

# **Transmissionselektronenmikroskopie mit elektrostatischen Zach-Phasenplatten**

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

genehmigte  
DISSERTATION  
von

**Dipl.-Phys. Simon Josef Hettler**  
aus Baden-Baden

Tag der mündlichen Prüfung: 08. Mai 2015

Referentin: Prof. Dr. D. Gerthsen  
Korreferent: Prof. Dr. R. R. Schröder

angefertigt am  
Laboratorium für Elektronenmikroskopie (LEM)  
Karlsruher Institut für Technologie (KIT)



## **Abstract**

Elektrostatische Zach-Phasenplatten erlauben die Kontrastverstärkung von transparenten Objekten in der Transmissionselektronenmikroskopie. In der vorliegenden Arbeit wurde die Herstellung von Zach-Phasenplatten optimiert und deren Auswirkung auf die Bildentstehung durch Simulationen und Experimente mit verschiedenen Proben analysiert. Die Möglichkeit der Verwendung einer Zach-Phasenplatte in der Hochauflösung, der Objektwellenrekonstruktion und in Verbindung mit inelastischer Streuung wird aufgezeigt.

## **Abstract (english)**

Electrostatic Zach phase plates allow the contrast enhancement of transparent objects in transmission electron microscopy. In this work, the fabrication process of Zach phase plates is optimized and the effects on image formation are analyzed by simulations and experiments with various samples. The possible application of a Zach phase plate in high-resolution transmission electron microscopy, object-wave reconstruction and in combination with inelastic scattering is illustrated.



# Inhaltsverzeichnis

<b>Inhaltsverzeichnis</b>	<b>I</b>
<b>Akronyme</b>	<b>V</b>
<b>Symbole</b>	<b>VII</b>
<b>1. Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2. Grundlagen und Methodik</b>	<b>5</b>
2.1. Transmissionselektronenmikroskopie . . . . .	6
2.1.1. Aufbau eines Transmissionselektronenmikroskops . . . . .	6
2.1.2. Wechselwirkung von Elektronen mit dem Probenmaterial . . . . .	8
2.1.3. Bildentstehung . . . . .	11
2.1.4. Partielle Kohärenz . . . . .	13
2.1.5. Phasenkontrasttransferfunktion . . . . .	14
2.1.6. Objektwellenrekonstruktion . . . . .	18
2.1.7. Inelastische Streuung und Energiefilterung . . . . .	20
2.2. Phasenplatten in der Transmissionselektronenmikroskopie . . . . .	22
2.2.1. Theoretische Funktionsweise einer Phasenplatte . . . . .	22
2.2.2. Historische Entwicklung . . . . .	24
2.2.3. Filmbasierte Phasenplatten . . . . .	25
2.2.4. Elektrostatische Phasenplatten . . . . .	27
2.2.5. Weitere Phasenplatten . . . . .	30
2.3. Mikrostrukturierung und Untersuchungsmethoden . . . . .	31
2.3.1. Rasterelektronenmikroskopie und Elektronenstrahlolithografie . . . . .	31
2.3.2. Fokussierter Ionenstrahl . . . . .	33
2.3.3. Dünnschichttechnologie . . . . .	33
2.3.4. Ätzprozesse . . . . .	35
2.3.5. Weitere verwendete Techniken . . . . .	35
<b>3. Herstellung einer Zach-Phasenplatte</b>	<b>37</b>
3.1. Standardverfahren im Überblick . . . . .	38
3.2. Zach-Phasenplatte mit Isolierung aus reinem Siliziumnitrid . . . . .	43
3.2.1. Kombination aus CVD- und MS-Schicht . . . . .	43
3.2.2. Herstellung einer freitragenden Siliziumnitrid-Membran . . . . .	44
3.3. Weitere Optimierungsversuche . . . . .	47
3.3.1. Untersuchung alternativer Materialien . . . . .	47

---

3.3.2. Struktur und Position der Heizung . . . . .	49
3.3.3. Kontaktierung und Implementierung . . . . .	49
<b>4. Anwendung einer Zach-Phasenplatte</b>	<b>53</b>
4.1. Justage und Ausrichtung . . . . .	54
4.2. Analyse von Phasenkontrastaufnahmen . . . . .	55
4.2.1. Analysemethode . . . . .	55
4.2.2. Analyse von Spannungsserien . . . . .	57
4.3. Einfluss des inhomogenen Potentials . . . . .	60
4.3.1. <i>Cut-on</i> Frequenz der Zach-Phasenplatte . . . . .	60
4.3.2. Dämpfung von Phasenkontrast durch ausgedehnten Nullstrahl . . . . .	64
4.3.3. Linseneffekt der Zach-Phasenplatte . . . . .	65
4.4. Kontraste mit Zach-Phasenplatte . . . . .	66
4.4.1. Nanopartikel . . . . .	67
4.4.2. Organische Solarzellen . . . . .	70
4.4.3. Aktin-Filamente . . . . .	72
4.5. Praktische Aspekte bei der Arbeit mit Zach-Phasenplatten . . . . .	76
<b>5. Zach-Phasenplatten für eine vergrößerte hintere Brennebene</b>	<b>81</b>
5.1. Anforderungen an die Herstellung . . . . .	82
5.2. Abbildung mit vergrößerter hinterer Brennebene . . . . .	83
5.3. Experimentelle Bestätigung des Linseneffekts . . . . .	85
<b>6. Hochauflösende Transmissionselektronenmikroskopie mit Zach-Phasenplatte</b>	<b>87</b>
6.1. Probencharakterisierung . . . . .	88
6.2. Grundlegende Betrachtungen . . . . .	89
6.2.1. Zusammenhang zwischen Phasenschiebung und Reflexintensität . . . . .	89
6.2.2. Lokale Amplitude und Phase eines Reflexes . . . . .	90
6.3. Experimentelle Ergebnisse . . . . .	91
6.3.1. Geeigneter Abstand zwischen Nullstrahl und dem Steg der PP . . . . .	91
6.3.2. Oszillation der Reflexintensität . . . . .	93
6.3.3. Lokale Reflexintensität . . . . .	93
6.3.4. Blockade eines Reflexes durch den Steg der Phasenplatte . . . . .	95
6.4. Diskussion . . . . .	97
<b>7. Objektwellenrekonstruktion mit Zach-Phasenplatte</b>	<b>99</b>
7.1. Grundlegende Betrachtungen . . . . .	100
7.1.1. Theoretisches Modell der Objektwellenrekonstruktion . . . . .	100
7.1.2. Praktische Durchführung einer Objektwellenrekonstruktion . . . . .	101
7.2. Anwendungsbeispiel . . . . .	102
7.2.1. Einfluss des Blendendurchmessers auf die Rekonstruktion . . . . .	103
7.2.2. Rekonstruktion mit anderen Aufnahmen der Serie . . . . .	105
7.2.3. Mittleres inneres Potential und Vergleich mit Simulationen . . . . .	106

7.3. Diskussion . . . . .	109
<b>8. Kohärente Abbildung mit inelastisch gestreuten Elektronen</b>	<b>111</b>
8.1. Grundlegende Experimente und theoretische Betrachtungen . . . . .	112
8.2. Experimentelle Ergebnisse zu inelastischem Phasenkontrast mit Plasmonen .	117
8.2.1. Eigenschaften der Modellprobe . . . . .	117
8.2.2. Energiegefilterte Aufnahmen mit Phasenplatte . . . . .	120
8.2.3. Kontrastanalyse . . . . .	124
8.3. Diskussion . . . . .	127
8.3.1. Beiträge von elastischer und inelastischer Streuung . . . . .	127
8.3.2. Verbreiterung des Nullstrahls . . . . .	129
8.3.3. Einfluss der Kontrasttransferfunktion . . . . .	130
8.3.4. Kohärenz und inelastische Streuung . . . . .	130
8.3.5. Schlussfolgerung . . . . .	131
<b>9. Zusammenfassung</b>	<b>133</b>
<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>137</b>
<b>Geräte</b>	<b>151</b>
<b>Chemikalien</b>	<b>153</b>
<b>Abbildungsverzeichnis</b>	<b>155</b>
<b>Tabellenverzeichnis</b>	<b>159</b>
<b>A. Anhang</b>	<b>161</b>
A1. Protokoll der Herstellung einer Zach-PP nach dem Standardverfahren . . . . .	161
A1.1. Herstellungsprotokoll . . . . .	161
A1.2. Beschreibung der einzelnen Prozesse . . . . .	162
A2. Simulation von TEM-Aufnahmen mit Zach-Phasenplatte . . . . .	170
A2.1. Bestimmung der Wellenfunktion eines Objekts . . . . .	170
A2.2. Simulation einer Abbildung mit Zach-Phasenplatte . . . . .	171
A2.3. Kontraste von Nanopartikeln in simulierten TEM-Aufnahmen . . . . .	172
A3. Wiener-Filterung von Diffraktogrammen . . . . .	174
A4. Experimentelle Bestimmung der Modulationstransferfunktion . . . . .	175
A5. Bestimmung des Kontrastes eines Nanopartikels . . . . .	176
A6. Winkelabhängigkeit der Plasmonenstreuung . . . . .	178
<b>Danksagung</b>	<b>181</b>



# Akronyme

<b>BFP</b>	<i>Back focal plane</i> - Hintere Brennebene
<b>CCD</b>	<i>Charge-coupled device</i> - Ladungsgekoppeltes Element
<b>CTF</b>	<i>Contrast transfer function</i> - Kontrasttransferfunktion
<b>CVD</b>	<i>Chemical vapor deposition</i> - Chemische Gasphasenabscheidung
<b>DMU</b>	<i>Diffraction magnifying unit</i> - Einheit zur Vergrößerung der Beugungsebene
<b>EDXS</b>	<i>Energy-dispersive X-ray spectroscopy</i> - Energiedispersive Röntgenspektroskopie
<b>EELS</b>	<i>Electron energy loss spectroscopy</i> - Elektronenenergieverlustspektroskopie
<b>EFTEM</b>	Energiegefilterte Transmissionselektronenmikroskopie
<b>ESL</b>	Elektronenstrahllithografie
<b>fcc</b>	Face-centered cubic - Kubisch flächenzentriert
<b>FEM</b>	Finite-Elemente-Methode
<b>FEG</b>	<i>Field emission gun</i> - Feldemissionskathode
<b>FIB</b>	<i>Focused ion beam</i> - Fokussierter Ionenstrahl
<b>FWTM</b>	<i>Full width at tenth of maximum</i> - Volle Breite bei einem Zehntel des Maximums
<b>HRTEM</b>	<i>High-resolution transmission electron microscopy</i> - Hochauflösende Transmissionselektronenmikroskopie
<b>IAM</b>	Institut für Angewandte Materialien
<b>IGP</b>	Ionengetterpumpe
<b>KIT</b>	Karlsruher Institut für Technologie
<b>LEM</b>	Laboratorium für Elektronenmikroskopie
<b>LM</b>	<i>Low magnification</i> - Geringe Vergrößerung
<b>MIP</b>	<i>Mean inner potential</i> - Mittleres inneres Potential $V_{MIP}$
<b>MS</b>	Magnetronspatter
<b>MTF</b>	Modulationstransferfunktion
<b>NP</b>	Nanopartikel

<b>PCTF</b>	<i>Phase-contrast transfer function</i> - Phasenkontrasttransferfunktion
<b>PP</b>	Phasenplatte
<b>PSF</b>	Punktspreizfunktion
<b>PVD</b>	<i>Physical vapor deposition</i> - Physikalische Gasphasenabscheidung
<b>QM</b>	Quantenmechanik
<b>REM</b>	Rasterelektronenmikroskopie
<b>RIE</b>	<i>Reactive ion etching</i> - Reaktives Ionenätzen
<b>RT</b>	Raumtemperatur
<b>SE</b>	Sekundärelektron
<b>SNR</b>	<i>Singal-to-Noise Ratio</i> - Signal-zu-Rausch Verhältnis
<b>SSB</b>	<i>Single-sideband</i> - Einzelnes Seitenband
<b>TEM</b>	Transmissionselektronenmikroskopie
<b>USB</b>	<i>Universal serial bus</i>
<b>WPO</b>	<i>Weak-phase object</i> - Schwaches Phasenobjekt
<b>ZL</b>	<i>Zero loss</i> - Nullverlust

# Symbole

$\alpha$	Semikonvergenzwinkel
$\gamma$	Lorentzfaktor der speziellen Relativitätstheorie $\gamma = \frac{1}{\sqrt{1-(\frac{v}{c})^2}}$
$\delta E$	Schlitzbreite in der energiegefilterten Transmissionselektronenmikroskopie
$\Delta$	<i>Focal spread</i>
$\Delta E$	Energieverlust
$\Delta f$	Defokus
$\Delta K$	Durch Phasenplatte induzierte Kontraständerung
$\Delta f_S$	Scherzer-Defokus
$\hat{\theta}$	Winkel-Parameter in Regression
$\theta_B$	Braggwinkel
$\theta_{CLC}$	Zum <i>Center of Laue Circle</i> zugehöriger Winkel
$\theta_E$	Charakteristischer Winkel der inelastischen Streuung
$\kappa_{PP}$	Verhältnis zwischen $\varphi_{PP}$ und $U_{PP}$
$\hat{\kappa}$	Verhältnis-Parameter in Regression
$\lambda$	Wellenlänge
$\lambda_{inel}$	Inelastische freie Weglänge
$\nu$	Nyquist-Frequenz
$\sigma$	Wechselwirkungskonstante
$\varphi$	Phasenschiebung
$\varphi_{PP}$	Durch Phasenplatte induzierte Phasenschiebung
$\varphi_u$	Phase des Reflexes $u$
$\phi_2$	Winkel des zweizähligen Astigmatismus
$\chi$	Wellenaberrationsfunktion
$\Psi$	Objektwellenfunktion
$a$	Amplitude
$\hat{a}$	Amplitudenparameter in Regression
$a_2$	Betrag des zweizähligen Astigmatismus
$a_u$	Amplitude des Reflexes $u$
$a_r$	Beschleunigung des Elektrons in Richtung $r$
$a_{Au}$	Gitterparameter von $Au$
$a_{Si}$	Gitterparameter von $Si$
$c$	Lichtgeschwindigkeit, $c = 2,997 \times 10^8 \text{ ms}^{-1}$
$C$	Wert eines Pixels
$C_C$	Konstante der chromatischen Aberration

$C_S$	Konstante der sphärischen Aberration
$d_{hkl}$	Gitterebenenabstand der $\{hkl\}$ -Ebenenschar
$d_r$	Durch den Linseneffekt generierte Bildverschiebung
$d_{Steg}$	Abstand zwischen Steg der Phasenplatte und dem Nullstrahl
$D_{ij}$	Differenz aus zwei Phasenkontrastaufnahmen bei unterschiedlicher Phasenschiebung
$e$	Elementarladung, $e = 1,602 \times 10^{-19}$ C
$\mathbf{E}$	Elektrisches Feld
$E$	Kinetische Elektronenenergie
$E$	Envelope
$E_0$	Ruheenergie der Elektronen
$E_S$	Räumliche Envelope
$E_T$	Zeitliche Envelope
$f$	Brennweite
$\mathbf{F}$	Lorentzkraft
$\mathbf{g}_{hkl}$	Reziproker Gittervektor
$\mathbf{g}_{CLC}$	Zum <i>Center of Laue Circle</i> zugehöriger reziproker Gittervektor
$h$	Plancksches Wirkungsquantum, $h = 6,626 \times 10^{-34}$ Js
$hkl$	Millersche Indizes
$H$	Intensität des Hintergrunds in einer Aufnahme
$I$	Intensität
$I_{NL}$	Nichtlineare Beiträge zur Intensität
$\hat{I}_{NL}$	Parameter für nichtlineare Beiträge in Regression
$I_{Vak}$	Vakuumintensität
$\mathbf{k}$	Wellenvektor
$k_0$	Wellenvektor der einfallenden Elektronen
$K$	Kontrast
$m_0$	Ruhemasse des Elektrons, $m_0 = 9,109 \times 10^{-31}$ kg
$M$	Vergrößerungsfaktor der <i>diffraction magnifying unit</i> (DMU)
$p$	Impuls
$\mathbf{r}$	zweidimensionaler Ortsvektor
$R$	Rauschintensität
$s$	Anregungsfehler

$s$	Form des Nullstrahls in der hinteren Brennebene
$S$	Intensität des zu untersuchenden Objekts in einer Aufnahme
$t$	Probendicke
$T_{CC}$	<i>Transmission cross coefficient</i>
$\mathbf{u}$	Raumfrequenzvektor
$u_C$	<i>Cut-on</i> Frequenz
$U$	Beschleunigungsspannung
$U_{PP}$	An Phasenplatte angelegte Spannung
$v$	Geschwindigkeit des Elektrons
$V$	Potential
$V_{MIP}$	Mittleres inneres Potential
$x$	Pixelgröße
$Z$	Elementordnungszahl



# 1. Einleitung

Details, welche für das Auge unsichtbar bleiben, können mit Hilfe der Mikroskopie sichtbar gemacht und analysiert werden. Die Entdeckung der vergrößernden Wirkung geschliffener Brillengläser im 16. Jahrhundert bildet die Ursprünge der Lichtmikroskopie, welche durch fortlaufende Entwicklungen heute einen breiten Anwendungsbereich aufweist. Die konventionelle Lichtmikroskopie basiert auf den Welleneigenschaften sichtbaren Lichts und ist in ihrer Auflösung nach Abbe durch die Wellenlänge beschränkt [Abbe1873].

Der erreichbare Kontrast in lichtmikroskopischen Aufnahmen hängt stark von der Zusammensetzung der untersuchten Probe und der damit verbundenen Stärke der Lichtstreuung ab. Proben mit einer hohen Transparenz lassen sich daher auf konventionelle Weise nur mit schwachem Kontrast abbilden. Die selbst durch transparente Objekte, abhängig von ihrem Brechungsindex, beeinflusste Phase der Lichtwelle ist ohne zusätzliches optisches Element für das Auge nicht sichtbar. Zernike beschrieb dazu die Methode der Phasenkontrastmikroskopie, in der eine Phasenplatte (PP) die Phase der ungestreuten Welle um 90° relativ zur gestreuten Welle schiebt. Durch die entstehende konstruktive Interferenz können Unterschiede im Brechungsindex der Probe kontrastreich abgebildet werden [Zernike1942]. Die Auflösung des Mikroskops wird dabei nur geringfügig verringert.

Sichtbares Licht besitzt Wellenlängen von über 100 nm und ist nicht geeignet um Objekte mit atomarer Auflösung abzubilden. Die Postulierung des Welle-Teilchen Dualismus im Zusammenhang mit der Quantenmechanik (QM) durch de Broglie [Broglie1970] fand durch Beobachtung von Beugungs- und Interferenzphänomenen experimentelle Bestätigung [Davisson1927, Moellenstedt1956, Joensson1961]. Sie erlaubt die Zuordnung einer Wellenlänge auch zu materiebehafteten Elementarteilchen, welche für hochenergetische Elektronen wesentlich kleiner ist als typische interatomare Abstände. Knoll und Ruska übertrugen daher das Prinzip der Lichtmikroskopie auf die Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) [Knoll1932]. Die räumliche Auflösung ist in der TEM allerdings nicht durch die Wellenlänge der Elektronen, sondern durch die Abbildungsfehler der verwendeten magnetischen Linsen sowie der partiellen Kohärenz der Elektronen beschränkt.

Auch die TEM kennt das Problem transparenter Proben, welche die Phase und Amplitude der transmittierten Elektronenwelle nur schwach beeinflussen. Scherzer schlug daher die Ausnutzung der Abbildungsfehler der Objektivlinse vor, um Phasenkontrast in TEM-Aufnahmen sichtbar zu machen [Scherzer1949]. Diese Methode beeinträchtigt jedoch die Qualität der Aufnahme, insbesondere für Objekte mit Größen von mehr als 10 nm, welche in der Biologie häufig anzutreffen sind.

Die Möglichkeit der Übertragung von in der Lichtmikroskopie verwendeten PP auf die TEM erkannte Boersch bereits 1947 [Boersch1947]. Aufgrund der benötigten geringen räumlichen

Abmessungen solcher PP gelang eine Realisierung erst Anfang dieses Jahrhunderts, als moderne Mikrostrukturierungstechnologien verfügbar waren [Danev2001b]. Im Laufe der vergangenen zwei Jahrzehnte haben sich einige Forschergruppen der Entwicklung unterschiedlichster PP gewidmet [Glaeser2013b], wobei zwei Typen die größte Verbreitung aufweisen. Filmbasierte PP generieren die benötigte Phasenschiebung zwischen ungestreuten und gestreuten Elektronen in der hinteren Brennebene der Objektivlinse (BFP) mit Hilfe eines dünnen Films [Danev2001b], während elektrostatische PP ein räumlich lokalisiertes Potential ausnutzen [Schultheiss2006].

Die elektrostatische Zach-PP verwendet ein inhomogenes elektrostatisches Potential um den ungestreuten Elektronen eine Phasenschiebung aufzuprägen [Schultheiss2010] und ist Grundlage der vorliegenden Arbeit, welche am Laboratorium für Elektronenmikroskopie (LEM) des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT) durchgeführt wurde. Nach Vorarbeiten durch zwei Doktorarbeiten und meiner eigenen Diplomarbeit ergaben sich für diese Dissertation diverse wissenschaftliche Fragestellungen. Der folgende Überblick stellt diese vor und gibt Einblick in die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Experimente.

- Die Anwendungsmöglichkeiten einer Zach-PP sind maßgeblich durch die technische Realisierung der PP festgelegt. Die Herstellung einer elektrostatischen PP ist ein komplexer Prozess, welcher mehrere Mikrostrukturierungstechnologien umfasst und in dieser Arbeit weiter verbessert wurde. Besonderes Augenmerk wurde auf die Verminderung von Kontamination und Aufladung, die Verkleinerung der tragenden Struktur und die Optimierung des elektrostatischen Potentials gelegt.
- Kontraste in Aufnahmen mit einer Zach-PP sind durch den Einfluss des inhomogenen Potentials geprägt. Dieser manifestiert sich je nach Objektgröße und -zusammensetzung auf eine andere Weise und wurde anhand verschiedener Proben in dieser Arbeit analysiert. Die verwendete computerbasierte Analyse fußt auf zwei Säulen, welche durch die Simulation der Bildentstehung unter Berücksichtigung der Zach-PP und die Bildanalyse experimenteller TEM-Aufnahmen gegeben sind. Der Vergleich zwischen Experiment und Simulation erlaubt eine klare Zuordnung verschiedener beobachtbarer Kontraste zu Eigenschaften der Zach-PP.
- Bisher fand die Zach-PP lediglich in einem Transmissionselektronenmikroskop mit Feldemissionskathode (FEG) Anwendung. Da einfachere Geräte mit  $LaB_6$ -Kathoden gerade in der Biologie weit verbreitet sind, wurde in der vorliegenden Arbeit die Funktionsweise der Zach-PP auch in solchen Mikroskopen untersucht.
- Ein Vorteil elektrostatischer PP gegenüber der Verwendung eines dünnen Films ist der geringe Verlust an Auflösung, da diese nicht durch Streuung von Elektronen innerhalb der PP reduziert wird. In der vorliegenden Arbeit wurde die Zach-PP im Bereich der hochauflösenden Transmissionselektronenmikroskopie (HRTEM) anhand einer kristallinen *Si*-Probe angewendet und die Ergebnisse mit den theoretischen Erwartungen verglichen.

- Phasenkontrast in der TEM bedarf aufgrund des komplexen Bildentstehungsprozesses stets einer sorgfältigen Analyse, um Rückschlüsse auf die Zusammensetzung und Struktur der Probe zu tätigen. Die Objektwellenrekonstruktion ist eine Technik, mit welcher direkt interpretierbare Informationen über Phase und Amplitude der durch die Probe transmittierten Elektronenwelle gewonnen werden kann. Eine Möglichkeit der Objektwellenrekonstruktion ist durch die Verwendung einer PP gegeben. In der vorliegenden Arbeit wurde diese Möglichkeit anhand der Zach-PP realisiert und auf ihre Anwendbarkeit überprüft.
- Die Funktionsweise einer PP ist mit der elastischen Elektronenstreuung verknüpft, während inelastische Streuprozesse zum Hintergrund von Phasenkontrastaufnahmen beitragen und damit das Signal-zu-Rausch Verhältnis (SNR) reduzieren. Die Möglichkeit der Entstehung von Phasenkontrast unter Beteiligung inelastisch gestreuter Elektronen wurde in dieser Arbeit mit Hilfe der Zach-PP und einer geeigneten Probe aus *Au*-Nanopartikeln (NP) auf Filmen aus amorphem Kohlenstoff (*aC*) erstmals umfassend untersucht.

Die Arbeit ist wie folgt gegliedert. Kapitel 2 birgt eine Einführung in die Grundlagen der TEM, in die theoretische und experimentelle Funktionsweise einer PP sowie in weitere verwendete Untersuchungs- und Herstellungsmethoden. Die Herstellung einer Zach-PP und deren Optimierung bilden das Thema von Kapitel 3, während sich Kapitel 4 der Anwendung in der TEM widmet. Kapitel 5 enthält die Ergebnisse mit Zach-PP in einem Transmissionselektronenmikroskop mit vergrößerter hintere Brennebene. Die Experimente zur HRTEM sind in Kapitel 6 dargestellt, bevor in Kapitel 7 die Objektwellenrekonstruktion mit Zach-PP anhand eines Anwendungsbeispiels dargestellt wird. Kapitel 8 beinhaltet schließlich die Experimente zum Einfluss der inelastischen Streuung auf Phasenkontrastaufnahmen. Die zentralen Ergebnisse dieser Arbeit sind abschließend in Kapitel 9 zusammengefasst.



## 2. Grundlagen und Methodik

*In diesem Kapitel werden alle zum Verständnis dieser Arbeit nötigen Grundkenntnisse beschrieben und erklärt. Abschnitt 2.1 beinhaltet eine Erläuterung der TEM, wobei das Hauptaugenmerk auf der Bildentstehung, dem Phasenkontrast, sowie der inelastischen Streuung liegt. Anschließend folgt die theoretische Einführung in das Thema der PP einschließlich der Vorstellung des Standes der Technik in der Literatur (Abschnitt 2.2). Abschnitt 2.3 birgt die Erklärungen zu den Strukturierungs- und Untersuchungsmethoden, welche in der Herstellung von Zach-PP Verwendung finden.*

## 2.1. Transmissionselektronenmikroskopie

### 2.1.1. Aufbau eines Transmissionselektronenmikroskops

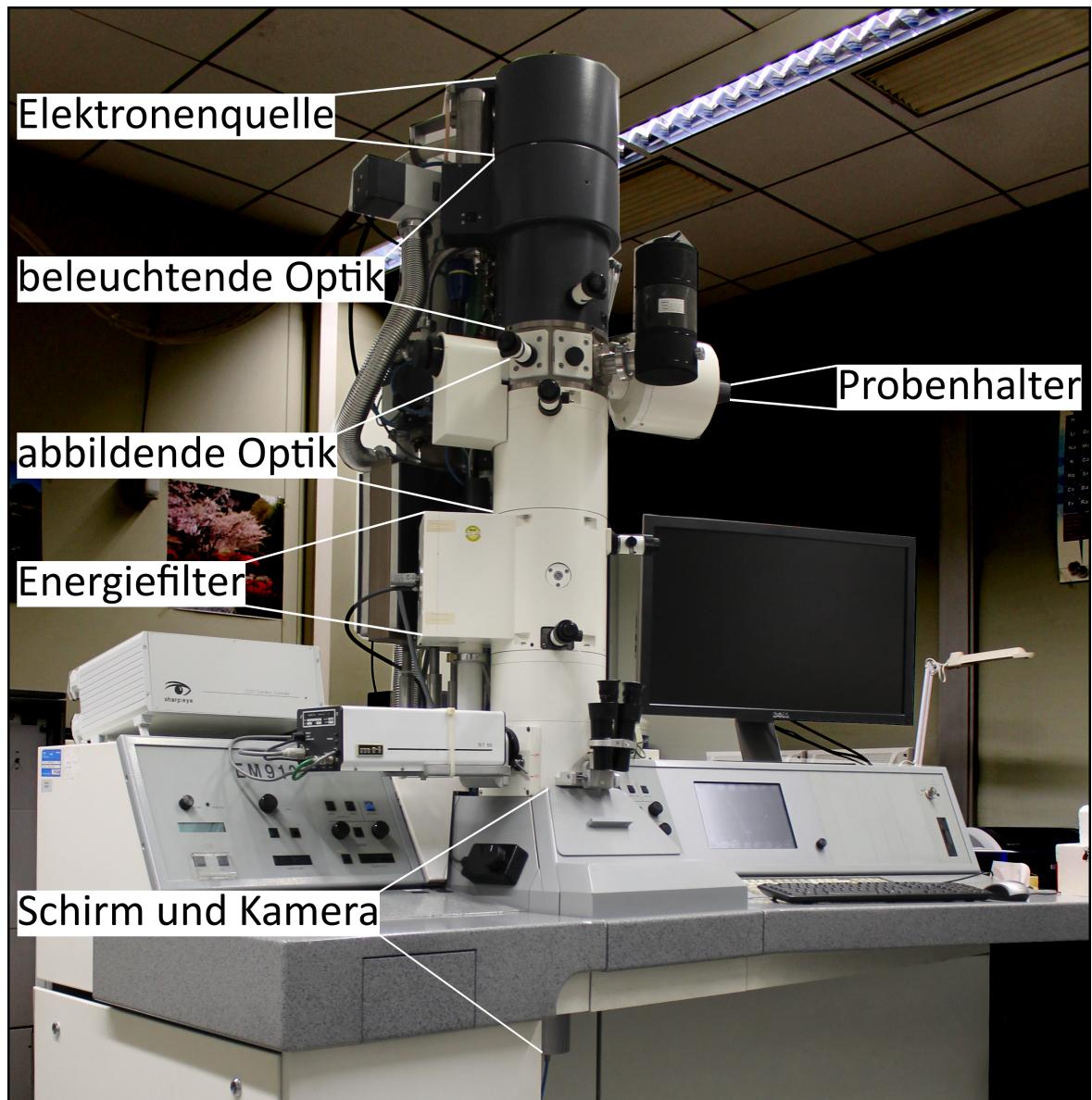
Die grundlegenden Bestandteile eines Transmissionselektronenmikroskops sind in Abbildung 2.1 anhand eines Zeiss 912Ω dargestellt und werden im Folgenden grob erläutert. Für eine ausführliche Beschreibung wird auf gängige Fachliteratur verwiesen [Graef2003, Williams2009]. Die Elektronensäule dieses Mikroskops besteht aus einer Elektronenquelle, einer beleuchtenden und abbildenden Optik, einem Energiefilter sowie einem Leuchtschirm und einer Kamera. Weiter sind ein Pump- und Kühlsystem, eine computergestützte Steuerung und eine Schleuse samt Probenhalter zum Betrieb nötig.

Das Pumpsystem, welches zur Erzeugung des Vakuums in der Elektronensäule dient, ist in Stufen aufgebaut und besteht aus Vorpumpe, Turbopumpe und meist mehreren Ionengetterpumpen (IGP). Zusätzlich gibt es einen Antikontaminator, der sich im Probenbereich befindet und mit Flüssigstickstoff gekühlt wird. Restgasmoleküle setzen sich eher an den gekühlten Oberflächen ab und eine Kontamination der Probe kann reduziert werden. Das Vakuumsystem ist so aufgebaut, dass der Druck an der Quelle möglichst klein ist und stabil bleibt. Im Zeiss 912Ω besteht die Elektronenquelle aus einer  $LaB_6$ -Kathode, welche Elektronen mittels Glühemission emittiert.

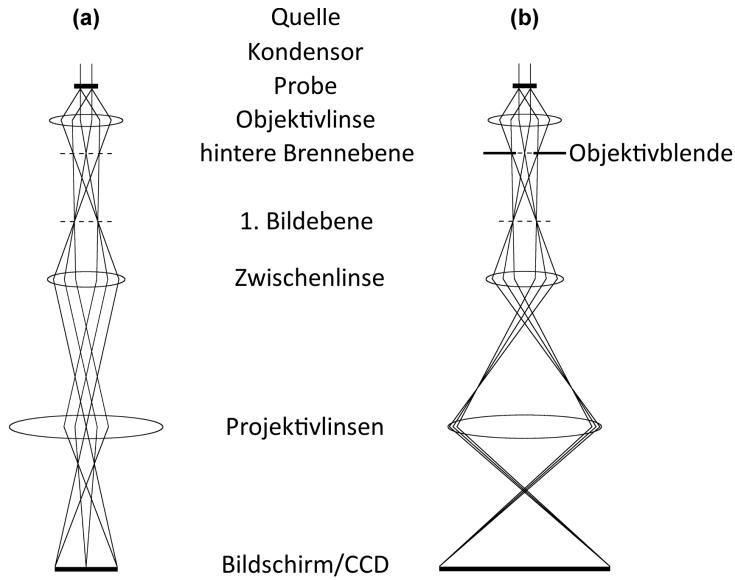
Neben dem Zeiss 912Ω standen im Rahmen dieser Arbeit auch ein Zeiss Libra200 DMU, ein Zeiss 923Ω sowie ein Philips CM200 ST FEG zur Verfügung, welche allesamt mit einer FEG ausgestattet sind. FEG bieten gegenüber einfachen  $LaB_6$ -Kathoden den Vorteil höherer Kohärenz und größerer Richtstrahlwerte. Nach Verlassen der Quelle werden die Elektronen auf die gewünschte Hochspannung beschleunigt. Die hochenergetischen Elektronen durchlaufen anschließend die beleuchtende Optik, welche für eine parallele oder konvergente Einstrahlung auf die Probe sorgt. Der Konvergenzwinkel wird dabei maßgeblich durch die Kondensorblende beeinflusst.

Das gedünnte Probenmaterial wird mit Hilfe eines Probenhalters in das Mikroskop eingeschleust und bei ausreichend geringer Dicke von den Elektronen durchstrahlt. Der Strahlenweg nach der Transmission durch die Probe ist in Abbildung 2.2 für den Beugungs- und Abbildungsmodus dargestellt. In beiden Fällen formt die Objektivlinse zunächst ein erstes Beugungsbild (lokalisiert in der BFP) und Zwischenbild der Probe. Je nach Anregung der Zwischenlinse entsteht schließlich ein Beugungsbild (Abbildung 2.2a) oder ein reales Abbild (Abbildung 2.2b) auf dem Schirm oder der Kamera. Im Abbildungsmodus kann die Verwendung einer Objektivblende, welche gestreute (Dunkelfeldabbildung) oder ungestreute Elektronen (Hellfeldabbildung) selektiert, den Kontrast erhöhen.

Ein Transmissionselektronenmikroskop kann durch verschiedene Spektrometer erweitert werden, welche unterschiedliche Wechselwirkungssphänomene der Elektronen mit der Probe zur Analyse ausnutzen. Der  $\Omega$ -Energiefilter (s. Abbildung 2.1) fächert die transmittierten Elektronen nach ihrem Energieverlust auf und bietet analytische Möglichkeiten (s. Abschnitt 2.1.7).



**Abbildung 2.1.:** Fotografie eines Zeiss 912Ω Transmissionselektronenmikroskops. Die Position der beschrifteten Hauptbestandteile (Elektronenquelle, beleuchtende und abbildende Optik, Energiefilter, Schirm und Kamera sowie Probenhalter) ist in der Abbildung grob skizziert.



**Abbildung 2.2.:** Strahlengang in einem Transmissionselektronenmikroskop für (a) den Beugungsmodus und (b) den Abbildungsmodus nach [Williams2009]. In beiden Fällen erzeugt die Objektivlinse ein erstes Beugungs- und Zwischenbild. Die unterschiedliche Anregung der Zwischenlinse führt schließlich zu einem nachvergrößertem Beugungsbild oder realem Abbild der Probe.

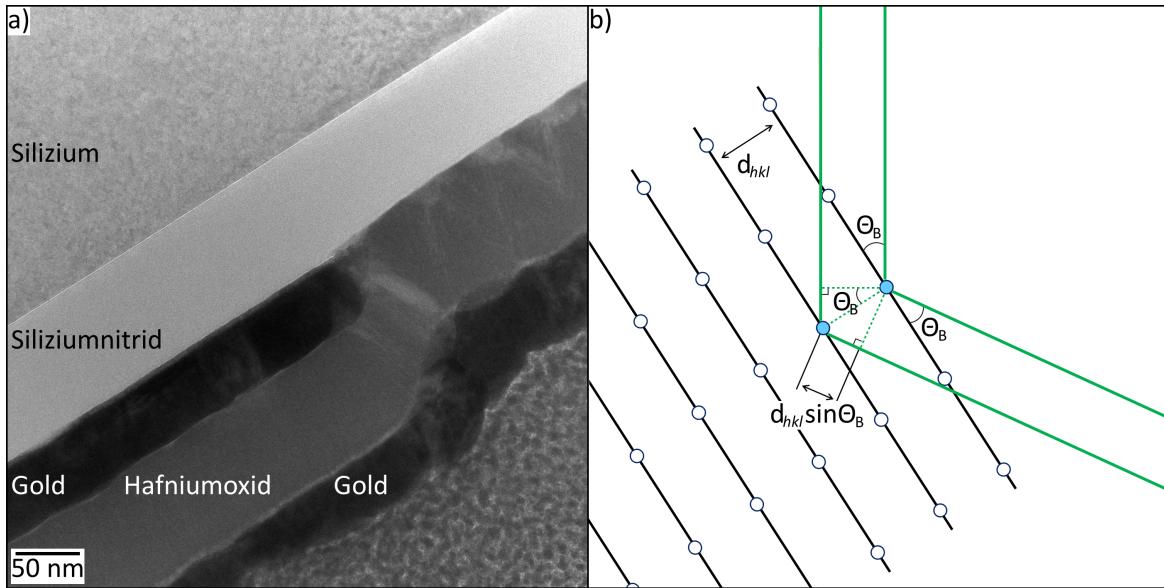
### 2.1.2. Wechselwirkung von Elektronen mit dem Probenmaterial

In der konventionellen TEM wird die beleuchtende Optik so eingestellt, dass die einfallenden Primärelektronen parallel auf die Probe treffen und somit eine ebene Welle mit Wellenvektor  $\mathbf{k}_0$  bilden. Die ebene Welle durchläuft die dünne Probe und kann mit dieser auf vielfältige Weise wechselwirken. Grundsätzlich kann man die möglichen Wechselwirkungen in elastische und inelastische Prozesse unterteilen. Während inelastische Prozesse vornehmlich aus Elektron-Elektron Interaktionen bestehen und hauptsächlich zu analytischen Untersuchungen herangezogen werden (s. Abschnitt 2.1.7), sind elastische Prozesse maßgeblich für die Kontrastentstehung in TEM-Aufnahmen verantwortlich. In diesem Abschnitt wird der Einfluss von Elektronenstreuung und -beugung auf die Objektwelle erläutert, welche der Elektronenwelle direkt nach Verlassen der Probe entspricht und somit dessen Strukturinformation beinhaltet. Die Probe prägt der Elektronenwelle dabei sowohl eine lokale Amplitudenänderung  $a$  als auch eine lokale Phasenänderung  $\varphi$  auf. Die zweidimensionale Objektwelle kann in Abhängigkeit von der Probenstelle  $\mathbf{r} = (x, y)$  allgemein durch die Objektwellenfunktion  $\Psi$

$$\Psi(\mathbf{r}) = (1 - a(\mathbf{r})) \exp(i\varphi(\mathbf{r})) \quad (2.1)$$

beschrieben werden.

Die Elektronen streuen bei der Propagation durch die Probe an den Atomen und werden von ihrer ursprünglichen Bahn abgelenkt. Stärke und Winkel der Streuung hängen dabei vom Element ab, wobei die Streuintensität mit Größe und Masse der Atome ansteigt. Für eine exakte Beschreibung der Streuung werden Streufaktoren herangezogen, die von Doyle und Turner sowie von Weickenmeier und Kohl aus berechneten Atompotentialen bestimmt



**Abbildung 2.3.:** (a) Hellfeld TEM-Aufnahme eines Schichtsystems aus  $Si$ ,  $Si_3N_4$ ,  $Au$  und  $HfO_2$ , aufgenommen am Philips CM200 ST FEG. Materialien aus leichten Elementen erscheinen dabei heller als schwere. Erkennbare Kontraste innerhalb der Schichten deuten auf Beugungseffekte hin. (b) Schematische Darstellung der Bragg-Beugung. Elektronen werden an Gitterebenen um den Winkel  $2\theta_B$  gebeugt, unter welchem sich ein Gangunterschied von  $2d_{hkl} \sin(\theta_B) = \lambda$  ergibt.

wurden [Doyle1968, Weickenmeier1991]. Die Streuung an den Atomen führt zu einer Amplitudenmodulation der Welle, die von der lokalen Elementzusammensetzung der Probe abhängt. Vereinfacht besitzen Elemente höherer Ordnungszahl einen größeren Einfluss auf die Amplitude der Elektronenwelle, während diese nur schwach durch leichte Elemente beeinflusst wird.

Die genaue Übertragung von Information der Objektwelle in Bildkontrast wird in Abschnitt 2.1.3 näher erläutert, in den meisten Fällen führt eine größere Amplitude der Wellenfunktion jedoch zu dunklem Kontrast. Dies ist an der Hellfeld TEM-Aufnahme eines aus unterschiedlichen Materialien bestehenden Schichtsystems in Abbildung 2.3a erkennbar, welche ohne Verwendung einer Objektivblende aufgenommen wurde. Im einfachsten Fall erscheinen Schichten mit schweren Elementen wie  $Au$  ( $Z = 79$ ) oder  $HfO_2$  ( $Z_{Hf} = 72$ ) aufgrund des Massen-Dicken-Kontrastes dunkel gegenüber den  $Si$ -haltigen ( $Z = 14$ ) Schichten. Weiterhin sind diesem Massen-Dicken-Kontrast feinere Kontrastvariationen innerhalb der  $Au$ - und  $HfO_2$ -Schicht überlagert, welche auf Beugungseffekte oder Phasenkontrast zurückzuführen sind.

Das Phänomen der Elektronenbeugung tritt bei kristallinen Proben auf, die aus einer geordneten Struktur von Atomen bestehen. Man kann sich die periodische Anordnung der Atome als Aneinanderreihung einzelner Kristallebenen vorstellen, die entsprechend ihrer Lage in der Elementarzelle des Kristalls mit Millerschen Indizes  $hkl$  bezeichnet werden. Diese legen in kubischen Kristallen die Richtung senkrecht zu den Ebenen fest. Für die Beugung einer Elektronenwelle an einer Ebene gilt die Bragg-Bedingung, welche durch konstruktive Interferenz begründet ist:

$$2d_{hkl} \sin(\theta_B) = \lambda \quad (2.2)$$

Die Elektronenbeugung um den Bragg-Winkel  $2\theta_B$  ist nur bei Erfüllung dieser Bedingung möglich und von den Abständen der Gitterebenen des Kristalls  $d_{hkl}$  sowie der Elektronenwellenlänge der Elektronen  $\lambda$  abhängig. Dieses Phänomen ist schematisch in Abbildung 2.3b dargestellt.

Informationen über die Kristallstruktur einer Probe erhält man in der TEM durch die Aufnahme eines Beugungsbildes. Dazu wird die Elektronenoptik derart angeregt, dass auf dem Bildschirm ein Abbild der 1. Beugungsebene entsteht (s. Abbildung 2.2a). Da in der TEM die Fraunhofer-Näherung gegeben ist, entspricht die Elektronenwelle in der Beugungsebene gerade der Fourier-transformierten Objektwellenfunktion:

$$\tilde{\Psi}(\mathbf{u}) = \int \Psi(\mathbf{r}) \exp(2\pi i \mathbf{u} \cdot \mathbf{r}) d\mathbf{r} = \mathcal{F}\{\Psi(\mathbf{r})\} \quad (2.3)$$

Im Beugungsbild liegt die Objektwelle folglich in Abhängigkeit von der Raumfrequenz  $\mathbf{u}$  vor. Die Raumfrequenz ist reziprok proportional zu Abständen in der Probe ( $\mathbf{u} = \frac{1}{r}$ ), sodass Informationen über kleine (große) Probenstrukturen bei großen (kleinen) Raumfrequenzen liegen. In Verbindung mit der Elektronenbeugung bedeutet dies, dass ungebeugte Elektronen ( $\mathbf{u} = 0$ ) räumlich von den gebeugten ( $\mathbf{u} \neq 0$ ) getrennt sind. Ist der Kristall in einer Zonenachse orientiert, bei der die Richtung der einfallenden Elektronenwelle mit einer Kristallachse hoher Symmetrie übereinstimmt, ergibt sich im Beugungsbild ein symmetrisches Punktmuster aus diskreten Bragg-Reflexen. Die Bragg-Reflexe liegen dabei bei Raumfrequenzen, die gerade dem reziproken Ebenenabstand, auch Gittervektor  $\mathbf{g}_{hkl} = \frac{1}{d_{hkl}}$  genannt, entsprechen. Die Elektronenwelle kann einen perfekten Einkristall daher nur, entsprechend der Laue-Bedingung, mit Wellenvektoren  $\mathbf{k} - \mathbf{k}_0 = \mathbf{g}_{hkl} + \mathbf{s}$  verlassen. In Abhängigkeit von der Dicke der Probe tritt dabei ein Anregungsfehler  $\mathbf{s}$  auf.

Alternativ kann man sich die Entstehung des Beugungsbildes über die periodische Struktur der Objektwelle nach Durchlaufen der kristallinen Probe vorstellen. Befindet sich der Kristall in Zonenachse, so liegen die Atome in Säulen parallel zur Richtung der einfallenden Elektronen vor, welche eine starke Änderung der Amplitude und Phase (s.u.) der Objektwelle hervorrufen. Die Objektwelle beinhaltet dann Informationen über die projizierte Struktur der Atomsäulen und ist somit eine periodische Funktion. Die Fourier-Transformation einer periodischen Funktion ergibt wieder eine periodische Funktion, welche in diesem Falle gerade dem Beugungsbild entspricht. Liegt die Probe nicht als perfekter Einkristall in Zonenachse vor, kommt es zu einer Abweichung von der periodischen Struktur der Objektwelle im Vergleich zu einem perfekten Kristall.

Der Bildkontrast einer kristallinen Probe hängt von der Orientierung des Kristalls ab, wie innerhalb der  $Au$ - und  $HfO_2$ -Schichten in Abbildung 2.3a zu erkennen ist. Die Kontraste, die beispielsweise von Nanokristallinität, Korngrenzen, Gitterfehlern, Dickenvariation oder einem Verbiegen der Probe herrühren können, spielen in dieser Arbeit keine Rolle und werden daher nicht näher erläutert.

Neben der Amplitude wird auch die Phase der Objektwelle durch die Probe beeinflusst. Das

innere Potential der Probe beschleunigt die Elektronen und ruft dadurch eine Phasenschiebung gegenüber Elektronen im Vakuum hervor. Die Phasenschiebung  $\varphi$  hängt vom dreidimensionalen Potential  $V(\mathbf{r}, z)$  in der Probe, der Energie der Elektronen (Ruheenergie  $E_0$ , kinetische Energie  $E$ ) sowie der Dicke der Probe  $t$  ab [Matsumoto1996]:

$$\varphi(\mathbf{r}) = \frac{\pi e}{\lambda E} \frac{2(E_0 + E)}{2E_0 + E} \int_0^t V(\mathbf{r}, z) dz \quad (2.4)$$

Da die positiv geladenen Atomkerne in einem Festkörper stärker lokalisiert sind und sich entgegen den negativ geladenen Elektronen in der Probe kaum bewegen, ergibt sich in der Summe ein positives Potential. Die Primärelektronen werden beschleunigt, was eine positive Phasenschiebung nach sich zieht. Das innere Potential der Probe hängt von der chemischen Zusammensetzung und der Probenstruktur ab, wobei auch hier vereinfacht gilt, dass leichte Elemente eine schwächere Phasenschiebung hervorrufen als schwere. Bei amorphen Objekten kann man das mittlere innere Potential  $V_{MIP}$  (MIP) einführen und die Integration in Formel 2.4 durchführen. Für die Phasenschiebung ergibt sich dann vereinfacht mit der Konstante  $\sigma$ :

$$\varphi(\mathbf{r}) = \frac{\pi e}{\lambda E} \frac{2(E_0 + E)}{2E_0 + E} \int_0^t V_{MIP}(\mathbf{r}) dz = \sigma V_{MIP}(\mathbf{r}) t \quad (2.5)$$

Eine verbreitete und anschauliche Näherung ist die des schwachen Phasenobjekts (WPO). Besteht eine Probe aus leichten Elementen, so ist deren Einfluss auf die Elektronenwelle gering, da wenig Streuung auftritt und eine geringe Phasenschiebung aufgeprägt wird. In erster Näherung kann man daher eine Amplitudenänderung vernachlässigen ( $a = 0$ ) und die Phasenschiebung als klein annehmen ( $\varphi \ll 1$ ). Dadurch lässt sich die Exponentialfunktion in Gleichung 2.1 entwickeln und man erhält für die Objektwellenfunktion  $\Psi$ :

$$\Psi(\mathbf{r}) \approx 1 + i\varphi(\mathbf{r}) \quad (2.6)$$

Die Näherung des WPO erlaubt eine anschauliche Darstellung des Bildentstehungsprozesses (Abschnitt 2.1.5) und ist vor allem für dünne biologische Objekte gebräuchlich.

Durch Kenntnis von exakter Zusammensetzung und Struktur der Probe lässt sich die Objektwelle simulieren. Im *Multislice*-Verfahren wird das Kristallpotential in dünne Ebenen (meist eine Ebene pro Atomlage) projiziert und die einfallende Elektronenwelle durch diese Ebenen propagierte. Das in dieser Arbeit verwendete STEMsim Programm von Rosenauer und Schowalter [Rosenauer2007] verwendet die Weickenmeier-Kohl Streufaktoren [Weickenmeier1991] und ermöglicht es zusätzlich, den Einfluss von Phononen mit Hilfe der *frozen-phonon* Methode [Wang2003] zu berücksichtigen.

### 2.1.3. Bildentstehung

Amplitude und Phase der Objektwelle enthalten Informationen über Struktur und Zusammensetzung der Probe. In der TEM ist die Objektwelle allerdings nicht direkt beobachtbar, da ihr im Abbildungsprozess durch Linsenfehler (Aberrationen) eine raumfrequenzabhängige Phasenschiebung aufgeprägt wird und die Phase beim Aufnahmeprozess verloren geht. Ausschlaggebend für die Stärke der Aberrationen ist dabei die Objektivlinse, da diese das ers-

te Zwischenbild erzeugt. Der Einfluss nachfolgender Linsen ist um den Vergrößerungsfaktor der Objektivlinse (etwa 20 - 100fach) abgeschwächt. Die Aberrationen werden in der Wellenaberrationsfunktion  $\chi(\mathbf{u})$  zusammengefasst. Der Öffnungsfehler der Linse bewirkt, dass Elektronen abhängig von ihrem Einfallswinkel in die Linse in unterschiedliche Bildpunkte fokussiert werden und dadurch eine zusätzliche Phasenschiebung erhalten. Die Stärke dieser Aberration ist durch die Konstante der sphärischen Aberration  $C_S$  gegeben [Williams2009].

$$\chi_{C_S}(u) = \frac{\pi}{2} C_S \lambda^3 u^4 \quad (2.7)$$

Weitere Aberrationen entstehen, wenn die Objektebene nicht mit der Bildebene der Objektivlinse zusammenfällt. Durch eine Verschiebung der Probe oder durch eine vom Optimum abweichende Linsenanregung entsteht ein Defokus  $\Delta f$ , welcher den Bildentstehungsprozess beeinflusst und eine Phasenschiebung erzeugt:

$$\chi_{\Delta f}(u) = \pi \Delta f \lambda u^2 \quad (2.8)$$

Während Defokus und sphärische Aberration richtungsunabhängig wirken, besitzt die vom zweizähligen Astigmatismus aufgeprägte Phasenschiebung zwei Komponenten. In Polarkoordinaten ist er durch den Betrag  $a_2$  und den Winkel  $\phi_2$  gegeben [Barthel2010]. Die gesamte Wellenaberrationsfunktion ist schließlich durch

$$\chi(u, \phi) = \pi(\Delta f \lambda u^2 + \lambda a_2 u^2 \cos(2\phi - \phi_2) + \frac{1}{2} C_S \lambda^3 u^4) \quad (2.9)$$

gegeben. Während der Defokus und der Astigmatismus mit der Standardausrüstung eines Mikroskops beeinflussbar sind und so minimiert oder optimiert werden können, ist für die Korrektur des Öffnungsfehlers eine spezielle Elektronenoptik nötig. Der  $C_S$ -Korrektor steht nach langer Entwicklungszeit seit Ende des letzten Jahrhunderts zur Verfügung und hat der TEM neue Möglichkeiten eröffnet [Haider1998].

Zusätzlich zu den bisher genannten, gibt es auch Aberrationen höherer Ordnung, die jedoch erst bei höchsten Auflösungen zum Tragen kommen und für die TEM-Aufnahmen in dieser Arbeit nur eine untergeordnete Rolle spielen. Die Wellenaberrationsfunktion stellt die raumfrequenzabhängige Phasenschiebung dar, welche der Objektwelle im Abbildungsprozess durch die Kontrasttransferfunktion (CTF)  $\exp(i\chi(\mathbf{u}))$  aufgeprägt wird. Mathematisch wird dies durch eine Multiplikation der Fourier-transformierten Objektwelle mit der CTF berücksichtigt. Die Intensität in der Bildebene erhält man, unter Vernachlässigung der partiellen Kohärenz, durch eine Rücktransformation und der Bildung des Betragsquadrats:

$$I(\mathbf{r}) = \left| \mathcal{F}^{-1} \{ \exp(i\chi(\mathbf{u})) \cdot \mathcal{F} \{ \Psi(\mathbf{r}) \} \} \right|^2 \quad (2.10)$$

Verwendet man eine Kamera mit einem *charge-coupled device* (CCD)-Chip zur Digitalisierung der Bildintensität, erhält man eine diskretisierte TEM-Aufnahme mit charakteristischer Pixelgröße  $x$ . Im Aufnahmeprozess einer Szintillator-basierten Kamera wird der Intensität eine Dämpfung durch die Modulationstransferfunktion (MTF) aufgeprägt [Weickenmeier1995]. Die Vorgehensweise zur experimentellen Bestimmung der MTF ist in Anhang A4 beschrieben.

Das Diffraktogramm einer TEM-Aufnahme ist durch eine Fourier-Transformation der Bildintensität gegeben ( $\tilde{I}(\mathbf{u}) = \mathcal{F}\{I(\mathbf{r})\}$ ). Daraus lassen sich bis zur sogenannten Nyquist-Frequenz  $\nu = \frac{1}{2x}$  Informationen über die Abbildungsbedingungen und damit die Wellenaberrationsfunktion gewinnen. Das Diffraktogramm ist nicht mit dem Beugungsbild zu verwechseln, da dieses nicht mit der Wellenaberrationsfunktion moduliert wird.

#### 2.1.4. Partielle Kohärenz

Das Prinzip des Welle-Teilchen Dualismus ist essentiell in der QM und besagt, dass auch Materie-behafteten Teilchen Welleneigenschaften zuzuordnen sind [Broglie1970]. Die Wellenlänge  $\lambda$  ist dabei reziprok proportional zum Impuls  $p$  des Teilchens, welcher für Elektronen in der TEM mit der Beschleunigungsspannung  $U$  zusammenhängt.

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{\sqrt{2m_0eU(1 + \frac{eU}{2m_0c^2})}} \quad (2.11)$$

Experimentellen Nachweis über die Welleneigenschaft von Elektronen erbrachten unter anderem Davisson und Germer durch Beugungsexperimente oder Möllenstedt und Jönsson durch die Beobachtung von Interferenzmustern [Davisson1927, Moellenstedt1956, Joensson1961]. Für die beobachtete Interferenz ist eine ausreichend kohärente Elektronenquelle Grundvoraussetzung. Ein Elektron ist zunächst per se mit sich selbst kohärent, allerdings unterscheiden sich die von einer Quelle emittierten Elektronen leicht in Energie und Abstrahlrichtung, was zu geringen Unterschieden in den einzelnen Bildwellen führt. Zusätzlich unterliegen die Linsenströme und Spannungen in einem Mikroskop Schwankungen, welche für geringfügige Abweichungen der Abbildungsbedingungen zwischen den einzelnen Elektronen sorgen. Das Interferenzmuster, also auch eine TEM-Aufnahme, entspricht damit der inkohärenten Summation über einzelne, unter leicht veränderten Bedingungen erzeugten Interferenzmuster, welche jeweils durch kohärente Überlagerung von gestreuten und ungestreuten Anteilen einer Elektronenwelle entstehen. Dies wird unter dem Begriff der partiellen Kohärenz zusammengefasst. Tonomura et al. zeigten in einem holografischen Experiment den Aufbau eines solchen Interferenzmusters aus einzelnen Elektronen [Tonomura1989].

Die mathematische Beschreibung der partiellen Kohärenz erfolgt durch die Berücksichtigung der Schwankungen, welche in räumliche und zeitliche Faktoren aufgeteilt werden. Die räumliche Kohärenz ist maximal, wenn die Elektronenquelle punktförmig ist und alle Elektronen in die gleiche Richtung emittiert werden. Reelle Kathoden sind allerdings räumlich ausgedehnt, so dass Elektronen die Quelle in unterschiedliche Winkel verlassen und leicht verkippt zur optischen Achse auf die Probe treffen. Der Kohärenzgrad ist maßgeblich durch den Semikonvergenzwinkel  $\alpha$  bestimmt, welcher ein Maß für die Verkippung ist. Für kleine  $\alpha$  und eine Gauss-förmige Winkelverteilung der eintreffenden Elektronen ergibt sich eine raumfrequenz-abhängige Dämpfung, die räumliche Envelope  $E_S$  [Rosenauer2003].

$$E_S(\mathbf{u} + \mathbf{u}', \mathbf{u}') = \exp \left[ -\frac{1}{4} \frac{\alpha^2}{\lambda^2} \left( \frac{\partial \chi}{\partial \mathbf{u}}(\mathbf{u} + \mathbf{u}') - \frac{\partial \chi}{\partial \mathbf{u}}(\mathbf{u}') \right)^2 \right] \quad (2.12)$$

Die zeitliche partielle Kohärenz ist durch Schwankungen in Strom und Spannung der Linsen

sowie durch die Energiebreite der emittierten Elektronen bedingt. Diese Effekte können durch eine zeitliche Veränderung des Defokus berücksichtigt werden und sind in dem *focal spread*  $\Delta$  zusammengefasst, dessen Größe vor allem durch die Konstante der chromatischen Aberration  $C_C$  gegeben ist. Nimmt man eine Gauss-förmige Verteilung des Defokus mit geringer Breite an, so ergibt sich auch für die partielle zeitliche Kohärenz eine raumfrequenzabhängige Dämpfung, die in der zeitlichen Envelope  $E_T$  zusammengefasst ist [Rosenauer2003].

$$E_T(\mathbf{u} + \mathbf{u}', \mathbf{u}') = \exp \left[ -\frac{1}{2} \Delta^2 \left( \frac{\partial \chi}{\partial \Delta f}(\mathbf{u} + \mathbf{u}') - \frac{\partial \chi}{\partial \Delta f}(\mathbf{u}') \right)^2 \right] \quad (2.13)$$

Eine vollständige Berücksichtigung der partiellen Kohärenz geschieht im Rahmen der nichtlinearen Bildentstehung mit Hilfe des *transmission cross coefficient*  $T_{CC}$ . In der nichtlinearen Bildentstehung ist die Intensität der Fourier-Transformation der Bildintensität (Intensität im Diffraktogramm) durch die Interferenz aller Raumfrequenzen der Objektwelle miteinander gegeben [Ishizuka1980]:

$$\tilde{I}(\mathbf{u}) = \mathcal{F} \{ I(\mathbf{u}) \} = \int \tilde{\Psi}(\mathbf{u} + \mathbf{u}') \tilde{\Psi}^*(\mathbf{u}') T(\mathbf{u} + \mathbf{u}', \mathbf{u}') d\mathbf{u}' \quad (2.14)$$

$$T(\mathbf{u} + \mathbf{u}', \mathbf{u}') = \exp i(\chi(\mathbf{u} + \mathbf{u}') - \chi(\mathbf{u}')) \cdot E_T(\mathbf{u} + \mathbf{u}', \mathbf{u}') \cdot E_S(\mathbf{u} + \mathbf{u}', \mathbf{u}') \quad (2.15)$$

Eine einfache Berechnung der Bildintensität nach Gleichung 2.10 ist bei Berücksichtigung der partiellen Kohärenz folglich nicht mehr möglich. Eine Vereinfachung ergibt sich bei dünnen und schwach streuenden Proben, bei welchen der Nullstrahl aus ungebeugten Elektronen die größte Intensität aufweist ( $|\tilde{\Psi}(\mathbf{u} = 0)| \gg |\tilde{\Psi}(\mathbf{u} \neq 0)|$ ). Dadurch kann das Integral in 2.14 näherungsweise auf die Summe aus zwei Termen mit entweder  $\mathbf{u} + \mathbf{u}' = 0$  oder  $\mathbf{u}' = 0$  reduziert werden, was der linearen Bildentstehung entspricht:

$$\tilde{I}(\mathbf{u}) \approx \tilde{\Psi}(0) \tilde{\Psi}^*(-\mathbf{u}) T(0, -\mathbf{u}) + \tilde{\Psi}(\mathbf{u}) \tilde{\Psi}^*(0) T(\mathbf{u}, 0) \quad (2.16)$$

Eine Simulationsmethode zur Berücksichtigung nichtlinearer Effekte unter Vermeidung der extensiven Berechnung nach Gleichung 2.14 ist die der *weighted focal series*. Dazu werden mehrere Bilder nach Gleichung 2.16 mit um den eigentlichen Defokus variierenden Werten berechnet, die anschließend mit einer Gauss-Funktion gewichtet aufsummiert werden [Coene1996]. Diese Methode stellt für Geräte mit einer FEG eine sehr gute Näherung dar.

### 2.1.5. Phasenkontrasttransferfunktion

Die bisherige Betrachtung der partiell kohärenten Bildentstehung bietet keine anschauliche Darstellung der Übertragung von Amplituden- oder Phaseninformation der Objektwelle  $\Psi(\mathbf{r})$  in Bildkontrast  $I(\mathbf{r})$ . Eine solche erhält man, wenn man die Näherung des WPO mit der linearen Bildentstehung verknüpft. Mit den Gleichungen 2.6 und 2.16 ergibt sich für die Bildintensität  $\tilde{I}(\mathbf{u})$  [Williams2009]:

$$\tilde{I}(\mathbf{u}) = 1 + 2 \sin(\chi(\mathbf{u})) E_T(\mathbf{u}, 0) E_S(\mathbf{u}, 0) \tilde{\varphi}(\mathbf{u}) = 1 + PCTF(\mathbf{u}) E(\mathbf{u}) \tilde{\varphi}(\mathbf{u}) \quad (2.17)$$

Mikroskopparameter	Zeiss 912Ω	Zeiss 923Ω
Sphärische Aberration $C_S$	2,7 mm	2,2 mm
Chromatische Aberration $C_C$	2,7 mm	2,7 mm
Kathodentyp	$LaB_6$	FEG
<i>Focal spread</i> $\Delta$	35 nm	16 nm
Semikonvergenzwinkel $\alpha$	0,5 mrad	0,1 mrad
Hochspannung $U$	120 kV	200 kV
Wellenlänge $\lambda$	3,35 pm	2,51 pm
Scherzer-Defokus $\Delta f_S$	-110 nm	-86 nm
Optimaler PP-Defokus $\Delta f_{PP}$	-69 nm	-60 nm

**Tabelle 2.1.:** Einige Mikroskopparameter der in dieser Arbeit verwendeten Geräte.

Dies erlaubt die Definition der Phasenkontrasttransferfunktion (PCTF)  $2\sin(\chi(\mathbf{u}))$ , welche in der Näherung des WPO beschreibt, wie Phaseninformation raumfrequenzabhängig in Bildkontrast übertragen wird. Die Raumfrequenzabhängigkeit ist durch die Wellenaberrationsfunktion gegeben, welche nach Gleichung 2.9 bei korrigiertem zweizähligem Astigmatismus vor allem von Defokus und sphärischer Aberration abhängig ist. Die zeitliche  $E_T(\mathbf{u}, 0)$  und räumliche  $E_S(\mathbf{u}, 0)$  Envelope ist hier in einer gemeinsamen Envelope  $E(\mathbf{u})$  zusammengefasst. Tabelle 2.1 zeigt wichtige Mikroskopparameter für die beiden hauptsächlich in dieser Arbeit verwendeten Geräte, mit welchen die PCTF grafisch dargestellt werden kann. Wie aus Gleichung 2.9 ersichtlich, ist bei korrigiertem Astigmatismus, fester Hochspannung und ohne  $C_S$ -Korrektor der Defokus der einzige freie Parameter, mit dem der Kontrastübertrag beeinflusst werden kann. Scherzer befasste sich schon 1949 mit der Wahl eines geeigneten Defokus für optimalen Kontrastübertrag [Scherzer1949]. Diesen wählt man so, dass die PCTF über einen großen Bereich an Raumfrequenzen einen möglichst hohen Wert aufweist. Dazu muss das Argument der Sinusfunktion nahe  $\frac{\pi}{2}$  liegen, was durch folgende Bedingungen an die Wellenaberrationsfunktion erreicht wird und mit Gleichung 2.9 den Scherzer-Defokus  $\Delta f_S$  definiert.

$$\frac{\partial \chi}{\partial \mathbf{u}} = 0 \text{ und } \chi(\mathbf{u}) = \frac{2}{3}\pi \quad (2.18)$$

$$\Delta f_S = -\sqrt{\frac{4}{3}C_S\lambda} \quad (2.19)$$

Abbildung 2.4a und b zeigen die grafische Darstellung der PCTF (rote Linie) unter Berücksichtigung der Envelope  $E(\mathbf{u})$  (grüne Linie) für beide Mikroskope und den Scherzer-Defokus, welcher in Tabelle 2.1 gegeben ist. Ein betragsmäßig hoher Wert der PCTF bedeutet einen hohen Übertrag von Phaseninformation in Bildkontrast. Im Falle des Zeiss 912Ω ergibt sich ein breites Band hohen Kontrastübertrags zwischen  $u = 0,5 \text{ nm}^{-1}$  und  $2 \text{ nm}^{-1}$ , während für kleinere Raumfrequenzen die schwach ansteigende Sinusfunktion und für größere Raumfrequenzen die Dämpfung durch die Envelope für geringen Kontrastübertrag sorgen (Abbildung 2.4a). Die Auswirkung einer FEG auf die Envelope ist deutlich anhand des Zeiss 923Ω erkennbar (Abbildung 2.4b), welche aufgrund des kleineren Semikonvergenzwinkels und des deutlich kleineren *focal spread* erst bei größeren Raumfrequenzen für ausgeprägte Dämpfung

sorgt. Dadurch ist das Band mit hohem Kontrasttransfer deutlich breiter und geht über  $u = 3 \text{ nm}^{-1}$  hinaus, was für atomare Auflösung ausreichend ist.

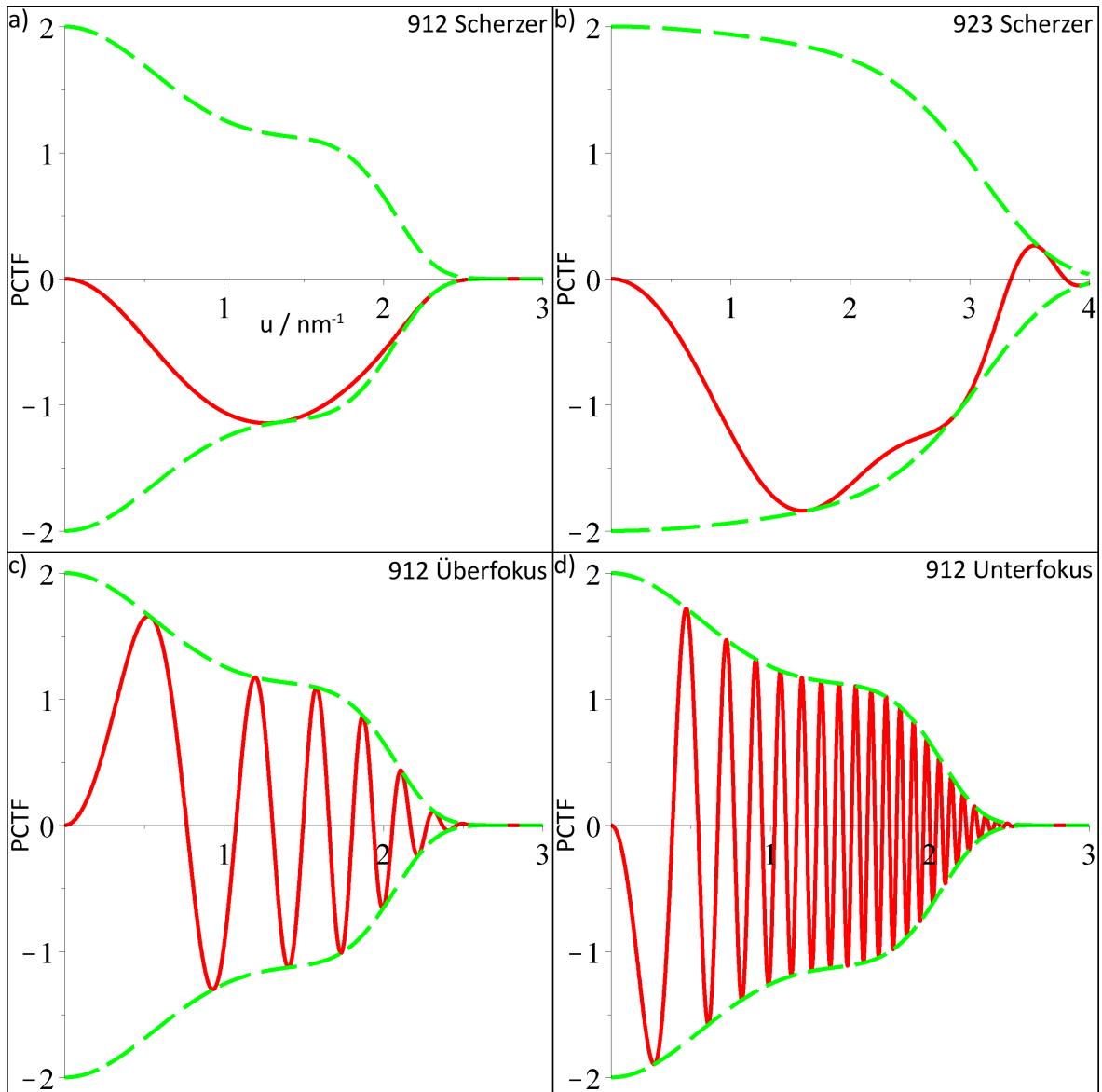
Der Scherzer-Defokus hat ein negatives Vorzeichen, was den positiven Beitrag der sphärischen Aberration in der Wellenaberrationsfunktion (Gleichung 2.9) teilweise ausgleicht. Ein negativer Defokus wird hier auch als Unterfokus bezeichnet [Williams2009], auch wenn manche Lehrbücher ein negatives Vorzeichen in Gleichung 2.9 verwenden und dadurch einen positiven Defokus als Unterfokus bezeichnen [Graef2003]. Im Unterfokus wird die positive Phaseninformation der Probe aufgrund des negativen Vorzeichens der PCTF für einen großen Raumfrequenzbereich in einen dunklen Bildkontrast transferiert.

Für einen Überfokus (positiver Defokus) von  $\Delta f = 500 \text{ nm}$  ist das Vorzeichen der PCTF für kleine Raumfrequenzen positiv, was Phaseninformation in hellen Bildkontrast überträgt (Abbildung 2.3c). Der höhere Defokus führt allerdings zu einer stärkeren Oszillation der PCTF, was zur Folge hat, dass Phasenkontrast raumfrequenzabhängig entweder in hellen oder dunklen Bildkontrast transferiert wird. Phasenkontrast in einer TEM-Aufnahme ist in diesem Fall ab der ersten Nullstelle der PCTF nicht mehr direkt interpretierbar. Die Auflösung eines Mikroskops ist daher, abhängig vom Defokus, über den direkt interpretierbaren Kontrast durch die erste Nullstelle der PCTF definiert. Bei einer Kenntnis der PCTF ist es in der WPO-Näherung möglich, durch nachträgliche Korrektur der Aufnahme den Kontrast zu rekonstruieren und verlässliche Informationen über die Phase der Objektwelle zu gewinnen. Das Informationslimit ist schließlich durch die Envelope gegeben, welche ab einer gewissen Raumfrequenz den Transfer von Phaseninformation in Bildkontrast so stark dämpft, dass dieser in einer TEM-Aufnahme selbst mit Korrektur nicht mehr sichtbar ist.

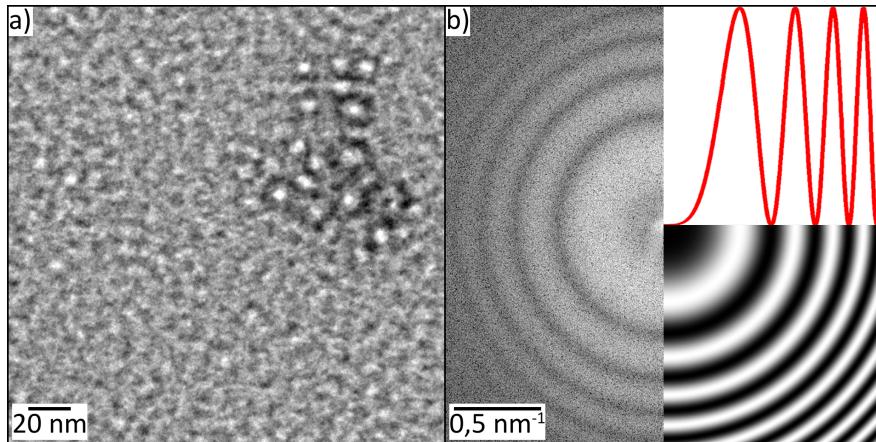
Aufgrund der Sinusfunktion in der PCTF ist der Kontrasttransfer bei niedrigen Raumfrequenzen klein und steigt nur schwach an. Bei der Abbildung großer WPO führt dies bei kleinem Defokus zu einem schwachen Bildkontrast. Die gängigste Lösung ist die Defokussierung, welche das erste Extremum der PCTF zu kleinen Raumfrequenzen schiebt. Dies ist in Abbildung 2.4 zu erkennen, in welcher die PCTF samt Envelope für das Zeiss 912Ω und einen Überfokus von  $\Delta f = 500 \text{ nm}$  (2.4c) bzw. einen Unterfokus von  $\Delta f = -2 \mu\text{m}$  (2.4d) gezeigt ist. Das Übertragungsmaximum für  $\Delta f = -2 \mu\text{m}$  liegt bei  $u = 0,25 \text{ nm}^{-1}$ , was die interpretierbare Auflösung jedoch bereits auf  $u = 0,4 \text{ nm}^{-1}$  (erste Nullstelle) reduziert. Zur kontrastreichen Abbildung großer Objekte ist folglich eine starke Defokussierung nötig, was die Interpretierbarkeit und Auflösung reduziert.

Zusätzlich führt starke Defokussierung zu einer raumfrequenzabhängigen Delokalisation der Phaseninformation, welche durch die Ableitung der Wellenaberrationsfunktion  $\chi$  nach der Raumfrequenz gegeben ist [Zandbergen1996]. Um diese Problematik zu vermeiden, gab es bereits früh den Vorschlag, durch Einbau einer PP große WPO unter fokussierten Bedingungen kontrastreich abzubilden [Boersch1947]. Diese werden in Abschnitt 2.2 vorgestellt und sind zentrales Thema dieser Arbeit.

In einem Diffraktogramm, welches der Fourier-Transformation einer TEM-Aufnahme entspricht, ist das Quadrat der PCTF direkt sichtbar. Abbildung 2.5 zeigt eine TEM-Aufnahme eines *aC*-Films mit deponierten *Au-NP* (2.5a) und den Vergleich des zugehörigen Diffraktogramms (linke Hälfte in 2.5b) mit einer berechneten PCTF (rechte Hälfte in 2.5b). Die



**Abbildung 2.4.:** Grafische Darstellung der PCTF (rot) unter Berücksichtigung der Envelope (grün) für (a) das Zeiss 912Ω bei Scherzer Defokus, (b) das Zeiss 923Ω bei Scherzer Defokus sowie das Zeiss 912Ω bei einem (c) Überfokus von 500 nm und (d) Unterfokus von -2 μm.



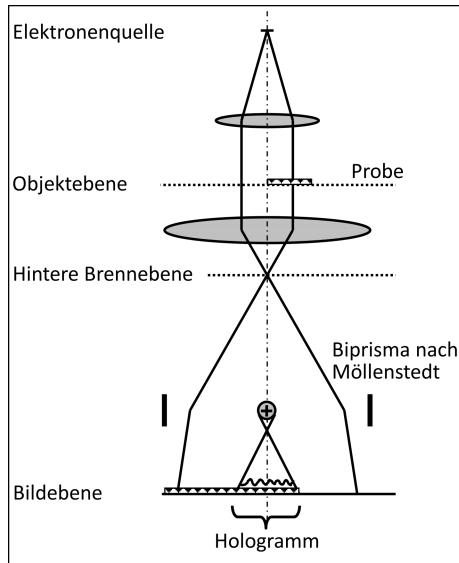
**Abbildung 2.5.:** (a) Die Hellfeld TEM-Aufnahme eines *aC*-Films mit deponierten *Au*-NP am Zeiss 912Ω ohne Verwendung einer Objektivblende zeigt hellen Phasenkontrast der NP. (b) Das zugehörige Diffraktogramm der TEM-Aufnahme zeigt übereinstimmende Position der hellen und dunklen Thon-Ringe im Vergleich zu einer berechneten quadrierten PCTF mit Überfokus von  $\Delta f = 770$  nm.

hellen Ringe, benannt nach Thon, entsprechen dabei den Extrema der PCTF, während die dunklen Ringe die Lage der Nulldurchgänge markieren. Anhand der Lage der Thon-Ringe kann bei Kenntnis der Mikroskopparameter der Defokus einer Aufnahme bestimmt werden. Für das Beispiel in Abbildung 2.5b stimmt die Lage der Thon-Ringe für einen Defokus von  $\Delta f = 770$  nm zwischen Experiment und Berechnung überein. Die Bestimmung der Abbildungsparameter ist essentiell zur Bewertung von Kontrasten in TEM-Aufnahmen, weshalb der Prozess im Rahmen dieser Arbeit automatisiert wurde (s. Kapitel 4.2). Der Überfokus führt in der zugehörigen TEM-Aufnahme zu einem hellen Kontrast der *Au*-NP, weil die Phaseninformation mit einem positiven Vorzeichen transferiert wird (Abbildung 2.5a).

Die PCTF beschreibt den Kontrastübertrag der Phase der Objektwelle in Bildintensität. Besitzt die Objektwelle zusätzlich eine Amplitudeninformation ( $a(\mathbf{r}) \neq 0$ ), muss diese berücksichtigt werden. Analog zur Berechnung der PCTF kann auch für kleine Amplituden eine Transferfunktion abgeleitet werden, die gerade  $\propto 2 \cos(\chi)$  ist. Zur kontrastreichen Abbildung von Amplitudeninformation ist daher keine Defokussierung nötig. Bei stark streuenden Objekten mit ausgeprägter Phasen- und Amplitudeninformation ist eine einfache Betrachtung mit Hilfe der PCTF keine gute Näherung mehr. In solchen Fällen muss der komplette Bildentstehungsprozess berücksichtigt werden, welcher abhängig von den Abbildungsbedingungen sowohl Amplitude und Phase der Objektwelle in Bildkontrast überführt.

### 2.1.6. Objektwellenrekonstruktion

Die vorhergehenden Kapitel haben gezeigt, dass eine einfache Interpretation einer TEM-Aufnahme nur in den wenigsten Fällen möglich ist. Die Bildentstehung vermischt Amplitude und Phase der Objektwelle und die Phase der Bildwelle geht bei der Aufnahme eines Bildes verloren. Das Ziel in der TEM ist jedoch, möglichst viele Informationen über die Probe zu gewinnen, weshalb es oft nötig ist, die Objektwelle zu rekonstruieren. Die Rekonstruktion der Objektwelle ist ein inverses Problem, welches mit Hilfe verschiedener Techniken realisierbar ist.

