglich die Veränderung der Phase an verschiedenen Orten im Objekt spielt eine Rolle. Gleichung (3.17) gibt das daraus entstehende Gleichungssystem wieder:

$$\begin{aligned}\Psi_{\pm\pi/2}(\vec{r}) &= |\Psi_0|e^{\pm i\frac{\pi}{2}} - |\Psi_D(\vec{r})|e^{\pm i\varphi} \\ D_{0,\pm\pi/2}(\vec{r}) &= \Psi(\vec{r})\Psi(\vec{r})^* - \Psi(\vec{r})_{\pm\pi/2}\Psi(\vec{r})_{\pm\pi/2}^* \\ &= |\Psi_0||\Psi_D(\vec{r})| \left( e^{i\varphi(\vec{r})}(1 \pm i) + e^{-i\varphi(\vec{r})}(1 \mp i) \right)\end{aligned}\quad (3.17)$$

Wir erhalten zwei Funktionen für drei Unbekannte, die sich umformen lassen als:

$$\begin{aligned}\frac{1}{\gamma} \left( D_{0,-\pi/2}(\vec{r}) + iD_{0,+\pi/2}(\vec{r}) \right) &= e^{i\varphi}(1 - i + i - 1) + e^{-i\varphi}(1 + i + i + 1) \\ &= 2e^{-i\varphi}(1 + i) \\ \frac{1}{\gamma} \left( iD_{0,-\pi/2}(\vec{r}) + D_{0,+\pi/2}(\vec{r}) \right) &= e^{i\varphi}(1 + i + i + 1) + e^{-i\varphi}(1 - i + i - 1) \\ &= 2e^{i\varphi}(1 + i)\end{aligned}\quad (3.18)$$

mit  $\gamma = |\Psi_0||\Psi_D|$

Dies lässt sich auflösen nach:

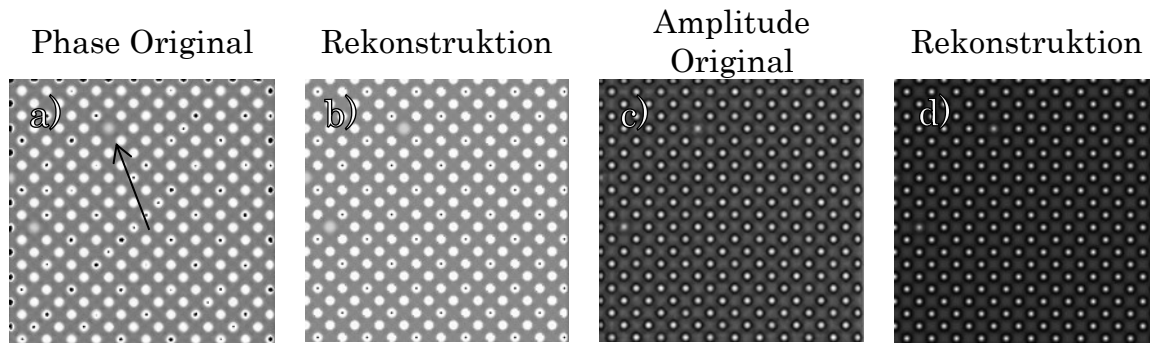
$$\begin{aligned}e^{i\varphi} &= \sqrt{\frac{D_{0,-\pi/2} + iD_{0,+\pi/2}}{iD_{0,-\pi/2} + D_{0,+\pi/2}}} \rightarrow \varphi = -\frac{1}{2}i \ln \left( \frac{D_{0,-\pi/2} + iD_{0,+\pi/2}}{iD_{0,-\pi/2} + D_{0,+\pi/2}} \right) \\ |\Psi_D| &= \frac{e^{i\varphi}}{2(1+i)|\Psi_0|} (iD_{0,-\pi/2} + D_{0,+\pi/2})\end{aligned}\quad (3.19)$$

Dabei lässt sich die Phase der gestreuten Elektronen direkt ermitteln, die Amplitude ist eine Funktion der ungestreuten Elektronen.

Die vollständige Objektwellenfunktion ist dann gegeben durch:

$$\Psi(\vec{r}) = |\Psi_0| - |\Psi_D(\vec{r})|e^{i\varphi(\vec{r})}\quad (3.20)$$

Um eine Lösung für  $\Psi_0$  zu finden, lassen sich verschiedene Methoden verwenden, die jedoch Vorkenntnisse über die Probe erfordern. Die direkteste Methode ist die Normierung durch die Vakuumintensität, die entweder im Bild selber enthalten ist, oder aus einem Referenzbild mit Vakuum stammt. Bei letzterem müssen exakt dieselbe Bedingungen herrschen wie bei den übrigen Bildern.



**ABBILDUNG 63: ORIGINAL PHASE UND AMPLITUDE EINER WELLENFUNKTION EINES SI-KRISTALLS IN [100]-ZONENACHSE MIT PUNKTDEFEKTEN SOWIE DAZUGEHÖRIGE ERGEBNISSE EINES REKONSTRUKTIONSVERFAHREN MITTELS PHASENPLATTE. DAS ERGEBNIS STIMMT SEHR GUT MIT DEM ORIGINAL ÜBEREIN. SCHWARZER PFEIL DEUTET AUF EINEN PUNKTDEFEKT HIN.**

Eine Verifikation des Verfahrens lässt sich durch Bildsimulationen und anschließende Rekonstruktion durchführen. In Simulationen wurde außerdem getestet, wie robust das Rekonstruktionsverfahren gegenüber Rauschen ist. Dazu wurde den simulierten Bildern verschieden starkes Rauschen überlagert. Kohärenz und damit zusammenhängend das Signal-zu-Rausch Verhältnis sind die wichtigsten Eigenschaften der Phasenkontrast-Aufnahmen für eine erfolgreichen Rekonstruktion.

Abbildung 63 a) und c) zeigt die simulierte Phase und Amplitude eines Si-Einkristalls in [100]-Zonenachse mit einer Dicke von etwa 4 nm. Mit dieser Wellenfunktion wurden mit in der hochauflösenden TEM ohne  $C_s$ -Korrektor üblichen Parametern ( $C_s=1.2\text{mm}$ ,  $Z = -75\text{ nm}$ ,  $200\text{kV}$ ) Abbildungen simuliert. Aus den Bildern wurde mittels Rekonstruktionsverfahren die Phase und die Amplitude berechnet, welche in Abbildung 63 b) und d) zu sehen. Der schwarze Pfeil in Abbildung 63 a) deutet auf einen Punktdefekt im Kristall hin, welcher in der rekonstruierten Amplitude und Phase korrekt wiedergegeben wird.

Bei den Simulationen wurde vollständige Kohärenz und kein Rauschen angenommen. Lediglich die Auflösung ist durch das nötige Setzen einer Blende verringert. Abbildung 64 zeigt die Rekonstruierte Phase eines Si-Kristalles bei unterschiedlichen Elektronendosen. Dabei wurden Dosen von 2500 bis 250 Elektronen pro Pixel angenommen.

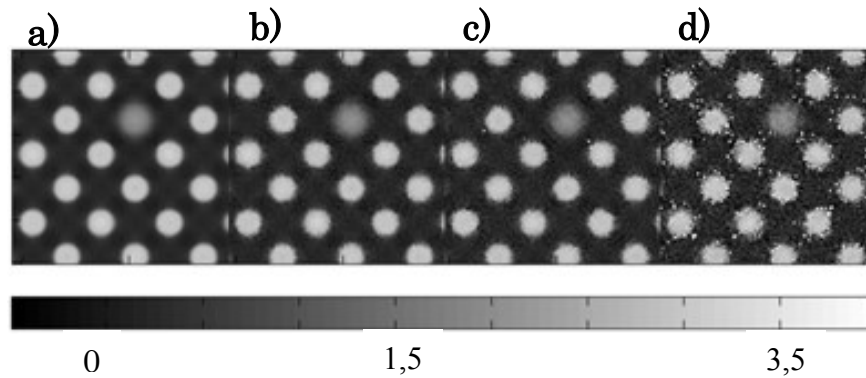


ABBILDUNG 64: PHASE EINER REKONSTRUIERTEN WELLENFUNKTION EINES SI-KRISTALLES MIT UNTERSCHIEDLICHEN DOSEN. A) ORIGINAL, B) 2500 E/PX C) 1250 E/PX, D) 250 E/PX

Dabei ist deutlich die drastische Abnahme der Qualität zwischen Abbildung 64 c) und Abbildung d), also zwischen 1250 und 250 Elektronen pro Pixel zu erkennen. Um die Abnahme zu quantifizieren wurde das sogenannte Peak Signal-to-Noise Ratio („PSNR“) nach Gleichung (3.21) berechnet.

$$PSNR = 10 \log_{10} \left( \frac{Max^2}{\frac{1}{m \cdot n} \sum_{i=0}^{n-1} \sum_{j=0}^{m-1} [I(i,j) - K(i,j)]^2} \right) \quad (3.21)$$

Dabei ist Max, der Maximale Wert welcher ein Pixel im Bild annimmt, während I und K das unverrauschte und das verrauschte Bild sind. Die Werte m und n sind die horizontale und vertikale Ausdehnung der Bilder. Diese Berechnung wurde für unterschiedliche Rauschstärken durchgeführt und in einem Plot dargestellt welcher in Abbildung 65 zu sehen ist. Neben der Anzahl der Elektronen pro Pixel ist auch das SNR für die Probe angegeben (in diesem Fall der Si-Kristall). Auch hier ist der rapide Abfall deutlich zu erkennen. Man kann daraus schließen, dass ein Signal-zu-Rausch Verhältnis von mindestens 4:1 benötigt wird um die Rekonstruktion durchzuführen. Für Phasenkontrast ist das bisher ein sehr restriktives Kriterium, welches nur für Nanopartikel und nicht für Objekte erreicht wurde.

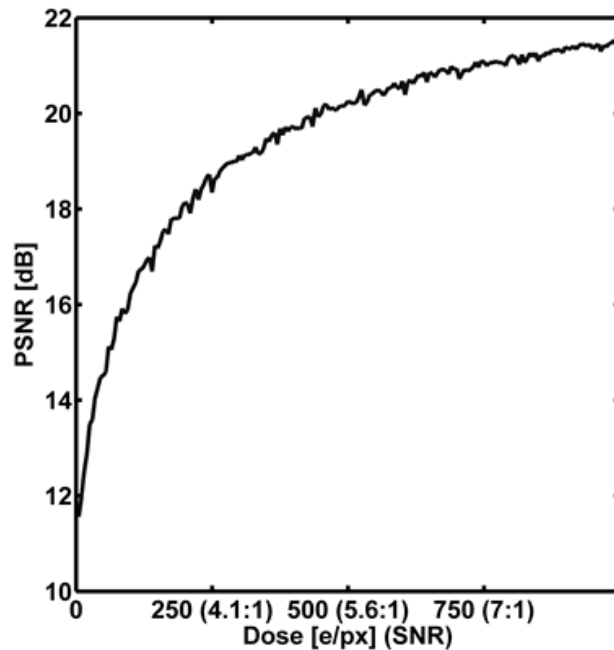


ABBILDUNG 65: PEAK SIGNAL-TO-NOISE RATIO FÜR DIE REKONSTRUIERTE PHASE DES SI-KRISTALLES IN ABHÄNGIGKEIT DER DOSIS PRO PIXEL. SNR IN DEN PHASENKONTRAST BILDERN IST EBENFALLS ANGEZEIGT. AB EINEM PSNR VON 18 NIMMT DIE QUALITÄT DER REKONSTRUKTION STARK AB.

Abschließend kann man dieses Verfahren noch einmal mit der Off-Axis Holographie vergleichen. Zwei Vorteile des Phasenplatten-Verfahrens sind das große Gesichtsfeld (mehr als 500 nm im Vergleich zu 40 nm bis 100 nm). Somit wird, sowohl bei großen Objekten, als auch in der Hochauflösung ein wichtiger Vorteil ermöglicht. Neben der Notwendigkeit für ein im Vergleich zu einem Bi-Prisma sehr aufwendigen Bauteil (Phasenplatte) und der nötigen Justage, ist die Anforderung an das SNR (min. 4:1) ein nicht zu vernachlässigendes Hindernis. Alle bisherigen Experimente haben gezeigt, dass das Phasenkontrast-Signal von größeren Objekten sehr schwach ausfällt und zusätzlich noch von anderen stärkeren Kontrastarten überlagert wird. Die Dynamik der verwendeten Kameras stößt dabei häufig an die Grenzen und bietet lediglich bis maximal 50.000 diskrete Werte. In der Hochauflösung ist dies eine geringere Einschränkung weil hier das SNR höher sein kann. Daher ist anzunehmen, dass in diesem Bereich die Methode zunächst ihre Anwendung finden wird. Allerdings ist hierfür die Stabilität des Phasenplattensystems sehr wichtig, um ausreichende Kohärenz zu erzielen. Mit den Verbesserungen an dem Aufladungsverhalten wird man diesem Ziel deutlich näher kommen.

### 3.3.4 PHASENPLATTEN HOLOGRAPHIE

Im vorherigen Kapitel wurde das Rekonstruktionsverfahren analytisch hergeleitet. Es wurde an Phasenkontrast-Bildern von Platin Nanopartikeln erprobt. In diesem Kapitel wird beispielhaft anhand experimenteller Bilder das Verfahren nochmal erläutert und verifiziert.

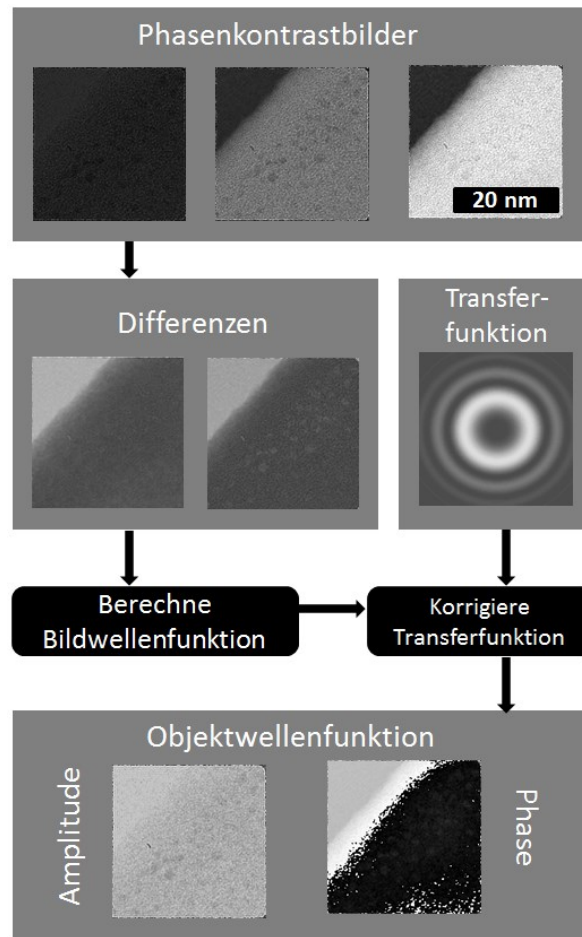
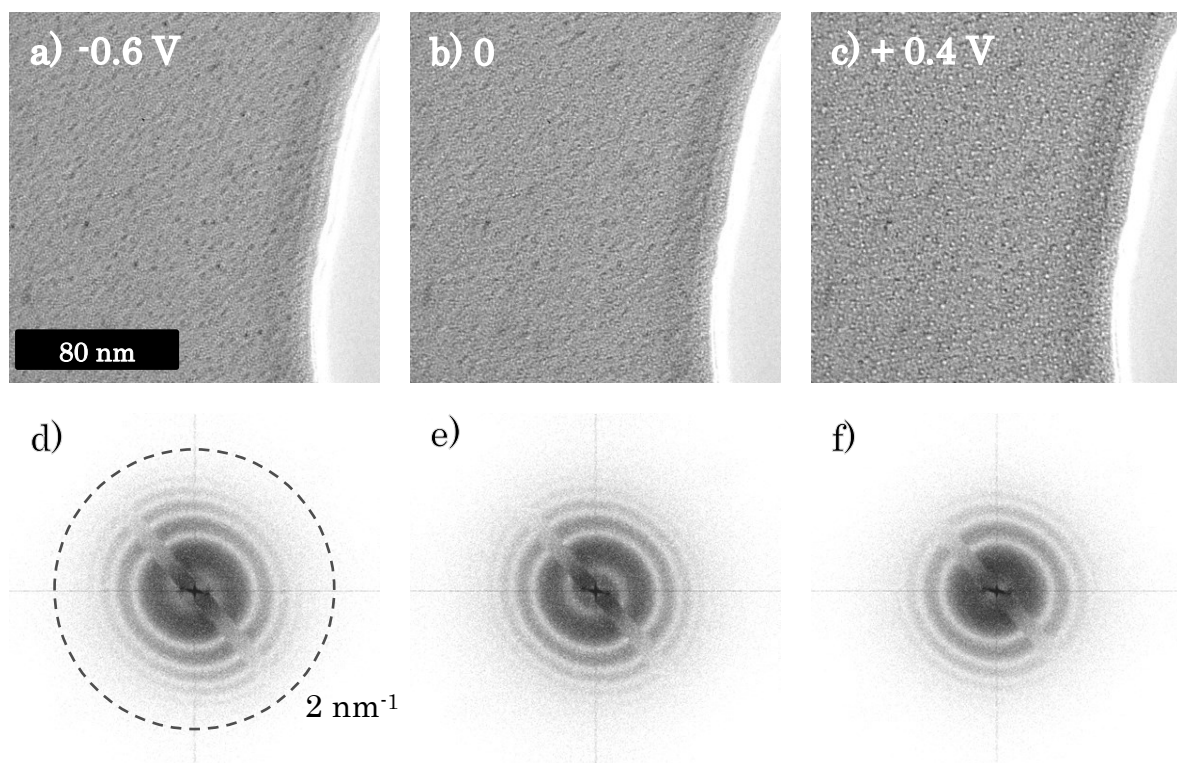


ABBILDUNG 66: SCHEMATISCHE VORGEHENSWEISE BEI DER REKONSTRUKTION DER OBJEKTWELLENFUNKTION AUS PHASENKONTRAST-BILDERN.

Abbildung 66 zeigt schematisch das Vorgehen bei der Rekonstruktion der Wellenfunktion aus Phasenkontrast-Bildern. Zunächst werden drei Aufnahmen erstellt mit unterschiedlichen Phasenschiebungen. Es ist nicht zwangsläufig nötig, dass die Phasenschiebungen einen Bereich von  $\pi$  umfassen, allerdings sollten die Phasenschiebungen am besten so gewählt werden, dass der Kontrastunterschied zwischen den drei Bildern möglichst stark ist. Die Bilder sollten nach Möglichkeit einen Vakuumbereich enthalten. Ist dies nicht möglich, so sollte wenigstens ein Referenzbild mit Vakuum unter exakt denselben Bedingungen aufgenommen werden. Es folgt die Vorbereitung der Bilder für die Rekonstruktion wie in Abschnitt 3.3.1 beschrieben. Sind die

Bilder aufgenommen, wird zunächst der Defokus bestimmt. Hier gilt, dass ein kleiner Defokus optimaler für ein gutes Bild ist, da unter anderem die partielle räumliche Kohärenz die Auflösung reduziert. Ist das Bestimmen des Defokus auf Grund einer geringen Anzahl von Thon-Ringen im Diffraktogramm nicht möglich, sollte ein Referenz-Bild mit höherer Vergrößerung aufgenommen werden. Werden die Bilder mit einem Binning-Modus aufgenommen, so kann auch ein einzelnes ungebinntes Bild herangezogen werden. Anschließend müssen die drei Bilder ausgerichtet werden.

Abbildung 67 a)-c) zeigt als Beispiel Phasen-Kontrast Bilder von Platin-Partikeln mit einer Größe von wenigen Nanometern auf einem Kohlenstoff-film. Die Bilder wurden mit dem Zeiss 923 Omega bei Verwendung einer Zach Phasenplatte aufgenommen. Die angelegten Spannungen betragen -0,6 Volt, 0 Volt und 0.4 Volt. Abbildung 67 d)-f) zeigt die zugehörigen Diffraktogramme aus denen die Defokus-Werte und die Phasenschiebungen bestimmt wurden.



**ABBILDUNG 67: PHASENKONTRAST AUFNAHMEN VON PLATIN NANOPARTIKEL MIT UNTERSCHIEDLICHEN PHASENSCHIEBUNGEN IM NULLSTRAHL. A)  $U_{PP} = -0.6 \text{ V}$   $\Phi_{PP} = -0.28 \pi$ , B)  $U_{PP} = 0.0 \text{ V}$   $\Phi_{PP} = -0.13 \pi$ , C)  $U_{PP} = 0.4 \text{ V}$   $\Phi_{PP} = 0.08 \pi$ , D) BIS F) DIE ZUGEHÖRIGEN DIFFRAKTOGRAMME. DER DEFOKUS BETRUG  $Z = -460 \text{ NM}$ .**

Aus den drei Phasenkontrast-Abbildungen werden zwei Differenzbilder entsprechend Gleichung (3.16) berechnet. Dabei wird dokumentiert welche Bilder mit welchen Phasenschiebungen jeweils von einander abgezogen wurden. Nun kann die Berechnung der Wellenfunktion durchgeführt werden. Dabei wird für jeden Bildpunkt die Amplitude und Phase aus den Werten der beiden Differenz-Bilder und den zugehörigen Phasenschiebungen berechnet entsprechend Gleichung (3.19) und (3.20). Das Verfahren war in Abschnitt 3.3.3 beschrieben.

Abbildung 68 zeigt vergrößerte Ausschnitte aus den Differenz-Bildern für das Platin-Partikel-Beispiel. Dabei ist in Bild a) deutlich der negative Kontrast in der Differenz an der Stelle der Nanopartikel zu erkennen. Das bedeutet, dass bei zunehmender negativer Phasenschiebung der Kontrast der Partikel dunkler wird. In Bild b) ist das Gegenteil zu erkennen. Bei Zunahme der Phasenschiebung von  $-0.13 \pi$  auf  $+0.08 \pi$  werden die Partikel heller, und somit wird in der Differenz ein positiver Kontrast erzeugt. Die Bilder zeigen, dass die Partikel ein deutliches Phasenkontrast-Signal erzeugen. Bezogen auf das maximale Signal beträgt das SNR in den beiden Bildern etwas 4:1 was für eine Rekonstruktion gerade ausreichend ist.

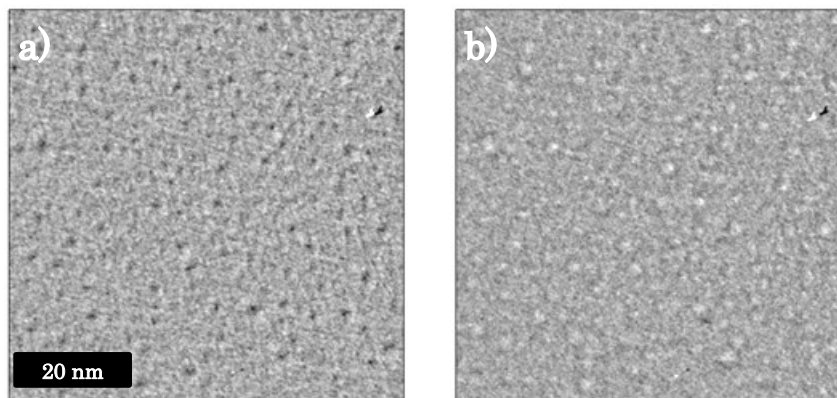
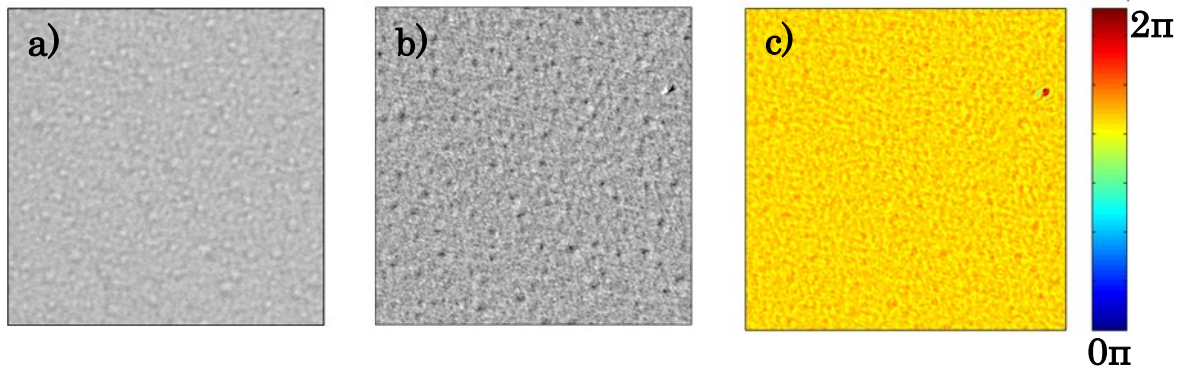


ABBILDUNG 68: AUSSCHNITT AUS DEN BEIDEN DIFFERENZ-BILDERN DER PT-PARTIKEL. A) DIFFERENZ ZWISCHEN ABBILDUNG 67 A) UND B), c) DIFFERENZ ZWISCHEN ABBILDUNG 67 C) UND B)

Da im Fourier-Raum das Signal zu hohen Raumfrequenzen naturgemäß abnimmt, muss darauf geachtet, dass es bei der Berechnung nicht zur Division durch Null kommt Gleichung (3.19). Eine effektive Vorgehensweise ist es, eine Aperturfunktion zu verwenden. Da man aber nicht unnötig die Auflösung zu sehr einschränken möchte, nutzt man am besten als Raumfrequenz für die Blende das Ergebnis aus einem Young-Fringe Test. Es verbleiben meist dennoch einige Werte im Fourier-Raum welche keine Ergebnisse liefern. Diese werden dann auf Null gesetzt.

Das Ergebnis ist die Bild-Wellenfunktion welche noch durch den Einfluss der Linsenfehler verzerrt ist. Durch Korrektur mit der Transfer-Funktion inklusive der Modulations-Transferfunktion können der Effekt der Objektivlinsen-Aberrationen und der Einfluss der CCD-Kamera korrigiert werden, so dass aus der Bild-Wellenfunktion die Objekt-Wellenfunktion berechnet werden kann. Diese liefert nun Amplitude und Phase für das untersuchte Objekt und kann für weitere Bildsimulation oder Analysen der Zusammensetzung der Probe verwendet werden.



**ABBILDUNG 69: ERGEBNIS DES REKONSTRUKTIONSVERFAHRENS. A) ABBILDUNG DER Pt-PARTIKEL B) DIFFERENZ BILD AUS 2 PHASENKONTRAST BILDERN C) PHASE DER REKONSTRUIERTEN WELLENFUNKTION**

Abbildung 69 zeigt nochmal die drei Schritte anhand der Pt-Partikel. Bild a) zeigt den Bildausschnitt in Abbildung 67 c). Bild b) zeigt die Differenz aus Abbildung 68 a). Die rekonstruierte Phase wird in c) dargestellt. Die einzelnen Partikel sind deutlich an der etwas höheren Phasenschiebung zu erkennen. Linienprofile über einzelne Partikel haben ergeben, dass die Phasenschiebung etwa  $0.2 \pi$  gegenüber dem Hintergrund (Kohlenstofffilm) beträgt. Der Vergleich mit den in Abbildung 49 gezeigten und mit Off-Axis Holographie untersuchten Pt-Partikel ergab eine gute Übereinstimmung unter Berücksichtigung der unterschiedlichen Beschleunigungsspannung von 120 kV bzw. 200 kV.



## 4 EXPERIMENTE MIT ZACH-PHASENPLATTEN

*Damit eine einwandfreie Phasenschiebung vorgenommen werden kann, darf in der Beugungsfigur einer Überdeckung zwischen Primärstrahl und dem Teil der Beugungsfigur, der in der Phase gegenüber dem Primärstrahl verschoben werden soll, nicht stattfinden. Hiermit ist eine Beziehung zwischen der Kondensator-Apertur  $\alpha_k$  und der Größe  $D$  des Objekts, das allenfalls noch mit vollem Kontrast abgebildet werden kann, aufgestellt:  $\alpha_k < \lambda/D$ .*

*Um also möglichst große Objekt mit dem Phasenkontrastverfahren abbilden zu können, ist eine möglichst parallele Beleuchtung notwendig.*

H. Boersch, Juni 1986

In diesem Kapitel werden Experimente mit einer elektrostatischen Zach Phasenplatte vorgestellt. Die meisten Experimente wurden an einem Zeiss 923 Omega durchgeführt, welches mit einer FEG ausgestattet ist und bei 200 kV betrieben wurde. Wurden Aufnahmen unter anderen Bedingungen oder mit einem anderen Mikroskop angefertigt, so ist dies vermerkt. Die Experimente sind in drei typischen Anwendungsgebieten für Phasenplatten zuzuordnen. Das erste Kapitel (4.1) zeigt einige Anwendungen der „konventionellen“ Phasenplatten Transmissionselektronenmikroskopie. Darunter versteht man die Verwendung einer Phasenplatte bei sehr dünnen Proben, die geringen Kontrast zeigen. Im zweiten Kapitel (4.2) wird der Einsatz von Phasenplatten bei biologischen Proben gezeigt, die in Eis eingebettet waren und im gefrorenen Zustand mikroskopiert wurden. Im letzten Kapitel (4.3) werden erste Versuche gezeigt, eine Zach Phasenplatte in der hochauflösenden TEM zu verwenden.

### 4.1 KONVENTIONELLE PP-TEM

Physikalische Phasenplatten sind ursprünglich als Instrument entwickelt worden, um Proben mit sehr geringem Kontrast in einem Mikroskop sichtbar zu machen ohne das Bild zu defokussieren. Mit zunehmender Objektgröße werden größere Defokus-Werte benötigt um das Objekt sichtbar zu machen. Die damit einhergehende zunehmende Delokalisierung der Bildinformation motiviert den Einsatz von Phasenplatten. Je nach angestrebter Auflösung kann „große Objekte“ in diesem Zusammenhang bei einigen Nanometern anfangen aber auch mehrere 10 Nanometer bedeuten. Der nötige Defokus, um

diese Objekte sichtbar zu machen, variiert in Abhängigkeit der erzeugten Phasenschiebung im Objekt, der Objektgröße und der verwendeten Beschleunigungsspannung und beträgt häufig einige Mikrometer. Dies bedingt einen starken Verlust an Auflösung. Wie Abschnitt 2.4.2 gezeigt, befinden wir uns allerdings bei der Verwendung physikalischer Phasenplatten zur Umgehung dieses Problems für gewöhnlich im Bereich der Cut-on Periodizität. Für das verwendete Zeiss 923 befindet sich diese Frequenz je nach Beschleunigungsspannung in einem Bereich um 10 nm. Im Folgenden werden nun zwei völlig unterschiedliche Proben als Vertreter typischer Objekte untersucht, deren Kontrast durch den Einsatz einer Phasenplatte deutlich verstärkt werden konnte. Das sind zum einen Nanopartikel aus unterschiedlichen Metallen und Verbindungen welche eine typische Größe von 1-8 nm aufweisen, zum anderen sind es Polymer-Mischungen. Letztere sind Proben, die in einem Transmissionselektronenmikroskop nur sehr schwierig untersucht werden können, da sich das Streuvermögen der unterschiedlichen organischen Komponenten kaum unterscheidet.

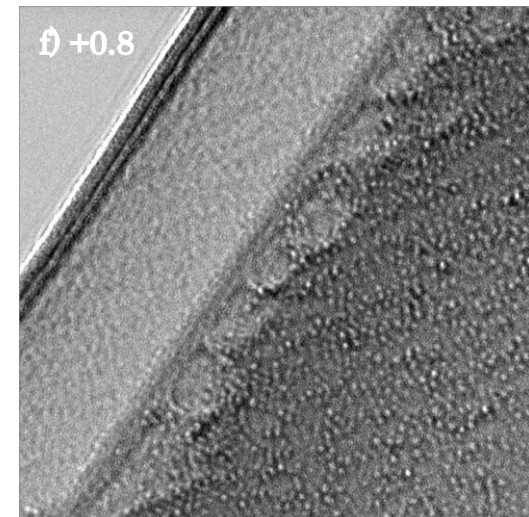
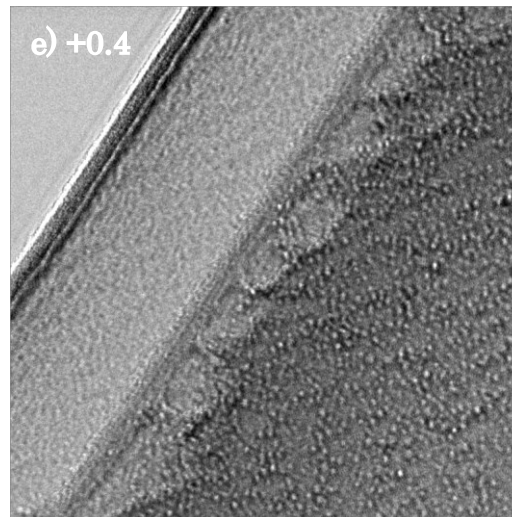
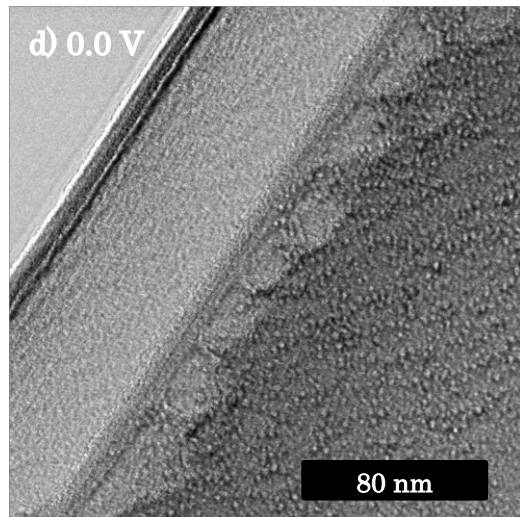
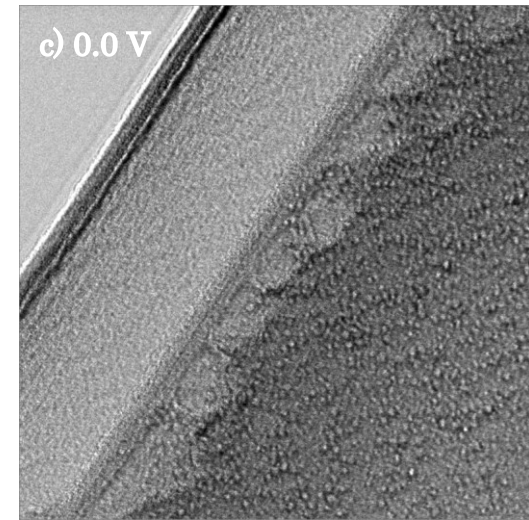
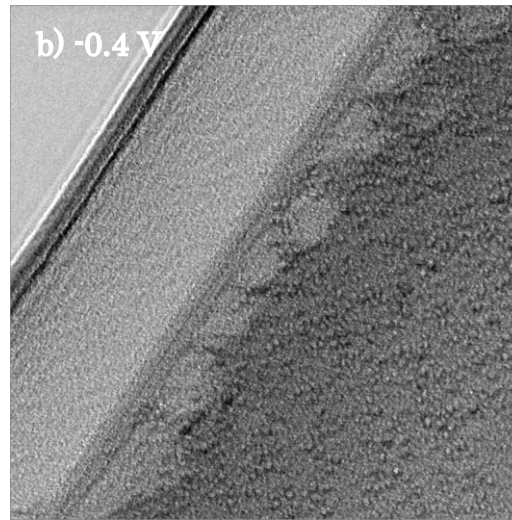
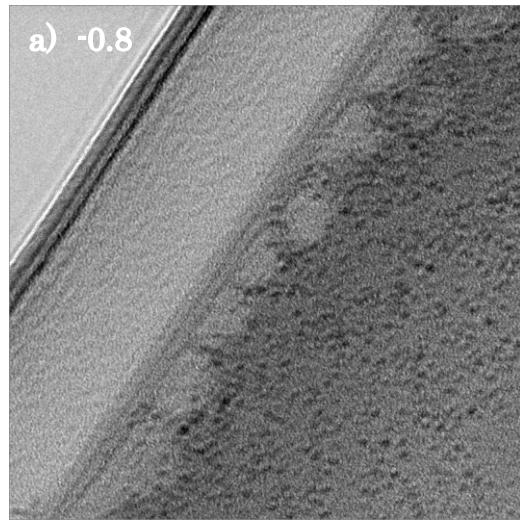
#### 4.1.1 NANOPARTIKEL

Nanopartikel sind Objekte deren Kontrast ohne Verwendung einer PP meist nur durch Defokussieren hohe Werte annimmt. Sie sind wegen ihrer Größe hervorragend geeignet, um die Funktionsweise einer Phasenplatte zu testen. Tabelle 9 zeigt einen Überblick über die Größe verschiedener Nanopartikel, die in dieser Arbeit untersucht wurden. Mit ihrer Größe können sie leicht mit dem Zeiss 923 aufgelöst werden. Andererseits sind sie nicht zu groß, so dass deren Abbildung starke Abbildungsartefakte durch die Cut-on Frequenz und den Steg der Phasenplatte vermieden werden.

