

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Elektronen-Energieverlust-Spektroskopie</b>	<b>3</b>
2.1	Aufbau eines energiefilternden Transmissionselektronenmikroskops	4
2.2	Die Bethe-Theorie der unelastischen Streuung an einem isolierten Atom	9
2.2.1	Der differentielle Streuquerschnitt	9
2.2.2	Die generalisierte Oszillatorenstärke	12
2.2.3	Die Abhängigkeit der GOS vom Streuvektor	14
2.3	Die Dipolnäherung	15
<b>3</b>	<b>Röntgenabsorptionsspektroskopie</b>	<b>17</b>
3.1	Experimenteller Aufbau zur Bestimmung des Massenschwächungskoeffizienten	18
3.2	Bestimmung des Photoabsorptionsquerschnittes aus Transmissionsmessungen	19
3.3	Der atomare Streufaktor	21

3.4	Der Zusammenhang zwischen dem atomaren Streufaktor und dem Photoabsorptionsquerschnitt	21
3.5	Die theoretische Berechnung des Verlaufs von EEL-Spektren aus Photoabsorptionsdaten	25
<b>4</b>	<b>Auswertung und Diskussion</b>	<b>27</b>
4.1	Programm zur Berechnung des unelastischen Streuquerschnittes	28
4.2	Auswertung	29
	4.2.1 Diskussion	37
<b>5</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>41</b>
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>43</b>

# Kapitel 1

## Einleitung

Die Elektronen-Energieverlust-Spektroskopie (**Electron Energy Loss Spectro-scopy**, EELS) hat sich seit mehreren Jahren bei der Untersuchung der physikalischen Eigenschaften des Festkörpers bewährt.

In der letzten Zeit gewinnt das EELS aufgrund der hohen Auflösung zunehmend als eine analytische Methode an Bedeutung, so daß aus einem Elektronen-Energieverlust-Spektrum Aussagen über chemische und physikalische Eigenschaften des Festkörpers möglich sind.

Bei der Aufzeichnung von EEL-Spektren werden meist nur die um relativ kleine Winkel ( $< 10$  mrad) gestreuten Elektronen registriert. Die Streuquerschnitte für die unelastische Streuung der Elektronen können dann in Dipolnäherung angegeben werden.

In diesem Fall ist das EEL-Spektrum proportional zu dem Röntgenabsorptionsspektrum (**X Ray Absorption Spectrum**, XAS).

Die Proportionalität ergibt sich über die optische Oszillatorenstärke. Diese ist einerseits proportional zu dem Photoabsorptionsquerschnitt und anderseits ist sie für  $q \rightarrow 0$  gleich der generalisierten Oszillatorenstärke (GOS), die Informationen über Streueigenschaften des Atoms enthält. Dieses hat zur Konsequenz, daß der unelastische Streuquerschnitt für Elektronenstreuung aus den experimentell ermittelten Röntgenabsorptionsdaten bestimmt werden kann.

In der vorliegenden Arbeit werden zunächst die theoretischen Grundlagen der Elektronenstreuung (Kapitel 2) und der Photonенabsorption (Kapitel 3) behandelt, wobei sich herausstellt, daß in Dipolnäherung der partielle Streuquerschnitt aus Röntgenabsorptionsmessungen bestimmt werden kann.

Kapitel 4 befaßt sich zuerst mit dem Verfahren zur Berechnung von Spektren aus Photoabsorptionsdaten. Es werden im Rahmen dieser Arbeit Spektren von Kohlenstoff, Nickel und Germanium berechnet.. Anschließend wird der Verlauf der berechneten Spektren für jedes Element

## Kapitel 1- Einleitung

---

mit den entsprechenden Energieverlust-Spektren verglichen und diskutiert. Kapitel 5 gibt schließlich eine kurze Zusammenfassung.

# Kapitel 2

## Elektronen-Energieverlust-Spektroskopie

Die Elektronen-Energieverlust-Spektroskopie (EELS) bietet die Möglichkeit, experimentelle Daten für die Streuung der Elektronen innerhalb des Festkörpers zu gewinnen und somit die Wechselwirkungsprozesse in diesem zu untersuchen.

In einem Transmissionselektronenmikroskop (TEM) können Elektronen auf Energien beschleunigt werden, die groß genug sind, um eine dünne Probe zu durchqueren. Diese Elektronen treten mit den Atomen innerhalb des Festkörpers über Coulomb-Kräfte in Wechselwirkung. Aufgrund dieser elektrostatischen Kräfte werden sie gestreut, wobei sich ihre Energie und Richtung ändern können. Oft übertragen sie einen Teil ihrer Energie auf die Elektronen des Atoms.

Daher beschreibt ein EEL-Spektrum die Antwort der Elektronen innerhalb des Festkörpers auf eine äußere Störung, die von einem einfallenden Elektron hervorgerufen wird. Die Informationen über den strukturellen Aufbau des Festkörpers ergeben sich aus der Analyse der Winkel- und Energieverteilung der gestreuten Elektronen.

Die Streuung der Elektronen kann in zwei Klassen unterteilt werden:

*a) Die elastische Streuung*

Die Elektronen, die sich nahe genug dem Atomkern nähern, treten mit dem Coulomb-Feld des Atomkerns in Wechselwirkung und werden aus ihrer Richtung abgelenkt. Wegen der großen Masse des Atomkerns kann der Energieübertrag bei einer elastischen Streuung um kleine Winkel vernachlässigt werden. Die elastisch gestreuten Elektronen sind daher im Spektrum nicht von ungestreuten Elektronen zu unterscheiden.

