

# Experimentelle und theoretische Untersuchungen zum Hilbert-Phasenkontrast in der Transmissionselektronenmikroskopie

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. Manuel Rainer Dries**  
aus Offenburg

Tag der mündlichen Prüfung: 17. April 2015

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

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





## **Erklärung**

Hiermit erkläre ich, dass ich die vorliegende Dissertation mit dem Titel

**Experimentelle und theoretische  
Untersuchungen zum Hilbert-Phasenkontrast in der  
Transmissionselektronenmikroskopie**

selbstständig und unter ausschließlicher Verwendung der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe.

Manuel Rainer Dries



## **Abstract**

In der Transmissionselektronenmikroskopie werden Phasenplatten (PP) eingesetzt, um Objekte abzubilden, die andernfalls keinen Kontrast erzeugen. Die vorliegende Arbeit befasst sich mit PP auf Basis dünner Filme. Meist kommen Filme aus amorphem Kohlenstoff zum Einsatz, die rasch degenerieren. Ziel war daher die Suche nach alternativen amorphen Materialien, wobei erstmals PP aus metallischen Gläsern Anwendung fanden. Weiterhin werden kristalline PP untersucht und die Holografie mit PP diskutiert.

## **Abstract (English)**

In transmission electron microscopy, phase plates (PP) are applied for the imaging of objects, which otherwise do not show any contrast. This work focuses on thin-film based PP. The thin film usually consists of amorphous carbon, which suffers from quick degeneration. The search for alternative amorphous materials led to the first-time application of PP fabricated from metallic glass alloys. Moreover, the effect of crystalline PP is investigated and holography with PP is discussed.



# Akronyme

<b>aC</b>	Amorpher Kohlenstoff ( <b>A</b> morphous <b>C</b> arbon)
<b>AFM</b>	Rasterkraftmikroskopie ( <b>A</b> tomic <b>F</b> orce <b>M</b> icroscopy)
<b>BFP</b>	Hintere Brennebene ( <b>B</b> ack <b>F</b> ocal <b>P</b> lane)
<b>CCD</b>	Ladungsgekoppeltes Bauelement ( <b>C</b> harge <b>C</b> oupled <b>D</b> evice)
<b>COLC</b>	Zentrum des LAUE-Kreises ( <b>C</b> enter <b>O</b> f <b>L</b> AUE- <b>C</b> ircle)
<b>CTEM</b>	Konventionelle Transmissionselektronenmikroskopie ( <b>C</b> onventional <b>T</b> ransmission <b>E</b> lectron <b>M</b> icroscopy)
<b>CTF</b>	Kontrasttransferfunktion ( <b>C</b> ontrast <b>T</b> ransfer <b>F</b> unction)
<b>DIC</b>	Differential-Interferenz-Kontrast ( <b>D</b> ifferential <b>I</b> nterference <b>C</b> ontrast)
<b>EBSD</b>	Rückstreuungselektronenbeugung ( <b>E</b> lectron <b>B</b> ackscatter <b>D</b> iffraction)
<b>EDXS</b>	Energiedispersive Röntgenspektroskopie ( <b>E</b> nergy <b>D</b> ispersive <b>X</b> -ray <b>S</b> pectroscopy)
<b>EELS</b>	Elektronenenergieverlustspektroskopie ( <b>E</b> lectron <b>E</b> nergy <b>L</b> oss <b>S</b> pectroscopy)
<b>FCC</b>	Kubisch flächenzentriert ( <b>F</b> ace <b>C</b> entered <b>C</b> ubic)
<b>FEG</b>	Feldemissionsquelle ( <b>F</b> ield <b>E</b> mission <b>G</b> un)
<b>FFT</b>	Schnelle FOURIER-Transformation ( <b>F</b> ast <b>F</b> OURIER- <b>T</b> ransform)
<b>FIB</b>	Fokussierter Ionenstrahl ( <b>F</b> ocused <b>I</b> on <b>B</b> eam)
<b>HPP</b>	<b>H</b> ILBERT- <b>P</b> hasenplatte
<b>HOLZ</b>	LAUE-Zone höherer Ordnung ( <b>H</b> igher <b>O</b> der <b>L</b> AUE- <b>Z</b> one)
<b>HRTEM</b>	Hochauflösende Transmissionselektronenmikroskopie ( <b>H</b> igh <b>R</b> esolution <b>T</b> ransmission <b>E</b> lectron <b>M</b> icroscopy)
<b>HTEM</b>	<b>H</b> ILBERT Phasenkontrast- <b>T</b> ransmissionselektronen <b>m</b> ikroskopie
<b>MIP</b>	Mittleres inneres <b>P</b> otential
<b>PCTF</b>	Phasenkontrasttransferfunktion ( <b>P</b> hase <b>C</b> ontrast <b>T</b> ransfer <b>F</b> unction)

<b>PCS</b>	<b>P</b> d <sub>77,5</sub> <b>C</b> u <sub>6,0</sub> <b>S</b> i <sub>16,5</sub>
<b>PP</b>	<b>P</b> hasen <b>p</b> latte
<b>PSF</b>	<b>P</b> unktspreiz <b>f</b> unktion
<b>PVD</b>	Physikalische Gasphasenabscheidung ( <b>P</b> hysical <b>V</b> apor <b>D</b> eposition)
<b>REM</b>	<b>R</b> asterelektronen <b>m</b> ikroskopie
<b>STEM</b>	Rastertransmissionselektronenmikroskopie ( <b>S</b> canning <b>T</b> ransmission <b>E</b> lectron <b>M</b> icroscopy)
<b>TCC</b>	Transmissionskrekuzkoeffizient ( <b>T</b> ransmission <b>C</b> ross <b>C</b> oefficient)
<b>TDS</b>	<b>T</b> hermisch <b>d</b> iffuse <b>S</b> treuung
<b>TEM</b>	<b>T</b> ransmissionselektronen <b>m</b> ikroskopie
<b>WPOA</b>	Näherung schwacher Phasenobjekte ( <b>W</b> eak <b>P</b> hase <b>O</b> bject <b>A</b> pproximation)
<b>ZOLZ</b>	LAUE-Zone nullter Ordnung ( <b>Z</b> ero <b>O</b> der <b>L</b> AUE- <b>Z</b> one)
<b>ZPP</b>	<b>Z</b> ERNIKE- <b>P</b> hasen <b>p</b> latte
<b>ZAC</b>	<b>Z</b> r <sub>65,0</sub> <b>A</b> l <sub>7,5</sub> <b>C</b> u <sub>27,5</sub>
<b>ZTEM</b>	<b>Z</b> ERNIKE Phasenkontrast- <b>T</b> ransmissionselektronen <b>m</b> ikroskopie

# Symbole

$a$	Amplitude
$a$	Gitterparameter
<b>Al</b>	Aluminium
<b>Au</b>	Gold
$\alpha$	Anregungsamplitude
$\alpha$	Konstante, $\alpha = 0,9785 \times 10^{-6} \text{ V}^{-1}$
$\alpha$	Semi-Konvergenzwinkel
$B$	Aperturfunktion
$B$	WEICKENMEIER-KOHL-Koeffizient
$c$	Lichtgeschwindigkeit, $c=2,997\,924\,58 \times 10^8 \text{ ms}^{-1}$
$C$	Periodischer Faktor der BLOCH-Welle
<b>C</b>	Kohlenstoff
$C_C$	Koeffizient der chromatischen Aberration
$C_S$	Koeffizient der sphärischen Aberration
<b>Cu</b>	Kupfer
$\chi$	Wellenaberrationsfunktion
$d$	Dämpfung
$d$	Netzebenenabstand
<b><math>d</math></b>	Auslenkung der Atome
<b><math>d</math></b>	Verschiebung der Bildinformation
$D$	Differenz der Bildintensität
$\delta$	DELTA-Distribution
$\Delta$	Abweichung der korrigierten Bildintensität
$\Delta$	FOCAL-SPREAD
$\Delta t$	Probendickenintervall
$e$	Elementarladung, $e=1,602\,176\,565 \times 10^{-19} \text{ C}$
$E$	Einhüllende Funktion
$f$	Brennweite

$f$	Normalverteilung, Einfluss der partiellen Kohärenz
$f$	Objektwelle
$f, f'$	Elastische Streuamplitude, Absorbierender Formfaktor
$\mathcal{F}$	FOURIER-Transformation
$g$	Bildwelle
$\mathbf{g}$	Reziproker Gittervektor
$\gamma$	Anpassung
$\gamma$	LORENTZ-Faktor
$h$	PLANCKSCHES Wirkungsquantum, $h=6,626\,069\,57 \times 10^{-34}$ Js
$h$	Punktspreizfunktion
$hkl$	MILLERSCHE Indizes
$H$	Kontrasttransferfunktion
$I$	Intensität
$k$	Wellenzahl
$\mathbf{k}$	Wellenvektor
$\lambda$	Wellenlänge
$m_0$	Ruhemasse des Elektrons, $m_0=9,109\,382\,914 \times 10^{-31}$ kg
$M$	DEBYE-Parameter
$\mathbf{n}$	Oberflächennormale
$N$	Anzahl von Konfigurationen
$\mathbf{O}$	Orientierung
$\mathbf{O}$	Sauerstoff
$P$	Aberrationsfunktion
$P$	FRESNEL-Propagator
$\mathbf{Pd}$	Palladium
$\mathbf{Pt}$	Platin
$\phi$	Phase
$\phi$	Phasenschiebung
$\psi$	BLOCH-Welle
$\Psi$	FOURIER-Komponente der Objektwelle in DARWIN-Darstellung
$\mathbf{q}$	Streuvektor, Position reziproker Raum



$q_c$	Grenzfrequenz
$\mathbf{r}$	Ortsvektor, Position realer Raum
$r_c$	Radius der Blende
$\mathbf{s}$	Halber Streuvektor
$s_g$	Anregungsfehler
<b>Si</b>	Silicium
$\sigma$	Wechselwirkungskonstante
$t$	Dicke
$t$	Transmissionsfunktion
$T$	Transmissionskrekuzkoeffizient
$\theta$	BRAGG-Winkel
$U$	Kristallpotential
$U$	Spannung
$V$	WEICKENMEIER-KOHL-Koeffizient
$V, V'$	Potential
$V_{uc}$	Volumen der Elementarzelle
$z$	Defokus
$Z$	Ordnungszahl
<b>Zr</b>	Zirconium



# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Phasenkontrast-Transmissionselektronenmikroskopie</b>	<b>5</b>
2.1	Aufbau eines Transmissionselektronenmikroskops . . . . .	5
2.2	Wechselwirkung der Elektronen mit dem Objekt . . . . .	7
2.2.1	Beugungstheorie . . . . .	8
2.2.2	Näherung schwacher Phasenobjekte . . . . .	12
2.2.3	Elastische Wechselwirkung – Gitterpotential . . . . .	13
2.2.4	Inelastische Wechselwirkung – Streuung an Phononen . . . . .	15
2.2.5	Multislice-Verfahren . . . . .	16
2.2.6	Bloch-Wellen-Verfahren . . . . .	17
2.3	Abbildung in einem Transmissionselektronenmikroskop . . . . .	20
2.3.1	Grundlegende Betrachtungen . . . . .	21
2.3.2	Abbildung eines schwachen Phasenobjekts . . . . .	23
2.3.3	Diffraktogramm . . . . .	25
2.3.4	Defokus und sphärische Aberration . . . . .	26
2.3.5	Lineare und nichtlineare Bildentstehung . . . . .	28
2.3.6	Bildsimulation . . . . .	30
2.4	Konzepte physikalischer Phasenplatten . . . . .	32
<b>3</b>	<b>Kohlenstoff-Film basierte Phasenplatten</b>	<b>39</b>
3.1	Herstellung . . . . .	39
3.1.1	Abscheidung . . . . .	39
3.1.2	Abflottieren . . . . .	41
3.1.3	Strukturierung . . . . .	43
3.2	Charakterisierung . . . . .	44
3.3	Implementierung . . . . .	46
3.4	Diskussion . . . . .	48
<b>4</b>	<b>Metall-Film basierte Phasenplatten mit amorpher Struktur</b>	<b>51</b>
4.1	Metallische Gläser . . . . .	51

---

4.2	Die Legierung ZAC . . . . .	53
4.2.1	Herstellung . . . . .	53
4.2.2	Charakterisierung . . . . .	55
4.2.3	Machbarkeitsnachweis . . . . .	57
4.2.4	Diskussion . . . . .	60
4.3	Die Legierung PCS . . . . .	61
4.3.1	Herstellung und Charakterisierung . . . . .	62
4.3.2	Machbarkeitsnachweis . . . . .	65
4.3.3	Diskussion . . . . .	67
<b>5</b>	<b>Metall-Film basierte Phasenplatten mit kristalliner Struktur</b>	<b>69</b>
5.1	Grundlegende Betrachtungen . . . . .	69
5.2	Simulation von kristallinen Phasenplatten . . . . .	71
5.3	Experimente mit kristallinen Phasenplatten . . . . .	81
5.4	Diskussion . . . . .	85
<b>6</b>	<b>Holografie mit Phasenplatten</b>	<b>89</b>
6.1	Idealisierte Zernike-Phasenplatten . . . . .	89
6.2	Filmbasierte Zernike-Phasenplatten . . . . .	93
6.3	Filmbasierte Hilbert-Phasenplatten . . . . .	100
6.4	Anamorphe Hilbert-Phasenplatten . . . . .	106
6.5	Diskussion . . . . .	108
<b>7</b>	<b>Phononenstreuung in der Phasenkontrast-TEM</b>	<b>111</b>
<b>8</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>115</b>
	<b>Abbildungsverzeichnis</b>	<b>119</b>
	<b>Tabellenverzeichnis</b>	<b>123</b>
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>125</b>

# 1 Einleitung

Bereits 1873 erkannte Ernst Abbe, dass die erreichbare Auflösung in der klassischen Lichtmikroskopie durch die Wellenlänge des verwendeten Lichts begrenzt sein würde [Abbe1873]. Dies begründete die Entwicklung der Transmissionselektronenmikroskopie (TEM), welche maßgeblich von Ernst Ruska vorangetrieben wurde. Er entwarf 1931 die ersten magnetischen Linsen zur Bündelung hochenergetischer Elektronen, deren erheblich kürzere Wellenlänge eine bedeutend bessere Auflösung versprach [Ruska1931].

Bald war jedoch abzusehen, dass die TEM weit hinter den Erwartungen zurückbleiben würde. Abbildungsfehler, die von der Unvollkommenheit der Linsen herrührten, reduzierten die erreichbare Auflösung um zwei Größenordnungen auf ein Hundertfaches der Wellenlänge. Entscheidend war hierbei der Öffnungsfehler, welchen Otto Scherzer 1936 eingehend untersuchte. Er erkannte die Unvermeidbarkeit des Öffnungsfehlers rotationssymmetrischer Linsen und entwarf komplexe Anordnungen nicht-rotationssymmetrischer Felder zu dessen Korrektur [Scherzer1936, Scherzer1947]. Diese sollte jedoch erst zur Jahrtausendwende durch Harald Rose und Maximilian Haider realisiert werden [Rose1990, Haider1998].

Derweil beschloss Otto Scherzer, den Öffnungsfehler zur Abbildung schwacher Phasenobjekte zu nutzen. Diese bestehen überwiegend aus Elementen mit niedriger Ordnungszahl, die lediglich eine geringe Phasenschiebung der Elektronen hervorrufen. Die Bildung des Betragsquadrats im Verlauf des Abbildungsprozesses geht mit einem Verlust der Phaseninformation einher, weshalb schwache Phasenobjekte transparent erscheinen. Abbildungsfehler sowie ein Defokus der Linse vermögen jedoch, die Phasenbeziehung der zur Abbildung beitragenden Anteile zu beeinflussen. Phaseninformation wird hierbei in Amplitudeninformation überführt, wodurch ein raumfrequenzabhängiger Kontrast entsteht. Jener Defokus, der den Kontrast schwacher Phasenobjekte optimierte, wurde als SCHERZER-Defokus bekannt.

Auch Dénes Gabor erkannte 1948, dass die Korrektur der Abbildungsfehler mit Schwierigkeiten verbunden sein würde. Er beschloss daher, auf eine Linse zu verzichten, und erhielt die Phaseninformation der Objektwelle aus deren Überlagerung mit einer Referenzwelle [Gabor1948]. Dies begründete das Prinzip der Holografie, die in der TEM weite Verbreitung finden sollte.

Der SCHERZER-Defokus optimierte den Kontrast schwacher Phasenobjekte. Dennoch ließen deren Aufnahmen oft an Schärfe vermissen. Diesen unerwünschten Einfluss eines Defokus versuchte Hans Boersch 1947 zu umgehen, als er ein für die Lichtmikroskopie wegweisendes Prinzip auf die TEM übertrug [Boersch1947]. Auch in der Lichtmikroskopie gibt es schwache Phasenobjekte. Dort war die Korrektur der Abbildungsfehler gläserner Linsen jedoch bereits üblich, weshalb Frits Zernike 1933 nach einem alternativen Verfahren zur Abbildung transparenter Objekte suchte. Er erkannte, dass eine Phasenschiebung im Nullstrahl des Beugungsbildes die Phasenbeziehung der zur Abbildung beitragenden Anteile derart beeinflusst, dass ein raumfrequenzunabhängiger Kontrast entsteht [Zernike1942a, Zernike1942b]. Die Komponenten, welche die Phasenschiebung hervorriefen, nannte er Phasenplatten (PP).

Die Phasenkontrast-TEM kennt zwei Gruppen von PP, welche auf die grundlegenden Betrachtungen von Hans Boersch zurückgehen. Diese verfolgen unterschiedliche Ansätze, um die Elektronen zu beeinflussen. Elektrostatische PP nutzen kleinste Elektroden zur Erzeugung eines räumlich begrenzten Feldes nahe dem Nullstrahl des Beugungsbildes. In Abhängigkeit von der angelegten Spannung entsteht eine Phasenschiebung der Elektronen, die das Feld durchlaufen, gegenüber jenen, die feldfreie Bereiche passieren. Die geringen Abmessungen der Anordnung erforderten jedoch zunächst die Entwicklung der Nanostrukturierung, weshalb elektrostatische PP erstmals 2006 realisiert wurden [Schultheiss2006]. Ihnen vorausgegangen waren filmbasierte PP, welche bereits 2001 Anwendung fanden [Danev2001a]. Filmbasierte PP nutzen das innere elektrostatische Potential dünner strukturierter Filme. In Abhängigkeit von der Filmdicke entsteht eine Phasenschiebung der Elektronen, die den Film durchlaufen, gegenüber jenen, die ausgesparte Bereiche passieren. Meist kommen Filme aus Kohlenstoff zum Einsatz, der über zwei für die Phasenkontrast-TEM wesentliche Eigenschaften verfügt: Zum einen verhindert seine amorphe Struktur eine Beugung der Elektronen. Zum anderen gewährleistet seine elektrische Leitfähigkeit einen permanenten Ladungsausgleich, so dass keine elektrostatische Aufladung entsteht.

Filmbasierte PP verbinden eine verhältnismäßig einfache Herstellung mit einer vergleichsweise guten Handhabung, weshalb sie weite Verbreitung bis hin zur kommerziellen Verfügbarkeit finden. Dennoch zeigt Kohlenstoff unter dem Einfluss hochenergetischer Elektronen eine rasche Degeneration [Danev2009]. Zunehmende Kontamination bewirkt eine elektrostatische Aufladung, welche die Abbildung beeinträchtigt und die Lebensdauer filmbasierter PP begrenzt. Jüngste Bemühungen galten daher der Suche nach alternativen Materialien, die eine hohe elektrische Leitfähigkeit und Stabilität aufweisen [Malac2012, Marko2013]. In diesen Kontext fügen sich die folgenden Fragestellungen der vorliegenden Arbeit:

- Als Materialklasse mit einer hohen elektrischen Leitfähigkeit sind Metalle für den Einsatz als PP von besonderem Interesse. Allerdings bilden Metalle bevorzugt kris-

talline Strukturen, die eine Beugung der Elektronen verursachen. In dieser Arbeit wurden deshalb die Eigenschaften kristalliner PP abgeleitet und ihr Einfluss auf die Phasenkontrast-TEM untersucht.

- Die Phasenschiebung kristalliner PP wird vielfältig beeinflusst. Neben der Film-  
dicke spielen schwer kontrollierbare Faktoren, wie die Struktur und die Orientierung  
der Körner, eine wesentliche Rolle. Daher wurde verstärkt nach amorphen Materia-  
lien mit einer hohen elektrischen Leitfähigkeit gesucht, was auf die Gruppe der metal-  
lischen Gläser führte. In dieser Arbeit wurden erstmals PP aus metallischen Gläsern  
hergestellt und in der Phasenkontrast-TEM erprobt.

Der experimentelle Fortschritt ging mit einem tieferen theoretischen Verständnis ein-  
her. Analytische Ansätze zur Holografie mit PP waren in der Lage, Amplitude und  
Phase der Objektwelle aus Aufnahmen mit unterschiedlicher Phasenschiebung zu be-  
stimmen. Dennoch blieben diese Verfahren zunächst auf schwache Phasenobjekte be-  
schränkt [Danev2001b]. In Vorarbeiten zu dieser Arbeit erfolgte die Verallgemeinerung  
auf beliebige Objekte [Gamm2010]. Störende Einflüsse, wie die durch filmbasierte PP  
induzierte Streuung von Elektronen, wurden jedoch vernachlässigt. Die Streuung be-  
wirkt einen geminderten Kontrast, der eines besonderen Vorgehens bedarf. Daraus er-  
gibt sich eine weitere Zielsetzung der vorliegenden Arbeit:

- Die Holografie mit PP ermöglicht es, die Objektwelle zu gewinnen. Unerwünsch-  
te Effekte, die von der Unvollkommenheit realer PP, den verwendeten Materialien und  
tragenden Strukturen herrühren, beeinträchtigen jedoch das Verfahren. In dieser Arbeit  
wurden deshalb geeignete Vorgehensweisen entwickelt, um die Eigenschaften realer PP  
zu berücksichtigen.

Phasenkontrast entsteht durch Interferenz, was voraussetzt, dass die zur Abbildung  
beitragenden Anteile kohärent, das heißt zur Interferenz fähig sind. Inelastische Pro-  
zesse, wie die Phononen- oder Plasmonenstreuung im Objekt, zerstören die Kohärenz,  
weshalb die betroffenen Elektronen keinen Phasenkontrast erzeugen. Daraus ergibt  
sich eine weitere Fragestellung der vorliegenden Arbeit:

- Die Theorie verfügt über zahlreiche Modelle, um die inelastischen Prozesse im Ob-  
jekt zu beschreiben. Besonders anschaulich ist die Beschreibung der Phononenstreuung,  
wobei die Elektronen mit thermischen Schwingungen des Gitters in Wechselwirkung  
treten. In dieser Arbeit wurden Simulationen durchgeführt, um die Auswirkungen der  
Phononenstreuung auf die Phasenkontrast-TEM zu beurteilen.





## 2 Phasenkontrast- Transmissionselektronenmikroskopie

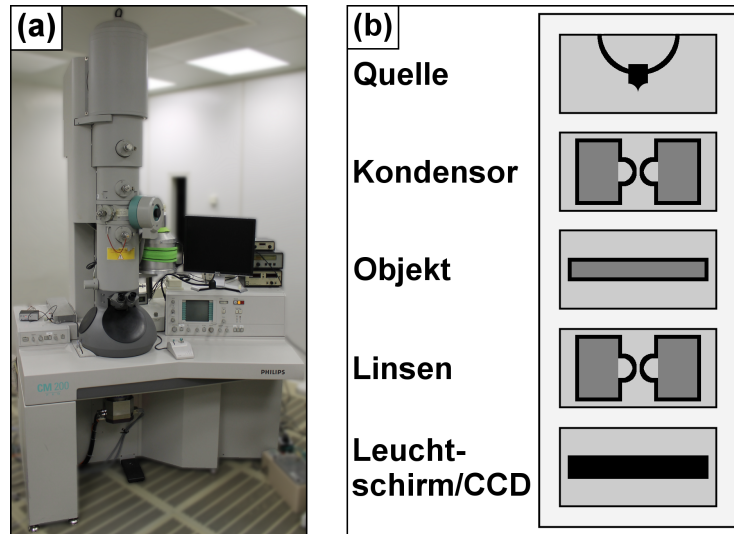
In diesem Kapitel werden die grundlegenden Prozesse in der TEM beschrieben. Einführend wird der Aufbau eines Transmissionselektronenmikroskops und die Bedeutung der einzelnen Komponenten erläutert. Ausgehend von der Wechselwirkung der Elektronen mit dem Objekt wird der Einfluss des abbildenden Systems diskutiert. Abbildungsfehler bewirken einen raumfrequenzabhängigen Kontrast, der die Interpretation der Aufnahmen erschwert und verschiedene Verfahren zur Bildsimulation erfordert. Demgegenüber steht das Konzept physikalischer PP, deren wichtigste Varianten vorgestellt werden.

### 2.1 Aufbau eines Transmissionselektronenmikroskops

Das der vorliegenden Arbeit zugrundeliegende CM 200 FEG/ST (FEI COMPANY, Hillsboro, USA) ist in Abbildung 2.1 (a) gezeigt. Sofern nicht anders angegeben, wurden alle Experimente mit diesem Gerät durchgeführt. Simulationen erfolgten mit Parametern, die für das CM 200 FEG/ST typisch sind. Der Aufbau eines Transmissionselektronenmikroskops ist schematisch in Abbildung 2.1 (b) dargestellt. Es enthält eine Quelle, Kondensor-, Objektiv- und Projektivlinsen sowie einen Leuchtschirm und eine CCD Kamera. Diese Komponenten befinden sich in vertikaler Anordnung in der evakuierten Säule eines Transmissionselektronenmikroskops.

Die Quelle emittiert Elektronen, die im Anschluss beschleunigt werden, um einen Strahl definierter Energie zu erzeugen. Thermionische Quellen beruhen auf der Glühemission, während Feldemissionsquellen (FEG) den Tunneleffekt nutzen, um Elektronen aus der Kathode zu lösen. Letztgenannte verbinden eine hohe Helligkeit mit einer geringen Energiebreite der Elektronen, weshalb sie eine erhöhte Kohärenz bieten.

Der Kondensor bestimmt die Gestalt, in welcher der Strahl auf das Objekt trifft. Eine Anordnung von Linsen und Blenden beeinflusst den Durchmesser und den Konvergenzwinkel. Meist verlassen parallele Strahlen den Kondensor, um definierte Abbildungsbedingungen zu schaffen.



**Abbildung 2.1:** Aufbau eines Transmissionselektronenmikroskops. (a) Fotografie des CM 200 FEG/ST. (b) Schematische Darstellung nach [Goodhew2001].

Das Objekt ist in den dünnsten Bereichen nur wenige Nanometer dick. Es wird durch eine Schleuse in die Säule eingebracht, wo es um wenige Millimeter bewegt und um zwei Achsen verkippt werden kann.

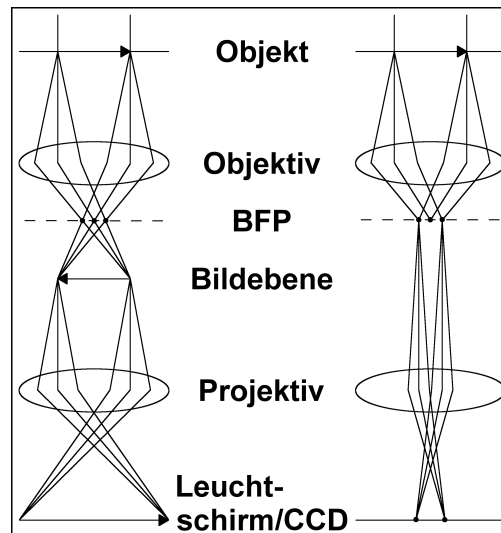
Das Objektiv erzeugt ein erstes Beugungs- und Zwischenbild des Objekts. Letztgenanntes liegt in der Bildebene, während das Beugungsbild in der hinteren Brennebene (BFP) der Objektivlinse entsteht. Dort eingebrachte Blenden bewirken einen erhöhten Kontrast oder selektieren die am Abbildungsprozess beteiligten Elektronen. Das Beugungsbild ist eine raumfrequenzabhängige Darstellung des Objekts, die einen raschen Zugang zu dessen Struktur bietet.

Das Projektiv bestimmt die Nachvergrößerung, mit welcher das (Beugungs-) Bild auf den Leuchtschirm trifft. Eine Anordnung von Linsen wird hierbei entweder auf die BFP oder die Bildebene der Objektivlinse fokussiert.

Der Leuchtschirm ist von einer fluoreszierenden Schicht bedeckt, die durch ein Sichtfenster beobachtet wird. Klappt der Leuchtschirm nach oben, fällt das (Beugungs-) Bild auf die CCD Kamera, die sich am unteren Ende der Säule befindet. Weitere Detektoren und Spektrometer dienen der Analytik.

Diese Komponenten sind komplexe optische Systeme, deren Mechanismen und Feinheiten jedoch nur selten von Belang sind. Üblichen Fragestellungen genügt ein Ansatz, der das Transmissionselektronenmikroskop als BLACK BOX betrachtet und den Einfluss des optischen Systems auf eine raumfrequenzabhängige Kontrasttransferfunktion (CTF) reduziert. Diese wird von den Abbildungsfehlern der Objektivlinse dominiert, die als einzige Linse in große Winkel gestreute Elektronen verarbeitet.

Der Verlauf der Strahlen in einem Transmissionselektronenmikroskop ist in Abbildung 2.2 gezeigt. Ergänzend zur Strahlenoptik, lässt sich der Abbildungsprozess mit den Be-



**Abbildung 2.2:** Verlauf der Strahlen in einem Transmissionselektronenmikroskop. Abbildungsmodus (links) und Beugungsmodus (rechts) nach [Goodhew2001].

griffen der Wellenoptik beschreiben. Die einlaufende ebene Welle trifft auf das Objekt, dessen Wechselwirkung mit den Elektronen lokale Änderungen in der Amplitude und der Phase hervorruft. Die auslaufende Objektwelle enthält ungestreute und gestreute Anteile, die in das Objektiv eintreten und die BFP räumlich getrennt durchlaufen. Dort entsteht eine raumfrequenzabhängige Darstellung der Objektwelle, auf welche die CTF wirkt, ehe eine erneute Überlagerung ungestreuter und gestreuter Anteile in der Bildebene erfolgt. Das Projektiv wird auf die BFP oder die Bildebene der Objektivlinse fokussiert. Entsprechend wird das vergrößerte Beugungs- oder Zwischenbild auf dem Leuchtschirm dargestellt.

## 2.2 Wechselwirkung der Elektronen mit dem Objekt

Die Interpretation von TEM-Aufnahmen ist keineswegs intuitiv, da diese weit mehr als nur den Schattenwurf der Objekte zeigen. In der TEM lassen sich die Kontraste in zwei Gruppen unterteilen [Goodhew2001]:

**Phasenkontrast** entsteht durch die Interferenz der ungestreuten und gestreuten Anteile der Objektwelle. Ihre Phasenbeziehung lässt sich gezielt beeinflussen, um Objekte abzubilden, die lediglich geringe Änderungen in der Phase hervorrufen. Die Erzeugung von Phasenkontrast bildet den Schwerpunkt der vorliegenden Arbeit und ist Gegenstand der Abschnitte 2.3, 2.4 sowie der nachfolgenden Kapitel.

**Amplitudenkontrast** entsteht durch die Streuung von Elektronen in große Winkel. Blenden, welche in die BFP der Objektivlinse eingebracht werden, schließen die gestreuten Elektronen vom Abbildungsprozess aus. Dichtere oder dickere amorphe Bereiche, in welchen die Elektronen stärker gestreut werden, erscheinen dann dunkler,

weshalb der entstandene Kontrast auch als Massendickenkontrast bezeichnet wird.

Kristalline Objekte beugen die Elektronen in diskrete Richtungen. Die Winkel, unter welchen die gebeugten Strahlen den Kristall verlassen, sind durch die kristalline Struktur vorgegeben. Blenden erlauben es, einzelne Strahlen zur Abbildung zu selektieren. Wird einer der gebeugten Strahlen ausgewählt, ergibt sich eine Dunkelfeld-Aufnahme, wohingegen aus dem ungebeugten Strahl eine Hellfeld-Aufnahme resultiert. Das Verhältnis aus ungebeugter und gebeugter Intensität hängt von der Objektdicke und von der Orientierung des Gitters im Bezug auf den einlaufenden Strahl ab. Ändert sich die Dicke oder die Ausrichtung der Probe, entsteht Beugungskontrast.

Dickenkonturen sind Beugungskontraste, die auftreten, wenn kristalline Objekte keine homogene Dicke besitzen. Infolge der Präparation hat die Probe oft ein keilförmiges Profil, so dass ihre Dicke linear ansteigt. Befindet sich die Probe in einer Zweistrahl-Orientierung, ist neben dem ungebeugten nur einer der gebeugten Strahlen angeregt. Mit zunehmender Dicke oszilliert die Intensität zwischen ungebeugtem und gebeugtem Strahl. In der Hellfeld- und Dunkelfeld-Aufnahme resultiert eine Abfolge aus hellen und dunklen Streifen, den sogenannten Dickenkonturen.

Biegekonturen sind Beugungskontraste, die auftreten, wenn kristalline Objekte eine Verbiegung aufweisen. Trotz sorgfältiger Präparation ist die Probe oft verbogen, so dass ihre Ausrichtung kontinuierlich variiert. Mit wechselnder Orientierung ändert sich das Verhältnis aus ungebeugter und gebeugter Intensität. In der Hellfeld- und Dunkelfeld-Aufnahme ist ein Muster aus feinen Linien, den sogenannten Biegekonturen, zu beobachten.

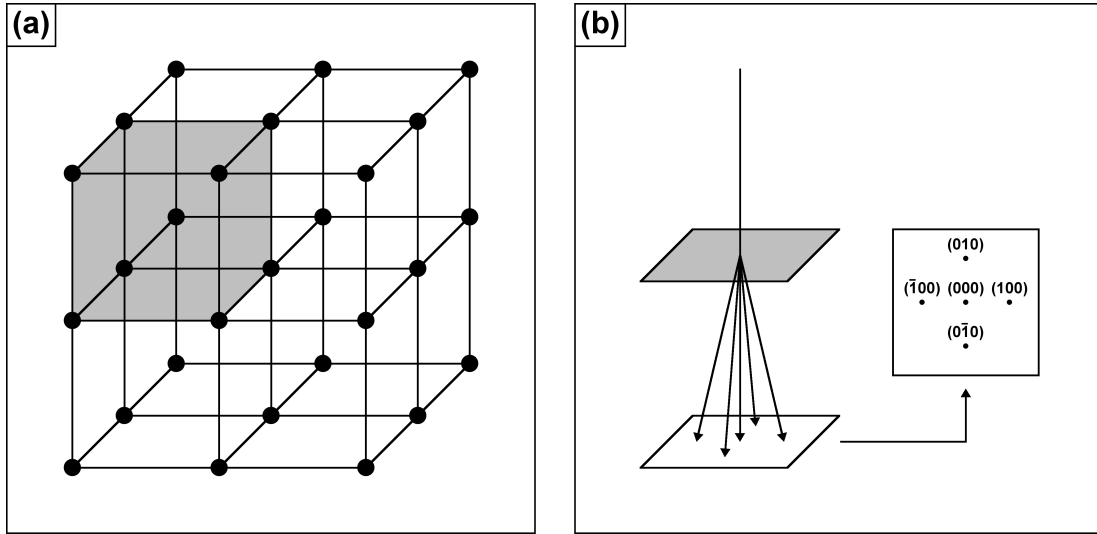
Neben Dicken- und Biegekonturen erzeugen auch Gitterfehler, wie Versetzungen und Korngrenzen, Beugungskontraste. Daher ist ein tiefgehendes Verständnis der Beugung für die Interpretation von TEM-Aufnahmen unerlässlich.

### 2.2.1 Beugungstheorie

Kristalline Objekte besitzen eine periodische Struktur, wie in Abbildung 2.3 (a) dargestellt. Diese entsteht durch Verschiebung der Elementarzelle, welche die kleinste Einheit der Struktur bildet. Nicht selten hat die Elementarzelle die Gestalt eines Kubus, dessen Kantenlänge dem Gitterparameter  $a$  entspricht. Der Netzebenenabstand  $d_{(hkl)}$

$$d_{(hkl)} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (2.1)$$

in Kristallen mit kubischer Struktur ist durch die MILLERSCHEN Indizes  $(hkl)$  gegeben. Trifft die einlaufende Welle auf das kristalline Objekt, wird sie in ungebeugte und gebeugte Anteile zerlegt, die den Kristall unter diskreten Winkeln verlassen. Welche Winkel auftreten, geht, wie in Abbildung 2.3 (b) gezeigt, aus dem Beugungsbild hervor.



**Abbildung 2.3:** Darstellung der Beugung am Kristall. (a) Aufbau der kristallinen Struktur aus Elementarzellen. (b) Entstehung des Beugungsbildes.

Im Zentrum befindet sich der Nullstrahl mit den MILLERSCHEN Indizes (000), der die ungebeugten Anteile der Objektwelle enthält. Die gebeugten Anteile bilden ein Muster aus diskreten BRAGG-Reflexen, die den Nullstrahl umgeben. Jeder BRAGG-Reflex ist über die BRAGG-Bedingung mit einer Schar von parallelen Netzebenen verknüpft [Bragg1913]

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

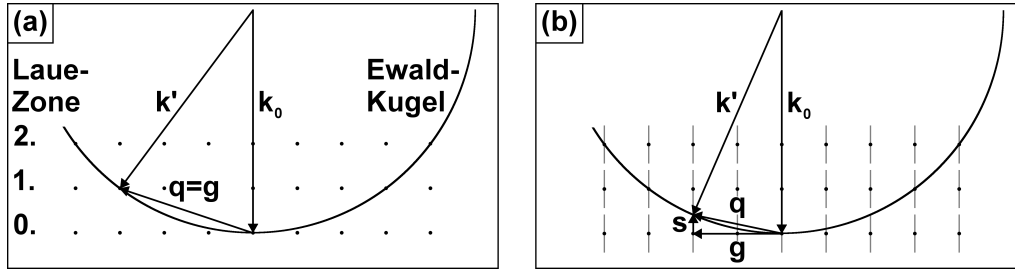
Der Netzebenenabstand und die Wellenlänge  $\lambda$  der Elektronen ergeben den BRAGG-Winkel  $\theta_{(hkl)}$ , unter welchem der BRAGG-Reflex beobachtet wird.

Die Beschreibung des Beugungsbildes erfolgt in reziproken Größen. Diese gehen durch Inversion aus den realen Größen hervor. Die Wellenlänge wird durch ihren Kehrwert, die Wellenzahl, ersetzt, während das reziproke Gitter an die Stelle des realen Gitters tritt. Entsprechend einem Gittervektor, der jeden Punkt im realen Gitter erreicht, führt ein reziproker Gittervektor zu jedem Punkt des reziproken Gitters. Auch die BRAGG-Bedingung findet mit der LAUE-Bedingung eine Entsprechung im reziproken Raum [Laue1913]

$$\mathbf{q} = \mathbf{k}' - \mathbf{k}_0 = \mathbf{g}, \quad k' = k_0 \quad (2.3)$$

Die Wellenvektoren der einlaufenden und der auslaufenden Welle sind durch  $\mathbf{k}_0$  und  $\mathbf{k}'$  gegeben. Da ausschließlich die elastische Wechselwirkung betrachtet wird, stimmen die Beträge der Wellenvektoren überein. Ihre Differenz, der Streuvektor, ist mit  $\mathbf{q}$  benannt. Der reziproke Gittervektor ist mit  $\mathbf{g}$  bezeichnet.

Die EWALD-Konstruktion, eine anschauliche Darstellung der LAUE-Bedingung, ist in Abbildung 2.4 (a) gezeigt [Ewald1913]. Eine Anordnung von Punkten bildet das reziproke Gitter, dessen Ebenen als LAUE-Zonen bezeichnet werden. Die LAUE-Zone null-



**Abbildung 2.4:** Darstellung der EWALD-Konstruktion. (a) Schnittpunkt mit einem Punkt des reziproken Gitters. (b) Schnittpunkt mit einem RELROD bei nicht verschwindendem Anregungsfehler.

ter Ordnung (ZOLZ) enthält den Ursprung des reziproken Gitters, der durch den Wellenvektor der einlaufenden Welle bestimmt ist. Die LAUE-Zonen höherer Ordnung (HOLZ) folgen in aufsteigender Reihenfolge. Neben dem Ursprung des reziproken Gitters sind auch der Radius und der Mittelpunkt der EWALD-Kugel durch  $k_0$  gegeben. Schneidet die EWALD-Kugel einen Punkt des reziproken Gitters, stimmt der Streuvektor mit einem reziproken Gittervektor überein. Gemäß der LAUE-Bedingung entsteht ein gebeugter Anteil der Objektwelle, der das Objekt entlang  $k'$  verlässt, um im Beugungsbild einen BRAGG-Reflex zu erzeugen.

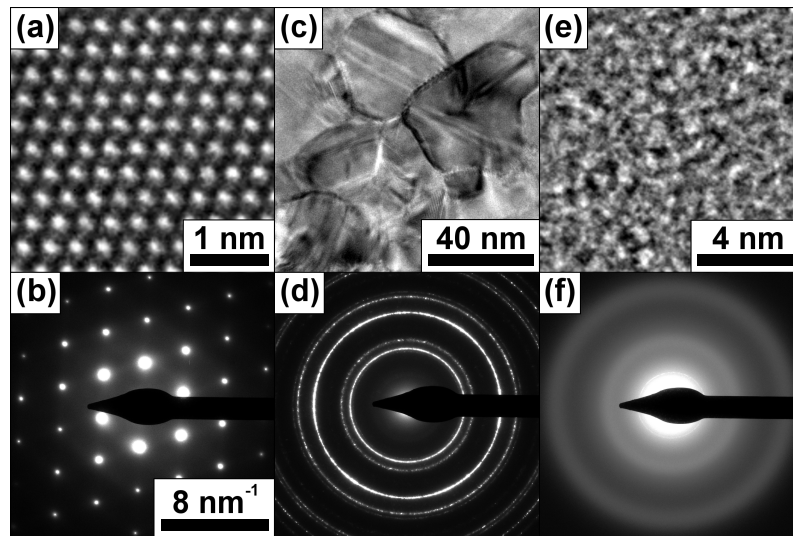
Obgleich die EWALD-Kugel die Punkte des reziproken Gitters nur selten schneidet, enthält das Beugungsbild zahlreiche BRAGG-Reflexe. Dies beruht auf der geringen Objektdicke, wodurch die Punkte des reziproken Gitters eine längliche Gestalt erhalten. Es entstehen als RELRODS bezeichnete Stäbe, die eine Lockerung der LAUE-Bedingung bewirken

$$\mathbf{q} = \mathbf{k}' - \mathbf{k}_0 = \mathbf{g} + \mathbf{s}, \quad k' = k_0 \quad (2.4)$$

Demnach genügt, wie in Abbildung 2.4 (b) dargestellt, ein Schnittpunkt der EWALD-Kugel mit einem RELROD, um einen BRAGG-Reflex im Beugungsbild zu erzeugen. Die Differenz, um welche die EWALD-Kugel die Punkte des reziproken Gitters verfehlt, wird als Anregungsfehler  $s_g$  bezeichnet.

Die Orientierung des reziproken Gitters im Bezug auf den Wellenvektor der einlaufenden Welle bestimmt, welche BRAGG-Reflexe beobachtet werden. In Zonenachsen-Orientierung verläuft der Wellenvektor der einlaufenden Welle senkrecht zu den LAUE-Zonen, wodurch ein Beugungsbild von besonders hoher Symmetrie entsteht. Wird das Objekt aus der Zonenachsen-Orientierung verkippt, dringt die EWALD-Kugel in die ZOLZ ein. Als Schnittmenge entsteht der LAUE-Kreis, dessen Zentrum (COLC) dazu dient, eine Verkipfung aus der Zonenachsen-Orientierung anzugeben.

Obgleich die Betrachtung im reziproken Raum ein qualitatives Verständnis des Beugungsbildes zulässt, wird keine Aussage über die Verteilung der Intensität getroffen. Während die in den BRAGG-Reflexen enthaltene Intensität mit zunehmendem An-



**Abbildung 2.5:** TEM-Aufnahmen und Beugungsbilder von Objekten unterschiedlicher Struktur. (a), (b) Silicium mit monokristalliner Struktur in [011] Zonenachsen-Orientierung. (c), (d) Gold mit nanokristalliner Struktur aus Körnern mit verschiedener Orientierung. (e), (f) Kohlenstoff mit amorpher Struktur.

regungsfehler rasch abnimmt, löscht ein verschwindender Strukturfaktor einzelne BRAGG-Reflexe sogar vollständig aus. Auch inelastische Vorgänge mindern die in den BRAGG-Reflexen enthaltene Intensität, wobei in der vorliegenden Arbeit insbesondere die Streuung an Phononen betrachtet wird.

Das Beugungsbild bietet einen raschen Zugang zur Struktur. Diskrete BRAGG-Reflexe deuten auf kristalline Strukturen hin, wohingegen diffuse Ringe auf amorphe Objekte schließen lassen. Typische Strukturen und deren Beugungsbilder sind in Abbildung 2.5 gezeigt:

**Monokristalline Objekte** besitzen eine durchgehend periodische Struktur. Die Atome sind regelmäßig angeordnet, wie in Abbildung 2.5 (a) dargestellt. Das Beugungsbild ist in Abbildung 2.5 (b) gezeigt. Es entsteht ein Muster aus diskreten BRAGG-Reflexen, die den Nullstrahl umgeben. Der Nullstrahl selbst ist von besonders hoher Intensität und wird zum Schutz der CCD Kamera von einem Nullstrahlfänger überdeckt.

**Poly- oder nanokristalline Objekte** bestehen aus zahlreichen Körnern mit verschiedener Orientierung. Korngrenzen trennen die Körner, deren Größe in Abbildung 2.5 (c) lediglich wenige zehn Nanometer beträgt. Das Beugungsbild ist in Abbildung 2.5 (d) dargestellt. Aus der Überlagerung der Beugungsbilder einzelner Körner ergeben sich nahezu geschlossene DEBYE-Ringe.

**Amorphe Objekte** besitzen keine Fernordnung. Die Atome sind scheinbar willkürlich angeordnet, wie in Abbildung 2.5 (e) gezeigt. Dennoch besteht eine als Nahordnung bezeichnete Beziehung, die auf bevorzugten Bindungslängen zwischen benachbarten Atomen beruht. Das Beugungsbild ist in Abbildung 2.5 (f) dargestellt. Es entstehen

breite, diffuse Ringe, die von der Nahordnung herrühren und die Abstände der nächsten und übernächsten Atome wiedergeben.

Typische Beispiele für monokristalline, polykristalline und amorphe Materialien sind in Abbildung 2.5 vorgestellt. Während Halbleiter wie Silicium durch verschiedene Verfahren in monokristalliner Gestalt gewonnen werden, liegen Metalle wie Gold häufig in polykristalliner Form vor. Demgegenüber bildet Kohlenstoff eine amorphe Struktur mit homogenem Kontrast. Dies macht amorphen Kohlenstoff (aC) zu einem beliebigen Trägermaterial in der TEM.

Kontrast entsteht durch die Wechselwirkung der Elektronen mit dem Objekt. Die Interpretation von TEM-Aufnahmen erfordert oft eine nähere Betrachtung jener Prozesse, die der Wechselwirkung zugrunde liegen. Ziel ist eine analytische Darstellung der Objektwelle, um den Abbildungsprozess quantitativ zu beschreiben. Während sich die Objektwelle kristalliner Strukturen durch das MULTISLICE- oder das BLOCH-Wellen-Verfahren gewinnen lässt, werden amorphe Objekte häufig als schwache Phasenobjekte behandelt.

### 2.2.2 Näherung schwacher Phasenobjekte

Trifft eine einlaufende ebene Welle der Wellenlänge  $\lambda$

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2m_0eU \left(1 + \frac{eU}{2m_0c^2}\right)}} \quad (2.5)$$

auf das Objekt, ruft dessen Wechselwirkung mit den Elektronen lokale Änderungen in der Amplitude und der Phase hervor. Das PLANCKSCHE Wirkungsquantum ist mit  $h$  und die Lichtgeschwindigkeit mit  $c$  benannt. Die Elementarladung und die Ruhemasse der mit der Spannung  $U$  beschleunigten Elektronen sind mit  $e$  und  $m_0$  bezeichnet. Eine allgemeine Darstellung der auslaufenden Objektwelle  $f(\mathbf{r})$

$$f(\mathbf{r}) = [1 - a(\mathbf{r})] \exp[i\phi(\mathbf{r})] \quad (2.6)$$

enthält die Amplitude  $a(\mathbf{r})$  und die Phase  $\phi(\mathbf{r})$ , wobei die laterale Position im Bezug auf das Objekt durch  $\mathbf{r}$  gegeben ist. Die Phase ergibt sich aus dem COULOMB-Potential  $V(\mathbf{r})$ , das auf die Elektronen wirkt, die das Objekt der Dicke  $t$  durchlaufen

$$\phi(\mathbf{r}) = \sigma V(\mathbf{r})t \quad (2.7)$$

Werden neben der elastischen Wechselwirkung auch inelastische Prozesse betrachtet, kann eine imaginäre Komponente zum Potential hinzutreten. Das Potential ist über



die Wechselwirkungskonstante  $\sigma$  mit der Phase verknüpft [Willasch1975]

$$\sigma = \frac{\pi}{\lambda U} \frac{1 + 2\alpha U}{1 + \alpha U}, \quad \alpha = 0,9785 \times 10^{-6} \text{ V}^{-1} \quad (2.8)$$

Objekte, die lediglich geringe Änderungen in der Amplitude und der Phase hervorrufen, gestatten eine Entwicklung der Objektwelle

$$f(\mathbf{r}) \approx \exp[i\phi(\mathbf{r})] \approx 1 + i\phi(\mathbf{r}) \quad (2.9)$$

Diese Näherung schwacher Phasenobjekte (WPOA) ist auf besonders dünne Objekte beschränkt, die überwiegend aus Elementen mit niedriger Ordnungszahl bestehen. Bereits für einzelne Atome schwerer Elemente versagt die WPOA.

### 2.2.3 Elastische Wechselwirkung – Gitterpotential

Das Potential amorpher Objekte besitzt einen elementspezifischen Wert, der als mittleres inneres Potential (MIP)  $V_0$  bezeichnet wird.

Kristalline Strukturen erfordern einen anderen Ansatz, der das Potential in seine FOURIER-Komponenten  $V_g$  zerlegt

$$V(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{g}} V_{\mathbf{g}} \exp[2\pi i \mathbf{g} \mathbf{r}] \quad (2.10)$$

Diese ergeben sich aus der elastischen Streuamplitude  $f(\mathbf{s})$  der Atome [Ishizuka2002]

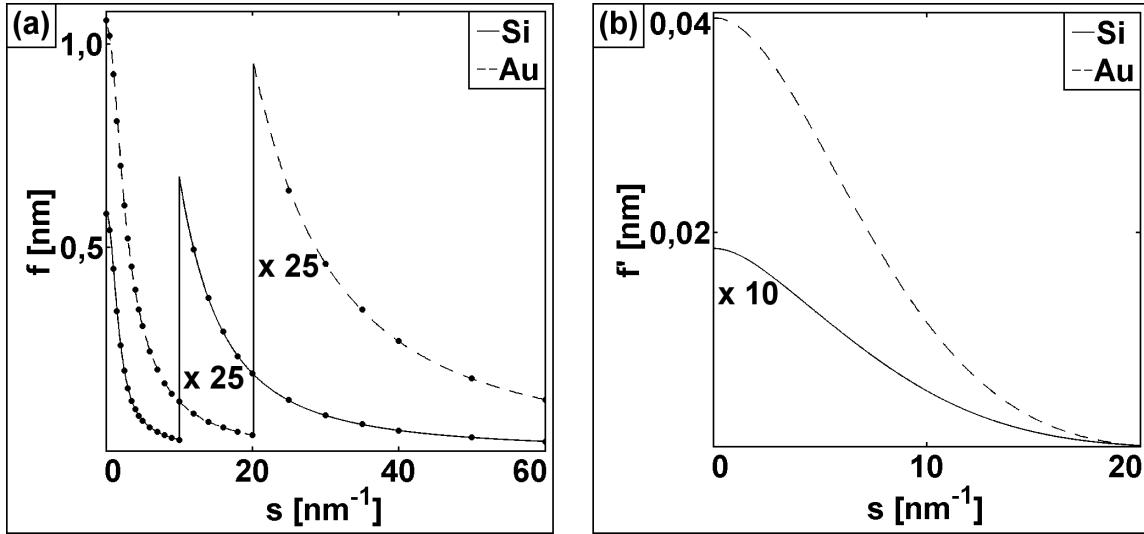
$$V_{\mathbf{g}} = \frac{4\pi\hbar^2}{2m_0eV_{uc}} \sum_i \exp[-2\pi i \mathbf{g} \mathbf{r}_i] \exp\left[-\frac{1}{4}M_i g^2\right] f_i\left(\frac{\mathbf{g}}{2}\right) \quad (2.11)$$

Der Gebrauch des halben Streuvektors  $\mathbf{s}$  ist historisch bedingt. Die Summation umfasst die Beiträge aller Atome  $i$ , welche die Positionen  $\mathbf{r}_i$  in der Elementarzelle mit dem Volumen  $V_{uc}$  belegen. Ein Phasenfaktor bestimmt die Phasenbeziehung der einzelnen Beiträge, während ein als DEBYE-WALLER-Faktor bezeichneter Term einen dämpfenden Einfluss ausübt.

Die elastischen Streuamplituden sind elementspezifische Größen. Ihre Werte sind in Listen erfasst und werden in guter Näherung durch

$$f(\mathbf{s}) = s^{-2} \sum_{i=1}^6 A_i [1 - \exp[-B_i s^2]] \quad (2.12)$$

wiedergegeben [Doyle1968, Weickenmeier1991]. Sieben als WEICKENMEIER-KOHL-Koeffizienten bezeichnete Parameter ( $B_1 - B_6$  und  $V$ ) genügen zur Regression. Die tabellierten Werte und die parametrisierte Darstellung der elastischen Streuamplitude sind



**Abbildung 2.6:** Elastische Streuamplitude und absorbierender Formfaktor für Silicium und Gold in Abhängigkeit vom Streuvektor  $s$  ( $U = 200$  kV,  $M_{\text{Si}} = 0,50 \text{ \AA}^2$ ,  $M_{\text{Au}} = 0,64 \text{ \AA}^2$ ). (a) Tabellierte Werte und parametrisierte Darstellung der elastischen Streuamplitude. (b) Absorbierender Formfaktor.

in Abbildung 2.6 (a) gezeigt. Letztgenannte entspricht dem Kurvenverlauf, während die tabellierten Werte durch Punkte gegeben sind. Sowohl für Silicium als auch für Gold ist eine gute Übereinstimmung erkennbar.

Der DEBYE-WALLER-Faktor ist über den DEBYE-Parameter  $M$  mit dem mittleren Auslenkungsquadrat  $\langle d^2 \rangle$  der Atome aus ihrer Ruhelage verknüpft

$$M = 8\pi^2 \langle d^2 \rangle \quad (2.13)$$

Die skalare Schreibweise der Größen  $M$  und  $d$  ist auf Kristalle mit kubischer Struktur beschränkt. Nicht kubische Systeme erfordern eine tensorielle Notation. Die Auslenkung beruht auf thermischen Schwingungen des Gitters, deren Beschreibung durch das Phonon, ein eigens eingeführtes Quasiteilchen, erfolgt. Die Streuung an Phononen mindert die in den BRAGG-Reflexen enthaltene Intensität und verlagert diese in einen diffusen Hintergrund des Beugungsbildes, weshalb sie als thermisch diffuse Streuung (TDS) bezeichnet wird. Die TDS wird zunächst als Dämpfung der elastischen Wechselwirkung durch den DEBYE-WALLER-Faktor beschrieben. Er setzt die in den BRAGG-Reflexen enthaltene Intensität herab, ohne eine Aussage über deren Verteilung im diffusen Hintergrund des Beugungsbildes zu treffen.

Ferner tritt eine imaginäre Komponente  $V'(\mathbf{r})$  zum Potential hinzu. Sie besitzt eine absorbierende Wirkung

$$\exp[i\sigma V(\mathbf{r})t] \rightarrow \exp[i\sigma V(\mathbf{r})t] \exp[-\sigma V'(\mathbf{r})t] \quad (2.14)$$

wodurch sich die in den BRAGG-Reflexen enthaltene Intensität abermals reduziert. Die imaginäre Komponente kann analog zur realen Komponente abgeleitet werden. Einzig ist in Gleichung (2.11) die elastische Streuamplitude durch den absorbierenden Formfaktor  $f'(\mathbf{s})$  zu ersetzen [Hall1965, Weickenmeier1998]

$$f'(\mathbf{s}) = 2\gamma\lambda \int f(\mathbf{q})f(\mathbf{q} - \mathbf{s}) [\exp[-Ms^2] - \exp[-M(q^2 - (\mathbf{q} - \mathbf{s})^2)]] d^2\mathbf{q} \quad (2.15)$$

Der absorbierende Formfaktor für Silicium und Gold ist in Abbildung 2.6 (b) dargestellt. Der Kurvenverlauf für Gold übersteigt jenen für Silicium deutlich, was auf eine geringe TDS für niedere Ordnungszahlen schließen lässt.

### 2.2.4 Inelastische Wechselwirkung – Streuung an Phononen

Bislang wurde die Streuung an Phononen als Dämpfung der elastischen Wechselwirkung beschrieben. Betroffene Elektronen wurden den BRAGG-Reflexen entnommen und im weiteren Verlauf vernachlässigt.

Die FROZEN LATTICE-Näherung soll nun den Verbleib der Elektronen im diffusen Hintergrund des Beugungsbildes aufklären [VanDyck2009]. Sie verzichtet auf dämpfende Elemente und reduziert das Potential auf dessen reale Komponente (2.11), aus welcher der DEBYE-WALLER-Faktor eliminiert wird

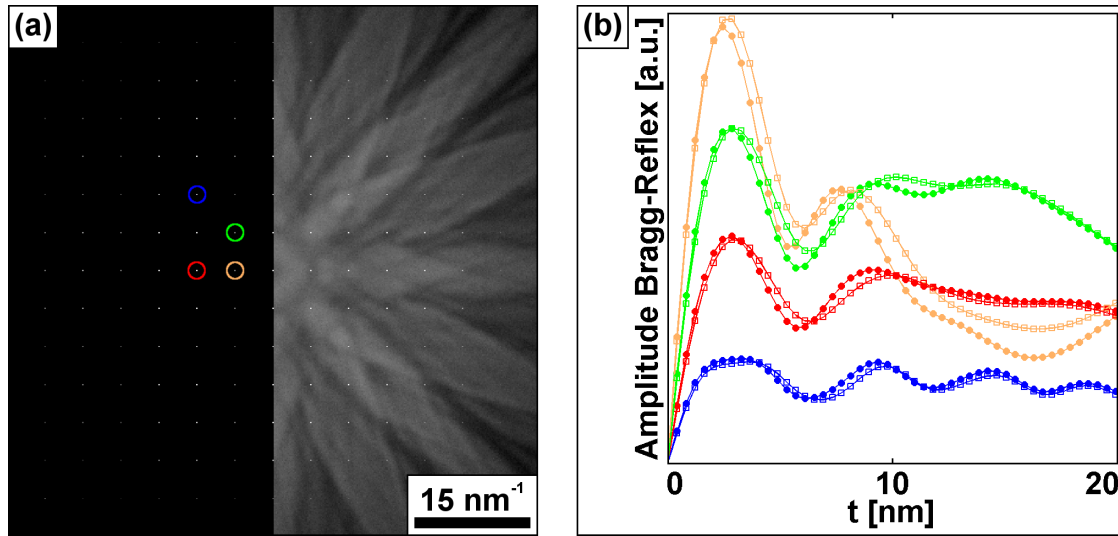
$$V_{\mathbf{g}} = \frac{4\pi\hbar^2}{2m_0eV_{uc}} \sum_i \exp[-2\pi i\mathbf{g}(\mathbf{r}_i + \mathbf{d}_i)] f_i\left(\frac{\mathbf{g}}{2}\right) \quad (2.16)$$

Stattdessen tritt die Auslenkung  $\mathbf{d}$  der Atome aus ihrer Ruhelage zum Phasenfaktor hinzu. Jedes Atom erhält eine statistische Auslenkung und wird auf seiner Position eingefroren. Es entsteht eine feste Konfiguration des Gitters.