Partikel	Platin	Gold	PbSe	CdSe
Größe	1-3 nm	ca. 2 nm	ca. 6 nm	ca. 8 nm

**TABELLE 9: ÜBERSICHT ÜBER DIE GRÖÖE (DURCHMESSER) VERSCHIEDENER UNTERSUCHTER NANOPARTIKEL**

Die kleinen Platin-Partikel wurden bereits im Zusammenhang mit der Wellenfunktion-Rekonstruktion gezeigt. Als Vertreter der sehr kleinen Nanopartikel werden Abbildungen von Goldpartikeln mit einem Durchmesser von etwa 2 nm gezeigt. Diese Partikel sind sehr klein und verhalten sich in einem Zeiss 923 nahezu wie ein schwaches Phasenobjekt.

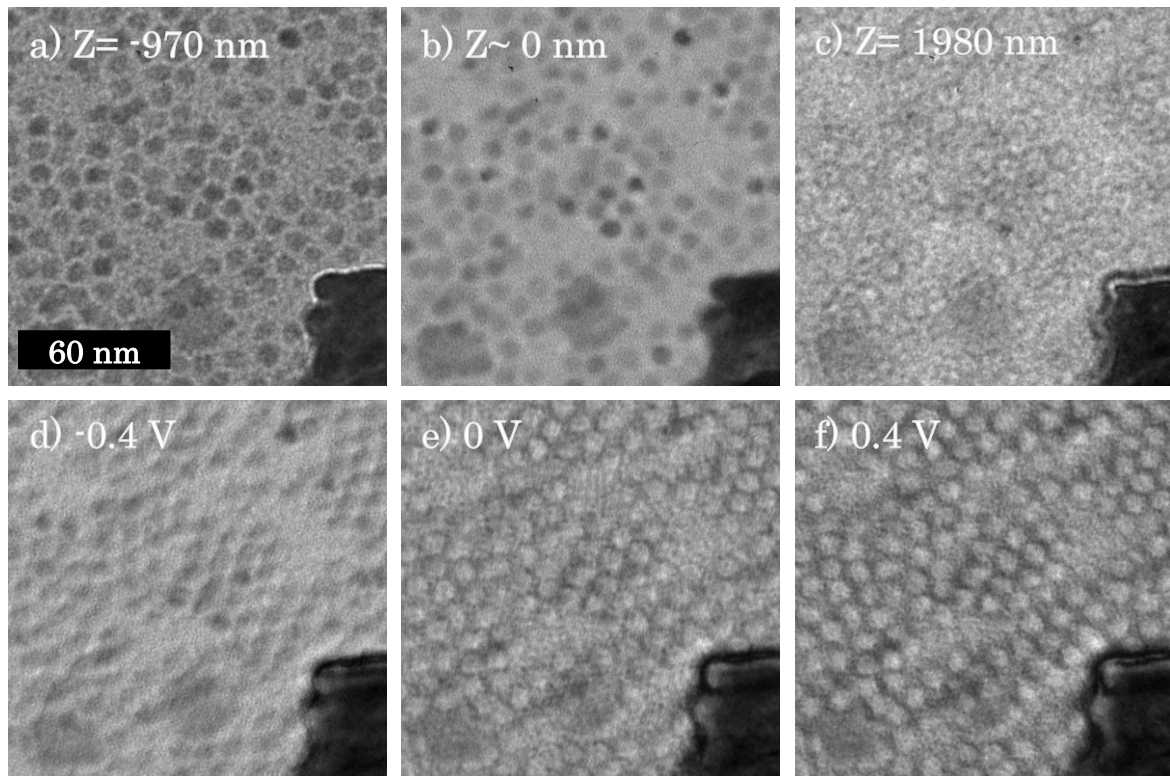


**ABBILDUNG 70: PHASENKONTRAST-AUFNAHMEN VON GOLD NANOPARTIKELN AUF KOHLENSTOFFFILM MIT VERSCHIEDENEN AN DIE ZACH PHASENPLATTE ANGELEGTE SPANNUNGEN. DEUTLICHE KONTRASTUMKEHR ZWISCHEN -0.8V UND +0.8 V IST ERKENNBAR.**

Bei diesen Partikeln gelang es, Phasenkontrast-Aufnahmen sehr nahe an den optimalen Fokus-Bedingungen aufzunehmen. Abbildung 70 zeigt eine Phasenschiebungsserie aufgenommen mit dem Zeiss 923 bei 200 kV. Neben den Partikeln mit punktförmigen hellem oder dunklen Kontrast zeigen die Bilder die aufgestellte Kante des Kohlenstofffilm-Substrats in der oberen linken Ecke. Die angelegte Spannung an die Zach Phasenplatte variierte von -0.8 Volt bis +0.8 Volt. Da das Diffraktogramm keine Thon-Ringe zeigte, war die Defokus-Bestimmung nicht durchzuführen. Er beträgt daher weniger als etwa 100 nm. Bild c) und d) sind beide bei 0 Volt angelegter Spannung aufgenommen und dienen den beiden Reihen als Referenz. Die Phasenschiebung ohne Spannung beträgt etwa  $0.1 \pi$ . Bild a) zeigt deutlich dunkle Gold-Partikel bei einer Spannung von -0.8 Volt, was etwa einer Phasenschiebung von  $-0.3 \pi$  entspricht. Bei zunehmender Spannung verringert sich der Kontrast in Bild b) zum Minimum bei einer Phasenschiebung von  $-0.1 \pi$ . Je nach Partikel-Größe sind die Teilchen noch gut oder gar nicht mehr zu erkennen. Ohne angelegte Spannung erscheinen die Partikel hell gegenüber dem dunkleren Kohlenstofffilm. Mit weiter zunehmender Spannung wird der Kontrast in den Bildern e) und f) weiter gesteigert. Die Phasenschiebungen bei den Spannungen 0.4 Volt und 0.8 Volt betragen etwa  $0.3 \pi$  und  $0.5 \pi$ .

Die Aufnahmen zeigen Goldpartikel mit Phasenschiebungen von fast 180 Grad. Dadurch wird der maximal mögliche Kontrastumfang abgebildet, der durch verschiedene Phasenschiebungen durch Phasenplatten oder Defokus möglich ist. Eine Vorzugsrichtung oder ein Einfluss der Phasenplatte auf den Kontrast der Partikel ist mit Ausnahme der Phasenschiebung nicht auszumachen. Die Partikelgröße ist mit etwa 2 nm deutlich unterhalb der Cut-on-Periodizität, daher wird eine optimale Funktion der Phasenplatte erwartet und auch erfüllt.

In Abbildung 71 sind Phasenkontrast-Aufnahmen von PbSe (Blei-Selenid) Partikeln gezeigt, die mit einer Größe von 6 nm etwa im Bereich der Cut-on-Frequenz liegen. Die Abbildungen 71 a) bis c) wurden bei unterschiedlichen Defokus-Werten und ohne PP aufgenommen. Die Abbildungen 71 d) bis f) wurden mit unterschiedlichen an die Phasenplatte angelegten Spannungen aufgenommen. Alle Bilder wurden mit dem Zeiss 923 bei 120 kV aufgenommen.



**ABBILDUNG 71: AUFNAHMEN VON PbSe-PARTIKELN UNTER UNTERSCHIEDLICHEN BEDINGUNGEN. OHNE PHASENPLATTE: A) UNTERFOKUS-BILD, B) FOKUSSIERTES BILD, C) ÜBERFOKUS-BILD MIT PHASENPLATTE  $Z = -730$  NM : D)  $U_{PP} = -0.4$  V,  $\Phi_{PP} = 0$ , E)  $0$  V,  $\pi/4$ , F)  $0.4$  V,  $\pi/2$**

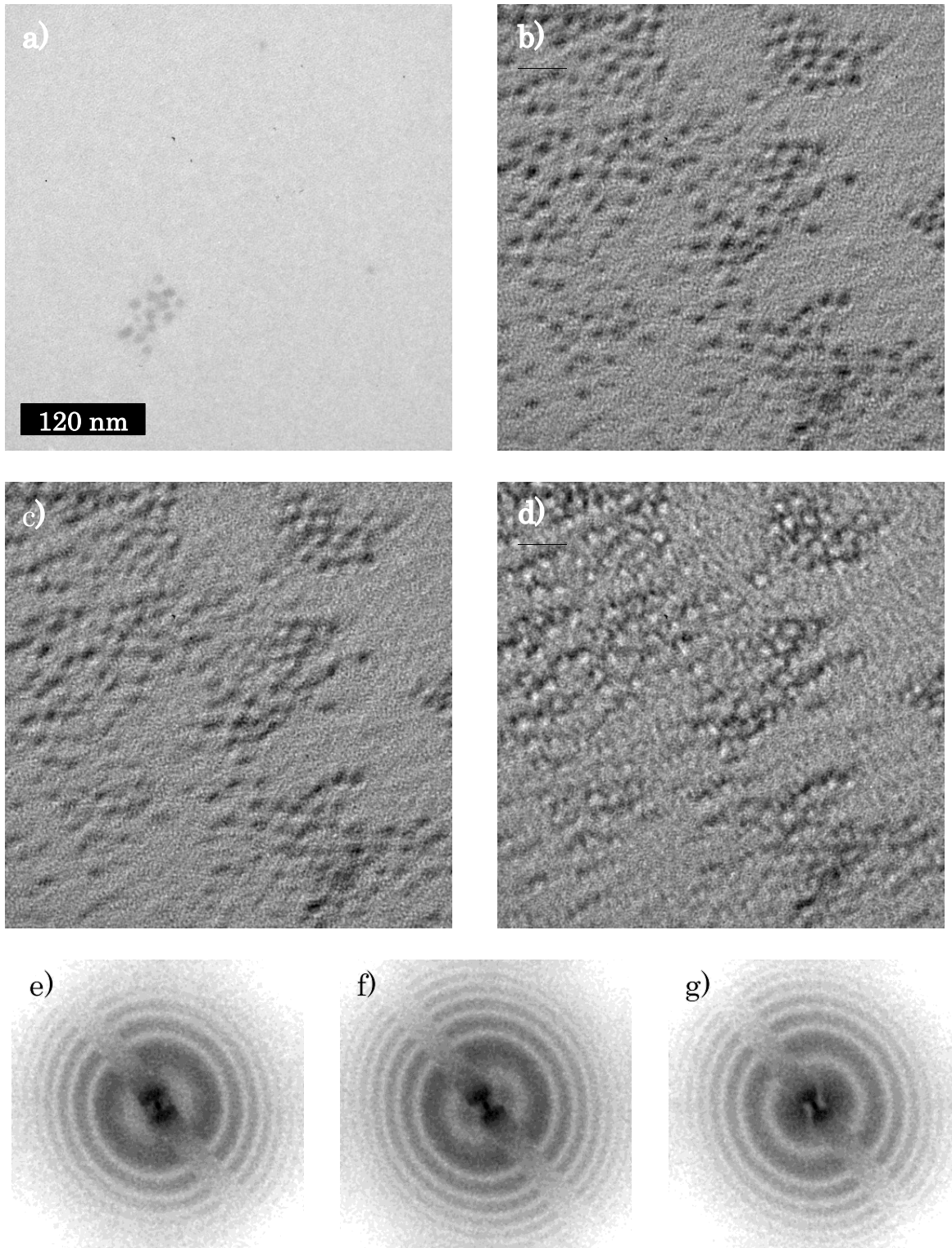
Zunächst fällt auf, dass diese Partikel nicht als schwache Phasenobjekte interpretiert werden können, da sie bereits bei sehr geringem Defokus deutlichen Kontrast aufweisen (Abbildung 71 b)). Die Bilder a) und c) hingegen zeigen die Veränderung des Phasenkontrastes durch Defokussieren. Wobei durch den starken Amplituden-Anteil ein großer Überfokus benötigt wird um die Partikel heller erscheinen zu lassen. Die Phasenkontrast Aufnahmen mit der Zach Phasenplatte wurden bei einem Defokus von etwa  $-730$  nm aufgenommen. Bild f) entspricht dabei dem Bild mit der größten Phasenschiebung von  $\pi/2$  und Bild d) dem ohne Phasenschiebung. Der Unterschied zwischen Bild a) und d) entsteht zum größten Teil durch die Apertur und durch den Steg der Zach-Phasenplatte die einen Teil der Elektronen abschattet. Außerdem scheinen Aufladungen die Bildqualität zu mindern. Da es nötig war, eine Spannung von  $-0.4$  Volt anzulegen, um die Phasenschiebung durch Aufladungen zu kompensieren, kann man daraus schließen, dass es nahe der Spitze zu Aberrationen auf Grund von Aufladungen kommt.

Deutlich zu erkennen ist die Kontrastverbesserung zwischen Bild c) und f). Beide Bilder zeigen negativen Phasenkontrast, also helle Partikel auf dunklerem Hintergrund. In Bild c) ist dieser Kontrast durch einen starken Überfo-

kus erzeugt, welcher nur geringen Kontrast bei niedrigen Raumfrequenzen erzeugt. Wird nun bei kleinerem Defokus eine Phasenschiebung durch die Phasenplatte erzeugt, so wird der Kontrast verstärkt und die Partikel werden heller. Dies konnte mit den PbSe Partikeln deutlich gezeigt werden. Der Einfluss durch das inhomogene Potential der Zach-Phasenplatte lässt sich in den Bildern erahnen, fällt aber durch die geringe Größe der Partikel deutlich geringer aus, als bei den folgenden Partikeln.

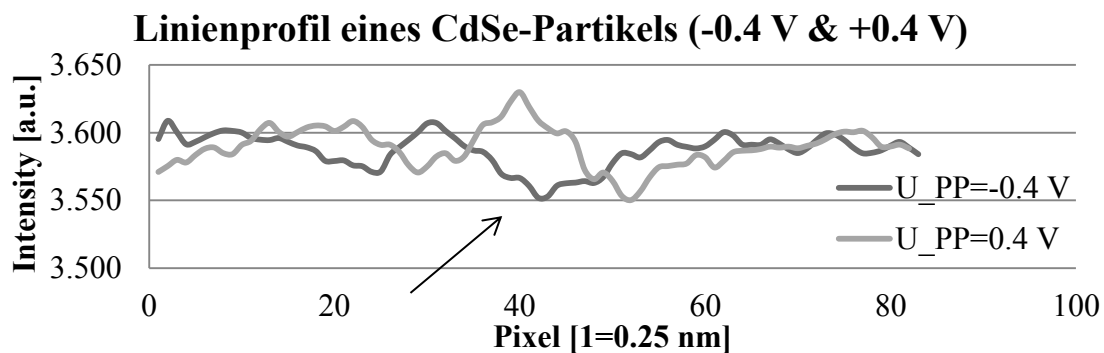
Die CdSe (Cadmium-Selenid) Partikel sind etwas größer als PbSe Partikel. Mit etwa 8 nm Durchmesser liegt ihre Raumfrequenz sehr nahe an der Spitze der Zach Phasenplatte. Abbildung 72 a) zeigt ein fokussiertes Bild dieser Partikel und demonstriert den geringen Kontrast gegenüber dem Kohlenstofffilm welcher als Unterlage dient. Dabei zeigt diese Aufnahme eine andere Stelle als die folgenden, da nach Einbringen der Phasenplatte und deren Justage, dieselbe Probenstelle nicht wiedergefunden wurde. Abbildung 72 b)-d) zeigt Bilder mit verschiedenen Phasenschiebungen durch die Zach Phasenplatte. Die Bilder wurden mit dem Zeiss 923 bei 200 kV aufgenommen. Die Diffraktogramme dieser Bilder sind in Abbildung 72 e)-f) zu sehen. Der Anstieg der PCTF nahe der Spitze der Zach-Phasenplatte ist deutlich durch die Verschiebung der Thon-Ringe zu erkennen. Der Kontrast der Partikel ist in Abbildung 72 b) komplementär zu dem in Abbildung 72 d) was durch die Schwache-Phasenobjekt-Näherung vorhergesagt wird. Abbildung 73 zeigt Intensitäts-Linienprofile eines CdSe-Partikels (Position durch schwarzen Pfeil markiert) gemessen einmal in Abbildung 72 b) und einmal in d), also den Bildern mit entgegengesetzten Spannungen. Es ist deutlich die komplementäre Intensität zu erkennen. Außerdem ist auch im Falle von Abbildung 72 b) (-0.4 Volt, -0.5 n) eine deutlich Verzerrung des Partikel-Kontrastes erkennbar.

Diese Aufnahmen sind bei einer mittleren Vergrößerung von etwa 50.000-fach aufgenommen. Die Thon-Ringe in den Diffraktogrammen legen nahe, dass ein Defokuswert von  $Z = -720$  nm vorlag. Daraus allein ergibt sich schon eine Kontrastverbesserung gegenüber dem fokussierten Bild. Da die Zach Phasenplatte auch gleichzeitig als Apertur dient, wird durch das Filtern der inkohärenten Elektronen mit großen Streuwinkeln zusätzlich Kontrast erzeugt. Relevant für die Demonstration der Zach Phasenplatte ist in diesen Bildern die deutliche Kontrastumkehr und die richtungsabhängige Beeinflussung des Kontrastes bei Objekten nahe der Cut-On-Frequenz. Betrachtet man Abbildung 72 c) und d) so fällt einem unwillkürlich die Vorzugsrichtung in den beiden Bildern auf. In c) wirken die Partikel geringfügig von der linken unteren Ecke in die obere rechte Ecke des Bildes verzerrt.



**ABBILDUNG 72: AUFNAHMEN VON CdSe-PARTIKELN MIT EINEM ZEISS 923 BEI 200 kV. A) FOKUS-  
 SIERTES BILD OHNE PP, B) PHASENKONTRAST-AUFNAHME MIT -0.4 VOLT SPANNUNG, C) 0 VOLT, D)  
 +0.4 VOLT. E) BIS G) : PASSENDE DIFFRAKTOGRAMME ZU B) BIS D)**

Dies entspricht einer Richtung senkrecht zur Richtung des Zach Phasenplatten Steges. In d) sind deutliche Verzerrungen senkrecht dazu zu erkennen, also von der oberen linken Ecke in die rechte untere Ecke des Bildes. Vor allem haben die Partikel einen Janus-artigen Kontrast, bei dem die obere Hälfte sehr dunkel wirkt, und die untere Hälfte sehr hell. Dies lässt sich mit den unterschiedlichen Einflüssen der unterschiedlichen Kontrastarten bei einer Zach Phasenplatte erklären wie in 3.2.4 beschrieben. Während in c) Phasenkontrast in der Nähe der Zach-Spitze erzeugt wird (zu erkennen am dunklen Thon-Ring nahe der Phasenplatte in f)) erzeugt in d) lediglich die Spitze selbst Single-Side-Band Kontrast (siehe g)). Diese beiden Effekte liegen in der Beugungsebene senkrecht zu einander, wodurch bei der Variation der Phasenschiebung sich die Vorzugsrichtung des Kontrasts dieser Raumfrequenzen ändert.



**ABBILDUNG 73: INTENSITÄTS-LINIENPROFILE ÜBER EIN CDSE-PARTIKELS (ETWA AN POSITION MARKIERT DURCH DEN PFEIL) MIT UNTERSCHIEDLICHER PHASENPLATTEN PHASENSCHIEBUNG. DUNKELGRAU: -0.4 VOLT, HELLGRAU: +0.4 VOLT. ZU ERKENNEN IST DIE KONTRASTUMKEHR DURCH ANGELEGTE SPANNUNG MIT UNTERSCHIEDLICHEM VORZEICHEN.**

Die letzten beiden Beispiele für Abbildungen von Partikeln haben gezeigt, dass der Bildkontrast durch die Eigenarten einer Zach Phasenplatte gestört sein kann. Um noch größere Partikel zu untersuchen, wurde versucht Gold-Marker abzubilden. Die Partikel die in der TEM-Tomographie als Positionsmarker verwendet werden können, wiesen einen Durchmesser von ca. 20 nm auf. Allerdings war es mit dem Zeiss 923 bei einer Beschleunigungsspannung von 200 kV nicht möglich diese Partikel abzubilden.

Zusammenfassend kann man über die Untersuchungen an Nanopartikeln sagen, dass diese sehr gut geeignet sind um die phasenschiebenden Eigenschaften der Zach Phasenplatte zu verifizieren. An ihnen lässt sich der Einfluss der Zach Spitze und der Einfluss des inhomogenen Potentials zeigen.



Auch die durch die Näherung des schwachen Phasenobjekts vorhergesagte Kontrastumkehr lässt sich demonstrieren. Durch das in Kapitel 3.3.4 beschriebene Verfahren zur Rekonstruktion der Wellenfunktion lässt sich die Phasenschiebung bestimmen, die in den Partikeln hervorgerufen wird. Daraus lässt sich dann zum Beispiel das mittlere innere Kristallpotential bestimmen. Beschränkt man allerdings die Betrachtung auf den erzielten Kontrast, so lässt sich für diese Nanopartikel festhalten, dass sie zwar eine optimale Größe für heutige physikalische Phasenplatten aufweisen, sie allerdings auch ohne Phasenplatte leicht abzubilden sind. Die Defokus-Werte, die für das Abbilden dieser Objekte nötig sind, bleiben relativ klein. Die Delokalisation ist im Vergleich zu der Objektgröße noch nicht so gravierend, dass die Interpretation des Bildkontrastes deutlich erschwert ist. Lediglich bei sehr nahe nebeneinander liegenden Partikeln überlappt sich der delokalisierte Kontrast und macht eine Interpretation schwierig. Da für die metallischen Teilchen der Amplitudenkontrast nicht vernachlässigbar ist, erreicht man sogar einen deutlichen Kontrast unter fokussierten Bedingungen.

#### *4.1.2 POLYMERE (ORGANISCHE SOLARZELLEN)*

Absorberschichten organischer Solarzellen standen ebenfalls im Fokus der Phasenkontrast-Experimente. Sie bestehen aus einem Gemisch aus Elektronen (n-) und Löcher (p-)leitenden Polymeren, die sich in Bezug auf ihr Streuverhalten nur wenig unterscheiden. Die Abbildung der Größe und Verteilung der n- und p-leitenden Bereiche ist für die Optimierung der Eigenschaften ein zentrales Anliegen und stellt gleichzeitig eine Herausforderung für die konventionelle TEM dar. Eine genauere Beschreibung der untersuchten Systeme bzw. der Materialien wird in Anhang C gegeben. An dieser Stelle soll zunächst auf die Schwierigkeit der Abbildung solcher Proben eingegangen werden. Dann sollen einige Beispiele experimenteller Bildern gegeben werden.

Die Schwierigkeit in der Abbildung hat ihre Ursache in der Ähnlichkeit der Zusammensetzung der Materialien. Auch die Dichte ist bei allen Materialien ähnlich gering. Erschwert wird die Abbildung durch die Tatsache, dass die Materialien im Wesentlichen aus Kohlenstoff und anderen leichten Elementen, die bei Elektronenenergien von mehr als 120 kV nur schwach gestreut werden. Klassische Hellfeld-Abbildungen, bei welchen Kontrast durch Streuabsorption (Massendickenkontrast) unter Verwendung einer kleinen Objektivblende entsteht, fallen für diese Materialien auf Grund der niedrigen Ordnungszahl der Elemente aus. Grundsätzlich ist der Kontrastunterschied gering, da in n- und p-leitendem Material kein wesentlicher Unterschied im Streuquerschnitt vorhanden ist. Die Abbildung mittels STEM ist denkbar, da sie sehr sensitiv auf auch geringe Unterschiede in der Ordnungszahl ist. Bei

sehr niedrigen Beschleunigungsspannungen wurden erfolgreich Abbildungen des Materials durchgeführt (Pfaff, Müller et al. 2011). Diese wurden allerdings mit einem Rasterelektronenmikroskop in Transmission und nicht mit einem Transmissionselektronenmikroskop durchgeführt.

Die n- und p-leitenden Bereiche in den Solarzellen haben eine Ausdehnung zwischen 10 und 100 nm. Unter der Annahme, dass es sich um schwache Phasenobjekte handelt, benötigt man zur Visualisierung dieser Strukturen mit Phasenkontrast einen Defokus von etwa 20  $\mu\text{m}$  und mehr. Abbildung 74 zeigt Aufnahmen von P3HT:PCBM aufgenommen mit einem Philips CM200 FEG. Bild a) wurde unter starkem Unterfokus ( $Z \sim -20 \mu\text{m}$ ) aufgenommen, b) bei geringem Defokus und c) unter starkem Überfokus ( $Z \sim 20 \mu\text{m}$ ). Lediglich in den defokussierten Bildern ist die längliche Struktur der P3HT Bereiche zu erkennen. Das fokussierte Bild zeigt keinen Kontrast. Die großflächigen Helligkeitsschwankungen haben ihre Ursache in der variierenden Probendicke. Berücksichtigt man die Delokalisation bei den notwendigen großen Defokus-Werten so wird die Interpretation der Bilder erheblich erschwert. Die genaue Strukturbreite ist schwer zu bestimmen. Empfehlenswert ist in diesem Fall eine Wellenfunktions-Rekonstruktion. Allerdings sind den beiden Methoden Grenzen gesetzt. So bietet die Off-Axis Holographie ein Gesichtsfeld von 30-40 nm, was für diese Proben extrem einschränkend wäre. Die Defokus-Serie benötigt eine Vielzahl an Bildern mit hohem Kontrast (-unterschied). Da für schwachen Kontrast bereits extrem defokussiert werden muss, ist es fraglich, ob eine Rekonstruktion auf Basis von Defokusserien erfolgreich wäre.

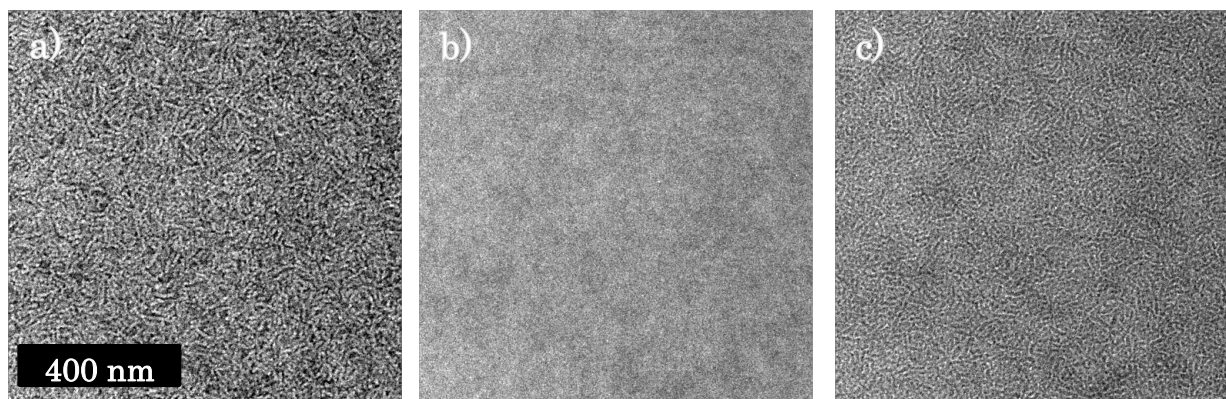
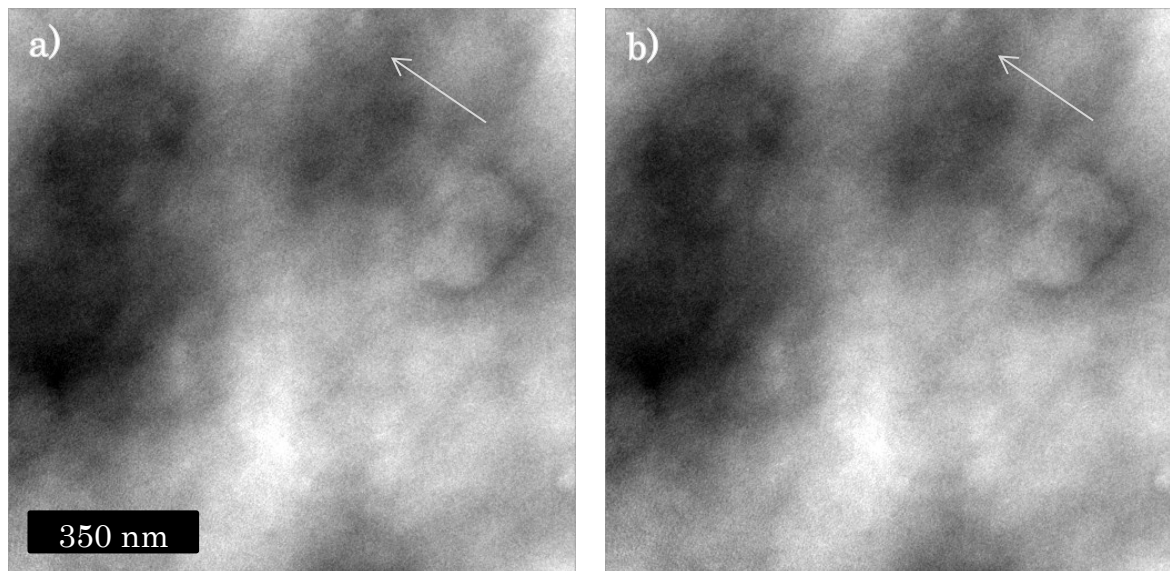


ABBILDUNG 74: TEM-AUFNAHMEN VON EINEM P3HT:PCBM-FILM (CM 200, 200kV) BEI VERSCHIEDENEN DEFOKUS-WERTEN A)  $Z \sim -20 \mu\text{m}$ , B)  $Z \sim 0 \mu\text{m}$ , C)  $Z \sim 20 \mu\text{m}$

Aus diesen Gründen sind diese Polymere ein Ziel der Phasenplatten-TEM. Diese sollte einen deutlich höheren Kontrast bei geringen Defokus-Werten liefern ohne starke Delokalisation.

Vorab muss zu den Untersuchungen an den Polymeren angemerkt werden, dass die beste theoretisch erzielbare Cut-on-Frequenz bisher die Abbildung von Strukturen bis maximal 10 nm zulässt. Die in Abbildung 74 sichtbaren Strukturen von etwa 20 nm liegen deutlich darüber. Dennoch wurde versucht Aufnahmen mit geringem Fokus aufzunehmen, da das Soft-Cut-on Verhalten der Zach Phasenplatte trotzdem Kontrast erzeugen könnte. Außerdem ist es schwer, die tatsächliche Größe der Strukturen zu bestimmen, da sie durch den starken Defokus delokalisiert sind.

Abbildung 75 zeigt zwei Aufnahmen desselben P3HT:PCBM Films bei gleicher Vergrößerung wie in Abbildung 74 und sehr geringem Defokus. Es ist eine großflächige Kontrastvariation zu erkennen welche den Kontrast des Bildes dominiert.



**ABBILDUNG 75: PHASENKONTRAST AUFNAHMEN EINES P3HT:PCBM FILMS BEI VERSCHIEDENEN AN DIE PHASENPLATTE ANGELEGTE SPANNUNGEN. A) 0 VOLT B) +0.9 VOLT GERINGE UNTERSCHIEDE IM MUSTER IN DEN HELLEREN STELLEN DEUTEN AUF PHASENKONTRAST HIN. DER PFEIL MARKIERT EINE STELLE MIT VERÄNDERTEM KONTRAST. (ZEISS 923, 200KV)**

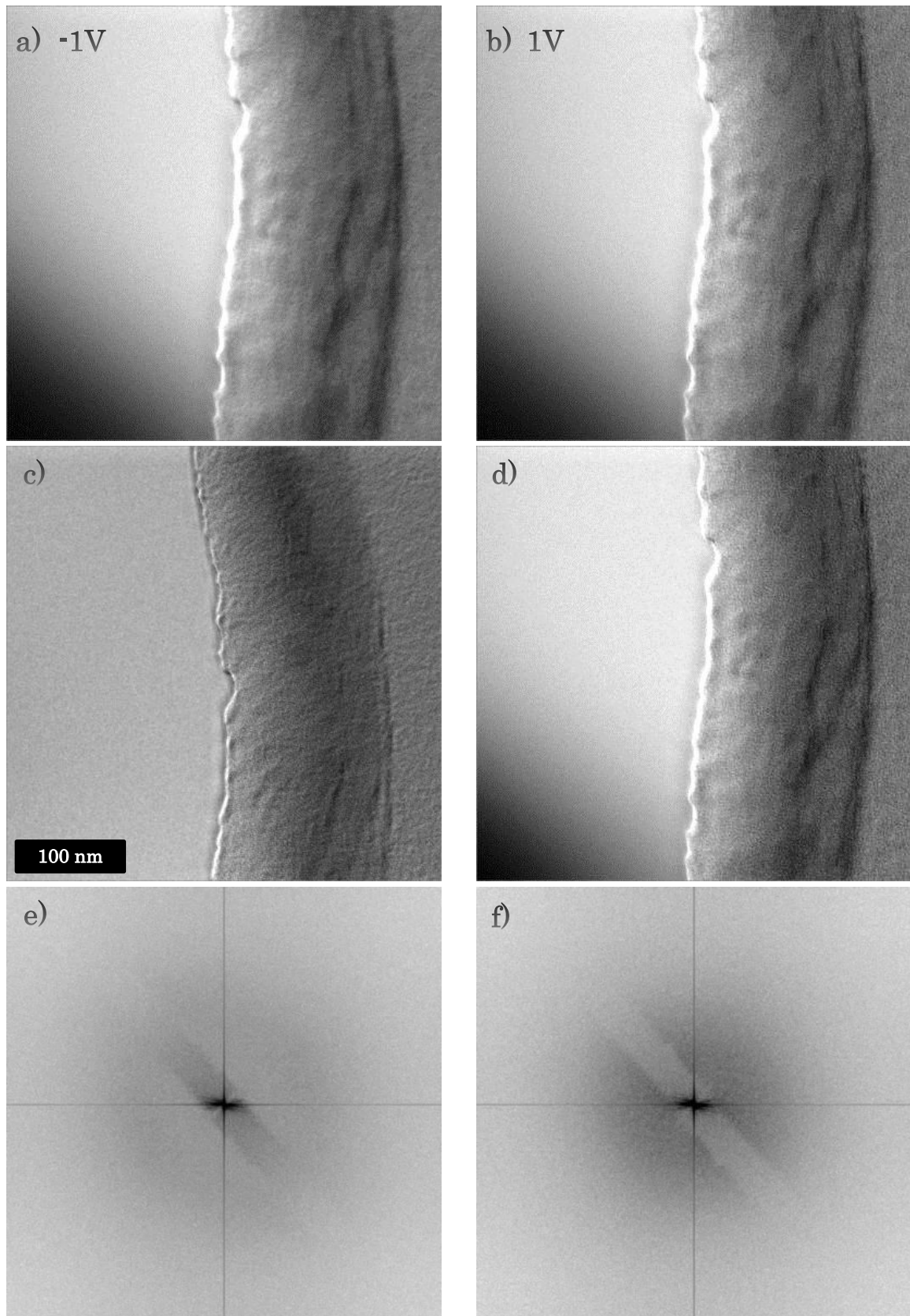
Dieser Kontrast entsteht durch die großen Dickenunterschiede aufgrund einer hohen Oberflächenrauigkeit der Probe. AFM Aufnahmen haben gezeigt, dass die Dicke lokal um mehrere 10 nm variiert bei einer Gesamtdicke von ca. 100 nm. Die dunklen Stellen weisen auf eine dickere Stelle hin. In den hellen Bereichen sind allerdings in den beiden Aufnahmen Unterschiede zu erkennen. Diese Unterschiede sind gering und nur schwer zu erkennen, entstehen aber durch die angelegte Spannung, und somit durch die unterschiedliche Phasenschiebung im Nullstrahl. Die durch einen Pfeil markierte Stelle in Abbildung 75 zeigt auf ein kleines Feature welches in Abbildung 75 a) heller erscheint und in Abbildung 75 b) dunkler.