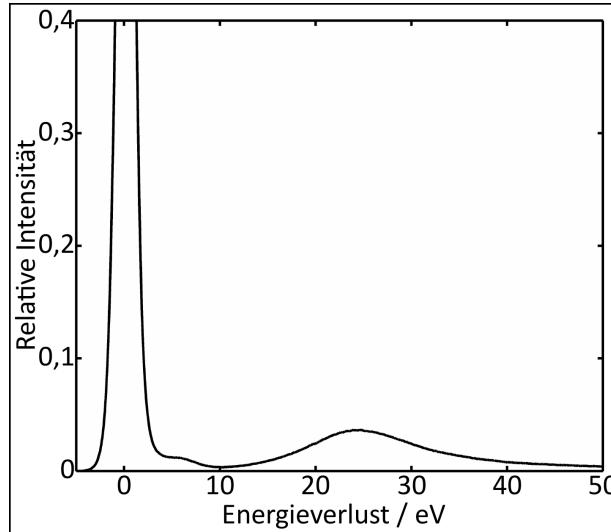


**Abbildung 2.6.:** Schematische Darstellung der *Off-Axis* Holografie nach [Lichte2008].

Die am weitesten verbreitete Technik ist die *Off-axis* Holografie [Lichte2008]. Dazu wird ein Biprisma in der Nähe des 1. Zwischenbildes in das Transmissionselektronenmikroskop eingebaut, welches durch Anlegung einer Spannung die Referenzwelle mit der Objektwelle überlagert [Moellenstedt1956]. Abbildung 2.6 zeigt eine schematische Darstellung der Methode, bei der möglichst kohärente Elektronen in einer ebenen Welle auf das Objekt treffen, wobei eine Hälfte der Elektronen als Referenz durch Vakuum propagierte. Mit einem Biprisma, das auf positiver Spannung liegt, werden die beiden Teilwellen im Bild zur Überlagerung gebracht. Es entsteht ein Hologramm, welches aus Interferenzstreifen aufgebaut ist. Über ein Rekonstruktionsverfahren lässt sich daraus die Phase und Amplitude der Bildwelle bestimmen. Bei Kenntnis der Wellenaberrationen lassen sich diese nachträglich korrigieren. Die *Off-axis* Holografie hat sich seit der verbreiteten Verfügbarkeit von Mikroskopen mit FEG als verlässliche Methode etabliert.

Neben dieser direkten Art der Objektwellenrekonstruktion, bei der zwei räumlich getrennte Wellen miteinander überlagert werden, gibt es noch verschiedene indirekte Ansätze, bei welchen mehrere TEM-Aufnahmen unter wohldefinierten Bedingungen zur Bestimmung der Phase und Amplitude herangezogen werden [Kirkland2004]. Bei der Defokusserienrekonstruktion dient eine Bildserie mit variierendem Defokus bei gleichzeitiger Kenntnis der exakten Wellenaberrationen zur Invertierung des Bildentstehungsprozess, was mittels eines iterativen Verfahrens geschieht [Coene1996]. Alternativ kann die Objektwelle auch mit einer Variation des Einfallswinkels der Elektronenwelle (Kippserie) rekonstruiert werden.

Die Entwicklung der PP für die TEM (s. Abschnitt 2.2) bietet eine weitere Methode zur Objektwellenrekonstruktion [Danev2001]. Die Methode ist dabei nicht auf WPO beschränkt sondern besitzt auch Gültigkeit für stark streuende Objekte, bei welchen die nichtlineare Bildentstehung zu berücksichtigen ist [Gamm2010]. Eine exakte Beschreibung und Diskussion der Objektwellenrekonstruktion mit Zach-PP sowie deren Anwendung samt einhergehender Probleme findet sich in Kapitel 7.



**Abbildung 2.7.:** Elektronenenergieverlustspektrum eines *aC*-Films. Das breite Maximum bei etwa 25 eV stammt vom Volumenplasmon, die kleine Schulter bei 6 eV deutet auf graphitartige Zustände hin.

### 2.1.7. Inelastische Streuung und Energiefilterung

Neben elastischer Streuung und Beugung der Elektronen in der Probe, können diese auch inelastischen Wechselwirkungen unterworfen sein. Dabei geben die Primärelektronen einen Teil ihrer Energie an das Probenmaterial ab, welches in einen angeregten Zustand überführt wird. Der Energieverlust  $\Delta E$  hängt dabei von der Art der Wechselwirkung und der Energie des Anregungszustands ab. Phononen sind eine kollektive Schwingung des Atomgitters und absorbieren aufgrund der im Vergleich zum Elektron großen Masse der Atomkerne nur einen geringen Teil der Primärenergie ( $\Delta E \ll 1$  eV). Aufgrund des gegenüber der Energiebreite der Primärelektronen kleinen Energieverlustes kann Phononenstreuung in Standardmikroskopen nicht aufgelöst werden und erst die großen Fortschritte in der Entwicklung leistungsfähiger Monochromatoren und Spektrometer erlaubt die Phononenspektroskopie in wenigen speziellen Fällen [Krivanek2014]. In herkömmlichen TEM-Aufnahmen trägt die Phononenstreuung jedoch vornehmlich zum störenden Hintergrundsignal bei. Gitterschwingungen finden in Simulationen von hochaufgelösten Abbildungen von Kristallen durch die sogenannte *frozen-phonon* Methode Berücksichtigung, in welcher viele Bilder für zufällig ausgelenkte Atome simuliert und aufsummiert werden [Wang2003, Rosenauer2007].

Höhere Verlustenergien sind nötig, um kollektive Schwingungen der in Festkörpern lediglich schwach gebundenen Leitungselektronen anzuregen ( $5 \text{ eV} < \Delta E < 40 \text{ eV}$ ). Die sogenannten Volumenplasmonen haben dabei meist eine über mehrere eV ausgedehnte Zustandsdichte. Die Elektronenenergieverlustspektroskopie (EELS) ermöglicht unter Verwendung eines Spektrometers die Analyse des Energieverlusts der Primärelektronen [Egerton2011]. Abbildung 2.7 zeigt ein Elektronenenergieverlustspektrum eines *aC*-Films aufgenommen am Zeiss 912Ω, in welchem die relative Intensität zum Nullverlustmaximum über dem Energieverlust aufgetragen ist. Das Volumenplasmon von *aC* ist anhand des breiten Maximums bei etwa 26 eV zu erkennen, während die Energie der  $\pi\pi^*$ -Bindung zu einer Schulter bei etwa 6 eV führt

[Berger1988].

In einem Mikroskop mit Energiefilter gibt es neben der EELS auch die Möglichkeit der energiegefilterten Transmissionselektronenmikroskopie (EFTEM). Dazu positioniert man eine Schlitzblende in der energiedispersiven Ebene des Filters derart, dass nur Elektronen innerhalb eines bestimmten Energieverlustintervalls am Abbildungsprozess teilnehmen. Nehmen Elektronen mit unterschiedlichen Energieverlusten  $\Delta E$  am Bildentstehungsprozess teil, ist der Effekt der chromatischen Aberration zu berücksichtigen. Je nach Energieverlust in der Probe besitzen die Elektronen eine unterschiedliche Wellenlänge und werden durch die Objektivlinse in unterschiedliche Bildpunkte fokussiert. Dies führt zu einem zusätzlichen Defokus, welcher mit der Konstante der chromatischen Aberration  $C_C$  in erster Näherung folgendermaßen zusammenhängt [Haider2010]:

$$\Delta f(\Delta E) = \Delta f(E_0) + C_C \cdot \frac{\Delta E}{E_0} \quad (2.20)$$

Inelastisch gestreute Elektronen werden dem elastischen Signal folglich inkohärent überlagert und reduzieren den Kontrast in ungefilterten Phasenkontrastaufnahmen. Die gängigste Anwendung des Energiefilters ist daher die Nullverlust (ZL)-Filterung, bei welcher inelastisch gestreute Elektronen herausgefiltert werden.

Kernnahe Elektronen besitzen eine höhere und diskretere Bindungsenergie als Leitungselektronen, die elementspezifisch Werte bis hin zu einigen keV annimmt. Schlägt ein Primärelektron ein solches stark gebundenes Elektron heraus, kann das leer verbleibende Atomorbital durch ein schwächer gebundenes Elektron besetzt, und gleichzeitig ein Photon mit diskreter Energie emittiert werden. Mittels energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDXS) wird die Energie der vom Probenmaterial emittierten Photonen analysiert, was aufgrund der elementspezifischen Energien Rückschlüsse auf die Zusammensetzung der Probe erlaubt. Inelastische Streuung bietet also eine Fülle analytischer Möglichkeiten, führt in herkömmlichen TEM-Aufnahmen jedoch meist zu einem reduzierten Kontrast.

## 2.2. Phasenplatten in der Transmissionselektronenmikroskopie

In diesem Kapitel wird zunächst auf die theoretische Funktionsweise einer PP sowie die historische Entwicklung bis zur ersten Realisierung einer PP eingegangen. Neben den bereits etablierten filmbasierten und elektrostatischen PP werden weitere theoretische und auch bereits experimentell realisierte PP-Konzepte vorgestellt.

### 2.2.1. Theoretische Funktionsweise einer Phasenplatte

Die Ursache für den schwachen Kontrasttransfer kleiner Raumfrequenzen ist der sinusförmige Verlauf der PCTF, welcher durch herkömmliche Linsen nicht veränderbar ist (s. Kapitel 2.1.5). Die Verwendung von PP soll daher die funktionelle Abhängigkeit der PCTF ändern und den Kontrast großer WPO verstärken. Eine ideale PP induziert dazu eine relative Phasenschiebung  $\varphi_{PP}$  zwischen ungestreuten und gestreuten Anteilen der Elektronenwelle.

$$\varphi_{PP,ideal} = \begin{cases} 0 & \text{für } u = 0, \\ \varphi_{PP} & \text{für } u \neq 0. \end{cases} \quad (2.21)$$

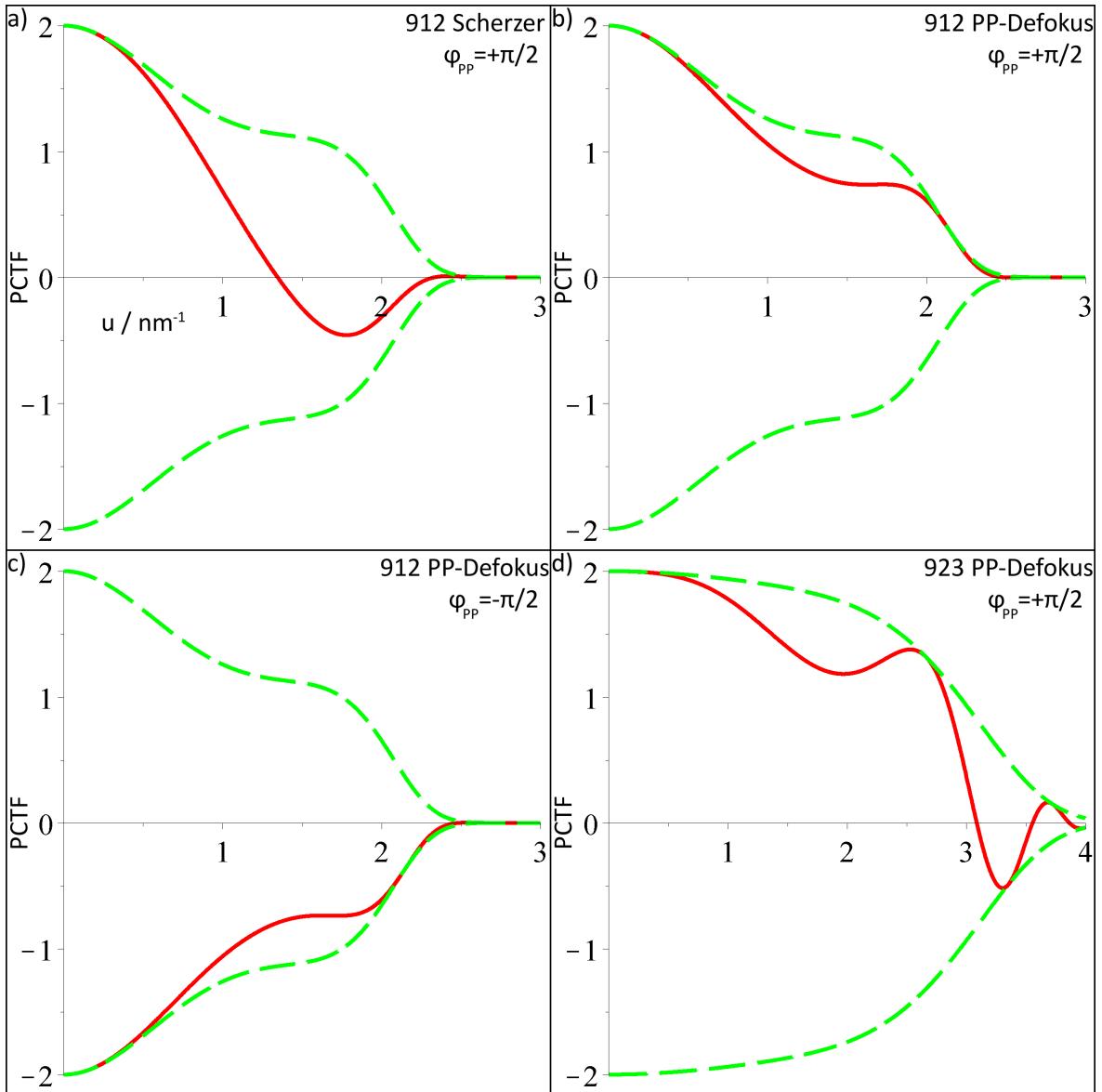
Die Phasenschiebung des gestreuten Anteils ergibt einen zusätzlichen additiven Term zur Wellenaberrationsfunktion, welcher auch zu einer veränderten PCTF führt.

$$PCTF = 2 \sin(\chi(\mathbf{u}) + \varphi_{PP}) = \pm 2 \cos(\chi(\mathbf{u})) \text{ für } \varphi_{PP} = \pm \frac{\pi}{2} \quad (2.22)$$

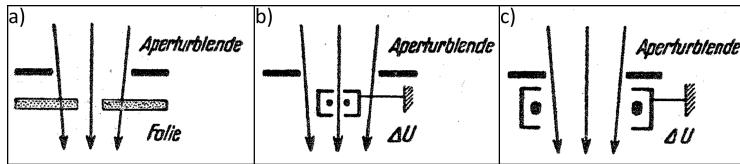
Man erkennt, dass die geeignete Wahl der Phasenschiebung zu  $\varphi_{PP} = \pm \frac{\pi}{2}$  den funktionalen Verlauf in eine Kosinusfunktion ändert. Mit einer idealen PP, welche ausschließlich die gestreuten oder ungestreuten Anteile der Elektronenwelle in der Phase schiebt, ist eine kontrastreiche Abbildung von WPO ohne Defokussierung möglich. Die veränderte Kontrastübertragung ist grafisch in Abbildung 2.8 für verschiedene Abbildungsbedingungen dargestellt. Der kosinusförmige Verlauf der PCTF bei einer positiven Phasenschiebung ist für das Zeiss 912Ω in Abbildung 2.8a für den Scherzer-Defokus gezeichnet. Der Kontrasttransfer ist für kleine Raumfrequenzen deutlich erhöht, fällt aber schnell ab und hat die erste Nullstelle bereits vor  $u = 1,5 \text{ nm}^{-1}$ . Aufgrund der zusätzlichen Phasenschiebung ergibt sich nun ein neuer optimaler Defokus  $\Delta f_{PP}$ , der sich entsprechend den Bedingungen aus Gleichung 2.18 berechnet und ein breites Band hohen Kontrasttransfers bietet.

$$\Delta f_{PP} = -0,73\sqrt{C_s \lambda} \quad (2.23)$$

Die Werte für den neuen optimalen Defokus sind für beide verwendeten Geräte in Tabelle 2.1 gegeben. Die Auswirkung des optimierten Defokus auf die PCTF ist in Abbildung 2.8b deutlich erkennbar, in der der Kontrastübertrag nun ohne Nullstelle bis zum Informationslimit positiv ist. Auch für eine negative Phasenschiebung ergibt sich ein breites Band mit starkem Kontrasttransfer, der allerdings das entgegengesetzte Vorzeichen aufweist (Abbildung 2.8c). Lässt sich in einem Mikroskop die Phasenschiebung invertieren, führt dies bei der Wahl des richtigen Defokus folglich zu einer Kontrastinversion von WPO. In einem Gerät mit größerer Kohärenz wie dem Zeiss 923Ω kommt ein negativer Effekt der PP-Anwendung zum Tragen,



**Abbildung 2.8.:** Grafische Darstellung des kosinusförmigen Verlaufs der PCTF (rot) mit Berücksichtigung der Envelope (grün) unter Einfluss einer Phasenschiebung. (a) Die PCTF weist für den Scherzer-Defokus des Zeiss 912Ω eine Nullstelle bei mittleren Raumfrequenzen auf. (b) Die Anpassung des Defokus erzeugt ein breites Band mit starkem Kontrastübertrag bei niedrigen und mittleren Raumfrequenzen. (c) Bei negativer Phasenschiebung ist das Vorzeichen der PCTF invertiert. (d) Die maximal erreichbare Auflösung des Zeiss 923Ω ist bei Anwendung einer PP leicht reduziert.



**Abbildung 2.9.:** Skizze von Boersch zur Realisierung der vorgeschlagenen Phasenplatte für die TEM. (a) Gestreute Elektronen durchlaufen das innere Potential eines Films. (b und c) Ungestreute oder gestreute Anteile der Elektronenwelle erhalten eine Phasenschiebung durch ein elektrostatisches Potential [Boersch1947].

denn bei einem Vergleich von Abbildung 2.8d mit der PCTF ohne PP (Abbildung 2.4b) ist erkennbar, dass sich die erste Nullstelle zu kleineren Raumfrequenzen verschiebt und somit die Auflösung leicht sinkt. Da die PP jedoch in der Kontrastverstärkung von großen WPO ihren Einsatz findet, ist der Verlust von hohen Raumfrequenzen nur eine kleine Einschränkung. In der Theorie bietet die PP also eine einfache Methode, WPO kontrastreich abzubilden. Mit den Schwierigkeiten der experimentellen Entwicklung einer stabil funktionierenden PP beschäftigt sich das nachfolgende Kapitel.

## 2.2.2. Historische Entwicklung

Das Problem der schwachen Übertragung von Phaseninformation in Bildkontrast bei niedrigen Raumfrequenzen ist bereits seit den Anfängen der TEM bekannt. Um die benötigte starke Defokussierung und die damit aufgeprägte Delokalisierung und den Verlust an Auflösung zu vermeiden, schlug Boersch 1947 den Transfer der in der Lichtmikroskopie von transparenten Objekten etablierten Zernike-PP in die TEM vor [Zernike1942, Boersch1947]. Die dazu benötigte relative Phasenschiebung zwischen gestreuten und ungestreuten Anteilen der Elektronenwelle sollte mittels eines dünnen Films oder elektrostatischer Felder geschehen, wie in Abbildung 2.9 erkennbar. Die technische Realisierung einer solchen PP sollte jedoch bis ins nächste Jahrhundert andauern. Erste Versuche zur Implementierung einer filmbasierten PP waren zwar vielversprechend, scheiterten jedoch entweder an den unzulänglichen Herstellungsmethoden oder an Kontamination und Aufladung [Kanaya1958, Parsons1972, Badde1970]. Die Fortschritte in den Mikrostrukturierungsmethoden, insbesondere die Entwicklung der Technologie des fokussierten Ionenstrahls (FIB), ermöglichten es Danev und Nagayama 2001 die kontrastverstärkende Wirkung einer filmbasierten PP ohne ausgeprägte störende Artefakte zu demonstrieren [Danev2001b]. Sie verwendeten einen dünnen Film aus  $aC$ , der eine Phasenschiebung von  $\varphi_{PP} = \frac{\pi}{2}$  auf die gestreuten Elektronen aufprägt, während die ungestreuten Elektronen unbeeinflusst durch ein etwa 1  $\mu\text{m}$  großes Loch propagieren. Dieser PP-Typ hat sich im Laufe des letzten Jahrzehntes etabliert und ist bereits kommerziell verfügbar.

Parallel zur Entwicklung filmbasierter PP wurde auch die Technologie der elektrostatischen PP verfolgt. Matsumoto und Tonomura zeigten 1996, dass die von Boersch vorgeschlagene Ringelektrode den durchlaufenden Elektronen eine homogene Phasenschiebung aufprägt [Matsumoto1996]. Je nach angelegter Spannung können demnach Betrag und Richtung der Phasenschiebung beeinflusst werden. Aufgrund des benötigten komplexen Fabrikationsprozesses gelang es erst 2006, eine elektrostatische Boersch-PP herzustellen [Schultheiss2006].

Beide Konzepte, sowohl filmbasierte als auch elektrostatische PP, sind durch störende Artefakte in ihren Anwendungsmöglichkeiten eingeschränkt. Daher bleibt die Suche nach technischen Alternativen zur Erzeugung einer Phasenschiebung zwischen gestreuten und ungestreuten Anteilen der Elektronenwelle ein aktives Feld der Forschung. Der aktuelle Stand der Technik wird in den folgenden Abschnitten beleuchtet.

### 2.2.3. Filmbasierte Phasenplatten

Hochenergetische Elektronen, die einen dünnen Film passieren, erfahren aufgrund des inneren Potentials des Films eine Phasenschiebung, die sich nach Gleichung 2.5 berechnen lässt. Als geeignetes Material für den Film hat sich  $aC$  bewährt, der zwar nur ein relativ niedriges inneres Potential von  $MIP \approx 7\text{-}9$  V aufweist, aber eine ausreichende elektrische Leitfähigkeit besitzt und aufgrund der niedrigen Ordnungszahl wenig Streuung der Elektronen verursacht [Danev2001b]. Der gängigste PP-Typ ist die Zernike-PP, bei der die gestreuten Elektronen durch den Film propagieren und dabei eine Phasenschiebung erhalten, während die ungestreuten Elektronen ein kleines Loch passieren und unbeeinflusst bleiben. Es ist jedoch aufgrund des ausgedehnten Nullstrahls in der BFP nicht möglich, dass alle gestreuten Elektronen den Film durchlaufen. Durch den Radius des Lochs der Zernike-PP ist die für PP wichtige Größe der *Cut-on* Frequenz  $u_C$  gegeben.

$$\varphi_{PP, \text{Zernike}} = \begin{cases} 0 & \text{für } u < u_C, \\ \frac{\pi}{2} & \text{für } u \geq u_C. \end{cases} \quad (2.24)$$

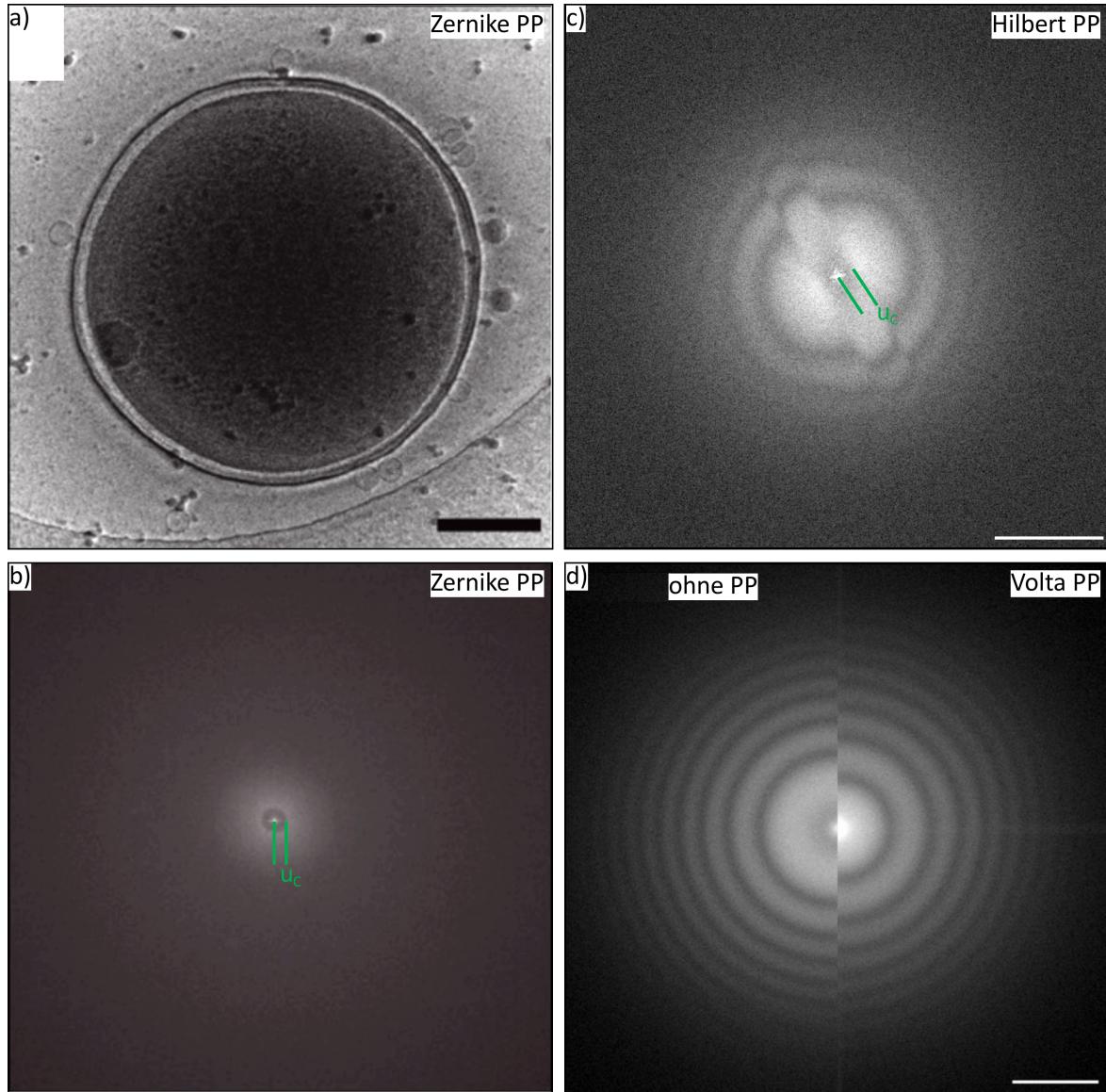
Die *Cut-on* Frequenz ist die Raumfrequenz, ab welcher die Phasenschiebung durch die PP gewährleistet ist. Informationen bei kleinerer Raumfrequenz werden nicht durch den Film beeinflusst und somit auch nicht im Kontrast verstärkt.

In der Literatur gibt es bereits einige Anwendungen, die die kontrastverstärkende Wirkung der Zernike-PP aus  $aC$  anhand von biologischen Objekten wie einzelnen Molekülen, kleinen Zellen oder Bakterien demonstrieren [Danev2008, Fukuda2009, Dai2014]. Abbildung 2.10 zeigt eine TEM-Aufnahme mit Zernike-PP und das dazugehörige Diffraktogramm [Dai2014]. In der Aufnahme ist der dunkle Kontrast eines Cyanophagen ohne ausgeprägte störende Artefakte deutlich zu erkennen (Abbildung 2.10a). Die *Cut-on* Frequenz ist anhand des hellen Rings in der Mitte des Diffraktogrammes zu erkennen und ist grün markiert (Abbildung 2.10b). Informationen innerhalb dieses Rings werden nicht im Kontrast verstärkt.

Eine Alternative zur symmetrischen Zernike-PP ist die Hilbert-PP, bei der ein dünner Film nur einer Hälfte der gestreuten Elektronen eine Phasenschiebung von  $\varphi_{PP} = \pi$  aufprägt, wodurch ein starker Topografiekontrast im Bild entsteht [Danev2002, Danev2004].

$$\varphi_{PP, \text{Hilbert}} = \begin{cases} 0 & \text{für } u_x < u_C, \\ \pi & \text{für } u_x \geq u_C. \end{cases} \quad (2.25)$$

Aufgrund des Bildentstehungsprozesses (Gleichung 2.16) erzeugt eine solche Phasenschiebung ebenfalls eine kosinusförmige PCTF auf beiden Seiten des Nullstrahls, lässt aber in der Mitte einen schmalen Bereich unbeeinflusst, in dem der Kontrastübertrag gemäß der PCTF ohne PP



**Abbildung 2.10.:** Anwendung verschiedener filmbasierter PP in der TEM. (a) TEM Aufnahme eines Cyanophagen mit einer Zernike-PP ohne Aufladung [Dai2014]. (b) Im dazugehörigen Diffraktogramm ist die *Cut-on* Frequenz markiert. (c) Diffraktogramm einer TEM-Aufnahme mit Hilbert-PP am Zeiss 912 $\Omega$ . Der innere Streifen wird nicht von der PP beeinflusst, der äußere Teil ist dazu um  $\frac{\pi}{2}$  phasenverschoben. (d) Zusammengefügtes Diffraktogramm aus konventioneller TEM-Abbildung (links) und Abbildung unter Verwendung einer Volta PP (rechts). Die Phasenschiebung, aber auch die Dämpfung von hohen Raumfrequenzen ist erkennbar [Danev2014]. Skalenbalken: (a) 200 nm, (b) Darstellung bis zur halben Nyquist-Frequenz, (c) und (d)  $1 \text{ nm}^{-1}$ .

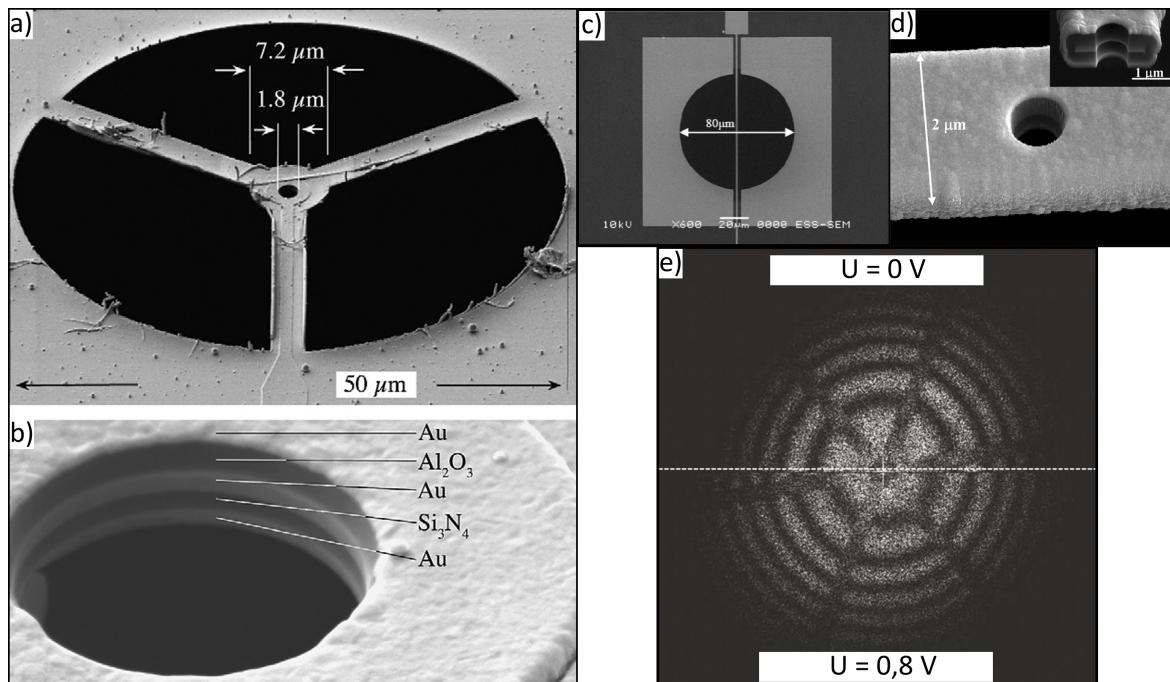
entsteht. Abbildung 2.10c zeigt ein Diffraktogramm einer TEM-Aufnahme eines amorphen Testobjekts mit Hilbert-PP, aufgenommen am Zeiss 912 $\Omega$ , in welcher die *Cut-on* Frequenz markiert ist. Der Einfluss der PP ist anhand der Verschiebung der Thon-Ringe zwischen unbeeinflusstem und dem phasengeschobenen Bereich klar erkennbar.

Filmbasierte PP bieten bei einfacherem Herstellungsprozess und leichter Handhabung reproduzierbare Ergebnisse, sind aber wegen möglicher Kontamination, Aufladungseffekten und einer Degradierung innerhalb des Transmissionselektronenmikroskops in ihrem Anwendungsbereich eingeschränkt [Danov2001, Danov2002, Danev2009]. Verschiedene Gruppen haben sich daher der Suche nach alternativen Materialien [Marko2013, Dries2014] oder Methoden [Minoda2011, Malac2012, Danev2014] zur Optimierung der Eigenschaften filmbasierter PP gewidmet. Derzeit scheint die Verwendung eines geheizten Films aus *aC* ohne Loch die beste Lösung zu sein [Malac2012, Danev2014]. Bei einer fokussierten Belichtung des Films mit dem Nullstrahl aus ungestreuten Elektronen baut sich unter konstanten Bedingungen eine Phasenschiebung von etwa  $\varphi_{PP} = \frac{\pi}{2}$  auf, welche dem Volta-Potential zugeordnet wird. Abbildung 2.10d zeigt ein Diffraktogramm einer TEM-Aufnahme mit einer solchen Volta PP im Vergleich zur konventionellen TEM [Danev2014]. Die Phasenschiebung ist anhand der Verschiebung der Thon-Ringe klar zu erkennen. Bei diesem PP-Typ gibt es keine wohldefinierte *Cut-on* Frequenz, da die Phasenschiebung von der Form und Größe des Nullstrahls abhängt.

#### 2.2.4. Elektrostatische Phasenplatten

Zwei Nachteile filmbasierter PP sind die durch Streuung im Film hervorgerufene Dämpfung, welche das Auflösungsvermögen des Mikroskops verschlechtert, sowie die durch die Dicke des Films festgelegte Phasenschiebung. Beide Aspekte entfallen bei der Verwendung von elektrostatischen PP, welche mittels eines räumlich lokalisierten elektrostatischen Potentials den ungestreuten Elektronen eine variable Phasenschiebung aufprägen. Um ein elektrostatisches Feld in der Nähe des Nullstrahls zu erzeugen, ist eine Elektrode mit tragender Struktur nötig. Diese ist möglichst klein zu wählen, um ein Minimum an Elektronen zu blockieren. Forschergruppen untersuchten dazu unterschiedliche Modelle, um eine geeignete elektrostatische PP zu realisieren [Schultheiss2006, Huang2006, Cambie2007, Shiue2009, Alroyea2010, Barton2011], von welchen zwei in Abbildung 2.11 dargestellt sind. Das am weitesten verbreitete Boersch-Design besteht aus einem fünflagigen Schichtsystem mit zentraler *Au*-Ringelektrode, zwei umgebenen isolierenden Schichten aus *Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>* oder *Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*, sowie einer *Au*-Abschirmung (Abbildung 2.11a-d). Matsumoto und Tonomura zeigten, dass das Feld innerhalb einer solchen Ringelektrode eine konstante, von der an die Elektrode angelegten Spannung  $U_{PP}$  abhängigen Phase auf die durchlaufenden Elektroden aufprägt [Matsumoto1996]. In kleine Winkel gestreute Elektronen, welche die Ringelektrode passieren, erfahren somit ebenfalls eine Phasenschiebung, während Elektronen außerhalb der Elektrode unbeeinflusst bleiben.

Durch den inneren Ringdurchmesser ist die erste *Cut-on* Frequenz gegeben ( $u_{C1}$ ). Elektronen, die auf den Ring treffen werden komplett blockiert, was bewirkt, dass ein Band an Raumfrequenzen ( $u_{C1} < u < u_{C2}$ ) vom Bildentstehungsprozess ausgeschlossen wird. Die zweite *Cut-on* Frequenz ist demnach durch den äußeren Durchmesser ( $u_{C2}$ ) des zentralen Rings gegeben. Die Phasenschiebung einer Boersch-PP lässt sich wie folgt zusammenfassen:



**Abbildung 2.11.:** Rasterelektronenmikroskopie (REM)-Aufnahmen von verschiedenen elektrostatischen PP und Diffraktogramme von TEM-Aufnahmen amorpher Testobjekte. (a-b) Erste hergestellte Boersch-PP mit drei Stegen und fünflagigem Schichtsystem aus Elektrode, Isolierung und Abschirmung [Schultheiss2006]. (c-d) Boersch-PP mit gleichem Schichtsystem aber einem durchgehendem Steg [Huang2006]. (e) Vergleich von Diffraktogrammen unter Verwendung einer Boersch-PP mit und ohne angelegte Spannung [Alloyeau2010].

$$\varphi_{PP,Boersch} = \begin{cases} \varphi_{PP}(U_{PP}) & \text{für } u < u_{C1}, \\ 0 & \text{für } u \geq u_{C2}. \end{cases} \quad (2.26)$$

Die Werte für beide *Cut-on* Frequenzen sollten möglichst gering gewählt werden um unerwünschte Effekte auf den Bildkontrast zu vermeiden. Die reale PP-Größe  $r$  ist über die Brennweite der Objektivlinse  $f$  mit der Raumfrequenz  $u$  in der BFP verknüpft.

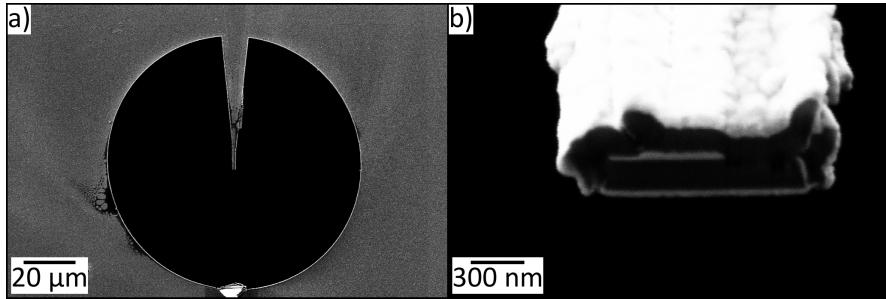
$$r = u\lambda f \quad (2.27)$$

Es ergeben sich drei Möglichkeiten, die *Cut-on* Frequenzen zu minimieren. Eine Verkleinerung der PP-Strukturen, eine größere Wellenlänge  $\lambda$  (entspricht einer geringeren Elektronenenergie) oder eine vergrößerte Brennweite kann den störenden Einfluss der Blockade von Elektronen verringern. Die Vergrößerung der Brennweite gelang mit Hilfe einer eigens kreierten Elektronenoptik, welche in der *diffraction magnifying unit* (DMU) verbaut wurde [Barton2011, Walter2012, Frindt2014]. Diese bildet die BFP mit Hilfe einer zusätzlichen Linse vergrößert ab, was einer erhöhten Brennweite entspricht. Eine Verkleinerung der PP-Abmessungen stellt große Anforderungen an die Mikrostrukturierungstechnik und ist nicht bis zu beliebig kleinen Dimensionen realisierbar.

Neben den Abmessungen der Ringelektrode sollte auch die tragende Struktur klein sein. Diese besteht in Abbildung 2.11a aus drei Stegen [Schultheiss2006], während die Gruppe um Chen einen einzelnen durchgehenden Steg wählte (Abbildung 2.11c, [Huang2006]). Da der Bereich an Raumfrequenzen, welcher auf beiden Seiten des Nullstrahls komplett blockiert wird, minimal sein sollte, ist das dreistufige Modell dem durchgehenden Steg vorzuziehen. Abbildung 2.11e zeigt den Vergleich zweier Diffraktogramme auf Basis von TEM-Aufnahmen unter Verwendung einer Boersch-PP bei  $U_{PP} = 0$  V und 0,8 V [Alloyeau2010]. Die erzeugte Phasenschiebung ist anhand der Verschiebung der Thon-Ringe zwischen unterer und oberer Hälfte zu erkennen. Die einseitige Blockade von Elektronen durch einen der drei Stege erzeugt den sogenannten *single-sideband* (SSB) Kontrast [Majorovits2007], welcher sich gemäß Gleichung 2.16 im Diffraktogramm auf beiden Seiten manifestiert.

Alle bisher publizierten Resultate mit Boersch-PP zeigen teilweise starke Bildartefakte, welche von der kompletten Blockade von Raumfrequenzen aufgrund zu großer PP-Dimensionen herrühren oder durch Kontamination und Aufladung ihrer Struktur bedingt sind. Um die Blockade von Elektronen zu verringern, schlug Zach ein neues Design vor, welches auf ein homogenes elektrostatisches Feld verzichtet, dafür aber die Fläche der blockierenden Struktur deutlich reduziert [Schultheiss2010]. Eine Zach-PP besteht aus nur einem Steg, welcher die von isolierender und abschirmender Schicht umhüllte Elektrode trägt (Abbildung 2.12). Eine an die Elektrode angelegte Spannung erzeugt an der Spitze ein inhomogenes Potential, durch welches eine Phasenschiebung generiert werden kann. Die Spitzendurchmesser konnte durch eine Optimierung des Herstellungsprozesses deutlich verkleinert werden [Hettler2012]. Die vorliegende Arbeit befasst sich mit diesem PP-Typ.

Schröder schlug 2007 eine elektrostatische anamorphotische PP vor, die ganz auf störende Strukturen in der BFP verzichtet [Schroeder2007]. Diese PP benötigt jedoch eine komplexe,



**Abbildung 2.12.:** REM-Aufnahmen einer Zach-PP [Hettler2012]. (a) Übersichtsaufnahme der PP-Blende mit einem tragenden Steg. (b) Vergrößerte Aufnahme der verkippten Spitze, welche das fünflagige Schichtsystem enthüllt.

bisher nicht realisierte Elektronenoptik, welche die Elektronenwelle stark astigmatisch auffächert. Dadurch entsteht ein langgezogenes Abbild der Beugungsebene, so dass eine schmale Blende mit entsprechender Elektrode die Phase der gestreuten oder ungestreuten Elektronen beeinflussen kann.

### 2.2.5. Weitere Phasenplatten

Neben den von Boersch eingeführten PP-Typen gibt es in der Literatur weitere Vorschläge, wie die Phase der Elektronen beeinflusst werden kann. Glaeser fasst in einem ausführlichen Review die Möglichkeiten zusammen [Glaeser2013b], während hier nur die vielversprechendsten Beiträge vorgestellt werden. Edgcombe et al. zeigten in einer Machbarkeitsstudie, dass magnetische PP, welche den Aharonov-Bohm Effekt ausnutzen, theoretisch und praktisch realisierbar sind [Aharonov1959, Edgcombe2012]. Dünne *Co*-Ringe erzeugen ein lokal konzentriertes Vektorpotential, welches, durch holografische Messungen bestätigt, die Phase der Elektronen beeinflusst. Vorteil einer solchen PP wäre die Unabhängigkeit der Phasenschiebung von der Hochspannung. Allerdings wäre auch für diese PP eine tragende Struktur nötig, welche Elektronen blockiert und Kontaminations- und Aufladungseffekten ausgesetzt wäre. Eine komplett strukturfreie PP könnte durch Ausnutzung eines räumlich konzentrierten Laserfeldes erzielt werden [Mueller2010]. Dieses Modell geht allerdings bisher nicht über eine theoretische Betrachtung hinaus und bedarf noch einiger experimenteller Arbeit. Weiter gibt es Untersuchungen zu kontrastverstärkenden Blenden, welche jedoch keine physikalische Phasenschiebung generieren, sondern lediglich SSB-Kontrast erzeugen [Buijsse2011, Glaeser2013].

## 2.3. Mikrostrukturierung und Untersuchungsmethoden

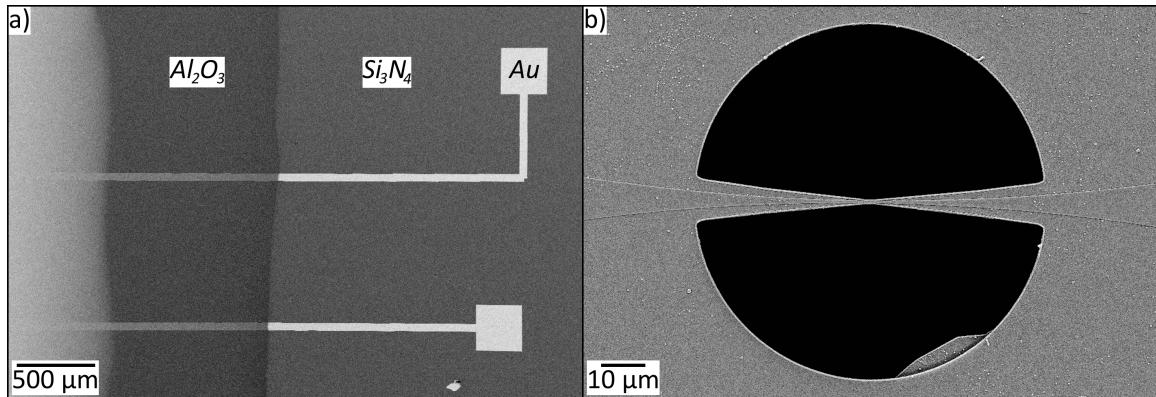
Die Fortschritte in den Mikrostrukturierungstechnologien der vergangenen Jahrzehnte ermöglichen die technische Realisierung von elektrostatischen PP. In diesem Kapitel werden alle für die Herstellung und Untersuchung von Zach-PP nötigen Technologien erläutert. Dazu werden neben der Funktionsweise eines Rasterelektronenmikroskops, der Elektronenstrahllithografie (ESL) und des FIB auch verschiedene Aufdampf- und Ätzprozesse erläutert. Eine Liste der am LEM zur Verfügung stehenden Geräte, sowie der verwendeten Chemikalien findet sich am Ende der Arbeit (s. Seite 151 und 153).

### 2.3.1. Rasterelektronenmikroskopie und Elektronenstrahllithografie

Die Rasterelektronenmikroskopie (REM) ist eine vielseitige Technik zur Analyse von Probenoberflächen. Sie wurde in dieser Arbeit zur Analyse und Dokumentation des Fortschritts in der PP-Herstellung sowie zur Bestimmung der Abmessungen fertiggestellter PP verwendet. In einem Rasterelektronenmikroskop werden Elektronen auf eine Primärenergie von bis zu 30 keV beschleunigt und anschließend fokussiert über die Probenoberfläche gerastert. Die Elektronen dringen, je nach Primärenergie und Probenmaterial, unterschiedlich tief in die Probe ein und generieren eine Vielzahl an Wechselwirkungsprodukten. Unter anderem werden aus der Probe austretende Sekundär- (SE) und Rückstreuerelektronen erzeugt. Diese können mit entsprechenden Detektoren registriert werden und liefern verschiedene Informationen über die Probe. Parallel zum Rastervorgang wird die lokal erzeugte Intensität des Wechselwirkungsproduktes vom Detektor in einen Grauwert umgewandelt, so dass ein zweidimensionales Abbild entsteht. Je nach Wahl des Detektors können unterschiedliche Eigenschaften der Probe abgebildet werden.

Für die Untersuchung von PP-Oberflächen ist die Abbildung mit SE ausreichend. SE entstehen überwiegend durch inelastische Streuung von Primärelektronen mit Valenz- und Leitungsbandelektronen der Probe, wobei eine Energie von < 50 eV übertragen wird. SE können sich durch die Probe bewegen, diese aber nur verlassen, falls sie nahe genug an der Oberfläche erzeugt wurde. SE stammen daher aus den obersten Schichten der Probe. In den verwendeten Zeiss-Mikroskopen (Zeiss Gemini 1540, Zeiss XBeam 1540) steht neben einem herkömmlichen *Everhard-Thornley* Detektor auch ein sogenannter *In-Lens* Detektor zur Verfügung [Reimer1998]. Dieser befindet sich innerhalb des Polschuhs und detektiert vornehmlich nach oben emittierte SE aus einem kleineren Bereich der Probe. Die räumliche Auflösung ist deutlich erhöht, weshalb der *In-Lens* Detektor zur Aufnahme der kleinen PP-Spitze verwendet wurde.

Der Kontrast in SE-Aufnahmen wird maßgeblich von zwei Faktoren beeinflusst. Da SE nur aus den obersten Schichten der Probe kommen, hat die Topografie einen großen Einfluss auf die SE-Ausbeute. PP-Oberflächen weisen nur eine sehr geringe Rauheit (wenige zehn Nanometer) auf, so dass auch das lokale Probenmaterial einen Einfluss auf den Bildkontrast hat. Die SE-Generation steigt mit der Ordnungszahl des Materials, weshalb schwerere Elemente in der Regel heller erscheinen. Durch eine geeignete Wahl der Primärenergie können auch tiefer liegende Bereiche im Bild sichtbar gemacht werden.

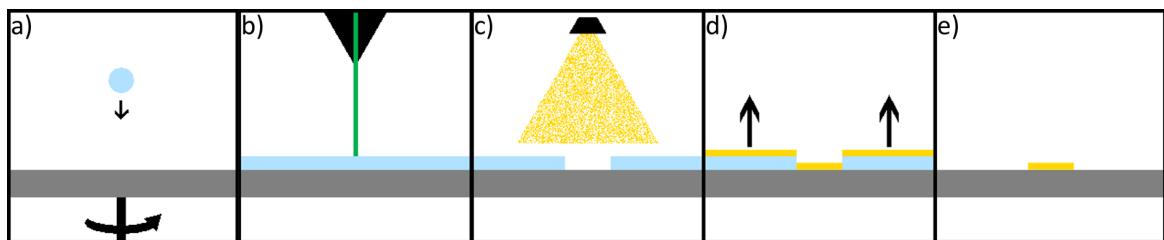


**Abbildung 2.13.:** REM-Aufnahmen einer PP mit SE. (a) Deutlicher Materialkontrast ist sichtbar:  $Au$  erscheint hell,  $Al_2O_3$  und  $Si_3N_4$  erscheinen dunkel. Die Energie der Primärelektronen von 10 keV ist hoch genug um die  $Au$ -Schicht unterhalb des  $Al_2O_3$  sichtbar zu machen. (b) Der Topografiekontrast überwiegt. Die Kanten der begrabenen Elektrode und der Blendenrand erscheinen hell.

Abbildung 2.13 zeigt zwei Beispiele von REM-Aufnahmen einer PP, an welchen der Einfluss von Material und Topografie auf den SE-Kontrast deutlich wird. Bei kleiner Vergrößerung spielt die geringe Rauheit der Probe eine untergeordnete Rolle, so dass ausschließlich Materialkontrast sichtbar ist:  $Au$  ( $Z = 79$ ) erscheint hell, während  $Al_2O_3$  ( $Z_{eff} = 10$ ) und  $Si_3N_4$  ( $Z_{eff} = 10$ ) dunkel erscheinen (Abbildung 2.13a). Die Energie der Primärelektronen ist mit 10 keV so hoch gewählt, dass die  $Au$ -Elektrode unter der  $Al_2O_3$ -Schicht sichtbar ist.

Abbildung 2.13b zeigt die Blende einer PP vor dem Durchschneiden des Steges. Die horizontal angeordnete Elektrode ist unter den isolierenden Schichten begraben, die Ränder der Elektrode sind aufgrund der Topografie deutlich zu erkennen. Auch die Ränder der Blende zeigen Topografiekontrast.

Ein weiteres Wechselwirkungsprodukt der Primärelektronen mit dem Probenmaterial sind Röntgenquanten, die nach dem Herausschlagen eines kernnahen Elektrons entstehen können. Ein äußeres Elektron fällt anschließend in den energetisch tiefer liegenden Zustand zurück und kann dabei ein Photon mit definierter Energie emittieren. Die Energie hängt vom energetischen Abstand der Zustände ab und ist elementspezifisch. Mit EDXS kann somit die lokale Elementzusammensetzung der Probe untersucht werden.



**Abbildung 2.14.:** Schematische Darstellung der ESL. (a) Lack wird auf das Substrat aufgebracht und (b) mit dem Elektronenstrahl belichtet. (c) Der Lack löst sich an den belichteten Stellen im Entwickler und kann anschließend bedampft werden. (d) Im Entferner löst sich der verbliebene Lack samt aufgebrachter Schicht und (e) die erwünschte Struktur verbleibt.

Ein wichtiger Prozessschritt in der PP-Herstellung ist die ESL, welche an einem Rasterelektronenmikroskop mit Lithografieeinheit durchgeführt wurde. Die ESL dient zur Herstellung definierter Strukturen mit kleinsten Abmessungen bis hin zu wenigen Nanometern und wird im Folgenden anhand von Abbildung 2.14 erläutert. Zunächst wird eine dünne Schicht eines elektronenstrahlempfindlichen Lacks (PMMA 950K) mit einer Lackschleuder auf das Substrat aufgebracht und auf einer Heizplatte ausgehärtet. In einem Rasterelektronenmikroskop mit Lithografieeinheit (Zeiss XBeam 1540) wird der Lack gemäß einer vordefinierten Struktur mit der entsprechenden Elektronendosis belichtet. Der Lack reagiert im Falle von PMMA 950K, einem Positivlack, an den belichteten Stellen zu einem im Entwickler (IPA 4:1 MIBK) löslichen Stoff. Somit wird die vordefinierte Struktur zunächst in eine Lackmaske auf das Substrat übertragen. In einem nachfolgenden Aufdampfprozess haftet das aufgebrachte Material nur an den freiliegenden Stellen am Substrat. Taucht man das Substrat anschließend im *Lift-Off* Prozess in den Entferner (Remover 300-70) löst sich der unbelichtete Lack samt aufgebrachter Schicht vom Substrat und die gewünschte Struktur verbleibt, insofern die Lackschicht eine größere Dicke als die aufgedampfte Schicht aufweist. Alternativ kann anstatt des Aufdampfprozesses auch ein Ätzvorgang durchgeführt werden, bei dem der Lack als Schutz wirkt und das Substrat nur an den belichteten Stellen geätzt wird.

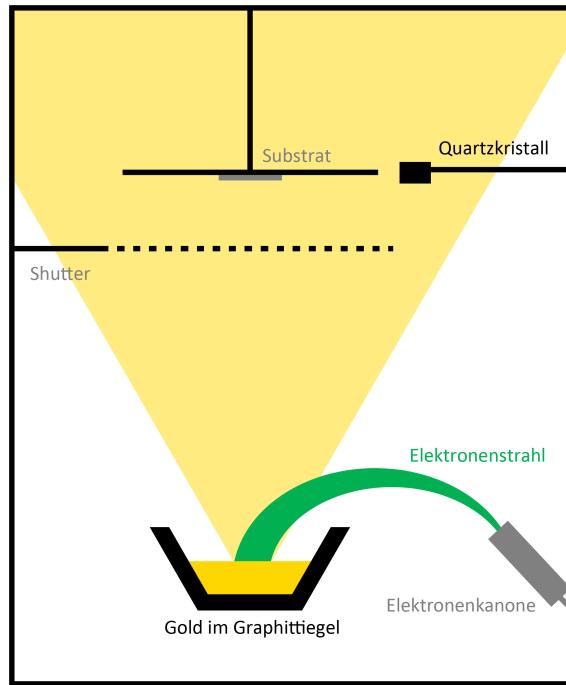
### 2.3.2. Fokussierter Ionenstrahl

Die Technologie des FIB ist essentiell für die PP-Herstellung. Sie ist in der Regel in ein Rasterelektronenmikroskop integriert und steht am LEM an zwei verschiedenen Geräten (Zeiss XBeam 1540 und FEI Strata 400) zur Verfügung. Die FIB-Säule ist dabei um 52° bzw. 54° zur Elektronensäule verkippt und der Ionenstrahl kann gleichzeitig zum Elektronenstrahl verwendet werden. Dazu wird die Probe um den entsprechenden Winkel gekippt und in der Höhe angepasst, so dass sowohl Elektronen als auch Ionen auf den gleichen Punkt fokussiert sind. Obwohl durch den Namen nicht genauer spezifiziert, verwendet die FIB-Technologie  $Ga^+$ -Ionen zur Abbildung oder Strukturierung. Da  $Ga^+$ -Ionen eine um etwa fünf Größenordnungen größere Masse als Elektronen besitzen, ist die Wechselwirkung mit der Probe deutlich stärker. Es kann daher Material gezielt abgetragen, oder Strukturen in das Probenmaterial geschrieben werden. Weiter können SE zur Abbildung der Probenoberfläche herangezogen werden. Einen detaillierten Einblick in die FIB-Technologie gibt [Giannuzzi2005]. Aufgrund der starken Wechselwirkung mit der Probe gilt es, eine Strahlenschädigung von nicht zu strukturierenden Probenstellen zu vermeiden.

Neben der direkten Anwendung in der PP-Herstellung kam die FIB-Technologie auch in der Probenpräparation für die TEM zum Einsatz. Sie erlaubt es, dünne TEM-Lamellen aus definierten Probenstellen zu entnehmen und diese anschließend im Transmissionselektronenmikroskop im Querschnitt zu untersuchen. Diese Technik wurde insbesondere zur Qualitäts- und Dickenbestimmung aufgedampfter Schichten herangezogen.

### 2.3.3. Dünnschichttechnologie

Die Dünnschichttechnologie erlaubt die Aufbringung von Schichten mit Dicken von wenigen Nanometern bis hin zu einigen Mikrometern. Man unterscheidet grundsätzlich die chemische



**Abbildung 2.15.:** Schematische Darstellung der Funktionsweise der Lesker PVD75.

(CVD) von der physikalischen Gasphasenabscheidung (PVD). Während in der CVD verschiedene gasförmige Stoffe auf dem temperierten Substrat zur gewünschten Schicht reagieren, wird in der PVD das fest vorliegende aufzubringende Material zunächst in die Gasphase überführt, ehe es auf dem Substrat eine dünne Schicht bildet. Da dem LEM keine CVD-Anlage zur Verfügung steht, wird hier die Funktionsweise der PVD anhand eines Elektronenstrahlverdampfers (Lesker PVD75) erläutert.

In der Lesker PVD75 wird das Material mit Hilfe eines Elektronenstrahls innerhalb eines Graphittiegels erhitzt und in die Gasphase überführt. Es kondensiert anschließend auf dem Substrat, aber auch auf den Wänden des Rezipienten (Abbildung 2.15). Die Schichtdicke und Aufdampfrate wird parallel zum Aufdampfprozess mit einem Quarzkristall gemessen. Die Rate kann über den Strom und die Elektronenenergie geregelt werden und hängt zusätzlich von den Materialeigenschaften, wie z.B. dem Schmelzpunkt, ab. Um die Schichtqualität zu verbessern und das Substrat zu schützen, kann das Substrat geheizt oder gekühlt werden. Mit der Lesker PVD75 können verschiedenste (Halb-)Metalle ( $C, Au, Ag, Pt, Ti, Mo\dots$ ) mit sehr niedriger Rauheit aufgebracht werden, aber auch die Abscheidung von Oxiden ( $Al_2O_3, SiO_2, \dots$ ) ist möglich. Die Einhaltung der korrekten Stöchiometrie ist bei Oxiden schwierig, da sich der Sauerstoffanteil im Vakuum meist verringert. Eine Erhöhung des  $O_2$ -Partialdrucks in der Kammer beeinflusst die stöchiometrische Zusammensetzung.

Neben der Verdampfung mittels Elektronenstrahl ist eine Überführung des Materials in die Gasphase auch durch andere Techniken möglich. In einfachen Kohlenstoffbedampfungsanlagen wird ein dünner Kohlenstofffaden durch Stromfluss lokal stark erhitzt und so auf das Substrat aufgebracht. Die Schichtqualität ist hierbei deutlich geringer und auch schlecht kontrollierbar. Alternativ kann das Material auch durch Beschuss mit  $Ar$ -Ionen zerstäubt werden. In Magnetronputter (MS)-anlagen werden die Ionen dabei mit Hilfe von elektrischen und

magnetischen Feldern auf das aufzubringende Material beschleunigt.

Da eine PP aus mehreren dünnen Schichten besteht, ist die PVD eine essentielle Technik zur Herstellung von PP. Im Standardverfahren wird vornehmlich die Lesker PVD75 verwendet, während die MS-Anlage des Instituts für Angewandte Materialien (IAM) zur Erzeugung von  $Si_3N_4$ -Schichten als Alternative zu gekauften CVD-Schichten getestet wurde.

### 2.3.4. Ätzprozesse

Verschiedene Ätzprozesse finden in der Mikrostrukturierung zur gezielten Abtragung von Schichten Verwendung. Nasschemische Verfahren weisen dabei in der Regel eine hohe Selektivität auf, während physikalische Sputterprozesse durch eine starke Anisotropie charakterisiert sind.

Das Reaktive Ionenätzen (RIE) ist ein Ätzverfahren, welches die Selektivität eines chemischen Ätzvorgangs mit der Anisotropie eines Sputterprozesses verknüpft. Dazu werden reaktive Gase in einem Plasma auf die abzutragende Fläche beschleunigt und reagieren mit der Oberfläche zu gasförmigen Molekülen, welche über das Pumpsystem entfernt werden. Die Ätzgeschwindigkeit hängt dabei stark von beeinflussbaren Größen wie Plasmaleistung, Kammerdruck, Ätzgas und Oberflächenmaterial ab. Allerdings besitzen auch störende Größen, wie Kontamination auf den Kammerwänden oder der Substratoberfläche, einen Einfluss auf den Ätzprozess. Ein Herstellungsschritt zur Fertigung einer Zach-PP ist das Ätzen einer  $Si_3N_4$ -Schicht mit einem Gasgemisch aus  $CHF_3$  und  $O_2$  [Mele1984]. Durch vorherige Erstellung einer lithografischen Schutzmaske aus PMMA 950K wird gezielt eine Struktur in das Substrat geätzt. Der RIE-Prozess wurde an einer Sentech Si 220 durchgeführt.

Nasschemische Ätzverfahren sind ebenfalls eine wichtige Technologie zur Herstellung von Zach-PP. Mit einem flüssigen Gemisch aus  $HCl$  und  $HNO_3$  (3:1), auch Königswasser genannt, kann eine  $Au$ -Schicht selektiv von einem Substrat aus  $Si$  und  $Si_3N_4$  entfernt werden. Bei einer stark verdünnten Lösung bleibt auch eine PMMA 950K-Schicht stabil, was das strukturierte Ätzen von  $Au$  mit einer lithografischen Schutzmaske erlaubt. Auch eine Mischung aus  $I_2$ ,  $KI$ , und  $H_2O$  (1:2:10) erlaubt das selektive Ätzen einer  $Au$ -Schicht. Beim Ätzen von  $Si$  mit  $KOH$  ist der Prozess nicht vollständig isotrop, sondern hängt von der Kristallorientierung ab. Die Ätzgeschwindigkeit ist für  $\{111\}$ -Oberflächen dabei um etwa zwei Größenordnungen kleiner als für andere Orientierungen [Seidel1990]. Da  $Si_3N_4$ -Schichten nicht geätzt werden, können diese als Masken für strukturierte Ätzprozesse verwendet werden. Eine detaillierte Betrachtung dieses Ätzprozesses folgt in Kapitel 3.2.

### 2.3.5. Weitere verwendete Techniken

Neben der Verwendung der bisher genannten Großgeräte fanden einige weitere Techniken und Technologien zur Herstellung und Charakterisierung von PP sowie zur Probenpräparation für die TEM Einsatz. Bei vielen Techniken ist Übung und Erfahrung, sowie, aufgrund der kleinen Dimensionen der PP und TEM-Proben, eine ruhige Hand nötig.

Der Großteil der PP-Herstellung wird in einem Reinraum durchgeführt. In einem Reinraum ist die Partikelkonzentration in der Raumluft verglichen zu normalen Laboren deutlich re-

duziert, was durch mehrere Luftfilter gewährleistet wird. Eine niedrige Partikelkonzentration ist für die Herstellung von Vorteil, da Dreckpartikel, die sich auf dem PP-Chip absetzen, für ein Versagen der PP sorgen können. Sie können bei ausreichender Größe einen Kurzschluss der isolierenden Schicht bewirken, oder lithografische Prozesse erheblich beeinträchtigen. Trotz des Reinraums ist ein vorsichtiges und sauberes Arbeiten während der gesamten PP-Herstellung zwingend erforderlich.

Für eine schnelle Kontrolle eines Prozessschrittes während der PP-Herstellung ist die Lichtmikroskopie unabdingbar. Während ein modernes Lichtmikroskop (Zeiss Axio) mit einer hohen Auflösung bis zu wenigen hundert Nanometern zur Qualitätsbewertung von lithografischen Strukturen oder *Lift-Off* Prozessen nötig ist, reicht eine einfache Stereolupe zur Probenkontrolle oder PP-Kontaktierung aus.

Eine sorgfältige Probenpräparation ist eine wichtige Voraussetzung für erfolgreiche TEM-Aufnahmen. Je nach Art des Probenmaterials und der Zielsetzung einer TEM-Analyse gibt es unterschiedliche Präparationsmethoden. Einige werden hier kurz erläutert, eine detaillierte Übersicht gibt die Sammlung von Schimmel und Vogell [Schimmel1984]. Bei kristallinen Objekten gibt es neben der FIB-basierten TEM-Lamelle (s. Abschnitt 2.3.2) die konventionelle Vorgehensweise. Dazu wird das Material meist mit Schleifmaschinen und Ionendünnungsanlagen sehr dünn präpariert um eine hohe Elektronentransparenz zu erzeugen. Bei Keilproben wird auf die Ionendünnung verzichtet, da diese verstärkt amorphe Schichten auf der Probe erzeugt.

Biologische Proben werden dahingegen meist mit Hilfe von Mikrotomen für die TEM aufbereitet. Das biologische Material wird dazu chemisch fixiert und in ein Trägermaterial (meist Epoxidharz) eingebettet, wovon mit einem Messer anschließend Dünnschnitte abgetrennt werden, die auf einem TEM-Netz platziert werden. Aufgrund der schwachen Kontraste können die Proben mit Schwermetallen eingefärbt werden, welche jedoch meist Einfluss auf die Struktur haben und somit falsche Ergebnisse liefern können. Alternativ gibt es auch die Cryo-Probenpräparation, bei der das Material schockgefroren wird und so in einem natürlicheren Zustand analysiert werden kann.

Geeignete Proben zur Darstellung der Abbildungseigenschaften einer PP sind NP. Diese sind kommerziell in vielen Größen und Materialien verfügbar und liegen meist in Wasser oder Ethanol als NP-Suspension vor. Die Präparation erfolgt entweder über die Verwendung eines Ultraschallverneblers oder über einfaches Auftröpfen auf einen Trägerfilm. In einem Ultraschallvernebler wird ein kleiner Tropfen der NP-Suspension mit Ultraschall zum Verdampfen gebracht und der Trägerfilm dabei in die entstehende Wolke gehalten, so dass sich eine ausreichende Anzahl an NP auf dem Film absetzt. Beim Auftröpfen wird der Film mit einer Pinzette fixiert und ein Tropfen der NP-Suspension darauf deponiert. Die NP sedimentieren auf dem Film, während das Lösungsmittel verdampft. Bei beiden Methoden ist auf eine geeignete NP-Konzentration in der Suspension zu achten. Trägerfilme bestehen meist aus *aC* und können käuflich erworben oder selbst hergestellt werden. Dazu wird die gewünschte Trägerschicht mit entsprechender Dicke zunächst auf ein frisch gespaltenes Glimmerstück aufgedampft, welches zuvor zur Verminderung der Schichtadhäsion mit einer Seifenlösung benetzt werden kann. Die Schicht wird anschließend durch Abflottieren auf ein TEM-Netz transferiert.

### 3. Herstellung einer Zach-Phasenplatte

*Die erfolgreiche Herstellung einer Zach-PP ist der grundlegende Baustein für diese Arbeit. Das vornehmliche Ziel des Herstellungsprozesses ist eine stabil und zuverlässig funktionierende PP mit wohldefinierten Abmessungen. Daher wurde ein Standardverfahren etabliert, welches im Abschnitt 3.1 detailliert beschrieben wird und einen Kompromiss zwischen Reproduzierbarkeit und Ausschussquote auf der einen, sowie optimierten PP-Abmessungen auf der anderen Seite bietet. Im nachfolgenden Abschnitt 3.2 werden Motivation und Ergebnisse zur Herstellung einer Zach-PP unter ausschließlicher Verwendung von  $Si_3N_4$  als Isolator dargestellt. Abschnitt 3.3 beleuchtet die Optimierung einzelner Schritte des komplexen Verfahrens, wie die Verwendung alternativer Materialien oder die Implementierung einer Heizung.*

### 3.1. Standardverfahren im Überblick

Das Standardverfahren zur Herstellung einer Zach-PP ist ein komplexer und aufwändiger Prozess, in dem die ESL, PVD, RIE und FIB-Technologien zum Einsatz kommen. Das gewünschte Ergebnis ist eine PP mit optimierten Abmessungen bei hoher Reproduzierbarkeit, geringer Ausschussquote und möglichst parallelem Prozess. Der Prozess wurde im Vergleich zur ersten Herstellung [Schultheiss2010] im Rahmen meiner Diplomarbeit umfassend optimiert [Hettler2012]. Das hier vorgestellte Verfahren wurde nochmals in kleineren Aspekten verändert.

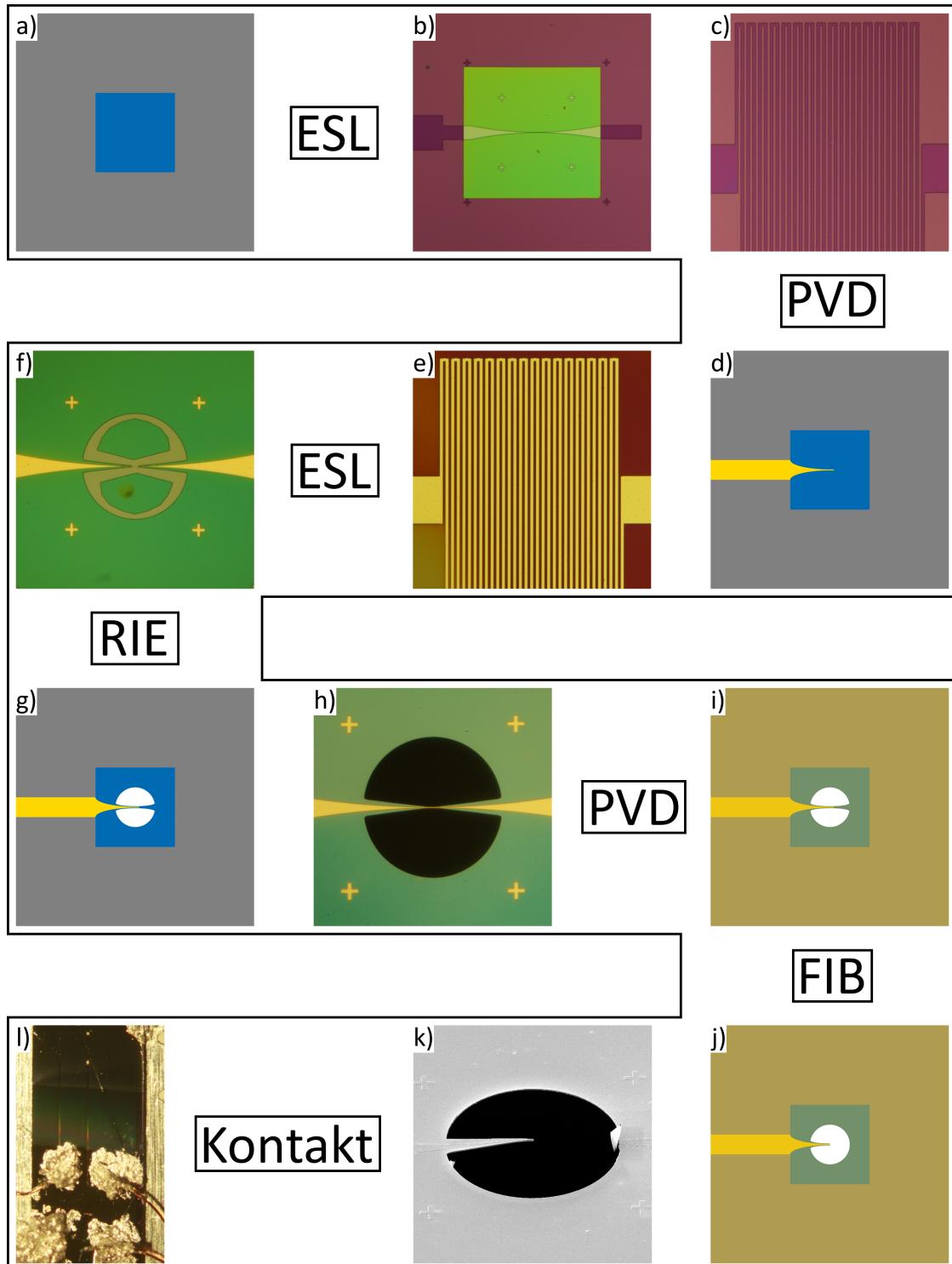
Tabelle 3.1 gibt einen Überblick über die Anforderungen an die PP-Abmessungen, sowie die im Standardverfahren erreichten Größen. Der Aperturdurchmesser sollte dem Informationslimit des Mikroskops entsprechen, um bei maximal erreichbarer Auflösung einen optimalen Kontrast zu gewährleisten. Dieser Durchmesser ist für die erreichbare Stegbreite limitierend, denn die Steglänge steigt mit größeren Blenden, während die Stegstabilität sinkt. Um eine Blockade von Raumfrequenzen in der BFP zu minimieren, sollte die Stegbreite bei ausreichender Stabilität so klein wie möglich gewählt werden.

Simulationen des elektrostatischen Potentials der Zach-PP ergaben einen Zusammenhang zwischen der gewählten Elektrodengeometrie und der erreichbaren *Cut-on* Frequenz [Hettler2012]. Als Konsequenz sollte die Elektrodenbreite minimal und die Elektrodenhöhe maximal gewählt werden. Da mit steigender Elektrodenhöhe allerdings auch die erforderliche Schichtdicke des Isolators steigt, kann diese nur leicht verbessert werden und liegt im Standardverfahren meist zwischen 80 - 120 nm. Weiter ist zu beachten, dass die freie Elektrodenfläche (Breite x Höhe) an der Spitze nicht zu klein wird, da diese in direktem Zusammenhang mit der erreichbaren Phasenschiebung  $\varphi_{PP}$  steht. Geringere Breiten erfordern für gleiche  $\varphi_{PP}$  demnach höhere Spannungen  $U_{PP}$ . Um zu hohe  $U_{PP}$  zu vermeiden, darf die Elektrodenbreite daher nicht zu klein sein. Als guter Kompromiss zwischen optimierter *Cut-on* Frequenz und ausreichender freier Elektrodenfläche hat sich eine Breite von 300 nm erwiesen.

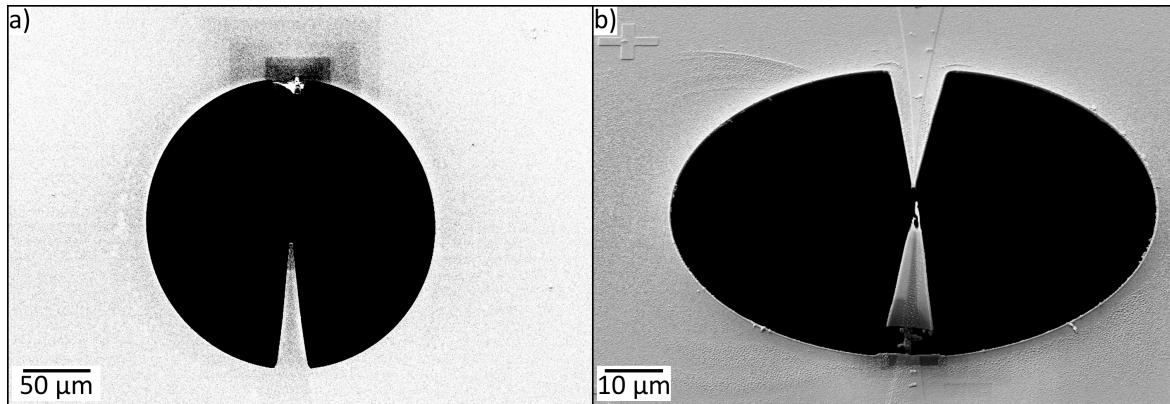
Das Herstellungsschema ist schematisch in Abbildung 3.1 dargestellt und wird hier nur grob skizziert, im Anhang A1 befindet sich eine ausführliche Prozessbeschreibung inklusive aller benötigten Parameter. Ausgehend von einem kommerziell erworbenen Chip mit zwei nahe beieinander liegenden freitragenden  $Si_3N_4$ -Membranen (Silson Ltd., Northhampton, England) wird die Elektrodenstruktur samt Heizung in eine Lackschicht geschrieben, welche im anschließenden PVD-Prozess in eine  $Cr/Au$ -Schicht transferiert wird. Die  $Cr$ -Schicht wirkt als Haftschicht für das  $Au$  und ist nur 3,5 nm dick. Die Elektrode befindet sich dabei auf der freitragenden  $Si_3N_4$ -Membran, welche meist eine Dicke von 100 oder 200 nm aufweist und

	Anforderungen	Größe
Aperturdurchmesser	Informationslimit	90 $\mu m$
Stegbreite	Klein - Minimale Blockade	1 - 1,3 $\mu m$
Elektrodenbreite	Klein - Optimierte $u_C$	300 nm
Elektrodenhöhe	Groß - Optimierte $u_C$ , $\varphi_{PP}/U_{PP}$ groß	80-120 nm
Isolatordicke	Dünn - Isolation ausreichend für $U_{PP}$	175-220 nm

**Tabelle 3.1.:** Anforderungen an die Abmessungen einer PP und erreichbare Dimensionen.



**Abbildung 3.1.:** Darstellung des Herstellungsschemas einer Zach-PP mit schematischen Zeichnungen sowie mit Lichtmikroskopie und REM-Aufnahmen. Ausgehend vom (a) gekauften Rohling wird (b) mittels ESL die Elektrode samt Zuleitungen und (c) die Heizung in den Lack strukturiert. (d,e) Im anschließenden PVD-Prozess wird beides in eine *Cr/Au* Schicht transferiert. (f) In einem weiteren Lithografieprozess wird die Apertur als Rahmen um die Elektrode positioniert ehe sie (g,h) in einem RIE-Prozess entfernt wird. (i) Drei weitere PVD-Prozesse (2x *Cr/Au* und *Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*) erzeugen das gewünschte Schichtsystem ehe (j,k) mit dem FIB der Steg durchtrennt wird. (l) Die PP wird abschließend kontaktiert und ist für die Implementierung bereit.



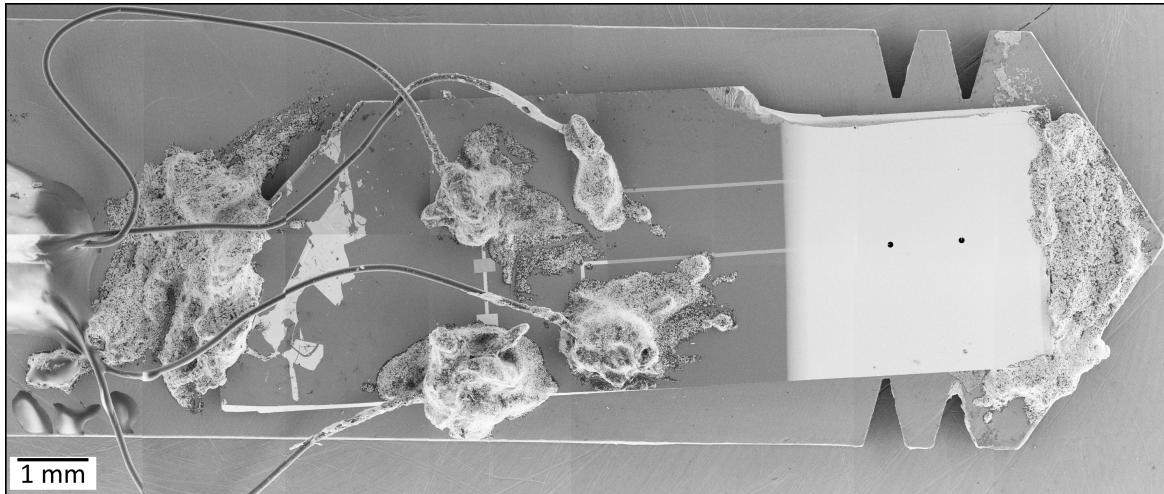
**Abbildung 3.2.:** (a) FIB-induzierte SE-Abbildung einer PP-Blende nach Durchschneiden des Steges. Im SE-Signal ist die Oberflächenschädigung am oberen Steganfang sowie an der verbleibenden Stegspitze deutlich zu erkennen. (b) REM-Aufnahme einer fertiggestellten PP. Auch hier ist die Schädigung am aufgestellten Steg zu erkennen.

zwischen 100x100 und 500x500  $\mu\text{m}^2$  groß ist. Die Form der Elektrode (Abbildung 3.1b) weist die gewünschte Breite nur in der Mitte der Membran auf, um den Widerstand der Leiterbahn möglichst gering zu halten. Zusätzlich zur Elektrode werden Marker um die Elektrodenmitte platziert um eine erfolgreiche Orientierung der Blendenlithografie im zweiten ESL-Prozess zu gewährleisten. Die geeignete Wahl von Struktur und Position der Heizung wird in Kapitel 3.3.2 beschrieben.

Der nächste Schritt ist die Lithografie der Apertur, von welcher jedoch nur der Rahmen belichtet wird (Abbildung 3.1f). Dies gewährt im folgenden RIE-Prozess scharfe Blendenkanten und verhindert ein Einreißen der freitragenden Membran. Die Kombination aus ESL- und RIE-Prozess ist der kritische Schritt in der PP-Herstellung. Je schmäler die Stegbreite gewählt wird, desto häufiger kommt es beim Ätzprozess zu einem Reißen des Steges in der Mitte. Da sich beide Hälften des durchtrennten Steges im nachfolgenden geheizten PVD-Prozess verbiegen, führt dies zu einem Versagen der PP. Die lithografierte Stegbreite im Standardprozess beträgt 800 nm, was durch die weiteren PVD-Prozesse zu einer resultierenden Stegbreite von 1 - 1,3  $\mu\text{m}$  führt.

