

Untersuchung von Grenzflächen mit Hilfe der Elektronenenergieverlustspektroskopie in der höchstaflösenden Rastertransmissionselektronenmikroskopie

Von der Fakultät für Mathematik, Informatik und Naturwissenschaften der RWTH Aachen University zur Erlangung des akademischen Grades eines Doktors der Naturwissenschaften genehmigte Dissertation

vorgelegt von

Diplom-Physiker

Markus Heidelmann

aus Mönchengladbach

Berichter: Universitätsprofessor Dr. Knut Urban
Universitätsprofessor Dr. Joachim Mayer

Tag der mündlichen Prüfung: 05.04.2011

Diese Dissertation ist auf den Internetseiten der Hochschulbibliothek online verfügbar.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Grundlagen	5
2.1	Das Rastertransmissionselektronenmikroskop	5
2.1.1	Bildung der Elektronensonde	8
2.1.2	Wechselwirkung der Elektronensonde mit der Probe	12
2.2	Elektronenenergieverlustspektroskopie	32
2.2.1	Grundlagen	32
2.2.2	Das Elektronenenergieverlustspektrometer	32
2.2.3	Das Energieverlustspektrum	33
2.2.4	Nahkantenfeinstruktur der Übergangsmetalle	38
2.2.5	Der Monochromator	41
3	Quantitative orts aufgelöste Elektronenenergieverlustspektroskopie	45
3.1	Überblick über den Stand der orts aufgelösten Elektronenenergieverlustspektroskopie	46
3.2	Das neue Verfahren für hoch aufgelöste EELS: <i>StripeSTEM</i>	49
3.2.1	Prinzip	49
3.2.2	Messbeispiele	52
3.2.3	Ortsauflösung der <i>StripeSTEM</i> -Methode	55
3.2.4	Quantenmechanische Simulation zur Untersuchung der Entstehung und Eigenschaften orts aufgelöster Elektronenenergieverlustspektren	59
4	Experimentelle Anwendungen	69
4.1	Säulenspektroskopie auf SrTiO_3	70
4.1.1	Experiment	71
4.1.2	Simulation	76
4.1.3	Diskussion	80
4.2	Dosisexperimente	83
4.2.1	Experiment	83
4.2.2	Diskussion	86

4.3	Die Grenzschicht zwischen Lanthanaluminat und Strontiumtitanat . . .	88
4.3.1	Experiment	89
4.3.2	Simulation	93
4.3.3	Diskussion	96
4.4	Verspanntes Bariumtitanat	101
4.4.1	Experiment	101
4.4.2	Diskussion	107
4.5	Chemische Analyse von Stapelfehlerebenen in SrTiO_3	109
4.5.1	Experiment	109
4.5.2	Simulation	112
4.5.3	Diskussion	115
5	Zusammenfassung	117
	Literaturverzeichnis	119
	Abbildungsverzeichnis	131
6	Danksagung	133

1 Einleitung

Der Fokus der vorliegenden Arbeit liegt auf der chemisch sensitiven Untersuchung verschiedener oxidischer Materialien auf mikroskopischer Ebene. Die Eigenschaften derartiger Materialien werden durch ihre Kristallchemie sowie die Koordination auf der atomaren Ebene bestimmt. Für die atomare Charakterisierung bietet das Rastertransmissionselektronenmikroskop (engl. scanning transmission electron microscope, abgekürzt: STEM) eine einzigartige Kombination von chemisch sensitiver Z-Kontrast-Abbildung und Elektronenenergieverlustspektroskopie (engl. electron energy loss spectroscopy, abgekürzt: EELS). Das Rastertransmissionselektronenmikroskop vereint eine hohe Energieauflösung in den Elektronenenergieverlustspektren mit einer hohen Ortsauflösung [1; 2; 3; 4; 5; 6]. Letztere profitiert in besonderem Maße von den massiven Fortschritten der Aberrationskorrektur innerhalb der letzten Jahre. Die Aberrationskorrektur ermöglicht im STEM eine Ortsauflösung im Bereich eines Ångströms kombiniert mit einer Erhöhung der Strahlstromdichte um mehr als eine Größenordnung [7; 8].

Die fortschreitende Entwicklung auf dem Gebiet der orts aufgelösten EELS ermöglichte in einer Vielzahl von Arbeiten ein tiefergehendes Verständnis einer Reihe von materialphysikalischen Fragestellungen, wobei insbesondere die oxidischen Grenzschichten Erwähnung finden müssen [9; 10; 11; 12]. Ein Paradebeispiel stellt die Grenzschicht der beiden Isolatoren Strontiumtitanat (SrTiO_3) und Lanthanaluminat (LaAlO_3) dar, an welcher sich unter bestimmten Präparationsbedingungen ein zweidimensionales Elektronengas mit hoher Beweglichkeit bildet. Die Pionierarbeiten von Muller zur EELS-Spektroskopie einzelner Atomsäulen haben zur Vertiefung des Verständnis dieses Materialsystems beigetragen [13; 11].

Den zitierten Arbeiten gemeinsam ist die Detektion eines vergleichsweise schwachen Energieverlustsignals, welches lange Integrationszeiten oder hohe Strahlstromdichten erforderlich macht. Die gebräuchliche Methodik des *Spectrum-Image*, bei welcher ein kleiner Probenbereich gerastert und für jeden Rasterpunkt ein Spektrum aufgezeichnet wird, stellt extreme Anforderungen an die mechanische sowie elektrische Stabilität des Mikroskops. Geringste Instabilitäten resultieren in einer Unsicherheit über den tatsächlichen Messort. Die verwendeten Strahlstromdichten stellen eine weitere Problematik dar. Um eventueller Instabilität entgegenzuwirken, sollen die Messzeiten möglichst gering sein. Da dennoch ein zur Auswertung ausreichendes Signal-Rausch Verhältnis benötigt wird, finden hohe Strahlstromdichten Verwendung, welche wiederum eine Schädigung der Probe hervorrufen können. Besonders bei der Untersuchung von Grenzflächen kann somit eine Fehlinterpretation der aufgezeichneten Spektren aufgrund von Strahlenschäden nicht ausgeschlossen werden. Kristalldefekte wie z. B. Korngrenzen oder Heterogrenzflächen sind insbesondere betroffen, da die strukturelle Inhomogenität im allgemeinen Fall mit einer höheren Anfälligkeit gegenüber Strahlenschädigung einhergeht.

Aus diesem Grund wurde im Rahmen dieser Arbeit eine neuartige Methode der Aufzeichnung von orts aufgelösten EELS-Spektren, genannt *StripeSTEM*, entwickelt [14]. Diese Methode gestattet eine gleichzeitige Aufzeichnung von STEM-Bildern und Energieverlustspektren. Parallel zur Aufzeichnung eines hoch aufgelösten STEM-Bildes wird eine Serie von EELS-Spektren aufgezeichnet, wobei die Synchronizität eine spätere Zuordnung von Spektren zu Rasterzeilen des STEM-Bildes ermöglicht. Auf diese Weise kann die Unsicherheit über den tatsächlichen Messort der einzelnen EELS-Spektren ausgeschlossen werden. Zudem werden eventuelle Abweichungen von Strahl oder Probe im Dunkelfeldbild sichtbar und können zum Teil a posteriori korrigiert werden.

Neben den experimentellen Herausforderungen wurden mit Hilfe von geeigneten Modellen die Fragestellung nach theoretischen Begrenzungen der räumlichen Auflösung erörtert. Als wichtiger Faktor erwiesen sich hier die Aufweitung der Elektronen sonde aufgrund der dynamischen Prozesse der Wechselwirkung der Elektronen mit dem Kristallgitter sowie die räumliche Ausdehnung des inelastischen Wechselwirkungspotentials. Neben der Bestimmung der Ortsauflösung in Energieverlustsignalen verhalten

diese Berechnungen auch zum Verständnis der quantitativen Signale und entsprechend der Kontraste im Energieverlustbild. Anscheinend widersprüchliche Ergebnisse aus der säulenaufgelösten Spektroskopie, etwa die Inversion zwischen Energieverlustsignal und tatsächlichem Sauerstoffgehalt auf einer Atomsäule [15], ließen sich zwanglos erklären. Die *StripeSTEM*-Methode wurde daraufhin für mehrere experimentelle Untersuchungen, unter anderem an der Grenzschicht zwischen SrTiO_3 und LaAlO_3 eingesetzt.

Während die Leistungsfähigkeit der modernen Elektronenmikroskope ihre physikalischen Grenzen in Bezug auf die optische Auflösung, die Energieauflösung im Spektrum und den Strahlstrom prinzipiell erreicht haben, lassen sich in Bezug auf die Messverfahren noch deutliche Verbesserungen erzielen. Dies wurde innerhalb der vorliegenden Arbeit anhand der Einführung der *StripeSTEM*-Methode demonstriert.

2 Grundlagen

2.1 Das Rastertransmissionselektronenmikroskop

Das zu untersuchende Objekt wird in der Transmissionselektronenmikroskopie mit einem Strahl hochenergetischer Elektronen (einige 10 kV bis einige 100 kV) durchstrahlt. Für Hochauflösungsanwendungen liegt die Objektdicke typischerweise im Bereich weniger Nanometer bis weniger 10 nm. Hohe Beschleunigungsspannungen bzw. Elektronenenergien ergeben geringe Elektronenwellenlängen. Diese sind nach dem Abbeschen Theorem Voraussetzung für eine hohe optische Auflösung.

Die Transmissionselektronenmikroskopie spaltet sich in zwei grundlegend geräteseitig zu unterscheidende Herangehensweisen auf:

In einem Transmissionselektronenmikroskop [16] (im folgenden abgekürzt durch TEM von engl. „transmission electron microscope“) wird die Probe mit einem weitgehend parallelen Elektronenwellenfeld durchstrahlt. Mit Hilfe elektromagnetischer Linsen wird ein vergrößertes Bild des Elektronenwellenfeldes an der Probenunterseite (nach Durchgang durch das Präparat) auf einem Detektor erzeugt. Die Information über die Probenstruktur ist dann in quantenmechanisch verschlüsselter Form in dieser Wellenfunktion enthalten. Für eine vertiefende Abhandlung über die quantenmechanischen Prozesse in der hochauflösenden Transmissionselektronenmikroskopie (HRTEM) siehe [17; 18; 19].

In einem Rastertransmissionselektronenmikroskop [20] (STEM von engl. „scanning transmission electron microscope“) wird die Probe mit einer konvergenten, fein fokus-

sierten Elektronensonde rasterförmig abgetastet. Für jede Position der Elektronensonde wird eine Integration der gestreuten Elektronen auf einem Detektor unterhalb der Probe durchgeführt. Die Flexibilität hinsichtlich des Detektors ermöglicht wiederum eine Selektion verschiedener Kontrastmechanismen und Streuprozesse (siehe Abschnitte 2.1.2 und 2.2). Da in der vorliegenden Arbeit ausschließlich die Rastertransmissionselektronenmikroskopie verwendet wurde liegt der Fokus des folgenden Kapitels auf der Darstellung des STEM. Sie folgt dem Strahlengang im Instrument. Daher beschäftigt sich der erste Abschnitt mit der Bildung der Elektronensonde sowie dem Einfluss der elektronenoptischen Aberrationen auf die Eigenschaften der Elektronensonde. Im zweiten Abschnitt werden verschiedene Ansätze vorgestellt, die Wechselwirkung des Elektronenstrahls mit der Probe sowie die Wirkung des Detektors zu beschreiben.

Abbildung 2.1 bietet einen schematischen Überblick über den Strahlengang in einem Rastertransmissionselektronenmikroskop. Ihm liegt das in dieser Arbeit verwendete Mikroskop vom Typ FEI TITAN 80-300 zu Grunde. Die eingezeichneten Winkel und Abstände sind der besseren Anschaulichkeit halber nicht skalenkonform. Von einer Feldemissionsquelle ausgehend werden die Elektronen mit einer Hochspannung von 80 kV bis 300 kV beschleunigt. Anschließend werden sie über ein System aus elektromagnetischen Linsen, bestehend aus drei Kondensorlinsen und der Objektivlinse, auf die Probe fokussiert. Die Objektivlinse ist hierbei in zwei Polschuhe geteilt, die sich jeweils oberhalb und unterhalb der Probe befinden. Die Verwendung dreier Kondensorlinsen bietet den Vorteil möglichst flexibel eine optisch verkleinerte Abbildung der Elektronenquelle zu ermöglichen. Unter Verwendung eines Aberrationskorrektors hat die so entstandene Elektronensonde typischerweise einen Durchmesser von circa $1 \text{ \AA}$, wobei der Semikonvergenzwinkel α für Beschleunigungsspannungen zwischen 80 kV und 300 kV im Intervall von 10-30 mrad liegt. Das Resultat der Wechselwirkung zwischen dem Wellenfeld der Elektronensonde und der Probe sind Elektronen, die in verschiedene Raumwinkel gestreut werden. Die genauen Mechanismen der Wechselwirkung werden in Abschnitt 2.1.2 beschrieben. Hierbei wird zwischen Elektronen, welche in hohe und niedrige Winkel gestreut werden, unterschieden. Die hohen Streuwinkel, welche größer sind als der Semikonvergenzwinkel α bezeichnet man als Dunkelfeld, die niedrigeren Streuwinkel werden Hellfeld genannt.

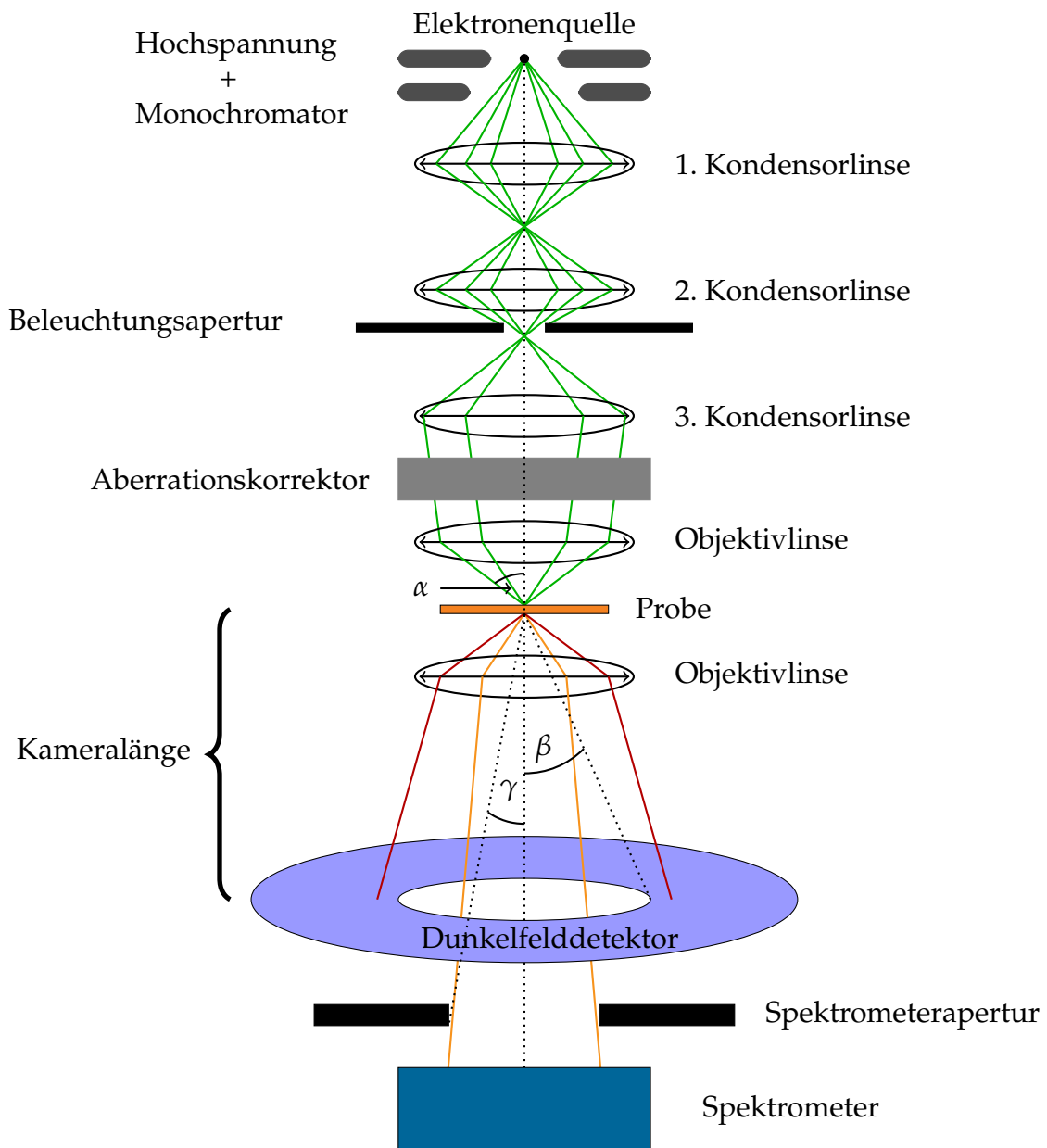


Abbildung 2.1: Schematische Darstellung eines Rastertransmissionselektronenmikroskops. Von der Feldemissionsquelle ausgehend werden die Elektronen zunächst beschleunigt und anschließend über ein System aus drei Kondensorlinsen und der Objektivlinse auf die Probe fokussiert. Letztere umschließt mit ihrem oberen und unteren Polschuh die Probe. Die auf diese Weise entstehende Elektronensonde hat eine Halbwertsbreite des Intensitätsprofils von circa $1 \text{ \AA}$. Nach der Wechselwirkung mit der Probe werden in einem ringförmigen Detektor die in hohe Winkel gestreuten Elektronen für jede Position der Sonde auf der Probe integriert. Somit entsteht ein Rasterbild der Probe. Gleichzeitig kann die Energieverteilung der nicht oder in niedrige Winkel gestreuten Elektronen mit Hilfe eines Elektronenenergieverlustspektrometers analysiert werden. Der Winkel α bezeichnet den Semikonvergenzwinkel der Beleuchtung; β stellt den inneren Sammlungswinkel des Dunkelfelddetektors dar; der Sammlungswinkel des Spektrometers wird mit γ bezeichnet. Der Abstand zwischen Probe und Dunkelfelddetektor wird Kameralänge genannt.

Mittels Deflektoren wird die Elektronensonde in einem Punktraster über die Probe geführt wobei der ringförmige Dunkelfelddetektor jeweils über alle Elektronen integriert, welche in Winkel größer als dem inneren Sammlungswinkel β gestreut wurden. Beim HAADF-Detektor (von engl. „high-angle annular dark-field“) ist der innere Sammlungswinkel β etwa dreimal so groß wie der Semikonvergenzwinkel α [21]. Aus den gewonnenen Daten wird wiederum ein Rasterbild der Probe erzeugt, welches je nach Detektorart und -geometrie eine Vielfalt struktureller und physikalischer Informationen enthält. Der Abstand zwischen Probe und Dunkelfelddetektor wird Kameralänge genannt und kann durch zusätzliche Linsen variiert werden. Somit kann auch der Sammlungswinkel des Hell- oder Dunkelfelddetektors verändert werden.

Neben der Hochwinkeldunkelfeldabbildung ist es im STEM möglich, die Energieverteilung der Elektronen mit Hilfe der Elektronenenergieverlustspektroskopie (engl. „electron energy loss spectroscopy“, abgekürzt: EELS) zu analysieren. Im Spektrometer wird der Elektronenstrahl mit einem magnetischen Prisma energiedispersiv aufgespalten. Die erhaltenen Energieverlustspektren zeigen elementspezifische Energieverlustkanten, welche unter anderem Informationen über die lokale Koordination der Atome enthalten (siehe Kapitel 2.2). Der Sammlungswinkel des Spektrometers ist in Abb. 2.1 mit γ bezeichnet.

2.1.1 Bildung der Elektronensonde

Der Durchmesser der Elektronensonde, definiert über die Halbwertsbreite der Intensität, liegt für die hochauflösende aberrationskorrigierte Rastertransmissionselektronenmikroskopie typischerweise im Bereich von einem Ångström. Um dies zu erreichen, wird über ein Linsensystem ein verkleinertes Abbild der Elektronenquelle erzeugt. Geht man zunächst vom idealen Fall einer punktförmigen Quelle aus, so ergibt sich die Wellenfunktion der Sonde ψ_S als Überlagerung von ebenen Wellen die von der Apertur $A(\vec{K}_i)$ ausgehen. In der Ortsraumdarstellung ergibt sich mit $\vec{R}_p$ als zentrale Position der Sonde:

$$\psi_S(\vec{R}, \vec{R}_p, z) = \int A(\vec{K}_i) \cdot \exp \left(2\pi i \left(\vec{K}_i \cdot (\vec{R} - \vec{R}_p) + \vec{k}_z(\vec{K}_i) \cdot z \right) \right) dK_i. \quad (2.1)$$

Der Wellenvektor $\vec{k}$ ist hierbei in seine Komponenten $\vec{K}_i$ senkrecht und $\vec{k}_z(\vec{K}_i)$ parallel zur optischen Achse aufgespalten. Im Ortsraum bezeichnen $\vec{R}$ und $\vec{R}_p$ ebenfalls die Koordinaten senkrecht und z die Koordinate parallel zur optischen Achse. Da sich die Beleuchtungsaperturblende in der Beugungsebene des Systems befindet, begrenzt sie die möglichen Wellenvektoren $\vec{K}_i$ auf:

$$A(\vec{K}_i) = \begin{cases} 1 & \text{für } |\vec{K}_i| \leq K_{max} \\ 0 & \text{sonst} \end{cases} . \quad (2.2)$$

Die Ausführung des Integrals in Gleichung 2.1 ergibt die gewünschte Ortsabhängigkeit. Hierbei kann die räumliche Intensitätsverteilung durch eine Airy-Funktion beschrieben werden. Das Profil der Airy-Scheibe ergibt einen $\sin(x)/x$ -förmigen Verlauf.

Die räumliche Ausdehnung der Elektronensonde wird durch die optischen Eigenschaften des Linsensystems bestimmt. Für die im Prinzip große Anzahl zu behandelnder Aberrationen wird hier beispielhaft das Problem der sphärischen Aberration behandelt. Die sphärische Aberration rührt daher, dass eine Sammellinse keine konstante Brechkraft hat. Vielmehr hängt diese vom Abstand und Winkel zur optischen Achse ab. Wie in Abb. 2.2 illustriert ist, nimmt die Brechkraft mit dem Abstand von der optischen Achse zu. Randnahe Strahlen haben also einen anderen Fokuspunkt, was wiederum dazu führt, dass ein Punkt der Objektebene in der Bildebene nicht in einen Punkt sondern in eine Fehlerscheibe abgebildet wird. Mathematisch wird dies durch die Aberrationsfunktion $\chi(\vec{K}_i)$ beschrieben. In einem idealen Linsensystem geht von jedem Punkt der Apertur eine Kugelwelle aus, deren Überlagerung schließlich die Elektronensonde formt (siehe Gleichung 2.1). $\chi(\vec{K}_i)$ beschreibt für jeden Einfallswinkel die Phasendifferenz einer auslaufenden Kugelwelle zwischen dem idealen gaußschen und dem realen Linsensystem. Dann erhält man für die Wellenfunktion:

$$\psi_S(\vec{R}, \vec{R}_p, z) = \int A(\vec{K}_i) \cdot e^{(2\pi i(\vec{K}_i \cdot (\vec{R} - \vec{R}_p) + \vec{k}_z(\vec{K}_i) \cdot z))} \cdot e^{-i\chi(\vec{K}_i)} dK_i . \quad (2.3)$$

Allgemein lässt sich χ in einer Reihe bezüglich der Winkel zwischen Wellenvektor $\vec{K}_i$ und der optischen Achse entwickeln. Mit der Definition eines zweidimensiona-

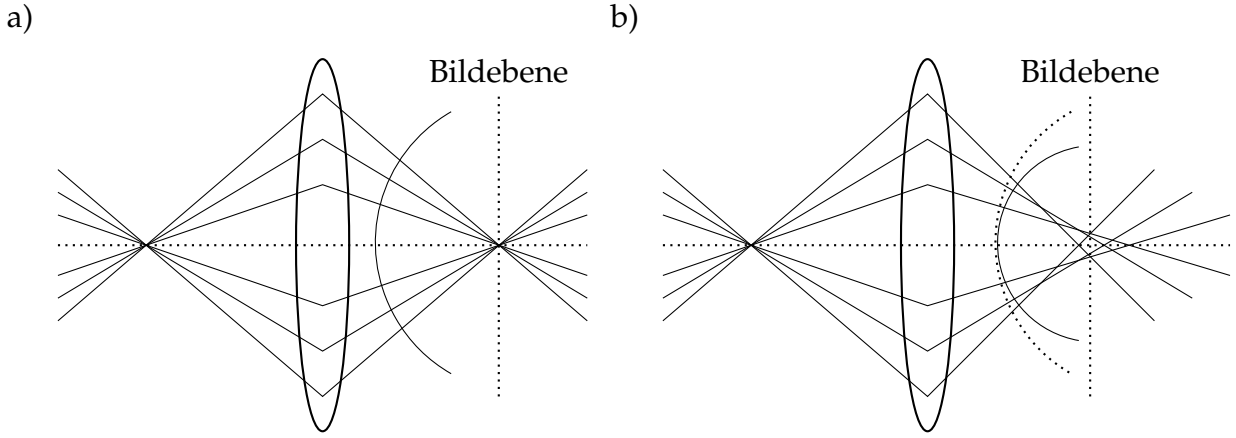


Abbildung 2.2: Veranschaulichung der sphärischen Aberration. (a) Perfekte Linse. Ein Objektpunkt wird in genau einen Bildpunkt abgebildet. (b) Mit sphärischer Aberration behaftete Linse. Die Linse hat mit zunehmendem Abstand zur optischen Achse eine zunehmende Brechkraft. Ein Objektpunkt wird deshalb in eine Fehlerscheibe abgebildet.

len Wellenvektors $\vec{K}_i = k_x + ik_y$ in der Ebene der Apertur sowie der dazugehörigen Winkelkoordinate $\omega = \lambda k_x + i\lambda k_y$ und dem Komplexkonjugierten $\omega^* = \lambda k_x - i\lambda k_y$ ergibt sich unter Beschränkung auf axiale Abbildungsfehler für die Entwicklung der Wellenaberrationsfunktion [22].

$$\begin{aligned} \chi(\omega) = & \frac{2\pi}{\lambda} \text{Re} \left(\frac{1}{2} C_{10} \omega \omega^* + \frac{1}{2} C_{12} \omega^{*2} + \frac{1}{3} C_{21} \omega \omega^{*2} + \frac{1}{3} C_{23} \omega^{*3} + \frac{1}{4} C_{30} \omega^2 \omega^{*2} \right. \\ & \left. + \frac{1}{4} C_{32} \omega \omega^{*3} + \frac{1}{4} C_{34} \omega^{*4} + \frac{1}{5} C_{41} \omega^2 \omega^{*3} + \dots \right) \end{aligned} \quad (2.4)$$

Die Koeffizienten der Reihenentwicklung stellen die einzelnen axialen Aberrationen dar, wobei C_{10} der Defokus, C_{12} der zweizählige Astigmatismus, C_{21} die Koma zweiter Ordnung, C_{23} der dreizählige Astigmatismus, C_{30} die sphärische Aberration, C_{32} der Sternfehler, C_{34} der vierzählige Astigmatismus und C_{41} die Koma vierter Ordnung ist.

Zur Vereinfachung der Darstellung werden die Aperturfunktion und die Wellenaberrationsfunktion zur komplexen Aperturfunktion $\hat{A}$ zusammengefasst.

$$\hat{A}(\vec{K}_i) = A(\vec{K}_i) \cdot e^{-i\chi(\vec{K}_i)} \quad (2.5)$$

Für die Sondenfunktion ergibt sich daher:

$$\psi_S(\vec{R}, \vec{R}_p, z) = \int \hat{A}(\vec{K}_i) \cdot \exp \left(2\pi i \left(\vec{K}_i \cdot (\vec{R} - \vec{R}_p) + \vec{k}_z(\vec{K}_i) \cdot z \right) \right) dK_i . \quad (2.6)$$

In der Lichtoptik kann man die beiden wichtigsten Aberrationen, die sphärische und die chromatische Aberration durch die Kombination von Sammel- und Zerstreuungslinsen korrigieren, die so berechnet sind, dass sich die Aberrationen der Teillinsen gerade kompensieren. Dies lässt sich jedoch nicht direkt auf die elektromagnetischen Linsen übertragen. Da magnetische Felder die Laplace-Gleichung erfüllen müssen sind grundsätzlich aus physikalischen Gründen keine Zerstreuungslinsen möglich [23]. Erst in jüngster Zeit ist es gelungen, über eine Kombination von Multipolelementen ein System zu realisieren, welches wie eine Zerstreuungslinse wirkt. Daher ist heute eine Korrektur der sphärischen Aberration möglich [24; 25; 26].

Im FEI TITAN 80-300 werden die Sondenaberrationen durch einen Doppelhexapolkorrektor korrigiert [24]. Neben der sphärischen Aberration korrigiert der Doppelhexapolkorrektor Aberrationen bis zur 4. Ordnung der Strahlaberrationen mit Ausnahme des fünfzähligen Astigmatismus. Die Funktionsweise des Korrektors ist einem Übersichtsartikel von Rose [27] zusammengefasst. Eine anschauliche Erklärung der Korrektur der sphärischen Aberration ist in [28] gegeben.

Der Einfluss der sphärischen Aberration auf die Sondengröße ist in Abb. 2.3 zu sehen. Abb. 2.3 zeigt die berechnete Ausdehnung der Sonde für verschiedene Defokuswerte bei $C_s=0$ mm (a) und für (b) ($C_s=1,2$ mm). Im korrigierten Fall erreicht die Strahlstromdichte im Nullfokus ein Maximum, wobei gleichzeitig die geringste Ausdehnung von circa $0,6 \text{ \AA}$ Halbwertsbreite erreicht wird. Im unkorrigierten Fall muss ein Kompromiss zwischen Ausdehnung der Sonde, Strahlstromdichte und auftretenden Seitenmaxima gefunden werden, welcher bei einem Defokus von $C_{20} \approx -75 \text{ nm}$ liegt. Die Halbwertsbreite der Sonde beträgt dann circa $1,6 \text{ \AA}$.

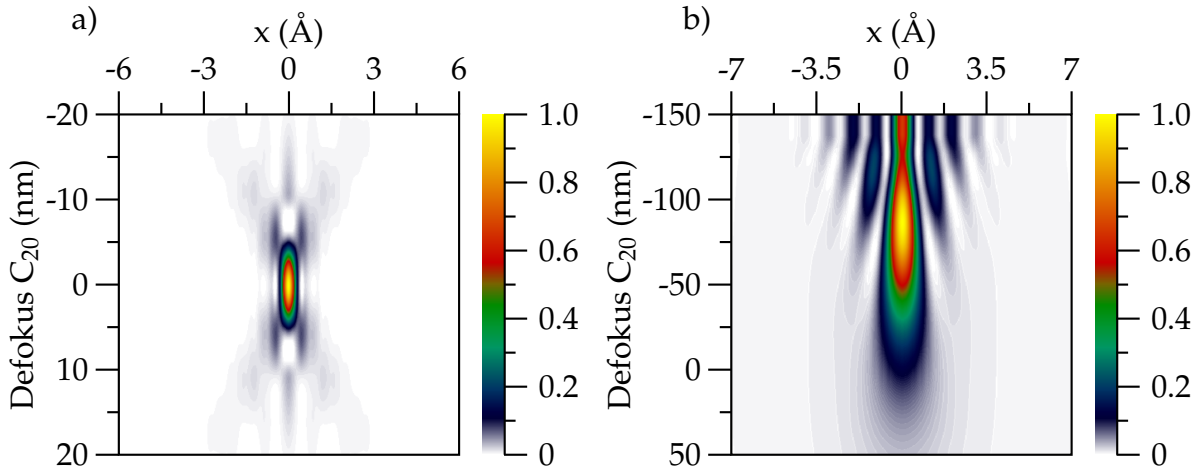


Abbildung 2.3: Berechnete Ausdehnung der Elektronensonde für eine (a) korrigierte ($C_s = 0 \text{ nm}$) und eine (b) unkorrigierte ($C_s = 1,2 \text{ nm}$) sphärische Aberration. Beide Abbildungen sind jeweils auf ihr Strahlstrommaximum normiert. Die Halbwertsbreite der korrigierten Sonde beträgt $0,6 \text{ \AA}$. Im unkorrigierten Fall muss ein Kompromiss zwischen Breite der Sonde, Strahlstromdichte und auftretenden Seitenmaxima in Abhängigkeit vom Defokus gewählt werden. Die minimale Breite von $1,6 \text{ \AA}$ wird bei einem Defokus von $C_{20} \approx -75 \text{ nm}$ erreicht.

2.1.2 Wechselwirkung der Elektronensonde mit der Probe

Im vorangegangenen Abschnitt wurde die Bildung der Elektronensonde und damit der Eintrittswellenfunktion ($\psi_S(\vec{R}, \vec{R}_p, z)$, siehe Gleichung 2.3) beschrieben. Der folgende Abschnitt hat die Wechselwirkung des Elektronenwellenfeldes mit der Probe zum Gegenstand. Zur Beschreibung eignen sich verschiedene Herangehensweisen. Zum einen die Formulierung der Wechselwirkung des Wellenfeldes mit dem atomaren Streupotential als Eigenwertproblem im Rahmen der Bethe-Bloch-Theorie. Die Bethe-Bloch-Theorie hat den Vorteil einer gewissen Anschaulichkeit. Sie ist jedoch nur dann ohne Komplikationen durchführbar, wenn das Streupotential periodisch ist. In der Praxis wird daher fast immer die Theorie von Cowley und Moodie [29] zur Lösung der Schrödingergleichung für das Streupotential eingesetzt. Die Cowley-Moodie Theorie basiert auf einem heuristischen Ansatz, der sich aus der praktischen Behandlung nicht periodischer Strukturen orientiert. Dazu wird die Probe in Scheiben zerlegt, welche senkrecht zur Einfallsrichtung der Elektronen liegen. Im Grenzfall infinitesimaler Scheibendicken konvergiert die Cowley-Moodie Theorie zu einer exakten Lösung der Schrödingergleichung. Im letzten Abschnitt wird die Theorie auf die in einem realen

Kristall auftretende thermische Bewegung der einzelnen Atome um eine Ruhelage erweitert.

Bethe-Bloch-Theorie

Die Bethe-Bloch-Theorie [30] bietet durch die vollständige quantenmechanische Beschreibung der Wechselwirkung zwischen dem atomaren Streupotential und der Elektronenwelle ein tieferes Verständnis der physikalischen Prozesse, welche dem experimentell beobachteten HAADF-Kontrast zu Grunde liegen. Das Ziel ist hierbei, die anschauliche Vorstellung, dass ein räumlich scharf begrenztes atomares Potential zur Streuung der Elektronen in hohe Raumwinkel und damit zur Aufzeichnung auf dem HAADF-Detektor führt, mit Hilfe der Bethe-Bloch-Theorie zu untermauern [31].

Anschaulich führt die Anregung von Blochwellen^{*}, welche transversal räumlich scharf begrenzt sind, in der Fouriertransformation, also im reziproken Raum, zu hohen transversalen Streuvektoren. Die Blochwelle 1, oder in Anlehnung an die Bezeichnungen aus der Atomphysik auch s-artig genannt, führt zu einer hohen Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronen in der Nähe der im Fokus befindlichen Atomsäule. Für die (p-artige) Blochwelle 2 ergeben sich hohe Aufenthaltswahrscheinlichkeiten zwischen den Atomsäulen. Im Folgenden wird sich der HAADF-Detektor als eine Art Hochpassfilter für Blochwellen herausstellen, welcher hauptsächlich die räumlich scharf begrenzten s-artigen Blochwellen aufzeichnet. Die hohe Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronen in der Nähe der Atomsäulen bedingt eine hohe Wahrscheinlichkeit für Coulombwechselwirkung mit den Elektronenorbitalen der Atome. Diese ist abhängig von der Kernladungszahl Z der Atome, was anschaulich die chemische Sensitivität oder Z -Abhängigkeit des HAADF-Kontrasts erklärt.

^{*}Es ist üblich die Blochfunktionen nach dem Betrag der k -Vektoren zu reihen, wobei die Blochwelle wegen ihrer starken Lokalisierung an den Atomorten die höchste kinetische Energie und damit den höchsten k -Vektor besitzt. Die Blochwelle 2 ist stärker zwischen den Atomorten lokalisiert was zu einem kleineren Wert des k -Vektors führt. Wenn man die Atomsäulen als unabhängig betrachtet, was in Strenge natürlich nicht erlaubt ist, so kann man die Elektronenzustände als solche in einem transversalen Potential betrachten. In diesem Fall würden in Anlehnung an die Theorie des Wasserstoffatoms Blochwelle 1 als 1s-Zustand und Blochwelle 2 als p-Zustand bezeichnet werden können.

Innerhalb der Probe stellt sich die Elektronenwellenfunktion $\psi(\vec{R}, z)$ als Lösung der relativistisch korrigierten Schrödingergleichung in einem periodischen Kristallpotential $V(\vec{R}, z)$ wie folgt dar:

$$\left(\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + E^* + V(\vec{R}, z) \right) \cdot \psi(\vec{R}, z) = 0 . \quad (2.7)$$

Dabei ist die kinetische Energie der Elektronen E^* nach relativistischer Korrektur gegeben durch:

$$E^* = eU \frac{2E_0 + eU}{2(E_0 + eU)} , \quad E_0 = m_0 c^2 , \quad m = m_0 \left(1 + \frac{eU}{E_0} \right)$$

wobei m_0 die Ruhemasse des Elektrons, U die Beschleunigungsspannung des Mikroskops, sowie m die relativistisch korrigierte Elektronenmasse ist. Die Vektoren im Real- und Impulsraum sind jeweils in ihre Komponenten senkrecht ($\vec{R}$ bzw. $\vec{K}$) und parallel (z bzw. k_z) zur optischen Achse aufgeteilt ($\vec{r} = (\vec{R}, z)$). $\hbar$ ist das reduzierte Plancksche Wirkungsquantum, m_e die relativistische Elektronenmasse und V das Kristallpotential. In einem translationssymmetrischen Kristall ist das Gitterpotential $V(\vec{R}, z)$ als Superposition der atomaren Potentiale selbst periodisch und kann demzufolge in einer Fourierreihe entwickelt werden:

$$V(\vec{R}, z) = \sum_{\vec{g}} V_{\vec{g}} \exp (2\pi i \vec{g} \cdot \vec{r}) . \quad (2.8)$$

Dabei ist $\vec{g}$ ein Punkt des reziproken Gitters. Nach der ersten Bornschen Näherung sind die Koeffizienten $V_{\vec{g}}$ proportional zum atomaren Streufaktor. Die allgemeine Lösung von 2.7 und 2.8 ist eine Superposition von gitterperiodischen Blochwellen der Form:

$$b^{(j)}(\vec{k}, \vec{r}) = \sum_{\vec{g}} C_{\vec{g}}^{(j)} \exp \left(2\pi i (\vec{k}^{(j)} + \vec{g}) \cdot \vec{r} \right) . \quad (2.9)$$

Jede einzelne Blochwelle $b^{(j)}(\vec{k}, \vec{r})$ stellt eine Superposition von n ($\vec{g} = \vec{g}_1, \dots, \vec{g}_n$) gitterperiodischen Funktionen mit ihren jeweiligen Blochwellenkoeffizienten $C_{\vec{g}}^{(j)}$ dar. Die Lösung der Schrödingergleichung ist wiederum eine Linearkombination von Blochwellen $b^{(j)}(\vec{k}, \vec{r})$ mit den jeweiligen Anregungsstärken $\epsilon^{(j)}$:

$$\psi = \sum_j \epsilon^{(j)} b^{(j)}(\vec{k}, \vec{r}) = \sum_j \epsilon^{(j)} \sum_{\vec{g}} C_{\vec{g}}^{(j)} \exp \left(2\pi i (\vec{k}^{(j)} + \vec{g}) \cdot \vec{r} \right) . \quad (2.10)$$

Nach Einsetzen der Gleichungen 2.10 und 2.8 in die Schrödingergleichung ergibt sich ein Gleichungssystem, aus welchem sich unter Berücksichtigung der Randbedingungen durch Diagonalisierung die Anregungsstärken $\epsilon^{(j)}$ ergeben. Die daraus resultierende Elektronenwellenfunktion im Kristall ψ hat ebenso wie $\nabla \psi$ an der Grenzfläche des Kristalls bestimmten Stetigkeitsbedingungen zu gehorchen. So muss die transversale Komponente des Wellenvektors der einfallenden ebenen Welle $\vec{K}_i$ in den Blochwellenzuständen erhalten bleiben. Die angeregten Blochzustände und Wellenvektoren können somit als Funktion der Transversalkomponenten der einfallenden Welle $\vec{K}_i$ verstanden werden. Für eine einzige einfallende ebene Welle mit transversalen Wellenvektor $\vec{K}_i$ ergibt sich deshalb folgende Wellenfunktion im Kristall:

$$\psi(\vec{R}, z, \vec{K}_i) = \sum_j \sum_{\vec{g}} \epsilon^{(j)}(\vec{K}_i) \cdot C_{\vec{g}}^{(j)}(\vec{K}_i) \exp \left(-2\pi i \left[(\vec{K}_i + \vec{g}) \cdot \vec{R} + k_z^{(j)}(\vec{K}_i) \cdot z \right] \right) \quad (2.11)$$

Hierbei ist $k_z^{(j)}(\vec{K}_i)$ die longitudinale Komponente des Wellenvektors der j -ten Blochwelle. Die Wellenfunktion im Kristall stellt sich als Summe von Blochwellen dar, welche unterschiedlich durch den Kristall propagieren.