Während das Auge diese Unterschiede gerade noch wahrnehmen kann, sind sie wesentlich schwerer zu quantifizieren. Die durchschnittliche Count-Zahl in den beiden Bildern in Abbildung 75 beträgt 17.000 Counts pro Pixel, wobei ein Pixel einer Fläche von  $0,6 * 0,6$  nm entspricht. Die Unterschiede zwischen den Bildern betragen im besten Fall 100 Counts. Das Rauschen in den Bildern liegt in derselben Größenordnung. Wollte man die kleinen Unterschiede deutlicher hervorheben wäre zum Beispiel eine höhere Vergrößerung von Vorteil. Allerdings nimmt dann die Count-Zahl ab, und somit auch die Count-Differenz der Unterschiede. Da die Unterschiede im Kontrast etwa 1% betragen, müsste man für eine quantitative Analyse die Count-Zahl noch einmal deutlich erhöhen. Dabei stößt man an die Grenzen einer CCD-Kamera (und CMOS, siehe Abschnitt 2.4.5). Es besteht die Möglichkeit mehrere Aufnahmen zu addieren und so das SNR zu erhöhen. Dennoch besteht die Hoffnung, den Kontrast deutlich verbessern zu können wenn die Cut-on-Frequenz reduziert wird. Es besteht die Möglichkeit der Frequenzfilterung mit Hilfe von Fourier-Filtern. Diese Methode ermöglicht es, bestimmte Raumfrequenzen hervorzuheben. Allerdings können durch die Filterung Artefakt-Strukturen entstehen die ursprünglich nicht in den Bildern vorhanden waren. Mit dieser Methode ließen sich zwar Unterschiede herausarbeiten, deren Ursprung in der Filtermethode nicht stichhaltig genug ausgeschlossen werden konnte.

In

Abbildung 76 werden Aufnahmen eines Mikrotom-Schnittes durch einen P3HT:PCBM Film gezeigt. Die Bilder zeigen eine Seitenansicht (Querschnitt) des Filmes aus Abbildung 75. Bild a) und b) sind Aufnahmen mit unterschiedlichen angelegten Spannungen. Die Phasenplatten-Spitze war extrem nah an den Nullstrahl platziert war, was anhand der Diffraktogramme in Abbildung 76 e) und f) zu erkennen ist. Die Wirkung der Spitze der PP ist in der unteren linken Ecke in Abbildung a), b) und d) zu erkennen. Diese entsteht durch einen Dunkelfeldanteil im Bild, da der Nullstrahl bereits teilweise von der Phasenplattenspitze verdeckt wird. Zum Vergleich ist in Bild c) der Mikrotomschnitt an fast derselben Stelle zu sehen, lediglich mit etwas entfernterer Phasenplatte. Bild d) zeigt hingegen die Situation aus Bild a) und b) lediglich mit defokussierter Objektivlinse und ohne angelegte Spannung an der PP.

Man stellt fest, dass es einen relativ großen Unterschied im Kontrast zwischen dem Bild c) und den restlichen drei Bildern gibt. Ein Unterschied zwischen den Bildern a) und b) ist hingegen kaum auszumachen. Der Grund für die geringe Entfernung der Phasenplatten zum Nullstrahl ist die vermeintlich bessere Cut-on-Frequenz.



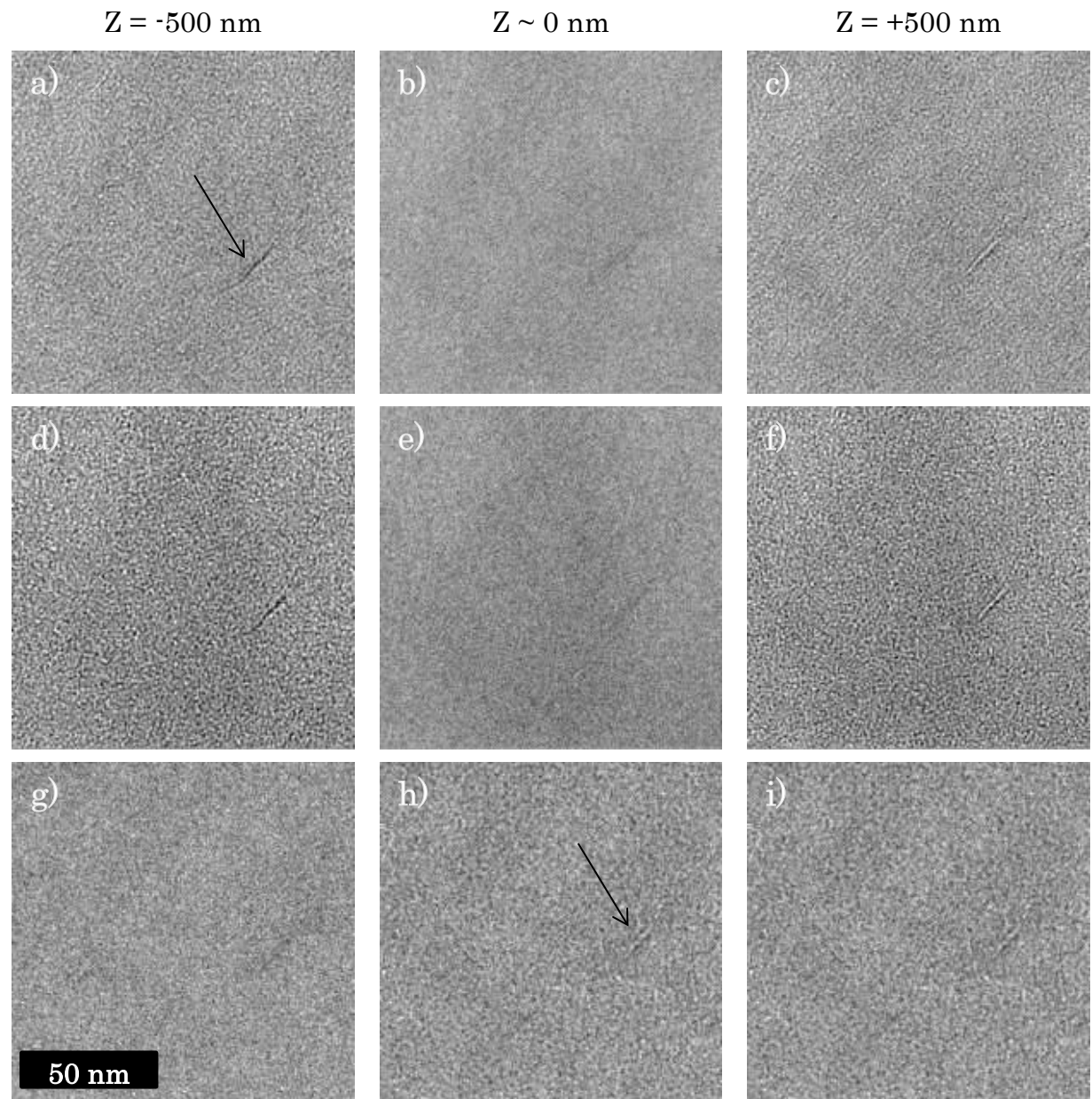
**ABBILDUNG 76: QUERSCHNITTSABBILDUNGEN VON MIKROTOM-SCHNITTEN EINES P3HT:PCBM FILMS. A) MIT PHASENPLATTE BEI +1V, B) MIT PHASENPLATTE BEI -1V, C) PHASENPLATTE WEIT ENTFERNT, 0 V D) MIT PHASENPLATTE BEI 0 V, DEFOKUSSIERT. DIE SCHWARZE UNTERE ECKE ENTSTEHT DURCH TEILWEISE ABDECKUNG DES NULLSTRAHLS MIT DER PHASENPLATTE. E) UND F) DIFFRAKTOGRAMME ZU DEN BILDERN A) UND B).**

Die Aufnahmen in Abbildung 76 demonstrieren allerdings das schwierige Verhalten der Zach-Phasenplatte. Dazwischen Bild c) und den anderen Bildern ein deutlicher Unterschied herrscht, kann man annehmen, dass dieser Unterschied durch die Phasenplatten-Struktur entsteht. Vornehmlich durch die Abschattung niedriger Frequenzen durch den Steg der Phasenplatte. Nach Majorovits et al. (2007) folgt der Kontrast in diesen Regionen dem Single-Side-Band Kontrast, ist also unabhängig von der Phasenschiebung durch die Phasenplatte. Dunkelfeld-Kontrast entsteht lediglich in den sehr dunklen Ecken der Bilder. Dennoch ist Single-Side-Band Kontrast ein Phasenkontrast-Phänomen, was den Schluss zulässt, dass die Strukturen in P3HT:PCBM Filmen durch Phasenkontrast sichtbar gemacht werden können.

Auch mit der kleinsten möglichen Entfernung der Phasenplattenspitze zum Nullstrahl ist die Cut-on-Frequenz immer noch zu hoch für die Abbildung der n- und p-leitenden Bereiche in den P3HT:PCBM Filmen. Die Entfernung der Spitze zum Nullstrahl machen die minimalen Spalte zwischen den beiden Rechtecken, welche diagonal in den Bildern e) und f) in Abbildung 76 verlaufen, deutlich. Die Entfernung (die Hälfte der Spaltbreite) beträgt weniger als 250 nm – die Breite der Phasenplatte betrug etwa 3  $\mu\text{m}$ . Die Cut-on-Frequenz ist dann durch die Breite der Spitze begrenzt, welche in diesen Aufnahmen knapp 3  $\mu\text{m}$  betrug. Nach Formel (3.12) ist die Cut-on-Frequenz  $\sim 33 \text{ nm}^{-1}$  (3 nm). Fast alle Raumfrequenzen unterhalb dieser Schwelle (bis 270  $\text{nm}^{-1}$  (36 nm)) werden durch Single-Side-Band Kontrast übertragen. Die Aufnahmen machen daher Hoffnung, dass eine deutliche Kontrastverbesserung mit Hilfe einer DMU (siehe Abschnitt 2.4.3) erzielt werden kann.

Ein weiterer Punkt bei der Untersuchung von Polymeren ist die Untersuchung des Phasenkontrastes bei Energieverlusten im Plasmon-Bereich zwischen 5 und 30 eV. Um dies zu untersuchen, wurden P3HS:PCBM Proben verwendet. Die teilweise in defokussierten Bildern von P3HS:PCBM-Filmen deutlich zu erkennenden P3HS Nadeln eignen sich gut als Objekt zur Abbildung mittels Phasenkontrast. Abbildung 77 zeigt Aufnahmen einer solchen Nadel, wobei erwähnt sei, dass die hier gezeigte nadelartige Struktur für P3HS Strukturen sehr klein ist (Klein, Pfaff et al. 2011). Dennoch war bei TEM-Untersuchen dieser Proben diese Art von Strukturen typisch. Alle Aufnahmen wurden ohne Phasenplatte durchgeführt. Die Änderung des Phasenkontrastes wurde mittels Defokus-Änderung herbeigeführt. Insgesamt sind drei Serien zu sehen. Jede Serie besteht aus einem Überfokus- einem fokussierten- und einem Unterfokus-Bild. Die erste Serie wurde ohne Energiefilterung aufgenommen (Abbildung 77 a)-c)), die zweite lediglich mit den Elektro-

nen mit geringem Energieverlust (etwa 0 eV bis max. 5 eV) (Abbildung 77 d)-f)) und die letzte Serie lediglich mit dem Plasmon-Bereich von etwa 5-30 eV (Abbildung 77 g)-h)).



**ABBILDUNG 77: ENERGIEGEFILTERT E PHASENKONTRASTAUFNAHMEN EINER P3HS-NADEL IN EINEM P3HS:PCBM FILM. PFEIL MARKIERT DIE NADEL**

**OHNE FILTERUNG: A) UNTERFOKUS, B) IN-FOKUS, C) ÜBERFOKUS**

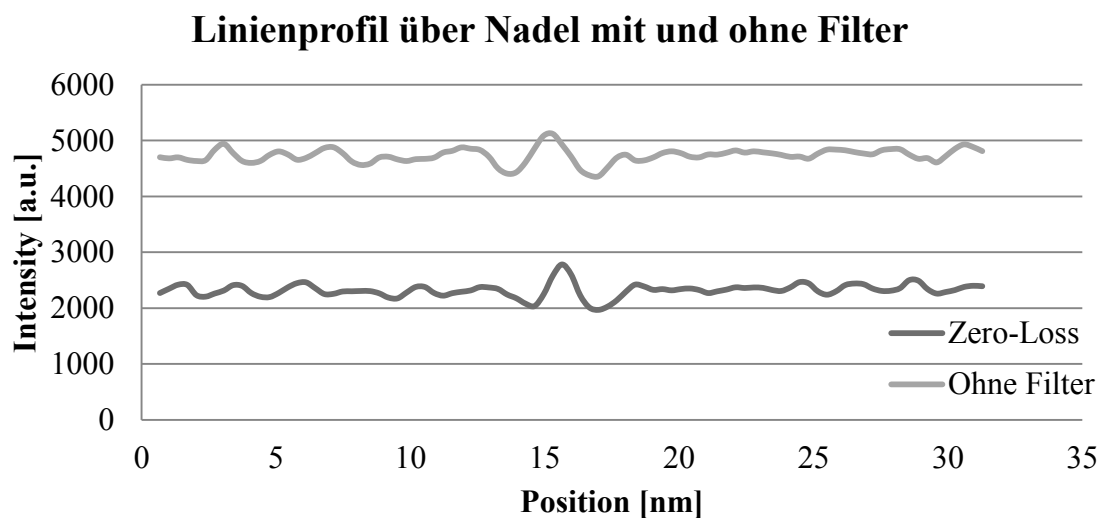
**ZERO-LOSS FILTERUNG: D) UNTERFOKUS, E) IN-FOKUS, F) ÜBERFOKUS**

**PLASMON-FILTERUNG: G) UNTERFOKUS, H) IN-FOKUS, I) ÜBERFOKUS**

In den Bildern ohne Energiefilterung zeigt die vermeintliche P3HS-Nadel vom Unterfokus in den Überfokus eine Kontrastumkehr. Bei einem Defokus-Wert von etwa -500 nm ist die Nadel deutlich dunkel zu erkennen, während sie bei einem Defokus von + 500 nm hell wirkt. Im fokussierten Bild ist sie

hingegen kaum auszumachen. Dies ist das typische Verhalten eines schwachen Phasenobjekts.

Betrachtet man nun die Aufnahmen des „zero-loss“ Signals so stellt man die erwartete Verbesserung des SNRs fest, wie es in Abschnitt 3.2.6 beschrieben wurde. Die Hintergrund-Intensität nimmt ab während die Intensität im Falle der hellen Nadeln im Verhältnis zunimmt. Daraus resultiert ein besserer Kontrast zum Hintergrund. Abbildung 78 zeigt Linienprofile über die hellen Nadeln in Abbildung 77 c) und f). Neben den Intensitätsunterschieden fällt außerdem eine Verbreiterung des Kontrastes im nicht gefilterten Bild auf. Die FWHM nimmt von etwa 1.5 nm auf 2 nm zu.



**ABBILDUNG 78: LINIENPROFIL ÜBER P3HS-NADEL IN ABBILDUNG 77 C) UND F). UNTERSCHIED IM KONTRAST ZWISCHEN ZERO-LOSS FILTERUNG UND OHNE FILTERUNG DER ENERGIEVERLUSTELEKTRONEN**

Der Kontrast der Nadel in den Plasmon-gefilterten Bildern zeigt ein völlig anderes Verhalten. Zwar ist sie in dem Bild mit einem Überfokus von +500 nm ebenfalls hell zu sehen, sie verschwindet aber im fokussierten Bild nicht, sondern hat dort einen besseren hellen Kontrast als im Überfokus-Bild. Im Unterfokus-Bild hingegen scheint die Nadel einen sehr geringen Kontrast aufzuweisen, ähnlich dem Kontrast des zero-loss gefilterten fokussierten Bildes. Betrachtet man noch Abbildung 77 b) so erkennt man den hellen Anteil des Plasmonen-Signals im ungefilterten Bild, welches in Bild e) herausgefiltert ist. Dieser Anteil sorgt für die Delokalisierung der Struktur im ungefilterten Bild (Abbildung 77 b)) und somit für die beobachtete Verbreiterung des Peaks in Abbildung 78.

Diese Aufnahmen lassen darauf schließen, dass Phasenkontrast bei Elektronen mit geringen Energieverlusten kohärent sein könnte, und somit auch



durch eine Phasenplatte beeinflusst werden könnte. Zudem scheint es im Fall der P3HS-Nadel der Fall zu sein, dass die Nadel im Plasmonen-Bereich nicht dem Kontrast-Modell eines schwachen Phasenobjekts folgt. Sie weist einen deutlich zu erkennenden hellen Kontrast im fokussierten Bild auf. Hierbei muss bedacht werden, dass Energieverlustelektronen eine andere Wellenlänge aufweisen als die Zero-loss-Elektronen, und somit auch ein anderer Defokus vorliegt. Dieser Effekt sollte aber bei einem geringen Defokus-Wert und einem Energieverlust im Plasmon-Bereich sehr gering ausfallen und somit vernachlässigbar sein. Eine alternative Erklärung könnte sein, dass die Phase der inelastisch gestreuten Elektronen stark verändert wurde. Da die Aufnahmen ein sehr geringes SNR aufweisen und die Energieauflösung des verwendeten Zeiss 923 Omega nicht hoch genug ist, um differenzieller in der Nähe des Zero-loss Peaks zu filtern, sollten diese Experimente an einem Transmissionselektronenmikroskop mit Monochromator und entsprechend hohen Energieauflösung und Kohärenz wiederholt werden. Die Verwendung eines sogenannten  $C_c$ -Korrektors, also einem Korrektur für den Farbfehler der Objektivlinse, könnte auch beim Problem der unterschiedlichen Defokus-Werte für unterschiedliche Energieverluste helfen.

Dies ist für die Phasenkontrast-TEM von entscheidender Bedeutung, da die Aufnahmen in Abbildung 77 nahe legen, dass die Phasenschiebung im Objekt bei unterschiedlichen Energieverlusten unterschiedlich sein könnte, wodurch der Phasenkontrast insgesamt reduziert würde (siehe Kapitel 3.2.6).

## 4.2 CRYO TEM MIT EINER ZACH PHASENPLATTE AN F-AKTIN FILAMENTEN

Cryo-Transmissionselektronenmikroskopie wird meist verwendet, um biologische Proben in ihrem natürlichen Zustand zu untersuchen. Da biologische Proben im Wesentlichen aus Kohlenstoff, Sauerstoff und Wasserstoff bestehen, weisen sie ähnlich geringen Kontrast auf wie die Polymer-Solarzellen aus vorherigem Kapitel. Um sie dennoch sichtbar zu machen, werden verschiedene Kontrastierungsmethoden verwendet. Bei der Präparation muss außerdem das Wasser aus der Probe entfernt werden, da es im Vakuum der Elektronenmikroskopsäule verdampfen würde. Die Proben werden vor oder nach dem Trocknen bzw. Entziehen des Wassers mit Schwermetallen wie zum Beispiel Osmiumtetroxid oder Uranylacetat „gefärbt“.

Diese Verbindungen enthalten das schwere Osmium oder Uran, welches in einem Transmissionselektronenmikroskop wegen der hohen Ordnungszahl

einen sehr guten Kontrast erzeugt. Zwar lagern sich diese Verbindungen häufig an relevante Strukturen an, aber dennoch geben die Aufnahmen nicht immer die interessierende Struktur wieder. Außerdem wird durch das Trocknen bereits der natürliche Zustand des biologischen Systems modifiziert oder sogar zerstört.

Aus diesem Grund werden die Objekte durch schnelles Abkühlen in Wasser eingefroren und so für eine Beobachtung in einem Elektronenmikroskop vorbereitet. Die Präparation solcher Proben wird in Anhang D beschrieben. Sie besteht aus zahlreichen komplexen Schritten. Die Abbildung von Cryopräparierten Proben stellt darüber hinaus eine besondere Herausforderung dar. Auf Grund der geringen Probendicke ist nur sehr Energie nötig, um das gefrorene Wasser zu schmelzen. Da das Wasser aber auch nicht kristallisieren darf, sondern amorph (vitrifiziert) verbleiben muss, ist die zulässige Elektronen-Dosis bevor die Probenstelle zerstört ist, extrem gering. Die typische zulässige Dosis beträgt etwa 5-15 Elektronen pro Quadrat-Angström. Bei der hochauflösenden TEM Abbildung von Festkörpern liegen typischerweise Dosen von  $10^3$  bis  $10^5$  Elektronen pro Quadrat-Angström vor, also dem hundert bis zehntausendfachen Wert.

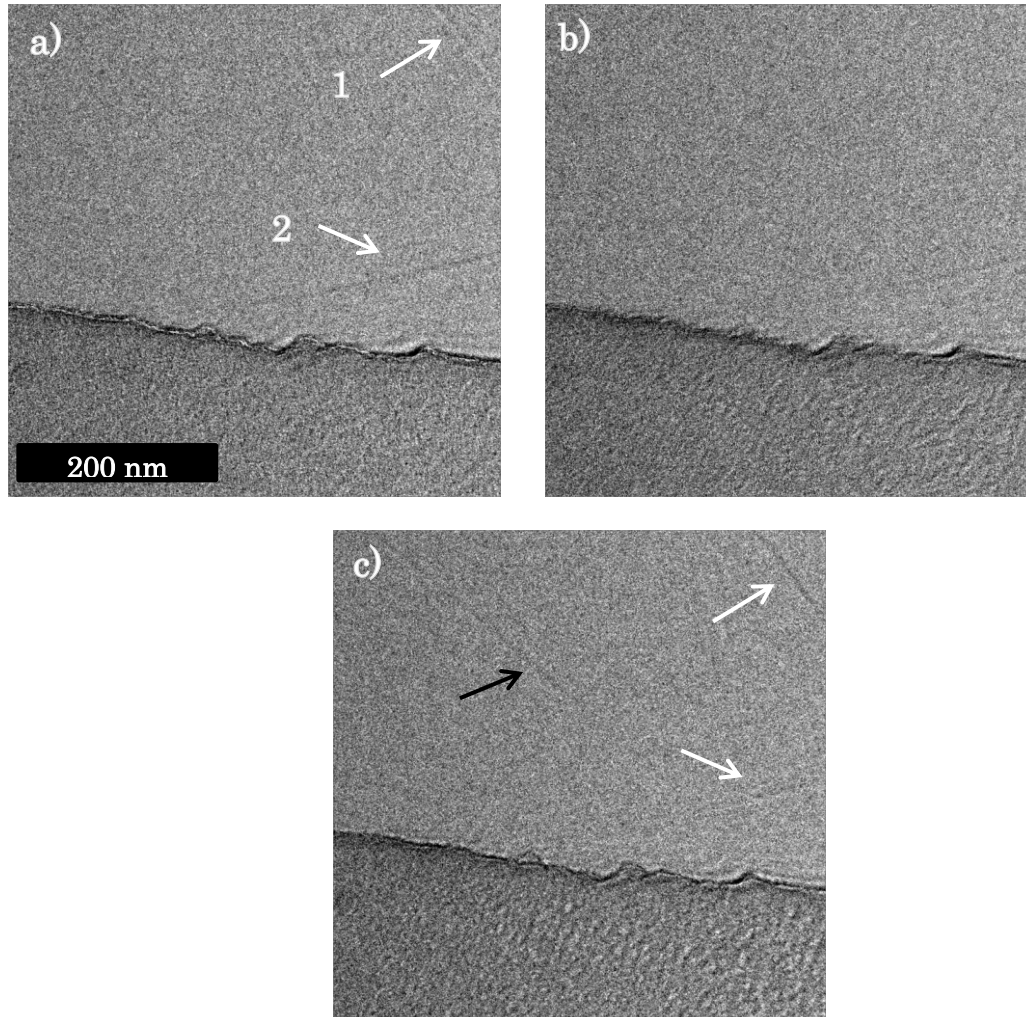
Um Phasenplatten-TEM mit Cryo-Proben zu demonstrieren wurden F-Aktin Filamente von Mausmuskelzellen als Objekte verwendet. Die besondere Herausforderung bei der Verwendung von Phasenplatten mit Cryo-präparierten Zellen stellt die Justage der Phasenplatte mit der begrenzten Dosis dar. Zusätzlich erschwert wird dies, da lediglich der Kohlenstofffilm, auf dem die Probe sich befindet, ein hinreichend kontinuierliches Raumfrequenzspektrum aufweist, welches nötig ist, um Thon-Ringe zu erzeugen. Das vitrifizierte Eis hingegen erzeugt, sehr wahrscheinlich auf Grund der großen Dicke von mehreren hundert Nanometer, keinen „granularen“ kohärenten Kontrast, welcher Thon-Ringe erzeugen würde, wie es beim Kohlenstofffilm der Fall ist.

In der Praxis wurde zunächst eine ausreichend große Fläche, bestehend aus intaktem (nicht kristallisiertes) Eis, welches Aktin-Filamente enthält, gesucht. Anschließend wurde die Phasenplatte am Rand dieses Bereiches an einer Stelle mit Kohlenstofffilm justiert. Hierbei muss schnell gearbeitet werden, da das Eis unter Umständen großflächig zerstört wird. Ist die Phasenplatte positioniert, wird der Defokus so gut wie möglich reduziert und dabei der Astigmatismus korrigiert.

Danach wird der Elektronenstrahl oberhalb der Probe abgeblendet, und die Probe wird „blind“ an eine noch nicht belichtete Region verfahren. Es werden nun immer drei Aufnahmen angefertigt mit drei verschiedenen angelegten

Spannungen an die Zach Phasenplatte. Dies stellt ein Maximum an Bildern pro Ausschnitt dar, da sonst die zulässige Dosis überschritten wird.

ABBILDUNG 79 zeigt repräsentativ drei solcher Aufnahmen.

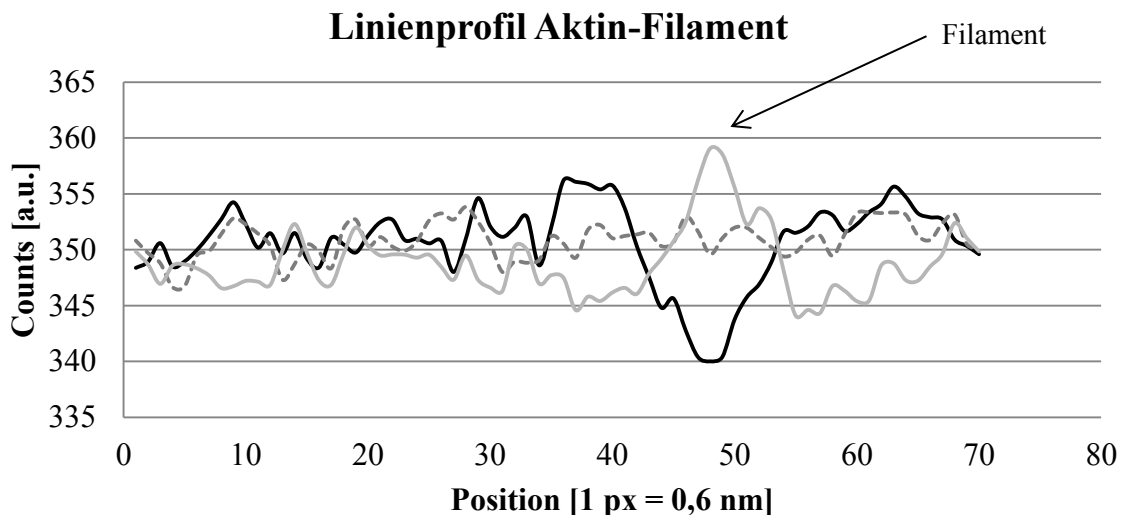


**ABBILDUNG 79: "INFOKUS" PHASENKONTRAST AUFNAHMEN VON CRYO-PRÄPARIERTEN F-AKTIN FILAMENTEN MIT UNTERSCHIEDLICHEN AN DIE PHASENPLATTE ANGELEGTE SPANNUNGEN. PFEILE MARKIEREN FILAMENTE 1 UND 2 WELCHE IN UNTERSCHIEDLICHEM WINKEL IM BILD LIEGEN. (ZEISS 923, 200 kV) A)  $U_{PP} = 1$  VOLT B)  $U_{PP} = 0$  VOLT C)  $U_{PP} = -1$  VOLT**

Zunächst ist am unteren Rand der dunkelgraue Streifen auffällig. Dies ist die Kante des Kohlenstofffilms. Im oberen Bildausschnitt befinden sich also lediglich vitrifiziertes Eis und einige Aktin-Filamente. Im unteren Bildausschnitt liegt das Eis auf dem dickeren Kohlenstofffilm auf. Weiter zu erkennen ist, dass in Bild c) welches das letzte der Serie war, das Eis auf dem Kohlenstofffilm bereits deutliche Schäden aufweist. Dies äußert sich an hellen und dunklen Flecken, die im unteren Bereich des Bildes entstehen, wo der Film auf Kohlenstofffilm aufliegt. An dieser Stelle werden mehr Elektronen

gestreut, was auch zu einer stärkeren Erhitzung des Eises in diesem Bereich führt.

Am oberen rechten Rand ist ein Aktin-Filament zu erkennen. In Bild a) bei einer angelegten Spannung von 1 Volt, ist es hell gegenüber dem Eis. In Bild b) ohne angelegte Spannung verschwindet der Kontrast und wird in Bild c) umgekehrt bei einer Spannung von 1 Volt. Abbildung 80 zeigt Linienprofile quer über das Filament bei den verschiedenen angelegten Spannungen.



**ABBILDUNG 80: LINIENPROFIL ÜBER EIN AKTIN-FILAMENT BEI VERSCHIEDENEN ANGELEGTE SPANNUNGEN AN DIE ZACH PHASENPLATTE. SCHWARZ: -1 VOLT, HELL-GRAU: +1 VOLT, GESTRICHELT: 0 VOLT**

Die Kontrastumkehrung ist deutlich zu erkennen. Allerdings täuscht das Profil über das tatsächliche SNR hinweg, da hier das ursprüngliche Bild zunächst gemittelt (3x3 Pixel zu 1 Pixel) wurde, und anschließend ein Profil mit etwa 70 Pixel Breite verwendet wurde. Der für unser Auge deutlich erkennbare Kontrast des Filaments liegt lediglich 5-10 Counts über dem Hintergrund des gemittelten Bildes, während die Signal Schwankungen durch Rauschen etwa 100 Counts im Original-Bild betrug. Das SNR beträgt also 1:10 bis 1:20 und dennoch ist das Filament sichtbar. Für eine genauere Betrachtung der Details reicht allerdings eine einzelne Aufnahme dieser Filamente nicht aus.

In den drei Bildern in

Abbildung 79 sind außer dem Filament an der rechten oberen Ecke noch weitere Filamente zu erkennen. Zum einen ist ein langes Filament rechts unten im Bild zu sehen, zum anderen erscheint in Bild c) ein Filament im linken oberen Bildbereich (schwarzer Pfeil). Dabei hat das Filament im unteren

rechten Bereich ein anderes Kontrastverhalten wie jenes im oberen rechten Bereich. In

Abbildung 79 scheint es, als ob Filament 2 im Kontrast geringfügig dunkler wird während die Spannung von -1 Volt bis + 1 Volt zunimmt. Es erscheint zudem in allen drei Bildern dunkel. Filament 1 hingegen kehrt seinen Kontrast um. Es erscheint zunächst im ersten Bild hell und im letzten Bild dunkel.

#### BETRACHTET MAN

Abbildung 81 so lässt sich dieses Phänomen erklären. Die Abbildung zeigt Fourier-Transformationen (Diffraktogramme) der Bereiche, in denen die beiden Filamente liegen. Bild a) stellt die Transformierte des oberen Filaments (Filamente 1) dar und b) das zu Filament 1 senkrecht im Bild orientierte untere Filament (Filamente 2).

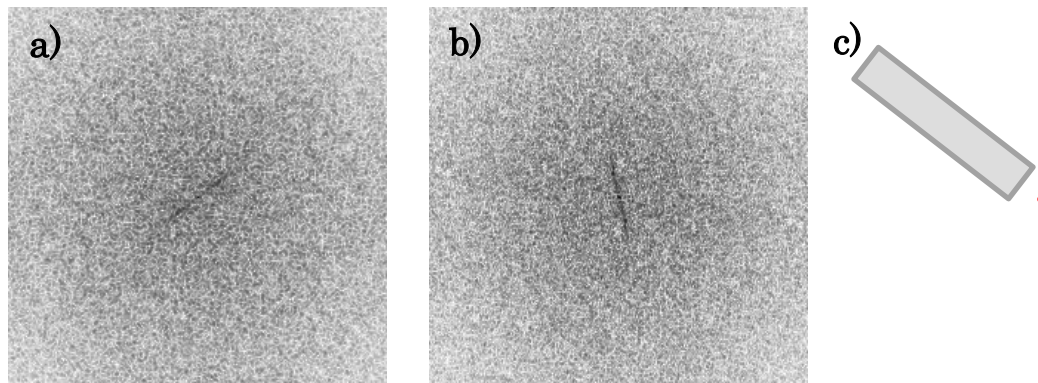


ABBILDUNG 81: DIFFRAKTOGRAMME DER FILAMENTE 1 UND 2 AUS

ABBILDUNG 79. DIE ORIENTIERUNG DES SCHWARZEN STRICHES IST SENKRECHT ZUR ORIENTIERUNG DER FILAMENTE IM BILD. C) LAGE DER ZACH PHASENPLATTESTRUKTUR.