Nach dem RIE-Prozess wird die PP mit der zweiten isolierenden Schicht aus  $\text{Al}_2\text{O}_3$  bedampft. Die PP wird dabei geheizt um die Rauheit der Schicht zu minimieren. Anschließend werden Rück- und Vorderseite der PP mit einer abschirmenden  $\text{Cr}/\text{Au}$ -Schicht bedeckt. Da die Beschichtung der Vorderseite unter Rotation der PP geschieht, sind auch die Seiten des Stegs abgeschirmt. Die Vor- und Nachteile einer möglichen Variation des Materials der einzelnen Schichten werden in den Kapiteln 3.2 und 3.3.1 beleuchtet. Die finale Beschichtung der PP besteht schließlich aus  $a\text{C}$ , welche Kontamination und Aufladung minimiert [Glaeser2013].

Das abschließende Durchtrennen des Steges geschieht mit Hilfe der FIB-Technologie. Dazu trennt man den Steg zunächst in der Mitte, um anschließend die nicht benötigte Hälfte am Blendenrand zu durchtrennen. Dabei trägt man zunächst einen Großteil der Stegbreite ab, bis nur noch eine kleine Verbindung zwischen Blende und verbleibender Steghälfte besteht. Beim Durchschneiden dieser Verbindung stellt sich die Steghälfte in den Strahl, wie in den Abbildungen 3.1k und 3.2 zu erkennen ist. Abschließend wird die Stegspitze mit einem niedrigen



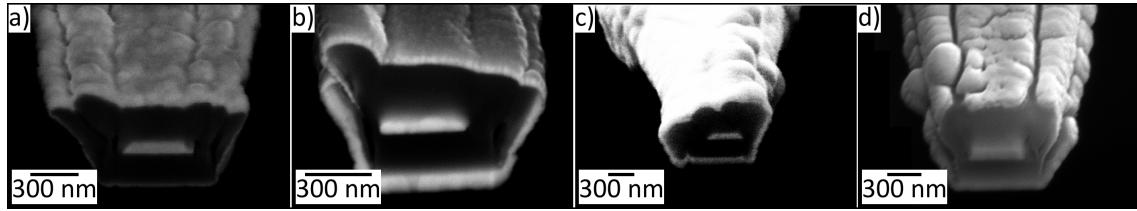
**Abbildung 3.3.:** Übersichtsaufnahme einer kontaktierten PP bestehend aus zusammengefügten REM-Aufnahmen. Von links nach rechts sind erkennbar: Nichtleitender Klebefleck zur Befestigung der Drähte, leitend kontaktierter PP-Chip auf Halterplättchen, vier Kontaktstellen der Heizung, Erde und PP, Zuleitungen der Elektrode und Heizung, abschirmende Goldschicht und Blendenlöcher beider PP.

Strahlstrom poliert, um eine glatte Oberfläche zu garantieren.

Aufgrund der starken Wechselwirkung des FIB mit dem Probenmaterial gilt es, eine Strahlenschädigung der Oberfläche zu vermeiden. Abbildung 3.2 zeigt zwei Beispiele einer durch den FIB induzierten Strahlenschädigung an fertiggestellten PP. Während sich die Schädigung in der REM-Aufnahme (Abbildung 3.2b) auf den unteren, abgetrennten Steg beschränkt, wurde bei der Herstellung der PP in der FIB-induzierten SE-Abbildung (Abbildung 3.2a) nicht vorsichtig genug gearbeitet. Die dunkel erscheinende Schädigung an der Stegspitze ist unerwünscht und kann zu verstärkten Aufladungen in PP TEM-Aufnahmen führen. In beiden Abbildungen ist ebenfalls zu erkennen, dass sich die durchtrennte Steghälfte nur schwer komplett entfernen lässt, sondern sich im *Ga*-Ionenstrahl aufstellt. Dies führt jedoch zu keiner Beeinträchtigung bei der Anwendung in der TEM.

Dann ist die PP zur Kontaktierung bereit, bei welcher die mikroskopischen Kontaktpads auf dem PP-Chip mit makroskopischen Drähten verbunden werden, um die Spannungsversorgung der PP zu gewährleisten. Abbildung 3.11 zeigt die erfolgreiche Kontaktierung eines PP-Chips mit *Ag*-haltigem leitfähigem Klebstoff (E-Solder 3021). Zwei PP sowie Heizung und Erdkontakt müssen über die  $300 \mu\text{m}^2$  großen Kontaktpads (unter dem Klebstoff begraben) leitend kontaktiert werden. Um einen Kurzschluss zu vermeiden, ist darauf zu achten dass sich die Klebstoffflecken nicht untereinander berühren. Die Drahtstabilität wird während des Trocknungsvorgangs des Klebstoffs durch eine vorhergehende Befestigung der Drähte auf dem Halterplättchen mit handelsüblichem 2-Komponenten Klebstoff verbessert.

Einen Überblick über eine kontaktierte PP gibt Abbildung 3.3. Am linken Rand ist der nichtleitende Klebefleck zur Stabilisierung der Drähte zu erkennen, welche auf den Kontaktpads des PP-Chips mit leitendem Klebstoff befestigt sind. Der linke untere Draht ist der Erdkontakt, er ist mit der Heizung sowie dem Halterplättchen und damit auch der Abschirmung der PP kontaktiert. Die anderen Drähte sind jeweils nur auf einem der PP-, bzw. dem Heizungs-



**Abbildung 3.4.:** Vier REM-Aufnahmen von PP-Spitzen. Die Elektrodenbreite beträgt etwa 400 nm und die Stegbreiten sind a) 1,2  $\mu\text{m}$ ; b) 1  $\mu\text{m}$ ; c) und d) 1,3  $\mu\text{m}$ . Das Schichtsystem aus zentraler Elektrode, umgebendem isolierenden Material und Abschirmung ist in allen Aufnahmen klar erkennbar. Die zusätzliche Kohlenstoffschicht zum Schutz vor Kontamination und Aufladung ist in b) durch ihren dunklen Kontrast sichtbar.

kontaktpad befestigt und stellen deren Spannungsversorgung sicher. Neben den Zuleitungen der Elektrode und der Heizung, die jeweils hell erscheinen, ist auch die isolierende  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Schicht mit schwach dunklem Kontrast zu erkennen. Die rechte Chipseite ist von der hellen  $\text{Au}$ -Abschirmung bedeckt und zeigt die beiden Aperturen der PP.

Nach der Kontaktierung liefert ein Spannungstest mit dem Keithley SM 2400 erste Auskunft über die Funktionsfähigkeit der einzelnen PP. Die isolierte Elektrode ist vergleichbar mit einem offenen Mikrokoaxialkabel, welches sich wie ein Kondensator verhält. Trotz der Isolierung fließt beim Anlegen von Spannungen bis zu  $U_{PP} = 1 \text{ V}$  meist ein sehr kleiner Leckstrom im Bereich von einigen nA. Ist der Stromfluss beim Test zu klein oder zu groß spricht das meist entweder für eine schlechte Kontaktierung oder einen Kurzschluss. Endgültig kann erst nach der Implementierung in ein Mikroskop über die Funktionsfähigkeit geurteilt werden. Das Thema Kontaktierung und Implementierung wird in Kapitel 3.3.2 näher behandelt.

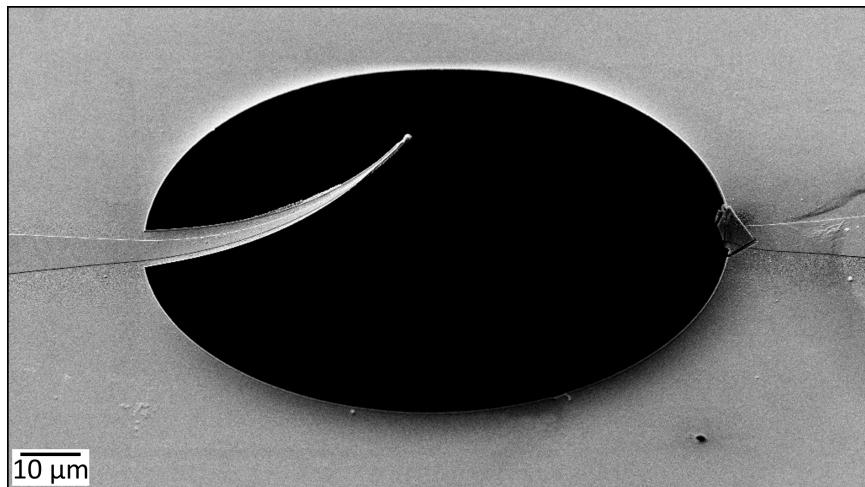
Wichtig für die Charakterisierung und das Potential einer PP ist auch die REM-Aufnahme der PP-Spitze. Abbildung 3.4 zeigt vier Spitzen von nach dem Standardverfahren hergestellten PP, die allesamt in dieser Arbeit Verwendung finden. Das Schichtsystem aus zentraler  $\text{Au}$ -Elektrode, isolierender  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Schicht und der  $\text{Au}$ -Abschirmung ist in allen Aufnahmen erkennbar. Die Schutzschicht aus  $a\text{C}$  liefert aufgrund der zur Aufnahme verwendeten Hochspannung von 10 kV nur wenig Kontrast, in Abbildung 3.4b ist sie aufgrund der großen Dicke dennoch als dunkler Film auf der Oberseite sichtbar.

Trotz großer Sorgfalt und vorsichtigem Arbeiten ist die Ausschussquote des Herstellungsprozesses hoch, so dass nur etwa jede zweite PP als Kandidat für einen Einbau in das Transmissionselektronenmikroskop in Frage kommt.

## 3.2. Zach-Phasenplatte mit Isolierung aus reinem Siliziumnitrid

Die Verwendung von zwei unterschiedlichen isolierenden Materialien,  $Al_2O_3$  und  $Si_3N_4$ , führt zu Einschränkungen des Anwendungsbereichs der Zach-PP. Ein negativer Aspekt tritt in Verbindung mit der Heizung auf, welche zur Verringerung der Kontamination betrieben wird. Die Unterschiede im thermischen Ausdehnungsverhalten beider Schichten erzeugt ein permanentes Verbiegen des Steges - auch nach erfolgter Abkühlung. Abbildung 3.5 zeigt eine Zach-PP nach einem Heizvorgang auf etwa 90°C. Der Steg weist eine deutliche Verbiegung auf und die PP ist dadurch in ihrer Anwendung in der TEM eingeschränkt. Dieses Verhalten legt die Verwendung von zwei identischen Isolationsschichten mit gleichen Materialeigenschaften nahe.

Da die  $Si_3N_4$ -Schicht bereits auf dem erworbenen Chip vorhanden ist, wäre für deren Ersetzung ein zusätzlicher Prozessschritt nötig. Der erste Versuch zur Herstellung einer Zach-PP mit zwei identischen Isolationsschichten zielte daher auf die Herstellung einer zweiten  $Si_3N_4$ -Schicht ab. Die Schicht auf dem erworbenen Chip wurde mittels eines CVD-Verfahrens hergestellt, welches dem LEM nicht zur Verfügung steht. Die Herstellung von  $Si_3N_4$ -Schichten ist alternativ auch mit einem MS-Prozess möglich, welcher in den in der Folge präsentierten Versuchen am IAM durch Sven Ulrich und Mitarbeiter durchgeführt wurde. Im Abschnitt 3.2.1 folgt die Darstellung der experimentellen Ergebnisse der Kombination aus gekaufter CVD- und MS-Schicht bevor die Resultate zur Herstellung einer freitragenden  $Si_3N_4$ -Membran geschildert werden.



**Abbildung 3.5.:** REM-Aufnahme einer Zach-PP nach einem Heizprozess auf 90°C. Die starke Verbiegung des Steges beruht auf den unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten der beiden isolierenden Schichten aus  $Al_2O_3$  und  $Si_3N_4$ .

### 3.2.1. Kombination aus CVD- und MS-Schicht

Zur Herstellung einer Zach-PP mit zwei isolierenden Schichten aus  $Si_3N_4$  wurde im herkömmlichen Herstellungsprozess (Abbildung 3.1) der PVD-Aufdampfprozess der  $Al_2O_3$ -Schicht in Schritt (i) durch die Aufbringung einer zweiten  $Si_3N_4$ -Schicht bei Raumtemperatur (RT)

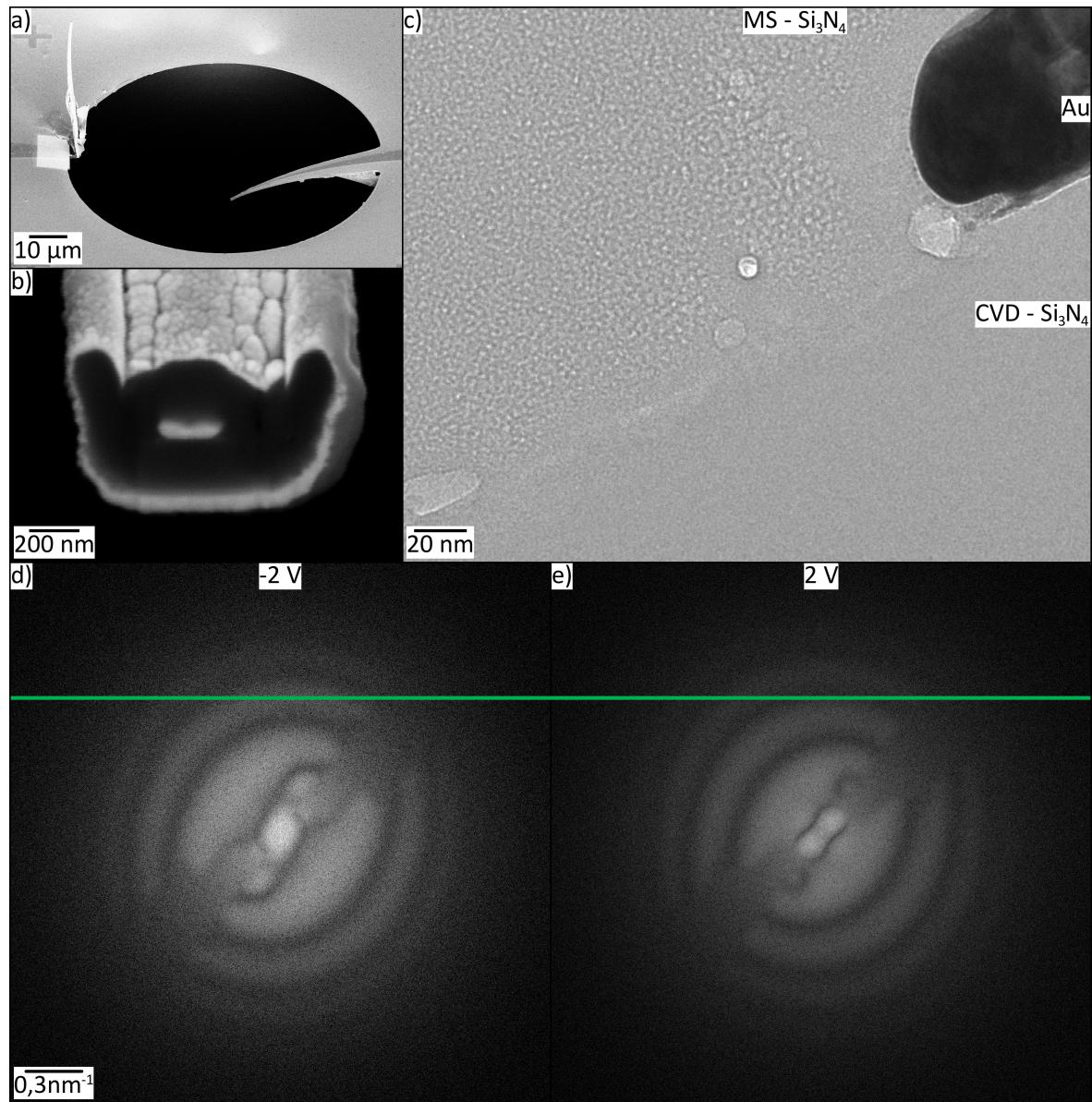
mit der MS-Anlage des IAM ersetzt. Abbildung 3.6 fasst die damit erzielten experimentellen Ergebnisse zusammen. Die MS-Schicht ist deckend, elektrisch isolierend und weist nur eine geringe Rauheit auf, wie in der REM-Aufnahme der PP-Spitze zu erkennen ist (Abbildung 3.6b). Allerdings gibt es starke strukturelle Unterschiede zu der gekauften CVD-Schicht, was zu einem Verbiegen des Steges der fertiggestellten Zach-PP führt (Abbildung 3.6a). Diese Unterschiede sind in der TEM-Aufnahme einer mittels FIB hergestellten Querschnittsprobe der Zach-PP sichtbar (Abbildung 3.6c). Während die CVD-Schicht einen homogenen Kontrast zeigt, ist in der MS-Schicht eine starke Kontrastvariation erkennbar. Trotz der Verbiegung des Steges und der strukturellen Unterschiede war ein Einbau in das Transmissionselektronenmikroskop samt erfolgreicher Anwendung möglich. In den Diffraktogrammen von zwei TEM-Aufnahmen bei verschiedener angelegter Spannung ist der Einfluss der Phasenschiebung auf die PCTF anhand der Verschiebung der Thon-Ringe klar erkennbar (Abbildung 3.6d und e). Störende Aufladungen nahe der Spitze des Steges beeinträchtigten allerdings die Eigenschaften der PP und erforderten einen Ausbau.

Eine Verbesserung der Qualität der MS-Schicht ist durch Heizen des Substrates während des Aufdampfprozesses möglich. Die Aufbringung bei erhöhter Temperatur führte jedoch stets zu einem Reißen der gesamten Membran, so dass die Herstellung einer Zach-PP mit einer Kombination aus CVD-Schicht und MS-Schicht nicht erfolgreich war. Die folgenden Experimente hatten daher zum Ziel, eine freitragende  $Si_3N_4$ -Membran aus einer MS-Schicht und damit eine PP mit zwei auch strukturell identischen isolierenden Schichten herzustellen.

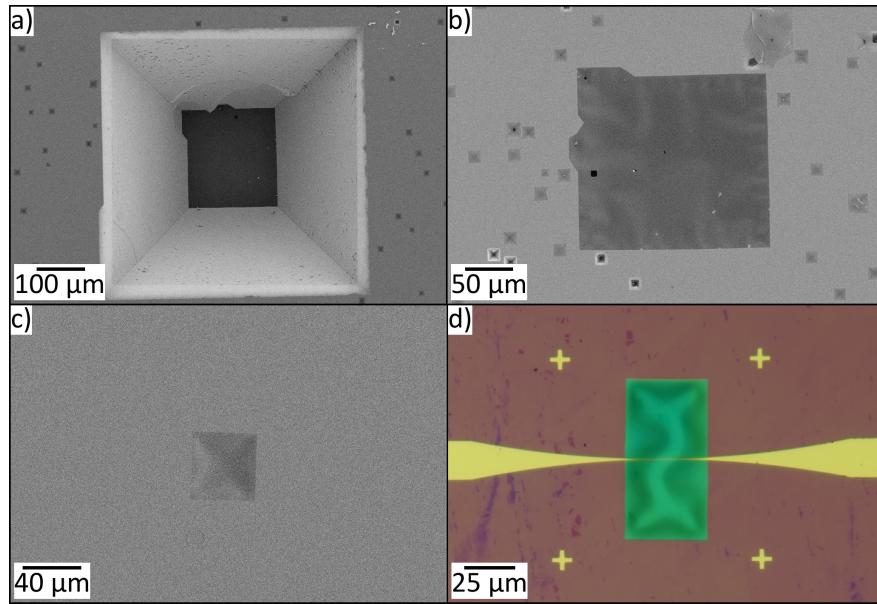
### 3.2.2. Herstellung einer freitragenden Siliziumnitrid-Membran

Das anisotrope Nassätzen von  $Si$  mit  $KOH$  ist der grundlegende Prozess zur Herstellung einer freitragenden  $Si_3N_4$ -Membran [Seidel1990]. Ein  $Si$ -Wafer in (100)-Orientierung wird dazu beidseitig mit  $Si_3N_4$  beschichtet, welches auf einer Seite mit einem ESL- und RIE-Prozess auf einem Fenster mit  $500 \times 500 \mu m^2$  entfernt wird.  $Si_3N_4$  ist ätzresistent gegenüber der  $KOH$ -Lauge, so dass diese nur das freiliegende  $Si$  angreift. Aufgrund der Anisotropie des Ätzprozesses bilden sich invertierte Pyramiden im  $Si$ , wie in Abbildung 3.7a zu erkennen ist. Nach ausreichend langer Dauer ist das  $Si$  über die komplette Dicke des Wafers entfernt und nur das  $Si_3N_4$  auf der Vorderseite verbleibt. Eine solche freitragende Membran ist in Abbildung 3.7b sichtbar, welche nun als Ausgangspunkt des Standardverfahrens zur Herstellung einer Zach-PP verwenden werden kann. Die in Abbildung 3.7a und b dargestellte Membran basiert auf einer bei  $500^\circ C$  aufgebrachten MS-Schicht und zeigt einen erheblichen Nachteil. Obwohl die  $Si_3N_4$ -Schicht selbst nicht geätzt wird, scheint es nanoskopisch kleine *pinholes* zu geben, durch welche die Ätzlauge dringt und das darunterliegende  $Si$  angreift. Dies ist an den vielen dunklen Quadraten in Abbildung 3.7b zu erkennen und kann zu einem Aufplatzen der Schicht führen.

Um die Anzahl der *pinholes*, welche ihren Ursprung vermutlich in winzigen Dreckpartikeln vor dem MS-Prozess haben, zu verringern, erfolgte die Herstellung der  $Si_3N_4$ -Schicht im nächsten Versuch in drei Etappen, wobei das Substrat zwischen jedem MS-Prozess gereinigt wurde. Das Resultat war eine deutlich verringerte Anzahl an *pinholes*, so dass die hergestellte Membran sich zur Herstellung einer Zach-PP eignet (Abbildung 3.7c). Abbildung 3.7d zeigt



**Abbildung 3.6.:** Ergebnisse der Herstellung einer Zach-PP mit zwei Isolationsschichten aus  $Si_3N_4$ . (a) REM-Aufnahme einer Zach-PP. Der Steg verbiegt sich nach Durchschneiden mit dem FIB aufgrund der unterschiedlichen Eigenschaften der CVD- und MS-Schicht. (b) Die REM-Aufnahme der PP-Spitze zeigt das Schichtsystem aus Au und  $Si_3N_4$ . (c) Das am Philips CM200 ST FEG ohne Objektivblende aufgenommene TEM-Bild zeigt Elektrode und isolierende Schichten der PP im Querschnitt. Qualitative Unterschiede zwischen CVD- und MS-Schicht (aufgebracht bei RT) sind deutlich erkennbar. (d) und (e) Diffraktogramme von TEM-Aufnahmen unter Verwendung der Zach-PP aus (a) und (b). Die Thon-Ringe verschieben sich bei einer Änderung der angelegten Spannung von (d) -2 V zu (e) 2 V.



**Abbildung 3.7.:** Herstellung einer  $Si_3N_4$ -Membran mit  $KOH$ . REM-Aufnahmen der (a) Rück- und (b) Vorderseite einer freitragenden Membran. Pyramidale Ätzstruktur und unerwünschte *pinholes* sind klar erkennbar. (c) Bei Verwendung einer dreilagigen  $Si_3N_4$ -Schicht ist die Anzahl der *pinholes* deutlich reduziert. (d) Die lichtmikroskopische Aufnahme zeigt, dass die Stabilität der freitragenden Membran ausreichend ist, um die Lithografie der Elektrode durchzuführen. Die verbleibende Eigenspannung ist allerdings am Helligkeitsverlauf innerhalb der Membran zu erkennen.

die Membran der Zach-PP nach Schritt (e) des Standardverfahrens (Abbildung 3.1) mit lithografierter Elektrode. Im nachfolgenden RIE-Prozess führte die ausgeprägte Eigenspannung der Schicht, die an den Kontrastvariationen innerhalb der Membran erkennbar ist (Abbildung 3.7d), jedoch zu einem Reißen der Membran, so dass keine Zach-PP fabriziert werden konnte. Durch eine Veränderung der Parameter im MS-Prozess gelang die Reduktion der Eigenspannung der  $Si_3N_4$ -Schicht. Die so hergestellte Schicht ist allerdings nicht mehr beständig gegenüber der  $KOH$ -Ätzlauge, weshalb die Experimente zur Herstellung einer Zach-PP mit Isolierung aus reinem  $Si_3N_4$  nicht weiter verfolgt wurden.

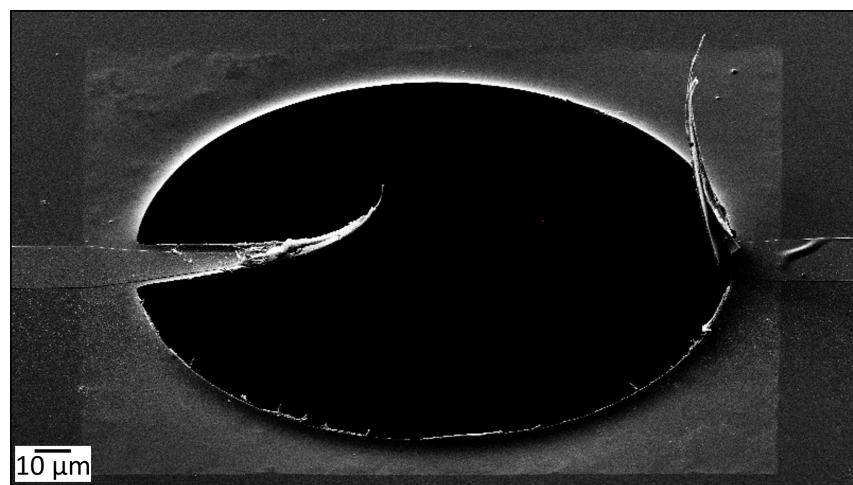
### 3.3. Weitere Optimierungsversuche

Neben den Versuchen zur Herstellung einer Zach PP mit zwei isolierenden Schichten aus  $Si_3N_4$  gibt es weitere Ansätze, um den Fabrikationsprozess zu optimieren oder zu vereinfachen. Dabei war stets eine verlässlichere Zach-PP mit verbesserten Eigenschaften Ziel und Motivation der Versuche. Die Verwendung alternativer Materialien, Experimente zur Struktur und Position der Heizung sowie die Optimierung von Kontaktierung und Implementierung der PP werden in den folgenden Abschnitten näher beleuchtet.

#### 3.3.1. Untersuchung alternativer Materialien

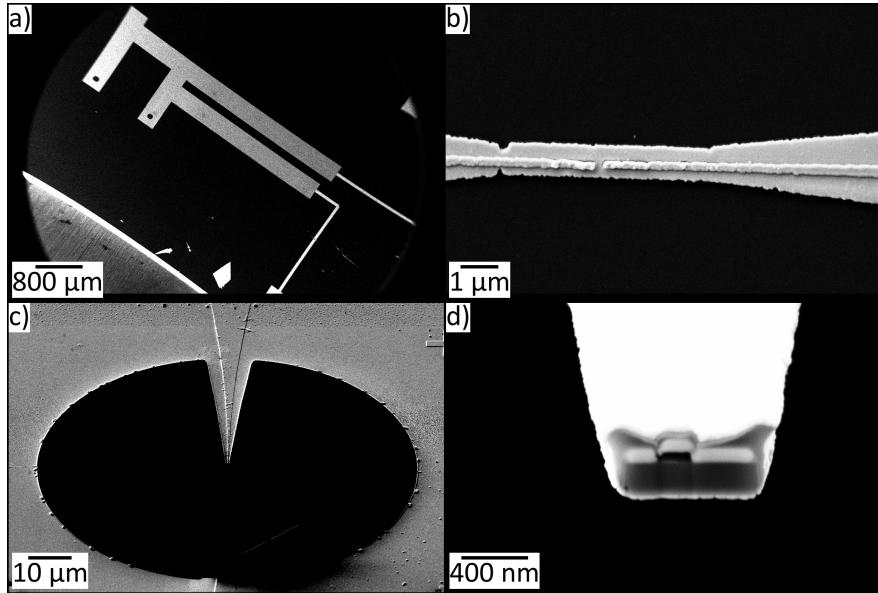
Alternativ zur Herstellung einer Zach-PP mit zwei isolierenden Schichten aus  $Si_3N_4$  besteht auch die Möglichkeit, die PP ausschließlich mit  $Al_2O_3$  herzustellen. Dazu wird nach dem Aufdampfen der  $Al_2O_3$ -Schicht (Schritt (i) in Abbildung 3.1) die  $Si_3N_4$ -Membran von der Rückseite in einem RIE-Prozess entfernt. Durch erneute, nun rückseitige Bedampfung der PP mit  $Al_2O_3$  ist die Au-Elektrode von zwei  $Al_2O_3$ -Schichten umgeben. Allerdings ist diese Methode in der Praxis nicht realisierbar, da der Steg aus reinem  $Al_2O_3$  während des zweiten, ebenfalls geheizten Aufdampfprozesses reißt.

Als alternative Keramiken zu  $Al_2O_3$  wurden  $SiO_2$  und  $HfO_2$  getestet. Beide Materialien ergeben auch durch PVD-Prozesse bei RT eine homogene Schicht mit geringer Rauheit. Die Herstellung einer Zach-PP mit zwei isolierenden Schichten aus  $SiO_2$  war erfolgreich, die geringe Härte von  $SiO_2$  ist jedoch nicht ausreichend um die nötige Stegstabilität zu garantieren. Abbildung 3.8 zeigt einen stark verbogenen Steg der PP aus  $SiO_2$ , welcher sich unter Beleuchtung mit Elektronen oder dem FIB bewegt.



**Abbildung 3.8.:** REM-Aufnahme einer Zach-PP mit isolierender Schicht aus  $SiO_2$ . Die niedrige Härte des Materials führt zu einem starken Verbiegen des Stegs während der Beleuchtung mit Elektronen oder dem FIB.

Aufgrund der hohen dielektrischen Konstante und der damit verbundenen guten elektrischen Isolierung sowie der Härte bietet sich  $HfO_2$  als Material für die Isolationsschicht der Zach-PP an. Erste Versuche ergaben, dass beim Aufdampfen von  $HfO_2$  in der Lesker PVD75 unter normalen Bedingungen ein Teil des  $O_2$  verloren geht und die Stöchiometrie auf dem Substrat

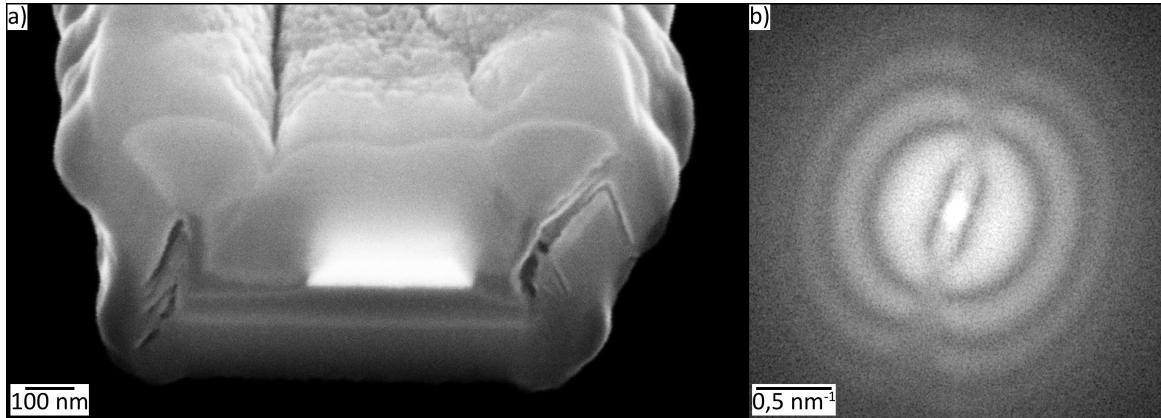


**Abbildung 3.9.:** REM-Aufnahmen einer Zach-PP mit  $HfO_2$  als zweiter isolierender Schicht. (a) Nach der ESL wurde die Isolationsschicht ebenfalls lithografiert und mit  $HfO_2$  bedampft. Die helle Schicht bedeckt die Elektrode, lässt aber zwei Kontaktpads frei. (b) Nach einem RIE-Prozess verbleibt der dünne Steg. (c) Die REM-Aufnahme der fertiggestellten PP zeigt Steg und Blende. (d)  $HfO_2$  erscheint im Bild der Stegspitze hell.

nicht erhalten bleibt. Dies führt zu einem Verlust der elektrischen Isolation der  $HfO_2$ -Schicht, was allerdings durch eine Erhöhung des  $O_2$ -Partialdrucks während des Prozesses und dadurch korrekter Stöchiometrie der Schicht vermieden werden kann.

Abbildung 3.9 zeigt die Ergebnisse der Herstellung einer Zach-PP mit  $HfO_2$  als zweiter Isolationsschicht. Anstatt direkt nach der ESL der Elektrode die Blende mittels RIE freizulegen, wurde die Elektrode in einem weiteren ESL-Schritt mit  $HfO_2$  bedeckt und isoliert (Abbildung 3.9a). Die Entfernung der unbedeckten  $Si_3N_4$ -Membran hinterlässt im nachfolgenden RIE-Prozess einen dünnen Steg (Abbildung 3.9b), welcher durch weitere PVD-Schritte in die gewohnte Zach-PP überführt wird. Abbildung 3.9c und d zeigen ein Übersichtsbild der Blende sowie das Schichtsystem an der Spitze des Stegs, in dem  $HfO_2$  aufgrund seiner hohen Ordnungszahl hell erscheint. Bei dieser PP fehlt allerdings die Elektrode, da diese in einem Nassätzprozess mit Königswasser angegriffen wurde. Trotz dieser vielversprechenden ersten Ergebnisse wurde die Herstellung einer Zach-PP mit zwei isolierenden Schichten aus  $HfO_2$  nicht weiter verfolgt. Potenziell könnten mit  $HfO_2$  aufgrund der höheren Isolationsfähigkeit und größeren Härte dünnerne Schichten gewählt werden.

Neben der Variation des Isolatormaterials birgt auch die Veränderung der abschirmenden Schicht Optimierungsmöglichkeiten. Die Untersuchung kontrastverstärkender Blenden zeigte, dass  $Ti$  in Kombination mit  $aC$  zu weniger Aufladungen oder Kontamination als  $Au$  führt [Glaeser2013]. Die Übertragung auf eine Zach-PP ist in Abbildung 3.10 dargestellt. Die isolierende Schicht aus  $Ti$  weist in der REM-Aufnahme der PP-Spitze im Vergleich zu der  $Au$ -Elektrode eine deutlich geringere Helligkeit auf (Abbildung 3.10a). Obwohl mit dieser PP im Mikroskop keine Phasenschiebung generiert werden konnte, zeigt diese nur sehr we-



**Abbildung 3.10.:** (a) REM-Aufnahme der Spitze einer Zach-PP mit  $Ti$  als äußerer Abschirmung. Die  $Au$ -Elektrode erscheint gegenüber den isolierenden Schichten aus  $Si_3N_4$  und  $Al_2O_3$  hell. (b) Diffraktogramm einer TEM-Aufnahme eines amorphen Testobjekts unter Verwendung der PP aus (a) im Zeiss 912Ω. Runde Thon-Ringe lassen auf geringe Aufladung und Kontamination schließen.

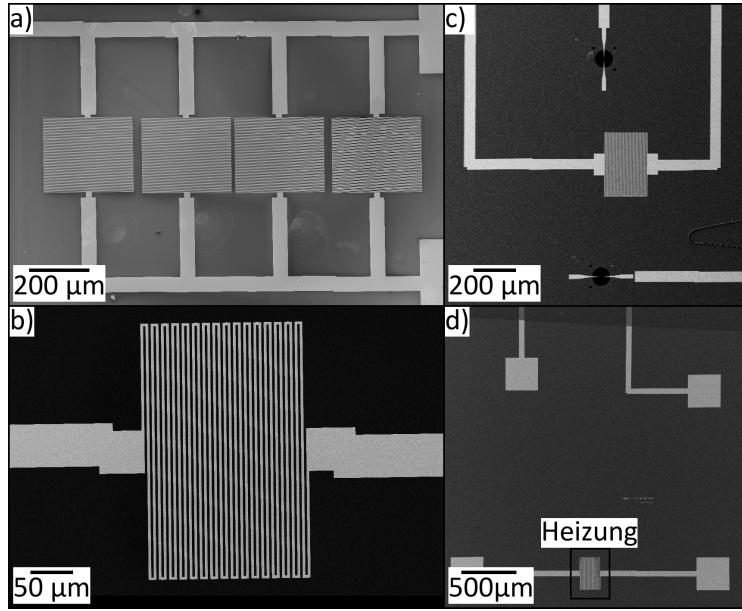
nig Kontamination und Aufladung, wie an den runden Thon-Ringen in Abbildung 3.10b zu erkennen ist.

### 3.3.2. Struktur und Position der Heizung

Die Implementierung der Heizung verbessert die Abbildungsbedingungen der Zach-PP wesentlich [Hettler2012]. Die Heizung sollte dabei bezüglich ihrer Position auf dem PP-Chip sowie ihrer Struktur und dem damit verbundenen Widerstand optimiert werden. Abbildung 3.11 gibt eine Übersicht über verschiedene Möglichkeiten. Die zuerst gewählte Struktur mit einem Gesamtwiderstand von  $\approx 4\text{ k}\Omega$  besteht aus vier Elementen mit  $1\text{ }\mu\text{m}$  breiten Leiterbahnen (Abbildung 3.11a, [Hettler2012]). Zum Betrieb bei Temperaturen bis zu  $90^\circ\text{C}$  sind Spannungen von etwa  $40\text{ V}$  nötig, was sich in den Experimenten als zu hoch herausgestellt hat. Zusätzlich ist der Abstand von  $1\text{ }\mu\text{m}$  zwischen den einzelnen Leiterbahnwindungen relativ klein, was zu einem fehlerhaften *Lift-off* Prozess führen kann. Eine optimierte Struktur ist durch ein einzelnes Heizungselement mit einem Widerstand von  $\approx 1\text{ k}\Omega$  gegeben (Abbildung 3.11b). Damit die Heizleistung nahe der PP-Spitze aufgebracht wird, wurde die Position in einem Versuch zwischen die beiden auf einem gekauften Chip vorhandenen  $Si_3N_4$ -Membranen lithografiert (Abbildung 3.11c). Aufgrund der zum Betrieb der Heizung hohen benötigten Spannungen und Stromstärken ist die elektrische Isolierung durch die abdeckende  $Al_2O_3$ -Schicht jedoch nicht mehr gegeben und es kommt zu einem Kurzschluss. Die Heizung ist im Standardverfahren daher hinter den Kontaktspitzen der Elektroden angeordnet, was einen guten Kompromiss zwischen Nähe zu den PP-Stegen und stabilem Betrieb im Mikroskop bietet (Abbildung 3.11d).

### 3.3.3. Kontaktierung und Implementierung

Eine stabile Spannungsversorgung der PP ist nur durch eine leitende Kontaktierung der Elektrode und der äußeren Abschirmung gewährleistet. Eine Möglichkeit der Kontaktierung ist

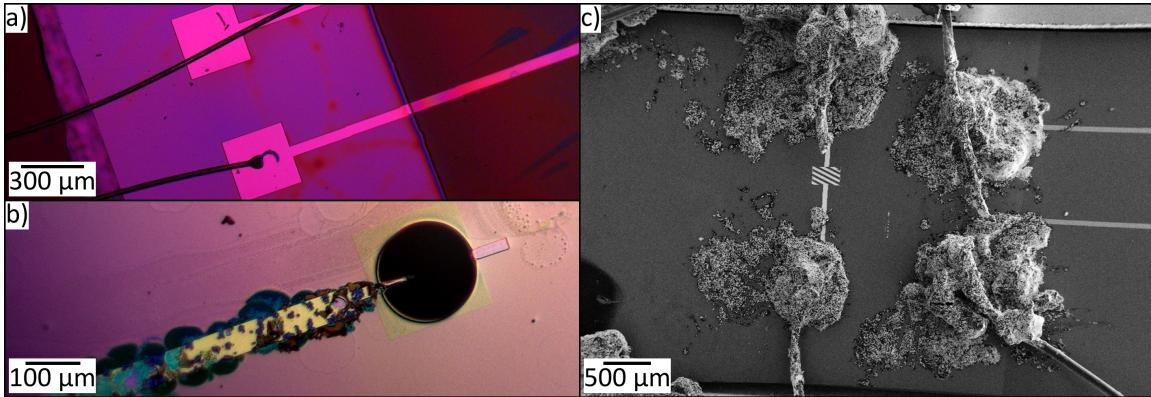


**Abbildung 3.11.:** REM-Aufnahmen verschiedener Heizungen. (a) Heizung aus [Hettler2012] mit vier parallelen Elementen aus Leiterbahnen mit 1  $\mu\text{m}$  Breite und Abstand. (b) REM-Aufnahme einer in dieser Arbeit standardmäßig verwendeten Heizungsstruktur mit 2  $\mu\text{m}$  breiten Leiterbahnen. (c) Die Heizungsposition zwischen beiden Membranen führt zu einem Kurzschluss mit der abschirmenden *Au*-Schicht. (d) Die Positionierung der Heizung hinter den Kontaktpads der Elektroden bietet ausreichende Nähe zu den Membranen bei guter Kontaktierbarkeit.

das Drahtbonding mit *Au*-Drähten, bei welchem ein dünner Draht mit Hilfe von Ultraschall und elektrostatischer Aufladung auf den Kontaktpads befestigt wird [Harman2010]. Aufgrund der hohen elektrischen Empfindlichkeit der PP kommt es beim Bondingprozess jedoch zum Schmelzen der isolierenden Schicht (Abbildung 3.12a und b). Daher wurde für die Kontaktierung auf ein manuelles Kleben mit leitfähigem Klebstoff (E-Solder 3021) zurückgegriffen. Die Kontaktpads mit einer Größe von  $300 \times 300 \mu\text{m}^2$  befinden sich auf dem PP-Chip innerhalb von wenigen  $\text{mm}^2$  (Abbildung 3.11d) und müssen jeweils einzeln kontaktiert werden.

Die vier Kontaktfäden werden dazu zunächst an einen Stecker gelötet, welcher bei der Implementierung an die Stromdurchführung des Flansches angeschlossen wird. Um ein Verrutschen der Drähte während der Kontaktierung zu vermeiden, erfolgt anschließend eine nichtleitende Befestigung der Drähte auf dem Halterplättchen (s. Abbildung 3.3). Erst dann werden die Drähte mit dem *Ag*-haltigen Klebstoff (E-Solder 3021) auf den einzelnen Kontaktpads befestigt. Um einen Kurzschluss zu vermeiden, ist darauf zu achten, dass diese nicht untereinander kontaktiert sind. Die äußere Abschirmung der PP wird über den Erdkontakt der Heizung mit dem Halterplättchen und damit mit der Erde des Mikroskops verbunden (linke obere Klebestelle in Abbildung 3.12c). Bei erfolgreichem Spannungstest von Heizung und PP kann die PP in das Mikroskop implementiert werden. Die Spannungsversorgung im Mikroskop erfolgt durch das Keithley SM 2400.

Bedingt durch die mikroskopisch kleinen Abmessungen der PP ist eine exakte und mechanisch stabile Positionierung im Transmissionselektronenmikroskop vonnöten. Einfache Mi-



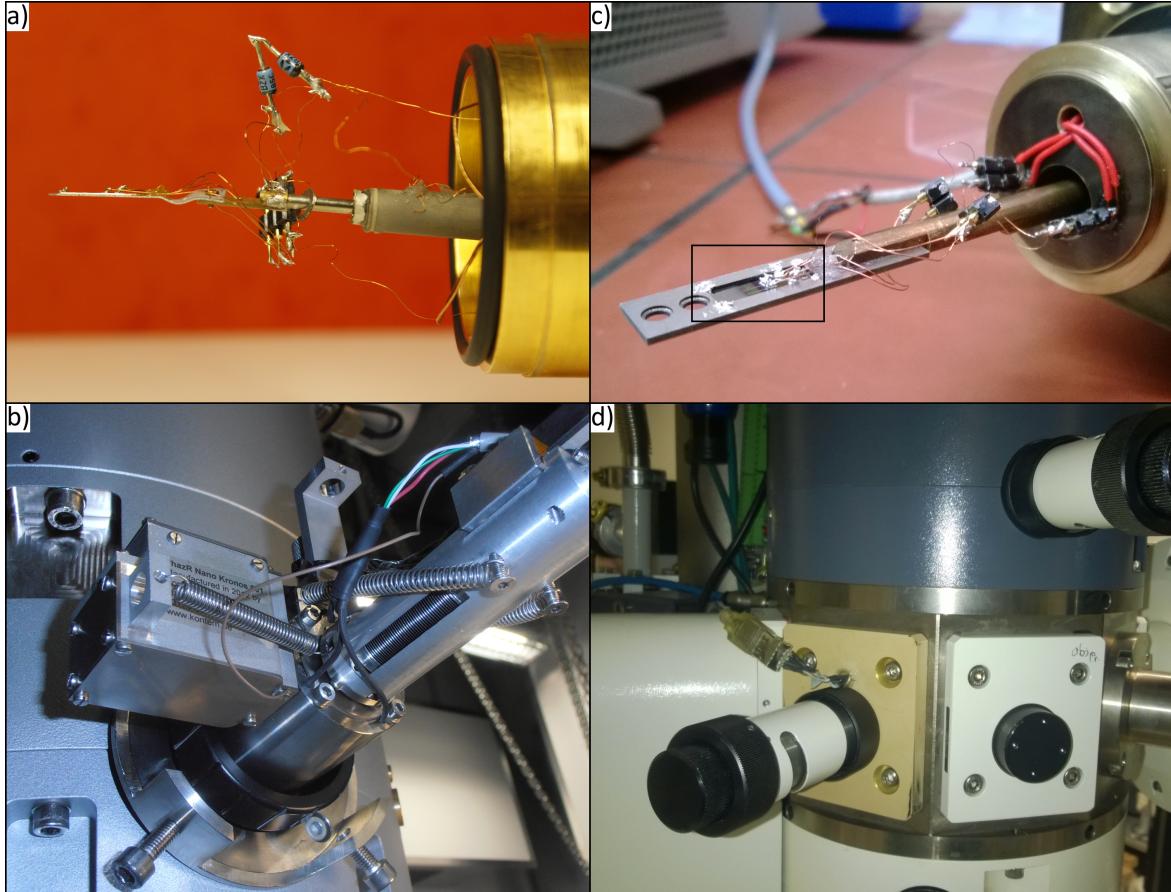
**Abbildung 3.12.:** Kontaktierung einer PP. (a) Lichtmikroskopische Aufnahme eines Bondkontaktes auf einem PP-Kontaktpad. (b) Die zugehörige PP ist explodiert, das isolierende Material ist während des Bondvorganges geschmolzen und aufgeplatzt. (c) REM-Aufnahme einer manuell mit leitfähigem Klebstoff kontaktierten PP. Ag-haltiger Klebstoff, Kontaktdrähte sowie Au-Leiterbahnen und Heizung sind klar erkennbar. Klebstoffflecke berühren sich nicht.

krometerschrauben, wie sie für reguläre Objektivblenden verwendet werden, bieten bei vorsichtiger Verwendung eine ausreichende Positioniergenauigkeit und Stabilität. Besser geeignet sind jedoch piezo-getriebene Mikromanipulatoren. Die Bewegung erfolgt dabei über Piezo-Aktoren, die sich durch Ausnutzen des Piezo-Effekts in elektrischen Feldern ausdehnen oder zusammenziehen. Abbildung 3.13a zeigt ein PP-Plättchen, welches auf einem piezogetriebenen Kleindiek MM3A befestigt ist. In allen in der Folge vorgestellten Experimenten am Zeiss 912Ω und Zeiss 923Ω fand dieser Halter Verwendung. Die Stromdurchführung dieses Flansches beinhaltet sowohl die Spannungsversorgung von PP und Heizung als auch die der Piezosteuerung. Die einzelnen Adern der Durchführung sind nur ungenügend gegeneinander isoliert, weshalb die hohen Spannungen, welche für die Steuerung der Piezoelemente nötig sind, auch auf die PP-Leitung übertragen wird. In der Abbildung sind weiter zwei Überspannungsschutzdioden sichtbar, die zum Schutz der PP vor solchen Spannungsspitzen nötig sind und welche die maximal anlegbare Spannung  $U_{PP}$  begrenzen. Die Durchbruchsspannung der gewählten Dioden beträgt ca. 5 V, was eine ausreichend große Phasenschiebung der PP gewährleistet. Ein neueres Modell des Halters aus Abbildung 3.13a steht für die Implementierung einer Zach-PP in das Zeiss Libra200 DMU zur Verfügung und bietet eine deutlich verbesserte Positionierung und Stabilität.

Eine bessere Lösung bietet der KonTEM PhazR, bei welchem die Piezosteuerung komplett außerhalb des Transmissionselektronenmikroskops montiert ist, um die Stromdurchführung des Flansches ausschließlich für die PP und Heizung nutzen zu können (Abbildung 3.13b). Dadurch entfällt die Notwendigkeit des Einbaus von Schutzdioden und  $U_{PP}$  ist nur noch durch die isolierenden Schichten der PP begrenzt.

Ein weiterer Nachteil des Kleindiek MM3A ist die Inkompatibilität mit den gewöhnlichen Objektivblenden der Mikroskope, da der Blendenstreifen mit dem Halterplättchen der PP kollidiert. Um eine normale Benutzung des Mikroskops auch bei eingebauter Zach-PP zu gewährleisten wurde ein regulärer Blendenflansch mit Mikrometerschraube entsprechend mit

einer Stromdurchführung und einem neuen Halterplättchen ausgestattet.



**Abbildung 3.13.:** Verschiedene Halter zur Implementierung einer Zach-PP in ein Transmissionselektronenmikroskop. (a) Kleindiek MM3A mit Halterplättchen der PP, blauen Überspannungsschutzdioden, schwarzer Steckverbindung und goldenem Vakuumflansch. (b) KonTEM PhazR montiert am Zeiss Libra200 DMU. Die Piezosteuerung befindet sich komplett außerhalb des Mikroskops. (c) Regulärer Blendenflansch mit Stromdurchführung, schwarzen Steckverbindungen und Halterplättchen mit PP (schwarze Umrandung). (d) Halter aus (c) montiert am Zeiss 912Ω.

Dazu wurde in der feinmechanischen Werkstatt des Instituts für Angewandte Physik ein Loch in den Flansch gebohrt und eine Durchführung eingelötet. Mit Hilfe von Fräsmaschinen wurden in ein Halterplättchen aus *Ti* passende Öffnungen für Objektivblenden und den PP-Chip gefräst. Abbildung 3.13c zeigt ein solches, auf dem Flansch montiertes Halterplättchen mit kontaktierter PP. Die vier Drähte für zwei PP, Heizung und Erde sind außerhalb des Mikroskops mit den vier Adern eines *universal serial bus* (USB)-Stecker verbunden (s. Abbildung 3.13d). Abbildung 3.10b zeigt ein Diffraktogramm einer TEM-Aufnahme am Zeiss 912Ω unter Verwendung dieses Halters und belegt damit seine grundsätzliche Funktionsweise.

## 4. Anwendung einer Zach-Phasenplatte

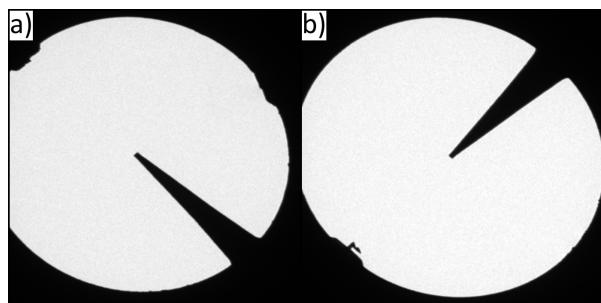
Nach erfolgreicher Herstellung einer funktionierenden Zach-PP kann diese in ein Transmissionselektronenmikroskop eingebaut werden. Die Justage und Ausrichtung der PP ist ein notwendiger Schritt vor der ersten Anwendung und ist in Abschnitt 4.1 beschrieben. Eine fundierte Auswertung und Analyse von Phasenkontrastaufnahmen erfordert die exakte Bestimmung der Abbildungsparameter wie Defokus  $\Delta f$  und Phasenschiebung  $\varphi_{PP}$ , welche in einem automatisierten Prozess geschieht (Abschnitt 4.2). Das inhomogene Potential der Zach-PP hat einen wesentlichen Einfluss auf den Bildentstehungsprozess und muss bei der Bewertung von Phasenkontrastaufnahmen berücksichtigt werden (Abschnitt 4.3). Ein Vergleich zwischen experimentellen und simulierten Bildern verschiedener Proben liefert eine gute qualitative Übereinstimmung der auftretenden Kontraste in TEM-Aufnahmen mit Zach-PP (Abschnitt 4.4). Abschnitt 4.5 enthält die Erläuterung einiger praktischer Aspekte, welche die Anwendbarkeit elektrostatischer PP einschränken.

## 4.1. Justage und Ausrichtung

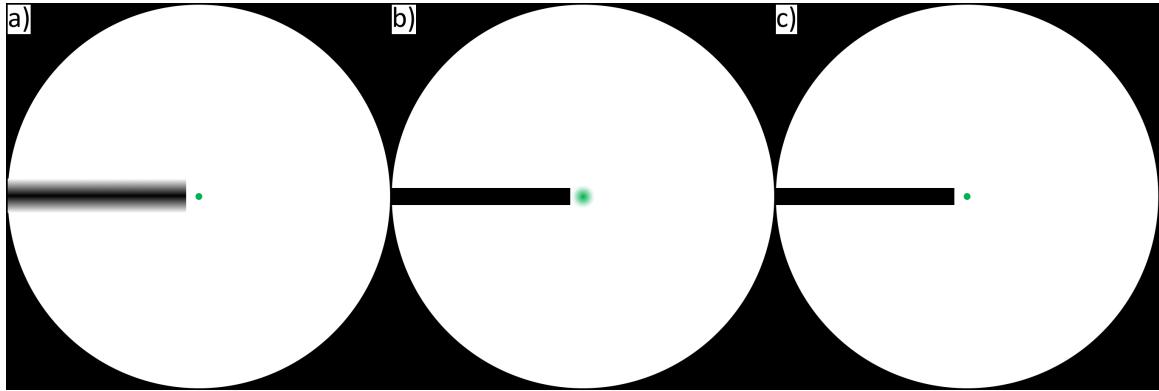
Die Justage und Ausrichtung der Zach-PP im Transmissionselektronenmikroskop hat zum Ziel, die PP-Ebene mit der BFP in Deckung zu bringen. Nach der Implementierung der PP sollte diese allerdings zunächst einige Tage unbenutzt bleiben, um ein gutes Vakuum zu erzeugen und geringe Kontamination zu gewährleisten. Falls ein Antikontaminator zur Verfügung steht, ist dieser in jedem Fall zu benutzen. Als Testprobe zur Justage eignet sich ein dünner Film aus *aC*, da amorphe Schichten ein isotropes Streuverhalten besitzen und dadurch ein durchgängiges Spektrum an Raumfrequenzen aufweisen.

Die grobe Positionierung der PP geschieht im *low magnification* (LM) Modus, in welchem die PP im realen Abbild der Probe als Blende zu sehen ist. Dazu wird die PP bei der kleinsten Vergrößerungsstufe eingefahren und eine der PP-Blenden zentriert. Abbildung 4.1 zeigt Aufnahmen der zwei PP auf einem Halterplättchen, welche als Schattenwurf zu erkennen sind. Die Stege der beiden PP sind dabei stets um 90° zueinander verdreht, was eine Analyse des SSB-Kontrastes erlaubt. Die Zentrierung der PP wird anschließend bei höheren Vergrößerungsstufen des LM Modus kontrolliert, ehe die Feinjustage im Beugungsmodus des Mikroskops folgt. Diese geschieht stets bei eingefahrener kleiner Kondensorblende, um eine zu starke Belichtung der PP und damit verbundene Kontamination und Aufladung zu vermeiden.

Zur Feinpositionierung der PP wird das Mikroskop im Beugungsmodus betrieben, sodass ein Abbild der BFP aus gestreuten und ungestreuten Elektronen sowie der PP auf dem Schirm zu erkennen ist. Mit Hilfe des mechanischen oder piezogesteuerten Trieb wird die PP-Blende zentriert und die Stegspitze am Nullstrahl ausgerichtet. Bei ungenügender Positioniergenauigkeit des PP-Halters kann die beleuchtende Optik für die Feinpositionierung herangezogen werden. Bei erster Benutzung der PP erscheint diese im Beugungsbild zunächst meist unscharf, während der Nullstrahl als fokussierter Punkt sichtbar ist (Abbildung 4.2a). Durch angepasste Anregung der Zwischenlinse wird im ersten Schritt eine fokussierte Abbildung der PP hergestellt, was allerdings zu einem unscharfen Nullstrahl führt (Abbildung 4.2b). Die unscharf abgebildete BFP kann mit der PP-Ebene über eine Anpassung der letzten Kondensorlinse in Deckung gebracht werden (Abbildung 4.2c). Dadurch ist sichergestellt, dass sich die PP in der BFP befindet, in welcher gestreute und ungestreute Anteile der Elektronenwelle räumlich voneinander separiert sind.



**Abbildung 4.1.:** Schattenwurf zweier Zach-PP im LM Modus des Zeiss 912Ω. Auf einem Chip ist (a) die vordere PP dabei stets um 90° zu (b) der hinteren PP gedreht.



**Abbildung 4.2.:** Schematische Darstellung der elektronenoptischen Anpassung zur Fokusierung der PP (schwarze Blende), welche mit dem Nullstrahl (grüner Punkt) in der BFP in Deckung gebracht wird. (a) Die PP befindet sich zunächst nicht in der Höhe der BFP und wird von der Zwischenlinse unscharf abgebildet. (b) Durch angepasste Anregung wird die vordere Brennebene der Zwischenlinse mit der PP-Ebene in Deckung gebracht, entspricht dann aber nicht mehr der BFP. (c) Eine Änderung des Linsenstroms im Kondensor bringt schließlich PP, BFP und vordere Brennebene der Zwischenlinse in Deckung.

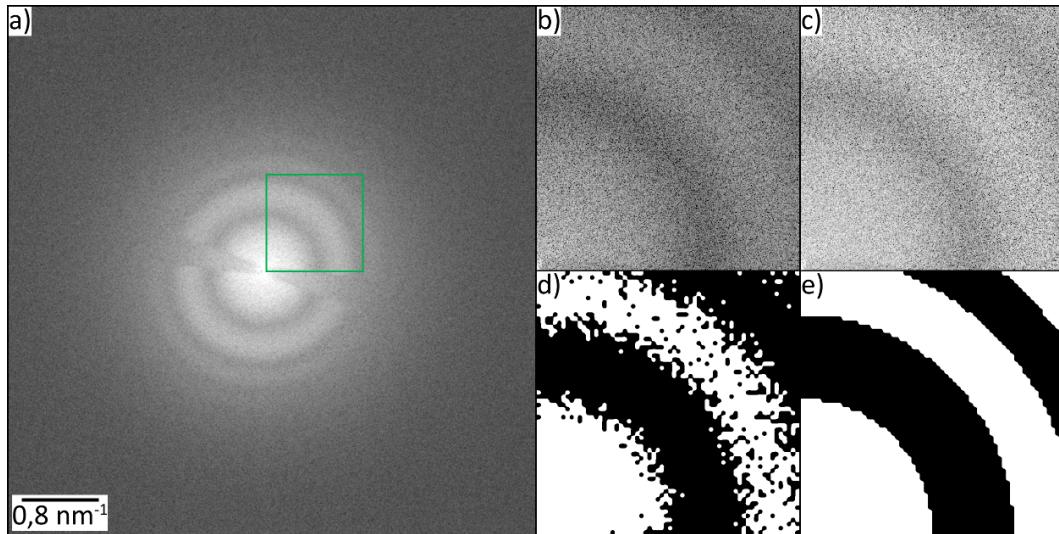
## 4.2. Analyse von Phasenkontrastaufnahmen

Eine korrekte Bewertung von Kontrasten in TEM-Aufnahmen mit Zach-PP erfordert die Bestimmung der PCTF inklusive der Parameter wie Defokus  $\Delta f$  und Phasenschiebung  $\varphi_{PP}$ . Die Analyse des Diffraktogramms einer Phasenkontrastaufnahme eines amorphen Objekts, in welchem sich das Quadrat der PCTF manifestiert, erlaubt eine nachträgliche Bestimmung der erforderlichen Parameter. Eine mögliche Analysemethode ist der Vergleich einer Aufnahme mit einer Datenbank aus berechneten Diffraktogrammen, welche bereits für HRTEM-Aufnahmen ohne PP automatisiert wurde [Barthel2010]. Unter Verwendung dieser Methode wurde mit einer selbstgeschriebenen, auf MATLAB (The Mathworks, Natick, USA) basierenden Software die Analyse auf Aufnahmen mit PP erweitert, welche die Bestimmung des Defokus, des zweizähligen Astigmatismus und der Phasenschiebung der PP erlaubt.

### 4.2.1. Analysemethode

Die Erläuterung der Analysemethode erfolgt anhand des Diffraktogrammes in Abbildung 4.3a. Im ersten Schritt wird eine maximale Raumfrequenz ausgewählt, bis zu welcher die Thon-Ringe klar erkennbar sind (grün markierter Rahmen in Abbildung 4.3a). Die PCTF ist im Diffraktogramm durch einen additiven Hintergrund und eine multiplikative Envelope moduliert, was zu einer abnehmenden Intensität der Thon-Ringe bei hohen Raumfrequenzen führt. Durch zweimalige Fourier-Filterung nach [Barthel2010] können Hintergrund (Abbildung 4.3b) und Envelope (Abbildung 4.3c) korrigiert und dadurch die Helligkeit der äußeren Thon-Ringe angepasst werden.

Die Richtungsabhängigkeit des zweizähligen Astigmatismus ist durch den Azimuthwinkel  $\phi_2$  (s. Gleichung 2.9) gegeben und kann durch einen Kreuzkorrelationsprozess bestimmt werden. Dazu wird das um Hintergrund und Envelope korrigierte Diffraktogramm an der y-Achse

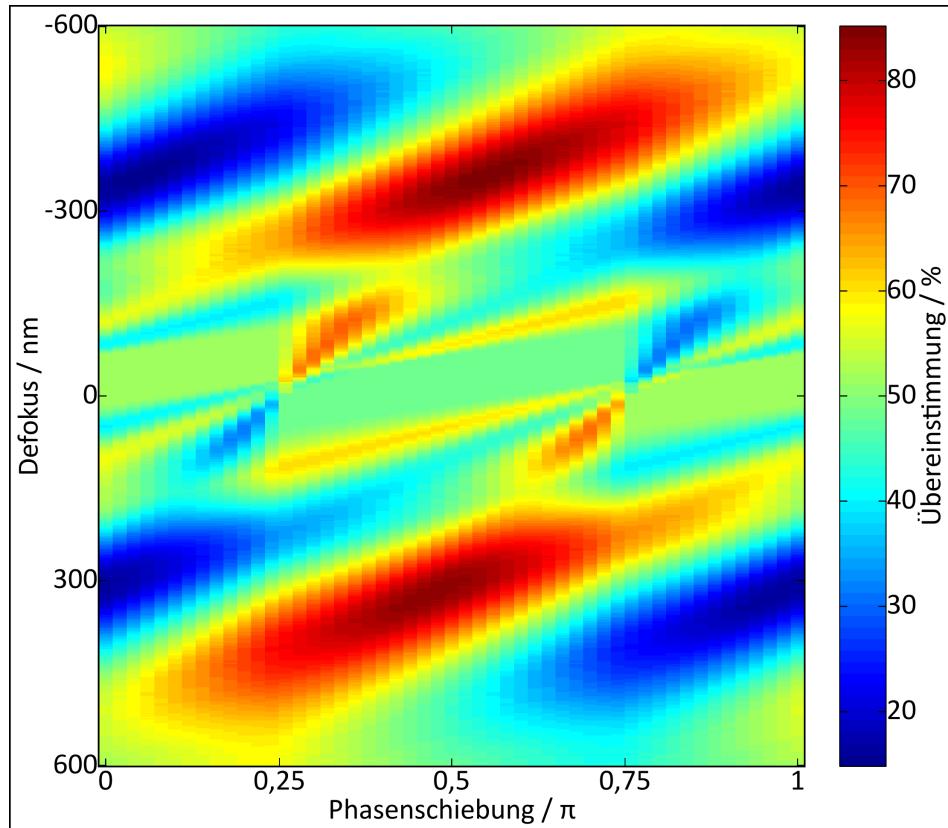


**Abbildung 4.3.:** Analyse eines Diffaktogramms einer Phasenkontrastaufnahme. (a) Das Diffaktogramm zeigt Thon-Ringe und den Steg der PP. Der grün markierte Quadrant des Diffaktogramms wird zur Analyse herangezogen. Die Korrektur (b) des Hintergrunds und (c) der Envelope führt zu einem Helligkeitsausgleich zwischen inneren und äußeren Thon-Ringen. (d) Der Quadrant wird in ein binäres Bild mit  $64 \times 64$  Pixeln umgewandelt. (e) Aus einem Vergleich mit einer vorab berechneten Datenbank erhält man das am besten übereinstimmende Diffaktrogramm.

gespiegelt und mit dem ungespiegelten Original in Polardarstellung verglichen. Eine Drehung des ungespiegelten Originals um  $\phi_2$  bringt die Achse des zweizähligen Astigmatismus mit der y-Achse in Deckung, so dass der Betrag  $a_2$  bestimmt werden kann. Der Astigmatismus ist in Phasenkontrastaufnahmen aufgrund vorheriger Korrektur meist sehr niedrig und spielt eine untergeordnete Rolle. Im Diffaktogramm aus Abbildung 4.3a konnte kein relevanter Astigmatismus erkannt werden, so dass eine Drehung des Diffaktogramms nicht nötig ist.

Anschließend erfolgt die Reduzierung des korrigierten Diffaktogramms auf ein binäres Bild mit einer Größe von  $64 \times 64$  Pixel (Abbildung 4.3d). Pixel mit Werten größer dem Median des korrigierten Diffaktogramms erhalten dabei den Wert 1, während die 0 kleineren Werten zugeordnet wird. Die Abbildungsparameter werden durch einen Vergleich mit einer zuvor berechneten Datenbank bestimmt. Die Datenbank besteht aus binären Bildern mit identischer Größe von  $64 \times 64$  Pixel und wird für einen passenden Bereich von  $\Delta f$ ,  $a_2$  und  $\varphi_{PP}$  berechnet. Im Vergleichsprozess wird das experimentelle Diffaktogramm mit allen Bildern der Datenbank pixelweise verglichen und die jeweilige prozentuale Übereinstimmung ermittelt. Das berechnete Bild mit der größten Übereinstimmung (Abbildung 4.3e) liefert schließlich die gewünschten Abbildungsparameter.

Die Eindeutigkeit der Analysemethode ist stark mit Anzahl, Lage und Kontrast der Thon-Ringe des Diffaktogrammes verknüpft. Die Übereinstimmung des Diffaktogrammes aus Abbildung 4.3 mit der Datenbank ist in Abbildung 4.4 bei festem Astigmatismus ( $a_2 = -10 \text{ nm}$ ) in Abhängigkeit von Defokus und Phasenschiebung grafisch dargestellt. Es ergeben sich bei einer Phasenschiebung von  $\varphi_{PP} \approx 0,5\pi$  zwei Bereiche großer Übereinstimmung bei negativem und positivem Defokus. Kontrast, Lage und Anzahl der Thon-Ringe ist in diesem Fall



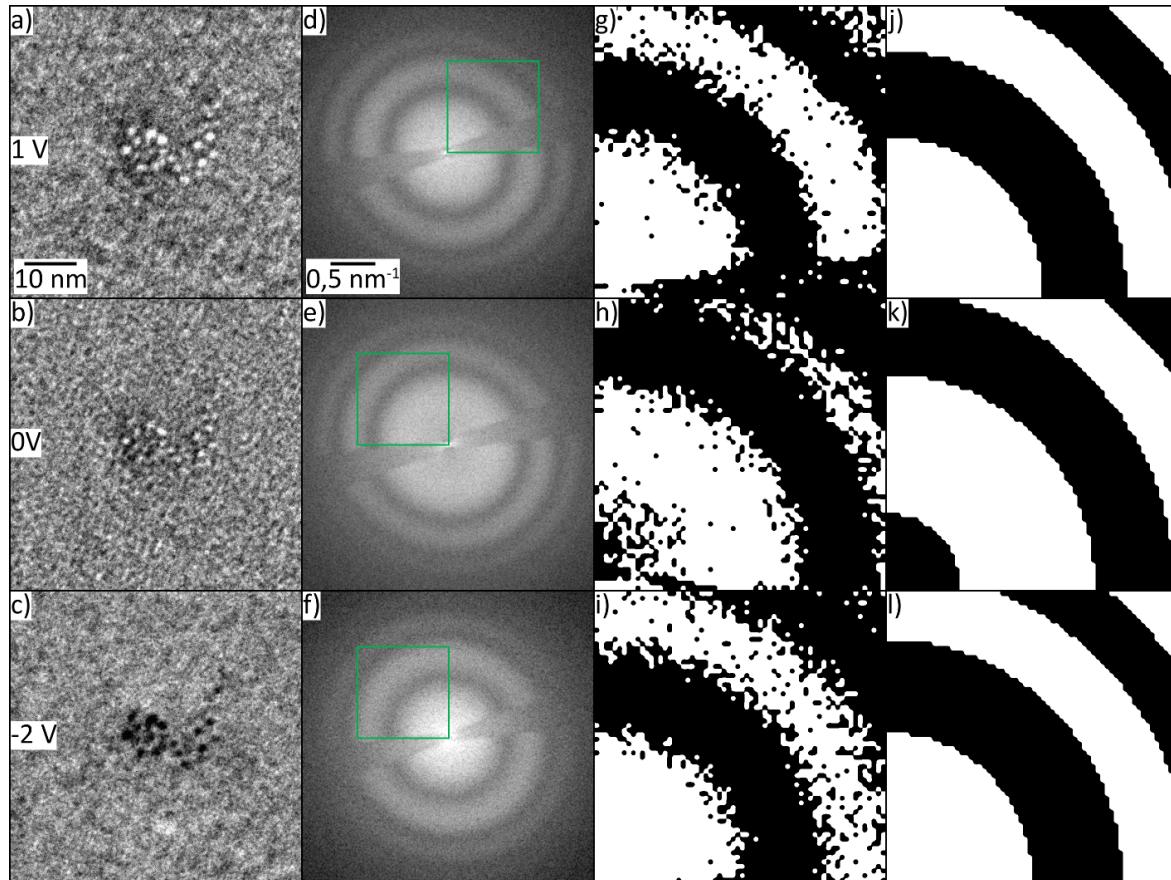
**Abbildung 4.4.:** Grafische Darstellung der Übereinstimmung eines experimentellen Diffraktogrammes mit einer Datenbank in Abhängigkeit von Defokus  $\Delta f$  und Phasenschiebung  $\varphi_{PP}$  für einen festen Astigmatismus  $a_2 = -10 \text{ nm}$ . Es ergeben sich bei  $\varphi_{PP} \approx 0,5\pi$  zwei Bereiche großer Übereinstimmung für positiven und negativen Defokus.

ausreichend, um eine klare Zuordnung des Bildes zu einem Unterfokus von  $\Delta f = -364 \text{ nm}$  und einer Phasenschiebung von  $\varphi_{PP} = 0.56\pi$  vorzunehmen.

Die Bestimmung der Abbildungsparameter kann durch verschiedene Modifikationen beschleunigt oder optimiert werden. Die Definition einer Maske erlaubt den Ausschluss des PP-Steges vom Vergleichsprozess, da dieser keinen auswertbaren Kontrast liefert. Auch kann bei Kenntnis des Vorzeichens des Defokus dieser vorab auf einen positiven oder negativen Wert beschränkt werden, um Fehlbestimmungen zu vermeiden. Für einen erfolgreichen Verlauf des Vergleichsprozesses wird mindestens ein Thon-Ring im Diffraktogramm benötigt, was im Falle des Zeiss 912Ω einen Defokus von mindestens  $\pm 100 \text{ nm}$  erfordert.

#### 4.2.2. Analyse von Spannungsserien

In einer Serie aus Phasenkontrastaufnahmen mit variierender Spannung  $U_{PP}$  unter ansonsten identischen Bedingungen und geringer Aufladung der PP bleibt der Defokus  $\Delta f$  stabil und nur die Phasenschiebung  $\varphi_{PP}$  ändert sich. In einem erweiterten Vergleichsprozess kann daher der gemeinsame Defokus und Astigmatismus einer solchen Spannungsserie bestimmt werden, wobei verschiedene Phasenschiebungen für die einzelnen Aufnahmen zugelassen sind. Abbildung 4.5 zeigt drei Beispiele einer sieben Bilder umfassenden Serie von Phasenkontrastaufnahmen, bei der die Spannung von  $U_{PP} = -3 \dots 3 \text{ V}$  variiert wurde. Die Probe besteht aus



**Abbildung 4.5.:** Analyse einer Serie aus Phasenkontrastaufnahmen von *Au-NP* auf einem *aC*-Film mit variierender Spannung  $U_{PP}$ . Die *Au-NP* erscheinen (a) hell für  $U_{PP} = 1$  V, (b) mit verschwindendem Kontrast für  $U_{PP} = 0$  V und (c) dunkel für  $U_{PP} = -2$  V. (d-f) Die induzierte Phasenschiebung ist an der Verschiebung der Thon-Ringe in den zugehörigen Diffraktogrammen zu erkennen. (g-i) Die Umwandlung der Diffraktogramme (grün markierte Quadranten) aus (d-f) in ein binäres Bild mit  $64 \times 64$  Pixeln erlaubt den Vergleich mit der Datenbank. (j-l) Die beste Übereinstimmung zu (g-i) wird für einen gemeinsamen Defokus bei variabler Phasenschiebung der einzelnen Aufnahmen bestimmt.

*Au-NP* mit einer durchschnittlichen Größe von 2 nm, welche auf einem dünnen *aC*-Film deponiert wurden. Die *Au-NP* zeigen eine Kontrastinversion von hell für  $U_{PP} > 0$  (Abbildung 4.5a) zu dunkel für  $U_{PP} < 0$  (Abbildung 4.5c). In den zugehörigen Diffraktogrammen ist die durch  $U_{PP}$  hervorgerufene Phasenschiebung  $\varphi_{PP}$  deutlich anhand der Verschiebung der Thon-Ringe zu erkennen (Abbildung 4.5d-f).

Gemäß der im vorherigen Abschnitt erläuterten Methode erfolgt die Umwandlung von einem Quadranten des Diffraktogramms in ein binäres Bild, welches mit der Datenbank verglichen wird (Abbildung 4.5g-i). Die Spannungsserie bestand aus sieben Phasenkontrastaufnahmen, für welche in einem Vergleichsprozess mit der Datenbank der gemeinsame Defokus und Astigmatismus zu  $\Delta f = 310$  nm und  $a_2 = 6$  nm bestimmt wurde. Für die drei in Abbildung 4.5 dargestellten Aufnahmen der Serie stimmt die beste Übereinstimmung mit der Datenbank (Abbildung 4.5j-l) sehr gut mit den experimentell gewonnenen Bildern (Abbildung 4.5g-i) überein.

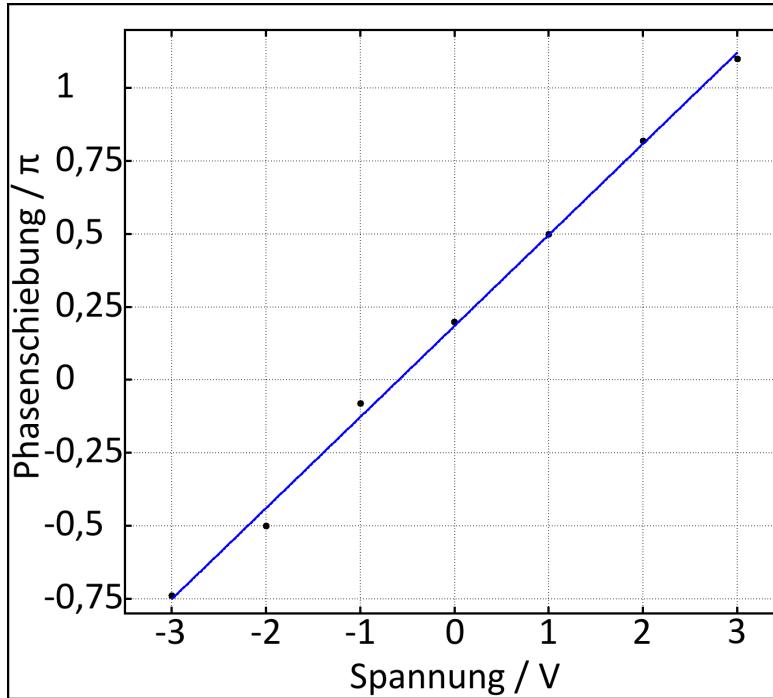
$U_{PP}$	$\Delta f$ - Einzel [nm]	$a_2$ - Einzel [nm]	$\varphi_{PP}$ - Einzel [ $\pi$ ]	$\varphi_{PP}$ - Serie [ $\pi$ ]
-3 V	228	-2	-0,64	-0,74
-2 V	330	2	-0,54	-0,50
-1 V	256	-4	0,00	-0,08
0 V	284	12	0,22	0,20
1 V	332	6	0,42	0,50
2 V	386	8	0,60	0,82
3 V	354	10	1,02	1,10

**Tabelle 4.1.:** Abbildungsparameter einer Spannungsserie bestimmt durch sieben einzelne und eine gemeinsame Analyse.

Tabelle 4.1 gibt einen Überblick über die bestimmten Abbildungsparameter der verschiedenen Aufnahmen der Serie in Abhängigkeit von der angelegten Spannung. Dabei sind die erhaltenen Werte aus den einzelnen Vergleichen mit der Datenbank neben denen aus dem gemeinsamen Vergleichsprozess aufgelistet. Während der im Einzelprozess bestimmte Defokus  $\Delta f$  für die meisten Bilder sehr gut mit dem gemeinsamen Wert von  $\Delta f = 310$  nm übereinstimmt, ergibt sich für die Aufnahme bei  $U_{PP} = -3$  V eine relativ große Abweichung von  $\approx 80$  nm. Dies bedeutet, dass die aus einem einzelnen Vergleichsprozess erhaltenen Werte stets mit Vorsicht zu genießen sind und manuell überprüft werden müssen. Die Ursache für die Fehlbestimmung lag in diesem Fall an zu schwachem Kontrast des äußeren Thon-Ringes, welcher im Vergleichsprozess nicht erkannt wurde. Im Mittel ergibt sich jedoch eine akzeptable mittlere Abweichung von 45 nm zwischen einzeln und gemeinsam bestimmtem Defokus.

Ähnliches gilt für die im Einzelprozess bestimmte Phasenschiebung, welche im Mittel nur um  $0,09\pi$  von den im gemeinsamen Prozess erhalten Werten abweicht. Der Unterschied ist hier für  $U_{PP} = 2$  V mit  $0,22\pi$  am größten, weicht in den meisten anderen Fällen jedoch nur leicht ab. Im Zusammenhang mit der Phasenschiebung ist ein weiterer Aspekt zu berücksichtigen. Vergleicht man die bei  $U_{PP} = 1$  V (Abbildung 4.5d) und -2 V (Abbildung 4.5f) aufgenommenen Diffraktogramme, so ist kein Unterschied in der Position der Thon-Ringe zu erkennen. Die relative Phasenschiebung zwischen beiden Bildern beträgt gerade  $\pi$  (s. Tabelle 4.1), welche sich aufgrund der quadratischen Darstellung der PCTF in einem Diffraktogramm nicht unterscheiden lässt. Dennoch ist in den zugehörigen Phasenkontrastaufnahmen ein großer Unterschied im NP-Kontrast zu erkennen, welcher zusammen mit der Kenntnis der angelegten Spannung zur exakten Bestimmung der Phasenschiebung herangezogen werden kann.

Einen Eindruck von der Güte und Plausibilität der bestimmten Werte der Spannungsserie erhält man durch Auftragung der Phasenschiebung  $\varphi_{PP}$  über der zugehörigen angelegten Spannung  $U_{PP}$ . Abbildung 4.6 zeigt wie erwartet einen linearen Verlauf mit einer Steigung von  $0,3 \frac{\pi}{V}$ . Dieser Wert hängt zum einen von der freien Elektrodenfläche der PP und zum anderen vom Abstand des Stegs zum Nullstrahl ab. Bei dieser PP genügt also eine Änderung der Spannung um 1,5 V zur Generierung der gewünschten relativen Phasenschiebung von  $\frac{\pi}{2}$ . In der Praxis wird jedoch stets eine Spannungsserie aufgenommen, um nachträglich die Bilder mit den gewünschten Abbildungsparametern für weitere Analysen auswählen zu können. Ein Maß für die Aufladung der PP ist durch die induzierte Phasenschiebung bei  $U_{PP} = 0$  gegeben, welche bei dieser Serie  $0,18\pi$  beträgt. Der Aufladung ist folglich eine Spannung von



**Abbildung 4.6.:** Abhängigkeit der induzierten Phasenschiebung  $\varphi_{PP}$  von der angelegten Spannung  $U_{PP}$ . Die lineare Regression ergibt einen Zusammenhang von  $\varphi_{PP} = 0,312 \frac{\pi}{V} \cdot U_{PP} + 0,18\pi$  bei einem Bestimmtheitsmaß von  $R^2 = 0,9975$ .