*b) Die unelastische Streuung*

Dieser Streuprozeß resultiert aus der Coulomb-Wechselwirkung zwischen dem einfallenden Elektron und den Elektronen der Atomhülle und ist oft mit einem Energieverlust des einfallenden Elektrons verbunden. Die unelastische Streuung kann zur Anregung der Valenzelektronen

(Interbandübergänge und Plasmaanregungen) führen, wobei diese dann in höhere Energiezustände des Atoms oberhalb des Fermiplateaus  $E_F$  angeregt werden können. Bei höheren Einfallsenergien kommt es zusätzlich zur Ionisation der inneren Schalen. Das atomare Elektron wird nach der Streuung in das Kontinuum der freien Zustände des Atoms angeregt. Die Elektronenlücke in der ionisierten Schale wird durch Elektronen aus höheren Schalen aufgefüllt, wobei die Differenzenergie der Zustände entweder als charakteristisches Röntgenquant emittiert oder an ein weiteres Atomelektron übertragen wird, welches anschließend als Auger-Elektron mit diskreter Energie das Atom verlassen kann.

Die unelastische Streuung ist durch Erhaltung des Gesamtimpulses und der Gesamtenergie gekennzeichnet.

In Abbildung 2.1 ist das Energieschema der verschiedenen Anregungsprozesse dargestellt.

ABB.2.1

**Abbildung 2.1:** Energieschema der Anregungs- und Emissionsprozesse

## 2.1 Aufbau eines energiefilternden Transmissions-elektronenmikroskops

Zur Aufzeichnung eines Energieverlustspektrums wird die Streuintensität des Strahlelektrons als Funktion seines Energieverlustes aufgenommen. Durch Einbau eines integrierten abbildenden Energiefilters nach Castaing und Henry (1962) in den Strahlengang des Mikroskops bietet sich die Möglichkeit, Elektronen nach ihren im Präparat durch unelastische Streuung verursachten Energieverlusten zu trennen.

Die Abbildung 2.2 zeigt den schematischen Strahlengang in einem energiefilternden Transmissionselektronenmikroskop (EFTEM).

**Abbildung 2.2:** Schematischer Strahlengang und konjugierte Ebenen in einem Transmissionselektronenmikroskop mit Castaing-Filter

Der Elektronenstrahl wird thermisch durch eine Wolframkathode mit einer Energiebreite von 1,5 - 2 eV erzeugt. Unterhalb der Elektronenkanone befindet sich die Kondensorlinse, deren Aufgabe darin besteht, den Durchmesser und Konvergenzwinkel des Elektronenstrahls zu steuern. In der Probenkammer unterhalb der Kondensorlinse befindet sich das Präparat, welches präzise in einer bestimmten Lage gehalten wird, jedoch bewegt oder gekippt werden kann.

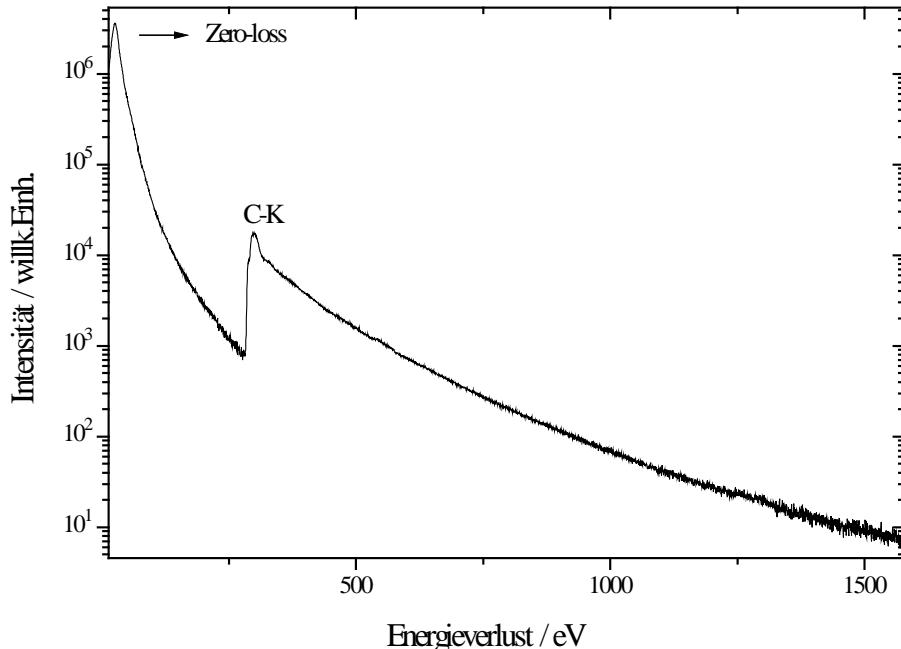
Die Aperturblende dient dazu, daß nur die Elektronen durchgelassen werden, die um einen bestimmten Winkel gestreut werden. Die um größere Winkel gestreuten Elektronen werden von dieser ausgeblendet. In der Ebene mit der Aperturblende entsteht das erste Beugungsbild. Die Wahl des zur Beugung beitragenden Bereiches wird mittels einer Selektorblende im ersten Zwischenbild bestimmt.

Das Castaing-Filter befindet sich zwischen dem ersten und zweiten Projektivlinsensystem des Mikroskops. Dieses setzt sich aus einer Kombination von magnetischem Prisma und elektrostatischem Spiegel zusammen.

Die virtuell im Filter liegende Filtereintrittsebene, in der je nach Betriebsart ein Zwischenbild oder ein Beugungsbild liegt, bildet das Filter achromatisch in einer konjugierten Bildebene ab. In dieser achromatischen Bildebene treffen alle Elektronen der Filtereintrittsebene wieder zusammen. Elektronen, die im Präparat unterschiedliche Energieverluste erfahren haben, werden ihren entsprechenden Bildpunkt in der achromatischen Ebene mit einer energieabhängigen Neigung passieren. Daraus folgt, daß die Elektronen unterschiedlicher Energie in der energiedispersiven Ebene an verschiedenen Stellen fokussiert werden. In dieser Ebene liegt dann ein Energieverlustspektrum der Elektronen vor.