Die FROZEN LATTICE-Näherung beruht nun auf der inkohärenten Überlagerung verschiedener Konfigurationen. Beugungsbilder werden für  $N$  Konfigurationen berechnet und deren Intensität  $I_n(\mathbf{q})$  gemittelt

$$I(\mathbf{q}) = \frac{1}{N} \sum_{n=1}^N I_n(\mathbf{q}) \quad (2.17)$$

Die Auslenkung der Atome stört die periodische Struktur. Es entsteht ein diffuser Hintergrund des Beugungsbildes, wie in Abbildung 2.7 (a) gezeigt. Links befindet sich das nach Abschnitt 2.2.3 berechnete Beugungsbild. Hier werden den BRAGG-Reflexen Elektronen entnommen und im weiteren Verlauf vernachlässigt. Es verbleibt die diskrete BRAGG-Intensität. Rechts befindet sich das nach Abschnitt 2.2.4 berechnete Beugungsbild. Dort werden den BRAGG-Reflexen Elektronen entnommen und in den Hintergrund verlagert. Es entsteht die diffuse TDS-Intensität.



**Abbildung 2.7:** Beugungsbild eines Gold-Kristalls in [001] Zonenachsen-Orientierung nach [Rosenauer2008a] ( $U = 200 \text{ kV}$ ,  $M_{\text{Au}} = 0,64 \text{ \AA}^2$ ,  $a = 0,407 \text{ nm}$ ,  $t = 20 \text{ nm}$ ,  $N = 100$ ). (a) Links: BRAGG-Intensität. Rechts: BRAGG- zuzüglich TDS-Intensität. (b) Amplitude der BRAGG-Reflexe in Abhängigkeit von der Objektdicke.

Beide Ansätze ergeben eine nahezu identische Amplitude der BRAGG-Reflexe, wie in Abbildung 2.7 (b) dargestellt. Die farbigen Kurvenverläufe sind den farblich umrandeten BRAGG-Reflexen zuzuordnen. Punkte stammen aus der linken, Quadrate aus der rechten Hälfte von Abbildung 2.7 (a). Über einen weiten Bereich der Objektdicke ist eine gute Übereinstimmung erkennbar.

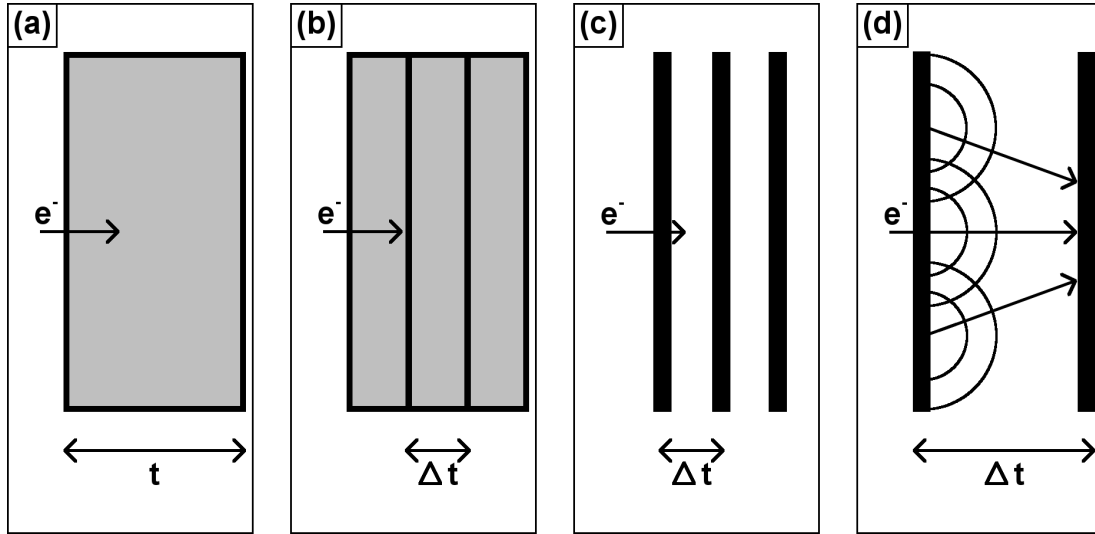
### 2.2.5 Multislice-Verfahren

In der WPOA abgeleitete Ausdrücke verlieren bei zunehmender Objektdicke und hoher Ordnungszahl rasch ihre Gültigkeit. Besonders für kristalline Objekte sind Einschränkungen gegeben.

Das MULTISLICE-Verfahren beruht auf einem sukzessiven Ansatz, um die Objektwelle dennoch zu berechnen [Goodman1974]. Das kristalline Objekt wird in mehrere dünne Schichten zerlegt, wie in Abbildung 2.8 (a), (b) gezeigt. Meist entsprechen die Schichten einzelnen Netzebenen, deren Dicke  $\Delta t$  durch den Netzebenenabstand gegeben ist. Das Potential der Schicht wird auf eine gedachte Ebene projiziert. Zwischen zwei Ebenen entsteht ein feldfreier Raum, wie in Abbildung 2.8 (c) dargestellt. In einer sukzessiven Abfolge von Transmission und Propagation wird die Objektwelle bestimmt.

**Transmission.** Trifft die einlaufende ebene Welle auf das kristalline Objekt, erfolgt eine Streuung am projizierten Potential der ersten Schicht. Dies geschieht durch Multiplikation mit der Transmissionsfunktion  $t(\mathbf{r})$

$$t(\mathbf{r}) = \exp[i\sigma V(\mathbf{r})\Delta t] \quad (2.18)$$



**Abbildung 2.8:** Darstellung des MULTISLICE-Verfahrens nach [Kirkland1998]. (a), (b) Zerlegung des Objekts in Schichten. (c) Projektion des Potentials. (d) Propagation im feldfreien Raum.

Werden inelastische Vorgänge betrachtet, kann eine imaginäre Komponente zum Potential hinzutreten. Dann erhält die Transmissionsfunktion einen Amplitudenfaktor, der eine absorbierende Wirkung besitzt.

**Propagation.** Zwischen zwei Ebenen liegt ein feldfreier Raum, in welchem sich die Welle ungehindert ausbreitet. Dies geschieht durch Faltung mit dem FRESNEL-Propagator, was gemäß des Faltungstheorems einer Multiplikation mit der FOURIER-Transformierten  $P(\mathbf{q})$  im reziproken Raum entspricht

$$P(\mathbf{q}) = \exp \left[ -i\pi\lambda\Delta t q^2 \right] \quad (2.19)$$

Der FRESNEL-Propagator beruht auf dem HUYGENS-FRESNELSCHEN-Prinzip. Jeder Punkt der Welle ist Ausgangspunkt einer Elementarwelle, wie in Abbildung 2.8 (d) angedeutet.

Im Anschluss wird die Welle am projizierten Potential der zweiten Schicht gestreut. Es folgen weitere Schritte der Transmission und Propagation, bis das kristalline Objekt vollständig durchlaufen ist.

### 2.2.6 Bloch-Wellen-Verfahren

Während das MULTISLICE-Verfahren auch bei Gitterfehlern, wie Punktdefekten, Versetzungen oder Korngrenzen, Anwendung findet, erfordert das BLOCH-Wellen-Verfahren eine durchgehend periodische Struktur. Gemäß des BLOCH-Theorems geht die Periodi-

zität des Potentials in eine Periodizität der Welle über [Bloch1929]

$$\psi(\mathbf{r}) = C(\mathbf{r}) \exp[2\pi i \mathbf{k} \mathbf{r}] = \sum_{\mathbf{g}} C_{\mathbf{g}} \exp[2\pi i (\mathbf{k} + \mathbf{g}) \mathbf{r}] \quad (2.20)$$

Die BLOCH-Welle  $\psi(\mathbf{r})$  mit Wellenvektor  $\mathbf{k}$  enthält einen periodischen Faktor  $C(\mathbf{r})$ , der gleichermaßen zum Potential (2.10) in seine FOURIER-Komponenten  $C_{\mathbf{g}}$  zerlegt werden kann. Diese werden als BLOCH-Wellen-Koeffizienten bezeichnet.

Die Propagation der Welle durch das Objekt mit dem Kristallpotential  $U(\mathbf{r})$  wird durch die KLEIN-GORDON-Gleichung beschrieben [DeGraef2003]

$$[\Delta + 4\pi^2 k_0^2 + 4\pi^2 U(\mathbf{r})] \psi(\mathbf{r}) = 0 \quad (2.21)$$

Geht die BLOCH-Welle (2.20) in die KLEIN-GORDON-Gleichung (2.21) ein, folgt die Säkulargleichung

$$[k_0^2 - (\mathbf{k} + \mathbf{g})^2] C_{\mathbf{g}} + \sum_{\mathbf{h} \neq \mathbf{g}} U_{\mathbf{g}-\mathbf{h}} C_{\mathbf{h}} = 0 \quad (2.22)$$

Diese scheint zunächst, das Problem vollständig zu lösen und die Unbekannten eindeutig zu bestimmen. Zu jeder BLOCH-Welle  $\psi^{(j)}(\mathbf{r})$  mit Wellenvektor  $\mathbf{k}^{(j)}$  ergibt sich ein Satz von BLOCH-Wellen-Koeffizienten  $C_{\mathbf{g}}^{(j)}$ . Eine genaue Betrachtung zeigt jedoch, dass die Säkulargleichung ein unterbestimmtes System von Gleichungen bildet, das nicht zur eindeutigen Bestimmung der Unbekannten genügt. Um die Anzahl der Unbekannten zu reduzieren, wird eine als Hochenergie-Näherung bezeichnete Annahme getroffen. Diese vernachlässigt die Reflexion von Elektronen bei den in der TEM üblichen Energien und berücksichtigt lediglich deren Vorwärtstreuung durch das Objekt.

Ferner legen Betrachtungen zur Stetigkeit eine Zerlegung des Wellenvektors nahe

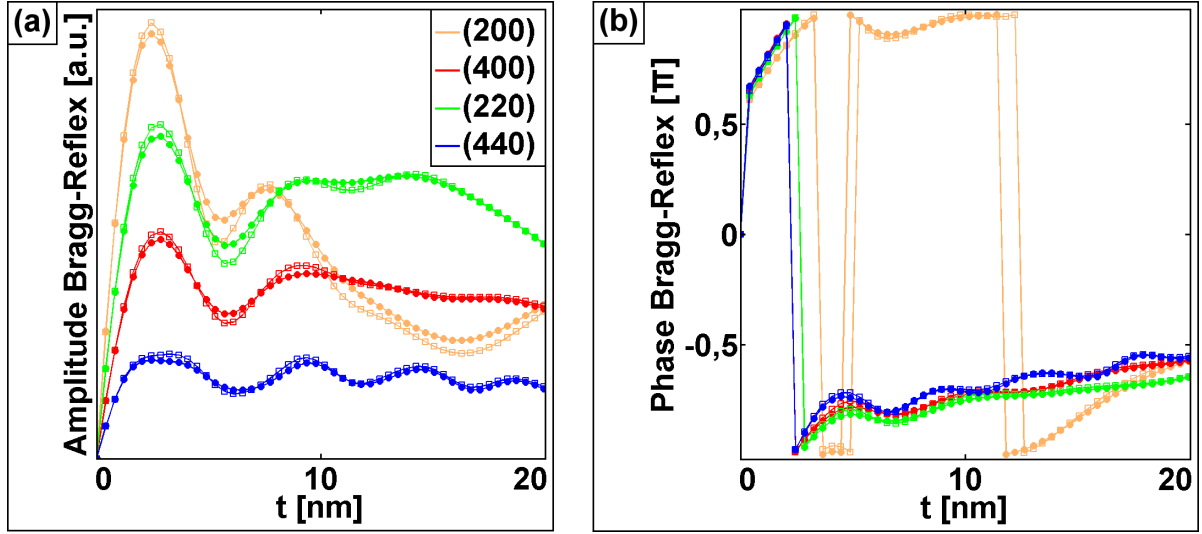
$$\mathbf{k}^{(j)} = \mathbf{k}_0 + \gamma^{(j)} \mathbf{n} \quad (2.23)$$

Der erste Term entspricht dem Wellenvektor der einlaufenden Welle. Er bewirkt, dass Komponenten parallel zur Oberfläche beim Eintritt in das Objekt erhalten bleiben. Änderungen können lediglich über die Anpassungen  $\gamma^{(j)}$  entlang der Oberflächennormalen  $\mathbf{n}$  erfolgen.

Die Säkulargleichung in der Hochenergienäherung

$$2k_0 s_{\mathbf{g}} C_{\mathbf{g}}^{(j)} + \sum_{\mathbf{h} \neq \mathbf{g}} U_{\mathbf{g}-\mathbf{h}} C_{\mathbf{h}}^{(j)} = 2\mathbf{k}_0 \mathbf{n} \gamma^{(j)} C_{\mathbf{g}}^{(j)} \rightarrow \bar{U} \mathbf{C}^{(j)} = 2\mathbf{k}_0 \mathbf{n} \gamma^{(j)} \mathbf{C}^{(j)} \quad (2.24)$$

erlaubt es nun, die Unbekannten eindeutig zu bestimmen. Als Eigenwertproblem formuliert, ergeben sich die Wellenvektoren  $\mathbf{k}^{(j)}$  aus den Eigenwerten  $2\mathbf{k}_0 \mathbf{n} \gamma^{(j)}$  der Matrix  $\bar{U}$ , während die BLOCH-Wellen-Koeffizienten  $C_{\mathbf{g}}^{(j)}$  aus den Eigenvektoren  $\mathbf{C}^{(j)}$  gewonnen



**Abbildung 2.9:** Vergleich des BLOCH-Wellen- und MULTISLICE-Verfahrens für einen Gold-Kristall in [001] Zonenachsen-Orientierung ( $U = 200$  kV,  $M_{\text{Au}} = 0,64 \text{ \AA}^2$ ,  $a = 0,407$  nm). (a) Amplitude und (b) Phase verschiedener BRAGG-Reflexe in Abhängigkeit von der Objektdicke.

werden. Die Hauptdiagonale der Matrix  $\bar{U}$  wird vom ersten Term der Säkulargleichung (2.24) gebildet. Sie enthält geometrische Informationen im Bezug auf die Orientierung des Objekts. Die Nebendiagonalen sind mit den FOURIER-Komponenten des Kristallpotentials  $U_{g-h}$  besetzt. Sie beschreiben die Wechselwirkung gebeugter Wellen, die als dynamische Elektronenbeugung bezeichnet wird.

Die Objektwelle entspricht nun einer Überlagerung der BLOCH-Wellen

$$f(\mathbf{r}) = \sum_j \alpha^{(j)} \psi^{(j)}(\mathbf{r}) \quad (2.25)$$

deren Gewichtung durch die Anregungsamplituden  $\alpha^{(j)}$  gegeben ist. Diese sind aus den Randbedingungen beim Eintritt in das Objekt zu bestimmen. Dort schließt die Objektwelle an die einlaufende ebene Welle an. Es folgt, dass sich die Anregungsamplituden aus der inversen Transformationsmatrix  $\bar{C}$  ergeben, deren Spalten von den Eigenvektoren  $\mathbf{C}^{(j)}$  gebildet werden.

Oft ist die Objektwelle als Zerlegung nach ebenen Wellen anzutreffen

$$\begin{aligned} f(\mathbf{r}) &= \sum_{\mathbf{g}} \left[ \sum_j \alpha^{(j)} C_{\mathbf{g}}^{(j)} \exp [2\pi i \gamma^{(j)} t] \right] \exp [2\pi i (\mathbf{k}_0 + \mathbf{g}) \mathbf{r}] \\ &= \sum_{\mathbf{g}} \Psi_{\mathbf{g}}(t) \exp [2\pi i (\mathbf{k}_0 + \mathbf{g}) \mathbf{r}] \end{aligned} \quad (2.26)$$

In Abhängigkeit von der Objektdicke sind die Amplituden und die Phasen der ebenen Wellen durch die FOURIER-Komponenten  $\Psi_{\mathbf{g}}(t)$  gegeben. Diese als DARWIN-Darstellung

bezeichnete Schreibweise entsteht durch Kombination der Gleichungen (2.20), (2.23) und (2.25).

Beide Ansätze, das BLOCH-Wellen- und das MULTISLICE-Verfahren, ergeben nahezu identische Ergebnisse. Die Amplituden und die Phasen verschiedener BRAGG-Reflexe sind in Abbildung 2.9 gezeigt. Punkte sind dem BLOCH-Wellen-Verfahren zuzuordnen, während Quadrate durch das MULTISLICE-Verfahren gewonnen wurden. Unstetigkeiten der Phase entstehen durch Umbrüche bei Über- oder Unterschreiten der Werte  $\pm \pi$ . Trotz der guten Übereinstimmung, bleibt das BLOCH-Wellen-Verfahren auf durchgehend periodische Strukturen beschränkt, während das MULTISLICE-Verfahren eine hohe Flexibilität bei Gitterfehlern bietet und sogar im Rahmen der FROZEN-LATTICE-Näherung seine Gültigkeit behält. Bemühungen, das BLOCH-Wellen-Verfahren auf Gitterfehler zu erweitern, scheitern oft an der begrenzten Rechenkapazität.

## 2.3 Abbildung in einem Transmissionselektronenmikroskop

Die Objektwelle durchläuft das abbildende System. Abbildungsfehler, sogenannte Aberrationen, die von der Unvollkommenheit der Linsen herrühren, beeinflussen die Objektwelle, die aberrationsbehaftet auf den Leuchtschirm trifft. Folgende Abbildungsfehler sind in der TEM zu berücksichtigen:

Die **sphärische Aberration** bewirkt die verschieden starke Bündelung achsnaher und achsferner Strahlen. Ihre Korrektur gelang erstmals Ende der 90er Jahre [Rose1990, Haider1998]. Das Ausmaß des Öffnungsfehlers ist durch den Koeffizienten  $C_S$  gegeben.

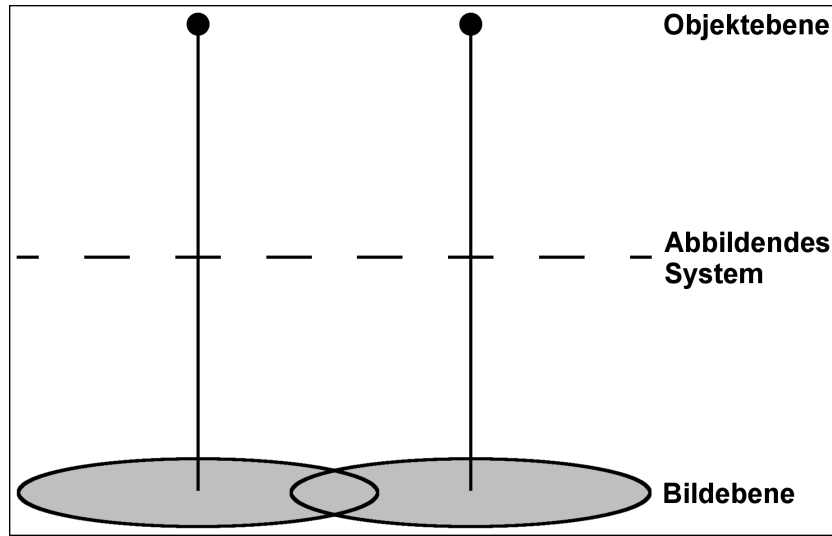
Die **chromatische Aberration** bewirkt die verschieden starke Bündelung von Elektronen unterschiedlicher Energie. Der Begriff hat seinen Ursprung in der Lichtmikroskopie, wo die Dispersion gläserner Linsen weißes Licht in dessen Spektralfarben zerlegt. Das Ausmaß des Farbfehlers ist durch den Koeffizienten  $C_C$  gegeben.

Der zweizählige **Astigmatismus** führt zu verschiedenen Brennweiten in zwei senkrecht zueinander stehenden Ebenen, der Meridional- und der Sagittalebene. Seine Korrektur erfolgt durch Stigmatoren.

Da lediglich das Objektiv in große Winkel gestreute Elektronen verarbeitet, sind allein die Abbildungsfehler der Objektivlinse für die Qualität der Abbildung entscheidend. Die Aberrationen des Projektivs sind demgegenüber vernachlässigbar. Liegt das Objekt nicht in der Objektebene, entsteht ein **Defokus**. Dieser kann durch Änderung des Stromes, der die Objektivlinse erregt, beliebige Werte  $z$  annehmen.

Neben diesen führenden Beiträgen kennt die TEM weitere Aberrationen, wie mehrzählige Astigmatismen und Koma höherer Ordnung. Diese spielten zunächst eine un-





**Abbildung 2.10:** Einfluss der Aberrationen nach [Williams2009]. Abbildung eines Punktes auf ein Fehlerscheibchen.

tergeordnete Rolle und gewannen erst mit der Korrektur der sphärischen Aberration zunehmend an Bedeutung [Uhlemann1998].

Aberrationen beeinflussen die Phasenbeziehung der ungestreuten und gestreuten Anteile der Objektwelle. Es entsteht ein raumfrequenzabhängiger Kontrast, der die Abbildung schwacher Phasenobjekte ermöglicht, die gewöhnlich transparent erscheinen. Dies geschieht zulasten der erreichbaren Auflösung, wie in Abbildung 2.10 dargestellt. Aberrationen bewirken die Abbildung eines Punktes in der Objekzebene auf ein Fehlerscheibchen in der Bildebene. Überlappen die Fehlerscheibchen, sind die Punkte nicht eindeutig zu trennen. Ferner erschwert der raumfrequenzabhängige Kontrast die Interpretation der Aufnahmen, weshalb der Einfluss des abbildenden Systems einer quantitativen Betrachtung bedarf.

### 2.3.1 Grundlegende Betrachtungen

Der Einfluss des abbildenden Systems und dessen Eigenschaft, Punkte in Fehlerscheibchen abzubilden, wird durch die Punktspreizfunktion (PSF)  $h(\mathbf{r})$  beschrieben. Die Bildwelle  $g(\mathbf{r})$ , die aberrationsbehaftet auf den Leuchtschirm trifft, ergibt sich durch Faltung der PSF mit der Objektwelle [Williams2009]

$$g(\mathbf{r}) = \int f(\mathbf{r}')h(\mathbf{r} - \mathbf{r}') d\mathbf{r}' = (f \star h)(\mathbf{r}) \quad (2.27)$$

Jeder Punkt der Bildwelle besitzt Beiträge von verschiedenen Punkten der Objektwelle, wie durch das Überlappen der Fehlerscheibchen in Abbildung 2.10 angedeutet. Gemäß des Faltungstheorems entspricht die Faltung einer Multiplikation der FOURIER-

Transformierten im reziproken Raum

$$G(\mathbf{q}) = F(\mathbf{q})H(\mathbf{q}) \quad (2.28)$$

Große Buchstaben bezeichnen die FOURIER-Transformierte der durch kleine Buchstaben gegebenen Größe. Die FOURIER-Transformierte  $H(\mathbf{q})$  der PSF wird als CTF bezeichnet. Diese enthält drei Beiträge

$$H(\mathbf{q}) = B(\mathbf{q})E(\mathbf{q})P(\mathbf{q}) \quad (2.29)$$

Die **Aperturfunktion**  $B(\mathbf{q})$  beschreibt den Einfluss einer Blende in der BFP der Objektlinse. Diese selektiert die am Abbildungsprozess beteiligten Elektronen und beschränkt die beitragenden Raumfrequenzen auf Werte unterhalb einer Grenzfrequenz. Die Grenzfrequenz  $q_c$  ist über die Brennweite  $f$  mit dem Radius  $r_c$  der Blende verknüpft

$$q_c = \frac{r_c}{f\lambda} \quad (2.30)$$

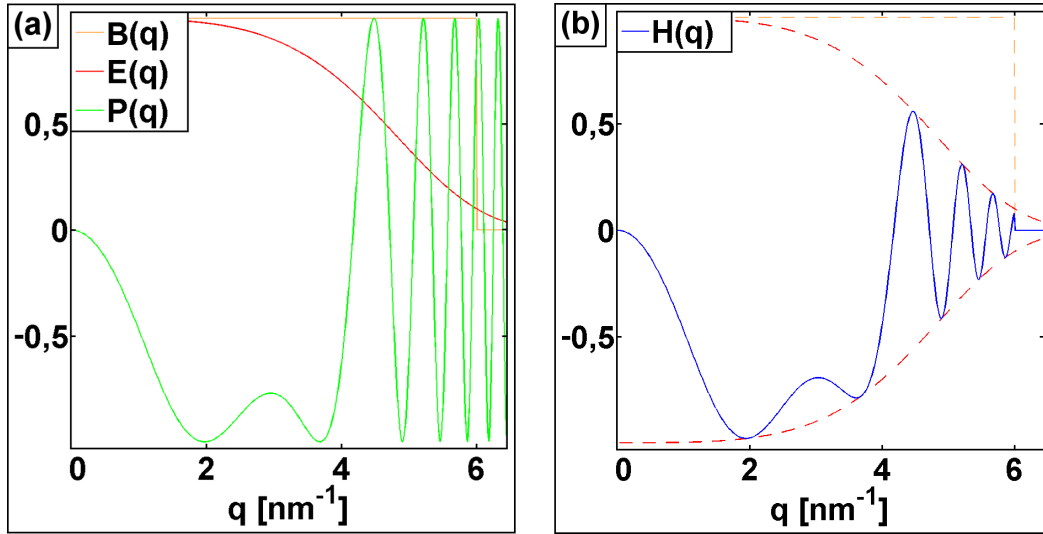
Die **einhiüllende Funktion**  $E(\mathbf{q})$  beschreibt den Einfluss der partiellen zeitlichen  $E_T(\mathbf{q})$  und der partiellen räumlichen  $E_S(\mathbf{q})$  Kohärenz [Rosenauer2001]

$$E(\mathbf{q}) = E_T(\mathbf{q})E_S(\mathbf{q}) = \exp \left[ -\frac{1}{2}\Delta^2 \left( \frac{\partial \chi(\mathbf{q})}{\partial z} \right)^2 \right] \exp \left[ -\frac{1}{4}\frac{\alpha^2}{\lambda^2} \left( \frac{\partial \chi(\mathbf{q})}{\partial q} \right)^2 \right] \quad (2.31)$$

Partielle Kohärenz bedeutet, dass die am Abbildungsprozess beteiligten Elektronen lediglich in beschränktem Ausmaß zur Interferenz fähig sind. Die partielle zeitliche Kohärenz beruht auf der statistischen Natur der Prozesse, die in der Quelle stattfinden. Die emittierten Elektronen besitzen eine Energiebreite, die gemeinsam mit den Instabilitäten des abbildenden Systems zu einer Schwankung des Defokus führt. Die Schwankung folgt einer Normalverteilung, deren Standardabweichung durch den FOCAL-SPREAD  $\Delta$  gegeben ist. Die partielle räumliche Kohärenz ist auf die endliche Ausdehnung der Quelle zurückzuführen, die nicht dem punktförmigen Ideal entspricht. Die Ausdehnung ist mit dem Semi-Konvergenzwinkel  $\alpha$  verknüpft, unter welchem die Elektronen auf das Objekt treffen. Thermionische Quellen besitzen eine verhältnismäßig große Ausdehnung, während FEG eine erhöhte Kohärenz bei einem kleinen Semi-Konvergenzwinkel bieten. Die einhiüllende Funktion bewirkt eine Dämpfung der hohen Raumfrequenzen, weshalb sie in ihrer Wirkung der Aperturfunktion ähnlich ist.

Die **Aberrationsfunktion**  $P(\mathbf{q})$  enthält die Wellenaberrationsfunktion  $\chi(\mathbf{q})$  mit führenden Beiträgen von Öffnungsfehler und Defokus

$$P(\mathbf{q}) = \exp [i\chi(\mathbf{q})] = \exp \left[ i \left( \frac{1}{2}\pi C_S \lambda^3 q^4 + \pi z \lambda q^2 + \dots \right) \right] \quad (2.32)$$



**Abbildung 2.11:** Beiträge zur CTF ( $U = 200$  kV,  $C_S = 1,2$  mm,  $z = -66$  nm,  $\Delta = 6,5$  nm,  $\alpha = 0,2$  mrad,  $q_c = 6$  nm<sup>-1</sup>). (a) Die Faktoren  $B(\mathbf{q})$ ,  $E(\mathbf{q})$ ,  $P(\mathbf{q})$  und (b) deren Produkt  $H(\mathbf{q})$ . Für  $P(\mathbf{q})$  und  $H(\mathbf{q})$  ist der Imaginärteil dargestellt.

In Abhängigkeit von der Raumfrequenz beeinflusst die Aberrationsfunktion die Phasenbeziehung der ungestreuten und gestreuten Anteile der Objektwelle. Es entsteht ein raumfrequenzabhängiger Kontrast.

Die Beiträge zur CTF sind in Abbildung 2.11 gezeigt. Ihr Imaginärteil, die Phasenkontrasttransferfunktion (PCTF), ist durch einen Sinus gegeben, der im Rahmen der WPOA eine besondere Bedeutung erhält.

### 2.3.2 Abbildung eines schwachen Phasenobjekts

Die WPOA bietet einen anschaulichen Zugang zur Abbildungstheorie, weshalb die vorangegangenen Betrachtungen nun auf das schwache Phasenobjekt angewendet werden. Geht die Objektwelle (2.9) in Gleichung (2.28) ein, ergibt sich unter Vernachlässigung der einhüllenden Funktion [Danev2004]

$$G(\mathbf{q}) = [\delta(\mathbf{q}) + i\phi(\mathbf{q})] B(\mathbf{q}) \exp[i\chi(\mathbf{q})] \quad (2.33)$$

Die FOURIER-Transformierte der 1 ist durch die DELTA-Distribution  $\delta(\mathbf{q})$  gegeben. Trifft die Bildwelle

$$g(\mathbf{r}) = B(\mathbf{0}) + \mathcal{F}^{-1} [i\phi(\mathbf{q})B(\mathbf{q}) \exp[i\chi(\mathbf{q})]] = B(\mathbf{0}) + \epsilon(\mathbf{r}) \quad (2.34)$$

auf den Leuchtschirm, wird deren Betragsquadrat, die Intensität  $I(\mathbf{r})$ , detektiert

$$I(\mathbf{r}) = |g(\mathbf{r})|^2 \approx B^2(\mathbf{0}) + 2B(\mathbf{0}) \operatorname{Re}[\epsilon(\mathbf{r})] \quad (2.35)$$

Die Größe  $\epsilon(\mathbf{r})$  wurde zur Vereinfachung der abgeleiteten Ausdrücke eingeführt. Sie ist von gleicher Größenordnung wie die Phase der Objektwelle, weshalb ihr Betragsquadrat im Rahmen der WPOA vernachlässigbar ist.

Die Zerlegung der Apertur- und der Aberrationsfunktion in symmetrische ( $S$ ) und asymmetrische ( $A$ ) Anteile

$$B^{(S)}(\mathbf{q}) = \frac{B(\mathbf{q}) + B(-\mathbf{q})}{2}, \quad B^{(A)}(\mathbf{q}) = \frac{B(\mathbf{q}) - B(-\mathbf{q})}{2} \quad (2.36)$$

$$\chi^{(S)}(\mathbf{q}) = \frac{\chi(\mathbf{q}) + \chi(-\mathbf{q})}{2}, \quad \chi^{(A)}(\mathbf{q}) = \frac{\chi(\mathbf{q}) - \chi(-\mathbf{q})}{2} \quad (2.37)$$

ermöglicht es, die Gleichungen (2.34) und (2.35) weiter auszuwerten. Unter Verwendung der Symmetrie folgt

$$I(\mathbf{r}) = B^2(\mathbf{0}) + 2B(\mathbf{0})\mathcal{F}^{-1}[\phi(\mathbf{q})[-B^{(S)}(\mathbf{q})E(\mathbf{q})\sin\chi^{(S)}(\mathbf{q}) + iB^{(A)}(\mathbf{q})E(\mathbf{q})\cos\chi^{(S)}(\mathbf{q})]\exp[i\chi^{(A)}(\mathbf{q})]] \quad (2.38)$$

Dieser allgemeine Ausdruck der Intensität erlaubt es, den Einfluss des abbildenden Systems für eine beliebige Kombination aus Blenden und Aberrationen zu bestimmen. Wird die einhüllende Funktion berücksichtigt, tritt diese als Faktor hinzu.

In der konventionellen TEM (CTEM) entfernt die Blende Beiträge oberhalb einer Grenzfrequenz. Beiträge unterhalb der Grenzfrequenz durchlaufen die Blende ungehindert

$$B(\mathbf{q}) = 1 \rightarrow B^{(S)}(\mathbf{q}) = 1, \quad B^{(A)}(\mathbf{q}) = 0 \quad (2.39)$$

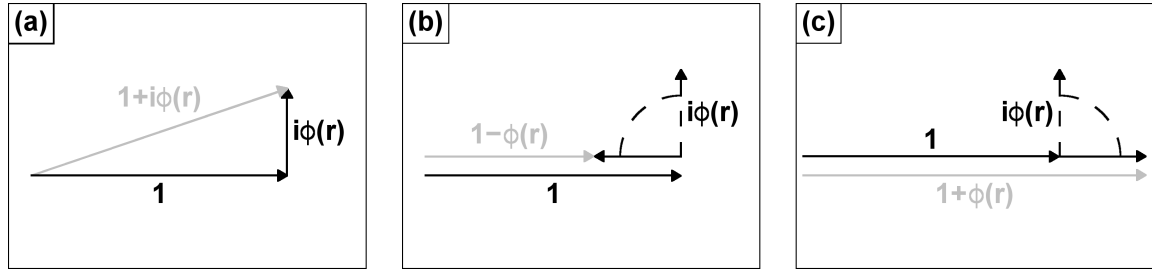
Demnach besitzt die Aperturfunktion ausschließlich symmetrische Anteile. Die genaue Betrachtung der führenden Beiträge in Gleichung (2.32) zeigt, dass auch die Wellenaberrationsfunktion ausschließlich symmetrische Anteile besitzt

$$\chi(\mathbf{q}) = \frac{1}{2}\pi C_S \lambda^3 q^4 + \pi z \lambda q^2 \rightarrow \chi^{(S)}(\mathbf{q}) = \chi(\mathbf{q}), \quad \chi^{(A)}(\mathbf{q}) = 0 \quad (2.40)$$

Gemeinsam mit Gleichung (2.38) ergibt sich die Intensität in der CTEM

$$I_0^{CTEM}(\mathbf{r}) = 1 - 2\mathcal{F}^{-1}[\phi(\mathbf{q})E(\mathbf{q})\sin\chi(\mathbf{q})] \quad (2.41)$$

Die in der Phase der Objektwelle enthaltene Information führt zu lokalen Änderungen in der Intensität. Es entsteht Phasenkontrast. Die Stärke, mit welcher die Information in die Aufnahmen übertragen wird, ist durch den Sinus der Wellenaberrationsfunktion gegeben, der als PCTF bezeichnet wird. Beträgt die Phasenschiebung  $\pm\pi/2$ , ist die PCTF  $\pm 1$ . Die Übertragung erreicht ihren höchsten Wert. Verschwindet die Phasenschiebung, entsteht kein Phasenkontrast.



**Abbildung 2.12:** Darstellung der Objektwelle im Amplituden- und Phasendiagramm nach [Reimer2008]. (a) Kein Phasenkontrast. (b) Positiver Phasenkontrast: Dunkles Objekt auf hellem Hintergrund. (c) Negativer Phasenkontrast: Helles Objekt auf dunklem Hintergrund.

Einen anschaulichen Zugang bietet das Amplituden- und Phasendiagramm. Real- und Imaginärteil der Objektwelle sind durch die schwarzen Vektoren in Abbildung 2.12 (a) dargestellt. Ungestreute Anteile entsprechen dem horizontalen, gestreute Anteile dem vertikalen Vektor. Beide Vektoren bilden einen Winkel von  $90^\circ$ . Die Intensität, gegeben durch das Betragsquadrat des grauen Vektors, entspricht nahezu der Intensität der einlaufenden Welle. Das schwache Phasenobjekt erscheint zunächst transparent. Erst die Phasenschiebung um  $\pm \pi/2$  bewirkt die Drehung der gestreuten Anteile um  $\pm 90^\circ$ . Die Intensität ist nun deutlich von 1 verschieden, wie in Abbildung 2.12 (b), (c) gezeigt. Das schwache Phasenobjekt erzeugt positiven oder negativen Phasenkontrast.

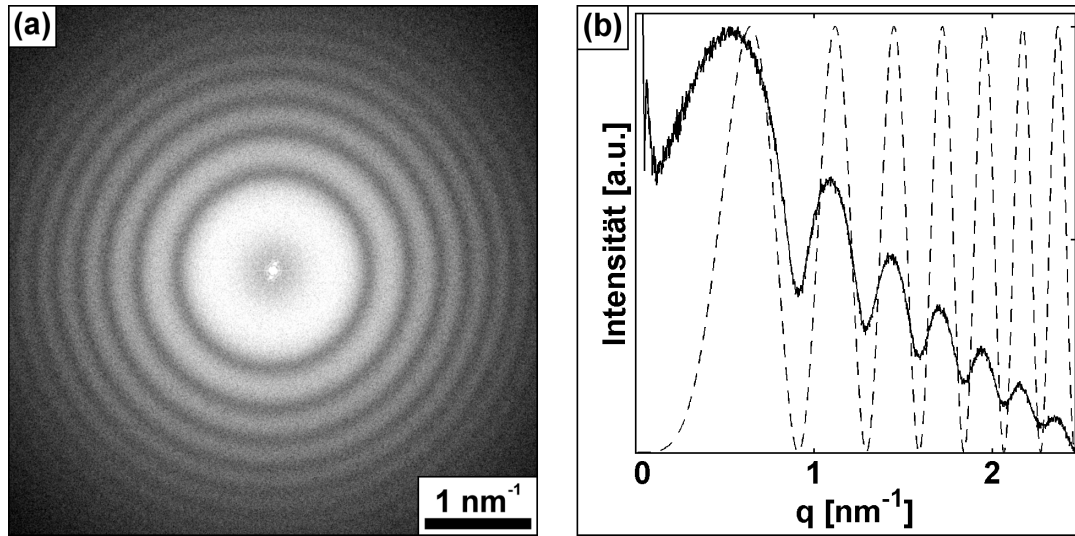
Die PCTF entspricht dem Imaginärteil der Aberrationsfunktion, der in Abbildung 2.11 dargestellt ist. Der Sinus lässt bereits auf einige Schwächen der CTEM schließen. Verschiedene Raumfrequenzen werden mit unterschiedlicher Stärke in die Aufnahmen übertragen. Es entsteht ein raumfrequenzabhängiger Phasenkontrast, der die Interpretation der Aufnahmen erschwert. Im Bereich der niederen Raumfrequenzen ist die Übertragung gering, während im Bereich der Nullstellen keine Übertragung erfolgt. Um die gesamte Information zu erhalten, bedarf es verschiedener Aufnahmen bei unterschiedlichem Defokus. In einem aufwändigen Verfahren wird der Einfluss des abbildenden Systems korrigiert, um die Information zu gewinnen [Coene1996].

### 2.3.3 Diffraktogramm

Die PCTF kann nicht nur berechnet, sondern auch beobachtet werden. Sie erscheint in Gestalt sogenannter THON-Ringe im Diffraktogramm. Das Diffraktogramm ist eine logarithmische Darstellung der FOURIER-Transformierten der Intensität

$$I_0^{CTEM}(\mathbf{q}) = \delta(\mathbf{q}) - 2\phi(\mathbf{q})E(\mathbf{q}) \sin \chi(\mathbf{q}) \quad (2.42)$$

Weißes Rauschen mit einem konstanten Spektrum  $\phi(\mathbf{q})$  erlaubt es, die PCTF unmittelbar zu beobachten.



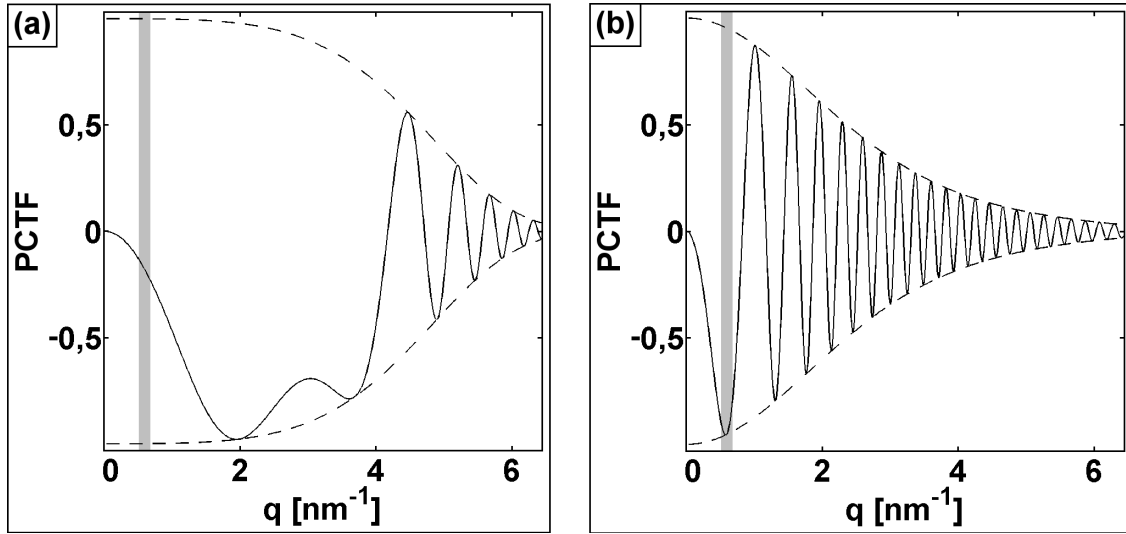
**Abbildung 2.13:** Regression der PCTF nach [Barthel2010]. (a) Diffraktogramm einer TEM-Aufnahme eines aC-Films. (b) Radial gemittelt Intensitätsprofil und berechneter Kurvenverlauf bei einem Defokus von  $-483\text{ nm}$ . Die einhüllende Funktion ist im Rahmen der Regression vernachlässigt ( $U = 200\text{ kV}$ ,  $C_s = 1,2\text{ mm}$ ).

Amorphe Strukturen besitzen eine Objektwellen, deren Phase einem weißen Rauschen entspricht. Das Diffraktogramm einer Aufnahme eines aC-Films zeigt THON-Ringe, wie in Abbildung 2.13 (a) dargestellt. Die Lage der Extrema und Nullstellen lässt sich einem radial gemittelten Intensitätsprofil entnehmen, auf dessen Basis eine Regression der PCTF erfolgt. Ziel der Regression ist die Bestimmung des Defokus, wie in Abbildung 2.13 (b) gezeigt. Das radial gemittelte Intensitätsprofil erscheint als durchgezogene Linie, während der berechnete Kurvenverlauf für  $z = -483\text{ nm}$  als gestrichelte Linie gegeben ist. Über einen weiten Bereich der Raumfrequenzen ist eine gute Übereinstimmung der Extrema und Nullstellen erkennbar.

### 2.3.4 Defokus und sphärische Aberration

Der Defokus beeinflusst die Gestalt der PCTF, wie in Abbildung 2.14 für  $z = -66\text{ nm}$  und  $z = -587\text{ nm}$  dargestellt. Die Raumfrequenzen, die Objekten von  $1,5\text{ nm}$  bis  $2,0\text{ nm}$  Größe entsprechen, sind grau hinterlegt.

Bei einem moderaten Defokus von  $-66\text{ nm}$  entsteht ein breites Band mit nahezu gleichbleibend hoher Übertragung. Es folgen rasche Oszillationen mit alternierendem Vorzeichen der PCTF. Bereits mit der ersten Nullstelle, der sogenannten Auflösungsgrenze, ergibt sich ein alternierend positiver oder negativer Phasenkontrast, der die Interpretation der Aufnahmen erschwert. Zwar erfolgt die Übertragung von Information über die Auflösungsgrenze hinaus, jedoch bedarf es komplexer Ansätze, um diese zu nutzen. Erst der dämpfende Einfluss der einhüllenden Funktion führt zum sogenannten Informationslimit, mit welchem die Übertragung von Information endet. Im Bereich



**Abbildung 2.14:** Einfluss des Defokus auf die PCTF ( $U = 200 \text{ kV}$ ,  $C_S = 1,2 \text{ mm}$ ,  $\Delta = 6,5 \text{ nm}$ ,  $\alpha = 0,2 \text{ mrad}$ ). Einhüllende Funktion und PCTF bei einem (a) SCHERZER-Defokus von  $-66 \text{ nm}$  und (b) hohen Defokus von  $-587 \text{ nm}$ .

der grau hinterlegten Raumfrequenzen erreicht die Übertragung Werte von lediglich  $-0,13$  bis  $-0,22$ .

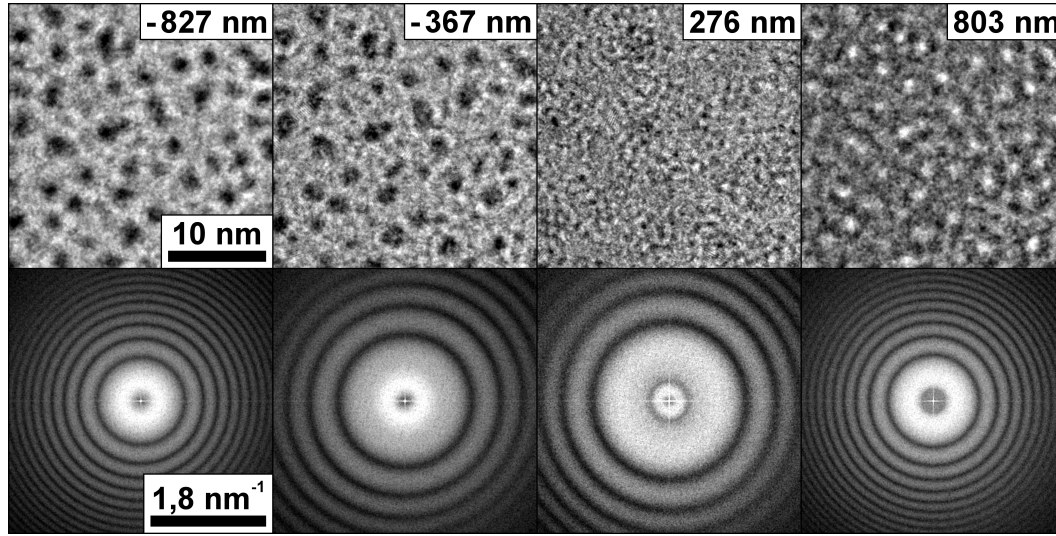
Bei einem hohen Defokus von  $-587 \text{ nm}$  entstehen bereits bei niederen Raumfrequenzen Oszillationen der PCTF. Die Auflösungsgrenze ist deutlich reduziert. Im Bereich der grau hinterlegten Raumfrequenzen erreicht die Übertragung jedoch Werte von  $-0,84$  bis  $-0,88$ .

In Abhängigkeit von der Größe eines Objekts kann der Defokus dessen Abbildung optimieren. So schafft der moderate Defokus von  $-66 \text{ nm}$  beste Voraussetzungen für die hochauflösende TEM (HRTEM), wo er als SCHERZER-Defokus  $z_{Sch}$  bezeichnet wird [Scherzer1949]

$$z_{Sch} = -1,2\sqrt{C_S\lambda} \quad (2.43)$$

Der SCHERZER-Defokus bietet eine nahezu gleichbleibend hohe Übertragung bis zu höchsten Raumfrequenzen, die kleinsten Objekten entsprechen. Dies ermöglicht die Abbildung von Einzelatomen, Gittern oder Gitterfehlern. Demgegenüber liefert der hohe Defokus von  $-587 \text{ nm}$  eine hohe Übertragung der grau hinterlegten Raumfrequenzen. Dies erlaubt zum Beispiel die Abbildung von Nanopartikeln.

Der Einfluss des Defokus ist in Abbildung 2.15 gezeigt. Die obere Zeile enthält Aufnahmen von Pt-Nanopartikeln bei verschiedenem Defokus. Bei einem hohen Defokus sind die Pt-Nanopartikel deutlich erkennbar, bei einem moderaten Defokus verschwinden diese nahezu. Von links nach rechts kann die Umkehr von positivem zu negativem Phasenkontrast beobachtet werden. Links sind die Pt-Nanopartikel dunkel, rechts erscheinen diese hell. Die untere Zeile enthält Diffraktogramme der Aufnahmen. Änderungen in der PCTF sind als Verschiebung der THON-Ringe erkennbar.



**Abbildung 2.15:** TEM-Aufnahmen von Pt-Nanopartikeln auf einem aC-Film und deren Diffraktogramme bei verschiedenem Defokus von  $-827\text{ nm}$  bis  $803\text{ nm}$ .

Mit der Korrektur der sphärischen Aberration ist ein weiterer Parameter verfügbar, um die Gestalt der PCTF zu beeinflussen. Der Öffnungsfehler ist nicht länger fest vorgegeben und kann nun beliebige, sogar negative, Werte annehmen. Gemeinsam mit dem Defokus ergeben sich Wertepaare, um die Abbildung zu optimieren [Lentzen2004].

### 2.3.5 Lineare und nichtlineare Bildentstehung

In der TEM übliche Objekte genügen nur selten der WPOA. Besonders für kristalline Objekte verliert die für das schwache Phasenobjekt abgeleitete Intensität (2.41) rasch ihre Gültigkeit. Tritt eine beliebige Objektwelle an die Stelle der Objektwelle (2.9), erhält das Diffraktogramm, die FOURIER-Transformierte der Intensität, eine komplexe Gestalt [Ishizuka1980]

$$I_0^{CTEM}(\mathbf{q}) = \int F(\mathbf{q}'')F^*(\mathbf{q}')T(\mathbf{q}'', \mathbf{q}') d^2\mathbf{q}', \quad \mathbf{q} = \mathbf{q}'' - \mathbf{q}' \quad (2.44)$$

Die PCTF wird durch den Transmissionskrekzoeffizienten (TCC)  $T(\mathbf{q}'', \mathbf{q}')$  ersetzt, was die Umstände bedeutend erschwert. In Gleichung (2.42) war das Diffraktogramm am Ort  $\mathbf{q}$  lediglich durch die Phase der Objektwelle bei  $\mathbf{q}$  bestimmt. Demgegenüber ist in Gleichung (2.44) das Diffraktogramm am Ort  $\mathbf{q}$  durch die Interferenz all jener  $\mathbf{q}''$  mit  $\mathbf{q}'$  bestimmt, deren Differenz  $\mathbf{q}$  entspricht. So ist das Diffraktogramm am Ort (002) durch die Interferenz von (002) mit (000), von (004) mit (002), von (006) mit (004) usw. gegeben. Die linearen Beiträge ( $\mathbf{q}' = \mathbf{0}$ ) sind für dünne Objekte führend. Sie beschreiben die Interferenz mit dem Nullstrahl, der eine hohe Intensität besitzt. Die nichtlinearen Beiträge ( $\mathbf{q}' \neq \mathbf{0}$ ) entsprechen der Interferenz gebeugter Strahlen, die für



kristalline Objekte eine beachtliche Intensität erreichen.

Der TCC folgt aus Betrachtungen der partiellen Kohärenz [Rosenauer2001]:

Die **partielle zeitliche Kohärenz** beruht auf der Energiebreite der Elektronen, welche die Quelle verlassen und der Instabilität des abbildenden Systems. Die Schwankung der Spannung, welche die Elektronen beschleunigt, und des Stromes, welcher die Objektlinse erregt, bewirkt eine Schwankung des Defokus. Kleine Schwankungen  $\epsilon$  sind häufig, während große Schwankungen nur selten auftreten. Ihre Häufigkeit folgt einer Normalverteilung, deren Standardabweichung durch den FOCAL-SPREAD  $\Delta$  gegeben ist

$$f_T(\epsilon) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\Delta} \exp \left[ -\frac{\epsilon^2}{2\Delta^2} \right] \quad (2.45)$$

Sind die am Abbildungsprozess beteiligten Elektronen infolge der partiellen Kohärenz lediglich in beschränktem Ausmaß zur Interferenz fähig, erfolgt eine inkohärente Überlagerung verschiedener Intensitäten bei unterschiedlichem Defokus. Ihre Gewichtung entspricht der Normalverteilung (2.45).

Die **partielle räumliche Kohärenz** beruht auf der endlichen Ausdehnung der Quelle. Die Trajektorien der Elektronen verlaufen nicht nur in Richtung der optischen Achse, sondern bilden einen Konus verschiedener Richtungen. Es entsteht ein Winkel  $\theta$  zwischen den Trajektorien der Elektronen und der Oberflächennormalen des Objekts. Die Häufigkeit, mit welcher einzelne Winkel auftreten, folgt einer Normalverteilung, deren Standardabweichung durch den Semi-Konvergenzwinkel  $\alpha$  gegeben ist

$$f_S(\theta) = \frac{1}{\pi\alpha^2} \exp \left[ -\frac{\theta^2}{\alpha^2} \right] \quad (2.46)$$

Erneut erfolgt eine inkohärente Überlagerung verschiedener Intensitäten bei unterschiedlichem Winkel. Ihre Gewichtung entspricht der Normalverteilung (2.46).

Die inkohärente Überlagerung nach (2.45) und (2.46) liefert den TCC, der in seiner Zusammensetzung der CTF ähnlich ist. Er enthält sowohl die Apertur- und die Aberrationsfunktion

$$T(\mathbf{q}'', \mathbf{q}') = B(\mathbf{q}'')B(\mathbf{q}')P(\mathbf{q}'')P^*(\mathbf{q}')E(\mathbf{q}'', \mathbf{q}') \quad (2.47)$$

als auch den Einfluss der partiellen Kohärenz

$$\begin{aligned} E(\mathbf{q}'', \mathbf{q}') &= E_T(\mathbf{q}'', \mathbf{q}')E_S(\mathbf{q}'', \mathbf{q}') = \exp \left[ -\frac{1}{2}\Delta^2 \left( \frac{\partial\chi(\mathbf{q}'')}{\partial z} - \frac{\partial\chi(\mathbf{q}')}{\partial z} \right)^2 \right] \\ &\times \exp \left[ -\frac{1}{4}\frac{\alpha^2}{\lambda^2} \left( \frac{\partial\chi(\mathbf{q}'')}{\partial q} - \frac{\partial\chi(\mathbf{q}')}{\partial q} \right)^2 \right] \end{aligned} \quad (2.48)$$

### 2.3.6 Bildsimulation

Ergänzend zum Experiment am Transmissionselektronenmikroskop erfolgt oft die Simulation am Computer, die in der HRTEM einen besonderen Stellenwert einnimmt. Dort wird die Aufnahme durch die Aberrationen des abbildenden Systems derart beeinflusst, dass die Positionen der Atome und der Zwischenräume nicht eindeutig den Kontrasten zuzuordnen sind. In Abbildung 2.16 (a) sind die Positionen der Atome farbig umrandet. Jedoch ließen weitere Kontraste auch Atome in den Zwischenräumen vermuten. Besteht ein Modell des Objekts, erlaubt der iterative Vergleich von Simulation und Experiment dieses sukzessive anzupassen, um die Struktur zu gewinnen.

Infolge ihrer Bedeutung für die HRTEM, sind die Programmpakete zur Bildsimulation meist auf monokristalline Objekte beschränkt.

Das **Programmpaket** STEMSIM wurde von A. ROSENAUER am *Institut für Festkörperphysik* (IFP) der *Universität Bremen* entwickelt. Es bietet umfassende Funktionen für die Rastertransmissionselektronenmikroskopie (STEM) und die HRTEM [Rosenauer2008b]. Ausgehend von der Objektwelle, die entweder durch das MULTISLICE- oder das BLOCH-Wellen-Verfahren gewonnen wird, erfolgt die Bildsimulation wahlweise durch zwei Methoden:

- Die **Methode des TCC** ermittelt die Intensität nach Gleichung (2.44). Liefert das Objekt ein kontinuierliches Spektrum, besitzt das Diffraktogramm am Ort  $\mathbf{q}$  Beiträge aller Raumfrequenzen  $\mathbf{q}'$ . Es entsteht ein hoher Rechenaufwand, der eine lange Rechenzeit beansprucht. Demgegenüber erlaubt das diskrete Spektrum monokristalliner Objekte, die Integration in eine Summation zu überführen

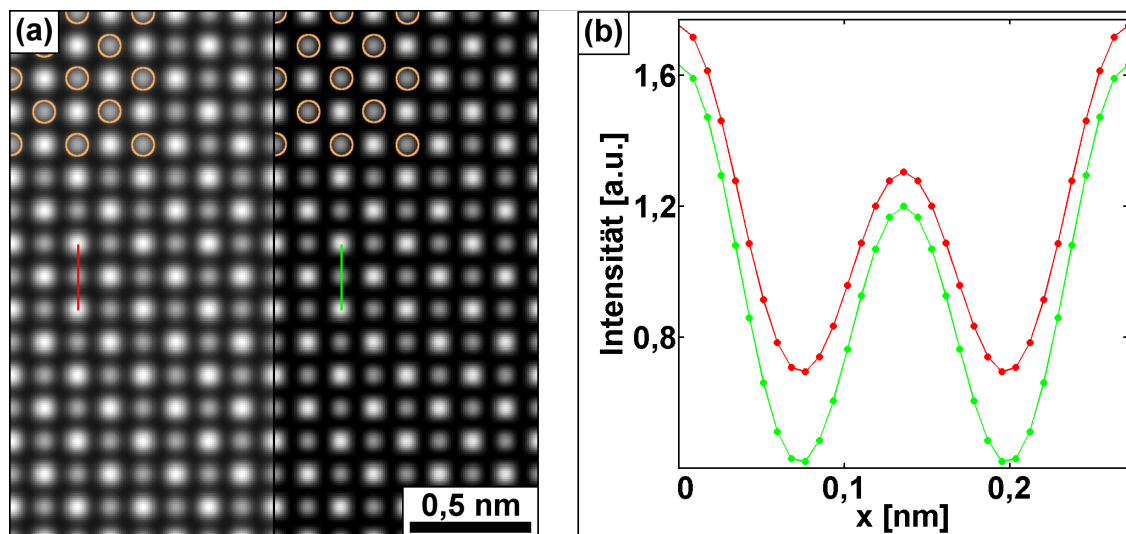
$$I_0^{CTEM}(\mathbf{g}) = \sum_{\mathbf{g}'} F(\mathbf{g}'') F^*(\mathbf{g}') T(\mathbf{g}'', \mathbf{g}') \quad (2.49)$$

Nun enthält das Diffraktogramm am Ort  $\mathbf{g}$  lediglich Beiträge weniger Raumfrequenzen  $\mathbf{g}'$ , was die Rechenzeit bedeutend reduziert.

- Die **Methode der gewichteten Defokusserie** ermittelt die Intensität nach Gleichung (2.45). Während die partielle zeitliche Kohärenz durch die inkohärente Überlagerung bei verschiedenem Defokus berücksichtigt wird, erfordert die Berücksichtigung der partiellen räumlichen Kohärenz eine Zerlegung der räumlichen einhüllenden Funktion

$$E_S(\mathbf{q}'', \mathbf{q}') \rightarrow E_S''(\mathbf{q}'') E_S'(\mathbf{q}') \quad (2.50)$$

Infolge der Mischterme im Exponenten von Gleichung (2.48) entspricht dies einer Näherung, deren Gültigkeit auf kleine Semi-Konvergenzwinkel beschränkt ist. Verschwinden die Mischterme, kann die Intensität durch die schnelle FOURIER-Transformation (FFT) in effizienter Weise gewonnen werden [Coene1996].



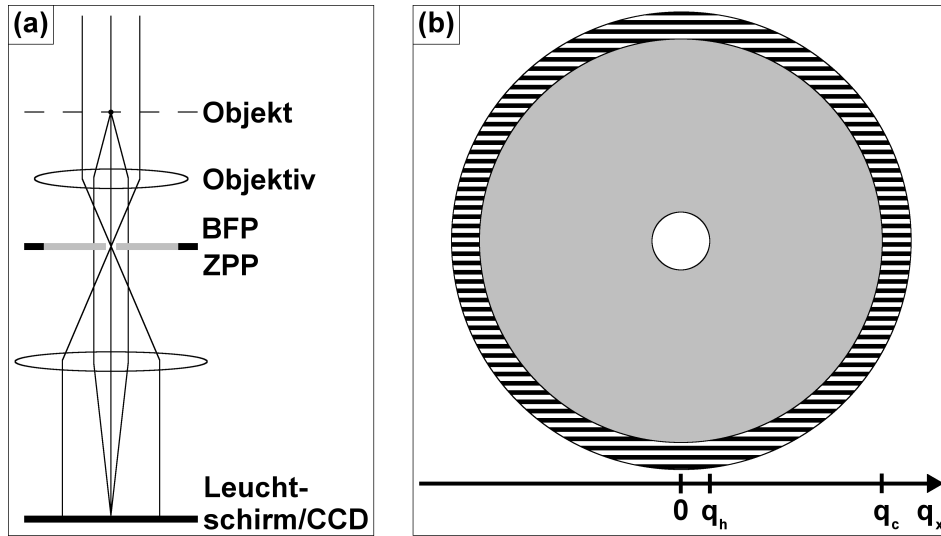
**Abbildung 2.16:** Berechnete Intensität eines Silicium-Kristalls in [001] Zonenachsen-Orientierung ( $U = 200 \text{ kV}$ ,  $M_{\text{Si}} = 0,5 \text{ \AA}^2$ ,  $a = 0,543 \text{ nm}$ ,  $t = 20 \text{ nm}$ ,  $C_S = 1,2 \text{ mm}$ ,  $z = -66 \text{ nm}$ ,  $\Delta = 6,5 \text{ nm}$ ,  $\alpha = 0,2 \text{ mrad}$ ,  $q_c = 8 \text{ nm}^{-1}$ ). (a) Links: Methode des TCC. Rechts: Methode der gewichteten Defokusserie. (b) Intensitätsprofile entlang der farbigen Linien.