Im Falle der fokussierten Elektronensonde liegt ein durch die Apertur begrenztes Intervall von Wellenvektoren vor. Die Wellenfunktion in der Probe ergibt sich daher als

Integration von Gleichung 2.11 über alle einfallenden Wellenvektoren der konischen Sonde (siehe Gleichung 2.6):

$$\psi(\vec{R}, z, \vec{R}_p) = \int \sum_j \sum_{\vec{g}} \hat{A}(\vec{K}_i) \cdot \epsilon^{(j)}(\vec{K}_i) \cdot C_{\vec{g}}^{(j)}(\vec{K}_i) e^{-2\pi i [(\vec{K}_i + \vec{g}) \cdot \vec{R} - \vec{K}_i \cdot \vec{R}_p + k_z^{(j)}(\vec{K}_i) \cdot z]} d\vec{K}_i \quad (2.12)$$

Auswahl von Blochzuständen durch den HAADF-Detektor

Wie Gleichung 2.12 zeigt, hängt die Elektronendichte innerhalb des Kristalls in komplizierter Weise von der Tiefe und der Position der Sonde ab. Im Folgenden soll daher erläutert werden, warum das HAADF-Bild eine direkte Beobachtung der Probenstruktur ermöglicht. Hierzu betrachte man das Betragsquadrat der Fouriertransformierten der Wellenfunktion 2.12. Sie beschreibt die Intensitätsverteilung des kohärenten konvergenten Beugungsmusters in der Detektorebene als Funktion der transversalen Komponente $\vec{K}_f$ des Wellenvektors der Austrittswellenfunktion. Die Integration über das Betragsquadrat der propagierten Austrittswellenfunktion unter Gewichtung mit der Detektorfunktion $D(\vec{K}_f)$,

$$D(\vec{K}_f) = \begin{cases} 1 & \text{für } K_{f,\text{innen}} \leq |K_f| \leq K_{f,\text{außen}} \\ 0 & \text{sonst} \end{cases} \quad (2.13)$$

beschreibt die vom HAADF-Detektor gemessene Intensität als Funktion der Sondenposition $\vec{R}_p$. Im Realraum ergibt sich eine Faltung:

$$\begin{aligned}
 I(\vec{R}_p, z) &= \int D(\vec{K}_f) \left| \int \hat{A}(\vec{K}_i) \sum_{j, \vec{g}} \epsilon^{(j)}(\vec{K}_i) \cdot C_{\vec{g}}^{(j)}(\vec{K}_i) \right. \\
 &\quad \times e^{2\pi i [\vec{K}_i \cdot \vec{R}_p - k_z^{(j)}(\vec{K}_i) z]} \\
 &\quad \left. \times \delta(\vec{K}_f - \vec{K}_i - \vec{g}) d\vec{K}_i \right|^2 d\vec{K}_f .
 \end{aligned} \tag{2.14}$$

Die δ -Funktion verbindet die Wellenvektoren der Einfallswellenfunktion durch Bragg-Streuung über den reziproken Gittervektor $\vec{g}$. Das Integral über $\vec{K}_i$ führt daher dazu, dass die $\vec{K}_i$ den Wert $\vec{K}_f - \vec{g}$ annehmen. Die Ausführung des Betragsquadrates durch Multiplikation mit dem komplex konjugierten Term ergibt schließlich:

$$\begin{aligned}
 I(\vec{R}_p, z) &= \int D(\vec{K}_f) \sum_{j, k, \vec{g}, \vec{h}} \hat{A}(\vec{K}_f - \vec{g}) \cdot \hat{A}^*(\vec{K}_f - \vec{h}) \\
 &\quad \times \epsilon^{(j)*}(\vec{K}_f - \vec{g}) \cdot C_{\vec{g}}^{(j)}(\vec{K}_f - \vec{g}) \cdot \epsilon^{(k)}(\vec{K}_f - \vec{h}) \cdot C_{\vec{h}}^{(k)*}(\vec{K}_f - \vec{h}) \\
 &\quad \times \exp \left(2\pi i \left[(\vec{h} - \vec{g}) \cdot \vec{R}_p - k_z^{(j)}(\vec{K}_f - \vec{g}) \cdot z + k_z^{(k)}(\vec{K}_f - \vec{h}) \cdot z \right] \right) d\vec{K}_f .
 \end{aligned} \tag{2.15}$$

Obige Gleichung hat aufgrund der beinhalteten Variablen des Real- und Fourierraumes eine komplizierte Gestalt, welche sich durch eine Fouriertransformation mit Bezug auf die Sondenposition $\vec{R}_p$ vereinfachen lässt. Diese kann zuerst für den $\vec{R}_p$ beinhaltenden Exponentialterm ausgeführt werden:

$$\int \exp \left(2\pi i (\vec{h} - \vec{g} + \vec{Q}) \cdot \vec{R}_p \right) d\vec{R}_p = \delta(\vec{h} - \vec{g} + \vec{Q}) , \tag{2.16}$$

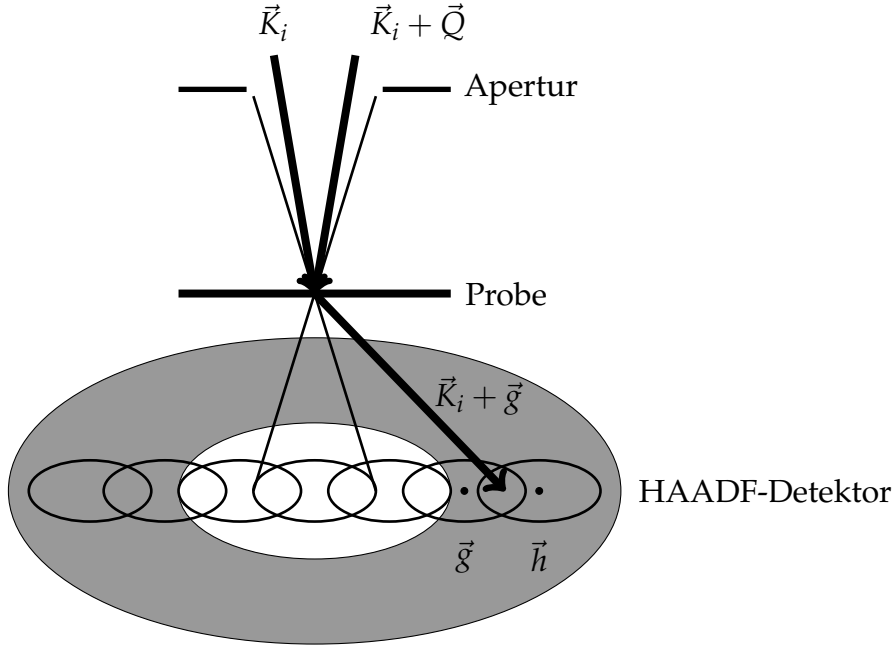


Abbildung 2.4: Geometrie zur Bildentstehung im HAADF-Detektor. Die Wellenvektoren kennzeichnen mögliche einfallende und Bragg-gestrene ebene Wellen.

wobei $\vec{Q}$ den Vektor der Raumfrequenz im Bild bezeichnet (siehe auch Abb. 2.4). Die δ -Funktion führt bei der Summation über $\vec{h}$ in Gleichung 2.15 dazu, dass $\vec{h}$ den Wert $\vec{g} - \vec{Q}$ annimmt. Daher folgt:

$$\begin{aligned}
 \tilde{I}(\vec{Q}, z) = & \int D(\vec{K}_f) \sum_{j,k,\vec{g}} \hat{A}(\vec{K}_f - \vec{g}) \cdot \hat{A}^*(\vec{K}_f - \vec{g} + \vec{Q}) \\
 & \times \epsilon^{(j)*}(\vec{K}_f - \vec{g}) \cdot C_{\vec{g}}^{(j)}(\vec{K}_f - \vec{g}) \cdot \epsilon^{(k)}(\vec{K}_f - \vec{g} + \vec{Q}) \cdot C_{\vec{g}-\vec{Q}}^{(k)*}(\vec{K}_f - \vec{g} + \vec{Q}) \\
 & \times \exp \left(2\pi i \left[-k_z^{(j)}(\vec{K}_f - \vec{g}) \cdot z + k_z^{(k)}(\vec{K}_f - \vec{g} + \vec{Q}) \cdot z \right] \right) d\vec{K}_f.
 \end{aligned} \tag{2.17}$$

Unter Ausnutzung der folgenden Eigenschaften der Blochfunktionen ($\vec{g}$ und $\vec{h}$ sind Vektoren des reziproken Gitters)

$$C_{\vec{g}}^{(j)}(\vec{K} + \vec{h}) = C_{\vec{g} + \vec{h}}^{(j)}(\vec{K}) , \quad (2.18)$$

$$k_z^{(j)}(\vec{K} + \vec{g}) = k_z^{(j)}(\vec{K}) , \quad (2.19)$$

kann Gleichung 2.17 mit Hilfe der Resubstitution $\vec{K}_i = \vec{K}_f - \vec{g}$ umgeformt werden zu:

$$\begin{aligned} \tilde{I}(\vec{Q}, z) = & \sum_{j,k,\vec{g}} \int D(\vec{K}_i + \vec{g}) \hat{A}(\vec{K}_i) \cdot \hat{A}^*(\vec{K}_i + \vec{Q}) \\ & \times \epsilon^{(j)*}(\vec{K}_i) \cdot C_{\vec{g}}^{(j)}(\vec{K}_i) \cdot \epsilon_{\vec{Q}}^{(k)}(\vec{K}_i) \cdot C_{\vec{g}}^{(k)*}(\vec{K}_i) \\ & \times \exp \left(2\pi i \left[-k_z^{(j)}(\vec{K}_i) \cdot z + k_z^{(k)}(\vec{K}_i) \cdot z \right] \right) d\vec{K}_i . \end{aligned} \quad (2.20)$$

Die einfallenden Wellenvektoren K_i sind durch die Apertur begrenzt. Daher wird das Argument der Detektorfunktion $D(\vec{K}_i + \vec{g})$ von $\vec{g}$ dominiert. Angenähert gilt somit $D(\vec{K}_i + \vec{g}) = D(\vec{g}) =: D_{\vec{g}}$ und Gleichung 2.20 vereinfacht sich zu:

$$\begin{aligned} \tilde{I}(\vec{Q}, z) = & \sum_{\vec{g}} D_{\vec{g}} \int \hat{A}(\vec{K}_i) \cdot \hat{A}^*(\vec{K}_i + \vec{Q}) \\ & \times \sum_{j,k} \epsilon^{(j)*}(\vec{K}_i) \cdot \epsilon_{\vec{Q}}^{(k)}(\vec{K}_i) \cdot C_{\vec{g}}^{(j)}(\vec{K}_i) \cdot C_{\vec{g}}^{(k)*}(\vec{K}_i) \\ & \times \exp \left(-2\pi i z \left[k_z^{(j)}(\vec{K}_i) - k_z^{(k)}(\vec{K}_i) \right] \right) d\vec{K}_i . \end{aligned} \quad (2.21)$$

Gleichung 2.21 stellt die Physik des bildgebenden Prozesses wie folgt dar:

Der Bildkontrast bei einer bestimmten Raumfrequenz $\vec{Q}$ stammt von der Interferenz ebener Wellen im Einfallskegel, deren Komponenten des transversalen Wellenvektors sich um $\vec{Q}$ unterscheiden (siehe Abb. 2.4). Zwei derartige Wellen regen einen Satz von Blochwellen an, was durch die Summation über j und k ausgedrückt wird. Durch die Summation kann Interferenz für Streuung in den selben Bragg-Strahl $\vec{g}$ auftreten, wobei der Detektor anschließend viele derartige Bragg-Strahlen aufsummiert. Eine äquivalente Beschreibung wäre die Bildung eines kohärenten konvergenten Beugungsmusters in der Detektorebene, bei welchem die Interferenz in den überlappenden Regionen in Abhängigkeit von der Sondenposition (siehe Abb. 2.4) stattfindet.

Der Vorteil der Darstellung im reziproken Raum liegt in der Möglichkeit, zuerst die Summation über die auf den Detektor fallenden Bragg-Strahlen durchzuführen, um den Einfluss des Detektors zu veranschaulichen. Dazu führen wir zunächst folgende Substitution durch:

$$M_{jk}(\vec{K}_i) = \sum_{\vec{g}} D_{\vec{g}} \cdot C_{\vec{g}}^{(j)}(\vec{K}_i) \cdot C_{\vec{g}}^{(k)*}(\vec{K}_i) . \quad (2.22)$$

Damit wird Gleichung 2.21 zu:

$$\begin{aligned} \tilde{I}(\vec{Q}, z) &= \int \sum_{j,k} M_{jk}(\vec{K}_i) \hat{A}(\vec{K}_i) \cdot \hat{A}^*(\vec{K}_i + \vec{Q}) \\ &\quad \times \epsilon^{(j)*}(\vec{K}_i) \cdot \epsilon_{\vec{Q}}^{(k)}(\vec{K}_i) \\ &\quad \times \exp \left(-2\pi i z \left[k_z^{(j)}(\vec{K}_i) - k_z^{(k)}(\vec{K}_i) \right] \right) d\vec{K}_i . \end{aligned} \quad (2.23)$$

Zur Verdeutlichung des Einflusses des HAADF-Detektors bietet es sich an, die Koeffizienten der einzelnen Blochwellen $C_{\vec{g}}^{(j)}$ als explizite Fouriertransformation darzustellen, wobei $\vec{V}$ und $\vec{W}$ Realraumvariablen sind:

$$\begin{aligned}
 M_{jk}(\vec{K}_i) &= \sum_{\vec{g}} D_{\vec{g}} \int C^{(j)}(\vec{V}, \vec{K}_i) \exp(2\pi i \vec{g} \cdot \vec{V}) d\vec{V} \\
 &\quad \times \int C^{(k)*}(\vec{W}, \vec{K}_i) \exp(-2\pi i \vec{g} \cdot \vec{W}) d\vec{W}.
 \end{aligned} \tag{2.24}$$

Da es sich bei $D_{\vec{g}}$ um eine stetige Funktion von $\vec{g}$ handelt, kann die Summe über $\vec{g}$ ebenfalls als Integral ausgedrückt werden:

$$M_{jk}(\vec{K}_i) = \int C^{(j)}(\vec{V}, \vec{K}_i) \int C^{(k)*}(\vec{W}, \vec{K}_i) \int D_{\vec{g}} \exp(-2\pi i \vec{g} \cdot (\vec{W} - \vec{V})) d\vec{g} d\vec{V} d\vec{W}. \tag{2.25}$$

Das Integral über $\vec{g}$ kann als inverse Fouriertransformation von D an der Stelle $\vec{W} - \vec{V}$ angesehen werden. Beschreibt man den Detektor als unendlich ausgedehnt, abzüglich einer kreisförmigen Aussparung, so ergibt die Fouriertransformation eine δ -Funktion abzüglich der Fouriertransformation einer Scheibe. Diese Näherung ist gerechtfertigt, da der äußere Sammlungswinkel des Detektors typischerweise derart groß ist, dass er lediglich von einem geringen Anteil der gestreuten Elektronen erreicht wird. Die Fouriertransformation der scheibenförmigen Aussparung des HAADF-Detektors ergibt die Besselfunktion erster Ordnung J_1 :

$$M_{jk}(\vec{K}_i) = \int C^{(j)}(\vec{V}, \vec{K}_i) \int C^{(k)*}(\vec{W}, \vec{K}_i) \left(\delta(\vec{W} - \vec{V}) - \frac{J_1(2\pi u_{\text{in}} |\vec{W} - \vec{V}|)}{2\pi |\vec{W} - \vec{V}|} \right) d\vec{V} d\vec{W}, \tag{2.26}$$

wobei $u_{\text{in}} = \beta/\lambda$ den inneren Sammlungswinkel des Detektors ausgedrückt im reziproken Raum bezeichnet. Die δ -Funktion führt im Integral über $\vec{W}$ zu $\vec{W} = \vec{V}$, so dass das Integral über $\vec{V}$ aufgrund der Orthogonalität der Blochzustände δ_{jk} ergibt. Mit einer Verschiebung des Ursprungs des Integrals über $\vec{W}$ so dass $\vec{W} = \vec{W}' + \vec{V}$ folgt:

$$M_{jk}(\vec{K}_i) = \delta_{jk} - \int C^{(j)}(\vec{V}, \vec{K}_i) \int C^{(k)*}(\vec{W}' + \vec{V}, \vec{K}_i) \left(\frac{J_1(2\pi u_{\text{in}}|\vec{W}'|)}{2\pi|\vec{W}'|} \right) d\vec{V} d\vec{W}'. \quad (2.27)$$

Gleichung 2.27 wirkt als Teil von Gleichung 2.23 als eine Art Kohärenzfunktion, welche beschreibt, in wie weit die verschiedenen j und k Blochzustände bei der Erstellung des HAADF-Bildes miteinander interferieren können. Für typische Werte wie $\beta = 70 \text{ mrad}$ liegt der erste Nulldurchgang der Besselfunktion J_1 bei $|\vec{W}'| = 0,2 \text{ \AA}$, anschließend fällt sie wegen der Division durch $|\vec{W}'|$ schnell ab. Das Realraumintegral über $\vec{W}'$, welches die Interferenz verschiedener Blochwellen im Abstand $|\vec{W}'|$ beschreibt, ist also stark begrenzt. Wenn einer der Blochzustände j oder k im Größenbereich von $|\vec{W}'| = 0,2 \text{ \AA}$ lediglich schwach variiert, so ergibt das Integral über $\vec{V}$ wiederum das innere Produkt zweier Blochzustände was aufgrund der Orthogonalität zu δ_{jk} und damit zum Verschwinden von $M_{jk}(\vec{K}_i)$ führt. $M_{jk}(\vec{K}_i)$ liefert nur dann einen von Null verschiedenen Beitrag, wenn die Blochzustände auf der räumlichen Skala stark variieren, was für die, in Anlehnung an die Atomphysik benannten, 1s-Zustände zutrifft.

Der HAADF-Detektor erlaubt nur jenen Interferenzen zwischen Blochzuständen, welche räumlich stark begrenzt sind, einen Beitrag zum HAADF-Bildkontrast. Die Wirkung des HAADF-Detektors ist damit vergleichbar mit einem Hochpassfilter für die Austrittswellenfunktion. Mathematisch nimmt die Detektorfunktion also durch die Betrachtung der auf den Detektor auftreffenden Intensität bereits Einfluss auf die zum Abbildungskontrast beitragenden Blochwellenkoeffizienten $C^{(j)}$. Alle anderen möglichen Interferenzen zwischen den einzelnen Blochzuständen werden durch die Geometrie des HAADF-Detektors herausgemittelt. Somit liegt die „scheinbare“ Inkohärenz der HAADF-Abbildung in der Tatsache begründet, dass die Überlagerung vollständig kohärenter Wellen zwar ein kompliziertes Interferenzmuster in der Detektor Ebene zur Folge hat, dieses jedoch durch die Mittelung über den gesamten Detektor keinen Beitrag zum Bildkontrast liefert. Obwohl also die Entstehung des Bildes, bzw. die Quantenmechanik der Wechselwirkung der Elektronen mit dem Probenpotential auf der Basis kohärenter Wellen zu behandeln ist, erhält man in Folge dieser Mittelung

ein Bild, das so aussieht, als wäre es das Resultat einer inkohärenten teilchenartigen Streuung an den Atomen. Dies erlaubt eine in engen Grenzen intuitive Interpretation der erhaltenen Bilder.

Z-Kontrast

Die Bildgebung im STEM wird oft als chemisch sensitiv bezeichnet, da die Signalintensität in einem HAADF-STEM-Experiment im allgemeinen monoton mit der Ordnungszahl Z der Atome ansteigt. Dieses Verhalten kann anhand von Gleichung 2.27 erklärt werden. Eine Taylor-Entwicklung der Blochzustände in Gleichung 2.27 bis zur ersten Ordnung liefert:

$$\begin{aligned}
 M_{jk}(\vec{K}_i) = & \delta_{jk} - \int \left(\frac{J_1(2\pi u_{\text{in}}|\vec{W}'|)}{2\pi|\vec{W}'|} \right) \int \left[C^{(j)}(\vec{V}', \vec{K}_i) - \frac{\vec{W}'}{2} \cdot \nabla C^{(j)}(\vec{V}', \vec{K}_i) \right] \\
 & \times \left[C^{(k)*}(\vec{V}', \vec{K}_i) + \frac{\vec{W}'}{2} \cdot \nabla C^{(k)*}(\vec{V}', \vec{K}_i) \right] d\vec{V}' d\vec{W}',
 \end{aligned}
 \tag{2.28}$$

wobei eine Verschiebung des Integrals über $\vec{V}$ um $\vec{W}'/2$ durchgeführt wurde ($\vec{V} = \vec{V}' - \vec{W}'/2$). Die Multiplikation der Terme in eckigen Klammern liefert vier Terme, von denen der erste das innere Produkt der Blochzustände darstellt und sich aufgrund der Orthogonalität zu δ_{jk} vereinfachen lässt. Die beiden in $\vec{W}'$ linearen Terme heben sich durch das symmetrische Integral über $\vec{W}'$ auf, so dass lediglich der letzte Term übrig bleibt. Der Gradient ist proportional zum Impulsoperator $\vec{p}$ weswegen sich Gleichung 2.28 in Dirac-Schreibweise wie folgt darstellt:

$$\begin{aligned}
M_{jk}(\vec{K}_i) &= \frac{1}{h^2} \int \left(\frac{J_1(2\pi u_{\text{in}}|\vec{W}'|)}{2\pi|\vec{W}'|} \right) \\
&\times \left\langle \frac{1}{2} \vec{W}' \cdot \vec{p} C^{(k)}(\vec{V}', \vec{K}_i) \mid \frac{1}{2} \vec{W}' \cdot \vec{p} C^{(j)}(\vec{V}', \vec{K}_i) \right\rangle d\vec{W}' .
\end{aligned}
\tag{2.29}$$

Für $j = k$ stellt die Integration über $\vec{W}'$ lediglich eine weitere Skalierungskonstante S dar, es folgt daher:

$$M_{jj}(\vec{K}_i) = \frac{S}{h^2} \left\langle C^{(j)}(\vec{V}', \vec{K}_i) \mid p^2 \mid C^{(j)}(\vec{V}', \vec{K}_i) \right\rangle = \frac{2mS}{h^2} \langle T \rangle_j
\tag{2.30}$$

Die M_{jj} sind also proportional zum Erwartungswert der transversalen kinetischen Energie $\langle T \rangle_j$ für den j -ten Zustand. Zustände mit höherer transversaler kinetischer Energie leisten also einen höheren Beitrag zum auf dem HAADF-Detektor aufgezeichneten Signal. Die Abhängigkeit der Bildintensität von der Ordnungszahl Z der Atome liegt in der Tatsache begründet, dass die Blochzustände von Atomsäulen höherer Ordnungszahl ebenfalls eine größere transversale kinetische Energie besitzen. Unter der Annahme einer einzelnen Atomsäule mit einem Coulomb-Potential ist die transversale kinetische Energie proportional zu Z^2 . Da die Anregungswahrscheinlichkeit einer solchen wasserstoffartigen Wellenfunktion proportional zu $1/Z$ ist ergibt sich insgesamt eine Bildintensität in Abhängigkeit von Z .

Zusammenfassend liefert die Bethe-Bloch-Theorie ein Verständnis der physikalischen Grundlagen der chemischen Sensitivität (Z -Kontrast) sowie der Inkohärenz der HAADF-STEM-Abbildung. Die Inkohärenz des HAADF-STEM-Kontrasts konnte über die Besonderheiten des konvergenten kohärenten Beugungsmusters in der Ebene des HAADF-Detektors erklärt werden. Die Interferenz zwischen den Blochwellen führt zu einer komplizierten Intensitätsverteilung was jedoch durch die Geometrie des HAADF-Detektors

herausgemittelt wird. Erst wenn die Intensität auf dem gesamten Detektor variiert entsteht der experimentell beobachtete STEM-Kontrast. Diese Variationen stammen von den stark lokalisierten 1s-artigen Blochzuständen (siehe Gleichung 2.27).

Theorie von Cowley und Moodie

In der Praxis liegen in der Elektronenmikroskopie nur selten ideal periodische Strukturen vor. In den meisten Fällen interessieren gerade die Abweichungen von der Periodizität, Gitterfehler, Grenzflächen und andere Defekte. Daher ist die Bethe-Bloch-Theorie nicht mehr ohne Probleme anwendbar. Die Durchführung der Theorie von Cowley und Moodie orientiert sich mit dem „Multislice-Algorithmus“ an der praktischen Problemstellung nicht periodischer Objekte.

Namengebend für den Multislice-Algorithmus ist die Tatsache, dass die Probe zunächst formal in parallele Scheiben (engl. slice) gleicher Dicke entlang der Wellenausbreitungsrichtung zerlegt wird. Die Beschreibung der Wechselwirkung erfolgt dann als Summe der einzelnen Wechselwirkungen in den Scheiben. Die Wechselwirkung in einer einzelnen Scheibe wird dabei zu einem zweistufigen Prozess idealisiert. Im Grenzfall infinitesimaler Scheibendicke konvergiert der „Multislice-Algorithmus“ gegen eine exakte Lösung der Schrödingergleichung [32].

Der erste Schritt beinhaltet die Beugung am Phasengitter. Das gesamte streuende Gitterpotential der Probenscheibe der Dicke Δz werden in eine infinitesimal dünne Ebene projiziert. Die Wechselwirkung der Elektronen mit dem projizierten Potential einer Scheibe wird als sprunghafte Phasenverschiebung beschrieben. Die örtliche Variation des Phasensprungs wird durch die Phasengitterfunktion Q beschrieben.

Der zweite Schritt ist eine Vakuumpropagation indem eine Propagatorfunktion P die Ausbreitung der Welle über die Entfernung Δz beschreibt.

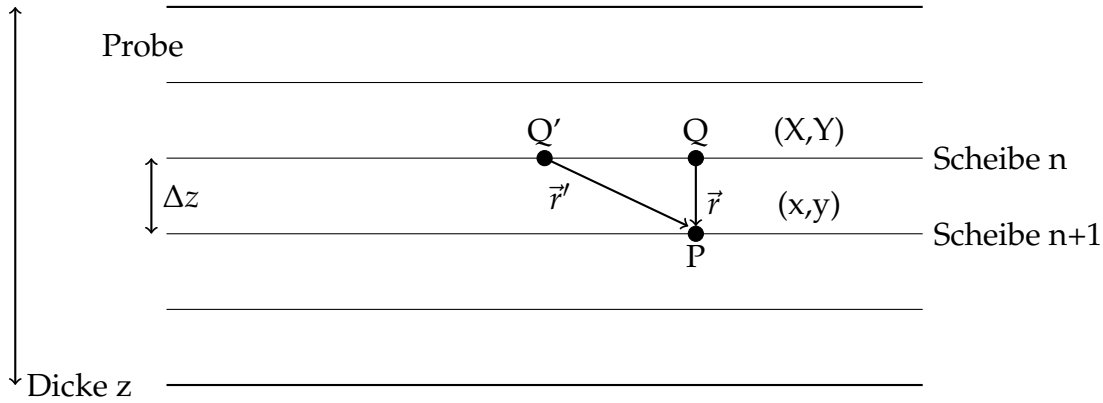


Abbildung 2.5: Veranschaulichung des Multislice Verfahrens. Aufteilung der Probe in dünne Scheiben (engl. slices) und Geometrie für die Herleitung der Propagatorfunktion.

Die Phasengitterfunktion

Die einfallende Elektronenwelle sei (siehe Gleichung 2.6):

$$\psi_S(\vec{x}, \vec{x}_p) = \int \hat{A}(\vec{k}) \cdot e^{2\pi i \vec{k} \cdot (\vec{x} - \vec{x}_p)} d^2k, \quad (2.31)$$

wobei $\vec{x}_p$ die Position der Sonde darstellt.

Für den Wellenvektor $\vec{k}_0$ im Vakuum gilt:

$$|\vec{k}_0| = \sqrt{\frac{2mE}{h^2}}. \quad (2.32)$$

Dabei ist die kinetische Energie der Elektronen E nach relativistischer Korrektur gegeben durch:

$$E = eU \frac{2E_0 + eU}{2(E_0 + eU)}, \quad E_0 = m_0 c^2, \quad m = m_0 \left(1 + \frac{eU}{E_0} \right)$$

wobei m_0 die Ruhemasse des Elektrons, U die Beschleunigungsspannung des Mikroskops sowie m die relativistisch korrigierte Elektronenmasse ist.

Innerhalb des Kristalls mit dem ortsabhängigen Potential $V(\vec{x})$ lautet der Wellenvektor $\vec{K}$:

$$|\vec{K}(\vec{x})| = \sqrt{\frac{2m(E + eV(\vec{x}))}{h^2}}. \quad (2.33)$$

Da $eV \ll E$ gilt, lässt sich die Wurzel von Gleichung 2.33 mit $|\vec{k}_0| = 1/\lambda_0$ folgendermaßen entwickeln:

$$|\vec{K}(\vec{x})| \approx |\vec{k}_0| \left(1 + \frac{eV(\vec{x})}{2E} \right) = |\vec{k}_0| + \frac{meV(\vec{x})\lambda_0}{h^2}. \quad (2.34)$$

Nach der Näherung des schwachen Phasenobjekts lässt sich die Elektronenbeugung als reine Phasenverschiebung ansehen. Diese Näherung ist nur für sehr dünne Objekte von wenigen Nanometern Dicke gerechtfertigt, was jedoch im vorliegenden Fall einer in dünne Scheiben aufgeteilten Probe für jede einzelne Scheibe erfüllt ist. Die Phase der Welle ist also nach dem Durchqueren einer infinitesimalen Probenschicht der Dicke dz gegenüber einer im Vakuum laufenden Welle verschoben. Im Kristall lässt sich die Welle wie folgt darstellen:

$$\psi(x, y, z + dz) = \underbrace{\psi_0 \cdot \int \hat{A}(\vec{k}) \cdot e^{2\pi i \vec{k} \cdot (\vec{x} - \vec{x}_p)} d^2k}_{\psi(x, y, z)} \cdot e^{i\sigma V(\vec{x})} dz \quad (2.35)$$

mit der Wechselwirkungskonstanten:

$$\sigma = \frac{2\pi me\lambda_0}{h^2}. \quad (2.36)$$

Nach Integration über eine Scheibe der Dicke Δz ergibt sich

$$\psi(x, y, z + \Delta z) = \psi(x, y, z) \cdot Q(x, y) \quad (2.37)$$

wobei $Q(x,y)$ die Phasengitterfunktion

$$Q(x,y) = \exp \left(i\sigma \int_0^{\Delta z} V(x,y,z) dz \right) \quad (2.38)$$

ist. Die Phasenverschiebung der Wellenfunktion aufgrund der Wechselwirkung mit dem Gitterpotential lässt sich also durch eine Multiplikation mit der Phasengitterfunktion beschreiben. Für den Phasensprung am unteren Ende der Schicht ist das über die Schicht integrierte Potential $V_p(x,y)$ wirksam:

$$V_p(x,y) = \frac{1}{\Delta z} \int_0^{\Delta z} V(x,y,z) dz \quad (2.39)$$

Womit sich schließlich die Phasengitterfunktion als

$$Q(x,y) = \exp (i\sigma V_p(x,y)\Delta z) \quad (2.40)$$

darstellen lässt.

Die Propagatorfunktion

Der Ausbreitung der Elektronenwelle zwischen den Scheiben n und $n+1$ wird mittels des Fresnelpropagators Rechnung getragen. Nach dem Huygens-Fresnelschen Prinzip ist jeder Punkt der Beugungsscheibe n Ausgangspunkt einer kohärenten sphärischen Welle (siehe Abb. 2.5). In der Scheibe $n+1$ werden deren Beiträge aufsummiert, wobei die Abstände r bzw. r' von den jeweiligen Quellpunkten Q bzw. Q' zum Punkt P verschieden sind. Die Wellen erreichen den Punkt P je nach Quellpunkt mit unterschiedlichen Phasen. Eine vom Punkt (X,Y) der Scheibe n ausgehende Kugelwelle lässt sich durch

$$\psi \propto \psi_n(X,Y) e^{2\pi i \mathbf{k} \cdot \vec{x}} \quad (2.41)$$

darstellen. Nach der Integration über alle Quellpunkte in der Scheibe n ergibt sich am Punkt (x,y) der Scheibe $n+1$:

$$\psi_{n+1}(x,y) \propto \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \psi_n(X,Y) \cdot e^{2\pi i k \cdot \vec{x}} dX dY. \quad (2.42)$$

Unter parabolischer Näherung der von den Quellpunkten der Scheibe n ausgehenden sphärischen Wellenfronten wird aus obiger Gleichung mit $\lambda = 1/k$:

$$\psi_{n+1}(x,y) = \frac{i}{\lambda \Delta z} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \psi_n(X,Y) e^{\frac{\pi i}{\lambda \Delta z} [(x-X)^2 + (y-Y)^2]} dX dY. \quad (2.43)$$

Die von den Quellpunkten Q ausgehenden Strahlen besitzen einen gemeinsamen Phasenfaktor $\exp(2\pi i k \Delta z)$, welcher hierbei weggelassen wurde. Die Normierungskonstante vor den Integralen folgt aus der Intensitätserhaltung. Bei Gleichung 2.43 handelt es sich um eine Faltung der Wellenfunktion in der Ebene n mit dem Fresnelpropagator P , also:

$$\psi_{n+1}(x,y) = \psi_n(x,y) \otimes P(x,y) \quad (2.44)$$

Mit dem Fresnelpropagator $P(x,y)$ ($k = 1/\lambda$)

$$P(x,y) = \frac{i}{\lambda \Delta z} \exp\left(\frac{\pi i (x^2 + y^2)}{\lambda \Delta z}\right). \quad (2.45)$$

Die Multiplikation der Sondenwellenfunktion ψ_S mit der Phasengitterfunktion und die anschließende Faltung mit dem Fresnelpropagator ergibt die Wellenfunktion nach dem

Durchqueren der ersten Probenscheibe. Dies ergibt wiederum die Eingangswellenfunktion für die zweite Probenscheibe. Eine sequentielle Abfolge von Multiplikation mit der jeweiligen Phasengitterfunktion und der Faltung mit dem Fresnelpropagator resultiert schließlich in der Austrittswellenfunktion in der Elektronenaustrittsebene der Probe $\psi(\vec{k}')$. Diese trägt die gesamte Information über den Kristall, wobei durch die Wahl des Detektors bestimmt wird, welcher Anteil der unterschiedlichen Kontrastmechanismen zur Analyse herangezogen wird.

Thermisch diffuse Streuung und Absorption

In einem realen Kristall sind die Atome nicht in Ruhe sondern schwingen je nach Temperatur mit einer gewissen Amplitude um ihre Ruhelage. Die durch die Bewegung der Atome hervorgerufene Streuung wird als thermisch diffuse Streuung, abgekürzt TDS (engl. „thermal diffusive scattering“), bezeichnet. Die thermisch diffuse Streuung wurde in der Literatur verschiedentlich zur Erklärung der HAADF-Bild-Intensitätsverteilung herangezogen [33] was weder physikalisch gerechtfertigt noch der Anschauung förderlich ist. Hall und Hirsch [34] zeigen, dass die TDS auf der Basis einer elastischen Streuung durch ein periodisches Kristallgitter mit einer zufälligen Verschiebung der einzelnen Atome nach dem Einstein Modell hinreichend genau angenähert werden kann. Zudem wurde in [34] gezeigt, dass die TDS einen bedeutenden Beitrag zur „Absorption“ liefert, wobei „Absorption“ in diesem Fall die durch die TDS hervorgerufene Streuung in Raumwinkel bezeichnet, welche durch elastische Streuung eines periodischen Kristalls nicht zugänglich wären.

Zwei verschiedene Verfahren bieten eine hinreichende Näherung der thermisch diffusen Streuung. Zum einen ist es möglich, ein Absorptionspotential basierend auf den Debye-Waller-Faktoren der thermischen Bewegung anzunehmen [35; 36; 37]. Dieses Verfahren bietet in der numerischen Behandlung den Vorteil des geringeren Rechenaufwands. Jedoch werden die „absorbierten“ Elektronen mathematisch von der weiteren Propagation durch den Kristall ausgeschlossen, was nicht den physikalischen Tatsachen entspricht.

Zum anderen existiert eine unter dem Namen „frozen-lattice“ bekannte Methode [38; 39; 40]. Diese beruht auf der Annahme, dass die Periodendauer der Schwingung eines Atoms etwa um einen Faktor 100 größer ist als die Zeit der Wechselwirkung eines Elektrons mit dem Kristall. Da sich das Elektronwellenfeld bei den typischen Beschleunigungsspannungen etwa mit 80 % der Lichtgeschwindigkeit bewegt, erscheint der Kristall in Ruhe oder „eingefroren“. Die Wechselwirkung wird dann wieder als elastisch angenommen. In der Simulation werden hierzu die einzelnen Atome zufällig um ihre Position im Kristallgitter ausgelenkt, wobei der Betrag der Auslenkung proportional zum Debye-Waller-Faktor der thermischen Bewegung ist. Anschließend wird eine Mittelung über verschiedene zufällige Kristallkonfigurationen durchgeführt. Im Festkörper sind die Schwingungen der Atome gekoppelt, so dass für eine korrekte Behandlung der TDS die Wechselwirkung der Elektronen mit Phononen berücksichtigt werden müsste. In [40] wurde gezeigt, dass der Unterschied zwischen der Berechnung nach dem Multi-Phononen-Debye-Modell und der „frozen-lattice“-Methode für ein STEM-Dunkelfeldbild unbedeutend ist. Die Ursache hierfür liegt in der großen Integrationsfläche des Detektors, aufgrund derer die Streuintensität gemittelt wird und somit Effekte einer Umverteilung der Elektronen durch die verschiedenen Streuprozesse nicht zum tragen kommen.

2.2 Elektronenenergieverlustspektroskopie

2.2.1 Grundlagen

Die charakteristische Intensitätsverteilung eines Elektronenenergieverlustspektrums gibt den relativen Anteil der Elektronen am gesamten Elektronenstrom an, welcher einen bestimmten Energieverlust erlitten hat. Sie hängt vom Energieverlust des betrachteten inelastischen Streuprozesses sowie der Wahrscheinlichkeit für dessen Eintritt ab. Der Betrag des Energieverlustes beinhaltet zudem Informationen über die jeweilige Art der Wechselwirkung zwischen den transmittierten Elektronen und dem Festkörper. Dieser Zusammenhang wurde erstmals im Jahre 1929 von E. Rudberg bei seinen Untersuchungen von niederenergetischen, an einer Metalloberfläche reflektierten Elektronen beschreiben [41]. J. Hillier und R. F. Baker gelang es wenige Jahre später, die elementspezifische Kantenanregung für die chemische Materialanalyse nutzbar zu machen [42]. Inzwischen steht eine Reihe von kommerziellen Spektrometern für die Untersuchung des Elektronenenergieverlustes zur Verfügung [43; 18].

2.2.2 Das Elektronenenergieverlustspektrometer

Bei dem in dieser Arbeit verwendeten Gatan GIF Tridiem 866 ERS Spektrometer handelt es sich um ein magnetisches Prismenspektrometer, welches an das Projektorsystem eines herkömmlichen Elektronenmikroskops angekoppelt wird. Der Aufbau des Spektrometers ist in Abb. 2.6 erläutert. Da im Gatan GIF Tridiem die Spektrometeraberrationen mit Hilfe von Korrekturlinsen bis zur dritten Ordnung korrigiert werden, lässt sich unter Verwendung des Monochromators des FEI Titan 80-300 eine Energieauflösung von bis zu 0,12 eV bei einer Beschleunigungsspannung von 300 kV erzielen.

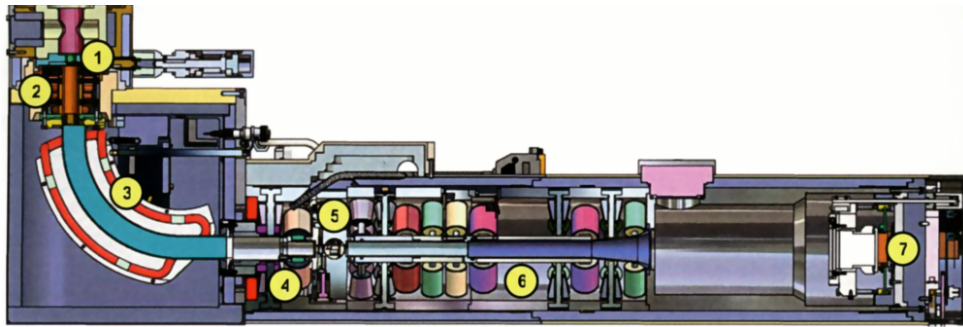


Abbildung 2.6: Aufbau des Gatan GIF Tridiem Elektronenspektrometers entnommen aus dem Handbuch der Fa. Gatan. (1) Die Eintrittsblende mit variablem Durchmesser definiert den Sammlungswinkel und begrenzt die Aberrationen des Spektrometers. (2) System magnetischer Spulen zur Vorfokussierung und Ausrichtung des Elektronenstrahls. Ein Deflektor dient dazu, den Elektronenstrahl auf die optische Achse des Prismas auszurichten. Quadrupole und Sextupole korrigieren Prismenaberrationen zweiter Ordnung; der Oktupol korrigiert Aberrationen dritter Ordnung. (3) Magnetisches, in einer Richtung fokussierendes 90°-Prisma, welches den Primärstrahl in seine Energiekomponenten zerlegt. (4) Spektrumvergrößernde Anordnung aus zwei Quadrupollinsen zur Skalierung der Dispersion des Spektrums. (5) Energieselektiver Spalt für energiegefilterte Abbildung. (6) Anordnung aus Ablenkspulen, Quadrupol-, Sextupollinsen und einer Oktupollinse zur Abbildung des Energieverlustspektrums oder des energiegefilterten Bildes auf die nachfolgende (7) CCD-Kamera.

2.2.3 Das Energieverlustspektrum

Die Beiträge der verschiedenen Wechselwirkungsmechanismen zum Gesamtspektrum lassen sich anhand eines Beispiels, wie es in Abb. 2.7 zu sehen ist, verdeutlichen. Bei dem scharfen Maximum mit einem Energieverlust von $\Delta E = 0 \text{ eV}$ handelt es sich um das Nullenergieverlustmaximum (engl. Zero-Loss-Peak abgekürzt ZLP). Die hierin enthaltenen Elektronen sind nicht in inelastische Wechselwirkung mit dem Kristall getreten und haben daher ihre ursprüngliche Energie beibehalten. Die endliche Halbwertsbreite des Nullverlustmaximums liegt in der natürlichen Emissionsbreite des Elektronenemitters sowie in Instabilitäten des Mikroskops begründet und wird als Maß für die Energieauflösung der gesamten Apparatur verwendet. Außerdem wird der ZLP für die Kalibrierung des Nullpunkts der Spektren angesehen.

Die folgenden Energieverluste bis hin zu etwa 40 eV werden durch Anregung von Valenz- und Leitungsbandelektronen, in Intra- und Interbandübergängen (0-8 eV) sowie Plasmonenanregungen (15-40 eV) verursacht. Bei Halbleitern und Isolatoren ent-

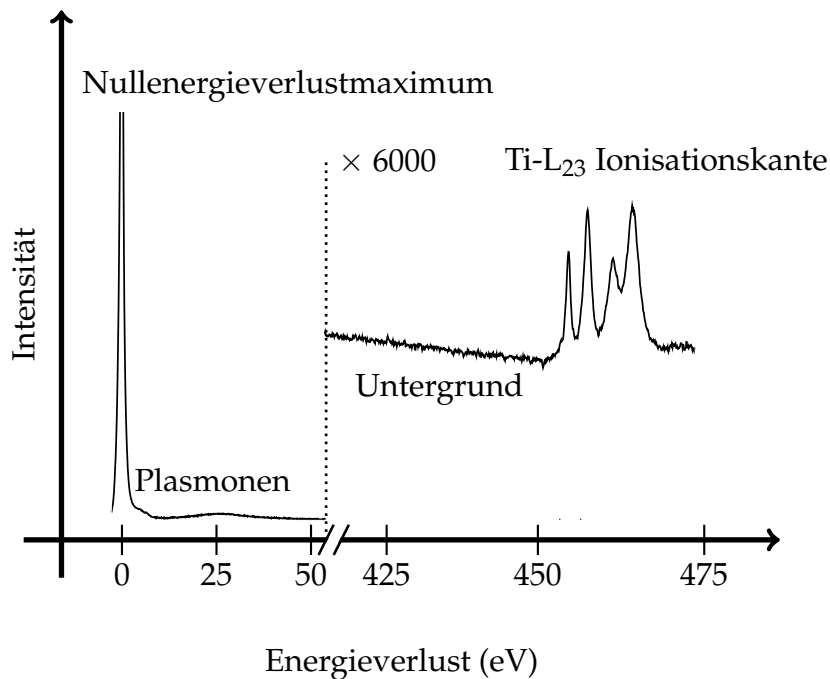


Abbildung 2.7: Beispiel für ein experimentelles Energieverlustspektrum.

sprechen die Interbandübergänge Energieverlusten von der Größe der Bandlücke. Sie beinhalten somit Informationen über die lokale elektronische und optoelektronische Struktur der Probe. Bei metallischen Materialien ermöglicht die hohe Dichte von Zuständen quasi-freier Elektronen die Anregung von Volumen- und Oberflächenplasmonen. In Isolatoren bilden sich in diesem Energiebereich Polarisationschwingungen der gebundenen Elektronen aus.

Der Energiebereich über 40 eV wird von elementspezifischen Ionisationskanten dominiert. Es werden gebundene Elektronen in ungebundene Zustände oberhalb der Fermi-Energie E_F angeregt. Die Form der Ionisationskanten ist dabei von der Art des angeregten Energieniveaus sowie von den Einzelheiten des Übergangs abhängig. Die elementspezifischen Kanten werden im Gegensatz zur Nomenklatur in der Röntgenspektroskopie mit Bezug auf den Ausgangszustand der Anregung bezeichnet. Für die Nomenklatur spielen die Endniveaus keine Rolle. Nach der Nennung des angeregten Elements folgt die Bezeichnung der Ausgangsschale (K-, L-, M-, ... Schale). Das angeschlossene Subskript stellt eine Nummerierung der verschiedenen Energieniveaus des

Ausgangszustands des angeregten Elektrons dar, wobei mit aufsteigender Nummer die Bindungsenergie abnimmt. Bei der Ti-L₂-Kante handelt es sich also um eine Anregung des Elektrons mit den Quantenzahlen $n = 2, l = 1, j = 1/2$. Im Falle der Ti-L₃-Kante lauten die Quantenzahlen $n = 2, l = 1, j = 3/2$. Im Spektrum folgt den eigentlichen Ionisationskanten die kantennahe (ELNES von engl. Energy Loss Near Edge Structure) und kantenferne (EXELFS von engl. Extended Energy Loss Fine Structure) Feinstruktur.

Die kantennahe Feinstruktur entsteht durch den Einfluss der geometrischen Umgebung auf den Anregungsprozess des Elektrons im Festkörper. Die Intensität einer Ionisationskante ist proportional zum Wirkungsquerschnitt, daher ergibt sich für die Einfachstreuung ein Zusammenhang der Form:

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE} \propto |M(E)|^2 N(E) \quad (2.46)$$

Das Übergangsmatrixelement zwischen Anfangs- und Endzustand der Wellenfunktion ist mit $M(E)$ bezeichnet. $N(E)$ ist die Zustandsdichte der unbesetzten Zustände, engl. Density of States (DOS). Die Wechselwirkung zwischen dem angeregten Elektron und dem zurückbleibenden Loch muss ebenfalls berücksichtigt werden, da es sich um Zustände des angeregten Atoms handelt.

Die grundlegende Kantenform wird durch das Übergangsmatrixelement bestimmt. Diese verändert sich nur wenig mit der Energie. Den weitaus größeren Einfluss auf die Kantenvariation besitzt die Änderung der DOS. Die ELNES trägt also direkt die Information über die Verteilung der unbesetzten Zustände und bietet somit Einsicht in die Koordination der nächsten Nachbarn eines Atoms, die Valenzen sowie die Bindungslängen und -winkel.

Die kantenferne Feinstruktur entsteht als quantenmechanischer Effekt durch die Überlagerung der Elektronenwelle, die vom angeregten Atom ausgeht, mit den Reflexionen der Elektronenwelle von den Nachbaratomen. Je nach Abstand zu den Nachbaratomen entsteht auf diese Weise konstruktive oder destruktive Interferenz, was wiederum zu

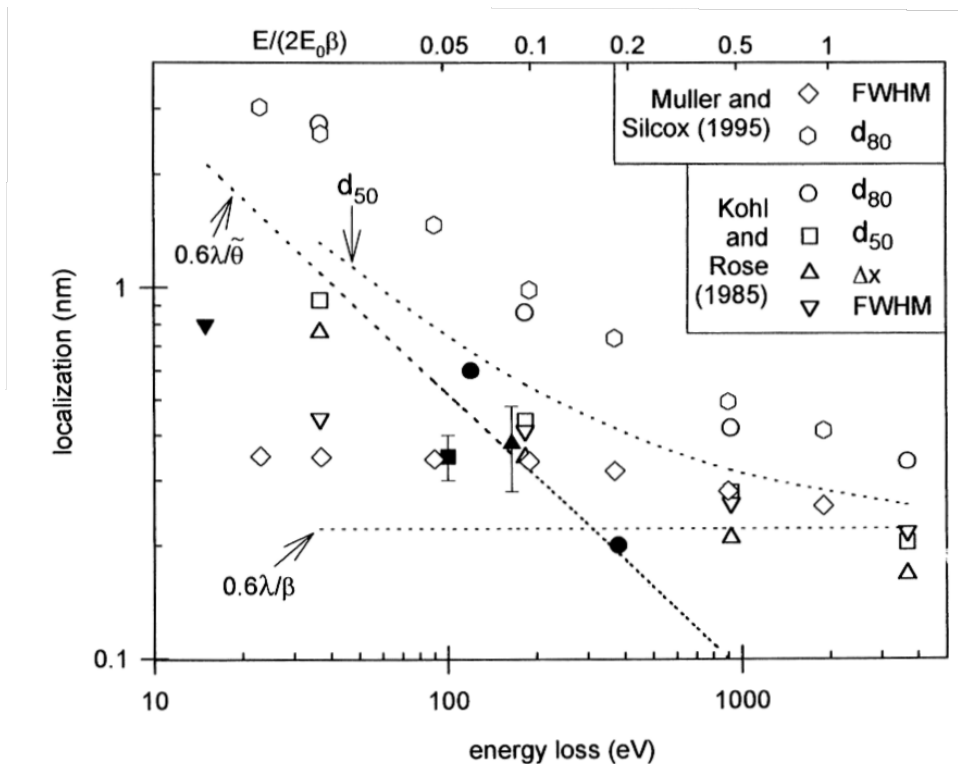


Abbildung 2.8: Breite der Lokalisierung der inelastischen Streuung d in Abhängigkeit vom Betrag des Energieverlustes für einen Sammlungswinkel von $\beta = 10$ mrad und einer Beschleunigungsspannung von 100 kV. Die gepunktete Linie d_{50} gibt die theoretische Grenze für die Lokalisierung an. Innerhalb dieses Bereichs sind 50 % im Falle von d_{50} bzw. 80 % im Falle von d_{80} der inelastischen Intensität enthalten (entnommen aus [43]). FWHM bezeichnet die Halbwertsbreite (von engl. „full width at half maximum“) als Referenz für die Lokalisierung. Die Lokalisierung nimmt mit zunehmendem Energieverlust ab.

