

Charakterisierung des Inversionsgrades  
von Mg–Al-Spinellen  
anhand der kantennahen Feinstrukturen  
in Elektronen-Energieverlustspektren

Klaus van Benthem

Diplomarbeit im Fach Physik  
Physikalisches Institut der  
Westfälischen Wilhelms-Universität Münster

Oktober 1998

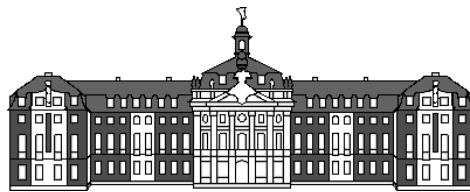








Charakterisierung des Inversionsgrades  
von Mg–Al-Spinellen  
anhand der kantennahen Feinstrukturen  
in Elektronen-Energieverlustspektren



Klaus van Benthem  
Diplomarbeit im Fach Physik  
Physikalisches Institut der  
Westfälischen Wilhelms-Universität Münster  
Oktober 1998

Die Natur kennt das große Geheimnis und lächelt.

Victor Hugo

## **Kurz-Zusammenfassung**

Die kantennahen Feinstrukturen (ELNES) in Elektronen-Energieverlustspektren (EELS) enthalten Informationen über Bindungszustände, Elektronenkonfigurationen und Koordinationen der Atome des untersuchten Festkörpers. In dieser Arbeit werden für Mg-Al-Spinelle die K-Kanten von Sauerstoff, Magnesium und Aluminium für unterschiedliche Koordinationen mit Hilfe eines Vielfachstreuansatzes berechnet und mit experimentellen Spektren verglichen. Bezieht man die experimentellen Randbedingungen wie Energieauflösung und -dispersion in die Simulationsrechnungen ein, so kann der Inversionsgrad der untersuchten Spinellstruktur bestimmt werden.

Teilergebnisse dieser Arbeit wurden auf dem “14th International Congress on Electron Microscopy“ vom 31. 8. bis 4. 9. 1998 in Cancun, Mexico als Vortrag präsentiert und sind in den “Proceedings of ICEM-14“ veröffentlicht [BENT98].

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Spinellstruktur</b>	<b>3</b>
2.1	Inversion der Spinellstruktur . . . . .	4
2.2	Literaturübersicht und Problemstellung . . . . .	8
<b>3</b>	<b>Elektronen-Energieverlustspektroskopie</b>	<b>11</b>
3.1	Streutheorie . . . . .	13
3.2	Theorie der kantennahen Feinstrukturen . . . . .	15
<b>4</b>	<b>ELNES-Simulationsrechnungen</b>	<b>18</b>
4.1	Clusterberechnungen . . . . .	19
4.1.1	Atomare Wellenfunktionen . . . . .	24
4.1.2	Atomares Matrixelement und Streuphasen . . . . .	25
4.1.3	Mehrfachstreuung . . . . .	27
<b>5</b>	<b>Experimentelles Vorgehen</b>	<b>29</b>
5.1	Proben . . . . .	29
5.2	Probenpräparation . . . . .	30
5.3	Experimentelle Durchführung . . . . .	31
5.4	Auswertung der experimentellen Spektren . . . . .	34

<b>6</b>	<b>Ergebnisse</b>	<b>35</b>
6.1	Vergleich von Theorie und Experiment . . . . .	37
6.1.1	Aluminium K-Kante . . . . .	39
6.1.2	Magnesium K-Kante . . . . .	41
6.1.3	Sauerstoff K-Kante . . . . .	42
<b>7</b>	<b>Auswertung und Diskussion</b>	<b>45</b>
7.1	Quantifizierung . . . . .	48
7.1.1	Relative Peakintensitäten . . . . .	49
7.1.2	Relative Peakpositionen . . . . .	50
7.1.3	Diskussion der Ergebnisse . . . . .	53
<b>8</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>56</b>
<b>A</b>	<b><i>CLUSTER3.FOR</i></b>	<b>58</b>
A.1	Programmbeschreibung . . . . .	58
A.2	Beispiel-Eingabedatei . . . . .	59
	<b>Abbildungsverzeichnis</b>	<b>61</b>
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>63</b>

# Kapitel 1

## Einleitung

Die kantennahen Feinstrukturen in Elektronen-Energieverlustspektren (**E**nery **L**oss **N**ear **E**dge **S**tructures, ELNES) innerhalb von etwa 50 eV hinter der Ionisationskante enthalten Informationen über Atomkoordinationen, Bindungslängen und Bindungswinkel sowie Elektronenkonfigurationen des untersuchten Festkörpers [EGER89]. Die ELNES ist für unterschiedliche Umgebungen, in denen sich das absorbierende Atom befindet, charakteristisch, so daß die kantennahen Feinstrukturen als „fingerprint“ der untersuchten Struktur angesehen werden können [BRYD89].

Für ein besseres Verständnis der kantennahen Feinstrukturen, insbesondere für eine zuverlässige Auswertung der Spektren, sind Simulationsrechnungen nötig, die Gegenstand der aktuellen Forschung sind.

In der vorliegenden Arbeit wird der Versuch unternommen, die kantennahen Feinstrukturen durch Vergleich von Theorie und Experiment quantitativ auszuwerten. Als Modellpräparat für die Untersuchungen standen verschiedene Proben von Mg-Al-Spinellen zur Verfügung. Spinelle werden aufgrund ihrer hohen Beständigkeit gegenüber Neutronen-, Röntgen- und Elektronenbeschuß zur Innenverkleidung von Kernreaktoren sowie aufgrund der niedrigen Leitfähigkeit als Isolatoren verwendet. In synthetisierten Mg-Al-Spinellen kann es zu einem teilweisen Austausch der  $Mg^{2+}$  und  $Al^{3+}$ -Kationen kommen, einer sogenannten Inversion der Kationenverteilung. Der Inversionsgrad beschreibt den relativen Anteil der Oktaederlücken, die von  $Mg^{2+}$ -Kationen besetzt werden. Abhängig vom Inversionsgrad eines Spinells können sich seine physikalischen Eigenschaften wie z.B. Leitfähigkeit, Magnetismus und optische Aktivität verändern.

Anhand der durchgeführten Simulationsrechnungen, die auf einem Vielfachstreuansatz beruhen, werden Referenzspektren für die vollkommen normale und die

vollkommen inverse Spinellstruktur berechnet. Außerdem werden zwei Spinellproben mit unterschiedlichem Inversionsgrad experimentell untersucht. Schließlich werden zwei unterschiedliche Methoden vorgestellt und erprobt, anhand derer der Inversionsgrad der untersuchten Spinellstrukturen bestimmt werden kann.

Nach einer ausführlichen Beschreibung der Spinellstruktur, der Definition des Inversionsgrades und einer Literaturübersicht folgt eine theoretische Einführung in die Elektronen-Energieverlustspektroskopie. Im Anschluß wird die für diese Arbeit durchgeführte Methode zur Berechnung der kantennahen Feinstrukturen detailliert beschrieben, gefolgt von einem Kapitel zur experimentellen Durchführung. Anschließend werden die experimentellen Ergebnisse mit denen der Simulationsrechnungen qualitativ verglichen. Nachfolgend werden zwei Methoden zur Quantifizierung der ELNES vorgestellt und anhand der Ergebnisse dieser Arbeit erprobt und diskutiert.



# Kapitel 2

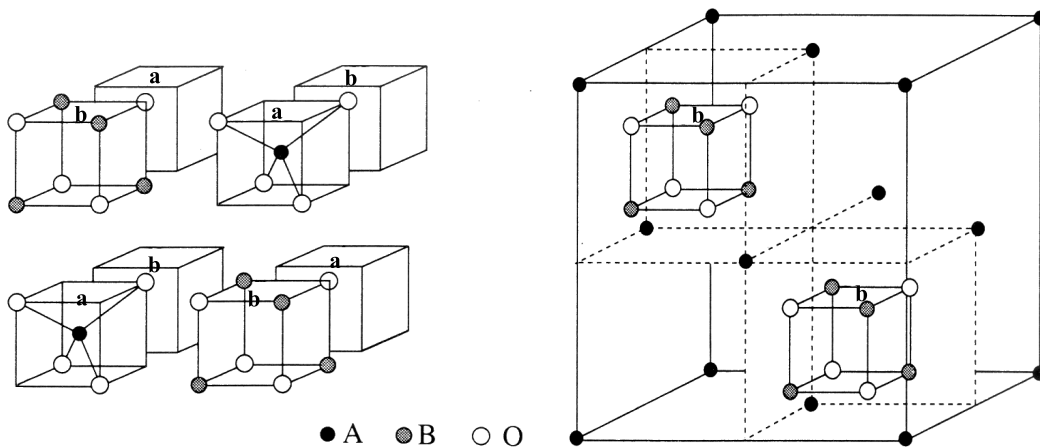
## Spinellstruktur

Spinelle haben eine prinzipielle Zusammensetzung der Gestalt  $AB_2X_4$ , wobei die Stelle X in den am häufigsten vorkommenden Fällen von  $O^{2-}$  eingenommen wird. Somit müssen acht negative Ladungen ausgeglichen werden; dies kann durch die folgenden drei Kombinationen von Kationen erreicht werden:  $(A^{2+} + 2B^{3+})$ ,  $(A^{4+} + 2B^{2+})$  und  $(A^{6+} + 2B^+)$ . Entsprechend bezeichnet man diese Verbindungen als (2,3)-, (4,2)- und (6,1)-Spinelle. (2,3)-Spinelle kommen mit etwa 80 % bei weitem am häufigsten vor, 15 % der Verbindungen sind (4,2)-Spinelle und nur etwa 5 % der vorkommenden Spinelle sind (6,1)-Verbindungen. Im folgenden sind einige der bekanntesten Beispiele der unterschiedlichen Spinelltypen aufgeführt:

- (2,3)-Spinelle:  $MgAl_2O_4$ ,  $MgCr_2O_4$ ,  $FeCr_2O_4$ ,  $Fe_3O_4$ ,  $CuCr_2S_4$
- (4,2)-Spinelle:  $GeMg_2O_4$ ,  $TiMg_2O_4$ ,  $TiFe_2O_4$
- (6,1)-Spinelle:  $MoNa_2O_4$ ,  $MoAg_2O_4$

In der vorliegenden Arbeit wurde als Modellpräparat ein (2,3)-Spinell der Zusammensetzung  $MgAl_2O_4$  untersucht. Die Beschreibung der Spinellstruktur ist daher auf diese spezielle Verbindung bezogen, kann jedoch auch direkt auf andere Verbindungen übertragen werden.

Das Spinellgitter besteht aus einem annähernd kubisch flächenzentrierten Übergitter der Sauerstoffatome, die eine kubisch dichte Kugelpackung bilden (Raumgruppe  $Fd\bar{3}m$  ( $O_h^7$ )). Die Gitterkonstante für den Mg–Al-Spinell beträgt  $a_0 = 8,080 \text{ \AA}$  [WYCK60]. Die Mg-Atome besetzen 1/8 der Tetraederlücken und die Al-Atome die Hälfte der Oktaederlücken der dichten Kugelpackung. Jedes Sauerstoffatom ist dabei von drei Aluminium- und einem Magnesiumatom in Form eines verzerrten Tetraeders umgeben. Je nach Größe der in das Gitter eingelagerten Metallatome verschiebt sich die Lage der Sauerstoffatome entlang der



**Abbildung 2.1:** Darstellung der Spinellstruktur. „a“ symbolisiert die  $\text{MgO}_4$ -Kuben, „b“ die  $\text{Al}_4\text{O}_4$ -Kuben. Das dargestellte Gitter entspricht nicht der Elementarzelle [GREE68].

Raumdiagonalen oder auf die Tetraederlücken zu. Eine solche Verzerrung des Gitters wird durch den Pack-Parameter  $u$  beschrieben, der für eine unverzerrte Kugelpackung  $u = 3/8 = 0,375$  beträgt. Für den leicht verzerrten Mg–Al-Spinell gilt  $u = 0,387$  [WYCK60].

Die Elementarzelle des Mg–Al-Spinells besteht aus 32 Sauerstoff-, 16 Aluminium- und 8 Magnesiumatomen. Die stöchiometrische Formel für die Elementarzelle lautet somit  $\text{Mg}_8\text{Al}_{16}\text{O}_{32}$ . In jeden Oktanten des kubisch flächenzentrierten Sauerstoffgitters werden abwechselnd  $\text{MgO}_4$ - und  $\text{Al}_4\text{O}_4$ -Kuben eingebaut (Abb. 2.1). Das Spinellgitter ist eng verwandt mit den Kristallgittern des Kochsalzes ( $\text{NaCl}$ ) und dem der Zinkblende ( $\text{ZnS}$ ). In Tabelle 2.1 sind einige der physikalischen Eigenschaften des Mg–Al-Spinells angegeben.

## 2.1 Inversion der Spinellstruktur

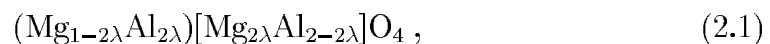
In realen Spinellkristallen, insbesondere wenn sie künstlich hergestellt wurden, kann es zu einer Umordnung der Kationen kommen. Dabei tauschen Magnesium- und Aluminiumatome ihre Plätze, so daß die Mg-Atome nach der Umordnung die Oktaederplätze und die Hälfte der Al-Atome die Tetraederplätze einnehmen. In diesem Fall liegt die sogenannte inverse Spinellstruktur vor. Für einen inversen Mg–Al-Spinell bedeutet dies, daß die Al-Kationen jeweils zur Hälfte vierfach

Eigenschaft	Mg–Al-Spinell	Literatur
Raumgruppe	$Fd\bar{3}m / O_h^7$	[WYCK60]
Gitterkonstante $a_0$	8,080 Å	[DANL67]
Pack-Parameter $u$	0,387	[WYCK60]
Schmelzpunkt	2105°C	[HARM93]
Leitfähigkeit	$< 10^{-13} (\Omega\text{cm})^{-1}$	[WEEK79]
therm. Ausdehnungskoeffizient $\alpha$	$8,3 * 10^{-16} \text{K}^{-1}$	[YAMA83]
Härte nach Mohs	8	[DANL67]

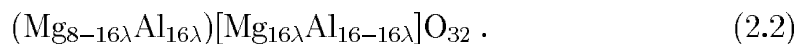
**Tabelle 2.1:** Auflistung einiger physikalischer Eigenschaften der Mg–Al-Spinelle.

und zur anderen Hälfte sechsfach durch Sauerstoffatome koordiniert sind. Die Mg-Kationen liegen im vollkommen inversen Spinell sechsfach koordiniert vor. Die lokale Umgebung der Atome im inversen Spinell ist auch für größere Entfernungen vom betrachteten Atom von der im normalen Spinell verschieden, so daß Clusterberechnungen der ELNES effizient durchgeführt werden können. Die Unterschiede in den lokalen Umgebungen bieten die Möglichkeit, die kantennahen Feinstrukturen mit Hilfe einer Clusterberechnung zu simulieren (vgl. Kapitel 4). Bisher konnte ein Mg–Al-Spinell mit inverser Spinellstruktur nicht synthetisiert werden, so daß eine experimentell zugängliche inverse Referenzprobe nicht zur Verfügung steht. Natürlich vorkommende Mg–Al-Spinelle liegen in der normalen Struktur vor [GRAY71, PUTN98].

Vollkommen normale und vollkommen inverse Spinellstrukturen sind nur Spezialfälle. Viele Verbindungen besitzen Strukturen zwischen dem normalen und inversen Spinell bis hin zur vollkommenen statistischen Verteilung der Kationen auf die unterschiedlichen Gitterplätze. Aus diesem Grund definiert man den Inversionsgrad  $\lambda$ , der die relative Anzahl der durch A-Kationen besetzten Oktaederplätze angibt, in dieser Arbeit also den Anteil der Mg-Kationen in den Oktaederlücken. Die stöchiometrische Formel des Spinells verändert sich unter Hinzunahme einer möglichen Inversion der Kationenverteilung zu

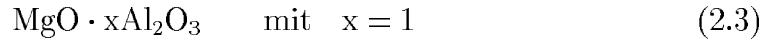


bzw. mit den absoluten stöchiometrischen Koeffizienten zu



Die runden Klammern  $()$  symbolisieren die Tetraederlücken, die eckigen  $[\ ]$  die Oktaederlücken der Sauerstoffpackung.  $\lambda$  kann hierbei Werte zwischen 0 und 0,5 annehmen, wobei  $\lambda = 0$  einem normalen und  $\lambda = 0,5$  einem vollkommen inversen Spinell entspricht. Für eine vollkommen statistische Verteilung der Kationen auf die oktaedrisch koordinierten Gitterplätze ist  $\lambda = 0,33$ .

Die vorangegangenen Ausführungen setzten immer eine stöchiometrische Zusammensetzung von



voraus. Aufgrund der guten Löslichkeit von  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  in  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [KREB68] kann es zu Gitterfehlstellen aufgrund fehlender Mg-Kationen kommen ( $x > 1$ ). Der Inversionsgrad ist damit sehr stark abhängig von der stöchiometrischen Zusammensetzung der Spinellstruktur [LUCC94]. Die in dieser Arbeit untersuchten Spinellproben wiesen eine Zusammensetzung mit  $x = 1$  auf (vgl. Kapitel 5.1), so daß diese Effekte unberücksichtigt bleiben konnten.

Je nach Grad der Inversion können sich die physikalischen Eigenschaften der einzelnen Spinellverbindungen stark unterscheiden. Dies macht sich vor allem dann bemerkbar, wenn Übergangsmetalle beteiligt sind. Metallferrite ( $\text{Me}_y\text{Fe}_{3-y}\text{O}_4$ ;  $\text{Me}=\text{Mg}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$ ) mit inverser Spinellstruktur sind ferromagnetisch. Diese Eigenschaft verschwindet beim Übergang zur normalen Struktur [VERW48, BOER50, NALE92]. Die elektrische Leitfähigkeit von  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  zeigt eine starke Abhängigkeit von der Verteilung der  $\text{Fe}^{2+}$ - und  $\text{Fe}^{3+}$ -Kationen [VERW48, BOER50]. Mg–Al-Spinelle zeichnen sich durch eine hohe Strahlbeständigkeit gegenüber Röntgen-, Neutronen- und Elektronenbestrahlung aus. Soeda et al. fanden auch hier Abhängigkeiten von der stöchiometrischen Zusammensetzung sowie von der Kationenverteilung der Struktur [SOED98]. Aufgrund der Bestrahlungsbeständigkeit von  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  werden Mg–Al-Spinelle als Abschirmmaterialien zur Innenverkleidung von Reaktoren sowie aufgrund der niedrigen Leitfähigkeit als Isolatoren eingesetzt.

Der Inversionsgrad von Spinellen wird von mehreren Faktoren bestimmt. Die folgenden Größen beeinflussen den Inversionsgrad und stehen teilweise in Konkurrenz zueinander [GREE68]

- Relative Ionenradien
- Coulombkräfte und
- Mischungsentropien.

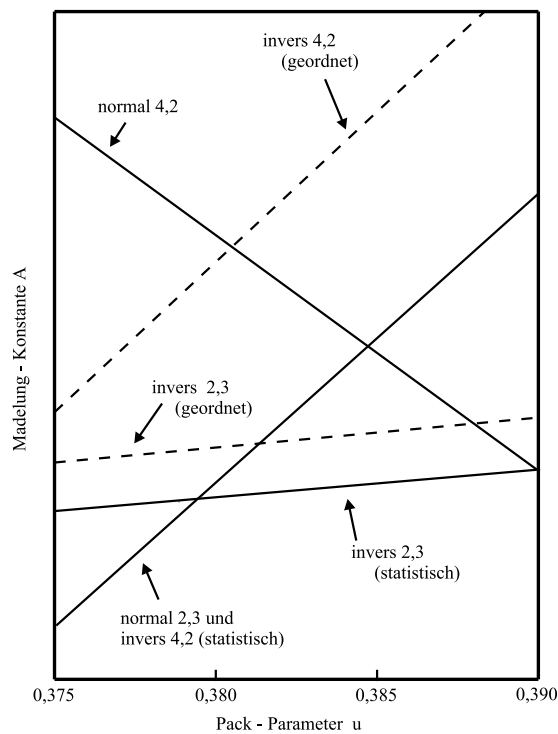
Die relativen Ionenradien der Metallatome haben auf die Struktur von (2,3)-Spinellen einen sterischen Effekt. Dreiwertige Kationen haben häufig einen kleineren Radius als zweiwertige, so daß sie in aller Regel lieber die kleineren Tetraederplätze besetzen. Für den Mg–Al-Spinell mit der Abschätzung der Ionenradien

für oktaedrische Koordination

$$R_{\text{Ion}}(\text{Al}^{3+}) = 54 \text{ pm} < 72 \text{ pm} = R_{\text{Ion}}(\text{Mg}^{2+}) \quad (2.4)$$

bedeutet dies, daß eine inverse Struktur bevorzugt wird.

In Konkurrenz dazu stehen die Coulombkräfte, die in entgegengesetzter Richtung wirken. Die ausschlaggebende Größe ist hier die Madelung-Konstante  $A$ , die die Kristallgeometrie in die Coulomb-Wechselwirkung einbezieht. Die Modifikation der Spinellstruktur mit höherer Madelung-Konstante  $A$  wird die stabilere sein, da dies gleichzeitig einer höheren Gitterenergie entspricht. In Abbildung 2.2 sind berechnete Madelung-Konstanten in Abhängigkeit des Pack-Parameters  $u$  für verschiedene Spinellverbindungen aufgezeichnet [VERW48, BOER50]. Für den (2,3)-Spinell  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  mit dem Pack-Parameter  $u = 0,387$  ist die Madelung-Konstante  $A$  für die normale Spinellstruktur größer als für die inverse. Dieser elektrostatische Effekt begünstigt für Mg–Al-Spinelle demnach die normale Spinellstruktur.



**Abbildung 2.2:** Madelung-Konstanten  $A$  in Abhängigkeit des Pack-Parameters  $u$  für unterschiedliche Spinellverbindungen. Die Angaben „statistisch“ und „geordnet“ beziehen sich jeweils auf die Verteilung der Kationen auf den Oktaederplätzen der jeweiligen inversen Struktur.

Die Gitter- oder Mischungsentropien haben einen thermodynamisch–statistischen Einfluß auf den Inversionsgrad. Da die Entropie ein Maß für die Unordnung eines Systems darstellt, wird sie für die vollkommen statistische Verteilung der Kationen auf den Oktaederplätzen maximal. Die Mischungsentropie begünstigt demnach Mischstrukturen, also eine partielle Inversion der Spinellstruktur.

Der Inversionsgrad von Spinellen kann außerdem durch die Differenz der Ligandenfeldstabilisierungsenergien für die zwei verschiedenen Koordinationsverhältnisse sowie zusätzlich von Polarisations- und Kovalenzeffekten beeinflusst werden. Diese Effekte spielen jedoch erst bei Verbindungen eine Rolle, bei denen Kationen der Übergangsmetalle mit teilweise besetzten d-Orbitalen beteiligt sind.

