

3. Möglichkeiten zur strukturellen Charakterisierung von Schichtsystemen

Wie in Kapitel 2 bereits erwähnt, hängen die GMR-Eigenschaften in granularen Schichten von ihrer Struktur bzw. Mikrostruktur ab. In diesem Zusammenhang ist die Bestimmung der Mikrostruktur-Eigenschafts-Beziehung zum Verständnis des GMR-Effektes in den granularen Schichten erforderlich.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die untersuchten granularen CoAg und CoAlAg Schichten durch Sputtertechnik hergestellt. Die Präsenz des Sputtergases bei dieser Technik schließt die Verwendung der meisten *in-situ* Methoden, wie LEED oder RHEED, zur Untersuchung des Wachstums und der Struktur der Schichten aus. Deshalb besitzen Röntgenverfahren (Röntgenreflektometrie und Röntgenbeugung unter streifendem Einfall) große Bedeutung. Der Vorteil dieser Methoden gegenüber der Elektronenmikroskopie liegt in der Zerstörungsfreiheit der Probe und der Reproduzierbarkeit der Messung. Die Elektronenmikroskopie hat jedoch den Vorteil, die atomare Real-Struktur der Schichten untersuchen zu können. Durch Elektronenmikroskopie ist es deshalb möglich, den Röntgenmethoden nicht zugängliche Informationen zu erhalten. Der Nachteil hierbei ist jedoch die zeitaufwendige Probenpräparation. Die Kombination von Elektronenmikroskop mit einem Energiefilter (EFTEM) eröffnet die Möglichkeit dünne Schichten elementspezifisch abzubilden.

Die oben erwähnten Methoden wurden in der vorliegenden Arbeit zur Charakterisierung der strukturellen Eigenschaften bzw. Mikrostruktur der hergestellten granularen Schichten eingesetzt.

Im folgenden sollen die Grundlagen dieser Methoden vorgestellt werden.

3.1 Röntgenreflektometrie (x-ray reflectivity, XRR)

Da die Dimensionen von technologisch eingesetzten Dünnschichtstrukturen kontinuierlich abnehmen, hat die Charakterisierung von dünnen Schichten (Struktur, physikalische Eigenschaften) und von Oberflächenrauigkeiten mit hoher Genauigkeit in den letzten Jahren zunehmend an Bedeutung gewonnen. Die Eigenschaften der dünnen Schichten hängen mit ihrer Struktur zusammen. In erster Linie ist das präzise Kontrollieren von Schichtdicke, Schichtdicke und Grenzflächenrauigkeit wichtig zum Erhalten bzw. Optimieren der gewünschten Schichteigenschaften. Beim Herstellen von Funktionsschichten für die Sensor-Technologie ist die Bestimmung der Schichtdicke mit hoher Genauigkeit entscheidend. Eine unkontrollierte Schichtdicke kann das Versagen des Sensors bedeuten. Durch den dynamischen Skalierungsprozess kann man die Entwicklung einer Grenzfläche als Funktion der Schichtdicke untersuchen. Röntgenreflektometrie (XRR) ist eine geeignete Methode für die Untersuchung der erwähnten Schichteigenschaften sowie für die Bestimmung der dynamischen Skalierung. Dieses zerstörungsfreie Verfahren zeichnet sich dadurch aus, dass es ausschließlich auf dem optischen Dichtegradienten an den Grenzflächen basiert. Die Schichten müssen also nicht kristallin sein. Zudem erfüllt dieses Verfahren die Bedingung, in vertikaler Richtung die Rauigkeit und Schichtdicke im Subnanometerbereich ($\pm 0,1$ nm) auflösen zu können. Die Interpretation von Reflektometriekurven setzt eine geeignete Streutheorie voraus. Die theoretischen Grundlagen der Reflektometrie und deren Interpretation werden im folgenden dargestellt.

3.1.1 Interpretation spekulärer Reflektometrie: Fresnelreflektivität:

Zur Interpretation der spekulären Reflexionskurven von Viellagenschichten wird im allgemeinen ein dynamischer optischer Ansatz verwendet. Dieser Ansatz beruht auf der Auswertung der Fresnelreflektivitäten und -transmittivitäten an den idealen (als glatt angenommenen) Grenzflächen [Parratt54], [Russell90]. Berücksichtigt man die Grenzflächenrauigkeiten als RMS-(root-mean-square-) Rauigkeiten durch einen von Nèvot und Croce [Nèvot80] erstmals eingeführten exponentiellen Faktor, lassen sich die spekulären Intensitäten realer Viellagenschichten hinreichend gut anpassen.

3.1.1.1 Grundzüge der spekulären Reflektometrie

Im optischen Ansatz werden die Schichten durch ihren komplexen Brechungsindex n beschrieben. Der Brechungsindex eines aus vielen verschiedenen, beliebigen Elementen j bestehenden Materials ist gegeben durch die folgende Beziehung [James67]:

$$n = 1 - \frac{r_0}{2\pi} \lambda^2 \sum_{j=1}^n \frac{N_a \rho_j}{A_j} f_j \quad (3.1)$$

Dabei ist r_0 der klassische Elektronenradius, λ die Wellenlänge der Röntgenstrahlen, N_a die Avogadrozahl, ρ_j die partielle Massendichte des Elements j , A_j die Atommasse des Elements j , f_j der Atomformfaktor des Elements j . Der Atomformfaktor einer Atomsorte nimmt mit den durch Dispersion und Absorption entstehenden, energieabhängigen Korrekturen f_j' und f_j'' eine komplexe Form an:

$$f_j = f_{0,j} + f_j' - if_j'' \quad (3.2)$$

Der komplexe Atomformfaktor führt zu einem komplexen Brechungsindex:

$$n = 1 - \delta - i\beta \quad (3.3)$$

mit einem Dispersionsanteil δ und dem Absorptionsanteil β . Beide Anteile zusammen werden auch als optische Konstanten bezeichnet und durch folgende Beziehungen gegeben:

$$\delta = \frac{N_a r_0}{2\pi} \lambda^2 \sum_{j=1}^n \frac{\rho_j}{A_j} (Z_j + f_j') \quad \text{und} \quad \beta = \frac{N_a r_0}{2\pi} \lambda^2 \sum_{j=1}^n \frac{\rho_j}{A_j} f_j'' \quad (3.4. a,b)$$

Die Werte der optischen Konstanten δ und β sind positiv und reell und sie liegen typischerweise zwischen 10^{-5} und 10^{-7} . Die in dieser Arbeit verwendeten Werte für f_j' und f_j'' basieren auf der Berechnungen von Cromer und Liberman [Cromer70].

Für eine einzelne Vakuum/Medium Grenzfläche ergibt sich mit dem Brechungsgesetz: $\cos \alpha_j = (1 - \delta) \cos \alpha_i$, wobei α_j der Winkel der einfallenden Strahlung und α_i der Winkel der transmittierten Strahlung sind (siehe Abb. 3.1).