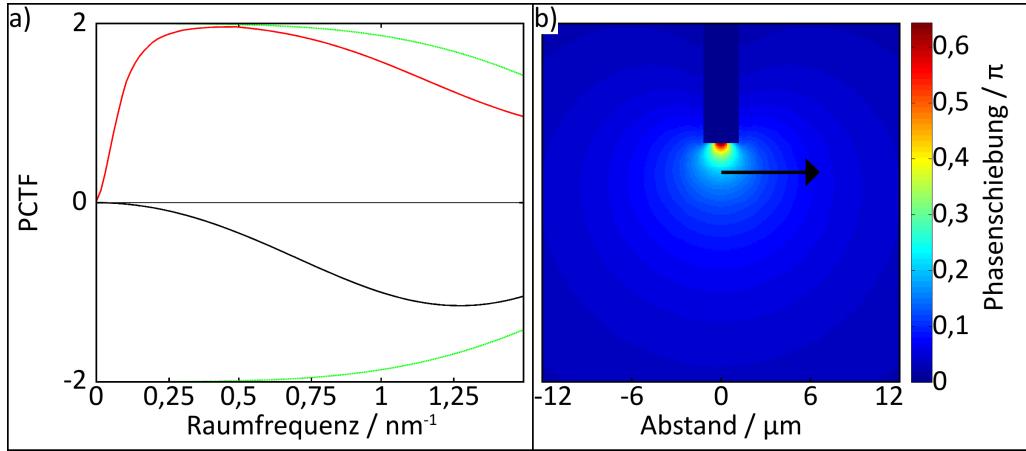
$\frac{0,18}{0,3} \approx 0,6$  V zuzuweisen. Mehr zu Aufladung und Kontamination folgt in Abschnitt 4.5.

### 4.3. Einfluss des inhomogenen Potentials

Eine exakte Kenntnis des inhomogenen Potentials der Zach-PP ist Voraussetzung für ein grundlegendes Verständnis des Bildkontrastes in Phasenkontrastaufnahmen. In der ersten Arbeit zur Zach-PP wurden verschiedene Auswirkungen des inhomogenen Potentials bereits theoretisch diskutiert, ohne jedoch für jeden Aspekt konkrete experimentelle Nachweise zu liefern [Schultheiss2010]. Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Experimente erlauben nun eine klare Zuordnung der beobachtbaren Effekte in Phasenkontrastaufnahmen zu Eigenschaften der Zach-PP. Dieses Kapitel dient zur exakten Beschreibung des inhomogenen Potentials und der damit verknüpften Effekte, insbesondere der charakteristischen Größe der *Cut-on* Frequenz.

#### 4.3.1. Cut-on Frequenz der Zach-Phasenplatte

Die experimentelle Bestimmung der Form des elektrostatischen Potentials einer Zach-PP ist aufwändig und an den am LEM vorhandenen Geräten nicht möglich. Einen einfacheren Zugang bietet eine Simulation nach der Finite-Elemente-Methode (FEM). Diese wurde mit Hilfe der Software ANSOFT MAXWELL 14.0 (ANSYS, Inc., Canonsburg, USA) anhand eines realistischen Modells der Zach-PP durchgeführt. Als Resultat erhält man das dreidimensionale elektrostatische Potential, welches mit Gleichung 2.4 in MATLAB in eine Phasenschiebung



**Abbildung 4.7.:** (a) Darstellung der PCTF als Funktion der Raumfrequenz unter Berücksichtigung des inhomogenen Potentials der Zach-PP aus (b) (rote Linie) für das Zeiss 912Ω bei  $\Delta f_{PP}$ . Der Kontrasttransfer ist im Vergleich zur PCTF ohne PP (schwarze Linie) bei niedrigen Raumfrequenzen deutlich erhöht. Die Envelope (grüne Linie) führt erst bei höheren Raumfrequenzen zu einer Dämpfung des Phasenkontrasttransfers. (b) Phasenschiebung einer Zach-PP bei einer angelegten Spannung von  $U_{PP} = 1$  V bestimmt aus FEM Simulationen des elektrostatischen Potentials. Die Phasenschiebung ist maximal an der Spitze der PP und fällt rasch zu großen Abständen ab. Die Größe des berechneten Bereichs ist  $12 \times 12 \mu\text{m}^2$  oder  $0,5 \times 0,5 \text{ nm}^{-2}$ .

der Elektronen umgerechnet werden kann. Abbildung 4.7b zeigt die Phasenschiebung einer Zach-PP für eine angelegte Spannung von  $U_{PP} = 1$  V und einer Hochspannung des Mikroskops von  $U = 120$  kV. Die generierte Phasenschiebung ist an der Stegspitze lokalisiert und fällt mit zunehmendem Abstand rasch ab. Bei Bildsimulationen mit Zach-PP wurde das inhomogene Potential der PP durch Implementierung einer solchen inhomogenen und raumfrequenzabhängigen Phasenschiebung berücksichtigt.

Eine klare Definition der *Cut-on* Frequenz wie bei einer filmbasierten Zernike-PP ist bei einer Zach-PP nicht möglich. In erster Näherung kann der Nullstrahl in der BFP als punktförmig angenommen werden, so dass die ungestreuten Elektronen je nach Position der PP eine definierte Phasenschiebung erfahren. Die zu kleinen Raumfrequenzen gestreute Elektronen erhalten jedoch ebenfalls eine nicht zu vernachlässigende Phasenschiebung durch das inhomogene Potential, sodass der relativen Phasenschiebung zum Nullstrahl  $\varphi_{PP}(\mathbf{u})$  eine Raumfrequenzabhängigkeit aufgeprägt wird. Eine anschauliche Darstellung dieses Effektes erhält man durch die Berechnung der PCTF unter Berücksichtigung des inhomogenen Potentials (Gleichung 2.22).

Abbildung 4.7a zeigt die berechnete PCTF (rote Linie) unter Berücksichtigung des inhomogenen Potentialverlaufs entlang des Pfeiles in Abbildung 4.7b senkrecht zum Steg für das Zeiss 912Ω im optimalen PP-Defokus (s. Tabelle 2.1). Die Phasenschiebung wurde derart normiert, dass der Nullstrahl eine Phasenschiebung von  $\frac{\pi}{2}$  erhält. Das inhomogene Potential führt zu einem steilen Anstieg des Phasenkontrasttransfers bei niedrigen Raumfrequenzen, ehe die inhomogene Phasenschiebung bei einer Raumfrequenz von  $\approx 0,25 \text{ nm}^{-1}$  auf 0 abgefallen, und voller Kontrasttransfer erreicht ist. Die *Cut-on* Frequenz der Zach-PP kann

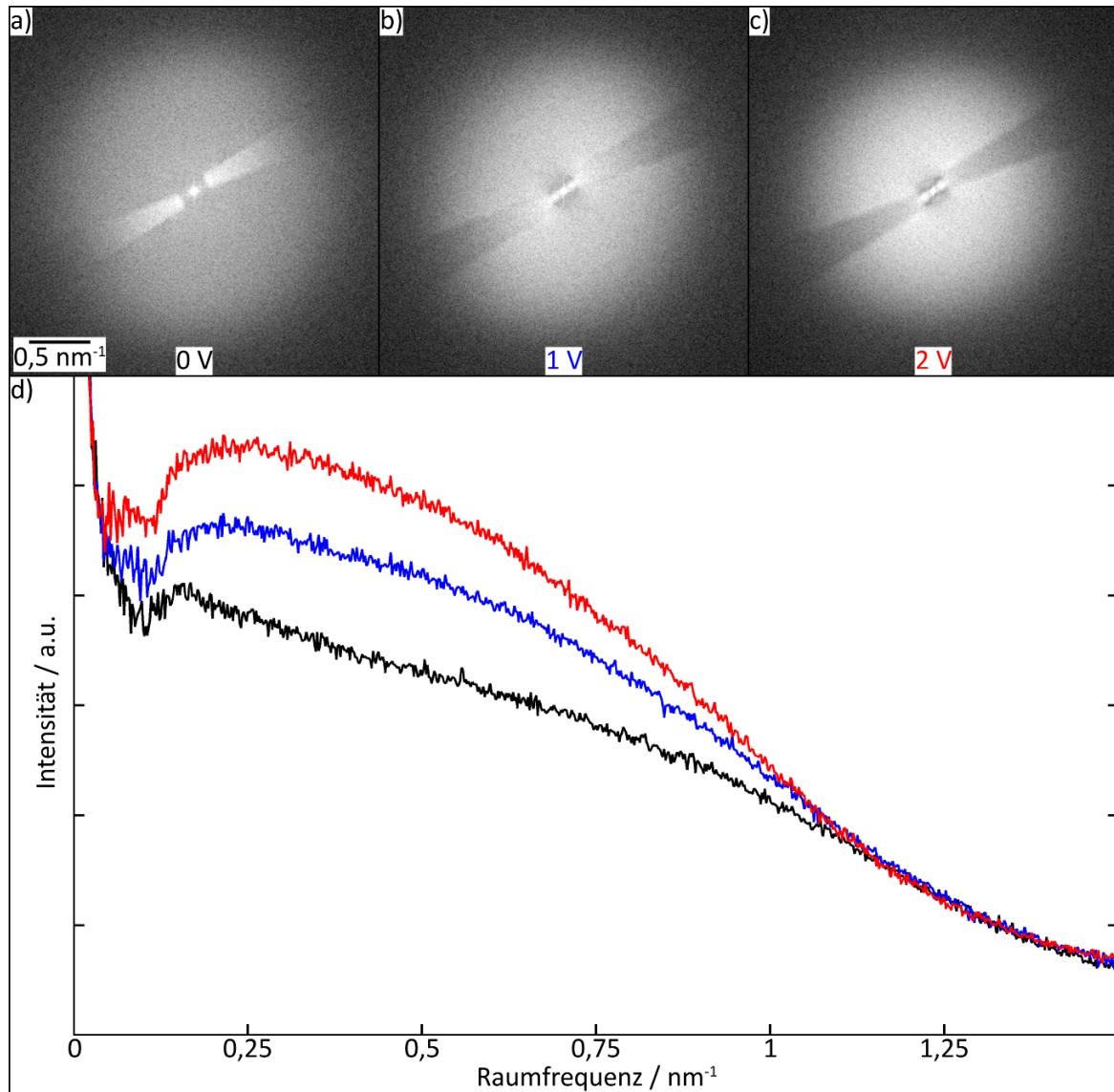
also als Raumfrequenzbereich definiert werden, in welchem die relative Phasenschiebung zum Nullstrahl in einem glatten Verlauf auf das Maximum ansteigt. Trotz des abgeschwächten Phasenkontrasttransfers bei niedrigen Raumfrequenzen ist die Verbesserung im Vergleich zur Bildentstehung ohne PP (schwarze Linie) deutlich zu erkennen.

Eine Darstellung der *Cut-on* Frequenz und des inhomogenen Potentials der Zach-PP ist experimentell anhand von Phasenkontrastaufnahmen bei einer geringen Vergrößerung von  $40 \text{ kx}$  möglich. Abbildung 4.8a zeigt ein Diffraktogramm einer Phasenkontrastaufnahme eines amorphen Films bei geringem Defokus. Bei einer angelegten Spannung von  $U_{PP} = 0 \text{ V}$  erscheint der Steg hell gegenüber dem homogenen Hintergrund und eine Kontrastvariation zwischen Stegspitze und Nullstrahl ist nicht zu erkennen. Durch Anlegen einer Spannung von  $U_{PP} = 1 \text{ V}$  ist das inhomogene Potential an der Spitze des Steges sichtbar und die Helligkeit des Hintergrunds ist bei mittleren und hohen Raumfrequenzen erhöht (Abbildung 4.8b). Für  $U_{PP} = 2 \text{ V}$  ist dieser Effekt nochmals verstärkt (Abbildung 4.8c). Die Helligkeitsunterschiede spiegeln sich auch in den drei polar gemittelten Linienprofilen der Diffraktogramme in Abbildung 4.8d wieder. Die Berücksichtigung des Steges im Mittelungsprozess führt zu dem Minimum in den Linienprofilen.

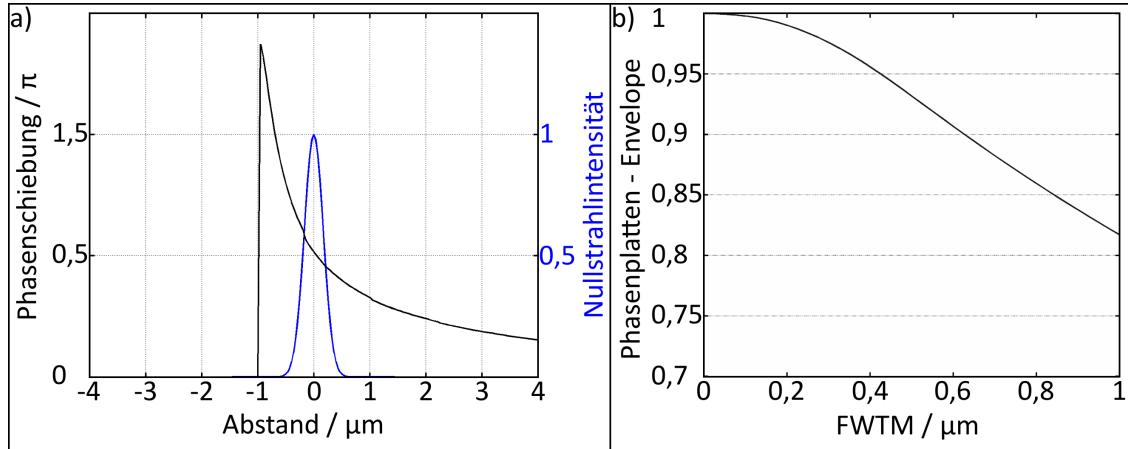
Eine Erklärung der Helligkeitsunterschiede bei mittleren und hohen Raumfrequenzen zwischen den Diffraktogrammen bei unterschiedlichen  $U_{PP}$  ist durch eine Betrachtung der PCTF gegeben. Bei einer fokussierten Abbildung ohne angelegte Spannung ist der Phasenkontrasttransfer aufgrund der Sinusfunktion der PCTF für einen großen Bereich an Raumfrequenzen vernachlässigbar klein. Im Diffraktogramm, eine Darstellung der quadrierten PCTF, manifestiert sich dieser schwache Kontrastübertrag durch eine geringe homogene Helligkeit, die zu großen Raumfrequenzen aufgrund der Envelope und der MTF der Kamera weiter abnimmt (Abbildung 4.8a und schwarze Linie in Abbildung 4.8d). Durch Anlegen einer Spannung von  $U_{PP} = 1 \text{ V}$  erfährt der Nullstrahl eine Phasenschiebung von  $\varphi_{PP} \approx \frac{\pi}{4}$ , was zu einem erhöhten Kontrasttransfer und damit einer größeren Helligkeit bei mittleren und hohen Raumfrequenzen führt (Abbildung 4.8b und blaue Linie in Abbildung 4.8d). Bei  $U_{PP} = 2 \text{ V}$  und  $\varphi_{PP} \approx \frac{\pi}{2}$  weist die PCTF einen maximalen Wert auf und die Helligkeit ist nochmals erhöht (Abbildung 4.8c und rote Linie in Abbildung 4.8d).

Aufgrund der oben beschriebenen *Cut-on* Frequenz der Zach-PP erhält man für niedrige Raumfrequenzen nahe des Nullstrahls zunächst nur einen schwachen Anstieg des Kontrasttransfers und damit der Helligkeit im Diffraktogramm. Die Unterschiede zwischen schwarzer ( $U_{PP} = 0 \text{ V}$ ) und blauer (1 V) bzw. roter Linie (2 V) in Abbildung 4.8d steigen daher im Raumfrequenzbereich von  $u = 0,05 \text{ nm}^{-1}$  bis  $u = 0,2 \text{ nm}^{-1}$  an. Bei höheren Raumfrequenzen ist das Potential der Zach-PP auf 0 abgefallen und die maximale Kontrastverstärkung ist erreicht.

Der durch eine angelegte Spannung veränderte Kontrastübertrag ist auch am Kontrast des PP-Steges erkennbar. Der Steg der Zach-PP blockiert in der BFP einseitig Elektronen, welche anschließend nicht mehr am Abbildungsprozess teilnehmen und den sogenannten SSB-Kontrast erzeugen. Ausgehend von Gleichung 2.16 kann gezeigt werden, dass die PCTF im Bereich des Steges (und bei entgegengesetzten Raumfrequenzen) einen konstanten Wert von 1 annimmt [Majorovits2007, Buijsse2011]. Im Diffraktogramm ohne angelegte Spannung er-



**Abbildung 4.8.:** Darstellung des inhomogenen Potentials einer Zach-PP anhand dreier experimenteller Diffraktogramme von Phasenkontrastaufnahmen eines amorphen Films. (a) Bei  $U_{PP} = 0$  V erscheint der Steg hell gegenüber dem homogenen Hintergrund. (b) Bei Anlegen einer Spannung von 1 V wird das elektrostatische Potential der PP zwischen Steg und Nullstrahl sichtbar und der Hintergrund erscheint hell im Vergleich zum PP-Steg. (c) Die Helligkeit des Diffraktogramms ist für  $U_{PP} = 2$  V nochmals erhöht, während der Steg einen deutlich dunklen Kontrast aufweist. (d) Die polar gemittelten Linioprofile der Diffraktogramme verdeutlichen den Intensitätsanstieg von  $U_{PP} = 0$  V (schwarz) zu 1 V (blau) und 2 V (rot).



**Abbildung 4.9.:** Dämpfung des Phasenkontrastes durch einen ausgedehnten Nullstrahl in Verbindung mit dem inhomogenen Potential der Zach-PP. (a) Die Phasenschiebung variiert über den räumlich ausgedehnten Nullstrahl (FWTM von 750 nm) zwischen  $\varphi_{PP} \approx 0,4\pi$  und  $0,6\pi$ . (b) Die durch das inhomogene Potential induzierte PP-Envelope sinkt mit steigender Breite des Nullstrahls.

scheint der Steg daher gegenüber dem Hintergrund hell, da die PCTF bei geringem Defokus nur sehr kleine Werte nahe 0 annimmt (Abbildung 4.8a). Bei einer angelegten Spannung von  $U_{PP} = 2$  V ist die PCTF nahe dem Maximum und nimmt aufgrund des Vorzeichens in Gleichung 2.22 einen Wert von 2 an. Der Steg erscheint daher gegenüber dem Hintergrund dunkel (Abbildung 4.8c). In Abbildung 4.8b zeigt der Steg nur einen schwachen Kontrast, da die PCTF für  $\varphi_{PP} \approx \frac{\pi}{4}$  ebenfalls Werte nahe 1 animmt.

### 4.3.2. Dämpfung von Phasenkontrast durch ausgedehnten Nullstrahl

Die Beschreibung der *Cut-on* Frequenz der Zach-PP erfolgte unter der Annahme eines punktförmigen Nullstrahls. In der Realität sind die ungestreuten Elektronen des Nullstrahls allerdings, je nach Wahl der Kondensorblende, über eine endliche Breite ausgedehnt. Abbildung 4.9a zeigt den Verlauf eines Nullstrahls mit Gauss-förmigem Intensitätsprofil und einem *full width at tenth of maximum* (FWTM) von 750 nm in Verbindung mit dem Verlauf der inhomogenen Phasenschiebung einer Zach-PP parallel zum Steg. Die Abstandscoordinaten in Abbildung 4.9a können über Gleichung 2.27 in Raumfrequenzen umgerechnet werden. Die Phasenschiebung variiert über den Nullstrahl zwischen  $\varphi_{PP} \approx 0,4\pi$  und  $0,6\pi$ . Die Auswirkung dieses Gradienten auf den Bildentstehungsprozess kann im Rahmen der partiellen Kohärenz erklärt werden. Eine TEM-Aufnahme entsteht demnach durch die inkohärente Summation über viele einzelne Elektronenwellen, welche das Mikroskop jeweils unter leicht unterschiedlichen Bedingungen durchlaufen. In Verbindung mit dem inhomogenen Potential bedeutet dies, dass zur Simulation einer TEM-Aufnahme die Berechnung mehrerer Bilder mit variierender Phasenschiebung des Nullstrahls nötig ist. Diese werden anschließend nach der zur Phasenschiebung zugehörigen Intensität des Nullstrahls gewichtet aufsummiert. Um den damit einhergehenden Kontrastverlust bei der Abbildung von WPO abzuschätzen, kann folgende Berechnung durchgeführt werden [Schultheiss2010]:

$$E_{PP} = \sum_r \sin(\varphi_{PP}(\mathbf{r})) \cdot s(\mathbf{r}) \quad (4.1)$$

Das Resultat ist die PP-Envelope  $E_{PP}$ , welche einen Dämpfungsfaktor des Phasenkontrasts darstellt. In Abhängigkeit vom Verlauf der Phasenschiebung  $\varphi_{PP}(\mathbf{r})$  und der Form des Nullstrahls in der BFP  $s(\mathbf{r})$  beschreibt  $E_{PP}$ , wie stark der Phasenkontrast eines WPO im Vergleich zu einem punktförmigen Nullstrahl gedämpft wird. Die Wahl von  $\varphi_{PP}(\mathbf{r})$  erfolgt derart, dass der Mittelpunkt des Nullstrahls gerade eine Phasenschiebung von  $\frac{\pi}{2}$  erfährt. Abbildung 4.9b zeigt den Verlauf von  $E_{PP}$  in Abhängigkeit vom FWTM des Gauss-förmigen Nullstrahls unter Berücksichtigung der inhomogenen Phasenschiebung aus Abbildung 4.7b. Für einen punktförmigen Nullstrahl ist  $E_{PP} = 1$  und sinkt auf Werte unter 0,85 bei FWTM = 1  $\mu\text{m}$ . Realistische Größen des Nullstrahls liegen für Mikroskope mit FEG unter FWTM = 250 nm und auch bei der Verwendung einer  $\text{LaB}_6$ -Kathode liegen die Werte meist unter 500 nm. In konventionellen Phasenkontrastaufnahmen ist daher nur eine schwache Dämpfung von < 10% zu erwarten. Eine größere Rolle spielt dieser Effekt in Verbindung mit inelastischen Prozessen, welche zu einer Aufweitung des Nullstrahls führen (s. Kapitel 8).

### 4.3.3. Linseneffekt der Zach-Phasenplatte

Ein weiterer unerwünschter Effekt der Zach-PP tritt auf, wenn die Komponenten des elektrischen Feldes der PP senkrecht zur optischen Achse berücksichtigt werden. Elektronen, welche das elektrische Feld  $\mathbf{E}$  der PP durchlaufen, erfahren eine Lorentzkraft  $\mathbf{F}$ , welche sie von ihrer ursprünglichen Bahn ablenkt.

$$\mathbf{F}_r = e\mathbf{E}_r = m\mathbf{a}_r \quad (4.2)$$

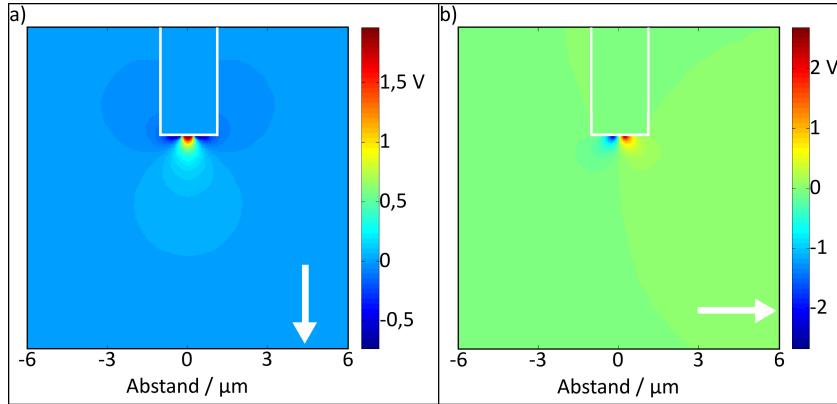
Dabei ist  $m$  die relativistische Elektronenmasse und  $\mathbf{a}_r$  die Beschleunigung der Elektronen senkrecht zur optischen Achse, was durch den Index  $r$  angezeigt wird. Durch eine Zeitintegration und eine Substitution  $dt = \frac{dz}{v_z}$  erhält man eine Verknüpfung zwischen der Geschwindigkeit der Elektronen  $\mathbf{v}_r$  und dem elektrischen Feld der PP.

$$\mathbf{v}_r = \frac{e}{m} \cdot \int \mathbf{E}_r dt = \frac{e}{mv_z} \cdot \int \mathbf{E}_r dz \quad (4.3)$$

Die Ablenkung der Elektronen von der optischen Achse führt im Bild zu einer Verschiebung der Welle. Die Stärke der Verschiebung ist durch das Verhältnis zwischen den Geschwindigkeiten des Elektrons senkrecht  $\mathbf{v}_r$  und parallel  $v_z$  zur optischen Achse gegeben. Um die Verschiebung der Welle zu berechnen verwendet man die Beziehung  $\tan \theta = \frac{d_r}{f} = \frac{\mathbf{v}_r}{v_z}$  und erhält:

$$d_r = f \frac{e}{mv_z^2} \cdot \int \mathbf{E}_r dz \quad (4.4)$$

Das integrierte elektrostatische Potential  $\int \mathbf{E}_r dz$  kann mit der FEM (ANSOFT MAXWELL 14.0) bestimmt werden und ist in Abbildung 4.10 für eine angelegte Spannung von  $U_{PP} = 5 \text{ V}$  dargestellt. Das elektrische Feld ist für beide Orientierungen, parallel (Abbildung 4.10a) und



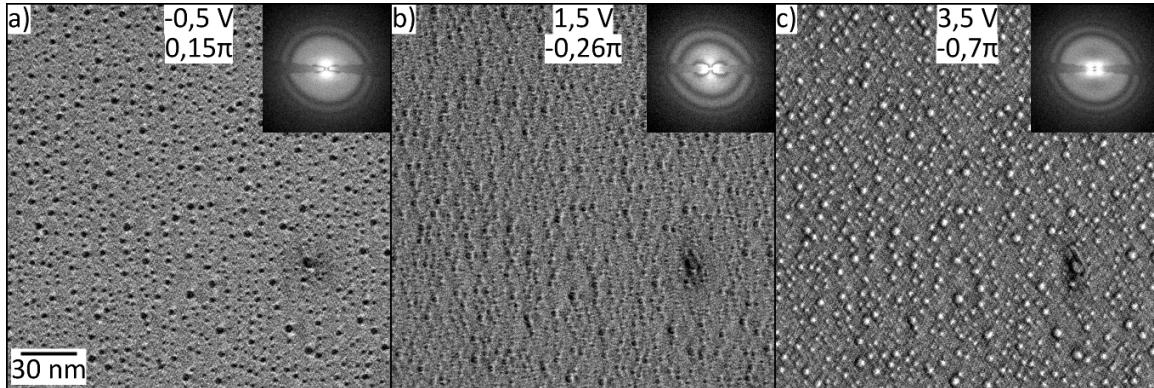
**Abbildung 4.10.:** Integriertes elektrisches Feld senkrecht zur optischen Achse für eine angelegte Spannung von  $U_{PP} = 5$  V (a) parallel und (b) senkrecht zum PP-Steg. Das elektrische Feld ist für beide Orientierungen um die Spitze des Steges lokalisiert und fällt rasch zu größeren Abständen ab.

senkrecht (Abbildung 4.10b) zum Steg stark an der Spitze der PP lokalisiert und fällt rasch zu größeren Abständen ab. Die daraus resultierende Bildverschiebung  $\mathbf{d}_r$  liegt für das Zeiss 912Ω im Bereich von wenigen Å und ist in konventionellen Phasenkontrastaufnahmen bisher nicht beobachtet worden. Der Linseneffekt ist im Zeiss Libra200 DMU aufgrund der vergrößerten Brennweite deutlich verstärkt und konnte experimentell nachgewiesen werden (s. Kapitel 5.2).

#### 4.4. Kontraste mit Zach-Phasenplatte

Die Auswirkungen des inhomogenen Potentials auf den Kontrasttransfer und die Bildentstehung wurden im vorhergehenden Abschnitt ausführlich anhand von Diffraktogrammen erläutert. Die Kenntnis des inhomogenen Potentials und insbesondere der *Cut-on* Frequenz, welche sich in rasch ansteigendem Kontrasttransfer bei niedrigen Raumfrequenzen manifestiert, ist notwendig um die Kontraste in Aufnahmen mit Zach-PP zu verstehen. Dieser Abschnitt beschreibt die Kontraste unterschiedlicher Proben anhand von experimentellen und simulierten Bildern. Die Proben können nach ihrer Größe und Form sowie ihrer Amplituden- und Phaseninformation klassifiziert werden.

NP sind geeignete Objekte zur Darstellung des Einflusses einer Zach-PP auf die Bildentstehung, da sie durch unterschiedliche Größen einen großen Raumfrequenzbereich abdecken. Die hier untersuchten runden NP aus *Au* und *Ag* sind keine WPO und erzeugen aufgrund der relativ starken Wechselwirkung mit den Primärelektronen einen hohen Kontrast. In der Bildsimulation ist daher neben der Phase auch die Amplitude der Objektwelle zu berücksichtigen. Zur kontrastreichen Abbildung von metallischen NP ist keine Zach-PP nötig, da diese keine WPO sind und bereits unter fokussierten Bedingungen in der konventionellen TEM ausreichenden Kontrast bieten. Absorberschichten von organischen Solarzellen (*FHBC:PCBM*) sowie Aktin-Filamente eines Kaninchenmuskels bestehen aus Elementen niedriger Ordnungszahl und stellen daher WPO dar. *FHBC:PCBM* bildet Strukturen mit Abmessungen von etwa 2 nm [Pfaff2013], welche außerhalb der *Cut-on* Frequenz liegen, während Aktin-Filamente mit etwa 10 nm groß genug sind, um starken SSB-Kontrast im Bild zu erzeugen.

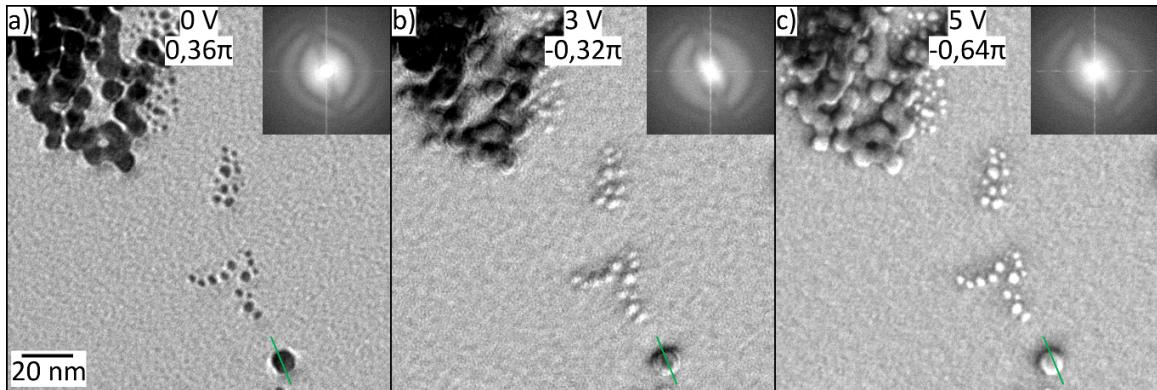


**Abbildung 4.11.:** Kontrastinversion von *Ag*-NP auf einem *aC*-Film in Phasenkontrastaufnahmen mit Zach-PP durch Anlegen verschiedener Spannungen  $U_{PP}$  bei  $\Delta f = 218$  nm. (a) Die NP mit einer Größe von 2 bis 5 nm erscheinen dunkel bei  $U_{PP} = -0,5$  V ( $\varphi_{PP} = 0,15\pi$ ). (b) Durch Anlegen von  $U_{PP} = 1,5$  V ( $\varphi_{PP} = -0,26\pi$ ) wird der NP-Kontrast deutlich reduziert und die NP erscheinen mit einem hellen Rand. (c) Der Kontrast der NP ist bei  $U_{PP} = 3,5$  V ( $\varphi_{PP} = -0,7\pi$ ) invertiert. Die Diffraktogramme ( $4,4 \times 4,4$  nm $^{-2}$ ) zeigen die durch  $U_{PP}$  generierte Phasenschiebung  $\varphi_{PP}$  durch eine Verschiebung der Thon-Ringe, sowie eine leichte Aufladung um die Stegspitze.

#### 4.4.1. Nanopartikel

NP sind ideale Objekte um die Funktionsfähigkeit einer PP im Mikroskop zu testen. NP aus schweren Metallen wie *Ag* oder *Au* erzeugen starken Kontrast in Phasenkontrastaufnahmen und sind in verschiedenen Größen verfügbar. Zur Präparation einer Probe werden die in Suspension vorliegenden NP auf einen dünnen *aC*-Film getropft. Abbildung 4.11 zeigt drei Bilder einer Serie aus Phasenkontrastaufnahmen mit Zach-PP am Zeiss 912Ω, in welchen der Kontrast der *Ag*-NP (BBI Solutions, Cardiff, UK) von dunkel zu hell invertiert wird. Die Kontrastinversion erfolgt durch Anlegen verschiedener Spannungen  $U_{PP}$ , welche sich in entsprechenden Phasenschiebungen  $\varphi_{PP}$  und einer Verschiebung der Thon-Ringe in den Diffraktogrammen manifestiert. Aus der Serie an Phasenkontrastaufnahmen ( $\Delta f = 218$  nm,  $a_2 = -36$  nm und  $U_{PP} = -1,5$  bis  $3,5$  V) wurden für Abbildung 4.11 jene Bilder ausgesucht, bei welchen die induzierte Phasenschiebung zu dunklem (4.11a), verschwindendem (4.11b) und hellem NP-Kontrast (4.11c) führt. Bei der Betrachtung der PCTF in Kapitel 2.2.1 ergab sich die für starken Phasenkontrast optimale Phasenschiebung zu  $\varphi_{PP} = \pm\frac{\pi}{2}$ , welche allerdings nur für WPO und  $\Delta f = 0$  gilt und von den Werten in Abbildung 4.11 abweicht. Die *Ag*-NP besitzen sowohl Amplituden- und Phaseninformation und erscheinen daher für  $\Delta f = 0$  bereits dunkel. Eine Kompensation des Amplitudenkontrastes der NP ist durch die geeignete Wahl des Defokus und der Phasenschiebung ( $\Delta f = 218$  nm,  $\varphi_{PP} = -0,26\pi$ ) wie in Abbildung 4.11b möglich, in welcher die NP nur mit schwachem dunklem Kontrast erscheinen. Ausgehend von diesen Abbildungsparametern kann der NP-Kontrast nun durch eine zusätzliche Phasenschiebung von  $\varphi_{PP} = \pm\frac{\pi}{2}$  in hell oder dunkel verändert werden.

Die *Ag*-NP mit einer Größe zwischen 2 und 5 nm werden nur leicht von der Inhomogenität des elektrostatischen Potentials beeinflusst und erscheinen mit einem homogenen Kontrast. Die hell (Abbildung 4.11a und b) bzw. dunkel (4.11c) erscheinenden Ränder haben ihren Ur-



**Abbildung 4.12.:** Drei Phasenkontrastaufnahmen bei  $\Delta f = 470$  nm von *Au*-NP auf einem *aC*-Film demonstrieren den durch das elektrostatische Potential der Zach-PP hervorgerufenen inhomogenen Kontrast. (a) In der Aufnahme bei  $U_{PP} = 0$  V ( $\varphi_{PP} = 0,36\pi$ ) erscheinen die NP unabhängig von ihrer Größe mit starkem dunklem Kontrast gegenüber dem Hintergrund. (b) Während für  $U_{PP} = 3$  V ( $\varphi_{PP} = -0,32\pi$ ) die kleinen NP bereits Kontrastinversion zeigen, erscheinen die größeren NP ( $>5$  nm) mit einem starken inhomogenen Kontrast parallel zum PP-Steg. (c) Mit Ausnahme des großen Agglomerats erscheinen bei  $U_{PP} = 5$  V ( $\varphi_{PP} = -0,64\pi$ ) alle NP mit deutlich hellem Kontrast. Innerhalb der größeren NP ist entlang des PP-Steges noch immer eine Dunkel/Hell-Kontrastvariation erkennbar. Die Diffraktogramme ( $2,8 \times 2,8 \text{ nm}^{-2}$ ) weisen einen relativ starken, durch Aufladungen hervorgerufenen Astigmatismus auf.

sprung in der Blockade von Elektronen durch den Steg der Zach-PP, was später durch einen Vergleich mit den Simulationen in Abbildung 4.13 deutlich wird. Der Einfluss des inhomogenen Potentials auf den Bildkontrast wird erst in den Aufnahmen von größeren *Au*-NP in Abbildung 4.12 erkennbar, welche im Rahmen der Diplomarbeit von Jochen Wagner aufgenommen wurden. Auch bei dieser Serie von Phasenkontrastaufnahmen wurde ein Überfokus von  $\Delta f = 470$  nm verwendet, um den Kontrast der NP zu invertieren. Die kleinen *Au*-NP [Shang2012] mit einer Größe von 1 bis 4 nm erscheinen wie die *Ag*-NP zuvor mit homogenem Kontrast. Dieser kann von dunkel ( $\varphi_{PP} = 0,36\pi$ , Abbildung 4.12a) zu hell ( $\varphi_{PP} = -0,64\pi$ , Abbildung 4.12c) invertiert werden. Bei einer Phasenschiebung von  $\varphi_{PP} = -0,32\pi$  (Abbildung 4.12b) erscheinen die kleinen NP bereits hell gegenüber dem Hintergrund des *aC*-Films.

Neben den kleinen *Au*-NP wurden bei der Präparation dieser Probe auch große *Au*-NP mit einer durchschnittlichen Größe von 8 nm (BBI Solutions, Cardiff, UK) auf dem *aC*-Film deponiert. Diese erscheinen für eine positive Phasenschiebung mit starkem und homogen dunklem Kontrast (Abbildung 4.12a) und weisen erst für eine negative Phasenschiebung die erwartete Kontrastinhomogenität auf. Die Inhomogenität manifestiert sich in einem Dunkel-Hell Kontrastverlauf der NP parallel zum Steg der Zach-PP, welche am Besten an dem einzelnen NP am unteren Bildrand zu erkennen ist (grüne Linie in Abbildung 4.12b). Während das NP selbst für  $\varphi_{PP} = -0,32\pi$  (Abbildung 4.12b) dunkel mit ausgeprägtem hellem und dunklem Rand erscheint, ist für  $\varphi_{PP} = -0,64\pi$  (Abbildung 4.12c) der NP-Kontrast invertiert und nur ein schwacher dunkler Rand verbleibt.

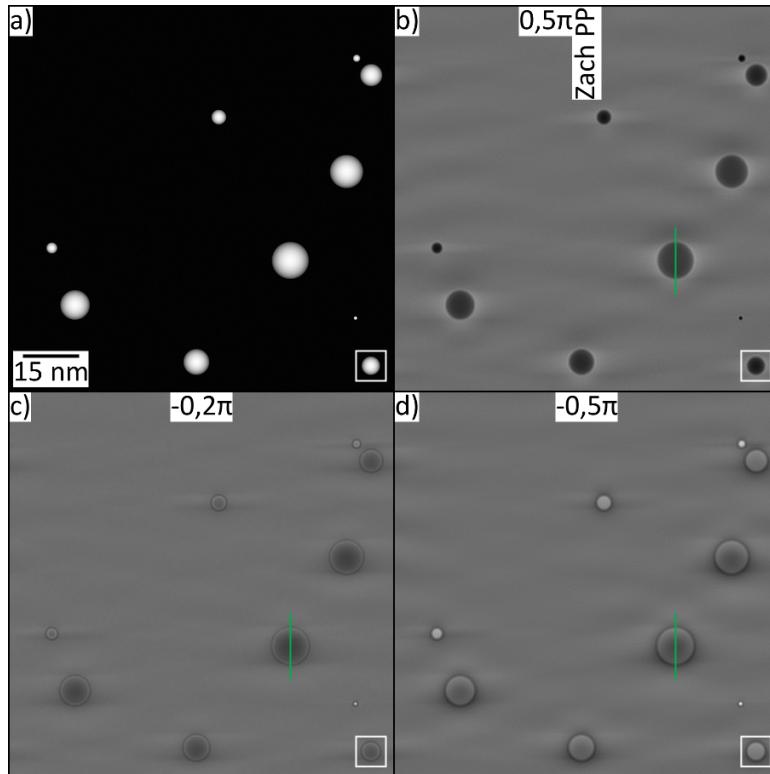
Ein Blick auf die den Bildern zugehörigen Diffraktogramme zeigt, dass der dort sichtbare Astigmatismus sich nur sehr schwach im Bildkontrast niederschlägt. Ebenso ist erkennbar,

dass bei nahezu identischer Lage der Thon-Ringe zwischen Abbildung 4.12a und 4.12c die relative Phasenschiebung von  $\pi$  zu einem invertierten Bildkontrast führt. Dieser Effekt ist auch bei den Aufnahmen der Ag-NP beobachtbar (s. Abbildung 4.11).

Zur Erklärung der sichtbaren NP-Kontraste dient ein Vergleich mit Bildsimulationen. Dazu wird zunächst eine Wellenfunktion  $\Psi$  benötigt, welche die NP ausreichend realistisch beschreibt. Die Bestimmung von  $\Psi$  mit Hilfe des STEMSSIM Programms [Rosenauer2007] ist ausführlich im Anhang A2 beschrieben. Die verwendete Wellenfunktion  $\Psi$  enthält runde NP unterschiedlicher Größe (1 bis 9 nm), welche sowohl Amplituden- als auch Phasanteile tragen. In der Bildsimulation mit der *weighted focal series* Methode wird das berechnete inhomogene elektrostatische Potential der Zach-PP (s. Abbildung 4.7) implementiert um dessen Auswirkungen auf den Bildkontrast zu analysieren.

Abbildung 4.13a zeigt eine Wellenfunktion aus NP, welche eine maximale Phasenschiebung von  $0,12\pi$  aufweisen. Aus dieser Wellenfunktion wurden drei Bilder bei einem Überfokus ( $\Delta f = 400$  nm) und Phasenschiebungen, welche in etwa denen aus Abbildung 4.12 entsprechen, simuliert (Abbildung 4.13b-d). Für eine positive Phasenschiebung erscheinen die NP homogen dunkel gegenüber dem Hintergrund und zeigen einen hellen Rand, welcher besonders senkrecht zum PP-Steg ausgeprägt sichtbar ist (Abbildung 4.13b). Für eine geringe negative Phasenschiebung von  $\varphi_{PP} = -0,2\pi$  ergibt sich, wie in der korrespondierenden experimentellen Aufnahme, ein großenabhängiger NP-Kontrast. Kleine NP erscheinen bereits hell, während große NP noch mit dunklem Kontrast und hellem Rand abgebildet werden (Abbildung 4.13c und 4.12b). Für eine Phasenschiebung von  $\varphi_{PP} = -0,5\pi$  sind die NP mit einer Größe  $< 5$  nm mit homogenem hellen Kontrast sichtbar, ehe die *Cut-on* Frequenz der Zach-PP bei größeren NP zum Tragen kommt (Abbildung 4.13d). Die *Cut-on* Frequenz führt zu einer Hell-Dunkel Kontrastvariation parallel zum PP-Steg, wie es auch im Experiment zu beobachten ist (vgl. grüne Linien in Abbildung 4.13d und 4.12c).

Aus der guten qualitativen Übereinstimmung zwischen Simulation und Experiment lassen sich Verbindungen zwischen Eigenschaften der Zach-PP und dem beobachteten Bildkontrast von metallischen NP herstellen. Liegt die Raumfrequenz der NP über der *Cut-on* Frequenz von  $0,2 \text{ nm}^{-1}$  werden sie bei Verwendung der Zach-PP mit homogenem Kontrast abgebildet. Das in Abbildung 4.13 markierte NP besitzt gerade eine Größe von 5 nm und erscheint, ebenso wie die kleineren NP in allen simulierten Aufnahmen mit homogenem Kontrast. Die Blockade von Elektronen durch den PP-Steg führt lediglich zu einem senkrecht zum Steg orientierten Rand der NP, welcher im Kontrast den NP entgegengesetzt ist. Bei größeren NP ist der Einfluss der *Cut-on* Frequenz anhand einer Kontrastvariation parallel zum PP-Steg zum Beispiel entlang der grünen Linie in Abbildung 4.13b und d zu beobachten. Der Ursprung dieser Variation liegt im Vorzeichenwechsel der relativen Phasenschiebung je nach Lage der Raumfrequenz zum Nullstrahl. In Abbildung 4.9a ist der Verlauf des inhomogenen Potentials parallel zum Steg der PP gezeichnet (schwarze Linie). Das Vorzeichen der Phasenschiebung ist für Raumfrequenzen, welche zwischen Steg und Nullstrahl liegen, von der Lage zum Nullstrahl abhängig, was zu dem beobachteten hellen und dunklen Rand innerhalb der großen NP führt. Dieser Effekt ist besonders bei einer negativen Phasenschiebung ausgeprägt (Abbildung 4.13d), während die großen NP für eine positive Phasenschiebung einen homogeneren Kontrast zeigen (Abbildung 4.13b).



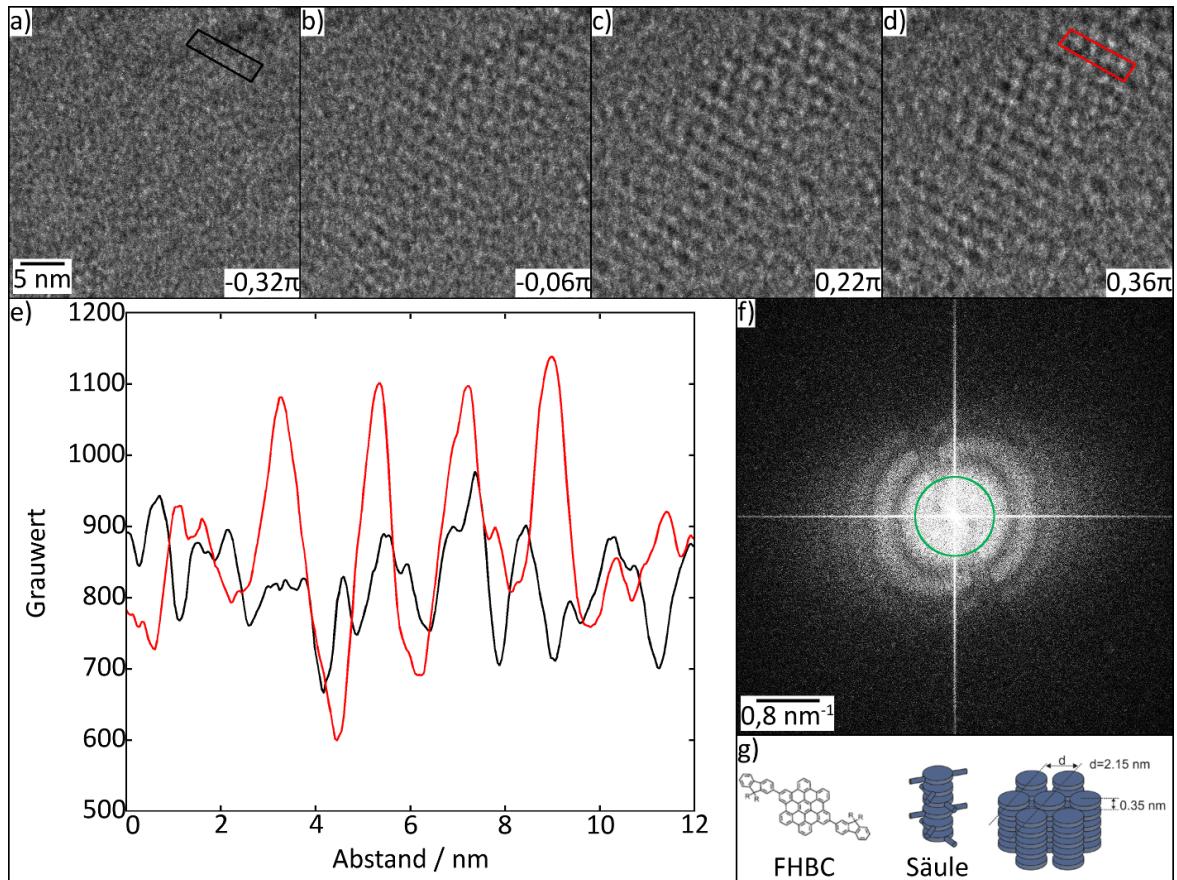
**Abbildung 4.13.:** Simulierte Phasenkontrastaufnahmen anhand einer Wellenfunktion aus NP unter Berücksichtigung des inhomogenen Potentials der Zach-PP bei einem Defokus von  $\Delta f = 400$  nm. (a) Die NP sind in der Phase der Wellenfunktion klar erkennbar. Weiß (Schwarz) entspricht einer Phasenschiebung von  $0,12\pi$  ( $0\pi$ ). Die beobachtbare Kontraständerung der NP in den simulierten Phasenkontrastaufnahmen mit einer Phasenschiebung von  $\varphi_{PP} =$  (a)  $0,5\pi$ , (b)  $-0,2\pi$  und (c)  $-0,5\pi$  stimmt qualitativ mit dem Experiment überein. Die Orientierung des Steges der Zach-PP ist markiert.

Eine Erklärung hierfür liefert die Berücksichtigung des SSB-Kontrastes, welcher durch die Blockade von Elektronen durch den Steg hervorgerufen wird. Der Kontrastübertrag im Bereich des Steges ist unabhängig von der angelegten Spannung stets konstant und nimmt den Wert 1 an [Majorovits2007]. Der dadurch induzierte SSB-Kontrast ist dunkel und wird dem durch die generierte Phasenschiebung erzeugten Phasenkontrast überlagert. Bei einer positiven Phasenschiebung haben Phasen- und SSB-Kontrast das gleiche Vorzeichen, was zu einer Reduktion des inhomogenen Kontrastes führt. Bei negativer Phasenschiebung sind Phasen- und SSB-Kontrast jedoch entgegengesetzt und der Hell-Dunkel Kontrast der NP wird verstärkt.

#### 4.4.2. Organische Solarzellen

Metallische NP tragen eine ausgeprägte Amplitudeninformation und eignen sich daher als Testobjekt für die Abbildungseigenschaften einer PP. Diese ist jedoch nicht für deren kontrastreiche Abbildung nötig, da die NP auch in der konventionellen TEM einen ausreichenden Kontrast bieten. Im Gegensatz zu den Aufnahmen der NP, welche am Zeiss 912Ω durchgeführt wurden, fand bei den folgenden Experimenten das Zeiss 923Ω Anwendung. Dieser

Abschnitt beinhaltet die experimentellen Ergebnisse der Untersuchung einer Absorberschicht einer organischen Solarzelle aus *FHBC:PCBM* [Pfaff2013], welche vernachlässigbaren Amplitudenkontrast liefern und damit gut als WPO behandelt werden können. *FHBC*-Moleküle kristallisieren aufgrund von starken  $\pi\pi^*$ -Bindungen in säulenartigen Strukturen mit Abständen von 2,1 nm, welche in amorphen *PCBM*-Domänen eingebettet sind. Eine schematische Darstellung des Moleküls und der Formation der Strukturen ist in Abbildung 4.14g gegeben.



**Abbildung 4.14.:** Analyse einer Serie aus Phasenkontrastaufnahmen des Absorbermaterials einer organischen Solarzelle. (a-d) Vier Phasenkontrastaufnahmen der gleichen Probenstelle einer Querschnittsprobe aus *FHBC:PCBM* bei unterschiedlichen  $\varphi_{PP}$  und einem Defokus von  $\Delta f = 320 \text{ nm}$ . Bei  $\varphi_{PP} = -0,32\pi$  ist lediglich die amorphe Struktur des Hintergrunds erkennbar. Durch Anlegen einer negativen Spannung kann die kristalline Struktur aus *FHBC*-Säulen sichtbar gemacht werden. (e) Zwei Linienprofile in den markierten Bereichen aus (a) und (d) verdeutlichen den generierten Phasenkontrast der *FHBC*-Säulen, welcher eine Periodizität von  $\approx 2 \text{ nm}$  aufweist. (f) Das Diffraktogramm der Aufnahme bei  $\varphi_{PP} = 0,36\pi$  zeigt den PP-Steg und runde Thon-Ringe, welche auf geringe Kontamination hinweisen. Die zur *FHBC*-Struktur zugehörige Raumfrequenz ist grün markiert. (g) *FHBC*-Moleküle ordnen sich in Säulen an, welche eine kristalline Struktur mit einer Gitterkonstante von 2 nm bilden [Pfaff2013].

Abbildung 4.14a-d zeigt vier Phasenkontrastaufnahmen ( $\Delta f = 320 \text{ nm}$ ) einer solchen Struktur, welche sich innerhalb der Absorberschicht gebildet hat. Bei einer Phasenschiebung von  $\varphi_{PP} = -0,32\pi$  ist zunächst ausschließlich der amorphe Hintergrund erkennbar (Abbildung 4.14a). Das Muster aus hellen Punkten, welches bei  $\varphi_{PP} = -0,06\pi$  zunächst nur schwach

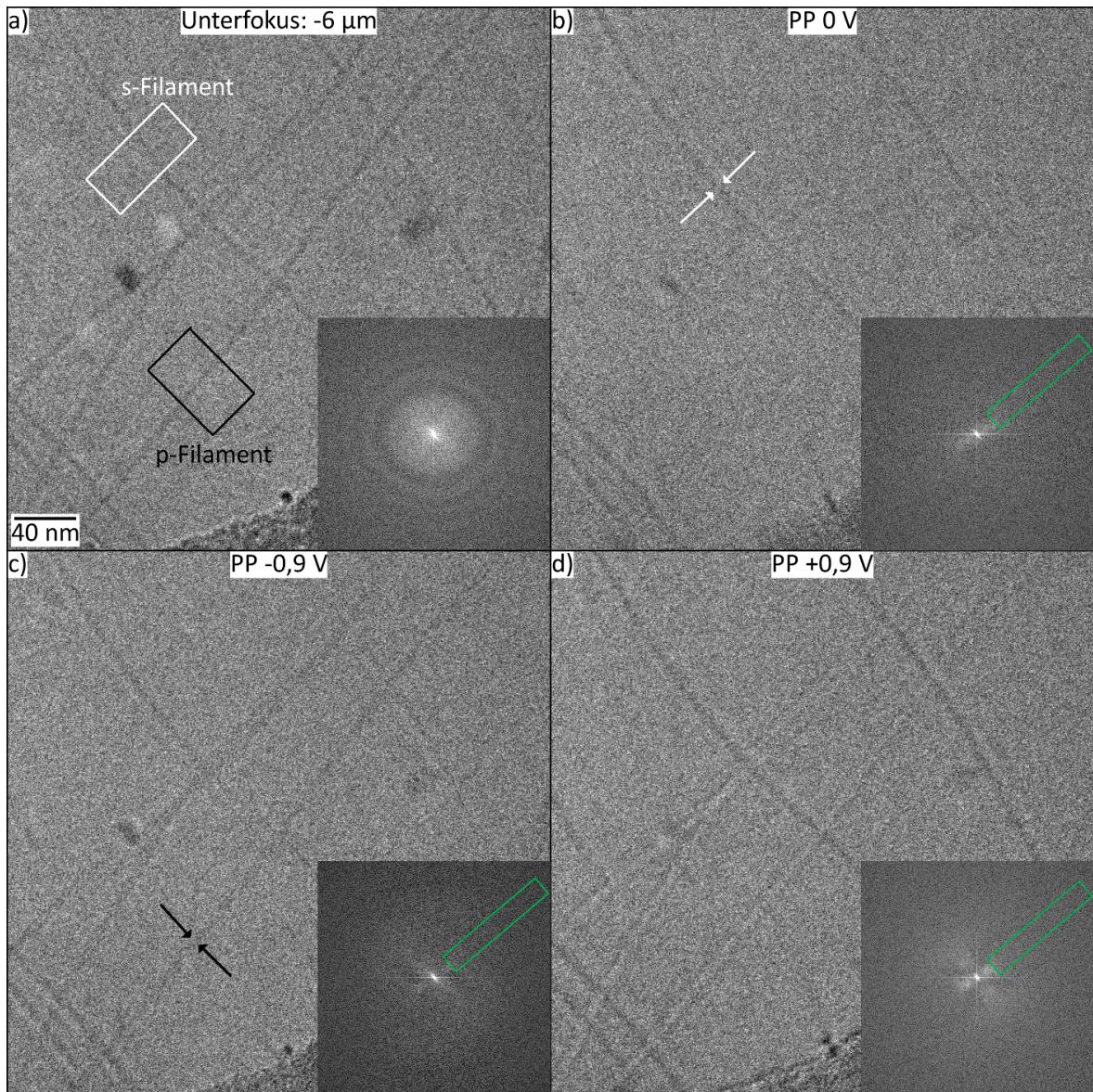
erscheint (Abbildung 4.14b), ist bei einer positiven Phasenschiebung von  $\varphi_{PP} = 0,22\pi$  und  $0,36\pi$  deutlich sichtbar (Abbildung 4.14c und d). Die einzelnen Punkte des Musters entsprechen dabei gerade den Säulen des *FHBC*-Moleküls. Die Gitterkonstante des Musters lässt sich durch gemittelte Linienprofile innerhalb der rot und schwarz markierten Bereiche bestimmen. Während die Struktur im schwarzen Profil ( $\varphi_{PP} = -0,32\pi$ , Abbildung 4.14a) nicht erkennbar ist, erscheinen in der roten Linie vier Maxima mit ausgeprägtem Kontrast ( $\varphi_{PP} = 0,36\pi$ , Abbildung 4.14d). Der Abstand der Maxima beträgt  $\approx 2$  nm und entspricht damit im Rahmen der Messgenauigkeit den theoretischen Erwartungen.

Das zu Abbildung 4.14d gehörige Diffraktogramm zeigt den PP-Steg und mehrere Thon-Ringe. Eine leichte Aufladung ist anhand der Verschiebung der Thon-Ringe zwischen linker und rechter Seite des PP-Steges zu erkennen. Der grüne Ring markiert die Raumfrequenz von  $\frac{1}{2} = 0,5 \text{ nm}^{-1}$ , welche zu der Struktur des *FHBC*-Moleküls gehört. Diese Raumfrequenz liegt nicht im Bereich der *Cut-on* Frequenz der Zach-PP und der Bildkontrast ist somit nicht vom inhomogenen Potential beeinflusst. Das Diffraktogramm zeigt an dieser Stelle einen hellen Thon-Ring, welcher starken Kontrastübertrag repräsentiert. Die Entstehung des Kontrastes in den Abbildungen 4.14a-d ist daher durch eine einfache Betrachtung der PCTF gegeben. Durch die Anpassung der Phasenschiebung kann der Wert der PCTF bei  $u = 0,5 \text{ nm}^{-1}$  von einem Minimum ( $\varphi_{PP} = -0,32\pi$ ) in ein Maximum ( $\varphi_{PP} = 0,36\pi$ ) umgewandelt werden.

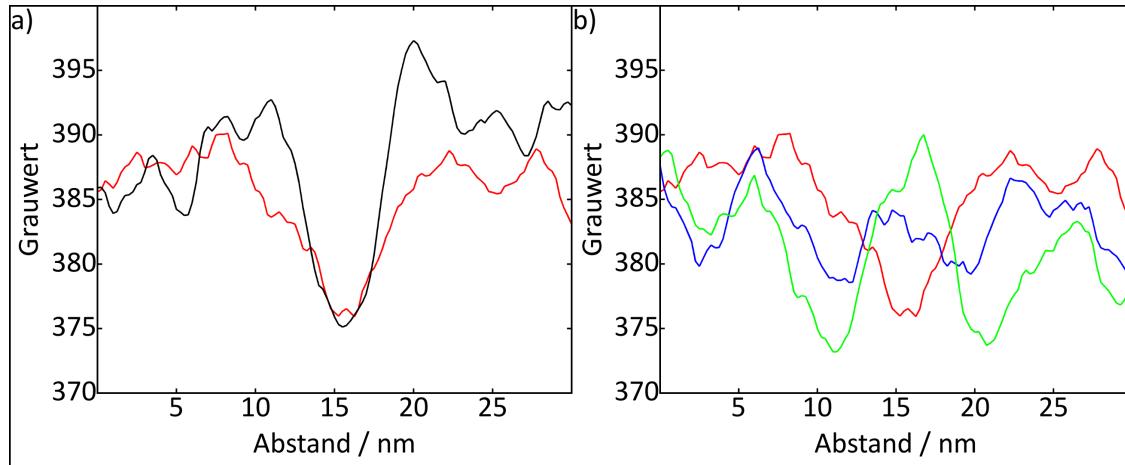
#### 4.4.3. Aktin-Filamente

Die im vorhergehenden Abschnitt behandelte Struktur aus *FHBC*-Molekülen ist ein geeignetes Beispiel eines WPO, welches in der Bildentstehung nicht von der *Cut-on* Frequenz oder dem SSB-Kontrast beeinflusst wird. Das ursprünglich angedachte Anwendungsgebiet der Zach-PP ist die Biologie, in welcher die Dimensionen der zu untersuchenden Proben von wenigen nm bis hin zu einigen  $\mu\text{m}$  reichen. Durch die *Cut-on* Frequenz ist die Zach-PP auf einzelne Moleküle oder kleine Strukturen bis maximal 15 nm beschränkt. Im Rahmen ihrer Dissertation gelang Nicole Frindt die erfolgreiche Anwendung der Zach-PP auf eine Cryo-Probe aus Aktin-Filamenten eines Kaninchenmuskels [Frindt2013, Frindt2014]. Zur Cryo-Probenpräparation wird die in wässriger Lösung vorliegende Muskelzelle auf einem dünnen Film deponiert und mit einer hohen Geschwindigkeit von  $10^7 \frac{\text{K}}{\text{s}}$  in flüssigem Ethan abgekühlt. Die schnelle Abkühlung ist erforderlich, um eine Kristallisation des Wassers zu verhindern. Das sogenannte vitrifizierte (gläserne) Eis muss beim anschließenden Transfer in das Mikroskop stets unter  $-160^\circ\text{C}$  gekühlt werden.

Abbildung 4.15 zeigt vier Phasenkontrastaufnahmen von Aktin-Filamenten. Die langgezogenen Filamente mit einem Durchmesser von etwa 10 nm erscheinen in einer konventionellen TEM-Aufnahme bei einem Defokus von  $\Delta f = -6 \mu\text{m}$  mit schwach dunklem Kontrast (Abbildung 4.15a). Der starke Defokus führt jedoch auch zu einer Verstärkung störender Artefakte, wie den als dunkle und helle Flecken sichtbaren Dreckpartikeln. Diese erscheinen in der fokussierten Abbildung mit Zach-PP und  $U_{PP} = 0 \text{ V}$  mit deutlich reduziertem Kontrast (Abbildung 4.15b). Weiter sind im Bild im Vergleich zur konventionellen Aufnahme nur solche Filamente zu sehen, welche senkrecht zum Steg (grüne Markierung im Diffraktogramm) orientiert sind. Zur Vereinfachung werden die Filamente im Folgenden anhand ihrer Orientierung



**Abbildung 4.15.:** Vier Phasenkontrastaufnahmen einer Cryo-Probe mit Aktin-Filamenten eines Kaninchenmuskels und zugehörige Diffraktogramme [Frindt2014]. (a) Das ohne Zach-PP bei einem Unterfokus von  $\Delta f = -6 \mu\text{m}$  aufgenommene Bild zeigt mehrere Filamente mit schwach dunklem Kontrast. Unerwünschte Artefakte werden durch den großen Defokus verstärkt abgebildet. (b) In der fokussierten Abbildung der gleichen Probenstelle bei  $U_{PP} = 0 \text{ V}$  erscheinen die senkrecht zur Zach-PP orientierten Filamente aufgrund des SSB-Kontrastes dunkel, während die übrigen nicht sichtbar sind. (c) Durch Anlegen einer negativen Spannung werden die parallel zum Steg orientierten Filamente mit dunklem Kontrast sichtbar. (d) Bei entgegengesetzter Spannung erscheinen diese Filamente hell, die vom SSB-Kontrast betroffenen Filamente erscheinen jedoch weiter dunkel. In den Diffraktogrammen ( $2,3 \times 2,3 \text{ nm}^{-2}$ ) ist der Defokus in (a) anhand der Thon-Ringe zu erkennen, während die PP in (b-d) grün markiert ist.

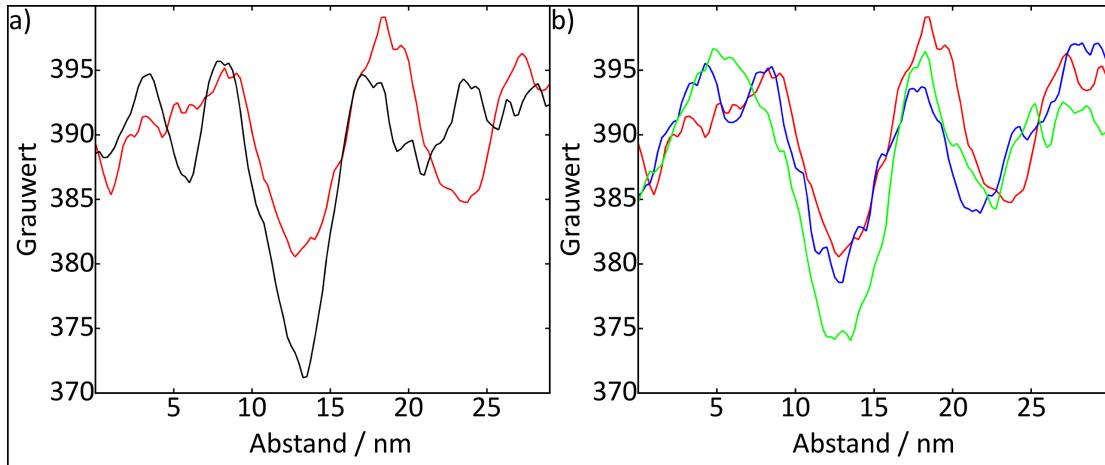


**Abbildung 4.16.:** Vergleich von Linienprofilen über ein Aktin-Filament parallel zum PP-Steg (schwarze Markierung in Abbildung 4.15a) bei unterschiedlichen angelegten Spannungen. (a) Der Vergleich zwischen der Aufnahme ohne PP bei einem Unterfokus von  $-6 \mu\text{m}$  (schwarze Linie, Abbildung 4.15a) und der fokussierten Abbildung mit PP und  $U_{PP} = -0,9 \text{ V}$  (rote Linie, Abbildung 4.15c) liefert eine gute Übereinstimmung. (b) Der Kontrast des Filaments kann durch Anlegen unterschiedlicher Spannungen von dunkel (rote Linie,  $U_{PP} = -0,9 \text{ V}$ , Abbildung 4.15c) zu hell (grüne Linie,  $U_{PP} = +0,9 \text{ V}$ , Abbildung 4.15d) invertiert werden. Bei  $U_{PP} = 0 \text{ V}$  ist das Filament nicht zu erkennen (blaue Kurve, Abbildung 4.15b).

tierung mit s-Filament (senkrecht zum PP-Steg, weiße Markierung in Abbildung 4.15a) und p-Filament (parallel zum PP-Steg, schwarze Markierung in Abbildung 4.15a) bezeichnet. Die p-Filamente sind bei  $U_{PP} = 0 \text{ V}$  nicht sichtbar (Abbildung 4.15b), erscheinen jedoch durch Anlegen einer Spannung von  $U_{PP} = \pm 0,9 \text{ V}$  entweder mit hellem oder dunklem Kontrast (Abbildung 4.15c und d). Während der Kontrast der p-Filamente folglich invertiert werden kann, erscheinen die s-Filamente für alle Spannungen  $U_{PP}$  mit dunklem Kontrast.

Die Kontrastunterschiede der Filamente sind deutlicher in Linienprofilen senkrecht zum Filament sichtbar. Die geglätteten, über 150 Pixel gemittelten Linienprofile des p-Filaments (schwarze Markierung in Abbildung 4.15a) sind in Abbildung 4.16 für die vier Phasenkontrastaufnahmen aus Abbildung 4.15 aufgetragen. Der Vergleich zwischen defokussierter konventioneller TEM-Aufnahme (schwarze Linie) und Phasenkontrastaufnahme mit  $U_{PP} = -0,9 \text{ V}$  (rote Linie) in Abbildung 4.16a ergibt eine erstaunlich gute Übereinstimmung. Ein nennenswerter Unterschied zeigt sich nur am Rand des Filaments, welcher in der schwarzen Linie aufgrund des starken Defokus verstärkt erscheint und den Vorteil der Verwendung einer Zach-PP unter fokussierten Bedingungen verdeutlicht. Die Kontrastinversion des p-Filaments, induziert durch  $U_{PP}$ , ist in Abbildung 4.16b zu erkennen. Für  $U_{PP} = 0,9 \text{ V}$  (grüne Linie) erscheint das p-Filament hell, während es für  $U_{PP} = 0 \text{ V}$  (blaue Linie) kaum sichtbar ist und für  $U_{PP} = -0,9 \text{ V}$  (rote Linie) dunklen Kontrast aufweist.

Ein anderes Bild ergibt sich bei der Analyse des s-Filaments anhand von Abbildung 4.17. Das s-Filament erscheint bei  $U_{PP} = -0,9 \text{ V}$  (rote Linie) im Vergleich zur defokussierten Aufnahme (schwarze Linie) mit reduziertem Kontrast (Abbildung 4.17a). Im Vergleich der Phasenkontrastaufnahmen bei verschiedenen  $U_{PP}$  in Abbildung 4.17b ist nur ein sehr geringer Unterschied zwischen  $0,9 \text{ V}$  (grüne Linie),  $0 \text{ V}$  (blaue Linie) und  $-0,9 \text{ V}$  (rote Linie) zu



**Abbildung 4.17.:** Vergleich von Linienprofilen über ein Aktin-Filament senkrecht zum PP-Steg (weißer Rahmen in Abbildung 4.15a) bei unterschiedlichen angelegten Spannungen. In den Phasenkontrastaufnahmen mit PP ist der SSB-Kontrast dominant und nur wenig Kontrastunterschiede sind zu erkennen. (a) Der Kontrast des Filaments ist in der Aufnahme ohne PP bei einem Unterfokus von  $-6 \mu\text{m}$  (schwarze Linie, Abbildung 4.15a) höher als in der fokussierten Abbildung mit PP und  $U_{PP} = -0,9 \text{ V}$  (rote Linie, Abbildung 4.15c). (b) Der Kontrast des Filaments kann nur wenig durch Anlegen unterschiedlicher Spannungen beeinflusst werden. Das Filament erscheint sowohl für  $U_{PP} = -0,9 \text{ V}$  (rote Linie, Abbildung 4.15c),  $U_{PP} = 0 \text{ V}$  (blaue Kurve, Abbildung 4.15b) und  $U_{PP} = +0,9 \text{ V}$  (grüne Linie, Abbildung 4.15d) dunkel gegenüber dem Hintergrund.

erkennen.

Eine Erklärung der beobachteten Kontrastunterschiede zwischen s- und p-Filament liefert die Berücksichtigung des SSB-Effektes. Der SSB-Effekt bewirkt durch einseitige Blockade an Raumfrequenzen in der BFP einen von  $U_{PP}$  nahezu unabhängigen Kontrast im Bild. Gemäß den experimentellen Ergebnissen werden also die dem s-Filament zugehörigen Raumfrequenzen durch den PP-Steg blockiert, da das s-Filament für alle  $U_{PP}$  mit dunklem Kontrast erscheint. Die Information des s-Filaments ist im Diffraktogramm senkrecht zu seiner Ausrichtung angeordnet (s. weiße Pfeile in Abbildung 4.15b) und liegt bei einer Raumfrequenz von  $\approx \frac{1}{10} \text{ nm}^{-1}$ , welche durch den Durchmesser des Filaments gegeben ist. Diese Raumfrequenz wird durch den PP-Steg blockiert und die s-Filamente erscheinen in allen Phasenkontrastaufnahmen mit Zach-PP mit dunklen Kontrast.

Der Kontrast des p-Filaments wird aufgrund der Orientierung zum PP-Steg nicht vom SSB-Effekt beeinflusst. Die Information des p-Filaments ist im Diffraktogramm senkrecht zu seiner Ausrichtung im Bild angeordnet (s. schwarze Pfeile in Abbildung 4.15c) und wird nicht durch den PP-Steg blockiert. Der Kontrasttransfer der zugehörigen Raumfrequenz kann durch Anlegen unterschiedlicher  $U_{PP}$  invertiert werden und führt dadurch zur Kontrastinversion des p-Filaments im Bild. Der veränderte Kontrasttransfer ist auch im Diffraktogramm zu erkennen. Das Diffraktogramm bei  $U_{PP} = 0 \text{ V}$  weist aufgrund des niedrigen Wertes der PCTF nur sehr schwachen Kontrast auf und der Steg der PP ist kaum sichtbar (Abbildung 4.15a). Bei angelegter Spannung ( $U_{PP} = \pm 0,9 \text{ V}$ , Abbildung 4.15c und d) ist im Diffraktogramm bei mittleren Raumfrequenzen ein leichter heller Kontrast senkrecht zum Steg sichtbar, welcher

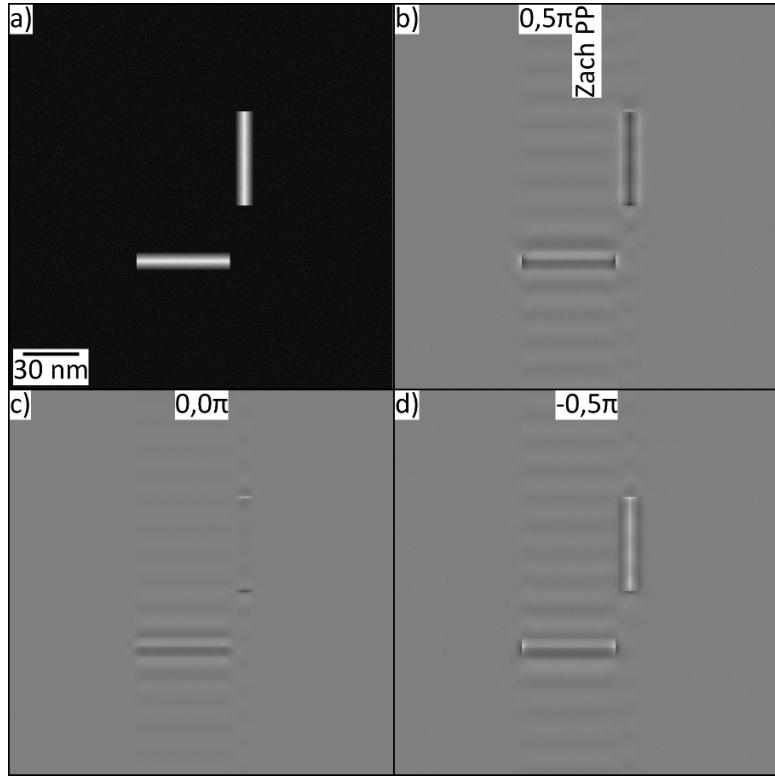
den Bereich verstärkten Kontrasttransfers darstellt. Die Informationen des p-Filaments liegen im Diffraktogramm bei Raumfrequenzen innerhalb dieses hellen Bereichs und der Kontrast des Filaments kann im Bild von dunkel ( $U_{PP} = -0,9$  V) zu hell ( $U_{PP} = 0,9$  V) invertiert werden.

Die Kontrastunterschiede zwischen p- und s-Filament in den experimentellen Bildern findet in passenden Simulationen Bestätigung. Für eine geeignete Wellenfunktion (Abbildung 4.18a) wurden zwei zylinderförmige, um  $90^\circ$  zueinander orientierte Aktin-Filamente als reine Phasenobjekte mit einem Durchmesser von 10 nm und einer Länge von 50 nm angenommen. Die Berücksichtigung des inhomogenen Potentials und des Steges der Zach-PP erlaubt die Untersuchung des SSB-Effekts auf den Bildkontrast. Abbildung 4.18b-d zeigt drei simulierte Phasenkontrastaufnahmen bei  $\Delta f = 0$  der Wellenfunktion aus Aktin-Filamenten in Abbildung 4.18a. Die Orientierung der Zach-PP ist in Abbildung 4.18b markiert und die induzierten Phasenschiebungen von  $\varphi_{PP} = 0,5\pi, 0\pi$  und  $-0,5\pi$  entsprechen den Spannungen  $U_{PP} = -0,9$  V, 0 V und 0,9 V im Experiment. Der resultierende Kontrast der Filamente stimmt sehr gut zwischen Simulation und Experiment überein. Das senkrecht zum Steg orientierte Filament zeigt für alle Phasenschiebungen einen vergleichbaren dunklen Kontrast, während das Filament mit paralleler Orientierung eine Kontrastinversion von dunkel (0,5 $\pi$ , Abbildung 4.18a) zu hell (-0,5 $\pi$ , 4.18c) aufweist und ohne Phasenschiebung nicht sichtbar ist (4.18b).

## 4.5. Praktische Aspekte bei der Arbeit mit Zach-Phasenplatten

Dieser Abschnitt behandelt externe Einflüsse auf die Zach-PP, welche neben deren immanenten Eigenschaften wie dem SSB-Effekt und der *Cut-on* Frequenz die Arbeit mit Zach-PP einschränken. Dabei ist hauptsächlich die durch Kontamination verursachte Aufladung zu nennen, welche durch Benutzung einer Heizung minimiert werden kann. Auch geringe Aufladungen führen zu einer vermeintlichen Änderung des Defokus bei Einbringung der PP in die BFP. Weiter ist die Zach-PP sehr empfindlich gegenüber hohen Spannungsspitzen, welche meist einen Kurzschluss nach sich ziehen und einen Ausbau der PP erzwingen.

Abbildung 4.19 zeigt drei Diffraktogramme von Phasenkontrastaufnahmen unter Verwendung der identischen Zach-PP. Die PP zeigt bei der ersten Benutzung nach Implementierung in das Mikroskop eine Aufladung an der Spitze des Stegs, welche eine Verzerrung der Thon-Ringe nach sich zieht (Abbildung 4.19a). Die Aufladung erzeugt ein räumlich ausgedehntes elektrostatisches Potential, welches den Elektronen in der BFP eine inhomogene Phasenschiebung aufprägt und zu einer Störung der Abbildungsbedingungen (der PCTF) führt. Bereits eine moderate Erwärmung der PP durch die implementierte Heizung führt zu einer deutlichen Reduktion der Aufladungen, wie am Diffraktogramm in Abbildung 4.19b zu erkennen ist. Die intensive Beleuchtung der PP während deren Benutzung erzeugt eine Kontamination, welche von der verwendeten Probe und der Intensität des Elektronenstrahls abhängt. Die Verwendung der Heizung zwischen den Experimenten hält die resultierende Aufladung meist in einem moderaten Rahmen. Die Heizleistung ist dabei an der Stärke der sichtbaren Aufladungen auszurichten und beträgt bis zu 200 mW. Dennoch führt bei langer Verwendung der PP über mehrere Wochen hinweg meist eine irreversible Kontamination zum Versagen und

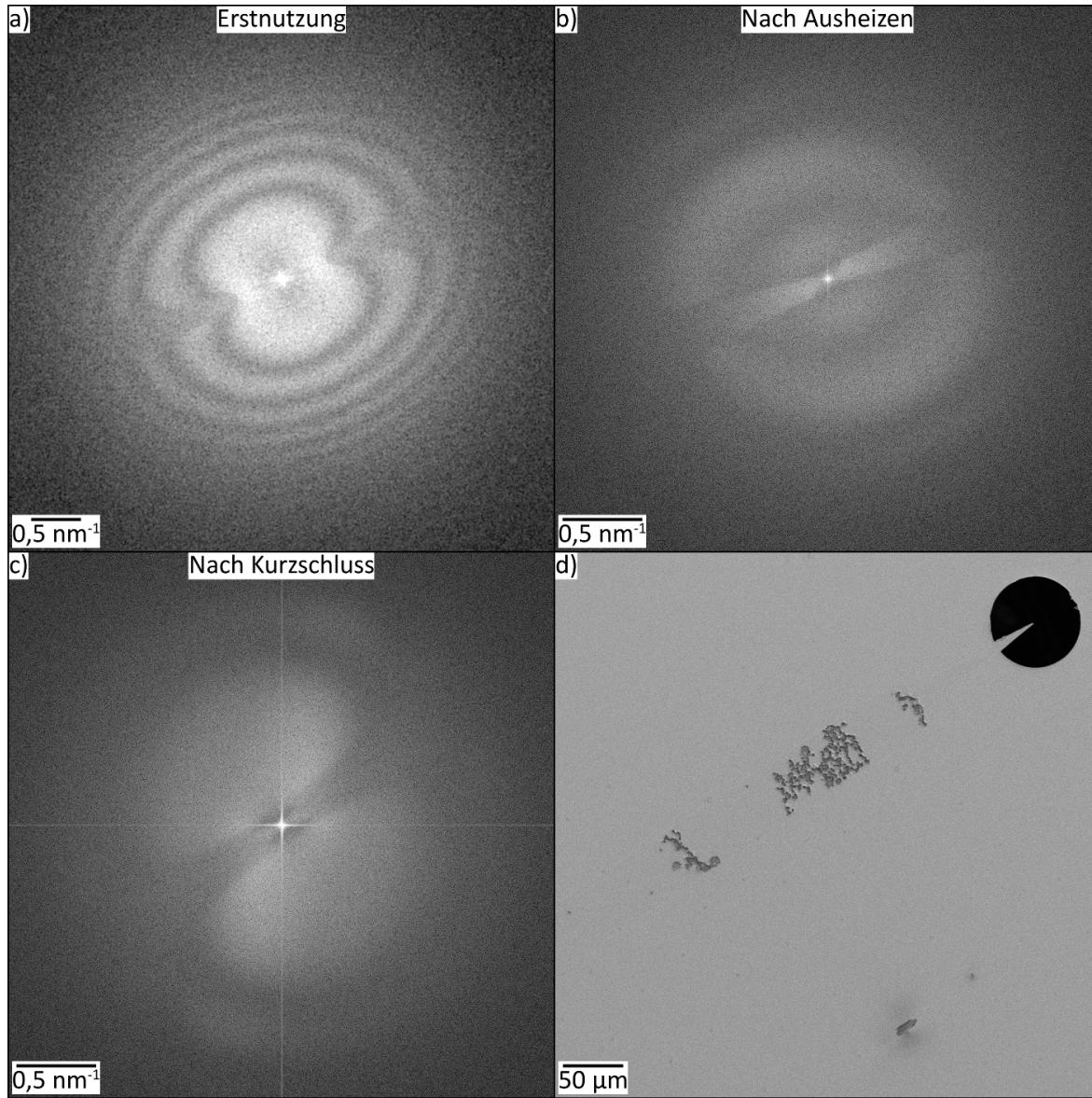


**Abbildung 4.18.:** Simulierte Phasenkontrastaufnahmen bei  $\Delta f = 0$  anhand einer Wellenfunktion mit Filament-artigen Strukturen unter Berücksichtigung der Zach-PP zur Veranschaulichung des SSB-Kontrastes. (a) Wellenfunktion mit zwei zylinderförmigen Filamenten, welche eine Phasenschiebung von  $0,3\pi$  (weiß) bezüglich der Phase des Hintergrunds von  $0,05\pi$  (schwarz) aufweisen. Die induzierten Phasenschiebungen der simulierten TEM-Aufnahmen sind  $\varphi_{PP} =$  (a)  $0,5\pi$ , (b)  $0\pi$  und (c)  $-0,5\pi$ . Während das Filament parallel zum Steg durch Invertierung der Phasenschiebung von (a) dunklem in (c) hellen Kontrast umgewandelt wird, erscheint das Filament senkrecht zum Steg stets mit schwach dunklem Kontrast.

