
Untersuchung von
Katalysatoren auf Gold/TiO₂-Basis und
optoelektronischen Halbleitern
mittels
Transmissionselektronenmikroskopie
und Tomographie

Kristian Frank

**Untersuchung von
Katalysatoren auf Gold/TiO₂-Basis und
optoelektronischen Halbleitern
mittels
Transmissionselektronenmikroskopie
und Tomographie**

Vom Fachbereich Physik und Elektrotechnik
der Universität Bremen genehmigte

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades

**Doktor der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)**

von

Dipl.-Phys. Kristian Frank
aus Bremen

Gutachter:

1. Prof. Dr. Andreas Rosenauer
2. Prof. Dr. Jens Falta

Promotionskolloquium: 24.11.2014

Die vorliegende Dissertation wurde in der Arbeitsgruppe Elektronenmikroskopie von Prof. Dr. rer. nat. Andreas Rosenauer am Institut für Festkörperphysik an der Universität Bremen angefertigt.

Abstract

Gold, usually known for its inertness, can be prepared as a nanoporous bulk material showing catalytic properties. A particular advantage of this catalytic material is the stable monolithic structure, combining mechanical strength, thermal and electrical conductivity and a reproducible porosity due to self-organization during the preparation by corrosion (leaching of Ag in an Ag-rich AuAg alloy). This is leading to many possible applications e.g. in catalysts, sensors and electrode materials. Important structural properties are the pore size and the size of the gold ligaments. TEM (transmission electron microscopy) is a powerful tool to obtain information on these properties. While for semiconductor structures the information obtained by the projections made in TEM may be sufficient, in the case of nanoporous gold, information on the three-dimensional structure is required. STEM- (Scanning TEM) tomography is applied, which allows reconstruction of the three-dimensional structure of an object and parameters for tomography were optimized. The preparation of the porous gold was tested with focused ion beam - preparation, conventional preparation of nanoporous gold embedded in epoxy and ultramicrotome preparation of nanoporous gold embedded in epoxy. Considering the beam damage on the structure and the contamination of the surface, ultramicrotome preparation turned out to be the best solution. Slices of the porous gold were cut with thicknesses of 50 nm and 100 nm. Additionally, the functionalization of the nanoporous gold with TiO₂ particles was investigated. For the application in catalysis of CO-oxidation, the gold can be coated with TiO₂ in order to enhance catalytic activity. In the temperature range above 60 °C the CO conversion of the TiO₂ coated sample is increased by more than one order of magnitude compared with the pure nanoporous gold. Structure and distribution of the TiO₂ on the gold surface is an important property, which was investigated by TEM. It was shown, that the gold ligaments are abundantly covered by approximately 5 nm TiO₂ particles. The determination of the largest lattice fringe distance with high resolution TEM revealed that the crystalline nanoparticles consist of the anatase phase. The spatial Ti distribution was measured with energy filtered TEM. STEM-Tomography was also used to reconstruct the three-dimensional structure of the TiO₂ particles. The determination of the largest lattice fringe distance with high resolution TEM revealed that the crystalline nanoparticles consist of the anatase phase. Furthermore semiconductor heterostructures were investigated. II-VI-based microcavities grown by molecular beam epitaxy designed for emission in the blue spectral region have been comprehensively characterized by transmission electron microscopy in bright field, dark field and scanning mode. These complex structures contain a high amount of MgS, which is correlated with the occurrence of a certain kind of defect. Moreover the STEM signal for InP based semiconductors was simulated. The InAs/InP material system is of interest because of its possible applications in telecommunication technologies.

Inhaltsverzeichnis

Abstract	v
1. Einleitung	1
1.1. Nanoporöse Katalysatoren auf Gold/TiO ₂ -Basis	1
1.2. Optoelektronische Halbleiterstrukturen	1
1.3. Gliederung der Arbeit	2
2. Theoretische Grundlagen	5
2.1. Struktur und Anwendung von Katalysatoren auf Basis nanoporösen Goldes	5
2.1.1. Gold	5
2.1.2. Titandioxid	5
2.1.3. Struktur und Eigenschaften des nanoporösen Goldes	6
2.1.4. Katalyse	6
2.2. Optoelektronische Halbleiter	9
2.2.1. Kristallstruktur	9
2.2.2. Epitaxie	10
2.2.3. Vertical Cavity Surface Emitting Laser	11
2.3. TEM	12
2.3.1. Elektronenbeugung an Kristallen	12
2.3.2. Simulation von STEM Z-Kontrastabbildungen	15
2.4. Tomographie	21
2.4.1. Grundprinzip	21
2.4.2. Auflösung und Artefakte	23
2.4.3. Iterative Rekonstruktionsverfahren	25
3. Experimentelle Grundlagen	27
3.1. Probenpräparation	27
3.1.1. Focused Ion Beam Lift Out	27
3.1.2. Konventionelles Ätzen mit Ar ⁺ -Ionen	29
3.1.3. Ätzung mit niederenergetischen Ionen	29
3.1.4. Ultramikrotomie	30
3.2. Grundlagen der Transmissionselektronenmikroskopie	32
3.2.1. Aufbau des TEM	32
3.2.2. Betriebsmodi TEM / STEM	34
3.2.3. Energiedispersive Röntgenspektroskopie und energiegefilterte TEM	37
3.2.4. Linsenfehler	40

3.3.	Tomographie	41
3.3.1.	Aufnahme der Daten	41
3.3.2.	Einstellen der aufgenommenen Kippserie	42
3.3.3.	Visualisierung der Rekonstruktion	43
4.	Untersuchung von nanoporösen Katalysatoren auf Gold/TiO₂-Basis	45
4.1.	Optimierung der Probenpräparation nanoporöser Katalysatoren auf Gold/TiO ₂ -Basis	45
4.1.1.	Focused ion beam	45
4.1.2.	Konventionelles Ätzen mit Ar ⁺ -Ionen	47
4.1.3.	Ultramikrotomie	47
4.1.4.	Diskussion	48
4.2.	Stand der Forschung	49
4.2.1.	Rasterelektronenmikroskopische Untersuchung	50
4.2.2.	Ramanspektroskopie	50
4.2.3.	Katalyse	51
4.3.	Optimierung der Parameter für Elektronentomographie an nanoporösen Katalysatoren auf Gold/TiO ₂ -Basis	53
4.3.1.	Parameter für die Aufnahme der Kippserie	53
4.3.2.	Bearbeitung der aufgenommenen Daten	53
4.3.3.	Parameter für die tomographische Rekonstruktion	56
4.3.4.	Quantitative Tomographie	60
4.3.5.	Diskussion	61
4.4.	Vereinfachtes System: Goldpartikel auf einkristallinem TiO ₂	62
4.4.1.	(Raster-)Transmissionselektronenmikroskopische Untersuchung	62
4.4.2.	Untersuchung mit analytischer Transmissionselektronenmikroskopie	64
4.4.3.	Diskussion	64
4.5.	Nanoporöses Gold mit TiO ₂ -Partikeln auf der äußeren Oberfläche	65
4.5.1.	(Raster-)Transmissionselektronenmikroskopische Untersuchung	65
4.5.2.	Untersuchung mit analytischer Transmissionselektronenmikroskopie	67
4.5.3.	Diskussion	68
4.6.	Nanoporöses Gold beschichtet mit TiO ₂ durch Flüssigimprägnierung mit Titanisopropoxid	69
4.6.1.	(Raster-)Transmissionselektronenmikroskopische Untersuchung	69
4.6.2.	Untersuchung mit analytischer Transmissionselektronenmikroskopie	75
4.6.3.	Tomographische Rekonstruktion der 3D-Struktur der Probe	78
4.6.4.	Diskussion	80
4.7.	Nanoporöses Gold beschichtet mit TiO ₂ mittels Atomlagenabscheidung	80
4.7.1.	(Raster-)Transmissionselektronenmikroskopische Untersuchung	81
4.7.2.	Untersuchung mit analytischer Transmissionselektronenmikroskopie	83

4.7.3. Diskussion	84
4.8. Diskussion der Ergebnisse im Zusammenhang und Vergleich der Strukturen	84
5. Untersuchung von optoelektronischen Halbleiterstrukturen	87
5.1. Strukturelle Eigenschaften von MgS haltigen II-VI basierten Mikroka- vitäten	87
5.1.1. Eigenschaften der untersuchten Probe	87
5.1.2. Elektronenmikroskopische Untersuchung	87
5.1.3. Vergleich mit XRD-Messungen	91
5.1.4. Diskussion	91
5.2. STEM Simulation von InP-basierten Halbleiterstrukturen	93
5.2.1. Durchführung der Simulationen	93
5.2.2. Validation der Simulationen	93
5.2.3. Diskussion	96
6. Zusammenfassung und Ausblick	97
Literatur	101
A. Anhang	105
A.1. EDX-Spektrum von purem nanoporösen Gold eingebettet in Epoxidharz	105
Veröffentlichungen	107
Beiträge zu Konferenzen	109
Danksagung	111

1. Einleitung

1.1. Nanoporöse Katalysatoren auf Gold/TiO₂-Basis

Gold, welches eigentlich für seine Inertheit bekannt ist, kann als nanoporöses Volumenmaterial durchaus eine katalytische Aktivität aufweisen. [1] Ein Vorteil dieses katalytischen Materials ist die stabile monolithische Struktur, die mechanische Stabilität, sowie thermische und elektrische Leitfähigkeit verbindet. Außerdem ist die Porosität des Goldes, die durch Selbstorganisation während nass-chemischen Ätzens erzeugt wird, gut reproduzierbar. Dies führt zu vielen möglichen Anwendungen z.B. bei der Katalyse, bei Sensoren und Materialien für Elektroden. Da Gold keinen Sauerstoff dissoziieren kann, ist es sinnvoll die Oxidationsfähigkeit des Materials mit Metalloxiden (z.B. TiO₂) zu erhöhen. Um den Vorgang der Katalyse besser zu verstehen, ist die Verteilung und Struktur der Metalloxide von Interesse, sowie die Grenzfläche zwischen den Metalloxiden und dem Gold. Das Transmissionselektronenmikroskop (TEM) ist ein wichtiges Werkzeug, um Informationen über diese Eigenschaften zu gewinnen. Allerdings braucht man für die Untersuchung eine elektronentransparente Probe einer Dicke von ca. 50 nm bis 150 nm. Daher ist die Probenpräparation eine Herausforderung, da die nanoporöse Struktur des Goldes intakt bleiben muss. Außerdem darf die Oberfläche, auf der sich die Metalloxide befinden, nicht verschmutzt werden. Mit einer korrekt präparierten Probe bietet das TEM viele Möglichkeiten: Man kann mit ihm Übersichtsbilder der Struktur erstellen, um einen generellen Überblick zu gewinnen. Im Hochauflösungsmodus kann die Kristallstruktur im Detail untersucht werden. Außerdem gibt es eine Reihe von analytischen Verfahren, um Erkenntnisse über das Vorhandensein und die Verteilung von Elementen zu gewinnen. Da es beim nanoporösen Gold keine Raumrichtung gibt, die in Projektionsrichtung homogen ist, sind zudem Informationen über die dreidimensionale Struktur wichtig. Diese können mittels Elektronentomographie gewonnen werden. Die hier angewendete STEM-Tomographie erlaubt die Rekonstruktion der dreidimensionalen Struktur der Probe, wenn viele Projektionen unter verschiedenen Winkeln aufgenommen werden. Im Rahmen der Arbeit sollen die Parameter für die Elektronentomographie am nanoporösen Gold optimiert werden. Einerseits soll es möglich sein sowohl die Goldligamente als auch die Metalloxide in der tomographischen Rekonstruktion zu sehen. Andererseits soll die Qualität der Rekonstruktion durch eine verbesserte Auflösung erhöht werden.

1.2. Optoelektronische Halbleiterstrukturen

Durch die Möglichkeit mittels MBE einkristalline Halbleiterheterostrukturen mit der Genauigkeit von einzelnen Atomschichten herzustellen, hat die Quantenelektrodynamik von Kavitäten an Interesse gewonnen [2]. MgS basierte Mikrokavitäten finden Anwendung bei LASERn von Typ Vertical Cavity Surface Emitting Laser, die im

1. Einleitung

blau-violetten Spektralbereich emittieren [3]. Dabei muss der DBR (engl.: Distributed Bragg Reflector) abwechselnd aus ZnMgSSe-Schichten mit bis zu 30 % MgS und einem Übergitter, das 1 – 1.5 nm dicke binäre MgS-Schichten enthält, bestehen [4]. Dabei ist MgS schwer in die ZnSe-basierte Zinkblendestruktur zu implementieren, da MgS in der Kochsalzstruktur am stabilsten ist [5]. MgS kann jedoch ohne Aufbrechen der atomaren Bindungen zwischen der Kochsalzstruktur und der Zinkblendestruktur hin und her wechseln [6]. Mittels TEM soll eine detaillierte Analyse einer solchen Mikrokavität bezüglich Grenzflächenqualität und dem Vorhandensein von Defekten erfolgen. Eine geringe Defektdichte ist ausschlaggebend für die Qualität der Struktur. Hochaufgelöste Röntgenspektroskopie wird benutzt, um die Gitteranpassung zu untersuchen. Außerdem soll für InP-basierte Halbleiter, die für potenzielle Anwendungen im Bereich der Telekommunikationstechnologie interessant sind [7], durch Simulationen des STEM-Signals der Grundstein für eine quantitative Analyse gesetzt werden. Eine solche quantitative Auswertung mittels STEM ist insbesondere von Interesse bei für den Elektronenstrahl sensitiven Materialien, da dort andere spektroskopische Methoden weniger geeignet sind [8].

1.3. Gliederung der Arbeit

Im zweiten Kapitel werden die physikalischen Grundlagen behandelt, die für das Verständnis der untersuchten Proben und der angewandten Methoden notwendig sind. Dabei wird auf die Elemente des Katalysators und seine Struktur eingegangen. Außerdem wird erklärt, was Katalyse bedeutet. Des Weiteren werden die Zinkblendestruktur, das Wachstum und die Anwendung von Mikrokavitäten erläutert. Zuletzt wird auf die Theorie der TEM und der Tomographie eingegangen. Im dritten Kapitel werden die experimentellen Grundlagen dargestellt. Dabei geht es zunächst um die verschiedenen Verfahren der Probenpräparation, die im Rahmen der Arbeit untersucht werden. Anschließend folgen experimentelle Details zur konventionellen, Raster- und analytischen TEM. Als letztes wird dargestellt, wie Aufnahmen, Einstellen und Visualisieren einer tomographischen Rekonstruktion funktionieren. Im vierten Kapitel geht es um die Untersuchung von nanoporösen Goldkatalysatoren auf Gold/TiO₂-Basis. Im ersten Abschnitt wird getestet, welche Art der Probenpräparation am geeignetsten ist. Danach wird im Abschnitt Stand der Forschung auf Ergebnisse der AG Bäume aus SEM, Raman und katalytischen Messungen eingegangen, die vor bzw. parallel zur TEM-Untersuchung gewonnen wurden, um ein ganzheitliches Bild der untersuchten Struktur zu bekommen. Im folgenden Teil wird dargestellt, wie die Parameter für die Elektronentomographie an porösen Materialien optimiert wurden. Außerdem werden erste Simulationen für die quantitative Tomographie an Gold diskutiert. Um einen ersten Eindruck von dem Materialsystem Gold TiO₂ und dessen Grenzfläche zu gewinnen, wird im folgenden Abschnitt das System aus einem TiO₂-Einkristall mit Goldpartikeln an der Oberfläche betrachtet. Danach geht es an die Untersuchung von tatsächlichen katalytischen Systemen aus Gold/TiO₂. Dabei wurde das TiO₂ bei der ersten untersuchten nanoporösen Probe in Form von Partikeln zugesetzt. Die zweite untersuchte Probe wurde mittels Flüssigimprägnierung mit Titanisopropoxid beschichtet. Bei der

dritten Probe fand eine Beschichtung mittels Atomlagenabscheidung statt. Im fünften Kapitel wird als erstes die strukturelle Qualität zweier mittels MBE gewachsener MgS-Mikrokavitäten untersucht. Dabei sind das Auftreten von Defekten, die Gitteranpassung und die Qualität der Schichtgrenzflächen von besonderem Interesse, denn diese Eigenschaften sind wichtig für die Qualität der Mikrokavität und damit für die LASER-Ausbeute. Im zweiten Teil des fünften Kapitels werden mittels STEM-Simulation und Validierung der Simulation die Grundlagen für eine Dickenmessung bei InP-basierten Halbleitern mittels STEM geschaffen. Am Ende erfolgt eine Zusammenfassung der Ergebnisse der Arbeit.

2. Theoretische Grundlagen

2.1. Struktur und Anwendung von Katalysten auf Basis nanoporösen Goldes

2.1.1. Gold

Gold ist ein sehr seltenes Material. Nur 2-5 ppb (parts per billion) der Erdkruste bestehen aus Gold [9]. Darüber hinaus wird nur etwa ein Zehntel der weltweiten Goldproduktion für technologische Zwecke verwendet. Hauptsächlich findet die Verwendung als leitendes Material für Elektronik statt. Seit einiger Zeit erhält Gold allerdings zunehmende Bedeutung auf dem Gebiet neuer Technologien, wie Biomedizin, Wasserreinigung, Brennstoffzellen, Abgasaufbereitung, energieeffiziente Glasuren und Katalyse [10]. Ein Grund für diese Entwicklung ist, dass Gold in Geometrien auf Nanometerskala Eigenschaften wie Farbe und chemische Aktivität ändert. Die Kristallstruktur vom Gold ist kubisch flächenzentriert. Der Gitterparameter beträgt 0.408 nm [11].

2.1.2. Titandioxid

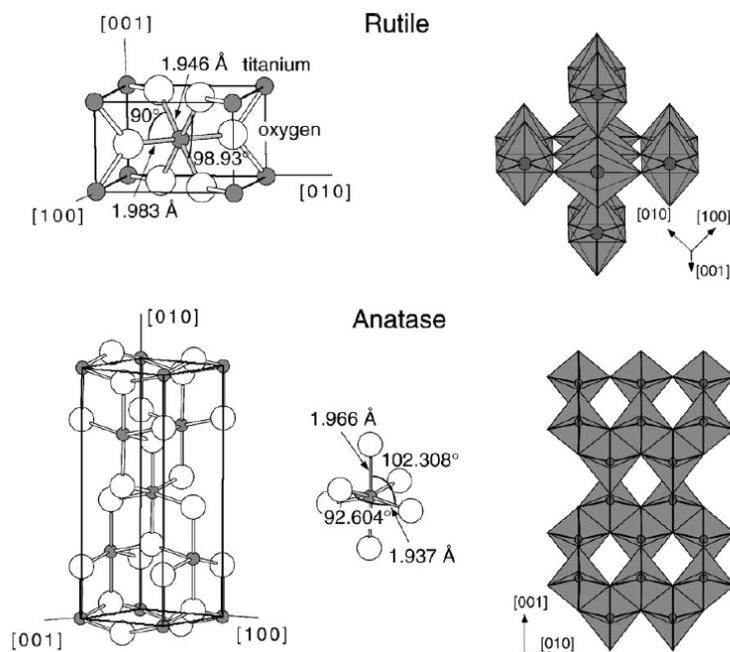


Abbildung 2.1.: Links: Kristallstruktur von Rutile und Anatase. Rechts: Sowohl bei Rutile als auch bei Anatase bilden leicht verformte Oktaeder die Grundbausteine. Quelle: [12]

2. Theoretische Grundlagen

Titandioxid kommt in der Natur in drei verschiedenen Phasen vor: Rutil, Anatas und Brookit [13]. Dabei ist die Rutilphase die stabilste. Die Brookitphase kommt hingegen selten vor. Die Anatasphase ist bei höheren Temperaturen instabil. Rutil und Anatas kristallisieren in einer tetragonalen Kristallstruktur [12]. Die Gitterparameter von Rutil sind $a = 0.4594 \text{ nm}$ und $c = 0.29589 \text{ nm}$ [14] und die von Anatas $a = 0.3785 \text{ nm}$ und $c = 0.9514 \text{ nm}$ [15]. Brookit kristallisiert in einer orthorhombischen Kristallstruktur. Die Gitterparameter sind: $a = 0.9184 \text{ nm}$, $b = 0.5447 \text{ nm}$ und $c = 0.5145 \text{ nm}$ [16]. Abbildung 2.1 zeigt die Kristallstruktur von Rutil und Anatas.

2.1.3. Struktur und Eigenschaften des nanoporösen Goldes

Das im Rahmen dieser Arbeit untersuchte nanoporöse Gold hat eine schwammartige Struktur, die aus miteinander verbundenen Ligamenten besteht, die einen Durchmesser von einigen Zehnanometern haben [17]. Die Herstellung erfolgt aus einer AuAg-Legierung, die im Form einer Scheibe mit 5 mm Durchmesser und 0.2 mm Dicke vorliegt. Die Legierung enthält 30 % Gold und 70 % Silber. Um die nanoporöse Struktur zu erhalten, wird das Silber selektiv elektrolytisch aufgelöst. Dies geschieht durch ätzen mit 5 molarer Salpetersäure bei Raumtemperatur mit einem drei Elektroden-Aufbau. Die Ätzzeit beträgt 48 Stunden [18]. Es verbleibt nach dem Ätzen ein Restsilberanteil von 1 %. Die Oberfläche beträgt etwa $4 \text{ m}^2/\text{g}$. Die innere Oberfläche der Scheiben ist mit 0.1 m^2 2500 mal größer als die äußere Oberfläche. Neben der hohen Oberfläche hat nanoporöses Gold weitere Vorteile. So besitzt es eine mechanisch stabile monolithische Struktur. Daher zerbricht es nicht während der Präparation. Außerdem hat das nanoporöse Gold eine hohe elektrische und thermische Leitfähigkeit [9]. Eigenschaften der Struktur wie die Größe der Poren können z.B. durch die Einstellung der Temperatur während des Ätzens beeinflusst werden. So führt eine niedrige Temperatur beim Ätzen zu einer Porengröße von 5 nm und damit zu einer Oberfläche von $10 - 15 \text{ m}^2/\text{g}$. Eine Besonderheit des nanoporösen Goldes ist, dass es eine katalytische Aktivität aufweist, obwohl Gold i. allg. chemisch inert ist [1]. Der Grund liegt darin, dass das Verhalten von Gold als Nanostruktur stark von Oberflächenatomen geprägt ist. Der Anteil der Oberflächenatome kann mehrere Prozent betragen (Abbildung 2.2) Die elektronische Struktur der Oberflächenatome unterscheidet sich stark von den Atomen im Volumenmaterial, da die Anzahl der nächsten Nachbarn geringer ist. Die Koordinationszahl liegt bei 9, 7 oder 6 im Vergleich zu 12 beim Volumenmaterial. Als Konsequenz der veränderten Zahl an nächsten Nachbarn, werden Ladungen von ungesättigten Bindungen zu den vorhandenen Bindungen unverteilt. Bei Gold nimmt die Adsorptionsenergie mit abnehmender Koordinationszahl ab (Abbildung 2.3). Daher nimmt bei abnehmender Koordinationszahl die chemische Anziehung zwischen dem CO-Molekül und den Oberflächenatomen zu.

2.1.4. Katalyse

Ein Katalysator ist ein Stoff, durch dessen Anwesenheit die Geschwindigkeit einer Reaktion zunimmt [20]. Bei der homogenen Katalyse liegen Reaktanden und Katalysator in derselben Phase vor. Bei der heterogenen Katalyse, auf die im Weiteren näher eingegangen wird, haben der Katalysator und die Reaktanden verschiedene Phasen. In

2.1. Struktur und Anwendung von Katalysten auf Basis nanoporösen Goldes

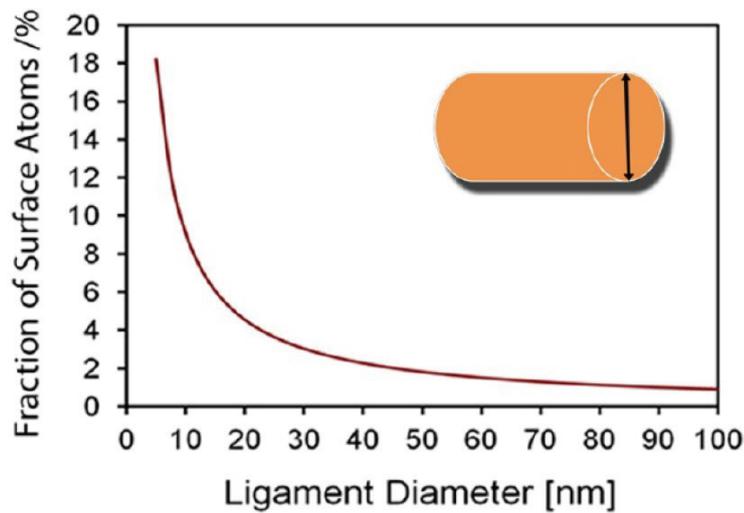


Abbildung 2.2.: Anteil der Oberflächenatome in Abhängigkeit des Durchmessers der Ligamente. Quelle: [9]

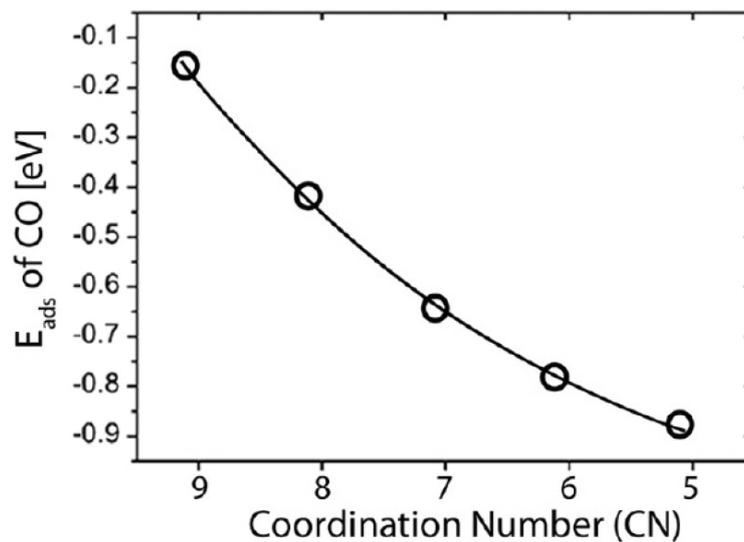


Abbildung 2.3.: Die Adsorptionsenergie in Abhängigkeit der Koordinationszahl für CO Adsorption auf Au(332) und Au(321). Quelle: [9], basierend auf [19].

der Regel ist der Katalysator fest und die Reaktanden-Moleküle adsorbieren an seiner Oberfläche. Adsorption beschreibt den Vorgang, wenn ein Molekül an der Oberfläche eines Festkörpers haften bleibt. Werden die adsorbierten Moleküle durch chemische Bindung an die Oberfläche des Katalysators gebunden, nennt man dies Chemisorption. Im chemisorbierten Molekül verändert sich die Verteilung der Elektronen. Dies kann zu einer Schwächung oder einem Aufbrechen der Molekülbindung führen. Die

2. Theoretische Grundlagen

Elektronenstruktur und die Anordnung der Atome haben Einfluss auf die Aktivität des Katalysators. Der Zyklus der Katalyse beginnt mit der Chemisorption eines oder mehrerer Reaktanden an der Oberfläche des Katalysators [9]. Über den Katalysator läuft ein anderer Reaktionsmechanismus mit einer niedrigeren Aktivierungsenergie ab. Dadurch wird bei einer bestimmten Temperatur ein höherer Reaktionsumsatz erzielt. Im Fall der Katalyse der CO-Oxidation an einem nanoporösen Gold-Katalysator mit TiO₂-Partikeln handelt es sich um heterogene Katalyse. Der genaue Reaktionsmechanismus ist nicht vollständig verstanden.

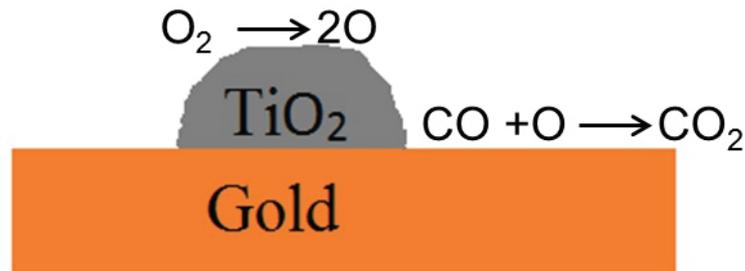


Abbildung 2.4.: Schema der katalysierten CO-Oxidation am nanoporösen Gold mit TiO₂-Partikeln.

Eine Erklärung für den Ablauf der Reaktion sieht wie folgt aus: Das TiO₂ kann im Gegensatz zu Gold Sauerstoff dissoziieren. Daher wird in der Umgebung der TiO₂-Partikel atomarer Sauerstoff zu Verfügung gestellt. An der Oberfläche des Goldes können dann das Kohlenmonoxid und der atomare Sauerstoff adsorbieren und zu Kohlenstoffdioxid reagieren. Da die jeweiligen Stoffe (Gold bzw. TiO₂) nur eine der Teilreaktionen katalysieren (Sauerstoff Dissoziation bzw. Umwandlung von CO und O zu CO₂) findet die Katalyse der Gesamtreaktion $CO + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow CO_2$ nur in der Nähe der Grenzfläche zwischen Gold TiO₂ und statt. Daher ist es vorteilhaft für die Katalyse, eine möglichst gleichmäßige Verteilung der TiO₂-Partikel zu haben, damit es viele solcher Grenzflächenzonen gibt. Außerdem sollten die TiO₂-Partikel nicht zu groß sein, da sich dadurch bei gleicher Menge TiO₂ der für die Reaktanden zugängliche Bereich um die Grenzflächen verringert. Eine anderes Modell für die Erklärung des Reaktionsmechanismus ist, dass ein CO-Molekül auf dem Gold adsorbiert und anschließend ein Oxid vom TiO₂ mit dem CO zu CO₂ reagiert. Dadurch entstandene Gitterfehlplätze im TiO₂ werden durch das O₂-Gas wieder aufgefüllt. Auch bei diesem Erklärungsansatz findet die Reaktion an der Grenzfläche zwischen dem TiO₂ und Gold statt.

2.2. Optoelektronische Halbleiter

2.2.1. Kristallstruktur

Bei der Kristallstruktur von MgS (und InP) handelt es sich um die Zinkblende-Struktur. Dabei bildet das Metallatom (Magnesium) (Abbildung 2.5 : Gelb) ein kubisch flächenzentriertes Gitter, das Nichtmetallatom (Schwefel) ist um $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$ gegenüber dem Metallatom verschoben. Die Einheitszelle besteht also aus zwei um

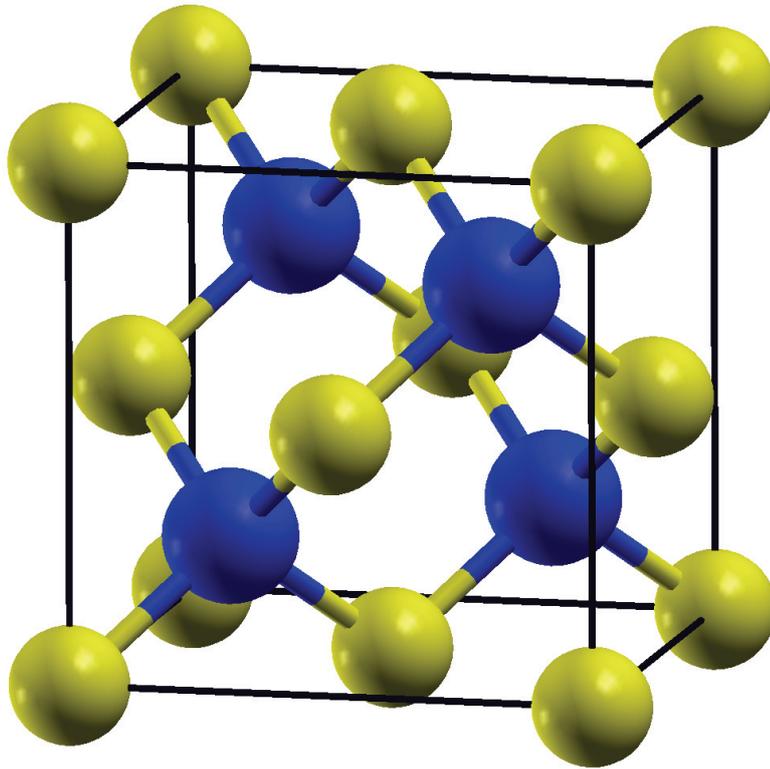


Abbildung 2.5.: Kristallstruktur von MgS und InP. Das Metallatom (Mg bzw. In) ist in gelb dargestellt.

$(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$ gegeneinander verschobenen fcc-Gittern. Sie wird aufgespannt durch die drei Gittervektoren: $\mathbf{a}_1 = [100]a$, $\mathbf{a}_2 = [010]a$ und $\mathbf{a}_3 = [001]a$, dabei ist $a (=0.6105\text{nm}$ für reines MgS) die Gitterkonstante. Im Realraum lässt sich nun jeder Gitterpunkt durch den Translationsvektor $\mathbf{T} = u \cdot \mathbf{a}_1 + v \cdot \mathbf{a}_2 + w \cdot \mathbf{a}_3$ beschreiben.

Es zeigt sich, dass im Zusammenhang mit der Beschreibung der Beugung es sinnvoll ist, den reziproken Raum einzuführen. Er wird aufgespannt durch drei Vektoren ($\mathbf{b}_1, \mathbf{b}_2, \mathbf{b}_3$) und ist definiert durch die Bedingung:

$$a_i \cdot b_j = 2\pi\delta_{ij}. \quad (2.1)$$

2. Theoretische Grundlagen

Ein reziproker Gittervektor ist gegeben durch:

$$\mathbf{g}_{hkl} = h \cdot \mathbf{b}_1 + k \cdot \mathbf{b}_2 + l \cdot \mathbf{b}_3. \quad (2.2)$$

Bei rechtwinkligen Kristallsystemen stehen die reziproken Gittervektoren \mathbf{g}_{hkl} senkrecht auf Ebenen mit den millerschen Indizes (hkl). Der reale und reziproke Raum sind in der Fraunhofer Beugung über die Fouriertransformation miteinander verknüpft, weshalb der reziproke Raum auch Fourierraum genannt wird. Das reziproke Gitter des fcc-Gitters ist das bcc-Gitter (body centered cubic, engl.: kubisch raumzentriert).

2.2.2. Epitaxie

Die Methoden der Epitaxie ermöglichen das Wachstum von Materialien, die aus Schichten unterschiedlicher Verbindungen mit jeweils einer Dicke von nur wenigen Atomlagen bestehen [21]. Dies ermöglicht z.B. die Bewegung der Ladungsträger in einer Raumrichtung einzuschränken, indem man ein Material mit kleiner Bandlücke in Schichten mit größerer Bandlücke einbettet. In Folge tritt in der Bandlücke ein Potentialsprung auf, und es treten die quantenmechanischen Eigenschaften der eingeschlossenen Teilchen zu Tage. Beim Quantenfilm (auch Quantentrog genannt) führt dies dazu, dass die tiefste Energie durch die Quantisierung angehoben ist. Sie wird Quantum-Confinement-Energie genannt. Das eine 3D-Band zerfällt in eine Reihe von Subbändern. In den Ausdehnungsrichtungen des Quantentrogs hat die Zustandsdichte den Verlauf des entsprechenden Schnittes durch die 3D-Zustandsdichte. In Wachstumsrichtung ist die Zustandsdichte jedoch quantisiert. Dies führt dazu, dass die gesamte Zustandsdichte des Quantentrogs in Abhängigkeit von der Energie näherungsweise den Verlauf einer Stufenfunktion hat, deren Stufenkanten den wurzelförmigen Verlauf der Zustandsdichte des entsprechenden 3D-Systems berühren.

Im Folgenden seien zwei wichtige Arten der Epitaxie erwähnt. Einmal die Homoepitaxie, bei der Schicht und Substrat aus gleichem Material bestehen. Außerdem die Heteroepitaxie, bei der Schicht und Substrat aus unterschiedlichen Materialien bestehen. Dort nimmt zunächst die Schicht die Gitterkonstante des Substrats an.

Die in dieser Arbeit untersuchte Probe wurde mit MBE (engl.: Molecular Beam Epitaxy) gewachsen, daher soll dieses Verfahren hier näher erläutert werden. In einem Reaktor (Abbildung 2.6) befinden sich geheizte Effusionszellen, aus denen hochreine Elemente verdampft werden können. Die Zellen können jeweils durch sogenannte „Shutter“ geöffnet und geschlossen werden. Damit die Elemente als Molekularstrahlen auf das Substrat gelangen können, wird eine genügend große mittlere freie Weglänge benötigt. Daher muss in dem Reaktor ein UHV (Ultrahochvakuum) vorherrschen. Die Elemente werden beim Auftreffen auf dem Substrat ins Kristallgitter eingebaut.

Eine Methode zur in-situ Charakterisierung stellt das RHEED (engl.: Reflection High Energie Electron Diffraction) dar. Dabei werden hochenergetische Elektronen (10 keV Bereich) unter einem kleinen Winkel ($< 3^\circ$) auf das Substrat beschleunigt. Die an der Substratoberfläche gebeugten Elektronen treffen auf einen phosphoreszierenden Schirm. Dort entsteht ein Beugungsbild, aus dem sich Informationen über die Struktur der Probenoberfläche ableiten lassen.

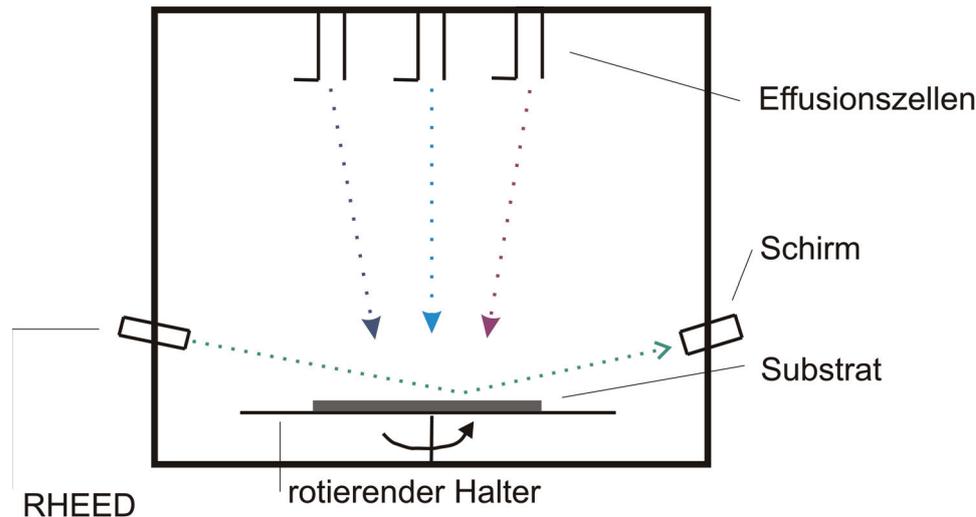


Abbildung 2.6.: Schematische Darstellung des Vorgangs der Molekularstrahlepitaxie. Aus den Effusionszellen verdampfte Atome werden in das Kristallgitter der, auf einem rotierenden Halter angebrachten, Probe eingebaut.

2.2.3. Vertical Cavity Surface Emitting Laser

Ein Vertical Cavity Surface Emitting Laser (VCSEL) ist aufgrund seines kreisförmigen Strahlprofils und seines niedrigen Energieverbrauchs eine Lichtquelle für vielseitige Anwendungen [22]. Der VCSEL besteht aus einer Kavität, die durch zwei Spiegel erzeugt wird. Die Kavität dient als Resonator für eine stehende Lichtwelle. Eine ideale Kavität würde das Licht unendlich stark (d.h. ohne Verlust) einschließen und hätte exakte resonante Frequenzen [2]. Abweichungen vom diesem Ideal werden charakterisiert durch den Q-Faktor der Kavität. Der Q-Faktor ist proportional zur Einschlusszeit in Einheiten der optischen Periode. Als Spiegel dienen DBRs. Sie bestehen aus vielen dünnen transparenten Halbleiterschichten. Zwei aufeinander folgende Schichten sollten dabei eine möglichst große Differenz im Brechungsindex n aufweisen [23,24]. Außerdem sollten die Schichten im Mittel in der Wachstumsrichtung die selbe Gitterkonstante haben wie das Substrat um die Bildung von Versetzungen zu vermeiden. Um eine hohe Reflektivität zu erreichen wird $\frac{\lambda}{4n}$ als Dicke der Schichten gewählt. An der Grenzfläche vom Material mit niedrigem Brechungsindex zum Material mit hohem Brechungsindex tritt ein Phasensprung von π auf. Die Schichten reflektieren nun in Phase, so dass der Phasenunterschied der reflektierten Teilwellen immer ein ungeradzahliges Vielfaches von π beträgt, wodurch es zu konstruktiver Interferenz kommt. In der Kavität befindet sich in der Regel eine Heterostruktur, die Licht erzeugen kann. Das Licht entsteht dabei durch die Rekombination von Elektronen und Löchern [25]. Die Emission des Lichts findet senkrecht zu der Ebene, in der die Heterostruktur liegt, statt. Ein großer Vorteil des VCSEL gegenüber Kantenemittern ist das kreisförmige Fernfeld, wodurch es für Anwendungen in der Telekommunikation besser geeignet ist [26].

2.3. TEM

2.3.1. Elektronenbeugung an Kristallen

Elektronenbeugung in kinematischer Näherung

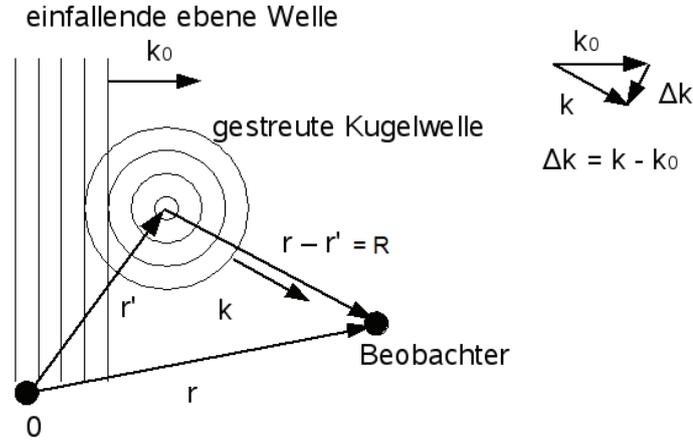


Abbildung 2.7.: Streuung einer ebenen Welle an einem Atom

Die kinematische Näherung geht davon aus, dass die untersuchte Probe sehr dünn ist und daher das Elektron nur einmal an einem Atom gestreut wird. Fällt nun eine ebene Elektronen-Welle $\psi_0 = Ae^{-i\mathbf{k}_0\mathbf{r}'}$ auf ein einzelnes Atom, wird sie gestreut. Die Amplitude der gestreuten Welle ist in erster Bornscher Näherung (Abbildung 2.7) in \mathbf{r} gegeben durch [27]:

$$A_s = \frac{Ae^{-i\mathbf{k}_0\mathbf{r}'}}{R} \cdot f \cdot e^{-i\mathbf{k}\mathbf{R}} \quad (2.3)$$

Dabei ist $\mathbf{R} = \mathbf{r} - \mathbf{r}'$ der Vektor von Streuzentrum zum Beobachter, \mathbf{k}_0 die Wellenzahl der einfallenden ebenen Welle, \mathbf{k} die Wellenzahl der gestreuten Welle und f der atomare Streufaktor (auch atomare Streuamplitude genannt). Nun kann man (2.3) umschreiben zu:

$$A_s = f \frac{A}{R} e^{-i\mathbf{k}_0\mathbf{r}'} e^{-i\mathbf{k}(\mathbf{r}-\mathbf{r}')} = f \frac{A}{R} e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}} \cdot e^{-i(\mathbf{k}-\mathbf{k}_0)\mathbf{r}'} = C \cdot f \cdot e^{-i\Delta\mathbf{k}\mathbf{r}'} \quad (2.4)$$

mit $C = \frac{A}{R} e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}}$ und $\Delta\mathbf{k} = \mathbf{k} - \mathbf{k}_0$. Betrachtet man nun die Streuung an einem ganzen Atomgitter, setzt man $\mathbf{r}' = \mathbf{T} = u \cdot \mathbf{a}_1 + v \cdot \mathbf{a}_2 + w \cdot \mathbf{a}_3$. Somit erhält man als Streuamplitude:

$$A_s = C \cdot f \cdot \sum_{u,v,w} e^{-i\Delta\mathbf{k}\mathbf{T}} \quad (2.5)$$

Hat man ein Gitter mit mehreren Atomen pro Einheitszelle, so muss man bei dem atomaren Streufaktor f_j die Phasendifferenz berücksichtigen, die aufgrund der unterschiedlichen Positionen in der Einheitszelle entsteht. Ist der Ortsvektor vom Gitterpunkt zum j -ten Atom in der Einheitszelle $\mathbf{d}_j = m_j\mathbf{u} + n_j\mathbf{v} + o_j\mathbf{w}$, wobei $0 \leq m_j < 1$,

$0 \leq n_j < 1, 0 \leq o_j < 1$, erhält man schließlich für die Streuamplitude:

$$A_s = C \cdot \sum_j f_j e^{-i\Delta\mathbf{k}\mathbf{d}_j} \cdot \sum_{u,v,w} e^{-i\Delta\mathbf{k}\mathbf{T}} = C \cdot SA \cdot GF \quad (2.6)$$

SA nennt man den Strukturfaktor und GF den Gitterfaktor. Um konstruktive Interferenz zu erhalten, muss die Bedingung $\Delta\mathbf{k} = \mathbf{g}_{hkl}$ gelten. Der Strukturfaktor wird dann unter Benutzung von (2.1) zu:

$$SA = \sum_j f_j e^{-i(h\mathbf{b}_1 + k\mathbf{b}_2 + l\mathbf{b}_3)(m_j\mathbf{u} + n_j\mathbf{v} + o_j\mathbf{w})} = \sum_j f_j e^{-i2\pi(hm_j + kn_j + lo_j)} \quad (2.7)$$

Der Strukturfaktor SA wird auch mit $F_s(\mathbf{g}_{hkl})$ bezeichnet. Der atomare Streufaktor f_j ist die Fouriertransformierte des Coulomb-Potentials im Atom j.

Die Röntgenbeugung (X-ray diffraction) kann analog behandelt werden, nur dass für die atomaren Streufaktoren in diesem Fall $f_{X,j}$ gleich der Fouriertransformierten der Ladungsdichteverteilung der Elektronen im Atom ist. Der Zusammenhang zwischen den atomaren Streufaktoren der Elektronen- bzw. Röntgenbeugung ist gegeben durch die Mott-Bethe Formel [28]:

$$f_{e,j}(\mathbf{g}_{hkl}) = \frac{me^2}{2\pi\epsilon_0 h^2} \frac{Z - f_{em,j}(\mathbf{g}_{hkl})}{|\mathbf{g}_{hkl}|^2} \quad (2.8)$$

Summiert man nun die Kugelwellen von allen Punkten der Austrittsebene, der Probe mit der Dicke t, erhält man nach der Fresnelschen Zonenrekonstruktion [29] für gestreute Wellenfunktion im Beobachtungspunkt r im Abstand R von der Ebene:

$$\psi_s(\mathbf{g}_{hkl}) = i\lambda t \frac{F_s(\mathbf{g}_{hkl})}{V_c} e^{-i\mathbf{k}_0\mathbf{R}} \quad (2.9)$$

In der kinematischen Näherung wird angenommen, dass die Intensität der abgebeugten Strahlen (z.B. $\mathbf{g}_{hkl} = (002)$) wesentlich kleiner ist als die Intensität des ungebeugten Strahls ($\mathbf{g}_{hkl} = (000)$). Dann berechnet sich die Intensitätsverteilung mit $I = |\psi_s(\mathbf{g}_{hkl})|^2 \propto |F_s(\mathbf{g}_{hkl})|^2$.

Ewaldkonstruktion

Mit Hilfe der Ewaldkonstruktion [21, 30] kann man eine Aussage über die Anordnung der Beugungsreflexe machen. Der Wellenvektor des Elektronenstrahls \mathbf{k}_0 des einfallenden Elektronenstrahls ist parallel zur optischen Achse der Objektivlinse. Ein abgebeugter Strahl mit dem Wellenvektor \mathbf{k} muss die Bragg-Bedingung $\mathbf{k} = \mathbf{k}_0 + \mathbf{g}$ erfüllen. Es soll nur elastische Streuung berücksichtigt werden, daher gilt: $|\mathbf{k}_0| = |\mathbf{k}|$. Um nun im reziproken Raum die Ewaldkugel (Abbildung 2.8) zu konstruieren, werden folgende Schritte durchgeführt:

1. Die Spitze von \mathbf{k}_0 wird auf den Ursprung O des reziproken Gitters gelegt.

2. Theoretische Grundlagen

2. Den Mittelpunkt C der Kugel erhält man mit $\mathbf{C} = \mathbf{O} - \mathbf{k}_0$.
3. Der Radius der Ewaldkugel ist durch $|\mathbf{k}_0|$ gegeben.

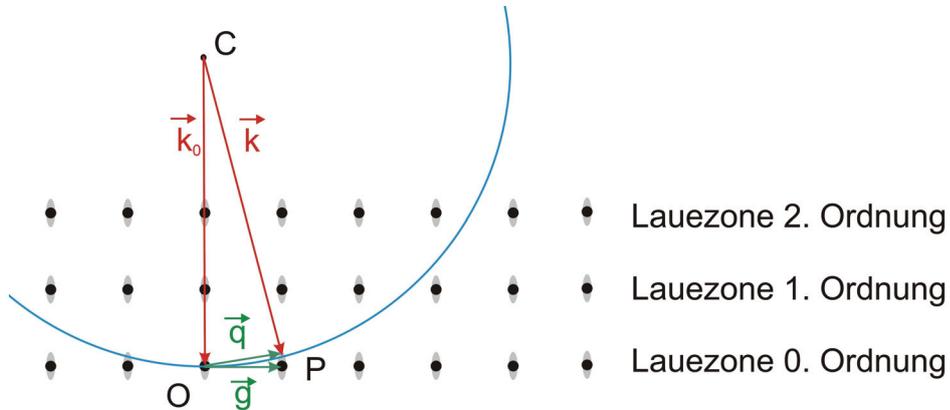


Abbildung 2.8.: Ewaldkugel (blau) mit Radius k_0 . In Grau ist der Anregungsfehler der Punkte des reziproken Gitters (in Schwarz) dargestellt. Der Radius der Kugel ist in Wirklichkeit sehr viel größer als die Abstände der Punkte des reziproken Gitters. Aus Gründen der Anschauung wurde auf eine maßstabsgerechte Darstellung verzichtet.