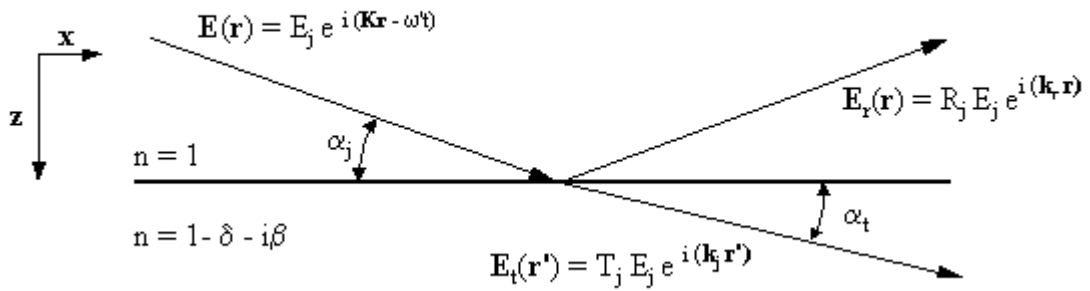


Abb. 3.1 Geometrie und verwendete Parameter zur Beschreibung der Reflexion und Transmission einer ebenen elektromagnetischen Welle an einer glatten, ebenen Grenzfläche zwischen Vakuum (oben, Brechzahl $n=1$) und einem Medium (unten, Brechzahl $n=1-\delta-i\beta$). R_j und T_j sind die komplexe Reflexions- und Transmissionsamplitude, E_j ist die Amplitude der einfallenden ebenen Welle.

Unterhalb des kritischen Winkels α_c , bei dem $\alpha_t = 0$ ist, gibt es keine transmittierte Welle mehr und es entsteht externe Totalreflexion. In diesem Bereich wechselwirken die Röntgenphotonen nur noch mit den obersten Atomlagen des Materials. Bei Vernachlässigung der Absorption ($\beta = 0$) und mit der Näherung für kleine Winkel $\cos \alpha = 1 - 0.5\alpha^2$ ergibt sich der kritische Winkel mit der Gleichung für δ (3.4.a):

$$\alpha_c \approx \sqrt{2\delta} = \sqrt{\frac{N_a r_0}{\pi} \sum_{j=1}^n \frac{\rho_j}{A_j} (Z_j + f'_j)} \lambda \quad (3.5)$$

Für Wellenlängen um 0.15 nm tritt Totalreflexion gewöhnlich unterhalb von 0.6° auf.

3.1.1.2. Reflektivität an einer glatten Oberfläche

Zunächst wird die Situation an einer glatten Grenzfläche zwischen zwei Medien unterschiedlicher Brechzahl betrachtet (Abb. 3.1). Aufstellung der Wellengleichung für das elektrische Feld \mathbf{E} und das magnetische Feld \mathbf{H} sowie die Randbedingung, dass die Tangentialkomponenten an der Grenzfläche kontinuierlich sein müssen, führt zu den Fresnelformeln für die Reflexionsamplitude R_j :

$$R_j = \frac{K_{jz} - k_{jz}}{K_{jz} + k_{jz}}, \quad (3.6)$$

und für die Transmissionsamplitude T_j :

$$T_j = \frac{2k_{jz}}{K_{jz} + k_{jz}} \quad (3.7)$$

Hierbei ist $K_{jz} = 2K \sin \alpha_j$ die z-Komponente des Wellenzahlvektors \mathbf{K} der einfallenden Welle und $k_{jz} = K(\sin^2 \alpha_j - 2\delta + 2i\beta)^{1/2}$, die z-Komponente des Wellenzahlvektors der transmittierten Welle. Dieses Ergebnis gilt sowohl für s- als auch p-Polarisation der Welle [Press93].

Die Intensität $R_F = |r|^2$ der reflektierten Welle, die sog. Fresnel Reflektivität, ist explizit für den Klein-Winkel-Bereich gegeben durch:

$$R_F = \frac{(\alpha_j - p_+)^2 + p_-^2}{(\alpha_j + p_+)^2 + p_-^2} \quad (3.8)$$

Hierbei stellen p_+ und p_- die reellen und imaginären Teile des komplexen Transmissionswinkels $\alpha_t = p_+ + p_-$ dar. Diese sind gegeben durch [Tolan99]:

$$p_{+/-}^2 = \frac{1}{2} \left\{ \sqrt{(\alpha_j^2 - \alpha_c^2)^2 + 4\beta^2} \pm (\alpha_j^2 - \alpha_c^2) \right\} \quad (3.9)$$

Für Einfallswinkel unterhalb der kritischen Winkel $\alpha_j \leq \alpha_c$ ist p_- recht groß und die transmittierte Welle wird durch eine exponentiell verlaufende Welle („evanescent Welle“) beschrieben, die sich parallel zu der Oberfläche fortpflanzt und in z-Richtung gedämpft wird. Die Eindringtiefe der Welle, bei der die Amplitude auf 1/e abgesunken ist, ist gegeben durch [Tolan99]:

$$z_e = 1/(kp_-) = \frac{\lambda}{\sqrt{2\pi}} \left\{ \sqrt{(\alpha_j^2 - \alpha_c^2)^2 + 4\beta^2} - (\alpha_j^2 - \alpha_c^2) \right\}^{-1/2}. \quad (3.10)$$

Unterhalb des kritischen Winkels bzw. für $\alpha_j \rightarrow 0$ nimmt die Eindringtiefe die Form $z_e = \lambda/(2\pi\alpha_c) = 1/\sqrt{4\pi r_e \rho}$ an, und ist damit von Winkel α_j unabhängig. Sie ist nur noch

materialabhängig und nimmt einen minimalen Wert an. Für die meisten Materialien liegt die mittlere Eindringtiefe im **Totalreflexionsbereich** typischerweise zwischen 2 nm (Pt) bis 6 nm (Al).

3.1.1.3. Reflexion an Viellagenschichtpaketen

Eine ideale Viellagenschicht ist aus einer Abfolge planparalleler Grenzflächen zwischen jeweils zwei Medien unterschiedlicher Brechzahl n aufgebaut (Abb.3.2). Wie üblich wurde die oberste Grenzfläche mit 1 bezeichnet und in Richtung zum Substrat hin sukzessive durchnummeriert.