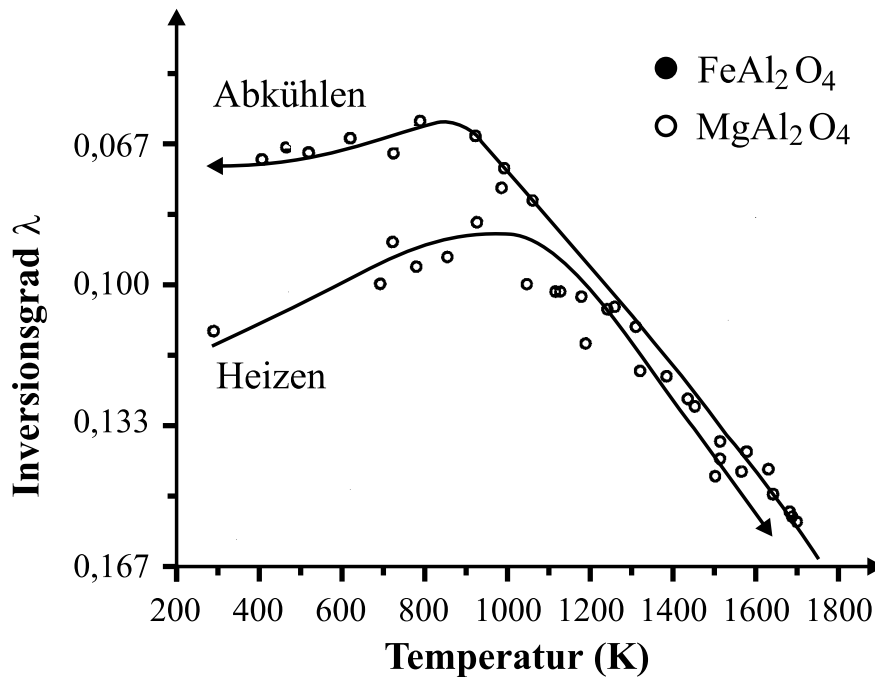
Diese physikalisch unterschiedlichen Effekte beeinflussen den Inversionsgrad der Spinellstruktur. Je nach Dominanz der Effekte bildet sich eine normale, eine inverse oder eine teilweise inverse Struktur.

Weiterhin spielen die Randbedingungen beim Synthetisierungsprozeß eine entscheidende Rolle. Redfern et al. haben gezeigt, daß der Inversionsgrad von Mg–Al-Spinellen stark von der Temperatur und der Zeit, in der die Probe bei konstanter Temperatur gehalten wird, abhängt [REDF98]. Diese thermodynamischen Einflüsse bestimmen die o.g. Gitterentropie und damit die Gitterenergie der Kristallstruktur.

## 2.2 Literaturübersicht und Problemstellung

Bereits vor mehr als 65 Jahren beobachteten Barth und Posnjak [KREB68], daß viele Spinellverbindungen nicht die oben beschriebene „normale“ Struktur annehmen, sondern stattdessen die „inverse“ Spinellstruktur ausbilden. Hafner und Fischer wiesen in den 60er Jahren darauf hin, daß Mg–Al-Spinelle eine teilweise inverse Struktur aufweisen können [FISC67], wobei Wood et al. 1986 zeigten, daß natürlich vorkommende Mg–Al-Spinelle durch einen Inversionsgrad von  $\lambda < 0,025$  gekennzeichnet sind [WOOD86].

Redfern et al. untersuchten den Inversionsgrad von synthetisierten Mg–Al-Spinellen in Abhängigkeit von der Temperatur mit Hilfe von in-situ Neutronenstreuungsexperimenten [REDF98]. Abbildung 2.3 zeigt die Ergebnisse dieser Arbeiten. Sie beobachteten eine Abhängigkeit des Inversionsgrades von der Umgebungstemperatur. Insbesondere wird nach Erwärmung und anschließender quasistatischer, sehr langsamer Abkühlung der Probe ein vom Startwert verschiedener Inversionsgrad ( $\lambda = 0,072 \pm 0,010$ ) beobachtet. Die Probe stand anschließend für die in dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen zur Verfügung.



**Abbildung 2.3:** Inversionsgrad der untersuchten Spinellprobe in Abhängigkeit von der Temperatur für Erhitzung und anschließender Abkühlung. Die Messungen wurden anhand von in-situ Neutronenstreuexperimenten durchgeführt [REDF98].

Harris et al. führten erstmals EXAFS<sup>1</sup>-Analysen an Ni-Zn-Ferriten durch. Hier wurden die kantenfernen Feinstrukturen in Röntgenabsorptionsspektren mit Hilfe von Synchrotronstrahlung aufgenommen. Die daraus berechneten radialen Verteilungsfunktionen wurden durch simulierte radiale Verteilungsfunktionen (FEFF-Code, siehe Kapitel 4) linear kombiniert. Harris et al. konnten mit dieser Methode die Kationenverteilung in Abhängigkeit der stöchiometrischen Zusammensetzung der untersuchten Struktur bestimmen [HARR97].

Die Bestimmung des Inversionsgrades von Mg-Al-Spinellen kann ebenfalls durch die Analyse von konvergenten Elektronen-Beugungsdiagrammen sowie von Elektronen-Channelingdiagrammen erfolgen. Soeda et al. [SOED98] konnten eine geringe Abhängigkeit der stöchiometrischen Zusammensetzung von Mg-Al-Spinellen zeigen. Sowohl durch EXAFS-Analysen als auch in den von Soeda et al. durchgeführten Untersuchungen konnten Strukturen mit 6%iger Inversion quantifiziert werden.

<sup>1</sup>EXAFS = **E**xtended **X**-ray **A**bsorption **F**ine **S**tructure, kantenferne Feinstrukturen in Röntgenabsorptionsspektren.

In der vorliegenden Arbeit wird erstmals der Versuch unternommen, den Inversionsgrad mit Hilfe der kantennahen Feinstrukturen in Elektronen-Energieverlustspektren zu bestimmen. Dieses Verfahren ist gegenüber den früheren Methoden aufgrund der Verwendung eines Elektronenmikroskops weniger aufwendig und bietet zusätzlich orts aufgelöste Informationen. Für die Untersuchungen standen als Proben ein natürlicher Mg-Al-Spinell als Referenzprobe mit normaler Spinellstruktur sowie ein synthetisierter Mg-Al-Spinell, der zuvor von Redfern et al. [REDF98] untersucht wurde, zur Verfügung. Die ELNES der Mg K, Al K und O K-Kanten für Mg-Al-Spinelle wird mit Hilfe von Vielfachstreuberechnungen simuliert (Kapitel 3 und 4) und mit experimentell bestimmten (Kapitel 5) qualitativ und quantitativ verglichen (Kapitel 6 und 7), um den Inversionsgrad der untersuchten Spinellproben zu bestimmen.

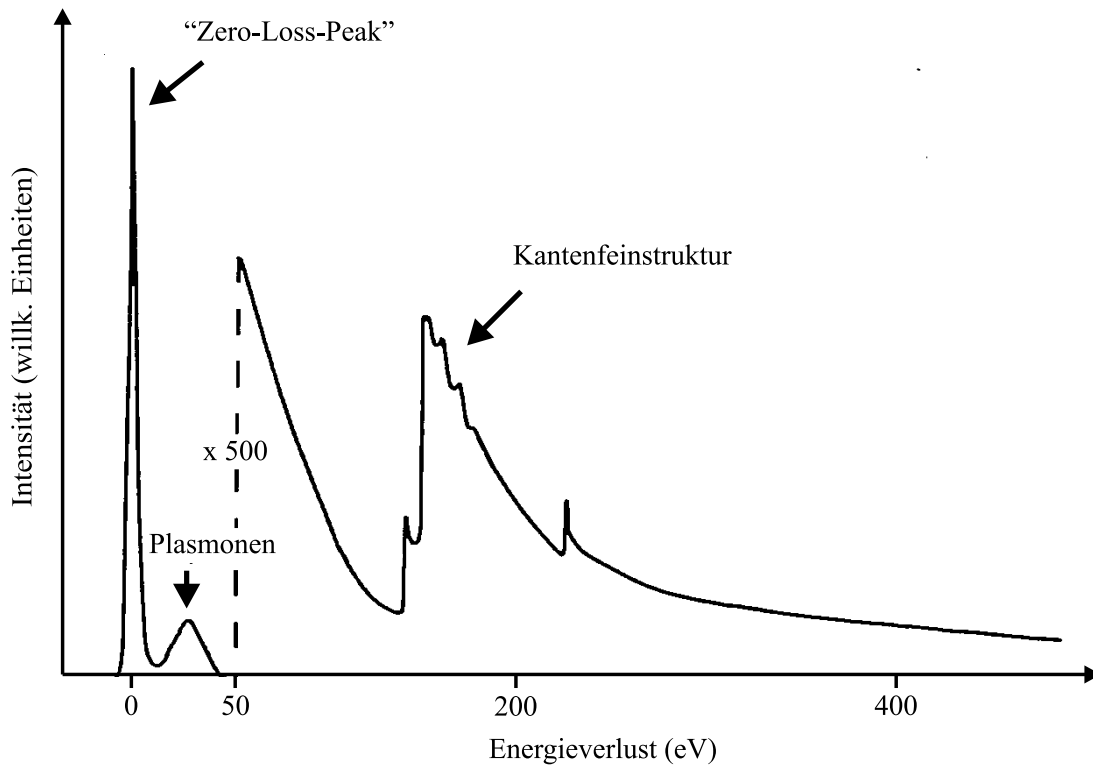


# Kapitel 3

## Elektronen- Energieverlustspektroskopie

Lenkt man einen hochenergetischen Elektronenstrahl auf eine dünne Probe, so wird ein großer Anteil der einfallenden Elektronen den Festkörper ungehindert durchdringen. Ein Teil der einfallenden Elektronen wird jedoch an den Atomen des Festkörpers gestreut. Hierbei kommt es zu elastischen Stoßprozessen, bei denen die einfallenden Elektronen an den Kernpotentialen der Festkörperatome in relativ große Raumwinkel gestreut werden, dabei jedoch keine Energie verlieren. Es kommt aber auch zu inelastischen Stößen, bei denen die Elektronen durch Wechselwirkung mit den Elektronenhüllen einen Teil ihrer kinetischen Energie an den Festkörper übertragen. Diese Energie kann entweder kollektive Schwingungen des Elektronengases (sog. Plasmonenanregungen) hervorrufen oder Elektronen der inneren Schalen in höhere unbesetzte Energieniveaus anheben und somit die Atome ionisieren [EGER89]. Nach einer mittleren Lebensdauer von etwa  $10^{-11} - 10^{-13}$  s relaxiert der energetisch angeregte Zustand durch das energetische „Zurückfallen“ eines anderen Elektrons des Festkörpers.

Detektiert man die vom Festkörper transmittierten Elektronen in Abhängigkeit des Energieverlustes, so erhält man ein sogenanntes Elektronen-Energieverlustspektrum (**E**lectron **E**nergy **L**oss **S**pectrum, EELS). Abbildung 3.1 zeigt ein typisches EEL-Spektrum in einem Energiebereich von 0 – 500 eV. Den ersten Peak im Spektrum bei einem Energieverlust von 0 eV bezeichnet man als „Zero-Loss-Peak“ (ZLP). In ihm sind alle Elektronen enthalten, die entweder elastisch oder inelastisch mit einem nicht mehr meßbaren Energieverlust gestreut worden sind.



**Abbildung 3.1:** Prinzipieller Verlauf eines Elektronen-Energieverlustspektrums im Bereich von 0 – 500 eV. Zu beachten ist der Vergrößerungsfaktor bei einem Energieverlust von 50 eV.

Seine Halbwertsbreite (FWHM<sup>1</sup>) ist ein Maß für die Energieauflösung im Experiment und ist abhängig von der verwendeten Elektronenquelle sowie den Eigenschaften des Mikroskops und des verwendeten Spektrometers. In der Region von 5 bis etwa 50 eV, dem sogenannten „Low-Loss“-Bereich, liegen die Peaks, die von Anregungen von Elektronen der äußeren Schalen sowie von Plasmonenanregungen herrühren. Die Strukturen in EEL-Spektren bei höheren Energieverlusten haben ihren Ursprung in Innerschalenanregungen. Man bezeichnet sie aus diesem Grund nach dem angeregten Energieniveau auch als K-, L-, M-, ... Ionisationskanten. Den Energiewert, bei dem die Intensität in diesem Bereich ansteigt, bezeichnet man als Kantenenergie der Ionisationskante, die nahezu den gleichen Wert wie die Bindungsenergie der Schale hat, aus der die Anregung erfolgt. Ionisationskanten weisen in einem Festkörper eine charakteristische Feinstruktur auf. Die Oszillationen auf der Kante innerhalb der ersten 50 eV hinter der Kantenenergie bezeichnet man als kantennahe Feinstrukturen (**E**nergy **L**oss **N**ear

<sup>1</sup>FWHM bedeutet **F**ull **W**idth at **H**alf **M**aximum

Edge Structures, ELNES), die jenseits von 50 eV als kantenferne Feinstrukturen (Extended Energy Loss Fine Structures, EXELFS).

In der vorliegenden Arbeit werden die kantennahen Feinstrukturen von K-Ionisationskanten im Elektronen-Energieverlustspektrum ausgewertet. Vor einer theoretischen Beschreibung der kantennahen Feinstrukturen folgt als Grundlage zunächst eine Wiederholung der allgemeinen Streutheorie.

### 3.1 Streutheorie

Die allgemeine Streutheorie liefert unter Verwendung atomarer Einheiten für die Anzahl  $N$  der Elektronen, die mit einem Energieverlust von  $dE$  in ein Raumwinkelelement  $d\Omega$  inelastisch gestreut werden

$$\frac{d^2 N}{dE d\Omega} = J A t n \frac{d^2 \sigma}{dE d\Omega}, \quad (3.1)$$

wobei  $J$  die einfallende Stromdichte,  $A$  die bestrahlte Probenfläche,  $t$  die Proben-  
dicke,  $n$  die Zahl der Streuzentren pro Volumen und  $\sigma$  den totalen Wirkungsquer-  
schnitt bezeichnen. Die Messung reduziert sich somit auf die direkte Messung des  
doppelt differentiellen Wirkungsquerschnittes  $\frac{d^2 \sigma}{dE d\Omega}$ . Dessen Zusammenhang mit  
atomaren Größen für den Fall von Innerschalenanregungen wurde bereits 1930  
von H.A. Bethe in 1. Bornscher Näherung angegeben [BETH30]. Dabei wird  
berücksichtigt, daß die Wellenlänge  $\mu$  des Elektrons sehr klein ist im Vergleich  
zu den Abmessungen des Streuzentrums. Nähert man die Abmessungen mit dem  
Bohrschen Radius  $a_B = 0,543 \text{ \AA}$  und vergleicht mit der Wellenlänge eines Elek-  
trons bei einer Beschleunigungsspannung von  $U_0 = 100 \text{ kV}$  von  $\mu = 3.7 \text{ pm}$ , so  
läßt sich das Ergebnis von Bethe schreiben als

$$\frac{d^2 \sigma}{dE d\Omega} = \left( \frac{2e^2 m}{\hbar} \right)^2 \frac{1}{q^4} \frac{k_f}{k_i} |\langle f | e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}} | i \rangle|^2. \quad (3.2)$$

Hierbei beziehen sich die Zustandsvektoren  $|i\rangle$  auf den Grundzustand und  $|f\rangle$  auf  
den angeregten Zustand des Festkörpers. Die geometrischen Zusammenhänge, die  
den Impulsübertrag  $\vec{q}$  bestimmen, sind aus Abbildung 3.2 ersichtlich.  $k_i$  und  $k_f$   
bezeichnen die Wellenzahlvektoren des primären Elektrons vor und nach dem  
Streuprozess.

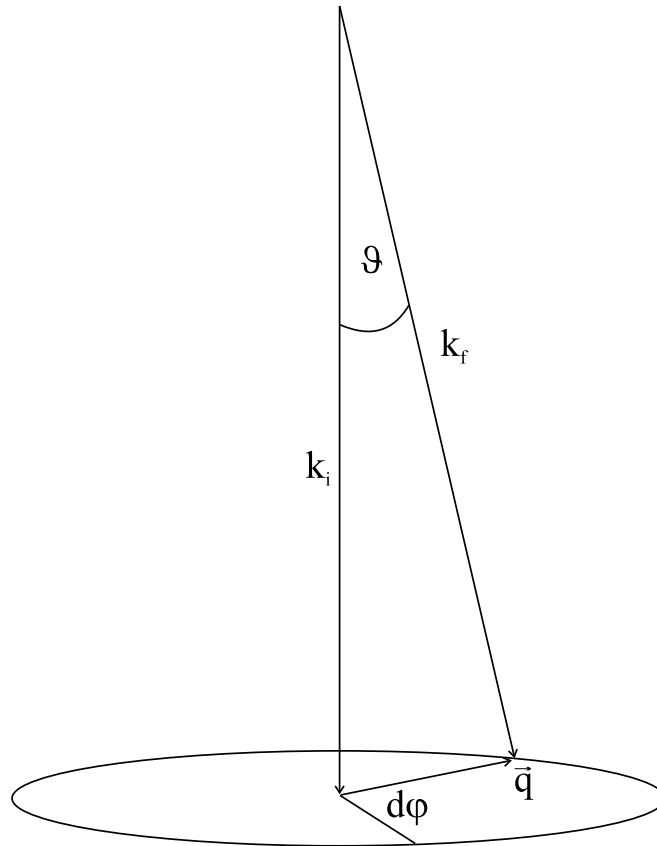


Abbildung 3.2: Streugeometrie

Für kleine Impulsüberträge (d.h.  $q^2 \ll k_i^2$ ) läßt sich  $k_f$  eliminieren, und man definiert den charakteristischen Streuwinkel als das Verhältnis von Energieverlust  $\Delta E$  zur doppelten Energie des einfallenden Elektrons  $2E_i$

$$\vartheta_E = \frac{\Delta E}{2E_i}. \quad (3.3)$$

Für kleine Streuwinkel  $\vartheta$  und die Beschränkung auf K-Schalenanregung ( $\vec{q} \vec{r} \ll 1$ ) läßt sich die Exponentialfunktion in Gleichung 3.2 bis zur 1. Ordnung entwickeln. Aus Symmetriegründen kann anschließend über  $d\varphi$  integriert werden, und man erhält unter Berücksichtigung der Orthogonalität von Anfangs- und Endzustand

$$\frac{d^2 \sigma}{dE d\vartheta} = 2\pi \left( \frac{2e^2 m}{\hbar k_i} \right)^2 \frac{1}{q} |\langle f | \vec{e}_q \vec{r} | i \rangle|^2. \quad (3.4)$$

Im Experiment werden die gestreuten Elektronen integral nur aus einem endlichen Winkelbereich  $\vartheta < \vartheta_{max}$ , der durch den Akzeptanzwinkel des verwendeten TEMs bestimmt wird, detektiert. Liegt dieser Winkelbereich symmetrisch zur Mikroskopachse, so vereinfacht sich Gleichung 3.4 nach Integration über  $d\vartheta$  zu

$$\frac{d\sigma}{dE} = 2\pi \left( \frac{2e^2m}{\hbar k_i} \right)^2 \ln \left( 1 + \left( \frac{\vartheta_{max}}{\vartheta_E} \right)^2 \right) |\langle f | \vec{e}_q \vec{r} | i \rangle|^2. \quad (3.5)$$

Der Wirkungsquerschnitt in der Elektronen-Energieverlustspektroskopie ist damit analog zum totalen Wirkungsquerschnitt in der Röntgenabsorption [LIND85].

Das Energieverlustspektrum ist direkt proportional zu der Übergangswahrscheinlichkeit  $W(E) = |\langle f | \vec{e}_q \vec{r} | i \rangle|^2$ , da der erste Term in Gleichung 3.5 nur die gerätespezifischen Parameter  $k_i$ ,  $\vartheta_{max}$  und  $\vartheta_E$  sowie Konstanten enthält.

Im nächsten Kapitel wird die Übergangswahrscheinlichkeit  $W(E)$  im Hinblick auf die kantennahen Feinstrukturen ausgewertet.

## 3.2 Theorie der kantennahen Feinstrukturen

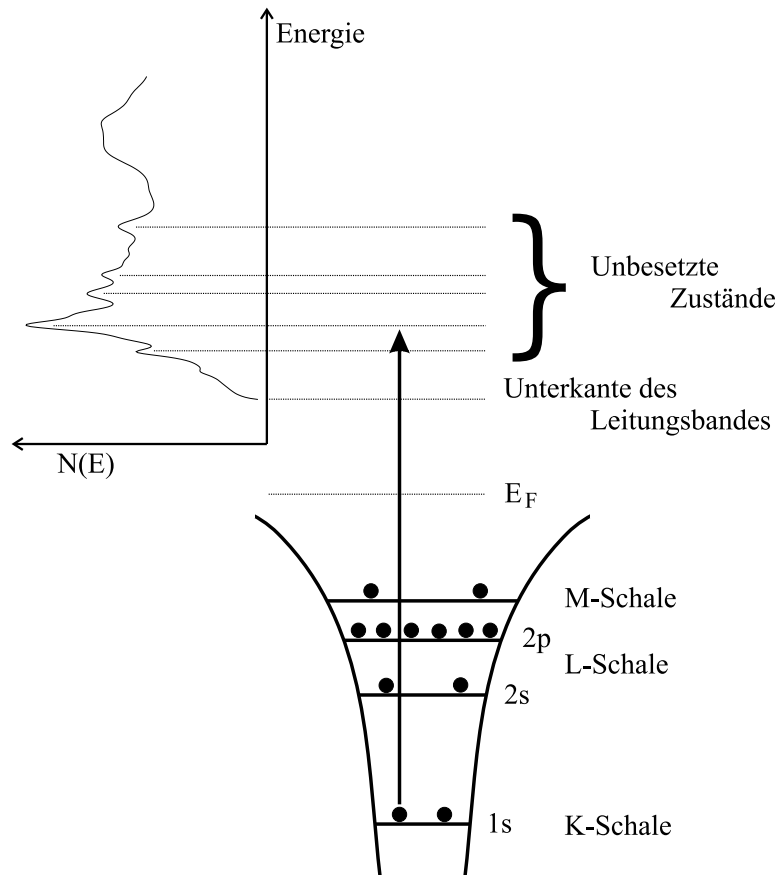
Die auszuwertende Größe ist die Übergangswahrscheinlichkeit  $W(E)$ , d.h. das Matrixelement in Gleichung 3.5.  $W(E)$  läßt sich separieren in die atomare Übergangswahrscheinlichkeit  $W_a(E)$ , die mit einem durch die Kristallumgebung bestimmten Faktor  $N(E)$  moduliert wird <sup>2</sup>.

$$W(E) = |\langle f | \vec{e}_q \vec{r} | i \rangle|^2 = W_a(E) N(E). \quad (3.6)$$

Für K-Kanten ist  $W_a(E)$  die Wahrscheinlichkeit für den Übergang eines 1(s)-Elektrons des Zentralatoms in die unbesetzten Zustände oberhalb des Fermi-Niveaus  $E_F$ . Der Anfangszustand läßt sich als lokalisierte atomare 1(s)-Wellenfunktion beschreiben, da sich die Zustände der inneren Schalen im Festkörper kaum von denen freier Atome unterscheiden. Die Endzustände ergeben sich aus der Lösung der Schrödinger-Gleichung für das Zentralatom in dem umgebenden gitterperiodischen Potential. Aufgrund der Beschränkung auf kleine Impulsüberträge und damit verbundenen kleinen Streuwinkeln ließ sich in Gleichung 3.4 die Exponentialfunktion bis zur ersten Ordnung entwickeln. Hieraus ergibt sich die

---

<sup>2</sup>Im folgenden wird noch öfter von der atomaren Übergangswahrscheinlichkeit und von der Berechnung des atomaren Matrixelements die Rede sein. Gemeint ist damit immer der Ausdruck  $W_a(E) = |\langle f_a | \vec{e}_q \vec{r} | i_a \rangle|^2$  für atomare Anfangs- und Endzustände  $|i_a\rangle$  und  $|f_a\rangle$ .



**Abbildung 3.3:** Übergang eines K-Elektrons des Magnesiums in die unbesetzten Zustände oberhalb der Fermienergie im normalen Spinell.

sogenannte Dipolauswahlregel, nach der für K-Schalen nur Übergänge in Niveaus mit p-Symmetrie (Übergang  $1(s) \rightarrow n(p)$ ) erlaubt sind.  $N(E)$  ist also die unbesetzte symmetrieprojiizierte lokale Zustandsdichte (symmetry-projected **D**ensity **O**f **S**tates, pDOS) oberhalb des Fermienergie

$$\begin{aligned} N(E) &= pDOS \\ \Rightarrow W(E) &= W_a(E) pDOS . \end{aligned} \quad (3.7)$$

Abbildung 3.3 zeigt schematisch den Zusammenhang zwischen der Anregung eines  $1(s)$ -Elektrons in die unbesetzten Zustände des Leitungsbandes mit der kanten-nahen Feinstruktur im EEL-Spektrum. Die Zustände der inneren Schalen entsprechen, wie bereits erwähnt, annähernd denen eines freien Atoms und sind deshalb als diskrete Energieniveaus eingezeichnet.