Liegt ein Punkt P des reziproken Gitters auf der Ewaldkugel, dann ist die Bragg-Bedingung erfüllt. Die Richtung des abgebeugten Strahls ist: $\mathbf{k} = \mathbf{P} - \mathbf{C}$. Die Wellenlänge der Elektronen ist viel kleiner als der Abstand der nächsten Nachbarn. Daher ist der Radius der Ewaldkugel groß im Vergleich zu dem Abstand der Punkte im reziproken Gitter. Außerdem hat der Kristall bei TEM-Proben nur eine sehr kleine Ausdehnung in Elektronenstrahlrichtung. Dadurch sind die Punkte des reziproken Gitters in Richtung zur Oberflächennormale der TEM-Probe verlängert. Dies hat zur Folge, dass die Punkte nicht mehr genau auf der Ewaldkugel liegen müssen, um die Bragg-Bedingung zu erfüllen. Wir führen den Anregungsfehler $\mathbf{s} = \mathbf{q} - \mathbf{g}$ ein, wobei \mathbf{s} parallel zur Oberflächennormalen ist. Die etwas abgeschwächte Bragg-Bedingung im Falle von TEM-Proben lautet also: $\mathbf{k} = \mathbf{k}_0 + \mathbf{g} + \mathbf{s}$.

Da wie bereits erwähnt der Radius der Ewaldkugel sehr groß ist im Vergleich zu den Abständen der reziproken Gitterpunkte, ist das Elektronenbeugungsbild in guter Näherung eine Abbildung eines ebenen Schnittes durch das reziproke Gitter. Entspricht \mathbf{k}_0 einer Senkrechten auf eine (niedrig indizierte) Ebene (hkl) („Zonenachse hkl“), dann ist das Beugungsbild symmetrisch. Schafft man jedoch durch Verkippen der Probe einen Reflex mit dem Punkt P im reziproken Gitter, im Vergleich zu den anderen, besonders gut auf die Ewaldkugel zu legen, nennt man das den Zweistrahlfall. Die Ebene des reziproken Gitters, die senkrecht zu \mathbf{k}_0 ist und in der O liegt, wird Lauezone 0. Ordnung genannt. Die Ebenen darüber heißen Lauezone 1. Ordnung, bzw. Lauezone 2. Ordnung usw.. Der Schnittkreis zwischen der 0. Lauezone und der Ewald Kugel wird als Lauekreis bezeichnet. Der Mittelpunkt dieses Kreises wird mit COLC (center of Laue circle) bezeichnet.

2.3.2. Simulation von STEM Z-Kontrastabbildungen

Rosenauer et al. [31] haben gezeigt, dass die Bildintensität bei STEM Z-Kontrast nicht einfach nur proportional zum Quadrat der Ordnungszahl des abgebildeten Elements ist, wie es von der Rutherford'schen Streutheorie für große Winkel zu erwarten wäre. Stattdessen zeigt sie eine nichttriviale Abhängigkeit von der Probendicke und Orientierung. Will man quantitative Untersuchungen durchführen ist daher ein Vergleich mit simulierten Bildintensitäten nötig. Im Folgenden soll erklärt werden, wie die Simulation mit Hilfe des Multislice-Verfahrens funktioniert und welche Näherungen es gibt, um Rechenzeit zu sparen.

Das Multislice-Verfahren

Um die Elektronen im Kristallpotential $V(\mathbf{r})$ zu beschreiben, geht man von der relativistischen Schrödingergleichung [30] aus:

$$\Delta\Phi(\mathbf{r}) + 4\pi^2k^2\Phi(\mathbf{r}) = -\frac{8\pi^2m\gamma V(\mathbf{r})}{h^2}\Phi(\mathbf{r}), \quad (2.10)$$

wobei \mathbf{r} der Ortsvektor, $\Phi(\mathbf{r})$ die Elektronenwellenfunktion, k die Wellenzahl der Elektronenwelle im Kristall, m die Elektronenmasse, h das Plancksche Wirkungsquantum und γ der relativistische Korrekturfaktor ist. Zur Lösung der Gleichung nimmt man den Ansatz $\Phi(\mathbf{r}) = \phi(\mathbf{r})e^{2\pi i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$. Um die Näherung der Einfachstreuung verwenden zu können, wird der Kristall in Scheiben der Dicke Δz unterteilt (Abbildung 2.10 zeigt eine solche Slice). Die Phasenverschiebung der Elektronenwelle aufgrund des Kristallpotentials wird durch Multiplikation mit dem „phase grating“ $e^{i\sigma V_{proj}}$ berücksichtigt. Dabei ist $\sigma = \frac{2\pi m e}{h^2 k}$ und $V_{proj} = \int_{-\infty}^{\infty} \sum_i V_a^i(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) dz$ das in z -Richtung projizierte Potential, wobei der Index i über die Atome in der Slice läuft.

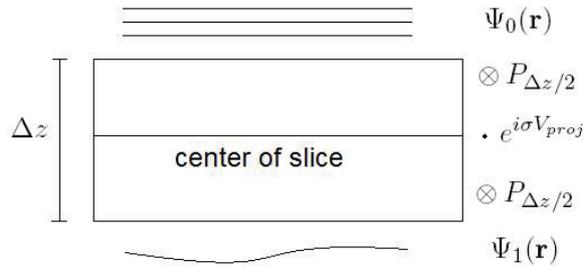


Abbildung 2.9.: Berechnung der Wellenfunktion mit Hilfe des Multislicealgorithmus

Das „phase grating“ wird immer im Mittelpunkt jeder Slice berechnet. Davor und danach wird die Welle durch Faltung mit dem Fresnel-Propagator $P_{\Delta z/2}$ um $\Delta z/2$ propagiert, so dass man die Wellenfunktion nach der ersten Slice berechnen kann mit:

$$\Psi_1(\mathbf{r}) = ([\Psi_0(\mathbf{r}) \otimes P_{\Delta z/2}]e^{i\sigma V_{proj}}) \otimes P_{\Delta z/2}, \quad (2.11)$$

2. Theoretische Grundlagen

dabei ist Ψ_0 die Wellenfunktion in der Objekteintrittsebene. Mit Hilfe dieser Formel lässt sich nun durch Ersetzen von Ψ_1 durch Ψ_{n+1} und von Ψ_0 durch Ψ_n die Wellenfunktion nach der n-ten Slice rekursiv berechnen.

Inkohärente Summation

Die Wahrscheinlichkeitsamplitude dafür, dass eine Elektronenwelle am n-ten Atom einer „slice“ um den Vektor \mathbf{S} gestreut wird ist [31]:

$$P_S^n = C \langle e^{2\pi i(\mathbf{k}+\mathbf{S})\cdot\mathbf{r}} | V_n(\mathbf{r} - \mathbf{r}_n - \mathbf{u}_n) | \sum_{\mathbf{g}} \Psi_{\mathbf{g}} e^{2\pi i(\mathbf{k}+\mathbf{g})\cdot\mathbf{r}} \rangle \quad (2.12)$$

Dabei ist $\sum_{\mathbf{g}} \Psi_{\mathbf{g}} e^{2\pi i(\mathbf{k}+\mathbf{g})\cdot\mathbf{r}}$ die einfallende Elektronenwelle, \mathbf{k} der Wellenvektor, \mathbf{g} ein Vektor des reziproken Gitters, V_n das Potential des n-ten Atoms und $C = i \frac{\sigma \Delta z}{V_c} = i \frac{2\pi m e \lambda \Delta z}{h^2 V_c}$. Die thermische Schwingung der Atome wird dabei in der Auslenkung \mathbf{u}_n des Atoms n berücksichtigt.

Schreibt man den Erwartungswert als Integral aus, bekommt man nach einigen Umformungen:

$$P_S^n = C \sum_{\mathbf{g}} \Psi_{\mathbf{g}} e^{-2\pi i(\mathbf{S}-\mathbf{g})\cdot(\mathbf{r}_n+\mathbf{u}_n)} \int V_n(\mathbf{r}') e^{-2\pi i(\mathbf{S}-\mathbf{g})\cdot\mathbf{r}'} d^3\mathbf{r}'. \quad (2.13)$$

Das Integral in 2.13 ist die atomare Streuamplitude $f_{\mathbf{S}-\mathbf{g}}^n$. Die Intensität die von allen N Atomen in der Slice unter dem Streuvektor \mathbf{S} auf den Detektor gestreut wird, erhält man über die Summation der Wahrscheinlichkeitsamplitude der einzelnen Atome und anschließende Quadrierung der Summe.

$$\begin{aligned} I(\mathbf{S}, \mathbf{u}) = |C \sum_n P_S^n|^2 &= |C|^2 \sum_{\mathbf{g}} \sum_{\mathbf{h}} \Psi_{\mathbf{g}} \Psi_{\mathbf{h}}^* \left(\sum_n f_{\mathbf{S}-\mathbf{g}}^n f_{\mathbf{S}-\mathbf{h}}^{n*} e^{2\pi i(\mathbf{g}-\mathbf{h})\cdot(\mathbf{r}_n+\mathbf{u}_n)} \right. \\ &\quad \left. + \sum_{n,m,m \neq n} f_{\mathbf{S}-\mathbf{g}}^n f_{\mathbf{S}-\mathbf{h}}^{m*} e^{2\pi i(\mathbf{S}-\mathbf{g})\cdot(\mathbf{r}_n+\mathbf{u}_n)} e^{2\pi i(\mathbf{S}-\mathbf{h})\cdot(\mathbf{r}_m+\mathbf{u}_m)} \right) \end{aligned} \quad (2.14)$$

Als zeitlich gemittelte Intensität erhält man unter der Annahme, dass die Atome unabhängig von einander schwingen mit $\langle e^{2\pi i\mathbf{g}\cdot\mathbf{u}_n} \rangle_t = e^{-2\pi^2 \langle u^2 \rangle_t \mathbf{g}^2} = e^{-M_n \mathbf{g}^2}$:

$$\begin{aligned} \langle I(\mathbf{S}, \mathbf{u}) \rangle_t &= |C|^2 \sum_{\mathbf{g}} \sum_{\mathbf{h}} \Psi_{\mathbf{g}} \Psi_{\mathbf{h}}^* \left(\sum_n f_{\mathbf{S}-\mathbf{g}}^n f_{\mathbf{S}-\mathbf{h}}^{n*} e^{2\pi i(\mathbf{g}-\mathbf{h})\cdot\mathbf{r}_n} e^{-M_n(\mathbf{g}-\mathbf{h})^2} \right. \\ &\quad \left. + \sum_{n,m,m \neq n} f_{\mathbf{S}-\mathbf{g}}^n f_{\mathbf{S}-\mathbf{h}}^{m*} e^{2\pi i(\mathbf{S}-\mathbf{g})\cdot\mathbf{r}_n} e^{2\pi i(\mathbf{S}-\mathbf{h})\cdot\mathbf{r}_m} e^{-M_n(\mathbf{S}-\mathbf{g})^2} e^{-M_m(\mathbf{S}-\mathbf{h})^2} \right) \end{aligned} \quad (2.15)$$

Debye-Waller-Dämpfung

Mittelt man die Intensität nicht zeitlich, sondern berechnet die Intensität über ein zeitlich gemitteltes Potential, nennt man das „Debye-Waller damping“.

$$\langle e^{2\pi i(\mathbf{k}+\mathbf{S})\cdot\mathbf{r}} | \langle V_a^n(\mathbf{r} - \mathbf{r}_n - \mathbf{u}_n) \rangle_t | e^{2\pi i(\mathbf{k}+\mathbf{g})\cdot\mathbf{r}} \rangle \quad (2.16)$$

Die Intensität I_{DW} aus dem Debye-Waller damping ist dann:

$$I_{DW}(\mathbf{S}) = |C|^2 \sum_{\mathbf{g}} \sum_{\mathbf{h}} \Psi_{\mathbf{g}} \Psi_{\mathbf{h}}^* \left(\sum_n f_{\mathbf{S}-\mathbf{g}}^n f_{\mathbf{S}-\mathbf{h}}^{n*} e^{2\pi i(\mathbf{g}-\mathbf{h})\mathbf{r}_n} e^{-M_n(\mathbf{S}-\mathbf{g})^2} e^{-M_n(\mathbf{S}-\mathbf{h})^2} \right. \\ \left. + \sum_{n,m,m \neq n} f_{\mathbf{S}-\mathbf{g}}^n f_{\mathbf{S}-\mathbf{h}}^{m*} e^{2\pi i(\mathbf{S}-\mathbf{g})\mathbf{r}_n} e^{2\pi i(\mathbf{S}-\mathbf{h})\mathbf{r}_m} e^{-M_n(\mathbf{S}-\mathbf{g})^2} e^{-M_m(\mathbf{S}-\mathbf{h})^2} \right) \quad (2.17)$$

Thermisch diffuse Streuung

Die Differenz zwischen der zeitlich gemittelten Intensität und der Intensität, die man aus zeitlicher Mittelung des Potentials erhält, ist im Allg. nicht Null. Die Differenz

$$I_{TDS}(\mathbf{S}) = \langle I(\mathbf{S}, \mathbf{u}) \rangle_t - I_{DW}(\mathbf{S}) \\ = |C|^2 \sum_{\mathbf{g}} \sum_{\mathbf{h}} \Psi_{\mathbf{g}} \Psi_{\mathbf{h}}^* \mu_{\mathbf{g},\mathbf{h}}(\mathbf{S}) \quad (2.18)$$

mit

$$\mu_{\mathbf{g},\mathbf{h}}(\mathbf{S}) = \sum_n f_{\mathbf{S}-\mathbf{g}}^n f_{\mathbf{S}-\mathbf{h}}^{n*} e^{2\pi i(\mathbf{g}-\mathbf{h})\mathbf{r}_n} e^{-M_n(\mathbf{g}-\mathbf{h})^2} \\ \cdot \left\{ 1 - e^{-2M_n[\mathbf{S}^2 + \mathbf{g}\cdot\mathbf{h} - \mathbf{S}\cdot(\mathbf{g}+\mathbf{h})]} \right\} \quad (2.19)$$

wird thermisch diffuse Intensität genannt. Auf die thermisch diffuse Streuung wird später noch eingegangen. Integriert man über alle Streuvektoren \mathbf{S} und ersetzt \mathbf{S} durch $\mathbf{S} = \mathbf{S}' + \mathbf{g}$, erhält man in lokaler Näherung:

$$\mu_{\mathbf{h}-\mathbf{g}} = \sum_n e^{-2\pi i(\mathbf{h}-\mathbf{g})\cdot\mathbf{r}_n} \frac{V_c}{\Delta z} \int f_{\mathbf{S}'}^n f_{\mathbf{S}'-(\mathbf{h}-\mathbf{g})}^{n*} \cdot e^{-M_n(\mathbf{h}-\mathbf{g})^2} \\ \left\{ 1 - e^{-2M_n[\mathbf{S}'^2 - \mathbf{S}'\cdot(\mathbf{h}-\mathbf{g})]} \right\} d^2\mathbf{S}' \\ = \sum_n e^{-2\pi i(\mathbf{h}-\mathbf{g})\cdot\mathbf{r}_n} \mu_{\mathbf{h}-\mathbf{g}}^n \quad (2.20)$$

Dabei ist $\mu_{\mathbf{h}-\mathbf{g}}^n$ der Beitrag von Atom n zu $\mu_{\mathbf{h}-\mathbf{g}}$. Die gesamte TDS-Intensität lässt sich dann ausdrücken durch

$$I_{TDS} = |C|^2 \sum_g \sum_h \Psi_{\mathbf{g}} \Psi_{\mathbf{h}}^* \mu_{\mathbf{h}-\mathbf{g}} \quad (2.21)$$

Thermisch diffuse Streuung entsteht aufgrund der Schwingung der Atome im Kristallgitter mit der Temperatur T . Sie trägt zur Hintergrundintensität bei und wird an den Positionen der Atomsäulen maximal. Diesen Effekt muss man bei der Simulation der Elektronenstreuung berücksichtigen. Eine Möglichkeit [30] besteht darin, zeitlich über das sich aufgrund der Schwingung der Atome zeitlich verändernde atomare Potential $V^a(t)$ zu mitteln (siehe Gleichung 2.16). Die zeitliche Mittelung basiert auf der

2. Theoretische Grundlagen

Annahme, dass die Elektronengeschwindigkeit niedrig gegen die Bewegungsgeschwindigkeit der schwingenden Atome ist. Da sich die im TEM beschleunigten Elektronen jedoch mit nahezu Lichtgeschwindigkeit bewegen, führt diese Annahme zu einem Fehler. Fouriertransformiert man das atomare Potential, erhält man eine gedämpfte atomare Streuamplitude:

$$\langle f_e(|\mathbf{G}|) \rangle_t = \langle e^{2\pi i \mathbf{k}' \cdot \mathbf{r}} | \langle V^a(t) \rangle_t | e^{2\pi i \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \rangle = f_e(|\mathbf{G}|) e^{-2\pi^2 |\mathbf{G}|^2 \langle u^2 \rangle} = f_e(|\mathbf{G}|) e^{-\frac{B}{4} |\mathbf{G}|^2} \quad (2.22)$$

mit $B(T) = 8\pi^2 \langle u^2 \rangle$. Dabei ist f_e die atomare Streuamplitude der Beugung am Kristallgitter, wenn die Atome sich alle in Ruhe befinden, \mathbf{G} ein Vektor des reziproken Gitters und u die Oszillationsamplitude der Atome. Bei dieser Methode, dem sog. „Debye-Waller-Damping“ [31] wird also der Effekt der Schwingung durch den Debye-Waller-Faktor $e^{-2\pi^2 |\mathbf{G}|^2 \langle u^2 \rangle}$ berücksichtigt. Der Exponentialfaktor führt zu einer Dämpfung der Braggreflexe im Beugungsbild. Allerdings erhält man bei dieser Methode keine Hintergrundintensität im Fourierraum [31].

Eine andere Methode, die Schwingung der Atome zu berücksichtigen, besteht in der inkohärenten Summation. Sie basiert auf der (richtigen) Annahme, dass die Elektronengeschwindigkeit deutlich größer ist als die Geschwindigkeit, mit der die Atome schwingen. Das Elektron sieht also nur eine Momentaufnahme des schwingenden Kristallgitters. Die erhaltene Intensität für die Streuung mit Streuvektor $\mathbf{k} - \mathbf{k}'$ wird für verschiedene Auslenkungsconfigurationen gemittelt [31], d.h.:

$$I(\mathbf{k} - \mathbf{k}') = \langle | \langle e^{2\pi i \mathbf{k}' \cdot \mathbf{r}} | V^a(t) | e^{2\pi i \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \rangle |^2 \rangle_t \quad (2.23)$$

Die erhaltenen Intensitäten aus der Methode des Debye-Waller-Dampings und der Methode der inkohärenten Summation unterscheiden sich, denn bei der inkohärenten Summation ist die Hintergrundintensität aufgrund der thermisch diffusen Streuung berücksichtigt. Die Intensitätsdifferenz 2.18 zwischen den beiden Methoden wird thermisch diffuse Intensität genannt.

Der Debye-Waller-Faktor lässt sich nach

$$B(T) = \frac{4\pi^2 \hbar}{m} \int_0^{\omega_m} \coth \frac{\hbar \omega}{2k_B T} \left[\frac{g(\omega)}{\omega} \right] d\omega \quad (2.24)$$

aus der Phononenzustandsdichte $g(\omega)$ im Kristall berechnen. Die Intensität I ist dann $I = \langle | f_e(|\mathbf{G}|) \rangle_t^2$.

Näherung absorptiven Potentials

Die von einer Slice auf den Detektor ausgesandte TDS-Intensität berechnet sich mit folgendem Integral:

$$I_{TDS} = \int \mu(\mathbf{r}) \Psi(\mathbf{r}) \Psi^*(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \int J_{TDS}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \quad (2.25)$$

dabei ist $\mu(\mathbf{r})$ über die inverse Fouriertransformation von Gleichung 2.20 bekannt, wobei man beim Übergang von Gleichung 2.19 zu Gleichung 2.20 nur über den Detektor integrieren darf. Bei STEM ist die Wellenfunktion in der Objekteintrittsebene $\Psi_0(\mathbf{r}) = F^{-1}[A(k) \cdot \exp i\chi(k)]$. $A(k)$ ist die Blenden- und $\chi(k)$ die Abberationsfunktion. Die Intensität in der Objekteintrittsebene ist $J_0(\mathbf{r}) = |\Psi_0(\mathbf{r})|^2$. Man kann nun ein komplexes projiziertes Potential $V_p(\mathbf{r}) = V_{Coul}(\mathbf{r}) + iV_{TDS}(\mathbf{r})$ definieren. Da das TDS-Potential imaginär in V_p eingeht, verursacht es eine Art Dämpfung der Intensität und wird daher auch absorptives Potential genannt. Die Intensität in Strahlrichtung in der Austrittsebene aus einer Slice (bzw. Eintrittsebene der nächsten Slice) ist

$$J_{n+1}(\mathbf{r}) = J_n(\mathbf{r}) - J_{TDS}(\mathbf{r}) = J_n(\mathbf{r}) \cdot |e^{i\sigma\Delta z V_p(\mathbf{r})}|^2. \quad (2.26)$$

Aus Gleichung 2.26 ergibt sich auch die von der Slice n in Abhängigkeit vom Ort ausgesandte TDS-Intensität:

$$J_{TDS}(\mathbf{r}) = (1 - e^{-2\sigma\Delta z V_{TDS}(\mathbf{r})})J_n(\mathbf{r}) \quad (2.27)$$

Da für die Annahme der Einfachstreuung Δz sehr klein ist, kann man die e-Funktion als Taylorreihe entwickeln. Vergleicht man noch die linke Seite von 2.27 mit 2.25, erhält man einen Zusammenhang zwischen dem projizierten TDS-Potential und $\mu(\mathbf{r})$:

$$\mu(\mathbf{r}) \approx 2\sigma\Delta z V_{TDS}(\mathbf{r}) \quad (2.28)$$

Damit kann die von einer Slice n auf den Detektor emittierte Intensität berechnet werden als:

$$I_{TDS,n} = 2\sigma\Delta z \int V_{TDS,n}(\mathbf{r})J_n(\mathbf{r})d\mathbf{r}. \quad (2.29)$$

Die auf der nächsten Slice einfallende Intensität ist:

$$J_{n+1}(\mathbf{r}) = (J_n(\mathbf{r})e^{-2\sigma\Delta z V_{TDS}(\mathbf{r})}) \otimes |P_{\Delta z}|^2 \quad (2.30)$$

Mit 2.29 und 2.30 kann nun die auf den HAADF-Detektor emittierte Intensität von einer in n Slices der Dicke Δz unterteilten Probe berechnet werden.

Frozen lattice Näherung

Bei der frozen lattice Näherung wird die Welle Slice für Slice durch den Kristall propagiert, ohne dass es zu Absorption kommt. D.h. die Propagation der Wellenfunktion auf den Detektor geschieht erst, wenn die Welle die Probe verlässt. Daher wird Mehrfachstreuung hier im Gegensatz zur Näherung absorptiven Potentials berücksichtigt. Um die Schwingung der Atome zu berücksichtigen wird angenommen, dass aufgrund der hohen Geschwindigkeit des Elektrons (nahe Lichtgeschwindigkeit) sich die Atome aus Sicht des Elektrons nicht bewegen. Das Elektron sieht also ein Gitter „eingefrorener“, aus der Gleichgewichtsposition ausgelenkter, Atompositionen. Das Elektron wird also von einem Potential

$$V_{proj} = \int_{-\frac{\Delta z}{2}}^{\frac{\Delta z}{2}} \sum_i V_a^i(\mathbf{r} - (\mathbf{r}_i + \mathbf{r}_{ia}))dz \quad (2.31)$$

2. Theoretische Grundlagen

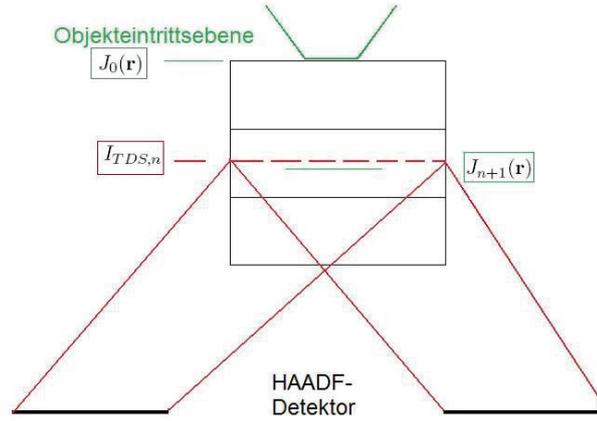


Abbildung 2.10.: Berechnung der auf den Detektor gestreuten TDS-Intensität

beeinflusst. Dabei ist \mathbf{r}_{ia} die zufällige Verschiebung des Atoms i aus seiner Gleichgewichtsposition. Die Propagation der Wellenfunktion durch den Kristall wird dann einfach unter Einsetzen des Potentials ins „Phase Grating“, wie im Abschnitt über das Multi-Slice-Verfahren beschrieben, berechnet. Die Intensität auf dem Detektor für eine Verschiebungskonfiguration berechnet sich dann über Integration der Objektaustrittswellenfunktion über alle Streuvektoren \mathbf{S} .

$$I_{Det,1} = \int_{Detektor} |\Psi_{exit}(\mathbf{S})|^2 d\mathbf{S}. \quad (2.32)$$

Um statistisch verlässliche Ergebnisse zu erhalten, wird stets über N Konfigurationen a der Auslenkungen r_{ia} gemittelt. Die gesamte Intensität auf dem Detektor berechnet sich aus der frozen lattice Näherung mit:

$$I_{Det,N} = \frac{1}{N} \sum_{a=1}^N I_{Det,1}(a). \quad (2.33)$$

Die frozen lattice Näherung berücksichtigt die Mehrfachstreuung aufgrund dessen, dass die Wellenfunktion ohne Absorptionseffekte durch den ganzen Kristall propagiert wird. Daher ist diese Näherung für dicke Proben genauer. Außerdem wird die thermisch diffuse Streuung auch berücksichtigt, da die thermische Schwingung der Atome, durch die Verschiebung der Atome aus ihrer Gleichgewichtsposition, berücksichtigt ist.

2.4. Tomographie

2.4.1. Grundprinzip

Wenn ein Bild im TEM bzw. STEM aufgenommen wird, handelt es sich immer um eine Projektion der aufgenommenen Probe auf zwei Dimensionen. Informationen über die dritte Dimension gehen dabei verloren. Dies ist in vielen Fällen nicht besonders relevant, da einerseits TEM-Proben sehr dünn sind und daher die dritte Dimension nur eine geringe Ausdehnung hat. Zudem ist bei vielen mittels Epitaxie gewachsenen Halbleiterstrukturen eine Symmetrie vorhanden, die Informationen über die dritte Dimension weniger wichtig macht. Es gibt jedoch auch viele Fälle in denen Informationen über die dritte Dimension benötigt werden. Zum Beispiel, wenn es um Proben mit ausgeprägter dreidimensionaler Struktur geht, wie bei dem in dieser Arbeit untersuchten nanoporösen Gold. (S)TEM-Tomographie füllt hier die Nische zwischen Röntgentomographie und dem APFIM (engl.: atom probe field ion microscope) [32]. Während man mittels Röntgentomographie große Areale rekonstruieren kann, liegt die Auflösung hier nur etwa bei $2\ \mu m$. Das APFIM bietet zwar atomare Auflösung, es lassen sich jedoch nur Areale, die kleiner als $100\ nm$ pro Dimension sind, untersuchen. (S)TEM-Tomographie bietet sich an, wenn man größere Areale (pro Dimension eine Ausdehnung von $150\ nm$) [33] mit einer Auflösung von etwa $2\ nm$ untersuchen möchte. Die Tomographie basiert darauf, zweidimensionale Projektionen aus verschiedenen Richtungen aufzunehmen (Abbildung 2.11a), um so Informationen über die dreidimensionale Struktur des Objekts zu erhalten. Voraussetzung dafür ist das Projektionskriterium [34]. Es besagt, dass die in Projektion aufgenommene Messgröße eine mit der Dicke des Objekts monoton variierende Funktion sein muss. Eine Grundidee bei der Tomographie ist die Umkehrung der Radon-Transformation (Gleichung 2.34).

$$P = Rf(x, y) = \int_L f(x, y) ds \quad (2.34)$$

Die Radon-Transformation [35] beschreibt die Projektion entlang einer Linie. Eine solche Linie kann man z.B. parametrisieren als: $x \cos \theta + y \sin \theta = t$. Dabei beschreibt θ den Winkel der Linie in einem definierten Koordinatensystem. Durch Ändern des Parameters t lässt sich die Linie parallel verschieben. Nun kann man unter Benutzung der Deltafunktion das Integral aus Gleichung 2.34 umschreiben [36] zu:

$$P_\theta(t) = \int_L f(x, y) ds = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} f(x, y) \delta(x \cos \theta + y \sin \theta - t) dx dy \quad (2.35)$$

Da t den Strahl parallel verschiebt, stellt $P_\theta(t)$ für ein konstantes θ eine Parallelprojektion dar. Eine der ersten Methoden, um aus unter verschiedenen Winkeln aufgenommenen Projektionen die dreidimensionale Struktur des projizierten Objektes zu rekonstruieren, ist die Rekonstruktion im Fourier-Raum [37]. Zentrale These dieser Methode ist das "central slice theorem". Es besagt, dass die Fourier-Transformation einer Projektion unter einem bestimmten Winkel eine Ebene durch das Zentrum der

2. Theoretische Grundlagen

Fourier-Transformation des Objektes ist. Kombiniert man auf diese Weise die Information aus vielen Projektionen unter verschiedenen Winkeln, erhält man die dreidimensionale Fourier-Transformation des Objektes (Abbildung 2.11b, links). Je mehr Projektionen man aufnimmt, desto mehr Information hat man über das Objekt im Fourier-Raum und damit auch im Realraum. Da der Kippwinkel in der Praxis oft beschränkt ist, führt dies zu fehlenden Frequenzen in einer Richtung des Fourier-Raums (Abbildung 2.11b, rechts). Dies führt im Realraum zu einer Verfälschung des Objekts entlang dieser Richtung. Dieser Effekt wird als "Missing Wedge" bezeichnet. Um eine

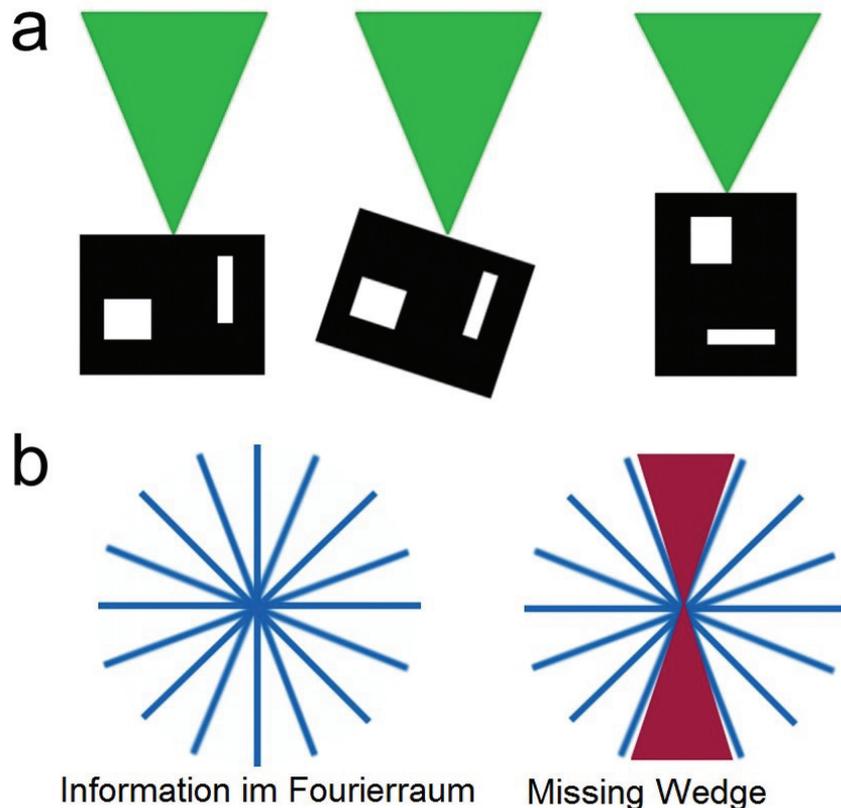


Abbildung 2.11.: a) Der Elektronenstrahl (grün) trifft unter verschiedenen Winkeln auf das Objekt (schwarz). b) Links: Rekonstruierte Fourier-Transformierte des Objektes. Rechts: Fehlende Frequenzen im rekonstruierten Fourier-Raum des Objekts aufgrund der "Missing Wedge".

gleichmäßige Dichte der Daten im Fourier-Raum zu erreichen, wird dieser interpoliert. Über eine inverse dreidimensionale Fourier-Transformation der rekonstruierten dreidimensionalen Fourier-Transformation des Objektes erhält man die tomographische Rekonstruktion im Realraum (Abbildung 2.12).

Eine weitere Methode zur Rekonstruktion ist die gewichtete Rückprojektion (engl.: weighted back projection, WBP). Hier wird zunächst, wie bei der direkten Rückprojektion

[37–39] durch Umkehren der Projektion ein Strahl erzeugt, der das Objekt in der Richtung der Projektion beschreibt. Viele Projektionen unter verschiedenen Richtungen ermöglichen somit das Objekt zu rekonstruieren. Aufgrund der Art und Wei-

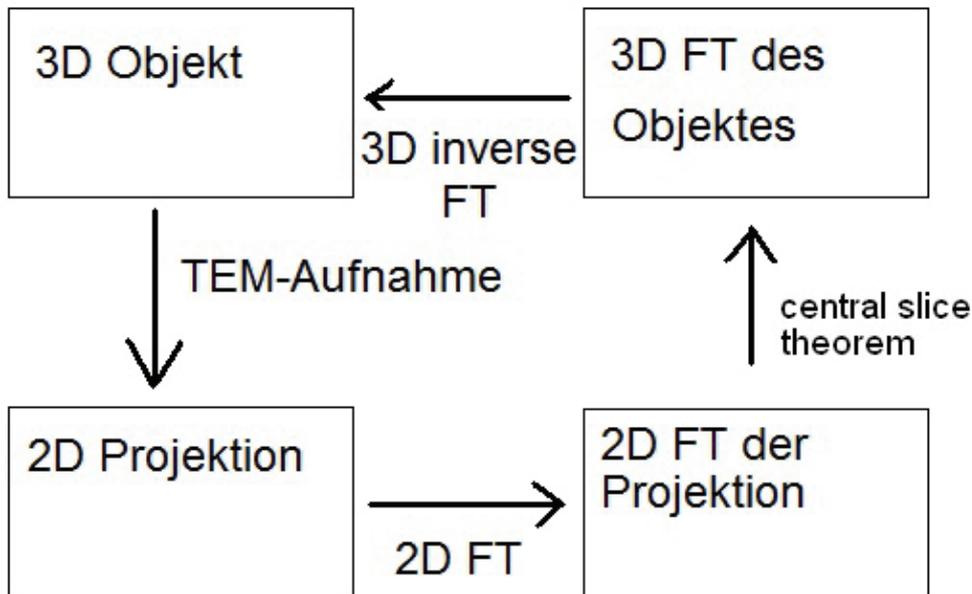


Abbildung 2.12.: Schematische Darstellung der Fourier-Rekonstruktion.

se, dass bei der Tomographie Projektionen entlang einer Rotationsachse aufgenommen werden und diese eine zentrale Ebene durch den Fourier-Raum des Objektes darstellen, liegen die Informationen um den Ursprung des Fourier-Raums viel dichter, als weiter weg vom Ursprung. Daher werden höhere Ortsfrequenzen schlechter berücksichtigt. Dies führt zu einer Verfälschung der Rekonstruktion. Bei der gewichteten Rückprojektion wird daher eine Filterfunktion mit der Fourier-Transformierten der Rekonstruktion der direkten Rückprojektion multipliziert. Die Filterfunktion nimmt radial betrachtet im Fourier-Raum linear zu. Die Fourier-Rekonstruktion und die gewichtete Rückprojektion sind, was Auflösung und Ergebnis der Rekonstruktion angeht, völlig äquivalent [40].

2.4.2. Auflösung und Artefakte

Die Auflösung der tomographischen Rekonstruktion hängt von vielen Faktoren ab und ist für drei Raumrichtungen [Definition anders als im Ergebnisteil]: x (parallel zur Kippachse), y (senkrecht zur Kippachse und senkrecht zum Elektronenstrahl) und z (parallel zum Elektronenstrahl) verschieden. Ein perfektes Einstellen des Mikroskops vorausgesetzt, ist die Auflösung in x -Richtung δx gleich der Auflösung der Originalbilder. In y -Richtung und z -Richtung entspricht die Auflösung $\delta y = \delta z = \pi D/N$, wobei D das zu rekonstruierende Volumen und N die Anzahl der aufgenommenen Projektionen ist. Aufgrund der "Missing Wedge" verringert sich die Auflösung δz in z -Richtung

2. Theoretische Grundlagen

noch auf [32]:

$$\delta z = \delta y \cdot e_{yz}, \quad e_{yz} = \sqrt{\frac{\alpha + \sin \alpha \cos \alpha}{\alpha - \sin \alpha \cos \alpha}}, \quad (2.36)$$

dabei ist α der maximale Kippwinkel. Darüber hinaus wird die Auflösung u.a. durch das Rauschen in den Originalbildern, die Form des Objekts und die Einstellung der Kippserie beeinflusst. Abbildung 2.13 zeigt die Art der Artefakte, die bei einer Fehleinstellung der Kippachse entstehen. Der Umfang der bogenförmigen Artefakte hängt von der Größe der Fehleinstellung ab, die Richtung der Artefakte von der Richtung der Verschiebung der Kippachse [32,41]. Die deutliche Sichtbarkeit der Artefakte, aufgrund

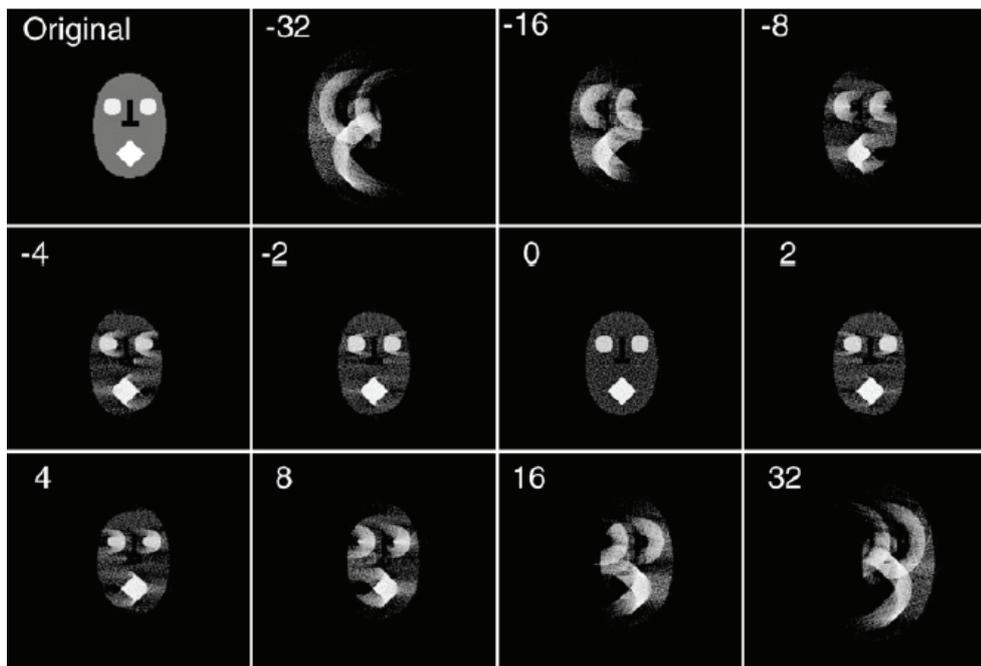


Abbildung 2.13.: Beispiel für den Effekt einer Verschiebung der Kippachse aus der korrekten Position. Die Zahl in der oberen linken Ecke gibt die Verschiebung in Pixeln an. Das Bild hat eine Breite von 64 Pixeln. (Quelle: [32])

einer Fehleinstellung der Kippachse, ermöglicht es, die Kippachse manuell genau einzustellen. Der Effekt durch eine höhere Anzahl an verwendeten Projektionen ist in Abbildung 2.14a) zu sehen. Man sieht, dass sich die Qualität der Rekonstruktion bei mehr verwendeten Projektionen verbessert. Strahlartefakte, die durch die Rückprojektion entstehen, werden mit zunehmender Anzahl an Projektionen reduziert. In Abbildung 2.14b) ist der Effekt der "Missing Wedge" auf ein simuliertes Objekt zu sehen, bei Rekonstruktion mittels direkter bzw. gewichteter Rückprojektion. Man sieht, dass bei abnehmendem Winkelbereich sich die Auflösung verschlechtert. Zu dem wird das Objekt in Richtung der fehlenden Frequenzen im Fourier-Raum verzerrt. Nach Gleichung 2.36 hat die Verzerrungsfaktor bei einem Winkelbereich von $\pm 60^\circ$ einen Wert von 1.55. Bei

einem Winkelbereich von $\pm 70^\circ$ (nicht in der Abbildung gezeigt) läge der Verzerrungsfaktor bei 1.31. Im Allgemeinen sieht man deutlich, dass die gewichtete Rückprojektion

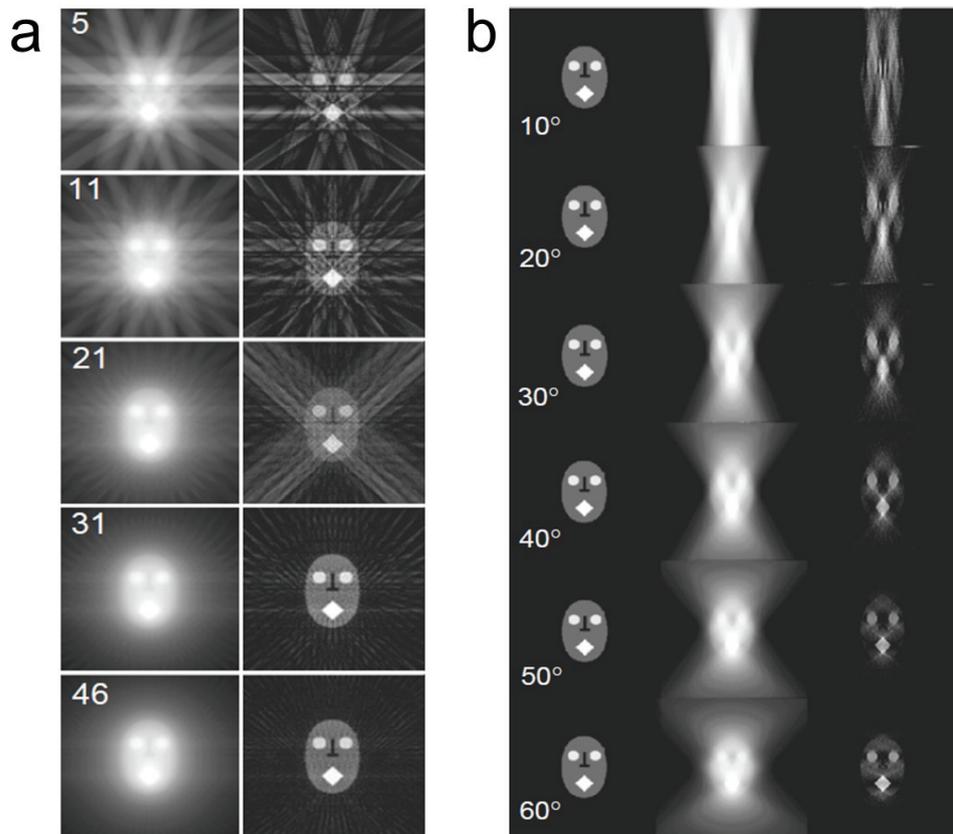


Abbildung 2.14.: a) Man kann den Effekt auf die Rekonstruktion erkennen, den die Erhöhung der Anzahl an Projektionen hat. In der linken Spalte für die direkte Rückprojektion und in der rechten Spalte für die gewichtete Rückprojektion. Die Zahl in der oberen linken Ecke gibt die Zahl der Projektionen an. Der Winkelbereich geht über $\pm 90^\circ$. b) Simulierte Bilder des Originalobjektes (linke Spalte), der direkten Rückprojektion (mittlere Spalte) und der gewichteten Rückprojektion (rechte Spalte). Man kann den Effekt der "Missing Wedge" für verschiedene maximale Kippwinkel zwischen 10° und 60° erkennen. Die Kippachse ist senkrecht zur Seitenebene. Quelle: [32])

der direkten Rückprojektion in der Qualität der Rekonstruktion überlegen ist, denn aufgrund der ungleichen Dichte der Datenpunkte im Fourier-Raum bei der direkten Rückprojektion kommt es zu einer Verwischung des Objektes.

2.4.3. Iterative Rekonstruktionsverfahren

ART (Algebraic Reconstruction Techniques)

Die ART (Algebraic Reconstruction Techniques) [42] ist ein iteratives Verfahren zur

2. Theoretische Grundlagen

Rekonstruktion einer tomographischen Kippserie. Bei der direkten und gewichteten Rückprojektion sowie der Fourier-Rekonstruktion wird nur die Anfangsinformation aus den Projektionen zur Rekonstruktion verwendet. Iterative Methoden erlauben es, nach einem ersten Rekonstruktionsschritt das Resultat mit den Originaldaten aus den Projektionen zu vergleichen und die Rekonstruktion anschließend zu korrigieren. Die Hoffnung ist, auf diese Weise u.U. bessere Ergebnisse zu erzielen als mit den nicht-iterativen Methoden. Bei der ART wird das Objekt durch ein Gitter aus Punkten mit einer bestimmten Dichte beschrieben. Man geht davon aus, dass die Dichte zunächst im Objekt gleich verteilt ist: $\rho_{ij}^0 = T/n^2$. Dabei ist n^2 die Anzahl der Punkte des Gitters. $T \approx \sum P_{k\theta}$ ist die gesamte Dichte im Körper, was näherungsweise die Summe über alle Projektionen $P_{k\theta}$ ist. Der Grad der Näherung hängt von dem Abtastintervall des Gitters auf der Projektion ab [43]. Wir definieren nach Gleichung 2.35: $P_{k\theta} = P_\theta(k)$. Wir definieren nun $R_{k\theta}^q$ als Summe über alle rekonstruierten Dichten im Strahl k , beim Winkel θ in der q -ten Iteration. Die Dichteverteilung im $q + 1$ -ten Iterationsschritt berechnet sich nun mit:

$$\rho_{ij}^{q+1} = \left(\frac{P_{k\theta}}{R_{k\theta}^q} \right) \rho_{ij}^q \quad (2.37)$$

Der Iterationsfaktor $\left(\frac{P_{k\theta}}{R_{k\theta}^q} \right)$ (Verhältnis aus experimenteller Projektion zu Projektion des rekonstruierten Volumens) berücksichtigt zur Rekonstruktion der Dichtepunkte in einem Strahl nur die aktuelle Projektion.

SIRT (Simultaneous Iterative Reconstructive Technique)

Die SIRT (Simultaneous Iterative Reconstructive Technique) [43] ist ein gegenüber ART verbessertes iteratives Rekonstruktionsverfahren. Ein Problem bei der ART ist, dass die Änderung der Durchstrahlänge $L_{k\theta}$ und die Änderung der Anzahl $N_{k\theta}$, der im Strahl liegenden Dichtepunkte, bei Verkippung der Probe um Winkel $\theta \neq 0, \theta \neq \pi/2$ nicht berücksichtigt wird. Zudem schlägt P. Gilbert vor, dass zur Bestimmung der Dichtepunkte in einem Stahl nicht nur eine Projektion herangezogen werden sollte, sondern alle Projektionen simultan. Dies führt zu einer verringerten Anfälligkeit der Rekonstruktion gegenüber Fehlern in einzelnen Projektionen. Die Berechnungsformel für das SIRT-Verfahren, welche die genannten Kritikpunkte der ART, ausbessert lautet:

$$\rho_{ij}^{q+1} = \left(\frac{\sum P_{k\theta} \sum N_{k\theta}}{\sum R_{k\theta}^q \sum L_{k\theta}} \right) \rho_{ij}^q \quad (2.38)$$

Die Formel berücksichtigt alle Projektionen bei der Berechnung jedes Dichtepunktes im aktuellen Iterationsschritt. Zudem gehen die verschiedenen Längen der Strahlen und die Anzahl der Dichtepunkte in die Berechnung ein. Die SIRT-Methode kann gegenüber den nicht iterativen Methoden den Effekt der "Missing-Wedge" auf die Auflösung reduzieren [44].

3. Experimentelle Grundlagen

3.1. Probenpräparation

3.1.1. Focused Ion Beam Lift Out

Es wird die FIB- (Focused Ion Beam) Anlage verwendet, um Lamellen mit einer Dicke im Bereich von $50 - 100 \text{ nm}$ zu erstellen. Im Folgenden werden die wesentlichen Präparationsschritte erläutert.

Als erstes wurde die Probe mit Hilfe doppelseitigen Klebebandes auf den FIB-Probenhalter geklebt. Danach wurde noch ein zweiter Probenhalter am FIB-Probenhalter befestigt, welcher den Halbring hält, an dem später die Lamelle angelötet wird. Der FIB-Probenhalter wird dann in der FIB festgeschraubt, welche anschließend geschlossen wird, so dass das Vakuum aufgebaut werden kann.