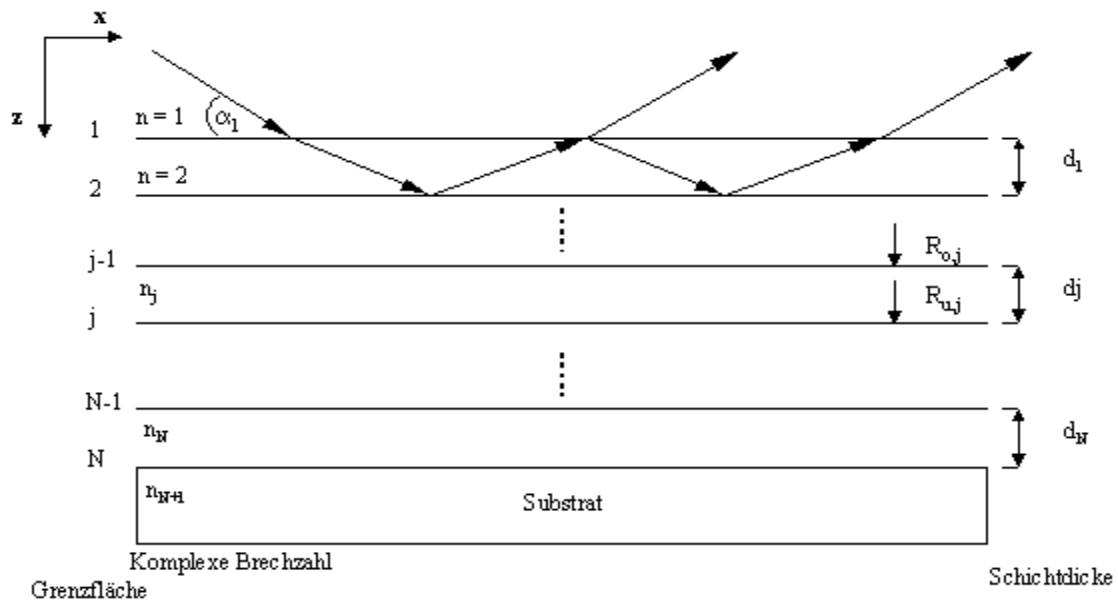


Abb. 3.2 Schematische Darstellung der Reflexion an einer idealen Viellagenschicht. Die gesamte Reflektivität lässt sich über eine Rekursionsformel darstellen, in der nur noch die Reflektivitäten und die Schichtdicke jeder einzelnen Schicht eine Rolle spielen. $R_{o,j}$ und $R_{u,j}$ entsprechen den komplexen Reflexionsamplituden an der oberen bzw. unteren Grenzfläche der j-ten Schicht.

An jeder Grenzfläche tritt Reflexion und Transmission auf, wie sie mit den Fresnelformeln beschrieben werden kann. Unter Berücksichtigung der Fresnelformeln und von Mehrfachreflexion und phasenrichtigem Aufaddieren erhält man für die Reflexionsamplitude eine auf Parratt [Parratt54] zurückgehende Rekursionsformel:

$$R_{F,j} = \frac{R_{o,j} + R_{u,j} \exp(2i\varphi_j)}{1 + R_{o,j} R_{u,j} \exp(2i\varphi_j)} \quad (3.11)$$

Hier stellen $R_{0,j}$ und $R_{u,j}$ die Reflexionsamplituden an der jeweils oberen bzw. unteren Grenzfläche der i -ten Schicht dar. In die Phasendifferenz φ_j geht die Schichtdicke d_j ein:

$$\varphi_j = \frac{2\pi}{\lambda} d_j n_j \sin \alpha_1. \quad (3.12)$$

Bei der Berechnung der gesamten Reflektivität wird so vorgegangen, dass zunächst beim Substrat begonnen wird und $R_{u,N+1} = 0$ gesetzt wird (sehr dickes Substrat mit Absorption). Das so gewonnene $R_{F,N+1}$ wird als $R_{u,N}$ in der darüber liegenden Schicht gesetzt und damit $R_{F,N}$ berechnet. Dies wird sukzessive bis zur obersten Schicht wiederholt.

3.1.1.4. Reflektivität an rauen Grenzflächen

Die bisher durchgeführten Betrachtungen gelten für ideal glatte Grenzflächen. Um die in realen Systemen auftretende Grenzflächenrauigkeiten zu beschreiben, wird ein eindimensionales Dichteprofil in z -Richtung eingeführt. Das am meisten verwendete Modell geht auf Nèvot und Croce zurück [Nèvot80]. Hier wird angenommen, dass die Rauigkeit durch eine Schar paralleler Ebenen beschrieben werden kann, die mit einer Gauß-Verteilung um die mittlere Grenzfläche liegen. Die Standardabweichung der Gaußverteilung σ ist ein Maß für die mittlere vertikale Rauigkeit. Durch Integration wird das zugehörige Dichteprofil erhalten. Dieses stellt eine Fehlerfunktion mit der charakteristischen Übergangsbreite σ dar. Die Auswertung dieser Annahmen ergibt, dass die Reflektivität $R_{r,j}$ der j -ten Schicht dann wie folgt beschrieben werden kann:

$$R_{r,j} = R_{F,j} \exp[-2K_{jz} k_{jz} \sigma_j^2]. \quad (3.13)$$

Die Fresnelreflektivität $R_{F,j}$ wird mit einem statistischen „Debye-Waller“-Faktor versehen, der die Abschwächung durch eine mittlere vertikale Rauigkeit berücksichtigt. Die so eingeführte mittlere Grenzflächenrauigkeit σ wird im allgemeinen als RMS-Rauigkeit bezeichnet. Für eine Diskussion verschiedener anderer Rauigkeitsmodelle siehe [König95] und dort angegebene Quellen.

Eine wichtige Einschränkung aller Rauigkeitsmodelle ist, dass nicht unterschieden werden kann, ob der Dichtegradient durch eine lokale Durchmischung der Atomsorten beider

anliegender Schichten (Interdiffusion) erzeugt wird, oder ob eine atomar scharfe Trennung der Schichten vorliegt und somit der Dichtegradient durch die Mittelung über eine Welligkeit entsteht.

3.1.2. Das Programmpaket RAYFLEX:

Zur Anpassung der gemessenen, spekulären Reflektometriekurven wurde das Programmpaket RAYFLEX der Firma Seifert verwendet [Seifert99]. Die Berechnung der Intensitätsspektren beruht auf dem Parratt-Formalismus, bei dem über den Nevot et P. Croce Ansatz (Gl. 3.13) die Grenzflächenrauigkeiten berücksichtigt werden. Das Programm gestattet, eine beliebige Schichtabfolge vorzugeben. Als frei wählbare Parameter stehen für jede Schicht ihre Dicke d_j , ihre Grenzflächenrauigkeit σ_j und ihre Dichte ρ_j zur Verfügung. Über eine Auswahl von Anpassungsalgorithmen (SIMPLEX, Hooke, LM (Levenberg-Marquardt), und ASA (Adaptive Simulated Annealing)) können die gemessenen Reflexionskurven angepasst werden. Dabei erlaubt es das Programm, eine beliebige Anzahl von Schichtparametern auszuwählen, die bei der Anpassung berücksichtigt werden sollen.

3.1.3. Interpretation der spekulären Reflektometrie:

Mit Messungen in spekulärer Geometrie lassen sich charakteristische Größen der Einzellagen in Schichtsystemen in z-Richtung erfassen. Diese sind die individuelle Schichtdicke d_j und die RMS-Rauigkeit σ_j der Grenzflächen. Zudem kann der Brechungsindex n_j (und damit die Dichte ρ_j) der einzelnen Lagen bestimmt werden.

Ein simuliertes Spektrum einer für diese Arbeit typischen $\text{Co}_{25}\text{Ag}_{75}$ Schicht ist mit den relevanten Begriffen in Abb. 3.3. dargestellt. In Abb. 3.3. weist die Reflexionskurve Interferenzoszillationen auf, die in der Literatur als Kiessig-Fringes bezeichnet werden. Die Reflexionsspektren der $\text{Co}_{25}\text{Ag}_{75}$ Schichten zeigen typischerweise wenige Fringes, die bereits bei kleineren Winkeln abklingen. Dies ist auf die hohen Oberflächenrauigkeiten der Schichten zurückzuführen. Die Amplitude der Fringes und das Abklingen der Reflexionsintensität beinhalten Informationen über Grenzflächen- bzw. Oberflächenrauigkeit. Eine ausführliche Diskussion der Charakteristika insbesondere des Einflusses der RMS-Rauigkeit σ auf den Kurvenverlauf wird bei den Ergebnissen in Kapitel. 5.4.1.1. gegeben.