Bedingt durch die lokale Umgebung des Atoms können sich die unbesetzten Zustände energetisch um bis zu einige eV verschieben [EGER89]. Zusätzlich kann sich das Leitungsband des Festkörpers bei der Bindung eines Sauerstoffatoms aufgrund der Bandlücke im Sauerstoff verschieben. Dies führt zu einer Veränderung der Kantenenergie („onset“), was als „chemical shift“ bezeichnet wird. Diese Effekte spielen in der vorliegenden Arbeit keine Rolle, da nur relative Peakpositionen innerhalb der jeweiligen K-Kanten betrachtet werden.

Aus den vorangegangenen Ausführungen ist klar, daß es die ELNES ermöglicht, die symmetrieprojierte lokale unbesetzte Zustandsdichte (pDOS) verknüpft mit der atomaren Übergangswahrscheinlichkeit zu spektroskopieren. Die im allgemeinen gewünschten Kristallstruktur- oder Bandstrukturinformationen lassen sich jedoch nicht direkt aus der ELNES gewinnen. Hierzu sind zwei verschiedene Ansätze möglich:

1. Vergleich mit experimentell gewonnenen Referenzspektren und
2. Vergleich mit simulierten Referenzspektren.

Der Vergleich mit experimentell gewonnenen Referenzspektren, dem sogenannten „fingerprinting“, läßt Schlüsse auf die Bandstrukturen und Kristallstrukturen der untersuchten Probe zu [BRYD89]. Für die Untersuchungen im Rahmen dieser Arbeit stand ein natürlicher Spinell mit normaler Struktur sowie eine teilweise inverse Spinellprobe zur Verfügung.

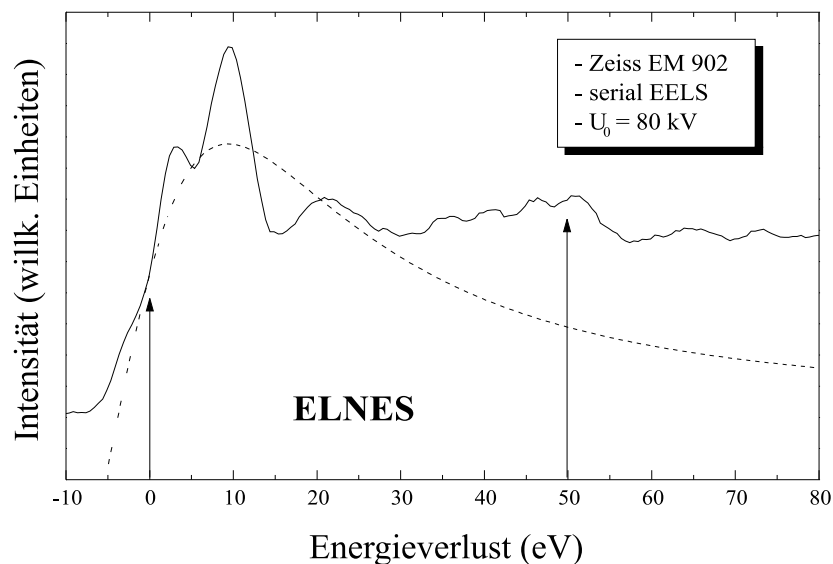
Da eine Referenzprobe mit vollkommen inverser Spinellstruktur nicht verfügbar ist, wurden Referenzspektren für die normale und inverse Kristallstruktur theoretisch berechnet. Die Simulation von Referenzspektren bietet die Möglichkeit, die kantennahen Feinstrukturen, auch von experimentell bisher nicht zugänglichen Verbindungen, theoretisch vorherzusagen. Im folgenden Kapitel werden die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Vielfachstreuberechnungen vorgestellt.

# Kapitel 4

## ELNES-Simulationsrechnungen

Zur Berechnung von kantennahen Feinstrukturen sind in der Literatur verschiedene Methoden vorgeschlagen und erprobt worden. Als Beispiele seien hier Bandstrukturberechnungen und Vielfachstreuberechnungen genannt. Der gemeinsame Ausgangspunkt für diese beiden Methoden ist Gleichung 3.6 bzw. Gleichung 3.7:

$$W(E) = W_a(E) N(E) \quad (4.1)$$



**Abbildung 4.1:** Mg K-Kante in MgO [REIM92] im Vergleich zu der entsprechenden atomaren Übergangswahrscheinlichkeit  $W_a(E)$ .



Abbildung 4.1 gibt einen Eindruck über den Zusammenhang zwischen der Magnesium K-Ionisationskante in MgO und ihrer Feinstruktur mit der dazugehörigen atomaren Übergangswahrscheinlichkeit. Gemäß obiger Gleichung ergibt sich die kantennahe Feinstruktur als Modulation der Übergangswahrscheinlichkeit  $W_a(E)$  mit der symmetrieprojierten lokalen unbesetzten Zustandsdichte  $N(E)$ .

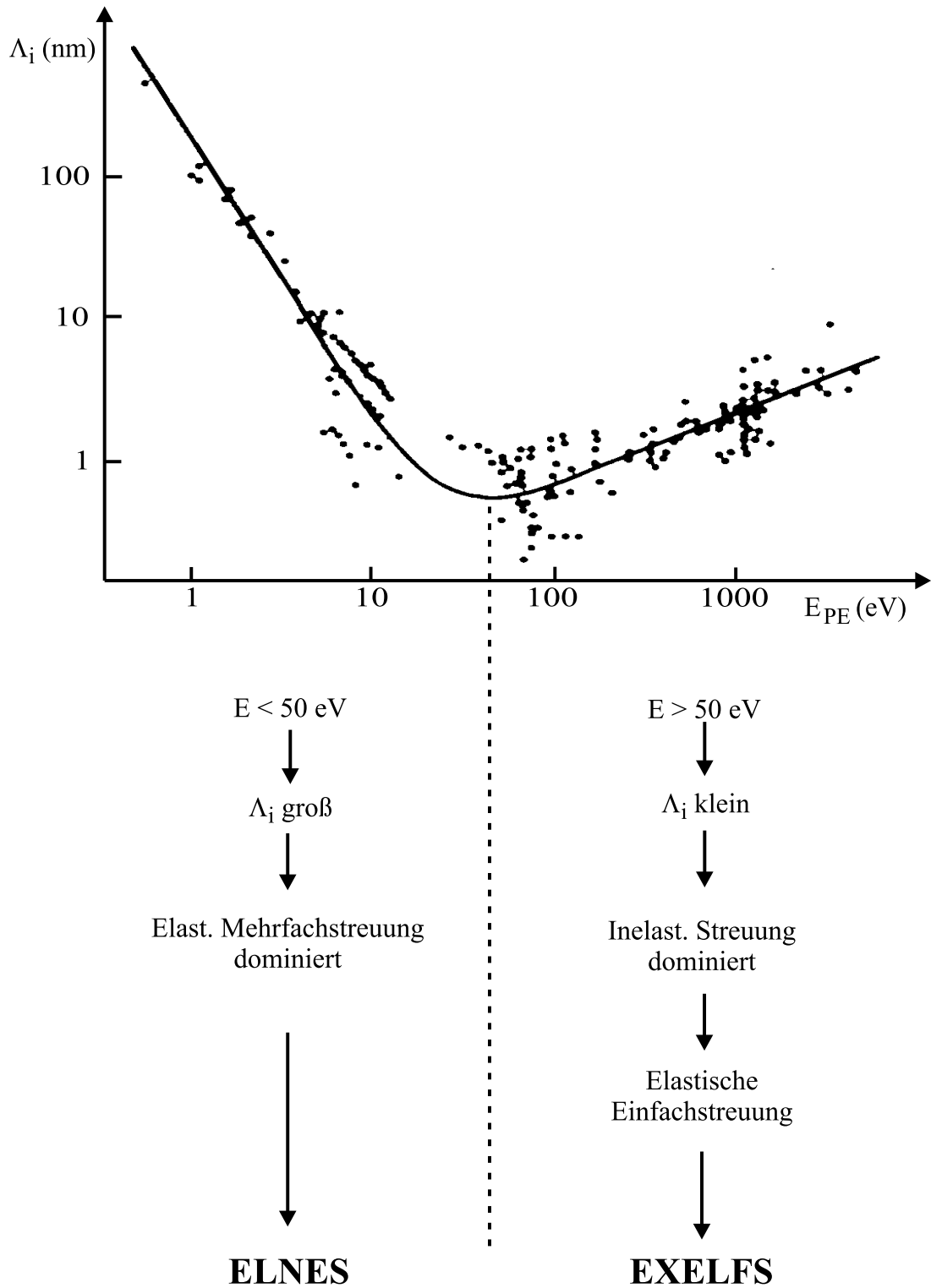
Zur Simulation der ELNES ist es nötig, sowohl das atomare Matrixelement  $\langle f_a | \vec{e}_q \vec{r} | i_a \rangle$  in Abhängigkeit des Energieverlustes als auch die lokale unbesetzte Zustandsdichte oberhalb der Fermienergie  $N(E)$  zu berechnen.

Die Verwendung von Bandstrukturmethoden zur Berechnung der ELNES ist Gegenstand der aktuellen Forschung. Detaillierte Untersuchungen der ELNES von Mg–Al-Spinellen sind vergleichend von Dr. S. Köstlmeier vom MPI für Metallforschung durchgeführt worden [KÖST98], die aber nicht Gegenstand dieser Arbeit sind. Ein wesentliches Ergebnis des Vergleiches ist, daß für Mg–Al-Spinelle ein hohes Maß an Übereinstimmung zwischen den hier durchgeführten Vielfachstreberechnungen und den aufwendigeren ab-initio Bandstrukturberechnungen besteht. Der Vorteil der Clusterberechnungen liegt in dem vergleichsweise geringen numerischen Aufwand sowie in der Berechnung im Ortsraum, die auch die Behandlung von nichtperiodischen Strukturen zuläßt.

Im folgenden werden die Clusterberechnungen, die auf einem Vielfachstreuansatz beruhen, detailliert beschrieben. Eine sehr gute Übersicht über die verschiedenen Ansätze und Methoden zur ELNES-Berechnung bieten die Referenzen [JANS87, WENG89, BRYD91, VVED92, ZELL92] und [REZB95].

## 4.1 Clusterberechnungen

Die Clusterberechnungen beruhen auf einem Vielfachstreuansatz, bei dem ein durch das einfallende Primärelektron am Zentralatom ausgelöstes Photoelektron (PE) durch die umgebenden Clusteratome mehrfach elastisch gestreut wird. Die Feinstrukturen werden als Interferenz der zum Zentralatom zurückgestreuten Elektronenwellen mit der auslaufenden Elektronenwelle verstanden. Abbildung 4.2 zeigt, daß für Energien des Photoelektrons unterhalb von 50 eV die elastische Mehrfachstreuung an den umgebenden Atomen des Clusters aufgrund der großen inelastischen freien Weglänge  $\Lambda_i$  dominiert [EGER89] und somit die kantennahen Feinstrukturen bestimmt. Oberhalb von 50 eV ist die Wahrscheinlichkeit für inelastische Streuprozesse durch ein kleines  $\Lambda_i$  wesentlich größer, so daß in diesem Zusammenhang die kantenfernen Feinstrukturen als elastische Einfachstreuprozesse beschrieben werden können (s. Abb. 4.2).

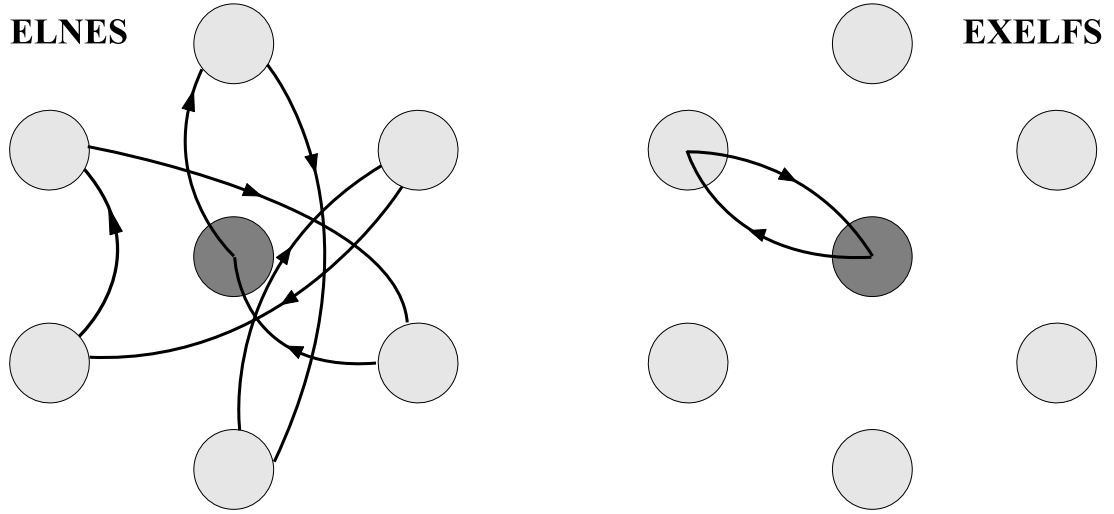


**Abbildung 4.2:** Über den Zusammenhang der mittleren inelastischen freien Weglänge  $\Lambda_i$  mit den kantennahen und kantenfernen Feinstrukturen (ELNES und EXELFS). Die Meßwerte für  $\lambda_i$  stammen aus [SEAH79].

Der Vorteil dieser „Multiple scattering“ (MS)-Rechnungen besteht darin, daß sie, im Gegensatz zu den meisten Bandstrukturberechnungen, im Ortsraum durchgeführt werden und somit sehr einfach zu interpretieren sind. Die unterschiedlichen Methoden zur Berechnung der ELNES mittels des Vielfachstreuansatzes verwenden unterschiedliche Algorithmen bzw. Näherungen wie z.B. zur Wahl der Streurichtung, der Länge der berücksichtigten Streupfade sowie die Beschreibung des Kristallpotentials, das zur Bestimmung der Streuphasen benötigt wird. Eine Möglichkeit besteht in der selbstkonsistenten Berechnung des Kristallpotentials, wie sie in der sogenannten SCF- $X\alpha$ -Methode angewandt wird [DILL74]. Diese Methode wird hauptsächlich in der Elektronen-Molekülstreuung angewendet. Das Molekülpotential wird mittels des Hartree-Fock-Verfahrens selbstkonsistent berechnet. Eine andere sehr häufig verwendete Möglichkeit ist die Approximation des Kristallpotentials durch ein sog. „Muffin-tin“-Potential (s. Kapitel 4.1.2), wie sie sowohl im FEFF-code [REHR91, REHR92] als auch in den XANES-Berechnungen [DURH82] angewendet wird.

In der vorliegenden Arbeit wurden Simulationsrechnungen der kantennahen Feinstrukturen mit Hilfe des ICXANES-Codes von Durham et al. [DURH82] und Vvedensky et al. [VVED86] durchgeführt. Dieser Fortran-Code wurde erstmals von Durham et al. für die Berechnung von kantennahen Feinstrukturen in Röntgenabsorptionsspektren (**X**-ray **A**bsorption **N**ear **E**dge **S**tructures, XANES) vorgestellt. Betrachtet man kleine Impulsüberträge, so ist die Beschreibung der Röntgenabsorption vollkommen analog zu der der Elektronen-Energieverlustspektroskopie (s. Kapitel 3.1).

Das absorbierende Atom wird als Zentralatom in dem durch die Nachbaratome gebildeten Cluster gewählt. Die auslaufende Kugelwelle des ausgelösten Photoelektrons wird an den Muffin-tin-Potentialen der Clusteratome mehrfach elastisch gestreut und interferiert schließlich am Ort des Zentralatoms mit sich selbst (s. Abb. 4.3).



**Abbildung 4.3:** Darstellung der elastischen Einfach- und Mehrfachstreuung im Cluster zur Beschreibung von ELNES und EXELFS.

Die im Ortsraum durchgeführten MS-Rechnungen sind getrennt von den Bandstrukturberechnungen zu betrachten, jedoch entspricht die MS-Theorie für den Grenzfall unendlich großer Cluster der Bandtheorie von Korringa, Kohn und Rostocker („KKR-Methode“) [KORR47, KOHN54]. Für die projizierte Zustandsdichte  $N(E)$  aus Gleichung 3.7 wird das Ergebnis aus [DURH82] übernommen

$$N(E) = 1 - \text{Im} \left( \frac{\tau_{LL}(E) - it_L^0(E)}{\sin^2 \delta_l(E)} \right). \quad (4.2)$$

Wobei gilt

$$\tau_{LL}(E) = i \left( t_L^0{}^{-1}(E) - R_{LL}^{OI}(E) \right)^{-1} \quad (4.3)$$

$$t_L^0(E) = i e^{i\delta_l(E)} \sin \delta_l(E). \quad (4.4)$$

$t_L^0$  bezeichnet bis auf Konstanten die partielle Streuamplitude am Ort des Zentralatoms.  $L$  ist der Gesamtdrehimpuls mit  $L = (l, m)$ .  $\tau_{LL}$  sind die Diagonalelemente des „scattering path operator“ [GYOR73]. In ihm werden alle in Richtung des Zentralatoms zurückgestreuten Anteile der Streuwellen aufsummiert. Die Einflüsse, d.h. die Modulationen, die der umgebende Cluster hervorruft, sind allein in der Matrix  $R_{LL'}^{OI}(E)$  enthalten.  $R_{LL'}^{OI}(E)$  ist die Amplitude einer Elektronenwelle, die mit dem Gesamtdrehimpuls  $L$  vom Zentralatom ausläuft („O“ für „outgoing“) und nach erfolgter Streuung am umgebenden Cluster mit dem Drehimpuls  $L'$  in Richtung des Zentralatoms zurückläuft („I“ für „incoming“).

Zur Übergangsrate tragen nur die Diagonalelemente  $R_{LL}^{OI}$  der Matrix  $R_{LL}^{OI}$ , bei, wodurch der Interferenzeffekt beschrieben wird.

Die folgende Umformung des zweiten Summanden aus Gleichung 4.2 zeigt, daß es sich tatsächlich um die Beschreibung einer Vielfachstreuung handelt:

$$\begin{aligned}
\frac{\tau_{LL}(E) - it_L^0}{\sin^2 \delta_l} &= \frac{it_L^0}{\sin^2 \delta_l} \frac{1}{1 - t_L^0 R_{LL}^{OI}} - \frac{it_L^0}{\sin^2 \delta_l} \\
&= \frac{it_L^0}{\sin^2 \delta_l} \sum_{n=1}^{\infty} (t_L^0 R_{LL}^{OI})^n \\
&= -i \left[ (e^{i\delta_l} R_{LL}^{OI} e^{i\delta_l}) \right. \\
&\quad \left. + (e^{i\delta_l} R_{LL}^{OI} t_L^0 R_{LL}^{OI} e^{i\delta_l}) + \dots \right] \quad (4.5)
\end{aligned}$$

Gleichung 4.5 ist eine Entwicklung der Zustandsdichte  $N(E)$  nach der Anzahl  $n$  der Streuprozesse.

Für die Beschreibung der Mehrfachstreuung müssen nun Streuphasen  $\delta_l(E)$  für verschiedene Drehimpulse  $l$ , die Streuamplituden  $R_{LL}^{OI}(E)$  sowie das atomare Matrixelement aus Gleichung 3.7 jeweils in Abhängigkeit vom Energieverlust berechnet werden. Für die Bestimmung des Kristallpotentials wird die Kenntnis der atomaren Wellenfunktionen vorausgesetzt, so daß diese als erstes berechnet werden müssen.

Ein Flußdiagramm verdeutlicht die einzelnen Schritte der in dieser Arbeit verwendeten MS-Rechnungen (siehe Abbildung 4.4). Bei dem Programm XANES4.FOR handelt es sich um eine modifizierte Version des ursprünglichen ICXANES-Codes. Das Programm CLUSTER3.FOR berechnet aus den Kristalldaten, die aus [WYCK60] entnommen wurden, den Cluster. In ihm werden die Atome in konzentrische Koordinationsschalen eingeteilt, deren radiale Ausdehnung frei gewählt werden kann. Das Programm wurde im Rahmen dieser Arbeit auf der Basis des STRUCT-Codes von Kohler-Redlich [REDL97] neu programmiert. Eine ausführliche Programmbeschreibung sowie eine Beispiel-Eingabedatei sind im Anhang A zu finden. Details zu den Berechnungen der atomaren Wellenfunktionen, des Matrixelements und der Streuphasen schließen sich in den folgenden Unterabschnitten an.

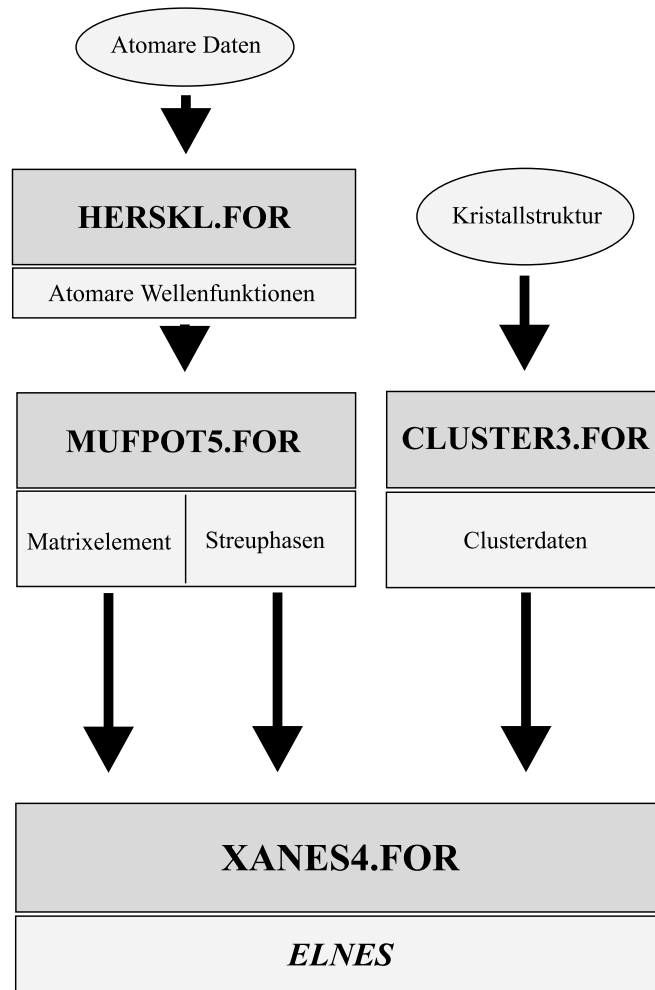


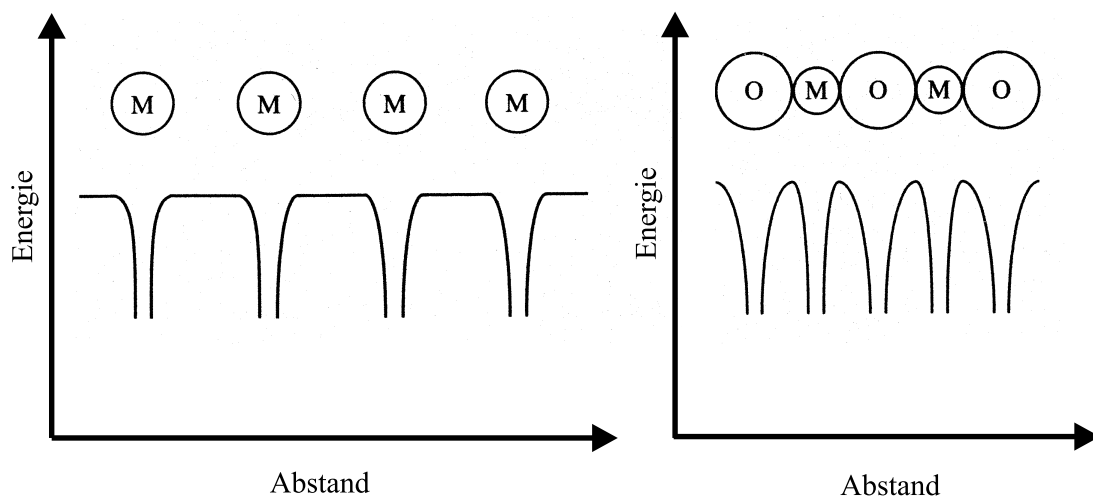
Abbildung 4.4: Übersicht der durchgeführten MS-Rechnungen.