Innerhalb der FIB kann die Probenoberfläche mit einem SEM (Scanning Electron Microscope) und einem Ionenstrahl (Ionenbild) betrachtet werden. Dabei ist der Ionenstrahl im Winkel von 52° zum SEM verkippt. Der Ionenstrahl dient einerseits zum Ätzen der Probenoberfläche, zur Deposition von Platin und bei geringen Strömen zur Abbildung der Oberfläche in Richtung des Ionenstrahls. Zuerst wird auf die Proben-

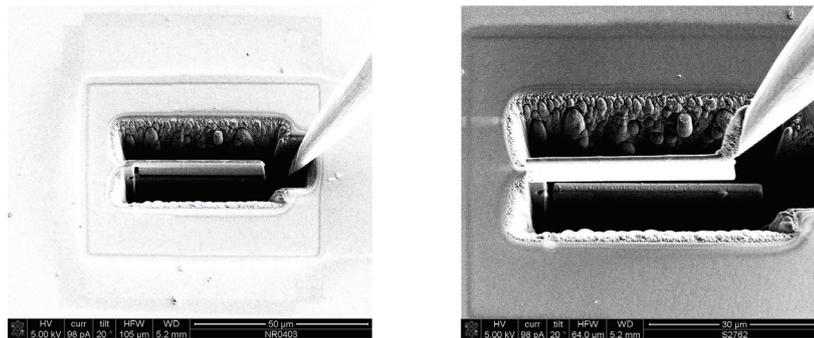


Abbildung 3.1.: Links: SEM-Bild der FIB-Lamelle nach dem Ätzen und Schneiden. Rechts im Bild ist die Nadel zu sehen, an der die Lamelle später festgelötet wird. Des Weiteren sind schon die beiden mit einem Ionenstrahl durchgeführten Schnitte zu erkennen, so dass die Lamelle nur noch auf der linken Seite über ein dünnes Stück mit dem Rest der Probe verbunden ist. Rechts: Die an der Nadel festgelötete Lamelle wird aus der Probe gehoben.

berfläche ein Platindraht deponiert. Dieser dient dazu, den Teil der Probe unter ihm, der später zur Lamelle verarbeitet wird, beim Ätzen zu schützen. Als sinnvolle Abmessung (Höhe x Breite x Länge) hatte sich $1.5 \mu\text{m} \times 1.8 \mu\text{m} \times 45 \mu\text{m}$ erwiesen. Der Ionenstrom für die Platindeponierung lässt sich über die Faustformel $I = A \cdot 6 \text{ pA}$ abschätzen, wobei A die zu ätzende Fläche in μm^2 ist. Als nächstes wird links und rechts des Drahtes die Probe etwa $10 \mu\text{m}$ tief geätzt, so dass man eine Lamelle erhält.

3. Experimentelle Grundlagen

Der Ätzstrom beträgt dabei 20 nA . Außerdem wird noch an einem Ende des Drahtes eine Fläche weggeätzt, so dass man in etwa eine Form erhält wie links in Abbildung 3.1 zu sehen ist. Anschließend folgt noch eine Reinigung der Oberfläche des Probenquerschnitts bei einem Ionenstrom von 5 nA , um die durch das Grobätzen umdeponierten Materialien von der Lamelle zu entfernen. Dabei fährt der Ionenstrahl immer wieder versetzt eine Linie nach, um Material schrittweise abzutragen. Danach wird die Lamelle mit einem Ionenstrahl so geschnitten, dass sie nur noch auf einer Seite an der oberen Kante fest ist. Mit Hilfe einer Steuerkonsole kann eine Nadel an die Lamelle herangefahren werden. Dabei ist regelmäßig ein SEM- und Ionenbild einzuziehen, um die Position der Nadel abschätzen zu können. Dabei kann man die Höhe der Nadel über der Probe aus dem Ionenbild und die x-y-Position aus dem Elektronenbild abschätzen. Die Nadel sollte am losen Ende der Lamelle platziert werden. Berührt die Nadel das lose Ende, kann sie mit Platin dort befestigt werden. Ist dies geschehen, wird das Stück am festen Ende weggeätzt, damit die Lamelle mit der Nadel herausgehoben werden kann (Abbildung 3.1 rechts). Die Nadel wird zum Halbring bewegt und die Lamelle so an einer Kannte platziert, dass sie dort befestigt werden kann. Nach dem Befestigen der Lamelle am Halbring wird die Platinverbindung zur Nadel mit dem Ionenstrahl entfernt und die Nadel eingezogen. Nun muss die Lamelle noch in der Richtung, in der sie später im TEM untersucht wird, auf eine Dicke von etwa $50 - 100\text{ nm}$ geätzt werden. Dies geschieht mit einem niedrigem Strom von $0.5 - 1\text{ nA}$. Abbildung 3.2 zeigt die am Halbring befestigte Lamelle vor dem Ätzen (links) und nach dem Ätzen auf eine elektronentransparente Dicke (rechts). Im SEM lässt sich schon grob die Struktur der Probe erkennen. Der Halbring kann dann in den TEM-Probenhalter oder in eine Ionenätzanlage (z.B. von TECHNOORG LINDA) eingebaut werden, um die Probe zu untersuchen bzw. die amorphe Oberfläche mit Ar^+ -Ionen niedriger Energie (ca. 400 V) zu entfernen.

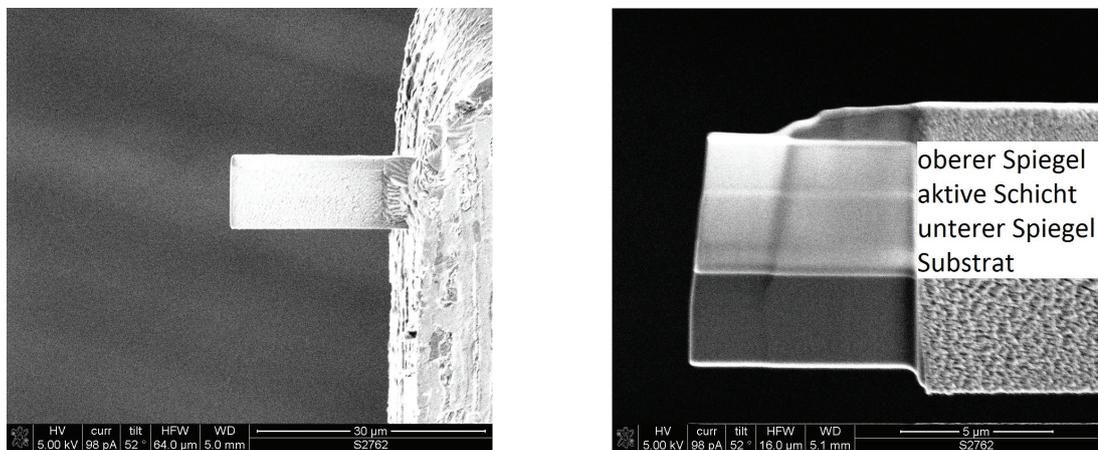


Abbildung 3.2.: Links: SEM Bild der am Halbring befestigten Lamelle vor dem Ausdünnen. Rechts: Lamelle geätzt auf eine Dicke von etwa 50 nm . Es lassen sich im SEM Bild die Spiegel, die aktive Schicht sowie die Substratschicht erkennen.

3.1.2. Konventionelles Ätzen mit Ar^+ -Ionen

Hier werden im Falle von Halbleiterwafern zwei Waferstücke mithilfe von Zweikomponentenkleber mit ihrer Oberseite aneinander geklebt. Der Kleber härtet in etwa einer Stunde bei 150°C aus. Im Falle nanoporösen Goldes wird Wachs verwendet, um das Gold einzubetten. Die Temperaturen sollen 70°C nicht übersteigen, um Gold-Diffusion zu minimieren. Der nächste Schritt besteht darin, mit einer Diamantsäge etwa $0.3\text{ mm} \cdot 3\text{ mm}$ große Querschnittsstücke aus der Probe zu schneiden. Diese Stücke werden dann mit Diamantschleifpapier von einer Seite poliert. Dazu wird zunächst grobes Schleifpapier mit einer Körnung von $30\ \mu\text{m}$, anschließend feineres mit einer Körnung von $9\ \mu\text{m}$ und $3\ \mu\text{m}$ verwendet. Es wird immer solange geschliffen bis die Schleifspuren des vorangegangenen Schleifprozesses verschwunden sind. Der letzte Polierschritt wird mit Diamantschleifpapier einer Körnung von $0.5\ \mu\text{m}$ durchgeführt. Ist die erste Seite poliert, wird auf die polierte Seite mit Zweikomponentenkleber ein Kupfering mit einem Durchmesser von 3 mm geklebt. Dabei muss darauf geachtet werden, dass sich der Kleber nur am Ring befindet und nicht in das Loch des Ringes gerät. Dies erreicht man am besten, in dem man z.B. mit einem Haar einen sehr feinen Tropfen Kleber am Rand des Probenstücks platziert und anschließend den Ring positioniert. Ist der Kleber ausgehärtet, wird die andere Seite dünn geschliffen und poliert. Dabei sollte die Probe am Ende im besten Fall (je nach mechanischer Stabilität des Materials) eine Dicke von $10\ \mu\text{m}$ bis $20\ \mu\text{m}$ haben. Nun wird die Probe in einem letzten Schritt mit der Ionenätzanlage PIPS (precision ion polishing system) auf eine Dicke von etwa 20 nm geätzt. Die Beschleunigungsspannung wird dazu auf 5 keV gestellt. Der Ätzwinkel beträgt 5° sowohl von unten als auch von oben. Sobald ein kleines Loch in der Mitte der Probe sichtbar wird, wird der Ätzprozess unterbrochen.

3.1.3. Ätzung mit niederenergetischen Ionen

Bei Proben, die mittels der FIB-Technik präpariert werden, entsteht aufgrund der hohen Ionenenergie eine amorphe Oberfläche. Um diese zu entfernen wird die Probe anschließend mit niederenergetischen Ionen geätzt. Im Rahmen dieser Arbeit wurde hierzu der „GENTLE MILL Ion Miller“ von TECHNOORG LINDA benutzt. Mit diesem kann die Probe mit Ar-Ionen im Energiebereich von 0 kV bis 2 kV geätzt werden. Die Probe (in diesem Fall ein Lift-out Grid, an dem die FIB-Lamelle befestigt ist) wird in einen kreisförmigen Probenhalter eingebaut (Abbildung 3.3) und mit einer Verschlussplatte befestigt. Der Probenhalter als auch die Verschlussplatte haben eine kreisförmige Öffnung, so dass die Lamelle, die am Lift-out Grid befestigt ist, von beiden Seiten mit Ionen geätzt werden kann. Da der Ionenstrahl nur in einem Bereich von etwa einem Millimeter eine hohe Intensität besitzt, sollte die Lamelle nicht zu weit außen am Lift-out Grid angebracht werden. Der Probenhalter kann, wenn er in die Niederenergieionenätzanlage eingebaut ist, flexibel rotiert und in einem beliebigen Winkel gekippt werden. Zudem kann eine dauerhafte Rotation oder Oszillation des Probenhalters eingestellt werden. Es steht eine CCD-Kamera zur Verfügung, mit der die Probe vergrößert betrachtet werden kann. Dies kann u.a. zum Ausrichten der Lamelle in eine bestimmte Position zum Ionenstrahl hilfreich sein. Um mit dem Ätzen zu beginnen, werden zunächst die "Aux 1" und "Aux 2 Voltage" auf 250 V gestellt.

3. Experimentelle Grundlagen

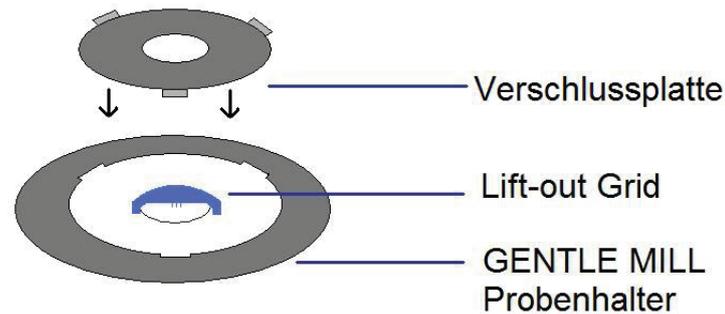


Abbildung 3.3.: Probenhalter für die Niederenergieionenätzanlage

Um das Filament aufzuheizen, wird die "BIAS-Voltage" auf 2 V gestellt und anschließend die "Cathode Voltage" langsam so lange erhöht, bis der "Beam current" einen Wert von 13.5 mA hat. Anschließend wird das Argon-Gas langsam eingelassen bis der "Beam current" einen Wert von 16 mA erreicht hat. Nun kann man durch Aktivieren der Funktion "Emission Control" dafür sorgen, dass der "Beam current" bei dem eingestellten Wert gehalten wird. Um nun den Ätzzvorgang zu starten, stellt man eine gewünschte "Anode Voltage" ein und setzt die "Focus Voltage" auf 70% der "Anode Voltage". Bei den in dieser Arbeit behandelten ZnTe-Proben hat sich ein Wert von 400 V für die "Anode Voltage" bei einer Ätzdauer von 2 Minuten pro Seite als sinnvoll erwiesen. Die Ätzung fand unter einem Winkel vom 15° statt. Die Lamelle war mit dem Platindraht zur Ionenkanone ausgerichtet und oszillierte in der Lamellenebene um einen Winkel von $\pm 10^\circ$. Die Lamelle sollte in der FIB vorher nicht dünner als 50 nm geätzt werden.

3.1.4. Ultramikrotomie

Die Ultramikrotompräparation besteht aus drei Schritten: Dem Einbetten des nanoporösen Goldes in das Epoxidharz, dem Trimmen der ausgehärteten Harzstücke und dem Schneiden. Zum Einbetten wird die harte Gebrauchslösung benutzt. Um die harte Gebrauchslösung zu erhalten, werden zunächst zwei Lösungen A und B hergestellt. Lösung A enthält Epon 812 und Dodencenylbernsteinsäureanhydrid DDSA im Verhältnis 31 zu 50. Lösung B enthält Epon 812 und Methylnadicanhydrid MNA im Verhältnis 100 zu 89. Die Stammlösungen A und B sind im Kühlschrank mehrere Monate haltbar. Die harte Gebrauchslösung erhält man indem Stammlösung A und Stammlösung B im Verhältnis 3 zu 7 gemischt werden und als Beschleuniger 1.5% Tris(dimethyl-aminomethyl)phenol dazugegeben wird (Lösung A und B werden zunächst 30 min miteinander gemischt, anschließend kommt der Beschleuniger hinzu, dann nochmal 30 min mischen). Um das nanoporöse Gold einzubetten, wird die Golddisk zerbrochen. Kleine möglichst spitz zulaufende Stücke werden an das obere Ende der Einbettformen gelegt. Dann wird die harte Gebrauchslösung in die Formen gegossen. Bei Bedarf kann die Position der Bruchstücke des Goldes unter dem Lichtmikroskop mit einem Zahnstocher justiert werden. Das Harz wird im Ofen bei 60° C über einen Zeitraum von ca. $18 - 24\text{ h}$ ausgehärtet. Zum Schneiden müssen die

fertigen Harzblöcke noch mit Rasierklingen in ihrer Form moduliert werden. Dieser Vorgang wird als Trimmen bezeichnet. Dazu werden die Harzblöcke unter einem speziellen Lichtmikroskop in eine Halterung eingespannt. Anschließend wird mit einer Rasierklinge das Epoxidharz abgeschabt, um die Schnittfläche zu verkleinern. Außerdem wird überschüssiges Epoxidharz entfernt, damit der eigentliche Schneidevorgang direkt an der Probe beginnen kann. Danach wird die Probe in das Ultramikrotom eingespannt. Der Schneidevorgang ist in Abbildung 3.4 illustriert. Der eingespannte Harzblock wird auf und ab bewegt. Bei der Abwärtsbewegung streift der Harzblock ein Diamantmesser. Dabei wird eine dünne Schicht aus dem Block herausgeschnitten und landet im Wasserbad hinter dem Messer. Zum Auffüllen des Wasserbades wird entionisiertes Wasser verwendet. Nach jeder Auf- und Abbewegung des eingespannten Harzblocks fährt die Stange, an welcher der Block befestigt ist, ein Stück näher an das Messer heran, wodurch Schnitte einer bestimmten Dicke entstehen. Anfangs stellt man eine Schnittdicke von $500\text{ nm} - 1\text{ }\mu\text{m}$ ein und verringert dann kontinuierlich die Schnittdicke auf etwa $50 - 70\text{ nm}$. In diesem Dickenbereich sollten die im Wasserbad landenden Schnitte grau sein. Lila oder Gold als Farbe bedeuten eine zu hohe Dicke. Als Schnittgeschwindigkeit wird 0.5 mm/s eingestellt. Die im Wasser liegenden Schnitte können mit einem Kupferring mit Gitter, in dessen Lücken ein dünner löchriger Kohlenstofffilm ist, herausgefischt werden. Die Kupferringe können anschließend direkt in das TEM zur weiteren Untersuchung eingebaut werden.

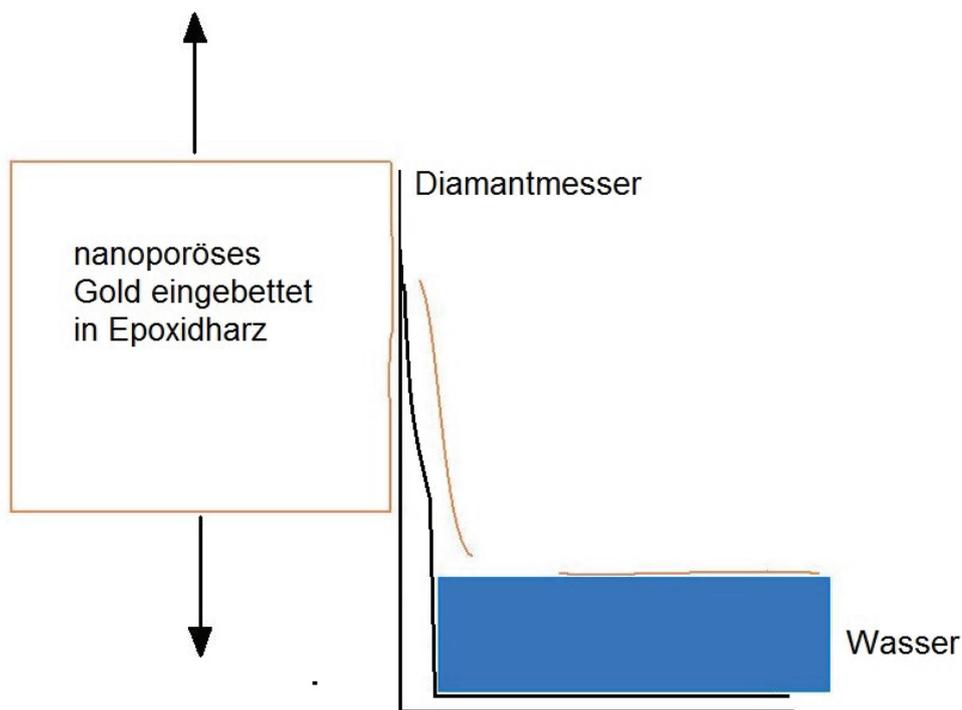


Abbildung 3.4.: Schematische Darstellung der Ultramikrotompräparation

3.2. Grundlagen der Transmissionselektronenmikroskopie

3.2.1. Aufbau des TEM

Im folgenden wird der Aufbau des TEM (Abbildung 3.5) erläutert. Dazu wird näher auf die Feldemissionskathode, das Kondensorlinsensystem, die Objektivlinse und den Probenhalter, das Projektionssystem und das Detektorsystem eingegangen.

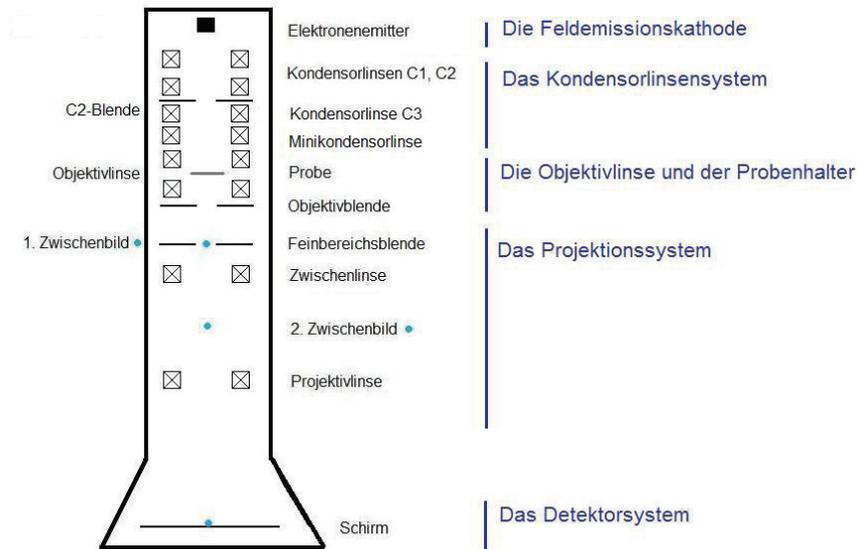


Abbildung 3.5.: Aufbau des Transmissionselektronenmikroskops

Die Feldemissionskathode

Im Gegensatz zur Glühkathode, bei der den Elektronen so viel thermische Energie zugeführt wird, dass sie die Austrittsarbeit überwinden können, nutzt die Feldemissionskathode [45] den Schottky-Effekt aus, um die Elektronen zu emittieren. Die Feldemissionskathode besteht aus einem $0.1 \mu\text{m}$ dünnen Wolframdraht. Durch Anlegen einer starken äußeren Extraktionsspannung wird die Potentialbarriere, welche die Elektronen zum Verlassen der Kathode überwinden müssen, herabgesetzt. Durch Erhitzen des Filaments können Elektronen in höhere Energieniveaus befördert werden, so dass sie die abgesenkte Potentialbarriere überwinden können. Elektronen, die aus der Kathode ausgetreten sind, erzeugen zunächst eine Spiegelladung an der Spitze der Kathode. Dadurch wird die Potentialbarriere weiter abgesenkt. Die Feldemissionskathode besitzt im Vergleich zur Glühkathode eine deutlich bessere räumliche Kohärenz, da die Breite der virtuellen Quelle nur $10 - 100 \text{ nm}$ beträgt. Der Emissionstrom wird von einer Anode A_1 kontrolliert. Zwischen A_1 und dem Wolframdraht liegt eine Spannung von $1 - 5 \text{ keV}$ an. Eine Zweite Anode A_2 beschleunigt die Elektronen mit einer Spannung von 300 keV . Durch die „gun lens“ werden die aus der Kathode austretenden Elektronen auf einen Punkt fokussiert, der „gun crossover“ genannt wird.

Das Kondensorlinsensystem

Eine wichtige Aufgabe des Kondensorlinsensystems ist es, eine Verkleinerung des „gun

crossovers“ zu erzielen. Außerdem sollte der Elektronenstrahl einem wohl definierten Referenzzustand entsprechen [30]. Beim Titan 80/300 besteht das System aus drei Kondensorlinsen: Der C1-, C2- und C3-Linse. Die C1-Linse hat eine Blende, die dazu dient, sich unter hohem Winkel bewegende Elektronen aus der Säule fernzuhalten und so die Bildung von Röntgenstrahlung zu reduzieren. Die C2-Blende erhöht die räumliche Kohärenz des Elektronenstrahls auf Kosten des Strahlstroms. Die Lage des ersten Zwischenbildes des „gun crossovers“ zwischen der C1- und C2-Linse bestimmt den Strahlstrom [46]. Die Lage des zweiten Zwischenbildes des „gun crossovers“ zwischen der C2- und C3-Linse bestimmt die Größe des vom Elektronenstrahl beleuchteten Probenbereichs (im TEM-Modus) oder den Konvergenzwinkel (im STEM-Modus) [46].

Die Objektivlinse und der Probenhalter

Die Objektivlinse besteht in Wirklichkeit aus zwei Linsen, dem oberen sowie dem unteren Objektivlinsenpolschuh. Die Aufgabe des oberen Teils der Objektivlinse ist es, den „gun crossover“ weiter zu verkleinern, um so den Probenbereich, der vom Elektronenstrahl beleuchtet wird, in die Größenordnung von Nanometern zu bringen („Nanoprobe mode“). Dies ist erforderlich wenn man STEM anwenden will. Für den Modus der konventionellen Elektronenmikroskopie befindet sich noch eine Minikondensorlinse über der oberen Objektivlinse, um deren Wirkung zu kompensieren und so eine parallele Beleuchtung der Probe zu erzielen. Die Aufgabe der unteren Objektivlinse ist, die an der Probe abgelenkten Elektronen zu einer Kreuzung in der hinteren Brennebene zu bringen und das im Idealfall mit möglichst geringen Linsenfehlern. Die unendliche Brennweite des linsenlosen Systems wird durch die Objektivlinse in eine endliche Brennweite überführt. Daher findet man in der hinteren Brennebene das Fraunhofer Beugungsbild. In der Brennebene ist eine Blende angebracht: die Objektivblende. Mit ihr kann man Beugungsreflexe auswählen und somit festlegen, welche Gitterebenen abgebildet werden. Die untere Objektivlinse erzeugt auch ein Zwischenbild der Probe, welches etwa um den Faktor 30-50 vergrößert ist. Die Strahlen, welche die Objektivlinse verlassen, durchqueren die folgenden Linsen im Projektionsystem unter kleinem Winkel. Daher spielen die Linsenfehler der Linsen im Projektionsystem kaum eine Rolle. Dies ist bei der Objektivlinse selbst jedoch nicht so, da die Strahlen sie unter hohem Winkel zur optischen Achse passieren. Um diese Linsenfehler zu korrigieren, verfügt das Titan 80/300 über einen Korrektor. Dieser kann sowohl die sphärische Aberration als auch Astigmatismus und Linsenfehler der Objektivlinse höherer Ordnung korrigieren.

Der Probenhalter wird ins TEM seitlich über eine Vakuumschleuse eingeschleust. Er verfügt über fünf Freiheitsgrade: Drei Translationsfreiheitsgrade(x,y,z) und zwei Freiheitsgrade der Rotation (α -, β -tilt).

Das Projektionssystem

Aufgabe des Projektionssystems ist es, ein vergrößertes Bild der Probe auf dem Detektor zu erzeugen. Es besteht aus einer Projektionslinse und einer Zwischenlinse. Die Objektivlinse selbst erzeugt schon ein vergrößertes Zwischenbild der Probe. Allerdings ist diese Vergrößerung aufgrund des festen Abstands zwischen Probe und Detektor nicht variierbar. Deshalb ist mit der Projektionslinse eine weitere Linse vorhanden, um eine variierbare Vergrößerung zu erzielen. Im ersten Zwischenbild ist die Fein-

3. Experimentelle Grundlagen

bereichsblende (selected area aperture) angebracht. Mit ihr kann man einen Bereich der Probe auswählen, der das Beugungsbild in der Fourierebene erzeugt. Mit dem Projektionssystem lassen sich mehrere hunderttausendfache Vergrößerungen erzielen. Über die Lage der Objektebene der Zwischenlinse (entweder Brenn- oder Bildebene der Objektivlinse) lässt sich zudem einstellen, ob auf dem Detektor das Real- oder Beugungsbild der Probe abgebildet wird.

Das Dektorsystem

Das Titan 80/300 verfügt über verschiedene Detektionsmöglichkeiten. Auf dem **Beobachtungsschirm** wird ein mit dem Auge beobachtbares Bild erstellt. Auf der Phosphor-Schicht regen die Strahlelektronen die auf äußeren Schalen sitzenden Atomelektronen an. Fallen diese in den Grundzustand zurück, wird grünes Licht emittiert. Die Auflösung des Schirms beträgt etwa $50 \mu\text{m}$. Eine weitere Möglichkeit zur Detektion ist die **CCD-Kamera** (charge coupled device). Dort wird zunächst die Information der Elektronen über einen Scintillator in Photonen umgewandelt. Die Photonen werden über Glasfaserkabel auf CCD-Chips geleitet. Die CCD-Kamera erzeugt ein auf dem PC-Bildschirm beobachtbares Bild der Probe.

3.2.2. Betriebsmodi TEM / STEM

Im TEM-Modus kompensiert die Minikondensorlinse die obere Objektivlinse [30, 46] (Abbildung 3.6). Daher trifft der Elektronenstrahl parallel auf die Probe. Es gibt zwei Arten der Kontrastentstehung: Phasenkontrast und Beugungskontrast. Zunächst soll der **Phasenkontrast** erläutert werden. Der parallele Elektronenstrahl entspricht einer ebenen Wellenfront $\psi(r) = A \cdot e^{i2\pi\mathbf{k}\mathbf{r}}$. Die Elektronenwelle erfährt beim Durchlaufen der Probe eine Phasenverschiebung $\phi(r)$. Es wird angenommen, dass die Probe sehr dünn ist und daher Absorption vernachlässigt werden kann, so dass die Amplitude A konstant ist. Daher ergibt sich als Wellenfront hinter der Probe:

$$\psi(r) = A \cdot e^{i2\pi\mathbf{k}\mathbf{r}} e^{i\phi(r)} \quad (3.1)$$

In der Brennebene der Objektivlinse liegt die Fouriertransformierte von $\psi(r)$: $\psi'(q) = F[\psi(r)]$ vor. Zusätzlich zu der Phasenverschiebung durch die Probe wird durch das optische System im TEM eine Phasenverschiebung erzeugt. Diese wird berücksichtigt durch Multiplizieren mit der Contrast-Transfer-Function (CTF) im Fourierraum $\psi'(q) \cdot CTF$. Dabei wandelt die CTF den Phasenkontrast in einen Amplitudenkontrast um. Das heißt Linsenfehler werden ausgenutzt, um eine reale Abbildung (Amplitudenkontrast) zu erzeugen. In der Bildebene findet eine inverse Fouriertransformation des Produkts $F^{-1}[\psi'(q) \cdot CTF]$ statt. Die Intensität I , die wir in der Bildebene sehen, ist das Betragsquadrat der invers Fouriertransformierten:

$$I = |F^{-1}[\psi'(q) \cdot CTF]|^2 \quad (3.2)$$

Beim **Beugungskontrast** wird ausgenutzt, dass die Intensität eines bestimmten Strahls von dem dazugehörigen Strukturfaktor abhängt. Dies wurde in dem Kapitel über die Beugung in kinematischer Näherung hergeleitet.

$$I = |\psi_s(\mathbf{g}_{hkl})|^2 \propto |F_s(\mathbf{g}_{hkl})|^2 \quad (3.3)$$

3.2. Grundlagen der Transmissionselektronenmikroskopie

Isoliert man einen abgebeugten Strahl mit der Objektivblende, wird das durch den Beugungskontrast entstehende Bild Dunkelfeldaufnahme genannt. Ist der Zentralstrahl an der Abbildung beteiligt, nennt man das durch den Beugungskontrast entstehende Bild Hellfeldaufnahme.

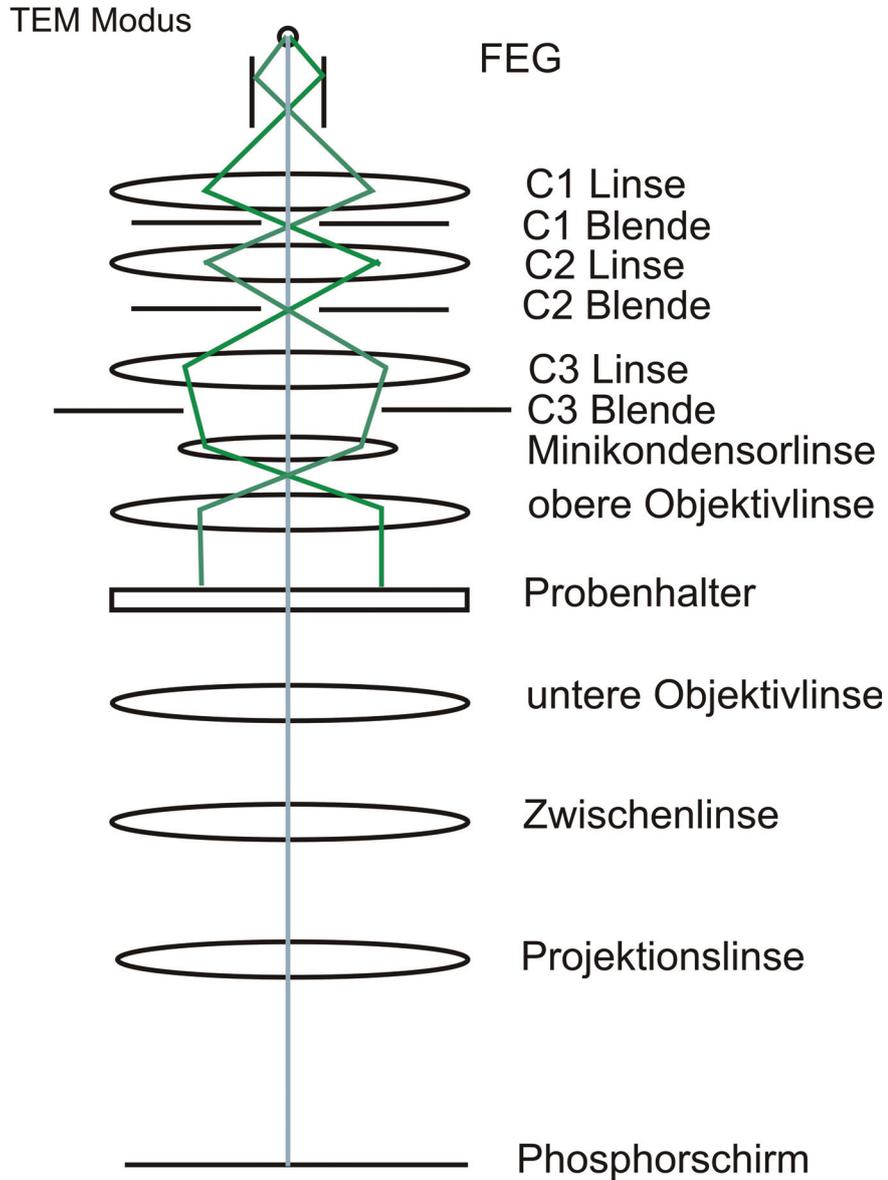


Abbildung 3.6.: TEM-Modus

3. Experimentelle Grundlagen

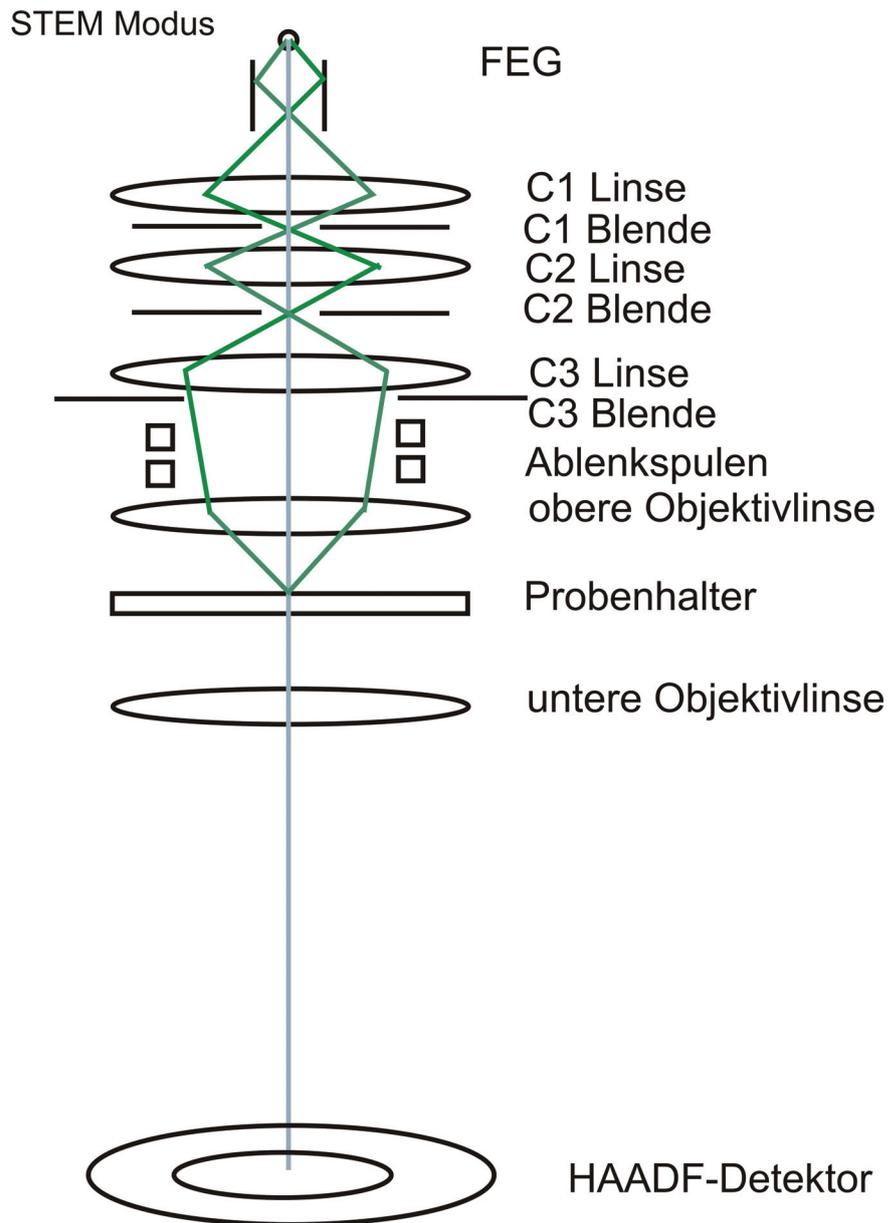


Abbildung 3.7.: STEM-Modus

Im STEM-Modus ist die Minikondensorlinse ausgeschaltet. Die obere Objektivlinse formt daher einen Strahl, der konvergent auf die Probe trifft (Abbildung 3.7). Der erste „Cross-over“ der von der FEG emittierten Elektronen wird mit Hilfe der Kondensorlinse C1 in die Gegenstandsweite der Kondensorlinse C2 abgebildet. Hinter der C2-Linse befindet sich noch die Kondensorblende, die Strahlen mit hohem Winkel nicht passieren lässt. Dies dient dazu, Linsenfehler zu minimieren. Aufgrund der Linsenfehler ist die Wellenfunktion der vom Elektronenstrahl beleuchteten Probenstelle jedoch keine δ -

3.2. Grundlagen der Transmissionselektronenmikroskopie

Funktion. Viel mehr berechnet sie sich mit

$$\Psi_{Probe} = F^{-1}\{A(k) * \exp(i\chi(k))\}, \quad (3.4)$$

wobei $A(k)$ die Blendenfunktion im k -Raum und $\chi(k)$ die Aberrationsfunktion ist. Als Blendenfunktion ist die C2-Blende einzusetzen. Als Konstante der sphärischen Aberration verwendet man die der oberen Objektivlinse. Zum Detektieren des STEM-Signals hinter der Probe wird ein HAADF (high angle annular darkfield)-Detektor benutzt. Der Kontrast im STEM-Bild entsteht dadurch, dass die im Wesentlichen auf dem HAADF-Detektor ankommende Intensität thermisch diffuser Natur ist. Die TDS hängt nach Gleichung 2.20 von den atomaren Streufaktoren ab und daher auch indirekt von der Ordnungszahl Z des Atoms. Daher kann man den Kontrast in STEM als eine Art Z -Kontrast bezeichnen. Es ist allerdings hervorzuheben, dass die Abhängigkeit von Z keine direkte Proportionalität darstellt, sondern nur indirekt, durch die Abhängigkeit der TDS-Intensität von den atomaren Streufaktoren, gegeben ist.

3.2.3. Energiedispersive Röntgenspektroskopie und energiegefilterte TEM

Bei der Wechselwirkung der Strahlelektronen mit der Probe treten verschiedene Effekte auf, die in Abbildung 3.8 dargestellt sind. Für die analytische TEM verwenden wir inelastische Streuprozesse und die entstehende Röntgenstrahlung.

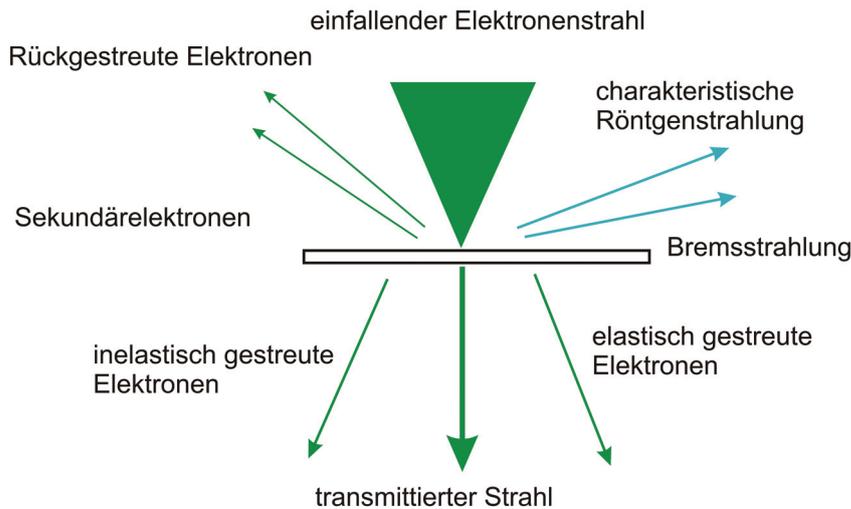


Abbildung 3.8.: Wechselwirkung der Strahlelektronen mit der Probe

Inelastische Streuprozesse

Trifft ein Elektron auf die Probe, können inelastische Streuprozesse auftreten, die zu einem Verlust von kinetischer Energie des Elektrons führen. Dazu gehört die Anregung von Elektronen aus inneren Schalen, Valenzelektronen und Leitungsbandelektronen. Durch Anregung von Phononen in Festkörpern können Energieverluste im Bereich von $20 \text{ meV} - 1 \text{ eV}$ auftreten [45]. Da die Feldemissionskathode Elektronen mit einem

3. Experimentelle Grundlagen

Energiespektrum der Breite $0.2 - 0.5 \text{ eV}$ emittiert, muss der Elektronenstrahl, um diesen Energiebereich zu untersuchen, monochromatisiert werden. Im verwendeten TEM steht kein Monochromator zur Verfügung.

Außerdem können Plasmonen angeregt werden, die zu Energieverlusten in Höhe von bis zu 50 eV führen. Der Energieverlust ist proportional zum Quadrat der Konzentration der Elektronen im Valenz-/Leitungsbandelektronenplasma.

Der wohl interessanteste Effekt ist die Ionisation von Elektronen, die auf inneren Schalen liegen. In dem Fall ist eine Stufe in der EELS-(Electron Energy Loss Spectroscopy) Intensität bei der Ionisationsenergie E_I zu sehen, welche für $E > E_I$ langsam abklingt. Die Energieverluste, die bei der Ionisation auftreten, liegen über 50 eV [45]. Da Ionisationskanten für das jeweilige Element charakteristisch sind, lässt sich eine Aussage über die chemische Zusammensetzung machen.

Die Struktur, welche bis zu 50 eV hinter der Ionisationskante zu sehen ist, nennt man ELNES (energy-loss near-edge structure). Sie entsteht, wenn die herausgeschlagenen Elektronen den Festkörper nicht verlassen können, sondern einen Zustand, dessen Energie über der Fermienergie liegt, besetzen. Daher macht die ELNES auch eine Aussage über die lokale Elektronenzustandsdichte.

Die Struktur, die sich einige hundert Elektronenvolt über der Ionisationskante erstreckt, wird EXELFS genannt (extended energy-loss fine-structure). Sie entsteht aufgrund von Nachbaratomen zurückgestreuten Elektronenwellen, die mit der vom ionisierten Atom ausgehenden Elektronenwelle interferieren. Die EXELFS enthält also Informationen über den Abstand zu den nächsten Nachbarn.

EDX

EDX steht für energiedispersive Röntgenspektroskopie. Bei dieser Methode wird die Röntgenstrahlung detektiert, welche entsteht, wenn die Probe mit einem hochenergetischen Elektronenstrahl beleuchtet wird. Im dem Spektrum ist ein kontinuierlicher Hintergrund zu erkennen, der Bremsstrahlung genannt wird. Außerdem gibt es scharfe Linien in dem Spektrum, die man charakteristische Röntgenstrahlung nennt. Die Bremsstrahlung entsteht durch Ablenkung von Strahlelektronen im Coulombpotential eines Kerns. Die damit verbundene Abbremsung der Ladung führt zu der Emission von γ -Quanten. Die charakteristische Röntgenstrahlung entsteht durch einen inelastischen Stoß zwischen Strahlelektron und einem auf einer inneren Schale liegendem Atomelektron, wobei das Atom ionisiert wird. Das so entstandene Loch in einer inneren Schale wird von einem Elektron einer höheren Schale wieder aufgefüllt, wobei ein Röntgenquant emittiert wird. Wird z.B. ein Loch in der K-Schale aufgefüllt von einem Elektron in der L-, M-, bzw. N-Schale, nennt man die zu diesem Übergang gehörende Linie K_α , K_β bzw. K_γ . Die Energie des emittierten Röntgenquants, wenn ein Elektron von einem Zustand $n = i$ auf $n = j$ übergeht, lässt sich nach dem Mosely-Gesetz berechnen.

$$E_{i,j} = (Z - S_{ij})^2 Ry^* \left(\frac{1}{n_j^2} - \frac{1}{n_i^2} \right) \quad (3.5)$$

Dabei ist Z die Kernladungszahl, S der Abschirmparameter, Ry^* die Rydberg-Konstante.

3.2. Grundlagen der Transmissionselektronenmikroskopie

Mit einem Detektor wird die Energie jedes eintreffenden Röntgenquants gemessen. Durch Auftragen der Anzahl der detektierten Röntgenquanten gegen ihre Energie erhält man das EDX-Spektrum. Um das Spektrum nun quantifizieren zu können, muss der Wert des kontinuierlichen Hintergrunds von den Intensitäten der charakteristischen Linien abgezogen werden. Der Hintergrund kann durch Anpassen eines Polynoms an die Intensität des EDX-Signals zwischen den charakteristischen Linien ermittelt werden. Anschließend werden an die aufgrund des Rauschens des Detektors etwas verbreiterten charakteristischen Linien Gaussfunktionen angepasst, an deren Maximum eine diskrete Linie gesetzt wird. Aus den Intensitäten und der Energie dieser diskreten Linien kann dann eine Zuordnung an die Übergänge von Elementen geschehen. Teilweise können sich die Signale von verschiedenen Elementen, die Übergänge in einem ähnlichen Energiebereich besitzen, überlagern. Für eine aussagekräftige Auswertung sollten daher nur Linien verwendet werden, die nicht zu dicht aneinander liegen, so dass sich nicht die Signale von verschiedenen Elementen überlagern. Sind die Linien alle identifiziert kann über ihre Intensitäten unter Verwendung sogenannter k -Faktoren die Bestimmung der Massenprozent der Elemente erfolgen. Die k -Faktoren hängen von den Atomgewichten, Ionisationsquerschnitten, Massenabsorptionskoeffizienten, der Dichte und der Probendicke ab [47]. Die Umrechnung der Massenprozent in Atomprozent geschieht über die Atommassen. Die Atomprozent geben die Konzentration des jeweiligen Elements in dem Bereich an, der von dem Elektronenstrahl beleuchtet wurde.

EFTEM

Anstatt die Röntgenquanten zu messen, die bei Beleuchtung einer Probenstelle mit dem Elektronenstrahl entstehen, kann man auch die Energie der transmittierten Elektronen ausnutzen, um Aussagen über die Elementverteilung zu machen. Dazu nimmt man zuerst ein EELS-Spektrum des transmittierten Elektronenstrahls auf. In diesem Spektrum wird man einen zero-loss Peak finden. Dieser ist den Elektronen zuzuordnen, die keine inelastischen Streuprozesse durchgeführt haben. Dann wird man in dem Spektrum einen kontinuierlichen Hintergrund sehen. Dieser entsteht, wie bereits im Abschnitt über EDX beschrieben, dadurch, dass die Elektronen, die im Coulomb-Feld des Kerns abgebremst wurden, Energie verlieren. In dem Spektrum kann man auch die Ionisationskanten, die zu elementspezifischen Energieübergängen gehören, identifizieren. Das Spektrum erhält man, indem der transmittierte Elektronenstrahl mithilfe eines magnetischen Prismas aufgespalten wird und auf eine CCD-Kamera projiziert wird. Man kann auch ein bestimmtes Energiefenster einstellen. Dazu wird ein mittels Piezokristallen kontrollierter Spalt benutzt, der an einer bestimmten Stelle des aufgespaltenen Elektronenstrahls positioniert werden kann. Stellt man bei der ELNES-Struktur hinter einer Ionisationskante ein Energiefenster ein, das nur Elektronen mit einer Energie im Bereich der ELNES durchlässt, kann man über die Anzahl der in diesem Energiebereich detektierten Elektronen die Verteilung eines Elements in der Probe ermitteln. Allerdings muss dazu vorher der kontinuierliche Hintergrund von der ELNES abgezogen worden sein (Abbildung 3.9). Der Hintergrund wird abgeschätzt,

3. Experimentelle Grundlagen

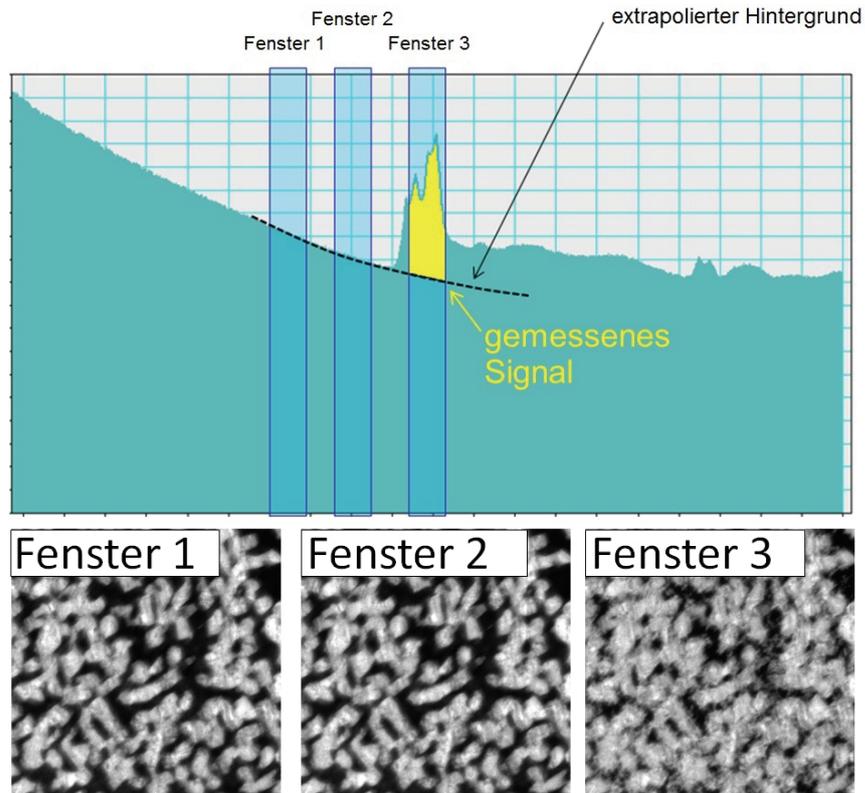


Abbildung 3.9.: Extrapolation des Hintergrundsignals. Der Energiefilter kann im Spektroskopiemodus (oben) oder im Bildmodus (unten) betrieben werden. Im Spektroskopiemodus wird die energiedispersive Ebene auf die CCD abgebildet. Im Bildmodus wird ein Bild der Probe mit energetischer Selektion der Elektronen aufgenommen.

indem zwei Energiefenster vor die Kante gesetzt werden und eine Potenzfunktion an die Daten in diesem Bereich angepasst wird. Mithilfe der Potenzfunktion wird der Hintergrund dann in den Bereich der Energiekante extrapoliert. An Stellen, wo das Element mit dem Energieübergang vorliegt, der die eingestellte ELNES erzeugt, wird man nach Abzug des Hintergrunds viele Elektronen mit Energieverlust messen. An Stellen, wo das Element nicht vorliegt oder nur in sehr kleiner Konzentration vorhanden ist, wird man nach Abzug des Hintergrunds kaum ein Signal in dem eingestellten Energiefenster messen. Diese Methode wird energiegefilterte TEM (EFTEM) genannt. Es ist zu beachten, dass die Probendicke kleiner als die mittlere freie Weglänge der Elektronen sein sollte. Denn sobald Mehrfachstreuung zu einem signifikanten Anteil stattfindet, kann man die Ergebnisse nicht mehr sinnvoll auswerten.