Beide Ansätze, die Methode des TCC und die Methode der gewichteten Defokusserie, sind in Abbildung 2.16 (a) am Beispiel eines Silicium-Kristalls einander gegenübergestellt. Links befindet sich die nach der Methode des TCC, rechts die nach der Methode der gewichteten Defokusserie berechnete Intensität. Intensitätsprofile entlang der farbigen Linien sind in Abbildung 2.16 (b) dargestellt. Trotz der guten Übereinstimmung bleibt die Methode der gewichteten Defokusserie nur eine Näherung, die bei kleinen Semi-Konvergenzwinkeln jedoch zu annehmbaren Ergebnissen führt.

Der einsehbare Quelltext und die enge Kooperation mit dem *Institut für Festkörperphysik* (IFP) der *Universität Bremen* verleihen STEMSIM einen besonderen Stellenwert. Jedoch kann lediglich die Phasenschiebung durch die Aberrationen des abbildenden Systems, nicht aber die zusätzliche Phasenschiebung durch eine physikalische PP berücksichtigt werden.

Daher wurde im Rahmen der vorliegenden Arbeit das **Programmpaket** PPSIM entwickelt. Es erweitert die Bildsimulation auf die TEM mit physikalischen PP. Den Schwerpunkt bilden filmbasierte PP, wobei sowohl zentrosymmetrische als auch nicht-zentrosymmetrische Ansätze unterstützt werden.

Die komplexen Gesetzmäßigkeiten der Bildentstehung bieten reichlich Gelegenheit, um Programmfehler einzubringen. Dies legt nahe, STEMSIM und PPSIM einem Vergleich zu unterziehen. Bei Phasenschiebung null verschwindet der Einfluss der physikalischen PP. Dann liefern beide Programmpakete identische Ergebnisse, wie in Abbildung 2.16 (b) dargestellt. Durchgezogene Linien zeigen das mit STEMSIM, Punkte das mit PPSIM berechnete Intensitätsprofil.



**Abbildung 2.17:** Positionierung der ZPP (a) in der BFP der Objektivlinse und (b) im reziproken Raum nach [Danev2001a]. Der schraffierte Bereich zeigt die Blende, der graue Bereich den aC-Film und der weiße Bereich die Öffnung. Der Radius der Blende entspricht der Grenzfrequenz  $q_c$ , der Radius der Öffnung der CUT-ON-Frequenz  $q_h$ .

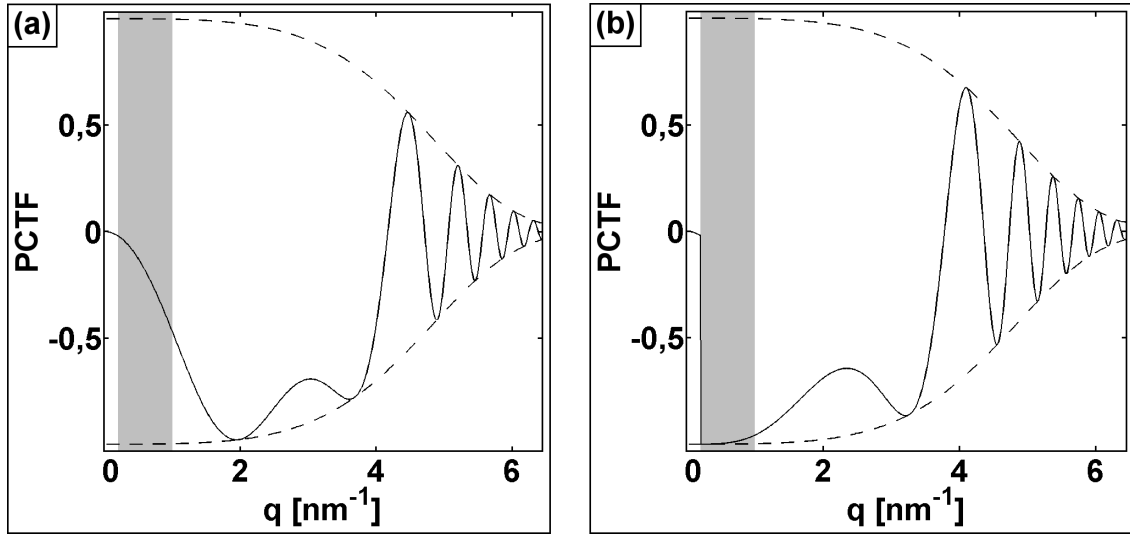
Ferner sind die **Programmpakete** JEMS von P. STADELMANN und BLOCH4TEM von K. MÜLLER-CASPARY anzuführen. Erstgenanntes bietet zahlreiche Funktionen für die üblichen Fragestellungen in der HRTEM [Stadelmann1987]. Letztgenanntes ist für das BLOCH-Wellen-Verfahren optimiert [Mueller2009].

## 2.4 Konzepte physikalischer Phasenplatten

Die CTEM besitzt ungünstige Eigenschaften für die Abbildung schwacher Phasenobjekte. Zwar vermag der Defokus, die PCTF zu beeinflussen, jedoch führt der Sinus stets zu einer geringen Übertragung im Bereich der niederen Raumfrequenzen. Die TEM kennt verschiedene Konzepte physikalischer PP, um die Abbildung schwacher Phasenobjekte zu optimieren. Hierbei wird sowohl zwischen zentrosymmetrischen und nicht-zentrosymmetrischen als auch zwischen filmbasierten und elektrostatischen Ansätzen unterschieden. Ihnen gemein ist die Positionierung in der BFP der Objektivlinse. Dort verlaufen die ungestreuten und gestreuten Anteile der Objektwelle räumlich getrennt, wodurch deren Phasenbeziehung gezielt beeinflusst werden kann.

Die **zentrosymmetrische ZERNIKE-PP** (ZPP) nutzt das MIP strukturierter aC-Filme [Danev2001a, Danev2008]. Sie besitzt eine kreisrunde Öffnung, die um den Nullstrahl zentriert wird, wie in Abbildung 2.17 gezeigt. Es entsteht eine Phasenschiebung der gestreuten Elektronen, welche den aC-Film durchlaufen, gegenüber den ungestreuten Elektronen, welche die Öffnung ungehindert passieren.

Die Filmdicke erlaubt es, die Phasenschiebung beliebig einzustellen. Diese ist nach Gleichung



**Abbildung 2.18:** (a) PCTF der CTEM bei einem SCHERZER-Defokus von  $-66$  nm und (b) PCTF der ZTEM bei einem optimalen Defokus von  $-40$  nm ( $U = 200$  kV,  $C_S = 1,2$  mm,  $\Delta = 6,5$  nm,  $\alpha = 0,2$  mrad,  $q_h = 0,2$  nm $^{-1}$ ).

chung (2.7) mit dem MIP verknüpft, das einen elementspezifischen Wert von  $8,9$  V besitzt [Dries2008]. Für die Abbildung schwacher Phasenobjekte muss die Phasenschiebung  $\pi/2$  betragen, was bei einer Beschleunigungsspannung von  $200$  kV eine Filmdicke von  $24$  nm erfordert.

Elektronen, welche die ZPP durchlaufen, unterliegen der Streuung im aC-Film. Während die elastische Streuung für hohe Ordnungszahlen überwiegt, dominiert die inelastische Streuung für leichte Elemente, wie Kohlenstoff. Gestreute Elektronen sind nicht regulär am Abbildungsprozess beteiligt, weshalb neben der Phasenschiebung auch eine Dämpfung  $d$  der Objektwelle entsteht.

Die Phasenschiebung tritt zur Wellenaberrationsfunktion hinzu

$$\chi_{PP}(\mathbf{q}) = \chi(\mathbf{q}) - \frac{\pi}{2}, \quad q > q_h \rightarrow \chi_{PP}^{(S)}(\mathbf{q}) = \chi(\mathbf{q}) - \frac{\pi}{2}, \quad \chi_{PP}^{(A)}(\mathbf{q}) = 0 \quad (2.51)$$

wohingegen die Dämpfung der Objektwelle in die Aperturfunktion eingeht

$$B_{PP}(\mathbf{q}) = d, \quad q > q_h \rightarrow B_{PP}^{(S)}(\mathbf{q}) = d, \quad B_{PP}^{(A)}(\mathbf{q}) = 0 \quad (2.52)$$

Ihre Zerlegung ergibt ausschließlich symmetrische Anteile. Gemeinsam mit Gleichung (2.38) folgt die Intensität in der ZERNIKE Phasenkontrast-TEM (ZTEM)

$$I_{\pi/2}^{ZTEM}(\mathbf{r}) = 1 + 2\mathcal{F}^{-1}[\phi(\mathbf{q}) d E(\mathbf{q}) \cos \chi(\mathbf{q})] \quad (2.53)$$

Die PCTF der CTEM und die PCTF der ZTEM sind komplementär. Verschwindet der Sinus, erreicht der Kosinus seinen höchsten Wert, und umgekehrt.

Auch in der ZTEM kann der Defokus die Abbildung schwacher Phasenobjekte optimieren. In Analogie zum SCHERZER-Defokus  $z_{Sch}$  ergibt sich der optimale Defokus  $z_{opt}$  [Danev2001a]

$$z_{opt} = -0,73\sqrt{C_S\lambda} \quad (2.54)$$

Beide, der SCHERZER-Defokus und der optimale Defokus, sind in Abbildung 2.18 dargestellt. Im Bereich der grau hinterlegten Raumfrequenzen bietet die CTEM, bedingt durch den Sinus, lediglich eine geringe Übertragung. Demgegenüber liefert die ZTEM, bedingt durch den Kosinus, ein breites Band mit nahezu gleichbleibend hoher Übertragung, das den Bereich der grau hinterlegten Raumfrequenzen einschließt.

Die **nicht-zentrosymmetrische HILBERT-PP** (HPP) nutzt ebenfalls das MIP strukturierter aC-Filme [Danev2002, Danev2004]. Sie besitzt eine scharfe Kante, die an den Nullstrahl angenähert wird, diesen jedoch nicht überdeckt, wie in Abbildung 2.19 gezeigt. Es entsteht eine Phasenschiebung der einen Hälfte des Beugungsbildes, wohingegen die andere Hälfte des Beugungsbildes und der Nullstrahl die BFP ungehindert passieren.

Verglichen mit der ZPP, bedeckt die HPP lediglich die halbe Fläche, erzeugt jedoch die doppelte Phasenschiebung

$$\begin{aligned} \chi_{PP}(\mathbf{q}) &= \chi(\mathbf{q}) - \pi, \quad q_x < -|q_e| \\ \rightarrow \chi_{PP}^{(S)}(\mathbf{q}) &= \chi(\mathbf{q}) - \frac{\pi}{2}, \quad \chi_{PP}^{(A)}(\mathbf{q}) = \text{sgn}(q_x) \frac{\pi}{2} \end{aligned} \quad (2.55)$$

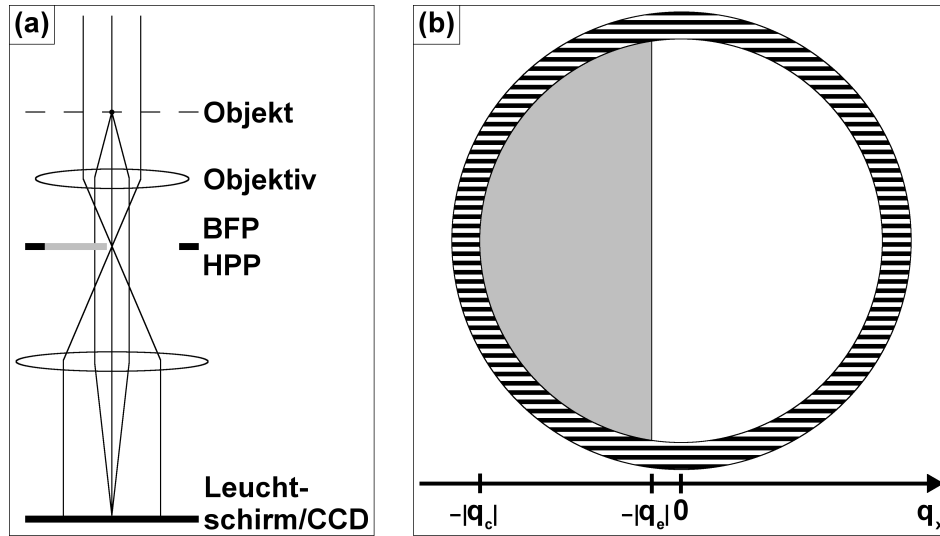
Die Verdopplung der Phasenschiebung von  $\pi/2$  auf  $\pi$  erfordert die Verdopplung der Filmdicke von 24 nm auf 48 nm. Mit zunehmender Filmdicke steigt die Dämpfung der Objektwelle

$$\begin{aligned} B_{PP}(\mathbf{q}) &= d, \quad q_x < -|q_e| \\ \rightarrow B_{PP}^{(S)}(\mathbf{q}) &= \frac{1+d}{2}, \quad B_{PP}^{(A)}(\mathbf{q}) = \text{sgn}(q_x) \frac{1-d}{2} \end{aligned} \quad (2.56)$$

Beide, die Wellenaberrationsfunktion und die Aperturfunktion, besitzen sowohl symmetrische als auch asymmetrische Anteile. Gemeinsam mit Gleichung (2.38) folgt die Intensität in der HILBERT Phasenkontrast-TEM (HTEM)

$$\begin{aligned} I_{\pi}^{HTEM}(\mathbf{r}) &= 1 + 2\mathcal{F}^{-1} \left[ \phi(\mathbf{q}) E(\mathbf{q}) \left[ -\frac{1-d}{2} \sin \chi(\mathbf{q}) \right. \right. \\ &\quad \left. \left. + \frac{1+d}{2} i \text{sgn}(q_x) \cos \chi(\mathbf{q}) \right] \right] \end{aligned} \quad (2.57)$$

Die Intensität in der HTEM scheint zunächst wenig Ähnlichkeit mit der Intensität in der ZTEM zu besitzen. Eine genaue Betrachtung zeigt jedoch, dass Gleichung (2.57)



**Abbildung 2.19:** Positionierung der HPP (a) in der BFP der Objektivlinse und (b) im reziproken Raum. Der Abstand zwischen der Kante der HPP und dem Nullstrahl entspricht der CUT-ON-Frequenz  $q_c$ .

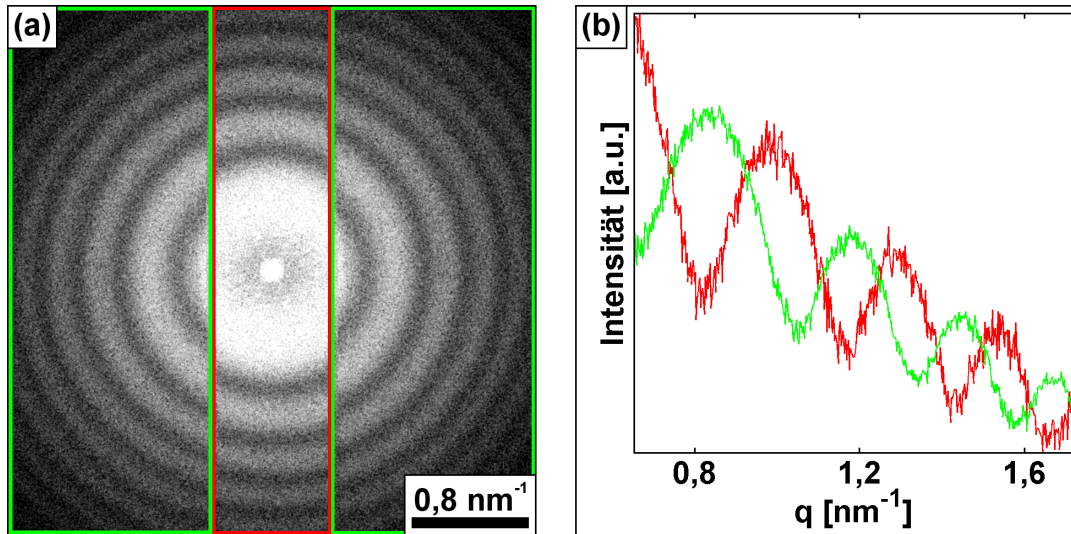
durch Überlagerung der Gleichungen (2.41) und (2.53) entsteht, wobei die Gewichtung durch die Faktoren  $(1 \pm d)/2$  gegeben ist.

Demnach enthält die HTEM sowohl Beiträge der CTEM als auch Beiträge der ZTEM. Letztgenannte treten mit einem Faktor  $i \operatorname{sgn}(q_x)$  auf, der zu einem charakteristischen Differential-Interferenz-Kontrast (DIC) führt. Helle und dunkle Säume verleihen dem Objekt ein plastisches Aussehen und erzeugen eine Vorzugsrichtung, die stets senkrecht zu der Kante der HPP verläuft.

Die Kante der HPP erscheint auch im Diffraktogramm. Dieses teilt sie in zwei Bereiche, wie in Abbildung 2.20 (a) dargestellt. Der rot umrandete Bereich enthält Raumfrequenzen unterhalb der CUT-ON-Frequenz. Hier hat der aC-Film keinen Einfluss und die Übertragung ist durch einen Sinus gegeben. Der grün umrandete Bereich umfasst Raumfrequenzen oberhalb der CUT-ON-Frequenz. Dort ist die Übertragung durch einen Kosinus bestimmt. Helle und dunkle THON-Ringe, die an den Grenzen aufeinander treffen, zeigen ein komplementäres Verhalten: Verschwindet der Sinus, erreicht der Kosinus seinen höchsten Wert, und umgekehrt.

Radial gemittelte Intensitätsprofile sind in Abbildung 2.20 (b) gezeigt: Der rote Kurvenverlauf, ein Sinus, ist dem roten Bereich, der grüne Kurvenverlauf, ein Kosinus, dem grünen Bereich zuzuordnen. Die Breite der Bereiche ist durch den Abstand zwischen der Kante der HPP und dem Nullstrahl gegeben. Wird der Abstand verringert, ist der rot umrandete Bereich schmaler, und umgekehrt.

Filmbasierte PP verbinden eine einfache Herstellung mit einer guten Handhabung. Jedoch gehen mit der Verwendung eines aC-Films Schwierigkeiten einher, welche die Abbildung schwacher Phasenobjekte beeinträchtigen. Zum einen neigen filmbasierte



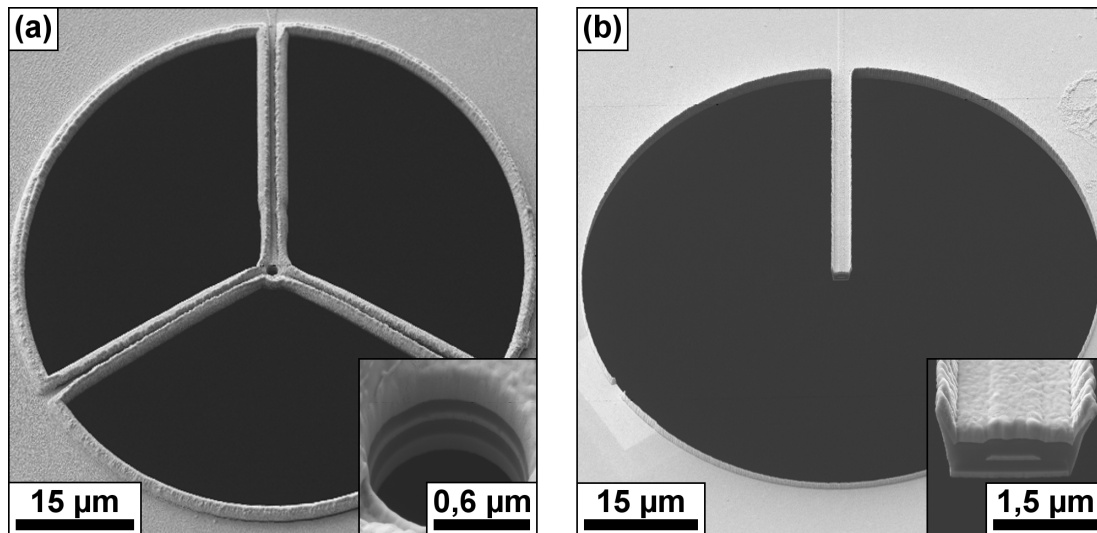
**Abbildung 2.20:** (a) Diffraktogramm einer HILBERT Phasenkontrast-Aufnahme eines aC-Films. Die Kante der HPP teilt das Diffraktogramm in zwei Bereiche. (b) Radial gemittelte Intensitätsprofile mit komplementärem Verlauf.

PP zu einer raschen Degeneration. Die Kontamination durch Restgase, insbesondere durch Kohlenwasserstoffe, bewirkt eine elektrostatische Aufladung und begrenzt die Lebensdauer. Zum anderen erzeugen filmbasierte PP eine Streuung von Elektronen. Die Dämpfung der Objektwelle mindert den Phasenkontrast. Dies legt nahe, die Elektronen auf eine Weise zu beeinflussen, die nicht auf der Wechselwirkung mit Materie beruht.

Die **zentrosymmetrische BOERSCH-PP** nutzt kleinste Elektroden, um ein homogenes, räumlich scharf begrenztes Feld nahe dem Nullstrahl zu erzeugen [Boersch1947]. Sie besitzt eine Mikrolinse, die von zwei oder von drei Stegen getragen wird, wie in Abbildung 2.21 (a) dargestellt. Liegt Spannung an, durchlaufen die ungestreuten Elektronen das Feld innerhalb der Mikrolinse, wohingegen die gestreuten Elektronen die feldfreien Sektoren zwischen den Stegen passieren. Die Spannung erlaubt es, die Phasenschiebung beliebig einzustellen. Sie bleibt für elektrostatische PP frei wählbar, während sie für filmbasierte PP fest vorgegeben ist.

Die Mikrolinse besteht aus einer Anordnung von fünf Schichten. Die Elektrode ist beidseitig von einem Isolator und einer Abschirmung umgeben. Gemeinsam erreichen die fünf Schichten eine Dicke, die von den Elektronen nicht durchdrungen werden kann. Demnach ist die tragende Struktur elektrostatischer PP, anders als der aC-Film filmbasierter PP, nicht transparent. Ähnlich einer Blende, bewirkt die tragende Struktur eine Filterung von Raumfrequenzen, wodurch ein Verlust von Information entsteht. Entgegen der Erwartung, ist die Ausführung mit drei, um  $120^\circ$  zueinander gedrehten Stegen [Schultheiss2006, Alloyeau2010], der Ausführung mit zwei, um  $180^\circ$  zueinander gedrehten Stegen [Huang2006, Shiue2009], überlegen. So kann die durch den Steg bedeckte Information aus dem gegenüberliegenden Sektor gewonnen werden [Majorovits2007].





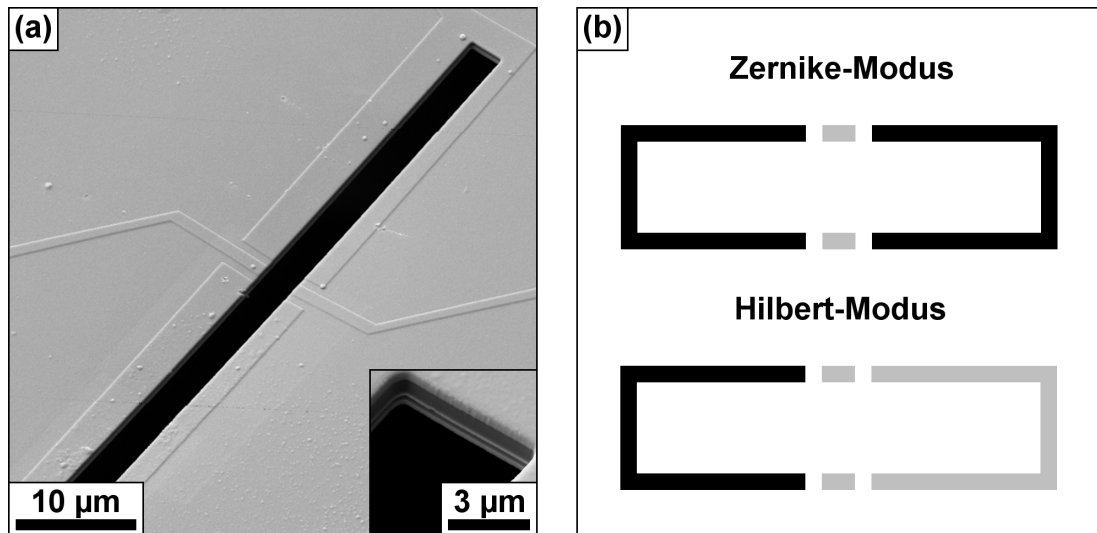
**Abbildung 2.21:** REM-Aufnahmen (a) einer BOERSCH-PP und (b) einer ZACH-PP aus [Schultheiss2010b]. Eingefügt ist die vergrößerte Ansicht der Mikrolinse und der freiliegenden Elektrode.

Dennoch bleiben störende Einflüsse der Mikrolinse, welche die Übertragung von niedrigen Raumfrequenzen vollständig blockiert.

Die **zentrosymmetrische ZACH-PP** verzichtet auf eine Mikrolinse und reduziert die tragende Struktur auf nur einen Steg, dessen Ende die freiliegende Elektrode bildet, wie in Abbildung 2.21 (b) gezeigt. Sie erzeugt ein inhomogenes Feld nahe dem Nullstrahl, das rasch abfällt und lediglich die ungestreuten Elektronen, nicht aber die gestreuten Elektronen beeinflusst [Schultheiss2010a, Hettler2012].

Anders als das homogene Feld der Mikrolinse, ist das inhomogene Feld der freiliegenden Elektrode räumlich nur vage begrenzt. Es fehlt eine scharfe Trennung zwischen felddurchsetzten und feldfreien Bereichen. Dennoch ist der Gewinn infolge der reduzierten tragenden Struktur bedeutend größer als der Verlust, der sich aus dem inhomogenen, undefinierten Feld ergibt.

Die **anamorphe PP** eliminiert die tragende Struktur vollständig [Schroeder2007]. Sie erfordert eine besondere Optik, die das Beugungsbild elliptisch verzerrt. Es entsteht ein entlang einer Richtung verkürztes, anamorphes Beugungsbild, das eine rechteckige Schlitzblende durchläuft. Die Umrandung der Schlitzblende bilden vier Elektroden, wie in Abbildung 2.22 (a) dargestellt. Zwei kleine Elektroden liegen in der Mitte der langen Seiten, zwei große Elektroden umlaufen die kurzen Seiten. Separate Zuleitungen erlauben es, die Elektroden unabhängig voneinander zu schalten: Liegt Spannung an beiden kleinen Elektroden, wird die anamorphe PP im zentrosymmetrischen **ZERNIKE-Modus** betrieben. Tritt eine der beiden großen Elektroden hinzu, wird der nicht-zentrosymmetrische **HILBERT-Modus** genutzt, wie in Abbildung 2.22 (b) gezeigt.



**Abbildung 2.22:** (a) REM-Aufnahmen einer anamorphen PP aus [Schultheiss2010b]. (b) Darstellung der verschiedenen Betriebsmodi nach [Frindt2013].

Nicht-rotationssymmetrische Linsen, die ein anamorphes Beugungsbild erzeugen, werden bereits zur Korrektur der sphärischen Aberration eingesetzt. Dennoch hat man sich bisher auf die Anwendung konventioneller PP in Verbindung mit einer runden Optik konzentriert, weshalb anamorphe PP bislang nicht realisiert wurden.

Neben den vorgestellten Konzepten physikalischer PP gibt es weitere Varianten, wie die magnetische PP [Edgcombe2012] oder die DRIFT TUBE [Cambie2007]. Einen umfassenden Überblick gibt [Glaeser2013].

## 3 Kohlenstoff-Film basierte Phasenplatten

In diesem Kapitel wird die Herstellung, Charakterisierung und Implementierung filmbasierter PP beschrieben. Den Schwerpunkt der vorliegenden Arbeit bildet die HTEM. Sie nutzt das MIP strukturierter aC-Filme, deren Herstellung drei Schritte – die Abscheidung, das Abflottieren und die Strukturierung – umfasst. Die Charakterisierung – insbesondere die Schichtdickenbestimmung – erlaubt es, bereits im Vorfeld eine Aussage über die Eignung der aC-Filme zu treffen. Schließlich erfolgt der Einbau in das CM 200 FEG/ST.

### 3.1 Herstellung

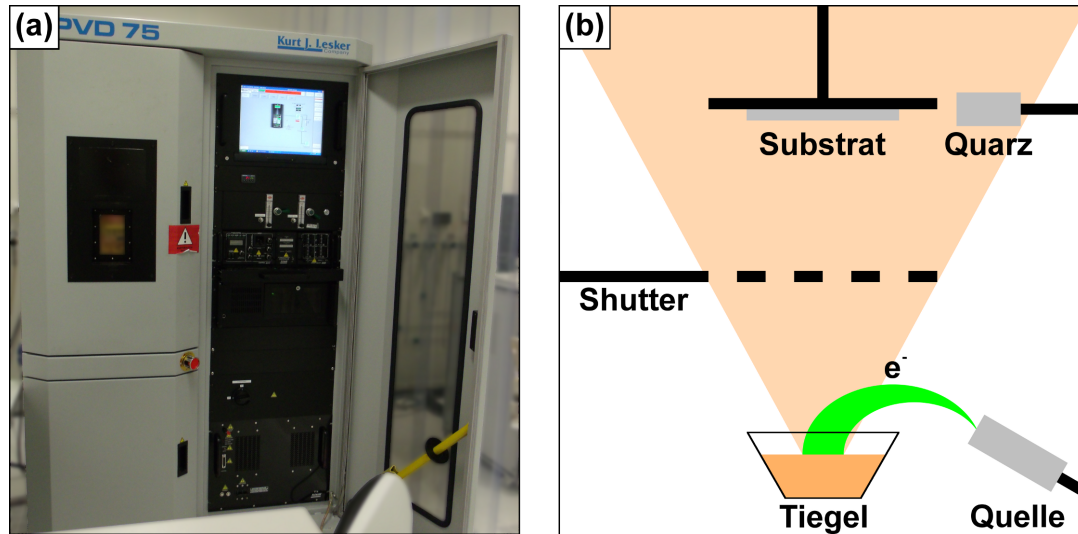
Die Herstellung filmbasierter PP beginnt mit dem Spalten der Glimmer-Substrate (PLANO GMBH, Wetzlar, Deutschland / Art.-Nr. 54). Die Gruppe der Glimmer umfasst verschiedene Minerale mit einer blättrig tafelartigen Struktur, die mit einer scharfen Klinge gespalten werden. Die entstandenen Oberflächen sind äußerst eben und besonders rein.

Die Schichtdickenbestimmung erfordert die Verwendung zusätzlicher Silicium-Substrate mit einer monokristallinen Struktur (MATECK GMBH, Jülich, Deutschland). Diese sind in Form dünner Scheiben, sogenannter WAFER, erhältlich, die mit einem Diamant-Werkzeug angeritzt und in Stücke gebrochen werden.

Beide, die Glimmer- und die Silicium-Substrate, werden mit Pressluft gereinigt und in den Elektronenstrahlverdampfer eingebracht, wo im nächsten Schritt die Abscheidung von Kohlenstoff erfolgt.

#### 3.1.1 Abscheidung

Der Elektronenstrahlverdampfer PVD 75 (KURT J. LESKER COMPANY, Hastings, England) ist in Abbildung 3.1 (a) gezeigt. Er dient der physikalischen Gasphasenabscheidung (PVD). Unten, am Boden des evakuierten Rezipienten, befindet sich ein Tiegel, der das abzuscheidende Material enthält. Oben, in einigem Abstand, ist das Substrat positioniert. Durch den Beschuss mit Elektronen wird das abzuscheidende



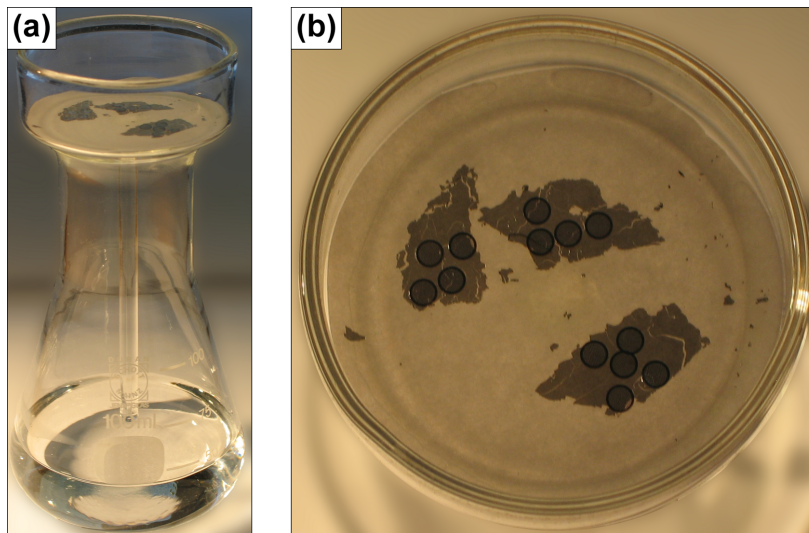
**Abbildung 3.1:** Aufbau des Elektronenstrahlverdampfers. (a) Fotografie der PVD 75. (b) Schematische Darstellung der PVD nach [Hettler2011].

Material in den gasförmigen Zustand überführt. Der Dampf erfüllt den Rezipienten und kondensiert an dem Substrat, wie in Abbildung 3.1 (b) dargestellt.

Ein SHUTTER kontrolliert den Vorgang. Ist er geöffnet, kann der Dampf das Substrat erreichen und die Abscheidung beginnt. Ein Quarz liefert wichtige Prozessparameter. Er bestimmt die Dicke der abgeschiedenen Schicht und die Rate, mit welcher die Abscheidung erfolgt.

Die PVD 75 erzeugt hohe Temperaturen, weshalb nahezu alle Materialien in den gasförmigen Zustand überführt werden können. Dennoch erreicht die Anlage mit dem Verdampfen von Kohlenstoff rasch die Grenze ihrer Leistungsfähigkeit. Daher sind einige Besonderheiten zu beachten:

- Der Tiegel wird in einen gekühlten Tisch am Boden des Rezipienten eingesetzt. Die Kühlung entzieht einen Teil der deponierten Energie und schützt die elektrischen Komponenten vor der entstehenden Hitze. Da das Verdampfen von Kohlenstoff besonders hohe Temperaturen erfordert, liegt es nahe, das abzuscheidende Material von der Kühlung zu isolieren. In der *Werkstatt des Instituts für Angewandte Physik (AP) am Karlsruher Institut für Technologie (KIT)* wurde der Kohlenstoff in eine Form gebracht, welche die Kontaktfläche mit dem Tiegel reduziert. So verbleibt die deponierte Energie nahezu vollständig im abzuscheidenden Material.
- Bevor die Abscheidung beginnt, wird die Temperatur schrittweise erhöht. Die Aufwärmphase setzt zwei gegenläufige Prozesse in Gang. Zum einen verflüchtigen sich die im Kohlenstoff enthaltenen Verunreinigungen. Steigt die Temperatur zu schnell, wird das Vakuum zunehmend schlecht und der Druck überschreitet die zulässigen Werte. Zum anderen erwärmen sich die elektrischen Komponenten. Steigt die Temperatur zu



**Abbildung 3.2:** Fotografie der Abschwimmschale im Anschluss an das Abflottieren. (a) Seitenansicht und (b) Aufsicht.

langsam, wird die entstehende Hitze zunehmend auf den Quarz übertragen und dessen Funktion beeinträchtigt. Demnach muss die Aufwärmphase hinreichend langsam aber schnell genug erfolgen, um den Druck nieder und den Quarz kühl zu halten. Ein Zeitraum von einer Stunde ergibt einen guten Kompromiss.

Im Anschluss an die Aufwärmphase wird der aC-Film bei einem Druck von  $2,0 - 4,0 \times 10^{-5}$  mbar mit einer Rate von  $0,2 - 0,4 \text{ Å/s}$  abgeschieden. In der Säule des CM 200 FEG/ST soll er bei einer Beschleunigungsspannung von 200 kV eine für die HTEM charakteristische Phasenschiebung von  $\pi$  hervorrufen. Dies erfordert bei einem MIP von 8,9 V eine Filmdicke von 48 nm, wie aus Gleichung (2.7) folgt.

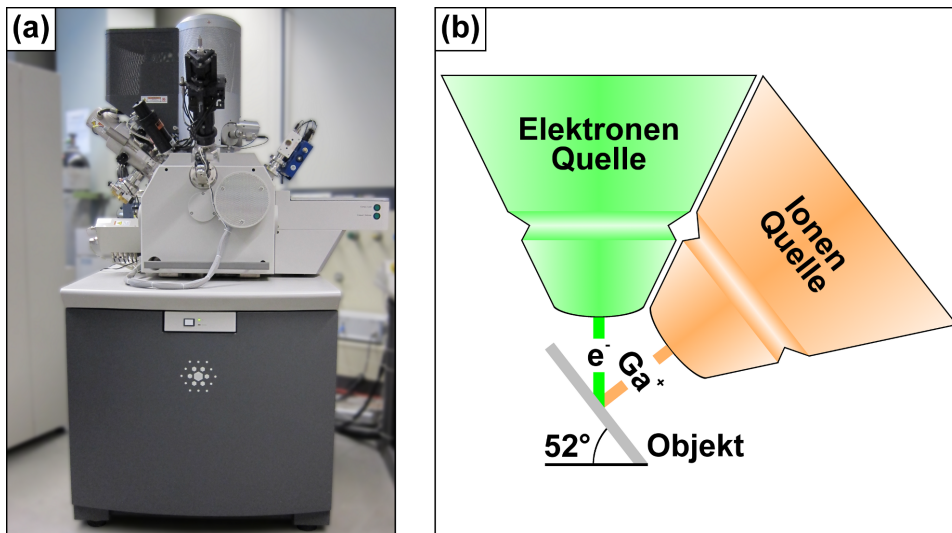
Jedoch ist es ratsam, zunächst eine Filmdicke von 38 nm abzuschneiden und die verbleibenden 10 nm erst im Anschluss an das Abflottieren und die Strukturierung aufzubringen. So werden die im Verlauf der Herstellung entstandenen Verunreinigungen von einer leitfähigen Schicht umschlossen [Danev2009].

Der aC-Film bedeckt nun die Glimmer-Substrate und wird im nächsten Schritt auf Netze transferiert.

### 3.1.2 Abflottieren

Die Abschwimmschale, in welcher das Abflottieren erfolgt, ist in Abbildung 3.2 dargestellt. Sie wurde in der *Glasbläserei* des *Instituts für Angewandte Physik* (AP) am *Karlsruher Institut für Technologie* (KIT) gefertigt. Eine flache Glasschale wurde mit einer zentralen Bohrung versehen, in welche eine dünne Glasröhre mündet.

Der Boden der Abschwimmschale ist mit Filterpapier bedeckt. Darauf liegen die Netze, auf welche die Schicht transferiert werden soll. Wird die Glasschale mit Flüssigkeit be-



**Abbildung 3.3:** Aufbau der FIB-Anlage. (a) Fotografie der STRATA 400S. (b) Schematische Darstellung der Elektronen- und der Ionen-Quelle.

füllt und das Glimmer-Substrat mitsamt aC-Film behutsam eingetaucht, löst sich dieser ab und treibt an der Oberfläche. Während die Flüssigkeit durch die Glasröhre entweicht, senkt sich die Schicht auf die Netze.

Das Abflottieren ist ein weit verbreitetes Verfahren, um Schichten auf Netze zu transferieren [Schimmel1983]. Dennoch bietet es reichlich Gelegenheit, um Verunreinigungen einzubringen. Daher sind einige Besonderheiten zu beachten:

- Die Flüssigkeit ist möglichst rein zu halten. Destilliertes Wasser ist gegenüber demineralisiertem oder der Leitung entnommenem Wasser zu bevorzugen.
- Filterpapier aus Zellstoff gibt viele Fasern an die Flüssigkeit ab. Flusen treten aus und belegen die Schicht mit Verunreinigungen. Demgegenüber verliert Filterpapier aus Kunststoff bedeutend weniger Partikel. Im Reinraumbetrieb sind Tücher aus Polyester- oder Polyamid-Gewebe weit verbreitet (BASAN GMBH, Kelsterbach, Deutschland). Dort zählen sie zu den Verbrauchsmaterialien und werden zur Reinigung statt zur Filtration eingesetzt. Ihnen werden kreisrunde Ausschnitte mit dem Durchmesser der Abschwimmschale entnommen. Entlang des Kreisumfangs werden die Schnittflächen auf einer Heizplatte verödet. Schmilzt der Kunststoff, bilden sich versiegelte Kanten, durch welche keine Verunreinigungen in die Flüssigkeit gelangen können.

Die Netze sind aus verschiedenen Materialien, wie Gold, Kupfer oder Nickel, erhältlich. Sie werden mit verschiedenen Maschenweiten, von wenigen zehn bis zu einigen hundert Mikrometern, angeboten. Während Kupfer für die meisten Anwendungen genügt, ist die Maschenweite sorgfältig zu wählen. Zum einen müssen die Maschen klein genug sein, um von der Schicht bedeckt zu werden. Erstreckt sich der aC-Film über

zu große Distanzen, entstehen Risse. Zum anderen müssen die Maschen groß genug sein, um das Beugungsbild nicht einzuschränken. Insbesondere bis zum Informationslimit darf keine Abschattung von Raumfrequenzen durch Stege erfolgen. Das CM 200 FEG/ST eignet sich für die HRTEM und ermöglicht die Abbildung von Gittern bis zum Informationslimit von  $7,1 \text{ nm}^{-1}$ . In der BFP der Objektivlinse, deren Brennweite  $1,7 \text{ mm}$  beträgt, liegen diese Raumfrequenzen  $30 \mu\text{m}$  von der optischen Achse entfernt, wie aus Gleichung (2.30) folgt. Demnach erstreckt sich das Beugungsbild über eine Distanz  $60 \mu\text{m}$  und passt ohne Schwierigkeiten in Maschen, deren Maschenweite  $125 \mu\text{m}$  beträgt (PLANO GMBH, Wetzlar, Deutschland / Art.-Nr. G2150C).

Treibt der aC-Film an der Oberfläche, wird er durch behutsames Berühren mit der Pinzette über die Netze geführt und gezielt abgesenkt. Er bedeckt nun die Maschen und wird im nächsten Schritt mit Öffnungen versehen.

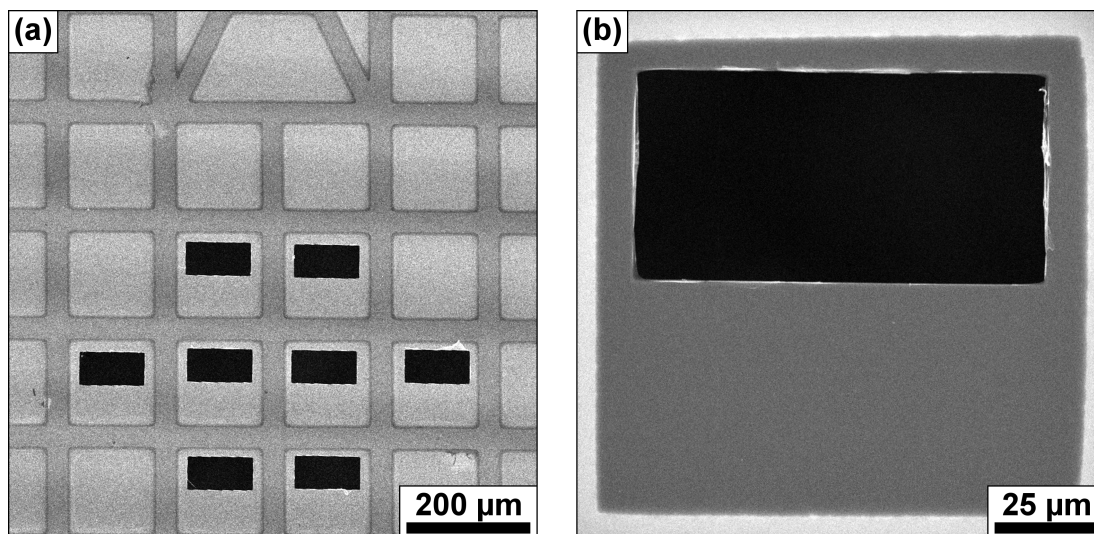
### 3.1.3 Strukturierung

Die FIB-Anlage STRATA 400S (FEI COMPANY, Hillsboro, USA), in welcher die Strukturierung erfolgt, ist in Abbildung 3.3 (a) dargestellt. Sie kombiniert einen Strahl fokussierter Elektronen mit einem Strahl fokussierter Gallium-Ionen, der die Bearbeitung von Materialien in mikroskopischen Dimensionen erlaubt. Die Strahlen bilden einen Schnittpunkt, in welchem sich das Objekt befindet, wie in Abbildung 3.3 (b) gezeigt. Das Prinzip gleicht dem der Rasterelektronenmikroskopie (REM). Der Strahl wird zeilenweise über das Objekt geführt, wobei Sekundärelektronen austreten. Sie gelangen in die evakuierte Kammer, wo sie von einem Detektor erfasst werden. Die Sekundärelektronen stammen aus oberflächennahen Bereichen und erzeugen eine oberflächensensitive Abbildung. Ihre Emission wird wahlweise durch den Beschuss mit Elektronen oder Gallium-Ionen hervorgerufen. Erstgenannte werden oft mit Spannungen von  $5 - 30 \text{ kV}$  beschleunigt, während Letztgenannte häufig mit Energien von  $30 \text{ keV}$  auf das Objekt treffen. Infolge der geringen Masse, ermöglichen die leichten Elektronen eine schonende Abtastung der Oberfläche. Demgegenüber bewirken die schweren Gallium-Ionen eine allmähliche Abtragung von Material. Dies wird zur gezielten Strukturierung genutzt [Giannuzzi2005].

Im Verlauf der Strukturierung werden acht benachbarte Maschen mit Öffnungen von  $100 \times 50 \mu\text{m}^2$  Größe versehen. In der einen Hälfte der Masche bleibt der aC-Film erhalten. In der anderen Hälfte der Masche wird die Schicht bei einem Strom von  $93 \text{ pA}$  durch den Beschuss mit Gallium-Ionen entfernt. Es entstehen acht scharfe Kanten, wie in Abbildung 3.4 dargestellt.

Jedoch sind nicht alle Maschen für die Strukturierung geeignet. Der feinmechanische Trieb, welcher der Positionierung der Blende in der Säule des CM 200 FEG/ST dient, kann nur in beschränktem Ausmaß verfahren werden. Demnach sind nur wenige Ma-





**Abbildung 3.4:** REM-Aufnahme (a) der mit Öffnungen versehenen Maschen und (b) vergrößerte Ansicht der scharfen Kante. Jede einzelne der acht benachbarten Maschen dient als HPP für die HTEM.

schen in der BFP der Objektivlinse verfügbar. Diese befinden sich exzentrisch, etwa 400 – 800 µm von der Mitte der Netze entfernt.

Mit der Strukturierung ist die Herstellung filmbasierter PP abgeschlossen. Jede einzelne der mit Öffnungen versehenen Maschen kann als HPP für die HTEM eingesetzt werden.

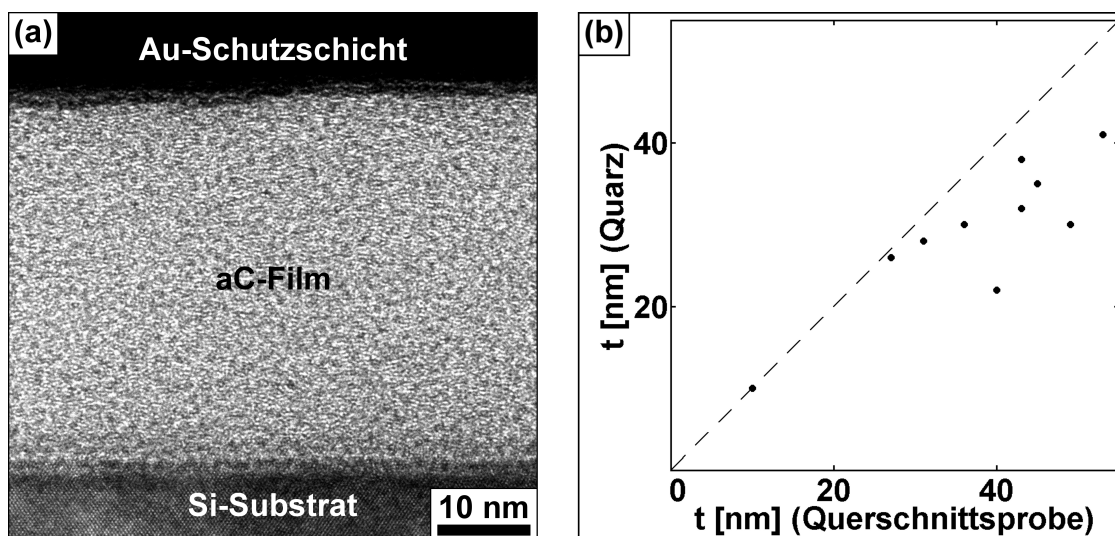
## 3.2 Charakterisierung

Die Filmdicke ist für die HTEM entscheidend. Ist der aC-Film zu dünn, ist die Phasenschiebung zu gering, und umgekehrt. Nur wenn die Schicht eine optimale Dicke besitzt und die Phasenschiebung ihren idealen Wert erreicht, verfügt die HPP über die gewünschten Eigenschaften.

In der Dünnschichttechnik werden Quarze eingesetzt, um die Filmdicke zu ermitteln. Ihre Resonanzfrequenz verschiebt sich mit der Masse der abgeschiedenen Schicht, wodurch sich die Dicke bestimmen lässt. Auch die PVD 75 besitzt Quarze, um die Filmdicke zu ermitteln. Jedoch ist deren Genauigkeit begrenzt, weshalb die Ergebnisse allenfalls als Richtwerte zu begreifen sind. Dies hat zwei Ursachen. Zum einen ist die Dichte der abgeschiedenen Schicht nur unzureichend bekannt. Sie wird benötigt, um von der Resonanzfrequenz auf die Dicke zu schließen. Zum anderen ist die Funktion der Quarze durch die entstehende Hitze beeinträchtigt.

Daher ist die Präparation einer Querschnittsprobe unerlässlich, um verlässliche Werte der Filmdicke zu erhalten. Die Querschnittsprobe wird den Silicium-Substraten entnommen, die gemeinsam mit den Glimmer-Substraten in die PVD 75 eingebracht wur-



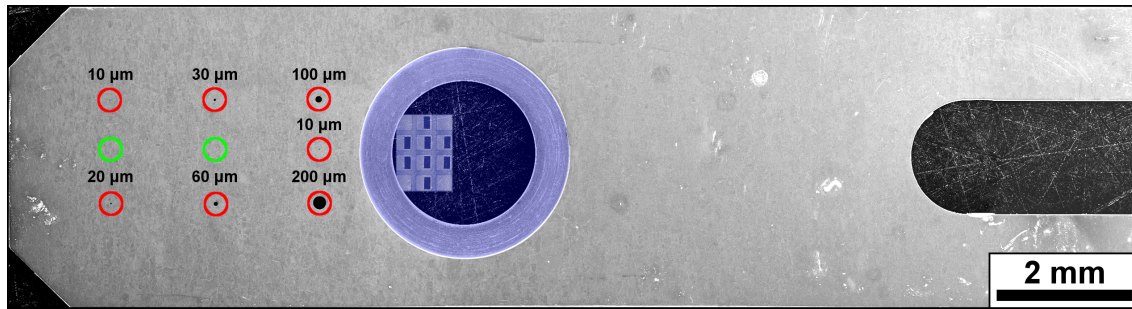


**Abbildung 3.5:** Charakterisierung des aC-Films. (a) TEM-Aufnahme einer Querschnittsprobe. (b) Vergleich der Schichtdickenbestimmung mittels Querschnittsprobe und Quarz.

den. Im Anschluss an die Abscheidung von Kohlenstoff werden die Glimmer-Substrate zur Herstellung filmbasierter PP aus der PVD 75 entfernt. Im Gegensatz dazu verbleiben die Silicium-Substrate in der PVD 75 und werden mit einer zusätzlichen, meist metallischen Schutzschicht versehen.

In der STRATA 400S erfolgt die Präparation einer Querschnittsprobe. Durch den Beschuss mit Gallium-Ionen wird eine Lamelle freigelegt und dem Material entnommen. Sie ist hinreichend transparent, um in einem Transmissionselektronenmikroskop untersucht zu werden. Dort wird die vertikale Anordnung der Schichten erkennbar, wie in Abbildung 3.5 (a) gezeigt. Unten befindet sich das Silicium-Substrat. Darüber folgt der aC-Film und die metallische Schutzschicht. Das Silicium-Substrat besitzt eine monokristalline Struktur. Sie erzeugt ein periodisches Punktmuster und dient der Orientierung der Querschnittsprobe. Trifft der einlaufende Strahl senkrecht auf die Oberfläche, sind Parallaxenfehler ausgeschlossen. Der aC-Film in Abbildung 3.5 (a) besitzt eine Dicke von 37 nm, die sich mit einer hohen Genauigkeit bestimmen lässt.

Beide Verfahren der Schichtdickenbestimmung, die Messung mittels Querschnittsprobe und Quarz, sind in Abbildung 3.5 (b) einander gegenübergestellt. Für zehn aC-Filme wurde die Dicke nach beiden Methoden bestimmt. Das Resultat ist entweder auf der horizontalen oder auf der vertikalen Achse aufgetragen. Wären die Ergebnisse der beiden Verfahren identisch, lägen die Werte auf der gestrichelten Winkelhalbierenden. Deutliche Abweichungen zeigen, dass die Präparation einer Querschnittsprobe unerlässlich ist. Die Diskrepanzen sind bei der Abscheidung von Kohlenstoff besonders stark ausgeprägt, da sich der Quarz besonders stark erwärmt. Für Materialien, die bereits bei einer geringeren Temperatur in den gasförmigen Zustand übergehen, wird eine bessere Übereinstimmung der beiden Methoden erzielt.



**Abbildung 3.6:** REM-Aufnahme des modifizierten Blendenstreifens mit sieben Objektivblenden (rot), zwei vorgefertigten Bereichen (grün) und einer Vertiefung (blau). Die mit Öffnungen versehenen Maschen sind nicht maßstabsgetreu dargestellt.

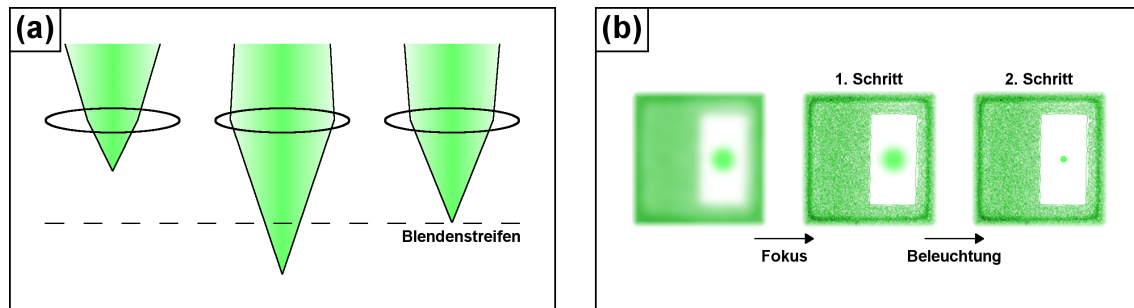
Die Schichtdickenbestimmung kann bereits im Vorfeld an das Abflottieren und die Strukturierung stattfinden, um die Eignung der aC-Filme zu prüfen. Ist die Charakterisierung und die Herstellung abgeschlossen, folgt der Einbau in die Säule des CM 200 FEG/ST.

### 3.3 Implementierung

Die fertiggestellten PP werden in die BFP der Objektivlinse eingebracht, wo sich auch die Objektivblenden für die CTEM befinden. Dies legt nahe, einen Blendenstreifen für den Einbau von PP zu modifizieren. Das Netz, von welchem acht benachbarte Maschen mit Öffnungen versehen sind, wird auf dem eigens angefertigten Blendenstreifen (GÜNTHER FREY GMBH & CO. KG, Berlin, Deutschland) fixiert. Er besitzt sieben Objektivblenden, zwei vorgefertigte Bereiche sowie eine Vertiefung, die der Aufnahme filmbasierter PP dient, wie in Abbildung 3.6 dargestellt. Die Blenden sind rot umrandet. Sie selektieren die am Abbildungsprozess beteiligten Elektronen. Ihr Durchmesser reicht von zehn bis zu wenigen hundert Mikrometern. Die vorgefertigten Bereiche sind grün hervorgehoben. Sie definieren Stellen, welche für die Strukturierung zusätzlicher Blenden vorgesehen sind. Dort ist das Material besonders dünn und lässt sich durch den Beschuss mit Gallium-Ionen besonders leicht bearbeiten. Die Vertiefung ist blau hinterlegt. Sie ist geringfügig größer als das Netz, welches sie aufnimmt.

Liegt das Netz in der Vertiefung, wird es mit einem Klebstoff fixiert. Er verfestigt sich bei Raumtemperatur (BUEHLER GMBH, Düsseldorf, Deutschland / EpoThin) oder bei höheren Temperaturen (VISHAY PRECISION GROUP, Malvern, USA / M-Bond 610). Dabei sind einige Besonderheiten zu beachten:

- Der Klebstoff ist nicht leitfähig. Er darf die Auflagefläche nicht vollständig benetzen, um den elektrischen Kontakt von Blendenstreifen und Netz nicht zu beeinträchtigen.



**Abbildung 3.7:** Justage in der Phasenkontrast-TEM. (a) Bedeutung der Beleuchtung. (b) Schematische Darstellung der Prozedur, um die beteiligten Ebenen in Deckung zu bringen.

- Ehe sich der Klebstoff verfestigt, ist das Netz auszurichten. Dabei hat die Ausrichtung derart zu erfolgen, dass die mit Öffnungen versehenen Maschen den Blenden zugewandt sind, wie in Abbildung 3.6 angedeutet.
- Der Klebstoff lässt sich nicht zerstörungsfrei entfernen. Er muss verbrannt werden, um die Verbindung von Blendenstreifen und Netz zu lösen. Ist die Ausrichtung misslungen oder sind die Experimente abgeschlossen, wird der Blendenstreifen über einem Gasbrenner bis zur Rotglut erhitzt. Ist der Klebstoff verbrannt, lässt sich das Netz lösen. Das Ausglühen ist ein weit verbreitetes Verfahren, um Blendenstreifen von Verunreinigungen zu befreien. Sie bestehen aus einer Platin-Iridium-Legierung, die den hohen Temperaturen standhält und für den wiederholten Gebrauch ausgelegt ist. Das Netz wird allerdings zerstört.

Hat sich der Klebstoff verfestigt, folgt der Einbau in die Säule des CM 200 FEG/ST. Dort soll sich der Blendenstreifen in der BFP der Objektivlinse befinden. Die Koinzidenz der beiden Ebenen ist allerdings nicht von vornherein gegeben, sondern muss durch Justage herbeigeführt werden.

Dabei ist der Kondensor entscheidend. Er erlaubt es, den Strahl kontinuierlich zusammenzuziehen oder aufzuweiten. Von einer konvergenten bis zu einer divergenten Beleuchtung sind alle Varianten realisierbar. Trifft der Strahl mehr oder weniger fokussiert auf das Objekt, bewegt sich die Ebene, in welcher das Beugungsbild scharf erscheint, auf und ab. Einmal befindet sich der Blendenstreifen unterhalb, einmal oberhalb der BFP der Objektivlinse, wie in Abbildung 3.7 (a) gezeigt. Die Koinzidenz der beiden Ebenen ist lediglich für einen bestimmten Konvergenzwinkel gegeben, welchen es nun zu ermitteln gilt.

Dazu wird der Beugungsmodus eingesetzt. Er zeigt das Beugungsbild, dessen Zentrum der Nullstrahl bildet, sowie das Netz, dessen Maschen ein quadratisches Muster ergeben. Ist eine der mit Öffnungen versehenen Maschen sichtbar, wird der feinmechanische Trieb betätigt, um sie an die optische Achse anzunähern. Gleich einer Blende, wird sie

um den Nullstrahl zentriert, der die Öffnung in einigem Abstand zu der Kante durchläuft. Beide, der Nullstrahl und die Kante, erscheinen zunächst unscharf. Der Nullstrahl entspricht einer ausgedehnten Scheibe und die Kante wirkt leicht verwaschen, wie in Abbildung 3.7 (b) dargestellt. Demnach liegen der Fokus, die BFP der Objektivlinse und der Blendenstreifen in drei verschiedenen Ebenen, die nun in Deckung zu bringen sind.