### 4.1.1 Atomare Wellenfunktionen

Für jede Atomsorte der untersuchten Kristallstruktur werden die Ladungsdichteverteilungen und damit die atomaren Wellenfunktionen zur Berechnung der Muffin-tin-Potentiale benötigt. Letztere können entweder direkt aus den Tafeln von Clementi und Roetti [CLEM74] entnommen oder mit Hilfe des Verfahrens von Herman und Skillman selbstkonsistent berechnet werden [HERS65]. In der vorliegenden Arbeit wurde letzteres Verfahren mit Hilfe des Fortran-Programmes HERSKL.FOR durchgeführt. Als Input werden die jeweiligen Ordnungszahlen und die Elektronenkonfigurationen mit entsprechenden Startwerten für die Orbitalenergien der einzelnen Atomsorten [BEA67a, BEA67b] benötigt.

### 4.1.2 Atomares Matrixelement und Streuphasen

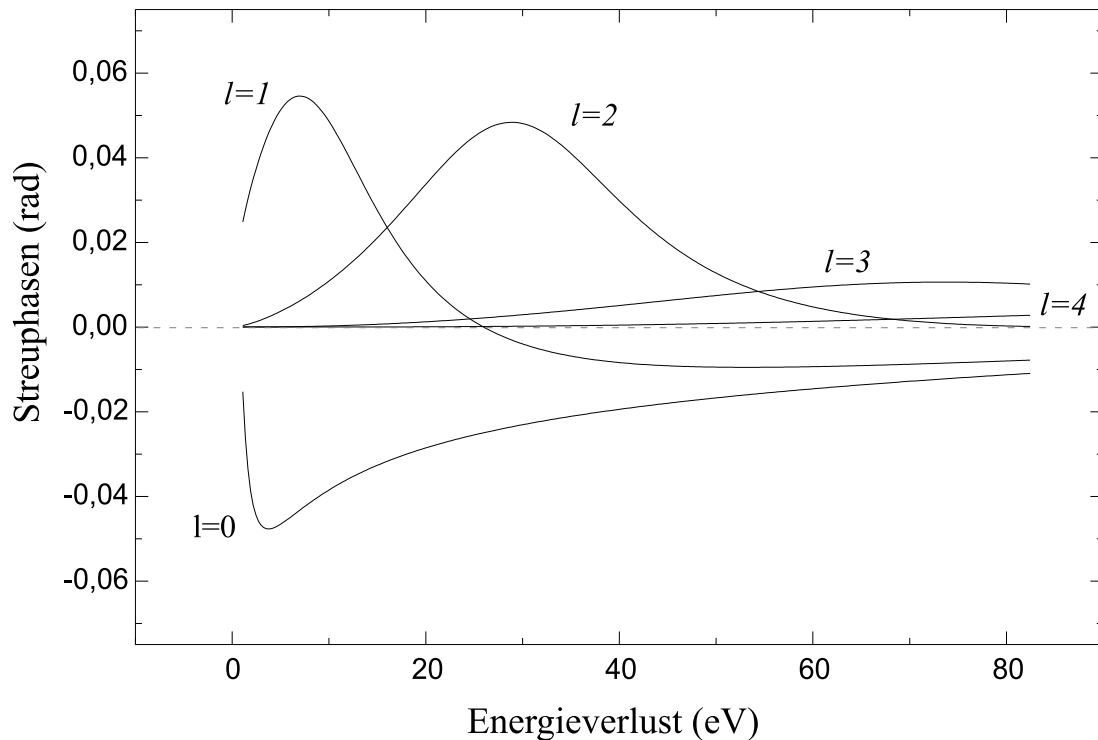
Mit den zuvor berechneten atomaren Wellenfunktionen werden zunächst die Ladungsdichten für neutrale Atome bestimmt, die dann entsprechend der vorgegebenen Kristallstruktur angeordnet werden. Anschließend wird durch eine sphärische Mittelung die Ladungsdichteverteilung  $\rho(\vec{r})$  des Kristalls um das Zentralatom herum bestimmt. Hieraus berechnet sich anhand der Poissongleichung der Coulombanteil des Potentials und das Austausch-Korrelationspotential  $V_{XC} = \alpha \int \rho(\vec{r})^{4/3} d^3r$  mit dem statistischen Austauschparameter  $\alpha$  [SCHW72], der in diesen Berechnungen  $\alpha = 0,8$  betrug. Das Kristallpotential wird nach der Methode von Mattheiss [MATT64] als Muffin-tin-Potential nicht-selbstkonsistent berechnet [ASHM88]. Diese Potentialform zeichnet sich dadurch aus, daß jedes Atom innerhalb eines bestimmten Radius, dem Muffin-tin-Radius  $R_{MT}$ , von einem sphärischen Potential umgeben ist. Außerhalb dieser „Muffin-tin-Kugeln“ nimmt das Kristallpotential einen konstanten Wert an, der gleich Null gesetzt wird. Dieser Wert bestimmt den Energienullpunkt der Simulationsrechnung (vgl. Abbildung 4.5). Die Muffin-tin-Radien werden so gewählt, daß Diskontinuitäten der Potentiale zwischen den „Muffin-tin-Kugeln“ minimal sind. Für Nichtoxide werden die Radien für alle Atomsorten gleich dem halben „Nächsten-Nachbar-Abstand“ gewählt. Für Oxidverbindungen wählt man den Muffin-tin-Radius der Sauerstoffatome aufgrund des wesentlich größeren Rückstreukoeffizienten zu etwa 53% des „Nächsten-Nachbar-Abstandes“, den der Metallatome entsprechend kleiner.



**Abbildung 4.5:** Schematische Darstellung der Muffin-tin-Potentiale für Metalle (links) und Metalloxide (rechts) [WILL96].

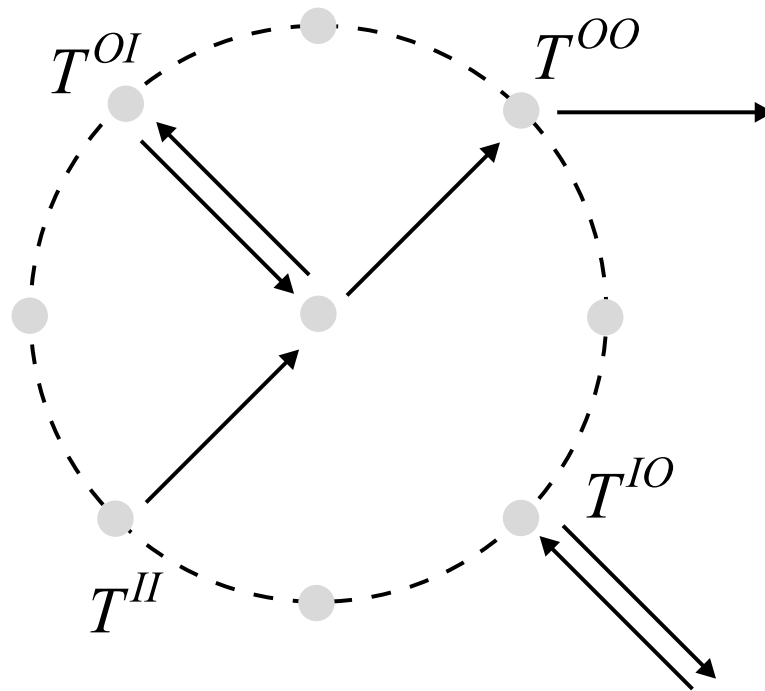
Das atomare Übergangsmatrixelement  $\langle f_a | \vec{e}_q \vec{r} | i_a \rangle$  wird für die Schrödingergleichung mit dem Atompotential für das Zentralatom in 1. Ordnung Störungsrechnung ermittelt.

Für die Beschreibung der Mehrfachstreuung werden die Streuphasen  $\delta_l$  für die einzelnen Partialwellen  $l$  in Abhängigkeit des Energieverlustes durch numerische Integration der Schrödingergleichung für das gesamte Kristallpotential mit Hilfe des Fortran-Programmes MUFPO5.FOR berechnet. Hierbei werden die Streuphasen  $\delta_l$  solange variiert, bis die Wellenfunktionen die Stetigkeitsbedingung auf dem Rand der Muffin-tin-Kugeln erfüllen. In den für die vorliegende Arbeit simulierten Spektren wurden die Partialwellen bis  $l = 3$  berücksichtigt, da Partialwellen höherer Ordnung ( $l > 3$ ) für den ELNES-Energiebereich von 0 bis etwa 50 eV keine nennenswerten Beiträge liefern, wie aus Abbildung 4.6 zusammen mit Gleichung 4.5 ersichtlich ist.



**Abbildung 4.6:** Streuphasen  $\delta_l(E)$  für Al als Zentralatom im normalen Spinell in Abhängigkeit vom Energieverlust für Drehimpulsüberträge auf Partialwellen bis  $l = 4$ .





**Abbildung 4.7:** Zur Konstruktion der Streumatrizen für die einzelnen Koordinationsschalen. Die Superskripte „O“ und „I“ stehen für „outgoing“ und „incoming“ aus der Sicht des Zentralatoms.

### 4.1.3 Mehrfachstreuung

Die Berechnung der Streumatrizen aus Gleichung 4.5 anhand der zuvor berechneten Streuphasen erfolgt im ICXANES-Code sukzessive. Der Cluster wird in konzentrische Koordinationsschalen eingeteilt, in deren Mittelpunkt sich das Zentralatom befindet. Dann folgt, von der äußersten Schale angefangen, die schrittweise Berechnung der Mehrfachstreuung innerhalb der jeweiligen Schalen („intra-shell scattering“) sowie die Berechnung der Streuprozesse zwischen den einzelnen Schalen („intershell scattering“). Die in Richtung des Zentralatoms gestreuten Partialwellen werden aufsummiert und interferieren am Ort des Zentralatoms. Es ergibt sich die Streumatrix am Ort des Zentralatoms. Für jede einzelne Schale werden vier Streumatrizen für die Innerschalenstreuung konstruiert. Diese Schalenmatrizen beschreiben die Reflektions- bzw. die Transmissionseigenschaften der Koordinationsschalen. Abbildung 4.7 zeigt schematisch die Konstruktion und Bedeutung der Matrizen.

Die Einteilung der Clusteratome in unterschiedliche Koordinationsschalen erlaubt es, den Cluster sukzessive zu vergrößern und so die Einflüsse einzelner Schalen

oder sogar einzelner Atome auf die ELNES genau zu untersuchen. Dieses kann dann als „Fingerabdruck“ für unterschiedliche Koordinationsverhältnisse dienen [BRYD89, BRYD91, BRYD92].

Die MS-Theorie beschreibt den Anregungsvorgang im Ein-Elektronen-Bild, in dem sich das ausgelöste  $1(s)$ -Elektron unabhängig von den übrigen Elektronen des Festkörpers frei bewegen kann. Mehr-Teilchen-Effekte wie „core-level-shifts“ können im Ein-Elektronen-Bild a priori nicht beschrieben werden. Das durch eine Anregung erzeugte Elektronenloch (unbesetzter  $1(s)$ -Zustand) führt zu einer Relaxation der höherliegenden Energieniveaus (Abschirmungseffekt). Diese Relaxation kann zu einer Veränderung der energetischen Lage der unbesetzten Zustände und somit zu einer Veränderung der ELNES führen.

Da der unbesetzte Core-Zustand wie eine zusätzliche Kernladung wirkt, wurde die sogenannte  $(Z + 1)$ -Näherung verwendet. Hierbei wird das Potential des Zentralatoms mit der Ordnungszahl  $Z$  durch das Potential des Atoms mit der nächst höheren Ordnungszahl  $(Z + 1)$  ersetzt, um so den „core-hole“-Effekten Rechnung zu tragen. Andere Näherungen sind die  $Z^*$  und die  $(Z + 1)^*$ -Näherungen, bei denen ein  $1s$ -Elektron des Zentralatoms (mit  $Z$  oder  $Z + 1$ ) in den niedrigsten unbesetzten Zustand gelegt wird [REDL94]. Diese Verfahren sind für die Berechnung von K-Kanten gute Näherungen, wie Lindner et al. [LIND86] gezeigt haben. In der vorliegenden Arbeit wurde in allen Fällen die  $(Z + 1)$ -Näherung verwendet.

Die Erzeugung von gebundenen Zuständen innerhalb der Bandlücke zwischen besetzten und unbesetzten Zuständen, sog. „core excitons“, ist ebenfalls möglich. Diese können jedoch aufgrund der Verwendung von Muffin-tin-Potentialen und aufgrund des Vielfachstreuansatzes nicht simuliert werden.

Durch ein zusätzliches negatives imaginäres Potential  $SE$  ( $SE$  für „self energy“), das eine Dämpfung der Streuamplitude bewirkt, kann die mittlere freie Weglänge der Streuwelle berücksichtigt werden. Vergrößert man den absoluten Wert von  $SE$ , so werden weniger Streuprozesse  $n$  in der Rechnung berücksichtigt und die ELNES wird energetisch verbreitert (vgl. dazu auch Abbildung 6.2).

# Kapitel 5

## Experimentelles Vorgehen

Die Bestimmung des Inversionsgrades von Spinellen erfolgt in der vorliegenden Arbeit mittels der Elektronen-Energieverlustspektroskopie. In den vorangegangenen Kapiteln wurde die Methode theoretisch beschrieben sowie ein Algorithmus zur Berechnung der ELNES vorgestellt. Die Durchführung der Energieverlustmessungen erfolgt als Streuexperiment in einem TEM, das mit einem Energiespektrometer ausgestattet sein muß, um die transmittierten Elektronen energie-selektiv detektieren zu können. Zunächst werden die in dieser Arbeit untersuchten Proben vorgestellt. Da die Verwendung eines TEMs spezielle Anforderungen an die zu untersuchenden Proben stellt, wird anschließend die Probenpräparation erläutert. Es folgen Beschreibungen der experimentellen Durchführung sowie der softwaregestützten Auswertung der experimentellen Spektren.

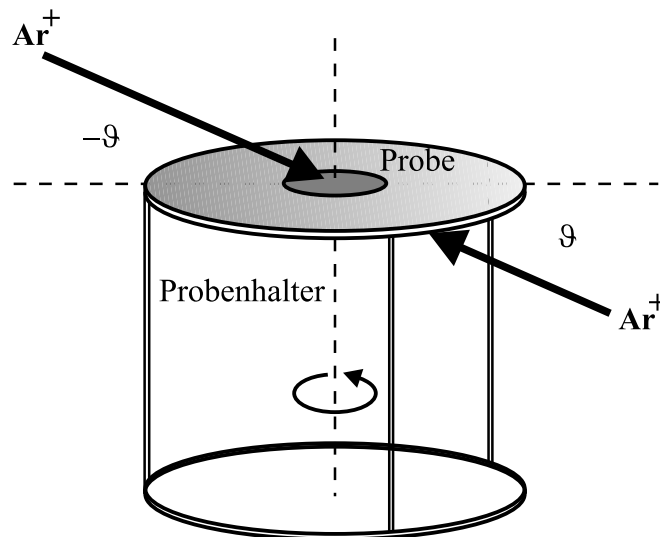
### 5.1 Proben

Für die Untersuchungen im Rahmen dieser Arbeit wurde der Mg–Al-Spinell als Modellpräparat gewählt. Als Referenzprobe für die normale Spinellstruktur stand ein natürlicher, einkristalliner Spinell aus Sri Lanka zur Verfügung. Seine stöchiometrische Zusammensetzung wurde vom Department of Mineralogy des South Australian Museums zu  $x = 1,05$  bestimmt. Als Probe mit zu bestimmendem Inversionsgrad wurde ein synthetisierter, polykristalliner Mg–Al-Spinell verwendet. Seine stöchiometrische Zusammensetzung wurde mit Hilfe von Röntgendiffraktometrie zu  $x = 1,002$  bestimmt. Innerhalb der Meßungenauigkeiten der verwendeten Methoden ist die Zusammensetzung beider Proben exakt stöchiometrisch [REDF98]. Der Synthetisierungsprozeß der teilweise inversen Struktur ist in [REDF98] beschrieben. Der Inversionsgrad wurde zu  $\lambda = 0,072 \pm 0,010$  durch Neutronenstreuexperimente bestimmt.

## 5.2 Probenpräparation

Mehrfachstreuverluste können die Feinstrukturen der Ionisationskanten überlagern. Da bei kleineren Probendicken der Anteil der Mehrfachstreuverluste geringer ist, sollten TEM-Proben eine Probendicke aufweisen, die kleiner als die mittlere inelastische freie Weglänge der untersuchten Struktur ist. Aus diesem Grund wird bei TEM-Untersuchungen häufig nicht die absolute Probendicke  $t_{abs.}$  angegeben, sondern vielmehr die relative Probendicke  $t_{rel.} = \frac{t_{abs.}}{\Lambda_i}$ , bezogen auf die mittlere inelastische freie Weglänge  $\Lambda_i$ .

In einem ersten Verarbeitungsschritt wurden die Proben mit einer Säge in etwa  $15 - 25 \mu\text{m}$  dicke Scheiben geschnitten und anschließend auf eine Dicke von etwa  $10 - 15 \mu\text{m}$  naß geschliffen. Danach wurden diese Schnitte mit einer Diamantpaste poliert. Um die Proben auf eine Dicke unterhalb von  $100 \text{ nm}$  zu bringen, wurden diese durch Beschuß mit Argonionen in einer Ionenätzenanlage der Marke GATAN DuoMill 600 gedünnt, wobei sie zuvor mit dem Epoxidharz Kōrapox auf Schlitzblenden aus Kupfer aufgeklebt wurden. Der Dünnpriozess ist in Abbildung 5.1 schematisch dargestellt. Die Proben, die sich auf einem drehenden Probenhalter befinden, wurden mit  $\text{Ar}^+$ -Ionen bei einer Beschleunigungsspannung von etwa  $6 \text{ kV}$  unter einem Winkel von  $14^\circ$  beidseitig beschossen. Da Spinelle eine Mohs'sche Härte von 8 aufweisen [DANL67], lagen die Dünnzeiten je nach Probendicke bei etwa  $10 - 15$  Stunden.



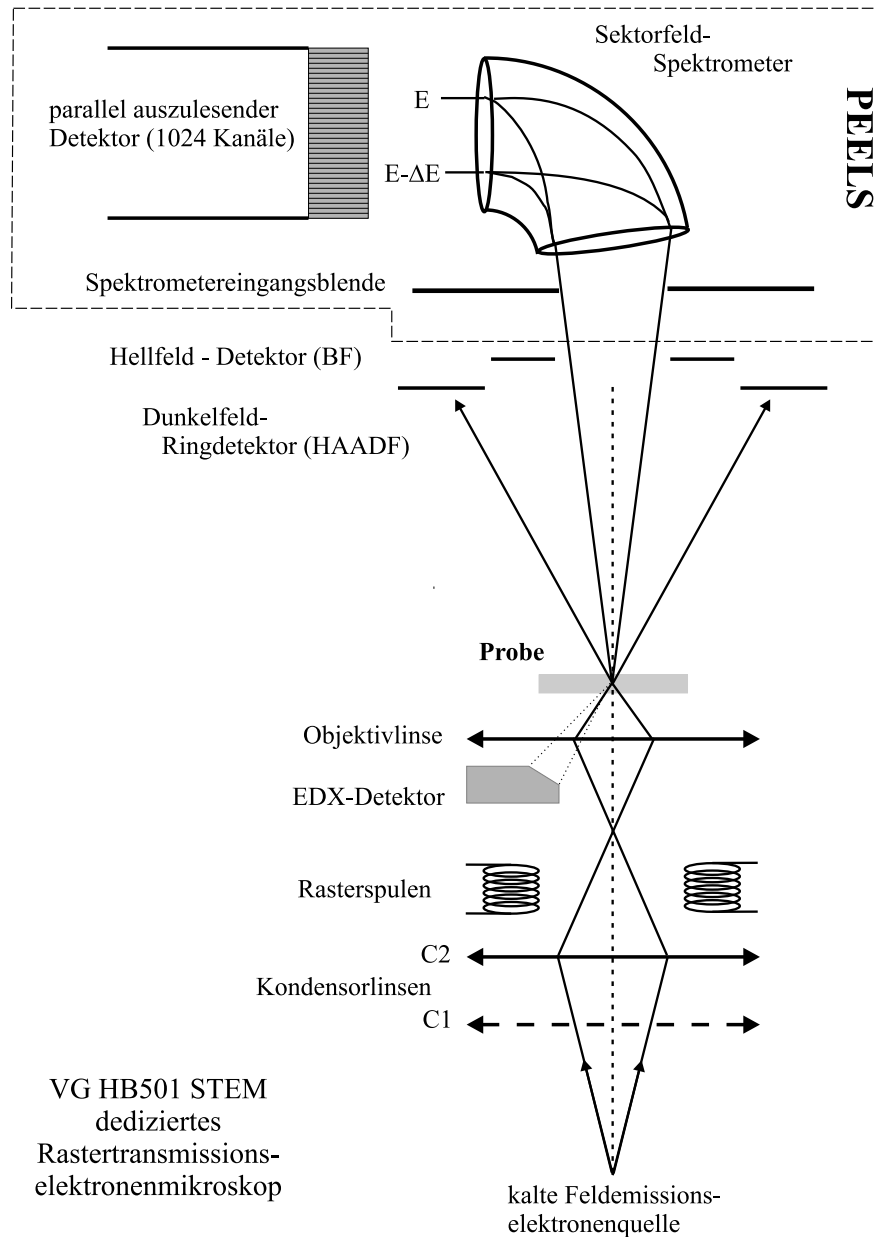
**Abbildung 5.1:** Schemazeichnung zur Ionendünnpriozess mit der GATAN DuoMill 600.

Aufgrund der Synthetisierung der Proben bei relativ hohen Temperaturen wurde auf eine Probenkühlung während des Dünnprozesses verzichtet, da ein Einfluß der Erwärmung im Dünnprozeß auf den Inversionsgrad nicht zu erwarten ist.