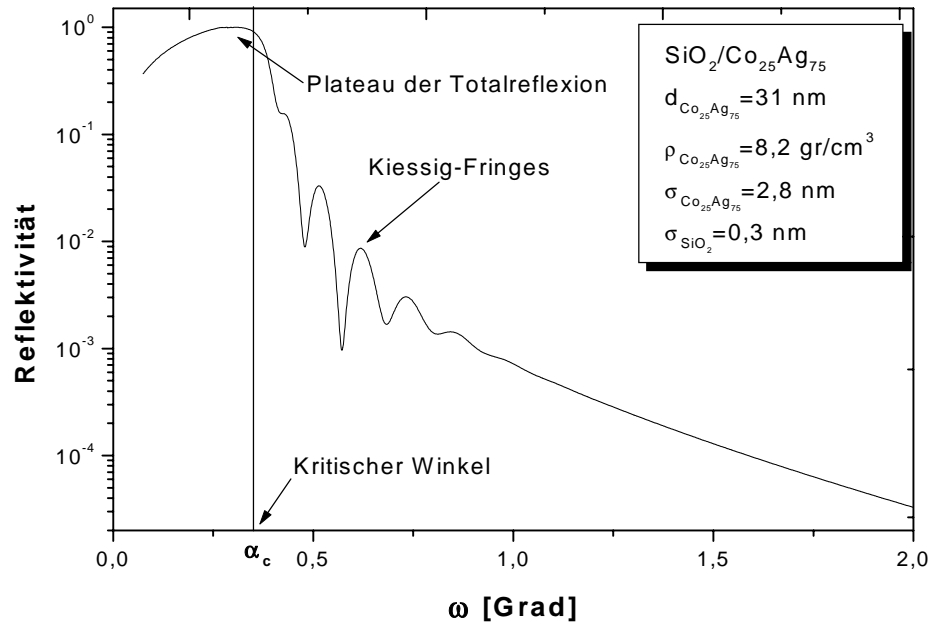


Abb. 3.3. Berechnete Reflexionskurve einer typischen in dieser Arbeit verwendeten, granularen $\text{Co}_{25}\text{Ag}_{75}$ -Schicht. Der Schichtaufbau und die benutzten Parameter sind rechts oben angegeben. Die Charakteristika sind bezeichnet.

3.2. Röntgenbeugung unter streifendem Einfall (Grazing Incidence X-Ray Diffraction, GIXD)

Bei dem Verfahren der Röntgenbeugung unter streifendem Einfall nutzt man aus, dass die Eindringtiefe z von elektromagnetischer Strahlung in Materie eine Funktion des Einfallswinkels α zur Oberfläche ist. Dieses Verfahren eignet sich besonders für die Untersuchungen der Struktur dünner polykristalliner Schichten und Oberflächen, denn die im Vergleich zu den Schichtreflexen wesentlich intensitätsreicheren Substratreflexe lassen sich so weitgehend unterdrücken.

3.2.1. Eindringtiefe von Röntgenstrahlen bei streifendem Einfall

Wie bereits in Kapitel 3.1.1.2 erläutert, ist die Eindringtiefe im Totalreflexionsbereich bzw. unterhalb des kritischen Winkels $\alpha \leq \alpha_c$ vom Einfallswinkel unabhängig. Oberhalb des kritischen Winkels $\alpha > \alpha_c$ steigt die Eindringtiefe mit dem Einfallswinkel an. Der Anteil der in

einen bestimmten Winkel θ gebeugten Intensität I in Abhängigkeit des Einfallswinkels α ist gegeben durch [Segmüller85]:

$$I = \frac{1}{\mu\omega} [1 - \exp(-\mu\omega d)] \quad (3.14)$$

Hierbei ist μ der lineare Schwächungskoeffizient, ω ein geometrischer Faktor, der zur Beschreibung des Weges dient, und d die im Festkörper zurückgelegte Wegstrecke des Röntgenstrahls. Für Beugungsgeometrie unter streifendem Einfall ist ω gegeben durch:

$$\omega = \frac{1}{\sin \alpha} - \frac{1}{\sin(2\theta - \alpha)} \quad (3.15)$$

Für den konstanten Einfallswinkel von 1° ergibt sich für die Zusammensetzung $\text{Co}_{25}\text{Ag}_{75}$ und $(\text{Co}_{90}\text{Al}_{10})_{28}\text{Ag}_{72}$ eine Eindringtiefe bzw. Streutiefe von ca. 140 nm.

Verschiebung des Beugungswinkels

Darüber hinaus kommt es durch die Brechung des in die Probe einfallenden Röntgenstrahls an der Oberfläche und weiter an Grenzflächen zu einer Verschiebung der Beugungswinkel (2θ). Die Verschiebung $\Delta\theta$ wird aus dem Einfallswinkel α und dem kritischen Winkel α_c (der Totalreflexion) bestimmt:

$$\Delta\theta = \alpha - \sqrt{\alpha^2 - \alpha_c^2} \quad (3.16)$$

Für die in dieser Arbeit erfolgten Messungen an granularen Schichten von CoAg und CoAgAl wurden entsprechende Korrekturen durchgeführt.

3.3. Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)

In Schichtsystemen sind Korngrenzen und Versetzungen, sowie Ausscheidungen und deren Mikrostruktur die relevanten Größen, welche die Transporteigenschaften beeinflussen. Zur Untersuchung dieser Größen ist die TEM eine leistungsfähige Methode. Der Vorteil dieser Methode ist das hohe erreichbare laterale Auflösungsvermögen, welches es erlaubt, die Realstruktur der Schichtsysteme zu untersuchen. Die Auflösung des im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Mikroskops (JEOL 3010UHR) beträgt 0.17 nm.

Beschleunigte Elektronen besitzen im Gegensatz zum sichtbaren Licht wesentlich kleinere Wellenlängen, z. B. bei 300 keV; 0,00197 nm. Während das Auflösungsvermögen eines Lichtmikroskops wesentlich durch die Lichtwellenlänge begrenzt ist, begrenzen beim TEM vor allem Linsenfehler das Auflösungsvermögen. In Abb. 3.4. ist der Strahlengang für die unterschiedlichen Betriebsweisen des TEM dargestellt. Im Abbildungsmodus wird die Bildebene abgebildet, im Beugungsmodus das Beugungsbild, welches in der hinteren Brennebene des Objektivs entsteht. Hier befindet sich auch die Kontrast- oder Objektiv-Apertur-Blende.

Neben den elektronenoptischen Eigenschaften der TEM sind vor allem die physikalischen Wechselwirkungen zwischen den einfallenden Elektronen und dem Objekt entscheidend. Abb.3.5. zeigt die Signale, die bei der Wechselwirkung zwischen Elektronenstrahl und Präparat entstehen. Neben der elastischen Streuung von Elektronen an teilweise abgeschirmten Atomkern wird ein Teil der Elektronen beim Durchgang durch eine dünne Schicht inelastisch gestreut. Zur Abbildung kleiner Objekt-Details in TEM wird der Bildkontrast aus elastisch gestreuten Elektronen benutzt. Die inelastisch gestreuten Elektronen tragen zum diffusen Hintergrund bei. Der Bildkontrast entsteht hier entweder durch die Interferenz der nicht gestreuten Primärelektronen mit den elastisch gestreuten Elektronen („Phasenkontrast“) oder durch das Ausblenden der in große Winkel gestreuten Elektronen mittels einer Objektivblende („Streukontrast“).