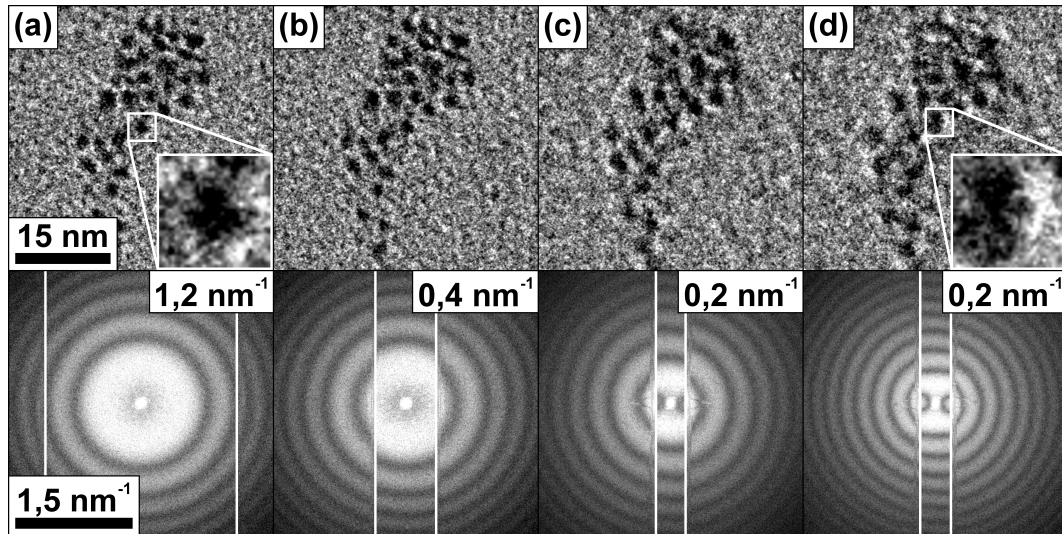
In einem ersten Schritt wird die Kante fokussiert (Diffraktionsfokus). Somit fallen die Ebene, in welcher der Fokus liegt, und die Ebene, in welcher sich der Blendenstreifen befindet, zusammen. In einem zweiten Schritt wird der Konvergenzwinkel derart gewählt, dass der Nullstrahl punktförmig und das Beugungsbild scharf erscheint (Kondensorfokus). Somit stimmt auch die BFP der Objektivlinse mit den bereits genannten Ebenen überein.

Darüber hinaus folgt die Justage der üblichen Prozedur [Rodenburg2004]. Der einlaufende Strahl wird entlang der optischen Achse ausgerichtet, um Abbildungsfehler zu reduzieren. Sind die Abbildungsbedingungen optimiert, wird der feinmechanische Trieb erneut betätigt, um die Kante an den Nullstrahl anzunähern. Elektronen in der einen Hälfte des Beugungsbildes durchlaufen die Öffnung ungehindert. Elektronen in der anderen Hälfte des Beugungsbildes passieren den aC-Film, der als HPP für die HTEM dient.

### 3.4 Diskussion

Eine hohe Übertragung im Bereich der niederen Raumfrequenzen ist nur gegeben, sofern der Nullstrahl nahe der Kante verläuft. Ihr Abstand definiert die CUT-ON-Frequenz, oberhalb welcher der Einfluss der HPP beginnt. In welcher Weise eine Abbildung von der Phasenschiebung profitiert und ob ein Kontrast infolge der Phasenschiebung entsteht, wird durch die relative Lage von Information und CUT-ON-Frequenz bestimmt. Für mikroskopische Objekte, wie Zellen, ist eine besonders geringe CUT-ON-Frequenz erforderlich. Nur wenn der Nullstrahl in unmittelbarer Nähe der Kante verläuft, lässt sich die relevante Information nahe der optischen Achse erfassen. Für nanoskopische Objekte, wie Nanopartikel, ist eine höhere CUT-ON-Frequenz ausreichend, wie in Abbildung 3.8 gezeigt.

Die obere Zeile enthält Aufnahmen von Au-Nanopartikeln bei verschiedener CUT-ON-Frequenz. Von links nach rechts wird die Kante an den Nullstrahl angenähert. Sonstige Abbildungsbedingungen, wie der Defokus, bleiben unverändert. Die untere Zeile enthält Diffraktogramme der Aufnahmen. Vertikale Linien kennzeichnen die Kante, welche die Diffraktogramme in zwei Bereiche, unterhalb und oberhalb der CUT-ON-Frequenz, teilt. Helle und dunkle THON-Ringe, die an den Grenzen aufeinander treffen, belegen den komplementären Verlauf der Übertragung.



**Abbildung 3.8:** HILBERT Phasenkontrast-Aufnahmen von Au-Nanopartikeln auf einem aC-Film und deren Diffraktogramme bei verschiedener CUT-ON-Frequenz von  $1,2 \text{ nm}^{-1}$  –  $0,2 \text{ nm}^{-1}$ . Vertikale Linien kennzeichnen die Position der Kante der aC-Film basierten PP, die sich schrittweise dem Nullstrahl nähert.

Die Größe der Au-Nanopartikel beträgt ungefähr  $2 \text{ nm}$ , was einer Raumfrequenz von etwa  $0,5 \text{ nm}^{-1}$  entspricht. Ihr Kontrast wird nur in den rechten drei der insgesamt vier Spalten von Abbildung 3.8 beeinflusst. In Spalte (a) ist der Nullstrahl noch zu weit von der Kante entfernt, als dass die relevante Information erfasst und der Kontrast geändert werden könnte. In Spalte (b) liegt die CUT-ON-Frequenz bereits bei  $0,4 \text{ nm}^{-1}$ , ehe sie in den Spalten (c) und (d) weiter auf  $0,2 \text{ nm}^{-1}$  fällt. Hier entsteht der für die HTEM charakteristische DIC. Helle und dunkle Säume umgeben die Au-Nanopartikel und verleihen ihnen ein plastisches Aussehen.

Eine genaue Betrachtung der Diffraktogramme zeigt jedoch, dass der geänderte Kontrast nicht ausschließlich auf der Wirkung der HPP beruht. Obgleich die Abbildungsbedingungen stets unverändert bleiben, lässt eine Verschiebung der THON-Ringe eine Variation des Defokus vermuten, die den Kontrast ebenfalls beeinflusst. Die vermeintliche Variation des Defokus entsteht durch eine elektrostatische Aufladung der HPP. Gebundene Ladungsträger erzeugen zusätzliche elektrostatische Felder, deren Einfluss umso größer ist, je dichter der Nullstrahl an der Kante liegt. Demnach ist die Verschiebung in den Spalten (a) und (b) schwächer ausgeprägt, während die THON-Ringe in den Spalten (c) und (d) stärker verschoben erscheinen. Zwischen den Spalten (c) und (d) liegen drei Minuten, nach welchen die elektrostatische Aufladung in einen stationären Zustand übergeht.

Obgleich die elektrostatische Aufladung die Lebensdauer filmbasierter PP begrenzt, ist über ihre Ursache nur wenig bekannt. Von einer steten Kontamination über eine irreversible Degeneration bis hin zu einer dem Kohlenstoff anhaftenden Eigenschaft,

die bei Beschuss mit Elektronen unweigerlich eine elektrostatische Aufladung bewirkt [Berreman1963], sind verschiedenste Mechanismen denkbar. Die Kontamination hat zahlreiche Ursachen, lässt sich durch geeignete Maßnahmen jedoch weitgehend vermeiden. Zum einen können Anteile der Filmdicke erst im Anschluss an die Strukturierung abgeschieden werden, um die im Verlauf der Herstellung entstandenen Verunreinigungen leitfähig zu umschließen. Zum anderen können filmbasierte PP beheizt werden, um die im Restgas enthaltenen Kohlenwasserstoffe fern zu halten [Danev2009]. Feinste Spuren dieser langkettigen Moleküle werden unter dem Einfluss der hochenergetischen Elektronen gespalten, um einen isolierenden Niederschlag zu bilden. Die Degeneration lässt sich, anders als die Kontamination, nicht unterbinden. Sie scheint dem Kohlenstoff inhärent und die Folge einer elementspezifischen Eigenschaft zu sein. Jüngste Bemühungen galten daher der Untersuchung alternativer Materialien, die eine hohe elektrische Leitfähigkeit und Stabilität aufweisen.

## 4 Metall-Film basierte Phasenplatten mit amorpher Struktur

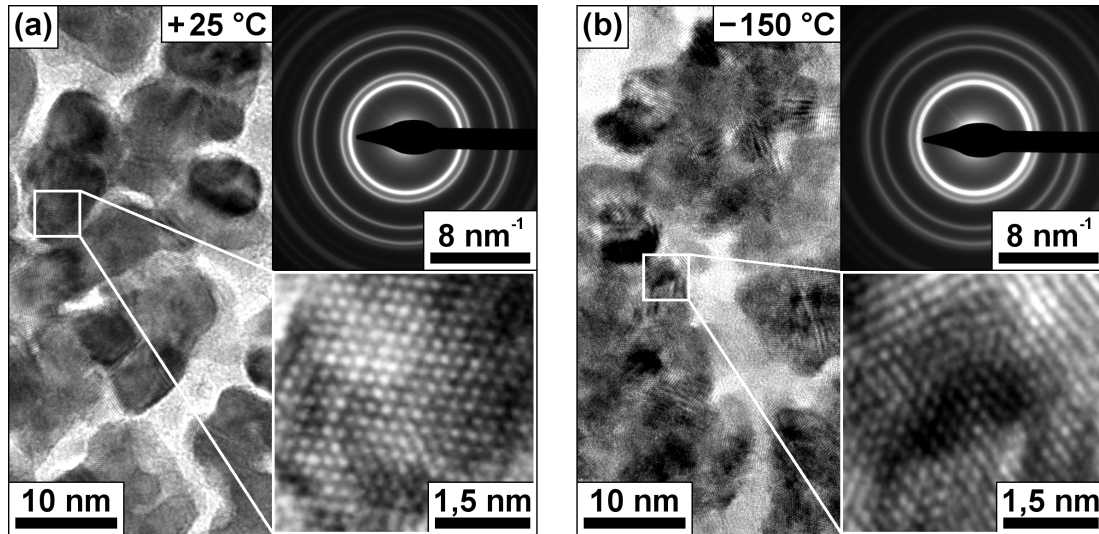
In diesem Kapitel werden die Ergebnisse über die Eignung amorpher Metalle zur Herstellung filmbasierter PP dargestellt. Die Materialklasse der metallischen Gläser umfasst zahlreiche Legierungen, die eine hohe elektrische Leitfähigkeit bei zugleich amorpher Struktur aufweisen. Zwei dieser Legierungen wurden untersucht und ihre Eigenschaften im Hinblick auf die Verwendung als HPP für die HTEM bestimmt.

### 4.1 Metallische Gläser

Trotz seiner ungünstigen Eigenschaften, wie seiner begrenzten elektrischen Leitfähigkeit und Stabilität, verfügt der Kohlenstoff über eine für die HTEM wesentliche Besonderheit: Er besitzt eine amorphe Struktur, die eine durch filmbasierte PP induzierte BRAGG-Beugung unterbindet.

Sucht man nach alternativen Materialien, wird man in der Gruppe der Metalle fündig. Sie besitzen eine hohe elektrische Leitfähigkeit, bilden jedoch bevorzugt kristalline Strukturen. Oft besteht eine solch starke Neigung zur Kristallisation, dass eine Amorphisierung durch rasches Abkühlen mit extrem hohen Abkühlraten verbunden ist. Ziel wäre es, die Schmelze so schnell abzuschrecken, dass keine geordneten Bereiche entstehen. So wären die Atome in ihrer Beweglichkeit eingeschränkt und würden in ungeordneter Weise erstarren. Bei Metallen, die nur ein Element enthalten, gelingt dies nicht, wie in Abbildung 4.1 gezeigt. In Abbildung 4.1 (a) wurde das Substrat auf Raumtemperatur belassen, in Abbildung 4.1 (b) wurde das Substrat mit Flüssigstickstoff gekühlt. Unter identischen Bedingungen wurde mittels Sputterdeposition eine Pt-Schicht abgeschieden. Sowohl bei  $+25$  als auch bei  $-150$  °C entstanden kristalline Strukturen. Zwar erscheint die Kristallisation in Abbildung 4.1 (a) stärker ausgeprägt als in Abbildung 4.1 (b), dennoch sind in beiden Aufnahmen periodische Netzebenen und in beiden Beugungsbildern konzentrische DEBYE-Ringe zu erkennen.

Metallische Gläser verfolgen einen anderen Ansatz, dem sie ihre amorphe Struktur verdanken. Sie bestehen aus Legierungen, deren Zusammensetzung derart gewählt ist, dass Atome von gänzlich unterschiedlicher Größe zugegen sind [Suryanarayana2011].



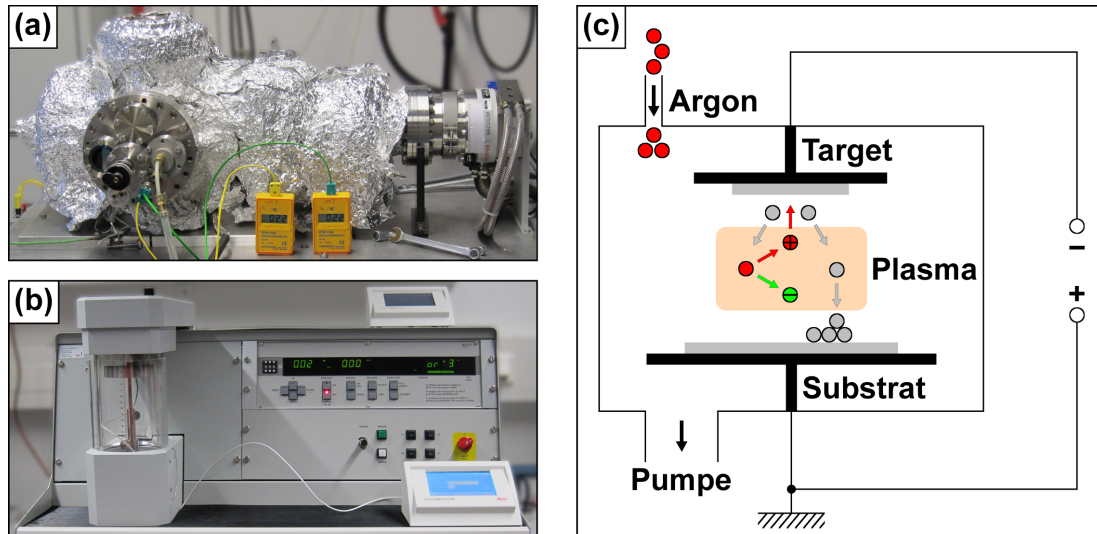
**Abbildung 4.1:** TEM-Aufnahmen und Beugungsbilder einer bei (a) +25 und (b) –150 °C abgeschiedenen Pt-Schicht. Die Pt-Schicht wurde durch Sputterdeposition auf aC-Film bedeckte Glimmer-Substrate aufgebracht und durch Abflottieren auf Netze transferiert.

Ziel ist es, das System zu verwirren und durch geeignete Kombination der verschiedenen Elemente komplexe Elementarzellen zu erzeugen, die unter Normalbedingungen, das heißt bei Raumtemperatur, nicht gebildet werden. Unterstützend wirkt die hohe Viskosität der Schmelze, die eine Entmischung unterdrückt und die Kristallisation unterbindet. So erhalten die metallischen Gläser eine für Metalle charakteristische elektrische Leitfähigkeit und eine für silikatische Gläser typische amorphe Struktur.

Obgleich diese Legierungen eine Amorphisierung begünstigen, bleibt ein rasches Abkühlen unerlässlich, um die Kristallisation zu vermeiden. Unabhängig von der Umgebungstemperatur muss die Wärme vom Inneren der Schmelze zur Oberfläche gelangen, wo sie an das Substrat abgegeben wird. Die Dicke der Schicht begrenzt die Wärmeleitung, weshalb die metallischen Gläser meist in Form flacher Bänder oder feiner Drähte gewonnen werden. Dünne Filme mit einer für filmbasierte PP üblichen Dicke bedürfen keiner Kühlung. Sie können bei Raumtemperatur abgeschieden werden.

Die Gruppe der metallischen Gläser ist vielfältig. Einige der Legierungen enthalten nur zwei, andere bis zu fünf Komponenten. Die vorliegende Arbeit betrachtet eine Zr-basierte sowie eine Pd-basierte Legierung und untersucht ihre Eigenschaften im Hinblick auf die Verwendung als HPP für die HTEM. Beide,  $\text{Zr}_{65,0}\text{Al}_{7,5}\text{Cu}_{27,5}$  (ZAC) und  $\text{Pd}_{77,5}\text{Cu}_{6,0}\text{Si}_{16,5}$  (PCS), erscheinen vielversprechend. Zum einen liegt ihre elektrische Leitfähigkeit mit Werten von 0,47 und  $1,18 \text{ MSm}^{-1}$  [Mayr2005, Chelluri1983] deutlich über dem für aC-Filme üblichen Wert von  $1 \text{ kSm}^{-1}$  [Morgan1971]. Zum anderen bleibt ihre amorphe Struktur auch bei hohen Temperaturen, wie sie in der TEM durch die Einwirkung hochenergetischer Elektronen entstehen, erhalten. Erst oberhalb von 437 und 386 °C [Rambousky1996, Wagner2011] beginnt die Kristallisation.





**Abbildung 4.2:** Fotografien zweier Anlagen zur Sputterdeposition. (a) Eigenbau am *I. Physikalischen Institut (AG Prof. Samwer)* der *Universität Göttingen* zur Abscheidung der ZAC-Filme. (b) MED020 am *Laboratorium für Elektronenmikroskopie* des *Karlsruher Instituts für Technologie* zur Abscheidung der PCS-Filme. (c) Schematische Darstellung der PVD nach [Buettgenbach1994].

## 4.2 Die Legierung $\text{Zr}_{65,0}\text{Al}_{7,5}\text{Cu}_{27,5}$

Dieser Abschnitt enthält die Ergebnisse, welche die Zr-basierte Legierung ZAC betreffen. Es wurde die Eignung amorpher ZAC-Filme als HPP für die HTEM untersucht. Herstellung, Charakterisierung und Implementierung folgen weitgehend der für aC-Filme üblichen Prozedur, wobei vereinzelte Anpassungen erforderlich waren. Erste Anwendungen erbrachten den Machbarkeitsnachweis (PROOF OF CONCEPT).

### 4.2.1 Herstellung

Wie die Herstellung aC-Film basierter PP, umfasst auch die Herstellung ZAC-Film basierter PP drei Schritte – die Abscheidung, das Abflottieren und die Strukturierung.

Bereits im Vorfeld der Abscheidung, direkt nach dem Spalten der Glimmer-Substrate, muss der Ablauf um einen Arbeitsgang erweitert werden. Anders als aC-Filme sind ZAC-Filme stark anhaftend. Sie sind nahezu untrennbar mit dem Substrat verbunden, weshalb das Abflottieren nicht gelingt. Daher werden die Glimmer-Substrate mit einer Lösung aus zehn Millilitern destilliertem Wasser und sieben Tropfen handelsüblichem Spülmittel benetzt. Verdunstet das Wasser, bleibt eine Tensid-Schicht zurück, die das Abflottieren erleichtert.

Weitere Änderungen betreffen die Abscheidung selbst. Sie erfolgte durch Sputterdeposition in Kooperation mit dem *I. Physikalischen Institut (AG Prof. Samwer)* der

*Universität Göttingen*, wo umfassende Kenntnisse auf dem Gebiet der metallischen Gläser vorliegen. Wie die Elektronenstrahlverdampfung, dient auch die Sputterdeposition der PVD. Jedoch wird der gasförmige Zustand nicht durch Verdampfen, sondern durch Zerstäuben herbeigeführt, wie in Abbildung 4.2 dargestellt. Das abzuscheidende Material wird durch den Beschuss mit Ionen aus dem TARGET (GOODFELLOW GMBH, Bad Nauheim, Deutschland) herausgelöst. Die Ionen entstehen in einer Gasentladung eines eingeleiteten Gases. Argon, das in den evakuierten Rezipienten strömt, bildet infolge einer angelegten Gleichspannung ein Plasma. Die Ionen zerstäuben das abzuscheidende Material, das an dem Substrat kondensiert.

Entscheidend ist, dass die Abscheidung mit einer moderaten Rate von  $3 - 4 \text{ \AA/s}$  bei einem niederen Druck von  $5 \times 10^{-4} \text{ mbar}$  erfolgt. Strömen große Mengen Argon in den Rezipienten, erfährt das abzuscheidende Material zahlreiche Stöße, ehe es das Substrat erreicht. Eine verminderte Oberflächendiffusion und eine erhöhte Oberflächenrauheit der Schichten sind die Folge.

Das Abflottieren folgt der für aC-Filme üblichen Prozedur, wobei Spuren der Tensid-Schicht auf der Oberfläche der ZAC-Filme zurückbleiben. Daher muss der Ablauf um einen weiteren Arbeitsgang, die Plasma-Reinigung (BINDER LABORTECHNIK, Herbertshausen, Deutschland / TPS 216), ergänzt werden. Sie nutzt die reinigende Wirkung reaktiver Sauerstoff-Spezies, die in einer an Raumluft herbeigeführten Gasentladung entstehen. Raumluft, die in den evakuierten Rezipienten strömt, bildet infolge einer hochfrequenten Wechselspannung ein Plasma, in welchem die ZAC-Filme für 7,5 Minuten verweilen. Das Plasma enthält verschiedenste Moleküle, Atome und Ionen. Sauerstoff-Spezies, wie das Sauerstoff-Anion  $\text{O}^-$ , das Hyperoxid-Anion  $\text{O}_2^-$  oder das Ozon  $\text{O}_3$ , reagieren mit organischen Verunreinigungen zu flüchtigen Verbindungen, wie Kohlenmonoxid oder Kohlendioxid, die über die Pumpe abgeführt werden.

Jedoch sind nicht nur Verunreinigungen, sondern auch die zu reinigende Oberfläche von der Oxidation betroffen. In Anwesenheit reaktiver Sauerstoff-Spezies besteht eine solch starke Neigung zur Korrosion, dass selbst Edelmetalle, wie Silber, rasch oxidieren. Demnach ist die Bildung von Oxidschichten auch für die Zr-basierte Legierung ZAC nicht ausgeschlossen. Oxidschichten besitzen eine begrenzte elektrische Leitfähigkeit, weshalb die Plasma-Reinigung stets maßvoll einzusetzen ist. Dennoch führt die Plasma-Reinigung von Metall-Film basierten PP zu annehmbaren Konsequenzen. Während ZAC-Filme *nur* oxidieren, würden aC-Filme *selbst* abgetragen. Filmdicke und Phasenschiebung von Kohlenstoff-Film basierten PP wären infolge der Plasma-Reinigung reduziert.

Auf diese Weise wurden zwei ZAC-Film basierte HPP hergestellt, die nachfolgend mit **#HPP\_ZAC** und **#HPP\_ZAC\_aC** bezeichnet werden. Ihre Eigenschaften sind in Tabelle 4.1 angeführt.

Die #HPP\_ZAC besteht aus einem ZAC-Film mit 23,8 nm Dicke. Das voraussichtliche MIP der Legierung ergibt sich aus dem entsprechend der Zusammensetzung gewichteten MIP der Komponenten [Anishchenko1966, Radi1970]. Bei einem Wert von 17,7 V und bei einer Beschleunigungsspannung von 200 kV ist eine für die HTEM charakteristische Phasenschiebung von  $0,97\pi$  zu erwarten.

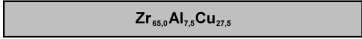
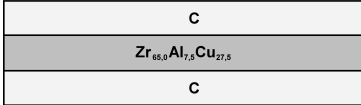
Die #HPP\_ZAC\_aC besteht aus einem ZAC-Film mit 17,9 nm Dicke, der beidseitig von einem aC-Film mit 4,3 nm Dicke umgeben ist. Verglichen mit der Legierung, besitzt der Kohlenstoff ein geringeres MIP von 8,9 V. Gemeinsam erzeugen die Schichten eine voraussichtliche Phasenschiebung von  $0,94\pi$ , wobei ein Anteil von  $0,74\pi$  auf die ZAC-Schicht und ein Anteil von  $0,2\pi$  auf die aC-Schichten entfällt.

### 4.2.2 Charakterisierung

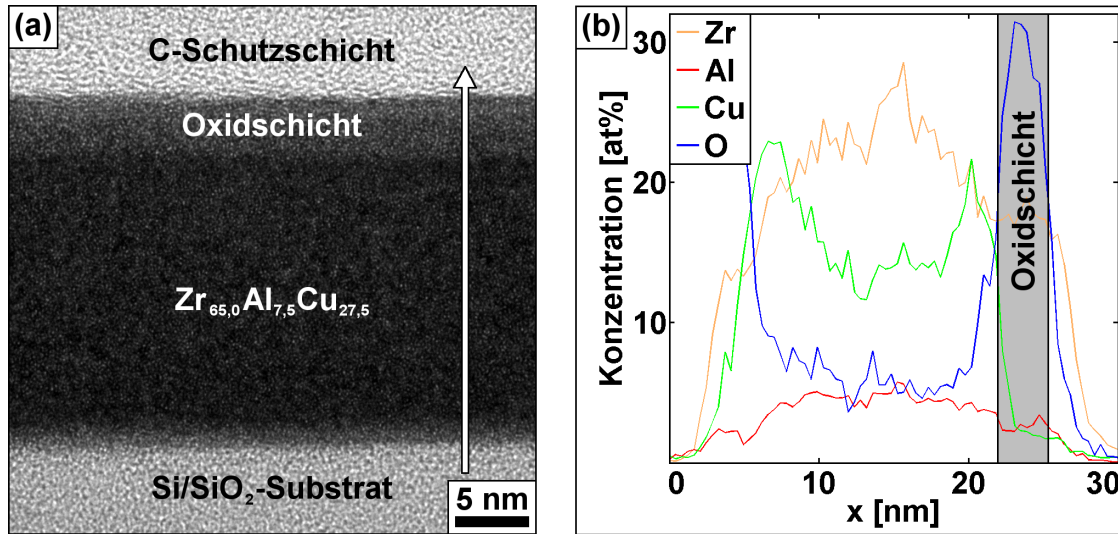
Die Filmdicke, die wichtigste Eigenschaft filmbasierter PP, ist in Tabelle 4.1 vorweggenommen. Sie ist das Ergebnis der Untersuchung von Querschnittsproben im Transmissionselektronenmikroskop, wie in Abbildung 4.3 am Beispiel der #HPP\_ZAC gezeigt. Die Querschnittsproben stammen von Silicium-Substraten, deren Beschichtung gemeinsam mit den Glimmer-Substraten erfolgte.

Am unteren Rand von Abbildung 4.3 (a) befindet sich eine durch thermische Oxidation entstandene Siliciumdioxid-Schicht, welche das darunter befindliche Silicium-Substrat bedeckt. Am oberen Rand verläuft eine Schutzschicht aus Kohlenstoff, welche die mittig gelegene ZAC-Schicht einschließt. Das Linienprofil einer energiedispersiven Röntgenanalyse (EDXS) ist in Abbildung 4.3 (b) dargestellt. Es zeigt die chemische Zusammensetzung entlang der Pfeilrichtung in Abbildung 4.3 (a).

Das Linienprofil wurde mit einem TITAN<sup>3</sup> 80 - 300 (FEI COMPANY, Hillsboro, USA), einem leistungsfähigen Transmissionselektronenmikroskop, aufgenommen. Der Strahl fokussierter Elektronen wird senkrecht zum Verlauf der Schichten über die Querschnittsprobe geführt, wobei die Atome eine charakteristische Röntgenstrahlung aussenden. Die Röntgenquanten werden von einem Detektor erfasst, der sie anhand ihrer Energie den

#HPP_ZAC			#HPP_ZAC_aC
Aufbau (nicht maßstabsgetreu)			
Filmdicke	[nm]	23,8 (ZAC)	17,9 (ZAC) / $2 \times 4,3$ (aC)
MIP	[V]	17,7 (ZAC)	17,7 (ZAC) / 8,9 (aC)
Phasenschiebung	[ $\pi$ ]	0,97 (ZAC)	0,74 (ZAC) / $2 \times 0,1$ (aC)

**Tabelle 4.1:** Eigenschaften der #HPP\_ZAC und der #HPP\_ZAC\_aC.



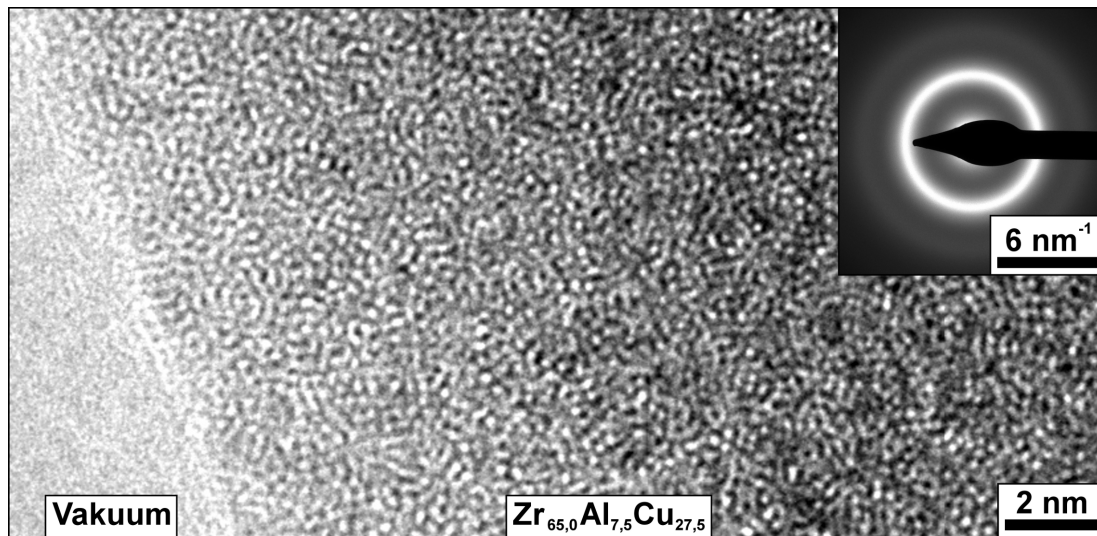
**Abbildung 4.3:** Charakterisierung der #HPP\_ZAC. (a) TEM-Aufnahme einer Querschnittsprobe. (b) Chemische Zusammensetzung entlang der Pfeilrichtung in (a).

enthaltenen Elementen zuordnet. Die Quantifizierung der Zusammensetzung erfolgt über die Intensität der Röntgenstrahlung [Williams2009].

In Abbildung 4.3 erfolgte die Quantifizierung für sechs Elemente (C, Si, Zr, Al, Cu, O). Zur besseren Übersicht sind nur vier der Kurven (Zr, Al, Cu, O) dargestellt, deren Summe nicht 100 Prozent ergibt. Dennoch lässt sich eine Aussage darüber treffen, in welchem Verhältnis die Elemente vorliegen. Auffallend ist die Inhomogenität der Zusammensetzung. Sie variiert über die gesamte Dicke der ZAC-Schicht, die 24 nm beträgt. In der Mitte der ZAC-Schicht liegen die Verhältnisse Zr:Al und Zr:Cu bei 4,8 und 1,9. Dies lässt auf Abweichungen von der nominalen Zusammensetzung schließen, wonach die Verhältnisse durch 8,7 und 2,4 gegeben sind. Darüber hinaus steigt an der Grenzfläche, wo die ZAC-Schicht auf die Schutzschicht trifft, der Anteil an Sauerstoff deutlich an. Es ist eine Oxidschicht zu erkennen, die 4 nm tief in die ZAC-Schicht reicht.

Tatsächlich war die ZAC-Schicht der Raumluft ausgesetzt, ehe die Schutzschicht abgeschieden wurde. Es ist hervorzuheben, dass im vorliegenden Fall keine Plasma-Reinigung der ZAC-Schicht erfolgte und die Oxidschicht ausschließlich infolge einer natürlichen Oxidation an Umgebungsluft entstand. Bei unedlen und halbedlen Metallen, wie Zirkonium, Aluminium oder Kupfer, genügt oft ein kurzer Kontakt mit Raumluft zur Oxidation.

Werden Metall-Film basierte PP, wie die #HPP\_ZAC und die #HPP\_ZAC\_aC, der Plasma-Reinigung unterzogen und der Wirkung reaktiver Sauerstoff-Spezies ausgesetzt, sind die Oxidschichten meist stärker ausgeprägt, als es Abbildung 4.3 vermuten lässt. Besonders beeinträchtigt ist die #HPP\_ZAC, die beidseitig von Oxidschichten umschlossen wird, welche die elektrische Leitfähigkeit in oberflächennahen Bereichen reduzieren. Weniger betroffen ist die #HPP\_ZAC\_aC, die im Anschluss an



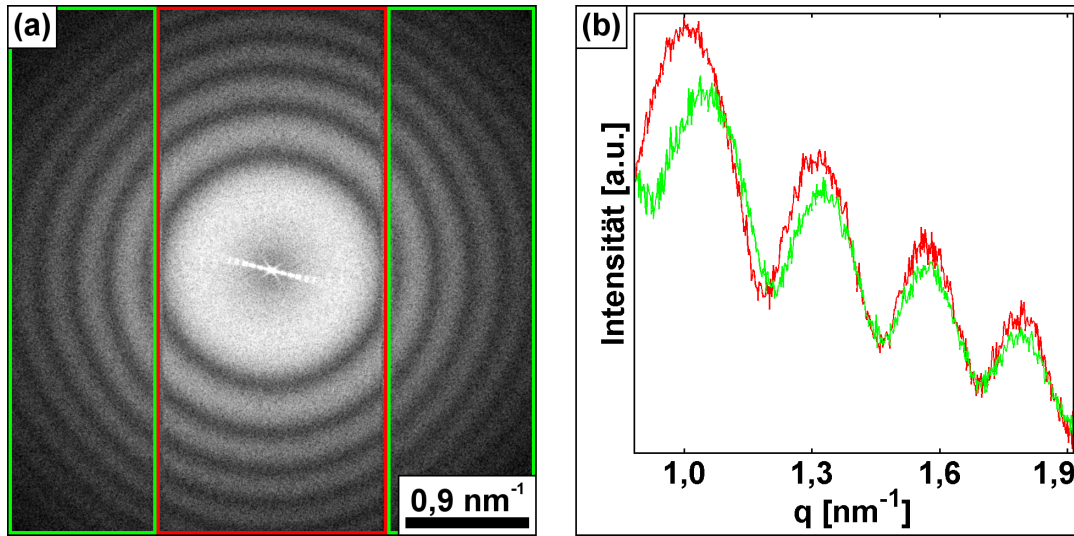
**Abbildung 4.4:** Strukturbestimmung der #HPP\_ZAC. TEM-Aufnahme und Beugungsbild eines ZAC-Films.

die Plasma-Reinigung von beiden Seiten mit aC-Schichten versehen wurde, welche die Oxidschichten leitfähig umgeben. Natürlich besitzt der Kohlenstoff nicht die herausragenden elektrischen Eigenschaften einer oxidationsbeständigen Legierung. Demnach gleicht die #HPP\_ZAC\_aC eher einer aC-Film basierten als einer ZAC-Film basierten PP. Dennoch könnte sie den Machbarkeitsnachweis (PROOF OF CONCEPT) erbringen. Würde gezeigt, dass die amorphen Metalle zur Herstellung filmbasierter PP geeignet sind, wäre in der vielfältigen Gruppe der metallischen Gläser nur nach einer oxidationsbeständigen Legierung zu suchen.

Abweichungen von der nominalen Zusammensetzung gefährden die amorphe Struktur der Legierung. Ein Mangel oder ein Überschuss an einer Komponente begünstigt die Entmischung und fördert die Bildung kristalliner Strukturen. Inwiefern die amorphe Struktur beeinträchtigt ist, zeigt die Strukturbestimmung im Transmissionselektronenmikroskop. Aufnahmen und Beugungsbilder, wie in Abbildung 4.4 am Beispiel der #HPP\_ZAC dargestellt, entstehen, wenn die auf Netze transferierten ZAC-Schichten nicht in die BFP der Objektivlinse, sondern in die Objektebene eingebracht werden. Abbildung 4.4 zeigt die willkürliche Anordnung der Atome, wie sie für amorphe Strukturen typisch ist. Auch das Beugungsbild lässt keine BRAGG-Reflexe und somit keine Fernordnung erkennen. Es enthält eine diffuse Verteilung der Intensität und einen breiten Ring, welcher infolge der Nahordnung benachbarter Atome entsteht. Demnach bleibt die amorphe Struktur, trotz abweichender Zusammensetzung, erhalten.

### 4.2.3 Machbarkeitsnachweis (Proof of concept)

Die Charakterisierung erbrachte sowohl positive als auch negative Eigenschaften der Legierung ZAC. Zwar ist eine amorphe Struktur der ZAC-Schichten vorhanden, den-

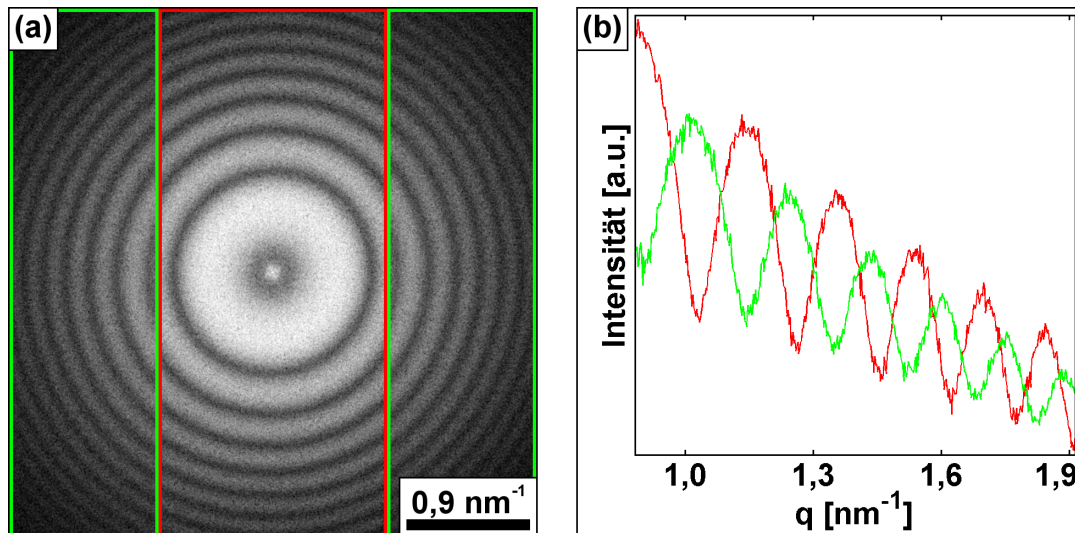


**Abbildung 4.5:** Anwendung der #HPP\_ZAC. (a) Diffraktogramm einer Phasenkontrast-Aufnahme eines aC-Films. (b) Radial gemittelte Intensitätsprofile, die den farbig umrandeten Bereichen entnommen sind. Abweichung von erwarteter und beobachteter Phasenschiebung.

noch mindern Oxidschichten ihre elektrische Leitfähigkeit, weshalb eine elektrostatische Aufladung ZAC-Film basierter PP entsteht. Um die Folgen der Oxidation zu untersuchen und das Ausmaß der Aufladung zu beurteilen, werden die #HPP\_ZAC und die #HPP\_ZAC\_aC in die BFP der Objektivlinse eingebracht. Dort wird ihre Kante nahe am Nullstrahl positioniert, um Phasenkontrast-Aufnahmen eines aC-Films aufzunehmen, deren Diffraktogramm Aufschluss über die Abbildungseigenschaften der PP gibt.

Gebundene Ladungsträger, welche die Aufladung hervorrufen, erzeugen Felder, die sich unmittelbar als Anomalie im Diffraktogramm der Phasenkontrast-Aufnahmen manifestieren, wie in Abbildung 4.5 (a) am Beispiel der #HPP\_ZAC gezeigt. Ihre Kante teilt das Diffraktogramm in einen rot umrandeten Bereich unterhalb und einen grün umrandeten Bereich oberhalb der CUT-ON-Frequenz. Im zentral gelegenen, rot markierten Gebiet hat die #HPP\_ZAC keinen Einfluss. Hier erfolgt die Übertragung durch den für die CTEM charakteristischen Sinus. Erst im außen gelegenen, grün markierten Gebiet beginnt die Wirkung der #HPP\_ZAC. Dort ist nach Tabelle 4.1 eine Phasenschiebung von  $0,97\pi$  und eine komplementäre Übertragung durch den für die HTEM typischen Kosinus zu erwarten. Entgegen der Erwartung zeigen die radial gemittelten Intensitätsprofile in Abbildung 4.5 (b) keinen komplementären, sondern einen gleichförmigen Verlauf. Demnach würde die Phasenschiebung nicht  $0,97\pi$ , sondern null oder  $2\pi$  betragen. Ebenso wäre das MIP der Legierung ZAC nicht durch 17,7 V, sondern durch null oder 36,5 V gegeben. Wie zahlreiche elementspezifische Größen, schwankt auch das MIP über das Periodensystem [Anishchenko1966]. Besonders niedere Werte ergeben sich für die Alkali- und Erdalkalimetalle, während die Elemente der Nickel-

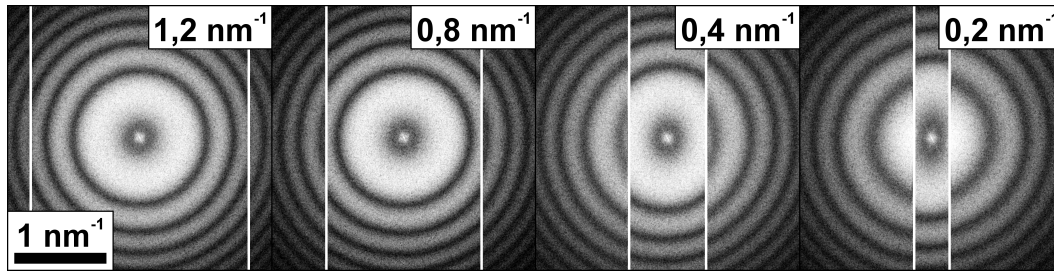




**Abbildung 4.6:** Anwendung der #HPP\_ZAC\_aC. (a) Diffraktogramm einer Phasenkontrast-Aufnahme. (b) Radial gemittelte Intensitätsprofile, die den farbig markierten Gebieten zuzuordnen sind. Übereinstimmung von erwarteter und beobachteter Phasenschiebung.

und Kupfergruppe vergleichsweise hohe MIP aufweisen. Der Schwankung überlagert ist ein steter Anstieg mit der Ordnungszahl, weshalb schwere Materialien oft ein hohes MIP besitzen. Obgleich für einige Metalle, wie Gold oder Platin, Werte von mehr als 30 V verzeichnet sind [Goswami1982], ist ein MIP von 36,5 V für die Legierung ZAC ausgeschlossen. Vielmehr ist anzunehmen, dass neben der angestrebten Phasenschiebung eine ebenso große, unerwünschte Phasenschiebung entsteht, die auf einer elektrostatischen Aufladung beruht. Die Aufladung der #HPP\_ZAC äußert sich in einem Astigmatismus, der rasch zunimmt, wenn sich der Nullstrahl der Kante nähert. Es erfordert starke Anpassungen des Stigmators, um den Astigmatismus zu korrigieren und die kreisrunde Form der THON-Ringe beizubehalten.

Die Folgen der Oxidation machen die #HPP\_ZAC nahezu unbrauchbar. Oxidschichten mit einer begrenzten elektrischen Leitfähigkeit lassen eine Aufladung entstehen, welche die Phasenschiebung in nicht vorhersehbarer und nicht reproduzierbarer Weise beeinflusst. Weniger von Aufladungen beeinträchtigt ist die #HPP\_ZAC\_aC, wo aC-Schichten die Oxidschichten leitfähig umgeben. Wie für die #HPP\_ZAC, ist auch für die #HPP\_ZAC\_aC eine Phasenschiebung von nahezu  $\pi$  zu erwarten, wobei nach Tabelle 4.1 ein Anteil von  $0,74 \pi$  auf die ZAC-Schicht und ein Anteil von  $0,2 \pi$  auf die aC-Schichten entfällt. Entsprechend zeigt Abbildung 4.6 eine komplementäre Übertragung mit verschobenen THON-Ringen in den rot und grün markierten Gebieten unterhalb und oberhalb der CUT-ON-Frequenz. Abweichungen von der erwarteten Phasenschiebung, die auf eine Aufladung hindeuten, treten nicht auf. Auch der Astigmatismus, der als sicheres Zeichen einer Aufladung gilt, ist auf ein übliches Maß beschränkt. Dem-



**Abbildung 4.7:** Diffraktogramme von HILBERT Phasenkontrast-Aufnahmen eines aC-Films bei verschiedener CUT-ON-Frequenz von  $1,2 \text{ nm}^{-1}$  –  $0,2 \text{ nm}^{-1}$ . Vertikale Linien kennzeichnen die Position der Kante der #HPP\_ZAC\_aC, die sich schrittweise dem Nullstrahl nähert.

nach ist anzunehmen, dass die elektrische Leitfähigkeit durch die aC-Schichten positiv beeinflusst und die isolierende Wirkung der Oxidschichten kompensiert wird.

Neben Hinweisen, welche die elektrische Leitfähigkeit betreffen, liefert Abbildung 4.6 auch Erkenntnisse bezüglich der Streuung von Elektronen in ZAC-Film basierten PP. Sowohl die elastisch als auch die inelastisch gestreuten Elektronen sind nicht regulär am Abbildungsprozess beteiligt, wodurch eine verminderte Intensität der THON-Ringe sowie eine gedämpfte Übertragung in den Bereichen oberhalb der CUT-ON-Frequenz entsteht. Obgleich die Streuung mit der Ordnungszahl zunimmt und das Streuvermögen ZAC-Film basierter PP jenes aC-Film basierter PP deutlich übersteigt, ist hervorzuheben, dass auch das MIP der ZAC-Schichten jenes der aC-Schichten bei weitem übertrifft. Demnach ist eine geringere Filmdicke erforderlich, um eine vorgegebene Phasenschiebung zu erreichen, womit sich das Streuvermögen ZAC-Film basierter PP wiederum reduziert. Entsprechend besitzen die THON-Ringe in den rot und grün umrandeten Bereichen unterhalb und oberhalb der CUT-ON-Frequenz eine vergleichbare Intensität.

#### 4.2.4 Diskussion

In Abbildung 4.6 liegt die CUT-ON-Frequenz mit  $0,8 \text{ nm}^{-1}$  weit über dem Wert von  $0,2 \text{ nm}^{-1}$ , für den in Abbildung 3.8 eine elektrostatische Aufladung aC-Film basierter PP zu beobachten war. Dort verursachten die gebundenen Ladungsträger eine Verschiebung der THON-Ringe, die umso ausgeprägter erschien, je dichter der Nullstrahl an der Kante verlief. In Anbetracht dessen wäre ein ähnliches Verhalten der #HPP\_ZAC\_aC zu erwarten, wenn ihre Kante, wie in Abbildung 4.7 dargestellt, an den Nullstrahl angenähert wird.

Erneut sind die Diffraktogramme in zwei Bereiche komplementärer Übertragung unterteilt. Vertikale Linien kennzeichnen die Grenze, wo helle und dunkle THON-Ringe aufeinander treffen. Dort verläuft die Kante der #HPP\_ZAC\_aC, die schrittweise an



den Nullstrahl herangeführt wird, wobei die CUT-ON-Frequenz von anfangs  $1,2 \text{ nm}^{-1}$  auf zuletzt  $0,2 \text{ nm}^{-1}$  sinkt. Trotz der aC-Schichten, welche die #HPP\_ZAC\_aC einer aC-Film basierten PP ähnlich machen, ergibt ein Vergleich von Abbildung 3.8 mit Abbildung 4.7 einen leichten Vorteil der #HPP\_ZAC\_aC: Unterhalb einer CUT-ON-Frequenz von  $0,4 \text{ nm}^{-1}$  entsteht in Abbildung 3.8 eine beachtliche Aufladung aC-Film basierter PP, wohingegen in Abbildung 4.7 lediglich eine unwesentliche Verschiebung der THON-Ringe erfolgt. Dies deutet darauf hin, dass die metallischen Gläser zur Herstellung filmbasierter PP geeignet sind, sofern es gelingt, die Bildung von Oxidschichten zu vermeiden.

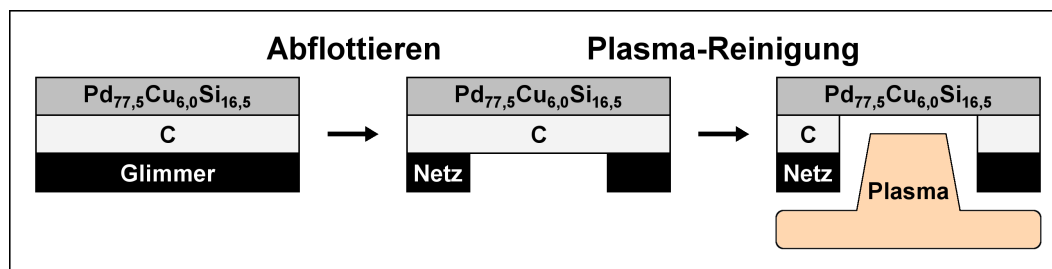
Dennoch ist Vorsicht geboten, ehe man einen Verzicht auf Kohlenstoff und einen umfassenden Einsatz metallischer Gläser empfiehlt. Neben materialspezifischen Größen beeinflussen verschiedenste Unwägbarkeiten die elektrische Leitfähigkeit filmbasierter PP. Zum einen schwankt in mehreren, voneinander unabhängigen Experimenten die Qualität der Erdung. Die Verbindung von Netz und Blendenstreifen durch Klebstoff führt stets zu einem individuellen, nicht reproduzierbaren Ergebnis. Das eine Mal benetzt der Klebstoff große, das andere Mal kleine Teile der Auflagefläche, wodurch Kontakte unterschiedlicher Güte entstehen. Zum anderen erfolgt die Beleuchtung niemals in vollkommen gleicher Weise. Bei konvergenter oder divergenter Beleuchtung, ändert sich die Intensität und die Verteilung der Ströme in der BFP der Objektivlinse, weshalb das Ausmaß der Aufladung variieren kann. Demnach sind weitere Untersuchungen erforderlich, um eine statistische Grundlage zu erhalten, die es erlaubt, eine Überlegenheit metallischer Gläser abzuleiten.

Unbestreitbar ist jedoch, dass die metallischen Gläser zur Herstellung filmbasierter PP geeignet sind. Allerdings wäre der Legierung ZAC eine oxidationsbeständige, auf Edelmetallen basierende Legierung vorzuziehen. Ließe sich die Oxidation unterbinden, wären rein metallische PP denkbar, die keiner Ummantelung durch Kohlenstoff bedürfen.

### 4.3 Die Legierung $\text{Pd}_{77,5}\text{Cu}_{6,0}\text{Si}_{16,5}$

Während die Legierung ZAC ausschließlich oxidbildende Elemente enthält, besteht die Legierung PCS überwiegend aus dem reaktionsträgen Edelmetall Palladium, das eine geringe Tendenz zur Oxidation besitzt. Bei geringer oder verschwindender Korrosion ist eine unverändert hohe elektrische Leitfähigkeit in oberflächennahen Bereichen zu erwarten, weshalb auf den Einsatz von Kohlenstoff verzichtet werden kann. Daher erscheint die Legierung PCS vielversprechend.

In diesem Abschnitt werden die Eigenschaften amorpher PCS-Filme im Hinblick auf ihre Verwendung als HPP für die HTEM untersucht. Erneut folgen Herstellung, Charak-



**Abbildung 4.8:** Herstellung freitragender PCS-Filme. Legierung und Substrat sind durch eine dünne aC-Schicht getrennt. Kohlenstoff und Legierung werden vom Substrat abgelöst und auf Netze transferiert. Sauerstoff-Spezies dringen in die Maschen und entfernen die aC-Schicht.

terisierung und Implementierung überwiegend den für aC- und ZAC-Filme etablierten Prozeduren. Trotz hoher Erwartungen an die Legierung PCS lieferten erste Anwendungen ernüchternde Ergebnisse. Es traten Schwierigkeiten auf, deren Ursprung Gegenstand weiterer Untersuchungen sein muss.

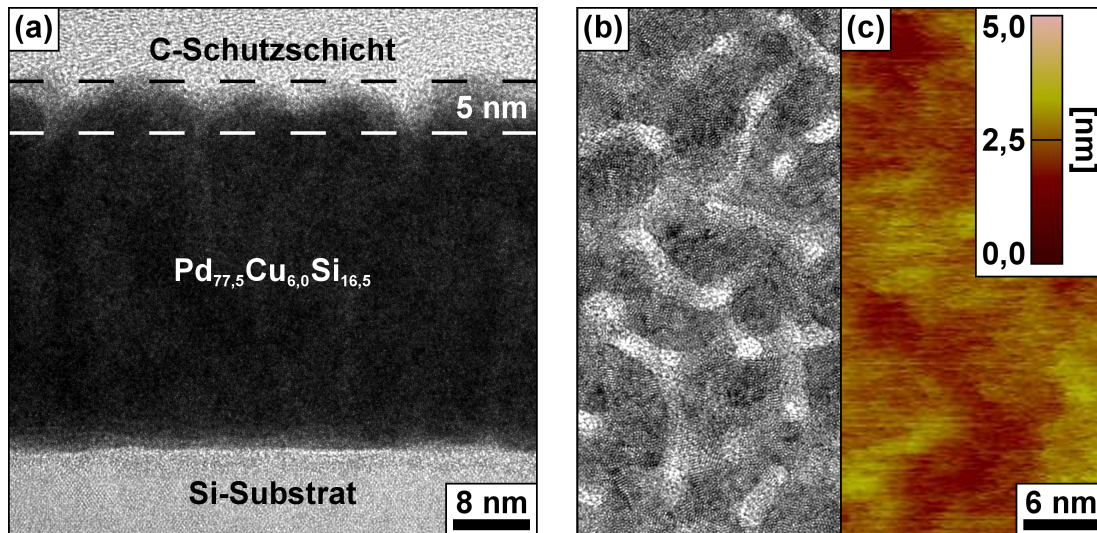
### 4.3.1 Herstellung und Charakterisierung

Ob Kohlenstoff oder Metalle, die Herstellung strukturierter Filme umfasst stets drei Schritte – die Abscheidung, das Abflottieren und die Strukturierung – wobei die Legierung PCS ein besonderes Vorgehen erfordert.

Kennzeichnend für metallische Schichten ist ihre nahezu untrennbare Verbindung mit dem Glimmer-Substrat. Während Wasser und Spülmittel genügen, um ZAC-Filme abzulösen, bedarf es einer dünnen, nicht anhaftenden aC-Schicht, um PCS-Filme abzutrennen. Im Vorfeld der Abscheidung aufgebracht, bedeckt der Kohlenstoff das Substrat, von welchem er mitsamt der Legierung auf Netze transferiert wird, wie in Abbildung 4.8 gezeigt. Im Verlauf der anschließenden Plasma-Reinigung treten Sauerstoff-Spezies durch die Maschen und treffen auf die aC-Schicht, mit welcher sie zu flüchtigen Oxiden reagieren. Sukzessive wird der Kohlenstoff abgebaut, ehe er vollständig verschwindet und die PCS-Schicht zurückbleibt.

Nicht nur der Kohlenstoff, sondern auch die oxidbildenden Komponenten der Legierung neigen zur Oxidation, weshalb der Einfluss der Sauerstoff-Spezies nicht länger als erforderlich andauern sollte. Daher ist es ratsam, neben dem aC/PCS-Schichtsystem, auch die bloße aC-Schicht der Plasma-Reinigung zu unterziehen. Ihr Zustand kann in regelmäßigen Abständen unter dem Lichtmikroskop kontrolliert werden, um den für die Plasma-Reinigung notwendigen Zeitraum zu ermitteln. Im vorliegenden Fall genügten zehn Minuten, um die aC-Schicht von 10 nm Dicke zu entfernen.

Dünne Schichten amorpher Metalle können durch Sputterdeposition (LEICA MICROSYSTEMS GMBH, Wetzlar, Deutschland / MED020) abgeschieden werden. Die Kom-

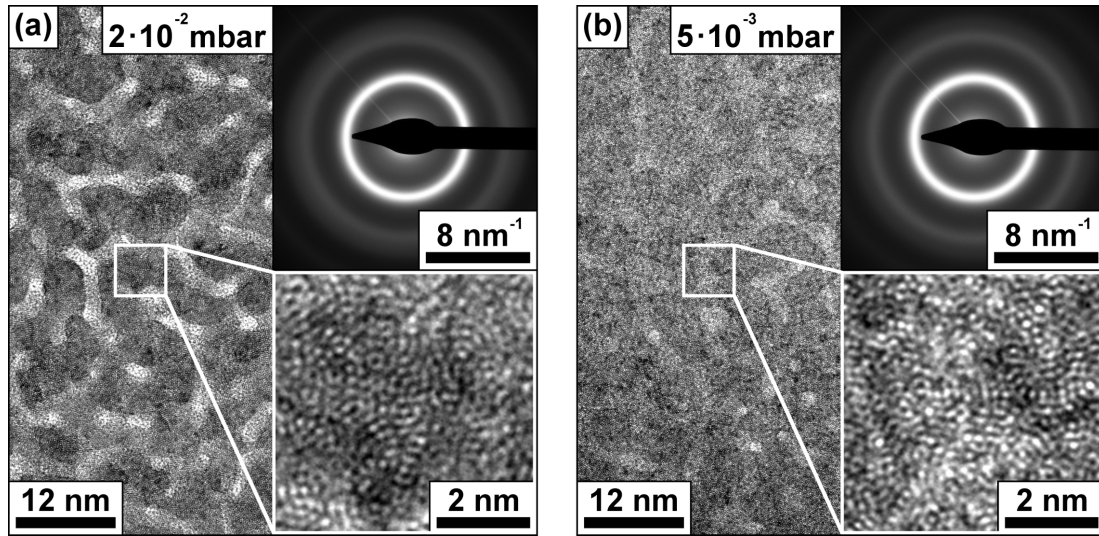


**Abbildung 4.9:** Oberflächenstruktur einer bei  $2 \times 10^{-2}$  mbar abgeschiedenen PCS-Schicht. TEM-Aufnahme der PCS-Schicht (a) im Querschnitt und (b) in der Draufsicht. (c) AFM-Aufnahme mit vergleichbarem Höhenprofil.

ponenten der Legierung PCS sind in stöchiometrischer Zusammensetzung im TARGET (GOODFELLOW GMBH, Bad Nauheim, Deutschland) enthalten. Das TARGET ist aus Bulkmaterialien gefertigt, wobei die homogene Verteilung der einzelnen Elemente durch mehrfaches Aufschmelzen im Lichtbogen und rasches Abkühlen gewährleistet wird. Die hochenergetischen Ionen des eingeleiteten Gases treffen auf das TARGET. Das herausgelöste Material erfüllt den evakuierten Rezipienten, um sich auf dem Substrat nieder zu schlagen.

Güte und Qualität der abgeschiedenen PCS-Schicht werden überwiegend durch den Druck des einströmenden Gases bestimmt. Gelangt viel Argon in den Rezipienten, geht die Bewegungsenergie, mit welcher das herausgelöste Material das TARGET verlässt, in zahlreichen Stößen verloren. Am Substrat angekommen, verbleibt kaum Energie zur Oberflächendiffusion, wodurch eine erhöhte Oberflächenrauheit entsteht.

In Abbildung 4.9 ist das Ergebnis einer bei  $2 \times 10^{-2}$  mbar erfolgten Abscheidung dargestellt. Die cross-section TEM-Aufnahme in Abbildung 4.9 (a) zeigt die auf ein Silicium-Substrat aufgebrachte PCS-Schicht im Querschnitt. Unebenheiten von etwa 5 nm Höhe erzeugen einen undefinierten Übergang von der mittig gelegenen PCS-Schicht zur abschließenden Schutzschicht aus Kohlenstoff. Die plan-view TEM-Aufnahme in Abbildung 4.9 (b) zeigt die von einem Glimmer-Substrat gelöste und der Plasma-Reinigung unterzogene PCS-Schicht in der Draufsicht. Die Topografie führt zu einem ausgeprägten Massendickenkontrast mit hellen und dunklen Bereichen, wobei dünne Stellen hell und dicke Stellen dunkel erscheinen. Die mit transmissionselektronenmikroskopischen Methoden ermittelte Oberflächenstruktur deckt sich mit rasterkraftmikroskopischen Untersuchungen, die in Kooperation mit dem *Institut für angewandte Physik*



**Abbildung 4.10:** TEM-Aufnahmen und Beugungsbilder einer bei (a)  $2 \times 10^{-2}$  mbar und (b)  $5 \times 10^{-3}$  mbar abgeschiedenen PCS-Schicht. Bei hohem (niedерem) Druck entstehen raue (glatte) Oberflächen.