### 5.3 Experimentelle Durchführung

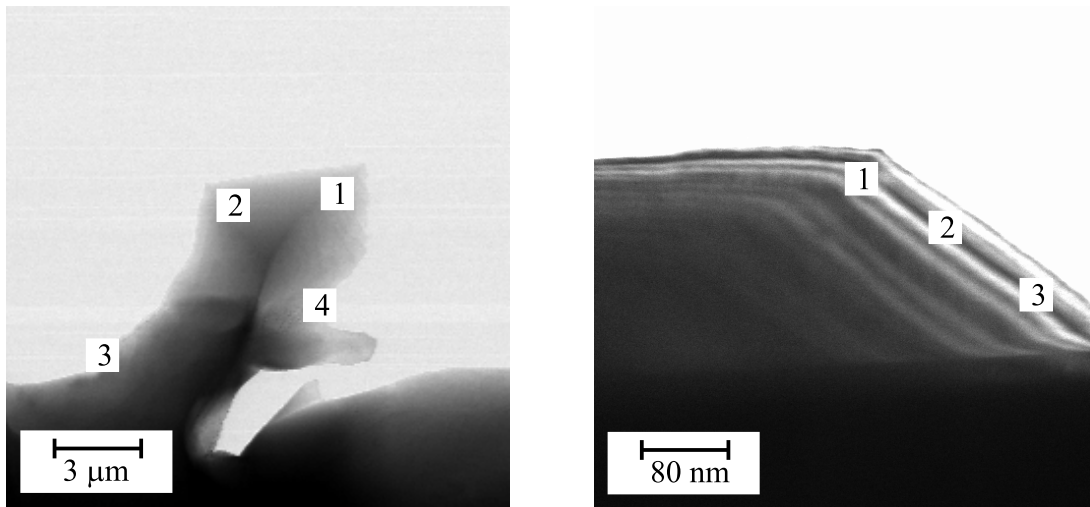
Die EELS-Messungen wurden am Max-Planck-Institut für Metallforschung in Stuttgart an einem dedizierten Raster-Transmissionselektronenmikroskop (Scanning Transmission Electron Microscope, STEM) des Typs VG HB501 UX durchgeführt, welches in Abbildung 5.2 schematisch dargestellt ist. Das verwendete Mikroskop mit einer Beschleunigungsspannung von 100 kV zeichnet sich durch seine hohe Ortsauflösung von typischerweise weniger als 1 nm aus. Die Energieauflösung wird bestimmt durch die Elektronenquelle und die nachfolgende Elektronenoptik. Das verwendete Mikroskop ist mit einer kalten Feldemissionskathode ausgestattet, die eine Energiebreite der austretenden Elektronen von 0,4 bis 0,5 eV ermöglicht. Des weiteren wird die Energieauflösung u.a. durch die Linsenfehler wie der chromatischen Aberration der Elektronenoptik sowie durch Hochspannungsschwankungen negativ beeinflusst. Ebenso führen die Übertragungseigenschaften des Spektrometers und des verwendeten Detektors zu einer Beschränkung der Energieauflösung, so daß EEL-Spektren letzten Endes mit einer Energieauflösung von 0,8 eV aufgezeichnet werden konnten.

Im Standardbetrieb ist nur die Kondensorlinse C2 angeregt. Durch optionales Zuschalten der Linse C1 kann der Strahlstrom auf der Probe erhöht werden, so daß auch Absorptionskanten mit sehr hohen Energieverlusten, wie z.B. bei Magnesium und Aluminium K-Kanten, noch mit ausreichender Intensität untersucht werden können. Das verwendete STEM ist mit einem Spektrometer der Marke GATAN PEELS 666 ausgestattet. Dies besteht aus einem Sektorfeldmagneten, der alle Elektronen mit gleichem Energieverlust in einem Punkt fokussiert, sowie einer dahinterliegenden Detektoreinheit, bestehend aus einem YAG-Szintillator und einer Diodenzeile mit 1024 Energiekanälen. Durch diese Anordnung können EEL-Spektren mit einer Energiedispersion seitens des PEELS von 2 eV/Kanal bis herab zu 0,0025 eV/Kanal parallel registriert werden [KRIV87, EGER87].



**Abbildung 5.2:** Schematische Darstellung eines dedizierten Rastertransmissionselektronenmikroskops vom Typ VG HB501 UX.

Die Messungen wurden sowohl für die Referenzprobe als auch für die partiell inverse Spinellprobe an mehreren verschiedenen Probenstellen, von denen einige in Abbildung 5.3 zu sehen sind, durchgeführt. Die relativen Probendicken  $t_{rel.}$  wurden anhand der Energieverlustspektren bestimmt. Sie betragen für die unterschiedlichen Probenstellen zwischen  $t_{rel.} = 0,600$  und  $t_{rel.} = 0,730$ . Die Forderung nach Probendicken unterhalb der mittleren freien Weglänge ist damit erfüllt.



**Abbildung 5.3:** Hellfeld (BF)-Abbildungen der partiell inversen Spinellprobe (links) bei 5.000facher Vergrößerung und der Referenzprobe (rechts) bei 500.000facher Vergrößerung.

Die strahlbegrenzende Blende im STEM ist die Spektrometereingangsblende (vgl. Abbildung 5.2), deren Durchmesser bei den Messungen 2 mm bzw. 5 mm betragen. Die Werte entsprechen einem Akzeptanzwinkel von 6 bzw. 13,8 mrad. Durch die Wahl dieser Blendengrößen, für die  $\vartheta < 15$  mrad gilt, behält die Beschränkung auf Dipolübergänge in den Simulationsrechnungen Gültigkeit [BRYD91].

An jeder Probenstelle wurden mehrere Meßreihen durchgeführt. Jede dieser Meßreihen umfaßte die Aufnahme des Low-Loss-Spektrums, des Zero-Loss-Peaks und der eigentlichen Ionisationskante jeweils in Verbindung mit der Aufnahme des entsprechenden Dunkelstromes. Für die Aufnahme der Mg und Al K-Kanten wurde zusätzlich die Kondensorlinse C1 angeregt, um den Strahlstrom und somit die Intensität im Detektor zu erhöhen. Die Aufnahmedauern betragen für die Ionisationskanten zwischen  $1 * 20$  s und  $5 * 20$  s und für die Low-Loss Spektren zwischen  $100 * 0,025$  s und  $100 * 0,5$  s. Eine Kontamination der Probenstellen konnte nur bei extrem hohen Aufnahmedauern ( $> 360$  s) beobachtet werden. Eine stöchiometrische Veränderung der Kristallstruktur war nicht zu erwarten, da sich Mg-Al-Spinelle durch eine sehr hohe Strahlbeständigkeit auszeichnen [CLIN82, SOED98].

Da für beide Proben keine signifikanten Unterschiede der an verschiedenen Probenstellen aufgenommenen Spektren bestanden, wurden für die Auswertung die Spektren mit den besten Signal-Rausch-Verhältnissen und den geringsten Probedicken herangezogen.

## 5.4 Auswertung der experimentellen Spektren

Um die gemessenen Spektren mit zuvor berechneten vergleichen zu können, müssen Detektorartefakte eliminiert werden. Zu diesen Störsignalen gehören Dunkelströme des Detektors, ein eventuelles Nachleuchten der Szintillatoreinheit sowie Variationen der Ausleseempfindlichkeit der Diodenzeile. Letztere kann in einer Einzelmessung durch gleichmäßiges Ausleuchten des Detektors bestimmt werden und so bei jeder Messung direkt korrigiert werden. Zu jeder Aufnahme einer Ionisationskante wird der Dunkelstrom des Detektors unter gleichen Bedingungen gemessen und vom aufgenommenen Spektrum subtrahiert. Auf diese Art kann zusätzlich ein eventuelles Nachleuchten der Szintillatoreinheit teilweise korrigiert werden.

Ein so gewonnenes „Rohspektrum“ enthält noch Signale aus inelastischen Mehrfachstreuprozessen an Valenz- und Rumpfelektronen [LEAP92], die als Untergrund  $B$  im Spektrum registriert werden. Diese Signale werden durch ein Potenzgesetz der Form  $B = AE^{-r}$  beschrieben, wobei  $A$  und  $r$  Fitparameter mit zu bestimmenden konstanten Werten sind [EGER75]. Gemäß dem angenommenen Potenzgesetz wird der Untergrund in einem Energiefenster vor der Ionisationskante durch einen  $\chi^2$ -Test gefittet und unter die Ionisationskante extrapoliert.

Die Korrektur inelastischer Mehrfachstreuprozesse bzw. die der Plasmonenanregungen ist bei der Untersuchung von kantennahen Feinstrukturen von besonderer Bedeutung. Ein Elektron kann beim Durchgang durch einen Festkörper nach erfolgter Innerschalenanregung ein zweites Mal inelastisch gestreut werden und so ein Plasmon anregen. In diesem Fall ist das Signal, das im Detektor registriert wird, eine Faltung aus der zu untersuchenden Ionisationskante mit dem dazugehörigen Low-Loss-Spektrum. Eine Korrektur dieser Mehrfachstreuprozesse erfolgte abschließend durch Entfaltung des Kantensignals mit dem in einer zusätzlichen Messung registrierten Low-Loss-Spektrum („fourier-ratio-deconvolution“) [EGER89].

Die genannten Verarbeitungsschritte wurden an allen gemessenen Spektren mit Hilfe der Software EL/P 3.0.1 der Firma GATAN durchgeführt.



# Kapitel 6

## Ergebnisse

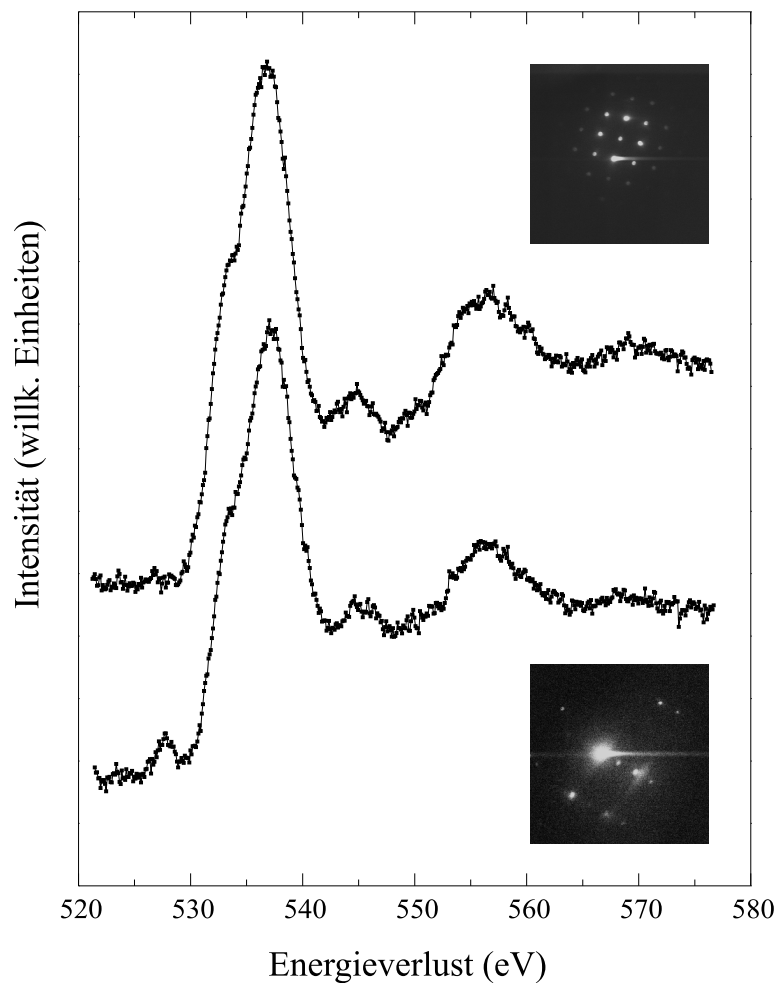
In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der EELS-Messungen mit den simulierten Referenzspektren qualitativ verglichen.

Die Peaks der ELNES werden im folgenden alphabetisch gekennzeichnet. Der intensitätsstärkste Peak erhält als Hauptpeak des Spektrums die Bezeichnung *A*. Die höherenergetischen Peaks werden nachfolgend mit *B*, *C* usw. bezeichnet. Pre-Peaks werden mit *A'* bzw. *A''* benannt. Alle Spektren wurden auf den jeweiligen Hauptpeak der ELNES kalibriert, dem ein relativer Energieverlust von 0 eV zugeordnet wurde. Aus Darstellungsgründen wurden die Spektren gegebenenfalls mit einem additiven Intensitätsoffset versehen.

Die Aufnahme der experimentellen Spektren erfolgte sowohl an der Referenzprobe mit vollkommen normaler Spinellstruktur als auch an der partiell inversen Spinellprobe. Die Aufnahme der Sauerstoff K-Kanten erfolgte hierbei mit einer Energiedispersion von 0,1 eV/Kanal bei einer Halbwertsbreite des Zero-Loss-Peaks von 0,8 eV. Für die Registrierung der Metall K-Kanten bei einem Energieverlust oberhalb von 1300 eV wurde zur Erhöhung des Strahlstroms die optionale C1-Kondensatorlinse zugeschaltet. Aufgrund dieser Veränderung der Elektronenoptik konnten die Spektren nur mit einer Energieauflösung von 1,0 eV und wegen der geringen Intensität im Detektor nur mit einer Energiedispersion von 1,0 eV/Kanal aufgezeichnet werden. Die präsentierten Spektren, die auch für die nachfolgende Auswertung in Kapitel 7.1 verwendet werden, wurden alle mit den in Kapitel 5.4 dargestellten Methoden nachträglich bearbeitet. Bei den präsentierten Spektren handelt es sich um die qualitativ besten Spektren der aufgezeichneten Serien, d.h. die mit dem besten Signal-Rausch-Verhältnis, der besten Energieauflösung und dem geringsten Anteil an inelastischen Mehrfachstreuungsprozessen.

Die Probenorientierung im Experiment, d.h. die Einstrahlrichtung der Elektro-

nen, kann auf den Verlauf der ELNES, insbesondere auf die relativen Peakintensitäten, einen starken Einfluß haben, der dann in den Simulationsrechnungen berücksichtigt werden muß. Die Einflüsse sind bisher nur für Schichtstrukturen wie z.B. Graphit und  $\text{TiB}_2$  beobachtet worden [LEAP83, ROSE86, BROW91, BRYD98]. Zur Überprüfung der Orientierungsabhängigkeit der ELNES im Mg-Al-Spinell wurde eine Kippserie der Sauerstoff K-Kante des in [001]-Orientierung präparierten natürlichen Spinells gemessen.



**Abbildung 6.1:** Zur Abhängigkeit der ELNES von der Einstrahlrichtung am Beispiel der O K-Kante im natürlichen, einkristallinen Mg-Al-Spinell in [001]-Orientierung (oben) und in relativ dazu verkippter Orientierung (unten). Die Überprüfung der Orientierungen erfolgte anhand der abgebildeten Beugungsdiagramme.

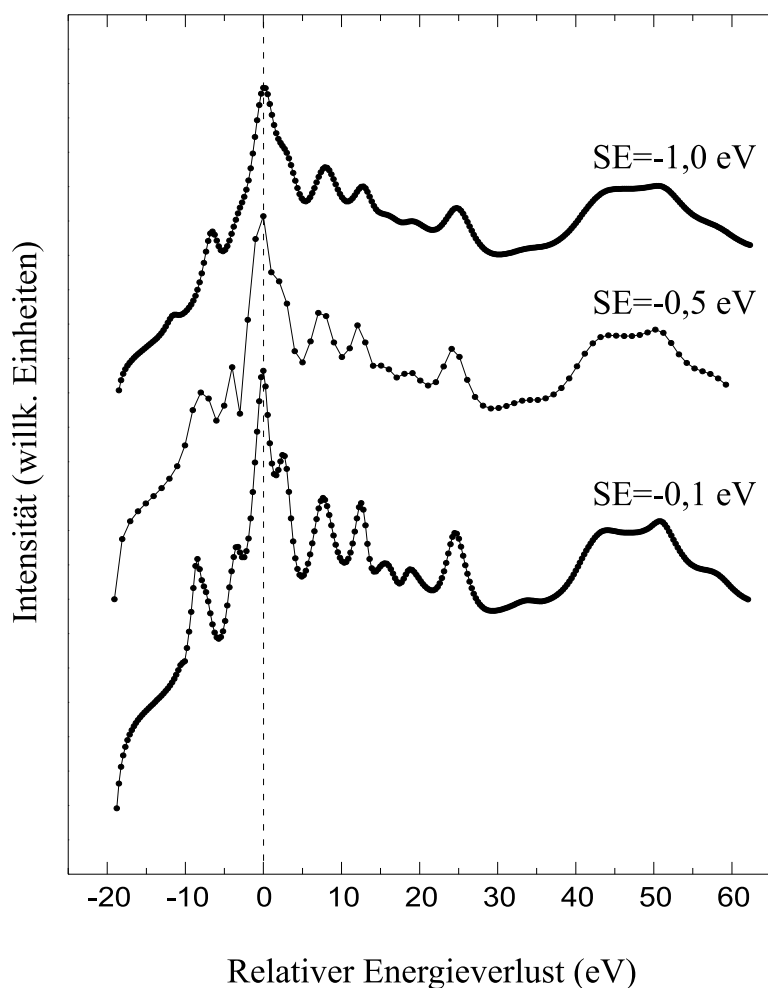
Zwei Spektren der aufgezeichneten Serie sind zusammen mit den dazugehörigen Beugungsaufnahmen zur Überprüfung der Einstrahlrichtungen aus Abbildung 6.1 ersichtlich. Es ist deutlich zu erkennen, daß sich die ELNES von Mg-Al-Spinellen für unterschiedliche Einstrahlrichtungen nicht nennenswert unterscheiden, so daß in dieser Arbeit die Einflüsse unterschiedlicher Probenorientierungen vernachlässigt werden konnten. Die Struktur am „onset“ der Kante ist auf Kontaminationseffekte zurückzuführen.

## 6.1 Vergleich von Theorie und Experiment

Damit eine quantitative Auswertung überhaupt erst möglich werden kann, müssen die experimentellen Bedingungen in die Simulationsrechnungen einbezogen werden. Mögliche Einflüsse der Probenorientierung im Experiment spielen, wie bereits gezeigt, für Spinelle keine Rolle. Simulationsrechnungen werden im Allgemeinfall immer eine ideale, d.h. deltaförmige Energieverteilung des einfallenden Elektronenstrahls voraussetzen. Ebenso bleiben in den ELNES-Simulationsrechnungen Energieverbreiterungen, die durch die Elektronenoptik hervorgerufen werden, unberücksichtigt. Somit würde ein berechnetes Spektrum wesentlich mehr Strukturen enthalten, als tatsächlich experimentell, nicht zuletzt aufgrund der natürlichen Linienbreite, zu beobachten ist. Aus diesen Gründen muß die berechnete ELNES mit einer normierten Lorentzkurve mit definierter Halbwertsbreite, die die Energieauflösung im Experiment angibt, gefaltet werden, um eine bessere Anpassung an das Experiment zu erreichen.

In den für diese Arbeit durchgeführten MS-Berechnungen kann durch geeignete Wahl eines zusätzlichen negativen imaginären Potentials (*SE*-Parameter, „inelastic attenuation-parameter“) die natürliche Linienbreite und damit die mittlere Lebensdauer der angeregten Zustände berücksichtigt werden. Der *SE*-Parameter führt zu einer Dämpfung der Streuamplitude und somit bei einem größeren Absolutwert zu weniger Streuprozessen und damit zu einer energetischen Verbreiterung des Spektrums, wie aus Abbildung 6.2 ersichtlich ist. In der Literatur werden *SE*-Parameter von  $-0,5$  bis  $-1,0$  eV vorgeschlagen [KOPP94, REDL94].

Um der Energieauflösung im Experiment Rechnung zu tragen, wurden die simulierten Spektren mit dem Zero-Loss-Peak des korrespondierenden experimentellen Spektrums gefaltet. Eine energetische Verbreiterung der Spektren war nach der Faltung jedoch, im Gegensatz zur Variation des *SE*-Parameters, nicht zu beobachten. Aus diesem Grund wurde als *SE*-Parameter die Halbwertsbreite des ZLP des experimentellen Spektrums gewählt, um so eine optimale Anpassung an die experimentelle Energieverbreiterung zu erreichen. Zusätzlich wurde die Anzahl



**Abbildung 6.2:** Über den Einfluß des „inelastic attenuation parameter“ (SE-Parameter) auf die Energieverbreiterung der berechneten Spektren am Beispiel der Mg K-Kante im normalen Spinell.

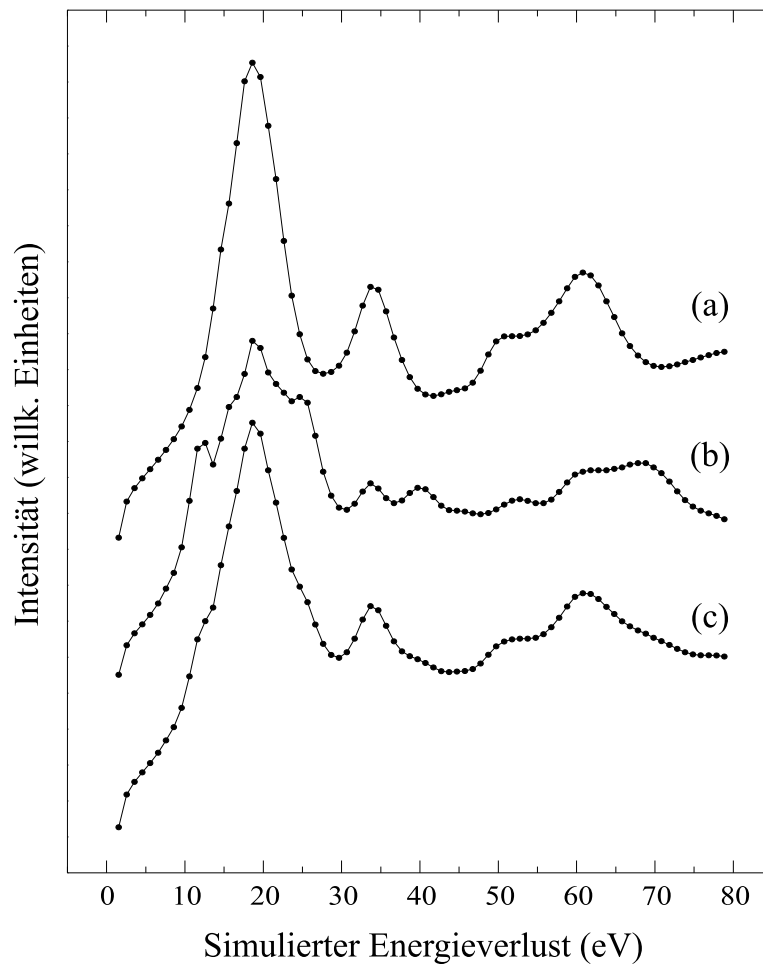
der berechneten Stützstellen der ELNES der Energiedispersion im Experiment angepaßt, so daß einzelne Energiekanäle direkt miteinander vergleichbar sind.

Zur Bestimmung des Inversionsgrades wurden Referenzspektren für Strukturen mit  $\lambda = 0$  und  $\lambda = 0,5$  mit Hilfe der in Kapitel 4.2 beschriebenen Clusterberechnungen simuliert. Die Berechnungen wurden jeweils für 10 Koordinationsschalen des aus 87 bis 133 Atomen bestehenden Clusters durchgeführt. Dieses entspricht einem Radius des Clusters von 6,5 bis 7,4 Å. Für die Berechnung der Referenzspektren der inversen Spinellstruktur wurde der Cluster so zusammengesetzt, daß die Magnesium- und die Aluminiumatome die Oktaederpositionen gleichmäßig, d.h. homogen besetzten. Diese Annahme ist natürlich, z.B. aufgrund möglicher Domänenbildungen einer Atomsorte, nur ein Spezialfall.

Für einen qualitativen Vergleich von Simulation und Experiment wurden die simulierten K-Kanten der normalen und inversen Spinellstruktur jeweils zusammen mit dem entsprechenden experimentellen Spektrum der partiell inversen Spinellprobe in einem Diagramm abgebildet.