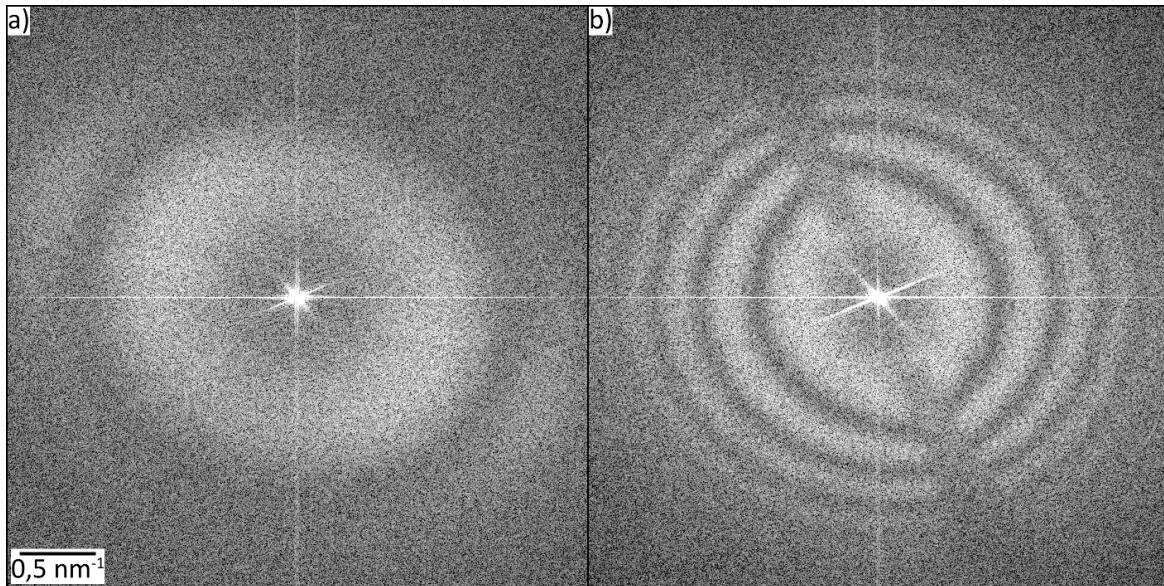
dem Ausbau der Zach-PP.

Neben starker Kontamination und Aufladung kann auch ein Kurzschluss der PP deren Ausbau erzwingen. Abbildung 4.19c zeigt ein Diffraktogramm einer Phasenkontrastaufnahme mit einer defekten PP. Starke elektrische Störfelder erzeugen eine beträchtliche Verschlechterung der Abbildungsbedingungen, was am Fehlen der Thon-Ringe in einem großen Raumfrequenzbereich erkennbar ist. Die Ursache für den Defekt ist in der REM-Aufnahme der PP nach dem Ausbau sichtbar (Abbildung 4.19d). Hohe Spannungsspitzen der Piezosteuerung des Kleindiek MM3A führten aufgrund fehlender Schutzdiode und mangelhafter Erdung der PP-Elektrode zu einem Kurzschluss und Aufplatzen der isolierenden  $Al_2O_3$ -Schicht (dunkle Stellen in Abbildung 4.19d).

Selbst eine PP, welche nur geringe Störungen der Thon-Ringe erzeugt, generiert bei der Einbringung in die BFP meist eine vermeintliche Änderung des Defokus. Abbildung 4.20 zeigt einen Vergleich zwischen zwei Diffraktogrammen von Phasenkontrastaufnahmen ohne (4.20a) und mit (4.20b) Zach-PP unter ansonsten identischen Bedingungen. Alleine die Einbringung der PP in die BFP scheint den Defokus von  $\Delta f = 160$  nm (Abbildung 4.20a) auf 560 nm (Abbildung 4.20b) zu erhöhen. Zwei mögliche Erklärungen sind für diese starke Änderung



**Abbildung 4.19.:** Darstellung von Artefakten aufgrund unerwünschter externer Einflüsse auf den Bildentstehungsprozess. (a) PP zeigen bei ihrer Erstnutzung nach der Implementierung in ein Mikroskop oft störende Aufladungen, die sich in verzerrten Thon-Ringen von Diffraktogrammen manifestieren. (b) Eine Reduktion von Kontamination und einhergehenden Aufladungen kann durch das Heizen der PP erzielt werden. (c) Spannungsspitzen können zu einem Kurzschluss der isolierenden Schicht der PP führen, was eine starke Beeinträchtigung der Abbildungsbedingungen zur Folge hat. (d) Der Kurzschluss der PP manifestiert sich in der REM-Aufnahme in dunklen Kontrasten entlang der Elektrode. Diese deuten auf eine aufgeplatzte  $Al_2O_3$ -Schicht hin.



**Abbildung 4.20.:** Vermeintliche Änderung von  $\Delta f$  durch Einbringen der Zach-PP in die BFP. (a) Das Diffraktogramm einer Phasenkontrastaufnahme eines amorphen Films vor dem Einbringen der Zach-PP zeigt einen Defokus von  $\Delta f = 160$  nm. (b) Nach der Zentrierung der Zach-PP in der BFP erscheint das Diffraktogramm ohne Änderung der Abbildungsbedingungen mit einem vermeintlich vergrößerten Defokus von  $\Delta f = 560$  nm.

des Defokus denkbar. Zum einen könnte der Blendenstreifen der BFP das elektromagnetische Feld der Objektivlinse beeinflussen und somit eine tatsächliche Änderung des Defokus bewirken. Alternativ kann die Verschiebung der Thon-Ringe auch auf eine elektrostatische Aufladung der PP zurückzuführen sein, welche eine zusätzliche großflächige Phasenschiebung der Elektronen in der BFP nach sich zieht.

Folgende Richtlinien und praktische Hinweise zur Arbeit mit Zach-PP haben sich als hilfreich erwiesen, um Aufladungen und andere störende Effekte zu minimieren.

- Bei der Herstellung und insbesondere der Kontaktierung der Zach-PP ist stets auf eine saubere und staubfreie Umgebung zu achten, um die initiale Kontamination der PP so gering wie möglich zu halten. Zusätzlich empfiehlt es sich zur Verbesserung des Vakuums, die PP nach dem Einbau zunächst einige Tage unbenutzt zu lassen und auch den Antikontaminator frühzeitig zu verwenden.
- Zur Vermeidung eines Kurzschlusses ist während der Implementierung der PP und der Verwendung des piezogesteuerten Mikromanipulators dauerhaft eine Erdung der Elektrode zu gewährleisten.
- Die kontinuierliche Benutzung der implementierten Heizung zwischen den Experimenten mit der PP hält die Aufladungen meist in einem akzeptablen Rahmen.
- Bei der tatsächlichen Benutzung der PP ist eine Beleuchtung der PP-Struktur mit dem intensiven Nullstrahl unbedingt zu vermeiden. Zur weiteren Verringerung der Strahlenbelastung ist die Beleuchtungsintensität nur so hoch zu wählen, dass in den TEM-Aufnahmen ein ausreichendes SNR gegeben ist. Auch die Verwendung der kleinstmöglichen

chen Kondensorblende minimiert die störenden Artefakte und garantiert gute Arbeitsbedingungen durch einen geringen Semikonvergenzwinkel (hohe räumliche Konvergenz).

- Da auch bei einer angelegten Spannung von  $U_{PP} = 0$  V eine Phasenschiebung durch Aufladungen induziert werden kann, ist die Aufnahme einer Serie von Phasenkontrastaufnahmen bei mehreren  $U_{PP}$  empfehlenswert. Durch die nachträgliche Bestimmung der exakten Phasenschiebung können die geeigneten Aufnahmen zur Analyse ausgewählt werden.

## 5. Zach-Phasenplatten für eine vergrößerte hintere Brennebene

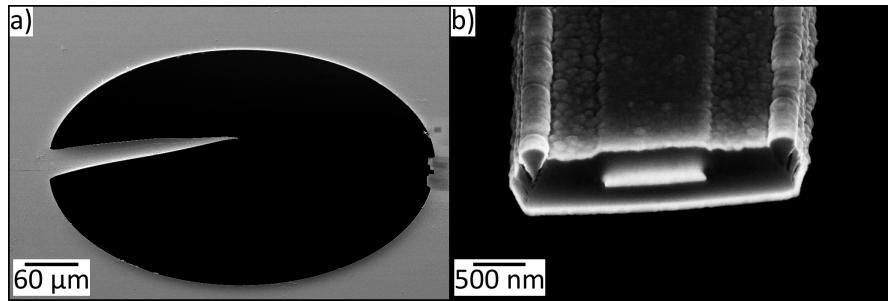
*Dieses Kapitel beinhaltet die wichtigsten Ergebnisse der am Zeiss Libra200 DMU durchgeführten Experimente. Soll die Auflösung des Mikroskops nicht beeinträchtigt werden, so ist aufgrund der durch die DMU erzeugten vergrößerten hinteren Brennebene ein vom Standardverfahren abweichendes Verfahren zur Herstellung der Zach-PP erforderlich (Abschnitt 5.1). Die Anwendung von Zach-PP ist im Zeiss Libra200 DMU wegen verstärkter Kontamination und Aufladung eingeschränkt, wie die in Abschnitt 5.2 präsentierten Aufnahmen demonstrieren. Die vergrößerte effektive Brennweite führt zu einer Verstärkung des Linseneffektes der Zach-PP und erlaubt dessen experimentelle Bestätigung (Abschnitt 5.3).*

## 5.1. Anforderungen an die Herstellung

Gemäß Gleichung 2.27 ergeben sich drei Parameter zur Verbesserung der *Cut-on* Frequenz einer PP. Während Abmessungen und Geometrie der Zach-PP durch das Herstellungsverfahren begrenzt und bereits hinsichtlich der *Cut-on* Frequenz optimiert sind, ist die Wellenlänge der Primärelektronen mit der Hochspannung des Mikroskops verknüpft und kann nur auf diskrete Werte eingestellt werden. Die Brennweite ist in konventionellen Mikroskopen durch die Objektivlinse fixiert und besitzt einen festen Wert. Durch die veränderte Anregung der Objektivlinse im LM-Modus nimmt die Brennweite einen deutlich größeren Wert an und die BFP verschiebt sich in die erste Zwischenbildebene. Minoda et al. [Minoda2011] nutzten diesen Modus für die Anwendung einer filmbasierten PP mit optimierter *Cut-on* Frequenz. Für eine Veränderung der Brennweite im normalen Betriebsmodus des Mikroskops ist allerdings ein zusätzliches elektronenoptisches Element, eine *diffraction magnifying unit* (DMU), nötig. Die DMU erzeugt mit Hilfe einer zusätzlichen Linse ein um den Faktor  $M$  vergrößertes Abbild der BFP in der DMU-Ebene. Dies führt zu einer deutlich vergrößerten effektiven Brennweite. Barton et al. demonstrierten die vergrößernde Wirkung einer DMU mit Hilfe einer Boersch-PP [Barton2011], stießen aber auch auf erhebliche praktische Hindernisse [Walter2012]. Ein zweites, baugleiches Mikroskop (Zeiss Libra200 DMU) stand für diese Arbeit im Rahmen der Kooperation mit Heidelberg zur Verfügung.

Eine vergrößerte Brennweite stellt gewisse Anforderungen an den Herstellungsprozess einer Zach-PP. Möchte man die Auflösung des Mikroskops nicht beschränken, ist der Blendendurchmesser um den Faktor  $M$  im Vergleich zu herkömmlichen Werten zu vergrößern. Für eine Brennweite von  $f = 15$  mm, ein Auflösungsvermögen von  $u = \frac{1}{0,3}$  nm $^{-1}$  und eine Hochspannung von 60 kV ergibt sich mit Gleichung 2.27 der benötigte Blendendurchmesser zu  $d = 487$   $\mu\text{m}$ . Mit dem Blendendurchmesser steigt auch die Länge des benötigten Stegs, dessen Stabilität gewährleistet sein muss.

Abbildung 5.1 zeigt zwei REM-Aufnahmen einer für die Verwendung in einem Mikroskop mit DMU hergestellten Zach-PP. Der große Blendendurchmesser von  $d = 460$   $\mu\text{m}$  führt zu einem Verbiegen des Steges, wie in Abbildung 5.1a erkennbar ist. Die Gründe für das Verbiegen sind vor allem die unterschiedlichen mechanischen Eigenschaften der einzelnen aufgedampften Schichten aus  $\text{Au}$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4$  und  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Die Verbiegung ist auch in der Aufnahme der Stegspitze sichtbar (Abbildung 5.1b), welche das fünfflagige Schichtsystem zeigt. Die Stegbreite musste aus Stabilitätsgründen auf 2,8  $\mu\text{m}$  erhöht werden. In ersten Experimenten mit der DMU zeigte sich, dass die erzeugte Phasenschiebung einer Zach-PP mit regulären Elektrodengeometrien (Tabelle 3.1) bei Spannungen unter 5 V nicht genügt, um die Phase des Nullstrahls in der DMU-Ebene ausreichend zu beeinflussen, weshalb die Elektrodenbreite auf 1  $\mu\text{m}$  erhöht wurde. Durch die notwendige Vergrößerung der PP geht folglich ein Teil der Vorteile einer vergrößerten BFP wieder verloren.



**Abbildung 5.1.:** REM-Aufnahmen einer Zach-PP für ein Transmissionselektronenmikroskop mit DMU. (a) Die Übersichtsaufnahme zeigt den großen Durchmesser der Blende von 460  $\mu\text{m}$ . Verbiegungen des Stegs sind deutlich zu erkennen. (b) Die Nahaufnahme der Spitze zeigt das bekannte Schichtsystem und die leichte Verkippung des Stegs mit einer Breite von 2,8  $\mu\text{m}$  aufgrund der Stabilitätsprobleme.

## 5.2. Abbildung mit vergrößerter hinterer Brennebene

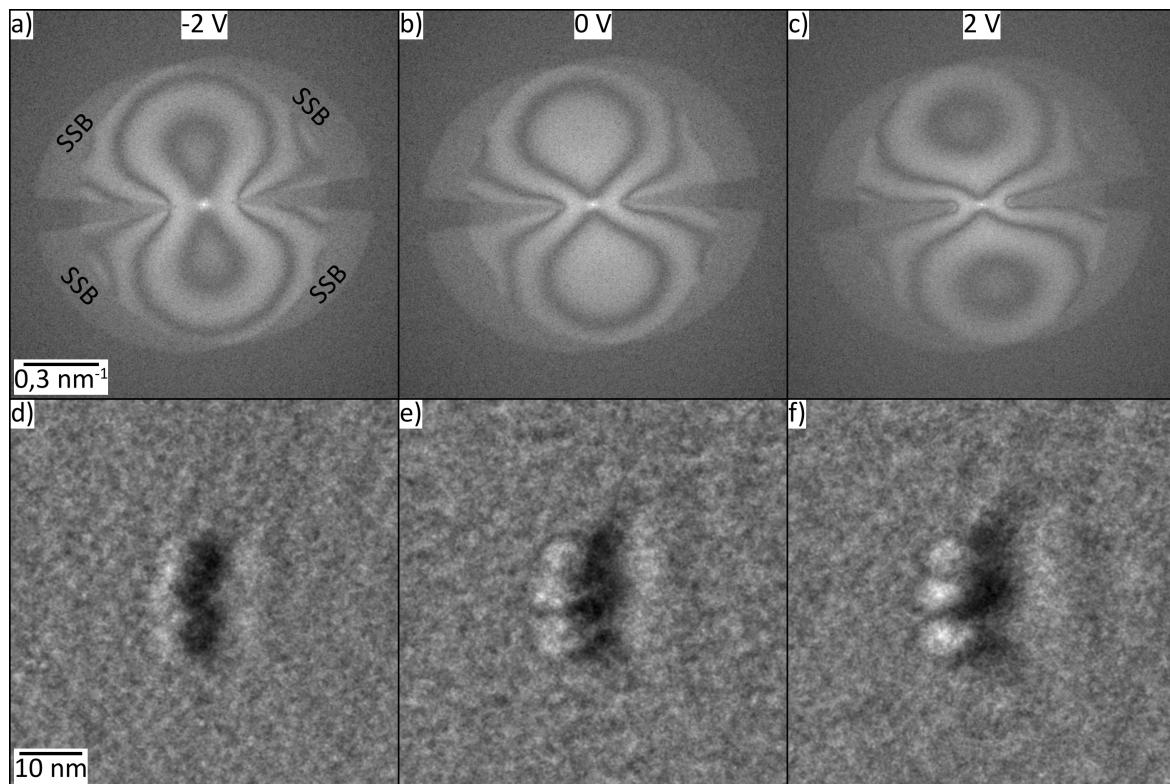
Das Ziel der Verwendung einer DMU ist die Optimierung der *Cut-on* Frequenz durch eine Abbildung mit vergrößerter Brennweite. Eine optimierte *Cut-on* Frequenz und deren Auswirkung auf den Bildkontrast konnte jedoch im Rahmen dieser Arbeit aufgrund von starken Aufladungen nicht experimentell nachgewiesen werden. Drei verschiedene Ursachen sind für die verstärkte Aufladung von PP in der DMU-Ebene denkbar.

- Das Vakuum in der DMU-Ebene ist aufgrund der größeren Abmessungen und des damit erhöhten Volumens sowie dem Fehlen eines Antikontaminators schlechter als in der BFP des Mikroskops. Eine Kontamination der PP ist daher wahrscheinlicher und führt zu verstärkten Aufladungen.
- Das elektromagnetische Feld der DMU-Linse besitzt eine geringere Stärke als das von der Objektivlinse. Eine identische Aufladung der PP hat daher in der DMU-Ebene möglicherweise eine größere Auswirkung auf die passierenden Elektronen als in der BFP.
- Die Wahl der Energie der Primärelektronen zu 60 kV führt möglicherweise ebenfalls zu einer verstärkten Auswirkung der Aufladung einer PP, wobei auch bei einer Anwendung einer Zach-PP bei 200 kV enorme Aufladungseffekte zu beobachten waren.

Da die Aufladungseffekte bei PP mit großen Abmessungen wie in Abbildung 5.1 nochmals verstärkt sind, wurden die Experimente zunächst mit herkömmlichen Zach-PP durchgeführt. Abbildung 5.2 zeigt drei Phasenkontrastaufnahmen unter Verwendung einer Zach-PP bei 60 kV am Zeiss Libra200 DMU sowie die zugehörigen Diffraktogramme. Die durch Aufladungen an der Spitze der PP astigmatisch verzerrten Thon-Ringe können durch Anlegen unterschiedlicher Spannungen  $U_{PP}$  und einer damit verbundenen induzierten Phasenschiebung verschoben werden (Abbildung 5.2a-c). Dies manifestiert sich in einer Kontrastinversion der Au-NP in den zugehörigen Aufnahmen (Abbildung 5.2d-f), welche jedoch durch den Astigmatismus verzerrt und mit stark inhomogenem Kontrast erscheinen.

Der Vergrößerungsfaktor  $M$  der DMU lässt sich mit Gleichung 2.27 bei Kenntnis der Abmessungen einer Zach-PP bestimmen. Die Blende der Zach-PP ist in den Diffraktogrammen in Abbildung 5.2 klar erkennbar. Aufgrund der unzentrierten Ausrichtung der PP führt der SSB-Kontrast am Rand der Blende zu einem Bereich mittlerer Helligkeit, in welchem die Elektronen nur auf einer Seite von der Blende blockiert werden (markiert in Abbildung 5.2a). Mit  $\lambda = 4,87 \text{ pm}$  ( $U = 60 \text{ kV}$ ) und dem Durchmesser der Blende von  $84 \mu\text{m}$  ergibt sich die effektive Brennweite zu

$$f_{eff} \approx 14 \text{ mm} \approx 4 \cdot f \quad (5.1)$$



**Abbildung 5.2.:** Drei Phasenkontrastaufnahmen mit zugehörigen Diffraktogrammen aufgenommen bei  $U_{PP} = \text{(a,d)} -2 \text{ V, (b,e)} 0 \text{ V und (c,f)} 2 \text{ V am Zeiss Libra200 DMU. (a-c) Die Position der durch Aufladungen verzerrten Thon-Ringe verschiebt sich mit der Variation der Spannung. Der SSB-Kontrast des PP-Steges und der Blende ist deutlich zu erkennen. (d-f) Der Kontrast der Au-NP weist eine starke Inhomogenität in Richtung des Steges auf. Die NP erscheinen bei (d) } U_{PP} = -2 \text{ V dunkel und bei (f) } U_{PP} = 2 \text{ V hell.}$

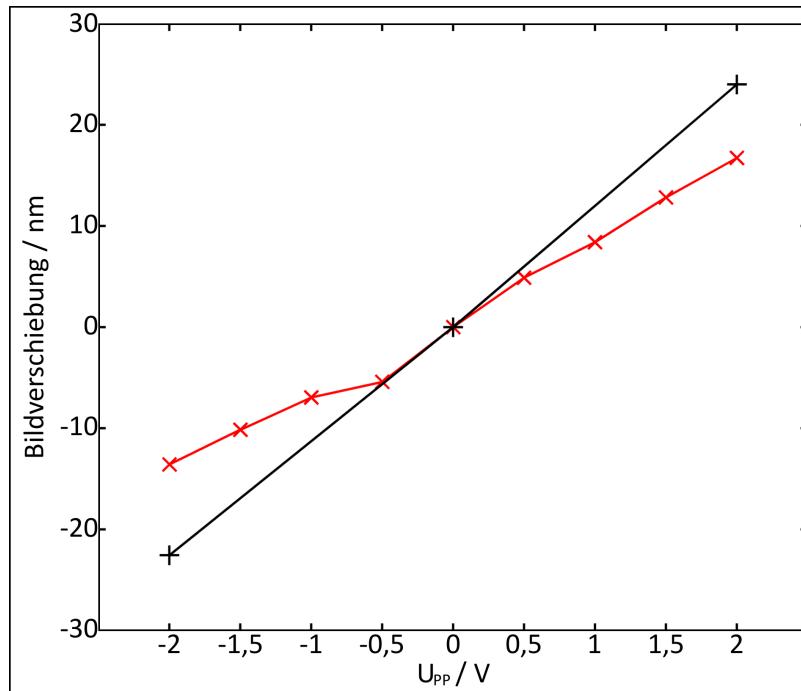
Trotz der bisher wenig erfolgversprechenden Ergebnisse bleibt die DMU ein interessantes Konzept zur Verbesserung der *Cut-on* Frequenz. Voraussetzung ist allerdings eine deutliche Verringerung der Aufladung innerhalb der DMU-Ebene. Keine Besserung brachte die Verwendung eines In-Situ Plasmareinigers zur Reinigung der PP innerhalb des Mikroskops. Eine Reduktion der Aufladungen konnte bisher ausschließlich durch das Bedampfen der PP mit *aC* nach dem Durchtrennen des Steges mit dem FIB erzielt werden. Dies hat jedoch einen Kurzschluss an der Spitze des Steges zur Folge und verhindert somit die Generierung einer Phasenschiebung. Es sollten weitere Versuche zur Reduktion der Kontamination und Auf-

ladung, etwa durch den Einbau eines Antikontaminators in die DMU-Ebene, unternommen werden.

### 5.3. Experimentelle Bestätigung des Linseneffekts

Eine Vergrößerung der effektiven Brennweite optimiert potentiell nicht nur die *Cut-on* Frequenz der PP, sondern beeinflusst auch alle anderen Effekte, die von der Brennweite abhängig sind. Als Beispiel ist in diesem Abschnitt der Linseneffekt der PP aufgeführt, welcher gemäß Gleichung 4.4 eine linear mit der Brennweite verknüpfte Bildverschiebung  $d_r$  generiert. Bei der Verwendung der Zach-PP in der DMU-Ebene ist daher eine verstärkte Bildverschiebung zu erwarten. Neben der Brennweite ist  $d_r$  hauptsächlich durch das elektrische Feld senkrecht zur optischen Achse  $\mathbf{E}_r$  bestimmt, welches von der angelegten Spannung  $U_{PP}$  und dem Abstand des Steges zum Nullstrahl abhängig ist. Die Bildverschiebung  $d_r$  sollte daher mit ansteigender angelegter Spannung und abnehmendem Abstand zunehmen.

Abbildung 5.3 zeigt die Auftragung der anhand zweier Serien aus Phasenkontrastaufnahmen experimentell bestimmten Bildverschiebung  $d_r$  in Abhängigkeit von  $U_{PP}$ . Die Bestimmung erfolgte anhand von NP, welche im Bild gut sichtbar waren.  $d_r$  ist für einen Abstand des Steges zum Nullstrahl von 9  $\mu\text{m}$  (schwarze Linie) und 12  $\mu\text{m}$  (rote Linie) aufgetragen. Der maximale Wert für  $d_r$  ist in beiden Fällen für  $U_{PP} = \pm 2 \text{ V}$  erreicht und beträgt  $\pm 15 \text{ nm}$  (rot) bzw.  $\pm 22 \text{ nm}$  (schwarz). Ein geringerer Abstand des Steges zum Nullstrahl führt wie erwartet zu einer größeren Bildverschiebung. Der näherungsweise lineare Zusammenhang von  $U_{PP}$  ist plausibel, da die Feldstärke  $\mathbf{E}_r$  ebenfalls linear von der angelegten Spannung abhängt.



**Abbildung 5.3.:** Bildverschiebung im Zeiss Libra200 DMU durch den Linseneffekt der Zach-PP in Abhängigkeit von  $U_{PP}$  für einen Abstand der PP zum Nullstrahl von 9  $\mu\text{m}$  (schwarz) und 12  $\mu\text{m}$  (rot).



## **6. Hochauflösende Transmissionselektronenmikroskopie mit Zach-Phasenplatte**

*Obwohl PP für die Kontrastverstärkung von großen WPO konzipiert wurden, lohnt sich eine Anwendung im Bereich der HRTEM. Elektrostatische PP sind dafür prädestiniert, da sie im Gegensatz zu filmbasierten PP das Auflösungsvermögen des Mikroskops nicht beeinträchtigen. Eine geeignete Probe für Experimente mit einer Zach-PP im Zeiss 923Ω ist aufgrund der großen Gitterebenenabstände ein Si-Einkristall in [110]-Zonenachse (Abschnitt 6.1). Zum Verständnis der Ergebnisse werden in Abschnitt 6.2 die verwendeten Analysemethoden sowie der theoretische Zusammenhang zwischen Reflexintensität in einer HRTEM-Aufnahme und angelegter Spannung  $U_{PP}$  erläutert. Die Theorie stimmt sehr gut mit den in Abschnitt 6.3 dargestellten experimentellen Ergebnissen überein.*

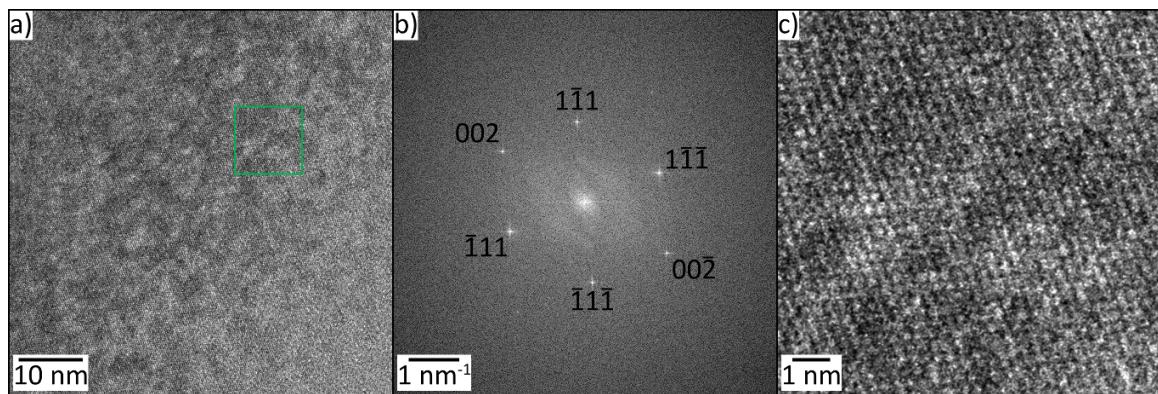
## 6.1. Probencharakterisierung

Eine geeignete Probe ist einkristallines *Si* in [110]-Zonenachse, da es große Gitterebenenabstände bietet und leicht zu präparieren ist. Ein Nachteil ist die schnelle Oxidation an Raumluft, welche zu einer Bildung von amorphem *SiO*<sub>x</sub> an der Probenoberfläche führt. *Si* besitzt eine Diamantstruktur mit einem Gitterparameter von  $a_{Si} = 543$  pm, welche in [110]-Zonenachse zu 4 angeregten {111}-Reflexen führt. Der zugehörige Gitterebenenabstand  $d_{111}$  ist durch

$$d_{111} = \frac{a_{Si}}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} = \frac{a_{Si}}{\sqrt{3}} = 314 \text{ pm} \quad (6.1)$$

gegeben. Das Zeiss 923Ω besitzt bei 200 kV mit 2,4 Å ein Informationslimit, welches für die Auflösung der beiden {111}-Ebenenscharen und dem zugehörigen Interferenzmuster im Bild genügt. Abbildung 6.1a zeigt eine HRTEM-Aufnahme einer *Si*-Probe in [110]-Zonenachse unter Verwendung einer Objektivblende mit einem Durchmesser von 90 µm. Am rechten unteren Rand ist dabei ein kleiner, durch die Probenpräparation amorphisierter Rand zu erkennen. Der grün markierte Bereich ist in Abbildung 6.1c vergrößert dargestellt und zeigt ein klar erkennbares Interferenzmuster. Im Diffraktogramm der HRTEM-Aufnahme in Abbildung 6.1b erscheinen die vier erwarteten {111}-Reflexe, aber auch der eigentlich verbotene {002}-Reflex, welcher durch Umweganregung in dickeren Probenbereichen auftritt.

Zur Überprüfung der Zonenachse kann das Verhältnis zwischen den Gittervektoren der {111}- und {002}-Reflexe bestimmt werden. Mit  $\frac{g_{002}}{g_{111}} = \frac{2}{\sqrt{3}} = 1,16$  lässt sich das Verhältnis theoretisch ermitteln, welches gut mit den experimentell gemessenen Abständen der Reflexe zum Nullstrahl von  $\frac{450}{380} = 1,18$  übereinstimmt und nur um 2 % abweicht. Der Winkel zwischen {111} und {111} beträgt in der Aufnahme  $\approx 73,5^\circ$  und weicht damit von den erwarteten  $70,5^\circ$  ab. Dies ist vermutlich auf eine fehlerhafte Justage des Projektivs zurückzuführen, welche eine Verzerrung des Beugungsbildes nach sich zieht.



**Abbildung 6.1.:** Phasenkontrastaufnahme und Diffraktogramm eines *Si*-Einkristalls in [110]-Zonenachse. (a) Die Phasenkontrastaufnahme zeigt einen dunkleren kristallinen sowie einen kleinen, durch die Probenpräparation amorphisierten Bereich am rechten unteren Rand. (b) Das zugehörige Diffraktogramm zeigt das typische Reflexmuster eines Diamantgitters in [110]-Zonenachse mit 4 {111}- und 2 {002}-Reflexen. (c) Die vergrößerte Darstellung des grünen Bereichs aus (a) zeigt ein Interferenzmuster, welches von einer großflächigeren Kontrastvariation überlagert ist.

## 6.2. Grundlegende Betrachtungen

Ziel der HRTEM-Experimente ist die Untersuchung des Einflusses der Zach-PP auf die Bildentstehung. Zur Analyse der Einflüsse ergeben sich zwei unterschiedliche Möglichkeiten. Zum einen kann die durch  $U_{PP}$  induzierte Änderung des Interferenzmusters in der HRTEM-Aufnahme verwendet werden, welche jedoch eine exakte Driftkorrektur erfordert. Zudem ist der Kontrast des Interferenzmusters sehr empfindlich gegenüber leichten Änderungen der Abbildungsbedingungen und wird daher nicht zur Analyse herangezogen. Die bessere Alternative bietet eine Auswertung des Diffraktogramms. Im ersten Abschnitt (6.2.1) wird daher zunächst der Zusammenhang zwischen der induzierten Phasenschiebung  $\varphi_{PP}$  und der Intensität eines Reflexes im Diffraktogramm betrachtet.

In einem idealen Einkristall mit konstanter Dicke, welcher über den gesamten Bereich der Aufnahme ausgedehnt ist, erhält man bei Beleuchtung mit einer ebenen Elektronenwelle einen punktförmigen Reflex im Diffraktogramm. Im Experiment führt jedoch der vorhandene Semikonvergenzwinkel zu einem ausgedehnten Reflex, dessen Intensität von der Dicke und Orientierung der Probe abhängt. Dicke und Orientierung können innerhalb einer Aufnahme mit der Stelle  $\mathbf{r}$  variieren und diese lokale Information der Reflexintensität (in Abhängigkeit von der Stelle  $\mathbf{r}$ ) kann mittels einer in Abschnitt 6.2.2 vorgestellten Analysemethode gewonnen werden.

### 6.2.1. Zusammenhang zwischen Phasenschiebung und Reflexintensität

Die Wellenfunktion der Objektwelle nach der Transmission durch die Probe ist durch Gleichung 2.1 gegeben. Für die Betrachtung kristalliner Objekte, in der die Objektwelle in ungebeugte ( $\mathbf{u} = 0$ ) und gebeugte ( $\mathbf{u} \neq 0$ ) Anteile getrennt werden kann, ist die Betrachtung im Fourier-Raum von Vorteil. Die Wellenfunktion entspricht dann der Integration über die einzelnen Fourier-Komponenten  $\tilde{\Psi}(\mathbf{u})$ , welchen eine Amplitude  $a_{\mathbf{u}}$  und Phase  $\varphi_{\mathbf{u}}$  zugeordnet wird.

$$\tilde{\Psi}(\mathbf{u}) = a_{\mathbf{u}} \cdot \exp(i\varphi_{\mathbf{u}}) \quad (6.2)$$

Amplitude  $a_{\mathbf{u}}$  und Phase  $\varphi_{\mathbf{u}}$  eines Reflexes sind vor allem von Probendicke und Orientierung des Kristalls abhängig und können durch Simulation gewonnen werden [Rosenauer2003]. Um den Zusammenhang zwischen  $a_{\mathbf{u}}$  und  $\varphi_{\mathbf{u}}$  der Objektwelle, Phasenschiebung  $\varphi_{PP}$  und der Intensität eines Reflexes im Diffraktogramm einer HRTEM-Aufnahme zu erhalten, benötigt man die Theorie der nichtlinearen Bildentstehung (s. Gleichung 2.14). Die Trennung von linearen und nichtlinearen ( $\tilde{I}_{NL}$ ) Beiträgen sowie die Berücksichtigung der Phasenschiebung  $\varphi_{PP}$  als additiven Term zur Wellenaberrationsfunktion  $\chi(\mathbf{u})$  ergibt für die Intensität eines Reflexes im Diffraktogramm  $\tilde{I}(\mathbf{u})$ :

$$\begin{aligned} \tilde{I}(\mathbf{u}) = & \tilde{I}_{NL} + a_{\mathbf{u}} a_{\mathbf{0}} E(\mathbf{u}) \cdot \exp(i\varphi_{\mathbf{u}} - i\varphi_{\mathbf{0}} + i\chi(\mathbf{u}) - i\varphi_{PP}) \\ & + a_{-\mathbf{u}} a_{\mathbf{0}} E(-\mathbf{u}) \cdot \exp(i\varphi_{\mathbf{0}} - i\varphi_{-\mathbf{u}} - i\chi(-\mathbf{u}) + i\varphi_{PP}) \end{aligned} \quad (6.3)$$

Die Intensität bei der Raumfrequenz  $\mathbf{u}$  hängt folglich sowohl von der Phase und Amplitude des Nullstrahls ( $\varphi_0, a_0$ ) als auch der gebeugten Anteile ( $\varphi_{\pm\mathbf{u}}, a_{\pm\mathbf{u}}$ ) ab. Bei der Notation der Envelopen  $E(\pm\mathbf{u})$  wird das zweite Argument (0) zu Gunsten der Übersichtlichkeit unterdrückt.

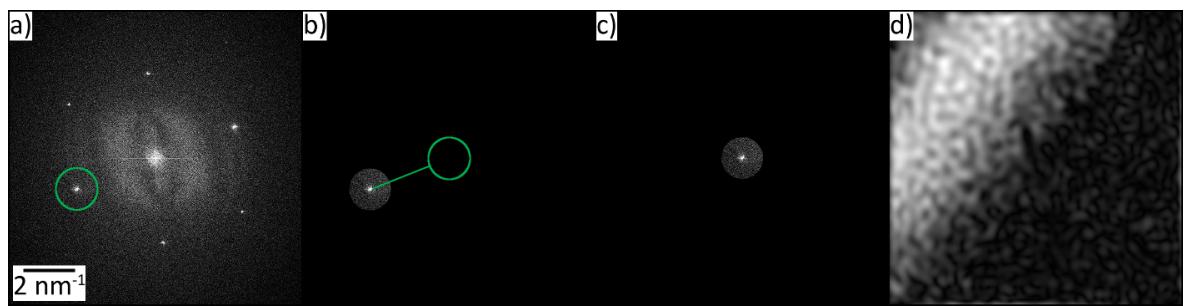
Für ein anschauliches Ergebnis ist die Annahme einiger Näherungen nötig. Eine Vereinfachung von Gleichung 6.3 erfordert die Isotropie von Envelope, Wellenaberrationsfunktion sowie von Amplitude und Phase der gebeugten Strahlen, was bedeutet, dass die Werte für  $\pm\mathbf{u}$  identisch sind. Dann lassen sich Amplitude und Envelope in Gleichung 6.3 ausklammern und mit der Beziehung  $\exp(i\varphi) + \exp(-i\varphi) = 2\cos(\varphi)$  erhält man für die Intensität eines Reflexes im Diffraktogramm:

$$\tilde{I}(\mathbf{u}) = \tilde{I}_{NL} + 2 \cdot a_u a_0 \cdot E(\mathbf{u}) \cos(\varphi_u - \varphi_0 + \chi(\mathbf{u}) - \varphi_{PP}) \quad (6.4)$$

Die getroffenen Annahmen führen also zu einer reellen Intensität, welche durch eine Variation der Phasenschiebung  $\varphi_{PP}$  bei ansonsten unveränderten Bedingungen oszilliert. Der im Experiment messbare Betrag der Intensität hängt über  $|\cos|$  mit  $\varphi_{PP}$  zusammen. Die nicht-linearen Beiträge  $\tilde{I}_{NL}$  sind unabhängig von der Phasenschiebung und tragen lediglich zum Hintergrund bei. Im Experiment auftretende Anisotropien führen zu einer Dämpfung der Oszillation, jedoch nicht zu einer funktionellen Änderung der Abhängigkeit.

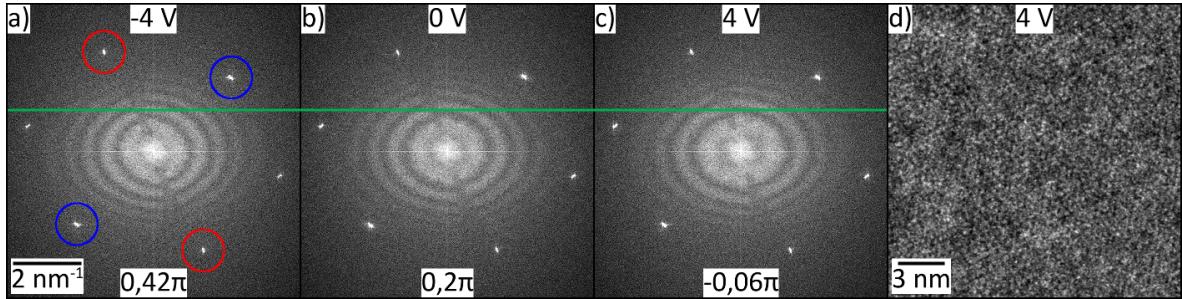
### 6.2.2. Lokale Amplitude und Phase eines Reflexes

Amplitude  $a_u$  und Phase  $\varphi_u$  eines Reflexes sind bei einem vom Ideal abweichenden Kristall von der lokalen Probenstelle  $\mathbf{r}$  abhängig. Die lokale Information ist in der Form und Intensität des Reflexes im Diffraktogramm enthalten. Rosenauer entwickelte eine Methode, um die lokale Verteilung eines Reflexes  $g_{hkl}$  im Bild zu bestimmen [Rosenauer2003]. Diese wird im Folgenden anhand von Abbildung 6.2 erläutert.



**Abbildung 6.2.:** Darstellung des Verfahrens zur Bestimmung der lokalen Amplitude und Phase eines Reflexes nach [Rosenauer2003]. (a) Der zu untersuchende Reflex wird im komplexen Diffraktogramm ausgewählt und (b) die restliche Intensität gelöscht. (c) Eine Verschiebung des Reflexes zum Nullstrahl und eine anschließende inverse Fourier-Transformation ergibt (d) die lokale Amplitude (Phase ist nicht gezeigt).

Die Definition einer Maske erlaubt die Auswahl des Reflexes im komplexen Diffraktogramm, welcher zur Analyse herangezogen werden soll (Abbildung 6.2a). Die restliche Intensität wird gelöscht (Abbildung 6.2b) und der Reflex in die Mitte des Diffraktogrammes verschoben



**Abbildung 6.3.:** Diffraktogramme von HRTEM-Aufnahmen bei  $\Delta f = 256$  nm und  $U_{PP} =$  (a) -4 V, (b) 0 V und (c) 4 V. Die Sichtbarkeit von {111}- und {002}-Reflexen sowie von Thon-Ringen lässt auf amorphe und kristalline Probenbereiche schließen, welche in einem Ausschnitt der zu (c) gehörigen HRTEM-Aufnahme in (d) zu erkennen sind. Die durch  $U_{PP}$  induzierte Phasenschiebung manifestiert sich in einer Verschiebung der Thon-Ringe im Diffraktogramm, welche sich mit Hilfe der grünen Linie erkennen lässt.

(Abbildung 6.2c). Eine inverse Fourier-Transformation ergibt sowohl die lokale Verteilung der Amplitude (Abbildung 6.2d) als auch der Phase (nicht dargestellt). Diese Verteilungen stellen den Beitrag des ausgewählten Reflexes  $g_{hkl}$  zu jedem Bildpunkt dar, und zeigt, wo  $\tilde{I}(\mathbf{u}, \mathbf{r})$  (Gleichung 6.4) stark oder schwach angeregt ist.

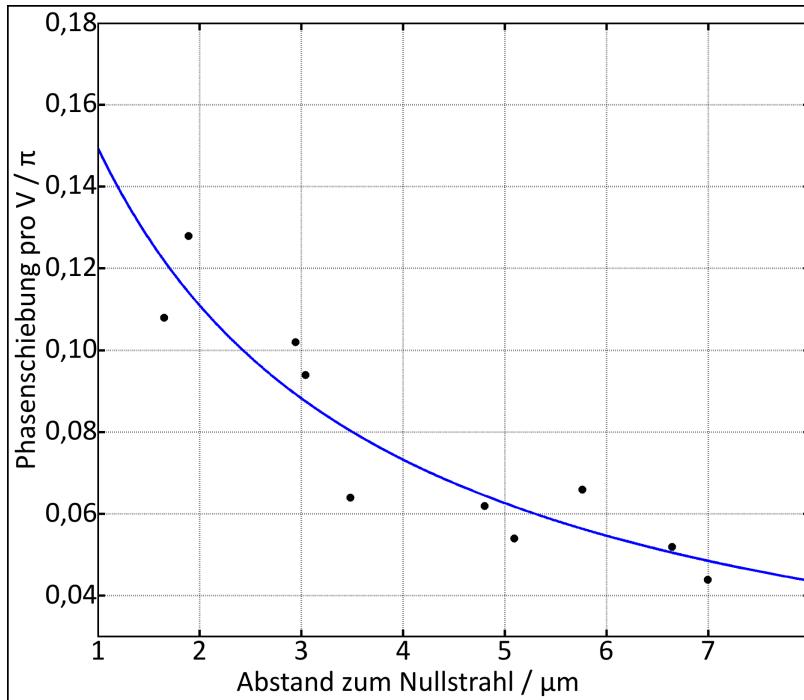
Zur Rauschunterdrückung in einem Diffraktogramm kann eine Wiener-Filterung vorgenommen werden, welche das Rauschniveau lokal extrapoliert. Eine Erläuterung sowie ein Anwendungsbeispiel der verwendeten Methode erfolgt im Anhang A3.

## 6.3. Experimentelle Ergebnisse

Die Experimente zur HRTEM mit PP wurden im Zeiss 923Ω bei einer Hochspannung von 200 kV durchgeführt. Die Verwendung der höchsten Beleuchtungsstufe in Kombination mit der kleinsten Kondensorblende gewährleisten eine ausreichende Intensität auf der Kamera, so dass Aufnahmen mit einer Belichtungszeit von 1 s zu auswertbarem Bildkontrast führen. Die in allen Bildern durchgeführte ZL-Filterung durch den eingebauten  $\Omega$ -Filter verringert den Beitrag des Hintergrunds zu den HRTEM-Aufnahmen. Die Aufnahme von Serien aus Phasenkontrastaufnahmen bei einer Variation von  $U_{PP} = -5$  bis 5 V erlaubt die Analyse des Einflusses der durch die PP induzierten Phasenschiebung auf die Bildentstehung.

### 6.3.1. Geeigneter Abstand zwischen Nullstrahl und dem Steg der PP

Abbildung 6.3 zeigt eine erste Anwendung der Zach-PP auf einen Si-Einkristall in [110]-Zonenachse. Die Wahl des Defokus zu  $\Delta f = 256$  nm sowie die gleichzeitige Abbildung einer kristallinen und amorphen Struktur (s. Abbildung 6.3d) erlaubt die Analyse von Thon-Ringen bei Sichtbarkeit der Reflexe in den Diffraktogrammen (Abbildung 6.3a-c). Die Änderung der Spannung von  $U_{PP} = -4$  V zu 4 V induziert eine relative Phasenschiebung von  $\approx \frac{\pi}{2}$ , was sich in dem Verschieben der Thon-Ringe von einem Maximum (Abbildung 6.3a) zu einem Minimum (Abbildung 6.3c) manifestiert. Die klare Sichtbarkeit der Reflexe in den Diffraktogrammen und des Interferenzmusters in der HRTEM-Aufnahme (Abbildung 6.3d) zeigt, dass



**Abbildung 6.4.:** Auftragung der Phasenschiebung pro V ( $\kappa$ ) in Abhängigkeit vom Abstand des Steges der PP zum Nullstrahl.  $\kappa$  sinkt mit steigendem Abstand und zeigt eine inverse Abhängigkeit.

die Zach-PP zu keinem ausgeprägten Kohärenzverlust oder einer Dämpfung des Kontrasttransfers führt. Im Gegenteil erhöht die Einbringung der Zach-PP in die BFP den Kontrast im Bild teilweise erheblich, da die PP wie eine Objektivblende wirkt und in großer Winkel gestreute Elektronen vom Bildentstehungsprozess ausschließt. Eine Analyse der Reflexintensitäten in den Diffraktogrammen in Abbildung 6.3 führt aufgrund des starken Defokus zu keinen auswertbaren Ergebnissen.

In den in der Folge präsentierten Experimenten war stets ein  $\{111\}$ -Reflexpaar nahe am Steg der PP, welches in Abbildung 6.3a rot markiert ist. Dieses wird in der Folge mit „ $\{111\}$ -Steg“ bezeichnet, während das blau markierte  $\{111\}$ -Reflexpaar mit „ $\{111\}$ -Frei“ benannt ist und nicht durch den Steg beeinflusst wird.

Das Verhältnis  $\kappa_{PP}$  zwischen induzierter Phasenschiebung  $\varphi_{PP}$  und angelegter Spannung  $U_{PP}$  ist mit  $\kappa_{PP} = \frac{0.48\pi}{8V} = 0.06 \frac{\pi}{V}$  sehr gering, was durch den absichtlich groß gewählten Abstand des Steges der Zach-PP zum Nullstrahl von  $d_{Steg} \approx 6.6 \mu\text{m}$  begründet ist. Der große Abstand reduziert die negativen Auswirkungen durch Kontamination und Aufladung auf den Bildentstehungsprozess und garantiert damit störungsfreie Abbildungsbedingungen. Durch eine Analyse mehrerer Serien aus Phasenkontrastaufnahmen mit  $U_{PP} = -5$  bis  $5 \text{ V}$  wurde der Zusammenhang zwischen  $\kappa_{PP}$  und  $d_{Steg}$  bestimmt.

In Abbildung 6.4 ist  $\kappa_{PP}$  in Abhängigkeit von  $d_{Steg}$  aufgetragen.  $\kappa_{PP}$  sinkt mit  $d_{Steg}$ , da das elektrostatische Potential der Zach-PP mit steigendem Abstand zum Steg abfällt. Der Zusammenhang zwischen  $\kappa_{PP}$  und  $d_{Steg}$  ist in guter Näherung invers, was durch die blau gezeichnete Regressionskurve bei einem Bestimmtheitsmaß von  $R^2 = 0.84$  belegt wird. Der geeignete Abstand des Steges vom Nullstrahl ergibt sich aus einem Kompromiss zwischen einer

möglichst großen relativen Phasenschiebung und einem Minimum an induzierten Störungen.

### 6.3.2. Oszillation der Reflexintensität

Abbildung 6.5 zeigt die Analyse einer Serie aus Phasenkontrastaufnahmen in welcher  $U_{PP}$  von -5 bis 5 V variiert wurde. Abbildung 6.5a zeigt die Aufnahme bei  $U_{PP} = 3$  V in welcher Vakuum sowie amorpher und kristalliner Probenbereich sichtbar sind. Der in Abbildung 6.5a grün markierte Ausschnitt ist in Abbildung 6.5b vergrößert dargestellt und zeigt das bekannte HRTEM-Muster von *Si* in [110]-Zonenachse. Die {111}-Frei (blau) und {111}-Steg (rot) Reflexe sind im zur HRTEM-Aufnahme zugehörigen Diffraktogramm klar zu erkennen. Schwache Kontrastvariationen um den Steg der PP und eine astigmatische Verzerrung der Thon-Ringe lassen auf leichte Aufladungen schließen. Zur Analyse der {111}-Reflexpaare wurde ihr Betrag für alle  $U_{PP}$  in Wiener-gefilterten Diffraktogrammen gemittelt. Das Resultat ist für die {111}-Frei (x) und {111}-Steg (+) Reflexe in Abbildung 6.5d über  $U_{PP}$  aufgetragen. Die Intensität der {111}-Frei Reflexe ist etwa um einen Faktor 3 größer als für die {111}-Steg Reflexe, was durch verschiedene Effekte erklärbar ist. Eine von der Zonenachse abweichende Orientierung, eine anisotrope Envelope oder durch den Steg der PP induzierte Aufladungen können für die Unterschiede verantwortlich sein.

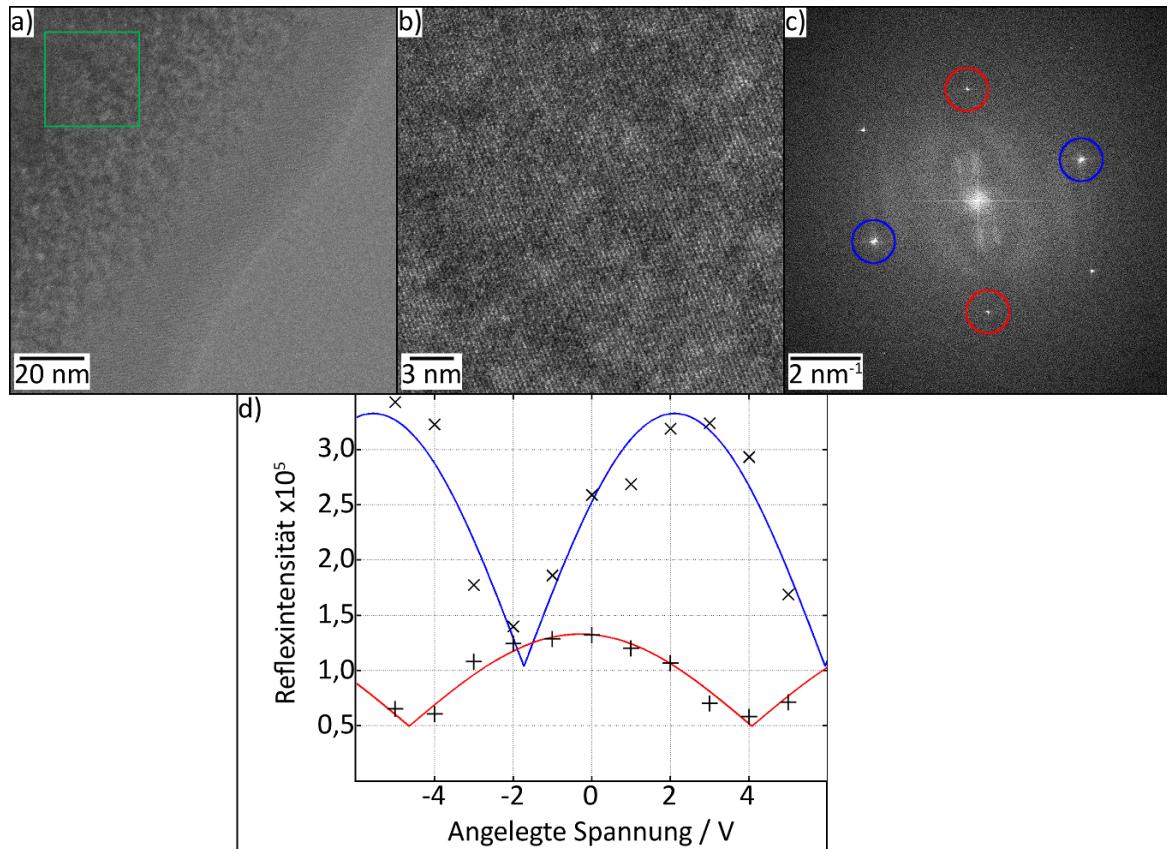
Gleichung 6.4 sagt eine  $|\cos|$ -förmige Abhängigkeit (des Betrages) der Intensität eines Reflexes von der Phasenschiebung  $\varphi_{PP}$  voraus. In der Serie aus HRTEM-Aufnahmen nahe dem Gaußschen Fokus in Abbildung 6.5 ist eine exakte Bestimmung der Phasenschiebung nicht möglich. Die Annahme eines linearen Zusammenhang zwischen  $\varphi_{PP}$  und  $U_{PP}$  ist jedoch gerechtfertigt (s. Abbildung 4.6) und erlaubt die Bestimmung einer Regressionskurve  $y$  mit vier Parametern:

$$y(U_{PP}) = \hat{I}_{NL} + \hat{a} \cdot |\cos(\hat{\kappa} \cdot U_{PP} + \hat{\theta})| \quad (6.5)$$

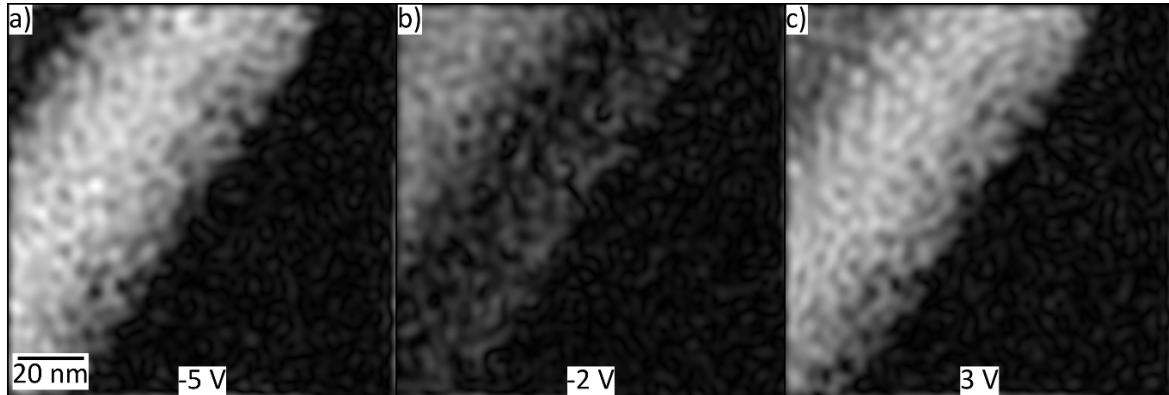
$\hat{I}_{NL}$  beschreibt die nach der Wiener-Filterung verbleibenden inkohärenten Beiträge zum Hintergrund, während die Amplitude der Oszillation durch  $\hat{a}$  gegeben ist. Der Parameter zur Anpassung des Verhältnisses zwischen  $U_{PP}$  und  $\varphi_{PP}$  ist  $\hat{\kappa}$ , welcher unabhängig vom analysierten Reflex ist.  $\hat{\theta}$  umfasst schließlich die neben der Phasenschiebung zusätzlichen Beiträge zur Phase, welche durch  $\varphi_0, \varphi_u$  und  $\chi(u)$  sowie durch potentielle Aufladungen gegeben sind.  $y$  kann somit per Regression an die ermittelten Werte des Betrags der Reflexe bestimmt werden. Das Resultat sind die rote ({111}-Steg) und blaue ({111}-Frei) Kurve in Abbildung 6.5d, welche gut mit den experimentellen Daten übereinstimmen ( $R^2 = 0,88$  und  $0,95$ ). Es ist eine Phasenverschiebung zwischen roter und blauer Kurve zu erkennen, welche durch eine anisotrope Wellenaberrationsfunktion, eine von der Zonenachse abweichenden Orientierung oder eine zusätzliche, durch Aufladungen des Stegs erzeugte Phasenschiebung begründet ist.

### 6.3.3. Lokale Reflexintensität

Die Werte für die Intensität des {111}-Frei Reflexes (Abbildung 6.5d) stellen eine Mittelung über die gesamte HRTEM-Aufnahme dar. Der Beitrag des Reflexes variiert jedoch innerhalb der Aufnahme, was schon durch Betrachtung des amorphen Bereichs und des Vakumbereichs



**Abbildung 6.5.:** Analyse der Reflexintensität einer Serie aus HRTEM-Aufnahmen. (a) Eine HRTEM-Aufnahme der Serie bei  $U_{PP} = 3$  V zeigt Vakuum sowie den amorphen und kristallinen Probenbereich, aus welchem der grün markierte Ausschnitt in (b) vergrößert dargestellt ist und das HRTEM-Muster erkennen lässt. (c) Im Diffraktogramm sind PP, {111}- und {002}-Reflexe zu erkennen. Um die Spitze des Steges sind leichte Aufladungen sichtbar, welche jedoch zu keiner Beeinträchtigung im Bereich der Reflexe führen. (d) Die gemittelte, Wiener-gefilterte Intensität der {111}-Frei (blau) und {111}-Steg (rot) Reflexpaare sind über der angelegten Spannung  $U_{PP}$  aufgetragen und zeigen eine oszillierende Abhängigkeit. Die Werte beider Kurven stimmen sehr gut mit einer  $|\cos|$ -förmigen Regressionskurve überein.



**Abbildung 6.6.:** Lokale Intensität des  $\{111\}$ -Frei Reflexes in Abhängigkeit von  $U_{PP}$ . (a) Bei  $U_{PP} = -5$  V und (c) 3 V ist ein ähnlicher Verlauf der lokalen Intensität zu beobachten, da für beide Spannungen ein Maximum der gemittelten Intensität auftritt (s. Abbildung 6.5d). (b) Für  $U_{PP} = -2$  V ist die lokale Intensität gerade invertiert, da ein Minimum der gemittelten Intensität gefunden wurde (s. Abbildung 6.5d).

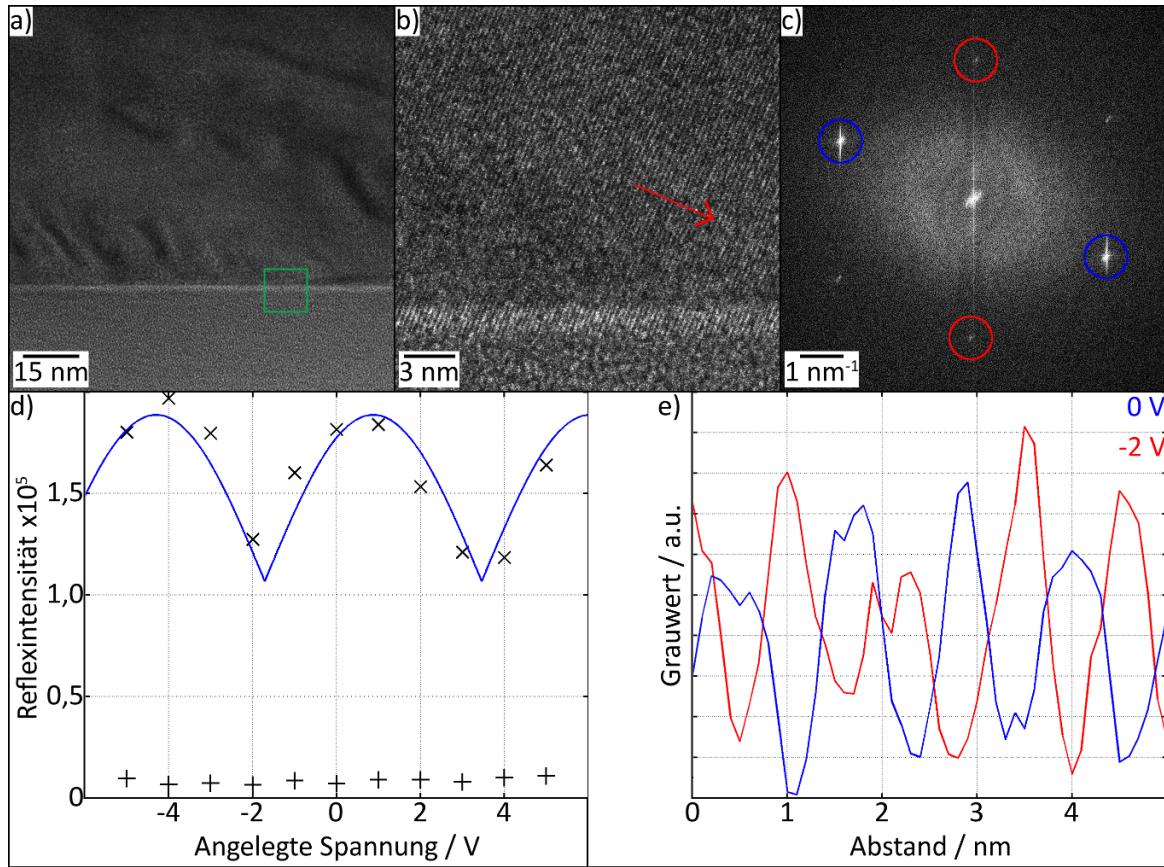
im Bild (Abbildung 6.5a) ersichtlich wird. Die lokale Intensität eines Reflexes kann mit der in Abschnitt 6.2.2 vorgestellten Methode gewonnen werden und ist in Abbildung 6.6 für drei Aufnahmen der in Abbildung 6.5 analysierten Serie dargestellt.

Die lokale Intensität hängt gemäß Gleichung 6.4 von  $a_u(\mathbf{r})$ ,  $a_0(\mathbf{r})$ ,  $\varphi_u(\mathbf{r})$  und  $\varphi_0(\mathbf{r})$  ab, welche durch die Dicke und Orientierung des Si-Einkristalls definiert sind. Allerdings wird durch  $\chi(\mathbf{u})$  und  $\varphi_{PP}$  eine zusätzliche Phasenschiebung aufgeprägt, welche eine direkte Interpretation der Ergebnisse verhindert. Erst die geschickte Wahl der Phasenschiebung  $\varphi_{PP} = \chi(\mathbf{u})$  führt zu einem Resultat, welches mit Simulationen verglichen werden kann (s. Abschnitt 6.4). Die Phasenschiebung kann allerdings nur bei Kenntnis von  $\chi(\mathbf{u})$  ermittelt werden, was am Zeiss 923Ω bei der hohen Raumfrequenz des  $\{111\}$ -Reflexes nicht möglich ist.

Die lokale Intensität des  $\{111\}$ -Frei Reflexes ist in Abbildung 6.6 für  $U_{PP} = -5$  V (6.6a), -2 V (6.6b) und 3 V (6.6c) dargestellt. Im Vakuum- und amorphen Bereich der Probe ist die Intensität wie erwartet in allen drei Fällen vernachlässigbar klein. Im kristallinen Bereich kann die Intensität jedoch deutlich durch die Wahl von  $U_{PP}$  beeinflusst werden. Während für  $U_{PP} = -5$  V (Abbildung 6.6a) und  $U_{PP} = 3$  V (Abbildung 6.6c), welche einem Maximum der gemittelten Intensität entsprechen (s. Abbildung 6.5d), eine ähnliche Verteilung zu erkennen ist, ist die lokale Intensität für  $U_{PP} = -2$  V (Abbildung 6.6b und Minimum in Abbildung 6.5d) gerade invertiert.

### 6.3.4. Blockade eines Reflexes durch den Steg der Phasenplatte

Abbildung 6.7 zeigt die Analyse einer Serie aus HRTEM-Aufnahmen in welcher ein in  $\{111\}$ -Richtung gebeugter Strahl in der BFP komplett durch den Steg der PP blockiert wird. Durch die einseitige Blockade in der BFP geht die Interferenzfähigkeit der Elektronen bei entgegengesetzten Raumfrequenzen verloren und das Interferenzmuster wird zu einem Linienmuster reduziert, welches durch die ungestörten  $\{111\}$ -Frei Reflexe erzeugt wird (Abbildung 6.7b). Im Diffraktogramm in Abbildung 6.7c ist die im Vergleich zum  $\{111\}$ -Frei Reflex (blaue Markierung) deutlich verringerte Intensität des  $\{111\}$ -Steg Reflexes (rote Markierung) zu erkennen.



**Abbildung 6.7.:** Analyse einer Serie aus Phasenkontrastaufnahmen, bei welcher ein  $\{111\}$ -Reflex durch den Steg blockiert ist. (a) Die Übersichtsaufnahme zeigt einen amorphen Bereich am unteren Rand. (b) In der vergrößerten Darstellung ist das bisher zu beobachtende Interferenzmuster auf ein Linienmuster reduziert, welches durch die im (c) Diffraktogramm blau markierten, unbeeinflussten  $\{111\}$ -Frei Reflexe generiert wird. Die Intensität der durch den Steg einseitig blockierten  $\{111\}$ -Reflexe ist deutlich verringert. (d) Die Reflexintensität zeigt für den  $\{111\}$ -Frei (x) Reflex die erwartete  $|\cos|$ -Abhängigkeit von  $U_{PP}$ , während in der Auftragung des  $\{111\}$ -Steg Reflexes (+) keine funktionelle Abhängigkeit zu erkennen ist. (e) Das gemittelte Linienprofil entlang des roten Pfeils in (b) kann durch eine Variation von  $U_{PP} = 0$  V (blau) zu 2 V (rot) im Kontrast invertiert werden.

Dies wird in der Auftragung der beiden Reflexintensitäten über der angelegten Spannung  $U_{PP}$  nochmals verdeutlicht (Abbildung 6.7d). Während die Intensität des  $\{111\}$ -Frei Reflexes (x) gut durch eine Funktion gemäß Gleichung 6.5 beschrieben ist (blaue Linie), ist in der Auftragung des  $\{111\}$ -Steg Reflexes (+) keine funktionelle Abhängigkeit zu erkennen.

Eine Variation von  $U_{PP}$  führt zu einer Oszillation der  $\{111\}$ -Frei Reflexintensität im Diffraktogramm und beeinflusst damit auch das durch das Reflexpaar erzeugte Linienmuster in der HRTEM-Aufnahme. In Abbildung 6.7e sind zwei gemittelte Linienprofile entlang des roten Pfeils in Abbildung 6.7b für  $U_{PP} = 0$  V (blau) und 2 V (rot) aufgetragen. Zur Bestimmung der Linienprofile wurden die Aufnahmen manuell ausgerichtet, so dass die identische Probenstelle in beiden Aufnahmen überlappt. Die Maxima des einen fallen mit den Minima des anderen Linienprofils zusammen. Die zwischen  $U_{PP} = 0$  V (blau) und 2 V (rot) induzierte relative Phasenschiebung führt folglich zu einer Inversion des Kontrastes in der HRTEM-Aufnahme, wie es in Abschnitt 4.4 bereits bei anderen Proben beobachtet wurde.

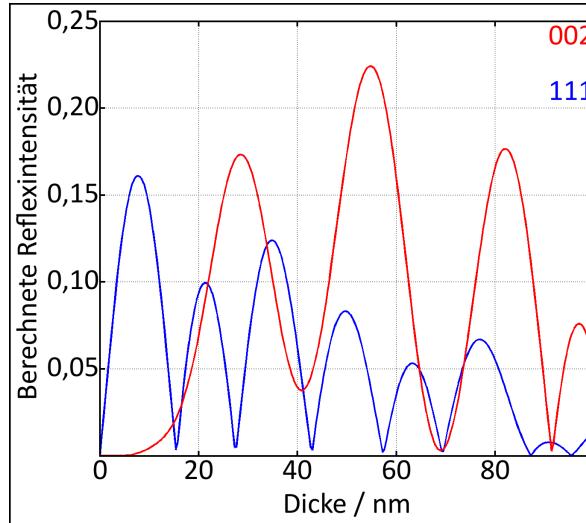
## 6.4. Diskussion

Die Ergebnisse zur HRTEM mit PP zeigen eine sehr gute Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment, was vor allem durch die gefundene funktionale Abhängigkeit der Reflexintensität von der induzierten Phasenschiebung  $\propto |\cos|$  belegt wird (s. Abbildung 6.5). Der Einfluss der induzierten Phasenschiebung auf den Kontrast in HRTEM-Aufnahmen ist anhand von Abbildung 6.7e zu erkennen. Das durch die Interferenz generierte Linienmuster gibt die periodische Kristallstruktur wieder. Der Kontrast der Atomsäulen hängt von den Abbildungsbedingungen (Defokus) ab und kann durch eine geeignete Phasenschiebung invertiert werden.

Einige praktische Aspekte sind bei der Arbeit mit Zach-PP im Zeiss 923Ω zu beachten. Das Auflösungsvermögen des Zeiss 923Ω ist nur knapp ausreichend um das den {111}-Reflexen zugehörige HRTEM-Interferenzmuster abzubilden, so dass eine eindeutige und exakte Bestimmung der Abbildungsparameter nicht möglich ist. Zur besseren Analyse der Eigenschaften der Zach-PP und deren Einfluss auf die Bildentstehung ist ein Mikroskop mit höherer Kohärenz und geringerer sphärischer Aberration nötig. Insbesondere der Einfluss von Kontamination und Aufladung bei höheren Raumfrequenzen, welcher durch die Wahl eines großen Abstandes zum Nullstrahl minimiert werden konnte, ist aufgrund der starken Dämpfung durch die Envelope in den gezeigten Aufnahmen nur schwer zu bewerten. Ebenfalls ist die potentielle Dämpfung des Phasenkontrastes durch eine Variation der Phasenschiebung über den ausgedehnten Nullstrahl (s. Abschnitt 4.3.2) nicht zu bestimmen.

Ein besseres Mikroskop ist auch nötig um anhand der HRTEM-Aufnahmen weitere Information über die Probe zu gewinnen. Bei exakter Kenntnis der Wellenaberrationsfunktion  $\chi$  kann die Phasenschiebung so gewählt werden, dass die Reflexintensität und damit der Bildkontrast nur noch von der Probenstruktur abhängt (vgl. Gleichung 6.4). Durch eine Simulation von Wellenfunktionen kann die Phase und Amplitude der gebeugten und ungebeugten Anteile gewonnen werden, was die Berechnung der Reflexintensität nach Gleichung 6.4 in Abhängigkeit von der Probendicke erlaubt. Abbildung 6.8 zeigt die gemäß Gleichung 6.4 berechnete Reflexintensität von {002} und {111}-Reflex in einem *Si*-Kristall in [110]-Zonenachse in Abhängigkeit von der Probendicke. Die Phasenschiebung wurde derart gewählt, dass sie zu einer Kompensation der Wellenaberrationen führt. Bei der Berechnung der {002}-Reflexintensität wurden die Beiträge der nichtlinearen Bildentstehung, welche aus der Interferenz von zwei {111}-Reflexen resultieren, nicht berücksichtigt, da hierzu eine Simulation der Bildentstehung nötig wäre. Anhand der Verteilung der lokalen Intensität beider Reflexe (s. Abbildung 6.6 für den {111}-Reflex) für die Aufnahme mit der geeigneten Phasenschiebung  $\varphi_{PP} = \chi(\mathbf{u})$  lässt sich durch Vergleich mit den theoretischen Erwartungen die lokale Probendicke ermitteln.

Durch die Verbindung der Celfa-Methode ([Rosenauer1998, Rosenauer1999]) mit der PP ist auch eine Bestimmung der lokalen Zusammensetzung vereinfacht möglich. Idealerweise lässt sich anhand dreier Aufnahmen bei unterschiedlichen  $\varphi_{PP}$  und exakter Kenntnis der Abbildungsbedingungen eine Objektwellenrekonstruktion durchführen. Die Methode ist im nachfolgenden Kapitel 7 erläutert und erlaubt die Gewinnung weiterer Informationen über die Probe.



**Abbildung 6.8.:** Berechnete Reflexintensität von {002} und {111}-Reflex in einem *Si*-Kristall in [110]-Zonenachse in Abhängigkeit von der Probendicke. Die Berechnung erfolgt nach Gleichung 6.5 bei einer Kompensation der Wellenaberrationen durch die Phasenschiebung. Die Intensität beider Reflexe oszilliert mit der Probendicke, wobei die Intensität des kinematisch verbotenen {002}-Reflexes bei geringer Dicke zunächst schwach ansteigt.

Die Aufnahmen bei blockiertem {111}-Reflex (Abbildung 6.7) zeigen einen Verlust der definierten Oszillation in der zugehörigen Reflexintensität in Abhängigkeit von  $U_{PP}$ . Dies lässt sich durch grundlegende Eigenschaften der QM erklären. Die Oszillation der Reflexintensität ist ein Interferenzphänomen bei welchem gebeugte ( $\mathbf{u} = \pm g_{hkl}$ ) und ungebeugte ( $\mathbf{u} = 0$ ) Teile der Elektronenwelle miteinander interferieren. Die Blockade von Elektronen durch die PP entspricht quantenmechanisch einer Ortsmessung auf einer Seite des Raumfrequenzspektrums, welche zu einem Kollaps der Wellenfunktion führt. Das Fehlen des gebeugten Teils der Welle resultiert im Verlust der zuvor beobachteten Oszillation der Reflexintensität. Dieser Effekt verdeutlicht, dass zur Erklärung von Phasenkontrast stets der Wellencharakter des Elektrons zu berücksichtigen ist.

## 7. Objektwellenrekonstruktion mit Zach-Phasenplatte

*Elektrostatische PP sind aufgrund der Variabilität der induzierten Phasenschiebung für die Objektwellenrekonstruktion prädestiniert. Mit einem allgemein gültigen Rekonstruktionsverfahren lassen sich Phase und Amplitude der Objektwelle aus drei Phasenkontrastaufnahmen bei unterschiedlicher Phasenschiebung berechnen. Das theoretische Modell geht von einer idealen PP aus und ist in Abschnitt 7.1 vorgestellt. Abschnitt 7.2 beinhaltet ein am Zeiss 912Ω durchgeführtes praktisches Anwendungsbeispiel anhand einer Probe mit Au-NP. Insbesondere wird die Auswirkung unterschiedlich gewählter Parameter auf die rekonstruierte Objektwelle analysiert und ein Vergleich mit Simulationen und Daten aus der Literatur angestellt. Vor- und Nachteile der Rekonstruktion mit PP werden in der Diskussion in Abschnitt 7.3 erläutert.*

## 7.1. Grundlegende Betrachtungen

Die Objektwellenrekonstruktion mit PP basiert auf mehreren, unter unterschiedlichen Bedingungen aufgenommenen Phasenkontrastaufnahmen. Bei der Anwendung von filmbasierten Zernike-PP auf WPO kann die Rekonstruktion anhand einer konventionellen Aufnahme ohne PP und einer Phasenkontrastaufnahme mit PP durchgeführt werden [Danev2001]. Für beliebige Objekte ist die benötigte, allgemein gültige, Rekonstruktion mit filmbasierten PP erheblich komplexer [Dries2011]. Mit zentrosymmetrischen Zernike-PP sind eine konventionelle und zwei Phasenkontrastaufnahmen mit PP aus unterschiedlich dicken Filmen erforderlich, während bei der Verwendung von Hilbert-PP gar fünf Aufnahmen nötig sind. Deutlich geeigneter für die Rekonstruktion sind elektrostatische PP, da die induzierte Phasenschiebung durch Anlegen unterschiedlicher Spannungen leicht variiert werden kann. Das von Gamm et al. [Gamm2010] präsentierte Verfahren ist die Grundlage der in dieser Arbeit durchgeführten Rekonstruktion und das zugehörige theoretische Modell wird in Abschnitt 7.1.1 vorgestellt. In Abschnitt 7.1.2 ist die in der Praxis anzuwendende Methode vorgestellt.