(AG Prof. Schimmel) (AP) des *Karlsruher Instituts für Technologie* (KIT) durchgeführt wurden. Bei der Rasterkraftmikroskopie (AFM) wird die an einer Blattfeder, dem sogenannten CANTILEVER, befestigte Spitze zeilenweise über die auf einem Substrat befindliche PCS-Schicht geführt. Unebenheiten bewirken eine Verbiegung der Blattfeder, die von einem optischen Detektor erfasst und in ein farbkodiertes Höhenprofil umgesetzt wird, wie in Abbildung 4.9 (c) dargestellt. Obgleich die TEM- und die AFM-Aufnahmen von drei, unabhängig voneinander abgeschiedenen PCS-Schichten stammen, zeigen sie eine ähnliche Topografie mit nanoskaligen Erhebungen.

Bei einer für metallische PP üblichen Dicke von 20 nm bewirkt eine Oberflächenrauheit von 5 nm eine Schwankung der Phasenschiebung um bis zu 25 %. Es entsteht ein Phasenrauschen, das die Kohärenz mindert und die Übertragung dämpft [Dries2014]. Demnach sind glatte PCS-Schichten, wie sie bei niederem Druck des eingeleiteten Gases entstehen, zu bevorzugen. Dennoch bedarf es einer Mindestmenge Argon, um die Gasentladung aufrecht zu erhalten, weshalb ein Wert von  $5 \times 10^{-3}$  mbar nicht unterschritten werden darf. Ein Vergleich von einer rauhen, bei  $2 \times 10^{-2}$  mbar und einer glatten, bei  $5 \times 10^{-3}$  mbar aufgetragenen PCS-Schicht ist in Abbildung 4.10 gezeigt. Zwischen TARGET und Substrat lag eine Spannung von 419 V und 444 V. Die bei hohem Druck entstandenen Unebenheiten erscheinen als helle und dunkle Kontraste in Abbildung 4.10 (a), wohingegen die Topografie in Abbildung 4.10 (b) nahezu verschwindet. Unabhängig vom Druck des einströmenden Gases bildet sich eine amorphe Struktur mit willkürlich angeordneten Atomen in der HRTEM-Aufnahme und diffusen Ringen im Beugungsbild.

Wird eine PCS-Schicht geeigneter Dicke mit Öffnungen versehen, kann sie als HPP


für die HTEM verwendet werden. Die Eigenschaften einer PCS-Film basierten PP, welche im Folgenden die Bezeichnung **#HPP\_PCS** trägt, sind in Tabelle 4.2 angeführt. Sie besteht aus einer PCS-Schicht mit 18,6 nm Dicke, wobei die voraussichtliche Phasenschiebung  $0,94 \pi$  bei 200 kV beträgt. Die Phasenschiebung ist mit dem MIP verknüpft, das nicht für alle Materialien in der Literatur verzeichnet ist. Während für einzelne Elemente sowohl experimentelle [Goswami1982, Popescu2007] als auch theoretische [Anishchenko1966, Radi1970] Werte vorliegen, ist das MIP der Legierung PCS unbekannt. Zwar lässt sich das entsprechend der Zusammensetzung gewichtete MIP der Komponenten mit 21,7 V angeben, jedoch ist dieser Wert lediglich als Richtwert zu betrachten.

### 4.3.2 Machbarkeitsnachweis (Proof of concept)

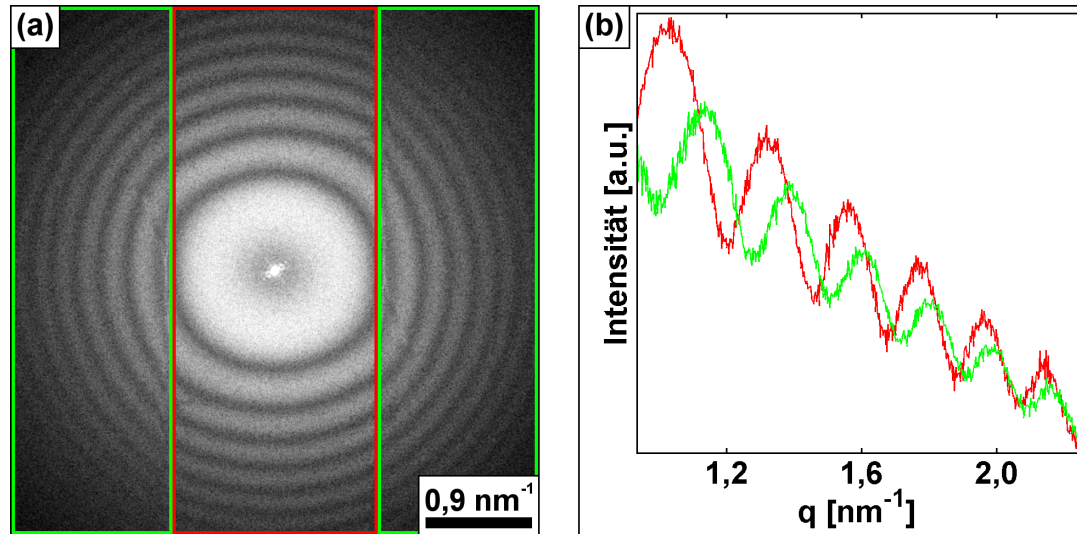
Ihr hoher Gehalt an Palladium lässt die Legierung PCS vielversprechend erscheinen. Inwiefern das oxidationsbeständige Edelmetall die elektrostatische Aufladung metallischer PP unterbindet, sollen erste Anwendungen zeigen, bei welchen die **#HPP\_PCS** in die BFP der Objektivlinse eingebracht wird. Dort wird ihre Kante nahe am Nullstrahl positioniert, um Phasenkontrast-Aufnahmen eines aC-Films aufzunehmen, deren Diffraktogramm Aufschluss über die Abbildungseigenschaften der PP gibt.

Liegt die **#HPP\_PCS** nahe an der optischen Achse, teilt ihre Kante das Diffraktogramm in zwei Bereiche mit unterschiedlicher Übertragung, wie in Abbildung 4.11 (a) dargestellt. Zentral gelegene, rot umrandete Raumfrequenzen erfahren keine Phasenschiebung. Sie befinden sich unterhalb der CUT-ON-Frequenz in einem schmalen Streifen zwischen dem Nullstrahl und der Kante der **#HPP\_PCS**. Mangels Phasenschiebung gilt in dem roten Bereich die sinusförmige PCTF der CTEM. Außen gelegene, grün umrandete Raumfrequenzen passieren die **#HPP\_PCS**, welche nach Tabelle 4.2 eine Phasenschiebung von  $0,94 \pi$  hervorrufen sollte. Demnach ist in dem grünen Bereich die kosinusförmige PCTF der HTEM zu erwarten. Entgegen der Erwartung

zeigen die radial gemittelten Intensitätsprofile in Abbildung 4.11 (b) nicht den von Sinus und Kosinus vertrauten, komplementären Verlauf. Stattdessen scheinen die Intensitätsprofile weit stärker als beabsichtigt verschoben zu sein, so dass die THON-Ringe beinahe nahtlos aneinander anschließen. Mit  $1,57 \pi$  weicht der beobachtete Wert um  $0,63 \pi$  von der erwarteten Phasenschiebung ab. Die Ursache der Abweichung lässt sich nicht zwei-

#HPP_PCS		
Aufbau		
Filmdicke	[nm]	18,6
MIP	[V]	21,7
Phasenschiebung	[ $\pi$ ]	0,94

**Tabelle 4.2:** Eigenschaften der **#HPP\_PCS**.



**Abbildung 4.11:** Anwendung der #HPP\_PCS. (a) Diffraktogramm einer Phasenkontrast-Aufnahme eines aC-Films. (b) Radial gemittelte Intensitätsprofile, die den farblich umrandeten Bereichen entnommen sind. Durch eine elektrostatische Aufladung entsteht eine astigmatische Verzeichnung der THON-Ringe: Kreise sind zu Ellipsen verzerrt.

felsfrei feststellen:

Zum einen könnte die #HPP\_PCS dicker sein als angenommen. Die Filmdicke wurde nicht anhand von Querschnittsproben, sondern anhand der Dauer der Sputterdeposition ermittelt. Zwischen den beiden Größen besteht ein linearer Zusammenhang. Verstreicht die doppelte Zeit, erreicht die doppelte Menge an Material das Substrat. Einmal bei festem Druck und fester Spannung geeicht, ist die Rate, mit welcher die Abscheidung erfolgt, bekannt. Jedoch sind der Druck des eingeleiteten Gases und die Spannung, welche die Gasentladung erzeugt, nicht mit beliebiger Genauigkeit reproduzierbar, weshalb Schwankungen der Rate nicht auszuschließen sind.

Zum anderen könnte das MIP der Legierung PCS höher sein als angegeben. Würde die Phasenschiebung nicht wie erwartet  $0,94\pi$ , sondern wie beobachtet  $1,57\pi$  betragen, wäre das MIP in gleichem Maße erhöht. Mit 36,4 V statt 21,7 V wäre das MIP am oberen Ende der durch die Literatur vorgegebenen Spanne anzusiedeln. Dort wird die obere Grenze von schweren Edelmetallen, wie Gold oder Platin, gebildet, für welche Werte von über 30 V verzeichnet sind [Goswami1982]. Obgleich Palladium ähnliche Eigenschaften wie Platin besitzt, ist es nur etwa halb so schwer und zählt zu den Elementen mittlerer Masse, deren MIP 25 V selten übersteigt. Selbiges gilt für die übrigen Komponenten der Legierung PCS, weshalb ein MIP von 36,4 V unwahrscheinlich erscheint.

Wahrscheinlicher ist ein Einfluss gebundener Ladungsträger, die eine elektrostatische Aufladung der #HPP\_PCS bewirken. Ihre Felder erzeugen eine unerwünschte Phasenschiebung, die zu der angestrebten Phasenschiebung hinzutritt und das beabsichtigte Verhalten der #HPP\_PCS beeinträchtigt, wie in Abbildung 4.11 gezeigt. Trotz sorg-



fältiger Einstellung des Stigmators, gleichen die THON-Ringe in Abbildung 4.11 (a) Ellipsen. Sie verlaufen einmal etwas dichter am Ursprung und ein andermal etwas weiter von ihm entfernt, weshalb ihre Lage bei radialer Mittelung mit unzureichender Genauigkeit ermittelt wird. Die Intensitätsprofile wirken dann, wie in Abbildung 4.11 (b) dargestellt, ungleichmäßig verschoben, wobei die Phasenschiebung mit der Raumfrequenz zu steigen scheint. Dies deutet auf einen Astigmatismus hin, der sicheres Zeichen einer Aufladung ist.

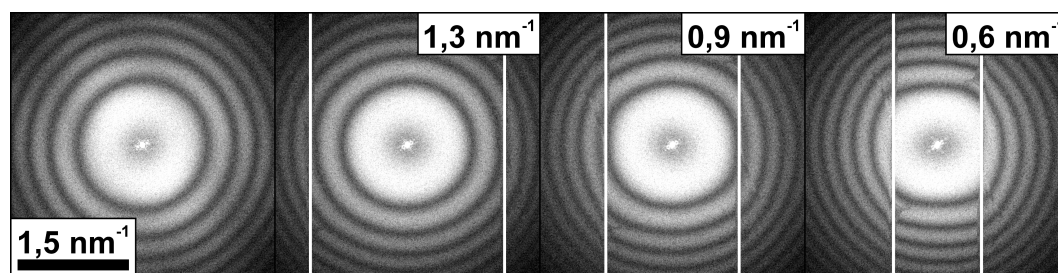
### 4.3.3 Diskussion

Die elektrische Leitfähigkeit der Legierung PCS ist mit jener der technisch relevanten Leiter, wie Kupfer, vergleichbar [Chelluri1983, Worch2011]. Umso überraschender ist die elektrostatische Aufladung der #HPP\_PCS. Ebenso erstaunlich ist, dass die Aufladung bereits bei hoher CUT-ON-Frequenz in Erscheinung tritt und rasch an Stärke gewinnt, wenn sich die Kante der #HPP\_PCS dem Nullstrahl nähert.

Links in Abbildung 4.12 ist die #HPP\_PCS weit von der optischen Achse entfernt. Der Nullstrahl durchläuft die Öffnung in einem Abstand zur Kante, die noch nicht im Diffraktogramm erscheint. Erst bei verringertem Abstand und sinkender CUT-ON-Frequenz wird die Kante im Diffraktogramm sichtbar. Ihr Verlauf wird von vertikalen Linien angedeutet. Mit fallender CUT-ON-Frequenz, rückt die Kante näher an den Nullstrahl, wobei die vertikalen Linien einen zusehends schmalere Streifen einschließen. Dort hat die #HPP\_PCS keine Wirkung, so dass nur außerhalb des Streifens eine Phasenschiebung erfolgt.

Während die CUT-ON-Frequenz von anfangs  $1,3 \text{ nm}^{-1}$  auf zuletzt  $0,6 \text{ nm}^{-1}$  sinkt und die #HPP\_PCS zunehmend niedrigere Raumfrequenzen beeinflusst, steigt auch der Einfluss der Aufladung. Sind die THON-Ringe bei  $1,3 \text{ nm}^{-1}$  noch kreisrund, so erscheinen sie bei  $0,9 \text{ nm}^{-1}$  bereits leicht verzogen und bei  $0,6 \text{ nm}^{-1}$  schon deutlich verzerrt. Verglichen mit Kohlenstoff, schneidet die Legierung PCS schlechter ab. Sie zeigt bereits früh Zeichen einer elektrostatischen Aufladung, welche für die aC-Film basierte PP in Abbildung 3.8 erst unterhalb von  $0,4 \text{ nm}^{-1}$  auftraten. So überraschend die Aufladung ist, so vielfältig könnten ihre Ursachen sein:

Bei nominaler Zusammensetzung besteht die Legierung PCS zu einem Viertel aus Kupfer und Silicium, während Palladium zu drei Vierteln enthalten ist. Dennoch treten bei der Sputterdeposition amorpher Metalle hin und wieder Abweichungen auf, wodurch ein Mangel oder ein Überschuss an einer Komponente entsteht. Insbesondere mit einem neuen, unbenutzten TARGET wird die angestrebte Stöchiometrie nicht unmittelbar erreicht, da die verschiedenen Elemente verschiedene Sputterraten aufweisen. Besitzt eine Komponente die doppelte Sputterrate einer anderen Komponente, bedeckt sie nach einiger Zeit nur die halbe Fläche auf dem TARGET. Erst dann liegt das abgeschiedene



**Abbildung 4.12:** Diffraktogramme von HILBERT Phasenkontrast-Aufnahmen eines aC-Films bei verschiedener CUT-ON-Frequenz von  $1,3 \text{ nm}^{-1}$  –  $0,6 \text{ nm}^{-1}$ . Die astigmatische Verzeichnung der THON-Ringe ist auf die elektrostatische Aufladung der #HPP\_PCS zurückzuführen.

Material in nominaler Zusammensetzung vor.

Zwar zeigt Abbildung 4.9 keine Zeichen einer Oxidation, dennoch ist nicht auszuschließen, dass ein Überschuss an oxidbildendem Kupfer oder Silicium die elektrische Leitfähigkeit der Legierung PCS reduziert. Selbst das vermeintlich oxidationsbeständige Palladium geht gelegentlich Verbindungen mit Sauerstoff ein. Zwar gelten Edelmetalle gemeinhin als reaktionsträge, dennoch ist Palladium weit weniger inert als Gold oder Platin [Haynes2014]. Unter widrigen Umständen, wie sie bei der Plasma-Reinigung vorliegen, ist die Reaktion mit Sauerstoff-Spezies durchaus denkbar.

Ziel weiterer Bemühungen muss es daher sein, im Verlauf der Herstellung auf die Plasma-Reinigung zu verzichten. Dazu ist der Glimmer durch Substrate aus Kochsalz (KORTH KRISTALLE GMBH, Kiel, Deutschland / Art.-Nr. 10 40 106 a) zu ersetzen. Sie lösen sich vollständig in Wasser, weshalb das Abflottieren metallischer Schichten ganz ohne Hilfsmittel, wie Spülmittel oder Kohlenstoff, gelingt [Oeguet2011]. Darüber hinaus sind alle Abläufe, welche die elektrische Leitfähigkeit filmbasierter PP betreffen, einer kritischen Prüfung zu unterziehen. Leitfähige Klebstoffe kämen in Betracht, um den elektrischen Kontakt von Blendenstreifen und Netz zu optimieren. Auch wäre der Einsatz von Netzen aus Gold statt solchen aus Kupfer in Erwägung zu ziehen.



## 5 Metall-Film basierte Phasenplatten mit kristalliner Struktur

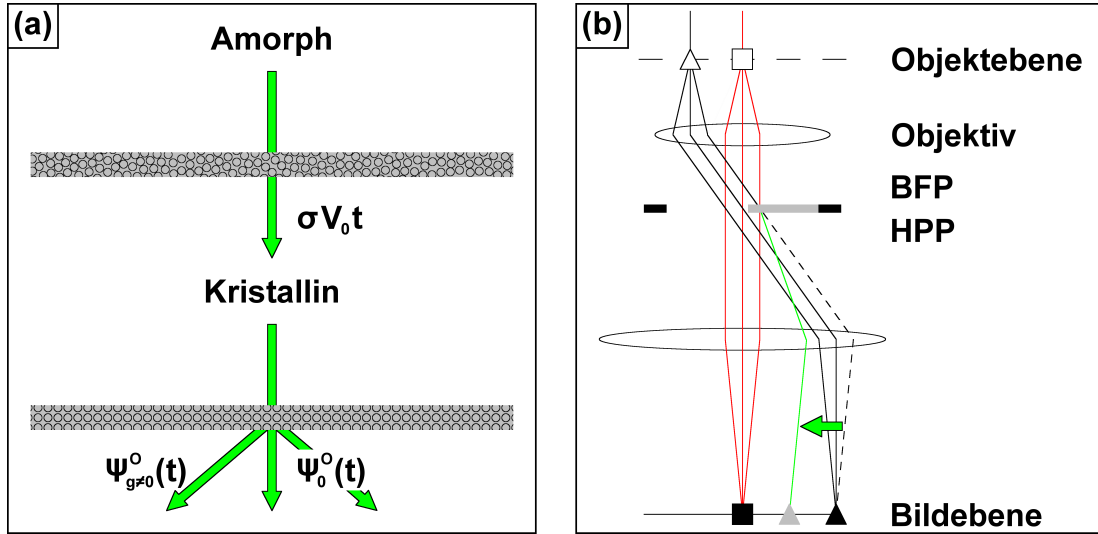
In diesem Kapitel wird der Einfluss kristalliner PP auf die Phasenkontrast-TEM untersucht. Angetrieben von der begrenzten Lebensdauer aC-Film basierter PP führt die Suche nach alternativen Materialien unweigerlich auf die Gruppe der Metalle. Ihre herausragende elektrische Leitfähigkeit verdanken sie der metallischen Bindung und der kristallinen Struktur, die sie bevorzugt annehmen. Versuche der Amorphisierung scheitern an extrem hohen Abkühlraten, wie sie für reine Metalle und nahezu alle Legierungen erforderlich sind. Stattdessen entstehen überwiegend kristalline Strukturen, die eine Beugung bewirken, sobald sie in die BFP der Objektivlinse eingebracht werden. In diesem Kapitel wird ein Modell vorgestellt, um den Einfluss kristalliner PP auf die Bildentstehung zu beschreiben. In Simulationen können die Eigenschaften mono- und nanokristalliner PP unmittelbar aus ihrer Struktur abgeleitet werden. Die praktische Umsetzung einer texturierten, nanokristallinen, Au-Film basierten PP erlaubt es, die theoretischen Vorhersagen mit experimentellen Ergebnissen zu vergleichen.

### 5.1 Grundlegende Betrachtungen

Während über die Degeneration aC-Film basierter PP nur wenig bekannt ist, lässt sich die elektrostatische Aufladung der metallischen Gläser auf die oxidbildenden Komponenten der Legierung zurückführen. Dies legt nahe, auf unedle Komponenten zu verzichten und filmbasierte PP aus reinen Edelmetallen zu fertigen.

Edelmetalle besitzen die höchste elektrische Leitfähigkeit aller Elemente, neigen jedoch zur Kristallisation. Um diese zu unterbinden, sind Glasbildner beizumischen, so dass die entstandene Legierung in der Regel nicht oxidationsbeständig ist. Historisch bedeutsam ist das Beispiel  $\text{Au}_{75}\text{Si}_{25}$ , dessen amorphe Struktur bereits 1960 beschrieben wurde [Klement1960]. Hier ist die Oxidation von Silicium zu Siliciumdioxid zu befürchten.

Soll die Korrosionsbeständigkeit der Edelmetalle erhalten bleiben, ist man gezwungen, auf Glasbildner zu verzichten und die Folgen der Kristallinität zu untersuchen. Obgleich die Suche nach alternativen Materialien in jüngster Zeit vermehrt zum Einsatz kristalliner PP führte, wurde ihre kristalline Struktur stets übergangen und nicht wei-



**Abbildung 5.1:** Einfluss kristalliner PP auf die Phasenkontrast-TEM. (a) Vergleichende Darstellung von PP mit amorpher und kristalliner Struktur. (b) Schematische Darstellung der Beugung an einer kristallinen HPP. Der rechts außen gelegene, aus dem entfernten PATCH  $\Delta$  hervorgegangene Strahl wird in der BFP der Objektivlinse gebeugt. Er verlässt den gestrichelten Pfad, um dem grünen Strahlengang zu folgen. Es entsteht eine Verschiebung von Bildinformation mit einem Schattenbild, das am Ort  $\blacktriangle$  statt am Ort  $\blacktriangle$  beobachtet wird.

ter berücksichtigt [Malac2012, Marko2013].

Inwiefern sich kristalline von amorphen PP unterscheiden, ist in Abbildung 5.1 (a) gezeigt. Befindet sich in der BFP der Objektivlinse eine PP mit amorpher Struktur, werden die Elektronen nicht abgelenkt. Sie durchlaufen das amorphe Material, wobei sie eine Phasenschiebung nach Gleichung (2.7) erfahren. Besteht die PP jedoch aus einem Material mit kristalliner Struktur, werden die Elektronen am Gitter gebeugt. Sie verlassen den Kristall in Form diskreter, BRAGG-beugter Strahlen, die bestimmten Scharen von Netzebenen zuzuordnen sind. Die MILLERSCHEN Indizes (000) bezeichnen den ungebeugten Strahl. Seine Amplitude und Phase bilden die komplexe Größe  $\Psi_0^O(t)$ , welche sich nach Gleichung (2.26) aus dem BLOCH-Wellen-Verfahren ergibt.  $\Psi_{g \neq 0}^O(t)$  entspricht den gebeugten Strahlen.

Anders als amorphe Materialien sind Kristalle anisotrop. Wie viele ihrer Eigenschaften, hängt auch die Phasenschiebung davon ab, in welcher Richtung die Elektronen den Kristall durchlaufen, weshalb  $\Psi_g^O(t)$  nicht nur von der Filmdicke  $t$ , sondern auch von der Orientierung  $O$  abhängig ist. Dies unterscheidet kristalline von amorphen PP, bei welchen die Filmdicke genügt, um die Phasenschiebung zu ermitteln.

Aus Abbildung 5.1 (a) wird klar, dass sich das gewohnte Verhalten amorpher PP am ehesten im ungebeugten Strahl wiederfinden lässt. Unklar bleibt der Einfluss der gebeugten Strahlen, deren Verlauf in Abbildung 5.1 (b) dargestellt ist. Dort ist die Objektelebene in Bereiche einheitlicher Größe unterteilt. Die Unterteilung in sogenannte

PATCHES erweist sich in Simulationen als nützlich. Reicht der Hauptspeicher gewöhnlicher Arbeitsplatzrechner nicht aus, um das Objekt als Ganzes zu erfassen, lassen sich die PATCHES schnell und mühelos verarbeiten. Die Unterteilung ergibt einen **zentralen** PATCH ( $\square$ ) auf der optischen Achse und **entfernte** PATCHES ( $\Delta$ ), die abseits der optischen Achse liegen. Die **direkte** Bildintensität im zentralen PATCH ( $\blacksquare$ ) bilden jene Strahlen, die den zentralen PATCH verlassen und, dem roten Strahlengang folgend, die BFP der Objektivlinse passieren, ohne an der kristallinen HPP gebeugt zu werden. Darüber hinaus bewirken solche Strahlen, die aus entfernten PATCHES stammen und, wie im grünen Strahlengang angedeutet, an der kristallinen HPP gebeugt werden, eine Verschiebung von Bildinformation in der Bildebene

$$\mathbf{d} = \lambda f \mathbf{g} \quad (5.1)$$

Der reziproke Gittervektor  $\mathbf{g}$ , um welchen die Beugung erfolgt, bestimmt Betrag und Richtung der Verschiebung  $\mathbf{d}$ , die durch den grünen Pfeil hervorgehoben ist. Die Wellenlänge  $\lambda$  und die Brennweite  $f$  treten als Faktoren auf. Es entsteht eine **indirekte** Bildintensität aus **Schattenbildern** entfernter PATCHES ( $\blacktriangle$ ), die der direkten Bildintensität im zentralen PATCH ( $\blacksquare$ ) überlagert ist. Gemeinsam ergeben sie die **gesamte** Bildintensität.

## 5.2 Simulation von kristallinen Phasenplatten: Eigenschaften und Einfluss auf die Bildentstehung

Auf Grundlage der vorangegangenen Überlegungen entstand ein Programmpaket aus selbst geschriebenen Routinen, die in der MATLAB Umgebung (THE MATHWORKS, Natick, USA) ausgeführt werden. Sie dienen der Simulation kristalliner PP, um ihre Eigenschaften und die Folgen der Kristallinität zu untersuchen.

Dieser Abschnitt beschreibt das Vorgehen bei der Simulation und enthält die daraus abzuleitenden Erkenntnisse. Ausgehend von monokristallinen PP werden die Betrachtungen auf verschieden stark texturierte, nanokristalline PP ausgedehnt. Die anfangs stark ausgeprägte Textur verschwindet allmählich, wenn im Verlauf der Diskussion immer mehr der entlang einer Vorzugsorientierung ausgerichteten Körner eine beliebige Orientierung annehmen.

### Phasenplatten mit monokristalliner Struktur

Besonders eingängig ist das Beispiel einer monokristallinen HPP. Bevor die Simulation beginnt, sind die experimentellen Gegebenheiten festzulegen. Neben Angaben, welche das Objekt und die HPP betreffen, handelt es sich dabei um geräte- und material-

spezifische Größen, die in Tabelle 5.1 angeführt sind. Die gerätespezifischen Parameter kennzeichnen das CM 200 FEG/ST, mit welchem auch die Experimente durchgeführt werden. Alle Simulationen erfolgen bei Defokus null. Der kleine Semi-Konvergenzwinkel und die hohe Kohärenz der FEG bieten beste Voraussetzungen für die Phasenkontrast-TEM. Für die Simulation wird angenommen, dass in der Objektebene ein quadratischer Bereich von  $(199,8 \mu\text{m})^2$  ausgeleuchtet ist. Dies dient der Veranschaulichung und entspricht keinesfalls den experimentellen Bedingungen, unter welchen die Beleuchtung eine kreisrunde Form besitzt. Der Bereich von  $(199,8 \mu\text{m})^2$  wird in  $(1875)^2$  einheitliche PATCHES von  $(107 \text{ nm})^2$  unterteilt, die ihrerseits wiederum  $(5438)^2$  Bildpunkte enthalten.

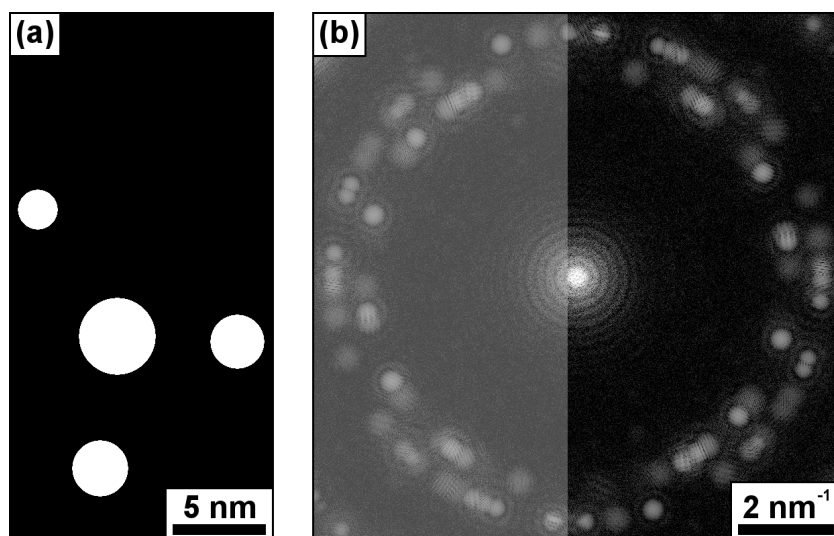
Das Objekt besteht aus Pt-Nanopartikeln, die willkürlich auf einem aC-Film angeordnet sind. Neben seiner Funktion als Trägermaterial besitzt der aC-Film eine Objektwelle, deren Phase einem weißen Rauschen entspricht. Erst dadurch werden die THON-Ringe sichtbar und die Übertragung zugänglich gemacht. Die sphärischen Pt-Nanopartikel sind 1 – 5 nm groß und haben eine kristalline Struktur. Sie liegen entweder in [001], [011] oder [111] Zonenachsen-Orientierung vor. Ein dem zentralen PATCH entnommener Ausschnitt ist in Abbildung 5.2 (a) gezeigt, wobei helle Kreise Pt-Nanopartikel andeuten und dunkle Flächen den aC-Film kennzeichnen. Die Objektwelle für dieses Modellsystem liefert das Programmpaket STEMSIM nach dem MULTISLICE-Verfahren [Rosenauer2008b].

Nanopartikel verschiedenster Materialien sind beliebte Modellsysteme für die Phasenkontrast-TEM. Zum einen sind sie groß genug, um sie mühelos in Geräten abzubilden, die nicht für die HRTEM ausgelegt sind. Zum anderen sind sie klein genug, um ihre Information bereits bei vergleichsweise hoher CUT-ON-Frequenz zu beeinflussen. Dennoch sind Nanopartikel keine schwachen Phasenobjekte im Sinne der WPOA. Vielmehr könnte man sie als schwach streuende Objekte bezeichnen, was bedeutet, dass

CM 200 FEG/ST		
U	[kV]	200
$\alpha$	[mrad]	0,2
f	[mm]	1,7
$\Delta$	[nm]	6,5
$C_s$	[mm]	1,2
z	[nm]	0,0
<b>Beleuchtung:</b>		
Simulation: Quadratisch, $(199,8 \mu\text{m})^2$		
Experiment: Rund, Radius 6,5 $\mu\text{m}$		

Element		Pt	Au
a	[nm]	0,392	0,407
M	[Å <sup>2</sup> ]	0,370	0,640

**Tabelle 5.1:** Geräte- und materialspezifische Größen für die Simulation kristalliner PP. DEBYE-Parameter  $M$  nach [Rosenauer2008a] und [Sears1991].

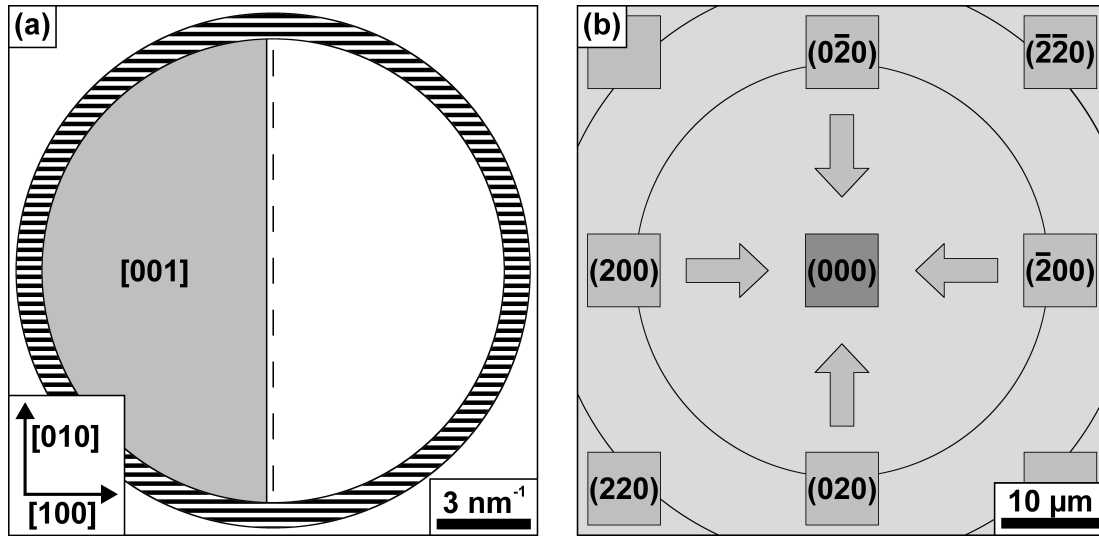


**Abbildung 5.2:** Modellsystem bestehend aus Pt-Nanopartikeln, die als Objekt für die Simulation kristalliner PP dienen. (a) Schattenriss eines Ausschnitts des zentralen PATCHES. Weiße Kreise entsprechen den Pt-Nanopartikeln, schwarze Flächen dem aC-Film. (b) Berechnetes Beugungsbild des zentralen PATCHES.

die Intensität der BRAGG-Reflexe gering ist und die Elektronen überwiegend im Nullstrahl oder in dessen unmittelbarer Umgebung vorzufinden sind. In Abbildung 5.2 (b) ist das berechnete Beugungsbild des zentralen PATCHES dargestellt. Es zeigt zwei konzentrische DEBYE-Ringe aus schwachen BRAGG-Reflexen, die durch Beugung an den  $\{111\}$  und  $\{002\}$  Netzebenen der Pt-Nanopartikel entstehen. Durch Artefakte infolge der Diskretisierung wirken die DEBYE-Ringe verwaschen. Insgesamt werden nur wenige der Elektronen von der monokristallinen HPP erfasst, welche durch die graue Fläche angedeutet ist. Da ihre Kante dem Nullstrahl nicht beliebig nahe kommt und sie nur eine Hälfte des Beugungsbildes bedeckt, passiert ein Großteil der Elektronen die BFP der Objektivlinse, ohne eine Phasenschiebung zu erfahren.

Die HPP besteht aus einem monokristallinen Au-Film. Seine Eigenschaften sind durch die Größe  $\Psi_g^O$  gegeben, die das Programmpaket BLOCH4TEM nach dem BLOCH-Wellen-Verfahren ermittelt [Mueller2009]. Neben der Filmdicke von 40 nm beeinflusst auch die Orientierung die Eigenschaften der monokristallinen HPP. Sie entspricht, wie in Abbildung 5.3 (a) dargestellt, der  $[001]$  Zonenachsen-Orientierung, so dass Elektronen, welche die BFP der Objektivlinse passieren, den Au-Film parallel zu den Seitenflächen der Au-Elementarzellen durchlaufen. Der Abstand zwischen der Kante der HPP und dem Nullstrahl ist derart gewählt, dass die CUT-ON-Frequenz  $0,2 \text{ nm}^{-1}$  beträgt. Demnach wird die Information all jener Objekte beeinflusst, die kleiner als 5 nm sind, was die Pt-Nanopartikel mit einschließt.

Ist das experimentelle Umfeld, bestehend aus Gerät, Objekt und HPP, definiert, erfolgt die Simulation. Sie ermittelt die **gesamte Bildintensität im zentralen PATCH**,



**Abbildung 5.3:** Einfluss einer monokristallinen PP auf die Bildentstehung. (a) Schematische Zeichnung einer monokristallinen, Au-Film basierten HPP in  $[001]$  Zonenachsen-Orientierung. (b) Schematische Darstellung der Bildebene. Bildinformation entfernter PATCHES wird in den zentralen PATCH verschoben. Betrag und Richtung der Verschiebung sind durch die monokristalline Struktur der HPP gegeben. Die Anordnung beitragender entfernter PATCHES entspricht den diskreten Reflexen im Beugungsbild des Au-Films. Jeder der *Reflexe* wird durch drei MILLERSCHE Indizes gekennzeichnet, wobei für die FCC-Struktur des Au-Films nur *Reflexe* mit ausschließlich geraden oder ungeraden Indizes kinematisch erlaubt sind.

die durch Überlagerung der direkten und der indirekten Bildintensität entsteht.

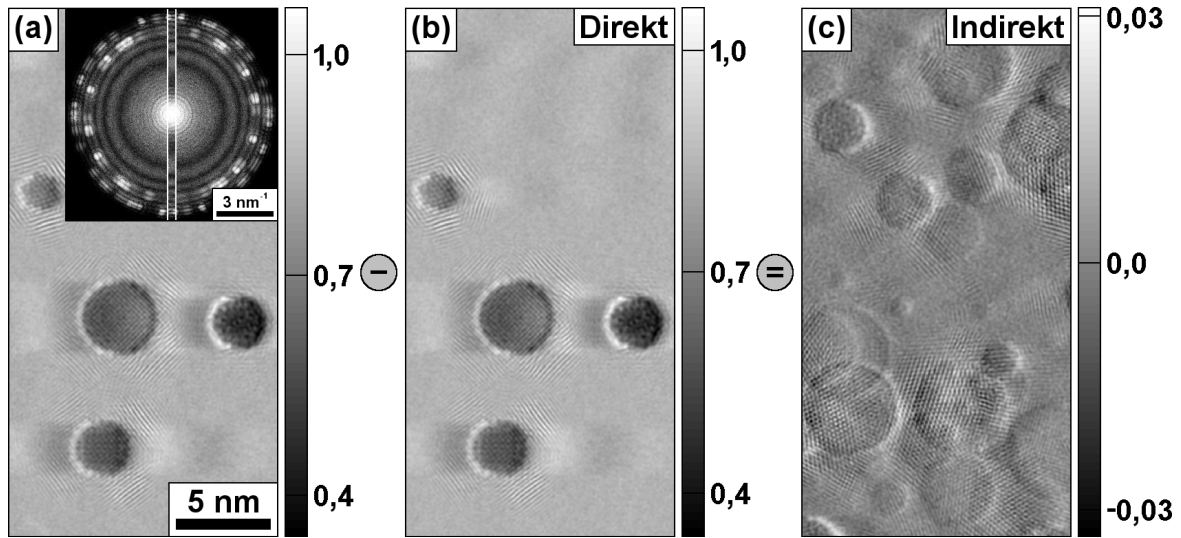
In einem ersten Schritt wird die **direkte Bildintensität** bestimmt. Sie umfasst alle Strahlen, die aus dem zentralen PATCH hervorgehen und die BFP der Objektivlinse passieren, ohne an der monokristallinen HPP gebeugt zu werden. Infolgedessen ist für die direkte Bildintensität nur die Objektwelle im zentralen PATCH von Belang. Ihre FOURIER-Transformierte entspricht dem Beugungsbild, das in der BFP der Objektivlinse durch den Au-Film modifiziert wird. Der Anteil und die Phasenschiebung der Elektronen, die nicht an der monokristallinen HPP gebeugt werden, sind durch die Größe  $\Psi_0^{[001]}$  gegeben. Sie wird allen Raumfrequenzen aufgeprägt, die der Au-Film bedeckt. Raumfrequenzen, die jenseits der Kante, innerhalb der Öffnung des Au-Films liegen, bleiben unbeeinflusst. Durch inverse FOURIER-Transformation der durch den Au-Film modifizierten Objektwelle und unter Berücksichtigung der Aberrationen des abbildenden Systems erhält man die direkte Bildwelle, aus welcher die direkte Bildintensität entsteht.

In einem zweiten Schritt wird die **indirekte Bildintensität** aus Schattenbildern bestimmt. Sie entsteht durch eine Verschiebung von Bildinformation aus entfernten PATCHES in den zentralen PATCH, wie in Abbildung 5.3 (b) gezeigt. Dort ist der zentrale PATCH dunkelgrau hinterlegt, während entfernte PATCHES durch hellgraue

Quadrate angedeutet sind. Die monokristalline HPP bewirkt eine Verschiebung von Bildinformation entlang diskreter Richtungen, die durch Pfeile gekennzeichnet sind. Beugung an Netzebenen vom Typ  $\{002\}$  erzeugt eine horizontale oder vertikale Verschiebung, wohingegen Beugung an  $\{022\}$  Netzebenen eine diagonale Verschiebung von Bildinformation verursacht. Die Anordnung entfernter PATCHES, die zur Bildintensität im zentralen PATCH beitragen, spiegelt das Beugungsbild des Au-Films wider. Beitragende entfernte PATCHES bilden *Reflexe* an Positionen, die durch Gleichung (5.1) gegeben sind. Jeder der *Reflexe* ist mit einem reziproken Gittervektor ( $\mathbf{g}' \neq \mathbf{0}$ ) verknüpft, der zu einer Verschiebung ( $\mathbf{d}' = \lambda f \mathbf{g}'$ ) führt. Weit entfernten PATCHES sind hohe MILLERSCHE Indizes zuzuordnen, weshalb ihre Beiträge nach Gleichung (2.11) eine beachtliche Dämpfung durch DEBYE-WALLER-Faktoren erfahren. Infolgedessen beschränkt sich die Simulation auf eine endliche Anzahl entfernter PATCHES in unmittelbarer Umgebung der optischen Achse. Erneut entspricht die FOURIER-Transformierte der Objektwelle in den PATCHES dem Beugungsbild, das in der BFP der Objektivlinse durch den Au-Film modifiziert wird. Wieder wird die Größe  $\Psi_{\mathbf{g}' \neq \mathbf{0}}^{[001]}$  allen Raumfrequenzen aufgeprägt, die der Au-Film bedeckt. Die monokristalline HPP schafft einheitliche Beugungsbedingungen in einer Hälfte des Beugungsbildes, wodurch breite, zusammenhängende Raumfrequenzbänder gleichermaßen gebeugt und verschoben werden. Raumfrequenzen, welche innerhalb der Öffnung des Au-Films liegen und die BFP der Objektivlinse passieren, ohne an der monokristallinen HPP gebeugt zu werden, werden entfernt und mit Nullen belegt. Sie bilden die primäre Bildintensität in entfernten PATCHES, die nicht Gegenstand der hiesigen Betrachtung ist. Durch inverse FOURIER-Transformation der durch den Au-Film modifizierten Objektwelle und unter Berücksichtigung der Aberrationen des abbildenden Systems erhält man einen Teil der indirekten Bildwelle. Sie wird in den zentralen PATCH verschoben, wo ein Teil der indirekten Bildintensität entsteht.

Die gesamte Bildwelle ergibt sich durch kohärente Überlagerung der direkten und indirekten Bildwellen. Die Bildsimulation erfolgt nach der Methode der gewichteten Defokusserie (Abschnitt 2.3.6) unter Berücksichtigung der nichtlinearen Bildentstehung (Abschnitt 2.3.5). Ausschnitte der direkten, der indirekten und der gesamten Bildintensität bei Defokus null sind in Abbildung 5.4 dargestellt. Helle und dunkle Säume, welche die Pt-Nanopartikel umgeben, sind auf das nicht-zentrosymmetrische Konzept der monokristallinen HPP zurückzuführen. Es entsteht der für die HTEM charakteristische DIC, der in horizontaler Richtung, senkrecht zu der Kante des Au-Films verläuft.

Insgesamt passiert ein Großteil der Elektronen die BFP der Objektivlinse, ohne an der monokristallinen HPP gebeugt zu werden. Zum einen stehen bei Raumfrequenzen, die der Au-Film bedeckt, kaum Elektronen zur Beugung bereit. Einlaufende Elektronen, welche auf die schwach streuenden Pt-Nanopartikel treffen, sind im Nullstrahl

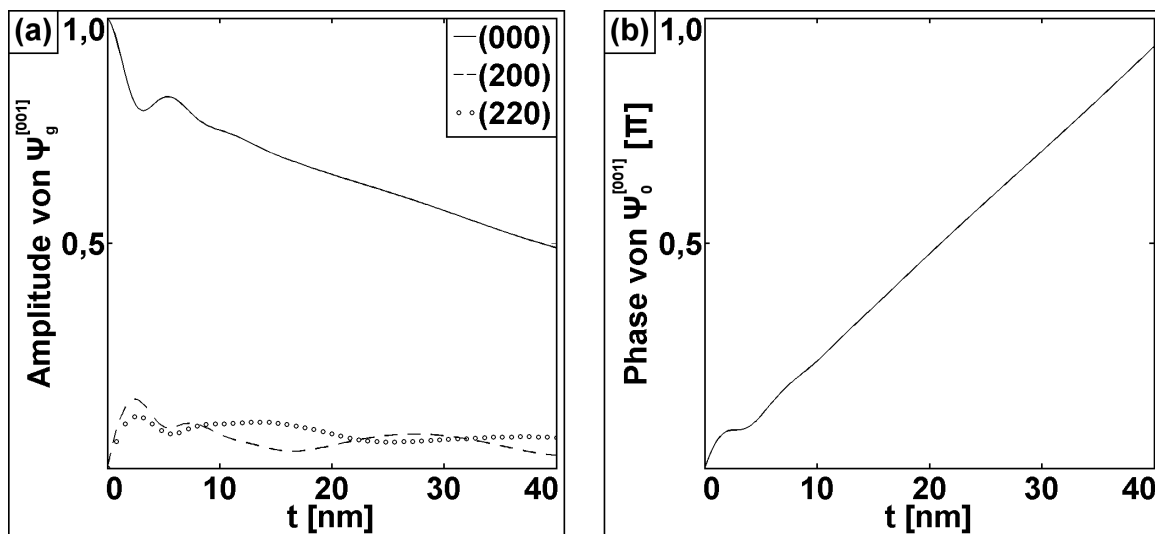


**Abbildung 5.4:** Simulation des Einflusses einer monokristallinen PP in der Phasenkontrast-TEM. Ausschnitt der berechneten Bildintensität im zentralen PATCH bei Defokus null. Das Objekt, bestehend aus Pt-Nanopartikeln auf einem aC-Film, wird mittels einer monokristallinen, Au-Film basierten HPP in [001] Zonenachsen-Orientierung abgebildet. (a) Gesamte Bildintensität und deren Diffraktogramm. (b) Dominierende direkte Bildintensität, die aus ungebeugten Strahlen entsteht. (c) Schwache indirekte Bildintensität aus Schattenbildern, die von gebeugten Strahlen stammen. Hervorzuheben sind die verschiedenen Graustufenskalen für die Bildintensität rechts neben den Abbildungen.

oder in dessen unmittelbarer Umgebung vorzufinden und werden nicht von der monokristallinen HPP erfasst. Zum anderen durchlaufen viele Elektronen den Au-Film, ohne gebeugt zu werden. Dies bedeutet, dass die Amplitude von  $\Psi_0^{[001]}$  jene von  $\Psi_{g \neq 0}^{[001]}$  bei weitem übersteigt. In Abbildung 5.5 (a) ist die Amplitude des Nullstrahls  $\Psi_0^{[001]}$  sowie die Amplitude der (200) und (220) BRAGG-Reflexe gezeigt. Während die Filmstärke von null auf 40 nm steigt und der Nullstrahl allmählich an Intensität verliert, verbleibt die Intensität der gebeugten Strahlen auf einem konstant niederen Niveau. Demnach liefert die direkte Bildintensität den dominierenden und die indirekte Bildintensität einen vergleichsweise schwachen Beitrag zur gesamten Bildintensität.

Für die direkte Bildintensität (Abbildung 5.4 (b)) ist nur die Objektwelle im zentralen PATCH von Belang. Folglich zeigt sie nur solche Pt-Nanopartikel, die sich im zentralen PATCH befinden (vgl. Abbildung 5.2 (a)). Subtrahiert man die direkte Bildintensität von der gesamten Bildintensität (Abbildung 5.4 (a)), erhält man die indirekte Bildintensität (Abbildung 5.4 (c)). Sie zeigt Schattenbilder von Pt-Nanopartikeln, die in entfernten PATCHES liegen und deren Bilder durch Beugung in den zentralen PATCH verlagert werden. Die Ursache, weshalb die Pt-Nanopartikel als solche erkennbar sind, liegt in der monokristallinen Struktur der HPP begründet. Zum einen werden breite, zusammenhängende Raumfrequenzbänder gebeugt und verschoben, wodurch eine um-





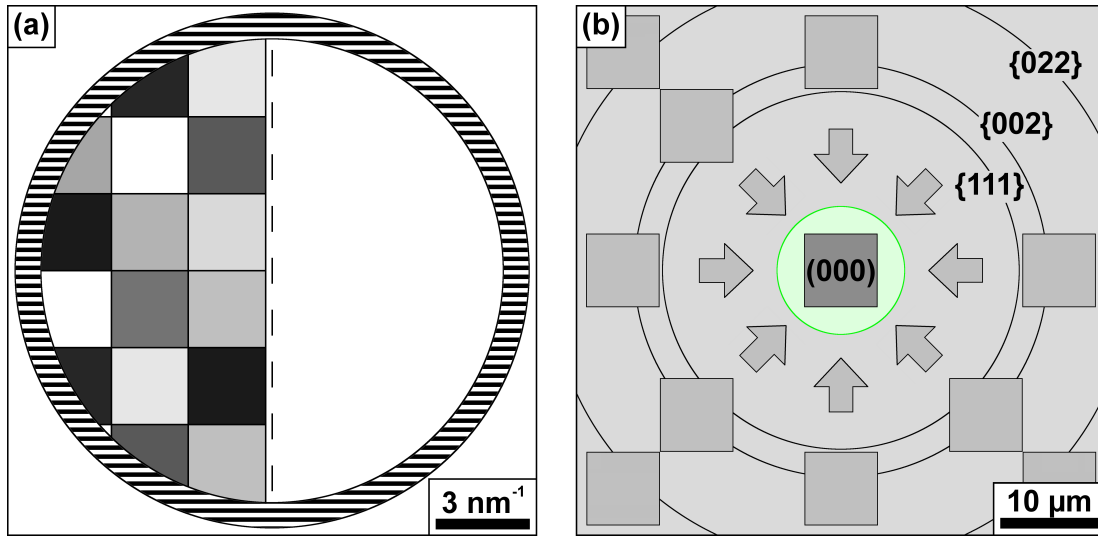
**Abbildung 5.5:** Amplitude und Phase ungebeugter und gebeugter Strahlen in Abhängigkeit von der Filmdicke einer monokristallinen, Au-Film basierten HPP in [001] Zonenachsen-Orientierung. (a) Amplitude der Größe  $\Psi_0^{[001]}$  (Nullstrahl),  $\Psi_{(200)}^{[001]}$  und  $\Psi_{(220)}^{[001]}$  (gebeugte Strahlen). (b) Phase der Größe  $\Psi_0^{[001]}$ .

fassende Verschiebung von Bildinformation entsteht. Zum anderen ist die Anzahl beitragerender entfernter PATCHES gering, weshalb ihre überlagerten Schattenbilder keinen diffusen Hintergrund bilden.

In Abbildung 5.4 ist die indirekte Bildintensität schwach, so dass die direkte Bildintensität aus ungebeugten Strahlen dominiert. Strahlen, welche die BFP passieren, ohne an der monokristallinen HPP gebeugt zu werden, bestimmen nicht nur die Bildintensität, sondern auch die Phasenschiebung. Die Phase der Größe  $\Psi_0^{[001]}$ , welche die ungebeugten Strahlen beschreibt, lässt sich Abbildung 5.5 (b) entnehmen. Demnach ist für den Au-Film von 40 nm Dicke eine Phasenschiebung von nahezu  $\pi$  zu erwarten. Erwartungsgemäß besteht das Diffraktogramm in Abbildung 5.4 (a) aus zwei Bereichen mit komplementärer Übertragung. Vertikale Linien, die den Verlauf der Kante andeuten, schließen einen schmalen Streifen ein. Innerhalb des Streifens erfolgt keine Phasenschiebung durch den Au-Film. Hier gilt die sinusförmige PCTF der CTEM. Außerhalb des Streifens beginnt der Einfluss der monokristallinen HPP. Dort gilt die kosinusförmige PCTF der HTEM. Verschobene THON-Ringe in beiden Bereichen belegen den komplementären Verlauf von Sinus und Kosinus.

### Phasenplatten mit nanokristalliner Struktur

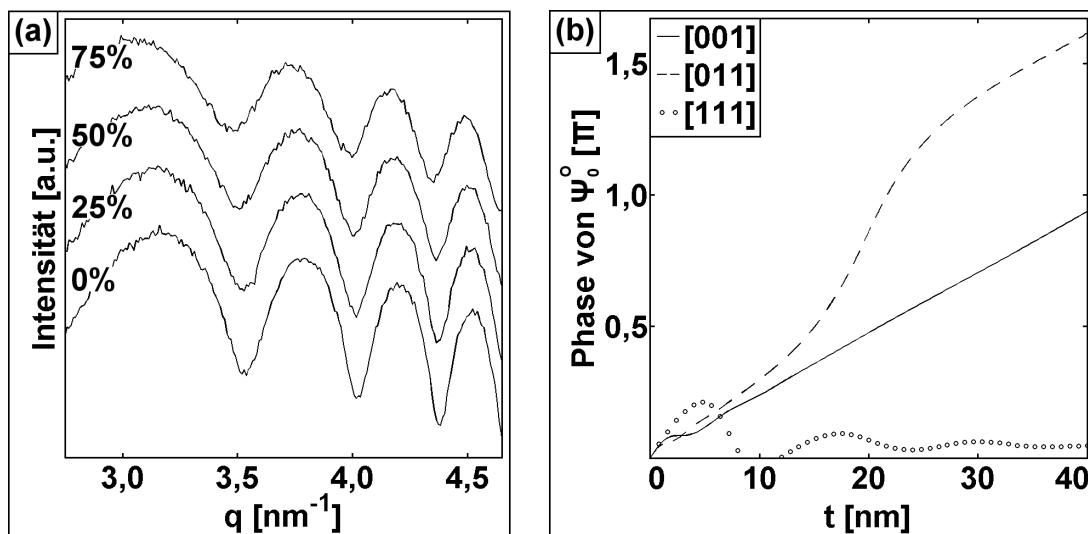
Etwas allgemeiner ist das Beispiel einer texturierten, nanokristallinen, Au-Film basierten HPP. Für die Modellierung wird angenommen, dass der nanokristalline Au-Film aus kubischen Au-Körnern mit 40 nm Dicke und  $(40 \text{ nm})^2$  Grundfläche besteht, wie in Abbildung 5.6 (a) gezeigt. Dort sind Au-Körner unterschiedlicher Orientierung



**Abbildung 5.6:** Einfluss einer nanokristallinen PP auf die Bildentstehung. (a) Schematische Zeichnung einer texturierten, nanokristallinen, Au-Film basierten HPP. (b) Schematische Darstellung der Bildebene. Beugung an Au-Körnern des Au-Films verursacht eine radial nach innen gerichtete Verschiebung von Bildinformation. Beitragende entfernte PATCHES liegen auf konzentrischen DEBYE-Ringen, wie sie in Beugungsbildern von nanokristallinen Strukturen auftreten.

durch Quadrate in verschiedenen Graustufen angedeutet. Der Großteil der Au-Körner ist entlang der  $[001]$  Zonenachsen-Orientierung ausgerichtet, so dass der Au-Film eine stark ausgeprägte  $[001]$  Textur besitzt. Die übrigen Au-Körner sind beliebig ausgerichtet, wobei ihre Orientierung in einem zweistufigen Prozess festgelegt wird. In einem ersten Schritt wird jedem der Au-Körner eine Zonenachsen-Orientierung mit willkürlichen MILLERSCHEN Indizes von  $[\bar{10},\bar{10},\bar{10}]$  bis  $[10,10,10]$  zugewiesen. In einem zweiten Schritt wird jedes der Au-Körner um bis zu  $5^\circ$  in eine beliebige Richtung aus der Zonenachsen-Orientierung verkippt. Die azimuthale Orientierung der Au-Körner ist ebenfalls willkürlich gewählt. Unterschiedliche Orientierungen oder Abweichungen von der Zonenachsen-Orientierung beruhen nicht zwingend auf der nanokristallinen Struktur und den Au-Körnern selbst, sondern können auch auf eine eventuell vorhandene Wölbung des Au-Films zurückzuführen sein.

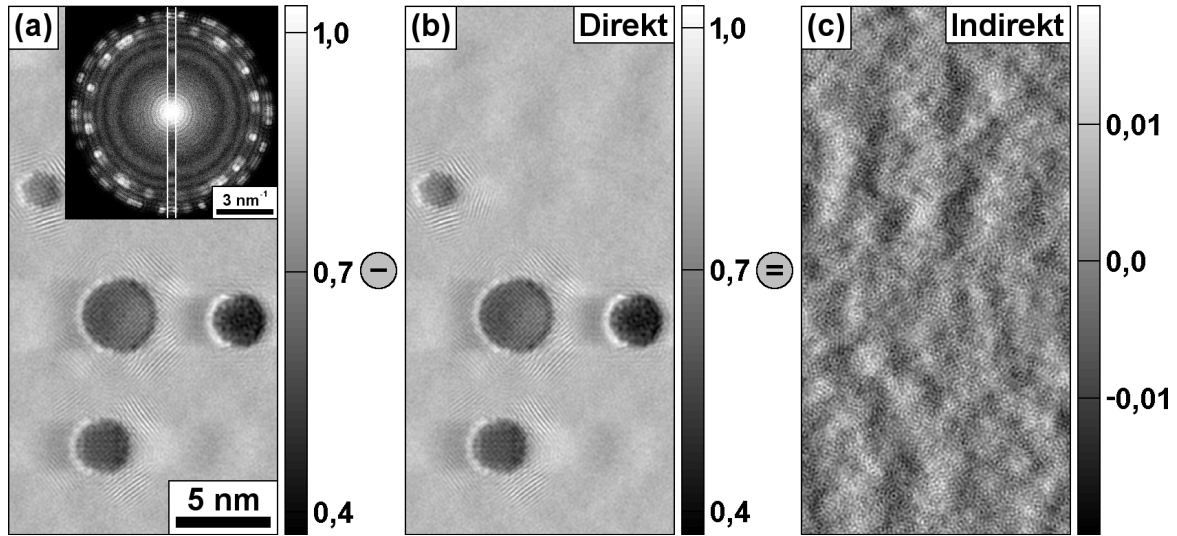
Die texturierte, nanokristalline HPP bewirkt eine radial isotrope Beugung, wodurch eine radial isotrope Verschiebung von Bildinformation entsteht, wie in Abbildung 5.6 (b) dargestellt. Entfernte PATCHES, die zur Bildintensität im zentralen PATCH beitragen, bilden konzentrische Ringe in Analogie zu den DEBYE-Ringen im Beugungsbild des Au-Films. Ihre Radien sind durch Gleichung (5.1) gegeben. Jeder der beitragenden entfernten PATCHES ist mit einem bestimmten Au-Korn verknüpft, das sich in einer geeigneten Orientierung befindet. Beugung an diesem Au-Korn erzeugt eine radial nach innen gerichtete Verschiebung, die durch Pfeile gekennzeichnet ist. Die Ausdehnung des Beugungsbildes in der BFP der Objektivlinse beträgt einige zehn



**Abbildung 5.7:** Einfluss verschieden stark texturierter, nanokristalliner PP auf die Phasenkontrast-TEM. (a) PCTF auf Basis von simulierten Aufnahmen bei Defokus null unter der Annahme, dass 0, 25, 50 oder 75 % der Au-Körner eine beliebige Orientierung besitzen. Zur Veranschaulichung sind die Kurven versetzt dargestellt. (b) Phasenschiebung durch drei Au-Körner in [001], [011] oder [111] Zonenachsen-Orientierung in Abhängigkeit von der Filmdicke.

Mikrometer, so dass es leicht einige hunderttausend Au-Körner bedeckt. Auf einzelne Au-Körner entfallen kleinste Ausschnitte des Raumfrequenzspektrums, weshalb nur vereinzelte Raumfrequenzen gebeugt und verschoben werden.