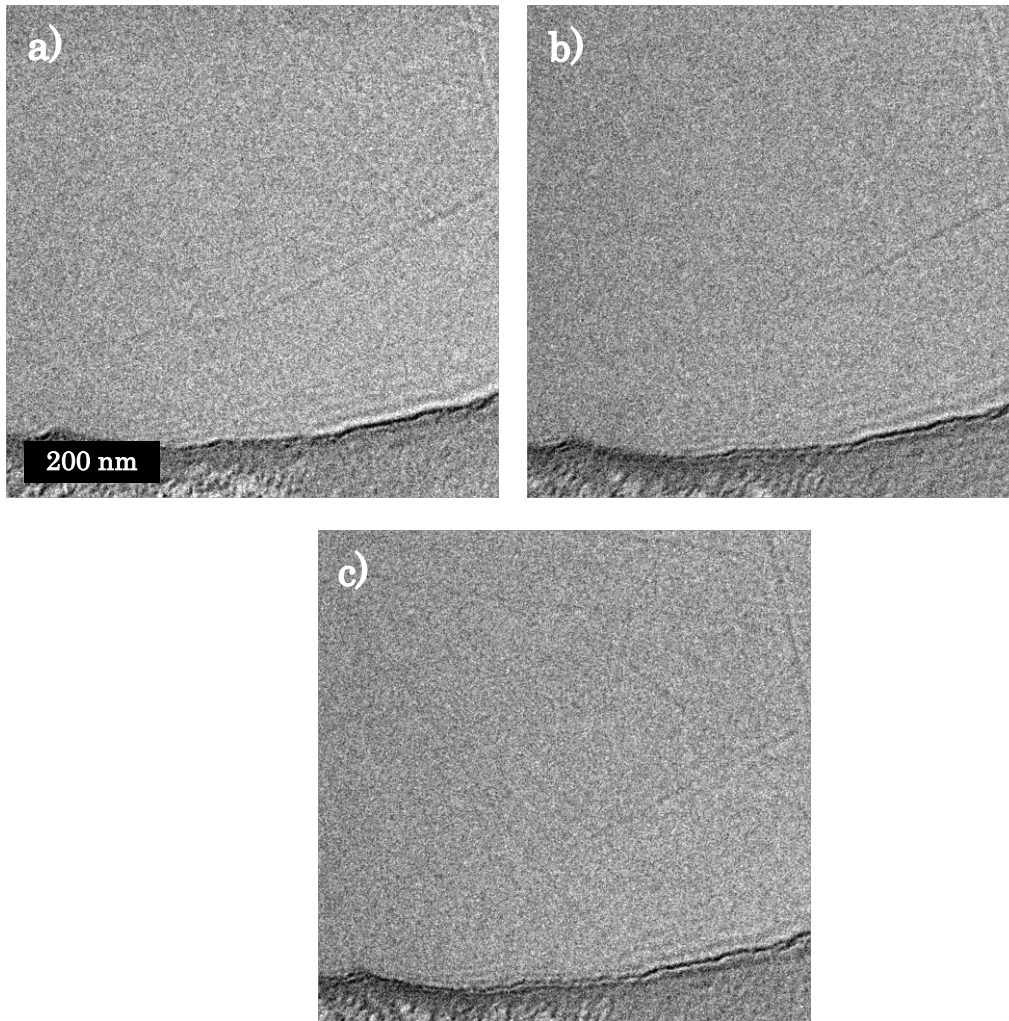
ZUNÄCHST FÄLLT AUF, DASS WEDER THON-RINGE NOCH DIE ZACH-PHASENPLATTENSTRUKTUR ZU SEHEN SIND. DIE URSACHE DAFÜR LIEGT IN DER TATSACHE, DASS IM BETRACHTETEN BILDAUS-SCHNITT LEDIGLICH STREUUNG AN DEN FILAMENTEN STATTFINDET, WÄHREND STREUPROZESSE IM EIS KAUM AUFTRETEN. THON-RINGE ENTSTEHEN JEDOCH NUR DURCH ISOTROPE STREUUNG AN, Z.B. KOHLENSTOFF, IN ALLE RICHTUNGEN. DIE ZACH-PHASENPLATTENSTRUKTUR WIRD NUR SICHTBAR WENN SIE INFORMATIONEN, ALSO GESTREUTE ELEKTRONEN VERDECKT. AUS VERSUCHEN MIT KOHLENSTOFF IST ALLERDINGS DIE LAGE DER ZACH-PHASENPLATTE BEKANT UND IN

Abbildung 81 c) schematisch verdeutlicht.

DIE PHASENSCHIEBUNG DER ZACH-PHASENPLATTE IST WIE IN ABSCHNITT 3.2.4 BESCHRIEBEN NICHT HOMOGEN. IM SPEZIELLEN FÄLLT SIE VOM NULLSTRAHL AUS GESEHEN IN 3 RICHTUNGEN AB, WÄHREND SIE IN DIE RICHTUNG IN DER DIE SPITZE LIEGT, ZUNIMMT. BETRACHTET MAN EINE ACHSE SENKRECHT ZUR SPITZE, SO FÄLLT DIE PHASENSCHIEBUNG AUF BEIDEN SEITEN IN GLEICHER WEISE AB. MAN ERHÄLT AB EINER BESTIMMTEN RAUMFREQUENZ (CUT-ON) DAS ERWARTETE VERHALTEN EINER PHASENPLATTE. GEMÄß

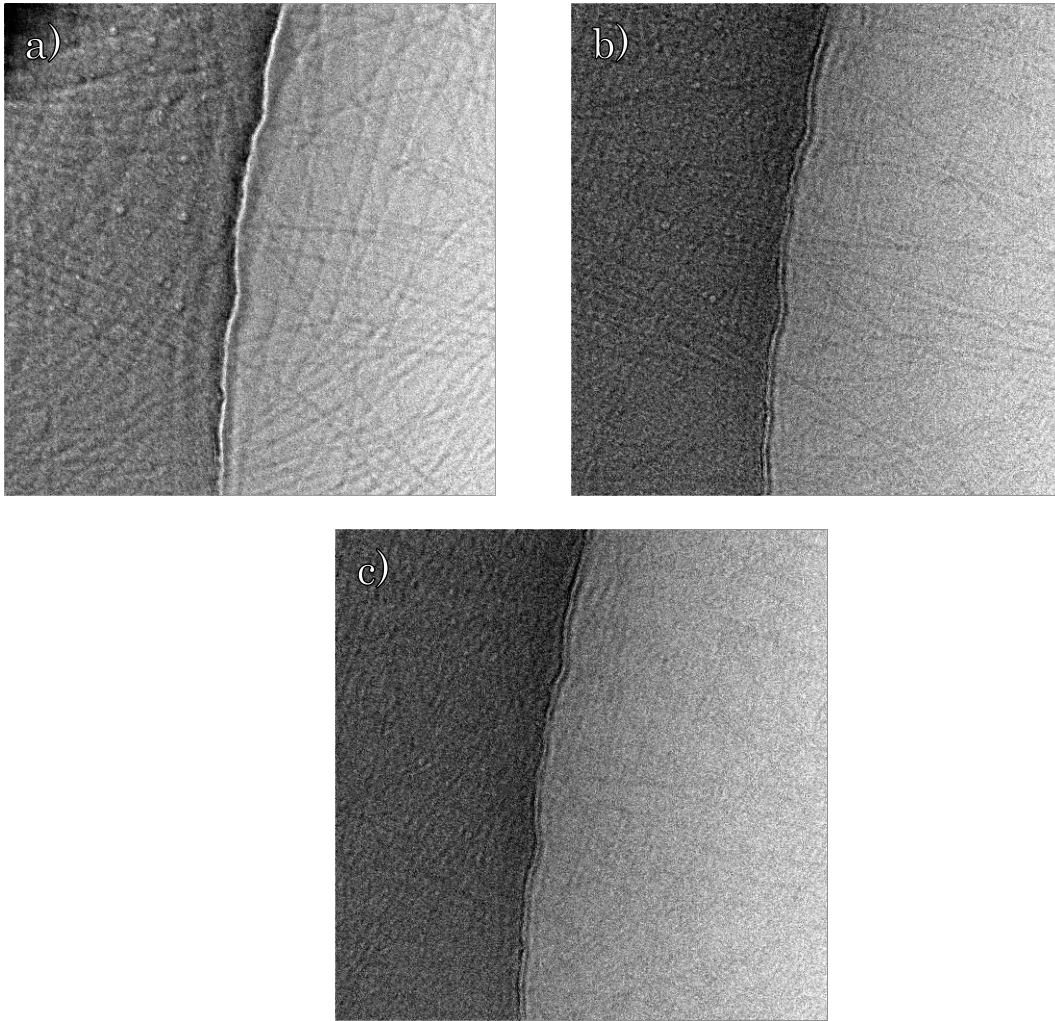
Abbildung 81 a) liegen die Information über das Filament 1 senkrecht zur Achse der Zach-Phasenplatte. Damit lässt sich die Kontrastumkehr zwischen -1 Volt und +1 Volt angelegte Spannung erklären.

Ein anderes Bild zeigt sich bei Filament 2, welches annähernd parallel zur Achse der Zach-Phasenplatte liegt. Hier erfährt der Teil der Elektronen welcher zwischen dem Nullstrahl und der Spitze passiert eine gegensätzliche Phasenschiebung als jene welche auf der anderen Seite liegen. Dies hat zur Folge, dass der Kontrast des Filaments durch die Phasenplatte weniger verbessert wird als es bei Filament 1 der Fall ist. Lediglich die überschüssige Phasenschiebung die auf der Seite der Spitze stärker ist als auf der anderen Seite erzeugt Phasenkontrast. Diese ist auch gegensätzlich gegenüber allen anderen Phasenschiebungen in der Beugungsebene, somit ist auch der Kontrast bei negativen Spannungen nicht positiv (hell).



**ABBILDUNG 82: PHASENKONTRAST AUFNAHMEN VON AKTIN-FILAMENTEN BEI VERSCHIEDENEN ANGELEGTE SPANNUNGEN. UNTERSCHIEDLICH ORIENTIERTE FILAMENTE ERFAHREN UNTERSCHIEDLICHE KONTRASTVERÄNDERUNGEN DURCH DIE PHASENSCHIEBUNG. A) -1 VOLT, B) 0 VOLT C) +1 VOLT**

Liegen Filamente mit Orientierung zwischen Filament 1 und 2 vor, so ist der Effekt der Kontrastverbesserung bzw. Veränderung ebenfalls reduziert. In Abbildung 79 ist ein weiteres drittes Filament oben links zu erkennen (schwarzer Pfeil), das bei einer Spannung von +1 Volt dunkel wirkt. Der Kontrast bei -1 Volt ist dagegen nicht stark genug um es vom Rauschen abzuheben. Abbildung 82 zeigt eine weitere Phasenschiebungsserie, die den Effekt auf die unterschiedlich im Bild orientierten Aktin-Filamente besonders verdeutlicht.



**ABBILDUNG 83: AKTIN-FILAMENT AUFNAHMEN A) CA 4 $\mu$ M DEFOKUSSIERTER AUFNAHME OHNE PHASENPLATTE, B) FOKUSSIERTE AUFNAHME, PHASENPLATTEN-SPANNUNG -0.8 V C) FOKUSSIERTE AUFNAHME, PHASENPLATTEN-SPANNUNG 0 V**

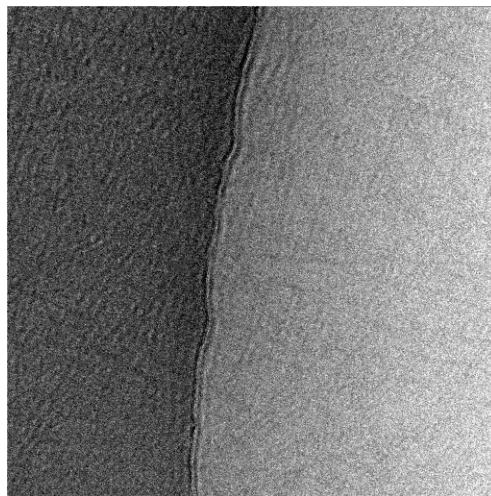




Abbildung 83 vergleicht eine Aufnahme mit Phasenplatte (Defokus ca. 100 nm, Abbildung 83 b)) mit einer defokussierten Aufnahme bei 4  $\mu\text{m}$  Defokus (Abbildung 83 a)). Die Delokalisation fällt bei beiden Bildern auf, vor allem an der Kante des Kohlenstofffilms. Im Falle der Phasenplattenabbildung, welche bei sehr kleinen Defokuswerten aufgenommen wurde, ist sie zwar deutlich geringer, dennoch ist dies überraschend. Allerdings haben Bildsimulationen unter den speziellen Zach-Phasenplatten-Bedingungen gezeigt, dass der Kontrast trotz geringen Defokus-Wertes delokalisiert sein kann (siehe Kapitel 3.2.4). Zusätzlich lassen sich wegen des sehr geringen SNR keine zusätzlichen Details in den Phasenkontrastbildern erkennen. Bei Cryo-Aufnahmen lässt sich das SNR nicht weiter erhöhen, da das vitrifizierte Eis starken Degradationen unterworfen wäre. Um mehr Details zu erhalten, müsste eine Analyse vieler Aufnahmen dieser Filamente unter denselben Bedingungen angeschlossen werden, um so eine Rekonstruktion der Struktur durchzuführen (Frank 2006).

### 4.3 HOCHAUFLÖSENDE TEM MIT ZACH-PHASENPLATTEN

Die bisherigen Experimente haben den Einsatz der Zach Phasenplatte an kleinen Objekten (ca 2 nm bis 8 nm) gezeigt. In diesem Abschnitt werden nun erste Experimente mit Zach Phasenplatten bei sehr hoher Vergrößerung (200k-400k) vorgestellt, was die Abbildung von Gitterebenen mit Abständen von ca. 0,3 nm ermöglicht. Dabei wurde ein InGaAs-Quantenpunkt-Struktur untersucht. Die Quantenpunkte sind pyramidenförmige kristalline Objekte, die auf einem GaAs Substrat aufgewachsen wurden. Die Quantenpunkte sind aus opto-elektronischer Sicht interessant und werden auch in Bezug auf Ihre Zusammensetzung (In- bzw Ga-Anteil) intensiv untersucht. In dieser Arbeit diente die Struktur als geeignetes Test-Objekt, um die Funktionsweise der Phasenplatte bei hohen Vergrößerungen zu demonstrieren, und um die daraus resultierenden Erkenntnisse in neue Experimente einfließen zu lassen.

Die Hauptschwierigkeit bei der Verwendung von Phasenplatten in der hochauflösenden Transmissionselektronenmikroskopie ist das Orientieren der Probe bei gleichzeitiger Positionierung der Phasenplatte. Verändert man die Verkippung der Beleuchtung um den Nullstrahl, um die Spitze der Phasenplatte zu bewegen, so ändert man die Orientierung der Beleuchtung relativ zur Probe. Erschwerend kommt hinzu, dass der verfügbare Phasenplatten-Halter von Kleindiek nicht geeignet ist, um genauere Positionierungen der Phasenplatte vorzunehmen. Daher hat sich ein iteratives Verfahren als geeignet erwiesen, bei dem die Probe orientiert wird und anschließend per „Il-

lumination-Tilt“ die Phasenplatte positioniert wird. Daraus resultiert eine Fehlorientierung der Probe die wiederum korrigiert wird. Anschließend wird die Position der Phasenplatte wieder überprüft.

Die Lage der Phasenplatte ist in dem Beugungsbild eines kristallinen Objekts kaum auszumachen, da der diffuse Hintergrund weit geringer ausfällt als bei einem Kohlenstofffilm. Deutlich zu erkennen ist die Struktur meist nur an Stellen, an denen Reflexe verdeckt werden. Zur Überprüfung welcher Reflex tatsächlich der Nullstrahl ist, bietet sich die Beleuchtung einer Vakuumregion an. Die Überprüfung der Funktionstüchtigkeit der Phasenplatte hingegen erfordert eine amorphe Probenstelle. An ihr sollte zunächst Astigmatismus korrigiert und eine Charakterisierung der Phasenplatte hinsichtlich der erzeugten Phasenschiebung durchgeführt werden.

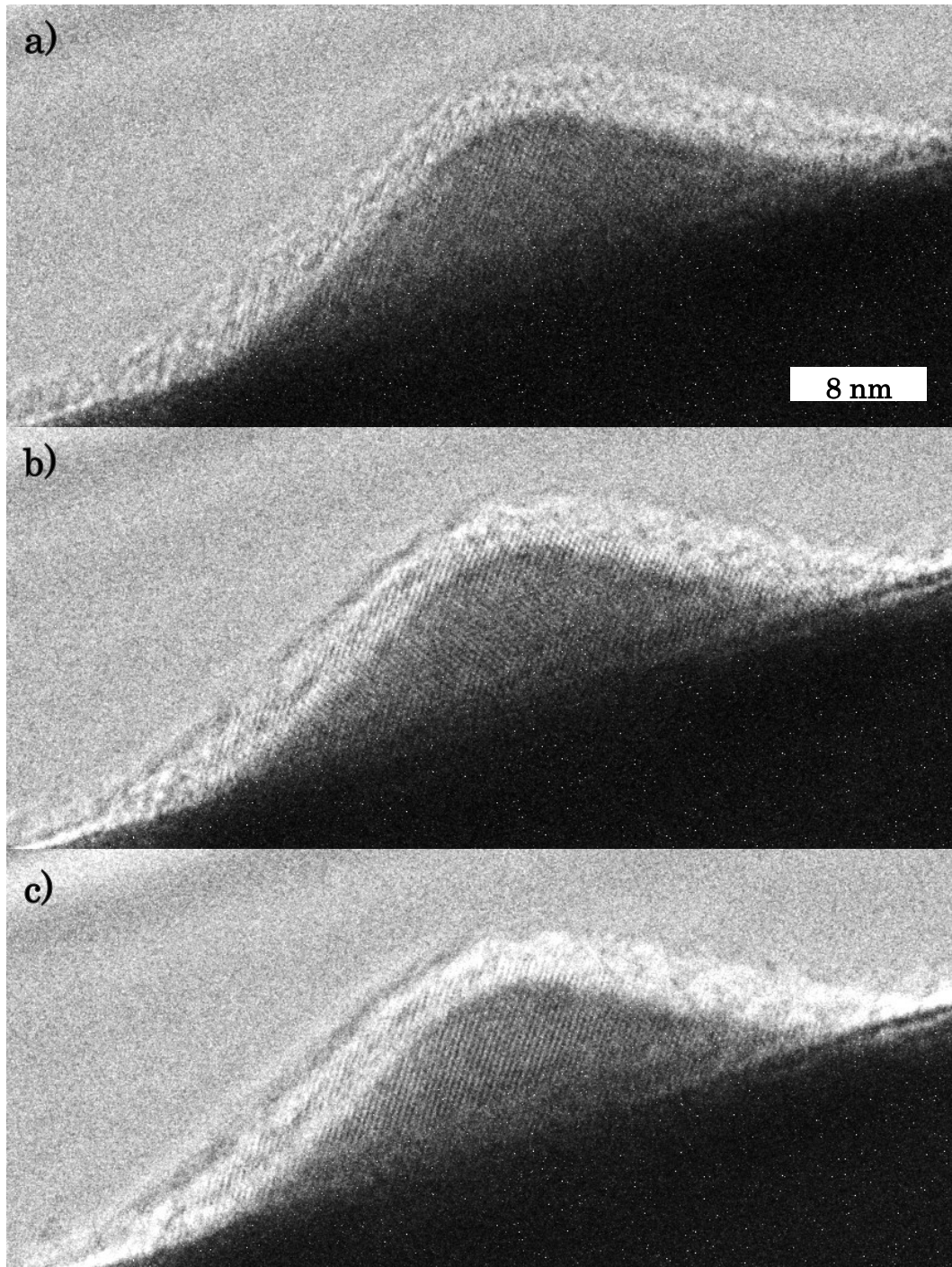


ABBILDUNG 84: AUFNAHMEN EINES INGAAS-QUANTENPUNKTES AUF EINEM GAAS-SUBSTRAT (UNTERE DUNKLE ECKE) ENTLANG DER [110]-ZONENACHSE. VERWENDUNG EINER ZACH PHASENPLATTE MIT UNTERSCHIEDLICHEN ANGELEGTEN SPANNUNGEN A) -0,8 VOLT, B) 0 VOLT, C) +0.8 VOLT (ZEISS 923, 200 kV, Cs = 2.2 mm)

Abbildung 84 zeigt Querschnittsabbildungen eines InGaAs-Quantenpunktes auf einem GaAs-Substrat, die im Zeiss 923 Omega FEG aufgenommen wurden. Die laterale Ausdehnung des Quantenpunktes beträgt etwa 30nm, die Höhe 10nm. Bei den Bildern wurde die Spannung an der Zach Phasenplatte

variiert. Die Pixel-Größe, also die Sampling-Rate, betrug 0.068 nm. Die durchschnittliche Count-Zahl in den Bildern betrug lediglich 150 Counts. Betrachtet man den amorphen Saum um den Quantenpunkt so fällt der veränderliche Kontrast, bei ansonsten gleicher Form auf. Diese Unterschiede entstehen durch die unterschiedliche Phasenschiebung im Nullstrahl bei gleichzeitig konstantem Defokus-Wert. Bild a) zeigt die Aufnahme mit einer angelegten Spannung von -0.8 Volt. Bild b) entspricht dem konventionellen Bild ohne angelegte Spannung und Bild c) mit einer angelegten Spannung von +0.8 Volt.

Zu erkennen sind die Veränderungen des Kontrastes des Gitters innerhalb des Quantenpunktes in Abhängigkeit der angelegten Spannung. Bild a) zeigt guten Kontrast an der Spitze des Punktes ohne Vorzugsrichtung des Gitters. Bild b) hingegen zeigt deutlichen Kontrast am Rand des Punktes mit einer Vorzugsrichtung von links unten nach rechts oben, was auf eine Missorientierung hindeutet. Im Zentrum des Punktes hingegen ist die Vorzugsrichtung von rechts unten nach links oben und weist einen sehr schwachen Kontrast auf. In Bild c) ist eine deutliche homogene Vorzugsrichtung über den gesamten Quantenpunkt von links unten nach rechts oben zu erkennen.

Da während den Aufnahmen die Probe und die Beleuchtung nicht verkippt wurden, ist die Ursache für die Änderungen des Kontrastes eine andere. Betrachten wir hierfür die Raumfrequenzen der ersten Reflexe, da diese die einzigen sind, welche in dem verwendeten Zeiss 923 unter den Aufnahmebedingungen noch aufgelöst wurden. Dies sind die vier (111)-Reflexe mit einer Raumfrequenz von  $0,31 \text{ nm}^{-1}$  und die zwei (200)-Reflexe mit einer Raumfrequenz von  $0.354 \text{ nm}^{-1}$ . Die Amplitude der Reflexe hängt von der Probendicke, dem Strukturfaktor, der lokalen Verkippung der Probe und von der Phasenschiebung durch die Objektivlinse  $\chi$  ab. Diese lässt sich durch die Phasenplatte zwar nicht beeinflussen, aber da die Intensität der linearen Beiträge von der relativen Phase zwischen dem Nullstrahl und dem Strahl in den (111)- bzw. (200)-Reflexen abhängt, kann eine Änderung der Phase im Nullstrahl, effektiv als Änderung der Phase im (111)- bzw. (200)-Reflex betrachtet werden. Die nicht-linearen Beiträge, also jene die durch Interferenz der Reflexe unter einander auftreten, bleiben von der Phasenplatten Phasenschiebung unberührt und sind konstant. Da nun der Defokus nicht absolut vernachlässigbar ist, ist anzunehmen, dass die Phasenschiebung durch die Objektivlinse bei den Raumfrequenzen der genannten Reflexe nicht null ist. Das Variieren der Phasenplatte-Phasenschiebung führt nun zu unterschiedlichen effektiven Phasen in den (111) und (200) Strahlen, wodurch deren Intensitätsverhältnis variiert wird. Da es sehr wahrscheinlich ist, dass die Probe nicht optimal in Zonenachse orientiert war und dass zusätzlich Astigmatismus

mus und außeraxiale Aberrationen die Phasen der Reflexe nicht punktsymmetrisch zum Nullstrahl beeinflussen, erscheint ein Verändern der Phasenplatten-Phasenschiebung zu einer Verkippung der Probe zu führen, da die Intensitäten gleicher Reflexe nicht auf die gleiche Weise verändert werden.

Für die Abhängigkeit der Intensität eines Reflexes von der Phasenplatten-Phasenschiebung ergibt sich folgende Abhängigkeit. Wie in Abschnitt 1.1.6 erläutert ist die Amplitude eines Reflexes für ungekippte Beleuchtung gegeben durch Gleichung (4.1) (Ishizuka 1980).

$$J(k_p) = \sum_m F(k_p + k_m) F^*(k_m) T(k_m + k_p; k_m; Z) \quad (4.1)$$

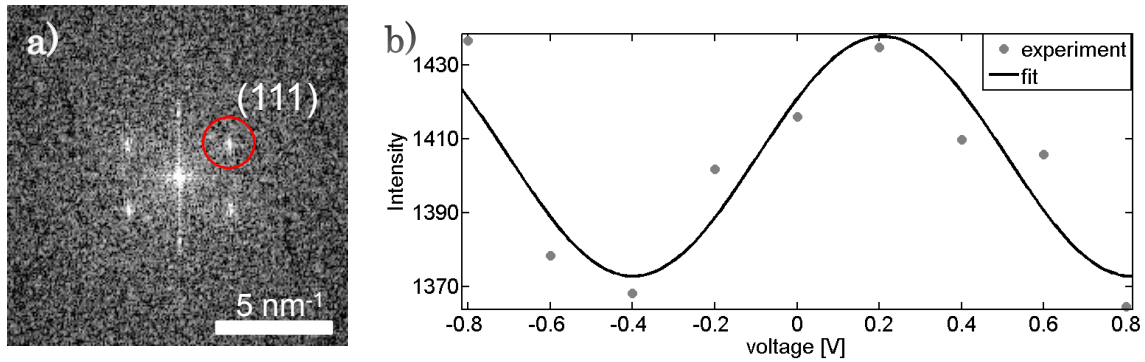
Wobei  $F(\mathbf{k})$  die Intensität des Reflexes mit der Raumfrequenz  $\mathbf{k}$  ist und  $T$  der Transmissions-Cross-Koeffizient ist, welcher gegeben ist durch:

$$T(k_p + k_m; k_m; Z) = \exp(-i\chi(k_p + k_m)) \exp(i\chi(k_m)) E_S(k_p + k_m; k_m; Z) E_T(k_p + k_m; k_m; Z) \quad (4.2)$$

Im Falle der Verwendung einer Phasenplatte wird  $\chi$  in Gleichung (4.2) erweitert um die Phasenplatte Phasenschiebung  $\varphi_{PP}$  für alle linearen Beiträge, also alle Beiträge mit  $k_m=0$  oder  $k_p + k_m = 0$ . Daraus lässt sich die Amplitude für den linearen Anteil in Abhängigkeit der Phasenplatten Phasenschiebung ableiten:

$$\begin{aligned} J(k_p) &= F(k_p) F^*(0) T(k_p, 0, Z) + F(0) F^*(-k_p) T(0, -k_p) \\ &= 2 |F(k_p)| |F(0)| (\exp(-i\chi(k_p)) * \exp(i\varphi_{PP}) + \exp(i\chi(-k_p)) * \exp(-i(\varphi_{PP}))) \\ &= |F(\mathbf{k})| |F(\mathbf{0})| * \cos(\chi(\mathbf{k}_p) + \varphi_{PP}) \\ &\quad \text{mit } \exp(i\chi(k = 0)) = \exp(i\varphi_{PP}) \end{aligned} \quad (4.3)$$

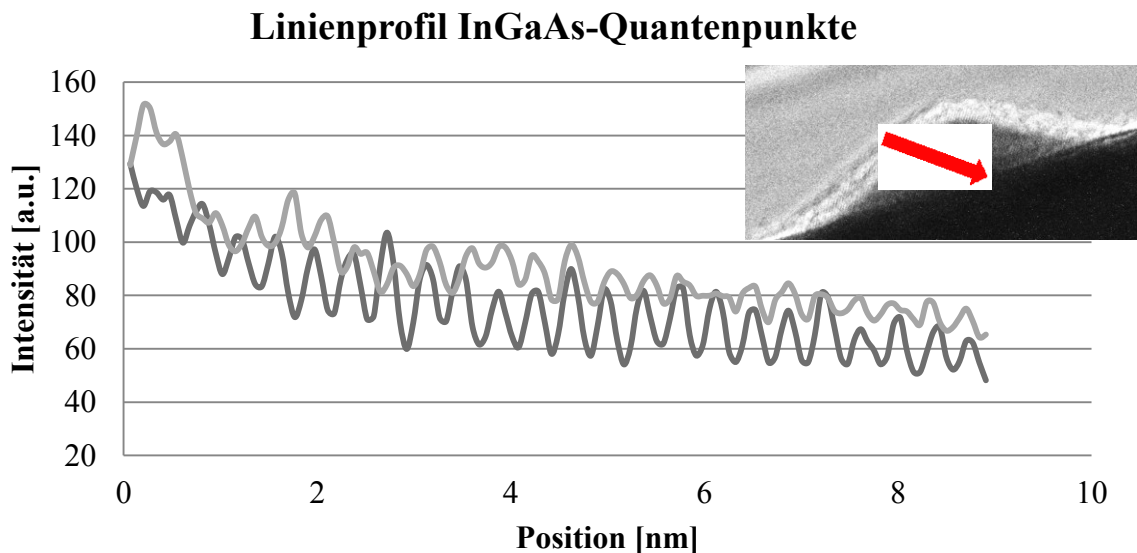
Dabei wurden alle nicht-linearen Anteile vernachlässigt. Für die Abhängigkeit von der Phasenplatte-Phasenschiebung sind sie unerheblich, da sie konstant sind. Um dieses Verhalten zu überprüfen, lässt sich die Amplitude in den Diffraktogrammen in Abhängigkeit der angelegten Spannung messen. Dazu wurden die Aufnahmen des Quantenpunktes Fourier-transformiert und anschließend der mittlere Grau-Wert in einer kleinen Scheibe um die (111)-Reflexe bestimmt. Abbildung 85 a) zeigt ein solches Diffraktogramm und einen ausgewählten (111)-Reflex. In Abbildung 85 b) sind die gemessenen Werte über der angelegten Spannung aufgetragen, sowie ein Cosinus-Fit dargestellt. Im Hinblick auf das sehr geringe SNR der Aufnahmen ist eine sehr gute Übereinstimmung zu finden.



**ABBILDUNG 85: ANALYSE DER (111)-REFLEXE IN ABHÄNGIGKEIT DER PHASENPLATTEN PHASENSCHIEBUNG. A) DIFFRAKTOGRAMM EINES INGAAS-QUANTENPUNKTES B) EXPERIMENTELLE WERTE DER (111)-INTENSITÄT IN ABHÄNGIGKEIT DER AN DIE PHASENPLATTE ANGELEGTE SPANNUNG, SOWIE COSINUS-FIT AN DIE WERTE.**

An dieser Stelle sei darauf hingewiesen, dass sich aus der Abhängigkeit der Reflexintensität von der Phase die Probendicke bestimmen lässt (Rosenauer and Gerthsen 1999). Dies ist oft eine hilfreiche Information bei der Analyse der Bilder, zum Beispiel mittels CELFA (composition evaluation by lattice fringe analysis).

Betrachtet man den Einfluss auf den Bildkontrast, so lässt sich zum Beispiel ein Linescan über den Quantenpunkt erstellen, welcher an der linken Kante beginnt und senkrecht zu den Gitterebenen „Fringes“ in Abbildung 84 c) verläuft.



**ABBILDUNG 86: LINIENPROFIL ÜBER INGAAS-QUANTENPUNKT IN ABBILDUNG 84 A) BEI 0.8 VOLT (DUNKELGRAU) PHASENPLATTEN SPANNUNG UND AUS ABBILDUNG 84 C) -0.8 VOLT (HELLGRAU). INSET VERDEUTLICHT LAGE UND RICHTUNG DES LINIENPROFILS**

Es fällt auf, dass der „Fringe“-Kontrast in Abbildung 84 a) deutlich geringer ausfällt als in c). Des Weiteren fällt auf, dass der Kontrast am linken Ende des Linienprofils gegensätzlich verläuft, während er am rechten Ende identisch verläuft ist. Dies kann verschiedene Ursachen haben. Zum einen wäre denkbar, dass das Ausrichten der Bilder nicht exakt genug erfolgt ist, obwohl eine Genauigkeit von etwa 1 Pixel erreicht worden sein sollte. Da das Linienprofil quer im Bild verläuft, reicht unter Umständen eine kleine Abweichung, um über eine längere Strecke eine Verschiebung zu erreichen. Eine weitere Erklärung wäre eine abnehmende Dicke der Probe zur Kante hin. Durch eine abnehmende Dicke ändert sich das Hochauflösungs-Muster (siehe Abschnitt 3.1). Somit könnte die Position der Atomsäule hell erscheinen während sie in einem dickeren Bereich dunkel erscheint.

Die Experimente mit Phasenplatten unter Hochauflösungsbedingungen haben gezeigt, dass die Methode mit den derzeitigen Phasenplatten bereits durchführbar ist. Schwierigkeiten bestehen zwar bei der Positionierung der Phasenplatte und gleichzeitiger Ausrichtung der Probe in einer Zonen-Achse. Trotzdem ließen sich Bedingungen einstellen, die die Aufnahme von hochauflösenden TEM Abbildungen mit Phasenplatte ermöglichten. Zur Optimierung dieses Vorganges empfiehlt sich neben verbesserten Positionierungssystemen (Abschnitt 2.4.6) eine zusätzliche Apertur auf dem Phasenplatten-Chip. Die bisher hergestellten Phasenplatten-Chips besitzen Membranen für zwei Phasenplatten, deren Aperturen je nach Herstellungsmethode zwischen 80 und 400  $\mu\text{m}$  Durchmesser besitzen. Um keine für die Justage störende Blende im Strahlengang zu haben, könnte die zweite Phasenplatte durch eine Apertur mit großem Durchmesser ersetzt werden, gleichzeitig könnten auch kleinere konventionelle Objektivblenden auf dem Chip untergebracht werden.

Ein weit größeres Problem bestand bei den Experimenten im Signal-zu-Rausch Verhältnis. Um einen optimalen Kontrast und eine hohe Auflösung zu erzielen, sind kurze Belichtungszeiten für Hochauflösungsbilder unerlässlich, um den Einfluss von zeitlichen Instabilitäten so gering wie möglich zu halten. Um dennoch hohe SNRs zu bekommen, sind Elektronenquellen wichtig, die hohe Ströme in sehr kleine Raumwinkel emittieren. Daher sind FEGs für diese Arbeit sehr wichtig. Allerdings stellen hohe Ströme bei der Verwendung von physikalischen Phasenplatten ein Problem dar. Je höher der Strahlstrom in der Nähe der Phasenplattenspitze desto dominierender werden Aufladungseffekte. Durch verbesserte Phasenplatten (Heizung, dünnerer Isolator) konnte das Aufladungsproblem bereits verringert werden. Trotzdem stellt der freiliegende Isolator an der Spitze immer eine Fläche dar, die sich potentiell aufladen kann.