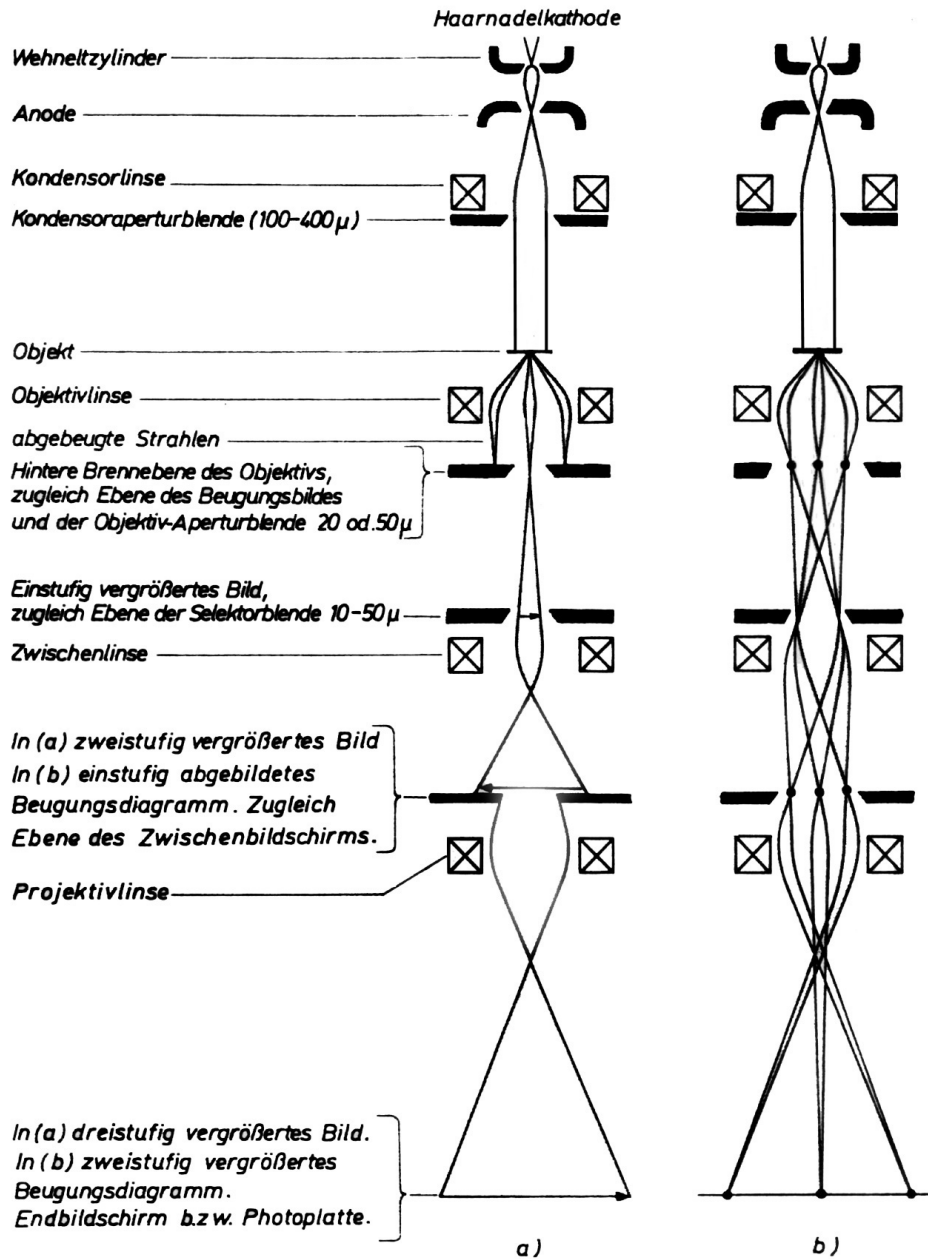


Abb. 3.4. Strahlengang des TEM im (a) Abbildungsmodus, (b) Beugungsmodus

Die mit einem charakteristischen Energieverlust inelastisch gestreuten Elektronen liefern zusätzliche Informationen über das Objekt, z. B. Informationen über die chemische Zusammensetzung der untersuchten Präparatstelle. Dieses nutzt man u.a. zur elementspezifischen Abbildung (siehe Energiegefilterte TEM (EFTEM) in Kapitel 3.6.). Auch die durch die Ionisation der inneren Elektronenniveaus der Atome auftretende charakteristische Röntgenstrahlung kann mit Hilfe eines energiedispersiven Röntgenspektrometers (EDX) zum Elementnachweis genutzt werden.

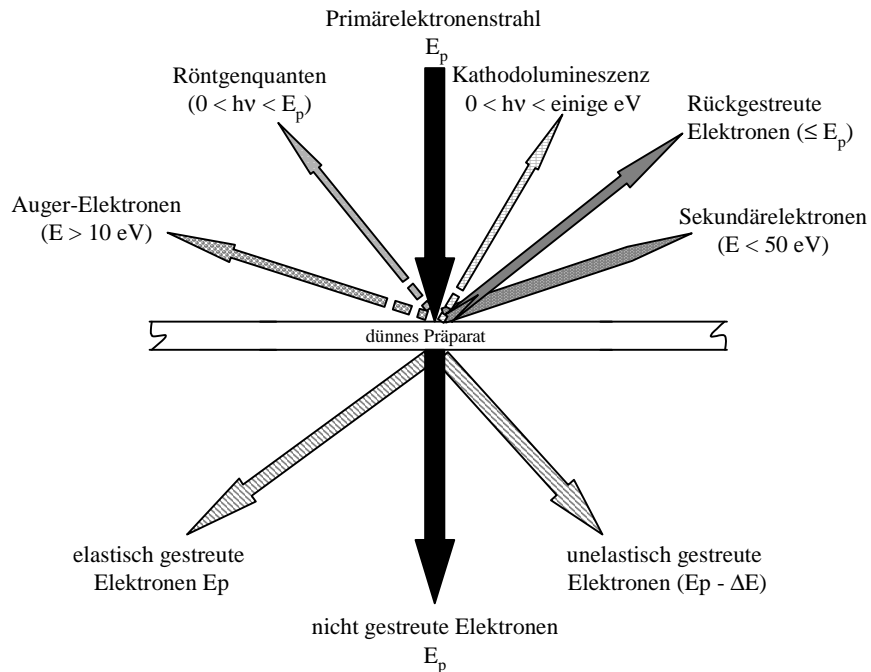


Abb. 3.5. Signale, die bei der Wechselwirkung zwischen Elektronenstrahl und Präparat entstehen [Golla98].

Je nach dem, ob im wesentlichen die ungebeugten oder gebeugten Elektronen zur Abbildung beitragen, unterscheidet man zwischen Hellfeld- und Dunkelfeldabbildung. In der Dunkelfeldabbildung wird im Gegensatz zum Hellfeldmodus nur ein bestimmter Teil der gebeugten Elektronen benutzt. Durch Kippen des Primärstrahls und durch Auswahl eines bestimmten Beugungsreflexes mit Hilfe der Objektivaperturblende erscheinen nur die Präparatstellen hell, die in Reflexionsstellung stehen.