Im EELS-Spektrummode bildet das zweite Projektivsystem die achromatische Bildebene in die Endbildebene ab. Zur Realisierung des Spektrum-Modes kann das zweite Projektivsystem so erregt werden, daß die energiedispersive Ebene zur Endbildebene konjugiert und somit das Energieverlustspektrum auf dem Leuchtschirm zu sehen ist. Durch Änderung der Hochspannung wird das Spektrum in der energiedispersiven Ebene über den Spalt gefahren. Die durch die Spaltöffnung fallende Intensität wird schließlich mittels eines Detektors, der unterhalb des Leuchtschirms angebracht ist, registriert (Rennekamp 1988).

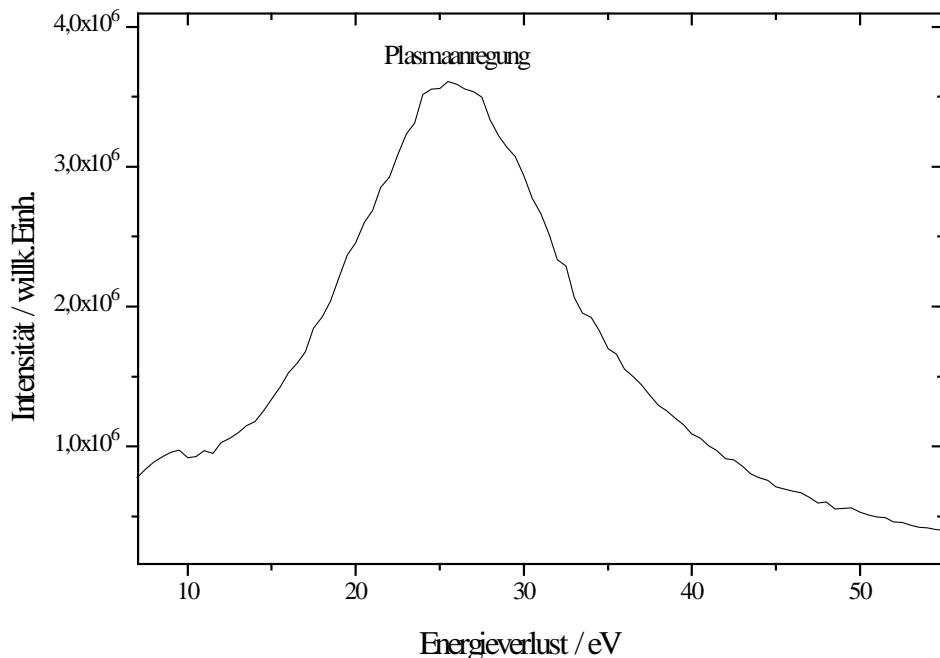
Als Beispiel ist in der Abbildung 2.3 das EEL-Spektrum von Kohlenstoff dargestellt. Aufgrund der großen Intensitätsunterschiede im Spektrum wurde die Ordinate logarithmisch gewählt.



**Abbildung. 2.3:** EELS von Kohlenstoff

Der Verlauf des Spektrums kann wie folgt aufgeteilt werden:

- Das erste Maximum wird als Zero-Loss-Bereich bezeichnet. Zu dem Maximum tragen die ungestreuten und elastisch gestreuten Elektronen (Zero-Loss Elektronen bei  $\Delta E=0$  eV) bei (vgl. Abb. 2.3). Die Energiebreite beträgt hier 1-2 eV und ist durch die Energieverbreiterung des Strahlerzeugungssystems und die instrumentelle Energieauflösung bedingt.
- Nach dem Zero-Loss-Bereich mit seinem ausgeprägten Maximum wird zwischen zwei wichtigen Gebieten in EELS unterschieden, die jeweils die Beiträge der an der Atomhülle unelastisch gestreuten Elektronen beinhalten.
  - Der niederenergetische Verlustbereich, welcher sich bis zu 50 eV ausstreckt (Abbildung 2.4). Dieser Teil des Spektrums resultiert aus Einzelelektronen-Anregungen (Interbandübergänge) und Kollektivanregungen (Plasmaanregungen).



**Abbildung 2.4:** Bereich der Plasmaanregung in EELS

*ii)* Für Energieverluste oberhalb von 50 eV nimmt die Zahl der gestreuten Elektronen schnell ab. Bei einem Energieverlust  $\Delta E$  gleich der Ionisierungsenergie  $E_n$  einer inneren Schale ( $n = K, L, M$ ) wird ein Intensitätsanstieg im EELS beobachtet (Ionisationskante). An der Kante steigt die Intensität rapide an und fällt mit zunehmendem Energieverlust langsam ab. Oberhalb der Ionisationskante ist noch innerhalb von 0 - 50 eV eine kantennahe Feinstruktur (Energy Loss Near-Edge Structure, ELNES) zu beobachten, welche Aussagen über die freien Zustände oberhalb des Fermiplateaus erlaubt. Die Informationen über die atomare Umgebung des ionisierten Atoms können aus der ausgedehnten Feinstruktur (EXtended Energy Loss Fine Structure, EXELFS), entnommen werden.

## 2.2 Die Bethe-Theorie der unelastischen Streuung an einem isolierten Atom

Da die Elektronen auf den inneren Schalen relativ große Bindungsenergien besitzen, sind die Energieverluste der Strahlelektronen bei einem Ionisationsprozeß entsprechend groß. Die

charakteristischen Beiträge der Ionisation erscheinen im Spektrum als mehr oder weniger scharfe Intensitätsstufen.

Um diese Ionisationsprozesse beschreiben zu können, muß zuerst der differentielle Streuquerschnitt für unelastische Streuung, welcher die Wahrscheinlichkeit für einen Anregungsprozeß beschreibt, bestimmt werden.

Zur Berechnung des differentiellen Streuquerschnitts erweist sich das Einzelelektronen-Modell als geeignet. In diesem atomaren Modell wird das Atom als isoliert angenommen, so daß seine Streueigenschaften unabhängig von seiner Umgebung im Festkörper und dessen Eigenschaften betrachtet werden können.