Der Einfluss der Aufladungen ist meist auf den Bereich um die Spitze begrenzt, wodurch ihr Einfluss auf die weiter entfernten Bragg Reflexe nicht so stark ausfällt. Allerdings beeinflussen sie die Phasenschiebung im Nullstrahl. Dies führt zu schwer zu kontrollierenden Ausgangszuständen ohne angelegte Spannung. Bei zu großem Strahlstrom können die Aufladungen sogar so stark ausfallen, dass der Nullstrahl an der Phasenplattenspitze geringfügig abgelenkt wird. Aus all diesen Gründen ist die besondere Herausforderung bei Hochauflösungsexperimenten einen Kompromiss zu finden zwischen Signal und Aufladungen. Da die Aufladungen an der Spitze meist nur sehr niedrige Raumfrequenzen stark beeinflussen, hat man dennoch einen gewissen Spielraum bei der Stärke der Aufladungen die man noch akzeptieren kann. Die Störungen in den niedrigen Raumfrequenzen sorgen bei den hohen Auflösungen in der HRTEM lediglich für eine großflächige bzw. ausgedehnte Störung im Bild, und sollten den Fringe-Kontrast der Gitterebenen unberührt lassen.



## 5 DISKUSSION

*Eine entscheidende Verbesserung bedeutet aber die Einführung des Phasenkontrastverfahrens in die Elektronen-Optik, so dass nicht nur die leichten Atome der organischen Chemie sichtbar gemacht werden können, sondern auch die Atome im Kristallgitter oder in anderen Atomverbindungen. [..]*

*Die Frage, die den Anlass zu dieser Untersuchung gab, kann daher dahin beantwortet werden, dass es durchaus sinnvoll ist, das Auflösungsvermögen des Elektronenmikroskops bis zur Auflösung der Atomabstände zu steigern.*

H. Boersch, Juni 1947

In den nachfolgenden Ausführungen soll der Stand der heutigen Phasenplatten-Methodik, ausgehend von den in dieser Arbeit erzielten Ergebnissen und Fortschritten diskutiert werden. Im zweiten Teil der Diskussion werden Perspektiven der Phasenplatten-Forschung aufgezeigt, und deren Nützlichkeit im Vergleich zu anderen Phasenkontrast-Methoden diskutiert.

### 5.1 PHASENPLATTEN: STATE-OF-THE-ART

Betrachtet man die experimentellen Ergebnisse, die im vorherigen Kapitel gezeigt wurden, so fällt auf, dass Phasenkontrast lediglich an kleinen Objekten im Bereich unter 10 nm erzeugt und nachgewiesen wurde. Für gewöhnlich sind die Netzebenenabstände in der Hochauflösenden TEM ein Bruchteil eines Nanometers groß. Die untersuchten Aktin-Filamente in der Cryo-TEM sind zwar entlang der langen Seite mehrere 10 nm und sogar mehrere 100 nm lang, effektiv liegt ihre Breite aber lediglich bei ca. 10 nm. Bei den Nanopartikeln zeigt sich ein ähnliches Bild. Die Gold- und Platin-Partikel deren Kontrast deutlich verändert werden konnte, hatten einen Durchmesser von etwa 2 nm. Die größeren CdSe- und PbSe-Teilchen hatten einen Durchmesser von gerade ca. 6 nm bzw. 8 nm. Hier zeigte sich bereits die Grenze der Zach-Phasenplatten Technologie in den verfügbaren Mikroskopen. Die Cut-on Frequenz liegt in einem Bereich von etwa  $1/10 \text{ nm}^{-1}$ . Daraus ergibt sich eine sys-

tembedingte Einschränkung der Nützlichkeit von elektrostatischen Phasenplatten. Soweit es Veröffentlichungen aus dem Bereich der Film-Phasenplatten gibt, gilt dies auch für diese Phasenplatten.

Diese Beschränkung stellt die größte Hürde für die Verwendung von Phasenplatten in einem breiteren Umfang dar. Die heutigen Transmissionselektronenmikroskope arbeiten mit Beschleunigungsspannungen von 80 bis 300 kV. Die Brennweiten der Objektive liegen bei wenigen Millimetern (2-4 mm), um mit geringem Polschuh-Abstand gute Auflösungen zu erzielen. Diese apparativen Gegebenheiten führen zu relativ hohen Cut-On Frequenzen, da der reale Abstand von Raumfrequenzen zum Nullstrahl im Fourier-Raum durch diese Eigenschaften bestimmt werden. Dieser Abstand ist für große Objekte im Bereich von 10 nm und größer, meist geringer als 1 Mikrometer. Da es selbst mit moderne Mikro- bzw. Nanostrukturierungs-Technologie noch nicht möglich ist, Phasenplatten herzustellen, welche die Phasenschiebung auf derart kleine Regionen beschränken, bleibt die Anwendung von Phasenplatten an Standardmikroskopen auf kleine Objekte beschränkt. Hier liegen die Hoffnungen für wesentliche Fortschritte bei speziellen mit einer Diffraction Magnification Unit (DMU) ausgerüsteten Mikroskopen.

Die Verwendung von Phasenplatten wird vor allem von Seiten der Biologie angestrebt, da die in diesem Bereich untersuchten Proben sehr geringen Kontrast aufweisen und in die Phasenplattentechnologie viel Hoffnung gesetzt wird. Allerdings verfügen die meisten Institute nicht über ein modernes Feldemissionsgerät, sondern verwenden Mikroskope mit einer LaB<sub>6</sub> Quelle. Diese Geräte verfügen meist über eine geringere räumliche und zeitliche Kohärenz als es bei den Feldemissionsgeräten der Fall ist, da in der Biologie Auflösung von wenigen Ånsgröm z. Zeit noch nicht allgemein angestrebt werden. Allerdings ist Kohärenz eine der wichtigsten Eigenschaften für Mikroskope wenn sie für die Erzeugung von Phasenkontrast verwendet werden sollen. Abschätzungen des Einflusses der Kohärenz haben aber gezeigt, dass bei großen Objekten im Bereich über 10 nm die Kohärenz auch bei LaB<sub>6</sub> ausreichend sein sollte. Hier stehen Experimente aus, die zeigen wie groß der Verlust an SNR zwischen diesen beiden Gerätetypen tatsächlich ausfällt, sobald dieser Bereich mit Phasenplatten erschlossen werden kann.

Aus technologischer Sicht wurden viele Verbesserungen erarbeitet, welche eine Verwendung der elektrostatischen Phasenplatte leichter und im Alltag wahrscheinlicher machen. Vor allem die Herstellung der Phasenplatte konnte so überarbeitet werden, dass eine größere Anzahl mit geringeren Ausschussraten hergestellt werden kann. Größere Apertur-Radien wurden durch das neue Ätz-Verfahren möglich. Außerdem wurden die Abmessungen der Stegbreite und Schichtdicken deutlich reduziert. Die Reduktion der freiliegenden

Isolatorfläche ist ein wichtiges Ziel, welches durch die Herstellung in einem Reinraum vorangetrieben werden konnte. Die Dicke der isolierenden Schichten konnten halbiert werden, wodurch eine deutlich geringere freiliegende Fläche entsteht. Wie bereits dargestellt, fallen die Dimensionen allerdings noch zu groß für normale Geräte ohne DMU aus. Vergleicht man die erreichten Strukturdimensionen mit Dimensionen aus der Halbleiterindustrie, so gibt es durchaus Potential für eine weitere Miniaturisierung. Die Phasenplattenschichten werden zur Zeit mit 100 nm dicken Aluminiumoxidschichten isoliert bei einer Spannung von 1 Volt. In der Halbleiterindustrie werden Gate-Oxide aus sogenannten „high-k materials“ (z.B. Hafnium-Dioxid) verwendet, welche nur wenige Nanometer dick sind und akzeptable Leckströme bieten.

Der Schlüssel zur weiteren Verkleinerung der Phasenplattenstrukturen liegt in der weiteren Verringerung der Isolatorschichtdicken und damit verbunden auch ein Ersetzen der verwendeten Siliziumnitrid-Membran. Eine alternative Aufbauweise, wie zum Beispiel das direkte Ätzen aus einem Silizium-Chip, könnte einen Fortschritt bringen. Bei der Verwendung der Phasenplatte zeigte sich das Problem der Aufladungen als das schwerwiegendste Problem der elektrostatischen Phasenplatten. Da dies sehr wahrscheinlich auch auf den freiliegenden Isolator zurückzuführen ist, welcher sich bei Bestrahlung mit Elektronen auflädt, war dies ein zentrales Ziel für die Verbesserung des Herstellungsprozesses. Eine Reduktion der Dicke der metallischen Schichten muss bei der Verkleinerung ebenfalls in Betracht gezogen werden um die Verbreiterung des Steges durch diese Schichten zu reduzieren. Da die obere metallische Schicht jedoch als Abschirmung der Primärelektronen wirken soll, ist eine Reduktion der Dicke nicht zu Priorisieren.

Große Verbesserungen in Bezug auf Aufladungen konnten bei der Implementierung der Phasenplatte in das Transmissionselektronenmikroskop erzielt werden. Durch die Kombination von verbessertem elektrischem Kontakt bei der direkten Kontaktierung der Phasenplatte und die Verwendung einer Heizung konnten die Aufladungseffekte deutlich reduziert werden. Um die mikroskopischen Phasenplatten makroskopisch zu kontaktieren wurde das bisher verwendete Leitsilber durch einen speziellen Epoxy-HV-Kleber mit hoher Leitfähigkeit ersetzt. Dadurch konnte der elektrische Kontaktwiderstand zuverlässiger sehr gering gehalten werden. Als optimal kann dieser Kontakt allerdings noch nicht angesehen werden, da solche Kontakte nicht reversibel sind. Das bedeutet, dass eine kontaktierte Phasenplatte zerstört werden muss um den Kontakt zu entfernen. Angesichts des großen Herstellungsaufwandes ist dies während der Entwicklung ein Nachteil dieser Methode. Zusätzlich bieten sie keinen Platzvorteil gegenüber den Leitsilberkontakten. Möchte

man mehrere Kontakte auf einem einzelnen Chip herstellen so fallen beide Methoden wegen des großen Platzbedarfs eines Kontaktes aus. Aus dem Grund muss der Versuch die Kontakte zu bonden, weiter verfolgt, oder eine Alternative gefunden werden.

Um eine Heizung möglichst nahe an die Phasenplatte zu positionieren, wurde eine mikroskopische Widerstandsheizung entwickelt die ursprünglich auf dem Phasenplattenchip selbst Platz finden sollten. Da die Kontaktierung mit Bonden zunächst fehlschlug musste die Heizung aus Platzgründen auf einem separaten Chip hergestellt werden. Es konnten Temperaturen von über 60 Grad mit dieser Heizung erreicht werden. Es konnten sehr positive Effekte auf die Aufladungen und das Entfernen der Kohlenwasserstoffniederschläge konnten nachgewiesen werden. Dies stellt einen bedeutenden Fortschritt in der Verwendung der elektrostatischen Phasenplatte dar, deren Nutzung bisher unter zu starken Aufladungen und damit unerwünschten Aberrationen eingeschränkt war. Mit der Lösung des Kontaktierungsproblems könnte die Heizung auch wieder direkt auf dem Phasenplattenchip verbaut werden. Durch eine entsprechende Dimensionierung der Heizung wird zudem eine Regelung der Heizung überflüssig. Prinzipiell wären auch externe Heizungen denkbar, wie zum Beispiel eine Infrartheizung zur Ausheizung des ganzen Phasenplattenhalters. Hier muss besonders auf die erreichte Ausheiztemperatur geachtet werden, da die piezoelektrischen Bauteile des Halters lediglich Temperaturen bis 120° Celsius unbeschadet überstehen. Experimente zeigten zudem, dass ein Ausheizen vor der Verwendung der Phasenplatte ausreichend ist.

Im Bereich der Theorie der Phasenkontrast-TEM konnten ebenfalls Fortschritte erzielt werden. So konnte erstmals gezeigt werden, dass Phasenkontrast quantitativ auf einer absoluten Intensitätsskala für einzelne Atome berechnet werden kann. Für Platin und Molybdän Atome konnte eine sehr gute Übereinstimmung zwischen simuliertem und experimentellen Kontrast erzielt werden. Voraussetzung hierfür ist, dass alle experimentellen Parameter bestimmt werden können und in das Simulationsmodell eingehen. Vor allem der Einfluss der Modulations-Transferfunktion der detektierenden CCD-Kamera hat einen großen Einfluss auf den Kontrast, welcher in den Simulationen korrekt berücksichtigt werden konnte. Diese Experimente sind vor allem in der Hinsicht interessant, da ein Verfahren ausgearbeitet wurde, um mit Hilfe einer Phasenplatte die Wellenfunktion des Objektes zu bestimmen. Für die Bildentstehung ist es belanglos, ob eine Phasenschiebung durch Verwendung einer Phasenplatte erzeugt wird, oder durch Defokussieren wie in der Hochauflösenden TEM.

Das Ergebnis einer quantitativen analytischen Beschreibung des Abbildungsprozesses mit Elektronen für das in dieser Arbeit entwickelte Rekonstruktionsverfahren mit Phasenplatten besonders relevant. Bei der Abbildung einzelner Atome spielte auch die Wechselwirkung zwischen Elektronen und der Probe (Atome) eine besondere Rolle. Für das Rekonstruktionsverfahren ist aber das Modell für den Abbildungsprozess relevant. Da das Modell experimentell auf einer absoluten Intensitätsskala bestätigt werden konnte, kann eine analytische Umkehrung des Bildentstehungsprozesses aus einer Phasenschiebungsserie durchgeführt werden. Dieses Wellenfunktions-Rekonstruktionsverfahren bietet die Möglichkeit der Bestimmung von Amplitude und Phase der Objektwellenfunktion, und liefert somit deutlich mehr Informationen als ein einzelnes Bild. Dies kann bei der Interpretation der Bilder helfen.

Das Verfahren tritt in direkte Konkurrenz zur Off-Axis Holographie und zur Defokus-Serien Inline-Holographie. Die etablierte Off-Axis Holographie bietet eine sehr hohe Phasenauflösung, allerdings auf Kosten des Gesichtsfeldes, also der Fläche der Probe die man beobachten kann. Auch muss die zu untersuchende Stelle Vakuum in unmittelbarer Nähe zu dieser Stelle aufweisen, da die getrennte Referenzwelle, lediglich Vakuum passieren darf. Die Phasenauflösung in der rekonstruierten Wellenfunktion im Phasenplattenverfahren wurde bisher noch nicht systematisch untersucht. Bei der ersten experimentellen Verifikation mit Platinpartikeln auf amorphen Kohlenstofffilm konnte eine Auflösung von ca.  $\pi/10$  abgeschätzt werden. Im Vergleich zu  $\pi/30$  oder gar  $\pi/100$ , wie sie teilweise mit modernen Geräten in der Off-Axis Holographie erreicht werden, ist das Phasenplattenverfahren noch nicht ausgereift genug. Hier stellt das SNR die bisher größte Hürde dar, obwohl gerade dieses ein Vorteil im Vergleich zur Defokus-Serie sein sollte. Besonders im Hinblick auf größere Objekte, da hier mindestens ein Bild durch die Verwendung einer Phasenplatte signifikant verstärkten Kontrast aufweisen sollte. Das SNR von großen Objekten sollte bei der Defokus-Serie wegen der Transferlücke bei niedrigen Raumfrequenzen deutlich geringer ausfallen. Dieses dem Phasenplattenverfahren sehr ähnliche Verfahren bietet dasselbe Gesichtsfeld und erreicht die verschiedenen Phasenschiebungen durch Variation des Defokus.

Das Wellenfunktions-Rekonstruktionsverfahren bietet der elektrostatischen Phasenplatte eine Anwendung über die Abbildung schwacher Phasenobjekte hinaus, vor allem auch mit Geräten ohne vergrößerte Brennebene. In der hochauflösenden TEM zeigt sich besonders der Vorteil dieses Verfahrens. Da nicht-lineare Bildentstehung die beobachteten Interferenzmuster häufig beeinflusst, müssen hier besondere mathematische Verfahren verwendet wer-

den, um deren Einfluss bei der Rekonstruktion über Defokus-Serien korrekt berechnen zu können. Ein HRTEM-Bild besteht für gewöhnlich aus einem zum Nullstrahl kohärenten und einem inkohärenten, unter anderem dem nicht-linearen Anteil, wie in Kapitel 1.1.6 beschrieben. Da das Phasenplattenverfahren auf dem reinen Phasenkontrastanteil, also dem zum Nullstrahl kohärenten Teil der Bild-Intensität basiert, wird keine gesonderte Behandlung der Nichtlinearen Anteile benötigt. Durch die Bildung von Differenzbildern werden sie vollständig eliminiert.

Bildsimulationen haben gezeigt, dass die Verwendung einer heute bereits verfügbaren elektrostatischen Zach Phasenplatte in einem Transmissions-elektronenmikroskop ohne spezielle Phasenplatten-Optik in der HRTEM Vorteile bieten kann. Vor allem bei der Abbildung von Defekten kann in Mikroskopen ohne Korrektor eine Kontrastverbesserung erwartet werden, ohne das normalerweise nötige Defokussieren und die damit verbundene Delokalisation. Zusätzlich kann mit dem Rekonstruktionsverfahren die Wellenfunktion eines Objektes auch über große Gesichtsfelder hinweg erstellt werden. Dies ist zum Beispiel für die Analyse von Halbleiterstrukturen interessant, da hier die nötigen Gesichtsfelder, um ein vollständiges Bild eines oder mehrerer Transistoren zu erhalten, bereits größer ausfallen, als es die Off-Axis Holographie bietet. Zwar erlaubt das Verwenden einer Lorentzlinse weitaus größere Gesichtsfelder, das Abschalten der Objektivlinse führt allerdings auch zu einer extrem reduzierten Auflösung. Zusätzlich spielen die größten Einschränkungen bei der Verwendung einer elektrostatischen Phasenplatte, nämlich die hohe Cut-on Frequenz in der HRTEM eine weniger so große Rolle, da hier sehr hohe Raumfrequenzen benötigt und beeinflusst werden.

## 5.2 PHASENPLATTEN: DIE ZUKUNFT

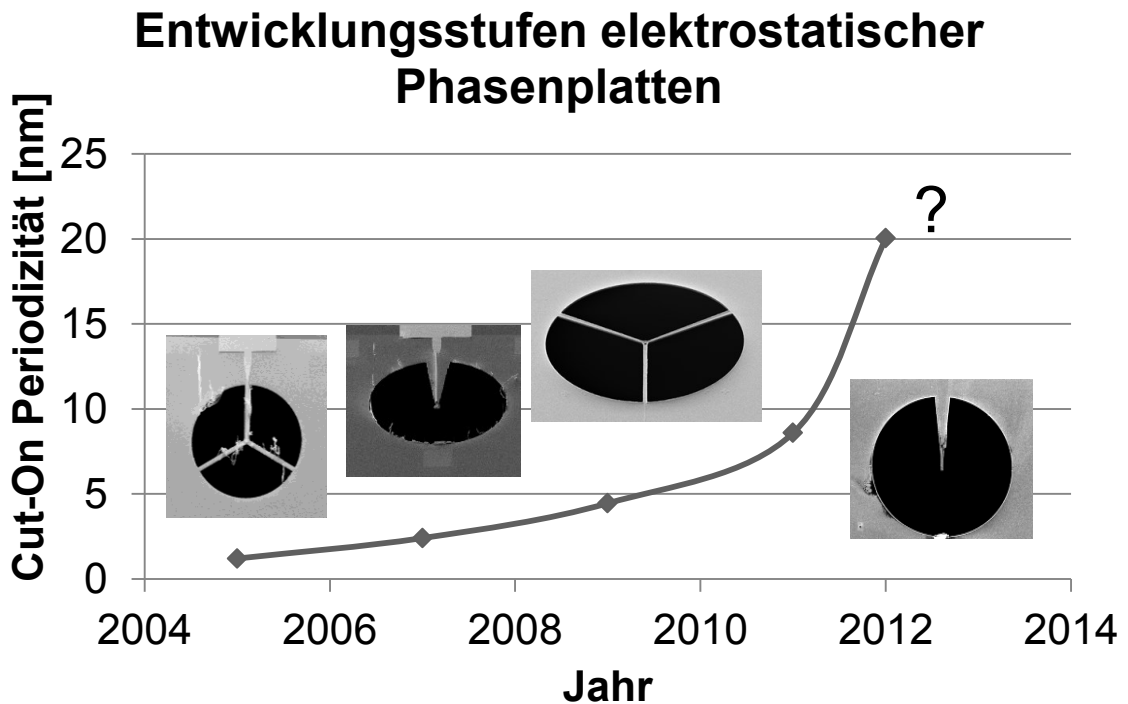


ABBILDUNG 87: ENTWICKLUNGSSTUFEN DER ELEKTROSTATISCHEN PHASENPLATTEN ANHAND IHRER CUT-ON PERIODIZITÄT ÜBER DIE JAHRE 2005 BIS 2011. DER LETZTE PUNKT 2012 STELLT EINEN ZU ERWARTENDEN FORTSCHRITT BEI DER HERSTELLUNG DAR.

Aus den Überlegungen im vorherigen Abschnitt ergeben sich eine Reihe von Perspektiven für die Verwendung von elektrostatischen Phasenplatten. Während für das Positionierungssystem für Phasenplatten bereits eine kommerzielle Lösung auf dem Markt ist, erscheint die Verbreitung von elektrostatischen Phasenplatten noch einige Hürden überwinden zu müssen. Wichtigstes Augenmerk gilt der weiteren Miniaturisierung der phasenschiebenden Struktur bzw. des Potentials bei steigender Zuverlässigkeit. Abbildung 87 zeigt die Entwicklungsstufen der elektrostatischen Phasenplatte über einen Zeitraum von 2005 bis 2011 dar. Ziel wäre zunächst die Möglichkeit biologische bzw. organische Proben, unter anderem Polymere, mit einer Phasenplatte sinnvoll untersuchen zu können. Geht man von einem Standard-Transmissionselektronenmikroskop aus ( $f=3.5$  mm,  $HT=120$  kV), so bräuchte man bei der Zach Phasenplatte einen Cut-On-Abstand von etwa 600 nm, um Objekte mit einer Größe von 20 nm sichtbar zu machen. Als Cut-on-Abstand bezeichnet man die Entfernung in welcher das Potential auf ein Zehntel abgefallen ist. Im Wesentlichen wird dies durch die Breite der spannungstragenden Elektrode beeinflusst, welche deutlich reduziert werden muss (etwa 250

nm). Hier spielt natürlich auch die Breite des Steges sowie der Nullstrahldurchmesser eine Rolle, damit dieser möglichst nahe an der Spitze positioniert werden kann. Mit der derzeit verwendeten Herstellungsmethode erreicht man lediglich Abmessungen die mindestens doppelt so groß sind. Zusätzlich ist die Zuverlässigkeit des Herstellungsprozesses deutlich geringer, als bei den ersten Zach Phasenplatten, welche mit Spitzenbreiten von 2,5 bis 3,5  $\mu\text{m}$  hergestellt wurden. Aus diesem Grund muss das Herstellungsverfahren weiterentwickelt werden um Phasenplatten mit entsprechend geringen Spitzenbreiten herstellen zu können. Inwiefern die Eigenschaft der Zach Phasenplatte im Hinblick auf die Soft-Cut-on Frequenz in Bezug auf die notwendige geringe Größe der Struktur genutzt werden kann muss zunächst theoretisch und experimentell untersucht werden. Simulationen des Potentials und der phasenschiebenden Eigenschaften der Zach Phasenplatte können hier ausgenutzt werden. Auch können alternative Designs einer elektrostatischen Phasenplatte dabei helfen, das Ziel einer möglichst geringen Cut-On Frequenz zu erreichen. Zum Beispiel können wie von Hettler (2011) bereits vorgeschlagen, unterschiedliche Spitzenformen dabei hilfreich sein.

Letztendlich muss aber das Design und die Idee der Zach Phasenplatte genauestens überprüft werden. Die Soft-Cut-on Eigenschaften können ausgenutzt werden, stellen aber, wie Simulationen gezeigt haben, eine Quelle für Delokalisation dar. Aus dem steil abfallenden Feld nahe dem Nullstrahl ergibt sich auch eine steil abfallende Phasenschiebung für niedrige Raumfrequenzen. Somit wird klar, dass der große Gradient in der Phasenschiebung hier für eine große Delokalisation sorgt, wie es beim starken Defokussieren der Fall ist. Für die Verwendung in einem DMU-Gerät sollte im Vergleich zur Zach Phasenplatte das ursprüngliche Boersch-Einzellinsen-Design noch einmal herangezogen werden, da hier der Einfluss des abschattenden Rings im Vergleich geringer als in einem gewöhnlichen Mikroskop ist, und eine Anwendung sinnvoll sein kann. Eine Einzellinse weist im Gegensatz zur Zach Phasenplatte keinen starken Gradienten in der Phasenschiebung auf. Allerdings erzeugt der abschattende Ring eine Singularität im Gradienten der Phasenschiebung, dessen Einfluss auf die Delokalisation noch nicht untersucht wurde. Bei weiterer Miniaturisierung macht eine 1-Steg Boersch Phasenplatte unter Umständen mehr Sinn, als eine Zach Phasenplatte.

Das Problem der Aufladungen erscheint durch die Entwicklung einer Heizung deutlich reduziert worden zu sein. Allerdings deutet die nicht verschwindende Phasenschiebung auf verbleibende Aufladungen hin, die auch ohne an der Phasenplatte angelegte Spannung vorhanden sind. Diese Aufladungen zu untersuchen und weiter zu reduzieren ist vor allem für die Abbildung von großen Objekten wichtig, da hier die Aberrationen bei den niedrigen



Raumfrequenzen das beobachtete Bild stark beeinflussen. Ohne eine genaue Kenntnis des phasenschiebenden Feldes ist eine korrekte Interpretation schwierig. Da die Aufladungen nicht notwendigerweise ein Feld erzeugen, welches dem eigentlichen Feld der Zach Phasenplatte ähnelt ist eine gutes Verständnis über diese Aufladungen unerlässlich. Versuche haben jedoch gezeigt, dass mit entsprechend angelegter Spannung die durch Aufladungen erzeugte Restphasenschiebung kompensiert werden kann. Bei den bisher verwendeten Mikroskopen und Proben reicht allerdings das SNR bei großen Objekten nicht aus, um eine Aussage über verbliebene Aberrationen zu treffen.

Neben den technologischen Problemen und Herausforderungen gibt es auf der wissenschaftlichen Seite eine Vielzahl an Fragen, die geklärt werden müssen. Der geringe Phasenkontrast der grundsätzlich mit einer Phasenplatte erzeugt werden konnte, überrascht im Vergleich zu dem stärkeren Kontrast, welcher durch Defokussieren erzeugt wird. Die Ursache hierfür könnte in den zu kleinen Phasenschiebungen auf Grund der Cut-on-Frequenz bei großen Objekten, also sehr niedrigen Raumfrequenzen, liegen. Allerdings wurde im Hinblick auf den Kontrast auch bei sehr kleinen Partikeln, wie zum Beispiel Platin Nanopartikel kein signifikanter Vorteil der Phasenplatten TEM gegenüber gewöhnlichem Defokussieren festgestellt. Es wurde in diesem Fall qualitativ auch kein Unterschied in Bezug auf die Delokalisierung festgestellt, welche man gerne eliminieren möchte. Selbst bei sehr kleinen Defokuswerten, war die qualitativ beobachtete Delokalisation größer bei Verwendung einer Phasenplatte, als ohne Phasenplatte und selben Parametern. Da die Versuche aber in einem unkorrigierten Gerät stattfanden, darf man den endlichen  $C_s$ -Wert und damit auch endlichen Defokus-Wert nicht außer Acht lassen. Bei den kleinen Partikeln spielt der Öffnungsfehler (bzw. Defokus) bereits eine Rolle und sorgt für eine Delokalisation des Kontrastes. Die beobachtete Verschlechterung lässt sich mit dem inhomogenen Zach-Potential und nicht so gut korrigierbarem Astigmatismus und anderen Effekten aufgrund von Aufladungen an der Phasenplatte erklären.

Auch die Frage nach dem Einfluss von inelastischer Streuung auf den Phasenkontrast im normalen Abbildungsmodus weitgehend geklärt. Experimente mit energiegefiltertem TEM und Off-Axis Holographie haben gezeigt, dass die inelastisch gestreuten Elektronen kohärent sein können (Koch, Lubk et al. 2010; Verbeeck, Bertoni et al. 2011), und diese somit den Kontrast beeinflussen. Im Falle der Off-Axis Holographie ist dies zunächst ein sehr überraschendes Ergebnis, da die Objektwelle (inelastisch gestreut) und die Referenzwelle (ohne Energieverlust) zunächst räumlich getrennt sind. Elektronen mit unterschiedlichen Wellenlängen, bzw. Energieverlusten, können unmög-

lich kohärent sein. Dennoch wird ein Streifenmuster im inelastischen Hologramm festgestellt. Die Erklärung hierfür liefert die starke räumliche Delokalisierung des inelastischen Streuprozesses durch die langreichweitige Coulomb-Wechselwirkung auf Elektronen bei hohen Impulsen (hohen Primärenergien). So ist es möglich, wenn auch mit geringer Wahrscheinlichkeit (<3% der kohärenten Elektronen bei 5eV), dass Elektronen die Vakuumseite des Biprismas passieren und dabei einen inelastischen Streuprozess in der Probe anregen, und es so zu Interferenzerscheinungen kommen kann. Die Wahrscheinlichkeit für einen solchen Prozess nimmt ab wenn die Entfernung zwischen Objektwelle und Biprisma zunimmt, aber auch wenn der Energieverlust der inelastisch gestreuten Elektronen zunimmt.

Dieses Experiment zeigt, dass entgegen den Berechnungen, welche zeigen, dass inelastisch gestreute Elektronen bereits bei einer Energiedifferenz von  $10^{-15}$  eV inkohärent sind, dennoch Kohärenz beobachtet wird. Allerdings wird dies durch eine delokalisierte inelastisch gestreute Referenzwelle erzeugt. Eine direkte Übertragung auf Phasenkontrast-TEM ist nicht möglich. Dennoch wurde kohärenter Kontrast im inelastischen Signal bei HRTEM berichtet (Kabius, Hartel et al. 2009). Die in Kapitel 4.1.2 gezeigten Bilder legen ebenfalls ein kohärentes inelastisches Signal nahe. Ursache hierfür ist die Mehrfachstreuung in dicken Proben. Eine bereits inelastisch gestreute Welle kann nach einem weiteren elastischen Streuprozess kohärent sein, wenn der gestreute und ungestreute Anteil der elastischen Welle vorher denselben inelastischen Streuprozess angeregt haben. Dieses Gebiet sollte bei weiteren Experimenten genauer untersucht werden. Vor allem in Hinblick auf den Einfluss inelastischer Streuprozesse mit geringem Energieverlust wie zum Beispiel Plasmonen und Phononen. Diese Effekte könnten einen Einfluss auf den erzeugten Phasenkontrast haben und somit auch einen Einfluss auf eventuelle quantitative Modelle, welche zum Beispiel bei der Rekonstruktion der Wellenfunktion angenommen werden. Voraussetzung hierfür wäre, dass die inelastisch gestreute Elektronenwelle überhaupt ausreichend Ortsinformationen weiterträgt, und nicht lediglich eine stark delokalisierte Welle ohne Ortsinformationen darstellt.

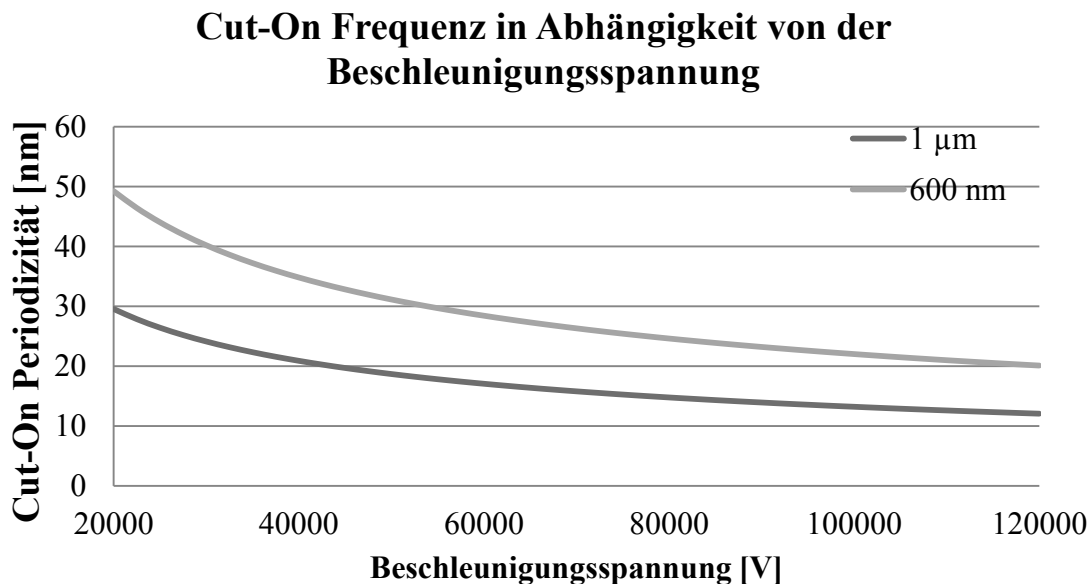
Abseits des quantitativen Verständnisses der Streuprozesse und der Bildentstehung, bietet sich die Energieverlust-Phasenkontrast-TEM (EF-PPTEM) für dickere Proben an. Die Experimente mit Absorberschichten von Polymer-Solarzellen am Zeiss 923 haben gezeigt, dass der inkohärente Anteil (Hintergrund, Dickschwankungen, etc.) bei diesen Proben so stark dominiert, dass der Nachweis des sehr viel schwächeren Phasenkontrastes mit den heutigen CCD-Kameras schwierig bis unmöglich ist. Durch ein Filtern auf einen bestimmten Energieverlust, gelingt eventuell ein günstigeres Verhältnis zwi-

schen inkohärentem und kohärentem Anteil. Im Falle von EFTEM sollte der kohärente Anteil im Energieverlust-Signal auch höher sein, als es im Falle der Off-Axis Holographie beobachtet wurde, da hier keine räumliche Trennung zwischen Objekt- und Referenzwelle vorliegt. Bei verhältnismäßig dicken Proben (100 - 200 nm) wie es die Polymer-Proben darstellen, treten zudem mehr inelastische als elastische Streuprozesse auf. Dies kann an der im Vergleich zur Plasmonintensität stark reduzierten Zero-loss Intensität abgelesen werden (Rose 1976).