Darüber hinaus können durch hochauflösende Transmissionselektronenmikroskopie (HRTEM) zusätzliche Informationen über die kristalline Struktur der Nano-Teilchen gewonnen werden, z.B. Teilchen in einer polykristallinen granularen Schicht. Bei den höheren Vergrößerungen wird die Bedeutung des Phasenkontrastes umso größer, je höher die Mikroskopvergrößerung eingestellt wird. Im HRTEM-Modus ist der Phasenkontrast die überwiegende Komponente. Bei der Zweistrahltechnik werden nur das Strahlbündel 0. Ordnung (der Primärstrahl) und das abgebeugte Strahlbündel 1. Ordnung zur Interferenz gebracht. Dabei entstehen Interferenzstreifen, die ein Bild der entsprechenden Netzebenenchar darstellen. Störungen in der Netzebenenfolge (z.B. Punktdefekte, Korngrenzen) sind dann leicht zu erkennen. Durch die Überlagerung mehrerer Beugungsordnungen (Vielstrahltechnik) ist es möglich, die atomaren

Perioden (Netzebenenscharen) in mehreren Richtungen gleichzeitig abzubilden (Strukturabbildung).

Inelastisch gestreute Elektronen können wegen des chromatischen Fehlers (Wellenlängenabhängigkeit der Linsenbrennweite) nicht in der Bildebene fokussiert werden. Sie überlagern sich dem Bild als kontrastmindernder und daher störender Schleier (diffuser Untergrund).

HRTEM Bilder wurden in dieser Arbeit unter Bedingungen nahe des Scherzer Defokus aufgenommen, bei dem alle Säulen von Atomen mit dem gleichen Kontrast auftreten. Der Scherzer Defokus ist definiert als:

$$E_{\text{Scherzer}} = -\sqrt{\frac{4}{3} C_s \lambda_e} \quad (3.16)$$

Hierbei sind C_s die sphärische Aberrationskonstante der Objektivlinse und λ_e die Wellenlänge der Elektronen. Für das in dieser Arbeit eingesetzte Elektronenmikroskop (JEOL3010, 300 kV) beträgt der Scherzer Defokus ca. – 40 nm.

Weitere Einzelheiten zur Bildentstehung mit den hier erwähnten Betriebsarten sind in [Reimer93] und [Williams & Carter96] gegeben.

3.4. Bestimmung der kristallographischen Struktur mittels Elektronenbeugung im TEM

Mittels Beugung der Elektronen an den Netzebenen kann man Informationen über die kristallographische Struktur durch Transmissionselektronenmikroskopie erhalten.

Grundlage für die Auswertung aller Beugungsuntersuchungen ist die Bragg'sche Gleichung:

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta \quad (3.17)$$

Hierbei bezeichnet λ die eingestrahlte Wellenlänge, d_{hkl} den Abstand der Netzebenen, θ den Winkel zwischen der Netzebene (hkl) und dem einfallenden Strahl, und n die Ordnung des Beugungsmaximums. Aufgrund der kleinen Wellenlänge des einfallenden Elektronenstrahls besitzt die Ewald-Kugel im Gegensatz zu Röntgenexperimenten einen sehr großen Radius. Sie

kann deshalb als eine Ebene, die senkrecht zum einfallenden Elektronenstrahl liegt und durch den Ursprung des reziproken Gitters geht, angenähert werden (Abb.3.6).

Die reziproken Gittervektoren \mathbf{g} ($|\mathbf{g}| = |\mathbf{K} - \mathbf{K}_{\text{aus}}|$), die die Bragg'sche Beugungsbedingung erfüllen, müssen auf dieser Ebene liegen (siehe Abb.3.6). Bei den in der Elektronenmikroskopie untersuchten sehr dünnen Kristallbereichen treten auch bei einer Abweichung s von der exakten Bragg-Bedingung Reflexionen auf. Aus diesem Grund gibt es im Elektronenmikroskop stets Beugungsbilder. Der Parameter s wird als Anregungsfehler bezeichnet.

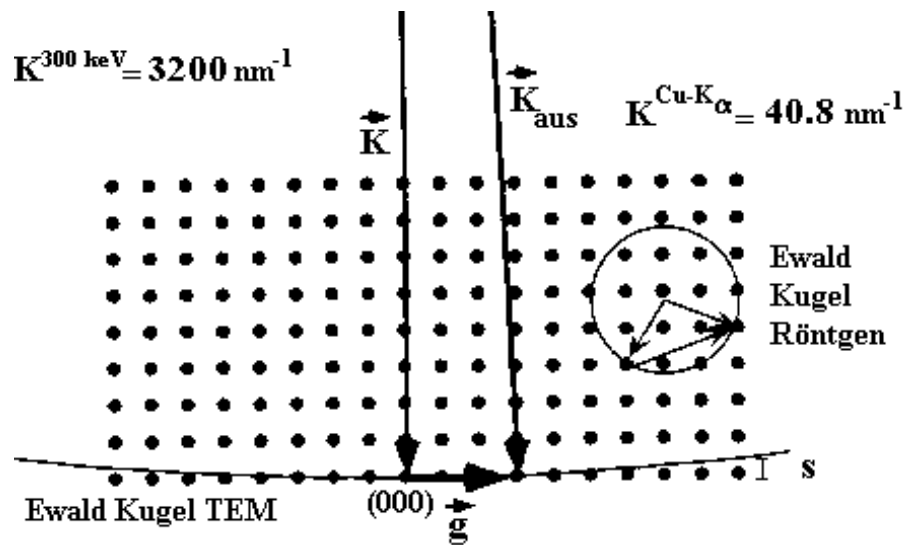


Abb. 3.6. Vergleich der Ewald-Konstruktion für Experimente im TEM (300 keV) mit $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung. Die Zeichnung ist maßstabgerecht. \mathbf{K} bezeichnet den Wellenzahlvektor der einfallenden Welle, \mathbf{K}_{aus} den der gebeugten Welle. Aufgrund des großen Radius der Ewald-Kugel ($1/\lambda$) liegen die Streuvektoren \mathbf{g} im TEM-Experiment auf einer Ebene senkrecht zum einfallenden Strahl, der durch den Ursprung des reziproken Gitters geht. Der dabei auftretende Anregungsfehler wird durch s repräsentiert.

Aufgrund des großen Radius der Ewald-Kugel ist der Bragg'sche Winkel sehr klein (typisch $\theta = 0.3^\circ$ bei $d_{\text{hkl}} = 0.2 \text{ nm}$). Aus der Geometrie der Beugung und der Bragg'schen Gleichung ergibt sich:

$$d_{\text{hkl}} = \lambda L_c / r \quad (3.18)$$

Dabei ist L_c die Kameralänge und r der Abstand des Beugungspunktes vom Auftreffpunkt des Primärstrahls [(000) Reflex]. Das Produkt λL_c hängt nicht vom Präparat ab und wird als Kamerakonstante K bezeichnet. Das TEM-Beugungsbild zeigt einen ebenen Schnitt durch den reziproken Raum im Punkt (000) senkrecht zur Einfallsrichtung des Elektronenstrahls.

Bei der Elektronenbeugung an polykristallinen Proben entstehen, in Analogie zur Debye-Scherrer-Methode, Beugungsringe. Aus dem Radius r der Ringe können mit $d_{hkl} = K/r$ die Netzebenenabstände d_{hkl} berechnet werden.