### 6.1.1 Aluminium K-Kante

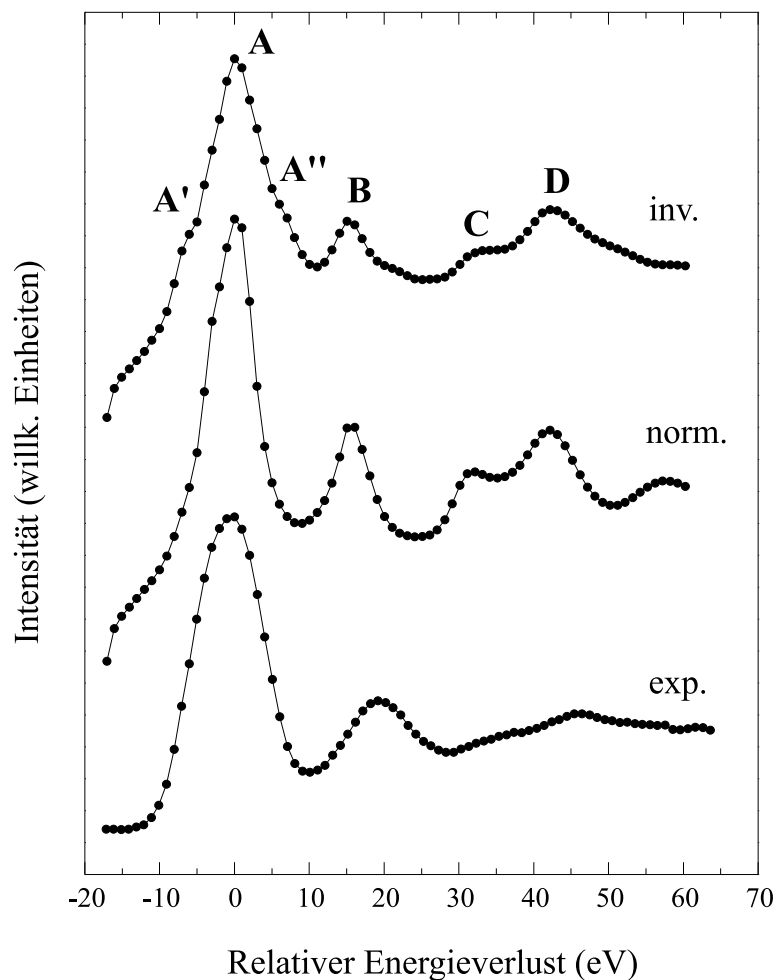
Im inversen Spinell sind die Aluminiumatome zur Hälfte tetraedrisch und zur anderen Hälfte oktaedrisch koordiniert, so daß die Berechnung der Aluminium K-Kante in zwei Schritten erfolgte.



**Abbildung 6.3:** Al K-Kante im inversen Spinell für die oktaedrische (a) und tetraedrische (b) Koordination. Spektrum (c) zeigt das arithmetische Mittel aus den beiden vorhergehenden.

Die ELNES wurde für die unterschiedlichen Koordinationsverhältnisse jeweils getrennt berechnet. Das arithmetische Mittel der so gewonnenen Spektren ergibt schließlich das Referenzspektrum der Al K-Kante im vollkommen inversen Spinell (vgl. Abbildung 6.3).

In Abbildung 6.4 werden die simulierten Spektren der Al K-Kante für die normale und die inverse Struktur mit dem experimentellen Spektrum qualitativ verglichen. Die ELNES der inversen Struktur unterscheidet sich nur wenig von dem der normalen Spinellstruktur. Die Al K-Kante für rein tetraedrische Koordination ist fast identisch mit der Mg K-Kante im normalen Spinell (vgl. Abbildung 6.5), da sich die Ordnungszahlen von Aluminium und Magnesium nur um  $\Delta Z = 1$  unterscheiden.



**Abbildung 6.4:** Qualitativer Vergleich des experimentellen Spektrums (exp.) der Al K-Kante mit den simulierten Referenzspektren.

Ebenso ist die Mg K-Kante im inversen Spinell nahezu identisch mit der Al K-Kante im normalen Spinell. Signifikante Unterschiede bestehen in einer energetischen Verschiebung der gesamten Magnesiumkante zu höheren Energieverlusten.

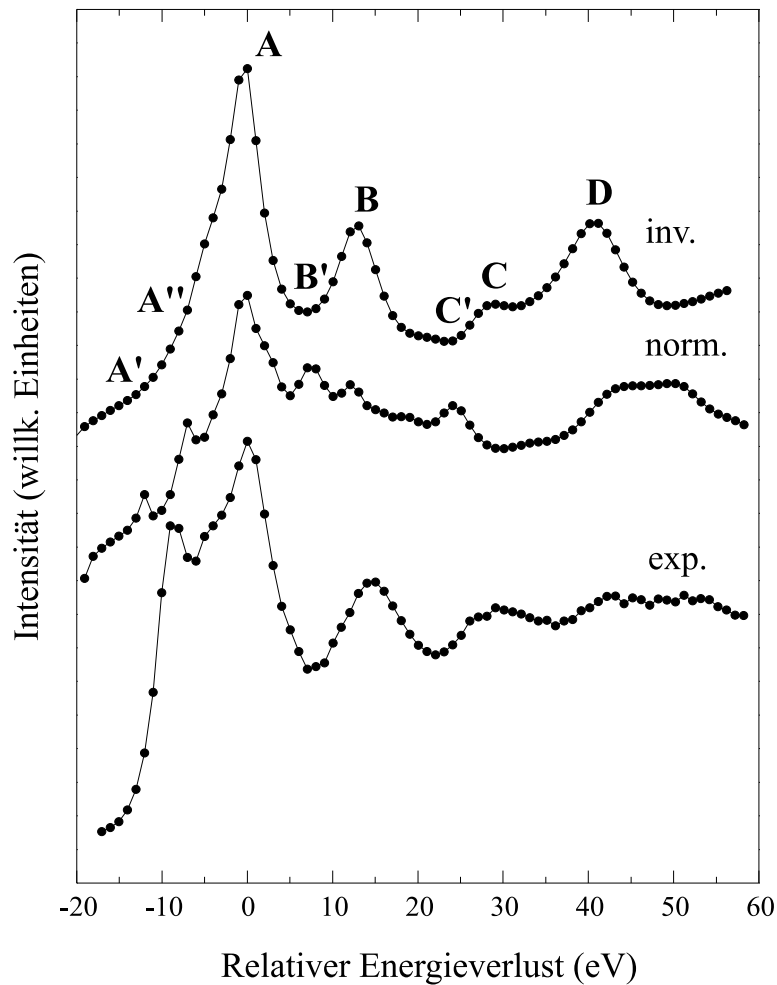
Beim Übergang vom normalen zum inversen Spinell bilden sich etwa 6,5 eV links und rechts von Peak *A* verborgene Peaks, sog. Schultern aus (Peaks *A'* und *A''*). Diese stammen von den Einflüssen der tetraedrisch koordinierten Al-Atome, wie aus Abbildung 6.3 deutlich zu erkennen ist. Die Peaks *B*, *C* und *D* sind im normalen Spektrum<sup>1</sup> wesentlich besser aufgelöst als im inversen. Der Vergleich mit dem ebenfalls abgebildeten experimentellen Spektrum zeigt, daß alle Peaks der ELNES durch die Simulationsrechnungen wiedergegeben werden und die Peakpositionen sich nur wenig unterscheiden. Auffällig ist, daß die Strukturen jenseits der 30 eV-Kennzeichnung im Experiment nicht mehr deutlich zu identifizieren sind. Peak *A* des experimentellen Spektrums wird wesentlich breiter wiedergegeben, als es in den Berechnungen der Fall ist. Die Ursache hierfür liegt in der unzureichenden Energieauflösung von nur 1,0 eV (FWHM des ZLPs). Bei rein qualitativer Betrachtung sind die Übereinstimmungen des experimentellen partiell inversen Spektrums am größten mit dem simulierten Referenzspektrum der normalen Spinellstruktur. Allerdings sind keine signifikanten Unterschiede zwischen den simulierten Spektren zu erkennen, so daß eine eindeutige Zuordnung aufgrund der unzureichenden Energieauflösung anhand der Al K-Kante nicht möglich ist.

### 6.1.2 Magnesium K-Kante

Das gemessene Spektrum der partiell inversen Mg K-Kante wird in Abbildung 6.5 mit den simulierten Referenzspektren qualitativ verglichen. Die simulierten Spektren für die normale und inverse Spinellstruktur zeigen signifikante Unterschiede im Verlauf der ELNES. Die Peaks *A'* und *A''* können als Indikatoren für die tetraedrische Koordination angesehen werden, da diese in dem inversen Spektrum nicht enthalten sind. Im weiteren Kantenverlauf ist die Zuordnung der Peaks *B'*, *B* und *C* im normalen Spektrum zu denen im inversen nicht eindeutig, so daß hier über entsprechende Peakverschiebungen wenig ausgesagt werden kann. Außerdem liegt in dem experimentellen Spektrum wiederum nur eine Energiedispersion von 1,0 eV/Kanal vor. Im qualitativen Vergleich sind die Übereinstimmungen des experimentellen Spektrums, bis Peak *A* einschließlich, mit dem Spektrum der normalen Struktur am größten. Im weiteren Verlauf der ELNES scheinen die Übereinstimmungen mit dem inversen Spektrum größer zu sein, wobei hier jedoch Einflüsse der experimentellen Energieverbreiterung sowie mögliche Artefakte durch die Entfaltung enthalten sein können. Möglicherweise überlagern

---

<sup>1</sup>Im folgenden werden die Spektren des öfteren als normal oder invers bezeichnet. Gemeint ist immer das Spektrum der jeweiligen normalen oder inversen Spinellstruktur.



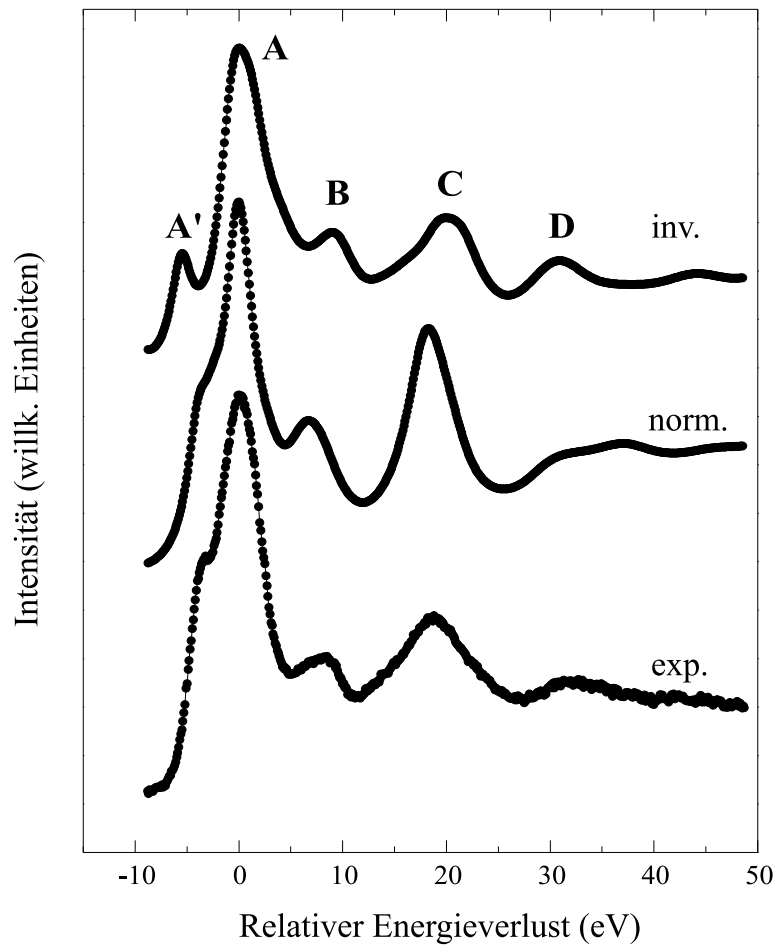
**Abbildung 6.5:** Qualitativer Vergleich des experimentellen Spektrums (exp.) mit den simulierten Referenzspektren für die Magnesium K-Kante.

sich im Experiment die Peaks  $B'$  und  $B$  aufgrund der Energieauflösung zu einem großen breiteren Peak, so daß sie nicht mehr getrennt voneinander aufgelöst werden konnten. Die Peaks  $C$  und  $D$  können im experimentellen Spektrum nicht mehr eindeutig identifiziert werden.

### 6.1.3 Sauerstoff K-Kante

Für die Berechnung der Sauerstoff K-Kanten konnte jeweils ein beliebiges Sauerstoffatom der Elementarzelle als Zentralatom des Clusters gewählt werden, da sowohl in der normalen als auch in der inversen Kristallstruktur alle Sauerstoffatome die gleiche Umgebungssymmetrie aufweisen. Dies liegt an der homogenen





**Abbildung 6.6:** Qualitativer Vergleich des experimentellen Spektrums (exp.) mit den simulierten Referenzspektren der Sauerstoff K-Kante.

Verteilung der Metallkationen auf die Oktaederlücken im inversen Spinell. Die Schaleneinteilung ist für beide Strukturen, abgesehen von der unterschiedlichen Zusammensetzung der einzelnen Schalen, identisch. Die ersten Unterschiede zwischen normaler und inverser Struktur treten für einen Sauerstoffcluster erst ab der vierten Koordinationsschale auf. Abbildung 6.6 enthält die berechneten Referenzspektren der Sauerstoff K-Kante sowie das experimentelle Spektrum, welches mit einer Energiedispersion von 0,1 eV/Kanal aufgenommen wurde. Die simulierten Spektren der O K-Kante zeigen signifikante Unterschiede im wesentlichen nur im Kantenanstieg bei dem mit *A'* gekennzeichneten Peak. In dem Spektrum der inversen Struktur ist dieser als echter Pre-Peak zu identifizieren, wobei das normale Spektrum nur eine Schulter etwa bei der halben Kantenhöhe aufweist. Rein qualitativ kann Peak *A'* als Indikator für die inverse Spinellstruktur angesehen

werden. Die Peaks *B* und *C* treten in beiden Spektren zutage, jedoch jeweils um 2,2 und 1,7 eV verschoben. Peak *C* ist im Experiment sehr stark verbreitert. Peak *D* im inversen Spektrum ist in dem der normalen Struktur nur als Schulter eines breiten Sattels zu erkennen. Auch hier kommt es aber zu einer Peakverschiebung von etwa 1,6 eV. Im experimentellen Spektrum ist Peak *D* nur schwach als breit verwaschener Peak zu erkennen. Zur Verdeutlichung der relativen Peakpositionen bzw. zur Veränderung von Peak *A'* vergleiche Abbildung 7.3.

Der qualitative Vergleich von Theorie und Experiment hat gezeigt, daß durch die Simulationrechnungen alle Peaks der ELNES wiedergegeben werden, die auch im Experiment zu beobachten sind. Die Referenzspektren der normalen Spinellstruktur zeigen signifikante Unterschiede zu denen der inversen Struktur. Rein qualitativ wiesen für jede der drei K-Kanten die experimentellen Spektren der partiell inversen Spinellprobe eine hohe Übereinstimmung mit den simulierten Referenzspektren der normalen Spinellstruktur auf.

# Kapitel 7

## Auswertung und Diskussion

Der qualitative Vergleich von Theorie und Experiment legt nahe, daß sich die experimentellen Spektren mit partiell inverser Spinellstruktur durch eine Kombination der berechneten Referenzspektren darstellen lassen. In einer Näherung wird für die Phasen mit partieller Inversion der Spinellstruktur, also mit  $0,0 < \lambda < 0,5$ , angenommen, daß sich ihre ELNES als Superposition der beiden berechneten Referenzspektren ergibt, so daß gilt

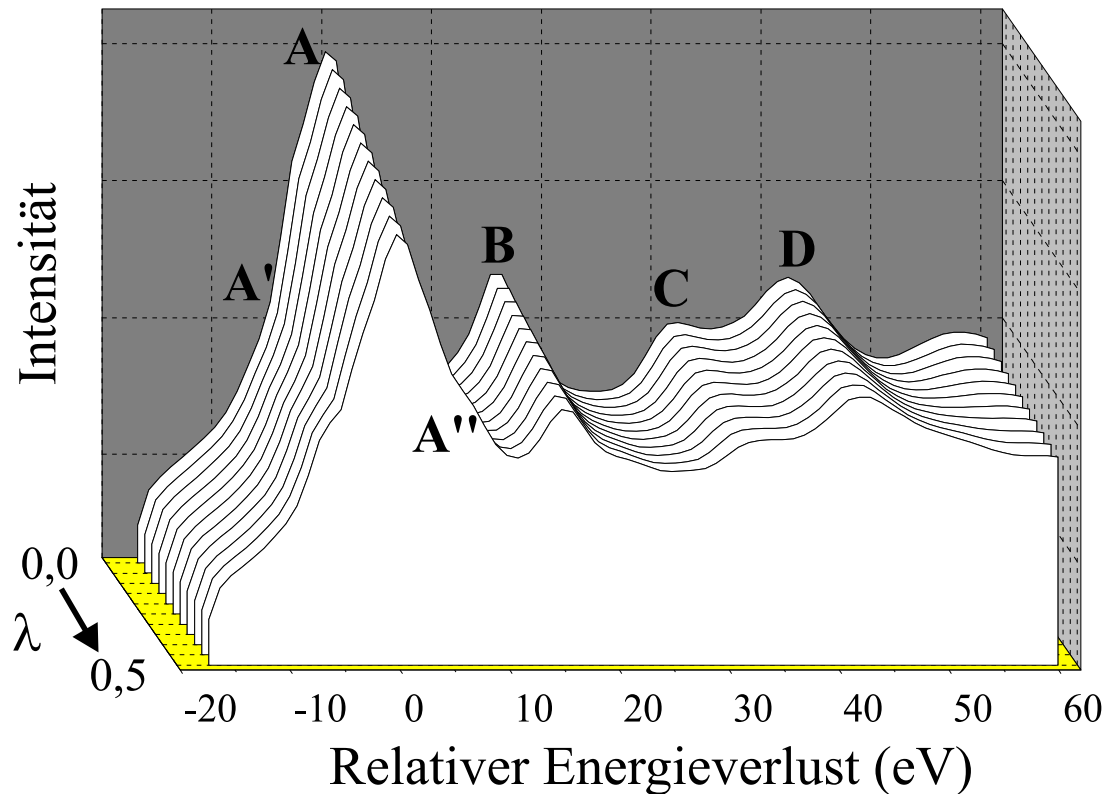
$$I_{Exp.}(E) = (1 - 2\lambda)I_{Norm.}(E) + 2\lambda I_{Inv.}(E) . \quad (7.1)$$

Ein ähnlicher Ansatz wurde 1997 von Harris et al. [HARR97] publiziert. Hier wurden aus EXAFS-Berechnungen (FEFF-code) gewonnene radiale Verteilungsfunktionen von normalen und inversen Spinellen linear kombiniert, um so den Inversionsgrad von experimentell untersuchten Ni-Zn-Ferriten zu bestimmen.

Die berechneten Referenzspektren für die normale und inverse Spinellstruktur wurden gemäß Gleichung 7.1 für elf verschiedene Werte von  $\lambda$  superponiert und anschließend in Abhängigkeit des Inversionsgrades in ein Diagramm eingezeichnet (Abbildungen 7.1 bis 7.3).

Abbildung 7.1 enthält die Ergebnisse der Superposition für die Aluminium K-Kante. Neben den beiden Referenzspektren für die vollkommen normale und vollkommen inverse Spinellstruktur sind neun weitere Spektren eingetragen, die sich jeweils um einen Wert von  $\Delta\lambda = 0,05$  unterscheiden.

Bei dem Übergang von der normalen zur inversen Spinellstruktur bilden sich sukzessive links ( $A'$ ) und rechts ( $A''$ ) des Hauptpeaks  $A$  Schultern aus. Die Peaks  $B$ ,  $C$  und  $D$  werden mit zunehmendem  $\lambda$  immer schlechter aufgelöst, da die Einflüsse der tetraedrischen Koordination immer stärker werden. Durch diesen Einfluß verändern sich die relativen Peakintensitäten der Peaks  $B$ ,  $C$  und  $D$  mit

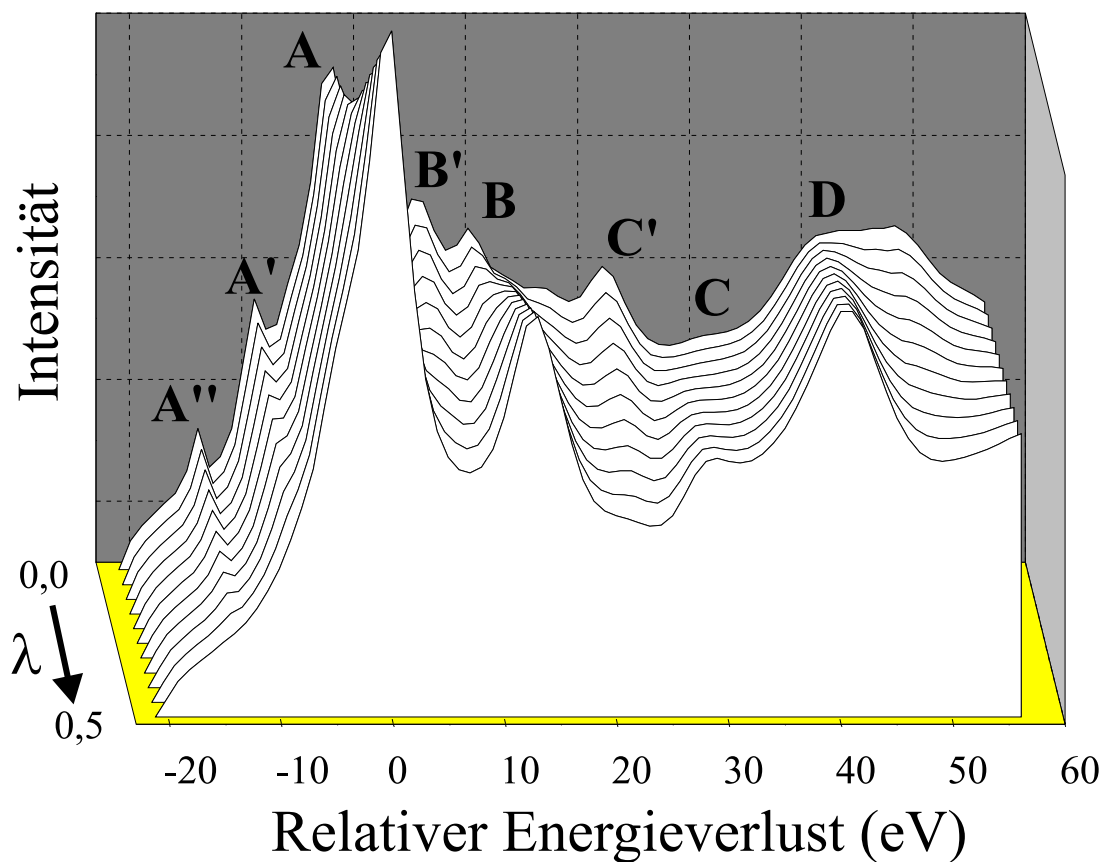


**Abbildung 7.1:** Superposition der Al K-Kanten der normalen und inversen Struktur für elf verschiedene Inversionsgrade.

dem Inversionsgrad. Anhand dieses Effektes kann eine Bestimmung des Inversionsgrades erfolgen. Außerdem verschieben sich die Peaks *B*, *C* und *D* als Funktion des Inversionsgrades im Bereich zwischen 0,7 und 1,6 eV.