3.2.4. Linsenfehler

Es gibt verschiedene Fehler, die bei der Abbildung mit magnetischen Linsen auftreten. Die wichtigsten sollen im Folgenden diskutiert werden.

Die sphärische Aberration

Die sphärische Aberration ist ein Fehler 3. Ordnung, welcher zur Folge hat, dass Strahlen fern der optischen Achse stärker gebrochen werden. Ein Punkt in der Objektebene wird daher auf ein Scheibchen der Größe $C_s \cdot \alpha^3$ in der Bildebene abgebildet (Abbildung 3.10). Dabei ist C_s die Konstante der sphärischen Aberration und α der Aperturwinkel. Der Einfluss der sphärischen Aberration kann durch die zugehörige Abberations-

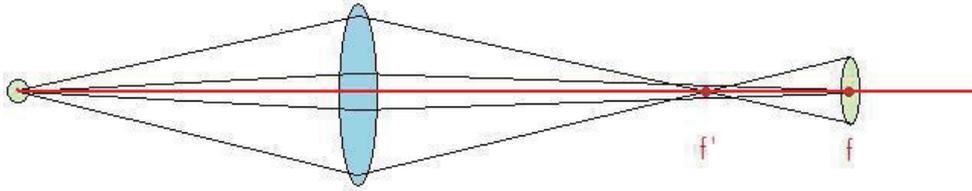


Abbildung 3.10.: Die Brennweite für achsenferne Strahlen ist kleiner. Radius des Scheibchens in der Bildebene $r = C_s \cdot \alpha^3$

funktion $\chi_s = \frac{\pi}{2} C_s \lambda^3 \mathbf{u}^4$ berücksichtigt werden. Dabei ist λ die Wellenlänge und \mathbf{u} die Koordinate in der hinteren Brennebene der Objektivlinse. Das Scherzer-Theorem [48] besagt, dass die sphärische Aberration in einem optischen System unvermeidlich ist, wenn das optische System a.) rotationssymmetrisch ist, b.) ein reales Bild des Objekts erzeugt, c.) Achsen des Systems ladungsfrei sind und d.) die elektromagnetischen Felder zeitlich konstant sind. Das Transmissionselektronenmikroskop ohne Cs-Korrektor ist ein solches System. Die Korrektur der sphärischen Aberration kann z.B. durch Brechen der Rotationssymmetrie mit Hilfe eines Systems aus zwei Sextupolen erreicht werden. Dies hat eine wesentliche Verbesserung des Punktaufklärungsvermögens zur Folge, da die sphärische Aberration der größte auflösungsbegrenzende Fehler ist.

Der Astigmatismus

Ist eine Linse astigmatisch, bedeutet das, dass ihre Brennweite richtungsabhängig ist. D.h. sie hat in der x-z-Ebene eine andere Brennweite als in der y-z-Ebene, wenn z die optische Achse ist. Die Folge ist, dass ein vorher kreisförmiger Beleuchtungsbereich auf der Probe zu einer Ellipse verformt wird. Dies kann gerade bei Methoden wie STEM, wo man einen möglichst kleinen punktförmigen Beleuchtungsbereich braucht, zu einer Reduzierung der Auflösung führen.

3.3. Tomographie

3.3.1. Aufnahme der Daten

Die Information über die dritte Dimension wird in der Tomographie aus einer Kippserie rekonstruiert. Eine Kippserie ist eine aufgenommene Serie von zweidimensionalen Projektionen unter unterschiedlichen Kippwinkeln des Probenhalters. Üblicherweise werden 50 – 150 Projektionen in einem Winkelbereich von $\pm 70^\circ$ (maximaler Winkelbereich beim verwendeten Halter) aufgenommen [49]. Dabei sollte jede aufgenommene Projektion korrekt fokussiert sein. Außerdem muss sich der zu rekonstruierende Be-

3. Experimentelle Grundlagen

reich komplett in jeder der aufgenommenen Projektionen befinden. Die Aufnahme einer Kippserie kann automatisch erfolgen. Dies ist sinnvoll, da je nach Anzahl der aufgenommenen Projektionen, die Aufnahmezeit mehrere Stunden betragen kann. Die automatische Aufnahme-prozedur läuft wie folgt ab: Zuerst wird automatisch die eu-zentrische Höhe ermittelt, anschließend wird automatisch fokussiert (Autofokus) und die erste Projektion aufgenommen. Ab jetzt wird vor jeder weiteren Projektion der Autofokus ausgeführt und zusätzlich das Tracking (verfolgen der Probenstelle) durch-geführt. Beim Autofokus werden viele Aufnahmen der zu untersuchenden Probenstelle in verschiedenen Fokussierungen erstellt. Anschließend wird die Halbwertsbreite ein-er an das Histogramm angepassten Gaußkurve gemessen. Bei einem Minimum der Halbwertsbreite, liegt der beste Fokus. Diese Methode funktioniert jedoch nicht im-mer. Z.B. kann es bei Partikelansammlungen, welche eine Unterstruktur besitzen, die eine breite Verteilung im Histogramm erzeugt, dazu kommen, dass beim Fokussie-ren - und Sichtbarwerden dieser Unterstrukturen - die Gaußkurve sich verbreitert. In dem Fall muss jede Aufnahme von Hand fokussiert werden. Beim Tracking wird nach dem Verkappen des Probenhalters mittels Kreuzkorrelation die Verschiebung des Bild-ausschnitts gemessen. Anschließend wird der Ausschnitt wieder so verschoben, dass zumindest der gesamte zu rekonstruierende Bereich wieder im Bild liegt, jedoch am besten die Verschiebung der beiden Projektionen zueinander minimiert ist. Die Para-meter, welche bei der Aufnahme der Kippserie eingestellt werden, müssen nur diese beiden Voraussetzungen (Autofokus, Tracking) korrekt ermöglichen, damit die Kipp-serie später rekonstruiert werden kann. Diese Parameter müssen jedoch je nach Probe, eingestellter Vergrößerung und zu rekonstruierendem Merkmal neu angepasst werden. Grundsätzlich ist bei der Parameterwahl für den Autofokus darauf zu achten, dass man nicht zu viele verschiedene Fokuswerte durchgeht und keinen zu großen Bildausschnitt für die Fokusaufnahmen wählt, da dies zu einer sehr langen Aufnahmedauer führen kann. Anzahl der Fokuswerte und Bildausschnitt müssen jedoch groß genug sein, um eine zuverlässige automatische Fokussierung zu ermöglichen. Bei der Wahl der Para-meter für das Tracking ist darauf zu achten, dass die Bilder (vor dem Anwenden der Kreuzkorrelation) so gefiltert werden, dass in der Kreuzkorrelation ein deutliches Ma-ximum auftritt. Als Software zur Aufnahme der Kippserien wurde Xplore 3D von FEI verwendet [50].

3.3.2. Einstellen der aufgenommenen Kippserie

Das Einstellen der Kippserie wird mit der Software Inspect 3D von FEI vorgenom-men. Als erstes wird die Kippserie im .mrc Format in das Programm geladen. Mit der Option Rebin können mehrere Pixel zu einem Pixel zusammengefasst werden. Üblicherweise wurde ein Rebinfaktor 2 verwendet, was dem Zusammenfassen von vier Pixeln zu einem entspricht. Durch das Zusammenfassen der Pixel wird das Rauschen reduziert. Zudem verringert sich der Speicherbedarf, wodurch einige der folgenden Ein-stellschritte deutlich beschleunigt werden. Einzelne Aufnahmen der Kippserie können entfernt werden, wenn sie fehlerhaft sind. Dies ist vor allem sinnvoll, wenn später als Rekonstruktionsverfahren SIRT verwendet werden soll, da SIRT keine gleichmäßigen Winkelabstände zwischen den Projektionen benötigt. Das Programm berücksichtigt

automatisch den Effekt, dass durch das Kippen zu hohen Winkeln die Objekte in der Projektion kleiner skaliert werden. Im nächsten Schritt werden iterativ die Kippachse und die Verschiebung der Bilder zueinander korrigiert. Wäre die Probe auf einige Nanometer exakt in der euzentrischen Höhe positionierbar, wäre dieser Schritt nicht nötig. Da die euzentrische Höhe in der Regel nur auf etwa $1-2\ \mu\text{m}$ genau getroffen wird, müssen sich daraus ergebende Abweichungen korrigiert werden. Die Verschiebung der Bilder zu einander wird korrigiert, in dem mittels Kreuzkorrelation die Verschiebung gemessen und das Bild entsprechend verschoben wird. Nach der Korrektur der Verschiebung erfolgt eine Korrektur der Kippachse. Dies geschieht, in dem die Aufnahmen der verschiedenen Kippwinkel in einem bestimmten Bereich aufeinander gelegt werden. Dadurch erhält man eine Art Bildmontage in der man sieht, in welche Richtung sich bestimmte Objekte der Probe beim Kippen verschieben. Diese Verschiebungsrichtung liegt senkrecht zur realen Kippachse. Durch diese Information kann man die Position der Kippachse in die richtige Richtung korrigieren. Die beiden beschriebenen Schritte werden einige Male nacheinander ausgeführt, bis ein zufriedenstellendes Ergebnis erreicht ist. Anschließend kann noch eine Feineinstellung der Kippachse durchgeführt werden. Dies geschieht, wie bereits im Kapitel zu Artefakten in der Tomographie angedeutet, über das Minimieren von bogenförmigen Artefakten in Rekonstruktion, die bei einer Fehleinstellung der Kippachse entstehen.

3.3.3. Visualisierung der Rekonstruktion

Orthoslice Visualisierung

Die Orthoslice Visualisierung ist eine Technik, um skalarwertige 3D Daten anzuzeigen [51]. Das rekonstruierte Volumen wird dabei in Schnitten visualisiert. In einem Graustufenbild wird der Wert der optischen Dichte im Bereich des Schnittes dargestellt. Die Schnitte kann man nummerieren, so dass der erste Schnitt am Anfang und der letzte Schnitt am Ende des Volumens liegt. Die Nummerierung gibt damit dann die Position innerhalb des Volumens an. Verwendet man Orthoslices handelt es sich immer um orthogonale Schnitte. D.h. die Ebene der Schnitte ist parallel zur xy -, xz - oder yz -Ebene.

Volumen Rendering: Voltex Visualisierung

Die Voltex Visualisierung ist eine Methode, um 3D-Daten direkt darzustellen, ohne sie vorher segmentieren zu müssen. Es wird angenommen, dass jeder Datenpunkt Licht absorbiert und emittiert. Dabei werden Absorption und Emission von dem Wert der optischen Dichte des Datenpunktes beeinflusst. Ein Algorithmus simuliert dabei Lichtstrahlen, die von vorher festgelegten Quellen ausgehen. Für jeden Lichtstrahl wird bestimmt, wie viel Licht einen bestimmten Voxel erreicht und wie viel dieser emittiert und absorbiert. Dann wird berechnet, was von dem aktuellen Blickpunkt aus gesehen werden kann. Der Blickpunkt hängt dabei von der Positionierung des rekonstruierten Volumens relativ zur Sichtebene.

3. Experimentelle Grundlagen

Segmentierung

Die Segmentierung ist Voraussetzung für die Erstellung eines Modells der Oberfläche und für Volumenmessung [52]. Bei der Segmentierung ordnen wir jedem Voxel ein vom Benutzer definiertes Material zu. Dies kann z.B. durch Definition von Grenzwerten der optischen Dichte für verschiedene Materialien geschehen. Vor einer Zuordnung der Voxel zu einem bestimmten Material kann eine Bearbeitung der Daten sinnvoll sein. Das bedeutet u.a. das Entfernen von Artefakten, die eine automatische zusammenhängende Zuordnung der Bereiche erschweren. So werden z.B. Inseln entfernt. Eine Insel ist eine Gruppe von Voxeln, die sich aufgrund von Artefakten oder Rauschen vom eigentlichen Material in der Umgebung unterscheidet. Des Weiteren ist es sinnvoll die Oberflächen, die einen zusammenhängenden Materialbereich als Segment einschließen, zu glätten. Diese Art der Bearbeitung der Daten ist immer eine Abwägungssache, da sie u.U. reale Informationen verfälschen kann. Sie ist aber auf der anderen Seite für eine vernünftige Darstellung notwendig. An die geglätteten Oberflächen wird ein Gitter aus Dreiecken angepasst. Dieses Gitter wird dann als Grundlage verwendet, um die Oberflächen der Segmente zu visualisieren.

4. Untersuchung von nanoporösen Katalysatoren auf Gold/TiO₂-Basis

4.1. Optimierung der Probenpräparation nanoporöser Katalysatoren auf Gold/TiO₂- Basis

Da das nanoporöse Gold eine dreidimensionale Struktur hat, die bei der Präparation nicht zerstört werden soll, gilt es zunächst die beste Präparationmethode zu finden. Außerdem sollte die Oberfläche der Goldligamente intakt bleiben, da hier bei einigen Proben TiO₂ aufgebracht ist. Es wurden die Präparationsmethoden: focused ion beam, konventionelles Ätzen mit Ar⁺-Ionen und Ultramikrotomie getestet. Jede der Methoden hat ihre Vor- und Nachteile.

4.1.1. Focused ion beam

Bei dieser Methode wird eine Lamelle aus der Probe herausgeschnitten. Das ermöglicht, die Probe genau von einer Stelle zu präparieren, die vorher im SEM-Modus beobachtet wurde. So können vorher besonders interessante Bereiche mittels SEM erkundschafet werden.

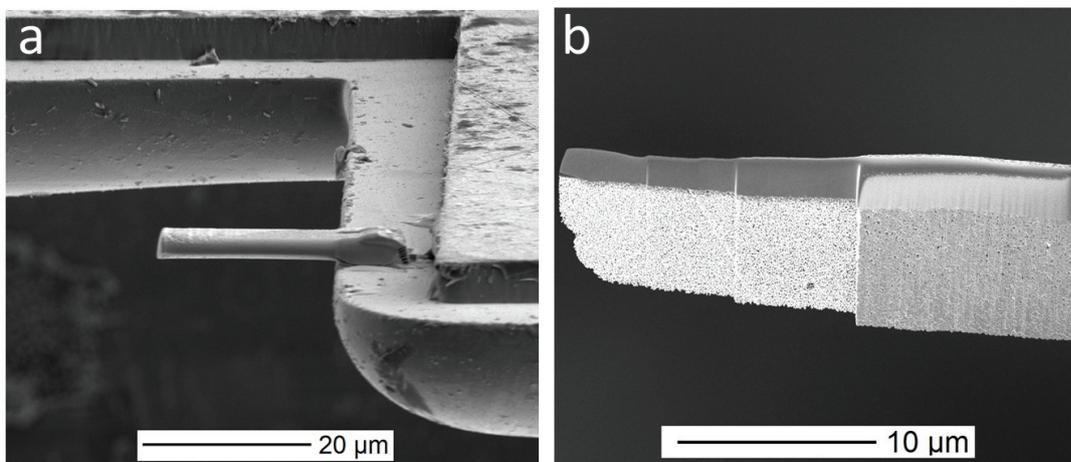


Abbildung 4.1.: a) SEM-Bild der am Kupfergrid angebrachten Lamelle (Bild mitte) vor dem Dünnsägen. Die Lamelle ist mit Platin an einem Zacken des Kupfergrids festgelötet. Der Bereich des Grids, der im Hintergrund zu sehen ist, blockiert keine Information bei der Tomographie, da er selbst bei maximaler Verkippung nicht ins Bild läuft. b) SEM-Bild des Lamellenquerschnitts nach dem Dünnsägen. Am oberen Rand der Lamelle befindet sich die Platinschutzschicht. Darunter ist die nanoporöse Struktur des Goldes zu erkennen. Außerdem kann man die verschiedenen Abstufungen bezüglich der Lamellendicke erkennen.

4. Untersuchung von nanoporösen Katalysatoren auf Gold/TiO₂-Basis

Abbildung 4.1a) zeigt die am Kupfergrid angebrachte Lamelle. Da der für Tomographieaufnahmen verwendete Winkelbereich bei $\pm 70^\circ$ liegt, schirmt die Geometrie des Kupfergrids nicht den Elektronenstrahl ab. Die Lamellen eignen sich außerdem gut für die Tomographie, da sie nur eine Höhe von wenigen Mikrometern haben (Abbildung 4.1b). Die FIB-Präparation hat jedoch auch Nachteile. Aufgrund der hohen Beschleunigungsspannung von 30 kV kann es passieren, dass das Gold anfängt zu schmelzen. Daher lassen sich die Lamellen auch nicht beliebig dünn ätzen, weshalb ein Nachätzen mit niederenergetischen Ionen erforderlich ist. Dieses findet jedoch üblicherweise bei einem Winkel zwischen 10° und 15° statt, so dass Ionen in das poröse Gold eindringen und damit die dreidimensionale Struktur verändern. Dies ist jedoch unerwünscht, da auch die ursprüngliche dreidimensionale Struktur von Interesse ist. In Abbildung 4.2a) ist eine FIB-präparierte Lamelle zu sehen, die 5 min mit 400 V und anschließend für 1 min mit 800 V geätzt wurde. Man erkennt den Platindraht, unter dem die noch poröse (jedoch veränderte) Struktur zu sehen ist. Im unteren Bereich der Lamelle ist das Material geschmolzen. Ein weiteres Problem, das bei der FIB-Präparation auftrat, ist die Kontamination der inneren Oberfläche des nanoporösen Goldes mit Platin, denn es wird in mehreren Präparationsschritten eine Platinquelle erhitzt. Anders als bei Volumenausfüllenden Halbleiterstrukturen, kann sich hier das Platin auf der inneren Oberfläche ablagern (4.2b). Dies verhindert eine sinnvolle Untersuchung der Beschaffenheit der inneren Oberfläche nach z.B. Partikeln o.ä.. Die Länge der Lamellen beträgt üblicherweise $30\text{ }\mu\text{m}$ bis $40\text{ }\mu\text{m}$, daher steht nur ein relativ kleiner Bereich des präparierten Materials für die TEM-Untersuchung zur Verfügung.

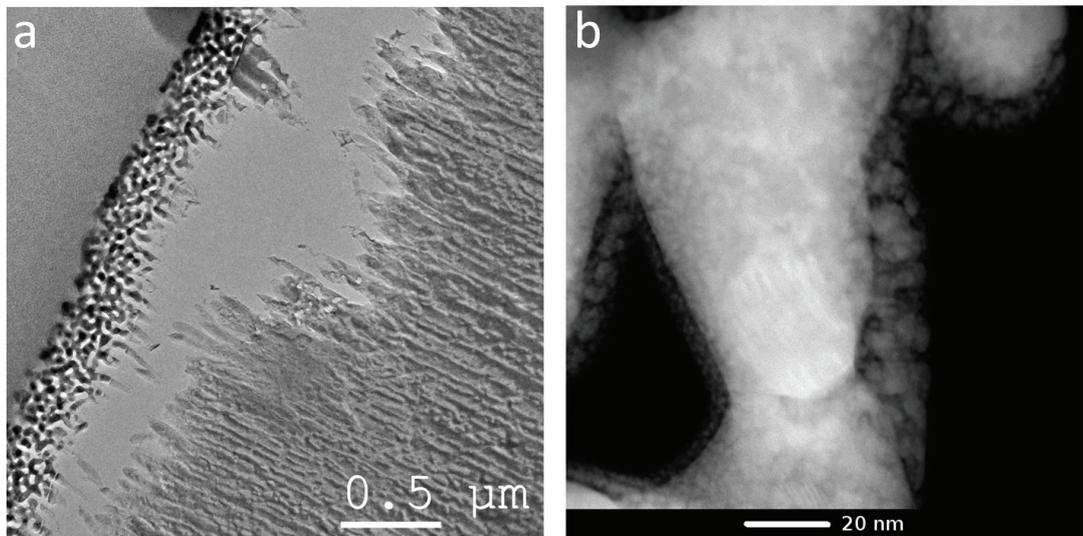


Abbildung 4.2.: a) TEM-Aufnahme der Lamelle nach dem Ätzen mit niederenergetischen Ionen. In der Mitte der Lamelle wurde das Material bereits vollständig abgetragen. Unter der Platinschutzschicht ist noch ein Teil der porösen Struktur zu erkennen. b) STEM-Aufnahme eines Goldligaments. Es ist deutlich das auf der Oberfläche der Ligamente liegende Platin zu erkennen. Die Platinschicht beträgt stellenweise bis zu 15 nm .

4.1.2. Konventionelles Ätzen mit Ar⁺-Ionen

Bei dieser Methode wurde das poröse Material in Epoxidharz eingebettet, so dass die Hohlräume durch das Epoxidharz geschützt sind. Dieses wurde dann wie bei der konventionellen Präparation üblich geschliffen und mit Ar⁺-Ionen geätzt. Im Laufe der Präparation wird kein Platin verwendet. Somit ist eine Platinkontamination hier ausgeschlossen. Außerdem kann je nachdem wie das Ätzen verläuft, hier der zur Beobachtung zur Verfügung stehende Bereich etwa einige hundert Mikrometern betragen. Da die Präparation nicht gezielt in einem per SEM ausgewählten Bereich geschieht, ist das Auffinden von interessanten Probenstellen hier eher zufällig und muss innerhalb des zur Verfügung stehenden Bereichs am TEM geschehen. Während das Schneiden und Schleifen des nanoporösen Goldes aufgrund der Einbettung im Epoxidharz recht gut funktioniert, tritt beim Ionenätzen das Problem auf, dass das Harz selektiv geätzt wird. Dies kann sogar mit der CCD-Kamera beobachtet werden. Dadurch ist die Struktur während des Ätzens nicht mehr geschützt und das abgetragene Material kann sich in noch heilen Teilen der Struktur ablagern (siehe Abbildung 4.3a)). Dies verändert jedoch die dreidimensionale Struktur und ist somit für die spätere Untersuchung in TEM nachteilig. Zudem sind beim Ätzen auch ungeschützte Teile der Struktur zerstört worden, wie man in Abbildung 4.3b) erkennen kann. Des Weiteren haben konventionell präparierte Proben einen relativ starken Dickengradienten.

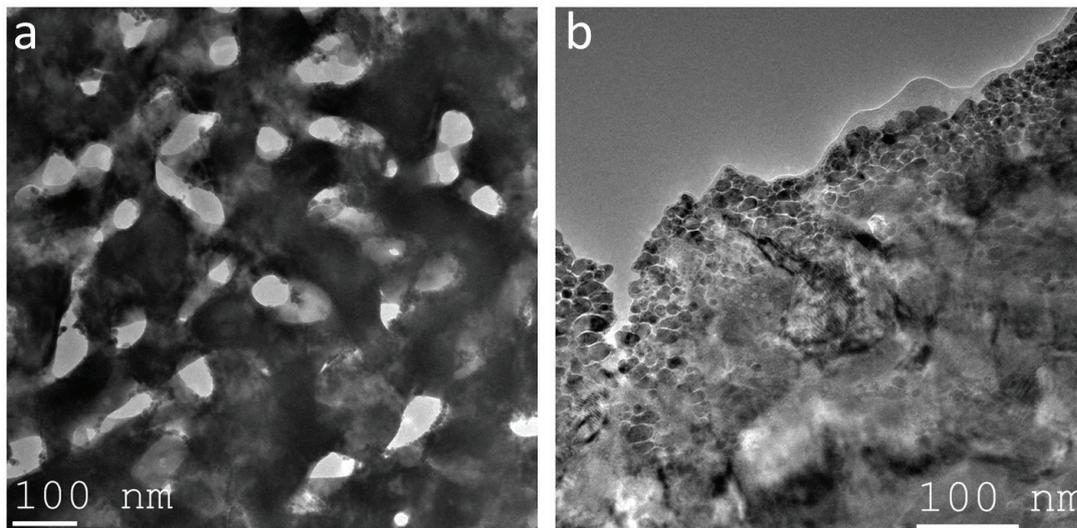


Abbildung 4.3.: a) TEM-Aufnahme der porösen Goldstruktur. Redoponiertes Material ist am Rand einiger Goldligamente zu sehen. b) TEM-Aufnahme eines durch Ionen-Beschuss zerstörten Bereichs der Goldprobe.

4.1.3. Ultramikrotomie

Das nanoporöse Gold ist hier auch in Epoxidharz eingebettet. Die mit dem Ultramikrotom angefertigten Schnitte (Dicke: 50 nm bis 70 nm) liegen auf einem Kupfergrid

4. Untersuchung von nanoporösen Katalysatoren auf Gold/TiO₂-Basis

mit löchrigem Kohlenstofffilm. Bei saubereren Schnitten bleibt die Struktur des Materials durch das Epoxidharz geschützt und wird nicht verändert. Oder anders gesagt: Der Schnitt entspricht einem Teilvolumen des ursprünglichen Materials. Allerdings ist zu berücksichtigen, dass während der Einbettung im flüssigen Epoxidharz nicht auszuschließen ist, dass sich eventuell vorhandene lose Partikel von den Goldligamenten lösen und ins Epoxidharz wandern. Der löchrige Kohlenstofffilm stellt einen stabilen Untergrund für die Schnitte dar. Ein Nachteil ist jedoch, dass die Probe nur in den Lochbereichen gut untersuchbar ist, da der dicke amorphe Kohlenstofffilm im Hintergrund das Signal der Probe überlagert (Abbildung 4.4a)). Aufgrund der Länge von mehreren hundert Mikrometern, sind jedoch in der Regel mehr als genug Bereiche des Schnittes vorhanden, die über einem Loch liegen und somit ohne die amorphe Überlagerung untersuchbar sind. Das Epoxidharz selbst ist allerdings auch amorph, so dass dieses Signal auch das kristalline Signal aus den Gold/TiO₂-Bereichen überlagert. Allerdings ist der Effekt deutlich schwächer als bei dem dicken Kohlenstofffilm, so dass eine gute Hochauflösung zu erreichen ist, wie man in Abbildung 4.4b) erkennen kann.

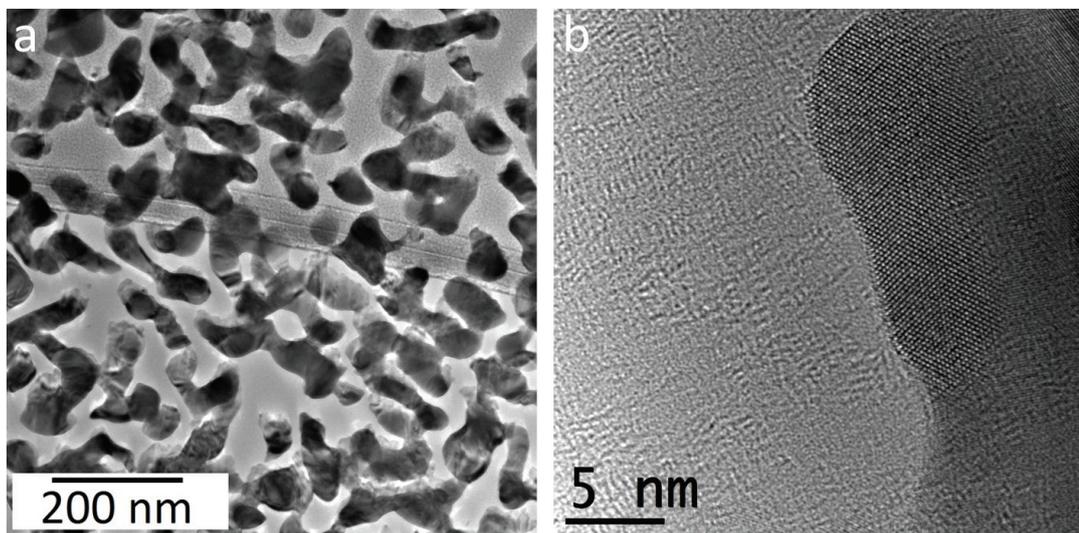


Abbildung 4.4.: a) TEM-Bild eines mit dem Ultramikrotom angefertigten Dünnschnittes. Im oberen Bereich ist ein Teil des Kohlenstofffilms zu sehen, auf dem der Schnitt liegt. Die Probe ist dünn genug, so dass sich nicht mehrere Ligamentschichten überlagern. b) HRTEM-Bild vom Rand eines Goldligaments. Rechts im Bild ist deutlich die Kristallstruktur des Goldes sichtbar. Der Rest der Aufnahme wird von dem amorphen Epoxidharz ausgefüllt, welcher weniger Einfluss auf den Kontrast hat, als der Kohlenstofffilm.

4.1.4. Diskussion

Von den drei getesteten Methoden stellt die Ultramikrotom-Präparation das am besten geeignete Verfahren für unsere Zwecke dar. Da die in dieser Arbeit untersuchten nanoporösen Goldstrukturen in der Regel TiO₂ in Form von Partikeln oder einer Schicht

auf ihrer inneren Oberfläche haben, ist eine Kontamination mit Platin, wie sie bei der FIB-Präparation vorkommt, nicht akzeptabel. Bei der konventionellen Präparation des im Epoxidharz eingebetteten nanoporösen Goldes kam es zu Redeposition von abgetragenen Gold. Dadurch wird auch einerseits die Oberfläche verändert, aber auch die Struktur des Goldes insgesamt (da z.B. das abgetragene Gold an den betroffenen Ligamenten fehlt). Bei der Ultramikrotom-Präparation stellten nur der stellenweise dicke Kohlenstofffilm sowie die Möglichkeit, dass Partikel von der Oberfläche in das Harz wandern können, ein Problem dar. Diese Nachteile sind für die Untersuchung der Struktur jedoch weniger kritisch als die Nachteile der beiden anderen Methoden. Außerdem ist zu beachten, dass nur solche Partikel in das Epoxidharz wandern, die nicht an die Goldoberfläche gebunden sind. Es ist durchaus vorstellbar, dass bei einem Betrieb des Materials in der Katalyse oder als Elektrode diese losen Partikel ebenfalls recht schnell aus dem Material getragen werden. Dadurch würde die nach der Einbettung vorliegende Oberflächenbeschaffenheit u.U. der tatsächlichen Oberflächenbeschaffenheit in der Anwendung ähneln. T. Tanabe hat gezeigt [53], dass sich die Redeposition beim Ätzen durch Verwendung einer Cryo-Ionen-Ätzanlage vermeiden lässt. Ein solches Gerät stand jedoch für die Arbeit nicht zur Verfügung. Außerdem hat Tanabe nach seinen Angaben einen Ätzwinkel von 4° verwendet. Dadurch würde auch wieder die innere Struktur des nanoporösen Goldes geändert, durch präferenzielles Ätzen von Goldligamenten, die nicht durch andere Goldligamente abgeschottet sind. Dies wäre für eine reine Untersuchung der Kristallstruktur und des Gold-TiO₂-Interface nicht unbedingt hinderlich. Allerdings entspräche die dreidimensionale Struktur des Materials, die in dieser Arbeit mit der Elektronentomographie rekonstruiert werden soll, nicht mehr der ursprünglichen Struktur, da dies nur für einen Ätzwinkel von 0° der Fall wäre (welcher bei der Art der Präparation aufgrund von Abschottungseffekten nicht in Frage kommt). Bei den Ultramikrotomschnitten hingegen ist die innere Struktur des Goldes nicht verändert, da es eine glatte Schnittfläche gibt. Die beim Ultramikrotomschnitt zur Verfügung stehende Fläche umfasst den gesamten Querschnitt des Goldes. Bei der konventionell hergestellten Probe kann hingegen nur der Bereich am Rand des Loches zur Untersuchung verwendet werden. Es wäre allerdings zu überlegen, ob bei der Cryo-Ätzung das selektive Ätzen des Epoxidharzes nicht verlangsamt würde und somit die innere Struktur des Goldes besser geschützt wäre.

4.2. Stand der Forschung

Im Folgenden sind der TEM Untersuchung vorausgegangene oder parallel durchgeführte Messungen der AG Bäumer dargestellt [18, 54]. Mehr Informationen zur Herstellung der in diesem Kapitel beschriebenen Proben: nanoporöses Gold mit TiO₂-Partikeln auf der äußeren Oberfläche, ALD Probe (nanoporöses Gold beschichtet mit TiO₂ mittels Atomlagenabscheidung) und TTIP Probe (nanoporöses Gold beschichtet mit TiO₂ durch Flüssigimprägnierung mit Titanisopropoxid) finden sich in den Kapiteln zu der TEM-Untersuchung dieser Proben.

4. Untersuchung von nanoporösen Katalysatoren auf Gold/TiO₂-Basis

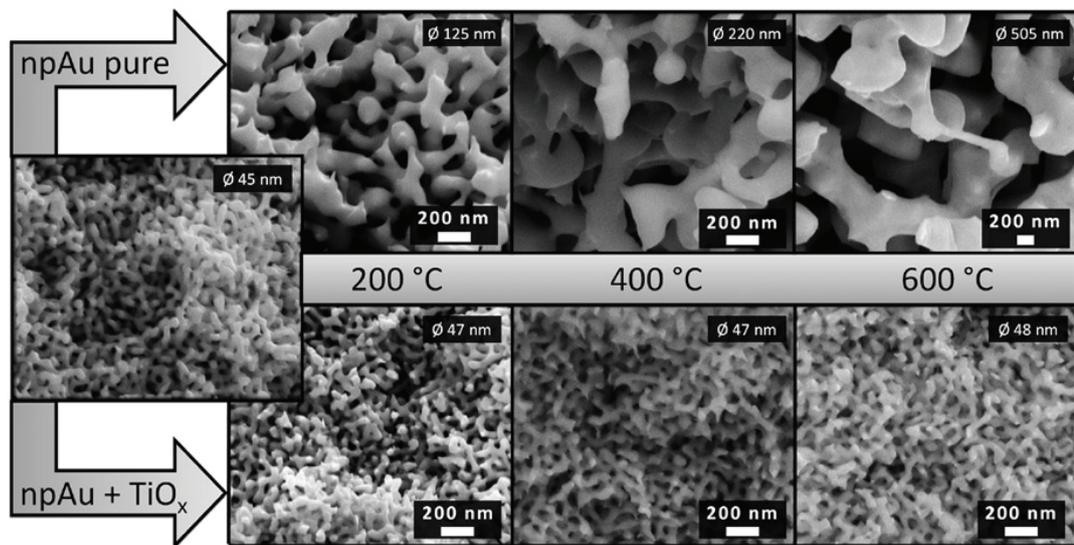


Abbildung 4.5.: SEM-Aufnahmen von reinem nanoporösen Gold (oben) und nanoporösen Gold mit TiO₂ (unten) für drei verschiedene Annealingtemperaturen (200 °C, 400 °C, 600 °C). Quelle: [18]

4.2.1. Rasterelektronenmikroskopische Untersuchung

In Abbildung 4.5 sind SEM-Querschnittsaufnahmen von reinem nanoporösen Gold und nanoporösen Gold mit TiO₂ zu sehen. Dazu wurden die Proben (npAu Discs) gebrochen und der entstehende Querschnitt wurde untersucht. Für Ligamente des reinen nanoporösen Goldes ergibt sich aus der SEM-Messung ein mittlerer Durchmesser von 45 nm. Beim Annealing des reinen nanoporösen Goldes mit Temperaturen bis 600 °C erhöht sich der Durchmesser der Ligamente auf etwa 500 nm. Dies liegt an der Vergrößerung der Ligamente durch Diffusion von Goldatomen. Beschichtet man das Gold vorher mit TiO₂, ändert sich der Durchmesser während des Annealingprozesses nur geringfügig. Die Struktur ist stabil auch bei hohen Temperaturen. Das liegt vermutlich daran, dass TiO₂ an niedrig koordinierten Goldatomen die Bewegung von Terrassen von Goldatomen unterbindet. Durch die hohe Temperaturstabilität können die beschichteten Goldproben bei hohen Temperaturen aktiviert werden. Außerdem ermöglicht es den Betrieb des Katalysators bei hohen Temperaturen, ohne dass die katalytisch aktiven Partikel durch Diffusion zusammenschmelzen. Dies würde zu einer Verkleinerung der Grenzfläche von TiO₂ und Gold führen würde und die katalytische Aktivität herabsetzen.

4.2.2. Ramanspektroskopie

Zur Charakterisierung der kristallinen Phase des Titandioxid wurde Ramanspektroskopie durchgeführt. Dazu wurde die Probe mit einem Laser bestrahlt, der eine bestimmte Anregungswellenlänge besitzt. Das rückgestreute Licht wird mit einem Mikroskop fokussiert. An dem Mikroskop ist ein Spektrometer angeschlossen. Es wurde

ein Nicolet Almega XR dispersives mikro Raman Spektrometer verwendet mit einem 100x Sammelobjektiv mit ca. $1\ \mu\text{m}$ spot size. Abbildung 4.6 zeigt das Ramanspektrum mit einer Anregungswellenlänge von $633\ \text{nm}$ des nanoporösen Goldes, welches mittels ALD mit TiO_2 beschichtet wurde. Die nicht erhitzte Probe (gestrichelte Linie) zeigt keine Phononen-Anregungen, was dafür spricht, dass das TiO_2 vor dem Erhitzen amorph ist. Nachdem die Probe eine Stunde lang bei $650\ \text{°C}$ erhitzt wurde, sind die Phononen-Anregungen der Anatasephase ($144\ \text{cm}^{-1}$, $397\ \text{cm}^{-1}$, $517\ \text{cm}^{-1}$, $639\ \text{cm}^{-1}$, markiert durch Sterne) [55] zu sehen. Ein Beitrag zum Signal einer Rutilphase des TiO_2 (Diamantenmarkierung) ist nicht zu erkennen.

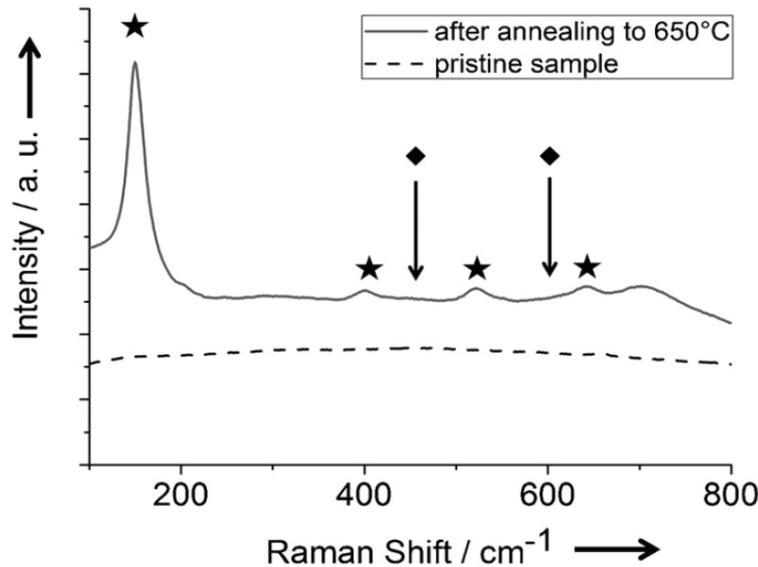


Abbildung 4.6.: Ramanspektrum des nanoporösen Goldes mit TiO_2 -Beschichtung (ALD) vor (gestrichelte Linie) und nach (durchgezogene Linie) dem Erhitzen. Quelle: [18]

4.2.3. Katalyse

Bei den katalytischen Experimenten wird ein Glasrohr als Reaktor verwendet (Abbildung 4.7b)). Die Temperatur wird entweder über eine Flüssigkeit (bis $150\ \text{°C}$) oder durch einen Ofen (höhere Temperaturen) geregelt. Kohlenmonoxid und Sauerstoff werden zusammen mit Helium als Trägergas in den Reaktor eingeleitet. Das inerte Trägergas wird verwendet, da unter realen Bedingungen (z.B. in Abgasen) nur etwa $1\ \text{vol.}\%$ CO enthalten ist. Außerdem stellt sich durch den erhöhten Gesamtfluss das Gleichgewicht schneller ein. Ein Infrarotdetektor ermöglicht es, die aus dem Reaktor austretenden Gase (CO , CO_2) quantitativ zu messen. Die Abbildung 4.7a) zeigt, dass bei Temperaturen über $60\ \text{°C}$ die Umwandlung von CO zu CO_2 bei den mit TiO_2 -beschichteten Proben (ALD, TTIP) um mehr als eine Größenordnung höher ist als bei reinem nanoporösen Gold. Wie man in Abbildung 4.7b) sehen kann, ist die katalytische Aktivität über einen langen Zeitraum stabil. Abbildung 4.8 zeigt, dass die katalytische Aktivität bei der Probe mit Partikeln an der äußeren Oberfläche (aus Nanopuder) ge-

4. Untersuchung von nanoporösen Katalysatoren auf Gold/TiO₂-Basis

genüber dem reinen nanoporösen Gold etwa um den Faktor 6 zugenommen hat. Die Ergebnisse sind jedoch mit den ALD/TTIP-Proben nicht direkt vergleichbar, da ein anderer Reaktor verwendet wurde und die Probengröße unterschiedlich ist [56].

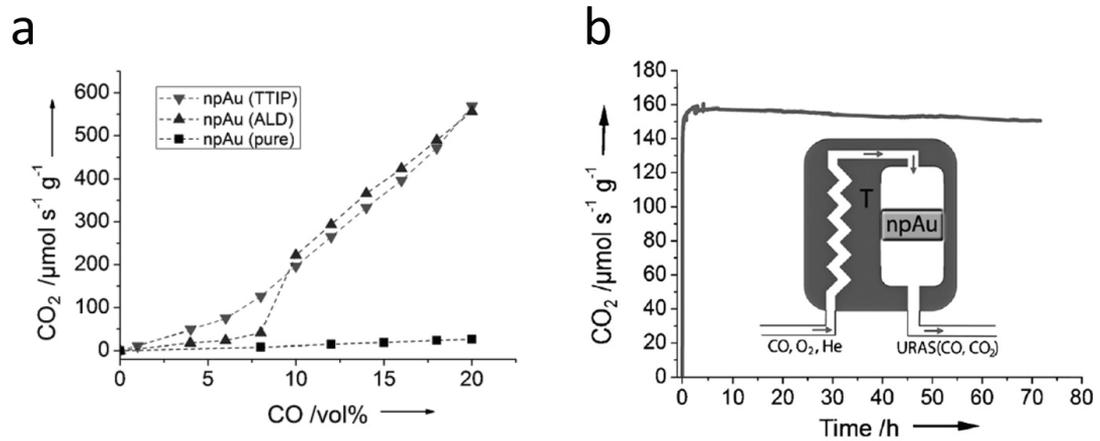


Abbildung 4.7.: a) Katalytische Aktivität von reinem nanoporösen Gold im Vergleich mit den TiO_x modifizierten Proben (ALD, TTIP) bei 60 °C (+ Überschuss von Sauerstoff, i.e. 30 vol % O₂). Quelle von a: [18], Datenreihe mit PrOx entfernt. b) Langzeit Stabilität der mit TiO₂ funktionalisierten Probe (TTIP) bei 250 °C und 12 vol % CO. Quelle von b: [18]

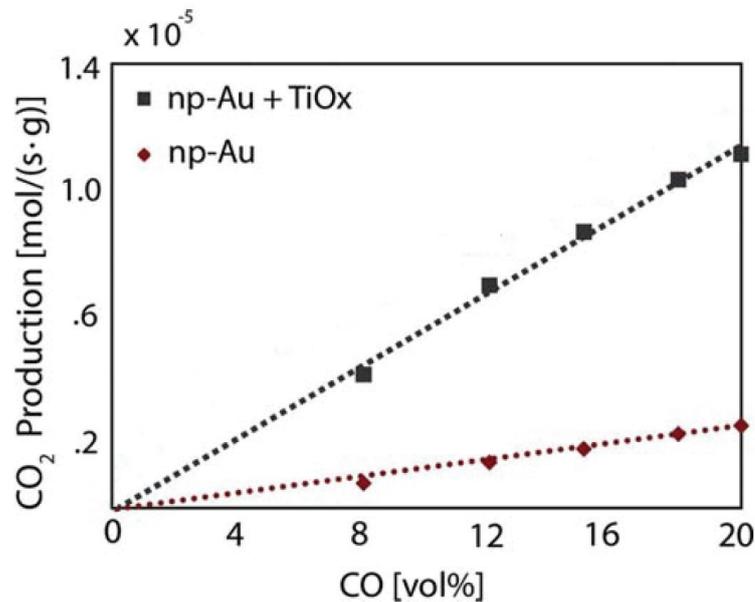


Abbildung 4.8.: Katalytische Aktivität von reinem nanoporösen Gold im Vergleich mit der TiO_x modifizierten Probe (in Ethanol gelöster Nanopuder) bei 60 °C (+ Überschuss von Sauerstoff, i.e. 20 vol % O₂). Quelle: [54], Datenreihe mit PrOx entfernt.

4.3. Optimierung der Parameter für Elektronentomographie an nanoporösen Katalysatoren auf Gold/TiO₂-Basis

4.3.1. Parameter für die Aufnahme der Kippserie

Die tomographische Rekonstruktion eines Volumens, in dem sich Gold, TiO₂ und Epoxidharz befinden, ist problematisch, da unter der für Tomographie üblichen Kameralänge von 77 – 100 mm der Kontrast zwischen dem Epoxidharz und dem TiO₂ sehr gering ist. Demgegenüber steht die hohe Kernladungszahl des Goldes, welche zu hohen Intensitäten in den Goldbereichen der STEM-Aufnahme führt. Die Intensitätsdifferenz zwischen dem Epoxidharz und dem TiO₂ liegt daher kaum über dem Rauschen. Die Epoxidharz und TiO₂-Bereiche können in der tomographischen Rekonstruktion daher nicht korrekt zugeordnet werden. Um das TiO₂-Signal vom Epoxidharz stärker hervorzuheben, wurde einerseits eine möglichst hohe Aquisitionszeit gewählt, um das Rauschen zu minimieren. Allerdings ist die Wahl der Aquisitionszeit durch die Stabilität (z.B. Probendrift) des Mikroskops beschränkt. Um den Kontrast zu verbessern, d.h. um die Intensitätsdifferenz zwischen dem Epoxidharz und dem TiO₂ zu erhöhen, wurden drei STEM-Bilder (Abbildung 4.9) des selben Probenbereichs bei verschiedenen Kameralängen (77 mm, 196 mm, 478 mm) aufgenommen. Bei einer Kameralänge von 77 mm ist das TiO₂ fast gar nicht zu erkennen. Bei einer Kameralänge von 196 mm ist das TiO₂ besser sichtbar. Bei einer Kameralänge von 478 mm kann man die TiO₂-Partikel zwischen den Goldligamenten sehr gut erkennen und vom Epoxidharz unterscheiden. Ein Nachteil ist jedoch, dass bei der hohen Kameralänge der Beugungskontrast im Bereich der Goldligamente hoch ist, was zu Artefakten bei der Rekonstruktion führt. Für die untersuchten TTIP-Proben wurde deshalb eine Kameralänge von 378 mm gewählt. Sie bietet noch einen ausreichenden Kontrast zwischen TiO₂ und Epoxidharz, weist jedoch im Bereich der Goldligamente einen schwächeren - wenn auch immer noch starken - Beugungskontrast auf. Die Wahl der Kameralänge stellt also gewissermaßen einen Kompromiss zwischen Sichtbarkeit der TiO₂-Partikel und korrekter Rekonstruktion der Goldligamente dar. Die restlichen Parameter, welche die optimale Wahl für das Aufnehmen einer Tomographieserie mit den untersuchten Proben darstellt, befinden sich in einem .set file. Dabei handelt es sich u.a. um Einstellungen für den automatischen Fokus, die Verfolgung der Probenstelle per Kreuzkorrelation und die automatische Ermittlung der euzentrischen Höhe. Diese Parameter ändern sich allerdings je nach untersuchter Probe und gewählter Vergrößerung und müssen daher vor der Aufnahme der Kippserie angepasst werden. Daher stellen die Werte in dem .set file lediglich ein Beispiel dar.