3.4.1. Fehler bei der Messung der Beugungsringe

Die Kameralänge L_c im TEM kann nicht direkt gemessen werden. Es wird daher das Produkt λL_c bzw. die Kamerakonstante K durch eine Substanz mit bekannter Gitterkonstante kalibriert. Zur Kalibrierung wurde im Rahmen dieser Arbeit eine polykristalline Gold-Schicht verwendet. Der Fehler bei der Messung der Gold-Beugungsringe beträgt $\pm 0,0016$ nm.

3.5. Energiefilternde Transmissionselektronenmikroskopie (EFTEM)

Durch Kombination eines TEM mit einem abbildenden Energiefilter, z.B. GATAN Imaging Filter (GIF), entsteht ein energiefilterndes TEM (EFTEM), mit dem Elementverteilungsbilder aufgenommen werden können. Ein TEM mit einem integrierten GIF wurde zuerst von Krivanek *et al.* eingeführt [Krivanek92]. Der Aufbau und Strahlengang in einem energiefilternden TEM mit integriertem GIF ist schematisch in Abb. 3.8. dargestellt. Im EFTEM wird eine dünne Probe mit Elektronen bestrahlt und das vergrößerte Bild mittels Projektivlinsen in ein magnetisches Prisma mit nachgeschaltetem energiewählenden Spalt gelenkt (Abb. 3.8.).

Manche Primärelektronen ionisieren Atome in der Probe, indem sie Innerschalen-Elektronen herausschlagen, wobei sie charakteristische Energieverluste erleiden (= Ausbildung von Kantenstrukturen). In Abb. 3.9. werden die charakteristischen Bereiche eines Energieverlustspektrums dargestellt.

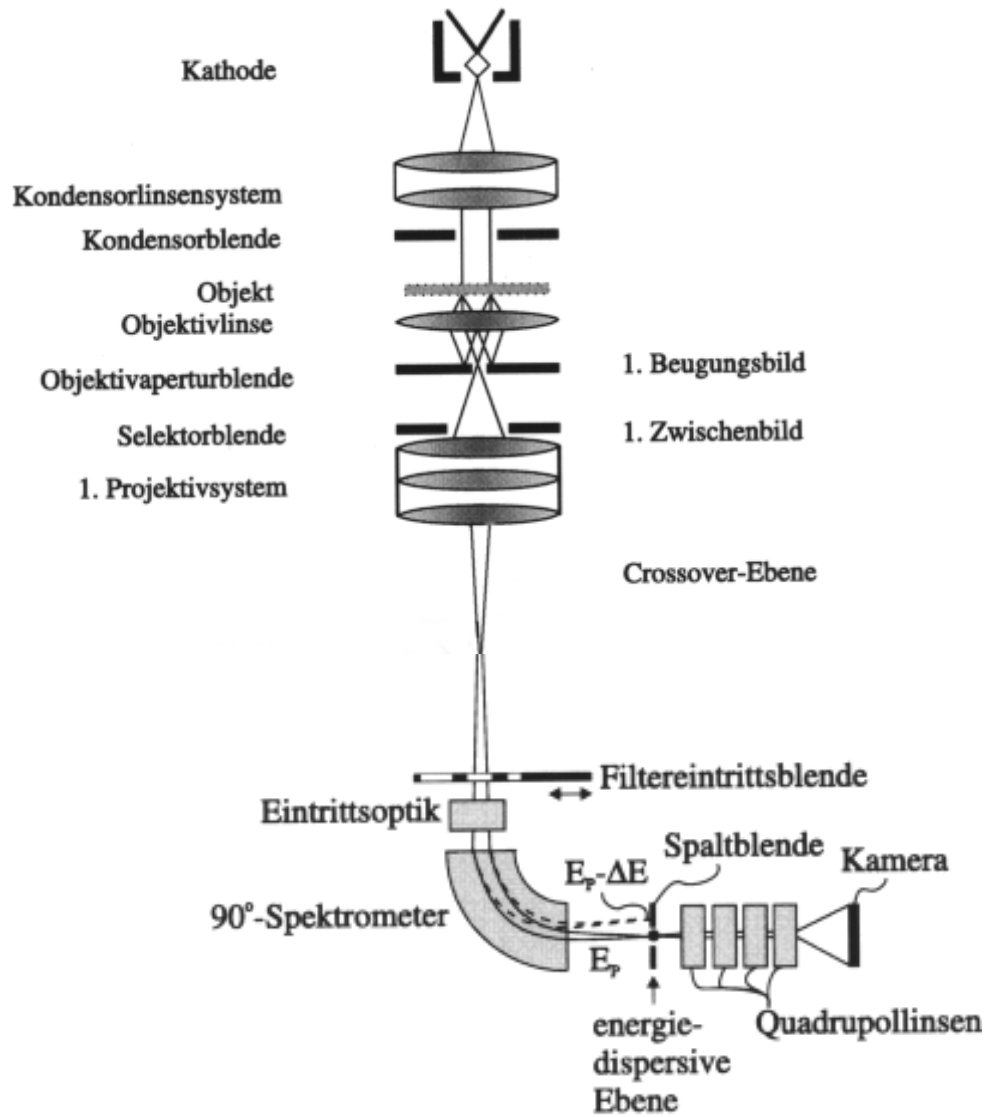


Abb. 3.8. Schematischer Strahlengang in einem Transmissionselektronenmikroskop mit „Post-Column“ Gatan Imaging Filter (GIF). Im GIF wird der Crossover der Projektivlinse in die energiedispersive Ebene abgebildet (aus [Golla98]).

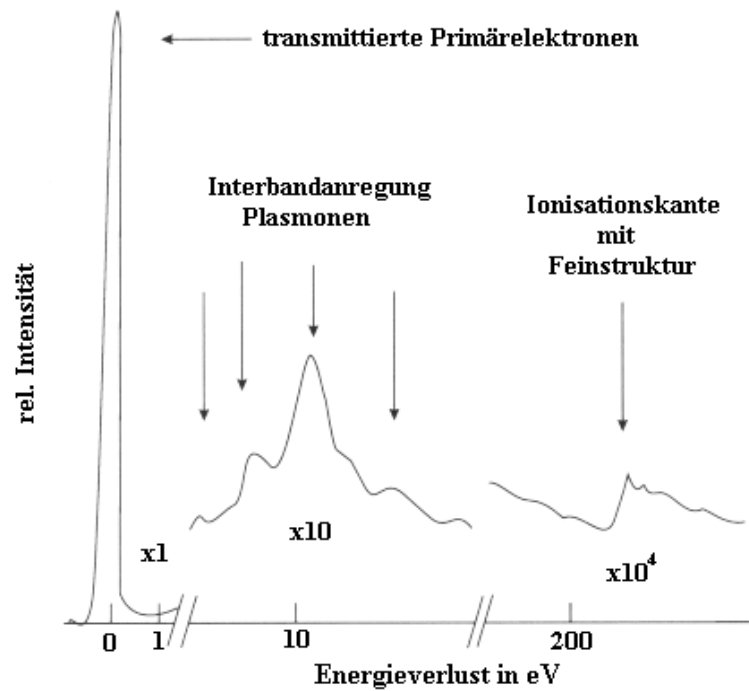


Abb. 3.9. Schematische Darstellung der charakteristischen Bereiche eines Energieverlustspektrums [Bethge87].