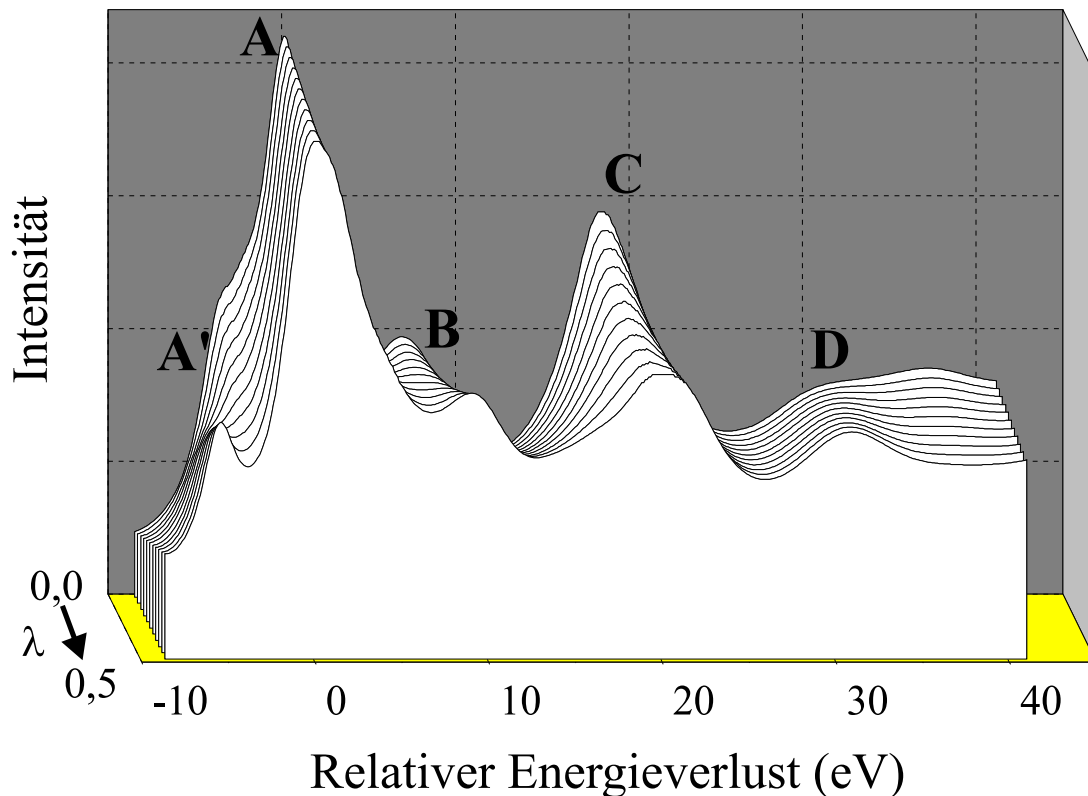
Abbildung 7.2 zeigt, wie einzelne Peaks der ELNES der Mg K-Kante durch sukzessives Austauschen der Kationen verschwinden (Peaks *A''*, *A'*, *B'* und *C'*). Die Peaks *B* und *C* werden mit zunehmender Inversion stärker ausgebildet, so daß sich die relativen Peakintensitäten mit dem Inversionsgrad verändern. Der Vergleich mit den aus dem Experiment bestimmten relativen Peakintensitäten bietet eine weitere Möglichkeit zur Bestimmung des Inversionsgrades (s. Kapitel 7.1).

Zur Verdeutlichung der Peakverschiebungen sowie insbesondere des Wandels von Peak *A'* sind die simulierten Referenzspektren der O K-Kante mit neun weiteren Superpositionen gemäß Gleichung 7.1 in ein Diagramm (Abbildung 7.3) eingetragen. Es ist zu erkennen, daß sich die Peaks *B*, *C* und *D* in Abhängigkeit von  $\lambda$  relativ zu Peak *A* energetisch verschieben. Peak *A'* ist im normalen Referenzspektrum nur als Schulter im Kantenanstieg zu erkennen. Mit zunehmendem



**Abbildung 7.2:** Superposition der Mg K-Kanten der normalen und inversen Struktur für elf verschiedene Inversionsgrade.

Inversionsgrad verschwindet diese Struktur. Gleichzeitig bildet sich etwa  $5,3\text{ eV}$  vor Peak *A* ein Pre-Peak aus. Wie bereits erwähnt kann dieser Peak als Indikator für eine partielle Inversion der Spinellstruktur angesehen werden. Zusätzlich zeigen wiederum die relativen Peakintensitäten der Peaks *B*, *C* und *D* eine Abhängigkeit vom Inversionsgrad der untersuchten Struktur.



**Abbildung 7.3:** Superposition der O K-Kanten der normalen und inversen Struktur für elf verschiedene Inversionsgrade.

Im folgenden Kapitel wird versucht, basierend auf dem Ansatz der Superposition gemäß Gleichung 7.1, den Inversionsgrad der untersuchten partiell inversen Spinellprobe zu quantifizieren. Hierzu werden zwei Methoden zur Bestimmung von  $\lambda$  vorgeschlagen und erprobt.

## 7.1 Quantifizierung

Ausgangspunkt der quantitativen Auswertung zur Bestimmung des Inversionsgrades ist Gleichung 7.1, die sich auf die Annahme stützt, daß sich die experimentell gewonnenen Spektren als Linearkombination der berechneten Referenzspektren darstellen lassen. Da eine Referenzprobe mit vollkommener inverser Spinellstruktur nicht zur Verfügung steht, wurde die Quantifizierung des Inversionsgrades der experimentell untersuchten partiell inversen Spinellprobe ausschließlich anhand der simulierten Referenzspektren durchgeführt.

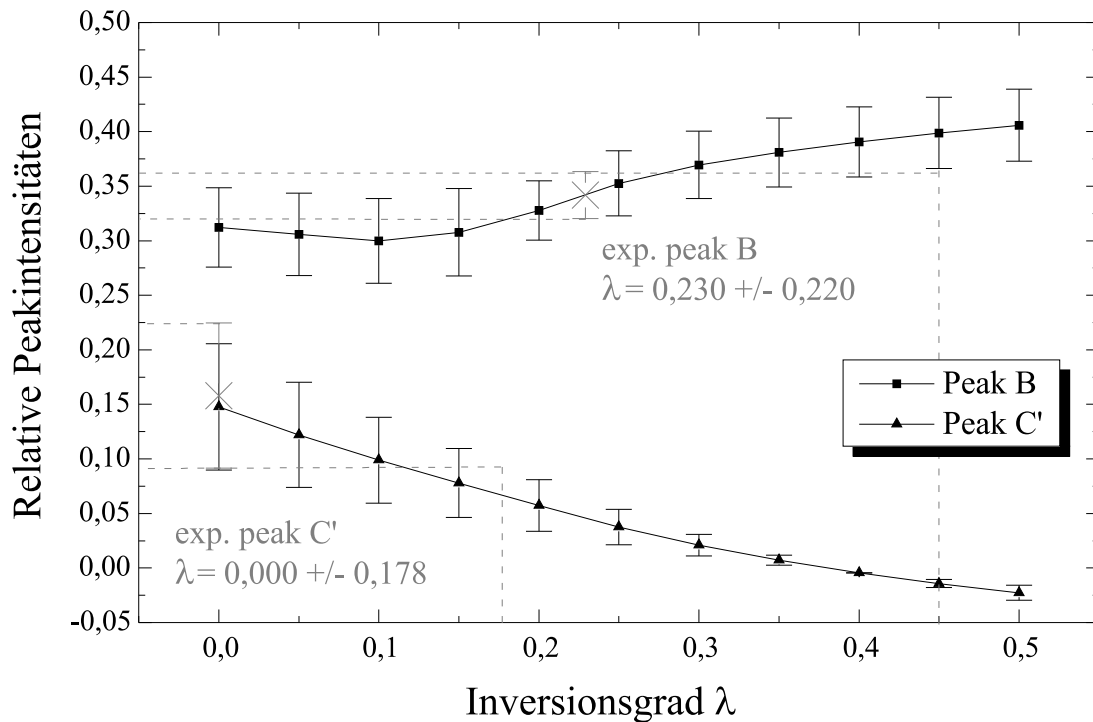
Durch den qualitativen Vergleich der simulierten Referenzspektren mit den gemessenen der partiell inversen Spinellprobe (Abbildungen 6.4 bis 6.6) sowie anhand der Abbildungen 7.1 bis 7.3 haben sich Abhängigkeiten der relativen Peakintensitäten und der relativen Peakpositionen vom Inversionsgrad der untersuchten Spinellstruktur gezeigt. Im folgenden soll der Inversionsgrad der untersuchten Spinellstruktur sowohl anhand der relativen Peakintensitäten als auch anhand der relativen Peakverschiebungen quantifiziert werden.

### 7.1.1 Relative Peakintensitäten

Für eine quantitative Auswertung der relativen Peakintensitäten wurden die Referenzspektren sowie die experimentellen Spektren auf den Hauptpeak *A* der ELNES normiert, so daß die Intensitäten der einzelnen Peaks der ELNES relativ zur Intensität von Peak *A* zu verstehen sind. Zusätzlich muß ein Intensitätsnullpunkt definiert werden, so daß definierte Intensitäten gemessen werden können. Sinnvoll ist hier die Wahl eines Energiekanals innerhalb der ELNES, der ein Intensitätsminimum aufweist. Die Wahl des Energiekanals ist von Kante zu Kante unterschiedlich, allerdings muß er fest definiert und dokumentiert sein.

Als Intensitätsnullpunkt der Aluminium K-Kante wurde das lokale Intensitätsminimum zwischen Peak *B* und *C* gewählt. Da die Peaks *A'*, *A''*, *C* und *D* in der experimentell bestimmten Al K-Kante nicht zu identifizieren sind, kann nur Peak *B* zu einer Analyse herangezogen werden. Die relative Intensität von Peak *B* im experimentellen Spektrum liegt jedoch nicht in dem von den Referenzspektren vorgegebenen Intensitätsintervall, so daß diese Methode zur Bestimmung des Inversionsgrades anhand des vorliegenden partiell inversen Spektrums der Aluminium K-Kante nicht angewendet werden konnte.

Der Intensitätsnullpunkt der Magnesium K-Kante wurde auf das lokale Minimum bei dem Energieverlust von 24,0 eV relativ zu Peak *A*, d.h. zwischen die Peaks *B* bzw. *C'* und *C* gelegt. Abbildung 7.4 zeigt die relativen Peakintensitäten der Peaks *B* und *C'* der Mg K-Kante für elf verschiedene Inversionsgrade, die aus Abbildung 7.2 entnommen wurden. Zusätzlich sind die entsprechenden Werte der experimentell bestimmten ELNES eingetragen. Die Fehlerbalken entsprechen jeweils einer Ableseungenauigkeit von einem Energiekanal. Der Inversionsgrad wurde so zu  $\lambda = 0,230 \pm 0,220$  für Peak *B* und zu  $0,000 \pm 0,178$  für Peak *C'* bestimmt. Die Peaks *B'*, *C* und *D* können in dem experimentellen Spektrum nicht eindeutig identifiziert werden. Aufgrund der Energieauflösung von nur 1,0 eV könnte es sein, daß im Experiment die Peaks *B'* und *B* miteinander verschmelzen und somit nicht mehr getrennt voneinander aufzulösen sind. Wenn dieses der Fall ist, so dürfte der anhand von Peak *B* bestimmte Wert für  $\lambda$  aufgrund der Verwaschung mit Peak *B'* zu hoch liegen. Im Vergleich sowohl zu dem anhand von



**Abbildung 7.4:** Relative Peakintensitäten als Funktion des Inversionsgrades. Eingezeichnet sind die Linienprofile über die Peaks *B* und *C'* der Mg K-Kante sowie die experimentellen Peakintensitäten.

*C'* bestimmten Wert als auch zu dem Ergebnis aus [REDF98] von  $\lambda = 0,072 \pm 0,010$  erscheint dies plausibel. Die relativen Peakintensitäten der Strukturen *A'* und *A''* liegen wiederum nicht in dem von den Simulationsrechnungen gegebenen Intensitätsintervall.

Die Peaks der Sauerstoff K-Kante können bzgl. ihrer relativen Peakintensitäten nicht zu einer Quantifizierung des Inversionsgrades herangezogen werden, da trotz der wesentlich besseren Energieauflösung und Energiedispersion die Intensitäten außerhalb des simulierten Intensitätsintervalls liegen.

### 7.1.2 Relative Peakpositionen

Einen zweiten Ansatz zur quantitativen Bestimmung des Inversionsgrades liefern die relativen Peakverschiebungen innerhalb der ELNES (vgl. Abbildungen 7.2 bis 7.3). Liegen die Peakmaxima der experimentellen Spektren innerhalb der von den Peaks der berechneten Referenzspektren vorgegebenen Energieintervalle,



$\lambda$	relative Peakpositionen in eV							
	Peak A'	$\pm u$	Peak B	$\pm u$	Peak C	$\pm u$	Peak D	$\pm u$
0,000	-3,222	0,100	6,846	0,100	18,425	0,100	32,319	0,100
0,050	-3,222	0,150	6,846	0,150	18,526	0,150	32,319	0,150
0,100	-3,222	0,100	6,846	0,100	18,526	0,100	32,319	0,100
0,150	-3,323	0,100	6,846	0,100	18,526	0,100	31,917	0,100
0,200	-3,524	0,100	6,846	0,100	18,626	0,100	31,615	0,100
0,250	-3,524	0,100	6,846	0,100	18,727	0,100	31,413	0,100
0,300			7,048	0,150	18,928	0,150	31,313	0,150
0,350	-5,034	0,100	8,045	0,100	19,130	0,100	31,212	0,100
0,400	-5,236	0,150	8,659	0,150	19,432	0,150	31,111	0,150
0,450	-5,336	0,100	8,961	0,100	19,935	0,100	31,011	0,100
0,500	-5,336	0,250	9,061	0,250	20,237	0,250	31,011	0,250

**Tabelle 7.1:** Relative Peakpositionen der Sauerstoff K-Kante in Abhängigkeit vom Inversionsgrad.

so läßt sich der Inversionsgrad der untersuchten Spinellstruktur durch eine Superposition der Peakpositionen der Referenzspektren bestimmen.

Für die Bestimmung der relativen Peakpositionen wurde der energetische Abstand der Peakmaxima relativ zum Hauptpeak A der ELNES gemessen. Abhängig vom Inversionsgrad treten Peakverschiebungen in der Größenordnung von 0,8 bis 2,1 eV auf, so daß eine Analyse der Peakpositionen anhand der Metallkanten aufgrund einer Energiedispersion von 1,0 eV/Kanal unsinnig ist. Tabelle 7.1 enthält die anhand der Referenzspektren der Sauerstoff K-Kante (vgl. Abbildung 7.3) ermittelten relativen Peakpositionen in Abhängigkeit der Peakpositionen. Anhand dieser Referenzwerte kann durch Bestimmung der Peakpositionen im Experiment der Inversionsgrad bestimmt werden.

In Tabelle 7.2 sind die aus zwei verschiedenen experimentellen Sauerstoff K-Spektren ermittelten relativen Peakpositionen eingetragen. Durch die oben genannte Superposition ergeben sich die in der jeweils zweiten Spalte eingetragenen

Inversionsgrade. Die angegebenen Fehlertoleranzen begründen sich aus Ableseunsicherheiten im experimentellen Spektrum.

Peak	Experiment 1				Experiment 2			
	$E_{\text{rel}}$	$\pm u$	$\lambda$	$\pm u$	$E_{\text{rel}}$	$\pm u$	$\lambda$	$\pm u$
<i>A'</i>	-3,2	0,2	0,021	0,166	-3,2	0,2	0,021	0,166
<i>B</i>	6,9	0,3	0,252	0,181	7,0	0,3	0,257	0,185
<i>C</i>	18,6	0,2	0,176	0,145	18,9	0,3	0,289	0,220
<i>D</i>	32,3	0,3	0,006	0,166	31,9	0,4	0,157	0,217

**Tabelle 7.2:** In der Tabelle sind die experimentell bestimmten relativen Peakpositionen der Sauerstoff K-Kante der partiell inversen Spinellprobe für zwei verschiedene Meßreihen angegeben. Die Bestimmung des Inversionsgrades erfolgte anhand der Referenzwerte aus Tabelle 7.1.

### 7.1.3 Diskussion der Ergebnisse

Zur Quantifizierung des Inversionsgrades von Spinellen wurden zwei Methoden zur Auswertung der Spektren vorgeschlagen. Die durch die ELNES-Analyse bestimmten Inversionsgrade der untersuchten Spinellstruktur sind in Tabelle 7.3 zusammenfassend aufgelistet. Zu jedem Wert ist die Methode der Auswertung angegeben. Zusätzlich ist nochmals das Ergebnis der Neutronenstreuexperimente von Redfern et al. [REDF98] aufgeführt.

Inversionsgrad $\lambda$	bestimmt über...
0,000 $\pm$ 0,178	rel. Peakintensität Peak $C'$
0,230 $\pm$ 0,220	rel. Peakintensität Peak $B$
0,021 $\pm$ 0,166	rel. Peakverschiebung Peak $A'$
0,252 $\pm$ 0,181	rel. Peakverschiebung Peak $B$
0,176 $\pm$ 0,145	rel. Peakverschiebung Peak $C$
0,006 $\pm$ 0,166	rel. Peakverschiebung Peak $D$
0,021 $\pm$ 0,166	rel. Peakverschiebung Peak $A'$
0,257 $\pm$ 0,185	rel. Peakverschiebung Peak $B$
0,289 $\pm$ 0,220	rel. Peakverschiebung Peak $C$
0,157 $\pm$ 0,217	rel. Peakverschiebung Peak $D$
0,072 $\pm$ 0,010	Neutronenstreuung

**Tabelle 7.3:** Zusammenfassung der Ergebnisse im Vergleich zu dem Ergebnis aus [REDF98]. Die Messungen der Peakverschiebungen wurden an der Sauerstoff K-Kante und die der Peakintensitäten an der Magnesium K-Kante durchgeführt.

Die durch die ELNES-Analysen bestimmten Werte für den Inversionsgrad weichen von dem durch Neutronenstreuung ermittelten Wert teilweise erheblich ab, jedoch sind die Meßfehler so groß, daß der von Redfern et al. vorgegebene Wert innerhalb der ermittelten Fehlertoleranzen liegt. Die Abweichungen innerhalb der ELNES-Ergebnisse sowie die großen Unsicherheiten haben mehrere Ursachen, die

sowohl im Experiment als auch in den Simulationsrechnungen begründet sind. Die verschiedenen Fehlerquellen werden im folgenden diskutiert.

- **Energieauflösung:** Die Energieauflösung bei der Aufnahme der Sauerstoff K-Kanten betrug jeweils 0,8 eV. Bedingt durch die hohen Kantenenergien der Metall K-Kanten und den daraus resultierenden geringeren Zählraten im Detektor mußte die Kondensorlinse C1 zugeschaltet werden. Die so hervorgerufene Veränderung der Elektronenoptik hat eine Reduktion der Energieauflösung zur Folge, so daß die Aufnahme der Metallkanten nur mit einer Energieauflösung von 1,0 eV erfolgen konnte. Aufgrund der begrenzten Energieauflösung konnten im Experiment z.B. die Strukturen  $A'$ ,  $A''$ ,  $C$  und  $D$  der Aluminium K-Kante gar nicht sowie die Strukturen  $B'$  und  $B$  nicht getrennt voneinander aufgelöst werden. Durch die Verwaschung einzelner Peaks konnten Peakintensitäten sowie insbesondere lokale Minima zwischen zwei Peaks zur Bestimmung der Intensitätsnullpunkte nicht zuverlässig ermittelt werden.
- **Zählraten/Intensitäten:** Die hohen Kantenenergien führen zu relativ niedrigen Zählraten, so daß zur Verbesserung der Zählstatistiken die Energiedispersion vergrößert werden muß. Andererseits sollte die Dispersion im Experiment so gewählt werden, daß das Energieintervall von 0,8 bis 2,1 eV zur Bestimmung des Inversionsgrades abgetastet, d.h. aufgelöst werden kann. Die gewählte Dispersion bestimmt damit auch direkt die Größe der Fehlertoleranzen. Aus diesem Grund war eine Analyse der Peakpositionen anhand der Metall K-Kanten, die mit einer Energiedispersion von 1,0 eV/Kanal aufgenommen wurden, unsinnig. Da die Messung der Sauerstoff K-Kante mit einer Dispersion von 0,1 eV/Kanal erfolgte, konnten Peakverschiebungen zuverlässig analysiert werden.
- **Post-Processing:** Die softwaregestützte Nachbearbeitung der experimentellen Spektren hat ebenfalls einen starken Einfluß, insbesondere auf die relativen Peakintensitäten. Die Einflüsse der Untergrundkorrektur mit Hilfe des inversen Potenzgesetzes  $B = AE^{-r}$  können durch die Wahl eines ausreichend großen Energiefensters zur Bestimmung der Fitparameter  $A$  und  $r$  vor der Kante vernachlässigt werden. Durch die Entfaltung des Spektrums mit dem entsprechenden Low-Loss-Spektrum können jedoch Artefakte in bezug auf die relativen Peakintensitäten auftreten. Zusätzlich verschlechtert sich das Signal-Rausch-Verhältnis des Spektrums erheblich, so daß eine Identifizierung der Peakpositionen erschwert wird (siehe z.B. Peak B in Abbildung 6.6).

- **Muffin-tin-Radien:** Für die Muffin-tin-Radien wurden in den vorliegenden Simulationsrechnungen Standardwerte übernommen, wie sie in der Literatur zu finden sind [REDL94]. Eine leichte Variation der Muffin-tin-Radien führt zu einer Veränderung des Übergangsmatrixelements sowie des Gitterpotentials und somit zu modifizierten Interferenzbedingungen am Ort des Zentralatoms. Durch diesen Effekt ändern sich die relativen Peakintensitäten im Spektrum sehr stark [LIND85].
- **SE-Parameter:** Durch die Wahl des  $SE$ -Parameters kann in den Simulationsrechnungen die Energieverbreiterung der ELNES beeinflusst werden (vgl. Kapitel 6.1). Eine Modifizierung dieses Wertes hat demnach einen direkten Einfluß auf die relativen Peakintensitäten und -positionen in den Referenzspektren, so daß die Ergebnisse für den Inversionsgrad von der Wahl des richtigen  $SE$ -Parameters abhängen.

Rein qualitativ konnten Trends des Inversionsgrades mit Hilfe der Vielfachstreuungsberechnungen aufgezeigt werden. Aus dem qualitativen Vergleich von Simulation und Experiment folgt, daß der Inversionsgrad des untersuchten Mg-Al-Spinells auf der Seite der normalen Spinellstruktur liegt. Dieser Trend konnte unter Verwendung der in dieser Arbeit vorgestellten Auswertemethoden bestätigt werden, jedoch sind zur Zeit die Unsicherheiten der Ergebnisse zu hoch für eine detailliertere Bestimmung des Inversionsgrades.

# Kapitel 8

## Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurde der Versuch unternommen, den Inversionsgrad von Mg–Al-Spinellen anhand der kantennahen Feinstrukturen in Elektronen-Energieverlustspektren quantitativ zu bestimmen. Hierzu wurden Simulationsrechnungen durchgeführt, die auf einem Vielfachstreuansatz beruhen, um Referenzspektren der K-Kanten für die vollkommen inverse sowie für die vollkommen normale Spinellstruktur zu berechnen. Gleichzeitig wurden die kantennahen Feinstrukturen der K-Kanten einer Referenzprobe mit normaler Spinellstruktur und einer partiell inversen Spinellprobe experimentell bestimmt.

Für einen qualitativen und quantitativen Vergleich von Theorie und Experiment wurden partiell inverse Spinellstrukturen durch eine Superposition der berechneten Referenzspektren beschrieben. Hierbei zeigten die relativen Peakintensitäten und die relativen Peakpositionen innerhalb der ELNES Abhängigkeiten vom Inversionsgrad, die auch im Vergleich der experimentellen Spektren zu beobachten waren. Durch eine Ermittlung der Peakintensitäten und Peakpositionen im Experiment ließ sich der Inversionsgrad durch eine Superposition mit den simulierten Referenzwerten bestimmen.

Anhand dieser beiden Methoden wurde für die verschiedenen Peaks der jeweiligen K-Kanten der Inversionsgrad der untersuchten partiell inversen Spinellprobe bestimmt. Die Ergebnisse früherer Neutronenstreuexperimente an derselben Probe konnten reproduziert werden. Die Fehlertoleranzen der ELNES-Untersuchungen wiesen jedoch für beide Methoden relative Fehler von bis zu 200% auf, so daß eine zuverlässige Ermittlung des Inversionsgrades nicht möglich war.

Die hohen relativen Fehler der beschriebenen Methoden begründen sich in einer unzureichenden Energieauflösung und in zu niedrigen Zählstatistiken im Experiment. Außerdem konnten die Simulationsrechnungen die experimentellen Daten

nur mit unzureichender Genauigkeit wiedergeben.