Veränderungen im Wirkungsquerschnitt und damit zu messbaren Modulationen der Intensität bei der jeweiligen Verlustenergie führt. Aus der Periode der gemessenen Modulationen lassen sich beispielsweise die Bindungslängen bestimmen.

Die Breite des Wechselwirkungspotentials, auch Lokalisierung (L) genannt, stellt eine untere Grenze für die räumliche Auflösung eines EELS Experiments dar. Diese ist abhängig vom Betrag des betrachteten Energieverlusts, da ein höherer Energieverlust mit einem größeren Streuwinkel und damit einer besseren räumlichen Auflösung einhergeht. Für Energieverlustkanten mit hohem Energieverlust (> 200 eV) gilt der Zusammenhang [43]:

$$L_h = \frac{0,6\lambda}{\beta} . \quad (2.47)$$

Wobei β der Sammlungshalbwinkel des Spektrometers ist (Zeichnung 2.1). Liegt der Energieverlust im Bereich < 200 eV so ergibt sich empirisch

$$L_n = \frac{0,5\lambda}{\theta_E^{3/4}} , \quad (2.48)$$

wobei θ_E der mittlere charakteristische Streuwinkel des jeweiligen Energieverlusts ist (siehe [43]). Zusammengefasst führt dies zum Durchmesser d_{50} welcher 50 % der inelastischen Intensität enthält.

$$(d_{50})^2 = \left(\frac{0,6\lambda}{\beta}\right)^2 + \left(\frac{0,5\lambda}{\theta_E^{3/4}}\right)^2 . \quad (2.49)$$

Dies ist in Abb. 2.8 für eine Beschleunigungsspannung von $E_0 = 100$ kV und einen Sammlungswinkel von $\beta = 10$ mrad dargestellt. Verschiedene theoretische Berechnungen von Muller und Silcox [44] sowie Kohl und Rose [45] bestätigen eine Verringerung der Lokalisierung mit zunehmendem Betrag des untersuchten Energieverlusts.

Zusammenfassend führt dies zu dem Schluss, dass die Ortsauflösung eines Energieverlustsignals neben den Beschränkungen durch die im Mikroskop erreichbare Sondengröße noch weiteren physikalisch begründeten Begrenzungen unterliegt. Es ist also auch mit modernen aberrationskorrigierten Instrumenten für einen großen Bereich des Energieverlustspektrums nicht möglich, lediglich das Signal einer einzelnen Atomsäule zu untersuchen. Je nach Betrag des Energieverlusts werden zusätzlich unterschiedlich große Bereiche in der Nachbarschaft angeregt.

2.2.4 Nahkantenfeinstruktur der Übergangsmetalle

Eine besonders ausgeprägte Nahkantenfeinstruktur tritt bei den L_{23} -Kanten der 3d- und 4d-Schalen der Übergangsmetalle auf. Da hierzu auch die in dieser Arbeit häufig untersuchten Perowskite SrTiO_3 und BaTiO_3 gehören, wird die Entstehung der sogenannten „white lines“ an dieser Stelle anhand der Ti- L_{23} Kante kurz erläutert. Die Bezeichnung rührt von ihrer erstmaligen Beobachtung als weiße Absorptionslinien in photographisch aufgenommenen Röntgenabsorptionsspektren her.

Der Grundzustand des beim Übergang betroffenen Elektrons des Titanatoms ist ein 2p-Zustand mit dem Bahndrehimpuls $l = 1$. Die Dipol-Auswahlregeln lassen lediglich eine Anregung in leere 4s- oder 3d-Zustände zu, wobei das Übergangsmatrixelement für letztere Anregung einen weitaus größeren Wert besitzt. Die Besonderheit dieser Ionisationskante ist das Vorhandensein von scharf ausgeprägten Maxima, welche durch ein relativ schmales, stark gebundenes d-Band entstehen. Die Spin-Bahn-Kopplung ist für die Aufspaltung in zwei Komponenten verantwortlich, siehe auch Abb. 2.9(a). Bahndrehimpuls l und Spin ($s = \pm \frac{1}{2}$) koppeln auf zwei unterschiedlichen Wegen, wodurch sich der Gesamtdrehimpuls zu $j = l \pm \frac{1}{2}$ ergibt. Für die 2p-Anregung ist $l = 1$, womit sich für den Gesamtdrehimpuls die Möglichkeiten $j = \frac{1}{2}$ oder $j = \frac{3}{2}$ ergeben. Sind Spin und Bahndrehimpuls parallel ($j = l + \frac{1}{2}$), so ergibt sich eine geringere Bindungsenergie, weswegen die L_3 -Kante die Kantenschwelle markiert. Im Falle der antiparallelen Spinkopplung ($j = l - \frac{1}{2}$) ist die Ionisierungsenergie höher, so dass die L_2 -Kante auf die L_3 -Kante folgt. Die Entartung für den jeweiligen Gesamtdrehimpuls ($2j + 1$) suggeriert, dass die Intensität der Kante mit geringerer Bindungsenergie ($j = \frac{3}{2}$) doppelt so groß ist wie jene der Kante größerer Bindungsenergie ($j = \frac{1}{2}$). Dieses Verhalten lässt sich jedoch experimentell nicht beobachten [46]. Die Gründe für diese Abweichung sind hauptsächlich atomarer Natur. Das tatsächliche Verhältnis der L_2 - und L_3 -Kanten lässt sich unter Einbeziehung der Spin-Bahn-Kopplung zwischen dem verbleibenden Loch und der möglichen Verteilung der Elektronen in die d- oder f-Bänder der Endzustände erklären [47].

Abb. 2.9 zeigt die L_{23} -Kante des Ti^{4+} -Ions mit oktaedrischer Sauerstoffkoordination, am Beispiel des Materials BaTiO_3 . Die anfängliche elektronische Struktur $2p^6 3d^2 4s^2$

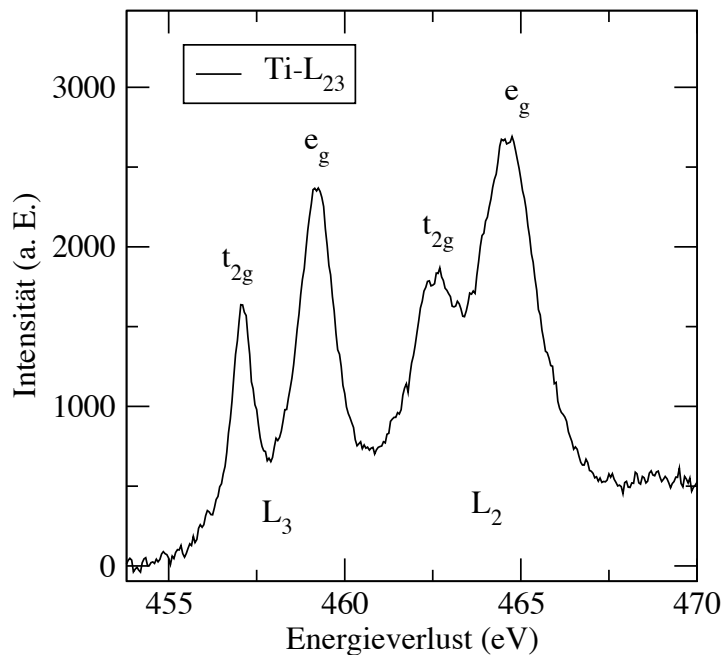


Abbildung 2.9: Experimentelles EELS-Spektrum (aus Kapitel 4.4) zeigt die Ti-L₂₃-Kante von BaTiO₃. Im Falle der oktaedrischen Sauerstoffkoordination führt das Kristallfeld zu einer Aufspaltung der L₂- und L₃-Kante. t_{2g} und e_g sind Bezeichnungen aus der Gruppentheorie, welche sich auf die Entartung eines Zustands beziehen, siehe Text.

geht dabei in einen unbesetzten Zustand x eines 3d-Bandes über ($2p^5 3d^{2+x} 4s^2$). Im Unterschied zum freien Ti-Atom zeigt sich, dass die Maxima der L₂- und L₃-Kanten jeweils aufgespalten sind.

Eine Erklärung für diese Aufspaltung liefert die Kristallfeldtheorie. Im Gegensatz zur Molekülorbitaltheorie, welche davon ausgeht, dass kovalente Bindungen den Zusammenhalt zwischen Zentralion und Ligand über gemeinsame hybridisierte Orbitale prägen, beschränkt sich die Kristallfeldtheorie auf elektrostatische Kräfte. Letzterer Ansatz hat sich zur Beschreibung der Bindungsverhältnisse in Übergangsmetallen, in denen d-Orbitale maßgeblich sind, bewährt. Die Liganden bilden ein elektrisches Feld welches auf die Energieniveaus der d-Orbitale Einfluss nimmt. Beispielhaft sei hier Strontiumtitanat betrachtet. Das im Zentrum befindliche Titanatom ist von sechs Sauerstoffliganden umgeben welche einen Oktaeder bilden. Die fünf verschiedenen d-Orbitale des zunächst isoliert betrachteten Titanatoms sind energetisch gleichwertig

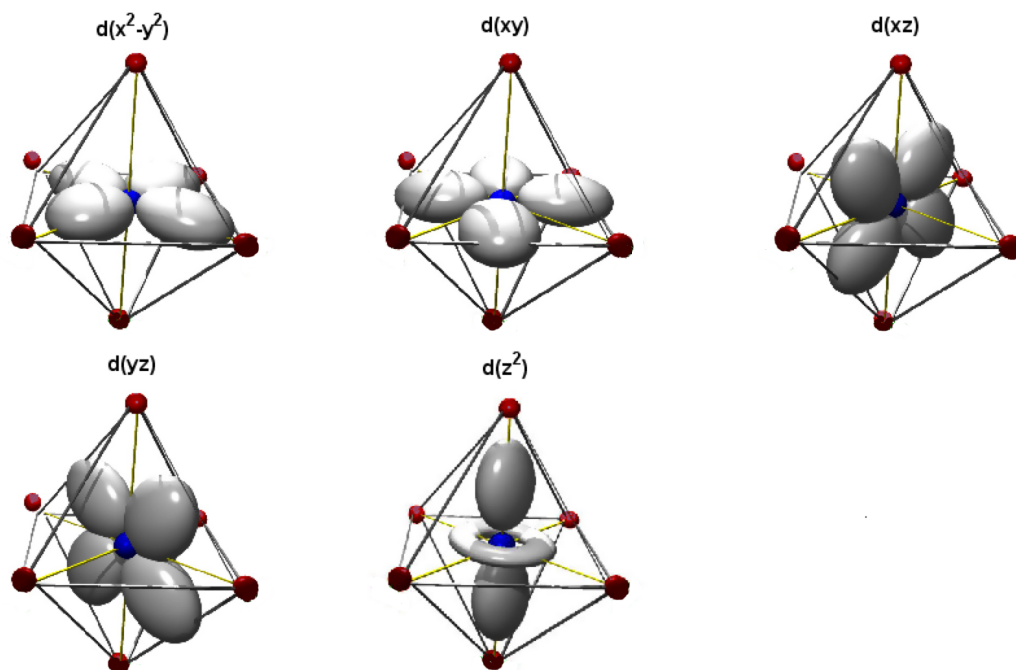


Abbildung 2.10: Die d -Orbitale der Übergangsmetalle bei oktaedrischer Koordination. Die Ligandenatome sind in rot dargestellt [48].

(entartet), siehe Abb. 2.10. Gemäß der Hundschen Regeln werden diese mit Elektronen besetzt. Innerhalb einer Kristallstruktur wird die Entartung durch die elektrostatischen Felder der oktaedrisch angeordneten Sauerstoffatome aufgehoben. Die Energieniveaus der Orbitale sind nun davon abhängig, ob ihre Ausrichtung genau auf ein Ligandenatom zeigt, oder aber in den Zwischenraum. Betrachtet man Abb. 2.10, so zeigt sich, dass die d_{xy} -, d_{xz} - und d_{yz} -Orbitale jeweils die energetisch günstigere Ausrichtung in den Zwischenraum besitzen. Im Gegensatz dazu sind die $d_{x^2-y^2}$ - und d_{z^2} -Orbitale den Liganden zugewandt, was wiederum energetisch ungünstiger ist. Die ersten drei Orbitale werden mit t_{2g} bezeichnet, wohingegen die letzteren beiden mit e_g deklariert werden. In der Gruppentheorie bezeichnet der Buchstabe t einen Zustand mit dreifacher Entartung, der Buchstabe e eine zweifache. Die Bedeutung des Index g ist das Vorhandensein eines Symmetriezentrums des Ligandenfelds.

Die Aufspaltung der L_{23} -Kante aufgrund des Einflusses des Kristallfelds ist experimentell beobachtbar. Hierbei ist die Energiedifferenz der mit t_{2g} und e_g bezeichneten Maxima direkt proportional zum Kristallfeld, womit eine Bestimmung der Koordination

der Bindungen mittels Elektronenverlustspektroskopie ermöglicht wird. Auf diese Weise lassen sich auch Verzerrungen der Kristallstruktur aufdecken, beispielsweise im Vergleich von Volumenkristall und verspannten Dünnschichten.

2.2.5 Der Monochromator

Die zuvor erwähnte Energieauflösung von bis zu 0,12 eV bei einer Beschleunigungsspannung von 300 kV lässt sich nur unter Zuhilfenahme eines Monochromators realisieren, da sonst quellenseitig lediglich eine Energieauflösung von etwa 0,7 eV erreicht wird. Dies entspricht im Wesentlichen der Emissionsbreite der thermisch geheizten Feldemissionselektronenquelle. Aus diesem Grund ist das verwendete FEI-Titan-80-300-Mikroskop mit einem Monochromator auf der Basis eines Wien-Filters [49; 50; 51] ausgerüstet. Dessen Funktionsweise wird im Folgenden kurz vorgestellt.

Der Wien-Filter, siehe Abb. 2.11, besteht aus einem Plattenkondensator in welchem sich ein homogenes elektrisches Feld $\vec{E}$ einstellbarer Stärke befindet. Senkrecht dazu befindet sich ein homogenes Magnetfeld $\vec{B}$, dessen Stärke ebenfalls variabel ist. Die Durchstrahlrichtung der Elektronen, ebenfalls senkrecht zu den beiden genannten Feldern, ist nun so angelegt, dass sich die Kräfte auf ein Elektron, zum einen durch das elektrische Feld und zum anderen durch die Lorentzkraft im Magnetfeld, genau entgegenstehen. Da die Lorentzkraft von der Geschwindigkeit der eingestrahlteten Elektronen und damit von ihrer Energie E abhängt, ergibt sich genau ein Betrag der Energie E_0 für welchen sich die beiden Kräfte genau aufheben. Für diese Energie durchqueren die Elektronen den Filter ohne Ablenkung. Besitzen die Elektronen eine höhere Energie $E_0 + \Delta E$ (größere Geschwindigkeit) so überwiegt die Lorentzkraft und die Elektronen werden wie im blau eingezeichneten Fall abgelenkt. Der rot eingezeichnete Weg ergibt sich für Elektronen einer geringeren Energie $E_0 - \Delta E$, da hier die Wirkung des elektrischen Feldes überwiegt. Eine Schlitzblende verhindert zum einen, dass Elektronen, deren Energie von E_0 abweicht, den Monochromator passieren können. Zum anderen dient die Schlitzblende zur räumlichen Begrenzung der geometrischen Sondengröße. Mittels der variablen elektrischen und magnetischen Felder ist es möglich, die Dispersion vor der Blende zu verändern.

Da bauartbedingt beim Wien-Filter der Anteil der transmittierten Elektronen beim Erhöhen der Dispersion sinkt, muss jeweils ein Kompromiss zwischen Energieauflösung und Strahlstrom gefunden werden. Typischerweise führt eine Energieauflösung von 0,12 eV zu einem um einen Faktor 10 geringeren Strahlstrom. Ein weiterer Kompromiss ergibt sich zwischen räumlicher Auflösung und Strahlstrom. Je geringer die Breite der Schlitzblende, desto kleiner sind sowohl geometrische Sondengröße als auch der Strahlstrom. Dies liegt zum einen darin begründet, dass der Wien-Filter einen dispersiven Strahl hinterlässt wodurch die Auflösung richtungsabhängig wird. Zum anderen sind beim Betrieb des Monochromators der Wahl der Abbildungsebenen im Kondensorsystem Randbedingungen auferlegt. Beispielsweise muss sich ein Fokus des Kondensorsystems in der Austrittsebene des Monochromators mit der energiewahlenden Schlitzblende befinden. Durch diese Randbedingungen wächst die Sondengröße.

Für das verwendete FEI-Titan-80-300-Mikroskop sinkt das erreichbare Auflösungsvermögen von 0,8 Å auf bestenfalls 1,2 Å bei angeregtem Monochromator. Durch die Verwendung des Monochromators kann der Einfluss der Energieverteilung der Elektronen nach dem Austritt aus der Elektronenquelle minimiert werden. Da jedoch auch andere Faktoren wie z.B. die Stabilität der Hochspannung oder der Säule sowie das Auflösungsvermögen des Spektrometers die letztendliche Energieauflösung negativ beeinflussen, ist die Vergrößerung der Dispersion im Monochromator (Monochromatoranregung) nur bis zu einer gewissen Grenze sinnvoll. Siehe dazu auch Abb. 2.12.

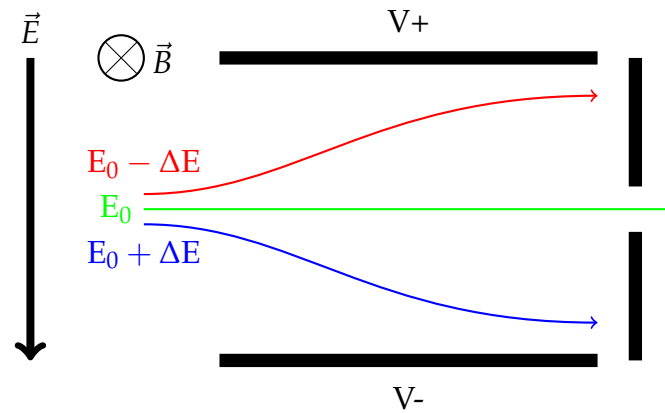


Abbildung 2.11: Funktionsweise des Monochromators auf Basis eines Wien-Filters. Senkrecht zu dem homogenen elektrischen Feld eines Plattenkondensators befindet sich ein homogenes Magnetfeld. Die Einstrahlrichtung der zu filternden Elektronen liegt ebenfalls senkrecht zu beiden Feldern. Für eine bestimmte einstellbare Energie E_0 heben sich die geschwindigkeitsabhängige Lorentzkraft und die durch das elektrische Feld hervorgerufene Kraft genau auf, so dass die Elektronen den Filter ohne Ablenkung passieren. Weicht die Energie eines Elektrons von E_0 ab, so ergeben sich die rot bzw. blau eingezeichneten Wege. Auf diese Weise entsteht ein energiedispersiver Elektronenstrahl. Mittels einer Schlitzblende können die Elektronen mit von E_0 abweichender Energie aus dem Elektronenstrahl herausgefiltert werden.

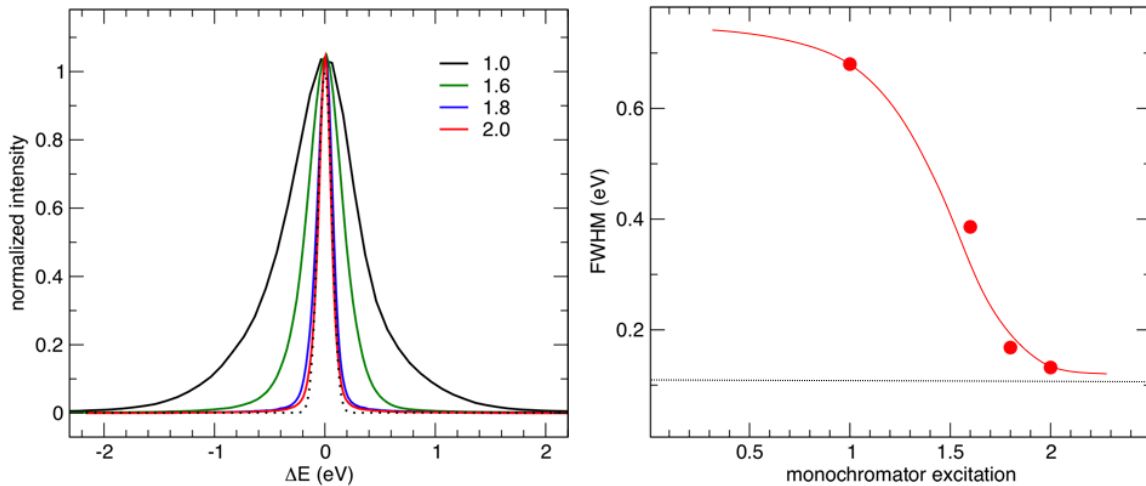


Abbildung 2.12: Zusammenhang zwischen Energieauflösung und Monochromatoranregung. Die Anregung des Monochromators ist nur bis zu einer Grenze von etwa 2 V sinnvoll, da nur die Breite der Energieverteilung der Elektronen nach dem Austritt aus der Elektronenquelle verringert werden kann. Die im Spektrometer detektierte Energiebreite wird jedoch auch durch andere Faktoren wie z. B. die Stabilität der Hochspannung, der Linsenströme oder das Auflösungsvermögen des Spektrometers beeinflusst. Die gezeigten Daten wurden im sogenannten „decelerating“ Modus der FEG-Extraktion aufgenommen [52].

3 Quantitative orts aufgelöste Elektronenenergieverlustspektro- skopie

Zur Untersuchung der Elektronenzustände in der Umgebung von Kristalldefekten oder an Grenzflächen scheiden Volumenmethoden wie z. B. die Röntgenspektroskopie aufgrund der unzureichenden räumlichen Auflösung aus. Hier bietet sich die Elektronenenergieverlustspektroskopie in einem Rastertransmissionselektronenmikroskop an, da sie hohe Energie- und Ortsauflösung vereint.

Im folgenden Kapitel werden daher verschiedene experimentelle Methoden zur Erhebung von orts aufgelösten Spektroskopiedaten beschrieben. Zunächst wird im ersten Abschnitt ein Überblick über die traditionellen Methoden *Spectrum-Image* und *Linienprofil* gegeben. Es wird dabei gezeigt, dass die quantitative EELS beeinträchtigt wird durch lange Messzeiten (um ein gutes Signal-Rausch-Verhältnis zu erreichen) und durch die im atomaren Bereich unvermeidliche Probendrift und dem so auftretenden Problem der Zuordnung zwischen EELS-Spektrum und tatsächlichem Messort.

Dies führt ein in den ersten Hauptteil der Ergebnisse der vorliegenden Dissertation. Im zweiten Abschnitt wird dann das grundsätzlich neue, von uns *StripeSTEM* [14; 53] genannte Verfahren für die Elektronenenergieverlustspektroskopie beschrieben. Dieses Verfahren weist die genannten Nachteile früherer Verfahren nicht auf und eröffnet auch bei langen Messzeiten die Möglichkeit ein hohes Signal-Rausch-Verhältnis zu erreichen bei gleichzeitig einwandfreier räumlicher Zuordnung im atomaren Maßstab.

Dieses neue Verfahren wird im Detail beschrieben und bezüglich seiner Vor- und Nachteile kritisch untersucht. Erstmals wird dann der gesamte Messprozess quantenmechanisch-optisch im Rahmen einer Multislice-Rechnung betrachtet. Dies erlaubt nicht nur ein detailreiches Verständnis des neuen Verfahrens, es erlaubt auch einen Vergleich zwischen theoretischen und experimentellen Resultaten, welcher seinerseits eine Abschätzung der Genauigkeit des Verfahrens ermöglicht.

Der dritte Abschnitt (3.2.4) beschreibt die Erweiterung der Multislice-Rechnungen mit der Zielsetzung der Berechnung der örtlichen Lokalisierung inelastischer Energieverlustsignale.

3.1 Überblick über den Stand der orts aufgelösten Elektronenenergieverlustspektroskopie

Wie bei jeder anderen physikalischen Messung wird die Qualität des Resultates der orts aufgelösten Elektronenenergieverlustspektroskopie vom Signal-Rausch-Verhältnis (SNR, vom Englischen „Signal to noise ratio“) bestimmt. Dabei sind zum Teil gegenläufige Anforderungen zu erfüllen.

Im einfachsten Fall einer EELS-Messung wird der Elektronenstrahl auf einen bestimmten (im Extremfall atomaren) Ort gesetzt und mit dem Spektrometer die Intensität des Signals als Funktion der Elektronenenergie bzw. des Energieverlustes aufgenommen. Da im STEM die Bildaufnahme über ein Rasterverfahren erfolgt, kann diese Punktanalyse nur „blind“ gemacht werden, weil, während der Strahl auf dem Messort stationär ist, kein Bild aufgenommen werden kann. Um ein hohes SNR zu erreichen, muss das Produkt aus lokaler Strahlstromdichte und Messzeit (Zeit zur Aufnahme des Spektrums, im Englischen auch „dwell time“ genannt) möglichst hoch sein. Bei gegebener maximaler Strahlstromdichte gibt es eine maximale Messzeit, die dadurch begrenzt wird, dass im atomaren Bereich die Probe niemals örtlich stabil ist. Eine Probendrift ist unvermeidlich, weil es physikalisch unmöglich ist, eine Stelle atomar genau über längere Zeit festzulegen. Hinzu kommen Instabilitäten der Deflektoren der elektromagnetischen

Strahlpositionierung oder mögliche Aufladungs- und Erwärmungseffekte. Ein weiterer Faktor bei der Begrenzung der Messzeit ist die Strahlenschädigung des Probenmaterials. Je nach der atomaren Zusammensetzung und dem elektronischen Bindungstyp unterscheidet man Strahlenschädigungsprozesse durch Elektron-Elektron-Wechselwirkung (u.a. auch als Radiolyse bezeichnet) und Elektron-Kern-Wechselwirkung (Atomverlagerung). Bei gegebenem Wirkungsquerschnitt und gegebener Temperatur sind diese Prozesse dosis-, oft sogar auch dosisratenabhängig, was sowohl der Messzeit als auch der Dosisrate (proportional zur Strahlstromdichte) Grenzen setzt.

Wenn die Messzeit begrenzt ist, dann kann man versuchen, die Strahlstromdichte zu erhöhen. Dazu werden Feldemissionsquellen eingesetzt, welche aufgrund des (gegenüber klassischen rein thermischen Quellen) hohen Richtstrahlwertes eine Erhöhung der lokalen Strahlstromdichte um mehrere Größenordnungen ermöglichen. Wie im Folgenden anhand einer Literaturübersicht gezeigt wird, reicht auch dies nicht aus. Erst über die Einführung aberrationskorrigierter elektromagnetischer Linsen kann eine weitere wesentliche Steigerung der Strahlstromdichte bei gleichzeitiger Verminderung der Messfleckgröße (im Prinzip in den Unterangströmbereich) erreicht werden. Gleichzeitig werden damit die Anforderungen an die Stabilität des Messortes erhöht, um sicherzustellen, dass das gemessene Signal auch wirklich vom einmal eingestellten Messort stammt. In der Praxis werden in erster Linie die beiden vom Punktmessverfahren abweichenden Verfahren verwendet. Bei der *Linienprofilmethode* wird der Messstrahl über eine im Grenzfall atomare Reihe geführt. Bei der Methode der Spektralen Abbildung (englisch *Spectrum-Image*) [54; 55] wird ein bestimmter kleiner Probenbereich ausgewählt, über den Spektren aufgenommen werden. In jedem Fall jedoch lässt sich die Messung auf die beschriebene Punkttechnik reduzieren, weil der Strahl digital, Pixel für Pixel, entweder linienförmig oder flächig (in der Praxis wird der Strahl linienförmig geführt und jeweils am Ende einer Linie senkrecht dazu um einen Pixelabstand verschoben) über die Probe geführt. Für jedes Pixel wird ein Energieverlustspektrum aufgezeichnet.

In der Literatur finden sich zahlreiche Beispiele der Leistungsfähigkeit von orts aufgelösten EELS-Untersuchungen. So wurde in [5] berichtet, dass die Detektion eines einzelnen La-Atoms in einer CaTiO_3 Matrix mit Hilfe von orts aufgelösten EELS-Spektren möglich

war. Zudem konnte über den Vergleich mit dynamischen Simulationen die Information über die Lage des La-Atoms in der Durchstrahlrichtung (Tiefeninformation) gewonnen werden. Ähnliches gelang in [56] für ein einzelnes Hf-Atom in amorphem Silizium.

In [10] wurden unter Verwendung der *Spectrum-Image*-Methode einzelne Atomsäulen in einem $\text{La}_{1,2}\text{Sr}_{1,8}\text{Mn}_2\text{O}_7$ Kristall aufgelöst. Hierbei wurde eine gesamte Aufnahmezeit von 61 Minuten benötigt, um einen Bereich von wenigen $\text{\AA}^2$ abzutasten, was wiederum extreme Anforderungen an die Stabilität der einzelnen Komponenten wie z. B. Hochspannung oder Probenhalter stellt. Daher wurden spezielle Maßnahmen zur Dämpfung notwendig, um die Stabilität zu gewährleisten. Die Auswertung der EELS-Spektren der einzelnen Atomsäulen zeigte eine Inhomogenität des Lanthansignals auf den verschiedenen Lanthansäulen, was auf eine unterschiedliche Stöchiometrie hinweist. Dies könnte der Ausgangspunkt einer Phasenumwandlung oder einer magnetischen Domängengrenze sein.

Im Gegensatz zu der zuvor erwähnten Steigerung der Stabilität durch besondere technische Maßnahmen wurde in [11] durch ein spezielles Linsensystem zum einen die Strahlstromdichte und zum anderen der Sammlungswinkel des Spektrometers erhöht. Beides dient einer Verkürzung der Messzeit bei gleichbleibend ausreichendem Signal-Rausch Verhältnis. Zum Vergleich wird ein im Spektrometer nutzbarer Strahlstrom von circa 600 pA angegeben, wobei konventionelle Systeme hier lediglich einen Strahlstrom von 8-50 pA erreichen. Mit diesem hochspezialisierten Mikroskop wurde ein Mehrlagensystem aus $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3/\text{SrTiO}_3$ untersucht. Die in [11] publizierten zweidimensionalen EELS-Karten zeigen atomare Auflösung für die verschiedenen Elemente und zudem eine Asymmetrie zwischen der Durchmischung von Lanthan und Strontium bzw. Mangan und Titan an der Grenzfläche.

In allen zuvor erwähnten Beispielen stellt die Stabilität des Mikroskops die grundlegende Limitierung dar, wobei sich die *Spectrum-Image*-Methode folgender Maßnahmen zur Korrektur von Proben- und Elektronenstrahldrift bedient. Regelmäßige Unterbrechungen der Spektrenaufnahme dienen dazu, ein zuvor ausgewähltes Referenzgebiet mittels HAADF-Abbildung aufzuzeichnen. Die HAADF-Bilder werden dazu genutzt, der unvermeidlichen Drift von Probe und Elektronenstrahl durch eine Verschiebung

des Abtastfensters entgegenzuwirken. Da Driftkorrektur und Spektrenaufnahme sequentiell erfolgen, ist eine Verfälschung der Ergebnisse durch Instabilität während der Spektrenaufnahme wahrscheinlich. Zudem wird üblicherweise nicht vor jeder Spektrenaufnahme eine Driftkorrektur durchgeführt. Zwecks Verringerung der gesamten Aufnahmezeit ist es vielmehr Usus, eine gewisse Anzahl von Spektren aufzuzeichnen, und dann für die Driftkorrektur auf das Referenzgebiet zu wechseln. Instabilität, die zwischen den einzelnen Korrekturmessungen auftritt, wird daher weder detektiert noch korrigiert. Diese Problematik wird noch dadurch verschärft, dass die benötigte Belichtungszeit eines einzelnen Spektrums und damit auch die Anfälligkeit für Instabilität mit dem Bedarf nach einem ausreichenden Signal-Rausch Verhältnis steigt. Dagegen ist die Kontrolle über die genaue Position des Elektronenstrahls auf der Probe unverzichtbar, wenn präzise Aussagen über die lokale chemische Struktur eines Materials benötigt werden. Geringe Variationen der Position des Elektronenstrahls beeinflussen bereits die Anregungswahrscheinlichkeit eines Energieverlustereignisses, obschon die Energieverlustspektroskopie generell ein geringeres räumliches Auflösungsvermögen besitzt als die Hochwinkeldunkelfeldbildgebung [57; 45]. Ein weiteres Problem stellt die möglicherweise auftretende Schädigung der Probe dar, welche mit steigender Belichtungszeit ebenfalls wahrscheinlicher wird. Als Beispiel für diesen Sachverhalt dient Abb. 3.1. Dort wurde ein Linienprofil ohne automatische Korrektur aufgenommen. Die unregelmäßig um das gelb markierte Linienprofil auftretenden Strahlenschäden sind zum einen ein Beleg für die aufgetretene Drift von Probe und Strahl und zum anderen ein Hinweis auf die Anfälligkeit der Probe im Hinblick auf die deponierte Strahlendosis.

3.2 Das neue Verfahren für hochaufgelöste EELS: *StripeSTEM*

3.2.1 Prinzip

Um die genaue Kontrolle über die Position des Elektronenstrahls auf der Probe zu gewährleisten und während des eigentlichen Experiments zu dokumentieren, bedient sich

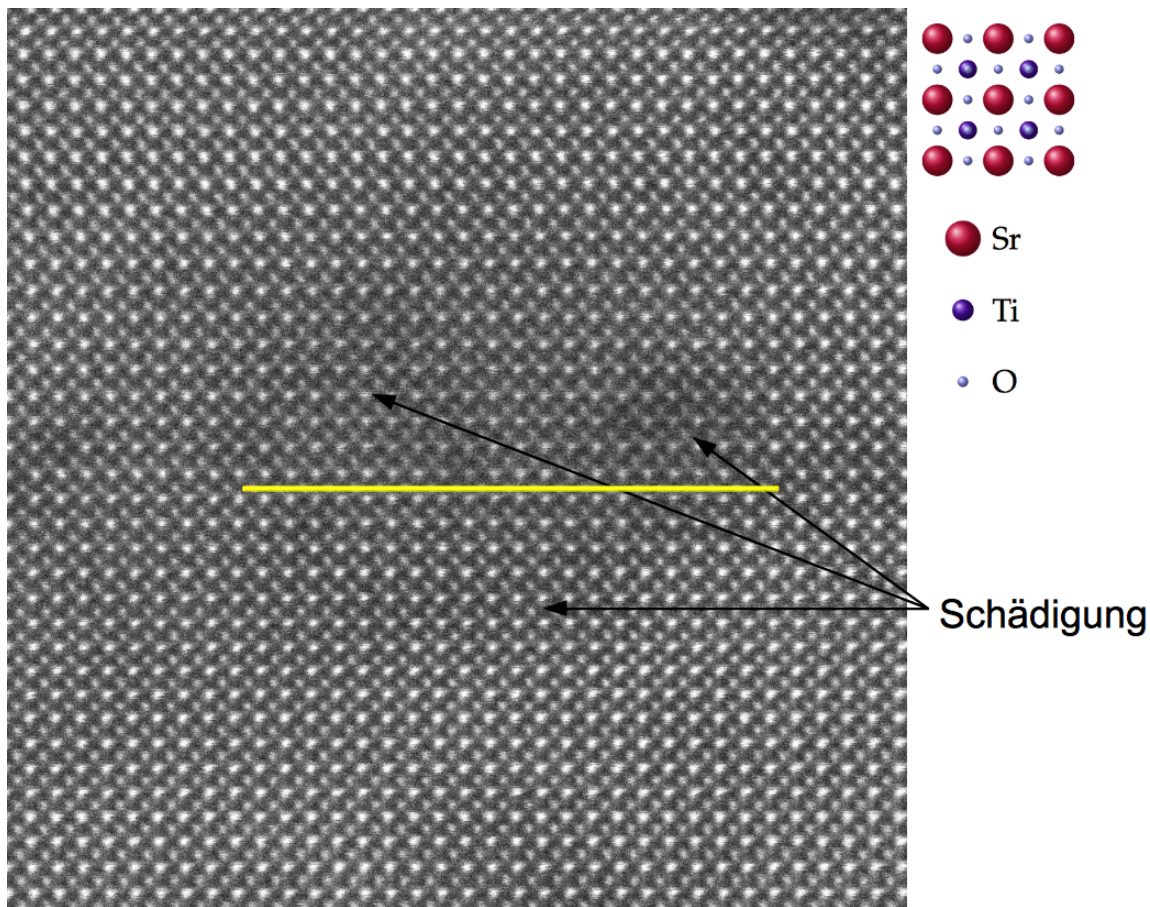


Abbildung 3.1: Linienprofil auf SrTiO_3 [100]. Das Linienprofil entlang der gelb eingezeichneten Linie bestand aus 150 Spektren. Die Belichtungszeit eines einzelnen Spektrums betrug eine Sekunde. Trotz eines vergleichsweise geringen Strahlstroms von 30 pA sind unregelmäßig verteilte Schädigungen zu erkennen. Die Tatsache, dass die Schädigungen unregelmäßig um das eigentlich markierte Linienprofil herum verteilt sind, deutet auf die während des Experiments aufgetretene Drift von Strahl und Probe hin. Es wurde keine Korrektur durchgeführt. Der Strahlstrom und die Anzahl der Spektren wurden derart gewählt, dass ein Vergleich mit den später folgenden *StripeSTEM*-Experimenten möglich ist.

die im Rahmen dieser Arbeit entwickelte *StripeSTEM*-Methode der Fähigkeit des STEM, gleichzeitig Elektronenenergieverlustspektren und Dunkelfeldbilder aufzeichnen zu können. Ziel der *StripeSTEM*-Methode ist es, eine Reihe von Elektronenenergieverlustspektren mit einer räumlichen Auflösung aufzunehmen, welche eine Unterscheidung einzelner Atomlagen ermöglicht. Im Rahmen der *StripeSTEM*-Methode wird das Ab-

tastfenster zunächst so gewählt, dass die schnelle Abtastrichtung^{*} senkrecht zu der Kristallrichtung verläuft, die mittels der Elektronenenergieverlustspektroskopie räumlich aufgelöst werden soll. Während die Elektronenstrahlsonde die Probe abtastet, um ein hochauflösendes Dunkelfeldbild zu generieren, wird gleichzeitig eine Serie von Elektronenenergieverlustspektren aufgezeichnet. Typischerweise werden die Abtastrate des STEM-Bildes (Geschwindigkeit und Vergrößerung) und die Messzeit des Spektrums derart eingestellt, dass die Messzeit eines einzelnen Spektrums genau der Zeit entspricht, welche die Sonde benötigt, um einige Zeilen der Probe abzutasten. Außerdem werden für jede Atomlage mehrere Spektren aufgezeichnet.

Eine über die Gleichzeitigkeit der beiden Messungen hinausgehende Synchronisierung zwischen Abtasten der Probe und Aufnahme der Elektronenenergieverlustspektren ist nicht notwendig, da die Zuordnung von Spektren zu Atomlagen anhand der realen Strahlpositionen, wie sie im Dunkelfeldbild aufgezeichnet sind, nach dem Experiment erfolgt. Die unvermeidbare Strahl- oder Probeninstabilität kann anhand von Verzerrungen des Dunkelfeldbildes identifiziert werden. Hierbei sind die schnelle und die langsame Abtastrichtung zu unterscheiden. Verzerrungen in der schnellen Abtastrichtung fallen nicht ins Gewicht, da diese Richtung nicht im Elektronenenergieverlustsignal aufgelöst wird. In der langsamen Abtastrichtung treten Verzerrungen als gestauchte oder gestreckte Atomlagen auf. Die effektiven Belichtungszeiten einer einzelnen Atomlage sind also nicht konstant. Einer gestreckten Atomlage ist somit im Vergleich mit einer gestauchten Atomlage eine größere Anzahl von Spektren zugeordnet. Eine anschließende Korrektur ist möglich, wie weiter unten gezeigt wird. Auf diese Weise ist eine Zuordnung von Spektren und der zugehörigen Position der Elektronenstrahlsonde möglich. Zudem lässt sich ein spektroskopisches Signal auf eine effektive Messzeit normieren.

Zwecks Vereinfachung der Beobachtung während der Durchführung der Messung werden die einzelnen Spektren in einem Bild, genannt „Spektrum-Stapel“ gespeichert. Hierbei entspricht die waagerechte Dimension der Energieachse der Spektren. In der Senkrechten entspricht jede Zeile des Spektrum-Stapels einem einzelnen Spektrum.

^{*}Die Aufnahme eines STEM-Bildes geschieht genau wie bei einem Röhrenfernsehgerät rasterförmig und zeilenweise. Die Abtastrichtung entlang der Zeilen wird als schnelle Abtastrichtung bezeichnet, wohingegen in Richtung des Zeilenvorschubs von der langsamen Abtastrichtung gesprochen wird.

Die Helligkeit eines einzelnen Pixels entspricht der Intensität des EELS-Signals. Ein derartiger Spektrum-Stapel ist zusammen mit dem zugehörigen Dunkelfeldbild am Beispiel einer Strontiumtitanatprobe (SrTiO_3) in [100] Orientierung in Abb. 3.2(b) zu sehen. Der aus 160 Einzelspektren bestehende Spektrum-Stapel zeigt die Ti-L₂₃ Energieverlustkante. Die Modulation der Intensität in y -Richtung entspricht der Abfolge von SrO- und TiO₂-Ebenen des Kristalls. Das zugehörige Dunkelfeldbild in Abb. 3.2(a) zeigt hochaufgelöste SrO- und TiO₂-Atomsäulen. Die Verzerrungen von der erwarteten kubischen Perovskitstruktur sind ein Maß für die während des Experiments aufgetretene Instabilität des Elektronenstrahls und der Probe. Dennoch konnten die verschiedenen Kristallebenen im Spektrum-Stapel aufgelöst werden. Die *StripeSTEM*-Methode ist also in der Lage, Elektronenenergieverlustspektren aufzunehmen, welche einzelnen Atomlagen zugeordnet werden können.

Im Gegensatz zur Linienprofilmethode verbleibt der Elektronenstrahl nicht an einem Ort, sondern bewegt sich entlang einer Atomlage. Das aufgenommene EELS-Signal stellt somit eine Mittelung dar. Auf diese Weise gelingt es, Spektren mit einem adäquaten Signal-Rausch Verhältnis aufzunehmen und gleichzeitig die Strahlendosis pro Fläche gering zu halten.

3.2.2 Messbeispiele

Abbildung 3.2 zeigt das Ergebnis einer Messung an SrTiO_3 . Zur quantitativen Analyse der im aufgenommenen EELS-Signal erreichbaren räumlichen Auflösung wurden die einzelnen Spektren aus Abb. 3.2(b) nach Abzug des Untergrundsignals über ein Energiefenster von 10 eV integriert. Die resultierenden EELS-Intensitäten der Ti-L₂₃- und O-K-Kanten sind in Abb. 3.3(a) über dem Index der Sequenz von Spektren aufgetragen. Entlang der im Spektrum-Stapel aufgelösten [001] Richtung stellt sich Strontiumtitanat als Abfolge von SrO- und TiO₂-Ebenen dar, siehe Abb. 3.2 und 3.1. Somit beträgt das Konzentrationsverhältnis von Titan in den benachbarten Ebenen 0:1, wohingegen sich für Sauerstoff ein Verhältnis von 1:2 ergibt. Im Falle der Ti-L₂₃-Intensität ist die erwartete Oszillation in Abb. 3.3(a) zu sehen. Allerdings weicht die Amplitude der Modulation vom tatsächlichen Verhältnis der Titankonzentration ab. Sie beträgt lediglich

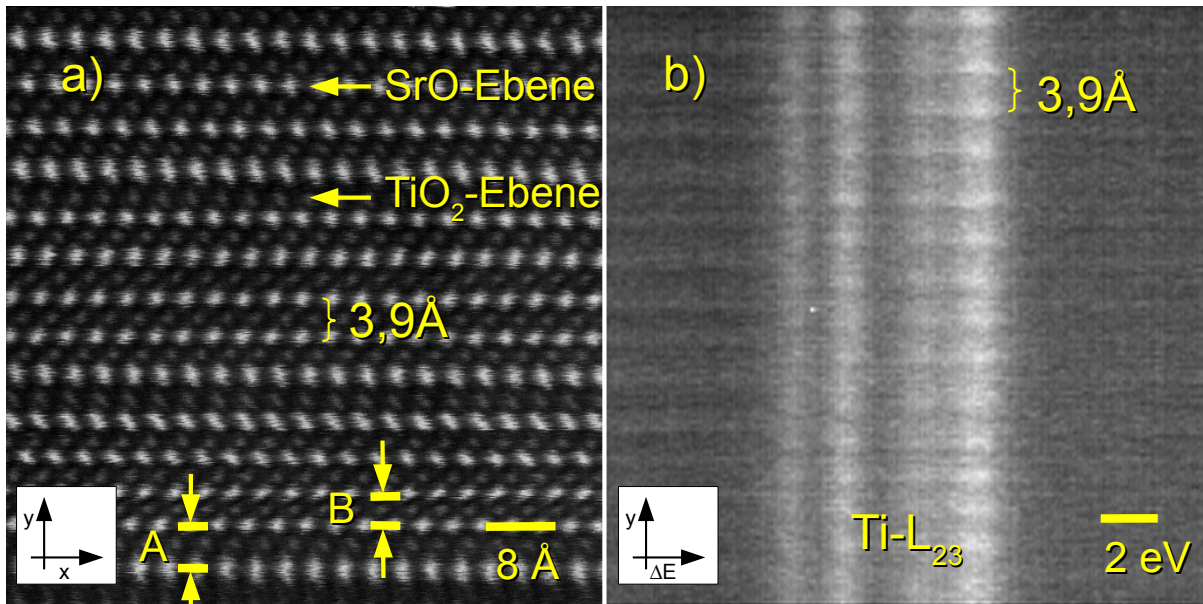


Abbildung 3.2: StripeSTEM-Messung auf SrTiO_3 [100]. (a) Dunkelfeldbild. Strahl- und Probeninstabilität resultieren in Verzerrungen von der erwarteten kubischen Struktur. Exemplarisch markiert sind eine gestreckte (A) und eine gestauchte Atomlage (B). (b) Der zugehörige Spektrum-Stapel, bestehend aus 160 Einzelspektren, zeigt die Ti-L_{23} Energieverlustkante, deren Intensität mit der abwechselnden Folge von SrO- und TiO_2 -Lagen moduliert ist. Die Belichtungszeit für ein einzelnes Spektrum betrug eine Sekunde. Der Strahlstrom ist mit 87 pA deutlich höher als im zuvor gezeigten Linienprofil in Abb. 3.1. Strahlenschäden können vermieden werden, da die Elektronensonde nicht für die volle Belichtungszeit eines Spektrums an einem Ort verweilt.