Das magnetische Prisma trennt Elektronen unterschiedlicher Energie: Das Spektrum wird durch Linsen vergrößert und auf den CCD - Detektor (CCD für charge coupled device) projiziert. Mit dem energiewählenden Spalt lässt sich ein bestimmter Bereich des Spektrums herausfiltern, insbesondere die für ein Element spezifische Ionisationskante. In Abb. 3.10. wird schematisch die Erstellung von Elementverteilungsbildern dargestellt. Um den unspezifischen Untergrund zu eliminieren, subtrahiert man von dem so erzeugten Bild noch ein oder zwei energiegefilterte Bilder, die vor der Ionisationskante (E_s) aufgenommen wurden (E_{b1} und E_{b2} , Post-edge-image und Pre-edge-image). Werden beide Post-edge-image und Pre-edge-image Bilder subtrahiert, so wird diese Untergrundkorrekturmethode als Drei-Fenster-Methode bezeichnet. In der sogenannten „Jump-Ratio“-Methode wird das Bild der Ionisationskante durch das Energieverlustbild vor der Kante dividiert. Bei beiden Methoden ist die Helligkeit im Nettobild ein direktes Maß für die Konzentration des entsprechenden Elementes.

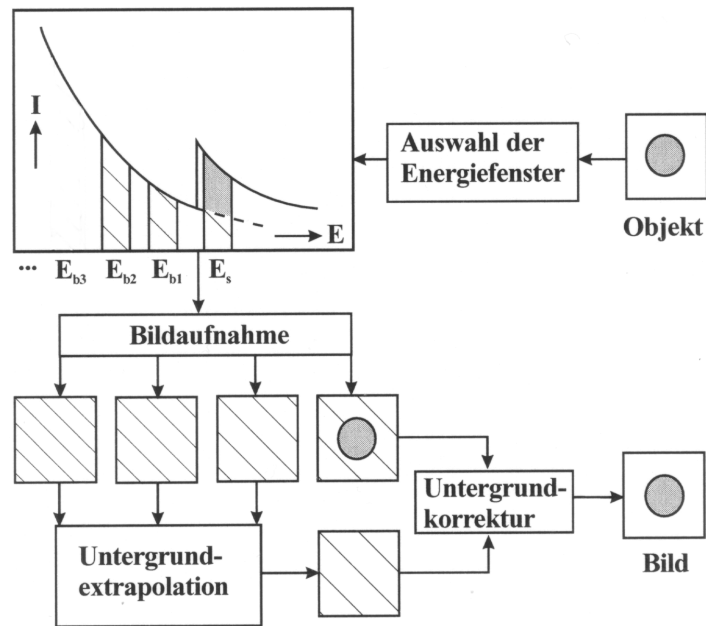


Abb. 3.10. Schema zur Erstellung von Elementverteilungsbildern [Golla98]

Um die Verteilung mehrerer chemischer Elemente in der Probe darzustellen, weist man einzelnen Elementverteilungsbildern die Farben rot, grün und blau zu und überlagert die eingefärbten Aufnahmen. Auf diese Weise entsteht ein RGB-Bild.

Ein wesentlicher Vorteil der EFTEM-Methode ist, dass die Elementverteilungsbilder nur relativ kurze Messzeiten – einige Sekunden – erfordern. Außerdem sind sämtliche Elemente des Periodensystems, außer Wasserstoff und Helium, detektierbar. Diese Methode eignet sich allerdings nicht für alle Atomsorten gleich gut: Während die leichteren Elemente sehr gut analysiert werden können, gibt es bei einigen schweren Elementen Einschränkungen (aufgrund der hohen Energieverluste tritt ein ungünstiges Signal/Rausch-Verhältnis auf).

Die laterale Auflösung in den EFTEM-Elementverteilungsbildern kann bis zu fünf Nanometer betragen. Diese Werte hängen u.a. von den Linsenfehlern des Mikroskops ab. In der vorliegenden Arbeit ergaben die EFTEM-Untersuchungen für die Auflösungsgrenze von EFTEM-Elementverteilungsbildern eine laterale Auflösung von 2,7 nm. Dieser Ansatz wird in Kapitel 6.4.3.1. näher vorgestellt. Die von Golla experimentell bestimmte Auflösungsgrenze für Elementverteilungsbilder beträgt bis zu 2,4 nm, während die Berechnungen nach den theoretischen Betrachtungen für die elastische Streuung und unter Berücksichtigung der speziellen Geräteparameter eine Auflösungsgrenze von 4,0 nm ergibt [Golla97]. Hauder und seinen Mitarbeitern ist es experimentell gelungen, durch „zusätzliche magnetische Korrekturlinsen“ Auflösungen von unter einem Nanometer zu erreichen [Hauder98].

Diese hohen Auflösungen setzen voraus, dass die untersuchten Objekte mit einer **sehr hohen Elektronendosis** bestrahlbar sind. Dieses kann jedoch zu **Strukturschäden** bis hin zur vollständigen Zerstörung der Probe führen. Daher lassen sich höchste Auflösungen nur bei Proben erreichen, die unter Elektronenbestrahlung stabil sind (Keramiken, Legierungen, Stähle). Für Kunststoffe oder biologische Gewebe sind in der Regel deutlich schlechtere Auflösungen zu erwarten.

Eine weitere wichtige Einschränkung für die laterale Auflösung der EFTEM-Bilder ist **die Objektdrift**. Eine hohe mechanische Stabilität der Probe wird vorausgesetzt, wenn hohe Auflösungen erreicht werden sollen.

Das Auflösungsvermögen der EFTEM hängt unter anderem auch vom Signal-Rausch-Verhältnis (SNR) ab. Im Gegensatz zur elastischen Streuung sind jedoch die Wirkungsquerschnitte für die Anregung einer inneren Schale sehr klein ($10^{-22} \text{ m}^2 - 10^{-19} \text{ cm}^2$), so dass das erreichbare Signal-Rausch-Verhältnis (SNR) in der Energieverlustaufnahme beschränkt ist. Um ein möglichst großes SNR zu erhalten, sind aufgrund der kleinen Streuquerschnitte für die unelastische Anregung hohe Elektronendosen nötig. Sie werden entweder durch die Strahlschädigung des Präparats (z. B. bei biologischen Proben) oder durch die Objektdrift infolge langer Speicherzeiten begrenzt. Bei der Registrierung von Elementverteilungsbildern werden daher im allgemeinen nicht die instrumentellen Parameter, wie die laterale Auflösungs- und Nachweisgrenze bestimmt, sondern das detektierbare SNR limitiert sowohl die Nachweisbarkeit eines Elements, als auch die örtliche Auflösung in einem Elementverteilungsbild.

Zu den energiegefilterten Bildern ist noch zu berücksichtigen, dass die räumliche Auflösung noch durch mehrere Effekte beschränkt ist: Und zwar durch die Linsenaberration im Mikroskop, restliche chromatische Aberration wegen der Breite der Energiefenster, räumliche Delokalisation der unelastischen Streuung, und durch die Punkt-Verbreiterungsfunktion der CCD Kamera [Krivanek95]. Im Falle der energiegefilterten Bilder bei höheren Vergrößerungen spielen die Linsenaberration, die chromatische Aberration, und die Delokalisation eine wichtigere Rolle als der Beitrag der Punkt-Verbreiterungsfunktion der CCD Kamera. Das Verwischen der Bild-Information ist hauptsächlich auf die Aberration von Objektiv-Linse zurückzuführen.