4.3.2. Bearbeitung der aufgenommenen Daten

Ein Problem bei STEM-Tomographie ist der "non-linear thickness effect" [57], d.h. dass die Intensität bei ansteigender Probendicke nicht linear gedämpft wird (durchgezogene Linie in Abbildung 4.10). Die Dämpfung verursacht die sog. "cupping artifacts", was bedeutet, dass die "rekonstruierte Intensität" bzw. optische Dichte im Inneren der Rekonstruktion unterschätzt wird (siehe dazu Abbildung 4.12). W. van den Broek et al. untersuchten diesen Effekt an Goldpartikeln und schlugen eine Methode vor, um

4. Untersuchung von nanoporösen Katalysatoren auf Gold/TiO₂-Basis

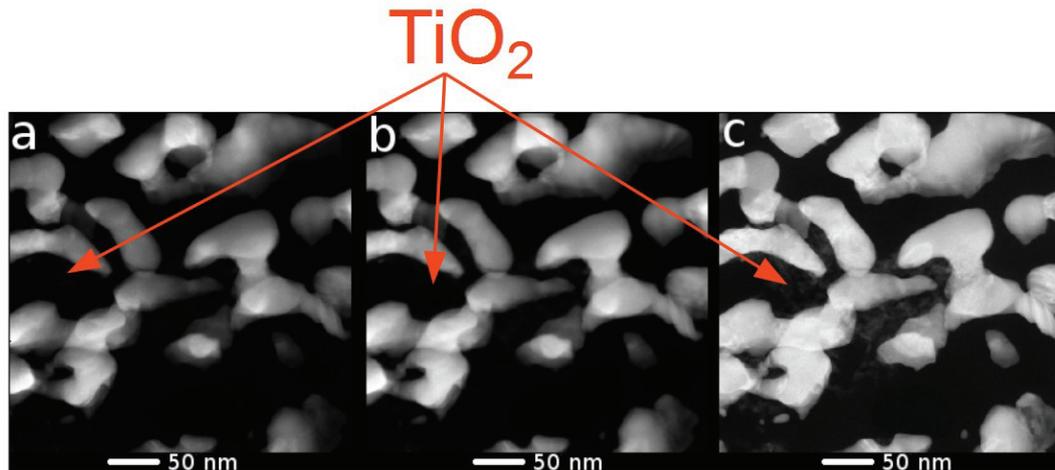


Abbildung 4.9.: STEM-Aufnahmen bei Kameralängen von a) 77 mm b) 196 mm c) 478 mm. TiO₂ in a und b kaum sichtbar.

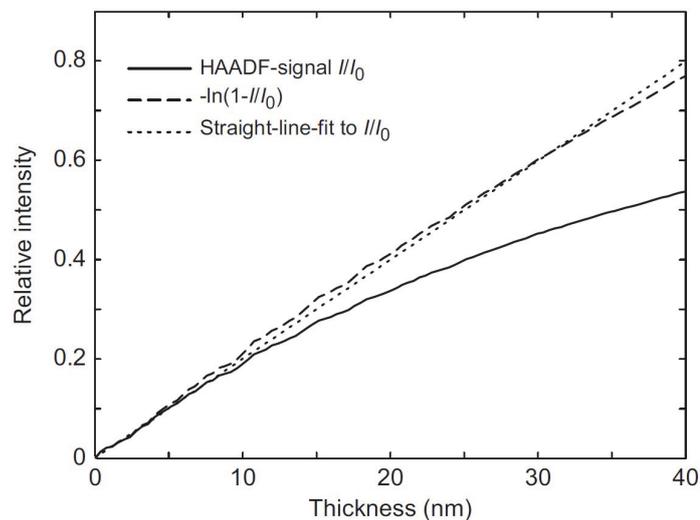


Abbildung 4.10.: Durchgezogene Linie: Mittels STEMsim berechnetes HAADF STEM Signal I/I_0 eines 40 nm dicken Goldkristalls in Abhängigkeit der Probendicke (Simulationsparameter in [57]). Gestrichelte Linie: Verlauf nach Korrektur der nicht linearen Dämpfung mit Gleichung 4.1. Gepunktete Linie: angepasste Gerade an I/I_0 zwischen 0 und 5 nm. Quelle: [57]

die cupping artifacts zu entfernen. Dazu wird die Bildintensität nach Gleichung 4.1 zu einem Parameter μt (Absorptionsparameter μ mal Probendicke t) transformiert. Um die im Rahmen dieser Arbeit aufgenommenen Daten zu optimieren, d.h. die zu niedrige optische Dichte im Inneren der Rekonstruktion zu korrigieren, wurde diese

4.3. Optimierung der Parameter für Elektronentomographie an nanoporösen Katalysatoren auf Gold/TiO₂-Basen

Transformation auf die aufgenommenen Tomographieserien angewendet.

$$\mu t = -\ln\left(1 - \frac{I}{I_0}\right), \quad (4.1)$$

dabei ist I die auf den Detektor gestreute Intensität. I_0 ist die Intensität des einfallenden Elektronenstrahls. Dahinter steckt die Annahme, dass die Intensität der Elektronen, die nicht auf den Detektor gestreut werden, exponentiell mit der Probendicke abnimmt. In Abbildung 4.10 kann man sehen, dass diese Annahme bei Gold in guter Näherung erfüllt ist. Die auf den Detektor gestreute Intensität lässt sich schreiben als:

$$I = I_0(1 - \exp(-\mu t)). \quad (4.2)$$

Gleichung 4.1 stellt eine Umformung von Gleichung 4.2 dar. Abbildung 4.12 zeigt ein Linienprofil eines Goldligaments (welches in Abbildung 4.11 zu sehen ist) einmal mit cupping artifacts (schwarz) und einmal mit deutlich reduzierten cupping artifacts (grau). Die so gewonnen schärferen Intensitätsübergänge an den Grenzflächen zwischen Gold, TiO₂ und Vakuum ermöglichen erst eine vernünftige Segmentierung der tomographischen Rekonstruktion. Ein weiterer Vorteil ist, dass die Rekonstruktion nun dem Absorptionsparameter μ entspricht. Das Phänomen der thermisch diffusen Streuung wird hier als Absorption bezeichnet. Absorption ist dabei so zu verstehen, dass die Intensität des Elektronenstrahls mit der Eindringtiefe (in die Probe) abnimmt, da Elektronen heraus gestreut werden.

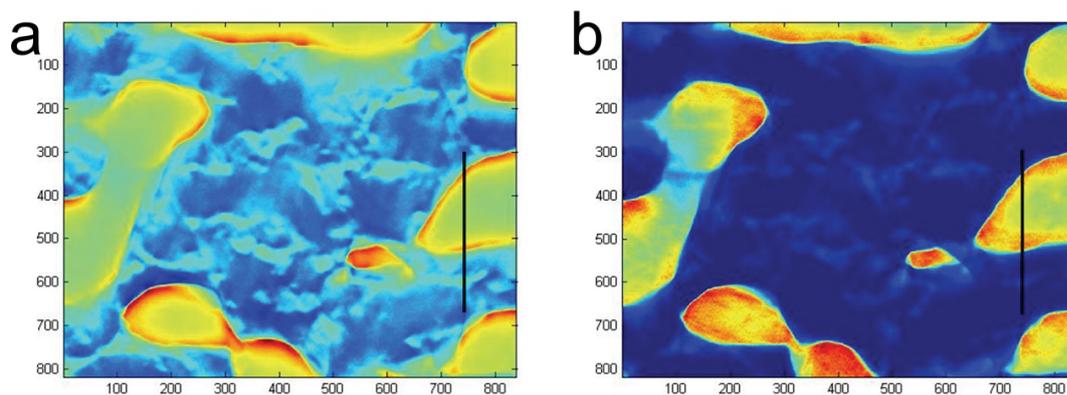


Abbildung 4.11.: a) Orthoslice Visualisierung der tomographischen Rekonstruktion der TTIP-Probe vor der Transformation (Gleichung 4.1) der Intensitäten. b) Orthoslice Visualisierung der tomographischen Rekonstruktion der TTIP-Probe nach der Transformation der Intensitäten.

4. Untersuchung von nanoporösen Katalysatoren auf Gold/TiO₂-Basis

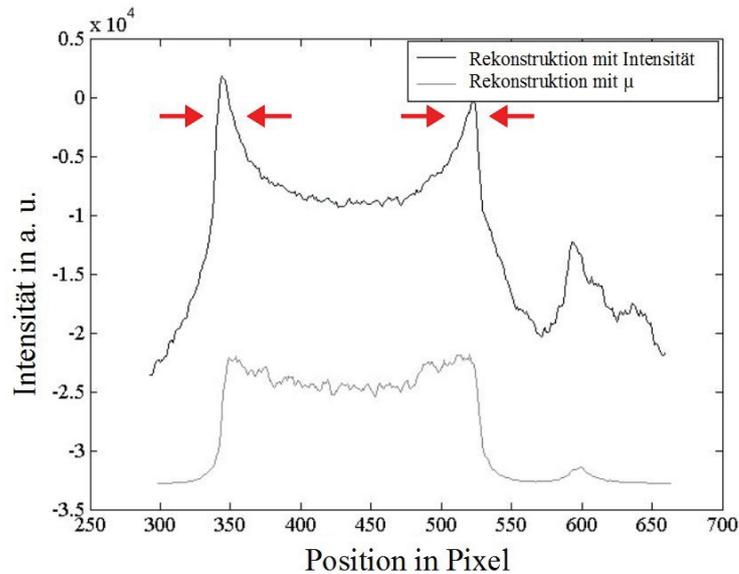


Abbildung 4.12.: a) Profile der Linien Scans (Abbildung 4.11) über das Goldligament. Im oberen Profil sind die sogenannten "cupping artifacts" zu sehen (rote Pfeile). Im unteren Profil, welches von der Rekonstruktion der Serie mit transformierten Intensitäten stammt, sind die Artfakte deutlich reduziert.

4.3.3. Parameter für die tomographische Rekonstruktion

Die Rekonstruktion des nanoporösen Goldes wurde mit der SIRT-Methode durchgeführt. Dabei wurden für das iterative Rekonstruktionsverfahren 10 Iterationen eingestellt. Die anderen Parameter für die Rekonstruktion sind in dem entsprechenden .set file gespeichert. Im Folgenden soll zunächst für das vereinfachte System von Goldpartikeln auf einem TiO₂-Einkristall quantitativ betrachtet werden, welchen Einfluss einige Parameter auf die Auflösung der tomographischen Rekonstruktion haben. Um die Auflösung der tomographischen Rekonstruktion zu messen, wird eine Methode von H. H. Mezerji et al. [44] verwendet. In dieser Arbeit allerdings auf Goldpartikel auf einem TiO₂-Einkristall angewendet (anstatt nur Goldpartikel), da dies den Bedingungen (z.B. Strahlverbreiterung aufgrund Projektionsrichtungen mit hoher Probendicke) der Proben mit nanoporösem Gold näher kommt. Als Auflösung wird im Folgenden nur die Auflösung in x-Richtung betrachtet. Die x-Richtung ist die Richtung orthogonal zur tomographischen Kippachse und zur Richtung des Elektronenstrahls. Abbildung 4.13a) zeigt eine STEM-Aufnahme der Probe mit Goldpartikeln auf einem TiO₂-Einkristall. Es ist eine Gruppe von vier Goldpartikeln (hohe Intensität) sowie das TiO₂ (geringe Intensität) zu sehen. Der unterste Partikel wird im Folgenden für die Messung verwendet. Der Partikel hat laut Messung eine Größe von 49.4 nm. Die Breite in Pixeln (ermittelt aus dem Intensitätsprofil) beträgt 71. Ein Pixel entspricht somit: $\frac{49.4 \text{ nm}}{71 \text{ px}} = 0.7 \frac{\text{nm}}{\text{px}}$. Auf eine Einbeziehung des Fehlers der Vergrößerungskalibrierung wird verzichtet, da der nm/px Wert später benutzt wird, um die Auflösung zu be-

4.3. Optimierung der Parameter für Elektronentomographie an nanoporösen Katalysatoren auf Gold/TiO₂-Bas

rechnen. Dabei ist jedoch der zufällige Fehler bei der Bestimmung der Auflösung eine Größenordnung größer, weshalb der Fehler aus der Vergrößerungskalibrierung (nach letzter Kalibrierung zwischen 1% und 2%.) dagegen als vernachlässigbar angesehen wird.

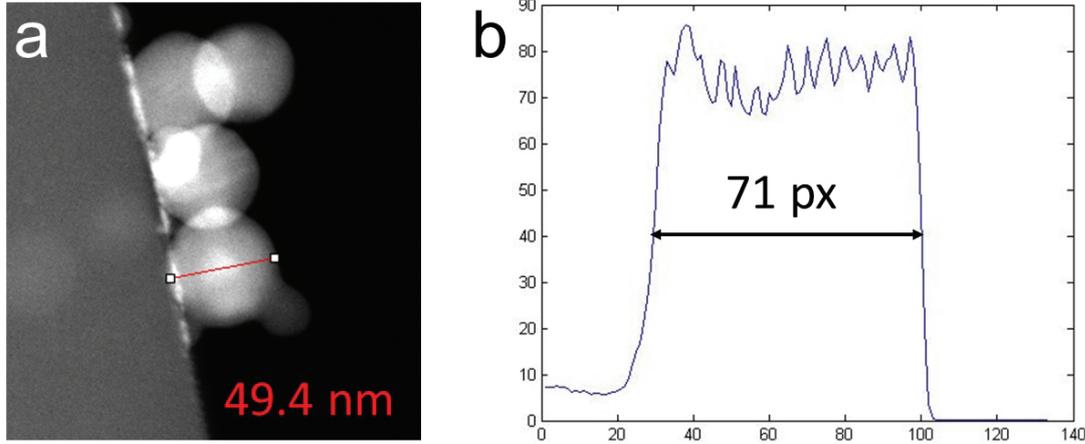


Abbildung 4.13.: a) STEM-Aufnahme von Goldpartikeln auf einem TiO₂-Einkristall. b) Profil eines Linescans durch rekonstruierten Mittelschnitt des Partikels parallel zu der in a eingezeichneten roten Linie. Die Halbwertsbreite des Intensitätsverlaufs des Partikels beträgt 71 Pixel.

Um nun die Auflösung zu bestimmen, wurde die in [44] verwendete Formel (Gleichung 4.3) an den Intensitätsverlauf an Gold-Vakuum-Grenzfläche angepasst.

$$ESF(x) = \frac{a_1}{1 + \exp \frac{r-x}{\sigma}} + \frac{a_2}{1 + \exp -\frac{r-x}{\sigma}} \quad (4.3)$$

Als Parameter gehen in die Formel: r , σ , a_1 und a_2 ein. Dabei ist $3.53\sigma 0.7 \frac{nm}{px}$ die Halbwertsbreite der Punktverwaschungsfunktion in nm definiert als die Auflösung. Also je kleiner das σ desto besser die Auflösung. Die Auflösung wurde in Abhängigkeit des Parameters: 10 bzw. 20 SIRT-Iterationen gemessen. Des Weiteren wurde dieser Parameter noch einmal für den Fall, dass die Intensitäten nach Gleichung 4.1 transformiert bzw. nicht transformiert sind, verglichen. In Abbildung 4.14 sind die Anpassungen dargestellt. Die erreichte Auflösung in Nanometer in Abhängigkeit der Parameter steht in Tabelle 4.1. Die Anpassung wurde per Auge durchgeführt, da die automatische Anpassung aufgrund des starken Rauschens nicht funktionierte. Dabei wurde vor allem darauf geachtet, dass die Anpassung in dem Grenzflächenverlauf, also nahe des Umkehrpunktes, stimmt. Die exakte Wahl der Parameter a_1 , a_2 ist für den Verlauf nahe des Umkehrpunktes nicht ausschlaggebend. Als Größtfehler wurde die Hälfte der Differenz zwischen der oberen und unteren Grenze für σ genommen. Dabei stellt die obere bzw. untere Grenze für σ den Wert dar, bei dem mit dem Auge eine deutliche Abweichung zum optimalen Wert erkannt wurde. Dabei stellte sich ein Fehler von 12% für die Messmethode heraus.

4. Untersuchung von nanoporösen Katalysatoren auf Gold/TiO₂-Basis

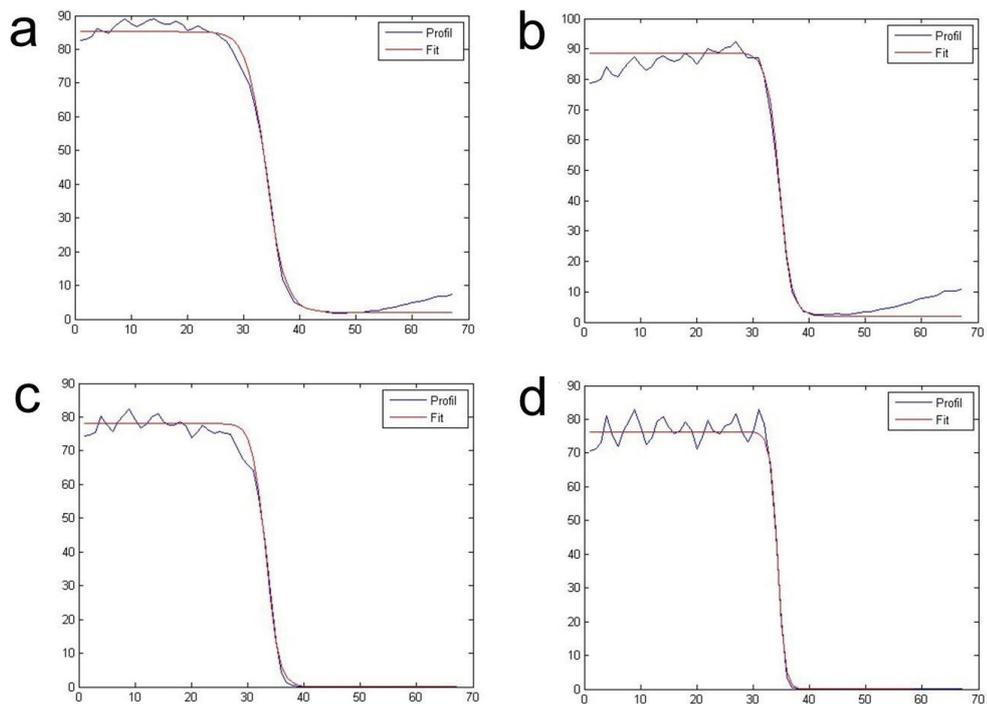


Abbildung 4.14.: Fits an den Intensitätsübergang der Grenzfläche zwischen Goldpartikel und Vakuum. Untransformierte Intensität: a) 10 Sirt-Iterationen. b) 20 Sirt-Iterationen. Nach Gleichung 4.1 transformierte Intensität: c) 10 Sirt-Iterationen. d) 20 Sirt-Iterationen.

Die höchste erreichte Auflösung für den untransformierten Fall liegt bei $2.7 \text{ nm} \pm 12\%$. Der hier verwendete Goldpartikel hatte einen Durchmesser von ca. 50 nm . Mejerzi et al. hatten für 31 nm große Partikel je nach verwendetem Mikroskop eine Auflösung in x-Richtung von 1.8 nm (Tecnai G2) bzw. 3.0 nm (JOEL 3000) bei 20 SIRT-Iterationen [44]. Die von Mezerji et al. erreichte Auflösung (Tecnai G2) ist besser als die bei unserer Messung erreichte Auflösung. Dies ist sicher auf mehrere Faktoren zurückzuführen. Zunächst darauf, dass die bei uns verwendeten Partikel größer waren und daher das zu rekonstruierende Volumen größer war, was in x-Richtung (hier anders als im Theorieteil die Richtung senkrecht zur optischen Achse und Kippachse) zu einer verschlechterten Auflösung führt. Außerdem war die Geometrie der untersuchten Probe etwas

	10 SIRT-Iterationen	20 SIRT-Iterationen
untransformiert,	4.2	2.7
transformiert,	2.8	1.6

Tabelle 4.1.: Auflösung der Rekonstruktion in x-Richtung bzw. Halbwertsbreite der angepassten ESF in Nanometer in Abhängigkeit der Anzahl der SIRT-Iterationen und der Intensitätstransformation nach Gleichung 4.1. Der Fehler der Werte liegt bei 12%

4.3. Optimierung der Parameter für Elektronentomographie an nanoporösen Katalysatoren auf Gold/TiO₂-Basen

anders, denn die Goldpartikel lagen hier auf einem TiO₂-Einkristall. Daher kommt es besonders bei hohen Kippwinkeln zu einer hohen Probendicke in Projektionsrichtung. Dies führt zu einer Verbreiterung des Elektronenstrahls, was die Auflösung weiter verschlechtert. Die Auflösung bei 20 SIRT-Iterationen ist besser als bei 10 SIRT-Iterationen. Dies war aufgrund der Ergebnisse von Mezerji et al. auch zu erwarten. Interessant ist der Einfluss der Transformation nach Gleichung 4.1 auf die Auflösung. Sie ist für 20 SIRT-Iterationen mit 1.6 nm deutlich besser als ohne Transformation (2.7 nm).

Im Folgenden sollen die Rekonstruktionsmethoden WBP und SIRT qualitativ verglichen werden. In Abbildung 4.15 sieht man eine orthoslice Visualisierung einer Gruppe von Goldpartikeln, rekonstruiert mit verschiedenen Rekonstruktionsmethoden. Man sieht, dass für die Rekonstruktionsqualität gilt: SIRT (20 Iterationen) > SIRT (10 Iterationen) > WBP. Denn die SIRT-Methode weist nicht die in Abbildung 4.15a) deutlich erkennbaren Artefakte auf. (Die Intensitäten der Partikel laufen nach außen weg, wenn man in eine andere Slice geht. Dies ist erkennbar an der Verwischung der Intensität ober- und unterhalb der Partikel.) Außerdem sieht man, dass die SIRT-Rekonstruktion mit 20 Iterationen die Partikel schärfer darstellt, als mit 10 Iterationen.

In Abbildung 4.16 sieht man die orthoslice der mit TiO₂ flüssigimprägnierten nanoporösen Goldprobe (TTIP) rekonstruiert mit 10 SIRT-Iterationen (a)) und 20 SIRT-Iterationen (b)). Man sieht, dass bei den nur etwa 5 nm großen TiO₂-Partikeln eine größere Anzahl an Iterationen zu einer schlechteren Sichtbarkeit führt. Daher wurde trotz der verbesserten Auflösung, welche die Wahl von 20 SIRT-Iterationen mit sich bringt, eine Anzahl von 10 SIRT-Iterationen eingestellt, um einen Kompromiss zwischen Sichtbarkeit und Auflösung zu erhalten.

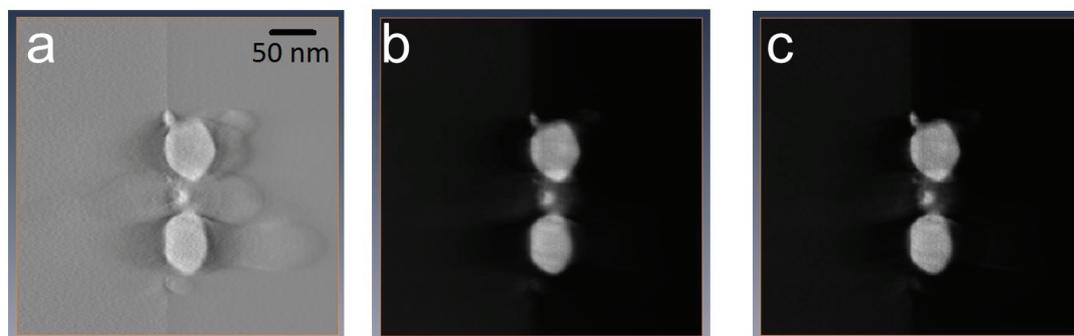


Abbildung 4.15.: Orthoslice-Visualisierung einer Gruppe von Goldpartikeln (Durchmesser der Partikel etwa 50 nm): a) Rekonstruiert mit WBP b) Rekonstruiert mit SIRT (10 Iterationen) c) Rekonstruiert mit SIRT (20 Iterationen)

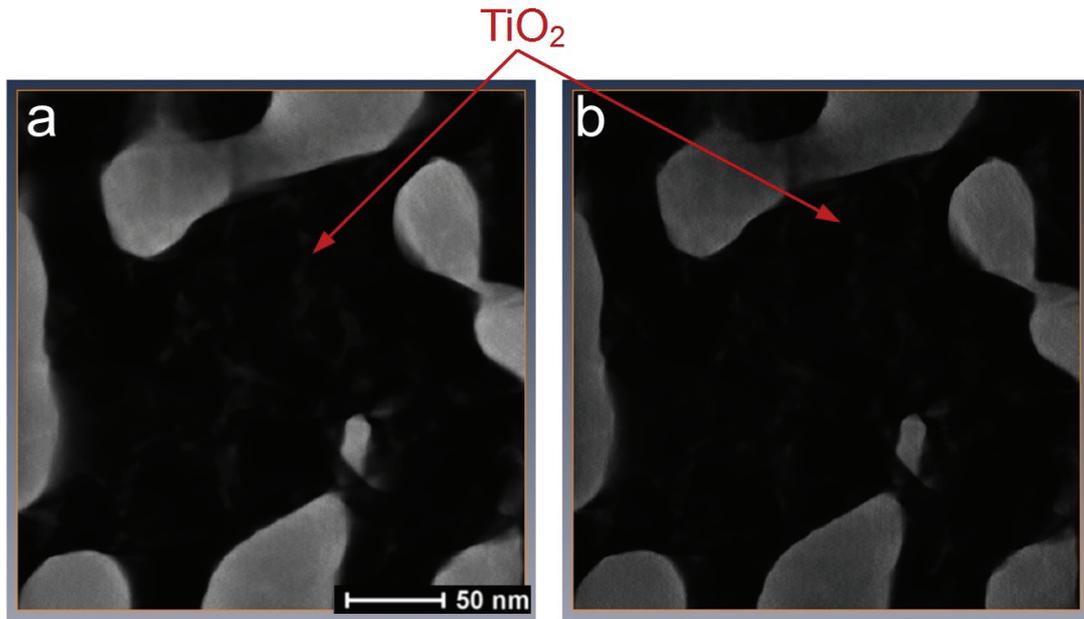


Abbildung 4.16.: a) Orthoslice-Visualisierung einer Slice der TTIP-Probe (Rekonstruktion mit 10 SIRT-Iterationen). b) Orthoslice Visualisierung einer Slice der TTIP-Probe (Rekonstruktion mit 20 SIRT-Iterationen).

4.3.4. Quantitative Tomographie

Um Ergebnisse von tomographischen Rekonstruktionen quantifizieren zu können, ist es sinnvoll, einen Parameter zu finden, der das Innere des Materials charakterisiert und von der lokalen Konzentration der Elemente abhängt (bzw. von der Atomsorte). Bei der Quantifizierung von 2D-Projektionen kann die Bild Intensität als Parameter benutzt werden, um die Konzentrationen der Elemente in der Projektion der Atomsäule zu ermitteln. Im Fall der Tomographie ist es sinnvoll, die optische Dichte zu verwenden. In ihrer einfachsten Definition (wenn zwischen Intensität und Probendicke ein linearer Zusammenhang besteht) kann man die optische Dichte schreiben als: $\phi = I/t$, wobei I die Intensität in der Projektion und t die Probendicke ist. Hier gibt es jedoch das Problem, dass die Intensität des STEM-Signals nicht linear mit der Probendicke zunimmt, sondern ein nicht-linearer Zusammenhang besteht. Dies führt dazu, dass die berechnete optische Dichte mit von der Geometrie der Probe abhängt und kein reiner Material Parameter ist. Dieses Problem kann man umgehen, indem man die Transformation aus Gleichung 4.1 anwendet. Man bekommt dann in der Projektion den Wert μt , wobei μ der Absorptionsparameter und t die Probendicke ist. Der Absorptionsparameter ist ein konzentrationsabhängiger Materialparameter, der unabhängig von der Geometrie der untersuchten Probe ist. Er stellt also einen guten Ausgangspunkt für das weitere Vorhaben der Quantifizierung dar. Im Folgenden wurden für 30 nm dicke Goldkristalle der Parameter μ unter verschiedenen Kippwinkeln simuliert (Tabelle 4.2). Die Simulationen wurden für eine Kameralänge von 196 mm durchgeführt,

4.3. Optimierung der Parameter für Elektronentomographie an nanoporösen Katalysatoren auf Gold/TiO₂-Basen

da dies die Standard-Kameralänge für STEM-Simulationen mit STEMsim ist. Die Kristalle wurden mit Hilfe eines Matlab-Programms von Wouter Van den Broek [58] erstellt.

Kippwinkel 1	Kippwinkel 2	$\mu \cdot 10^7 \frac{1}{m}$
0°	0°	1.67
0°	10°	1.10
0°	20°	1.12
0°	30°	1.18
0°	40°	1.15
0°	50°	1.16
10°	10°	1.18
20°	20°	0.79
30°	30°	0.81
40°	40°	0.97
50°	50°	1.13

Tabelle 4.2.: Absorptionsparameter μ in Abhängigkeit der Verkippung des Kristalls, simuliert anhand des STEM-Signals für eine Kameralänge von 196 mm.

Man sieht, dass je nach Kippwinkel der Absorptionsparameter deutlich variiert. Dabei wird idealisiert der Absorptionsparameter μ unter der Annahme definiert, dass er für einen reinen Goldkristall unabhängig vom Kippwinkel ist. Die Variation lässt sich damit erklären, dass bei einer Kameralänge von 196 mm nicht nur die thermisch diffus gestreuten Elektronen, sondern auch zu einem signifikanten Anteil Beugungsreflexe auf dem HAADF-Detektor landen. Daher ist es notwendig, eine kleinere Kameralänge (z.B. 77 mm) zu wählen, um den Beugungscontrast weiter zu minimieren.

4.3.5. Diskussion

Im Folgenden soll diskutiert werden, wie die wichtigsten Parameter je nach Anwendungszweck zu wählen sind. Die Kameralänge beeinflusst, wie gezeigt wurde, den Contrast im Bild. Des Weiteren wird das Verhältnis vom TDS-Signal zum Signal der Bragg-Reflexe auf dem Detektor beeinflusst. Bei der rein qualitativen Rekonstruktion der Struktur von ternären Proben (Gold, TiO₂, Epoxidharz) mit sehr kleinen TiO₂-Partikeln (1 – 10 nm-Größenordnung) empfiehlt es sich eine hohe Kameralänge (z.B. 378 mm) zu wählen. Nur dann sind die kleinen Partikel auch noch in der Rekonstruktion gut und deutlich sichtbar. Bei Strukturen auf größeren Skalen (10 – 100 nm-Größenordnung) ist die Wahl einer kleinen Kameralänge von 77 mm am sinnvollsten. Erstens werden dadurch strukturelle Artefakte, aufgrund von Beugungscontrast, in der Rekonstruktion vermieden. Zweitens lassen sich die Ergebnisse dann eventuell auch besser quantifizieren. Im Bereich 5 – 20 nm kann es eventuell sinnvoll sein, einen Wert zwischen 77 mm und 378 mm zu verwenden. Die Anwendung der von W. Van den Broek et al. eingeführten Transformation nach Gleichung 4.1 bei Goldpartikeln auf das binäre Materialsystem Gold/TiO₂ hat die Qualität der Rekonstruktion deutlich verbessert. Durch das starke Reduzieren der sog. Cupping-Artifacts ähnelt die rekonstruierte Struktur mehr der Struktur der realen Probe. Hinzukommt, dass gezeigt wurde, dass die Auflösung deutlich besser wird. Außerdem ist das Bildsignal in

den Projektionen nach der Transformation nicht mehr die STEM-Intensität, sondern Absorptionsparameter mal Probendicke (μt). Daher kann man in der Rekonstruktion in den einzelnen Bereichen der Probe den Absorptionsparameter μ messen. Dies kann als Grundlage für eine Quantifizierung genutzt werden. Die Wahl der Anzahl der SIRT-Iterationen beeinflusst die Auflösung und damit die Qualität der Rekonstruktion. Es wurde gezeigt, dass bei den vorliegenden binären Proben die Auflösung bei 20 SIRT-Iterationen höher ist als bei 10 SIRT-Iterationen. Allerdings nimmt die Sichtbarkeit von kleinen TiO₂-Partikeln bei 20 SIRT-Iterationen ab, so dass hier eine Wahl von 10 SIRT-Iterationen sinnvoll ist. Mezerji et al. [44] hatten die Auflösung für 1 – 50 SIRT-Iterationen verglichen. Dabei wurde bei 20 SIRT-Iterationen eine anfangende Sättigung der Kurve beschrieben, welche die Verbesserung der Auflösung mit zunehmender Anzahl an SIRT-Iterationen darstellt. Bei 10 SIRT-Iterationen ist auch laut Mezerji et al. die Auflösung schlechter als bei 20, jedoch besser als bei 1 – 5 SIRT-Iterationen. Daher stellt die Wahl von 10 SIRT-Iterationen zu Gunsten der Sichtbarkeit einen sinnvollen Kompromiss dar. Auch M. Weyland [59] beschreibt 10 SIRT-Iterationen als sinnvolle Wahl für die Anzahl der Iterationen.

4.4. Vereinfachtes System: Goldpartikel auf einkristallinem TiO₂

Das Interface zwischen Gold und TiO₂ ist von Interesse, da die Katalyse hauptsächlich in einem Bereich nah der Grenzfläche beider Materialien stattfindet. Um erste Untersuchungen an dem Interface von Gold und TiO₂ vorzunehmen, wurden Goldpartikel mit einem mittleren Durchmesser von 25 nm auf einen TiO₂-Einkristall aufgetragen. Diese Proben können allerdings nicht für die Katalyse benutzt werden, da die Oberfläche des TiO₂-Einkristalls zu klein ist. Die Goldpartikel an sich sind von einer Ligandenhülle umgeben. Durch reduktive Entfernung der Polymere kann der Goldpartikel direkt auf dem TiO₂-Einkristall liegen. Es wird in diesem Kapitel zuerst die Untersuchung einer Goldpartikel/TiO₂-Einkristall-Probe ohne vorherige Entfernung der Ligandenhülle durchgeführt. Danach wird eine entsprechende Probe untersucht, bei der, durch Erhitzen in einer Wasserstoffatmosphäre, die Hülle entfernt wurde.

4.4.1. (Raster-)Transmissionselektronenmikroskopische Untersuchung

Zunächst soll die Probe ohne reduktive Entfernung der Ligandenhülle untersucht werden. Abbildung 4.17a) zeigt ein TEM-Übersichtsbild dieser Probe. Die Probe wurde mittels konventionellen Ätzens mit Ar⁺-Ionen präpariert. Dabei wurden zwei Teile der Probe mit Kleber aneinander geklebt. Man kann erkennen, dass die Partikel eine Größe von etwa 10 nm bis 200 nm haben. Zudem haften die Goldpartikel nicht am TiO₂-Einkristall, sondern sind in den Kleber diffundiert. Dies wird noch besser in Abbildung 4.17 b) deutlich. Diese zeigt eine HRTEM-Aufnahme eines Goldpartikels, der sich nah am TiO₂-Einkristall befindet. Es existiert in diesem Fall kein Gold/TiO₂-Interface, da der Partikel von Kleber eingehüllt ist. Nun werden Bilder einer Probe betrachtet, bei der die Ligandenhülle entfernt wurde. In den Abbildungen 4.18a),b) kann man erkennen, dass die Goldpartikel sich direkt am TiO₂-Einkristall befinden.

4.4. Vereinfachtes System: Goldpartikel auf einkristallinem TiO_2

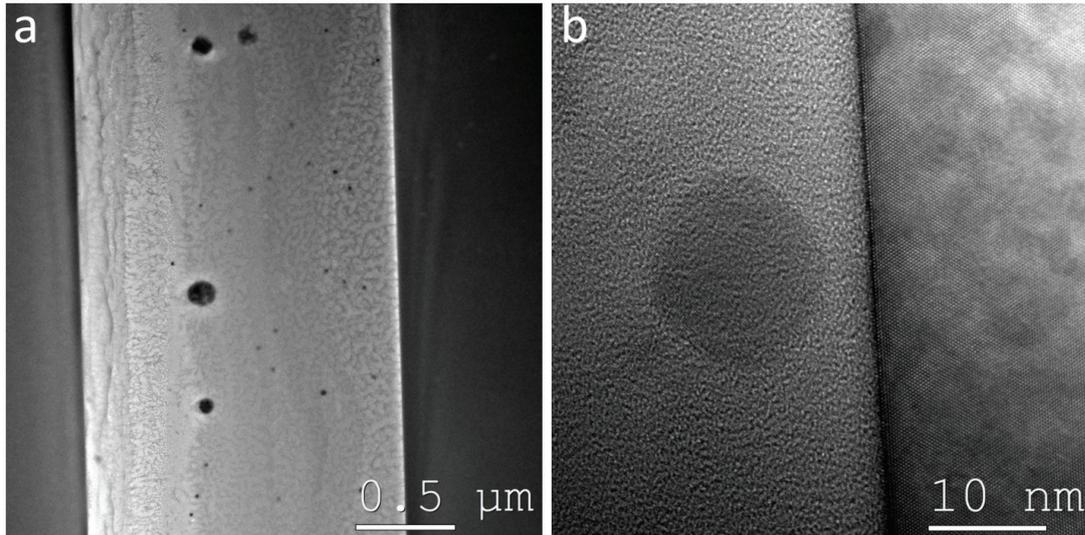


Abbildung 4.17.: a) TEM-Aufnahme Übersichtsaufnahme einer Probe mit Goldpartikeln auf einem TiO_2 -Einkristall (ohne reduktiver Entfernung der Ligandenhülle). b) TEM-Aufnahme der Probe aus a mit höherer Vergrößerung.

Dies wird auch in HRTEM-Aufnahmen (Abbildungen 4.19a,b)) deutlich.

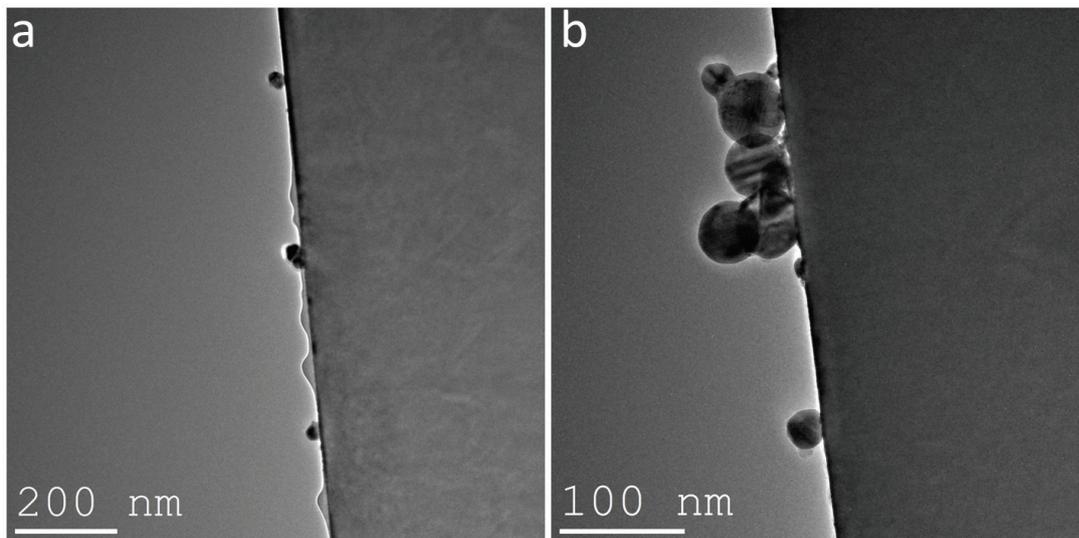


Abbildung 4.18.: a),b) TEM-Aufnahmen von Goldpartikeln auf einem TiO_2 -Einkristall (mit reduktiver Entfernung der Ligandenhülle).

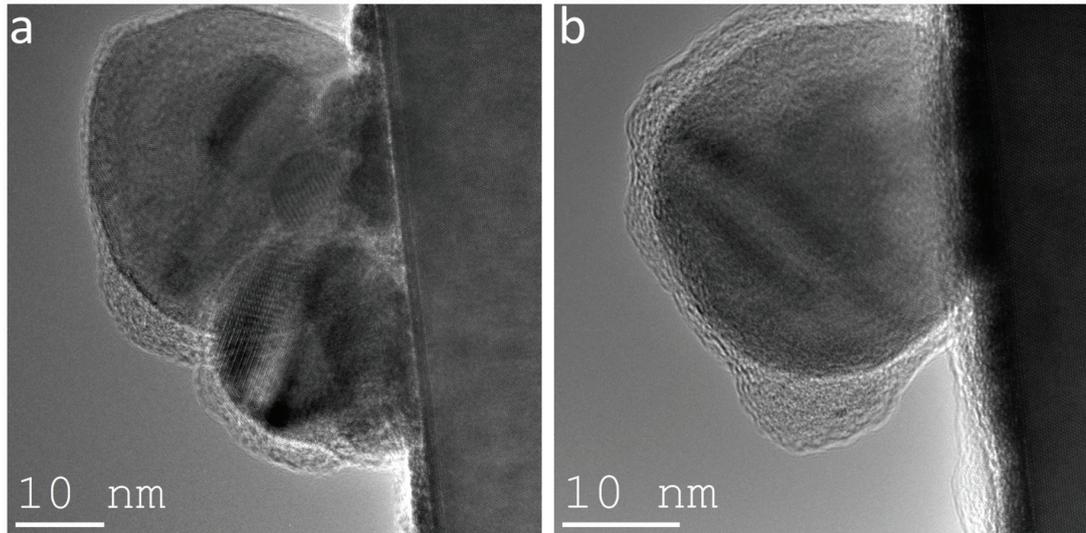


Abbildung 4.19.: a),b) HRTEM-Aufnahmen von Goldpartikeln auf einem TiO₂-Einkristall (mit reduktive Entfernung der Ligandenhülle).

4.4.2. Untersuchung mit analytischer Transmissionselektronenmikroskopie

Im Weiteren wird mittels eines EDX-Linescans das Interface zwischen den Goldpartikeln und dem TiO₂-Einkristall aus Abbildung 4.19a) untersucht. Abbildung 4.20a) zeigt den Bereich im STEM-Modus. Die einzelnen Scanpunkte der zwanzig verschiedenen aufgenommenen EDX-Spektren liegen in gleichmäßigem Abstand auf der eingezeichneten Linie. In Abbildung 4.20b) sind die Linienprofile der verschiedenen Elemente zu sehen. Die Konzentrationen sind jedoch nur qualitativ und nicht quantitativ interpretierbar, da Sauerstoff ein sehr leichtes Element ist, und daher die Stöchiometrie nicht stimmt. Denn EDX-Spektren sind bei leichten Elementen fehlerbehaftet. Das Kupfersignal entsteht durch am Probengrid gestreute Elektronen. An dem Scanpunkt, der am weitesten im TiO₂ liegt, ist kein Goldsignal, jedoch ein Titan- und Sauerstoffsignal vorhanden. An dem Scanpunkt, der am weitesten im Goldpartikel liegt, ist ein starkes Goldsignal und ein sehr schwaches Titan-/Sauerstoffsignal vorhanden. Das durch den EDX-Linescan abgebildete Interface ist recht unscharf. Dies ist u.U. auf die Stahlverbreiterung innerhalb der Probe zurückzuführen.

4.4.3. Diskussion

Bei der Probe mit nominell vorhandener Ligandenhülle sind die Goldpartikel während der Probenpräparation in den Kleber gewandert. Dies lässt Grund zu der Annahme, dass die vorhandene Ligandenhülle eine atomare Bindung zwischen dem Gold und dem TiO₂-Einkristall verhindert. Aufgrund des starken amorphen Signals des Klebers kann jedoch eine amorphe Ligandenhülle nicht direkt nachgewiesen werden. Bei der Probe, die unter einer Wasserstoffatmosphäre erhitzt wurde, sind die Partikel während der Probenpräparation größtenteils nicht in den Kleber gewandert, sondern liegen direkt

4.5. Nanoporöses Gold mit TiO₂-Partikeln auf der äußeren Oberfläche

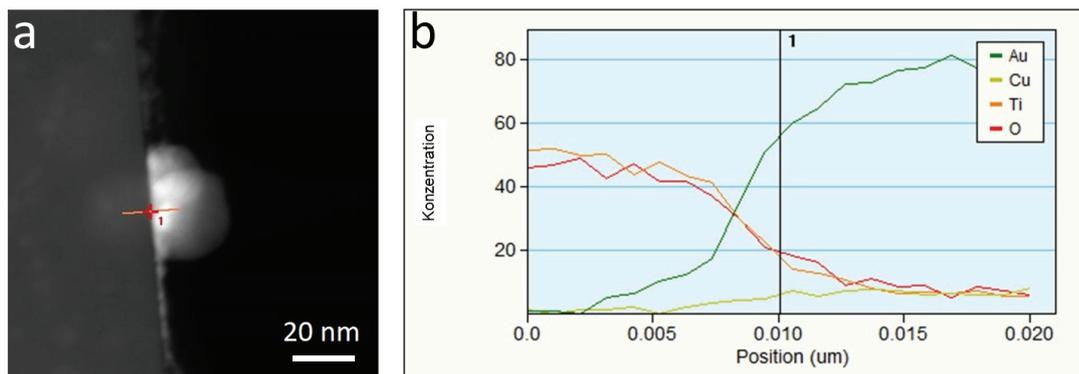


Abbildung 4.20.: a) STEM-Aufnahme des Interfaces Gold - TiO₂ mit Markierung des EDX-Linescans. b) Linienprofil des in a dargestellten EDX-Linescans.

auf dem Gold auf. Dies allein wäre schon ein erster Hinweis darauf, dass wahrscheinlich keine Ligandenhülle vorhanden ist und eine atomare Bindung zwischen dem Gold und dem TiO₂ besteht. Allerdings ist nicht ganz auszuschließen, dass die Partikel während der Präparation auf das TiO₂ gelangt sind, da der Kleber im Zwischenbereich weggeätzt wurde. In der STEM-Aufnahme 4.20a) ist zu erkennen, dass die Intensität im Bereich des Goldpartikels zur Grenzfläche hin zunimmt. Dies deutet auf eine Verformung des Partikels hin. Es lässt sich vermuten, dass an der Grenzfläche eine Verbindung zwischen dem Goldpartikel und dem TiO₂ besteht.

4.5. Nanoporöses Gold mit TiO₂-Partikeln auf der äußeren Oberfläche

Im Folgenden ist die TEM-Untersuchung von nanoporösem Gold mit TiO₂-Partikeln dargestellt. Die Proben wurden hergestellt, indem Nanopuder mit Partikelgrößen von weniger als 100 nm, gelöst in Ethanol, per Pipette auf das nanoporöse Gold aufgetragen wurde. Damit die Partikel sich gleichmäßig im Ethanol verteilen, wurde zuvor ein 30 min Ultraschallbad vorgenommen. Um Kohlenwasserstoffe zu entfernen, wurden die Proben zum Schluss 20 min lang bei 175 °C unter einer O₃/O₂ Atmosphäre erhitzt.

4.5.1. (Raster-)Transmissionselektronenmikroskopische Untersuchung

In Abbildung 4.21a) und b) sind TiO₂-Partikel an der äußeren Oberfläche des nanoporösen Goldes zu erkennen. Die Größe der Partikel beträgt etwa 30 nm bis 100 nm. Die Partikel scheinen nicht homogen auf der äußeren Oberfläche verstreut zu sein, sondern liegen - im Epoxidharz eingebettet - in größeren Ansammlungen vor. Im Volumen des nanoporösen Goldes sind keine TiO₂-Partikel zu erkennen. Um zu untersuchen, ob TiO₂-Partikel im Inneren der Probe (Abbildung 4.22a)) vorhanden sind, wurde ein EDX-Spektrum aufgenommen (Abbildung 4.22b)). Es ist kein Ti- oder O-Signal zu sehen. Aus dem Bereich, der in Abbildung 4.23a) zu sehen ist, wurden zwei EDX-Spektren aufgenommen, um das Volumen (orange) und die äußere Oberfläche (rot)

4. Untersuchung von nanoporösen Katalysatoren auf Gold/TiO₂-Basis

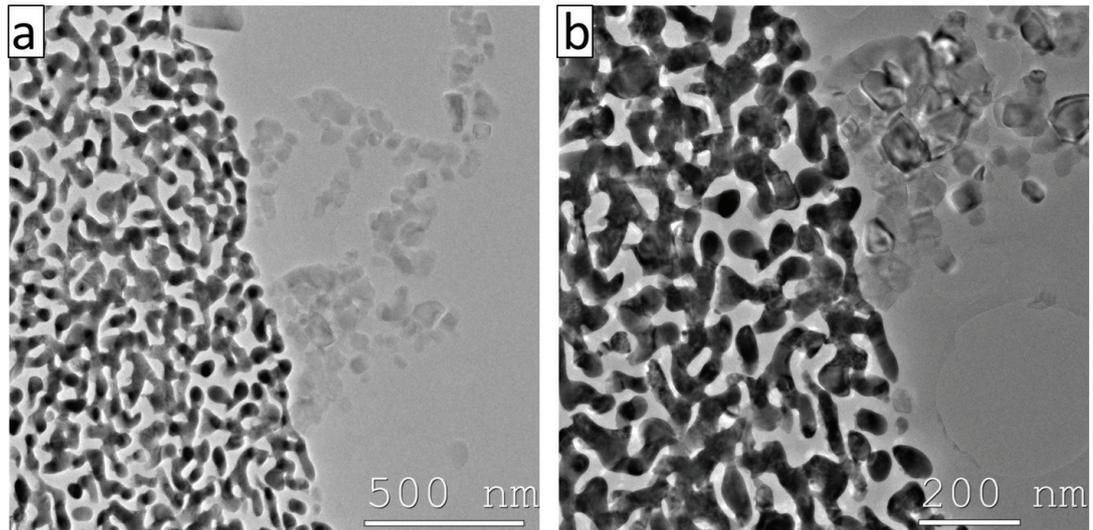


Abbildung 4.21.: a),b) TEM-Aufnahmen von TiO₂-Partikeln an der äußeren Oberfläche.

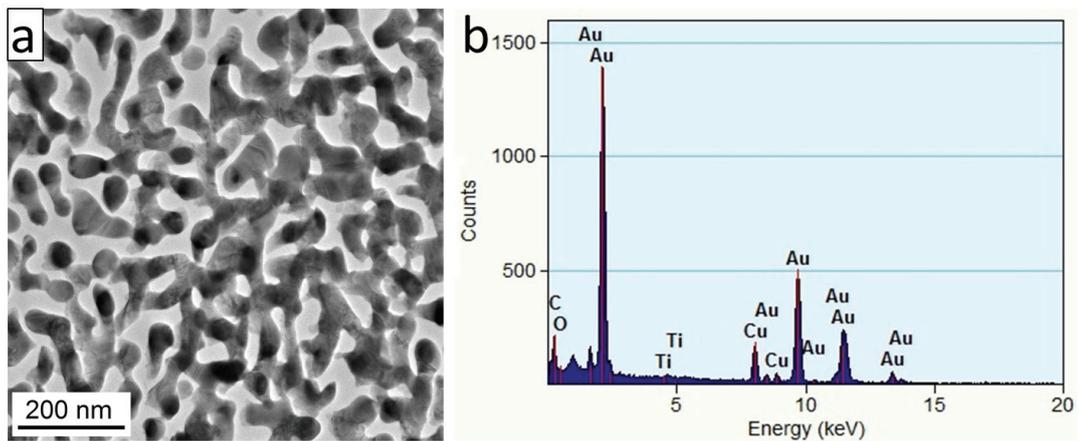


Abbildung 4.22.: a) TEM-Aufnahmen aus dem inneren des nanoporösen Goldes. b) EDX-Spektrum des Bereichs in a).

genauer zu untersuchen. In dem aus dem Volumen aufgenommenen EDX-Spektrum (Abbildung 4.23c)) ist nur ein Goldsignal (und ein vom Halter stammendes Kupfersignal) vorhanden. In dem EDX-Spektrum (Abbildung 4.23d)), das von der äußeren Oberfläche stammt, ist zusätzlich ein sehr deutliches Titan- und Sauerstoffsignal zu erkennen. Dies bestätigt den visuellen Eindruck, dass keine TiO₂-Partikel in das Volumen eingedrungen sind. Abbildung 4.23b) zeigt eine STEM-Aufnahme des selben Partikels, wie in Abbildung 4.23a).