### 2.2.1 Der differentielle Streuquerschnitt

In der ersten Bornschen Näherung ist die Wahrscheinlichkeit für den Übergang eines Elektrons  $|0\rangle$  in einen angeregten Zustand  $|n\rangle$ , mit Wellenfunktionen  $\Psi_0$  bzw.  $\Psi_n$ , durch den differentiellen Streuquerschnitt

$$\frac{d\sigma_n}{d\Omega} = \left( \frac{m^2 4\pi^2}{h^4} \right) \frac{k_n}{k_0} \langle \Psi_n | V(r) | \Psi_0 \rangle^2 \quad (2.2.1)$$

gegeben (Inokuti 1979, Reimer 1993). Hier findet die Streuung an einem kugelsymmetrischen Coulomb-Potential, welches sich aus dem anziehenden Potential des Kernes und dem abstoßenden Potential der Elektronenhülle zusammensetzt, statt.

Für das Potential gilt

$$V(r) = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{j=1}^Z \frac{e^2}{|\vec{r} - \vec{r}_j|}, \quad (2.2.2)$$

dabei sind  $\vec{r}$  und  $\vec{r}_j$  die Ortsvektoren des Strahlelektrons relativ zum Atomkern,  $Z$  die Anzahl der Atomelektronen und  $\vec{k}_0$  und  $\vec{k}_n$  die Wellenzahlvektoren des einfallenden Elektrons im Anfangs- bzw. Endzustand.

Für einen Energieverlust  $\Delta E$  des Strahlelektrons, der sehr viel kleiner als seine kinetische Energie  $E$  ist, gilt

$$\frac{\vec{k}_n}{\vec{k}_0} \approx 1. \quad (2.2.3)$$

Die Wellenfunktionen  $\psi_0$  und  $\psi_n$  ergeben sich aus der Lösung der Schrödinger-Gleichung

$$\left( -\frac{\hbar^2}{2m} \right) \nabla^2 \psi + V\psi = E\psi \quad (2.2.4)$$

und setzen sich multiplikativ aus ein- bzw. auslaufenden ebenen Wellen des Strahlelektrons sowie den Eigenfunktionen  $u_0$  und  $u_n$  der Atomelektronen zusammen.

Das Matrixelement auf der rechten Seite der Gleichung (2.2.1) kann in der Form

$$|\langle \psi_n | V(r) | \psi_0 \rangle|^2 = \left| \int e^{2\pi i \vec{k}_n \cdot \vec{r}} u_n(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_z) V(r) u_0^*(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_z) \right. \\ \left. * e^{-2\pi i \vec{k}_0 \cdot \vec{r}} d^3 \vec{r}_1 \dots d^3 \vec{r}_z d^3 \vec{r} \right|^2 \quad (2.2.5)$$

geschrieben werden. Wenn man das Potential  $V(r)$  in Gleichung (2.2.5) einsetzt, liefert der Kernbeitrag mit  $\frac{1}{r}$ , wegen der Orthogonalität der Atomeigenfunktionen ( $\int u_n u_m d^3 r = 0$  für  $m \neq n$ ) keinen Beitrag zum Integral. Übrig bleibt nur der Term mit dem abstoßenden Potential der Atomelektronen:

$$\int \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}_j|} e^{-2\pi i \vec{q} \cdot \vec{r}} d^3 \vec{r} = \frac{e^{-2\pi i \vec{q} \cdot \vec{r}_j}}{\pi q^2}, \quad (2.2.6)$$

wobei  $\vec{q} = \vec{k}_n - \vec{k}_0$  der Streuvektor ist.

Somit ergibt sich für den differentiellen Streuquerschnitt die Beziehung

$$\frac{d\sigma_n}{d\Omega} = \left[ \frac{me^2}{2\pi\epsilon_0 h^2} \right]^2 \frac{|\epsilon(q)|^2}{q^4}. \quad (2.2.7)$$

Der Term mit  $\left[ \frac{me^2}{2\pi\epsilon_0 h^2 q^2} \right]^2$  ist der Rutherford-Querschnitt für Streuung eines einzelnen freien Elektrons. Der Ausdruck  $|\epsilon(q)|^2$  ist als unelastischer Formfaktor bekannt. Der Formfaktor ist gleich dem Quadrat des Absolutbetrages des atomaren Matrixelements  $\epsilon(q)$

$$\epsilon(q) = \sum_{j=1}^Z \int u_n^* e^{2\pi i \vec{q} \cdot \vec{r}_j} u_0 d^3 \vec{r}_j \quad (2.2.8)$$

für die Anregung zwischen zwei diskreten Zuständen unter Aufnahme eines Impulsbetrags  $hq$ . Der Formfaktor ist ein dimensionsloser Parameter und unabhängig von der Geschwindigkeit des einfallenden Elektrons.

Der Betrag des Streuvektors  $q$  berechnet sich aus der Impulserhaltung (Abb. 2.5) zu

$$\begin{aligned} q^2 &= k_0^2 + k_n^2 - 2k_0 k_n \cos \theta \\ &\approx k_0^2 (\theta^2 + \theta_E^2). \end{aligned} \quad (2.2.9)$$

wobei  $\theta$  der Streuwinkel ist.

**Abbildung 2.5** Vektordiagramm der unelastischen Streuung zur Berechnung des Streu-  
parameters

Der charakteristische Winkel  $\theta_E$  für die unelastische Streuung ist gleich

$$\theta_E = \frac{\Delta E}{mv^2} \approx \frac{\Delta E}{2E} \quad (2.2.10)$$

mit dem Energieverlust

$$\begin{aligned} \Delta E &= E_n - E_0 = \frac{h^2}{2m} (k_n^2 + k_0^2) \\ &\approx \frac{2E(k_n - k_0)}{k_0}. \end{aligned} \quad (2.2.11)$$

$E_0$  und  $E_n$  sind die Energien vom Anfangs- bzw. Endzustand.