54 % (Spitze zu Spitze), anstelle der erwarteten 100 %. Das Sauerstoffsignal zeigt im Rahmen des Messfehlers keine Modulation. Die eingezeichneten Fehlerbalken spiegeln die 1σ -Unsicherheit wider, welche sich aus dem Signalrauschen und der Anpassung des Untergrundes ergibt. Die Ursache für die Abweichung zwischen experimentellem Resultat und den auf der Geometrie basierten Erwartungen werden in Abschnitt 3.2.3 behandelt.

Eine weitere Auffälligkeit in Abb. 3.3(a) ist die scheinbar unterschiedliche Breite der einzelnen Titanlagen, angedeutet durch graue Balken. Zudem scheint auch die Höhe des Ti-L_{23} Signals für die einzelnen Lagen nicht konstant zu sein (siehe Pfeilmarkierungen). Die Ursache für ersteres wird beim Betrachten des zugehörigen Dunkelfeldbildes deutlich. Instabilität führte im Bild zu gestauchten bzw. gestreckten TiO_2 -Lagen. Auch im Spektrum-Stapel erscheinen diese Lagen als gestaucht bzw. gestreckt, da der Elek-

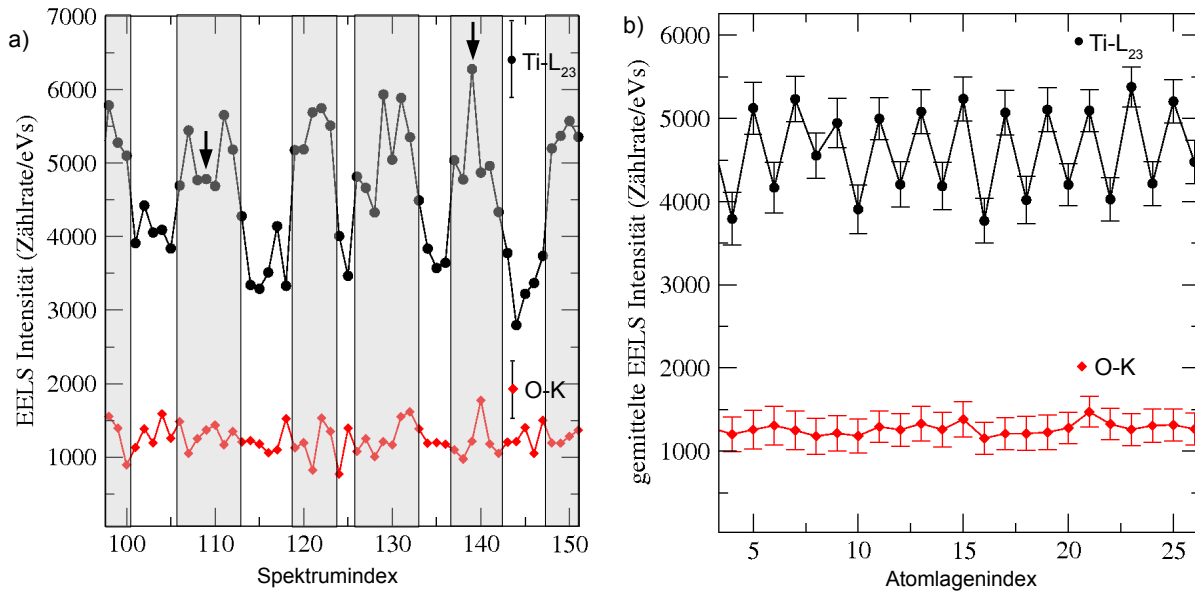


Abbildung 3.3: Quantitative Analyse des Spektrum-Stapels aus Abb. 3.2(b). (a) Integrierte Ti-L_{23} und O-K Intensitäten nach Abzug des Untergrunds (Integrationsfenster 10 eV). Die grau markierten Titanlagen scheinen aufgrund von Proben- und Strahldrift unterschiedlich breit zu sein. Außerdem tritt für die einzelnen Titanlagen scheinbar eine unterschiedliche Titankonzentration auf, siehe Pfeilmarkierung. (b) Ergebnis der Mittelung über die einzelnen Lagen welche auf der Basis der Atompositionen im simultan aufgezeichneten HAADF-Bild durchgeführt wurde. Die Titankonzentration ist nun gleichbleibend hoch für die TiO_2 -Lagen und gleichbleibend niedrig für die SrO-Lagen. Das Sauerstoffsignal zeigt keine Modulation, siehe Text.

tronenstrahl einen größeren Zeitraum auf der gestreckten Lage verbringt und somit vergleichsweise mehr Spektren zu dieser Lage zuzuordnen sind. Trotz dichter Abtastung einer einzelnen Atomlage mit Spektren ist nicht garantiert, dass z. B. die exakte Position der Atome erfasst wird. Unter Umständen können diese sogar durch Störung übersprungen werden. Darum können unterschiedliche Ti-L_{23} -Intensitäten für identische TiO_2 -Lagen auftreten. So zeigen die mit Pfeilen markierten EELS-Spektren (Abb. 3.3(a)) eine um 25 % verschiedene Ti-L_{23} -Intensität. Hierbei handelt es sich allerdings um ein Artefakt der Messmethode, da die Titankonzentration in den verschiedenen TiO_2 -Lagen konstant ist. Im Gegensatz zur *StripeSTEM*-Methode ist man in einem Experiment mit der *Linienprofil*- oder der *Spectrum-Image*-Methode prinzipiell blind für derartige systematische Messfehler.

In *StripeSTEM* ist es möglich, aufgrund der zuvor erwähnten Überabtastung der Atomlagen, mehrere Spektren zu mitteln. Die genaue Kenntnis der zeitlichen Abfolge der Strahlpositionen anhand des Dunkelfeldbildes gestattet es, sicherzustellen, dass hierbei nur Spektren gemittelt werden, welche zur gleichen Atomlage gehören. Das Ergebnis einer derartigen Mittelung ist in Abb. 3.3(b) zu sehen. Auf diese Weise wird zum einen die statistische 1σ -Unsicherheit des EELS-Signals von circa 700 auf 250 Zählimpulse/eV verbessert, vergleichbar mit der Verwendung einer höheren Messzeit. Zum anderen wird die Ti-L₂₃-Intensität korrekter Weise gleichbleibend hoch für die TiO₂-Lagen und gleichbleibend niedrig für die SrO-Lagen wiedergegeben. Somit werden die tatsächlichen periodischen Verhältnisse im SrTiO₃-Volumenkristall wiedergegeben. Mittels der *StripeSTEM*-Methode ist es also möglich Änderungen der Elementkonzentration von durch Instabilität herbeigeführten Messartefakten zu unterscheiden.

Zur Vereinfachung der Auswertung des Spektrum-Stapel wurde eine Erweiterung für die Bildanalysesoftware *iMtools* [58] auf der Basis der *Interactive Data Language* (IDL) entwickelt. Die Bedienoberfläche ist in Abb. 3.4 zu sehen. Zunächst werden die Positionen der Atome unter Zuhilfenahme der Maxima-Ermittlungsroutine von [59] berechnet. Hierbei bieten verschiedene Parameter dem Nutzer die Möglichkeit, aufgrund der Abhängigkeit der Bildintensität von der Ordnungszahl Z einzelne Elemente zu selektieren. So wurden in Abb. 3.4 beispielsweise lediglich die Sr-Atome ausgewählt. Eine weitere Auswahl entscheidet darüber, ob die gefundenen Positionen jeweils die Grenze einer Atomlage, deren Mittelpunkt oder aber, wie im dargestellten Fall, sowohl die Grenze der einen Lage (TiO₂) als auch den Mittelpunkt einer anderen Lage (SrO) repräsentieren. Anschließend werden die Koordinaten der Atomlagen in Relativkoordinaten umgerechnet und auf den Spektrum-Stapel angewendet. Auf diese Weise ist sichergestellt, dass nur jene Spektren gemittelt werden, welche zur selben Atomlage gehören.

3.2.3 Ortsauflösung der *StripeSTEM*-Methode

In diesem Abschnitt werden die Messungen der Elementverteilung im Rahmen einer Untersuchung von mit Indium dotiertem Zinkoxid dargestellt. Dieses Beispiel einer atomar scharfen Ausscheidung vermeidet Fehlinterpretationen, die mit einer

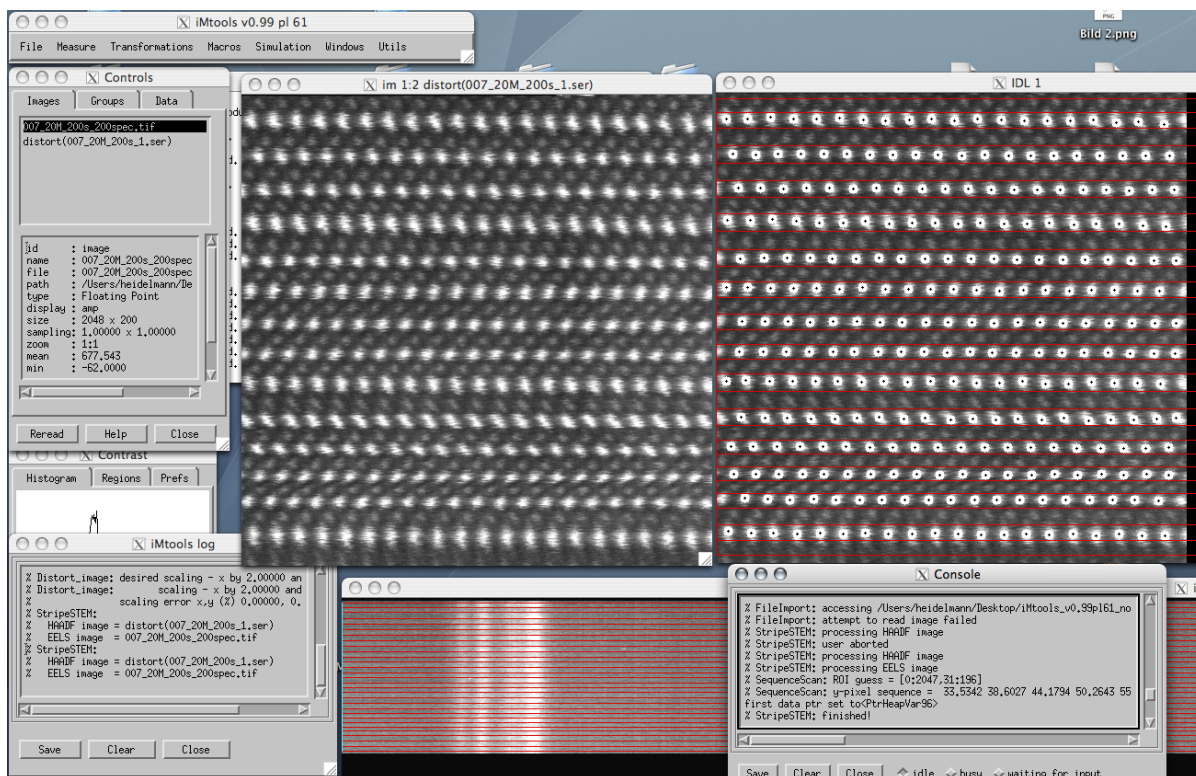


Abbildung 3.4: Bedienoberfläche der iMtools-StripeSTEM-Routine. Eine automatische Routine ermittelt die Positionen von Atomen, welche eine vom Benutzer zuvor auszuwählende Bildintensität gemeinsam haben. Auf diese Weise wurden im dargestellten Fall lediglich die Sr-Atome markiert (oben rechts). Anhand dessen werden die Koordinaten der verschiedenen Atomlagen berechnet und deren Grenzen im HAADF-Bild in Rot kenntlich gemacht. Dann folgt die Zuordnung von Atomlagen zu effektiven Messintervallen auf der Zeitskala. Anschließend werden diese auf den Spektrum-Stapel angewendet, um sicherzustellen, dass nur jene Spektren gemittelt werden, welche zur selben Atomlage gehören (unten Mitte).

periodischen Struktur einhergehen können. Darüber hinaus eignet sich dieses Beispiel auch für einen quantitativen Vergleich zwischen der Ortsauflösung in der elastischen Dunkelfeldabbildung bei hohen Streuwinkeln und der Ortsauflösung eines inelastischen Energieverlustprozesses, welcher im Raumwinkelbereich kleiner Streuwinkel aufgezeichnet wird. Zum Zwecke der genauen Einschätzung der räumlichen Auflösung wurde im folgenden eine mit Indium dotierte Zinkoxidprobe ($\text{ZnO}:\text{In}_2\text{O}_3$) untersucht.

Aufgrund der geringen Löslichkeit von Indium in Zinkoxid bilden sich in $\text{ZnO}:\text{In}_2\text{O}_3$ bei hohen Temperaturen Ausscheidungen von oktaedrisch koordinierten In_2O_3 -Monolagen [60]. Die Resultate der *StripeSTEM*-Messung an der $\text{ZnO}:\text{In}_2\text{O}_3$ -Probe sind in Abb. 3.5

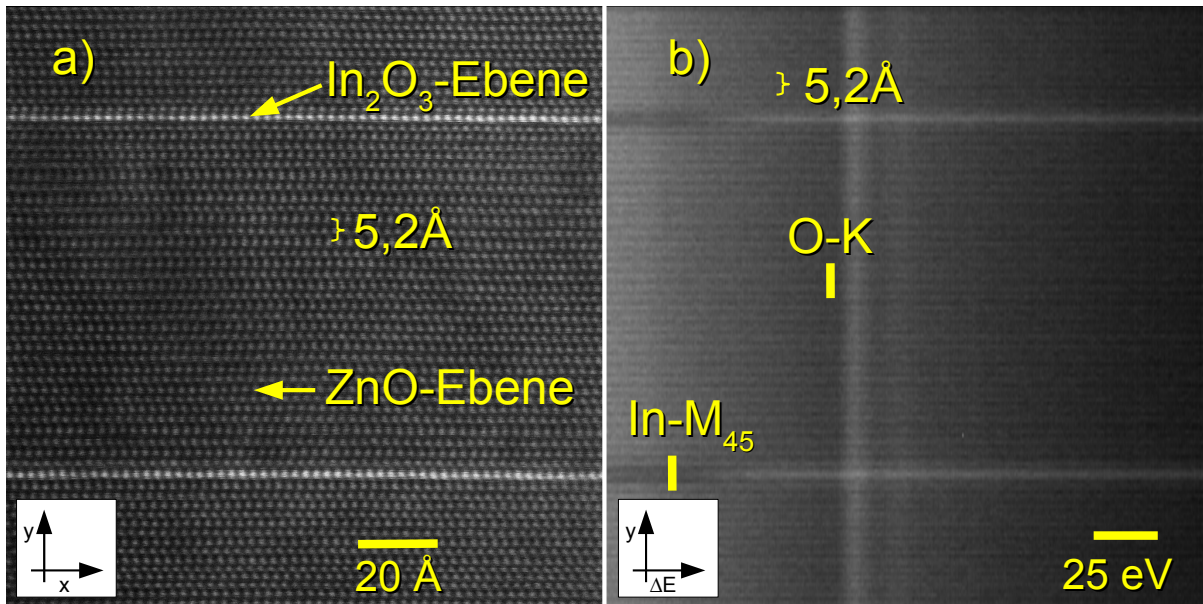


Abbildung 3.5: Die *StripeSTEM*-Messung zeigt In_2O_3 -Monolagen in einer ZnO-Matrix. (a) Dunkelfeldbild. (b) Zugehöriger Spektrum-Stapel mit der In-M_{45} - und der O-K-Kante.

gezeigt. Im Dunkelfeldbild (Abb. 3.5(a)) sind die In_2O_3 -Monolagen auf den Basalebenen des hexagonalen Kristallgitters aufgrund der Abhängigkeit des Dunkelfeldkontrastes von der Kernladungszahl deutlich zu erkennen. Dass es sich um Monolagen handelt, wird aus dem Kontrastverlauf in der HAADF-Abbildung geschlossen. Zusätzlich wurde die Verteilung des Indiums mit Hilfe der *StripeSTEM*-Methode gemessen. Damit können im Rahmen der Element- und Ortsauflösung der Methode mögliche Indiumgehalte auch in Nachbaratomlagen detektiert werden. Gleichzeitig liefert diese Untersuchung auch Aussagen über die Höhe der Ortsauflösung des Verfahrens. Zur Charakterisierung der räumlichen Auflösung des Dunkelfeldbildes wurde ein Linienprofil senkrecht zu den In_2O_3 -Monolagen ermittelt, wobei über die gesamte Breite des Dunkelfeldbildes gemittelt wurde. Das Linienprofil in Abb. 3.6(a) zeigt deutlich die beiden In_2O_3 -Monolagen. Die Halbwertsbreite der Indium-Lagen beträgt im Dunkelfeldbild $1,8\text{\AA}$.

Der zugehörige Spektrum-Stapel ist in Abb. 3.5(b) abgebildet. Er besteht aus 165 Einzelspektren, deren Messzeit jeweils eine Sekunde betrug. Zur Verbesserung der Darstellung handelt es sich um einen Ausschnitt aus dem Spektrum-Stapel, welcher lediglich die O-K- sowie die In-M_{45} -Energieverlustkanten zeigt. Die ebenfalls aufgezeichnete Zn-

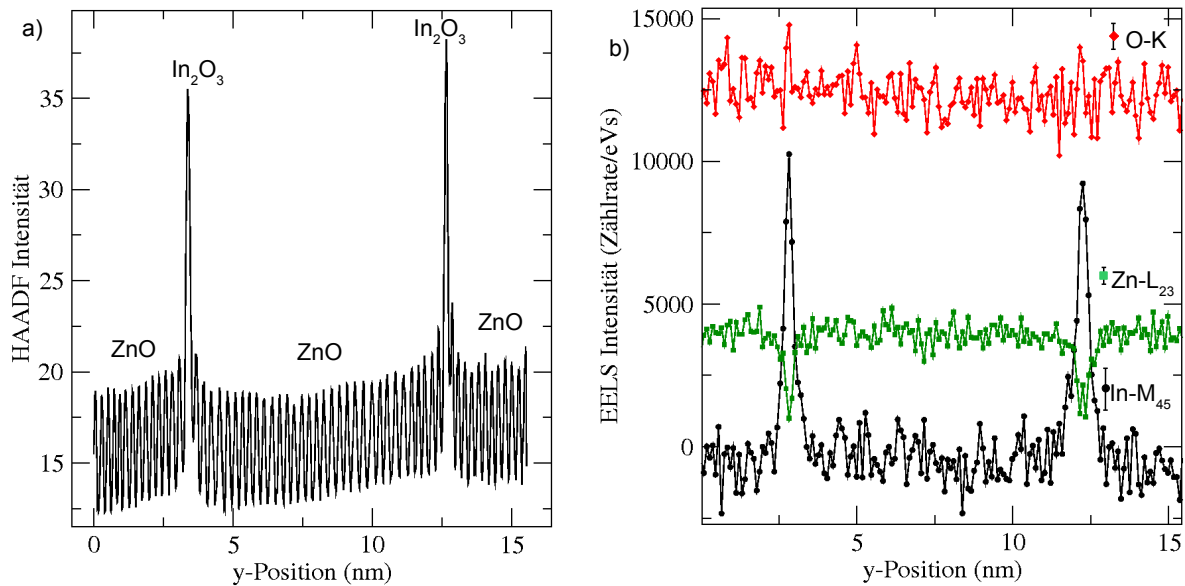


Abbildung 3.6: Quantitative Analyse des StripeSTEM-Experiments aus Abb. 3.5. (a) Intensitätsprofil des HAADF-Bildes, gemittelt über die Zeilen parallel zu den In_2O_3 -Atomlagen. Die deutlich hervortretenden Maxima repräsentieren die beiden In_2O_3 -Monolagen. Ihre Halbwertsbreite beträgt circa $1,8 \text{ \AA}$. (b) Integrierte Intensität des Energieverlustsignals nach Abzug des Untergrundes für die O-K-, die Zn-L₂₃- und die In-M₄₅-Kante. Die eingezeichneten Fehlerbalken bezeichnen die 1σ Signalunsicherheit aufgrund von Rauschen und Untergrundanpassungsfehlern. Die Halbwertsbreite des In-M₄₅-Energieverlustsignals beträgt $2,5$ bis $3 \text{ \AA}$ und ist somit verglichen mit der Halbwertsbreite des Dunkelfeldsignals etwa $1 \text{ \AA}$ größer.

L₂₃-Kante ist nicht abgebildet. Das Untergrundsignal ist im Bereich der Indium-Lagen deutlich geringer, was im Vorhandensein von energetisch niedrigeren Energieverlustkanten innerhalb der ZnO-Matrix begründet liegt. Es handelt sich um die Zn-M-Kante, deren Intensität im Bereich der Indium-Lagen deutlich abnimmt, was die Modulation des Untergrundsignals vor der In-M-Kante erklärt.

Nach Abzug des Untergrundsignals wurden die EELS-Intensitäten für die entsprechenden In-M₄₅-, O-K- und Zn-L₂₃-Energieverlustkanten über ein Energiefenster von 10 eV, 15 eV beziehungsweise 30 eV integriert. In Abb. 3.6(b) sind die ermittelten integrierten Intensitäten über der Ortskoordinate aufgetragen. Die beiden In_2O_3 -Monolagen sind deutlich anhand der beiden Maxima des In-M₄₅-Signals sowie der Minima des Zn-L₂₃-Signals zu erkennen. Wie bereits im vorangegangenen Experiment zeigt das O-K-Signal keine Modulation. Die räumliche Halbwertsbreite der beiden In-M₄₅-Maxima beträgt

2,5-3,0 Å. Im Vergleich mit dem Dunkelfeldsignal ist die Halbwertsbreite des EELS-Signals also etwa 1 Å größer. Die ausgeprägte Abnahme des Zn-L₂₃ Signals deutet auf atomar scharfe und pure In₂O₃-Monolagen hin. Dies ist eine unabhängige Bestätigung des HAADF-Befundes.

3.2.4 Quantenmechanische Simulation zur Untersuchung der Entstehung und Eigenschaften orts aufgelöster Elektronenenergieverlustspektren

Der Durchgang der bei der konischen Geometrie (unter Berücksichtigung der Kohärenz) zusammenwirkenden Elektronenwellen durch das kristalline Präparat ist von außerordentlich komplexer Natur. Insbesondere die Konvergenz der einfallenden Elektronenwellen und die spezielle Detektorgeometrie machen bei der theoretischen Behandlung große Probleme, die weit über die in der Behandlung der Theorie der konventionellen Transmissionselektronenmikroskopie hinausgehen. Dies ist bei der Behandlung der Entstehung des Kontrastes bei der HAADF-Abbildungsmodi des STEM in Kapitel 2.1.2 bereits deutlich geworden.

Bis heute gibt es keine ausführliche Darstellung einer quantenmechanischen Behandlung der Abbildung und der EELS im STEM mit Lehrbuchcharakter. Darüber hinaus weisen die einzelnen Darstellungen verschiedener Autoren in der Fachliteratur eine Vielzahl von Näherungen auf, die zur Behandlung von Spezialfällen führen, deren Anwendung auf andere Situationen nicht ohne genauere Untersuchung möglich ist.

Rein phänomenologisch besteht eine Berechnung der EELS im STEM aus einer Behandlung der Propagation der Elektronenwellen bis zum eigentlich inelastischen Streuprozess. Dafür ist die Lösung der Schrödingergleichung unter Berücksichtigung der Randbedingungen bei gegebenem Streupotential zu berechnen. Diese Lösung beinhaltet unter anderem Effekte des „electron diffraction channelling“. Gerade die kernnahen Elektronen werden (oben wurde auf diese mit der Blochwelle 1 Bezug genommen) stark gestreut und ändern damit ihre Richtung. Dies führt mit wachsender Eindringtiefe in

die Probe zu einer Verbreiterung des Elektronenwellenfeldes. Dies kann zur Folge haben, dass wenn beispielsweise die Elektronensonde rein geometrisch am Ort des Atoms A lokalisiert ist, wesentliche Beiträge des EELS-Signals vom Atom B kommen, welches nicht in der selben Atomsäule sondern daneben lokalisiert ist. Solche Delokalisierungseffekte sind bei EELS im STEM im Grundsatz immer vorhanden. Dennoch werden sie nur selten quantitativ behandelt. Die Literatur enthält daher eine Vielzahl von Resultaten von EELS-Analysen, die, weil die physikalischen Rahmenbedingungen nicht untersucht sind, von beschränktem Wert sind.

Frühere quantenmechanische Untersuchungen haben die Bedeutung dieser Propagationsphänomene, insbesondere die Verbreiterung des Elektronenwellenfeldes und die damit zusammenhängende Delokalisierung für die EELS gezeigt [61; 62; 63]. Für die Einführung eines neuen Instruments, wie es die *StripeSTEM*-Methode darstellt, ist es daher geboten, diese quantenmechanischen Effekte zu behandeln, um auf diese Weise die Einzelsvorgänge besser verstehen zu können und gleichzeitig die Ortsauflösung auch über die Simulationen nach dem heutigen Stand der theoretischen und numerischen Möglichkeiten beurteilen zu können.

Der hier verwendete Ansatz zur Simulation von orts aufgelösten EELS-Signalen unterscheidet sich stark von anderen aus der Literatur bekannten Vorgehensweisen, wie sie z. B. von M. Oxley und L. Allen benutzt werden [63]. Dort wird ein vollständiger quantenmechanischer Ansatz nach Yoshioka [64] gewählt. Diese Herangehensweise liefert ein umfassendes theoretisches Modell, mit dessen Hilfe beispielsweise über die Ortsauflösung hinaus auch die Feinstruktur der einzelnen Energieverlustkanten bestimmt werden kann. Der Nachteil ist allerdings der massive Aufwand, welcher für die eingeschränkte Zielsetzung der Quantifizierung der Lokalisierung der inelastischen Wechselwirkung unverhältnismäßig ist. Unsere Untersuchung verwendet einen einfacheren Ansatz, wie er bereits im Prinzip früher von Lupini und Pennycook [65] gewählt wurde. Auf der anderen Seite basiert er auf einer modernen numerischen Behandlung des elastischen Streuproblems im STEM von Barthel, welches besonders geeignet ist, die Veränderung der Propagationsverhältnisse und Linienprofile für unterschiedliche Parametersätze zu berechnen und zu verstehen.

Im hier verwendeten Ansatz wird zunächst die Wellenfunktion als Funktion der Probentiefe berechnet. Im ersten Schritt wurde anhand vorhandener Strukturmodelle ein wenige Nanometer großer Bereich des untersuchten Kristalls für die Simulation erstellt (Superzelle). Hierbei ist sicherzustellen, dass der modellierte Bereich ausreichend groß gewählt wird, da ansonsten in der durch die Fouriertransformation im Rahmen des Multislice-Algorithmus auftretenden periodischen Fortsetzung des Objektes in der Realität nicht vorhandene künstliche Informationen auftreten. Durch einen ausreichend großen Bereich wird verhindert, dass diese künstliche Periodizität die tatsächliche Periodizität des Kristallgitters überdeckt [66].

Für die eigentliche Berechnung wird die eingehende Sonde auf einer Reihe von Punkten auf einer Linie positioniert. Hierbei wird für jeden der Punkte neben der HAADF-Bildintensität auch Wahrscheinlichkeitsdichte in verschiedenen Tiefen des Kristalls berechnet. Streng genommen müsste jetzt die quantenmechanische Stromdichte berechnet werden, um zur Intensitätsverteilung zu gelangen. In einer Kleinwinkelnäherung, welche in den meisten Fällen für die verwendeten 300 keV Elektronen gültig ist, ist diese Stromdichte proportional der Wahrscheinlichkeitsdichte $|\psi|^2$ des zweidimensionalen Wellenfeldes. Abweichungen ergeben sich für Atome mit hoher Kernladungszahl [67]. Für Wahrscheinlichkeitsdichte der Elektronen in einer bestimmten Tiefe z_n der Probe ergibt sich in der Kleinwinkelnäherung (Kapitel 2.1.2):

$$|\psi_n|^2 = |(\psi_{n-1} \cdot Q_n) * P_n|^2, \quad (3.1)$$

was der n-fachen Anwendung des Multislice-Zyklus bestehend aus Multiplikation der Wellenfunktion ψ mit der Phasengitterfunktion Q_n und anschließender Faltung mit der Propagatorfunktion P_n , entspricht (siehe auch Kapitel 2.1.2). Der Index n reicht von Null bis D was wiederum die Anzahl der Scheiben darstellt, in welche die Superzelle unterteilt wurde. Auf diese Weise entsteht eine äquidistante Reihe Stromdichten beim Durchqueren des Kristalls. Für eine vereinfachte Darstellung dieses dreidimensionalen Datensatzes können die Wahrscheinlichkeitsdichten für die verschiedenen Tiefen für jeden Punkt k der abgetasteten Linie gemittelt werden. Somit entsteht eine Serie von Bildern, welche die mittleren Verteilungen der Wahrscheinlichkeitsdichte im Kristall für jeden Punkt k auf der Abtastlinie anzeigen.

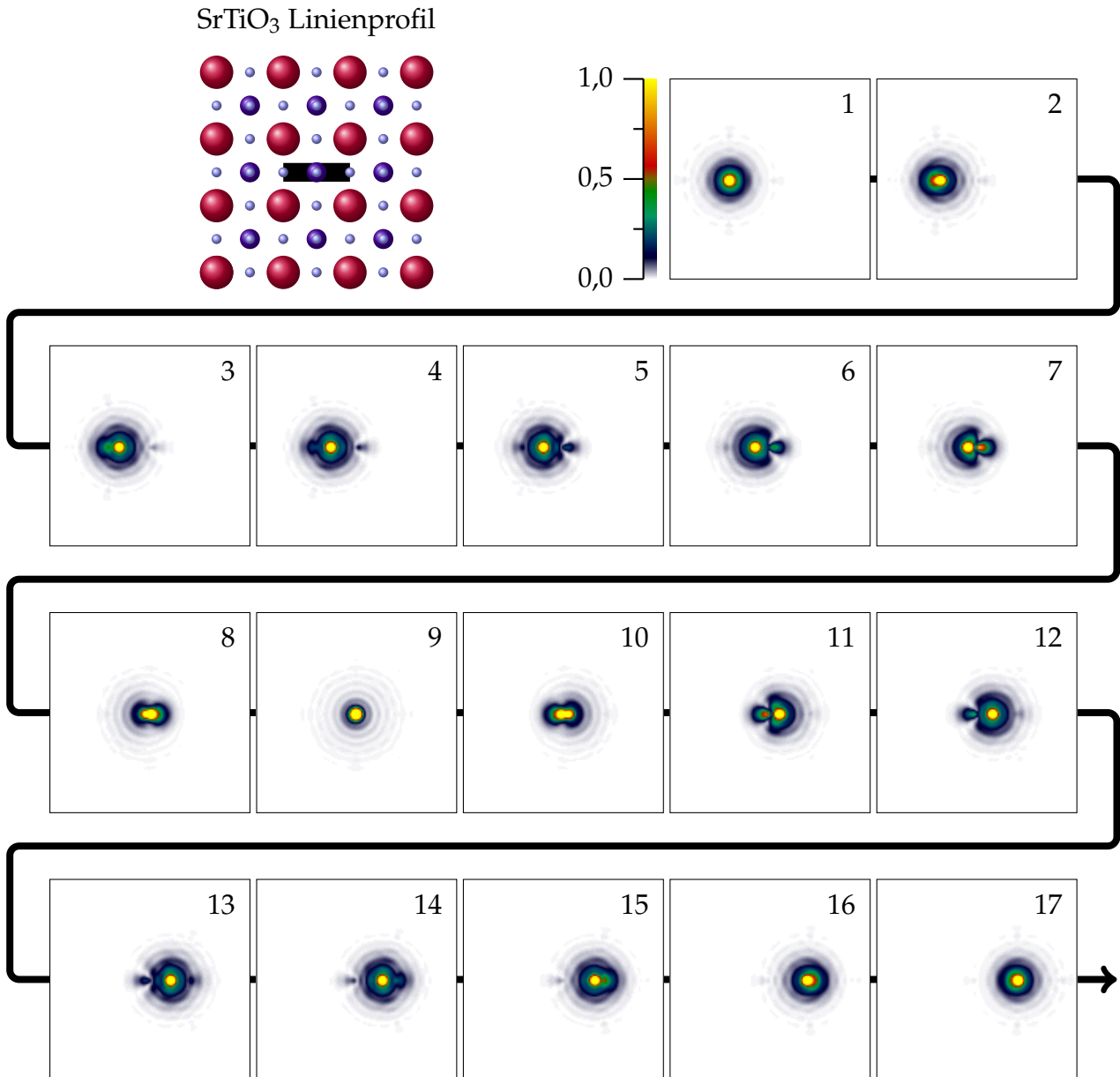


Abbildung 3.7: Gemittelte Stromdichte nach dem Durchqueren des SrTiO₃ [100] Kristalls für ein simuliertes Linienprofil entlang der TiO₂ Ebene. Es ist zu erkennen, dass bereits bei der Annäherung der Sonde an eine Atomsäule ein erhebliches Maß der Intensität auf diese überspringt (z. B. in Bild Nummer 7 und 8). Zudem ist der fokussierende Effekt der TiO₂ Säule in Bild Nummer 9 aufgrund des Gitterführungseffektes feststellbar. Dieser sorgt dafür, dass die Intensität deutlich stärker an die TiO₂ Säule gebunden wird, als beispielsweise im Fall der reinen Sauerstoffsäule in Bild 1. Es ist nur die elastische Wechselwirkung dargestellt.

Eine solche Serie ist in Abb. 3.7 für eine simulierte Abtastlinie entlang der TiO_2 -Ebene in Strontiumtitanat zu sehen. Dort zeigt sich bereits der Einfluss der Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte auf die Lokalisierung der inelastischen Wechselwirkung. Bei der Annäherung der Sonde an die TiO_2 -Säule springt bereits ein Teil der Intensität auf die Säule über, obwohl der geometrische Ort der Säule noch nicht erreicht ist. Dies führt effektiv zu einer Delokalisierung des inelastischen Signals.

Für die Simulation der EELS-Intensitäten wird nun für jede Position eines bestimmten Elements ein inelastischer Wirkungsquerschnitt nach [68] angenommen. Für jede Scheibe n ergibt sich der Wirkungsquerschnitt nach:

$$\sigma_{nF}(\vec{r}, \vec{r}_{nF}) \propto \left[1 + \frac{E}{m_0 c^2} \right]^2 \pi \lambda_0 \cdot \sum_{i=1}^4 \frac{c_i}{d_i} \exp \left(\frac{-\pi^2 (\vec{r} - \vec{r}_{nF})^2}{d_i} \right). \quad (3.2)$$

Die elementspezifischen Koeffizienten c_i und d_i können der Arbeit von Coene und van Dyck [68] entnommen werden. Der Vektor $\vec{r}_{nF}$ bezeichnet die zweidimensionalen Atomkoordinaten eines bestimmten Elements F in der Scheibe n .

Die koordinaten- und scheibenweise Multiplikation der so definierten Wirkungsquerschnitte mit der Wahrscheinlichkeitsdichte und die anschließende Summation des Ergebnisses über alle Koordinatenpunkte sowie Scheiben liefert dann ein Maß für die zu erwartende elementspezifische EELS Intensität $I_{F \text{ EELS}}$, wobei ein idealer EELS Detektor angenommen wird, welcher sämtliche inelastisch gestreuten Elektronen aufzeichnet.

$$I_{F \text{ EELS}} = \sum_{n=0}^D \sum_{i=0}^{D_x} \sum_{j=0}^{D_y} |\psi_n|^2(x_i, y_j) \cdot \sigma_{nF}(x_i, y_j) \quad (3.3)$$

Dabei ist D_x und D_y jeweils die Dimension der betrachteten Superzelle in x - bzw. y -Richtung.

Die Multislice-Rechnungen wurden für eine 19,5 nm dicke $\text{ZnO}:\text{In}_2\text{O}_3$ -Probe durchgeführt. Zunächst wurde die Intensität der Wellenfunktion für verschiedene Eintrittspunkte auf der Probe simuliert. In den Simulationen wurde die Elektronenstrahlsonde

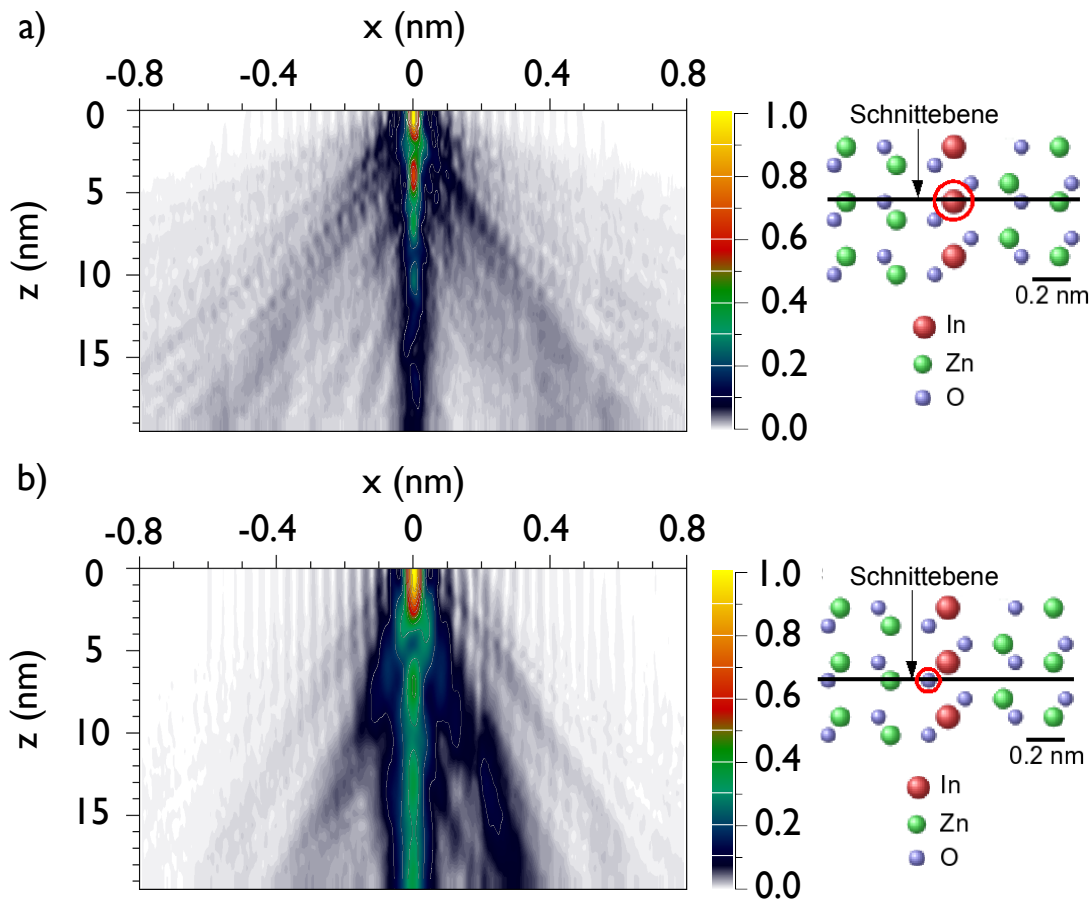


Abbildung 3.8: Berechnete Stromdichte im ZnO:In₂O₃-Kristall für zwei verschiedene Sondenpositionen. (a) Die Sonde ist auf die Indiumsäule fokussiert. Bis zu einer Tiefe von circa 6 nm bleibt die Wellenfunktion fokussiert bzw. in Säulennähe. Die Streuung erfolgt gleichförmig in alle Raumrichtungen. (b) Die Sonde ist auf die Sauerstoffsäule neben der Indiumsäule fokussiert. Ein Großteil der Elektronenwelle kanalisiert entlang der Sauerstoffsäule durch die gesamte Probe. Die Streuung ist in Richtung der nahen Indiumsäule verstärkt. Ein Teil der Elektronen (circa 10 %) springt also auf die Indiumsäule über.

jeweils auf die Probenoberfläche fokussiert, da dies generell zum größten Kontrast im Dunkelfeldbild führte.

Abbildung 3.8 zeigt die Verbreiterung der Elektronensonde in der ZnO:In₂O₃-Probe für zwei hervorgehobene Sondenpositionen. Dargestellt ist jeweils die Stromdichte als Funktion der Probentiefe. In Abb. 3.8(a) ist die Sonde auf eine Säule von Indiumatomen

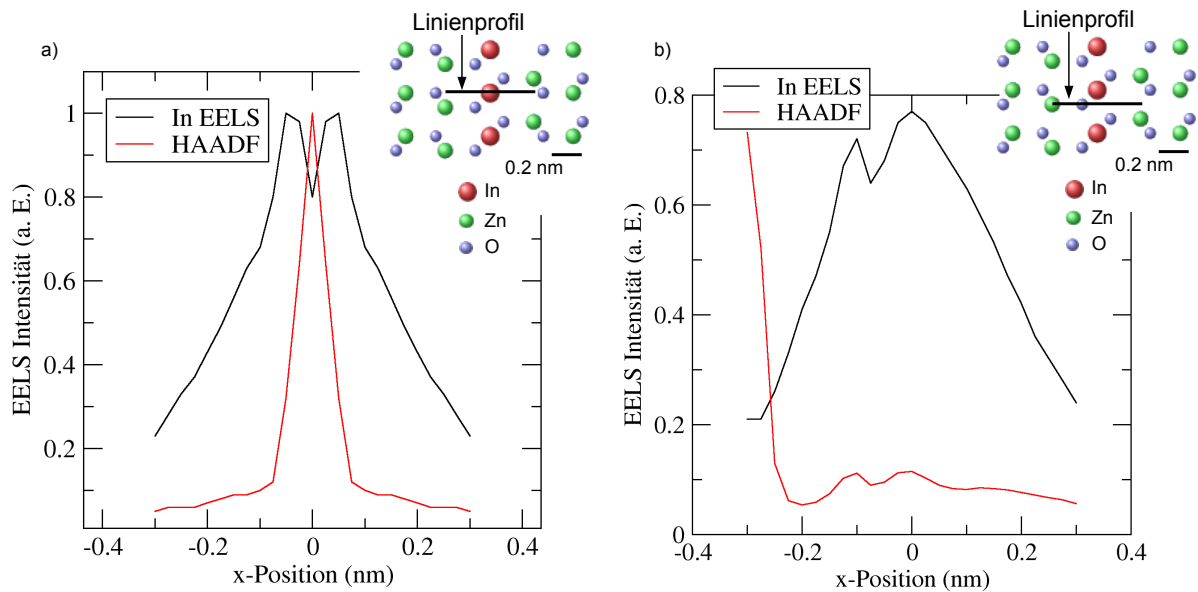


Abbildung 3.9: Simulierte $\text{ZnO}:\text{In}_2\text{O}_3$ -EELS-Linienprofile. Die verschiedenen Signale sind jeweils auf das auftretende Maximum normiert. (a) Indium-EELS-Intensität bei einer simulierten Abtastung der eingezeichneten Linie über die Position der Indiumsäule. Die Halbwertsbreite des Indium-EELS-Signals beträgt $3,4 \text{ \AA}$. Für das Dunkelfeldsignal ergibt sich eine Halbwertsbreite von $0,7 \text{ \AA}$. (b) Das Linienprofil liegt auf der Zink- sowie Sauerstoffsäule. Die Schulter im Indium-EELS-Signal rührt vom bereits in Abb. 3.8(b) beobachteten Übersprechen der Wellenfunktion von der Sauerstoff- auf die Indiumsäule her. Die Halbwertsbreite des Indium-EELS-Signals beträgt für dieses Profil $4,2 \text{ \AA}$.

fokussiert. Die Stromdichte bleibt im Bereich bis zu einer Tiefe von 6 nm fokussiert bzw. in Säulennähe. Die Streuung erfolgt gleichförmig in alle Raumrichtungen. Ein anderes Verhalten zeigt Abb. 3.8(b). Wird die Elektronensonde auf eine Sauerstoffsäule in der Nähe der Indiumsäule fokussiert, so läuft der Großteil der Elektronenwelle entlang der Sauerstoffsäule durch die gesamte Probe. Aus diesem Grund ist Sauerstoff als „schwacher Streuer“ nicht im HAADF-Dunkelfeldbild sichtbar. Die geringere Streuung erfolgt zudem nicht gleichförmig in alle Raumrichtungen. Sie ist vielmehr in Richtung der nahen Indiumsäule betont. Dieses „Übersprechen“ der Wellenfunktion auf benachbarte Säulen ist einer der Mechanismen, welche an der Verbreiterung des inelastischen Signals beteiligt sind. Auch ist die naive Vorstellung, dass eine fein genug fokussierte Sonde, positioniert auf eine Atomsäule nur die Eigenschaften dieser Säule misst, falsch.

Trägt man das für ein simuliertes Linienprofil berechnete EELS- sowie Dunkelfeldsignal gegen die Ortskoordinate auf, so ergeben sich die Abb. 3.9(a) und (b). Im Fall (a)

wurde das Linienprofil exakt über die Indiumsäule gelegt. Das simulierte EELS-Signal zeigt an der Position der Indiumsäule eine Senke, was in der Literatur [69; 70] als „Vulkanstruktur“ beschrieben wird. Die Ursache für dieses Phänomen ist der Verlust von Primärelektronen durch elastische Streuung, welcher am Ort der Indiumsäule besonders ausgeprägt ist. In Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen ist die Halbwertsbreite des Dunkelfeldsignals mit $0,7 \text{ \AA}$ geringer als die des EELS Signals mit $3,4 \text{ \AA}$.