4.5. Nanoporöses Gold mit TiO_2 -Partikeln auf der äußeren Oberfläche

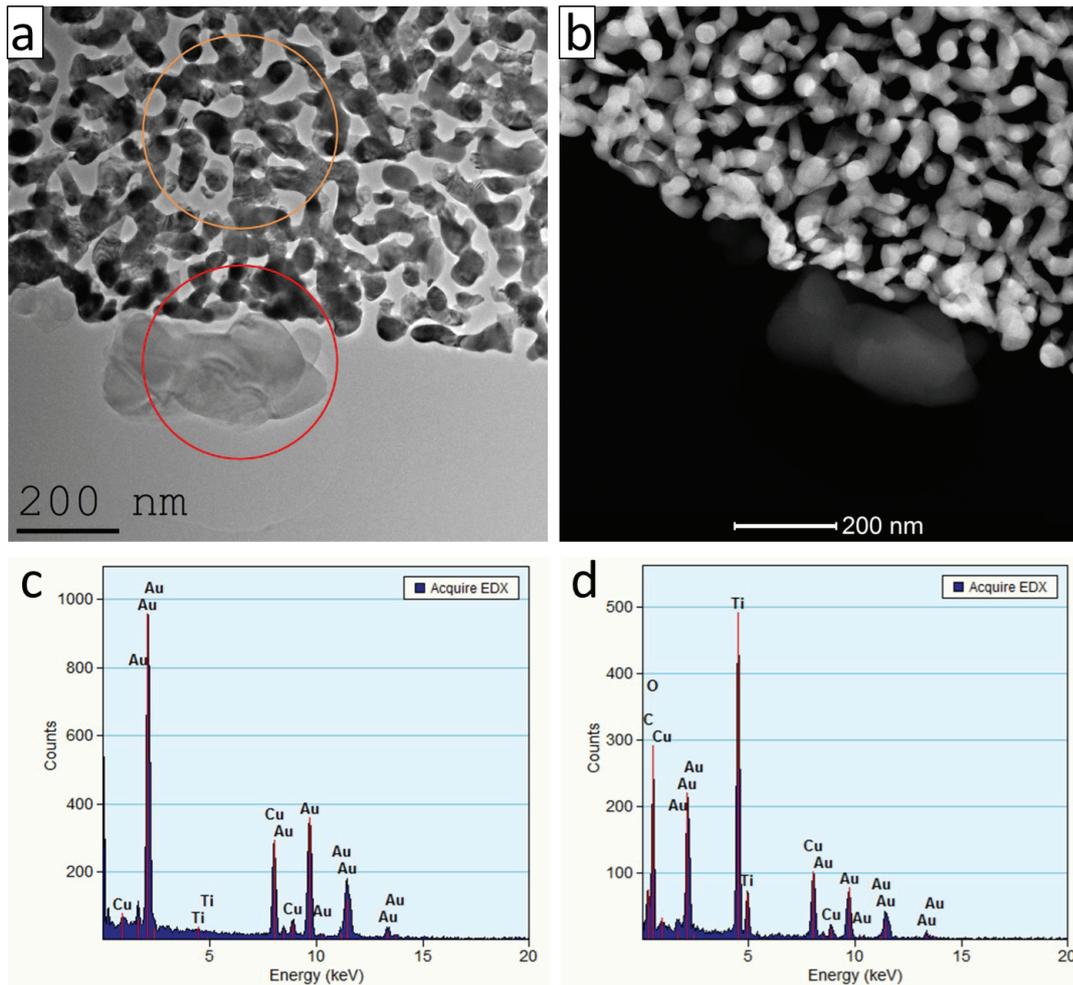


Abbildung 4.23.: a) TEM-Aufnahme des nanoporösen Goldes mit TiO_2 -Partikeln an der äußeren Oberfläche. b) STEM-Aufnahme des Partikels aus a. c) EDX-Spektrum des in a orange markierten Bereiches d) EDX-Spektrum des in a rot markierten Bereiches

4.5.2. Untersuchung mit analytischer Transmissionselektronenmikroskopie

Im Folgenden wird die Verteilung des TiO_2 mit EFTEM untersucht. Abbildung 4.24a) zeigt eine TEM-Aufnahme von einigen TiO_2 -Partikeln an der äußeren Oberfläche des nanoporösen Goldes. In Abbildung 4.24b) ist eine Dickenkarte eines Teilbereiches aus Abbildung 4.24a) zu sehen. Die Dicke liegt in dem gezeigten Bild größtenteils zwischen 0.3 und 1 mittleren freien Weglängen. Diese Probendicke ist gut für Untersuchungen mit EFTEM geeignet, da kaum Mehrfachstreuung auftritt. In Abbildung 4.24c) ist eine EFTEM Ti-Karte des Bereiches zu sehen. Man kann deutlich die Partikel an der äußeren Oberfläche erkennen. Im Bereich des nanoporösen Goldes ist jedoch fast kein Signal vorhanden. Abbildung 4.24d) zeigt das Linienprofil eines Linescans, der durch diesen Bereich gelegt wurde. Auch im Profil ist kein Signal zu erkennen, das signifikant

4. Untersuchung von nanoporösen Katalysatoren auf Gold/TiO₂-Basis

über dem Rauschen liegt.

Im Folgenden soll noch die Grenzfläche zwischen den TiO₂-Partikeln und dem Gold

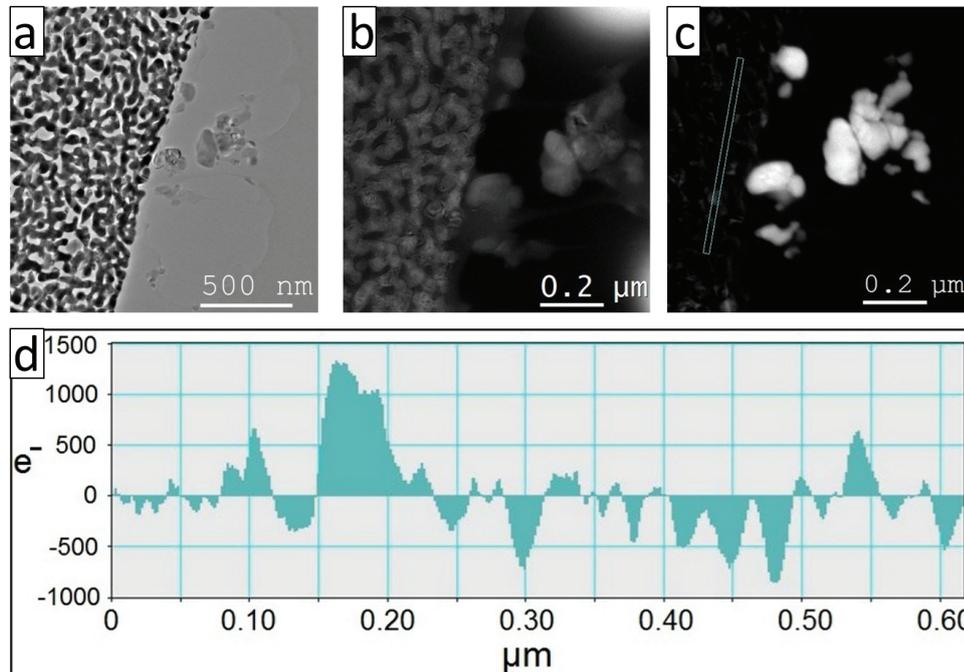


Abbildung 4.24.: a) TEM-Aufnahme des nanoporösen Goldes mit TiO₂-Partikeln an der äußeren Oberfläche. b) Dickenkarte eines Teilbereichs aus a. c) EFTEM Ti-Karte eines Teilbereichs aus a. d) Linienprofil des Linescans in c.

untersucht werden. Dazu wird eine STEM-Aufnahme (Abbildung 4.25a)) eines Bereiches betrachtet, in dem ein TiO₂-Partikel direkt an ein Goldligament grenzt. Entlang einer Linie (blauer Pfeil) wurden senkrecht zur Grenzfläche in bestimmten Abständen EDX-Spektren aufgenommen. Abbildung 4.25b) zeigt die Profile des Gold-, Titan-, Sauerstoff- und Kupfersignals entlang des Linescans, welche aus den Spektren ermittelt wurden. Das Kupfersignal kommt durch das Kupfergrid auf dem die Probe liegt. Man kann in den Profilen eine recht gute Abgrenzung des Titandioxid bzw. Goldbereichs erkennen. Das Signal fällt in beiden Fällen linear in einem Bereich von 5 nm ab. Auch hier ist die Konzentration nicht quantitativ interpretierbar, sondern nur der qualitative Verlauf des Profils.

4.5.3. Diskussion

Es konnte gezeigt werden, dass an der äußeren Oberfläche des nanoporösen Goldes TiO₂-Partikel mit einer Größe zwischen 30 nm und 100 nm vorliegen. An der inneren Oberfläche sind keine TiO₂-Partikel erkennbar, und auch nicht analytisch nachweisbar, gewesen. Vermutlich sind die Partikel noch zu groß, um in die Porenstruktur zwischen den Goldligamenten zu passen. Wie im Kapitel Stand der Forschung gezeigt wurde, ist die katalytische Aktivität gegenüber reinem nanoporösen Gold erhöht.

4.6. Nanoporöses Gold beschichtet mit TiO_2 durch Flüssigimprägnierung mit Titanisopropoxid

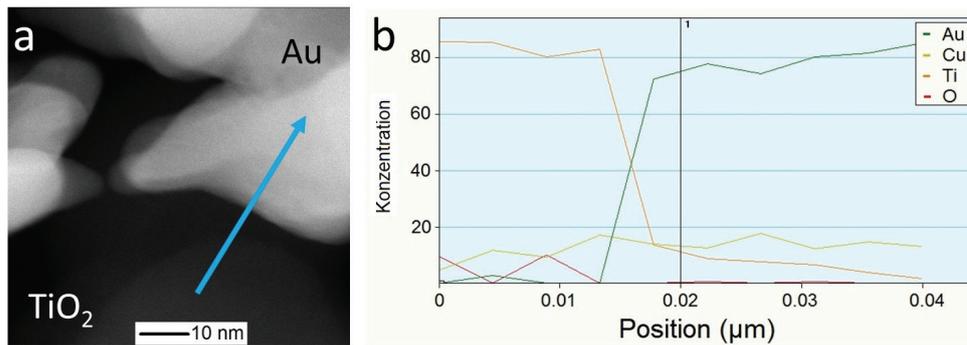


Abbildung 4.25.: a) STEM-Aufnahme einer Grenzfläche zwischen Goldligament und TiO_2 -Partikel. b) EDX-Linienprofil entlang des Pfeiles in a).

4.6. Nanoporöses Gold beschichtet mit TiO_2 durch Flüssigimprägnierung mit Titanisopropoxid

Im Folgenden sind die Ergebnisse der elektronenmikroskopischen Untersuchung von nanoporösem Gold, welches durch Flüssigimprägnierung mit Titanisopropoxid (TTIP) mit TiO_2 beschichtet wurde, dargestellt. Das beschichtete Gold wurde anschließend mit einer Temperaturrampe von $6^\circ\text{C}/\text{min}$ auf eine Temperatur von 400°C . Bei dieser Temperatur wurde es 60min lang aktiviert, d.h. in einer Art und Weise behandelt, so dass die Probe katalytisch aktiv ist. Es wurden TEM- und STEM-Aufnahmen gemacht, um die Struktur zu charakterisieren. Außerdem wurden EDX und EFTEM zur qualitativen Analyse der Elementverteilung in der Probe benutzt. Da es sich bei dem nanoporösen Gold um ein Material mit dreidimensionaler Struktur handelt, wurde Elektronentomographie angewendet, um die Struktur zu rekonstruieren.

4.6.1. (Raster-)Transmissionselektronenmikroskopische Untersuchung

In Abbildung 4.26a) ist eine TEM-Aufnahme von einem Ultramikrotomschnitt des Materials zu sehen. Man kann die typische nanoporöse Struktur gut erkennen. In Abbildung 4.26b) ist ein ähnlicher Bereich gezeigt, jedoch von einem dünneren Schnitt, so dass die Dichte der Ligamente in der Projektion etwas geringer ist. Es gibt jedoch auch Stellen mit dickeren Ligamenten (Abbildung 4.26c,d)). Diese sind wahrscheinlich durch Golddiffusion aufgrund des Erhitzens entstanden. Es wird vermutet [60], dass das TiO_2 die Struktur auch bei hoher Temperatur stabil hält. Daher enthalten Bereiche größerer Struktur vielleicht weniger TiO_2 . Zwischen den Goldligamenten befindet sich das Epoxidharz, wodurch die Struktur stabilisiert und geschützt wird. Das Titan-dioxid ist bei der Vergrößerungsstufe noch nicht zu erkennen. Deshalb betrachten wir

4. Untersuchung von nanoporösen Katalysatoren auf Gold/TiO₂-Basis

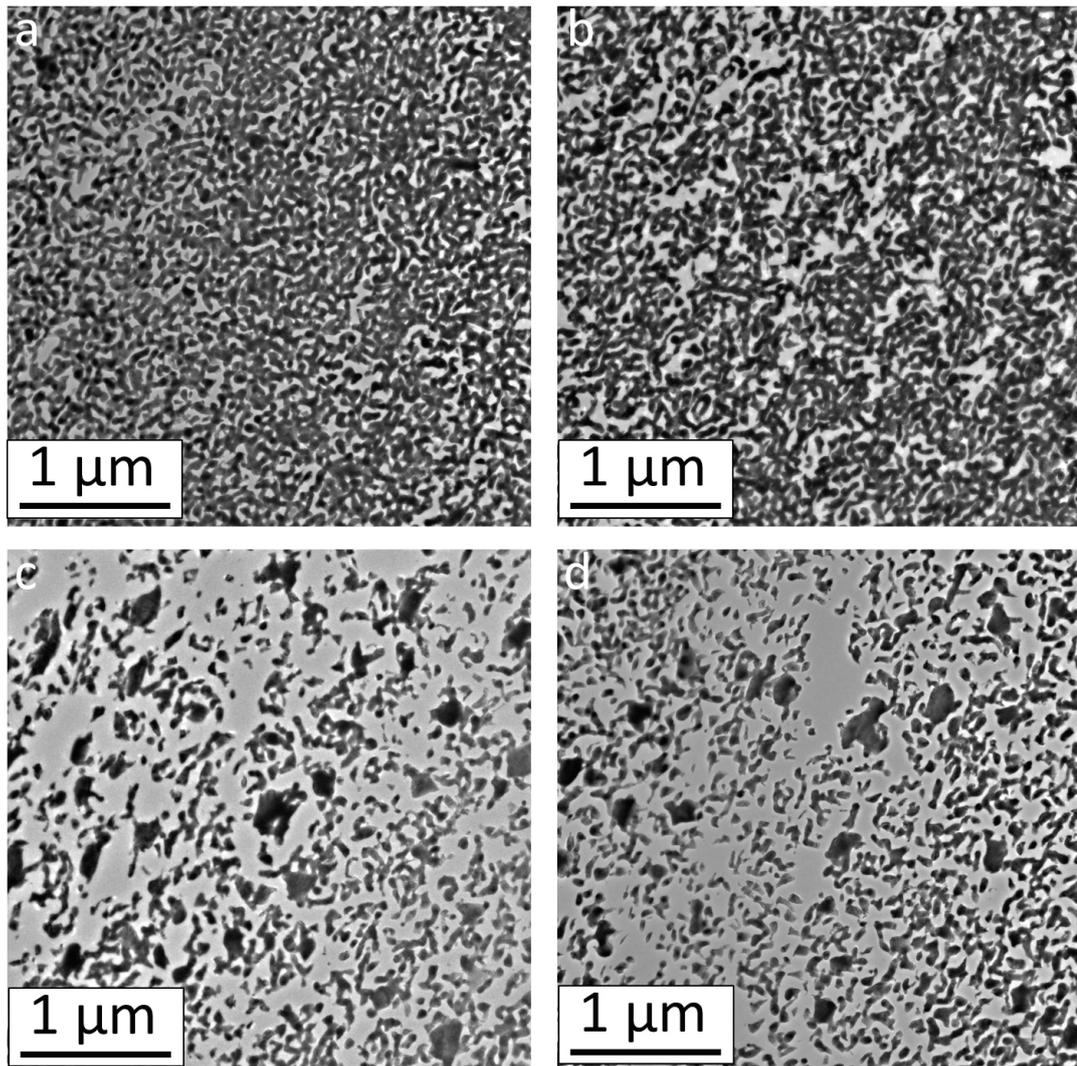


Abbildung 4.26.: a) TEM-Aufnahme des nanoporösen Goldes von einem dicken Schnitt. b) TEM-Aufnahme des nanoporösen Goldes von einem dünnen Schnitt. c-d) TEM-Aufnahme von einem dünnen Schnitt in einem Bereich mit dicken Ligamenten.

einen Teil der Probe bei höherer Vergrößerung (Abbildung 4.27a). Der Durchmesser der Goldligamente beträgt etwa 40 nm . Auf den Ligamenten befinden sich reichlich TiO₂-Partikel. Während sich einige der Partikel ganz im Epoxidharz befinden, liegen andere direkt auf der Goldoberfläche. Die Partikel haben eine Größe von ca. 5 nm . In Abbildung 4.27b) ist ein vergrößerter Ausschnitt aus einem Bereich mit einem dickeren Ligament gezeigt. In der unmittelbaren Umgebung des dicken Ligaments sind fast keine TiO₂-Partikel. Am Bildrand sind einige dünne Ligamente zu sehen, an deren Oberfläche sich Partikel befinden. Dies ist in Einklang mit der Vermutung, dass das

4.6. Nanoporöses Gold beschichtet mit TiO_2 durch Flüssigimprägnierung mit Titanisopropoxid

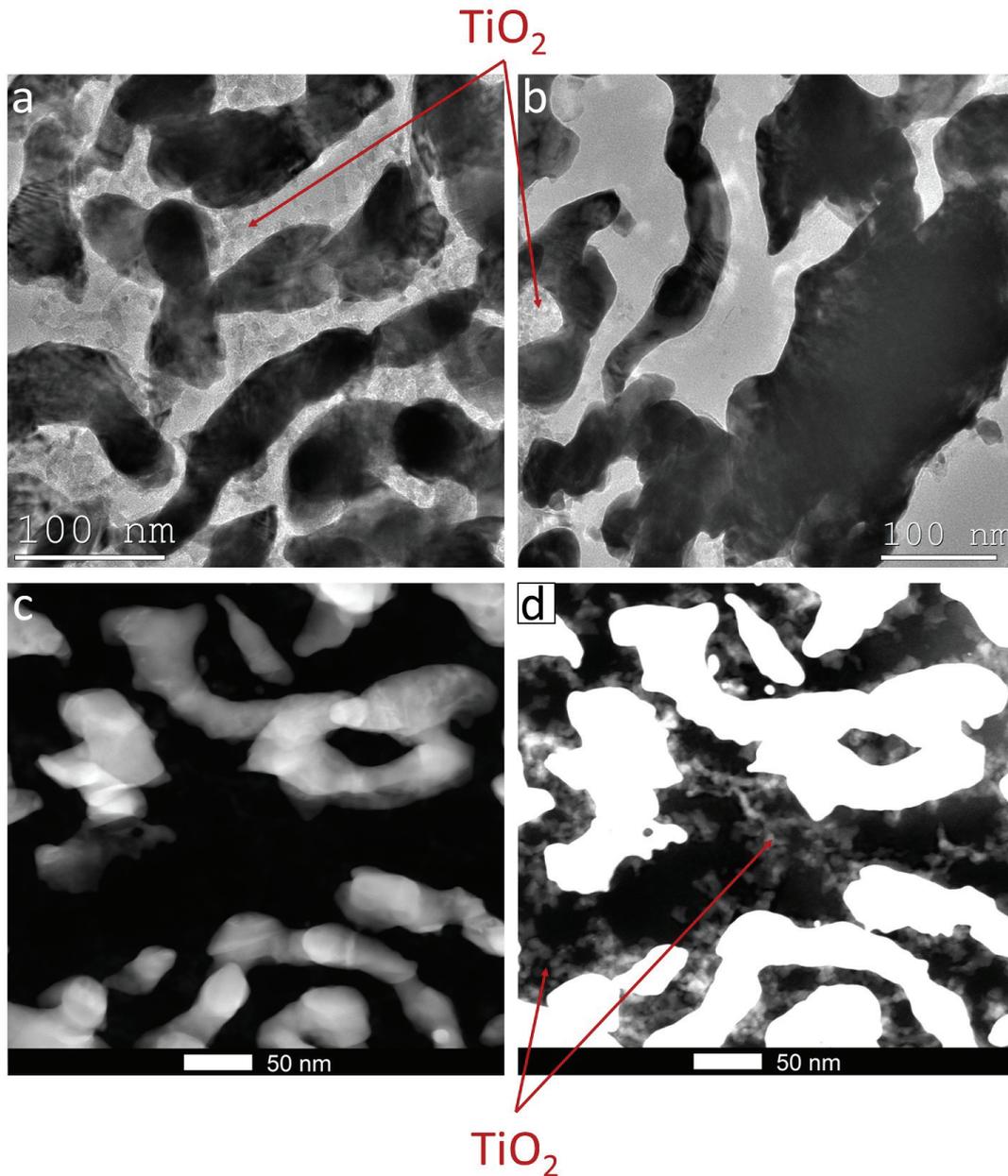


Abbildung 4.27.: a) TEM-Aufnahme des nanoporösen Goldes b) TEM-Aufnahme eines Bereichs mit dickem Ligament. c) STEM-Aufnahme. d) Abbildung c mit verändertem Kontrast

TiO_2 einen die Struktur stabilisierenden Effekt haben könnte. Im nächsten Abschnitt wird die Verteilung der Partikel in den Bereichen mit dünnen bzw. dicken Ligamenten noch genauer mittels analytischer Methoden untersucht. Abbildung 4.27c) zeigt eine STEM-Aufnahme aus einem Bereich in etwa gleicher Größe, wie in a). Aufgrund

4. Untersuchung von nanoporösen Katalysatoren auf Gold/TiO₂-Basis

der hohen Ordnungszahl von Gold sind die Goldligamente sehr deutlich zu erkennen. Dünnere Teile der Ligamente erscheinen etwas dunkler, dickere etwas heller. Das starke Goldsignal führt allerdings dazu, dass bei den Standardeinstellungen für Kameralänge und Kontrast die TiO₂-Partikel kaum bzw. gar nicht zu erkennen sind. Bei verändertem Kontrast (Abbildung 4.27d)) sind die Partikel zwischen den Ligamenten sichtbar.

Um detaillierte Informationen über die Struktur zu erhalten, wird ein Hochauflösungsbild betrachtet (Abbildung 4.28a)). In dem Bild sind Teile von zwei Goldligamenten zu erkennen (dunkelgrau). Dabei sind auch die Positionen der Goldatome sichtbar. Zwischen den Goldligamenten befindet sich das Epoxidharz (hellgrau), dessen Struktur amorph ist. In dem Epoxidharz sowie auf dem Rand der Goldligamente sind an einigen Stellen Gitternetzebenen sichtbar. Um den gezeigten Bereich genauer zu analysieren, wurden von drei verschiedenen Stellen (b,c,d) EDX-Spektren (Abbildungen 4.28b),c),d)) aufgenommen. Dabei wurde der TEM-Modus verwendet und der Elektronenstahl auf kreisförmige Bereiche zusammengezogen, welche durch die Kreise in Abbildung 4.28a) markiert sind. Bei den Stellen b und d, welche hauptsächlich den Bereich zwischen den Ligamenten umfassen, ist ein starkes Ti und O Signal, sowie ein starkes Kohlenstoffsignal zu erkennen. Bei der Stelle c, die auf dem Goldligament liegt, ist im Wesentlichen nur ein starkes Goldsignal vorhanden. Das Kohlenstoffsignal wird in dem amorphen Epoxidharz erzeugt. Das Kupfersignal in den Spektren entsteht wahrscheinlich durch Streuung von Elektronen am Probenhalter. Das Ti-Signal beweist, dass die Gitternetzebenen zu titanhaltigem Material gehören, denn das Epoxidharz an sich enthält kein Titan. Das Sauerstoffsignal weist darauf hin, dass es sich um eine Titanoxid-Verbindung handeln könnte. Allerdings ist EDX nicht sehr gut zur Messung sehr leichter Elemente, wie Sauerstoff geeignet. Daher wird die Sauerstoffverteilung später noch mit EELS untersucht, um zuverlässigere Aussagen treffen zu können. Die sichtbaren Gitternetzebenen in dem Epoxidharz sowie auf dem Rand der Goldligamente könnten also zu TiO₂-Partikeln gehören. Da die TiO₂-Partikel im Epoxidharz zufällig orientiert sind, sind unterschiedliche Netzebenenabstände sichtbar (je nachdem welche Netzebenen sich gerade in Bragg-Reflektions-Stellung befinden). Des Weiteren ist zu beachten, dass die Dicke der Ultramikrotomschnitte bei mindestens 50 nm liegt, daher können entlang der in Elektronenstrahlrichtung projizierten Distanz mehrere Partikel liegen. So sind u.U. Netzebenen verschiedener Partikel an einer bestimmten Bildposition sichtbar (wie in der unteren Mitte in Abbildung 4.28a)). An der blau markierten Stelle z.B. sieht man eine Überlagerung der Gitternetzebenen des Goldes mit Gitternetzebenen eines Partikels. Zudem überlagert das amorphe Signal des Epoxidharzes das kristalline Signal von den Partikeln. Dies führt zu einem verschlechterten Kontrast

4.6. Nanoporöses Gold beschichtet mit TiO_2 durch Flüssigimprägnierung mit Titanisopropoxid

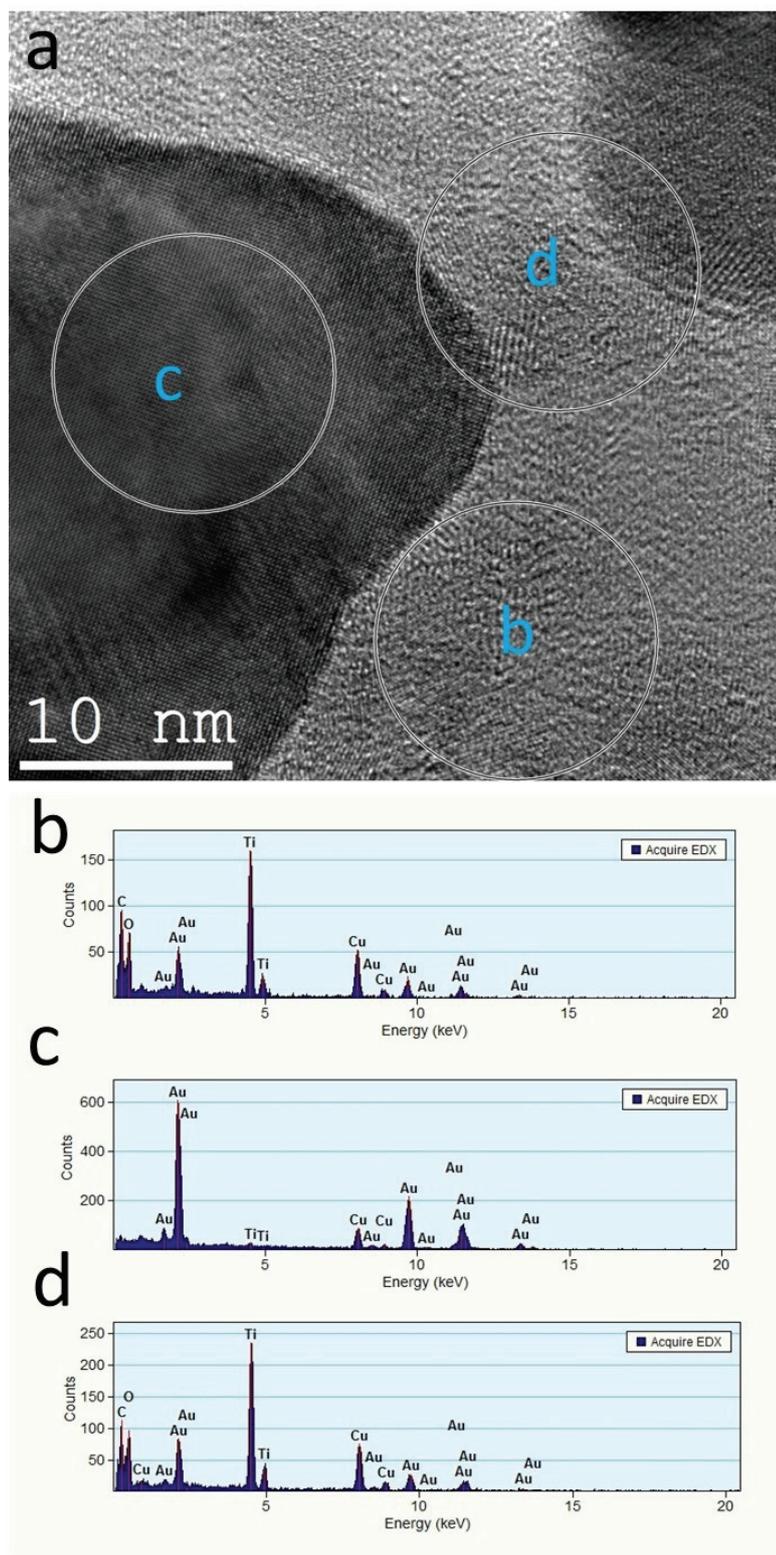


Abbildung 4.28.: a) TEM-Aufnahme bei hoher Vergrößerung b) EDX-Spektrum aus Bereich b c) EDX-Spektrum aus Bereich c d) EDX-Spektrum aus Bereich d

4. Untersuchung von nanoporösen Katalysatoren auf Gold/TiO₂-Basis

beim Abbilden der Netzebenen. Um die Phase zu untersuchen, in der das TiO₂ kristalli-

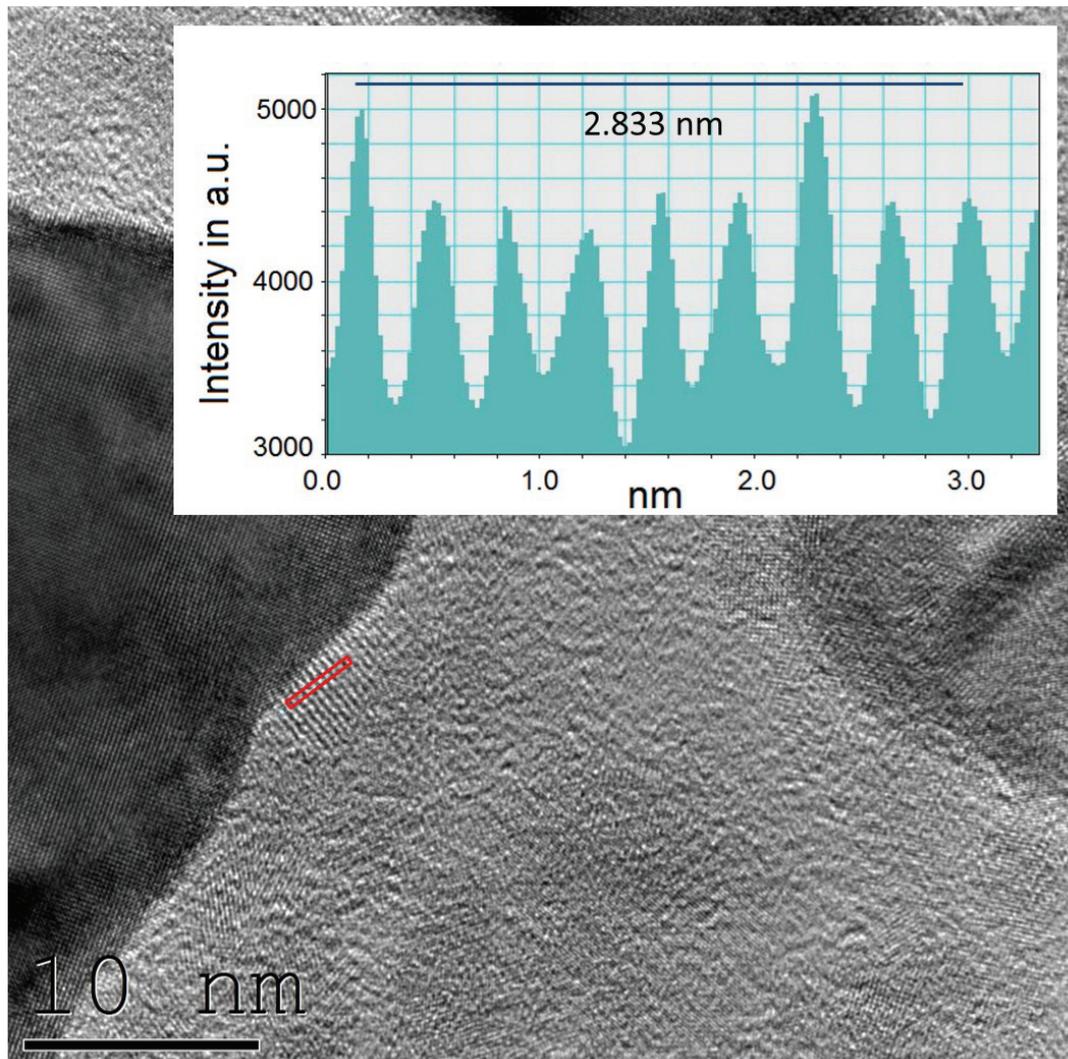


Abbildung 4.29.: HR-TEM Aufnahme mit Linienprofil entlang der Normale der {101}-Netzebenen. Der Netzebenenabstand aus dieser Einzelmessung beträgt: $0.35 \text{ nm} \pm 0.01 \text{ nm}$.

siert, wurden in HRTEM-Aufnahmen die größten vorkommenden Netzebenenabstände untersucht. Für den mittleren größten Netzebenenabstand von neun untersuchten Partikeln, ergab sich ein Wert von $0.36 \text{ nm} \pm 0.01 \text{ nm}$. Abbildung 4.29 zeigt einen solchen Partikel und ein dazugehöriges Linienprofil. Der gemessene Wert stimmt im Rahmen des Messfehlers gut mit dem theoretischen Wert von 0.35 nm für die {101}-Netzebenen in Anatase-Phase überein. Der größte vorkommende Netzebenenabstand in der Rutil-Phase (0.324 nm) [61] kann im Rahmen des Fehlers ausgeschlossen werden. Der theoretische Wert für die {101}-Netzebenen in Anatase wurde mit Gleichung 4.4 [62] be-

4.6. Nanoporöses Gold beschichtet mit TiO₂ durch Flüssigimprägnierung mit Titanisopropoxid

rechnet.

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad h^2 + k^2 = 1, 2, 4, 5, 8, 9, 10, 13, 16, 17, 18, 20 \quad (4.4)$$

Anatase hat eine tetragonale Kristallstruktur mit den Gitterparametern $a = 0.3785 \text{ nm}$ und $c = 0.9514 \text{ nm}$ [63].

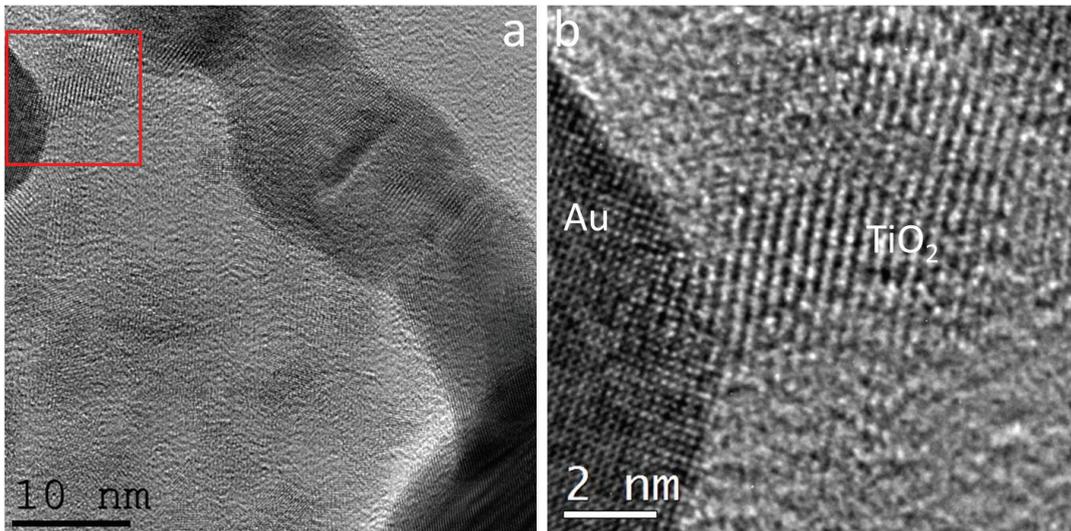


Abbildung 4.30.: a) HR-TEM Aufnahme. b) Vergrößerung des in a rot markierten Bereichs.

In Abbildung 4.30a) ist ein weiteres Hochauflösungsbild zu sehen. In der Vergrößerung (Abbildung 4.30b)) kann man deutlich erkennen, dass es zwischen dem Gold und dem TiO₂ eine kristalline Grenzfläche gibt. Man kann also annehmen, dass der abgebildete TiO₂-Partikel an das Gold chemisch gebunden ist.

4.6.2. Untersuchung mit analytischer Transmissionselektronenmikroskopie

Im Folgenden wird die Verteilung des TiO₂ auf der inneren Oberfläche des Goldes mit EFTEM untersucht. Zuvor wurden bereits EDX-Spektren betrachtet, in denen in dem Bereich mit den Partikeln ein Ti- und O-Signal vorhanden war. In Abbildung 4.31a) ist ein EELS-Spektrum der Probe im Bereich zwischen ca. 440 eV und 640 eV zu sehen. Die Kante des Titan ist sehr deutlich zu erkennen. Die Sauerstoffkante ist nur sehr schwach ausgeprägt, hebt sich jedoch aufgrund der langen Integrationszeit signifikant vom Rauschen ab. In den Abbildungen 4.31b) und 4.31c) sind Karten der Elemente Titan und Sauerstoff zu sehen, die im selben Probenbereich aufgenommen wurden. Die Belichtungszeit bei den energiegefilterten Bildern betrug 100 sek beim Titan und 300 sek beim Sauerstoff. Die verhältnismäßig lange Belichtungszeit bei dem Sauerstoff wurde gewählt, da die Kante nicht so ausgeprägt ist wie bei Titan. Dies führte auch zu einer Überbelichtung in einigen Bereichen, wo die Goldligamente liegen. Dies kann man an dem periodischen "punktgitterförmigen" Rauschen in dem Bereich der Ligamente

4. Untersuchung von nanoporösen Katalysatoren auf Gold/TiO₂-Basis

erkennen. Allerdings war bei kürzeren Belichtungszeiten der Sauerstoff nicht zu erkennen. Man sieht, dass das Titan und Sauerstoffsignal recht gut korreliert sind. Kleine Abweichungen an einigen Stellen ergeben sich u.U. aufgrund der Überbelichtung.

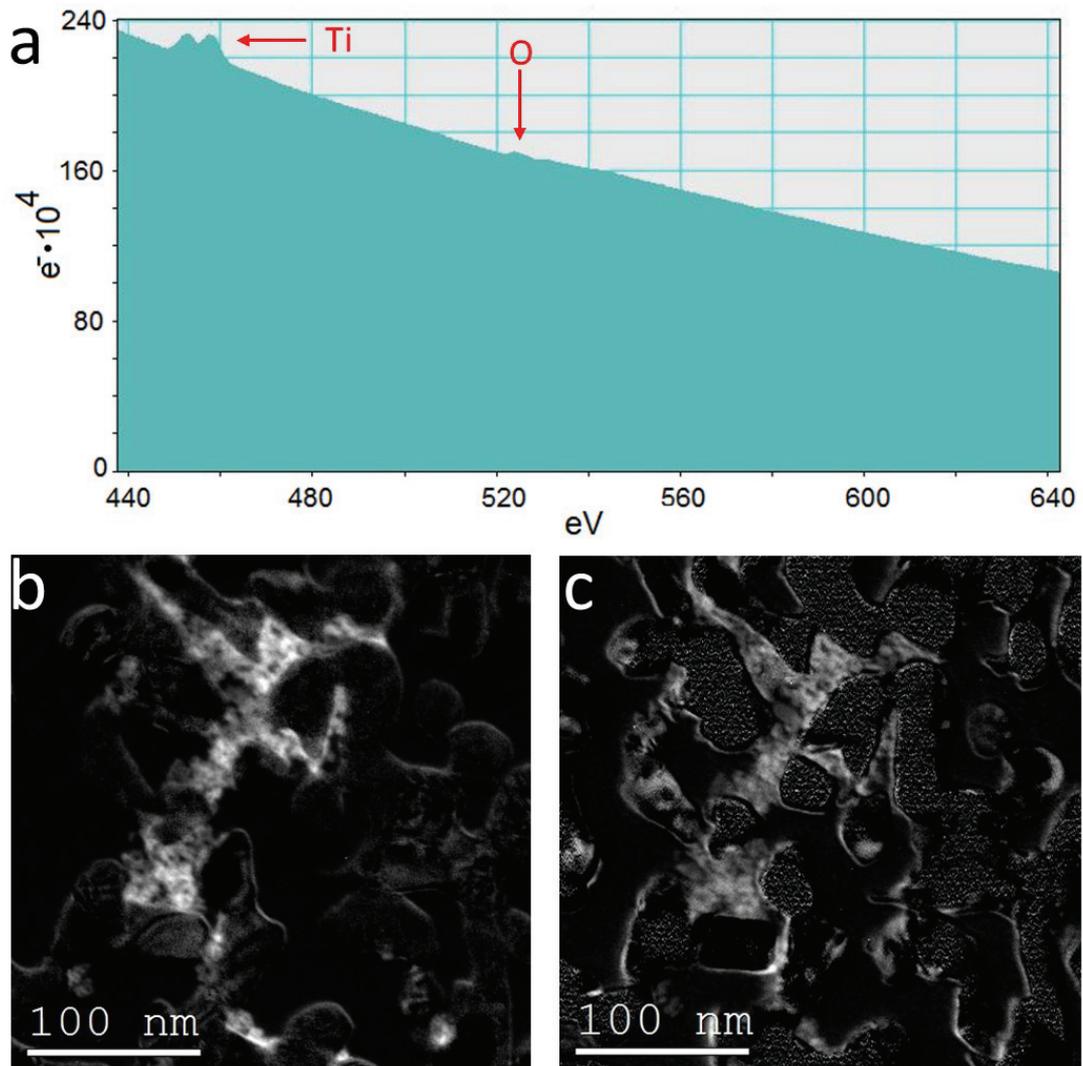


Abbildung 4.31.: a) EELS-Spektrum der Probe. b) EFTEM Ti-Karte. c) EFTEM O-Karte

In der pre-edge-Aufnahme (Abbildung 4.32a)) erscheint das TiO₂ sehr dunkel und kann nicht vom Epoxidharz unterschieden werden. In der post-edge-Aufnahme (Abbildung 4.32b)) trägt die Ti-Kante zum Signal bei, so dass die TiO₂-Partikel zwischen den Ligamenten gut erkennbar sind. Die Goldligamente sind sowohl im pre-edge als auch im post-edge Bild gut sichtbar. Das liegt daran, dass die Goldligamente mit 40 nm eine höhere Dicke haben als die TiO₂-Partikel. Daher gibt es an der Position der Goldligamente einen starken Beitrag zum Signal durch Mehrfachstreuung. Wie in

4.6. Nanoporöses Gold beschichtet mit TiO_2 durch Flüssigimprägnierung mit Titanisopropoxid

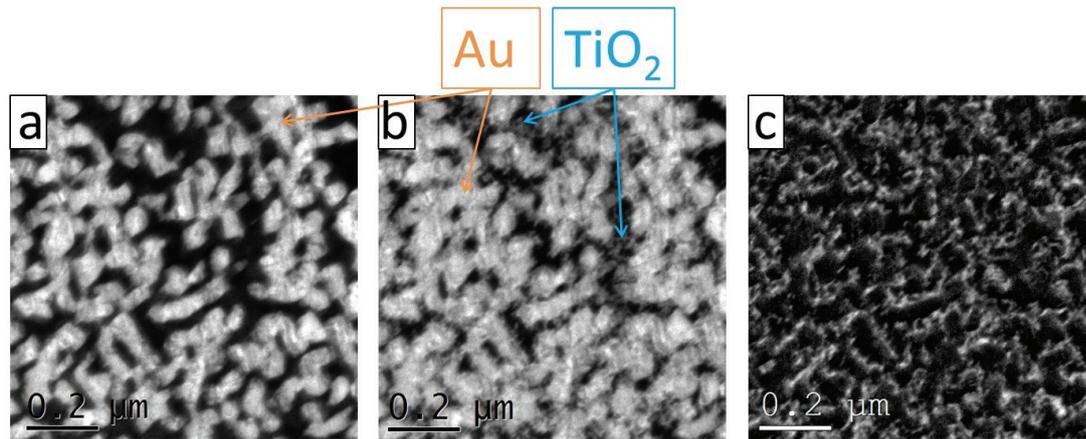


Abbildung 4.32.: a) pre-edge-Aufnahme aus dem Bereich mit dünnen Ligamenten. b) post-edge-Aufnahme aus dem Bereich mit dünnen Ligamenten c) EFTEM Ti-Karte aus dem Bereich mit dünnen Ligamenten

Abbildung 4.32c) zu sehen ist, ist das TiO_2 in dem Bereich mit dünnen Ligamenten homogen im inneren Volumen des porösen Goldes verteilt. Abbildung 4.33 ist analog zu Abbildung 4.32. Allerdings mit dem Unterschied, dass es sich um Aufnahmen in dem Bereich der Probe handelt, wo dickere Ligamente vorhanden sind. Wie man an der EFTEM-Karte erkennen kann, ist in dieser Region deutlich weniger Titan vorhanden als in der Region mit feinerer Ligamentstruktur. Die Belichtungszeit der einzelnen energiegefilterten Aufnahmen in den Abbildungen 4.32 und 4.33 war immer auf 60 sek eingestellt. Außerdem sind die Aufnahmen mit den selben Mikroskopeinstellungen und vom selben Ultramikrotomschnitt entstanden.

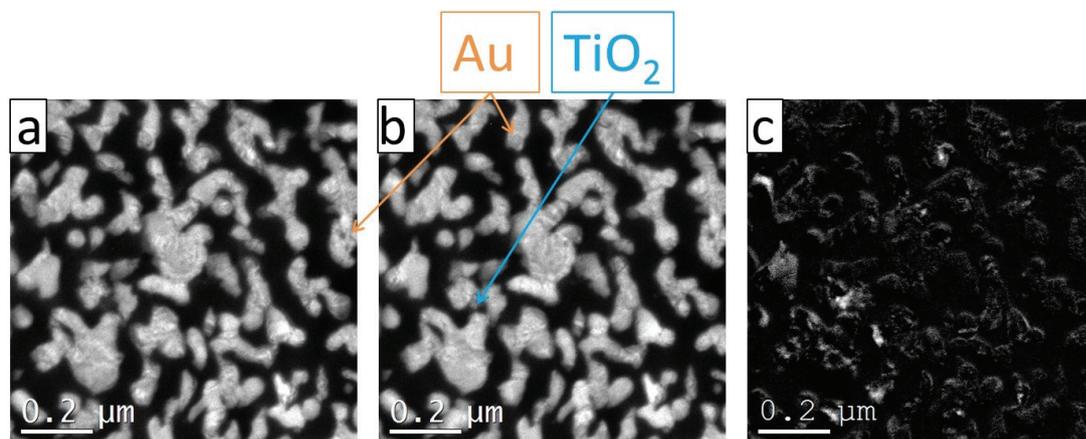


Abbildung 4.33.: a) pre-edge-Aufnahme aus dem Bereich mit dicken Ligamenten. b) post-edge-Aufnahme aus dem Bereich mit dicken Ligamenten c) EFTEM Ti-Karte aus dem Bereich mit dicken Ligamenten

4. Untersuchung von nanoporösen Katalysatoren auf Gold/TiO₂-Basis

Während bisher mittels EFTEM die Verteilung des TiO₂ auf einer eher größeren Skala ($\approx 1\mu\text{m}^2$) betrachtet wurde, soll nun die Struktur auf den Ligamenten (Skala: $\approx 100\text{nm} \cdot 100\text{nm}$) betrachtet werden. Insbesondere ist von Interesse, ob eine sehr dünne TiO₂-Schicht die Ligamente überzieht.

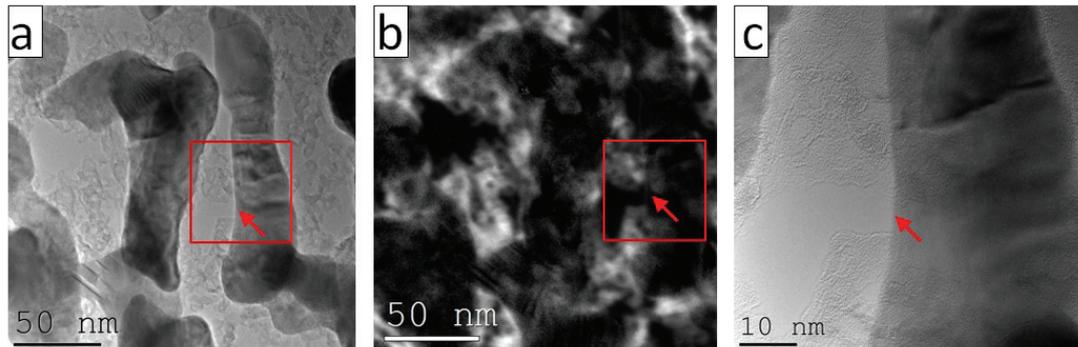


Abbildung 4.34.: a) TEM-Aufnahme der untersuchten Stelle b) EFTEM Karte der Ti-Verteilung. Die rote Markierung entspricht in etwa dem markierten Bereich aus a c) TEM-Aufnahme bei höherer Vergrößerung. Der sichtbare Bereich entspricht in etwa dem markierten Bereich in a und b.