### 7.1.1. Theoretisches Modell der Objektwellenrekonstruktion

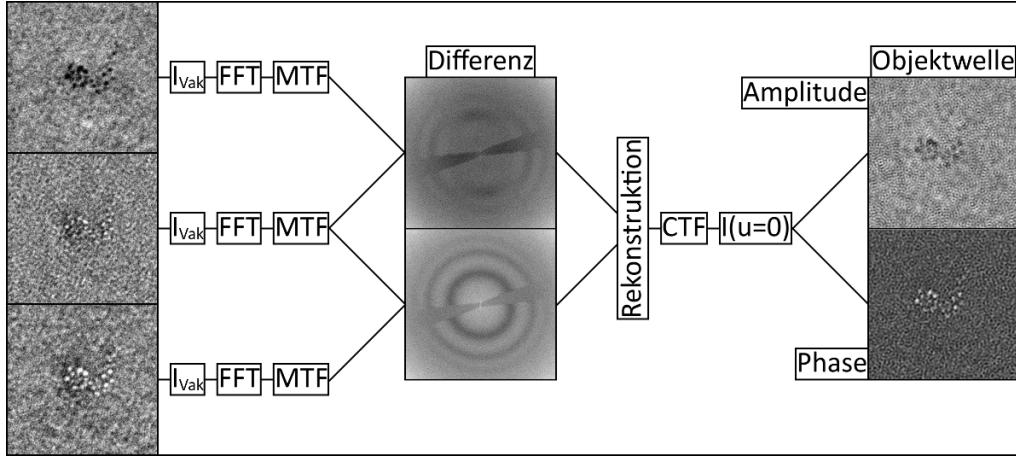
Nach [Gamm2010] ist die Rekonstruktion mit PP sowohl im Real- als auch im reziproken Raum möglich. Das im Realraum durchzuführende Verfahren konnte in dieser Arbeit nicht verifiziert werden, weshalb hier die auf dem reziproken Raum basierende Methode erläutert wird. Ausgehend von Gleichung 2.16 kann die Differenz aus zwei Diffraktogrammen von Phasenkontrastaufnahmen  $\tilde{D}_{ij}(\mathbf{u})$  bei unterschiedlicher Phasenschiebung  $\varphi_i$  und  $\varphi_j$  berechnet werden.

$$\begin{aligned}\tilde{D}_{ij}(\mathbf{u}) &= \tilde{I}_i(\mathbf{u}) - \tilde{I}_j(\mathbf{u}) \\ &= \tilde{\Psi}(0)\tilde{\Psi}^*(-\mathbf{u})E(0, -u)\exp(-i\chi(-\mathbf{u})) \cdot (\exp(-i\varphi_i) - \exp(-i\varphi_j)) + \\ &\quad + \tilde{\Psi}(\mathbf{u})\tilde{\Psi}^*(0)E(u, 0)\exp(i\chi(\mathbf{u})) \cdot (\exp(i\varphi_i) - \exp(i\varphi_j))\end{aligned}\quad (7.1)$$

Nichtlineare Beiträge addieren sich in der Differenzbildung zu Null, da sie unabhängig von der induzierten Phasenschiebung sind. Diese Annahme ist bei der Verwendung von Zach-PP aufgrund des inhomogenen Potentials nur für Raumfrequenzen oberhalb der *Cut-on* Frequenz eine gute Näherung. Die Aufnahme von drei Phasenkontrastaufnahmen bei unterschiedlicher Phasenschiebung erlaubt die Bildung zweier Differenzen  $\tilde{D}_{ij}(\mathbf{u})$ . Zur Vereinfachung des resultierenden linearen Gleichungssystems lassen sich zwei Hilfsgrößen  $a_{ij}$  und  $b_{ij}$  definieren.

$$\begin{aligned}a_{ij} &= \exp(-i\varphi_j) - \exp(-i\varphi_i) \\ b_{ij} &= \exp(i\varphi_j) - \exp(i\varphi_i)\end{aligned}\quad (7.2)$$

Damit lässt sich das Gleichungssystem nach der Größe  $\tilde{\Psi}(\mathbf{u})\tilde{\Psi}^*(0)E(u, 0)\exp(i\chi(\mathbf{u}))$  auflösen, welche die komplexe Bildwelle darstellt. Die Berechnung erfordert die Bestimmung der



**Abbildung 7.1.:** Schematische Darstellung der Objektwellenrekonstruktion. Von links nach rechts: Drei ausgerichtete Phasenkontrastaufnahmen werden auf die Vakuumintensität  $I_{Vak}$  normiert und einer Fourier-Transformation unterzogen. Die Differenzbildung erfolgt mit den mit der MTF der Kamera korrigierten Bildern. Die komplexe Wellenfunktion wird gemäß Gleichung 7.3 rekonstruiert und mit der CTF, der Envelope und der Nullstrahlintensität  $\tilde{\Psi}(0)$  ( $I(u = 0)$ ) korrigiert. Das Ergebnis umfasst sowohl Amplitude als auch Phase der rekonstruierten Objektwelle.

induzierten Phasenschiebungen aller drei Bilder.

$$\tilde{\Psi}(\mathbf{u})\tilde{\Psi}^*(0)E(u, 0)\exp(i\chi(\mathbf{u})) = \frac{D_{12} \cdot b_{13} - D_{13} \cdot b_{12}}{a_{12} \cdot b_{13} - a_{13} \cdot b_{12}} \quad (7.3)$$

Anschließend ist die Korrektur mit Wellenaberrationsfunktion  $\chi(\mathbf{u})$  und Envelope  $E(u, 0)$  erforderlich, was deren exakte Kenntnis voraussetzt. Die Objektwelle  $\tilde{\Psi}(\mathbf{u})$  kann schließlich durch eine geschickte Berechnung von  $\tilde{\Psi}^*(0)$  gewonnen werden [Gamm2010].

### 7.1.2. Praktische Durchführung einer Objektwellenrekonstruktion

Im vorhergehenden Abschnitt wurde gezeigt, dass die Objektwelle bei genauer Kenntnis der Abbildungsbedingungen aus drei Phasenkontrastaufnahmen rekonstruiert werden kann. In der praktischen Anwendung sind einige weitere Aspekte zu betrachten, um eine erfolgreiche Rekonstruktion zu garantieren.

In einem ersten Schritt sind die Phasenkontrastaufnahmen auszurichten, so dass das identische Probendetail in jeder Aufnahme an der gleichen Stelle erscheint. Dies geschieht mit Hilfe eines MATLAB-basierten Programmes, welches die unterschiedlichen Bilder mit einer hohen Frequenz abwechselnd anzeigt. Durch relative Verschiebung der Bilder zueinander kann das identische Probendetail zum Überlapp gebracht werden. Der anschließende Rekonstruktionsprozess ist in Abbildung 7.1 schematisch dargestellt.

Die ausgerichteten Aufnahmen werden zunächst auf die Vakuumintensität  $I_{Vak}$  normiert. Zur Bestimmung von  $I_{Vak}$  ist entweder ein Vakumbereich innerhalb der Aufnahme oder eine separate Aufnahme ohne Probe unter ansonsten identischen Abbildungsbedingungen nötig. Alternativ zur Vakuumintensität kann auch die Intensität in einem Probenbereich mit bekannter Zusammensetzung gewählt werden. Ist kein Wert für  $I_{Vak}$  bestimmbar, so kann

zumindest die Rekonstruktion der Phase der Objektwelle durchgeführt werden. Das in dieser Arbeit verwendete Verfahren basiert auf einer Berechnung im reziproken Raum, weshalb im nächsten Schritt eine Fourier-Transformation durchgeführt wird. Im reziproken Raum findet auch die Korrektur der MTF statt, deren Bestimmung im Anhang A4 erläutert ist.

Anhand der zwei gebildeten Differenzen zwischen den drei Aufnahmen kann gemäß Gleichung 7.3 die Bildwelle rekonstruiert werden. Die Phasenschiebungen der einzelnen Aufnahmen sollten dabei im Idealfall  $\varphi_{PP} = 0$  und  $\pm \frac{\pi}{2}$  betragen. Bei der Wahl dieser Phasenschiebungen sind die CTF der einzelnen Aufnahmen gerade maximal zueinander verschoben, so dass jede Raumfrequenz stark in der Rekonstruktion berücksichtigt wird.

Bei der folgenden Korrektur mit der CTF und der Envelope ist ein wichtiger Parameter zu beachten. Aufgrund der zu hohen Raumfrequenzen rasch abfallenden Envelope werden hochfrequente Anteile bei der Korrektur verstärkt. Im Korrekturprozess ist daher eine Blende zu setzen, welche Raumfrequenzen oberhalb des Blendenradius von der Rekonstruktion ausschließt. Der Einfluss des Blendendurchmessers auf die rekonstruierte Phase der Objektwelle ist im nachfolgenden Abschnitt anhand eines Beispiels analysiert. Nach der Anpassung der Intensität des Nullstrahls erhält man schließlich durch inverse Fourier-Transformation Amplitude und Phase der Objektwelle.

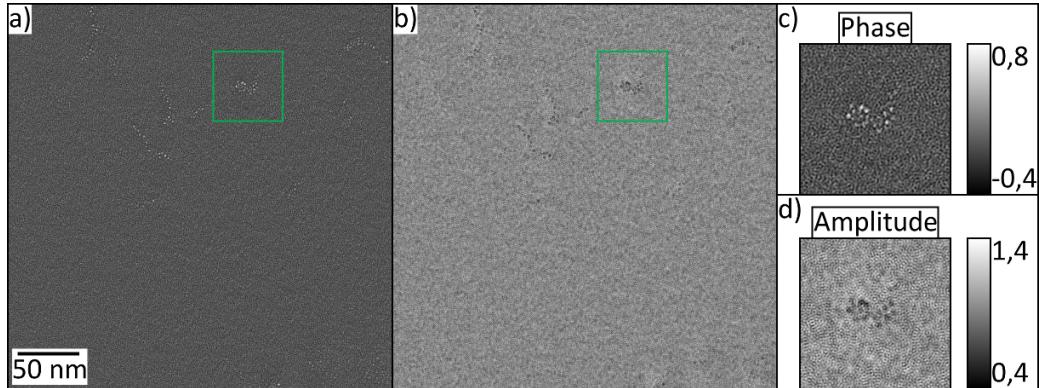
## 7.2. Anwendungsbeispiel

Dieser Abschnitt beinhaltet die Rekonstruktion einer Objektwelle anhand experimenteller Phasenkontrastaufnahmen mit einer Zach-PP am Zeiss 912Ω. Die dazu verwendete Probe besteht aus *Au-NP* [Shang2012] auf einem *aC*-Film, welche bereits in Abschnitt 4.2.2 analysiert wurde. Zur Rekonstruktion wurden die Aufnahmen mit  $U_{PP} = 1$  V (s. Abbildung 4.5a), 0 V (4.5b) und -2 V (4.5c) ausgewählt, da deren Phasenschiebungen mit  $\varphi_{PP} = -0,5\pi$ ,  $-0,08\pi$  und  $0,5\pi$  nahe bei den optimalen Werten liegen.

Tabelle 7.1 fasst alle zur Rekonstruktion benötigten Parameter zusammen. Defokus, Astigmatismus und  $\varphi_{PP}$  wurden durch die Analyse der Diffraktogramme gewonnen, während *focal spread* und Semikonvergenzwinkel durch die Eigenschaften des Zeiss 912Ω gegeben sind.  $I_{Vak}$  wurde in dieser Serie aus Ermangelung eines Vakuumbereiches in den Aufnahmen als Intensität des *aC*-Films angenommen, so dass die rekonstruierten Phasen und Amplituden der NP relativ zum Film zu bewerten sind. Der Einfluss des Blendenradius auf die rekonstruierte Phase wird in Abschnitt 7.2.1 analysiert, in der hier durchgeführten Rekonstruktion wurde

Größe	Wert
Defokus $\Delta f$	310 nm
Astigmatismus $a_2$	6 nm
$\varphi_{PP}$	-0,5; -0,08 und $0,5\pi$
<i>Focal spread</i> $\Delta$	35 nm
Semikonvergenzwinkel $\alpha$	0,5 mrad
Vakuumintensität $I_{Vak}$	210
Blendenradius	1 nm <sup>-1</sup>

**Tabelle 7.1.:** Größen und Werte für die Objektwellenrekonstruktion in Abbildung 7.2.



**Abbildung 7.2.:** Objektwellenrekonstruktion einer Probe aus *Au-NP* auf einem *aC*-Film. (a) In der rekonstruierten Phase erscheinen die *Au-NP* mit einer Größe von etwa 2 nm hell gegenüber dem *aC*-Film. (b) Die rekonstruierte Amplitude zeigt dunkle NP. (c) Die vergrößerte Darstellung des in (a) markierten Ausschnitts der rekonstruierten Phase zeigt ein Agglomerat aus NP, welche eine maximale Phasenschiebung von  $\approx 0,8$  rad aufweisen. (d) In der vergrößerten Darstellung der Amplitude des gleichen Agglomerats sind die NP ebenfalls sichtbar und erzeugen eine Amplitude von bis zu  $\approx 0,4$ .

ein Blendenradius von  $1 \text{ nm}^{-1}$  gewählt.

Abbildung 7.2 zeigt das Ergebnis der Rekonstruktion, welches aus Amplitude ( $1 - a(\mathbf{r})$ ) und Phase  $\varphi$  der Objektwelle besteht. Die *Au-NP* erscheinen in der Darstellung der rekonstruierten Phase mit hellem Kontrast gegenüber dem *aC*-Film, was einer durch die positiv geladenen Atomrümpfe generierten positiven Phasenschiebung entspricht (Abbildung 7.2a). Die kristallinen NP verursachen durch verstärkte Streuung und Beugung eine lokale Reduktion der Amplitude und erscheinen daher dunkel in Abbildung 7.2b. Die grün markierten Bereiche der rekonstruierten Phase (Abbildung 7.2a) und Amplitude (7.2b) sind in Abbildung 7.2c und d vergrößert abgebildet und zeigen ein Agglomerat aus NP. Die *Au-NP* sind deutlich in der rekonstruierten Phase zu erkennen und erzeugen Phasenschiebungen von bis zu 0,8 rad gegenüber dem *aC*-Film, welcher im Mittel eine verschwindende Phasenschiebung zeigt (Abbildung 7.2c).

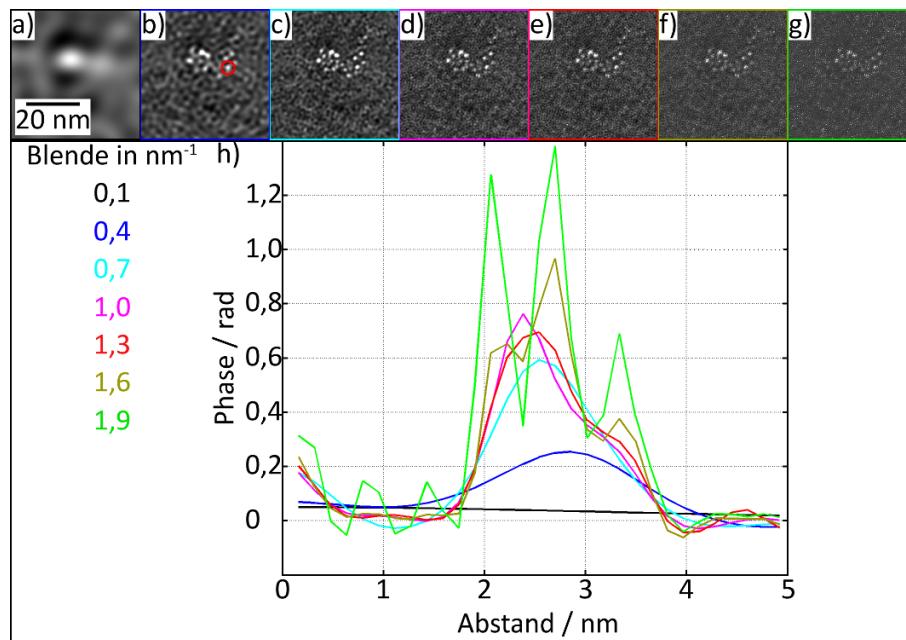
Sowohl in der Amplitude als auch in der Phase ist eine hochfrequente Kontrastvariation innerhalb des *aC*-Films zu erkennen, welche durch die amorphe Struktur generiert wird. Die Darstellung der rekonstruierten Amplitude weist ein deutlich höheres Rauschen auf, die NP sind dennoch klar zu erkennen.

### 7.2.1. Einfluss des Blendendurchmessers auf die Rekonstruktion

Die Wahl der Blende ist der einzige freie Parameter im Rekonstruktionsverfahren, da alle weiteren Faktoren entweder durch das Mikroskop gegeben sind, oder mittels Analyse der Phasenkontrastaufnahmen bestimmt werden. Die Blende beschreibt die Raumfrequenz, bis zu welcher die Beiträge zu Phase und Amplitude in der Rekonstruktion berücksichtigt werden. Abbildung 7.3 stellt den Einfluss des Blendendurchmessers auf die rekonstruierte Phase anhand des Beispiels aus Abbildung 7.2 dar.

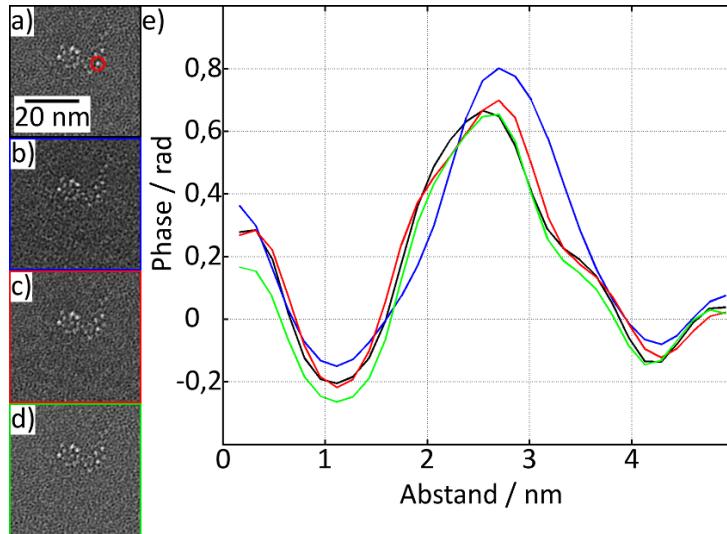
In Abbildung 7.3 ist die rekonstruierte Phase für sieben verschiedene Blendenradien von

0,1 bis 1,9 nm<sup>-1</sup> dargestellt und farblich markiert. Zusätzlich sind Linienprofile über das in Abbildung 7.3b markierte NP in Abhängigkeit vom Blendenradius aufgetragen (Abbildung 7.3h). Liegt der Blendenradius mit 0,1 nm<sup>-1</sup> (schwarz) deutlich unter der Raumfrequenz der NP ( $u = \frac{1}{2}$  nm<sup>-1</sup>), sind die einzelnen NP in der rekonstruierten Phase nicht erkennbar, da deren Information herausgefiltert wird (Abbildung 7.3a). Das Agglomerat aus NP erscheint lediglich als unscharfer heller Punkt und im Linienprofil über das markierte NP verläuft die rekonstruierte Phase homogen bei 0 rad für einen Blendenradius von 0,1 nm<sup>-1</sup> (schwarze Linie in Abbildung 7.3h).



**Abbildung 7.3.:** Einfluss des Blendendurchmessers auf die rekonstruierte Phase. (a-g) Darstellungen der rekonstruierten Phase des NP-Agglomerats aus Abbildung 7.2 bei unterschiedlichen verwendeten Blenden mit Radien von (a) 0,1 (b) 0,4 (c) 0,7 (d) 1 (e) 1,3 (f) 1,6 und (g) 1,9 nm<sup>-1</sup>. Zu kleine Durchmesser führen zum Verlust der hochfrequenten Information, während zu groß gewählte Blenden das Rauschen in der rekonstruierten Phase deutlich erhöhen. (h) Die Auftragung von Linienprofilen der rekonstruierten Phase eines NP zeigt eine starke Abhängigkeit von der gewählten Blende. Während das NP bei kleinen Durchmessern kaum zu erkennen ist, überwiegt bei Blenden über 1,3 nm<sup>-1</sup> das Rauschen.

Mit größer werdendem Blendenradius steigt der Betrag der rekonstruierten Phase zunächst an, ehe zu große Blenden ab 1,6 nm<sup>-1</sup> zu einer deutlichen Verstärkung des Rauschens führen. Dies ist sowohl in den grafischen Darstellungen der rekonstruierten Phase als auch in den zugehörigen Linienprofilen zu erkennen. Das verstärkte Rauschen ist durch die zu höheren Raumfrequenzen abfallenden Envelope begründet, sodass das Rauschen bei der Division durch einen kleineren Wert verstärkt übertragen wird. Der Blendenradius ist daher so zu wählen, dass alle für das zu rekonstruierende Objekt benötigten Raumfrequenzen beitragen, höhere Raumfrequenzen jedoch herausgefiltert werden. In diesem Fall liegt der ideale Blendenradius zwischen 1 und 1,3 nm<sup>-1</sup>.



**Abbildung 7.4.:** Rekonstruierte Phase aus unterschiedlichen Aufnahmen einer Serie im Vergleich. Die Phasenschiebungen der einzelnen zur Rekonstruktion verwendeten Aufnahmen sind in Tabelle 7.2 aufgelistet. (a-d) Zwischen den grafischen Darstellungen der rekonstruierten Phasen ist kein qualitativer Unterschied zu erkennen. (e) In den Linienprofilen über das in (a) markierte NP ist auch eine quantitativ gute Übereinstimmung zu beobachten.

### 7.2.2. Rekonstruktion mit anderen Aufnahmen der Serie

Die zur Rekonstruktion der Objektwelle in Abbildung 7.2 ausgewählten Aufnahmen der Serie weisen mit Phasenschiebungen von  $\varphi_{PP} = -0,5\pi$ ,  $-0,08\pi$  und  $0,5\pi$  Werte nahe dem Optimum auf. Das in Abschnitt 7.1 vorgestellte Verfahren ist jedoch nicht auf diese Werte beschränkt, sondern erlaubt beliebige Phasenschiebungen der einzelnen Aufnahmen. In Abbildung 7.4 ist der Einfluss von vom Optimum abweichenden Phasenschiebungen auf die rekonstruierte Phase grafisch dargestellt. Tabelle 7.2 listet die Phasenschiebungen der einzelnen zur Rekonstruktion ausgewählten Aufnahmen auf.

In Abbildung 7.4a ist nochmals die zuvor rekonstruierte Phase aus Abbildung 7.2c dargestellt. Die drei weiteren rekonstruierten Phasen in Abbildung 7.4b-d zeigen das identische Agglomerat aus NP. Während für Abbildung 7.4b nur eine Aufnahme im Vergleich zu 7.4a getauscht wurde und die Phasenschiebungen noch immer nahe dem Optimum sind, weichen die Werte für die Rekonstruktion in 7.4c und d deutlich ab (s. Tabelle 7.2). Trotz der geringeren relativen Phasenschiebungen zwischen den Aufnahmen ist ein qualitativer Unterschied zwischen den Darstellungen der rekonstruierten Phase kaum zu erkennen. Zur Verdeutlichung sind in Abbildung 7.4e vier Linienprofile über das identische NP in den jeweiligen rekonstruierten Phasen in 7.4a-d aufgetragen. Die gute quantitative Übereinstimmung zwischen den unterschiedlichen Linienprofilen bestätigt die Funktionsweise des Rekonstruktionsverfahrens auch bei vom Ideal abweichenden Phasenschiebungen. Beeinträchtigungen im Rekonstruktionsverfahren sind erst zu erwarten, wenn die drei Phasenkontrastaufnahmen weniger als  $\varphi_{PP} = \frac{\pi}{2}$  umspannen, da dann Bereiche an Raumfrequenzen in keiner Aufnahme im Kontrast verstärkt werden.

### 7.2.3. Mittleres inneres Potential und Vergleich mit Simulationen

In den vorhergehenden Abschnitten wurden unterschiedliche Einflüsse auf das Rekonstruktionsverfahren analysiert, jedoch noch keine Rückschlüsse aus den erzielten Ergebnissen gezogen. Eine häufige Anwendung der Objektwellenrekonstruktion ist die Bestimmung des MIP eines Materials, welches durch Gleichung 2.5 definiert ist. Dazu ist eine Kenntnis der Probedicke  $t$  sowie der durch das Material generierten Phasenschiebung erforderlich. Gleichung 2.5 gilt jedoch nur bei amorphen Proben, in welchen keine Bragg-Beugung auftritt. Für die kristallinen *Au-NP*, in welchen Bragg-Reflexe schwach angeregt sind, ist die Bestimmung des MIP folglich nur eine Näherung. Unter der Annahme runder *Au-NP* ist deren Dicke  $t$  durch ihre laterale Ausdehnung von  $\approx 2$  nm gegeben. Mit einer mittleren Phasenschiebung der *Au-NP* von  $\varphi = 0,64 \pm 0,16$  rad (Mittelwert aller NP des Agglomerats) und einer Hochspannung von 120 kV ergibt sich das MIP von *Au* zu  $37 \pm 9$  V. Die starke Variation der Phase und damit des MIP wird bei Betrachtung des Agglomerat aus NP in Abbildung 7.2c ersichtlich, da auch der Kontrast der NP gleicher Größe stark variiert.

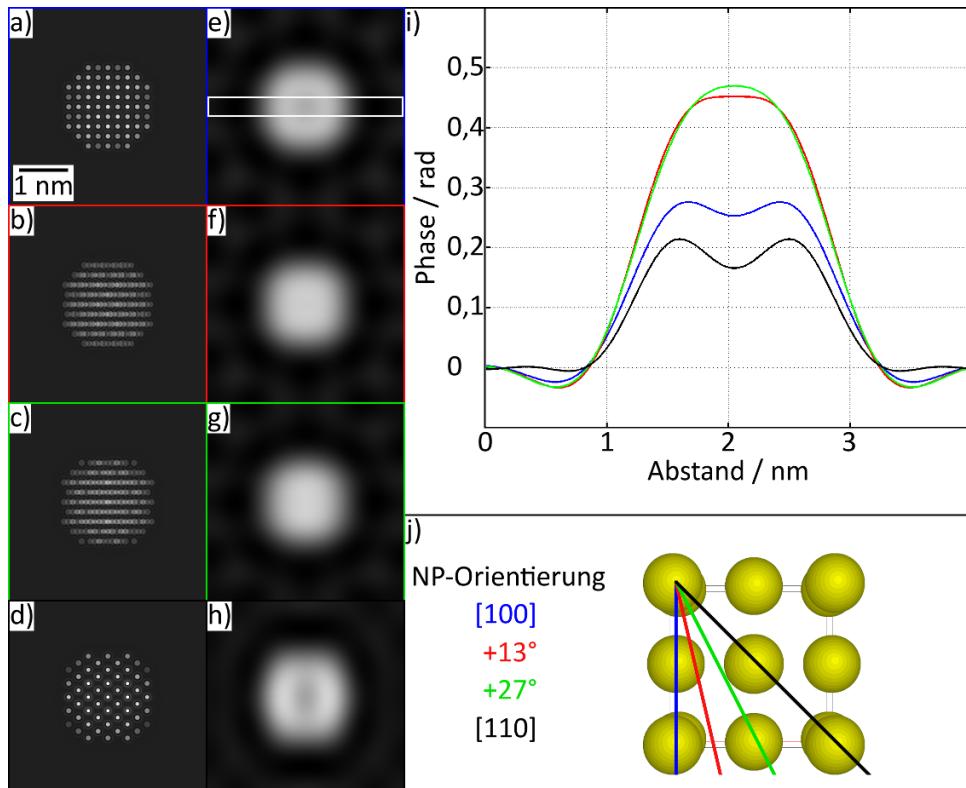
In der Literatur sind ebenfalls stark variierende Werte für das MIP von *Au* zu finden, welche um 30 V für *bulk*-Material schwanken [Goswami1982, Schowalter2006]. Holografische Messungen des MIP an *Au-NP* zeigten jedoch einen starken Anstieg des MIP bis über 40 V mit sinkender Größe der NP [Ichikawa2004, Popescu2007]. Die in dieser Arbeit experimentell gefundenen Werte sowie die starke Variation des MIP stehen daher in Einklang mit der Literatur.

Die unterschiedlichen Werte des MIP sind auch durch die kubisch flächenzentrierte (fcc)-Kristallstruktur der *Au-NP* begründet, da die Phase der Objektwelle von der Orientierung des NP zu der Einstrahlrichtung der Primärelektronen abhängt. Durch die Simulation von Wellenfunktionen wurde diese Abhängigkeit genauer untersucht und die erzielten Ergebnisse sind in Abbildung 7.5 dargestellt. Genaueres zur auf dem *Multislice*-Verfahren basierenden Simulation der Wellenfunktionen mit der STEMSIM-Software befindet sich im Anhang A2. Abbildung 7.5a-d zeigt die simulierte Phase der Objektwelle eines *Au-NP* mit einer Größe von 2 nm für vier verschiedene Orientierungen zur Einstrahlrichtung der Primärelektronen. Die verwendeten Orientierungen sind in Abbildung 7.5j schematisch dargestellt und entsprechen im Fall von Abbildung 7.5a und d einer hoch indizierten Zonenachse ([100] unnd [110]), während das NP in Abbildung 7.5b und c eine zufällige Orientierung aufweist. Die Atomäulen sind in Abbildung 7.5a und d klar zu erkennen und spiegeln auch die Symmetrie der Zonenachse wieder.

Zum Vergleich mit den am Zeiss 912Ω experimentell rekonstruierten Phasen der *Au-NP* ist

	$\varphi_{PP,1} [\pi]$	$\varphi_{PP,2} [\pi]$	$\varphi_{PP,3} [\pi]$
Abbildung 7.4a	-0,5	-0,08	0,5
Abbildung 7.4b	-0,5	0,2	0,5
Abbildung 7.4c	-0,08	0,2	0,5
Abbildung 7.4d	-0,08	-0,5	0,82

**Tabelle 7.2.:** Phasenschiebungen der einzelnen Phasenkontrastaufnahmen für die Rekonstruktion in Abbildung 7.4.



**Abbildung 7.5.:** Simulation von Wellenfunktionen eines *Au*-NP mit einer Größe von 2 nm für unterschiedliche Orientierungen des NP zur Einstrahlrichtung durchgeführt mit dem STEM-SIM Programm [Rosenauer2007]. (a-d) In der Phase der Wellenfunktion sind die Atom-säulen in (a,d) Zonenachse klar zu erkennen, während sie in (b,c) beliebiger Orientierung nicht sichtbar sind. (e-h) Nach der Anwendung einer Blende mit einem Durchmesser von  $1 \text{ nm}^{-1}$  erscheint das NP mit homogener Helligkeit und nur in (e,h) Zonenachse sind leichte Kontrast-variationen zu erkennen. (i) In gemittelten Linienprofilen über die NP (weiße Markierung in (e)) ist klar erkennbar, dass die Phase bei zufälliger Orientierung (rot, grün) größer ist als in Zonenachse (blau, schwarz). (j) Die Orientierungen der NP sind (a,e,blau) [100], (b,f,rot)  $13^\circ$  zu [100], (c,g,grün)  $27^\circ$  zu [100] und (d,h,schwarz) [110]. Skizze des fcc-Gitters aus JEMS [Stadelmann1987].

die in der Rekonstruktion verwendete Blende auf die simulierten Wellenfunktionen anzuwenden, um Beiträge höherer Raumfrequenzen auszuschließen. Die Phase der Objektwelle nach Anwendung einer Blende mit einem Radius von  $1 \text{ nm}^{-1}$  ist für die unterschiedlichen Orientierungen in Abbildung 7.5e-h dargestellt. Die Atomsäulen sind nun in den Phasen nicht mehr zu erkennen und die NP erscheinen als heller Kreis mit homogenem Kontrast. Nur bei einer Ausrichtung der NP in Zonenachse sind leichte Kontrastvariationen innerhalb des NP sichtbar (Abbildung 7.5e und h).

In Abbildung 7.5i ist anhand der Linienprofile entlang des weißen Rahmens in 7.5e ein quantitativer Vergleich der Phase möglich. Dabei ist die Phase der Objektwelle für eine Ausrichtung des NP in Zonenachse (schwarze und blaue Kurve) deutlich verringert im Vergleich zu einer zufälligen Orientierung des NP zur Einstrahlrichtung (grüne und rote Kurve). Diese starke Abhängigkeit der Phase von der Ausrichtung der kristallinen NP stimmt qualitativ mit der experimentellen Beobachtung einer stark variierenden Phase der einzelnen NP überein.

Bei einem quantitativen Vergleich der simulierten ( $\approx 0,4 \text{ rad}$ ) mit der experimentell bestimmten Phase ( $0,64 \pm 0,16 \text{ rad}$ ) zeigt sich, dass die durch die Simulation erwarteten Werte zu niedrig erscheinen. Eine Erklärung kann durch zwei Aspekte gegeben werden:

- Die im Experiment verwendeten NP besitzen eine Hülle aus Kohlenstoff, welche eine zusätzliche Phasenschiebung bewirkt [Shang2012].
- Bei holografischen Experimenten zur Bestimmung des MIP von *Au* wurde eine starke Zunahme des MIP bei *Au-NP* mit kleinen Durchmessern auf einem *aC*-Film beobachtet [Popescu2007]. Dieser Anstieg ist auf eine erhöhte Elektronendichte an der Oberfläche des NP zurückzuführen, welche in der Simulation nicht berücksichtigt ist, und bei kleinen NP stärker ins Gewicht fällt.

Unter Berücksichtigung dieser Effekte, welche für eine erhöhte Phase der *Au-NP* im Experiment sorgen, stimmen Experiment und Simulation gut überein.

## 7.3. Diskussion

Die experimentellen Ergebnisse der im vorhergehenden Abschnitt präsentierten Objektwellenrekonstruktion von *Au-NP* konnten durch Vergleiche mit der Literatur und mit passenden Simulationen verifiziert werden. Wichtige Größen zur Bewertung potentieller Anwendungsbereiche des Verfahrens sind unter anderem die erreichbare räumliche Auflösung, das Gesichtsfeld und der experimentelle Aufwand zur Durchführung der Rekonstruktion. Im Vergleich zu den etablierten Methoden der *Off-Axis* Holografie und der Defokus- bzw. Kippserienrekonstruktion, welche bereits ausgiebig erforscht sind [Lichte2008, Kirkland2004], sind bei der PP-Holografie weitere mögliche Einschränkungen zu beachten.

### Räumliche Auflösung

Die räumliche Auflösung der Objektwellenrekonstruktion ist in erster Linie nicht durch die Verwendung der PP, sondern durch die Abbildungseigenschaften des verwendeten Mikroskops beschränkt. Das im vorigen Abschnitt präsentierte Beispiel zeigt, dass PP-Holografie auch an einem Mikroskop mit *LaB<sub>6</sub>*-Kathode möglich ist. Die geringe Kohärenz der *LaB<sub>6</sub>*-Kathode reduziert die mögliche Auflösung der Rekonstruktion durch die starke Dämpfung hoher Raumfrequenzen erheblich. Die räumliche Auflösung ist an FEG-Geräten aufgrund der höheren Kohärenz deutlich verbessert. Erst bei höchsten Auflösungen kommen negative Aspekte der PP-Holografie zum Tragen. Die Verwendung filmbasierter PP induziert durch Streuung von Elektronen in der PP selbst eine zusätzliche Dämpfung. Die elektrostatische Zach-PP kann durch den inhomogenen Verlauf der Phasenschiebung über einem ausgedehnten Nullstrahl eine Dämpfung hervorrufen und daher potentiell die erreichbare Auflösung beschränken (s. Kapitel 4.3.2). In den im vorhergehenden Kapitel gezeigten HRTEM-Experimenten konnte jedoch ein solcher Effekt nicht beobachtet werden (s. Kapitel 6).

Während die Auflösung von kleinsten Dimensionen durch das Mikroskop beschränkt ist, ist eine zusätzliche Einschränkung im Bereich der niedrigen Raumfrequenzen durch die *Cut-on* Frequenz einer PP gegeben. Eine Rekonstruktion der Phase und Amplitude von Objekten deren Raumfrequenz unterhalb der *Cut-on* Frequenz einer PP liegt ist nicht möglich, da ihr Kontrast in den benötigten Phasenkontrastaufnahmen nicht beeinflusst wird. Zusätzlich führt die Blockade von Elektronen durch den Steg der PP zu einem Informationsverlust.

### Gesichtsfeld

Das Gesichtsfeld einer Objektwellenrekonstruktion ist der Probenbereich, in welchem Phase und Amplitude der Objektwelle bestimmt werden können. Bei der Verwendung von PP ist dieses theoretisch unbegrenzt, in der Praxis jedoch durch die *Cut-on* Frequenz und die in Zeiss-Mikroskopen zu verwendende Kondensorblende eingeschränkt. Dennoch können Probenbereiche mit Abmessungen von mehreren 100 nm bis hin zu 1  $\mu\text{m}$  analysiert werden, wie Abbildung 7.2 zeigt.

**Praktische Aspekte**

Für die Objektwellenrekonstruktion mit Zach-PP ist die Aufnahme dreier Phasenkontrastaufnahmen bei unterschiedlicher Phasenschiebung nötig. Die Position der Zach-PP muss dabei stabil sein und keiner Drift unterworfen sein. Nachträglich ist zuerst eine Ausrichtung der Aufnahmen vorzunehmen, ehe bei Kenntnis der Abbildungsbedingungen die Rekonstruktion durchgeführt werden kann. Um die PP-Holografie einer breiteren Basis an Nutzern zur Verfügung zu stellen ist eine Automatisierung der Auswertung und idealerweise der Positionierung nötig. Ist diese allerdings sichergestellt, so kann in Verbindung mit der Elektronen томографии (Elektronen томографии) potentiell die dreidimensionale Struktur der Probe direkt interpretierbar rekonstruiert werden [Midgley2009], falls ein Vakuumbereich oder ein Bereich bekannter Intensität vorliegt.

## 8. Kohärente Abbildung mit inelastisch gestreuten Elektronen

*In den vorhergehenden Kapiteln spielte der Beitrag der inelastischen Streuung zur Bildentstehung eine untergeordnete Rolle und wurde durch die Verwendung der ZL-Filterung minimiert. Im Hinblick auf dicke Proben, in welchen Elektronen vermehrt inelastischen Streuprozessen unterworfen sind, stellt sich jedoch die Frage, ob Phasenkontrast, also eine kohärente Abbildung, mit inelastisch gestreuten Elektronen möglich ist. Experimente und theoretische Berechnungen aus der jüngsten Vergangenheit widerlegten die zuvor weit verbreitete Vorstellung, dass Elektronen nach einer inelastischen Streuung jegliche Kohärenzähigkeit verlieren. Anhand dieser Ergebnisse werden in Abschnitt 8.1 die Kohärenzvoraussetzungen für Phasenkontrast mit inelastisch gestreuten Elektronen beschrieben. Der folgende Abschnitt 8.2 beinhaltet die mit einer Zach-PP und einer Modellprobe erzielten experimentellen Ergebnisse, welche dann in der Diskussion (Abschnitt 8.3) mittels ausführlicher Betrachtung der beitragenden Effekte erklärt werden. Die wichtigsten Ergebnisse dieses Kapitels wurden erst kürzlich veröffentlicht [Hettler2015].*

## 8.1. Grundlegende Experimente und theoretische Betrachtungen

EFTEM und EELS sind weit verbreitete Techniken zur Gewinnung lokaler, chemisch sensibler Informationen. Dennoch gibt es bisher wenige Untersuchungen zu möglichem Phasenkontrast in EFTEM-Aufnahmen. Zum Verständnis der Entstehung von Phasenkontrast in Verbindung mit inelastischer Streuung sind einige Aspekte zu berücksichtigen, welche in diesem Abschnitt anhand von verschiedenen experimentellen und theoretischen Veröffentlichungen aus der Literatur belegt werden. Effekte, welche erst in Verbindung mit der Zach-PP auftreten, werden in der Diskussion (Abschnitt 8.3) behandelt.

### Chromatische Aberration

Die chromatische Aberration führt in der konventionellen TEM zu einer inkohärenten Überlagerung des elastischen Signals durch die inelastisch gestreuten Elektronen. Gemäß Gleichung 2.20 werden diese je nach Energieverlust  $\Delta E$  mit einem abweichenden Defokus  $\Delta f(\Delta E)$  in die Bildebene übertragen [Williams2009]. In der EFTEM, bei welcher ausschließlich inelastisch gestreute Elektronen zur Bildentstehung ausgewählt werden, werden Elektronen je nach Energieverlust mit einem anderen Defokus in die Bildebene übertragen. Ähnlich der partiellem zeitlichen Kohärenz kann diese Variation des Defokus über die Schlitzbreite  $\delta E$  als durch die chromatische Aberration induzierter *focal spread*  $\Delta(\delta E)$  betrachtet, welcher sich aus der Differenz von  $\Delta f(\Delta E \pm \frac{\delta E}{2})$  (Gleichung 2.20) berechnet.

$$\Delta(\delta E) = \frac{\delta E}{E} \cdot C_C \quad (8.1)$$

$\delta E$  entspricht dabei der Schlitzbreite und sollte zur Verringerung von  $\Delta(\delta E)$  so gering wie möglich gewählt werden. Bereits 1989 beobachteten Martin et al. [Martin1989] durch die Wahl einer engen Schlitzbreite von  $\delta E = 3$  eV einen aus einer Kombination von elastischer und inelastischer Streuung generierten Phasenkontrast von Micellen. Auch EFTEM-Aufnahmen eines kristallinen Objekts zeigen Phasenkontrast, welcher sich in einem Linienmuster manifestiert [Kimoto2003]. Das durch inelastische Elektronen erzeugte Linienmuster ist aufgrund des zusätzlichen Defokus (Gleichung 2.20) relativ zum elastischen Signal räumlich verschoben. Die experimentellen Befunde wurden durch die Erhaltung des elastischen Phasenkontrast im inelastischen Signal interpretiert. Eine wichtige Grundvoraussetzung für die Beobachtung von Phasenkontrast in Verbindung mit inelastischer Streuung ist jedoch in jedem Fall eine geringe Schlitzbreite  $\delta E$ .

### Streuwinkel und Aufweitung des Strahls

Elektronen, welche eine inelastische Streuung erfahren, werden von ihrer ursprünglichen Bahn abgelenkt. Die Winkelverteilung ist stark vorwärts gerichtet und ein charakteristischer Streuwinkel  $\theta_E(\Delta E)$  kann mit der Energie der Primärelektronen  $E$  definiert werden [Egerton2011]:

$$\theta_E(\Delta E) = \frac{\Delta E}{E} \quad (8.2)$$

Die inelastische Streuung führt zu einer Aufweitung des Strahls und verursacht dadurch den

sogenannten *Top-Bottom* Effekt [Reimer1987]. Probendetails, welche auf der Unterseite einer dicken Probe (mehrere 100 nm) lokalisiert sind, werden demnach scharf abgebildet, wohingegen der Kontrast von Probendetails auf der Oberseite durch die Aufweitung des Strahls im nachfolgenden inelastischen Streuprozess verwaschen wird. Zur Minimierung des Effekts ist bei sehr dicken Proben die Schlitzblende des Energiefilters auf den wahrscheinlichsten Energieverlust zu legen.

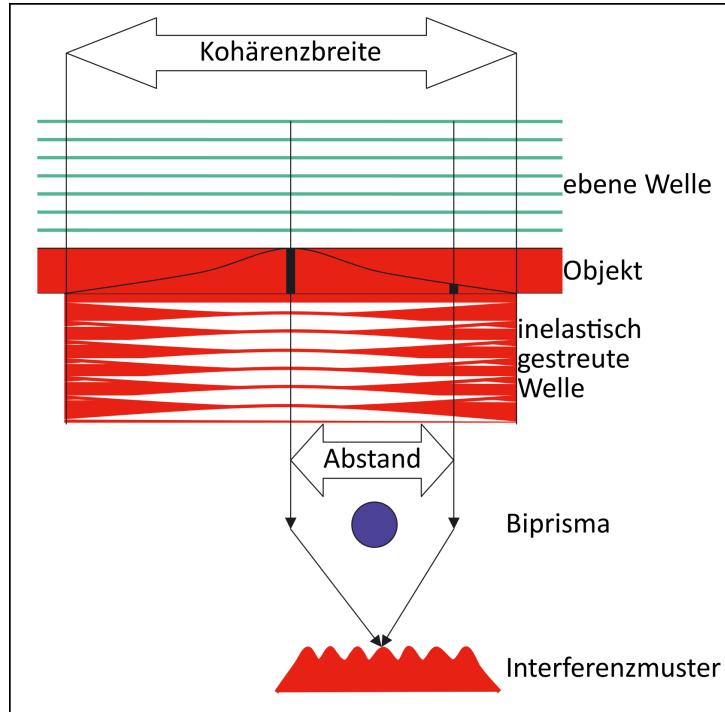
### **Entstehung von Interferenzmustern mit inelastisch gestreuten Elektronen**

Ein aus zwei Elektronenwellen mit unterschiedlicher Energie gebildetes Interferenzmuster ist einer zeitlichen Entwicklung unterworfen, deren Frequenz durch die Energiedifferenz beider Wellen gegeben ist. Um diese zeitliche Variation in einer TEM-Aufnahme auflösen zu können, muss die Energiedifferenz so gering sein, dass die Frequenz klein gegenüber der Belichtungszeit ist. Van Dyck et al. [vanDyck2000] zeigten, dass die minimale Energiedifferenz bei  $\approx 10^{-15}$  eV liegt. Realistische Energieverluste im TEM überschreiten diese Grenze selbst bei Phononen ( $\Delta E \approx 10^{-3}$  eV) deutlich, was zur Folge hat, dass Interferenzmuster zwischen elastisch und inelastisch gestreuten Elektronen nicht zu beobachten sind.

Dennoch können Interferenzmuster unter Beteiligung inelastisch gestreuter Elektronen entstehen. Im Rahmen des Konzepts der partiellen Kohärenz (s. Abschnitt 2.1.4) ist ein einzelnes Elektron stets mit sich selbst kohärent. Inkohärenz in der TEM-Aufnahme entsteht erst durch die inkohärente Überlagerung einzelner vollständig kohärenter Prozesse. Betrachtet man ausschließlich elastische Prozesse, so ist die Kohärenz zwischen den einzelnen auftreffenden Elektronen durch die zeitlichen und räumlichen Schwankungen des Mikroskops sowie durch die räumliche Ausdehnung der Kathode begrenzt (s. Abschnitt 2.1.4). Durch die elastischen Streuprozesse wird der Welle eine Amplituden- und Phasenmodulation aufgeprägt, ein Kohärenzverlust tritt nicht auf. Ist die Elektronenwelle jedoch einer inelastischen Streuung unterworfen, so entsteht eine neue Welle mit einer um  $\Delta E$  reduzierten Energie, welche zum elastischen Teil inkohärent ist, mit sich selbst aber weiterhin interferieren kann.

Experimenteller Nachweis der Entstehung von Interferenzmustern mit inelastisch gestreuten Elektronen konnte durch die Verbindung zwischen *Off-Axis* Holografie und Energiefilterung erbracht werden [Harscher1997, Lichte2000, Potapov2006, Roeder2011]. In der *Off-Axis* Holografie entsteht ein Interferenzmuster aus der Überlagerung einer Referenz- mit einer Objektwelle (s. Abbildung 2.6). Da eine ungestreute Referenzwelle nicht mit einer inelastisch gestreuten Objektwelle interferieren kann, entsteht ein Interferenzmuster mit inelastisch gestreuten Elektronen nur, wenn sowohl Referenz- als auch Objektwelle dem inelastischen Streuprozess unterworfen sind. Zum besseren Verständnis der Experimente sind in Abbildung 8.1 die wichtigsten Aspekte der Entstehung eines Interferenzmusters mit inelastisch gestreuten Elektronen schematisch dargestellt.

In den holografischen Experimenten wurde die Kohärenz nach einer Streuung an einem Plasmon anhand des Kontrastes des resultierenden Interferenzmusters gemessen und deren Abhängigkeit von zwei Parametern untersucht. Durch die Wahl unterschiedlicher Materialien mit verschiedenen Verlustenergien der Plasmonenanregung wurde der Grad der Kohärenz für unterschiedliche  $\Delta E$  bestimmt. Weiter wurde der Einfluss unterschiedlicher Spannungen des



**Abbildung 8.1.:** Schematische Darstellung der Entstehung eines Interferenzmusters aus inelastisch gestreuten Elektronen nach [Roeder2011]. Die beleuchtende ebene Welle kollabiert nach einer inelastischen Streuung in einem über die Kohärenzbreite ausgedehnten Probenbereich und eine neue Welle entsteht. Das Biprisma trennt die inelastisch gestreute Welle und überlagert diese. In Abhängigkeit von der am Biprisma angelegten Spannung und damit dem Abstand zwischen den überlagerten Punkten der Welle entsteht ein Interferenzmuster. Der Kontrast des Interferenzmusters sinkt bedingt durch die reduzierte Kohärenz mit steigendem Abstand.

Biprismas analysiert, welche den Abstand zwischen den beiden überlagerten Punkten aus Referenz- und Objektwelle festlegt (s. Abbildung 8.1).

Die Ergebnisse zeigen, dass die Kohärenz nach einem inelastischen Streuprozess mit steigendem Energieverlust und zunehmendem Abstand der überlagerten Punkte abnimmt. Der inelastische Streuprozess führt zu einem Kollaps der Wellenfunktion. Dieser ist jedoch nicht an einem Punkt lokalisiert, sondern je nach  $\Delta E$  über einen Bereich ausgedehnt, welcher durch die Kohärenzbreite gegeben ist. Ist der Abstand zwischen den überlagerten Punkten aus Referenz- und Objektwelle kleiner als diese Kohärenzbreite, so ist eine Interferenz (mit reduzierter Kohärenz) möglich. Die Kohärenzbreite liegt für Plasmonen mit einem Energieverlust  $\Delta E < 30$  eV bei über 20 nm [Roeder2011].

Die gefundenen experimentellen Ergebnisse werden durch passende theoretische Berechnungen bestätigt [Verbeeck2005]. Im Rahmen des *Mutual Intensity* Formalismus wurde der Grad der Kohärenz nach einer inelastischen Streuung an einem Plasmon berechnet. Die Ergebnisse stimmen mit den experimentellen Beobachtungen überein, der Grad der Kohärenz hängt vom Energieverlust sowie vom Abstand der beiden überlagerten Punkte aus Referenz- und Objektwelle ab. Ist jedoch entweder der Abstand oder der Energieverlust gleich Null, so ist die Kohärenz vollständig erhalten.

### **Der inelastische Streuprozess als quantenmechanische Messung**

Eine anschauliche Erklärung der beobachteten Interferenzphänomene in der inelastischen Elektronenholografie lieferte Potapov mit einem Vergleich zu einem „beobachteten“ Doppelspaltversuch [Potapov2007]. Im Doppelspaltversuch wird die Interferenz zerstört, wenn ein Detektor den Weg des Elektrons registriert und somit klar definiert ist, durch welchen der beiden Spalte das Elektron ging. Das Analogon zum Doppelspalt ist in der Elektronenholografie das Biprisma, denn Interferenz kann nur entstehen, wenn der Weg des Elektrons und somit die Wellenfunktion unbestimmt bleibt. Dies ist bei der konventionellen, rein elastischen *Off-Axis* Holografie der Fall, so dass kein zusätzlicher Kohärenzverlust durch die Streuung in der Probe verursacht wird.

Im Gegensatz zum elastischen Streuprozess kann der inelastische Streuprozess als quantenmechanische Messung verstanden werden. Bei der inelastischen Wechselwirkung des Primärelektrons mit dem Probenmaterial verbleibt mindestens ein Atom in der Probe lokal in einem angeregten Zustand. Dieses angeregte Atom kann nun zumindest theoretisch den Aufenthaltsort des Primärelektrons „messen“ und somit den Weg des Elektrons in der Probe mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit bestimmen. Dabei verliert die Elektronenwelle an Unbestimmtheit und die Kohärenz wird reduziert. Zwei experimentelle Beobachtungen unterstützen dieses Modell. Bei zunehmender Anregung des Biprismas steigt der Abstand zwischen den überlagerten Punkten aus Objekt- und Referenzwelle. Die Ortsmessung durch den inelastischen Streuprozess liefert dann mit höherer Genauigkeit den Weg des Elektrons und die Kohärenz sinkt. Energiegefilterte Hologramme im Vakuum nahe der Kante eines Objekts ergaben eine erhöhte Kohärenz der Elektronenwelle. Durch die delokalisierte inelastische Streuung an der Probe ist das ionisierte Atom weiter vom Primärelektron entfernt und die Ortsmessung liefert keine genaue Registrierung des Weges mehr, sodass die Kohärenz nur geringfügig reduziert wird.

Der inelastische Streuprozess reduziert daher die Kohärenz der Elektronenwelle, da durch das angeregte Atom in der Probe eine Ortsmessung am Primärelektron durchgeführt wird. Dabei kollabiert die Wellenfunktion in einem Probenbereich, welcher durch die Kohärenzbreite gegeben ist.

### **Verbindung von inelastischen und elastischen Streuprozessen**

In den holografischen Experimenten wurde der Grad der Kohärenz nach einem inelastischen Streuprozess analysiert. In EFTEM-Aufnahmen sind jedoch zusätzlich auch elastische Streuprozesse zu berücksichtigen, welche nach ihrem Zeitpunkt im Bezug auf die inelastische Streuung in zwei Kategorien unterteilt werden können: Elastische Streuprozesse, welche vor dem inelastischen Prozess stattfinden sind anders zu betrachten als jene, welche nach dem inelastischen Prozess erfolgen. Tritt der inelastische Streuprozess zuerst auf, so wird der nachfolgende Probenbereich mit einer neu generierten Welle mit reduzierter Energie und Kohärenz beleuchtet. Probendetails, welche eine Ausdehnung im Bereich der Kohärenzbreite der inelastischen Streuung besitzen, können jedoch weiterhin kohärent abgebildet werden.

Der inelastische Streuprozess führt zu einem Kollaps der Wellenfunktion in einem Bereich,

welcher durch die Kohärenzbreite gegeben ist. Vorhergehende elastische Streuprozesse prägen der Elektronenwelle eine Modulation in Phase und Amplitude auf. Informationen, welche in der Elektronenwelle enthalten sind, können im nachfolgenden inelastischen Streuprozess erhalten bleiben, insofern deren Ausdehnung die Kohärenzbreite des inelastischen Streuprozesses nicht überschreitet. Allerdings wird die in der Welle enthaltene Information vorhergehender elastischer Streuprozesse bei der Propagation durch die Probe durch weitere elastische Streuprozesse verändert. Die Erhaltung von elastischer Information in einem inelastischen Prozess hängt daher von der Lokalisierung des inelastischen Prozesses in der Probe ab. Bei dicken Proben ist anzunehmen, dass Details von der Oberfläche der Probe mit reduziertem Phasenkontrast abgebildet werden.

Um alle möglichen Beiträge zu einer HRTEM-Aufnahme zu berücksichtigen ist die Simulation vieler Einzelbilder nötig, bei welchen die Position des inelastischen Streuprozesses variiert wird. Eine erfolgreiche Anwendung dieser Methode ist die Simulation von HRTEM-Aufnahmen unter Einbeziehung eines inelastischen Streuprozesses an einem kernnahen Elektron, welches aufgrund des hohen Energieverlusts eine starke Lokalisierung innerhalb der Probe aufweist [Verbeeck2009]. Im Hinblick auf die Streuung an einem Plasmon ist jedoch die höhere Kohärenzbreite innerhalb der Probe zu betrachten.

## Zusammenfassung

Die Ergebnisse aus der Literatur lassen sich in den folgenden Bedingungen zusammenfassen, welche zur Beobachtung von Phasenkontrast unter Beteiligung eines inelastischen Streuprozesses erfüllt sein müssen.

- Die Schlitzblende des Energiefilters ist klein zu wählen, um den durch die chromatische Aberration erzeugten *focal spread* zu minimieren. Der durch die Schlitzblende ausgewählte Energieverlust  $\Delta E$  sollte zumindest ein lokales Maximum im Energiespektrum darstellen, um eine ausreichende Intensität in der Aufnahme zu gewährleisten. In den holografischen Experimenten hat sich die Wahl des Energieverlustes durch ein Plasmon als ideal herausgestellt.
- Zur Analyse der Erhaltung von elastischem Phasenkontrast in Verbindung mit einem inelastischen Streuprozess ist eine klare Trennung zwischen elastischen und inelastischen Streuquellen vorzunehmen.
- Die Größe des zu analysierenden Objekts (elastische Streuquelle) sollte klein gegenüber der Kohärenzbreite der inelastischen Streuung sein, welche im Falle von Plasmonen bei  $>10$  nm liegt [Roeder2011].
- Um die zuvor angesprochene Abhängigkeit der Streureihenfolge zu untersuchen, müssen die elastischen Streuquellen klar lokalisiert sein, entweder vor oder nach der inelastischen Streuquelle.

## 8.2. Experimentelle Ergebnisse zu inelastischem Phasenkontrast mit Plasmonen

PP sind für die Untersuchung von Phasenkontrast geeignet, da durch eine Variation der angelegten Spannung  $U_{PP}$  lediglich der kohärente Beitrag zum Bildkontrast beeinflusst wird. Eine Änderung des Kontrastes zwischen zwei Aufnahmen mit unterschiedlichen  $U_{PP}$  kann somit nahezu vollständig einer Änderung des Phasenkontrastes zugeordnet werden. Die Verbindung der Zach-PP mit dem Energiefilter des Zeiss 912Ω erlaubt die Analyse von Phasenkontrast unter Beteiligung eines inelastischen Streuprozesses. Die Experimente anhand einer geeigneten Modellprobe aus *Au-NP* auf einem *aC*-Film wurden im Rahmen der Diplomarbeit von Jochen Wagner durchgeführt [Wagner2014]. Dieser Abschnitt beinhaltet zunächst die Charakterisierung der Modellprobe mittels EELS und EFTEM ohne PP, ehe die wichtigsten Ergebnisse, bestehend aus vier Serien von EFTEM Aufnahmen mit PP, präsentiert werden. Für eine fundierte Auswertung der Ergebnisse ist eine abschließende Kontrastanalyse vonnöten.

### 8.2.1. Eigenschaften der Modellprobe

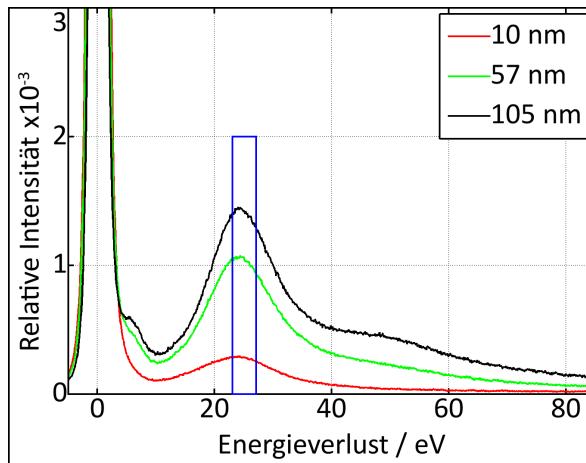
Die grundlegenden Betrachtungen zur Kohärenz in Verbindung mit inelastischer Streuung sind oben in Bedingungen an die zu untersuchende Probe zusammengefasst. Die in diesem Abschnitt präsentierten Ergebnisse zeigen, dass eine Modellprobe aus *Au-NP* auf einem *aC*-Film diese Bedingungen erfüllt und für die durchgeführten Experimente geeignet ist. Die verwendeten *Au-NP* besitzen eine Größe zwischen 2 und 15 nm ([Shang2012]; BBI Solutions, Cardiff, UK) und sind damit zumindest zum Teil klein im Vergleich zur Kohärenzbreite von  $>10$  nm für einen inelastischen Streuprozess an einem *aC*-Plasmon bei  $\Delta E \approx 26$  eV.

Zur Untersuchung der Streureihenfolge auf den Bildkontrast wurde bei der Probenpräparation darauf geachtet, dass sich die NP nur auf einer Seite des Films befinden [Wagner2014]. Je nach Orientierung der Probe beim Einbau in das Mikroskop sind die NP also entweder auf der Ober- oder der Unterseite des Films lokalisiert. Durch die Herstellung von *aC*-Filmen mit unterschiedlicher Dicke (10 nm und 57 nm) wird die Anzahl der inelastisch gestreuten Elektronen beeinflusst. Die Dicke der *aC*-Filme wurde anhand der Analyse einer Querschnittsprobe von gleichzeitig bedampften *Si*-Wafern bestimmt.

Das inelastische Streuverhalten eines *aC*-Films ist in Abbildung 8.2 durch Elektronenenergieverlustspektren für unterschiedliche Dicken des Films grafisch dargestellt. Die Anzahl der inelastisch gestreuten Elektronen steigt mit der Dicke des Films an. In den Spektren ist das breite, durch Streuung an *aC*-Plasmonen hervorgerufene, Maximum bei einem Energieverlust von  $\Delta E \approx 26$  eV blau markiert. In den dickeren Filmen, insbesondere dem Film mit 105 nm Dicke, sind neben diesem Maximum noch zwei weitere Merkmale im Spektrum zu erkennen: Zum einen führt die zweifache Streuung an einem Plasmon im Film zu einem zweiten Maximum bei  $\approx 50$  eV. Außerdem können Primärelektronen auch die  $\pi\pi^*$ -Bindung des *aC* anregen, was sich in der Schulter bei 6 eV manifestiert [Berger1988].

In den folgenden EFTEM-Aufnahmen wurde die Schlitzblende des Energiefilters entsprechend der blauen Markierung in Abbildung 8.2 positioniert, so dass nur solche Elektronen zum

Bild beitragen, die einen Energieverlust von  $\Delta E = 26 \pm 2$  eV erlitten haben. Wie auch in der Diskussion gezeigt, ist die Annahme, dass die selektierten Elektronen nur einem einzelnen inelastischen Streuprozess an einem Plasmon unterworfen sind, korrekt. Die Schlitzbreite von  $\delta E \approx 4$  eV ist wie erforderlich niedrig und führt zu einem zusätzlichen *focal spread* von  $\Delta(\delta E) \approx 90$  nm.



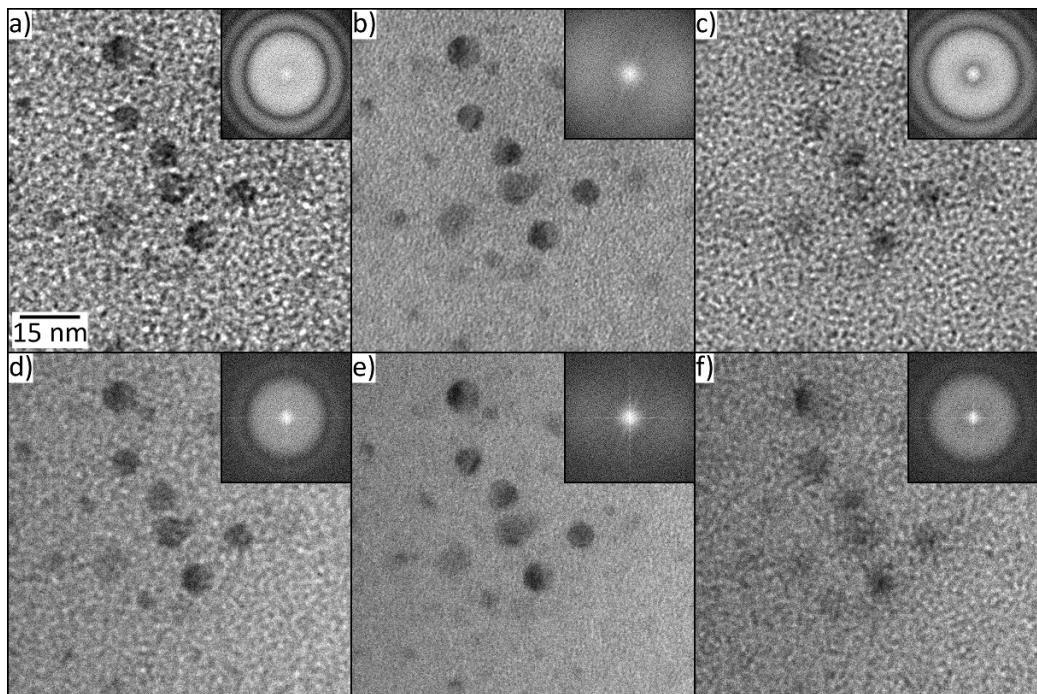
**Abbildung 8.2.:** Elektronenenergieverlustspektren von *aC*-Filmen unterschiedlicher Dicke. Die Intensität der inelastisch gestreuten Elektronen steigt stark mit zunehmender Dicke des Films an. In allen drei dargestellten Spektren ist das breite Maximum der Plasmonenstreuung um  $\Delta E \approx 26$  eV (blaue Markierung) zu erkennen. Im Spektrum des 105 nm dicken *aC*-Film ist zusätzlich ein schwaches Maximum bei  $\approx 50$  eV sichtbar, welches auf Mehrfachstreuung beruht. Die Schulter bei 6 eV stammt von der  $\pi\pi^*$ -Bindung des *aC* und deutet auf graphitartige Strukturen hin.

Bei der Energiefilterung auf  $\Delta E = 26 \pm 2$  eV werden folglich Elektronen selektiert, welche inelastisch an einem Plasmon im *aC*-Film gestreut wurden. Primärelektronen können ebenfalls inelastisch an den auf dem *aC*-Film deponierten *Au*-NP streuen. Der dabei erlittene Energieverlust liegt jedoch nicht in dem Intervall  $\Delta E = 26 \pm 2$  eV, da in kleinen NP nur Oberflächenplasmonen angeregt werden können, deren Energie im einstelligen eV-Bereich liegt [Schaffer2009]. Während die NP also nicht zum inelastischen Signal in einer EFTEM-Aufnahme mit Filterung auf den *aC*-Plasmonenverlust beitragen, findet dennoch elastische Streuung und Beugung statt.

Der Einfluss des Streuverhaltens der Modellprobe auf den Bildkontrast lässt sich anhand der EFTEM-Aufnahmen in Abbildung 8.3 erklären. Die *Au*-NP auf der Unterseite des *aC*-Films erscheinen in der ZL-gefilterten Aufnahme bei verschwindendem Defokus dunkel gegenüber dem hellen Hintergrund des 57 nm dicken *aC*-Films (Abbildung 8.3b). Der dunkle Kontrast entsteht durch Amplitudeninformation in der Objektwelle, welche durch Streuung an den schweren *Au*-Atomen aber auch durch Beugung an dem fcc-Gitter der NP ( $a_{Au} = 0,4$  nm) entsteht. Der kleinstmögliche Bragg-Winkel ist  $\theta_B = 7,1$  mrad für den {111}-Reflex und eine Hochspannung von 120 kV. Die Wahl der Objektivblende analog zum Durchmesser der verwendeten Zach-PP (90  $\mu\text{m}$ ) schließt dabei alle möglichen Reflexe aus, da die gebeugten {111}-Reflexe die BFP mit einem Abstand von 51  $\mu\text{m}$  zum Nullstrahl passieren. Je nach Orientierung des NP zur Einstrahlrichtung sind mehr oder weniger Reflexe angeregt. Dies führt

zu einem variierenden Kontrast der einzelnen NP, wie auch in Abbildung 8.3b zu erkennen ist.

Die NP sind keine WPO und enthalten eine beträchtliche Amplitudeninformation, weshalb eine Änderung des Defokus sowohl Phasen- als auch Amplitudenkontrast im Bild beeinflusst. Dennoch genügt zur qualitativen Erklärung der beobachtbaren Kontraste eine Berücksichtigung des Kontrasttransfers nach der PCTF. Bei einem negativen Defokus von  $\Delta f = -430$  nm (Abbildung 8.3a) wird die Phase der Objektwelle in einen dunklen Bildkontrast überführt und verstärkt den Kontrast der NP. Entgegengesetzt verursacht ein positiver Defokus von  $\Delta f = 340$  nm die positive Übertragung der Phaseninformation, weshalb der Kontrast der NP abgeschwächt wird (Abbildung 8.3c).



**Abbildung 8.3.:** EFTEM-Aufnahmen ohne PP von Au-NP auf der Unterseite eines *aC*-Films mit einer Dicke von 57 nm bei einem Defokus von (a) und (d)  $\Delta f = -430$  nm (b) und (e)  $\approx 0$  nm sowie (c) und (f) 340 nm. Der Kontrast der Au-NP sowie die Position der Thon-Ringe in den zugehörigen Diffraktogrammen ist im Vergleich zwischen den EFTEM-Aufnahmen mit (a-c) ZL-Filterung und (d-f) Filterung auf den *aC*-Plasmonenverlust  $\Delta E = 26 \pm 2$  eV nahezu identisch. Die NP tragen nicht zum inelastischen Signal bei, erscheinen jedoch aufgrund von elastischer Streuung und Beugung in allen Aufnahmen dunkel. Der kohärente Beitrag zum Kontrast der NP kann durch die Variation von  $\Delta f$  beeinflusst werden. Größe der Diffraktogramme ist  $2,5 \times 2,5$  nm $^{-2}$ .

Abbildung 8.3d-f zeigt EFTEM-Aufnahmen der identischen Probenstelle mit Filterung auf den *aC*-Plasmonenverlust. Die Belichtungszeit wurde aufgrund der geringeren Intensität von 2 s auf 10 s erhöht. Das oben beschriebene Streuverhalten des *aC*-Films und der NP ist die Ursache für die nahezu identischen Kontraste in den EFTEM-Aufnahmen (Abbildung 8.3d-f) im Vergleich zu den ZL-gefilterten Aufnahmen (Abbildung 8.3a-c). Die inelastische Streuung im *aC*-Film sorgt für eine homogene Helligkeit des Hintergrunds und zusätzliche elastische Streuung in NP und Film erzeugen den beobachtbaren Kontrast. Da in den Auf-

nahmen die Hochspannung um den gewählten Energieverlust von 26 eV erhöht wurde, tritt kein zusätzlicher Defokus auf.

Die Position der Thon-Ringe stimmt in den Diffraktogrammen der Aufnahmen mit ZL- und *aC*-Plasmonenverlust überein. Der zusätzliche *focal spread*  $\Delta(\delta E)$  sorgt lediglich für eine starke Dämpfung hoher Raumfrequenzen in den Diffraktogrammen mit Filterung auf den *aC*-Plasmonenverlust.

Die verblüffende Ähnlichkeit der Aufnahmen und die Veränderung des Kontrastes mit dem Defokus zeigt bereits, dass Phasenkontrast in den EFTEM-Aufnahmen vorhanden ist. Die geschickte Trennung von inelastischer Streuung im *aC*-Film und elastischer Streuung im NP erlaubt die Analyse von elastischem Phasenkontrast in Verbindung mit inelastischer Streuung, welche im folgenden Abschnitt mit Hilfe der Zach-PP vorgenommen wird.

### 8.2.2. Energiefilterte Aufnahmen mit Phasenplatte

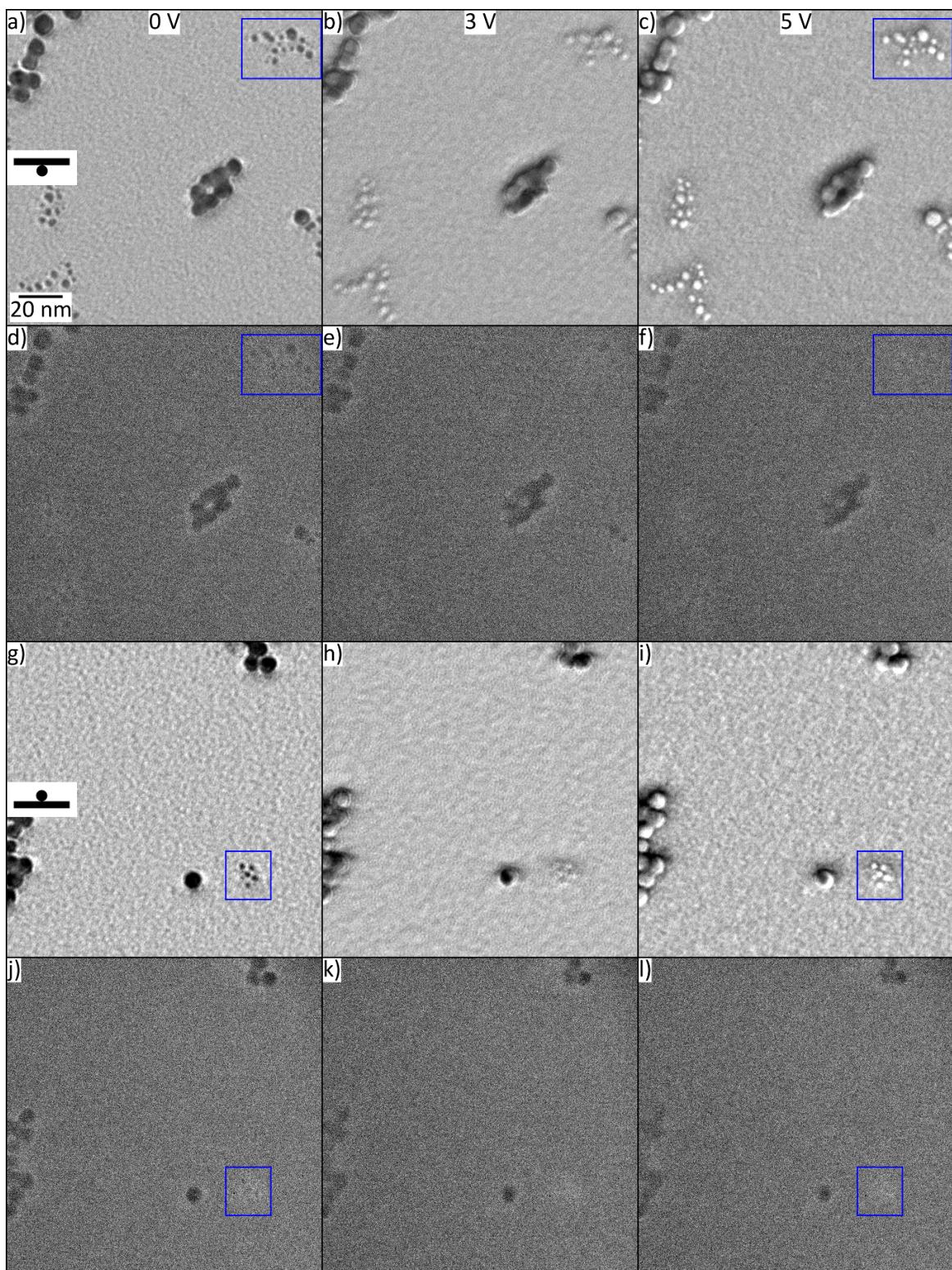
Die Analyse von Phasenkontrast in Verbindung mit inelastischer Streuung erfolgt anhand von vier Serien aus EFTEM-Aufnahmen mit Zach-PP. In einer aus sechs Aufnahmen bestehenden Serie wurde eine Probenstelle jeweils ungefiltert und unter Filterung auf den *aC*-Plasmonenverlust für drei verschiedene angelegte Spannungen ( $U_{PP} = 0, 3$  und  $5$  V) abgebildet. Eine solche Serie wurde für zwei verschiedene Dicken des *aC*-Films (10 nm und 57 nm) sowie für die *Au*-NP sowohl auf der Unter- als auch auf der Oberseite des Films angefertigt. Die Abbildungen 8.4 und 8.5 zeigen die zwei Serien mit den *aC*-Filmen mit einer Dicke von 10 (8.4) und 57 nm (8.5). Die Position der NP ist jeweils mit einem kleinen Symbol am linken Rand gekennzeichnet und die angelegte Spannung ist  $U_{PP} = 0$  V (linke Spalte), 3 V (mittlere Spalte) und 5 V (rechte Spalte). Die erste und dritte Zeile der Aufnahmen stellen jeweils die ungefilterten Bilder dar, während die zweite und vierte die Aufnahmen mit Filterung auf den *aC*-Plasmonenverlust beinhalten.

Die Abbildungsbedingungen der einzelnen ungefilterten Bilder sind in Tabelle 8.1 detailliert aufgelistet. Der gewählte Überfokus von  $\Delta f \approx 400$  nm kompensiert den Amplitudenkontrast der NP und ermöglicht die Invertierung des Kontrasts. Aufgrund von elektrostatischen Aufladungen wird bereits bei einer angelegten Spannung von  $U_{PP} = 0$  V eine Phasenschiebung von  $\varphi_{PP} \approx 0,4\pi$  induziert, welche durch Anlegen einer positiven Spannung von 3 und 5 V invertiert wird.

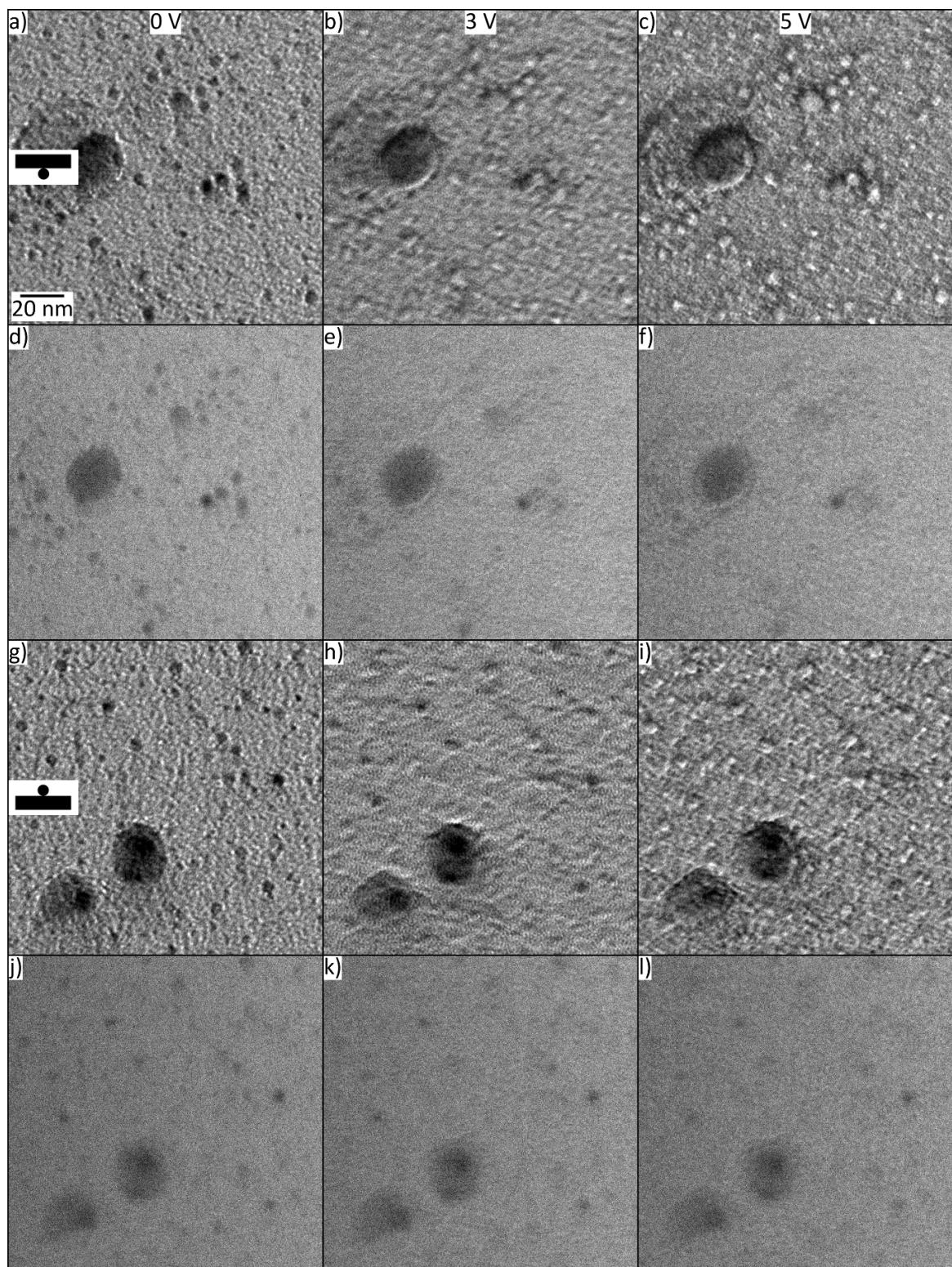
Die Position und Breite der Schlitzblende des Energiefilters ist für die einzelnen EFTEM-Aufnahmen der Serien in Tabelle 8.2 aufgelistet. Die Wahl von  $\Delta E \approx 26$  eV selektiert solche Elektronen, welche einen *aC*-Plasmonenverlust im Film erlitten haben. Da die Schlitzblende manuell positioniert und die Hochspannung bei den in der Folge gezeigten Abbildungen nicht

Abbildung	$\Delta f$ [nm]	$\varphi_{PP}$ (0 V) [ $\pi$ ]	$\varphi_{PP}$ (3 V) [ $\pi$ ]	$\varphi_{PP}$ (5 V) [ $\pi$ ]
8.4 a-c	470	0,36	-0,32	-0,64
8.4 g-i	405	0,48	-0,1	-0,66
8.5 a-c	395	0,38	-0,34	-0,72
8.5 g-i	350	0,48	-0,02	-0,52

**Tabelle 8.1.:** Abbildungsparameter der ungefilterten Aufnahmen mit PP.



**Abbildung 8.4.:** Ungefilterte und EFTEM-Aufnahmen mit Zach-PP von Au-NP auf einem *aC*-Film mit einer Dicke von 10 nm bei unterschiedlicher angelegter Spannung von  $U_{PP} =$  (a,d,g,j) 0 V, (b,e,h,k) 3 V und (c,f,i,l) 5 V. Die NP befinden sich (a-f) auf der Unterseite bzw. (g-l) der Oberseite des Films und weisen in den (a-c) und (g-i) ungefilterten TEM-Aufnahmen einen starken Kontrast auf. Der Kontrast der NP ist in den (d-f) und (j-l) EFTEM-Aufnahmen mit Filterung auf den *aC*-Plasmonenverlust deutlich reduziert.



**Abbildung 8.5.:** Ungefilterte und EFTEM-Aufnahmen mit Zach-PP von Au-NP auf einem *aC*-Film mit einer Dicke von 57 nm bei unterschiedlicher angelegter Spannung von  $U_{PP} =$  (a,d,g,j) 0 V, (b,e,h,k) 3 V und (c,f,i,l) 5 V. Im Vergleich zu den Aufnahmen mit dem dünnen *aC*-Film (Abbildung 8.4) ist der Einfluss des dicken Films sowohl in den (a-c) und (g-i) ungefilterten Aufnahmen anhand eines reduzierten Kontrastes als auch in den (d-f) und (j-l) EFTEM-Aufnahmen mit Filterung auf den *aC*-Plasmonenverlust an der erhöhten Intensität erkennbar.