## 2.2.2 Die generalisierte Oszillatorenstärke

Der Ausdruck für den differentiellen Streuquerschnitt beinhaltet einen wichtigen Faktor, die generalisierte Oszillatorenstärke GOS, die eine Eigenschaft des Festkörpers ist und die Wahrscheinlichkeit für einen Anregungsprozess beschreibt (Bethe 1930, Inokuti 1971).

Die GOS für den Übergang zwischen zwei Zuständen  $|0\rangle$  und  $|n\rangle$  ist durch die Beziehung

$$f_{on}(q) = \frac{2m}{h^2} \Delta E \frac{|\epsilon(q)|^2}{q^2} \quad (2.2.12)$$

gegeben.

Setzt man die GOS in Gl. (2.2.7) ein, so ergibt sich für den differentiellen Streuquerschnitt

$$\frac{d\sigma_n}{d\Omega} = \frac{e^4}{(4\pi\epsilon_0)^2} \frac{1}{E\Delta E} \frac{|f_{on}(q)|}{\theta^2 + \theta_E^2} . \quad (2.2.13)$$

Dies ist der allgemeine Ausdruck für die Übergangswahrscheinlichkeit zwischen zwei Atomzuständen mit einem diskreten Energieverlust  $\Delta E$ . Wenn es sich aber um Übergänge mit Ionisation handelt, erfolgt die Anregung in ein Kontinuum von Energieniveaus, so daß die Anregungsenergie keine diskrete Variable mehr ist. Das Energieverlustspektrum zeigt einen kontinuierlichen Verlauf, so daß es erforderlich ist, die differentielle Oszillatorenstärke (Oszillatorenstärke pro Energieverlustintervall)  $\frac{df_{on}(q, \Delta E)}{d(\Delta E)}$  einzuführen.

Die Winkel- und Energieabhängigkeit der Streuung ist dann durch den doppelt-differentiellen Streuquerschnitt gegeben

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega d(\Delta E)} = \frac{e^4}{(4\pi\epsilon_0)^2} \frac{1}{E\Delta E} \frac{1}{\theta^2 + \theta_E^2} \frac{df_{on}(q, \Delta E)}{d(\Delta E)} . \quad (2.2.14)$$

Mit dem Bohrschen Radius

$$a_0 = \frac{\epsilon_0 h^2}{\pi e^2 m} = 0,0529 \text{ nm}$$

und der Rydbergenergie

$$R_y = \frac{2\pi^2 e^4 m}{(4\pi\epsilon_0)^2 h^2} = 13,6 \text{ eV}$$

läßt sich die Gl. (2.2.14) in atomare Einheiten

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega d(\Delta E)} = \frac{4}{E} \frac{a_o^2}{\Delta E} R_y^2 \frac{1}{\theta^2 + \theta_E^2} \frac{df_{on}(q, E)}{d(\Delta E)} \quad (2.2.15)$$

schreiben.

### 2.2.3 Die Abhängigkeit der GOS vom Streuvektor

Die GOS ist eine Funktion von Energie  $E$  und Impuls  $h\vec{q}$ , die auf ein Atom übertragen werden.

Die Energie- und Winkelabhängigkeit der GOS ist in der drei-dimensionalen Abbildung 2.6, die als die Bethe-Oberfläche bezeichnet wird, dargestellt.

**Abbildung 2.6:** GOS als Funktion des Streuvektors  $q$  und des Energieverlustes  $\Delta E$ ,

für Kohlenstoff und 80 keV Elektronen (Egerton,1989)

Die Abbildung 2.6 zeigt eine Auftragung von  $\frac{df_k(q, \Delta E)}{d(\Delta E)}$  für die K-Schalenionisation des Kohlenstoffs über der  $(q-E)$ - Ebene. Die einzelnen Kurven repräsentieren qualitativ die Winkelabhängigkeit der Streuung auf der K-Schale. Die Winkelverteilung nahe  $\Delta E = E_k$  fällt monoton mit wachsendem  $q$  ab. In dem Bereich, wo der Energieverlust  $\Delta E$  des Strahlelektrons nicht viel größer als die Bindungsenergie  $E_k$  des K-Schalelektrons ist, zeigt die Winkelverteilung eine ausgeprägte Vorwärts-Charakteristik. Bei  $\Delta E > E_k$  fällt der Wert von GOS für kleine  $q$ -Werte stark ab, so daß die Vorwärts-Charakteristik nicht mehr zu beobachten ist. Es bildet sich ein Maximum der Streuverteilung bei endlichem  $q$ , genannt Bethe-Kamm, aus.

## 2.3 Die Dipolnäherung

Die GOS ist eine Erweiterung der optischen Oszillatorenstärke. Die optische Oszillatorenstärke für einen Dipolübergang ist durch den Ausdruck

$$f_n = \left( \frac{\Delta E}{a_0^2 R_y} \right) |X_{0n}|^2, \quad (2.3.1)$$

gegeben. Das Dipolmatrix-Element  $X_{0n}$  ist unabhängig vom Streuwinkel  $\theta$  und dem Streuparameter  $q$ .

Entwickelt man die Exponentialfunktion in Gl. (2.2.8) und berücksichtigt die Orthogonalität der Atomeigenfunktionen, so ergibt sich

$$|\varepsilon(q)|^2 = \left| \int u_n^* (1 - 2\pi i \vec{q} \cdot \vec{r} + \dots) u_0 d^3 \vec{r} \right|^2, \quad (2.3.2a)$$

bzw.

$$\begin{aligned} |\varepsilon(q)|^2 &= 4\pi^2 q^2 | \langle n | \vec{u} \cdot \vec{r} | 0 \rangle |^2 \\ &= 4\pi^2 q^2 |X_{0n}|^2 \end{aligned} \quad (2.3.2b)$$

mit  $\vec{u}$  als Einheitsvektor parallel zu  $\vec{q}$ .

Für die GOS gilt mit Gl. (2.2.12) somit für  $q \rightarrow 0$

$$f_{on} = \frac{8\pi^2 m}{h^2} \Delta E |X_{0n}|^2 = f_n. \quad (2.3.3)$$

An der Bethe-Oberfläche, Abb.2.6, entsprechen die Ebenen mit kleinen  $q$ -Werten (wie  $\ln(qa_0)^2 = -4$  an der linken Grenze) der Dipolregion.