Die in der Simulation ermittelte Halbwertsbreite des Dunkelfeldsignals ist etwa $1 \text{ \AA}$ kleiner als im experimentellen Resultat. Die Verbreiterung des experimentellen Dunkelfeldsignals ist dem Vorhandensein von Restaberrationen sowie der geometrischen Größe der Elektronenquelle geschuldet. In der Simulation wurde dies nicht berücksichtigt.

Die resultierende Halbwertsbreite des simulierten EELS-Signals liegt im Bereich der experimentellen Ergebnisse ($2,5\text{--}3,0 \text{ \AA}$). Bei der experimentell ermittelten Halbwertsbreite handelt es sich jedoch um eine Mittelung über die im Dunkelfeldbild sichtbare In_2O_3 -Schicht, wohingegen die Simulation nur für zwei bestimmte Linienprofile durchgeführt wurde. Abbildung 3.9(b) zeigt ein Linienprofil über die in etwa $1 \text{ \AA}$ -Entfernung zur Indiumposition liegende Sauerstoffsäule. Die Halbwertsbreite des EELS-Signals beträgt hier $4,2 \text{ \AA}$, wobei die maximale Intensität des inelastischen Indiumsignals im Vergleich zum Profil über die exakte Indiumposition immerhin noch 77 % beträgt. Das bereits weiter oben erwähnte „Übersprechen“ der Wellenfunktion auf benachbarte Säulen ist hier als Schulter im EELS-Intensitätsprofil zu sehen. Insgesamt zeigen die Simulationen die Tendenz die Halbwertsbreite des EELS-Signals zu überschätzen, was der Ausdehnung des verwendeten Wirkungsquerschnitts geschuldet ist.

Die begrenzte Ortsauflösung von $3 \text{ \AA}$ erklärt auch die schwache Modulation des Ti-L_{23} -Signals im *StripeSTEM*-Experiment auf SrTiO_3 . Der Unterschied im Ti-L_{23} -Signal zwischen den SrO - und TiO_2 -Lagen beträgt circa 20 % bezogen auf das Maximum des Signals, welches auf den TiO_2 -Ebenen erreicht wird (vgl. Abb. 3.3). Das Ti-L_{23} -Signal fällt auf den SrO -Lagen nicht auf Null ab, obwohl diese kein Titan enthalten. Mit einer Halbwertsbreite des EELS-Signals von $3 \text{ \AA}$ reicht das Ti-L_{23} -Signal der benachbarten

TiO₂-Lagen in die SrO-Lagen hinein, was irreführenderweise eine von Null verschiedene Titankonzentration in den SrO-Lagen vermuten lässt. Diese Verschmierung des EELS-Signals hat im Falle des O-K-Signals zur Folge, dass trotz variierender Sauerstoffkonzentration in den abwechselnden Lagen ein im Rahmen des ermittelten Fehlers konstantes Signal detektiert wird. Hierzu trägt auch das im Vergleich zum Signal der Ti-L₂₃-Kante geringere Signal-Rausch Verhältnis des O-K-Signals bei.

Die ermittelten simulierten wie experimentellen Ortsauflösungen des Energieverlustsignals von circa 2,5-3,0 Å Halbwertsbreite liegen im Bereich der in Kapitel 2.2.3 diskutierten Wirkungsquerschnitte (vergleiche Abb. 2.8). Es ist jedoch zu beachten, dass dort lediglich die Breite des inelastischen Wirkungsquerschnittes angegeben ist, wohingegen in den hier vorgestellten Experimenten und Simulationen der Einfluss der elastischen Streuung der Sonde berücksichtigt wurde.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass mit Hilfe der *StripeSTEM*-Methode Energieverlustspektren aufgezeichnet werden können, welche einzelnen Atomlagen zuzuordnen sind. Darüber hinaus ist es durch die genaue Kenntnis von während einer Messung aufgetretenen Instabilitäten möglich, die Elementkonzentration innerhalb einer bestimmten Atomlage zu quantifizieren. Fehlinterpretationen der Elementkonzentration einzelner Atomlagen aufgrund von Instabilitäten können durch geschicktes Ausnutzen der Überabtastung ausgeschlossen werden. Aufgrund der Delokalisierung des EELS-Signals verbunden mit der Aufweitung der Elektronenstrahlsonde durch elastische Streuprozesse ist zu beachten, dass das gemessene Signal prinzipiell immer Beiträge von benachbarten Ebenen enthält. Simulationen des elastischen Streuprozesses sind zur Berechnung der für ein bestimmtes Material erreichbaren Ortsauflösung notwendig.

4 Experimentelle Anwendungen

Im Folgenden werden fünf Anwendungen der chemischen Analyse mittels *StripeSTEM* gezeigt.

In der ersten Anwendung wird der Frage nachgegangen, inwieweit die detektierte Intensität für einen charakteristischen Energieverlust die chemische Konstitution wiederzugeben vermag, sobald man in den Bereich atomarer Auflösung vordringt.

In der zweiten Anwendung wird die Frage der Strahlenschädigung untersucht.

Die dritte Anwendung wendet sich dann einer zurzeit intensiv untersuchten Heterogrenzfläche aus LaAlO_3 und SrTiO_3 zu. Hier wird die Frage der Ursache der Supraleitung an der Grenzfläche untersucht. Dabei wird die substitutionelle Unordnung und die Valenz der Übergangsmetalle an der Grenzfläche analysiert.

Im vierten Beispiel wird eine Änderung der Feinstruktur der Ti-L₂₃ Kante in elastisch verspanntem Bariumtitanat (BaTiO_3) untersucht. In diesem Abschnitt wird analysiert, inwieweit die Auswirkung der Gitterverspannung auf die Hybridisierung der Ti 3d-Orbitale in der Feinstruktur der Ti-EELS Daten messbar ist.

Die fünfte Anwendung behandelt die Stöchiometrie eines durch chemische Ätzung induzierten Stapelfehlers in SrTiO_3 . Hierbei zeigt sich die Notwendigkeit adäquater Simulationen, um Aussagen über die Elementverteilung auf atomarer Ebene treffen zu können.

4.1 Säulenspektroskopie auf SrTiO_3

Die Motivation zur Untersuchung des bereits vielfach untersuchten Materials Strontiumtitanat (SrTiO_3) in den kristallographischen Orientierungen [100] und [110] liegt darin begründet, dass bereits bei diesem vergleichsweise erschöpfend verstandenen Materialsystem Fragen hinsichtlich der intuitiven Interpretierbarkeit von HAADF-Bildern und EELS-Signalen aufkommen. Die formale direkte Abhängigkeit des HAADF-Kontrasts von der Ordnungszahl Z des betrachteten Elements bewahrheitet sich streng genommen nur für niedrigere Auflösungen und homogene Materialien (Elektronensonde größer als ein Ångström). Im Falle der hochauflösenden STEM gibt es Abweichungen, welche auf die dynamische Verbreiterung des Strahls zurückzuführen sind. Für verschiedene Atomsäulen ergibt sich jeweils ein anderes Channelingverhalten des Wellenfeldes [62; 71].

Das an sich einfache Beispiel des SrTiO_3 -Einkristalls zeigt bereits Widersprüchlichkeiten, die der eingehenderen Untersuchung bedürfen. So zeigen kürzlich publizierte chemische Karten, aufgenommen mittels der *Spectrum-Image*-Methode eine anscheinend höhere Sauerstoffkonzentration auf gemischten TiO-Säulen im Vergleich zu reinen O-Säulen mit identischer Zahl an Sauerstoffatomen. Als Beispiel sei hier die Abb. 4.1 gezeigt, entnommen aus [72]. Gleiches wurde in [15] berichtet.

In diesem Unterkapitel werden Experiment und Simulation am Beispiel des SrTiO_3 verglichen, wobei quantitative experimentelle Daten mit Hilfe der *StripeSTEM*-Methode erhoben wurden. Die Simulationen wurden unter Verwendung des Multislice-Algorithmus durchgeführt. Neben dem hier behandelten Fall der *StripeSTEM*-Methode werden auch quantitative Bewertungen zu EELS-Verteilungsbildern aus der *Spectrum-Image*-Methode diskutiert.

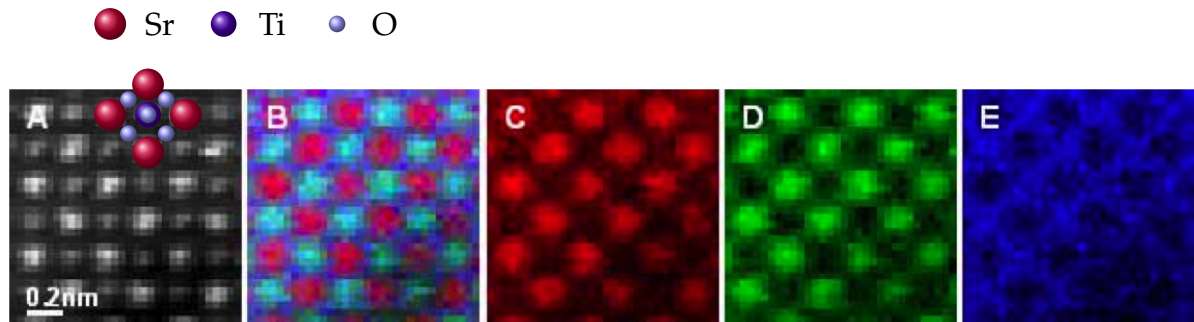


Abbildung 4.1: Chemische Karte von SrTiO_3 [100]-Orientierung entnommen aus [72]. (A) HAADF-Bild. (B) EELS-Karte für die verschiedenen Elemente. (C) Karte für die Sr-M-Kante, (D) die Ti- L_{23} -Kante und (E) die O-K-Kante. Die Intensität des Energiverlustsignals ist im Falle der O-K-Kante für die TiO-Säulen größer als für benachbarte Säulen reinen Sauerstoffs.

4.1.1 Experiment

Im Folgenden wird die *StripeSTEM*-Methode für Untersuchungen an Strontiumtitanat (SrTiO_3) in verschiedenen kristallographischen Orientierungen angewendet. Die Struktur von SrTiO_3 [100] sowie [110] ist in Abb. 4.2 dargestellt. Zerteilt man den Strontiumtitanatkristall in horizontale Ebenen, so ergibt sich in der [100]-Orientierung eine Abfolge von SrO- und TiO_2 -Ebenen in einem Abstand von $1,95 \text{ \AA}$. Daraus resultiert ein Verhältnis der Titankonzentration von 0:1 für die abwechselnden Ebenen. Für den Sauerstoff ergibt sich eine Relation von 1:2. In der [110]-Orientierung ergibt sich bei gleicher Herangehensweise eine Folge von SrTiO - und O_2 -Ebenen mit einem Abstand von $1,38 \text{ \AA}$. Das Verhältnis der Konzentrationen ist identisch mit dem der [100]-Orientierung.

Abbildung 4.3 zeigt die Resultate der *StripeSTEM*-Messung bei SrTiO_3 [100]. Das HAADF-Bild zeigt leichte Verzerrungen der SrTiO_3 -[100]-Struktur. Dies ist auf Strahl- und Probeninstabilitäten während der Messung zurückzuführen. Der zugehörige Spektrum-Stapel zeigt die Energieverlustkanten von Ti- L_{23} und O-K. Die Untergrundmodulation ist der Sr-M-Kante zuzurechnen. Die gitterperiodische Modulation der Ti- L_{23} -Kante ist bereits ohne zusätzliche Auswertungsschritte sichtbar.

Zur quantitativen Analyse der Energieverslustrsignale wurden die einzelnen Spektren des Stapels nach dem Abzug des Untergrunds für die verschiedenen Kanten jeweils über ein Energiefenster von 10 eV integriert. Hierzu wurde ein exponentiell abfallendes

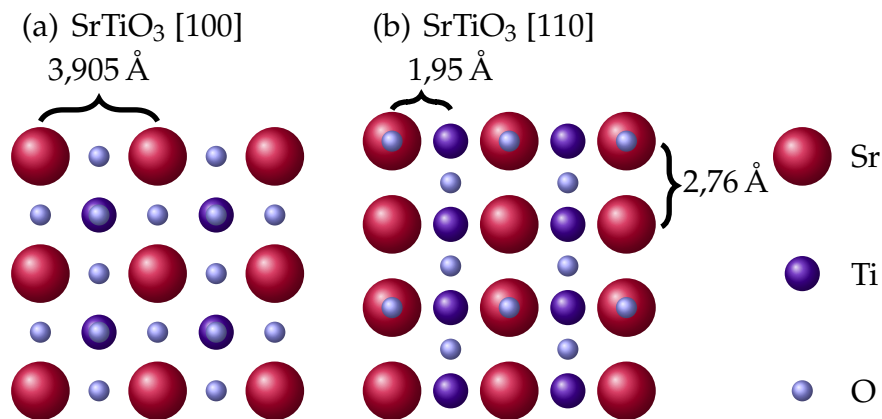


Abbildung 4.2: Projizierte Struktur von SrTiO_3 in den Orientierungen [100] und [110].

Signal an die Intensität vor der jeweiligen Kante angeglichen und abgezogen. Das Ergebnis ist in Abb. 4.4 zu sehen. Ähnlich wie bereits im Kapitel 3.2 ist die Modulation der Ti-L_{23} -Intensität mit einer Amplitude von circa 30% größer als die des Sauerstoffsignal mit einer Amplitude von 20%. Dies liegt darin begründet, dass der Unterschied in der Elementkonzentration zwischen den verschiedenen Lagen größer ist. Es zeigt sich allerdings auch, dass circa 70% des Titansignals während der Abtastung einer Ebene

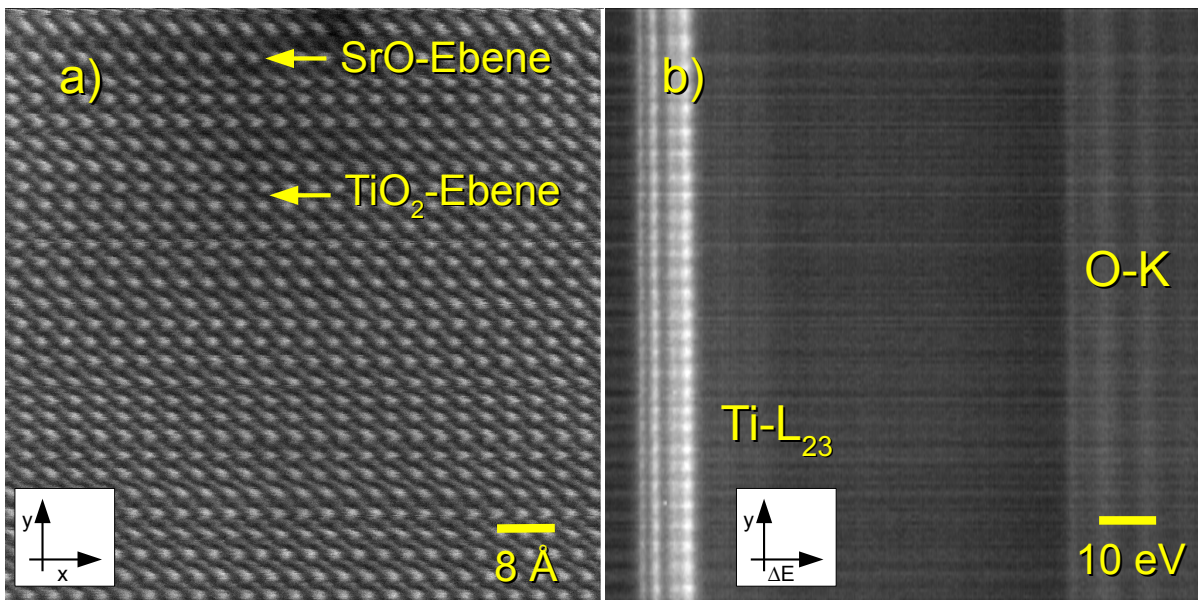


Abbildung 4.3: StripeSTEM-Messung auf SrTiO_3 [100]. (a) HAADF-Bild der Probe. (b) Der zugehörige Spektrum-Stapel mit den Energieverlustkanten Ti-L_{23} und O-K.

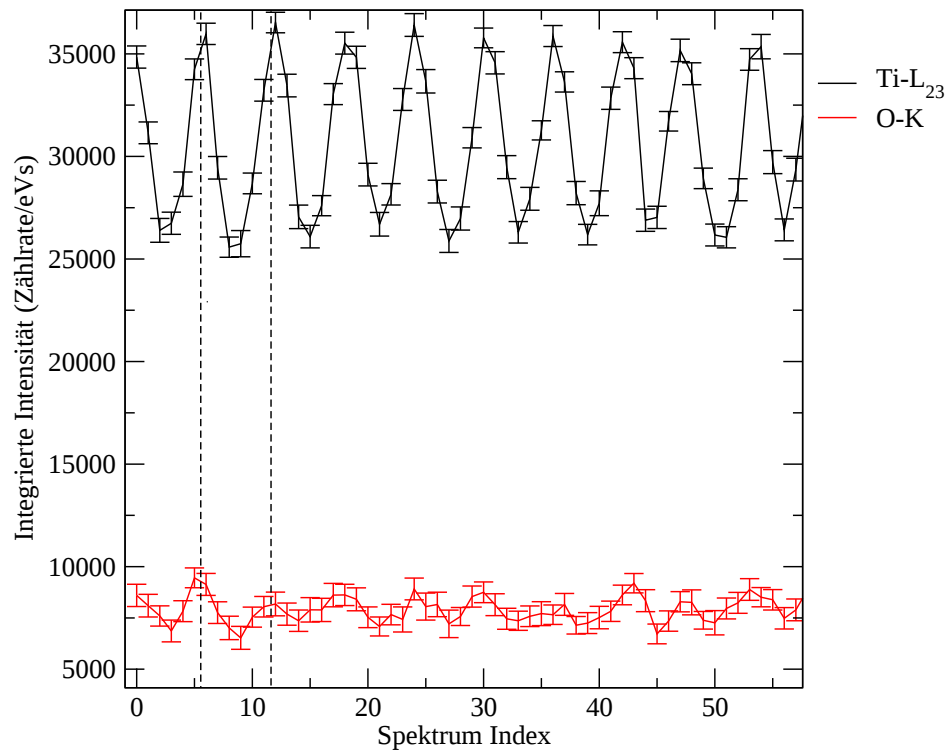


Abbildung 4.4: SrTiO_3 [100]: Integrierte EELS-Intensitäten für die jeweiligen Kanten nach Abzug des Untergrundsignals. Die Maxima der gittermodulierten Signale fallen für beide Energieverluste auf die TiO_2 -Ebenen.

angezeigt wird, welche gar kein Titan enthält. Qualitativ wird die tatsächliche Elementkonzentration jedoch richtig wiedergegeben. Die Modulationen der Intensitäten von Titan und Sauerstoff verlaufen phasenrichtig. Bei einem Maximum der Ti-L_{23} Intensität ist auch ein Maximum der O-K -Intensität zu erkennen. Dies entspricht qualitativ der gegebenen Elementkonzentration. Der Vergleich mit den theoretisch erwarteten Kontrasten wird im Abschnitt 4.1.2 gegeben.

Im Falle von SrTiO_3 in der [110]-Orientierung ergibt die *StripeSTEM*-Messung folgende Ergebnisse, siehe Abb. 4.5. Im HAADF-Bild sind deutliche Verzerrungen ge-

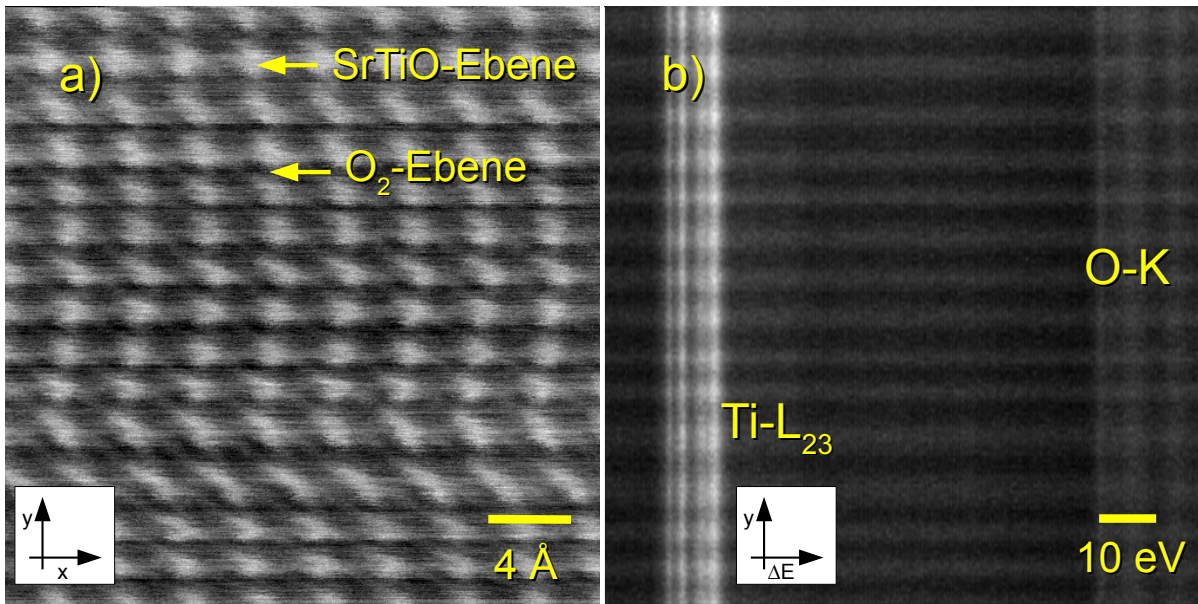


Abbildung 4.5: StripeSTEM-Messung auf SrTiO_3 [110]. (a) HAADF-Bild der Probe. (b) Der zugehörige Spektrum-Stapel mit den Energieverlustkanten Ti-L_{23} und O-K.

genüber der erwarteten Struktur zu sehen, was wiederum auf Instabilitäten während der Messung hindeutet. Der Spektrum-Stapel zeigt abermals die Ti-L_{23} - und O-K-Energieverlustkanten. Im Gegensatz zu Abb. 4.3 ist die Modulation des Sr-M-Hintergrundsignals nun im Einklang mit jener der Ti-L_{23} -Kante, da sich in der [110]-Orientierung Strontium und Titan in einer Ebene befinden.

Nach Abzug des Untergrundes und anschließender Integration über ein Energiefenster von 10 eV über die jeweilige Kante ergibt sich der in Abb. 4.6 gezeigte Verlauf. Die Modulation des Titansignals besitzt eine Maximum-zu-Minimum-Amplitude von circa 20 % und ist damit deutlich geringer im Vergleich zur Messung auf SrTiO_3 [100]. Auch das Sauerstoffsignal zeigt eine geringere Modulation mit einer Amplitude von circa 10 %. Dies ist auf den geringeren Abstand der betrachteten Ebenen zurückzuführen. Im Falle von SrTiO_3 [110] sind die SrTiO- und O₂-Ebenen 1,38 Å voneinander entfernt, wohingegen der Abstand der SrO- und TiO₂-Ebenen im SrTiO_3 [100] 1,95 Å beträgt. Die dynamische Verbreiterung der Elektronensonde begründet zusammen mit der endlichen räumlichen Lokalisierung des inelastischen Streupotentials die Abhängigkeit der Modulationsamplitude vom Abstand der einzelnen Ebenen. Somit trägt die Orientie-

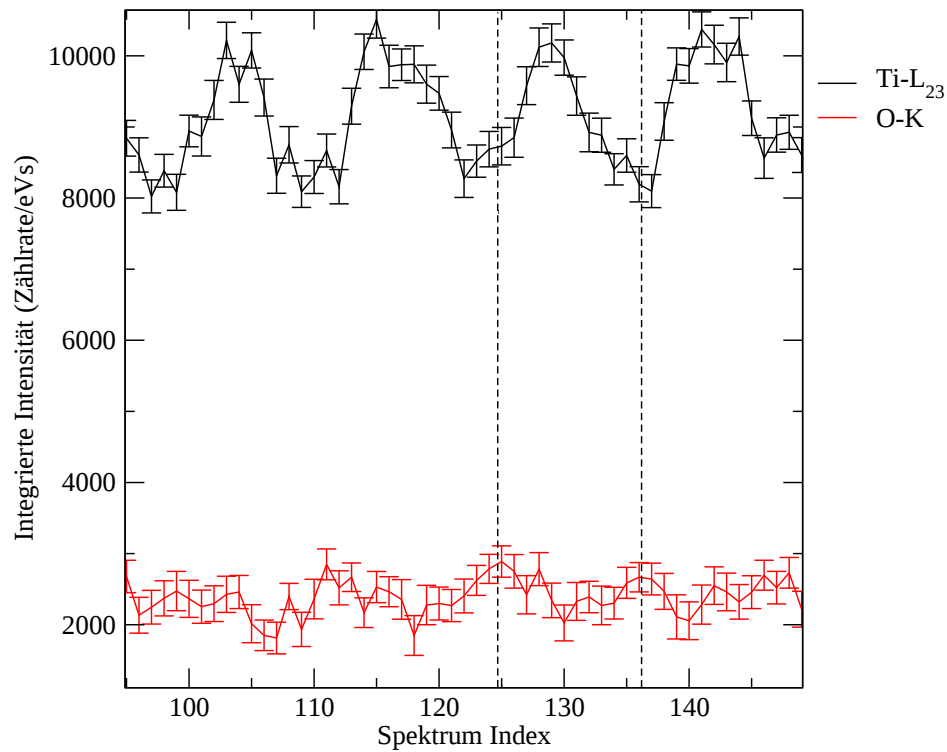


Abbildung 4.6: SrTiO_3 [110]: Integrierte EELS-Intensitäten für die Ti-L_{23} - und O-K -Kante nach Abzug des Untergrundsignals. Die Maxima der Energieverlustsignale verlaufen hier gegenläufig.

rung dazu bei, dass sich trotz identischem Verhältnis der Konzentration der betrachteten Elemente in den verschiedenen Ebenen ein unterschiedlich ausgeprägtes Signal ergibt. Im Unterschied zu Abb. 4.4 zeigen die Kurven im Falle der [110]-Orientierung, dass ein Maximum des Titansignals auf ein Minimum des Sauerstoffsignals trifft, was qualitativ der tatsächlichen Elementkonzentration entspricht. Die beobachtete Modulation des Sauerstoffsignals ist deutlich sichtbar, obschon nur wenig größer als der statistische Fehler. Auch das Signal-Rausch Verhältnis ist bei der O-K -Kante aufgrund der geringen Intensität deutlich schlechter als bei der Ti-L_{23} -Kante.

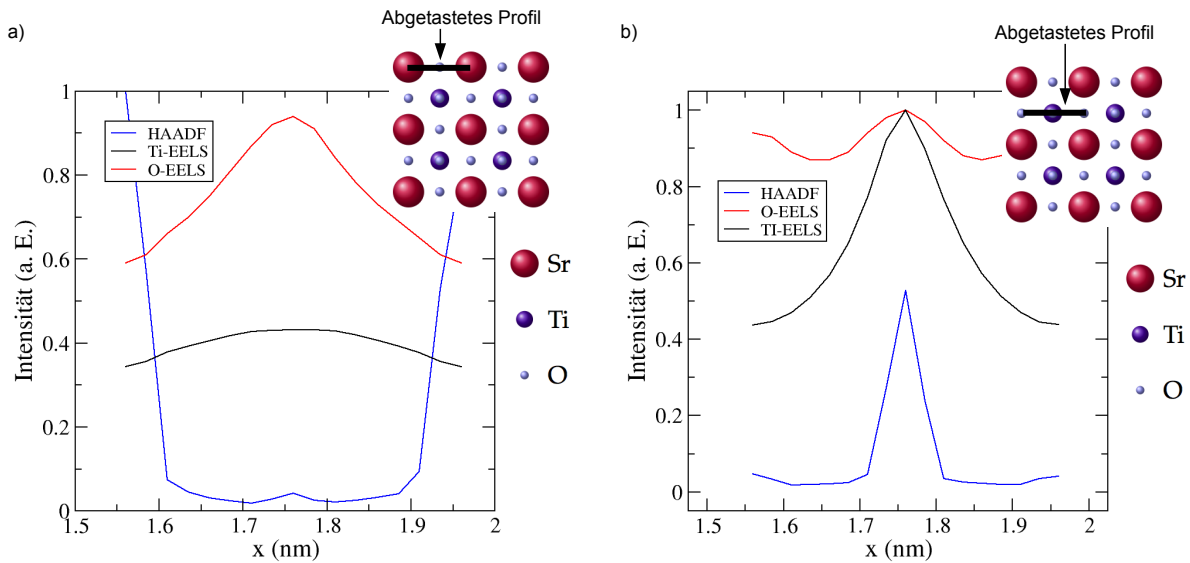


Abbildung 4.7: SrTiO_3 [100]: Simulierte EELS-Linienprofile für das Titan- und Sauerstoffenergieverlustsignal. Zusätzlich ist das HAADF-Signal angegeben. Die verschiedenen Signale wurden jeweils auf das Maximum der beiden gezeigten Profile normiert. (a) Abtastung der SrO-Ebene. (b) Abtastung der TiO_2 -Ebene.

Die *StripeSTEM*-Messungen zeigen also grundsätzlich das qualitativ zu erwartende Ergebnis, ohne einen auffälligen Widerspruch, wie ihn die *Spectrum-Image*-Methode erzeugt. Für eine quantitative Bewertung der Modulation in den Energieverlustsignalen werden im folgenden Abschnitt Linienprofile dargestellt.

4.1.2 Simulation

Gemäß Kapitel 3.2.4 wurden für verschiedene Orientierungen Multislice-Simulationen durchgeführt. Für die Simulation wurde eine Spannung von 300 kV und eine Probendicke von 8 nm verwendet.

Zunächst seien die Ergebnisse für die [100]-Orientierung betrachtet, siehe Abb. 4.7. Zwei verschiedene Linienprofile, welche jeweils in den Piktogrammen gezeigt sind, wurden berechnet, zum einen die Zeile über die SrO-Ebene und zum anderen über die

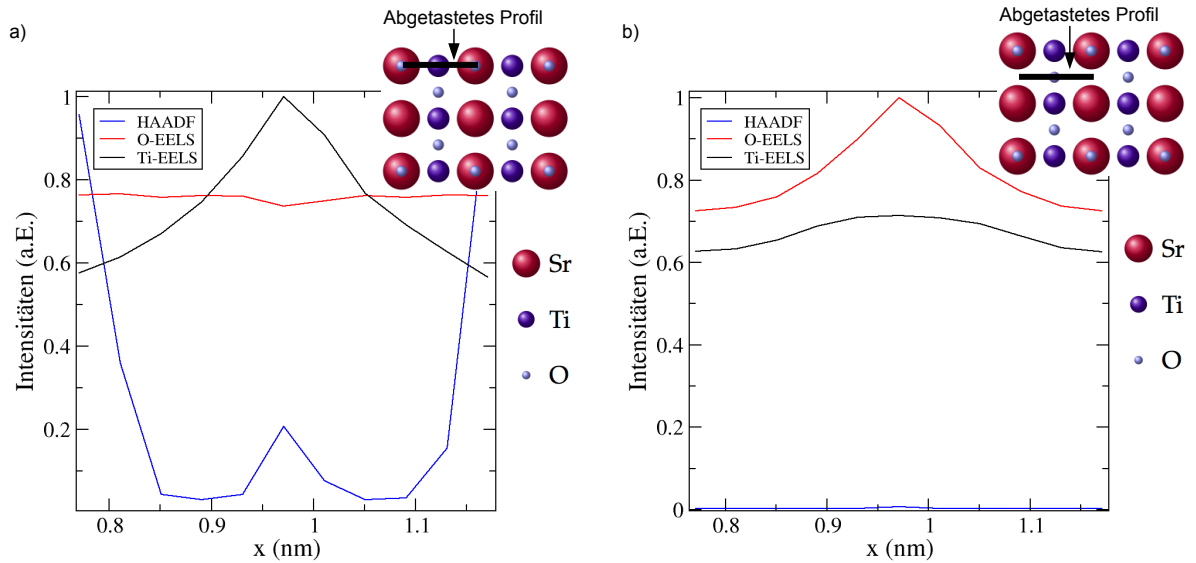


Abbildung 4.8: SrTiO_3 [110]: Simulierte EELS-Linienprofile für das Titan- und Sauerstoffenergieverlustsignal. Zusätzlich ist das HAADF-Signal angegeben. Die verschiedenen Signale wurden jeweils auf das Maximum der Intensitäten der beiden Linienprofile normiert. (a) Abtastung der SrTiO -Ebene. (b) Abtastung der O_2 -Ebene.

TiO_2 -Ebene. Dargestellte EELS- und HAADF-Intensitäten sind jeweils auf die Maxima der beiden Profile normiert. Tabelle 4.1 zeigt die ermittelten Signalamplituden für ausgewählte Atompositionen und das Mittel über die in Abb. 4.7 eingezeichneten Linienprofile.

Die simulierte Titan-EELS-Intensität zeigt wie erwartet ein Maximum (normiert auf 1) auf der TiO -Säule. Auf den Nachbarsäulen, welche aus reinem Strontium bzw. Sauerstoff bestehen, beträgt die Titan-EELS-Intensität noch 34 % bzw. 43 % des maximalen Werts

Energieverlust	Atomposition			Ebenenmittel	
	Sr	O	TiO	SrO	TiO ₂
O EELS	0,59	0,94	1,0	~ 0,75	~ 0,92
Ti EELS	0,34	0,43	1,0	~ 0,40	~ 0,61

Tabelle 4.1: EELS-Signalintensitäten für SrTiO_3 [100]. Die angegebenen Werte sind auf das Maximum der Intensitäten über den Linienprofilen über der SrO - und TiO_2 -Ebene normiert. Die Maxima der Ebenenmittel fallen wie in der StripeSTEM-Messung auf die TiO_2 -Ebenen.

auf der TiO-Säule. Für das Sauerstoffsignal befindet sich das Maximum ebenfalls auf der TiO-Säule (normiert auf 1). Die benachbarten Säulen reinen Sauerstoffs zeigen trotz gleicher Sauerstoffkonzentration lediglich eine Signalintensität von 94 % im Vergleich mit der TiO-Säule. Dies zeigt, dass das EELS-Signal keinesfalls ein direktes Maß für die Elementkonzentration ist, wie es häufig in der Literatur unterstellt wird. Auf der anderen Seite zeigt dieses Verhalten eindrucksvoll die Bedeutung der dynamischen Prozesse im Kristall, eine weiterführende Diskussion wird im Abschnitt 4.1.3 gegeben. Auf der Strontiumsäule wurde eine Intensität des Sauerstoffsignals ermittelt, welche 59 % von jener der TiO-Säule beträgt.

Das Linienprofil über die TiO_2 -Ebene (Abb. 4.7(b)) zeigt eine Halbwertsbreite der simulierten Titan-EELS-Intensität von $2,6 \text{ \AA}$, wohingegen die Abtastung der SrO-Ebene eine gering variierende Titan-EELS-Intensität liefert. Das Titanprofil ist wiederum deutlich schärfer als das Sauerstoffprofil.

Da während eines *StripeSTEM*-Experiments eine Mittelung entlang der Abtastzeilen durchgeführt wird, müssen die Intensitäten der simulierten Zeilen integriert werden, um einen Kontrastvergleich zu ermöglichen. Es zeigt sich, dass das simulierte Titansignal auf der SrO-Ebene 66 % von jenem auf der TiO_2 -Ebene beträgt. Auch in der Simulation fällt also das Titansignal für die SrO-Ebene nicht auf Null, obwohl diese Lage keinerlei Titan enthält. Auch für das Sauerstoffsignal ergibt sich eine Verzerrung der tatsächlichen Verhältnisse. Das Verhältnis der Sauerstoffkonzentration der beiden Ebenen (SrO und TiO_2) beträgt 1:2. Die Mittelung der Daten aus der Simulation führt jedoch zu einem Verhältnis von 4:5. Auch diese Abweichung der Signalstärke von der nominellen Stöchiometrie zeigt, dass Konzentrationen nicht direkt aus atomaren experimentellen EELS-Signalstärken entnommen werden dürfen.

Im Vergleich zum Experiment, wo das Titansignal auf der SrO Ebene noch etwa 70 % betrug, zeigt die Simulation einen geringfügig höheren Kontrast. Auch der Vergleich der experimentellen und simulierten Daten für das Sauerstoffsignal zeigt eine Verbreiterung der experimentellen Signale. Die Abweichung zwischen Simulation und Experiment liegt in der Tatsache begründet, dass in der Simulation weder Restaberrationen noch eventuelle amorphe Deckschichten berücksichtigt wurden. Einen weiteren Faktor stellt

die dem Bedarf nach hohem Strahlstrom im Experiment genügende, erhöhte geometrische Quellgröße dar, welche in der Simulation nicht berücksichtigt wurde.

Für SrTiO_3 [110] zeigen die simulierten EELS-Intensitäten den in Abb. 4.8 wiedergegebenen Verlauf. Auch hier wurden wieder zwei verschiedene Abtastzeilen simuliert, zum einen über die SrTiO -Ebene und zum anderen über die O_2 -Ebene. Tabelle 4.2 fasst die Maximalwerte der Energieverlustsignale auf den Atomsäulen und die Mittelwerte über die Linienprofile zusammen. Die EELS- und HAADF-Intensitäten sind jeweils auf die Maxima der beiden Profile normiert. Das Maximum der simulierten Titan-EELS-Intensität liegt wie erwartet auf der Titansäule (normiert auf 1). Auf der benachbarten O_2 -Säule fällt das Signal auf 71 % der Intensität auf der Titansäule ab. Für die SrO -Säule ergibt sich ein Wert von 57 %. Auch hier fällt der Wert also für nahegelegene Säulen nicht direkt auf Null ab. Für das Sauerstoffsignal ergibt sich ein Maximum auf der O_2 -Säule. Der Vergleich mit der benachbarten SrO -Säule, welche noch 76 % des Signals der reinen Sauerstoffsäule aufweist, zeigt, dass in diesem Fall das tatsächliche Verhältnis der Sauerstoffkonzentration (2:1) ebenfalls verzerrt wiedergegeben wird. Die Titansäule zeigt allerdings trotz fehlenden Sauerstoffs noch ein Sauerstoffsignal von 73 % des Signals der reinen Sauerstoffsäule.

Die Abtastung der SrTiO -Ebene zeigt ein Maximum der simulierten Titan-EELS-Intensität. Für die Abtastung der O_2 -Ebene wurde ein Titansignal von circa 60 - 70 % ermittelt.

Ein ähnliches Ergebnis findet sich für die Simulation des Sauerstoffsignals. Zwar existiert ein ausgeprägtes Maximum für die Abtastung der O_2 -Ebene doch das Signal für die Abtastung der SrTiO -Ebene bleibt bei circa 76 % der Intensität des Maximums ohne starke Variationen.

Zum Vergleich mit den experimentellen Daten wurden die Intensitäten erneut über die jeweiligen Zeilen integriert. Daraus resultiert ein Titan-EELS-Signal von 92 % auf der O_2 -Ebene und ein simuliertes Sauerstoff EELS-Signal von 94 % auf der SrTiO -Ebene, was wiederum einen im Vergleich mit den experimentellen Daten geringeren Kontrast

zeigt. Ähnlich wie in Kapitel 3.2 zeigen die Simulationen erneut die Tendenz, die Halbwertsbreite des EELS-Signals zu überschätzen.

Energieverlust	Atomposition			Ebenenmittel	
	SrO	Ti	O ₂	SrTiO	O ₂
O EELS	0,76	0,73	1	~ 0,76	~ 0,81
Ti EELS	0,57	1	0,71	~ 0,73	~ 0,67

Tabelle 4.2: EELS-Signalintensitäten für SrTiO_3 [110]. Die angegebenen Werte sind auf das Maximum der Intensitäten über den Linienprofilen über der SrTiO- und O₂-Ebene normiert. Die Maxima der Ebenenmittel des O bzw. des Ti EELS-Signals fallen wie im StripeSTEM-Experiment auf die O₂- bzw. die SrTiO-Ebenen.

4.1.3 Diskussion

Experiment und Simulation zum Strontiumtitanat Einkristall zeigen, dass auf atomarer Skala eine Bewertung der Kontraste in Energieverlustsignalen komplex ist. Die durchgeführten Multislice-Simulationen haben die Bedeutung der dynamischen Dispersion innerhalb der betrachteten Probe bestätigt. Bedingt ist eine qualitative Interpretation der Kontraste in EEL-Signalen erlaubt. Im *StripeSTEM*-Experiment auf SrTiO_3 [100] wurde für die SrO-Ebene ein Anteil von 70 % des Titansignals der TiO₂-Ebene gemessen, wohingegen das Experiment in der [110]-Orientierung für die O₂-Ebene einen Anteil von 80 % des Titansignals der SrTiO-Ebene aufwies. Das Verhältnis zwischen den Titankonzentrationen ist in beiden Fällen gleich (1:0), jedoch bedingt der geringere Abstand der einzelnen Ebenen in der [110]-Orientierung eine geringere Modulation des Titansignals.

Für eine quantitative Analyse sind Simulationen unabdingbar, denn nur durch ein genaues Verständnis der dynamischen Prozesse im Kristall ist die tatsächliche Elementkonzentration mit den gemessenen EELS-Intensitäten in Einklang zu bringen. Bereits mit der hier vorgestellten vergleichsweise einfachen Annäherung des inelastischen Streupotentials ließ sich mit Hilfe der Multislice-Simulationen eine gute Übereinstimmung zu den experimentell erhobenen EELS-Daten ermitteln. Die Simulation des Sauerstoff EELS-Signals wies für die [100]-Orientierung eine Besonderheit auf. Trotz

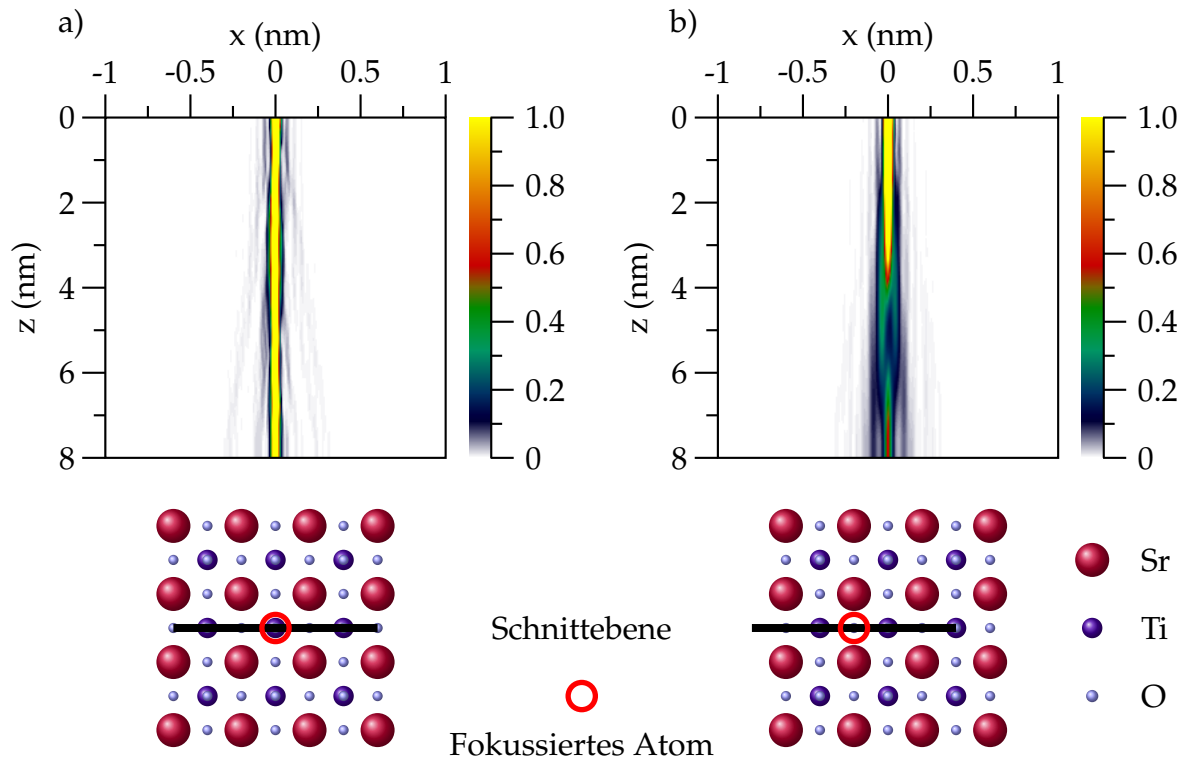


Abbildung 4.9: Simulierte Stromdichte im SrTiO_3 -Kristall. Die dargestellten Schnittebenen sind im Kristallmodell markiert. Der rote Kreis markiert die jeweilige Atomsäule im Fokus. In (a) ist die Sonde auf die TiO-Säule fokussiert. In (b) ist die Sonde auf die O-Säule fokussiert. Die Skalierung des Kontrasts ist bei beiden Abbildungen identisch.

gleicher Sauerstoffkonzentration in der TiO- und der reinen O-Säule zeigt die erstere eine höhere EELS-Intensität. Diese Intensitätsanomalie ist durchaus bemerkenswert, da in der Literatur dokumentierte EELS-Karten („Image Maps“) diese Anomalie aufweisen, jedoch unkommentiert bzw. ohne Deutung blieben [72; 15]. Diese Anomalie wird daher im folgenden anhand der eingehenderen Beschreibung der Verbreiterung der Sonden innerhalb der Probe untersucht. Hierzu wurde mit Hilfe der Software *Dr. Probe* die Intensität der Wellenfunktion in verschiedenen Tiefen der Probe bestimmt. Abb. 4.9 zeigt den ermittelten Verlauf der Intensitäten beim Durchqueren der Probe für zwei verschiedene Positionen der Elektronensonde. In Abb. 4.9(a) ist die Sonde auf die TiO-Säule fokussiert, wohingegen in Abb. 4.9(b) die O-Säule im Fokus liegt. Schnittebenen und Sondenpositionen sind jeweils angegeben. Der Vergleich zeigt, dass die Wellenintensität im Fall (a) beim Durchqueren der Probe sehr dicht an der TiO-Säule bleibt,

demgegenüber ist die Sonde weniger stark an die O-Säule gebunden. Die TiO-Säule erfüllt die Bedingungen für den Kanalstrahlführungseffekt (oder engl. „Channelling“) weitgehend, während die Welle von der Sauerstoffsäule weniger stark fokussiert wird. Die erhöhte Sauerstoff-EELS-Intensität auf der TiO-Säule erklärt sich durch die höhere Stromdichte an der Säule beim Durchgang durch die Probe. Eine größere Stromdichte erhöht ebenfalls die Wahrscheinlichkeit für einen inelastischen Streuprozess. Die Multislice-Simulation liefert also eine Erklärung für das erhöhte Sauerstoff-EELS-Signal auf der TiO-Säule im SrTiO_3 [100].