Abbildung 4.34a) zeigt eine TEM-Aufnahme der TTIP-Probe in der einige Goldligamente sowie TiO₂-Partikel zu sehen sind. In Abbildung 4.34b) ist eine mittels EFTEM erstellte Ti-Karte zu sehen. Das rote Quadrat markiert in den Bildern jeweils den selben Probenbereich. Der Bereich, der in der Ti-Karte zu sehen ist, ist gegenüber dem Bereich aus der TEM-Aufnahme etwas verschoben. Abbildung 4.34c) zeigt eine TEM-Aufnahme bei höherer Vergrößerung, die aus dem rot markierten Bereich stammt. An der Position des roten Pfeils ist sowohl in der EFTEM Ti-Karte als auch in der vergrößerten TEM-Aufnahme kein Titan erkennbar. In Abbildung 4.35a) ist die Position eines Linescans eingezeichnet, dessen Profil in 4.35b) zu sehen ist. In etwa der Mitte des Profils ist deutlich ein Ti-Signal vorhanden. Am Anfang und am Ende des Linescans ist allerdings unter Berücksichtigung des Rauschens kein signifikantes Ti-Signal zu erkennen.

4.6.3. Tomographische Rekonstruktion der 3D-Struktur der Probe

Im Folgendem soll die dreidimensionale Struktur des nanoporösen Goldes rekonstruiert werden. Dazu wurde eine Kippserie in einem Winkelbereich von $\pm 60^\circ$ in 2° Schritten bei einer 640000x Vergrößerung aufgenommen. Damit sich das Signal der TiO₂-Partikel genug vom Signal des Epoxidharz abhebt, wurde eine Kameralänge von 378 mm verwendet. Als Rekonstruktionsmethoden wurden WBP und SIRT verwendet. Abbildung 4.36b) zeigt die Orthoslice-Ansicht der tomographischen Rekonstruktion aus Abbildung 4.36a). Es wurde eine Segmentierung des rekonstruierten Volumens durchgeführt. Auf diese Weise konnten alle Teile des Volumens näherungsweise entweder Gold, TiO₂ oder Epoxidharz zugeordnet werden. Abbildung 4.36c) zeigt eine isosurface-Visualisierung des segmentierten Volumens. Um Rekonstruktionsartefakte

4.6. Nanoporöses Gold beschichtet mit TiO_2 durch Flüssigimprägnierung mit Titanisopropoxid

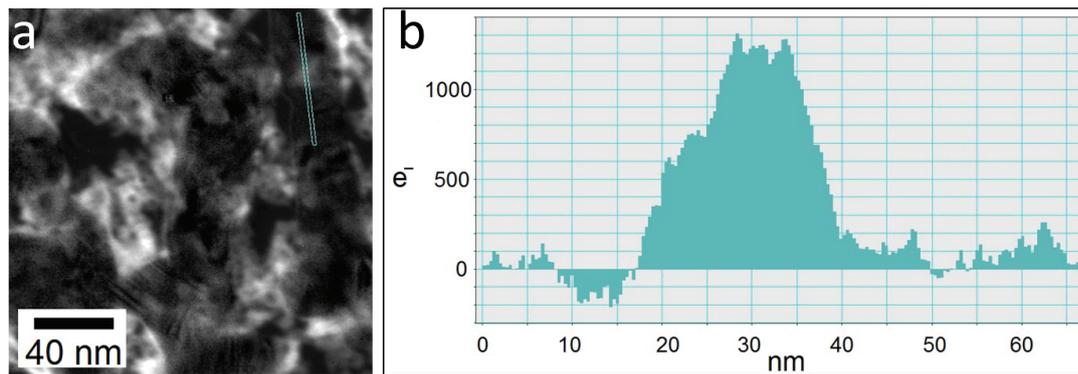


Abbildung 4.35.: a) EFTEM Karte der Ti-Verteilung (wie 4.34b, nur mit Linescan). b) Profil entlang des Linescans.

zu vermeiden, welche am Rand der Rekonstruktion im Vergleich zu dem Signal der tatsächlichen Struktur stark ins Gewicht fallen, wurden nur 64 von 208 Schnitten zur Visualisierung verwendet. Daher ist die in Abbildung 4.36a) projizierte Probendicke größer als beim rekonstruierten Volumen in Abbildung 4.36c). In Abbildung 4.36a) und b) sind die Goldligamente weiß, das TiO_2 grau und das Epoxidharz schwarz. In Abbildung 4.36c) hingegen sind die Goldligamente gelb, das TiO_2 grau und das Epoxidharz transparent. Wie zu erkennen, liegen einige der TiO_2 -Partikel im Epoxidharz zwischen den Ligamenten, während andere mit den Goldligamenten verbunden sind. Die sehr dünnen grauen Schichten in Abbildung 4.36c) stellen wahrscheinlich ein Artefakt, aufgrund der verwischten Intensitätskante der Goldligamente, dar. Bei der erreichten Auflösung können eventuell vorhandene extrem dünne TiO_2 -Schichten deshalb nicht aufgelöst werden.

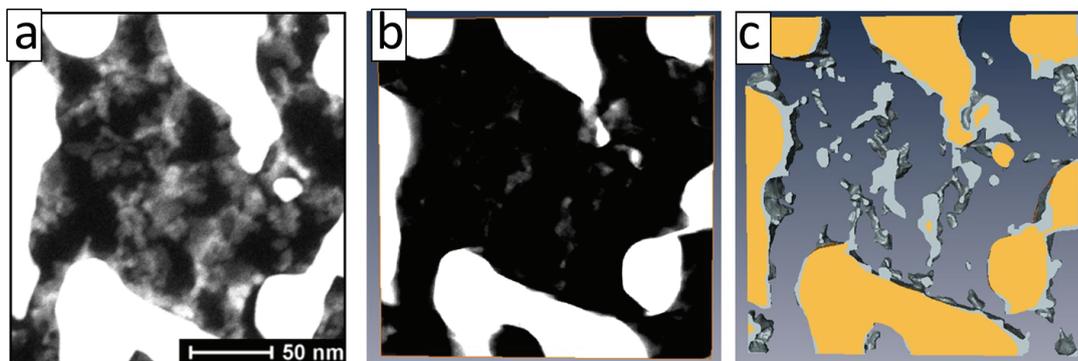


Abbildung 4.36.: a) STEM-Aufnahme des Bereichs, der für die Rekonstruktion verwendet wurde (geänderter Kontrast). b) Orthoslice-Visualisierung (Ein Schnitt) des Bereichs aus a. c) Isosurface-Visualisierung nach der Segmentierung

4.6.4. Diskussion

Abschließend sollen alle Informationen, die in diesem Kapitel zusammengetragen wurden, diskutiert werden, um ein ganzheitliches Bild der Struktur der Probe zu erhalten. In den Übersichtsaufnahmen waren grundsätzlich zwei verschiedene Bereiche zu unterscheiden. Erstens: Bereiche, in denen nur die dünnen, etwa 40 nm dicken Ligamente liegen. Zweitens: Bereiche, in denen dickere Ligamente (100 nm oder mehr) vorkommen. Mittels EFTEM konnte gezeigt werden, dass in den Regionen mit dickeren Ligamenten nur sehr wenig TiO₂-Partikel vorhanden sind. Dies stützt die Annahme, dass das Titandioxid auch bei höheren Temperaturen die Golddiffusion behindert und damit die nanoporöse Struktur stabilisiert. Während die Struktur der Goldligamente relativ klar sichtbar ist, ist z.B. die Stöchiometrie der Partikel nicht so einfach zugänglich. Allerdings kann man aufgrund der analytischen Ergebnisse davon ausgehen, dass es sich auf jeden Fall um TiO_x-Partikel handelt. Dafür spricht, dass im EDX an der Position der Partikel klare Titan- und Sauerstoffsignale zu erkennen sind. Dass das Sauerstoffsignal eventuell vom Epoxidharz stammt, kann ausgeschlossen werden, da in einem EDX-Spektrum (Anhang: Abbildung A.1b)) von im Epoxidharz eingebettetem reinem nanoporösem Gold keine Sauerstoffkante sichtbar ist. Im EELS-Spektrum der TTIP-Probe liegt sowohl eine klare Titankante als auch eine schwache Sauerstoffkante vor. In EFTEM sind die Signale von Titan und Sauerstoff zu dem auch noch korreliert. Es stellt sich jedoch die Frage, ob es sich tatsächlich um TiO₂ handelt. Die Tatsache, dass sich die Abstände der größten in den Aufnahmen vorkommenden Netzebenen, den {101}-Netzebenen von Anatase zuordnen lassen, spricht dafür. Auch Raman-Messungen weisen auf das Vorhandensein von Anatase hin (Kapitel Stand der Forschung). Um die Struktur des TiO₂ auf den Ligamenten zu untersuchen, wurden TEM- und EFTEM-Aufnahmen verglichen. Auch wenn auf den Ligamenten viele Partikel liegen, so gibt es einige Stellen ohne Titan bzw. an denen der Titangehalt unter der Nachweisgrenze liegt. Dies zeigen die Aufnahmen in Abbildung 4.34. Denn es gibt Stellen, an denen weder im TEM-Modus bei hoher Vergrößerung noch in einer EFTEM Ti-Karte des selben Bereichs Titan nachweisbar ist. Allerdings kann das Vorhandensein einer z.B. 1 Monolagen dicken Titandioxidschicht nicht ausgeschlossen werden. Denn die EFTEM-Karten weisen ein gewisses Rauschen auf (Abbildung 4.35b)). Auch die Auflösung der tomographischen Rekonstruktion ist nicht hoch genug, um eine solche Schicht signifikant sichtbar zu machen.

4.7. Nanoporöses Gold beschichtet mit TiO₂ mittels Atomlagenabscheidung

Im Folgenden sind die Ergebnisse der elektronenmikroskopischen Untersuchung von nanoporösem Gold, welches mittels Atomlagenabscheidung (ALD) mit TiO₂ beschichtet wurde, dargestellt. Die Probe wurde nach der Beschichtung noch erhitzt, um die durch ALD entstandenen TiO₂-Schichten aufzubrechen. Es wurden TEM- und STEM-Aufnahmen gemacht, um die Struktur zu charakterisieren. Außerdem wurden EDX und EFTEM zur qualitativen Analyse der Elementverteilung in der Probe benutzt.

4.7.1. (Raster-)Transmissionselektronenmikroskopische Untersuchung

Die Struktur des nanoporösen Goldes der ALD-Probe ist vergleichbar mit der Struktur der TTIP-Probe. Abbildung 4.37a) zeigt eine TEM-Aufnahme von einem Ultramikrotomschnitt der ALD-Probe. Man kann die Goldligamente und das Epoxidharz erkennen. Es sind dünne Schichten auf dem Gold erkennbar, die bei höherer Vergrößerung noch deutlicher sichtbar werden (Abbildung 4.37c)). Aufgenommene EDX-Spektren (Abbildung 4.37b), 4.37d)) zeigen, dass die dünnen Schichten aus TiO_2 bestehen.

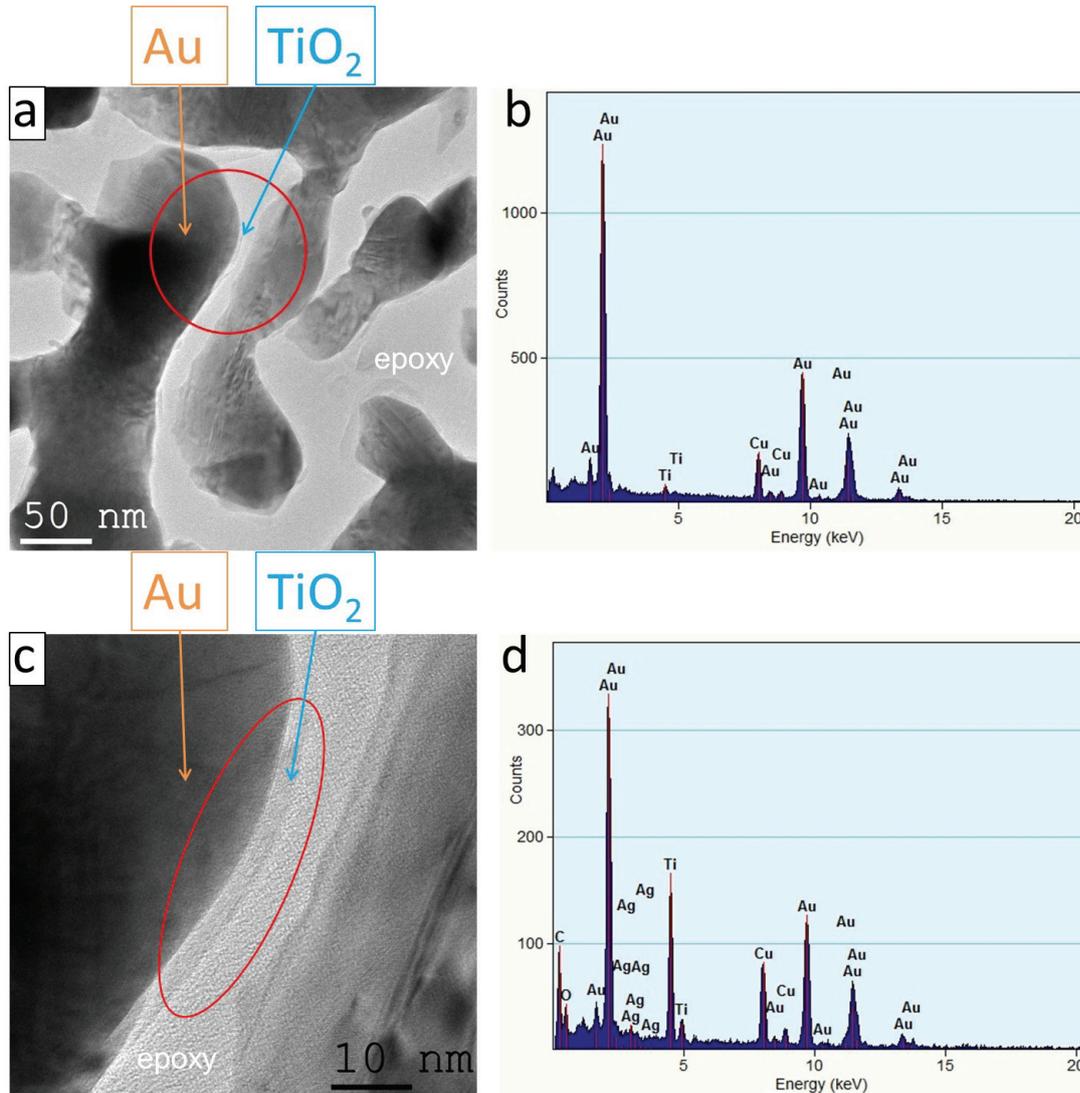


Abbildung 4.37.: a) TEM-Aufnahme. b) EDX-Spektrum aus dem rot markierten Bereich in a. c) TEM-Aufnahme bei höherer Vergrößerung. d) EDX-Spektrum aus dem rot markierten Bereich in c.

Abbildung 4.38a) zeigt eine HRTEM-Aufnahme einer dünnen TiO_2 -Schicht. Die Struk-

4. Untersuchung von nanoporösen Katalysatoren auf Gold/TiO₂-Basis

tur ist eindeutig kristallin. Das zeigt auch das Linienprofil in Abbildung 4.38b). Der Gitterabstand beträgt hier 0.26 nm und ist nicht eindeutig einer Phase zuzuordnen.

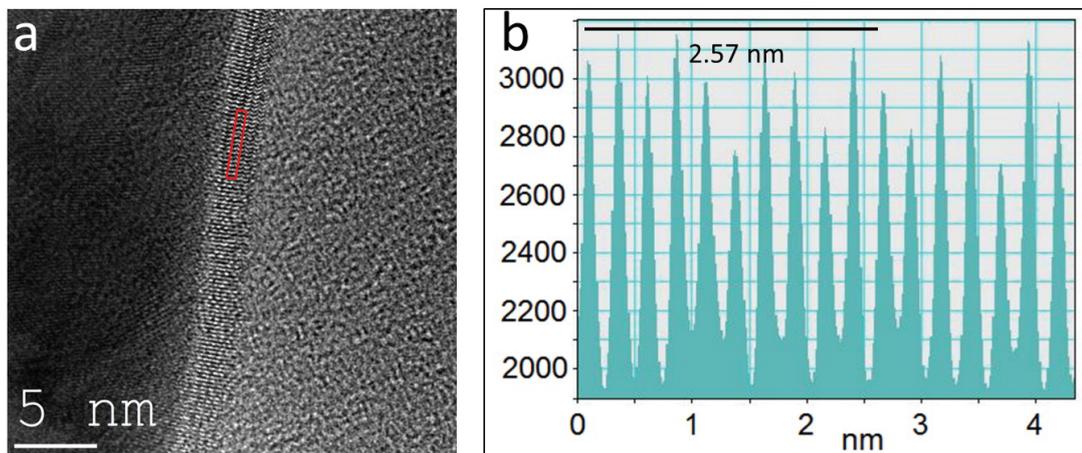


Abbildung 4.38.: a) HRTEM-Aufnahme einer TiO₂-Schicht. b) Linienprofil entlang des rot markierten Bereich in a. Der 10fache Netzebenenabstand beträgt 2.57 nm .

Abbildung 4.39a) und b) zeigen, dass das TiO₂ stellenweise auch in Form von Partikeln vorliegt. Die Größe der Partikel liegt bei etwa 5 nm . In den Abbildungen 4.40a)

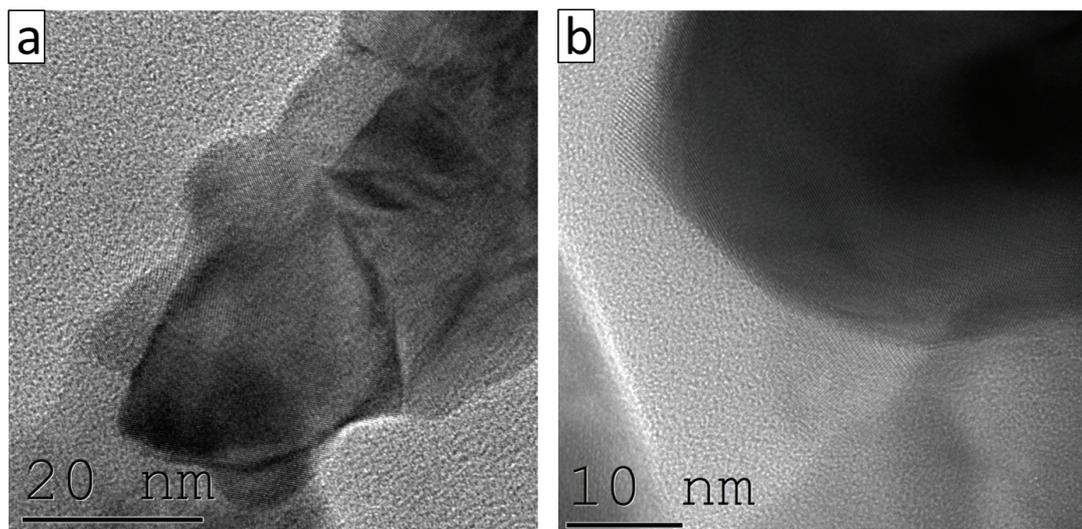


Abbildung 4.39.: a), b) TEM-Aufnahmen eines Partikels.

und 4.41a) sind die Partikel in höherer Vergrößerung zu sehen. Anhand des aus den Linienprofilen (Abbildungen 4.40b) und 4.41b)) bestimmten Netzebenenabstandes von $0.35\text{ nm} \pm 0.1\text{ nm}$ lässt sich, analog zum Vorgehen bei der TTIP Probe, eine Zuordnung zu den $\{101\}$ -Netzebenen von Anatase vornehmen.

4.7. Nanoporöses Gold beschichtet mit TiO_2 mittels Atomlagenabscheidung

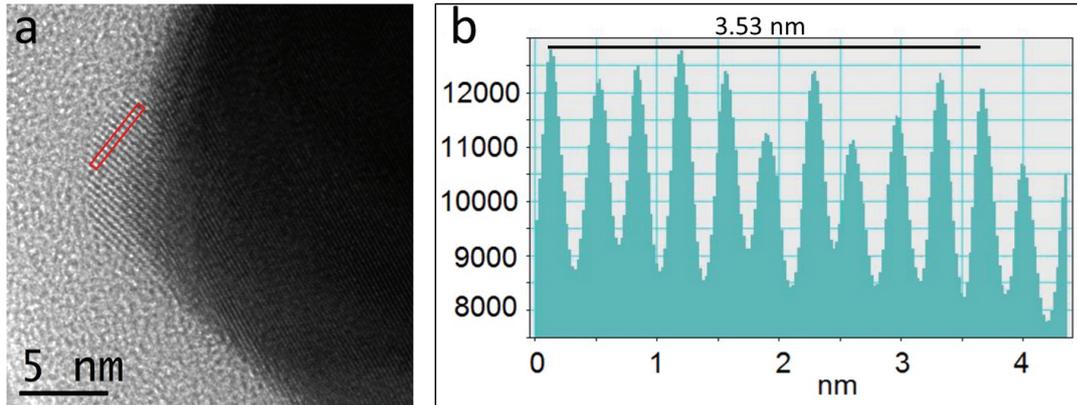


Abbildung 4.40.: a) TEM-Aufnahme bei höherer Vergrößerung. b) Linienprofil entlang des rot markierten Bereich in a. Der 10fache Netzebenenabstand beträgt 3.53 nm .

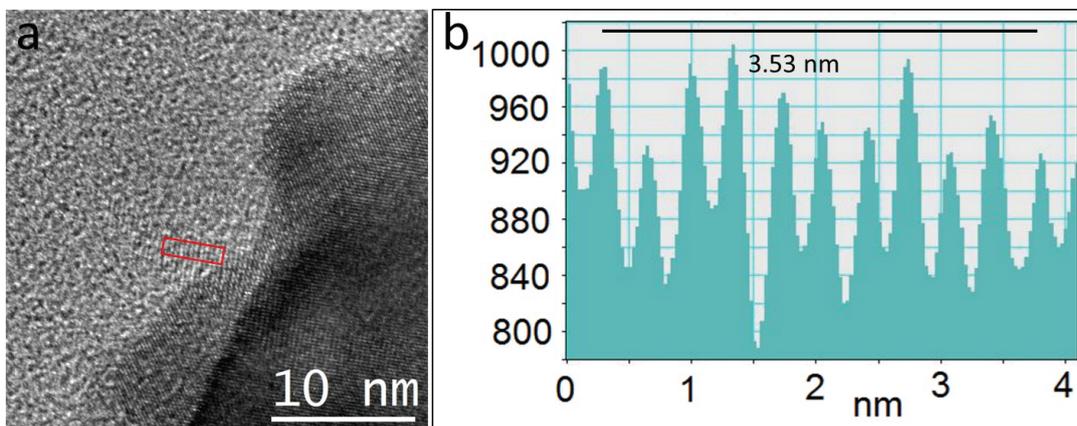


Abbildung 4.41.: a) TEM-Aufnahme bei höherer Vergrößerung. b) Linienprofil entlang des rot markierten Bereich in a. Der 10fache Netzebenenabstand beträgt 3.53 nm .

4.7.2. Untersuchung mit analytischer Transmissionselektronenmikroskopie

Abbildung 4.42a) zeigt eine TEM-Aufnahme der ALD-Probe. In Abbildung 4.42 b) ist eine EFTEM-Karte der Ti-Verteilung zu sehen. Das Titan liegt hauptsächlich in Form einer dünnen Schicht auf den Goldligamenten. Stellenweise ist die Schicht aufgebrochen, so dass auch Bereiche ohne Titan bzw. Bereiche mit titanhaltigen Partikeln vorhanden sind. Abbildung 4.42c) zeigt eine HRTEM-Aufnahme aus einem Bereich der den roten Markierungen in a) und b) entspricht. Die kleine Lücke, die innerhalb der roten Markierung auf der EFTEM Ti-Karte zu sehen ist, lässt sich auch im HRTEM-Bild erahnen.

4. Untersuchung von nanoporösen Katalysatoren auf Gold/TiO₂-Basis

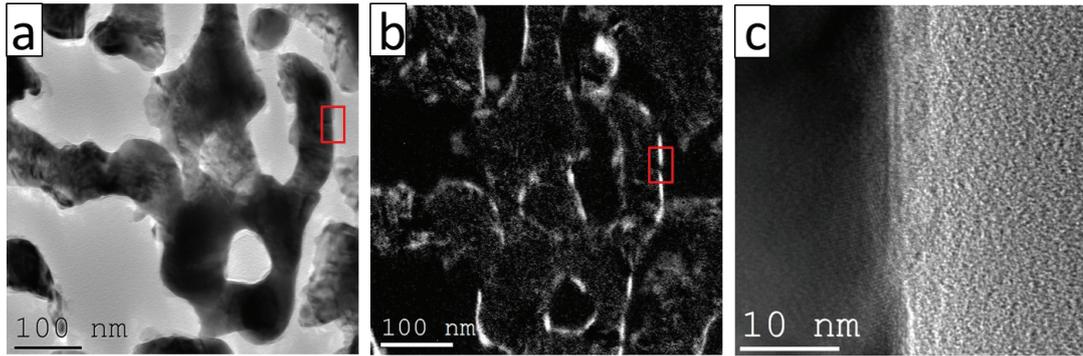


Abbildung 4.42.: a) TEM-Aufnahme b) EFTEM Ti-Karte aus dem selben Bereich (bis auf leichte Verschiebung) c) HRTEM-Aufnahme aus den in a und b rot markiertem Bereich.

4.7.3. Diskussion

Die Struktur der ALD-Probe unterscheidet sich von der TTIP-Probe vor allem in der Struktur des TiO₂. Aufgrund der Art der Präparation, die bei der ALD angewendet wird, liegt das TiO₂ direkt nach dem ALD-Prozess in Form einer Schicht vor. Durch das Erhitzen der Probe sollten die Schichten aufgebrochen werden, so dass es zur Bildung von TiO₂-Inseln auf den Goldligamenten kommt. Dies ist erstrebenswert, da die Katalyse vor allem an dem Interface zwischen Gold und TiO₂ stattfindet. Als Ergebnis der TEM-Untersuchung ist festzustellen, dass dies nur teilweise gelungen ist, da das TiO₂ größtenteils in Form einer Schicht vorliegt. An einigen Stellen gibt es allerdings Lücken in der Schichtstruktur. Teilweise sind auch TiO₂-Partikel zu finden, die wahrscheinlich in der Anatasephase vorliegen.

4.8. Diskussion der Ergebnisse im Zusammenhang und Vergleich der Strukturen

An dieser Stelle sollen nicht mehr die TEM-Ergebnisse als solches diskutiert werden, da dies bereits geschehen ist. Vielmehr soll ein kurzer Bezug zwischen dem Stand der Forschung und den TEM-Ergebnissen hergestellt werden. Insbesondere werden Zusammenhänge zwischen Katalysagemessungen und den TEM-Ergebnissen betrachtet.

Bei der Probe des nanoporösen Goldes, die mit dem Nanopuder präpariert wurde, konnten TiO₂-Partikel an der äußeren Oberfläche nachgewiesen werden. Im Inneren des Volumens waren keine TiO₂-Partikel vorzufinden. Bei der TTIP- und ALD-Probe konnte mittels TEM gezeigt werden, dass TiO₂ auch im Inneren des Volumens vorhanden ist. Die katalytische Aktivität war hier um mehr als eine Größenordnung größer als bei reinem nanoporösen Gold [18]. Diese Methoden stellen daher geeignete Verfahren zur Erhöhung der katalytischen Aktivität durch Zusatz von Titanoxiden dar. Dass die ALD Probe auch eine starke katalytische Aktivität zeigt, ist wohl auf das Aufbrechen der Schichten und eventuell das Vorhandensein von TiO₂-Partikeln in der Anatasephase zurückzuführen. Daher sind genügend Grenzflächen von Gold und Ti-

4.8. Diskussion der Ergebnisse im Zusammenhang und Vergleich der Strukturen

tandioxid vorhanden. Die Probe mit TiO_2 -Partikeln an der äußeren Oberfläche liegt von der katalytischen Aktivität über einer Probe reinem nanoporösen Goldes [54]. Dies liegt vermutlich daran, dass die TiO_2 -Partikel dem katalytischen Prozess an der äußeren Oberfläche dissoziierten Sauerstoff zu Verfügung stellen. Allerdings wurden die katalytischen Messungen bei der Probe unter etwas anderen Rahmenbedingungen durchgeführt, so dass die Aktivität nicht direkt mit den ALD/TTIP-Proben vergleichbar ist. Auch fällt die relative Erhöhung der katalytischen Aktivität im Vergleich zum reinen nanoporösen Gold bei der Probe mit TiO_2 -Partikeln an der äußeren Oberfläche geringer aus, als bei den ALD/TTIP-Proben. Das die relative Erhöhung der katalytischen Aktivität deutlich geringer ausfällt, erscheint plausibel angesichts dessen, dass bei der Probe im TEM keine Partikel im Inneren des Volumens nachgewiesen werden konnten.

5. Untersuchung von optoelektronischen Halbleiterstrukturen

5.1. Strukturelle Eigenschaften von MgS haltigen II-VI basierten Mikrokavitäten

5.1.1. Eigenschaften der untersuchten Probe

Zwei Proben (A und B) wurden mittels Molekularstrahlepitaxie (EPI 930 twin chamber system) von der AG Hommel hergestellt. Das Wachstum fand auf einem GaAs(001)-Substrat bei einer Temperatur von 700 °C statt. Dabei stellt die Probe A einen ersten Versuch dar. Probe B hingegen wurde mit optimierten Parametern (Temperatur, Verhältnis der II/VI-Materialien und Verspannungsmanagement) gewachsen. Zunächst wurde eine 200 nm dicke GaAs-Pufferschicht gewachsen. Anschließend wurde die Probe unter einem Ultrahochvakuum in die II-IV Kammer transferiert. Die Mikrokavität besteht aus einem unteren DBR und einem oberen DBR (Abbildung 5.1 zeigt einen schematischen Aufbau der Probe.). Dabei dient ZnMgSSe als Material mit hohem Brechungsindex. Ein MgS/CdZnSe-Übergitter mit kurzer Periodenlänge dient als Material mit niedrigem Brechungsindex [4]. Die 3λ -Kavität besteht aus ZnMgSSe mit 15 ZnSe-Quantentrögen. Die DBR in beiden Strukturen haben im Übergitter einen MgS-Anteil von mehr als 50%.

5.1.2. Elektronenmikroskopische Untersuchung

Mittels TEM soll eine detaillierte Analyse der Mikrokavität bezüglich Grenzflächenqualität und dem Vorhandensein von Defekten erfolgen. Eine geringe Defektdichte ist ausschlaggebend für die Qualität der Struktur. Eine gute Grenzflächenqualität ist wichtig für die Reflektivität der Spiegel.

Für die TEM-Untersuchung wurde Probe A mittels konventionellen Ätzens mit Ar^+ -Ionen präpariert. Daher nimmt die Probendicke zum Substrat hin stark zu, so dass die Probendicke in dem Bereich des unteren DBR bei mehreren hundert Nanometern liegen kann. Probe B wurde mittels FIB als Lamelle präpariert. Der dünnste Teil der Lamelle hat eine Dicke von etwa 20 nm bis 50 nm. Die Dicke der FIB-Probe nimmt allerdings zum Substrat hin langsamer zu, so dass hier im Bereich des unteren DBR eine Probendicke von etwa 150 nm bis 200 nm zu erwarten ist. Da aufgrund der hohen Ionenenergien in der FIB die Oberfläche amorph wird, wurde die Probe mit niedrigerenergetischen Ionen mit einer Energie von 400 eV nachgeätzt. Abbildung 5.2 zeigt Hellfeldaufnahmen der Proben A (a)) und B (b)). In Hellfeldaufnahmen werden die Defekte in der Probe sichtbar. In Probe A sind viele V-förmige Defekte vorhanden. Die Anzahl der Defekte im unteren DBR ist geringer als im oberen DBR. Dies kann jedoch auch an der höheren Probendicke im Bereich des unteren DBR liegen, was zu

5. Untersuchung von optoelektronischen Halbleiterstrukturen

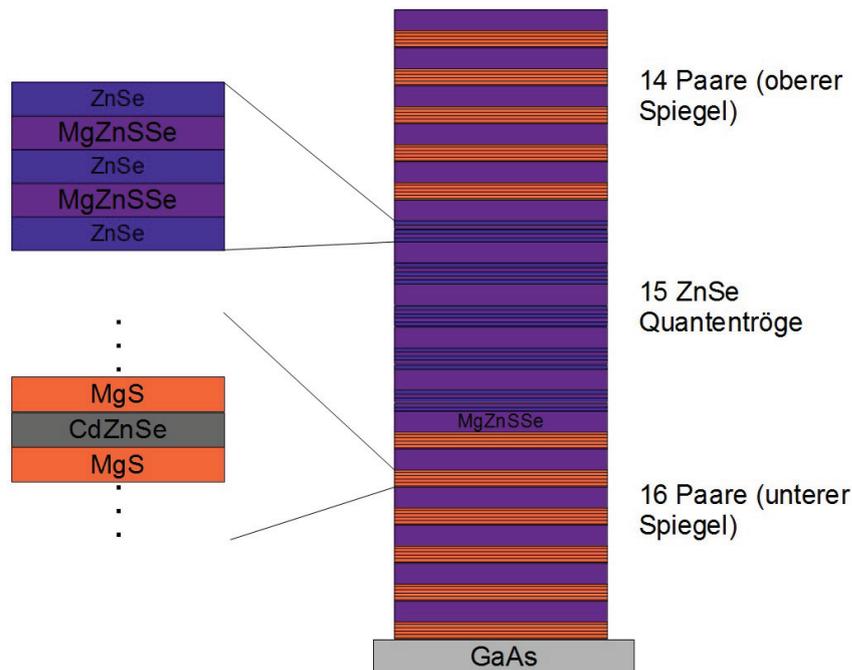


Abbildung 5.1.: Schematischer Aufbau der Proben A und B. Ein Paar besteht aus einem Übergitter (orange) und einer MgZnSSe-Schicht (violett).

mehr sichtbaren Defekten in der Projektion führt. In der Hellfeldaufnahme von Probe B sind keine Defekte zu erkennen. Im Dunkelfeldbild der Probe A (Abbildung 5.3a)) ist die V-förmige Struktur der Defekte ebenfalls zu erkennen. Besonders deutlich wird die Degradierung der Probe im Bereich mit Defekten, dabei nimmt die Degradierung zur Oberfläche hin zu. Abbildung 5.3b) zeigt eine HRTEM-Aufnahme der Grenzfläche zwischen dem Übergitter und der MgZnSSe-Schicht von Probe A. Man erkennt zwei sich kreuzende Stapelfehler. Der Winkel zwischen ihnen beträgt $70.5^\circ \pm 0.5^\circ$. Zudem ist zu sehen, wie ein Stapelfehler aufgrund einer Teilversetzung abknickt. Dies unterstreicht die Zunahme der Degradierung zur Oberfläche hin. Diese Resultate stimmen gut mit Berichten von Bocchi et al. [5] zum Wachstum von metastabilen MgS in Zinkblendestruktur überein. Abbildung 5.4a) zeigt ein HRTEM-Aufnahme der Grenzfläche zwischen dem Übergitter und der MgZnSSe-Schicht von Probe B. Aus den innerhalb der Quadrate liegenden Bereichen wurde jeweils die mittlere Gitterkonstante in Wachstumsrichtung bestimmt. Dies erfolgte mittels Fouriertransformation des markierten Bereichs und anschließender Bestimmung des absoluten Wertes des reziproken Gittervektors (und Zurückrechnung auf den Gitterabstand). Die gemessenen Werte des (001)-Gittervektors liegen in beiden Bereichen bei $a = 0.56 \text{ nm} \pm 0.01 \text{ nm}$. Die Übergitterreflexe sind in der Fouriertransformation des Übergitters (Abbildung 5.4c)) aufgrund der niedrigen Auflösung nicht zu erkennen. Der absolute Fehler enthält be-

5.1. Strukturelle Eigenschaften von MgS haltigen II-VI basierten Mikrokapititäten

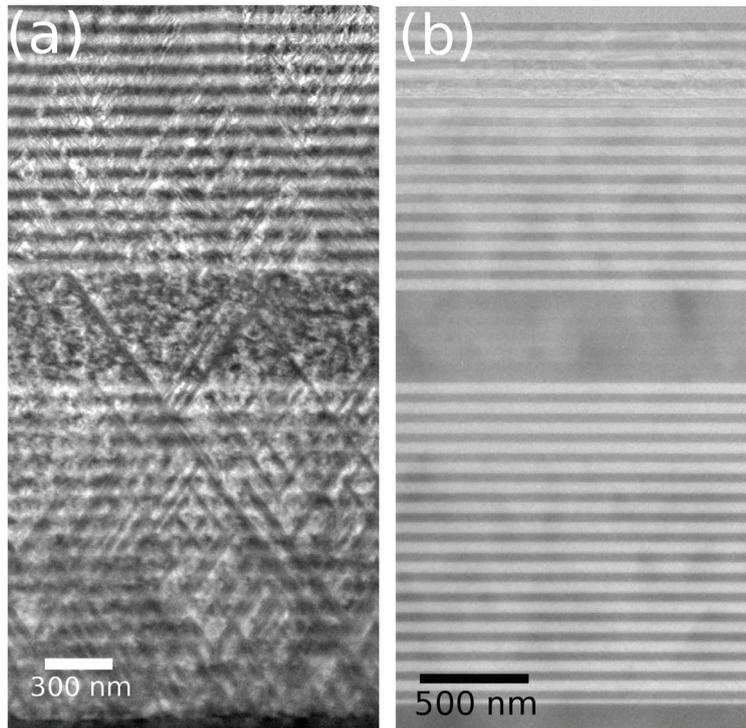


Abbildung 5.2.: a) Hellfeldaufnahme von Probe A. Es sind viele V-förmige Defekte zu erkennen, die sich durch die gesamte Struktur ziehen. b) Hellfeldaufnahme von Probe B. Es sind keine Defekte zu erkennen.

reits den systematischen Fehler der Vergrößerungskalibrierung. Daher kann man annehmen, dass der zufällige Fehler zwischen beiden Aufnahmen kleiner ist als 0.01 nm . Daher kann man von einem gitterangepassten Wachstum (im Rahmen des Fehlers) ausgehen. Abbildung 5.5a) zeigt ein STEM-Übersichtsbild der Struktur von Probe B. Das Substrat, der untere DBR, die Kavität und der obere DBR sind klar zu erkennen. Entgegengesetzt zum Hellfeldmodus erscheinen im STEM-Modus die Übergitter dunkel und die quaternären Schichten hell. Abbildung 5.5b) zeigt die Kavität in höherer Vergrößerung. Die ZnSe-Schichten erscheinen heller als die quaternären Schichten. Der Kontrast im STEM-Modus hängt (indirekt) stark von der Ordnungszahl Z ab. Dies ist vorteilhaft bei der Aufnahme des Übergitters (Abbildung 5.5c)), so dass die einzelnen Übergitterschichten deutlich zu erkennen sind. Es wurden Linescans in Wachstumsrichtung durchgeführt, um die Homogenität der Schichten zu untersuchen. Das Ergebnis der Bestimmung der Schichtdicken des unteren DBR (aus Abbildung 5.5a)) ist in Abbildung 5.6 gezeigt. Das Wachstum der ersten fünf Schichten ist mit Hilfe von in-situ-Reflektometrie manuell kalibriert. Danach wird eine automatisierte Wachstumsprozedur durchgeführt. Die Schichtdicke der einzelnen Schichten variiert senkrecht zur Wachstumsrichtung um weniger als 1 nm . D.h. das Wachstum der Schichten ist sehr gleichmäßig erfolgt. Eine ähnliche Bestimmung der Schichtdicke der aktiven ZnSe-

5. Untersuchung von optoelektronischen Halbleiterstrukturen

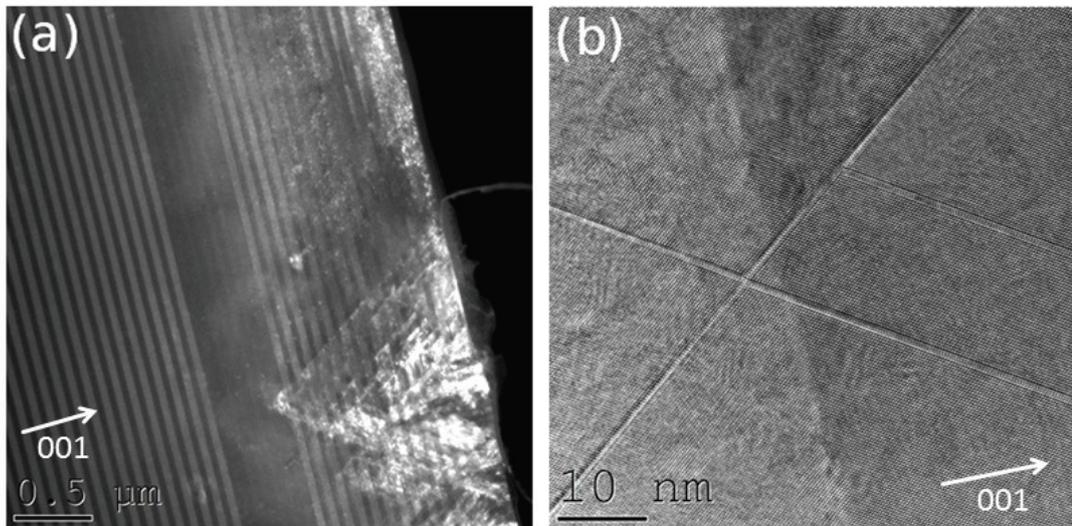


Abbildung 5.3.: a) Dunkelfeldaufnahme von Probe A. Die Struktur ist zur Oberfläche hin stark degradiert. b) HRTEM-Aufnahme, in der ein V-förmiger Defekt zu sehen ist. Die Stapelfehler wandern entlang der (111) Gleitebenen bei einem typischen Winkel von $70.5^\circ \pm 0.5^\circ$ [5]

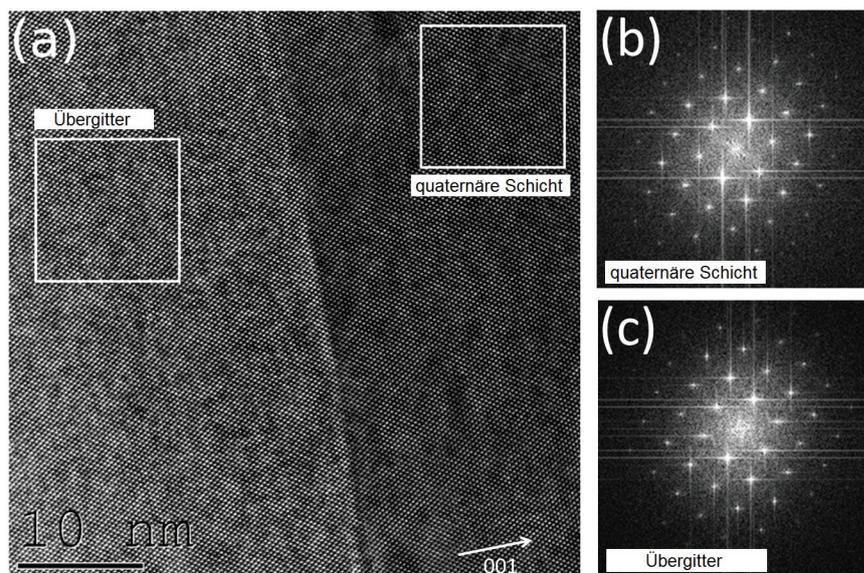


Abbildung 5.4.: a) HRTEM-Aufnahme der Grenzfläche zwischen Übergitter und ZnMgSSe-Schicht der Probe B. b) Fouriertransformation der quaternären Schicht. c) Fouriertransformation des Übergitters. Die aus den Fouriertransformationen bestimmten Gitterabstände in Wachstumsrichtung sind für b und c identisch.

Schichten führt zu einem Wert von: $6.6 \text{ nm} \pm 0.4 \text{ nm}$. Daher wurde auch hier eine gute Qualität der Grenzflächen erreicht.

5.1. Strukturelle Eigenschaften von MgS haltigen II-VI basierten Mikrokapitaten

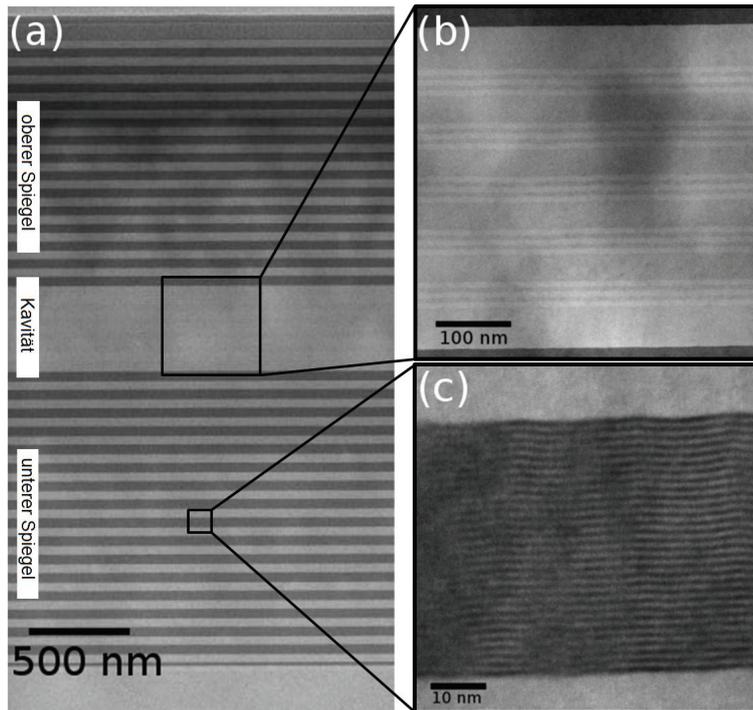


Abbildung 5.5.: a) STEM-Übersichtsbild der optimierten Mikrokapitate (Probe B). b) Vergrößerte Darstellung der Kavität. c) Vergrößerte Darstellung des Übergitters.

5.1.3. Vergleich mit XRD-Messungen

Sowohl Probe A als auch Probe B wurden von S. Klemmt [3] mittels HRXRD untersucht. Abbildung 5.7 zeigt $\omega/2\theta$ scans des symmetrischen Reflexes (004). Bei Probe A liegt sowohl bei dem Übergitter als auch bei der quaternären Schicht eine Gitterfehlanpassung von 0.64% vor. Im Gegensatz dazu ist bei Probe B das Gitter perfekt auf das GaAs Substrat angepasst. Die leicht erhohnte Intensität von Probe B nah am GaAs Substrat und bei kleinen Winkeln wird von den 15 ZnSe Schichten in der Kavität verursacht.

5.1.4. Diskussion

Es konnte gezeigt werden, dass es möglich ist, MgS-basierte Mikrokapitaten in sehr guter Qualität herzustellen (Probe B). Sowohl im TEM-Modus als auch im XRD zeigte Probe B (im Unterschied zu Probe A) eine sehr gute Gitteranpassung an das GaAs Substrat. Außerdem war in den TEM-Aufnahmen zu sehen, dass die Entstehung von Defekten bei Probe B weitgehend unterdrückt war. Daher kann man folgern, dass man bei Wahl der richtigen Wachstumsparameter Schichtstrukturen mit einer guten Grenzflächenqualität und gleichmäßiger Schichtdicke herstellen kann, sofern es gelingt, die Entstehung von Defekten und damit das Kristallisieren der MgS-haltigen Schichten in der Kochsalzstruktur (statt Zinkblendestruktur) zu verhindern. Essentiell hierfür ist eine gute Gitteranpassung an die Gitterkonstante des Substrats sowie eine hohe

5. Untersuchung von optoelektronischen Halbleiterstrukturen

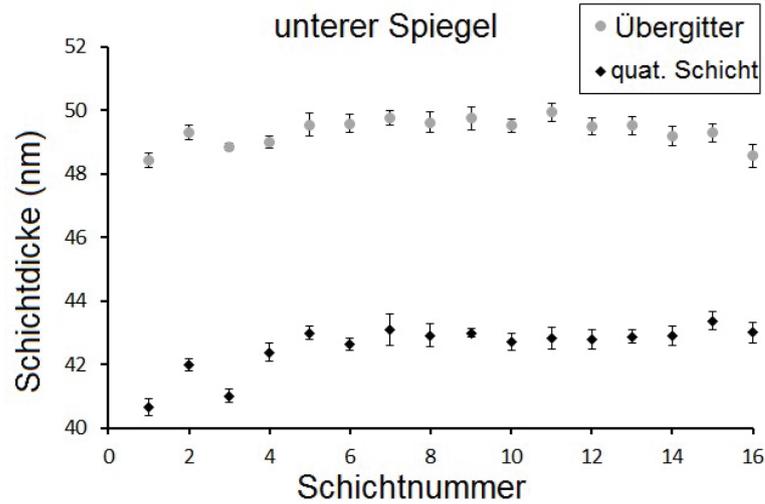


Abbildung 5.6.: Die Fehlerbalken geben die Variation der Schichtdicken des Übergitters und der quaternären ZnMgSSe-Schicht im unteren DBR von Probe B senkrecht zur Wachstumsrichtung an. Die Bestimmung erfolgte mit Hilfe von Linienprofilen aus nebeneinander liegenden Linescans in Wachstumsrichtung. (Die Auswertung der Schichtdicken wurde von Gang Qian im Rahmen seiner Masterarbeit durchgeführt, die von mir betreut wurde.)