Für ausreichend große Wellenlängen ist die optische Oszillatorenstärke ihrerseits proportional zu dem Wirkungsquerschnitt der Absorption eines Photons mit der Energie  $E=hc/\lambda$  durch ein Atom. Dies hat zur Konsequenz, daß EEL-Spektren mit den Absorptionsspektren von Licht- und Röntgenquanten verknüpft sind.

Für die optische Oszillatorenstärke gilt

$$\frac{df(0, \Delta E)}{d(\Delta E)} = \frac{1}{C} \sigma_a(\Delta E), \quad (2.3.5)$$

wobei  $\sigma_a$  der Photoabsorptionsquerschnitt und  $C = \frac{1}{\pi r_0 hc} = 1,097 \cdot 10^{-20} \text{ m}^2 \text{eV}$  mit dem klassischen

Elektronenradius  $r_0$  und der Lichtgeschwindigkeit  $c$  ist (Fano and Cooper 1968).

Wenn Gl. (2.2.14) in Schnitten mit  $\Delta E$ -konstant auf der Bethe-Oberfläche über das Raumwinkelement  $d\Omega = 2\pi \sin \theta d\theta$  integriert wird, ergibt sich bei einer endlichen Objektivapertur  $0 < \theta < \alpha_0$  der partielle Streuquerschnitt  $\frac{d\sigma(\alpha_0)}{d(\Delta E)}$ .

Dann ergibt sich für den partiellen Streuquerschnitt der Ausdruck

$$\begin{aligned} \frac{d\sigma(\alpha_0)}{d(\Delta E)} &= \frac{e^4}{(4\pi\epsilon_0)^2} \frac{1}{E\Delta E} \int_0^{\alpha_0} \frac{df(q, E)}{d(\Delta E)} \frac{2}{\theta^2} \\ &\approx \frac{\pi e^4}{(4\pi\epsilon_0)^2} \frac{1}{E\Delta E} \frac{df(0, \Delta E)}{d(\Delta E)} \ln \left[ 1 \right] \end{aligned} \quad (2.3.6)$$

# Kapitel 3

## Röntgenabsorptionsspektroskopie

Während mit EELS die Streuung von schnellen geladenen Teilchen (Elektronen) an Atomen untersucht wird, handelt es sich bei XAS um die Messung der Absorption von Photonen durch die Atome innerhalb des Festkörpers.

Durchdringt ein Röntgenstrahl Materie, so wird ein Teil seiner Intensität absorbiert. Die Abschwächung des primären Strahls wird durch verschiedene Prozesse verursacht:

*a) Streuung*

- i) Die elastische Streuung der Photonen bewirkt eine Änderung der Strahlrichtung, die Energie der Strahlung bleibt jedoch erhalten. Die elastisch gestreuten Photonen verschwinden in Vorwärtsrichtung.*
- ii) Wenn die Photonenenergien größer als die atomaren Bindungsenergien sind, verliert das Photon oft nur einen Teil seiner Energie an das atomare Elektron und verlässt das Atom mit vergrößerter Wellenlänge. Diese Art von Streuung wird als Compton-Streuung bezeichnet.*

*b) Photoabsorption*

Bei einem Photoabsorptionsprozess wird die Energie des Photons vom Atom absorbiert. Die Photonenenergie führt zur Anregung oder Ionisation des Atoms, wobei ein Hüllenelektron die gesamte Energie des Photons übernimmt und das Atom als Photoelektron verlässt. Das absorbierte Quant verschwindet gänzlich aus dem Strahl.

Im niederenergetischen Bereich sind die dominierenden Wechselwirkungsprozesse von Röntgenstrahlen mit Festkörpern die elastische Streuung und die Photoabsorption. Die unelastische Compton-Streuung gewinnt für leichtere Elemente bei größeren Photonenenergien zunehmend an Bedeutung.

## 3.1 Experimenteller Aufbau zur Bestimmung des Massenschwächungskoeffizienten

Um den Wirkungsquerschnitt für Photoabsorption zu bestimmen, wird zuerst der lineare Massenschwächungskoeffizient  $\mu_l$  durch die Wahl einer passenden experimentellen Anordnung gemessen. Hierzu erweisen sich Transmissionsmessungen an einem Foliensystem (beim senkrechten Einfall des Röntgenstrahls) als geeignet. Die Intensität des durchgehenden Röntgenstrahls wird in Abhängigkeit von der Energie der Strahlung gemessen. Um eine ausreichend hohe Intensität zu bekommen, wird oft Synchrotronstrahlung benutzt. Die Abbildung 3.1 zeigt eine Anordnung für gasförmige Absorber, die durch einige Änderungen im Aufbau ebenfalls für flüssige und feste Absorber eingesetzt werden kann (Millar u. Greening 1974).

**Abbildung 3.1** Aufbau zu Transmissionsmessungen

A: Röntgenquelle, B: Fluoreszensschirm, C: Bleischirm, D: Kollimator,  
E: Absorptionskammer, F: Eingangskollimator, G: Kristallspektrometer,  
H: Ausgangskollimator, I: Gas-Propotionalzähler, J,K,L: Verstärkersystem

Zuerst müssen einige Anforderungen an das System gestellt werden:  
ein ideales Experiment fordert, daß die einfallenden und transmittierten Strahlen perfekt kollimiert und monoenergetisch sind. Es ist zu beachten, daß die Dichte und die Dicke der Probe vor der

Messung genauestens bestimmt werden. Für feste Absorber ist noch die Masse pro Flächeneinheit zu bestimmen.

Zur Messung der Intensität des Primärstrahls wird in einem Fluoreszenzschirm sekundäre Strahlung angeregt. Diese wird kollimiert und tritt in eine Absorptionskammer ein. Unabhängig von dem physikalischen Zustand des Absorbers ist ein Mechanismus entwickelt, so daß der Absorber schnell in Strahlrichtung hinein- oder von dieser fortbewegt werden kann. Dies ermöglicht eine schnelle Messung der abgeschwächten bzw. der unabgeschwächten Strahlintensität.