Die hier vorgestellten Ergebnisse zeigen, wie groß der Einfluss der dynamischen Effekte in hochaufgelösten STEM/EELS-Experimenten ist. Im Extremfall können sie sogar die tatsächlichen Verhältnisse, wie im Fall der Sauerstoffkonzentration, verschleiern oder umkehren. Aus diesem Grund sind, ähnlich wie in der HRTEM, adäquate Simulationen zu Rate zu ziehen, um eine verlässliche Aussage über Elementkonzentrationen treffen zu können. Erschwerend kommt hinzu, dass die Kontraste in EELS-Signalen durch Restaberrationen, durch geometrische Quellgröße oder amorphe Deckschichten reduziert sein können.

4.2 Dosisexperimente

Mit Hilfe der *StripeSTEM*-Methode ist es möglich, eine Schädigung der Probe durch den Elektronenstrahl weitestgehend zu vermeiden. Dieses gelingt wiederum durch die Verteilung der Dosis entlang einer gleichförmigen Ebene. Der Elektronenstrahl ist während der Aufzeichnung von EELS-Spektren in Bewegung (siehe Kapitel 3.2). Dieser zusätzliche Freiheitsgrad dient der Entkopplung der Aufnahmezeit eines einzelnen Spektrums von der Verweildauer der Elektronensonde auf einer Probenstelle. Im folgenden Abschnitt wird anhand von Strontiumtitanat untersucht, welchen Einfluss Strahlenschäden auf EELS-Untersuchungen der Feinstruktur haben können und bei welchen Dosen diese bereits sichtbar werden. Insbesondere lässt sich der Zeitverlauf einer Strahlenschädigung ermitteln, d.h. eine Rate, mit welcher strukturelle Veränderungen voranschreiten. Die Quantifizierung von Strahlenschäden im Strontiumtitanat wurden im Hinblick auf die folgende Untersuchung der Grenzfläche zwischen LaAlO_3 und SrTiO_3 (siehe Abschnitt 4.3) vorgenommen. Für letztere ist eine Einschätzung der experimentellen Bedingungen, unter denen die Messung von z. B. Titanvalenzen durch Strahlenschäden verfälscht werden kann, essentiell.

4.2.1 Experiment

Ein wichtiger Beitrag zur Strahlenschädigung in anorganischen Materialien ist die elektronische Anregung, welche eine Erzeugung von Punktdefekten nach sich zieht [73]. Strukturelle Veränderungen in z. B. BaTiO_3 zeigen sich anhand der Bildung von Sauerstoffleerstellen und Zwischengitteratomen [74], und schließlich auch in einer Amorphisierung. Parallel zur Schädigung finden bei endlichen Temperaturen im Allgemeinen auch Ausheilungsprozesse statt, die sich in einer Rekristallisation amorphisierter Materials äußern können. Die folgende Untersuchung widmet sich aufgrund der komplexen Zusammenhänge nicht den detaillierten Mechanismen, sondern zielt auf eine phänomenologische Erfassung der Dosisabhängigkeit der Strahlenschädigung in SrTiO_3 .

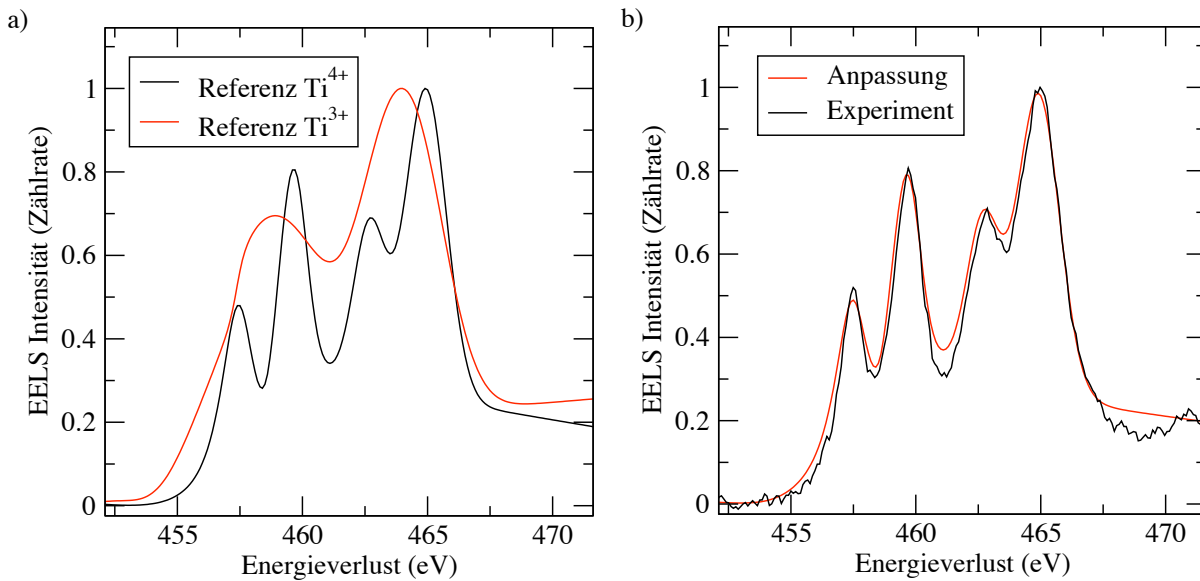


Abbildung 4.10: (a) Referenzspektren für Ti^{4+} bzw. Ti^{3+} entnommen aus [75]. (b) Anpassung an ein experimentell ermitteltes Spektrum (Ti^{4+} -Anteil 88 %, Ti^{3+} -Anteil 12 %).

Fehlende Sauerstoffatome verändern die Valenz des Titans von Ti^{4+} zu Ti^{3+} , da weniger Elektronen eine Bindung mit den umliegenden Sauerstoffatomen eingehen können. Zur Quantifizierung möglicher Strahlenschäden eignet sich darum die „white-line“-Struktur der Ti- L_{23} -Kante. Die Ti- L_{23} -Kante reagiert sensitiv auf die Änderung der Ti-Valenz. Im Falle von reinem Ti^{4+} sind vier separierte Maxima zu erkennen, die L_2 - und L_3 -Kanten sind jeweils aufgespalten. Für reines Ti^{3+} ergibt sich ein anderes Bild. Die Aufspaltung der L_2 - und L_3 -Kanten wird aufgehoben was dazu führt, dass lediglich zwei getrennte Maxima zu sehen sind. In Abb. 4.10(a) sind die verschiedenen Referenzspektren, entnommen aus [75], dargestellt. Treten Mischzustände von Ti^{4+} und Ti^{3+} wie im Falle von geschädigtem SrTiO_3 auf, so ergibt sich eine Überlagerung der beschriebenen Referenzspektren.

Zur Bestimmung der Konzentration von Ti^{4+} und Ti^{3+} an der untersuchten Probenstelle findet sich in der Literatur [76] folgendes Verfahren: An ein experimentell ermitteltes Spektrum werden die in Abb. 4.10(a) gezeigten Referenzspektren jeweils anteilmäßig angepasst, bis die beste Übereinstimmung erreicht wird, wobei zur Bewertung die Methode der geringsten Fehlerquadrate (χ^2) herangezogen wird. Die auf diese Weise

bestimmten Anteile sollen dann die im experimentellen Spektrum enthaltenen Ti^{4+} - bzw. Ti^{3+} -Anteile widerspiegeln. In Abb. 4.10(b) ist dies exemplarisch gezeigt. Die Summe aus den Anteilen der Referenzspektren (Ti^{4+} -Anteil 88 %, Ti^{3+} -Anteil 12 %) ergibt die beste Annäherung an das experimentelle Spektrum. Unabhängig von der anfänglich vorhandenen Konzentration von Sauerstoffleerstellen bietet der zeitliche Verlauf des Ti^{3+} -Anteils an den EELS-Spektren somit ein empirisches Maß für die durch den Elektronenstrahl induzierte Schädigung.

Zur zeitaufgelösten Quantifizierung möglicher Strahlenschäden am SrTiO_3 -Volumenkristall wurde wie folgt verfahren. Innerhalb von 600 Sekunden wurden kontinuierlich Spektren mit einer Belichtungszeit von jeweils drei Sekunden aufgezeichnet. Während dieser Zeit tastet die Elektronensonde kontinuierlich einen Bereich zuvor gewählter Größe auf der Probe wiederholt ab. Bei ansonsten gleichen Parametern wurde dann in verschiedenen Durchgängen des Experiments der abgetastete Bereich jeweils verkleinert, was einer Erhöhung der Dosis gleichkommt. Hierbei wurden jeweils zuvor ungeschädigte Bereiche der Probe untersucht. Die auf diese Weise gesammelten Spektren zeigen je nach gewählten Parametern mit der Zeit (und somit der Dosis) wachsende Strahlenschäden. Es ist jedoch zu beachten, dass besagtes Experiment keinesfalls eine quantitative Aussage über die verschiedenen Prozesse innerhalb der Probe liefert. Vielmehr soll empirisch gezeigt werden, wie mit wachsender Dosis und Dosisrate eine Schädigung der Probe eintritt.

Für den Abtastbereich mit einer Größe von 360 nm^2 zeigt Abb. 4.11(a) die ermittelten Konzentrationen von Ti^{4+} und Ti^{3+} nach der Anpassung der Referenzspektren an die experimentell aufgezeichneten Spektren. Zwar ist der Ti^{3+} -Anteil mit etwa 27 % im Vergleich zu den weiteren Messungen (siehe Abb. 4.11(b) und 4.11(c)) recht hoch, was jedoch nicht auf das hier beschriebene Experiment zurückzuführen ist, da er im Verlauf des Experiments konstant bleibt. In diesem Experiment wurde also kein zusätzlicher Strahlenschaden induziert.

Die Reduktion der Größe des Abtastbereichs auf 180 nm^2 führt zum in Abb. 4.11(b) dargestellten Ergebnis. Die hier betrachtete Probenstelle zeigt zunächst einen geringeren Ti^{3+} -Anteil von etwa 12 %. Dieser wächst jedoch mit zunehmender Dauer (und Dosis).

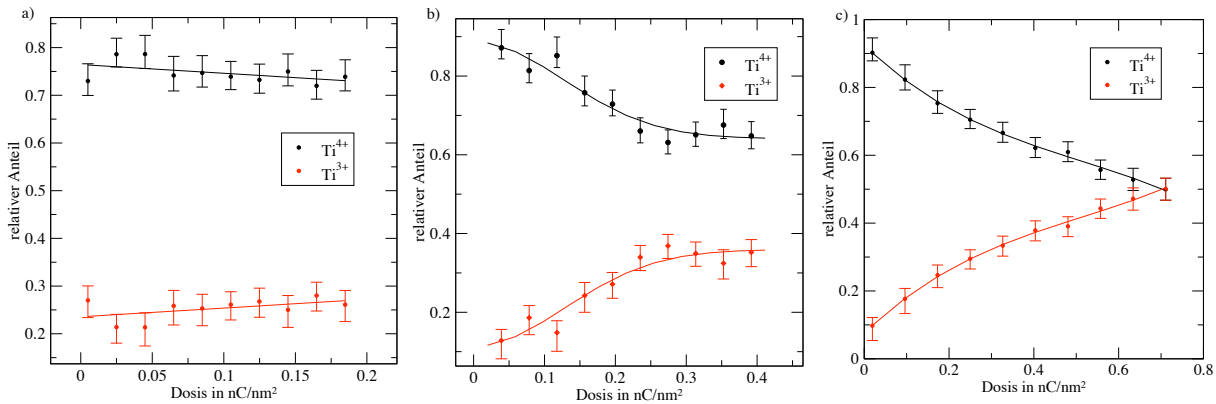


Abbildung 4.11: Anteile der Ti^{4+} - bzw. Ti^{3+} -Referenzspektren aufgetragen über der Dosis. Belichtungszeit 600 s, Strahlstrom 120 pA.

(a) Der abgetastete Bereich beträgt 360 nm^2 . Der Ti^{3+} -Anteil bleibt während der Messung im Rahmen des Fehlers konstant, was darauf hindeutet, dass keine zusätzliche Schädigung der Probe aufgetreten ist.

(b) Der abgetastete Bereich beträgt 180 nm^2 . Der Ti^{3+} -Anteil wächst zunächst mit zunehmender Dosis. Im späteren Verlauf stellt sich ein Sättigungsverhalten ein, was auf ein Gleichgewicht zwischen Schädigungs- und Ausheilungsprozessen hindeutet.

(c) Der abgetastete Bereich beträgt 90 nm^2 . Der Ti^{3+} -Anteil wächst über den gesamten Bereich mit zunehmender Dosis. Die erhöhte Dosisrate resultiert in einem Fortschreiten der Schädigung, es entsteht kein Gleichgewicht mit Ausheilungsprozessen.

Im weiteren Verlauf stellt sich ein Sättigungsverhalten ein. Für einen Abtastbereich von 90 nm^2 ergibt sich die in Abb. 4.11(c) dargestellte Kurve. Hier ist eine deutliche Zunahme des Ti^{3+} -Anteils über den gesamten Bereich und somit auch eine fortschreitende Schädigung der Probe zu beobachten.

Die Untersuchung der Sauerstoffkante zeigte ein anderes Bild. Hier nahm lediglich die gesamte Intensität der O-K-Kante ab, wie es bei einem Herauslösen von Sauerstoffatomen im Rahmen der Schädigung zu erwarten war. An der Feinstruktur waren keinerlei signifikante Änderungen zu beobachten.

4.2.2 Diskussion

Der Vergleich der drei vorgestellten Experimente zeigt, dass nicht nur die Dosis, sondern auch die Dosisrate einen Einfluss auf die beobachtete Schädigung hat. Letztere bewirkt

das unterschiedliche Sättigungsverhalten in den Messungen Abb. 4.11(b) und (c). Im Falle der geringeren Dosisrate (b) tritt eine Sättigung bzw. ein Gleichgewicht zwischen Schädigungs- und Ausheilungsprozessen ein, was durch eine Erhöhung der Dosisrate in (c) verhindert wird. Mehrfachmessungen bei geringerer Dosis sind somit günstiger.

Eine Schädigung der Probe kann aufgrund des Bedarfs an ausreichendem Signal-Rausch Verhältnis nicht immer verhindert werden. Für ein typisches *StripeSTEM*-Experiment liegen die Akquisitionszeiten im Bereich < 200 Sekunden. Im Vergleich mit der Messung aus Abb. 4.11(c) würde sich also bei gleicher Vergrößerung und gleichem Strahlstrom auf Strontiumtitanat eine durch die Messung verursachte Erhöhung des Ti^{3+} -Anteils von 10 % ergeben, wobei die Dosis in diesem Fall kleiner als $0,2 \text{ nC/nm}^2$ bliebe. Dies entspricht dem Betrag der Dosis, welcher auch in den Untersuchungen von S. D. Berger et al. [77] zur dosisinduzierten Veränderung der Kantenstruktur von TiO_x als Schwellwert angegeben ist, wobei eine Beschleunigungsspannung von 100 kV verwendet wurde. In einem Linienprofilexperiment, wie z. B. dem in Abschnitt 3.2 vorgestellten, liegt die Dosis bei circa $5,5 \text{ nC/nm}^2$ (Sondenbreite von $1 \text{ \AA}$, Strahlstrom 30 pA , Länge $82 \text{ \AA}$, Messzeit 150 s). Das in [11] vorgestellte *Spectrum-Image*-Experiment verwendet einen Strahlstrom von 780 pA auf einer Fläche von $9,61 \text{ nm}^2$ und einer Belichtungszeit von 30 s , exklusive Totzeit der Messung. Daraus ergibt sich eine Dosis von mindestens $2,43 \text{ nC/nm}^2$. Ein direkter Vergleich zwischen den einzelnen Messungen ist allerdings nicht möglich, da eine Vielzahl von Faktoren Einfluss auf eine eventuelle Schädigung der Probe haben kann. Als Beispiel seien hier die Materialzusammensetzung, die Probendicke sowie die -geometrie genannt. Auch die zur Quantifizierung der Schädigung herangezogene Energieverlustkante hat einen Einfluss auf die Bestimmung des Schwellenwertes. Dennoch zeigt sich deutlich, dass eine Schädigung der Probe durch den Elektronenstrahl besonders für die beiden letztgenannten methodischen Beispiele (*Spectrum-Image* und *Linienprofil*) nicht auszuschließen ist. Dies trifft prinzipiell auch auf die *StripeSTEM*-Methode zu, sie bietet jedoch im direkten Vergleich den Vorteil, die Strahlendosis durch Verteilung auf ein variables Gebiet kontrollieren zu können, ohne dabei auf ein ausreichendes Signal-Rausch Verhältnis verzichten zu müssen.

4.3 Die Grenzschicht zwischen Lanthanaluminat und Strontiumtitanat

Die Grenzschicht zwischen den beiden nichtleitenden Übergangsmetalloxiden Lanthanaluminat (LaAlO_3) und Strontiumtitanat (SrTiO_3) wird derzeit intensiv untersucht, nachdem von Ohtomo und Wang [78; 79] gezeigt wurde, dass die Grenzschicht eine hohe elektrische Leitfähigkeit aufweist, obwohl die Ausgangsoxide Bandisolatoren sind.

Diese experimentellen Resultate wurden im Rahmen eines theoretischen Modells beschrieben, welches auf elektronischer Rekonstruktion beruht [13]. Die atomaren Ebenen des SrTiO_3 sind elektrisch neutral, wohingegen die Ebenen im LaAlO_3 geladen sind ($(\text{LaO})^+$ und $(\text{AlO}_2)^-$). An der Grenzfläche wird darum eine polare Unstetigkeit erwartet. Es wurde vermutet, dass zur Stabilisierung dieser Unstetigkeit ein Ladungstransfer von $\frac{1}{2}e^-$ pro Einheitszelle vom LaAlO_3 in das Strontiumtitanat stattfindet. Daraus resultiert eine Verminderung der Valenz der Titanatome von Ti^{4+} zu $\text{Ti}^{3,5+}$. Gestützt wird dieses Modell durch EELS-Untersuchungen, welche eine Veränderung der Valenz der Titanatome an der leitfähigen Grenzschicht, verteilt über einige Nanometer, aufwiesen [13].

Andere Erklärungen führen die Beobachtungen auf die Präsenz von Sauerstoffleerstellen [80; 81], Vermischung von Atomen an der Grenzschicht [80] oder auch Verspannung des Kristallgitters [82] zurück. Zudem wurde eine Vielfalt interessanter Transportphänomene beobachtet [81; 83; 84; 85; 86; 87]. Als Übersicht über die Beziehung zwischen Struktur und Eigenschaften dieses Heteroübergangs sei auf [88] verwiesen.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde eine von J. Schubert im Forschungszentrum Jülich hergestellte $\text{SrTiO}_3/\text{LaAlO}_3$ -Probe unter Verwendung der *StripeSTEM*-Methode untersucht. Angeregt durch die Arbeiten von C. L. Jia [89], in welchen festgestellt wurde, dass die im orthorhombischen Lanthanaluminat vorliegende Verdrehung der Sauerstoffoktaeder um die $\langle 111 \rangle$ -Achse über die Grenzfläche hinaus ins Strontiumtitanat reicht. Mit Hilfe der Elektronenverlustspektroskopie wurde untersucht, ob die Grenzschicht

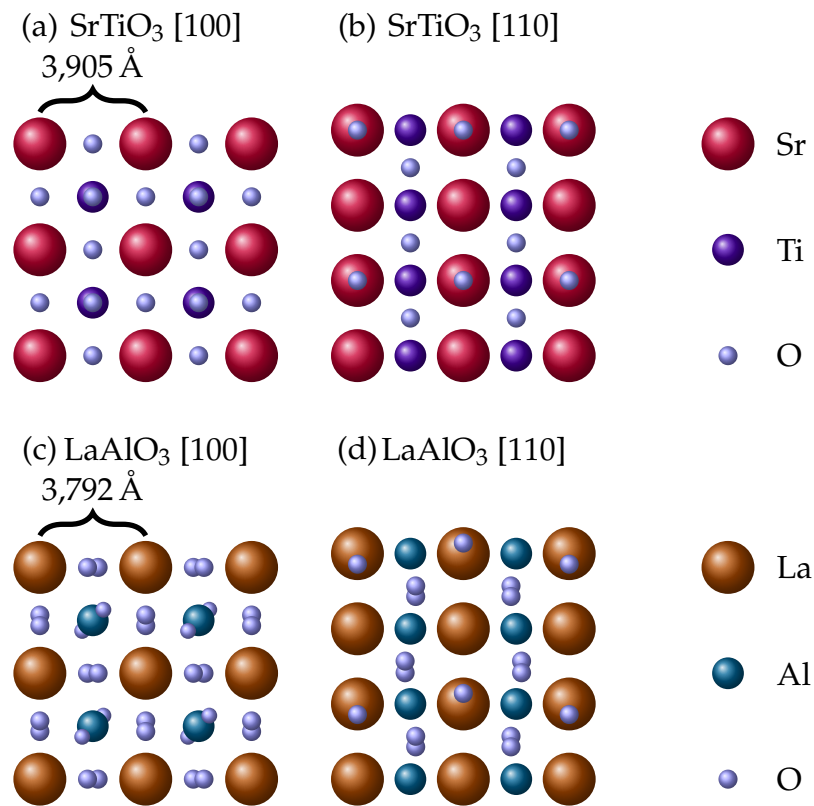


Abbildung 4.12: Struktur von SrTiO_3 und LaAlO_3 in den Orientierungen $[100]$ und $[110]$

scharf mit einer Elementlage abgeschlossen ist oder aber eine Mischung von Strontium/Lanthan oder Titan/Aluminium existiert. Zudem wird auch ein möglicher Einfluss von Strahlenschäden auf die Messresultate diskutiert.

4.3.1 Experiment

Strontiumtitanat besitzt eine kubische Perovskitstruktur; siehe dazu auch Abb. 4.12(a) und (b). Hingegen besitzt Lanthanaluminat bei Raumtemperatur eine rhomboedrische Struktur. Diese entsteht während des Abkühlens aus einer kubischen Hochtemperatur-Struktur durch Rotation der Sauerstoffoktaeder um die $\langle 111 \rangle$ -Achse (Abb. 4.12(c) und (d)). Im Vergleich zum Strontiumtitanat beträgt die Gitterfehlpassung $-2,9\%$.

Für die *StripeSTEM*-Untersuchungen wurde eine Grenzschicht in [100]-Richtung betrachtet. Abb. 4.13 zeigt die Ergebnisse des *StripeSTEM*-Experiments. Das HAADF-Bild zeigt die Grenzfläche im oberen Drittel. Hier fällt bereits auf, dass der HAADF-Kontrast keine atomar scharfe Grenzfläche vermuten lässt. Der Spektrum-Stapel zeigt die Energieverlustkanten von Titan (456 eV), Sauerstoff (532 eV) und Lanthan (832 bzw. 849 eV). Augenscheinlich ist eine deutliche Verschleppung der Ti-L₂₃- bzw. La-M₄₅-Signale in die jeweils andere Schicht zu erkennen.

Zur quantitativen Auswertung wurde nach Abzug des Untergrundsignals das EELS-Signal über die verschiedenen Kanten integriert (Energiefenster 10 eV). Das Ergebnis ist in Abb. 4.14 zu sehen. Im Gegensatz zu vorherigen Abbildungen, welche die integrierte EELS-Intensität über der Ortskoordinate (Spektrum-Index) zeigten, wird hier das HAADF-Bild der *StripeSTEM*-Messung im Hintergrund dargestellt. Dies ermöglicht die einfache Identifizierung der Grenzfläche im Intensitätsdiagramm. Neben dem erwarteten Verhalten der exponentiellen Abnahme des Ti-L₂₃-Signals im LaAlO₃- bzw. des La-M₄₅-Signals im SrTiO₃ zeigt sich eine Durchmischung der genannten Materialien. So sind deutliche Ti-L₂₃-Spitzen auf der Flanke des abnehmenden Signals zu erkennen, was auf eine teilweise Vertauschung von Aluminium- und Titanatomen schließen lässt. Zur Bestätigung dieses Schlusses werden in Abschnitt 4.3.2 die EELS-Signale beim Abtasten einer perfekten Grenzfläche simuliert.

Auch das La-M₄₅-Signal zeigt die exponentielle Abnahme überlagert durch weitere Spitzen. Von rechts nach links ergibt sich folgendes Bild. Nach drei Spitzen gleicher Intensität, welche auf vollständig mit Lanthan besetzte Lagen hindeuten, folgt eine Lage mit 75 % der Intensität und eine Lage mit circa 50 % Intensität. Offensichtlich besteht hier eine teilweise Vertauschung von Lanthan- und Strontiumatomen. Das EELS-Signal der O-K-Kante zeigt keine über das Rauschen hinausgehenden Modulationen.

Das Intensitätsprofil des HAADF-Bildes im oberen Teil von Abb. 4.14 zeigt ebenfalls keinen abrupten Wechsel von Strontium auf Lanthan, was auf eine Vermischung der beiden Elemente hindeutet. Über die Vermischung von Titan und Aluminium lässt sich allerdings aus dem Intensitätsprofil keine Aussage ableiten, da die Bildintensität in

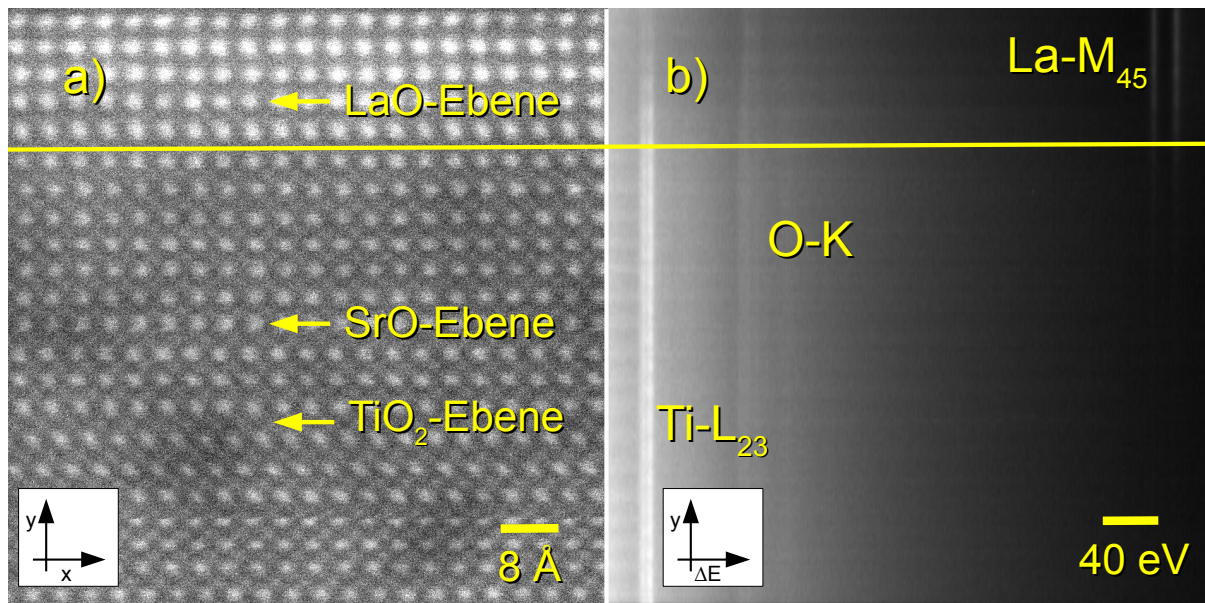


Abbildung 4.13: StripeSTEM-Messung auf LaAlO_3 [100]. (a) HAADF-Bild der Probe. (b) Der zugehörige Spektrum-Stapel mit den Energieverlustkanten Ti-L_{23} , O-K und La-M_{45} .

beiden Fällen zu gering ist. Aufgrund der Durchmischung ist keine klare Aussage über die Terminierung des SrTiO_3 -Kristalls möglich.

Die in der Arbeit von Nakagawa und Muller [13] erwähnte elektronische Rekonstruktion geht mit einer Verminderung der Valenz der Titanatome von Ti^{4+} zu $\text{Ti}^{3,5+}$ einher. Zum experimentellen Nachweis einer derartigen Änderung der Valenz eignet sich die Ti-L_{23} Kante wie in Kapitel 4.2 beschrieben, da sie sehr sensitiv auf eine Änderung der Elektronenkonfiguration ist. Es wurden wiederum Ti^{4+} - und Ti^{3+} -Referenzspektren an die experimentellen Daten angepasst, siehe Kapitel 4.2. Die Anpassung wurde zwecks Vergleichbarkeit mit den Referenzspektren aus [13] vorgenommen. Dazu ist jedoch zu bemerken, dass eine Veränderung im Anteil des Ti^{3+} Referenzspektrums nicht notwendigerweise eine Erhöhung der Ti^{3+} -Valenz belegt. Die Substitution von Strontium durch Lanthan kann hier auch eine Rolle spielen. Eine Veränderung der Ti^{3+} Konzentration ist ebenfalls mit einer Änderung der Hybridisierung durch Substitution oder Verzerrung erklärbar [90].

Im Gegensatz zu den Ergebnissen aus [13] zeigt die Auswertung der im Rahmen eines StripeSTEM-Experiments auf einer weiteren Probe gewonnenen Spektren in Abb. 4.15

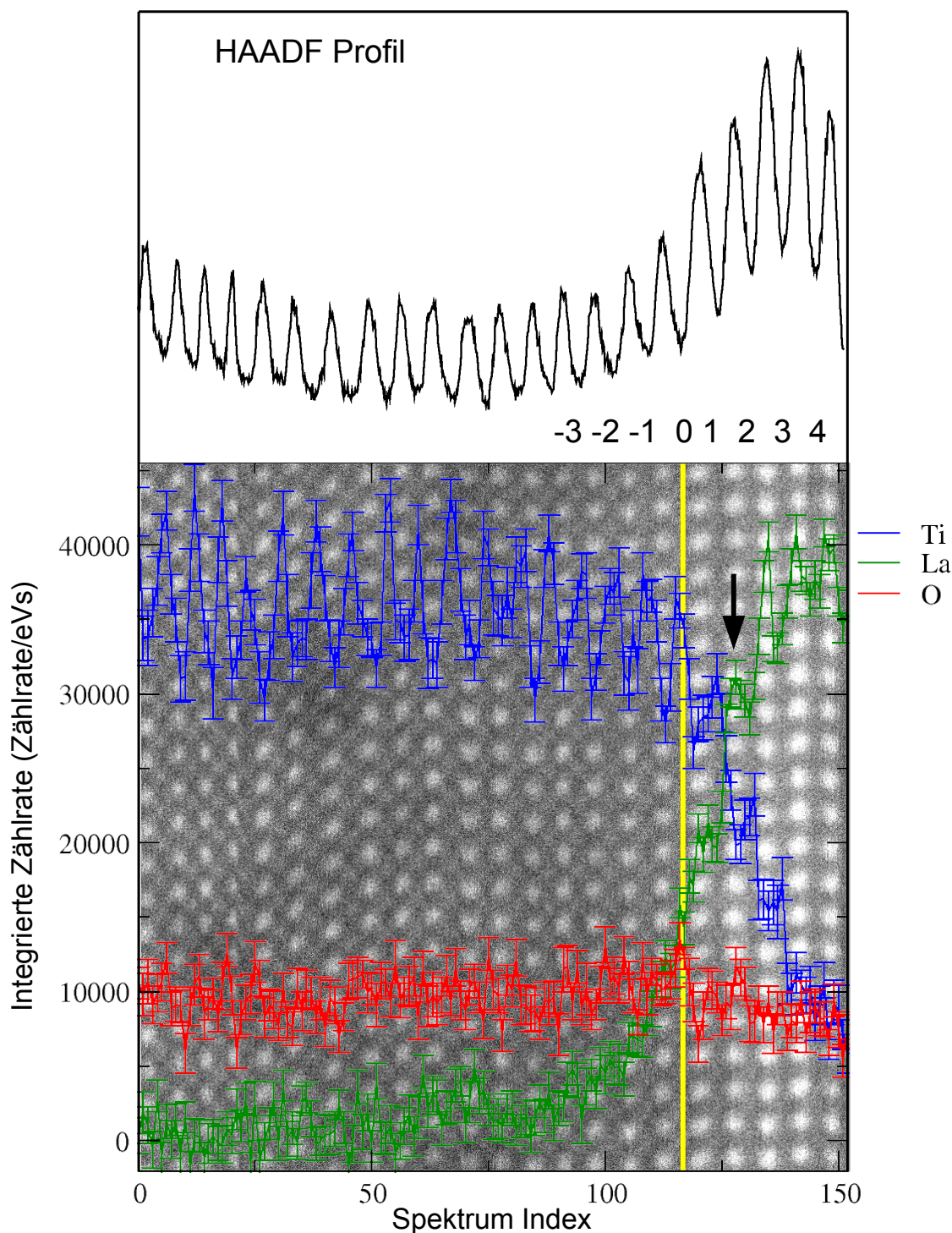


Abbildung 4.14: Integrierte EELS-Intensitäten über die verschiedenen Energieverlustkanten, in Überlagerung mit dem HAADF-Bild dargestellt. Oben: Intensitätsprofil des HAADF-Bildes. Für die spätere Diskussion wurde eine Numerierung der Lagen um die Grenzschicht herum eingezeichnet. Die mit einem Pfeil markierte Atomlage enthält neben Lanthan auch Strontiumatome, siehe Diskussion.

keine Veränderung der $\text{Ti}^{4+/3+}$ -Konzentrationen beim Übergang über die LaAlO_3 -Schicht. Insbesondere bleiben die Ti^{3+} -Anteile gering und erreichen keinesfalls die von Nakagawa angegebenen Werte, die bis zu einer effektiven Valenz $\text{Ti}^{3,3+}$ führen. Eine Untersuchung der O-K-Kante an der Grenzfläche zeigte die erwartete Abnahme im ersten Maximum der Sauerstofffeinstruktur beim Übergang von SrTiO_3 zu LaAlO_3 [91] und ist darum nicht gesondert dargestellt.

4.3.2 Simulation

In den vorangegangenen Experimenten stellte sich bereits die Bedeutung der dynamischen Verbreiterung der Elektronensonde in der Probe auf die Ortsauflösung der ermittelten EELS-Intensitäten heraus. Es ist daher notwendig, die experimentellen Daten, welche eine Vermischung der verschiedenen Atomsorten an der Grenzfläche zeigten, durch geeignete Simulationen abzusichern. Auf diese Weise kann sichergestellt werden, dass die ermittelte Substitution verschiedener Atomsorten kein Artefakt der Messmethode aufgrund der dynamischen Dispersion ist, und etwa aus einer Strahlverbreiterung in der Probe heraus entsteht.

Daher wurden wiederum Multislice-Simulationen durchgeführt. Hierbei wurde zur Erstellung der Superzelle eine atomar scharfe Grenzfläche zwischen den beiden Materialien angenommen. Das Strukturmodell wurde anhand der experimentellen Daten von Jia [89] entwickelt. Anschließend wurde die Abtastung zweier Profile über die Grenzfläche simuliert, zum einen über die Ebene der schweren Atome Lanthan und Strontium und zum andern über die Titan- und Aluminium-Ebene. Die Verteilung der Wellenfunktion im Kristall wurde dann verwendet, um über die Faltung mit den inelastischen Potentialen der verschiedenen Elemente eine Abschätzung für die zu erwartenden EELS-Intensitäten zu erhalten. Die Linienprofile sind in Abb. 4.16 zu sehen, wobei die Signale auf das jeweilige in der Simulation ermittelte Maximum normiert wurden. Die Dicke der simulierten Probe betrug 14 nm.

Der Verlauf der simulierten EELS-Intensität zeigt für Lanthan in Abb. 4.16(a) beim Abtasten der perfekten Grenzfläche in Richtung des Strontiumtitanats keine weiteren

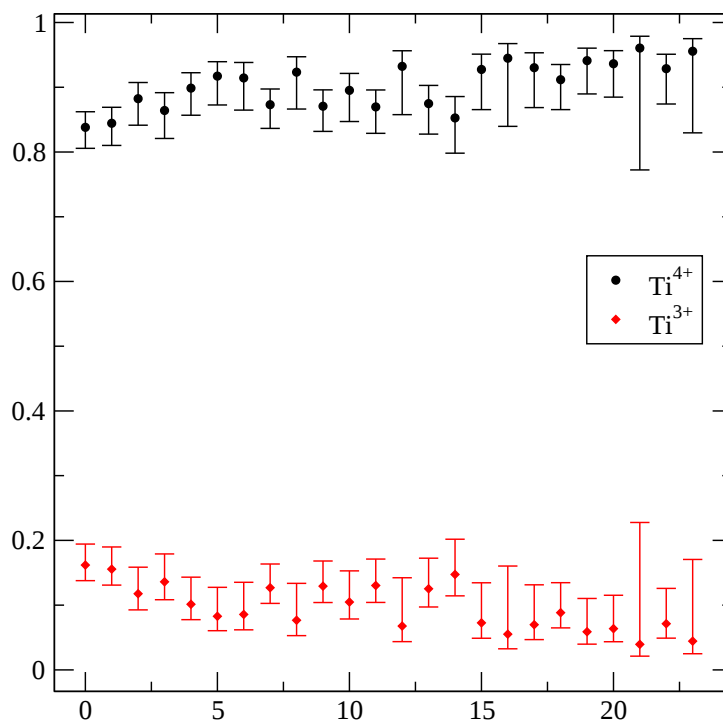
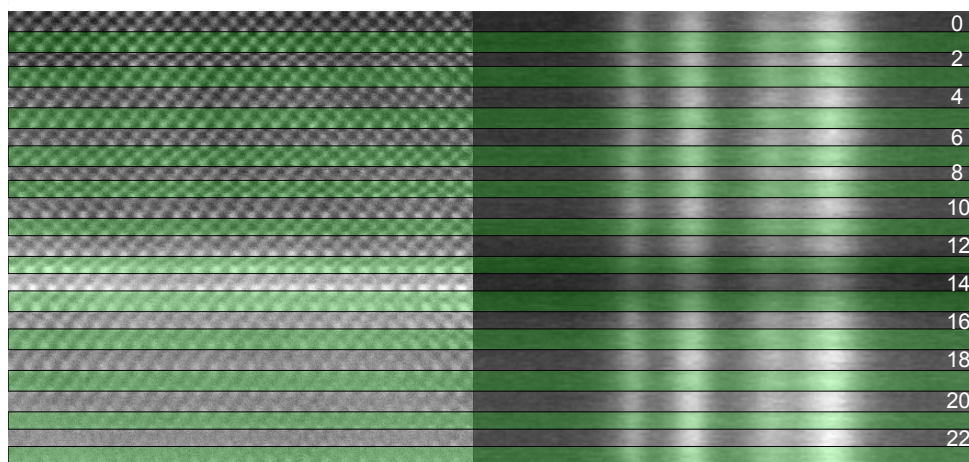


Abbildung 4.15: Oben: StripeSTEM-Experiment (HAADF-Bild und Spektrum-Stapel) an einer SrTiO_3 -Probe mit einer LaAlO_3 -Schicht von vier Monolagen Dicke. Die einzelnen Monolagen sind markiert und nummeriert.

Unten: Anteil der verschiedenen Referenzspektren nach der Anpassung an die experimentell ermittelte Ti-L_{23} -Kante.

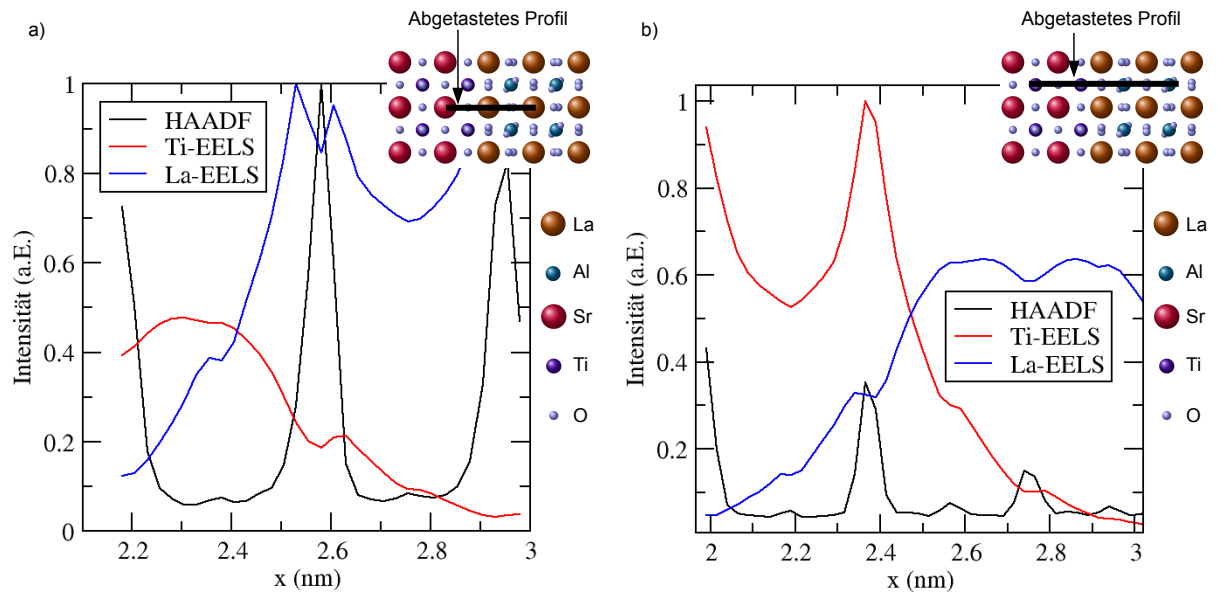


Abbildung 4.16: Simulierte EELS-Linienprofile für das Titan- und Lanthanenergieverlustsignal. Zusätzlich ist das HAADF-Signal angegeben. Die verschiedenen Signale wurden jeweils auf das auftretende Maximum normiert. (a) Abtastung der SrLaO-Ebene. (b) Abtastung der TiAlO₂-Ebene.

Maxima, welche der exponentiellen Abnahme des Signals überlagert sind. An der Sauerstoffposition bei 2,35 nm ist lediglich eine Schulter zu erkennen, welche auf dem Fokus-Effekt der Säule basiert. Auf der, von rechts nach links, nächstgelegenen SrO-Säule ist lediglich eine geringe (<15 %) Lanthan EELS-Intensität messbar. Im Falle des Titan EELS-Signals zeigt sich beim Durchgang von links nach rechts ebenfalls eine Schulter an der Position der Lanthansäule bei 2,58 nm. Für die in Abb. 4.16(b) dargestellten Linienprofile entlang der TiAlO₂-Ebene ergibt sich beim Abtasten der perfekten Grenzfläche folgender Verlauf: Das Lanthan-EELS-Signal erreicht eine maximale Intensität von etwa 60 % im Vergleich zu Abb. 4.16(a). Desweiteren ist eine Schulter an der Position der TiO-Säule zu erkennen. Für das Titan-EELS-Signal ergibt sich ebenfalls die exponentielle Abnahme beim Überqueren der Grenzfläche, mit einer Schulter an der Position der Sauerstoffsäule bei 2,6 nm. Zudem zeigt sich, dass die EELS-Intensitäten der beiden Titansäulen in etwa gleich hoch sind, wobei die Abweichung in der begrenzten Abtastrate von x-Positionen begründet liegt. Ein ähnliches Verhalten zeigen die Intensitäten der beiden Lanthansäulen für die unterschiedlichen Profile in Abb. 4.16(a) und (b).

4.3.3 Diskussion

Die Simulation zeigt deutlich, dass bei einer perfekten Grenzfläche die verschiedenen EELS-Intensitäten jeweils beim Übergang von einem Material in das andere eine exponentielle Abnahme aufweisen. Die ermittelten Schultern, welche der exponentiellen Abnahme überlagert sind, treten an Atompositionen auf, welche nicht mit einer Vertauschung assoziiert werden können. So tritt die Schulter im Falle des Titan-EELS-Signals beispielsweise an der Position der nächsten reinen Sauerstoffsäule auf, und nicht an der Position der AlO-Säule, in welcher eine Vertauschung von Aluminium und Titan möglich wäre. Das gleiche Verhalten zeigt auch das Lanthan-EELS-Signal. Somit kann, ausgehend von der experimentell beobachteten Abweichung von der exponentiellen Abnahme, beispielsweise des Titansignals in Form eines Maximums an der Position der AlO₂-Ebenen (siehe Abb. 4.14), eine Durchmischung von Titan- und Aluminiumatomen deduziert werden. Gleiches gilt für die Vermischung von Lanthan- und Strontiumatomen an der Grenzfläche. Zudem zeigte die Simulation, dass eine gleichbleibend hohe EELS-Intensität der jeweiligen Elemente bis zur Grenzfläche zu erwarten ist. Dies führt zu dem Schluss, dass eine der Grenzfläche nahe Ebene, welche wie z. B. die in Abb. 4.14 mit einem Pfeil markierte Lanthanebene, mit einer Lanthan-EELS-Intensität von 70 % im Vergleich zur Intensität innerhalb der Lanthanaluminatschicht lediglich den genannten Bruchteil Lanthan enthält. Die restlichen Atompositionen wurden mit Strontiumatomen besetzt. Durch den Vergleich mit der Simulation konnte bestätigt werden, dass die experimentell ermittelten EELS-Intensitäten ein direktes Maß für die in den jeweiligen Ebenen vorherrschenden Elementkonzentrationen sind. Diese wiederum zeigen eine deutliche Vermischung der Strontium- und Lanthan- sowie der Titan- und Aluminiumatome. Allein auf der Basis des HAADF-Bildes wäre eine derartige Charakterisierung der Grenzfläche aufgrund von anderen Kontrast beeinflussenden Effekten wie z. B. variierender amorpher Deckschicht, weniger zuverlässig. Für die Charakterisierung der Titan- und Aluminiumsäulen wäre die Charakterisierung gar nicht erst möglich, da dort die Intensität des HAADF-Bildes nicht ausreicht.