Phasenplatten sind allerdings nicht die einzige Möglichkeit um Phasenkontrast zu verbessern oder große, im Transmissionselektronenmikroskop transparente Proben sichtbar zu machen. Die Verwendung des Cs-Korrektors bietet in korrigierten Geräten bereits große Vorteile im Bereich des Phasenkontrasts. Dies ist im Wesentlichen dem Umstand geschuldet, dass die Geräte eine vernachlässigbare räumliche Inkohärenz und stark reduzierte Delokalisation aufweisen. Auch die Stabilitäten der Geräte sind durch die Weiterentwicklung der Elektronik deutlich verbessert worden, was generell zu einer besseren Kohärenz führt, und somit direkt auch zu verbessertem Phasenkontrast. Auch ist die Frage, ob ein schwaches Phasenobjekt vorliegt und somit eventuell schwachen Kontrast aufweist, auch ganz speziell eine Frage nach dem Auflösungsvermögen des Gerätes. Ein einzelnes leichtes Atom verursacht bereits eine sehr starke Phasenschiebung, die beobachtbar wird wenn das erzeugende Atom-Potential nur ausreichend gut aufgelöst wird. Die Verwendung eines Korrektors erlaubt auch im biologischen Bereich die Möglichkeit ohne Phasenplatte große Objekte zu untersuchen. Die Stabilität und eine gute Aberrationsbestimmung erlaubt Defokus-Serien-Rekonstruktionen mit sehr großen Defokus-Werten. Bei älteren Geräten führt die meist größere zeitliche Inkohärenz dazu, dass die Informationen durch die Instabilitäten verloren gehen, da die Thon-Ringe bei großen Defokus-Werten zu eng beieinanderliegen. Auch die Verwendung von Off-Axis Holographie erlaubt einen Zugang zu Objekten größer zwischen 10 nm und 500 nm, wenn man zum Beispiel eine sogenannte Lorentz-Linse verwendet. Der Name ergibt sich aus der auf bewegte Elektronen wirkende Lorentz-Kraft. Bei der Lorentz-Mikroskopie möchte man diese Wechselwirkung nutzen, um zum Beispiel magnetische Domänen abzubilden. Hierfür muss sich die Probe allerdings in einem feldfreien Bereich befinden. Daher wird hierfür die Objektivlinse abgeschaltet und eine weitere Linse, die Lorentz-Linse, welche sich unterhalb der Objektivlinse befindet, verwendet. In diesem Modus ist es dann möglich Off-Axis Holographie mit großem Gesichtsfeld durchzuführen.

Ein sehr vielversprechendes Verfahren zur Steigerung des Kontrastes bei der Abbildung von Proben, bestehend aus leichten Elementen, ist das Absenken

der Beschleunigungsspannung (Kaiser, Biskupek et al. 2011). Beim Absenken der Primärenergie von 120 keV auf 40 keV oder gar 20 keV steigt der Kontrast deutlich an, während der sogenannte „Knock-on Damage“ abnimmt. Letzteres führt zu einer abnehmenden Schädigung der Proben und somit kann eine höhere Elektronendosis verwendet werden. Große Vorteile verspricht man sich hierbei allerdings nur bei elektrisch leitfähigen Proben, da in schlecht leitfähigen Proben die Ionisierungsschäden zunehmen. Auch die Erwärmung nimmt bei thermisch schlecht leitenden Proben mit abnehmender Elektronenenergie zu. Hier muss dann ein Optimum gefunden werden. Das Erreichen von hohen Auflösungen bei niedrigen Beschleunigungsspannungen erfordert zudem die Weiterentwicklung der Korrektoren, hohe Stabilitäten und sehr dünne Proben.



**ABBILDUNG 88: ABHÄNGIGKEIT DER CUT-ON PERIODIZITÄT VON DER BESCHLEUNIGUNGSSPANNUNG FÜR 1 μM CUT-ON-ABSTAND (DUNKEL) UND 600 NM CUT-ON-ABSTAND (HELL) (BRENNWEITE 3.6 MM)**

Die Absenkung der Primärenergie bietet letztendlich auch einen Vorteil für Phasenplatten. Mit der vergrößerten Wellenlänge gewinnt man bei den heutigen elektrostatischen Phasenplatten auch im Bereich der Cut-on Frequenz. Zach Phasenplatten, wie sie bei den meisten Versuchen in dieser Arbeit verwendet wurden, lassen sich nach heutigen Einschätzungen mit einer reduzierten Größe und somit mit Cut-On-Abständen von etwa 600-1000 nm herstellen (Hettler 2011). Abbildung 88 zeigt die Cut-On Periodizität, also der noch mit verbessertem Phasenkontrast abgebildeten Objektausdehnung, in Abhängigkeit von der Beschleunigungsspannung. Dabei zeigt sich durch die rasch steigende Wellenlänge bei niedrigerer Beschleunigungsspannung der

Anstieg der Periodizität. Für ein 1  $\mu\text{m}$  Cut-on-Abstand und einer Beschleunigungsspannung von 20 kV lässt sich der Phasenkontrast von Objekten kleiner als 30 nm beeinflussen. Dies würde bereits ohne DMU eine Lücke füllen, die es erlaubt die Morphologie von Polymeren in einem Transmissionselektronenmikroskop näher zu untersuchen.

## 6 ZUSAMMENFASSUNG

Die Erzeugung von Phasenkontrast ist in der Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) von zentraler Bedeutung. In Analogie zur Lichtmikroskopie erzeugen (schwache) Phasenobjekte lediglich schwachen oder sogar keinen Kontrast. Zur Erzeugung von Phasenkontrast werden in der TEM bisher Phasenschiebungen genutzt, die durch die Aberrationen der Objektivlinse erzeugt werden. Die hierfür notwendige Defokussierung kann jedoch zu einer signifikanten Verschlechterung des Auflösungsvermögens führen. Im Zuge dieser Arbeit wurden deshalb „physikalische“ elektrostatische Phasenplatten für die TEM entwickelt und getestet, mit denen Phasenkontrast ohne Defokussierung erzeugt werden kann. Im Gegensatz zu Zernike Phasenplatten kann die Phasenbeziehung zwischen gestreuten und ungestreuten Elektronen durch den Einsatz elektrostatischer Phasenplatten selektiv verändert werden, um die Kontrasterzeugung an die Art der untersuchten Probe anzupassen.

In dieser Arbeit wurde überwiegend die elektrostatische Zach-Phasenplatte eingesetzt, die aus einer mikroskaligen Elektrode besteht, die in unmittelbarer Nähe des Nullstrahls in der Brennebene des Objektivs positioniert wird. Durch Anlegen einer Spannung entsteht ein lokalisiertes elektrostatisches Potential, mit dem die Elektronen im Nullstrahl beschleunigt oder retardiert werden können. Damit wird eine Phasenschiebung zwischen ungestreuten Elektronen im Nullstrahl und gestreuten Elektronen erzeugt.

Die vorrangigen Ziele dieser Arbeit waren:

- die Verbesserung des Herstellungsprozesses der Phasenplatten und der Implementierung in ein Transmissionselektronenmikroskop,
- die Untersuchung der Eigenschaften von Zach-Phasenplatten und deren Auswirkung auf die Abbildung
- die Entwicklung eines verbesserten Verständnisses für den Abbildungsprozess bei der Phasenkontrast-TEM und dessen quantitativer Beschreibung
- experimentelle Verifizierung von Phasenkontrast-TEM mit Phasenplatten an verschiedenen Proben,
- Entwicklung eines Verfahrens zur Rekonstruktion der Bild- bzw. Objektwellenfunktion.

Die Herstellung der Phasenplatten erfolgt mit Methoden der Nanotechnologie (Bedampfung, Elektronenstrahl- und Focused-Ion-Beam Lithographie). Durch Verbesserungen im Herstellungsprozess gelang es, die Größe der Zach-Phasenplatten zu reduzieren und damit Artefakte in TEM Abbildungen zu

minimieren. Ein besonderes Problem beim Einsatz von Phasenplatten im Mikroskop stellen Kontamination und elektrostatische Aufladungen dar, die durch die Entwicklung einer mikrostrukturierten Heizung sowie durch den Einbau von Dioden deutlich reduziert werden konnten.

Die Auswirkungen der Phasenplattenstruktur auf die Abbildung wurden in Detail untersucht. Hierzu wurden Bildsimulationsprogramme entwickelt, welche den Einfluss der Phasenplatte berücksichtigen. Simulationen an Teststrukturen zeigten, dass die Struktur der Phasenplatte, welche für Elektronen nicht transparent ist, wie ein Fourier-Filter auf die Abbildung wirkt. Je nach Position und Größe der Phasenplatte kommt es zu leichten Unschärfen bis hin zu starken bildverzerrenden Artefakten, die von der Art, Orientierung und Größe des Objektes abhängen. Eine wichtige Eigenschaft von Phasenplatten ist die genannte „Cut-on“ Frequenz. Sie gibt an, bis zu welcher maximalen Objektgröße die Phasenplatte Phasenkontrast erzeugen kann. Sie hängt von der Elektronenenergie, Objektivbrennweite und der Struktur der Phasenplatte ab und liegt unter den typischen in dieser Arbeit verwendeten Parametern z. Zt. bei etwa 10-15 nm. Bei Zach-Phasenplatten spricht man aufgrund des kontinuierlich abfallenden elektrostatischen Potentials mit zunehmendem Abstand von der Phasenplatte von einer „Soft-cut-on“ Frequenz. Dies hat den Vorteil, dass Artefakte mit oszillierender Intensität im Bild vermieden werden. Bei großen Objektstrukturen kann es jedoch zu Kontrastunschärfen (Delokalisierung) durch den steilen Potentialgradienten kommen.

Für die Entstehung von Phasenkontrast müssen die abbildenden Elektronen eine hinreichend hohe räumliche und zeitliche Kohärenz aufweisen. Die Kohärenz der Elektronen wird in einem Transmissionselektronenmikroskop durch eine Vielzahl von Instabilitäten negativ beeinflusst, wodurch Phasenkontrast reduziert wird. Daher wurden die Einflüsse die bei Verwendung einer Phasenplatte zusätzlich entstehen können (instabile Spannungsversorgung, Drift der Phasenplatte, etc.) bestimmt und deren Stärke berechnet. Mit Ausnahme der stark schwankenden ungewollten Aufladungen wurde festgestellt, dass keiner der zusätzlichen Effekte die Kohärenz nachhaltig negativ beeinflusst.

Die Experimente mit den hergestellten Phasenplatten sind in Kapitel 4 beschrieben. Metallische Nanopartikel sind auf Grund ihrer geringen Größe bis zu 10 nm gut geeignete Testobjekte. Obwohl metallische Nanopartikel keine schwachen Phasenobjekte sind, konnte die Funktionsfähigkeit der Phasenplatte eindeutig nachgewiesen werden. Es konnte eine klar erkennbare Kontrastvariation bis hin zu Kontrastumkehr (hell bzw. dunkel in Bezug auf die Unterlage) durch Variation der Phasenschiebung erreicht werden.

Weiterhin wurden Versuche mit Absorberschichten organischer Solarzellen durchgeführt. Die Proben bestehen aus zwei unterschiedlichen Polymerphasen mit nahezu identischer Dichte, die in der TEM ohne Phasenplatte nur durch starkes Defokussieren unterschieden werden können. Es stellte sich bei den Untersuchungen heraus, dass Phasenkontrast in diesen Proben durchaus vorkommt. Material-induzierter Phasenkontrast wird jedoch meist stark durch die Kontrastvariation durch lokale Dickenschwankungen überlagert. Die Cut-On Frequenz der verwendeten Phasenplatten lag außerdem im Bereich der untersuchten Objektgrößen, weshalb keine deutliche Kontrastverbesserung erzeugt werden konnte.

Biologische Objekte sind häufig schwache Phasenobjekte in der TEM. Dies gilt besonders für in Eis eingebettete Objekte, die mit Cryo-TEM untersucht werden. Auf Grund des geringen Streuvermögens und der vergleichsweise großen Ausdehnung der Objekte, kann Phasenkontrast ohne Phasenplatte nur durch starke Defokussierung erzeugt werden. Daher wurden im Rahmen dieser Arbeit Versuche mit elektrostatischen Phasenplatten an schwachen Phasenobjekten (Aktin-Filamenten: Bestandteile eines Maus Muskels) durchgeführt. In diesen Versuchen konnte erstmals gezeigt werden, dass Phasenkontrast mit einer elektrostatischen Phasenplatte ohne Defokussierung erzeugt und gezielt beeinflusst werden kann.

Schließlich wurden auch Experimente mit kristallinen Proben (z.B. InGaAs-Quantenpunkte) bei sehr hohen Vergrößerungen durchgeführt. Auch hier konnte ein Einfluss der Phasenplatte auf den Kontrast gezeigt werden. Das Experiment zeigte, dass die Phasenplatte die hochauflösenden Eigenschaften eines Transmissionselektronenmikroskops kaum beeinflusst. Allerdings spielen hier unkontrollierte Aufladungen an der Spitze der Phasenplatte eine große Rolle. Die hohen Elektronendosen, die für die Aufnahme hochauflösender Abbildungen nötig sind, konnten mit den elektrostatischen Phasenplatten kaum erreicht werden, da andernfalls die durch Aufladung entstehenden starken Potentiale die Abbildung zu stark beeinflussen.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein neues Verfahren für die Rekonstruktion der Phase und Amplitude der Bild- bzw. Objektwellenfunktion entwickelt. Das Verfahren basiert darauf, dass lediglich drei Bilder mit unterschiedlicher Phasenschiebung aufgenommen werden müssen. Effekte der nichtlinearen Bildentstehung durch Mehrfachstreuung von Elektronen können durch Differenzbildung von zwei Bildern vollständig eliminiert werden. Die experimentelle Verifikation des Verfahrens erfolgte durch Bestimmung der Wellenfunktion von Platin Nanopartikeln aus drei Phasenkontrast-Bildern. Die lokale



Phasenschiebung der Wellenfunktion am Ort eines Partikels wurde mit Werten aus anderen Experimenten (z.B. Off-Axis Elektronen-Holographie) verglichen. Die Abweichung zwischen beobachteten Phasenschiebungen aus den beiden unterschiedlichen Verfahren betrug lediglich etwa 10 %.

Parallel zu den Untersuchungen mit Phasenplatten wurden Abbildungen einzelner Atome (Pt, Mo, Ti) aufgenommen und mit simulierten Kontrasten verglichen. Motivation für diese Experimente war u.a. die Überprüfung der Richtigkeit der Bildsimulationsprogramme, die z.B. für das Wellenfunktions-Rekonstruktionsverfahren von entscheidender Bedeutung sind. Die Bilder wurden in einem aberrationskorrigierten Transmissionselektronenmikroskop aufgenommen, so dass die Restabbildungsfehler bestimmt werden konnten. Es gelang erstmals in dieser Arbeit, an einzelnen Atomen eine quantitative Übereinstimmung zwischen in Bildsimulationen berechneten Intensitäten und im Experiment gemessenen Intensitäten zu zeigen. Dabei gelang eine Übereinstimmung auf einer absoluten Intensitätsskala im Gegensatz zu bisherigen Arbeiten, die lediglich qualitative Übereinstimmung gezeigt haben.

#### Ausblick

Insgesamt konnte der Stand der Forschung an elektrostatischen Phasenplatten für ein Transmissionselektronenmikroskop an einigen wichtigen Punkten sowohl experimentell, als auch analytisch vorangebracht werden. Es bleibt jedoch festzustellen, dass die elektronenoptischen Gegebenheiten (sehr kleine Wellenlänge, typische Objektiv-Brennweiten) bisher noch einen breiten Einsatz von elektrostatischen Phasenplatten bisher verhindern. Hier muss die technische Realisierung weiter verbessert werden. Die Entwicklung der Zach-Phasenplatte brachte bereits eine deutliche Verbesserung der Abbildungseigenschaften gegenüber der Boersch-Phasenplatte. Die kleinsten Dimensionen die bei der Herstellung der Phasenplatten bisher erreicht werden können, erfordern für die Anwendung von Phasenplatten in der Biologie ein Mikroskop mit vergrößerter Brennweite und Aberrationskorrektor. Die Problematik durch die Aufladung der Phasenplatten bei ihrem Einsatz im Transmissionselektronenmikroskop konnte deutlich reduziert, jedoch nicht endgültig gelöst werden. Im Falle der Rekonstruktion der Wellenfunktion besteht ein großes Potential, falls ein hohes Signal-zu-Rausch Verhältnis erreicht werden kann. Dies erfordert modernste Elektronik zur Bilderfassung (z.B. CCD-Kameras mit hohem Signal/Rausch-Abstand) sowie sehr helle und kohärente Elektronenquellen.



## 7 DANKSAGUNG

Sehr herzlich möchte ich mich bei Frau Gerthsen und Rasmus Schröder bedanken, die mir diese Arbeit ermöglicht haben. Die ausgesprochen gute Betreuung war eine große Hilfe bei der Bewältigung der vielen in der Welt der Phasenplatten auftretenden Probleme und bei der Verwirklichung eigener neuer Ideen.

Ein großes Dankeschön geht auch an Katrin Schultheiss. Die anhaltend gute Zusammenarbeit ist ein Grundpfeiler dieser Arbeit gewesen. Ihr Gehör für selbst abwegigste Ideen haben uns viele ertragreiche Diskussionen beschert.

Ganz besonderen Dank an Simon Hettler, der mit seinem Ehrgeiz und Ideenreichtum die Herstellung der elektrostatischen Phasenplatten ausgesprochen vorangebracht hat. Vielen Dank auch an die weiteren Gruppenmitglieder der Phasenplattengruppe, Manuel Dries und Nicole Frindt.

Dank geht auch an Joachim Zach, Maximilian Haider und Harald Rose für das Interesse an der Arbeit mit Phasenplatten und die Idee der Zach-Phasenplatte, welche sich als wichtiger Fortschritt herausstellte.

Bei Andreas Rosenauer und Marko Schowalter möchte ich mich für die tatkräftige Unterstützung bei der Bildsimulation bedanken, sowie für die Bereitstellung der Software STEMSIM.

Ganz besonders möchte ich mich auch bei Marina Pfaff für das Bereitstellen der vielen Polymer-Proben und für die vielen Diskussionen über Polymer-Absorberschichten bedanken.

Vielen Dank an Holger Blank, der die Präparation der Einzel-Atom-Proben durchführte und bei der Durchführung der Experimente am Titan maßgeblich beteiligt war.

Ein großer Dank an alle „Lemminge“ für das gute Arbeitsklima, besonders an Erich Müller für die vielen Diskussionen beim low-kV-Treffen und bei Frau Sauter für ihre Hilfsbereitschaft und freundliche Art.

Danke auch an die Heidelberger Gruppe für die Gastfreundschaft und die Unterstützung bei der Arbeit am 923er.

Größter Dank geht an meinen Vater und an meine Mutter für die liebevolle Unterstützung. An meinen Bruder für den Blick über den Tellerrand. Und an meine liebe Frau, die immer für mich da ist und mich jederzeit unterstützt.

## I. BIBLIOGRAPHIE

- Aharonov, Y. and D. Bohm (1959). "Significance of Electromagnetic Potentials in the Quantum Theory." The Physical Review **115**(3): 485–491.
- Alloyeau, D., W. K. Hsieh, et al. (2010). "Imaging of soft and hard materials using a Boersch phase plate in a transmission electron microscope." Ultramicroscopy **110**(5): 563-570.
- Berreman, D. W. (1963). "Infrared Absorption at Longitudinal Optic Frequency in Cubic Crystal Films." Physical Review **130**(6): 2193-2198.
- Bloch, F. (1929). "Über die Quantenmechanik der Elektronen in Kristallgittern." Zeitschrift für Physik A Hadrons and Nuclei **52**(7): 555-600.
- Boersch, H. (1947). "Über die Kontraste von Atomen im Elektronenmikroskop." Z. Naturforsch **2A**: 615.
- Cambie, R., K. H. Downing, et al. (2007). "Design of a microfabricated, two-electrode phase-contrast element suitable for electron microscopy." Ultramicroscopy **107**(4-5): 329-339.
- Coene, W. M. J., A. Thust, et al. (1996). "Maximum-likelihood method for focus-variation image reconstruction in high resolution transmission electron microscopy." Ultramicroscopy **64**(1-4): 109-135.
- Cowley, J. M. (1992). International Tables for Crystallography.
- Cowley, J. M. (1992). "Twenty forms of electron holography." Ultramicroscopy **41**(4): 335-348.
- Cowley, J. M. and A. F. Moodie (1957). "The Scattering of Electrons by Atoms and Crystals. I. A New Theoretical Approach." Acta Cryst **10**: 609-619.
- Danev, R., R. M. Glaeser, et al. (2009). "Practical factors affecting the performance of a thin-film phase plate for transmission electron microscopy." Ultramicroscopy **109**(4): 312-325.
- Danev, R. and K. Nagayama (2001). "Transmission electron microscopy with Zernike phase plate." Ultramicroscopy **88**(4): 243-252.
- Danev, R. and K. Nagayama (2004). "Complex Observation in Electron Microscopy: IV. Reconstruction of Complex Object Wave from Conventional and Half Plane Phase Plate Image Pair." Journal of the Physical Society of Japan **73**(10): 2718-2724.
- Danev, R. and K. Nagayama (2011). "Optimizing the phase shift and the cut-on periodicity of phase plates for TEM." Ultramicroscopy **111**(8): 1305-1315.

- de Beeck, M. O., D. V. Dyck, et al. (1996). "Wave function reconstruction in HRTEM: the parabola method." Ultramicroscopy **64**(1-4): 167-183.
- Doyle, P. A. and P. S. Turner (1968). "Relativistic Hartree-Fock X-ray and Electron Scattering Factors." Acta Cryst. **24**: 390.
- Dries, M., B. Gamm, et al. (2011). Electrostatic charging in phase-plate transmission electron microscopy: attempts to reduce contamination. Microscopy Conference 2011. Kiel.
- Edgcombe, C. J. (2010). "A phase plate for transmission electron microscopy using the Aharonov-Bohm effect." Journal of Physics: Conference Series **241**(1): 012005.
- Erickson, K. J., R. Erni, et al. (2010). "Determination of the local chemical structure of graphene oxide and reduced graphene oxide." Adv. Mater. **22**: 4467-4472.
- Faget, J. and C. Fert (1957). "Micr. interférentielle et mesure de la différence de phase introduite par une lame en opt. électr." Compt. rend. **244**: 2368.
- Frank, J. (2006). Three-Dimensional Electron Microscopy of Macromolecular Assemblies: Visualization of Biological Molecules in their native state, Oxford University Press.
- Frindt, N., K. Schultheiss, et al. (2010). "The Way to an Ideal Matter-free Zernike and Hilbert TEM Phase Plate: Anamorphic Design and First Experimental Verification in Isotropic Optics." Microscopy and Microanalysis **16**(Supplement S2): 518-519.
- Gabor, D. (1948). "A new microscopic principle." Nature **161**(4098): 777-778.
- Gabor, D. (1949). "Microscopy by Reconstructed Wave-Fronts." Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences **197**(1051): 454-487.
- Gamm, B., K. Schultheiss, et al. (2008). "Effect of a physical phase plate on contrast transfer in an aberration-corrected transmission electron microscope." Ultramicroscopy **108**(9): 878-884.
- Goodman, J. W., Ed. (2005). Introduction to Fourier Optics.
- Hettler, S. (2011). "Persönliche Mitteilung."
- Huang, S., W. Wang, et al. (2006). "The fabrication and application of Zernike electrostatic phase plate." Journal of electron microscopy **55**(6): 273-280.
- Ishizuka, K. (1980). "Contrast transfer of crystal images in TEM." Ultramicroscopy **5**(1-3): 55-65.
- Kabius, B., P. Hartel, et al. (2009). "First application of Cc-corrected imaging for high-resolution and energy-filtered TEM." Journal of Electron Microscopy **58**(3): 147-155.

- Kaiser, U., J. Biskupek, et al. (2011). "Transmission electron microscopy at 20 kV for imaging and spectroscopy." Ultramicroscopy **111**(8): 1239-1246.
- Kanaya, K., H. Kawakatsu, et al. (1958). "Experiment on the Electron Phase Microscope." Journal of Applied Physics **29**(7): 1046-1049.
- Kirkland, A. I., R. R. Meyer, et al. (2006). "Local Measurement and Computational Refinement of Aberrations for HRTEM." Microsc. Microanal. **12**: 461-468.
- Klein, M. F. G., M. Pfaff, et al. (2011). "Poly(3-hexylselenophene) solar cells: Correlating the optoelectronic device performance and nanomorphology imaged by low-energy scanning Transmission electron microscopy." Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics: n/a-n/a.
- Koch, C. T. (2008). "A flux-preserving non-linear inline holography reconstruction algorithm for partially coherent electrons." Ultramicroscopy **108**(2): 141-150.
- Koch, W., A. Lubk, et al. (2010). "Coherent and incoherent effects on the imaging and scattering process in transmission electron microscopy and off-axis electron holography." Ultramicroscopy **110**(11): 1397-1403.
- Kohl, H. (1983). "Image formation by inelastically scattered electrons: Image of a surface plasmon." Ultramicroscopy **11**(1): 53-65.
- Lengweiler, S. (2005). Fully eucentric Piezo mechanical goniometer to facilitate electron tomography.
- Lentzen, M. (2004). "The tuning of a Zernike phase plate with defocus and variable spherical aberration and its use in HRTEM imaging." Ultramicroscopy **99**(4): 211-220.
- Lichte, H. (1986). "Electron holography approaching atomic resolution." Ultramicroscopy **20**(3): 293-304.
- Lichte, H. (1991). "Optimum focus for taking electron holograms." Ultramicroscopy **38**(1): 13-22.
- Lichte, H. (2008). "Performance limits of electron holography." Ultramicroscopy **108**(3): 256-262.
- Lichte, H., D. Geiger, et al. (2011). Electron Holography for structures and fields at a nanoscale. DPG spring meeting, Dresden.
- Locquin, M. V. (1955). "Premiers essais de contraste de phase en microscopie électronique." Zeits. f. Wissenschaft. Mikroskopie u. Mikr. Technike **52**(3): 220-223.
- Majorovits, E., B. Barton, et al. (2007). "Optimizing phase contrast in transmission electron microscopy with an electrostatic (Boersch) phase plate." Ultramicroscopy **107**(2-3): 213-226.

- Majorovits, E. and R. R. Schroeder (2002). "Improved Information Recovery in Phase Contrast EM for non-two-fold symmetric Boersch phase plate geometry." Microscopy and Microanalysis **8**(SupplementS02): 540-541.
- Martin, J. M., J. L. Mansot, et al. (1989). "Energy filtered electron microscopy (EFEM) of overbased reverse micelles." Ultramicroscopy **30**(3): 321-328.
- Matijevic, M., S. Lengweiler, et al. (2008). Electron optical design of the Phase Aberration Corrected Electron Microscope  
EMC 2008 14th European Microscopy Congress 1–5 September 2008, Aachen, Germany. M. Luysberg, K. Tillmann and T. Weirich, Springer Berlin Heidelberg: 83-84.
- Matsumoto, T. and A. Tonomura (1996). "The phase constancy of electron waves traveling through Boersch's electrostatic phase plate." Ultramicroscopy **63**(1): 5-10.
- McCartney, M. R. and Y. Zhu (1998). "Off-axis electron holographic mapping of magnetic domains in Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B." Journal of Applied Physics **83**(11): 6414-6416.
- Minoda, H., T. Okabe, et al. (2011). "Contrast enhancement in the phase plate transmission electron microscopy using an objective lens with a long focal length." Journal of Electron Microscopy **60**(5): 337-343.
- Möllenstedt, G. and H. Düker (1956). "Beobachtungen und Messungen an Biprisma-Interferenzen mit Elektronenwellen." Zeitschrift für Physik **145**(3): 377-397.
- Motoki, S., F. Hosokawa, et al. (2005). "200 kV TEM with a Zernike Phase Plate." Microscopy and Microanalysis **11**(Supplement S02): 708-709.
- Müller, H., J. Jian, et al. (2010). "Design of an electron microscope phase plate using a focused continuous-wave laser." New Journal of Physics **12**(7): 073011.
- Nagayama, K. (1999). "Complex observation in electron microscopy. I. Basic scheme to surpass the Scherzer limit." Journal of the Physical Society of Japan **68**(3): 811-822.
- Nguyen, T. D., M. A. O'Keefe, et al. (1992). Effects of Fresnel Fringes on TEM Images of Interfaces in X-Ray Multilayers, Defense Technical Information Center.
- Pfaff, M., E. Müller, et al. (2011). "Low-energy electron scattering in carbon-based materials analyzed by scanning transmission electron microscopy and its application to sample thickness determination." Journal of Microscopy **243**(1): 31-39.
- Potapov, P. L., H. Lichte, et al. (2006). "Experiments on inelastic electron holography." Ultramicroscopy **106**(11-12): 1012-1018.
- Reimer, L. (1967). Elektronenmikroskopische Untersuchungs und Präparationsmethoden, Springer-Verlag.

- Reimer, L. and H. Kohl (2008). Transmission Electron Microscopy: Physics of Image Formation, Springer.
- Rose, H. (1976). "Nonstandard imaging methods in electron microscopy." Ultramicroscopy **2**(0): 251-267.
- Rose, H. (2010). "Theoretical aspects of image formation in the aberration-corrected electron microscope." Ultramicroscopy **110**(5): 488-499.
- Rose, H. H. (2008). "Optics of high-performance electron microscopes." Science and Technology of Advanced Materials **9**(1): 014107.
- Rosenauer, A. and D. Gerthsen (1999). "Composition evaluation by the lattice fringe analysis method using defocus series." Ultramicroscopy **76**(1-2): 49-60.
- Rosenauer, A. and M. Schowalter <http://www.ifp.unibremen.de/tem/STEMsim.html>.
- Ryan, K. P. (1992). "Cryofixation of tissues for electron microscopy: a review of plunge cooling methods." SCANNING MICROSC. **6**(3): 715-743.
- Scherzer, O. (1947). Optik **2**: 114.
- Scherzer, O. (1949). "The Theoretical Resolution Limit of the Electron Microscope." Journal of Applied Physics **20**(1): 20-29.
- Schröder, R., B. Barton, et al. (2007). Microsc. Microanal. **13**(Suppl. 3): 8.
- Schultheiss, K., F. Perez-Willard, et al. (2006). "Fabrication of a Boersch phase plate for phase contrast imaging in a transmission electron microscope." Review of Scientific Instruments **77**: 033701.
- Schultheiss, K., F. Perez-Willard, et al. (2006). "Fabrication of a Boersch phase plate for phase contrast imaging in a transmission electron microscope." Review of Scientific Instruments **77**(3): 033701.
- Schultheiss, K., J. Zach, et al. (2010). "New Electrostatic Phase Plate for Transmission Electron Microscopy and its Application for Wave-Function Reconstruction." Microscopy and Microanalysis **16**(Supplement S2): 536-537.
- Sigle, W., J. Nelayah, et al. (2009). "Electron energy losses in Ag nanoholes? from localized surface plasmon resonances to rings of fire." Opt. Lett. **34**(14): 2150-2152.
- Thust, A. (2009). "High-Resolution Transmission Electron Microscopy on an Absolute Contrast Scale." Phys. Rev. Lett. **102**: 220801.
- Tonomura, A. (1987). "Applications of electron holography." Reviews of Modern Physics **59**(3): 639-669.
- Turchanin, A., D. Käfer, et al. (2009). "A. Molecular Mechanisms of Electron-Induced Cross-Linking in Aromatic SAMs." Langmuir **25**(13): 7342-7352.



- Verbeeck, J., G. Bertonni, et al. (2011). "A holographic biprism as a perfect energy filter?" Ultramicroscopy **111**(7): 887-893.
- Weickenmeier, A. and H. Kohl (1991). "Computation of Absorptive Form Factors for High-Energy Electron Diffraction." Acta Cryst. **47**: 590-597.
- Weickenmeier, A., W. Nüchter, et al. (1995). "Quantitative characterization of point spread function and detection quantum efficiency for a YAG scintillator slow scan CCD camera." Optik (Stuttgart) **99** (4): 99-147.
- Zandbergen, H. W., D. Tang, et al. (1996). "Non-linear interference in relation to strong delocalisation." Ultramicroscopy **64**(1-4): 185-198.
- Zernike, F. (1935). "Das Phasenkontrastverfahren bei der mikroskopischen Beobachtung." Z. Techn. Physik. **16**: 454-457.
- Zernike, F. (1942). "Phase contrast, a new method for the microscopic observation of transparent objects." Physica **9**(7): 686-698.