Abbildung	$\Delta E$ [eV]	$\delta E$ [eV]	$\Delta f(\Delta E)$ [nm]	$\Delta(\delta E)$ [nm]
8.4 d-f	26,1	3,4	1057±38	76,5
8.4 j-l	26,6	3,2	1004±36	72
8.5 d-f	26,2	3,8	985±43	85,5
8.5 j-l	28,5	3,4	991±38	76,5

**Tabelle 8.2.:** Abbildungsparameter der EFTEM-Aufnahmen mit PP.

angepasst sondern bei 120 kV gehalten wurde, ergibt sich gemäß Gleichung 2.20 ein erhöhter Defokus von  $\Delta f(\Delta E) \approx 1000$  nm. Die Breite des Schlitzes betrug  $\delta E \approx 3,5$  eV, was einen erhöhten *focal spread* von  $\Delta(\delta E) \approx 80$  nm zur Folge hat. Aufgrund der geringen Intensität in den EFTEM-Aufnahmen wurde die Belichtungszeit im Vergleich zu den ungefilterten Aufnahmen (2 s) auf 10 s erhöht.

Die ungefilterten Aufnahmen in Abbildung 8.4 zeigen den bereits aus Abschnitt 4.4 bekannten Kontrast der NP auf dem *aC*-Film mit einer Dicke von 10 nm, welcher durch Anlegen unterschiedlicher Spannungen von dunkel ( $U_{PP} = 0$  V) zu hell ( $U_{PP} = 5$  V) invertiert werden kann. Das inhomogene Potential manifestiert sich erneut im inhomogenen Kontrast der NP mit einer Größe von mehr als 5 nm. Ein qualitativer Unterschied in Bezug auf die Position (oben/unten) der NP ist nicht zu erkennen.

Das Hintergrundsignal ist in den ungefilterten Aufnahmen der NP auf Ober- und Unterseite des *aC*-Films mit einer Dicke von 57 nm (Abbildung 8.5) deutlich erhöht. Dennoch lässt sich der Kontrast der NP durch eine Variation der angelegten Spannung  $U_{PP}$  von dunkel (0 V) zu hell (5 V) invertieren. Auch in diesen Aufnahmen ist die Auswirkung des inhomogenen Potentials der Zach PP auf den Kontrast der NP mit einer Größe von über 5 nm zu beobachten. Insbesondere der Kontrast der sehr großen NP ( $\approx 20$  nm) wird kaum durch die generierte Phasenschiebung beeinflusst, da deren Information deutlich unterhalb der *Cut-on* Frequenz liegt.

Vergleicht man die EFTEM- mit den ungefilterten Aufnahmen der NP auf dem *aC*-Film mit einer Dicke von 10 nm (Abbildung 8.4), ist die deutlich reduzierte Intensität aufgrund der geringen inelastischen Streuung im Film zu erkennen. Die großen NP sind dennoch mit einem deutlich dunklen Kontrast zu erkennen, welcher allerdings kaum von der angelegten Spannung und der Position der NP abhängt. Der Kontrast der kleinen NP ist jedoch einer differenzierten Betrachtung zu unterziehen, welche anhand der blau markierten Agglomerate in Abbildung 8.4 erfolgt.

Betrachtet man das Agglomerat in Abbildung 8.4d, erscheinen die auf der Unterseite des *aC*-Films lokalisierten NP für  $U_{PP} = 0$  V mit dunklem Kontrast. Der Kontrast der NP des identischen Agglomerats ist durch eine Spannung von  $U_{PP} = 5$  V invertiert, sie erscheinen mit einem hellen Kontrast. Ein anderes Bild ergibt sich bei der Analyse des Agglomerats auf der Oberseite des *aC*-Films. Die kleinen NP erscheinen sowohl in Abbildung 8.4j und Abbildung 8.4l hell gegenüber dem Hintergrund. Der Kontrast der kleinen NP kann in auf den *aC*-Plasmonenverlust gefilterten Aufnahmen bei den verwendeten Werten für  $\Delta f$  und  $\varphi_{PP}$  folglich nur invertiert werden, wenn sich diese auf der Unterseite des Films befinden.

Dieser Unterschied tritt verstärkt in den Aufnahmen des *aC*-Films mit einer Dicke von 57 nm

auf (Abbildung 8.5). Das SNR ist aufgrund der stärkeren Plasmonenstreuung erhöht, so dass die NP mit einem deutlicheren Kontrast erscheinen als im Vergleich zu den Aufnahmen in Abbildung 8.4. Befinden sich die NP auf der Unterseite des dicken Films, so kann der Kontrast der kleinen NP durch die Variation der Spannung  $U_{PP}$  von dunkel (Abbildung 8.5d, 0 V) zu verschwindendem Kontrast (Abbildung 8.5f, 5 V) verändert werden. Sind die NP jedoch auf der Oberseite des Films lokalisiert, so erscheinen sie mit einem schwachen dunklen Kontrast, welcher nur leicht durch die angelegte Spannung beeinflusst wird (Abbildung 8.5j-l).

### 8.2.3. Kontrastanalyse

Die Betrachtung der vier Serien in den Abbildungen 8.4 und 8.5 im vorhergehenden Abschnitt zeigt eine Abhängigkeit des Kontrastes der NP von der angelegten Spannung  $U_{PP}$  in auf den *aC*-Plasmonenverlust gefilterten Aufnahmen. Diese Beobachtung lässt auf vorhandenen Phasenkontrast in Verbindung mit inelastischer Streuung schließen, da durch eine Variation von  $U_{PP}$  lediglich der kohärente Anteil am Bildkontrast beeinflusst wird. Eine qualitative Betrachtung des Kontrastes der NP ist jedoch nicht ausreichend für eine Analyse des Phasenkontrasts. Dieser Abschnitt beinhaltet daher eine quantitative Kontrastanalyse der NP.

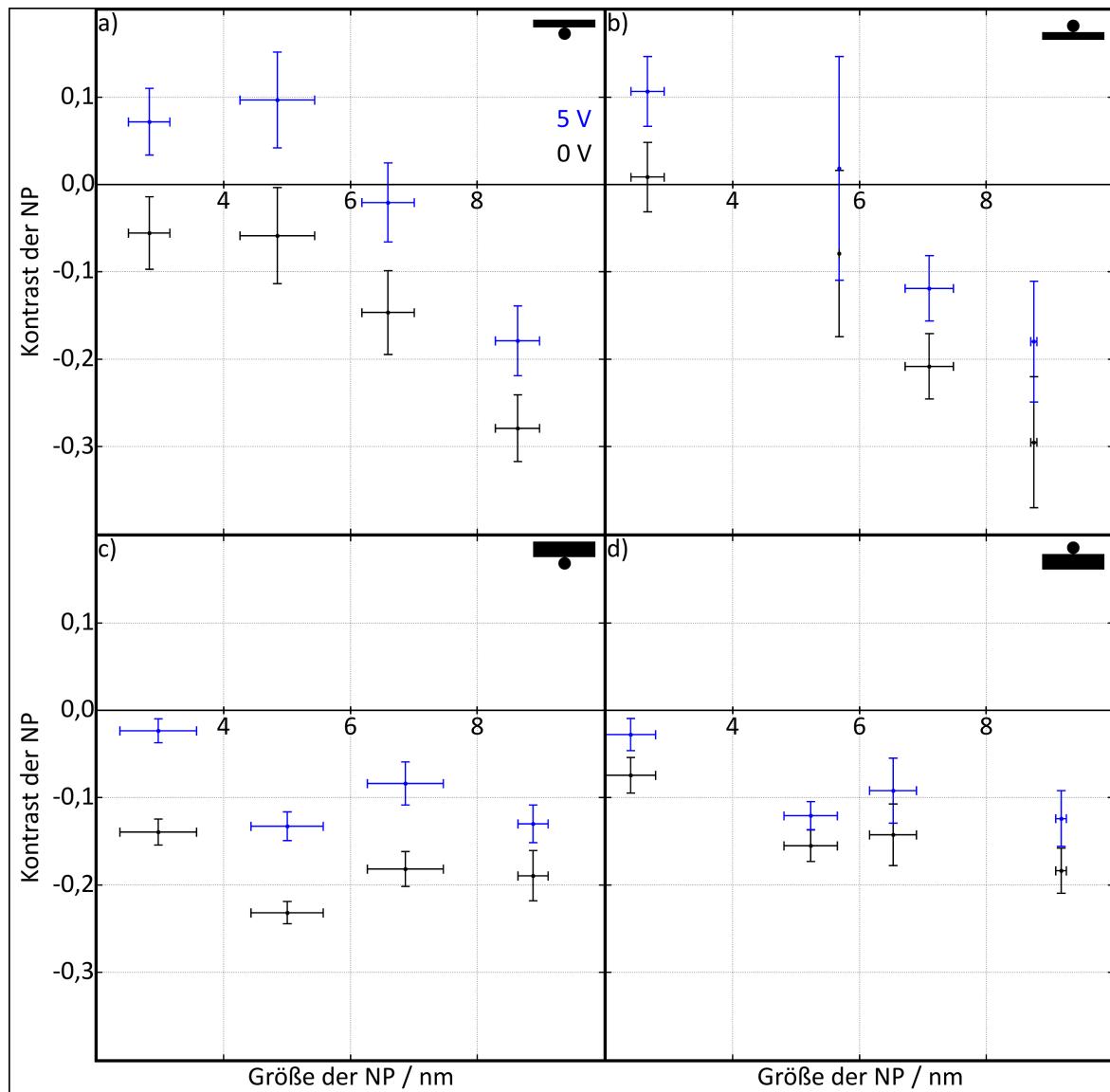
Der Kontrast  $K$  eines NP lässt sich durch eine Bestimmung der gemittelten Intensität  $S$  im NP und der Intensität des umgebenden Hintergrunds  $H$  des *aC*-Films berechnen.

$$K = \frac{S - H}{H} \quad (8.3)$$

$K$  wurde für alle abgebildeten NP bestimmt, wobei Abbildung 8.4 und 8.5 lediglich einen Ausschnitt der Aufnahmen zeigt und zusätzliche NP zur Analyse herangezogen wurden. Die Bestimmung von  $S$ ,  $H$  und  $K$  aus den experimentellen Bildern ist in Anhang A5 näher beschrieben. Aus Gründen der Übersichtlichkeit ist der Kontrast der NP in den auf den *aC*-Plasmonenverlust gefilterten Aufnahmen in Abbildung 8.6 großenabhängig gemittelt aufgetragen. Ein Datenpunkt in Abbildung 8.6 entspricht daher dem gemittelten Kontrast von mehreren NP mit ähnlicher Größe, wobei der horizontale Fehlerbalken ein Maß für die Größenverteilung ist. Der vertikale Fehlerbalken ist durch Fehlerfortpflanzung des Rauschens im Bild auf den Kontrast berechnet. Der Kontrast ist für  $U_{PP} = 0$  V (schwarz) und 5 V (blau) für die vier unterschiedlichen Serien mit NP auf der Unter- und Oberseite der beiden Filme mit Dicken von 10 und 57 nm aufgetragen. Die Serie ist anhand der Symbole im rechten oberen Eck der Abbildungen 8.6a-d gekennzeichnet.

Folgende Beobachtungen erlaubt die Kontrastanalyse der NP in Abbildung 8.6. Negative und positive Kontrastwerte kennzeichnen dunklen bzw. hellen Kontrast.

- Der Kontrast der NP ist in nahezu allen analysierten Größen und Serien für 0 V dunkler als für 5 V. Eine Kontrastinversion, welche in den ungefilterten Aufnahmen zu beobachten ist, tritt lediglich für NP mit einer Größe von 2-6 nm auf der Unterseite des *aC*-Films mit 10 nm Dicke auf (Abbildung 8.6a).
- Die durch die PP induzierte Kontraständerung zwischen 0 und 5 V ( $\Delta K$ ) ist ein Maß



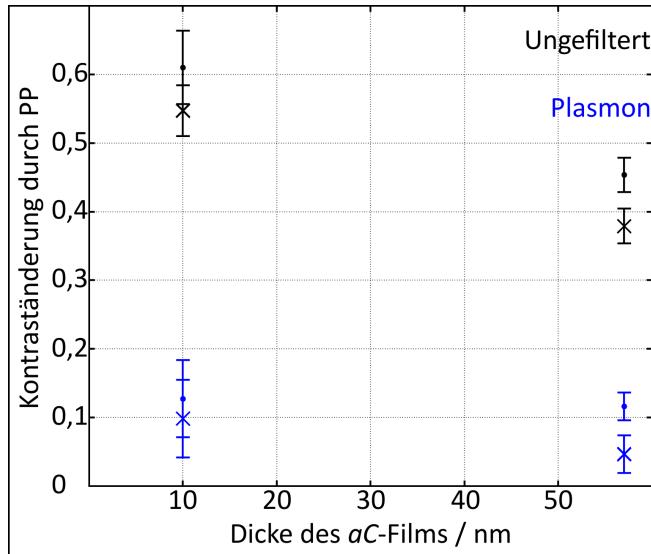
**Abbildung 8.6.:** Kontrastanalyse der NP in den auf den *aC*-Plasmonenverlust gefilterten Aufnahmen (Abbildung 8.4 und 8.5) für eine angelegte Spannung von  $U_{PP} = 0$  V (schwarz) und 5 V (blau) in Abhängigkeit der Größe der NP. Die Fehlerbalken stammen von der Größenverteilung der NP (horizontal) und dem Rauschen in den Aufnahmen (vertikal). Der Kontrast unterscheidet sich teilweise deutlich zwischen NP auf der (a,c) Unterseite und (b,d) Oberseite des *aC*-Films mit einer Dicke von (a-b) 10 nm und (c,d) 57 nm.

für den kohärenten Beitrag zum Bildkontrast.  $\Delta K$  hat in den Serien mit dem 10 nm dicken *aC*-Film einen von der Größe und Position der NP nahezu unabhängigen Wert von  $\approx 0,1$  (Abbildung 8.6a und b). Ein deutlicher Unterschied von  $\Delta K$  im Bezug auf die Position der NP ist für den 57 nm dicken Film zu erkennen (Abbildung 8.6c und d). Mit  $\Delta K \approx 0,1$  ist für die NP auf der Unterseite des Films ein deutlich größerer Kontrastunterschied zu erkennen als auf der Oberseite ( $\Delta K \leq 0,05$ ).

- Betrachtet man ausschließlich die Kontraste bei 0 V, so fällt auf, dass die NP vornehmlich und insbesondere in Verbindung mit dem *aC*-Film mit 57 nm Dicke, auf der Unterseite des Films dunkler erscheinen als auf der Oberseite.
- Die Größenabhängigkeit des Kontrastes bei 0 V hängt von der Dicke des *aC*-Films ab. Die NP erscheinen auf Unter- und Oberseite des 10 nm dicken Films mit steigender Größe dunkler, während der Kontrast für den 57 nm dicken Film mit der Größe oszilliert.
- Eine Besonderheit stellen die kleinen NP auf der Oberseite des *aC*-Films mit 10 nm Dicke dar, denn sie erscheinen bereits für 0 V hell.  $\Delta K \approx 0,1$  ist jedoch mit den kleinen NP auf der Unterseite des Films vergleichbar.
- Aufgrund des verminderten Rauschens in den Aufnahmen mit dem 57 nm dicken Film sind die vertikalen Fehlerbalken in Abbildung 8.6c und d klein.

Neben der Analyse der NP in den einzelnen EFTEM-Aufnahmen ist auch ein Vergleich zu den ungefilterten Aufnahmen möglich. Dieser geschieht in Abbildung 8.7 anhand der durch die PP induzierten Kontraständerung  $\Delta K$  der kleinen NP (2-4 nm). Die großen NP werden nicht berücksichtigt, da sie teilweise mit stark inhomogenem Kontrast erscheinen. Die Werte für den Kontrast in Abbildung 8.6 beschreiben die großen NP daher nur näherungsweise.  $\Delta K$  der kleinen NP ist in Abbildung 8.7 in Abhängigkeit von der verwendeten Dicke des *aC*-Films für die NP auf der Unter- (.) und Oberseite (x) aufgetragen.

$\Delta K$  ist in den auf den *aC*-Plasmonenverlust gefilterten Aufnahmen (blau) deutlich geringer als in den ungefilterten Aufnahmen (schwarz). Unabhängig von der Verwendung des Energiefilters und der Dicke des *aC*-Films ist die Kontraständerung der NP auf der Unterseite des Films stets größer als auf der Oberseite. Durch Verwendung des 57 nm dicken *aC*-Films verringert sich  $\Delta K$  in den ungefilterten Aufnahmen um  $\approx 30\%$  für beide Positionen der NP. In den EFTEM-Aufnahmen sinkt  $\Delta K$  hingegen nur mit der Dicke des Films, wenn sich die NP auf der Oberseite befinden.



**Abbildung 8.7.:** Vergleich der durch die PP induzierten Kontraständerung  $\Delta K$  in ungefilterten (schwarz) und *aC*-Plasmon gefilterten Aufnahmen (blau).  $\Delta K$  ist für die Aufnahmen mit NP auf der Unter- ( $\cdot$ ) und Oberseite ( $\times$ ) aufgetragen.

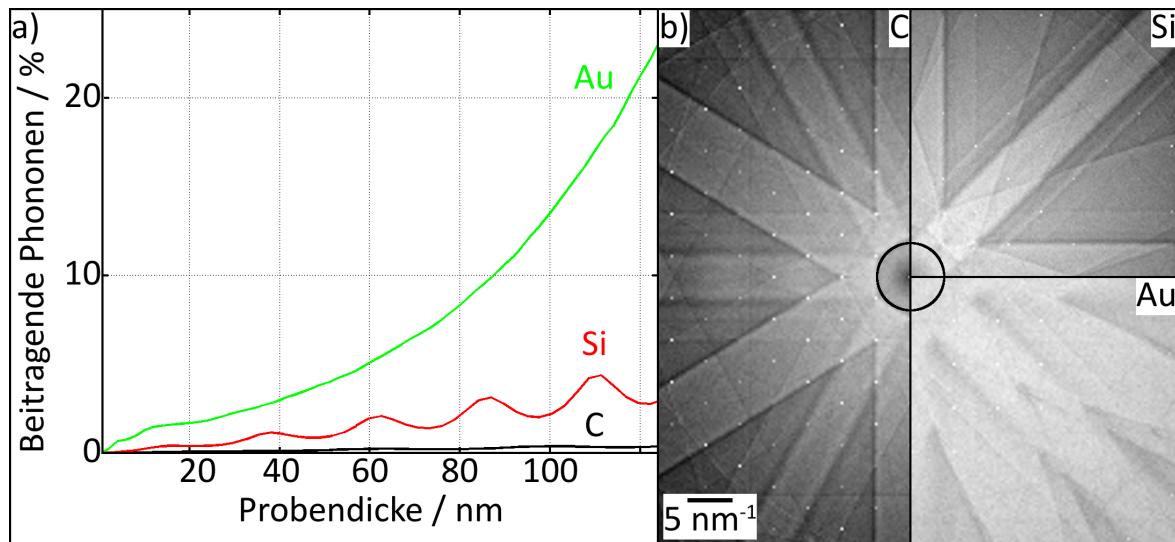
## 8.3. Diskussion

Die qualitative und quantitative Analyse der EFTEM-Aufnahmen mit und ohne Zach-PP aus dem vorhergehenden Abschnitt deutet auf vorhandenen Phasenkontrast in Verbindung mit inelastischer Streuung hin. Insbesondere die durch die PP induzierte Kontraständerung  $\Delta K$  in den EFTEM-Aufnahmen ist ein Anzeichen auf kohärente Beiträge zum Bildkontrast. Der Kontrast der NP wird jedoch von einigen Effekten beeinflusst, welche in den folgenden Abschnitten diskutiert werden. Unter Berücksichtigung dieser Effekte ist die beobachtete Kontraständerung  $\Delta K$  klar einem kohärenten Beitrag zuzuordnen. Der Unterschied in  $\Delta K$  zwischen den NP auf der Unter- bzw. Oberseite des 57 nm dicken *aC*-Films kann schließlich durch eine Betrachtung der Kohärenz in Verbindung mit der inelastischen Streuung erklärt werden.

### 8.3.1. Beiträge von elastischer und inelastischer Streuung

Sowohl elastische als auch inelastische Streuung tragen zum Kontrast der NP in den EFTEM-Aufnahmen bei. Die *aC*-Filme weisen eine geringe Rauigkeit auf und verursachen dadurch einen Hintergrund mit homogener Helligkeit, dessen Intensität für den 57 nm dicken Film deutlich erhöht ist. Die *Au*-NP selbst tragen nicht zum inelastischen Signal der EFTEM-Aufnahmen bei, besitzen aber eine *C* enthaltende Hülle [Shang2012]. Diese verursacht zusätzliche inelastische Streuung in den gefilterten Energiebereich und erscheint als heller Rand der NP auf dem *aC*-Film mit einer Dicke von 10 nm (Abbildung 8.4). Der Beitrag der Hülle ist im Vergleich zum 57 nm dicken Film vernachlässigbar klein, weshalb die Hülle der NP in Abbildung 8.5 nicht zu erkennen ist.

Neben inelastischer Streuung trägt auch elastische Streuung und Beugung zum Bildkontrast bei. Insbesondere die schweren *Au*-Atome streuen stark und verringern die lokale Bildinten-

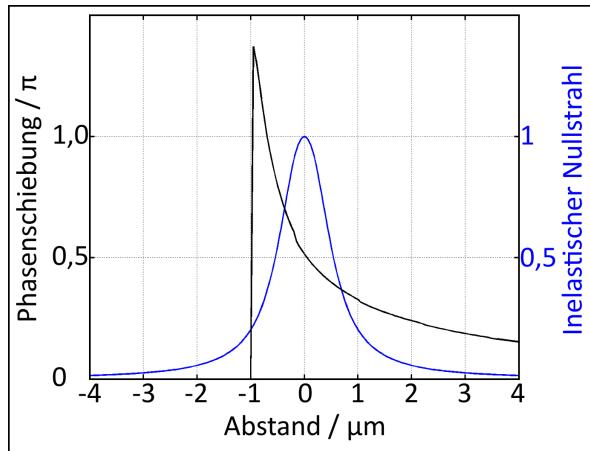


**Abbildung 8.8.:** (a) Prozentualer Beitrag durch Streuung an Phononen für *Au* (grüne Linie), *Si* (rot) und Graphit (*C*, schwarz) berechnet durch *frozen-lattice* Simulationen in Abhängigkeit der Probendicke. (b) Simulierte Diffraktogramme eines 57 nm dicken Films aus kristallinem *C*, *Si* und *Au* in [001]-Zonenachse zeigen diskrete Bragg-Reflexe. Der größte Anteil der Phononenstreuung, welche sich als heller Kontrast zwischen den Reflexen manifestiert, liegt außerhalb der Objektivblende (schwarzer Ring).

sität. Bei Betrachtung der Beugung an den NP ist eine Differenzierung nach der Position der NP zu tätigen. Befinden sich die NP auf der Oberseite des Films, so werden sie mit einer ebenen Welle mit einer definierten Einstrahlrichtung beleuchtet, weshalb die Bragg-Bedingung nur für wenige Kristallebenen erfüllt ist. Sind die NP hingegen auf der Unterseite des Films lokalisiert, ergibt sich ein anderes Bild. Durch die inelastische Streuung im Film treffen die Elektronen mit einer isotropen Winkelverteilung auf das NP, so dass die Bragg-Bedingung für deutlich mehr Kristallebenen erfüllt ist. Dieser Effekt führt dazu, dass die NP auf der Unterseite des *aC*-Films, insbesondere für eine Dicke von 57 nm, dunkler erscheinen als auf der Oberseite. Dieser Effekt ist sowohl in der Kontrastanalyse der EFTEM- (Abbildung 8.6) als auch im  $\Delta K$  der ungefilterten Aufnahmen (Abbildung 8.7) zu erkennen.

Bisher wurden die Beiträge durch Phononenstreuung zum Bildkontrast vernachlässigt, was sich bei einer Betrachtung von Abbildung 8.8 als zulässige Annahme erweist. Mit Hilfe von *frozen-lattice* Simulationen durch das STEM-SIM-Programm [Rosenauer2007] wurde der Prozentsatz der zum Bild beitragenden Elektronen mit Phononenverlust bei Verwendung einer Objektivblende mit einem Durchmesser von 90  $\mu\text{m}$  berechnet (Abbildung 8.8a) [Dries]. Während der Prozentsatz bis über 20% für einen *Au*-Film mit einer Dicke von 120 nm ansteigt, sind für *Si* Werte unter 5% zu erwarten. Für Graphit (*C*) ist der Beitrag mit etwa 1% vernachlässigbar gering.

Der Grund für den geringen Beitrag der Phononenstreuung wird anhand von Abbildung 8.8b ersichtlich. Die Diffraktogramme von simulierten Aufnahmen eines 57 nm dicken Films aus *C*, *Au* oder *Si* zeigen diskrete Reflexe, welche durch Bragg-Beugung an den kristallinen Filmen in [001]-Zonenachse entstehen. Die diffuse Intensität dazwischen wird durch Phononenstreuung generiert und steigt mit der Ordnungszahl des Elements an. Innerhalb des schwarzen Kreises,



**Abbildung 8.9.:** Auftragung von inelastischem Nullstrahl nach Streuung an einem *aC*-Plasmon (blau) und inhomogener Phasenschiebung entlang des Steges der Zach-PP (schwarz). Der inelastische Nullstrahl ist stark verbreitert und über einen großen Bereich in der BFP ausgedehnt, in welchem die Phasenschiebung stark variiert.

welcher die Objektivblende symbolisiert, liegt jedoch gerade für *C* kaum Intensität. Daher ist die Vernachlässigung des Beitrags der Phononenstreuung zu den EFTEM-Aufnahmen mit PP aus dem vorhergehenden Abschnitt gerechtfertigt.

### 8.3.2. Verbreiterung des Nullstrahls

Aufgrund der Filterung auf den *aC*-Plasmonenverlust tragen ausschließlich Elektronen zum Abbildungsprozess bei, welche einem inelastischen Streuprozess unterworfen sind. Der Nullstrahl in der BFP besteht folglich nicht mehr aus ungestreutem, sondern aus einfach inelastisch gestreuten Elektronen. Die Winkelverteilung des neuen, inelastischen Nullstrahls ist durch den differentiellen Wirkungsquerschnitt der Plasmonenstreuung gegeben. Im Anhang A6 wird die Winkelverteilung theoretisch berechnet und mit experimentellen Ergebnissen verglichen. Abbildung 8.9 zeigt die resultierende Form des inelastischen Nullstrahls (blaue Kurve) in der BFP. In Verbindung mit dem Verlauf der inhomogenen Phasenschiebung der Zach-PP (schwarze Kurve in Abbildung 8.9) ist erkennbar, dass der inelastische Nullstrahl über einen großen Bereich ausgedehnt ist.

In Abschnitt 4.3.2 wurde die Dämpfung von Phasenkontrast ( $E_{PP}$ ) durch die Variation der Phasenschiebung über einen ausgedehnten elastischen Nullstrahl gemäß Gleichung 4.1 analysiert (s. Abbildung 4.9). Mit der Form des inelastischen Nullstrahls aus Abbildung 8.9 ergibt sich  $E_{PP} \approx 0,5$ . Dies entspricht einer Reduzierung des erreichbaren Phasenkontrasts von 50%. Verglichen mit einer Dämpfung von weniger als 10% für einen realistischen elastischen Nullstrahl ist der erreichbare Phasenkontrast in EFTEM-Aufnahmen mit Zach-PP aufgrund des inhomogenen Potentials folglich stark verringert.

Neben der erhöhten Dämpfung des Phasenkontrasts führt der verbreiterte Nullstrahl auch zu einer Verstärkung des Linseneffekts (Abschnitt 4.3.3). Die Elektronen des inelastischen Nullstrahls werden demnach je nach ihrem Streuwinkel unterschiedlich stark durch das axiale Feld der Zach-PP abgelenkt und im Bild überlagert. Dadurch kann sich der erreichbare

Bildkontrast in EFTEM-Aufnahmen mit Zach-PP weiter verringern.

Sowohl der Linseneffekt als auch die Dämpfung des Phasenkontrasts durch den verbreiterten inelastischen Nullstrahl sorgen für die deutlich reduzierten Kontraste der NP in den EFTEM-Aufnahmen im Vergleich zu den ungefilterten Aufnahmen (Abbildung 8.6). Auch das niedrige beobachtete  $\Delta K$  in den EFTEM-Aufnahmen kann diesem Effekt zugeschrieben werden (Abbildung 8.7).

### 8.3.3. Einfluss der Kontrasttransferfunktion

Da in den EFTEM-Aufnahmen die Schlitzblende des Energiefilters manuell positioniert wurde, tritt aufgrund der chromatischen Aberration ein zusätzlicher Defokus im Vergleich zum ungefilterten Fall auf, welcher die CTF und dadurch den Kontrast der NP beeinflusst. Eine reine Betrachtung der PCTF ist aufgrund des vorhandenen Amplitudenkontrastes der NP nicht ausreichend. Der Einfluss des veränderten Defokus wird durch die Simulation von Phasenkontrastaufnahmen anhand von Wellenfunktionen mit *Au*-NP analysiert. Dabei ist das inhomogene Potential der Zach-PP und die komplette CTF zu berücksichtigen. Eine detaillierte Beschreibung der durchgeführten Simulationen ist in Anhang A2 gegeben.

Als Ergebnis der Simulationen ergibt sich eine Reduzierung von  $\Delta K$  der kleinen NP um 10% bei einer Erhöhung des Defokus von  $\Delta f = 400$  nm (ungefiltert) auf  $\Delta f = 1000$  nm (EFTEM). Der niedrige Wert von  $\Delta K$  in den EFTEM-Aufnahmen (Abbildung 8.7) kann daher zum Teil auf die durch die chromatische Aberration induzierte Erhöhung des Defokus zurückgeführt werden.

Neben dem erhöhten Defokus führt die chromatische Aberration auch zu einem zusätzlichen *focal spread*  $\Delta(\delta E) \approx 80$  nm. Die dadurch induzierte stärkere Dämpfung durch die zeitliche Envelope (Gleichung 2.13) ist jedoch zumindest für die kleinen NP vernachlässigbar klein und kommt erst bei größeren NP zum Tragen.

### 8.3.4. Kohärenz und inelastische Streuung

Die in den vorhergehenden Abschnitten beschriebenen Effekte erlauben die Erklärung nahezu aller experimentell beobachteten Kontraste in den EFTEM-Aufnahmen mit PP (s. Abschnitt 8.2.3). Einzig die starke Reduktion von  $\Delta K$  der kleinen NP auf der Oberseite des 57 nm dicken *aC*-Films bleibt zunächst unklar. Eine Erklärung bietet jedoch die Betrachtung der Kohärenz in Verbindung mit der inelastischen Streuung. Dazu werden die in Abschnitt 8.1 beschriebenen Eigenschaften der Kohärenz auf die hier untersuchte Modellprobe übertragen. Befinden sich die NP auf der Unterseite des *aC*-Films findet der inelastische Streuprozess zuerst statt. Die NP werden durch eine neu generierte Welle mit reduzierter Kohärenzbreite von  $>10$  nm beleuchtet. Die Abmessungen der kleinen NP (2-4 nm) liegen allerdings deutlich unterhalb dieser Kohärenzbreite, weshalb eine kohärente Abbildung der NP auf der Unterseite des *aC*-Films möglich ist. Die Kohärenzbreite der neu generierten Welle hängt nicht von der Dicke des Films ab, weshalb  $\Delta K = 0,13$  für den 10 nm dicken Film nur geringfügig auf  $\Delta K = 0,12$  (57 nm) sinkt (Abbildung 8.7). Elastischer Phasenkontrast von kleinen Objekten in EFTEM-Aufnahmen ist daher möglich, wenn sich diese auf der Unterseite der Probe

befinden. Die Reduktion von  $\Delta K$  im Vergleich zu den ungefilterten Aufnahmen hat ihre Ursache in den oben beschriebenen Effekten (Verbreiterung des Nullstrahls, zusätzlicher Defokus, Linseneffekt), ist jedoch nicht durch einen vom inelastischen Streuprozess induzierten Kohärenzverlust begründet.

Ein anderes Bild ergibt sich bei Betrachtung der EFTEM-Aufnahmen mit den NP auf der Oberseite des Films. Während für den 10 nm dicken Film eine vergleichbare Kontraständerung  $\Delta K = 0,1$  zu den Aufnahmen mit den NP auf der Unterseite beobachtet wird, ist  $\Delta K = 0,05$  für den 57 nm dicken Film stark reduziert. Eine plausible Erklärung bietet die anschauliche Betrachtung des inelastischen Streuprozesses als quantenmechanische Messung.

Der elastische Streuprozess im NP, welches auf der Oberseite des Films lokalisiert ist, erzeugt eine Trennung der Welle in einen elastisch gestreuten und ungestreuten Anteil. Bei der Propagation der Welle durch den *aC*-Film erfolgt eine räumliche Separierung beider Anteile, welche mit steigender Dicke des Films zunimmt. Der nachfolgende inelastische Streuprozess stellt nun eine quantenmechanische Messung dar, welche den Pfad des Elektrons (im NP ungestreut oder gestreut) registriert. Dadurch verliert die Welle an Unbestimmtheit, was die Kohärenz reduziert. Dieser Effekt ist bei dem 10 nm dicken Film vernachlässigbar, da die Welle nur eine sehr kurze Distanz durch den Film propagierte, ehe der inelastische Streuprozess erfolgt. Im 57 nm dicken Film ist diese Distanz deutlich erhöht, weshalb hier die reduzierte Kohärenz zu beobachten ist.

### 8.3.5. Schlussfolgerung

Die durchgeführten Experimente mit und ohne Zach-PP zeigen, dass Phasenkontrast in EFTEM-Aufnahmen existiert. Einige Einschränkungen sind jedoch zu beachten:

- Die Verwendung einer PP zur Verstärkung von Phasenkontrast in EFTEM-Aufnahmen ist aufgrund der Verbreiterung des Nullstrahls in der BFP nicht vielversprechend.
- Im Hinblick auf Objekte mit Ausdehnungen größer als die Kohärenzbreite der inelastischen Streuung ist mit einer Reduzierung des erreichbaren Kontrastes zu rechnen.
- Der *top-bottom* Effekt, welcher in der Regel erst bei sehr dicken Proben greift, ist zur Beobachtung von Phasenkontrast auch auf dünne Proben auszuweiten. Für eine kontrastreiche Abbildung in EFTEM-Aufnahmen sollte das Objekt auf der Unterseite der Probe lokalisiert sein.



## 9. Zusammenfassung

Der schwache Kontrast von Objekten aus Biologie und Medizin war die Motivation für die Entwicklung von Phasenplatten (PP) für die Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) im letzten Jahrzehnt. Durch die Induzierung einer relativen Phasenschiebung zwischen gestreuten und ungestreuten Anteilen der Elektronenwelle in der hinteren Brennebene der Objektivlinse (BFP) erlauben PP die Erzeugung von Phasenkontrast unter fokussierten Bedingungen. Während theoretische Konzepte bereits früh bekannt waren [Boersch1947], dauerte es bis ins 21. Jahrhundert, ehe Experimente mit PP realisiert werden konnten [Danev2001b]. Beeindruckende Ergebnisse konnten seither mit filmbasierten PP erzielt werden [Danev2008, Dai2014, Danev2014], welche das mittlere innere Potential (MIP) eines dünnen Films zur Erzeugung der benötigten Phasenschiebung ausnutzen. Durch die Verwendung eines elektrostatischen Potentials bieten Boersch-PP eine variable Phasenschiebung, prägen dem Bildentstehungsprozess jedoch aufgrund ihrer Struktur unerwünschte Artefakte auf [Schultheiss2006]. Die Zach-PP, bestehend aus nur einem tragenden Steg, minimiert diese Artefakte, ist aber wie alle anderen PP störender Kontamination und Aufladung ausgesetzt [Schultheiss2010].

Die vorliegende Arbeit befasst sich mit der elektrostatischen Zach-PP und hatte deren Weiterentwicklung sowie ein tieferes Verständnis ihrer Anwendung in der TEM zum Ziel. Auch wenn in Vorarbeiten die prinzipielle Funktionsweise der Zach-PP bereits gezeigt werden konnte, blieben einige wissenschaftliche Fragestellungen noch unbeantwortet.

Die Herstellung einer Zach-PP beruht auf einem komplexen Fabrikationsprozess und ist essentiell für eine erfolgreiche Anwendung in einem Transmissionselektronenmikroskop.

- Trotz der Komplexität des Fabrikationsprozesses gelang in dieser Arbeit die Einführung eines standardisierten Verfahrens, welches die Herstellung von Zach-PP mit kleinsten Dimensionen in Verbindung mit einer akzeptablen Ausschussquote erlaubt.
- Versuche zur Optimierung des Verfahrens zeigten mögliche Alternativen und weiteres Verbesserungspotential auf.

Die elektrostatische Zach-PP erzeugt die benötigte Phasenschiebung in der BFP mit Hilfe eines inhomogenen elektrostatischen Potentials. Dieses hat, zusammen mit dem Steg der PP, Auswirkungen auf den Bildentstehungsprozess. Ein Ziel dieser Arbeit bestand darin, eine Verbindung zwischen dem beobachtbaren Kontrast in Phasenkontrastaufnahmen und Eigenschaften der Zach-PP herzustellen. Diese geschah mit Hilfe der folgenden Methoden:

- Der Kontrast in Phasenkontrastaufnahmen mit Zach-PP ist stark von Zusammensetzung und Größe des Objekts abhängig. Der Vergleich zwischen experimentellen Aufnahmen geeigneter Proben und entsprechenden Simulationen erlaubt die klare Zuordnung von Kontrasten zu Eigenschaften der Zach-PP.

- Zur Bewertung von Kontrasten in experimentellen Phasenkontrastaufnahmen ist eine nachträgliche Analyse der Abbildungsbedingungen erforderlich. Dazu wurde in der vorliegenden Arbeit ein automatisiertes Verfahren entwickelt, welches die Bestimmung von Defokus, Astigmatismus und Phasenschiebung in einzelnen, aber auch in Serien von Aufnahmen mit PP ermöglicht.

Folgende Ergebnisse, welche anhand der in dieser Arbeit durchgeführten Experimente und Simulationen erzielt wurden, erlauben ein tieferes Verständnis der Bildentstehung mit Zach-PP.

- Das inhomogene Potential der Zach-PP erfordert eine exakte Berücksichtigung und manifestiert sich in einer charakteristischen *Cut-on* Frequenz. Die *Cut-on* Frequenz liegt für die verwendeten Mikroskope zwischen  $\frac{1}{5}$  und  $\frac{1}{10}$  nm<sup>-1</sup>, was bedeutet, dass Objekte mit Abmessungen <5 nm artefaktfrei abgebildet werden, während der Kontrast größerer Objekte durch das inhomogene Potential beeinflusst wird.
- Die variable induzierte Phasenschiebung der Zach-PP ermöglicht eine Kontrastinversion beliebiger Objekte mit Abmessungen unterhalb der *Cut-on* Frequenz bei entsprechender Wahl von Defokus und angelegter Spannung.
- Die Blockade von Elektronen durch den Steg der Zach-PP verursacht den sogenannten *single-sideband* Effekt, welcher sich in von der Orientierung des Objekts abhängigem Kontrast niederschlägt.
- Die Anwendung der Zach-PP war bisher auf Transmissionselektronenmikroskope mit Feldemissionskathoden beschränkt. Da in der Biologie Geräte mit LaB<sub>6</sub>-Kathoden jedoch weit verbreitet sind, wurde die Funktionsweise der Zach-PP in dieser Arbeit auch in einem solchen Mikroskop nachgewiesen.
- Zur Optimierung der *Cut-on* Frequenz ist die Vergrößerung der hinteren Brennebene mittels *diffraction magnifying unit* (DMU) von Vorteil. Aufgrund verstärkter Kontamination und Aufladung gelang es jedoch nicht, die erfolgreiche Anwendung einer Zach-PP in einer DMU zu demonstrieren.

Elektrostatische PP besitzen zwei grundlegende Vorteile gegenüber filmbasierten PP: Die Dämpfung des Phasenkontrasttransfers durch Streuung von Elektronen im Film entfällt, so dass die Auflösung des Mikroskops nicht durch den Einsatz einer PP verringert wird.

- Die in der vorliegenden Arbeit durchgeführten Experimente an einkristallinen Si-Proben zur hochauflösten Transmissionselektronenmikroskopie (HRTEM) mit PP zeigen, dass die Auflösung des Mikroskops nicht beeinträchtigt wird.
- Durch die Analyse von Reflexintensitäten wurde eine sehr gute Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment gefunden.

Der zweite Vorteil elektrostatischer PP ist die einfache Variation der induzierten Phasenschiebung durch Änderung der angelegten Spannung. Dadurch sind elektrostatische PP für die Objektwellenrekonstruktion prädestiniert. Diese ist häufig erforderlich, da die Interpretation einzelner Phasenkontrastaufnahmen durch die Vermischung von Amplitude und Phase der Wellenfunktion im Bildentstehungsprozess oft keine verlässlichen Ergebnisse liefert.

- Die erfolgreiche Anwendung der Objektwellenrekonstruktion anhand von *Au*-Nanopartikeln (NP) zeigt die Funktionsweise der verwendeten Methode auch in einem Transmissionselektronenmikroskop mit *LaB<sub>6</sub>*-Kathode.
- Durch einen Vergleich mit Simulationen und Daten aus der Literatur konnten die durch die Rekonstruktion erzielten Werte für das mittlere innere Potential (MIP) der *Au*-NP verifiziert werden.

Inelastische Streuung ist in der TEM unvermeidlich und reduziert in der Regel den erreichbaren Kontrast in Phasenkontrastaufnahmen. Jüngste Experimente vor allem in der Elektronen-holografie zeigten jedoch, dass Phasenkontrast auch in Verbindung mit inelastischer Streuung realisierbar ist. Die in dieser Arbeit durchgeführten Experimente mit dem Energiefilter des Zeiss 912Ω und einer Zach-PP lieferten folgende Ergebnisse.

- Die Anwendung der Zach-PP in der energiegefilterten Transmissionselektronenmikroskopie (EFTEM) zeigt die Möglichkeit der Entstehung von Phasenkontrast in Verbindung mit inelastischer Plasmonenstreuung. Der Phasenkontrast ist jedoch, verglichen mit dem elastischen Fall, deutlich verringert.
- Aufgrund des stark verbreiterten Nullstrahls aus inelastisch gestreuten Elektronen eignen sich PP nur bedingt zur Verstärkung von Phasenkontrast in EFTEM-Aufnahmen.
- Zur kontrastreichen Abbildung mit Phasenkontrast in EFTEM-Aufnahmen sollten Objekte stets auf der Unterseite der Probe lokalisiert sein.

Die in dieser Arbeit durchgeführten Experimente und Simulationen vermitteln ein tieferes Verständnis der Zach-PP und ihrer Eigenschaften. Die künftige Forschung mit elektrostatischen PP im Allgemeinen und Zach-PP im Speziellen sollte sich auf folgende Aspekte konzentrieren:

- Ein wichtiges Ziel ist die Verringerung und idealerweise komplette Vermeidung von Kontamination und Aufladung. In Verbindung mit der DMU ist dies zwingend erforderlich, um bei reduzierter *Cut-on* Frequenz größere Objekte mit Phasenkontrast abbilden zu können.
- Insbesondere im Hinblick auf die HRTEM und die Objektwellenrekonstruktion ist die Anwendung der PP in einem modernen Transmissionselektronenmikroskop mit *C<sub>S</sub>*-Korrektor von Vorteil.

- Die Entwicklung einer automatisierten Positionierung in der BFP ist anzustreben, um die Anwendung der PP zu vereinfachen und diese auch unerfahrenen Nutzern zugänglich zu machen.
- Der Einsatz einer elektrostatischen PP in der Tomografie erlaubt potentiell eine direkt interpretierbare Rekonstruktion des dreidimensionalen Objekts.

## Literaturverzeichnis

- [Abbe1873] E. Abbe. Beitraege zur Theorie des Mikroskops und der mikroskopischen Wahrnehmung. *Archiv für mikroskopische Anatomie*, 9:413–468, 1873.
- [Aharonov1959] Y. Aharonov und D. Bohm. Significance of Electromagnetic Potentials in the Quantum Theory. *Physical Review*, 115(3):485–491, 1959.
- [Alloyeau2010] D. Alloyeau, W. K. Hsieh, E. H. Anderson, L. Hilken, G. Benner, X. Meng, F. R. Chen, und C. Kisielowski. Imaging of soft and hard materials using a Boersch phase plate in a transmission electron microscope. *Ultramicroscopy*, 110(5):563–570, 2010.
- [Badde1970] H. G. Badde und L. Reimer. Der Einfluß einer streuenden Phasenplatte auf das elektronenmikroskopische Bild. *Zeitschrift für Naturforschung*, 25a:760–765, 1970.
- [Barthel2010] J. Barthel und A. Thust. Aberration measurement in HRTEM: implementation and diagnostic use of numerical procedures for the highly precise recognition of diffractogram patterns. *Ultramicroscopy*, 111(1):27–46, 2010.
- [Barton2011] B. Barton, D. Rhinow, A. Walter, R. Schröder, G. Benner, E. Majorovits, M. Matijevic, H. Niebel, H. Müller, M. Haider, M. Lacher, S. Schmitz, P. Holik, und W. Kühlbrandt. In-focus electron microscopy of frozen-hydrated biological samples with a Boersch phase plate. *Ultramicroscopy*, 111(12):1696–1705, 2011.
- [Berger1988] S. D. Berger, D. R. McKenzie, und P. J. Martin. EELS analysis of vacuum arc-deposited diamond-like films. *Philosophical Magazine Letters*, 57(6):285–290, 1988.
- [Boersch1947] H. Boersch. Über die Kontraste von Atomen im Elektronenmikroskop. *Zeitschrift für Naturforschung*, 2a:615–633, 1947.
- [Broglie1970] Louis de Broglie. The Reinterpretation of Wave Mechanics. *Foundations of Physics*, 1(1):5–15, 1970.
- [Buijsse2011] Bart Buijsse, van Laarhoven, Frank M H M, Andreas K. Schmid, Rossanna Cambie, Stefano Cabrini, Jian Jin, und Robert M. Glaeser. Design of a hybrid double-sideband/single-sideband (schlieren) objective aperture

- suitable for electron microscopy. *Ultramicroscopy*, 111(12):1688–1695, 2011.
- [Cambie2007] Rossana Cambie, Kenneth H. Downing, Dieter Typke, Robert M. Glaeser, und Jian Jin. Design of a microfabricated, two-electrode phase-contrast element suitable for electron microscopy. *Ultramicroscopy*, 107(4-5):329–339, 2007.
- [Coene1996] W.M.J. Coene, A. Thust, Op de Beeck, M., und D. van Dyck. Maximum-likelihood method for focus-variation image reconstruction in high resolution transmission electron microscopy. *Ultramicroscopy*, 64(1-4):109–135, 1996.
- [Dai2014] Wei Dai, Caroline Fu, Htet A. Khant, Steven J. Ludtke, Michael F. Schmid, und Wah Chiu. Zernike phase-contrast electron cryotomography applied to marine cyanobacteria infected with cyanophages. *Nature Protocols*, 9(11):2630–2642, 2014.
- [Danev2001] Radostin Danev und Kuniaki Nagayama. Complex Observation in Electron Microscopy. II. Direct Visualization of Phases and Amplitudes of Exit Wave Functions. *Journal of the Physical Society of Japan*, 70(3):696–702, 2001.
- [Danev2001b] Radostin Danev und Kuniaki Nagayama. Transmission electron microscopy with Zernike phase plate. *Ultramicroscopy*, 88(4):243–252, 2001.
- [Danev2002] Radostin Danev, H. Okawara, N. Usuda, K. Kametani, und Kuniaki Nagayama. A Novel Phase-contrast Transmission Electron Microscopy Producing High-contrast Topographic Images of Weak objects. *Journal of Biological Physics*, 28:627–635, 2002.
- [Danev2004] Radostin Danev und Kuniaki Nagayama. 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, 2004.
- [Danev2008] Radostin Danev und Kuniaki Nagayama. Single particle analysis based on Zernike phase contrast transmission electron microscopy. *Journal of Structural Biology*, 161(2):211–218, 2008.
- [Danev2009] Radostin Danev, Robert M. Glaeser, und Kuniaki Nagayama. Practical factors affecting the performance of a thin-film phase plate for transmission electron microscopy. *Ultramicroscopy*, 109(4):312–325, 2009.
- [Danev2014] Radostin Danev, Bart Buijsse, Maryam Khoshouei, Jürgen M. Plitzko, und Wolfgang Baumeister. Volta potential phase plate for in-focus phase contrast transmission electron microscopy. *Proceedings of the National*

- Academy of Sciences of the United States of America*, 111(44):15635–15640, 2014.
- [Danov2001] Krassimir Danov, Radostin Danev, und Kuniaki Nagayama. Electric charging of thin films measured using the contrast transfer function. *Ultramicroscopy*, 87(1-2):45–54, 2001.
- [Danov2002] Krassimir Danov, Radostin Danev, und Kuniaki Nagayama. Reconstruction of the electric charge density in thin films from the contrast transfer function measurements. *Ultramicroscopy*, 90(2-3):85–95, 2002.
- [Davisson1927] C. Davisson und L. H. Germer. Diffraction of Electrons by a Crystal of Nickel. *Physical Review*, 1927.
- [Doyle1968] P. A. Doyle und P. S. Turner. Relativistic Hartree–Fock X-ray and electron scattering factors. *Acta Crystallographica Section A*, 24(3):390–397, 1968.
- [Dries] Manuel Dries. Persönliche Mitteilung.
- [Dries2011] M. Dries, K. Schultheiss, B. Gamm, A. Rosenauer, R. R. Schröder, und D. Gerthsen. Object-wave reconstruction by carbon film-based Zernike- and Hilbert-phase plate microscopy: a theoretical study not restricted to weak-phase objects. *Ultramicroscopy*, 111(2):159–168, 2011.
- [Dries2014] M. Dries, S. Hettler, B. Gamm, E. Müller, W. Send, K. Müller, A. Rosenauer, und D. Gerthsen. A nanocrystalline Hilbert phase-plate for phase-contrast transmission electron microscopy. *Ultramicroscopy*, 139:29–37, 2014.
- [Edgcombe2012] C. J. Edgcombe, A. Ionescu, J. C. Loudon, A. M. Blackburn, H. Kurebayashi, und Barnes, C H W. Characterisation of ferromagnetic rings for Zernike phase plates using the Aharonov-Bohm effect. *Ultramicroscopy*, 120:78–85, 2012.
- [Egerton2011] R. F. Egerton. *Electron Energy-Loss Spectroscopy in the Electron Microscope*. Springer, New York, 3rd edition, 2011.
- [Frindt2013] Nicole Frindt. *Development and implementation of electrostatic Zach phase plates for phase contrast transmission electron microscopy*. Dissertation, Universität Heidelberg, 2013.
- [Frindt2014] Nicole Frindt, Marco Oster, Simon Hettler, Björn Gamm, Levin Dieterle, Wolfgang Kowalsky, Dagmar Gerthsen, und Rasmus R. Schröder. In-focus electrostatic Zach phase plate imaging for transmission electron microscopy with tunable phase contrast of frozen hydrated biological samples. *Microscopy and Microanalysis*, 20(1):175–183, 2014.

- [Fukuda2009] Yoshiyuki Fukuda, Yugo Fukazawa, Radostin Danev, Ryuichi Shigemoto, und Kuniaki Nagayama. Tuning of the Zernike phase-plate for visualization of detailed ultrastructure in complex biological specimens. *Journal of Structural Biology*, 168(3):476–484, 2009.
- [Gamm2010] B. Gamm, M. Dries, K. Schultheiss, H. Blank, A. Rosenauer, R. R. Schröder, und D. Gerthsen. Object wave reconstruction by phase-plate transmission electron microscopy. *Ultramicroscopy*, 110(7):807–814, 2010.
- [Giannuzzi2005] Lucille A. Giannuzzi und F. A. Stevie. *Introduction to focused ion beams: Instrumentation, theory, techniques, and practice*. Springer, New York, 2005.
- [Glaeser2013] Robert M. Glaeser. Invited review article: Methods for imaging weak-phase objects in electron microscopy. *The Review of Scientific Instruments*, 84(11):111101, 2013.
- [Glaeser2013b] Robert M. Glaeser, Simone Sassolini, Rossana Cambie, Jian Jin, Stefano Cabrini, Andreas K. Schmid, Radostin Danev, Bart Buijsse, Roseann Csencsits, Kenneth H. Downing, David M. Larson, Dieter Typke, und B. G. Han. Minimizing electrostatic charging of an aperture used to produce in-focus phase contrast in the TEM. *Ultramicroscopy*, 135:6–15, 2013.
- [Goswami1982] A. Goswami und N. D. Lisgarten. The measurement of inner potentials for copper, silver and gold. *Journal of Physics C: Solid State Physics*, 15(19):4217–4223, 1982.
- [Graef2003] Marc de Graef. *Introduction to Conventional Transmission Electron Microscopy*. Cambridge University Press, Cambridge, U.K., 2003.
- [Haider1998] Max Haider, Harald Rose, Stephan Uhlemann, Eugen Schwan, Bernd Kabiush, und Knut Urban. A spherical-aberration-corrected 200kV transmission electron microscope. *Ultramicroscopy*, 75(1):53–60, 1998.
- [Haider2010] M. Haider, P. Hartel, H. Müller, S. Uhlemann, und J. Zach. Information transfer in a TEM corrected for spherical and chromatic aberration. *Microscopy and Microanalysis*, 16(4):393–408, 2010.
- [Harman2010] George G. Harman. *Wire Bonding in Microelectronics*. New York: McGraw-Hill, 3rd edition, 2010.
- [Harscher1997] Alex Harscher, Hannes Lichte, und Joachim Mayer. Interference experiments with energy filtered electrons. *Ultramicroscopy*, 69(3):201–209, 1997.
- [Hettler2012] Simon Hettler, Björn Gamm, Manuel Dries, Nicole Frindt, Rasmus R. Schröder, und Dagmar Gerthsen. Improving fabrication and application

- of Zach phase plates for phase-contrast transmission electron microscopy. *Microscopy and Microanalysis*, 18(5):1010–1015, 2012.
- [Hettler2015] Simon Hettler, Jochen Wagner, Manuel Dries, Marco Oster, Christian Wacker, Rasmus R. Schröder, und Dagmar Gerthsen. On the role of inelastic scattering in phase-plate transmission electron microscopy. *Ultramicroscopy*, 2015.
- [Huang2006] Sen-Hui Huang, Wan-Jhih Wang, Chia-Seng Chang, Yeu-Kuang Hwu, Fan-Gang Tseng, Ji-Jung Kai, und Fu-Rong Chen. The fabrication and application of Zernike electrostatic phase plate. *Journal of Electron Microscopy*, 55(6):273–280, 2006.
- [Ichikawa2004] S. Ichikawa, T. Akita, K. Okazaki, K. Tanaka, und M. Kohyama. Electron Holographic Characterization of Nano-Hetero Interface Effect in Gold Catalysts. *MRS Proceedings*, 839, 2004.
- [Ishizuka1980] Kazuo Ishizuka. Contrast transfer of crystal images in TEM. *Ultramicroscopy*, 5(1-3):55–65, 1980.
- [Joensson1961] Claus Jönsson. Elektroneninterferenzen an mehreren kuenstlich hergestellten Feinspalten. *Zeitschrift für Physik*, 161:454–474, 1961.
- [Kanaya1958] Koichi Kanaya, Hisazo Kawakatsu, Kazuo Ito, und Haruo Yotsumoto. Experiment on the Electron Phase Microscope. *Journal of Applied Physics*, 29(7):1046, 1958.
- [Kimoto2003] Koji Kimoto und Yoshio Matsui. Experimental investigation of phase contrast formed by inelastically scattered electrons. *Ultramicroscopy*, 96(3-4):335–342, 2003.
- [Kirkland2004] Angus I. Kirkland und Rüdiger R. Meyer. "Indirect" high-resolution transmission electron microscopy: aberration measurement and wavefunction reconstruction. *Microscopy and Microanalysis*, 10(4):401–413, 2004.
- [Knoll1932] M. Knoll und E. Ruska. Das Elektronenmikroskop. *Zeitschrift für Physik*, 78:318–339, 1932.
- [Krivanek2014] Ondrej L. Krivanek, Tracy C. Lovejoy, Niklas Dellby, Toshihiro Aoki, R. W. Carpenter, Peter Rez, Emmanuel Soignard, Jiangtao Zhu, Philip E. Batson, Maureen J. Lagos, Ray F. Egerton, und Peter A. Crozier. Vibrational spectroscopy in the electron microscope. *Nature*, 514(7521):209–212, 2014.
- [Lichte2000] Hannes Lichte und Bert Freitag. Inelastic electron holography. *Ultramicroscopy*, 81(3-4):177–186, 2000.

- [Lichte2008] Hannes Lichte und Michael Lehmann. Electron holography—basics and applications. *Reports on Progress in Physics*, 71(1):016102, 2008.
- [Majorovits2007] E. Majorovits, B. Barton, K. Schultheiss, F. Pérez-Willard, D. Gerthsen, und R. R. Schröder. Optimizing phase contrast in transmission electron microscopy with an electrostatic (Boersch) phase plate. *Ultramicroscopy*, 107(2-3):213–226, 2007.
- [Malac2012] Marek Malac, Marco Beleggia, Masahiro Kawasaki, Peng Li, und Ray F. Egerton. Convenient contrast enhancement by a hole-free phase plate. *Ultramicroscopy*, 118:77–89, 2012.
- [Marko2013] Michael Marko, Xing Meng, Chyongere Hsieh, James Roussie, und Christopher Striemer. Methods for testing Zernike phase plates and a report on silicon-based phase plates with reduced charging and improved ageing characteristics. *Journal of Structural Biology*, 184(2):237–244, 2013.
- [Martin1989] J. M. Martin, J. L. Mansot, und M. Hallouis. Energy filtered electron microscopy (EFEM) of overbased reverse micelles. *Ultramicroscopy*, 30(3):321–328, 1989.
- [Matsumoto1996] Takao Matsumoto und Akira Tonomura. The phase constancy of electron waves traveling through Boersch’s electrostatic phase plate. *Ultramicroscopy*, 63(1):5–10, 1996.
- [Mele1984] T. C. Mele, J. Nulman, und J. P. Krusius. Selective and anisotropic reactive ion etch of LPCVD silicon nitride with CHF<sub>3</sub> based gases. *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures*, 2(4):684–687, 1984.
- [Midgley2009] Paul A. Midgley und Rafal E. Dunin-Borkowski. Electron tomography and holography in materials science. *Nature Materials*, 8(4):271–280, 2009.
- [Minoda2011] Hiroki Minoda, Tatsuhiro Okabe, und Hirofumi Iijima. 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, 2011.
- [Moellenstedt1956] G. Möllenstedt und H. Düker. Beobachtungen und Messungen an Biprisma-Interferenzen mit Elektronenwellen. *Zeitschrift für Physik*, 145(3):377–397, 1956.
- [Mueller2010] H. Müller, Jian Jin, R. Danev, J. Spence, H. Padmore, und R. M. Glaeser. Design of an electron microscope phase plate using a focused continuous-wave laser. *New Journal of Physics*, 12, 2010.

- [Parsons1972] D. F. Parsons und H. M. Johnson. Possibility of a Phase Contrast Electron Microscope. *Applied Optics*, 11(12):2840–2843, 1972.
- [Pfaff2013] Marina Pfaff, Philipp Müller, Pascal Bockstaller, Erich Müller, Jegadeesan Subbiah, Wong, W. W. H., Klein, M. F. G., Adam Kiersnowski, Sreenivasa Reddy Puniredd, Wojciech Pisula, Alexander Colsmann, Dagmar Gerthsen, und David John Jones. Bulk heterojunction nanomorphology of fluorenyl hexa-peri-hexabenzocoronene-fullerene blend films. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 5(22):11554–11562, 2013.
- [Popescu2007] Radian Popescu, Erich Müller, Matthias Wanner, Dagmar Gerthsen, Marco Schowalter, Andreas Rosenauer, Artur Böttcher, Daniel Löffler, und Patrick Weis. Increase of the mean inner Coulomb potential in Au clusters induced by surface tension and its implication for electron scattering. *Physical Review B*, 76(23), 2007.
- [Potapov2006] P. L. Potapov, H. Lichte, J. Verbeeck, und D. van Dyck. Experiments on inelastic electron holography. *Ultramicroscopy*, 106(11-12):1012–1018, 2006.
- [Potapov2007] P. L. Potapov, J. Verbeeck, P. Schattschneider, H. Lichte, und D. van Dyck. Inelastic electron holography as a variant of the Feynman thought experiment. *Ultramicroscopy*, 107(8):559–567, 2007.
- [Reimer1987] L. Reimer und M. Ross-Messemmer. Top-bottom effect in energy-selecting transmission electron microscopy. *Ultramicroscopy*, 21(4):385–387, 1987.
- [Reimer1998] L. Reimer. *Scanning Electron Microscopy. Physics of Image Formation and Microanalysis.*, volume 45 of *Springer series in optical sciences*. Springer, Berlin-Heidelberg, 2nd edition, 1998.
- [Roeder2011] F. Röder und H. Lichte. Inelastic electron holography – first results with surface plasmons. *The European Physical Journal Applied Physics*, 54(3):33504, 2011.
- [Rosenauer1998] A. Rosenauer, U. Fischer, D. Gerthsen, und A. Förster. Composition evaluation by lattice fringe analysis. *Ultramicroscopy*, 72(3-4):121–133, 1998.
- [Rosenauer1999] A. Rosenauer und D. Gerthsen. Composition evaluation by the lattice fringe analysis method using defocus series. *Ultramicroscopy*, 76(1-2):49–60, 1999.
- [Rosenauer2003] A. Rosenauer. *Transmission Electron Microscopy of Semiconductor Nanostructures: Analysis of Composition and Strain State*, volume 182 of *Springer Tracts in Modern Physics*. Springer, Berlin / Heidelberg, 2003.

- [Rosenauer2007] A. Rosenauer und M. Schowalter. STEMSIM-a New Software Tool for Simulation of STEM HAADF Z-Contrast Imaging. *Springer Proceedings in Physics*, 120:169–172, 2007.
- [Schaffer2009] B. Schaffer, K. Riegler, G. Kothleitner, W. Grogger, und F. Hofer. Mono-chromated, spatially resolved electron energy-loss spectroscopic measurements of gold nanoparticles in the plasmon range. *Micron*, 40(2):269–273, 2009.
- [Scherzer1949] O. Scherzer. The Theoretical Resolution Limit of the Electron Microscope. *Journal for Applied Physics*, 20:20–29, 1949.
- [Schimmel1984] Gerhard Schimmel und Wolrad Vogell. *Methodensammlung der Elektronenmikroskopie: Methods of electron microscopy*. Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft, Stuttgart, 1970-1984.
- [Schowalter2006] M. Schowalter, A. Rosenauer, D. Lamoen, P. Kruse, und D. Gerthsen. Ab initio computation of the mean inner Coulomb potential of wurtzite-type semiconductors and gold. *Applied Physics Letters*, 88(23):232108, 2006.
- [Schroeder2007] R. R. Schröder, B. Barton, H. Rose, und G. Benner. Contrast Enhancement by Anamorphotic Phase Plates in an Aberration Corrected TEM. *Microscopy and Microanalysis*, 13(S03), 2007.
- [Schultheiss2006] K. Schultheiss, F. Pérez-Willard, B. Barton, D. Gerthsen, und R. R. Schröder. Fabrication of a Boersch phase plate for phase contrast imaging in a transmission electron microscope. *The Review of Scientific Instruments*, 77(3):033701, 2006.
- [Schultheiss2010] Katrin Schultheiss, Joachim Zach, Bjoern Gamm, Manuel Dries, Nicole Frindt, Rasmus R. Schröder, und Dagmar Gerthsen. New electrostatic phase plate for phase-contrast transmission electron microscopy and its application for wave-function reconstruction. *Microscopy and Microanalysis*, 16(6):785–794, 2010.
- [Seidel1990] H. Seidel, L. Csepregi, A. Heuberger, und H. Baumgärtel. Anisotropic Etching of Crystalline Silicon in Alkaline Solutions. *Journal of The Electrochemical Society*, 137(11):3612–3626, 1990.
- [Shang2012] Li Shang, Linxiao Yang, Florian Stockmar, Radian Popescu, Vanessa Trouillet, Michael Bruns, Dagmar Gerthsen, und G. Ulrich Nienhaus. Microwave-assisted rapid synthesis of luminescent gold nanoclusters for sensing  $Hg^{2+}$  in living cells using fluorescence imaging. *Nanoscale*, 4(14):4155–4160, 2012.

- [Shiue2009] Jessie Shiue, Chia-Seng Chang, Sen-Hui Huang, Chih-Hao Hsu, Jin-Sheng Tsai, Wei-Hau Chang, Yi-Min Wu, Yen-Chen Lin, Pai-Chia Kuo, Yang-Shan Huang, Yeukuang Hwu, Ji-Jung Kai, Fan-Gang Tseng, und Fu-Rong Chen. Phase TEM for biological imaging utilizing a Boersch electrostatic phase plate: theory and practice. *Journal of Electron Microscopy*, 58(3):137–145, 2009.
- [Stadelmann1987] P. A. Stadelmann. EMS - a software package for electron diffraction analysis and HREM image simulation in materials science. *Ultramicroscopy*, 21(2):131–145, 1987.
- [Tonomura1989] Akira Tonomura, J. Endo, T. Matsuda, T. Kawasaki, und Ezawa H. Demonstration of single-electron buildup of an interference pattern. *American Journal of Physics*, 57(2):117–120, 1989.
- [Verbeeck2005] J. Verbeeck, D. van Dyck, H. Lichte, P. Potapov, und P. Schattschneider. Plasmon holographic experiments: theoretical framework. *Ultramicroscopy*, 102(3):239–255, 2005.
- [Verbeeck2009] Jo Verbeeck, Peter Schattschneider, und Andreas Rosenauer. Image simulation of high resolution energy filtered TEM images. *Ultramicroscopy*, 109(4):350–360, 2009.
- [Wagner2014] Jochen Wagner. *Untersuchung des Phasenkontrasts inelastisch gestreuer Elektronen in der Transmissionselektronenmikroskopie mit elektrostatischen Zach-Phasenplatten*. Diplomarbeit, Karlsruher Institut für Technologie, 2014.
- [Walter2012] Andreas Walter, Heiko Muzik, Henning Vieker, Andrey Turchanin, André Beyer, Armin Gölzhäuser, Manfred Lacher, Siegfried Steltenkamp, Sam Schmitz, Peter Holik, Werner Kühlbrandt, und Daniel Rhinow. Practical aspects of Boersch phase contrast electron microscopy of biological specimens. *Ultramicroscopy*, 116:62–72, 2012.
- [Wang2003] Zhong Lin Wang. Thermal diffuse scattering in sub-angstrom quantitative electron microscopy—phenomenon, effects and approaches. *Micron*, 34(3-5):141–155, 2003.
- [Weickenmeier1991] A. Weickenmeier und H. Kohl. Computation of absorptive form factors for high-energy electron diffraction. *Acta Crystallographica Section A*, 47(5):590–597, 1991.
- [Weickenmeier1995] A. L. Weickenmeier, W. Nüchter, und J. Mayer. Quantitative characterization of point spread function and detection quantum efficiency for a YAG scintillator slow scan CCD camera. *Optik*, 99:147–154, 1995.

- [Williams2009] David B. Williams und C. Barry Carter. *Transmission electron microscopy: A textbook for materials science*. Springer, New York, 2nd edition, 2009.
- [Zandbergen1996] H. W. Zandbergen, D. Tang, und D. van Dyck. Non-linear interference in relation to strong delocalisation. *Ultramicroscopy*, 64(1-4):185–198, 1996.
- [Zernike1942] F. Zernike. Phase contrast, a new method for the microscopic observation of transparent objects. *Physica*, 9(7):686–698, 1942.
- [vanDyck2000] D. van Dyck, H. Lichte, und J.C.H. Spence. Inelastic scattering and holography. *Ultramicroscopy*, 81(3-4):187–194, 2000.

# Publikationsliste

## Artikel in Fachzeitschriften

- Simon Hettler, Björn Gamm, Manuel Dries, Nicole Frindt, Rasmus R. Schröder and Dagmar Gerthsen: Improving Fabrication and Application of Zach Phase Plates for Phase-Contrast Transmission Electron Microscopy. *Microscopy and Microanalysis*, 18(5): 1010-1015, 2012, DOI:10.1017/S1431927612001560.
- Nicole Frindt, Marco Oster, Simon Hettler, Björn Gamm, Levin Dieterle, Wolfgang Kowalsky, Dagmar Gerthsen and Rasmus R. Schröder: In-Focus Electrostatic Zach Phase Plate Imaging for Transmission Electron Microscopy with Tunable Phase Contrast of Frozen Hydrated Biological Samples. *Microscopy and Microanalysis*, 20(1):175-183, 2014, DOI:10.1017/S1431927613013901.
- Manuel Dries, Simon Hettler, Björn Gamm, Erich Müller, Winfried Send, Knut Müller, Andreas Rosenauer and Dagmar Gerthsen: A nanocrystalline Hilbert phase-plate for phase-contrast transmission electron microscopy. *Ultramicroscopy*, 139:29-37, 2014, DOI:10.1016/j.ultramic.2014.01.002.
- Simon Hettler, Jochen Wagner, Manuel Dries, Marco Oster, Christian Wacker, Rasmus R. Schröder, Dagmar Gerthsen: On the role of inelastic scattering in phase-plate transmission electron microscopy. *Ultramicroscopy*, 2015. DOI:10.1016/j.ultramic.2015.04.001.

## Konferenzbeiträge

- Ausgezeichnet mit dem *MC 2011 Best Poster Award*:  
Simon Hettler, Björn Gamm, Manuel Dries, Katrin Schultheiss, Nicole Frindt, Rasmus R. Schröder and Dagmar Gerthsen: Optimized Fabrication of Electrostatic Phase Plates for Transmission Electron Microscopy. *MC Kiel*, IM1:P101, 2011.
- Björn Gamm, Simon Hettler, Manuel Dries, Katrin Schultheiss, Nicole Frindt, Rasmus R. Schröder and Dagmar Gerthsen: Application of a Zach Phase Plate in High-Resolution Transmission Electron Microscopy. *MC Kiel*, IM2:P115, 2011.
- Manuel Dries, Björn Gamm, Simon Hettler, Katrin Schultheiss, Nicole Frindt, Rasmus R. Schröder and Dagmar Gerthsen: Electrostatic Charging in Phase-Plate Transmission Electron Microscopy: Attempts to reduce Contamination. *MC Kiel*, IM1:P102, 2011.

- Nicole Frindt, Björn Gamm, Simon Hettler, Marco Oster, Irene Wacker, Dagmar Gerthsen and Rasmus R. Schröder: Zach phase plate imaging for transmission electron microscopy of macromolecular complexes. *MC Kiel*, IM1:P116, 2011.
- Marina Pfaff, Simon Hettler, Erich Müller, M.F.G. Klein, A. Colsmann, Uli Lemmer and Dagmar Gerthsen: Imaging the morphology of organic solar cells by low-energy scanning transmission electron microscopy. *MC Kiel*, M7:734, 2011.
- Nicole Frindt, Simon Hettler, Marco Oster, Björn Gamm, Manuel Dries, Katrin Schultheiss, Dagmar Gerthsen and Rasmus R. Schröder: Tunable Phase Contrast of Vitrified Macromolecular Complexes by an Obstruction minimized Electrostatic Phase Plate. *Microscopy and Microanalysis Phoenix*, 18(Suppl 2):468, 2012.
- Simon Hettler, Björn Gamm, Manuel Dries, Katrin Schultheiss, Nicole Frindt, Rasmus R. Schröder, Joachim Zach and Dagmar Gerthsen: Electrostatic Zach Phase Plates: Optimization of Properties and Applications. *Microscopy and Microanalysis Phoenix*, 18(Suppl 2):468, 2012.
- Manuel Dries, Björn Gamm, Simon Hettler, Erich Müller, Winfried Send, Dagmar Gerthsen and Andreas Rosenauer: A nanocrystalline Hilbert-phase plate for phase-contrast transmission electron microscopy of amorphous objects. *EMC Manchester*, 0106, 2012.
- Nicole Frindt, Simon Hettler, Marco Oster, Björn Gamm, Manuel Dries, Katrin Schultheiss, Dagmar Gerthsen and Rasmus R. Schröder: Electrostatic Zach phase plate imaging with invertible phase contrast of frozen-hydrated biological samples. *EMC Manchester*, 0382, 2012.
- Simon Hettler, Manuel Dries, Nicole Frindt, Rasmus R. Schröder and Dagmar Gerthsen: Electrostatic Phase Plates for Transmission Electron Microscopy. *DPG Regensburg*, MM 11.9, 2013.
- Simon Hettler, Jochen Wagner, Manuel Dries, Nicole Frindt, Rasmus R. Schröder and Dagmar Gerthsen: Electrostatic Phase Plates for Transmission Electron Microscopy. *MC Regensburg*, IM.2.041, 2013.
- Simon Hettler, Jochen Wagner, Manuel Dries, Marco Oster, Rasmus R. Schröder and Dagmar Gerthsen: Application of Zach Phase Plates for Phase-Contrast Transmission Electron Microscopy: Status and Future Experiments. *Microscopy and Microanalysis Hartford*, 20 (Suppl 3):214, 2014.
- Simon Hettler, Jochen Wagner, Manuel Dries and Dagmar Gerthsen: Inelastic Phase Contrast Using Electrostatic Zach Phase Plates. *Microscopy and Microanalysis Hartford*, 20 (Suppl 3):216, 2014.

- Manuel Dries, Simon Hettler, Björn Gamm, Erich Müller, Winfried Send, Dagmar Gert-hsen, Knut Müller and Andreas Rosenauer: A Nanocrystalline Hilbert-Phase-Plate for Phase-Contrast Transmission Electron Microscopy. *Microscopy and Microanalysis Hartford*, 20 (Suppl 3):236, 2014.