Zur genaueren Analyse der Ladungsbilanz an der Grenzfläche zwischen dem Strontiumtitanat und dem Lanthanaluminat wurden die Signalintensitäten der Titan- und Lanthanenergieverlustsignale quantifiziert. Hierzu wurde der Verlauf der Signale aus

Abb. 4.14 vereinfachend durch Summen von Gausskurven angenähert, wobei eine einzelne Gausskurve das Signal einer Monolage widerspiegelt. Normiert man die Amplituden der Gausskurven auf die Amplituden fern der Grenzfläche, so erhält man eine Approximation der Elementkonzentration von Titan bzw. Lanthan in der einzelnen Monolage. Um aus der Konzentration der Kationen Ti und La eine Ladungsbilanz zu gewinnen, werden nun folgende zusätzliche Annahmen gemacht: (1) es gibt keine Substitution zwischen den A- und B-Plätzen des Perovskiten; (2) die Konzentrationen von Sr und Al sind komplementär zu denen von La und Ti; (3) eine mögliche Sauerstoffdefizienz wird vernachlässigt; (4) es gibt keine Valenzänderung der beteiligten Kationen.

Unter diesen Annahmen ergibt sich das in Abb. 4.17 dargestellte Bild. Abb. 4.17 gibt Auskunft über die Komposition der einzelnen Monolagen. Wie zuvor bemerkt ist keine klare Grenzfläche zu sehen und eine Terminierung des SrTiO_3 ist nicht festzulegen, weder eine solche auf der TiO_2 -Ebene noch eine solche auf der SrO-Ebene. Es ist vielmehr ein gradueller kompositioneller Übergang im Kationengitter über eine Ausdehnung von etwa 6 Einheitszellen zu sehen. Die Atomlagen enthalten hier Kationen verschiedener Valenzen. Mit den formalen Ionenladungen Sr^{2+} , La^{3+} , Ti^{4+} , Al^{3+} und O^{2-} lässt sich für jede Atomlage eine elektrostatische Ladung berechnen. Diese ist in Abb. 4.17 aufgetragen, wobei die Markierung der Grenzfläche (0) sowie die Numerierung der einzelnen Ebenen auch in Abb. 4.14 zu finden ist. Es wird ersichtlich, dass die elektrostatische Ladung um die Neutralität pendelt. Das abstrakte Modell von Ohtomo und Hwang [78] für einen Strontiumtitanatkristall mit TiO_2 -Terminierung postuliert eine Polarkatastrophe, sofern keine freien Ladungsträger zur Ladungskompensation zur Verfügung stehen.

Im Gegensatz dazu zeigt die vorangegangene Analyse trotz ihrer Vereinfachungen, dass der Ladungsausgleich ebenso über die partielle Substitution von Kationen mit verschiedener Valenz geschehen kann. Grundsätzlich wurde in der Literatur bisher von vier verschiedenen Mechanismen zur Vermeidung einer polaren Katastrophe an der untersuchten Grenzschicht berichtet. Hierbei ist zu beachten, dass besagte Mechanismen je nach Präparationsbedingungen auch gleichzeitig auftreten können.

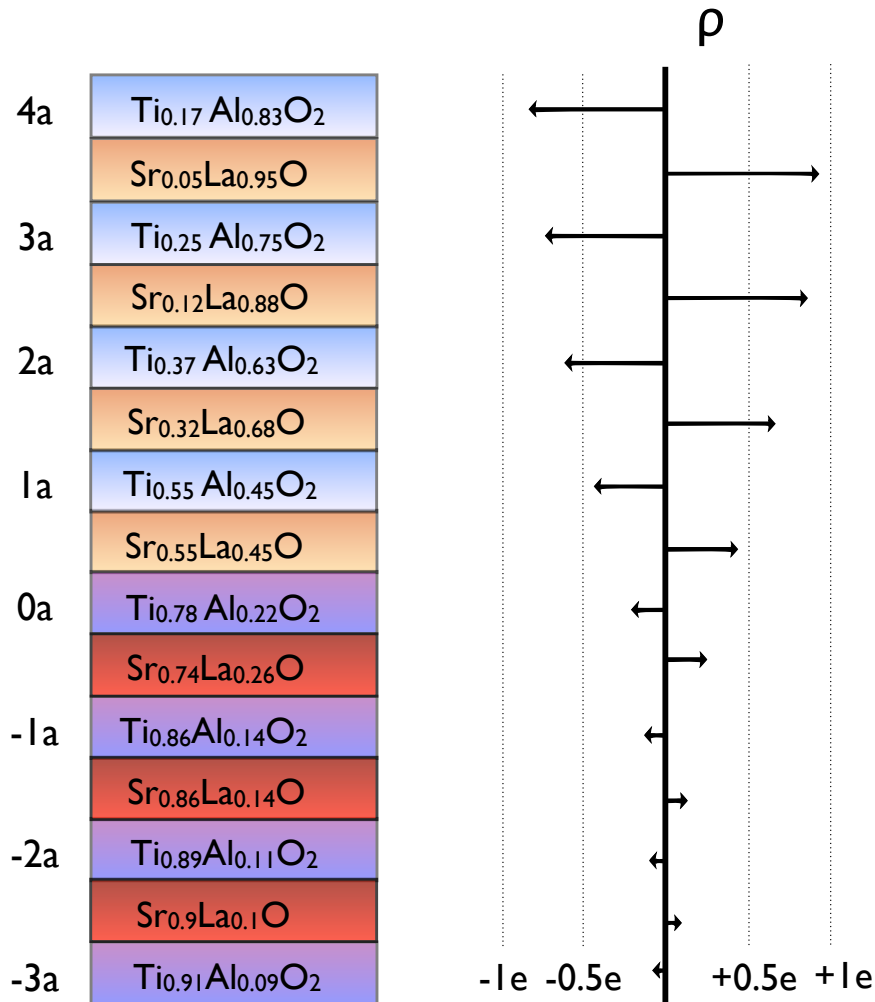


Abbildung 4.17: Ladungsbilanz der Grenzschicht SrTiO₃/LaAlO₃. Zur Vermeidung der polaren Katastrophe findet ein Ladungsausgleich über die partielle Substitution von Kationen mit verschiedener Valenz statt. Die elektrostatische Ladung ρ pendelt um die Neutralität. Die Ziffern auf der linken Seite beziehen sich auf den Abstand von der Grenzfläche in Einheiten der Einheitszellengröße.

- (1) Verspannung des Kristallgitters: [89] berichtet in einer experimentellen Arbeit von einer Fortsetzung der Rotation der Sauerstoffoktaeder über das LaAlO₃ hinaus in den SrTiO₃-Kristall, sowie der Relaxation der letzten TiO₂-Lage in Richtung der Grenzschicht. In [82] wurde dieser Sachverhalt mittels der Dichtefunktionaltheorie untersucht, wobei man zu dem Ergebnis gelangte, dass die Relaxation zu einer Verschiebung des Fermi-niveaus und damit zur Leitfähigkeit führt.

- (2) Kationensubstitution: Auch die Substitution von Kationen kann zu einer Verschiebung des Fermi-niveaus führen [92], wobei sie zumeist mit einer strukturellen Relaxation einhergeht. In [80] wird die Kationensubstitution als wahrscheinlichste Ursache der gemessenen Konzentration von Ti^{3+} -Atomen ermittelt. Diese hängt wiederum von den Wachstumsbedingungen ab.
- (3) Sauerstoffleerstellen: Die Deposition der LaAlO_3 -Schicht führt zu Sauerstoffleerstellen im Strontiumtitanat, was sich unter anderem in einer Änderung der Titanvalenz von Ti^{4+} zu Ti^{3+} äußert [93; 88]. Die beobachtete Leitfähigkeit ist hier nicht nur auf die Grenzschicht beschränkt, sondern reicht in den SrTiO_3 -Kristall hinein.
- (4) Elektronische Rekonstruktion: Zur Vermeidung der sogenannten polaren Katastrophe [78; 13] findet ein Ladungstransfer von $\frac{1}{2}e^-$ pro Einheitszelle vom LaAlO_3 in das Strontiumtitanat statt. Je nach Terminierung entsteht dann entweder eine leitende (LaO-TiO_2) oder eine nichtleitende ($\text{AlO}_2\text{-SrO}$) Grenzschicht. Auch hier ist eine Änderung der Titanvalenz von Ti^{4+} zu Ti^{3+} zu beobachten.

Die hier vorliegenden Proben zeigten keine Leitfähigkeit. Ob der insgesamt schlechten Qualität der Grenzschicht kann allerdings keine der zuvor aufgeworfenen Diskussion Vorschub leistende Aussage getroffen werden. In unseren Untersuchungen zeigte sich hauptsächlich die unter Punkt (2) erwähnte Kationensubstitution. Die Kationensubstitution bedeutet, dass der vorliegenden Grenzfläche kein eindeutiger Typ, n-dotiert oder p-dotiert, zugeschrieben werden kann.

Eine erhöhte Konzentration von Ti^{3+} -Atomen konnte nicht festgestellt werden, was sowohl gegen das Vorhandensein von Sauerstoffleerstellen als auch gegen eine elektronische Rekonstruktion spricht. Dieses Ergebnis ist in Übereinstimmung mit den Arbeiten von Verbeeck [90] und Salluzzo [94] in welchen eine drastische Reduzierung des Ti^{4+} -Signals ausgeschlossen wird. In den Dosisexperimenten (Kapitel 4.2) stellte sich jedoch heraus, dass eine Erhöhung der Ti^{3+} -Konzentration auch durch Strahlenschäden verursacht werden kann. Dies gilt im Besonderen für hochauflösende EELS-Experimente unter Verwendung hoher Strahlströme, wie sie z. B. in [13] durchgeführt wurden.

Grenzschichten sind vermutlich sogar weniger widerstandsfähig gegenüber hohen Elektronendosen als vergleichbares Volumenkristallmaterial.

Über eine mögliche Verspannung des Materials kann anhand von STEM-Bildern keine Aussage getroffen werden. Bedingt durch die rasternde Aufnahmemethode sind hier die überlagerten Artefakte oft deutlich größer als die tatsächlich vorhandene Verspannung. Zusammenfassend lässt sich sagen, dass eine weitere Untersuchung der $\text{SrTiO}_3/\text{LaAlO}_3$ -Grenzschicht mit Hilfe der *StripeSTEM*-Methode insbesondere im Bezug auf substitutionelle Umordnung und Übergangsmetallvalenzen erfolgversprechend erscheint. Besonders im Hinblick auf die strittige Frage nach der Titanvalenz [90] bietet *StripeSTEM* die Möglichkeit, eine Charakterisierung mit hoher Ortsauflösung durchzuführen ohne dabei eine Veränderung der Titanvalenz durch hohe Strahldosen zu induzieren. So könnten Schädigungsexperimente an wohlterminierten Grenzflächen einen Hinweis darauf liefern, ob in Nakagawas Analyse [13] Sauerstoff Vakanzen durch erhöhte Ti^{3+} -Anteile kompensiert werden, diese aber in ihrer Konzentration extrinsischer und nicht intrinsischer Natur sind.

4.4 Verspanntes Bariumtitanat

In diesem Unterabschnitt wird die Analyse der Kantenfeinstruktur von Titan in verspannten BaTiO₃-Schichten vorgestellt. Diese Arbeit gruppiert sich in die Aktivitäten zur Analyse epitaktischer perovskitischer Schichten ein. Die Analysen wurden in Kooperation mit der Gruppe von Kohlstedt im Forschungszentrum Jülich durchgeführt. Motivation ist etwa eine Messung der lokalen Gitterverspannung und der daraus folgenden modifizierten (magneto)elektrischen Eigenschaften von ferroelektrischen Kondensatoren oder ferroelektrischen Kondensatoren mit magnetischen Elektroden. Als Modellsystem wurde eine Doppelschichtstruktur aus SrRuO₃/BaTiO₃/SrRuO₃/BaTiO₃/SrRuO₃ gewählt. Diese wurde mit Hilfe von Hochdruck-Sputtern auf einem SrTiO₃ Substrat aufgebracht. Die Wahl des Modellsystems liegt in der Tatsache begründet, dass in [95] bereits der Einfluss der Substrat induzierten Verspannung auf die Polarisierung von dünnen (3-180 nm) BaTiO₃ Kondensatoren erforscht wurde, diese Publikation also als Referenz dienen kann.

4.4.1 Experiment

Strontiumtitanat sowie Strontiumruthenat besitzen die kubische Perovskitstruktur mit einer Gitterkonstanten $a_{\text{Sr}}=3,905 \text{ \AA}$. Hingegen besitzt der Bariumtitanatvolumenkristall eine tetragonale Struktur mit den Konstanten $a_{\text{Ba}}=3,975 \text{ \AA}$ und $c_{\text{Ba}}=4,0375 \text{ \AA}$. Wie in [95] erwähnt, führt der Unterschied in den Gitterkonstanten zu einer kompressiven Verspannung der Bariumtitanatschicht, wobei dieser Effekt laut [95] nur bis zu einer Schichtdicke von 60 nm auftritt. Ist die Dicke der Bariumtitanatschicht größer, so werden die Werte des Volumenkrystals angenommen.

Das Ziel der Messungen war es, neben hochaufgelösten HAADF Bildern zur Untersuchung von Struktur und Qualität der Grenzfläche, EELS-Spektren der Ti-L₂₃-Kante aufzunehmen. Gemäß der in Abschnitt 2.2.4 vorgestellten Kristallfeldtheorie ist die Aufspaltung der einzelnen Maxima der Ti-L₂₃-Kante abhängig von der lokalen Umgebung der einzelnen Titanatome und somit sensitiv für die Verspannung. Im kubischen Kristall

sind die den Liganden zugewandten $d_{x^2-y^2}$ - und d_{z^2} -Orbitale entartet und werden zum e_g Energieniveau zusammengefasst. Für eine tetragonale Struktur wird diese Entartung aufgrund der reduzierten Symmetrie aufgehoben.

In [95] wurden die Gitterparameter der verspannten Schicht mit Hilfe der Röntgenstreuung bestimmt, wobei sich $a_{v\ Ba} = 3,9\ \text{\AA}$ und $c_{v\ Ba} = 4,15\ \text{\AA}$ ergaben. Diese im Vergleich zum BaTiO_3 Volumenkristallmaterial stärkere Ausprägung der tetragonalen Struktur führt zu einer wachsenden Energieaufspaltung ΔL_3 und ΔL_2 . Da der Kristall in Richtung der $d_{x^2-y^2}$ -Orbitale komprimiert wird verringert sich der Abstand zwischen Titan- und Sauerstoffatomen für diese Richtungen, was wiederum zu einer Erhöhung des Kristallfeldes führt. Dieses wurde in der Literatur bereits sowohl für Untersuchungen mit Hilfe der Röntgen-Nahkanten-Absorptions-Spektroskopie (engl. XANES) [96; 97; 98; 99] als auch für EELS Untersuchungen [100] berichtet.

Im folgenden wurden deswegen EELS-Spektren von einer verspannten Bariumtitanatschicht geringer Dicke (circa 4 nm) mit jenen vom „Volumenkristall“ (Schichtdicke > 90 nm) verglichen. Beide Schichten befinden sich, getrennt durch eine SrRuO_3 -Schicht, auf der gleichen Probe. Auf diese Weise können die EELS Daten zeitnah mit der gleichen Mikroskop- und Spektrometerjustage erhoben werden, was die Vergleichbarkeit der Daten ermöglicht. Hierbei ist zu beachten, dass die Ausdehnung der Probe in Durchstrahlrichtung des Elektronenstrahls in beiden Fällen nur wenige Nanometer betrug.

Abbildung 4.18(a) zeigt die HAADF-Abbildung einer Bariumtitanatschicht mit einer Dicke von 10 Monolagen. Der Z-abhängige Dunkelfeldkontrast macht einige Stufen an der rechten Grenzfläche deutlich. Im Strontiumruthenat sind jene Atompositionen, welche im SrTiO_3 mit Titan besetzt sind, mit Ruthenium besetzt. Da Ruthenium ($Z=44$) im Vergleich zu Strontium ($Z=39$) eine höhere Ordnungszahl besitzt, entsteht an der Grenzfläche ein Versatz der mit größerer Intensität abgebildeten Atomreihe (Barium bzw. Ruthenium). Da aufgrund der unterschiedlichen Abtastgeschwindigkeiten der beiden Abtastrichtungen den STEM-Bildern grundsätzlich eine gewisse Verzerrung innewohnt ist es wenig erfolgsversprechend anhand dieser Aussagen über etwaige Verspannungen der BaTiO_3 -Schicht treffen zu wollen. Ein HAADF Bild der zum Ver-

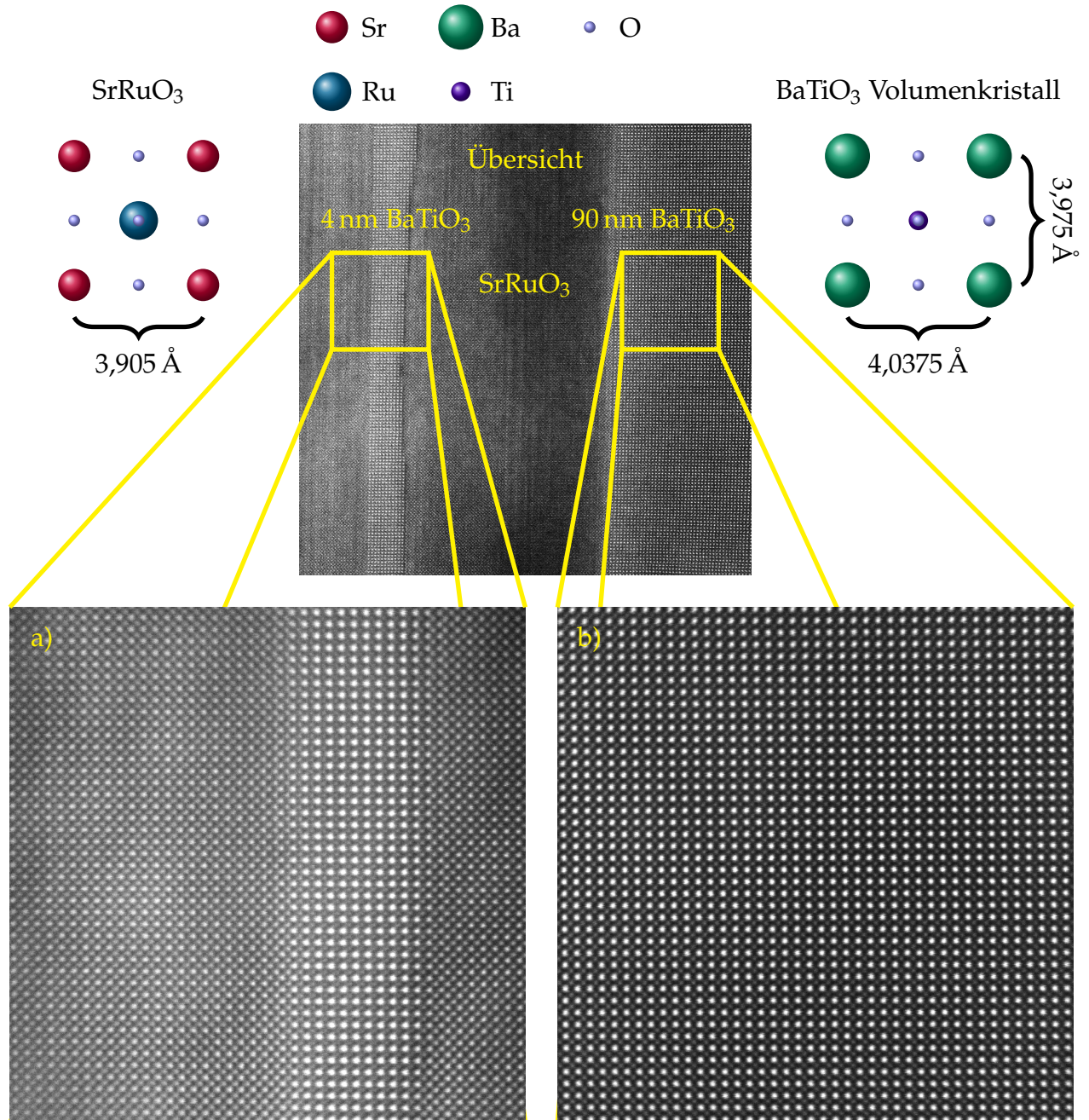


Abbildung 4.18: Übersicht über das SRO/BTO/SRO/BTO/SRO Schichtsystem.

(a) In Strontiumruthenat eingebettete BaTiO₃-Schicht von 10 Monolagen Dicke. An der rechten Grenzfläche werden einige Stufen deutlich.

(b) BaTiO₃ „Volumenkristall“-Schicht der Dicke 90 nm.

gleich der EELS-Spektren herangezogenen 90 nm dicken „Volumenkristall“-Schicht ist in Abb. 4.18(b) zu sehen. Neben geringfügigen Verzerrungen aufgrund von Instabilität während der Messung zeigt das Dunkelfeldbild eine BaTiO₃-Schicht von hoher Qualität. Im beispielhaft ausgewählten Bildausschnitt sind keinerlei Defekte zu beobachten.

Die zu erwartende Änderung der Kristallfeldaufspaltung der L₂- und L₃-Kanten liegt im Bereich kleiner als 100 meV. Aus diesem Grund wurde für die Aufnahme der EELS-Spektren der Monochromator verwendet, wobei eine Energieauflösung von 0,3 eV (Halbwertsbreite des Nullenergieverlustmaximums) eingestellt wurde. Auf das Erreichen der bestmöglichen Energieauflösung wurde bewusst verzichtet, um einen für die anschließende Quantifizierung ausreichend hohen Strahlstrom aufrechtzuerhalten. Für die Akquisition der EELS-Spektren wurde die StripeSTEM-Methode verwendet. Bei einer Schichtdicke von lediglich 4 nm war sicherzustellen, dass die ausgewerteten Spektren tatsächlich der Mitte der zu untersuchenden Bariumtitanatschicht entspringen. Ansonsten können Randeffekte aufgrund des Einflusses der benachbarten SrRuO₃-Schicht nicht ausgeschlossen werden. Zudem steigen die benötigten Belichtungszeiten mit dem Sinken des Strahlstroms aufgrund der Verwendung des Monochromators erheblich. Ohne die StripeSTEM-Methode wäre zum einen nicht sichergestellt, dass der Messort während der Messung konstant bleibt und zum anderen könnten bei punktueller Messung Schädigungen der Probe auftreten. Laut [95] geht Bariumtitanat ab einer Schichtdicke von 60 nm in den Zustand des nicht verspannten Volumenkristalls über. Aus diesem Grund ist es an dieser Stelle möglich, die 90 nm dicke BaTiO₃-Schicht zur Ermittlung der EELS-Spektren des Volumenkristalls heranzuziehen.

Die Verwendung der StripeSTEM-Methode bietet für die Vermessung beider Schichten noch einen weiteren Vorteil. Da zeitaufgelöste Einzelspektren zur Verfügung stehen ist eine nachträgliche Korrektur der Energiedrift möglich. Im Gegensatz zum in [101] erwähnten Verfahren, welches auf Kreuzkorrelation beruht, werden hier Gaußkurven an ein zuvor ausgewähltes Maximum aller Einzelspektren angepasst. Anschließend werden die einzelnen Spektren an dem ausgewählten Maximum ausgerichtet. Dies ist in Abb. 4.19 anhand der Ti-L₂₃-Kante in BaTiO₃ exemplarisch dargestellt. Die Energiedrift von Spektrometer und Hochspannung führt zu einer Verschiebung der einzelnen Spektren des Stapels gegeneinander. Die Summe der Einzelspektren des nicht korrigierten

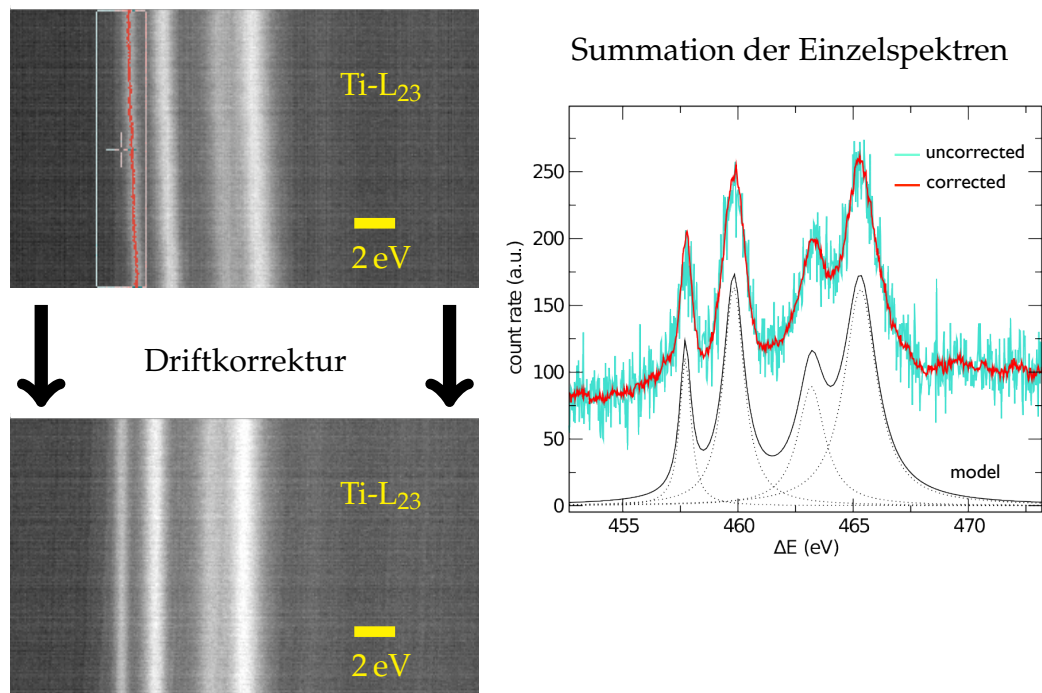


Abbildung 4.19: Korrektur der Energiedrift über Anpassung von Gaußkurven. Dank zeitaufgelöster Einzelspektren kann die im oberen Spektrum stapel aufgetretene Energiedrift nach der Akquisition korrigiert werden, was die Energieauflösung steigert. In diesem Fall ist die Energiedrift sogar nützlich da sie nach der Korrektur zu einer Verschiebung der einzelnen Pixel führt. Auf diese Weise wird eine Mittelung über die Pixel der GIF-Kamera und ihrer unterschiedlichen Verstärkungsfaktoren durchgeführt. Rechts ist die Summe der Einzelspektren dargestellt. Der Vergleich zwischen korrigiertem und nicht korrigiertem Fall zeigt deutlich geringeres Rauschen nach der Korrektur. Entnommen aus [52]

Stapels (Abb. 4.19(rechts)) zeigt daher eine Verbreiterung der einzelnen Maxima. Nach der Korrektur sind die einzelnen Spektren am ersten Maximum ausgerichtet. In diesem Fall ist die Energiedrift sogar nützlich, da sie nach der Korrektur zu einer Verschiebung der einzelnen Pixel führt. Auf diese Weise wird eine Mittelung über die Pixel der GIF-Kamera und ihrer unterschiedlichen Verstärkungsfaktoren durchgeführt. Die Korrektur erhöht somit nicht nur die Energieauflösung sondern führt auch zu einer Reduktion des Rauschens, siehe Abb. 4.19(rechts).

Abbildung 4.20 zeigt zunächst die Ergebnisse der StripeSTEM-Messungen an der ver-spannten BaTiO₃ Dünnschicht (a) und der 90 nm dicken Referenzschicht (b). Aufgrund der durch die Verwendung des Monochromators reduzierten Ortsauflösung zeigen die

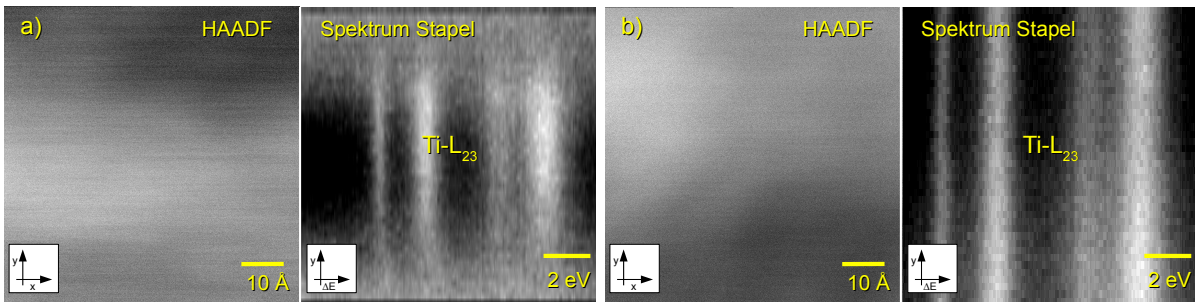


Abbildung 4.20: StripeSTEM Experimente auf BaTiO₃. Die gesamte Belichtungszeit betrug 400 s, die Belichtungszeit eines einzelnen Spektrums war 8 s. Abgetasteter Bereich: 7 nm * 7 nm. Die Dunkelfeldbilder zeigen aufgrund der Verwendung des Monochromators keine Gitterauflösung.

(a) Verspannte BaTiO₃-Schicht der Dicke 4 nm

(b) BaTiO₃ „Volumenkristall“ (Schichtdicke 90 nm)

Dunkelfeldbilder keine Gitterauflösung. Die Spektren Stapel zeigen jeweils die Ti-L₂₃ Energieverlustkante. Im Spektrum Stapel zur Messung der verspannten BaTiO₃-Schicht sind die Grenzen der Schicht anhand der im Strontiumruthenat verschwindenden Ti-L₂₃-Kante sichtbar. Um Randeffekte auszuschließen wurden für die folgende Analyse lediglich die Spektren aus dem Zentrum der BaTiO₃-Schicht verwendet.

Die EELS-Spektren in Abb. 4.21 zeigen die Ti-L₂₃-Kante der beiden Schichten im Vergleich. Zunächst ist für das Spektrum der Dünnschicht lediglich eine vergrößerte Aufspaltung der L₃-Kante erkennbar. Da die erwartete Änderung der Kristallfeldaufspaltung der L₂- und L₃-Kanten im Bereich kleiner 0,1 eV liegt, ist die direkte Sichtbarkeit allerdings auch eingeschränkt. Zur Quantifizierung wurden deshalb Gaußkurven an die einzelnen Maxima angepasst. Die ermittelten Werte für die Aufspaltung des Kristallfelds finden sich in Tabelle 4.3. Die Aufspaltung des Kristallfelds wächst der Theorie folgend mit der Verspannung der Schicht. Dieses wurde auch in der Dissertation von Zhang [100] berichtet.

	ΔL_3 / eV	ΔL_2 / eV
4 nm BaTiO ₃	$2,112 \pm 0,017$	$2,154 \pm 0,022$
BaTiO ₃ Volumenkristall	$2,069 \pm 0,017$	$2,086 \pm 0,021$
Differenz	$0,043 \pm 0,024$	$0,068 \pm 0,03$

Tabelle 4.3: Aufspaltung des Kristallfelds nach der Anpassung von Gaußkurven an die einzelnen Maxima aus Abb. 4.21, sowie die Differenz der Kristallfeldaufspaltung aufgrund der Verspannung der Dünnschicht. Bei den angegebenen Fehlern handelt es sich jeweils um die 2 σ Umgebung

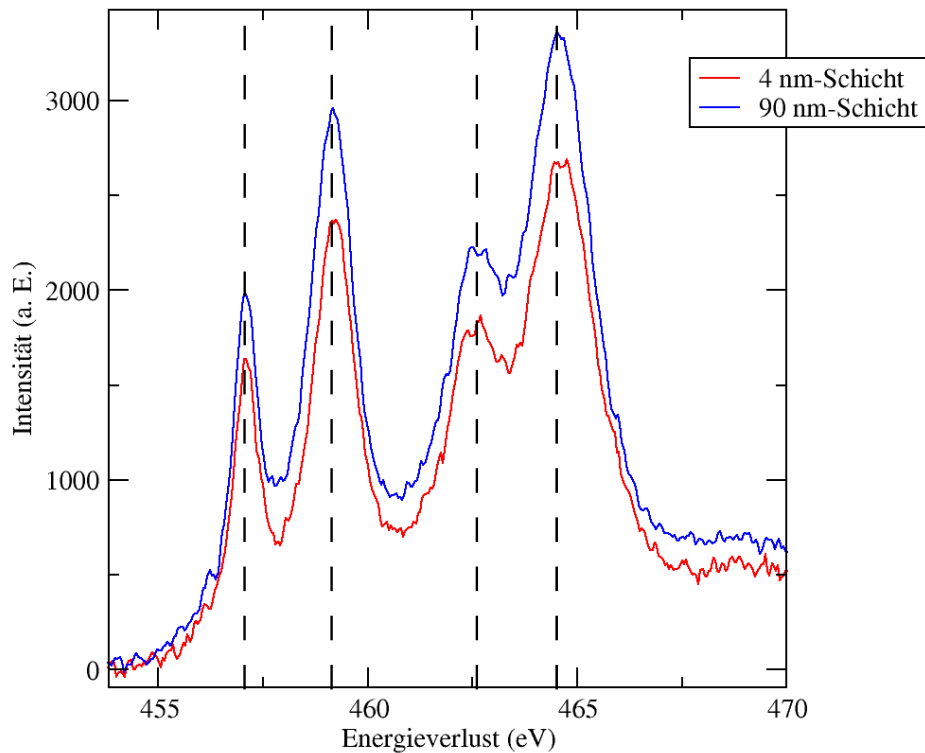


Abbildung 4.21: Energieverlustspektren der beiden Schichten im Vergleich (Ti-L₂₃-Kante). Die Kurven zeigen jeweils die Mittelung aus 10 Spektren, wobei die Belichtungszeit eines einzelnen Spektrums 8 Sekunden betrug.

4.4.2 Diskussion

Die hier durchgeführten Untersuchungen bestätigen die Kristallfeldtheorie (siehe 2.2.4), zudem belegen sie die Einsatzmöglichkeiten der StripeSTEM-Methode abseits von Fragestellungen zur orts aufgelösten Elementkonzentration. Auch im hier vorliegenden Fall der Feinstrukturcharakterisierung einer wenige Monolagen dicken Schicht erwies sie sich als nützlich, um Sicherheit über den Messort zu erlangen sowie Probenschäden zu vermeiden. Darüber hinaus zeigt sich die extrem hohe Empfindlichkeit des Systems unter Einsatz des Monochromators. Um eine Messgenauigkeit von 50 meV zu erzielen

sind Korrekturen der Energiedrift von Hochspannung und Spektrometer erforderlich, was die StripeSTEM-Methode durch zeitaufgelöste Einzelspektren ermöglicht. Hierbei stellt die Schwankung der Hochspannung von circa 30 meV (0,1 ppm) eine Grenze dar.

Nach [95] lauten die Gitterparameter für die verspannte Schicht $a_v Ba = 3,9 \text{ \AA}$ und $c_v Ba = 4,15 \text{ \AA}$. Im Vergleich zum Volumenkristall verringert sich der Abstand zwischen Sauerstoff- und Titanatomen in a-Richtung somit um 3,75 pm, wohingegen er sich in c-Richtung um 6,25 pm vergrößert. Die mit der Verspannung einhergehende experimentell ermittelte Veränderung der Kristallfeldaufspaltung betrug 43 meV für die L_3 Kante und 68 meV für die L_2 Kante. Es ist somit möglich, unter Verwendung der Elektronenenergieverlustspektroskopie strukturelle Änderungen des Probenmaterials im Bereich von 4-6 pm aufzulösen, womit sie vergleichbar performant ist wie die hochauflösende Transmissionselektronenmikroskopie [17]. Der Vorteil der Spektroskopie liegt in der Möglichkeit im Vergleich zur HRTEM dickere Proben durchstrahlen zu können, um auf diese Weise die Relaxation dünner Schichten zu umgehen. Ein Nachteil ist jedoch die fehlende Richtungsauflösung. Nichtsdestotrotz bietet sich die hochauflösende Elektronenenergieverlustspektroskopie als komplementäre Methode zur HRTEM für die Untersuchung der Effekte von lokalen Koordinationsverzerrungen an.

4.5 Chemische Analyse von Stapelfehlerebenen in SrTiO_3

Die Leistungsfähigkeit von mikroelektronischen Bauelementen wird in der Regel stark von den physikalischen Eigenschaften von Defekten beeinflusst. Neben einer Beeinträchtigung der Leistungsfähigkeit gibt es auch Ansätze, Defekte gezielt als aktives Element einzusetzen. So entstand die Idee, Speicherbausteine auf der Basis von Materialien, deren elektrischer Widerstand aufgrund von Versetzungen durch externe Einflüsse reversibel veränderbar ist, zu realisieren [102; 103; 104; 105]. Strontiumtitanat ist ein vielversprechendes Material für dieses Vorhaben, da zum einen qualitativ hochwertige Einkristalle verfügbar sind und zum anderen die Möglichkeit besteht, elektrisch schaltbare Versetzungen durch thermische und chemische Behandlung zu induzieren [106]. Hierzu wird zunächst durch chemisches Ätzen oder thermische Behandlung in reduzierender Umgebung die Stöchiometrie in der Nähe der Oberfläche verändert. Ein thermischer Ausheilungsprozess im Vakuum führt anschließend zur Bildung von Versetzungen. Diese Versetzungen spalten unter der Behandlung in Partialversetzungen unter Einschluss von Stapelfehlern auf. Im vorliegenden Fall handelt es sich um einen Stapelfehler im SrTiO_3 wobei es galt, die vom Volumenkristall abweichende Koordination aufzuklären. So gestattet die auf einzelne Atomlagen aufgelöste Analyse eine Unterscheidung zwischen Stapelfehlern, die aus doppelten Titansauerstoffebenen oder Strontiumsauerstoffebenen aufgebaut sind oder aus Mischzusammensetzungen bestehen.

4.5.1 Experiment

Abbildung 4.22(a) stellt eine TEM-Aufnahme der Probe zur Orientierung dar. Die Defekte werden von Verzerrungen des Kristallgitters umgeben, was sich im TEM-Bild als lokale Variation des Kontrasts ausdrückt (siehe Rahmen in Abb. 4.22(a)). Eine vergrößerte HAADF-Abbildung des Defektes ist in Abb. 4.22(b) zu sehen. Bedingt durch die Abhängigkeit der Bildintensität von der Ordnungszahl Z der abgebildeten Atome

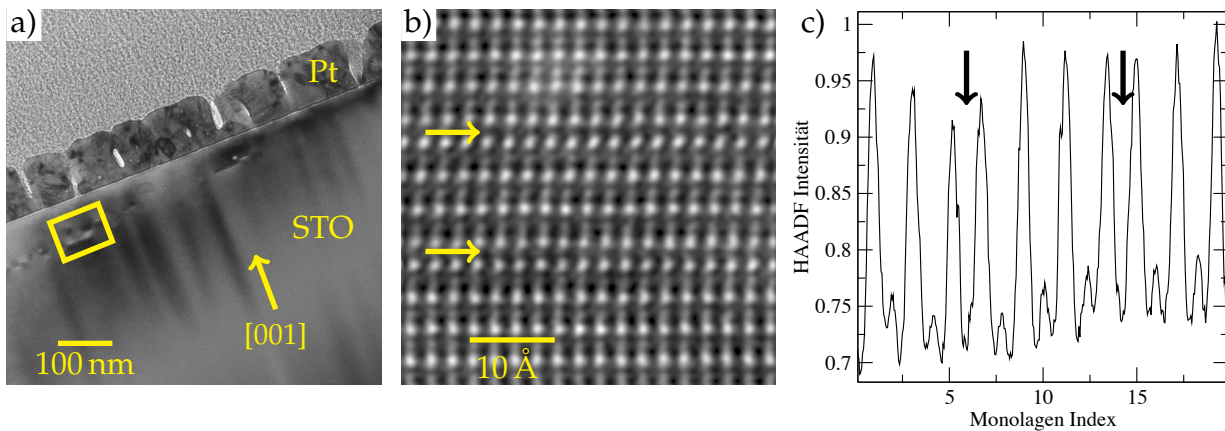


Abbildung 4.22: (a) TEM-Übersichtsbild der untersuchten STO-Probe, wobei die Durchstrahlrichtung der [110]-Orientierung entspricht. Eine aus Platin bestehende Schutzschicht (Pt) wurde im Rahmen der Präparation aufgetragen. Die im HAADF-Bild (b) vergrößert dargestellten Stapelfehler sind mit einem Rahmen versehen. (c) Profil der Bildintensität des HAADF-Bildes. Die Intensität der den Stapelfehlern zuzuordnenden Atomlagen variiert deutlich.

sind die abwechselnden SrO - und TiO_2 -Lagen deutlich zu erkennen. In Abb. 4.22(b) sind zwei Stapelfehler zu erkennen (Pfeilmarkierungen). Die Habitusebene der Stapelfehler entspricht der [001]-Orientierung des SrTiO_3 -Kristalls. Die HAADF-Abbildung deutet zunächst darauf hin, dass es sich bei den Stapelfehlern um doppelte Lagen von Strontiumatomen handelt. Zur genaueren Analyse wurde in Abb. 4.22(c) das Intensitätsprofil der HAADF-Abbildung gebildet. Die abwechselnden SrO - und TiO_2 -Lagen sind hier deutlich zu erkennen, wobei die jeweils mit Pfeilen markierten Doppellagen, welche den Stapelfehlern zuzuordnen sind, in ihrer Intensität deutlich variieren. Ob es sich an dieser Stelle um Kontrastvariationen, verursacht durch Verzerrung des Kristallgitters, oder aber um eine Durchmischung der verschiedenen Atomsorten im Stapelfehler handelt ist allein auf der Basis des HAADF-Bildes nicht zu ermitteln. Aus diesem Grund wurde die weitere Untersuchung mit Hilfe der *StripeSTEM*-Methode durchgeführt. Diese ermöglicht es, Fehlinterpretationen der Elementkonzentrationen allein auf der Grundlage des HAADF-Bildes durch die ergänzende Quantifizierung anhand der simultan aufgezeichneten EELS-Spektren zu vermeiden.

In Abb. 4.23(a) und (b) sind die Ergebnisse der *StripeSTEM* Messung zu sehen. Die beiden Stapelfehler sind wiederum mit Pfeilen markiert. Der Spektrum-Stapel in Abb. 4.23(b) beinhaltet die Energieverlustkanten Ti-L_{23} und O-K und zeigt bereits

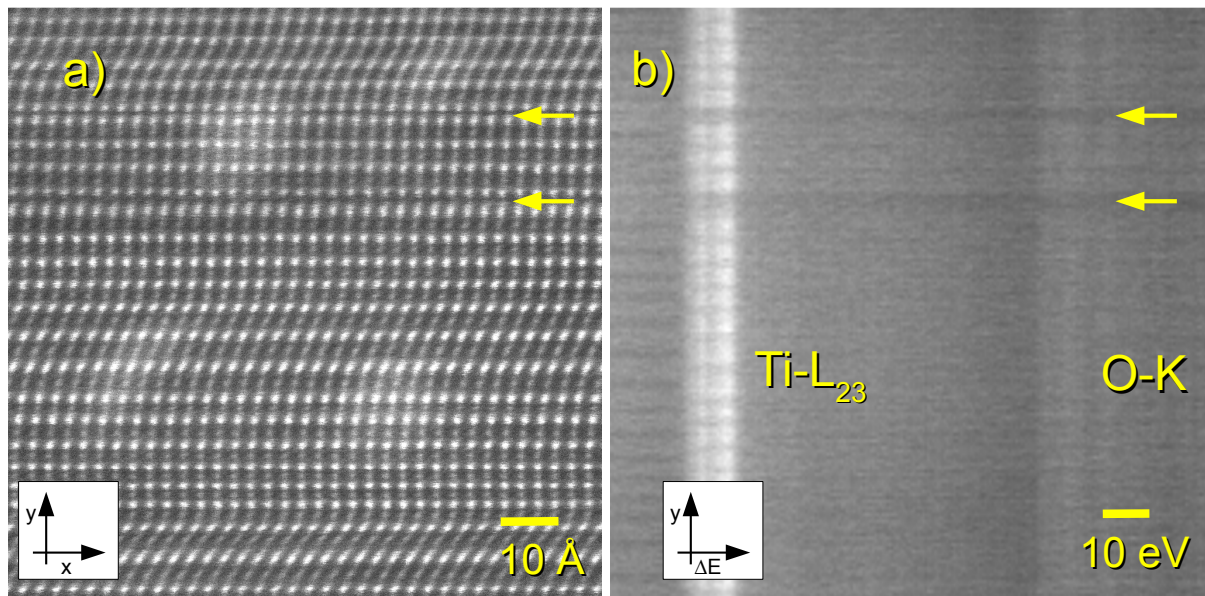


Abbildung 4.23: StripeSTEM-Untersuchung eines Stapelfehlers im SrTiO_3 in der $[110]$ -Orientierung. (a) HAADF-Bild der Probe. (b) Der zugehörige Spektrum-Stapel mit den Energieverlustkanten Ti-L_{23} und O-K . Die Stapelfehler sind jeweils mit Pfeilen markiert.

eine deutliche Abnahme des Ti-L_{23} -Signals im Bereich der Stapelfehler. Zur quantitativen Analyse wurden die Signale der einzelnen Energieverlustkanten nach Abzug des Untergrundsignals über ein Energiefenster von 10 eV integriert. Abbildung 4.24 stellt das Ergebnis der Analyse in Überlagerung mit dem um 90° gedrehten HAADF-Bild dar, wobei zur Verbesserung der Darstellung lediglich ein Ausschnitt der gesamten Messdaten zu sehen ist. Die Oszillationen des Ti-L_{23} -Signals folgen den wechselnden TiO_2 - und SrO -Lagen. Im Bereich der Stapelfehler fällt das Ti-L_{23} -Signal auf 43 % des Signals einer Titanlage ab. Wie sich bereits in den vorangegangenen Untersuchungen herausstellte ist der ermittelte prozentuale Anteil aufgrund der Verbreiterung des EELS-Signals nicht direkt mit der Elementkonzentration gleichzusetzen. Im Folgenden werden daher verschiedene Herangehensweisen genutzt, die tatsächliche Titankonzentration im Stapelfehler unter Einbeziehung des lokalen Ursprungs des EELS-Signals zu ermitteln.