Der transmittierte Strahl erreicht dann ein Einkristallspektrometer. Anschließend sorgt ein Detektor (hier Gas-Proportionalzähler) zum Nachweis des in Vorwärtsrichtung transmittierten Strahls. Er registriert nur die Photonen, deren Richtung mit der Richtung des einfallenden Strahls identisch sind. Um den Beitrag der elastisch gestreuten Photonen möglichst zu verringern, sind außerdem mehrere Kollimatoren in dem Strahlengang angebracht. Die Pulse am Detektor werden dann durch ein Verstärkersystem mehrfach verstärkt und analysiert.

## 3.2 Bestimmung des Photoabsorptionsquerschnittes aus Transmissionsmessungen

Die Abschwächung der Intensität eines Röntgenstrahls beim Durchgang durch die Materie erfolgt nach dem Abschwächungsgesetz

$$I = I_0 e^{-\mu_l t}, \quad (3.2.1)$$

mit

$I$  = Intensität des transmittierten Strahls,

$I_0$  = Intensität des einfallenden Strahls

und

$t$  = Dicke des Absorbers.

$\mu_l$  [ $\frac{cm^2}{g}$ ] ist der lineare Schwächungskoeffizient, der sich aus folgenden Beiträgen zusammensetzt

$$\mu_l = \mu_{elastisch} + \mu_{Compton} + \mu_{Photoabsorption}. \quad (3.2.2)$$

Für ein perfekt homogenes, nicht beugendes Foliensystem, das aus einer Reihe paralleler atomarer Schichten besteht, kann der Beitrag der elastisch gestreuten Intensität zur Abschwächung vernachlässigt werden.

Somit ergibt sich für den linearen Schwächungskoeffizienten  $\mu_l$

$$\mu_l = \frac{\ln\left(\frac{I}{I_0}\right)}{t} = \mu_{Photoabsorption} + \mu_{Compton} \quad (3.2.3)$$

bzw. für den linearen Absorptionskoeffizienten (in folgendem mit  $\mu_a$  bezeichnet)

$$\mu_a = \frac{\ln\left(\frac{I}{I_0}\right)}{t\left(1 + \frac{\mu_{Compton}}{\mu_a}\right)}. \quad (3.2.4)$$

Außer für leichtere Elemente und größere Photonenenergien ( $h\nu > 10 \text{ keV}$ ) kann der Korrekturfaktor  $\frac{\mu_{Compton}}{\mu_m}$  für Compton-Streuung vernachlässigt werden.

Besteht der Absorber aus unterschiedlichen Atomen, die unabhängig voneinander und von ihrer physikalischen Umgebung im Festkörper absorbieren, so kann der lineare Absorptionskoeffizient als Summe von atomaren Photoabsorptionsquerschnitten geschrieben werden:

$$\mu_a = \sum_i n_i \sigma_{ia} \quad , \quad (3.2.5)$$

mit:

$n_i$  = Anzahl der Atomen von Sorte  $i$  pro Volumeneinheit  
und  
 $\sigma_{ia}$  = atomare Photoabsorptionsquerschnitte.

Für  $i = 1$  folgt

$$\mu_a = n \sigma_a. \quad (3.2.6)$$

### 3.3 Der atomare Streufaktor

Wenn ein einziges Atom unabhängig vom kondensierten Zustand des Systems streut (Modell des isolierten Atoms), kann die primäre Wechselwirkung des Röntgenstrahls mit dem Festkörper durch den komplexen atomaren Streufaktor beschrieben werden (James 1982).

Der atomare Streufaktor ist definiert als die Größe, mit der die durch ein einziges freies Elektron gestreute Amplitude multipliziert wird, um die gesamte Streuamplitude eines speziellen Atoms zu erhalten.

Die allgemeine Form des komplexen Streufaktors lautet

$$F = F_1 + iF_2 = F_1(0) + iF_2(0) - \Delta F_0(\theta). \quad (3.3.1)$$

$F_1(0) + iF_2(0)$  sind die vom Streuwinkel  $\theta$  unabhängigen Komponenten des Streufaktors.  $\Delta F_0(\theta)$  ist der winkelabhängige Korrekturfaktor. Er ist für große Streuwinkel zu berücksichtigen.

Für Wellenlängen größer als die atomaren Einheiten und für kleine Streuwinkel streut das Atom wie ein elektrischer Dipol in Vorwärtsrichtung.

Dann gilt

$$\lim_{\theta \rightarrow 0} \Delta F_0(\theta) = 0. \quad (3.3.2)$$

Daher ergibt sich für den Dipol-Streufaktor

$$F = F_1(0) + iF_2(0). \quad (3.3.3)$$

### 3.4 Der Zusammenhang zwischen dem atomaren Streufaktor und dem Photoabsorptionsquerschnitt

Der Ansatz zur Berechnung der Frequenz- bzw. Energieabhängigkeit des Streufaktors ist die Bewegungsgleichung für die Streuung einer elektromagnetischen Welle der Frequenz  $\omega_0$  durch ein einzelnes atomares Elektron.

Aus der Lösung der Bewegungsgleichung ergibt sich für den Streufaktor

$$F = \frac{\omega_0^2}{(\omega_0^2 - \omega^2) - i\eta\omega_0}, \quad (3.4.1)$$

mit  $\eta$  als Dämpfungskonstante.