## II. PUBLIKATIONSLISTE

### Publikationen in Fachzeitschriften

---

1. Effect of a Physical Phase Plate on Contrast Transfer in an Aberration-Corrected Transmission Electron Microscope, B. Gamm, K. Schultheiß, D. Gerthsen and R.R. Schröder, *Ultramicroscopy* 108 (2008) 878–884
2. Object Wave Reconstruction by Phase Plate Transmission Electron Microscopy, B. Gamm, M. Dries, K. Schultheiss, H. Blank, A. Rosenauer, R.R. Schröder, D. Gerthsen, *Ultramicroscopy* 110 (2010) 807–814
3. New Electrostatic Phase Plate for Phase-Contrast Transmission Electron Microscopy and Its Application for Wave-Function Reconstruction, K. Schultheiss, J. Zach, B. Gamm, M. Dries, N. Frindt, R.R. Schröder, D. Gerthsen, *Microscopy and Microanalysis*, 16 (2010), 785-794
4. Object-wave Reconstruction by Carbon-Film-Based Zernike- and Hilbert-Phase Plate Microscopy: A Theoretical Study Not Restricted to Weak Phase Objects, M. Dries, B. Gamm, K. Schultheiss, A. Rosenauer, R. Schröder, D. Gerthsen, *Ultramicroscopy* 111 (2011), 159-168
5. Quantitative High-Resolution Imaging of Single Atoms, B. Gamm, H. Blank, R. Popescu, R. Schneider, A. Beyer, A. Golzhäuser, D. Gerthsen, *Microscopy and Microanalysis* (18) 2012, 212-217, <http://arxiv.org/abs/1009.2393>
6. Improving Fabrication and Application of Zach Phase Plates for Phase-Contrast Transmission Electron Microscopy, Simon Hettler, Björn Gamm, Manuel Dries, Nicole Frindt, Rasmus R. Schröder and Dagmar Gerthsen, *Microscopy and Microanalysis* 18 (2012), 1010-1015

### Vorträge und Konferenzbeiträge

---

1. Optimisation of Phase Contrast in a Transmission Electron Microscope with a Physical Phase Plate and Cs-Corrector, B. Gamm, K. Schultheiss, D. Gerthsen and R. R. Schröder, MC 2007, 33rd DGE Conference in Saarbrücken
2. In-focus phase contrast: Present state and future developments, R. R. Schröder, B. Barton, K. Schultheiß, B. Gamm, D. Gerthsen, EMC 2008 14th European Microscopy Congress 1–5 September 2008, Aachen, Germany

3. Application of a Hilbert phase plate in transmission electron microscopy of materials science samples, M. Dries, K. Schultheiß, B. Gamm, H. Störmer, D. Gerthsen, B. Barton, R. R. Schröder, EMC 2008 14th European Microscopy Congress 1–5 September 2008, Aachen, Germany
4. Optimal Imaging Parameters in Cs-Corrected Transmission Electron Microscopy with a Physical Phase Plate, B. Gamm, K. Schultheiss, D. Gerthsen, R. R. Schröder, EMC 2008 14th European Microscopy Congress 1–5 September 2008, Aachen, Germany
5. New developments in the field of electrostatic phase plates in transmission electron microscopy, K. Schultheiss, J. Zach, B. Gamm, M. Dries, R. Schröder, D. Gerthsen, Microscopy Conference 2009 in Graz
6. Object wave reconstruction by phase plate transmission electron microscopy, B. Gamm, M. Dries, K. Schultheiss, H. Blank, A. Rosenauer, R. Schröder, D. Gerthsen, Microscopy Conference 2009 in Graz
7. Object wave reconstruction by carbon-film-based Zernike- and Hilbert-phase plates, M. Dries, B. Gamm, K. Schultheiss, H. Blank, A. Rosenauer, R. Schröder, D. Gerthsen, Microscopy Conference 2009 in Graz
8. Object wave reconstruction by phase-plate transmission electron microscopy, B. Gamm, M. Dries, K. Schultheiss, H. Blank, A. Rosenauer, R.R. Schröder, D. Gerthsen, E-MRS Spring Meeting 2010, Strasbourg
9. Quantitative transmission electron microscopy of single platinum atoms, B. Gamm, H. Blank, R. Popescu, R. Schneider, A. Beyer, A. Götzhäuser, D. Gerthsen, E-MRS Spring Meeting 2010, Strasbourg
10. Wave-function Reconstruction by Phaseplate Transmission Electron Microscopy, B. Gamm, M. Dries, K. Schultheiss, H. Blank, A. Rosenauer, R. Schröder, D. Gerthsen, MSA 2010, Portland OR, USA
11. New Electrostatic Phase Plate for Transmission Electron Microscopy and its Application for Wave-Function Reconstruction; K. Schultheiss, J. Zach, B. Gamm, M. Dries, N. Frindt, R. Schröder, D. Gerthsen, MSA 2010, Portland OR, USA
12. The Way to an Ideal Matter-free Zernike and Hilbert TEM Phase Plate: Anamorphic Design and First Experimental Verification in Isotropic

- Optics; N. Frindt, K. Schultheiss, B. Gamm, M. Dries, J. Zach, D. Gerthsen, R. Schröder, MSA 2010, Portland OR, USA
13. Object-wave Reconstruction by Carbon-Film-Based Zernike- and Hilbert-Phase Plate Microscopy: A Theoretical Study Not Restricted to Weak Phase Objects; M. Dries, B. Gamm, K. Schultheiss, A. Rosenauer, R. Schröder, D. Gerthsen, MSA 2010, Portland OR, USA
  14. Aberration-corrected HRTEM imaging of single Pt atoms and clusters, R. Schneider, H. Blank, R. Popescu, B. Gamm, A. Beyer, A. Götzhäuser, D. Gerthsen, IMC 2010, Rio de Janeiro, Brazilien
  15. Matter free anamorphic Zernike and Hilbert TEM phase plates: Optimized designs for imaging and alignment process, N. Frindt, K. Schultheiß, B. Gamm, M. Dries, J. Zach, D. Gerthsen, R. Schröder, IMC 2010, Rio de Janeiro, Brazilien
  16. Quantitative High-Resolution Transmission Electron Microscopy of Single Platinum Atoms, B. Gamm, R. Popescu, H. Blank, R. Schneider, D. Gerthsen, A. Beyer, A. Götzhäuser, DPG Frühjahrstagung 2010, Dresden
  17. New Electrostatic Phase Plate for Phase-Contrast Transmission Electron Microscopy and Its Application for Wave-Function Reconstruction, B. Gamm, K. Schultheiss, J. Zach, M. Dries, N. Frindt, R. Schröder, D. Gerthsen, DPG Frühjahrstagung 2010, Dresden
  18. Application of a Zach Phase Plate in High-Resolution Transmission Electron Microscopy, B. Gamm, S. Hettler, M. Dries, K. Schultheiss, N. Frindt, R.R. Schröder, D. Gerthsen, Microscopy Conference 2011, Kiel
  19. Optimized Fabrication and Application of Electrostatic Phase Plates for Transmissions Electron Microscopy, S. Hettler, B. Gamm, M. Dries, K. Schultheiss, N. Frindt, R.R. Schröder, D. Gerthsen, Microscopy Conference 2011, Kiel
  20. Electrostatic Charging in Phase Plate Transmission Electron Microscopy: Attempts to reduce Contamination, M. Dries, B. Gamm, S. Hettler, D. Gerthsen, K. Schultheiss, N. Frindt, R.R. Schröder, Microscopy Conference 2011, Kiel
  21. Zach phase plate imaging for transmission electron microscopy of macromolecular complexes, N. Frindt, B. Gamm, S. Hettler, M. Oster, K. Schul-

theiss, I. Wacker, D. Gerthsen, R.R. Schröder, Microscopy Conference 2011, Kiel

22. Electrostatic Zach Phase Plates: Optimization of Properties and Applications, D. Gerthsen, S. Hettler, M. Dries, B. Gamm, K. Schultheiss, N. Frindt, R. Schröder, J. Zach
23. Tunable Phase Contrast of Vitrified Macromolecular Complexes by an Obstruction Minimized Electrostatic Phase Plate, N. Frindt, M. Oster, R.R. Schroeder, S. Hettler, B. Gamm, M. Dries, D. Gerthsen, K. Schultheiss
24. A Nanocrystalline Hilbert-Phase Plate for Phase Contrast Transmission Electron Microscopy of Amorphous Objects, Manuel D., B. Gamm, H. Simon, E. Müller, W. Send, D. Gerthsen, A. Rosenauer

### III. ABBILDUNGSVERZEICHNIS

ABBILDUNG 1: AUFBAU EINES TRANSMISSIONSELEKTRONENMIKROSKOP (QUELLE: WIKIPEDIA) UND DARSTELLUNG ALS "BLACK-BOX" _____	15
ABBILDUNG 2: SCHEMATISCHE DARSTELLUNG DES EFFEKTES DES ÖFFNUNGSFEHLERS EINER LINSE _____	16
ABBILDUNG 3: SCHEMATISCHE DARSTELLUNG EINER ELEKTRONENQUELLE UND GUN CROSS-OVER NACH WILLIAMS&CARTER. _____	19
ABBILDUNG 4: UNTERSCHIED ZWISCHEN LINEARER UND NICHT LINEARER BILDENTSTEHUNG ANHAND EINES 10 ELEMENTARZELLEN DICKEN SI-KRISTALLS IN [100]-ZONENACHSE. LINKS: MODELL DES SILIZIUM-KRISTALLS. DER SCHWARZE KREIS BEZEICHNET EINE ATOMSÄULE MIT FEHLENDEN SI-ATOMEN (50%). MITTE: SIMULIERTES LINEARES BILD. RECHTS: SIMULIERTES NICHT-LINEARES BILD (300 KV, $C_s=1\ \mu\text{M}$ , $Z=3\ \text{NM}$ ) _____	23
ABBILDUNG 5: PHASENKONTRAST-TRANSFERFUNKTION (PCTF) FÜR EIN ZEISS 923 BEI 200 KV, ÖFFNUNGSFEHLER $C_s=2.2\ \text{MM A}$ SCHERZER-FOKUS B) FÜNFACHER SCHERZER-FOKUS. POSITIVE WERTE BEDEUTEN HELLEN KONTRAST, NEGATIVE WERTE DUNKLEN KONTRAST. _____	26
ABBILDUNG 6: EFFEKT DES DEFOKUSSIERENS ANHAND VON TEM-AUFNAHMEN VON GOLD-NANOPARTIKELN. A) UNTERFOKUS, B) GERINGER DEFOKUS, C) ÜBERFOKUS. _____	27
ABBILDUNG 7: SCHEMATISCHE DARSTELLUNG DER OBJEKTIVLINSE UND DER GESTREUTEN (GRAUE STRAHLEN) UND UNGESTREUTEN ELEKTRONEN (SCHWARZE STRAHLEN). UNTER SELBEM WINKEL GESTREUTE ELEKTRONEN TREFFEN IN SELBEN ABSTAND ZUR OPTISCHEN ACHSE DIE BFP WENN DAS OBJEKT SICH IN DER FFP BEFINDET. _____	29
ABBILDUNG 8: PCTF FÜR OPTIMALEN PHASENKONTRAST BEI VERWENDUNG EINES CS-KORREKTORS. A) OHNE PHASENPLATTE NACH LENTZEN B) MIT PHASENPLATTE _____	31
ABBILDUNG 9: MISCHUNG VON AMPLITUDE UND PHASE ERZEUGT EIN INVERSES PROBLEM _____	33
ABBILDUNG 10: SCHEMATISCHE DARSTELLUNG DES GABOR-PRINZIPI. PRIMÄR- UND SEKUNDÄRWELLE INTERFERIEREN AUF DEM SCHIRM. _____	34
ABBILDUNG 11: SCHEMATISCHER AUFBAU DER OFF-AXIS HOLOGRAPHIE IN DER TEM. _____	35
ABBILDUNG 12: SCHEMATISCHE DARSTELLUNG DER TRANSMITTIERTEN UND GESTREUTEN WELLENTHEILE NACH GOODMAN (2005) _____	37
ABBILDUNG 13: ZERNIKE PHASENPLATTE. KOHLEFILM MIT ÖFFNUNG IM ZENTRUM (DURCHMESSER ETWA $1\ \mu\text{M}$ ) _____	40
ABBILDUNG 14: RASTERELEKTRONENMIKROSKOPISCHE AUFNAHME EINER BOERSCH PHASENPLATTE. VERGRÖßERTER AUSSCHNITT ZEIGT DIE ÖFFNUNG MIT IHREN VERSCHIEDENEN SCHICHTEN _____	42
ABBILDUNG 15: RASTERELEKTRONENMIKROSKOPISCHE AUFNAHME EINER ZACH PHASENPLATTE. VERGRÖßERTER AUSSCHNITT ZEIGT DIE ISOLIERENDEN (DUNKEL) UND LEITENDEN (HELL) SCHICHTEN SOWIE DIE FREILIEGENDE ELEKTRODE (HELLER STRICH IN DER MITTE) _____	43
ABBILDUNG 16: SCHEMATISCHER ABLAUF DER HERSTELLUNG EINER BOERSCH PHASENPLATTE. DIE KERNTECHNOLOGIEN SIND FOCUSED ION BEAM (FIB), ELEKTRONENSTRAHLITHOGRAPHIE (SEM) UND ELEKTRONENSTRAHLVERDAMPFUNG (PHYSICAL VAPOR DEPOSITION - PVD) _____	50
ABBILDUNG 17: SCHEMATISCHE DARSTELLUNG DER REDUKTION DES ISOLATORS DURCH VERRINGERTE SCHICHTDICKEN. DIE SCHRAFFIERTE FLÄCHE STELLT DEN FREILIEGENDEN ISOLATOR DAR. A) 200 NM DICKE ISOLATOR-SCHICHTEN B) 100 NM DICKE ISOLATORSCHICHTEN _____	51

ABBILDUNG 18: RASTERELEKTRONENMIKROSKOPISCHE AUFNAHME EINER MITTELS ÄTZVERFAHREN HERGESTELLTEN PHASENPLATTE. DER APERTURRADIUS BETRÄGT 163 $\mu\text{M}$ . DER AUSSCHNITT ZEIGT DEN NOCH INTAKTEN ZACH-STEG MIT EINER BREITE VON 1.3 $\mu\text{M}$ _____	52
ABBILDUNG 19: SCHEMATISCHER VERGLEICH DES FREILIEGENDEN ISOLIERENDEN MATERIALS (SCHRAFFIERTE FLÄCHE) ZWISCHEN HERKÖMMLICH HERGESTELLTEN PHASENPLATTEN (A) UND MITTELS ÄTZVERFAHREN HERGESTELLTEN PHASENPLATTEN (B) _____	53
ABBILDUNG 20: FLANSCH MIT KLEINDIEK MIKROMANIPULATOR. DREI STECKER DIENEN ZUM ANSCHLUSS DER ERDUNG, DER PHASENPLATTE UND DER HEIZUNG _____	54
ABBILDUNG 21: PHASENPLATTEN SYSTEM FÜR ZEISS 923 OMEGA. VAKUUM-DURCHFÜHRUNG MIT 9 PINS ERLAUBT DIE KONTAKTIERUNG EINER PHASENPLATTE UND EINER HEIZUNG. ELEKTROSTATISCHER SCHUTZ (ESD) BESTEHEND AUS 4 DIODEN. ERDUNG ERFOLGT ÜBER ERDUNGSKABEL AN DIE MIKROSKOP-SÄULE ____	55
ABBILDUNG 22: PHASENPLATTEN SYSTEM FÜR ZEISS KRONOS. VAKUUM-DURCHFÜHRUNG MIT 18 PINS ERLAUBT KONTAKTIERUNG VON 2 PHASENPLATTEN SOWIE EINER HEIZUNG. ZUSÄTZLICHE KONTAKTIERUNGEN MÖGLICH. ZUSÄTZLICHE ERDUNG VAKUUMSEITIG DURCH ABSCHIRMUNG DES VAKUUMSTECKERS. KURZES GEMEINSAMES KABEL FÜR PPS UND KLEINDIEK. KONDENSATOREN ALS ELEKTROSTATISCHER SCHUTZ _____	57
ABBILDUNG 23: PHASENPLATTEN STEG SOWIE NULLSTRAHLFLECK WIE BEOBACHTET AUF DEM SCHIRM IM BEUGUNGSMODUS. SCHEMATISCHE DARSTELLUNG DER SCHRITTE ZUR EINSTELLUNG DER C3 KONDENSORLINSE. 1. POSITIONIERUNG DES NS NAHE DER PP 2. MIT DIFF-FOKUS PP SCHARF STELLEN 3. MIT C3 NS SCHARF STELLEN ____	59
ABBILDUNG 24: DIFFRAKTOGRAMME VON PHASENKONTRAST AUFNAHMEN VON TABAK MOSAIK VIREN. A) FILAMENT-STROM $I=2.26$ A B) FILAMENT-STROM 2.28 A _____	61
ABBILDUNG 25: DEFOKUSÄNDERUNG UND PHASENSCHIEBUNG DURCH AUFLADUNGEN AN DER SPITZE DER PP IN ABHÄNGIGKEIT DER ENTFERNUNG DES NULLSTRAHLS ZUR SPITZE. _____	62
ABBILDUNG 26: STRUKTURIERTE LEITERBAHN ZUM HEIZEN EINES PHASENPLATTEN-CHIPS DURCH VERLUSTLEISTUNG _____	64
ABBILDUNG 27: PHASENPLATTEN-PLÄTTCHEN MIT PHASENPLATTEN-CHIP (RECHTS) UND HEIZUNGS-CHIP (LINKS) SOWIE KONTAKTIERUNG _____	65
ABBILDUNG 28: RASTERELEKTRONENMIKROSKOPISCHE AUFNAHMEN DER SELBEN ZACH PHASENPLATTENSPITZE. A) VOR DEM HEIZEN B) NACH DEM HEIZEN REDUKTION DER KONTAMINATION ERKENNBAR AN DEN SCHÄRFEREN KANTEN IN B) _____	66
ABBILDUNG 29: DIFFRAKTOGRAMME VON AUFNAHMEN VON POLYMER-SOLARZELLEN MATERIAL (P3HT-PCBM) OHNE ANGELEGTE SPANNUNG AN DIE PHASENPLATTE (ZEISS 912 120 KV). PFEIL MARKIERT DIE SPITZE DER PHASENPLATTE A) AUFNAHME VOR DEM HEIZEN DER PHASENPLATTE. DEUTLICHE AUFLADUNGEN SIND AN DER SPITZE ZU SEHEN. B) NACH DEM HEIZEN. KEINE STÖRUNGEN AN DER SPITZE BEOBACHTBAR. _____	67
ABBILDUNG 30: SCHEMA EINER DIFFRAKTIONS-VERGRÖßERUNGS-EINHEIT, BESTEHEND AUS DER ERSTEN BEUGUNGSLINSE (DL1) UND EINER WEITEREN LINSE DL2 WELCHE DAS BILD INS PROJEKTIV ODER DEN SCHIRM ABBILDET. DL1 BILDET DABEI DAS DIFFRAKTIONSBILD AUS DER EBENE DES ZWEITEN HEXAPOLS (HP2) DES CS-KORREKTORS (GRAUER KASTEN) IN DIE HAUPT EBENE VON DL2 VERGRÖßERT AB. __	70
ABBILDUNG 31: PCTF FÜR EIN ZEISS 922 MIT CS-WERT VON 2.2 MM UND EINEM DEFOKUS VON $Z = 0$ NM (HELLGRAU) UND SCHERZER FOKUS (DUNKELGRAU) (IDEALE PHASENPLATTE MIT PHASENSCHIEBUNG $\Pi/2$ ) _____	71
ABBILDUNG 32: SCHEMATISCHER AUFBAU EINES KORRIGIERTEN OMEGA-FILTERS. EINE SCHLITZBLENDE WÄHLT IN DER ENERGIE-DISPERSIVEN EBENE DEN ENERGIEBEREICH AUS (EELS - ELECTRON ENERGY LOSS SPECTRUM) (QUELLE: ZEISS PRÄSENTATION) _____	72
ABBILDUNG 33: ANAMORPHOTISCHE VERZERRUNG SCHEMATISCH DARGESTELLT. VERHÄLTNIS BETRÄGT 2:1 VERTIKAL UND 1:0.5 HORIZONTAL. RECHTS: POTENTIAL	

EINER ANAMORPHOTISCHEN HILBERT PHASENPLATTE (SCHWARZ $\Phi_{PP}=0$ , HELLGRAU: $\Phi_{PP}=\Pi$ )	73
ABBILDUNG 34: A) LOW-MAG AUFNAHME EINES KOHLENSTOFFFILMS MIT KANTE ZU VAKUUM. B) VERGLEICH DES FRESNEL FRINGE KONTRASTS MIT UNTERSCHIEDLICHEM SEMIKONVERGENZWINKEL. EIN GRÖßERER WINKEL VERRINGERT DIE RÄUMLICHE KOHÄRENZ. DIE VERTIKALE GRAUE ACHSE BEZEICHNET DIE KANTE DES FILMS. DURCH PERIODISCHE FORTSETZUNG BEI DER SIMULATION ENTSTEHT AUCH EINE KANTE AM LINKEN (BZW. RECHTEN) RAND, WAS ZU DEN SELBEN OSZILLATIONEN FÜHRT.	75
ABBILDUNG 35: VERGLEICH DES FRINGEKONTRASTES AN EINER KANTE EINES KOHLENSTOFFFILMS ZU VAKUUM BEI EINEM DEFOKUSWERT VON ETWA $8 \mu\text{M}$ AUFGENOMMEN MIT 5 VERSCHIEDENEN ELEKTRONENMIKROSKOPEN.	77
ABBILDUNG 36: SIMULIERTE KONTRASTTRANSFERFUNKTION FÜR EIN ZEISS 912 BEI EINEM DEFOKUS VON $150 \text{ NM}$ UND $\Phi_{PP}=\Pi/2$ . A) $128 \times 128$ PIXEL BILDGRÖßE, $0.1 \text{ NM/PIXEL}$ SAMPLING B) $256 \times 256$ PIXEL BILD GRÖßE, $0.1 \text{ NM/PIXEL}$ SAMPLING	79
ABBILDUNG 37: X- UND Y-TRIEB DES PIEZO-HALTERS. AUF DIE SPITZE WIRD DAS PHASENPLATTEN-PLÄTTCHEN ANGESCHRAUBT. TRANSPARENTE TEILE SIND SAPHIRSCHIENEN. RECHTS: DER KOMPLETTE AUFBAU SAMT FLANSCH. DIE TEILE IM FOTO SIND GRÜN UND ROT GEKENNZEICHNET.	81
ABBILDUNG 38: A) SIMULIERTE AMPLITUDE UND B) PHASE DER ELEKTRONEN-OBJEKTWELLENFUNKTION EINES EINZELNEN PLATIN ATOMS (BESCHLEUNIGUNGSSPANNUNG $300 \text{ KV}$ )	83
ABBILDUNG 39: DEFOKUS/DICKEN-KARTE EINES PLATIN-KRISTALLS IN $[110]$ ZONENACHSE. HORIZONTAL: DEFOKUS SCHRITT $1.5 \text{ NM}$ , VERTIKAL: DICKEN-SCHRITT $1 \text{ ELEMENTARZELLE}$ ( $0.39 \text{ NM}$ ) MIKROSKOP: $300 \text{ KV}$ , $C_s = 1 \mu\text{M}$	85
ABBILDUNG 40: SCHEMATISCHE DARSTELLUNG DES MULTISLICE-VERFAHRENS. ZERLEGUNG DES PROBENVOLUMENS IN ZWEIDIMENSIONALE SCHNITTE DURCH DAS STREUPOTENTIAL ERGIBT SOGENANNT PHASE GRATINGS. ZWISCHENVOLUMEN WIRD DURCH PROPAGATION "AUFGEFÜLLT".	86
ABBILDUNG 41: EXPERIMENTELLE HRTEM-BILDER VON EINZELNEN PT-ATOMEN UND CLUSTERN AUFGENOMMEN MIT EINEM FEI TITAN <sup>3</sup> 80-300 BEI $300 \text{ KV}$ DEFOKUS: A) $13 \text{ NM}$ B) $5 \text{ NM}$ C) $-3 \text{ NM}$ D) $-8 \text{ NM}$	90
ABBILDUNG 42: INTENSITÄTSLINIENPROFILE ÜBER EINZELNE ATOME AUS EXPERIMENTELLEN HRTEM-BILDERN (GRAU) UND AUS SIMULIERTEN (WK-STREUFAKTOREN) BILDERN (SCHWARZ) FÜR VERSCHIEDENE DEFOKUSWERTE A) ÜBERFOKUS BEREICH B) UNTERFOKUS BEREICH	93
ABBILDUNG 43: LINIENPROFILE FÜR DEN DEFOKUSBEREICH VON $10 \text{ NM}$ BIS $-10 \text{ NM}$ AUS EXPERIMENTELLEN AUFNAHMEN VON MO-ATOMEN (LINKS) UND DAZUGEHÖRENDE BILDSIMULATIONEN (RECHTS)	94
ABBILDUNG 44: HRTEM-AUFNAHME VON TI-ATOMEN (SCHWARZE PUNKTE) AUF SUBSTRAT AUS BIPHENYL-MOLEKÜLEN ( $300 \text{ KV}$ , DEFOKUS $Z = -10 \text{ NM}$ )	94
ABBILDUNG 45: PCTF (SCHWARZ) SOWIE DÄMPFUNGSFUNKTION ( $\Delta_z = 12 \text{ NM}$ ) (GRAU) UND GEDÄMPFTE PCTF (DUNKELGRAU) FÜR EIN ZEISS 923 MIT $C_s = 2.2 \text{ MM}$ UND DEFOKUS $Z = -54.2 \text{ NM}$ SOWIE PHASENSCHIEBUNG $\Pi/2$ . SCHRAFFIERTE FLÄCHE ENTSPRICH DEM PC-INTEGRAL NACH GLEICHUNG (3.9)	97
ABBILDUNG 46: PHASENKONTRAST INTEGRAL RELATIV ZU MAXIMALEM PHASENKONTRAST BEI $200 \text{ KV}$ UND EINEM INFORMATIONSLIMIT VON $1 \text{ Å}$ . A) MIT PHASENPLATTEN PHASENSCHIEBUNG $\Phi_{PP}=\Pi/2$ UND B) OHNE PHASENPLATTE. SCHWARZER PFEIL ZEIGT AUF DIE LENTZEN-PARAMETER.	98
ABBILDUNG 47: SIMULIERTE HRTEM BILDER EINES $10 \text{ NM}$ DICKEN SI-KRISTALLS IN $[110]$ ZONENACHSE. DIE PFEILE MARKIEREN ATOMSÄULEN, DIE 50% LEERSTELLEN ENTHALTEN. A) OHNE PHASENPLATTEN PHASENSCHIEBUNG. B) PHASENPLATTEN PHASENSCHIEBUNG VON $\Pi/2$ . DIE PFEILE MARKIEREN FEHLSTELLEN. ( $300 \text{ KV}$ , $C_s = 1 \mu\text{M}$ , $Z = -2 \text{ NM}$ )	100
ABBILDUNG 48: PCTF FÜR EIN ZEISS 912 MIT EINFLUSS EINER ZACH PHASENPLATTE (GRAUSKALIERUNG: SCHWARZ: PCTF = 0, WEIß PCTF = 1). GRAUER KREIS BEZEICHNET	



- DIE RAUMFREQUENZ DIE 1NM GROßEN OBJEKTEN ENTSpricht. A) EINFLUSS NUR DURCH DAS ZACH POTENTIAL OHNE ABSCHATTUNG B) VOLLSTÄNDIGE ZACH PHASENPLATTE, EINFLUSS DURCH POTENTIAL UND ABSCHATTUNG DURCH DEN STEG. (120 KV,  $C_s = 2.7 \text{ MM}$ ,  $Z = 0 \text{ M}$ ,  $\Phi_{pp} = \pi/2$ ) C) VERGRÖßERTER AUSSCHNITT DES ZENTRALEN BEREICHES IN A) \_\_\_\_\_ 103
- ABBILDUNG 49: AMPLITUDE (A) UND PHASE (B) VON PLATIN PARTIKELN AUF AMORPHEM KOHLENSTOFF. DIE OBERE LINKE ECKE ZEIGT VAKUUM. DIE PARTIKEL ZEIGEN DEUTLICH EINE LEICHT VERRINGERTE AMPLITUDE, SOWIE EINE LEICHTE ERHÖHUNG DER PHASE. \_\_\_\_\_ 104
- ABBILDUNG 50: SIMULIERTE PHASENKONTRAST BILDER (ZEISS 923, 200KV,  $\Phi_{pp} = \pi/2$ ) VON PLATIN PARTIKELN AUF AMORPHEM KOHLENSTOFF. A) MIT IDEALER PHASENPLATTE B) IDEALISIERTE ZACH PHASENPLATTE (NUR INHOMOGENES FELD) C) REALE ZACH PHASENPLATTE MIT ABSCHATTUNG IN DER BEUGUNGSEBENE \_\_\_\_\_ 105
- ABBILDUNG 51: A) PCTF MIT ZACH POTENTIAL IM ZENTRUM FÜR EINE PHASENSCHIEBUNG VON  $\pi/2$ , B) TESTOBJEKT FÜR SIMULATIONEN, SCHWARZE FLÄCHEN WEISEN GERINGE PHASENÄNDERUNG AUF ( $\pi/20$ ) C), UND D): BILDSIMULATION DES TESTOBJEKTS MIT EINER ZACH PHASENPLATTE OHNE ABSCHATTUNG VON ELEKTRONEN UND EINER PHASENSCHIEBUNG IM NULLSTRAHL VON C)  $\pi/2$  UND D) -  $\pi/2$  \_\_\_\_\_ 107
- ABBILDUNG 52: LINIENPROFIL ÜBER GROßES TESTOBJEKT MIT UNTERSCHIEDLICHER PHASENSCHIEBUNG IM NULLSTRAHL (HELLGRAU:  $-\pi/2$ , DUNKELGRAU:  $+\pi/2$ ) MIT KONTRAST-EXTREMA AM LINKEN BZW. RECHTEN RAND DES OBJEKTES. \_\_\_\_\_ 108
- ABBILDUNG 53: SIMULIERTE PHASENKONTRAST AUFNAHMEN MIT EINER ZACH PHASENPLATTE UNTER BERÜCKSICHTIGUNG DER ABSCHATTUNG DURCH DEN STEG BEI VERSCHIEDENEN PHASENSCHIEBUNGEN. A)  $-\pi/2$  B) 0 C)  $+\pi/2$  \_\_\_\_\_ 108
- ABBILDUNG 54: BILDSIMULATIONEN MIT EINER ZACH PHASENPLATTE BEI BERÜCKSICHTIGUNG DER STRUKTUR UND DEM INHOMOGENEN FELD BEI VERSCHIEDENEN ANGELEGTEN SPANNUNGEN \_\_\_\_\_ 109
- ABBILDUNG 55: SCHEMATISCHE DARSTELLUNG DES EINFLUSSES DER INHOMOGENEN PHASENSCHIEBUNG AUF EIN STRAHLPROFIL \_\_\_\_\_ 111
- ABBILDUNG 56: ABBILDUNG VON TABAK MOSAIK VIREN (TMV) MIT UNTERSCHIEDLICHEN FILAMENTSTRÖMEN A)  $I = 2.26 \text{ A}$  B)  $I = 2.28 \text{ A}$  C)  $I = 2.31 \text{ A}$  \_\_\_\_\_ 114
- ABBILDUNG 57: MANUELLE BESTIMMUNG DES DEFOKUS-WERTES AUS DEM DIFFRAKTOGRAMM EINES BILDES. BLAUE LINIEN GEBEN MINIMA BEI EINEM BESTIMMEN DEFOKUS-WERT AN UND WERDEN AN DIE INTENSITÄTSMINIMA DER THON-RINGE ANGEPAßT. \_\_\_\_\_ 120
- ABBILDUNG 58: YOUNG-FRINGE TEST EINER AUFNAHME EINES KOHLESTOFFFILMS. QUERSTREIFEN ENTSTEHEN DURCH VERSCHIEBEN DES BILDES ZU SICH SELBST. ROTER RING MARKIERT DIE RAUMFREQUENZ AB DER KEIN SIGNAL MEHR STÄRKER ALS DIE SCHWEBUNG GEFUNDEN WIRD. \_\_\_\_\_ 122
- ABBILDUNG 59: A), B): AUSSCHNITTE AUS PHASENKONTRAST AUFNAHMEN VON GOLD NANOPARTIKELN AUF AMORPHEN KOHLENSTOFF-SUBSTRAT A) NEGATIVER PHASENKONTRAST B) POSITIVER PHASENKONTRAST, C), D) DIFFERENZBILD ZWISCHEN A) UND B) GRÜN POSITIVE DIFFERENZ, LILA NEGATIVE DIFFERENZ, SCHWARZ KEINE DIFFERENZ, C) KORREKT AUFGERICHTET, D) UM 4 PIXEL IN DER Y-ACHSE VERSCHOBEN. \_\_\_\_\_ 123
- ABBILDUNG 60: REFERENZ HOLOGRAMM OHNE PROBE. DAS STREIFENFÖRMIGES INTERFERENZ MUSTER (SEHR FEIN, SIEHE INSERT RECHTS OBEN) ENTSTEHT DURCH UNTERSCHIEDLICHE LAUFWEGE DER ELEKTRONEN. DAS GROßE HELLDUNKEL STREIFENMUSTER ENTSTEHT DURCH BEUGUNG AM BI-PRISMA-DRAHT. \_\_\_\_\_ 124
- ABBILDUNG 61: OFF-AXIS HOLOGRAMM EINER PROBE MIT KEILFÖRMIGEM DICKENPROFIL, DIE MIT EINEM FOKUSSIERTEM GA-IONENSTRAHL PRÄPARIERT WURDE. IM UNTEREN DRITTEL IST DEUTLICH DIE AMORPHISIERTE KANTE UND VAKUUM ZU ERKENNEN. \_\_\_\_\_ 125
- ABBILDUNG 62: ENTSTEHUNG EINES GABOR-HOLOGRAMMS WELCHES FÜR DAS REKONSTRUKTIONSVERFAHREN VERWENDET WIRD (NACH GOODMAN (2005)) \_\_\_\_\_ 127

- ABBILDUNG 63: ORIGINAL PHASE UND AMPLITUDE EINER WELLENFUNKTION EINES SI-KRISTALLS IN [100]-ZONENACHSE MIT PUNKTDEFEKTEN SOWIE DAZUGEHÖRIGE ERGEBNISSE EINES REKONSTRUKTIONSVERFAHREN MITTELS PHASENPLATTE. DAS ERGEBNIS STIMMT SEHR GUT MIT DEM ORIGINAL ÜBEREIN. SCHWARZER PFEIL DEUTET AUF EINEN PUNKTDEFEKT HIN. \_\_\_\_\_ 130
- ABBILDUNG 64: PHASE EINER REKONSTRUIERTEN WELLENFUNKTION EINES SI-KRISTALLES MIT UNTERSCHIEDLICHEN DOSEN. A) ORIGINAL, B) 2500 E/PX C) 1250 E/PX, D) 250 E/PX \_\_\_\_\_ 131
- ABBILDUNG 65: PEAK SIGNAL-TO-NOISE RATIO FÜR DIE REKONSTRUIERTE PHASE DES SI-KRISTALLES IN ABHÄNGIGKEIT DER DOSIS PRO PIXEL. SNR IN DEN PHASENKONTRAST BILDERN IST EBENFALLS ANGEGEBEN. AB EINEM PSNR VON 18 NIMMT DIE QUALITÄT DER REKONSTRUKTION STARK AB. \_\_\_\_\_ 132
- ABBILDUNG 66: SCHEMATISCHE VORGEHENSWEISE BEI DER REKONSTRUKTION DER OBJEKT-WELLENFUNKTION AUS PHASENKONTRAST-BILDERN. \_\_\_\_\_ 133
- ABBILDUNG 67: PHASENKONTRAST AUFNAHMEN VON PLATIN NANOPARTIKEL MIT UNTERSCHIEDLICHEN PHASENSCHIEBUNGEN IM NULLSTRAHL. A)  $U_{PP}=-0.6\text{ V}$   $\Phi_{PP}=-0.28\text{ II}$ , B)  $U_{PP}=0.0\text{ V}$   $\Phi_{PP}=-0.13\text{ II}$ , C)  $U_{PP}=0.4\text{ V}$   $\Phi_{PP}=0.08\text{ II}$ , D) BIS F) DIE ZUGEHÖRIGEN DIFFRAKTOGRAMME. DER DEFOKUS BETRUG  $Z=-460\text{ NM}$ . \_\_\_\_\_ 134
- ABBILDUNG 68: AUSSCHNITT AUS DEN BEIDEN DIFFERENZ-BILDERN DER PT-PARTIKEL. A) DIFFERENZ ZWISCHEN ABBILDUNG 67 A) UND B), C) DIFFERENZ ZWISCHEN ABBILDUNG 67 C) UND B) \_\_\_\_\_ 135
- ABBILDUNG 69: ERGEBNIS DES REKONSTRUKTIONSVERFAHRENS. A) ABBILDUNG DER PT-PARTIKEL B) DIFFERENZ BILD AUS 2 PHASENKONTRAST BILDERN C) PHASE DER REKONSTRUIERTEN WELLENFUNKTION \_\_\_\_\_ 136
- ABBILDUNG 70: PHASENKONTRAST-AUFNAHMEN VON GOLD NANOPARTIKELN AUF KOHLENSTOFFFILM MIT VERSCHIEDENEN AN DIE ZACH PHASENPLATTE ANGELEGTE SPANNUNGEN. DEUTLICHE KONTRASTUMKEHR ZWISCHEN  $-0.8\text{ V}$  UND  $+0.8\text{ V}$  IST ERKENNBAR. \_\_\_\_\_ 139
- ABBILDUNG 71: AUFNAHMEN VON PBSE-PARTIKELN UNTER UNTERSCHIEDLICHEN BEDINGUNGEN. OHNE PHASENPLATTE: A) UNTERFOKUS-BILD, B) FOKUSSiertes BILD, C) ÜBERFOKUS-BILD MIT PHASENPLATTE  $Z=-730\text{ NM}$  : D)  $U_{PP}=-0.4\text{ V}$ ,  $\Phi_{PP}=0$ , E)  $0\text{ V}$ ,  $\Pi/4$ , F)  $0.4\text{ V}$ ,  $\Pi/2$  \_\_\_\_\_ 141
- ABBILDUNG 72: AUFNAHMEN VON CDSE-PARTIKELN MIT EINEM ZEISS 923 BEI 200 KV. A) FOKUSSiertes BILD OHNE PP, B) PHASENKONTRAST-AUFNAHME MIT  $-0.4\text{ VOLT}$  SPANNUNG, C)  $0\text{ VOLT}$ , D)  $+0.4\text{ VOLT}$ . E) BIS G) : PASSENDE DIFFRAKTOGRAMME ZU B) BIS D) \_\_\_\_\_ 143
- ABBILDUNG 73: INTENSITÄTS-LINIENPROFILE ÜBER EIN CDSE-PARTIKELS (ETWA AN POSITION MARKIERT DURCH DEN PFEIL) MIT UNTERSCHIEDLICHER PHASENPLATTEN PHASENSCHIEBUNG. DUNKELGRAU:  $-0.4\text{ VOLT}$ , HELLGRAU:  $+0.4\text{ VOLT}$ . ZU ERKENNEN IST DIE KONTRASTUMKEHR DURCH ANGELEGTE SPANNUNG MIT UNTERSCHIEDLICHEM VORZEICHEN. \_\_\_\_\_ 144
- ABBILDUNG 74: TEM-AUFNAHMEN VON EINEM P3HT:PCBM-FILM (CM 200, 200KV) BEI VERSCHIEDENEN DEFOKUS-WERTEN A)  $Z \sim -20\text{ }\mu\text{M}$ , B)  $Z \sim 0\text{ }\mu\text{M}$ , C)  $Z \sim 20\text{ }\mu\text{M}$  \_\_\_\_\_ 146
- ABBILDUNG 75: PHASENKONTRAST AUFNAHMEN EINES P3HT:PCBM FILMS BEI VERSCHIEDENEN AN DIE PHASENPLATTE ANGELEGTE SPANNUNGEN. A)  $0\text{ VOLT}$  B)  $+0.9\text{ VOLT}$  GERINGE UNTERSCHIEDE IM MUSTER IN DEN HELLEREN STELLEN DEUTEN AUF PHASENKONTRAST HIN. DER PFEIL MARKIERT EINE STELLE MIT VERÄNDERTEM KONTRAST. (ZEISS 923, 200KV) \_\_\_\_\_ 147
- ABBILDUNG 76: QUERSCHNITTSABBILDUNGEN VON MIKROTOM-SCHNITTEN EINES P3HT:PCBM FILMS. A) MIT PHASENPLATTE BEI  $+1\text{ V}$ , B) MIT PHASENPLATTE BEI  $-1\text{ V}$ , C) PHASENPLATTE WEIT ENTFERNT,  $0\text{ V}$  D) MIT PHASENPLATTE BEI  $0\text{ V}$ , DEFOKUSIERT. DIE SCHWARZE UNTERE ECKE ENTSTEHT DURCH TEILWEISE ABDECKUNG DES NULLSTRAHLS MIT DER PHASENPLATTE. E) UND F) DIFFRAKTOGRAMME ZU DEN BILDERN A) UND B). \_\_\_\_\_ 149
- ABBILDUNG 77: ENERGIEGEFILTERTE PHASENKONTRASTAUFNAHMEN EINER P3HS-NADEL IN EINEM P3HS:PCBM FILM. PFEIL MARKIERT DIE NADEL OHNE FILTERUNG:

A) UNTERFOKUS, B) IN-FOKUS, C) ÜBERFOKUS ZERO-LOSS FILTERUNG: D) UNTERFOKUS, E) IN-FOKUS, F) ÜBERFOKUS PLASMON-FILTERUNG: G) UNTERFOKUS, H) IN-FOKUS, I) ÜBERFOKUS	151
ABBILDUNG 78: LINIENPROFIL ÜBER P3HS-NADEL IN ABBILDUNG 77 C) UND F). UNTERSCHIED IM KONTRAST ZWISCHEN ZERO-LOSS FILTERUNG UND OHNE FILTERUNG DER ENERGIEVERLUSTELEKTRONEN	152
ABBILDUNG 79: "INFOKUS" PHASENKONTRAST AUFNAHMEN VON CRYO-PRÄPARIERTEN F-AKTIN FILAMENTEN MIT UNTERSCHIEDLICHEN AN DIE PHASENPLATTE ANGELEGTE SPANNUNGEN. PFEILE MARKIEREN FILAMENTE 1 UND 2 WELCHE IN UNTERSCHIEDLICHEM WINKEL IM BILD LIEGEN. (ZEISS 923, 200 KV) A) $U_{PP} = 1$ VOLT B) $U_{PP} = 0$ VOLT C) $U_{PP} = -1$ VOLT	155
ABBILDUNG 80: LINIENPROFIL ÜBER EIN AKTIN-FILAMENT BEI VERSCHIEDENEN ANGELEGTE SPANNUNGEN AN DIE ZACH PHASENPLATTE. SCHWARZ: -1 VOLT, HELLGRAU: +1 VOLT, GESTRICHELT: 0 VOLT	156
ABBILDUNG 81: DIFFRAKTOGRAMME DER FILAMENTE 1 UND 2 AUS ABBILDUNG 79. DIE ORIENTIERUNG DES SCHWARZEN STRICHES IST SENKRECHT ZUR ORIENTIERUNG DER FILAMENTE IM BILD. C) LAGE DER ZACH PHASENPLATTESTRUKTUR.	157
ABBILDUNG 82: PHASENKONTRAST AUFNAHMEN VON AKTIN-FILAMENTEN BEI VERSCHIEDENEN ANGELEGTE SPANNUNGEN. UNTERSCHIEDLICH ORIENTIERTE FILAMENTE ERFAHREN UNTERSCHIEDLICHE KONTRASTVERÄNDERUNGEN DURCH DIE PHASENSCHIEBUNG. A) -1 VOLT, B) 0 VOLT C) +1 VOLT	159
ABBILDUNG 83: AKTIN-FILAMENT AUFNAHMEN A) CA $4\mu\text{M}$ DEFOKUSSIERTE AUFNAHME OHNE PHASENPLATTE, B) FOKUSSIERTE AUFNAHME, PHASENPLATTEN-SPANNUNG -0.8 V C) FOKUSSIERTE AUFNAHME, PHASENPLATTEN-SPANNUNG 0 V	160
ABBILDUNG 84: AUFNAHMEN EINES INGAAS-QUANTENPUNKTES AUF EINEM GAAS-SUBSTRAT (UNTERE DUNKLE ECKE) ENTLANG DER [110]-ZONENACHSE. VERWENDUNG EINER ZACH PHASENPLATTE MIT UNTERSCHIEDLICHEN ANGELEGTE SPANNUNGEN A) -0,8 VOLT, B) 0 VOLT, C) +0.8 VOLT (ZEISS 923, 200 KV, CS = 2.2 MM)	163
ABBILDUNG 85: ANALYSE DER (111)-REFLEXE IN ABHÄNGIGKEIT DER PHASENPLATTEN PHASENSCHIEBUNG. A) DIFFRAKTOGRAMM EINES INGAAS-QUANTENPUNKTES B) EXPERIMENTELLE WERTE DER (111)-INTENSITÄT IN ABHÄNGIGKEIT DER AN DIE PHASENPLATTE ANGELEGTE SPANNUNG, SOWIE COSINUS-FIT AN DIE WERTE.	166
ABBILDUNG 86: LINIENPROFIL ÜBER INGAAS-QUANTENPUNKT IN ABBILDUNG 84 A) BEI 0.8 VOLT (DUNKELGRAU) PHASENPLATTEN SPANNUNG UND AUS ABBILDUNG 84 C) -0.8 VOLT (HELLGRAU). INSET VERDEUTLICHT LAGE UND RICHTUNG DES LINIENPROFILS	166
ABBILDUNG 87: ENTWICKLUNGSSTUFEN DER ELEKTROSTATISCHEN PHASENPLATTEN ANHAND IHRER CUT-ON PERIODIZITÄT ÜBER DIE JAHRE 2005 BIS 2011. DER LETZTE PUNKT 2012 STELLT EINEN ZU ERWARTENDEN FORTSCHRITT BEI DER HERSTELLUNG DAR.	175
ABBILDUNG 88: ABHÄNGIGKEIT DER CUT-ON PERIODIZITÄT VON DER BESCHLEUNIGUNGSSPANNUNG FÜR 1 $\mu\text{M}$ CUT-ON-ABSTAND (DUNKEL) UND 600 NM CUT-ON-ABSTAND (HELL) (BRENNWEITE 3.6 MM)	180
ABBILDUNG 89: AUFNAHME DES BEAM-STOP AM FEI TITAN <sup>3</sup> 80-300 (300 KV, 2-FACH BINNING)	205
ABBILDUNG 90: MODULATIONS TRANSFER-FUNKTION EINER GATAN ULTRASCAN 1000 CCD-KAMERA BEI 300 KV UND "2-FACH GEBINNT-MODUS"	206
ABBILDUNG 91: SCHEMATISCHE DARSTELLUNG DES REKONSTRUKTIONSVERFAHRENS BEI DER OFF-AXIS HOLOGRAPHIE.	208
ABBILDUNG 92: A) HOLOGRAMM EINER KEILPROBE AUS MOLYBDÄN AUSGENOMMEN BEI 200 KV (PHILIPS CM200), B) AMPLITUDE DES REKONSTRUIERTEN HOLOGRAMMS AUS A), C) PHASE DES REKONSTRUIERTEN HOLOGRAMMS AUS A)	209

ABBILDUNG 93: SCHEMATISCHE DARSTELLUNG VERSCHIEDENER VERTEILUNGEN DES AKZEPTOR UND DONATOR MATERIALS IN EINER ORGANISCHEN SOLARZELLE. A) BILAYER B) IDEALE BULK-HETEROSTRUKTUR C) REALE BULK-HETEROSTRUKTUR.	210
ABBILDUNG 94: STRUKTURFORMEL VON A) PCBM B) P3HT C) P3HS	211
ABBILDUNG 95: VITROBOT VON FEI COMPANY ZUM ERSTELLEN VON VITRIFIZIERTEN PROBEN. DER GRAUE BECHER ENTHÄLT FLÜSSIGES ETHAN, IN WELCHES DIE PROBE GESCHOSSEN WIRD.	212
ABBILDUNG 96: BAD AUS FLÜSSIGEM STICKSTOFF UM DIE PROBE AUS DER AUFBEWAHRUNGSKARTUSCHE (UNTEN RECHTS) IN EINE HÜLSE FÜR DEN TEM-PROBENHALTER ZU BEFÖRDERN.	213

## IV. ANHANG

### A. MODULATIONS-TRANSFERFUNKTION

Die Modulations-Transferfunktion einer CCD-Kamera beschreibt wie die Information, die auf den Chip auftrifft, in digitale Daten umgewandelt wird. Sie entspricht der Impulsantwort eines Messsystems. Da eine CCD-Kamera nicht direkt die hochenergetischen Elektronen detektiert, sondern diese zunächst in einem Szintillator in Licht umgewandelt werden, welches dann auf den CCD-Chip auftrifft, ist ein starker Einfluss zu erwarten.

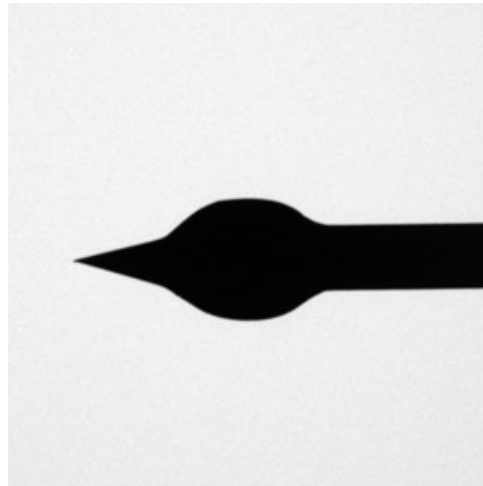
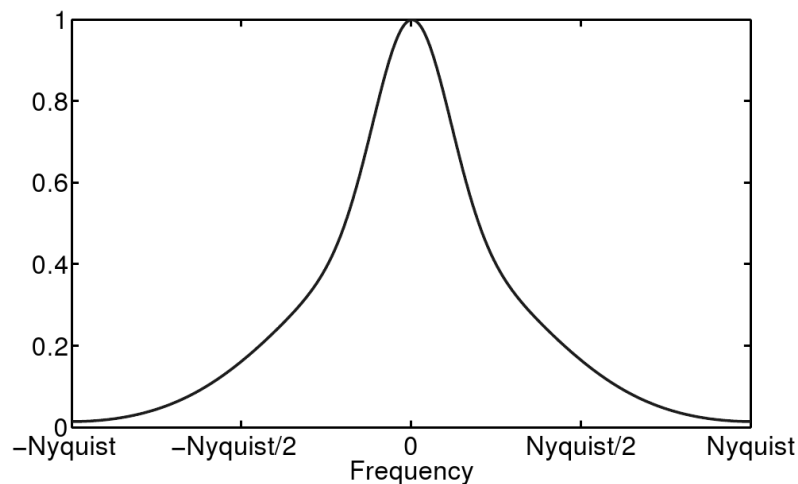


ABBILDUNG 89: ABBILDUNG DES BEAM-STOP AM FEI TITAN<sup>®</sup> 80-300 (300 kV, 2-FACH BINNING)

Es gibt verschiedene Arten die MTF zu messen. Die in dieser Arbeit verwendete Methode macht sich das Prinzip der Impulsantwort zu nutzen. Es wird eine scharfe Kante auf die CCD-Kamera abgebildet. Die Methode wird daher als „edge-method“ bezeichnet (Weickenmeier, Nüchter et al. 1995). Zum Beispiel kann der „Beam-Stop“ abgebildet werden, der normalerweise verwendet wird, um im Beugungsmodus den starken Nullstrahl abzudecken. Dieser Draht befindet sich weit unten, kurz oberhalb des Schirms und wird deshalb nicht durch das Projektionssystem verzerrt oder unscharf. Abbildung 89 zeigt eine Aufnahme des Beam-Stops. Nun wird ein Linienprofil von der Kante erstellt. Dabei ist zu beachten, dass dieses exakt senkrecht zur Kante erstellt wird. Dabei stellt sich heraus, dass die scharfe Kante über einige Pixel Breite verwaschen ist. Ist man sich nicht sicher, ob das Linienprofil exakt senkrecht

durchgeführt wurde, sollte man den Vorgang mit verschiedenen Winkeln wiederholen, und das schärfste Linienprofil für die weitere Analyse auswählen.

Das Profil wird auf die weitere Analyse vorbereitet, indem der Bereich des Beam-Stops auf Intensität 0 gesetzt wird in dem der Untergrund, also die mittlere Intensität im Bereich des Beam-Stops, abgezogen wird. Anschließend wird der Vakuumbereich auf 1 normiert. An den Verlauf des Profils wird nun eine Funktion gefittet, welche die Verschmierung der Kante beschreibt. Diese Funktion wird abgeleitet und ergibt die sogenannte „line-spread function“ (LSF). Diese Funktion sollte am besten in beide Richtungen, also horizontal und vertikal auf dem CCD-Chip bestimmt werden. Da es aber nicht möglich ist, den Beam-Stop zu drehen, wurde von einer in beide Richtungen gleichen LSF ausgegangen. Die Abweichungen sollten im Normalfall nur wenige Prozent betragen.



**ABBILDUNG 90: MODULATIONS TRANSFER-FUNKTION EINER GATAN ULTRASCAN 1000 CCD-KAMERA BEI 300 kV UND "2-FACH GEBINNT-MODUS"**

Durch Fourier-Transformation erhält man die MTF die in Abbildung 90 dargestellt ist. Diese MTF ist nur gültig für die Bedingungen unter denen sie bestimmt wurde. Sie ist im Wesentlichen abhängig vom Kamera-Typ, dem Kamera-Modus der Beschleunigungs-Spannung und der Beleuchtungsstärke. Der Verlauf der MTF zeigt eine starke Dämpfung der hohen Raumfrequenzen. Dabei entspricht die Nyquist-Frequenz  $f_{nyquist} = \frac{1}{2 \cdot d_{pixel}}$  der Raumfrequenz der halben Samplingrate (Shannon-Theorem). Die starke Dämpfung zwischen der halben und vollen Nyquistfrequenz wirkt wie ein „Tief-Pass“-Filter, der dazu führt, dass TEM-Bilder rauscharm sind und etwas verwaschen wirken.

## B. OFF-AXIS HOLOGRAPHIE AUSWERTUNG

Ein wie in Abschnitt 1.3.3 aufgenommenes Off-Axis-Hologramm (Leith-Upatnieks) lässt sich mathematisch wie folgt beschreiben (Lichte 1986):

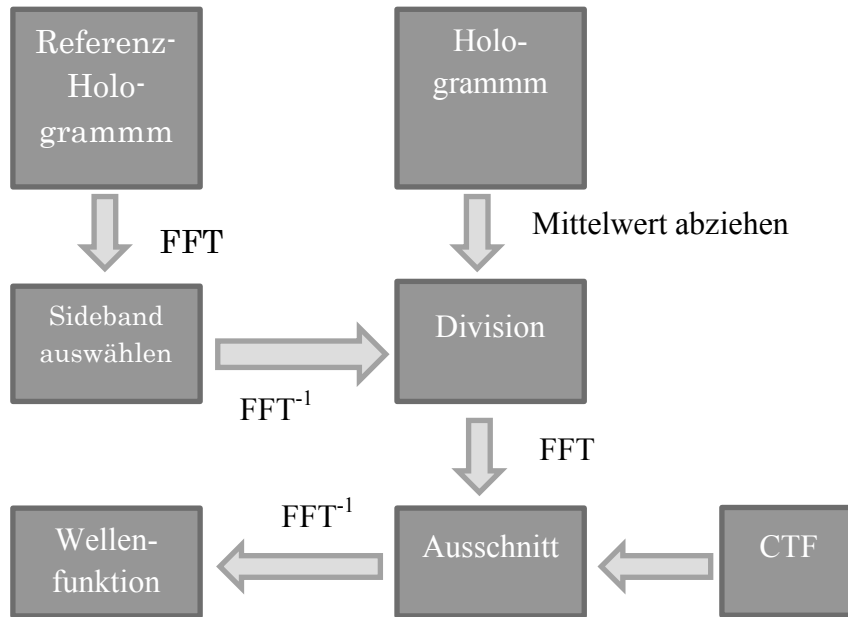
$$I_{hol}(x, y) = 1 + A^2(x, y) + 2A(x, y)\cos((2\pi k_T x + \phi(x, y)))$$

Wobei  $k_T$  die Trägerfrequenz bezeichnet, welche sich aus auf dem Quotienten aus dem Überlappwinkel der Referenzwelle und der Objektwelle und der Elektronenwellenlänge ergibt.  $A$  und  $\Phi$  stellen die Amplitude und Phase der Bildwellenfunktion dar. Die Fouriertransformierte dieses Hologramms ist gegeben durch:

$$\begin{aligned} \mathcal{F}(I_{hol}(x, y)) &= \delta(k) && \text{(zero order)} \\ &+ \mathcal{F}(A^2(x, y)) && \text{(autocorrelation)} \\ &+ \mathcal{F}(A(x, y)\exp(i\phi(x, y))) \otimes \delta(k_T + k) && \text{(sideband)} \\ &+ \mathcal{F}(A(x, y)\exp(-i\phi(x, y))) \otimes \delta(k_T - k) && \text{(sideband)} \end{aligned}$$

Zur Rekonstruktion einer Wellenfunktion aus einem Leith-Upatnieks Hologramm wird in der Elektronenmikroskopie für gewöhnlich ein Referenz-Hologramm aufgenommen. Dieses dient zur Bestimmung der Trägerfrequenz  $k_T$  und wird jeweils kurz nach dem Hologramm der Probe aufgenommen indem die Probe verschoben wird. In Abbildung 60 wurde ein solches Hologramm gezeigt. Bei der Rekonstruktion dient es als Ausgangspunkt. Abbildung 91 zeigt schematisch das Vorgehen bei der Rekonstruktion.

In der Fourier-Transformation des Referenz-Hologramms sind Reflexe an den zur Trägerfrequenz zugehörigen Raumfrequenzen zu finden. Diese werden in einem ersten Schritt bestimmt und das komplexe Spektrum an dieser Stelle mit einem Fenster so ausgeschnitten, dass alle anderen Teile des Spektrums 0 gesetzt werden, und nur der Bereich der Trägerfrequenz verbleibt. Als Fenster kann zum Beispiel das sogenannte „Hanning-Window“ dienen (Kosinus-Funktion).



**ABBILDUNG 91: SCHEMATISCHE DARSTELLUNG DES REKONSTRUKTIONSVERFAHRENS BEI DER OFF-AXIS HOLOGRAPHIE.**

Anschließend wird diese Referenz zurücktransformiert. Vom Objekthologramm wird der Mittelwert der Grauwerte abgezogen und dann durch die Grauwerte des vorbereiteten Referenzhologramms geteilt. Nun wird das Ergebnis wiederum Fouriertransformiert und wieder ein Ausschnitt mit einem Fenster genommen. Diesmal um den zentralen Reflex. Je nach Durchmesser des Fensters ist die Auflösung des resultierenden Hologramms unterschiedlich hoch. Da allerdings in den deutlich zu erkennenden Seitenbändern ebenfalls Information steckt, muss darauf geachtet werden, dass das Fenster vorher ausreichend stark abgefallen ist. Somit wird maximal zu erreichende Auflösung im Wesentlichen von der Anzahl der Pixel pro Fringe begrenzt, also durch die Trägerfrequenz. Diese sollte etwa dem dreifachen der angestrebten Auflösung entsprechen, als unteres Limit aber mindestens doppelt so hoch sein.

Abbildung 92 zeigt das in dieser Arbeit unter anderem für Simulationen verwendete Hologramm einer Keilprobe aus verschiedenen Elementen. Diese Keilprobe wurde mit Hilfe einer FIB präpariert und weist am unteren Rand eine größere amorphisierte Schicht aus Kohlenstoff auf. In den oberen beiden Dritteln des Bildes ist eine Schicht aus Molybdän zu erkennen.



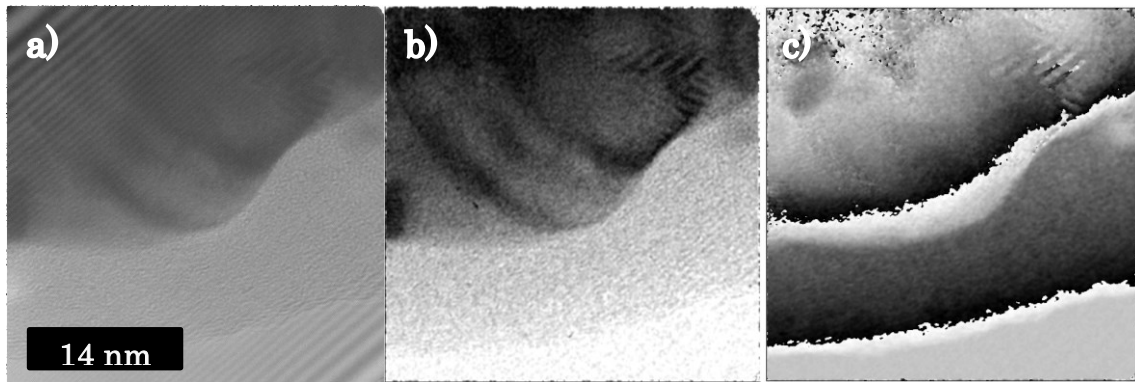


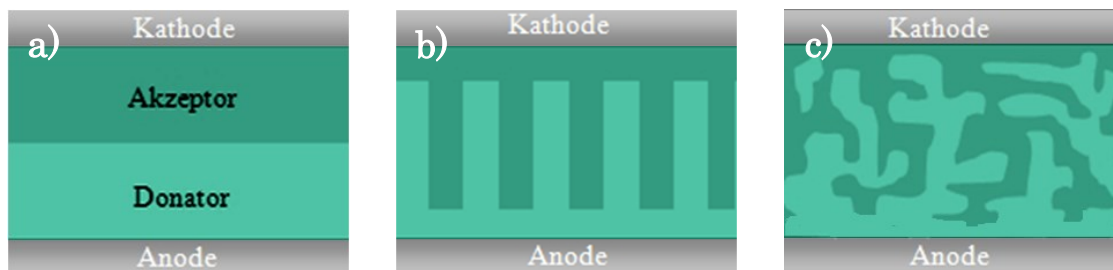
ABBILDUNG 92: a) HOLOGRAMM EINER KEILPROBE AUS MOLYBDÄN AUSGENOMMES BEI 200 kV (PHILIPS CM200), b) AMPLITUDE DES REKONSTRUIERTEN HOLOGRAMMS AUS a), c) PHASE DES REKONSTRUIERTEN HOLOGRAMMS AUS a)

Die Abbildung zeigt in b) und c) jeweils die rekonstruierte Amplitude und Phase der Wellenfunktion aus dem Hologramm. Wie zu erwarten nimmt die Amplitude recht stark ab im Bereich des Molybdäns, da dieses Element einen deutlich stärkeren Streuer als Kohlenstoff darstellt. Während die Amplitude in der amorphisierten Schicht nur sehr gering abnimmt, zeigt sich in der Phase der Wellenfunktion deutlich die Zunahme der Phasenschiebung und damit auch der Dicke der Probe. Über den geringen Bildausschnitt von gerade einmal 35 nm sind bereits zwei sogenannte „phase-wraps“ zuerkennen. Darunter versteht man die Stellen an denen die Phase  $2\pi$  erreicht hat und wieder bei 0 beginnt.

Dieses und andere Hologramme wurden erstellt, um reale Wellenfunktionen für Simulationen verwenden zu können. Sie unterscheiden sich von berechneten Wellenfunktionen im Wesentlichen durch ihre Nicht-Kristallinität und durch einen verhältnismäßig großen Bildbereich. Zusätzlich sind in der Phase mehrere phase-wraps deutlich zu erkennen, was bei simulierten dünnen Kristallen für gewöhnlich nicht der Fall ist.

### C. ABSORBER-SCHICHTEN VON POLYMER-SOLARZELLEN

In Kapitel 4.1.2 wird die Abbildung von organischen Polymer-Solarzellen behandelt. Dabei handelte es sich um Proben von der sogenannten Absorber-Schicht einer Solarzelle in denen im Betrieb sogenannte Exzitonen, also Elektron-Loch-Paare, gebildet werden. Um eine Ladungstrennung zu bewirken, muss einer der beiden Ladungsträger in einen energetisch günstigeren Zustand wechseln können. Dies wird durch Donator-Akzeptor-Übergänge realisiert. Abbildung 93 zeigt verschiedene räumliche Verteilungen von Donator- und Akzeptor-Material. Für die Effizienz einer solchen Solarzelle ist die Morphologie von entscheidender Bedeutung. Die untersuchten Proben nennt man „Bulk-Heterostrukturen“ und entsprechen dem in Abbildung 93 c) dargestellten Schema.



**ABBILDUNG 93: SCHEMATISCHE DARSTELLUNG VERSCHIEDENER VERTEILUNGEN DES AKZEPTOR UND DONATOR MATERIALS IN EINER ORGANISCHEN SOLARZELLE. A) BILAYER B) IDEALE BULK-HETEROSTRUKTUR C) REALE BULK-HETEROSTRUKTUR.**

Als Akzeptor Material kommt das sogenannte PCBM zur Anwendung. Dieses Fulleren-Derivat ([6,6]-Phenyl-C61/C70-Buttersäure-Methylester) besteht im Wesentlichen aus einem „Ball“ aus Kohlenstoff-Atomen und einem Phenyl-Ring. Als Donator kommen z.B. P3HT oder P3HS zur Anwendung. Diese Polythiophene bestehen aus einem Thiophen-Ring und einer Alkylkette. Während P3HT ein Schwefelatom besitzt, ist dieses in P3HS durch ein Selen-Atom ersetzt. Abbildung 94 zeigt die drei Materialien nochmal in ihren Strukturformeln.

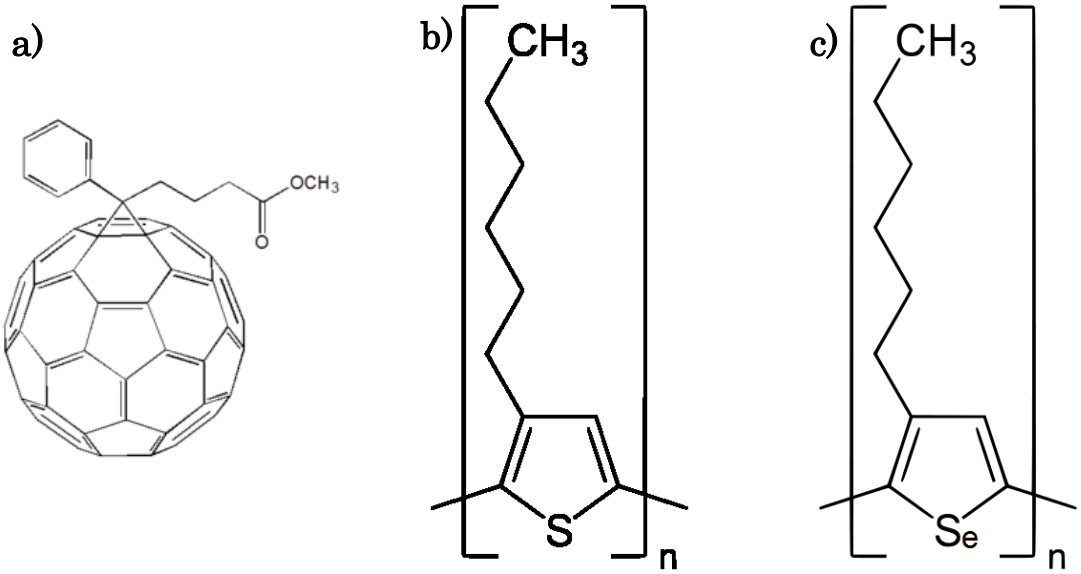


ABBILDUNG 94: STRUKTURFORMEL VON A) PCBM B) P3HT C) P3HS

## D. CRYO-PRÄPARATION

Die Präparation von Cryo-Proben stellt eine besondere Herausforderung dar, da es für die TEM wichtig ist, dass das Wasser in der Probe nicht kristallisiert. Um dies zu erreichen, muss das Wasser extrem schnell abgekühlt werden und ein Glas-Übergang stattfinden. Das Verfahren wird Vitrifizierung [lat. vitrum – Glas] genannt.

Zunächst wird die zu untersuchende Probe in Wasser gelöst. Die in dieser Arbeit untersuchten Aktin-Filamente (Abschnitt 4.2) lagen bereits in dieser Form vor. Um die rapide Abkühlung durchzuführen wird ein spezielles Gerät von FEI verwendet. Der Vitrobot (Abbildung 95) ermöglicht dabei die Vorbereitung der Probe in einer Kammer die auf 4° Celcius abgekühlt wird. Zusätzlich herrscht eine Luft-Feuchtigkeit von 100%. Die Probe wird zunächst auf ein TEM-Grid pipettiert und anschließend auf einer Pinzette vertikal in den Vitrobot montiert. Überschüssige Flüssigkeit wird nun mit Filterpapier abgeseugt.



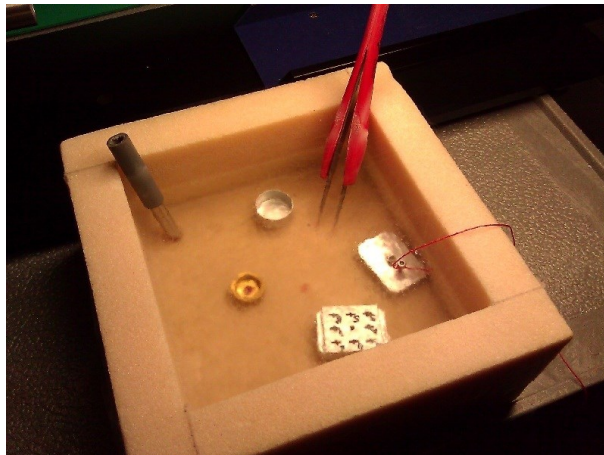
**ABBILDUNG 95: VITROBOT VON FEI COMPANY ZUM ERSTELLEN VON VITRIFIZIERTEN PROBEN. DER GRAUE BECHER ENTHÄLT FLÜSSIGES ETHAN, IN WELCHES DIE PROBE GESCHOSSEN WIRD.**

Um eine Vitrifizierung zu erreichen sind Temperatur-Gradienten von bis zu  $10^7$  K/s nötig. Die Probe wird daher vom Vitrobot mit sehr hoher Geschwindigkeit in flüssiges Ethan befördert. Ethan wird verwendet, da mit flüssigem Stickstoff die hohen Abkühlraten nicht so leicht erreicht werden (Ryan 1992). Flüssiger Stickstoff neigt zu einer raschen Verdampfung was dazu führt, dass

die N<sup>2</sup>-Bläschen den Wärmetransfer zwischen Flüssigkeit und Probe behindern. Das Ethan wird dabei in einem kleinen Becher verflüssigt, welcher mit flüssigem Stickstoff gekühlt wird.

Nachdem die Probe vitrifiziert wurde, darf sie die Kühlkette nicht mehr verlassen, da ein Auftauen von bereits wenigen 10 Grad über die Temperatur von flüssigem Stickstoff bereits die Kristallisation des Wassers hervorruft. Daher wird die Probe in einem kleinen Becherchen, welches mit flüssigem Stickstoff gefüllt ist, in ein Stickstoffbad transferiert, von wo aus es in eine Aufbewahrungskartusche befördert wird.

Am Transmissionselektronenmikroskop wird dann die in flüssigem Stickstoff gelagerte Kartusche in einem Bad geöffnet. Abbildung 96 zeigt ein solches Bad. In diesem Bad wird das TEM-Grid in einer speziellen Hülse befestigt, welche wiederum unter kontinuierlicher Kühlung mit flüssigem Stickstoff in den TEM-Probenhalter geschraubt wird. Dieser spezielle Probenhalter wird ebenfalls dauerhaft mit flüssigem Stickstoff gekühlt und die Temperatur ständig gemessen. Nach dem Befestigen der Probe am Halter, folgt der kritische Schritt des Einschleusens. Während die Probe noch an Luft ist, taut sie sehr schnell auf, daher muss sie möglichst schnell in das Mikroskop eingeschleust werden. Geschieht dies nicht schnell genug, oder ist der O-Ring, welcher den Probenhalter beim Einschleusen abdichtet, durch das starke Abkühlen undicht, so wird die Probe während des Abpumpens der Schleuse auftauen und das Wasser kristallisieren.



**ABBILDUNG 96:** BAD AUS FLÜSSIGEM STICKSTOFF UM DIE PROBE AUS DER AUFBEWAHRUNGSKARTUSCHE (UNTEN RECHTS) IN EINE HÜLSE FÜR DEN TEM-PROBENHALTER ZU BEFÖRDERN.

Ist die Präparation erfolgreich, so findet man große zusammenhängende Stücke aus vitrifiziertem Eis auf dem TEM-Grid. Diese sind leicht durch die nur sehr geringfügig geringere Helligkeit erkennbar. Lässt sich die Probe kaum durchstrahlen, so ist sie entweder zu dick, da nicht genug überschüssige

Flüssigkeit entfernt wurde, oder während der Präparation war die Kühlkette kurz unterbrochen und das Eis ist kristallisiert.