Aufgrund der fortschreitenden Entwicklung von zunehmend monoenergetischen Elektronenquellen sowie von Energiespektrometern mit verbesserter Korrektur der chromatischen Aberrationen kann die Energieauflösung im Experiment erhöht werden. Zusätzlich kann mit einer selbstkonsistenten Berechnung des Streupotentials die Qualität der Simulationsrechnungen verbessert werden, insbesondere durch die Vermeidung sensibler Parameter wie dem Muffin-tin-Radius. Die Entwicklung neuer Berechnungsroutinen, z.B. durch die Kombination von Vielfachstreu- und ab-initio Bandstrukturmethoden, wird in Verbindung mit energetisch höher aufgelösten experimentellen EEL-Spektren zu geringeren Diskrepanzen von Theorie und Experiment führen.

Mit den hier vorgestellten Methoden sollte es in Zukunft möglich sein, kanten-nahe Feinstrukturen anhand von begleitenden Simulationsrechnungen mit hoher Ortsauflösung quantitativ auszuwerten.

# Anhang A

## *CLUSTER3.FOR*

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde eine Fortranroutine neu programmiert, die aus der eingegebenen Einheitszelle der zu untersuchenden Kristallstruktur den Cluster für die MS-Berechnungen aufstellt. Die Eigenschaften des Programmes werden in Abschnitt A.1 beschrieben, insbesondere die Neuerungen gegenüber des zuvor verwendeten Programmes *STRUCT8.FOR*. Im Anschluß ist in Abschnitt A.2 eine Beispiel-Inputdatei angegeben.

### A.1 Programmbeschreibung

Das Programm *CLUSTER3.FOR* ist eine Weiterentwicklung des Programmes *STRUCT8.FOR* von Herrn Dipl. Phys. Dr. Ph. Kohler-Redlich [REDL97]. Es berechnet die Atomkoordinaten für den für die MS-Berechnungen benötigten Cluster mit dem zuvor ausgewählten angeregten Atom in dessen Ursprung. Bei dieser Berechnung werden die Clusteratome in konzentrische Koordinationsschalen eingeteilt, deren radiale Ausdehnung bei Aufruf des Programmes abgefragt wird. Die Atome werden vor der Schaleneinteilung aufsteigend nach ihrem Abstand zum Zentralatom sortiert. Nach der erfolgten Schaleneinteilung können die Atome auf zwei unterschiedliche Methoden innerhalb der Schalen sortiert werden. Diese Sortierungen werden von den Subroutinen *STRUCTSORT* (SORT=1) und *ANGLESORT* (SORT=2) durchgeführt. Erstere sortiert Atome mit gleichem Abstand zum Zentralatom zunächst nach fallender z-Koordinate, anschließend die mit gleicher z-Koordinate nach steigendem xy-Winkel; *ANGLESORT* sortiert die Schalenatome nach aufsteigendem xy-Winkel. Zuverlässigere Ergebnisse wurden jedoch mit der *STRUCTSORT*-Routine erzielt. Zusätzlich kann der gesamte Cluster optional um die x- und um die y-Achse gedreht werden.



Einer der wesentlichen Unterschiede zu den älteren Programmen ist, daß die Koordinaten der Atome in der Elementarzelle nun als relative Koordinaten eingegeben werden können und nicht wie zuvor in absoluten Koordinaten.

Bei jedem Durchlauf des Programmes werden zwei Ausgabedateien erzeugt. *CLUSTER.XNS* enthält den berechneten Cluster direkt in dem Format, wie es die Eingabedateien für *XANES4.FOR* verlangen. Die Datei *CLUSTER.INF* enthält weitere Informationen über den Cluster, wie z. B. die radialen Abstände zum Zentralatom und die absoluten Koordinaten in der Elementarzelle. Zusätzlich kann durch Wahl des Input-Parameters zu  $MP = 1$  die Ausgabedatei *MUF POT.PUT* erzeugt werden, die wiederum nach leichter Modifizierung direkt als Inputdatei für das Programm *MUF POT5.FOR* verwendet werden kann. Die Muffin-tin-Radien werden hierbei gleich der Hälfte des Nächsten-Nachbar-Abstandes gesetzt.

## A.2 Beispiel–Eingabedatei

Bei der hier angegebenen Eingabedatei handelt es sich um einen Ausschnitt der Datei *SPINELL.DAT*, wie sie für die Clusterberechnung der Magnesium K–Kante im normalen Spinell verwendet wurde.

```

SPINELL Mg K-KANTE          <== Textzeile
1 1                          <== MP, SORT
1 1 200                      <== MIR, IAXIS, NMAX
1.0000                       <== SPA
  8.0800 0.0000 0.0000
  0.0000 8.0800 0.0000
  0.0000 0.0000 8.0800
56                             <== Anzahl der Atome
2 0.6250 0.6250 0.6250
2 0.6250 0.8750 0.8750
. . . .
. . . .
. . . .
3 0.0000 0.0000 0.0000
3 0.2500 0.2500 0.2500
3 0.0000 0.5000 0.5000
3 0.2500 0.7500 0.7500
. . . .
. . . .
. . . .
4 0.3870 0.3870 0.3870
4 0.8630 0.8630 0.8630
4 0.3870 0.6130 0.6130
. . . .

```

```

.      .      .      .
.      .      .      .
4  0.8630  0.6370  0.6370
4  0.6130  0.3870  0.6130
1  0.2500  0.2500  0.2500    <== Zentralatom

```

Die erste Zeile der Inputdatei ist eine Kommentarzeile des Formats A40. In Zeile 2 werden die Parameter *MP* für die optionale Erstellung der zusätzlichen Ausgabedatei sowie *SORT* für die Wahl der Sortieroutine gesetzt. Aus Zeile 3 werden nacheinander die Parameter *MIR*, *IAXIS* und *NMAX* eingelesen. Hierbei beschreibt *MIR*, ob die *xy*-Ebene für die Elementarzelle eine Spiegelebene darstellt ( $MIR = 2$ ,  $MIR = 1$  sonst) und *IAXIS* gibt die Ordnung der Rotationssymmetrie bzgl. der *z*-Achse an. *NMAX* ist die Anzahl der Atome, aus denen der Cluster zusammengesetzt werden soll. In Zeile 4 wird die Gitterkonstante *SPA* angegeben. Sie sollte für nicht kubische Systeme auf  $SPA = 1.00000$  gesetzt werden. Danach folgen die drei Basisvektoren, die das verwendete Koordinatensystem festlegen, als Zeilenvektoren. Die nachfolgende Zahl in Zeile 8 gibt an, aus wievielen Atomen die Elementarzelle besteht. Es folgt jeweils eine Zeile für jedes Atom der Elementarzelle mit der Angabe einer Kennziffer für die Atomsorte sowie die drei relativen Koordinaten der Atome. In der letzten Zeile der Eingabedatei wird das Zentralatom bestimmt, das immer die Kennziffer 1 erhält. Das Zentralatom ist demnach in dieser Liste von Atomen immer doppelt enthalten, einmal mit der Kennziffer der tatsächlichen Atomsorte und einmal als Zentralatom mit der Kennziffer 1.

# Abbildungsverzeichnis

2.1	Darstellung der Spinellstruktur . . . . .	4
2.2	Madelung-Konstanten für Spinelle . . . . .	7
2.3	Ergebnisse der Neutronenstreuexperimente . . . . .	9
3.1	Übersichtsspektrum . . . . .	12
3.2	Streugeometrie . . . . .	14
3.3	Energie- bzw. Termschema . . . . .	16
4.1	Zusammenhang pDOS–atomare Übergangswahrscheinlichkeit . . .	18
4.2	Mittlere inelastische freie Weglängen . . . . .	20
4.3	Einfach- und Mehrfachstreuung im Cluster . . . . .	22
4.4	Flußdiagramm der XANES-Berechnungen . . . . .	24
4.5	Muffin–tin-Potentiale . . . . .	25
4.6	Streuphasen für Aluminium . . . . .	26
4.7	Streumatrizen . . . . .	27
5.1	GATAN DuoMill 600 . . . . .	30
5.2	VG HB501 UX STEM . . . . .	32
5.3	Untersuchte Probenstellen . . . . .	33
6.1	Abhängigkeit der ELNES von der Einstrahlrichtung . . . . .	36
6.2	Einfluß des <i>SE</i> -Parameters . . . . .	38
6.3	Berechnung der Al K-Kante im inversen Spinell . . . . .	39

6.4	Ergebnisse für die Al K-Kante . . . . .	40
6.5	Ergebnisse für die Mg K-Kante . . . . .	42
6.6	Ergebnisse für die O K-Kante . . . . .	43
7.1	Superposition der Al K-Kanten . . . . .	46
7.2	Superposition der Mg K-Kanten . . . . .	47
7.3	Superposition der O K-Kanten . . . . .	48
7.4	Relative Peakintensitäten der Mg K-Kante . . . . .	50

# Literaturverzeichnis

- [ASHM88] N.W. Ashcroft und N.D. Mermin, *Solid State Physics*, CBS Publishing Asia Ltd., Hongkong, 191 (1988)
- [BEA67a] J.A. Bearden, X-Ray Wavelengths, *Rev. Mod. Phys.* **39**, 78 (1967)
- [BEA67b] J.A. Bearden und A.F. Burr, Reevaluation of X-Ray Atomic Energy Levels, *Rev. Mod. Phys.* **39**, 125 (1967)
- [BENT98] K. van Benthem, M. Wibbelt und H. Kohl, Determination of the Degree of Inversion of Spinels by Analysis of the Near Edge Structures in EELS, *Proceedings of ICEM-14, Cancun, Mexico* 623 (1998)
- [BETH30] H.A. Bethe, Zur Theorie des Durchgangs schneller Korpuskularstrahlen durch Materie, *Ann. Phys.* **5**, 325 (1930)
- [BOER50] F. de Boer, J.H. Van Santen und E.J.W. Verwey, The Electrostatic Contribution to the Lattice Energy of Some Ordered Spinels, *J. chem. Phys.* **18**, 1032 (1950)
- [BROW91] N.D. Browning, J. Yuan und L.M. Brown, Real-Space Determination of Anisotropic Electronic Structure by Electron Energy Loss Spectroscopy, *Ultramicroscopy* **38**, 291 (1991)
- [BRYD89] R. Brydson, H. Sauer, W. Engel, J.M. Thomas und E. Zeitler, Coordination fingerprints in electron loss near-edge structures: Determination of the local site symmetry of aluminium and beryllium in ultrafine minerals, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **15**, 1010(1989)
- [BRYD91] R. Brydson, Interpretation of Near-Edge Structure in the Electron Energy-Loss Spectrum, *EMSA Bulletin* **21**, 57 (1991)
- [BRYD92] R. Brydson, H. Sauer und W. Engel, in: M. M. Disko, C. C. Ahn, B. Fulz eds., *Transmission Electron Energy Loss Spectrometry in Materials Science*, TMS Monograph Series, Warrendale, USA, 131 (1992)

- [BRYD98] R. Brydson, A.J. Scott, K. Lie und H. Davcock, Identifying Parameters Controlling ELNES of BULK Materials — A Route to Understanding Bonding in Nanoscale Precipitates, Interfaces and Defects, *Proceedings of ICEM-14, Cancun, Mexico* 605 (1998)
- [CLEM74] E. Clementi und C. Roetti, *Atomic Data and Nuclear Data Tables*, Academic Press, New York (1974)
- [CHIN96] Shang-Di Mo und W.Y. Ching, Electronic Structure of Normal, Inverse and Partially Inverse Spinels in the  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  System, *Phys. Rev. B* **54**, 16555 (1996)
- [CLIN82] F.W. Clinard, Jr., G.F. Hurley und L.W. Hobbs, Neutron Irradiation Damage in  $\text{MgO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  Ceramics, *J. Nucl. Mater.* **108/109**, 655 (1982)
- [DANL67] J. D'Ans und E. Lax, *Taschenbuch für Chemiker und Physiker*, 3. Auflage, Springer, New York (1967)
- [DILL74] D. Dill und J.L. Dehmer, Electron-molecule scattering and molecular photoionization using multiple-scattering method, *J. Chem. Phys.* **61**, 692 (1974)
- [DURH82] P.J. Durham, J.B. Pendry und C.H. Hodges, Calculation of X-ray Absorption Near-Edge Structure, XANES, *Comput. Phys. Commun.* **25**, 193 (1982)
- [EGER75] R.F. Egerton, Inelastic Scattering of 80 kV Electrons in Amorphous Carbon, *Phil. Mag.* **31**, 199 (1975)
- [EGER87] R.F. Egerton und P.A. Crozier, A Compact Parallel-recording for EELS, *J. Microsc.*, 157 (1987)
- [EGER89] R.F. Egerton, *Electron Energy Loss Spectroscopy in the Electron Microscope*, Plenum Press, New York (1989)
- [FISC67] P. Fischer, Neutronenbeugungsuntersuchung der Strukturen von  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  und  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ -Spinellen, in Abhängigkeit von der Vorgesichte, *Z. Kristallogr.* **124**, 275 (1967)
- [GRAY71] T.J. Gray, in: A.M. Alper (ed.), *High Temperature Oxides, Part IV*, Academic Press, New York, Kapitel 4 (1971)
- [GREE68] N.N. Greenwood, Normale und inverse Spinell-Strukturen, in: *Ionic Crystals, Lattice Defects and Non-Stoichiometry*, Butterworths, 89 (1968)

- [GYOR73] B.L. Gyorffy und M.J. Scott in: *Band Structure Spectroscopy of Metals and Alloys*, ed.: D.J. Fabian und L.M. Watson, Academic Press London, 385 (1973)
- [HARM93] M. Harmelin, Aluminium–Magnesium–Oxygen, in: G. Petzow und G. Effenberg (eds.), *Ternary Alloys*, VCH: Weinheim (1993)
- [HARR97] V.G. Harris, C.M. Williams, M. Abe und Q. Zhang, Multiple-Scattering Extended X-Ray Absorption Fine Structure Analysis of Spinel Ferrites: Cation Site Distribution in NiZn-Ferrite Films, *J. Phys. IV France* **7**, C1-215 (1997)
- [HERS65] F. Herman und S. Skillman, *Atomic Structure Calculations*, Prentice Hall, Englewood Cliffs NJ (1965)
- [JANS87] R.W. Jansen und O.F. Sankey, Ab initio linear combination of pseudo-atomic-orbital scheme for the electronic properties of semiconductors: Results for ten materials, *Phys. Rev. B* **36**, 6520 (1987)
- [KOHN54] W. Kohn und N. Rostocker, Solution of the Schrödinger Equation in Periodic Lattices with an Application to Metallic Lithium, *Phys. Rev.* **94**, 1111 (1954)
- [KOPP94] P. Kopperschmidt, *Feinstrukturen in Elektronenenergieverlustspektren ELNES & EXELFS*, Diplomarbeit an der Technischen Universität Berlin (1994)
- [KORR47] J. Korringa, On the Calculation of the Energy of a Bloch Wave in a Model, *Physica* **13**, 392 (1947)
- [KÖST98] S. Köstlmeier, C. Elsässer, B. Meyer und M.W. Finnis, A Density Functional Study of Interactions at the Metal–Ceramic Interfaces *Al/MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>* and *Ag/MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>*, *Phys. Stat. Sol. (a)* **166**, 417 (1998)
- [KREB68] H. Krebs, *Grundzüge der anorganischen Kristallchemie*, Euke Verlag Stuttgart, 261 (1968)
- [KRIV87] O.L. Krivanek, C.C. Ahn und R.B. Keeney, Parallel Detection Electron Spectrometer Using Quadrupole Lenses, *Ultramicroscopy* **22**, 103 (1987)
- [LEAP83] R.D. Leapman, P.L. Fejes und J. Silcox, Orientation Dependence of Core Edges from Anisotropic Materials Determined by Inelastic Scattering of Fast Electrons, *Phys. Rev. B* **28**, 2361 (1983)

- [LEAP92] R. Leapman, EELS Quantitative Analysis, in: M.M. Disko, C.C. Ahn und B. Fulz eds., *Transmission Electron Energy Loss Spectrometry in Materials Science*, TMS Monograph Series, Warrendale, USA, 47 (1992)
- [LIND85] Th. Lindner, *Untersuchung der Feinstrukturen oberhalb der Absorptionskanten in Elektronenenergieverlustspektren von Magnesiumoxid*, Dissertation an der TU Berlin (1985)
- [LIND86] Th. Lindner, H. Sauer, W. Engel und K. Kambe, Near-Edge Structure in Electron-Energy-Loss Spectra of MgO, *Phys. Rev. B* **33**, 22 (1986)
- [LUCC94] S. Lucchesi und A. Della Giusta, Crystal Chemistry on Non-Stoichiometric Mg–Al Synthetic Spinel, *Z. Kristallogr.* **209**, 714 (1994)
- [MATT64] L.F. Mattheiss, Energy Bands for Solid Argon, *Phys. Rev. A* **133**, 1399 (1964)
- [NALE92] J.G. Na, T.D. Lee und S.J. Park, Effects of Cation Distribution on the Magnetic and Electrical Properties of Cobalt Ferrite, *IEEE Trans. Magn.* **28**, 2433 (1992)
- [OHUC91] F.S. Ohuchi, Electronic Structure and Chemical Reactions at Metal–Alumina and Metal–Aluminum Nitride Interfaces, *J. Am. Ceram. Soc.* **74**, 1163 (1991)
- [PUTN98] A. Putnis und H. Harrison, persönliche Mitteilungen (1998)
- [REDL94] Ph. Kohler-Redlich, *Calculation of X-ray Absorption Near Edge Structures (XANES)*, (1994), unveröffentlichtes Skript
- [REDL97] Ph. Kohler-Redlich, *Quelltext des Fortran-Programmes STRUCT8* (1997), unveröffentlicht
- [REDF98] S.A.T. Redfern, R.J. Harrison, Hugh St.C. O’Neill und D.R.R. Wood, Thermodynamics and Kinetics of Cation Ordering in MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Spinel up to 1600°C from in situ Neutron Diffraction, eingereicht bei *Am. Mineral.* (1998)
- [REIM92] L. Reimer, U. Zepke, J. Moesch, St. Schulze-Hillert, M. Ross-Messemer, W. Probst und E. Weimer, *EELSpectroscopy, A Reference Handbook of Standard Data for Identification and Interpretation of Electron Energy Loss Spectra and for Generation of Electron Spectroscopic Images*, Carl Zeiss, Electron Optics Division, Oberkochen, (1992)



- [REHR91] J.J. Rehr, J. Mustre de Leon, S.I. Zabinsky und R.C. Albers, Theoretical X-ray Absorption Fine Structure Standards, *J. Amer. Chem. Soc.* **113**, 5135 (1991)
- [REHR92] J.J. Rehr, R.C. Albers und S.I. Zabinsky, High-Order Multiple-Scattering Calculations of X-Ray-Absorption Fine Structure, *Phys. Rev. Lett.* **69**, 3397 (1992)
- [REZB95] P. Rez, J. Bruley, P. Brohan, M. Payne und L.A.J. Garvie, Review of methods for calculating near edge structure, *Ultramicroscopy* **59**, 159 (1995)
- [ROSE86] R.A. Rosenberg, P.J. Love und V. Rehn, Polarization-Dependent C(K) Near-Edge X-ray Absorption Fine Structure of Graphite, *Phys. Rev. B* **33**, 4034 (1986)
- [SEAH79] M.P. Seah und W.A. Dench, Quantitative Electron Spectroscopy of Surfaces: A Standard Database For Electron Inelastic Mean Free Paths in Solids, *Surf. Interface Anal.* **1**, 2 (1979)
- [SCHW72] K. Schwarz, Optimization of the Statistical Exchange Parameter  $\alpha$  for the Free Atoms H through Nb, *Phys. Rev. B* **5**, 2466 (1972)
- [SOED98] T. Soeda, S. Matsumara und C. Kinshita, Energy-Filtered Electron Diffraction for Cation Distribution in Magnesia Aluminate Spinel Crystals under Irradiation with Electrons and Ions, *Proceedings of ICEM-14, Cancun, Mexico* 725 (1998)
- [VERW48] E.J.W. Verwey, F. de Boer und J.H. Van Santen, Cation Arrangement in Spinels, *J. chem. Phys.* **16**, 1091 (1948)
- [VVED86] D.D. Vvedensky, D.K. Saldin und J.B. Pendry, An update of DLXANES, the calculation of X-ray absorption near-edge structure, *Comput. Phys. Commun.* **40**, 421 (1986)
- [VVED92] D.D. Vvedensky, Theory of X-ray Absorption Fine Structure, in: J.C. Fuggle and J.E. Inglesfield (Eds.), *Unoccupied Electronic States*, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, 139 (1992)
- [WEEK79] R.A. Weeks und E. Sonder, Electrical Conductivity of Pure and Fe-Doped Magnesium-Aluminium Spinel, *J. Am. Chem. Soc.* **63**, 92 (1979)
- [WENG89] X. Weng, P. Rez und O.F. Sankey, Pseudo-atomic-orbital band theory applied to electron-energy-loss near-edge structures, *Phys. Rev. B* **40**, No. 8, 5694 (1989)

- [WIBB98] M. Wibbelt, Ph. Kohler-Redlich und H. Kohl, Multiple Scattering Calculations of Electron Energy-Loss Near-Edge Structures of Existing and Predicted Phases in the Ternary System B–C–N, eingereicht bei *Phys. Rev. B*, (1998)
- [WILL96] D.B. Williams, *Transmission Electron Microscopy*, Plenum Press, New York (1996)
- [WOOD86] B.J. Wood, R.J. Kirkpatrick und B. Montez, Order–Disorder Phenomena in  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ , *Am. Mineral.* **71**, 999 (1986)
- [WYCK60] R.W.G. Wyckoff, *Crystal Structures II*, Interscience, John Wiley & Sons, New York (1964)
- [YAMA83] T. Yamanaka und Y. Takeuchi, Order-Disorder Transition in  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  Spinel at High Temperatures up to  $1700^\circ\text{C}$ , *Z. Kristallogr.* **165**, 65 (1983)
- [ZELL92] R. Zeller, Band-Structure Methods, in: J.C. Fuggle und J.E. Inglesfield (eds.), *Unoccupied Electronic States*, Topics in Applied Physics, Vol. 69, Springer Verlag, New York, 25–49 (1992)

Diese Arbeit wurde im Physikalischen Institut der Westfälischen Wilhelms-Universität Münster angefertigt.

Herrn Prof. Dr. Helmut Kohl danke ich für die freundliche Aufnahme in seine Arbeitsgruppe, die interessante Themenstellung und sein stetiges Interesse an dieser Arbeit.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Dipl.-Phys. Michael Wibbelt, der mich in die Geheimnisse der kantennahen Feinstrukturen eingeweiht hat. Ohne sein großes Engagement und seine ständige Diskussionsbereitschaft hätte diese Arbeit in dieser Form nicht zustande kommen können.

Ein besonderes Dankeschön gilt Herrn Dipl.-Phys. Dr. Philipp Kohler-Redlich vom MPI für Metallforschung in Stuttgart für die Hilfe bei der Aufnahme der experimentellen Spektren und die vielen Diskussionen und Anregungen.

Mein Dank gilt ebenfalls Frau Dipl.-Chem. Dr. Sibylle Köstlmeier vom MPI für Metallforschung für viele hilfreiche Diskussionen und das Korrekturlesen dieser Arbeit.

Herrn Prof. Dr. Andrew Putnis und Herrn Dr. Richard Harrison vom Mineralogischen Institut der WWU Münster danke ich für die Bereitstellung der Spinell-Proben.

Allen Mitarbeitern der elektronenmikroskopischen Abteilung (den EMIs) danke ich für das wohl kaum zu übertreffende Arbeitsklima, zahlreiche Diskussionen und die große Unterstützung, die sie mir entgegenbrachten. Besonders genannt seien an dieser Stelle Herr Dipl.-Phys. Norbert Overbeck und Herr Dipl.-Phys. Christoph Hülk.



Hiermit versichere ich, daß ich diese Arbeit selbständig verfaßt und keine anderen als die angegebenen Hilfsmittel verwendet habe.

Münster, im Oktober 1998