Inwiefern Au-Körner unterschiedlicher Orientierung die Bildentstehung beeinflussen, zeigt eine Serie von Simulationen, in welcher die [001] Textur schrittweise reduziert wird. Während der Anteil der Au-Körner in [001] Zonenachsen-Orientierung allmählich abnimmt, steigt jener der beliebig orientierten Au-Körner sukzessive an. Für jede der verschieden stark texturierten, nanokristallinen HPP erfolgt die Bildsimulation bei Defokus null. Das Diffraktogramm der simulierten Aufnahmen enthält die PCTF der HTEM, deren Intensitätsprofil durch radiale Mittelung in Bereichen oberhalb der CUT-ON-Frequenz gewonnen wird. Die den simulierten Aufnahmen entnommene PCTF ist in Abbildung 5.7 (a) gezeigt, wobei sich 0, 25, 50 oder 75 % der Au-Körner in einer beliebigen Orientierung befinden. Der Kurvenverlauf ähnelt dem einer Schwingung mit Minima und Maxima, die dunklen und hellen THON-Ringen entsprechen. Auffallend ist, dass die Schwingungsamplitude eine umso stärkere Dämpfung erfährt, je mehr der Au-Körner eine beliebige Orientierung besitzen. Obgleich das in Abbildung 5.7 (a) beobachtete Verhalten an die einhüllende Funktion der PCTF erinnert, ist ein Vergleich mit den Folgen partieller Kohärenz nicht zutreffend. Zwar entsteht die in Abbildung 5.7 (a) beobachtete Dämpfung ebenfalls infolge begrenzter Kohärenz, jedoch beruht diese nicht auf den Instabilitäten des abbildenden Systems, sondern darauf, dass Au-Körner unterschiedlicher Orientierung verschiedene Phasenschiebungen erzeugen. Die



**Abbildung 5.8:** Simulation des Einflusses einer nanokristallinen PP in der Phasenkontrast-TEM. Ausschnitt der berechneten Bildintensität im zentralen PATCH bei Defokus null. Das Objekt wird mittels einer texturierten, nanokristallinen, Au-Film basierten HPP abgebildet, wobei 50 % der Au-Körner eine beliebige Orientierung besitzen. (a) Gesamte Bildintensität und deren Diffraktogramm. (b) Dominierende direkte Bildintensität. (c) Schwache indirekte Bildintensität aus Schattenbildern, die zu einem diffusen Hintergrund verschmelzen.

von drei Au-Körnern in [001], [011] oder [111] Zonenachsen-Orientierung hervorgerufene Phasenschiebung ist in Abbildung 5.7 (b) dargestellt. Abhängig davon, in welcher Richtung die Elektronen die Au-Körner durchlaufen, kann die Phase der Größe  $\Psi_0^O$  verschwinden oder mehrere  $\pi$  betragen. Demnach verursachen die beliebig orientierten Au-Körner einer schwach texturierten, nanokristallinen HPP ein Phasenrauschen, das die Kohärenz begrenzt und sich als Dämpfung der PCTF manifestiert.

Ausschnitte der Bildintensität bei Defokus null sind in Abbildung 5.8 gezeigt, wobei sich 50 % der Au-Körner in einer beliebigen Orientierung befinden. Erneut erhält man die indirekte Bildintensität (Abbildung 5.8 (c)), indem man die direkte Bildintensität (Abbildung 5.8 (b)) von der gesamten Bildintensität (Abbildung 5.8 (a)) subtrahiert. Wieder ist die indirekte Bildintensität schwach, da bedingt durch die schwach streuenden Pt-Nanopartikel nur wenige Elektronen auf den Au-Film treffen, von welchen noch weniger tatsächlich an den Au-Körnern gebeugt werden. Die Anzahl beitragender entfernter PATCHES ist hoch, weshalb ihre überlagerten Schattenbilder einen diffusen Hintergrund bilden. Unterstützt wird die diffuse Beschaffenheit des Hintergrunds dadurch, dass nur vereinzelte Raumfrequenzen gebeugt und verschoben werden, wodurch nur schemenhafte Bilder der Pt-Nanopartikel entstehen. Die Eigenschaften der texturierten, nanokristallinen HPP werden durch den Großteil der Au-Körner in [001] Zonenachsen-Orientierung bestimmt. Ihre Phasenschiebung entspricht der durchgezogenen Linie in Abbildung 5.7 (b), wonach für Au-Körner von 40 nm Dicke eine

Phasenschiebung von nahezu  $\pi$  zu erwarten ist. Erwartungsgemäß besteht das Diffraktogramm in Abbildung 5.8 (a) aus zwei Bereichen mit komplementärer Übertragung.

## 5.3 Experimente mit kristallinen Phasenplatten: Überprüfung der Theorie

In diesem Abschnitt wird die Herstellung einer texturierten, nanokristallinen, Au-Film basierten HPP beschrieben, die es erlaubt, das in den Abschnitten 5.1 und 5.2 entwickelte Modell hinsichtlich seiner Richtigkeit zu überprüfen. Die Charakterisierung liefert alle wesentlichen Informationen, die erforderlich sind, um theoretische Vorhersagen bezüglich der Eigenschaften der Au-Film basierten HPP zu machen. Erste Anwendungen zeigen dann, ob diese Vorhersagen zutreffend sind.

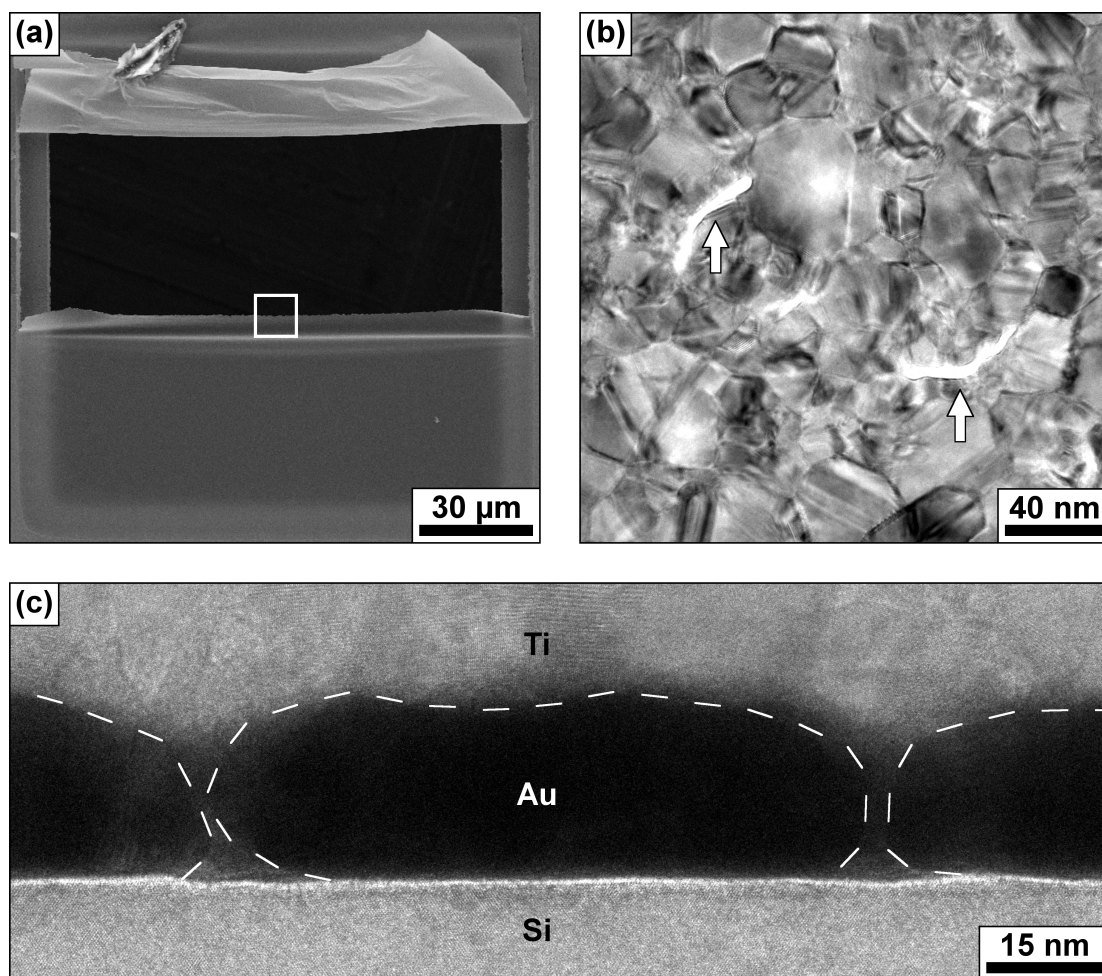
### Herstellung

Die Herstellung einer texturierten, nanokristallinen, Au-Film basierten HPP folgt denselben Abläufen, die sich für Schichten aus Kohlenstoff oder aus metallischen Gläsern bewährt haben. Im Vorfeld der Abscheidung werden die Glimmer-Substrate mit einer Lösung aus Spülmittel behandelt, um das Abflottieren der im Elektronenstrahlverdampfer aufgetragenen Au-Schicht zu erleichtern. Im Anschluss an das Abflottieren und den Transfer auf Kupfer-Netze erfolgt eine Plasma-Reinigung, um die Rückstände des Spülmittels zu entfernen. Im Verlauf der Strukturierung werden einzelne Maschen mit einer rechteckigen Öffnung versehen. In Abbildung 5.9 (a) ist zu erkennen, dass die nanokristalline Au-Schicht unter einer erheblichen Eigenspannung steht, die über das starre Gefüge aus Au-Körnern nicht abgebaut werden kann. Insbesondere in den Ecken der Öffnung entstehen Risse, die zu einer Wölbung im Bereich der Kante führen. Dennoch bleibt eine ebene, weiß umrandete Region bestehen, die als HPP für die HTEM genügt.

### Charakterisierung

Die Charakterisierung gibt wichtige Hinweise auf die strukturelle Beschaffenheit der Au-Schicht. Abbildung 5.9 (b) zeigt eine plan-view TEM-Aufnahme der von einem Glimmer-Substrat abgelösten Au-Schicht. Die Au-Körner von 20 – 50 nm Größe bilden ein poröses Gefüge, wobei einzelne Poren durch Pfeile gekennzeichnet sind.

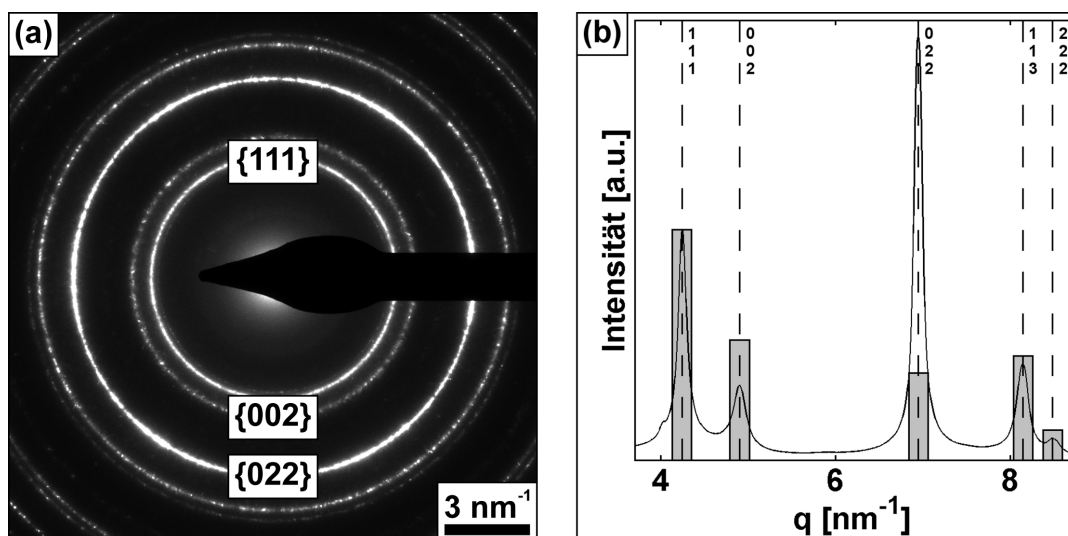
Wichtigste Eigenschaft filmbasierter PP ist die Filmdicke. Aufschluss über die Filmdicke geben Querschnittsproben der Au-Schicht auf Silicium-Substraten, die gemeinsam mit den Glimmer-Substraten in den Elektronenstrahlverdampfer eingebracht wurden. Abbildung 5.9 (c) zeigt eine cross-section TEM-Aufnahme der auf ein Silicium-Sub-



**Abbildung 5.9:** Herstellung und Charakterisierung der Au-Film basierten HPP. (a) REM-Aufnahme der mit einer Öffnung versehenen Masche. (b) TEM-Aufnahme der Au-Schicht in der Draufsicht und (c) im Querschnitt.

strat aufgetragenen Au-Schicht. Die Au-Schicht verläuft mittig, wobei einzelne Au-Körner durch gestrichelte Linien umrandet sind. Unebenheiten und Vertiefungen im Bereich der Korngrenzen verleihen der Au-Schicht eine Topografie, so dass ihre Dicke um  $21 (\pm 2)$  nm schwankt.

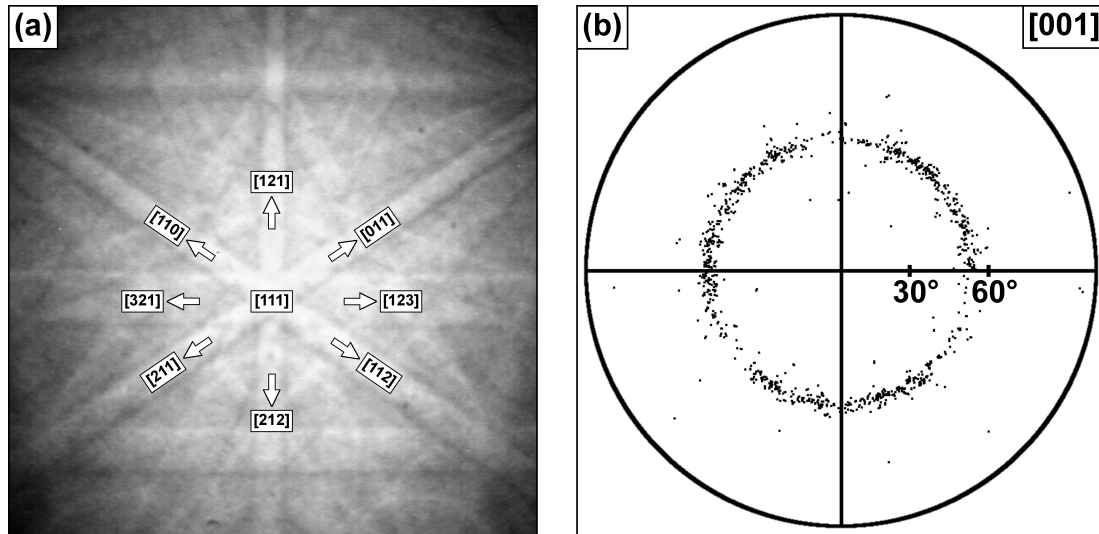
Neben der Filmdicke beeinflusst auch die Orientierung der Au-Körner die Eigenschaften der Au-Film basierten HPP. Zugang zur Orientierung bietet die Elektronenbeugung. Abbildung 5.10 (a) zeigt das Beugungsbild der von einem Glimmer-Substrat abgelösten Au-Schicht. Kennzeichnend für die nanokristalline Struktur sind die konzentrischen DEBYE-Ringe, aus deren Intensitätsprofil Erkenntnisse über die Orientierung der Au-Körner gewonnen werden können. In Abbildung 5.10 (b) ist das radial gemittelte Intensitätsprofil (schwarze Linie) berechneten Werten (graue Balken) gegenübergestellt. Die mit dem Programmpaket JEMS berechneten Werte werden als POWDER-PATTERN bezeichnet, da der Berechnung zugrunde liegt, dass alle Orientierungen, ähnlich einem Pulver, zu gleichen Anteilen vertreten sind [Stadelmann1987]. Weichen das gemessene



**Abbildung 5.10:** Charakterisierung der Au-Film basierten HPP mittels Elektronenbeugung. (a) Beugungsbild der Au-Schicht. (b) Vergleich der gemessenen (schwarze Linie) und berechneten (graue Balken) Intensitätsprofile der DEBYE-Ringe. Die berechneten Werte des POWDER-PATTERN sind auf den  $\{111\}$  DEBYE-Ring normiert.

Intensitätsprofil und die berechneten Werte voneinander ab, liegt eine Textur vor. In Abbildung 5.10 (b) deuten sowohl der markante  $\{022\}$  als auch der schwache  $\{002\}$  DEBYE-Ring auf eine ausgeprägte  $[111]$  Textur hin. Demnach ist der Großteil der Au-Körner entlang der  $[111]$  Zonenachsen-Orientierung ausgerichtet, in welcher die Reflexe vom Typ  $\{022\}$  eine sechszählige Symmetrie besitzen und die Reflexe vom Typ  $\{002\}$  nicht auftreten.

Beugungsbilder wie in Abbildung 5.10 (a) entstehen durch die Beugung an zahlreichen Au-Körnern, weshalb die DEBYE-Ringe eine kumulierte Information darstellen. Bei der Rückstreuелектроненбеугung (EBSD) wird der fokussierte Strahl eines REM (CARL ZEISS AG, Oberkochen, Deutschland / GEMINI 1530) eingesetzt, um eine selektive Information zu erhalten und die Orientierung einzelner Au-Körner zu ermitteln. Die EBSD beruht auf einem zweistufigen Prozess, wobei die Elektronen zunächst inelastisch und dann elastisch in der Au-Schicht gestreut werden. Dabei entstehen charakteristische KIKUCHI-Linien wie in Abbildung 5.11 (a), aus deren Verlauf Rückschlüsse auf die Orientierung des Au-Korns gezogen werden können. Dazu wird die Anordnung der KIKUCHI-Linien von einem Detektor erfasst und mit einer Datenbank abgeglichen (OXFORD INSTRUMENTS, Abingdon, England / CHANNEL 4), ehe der fokussierte Strahl zum nächsten Au-Korn geführt wird. Hierbei sind der EBSD durch den endlichen Strahldurchmesser und das Wechselwirkungsvolumen der Elektronen in der Au-Schicht Grenzen gesetzt, weshalb das Verfahren für die kleineren Au-Körner versagt. Nichtsdestotrotz entstehen für die größeren Au-Körner scharfe KIKUCHI-Linien, die bei einer Beschleunigungsspannung von 30 kV den höchsten Kontrast besitzen



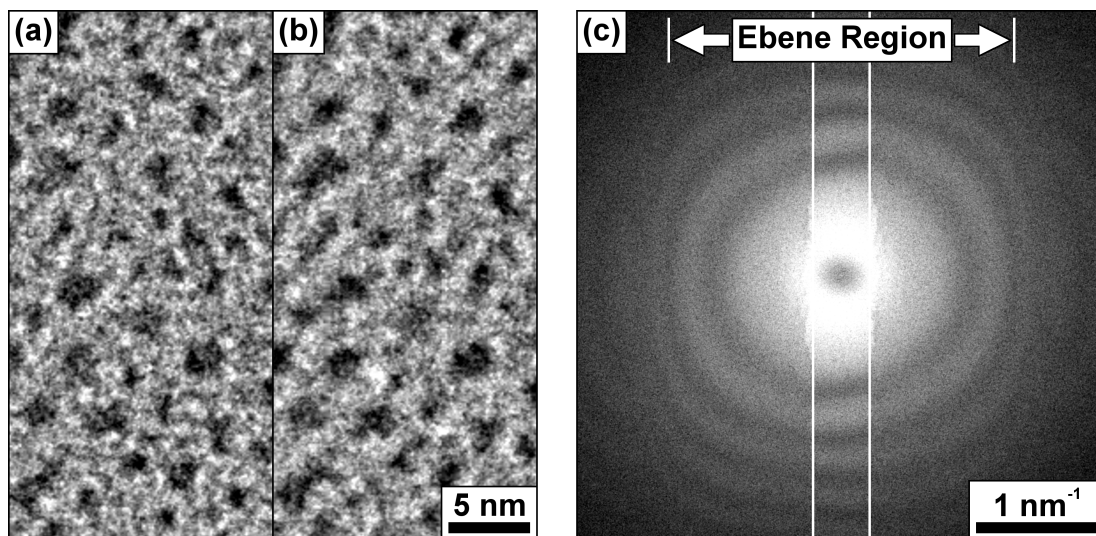
**Abbildung 5.11:** Charakterisierung der Au-Film basierten HPP mittels EBSD. (a) KIKUCHI-Linien am Beispiel von Silicium, das zur Kalibrierung des EBSD-Systems dient. (b) [001] Polfigur aus EBSD-Messungen an einzelnen Au-Körnern.

und am deutlichsten hervortreten, wenn sich die Au-Schicht auf dem Glimmer-Substrat befindet. Abbildung 5.11 (b) veranschaulicht die Orientierung einzelner Au-Körner anhand einer Polfigur, in deren Ursprung die [001] Zonenachsen-Orientierung liegt. Die Orientierung einzelner Au-Körner ist durch Punkte angedeutet, die kreisförmig angeordnet sind. Ihr gehäuftes Auftreten entlang eines Kreises weist auf eine ausgeprägte [111] Textur hin. Demnach liegt der Großteil der Au-Körner in der [111] Zonenachsen-Orientierung vor, die mit der [001] Zonenachsen-Orientierung einen Winkel von  $55^\circ$  einschließt.

## Anwendung

Aufschluss über die Eigenschaften filmbasierter PP gibt das Diffraktogramm. Daher wird die Au-Film basierte HPP in die BFP der Objektivlinse eingebracht, um das Objekt, bestehend aus Pt-Nanopartikeln auf einem aC-Film, abzubilden. Die Pt-Nanopartikel sind  $2 - 3 \text{ nm}$  groß. Abbildung 5.12 (a) und (b) zeigen eine konventionelle Aufnahme ohne HPP und eine Phasenkontrast-Aufnahme mit HPP von derselben Probenstelle. Bis auf eine leichte Unschärfe, scheint die Bildentstehung kaum durch die nanokristalline Struktur der Au-Schicht beeinträchtigt zu sein. Abbildung 5.12 (c) zeigt das Diffraktogramm der Phasenkontrast-Aufnahme. Pfeile kennzeichnen diejenigen Raumfrequenzen, die der ebenen, weiß umrandeten Region in Abbildung 5.9 (a) zuzuordnen sind. THON-Ringe entstehen nur innerhalb der ebenen Region, wohingegen sie außerhalb infolge der Wölbung der Au-Schicht rasch verblassen. Vertikale Linien markieren die Kante der HPP, die bei  $0,25 \text{ nm}^{-1}$  verläuft. THON-Ringe, die im Bereich der Kante beinahe nahtlos aneinander anschließen, sprechen für eine verschwindende Phasenschiebung.





**Abbildung 5.12:** Anwendung der Au-Film basierten HPP. (a) Konventionelle TEM-Aufnahme von Pt-Nanopartikeln auf einem aC-Film. (b) Phasenkontrast-Aufnahme von derselben Probenstelle. (c) Diffraktogramm von der Phasenkontrast-Aufnahme.

## 5.4 Diskussion

Die verschwindende Phasenschiebung in Abbildung 5.12 (c) erscheint plausibel, sofern zu ihrem Verständnis das in den Abschnitten 5.1 und 5.2 entwickelte Modell herangezogen wird. Die Eigenschaften der Au-Film basierten HPP werden durch die [111] Textur bestimmt. Befindet sich der Großteil der Au-Körner in [111] Zonenachsen-Orientierung, entspricht die Phasenschiebung der gepunkteten Linie in Abbildung 5.7 (b), die über einen weiten Bereich der Filmdicke nahe null verläuft. Demnach ist unabhängig davon, ob die Filmdicke aus einem einzelnen Au-Korn oder einem Stapel mehrerer Au-Körner besteht, eine verschwindende Phasenschiebung zu erwarten.

Vertikale Linien, die in Abbildung 5.12 (c) den Verlauf der Kante andeuten, schließen einen schmalen Streifen ein. Innerhalb des Streifens erfolgt die gewohnte Dämpfung der PCTF infolge der partiellen Kohärenz. Außerhalb des Streifens treten weitere dämpfende Faktoren zur einhüllenden Funktion hinzu. Das Ergebnis ist eine umso stärkere Dämpfung der PCTF, die auf zwei Ursachen beruht. Zum einen ist die Anzahl der Elektronen, die zur direkten Bildintensität beitragen, um diejenigen Strahlen reduziert, die an der Au-Film basierten HPP gebeugt werden. Zum anderen begrenzen das Phasenrauschen der beliebig orientierten Au-Körner und die inelastische Streuung in der Au-Schicht die Kohärenz, was sich als Dämpfung der PCTF manifestiert. Inelastisch gestreute Elektronen sind nicht regulär an der Bildentstehung beteiligt, sondern bilden einen diffusen Hintergrund, welcher der kohärenten Bildintensität überlagert ist. Beide, die elastische und die inelastische Streuung, neigen dazu, mit der Ordnungszahl zuzunehmen, weshalb die Au-Film basierte HPP nicht die besten Voraussetzungen für die Phasenkontrast-TEM bieten mag [Danev2001a]. Dennoch lässt sich anhand der

Au-Schicht ein allgemeines Verständnis erlangen, das leicht auf beliebige kristalline Materialien übertragen werden kann.

Da die Phasenschiebung stark von der Orientierung abhängig ist, scheint es zunächst gewagt, der ebenen, weiß umrandeten Region in Abbildung 5.9 (a) eine absolute Planheit zu unterstellen. Sollten dennoch leichte Unebenheiten vorhanden sein, so geht aus Abbildung 5.12 (c) hervor, dass diese vernachlässigbar sind. Bei näherer Betrachtung der THON-Ringe zeigt sich, dass diese nur innerhalb der ebenen Region auftreten, wohingegen sie außerhalb rasch verblassen. Das abrupte Verschwinden der THON-Ringe ist auf die Wölbung der Au-Schicht zurückzuführen, wodurch verschiedenste Orientierungen und Phasenschiebungen entstehen. Das Ergebnis ist ein Phasenrauschen, das die Kohärenz zerstört und die THON-Ringe verblassen lässt. Darüber hinaus steigt die Filmdicke in gewölbten Bereichen an. Wären innerhalb der ebenen Region nennenswerte Unebenheiten vorhanden, würden auch dort die THON-Ringe verschwinden.

Grundlegende Betrachtungen in den Abschnitten 5.1 und 5.2 haben ergeben, dass infolge der nanokristallinen Struktur der Au-Schicht ein diffuser Hintergrund aus Schattenbildern entsteht. Jedoch lässt sich das Auftreten von Schattenbildern durch geschickte Beleuchtung vermeiden, weshalb in Abbildung 5.12 (b) kein diffuser Hintergrund zu erkennen ist. Der Grundgedanke besteht darin, durch eine geeignete Kondensorapertur diejenigen entfernten PATCHES von der Beleuchtung auszuschließen, die zur Bildintensität im zentralen PATCH beitragen. In Abbildung 5.6 (b) kennzeichnet der grüne Kreis die beleuchtete Fläche. Unter den vorherrschenden experimentellen Bedingungen hat die Beleuchtung eine kreisrunde Form, wobei ihr Radius  $6,5\text{ }\mu\text{m}$  beträgt. Entfernte PATCHES, die zur Bildintensität im zentralen PATCH beitragen, bilden konzentrische *DEBYE-Ringe*, von welchen der innerste einen Radius von  $18\text{ }\mu\text{m}$  besitzt. Infolgedessen liegen alle beitragenden entfernten PATCHES außerhalb der beleuchteten Fläche, weshalb ihre Schattenbilder verschwinden und kein diffuser Hintergrund entsteht.

Durch das Verständnis kristalliner PP, erschließt sich mit den Metallen eine neue Materialklasse in der Phasenkontrast-TEM. Während aC-Film basierte PP zu einer elektrostatischen Aufladung neigen, bieten Metall-Filme eine hohe elektrische Leitfähigkeit und Stabilität. Obwohl auch für Edelmetalle eine elektrostatische Aufladung nicht gänzlich auszuschließen ist [Buijsse2011], deuten vergleichbare Experimente mit aC-Film basierten PP auf einen leichten Vorteil der Metall-Filme hin: In Abbildung 3.8 wurden für aC-Film basierte PP erste Zeichen einer elektrostatischen Aufladung beobachtet, sobald die CUT-ON-Frequenz einen Wert von  $0,4\text{ nm}^{-1}$  unterschritt. Demgegenüber wird in Abbildung 5.12 (c) die Kante der Au-Film basierten PP bis auf  $0,25\text{ nm}^{-1}$  an den Nullstrahl angenähert, ohne dass eine nennenswerte Verzeichnung der THON-Ringe entsteht. Darüber hinaus können oxidationsbeständige Edelmetalle der Plasma-Reinigung unterzogen werden, wohingegen aC-Film basierte PP nur bedingt zur Plasma-Reinigung geeignet sind.

Insgesamt stellen stark texturierte, nanokristalline PP einen vielversprechenden Ansatz für die Phasenkontrast-TEM dar. Zum einen verursachen die Au-Körner in Vorzugsorientierung eine einheitliche Phasenschiebung. Zum anderen verschmelzen die Schattenbilder zu einem diffusen Hintergrund, der keine Fehlschlüsse durch falsch gedeutete Kontraste zulässt. Beide Extreme, monokristalline und schwach texturierte, nanokristalline PP, führen entweder zu Schattenbildern mit missverständlichen Kontrasten oder mindern die Kohärenz, was sich als Dämpfung der PCTF manifestiert. Dennoch können sich monokristalline PP bei kristallinen Objekten als nützlich erweisen. Dort ist die Intensität nicht diffus im Beugungsbild verteilt, sondern in diskreten Reflexen konzentriert. Da nicht auszuschließen ist, dass die Reflexe ausgerechnet auf solche Au-Körner treffen, die nicht entlang der Vorzugsorientierung ausgerichtet sind, sind monokristalline PP mit einheitlicher Orientierung zu bevorzugen. Dies gilt insbesondere dann, wenn eine hinreichend kleine Kondensorapertur zur Verfügung steht, um das Auftreten von Schattenbildern zu vermeiden.



## 6 Holografie mit Phasenplatten

In der TEM werden Kontraste durch lokale Änderungen der Objektwelle hervorgerufen. Dabei folgt die Übertragung von Amplitude und Phase den komplexen Gesetzmäßigkeiten der Bildentstehung, wobei Aberrationen des abbildenden Systems die Information verfälschen. Es entstehen verfremdete Kontraste, die nur selten intuitiv interpretierbar sind. Daher ist es oft von Interesse, die unverfälschte Objektwelle zu rekonstruieren, was aufwändige holografische Verfahren erfordert.

Dieses Kapitel beschreibt die Holografie mit PP und erläutert, wie die Objektwelle aus Phasenkontrast-Aufnahmen mit unterschiedlicher Phasenschiebung gewonnen werden kann. Ausgehend von einer idealisierten, materiefreien ZPP werden störende Einflüsse, wie die Streuung von Elektronen in filmbasierten PP, in die Betrachtungen mit einbezogen, was das Verfahren erschwert. Besonders anspruchsvoll ist die Rekonstruktion mit einer nicht-zentrosymmetrischen HPP, wo ein charakteristischer DIC die Kontraste beeinflusst.

### 6.1 Idealisierte Zernike-Phasenplatten

In jüngster Zeit werden vermehrt PP zur Abbildung schwacher Phasenobjekte genutzt. Das Prinzip der Phasenkontrast-TEM besteht darin, die in der Phase der Objektwelle enthaltene Information stärker in die Abbildung zu übertragen. Dies geschieht zulasten der Amplitude, deren Übertragung komplementär und entsprechend schwächer verläuft. Amplituden- und Phaseninformation gleichermaßen zu erhalten und damit die gesamte Objektwelle zu gewinnen, ist ein gängiges Problem in der TEM. Da nur die Bildintensität, das Betragsquadrat der Bildwelle, beobachtet wird, geht sämtliche Phaseninformation verloren. Darüber hinaus ist die Bildwelle aberrationsbehaftet, so dass sie nicht länger der Objektwelle entspricht.

Deshalb wurden aufwändige holografische Verfahren entwickelt, um die Objektwelle zu bestimmen [Cowley1992]. Eine Methode, die weite Verbreitung fand, ist die OFF-AXIS Holografie [Moellenstedt1956, Lichte1986]. Dabei wird der Objektwelle eine Referenzwelle überlagert, wodurch ein Interferenzmuster, das sogenannte Hologramm, entsteht. Das Hologramm enthält sowohl Amplituden- als auch Phaseninformation, die durch geeignete mathematische Formalismen extrahiert werden kann. Nachteilig wirkt sich

das begrenzte Sichtfeld der OFF-AXIS Holografie aus, das nicht für alle Problemstellungen der TEM ausreichend ist. Eine andere, ebenso verbreitete Methode nutzt Defokusserien zur Rekonstruktion [Coene1996]. Dabei werden mehrere Aufnahmen bei unterschiedlichem Defokus in eine iterative Berechnung der Objektwelle einbezogen. Das Ergebnis ist umso genauer, je mehr Aufnahmen zur Verfügung stehen. Allerdings ist deren Anzahl oft begrenzt, da viele, insbesondere biologische, Objekte empfindlich auf hochenergetische Elektronen reagieren.

Ähnlich einem Defokus, beeinflussen auch PP die Übertragung von Information. Daher liegt es nahe, anstelle von Defokusserien PP einzusetzen, um die Objektwelle zu gewinnen. Die Idee, Holografie mit PP zu betreiben, ist keineswegs neu. Bereits 1999 wurden erste Ansätze vorgestellt [Nagayama1999] und in den darauffolgenden Jahren erfolgreich realisiert [Danev2001b, Danev2004]. Einzige Einschränkung der Methode war bislang, dass sie nur für schwache Phasenobjekte galt, wohingegen sie für beliebige Objekte versagte.

Das im Rahmen dieser Arbeit abgeleitete Verfahren ist nicht auf die WPOA beschränkt. Es beruht auf drei Phasenkontrast-Aufnahmen mit unterschiedlicher Phasenschiebung. Obgleich die Wahl der Phasenschiebung im Grunde beliebig ist, soll sie im Folgenden 0 und  $\pm \pi/2$  betragen, um die Diskussion übersichtlich zu gestalten. Darüber hinaus soll die Herleitung für eine idealisierte, materiefreie ZPP erfolgen. Idealisiert bedeutet, dass die ZPP ausschließlich eine Phasenschiebung hervorruft, ohne die Bildentstehung zu beeinträchtigen. Die Behandlung störender Einflüsse, wie die Streuung von Elektronen in filmbasierten ZPP, ist Gegenstand der Abschnitte 6.2, 6.3 und 6.4.

Sonstige Abbildungsbedingungen, wie Defokus, Beleuchtung und Belichtungszeit, bleiben unverändert. Bevor die Rekonstruktion beginnt, ist die Bildintensität so zu normieren, als ob die Beleuchtung mit einer ebenen Welle vom Betrag eins erfolgt. Dazu bedarf es der Vakuumintensität, die separat zu ermitteln ist, sofern die Phasenkontrast-Aufnahmen keinen Vakuumbereich enthalten.

Um die Rekonstruktion auf beliebige Objekte zu verallgemeinern, muss von der linearen zur nichtlinearen Bildentstehung übergegangen werden. Die nichtlineare Bildintensität (2.44) enthält sowohl lineare (grün) als auch nichtlineare (rot) Beiträge

$$\begin{aligned}
 I_{\phi}^{idZ}(\mathbf{0}) &= \boxed{|F(\mathbf{0})|^2} + \boxed{\int_{\mathbf{q}' \neq \mathbf{0}} |F(\mathbf{q}')|^2 d^2 \mathbf{q}'} , \\
 I_{\phi}^{idZ}(\mathbf{q}) &= \boxed{F(\mathbf{q})F^*(\mathbf{0})T(\mathbf{q}, \mathbf{0}) \exp[i\phi] + F(\mathbf{0})F^*(-\mathbf{q})T^*(\mathbf{q}, \mathbf{0}) \exp[-i\phi]} \\
 &\quad + \boxed{\int_{\mathbf{q}', \mathbf{q}'' \neq \mathbf{0}} F(\mathbf{q}'')F^*(\mathbf{q}')T(\mathbf{q}'', \mathbf{q}') d^2 \mathbf{q}'} , \quad \mathbf{q} \neq \mathbf{0}
 \end{aligned} \tag{6.1}$$

Der Index  $idZ$  steht für die idealisierte ZPP, deren Phasenschiebung  $\phi$  beträgt. Die

linearen Beiträge beschreiben die Interferenz mit dem Nullstrahl  $F(\mathbf{0})$ . Sie sind für schwache Phasenobjekte führend. Schwierigkeiten bereiten die nichtlinearen Beiträge, die der Interferenz gebeugter Strahlen entsprechen. Bei näherer Betrachtung zeigt sich, dass nur die linearen Beiträge von der ZPP beeinflusst werden, wohingegen die nichtlinearen Beiträge keine Phasenschiebung erfahren. Dies rührt daher, dass die ZPP nur die Phasenbeziehung der ungebeugten und gebeugten Elektronen, nicht aber die Phasenbeziehung der gebeugten Strahlen untereinander, beeinflusst.

Der Grundgedanke besteht nun darin, jeweils zwei Phasenkontrast-Aufnahmen mit unterschiedlicher Phasenschiebung voneinander zu subtrahieren, um die nichtlinearen Beiträge zu eliminieren. Aus den verbleibenden linearen Beiträgen lässt sich anschließend die Objektwelle bestimmen. Der Ablauf der Rekonstruktion ist als Flussdiagramm in Abbildung 6.1 dargestellt. Ausgangspunkt ist die berechnete Objektwelle eines Silicium-Kristalls, von welcher eine konventionelle Aufnahme mit Phasenschiebung null

$$I_0(\mathbf{q}) = F(\mathbf{q})F^*(\mathbf{0})T(\mathbf{q}, \mathbf{0}) + F(\mathbf{0})F^*(-\mathbf{q})T^*(\mathbf{q}, \mathbf{0}) + \int_{\mathbf{q}', \mathbf{q}'' \neq \mathbf{0}} F(\mathbf{q}'')F^*(\mathbf{q}')T(\mathbf{q}'', \mathbf{q}') d^2\mathbf{q}', \quad \mathbf{q} \neq \mathbf{0} \quad (6.2)$$

sowie zwei Phasenkontrast-Aufnahmen

$$I_{\pm\pi/2}^{idZ}(\mathbf{q}) = \pm i F(\mathbf{q})F^*(\mathbf{0})T(\mathbf{q}, \mathbf{0}) \mp i F(\mathbf{0})F^*(-\mathbf{q})T^*(\mathbf{q}, \mathbf{0}) + \int_{\mathbf{q}', \mathbf{q}'' \neq \mathbf{0}} F(\mathbf{q}'')F^*(\mathbf{q}')T(\mathbf{q}'', \mathbf{q}') d^2\mathbf{q}', \quad \mathbf{q} \neq \mathbf{0} \quad (6.3)$$

mit Phasenschiebung  $\pm \pi/2$  simuliert werden. Ziel ist es, die Objektwelle zurückzugewinnen, um sie mit der ursprünglichen zu vergleichen.

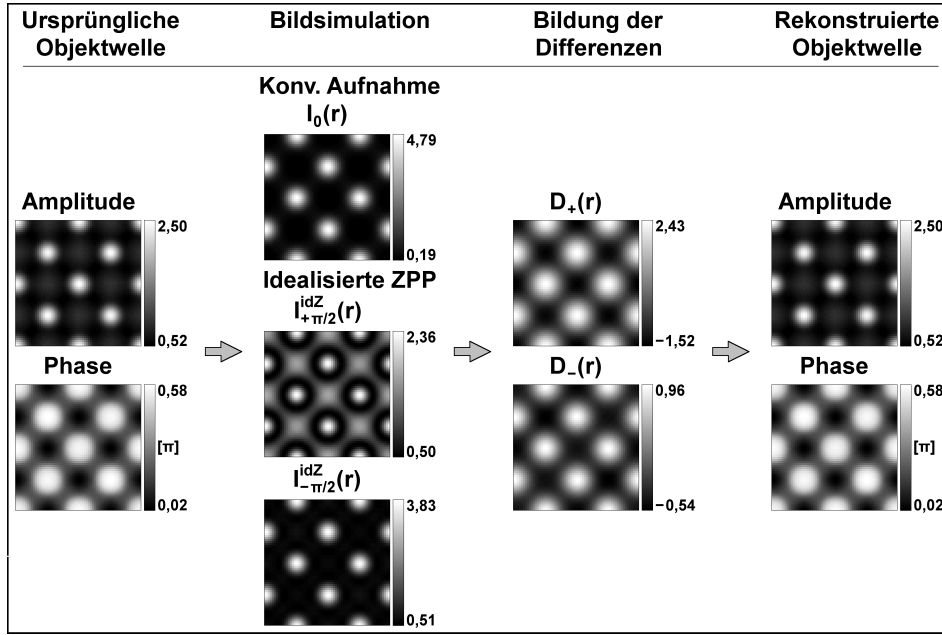
In einem ersten Schritt werden die Differenzen

$$D_{\pm}(\mathbf{q}) = I_0(\mathbf{q}) - I_{\pm\pi/2}^{idZ}(\mathbf{q}) = F(\mathbf{q})F^*(\mathbf{0})T(\mathbf{q}, \mathbf{0})(1 \mp i) + F(\mathbf{0})F^*(-\mathbf{q})T^*(\mathbf{q}, \mathbf{0})(1 \pm i), \quad \mathbf{q} \neq \mathbf{0} \quad (6.4)$$

gebildet. Da die Bildintensität (6.1) bei  $\mathbf{q} = \mathbf{0}$  von der Phasenschiebung unabhängig ist,  $I_0(\mathbf{0})$  also  $I_{\pm\pi/2}^{idZ}(\mathbf{0})$  entspricht, ist  $D_{\pm}(\mathbf{q})$  nur im Bereich  $\mathbf{q} \neq \mathbf{0}$  von Null verschieden. Die Differenzen bilden ein System aus zwei Gleichungen, die es erlauben, das Produkt aus Objektwelle und TCC

$$F(\mathbf{q})F^*(\mathbf{0})T(\mathbf{q}, \mathbf{0}) = \frac{D_+(\mathbf{q}) - iD_-(\mathbf{q})}{2(1 - i)}, \quad \mathbf{q} \neq \mathbf{0} \quad (6.5)$$

zu ermitteln. Sind die Aberrationen des abbildenden Systems bekannt, lässt sich der TCC, bestehend aus der CTF und den einhüllenden Funktionen der partiellen Kohä-



**Abbildung 6.1:** Flussdiagramm zur Holografie mit idealisierten ZPP. Ausgehend von der berechneten Objektwelle eines Silicium-Kristalls (erste Spalte) werden eine konventionelle Aufnahme sowie zwei Phasenkontrast-Aufnahmen simuliert (zweite Spalte) ( $U = 300$  kV,  $C_s = 0,6$  mm,  $z = -41$  nm,  $\Delta = 3,3$  nm,  $\alpha = 0,1$  mrad). Ihre Differenzen (dritte Spalte) enthalten ausschließlich lineare Beiträge, aus welchen sich die Objektwelle zurückgewinnen lässt (vierte Spalte). Jede Aufnahme zeigt eine Elementarzelle des Silicium-Kristalls in  $[001]$  Zonenachsen-Orientierung bei einer Objektdicke von 10,9 nm.

renz, leicht korrigieren. Zurück bleibt die Größe  $F(\mathbf{q})F^*(\mathbf{0})$ , die der Objektwelle bereits sehr nahe kommt. Dennoch fehlen die Amplitude und die Phase des Nullstrahls  $F(\mathbf{0})$ , um die Objektwelle  $F(\mathbf{q})$  durch Division aus  $F(\mathbf{q})F^*(\mathbf{0})$  zu erhalten.

In einem zweiten Schritt wird daher die Amplitude des Nullstrahls bestimmt. Er soll reellwertig sein, seine Phase also Null betragen, was zum Ausdruck bringt, dass für die Bildentstehung nicht die absolute Phase, sondern nur die relative Phasenbeziehung von Bedeutung ist

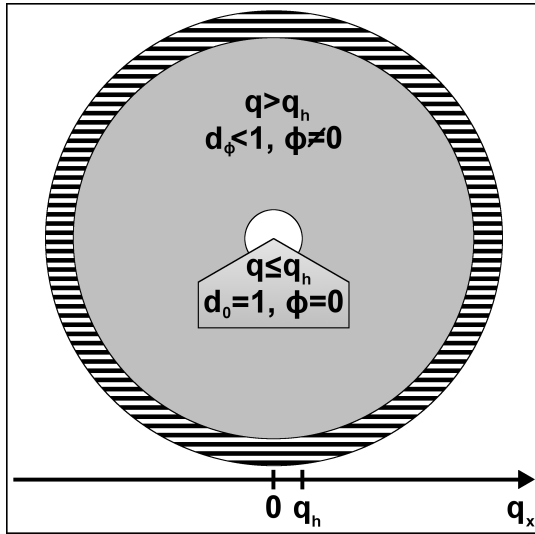
$$F(\mathbf{q})F^*(\mathbf{0}) \rightarrow F(\mathbf{q})|F(\mathbf{0})| \quad (6.6)$$

Ausgehend von  $F(\mathbf{q})|F(\mathbf{0})|$  lässt sich durch Integration die Hilfsgröße  $S$  ermitteln

$$S = \int_{\mathbf{q}' \neq \mathbf{0}} |F(\mathbf{q}')|F(\mathbf{0})|^2 d^2 \mathbf{q}' = |F(\mathbf{0})|^2 \int_{\mathbf{q}' \neq \mathbf{0}} |F(\mathbf{q}')|^2 d^2 \mathbf{q}' \quad (6.7)$$

Der Vergleich mit der Bildintensität (6.1) bei  $\mathbf{q} = \mathbf{0}$  zeigt, dass die Größe  $|F(\mathbf{0})|^2$  und das Integral über  $|F(\mathbf{q})|^2$  sowohl in  $S$  als auch in  $I_0(\mathbf{0})$  auftreten. Das eine Mal sind sie multiplikativ, das andere Mal additiv verknüpft. Durch Kombination der betreffenden





**Abbildung 6.2:** Darstellung einer filmbasierten ZPP in der BFP. Im Ursprung des reziproken Raumes liegt der Nullstrahl, der eine kreisrunde Öffnung mit Radius  $q_h$  passiert. Elektronen, die den aC-Film bei  $q > q_h$  durchlaufen, erhalten eine Dämpfung und eine Phasenschiebung.

Gleichungen (6.1) und (6.7) erhält man die Amplitude des Nullstrahls

$$|F(\mathbf{0})| = \sqrt{\frac{1}{2} \left( I_0(\mathbf{0}) \pm \sqrt{I_0(\mathbf{0})^2 - 4S} \right)} \quad (6.8)$$

Da Gleichung (6.8) die Lösung einer quadratischen Gleichung darstellt, existieren zwei Lösungen mit entgegengesetztem Vorzeichen, wovon nur das negative zu physikalisch relevanten Ergebnissen führt.

Ist die Amplitude des Nullstrahls bestimmt, lässt sich die Objektwelle durch Division aus  $F(\mathbf{q})/|F(\mathbf{0})|$  gewinnen. Die rekonstruierte Objektwelle entspricht jener, die ursprünglich in die Simulation der Phasenkontrast-Aufnahmen einging. Original und Rekonstruktion sind in Abbildung 6.1 gezeigt. Eine derart gute Übereinstimmung lässt sich nur dann erzielen, wenn die Aberrationen des abbildenden Systems mit beliebiger Genauigkeit vorliegen und experimentelle Widrigkeiten außer Acht gelassen werden. Störende Einflüsse, wie das Bildrauschen, beeinträchtigen das Ergebnis der Rekonstruktion [Gamm2010].

## 6.2 Filmbasierte Zernike-Phasenplatten

Das Konzept filmbasierter ZPP beruht auf dem MIP strukturierter aC-Filme, die in die BFP der Objektivlinse eingebracht werden. Der aC-Film besitzt eine kreisrunde Öffnung mit Radius  $q_h$ , die um den Nullstrahl zentriert wird, wie in Abbildung 6.2 dargestellt. In Abhängigkeit von der Filmdicke entsteht eine Phasenschiebung  $\phi$  der Elektronen, welche den aC-Film durchlaufen, gegenüber jenen, welche die Öffnung passieren.

Filmbasierte ZPP beeinflussen die Phasenbeziehung der ungestreuten und gestreuten Anteile der Objektwelle. Allerdings erfolgt die Streuung von Elektronen nicht nur im

Objekt, sondern auch in der PP selbst. Elektronen, welche die ZPP durchlaufen, unterliegen der Streuung im aC-Film. Sowohl elastisch als auch inelastisch gestreute Elektronen sind nicht regulär am Abbildungsprozess beteiligt, weshalb neben der Phasenschiebung auch eine Dämpfung  $d_\phi$  der Objektwelle entsteht. Der Index  $\phi$  deutet an, dass ZPP mit unterschiedlicher Phasenschiebung infolge der abweichenden Filmdicke eine verschieden starke Dämpfung bewirken. Die Dämpfung mindert den Kontrast, so dass die Bildintensität nicht jener einer idealisierten ZPP entspricht. Insofern sind filmbasierte ZPP nicht von vornherein dazu geeignet, Holografie mit PP zu betreiben. Der Rekonstruktion muss eine Korrektur der Dämpfung vorausgehen, ehe sich die Objektwelle aus der korrigierten Bildintensität bestimmen lässt.

### Näherung schwacher Phasenobjekte

Vor der Behandlung der nichtlinearen Bildentstehung soll die Korrektur im Rahmen der WPOA betrachtet werden. Dort lässt sich die Dämpfung beinahe intuitiv korrigieren, wie aus der Bildintensität (2.53) hervorgeht

$$I_{\pi/2, WPOA}^{aCZ}(\mathbf{q}) = \delta(\mathbf{q}) + 2 d_{\pi/2} \phi(\mathbf{q}) E(\mathbf{q}) \cos \chi(\mathbf{q}) \quad (6.9)$$

Demnach genügt es, im Diffraktogramm alle Raumfrequenzen, die der aC-Film bedeckt, durch den Dämpfungskoeffizienten  $d_{\pi/2}$  zu dividieren. Somit kann innerhalb der WPOA jede Phasenkontrast-Aufnahme für sich genommen korrigiert werden. Bis auf den Dämpfungskoeffizienten sind keine weiteren Informationen zur Korrektur erforderlich.

### Nichtlineare Bildentstehung

Für beliebige Objekte ist die Korrektur weniger intuitiv. Anders als in der WPOA, wo jede Phasenkontrast-Aufnahme gesondert korrigiert werden kann, erfordert die nichtlineare Bildentstehung drei Phasenkontrast-Aufnahmen mit unterschiedlicher Phasenschiebung. Obgleich die Wahl der Phasenschiebung im Grunde beliebig ist, soll sie im Folgenden  $0$ ,  $\pi/2$  und  $3\pi/2$  betragen, um die Herleitung übersichtlich zu gestalten<sup>†</sup>. Die Phasenschiebung wird von zwei ZPP mit unterschiedlicher Filmdicke hervorgerufen, die eine verschieden starke Dämpfung bewirken.

Da nicht alle Elektronen eine Dämpfung erfahren, liegt es nahe, die nichtlineare Bildintensität (2.44) nicht nur in lineare (grün) und nichtlineare (rot) Beiträge zu zerlegen, sondern auch dahingehend zu unterscheiden, ob der aC-Film ( $q > q_h$ ) oder die Öffnung

<sup>†</sup> Im weiteren Verlauf führt die Äquivalenz von  $3\pi/2$  und  $-\pi/2$  zu einer eleganten Darstellung der mathematischen Ausdrücke. Nichtsdestotrotz ist hervorzuheben, dass filmbasierte PP ausschließlich positive Phasenschiebungen erzeugen, so dass zwar  $-\pi/2$  geschrieben steht, tatsächlich aber  $3\pi/2$  gemeint ist.

( $q \leq q_h$ ) durchlaufen wurde

$$I_\phi^{aCZ}(\mathbf{q}) = \underbrace{d_\phi \exp[-i\phi] \int_{\substack{q' \leq q_h \\ q'' > q_h}}^{\alpha_+(\mathbf{q})} F(\mathbf{q}'') F^*(\mathbf{q}') T(\mathbf{q}'', \mathbf{q}') d^2 \mathbf{q}'}_{\alpha_+(\mathbf{q})} + \underbrace{d_\phi \exp[i\phi] \int_{\substack{q' > q_h \\ q'' \leq q_h}} \dots d^2 \mathbf{q}'}_{\alpha_-(\mathbf{q})} + \underbrace{d_\phi \exp[i\phi] \int_{\substack{q' \leq q_h \\ q'' \leq q_h}} \dots d^2 \mathbf{q}'}_{\beta(\mathbf{q})} + \underbrace{d_\phi^2 \int_{\substack{q' > q_h \\ q'' > q_h}} \dots d^2 \mathbf{q}'}_{\gamma(\mathbf{q})} \quad (6.10)$$

Buchstaben von  $\alpha_\pm(\mathbf{q})$  bis  $\gamma(\mathbf{q})$  stehen für die einzelnen Beiträge. Die linearen Beiträge  $\alpha_\pm(\mathbf{q})$  beschreiben die Interferenz solcher Strahlen, von welchen der eine den aC-Film durchläuft, während der andere die Öffnung passiert. Ihre Phasenbeziehung wird von der ZPP beeinflusst, wobei nur einer der Strahlen eine Dämpfung erfährt. Die nicht-linearen Beiträge  $\gamma(\mathbf{q})$  entsprechen Strahlen, die beide den aC-Film durchlaufen haben. Ihre Phasenbeziehung wird nicht beeinflusst, da beide dieselbe Phasenschiebung erhalten. Dennoch werden beide Strahlen gedämpft, weshalb die Dämpfung quadratisch eingeht. Fällt nur der Nullstrahl  $F(\mathbf{0})$  in die Öffnung, entspricht  $\beta(\mathbf{0})$  seinem Betragsquadrat  $|F(\mathbf{0})|^2$ , das weder eine Phasenschiebung noch eine Dämpfung erhält.

Die Korrektur der Dämpfung erfordert drei Aufnahmen derselben Probenstelle. Ihr Ablauf ist als Flussdiagramm in Abbildung 6.3 dargestellt. Ausgangspunkt ist die berechnete Objektwelle eines Silicium-Kristalls, von welcher eine konventionelle Aufnahme mit Phasenschiebung null

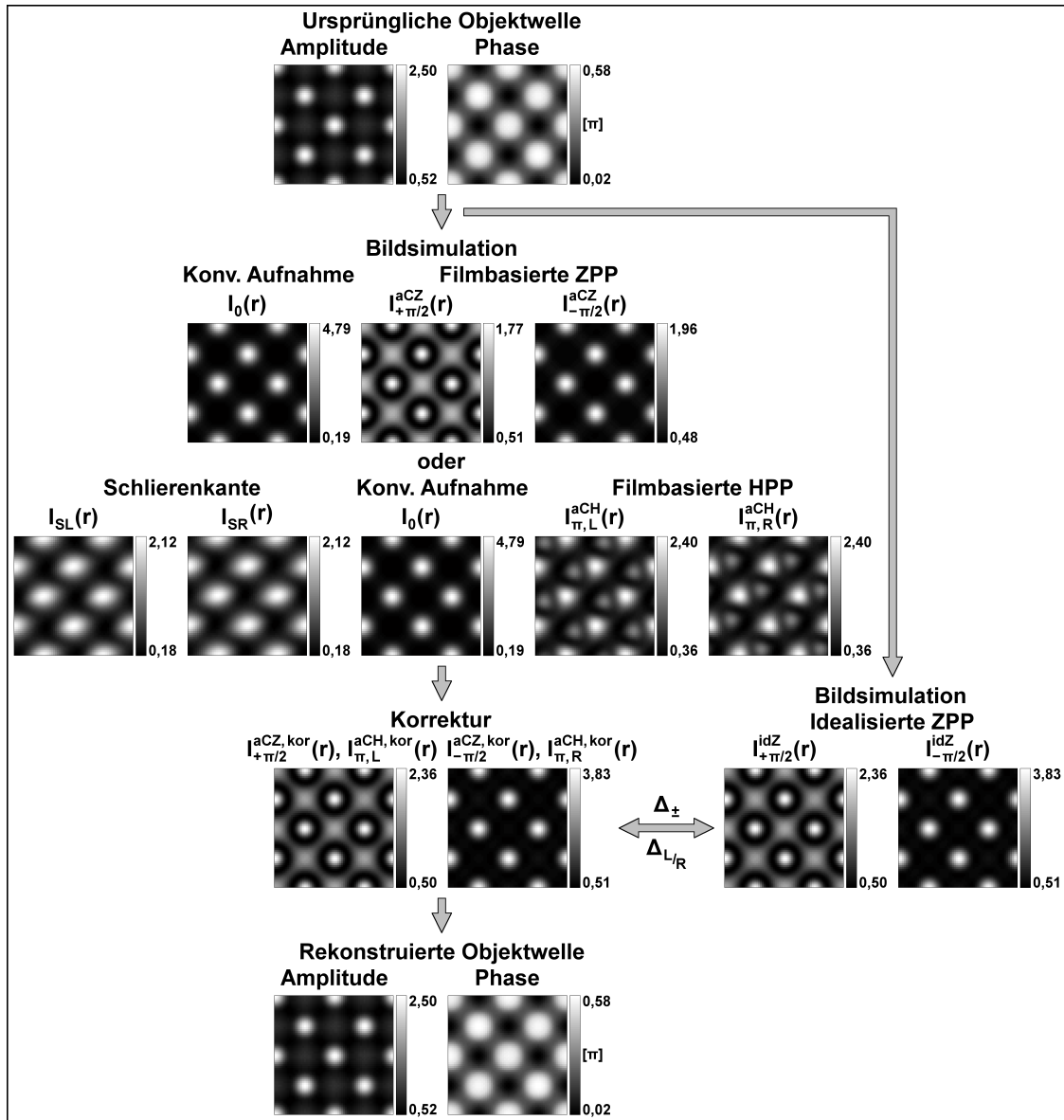
$$I_0(\mathbf{q}) = \alpha_+(\mathbf{q}) + \alpha_-(\mathbf{q}) + \beta(\mathbf{q}) + \gamma(\mathbf{q}) \quad (6.11)$$

sowie zwei Phasenkontrast-Aufnahmen

$$I_{\pm\pi/2}^{aCZ}(\mathbf{q}) = \mp i d_{\pm\pi/2} \alpha_+(\mathbf{q}) \pm i d_{\pm\pi/2} \alpha_-(\mathbf{q}) + \beta(\mathbf{q}) + d_{\pm\pi/2}^2 \gamma(\mathbf{q}) \quad (6.12)$$

mit Phasenschiebung  $\pm\pi/2$  simuliert werden.