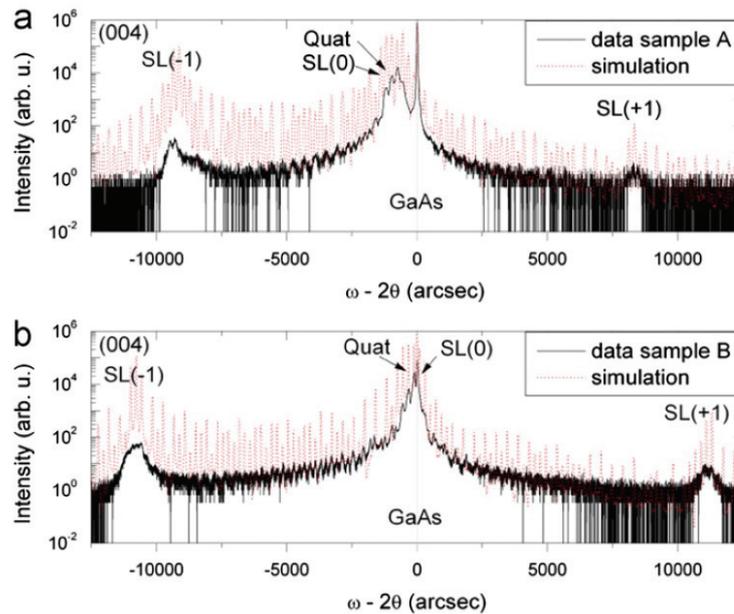


Abbildung 5.7.: a) $\omega/2\theta$ scan von Probe A. Sowohl das Übergitter als auch die quaternäre Schicht sind kompressiv verspannt. b) $\omega/2\theta$ scan von Probe B. Probe B ist gitterangepasst zum GaAs Substrat Quelle: [3]

Wachstumstemperatur.

5.2. STEM Simulation von InP-basierten Halbleiterstrukturen

5.2.1. Durchführung der Simulationen

Im Folgenden sollen die für die Simulation verwendeten Parameter im Detail diskutiert werden. Es wurden die atomaren Streuamplituden von Weickenmeier et al. [64] verwendet. Die simulierte Einheitszelle hatte eine Auflösung von 20 mal 20 Scanpunkten. Da bei der Frozen lattice Näherung auch Intensität außerhalb des Detektorbereichs im k -Raum zu erwarten ist, muss die Pixel pro Einheitszelle Zahl doppelt so hoch gewählt werden, wie bei Verwendung der Näherung absorptiven Potentials, damit der k -Raum ausreichend groß ist und die Intensität außerhalb des Detektors nicht auf diesen zurückgefaltet wird. In diesem Fall wurden 184 mal 256 Pixel pro Einheitszelle gewählt. Damit die Strahlverbreiterung innerhalb der Probe berücksichtigt wird, darf die Superzelle nicht nur aus einer Einheitszelle bestehen. Es hat sich gezeigt, dass 9 mal 9 Einheitszellen pro Superzelle eine sinnvolle Wahl ist, da sich die Wellenfunktion in der Objektaustrittsebene bei den simulierten Dicken nicht über diesen Bereich hinaus verbreitert. Als Konstante für die sphärische Abberation wurde entsprechend den Mikroskopdaten des Titan 80/300 von FEI $C_s = 1.2\text{ mm}$ angenommen. Der Radius der C2 Kondensorblende wurde so gewählt, dass ein Konvergenzwinkel von 9.0 mrad erreicht wurde. Als Defokus wurde die Scherzerbedingung $z = -4.86 \cdot 10^{-8}\text{ m}$ gewählt. Außerdem lag das vom HAADF-Detektor ausgewertete Kreissegment zwischen den Radien 33 mrad und 200 mrad , damit Bragg-gebeugte Elektronen den Detektor nicht erreichen, sondern hauptsächlich thermisch diffus gestreute Elektronen. Die inhomogene Sensitivität des Detektors wurde berücksichtigt. Es wurden effektiv acht Konfigurationen verwendet, da als periodische Randbedingungen $[x, y, z] = [2, 2, 2]$ gewählt wurde. Die verwendeten Kristallparameter waren: Raumgruppe 216, die Gitterkonstante von InP $a = 0.587\text{ nm}$. Die Winkel zwischen den Basisvektoren sind wegen der Zinkblende-Struktur des InP alle 90° . Als Basis für das Indiumuntergitter wurde $[0,0,0]$ und als Basis für das Phosphoruntergitter die Basis $[0.25,0.25,0.25]$ verwendet. Das Gitter wurde für die 110-Zonenachse simuliert. Das Besetzungsverhältnis der Atomplätze der zwei unterschiedlichen Atomarten war wegen des reinen InP 1 : 1. Die zu den Atomen zugehörigen Debye-Waller-Werte waren für Indium 0.8093 \AA^2 und für Phosphor 0.7101 \AA^2 [65]. Abbildung 5.8 zeigt das Ergebnis der Simulation: Die Abhängigkeit der normierten STEM-Intensität von der Probendicke.

5.2.2. Validation der Simulationen

Da in dieser Arbeit das erste Mal STEMsim-Simulationen von InP basierten Strukturen für STEM durchgeführt werden, muss überprüft werden, inwiefern der durch Vergleich der STEM Intensität mit Simulationen erhaltene Dickewert mit der experimentell per SEM direkt gemessenen Dicke übereinstimmt. Abbildung 5.9a) zeigt die Seitenansicht einer FIB LIFT-OUT-Lamelle. Diese wurde erstellt, indem statt des üblichen Halbrings ein Viertelring verwendet wurde, so dass mit dem SEM die Lamellenseite betrachtet werden konnte. Da die Dicke im STEM-Bild nur im reinem

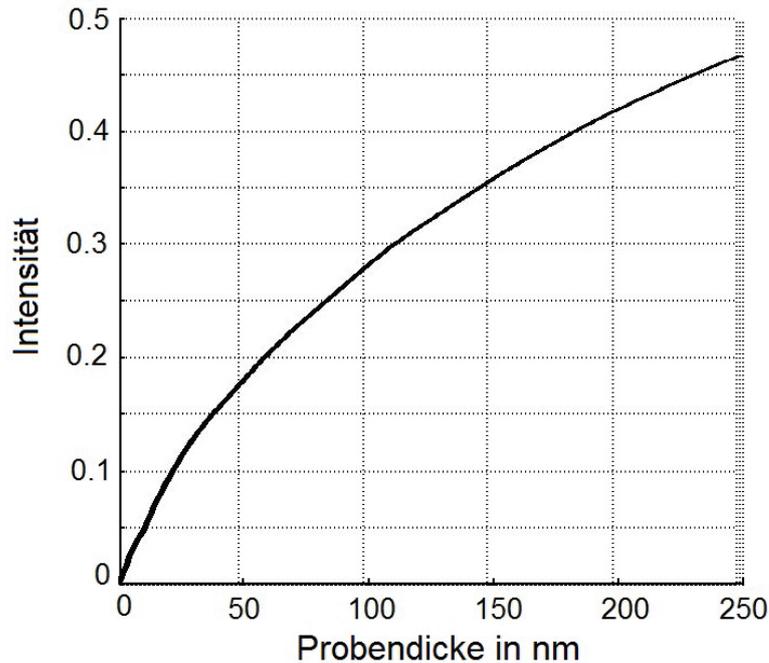


Abbildung 5.8.: Abhängigkeit der normierten STEM-Intensität von der Probendicke bei InP (110-Zonenachse).

InP-Bereich gemessen werden kann, beginnt die Messung im SEM-Bild auch erst am Ende der Platinablagerung (oranger Pfeil). Abbildung 5.9b) zeigt eine STEM-Aufnahme einer FIB-Lamelle. Der gelbe Pfeil zeigt die Projektionsrichtung von der SEM-Aunfahme. Die rote Linie (innerhalb des grünen Bereichs) markiert die Richtung eines Linescans am Rand der Lamelle. Innerhalb des grün markierten Bereichs wurde die Intensität senkrecht zur Richtung des Linescans gemittelt. Der Linescan beginnt am Ende der Platinablagerung (oranger Pfeil). Aus dem Linescan wurde mithilfe der aus Abbildung 5.8 bekannten Intensitäts-Dicke-Abhängigkeit ein Dickenverlauf der Probe erstellt (Abbildung 5.10: Durchgezogene Linie). Da die SEM-Vergrößerungseichung ungenauer ist als die der STEM-Messung, muss die SEM-Skala noch geeicht werden. Aus bereits durchgeführten Messungen [66] ist bekannt, dass die SEM-Skala um den Faktor $2.28/2.18 \approx 1.05$ kleiner ist. Daher müssen die in Abbildung 5.9a) mit dem SEM gemessenen Abstände mit diesem Faktor multipliziert werden. Die mittels SEM gemessenen Dickenwerte sind im Vergleich zur STEM-Dickenmessung in Abbildung 5.10 dargestellt. Der Fehler von 25nm entsteht in der SEM Messung durch den grauen Bereich am Rand der Lamelle, wodurch sich die Kante nicht so scharf bestimmen lässt. Für die Messung der Abstände wurde der graue Randbereich mit einbezogen. Daher ist anzunehmen, dass der Fehler der SEM-Messung zu einem gewissen Teil systematisch ist und die Abstände in Wirklichkeit bis zu 25nm kleiner sind als die gemessenen Abstände. Abbildung 5.11a) zeigt eine STEM-Aufnahme der Lamelle. Die rote Markierung zeigt den Bereich aus dem die HRSTEM-Aufnahme in Abbildung 5.11b)

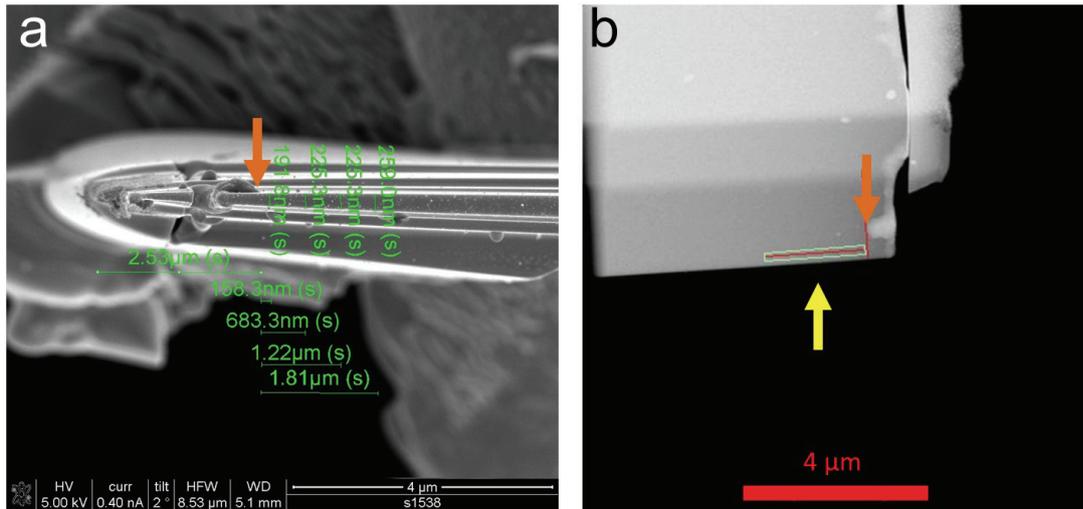


Abbildung 5.9.: a) SEM-Aufnahme des Querschnitts der FIB-Lamelle. Es wurde in verschiedenen Abständen von der Platinablagerung die Dicke der Lamelle gemessen. b) Intensitätslinescan in der STEM-Aufnahme der Probe. Beginn des Linescans ist die Platinablagerung, die auch in a) zu sehen ist.

stammt. Man kann erkennen, dass die Probe korrekt orientiert und fokussiert ist und die Qualität des Kristalls gut ist.

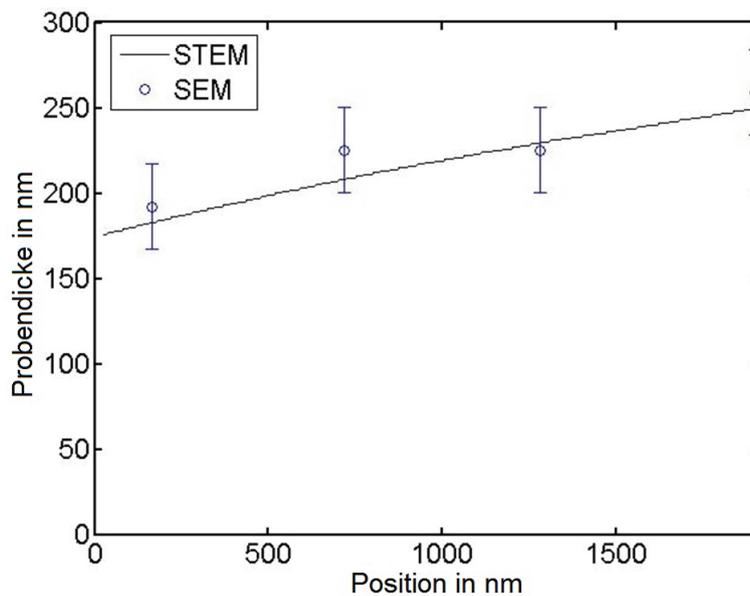


Abbildung 5.10.: Vergleich zwischen SEM- und STEM-Dickenmessung

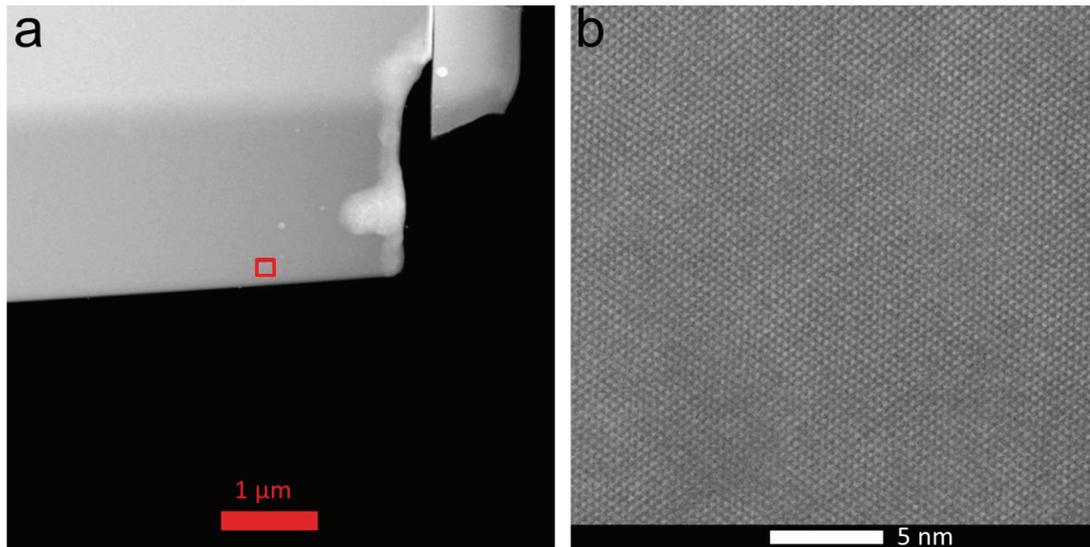


Abbildung 5.11.: a) STEM-Aufnahme der Lamelle. b) STEM-Aufnahme mit Hochauflösung aus dem rot markierten Bereich in a.

5.2.3. Diskussion

Es konnte gezeigt werden, dass im Rahmen des Fehlers der SEM-Messung die Dickenmessung mittels SEM und die STEM-Dickenmessung übereinstimmen. Daher kann die Methode, mittels Vergleich von normierten STEM-Intensitäten mit Intensitäts-Dicke-Tabellen, die Dicke der Lamelle zu bestimmen, für das Material InP angewendet werden. Dies kann als Basis für weitere Bemühungen genutzt werden, InP-basierte Halbleiterstrukturen quantitativ zu untersuchen. In der SEM-Aufnahme (Abbildung 5.9a) ist zu sehen, dass die Lamelle teilweise beschädigt ist. Im oberen Bereich der Lamelle befindet sich eine Schicht, welche InAs enthält. Diese Schicht ist anfälliger für das Ätzen und ist daher weggeätzt. Teilweise wurde auch Platin während des Ätzens redeponiert. Um eine korrekte Messung zu gewährleisten, wurde für ein intakter Bereich für den STEM-Intensitätslinescan ausgewählt. Per Hochauflösung wurde überprüft, dass der Bereich unbeschädigt ist. Eine solche hochauflösende Aufnahme ist als Beispiel in Abbildung 5.11b) zu sehen.

6. Zusammenfassung und Ausblick

Im vierten Kapitel dieser Arbeit wurden nanoporöse Katalysatoren auf Gold/TiO₂-Basis untersucht. Dabei wurde zunächst ermittelt, welche Art der Probenpräparation am besten geeignet ist. Dazu wurden die Präparationsmethoden: Focused ion beam, konventionelles Ätzen mit Ar⁺-Ionen und Ultramikrotomie getestet. Von den drei getesteten Methoden stellt die Ultramikrotom-Präparation das am besten geeignete Verfahren dar. Bei der FIB-Präparation kam es zu einer Kontamination mit Platin, die hinderlich ist. Bei der konventionellen Präparation des im Epoxidharz eingebetteten nanoporösen Goldes kam es zu Redeposition von abgetragenen Gold. Bei der Ultramikrotom-Präparation stellten nur der stellenweise dicke Kohlenstofffilm sowie die Möglichkeit, dass Partikel von der Oberfläche in das Harz wandern können, ein Problem dar. Die Struktur des Goldes ist bei der Ultramikrotompräparation jedoch, durch die Einbettung ins Epoxidharz, geschützt.

Als Nächstes war es wichtig, die Parameter für die tomographische Rekonstruktion zu optimieren, um die Qualität der Rekonstruktion zu verbessern. Dabei stellte sich heraus, dass der Wahl der Kameralänge eine wichtige Bedeutung zukommt. Bei der rein qualitativen Rekonstruktion der Struktur von ternären Proben (Gold, TiO₂, Epoxidharz) mit sehr kleinen TiO₂-Partikeln (1 – 10 nm-Größenordnung) empfiehlt es sich, eine hohe Kameralänge (z.B. 378 mm) zu wählen. Bei Strukturen auf größeren Skalen (10 – 100 nm-Größenordnung) ist die Wahl einer kleinen Kameralänge von 77 mm am sinnvollsten. Im Bereich 5 – 20 nm kann es eventuell sinnvoll sein, einen Wert zwischen 77 mm und 378 mm zu verwenden. Außerdem wurde der Effekt der Wahl der Anzahl der SIRT-Iterationen und der Einfluss der Transformation der Intensitäten auf die Auflösung untersucht. Die Wahl der Anzahl der SIRT-Iterationen beeinflusst die Auflösung und damit die Qualität der Rekonstruktion. Es wurde gezeigt, dass bei den vorliegenden binären Proben die Auflösung bei 20 SIRT-Iterationen höher ist als bei 10 SIRT-Iterationen. Allerdings nimmt die Sichtbarkeit von kleinen TiO₂-Partikeln bei 20 SIRT-Iterationen ab, so dass hier eine Wahl von 10 SIRT-Iterationen sinnvoll ist. Durch eine Transformation der Intensitäten konnte ebenfalls eine Verbesserung der Auflösung erreicht werden. Außerdem ist das Bildsignal in den Projektionen nach der Transformation nicht mehr die STEM-Intensität, sondern Absorptionsparameter mal Probendicke (μt). Daher kann man in der Rekonstruktion in den einzelnen Bereichen der Probe den Absorptionsparameter μ messen. Dies kann als Grundlage für eine Quantifizierung genutzt werden.

Um zunächst das Materialsystem Gold/TiO₂, insbesondere die Grenzfläche, in vereinfachter Form zu untersuchen, wurden Goldpartikel mit einem mittleren Durchmesser von 25 nm auf einen TiO₂-Einkristall aufgetragen. Es wurden sowohl eine Goldpartikel/TiO₂-Einkristall Probe ohne vorherige Entfernung der Ligandenhülle als auch eine entsprechende Probe, bei der durch Erhitzen in einer Wasserstoffatmosphäre

6. Zusammenfassung und Ausblick

die Hülle entfernt wurde, untersucht. Dabei wurden Hinweise darauf gefunden, dass bei der nicht erhitzten Probe noch eine Ligandenhülle vorhanden ist, welche eine atomare Bindung zwischen dem Gold und dem TiO_2 verhindert. Bei der erhitzten Probe hingegen schien die Ligandenhülle verschwunden zu sein und teilweise eine atomare Bindung zwischen Gold und TiO_2 vorhanden zu sein.

Der ersten Probe aus nanoporösem Gold wurden TiO_2 -Partikel mit einer Größe von weniger als 100 nm hinzugefügt. Es wurden die äußere als auch die innere Oberfläche auf das Vorhandensein von TiO_2 untersucht. Dabei konnte gezeigt werden, dass an der äußeren Oberfläche des nanoporösen Goldes TiO_2 -Partikel mit einer Größe zwischen 30 nm und 100 nm vorliegen. An der inneren Oberfläche waren TiO_2 -Partikel weder erkennbar noch analytisch nachweisbar. Vermutlich sind die Partikel zu groß, um in die Porenstruktur einzudringen. In den TEM-Aufnahmen der nanoporösen Struktur ist zu erkennen, dass die Goldligamente etwa eine Dicke von 40 nm haben.

Die nächste Probe bestand aus nanoporösem Gold, welches durch Flüssigimpregnierung mit Titanisopropoxid mit TiO_2 beschichtet wurde. Das beschichtete Gold wurde mit einer Temperaturrampe von $6^\circ\text{C}/\text{min}$ auf eine Temperatur von 400°C erhitzt. Bei dieser Temperatur wurde es 60 min lang aktiviert. Es waren grundsätzlich zwei verschiedene Bereiche porösen Goldes in der Probe vorzufinden. Erstens: Bereiche, in denen nur die dünnen, etwa 40 nm , dicken Ligamente liegen. Zweitens: Bereiche, in denen dickere Ligamente (100 nm oder mehr) vorkommen. Mittels EFTEM konnte gezeigt werden, dass in den Regionen mit dickeren Ligamenten, nur sehr wenig TiO_2 -Partikel vorhanden sind. Im Bereich der dünnen Ligamente waren die TiO_2 -Partikel gleichmäßig in der Probe verteilt und hatten eine Größe von etwa 5 nm . Dies stützt die Annahme, dass das Titandioxid auch bei höheren Temperaturen die Golddiffusion behindert und damit die nanoporöse Struktur stabilisiert. Es konnte gezeigt werden, dass die TiO_2 -Partikel in der Anatasephase vorliegen. Außerdem besteht zwischen dem Gold und dem TiO_2 eine kristalline Grenzfläche, d.h. es liegt eine atomare Bindung zwischen dem Gold und den TiO_2 -Partikeln vor. Die dreidimensionale Struktur der Probe wurde rekonstruiert. Es zeigte sich, dass sowohl TiO_2 -Partikel auf den Goldligamenten als auch im Epoxidharz zwischen den Ligamenten liegen. Ob eine sehr dünne Schicht aus TiO_2 die Probe überzieht, konnte weder mittels analytischer TEM noch mittels Tomographie festgestellt werden.

Die letzte untersuchte nanoporöse Goldprobe war mittels ALD mit TiO_2 beschichtet. Die Probe wurde nach der Beschichtung noch erhitzt, um die durch ALD entstandenen TiO_2 -Schichten aufzubrechen. HRTEM-Aufnahmen und EDX-Messungen zeigten, dass die Goldligamente in der Probe größtenteils mit einer Schicht aus kristallinem TiO_2 überzogen sind. Es sind jedoch auch Lücken in der Schichtstruktur vorhanden. Dies wurde aus dem Vergleich von konventionellen TEM-Aufnahmen und EFTEM-Aufnahmen ersichtlich. Teilweise sind auch TiO_2 -Partikel zu finden, die wahrscheinlich in der Anatasephase vorliegen, da sich die im HRTEM gemessenen Gitterabstände den $\{101\}$ -Netzebenen von Anatase zuordnen ließen.

Im fünften Kapitel dieser Arbeit wurden optoelektronische Halbleiterstrukturen untersucht. Im ersten Teil ging es um die Struktur von MgS-basierten Mikrokavitäten. Es

gab zwei Proben: A und B, die mittels Molekularstrahlepitaxie gewachsen wurden. Probe A zeigte eine hohe Zahl an V-förmigen Defekten. In HRTEM-Aufnahmen von Probe A waren zwei sich kreuzende Stapelfehler zu erkennen. Der Winkel zwischen den Stapelfehlern beträgt $70.5^\circ \pm 0.5^\circ$. Die Defekte führten zu einer Degradierung der Probe zur Oberfläche hin. Es konnte gezeigt werden, dass durch Optimierung der Wachstumsparameter in Probe B die Defekte vermieden werden konnten. Aus HRTEM-Messungen ging hervor, dass Probe B gitterangepasst an das GaAs-Substrat gewachsen ist. Dies wurde auch durch XRD-Messungen bestätigt. Messungen der Schichtdicken des DBR zeigten außerdem, dass die Qualität der Grenzflächen zwischen den DBR-Schichten sehr gut ist und die Schichten eine gleichmäßige Dicke haben.

Im zweiten Teil des fünften Kapitels ging es um die STEM Simulation von InP-basierten Halbleiterstrukturen. Es wurde für das Material InP eine Intensitäts-Dicke-Tabelle für die $\langle 110 \rangle$ -Zonenachse simuliert, die mit experimentell gemessenen normierten Intensitäten verglichen werden kann, um die Dicke der Probe zu ermitteln. Dass die Simulationen korrekt sind, wurde folgendermaßen verifiziert: Aus einer STEM-Aufnahme wurde der Verlauf der Probendicke am seitlichen Rand der untersuchten Lamelle bestimmt. Anschließend wurde direkt mittels SEM an mehreren Stellen die Probendicke in der seitlichen Projektion gemessen. Dabei stimmten beide Messungen im Rahmen eines Fehlers von 25 nm überein. Allerdings war davon auszugehen, dass ein großer Teil dieses Fehlers einem systematischen Fehler bei der SEM-Messung zu Grunde lag. Daher ist davon auszugehen, dass die STEM-Messung der Probendicke durchaus genauer ist als der Fehlerbereich.

Ausblick Im Kapitel quantitative Tomographie wurde für 30 nm dicke Goldkristalle für verschiedene Kippwinkel der Absorptionsparameter μ bestimmt. Bei der verwendeten Kameralänge von 196 mm zeigte sich eine deutliche Variation von μ mit dem Kippwinkel. Für eine sinnvolle quantitative Anwendung muss μ als konstanter Materialparameter natürlich unabhängig vom Kippwinkel sein. Hier könnten in Zukunft Simulationen mit 77 mm Kameralänge durchgeführt werden, um Fehler durch Beugungs-kontrast zu minimieren. Sollte bei 77 mm Kameralänge μ annähernd unabhängig vom Kippwinkel sein, könnte man die Simulationen z.B. durch einen Vergleich einer Dickenmessung mittels STEM und der Probendicke, die sich aus der tomographischen Rekonstruktion ergibt, validieren. Analog könnte man auch bei den InP-basierten Halbleitern vorgehen, damit man in der Lage ist, mittels Tomographie μ zu messen. Simuliert und validiert man den Parameter μ auch für InAs- und InPAs-Kristalle, könnte man dreidimensionale Konzentrationskarten von InPAs/InP-Halbleiterstrukturen erstellen. Ein anderer Punkt ist, dass für die durchgeführten tomographischen Messungen nur ein Probenhalter zur Verfügung stand, der einen Winkelbereich von $\pm 70^\circ$ abdeckt. Um das Problem der Missing Wedge zu beheben, könnten die Messungen an einem Mikroskop mit einem 360° Halter durchgeführt werden.

Literaturverzeichnis

- [1] V. Zielasek, B. Jürgens, C. Schulza, J. Biener, M. M. Biener, A. V. Hamza, M. Bäumer, Goldkatalysatoren: Nanoporöse Gold- Schwämme, *Angewandte Chemie* **118** (2006) 8421–8425.
- [2] K. J. Vahala, Optical microcavities, *Nature* **424** (2003) 839–846.
- [3] S. Klembt, K. Frank, G. Qian, T. Klein, A. Rosenauer, D. Hommel, C. Kruse, On the structural properties of MgS-rich II-VI-based microcavities, *Journal of Crystal Growth* **378** (2013) 270–273.
- [4] S. Klembt, H. Dartsch, M. Anastasescu, M. Gartner, C. Kruse, High-reflectivity II-VI based distributed Bragg reflectors for the blue-violett spectral range, *Applied Physics Letters* **99** (2011) 151101.
- [5] C. Bocchi, A. Catellani, F. Germini, L. Nasi, Metastable zinc-blende MgS structure: Combined experimental and theoretical study, *PHYSICAL REVIEW B* **79** (2009) 235310.
- [6] M. Durandurdu, New transformation mechanism for a zinc-blende to rocksalt phase transformation in MgS, *J. Phys.: Condens. Matter* **21** (2009) 452204.
- [7] D. L. Sales, M. Varela, S. J. Pennycook, P. L. Galindo, L. Gonz´alez, Y. Gonz´alez, D. Fuster, S. I. Molina, Morphological evolution of InAs/InP quantum wires through aberration-corrected scanning transmission electron microscopy, *Nanotechnology* **21** (2010) 325706.
- [8] S. Kadkhodazadeh, High resolution STEM of quantum dots and quantum wires, *Micron* **44** (2013) 75–92.
- [9] A. Wittstock, A. Wichmann, M. Bäumer, Nanoporous Gold as a Platform for a Building Block Catalyst, *ACS Catalysis* **2** (2012) 2199–2215.
- [10] The World Council of Gold; About Gold; http://www.gold.org/about_gold/,
- [11] M. E. Straumanis, Neubestimmung der Gitterparameter, Dichten und thermischen Ausdehnungskoeffizienten von Silber und Gold, und Vollkommenheit der Struktur, *Monatshefte für Chemie* **102** (1971) 1377–1386.
- [12] U. Diebold, The surface science of titanium dioxide, *Surface Science* **48** (2003) 53–229.
- [13] J. Jacimovic, C. Vaju, R. Gaal, A. Magrez, H. Berger, L. Forro, High-Pressure Study of Anatase TiO₂, *Materials* **3** (2010) 1509–1514.
- [14] W. H. Baur, Über die Verfeinerung der Kristallstrukturbestimmung einiger Vertreter des Rutiltyps: TiO₂, SnO₂, GeO₂ und MgF₂, *Acta Cryst.* **9** (1956) 515–520.
- [15] J. K. Burdett, T. Hughbanks, G. J. Miller, J. W. R. Jr., J. V. Smith, Structural-Electronic Relationships in Inorganic Solids: Powder Neutron Diffraction Studies of the Rutile and Anatase Polymorphs of Titanium Dioxide at 15 and 295 K, *J. Am. Chem. Soc.* **109** (1987) 3639–3646.
- [16] W. H. Baur, Atomabstände und Bindungswinkel im Brookit, TiO₂, *Acta Cr* **14** (1961) 214–216.

- [17] S. Röhe, K. Frank, A. Schaefer, A. Wittstock, V. Zielasek, A. Rosenauer, M. Bäumer, CO oxidation on nanoporous gold: A combined TPD and XPS study of active catalysts, *Surface Science* **609** (2013) 106–112.
- [18] A. Wichmann, A. Wittstock, K. Frank, M. M. Biener, B. Neumann, L. Mädler, J. Biener, A. Rosenauer, M. Bäumer, Maximizing Activity and Stability by Turning Gold Catalysis Upside Down: Oxide Particles on Nanoporous Gold, *ChemCatChem* **5** (2013) 2037–2043.
- [19] L. V. Moskaleva, S. Röhe, A. Wittstock, V. Zielasek, T. Klüner, K. M. Neyman, M. Bäumer, Silver residues as a possible key to a remarkable oxidative catalytic activity of nanoporous gold, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **13** (2011) 4529–4539.
- [20] C. E. Mortimer, U. Müller, *Chemie*, Georg Thieme Verlag (2003) .
- [21] S. Einfeldt, J. Falta, J. Gutowski, D. Hommel, P. Ryder, A. Hilke, S. Holtermann, *Höhere Festkörperphysik*, Universität Bremen (2007) .
- [22] C. Kruse, H. Lohmeyer, K. Sebald, J. Wiersig, J. Gutowski, F. Jahnke, D. Hommel, Green Laser emission from monolithic II–VI-based pillar microcavities near room temperature., *Applied Physics Letters* **92** (2008) 031101.
- [23] V. I. Kozlovski, P. A. Trubenko, Y. V. Korostelin, V. V. Roddatis, ZnMgSe/ZnCdSe-Based Distributed Bragg Mirrors Grown by Molecular-Beam Epitaxy on ZnSe Substrates, *Semiconductors* **34** (2000) 1186–1192.
- [24] W. Pacuski, C. Kruse, S. Figge, D. Hommel, High-reflectivity broadband distributed Bragg reflector lattice matched to ZnTe, arXiv:0903.5492v1[cond-mat.mtrl-sci] (2009) .
- [25] S. Cronenberger, Y. Viale, O. Cregut, B. H. M. Gallart, P. Gilliot, Elektron-hole relaxation trough optical-phonon emission in CdTe/ZnTe quantum dots, *Applied Surface Science* **247** (2005) 556–560.
- [26] E. Hering, R. Martin, *Photonik: Grundlagen, Technologie und Anwendung*, Springer (2005) .
- [27] W. Demtröder, *Experimentalphysik 3*, Springer.
- [28] P. Ryder, *Kristallographie*, Universität Bremen (1991) .
- [29] A. Rosenauer, *Habilitationsschrift*, Universität Karlsruhe (2001) .
- [30] M. de Graef, *Introduction into Conventional Transmission Electron Microscopy*, Cambridge University Press (2003) .
- [31] A. Rosenauer, M. Schowalter, J. T. Titantah, D. Lamoen, An emissionpotential multisllice approximation to simulate thermal diffuse scattering in high-resolution transmission electron microscopy, *Ultramicroscopy* **108** (2008) 1504–1513.
- [32] P. Midgley, M. Weyland, 3D electron microscopy in the physical sciences: the development of Z-contrast and EFTEM tomography, *Ultramicroscopy* **96** (2003) 413–431.
- [33] A. J. Koster, R. Grimm, D. Typke, R. Hegerl, A. Stoschek, J. Walz, W. Baumeister, Perspectives of Molecular and Cellular Electron Tomography, *J. Struct. Biol.* **120** (1997) 276–308.
- [34] P. W. Hawkes, The electron microscope as a structure projector, in: *Electron Tomography: Threedimensional Imaging with the Transmission Electron*, Plenum Press, New York, London (1992) .

- [35] J. Radon, Über die Bestimmung von Funktionen durch ihre Integralwerte längs gewisser Mannigfaltigkeiten, Ber. Verh. K. Sachs. Ges. Wiss. Leipzig, Math.-Phys. Kl. **69** (1917) 262–277.
- [36] A. C. Kak, M. Slaney, Principles of Computerized Tomographic Imaging, The Institute of Electrical and Electronics Engineers, New York (1988) .
- [37] R. A. Crowther, D. J. DeRosier, A. Klug, The reconstruction of a three-dimensional structure from projections and its application to electron microscopy, Proc. Roy. Soc. Lond. A. **317** (1970) 319–340.
- [38] W. Hoppe, R. Langer, G. Knesch, C. Poppe, Protein-Kristallstrukturanalyse mit Elektronenstrahlen, Naturwissenschaften **55** (1968) 333–336.
- [39] G. T. Herman, The Fundamentals of Computerised Tomography. Image Reconstruction from Projections, Academic Press, New York (1980) .
- [40] P. F. C. Gilbert, The Reconstruction of a Three-Dimensional Structure from Projections and Its Application to Electron Microscopy. II. Direct Methods, Proc. Roy. Soc. Lond. B. **182** (1972) 89–102.
- [41] J. C. Russ, The Image Processing Handbook, 3rd Edition, IEEE Press, Piscataway (2000) .
- [42] R. Gordon, R. Bender, G. T. Herman, Algebraic Reconstruction Techniques (ART) for Three-dimensional Electron Microscopy and X-ray Photography, J. theor. Biol. **29** (1970) 471–481.
- [43] P. Gilbert, Iterative Methods for the Three-dimensional Reconstruction of an Object from Projections, J. theor. Biol. **36** (1972) 105–117.
- [44] H. H. Mezerji, W. VandenBroek, S. Bals, A practical method to determine the effective resolution in incoherent experimental electron tomography, Ultramicroscopy **111** (2011) 330–336.
- [45] L. Reimer, Energie-Filtering Transmission Electron Microscopy, Springer (1995) .
- [46] P. Tiemeijer, Titan condenser manual, (2005) .
- [47] P. E. Champness, G. Cliff, G. W. Lorimer, Quantitative analytical electron microscopy of metals and minerals, Ultramicroscopy **8** (1982) 121–132.
- [48] O. Scherzer, Über einige Fehler von Elektronenlinsen, Zeitschrift für Physik **101** (1936) 593–603.
- [49] C. Kübel, A. Voigt, R. Schoenmakers, M. Otten, D. Su, T.-C. Lee, A. Carlsson, J. Bradley, Recent Advances in Electron Tomography: TEM and HAADF-STEM Tomography for Materials Science and Semiconductor Applications, Microsc. Microanal. **11** (2005) 378–400.
- [50] C. Kübel, A. Voigt, *Xplore 3D - STEM Tomography* FEI Company.
- [51] FEI Company Application Laboratory, FEI Eindhoven *Tecnai Tomography*.
- [52] Konrad-Zuse-Zentrum für Informationstechnik Berlin (ZIB) Berlin, Germany *Amira 4.1* (2005) .
- [53] T. Tanabe, Specimen preparation of porous Au for transmission electron microscopy using cryo ion-milling, Journal of Electron Microscopy **60(1)** (2011) 35–37.

- [54] A. Wittstock, A. Wichmann, J. Biener, M. Bäumer, Nanoporous gold: a new gold catalyst with tunable properties, *Faraday Discussions* (2011) , DOI: 10.1039/c1fd00022e.
- [55] M. Giarola, A. Sanson, F. Monti, G. Mariotto, Vibrational dynamics of anatase TiO₂: Polarized Raman spectroscopy and ab initio calculations, *PHYSICAL REVIEW B* **81** (2010) 174305.
- [56] A. Wichmann, Private Communication.,.
- [57] W. van den Broek, A. Rosenauer, B. Goris, G. T. Martinez, S. Bals, S. van Aert, D. Van Dyck, Correction of non-linear thickness effects in HAADF STEM electron tomography, *Ultramicroscopy* **116** (2012) 8–12.
- [58] W. van den Broek, Private Communication.,.
- [59] M. Weyland, *Two and three dimensional nanoscale analysis: new techniques and applications* Dissertation University of Cambridge (2001) .
- [60] J. Biener, A. Wittstock, M. M. Biener, T. Nowitzki, A. V. Hamza, M. Baeumer, Effect of Surface Chemistry on the Stability of Gold Nanostructures, *Langmuir* **26** (2010) 13736–13740.
- [61] P. Wen, Z. Tao, Y. Ishikawa, H. Itoh, Q. Feng, Dye-sensitized solar cells based on anatase TiO₂ nanocrystals exposing a specific lattice plane on the surface, *Applied Physics Letters* **97** (2010) 131906.
- [62] J. W. EDINGTON, *ELECTRON DIFFRACTION IN THE ELECTRON MICROSCOPE*, Philips Technical Library (1975) .
- [63] P. Villars, L. D. Calvert, *Pearson’s Handbook of Crystallographic Data for Intermetallic Phases*, AMERICAN SOCIETY FOR METALS (1985) .
- [64] A. Weickenmeier, H. Kohl, Computation of absorptive form factors for high-energy electron diffraction, *Acta Crystallographica Section A* **47** (1991) 590–597.
- [65] M. Schowalter, A. Rosenauer, J. T. Titantah, D. Lamoen, Computation and parametrization of the temperature dependence of Debye-Waller factors for group IV, III-V and II-VI semiconductors., *Acta Crystallographica Section A* **65** (2009) 5–17.
- [66] K. Frank, *Untersuchung von ZnTe-basierten optoelektronischen Heterostrukturen mittels Transmissionselektronenmikroskopie*. Diplomarbeit Universität Bremen (2010) .

A. Anhang

A.1. EDX-Spektrum von purem nanoporösen Gold eingebettet in Epoxidharz

Abbildung A.1b) zeigt das EDX-Spektrum, welches aus dem Bereich stammt, der in Abbildung A.1a) gezeigt ist. Wie man erkennen kann, hat das Epoxidharz kein Sauerstoffsignal.

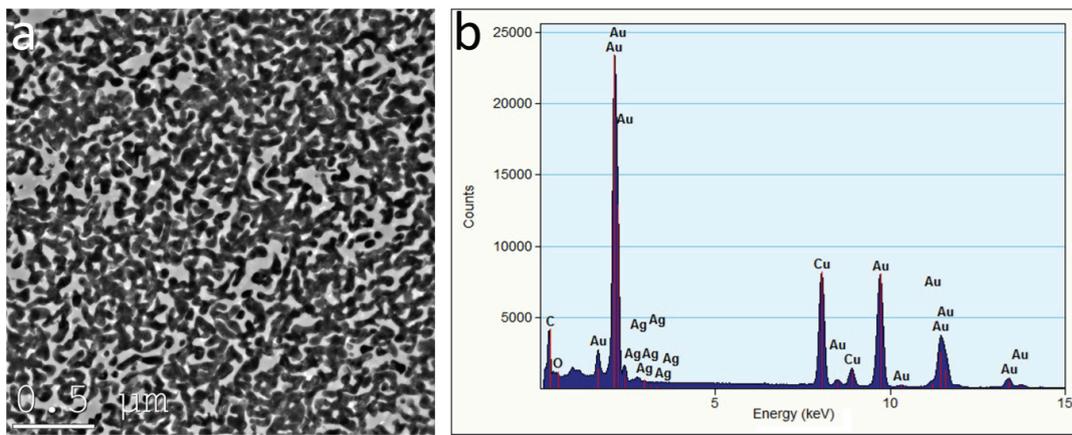


Abbildung A.1.: a) TEM-Aufnahme des in Epoxidharz eingebetteten nanoporösen Goldes b) EDX-Spektrum aus dem in a) gezeigten Bereich.

Veröffentlichungen

Veröffentlichungen zum Thema der Promotion

Andre Wichmann, Arne Wittstock, Kristian Frank, Monika M. Biener, Björn Neumann, Lutz Mädler, Jürgen Biener, Andreas Rosenauer, Marcus Bäumer. Maximizing Activity and Stability by Turning Gold Catalysis Upside Down: Oxide Particles on Nanoporous Gold. *ChemCatChem* 5 (2013) 2037–2043. (Impact: 5.044)

Sarah Röhe, Kristian Frank, Andreas Schaefer, Arne Wittstock, Volkmar Zielasek, Andreas Rosenauer, Marcus Bäumer. CO oxidation on nanoporous gold: A combined TPD and XPS study of active catalysts. *Surface Science* 609 (2013) 106–112. (Impact: 1.870)

Sebastian Klembt*, Kristian Frank*, Gang Qian, Thorsten Klein, Andreas Rosenauer, Detlef Hommel, Carsten Kruse. On the structural properties of MgS-rich II–VI-based microcavities. *Journal of Crystal Growth* 378 (2013) 270–273. (Impact: 1.693)

Kristian Frank, Andre Wichmann, Arne Wittstock, Marcus Bäumer, Lutz Mädler, Andreas Rosenauer. Investigation of a Nanoporous Gold / TiO₂ Catalyst by Electron Microscopy and Tomography. *MRS Fall Meeting* (2012). MRSF12-1504-V08-07.R1.

*) beide Autoren haben in gleichen Teilen zu der Veröffentlichung beigetragen.

Sonstige Veröffentlichungen

R. R. Juluri, A. Rath, A. Ghosh, A. Bhukta, R. Sathyavathi, D. Narayana Rao, Knut Müller, Marco Schowalter, Kristian Frank, Tim Grieb, Florian Krause, A. Rosenauer, P. V. Satyam. Coherently Embedded Ag Nanostructures in Si: 3D Imaging and their application to SERS. *SCIENTIFIC REPORTS* (2014). DOI: 10.1038/srep04633. (Impact: 2.927)

Andreas Schneider, Kathrin Sebald, Apurba Dev, Kristian Frank, Andreas Rosenauer, Tobias Voss. Towards optical hyperdoping of binary oxide semiconductors. *JOURNAL OF APPLIED PHYSICS* 113 (2013) 143512. (Impact: 3.515)

Fabian Meder, Julia Wehling, Artur Fink, Beate Piel, Kaibo Li, Kristian Frank, Andreas Rosenauer, Laura Treccani, Susan Koeppen, Andreas Dotzauer, Kurosch Rezwan.

A. Anhang

The role of surface functionalization of colloidal alumina particles on their controlled interactions with viruses. *Biomaterials* 34 (2013) 4203-4213. (Impact: 8.312)

Dongchao Hou, Apurba Dev, Kristian Frank, Andreas Rosenauer, Tobias Voss. Oxygen - Controlled Photoconductivity in ZnO Nanowires Functionalized with Colloidal CdSe Quantum Dots. *J. Phys. Chem. C* 116 (2012) 19604-19610. (Impact: 4.835)

Carsten Kruse, Wojciech Pacuski, Tomasz Jakubczyk, Jakub Kobak, Jan A Gaj, Kristian Frank, Marco Schowalter, Andreas Rosenauer, Matthias Florian, Frank Jahnke, Detlef Hommel. Monolithic ZnTe-based pillar microcavities containing CdTe quantum dots. *Nanotechnology* 22 (2011) 285204. (Impact: 3.672)

M. Schowalter, M. Tewes, K. Frank, R. Imlau, A. Rosenauer, H. S. Lee, A. Rastelli, O.G. Schmidt, M. Tavast, T. Leinonen, M. Guina. Investigation of Diffusion in AlAs/GaAs Distributed Bragg Reflectors Using HAADF STEM Imaging. *Journal of Physics: Conference Series* 326 (2011) 012035.

J. Kobak, W. Pacuski, T. Jakubczyk, T. Kazimierczuk, A. Golnik, K. Frank, A. Rosenauer, C. Kruse, D. Hommel and J.A. Gaj. Optical Properties of CdTe QDs Formed Using Zn Induced Reorganization. *ACTA PHYSICA POLONICA A* 119 (2011) 627-629. (Impact: 0.53)

Beiträge zu Konferenzen

Als Erstautor

Kristian Frank, Andreas Rosenauer, Andre Wichmann, Arne Wittstock, Lutz Mädler, Marcus Bäumer. STEM – tomography of nanoporous gold. Microscopy Conference MC 2011, Kiel. Poster.

Kristian Frank, Andre Wichmann, Arne Wittstock, Marcus Bäumer, Lutz Mädler, Andreas Rosenauer. Transmission electron microscopy investigation of a gold / TiO₂ catalyst. DPG conference 2012, Berlin. Poster.

Kristian Frank, Andre Wichmann, Arne Wittstock, Marcus Bäumer, Lutz Mädler, Andreas Rosenauer. Investigation of a Nanoporous Gold / TiO₂ Catalyst by Electron Microscopy and Tomography. 2012 MRS Fall Meeting, Boston, USA. Vortrag.

Als Koautor

Andre Wichmann, Arne Wittstock, Lutz Mädler, Kristian Frank, Monika M. Biener, Jürgen Biener, Björn Neumann, Andreas Rosenauer, Marcus Bäumer. Maximizing Activity and Stability by Inverting Gold Catalysis: Oxide Particles on Nanoporous Gold. 23rd North American Catalysis Meeting 2013, Louisville, KY, USA.

Andre Wichmann, Arne Wittstock, Kristian Frank, Monika M. Biener, Björn Neumann, Jürgen Biener, Andreas Rosenauer, Marcus Bäumer. Catalysts with superior tunable catalytic properties: Nanoporous gold as a platform for a catalytic building-block design. Bunsentagung 2012, Leipzig.

Sebastian Klemmt, Moritz Seyfried, Stephanie Bley, Kristian Frank, Kathrin Sebald, Jürgen Gutowski, Andreas Rosenauer, Detlef Hommel, and Carsten Kruse. Blue monolithic vertical-cavity surface emitter lasing at 443 nm. International Conference on the Physics of Semiconductors 2012, Zürich, Schweiz.

Andre Wichmann, Arne Wittstock, Lutz Mädler, Kristian Frank, Andreas Rosenauer, Marcus Bäumer. Design of heterogeneous Catalysts within a Toolbox Approach: Functionalization of nanoporous Gold. Bunsentagung 2011, Berlin.

Danksagung

Als erstes möchte ich mich bei Prof. Dr. Andreas Rosenauer dafür bedanken, dass ich meine Doktorarbeit in seiner Arbeitsgruppe machen durfte. Darüber hinaus konnte ich mich immer an ihn wenden, wenn ich Fragen hatte. Außerdem danke ich ihm, dass ich auf der DPG - Tagung in Berlin, der MC in Kiel und der MRS Tagung in Boston meine Ergebnisse vorstellen durfte.

Prof. Dr. Jens Falta danke ich für die Erstellung des Zweitgutachtens zur Dissertation. Prof. Dr. Marcus Bäumer danke ich dafür, dass er Tandem-Betreuer war. Dr. Andre Wichmann danke ich für die sehr gute kooperative Zusammenarbeit im Rahmen des func band Projektes. Dr. Sebastian Klembt und Gang Qian danke ich für die Zusammenarbeit an der MgS-Probe.

Dr. Marco Schowalter möchte dafür danken, dass er sich immer Zeit genommen mir bei Problemen Anregungen zu geben. Dr. Katharina Gries möchte ich dafür danken, dass sie mich in die Ultramikrotomie eingeführt hat. Dr. Tim Grieb möchte ich für die nette Atmosphäre im Büro danken und für viele hilfreiche Diskussionen. Dr. Wouter van den Broek danke ich für seine Anregungen zum Thema quantitative Tomographie.

Außerdem danke ich allen anderen Mitgliedern der Arbeitsgruppe, insbesondere der Stammebelegschaft: Andreas, Marco, Tim, Knut, Thorsten, Florian und Oliver, für die nette Atmosphäre.

Des Weiteren möchte ich Edyta Piskorska-Hommel für die Organisation der func band Treffen danken, sowie Andre Wichmann, Huanjun Zhang, Malte Fandrich, Svea Sauer und Torsten Wilkens für den hilfreichen Austausch und die nette Atmosphäre während der func band Treffen.

Zuletzt möchte ich auch meinen Eltern für ihre Unterstützung während der Promotion und darüber hinaus in allen Lebenslagen danken.