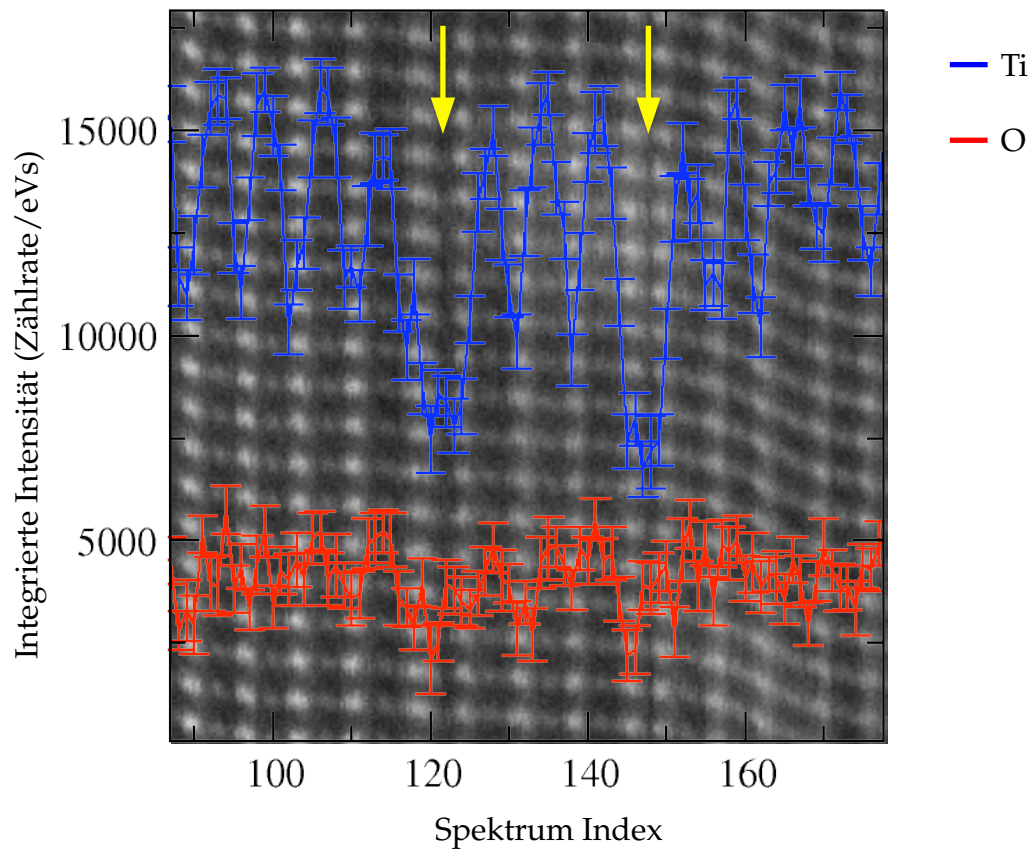


Abbildung 4.24: Integrierte EELS-Intensitäten für die Ti-L₂₃- und O-K-Kante nach Abzug des Untergrundsignals in Überlagerung mit dem HAADF-Bild. Die Stapelfehler sind mit Pfeilen markiert. Im Bereich der Stapelfehler fällt das Ti-L₂₃-Signal auf 43 % des Signals einer Titanlage ab.

4.5.2 Simulation

An dieser Stelle wird zunächst ein gegenüber der Multislice-Simulation stark vereinfachtes Modell betrachtet. Nimmt man an, dass die Maxima des Ti-L₂₃-Signals einen gaußförmigen Verlauf mit einer Halbwertsbreite von 3 Å besitzen, so sollte es möglich sein, den Verlauf des Ti-L₂₃-Signals im Bereich des Stapelfehlers durch eine Summe von Gaußkurven an den jeweiligen Titanlagen anzunähern. Der Vergleich zwischen experimentellen Daten und der Summation der Gaußkurven ist in Abb. 4.25 zu sehen. Die Summe der Gaußkurven stimmt in den Bereichen abseits der Stapelfehler mit den experimentellen Daten überein. Im Bereich der Stapelfehler ergibt sich jedoch aus der Summation ein Ti-L₂₃-Signal welches im Vergleich zum Signal einer TiO₂-Ebene circa

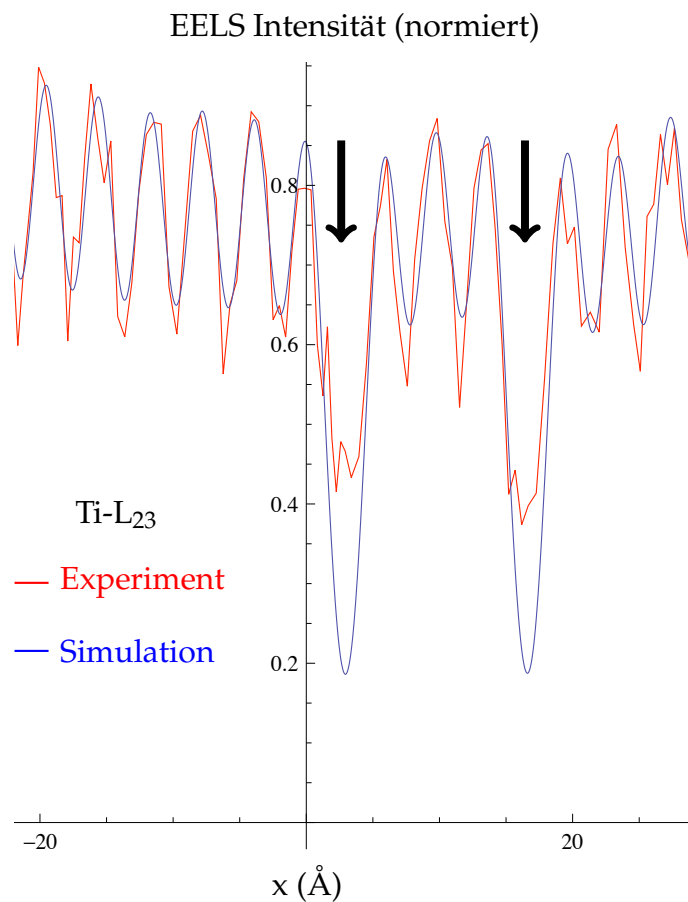


Abbildung 4.25: Chemisches Profil von Titan über den Stapelfehler (rot), modelliert durch Summation gaußförmiger Maxima (blau). Die Halbwertsbreite der angepassten Gaußkurven beträgt 3 Å. Für den Bereich abseits der Stapelfehler ergibt sich Übereinstimmung zwischen Experiment und Summation. Im Bereich der Stapelfehler liefert die Summation der Gaußkurven jedoch ein deutlich zu geringes Ti-L₂₃-Signal.

20 % beträgt. Dieser Wert weicht deutlich vom experimentell ermittelten Wert von 43 % ab. Offenkundig liegen zwei Möglichkeiten vor. Entweder enthält auch der Stapelfehler einen Anteil von Titanatomen, oder aber das Modell der Gaußkurven ist zu stark vereinfacht.

Zur Klärung wurden Multislice-Simulationen gemäß Abschnitt 3.2.4 durchgeführt. Hierfür wurde angenommen, dass der Stapelfehler aus zwei Strontiumlagen besteht, welche keinerlei Titanatome enthalten. Die simulierte Probendicke betrug 11 nm. Abbildung 4.26 zeigt den derart simulierten Verlauf des Ti-L₂₃-Signals für ein Linienprofil über

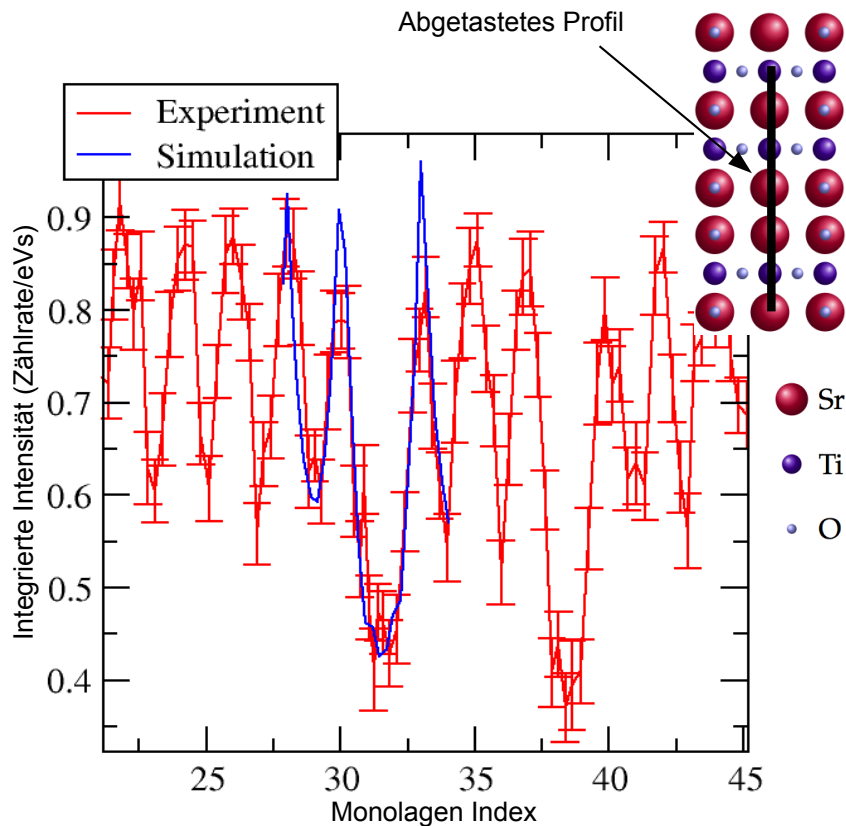


Abbildung 4.26: Mit Hilfe des Multislice-Algorithmus simuliertes Linienprofil des Titan-Energieverlustsignals über dem Stapelfehler. Gezeigt ist das simulierte Energieverlustsignal in Überlagerung mit den experimentellen Daten. Beide Datensätze wurden auf das jeweilige Maximum normiert. Im Gegensatz zur Summe aus Gaußkurven in Abb. 4.25 wird der Verlauf des experimentellen Signals korrekt wiedergegeben. Abweichungen ergeben sich für die beiden dem Stapelfehler nächstgelegenen TiO_2 -Lagen. Hier ist das experimentell ermittelte Ti-L_{23} -Signal geringer als in der Simulation.

den Stapelfehler im Vergleich mit den experimentellen Daten. Die Berücksichtigung der dynamischen Dispersion der Elektronenprobe führt nun zu einer guten Übereinstimmung zwischen experimentellen und berechneten Daten. Die Senken des Ti-L_{23} -Signals werden sowohl für den Bereich abseits des Stapelfehlers als auch für den Stapelfehler selbst richtig wiedergegeben. Abweichungen ergeben sich für die beiden dem Stapelfehler nächstgelegenen TiO_2 -Lagen. Hier ist das experimentell ermittelte Ti-L_{23} -Signal geringer als in der Simulation.

4.5.3 Diskussion

Die Frage nach der Titankonzentration im betrachteten Stapelfehler kann anhand der kombinierten Ergebnisse aus Experiment und Simulation beantwortet werden. Aus der Übereinstimmung zwischen Multislice-Simulation und experimentellen Daten kann zweifelsfrei gefolgert werden, dass der Stapelfehler keine Titanatome enthält. Dennoch wird sowohl im Experiment als auch in der Simulation für den Bereich des Stapelfehlers eine Intensität des Ti-L₂₃-Signals von circa 43 % im Vergleich zu einer TiO₂-Lage ermittelt. Dies resultiert jedoch, wie die Simulation gezeigt hat, aus der Kombination der Breite des inelastischen Wechselwirkungspotentials und der dynamischen Dispersion der Elektronensonde in der Probe und nicht aus Titanatomen im Stapelfehler.

Zudem zeigt sich, dass der vergleichsweise hohe Rechenaufwand der Multislice-Simulation gerechtfertigt ist, da die erheblich einfachere Näherung der summierten Gaußkurven im vorliegenden Fall zu Fehlinterpretationen geführt hätte. Die summierten Gaußkurven prognostizieren im Bereich der Stapelfehler ein deutlich geringeres EELS-Signal als das Experiment. Daher folgt der nahe liegende Schluss, der Stapelfehler würde eine von Null verschiedene Konzentration von Titanatomen besitzen. Diese Annahme ist jedoch falsch, wie die Multislice-Simulationen bewiesen haben. Dies bedeutet im besonderen, dass eine Interpretation der Schärfe von Grenzflächen basierend auf der modellfreien Analyse der experimentellen Daten (siehe etwa [13; 11]) zu einer Fehlinterpretation führen kann. Die gewonnenen Erkenntnisse bestätigen die Folgerungen aus Kapitel 4.1.3: Eine Bewertung der Kontraste aus Energieverlustsignalen ist nicht trivial. Es ist vielmehr notwendig, adäquate Simulationen durchzuführen um verlässliche Aussagen über die tatsächliche Elementkonzentration auf atomarer Ebene treffen zu können.

5 Zusammenfassung

Durch die im Rahmen dieser Arbeit entwickelte *StripeSTEM*-Methode wurde der Zugang zur Erforschung von mikroskopischen Defekten und Grenzflächen sowie für im Hinblick auf die deponierte Elektronendosis empfindliche Materialien mit Hilfe der Elektronenenergieverlustspektroskopie ermöglicht. Bestehende Methoden zur orts aufgelösten Spektroskopie können die Kontrolle über den tatsächlichen Messort nicht oder nur über enorme Anforderungen an die Stabilität des Mikroskopes sicherstellen. Eine mögliche Fehlinterpretation von Messergebnissen aufgrund von Strahlenschädigung stellt eine weitere Herausforderung bestehender Methoden dar. Beides ist mittels der *StripeSTEM*-Methode in zuvor nicht zugänglichem Maße realisierbar geworden.

Die experimentelle Grenze der neuen Methode konnte bei der Untersuchung einer mit Indium dotierten Zinkoxidprobe bestimmt werden, wobei eine experimentelle Halbwertsbreite des Indiumenergieverlustsignals von 2,5-3,0 Å ermittelt wurde. Mit Hilfe von Multislice-Rechnungen konnte gezeigt werden, dass die Lokalisierung des EELS-Signals neben der Beschränkung durch die räumliche Ausdehnung des inelastischen Wirkungsquerschnittes auch durch die Aufweitung der Elektronensonde in Folge elastischer Streuprozesse begrenzt ist. Desweiteren zeigten die Rechnungen die Abhängigkeit der Intensität des Energieverlustsignals von dem mehr oder weniger stark ausgeprägten Gitterführungseffekt der unterschiedlichen Atomsäulen. Dieser Sachverhalt bedingt die Notwendigkeit von begleitenden Rechnungen bei der Auswertung experimenteller EELS-Daten, da nur auf diese Weise Aussagen über die tatsächliche Elementverteilung auf atomarer Ebene getroffen werden können.

Neben dem signifikanten Beitrag zur Methodenentwicklung wurden konkrete physikalische Fragestellungen zu unterschiedlichen Materialien beantwortet.

Um einer möglichen Fehlinterpretation der Ti-L₂₃-Feinstruktur bei der Untersuchung der Grenzschrift zwischen Lanthanaluminat und Strontiumtitanat [78; 79] vorzubeugen wurden zunächst Experimente zur Strahlenschädigung anhand des beispielhaft ausgewählten Materials Strontiumtitanat durchgeführt. Die zerstörungsfreie Charakterisierung der Ti-L₂₃-Feinstruktur an der Grenzfläche zeigte keine Änderung der Titanvalenz, welche auf Sauerstoffleerstellen oder elektronische Rekonstruktion hätte schließen lassen. Es wurde vielmehr eine Kationensubstitution entdeckt, welche einen graduellen Übergang zwischen den verschiedenen Materialien zur Folge hat.

Die Untersuchung verspannter Bariumtitanatschichten wie sie z. B. in ferroelektrischen Kondensatoren Verwendung finden zeigte, dass die Elektronenenergieverlustspektroskopie in der Lage ist, strukturelle Änderungen des Probenmaterials im Bereich von 4-6 pm aufzulösen, womit sie vergleichbar performant ist wie die hochauflösende Transmissionselektronenmikroskopie [17]. Der Vorteil der Spektroskopie liegt in der Möglichkeit im Vergleich zur HRTEM dickere Proben durchstrahlen zu können, um auf diese Weise die Relaxation dünner Schichten zu umgehen.

In der abschließenden Anwendung wurde die Stöchiometrie eines Stapelfehlers in SrTiO₃ untersucht. Hierbei zeigt sich erneut Notwendigkeit begleitender Rechnungen. Der untersuchte Stapelfehler stellte sich als doppelte Strontiumlage heraus. Innerhalb des Stapelfehlers war kein Titan feststellbar.

Anknüpfungsmöglichkeiten für zukünftige Arbeiten finden sich beispielsweise in dem untersuchten Stapelfehler in SrTiO₃. Dort stellt sich die interessante Frage wie sich der Stapelfehler in die weiteren Dimensionen fortsetzt. Es bietet sich also eine Untersuchung weiterer kristallographischer Orientierungen an. Desweiteren zeigte die Anwendung der *StripeSTEM*-Methode auf Wolfram-Schwefel-Nanoröhrchen in [107] vielversprechende Resultate. Aufgrund der Sensitivität der Nanoröhrchen im Bezug auf die Strahlenschädigung bietet sich die *StripeSTEM*-Methode zur Untersuchung verschiedenster Fragestellungen auch in ähnlichen Systemen an.

Literaturverzeichnis

- [1] D. A. Muller, T. Sorsch, S. Moccio, F. H. Baumann, K. Evans-Lutterodt, and G. Timp. The electronic structure at the atomic scale of ultrathin gate oxides. *Nature*, 399:758, 1999.
- [2] P. E. Batson. Atomic and electronic structure of a dissociated 60° misfit dislocation in $\text{Ge}_x\text{Si}_{(1-x)}$. *Physical Review Letters*, 83:4409, 1999.
- [3] N. D. Browning, D. J. Wallis, P. D. Nellist, and S. J. Pennycook. EELS in the STEM: Determination of materials properties on the atomic scale. *Micron*, 28:333, 1997.
- [4] M. Kociak, L. Henrard, O. Stephan, K. Suenaga, and C. Colliex. Plasmons in layered nanospheres and nanotubes investigated by spatially resolved electron energy-loss spectroscopy. *Physical Review B*, 61:13936, 2000.
- [5] M. Varela, S. D. Findlay, A. R. Lupini, H. M. Christen, A. Y. Borisevich, N. Dellby, O. L. Krivanek, P. D. Nellist, M. P. Oxley, L. J. Allen, et al. Spectroscopic imaging of single atoms within a bulk solid. *Physical Review Letters*, 92:95502, 2004.
- [6] P. E. Batson. Simultaneous STEM imaging and electron energy-loss spectroscopy with atomic-column sensitivity. *Nature*, 366:727, 1993.
- [7] H. Müller, S. Uhlemann, P. Hartel, and M. Haider. Advancing the hexapole Cs-corrector for the scanning transmission electron microscope. *Microscopy and Microanalysis*, 12:442, 2006.

- [8] M. Haider, S. Uhlemann, and J. Zach. Upper limits for the residual aberrations of a high-resolution aberration-corrected STEM. *Ultramicroscopy*, 81:163, 2000.
- [9] M. Bosman, V. J. Keast, J. L. Garcia-Munoz, A. J. D'Alfonso, S. D. Findlay, and L. J. Allen. Two-dimensional mapping of chemical information at atomic resolution. *Physical Review Letters*, 99:86102, 2007.
- [10] K. Kimoto, T. Asaka, T. Nagai, M. Saito, Y. Matsui, and K. Ishizuka. Element-selective imaging of atomic columns in a crystal using STEM and EELS. *Nature*, 450:702, 2007.
- [11] L. Fitting Kourkoutis, M. Murfitt, J. H. Song, H. Y. Hwang, J. Silcox, N. Dellby, O. L. Krivanek, and D. A. Muller. Atomic scale chemical imaging of composition and bonding by aberration-corrected microscope. *Science*, 319:1073, 2008.
- [12] P. Wang, A. L. Bleloch, L. Yan, H. J. Niu, P. R. Chalker, M. J. Rosseinsky, and P. J. Goodhew. Aberration corrected STEM of defects in epitaxial $n=4$ Ruddlesden-Popper phase $\text{Ca}_n\text{Mn}_n\text{O}_{3n}$. *Journal of Physics: Conference Series*, 126:012050, 2008.
- [13] N. Nakagawa, H. Y. Hwang, and D. A. Muller. Why some interfaces cannot be sharp. *Nature Materials*, 5:204, 2006.
- [14] M. Heidelmann, J. Barthel, and L. Houben. StripeSTEM, a technique for the isochronous acquisition of high angle annular dark-field images and monolayer resolved electron energy loss spectra. *Ultramicroscopy*, 109:1447, 2009.
- [15] A. Genc, S. Rajagopalan, G. Thompson, R. Banerjee, C. Kiely, D. McComb, and H. Fraser. Limits to high spatial resolution of EDS and EELS in an aberration-corrected (S)TEM. *Konferenzbeitrag Femms 2009, Nagasaki, Japan*.
- [16] M. Knoll and E. Ruska. Das Elektronenmikroskop. *Zeitschrift für Physik*, 78:318, 1932.

- [17] K. Urban. Studying atomic structures by aberration-corrected transmission electron microscopy. *Science*, 321:506, 2008.
- [18] D. B. Williams and C. B. Carter. *Transmission electron microscopy: A textbook for materials science*. Plenum Publishing Corporation, 1996.
- [19] J. C. H. Spence. *High-resolution electron microscopy*. Oxford University Press, USA, 2003.
- [20] M. von Ardenne. Das Elektronen-Rastermikroskop. *Zeitschrift für Physik*, 109:553, 1938.
- [21] P. Hartel, H. Rose, and C. Dinges. Conditions and reasons for incoherent imaging in STEM. *Ultramicroscopy*, 63:93, 1996.
- [22] M. Lentzen. Progress in aberration-corrected high-resolution transmission electron microscopy using hardware aberration correction. *Microscopy and Microanalysis*, 12:191, 2006.
- [23] O. Scherzer. Über einige Fehler von Elektronenlinsen. *Optik*, 101:593, 1936.
- [24] M. Haider, S. Uhlemann, E. Schwan, H. Rose, B. Kabius, and K. Urban. Electron microscopy image enhanced. *Nature*, 392:768, 1998.
- [25] H. Rose. Outline of a spherically corrected semiaplanatic medium-voltage transmission electron microscope. *Optik*, 85:19, 1990.
- [26] M. Haider, G. Braunshausen, and E. Schwan. Correction of the spherical aberration of a 200 kV TEM by means of a hexapole-corrector. *Optik*, 99:167, 1995.
- [27] H. Rose. Optics of high-performance electron microscopes. *Science and Technology of Advanced Materials*, 9:014107, 2008.
- [28] M. Lentzen. *38th IFF spring school 2007: Probing the nanoworld*. Forschungszentrum Jülich GmbH, 2007.

- [29] J. M. Cowley and A. F. Moodie. The scattering of electrons by atoms and crystals. I. A new theoretical approach. *Acta Crystallographica*, 10:609, 1957.
- [30] H. A. Bethe. Theory of diffraction of electrons by crystals. *Annalen der Physik*, 87:55, 1928.
- [31] P. D. Nellist and S. J. Pennycook. Incoherent imaging using dynamically scattered coherent electrons. *Ultramicroscopy*, 78:111, 1999.
- [32] P. Goodman and A. F. Moodie. Numerical evaluations of N-beam wave functions in electron scattering by the multi-slice method. *Acta Crystallographica*, 30:280, 1974.
- [33] Z.L. Wang. *Elastic and inelastic scattering in electron diffraction and imaging*. Plenum Publishing Corporation, 1995.
- [34] C. R. Hall and P. B. Hirsch. Effect of thermal diffuse scattering on propagation of high energy electrons through crystals. *Proceedings of the Royal Society of London*, 286:158, 1965.
- [35] K. Ishizuka. A practical approach for STEM image simulation based on the FFT multislice method. *Ultramicroscopy*, 90:71, 2002.
- [36] C. Dinges, A. Berger, and H. Rose. Simulation of TEM images considering phonon and electronic excitations. *Ultramicroscopy*, 60:49, 1995.
- [37] M. D. Croitoru, D. Van Dyck, S. Van Aert, S. Bals, and J. Verbeeck. An efficient way of including thermal diffuse scattering in simulation of scanning transmission electron microscopic images. *Ultramicroscopy*, 106:933, 2006.
- [38] P. B. Hirsch, A. Howie, R. B. Nicholson, D. W. Pashley, M. J. Whelan, and L. Marton. Electron microscopy of thin crystals. *Physics Today*, 19:93, 1966.
- [39] R. F. Loane, P. Xu, and J. Silcox. Thermal vibrations in convergent-beam electron diffraction. *Acta Crystallographica*, 47:267, 1991.

- [40] Muller D. A., B. Edwards, E. J. Kirkland, and J. Silcox. Detailed calculations of thermal diffuse scattering. *Microscopy and Microanalysis*, 3:1153, 1997.
- [41] E. Rudberg. Characteristic energy losses of electrons scattered from incandescent solids. *Proceedings of the Royal Society of London*, 127:111, 1930.
- [42] J. Hillier and R. F. Baker. Microanalysis by means of electrons. *Journal of Applied Physics*, 15:663, 2004.
- [43] R. F. Egerton. *Electron energy-loss spectroscopy in the electron microscope*. Springer, 1996.
- [44] D. A. Muller and J. Silcox. Delocalization in inelastic scattering. *Ultramicroscopy*, 59:195, 1995.
- [45] H. Kohl and H. Rose. Element-selective imaging of atomic columns in a crystal using STEM and EELS. *Advances in Imaging and Electron Physics*, 65:173, 1985.
- [46] R. D. Leapman and L. A. Grunes. Anomalous L_{23} -white-line ratios in the 3d transition metals. *Physical Review Letters*, 45:397, 1980.
- [47] J. Sugar. Interpretation of photoabsorption in the vicinity of the 3d edges in La, Er, and Tm. *Physical Review A*, 6:1764, 1972.
- [48] M. Mee. Hochaufgelöste Elektronenenergieverlustspektroskopie an Korngrenzen im Bariumtitanat. *Diplomarbeit, Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule Aachen*, 2009.
- [49] K. Tsuno and J. Rouse. Simulation of electron trajectories of Wien filter for high-resolution EELS installed in TEM. *Journal of Electron Microscopy*, 45:417, 1996.
- [50] P. C. Tiemeijer. Operation modes of a TEM monochromator. In *Electron microscopy and analysis 1999: proceedings of the Institute of Physics Electron Microscopy and Analysis Group conference, University of Sheffield, 24-27 August 1999*, page 191. Taylor & Francis, 1999.

- [51] H. W. Mook and P. Kruit. Construction and characterization of the fringe field monochromator for a field emission gun. *Ultramicroscopy*, 81:129, 2000.
- [52] L. Houben. UK SuperSTEM summer school. 2008.
- [53] N. D. Browning, M. F. Chisholm, and S. J. Pennycook. Atomic-resolution chemical analysis using a scanning transmission electron microscope. *Nature*, 366:143, 1993.
- [54] C. Jeanguillaume and C. Coliex. Spectrum-Image: The next step in EELS digital acquisition and processing. *Ultramicroscopy*, 28:252, 1989.
- [55] J. A. Hunt and D. B. Williams. Electron energy-loss spectrum-imaging. *Ultramicroscopy*, 38:47, 1991.
- [56] K. van Benthem, A. R. Lupini, M. Kim, H. S. Baik, S. J. Doh, J. H. Lee, M. P. Oxley, S. D. Findlay, L. J. Allen, J. T. Luck, et al. Three-dimensional imaging of individual hafnium atoms inside a semiconductor device. *Applied Physics Letters*, 87:034104, 2005.
- [57] E. C. Cosgriff, M. P. Oxley, L. J. Allen, and S. J. Pennycook. The spatial resolution of core-loss imaging in the STEM. *Journal of Physics: Conference Series*, 26:13, 2006.
- [58] *iMtools* ist verfügbar unter www.er-c.org.
- [59] J. C. Crocker and D. G. Grier. Methods of digital video microscopy for colloidal studies. *Journal of Colloid and Interface Science*, 179:298, 1996.
- [60] M. Svete, W. Mader, L. Houben, and K. Tillmann. Imaging light atoms at sub-Ångström resolution in an image side CS-corrected electron microscope FEI Titan 80-300. *Microscopy and Microanalysis*, 13:30, 2007.
- [61] P. J. Goodhew, F. J. Humphreys, and R. Beanland. *Electron microscopy and analysis*. Taylor & Francis Group, 2001.

- [62] C. J. Rossouw, L. J. Allen, S. D. Findlay, and M. P. Oxley. Channelling effects in atomic resolution STEM. *Ultramicroscopy*, 96:299, 2003.
- [63] M. P. Oxley, E. C. Cosgriff, and L. J. Allen. Nonlocality in imaging. *Physical Review Letters*, 94:203906, 2005.
- [64] H. Yoshioka. Effect of inelastic waves on electron diffraction. *Journal of the Physical Society of Japan*, 12:618, 1957.
- [65] A. R. Lupini and S. J. Pennycook. Localization in elastic and inelastic scattering. *Ultramicroscopy*, 96:313, 2003.
- [66] M. Born and T. von Karman. Über Schwingungen in Raumgittern. *Zeitschrift für Physik*, 13:297, 1912.
- [67] A. Rother and K. Scheerschmidt. Relativistic effects in elastic scattering of electrons in TEM. *Ultramicroscopy*, 109:154, 2009.
- [68] W. Coene and D. Van Dyck. Inelastic scattering of high-energy electrons in real space. *Ultramicroscopy*, 33:261, 1990.
- [69] M. P. Oxley, M. Varela, T. J. Pennycook, K. van Benthem, S. D. Findlay, A. J. D’Alfonso, L. J. Allen, and S. J. Pennycook. Interpreting atomic-resolution spectroscopic images. *Physical Review B*, 76:64303, 2007.
- [70] L. J. Allen, S. D. Findlay, A. R. Lupini, M. P. Oxley, and S. J. Pennycook. Atomic-resolution electron energy loss spectroscopy imaging in aberration corrected scanning transmission electron microscopy. *Physical Review Letters*, 91:105503, 2003.
- [71] K. Nakamura, H. Kakibayashi, K. Kanehori, and N. Tanaka. Position dependence of the visibility of a single gold atom in silicon crystals in HAADF-STEM image simulation. *Journal of Electron Microscopy*, 46:33, 1997.

- [72] I. Ishikawa, E. Okunishi, H. Sawada, Y. Okura, K. Yamazaki, T. Ishikawa, M. Kawazu, M. Hori, M. Terao, M. Kanno, et al. Development of a 200kV atomic resolution analytical electron microscope. *Microscopy and Microanalysis*, 15:188, 2009.
- [73] L. Reimer and H. Kohl. *Transmission electron microscopy: Physics of image formation*. Springer Verlag, 2008.
- [74] Y. Ma, Y. Chen, and Y. Zhou. Molecular dynamics simulations of the radiation-induced structural changes in BaTiO₃. *Radiation Effects and Defects in Solids*, 163:189, 2008.
- [75] D. A. Muller, N. Nakagawa, A. Ohtomo, J. L. Grazul, and H. Y. Hwang. Atomic-scale imaging of nanoengineered oxygen vacancy profiles in SrTiO₃. *Nature*, 430:657, 2004.
- [76] A. Ohtomo, D. A. Muller, J. L. Grazul, and H. Y. Hwang. Artificial charge-modulation in atomic-scale perovskite titanate superlattices. *Nature*, 419:378, 2002.
- [77] S. D. Berger, J. M. Macaulay, and L. M. Brown. Radiation damage in TiO_x at high current density. *Philosophical Magazine Letters*, 56:179, 1987.
- [78] A. Ohtomo and H. Y. Hwang. A high-mobility electron gas at the LaAlO₃/SrTiO₃ heterointerface. *Nature*, 427:423, 2004.
- [79] A. Ohtomo and H. Y. Hwang. Corrigendum: A high-mobility electron gas at the LaAlO₃/SrTiO₃ heterointerface. *Nature*, 441:120, 2006.
- [80] J. L. Maurice, G. Herranz, C. Colliex, I. Devos, C. Carrétéro, A. Barthélémy, K. Bouzehouane, S. Fusil, D. Imhoff, É. Jacquet, et al. Electron energy loss spectroscopy determination of Ti oxidation state at the (001) LaAlO₃/SrTiO₃ interface as a function of LaAlO₃ growth conditions. *Europhysics Letters*, 82:17003, 2008.
- [81] A. Brinkman, M. Huijben, M. Van Zalk, J. Huijben, U. Zeitler, J. C. Maan, W. G. Van der Wiel, G. Rijnders, D. H. A. Blank, and H. Hilgenkamp. Magnetic effects

at the interface between non-magnetic oxides. *Nature Materials*, 6:493, 2007.

- [82] R. Pentcheva and W. E. Pickett. Charge localization or itineracy at $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$ interfaces: Hole polarons, oxygen vacancies, and mobile electrons. *Physical Review B*, 74:35112, 2006.
- [83] M. Huijben, G. Rijnders, D. H. A. Blank, S. Bals, S. Van Aert, J. Verbeeck, G. Van Tendeloo, A. Brinkman, and H. Hilgenkamp. Electronically coupled complementary interfaces between perovskite band insulators. *Nature Materials*, 5:556, 2006.
- [84] S. Thiel, G. Hammerl, A. Schmehl, C. W. Schneider, and J. Mannhart. Tunable quasi-two-dimensional electron gases in oxide heterostructures. *Science*, 313:1942, 2006.
- [85] N. Reyren, S. Thiel, A. D. Caviglia, L. Kourkoutis, G. Hammerl, C. Richter, C. W. Schneider, T. Kopp, A. S. Ruetschi, D. Jaccard, et al. Superconducting interfaces between insulating oxides. *Science*, 317:1196, 2007.
- [86] A. D. Caviglia, S. Gariglio, N. Reyren, D. Jaccard, T. Schneider, M. Gabay, S. Thiel, G. Hammerl, J. Mannhart, and J. M. Triscone. Electric field control of the $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$ interface ground state. *Nature*, 456:624, 2008.
- [87] M. Basletic, J. L. Maurice, C. Carrétéro, G. Herranz, O. Copie, M. Bibes, E. Jacquet, K. Bouzehouane, S. Fusil, and A. Barthélémy. Mapping the spatial distribution of charge carriers in $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$ heterostructures. *Nature Materials*, 7:621, 2008.
- [88] M. Huijben, A. Brinkman, G. Koster, G. Rijnders, H. Hilgenkamp, and D. H. A. Blank. Structure-Property Relation of $\text{SrTiO}_3/\text{LaAlO}_3$ Interfaces. *Advanced Materials*, 21:1665, 2009.
- [89] C. L. Jia, S. Mi, M. Faley, U. Poppe, J. Schubert, and K. Urban. Oxygen octahedron reconstruction in the $\text{SrTiO}_3/\text{LaAlO}_3$ heterointerfaces investigated using

aberration-corrected ultrahigh-resolution transmission electron microscopy. *Physical Review B*, 79:81405, 2009.

- [90] J. Verbeeck, S. Bals, A. N. Kravtsova, D. Lamoen, M. Luysberg, M. Huijben, G. Rijnders, A. Brinkman, H. Hilgenkamp, D. H. A. Blank, et al. Electronic reconstruction at n-type $\text{SrTiO}_3/\text{LaAlO}_3$ interfaces. *Physical Review B*, 81:85113, 2010.
- [91] T. Riedl, T. Gemming, T. Weissbach, G. Seifert, E. Gutmann, M. Zschornak, D. C. Meyer, and S. Gemming. ELNES study of chemical solution deposited SrO (SrTiO_3) n Ruddlesden-Popper films: Experiment and simulation. *Ultramicroscopy*, 110:26, 2009.
- [92] P. R. Willmott, S. A. Pauli, R. Herger, C. M. Schlepütz, D. Martoccia, B. D. Patterson, B. Delley, R. Clarke, D. Kumah, C. Cionca, et al. Structural basis for the conducting interface between LaAlO_3 and SrTiO_3 . *Physical Review Letters*, 99:155502, 2007.
- [93] A. Kalabukhov, R. Gunnarsson, J. Börjesson, E. Olsson, T. Claeson, and D. Winkler. Effect of oxygen vacancies in the SrTiO_3 substrate on the electrical properties of the $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$ interface. *Physical Review B*, 75:121404, 2007.
- [94] M. Salluzzo, J. C. Cezar, N. B. Brookes, V. Bisogni, G. M. de Luca, C. Richter, S. Thiel, J. Mannhart, M. Huijben, A. Brinkman, et al. Orbital reconstruction and the two-dimensional electron gas at the $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$ Interface. *Physical Review Letters*, 102:166804, 2009.
- [95] A. Petraru, N. A. Pertsev, H. Kohlstedt, U. Poppe, R. Waser, A. Solbach, and U. Klemradt. Polarization and lattice strains in epitaxial BaTiO_3 films grown by high-pressure sputtering. *Journal of Applied Physics*, 101:114106, 2007.
- [96] F. M. F. de Groot. X-ray absorption and dichroism of transition metals and their compounds. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 67:529, 1994.

- [97] F. M. F. de Groot, M. O. Figueiredo, M. J. Basto, M. Abbate, H. Petersen, and J. C. Fuggle. 2p X-ray absorption of titanium in minerals. *Physics and Chemistry of Minerals*, 19:140, 1992.
- [98] V. R. Mastelaro, P. P. Neves, S. R. de Lazaro, E. Longo, A. Michalowicz, and J. A. Eiras. Electronic structure of PbLaTiO ferroelectric materials from Ti 2p and O 1s soft x-ray absorption spectroscopy. *Journal of Applied Physics*, 99:044104, 2006.
- [99] J. P. Crocombette and F. Jollet. Ti 2p X-ray absorption in titanium dioxides (TiO₂): the influence of the cation site environment. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 6:10811, 1994.
- [100] J. Zhang. Application of electron energy-loss spectroscopy to ferroelectric thin films. *Dissertation, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg*, 2004.
- [101] K. Kimoto, G. Kothleitner, W. Grogger, Y. Matsui, and F. Hofer. Advantages of a monochromator for bandgap measurements using electron energy-loss spectroscopy. *Micron*, 36:185, 2005.
- [102] C. Rossel, G. I. Meijer, D. Bremaud, and D. Widmer. Electrical current distribution across a metal–insulator–metal structure during bistable switching. *Journal of Applied Physics*, 90:2892, 2001.
- [103] S. Tsui, A. Baikalov, J. Cmaidalka, Y. Y. Sun, Y. Q. Wang, Y. Y. Xue, C. W. Chu, L. Chen, and A. J. Jacobson. Field-induced resistive switching in metal-oxide interfaces. *Applied Physics Letters*, 85:317, 2004.
- [104] C. L. Jia, A. Thust, and K. Urban. Atomic-scale analysis of the oxygen configuration at a SrTiO₃ dislocation core. *Physical Review Letters*, 95:225506, 2005.
- [105] A. Nakamura, K. Matsunaga, J. Tohma, T. Yamamoto, and Y. Ikuhara. Conducting nanowires in insulating ceramics. *Nature Materials*, 2:453, 2003.

- [106] K. Szot, W. Speier, G. Bihlmayer, and R. Waser. Switching the electrical resistance of individual dislocations in single-crystalline SrTiO_3 . *Nature Materials*, 5:312, 2006.

- [107] M. Bar Sadan, M. Heidelmann, L. Houben, and R. Tenne. Inorganic WS_2 nanotubes revealed atom by atom using ultra-high-resolution transmission electron microscopy. *Applied Physics A: Materials Science & Processing*, 96:343, 2009.

Abbildungsverzeichnis

2.1	Schematische Darstellung eines STEM	7
2.2	Die sphärische Aberration	10
2.3	Ausdehnung der Elektronensonde	12
2.4	Geometrie zur Bildentstehung im HAADF-Detektor	18
2.5	Das Multislice Verfahren	26
2.6	Aufbau des Gatan GIF Tridiem	33
2.7	Beispiel für ein experimentelles Energieverlustspektrum.	34
2.8	Lokalisierung der inelastischen Streuung	36
2.9	Ti-white-lines	39
2.10	d-Orbitale der Übergangsmetalle	40
2.11	Funktionsweise des Monochromators	43
2.12	Relation Energieauflösung/Monochromatoranregung	43
3.1	Linienprofil auf SrTiO ₃	50
3.2	<i>StripeSTEM</i> Messung auf SrTiO ₃	53
3.3	Quantitative Analyse des SrTiO ₃ -Spektrum-Stapels	54
3.4	Bedienoberfläche der <i>iMtools-StripeSTEM</i> Routine	56
3.5	<i>StripeSTEM</i> Messung auf ZnO:In ₂ O ₃	57
3.6	Quantitative Analyse des ZnO:In ₂ O ₃ -Spektrum-Stapels	58
3.7	Gemittelte Stromdichte im SrTiO ₃ Kristall	62
3.8	Stromdichte im ZnO:In ₂ O ₃ -Kristall	64
3.9	Simulierte ZnO:In ₂ O ₃ -EELS-Linienprofile	65
4.1	<i>Spectrum-Image</i> auf SrTiO ₃	71
4.2	Struktur von SrTiO ₃ in verschiedenen Orientierungen	72

4.3	<i>StripeSTEM</i> auf SrTiO_3	72
4.4	Integrierte EELS-Intensitäten	73
4.5	<i>StripeSTEM</i> auf SrTiO_3	74
4.6	Integrierte EELS-Intensitäten	75
4.7	Simulierte EELS-Linienprofile SrTiO_3	76
4.8	Simulierte EELS-Linienprofile SrTiO_3	77
4.9	Stromdichte im SrTiO_3 -Kristall	81
4.10	Anpassung der Referenzspektren	84
4.11	Dosisexperiment auf SrTiO_3	86
4.12	Struktur von SrTiO_3 und LaAlO_3	89
4.13	<i>StripeSTEM</i> auf LaAlO_3	91
4.14	Integrierte EELS-Intensitäten $\text{SrTiO}_3/\text{LaAlO}_3$	92
4.15	$\text{Ti}^{4+}/\text{Ti}^{3+}$ -Konzentration an der Grenzschicht $\text{SrTiO}_3/\text{LaAlO}_3$	94
4.16	Simulierte EELS-Linienprofile LaAlO_3	95
4.17	Ladungsbilanz der Grenzschicht $\text{SrTiO}_3/\text{LaAlO}_3$	98
4.18	BaTiO_3 -Schichtsystem	103
4.19	Korrektur der Energiedrift	105
4.20	<i>StripeSTEM</i> auf BaTiO_3	106
4.21	Ti- L_{23} -Kante Vergleich BaTiO_3 -Schicht/Volumenkristall	107
4.22	TEM-Übersichtsbild des Stapelfehlers	110
4.23	<i>StripeSTEM</i> -Aufnahme eines Stapelfehlers in SrTiO_3	111
4.24	Integrierte EELS-Intensitäten	112
4.25	Chemisches Profil des Stapelfehlers	113
4.26	Simuliertes Linienprofil des Stapelfehlers	114

6 Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei all jenen bedanken, mit deren Hilfe und Unterstützung mein Studium und auch diese Dissertation überhaupt erst möglich wurde. Mein besonderer Dank gilt Prof. Dr. K. Urban, der mir die Möglichkeit gewährte diese Arbeit an seinem Institut anzufertigen. Sein Rat und seine ermutigenden Worte waren mir stets eine große Hilfe. Bei Prof. Dr. J. Mayer möchte ich mich für die Übernahme des zweiten Gutachtens bedanken.

Besten Dank schulde ich auch Dr. L. Houben für seine großartige Betreuung während der gesamten Promotionszeit sowie sein in mich gesetztes Vertrauen. Dank seiner unermüdlichen Fähigkeit, seine eigene Expertise im Bereich der Elektronenmikroskopie weiterzugeben, wurden die hier vorgestellten Ergebnisse ermöglicht. Stets war er in der Lage, neben seinen umfangreichen Tätigkeiten für das Institut Zeit für wissenschaftliche Diskussionen zu finden oder mir mit Rat und Tat zur Seite zu stehen. Dr. J. Barthel war mir eine große Hilfe bei der Durchführung der Simulationen mit der von ihm entwickelten Software welche er beständig weiterentwickelte, um auf die von mir formulierten Probleme einzugehen.

Darüber hinaus möchte ich W. Pieper für seine Hilfe bei technischen Problemen sowie D. Meertens und W. Sybertz für die Präparation von Proben danken. Ohne die Hilfe von G. Wassenhoven und I. Rische-Radloff wäre ich sicherlich an mancher Verwaltungshürde gescheitert, weswegen auch ihnen mein Dank gebührt.

Der Geist des Instituts lebt von der Kollegialität und Offenheit seiner Mitarbeiter und Mitarbeiterinnen. In diesem Sinne möchte ich mich bei all jenen bedanken die zu der inspirierenden Atmosphäre beigetragen haben. Vor allem bei Dr. K. Tillmann, Dr. M. Lentzen, Dr. A. Thust, Dr. M. Heggen sowie Dr. M. Bar Sadan. Besonders hervorzuheben sind noch die Bürokollegen W. Hamm, M. Mee, A. Heidt, P. Spiekermann und M.

Weidenbach. Es war eine tolle Zeit mit euch. Meinen Eltern danke ich für ihre uneingeschränkte Unterstützung während des gesamten Studiums. Bei meiner Lebensgefährtin Dilyana möchte ich mich für ihr Verständnis und ihre Zuneigung bedanken.

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name	Heidelmann
Vorname	Markus
Geburtstag	19.07.1979
Geburtsort	Mönchengladbach
Staatsang.	Deutsch

Qualifikation

1999	Abitur
2000–2006	Studium der Physik an der Rheinisch Westfälischen Technischen Hochschule zu Aachen, Abschluss: Diplom Physiker
ab Mai 2007	Promotion am Institut für Mikrostrukturforschung im FZ-Jülich bei Prof. Dr. K. Urban