Gemeinsam bilden (6.11) und (6.12) ein scheinbar unterbestimmtes System aus drei Gleichungen für die vier Unbekannten  $\alpha_\pm(\mathbf{q})$ ,  $\beta(\mathbf{q})$  und  $\gamma(\mathbf{q})$ . Allerdings tragen nicht alle Unbekannten für alle Raumfrequenzen zur Bildintensität bei. Liegt nur der Nullstrahl innerhalb der Öffnung, ist  $\beta(\mathbf{q})$  nur von Null verschieden, wenn sowohl  $\mathbf{q}'$  als auch  $\mathbf{q}''$  verschwinden. Dann ist  $\mathbf{q} = \mathbf{q}'' - \mathbf{q}' = \mathbf{0}$ , was bedeutet, dass  $\beta(\mathbf{q})$  nur für  $\mathbf{q} = \mathbf{0}$  einen Beitrag zur Bildintensität liefert. Ähnliche Betrachtungen lassen sich für  $\alpha_\pm(\mathbf{q})$  und  $\gamma(\mathbf{q})$  anstellen. Das Ergebnis ist in Tabelle 6.1 angegeben, womit das Gleichungs-



**Abbildung 6.3:** Flussdiagramm zur Holografie mit filmbasierten ZPP und HPP. Ausgangspunkt ist die berechnete Objektwelle eines Silicium-Kristalls (erste Zeile), welche in die Bildsimulation eingeht ( $U = 300$  kV,  $C_S = 0,6$  mm,  $z = -41$  nm,  $\Delta = 3,3$  nm,  $\alpha = 0,1$  mrad). Jede Aufnahme zeigt eine Elementarzelle des Silicium-Kristalls in  $[001]$  Zonenachsen-Orientierung bei einer Objektdicke von 10,9 nm. Die Holografie mit filmbasierten ZPP (zweite Zeile) erfordert drei, die Holografie mit filmbasierten HPP (dritte Zeile) fünf Aufnahmen. In beiden Fällen sind eine konventionelle und zwei Phasenkontrast-Aufnahmen an der Rekonstruktion beteiligt. Im Falle der HPP kommen zwei weitere Aufnahmen mit Schlierenkante hinzu. Schlierenkante und HPP bedecken abwechselnd eine Seite der BFP, wobei ihre Kante mit den Reflexen vom Typ  $\{004\}$  einen Winkel von  $10^\circ$  einschließt. Die betreffenden Aufnahmen enthalten eine starke Anisotropie, weshalb der Rekonstruktion eine Korrektur der Dämpfung und des DIC vorangehen muss. Es entsteht die korrigierte Bildintensität (vierte Zeile, links), die über  $\Delta_{\pm}$  und  $\Delta_{L/R}$  mit der Bildintensität einer idealisierten ZPP (vierte Zeile, rechts) verglichen wird. Bei guter Übereinstimmung lässt sich die Objektwelle aus der korrigierten Bildintensität zurückgewinnen (fünfte Zeile).

system im Bereich  $q > 0$

$$\alpha_{\pm}(\mathbf{q}) = \frac{i}{2(d_{+\pi/2} + d_{-\pi/2})} \left[ \frac{(I_{+\pi/2}^{aCZ}(\mathbf{q}) - d_{+\pi/2}^2 I_0(\mathbf{q})) (i \pm d_{-\pi/2})}{d_{+\pi/2}} + \frac{(I_{-\pi/2}^{aCZ}(\mathbf{q}) - d_{-\pi/2}^2 I_0(\mathbf{q})) (i \mp d_{+\pi/2})}{d_{-\pi/2}} \right], \quad (6.13)$$

$$\beta(\mathbf{q}) = 0, \quad \gamma(\mathbf{q}) = \frac{d_{-\pi/2} I_{+\pi/2}^{aCZ}(\mathbf{q}) + d_{+\pi/2} I_{-\pi/2}^{aCZ}(\mathbf{q})}{d_{+\pi/2} d_{-\pi/2} (d_{+\pi/2} + d_{-\pi/2})}, \quad q > 0$$

und bei  $q = 0$

$$\alpha_{\pm}(\mathbf{0}) = 0, \quad \beta(\mathbf{0}) = \frac{d_{-\pi/2}^2 I_{+\pi/2}^{aCZ}(\mathbf{0}) - d_{+\pi/2}^2 I_{-\pi/2}^{aCZ}(\mathbf{0})}{d_{-\pi/2}^2 - d_{+\pi/2}^2}, \quad (6.14)$$

$$\gamma(\mathbf{0}) = \frac{I_{+\pi/2}^{aCZ}(\mathbf{0}) - I_{-\pi/2}^{aCZ}(\mathbf{0})}{d_{+\pi/2}^2 - d_{-\pi/2}^2}$$

gelöst werden kann. Die erhaltenen Größen  $\alpha_{\pm}(\mathbf{q})$ ,  $\beta(\mathbf{q})$  und  $\gamma(\mathbf{q})$  lassen sich zur korrigierten Bildintensität

$$I_{\pm\pi/2}^{aCZ, kor}(\mathbf{q}) = \mp i \alpha_{+}(\mathbf{q}) \pm i \alpha_{-}(\mathbf{q}) + \beta(\mathbf{q}) + \gamma(\mathbf{q}) \quad (6.15)$$

zusammenfügen.

Der Vergleich von (6.15) mit (6.12) zeigt, dass die Korrektur gelungen und die Dämpfung verschwunden ist. Demnach sollte die korrigierte Bildintensität jener einer idealisierten ZPP entsprechen. Ob dem tatsächlich so ist, lässt sich leicht herausfinden, indem die korrigierte Bildintensität mit Phasenkontrast-Aufnahmen verglichen wird, die für eine idealisierte ZPP simuliert wurden. Dies soll im Folgenden anhand eines Silicium-Kristalls geschehen, dessen Dicke sich schrittweise von 1,1 nm auf 21,7 nm erhöht.

Größe	(l) / (nl)	Beitrag für
$\alpha_{\pm}(\mathbf{q})$	(l)	$q > 0$
$\beta(\mathbf{q})$	(l)	$q = 0$
$\gamma(\mathbf{q})$	(nl)	$q \geq 0$

**Tabelle 6.1:** Die Größen  $\alpha_{\pm}(\mathbf{q})$  bis  $\gamma(\mathbf{q})$  und ihre Beiträge zur Bildintensität. (l: linear, nl: nichtlinear)

Obgleich für die HRTEM dünne Objekte zu bevorzugen sind, ist es entscheidend, die Zuverlässigkeit der Korrektur auch bei großer Objektdicke unter Beweis zu stellen, wo die WPOA versagt und die nichtlinearen Beiträge zunehmend an Bedeutung gewinnen. Für jede Objektdicke  $t$  des Silicium-Kristalls werden eine konventionelle Aufnahme  $I_0(\mathbf{r}, t)$  mit Phasenschiebung null sowie

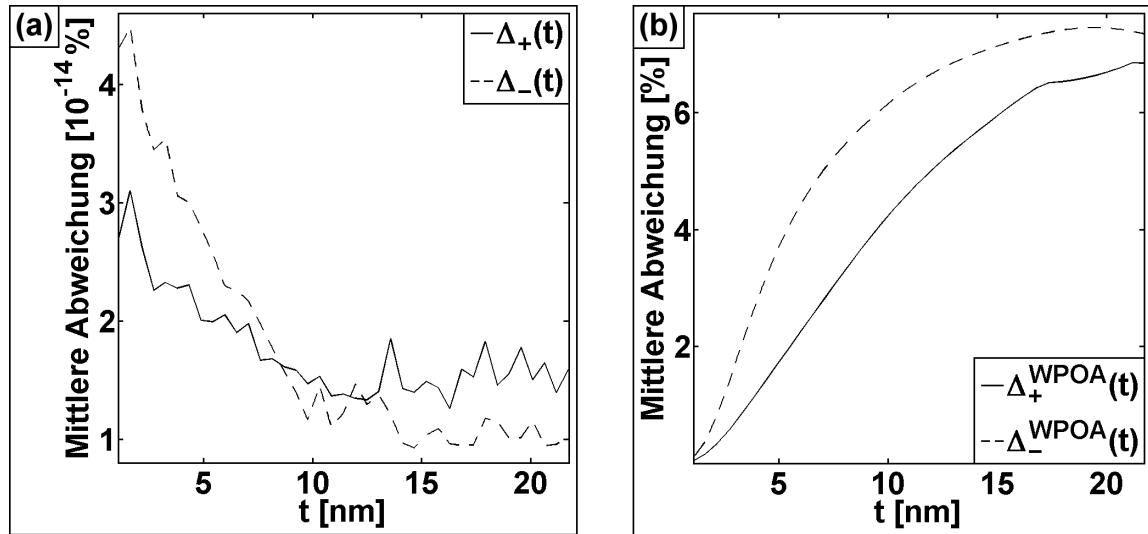
zwei Phasenkontrast-Aufnahmen  $I_{\pm\pi/2}^{aCZ}(\mathbf{r}, t)$  simuliert (Abbildung 6.3, zweite Zeile). Die Phasenschiebung von  $\pm\pi/2$  wird von zwei filmbasierten ZPP mit unterschiedlicher Filmdicke hervorgerufen, die eine verschieden starke Dämpfung bewirken. Es sei nochmals darauf hingewiesen, dass filmbasierte PP ausschließlich positive Phasenschiebungen erzeugen, so dass zwar  $-\pi/2$  geschrieben steht, tatsächlich jedoch  $3\pi/2$  gemeint ist. Die Öffnung der filmbasierten ZPP ist so gewählt, dass neben dem Nullstrahl keine weiteren Reflexe im Bereich  $q \leq q_h$  liegen. Die Korrektur eliminiert die Dämpfung, woraus die korrigierte Bildintensität  $I_{\pm\pi/2}^{aCZ, kor}(\mathbf{r}, t)$  hervorgeht (Abbildung 6.3, vierte Zeile, links). Um das Ergebnis zu verifizieren, werden zwei weitere Phasenkontrast-Aufnahmen  $I_{\pm\pi/2}^{idZ}(\mathbf{r}, t)$  für eine idealisierte ZPP simuliert (Abbildung 6.3, vierte Zeile, rechts). Bei gelungener Korrektur entspricht die korrigierte Bildintensität jener einer idealisierten ZPP, weshalb die mittlere prozentuale Abweichung

$$\Delta_{\pm}(t) = 100 \frac{\int \left| I_{\pm\pi/2}^{aCZ, kor}(\mathbf{r}, t) - I_{\pm\pi/2}^{idZ}(\mathbf{r}, t) \right| d^2\mathbf{r}}{\int \max \left[ I_{\pm\pi/2}^{idZ}(\mathbf{r}, t) \right] d^2\mathbf{r}} \quad (6.16)$$

geeignet ist, um den Erfolg der Korrektur zu messen.

Die Simulationen erfolgten für ein leistungsfähiges Transmissionselektronenmikroskop, das für die HRTEM ausgelegt ist. Moderne Geräte zeichnen sich durch eine geringe sphärische Aberration aus oder bieten sogar die Möglichkeit, den Öffnungsfehler zu korrigieren. Im Hinblick auf die Phasenkontrast-TEM ist jedoch in erster Linie die Beschleunigungsspannung entscheidend, da sie die Filmdicke der ZPP bestimmt. Steigt die Beschleunigungsspannung, muss auch die Filmdicke zunehmen, um eine vorgegebene Phasenschiebung zu erzielen. Ähnliches gilt für die Dämpfung. Schnelle Elektronen neigen weniger zur Streuung, weshalb die Dämpfung ebenfalls von der Beschleunigungsspannung abhängig ist. Die Beschleunigungsspannung betrug in allen Simulationen 300 kV, wobei die filmbasierten ZPP eine Dämpfung von 0,85 für eine Phasenschiebung von  $\pi/2$  und 0,61 für eine Phasenschiebung von  $-\pi/2$  beziehungsweise  $3\pi/2$  bewirkten [Danev2001a]. Experimentelle Widrigkeiten, wie das Bildrauschen, wurden zunächst außer Acht gelassen. Sie sind Gegenstand der Diskussion in Abschnitt 6.5. Sonstige Abbildungsbedingungen sind in Abbildung 6.3 angegeben.

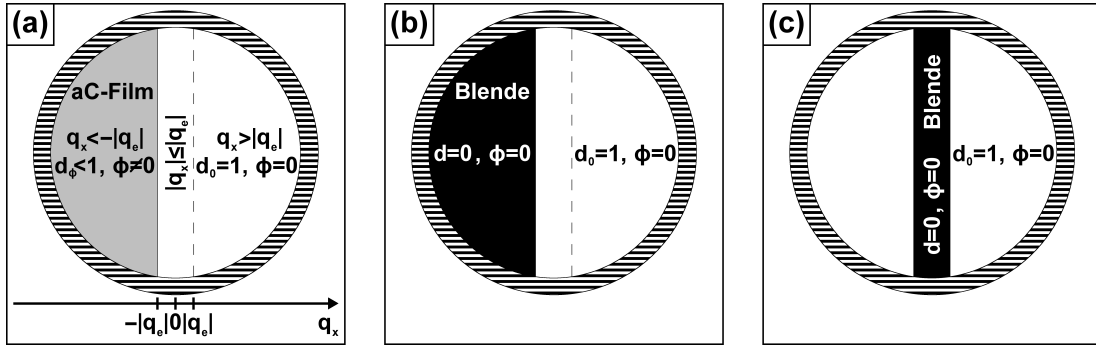
Im idealisierten Umfeld der Simulation, wo störende Einflüsse, wie das Bildrauschen, keine Rolle spielen, gelingt die Korrektur mit beliebiger Genauigkeit. Entsprechend zeigt Abbildung 6.4 (a) eine durchweg gute Übereinstimmung von der korrigierten Bildintensität mit jener einer idealisierten ZPP. Selbst bei großer Dicke des Silicium-Kristalls, wo die nichtlinearen Beiträge zunehmend an Bedeutung gewinnen, entstehen nur kleinste Abweichungen, die auf numerischen Ungenauigkeiten beruhen. Die korrigierte Bildintensität kann nun in die Rekonstruktion der Objektwelle einfließen, was es erlaubt, Holografie auch mit filmbasierten ZPP zu betreiben.



**Abbildung 6.4:** Korrektur der Dämpfung filmbasierter ZPP (a) nach dem allgemein gültigen und (b) nach dem für schwache Phasenobjekte abgeleiteten Verfahren. Nicht-lineare Beiträge beeinträchtigen das Ergebnis der Korrektur, weshalb sich diese mit steigender Objektdicke zunehmend schwieriger gestaltet. Die Abweichung der korrigierten Bildintensität von jener einer idealisierten ZPP erlaubt es, den Erfolg der Korrektur zu quantifizieren. Während die allgemein gültige Korrektur stets gute Ergebnisse liefert, verliert das für schwache Phasenobjekte abgeleitete Verfahren rasch seine Gültigkeit.

Um die Grenzen der WPOA aufzuzeigen, ist es aufschlussreich, nicht nur die allgemein gültige Korrektur anzuwenden, sondern die Dämpfung auch auf intuitive Art und Weise zu korrigieren, wie es genau genommen nur für schwache Phasenobjekte möglich ist. Das intuitive Verfahren besteht darin, alle Raumfrequenzen, die der aC-Film bedeckt, durch den Dämpfungskoeffizienten zu dividieren. Die korrigierte Bildintensität sollte jener einer idealisierten ZPP entsprechen, weshalb eine verschwindende Abweichung  $\Delta_{\pm}^{WPOA}(t)$  zu erwarten wäre. Der Index WPOA deutet an, dass es sich diesmal nicht um die allgemein gültige Korrektur, sondern um das intuitive Verfahren für schwache Phasenobjekte handelt, das nur bei geringer Dicke des Silicium-Kristalls zu annehmbaren Ergebnissen führt. Sobald die Objektdicke einige Nanometer übersteigt, gewinnen die nichtlinearen Beiträge zunehmend an Bedeutung und es entstehen beachtliche Abweichungen der korrigierten Bildintensität, wie in Abbildung 6.4 (b) gezeigt. Dies lässt darauf schließen, dass bis auf wenige biologische Objekte praktisch keine schwachen Phasenobjekte existieren, was den Bedarf an allgemein gültigen Verfahren zur Korrektur und Rekonstruktion unterstreicht.

Die Holografie mit filmbasierten ZPP erfordert drei Aufnahmen derselben Probenstelle. Obgleich die Dämpfung ein besonderes Vorgehen verlangt, wirkt sich die Forderung nach drei Aufnahmen im Hinblick auf die Rekonstruktion nicht nachteilig aus. Selbst mit einer idealisierten ZPP wären drei Phasenkontrast-Aufnahmen erforderlich, um die



**Abbildung 6.5:** Darstellung einer filmbasierten HPP und der zur Holografie benötigten Blenden. (a) Zeichnung einer filmbasierten HPP in der linken Hälfte der BFP. Im Ursprung des reziproken Raumes liegt der Nullstrahl, der die Kante des aC-Films im Abstand  $|q_e|$  passiert. (b) Zeichnung einer Schlierenkante. Gestreute Elektronen, die bei  $q_x < -|q_e|$  auf die Blende treffen, scheiden aus dem Abbildungsprozess aus. (c) Zeichnung eines Steges, der den Streifen  $|q_x| \leq |q_e|$  bedeckt. Ungestreute Elektronen, die im Nullstrahl enthalten sind, tragen nicht zur Bildentstehung bei.

Objektweite zu bestimmen, so dass aus der Anwendung einer filmbasierten ZPP nicht unbedingt ein Nachteil entsteht. Allerdings setzt die Holografie mit filmbasierten ZPP aC-Filme mit unterschiedlicher Dicke voraus. Ihre Positionierung in der BFP erfordert wiederkehrende Justagen, was das Verfahren erschwert.

### 6.3 Filmbasierte Hilbert-Phasenplatten

Filmbasierte HPP nutzen das MIP strukturierter aC-Filme, um in der BFP der Objektivlinse eine Phasenschiebung  $\phi$  hervorzurufen. Die Kante des aC-Films wird bis auf den Abstand  $|q_e|$  an den Nullstrahl angenähert, wie in Abbildung 6.5 (a) dargestellt. In Abhängigkeit von der Filmdicke entsteht eine Phasenschiebung in der einen Hälfte des Beugungsbildes, wohingegen die andere Hälfte des Beugungsbildes und der Nullstrahl die BFP ungehindert passieren. Wie alle PP, die auf der Wechselwirkung von Elektronen mit Materie beruhen, induzieren auch filmbasierte HPP eine Streuung von Elektronen in der BFP. Elektronen, welche die HPP durchlaufen, unterliegen der Streuung im aC-Film. Gestreute Elektronen werden in den Hintergrund verlagert, weshalb die Objektweite neben der Phasenschiebung auch eine Dämpfung  $d_\phi$  erfährt. Darüber hinaus bewirkt die nicht-zentrosymmetrische Gestalt der HPP einen charakteristischen DIC aus hellen und dunklen Säumen, die das Objekt umgeben. Beide, die Dämpfung und der DIC, beeinflussen den Kontrast, so dass die Bildintensität nicht jener einer idealisierten ZPP entspricht. Insofern sind filmbasierte HPP nicht dazu prädestiniert, Holografie mit PP zu betreiben. Vielmehr ist hervorzuheben, dass es sich bei der zentrosymmetrischen ZPP und der nicht-zentrosymmetrischen HPP um zwei von Grund auf verschiedene Ansätze handelt, um Phasenkontrast zu erzeugen. Der Umstand, dass



beide Konzepte eine ähnliche Wirkung besitzen und zu einer ähnlichen Übertragung führen, ist nur im Rahmen der WPOA gegeben, weshalb für beliebige Objekte nicht zwingend ein Zusammenhang bestehen muss. In jedem Falle muss der Rekonstruktion eine Korrektur der Dämpfung und des DIC vorausgehen, bevor sich die Objektwelle aus der korrigierten Bildintensität gewinnen lässt.

### Näherung schwacher Phasenobjekte

Vor der Behandlung der nichtlinearen Bildentstehung soll die Korrektur im Rahmen der WPOA diskutiert werden. Dort entspricht die Bildintensität (2.57) der Überlagerung aus einer konventionellen und einer Phasenkontrast-Aufnahme

$$I_{\pi, WPOA}^{aCH}(\mathbf{q}) = \delta(\mathbf{q}) + 2\phi(\mathbf{q}) E(\mathbf{q}) \left[ -\frac{1-d_\pi}{2} \sin \chi(\mathbf{q}) + \frac{1+d_\pi}{2} i \operatorname{sgn}(q_x) \cos \chi(\mathbf{q}) \right] \quad (6.17)$$

wobei die Gewichtung durch die Faktoren  $(1 \pm d_\pi)/2$  gegeben ist. Die konventionelle Aufnahme ist an der sinusförmigen PCTF zu erkennen, welche für die Phasenkontrast-Aufnahme in eine kosinusförmige Übertragung übergeht. Der Kosinus für sich genommen tritt auch für zentrosymmetrische ZPP auf. Für nicht-zentrosymmetrische HPP kommt jedoch ein Faktor  $i \operatorname{sgn}(q_x)$  hinzu, der zu einem charakteristischen DIC führt. Die Korrektur innerhalb der WPOA ist daher ein zweistufiger Prozess [Danev2004]. In einem ersten Schritt wird der Beitrag der Phasenkontrast-Aufnahme isoliert. Dies erfordert eine zusätzliche konventionelle Aufnahme von derselben Probenstelle, die gewichtet mit  $(1 - d_\pi)/2$  zu  $I_{\pi, WPOA}^{aCH}(\mathbf{q})$  hinzuaddiert wird. In einem zweiten Schritt wird der DIC beseitigt. Dies geschieht, indem alle Raumfrequenzen  $|q_x| > |q_e|$  mit  $-i \operatorname{sgn}(q_x)$  multipliziert werden. Anschaulich bewirkt die Multiplikation eine Nivellierung der Phasenschiebung. Zwar bedeckt die HPP nur die halbe Fläche einer ZPP, jedoch besitzt sie die doppelte Filmdicke, so dass ihre Phasenschiebung nicht  $\pi/2$ , sondern  $\pi$  beträgt. Damit die Wirkung einer HPP jener einer ZPP entspricht, muss die Phase in der einen Hälfte des Beugungsbildes um  $\pi/2$  vor- und in der anderen Hälfte um  $\pi/2$  zurückgeschoben werden.

Darüber hinaus unterscheiden sich HPP und ZPP hinsichtlich der Raumfrequenzen, bei welchen die PP keinen Einfluss besitzt. Während dies bei der ZPP den kreisrunden Bereich  $q \leq q_h$  betrifft, wird bei der HPP der schmale Streifen  $|q_x| \leq |q_e|$  nicht vom aC-Film erfasst. Die korrigierte Bildintensität einer HPP kann nur dann mit jener einer ZPP übereinstimmen, wenn neben dem Nullstrahl keine weiteren Intensitäten, insbesondere keine Reflexe, in den Bereich  $q \leq q_h$  und  $|q_x| \leq |q_e|$  fallen. Je nach Anordnung der Reflexe kann dies eine behutsame Ausrichtung des Objekts erfordern oder sogar unmöglich sein.

### Nichtlineare Bildentstehung

Für beliebige Objekte ist die Korrektur weniger anschaulich. Anders als in Gleichung (6.17), wo jedem Term eine konkrete Bedeutung zugewiesen werden konnte, lässt sich die nichtlineare Bildintensität (2.44) allenfalls in lineare (grün) und nichtlineare (rot) Beiträge zerlegen

$$\begin{aligned}
 I_{\phi, L}^{aCH}(\mathbf{q}) = & \underbrace{d_\phi^2 \int_{\substack{q'_x < -|q_e| \\ q''_x < -|q_e|}} F(\mathbf{q}'') F^*(\mathbf{q}') T(\mathbf{q}'', \mathbf{q}') d^2 \mathbf{q}'}_{\alpha_+(\mathbf{q})} + \underbrace{\int_{\substack{q'_x > |q_e| \\ q''_x > |q_e|}} \dots d^2 \mathbf{q}'}_{\alpha_-(\mathbf{q})} \\
 & + d_\phi \exp[i\phi] \underbrace{\int_{\substack{q'_x < -|q_e| \\ |q''_x| \leq |q_e|}} \dots d^2 \mathbf{q}'}_{\beta_+(\mathbf{q})} + \underbrace{\int_{\substack{|q'_x| \leq |q_e| \\ q''_x > |q_e|}} \dots d^2 \mathbf{q}'}_{\beta_-(\mathbf{q})} \\
 & + d_\phi \exp[i\phi] \underbrace{\int_{\substack{q'_x < -|q_e| \\ q''_x > |q_e|}} \dots d^2 \mathbf{q}'}_{\gamma_+(\mathbf{q})} + d_\phi \exp[-i\phi] \underbrace{\int_{\substack{q'_x > |q_e| \\ q''_x < -|q_e|}} \dots d^2 \mathbf{q}'}_{\gamma_-(\mathbf{q})} \\
 & + d_\phi \exp[-i\phi] \underbrace{\int_{\substack{|q'_x| \leq |q_e| \\ q''_x < -|q_e|}} \dots d^2 \mathbf{q}'}_{\delta_+(\mathbf{q})} + \underbrace{\int_{\substack{q'_x > |q_e| \\ |q''_x| \leq |q_e|}} \dots d^2 \mathbf{q}'}_{\delta_-(\mathbf{q})} \\
 & + \underbrace{\int_{\substack{|q'_x| \leq |q_e| \\ |q''_x| \leq |q_e|}} \dots d^2 \mathbf{q}'}_{\varepsilon(\mathbf{q})}
 \end{aligned} \tag{6.18}$$

Buchstaben von  $\alpha_\pm(\mathbf{q})$  bis  $\varepsilon(\mathbf{q})$  stehen für die einzelnen Beiträge. Dabei wird dahingehend unterschieden, ob der Vakuumbereich ( $q_x > |q_e|$ ), der aC-Film ( $q_x < -|q_e|$ ) oder der Streifen ( $|q_x| \leq |q_e|$ ) durchlaufen wurde. Der Index  $L$  deutet an, dass die filmbasierte HPP die linke Hälfte des Beugungsbildes bedeckt, so dass alle Beiträge mit  $q_x < -|q_e|$  eine Dämpfung erfahren. Einzige Ausnahme bildet der Beitrag  $\alpha_+(\mathbf{q})$ , wo beide Strahlen den aC-Film durchlaufen und die Dämpfung quadratisch auftritt. Würde die HPP die rechte Hälfte des Beugungsbildes bedecken, wären die jeweiligen Partner, also  $\alpha_-(\mathbf{q})$  statt  $\alpha_+(\mathbf{q})$  usw., von der Dämpfung betroffen. Die nicht-zentrosymmetrische Gestalt der HPP führt dazu, dass nur jeweils einer der Partner eine Phasenschiebung erhält, wodurch ein charakteristischer DIC entsteht.

Die Korrektur der Dämpfung und des DIC erfordert fünf Aufnahmen derselben Probenstelle. Ihr Ablauf ist als Flussdiagramm in Abbildung 6.3 dargestellt. Ausgehend von der berechneten Objektwelle eines Silicium-Kristalls werden eine konventionelle

Aufnahme mit Phasenschiebung null

$$I_0(\mathbf{q}) = \alpha_+(\mathbf{q}) + \alpha_-(\mathbf{q}) + \beta_+(\mathbf{q}) + \beta_-(\mathbf{q}) \\ + \gamma_+(\mathbf{q}) + \gamma_-(\mathbf{q}) + \delta_+(\mathbf{q}) + \delta_-(\mathbf{q}) + \varepsilon(\mathbf{q}) \quad (6.19)$$

zwei Aufnahmen mit Schlierenkante sowie zwei Phasenkontrast-Aufnahmen mit film-basierter HPP simuliert.

In den Aufnahmen mit Schlierenkante

$$I_{SL}(\mathbf{q}) = \alpha_-(\mathbf{q}) + \beta_-(\mathbf{q}) + \delta_-(\mathbf{q}) + \varepsilon(\mathbf{q}) \\ I_{SR}(\mathbf{q}) = \alpha_+(\mathbf{q}) + \beta_+(\mathbf{q}) + \delta_+(\mathbf{q}) + \varepsilon(\mathbf{q}) \quad (6.20)$$

bedeckt eine Blende mit scharfem Rand entweder die linke (SL) oder die rechte (SR) Hälfte des Beugungsbildes, wie in Abbildung 6.5 (b) gezeigt. Die Schlierenkante hat ihren Ursprung in der Fotografie von Schlieren, die bei der Strömung und Vermischung von Gasen und Flüssigkeiten entstehen, wodurch sie ihren Namen erhielt [Toepler1864]. Elektronen, welche auf die Schlierenkante treffen, scheiden aus dem Abbildungsprozess aus, weshalb in  $I_{SL}(\mathbf{q})$  alle Beiträge mit  $q_x < -|q_e|$  und in  $I_{SR}(\mathbf{q})$  alle Beiträge mit  $q_x > |q_e|$  fehlen.

In den Phasenkontrast-Aufnahmen

$$I_{\pi,L}^{aCH}(\mathbf{q}) = d_\pi^2 \alpha_+(\mathbf{q}) + \alpha_-(\mathbf{q}) - d_\pi \beta_+(\mathbf{q}) + \beta_-(\mathbf{q}) \\ - d_\pi \gamma_+(\mathbf{q}) - d_\pi \gamma_-(\mathbf{q}) - d_\pi \delta_+(\mathbf{q}) + \delta_-(\mathbf{q}) + \varepsilon(\mathbf{q}) \\ I_{\pi,R}^{aCH}(\mathbf{q}) = \alpha_+(\mathbf{q}) + d_\pi^2 \alpha_-(\mathbf{q}) + \beta_+(\mathbf{q}) - d_\pi \beta_-(\mathbf{q}) \\ - d_\pi \gamma_+(\mathbf{q}) - d_\pi \gamma_-(\mathbf{q}) + \delta_+(\mathbf{q}) - d_\pi \delta_-(\mathbf{q}) + \varepsilon(\mathbf{q}) \quad (6.21)$$

bedeckt die filmbasierte HPP abwechselnd die linke ( $L$ ) oder die rechte ( $R$ ) Seite der BFP. Dabei handelt es sich um ein und denselben aC-Film, der ein und dieselbe Phasenschiebung hervorruft. Obgleich die Wahl der Phasenschiebung im Grunde beliebig ist, soll sie  $\pi$  betragen, um den mathematischen Ausdrücken eine kompakte Form zu verleihen. Der Phasenfaktor  $\exp[i\pi]$  beträgt dann  $-1$ , wodurch die betroffenen Beiträge ein negatives Vorzeichen erhalten. Wechselt die HPP von der linken auf die rechte Seite des Beugungsbildes, geht die Phasenschiebung auf den jeweiligen Partner, also  $\beta_-(\mathbf{q})$  statt  $\beta_+(\mathbf{q})$  usw., über.

Gemeinsam bilden (6.19), (6.20) und (6.21) ein scheinbar unterbestimmtes System aus fünf Gleichungen für die neun Unbekannten  $\alpha_\pm(\mathbf{q})$  bis  $\varepsilon(\mathbf{q})$ . Jedoch tragen nicht alle Unbekannten für alle Raumfrequenzen zur Bildintensität bei. Strahlen, von welchen der eine den aC-Film  $q'_x < -|q_e|$  durchläuft, während der andere den Streifen  $|q''_x| \leq |q_e|$  passiert, sind Bestandteil von  $\beta_+(\mathbf{q})$ . Liegt nur der Nullstrahl innerhalb des Streifens,

muss  $q_x''$  den Wert Null annehmen. Dann ist  $q_x = q_x'' - q_x' = -q_x' > |q_e|$ , was bedeutet, dass  $\beta_+(\mathbf{q})$  nur für  $q_x > |q_e|$  einen Beitrag zur Bildintensität liefert. Ähnliche Überlegungen lassen sich für  $\alpha_\pm(\mathbf{q})$  bis  $\varepsilon(\mathbf{q})$  anstellen. Das Resultat ist in Tabelle 6.2 angeführt, womit das Gleichungssystem gelöst werden kann. Die Lösung umfasst zahlreiche mathematische Ausdrücke, von welchen exemplarisch das Ergebnis

$$\begin{aligned}\alpha_\pm(\mathbf{q}) &= \frac{d_\pi I_{SR/SL}(\mathbf{q}) - I_{SL/SR}(\mathbf{q}) + I_{\pi, L/R}^{aCH}(\mathbf{q}) + d_\pi \gamma_-(\mathbf{q})}{d_\pi(d_\pi + 1)}, \\ \gamma_-(\mathbf{q}) &= I_0(\mathbf{q}) - I_{SR}(\mathbf{q}) - I_{SL}(\mathbf{q}), \\ \delta_\pm(\mathbf{q}) &= \frac{d_\pi^2 I_{SR/SL}(\mathbf{q}) + I_{SL/SR}(\mathbf{q}) - I_{\pi, L/R}^{aCH}(\mathbf{q}) - d_\pi \gamma_-(\mathbf{q})}{d_\pi(d_\pi + 1)}, \\ \beta_\pm(\mathbf{q}) &= \gamma_+(\mathbf{q}) = \varepsilon(\mathbf{q}) = 0, \quad q_x < -2|q_e|\end{aligned}\tag{6.22}$$

für den Bereich  $q_x < -2|q_e|$  angegeben ist. Die gewonnenen Größen  $\alpha_\pm(\mathbf{q})$  bis  $\varepsilon(\mathbf{q})$  lassen sich zur korrigierten Bildintensität

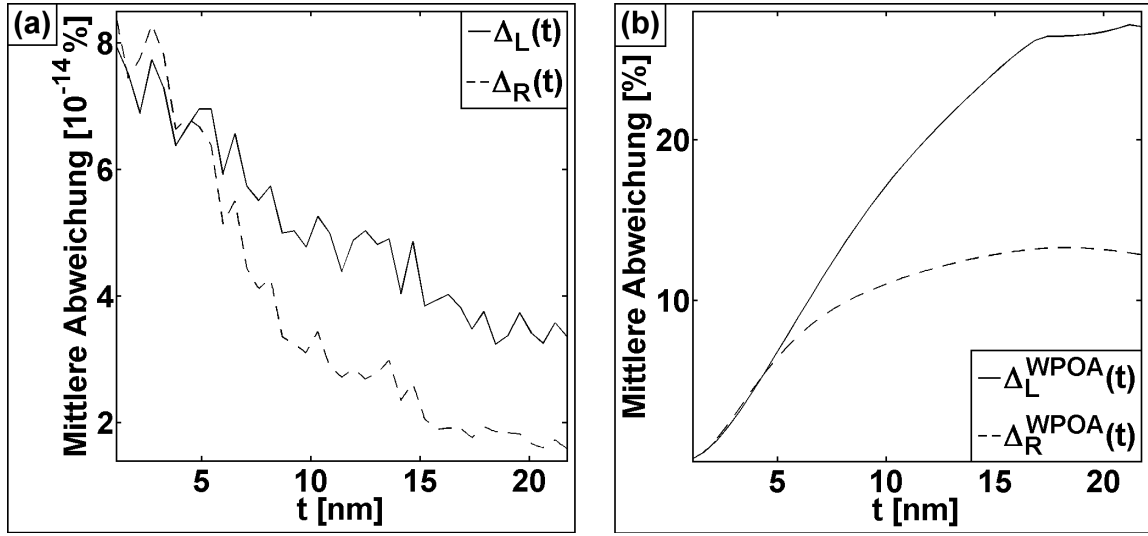
$$\begin{aligned}I_{\pi, L/R}^{aCH, kor}(\mathbf{q}) &= \alpha_+(\mathbf{q}) + \alpha_-(\mathbf{q}) \pm i \beta_+(\mathbf{q}) \mp i \beta_-(\mathbf{q}) \\ &\quad + \gamma_+(\mathbf{q}) + \gamma_-(\mathbf{q}) \mp i \delta_+(\mathbf{q}) \pm i \delta_-(\mathbf{q}) + \varepsilon(\mathbf{q})\end{aligned}\tag{6.23}$$

zusammensetzen.

Der Vergleich von (6.23) mit (6.21) zeigt, dass nicht nur eine Korrektur der Dämpfung, sondern auch eine Nivellierung der Phasenschiebung auf den Wert  $\pi/2$  stattgefunden hat. Während in Gleichung (6.21) nur jeweils einer der Partner  $\beta_\pm(\mathbf{q})$  und  $\delta_\pm(\mathbf{q})$  eine Phasenschiebung von  $\pi$  erhielt, ist die Phasenschiebung in Gleichung (6.23) gleichmäßig verteilt. Auf beide Partner entfällt ein Anteil von  $\pi/2$ , so dass der Phasenfaktor  $\exp[i\pi/2]$  der imaginären Einheit  $i$  entspricht. Da nun nicht nur die Dämpfung, sondern auch die Ursache des DIC beseitigt ist, sollte die korrigierte Bildintensität mit jener einer idealisierten ZPP übereinstimmen. Ob dies zutreffend ist, lässt sich leicht überprüfen, indem die korrigierte Bildintensität mit Phasenkontrast-Aufnahmen verglichen wird, die für eine idealisierte ZPP simuliert wurden. Ausgangspunkt ist erneut die Objektwelle eines Silicium-

Größe	(l) / (nl)	Beitrag für
$\alpha_\pm(\mathbf{q})$	(nl)	$ q_x  \geq 0$
$\beta_\pm(\mathbf{q})$	(l)	$q_x >  q_e $
$\gamma_+(\mathbf{q})$	(nl)	$q_x > 2 q_e $
$\gamma_-(\mathbf{q})$	(nl)	$q_x < -2 q_e $
$\delta_\pm(\mathbf{q})$	(l)	$q_x < - q_e $
$\varepsilon(\mathbf{q})$	(l)	$q_x = 0$

**Tabelle 6.2:** Die Größen  $\alpha_\pm(\mathbf{q})$  bis  $\varepsilon(\mathbf{q})$  und ihre Beiträge zur Bildintensität. (l: linear, nl: nichtlinear)



**Abbildung 6.6:** Korrektur der Dämpfung und des DIC filmbasierter HPP (a) nach dem allgemein gültigen und (b) nach dem für schwache Phasenobjekte abgeleiteten Verfahren.

Kristalls, dessen Dicke sich schrittweise von 1,1 nm auf 21,7 nm erhöht. Kristalline Objekte stellen eine besondere Herausforderung dar, da sich aus der Interferenz ihrer Reflexe beachtliche nichtlineare Beiträge ergeben. Für jede Objektdicke  $t$  des Silicium-Kristalls werden eine konventionelle Aufnahme  $I_0(\mathbf{r}, t)$  mit Phasenschiebung null, zwei Aufnahmen  $I_{SL/SR}(\mathbf{r}, t)$  mit Schlierenkante sowie zwei Phasenkontrast-Aufnahmen  $I_{\pi, L/R}^{aCH}(\mathbf{r}, t)$  mit filmbasierter HPP simuliert (Abbildung 6.3, dritte Zeile). Die Schlierenkante und die filmbasierte HPP bedecken entweder die eine oder die andere Hälfte des Beugungsbildes, wobei ihre Kante so verläuft, dass neben dem Nullstrahl keine weiteren Reflexe in den Streifen  $|q_x| \leq |q_e|$  fallen. Während die Schlierenkante Raumfrequenzen blockiert, bewirkt der aC-Film lediglich eine Dämpfung von 0,72 bei 300 kV [Danev2001a]. Die Phasenschiebung von  $\pi$  ist auf eine Seite der BFP begrenzt, wodurch ein charakteristischer DIC entsteht. Die Korrektur eliminiert die Dämpfung und den DIC, woraus die korrigierte Bildintensität  $I_{\pi, L/R}^{aCH, kor}(\mathbf{r}, t)$  hervorgeht (Abbildung 6.3, vierte Zeile, links). Um das Ergebnis zu verifizieren, werden zwei weitere Phasenkontrast-Aufnahmen  $I_{\pm\pi/2}^{idZ}(\mathbf{r}, t)$  für eine idealisierte ZPP simuliert (Abbildung 6.3, vierte Zeile, rechts). Bei gelungener Korrektur stimmt die korrigierte Bildintensität mit jener einer idealisierten ZPP überein, weshalb die mittlere prozentuale Abweichung

$$\Delta_{L/R}(t) = 100 \frac{\int \left| I_{\pi, L/R}^{aCH, kor}(\mathbf{r}, t) - I_{\pm\pi/2}^{idZ}(\mathbf{r}, t) \right| d^2\mathbf{r}}{\int \max \left[ I_{\pm\pi/2}^{idZ}(\mathbf{r}, t) \right] d^2\mathbf{r}} \quad (6.24)$$

geeignet ist, um den Erfolg der Korrektur zu quantifizieren.

Im idealisierten Umfeld der Simulation, wo störende Einflüsse, wie das Bildrauschen, vernachlässigt werden, gelingt die Korrektur mit beliebiger Genauigkeit. Entsprechend wird in Abbildung 6.6 (a) eine durchweg gute Übereinstimmung von der korrigierten Bildintensität mit jener einer idealisierten ZPP erzielt. Sogar bei großer Dicke des Silicium-Kristalls, wo die Reflexe zunehmend an Intensität gewinnen, entstehen nur kleinste Abweichungen, die auf numerische Ungenauigkeiten zurückzuführen sind. Die korrigierte Bildintensität kann nun in die Rekonstruktion der Objektwelle eingehen, was es ermöglicht, Holografie auch mit filmbasierten HPP zu betreiben.

Um die Grenzen der WPOA aufzuzeigen, ist es aufschlussreich, nicht nur die allgemein gültige Korrektur, sondern auch das für schwache Phasenobjekte abgeleitete Verfahren anzuwenden. In der WPOA entspricht die Bildintensität einer filmbasierten HPP der Überlagerung aus einer konventionellen und einer Phasenkontrast-Aufnahme. In einem zweistufigen Prozess wird der Beitrag der Phasenkontrast-Aufnahme isoliert und die Phasenschiebung gleichmäßig auf alle Raumfrequenzen verteilt. Die korrigierte Bildintensität sollte nun mit jener einer idealisierten ZPP übereinstimmen, weshalb eine verschwindende Abweichung  $\Delta_{L/R}^{WPOA}(t)$  zu erwarten wäre. Der Index WPOA deutet an, dass es sich diesmal nicht um die allgemein gültige Korrektur, sondern um das für schwache Phasenobjekte abgeleitete Verfahren handelt, das nur bei geringer Dicke des Silicium-Kristalls zu brauchbaren Ergebnissen führt. Sobald die Objektdicke ansteigt und die Reflexe an Intensität gewinnen, entstehen beträchtliche Abweichungen der korrigierten Bildintensität, wie in Abbildung 6.6 (b) gezeigt.

Die Holografie mit filmbasierten HPP erfordert fünf Aufnahmen derselben Probenstelle. Neben der Dämpfung entsteht ein charakteristischer DIC, weshalb der Rekonstruktion eine aufwändige Korrektur vorausgehen muss. Dennoch sind, verglichen mit einer idealisierten ZPP, nur zwei weitere Aufnahmen erforderlich, um die Objektwelle zu bestimmen.

## 6.4 Anamorphe Hilbert-Phasenplatten

Anamorphe HPP ähneln filmbasierten HPP, nutzen jedoch das Feld kleinster Elektroden, um eine Phasenschiebung in einer Hälfte des Beugungsbildes hervorzurufen. Zwar lässt sich durch den Verzicht auf aC-Filme eine Dämpfung der Objektwelle vermeiden, dennoch handelt es sich um ein nicht-zentrosymmetrisches Konzept, weshalb auch für anamorphe HPP ein charakteristischer DIC entsteht.

Die Holografie mit anamorphen HPP setzt eine Korrektur des DIC voraus, wobei ihre Ähnlichkeit mit filmbasierten HPP nahelegt, die allgemein gültige Korrektur nach Abschnitt 6.3 anzuwenden. Um die mathematischen Ausdrücke an die neue Problemstellung anzupassen, genügt es, den Dämpfungskoeffizienten zu streichen. Allerdings

existiert eine verbesserte Variante der Korrektur, die es erlaubt, **beide** Aufnahmen mit Schlierenkante durch **nur eine** Dunkelfeld-Aufnahme zu ersetzen. Um abzuleiten, weshalb sich die Anzahl erforderlicher Aufnahmen um eins reduziert, ist nachzuvollziehen, wie sich das Ausbleiben der Dämpfung in den Phasenkontrast-Aufnahmen (6.21) äußert

$$\begin{aligned}
 I_{\pi,L}^{aH}(\mathbf{q}) &= \alpha_+(\mathbf{q}) + \alpha_-(\mathbf{q}) - \beta_+(\mathbf{q}) + \beta_-(\mathbf{q}) \\
 &\quad - \gamma_+(\mathbf{q}) - \gamma_-(\mathbf{q}) - \delta_+(\mathbf{q}) + \delta_-(\mathbf{q}) + \varepsilon(\mathbf{q}) \\
 I_{\pi,R}^{aH}(\mathbf{q}) &= \alpha_+(\mathbf{q}) + \alpha_-(\mathbf{q}) + \beta_+(\mathbf{q}) - \beta_-(\mathbf{q}) \\
 &\quad - \gamma_+(\mathbf{q}) - \gamma_-(\mathbf{q}) + \delta_+(\mathbf{q}) - \delta_-(\mathbf{q}) + \varepsilon(\mathbf{q})
 \end{aligned} \tag{6.25}$$

Bereits in den ersten Beiträgen macht sich das Fehlen der Dämpfung bemerkbar. Während in Gleichung (6.21) jeweils einer der Partner  $\alpha_{\pm}(\mathbf{q})$  einen Koeffizienten  $d_{\pi}^2$  besaß, treten in Gleichung (6.25) beide Partner ohne Vorfaktoren, also in der Summe

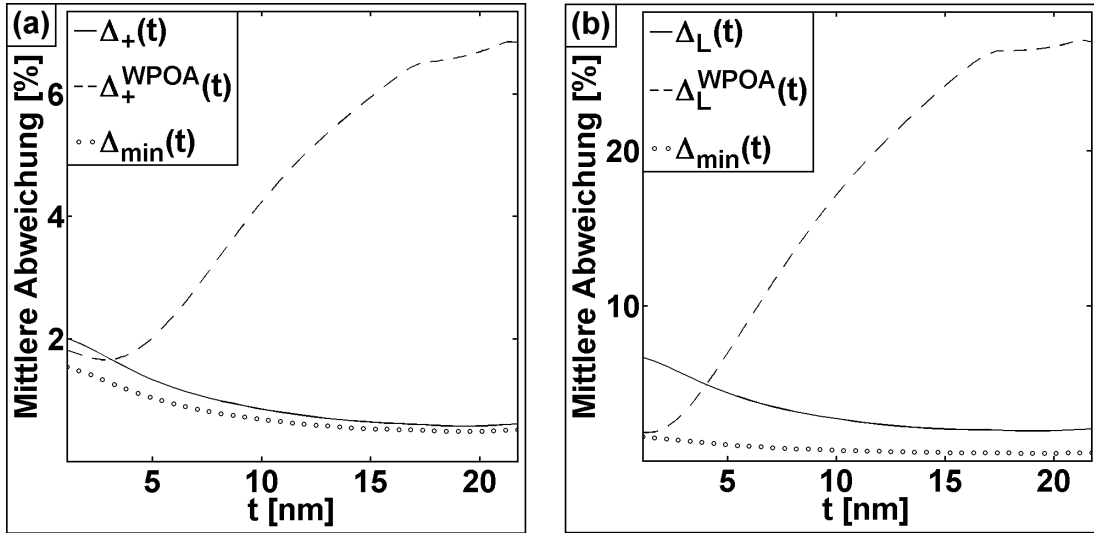
$$\zeta(\mathbf{q}) = \alpha_+(\mathbf{q}) + \alpha_-(\mathbf{q}) \tag{6.26}$$

auf. Auch die korrigierte Bildintensität (6.23) enthält die Summe  $\zeta(\mathbf{q})$ . Demnach ist es nicht zwingend erforderlich,  $\alpha_+(\mathbf{q})$  und  $\alpha_-(\mathbf{q})$  einzeln zu kennen, um die korrigierte Bildintensität zusammenzusetzen. Die Kenntnis ihrer Summe genügt. Aus Tabelle 6.2 geht hervor, dass sowohl  $\alpha_+(\mathbf{q})$  als auch  $\alpha_-(\mathbf{q})$  für alle Raumfrequenzen zur Bildintensität beitragen. Beide gemeinsam als Summe zu behandeln, verringert die Anzahl der Unbekannten um eins, womit sich auch die Anzahl der erforderlichen Gleichungen (oder Aufnahmen) um eins, von fünf auf vier, reduziert. Voraussetzung ist, dass in allen beteiligten Aufnahmen  $\alpha_+(\mathbf{q})$  und  $\alpha_-(\mathbf{q})$  einheitliche Koeffizienten besitzen, was auf die konventionelle Aufnahme (6.19) und auf die Phasenkontrast-Aufnahmen (6.25) zutrifft. Einzig in den Aufnahmen mit Schlierenkante (6.20) treten  $\alpha_+(\mathbf{q})$  und  $\alpha_-(\mathbf{q})$  getrennt voneinander auf, weshalb sie durch eine Dunkelfeld-Aufnahme ersetzt werden. In der Dunkelfeld-Aufnahme

$$I_D(\mathbf{q}) = \alpha_+(\mathbf{q}) + \alpha_-(\mathbf{q}) + \gamma_+(\mathbf{q}) + \gamma_-(\mathbf{q}) = \zeta(\mathbf{q}) + \gamma_+(\mathbf{q}) + \gamma_-(\mathbf{q}) \tag{6.27}$$

bedeckt ein Steg den Streifen  $|q_x| \leq |q_e|$ , wie in Abbildung 6.5 (c) dargestellt. Der Nullstrahl scheidet aus dem Abbildungsprozess aus, weshalb in  $I_D(\mathbf{q})$  alle linearen Beiträge fehlen. Nichtsdestotrotz lassen sich  $\alpha_+(\mathbf{q})$  und  $\alpha_-(\mathbf{q})$  zu  $\zeta(\mathbf{q})$  zusammenfassen, womit das Gleichungssystem gelöst werden kann.

Die Holografie mit anamorphen HPP erfordert vier Aufnahmen derselben Probenstelle. Verglichen mit filmbasierten HPP, genügt eine Aufnahme weniger, um die Objektwelle zu bestimmen. Dennoch ist die experimentelle Umsetzung anamorpher HPP mit erheblichem Aufwand verbunden, weshalb bislang ausschließlich theoretische Überlegungen angestellt wurden.



**Abbildung 6.7:** Einfluss des Bildrauschens auf die Korrektur. Die minimale Abweichung  $\Delta_{min}(t)$  dient als Nulllinie, auf welche die übrigen Kurven zu beziehen sind. (a) Ähnlicher Versatz in  $\Delta_+(t)$  und  $\Delta_+^{WPOA}(t)$ .  $\Delta_+(t)$  verläuft nahe bei  $\Delta_{min}(t)$ , was bedeutet, dass die allgemein gültige Korrektur unempfindlich auf Rauschen reagiert. (b) Unterschiedlicher Versatz in  $\Delta_L(t)$  und  $\Delta_L^{WPOA}(t)$ .  $\Delta_L^{WPOA}(t)$  unterschreitet  $\Delta_L(t)$  für dünne Objekte. Dennoch liefert die allgemein gültige Korrektur meist bessere Ergebnisse.

## 6.5 Diskussion

In den vorangegangenen Betrachtungen wurde nicht berücksichtigt, dass reale Aufnahmen ein endliches Signal-Rausch-Verhältnis aufweisen. Da jedoch bis zu fünf Aufnahmen an der Korrektur beteiligt sind, ist eine Vervielfachung des Bildrauschens zu erwarten, was das Ergebnis der Korrektur beeinträchtigt. Um die Auswirkungen des Bildrauschens zu beurteilen, werden im Folgenden alle Aufnahmen mit einem POISSON-Rauschen versehen, ehe sie in die Korrektur eingehen. POISSON-Rauschen beschreibt die statistische Natur der Prozesse, die der Detektion von Elektronen zugrundeliegen [Spence2013]. Sein Ausmaß wird allein durch die Elektronendosis, die Anzahl von Elektronen pro Quadratångström, bestimmt. Typische Werte liegen im Bereich von  $10^3$  bis  $10^7$   $1/\text{\AA}^2$ , weshalb die Simulationen für eine Dosis von  $3,5 \times 10^5$   $1/\text{\AA}^2$  erfolgten [Lee2014]. Objekt ist erneut ein Silicium-Kristall in [001] Zonenachsen-Orientierung, dessen Dicke sich schrittweise von 1,1 nm auf 21,7 nm erhöht. Die verrauschten Aufnahmen fließen in die Korrektur ein, aus welcher die korrigierte Bildintensität hervorgeht, die ebenfalls ein Rauschen enthält. Die korrigierte Bildintensität wird mit Aufnahmen verglichen, die für eine idealisierte ZPP simuliert wurden. Sie dienen als Referenz, um zu ermitteln, wie anfällig die Korrektur für Rauschen ist.

Die Referenz selbst ist nicht verrauscht, um einer Vervielfachung des Rauschens in  $\Delta_{\pm}(t)$  und  $\Delta_{L/R}(t)$  vorzubeugen. Demnach wird die korrigierte Bildintensität, die ein



Rauschen trägt, mit einer nicht verrauschten Referenz verglichen, wodurch selbst bei erfolgreicher Korrektur eine minimale Abweichung  $\Delta_{min}(t)$  allein durch das Rauschen entsteht<sup>†</sup>. Die minimale Abweichung entspricht dem bestmöglichen Ergebnis, das erzielt werden kann, sobald verrauschte Aufnahmen an der Korrektur beteiligt sind, weshalb ihr Verlauf in Abbildung 6.7 (a) als Nulllinie zu betrachten ist. Kleine Abstände zur Nulllinie deuten darauf hin, dass die Korrektur trotz des Rauschens gelungen ist. Große Abstände zur Nulllinie lassen darauf schließen, dass eine Vervielfachung des Rauschens stattgefunden hat.

Die Auswirkungen des Rauschens auf  $\Delta_+(t)$ ,  $\Delta_+^{WPOA}(t)$  und  $\Delta_L(t)$ ,  $\Delta_L^{WPOA}(t)$  sind in Abbildung 6.7 dargestellt. Ähnliches gilt für  $\Delta_-(t)$ ,  $\Delta_-^{WPOA}(t)$  und  $\Delta_R(t)$ ,  $\Delta_R^{WPOA}(t)$ . Tendenziell bewirkt das Rauschen einen vertikalen Versatz der Kurven aus Abbildung 6.4 und 6.6, wodurch selbst bei geringer Dicke des Silicium-Kristalls endliche Abweichungen entstehen.

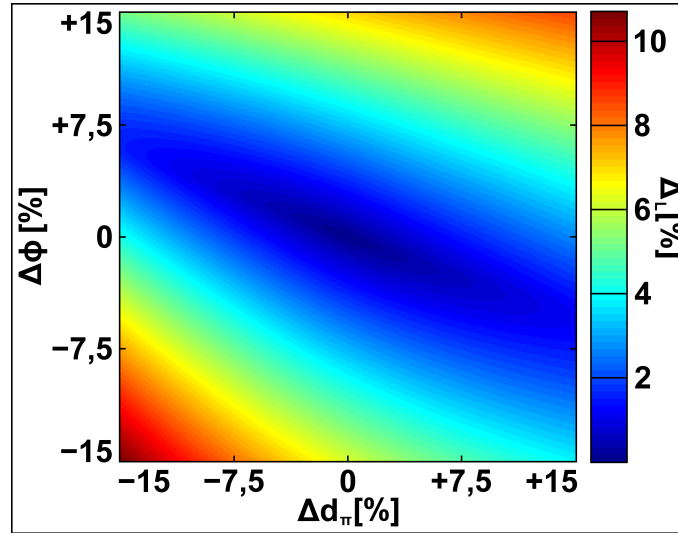
Für filmbasierte ZPP beträgt der Versatz etwa zwei Prozent, wie in Abbildung 6.7 (a) gezeigt. In der WPOA, wo jede Aufnahme gesondert, auf intuitive Art und Weise korrigiert werden kann, ist kein starker Einfluss des Rauschens zu erwarten. Entsprechend verläuft  $\Delta_+^{WPOA}(t)$  für dünne Objekte nahe bei  $\Delta_{min}(t)$ , steigt jedoch rasch an, sobald die Objektdicke zunimmt und die nichtlinearen Beiträge an Bedeutung gewinnen. Anders verhält es sich mit der allgemein gültigen Korrektur, die drei Aufnahmen erfordert, weshalb mit einer Vervielfachung des Rauschens zu rechnen ist. Dennoch stimmt  $\Delta_+(t)$  nahezu mit  $\Delta_{min}(t)$  überein, was bedeutet, dass sich die allgemein gültige Korrektur robust im Bezug auf Rauschen verhält.

Für filmbasierte HPP ist der Versatz in  $\Delta_L(t)$  und  $\Delta_L^{WPOA}(t)$  unterschiedlich, wie in Abbildung 6.7 (b) dargestellt. Der Unterschied ist darauf zurückzuführen, dass die allgemein gültige Korrektur fünf Aufnahmen erfordert, wohingegen in der WPOA zwei Aufnahmen genügen, weshalb die allgemein gültige Korrektur zu einer Vervielfachung des Rauschens neigt. Da  $\Delta_L^{WPOA}(t)$  rasch ansteigt und  $\Delta_L(t)$  allmählich abfällt, existiert ein Bereich geringer Objektdicke, in welchem die WPOA der allgemein gültigen Korrektur überlegen ist. Allerdings sind der Probenpräparation Grenzen gesetzt, weshalb derart dünne Objekte selten vorzufinden sind.

Ebenso können falsche PP Parameter das Ergebnis der Korrektur beeinträchtigen. Die Eigenschaften filmbasierter PP liegen häufig nicht mit beliebiger Genauigkeit vor. Verlässliche Werte für Dämpfung und Phasenschiebung liefert die OFF-AXIS Holografie [Lehmann2002] oder die Regression der PCTF im Diffraktogramm [Barthel2010, Danev2009]. Weniger zuverlässig sind theoretische Ansätze, welche die PP Parameter anhand der Filmdicke ermitteln [Malis1988]. Zwar geben Querschnittsproben oder die

---

<sup>†</sup> Um  $\Delta_{min}(t)$  zu bestimmen, wird auch die Referenz ausnahmsweise mit einem Rauschen belegt und mit der nicht verrauschten Referenz verglichen. Alle Unterschiede sind dann allein auf das Rauschen zurückzuführen, wodurch sich die minimale Abweichung ermitteln lässt.



**Abbildung 6.8:** Einfluss von falschen PP Parametern auf die Korrektur. Die Korrektur erfolgt bewusst mit falschen Angaben für Dämpfung und Phasenschiebung, wobei die Achsen angeben, wie weit die PP Parameter von ihren tatsächlichen Werten entfernt liegen. Die resultierende Abweichung  $\Delta_L$  ist farbkodiert dargestellt.

Elektronenenergieverlustspektroskopie (EELS) Aufschluss über die Filmdicke, jedoch werden die Eigenschaften filmbasierter PP so vielfältig beeinflusst, dass theoretische Ansätze der Wirklichkeit selten gerecht werden. Um die Auswirkungen solcher Ungenauigkeiten zu beurteilen, wird die Korrektur bewusst mit falschen PP Parametern durchgeführt, die bis zu 15 % von ihren tatsächlichen Werten entfernt liegen. Ausgangspunkt ist die filmbasierte HPP aus Abschnitt 6.3, deren Dämpfung und Phasenschiebung  $0,72$  und  $\pi$  beträgt. Fließen stattdessen Werte zwischen  $0,72 \pm 0,11$  und  $\pi \pm 0,15\pi$  in die Korrektur ein, entstehen Abweichungen der korrigierten Bildintensität, wie in Abbildung 6.8 gezeigt. Horizontal und vertikal ist angegeben, wie weit die PP Parameter von ihren tatsächlichen Werten entfernt liegen. Farbkodiert dargestellt ist die Abweichung der korrigierten Bildintensität von jener einer idealisierten ZPP. Objekt ist erneut ein Silicium-Kristall in  $[001]$  Zonenachsen-Orientierung, dessen Dicke  $10,9\text{nm}$  beträgt. Störende Einflüsse, wie das Bildrauschen, sind vernachlässigt. Annehmbare Abweichungen  $\Delta_L$  treten auf, solange die Eigenschaften filmbasierter PP mit bis zu 5 % Genauigkeit vorliegen.

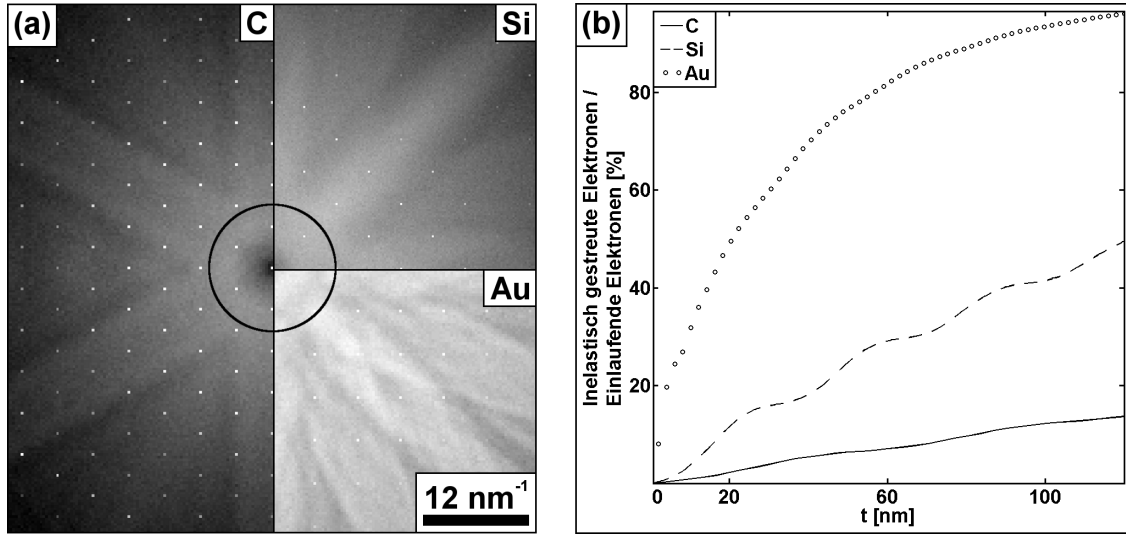
Schließlich beeinflusst die Stabilität des Transmissionselektronenmikroskops die Zuverlässigkeit der Korrektur. Der ständige Wechsel zwischen filmbasierten PP und Blenden erfordert wiederkehrende Justagen, was es erschwert, alle Abbildungen unter identischen Bedingungen aufzunehmen. Insgesamt erfordert die Korrektur der Dämpfung zusätzliche Anstrengungen, die sich durch den Einsatz elektrostatischer PP vermeiden lassen. Dennoch kann sich der Aufwand lohnen, bedenkt man, dass durch die tragende Struktur elektrostatischer PP ein Verlust von Information entsteht, wohingegen der aC-Film filmbasierter PP lediglich die Übertragung dämpft.