## Geräte

- Transmissionselektronenmikroskope

<b>Zeiss 912Ω</b>	Transmissionselektronenmikroskop Zeiss 912Ω <i>LaB<sub>6</sub></i> -Kathode, 60 - 120 kV, Ω-Energiefilter 2k CCD-Kamera (Schneider Systemtechnik, D-Germering) Carl Zeiss GmbH, D-Oberkochen
<b>Zeiss 923Ω</b>	Transmissionselektronenmikroskop Zeiss 923Ω FEG, 120 und 200 kV, korrigierter Ω-Energiefilter 4k CCD-Kamera (TVIPS, D-Gauting) Carl Zeiss GmbH, D-Oberkochen
<b>Zeiss Libra200 DMU</b>	Transmissionselektronenmikroskop Zeiss Libra200 DMU FEG, 60 und 200 kV, DMU, korrigierter Ω-Energiefilter 4k CCD-Kamera (TVIPS, D-Gauting) Carl Zeiss GmbH, D-Oberkochen
<b>Philips CM200 ST FEG</b>	Transmissionselektronenmikroskop Philips CM200 ST FEG FEG, 200 kV 4k CCD-Kamera (TVIPS, D-Gauting) FEI Company, Eindhoven, Niederlande
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Rasterelektronenmikroskope, Fokussierter Ionenstrahl und Lichtmikroskope</li> </ul>	
<b>Zeiss Gemini 1540</b>	Rasterelektronenmikroskop Zeiss Gemini 1540 FEG, bis zu 30 kV, SE und In-Lens Detektor EDXS Noran System Six (Thermo Scientific, Waltham, MA, USA) Carl Zeiss GmbH, D-Oberkochen
<b>Zeiss XBeam 1540</b>	Kombiniertes REM und FIB Zeiss XBeam 1540 FEG und <i>Ga</i> -Quelle, bis zu 30 kV, SE und In-Lens Detektor ESL-Einheit Elphy Plus (Raith GmbH, D-Dortmund) Carl Zeiss GmbH, D-Oberkochen
<b>FEI Strata 400</b>	Kombiniertes REM und FIB FEI Strata 400 FEG und <i>Ga</i> -Quelle, bis zu 30 kV, SE und Through-Lens Detektor FEI Company, Eindhoven, Niederlande
<b>Zeiss Axio</b>	Lichtmikroskop Zeiss Axio Imager.M1m Carl Zeiss GmbH, D-Oberkochen

---

<b>Stereolupe</b>	Zeiss Stemi SV11 Carl Zeiss GmbH, D-Oberkochen
• Mikrofabrikation und Sonstiges	
<b>Lesker PVD75</b>	Elektronenstrahlverdampfer Lesker PVD75 Kurt J. Lesker Company, Hastings, UK
<b>Cressington 108</b>	Kohlenstoffbeschichter Cressington 108carbon/A Cressington Scientific Instruments Ltd, Watford, UK
<b>C-Beschichter</b>	Kohlenstoffbeschichter PD 170AZw Leybold Heraeus (Oerlikon), D-Köln
<b>Sentech Si 220</b>	RIE-Anlage Sentech Si 220 Sentech Instruments GmbH, D-Berlin
<b>Lackschleuder</b>	Lackschleuder Polos Spin150i SPS-Europe B.V., Putten, Niederlande
<b>Plasmareiniger</b>	Plasmareinigungsquelle Pico mit $O_2$ Diener electronic GmbH & Co.KG, D-Ebhausen
<b>Ultraschallvernebler</b>	MegaSonic Vernebler mit Slim Line Generator Sonosys, D-Neuenbürg
<b>Keithley SM 2400</b>	Präzisionsspannungsquelle Keithley, Cleveland, OH, USA
<b>Kleindiek MM3A</b>	Piezogetriebenes Mikropositionierungssystem Kleindiek Nanotechnik GmbH, D-Reutlingen
<b>KonTEM PhazR</b>	Piezogetriebenes Mikropositionierungssystem KonTEM GmbH, D-Bonn
<b>In-Situ Plasmareiniger</b>	GV10x Downstream Asher zur <i>In-Situ</i> Reinigung im Mikroskop ibss Group Inc., San Francisco, CA, USA

# Chemikalien und Materialien

<i>aC</i>	<i>Amorphous Carbon</i> - amorpher Kohlenstoff
<i>Ag</i>	Silber
<i>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></i>	Aluminiumoxid
<i>Ar</i>	Argon
<i>Au</i>	Gold
<i>C</i>	Kohlenstoff
<i>CHF<sub>3</sub></i>	Fluorchlorkohlenwasserstoff
<i>Co</i>	Kobalt
<i>Cr</i>	Chrom
<b>E-Solder 3021</b>	Leitfähiger 2-Komponentenklebstoff auf Epoxid- und <i>Ag</i> -Basis Epoxy Produkte GmbH, Kalbensteinberg 57, 91720 D-Absberg
<i>FHBC</i>	Fluorenyl hexa- <i>peri</i> -hexabenzocoronene
<i>Ga</i>	Gallium
<i>H<sub>2</sub>O</i>	Wasser
<i>HCl</i>	Salzsäure
<i>HfO<sub>2</sub></i>	Hafniumoxid
<i>HNO<sub>3</sub></i>	Salpetersäure
<i>I<sub>2</sub></i>	Iod
<b>IPA</b>	Isopropanol
<i>KI</i>	Kaliumiodid
<i>KOH</i>	Kaliumhydroxid
<b>MIBK</b>	<i>C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O</i> - Isobutylmethylketon (Rotipuran® ≥ 99%, p.a.) Carl Roth GmbH + Co. KG; Karlsruhe, Deutschland; 0338
<i>Mo</i>	Molybdän
<i>O<sub>2</sub></i>	Sauerstoff
<i>PCBM</i>	[6,6]-phenyl C <sub>61</sub> -butyric acid methyl ester
<b>PMMA 950K</b>	Polymethylmethacrylat gelöst in Ethyllactat

Allresist GmbH; Strausberg, Deutschland; AR-P 679.04

*Pt* Platin

**Remover 300-70** Organisches Lösungsmittel

Allresist GmbH; Strausberg, Deutschland; AR 300-70

*Si* Silizium

*Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>* Siliziumnitrid

*SiO<sub>2</sub>* Siliziumdioxid

*Ti* Titan

# Abbildungsverzeichnis

2.1. Fotografie eines Zeiss 912Ω Transmissionselektronenmikroskops. . . . .	7
2.2. Strahlengang in einem Transmissionselektronenmikroskop nach [Williams2009]. . . . .	8
2.3. (a) TEM-Aufnahme eines Schichtsystems und (b) Schematische Darstellung der Bragg-Beugung. . . . .	9
2.4. Grafische Darstellung der PCTF. . . . .	17
2.5. (a) TEM-Aufnahme zeigt hellen Phasenkontrast der NP. (b) Zugehöriges Diffraktogramm im Vergleich zu einer berechneten PCTF. . . . .	18
2.6. Schematische Darstellung der <i>Off-Axis</i> Holografie nach [Lichte2008]. . . . .	19
2.7. Elektronenenergieverlustspektrum eines <i>aC</i> -Films. . . . .	20
2.8. Grafische Darstellung des kosinusförmigen Verlaufs der PCTF mit Berücksichtigung der Envelope unter Einfluss einer Phasenschiebung. . . . .	23
2.9. Skizze von Boersch zur Realisierung der vorgeschlagenen Phasenplatte für die TEM. . . . .	24
2.10. Anwendung verschiedener filmbasierter PP in der TEM. . . . .	26
2.11. REM- und TEM-Aufnahmen mit verschiedenen elektrostatischen PP. . . . .	28
2.12. REM-Aufnahmen einer Zach-PP [Hettler2012]. . . . .	30
2.13. REM-Aufnahmen einer PP mit SE. . . . .	32
2.14. Schematische Darstellung der ESL. . . . .	32
2.15. Schematische Darstellung der Funktionsweise der Lesker PVD75. . . . .	34
3.1. Darstellung des Herstellungsschemas einer Zach-PP mit schematischen Zeichnungen sowie mit Lichtmikroskopie und REM-Aufnahmen. . . . .	39
3.2. Aufnahmen zur Darstellung von FIB-Strahlenschädigung an fertiggestellten PP-Blenden. . . . .	40
3.3. Übersichtsaufnahme einer kontaktierten PP bestehend aus zusammengefügten REM-Aufnahmen. . . . .	41
3.4. Vier REM-Aufnahmen von PP-Spitzen. . . . .	42
3.5. REM-Aufnahme einer Zach-PP nach einem Heizprozess auf 90°C. . . . .	43
3.6. Ergebnisse der Herstellung einer rein $Si_3N_4$ -basierten Zach-PP. . . . .	45
3.7. Herstellung einer $Si_3N_4$ -Membran mit $KOH$ . . . . .	46
3.8. REM-Aufnahme einer Zach-PP mit isolierender Schicht aus $SiO_2$ . . . . .	47
3.9. REM-Aufnahmen einer Zach-PP mit $HfO_2$ als zweiter isolierender Schicht. . . . .	48
3.10. Dokumentation einer Zach-PP mit $Ti$ als äußerer Abschirmung. . . . .	49
3.11. REM-Aufnahmen verschiedener Heizungen. . . . .	50
3.12. Kontaktierung einer PP. . . . .	51

3.13. Verschiedene Halter zur Implementierung einer Zach-PP in ein Transmissionselektronenmikroskop. . . . .	52
4.1. Schattenwurf zweier Zach-PP im LM Modus des Zeiss 912Ω. . . . .	54
4.2. Schematische Darstellung der elektronenoptischen Anpassung zur Fokussierung der PP in der BFP. . . . .	55
4.3. Analyse eines Diffraktogramms einer Phasenkontrastaufnahme. . . . .	56
4.4. Grafische Darstellung der Übereinstimmung eines experimentellen Diffraktogrammes mit einer Datenbank in Abhängigkeit von Defokus und Phasenschiebung. . . . .	57
4.5. Analyse einer Serie aus Phasenkontrastaufnahmen von <i>Au</i> -NP auf einem <i>aC</i> -Film mit variierender Spannung $U_{PP}$ . . . . .	58
4.6. Abhängigkeit der induzierten Phasenschiebung $\varphi_{PP}$ von der angelegten Spannung $U_{PP}$ . . . . .	60
4.7. Darstellung der PCTF unter Berücksichtigung des inhomogenen Potentials der Zach-PP. . . . .	61
4.8. Darstellung des inhomogenen Potentials einer Zach-PP anhand dreier experimenteller Diffraktogramme von Phasenkontrastaufnahmen eines amorphen Films. . . . .	63
4.9. Dämpfung des Phasenkontrastes durch einen ausgedehnten Nullstrahl in Verbindung mit dem inhomogenen Potential der Zach-PP. . . . .	64
4.10. Integriertes elektrisches Feld senkrecht zur optischen Achse für eine angelegte Spannung von $U_{PP} = 5$ V. . . . .	66
4.11. Kontrastinversion von <i>Ag</i> -NP in Phasenkontrastaufnahmen mit Zach-PP. . .	67
4.12. Drei Phasenkontrastaufnahmen von <i>Au</i> -NP auf einem <i>aC</i> -Film demonstrieren den durch das elektrostatische Potential der Zach-PP hervorgerufenen inhomogenen Kontrast. . . . .	68
4.13. Simulierte Phasenkontrastaufnahmen von NP unter Berücksichtigung des inhomogenen Potentials der Zach-PP. . . . .	70
4.14. Analyse einer Serie aus Phasenkontrastaufnahmen des Absorbermaterials einer organischen Solarzelle. . . . .	71
4.15. Vier Phasenkontrastaufnahmen einer Cryo-Probe mit Aktin-Filamenten eines Kaninchenmuskels stellen den erreichbaren Kontrast großer WPO dar. . . . .	73
4.16. Vergleich von Linienprofilen über ein Aktin-Filament parallel zum PP-Steg bei unterschiedlichen angelegten Spannungen. . . . .	74
4.17. Vergleich von Linienprofilen über ein Aktin-Filament senkrecht zum PP-Steg bei unterschiedlichen angelegten Spannungen. . . . .	75
4.18. Simulierte Phasenkontrastaufnahmen von Filamenten unter Berücksichtigung der Zach-PP zur Veranschaulichung des SSB-Kontrastes. . . . .	77
4.19. Darstellung von Artefakten aufgrund unerwünschter externer Einflüsse auf den Bildentstehungsprozess. . . . .	78
4.20. Vermeintliche Änderung von $\Delta f$ durch Einbringen der Zach-PP in die BFP. .	79

5.1. REM-Aufnahmen einer Zach-PP für ein Transmissionselektronenmikroskop mit DMU. . . . .	83
5.2. Phasenkontrastaufnahmen und zugehörige Diffraktogramme einer Spannungsreihe aufgenommen am Zeiss Libra200 DMU. . . . .	84
5.3. Bildverschiebung durch den Linseneffekt der Zach-PP im Zeiss Libra200 DMU in Abhängigkeit von $U_{PP}$ für zwei verschiedene Abstände zum Nullstrahl. . . . .	85
6.1. Phasenkontrastaufnahme und Diffraktogramm eines <i>Si</i> -Einkristalls in [110]-Zonenachse. . . . .	88
6.2. Darstellung des Verfahrens zur Bestimmung der lokalen Amplitude und Phase eines Reflexes nach [Rosenauer2003]. . . . .	90
6.3. Diffraktogramme von HRTEM-Aufnahmen bei unterschiedlichen $U_{PP}$ . . . . .	91
6.4. Auftragung der Phasenschiebung pro V ( $\kappa$ ) in Abhängigkeit vom Abstand des Steges der PP zum Nullstrahl. . . . .	92
6.5. Analyse der Reflexintensität einer Serie aus HRTEM-Aufnahmen. . . . .	94
6.6. Lokale Intensität des {111}-Frei Reflexes in Abhängigkeit von $U_{PP}$ . . . . .	95
6.7. Analyse einer Serie aus Phasenkontrastaufnahmen, bei welcher ein {111}-Reflex durch den Steg blockiert ist. . . . .	96
6.8. Berechnete Reflexintensität von {002} und {111}-Reflex in einem <i>Si</i> -Kristall in [110]-Zonenachse in Abhängigkeit von der Probendicke. . . . .	98
7.1. Schematische Darstellung der Objektwellenrekonstruktion. . . . .	101
7.2. Objektwellenrekonstruktion einer <i>Au</i> -NP Probe. . . . .	103
7.3. Einfluss des Blendendurchmessers auf die rekonstruierte Phase. . . . .	104
7.4. Rekonstruierte Phase aus unterschiedlichen Aufnahmen einer Serie. . . . .	105
7.5. Simulation von Wellenfunktionen von <i>Au</i> -NP mit unterschiedlicher Orientierung zur Einstrahlrichtung. . . . .	107
8.1. Schematische Darstellung der Entstehung eines Interferenzmusters aus inelastisch gestreuten Elektronen nach [Roeder2011]. . . . .	114
8.2. Elektronenenergieverlustspektren von <i>aC</i> -Filmen unterschiedlicher Dicke. . . . .	118
8.3. EFTEM-Aufnahmen ohne PP von <i>Au</i> -NP auf einem <i>aC</i> -Film mit einer Dicke von 57 nm bei verschiedenem Defokus. . . . .	119
8.4. Ungefilterte und EFTEM-Aufnahmen mit Zach-PP von <i>Au</i> -NP auf einem <i>aC</i> -Film mit einer Dicke von 10 nm bei unterschiedlicher angelegter Spannung. . . . .	121
8.5. Ungefilterte und EFTEM-Aufnahmen mit Zach-PP von <i>Au</i> -NP auf einem <i>aC</i> -Film mit einer Dicke von 57 nm bei unterschiedlicher angelegter Spannung. . . . .	122
8.6. Kontrastanalyse der NP in den auf den <i>aC</i> -Plasmonenverlust gefilterten Aufnahmen. . . . .	125
8.7. Vergleich der durch die PP induzierten Kontraständerung in ungefilterten und <i>aC</i> -Plasmon gefilterten Aufnahmen. . . . .	127
8.8. Beiträge durch die Streuung an Phononen. . . . .	128
8.9. Auftragung von inelastischem Nullstrahl und inhomogener Phasenschiebung. . . . .	129

A1. Design eines Chips mit 12 Membranen. . . . .	162
A2. Design von Heizung und Elektrode. . . . .	164
A3. Amplitude und Phase der Wellenfunktion eines <i>Au-NP</i> mit einer Größe von 3 nm in Abhängigkeit von dessen Orientierung nach Anwendung einer Objektivblende. . . . .	171
A4. Amplitude und Phase einer genäherten Objektwellenfunktion mit <i>Au-NP</i> . . .	172
A5. Durch PP induzierte Kontraständerung $\Delta K$ für NP mit einer Größe von 3 nm in Abhängigkeit ihrer Phase und Amplitude. . . . .	173
A6. Anwendungsbeispiel der Wiener-Filterung an einem Diffraktogramm. . . . .	174
A7. Bestimmung der MTF anhand der Aufnahme des Nullstrahlfängers. . . . .	175
A8. Nutzeroberfläche der MATLAB-basierten Software zur Analyse des NP-Kontrastes.	177
A9. Vergleich von experimenteller mit berechneter Winkelverteilung der Plasmonenstreuung. . . . .	179

## Tabellenverzeichnis

2.1. Einige Mikroskopparameter der in dieser Arbeit verwendeten Geräte. . . . .	15
3.1. Anforderungen an die Abmessungen einer PP und erreichbare Dimensionen. .	38
4.1. Abbildungsparameter einer Spannungsserie bestimmt durch sieben einzelne und eine gemeinsame Analyse. . . . .	59
7.1. Größen und Werte für die Objektwellenrekonstruktion in Abbildung 7.2. . . .	102
7.2. Phasenschiebungen der einzelnen Phasenkontrastaufnahmen für die Rekonstruktion in Abbildung 7.4. . . . .	106
8.1. Abbildungsparameter der ungefilterten Aufnahmen mit PP. . . . .	120
8.2. Abbildungsparameter der EFTEM-Aufnahmen mit PP. . . . .	123
A.1. „Align Writefield“ Werte für Elphy in Abhängigkeit von der „Field size“ . . .	164



## A. Anhang

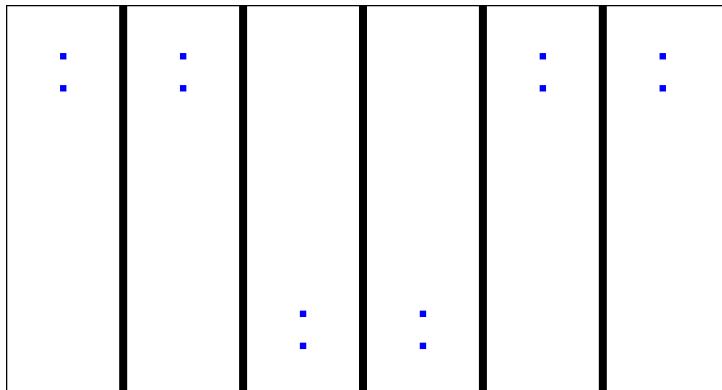
### A1. Protokoll der Herstellung einer Zach-PP nach dem Standardverfahren

#### A1.1. Herstellungsprotokoll

Ausgangspunkt der Herstellung ist ein gekaufter Chip von Silson (Silson Ltd, Northhampton, UK), auf welchem sich 12x2 freitragende Membranen befinden. Die einzelnen PP-Chips mit jeweils zwei Membranen können durch einfaches Brechen getrennt werden. Das Verfahren kann parallel mit sechs Chips (12 PP) durchgeführt werden. Abbildung A1 zeigt den Überblick über einen solchen Chip mit zwölf Membranen (blau).

Es empfiehlt sich, zwischen wichtigen Punkten des Protokolls mit Hilfe der Lichtmikroskopie zu überprüfen, ob die vorhergehenden Schritte erfolgreich verliefen. Die nachfolgende Liste ist lediglich eine Kurzbeschreibung des Protokolls, eine detaillierte Erklärung der einzelnen Schritte erfolgt im nächsten Abschnitt. In Klammern sind die beim jeweiligen Schritt zu verwendenden Geräte angegeben.

1. Säubern des Chips (Plasmareiniger).
2. Rückseitige Bedampfung mit *aC* (Cressington 108).
3. Belackung mit PMMA 950K (Lackschleuder).
4. Ausheizen des Lackes auf einer Heizplatte.
5. ESL der Elektrode und der Heizung (Zeiss XBeam 1540).
6. Entwicklung des Lackes.
7. Aufdampfen von 3,5 nm *Cr* und 80 nm *Au* unter Verwendung des Kühlhalters zum Schutz der Lackstruktur (Lesker PVD75).
8. *Lift-Off* Prozess im Remover 300-70.
9. Säubern des Chips (Plasmareiniger).
10. Rückseitige Bedampfung mit *aC* (Cressington 108).
11. Belackung mit PMMA 950K (Lackschleuder).
12. ESL des Blenderrands (Zeiss XBeam 1540).
13. Entwicklung des Lackes.
14. Entfernung der  $Si_3N_4$ -Membran in einem RIE-Prozess (Sentech Si 220).
15. Säubern des Chips (Plasmareiniger).
16. Aufdampfen von 200 nm  $Al_2O_3$  unter Heizung des Substrates auf 200°C (Lesker PVD75).
17. Aufdampfen von 3,5 nm *Cr* und 100 nm *Au* auf die Rückseite des Chips (Lesker PVD75).
18. Aufdampfen von 3,5 nm *Cr* und 100 nm *Au* auf die Vorderseite des Chips unter Drehung (Lesker PVD75).



**Abbildung A1.:** Design eines von Silson erworbenen *Si*-Chips aus zwölf  $Si_3N_4$ -Membranen (blau). Der Chip kann durch Brechen entlang der senkrechten Achsen in einzelne PP-Chips separiert werden. Der Abstand zwischen zwei Membranen auf einem Chip beträgt 1 mm und der Abstand zu den benachbarten Membranen ist 3,75 mm.

19. Beidseitige Bedampfung mit  $aC$  (Cressington 108).
20. Durchtrennen des Steges mit dem FIB (Zeiss XBeam 1540 oder FEI Strata 400).
21. Kontaktierung und Implementierung der PP.

## A1.2. Beschreibung der einzelnen Prozesse

### Säubern des Chips

Im Säuberungsprozess werden Dreckpartikel sowie Lackreste auf dem Chip entfernt.

1. Abwechselndes Abspülen mit Aceton, IPA und Ethanol. Abschließen mit Ethanol und dann mit Stickstoff trocknen.
2. Organische Reste im  $O_2$ -Plasma (Plasmareiniger) bei 25 sccm (50%) und 400 W (80%) entfernen.

### Belackung mit PMMA 950K

Der Chip wird in der Lackschleuder montiert und PMMA 950K per Pipette aufgebracht, bis der Chip ganz bedeckt ist. In einem zweistufigen Prozess wird die Dicke der Lackschicht definiert:

1. 3 s mit 300 Hz
2. 90 s mit 4000 Hz

Die Dicke der Lackschicht hängt mit der Frequenz des zweiten Schritts zusammen. Genaueres ist im Datenblatt von PMMA 950K zu finden.

### Ausheizen des Lackes auf einer Heizplatte

Zum Ausheizen des Lackes wird der Chip mit der belackten Seite nach unten für fünf Minuten auf eine 160°C heiße Heizplatte gelegt. Zum Schutz der Lackschicht sollte ein zuvor gereinigtes dünnes Metallblech zwischen Heizplatte und Chip gelegt werden.

### **ESL von Elektrode, Heizung und Blendenrand**

Jeder ESL-Prozess besteht aus Einbau der Probe, Justage des Rasterelektronenmikroskops, Einrichtung der Kommunikation mit der Elphy-Software und Definition der zu lithografierenden Struktur.

Der belackte und ausgeheizte Chip wird zuerst auf den Lithografiehalter montiert. Nach dem Einbau des Halters in das Zeiss XBeam 1540 erfolgt anschließend die Justage des Rasterelektronenmikroskops auf folgende Bedingungen. Während der Justage ist eine Beleuchtung des Lacks durch den Elektronenstrahl unbedingt zu vermeiden.

1. Die Hochspannung wird zu 10 kV gewählt.
2. Der Arbeitsabstand sollte zwischen 7 und 10 mm liegen.
3. Auswahl der 30  $\mu\text{m}$  Blende und des *High Current* Modus.
4. Korrektur von Blendenposition (Wobble und Align-Knöpfe) und Astigmatismus.
5. Bestimmung des Sondenstroms mittels „Specimen Current Monitor“ und dem Faraday-Käfig des Halters. Der Strom sollte zwischen 100 und 250 pA liegen. Der Strom wird maßgeblich durch die Wahl der Blende und des *High Current* Modus beeinflusst.
6. Anschalten der externen Strahlsteuerung.
7. Horizontale Ausrichtung des PP-Chips.
8. Fokussieren auf die Lackoberfläche.
9. Einstellung der „Reference Magnification“ auf „Polaroid 545“.

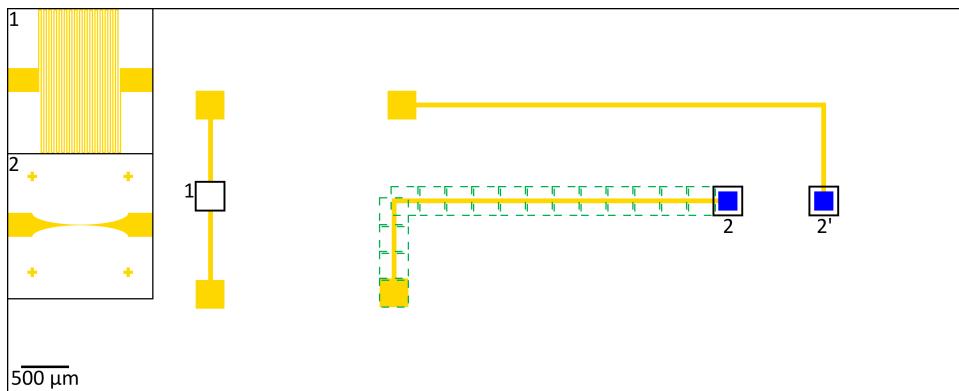
Ist das Rasterelektronenmikroskop justiert, muss eine korrekte Kommunikation zwischen Elphy-Software und Rasterelektronenmikroskop gewährleistet werden. Mit der „RemCon32“-Software wird die Verbindung auf der REM-Seite geöffnet, die Hardware-Schalter müssen auf „E-Beam“ und „Elphy“ geschaltet werden. Die Verbindung kann nach Start der Elphy-Software durch An- und Ausschalten des Strahls per Software getestet werden.

Bei funktionierender Kommunikation ist der nächste Schritt die Einrichtung der Elphy-Software. Zunächst ist eine Definition eines lokalen Koordinatensystems (U,V) nötig, was im Feld „Adjust UV (Local)“ geschieht. Nach einem „Reset“ wird im Rasterelektronenmikroskop die linke obere Ecke des Chips angefahren und in allen drei Reitern „Origin Correction“, „Angle Correction“ und „3-Points“ eingelesen. Im nächsten Schritt ist die rechte obere Ecke zu zentrieren und im „Tilt Correction“-Reiter einzulesen. Nach Verwendung des „Adjust“-Feldes muss der Wert für den Winkel grün erscheinen und sollte etwa 180° betragen. Die rechte obere Ecke ist auch im „3-Points“-Reiter einzulesen und die entsprechenden U/V-Werte einzutragen. Nach Zentrierung der linken unteren Ecke im Rasterelektronenmikroskop wird diese Position im „3-Points“-Reiter eingelesen und nach Setzen aller drei Haken per „Adjust“ festgelegt. Damit wurde in der Software ein Koordinatensystem des PP-Chips definiert und die zu schreibende Struktur kann anhand der Position der Membranen ausgerichtet werden. Die Position der Membranen muss manuell im Rasterelektronenmikroskop bestimmt werden. Dazu zentriert man die einzelnen Membranen im REM-Bild und liest in der Elphy-Software die entsprechenden (U,V)-Werte ab.

Nun erfolgt die Wahl der zu verwendeten Vergrößerung, welche im „Microscope Control“-Feld aus der Liste ausgewählt wird. Standardmäßig wurde dabei eine „Field size“ von 300  $\mu\text{m}$

„Field size“	300 $\mu\text{m}$		500 $\mu\text{m}$		1000 $\mu\text{m}$	
	U	V	U	V	U	V
Zoom	1,03166	1,06091	1,04267	1,07183	1,03893	1,06972
Shift	-3,222	-0,095	1,4	-4,5	-1,29	-5,578
Rotation	-0,259	-0,085	-0,639	0,538	-0,187	-0,117

**Tabelle A.1.:** „Align Writefield“ Werte für Elphy in Abhängigkeit von der „Field size“



**Abbildung A2.:** Design von Heizung und Elektrode für den ESL-Prozess. Die Struktur ist aus  $300 \times 300 \mu\text{m}^2$  großen Schreibfeldern zusammengesetzt, wie beispielhaft bei der Zuleitung zur unteren PP anhand der grünen Rahmen dargestellt ist. Der Überlapp der einzelnen Schreibfelder beträgt 20  $\mu\text{m}$ . Das Heizungselement (1) besteht aus 33 Leiterbahnen mit einer Breite und einem Abstand von 2  $\mu\text{m}$ . Die Elektrodenstruktur (2) weist in der Mitte eine Breite von 300 nm auf und muss für die obere PP (2') um  $90^\circ$  gedreht werden.

verwendet. Im „Align Writefield“-Feld sind entsprechend der „Field size“ die Korrekturwerte einzutragen (Tabelle A.1). Die Korrekturwerte können durch Verwendung einer Probe mit wohldefinierten Abmessungen („Chessy“-Probe) bestimmt werden. Über das „Exposure-Calculator“-Feld ist der im Rasterelektronenmikroskop bestimmte Wert für den Sondenstrom einzutragen und über die Felder mit dem Taschenrechner die Belichtungszeit anzupassen. Eine wichtige Größe ist die benötigte Dosis, welche für PMMA 950K zu  $150 \frac{\mu\text{C}}{\text{cm}^2}$  gewählt wird.

Bei der Lithografie von Elektrode und Heizung ist nun die entsprechende „Position list“ zu laden. Anschließend sind die Strukturen in der „Position List“ so zu verschieben, dass die Elektrode auf die Membran lithografiert wird, deren Position man zuvor im Rasterelektronenmikroskop bestimmt hat. Die Wahl der „Exposure-Exposed Layer“ ist erforderlich um die richtige Struktur zu schreiben. In der „Position list“ ist zu überprüfen ob bei jedem Element sowohl bei „Pos 1“ und „Pos 2“ der Wert 0, sowie beim „Dose Factor“ der Wert 1 eingetragen ist. Die Position der einzelnen Elemente in der Liste kann durch die Betrachtung („View“) einer Struktur im „GDSII Database“-Feld und durch „View-Edit-Display Options“ überprüft werden. Abbildung A2 gibt eine maßstabsgetreue Übersicht über die zu lithografierende Struktur aus Elektrode, Zuleitungen, Kontaktpads und Heizung. Sind alle nötigen Elemente in der „Position List“ enthalten, werden alle Elemente markiert und per Rechtsklick und Drücken des Feldes „Scan“ belichtet.

Die Lithografie des Blenderrands erfolgt für jede Membran einzeln. Diese werden dazu im Rasterelektronenmikroskop zentriert. Eine neue „Position List“ wird mit der Elektrodenstruktur

aus der „GDSII Database“ als einzigem Element erstellt, welches die „Manual Markscan“-Strukturen enthält. Als „Exposed Layer“ wird dann der „Manual Markscan“ ausgewählt. Durch Rechtsklick auf das Element in der „Position List“ und Drücken des Feldes „Scan“ rastert die Elphy-Software die in der Struktur als „Manual Markscan“ definierten Stellen ab. In den erscheinenden Bildern ist das blaue Kreuz mit „strg“ und Linkslick in die Mitte des Au-Markerkreuzes zu ziehen. Dies geschieht für alle drei Kreuze und ist mindestens zweimal zu wiederholen, ehe die vorgeschlagenen Korrekturwerte im „Writefield Alignment“ kleiner als wenige 100 nm sind. Dann wird die „Exposed Layer“ zum gewünschten Blendenrandelement gewählt und per Druck auf den „Expusre-Exposure“ Knopf belichtet. Dabei muss im „GDSII Database“-Feld die richtige Struktur ausgewählt sein.

### **Entwicklung des Lackes**

Bei der Entwicklung werden die belichteten Stellen des Lacks in einem dreistufigen Prozess vom Chip entfernt.

1. Entwicklung: Lösen der belichteten Struktur in einem Bad aus MIBK 1:4 IPA für 10 s.
2. Entwicklungsstopp: Tauchbad für 60 s in reinem IPA.
3. Trocknung: Mit trockenem Stickstoff.

Vor dem *Lift-Off* Prozess darf die Lackschicht auf keinen Fall mit Aceton in Berührung kommen, da dieses die Lackschicht auch an den unbelichteten Stellen entfernt.

### ***Lift-Off* Prozess**

Der *Lift-Off* Prozess erfolgt nach Bedampfen der lithografierten Struktur in einem PVD-Prozess. Dabei wird der Lack samt aufgedampfter Schicht an den unbelichteten Stellen, an welchen der Lack auf dem Substrat verblieben ist, durch Verwendung von Aceton oder dem Remover 300-70 entfernt. Der Chip wird dazu in ein Bad gelegt, welches auf einer Heizplatte moderat (bis zu 40°C) erwärmt werden kann. Der Prozess kann gerade bei dicken aufgedampften Schichten relativ lange dauern, weshalb der Chip zunächst für mindestens 10 Minuten unberührt in dem Bad bleiben sollte. Schwimmt die aufgedampfte Schicht an den unbelichteten Stellen auf, so kann der Chip mit Aceton aus der Spritzflasche gesäubert werden, so dass nur noch die erwünschte lithografierte Struktur verbleibt. Bessere Ergebnisse werden durch Verwendung des Remover 300-70 erzielt.

### **Rückseitige Bedampfung mit *aC***

Zur Stabilisierung der Lackschicht während des ESL-Prozesses dient die rückseitige Bedampfung mit *aC*. Dazu reicht eine sehr dünne Schicht, welche in der Cressington 108 durch eine Bedampfung für 5 s generiert wird. Diese Stabilisierung gewinnt mit steigender Membrangröße an Bedeutung.

### **Aufdampfen von Cr und Au**

Der PVD-Prozess zur Erzeugung einer *Cr/Au*-Schicht erfolgt in der Lesker PVD75. Zum Einbau der PP in das Gerät wird diese mit wenig Klebstoff (Fixogum von Marabu) an den Ecken auf einem Träger befestigt. Bei der Bedampfung der lithografierten Schicht ist der Kühlhalter zu verwenden, welcher auf dem gekühlten Quarzkristall befestigt wird. Der Chip wird dadurch während des Aufdampfprozesses nicht erwärmt und die Lackschicht bleibt stabil. Das Aufdampfen von Metallen ist in der Regel ein leicht zu durchführender Prozess, da das Vakuum in der Anlage nur mäßig steigt und die Raten relativ konstant bleiben. Die Rate sollte jedoch sowohl für *Cr* und *Au* nicht größer sein als 0,4 Å pro Sekunde, da sich sonst keine homogenen Schichten ausbilden.

Zur Aufbringung der 3,5 nm starken Haftschicht aus *Cr* ist beim Einbau des Tiegels darauf zu achten, dass möglichst noch unbenutzte Körner (glänzend) auf der Oberseite des Tiegels liegen. Für die Sublimation von *Cr* ist ein *Power*-Wert der Elektronenquelle von etwa 1-2% ausreichend. Ab einer gewissen Rate ( $\approx 0,5$  Å pro Sekunde) wirkt *Cr* wie eine IGP und der Druck in der Kammer sinkt. Diese Rate sollte stets erreicht werden, bevor die Beschichtung des Chips durch Öffnen des Substrat-Shutters beginnt. Beim Aufdampfen der *Au*-Schicht richtet sich der benötigte *Power*-Wert der Elektronenquelle nach der Menge an *Au* im Tiegel. Raten bis über 20% sind dabei nicht ungewöhnlich. Der Tiegel sollte in jedem Fall zu mindestens 30% gefüllt sein, was etwa 20-30 g *Au* erfordert.

Bei der abschließenden Bedampfung der Vorderseite der PP mit einer *Cr/Au*-Schicht ist der Rotationshalter zu verwenden. Zusätzlich sind die Kontaktpads des Chips sowie ein Teil der *Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*-Schicht durch Abdecken mit einem Stück Alufolie zu schützen, um einen Kurzschluss zwischen Elektrode und Abschirmung zu vermeiden.

Generell sollte stets die ausführliche, der Lesker PVD75 beiliegende Anleitung beachtet werden. Der *Power*-Wert der Elektronenquelle ist in jedem Fall langsam zu steigern, insbesondere wenn der Substrat-Shutter offen ist.

### **Aufdampfen von *Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>***

Im Gegensatz zur Aufbringung von Metallen ist ein PVD-Prozess mit einer Keramik deutlich schwieriger in der Handhabung. Der Druck in der Anlage ist aufgrund des flüchtigen Anteils an *O<sub>2</sub>* in den Keramiken deutlich schlechter, weshalb nach Einbau der Probe stets über eine längere Zeit gepumpt werden sollte (am besten über Nacht), ehe der Prozess beginnt. Die Aufdampfrate schwankt teilweise erheblich, da diese stark von der Körnung des Materials im Tiegel abhängt. Beim Einbau des Tiegels ist auf eine ausreichende Füllung zu achten. Um die Rate im Verlauf des Aufdampfprozesses konstant zu halten, ist eine moderate Steigerung des *Power*-Werts nötig. Die Rate kann jedoch sehr schnell steigen, wenn ein neues Korn durch den Elektronenstrahl beleuchtet wird, weshalb der Prozess über die gesamte Dauer stets aufmerksam beobachtet werden muss.

Bei der Bedampfung mit *Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>* ist das Substrat auf 200°C zu heizen, um die Schichtqualität zu erhöhen. Die Heizung erhöht den Druck in der Anlage zusätzlich, weshalb diese etwa eine halbe Stunde vor dem eigentlichen Start des PVD-Prozesses angeschaltet werden sollte. Der

Quarzkristall ist vor dem starken Hitzeeintrag durch die Heizlampe mit Alufolie zu schützen. Wie bei der Aufbringung der abschließenden *Cr/Au*-Schicht sind auch bei der Bedampfung mit *Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>* die Kontaktpads der PP mit Alufolie abzudecken, damit diese unbeschichtet bleiben und später kontaktiert werden können.

### **Entfernung der *Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>*-Membran in einem RIE-Prozess**

Zur Herstellung der Blendenöffnung der PP wird die *Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>*-Schicht in einem RIE-Prozess entfernt. Folgendes Rezept wird dazu verwendet:

- Hochvakuum
- Temperatur Elektrode 23,0 °C
- Wartezeit 600
- Gas ein MFC 3 50,0 Standardkubikzentimeter pro Minute (sccm) ' CHF3
- Gas ein MFC 1 5,0 sccm ' O<sub>2</sub>
- Reaktordruck 6,00 Pa
- Wartezeit 120
- HF-Generator ein Leistung 140,0 W
- **Wartezeit 230**
- HF-Generator aus
- Gas aus MFC 3 ' CHF3
- Gas aus MFC 1 ' O<sub>2</sub>
- Reaktordruck 0,00 Pa
- Wartezeit 60
- Hochvakuum
- Wartezeit 60
- Gas ein MFC 1 27,0 sccm ' O<sub>2</sub>
- Reaktordruck 26,00 Pa
- Wartezeit 120
- HF-Generator ein Leistung 100,0 W
- Wartezeit 240
- Gas aus MFC 1 ' O<sub>2</sub>
- Reaktordruck 0,00 Pa
- Wartezeit 60
- Hochvakuum
- Wartezeit 60
- Rezipienten belüften

Der wichtigste Parameter ist die fett markierte Wartezeit in Punkt 9, welcher die Dauer des Ätzvorgangs mit *CHF<sub>3</sub>* und *O<sub>2</sub>* festlegt. Je nach Dicke der *Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>*-Membran ist die Dauer anzupassen. Eine Kontamination der Kammer kann die Ätzrate zusätzlich beeinflussen und ebenfalls eine Anpassung dieser Dauer erfordern. Eine Variation des Verhältnisses zwischen *O<sub>2</sub>* und *CHF<sub>3</sub>* verändert das Verhältnis zwischen den Ätzraten von *Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>* und PMMA 950K.

Der zweite Ätzschritt mit  $O_2$  dient der Entfernung des restlichen verbliebenen Lackes auf der Vorderseite des Chips. Der nachfolgende Säuberungsschritt im Plasmareiniger kann daher auf die Rückseite des Chips beschränkt werden.

### **Durchtrennen des Steges mit dem FIB**

Nach der beidseitigen Bedampfung der PP mit  $aC$ , bei welcher erneut die Kontaktpads geschützt werden müssen, ist der letzte Mikrofertigungsschritt das Durchtrennen des Steges mit dem FIB. Der Prozess ist hier beispielhaft anhand der Zeiss XBeam 1540 erläutert, bei Verwendung der FEI Strata 400 ist jedoch auf die gleichen Aspekte Rücksicht zu nehmen.

Beim Einbau ist darauf zu achten, dass die PP den höchsten Punkt auf dem Halter darstellt. Zur Justage des Elektronenstrahls und FIB kann ein Kontaktpad der Heizungsstruktur verwendet werden, welches ausreichend Kontrast bietet und relativ unempfindlich gegenüber Einstrahlung mit dem FIB ist. Dennoch ist die Zeit, mit welcher die PP mit dem FIB beleuchtet wird, minimal zu halten, insbesondere im eigentlichen Blendenbereich der PP. Ist die Höhe der Probe ( $\approx 5,5$  mm), der M-Wert des Halters ( $\approx 5,1$ ) und der Kippwinkel der Probe ( $\approx 54^\circ$ ) korrekt justiert, ist unter Verwendung des Elektronenstrahls der zu durchschneidende Steg auf der unbenötigten Hälfte zu zentrieren. Mit einem mittleren Strom von 50 pA ist dann zuerst der Steg in der Mitte zu durchtrennen, wobei die verbleibende Hälfte des Steges nicht mit dem FIB beleuchtet werden sollte.

Ist der Steg in der Mitte durchtrennt, wird die unbenötigte Hälfte am Ende zunächst von beiden Seiten abgetragen, ehe in der Mitte nur eine dünne Verbindung zwischen Blende und Steg verbleibt. Dies kann mit einem hohen Strom von bis zu 200 pA geschehen. Die dünne Verbindung ist dann rasch zu durchtrennen, so dass sich der Steg im FIB aufstellt. Durch geschickte Verwendung des FIB kann die Hälfte des Stegs zur Seite verkippt werden, so dass sie nicht mehr störend in der Bahn des Elektronenstrahls steht.

Abschließend wird die PP-Spitze mit niedrigem Strom (10 pA) poliert. Dabei ist jedoch erneut darauf zu achten, dass der Steg nur minimal durch den FIB beleuchtet wird. Die Positionierung des Stegs sollte daher immer zuerst mit Hilfe des Elektronenstrahls durchgeführt werden. Zum Schluss ist von der polierten Spitze der PP ein hochauflösendes REM-Bild mit Hilfe des *In-Lens* Detektors aufzunehmen. Daran lässt sich auch erkennen, ob die Elektrode von der abschirmenden *Au*-Schicht isoliert ist. Sollte dies nicht der Fall sein, ist mit dem FIB so viel Material des Steges abzutragen, bis die Elektrode klar von der Abschirmung getrennt ist.

### **Kontaktierung und Implementierung der PP**

Der Vorgang der Kontaktierung und Implementierung ist bereits ausführlich in Abschnitt 3.3.3 beschrieben und bedarf hier nur folgender zusätzlicher Hinweise:

- Erste Versuche zur Kontaktierung sollten zur Probe zunächst an einem beliebigen Chip ohne PP durchgeführt werden.
- Vor dem Aufkleben der PP auf dem Halterplättchen mit Hilfe des E-Solder 3021 ist das Plättchen gründlich zu reinigen.

- Der bei 8°C gelagerte E-Solder 3021 ist etwa eine halbe Stunde vor Verwendung an RT zu bringen und ist nach Vermischung beider Komponenten für etwa eine Stunde zur Verarbeitung geeignet.
- Die Drähte müssen vor der Kontaktierung an die Steckverbindung gelötet werden und deren Länge ist so zu wählen, dass sie bei eingefahrenem Trieb gerade ausreichend lang sind, um den Stecker mit der PP verbinden.
- Bereits bei der Befestigung der Drähte auf dem Halterplättchen mit einem nichtleitenden Kleber ist für eine korrekte Ausrichtung zu den Kontaktpads auf dem PP-Chip zu achten.
- Geeignete Hilfsmittel zur Kontaktierung der kleinen Kontaktpads mit den Drähten sind Zahnstocher und Pinzetten.
- Der Trocknungsvorgang des E-Solder 3021 dauert mehrere Stunden. Bei erfolgter Positionierung der Drähte und Kontaktierung mit den Kontaktpads muss beides mehrmals in kurzen Zeitabständen (etwa 10 min) überprüft werden, da die Drähte oftmals nachträglich verrutschen.
- Die Drähte müssen über den Stecker immer gut geerdet sein.

## A2. Simulation von TEM-Aufnahmen mit Zach-Phasenplatte

### A2.1. Bestimmung der Wellenfunktion eines Objekts

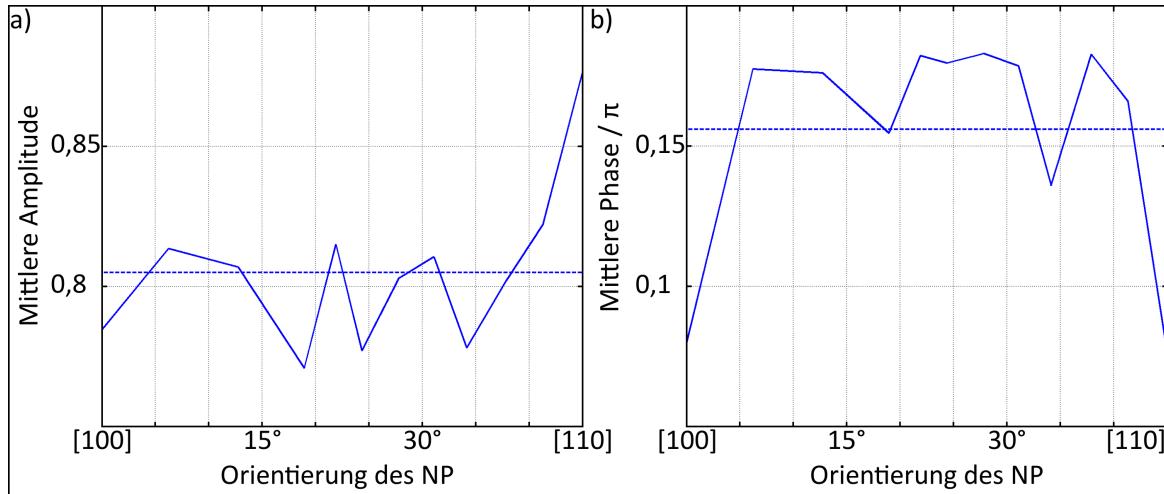
Ein detailliertes Verständnis der Bildentstehung in der TEM mit Zach-PP kann durch einen Vergleich zwischen Experiment und Simulation gewonnen werden. Für eine realitätsgetreue Simulation sind jedoch Wellenfunktionen nötig, welche das beobachtete Objekt gut beschreiben. Die Bestimmung einer Wellenfunktion eines kristallinen Objekts kann mit dem *Multislice*-Verfahren erfolgen, welches in dem in dieser Arbeit verwendeten STEMSSIM-Programm von Rosenauer implementiert ist [Rosenauer2007]. Bei amorphen WPO kann die Phaseninformation der Wellenfunktionen durch Kenntnis des MIP und der Abmessungen des Objekts über Gleichung 2.5 bestimmt werden und eine aufwändige Simulation ist nicht mehr erforderlich.

Die Wellenfunktion der Aktin-Filamente, welche für die Simulation der Aufnahmen in Abbildung 4.18 verwendet wurde, enthält lediglich eine Phaseninformation. Die Filamente wurden als zylinderförmige Objekte (Durchmesser 10 nm, Länge 50 nm) mit einer maximalen Phasenschiebung von  $0,25\pi$  angenommen. Dies entspricht bei einer Hochspannung von 200 kV einem MIP von etwa 11 V, was durch eine Zusammensetzung der Filamente aus hauptsächlich Kohlenstoff mit wenig schweren Elementen begründet ist.

Kristalline NP sind keine WPO und bedürfen daher einer Simulation nach dem *Multislice*-Verfahren. Das entsprechend modifizierte STEMSSIM-Programm generiert dazu eine Liste mit den Positionen der einzelnen Atome innerhalb des runden NP. Die Orientierung des NP zum einfallenden Strahl kann über die Wahl des *Center of Laue Circles* festgelegt werden. Dieser wird durch einen reziproken Gittervektor  $\mathbf{g}_{CLC}$  beschrieben, welcher ein Maß für die Verkippung des Strahls relativ zu der Zonenachse eines Kristalls darstellt. Der zugehörige Winkel  $\theta_{CLC}$  der Verkippung hängt mit diesem über den Wellenvektor des einfallenden Strahls  $k_0$  zusammen.

Zur Generierung der Wellenfunktion wird das Potential der Atome im NP in *slices* projiziert, wobei ein *slice* gerade eine Atomlage enthält. Eine ebene Welle wird durch diese *slices* propagiert, wobei ihr sowohl Amplituden- als auch Phaseninformation durch Streuung an den einzelnen Atomen aufgeprägt wird.

Abbildung 7.5a-d zeigt die Phase von vier auf diese Weise erhaltenen Wellenfunktionen von Au-NP mit einer Größe von 2 nm. Die Unterschiede zwischen den NP-Orientierungen sind deutlich erkennbar. Ausgehend von diesen Wellenfunktionen ist eine Simulation von TEM-Aufnahmen möglich. Jedoch ist in TEM-Aufnahmen am Zeiss 912Ω, welche meist bei mittleren Vergrößerungen aufgenommen werden, die atomare Struktur der NP nicht zu erkennen. Eine Simulation von Abbildungen mit atomarer Auflösung ist daher nicht nötig und würde zusätzlich enorme Rechenzeit beanspruchen. Wie in Abbildung 7.5e-h durchgeführt, ist daher eine Objektivblende, deren Größe dem Durchmesser der PP-Apertur entspricht, auf die hochauflöste Wellenfunktion anzuwenden, um eine Näherung der Wellenfunktion eines NP zu erhalten. Die daraus resultierende Wellenfunktion des NP beschreibt damit die vom ungestreuten Nullstrahl generierte Amplitude und Phase, da durch die Objektivblende jegliche Bragg-Reflexe herausgefiltert werden. Der Effekt der Bragg-Beugung auf die Amplitude und



**Abbildung A3.:** Mittlere Amplitude und Phase der Wellenfunktion eines *Au*-NP mit einer Größe von 3 nm nach Anwendung einer Objektivblende mit einem Durchmesser von 90  $\mu\text{m}$  für zwölf verschiedene Orientierungen des NP zwischen [100]- und [110]-Zonenachse. (a) Die Amplitude schwankt um einen Mittelwert von 0,81 und ist in [110]-Zonenachse maximal. (b) Die mittlere Phase des NP schwankt zwischen  $0,07\pi$  und  $0,18\pi$  bei einem Mittelwert von  $0,16\pi$ . Die mittlere Phase ist bei zufälliger Orientierung des NP deutlich erhöht.

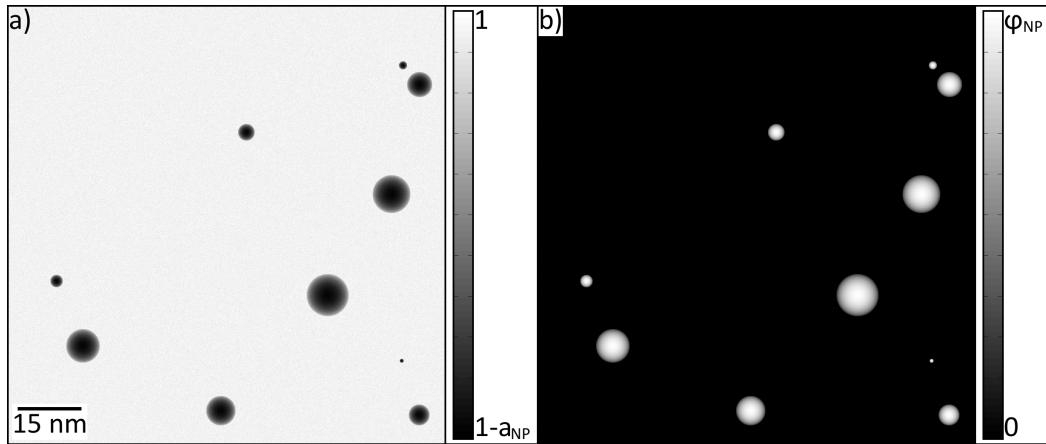
Phase des Nullstrahls bleibt jedoch erhalten.

Abbildung A3 zeigt die durch den ungebeugten Nullstrahl generierte, und über die Ausdehnung des NP gemittelte Amplitude und Phase eines *Au*-NP mit einer Größe von 3 nm in Abhängigkeit von der Orientierung zur einfallenden Elektronenwelle. Die Simulation der Wellenfunktion der *Au*-NP erfolgte für zwölf verschiedene Orientierungen zwischen [100]- und [110]-Zonenachse. Es wurden mittlere Phasen von  $0,07$ - $0,18\pi$  gefunden und die mittlere Amplitude der NP schwankt zwischen 0,77 und 0,88. Die mittlere Phase ist dabei in Zonenachse geringer als für eine beliebige Orientierung des NP.

Diese Ergebnisse können nun zur Generierung einer genäherten Wellenfunktion herangezogen werden. Abbildung A4 zeigt Amplitude und Phase einer beispielhaften Objektwellenfunktion von *Au*-NP auf einem *aC*-Film. Die runden NP mit einer Größe von 1 bis 10 nm enthalten sowohl Amplituden- als auch Phaseninformation und sind gegenüber dem Hintergrund klar erkennbar. Dieser wurde mit einem amorphen Amplituden- ( $1 - a_{aC} = 0,98$ -1) und Phasenrauschen ( $\varphi_{aC} = 0$ - $0,02\pi$ ) angenähert. Um der Variation der Amplitude und Phase je nach Orientierung der *Au*-NP Rechnung zu tragen, wurden 100 verschiedene derartige Wellenfunktionen generiert, bei welchen die Phase und Amplitude der NP Werte zwischen  $\varphi_{NP} = 0,04$ - $0,4\pi$  und  $(1 - a_{NP}) = 0,95$ - $0,5$  annimmt. Die Pixelgröße der Wellenfunktionen wurde zu 1  $\text{\AA}$  gewählt, so dass eine Simulation der Abbildung mit geringem Rechenaufwand möglich ist.

## A2.2. Simulation einer Abbildung mit Zach-Phasenplatte

Ist eine Wellenfunktion des zu analysierenden Objekts gefunden, kann die Entstehung einer TEM-Aufnahme mit Zach-PP simuliert werden. Diese geschieht grundsätzlich im Fourier-Raum, in welcher die Fourier-transformierte Objektwellenfunktion mit der CTF, der räumlichen Envelope, der inhomogenen Phasenschiebung der Zach-PP und der Blende der PP mul-



**Abbildung A4.:** (a) Amplitude und (b) Phase einer genäherten Objektwellenfunktion mit Au-NP. In diesem Beispiel beträgt  $(1 - a_{NP}) = 0,5$  und  $\varphi_{NP} = 0,4\pi$ .

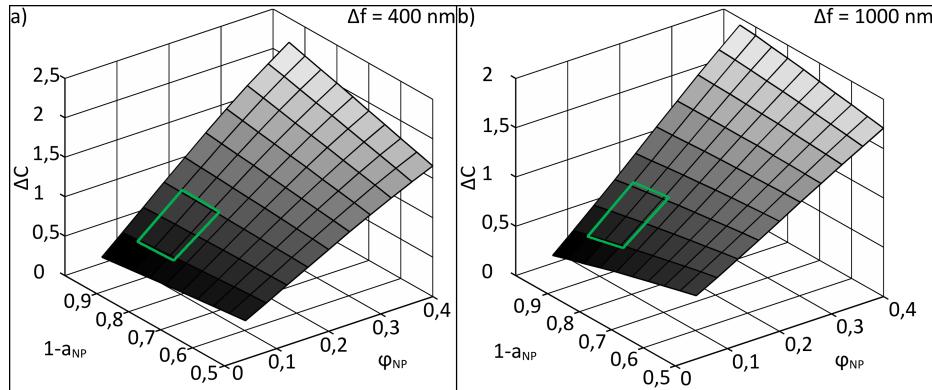
tipliziert wird. Durch eine Rücktransformation und der Bildung des Betragsquadrats erhält man eine TEM-Aufnahme, bei welcher jedoch die zeitliche Envelope noch nicht berücksichtigt wurde. Dies erfolgt anhand der *weighted focal series*-Methode. Dazu werden mehrere Bilder für verschiedene  $\Delta f$  nahe des eigentlichen Wertes simuliert, welche anschließend, mit einer Gauss-Funktion gewichtet, inkohärent aufsummiert werden. Die Breite der Gauss-Verteilung entspricht dabei gerade dem *focal spread* des Mikroskops. Abschließend kann der Einfluss der Kamera auf die Bildentstehung über die MTF (s. Anhang A4) berücksichtigt werden.

Die Simulation der TEM-Aufnahmen in dieser Arbeit erfolgte mit einer MATLAB-basierten Software von Manuel Dries, welche um die Möglichkeit der Berücksichtigung einer Zach-PP erweitert wurde [Dries].

### A2.3. Kontraste von Nanopartikeln in simulierten TEM-Aufnahmen

In Kapitel 8 werden Au-NP als Testobjekte zur Analyse von Phasenkontrast in Verbindung mit inelastischer Streuung herangezogen. Die Kontraste der NP in EFTEM-Aufnahmen werden dabei mit Kontrasten in ungefilterten Aufnahmen verglichen, wobei sich der Wert des Defokus von  $\Delta f \approx 400$  nm (ungefiltert) auf 1000 nm (EFTEM) erhöht. Eine Abschätzung des Einflusses eines erhöhten Defokus auf den Kontrast der NP erfolgt mit Hilfe von Bildsimulationen. Dazu wurden TEM-Aufnahmen für die in Abbildung A4 dargestellte Wellenfunktion mit unterschiedlichen Phasen und Amplituden der NP durchgeführt.

Abbildung 4.13 zeigt ein Beispiel einer solchen simulierten TEM-Aufnahme, welche im entsprechenden Kapitel beschrieben ist. Um den Einfluss des erhöhten Defokus auf den Kontrast des NP zu quantifizieren, erfolgte eine Bestimmung des Kontrastes  $K$  nach Gleichung 8.3 für jedes NP in Abhängigkeit seiner Größe, Amplitude und Phase der zugehörigen Objektwellenfunktion sowie vom gewählten Defokus und der angelegten Phasenschiebung. Eine Darstellung aller Ergebnisse ist aufgrund der Abhängigkeit des Kontrastes von fünf Parametern nicht anschaulich. Ein Vergleich zwischen Experiment und Simulation ist jedoch anhand der Berechnung der durch die PP induzierten Kontraständerung  $\Delta K$  analog zur Vorgehensweise in Abschnitt 8.2.3 möglich (s. Anhang A5). Die durch Simulationen berechnete Kontrastän-



**Abbildung A5.:** Die durch die PP induzierte Kontraständerung  $\Delta K$  für NP mit einer Größe von 3 nm in Abhängigkeit ihrer Phase und Amplitude für einen Defokus von (a)  $\Delta f = 400 \text{ nm}$  und (b)  $1000 \text{ nm}$ .

derung  $\Delta K$  ist also gerade die Differenz des Kontrastes  $K$  für eine Phasenschiebung der PP von  $-0,5\pi$  und  $0,5\pi$ .

Abbildung A5 zeigt das berechnete  $\Delta K$  der Au-NP mit einer Größe von 3 nm für einen Defokus von  $\Delta f = 400 \text{ nm}$  (A5a) und  $1000 \text{ nm}$  (A5b) in Abhängigkeit von Amplitude und Phase der Objektwellenfunktion des NP. Die Kontraständerung  $\Delta K$  steigt stark mit der Phasenschiebung  $\varphi_{PP}$  des NP an, wird jedoch nur leicht durch eine veränderte Amplitudeninformation  $1 - a_{NP}$  beeinflusst. Der Verlauf von  $\Delta K$  ist für beide Defokuswerte ähnlich, jedoch ist der Absolutwert für  $\Delta f = 1000 \text{ nm}$  (Abbildung A5b) reduziert.

Um einen Vergleichswert für die Ergebnisse zu inelastischem Phasenkontrast zu erlangen, ist in Abbildung A5 der für Au-NP mit einer Größe von 3 nm zu erwartende Bereich an Amplitude und Phase (Werte siehe Abschnitt A2.1) grün markiert. Die durch die PP induzierte Kontraständerung vermindert sich in diesem Bereich durch den erhöhten Defokus um 10%. Der Einfluss wurde ebenfalls für leicht abweichende Werte von Phasenschiebung und Defokus bestimmt, um die Variation der Abbildungsbedingungen zwischen den einzelnen Serien an EFTEM-Aufnahmen zu berücksichtigen (s. Tabellen 8.1 und 8.2). Die Reduktion von  $\Delta K$  in den EFTEM-Aufnahmen beträgt für leicht abweichende Werte  $10 \pm 1\%$ , was die Vergleichbarkeit der einzelnen Serien bestätigt.

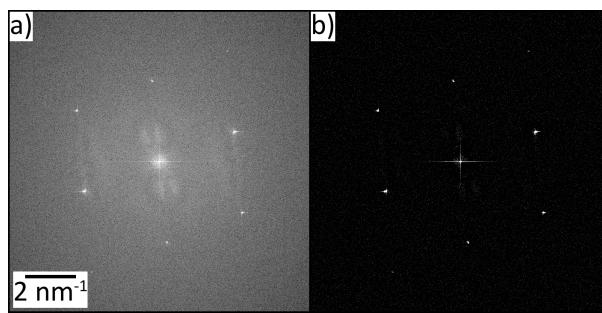
### A3. Wiener-Filterung von Diffraktogrammen

Diffraktogramme von TEM-Aufnahmen weisen stets einen größeren oder kleineren Betrag an störendem Rauschen auf. Zusätzlich zum statistischen Rauschen, welches durch eine längere Belichtungszeit oder eine erhöhte Beleuchtungsintensität minimiert werden kann, entsteht in Diffraktogrammen von HRTEM-Aufnahmen ein Rauschen, welches durch meist unvermeidliche amorphe Bereiche in der Probe induziert wird. Solche Bereiche führen zu erhöhtem Signal vor allem zwischen den Bragg-Reflexen im Diffraktogramm, was bei der Analyse hinderlich sind.

Eine Filterung der Diffraktogramme geschieht idealerweise mit einem Wiener-Filter, welcher die Intensität des Rauschens lokal bestimmt und die Intensität des Rauschens im Bereich der Bragg-Reflexe interpoliert. Die in dieser Arbeit bei der Analyse von HRTEM-Aufnahmen mit Zach-PP (Kapitel 6) verwendete Methode basiert dabei auf der von Rosenauer beschriebenen Umsetzung der Wiener-Filterung [Rosenauer2003]. Zur Bestimmung der lokalen Rauschintensität  $R$  wird das Diffraktogramm zunächst in Bereiche  $A_n$  (10x10 Blöcke) unterteilt, welche wiederum aus Blöcken  $B_m$  (4x4 Pixel) aufgebaut ist. Die Rauschintensität eines Blockes  $I_{B_m}$  entspricht gerade dem Wert des Pixels mit der größten Intensität. In jedem Bereich wird die Rauschintensität  $I_{A_n}$  schließlich durch eine gewichtete Mittelung über die beitragenden Blöcke  $B_m$  bestimmt.

$$I_{A_n} = \frac{1}{\sum_{B_m} w_{B_m}} \cdot \sum_{B_m} w_{B_m} I_{B_m} \text{ mit } w_{B_m} = \max(I_{B_m}) - I_{B_m} + 1 \quad (\text{A.1})$$

Die Rauschintensität  $R$  eines Pixels berechnet sich durch lineare Interpolation der Bereiche  $A_n$ . Jedem Pixel, dessen Wert  $C$  unterhalb der Rauschintensität liegt, wird der Wert 0 zugeordnet. Ist  $C > R$ , so ordnet man dem zugehörigen Pixel den Wert  $C \cdot \frac{C^2 - R^2}{C^2}$  zu.



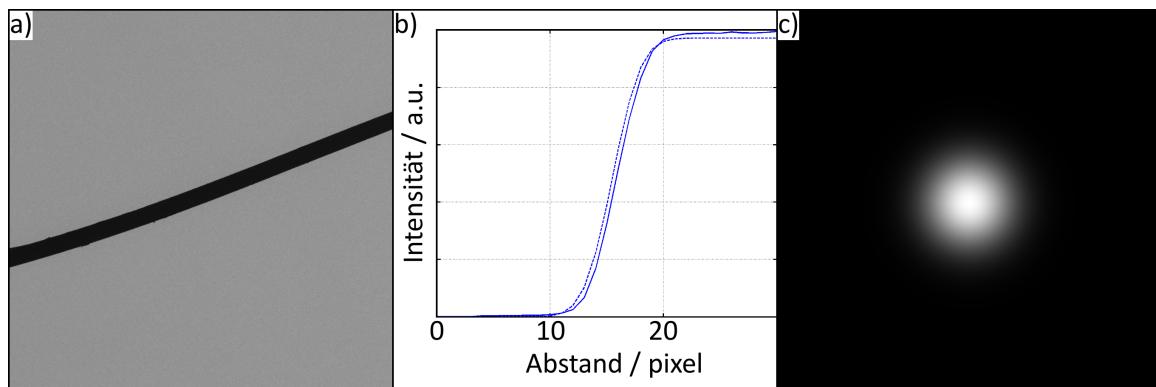
**Abbildung A6.:** Anwendungsbeispiel der Wiener-Filterung an einem experimentellen Diffraktogramm. (a) Das Diffraktogramm zeigt deutliches Rauschen zwischen den Bragg-Reflexen. (b) Die Anwendung des Wiener-Filters minimiert das Rauschen, ohne die Bragg-Reflexe zu beeinflussen.

Abbildung A6 zeigt die Anwendung dieser Wiener-Filterung auf ein experimentell gewonnenes Diffraktogramm einer HRTEM-Aufnahme mit Zach-PP. Während die durch amorphe Bereiche generierte Intensität zwischen den Reflexen sehr gut herausgefiltert wird, bleiben die Reflexe mit hoher Intensität nahezu unbeeinflusst. Im gefilterten Diffraktogramm sind sogar die zwei zuvor nur sehr schwer sichtbaren {220}-Reflexe zu erkennen.

## A4. Experimentelle Bestimmung der Modulationstransferfunktion

Die MTF beschreibt den dämpfenden Einfluss einer Kamera. Bei einer CCD-Kamera, welche auf einem Szintillator basiert, ist diese dadurch begründet, dass das Signal eines Elektrons, welches auf den Szintillator trifft, über mehrere Pixel verteilt wird. Diese Verteilung findet in der Punktspreizfunktion (PSF) Berücksichtigung und wird dem Bild durch eine Faltung im Realraum aufgeprägt. Eine einfache Multiplikation ergibt sich bei der Betrachtung im reziproken Raum, die MTF entspricht dabei gerade der Fourier-transformierten PSF.

Die in dieser Arbeit verwendete experimentelle Bestimmung orientiert sich an der *edge*-Methode [Weickenmeier1995]. Zur Bestimmung ist die Abbildung einer scharfen Kante unter homogener Beleuchtung nötig, welche anhand des Nullstrahlfängers getätigt wird. In Abbildung A7a ist eine solche, am Zeiss 912Ω aufgenommene Abbildung dargestellt. Zur Bestimmung der PSF wird ein Linienprofil senkrecht zur Kante des Nullstrahlfängers (durchgezogene Linie in Abbildung A7b) erstellt. Durch die Regression einer Gauss-Funktion aus zwei Termen ( $a_1 \exp(-b_1 x^2) + a_2 \exp(-b_2 x^2)$ ) an die Ableitung des Linienprofils kann die PSF bestimmt werden unter der Annahme, dass diese nicht richtungsabhängig ist. Das daraus bestimmte Linienprofil ist durch die gestrichelte Linie in Abbildung A7b dargestellt. Die MTF (Abbildung A7c) lässt sich schließlich durch eine Fourier-Transformation der zweidimensionalen PSF gewinnen.



**Abbildung A7.:** Bestimmung der MTF anhand der Aufnahme des Nullstrahlfängers. (a) Aus der Abbildung des Nullstrahlfängers, welcher eine scharfe Kante bietet, lässt sich ein (b) Linienprofil erstellen. Das experimentelle gewonnene Linienprofil (durchgezogene Linie) wird durch eine Funktion angenähert (gestrichelte Linie), mittels welcher (c) die MTF gewonnen wird.

Die MTF beginnt bei niedrigen Raumfrequenzen mit dem Wert Eins und fällt zu höheren Raumfrequenzen ab. Die Dämpfung tritt daher vornehmlich bei mittleren und hohen Raumfrequenzen und damit kleinen Abständen im Bild auf. Die MTF ist nicht universell, sondern hängt von der Beleuchtungsintensität, der Hochspannung und dem Kamera-Modus (*Binning*) ab.

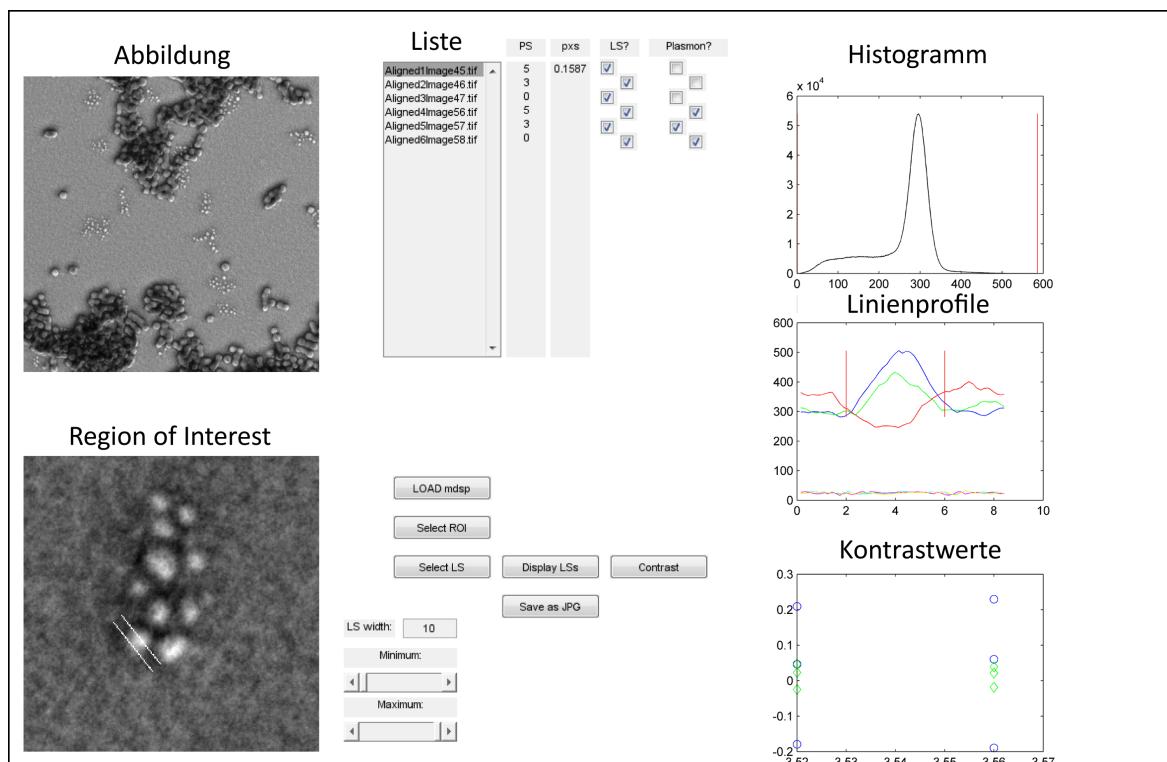
## A5. Bestimmung des Kontrastes eines Nanopartikels

Die Berechnung des Kontrastes  $K$  eines NP nach Gleichung 8.3 erfordert zunächst die Bestimmung von Signal  $S$  des NP und vom Hintergrund  $H$  einer experimentellen Aufnahme. Eine selbst geschriebene, MATLAB-basierte Software erlaubt die halbautomatische Bestimmung. Die Erläuterung der Vorgehensweise zur Berechnung von  $K$  erfolgt anhand der Benutzeroberfläche dieser Software, welche in Abbildung A8 dargestellt ist.

In Kapitel 8 wird der Kontrast des identischen NP in verschiedenen Aufnahmen der selben Probenstelle analysiert, was zunächst die Ausrichtung der Aufnahmen erfordert. In den ausgerichteten Aufnahmen befinden sich die NP an der selben Stelle, so dass die Position eines NP lediglich in einer Aufnahme bestimmt werden muss. Die in diesem Beispiel sechs ausgerichteten Bilder („Liste“ in Abbildung A8) können in die Software geladen werden, welche eine der Aufnahmen darstellt („Abbildung“ in A8). Mit der Schaltfläche „Select ROI“ kann ein Ausschnitt der Aufnahme vergrößert dargestellt werden („Region of Interest“ in A8), in welchem die NP klar erkennbar sind.

Als nächsten Schritt definiert man Anfangs- und Endpunkt eines Linienprofils über ein NP mit Hilfe der Schaltfläche „Select LS“. Über die Angabe der „LS width“ kann die Breite des Linienprofils in Pixel bestimmt werden, über welche eine Mittelung stattfindet. Für die Bestimmung von  $K$  in Kapitel 8 wurde die Linienbreite stets zu 10 Pixel gewählt. Die Position des Linienprofils in der Aufnahme ist anhand der weißen Linien in der „Region of Interest“ zu erkennen. Die Software berechnet nun automatisch die Linienprofile in allen in der Liste („LS?“) ausgewählten Aufnahmen und stellt sie im Fenster „Linienprofile“ dar. Dort sind in diesem Beispiel drei Linien (blau, grün und rot) bei einem Grauwert von  $\approx 300$  sowie drei schwer unterscheidbare Linien bei deutlich reduzierter Intensität zu erkennen. Die drei Linien bei hohem Grauwert entsprechen den Linienprofilen über das identische NP in den ungefilterten Aufnahmen und zeigen deutliche Kontrastinversion, während die Linien bei niedrigem Grauwert aus den Plasmon-gefilterten Aufnahmen bestimmt wurden.

Zur Bestimmung des Signals  $S$  des NP ist nun über die Schaltfläche „Contrast“ die Ausdehnung des NP zu definieren. Dazu wählt man in der Darstellung der sechs Linienprofile den Anfangs- und Endpunkt des NP aus (senkrechte rote Linien im „Linienprofile“-Fenster in Abbildung A8). Die Software berechnet daraus die Ausdehnung des NP sowie die mittlere und maximale Intensität des NP in allen Aufnahmen. Durch Wahl eines Hintergrundbereichs in der Nähe des NP in „Region of Interest“ wird das Hintergrundsignal  $H$  bestimmt und  $K$  berechnet. Im Fenster „Kontrastwerte“ ist  $K$  schließlich für die ungefilterten (blauer Kreis) und die Plasmon-gefilterten Aufnahmen (grüne Raute) dargestellt. Die Software speichert zudem alle Werte in einer Datei, sodass eine nachträgliche Analyse und Aufbereitung der Daten möglich ist.



**Abbildung A8.:** Benutzeroberfläche der MATLAB-basierten Software zur Analyse des NP-Kontrastes.

## A6. Winkelabhängigkeit der Plasmonenstreuung

In EFTEM-Aufnahmen mit PP ist der aufgrund der inelastischen Streuung verbreiterte Nullstrahl zu berücksichtigen. Die Form des Nullstrahls in der BFP kann entweder durch Aufnahme von Beugungsbildern bei hoher Kameralänge oder durch Berechnung des differentiellen Wirkungsquerschnitts der Plasmonenstreuung gewonnen werden.

### Theoretische Berechnung des differentiellen Wirkungsquerschnitts

Der differentielle Wirkungsquerschnitt  $\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\Delta E}$  von Plasmonenstreuung kann als Funktion des Streuwinkels  $\theta$  und des Energieverlusts des gestreuten Elektrons  $\Delta E$  im Rahmen der dielektrischen Näherung wie folgt beschrieben werden [Egerton2011]:

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\Delta E} \approx \frac{Im[-\frac{1}{\epsilon(\Delta E)}]}{\pi^2 a_0 m_0 v^2 n_a} \cdot \left(\frac{1}{\theta^2 + \theta_E^2}\right) \quad (\text{A.2})$$

Dabei ist  $\theta_E$  der charakteristische Streuwinkel (s. Gleichung 8.2),  $a_0$  der Bohr-Radius, sowie  $v$  die Geschwindigkeit und  $m_0$  die Masse des Elektrons. Das Material ist durch die Anzahl der Atome pro Einheitsvolumen  $n_a$  und die dielektrische Funktion  $\epsilon(\Delta E)$  charakterisiert. Bei der Betrachtung von Volumenplasmonen hängt  $Im[-\frac{1}{\epsilon(\Delta E)}]$  vor allem von der Energie  $E_P = 24$  eV und der Breite  $\Delta E_P = 20$  eV des Plasmonenverlusts ab, deren Werte für  $aC$  aus der Literatur entnommen sind [Egerton2011].

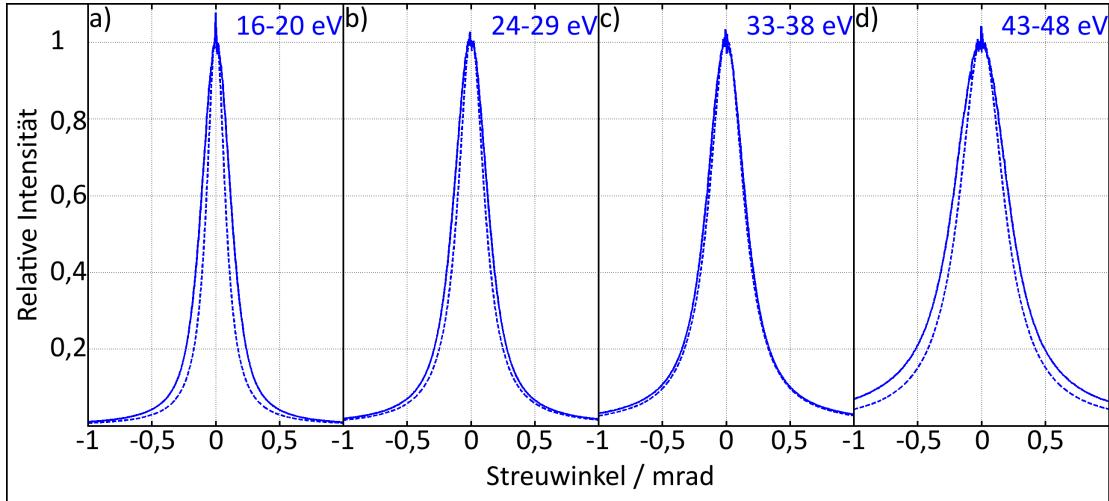
$$Im[-\frac{1}{\epsilon(\Delta E)}] = \frac{\Delta E \cdot \Delta E_P \cdot E_P^2}{(\Delta E^2 - E_P^2)^2 + (E \Delta E_P)^2} \quad (\text{A.3})$$

Das Ziel der Berechnungen ist die Form des Nullstrahls nach Streuung an einem Plasmon. Im Experiment tragen stets mehrere Verlustenergien aus einem Bereich bei, welcher durch die Schlitzbreite  $\delta E$  gegeben ist. Die aus den Gleichungen A.2 und A.3 resultierende Gleichung für den differentiellen Wirkungsquerschnitt  $\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\Delta E}$  ist daher mit Hilfe von MAPLE (Maplesoft, Waterloo, ON, Kanada) über den im Experiment verwendeten Energiebereich von  $\Delta E - \frac{\delta E}{2}$  bis  $\Delta E + \frac{\delta E}{2}$  zu integrieren.

Für die Berechnung der Intensität der inelastisch gestreuten Elektronen in einem Punkt in der BFP ist schließlich der differentielle Wirkungsquerschnitt  $\frac{d\sigma}{d\Omega}$  mit dem entsprechenden Raumwinkelement  $\Delta\Omega = 2\pi\theta\Delta\theta\Delta\phi$  zu multiplizieren. Aufgrund der Polstelle bei  $\theta = 0$  ist das zugehörige Raumwinkelement mittels  $\Delta\Omega(\theta = 0) = 2\pi(1 - \cos(\Delta\theta))$  zu berechnen. Die resultierende Streuverteilung ist schließlich noch mit dem elastischen Streuprofil (Gauss-Funktion) zu falten, so dass man die zweidimensionale Form des inelastischen Nullstrahls in der BFP erhält. Dieser ist in Abbildung A9 durch die gestrichelten Kurven für unterschiedliche Energieverluste  $\Delta E \pm \delta E$  als Linienprofil dargestellt.

### Experimentelle Bestimmung des inelastischen Nullstrahls

Die Form des inelastischen Nullstrahls kann experimentell durch die Aufnahme von Beugungsbildern bei hohen Kameralängen in Verbindung mit einem Energiefilter erlangt werden. Dies geschah am Zeiss 912Ω mit Hilfe von *imaging plates*, welche eine hohe Dynamik



**Abbildung A9.:** Vergleich von experimenteller mit berechneter Winkelverteilung der Plasmonenstreuung für verschiedene Verlustenergien von (a) 16-20 eV, (b) 24-29 eV, (c) 33-38 eV und (d) 43-48 eV.

bei großem Sichtfeld garantieren. Beugungsbilder wurden für unterschiedliche Positionen der Schlitzblende des Energiefilters aufgenommen, um die Abhängigkeit der Form des Nullstrahls vom Energieverlust der beitragenden Elektronen zu analysieren. Über eine zusätzliche Aufnahme des Elektronenenergieverlustspektrums mit und ohne eingefahrene Schlitzblende des Energiefilters lassen sich  $\Delta E$  und  $\delta E$  der jeweiligen Aufnahme bestimmen.

Als Probe wurde ein 105 nm dicker *aC*-Film gewählt, welcher eine ausreichende Intensität an Elektronen mit einem *aC*-Plasmonenverlust gewährleistet. Die Belichtungszeit ist dann so zu wählen, dass die *imaging plates* nicht überbelichtet werden. In Abbildung A9 entsprechen die durchgezogenen Linien den Profilen über die experimentell gewonnene Winkelverteilung der Plasmonenstreuung.

### Vergleich zwischen Simulation und Experiment

Abbildung A9 vergleicht die experimentell (durchgezogen) und theoretisch bestimmten (gestrichelt) Linienprofile der Streuverteilung in der BFP für einen Energieverlust von (a) 16-20 eV, (b) 24-29 eV, (c) 33-38 eV und (d) 43-48 eV. Während für Abbildung A9b und Abbildung A9c eine sehr gute Übereinstimmung zwischen Experiment und Theorie erkennbar ist, ist die experimentell beobachtete Intensität in (a) und (d) höher als theoretisch erwartet.

Die Abweichung zwischen den Linienprofilen ist durch zusätzliche inelastische Streuung im Experiment begründet, welche nicht durch Plasmonen generiert wird. Während bei niedrigen Energieverlusten zusätzlich eine verstärkte Hintergrundstreuung beiträgt (Abbildung A9a und b), ist bei hohen Energien die zweifache Streuung an einem Plasmon zu berücksichtigen (Abbildung A9d).

In allen Linienprofilen ist die Lorentz-förmige Abhängigkeit vom Streuwinkel zu erkennen, welche sich in den weit auslaufenden Flanken zu hohen Streuwinkeln manifestiert. Die Breite der Verteilung steigt wie erwartet mit zunehmendem Energieverlust  $\Delta E$  an. Die gute Übereinstimmung zwischen Experiment und Theorie für  $\Delta E = 25-40$  eV bestätigt die Annahme, dass

die Elektronen, welche zu EFTEM-Aufnahmen mit Filterung auf den *aC*-Plasmonenverlust beitragen, lediglich einmal an einem Plasmon gestreut haben.

## Danksagung

Sehr herzlich möchte ich mich bei Frau Gerthsen für die Übernahme des Referats und die hervorragende Betreuung dieser Dissertation bedanken. Ihre Ratschläge und Offenheit gegenüber neuen Ideen in den vielen Besprechungen trugen maßgeblich zum Gelingen dieser Arbeit bei. Vielen Dank auch für die Ermöglichung der Teilnahme an zahlreichen Konferenzen.

Ein herzlicher Dank geht an Dich, Rasmus, für die Übernahme des Koreferats. Die Diskussionen, insbesondere zum inelastischen Phasenkontrast, waren stets konstruktiv und erlaubten mir häufig eine bessere Deutung der Ergebnisse.

Mein Dank gilt auch Björn für die umfassende Einarbeitung in das Thema der Zach-Phasenplatten und die immer geduldige Beantwortung meiner Fragen. Ein großer Dank natürlich an Manuel, der mit vielen Ideen meine Arbeit erleichterte. Seine unnachahmliche Art trug nachhaltig zu unserem sehr speziellen Büroklima bei, welches ich sicher lange in Erinnerung behalten werde.

Besonders bedanken möchte ich mich bei Jochen, der die Experimente zum inelastischen Phasenkontrast voran brachte und mich trotz der Rückschläge während seiner Diplomarbeit immer wieder aufs Neue motivierte.

Vielen Dank an die Kooperationspartner in Heidelberg. Allen voran an Marco, denn deine Hilfs- und Einsatzbereitschaft sowie die ausgiebigen Diskussionen trugen maßgeblich zu der gelungenen Kooperation bei. Danke an Nicole für die aufopfernde und gelungene Anwendung der Zach-Phasenplatte in der Cryo-TEM. Den weiteren Gruppenmitgliedern mein Dank für die freundliche Aufnahme, durch die ich mich immer willkommen fühlte. Danke selbstverständlich auch an Johan für die technische Unterstützung am SESAM.

Ein großer Dank an Sven Ulrich und Team vom IAM für die Herstellung der Siliziumnitridschichten und den beständigen Glauben an das Gelingen des Projekts. Auch wenn die Experimente schlussendlich nicht von Erfolg gekrönt waren, konnte ich über viele Aspekte der Mikrofabrikation einiges lernen.

Für die technische und moralische Unterstützung an der FIB sowie in allen Belangen das NSL betreffend möchte ich einen großen Dank an Patrice aussprechen. Danke an Herr Fotouhi, der stets geduldig, motivierend und interessiert meine Probleme mit dem 912 löste. Dir, Volker, ein Dankeschön für die Hilfe und Unterstützung am Gemini.

Ein großer Dank gilt Erich unter anderem für die Einarbeitung an die Strata und die Präparation der Querschnittsproben. Daneben trugen die vielen Diskussionen mit Dir, zu fachlichen wie auch zu allen anderen Themen, zum Gelingen dieser Arbeit bei.

Danke an Marina und Carsten für die Bereitstellung geeigneter Proben. Auch dir, Nadja, ein Dank für die Präparation der *Si*-Proben für die HRTEM.

Eine Dissertation am LEM ohne Dank an Herr Send ist aufgrund seiner technischen Fähig-

keiten, die auch ich in Anspruch nehmen durfte, nahezu undenkbar.

Einen herzlichen Dank möchte ich Frau Sauter aussprechen, die für alle kleinen und großen Probleme zu Dienstreisen, Bestellungen und allen weiteren bürokratischen Anliegen stets ein offenes Ohr hat.

Dank der guten Stimmung unter den Kollegen hatte ich während meiner Zeit am LEM viel Freude. Die Geselligkeit nicht nur in der Kaffeerunde trug maßgeblich dazu bei, dass ich gerne in die Arbeit ging. Vielen Dank!

Ein ganz besonderer Dank geht abschließend an Laura, auf deren Unterstützung ich immer bauen kann. Vielen Dank auch an meine Familie.