## 7 Phononenstreuung in der Phasenkontrast- Transmissionselektronenmikroskopie

Phasenkontrast entsteht durch die Interferenz der ungestreuten und gestreuten Anteile der Objektwelle, was voraussetzt, dass die beteiligten Elektronen kohärent, das heißt zur Interferenz fähig, sind. Neben gerätespezifischen Eigenschaften, welche die Kohärenz von vornherein begrenzen, beeinflusst auch die inelastische Streuung im Objekt die Fähigkeit zur Interferenz. Treten die Elektronen mit dem Objekt in Wechselwirkung, finden verschiedene inelastische Prozesse statt, die mit Energieverlusten einhergehen. Zwischen den elastisch und inelastisch gestreuten Anteilen der Objektwelle besteht im Allgemeinen keine Kohärenz [Verbeeck2011]. In diesem Kapitel wird untersucht, wie viele Elektronen von der inelastischen Streuung betroffen sind, um ihren Einfluss auf die Phasenkontrast-TEM zu beurteilen.

Wesentliche inelastische Prozesse, welche die Kohärenz zerstören, sind die Ionisation sowie die Plasmonen- und Phononenstreuung. Bei der Ionisation wird ein Elektron aus einer inneren Schale eines der im Objekt vorhandenen Atome herausgelöst. Die Energieverluste liegen im Bereich der typischen Bindungsenergien und betragen bis zu einigen Kiloelektronenvolt. Allerdings ist der Prozess eher selten, weshalb die Ionisation, verglichen mit der Plasmonen- und Phononenstreuung, eine untergeordnete Rolle spielt. Bei der Plasmonenstreuung werden freie Ladungsträger im Objekt in Schwingung versetzt, wodurch Energieverluste von 10 bis 30 eV entstehen. Plasmonen bestimmen zahlreiche optische Eigenschaften, wie Glanz, Mattheit oder die Farbe von Materialien. Bei der Phononenstreuung treten die Elektronen mit thermischen Oszillationen des Gitters in Wechselwirkung. Phononen sind Quasiteilchen, die sowohl erzeugt als auch vernichtet werden können. Bei Raumtemperatur überwiegt die Erzeugung, weshalb sich das Objekt im Strahl zusehends erwärmt. Die Energieverluste sind gering und belaufen sich auf etwa 25 meV bei Raumtemperatur.

Alle inelastischen Prozesse haben gemein, dass ihre theoretische Beschreibung oft unvollständig und ihre Simulation aufwändig ist [Dinges1995]. Einzige Ausnahme bildet die FROZEN LATTICE-Näherung, welche die Phononenstreuung beschreibt [Rose-nauer2008a, VanDyck2009]. Um die kollektive Oszillation des Gitters nachzuahmen,

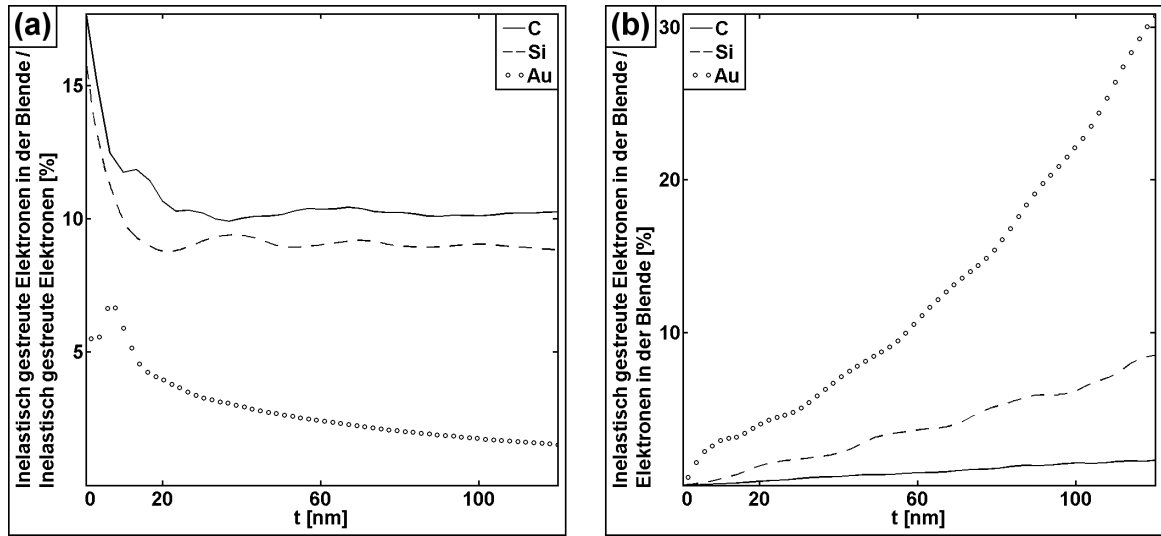


**Abbildung 7.1:** Ausmaß und Verteilung der thermisch diffusen Intensität im Beugungsbild ( $U = 200 \text{ kV}$ ,  $M_C = 0,25 \text{ \AA}^2$ ,  $M_{Si} = 0,50 \text{ \AA}^2$ ,  $M_{Au} = 0,64 \text{ \AA}^2$ ,  $N = 100$ ). DEBYE-Parameter  $M$  nach [Haridasan1990], [Sears1991] und [Rosenauer2008a]. (a) Berechnete Beugungsbilder für Graphit, Silicium und Gold in [001] Zonenachsen-Orientierung bei einer Objektdicke von 20 nm. (b) Bruchteil inelastisch gestreuter Elektronen.

erhalten alle Atome eine statistische Auslenkung aus ihrer Ruhelage. Es entsteht eine feste Konfiguration des Gitters, wo jedes Atom, ähnlich einer Momentaufnahme, auf seiner Position eingefroren ist. Die FROZEN LATTICE-Näherung beruht darauf, dass die schnellen Elektronen das Objekt verlassen, ehe die trägen Atome ihre Position nennenswert verändern. Jedes Elektron findet eine andere Konfiguration des Gitters vor, weshalb das Beugungsbild der inkohärenten Überlagerung vieler Momentaufnahmen entspricht.

Abbildung 7.1 (a) zeigt die mit dem Programmpaket STEMSIM berechneten Beugungsbilder für Graphit, Silicium und Gold, wobei die Objektdicke jeweils 20 nm beträgt [Rosenauer2008b]. Die Auslenkung der Atome stört die periodische Struktur des Gitters, wodurch Elektronen aus den BRAGG-Reflexen in den diffusen Hintergrund des Beugungsbildes verlagert werden, weshalb die Phononenstreuung auch als thermisch diffuse Streuung bezeichnet wird. Der Vergleich verschiedener Elemente zeigt, dass bei hohen Ordnungszahlen zunehmend thermisch diffuse Intensität entsteht. Darüber hinaus treten mit steigender Objektdicke immer mehr Elektronen mit Phononen in Wechselwirkung, weshalb dicke Objekte einen ausgeprägten Untergrund aufweisen.

Im Hinblick auf die Phasenkontrast-TEM ist von besonderem Interesse, zu welchen Teilen die Elektronen, die auf das Objekt treffen, elastisch oder inelastisch gestreut werden. Um den Anteil der inelastischen Streuung zu ermitteln, werden die Beugungsbilder aus Abbildung 7.1 (a) bei unterschiedlicher Objektdicke von 0 bis 120 nm berechnet. In jedem der Beugungsbilder wird die thermisch diffuse Intensität bestimmt und zur



**Abbildung 7.2:** Einfluss der Phononenstreuung auf die Phasenkontrast-TEM ( $U = 200$  kV,  $M_C = 0,25 \text{ \AA}^2$ ,  $M_{Si} = 0,50 \text{ \AA}^2$ ,  $M_{Au} = 0,64 \text{ \AA}^2$ ,  $N = 100$ ). (a) Bruchteil der thermisch diffusen Intensität, der die Blende passiert. (b) Anteil inelastisch gestreuter Elektronen an der gesamten, zur Abbildung beitragenden Intensität.

Anzahl der einlaufenden Elektronen in Relation gesetzt. Abbildung 7.1 (b) zeigt, dass die inelastische Streuung in Gold steil ansteigt und rasch in eine Sättigung übergeht, wohingegen die Kurven für Silicium und Graphit nur allmählich zunehmen. Selbst bei einer Objektdicke von 120 nm werden in Silicium weniger als die Hälfte und in Graphit nur 14 % der einlaufenden Elektronen thermisch diffus gestreut.

Nicht alle der inelastisch gestreuten Elektronen sind am Abbildungsprozess beteiligt. Abbildung 7.1 (a) zeigt, dass sich der diffuse Hintergrund über weite Bereiche des reziproken Raumes erstreckt. Sogar bei Reflexen fünfter und höherer Ordnung, die weit jenseits der Auflösungsgrenze moderner Geräte liegen, ist thermisch diffuse Intensität vorhanden. Beiträge von Elektronen oberhalb der Auflösungsgrenze mindern lediglich das Signal-Rausch-Verhältnis, ohne einen Mehrwert an Information zu schaffen. Deshalb werden Blenden in die BFP der Objektivlinse eingebracht, um in große Winkel gestreute Elektronen vom Abbildungsprozess auszuschließen. Die Auflösungsgrenze des CM 200 FEG/ST beträgt 0,14 nm, was einer Blende vom Durchmesser des Kreises in Abbildung 7.1 (a) entspricht. Abbildung 7.2 (a) zeigt, dass sich nur wenige der inelastisch gestreuten Elektronen innerhalb des Kreises befinden. Beinahe unabhängig von der Objektdicke passiert ein fester Prozentsatz der thermisch diffusen Intensität die Blende, der für Graphit und Silicium etwa 10 %, für Gold ungefähr 5 % beträgt.

Neben der thermisch diffusen Intensität sind in der Blende auch diskrete BRAGG-Reflexe vorhanden, die infolge der elastischen Streuung entstehen. Elektronen aus den BRAGG-Reflexen sind vollständig kohärent, wohingegen der diffuse Hintergrund nicht zur Interferenz fähig ist. Letztlich entscheidend ist, in welchem Verhältnis die kohärente und inkohärente Intensität zueinander stehen, das heißt, welcher Anteil der in der

Blende enthaltenen Elektronen auf den diffusen Untergrund entfällt. Abbildung 7.2 (b) zeigt, dass die inelastisch gestreuten Elektronen nur einen Bruchteil der Intensität in der Blende darstellen. Gold besitzt den steilsten Anstieg der drei Kurven, die für Silicium und Graphit nur allmählich zunehmen. Selbst bei einer Objektdicke von 120 nm werden in Silicium weniger als 10 % und in Graphit nur 2 % der zur Abbildung beitragenden Elektronen thermisch diffus gestreut.

Insgesamt ist ein geringer Einfluss der Phononenstreuung auf die Phasenkontrast-TEM zu erwarten. Die Streuung in große Winkel hat zur Folge, dass sich die inelastisch gestreuten Elektronen überwiegend außerhalb der Blende befinden. Insbesondere bei niederen Ordnungszahlen, wo die Erzeugung von Phasenkontrast von besonderem Interesse ist, sind die Beiträge der thermisch diffusen Intensität außerordentlich gering. Nichtsdestotrotz ist hervorzuheben, dass die vorangegangenen Betrachtungen ausschließlich die Phononenstreuung berücksichtigen, ohne eine Aussage über weitere inelastische Prozesse zu treffen. Aufschlussreich wäre eine ähnliche Untersuchung der Plasmonenstreuung, die bei größerer Objektdicke dominiert und die Elektronen in vergleichsweise kleine Winkel streut.

## 8 Zusammenfassung

In jüngster Zeit werden in der Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) verstärkt Phasenplatten (PP) eingesetzt, um schwache Phasenobjekte abzubilden, die andernfalls keinen Kontrast erzeugen. Gängige Praxis ist es bislang, die Aberrationen des abbildenden Systems zur Abbildung zu nutzen, wobei die Objektivlinse mit starkem Defokus betrieben wird. Demgegenüber liefern PP auch bei verschwindendem Defokus ausreichend Phasenkontrast, um das Objekt detailgetreu und scharf wiederzugeben.

Die vorliegende Arbeit befasst sich mit PP auf Basis dünner strukturierter Filme, welche in die hintere Brennebene (BFP) der Objektivlinse eingebracht werden, um dort eine Phasenschiebung zwischen ungestreuten und gestreuten Elektronen hervorzurufen. An die Materialien, aus welchen PP bestehen, werden hohe Anforderungen gestellt. Zum einen ist eine hohe elektrische Leitfähigkeit erforderlich, um eine elektrostatische Aufladung der PP zu unterbinden. Zum anderen ist ein geringes Streuvermögen wünschenswert, da die Streuung von Elektronen in der PP den Phasenkontrast reduziert. Ferner muss BRAGG-Beugung durch eine amorphe Struktur der Materialien vermieden werden. Meist kommen Filme aus amorphem Kohlenstoff (aC) zum Einsatz, die jedoch unter dem Einfluss hochenergetischer Elektronen rasch degenerieren. Ungeachtet ihrer kommerziellen Verfügbarkeit bleibt die Anwendung aC-Film basierter PP schwierig, weshalb die Suche nach alternativen Materialien von großem Interesse ist. Darüber hinaus rückt die theoretische Beschreibung der Bildentstehung zunehmend ins Zentrum der gegenwärtigen Forschung.

Ziel der vorliegenden Arbeit war es, das bestehende Konzept filmbasierter PP weiter zu entwickeln und ein umfassendes Verständnis der Bildentstehung zu erlangen. Schwerpunkt bildeten HILBERT-PP, wo der aC-Film die Hälfte des Beugungsbildes bedeckt. Erste Anwendungen aC-Film basierter PP ergaben, wie erwartet, dass mit der Verwendung eines aC-Films Schwierigkeiten einhergehen, welche die Lebensdauer filmbasierter PP begrenzen. Unter dem Einfluss hochenergetischer Elektronen erfährt der aC-Film eine irreversible Degeneration, die eine elektrostatische Aufladung bewirkt. Weitere Bemühungen der vorliegenden Arbeit galten daher der Suche nach alternativen Materialien, was auf die Materialklasse der metallischen Gläser führte. Metallische Gläser sind Legierungen, welche eine hohe elektrische Leitfähigkeit bei zugleich amorpher Struktur aufweisen. In Kapitel 4 wurde eine Zirkonium- und eine Palladium-basierte

Legierung im Hinblick auf ihre Eignung als filmbasierte PP untersucht. Als entscheidend erwies sich der Gehalt an oxidbildenden Komponenten, durch welche elektrisch isolierende Oxidschichten an der Oberfläche filmbasierter PP entstehen. Besonders war die Zirkonium-basierte Legierung, die ausschließlich unedle Komponenten enthält, von der Oxidation betroffen. Allerdings ist die Legierung durch ein überraschend geringes Streuvermögen charakterisiert, was die Entstehung von Phasenkontrast grundsätzlich positiv beeinflusst. Der Umstand, dass auch die oxidationsbeständige Palladium-basierte Legierung eine elektrostatische Aufladung erfuhr, deutet darauf hin, dass eine hohe elektrische Leitfähigkeit nicht genügt, um gute Eigenschaften für filmbasierte PP zu gewährleisten. Inwiefern andere Aspekte von Bedeutung sind, müssen weitere Untersuchungen zeigen.

Nicht zuletzt aus Gründen der Oxidationsbeständigkeit liegt es nahe, filmbasierte PP aus reinen Edelmetallen zu fertigen. Edelmetalle besitzen die höchste elektrische Leitfähigkeit aller Elemente, neigen jedoch zur Kristallisation. Bevorzugt entstehen nanokristalline Strukturen, die eine Beugung bewirken, sobald sie in die BFP eingebracht werden. Weiteres Ziel der vorliegenden Arbeit war es daher, ein theoretisches Modell zu entwickeln, das den Einfluss kristalliner PP auf die Bildentstehung beschreibt. In Kapitel 5 wurde ein Modell vorgestellt, das die Eigenschaften mono- und nanokristalliner PP unmittelbar aus ihrer Struktur ableitet. Die wesentlichen Ergebnisse lassen sich wie folgt zusammenfassen:

- Die Phasenschiebung kristalliner PP wird durch die Filmdicke und kristallografische Eigenschaften, wie die Struktur und die Orientierung der Körner, beeinflusst. Körner verschiedener Orientierung verursachen unterschiedliche Phasenschiebungen, weshalb ausschließlich monokristalline PP eine homogene Phasenschiebung hervorrufen. Nanokristalline PP erzeugen abhängig vom Grad ihrer Texturierung eine inhomogene Phasenschiebung, die für willkürlich orientierte Körner in ein Phasenrauschen übergeht.
- Die Beugung an kristallinen PP bewirkt eine Verschiebung von Bildinformation in der Bildebene. Betrag und Richtung der Verschiebung sind durch die kristallografischen Eigenschaften der Körner gegeben.
- Erste experimentelle Erfahrungen mit Au-Film basierten PP bestätigten die theoretischen Vorhersagen.

In Vorarbeiten wurde die Holografie mit PP entwickelt, die es erlaubt, Amplitude und Phase der Objektwelle aus drei Aufnahmen mit unterschiedlicher Phasenschiebung zu rekonstruieren. Elektrostatische PP sind zur Holografie prädestiniert, da ihre Phasenschiebung variabel ist, wohingegen die Phasenschiebung filmbasierter PP durch die Filmdicke fest vorgegeben ist. Die Filmdicke beeinflusst nicht nur die Phasenschie-



bung, sondern auch das Streuvermögen in der BFP. Mit steigender Filmdicke werden die Elektronen zunehmend in der PP gestreut, wodurch eine Dämpfung der Objektwellen entsteht. Die Dämpfung reduziert den Phasenkontrast, was die quantitative Auswertung der Aufnahmen erschwert und das Ergebnis der Holografie verfälscht. Deshalb muss der eigentlichen Rekonstruktion eine Korrektur der Dämpfung vorausgehen. In Kapitel 6 wurden geeignete Verfahren zur Korrektur der Dämpfung vorgestellt und anhand von Bildsimulationen verifiziert. Gegenstand der Betrachtung waren sowohl ZERNIKE- (ZPP) als auch HILBERT-PP (HPP). Die wesentlichen Ergebnisse lassen sich wie folgt zusammenfassen:

- Die Verwendung von filmbasierten ZPP wirkt sich im Hinblick auf die Rekonstruktion nicht nachteilig aus. Beide, die Holografie mit elektrostatischen PP und jene mit filmbasierten ZPP, erfordern drei Aufnahmen mit unterschiedlicher Phasenschiebung. Allerdings ist der Einsatz von filmbasierten ZPP mit größerem Aufwand verbunden. Während die Phasenschiebung elektrostatischer PP variabel ist, setzt die Holografie mit filmbasierten ZPP aC-Filme mit unterschiedlicher Dicke voraus. Ihre Positionierung in der BFP verlangt wiederkehrende Justagen, was das Verfahren erschwert.
- Die Asymmetrie von filmbasierten HPP verursacht einen charakteristischen Differential-Interferenz-Kontrast (DIC), der zusätzlich in Erscheinung tritt. Dämpfung und DIC bedürfen der Korrektur, wodurch sich die Anzahl der benötigten Aufnahmen von drei auf fünf erhöht.

Phasenkontrast entsteht durch Interferenz, was voraussetzt, dass die beteiligten Elektronen kohärent, das heißt zur Interferenz fähig, sind. Inelastische Prozesse, wie die Phononen- oder Plasmonenstreuung im Objekt, zerstören die Kohärenz, so dass inelastisch gestreute Elektronen nicht in der Lage sind, Phasenkontrast zu erzeugen. In Kapitel 7 wurde der Einfluss der Phononenstreuung auf die Phasenkontrast-TEM untersucht. Obgleich mit steigender Ordnungszahl und wachsender Objektdicke immer mehr Elektronen mit Phononen in Wechselwirkung treten, ist ihr Einfluss auf die Phasenkontrast-TEM gering. Der Großteil der an Phononen gestreuten Elektronen wird in große Winkel jenseits der Auflösungsgrenze gängiger Transmissionselektronenmikroskope gestreut, wo sie durch Blenden von der Bildentstehung ausgeschlossen werden können.

## Ausblick

Insgesamt wurden wichtige Erkenntnisse über die Anwendung und Funktionsweise von filmbasierten PP gewonnen, die den gegenwärtigen Stand der Forschung sowohl auf der experimentellen als auch theoretischen Ebene voranbrachten. Mit filmbasierten PP aus Edelmetallen und metallischen Gläsern erschließen sich vollkommen neue Materi-

alklassen in der Phasenkontrast-TEM. Obgleich die Frage nach dem optimalen Material nicht abschließend beantwortet werden konnte, waren die ersten Erfahrungen mit Metallen durchaus vielversprechend. Insbesondere die Gruppe der metallischen Gläser, die neben den bereits untersuchten noch zahlreiche weitere Legierungen enthält, muss Gegenstand der zukünftigen Forschung sein.

# Abbildungsverzeichnis

2.1	Aufbau eines Transmissionselektronenmikroskops . . . . .	6
2.2	Verlauf der Strahlen in einem Transmissionselektronenmikroskop . . . .	7
2.3	Darstellung der Beugung am Kristall . . . . .	9
2.4	Darstellung der Ewald-Konstruktion . . . . .	10
2.5	TEM-Aufnahmen und Beugungsbilder von Objekten mit monokristalliner, nanokristalliner und amorpher Struktur . . . . .	11
2.6	Elastische Streuamplitude und absorbierender Formfaktor für Silicium und Gold . . . . .	14
2.7	Bragg- und TDS-Intensität im Beugungsbild eines Gold-Kristalls . . . .	16
2.8	Darstellung des Multislice-Verfahrens . . . . .	17
2.9	Vergleich des Bloch-Wellen- und Multislice-Verfahrens für einen Gold- Kristall . . . . .	19
2.10	Entstehung von Fehlerscheibchen . . . . .	21
2.11	Beiträge zur CTF: Aberrationsfunktion, Aperturfunktion und einhüllende Funktion . . . . .	23
2.12	Darstellung der Objektwelle im Amplituden- und Phasendiagramm . .	25
2.13	Regression der PCTF im Diffraktogramm . . . . .	26
2.14	PCTF der CTEM bei einem Defokus von $-66\text{ nm}$ und $-587\text{ nm}$ . . . . .	27
2.15	TEM-Aufnahmen von Pt-Nanopartikeln auf einem aC-Film und deren Diffraktogramme bei verschiedenem Defokus . . . . .	28
2.16	Vergleich der Methode des TCC und der gewichteten Defokusserie anhand der berechneten Bildintensität eines Silicium-Kristalls . . . . .	31
2.17	Positionierung einer ZPP in der BFP der Objektivlinse . . . . .	32
2.18	PCTF der CTEM und der ZTEM bei einem Defokus von $-66\text{ nm}$ und $-40\text{ nm}$ . . . . .	33
2.19	Positionierung einer HPP in der BFP der Objektivlinse . . . . .	35
2.20	PCTF der CTEM und der HTEM im Diffraktogramm einer Hilbert Phasenkontrast-Aufnahme eines aC-Films . . . . .	36
2.21	REM-Aufnahmen einer Boersch- und einer Zach-PP . . . . .	37
2.22	REM-Aufnahmen und Betriebsmodi einer anamorphen PP . . . . .	38
3.1	Aufbau des Elektronenstrahlverdampfers . . . . .	40

3.2	Fotografie der Abschwimmschale . . . . .	41
3.3	Aufbau der FIB-Anlage . . . . .	42
3.4	REM-Aufnahmen einer aC-Film basierten HPP . . . . .	44
3.5	Schichtdickenbestimmung eines aC-Films mittels Quarz und Querschnittsprobe . . . . .	45
3.6	REM-Aufnahme des modifizierten Blendenstreifens . . . . .	46
3.7	Justage in der Phasenkontrast-TEM . . . . .	47
3.8	Anwendung einer aC-Film basierten HPP: Hilbert Phasenkontrast- Aufnahmen von Au-Nanopartikeln auf einem aC-Film und deren Diffraktogramme bei verschiedener Cut-On-Frequenz . . . . .	49
4.1	TEM-Aufnahmen und Beugungsbilder einer bei +25 und -150 °C abgeschiedenen Pt-Schicht . . . . .	52
4.2	Aufbau der Anlage zur Sputterdeposition . . . . .	53
4.3	EDXS-Linienprofil zur Messung der chemischen Zusammensetzung der #HPP_ZAC . . . . .	56
4.4	TEM-Aufnahme und Beugungsbild zur Bestimmung der Struktur der #HPP_ZAC . . . . .	57
4.5	Anwendung der #HPP_ZAC: Proof of concept . . . . .	58
4.6	Anwendung der #HPP_ZAC_aC: Proof of concept . . . . .	59
4.7	Anwendung der #HPP_ZAC_aC: Diffraktogramme von Hilbert Phasenkontrast-Aufnahmen eines aC-Films bei verschiedener Cut-On- Frequenz . . . . .	60
4.8	Herstellung freitragender PCS-Schichten . . . . .	62
4.9	AFM- und TEM-Aufnahmen zur Messung der Oberflächenstruktur einer bei $2 \times 10^{-2}$ mbar abgeschiedenen PCS-Schicht . . . . .	63
4.10	Vergleich der Oberflächenstruktur einer bei $2 \times 10^{-2}$ mbar und $5 \times 10^{-3}$ mbar abgeschiedenen PCS-Schicht . . . . .	64
4.11	Anwendung der #HPP_PCS: Proof of concept . . . . .	66
4.12	Anwendung der #HPP_PCS: Diffraktogramme von Hilbert Phasenkontrast-Aufnahmen eines aC-Films bei verschiedener Cut-On- Frequenz . . . . .	68
5.1	Einfluss kristalliner PP auf die Phasenkontrast-TEM . . . . .	70
5.2	Modellsystem aus Pt-Nanopartikeln als Objekt für die Simulation kristalliner PP . . . . .	73
5.3	Einfluss monokristalliner PP auf die Bildentstehung: Verschiebung von Bildinformation entlang diskreter Richtungen . . . . .	74

5.4	Simulation einer monokristallinen, Au-Film basierten HPP: Ausschnitte der gesamten, direkten und indirekten Bildintensität . . . . .	76
5.5	Amplitude und Phase des Nullstrahls sowie der (200) und (220) Bragg-Reflexe für eine monokristalline, Au-Film basierte HPP . . . . .	77
5.6	Einfluss nanokristalliner PP auf die Bildentstehung: Isotrope Verschiebung von Bildinformation . . . . .	78
5.7	Einfluss verschieden stark texturierter, nanokristalliner PP auf die Phasenkontrast-TEM . . . . .	79
5.8	Simulation einer texturierten, nanokristallinen, Au-Film basierten HPP: Ausschnitte der gesamten, direkten und indirekten Bildintensität . . . .	80
5.9	REM- und TEM-Aufnahmen der Au-Film basierten HPP . . . . .	82
5.10	Charakterisierung der Au-Film basierten HPP mittels Elektronenbeugung . . . . .	83
5.11	Charakterisierung der Au-Film basierten HPP mittels EBSD . . . . .	84
5.12	Anwendung der Au-Film basierten HPP: Hilbert Phasenkontrast-Aufnahme von Pt-Nanopartikeln auf einem aC-Film und deren Diffraktogramm . . . . .	85
6.1	Flussdiagramm zur Holografie mit idealisierten ZPP . . . . .	92
6.2	Darstellung einer filmbasierten ZPP . . . . .	93
6.3	Flussdiagramm zur Holografie mit filmbasierten ZPP und HPP . . . . .	96
6.4	Korrektur der Dämpfung filmbasierter ZPP nach dem allgemein gültigen und dem für schwache Phasenobjekte abgeleiteten Verfahren .	99
6.5	Darstellung einer filmbasierten HPP und der zur Holografie benötigten Blenden . . . . .	100
6.6	Korrektur der Dämpfung und des DIC filmbasierter HPP nach dem allgemein gültigen und dem für schwache Phasenobjekte abgeleiteten Verfahren . . . . .	105
6.7	Einfluss des Bildrauschens auf die Korrektur . . . . .	108
6.8	Einfluss von falschen PP Parametern auf die Korrektur . . . . .	110
7.1	Ausmaß und Verteilung der TDS-Intensität im Beugungsbild von Graphit, Silicium und Gold . . . . .	112
7.2	Einfluss der Phononenstreuung auf die Phasenkontrast-TEM . . . . .	113



# Tabellenverzeichnis

4.1	Eigenschaften der #HPP_ZAC und der #HPP_ZAC_aC . . . . .	55
4.2	Eigenschaften der #HPP_PCS . . . . .	65
5.1	Geräte- und materialspezifische Größen für die Simulation kristalliner PP . . . . .	72
6.1	Beiträge zur Bildintensität mit einer filmbasierten ZPP . . . . .	97
6.2	Beiträge zur Bildintensität mit einer filmbasierten HPP . . . . .	104





# Literaturverzeichnis

- [Abbe1873] E. Abbe. Beiträge zur Theorie des Mikroskops und der mikroskopischen Wahrnehmung. *Archiv für mikroskopische Anatomie*, **9**(1), 413–418 (1873). doi:10.1007/BF02956173.
- [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). doi:10.1016/j.ultramic.2009.11.016.
- [Anishchenko1966] R. I. Anishchenko. Calculation of the Mean Inner Potential of a Crystal in the Statistical Theory. *Physica Status Solidi B: Basic Solid State Physics*, **18**(2), 923–928 (1966). doi:10.1002/pssb.19660180244.
- [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). doi:10.1016/j.ultramic.2010.09.007.
- [Berreman1963] D. W. Berreman. Infrared Absorption at Longitudinal Optic Frequency in Cubic Crystal Films. *Physical Review*, **130**(6), 2193–2198 (1963). doi:10.1103/PhysRev.130.2193.
- [Bloch1929] F. Bloch. Über die Quantenmechanik der Elektronen in Kristallgittern. *Zeitschrift für Physik A Hadrons and Nuclei*, **52**(7-8), 555–600 (1929). doi:10.1007/BF01339455.
- [Boersch1947] H. Boersch. Über die Kontraste von Atomen im Elektronenmikroskop. *Zeitschrift für Naturforschung A*, **2a**, 615–633 (1947).
- [Bragg1913] W. L. Bragg. The Diffraction of Short Electromagnetic Waves by a Crystal. *Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, **17**, 43–57 (1913).

- [Buettgenbach1994] S. Büttgenbach. Mikromechanik, 2. Auflage. *B. G. Teubner Verlag*, (1994). ISBN: 3-519-13071-8.
- [Buijsse2011] B. Buijsse, F. M. H. M. Van Laarhoven, A. K. Schmid, R. Cambie, S. Cabrini, J. Jin, und R. M. Glaeser. Design of a hybrid double-sideband/single-sideband (schlieren) objective aperture suitable for electron microscopy. *Ultramicroscopy*, **111**(12), 1688–1695 (2011). doi:10.1016/j.ultramicro.2011.09.015.
- [Cambie2007] R. Cambie, K. H. Downing, D. Typke, R. M. Glaeser, und J. Jin. Design of a microfabricated, two-electrode phase-contrast element suitable for electron microscopy. *Ultramicroscopy*, **107**(4-5), 329–339 (2007). doi:10.1016/j.ultramicro.2006.09.001.
- [Chelluri1983] B. Chelluri und R. Kirchheim. The electrical resistivity of amorphous  $\text{Pd}_{82}\text{Si}_{18}$ ,  $\text{Pd}_{77.5}\text{Cu}_6\text{Si}_{16.5}$  and  $\text{Ni}_{64}\text{Zr}_{36}$  as a function of known hydrogen concentrations. *Journal of Non-Crystalline Solids*, **54**(1-2), 107–112 (1983). doi:10.1016/0022-3093(83)90085-6.
- [Coene1996] W. M. J. Coene, A. Thust, M. Op De Beeck, 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). doi:10.1016/0304-3991(96)00010-1.
- [Cowley1992] J. M. Cowley. Twenty forms of electron holography. *Ultramicroscopy*, **41**(4), 335–348 (1992). doi:10.1016/0304-3991(92)90213-4.
- [Danev2001a] R. Danev und K. Nagayama. Transmission electron microscopy with Zernike phase plate. *Ultramicroscopy*, **88**(4), 243–252 (2001). doi:10.1016/S0304-3991(01)00088-2.
- [Danev2001b] R. Danev und K. 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). doi:10.1143/JPSJ.70.696.
- [Danev2002] R. Danev, H. Okawara, N. Usuda, K. Kametani, und K. Nagayama. A Novel Phase-contrast Transmission Electron Microscopy Producing High-contrast Topographic Images of Weak

- Objects. *Journal of Biological Physics*, **28**(4), 627–635 (2002). doi:10.1023/A:1021234621466.
- [Danev2004] R. Danev und K. 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). doi:10.1143/JPSJ.73.2718.
- [Danev2008] R. Danev und K. Nagayama. Single particle analysis based on Zernike phase contrast transmission electron microscopy. *Journal of Structural Biology*, **161**(2), 211–218 (2008). doi:10.1016/j.jsb.2007.10.015.
- [Danev2009] R. Danev, R. M. Glaeser, und K. Nagayama. Practical factors affecting the performance of a thin-film phase plate for transmission electron microscopy. *Ultramicroscopy*, **109**(4), 312–325 (2009). doi:10.1016/j.ultramic.2008.12.006.
- [DeGraef2003] M. De Graef. Introduction to Conventional Transmission Electron Microscopy. *Cambridge University Press*, (2003). ISBN: 0-521-62995-0.
- [Dinges1995] C. Dinges, A. Berger, und H. Rose. Simulation of TEM images considering phonon and electronic excitations. *Ultramicroscopy*, **60**(1), 49–70 (1995). doi:10.1016/0304-3991(95)00041-X.
- [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). doi:10.1107/S0567739468000756.
- [Dries2008] M. Dries. Phasenkontrast mit einer Hilbert-Phasenplatte in einem Transmissionselektronenmikroskop. *Diplomarbeit, Universität Karlsruhe (TH)*, (2008).
- [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). doi:10.1016/j.ultramic.2014.01.002.
- [Edgcombe2012] C. J. Edgcombe, A. Ionescu, J. C. Loudon, A. M. Blackburn, H. Kurebayashi, und C. H. W. Barnes. Characterisation of fer-

- romagnetic rings for Zernike phase plates using the Aharonov-Bohm effect. *Ultramicroscopy*, **120**, 78–85 (2012). doi:10.1016/j.ultramic.2012.06.011.
- [Ewald1913] P. P. Ewald. Zur Theorie der Interferenzen der Röntgenstrahlen in Kristallen. *Physikalische Zeitschrift*, **14**, 465–472 (1913).
- [Frindt2013] N. Frindt. Development and implementation of electrostatic Zach phase plates for phase contrast transmission electron microscopy. *Dissertation, Universität Heidelberg*, (2013).
- [Gabor1948] D. Gábor. A New Microscopic Principle. *Nature*, **161**(4098), 777–778 (1948). doi:10.1038/161777a0.
- [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). doi:10.1016/j.ultramic.2010.02.006.
- [Giannuzzi2005] L. A. Giannuzzi und F. A. Stevie. Introduction to Focused Ion Beams - Instrumentation, Theory, Techniques and Practice. *Springer*, (2005). ISBN: 0-387-23116-1.
- [Glaeser2013] R. M. Glaeser. Invited Review Article: Methods for imaging weak-phase objects in electron microscopy. *Review of Scientific Instruments*, **84**(11), 111101 (2013). doi:10.1063/1.4830355.
- [Goodhew2001] P. J. Goodhew, J. Humphreys, und R. Beanland. Electron microscopy and analysis, 3. Auflage. *Taylor & Francis*, (2001). ISBN: 0-7484-0968-8.
- [Goodman1974] P. Goodman und A. F. Moodie. Numerical Evaluation of N-Beam Wave Functions in Electron Scattering by the Multi-slice Method. *Acta Crystallographica Section A*, **30**(2), 280–290 (1974). doi:10.1107/S056773947400057X.
- [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). doi:10.1088/0022-3719/15/19/020.

- [Haider1998] M. Haider, H. Rose, S. Uhlemann, B. Kabius, und K. Urban. Towards 0.1 nm resolution with the first spherically corrected transmission electron microscope. *Journal of Electron Microscopy*, **47**(5), 395–405 (1998).
- [Hall1965] C. R. Hall und P. B. Hirsch. Effect of Thermal Diffuse Scattering on Propagation of High Energy Electrons Through Crystals. *Proceedings of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical & Engineering Sciences*, **286**(1405), 158–177 (1965). doi:10.1098/rspa.1965.0136.
- [Haridasan1990] T. M. Haridasan und G. Sathyamurthy. Lattice dynamical appraisal of the anisotropic Debye-Waller factors in graphite. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **51**(11), 1329–1332 (1990). doi:10.1016/0022-3697(90)90012-5.
- [Haynes2014] W. M. Haynes. CRC Handbook of Chemistry and Physics, 94. Auflage. *CRC Press*, (2014). ISBN: 978-1466571143.
- [Hettler2011] S. Hettler. Optimierung von Zach-Phasenplatten für die Transmissionselektronenmikroskopie. *Diplomarbeit, Karlsruher Institut für Technologie*, (2011).
- [Hettler2012] S. Hettler, B. Gamm, M. Dries, N. Frindt, R. R. Schröder, und D. 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.
- [Huang2006] S.-H. Huang, W.-J. Wang, C.-S. Chang, Y.-K. Hwu, F.-G. Tseng, J.-J. Kai, und F.-R. Chen. The fabrication and application of Zernike electrostatic phase plate. *Journal of Electron Microscopy*, **55**(6), 273–280 (2006). doi:10.1093/jmicro/df1037.
- [Ishizuka1980] K. Ishizuka. Contrast transfer of crystal images in TEM. *Ultramicroscopy*, **5**(1-3), 55–65 (1980). doi:10.1016/0304-3991(80)90011-X.
- [Ishizuka2002] K. Ishizuka. A practical approach for STEM image simulation based on the FFT multislice method. *Ultramicroscopy*, **90**(2-3), 71–83 (2002). doi:10.1016/S0304-3991(01)00145-0.

- [Kirkland1998] E. J. Kirkland. Advanced Computing in Electron Microscopy. *Kluwer Academic Publishers*, (1998). ISBN: 0-306-45936-1.
- [Klement1960] W. Klement, R. H. Willens, und P. Duwez. Non-crystalline Structure in Solidified Gold-Silicon Alloys. *Nature*, **187**(4740), 869–870 (1960). doi:10.1038/187869b0.
- [Laue1913] M. Laue. Kritische Bemerkungen zu den Deutungen der Photographie von Friedrich und Knipping. *Physikalische Zeitschrift*, **14**, 421–423 (1913).
- [Lee2014] Z. Lee, H. Rose, O. Lehtinen, J. Biskupek, und U. Kaiser. Electron dose dependence of signal-to-noise ratio, atom contrast and resolution in transmission electron microscope images. *Ultramicroscopy*, **145**, 3–12 (2014). doi:10.1016/j.ultramicroscopy.2014.01.010.
- [Lehmann2002] M. Lehmann und H. Lichte. Tutorial on Off-Axis Electron Holography. *Microscopy and Microanalysis*, **8**(6), 447–466 (2002). doi:10.1017/S1431927602020147.
- [Lentzen2004] M. Lentzen. The tuning of a Zernike phase plate with defocus and variable spherical aberration and its use in HRTEM imaging. *Ultramicroscopy*, **99**(4), 211–220 (2004). doi:10.1016/j.ultramicroscopy.2003.12.007.
- [Lichte1986] H. Lichte. Electron holography approaching atomic resolution. *Ultramicroscopy*, **20**(3), 293–304 (1986). doi:10.1016/0304-3991(86)90193-2.
- [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). doi:10.1016/j.ultramicroscopy.2006.07.006.
- [Malac2012] M. Malac, M. Beleggia, M. Kawasaki, P. Li, und R. F. Egerton. Convenient contrast enhancement by a hole-free phase plate. *Ultramicroscopy*, **118**, 77–89 (2012). doi:10.1016/j.ultramicroscopy.2012.02.004.
- [Malis1988] T. Malis, S. C. Cheng, und R. F. Egerton. EELS Log-Ratio Technique for Specimen-Thickness Measurement in the TEM.

- Journal of Electron Microscopy Technique*, **8**(2), 193–200 (1988). doi:10.1002/jemt.1060080206.
- [Marko2013] M. Marko, X. Meng, C. Hsieh, J. Roussie, und C. 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). doi:10.1016/j.jsb.2013.08.008.
- [Mayr2005] S. G. Mayr. The kinetics of internal structural relaxation of metallic glasses probed with ion beams and resistivity measurements. *Journal of Applied Physics*, **97**(9), 096103 (2005). doi:10.1063/1.1884753.
- [Moellenstedt1956] G. Möllenstedt und H. Düker. Beobachtungen und Messungen an Biprisma-Interferenzen mit Elektronenwellen. *Zeitschrift für Physik A Hadrons and Nuclei*, **145**(3), 377–397 (1956). doi:10.1007/BF01326780.
- [Morgan1971] M. Morgan. Electrical conduction in amorphous carbon films. *Thin Solid Films*, **7**(5), 313–323 (1971). doi:10.1016/0040-6090(71)90049-6.
- [Mueller2009] K. Müller, M. Schowalter, J. Jansen, K. Tsuda, J. Titantah, D. Lamoen, und A. Rosenauer. Refinement of the 200 structure factor for GaAs using parallel and convergent beam electron nanodiffraction data. *Ultramicroscopy*, **109**(7), 802–814 (2009). doi:10.1016/j.ultramic.2009.03.029.
- [Nagayama1999] K. Nagayama. Complex Observation in Electron Microscopy. I. Basic Scheme to Surpass the Scherzer Limit. *Journal of the Physical Society of Japan*, **68**(3), 811–822 (1999). doi:10.1143/JPSJ.68.811.
- [Oeguet2011] B. Oeguet, R. Vogelgesang, W. Sigle, N. Talebi, C. T. Koch, und P. A. Van Aken. Hybridized Metal Slit Eigenmodes as an Illustration of Babinet’s Principle. *ACS Nano*, **5**(8), 6701–6706 (2011). doi:10.1021/nn2022414.
- [Popescu2007] R. Popescu, E. Müller, M. Wanner, D. Gerthsen, M. Schowalter, A. Rosenauer, A. Böttcher, D. Löffler, und P. Weis. Increase of the mean inner Coulomb potential in Au clusters induced by

- surface tension and its implication for electron scattering. *Physical Review B: Condensed Matter and Materials Physics*, **76**(23), 235411 (2007). doi:10.1103/PhysRevB.76.235411.
- [Radi1970] G. Radi. Complex Lattice Potentials in Electron Diffraction Calculated for a Number of Crystals. *Acta Crystallographica Section A*, **26**(1), 41–56 (1970). doi:10.1107/S0567739470000050.
- [Rambousky1996] R. Rambousky, M. Moske, und K. Samwer. Structural relaxation and viscous flow in amorphous ZrAlCu. *Zeitschrift für Physik B Condensed Matter*, **99**(3), 387–391 (1996). doi:10.1007/s002570050053.
- [Reimer2008] L. Reimer und H. Kohl. Transmission Electron Microscopy, 5. Auflage. *Springer*, (2008). ISBN: 978-0-387-40093-8.
- [Rodenburg2004] J. M. Rodenburg. Understanding Transmission Electron Microscope Alignment: A Tutorial. *Microscopy and Analysis*, **May**, 9–11 (2004).
- [Rose1990] H. Rose. Outline of a spherically corrected semiaplanatic medium-voltage transmission electron microscope. *Optik*, **85**, 19–24 (1990).
- [Rosenauer2001] A. Rosenauer. Composition Evaluation and Strain Analysis of Semiconductor Nanostructures by Transmission Electron Microscopy. *Habilitationsschrift, Universität Karlsruhe (TH)*, (2001).
- [Rosenauer2008a] A. Rosenauer, M. Schowalter, J. T. Titantah, und D. Lamoen. An emission-potential multislice approximation to simulate thermal diffuse scattering in high-resolution transmission electron microscopy. *Ultramicroscopy*, **108**(12), 1504–1513 (2008). doi:10.1016/j.ultramic.2008.04.002.
- [Rosenauer2008b] A. Rosenauer und M. Schowalter. STEMSIM-a New Software Tool for Simulation of STEM HAADF Z-Contrast Imaging. *Microscopy of Semiconducting Materials 2007, Springer Proceedings in Physics*, **120**, 170–172 (2008). doi:10.1007/978-1-4020-8615-1\_36.
- [Ruska1931] E. Ruska und M. Knoll. Die magnetische Sammelspule für schnelle Elektronenstrahlen. *Zeitschrift für technische Physik*, **12**, 389–400 und 448 (1931).



- [Scherzer1936] O. Scherzer. Über einige Fehler von Elektronenlinsen. *Zeitschrift für Physik A Hadrons and Nuclei*, **101**(9-10), 593–603 (1936). doi:10.1007/BF01349606.
- [Scherzer1947] O. Scherzer. Sphärische und chromatische Korrektur von Elektronenlinsen. *Optik*, **2**, 114–132 (1947).
- [Scherzer1949] O. Scherzer. The Theoretical Resolution Limit of the Electron Microscope. *Journal of Applied Physics*, **20**(1), 20–29 (1949). doi:10.1063/1.1698233.
- [Schimmel1983] G. Schimmel und W. Vogell. Methodensammlung der Elektronenmikroskopie. *Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft mbH Stuttgart*, (1983). ISBN: 3-8047-0593-6.
- [Schroeder2007] R. R. Schröder, B. Barton, H. Rose, und G. Benner. Contrast Enhancement by Anamorphic Phase Plates in an Aberration Corrected TEM. *Microscopy and Microanalysis*, **13**(Suppl. S03), 8–9 (2007). doi:10.1017/S143192760708004X.
- [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. *Review of Scientific Instruments*, **77**(3), 033701 (2006). doi:10.1063/1.2179411.
- [Schultheiss2010a] K. Schultheiss, J. Zach, B. Gamm, M. Dries, N. Frindt, R. R. Schröder, und D. 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). doi:10.1017/S1431927610093803.
- [Schultheiss2010b] K. Schultheiß. Entwicklung und Anwendung elektrostatischer Phasenplatten in der Transmissionselektronenmikroskopie. *Dissertation, Karlsruher Institut für Technologie*, (2010).
- [Sears1991] V. F. Sears und S. A. Shelley. Debye-Waller Factor for Elemental Crystals. *Acta Crystallographica Section A*, **47**(4), 441–446 (1991). doi:10.1107/S0108767391002970.
- [Shiue2009] J. Shiue, C.-S. Chang, S.-H. Huang, C.-H. Hsu, J.-S. Tsai, W.-H. Chang, Y.-M. Wu, Y.-C. Lin, P.-C. Kuo, Y.-S. Huang, Y. Hwu,

- J.-J. Kai, F.-G. Tseng, und F.-R. Chen. Phase TEM for biological imaging utilizing a Boersch electrostatic phase plate: theory and practice. *Journal of Electron Microscopy*, **58**(3), 137–145 (2009). doi:10.1093/jmicro/dfp006.
- [Spence2013] J. C. H. Spence. High-Resolution Electron Microscopy, 4. Auflage. *Oxford University Press*, (2013). ISBN: 978-0-19-966863-2.
- [Stadelmann1987] P. A. Stadelmann. EMS - a software package for electron diffraction analysis and HREM image simulation in materials science. *Ultramicroscopy*, **21**(2), 131–146 (1987). doi:10.1016/0304-3991(87)90080-5.
- [Suryanarayana2011] C. Suryanarayana und A. Inoue. Bulk Metallic Glasses. *CRC Press*, (2011). ISBN: 978-1420085969.
- [Toepler1864] A. Toepler. Beobachtungen nach einer neuen optischen Methode – Ein Beitrag zur Experimental-Physik. *Max Cohen & Sohn, Bonn*, (1864).
- [Uhlemann1998] S. Uhlemann und M. Haider. Residual wave aberrations in the first spherical aberration corrected transmission electron microscope. *Ultramicroscopy*, **72**(3-4), 109–119 (1998). doi:10.1016/S0304-3991(97)00102-2.
- [VanDyck2009] D. Van Dyck. Is the frozen phonon model adequate to describe inelastic phonon scattering? *Ultramicroscopy*, **109**(6), 677–682 (2009). doi:10.1016/j.ultramicro.2009.01.001.
- [Verbeeck2011] J. Verbeeck, G. Bertonni, und H. Lichte. A holographic biprism as a perfect energy filter? *Ultramicroscopy*, **111**(7), 887–893 (2011). doi:10.1016/j.ultramicro.2011.01.042.
- [Wagner2011] H. Wagner, D. Bedorf, S. Küchemann, M. Schwabe, B. Zhang, W. Arnold, und K. Samwer. Local elastic properties of a metallic glass. *Nature Materials*, **10**(6), 439–442 (2011). doi:10.1038/nmat3024.
- [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). doi:10.1107/S0108767391004804.

- [Weickenmeier1998] A. L. Weickenmeier und H. Kohl. The Influence of Anisotropic Thermal Vibrations on Absorptive Form Factors for High-Energy Electron Diffraction. *Acta Crystallographica Section A*, **54**(3), 283–289 (1998). doi:10.1107/S0108767397016899.
- [Willasch1975] D. Willasch. High resolution electron microscopy with profiled phase plates. *Optik*, **44**, 17–36 (1975).
- [Williams2009] D. B. Williams und C. B. Carter. Transmission Electron Microscopy – A Textbook for Materials Science, 2. Auflage. *Springer*, (2009). ISBN: 978-0-387-76500-6.
- [Worch2011] H. Worch, W. Pompe, und W. Schatt. Werkstoffwissenschaft, 10. Auflage. *Wiley-VCH*, (2011). ISBN: 978-3-527-32323-4.
- [Zernike1942a] F. Zernike. Phase contrast, a new method for the microscopic observation of transparent objects part I. *Physica*, **9**(7), 686–698 (1942). doi:10.1016/S0031-8914(42)80035-X.
- [Zernike1942b] F. Zernike. Phase contrast, a new method for the microscopic observation of transparent objects part II. *Physica*, **9**(10), 974–986 (1942). doi:10.1016/S0031-8914(42)80079-8.



# Liste der Veröffentlichungen

## Publikationen in Fachzeitschriften

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). doi:10.1016/j.ultramic.2010.02.006.

K. Schultheiss, J. Zach, B. Gamm, M. Dries, N. Frindt, R. R. Schröder, und D. 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). doi:10.1017/S1431927610093803.

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). doi:10.1016/j.ultramic.2010.10.009.

S. Hettler, B. Gamm, M. Dries, N. Frindt, R. R. Schröder, und D. 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.

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). doi:10.1016/j.ultramic.2014.01.002.

S. Hettler, J. Wagner, M. Dries, M. Oster, C. Wacker, R. R. Schröder, und D. Gerthsen. On the role of inelastic scattering in phase-plate transmission electron microscopy. *Ultramicroscopy*, **155**, 27–41 (2015). doi:10.1016/j.ultramic.2015.04.001.

## Konferenzbeiträge

M. Dries, K. Schultheiß, B. Gamm, H. Störmer, D. Gerthsen, B. Barton, und R. R. Schröder. Application of a Hilbert phase plate in transmission electron microscopy of materials science samples. *European Microscopy Congress 2008*, Aachen, Deutschland, 01. – 05. September (2008).

M. Dries, B. Gamm, K. Schultheiss, A. Rosenauer, R. R. Schröder, und D. Gerthsen. Object wave reconstruction by carbon-film-based Zernike- and Hilbert-phase plates. *Microscopy Conference 2009*, Graz, Österreich, 30. August – 04. September (2009).

N. Frindt, B. Gamm, M. Dries, K. Schultheiß, D. Gerthsen, und R. R. Schröder. Simulating Hilbert phase contrast produced by an anamorphic electrostatic phase plate. *Microscopy Conference 2009*, Graz, Österreich, 30. August – 04. September (2009).

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. *Microscopy Conference 2009*, Graz, Österreich, 30. August – 04. September (2009).

K. Schultheiss, J. Zach, B. Gamm, M. Dries, R. R. Schröder, und D. Gerthsen. New developments in the field of electrostatic phase plates in transmission electron microscopy. *Microscopy Conference 2009*, Graz, Österreich, 30. August – 04. September (2009).

B. Gamm, J. Zach, K. Schultheiss, M. Dries, P. Donnadieu, R. R. Schröder, und D. Gerthsen. Wave-function reconstruction by phase-plate transmission electron microscopy. *E-MRS 2010 Spring Meeting*, Straßburg, Frankreich, 07. – 11. Juni (2010).

M. Dries, B. Gamm, K. Schultheiss, 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. *Microscopy & Microanalysis 2010*, Portland (OR), USA, 01. – 05. August (2010).

N. Frindt, K. Schultheiss, B. Gamm, M. Dries, J. Zach, D. Gerthsen, und R. R. Schröder. The Way to an Ideal Matter-free Zernike and Hilbert TEM Phase Plate: Anamorphic Design and First Experimental Verification in Isotropic Optics. *Microscopy & Microanalysis 2010*, Portland (OR), USA, 01. – 05. August (2010).

B. Gamm, M. Dries, K. Schultheiss, H. Blank, A. Rosenauer, R. R. Schröder, und D. Gerthsen. Wave-Function Reconstruction by Phase-Plate Transmission Electron Microscopy. *Microscopy & Microanalysis 2010*, Portland (OR), USA, 01. – 05. August (2010).

K. Schultheiss, J. Zach, B. Gamm, M. Dries, N. Frindt, R. R. Schröder, und D. Gerthsen. New Electrostatic Phase Plate for Transmission Electron Microscopy and its Application for Wave-Function Reconstruction. *Microscopy & Microanalysis 2010*, Portland (OR), USA, 01. – 05. August (2010).

N. Frindt, K. Schultheiß, B. Gamm, M. Dries, J. Zach, D. Gerthsen, und R. R. Schröder. Matter free anamorphic Zernike and Hilbert TEM phase plates: Optimized designs for imaging and alignment process. *International Microscopy Congress 2010*, Rio de Janeiro, Brasilien, 19. – 24. September (2010).

B. Gamm, K. Schultheiss, J. Zach, M. Dries, N. Frindt, R. R. Schröder, und D. Gerthsen. New Electrostatic Phase Plate for Phase-Contrast Transmission Electron Microscopy and Its Application for Wave-Function Reconstruction. *DPG Frühjahrstagung 2011*, Dresden, Deutschland, 13. – 18. März (2011).

M. Dries, B. Gamm, S. Hettler, D. Gerthsen, K. Schultheiss, N. Frindt, und R. R. Schröder. Electrostatic Charging in Phase-Plate Transmission Electron Microscopy: Attempts to reduce Contamination. *Microscopy Conference 2011*, Kiel, Deutschland, 28. August – 02. September (2011).

B. Gamm, S. Hettler, M. Dries, K. Schultheiss, N. Frindt, R. R. Schröder, und D. Gerthsen. Application of a Zach Phase Plate in High-Resolution Transmission Electron Microscopy. *Microscopy Conference 2011*, Kiel, Deutschland, 28. August – 02. September (2011).

S. Hettler, B. Gamm, M. Dries, K. Schultheiss, N. Frindt, R. R. Schröder, und D. Gerthsen. Optimized Fabrication of Electrostatic Phase Plates for Transmission Electron Microscopy. *Microscopy Conference 2011*, Kiel, Deutschland, 28. August – 02. September (2011).

N. Frindt, S. Hettler, M. Oster, B. Gamm, M. Dries, K. Schultheiss, D. Gerthsen, und R. R. Schröder. Tunable Phase Contrast of Vitrified Macromolecular Complexes by an Obstruction minimized Electrostatic Phase Plate. *Microscopy & Microanalysis 2012*, Phoenix (AZ), USA, 29. Juli – 02. August (2012).

S. Hettler, B. Gamm, M. Dries, K. Schultheiss, N. Frindt, R. R. Schröder, J. Zach, und D. Gerthsen. Electrostatic Zach Phase Plates: Optimization of Properties and Applications. *Microscopy & Microanalysis 2012*, Phoenix (AZ), USA, 29. Juli – 02. August (2012).

M. Dries, B. Gamm, S. Hettler, E. Müller, W. Send, D. Gerthsen, und A. Rosenauer. A nanocrystalline Hilbert-phase plate for phase-contrast transmission electron microscopy of amorphous objects. *European Microscopy Congress 2012*, Manchester, England, 16. – 21. September (2012).

N. Frindt, S. Hettler, M. Oster, B. Gamm, M. Dries, K. Schultheiss, D. Gerthsen, und R. R. Schröder. Electrostatic Zach phase plate imaging with invertible phase contrast of frozen-hydrated biological samples. *European Microscopy Congress 2012*, Manchester, England, 16. – 21. September (2012).

S. Hettler, M. Dries, N. Frindt, R. R. Schröder, und D. Gerthsen. Electrostatic Phase Plates for Transmission Electron Microscopy. *DPG Frühjahrstagung 2013*, Regensburg, Deutschland, 10. – 15. März (2013).

S. Hettler, J. Wagner, M. Dries, N. Frindt, R. R. Schröder, und D. Gerthsen. Electrostatic Zach phase plates for transmission electron microscopy. *Microscopy Conference 2013*, Regensburg, Deutschland, 25. – 30. August (2013).

M. Dries, S. Hettler, B. Gamm, E. Müller, W. Send, D. Gerthsen, K. Müller, und A. Rosenauer. A Nanocrystalline Hilbert Phase-Plate for Phase-Contrast Transmission Electron Microscopy. *Microscopy & Microanalysis 2014*, Hartford (CT), USA, 03. – 07. August (2014).

S. Hettler, J. Wagner, M. Dries, und D. Gerthsen. Inelastic Phase Contrast Using Electrostatic Zach Phase Plates. *Microscopy & Microanalysis 2014*, Hartford (CT), USA, 03. – 07. August (2014).

S. Hettler, J. Wagner, M. Dries, M. Oster, R. R. Schröder, und D. Gerthsen. Application of Zach Phase Plates for Phase-Contrast Transmission Electron Microscopy: Status and Future Experiments. *Microscopy & Microanalysis 2014*, Hartford (CT), USA, 03. – 07. August (2014).







# Danksagung

Abschließend möchte ich all jenen danken, die zum Gelingen der vorliegenden Arbeit beigetragen haben.

Prof. Dagmar Gerthsen danke ich für die Möglichkeit, meine Dissertation am *Laboratorium für Elektronenmikroskopie* (LEM) des *Karlsruher Instituts für Technologie* (KIT) anzufertigen. Ihre fachliche Kompetenz war stets von entscheidender Bedeutung. Regelmäßige Besprechungen bildeten einen festen Bestandteil der herausragenden Betreuung, für welche ich mich recht herzlich bedanken möchte.

Prof. Rasmus R. Schröder (*Bioquant, Universität Heidelberg*) danke ich für die Übernahme des Korreferats.

Dank geht an alle Mitglieder der Phasenplattengruppe. Besonders bedanken möchte ich mich bei Björn Gamm und Katrin Schultheiß, die mir mit viel Einsatz und großer Hilfsbereitschaft den Einstieg in die Elektronenmikroskopie erleichtert haben. Vielen Dank an Simon Hettler, der mein Interesse an diesem spannenden Forschungsgebiet teilte und stets mit voller Begeisterung bei der Sache war. Nicht vergessen möchte ich Tina Schulze und Jochen Wagner sowie Nicole Frindt, Marco Oster und Christian Wacker.

Prof. Andreas Rosenauer (*Institut für Festkörperphysik, Universität Bremen*) danke ich für die Bereitstellung des Programmpakets STEMSIM. Während meiner leider viel zu kurzen Aufenthalte in Bremen konnte ich vieles über die theoretischen Hintergründe der Bildsimulation lernen. Danke für die anregenden Diskussionen, die oft zum entscheidenden Durchbruch verhalfen. Vielen Dank an Marco Schowalter für die Gastfreundschaft, mit der ich empfangen wurde. Weiterhin danke ich Knut Müller-Caspary für die Möglichkeit, das Programmpaket BLOCH4TEM zu nutzen.

Prof. Konrad Samwer (*I. Physikalisches Institut, Universität Göttingen*) danke ich für die gute Kooperation, im Rahmen derer ich auf sein umfangreiches Fachwissen über metallische Gläser zurückgreifen durfte. Vielen Dank an Yuansu Luo für die Sputterdeposition der ZAC-Schichten.

Ein herzliches Dankeschön gilt Winfried Send, der mit viel Erfindungsreichtum und technischem Geschick manches Vorhaben in die Tat umsetzte. Besonders bedanken möchte ich mich auch bei Erich Müller, der in allen Fragen ein kompetenter Ansprechpartner war.

Dank geht an alle Mitarbeiter des *Laboratoriums für Elektronenmikroskopie* (LEM). Insbesondere danke ich den Kollegen aus meinem Büro. Dies waren Peter Pfundstein, von dessen jahrelanger Berufserfahrung ich in vielen Situationen profitieren konnte, und Simon Hettler, der mit seiner fröhlichen Art für eine angenehme Atmosphäre sorgte. Danke auch an Rita Sauter, die gute Seele am Institut.

Schließlich möchte ich meinen Eltern sowie meiner Schwester danken, die mich stets liebevoll unterstützt haben.