Halbklassisch wird das atomare Elektron nach dem Absorptionsprozeß in ein Kontinuum mit kontinuierlichen Frequenzen  $\omega$  angeregt. Die Wahrscheinlichkeit für die Anregung dieses Elektrons (vom Typ  $i$ , auf der atomaren Schale mit Quantenzahlen  $n, l$ ) ist durch die differentielle Oszillatorenstärke  $(\frac{df_i}{d\omega})d\omega$  bestimmt. Für den Streufaktor dieses Elektrons gilt hiermit

$$F_i = \int_{\omega_1}^{\infty} \frac{\omega_0^2 \left( \frac{df_i}{d\omega} \right) d\omega}{(\omega_0^2 - \omega^2) - i\eta_i\omega_0}, \quad (3.4.2)$$

wobei  $\omega_1$  die Schwellenfrequenz für die Absorption ist.

Da die differentielle Oszillatorenstärke für Energien unterhalb der Absorptionsschwelle Null ist, kann die Gl. (3.4.2) als das Integral über alle möglichen Energieänderungen des Photons  $\varepsilon$  geschrieben werden.

Somit gilt

$$F_i = \int_{E_i}^{\infty} \frac{E^2 \left( \frac{df_i}{d\varepsilon} \right) d\varepsilon}{(E^2 - \varepsilon^2) - i\eta'_i E}. \quad (3.4.3)$$

Die Quantenmechanik liefert eine einfache Beziehung zwischen der differentiellen Oszillatordichte und dem partiellen Photoabsorptionsquerschnitt.

Wie in Kapitel 2 (Gl. 2.3.5) gezeigt wurde, lautet sie

$$\frac{df_i}{d\varepsilon} = C\sigma_{ia}(\varepsilon), \quad (3.4.4)$$

mit  $C = \frac{1}{\pi r_0^2 hc}$ .

Durch die Kramers-Kronig-Relationen lässt sich die Gl. (3.4.3) in Real- und Imaginärteil zerlegen. Es folgt durch Einsetzen der Gl. (3.4.4) in Gl. (3.4.3)

$$F_{1i} = f_i + C \int_{E_i}^{\infty} \frac{\varepsilon^2 (E^2 - \varepsilon^2) \sigma_{ia}(\varepsilon) d\varepsilon}{E_i (E^2 - \varepsilon^2)^2 + (i \eta'_i E)^2} \quad (3.4.5a)$$

und

$$F_{2i} = C \int_{E_i}^{\infty} \frac{\varepsilon^2 \eta'_i E \sigma_{ia}(\varepsilon) d\varepsilon}{E_i (E^2 - \varepsilon^2)^2 + (\eta'_i E)^2}. \quad (3.4.5b)$$

Der Dämpfungsterm kann für Photonenenergien oberhalb der Schwellenenergie vernachlässigt werden (Parratt u. Hempstead 1954), sodaß die beiden Integrale als

$$F_{1i} = f_i + C \int_{E_i}^{\infty} \frac{\varepsilon^2 \sigma_{ia}(\varepsilon) d\varepsilon}{E^2 - \varepsilon^2} \quad (3.4.6)$$

und

$$F_{2i} = \frac{\pi}{2} C E \sigma_{ia}(E), \quad \text{wenn } E > E_i \quad (3.4.7a)$$

$$F_{2i} = 0, \quad \text{wenn } E < E_i \quad (3.4.7b)$$

geschrieben werden können.

Im Falle einer Vorwärtsstreuung und/oder für große Wellenlängen streuen die Atome in Phase, so daß eine einfache Summation der beiden Komponenten über die Anzahl der Elektronen auf der betreffenden atomaren Schale  $z_i$  die vom Streuwinkel unabhängigen Komponenten des Streufaktors liefert.

Mit

$$\sum_i z_i \sigma_{ia} = \sigma_a, \quad (3.4.8)$$

folgt

$$F_1(0) = \sum_i z_i f_i + C \int_{E_i}^{\infty} \frac{\varepsilon^2 z_i \sigma_a(\varepsilon) d\varepsilon}{E^2 - \varepsilon^2} \quad (3.4.9a)$$

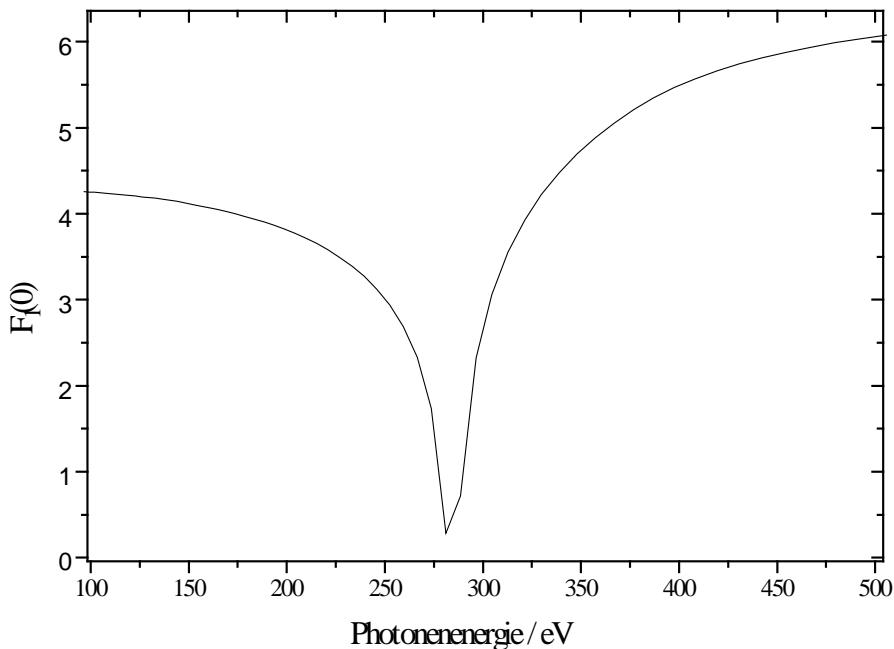
und

$$F_2(0) = \sum_i z_i F_{2i} = \frac{\pi}{2} CE \sigma_a(E). \quad (3.4.9b)$$

Für den mittleren Energieverlust des Photons  $E\mu_l$ , der photoelektrisch pro Weglänge an der Oberfläche des Festkörpers absorbiert wird, gilt mit Gl. (3.4.9b):

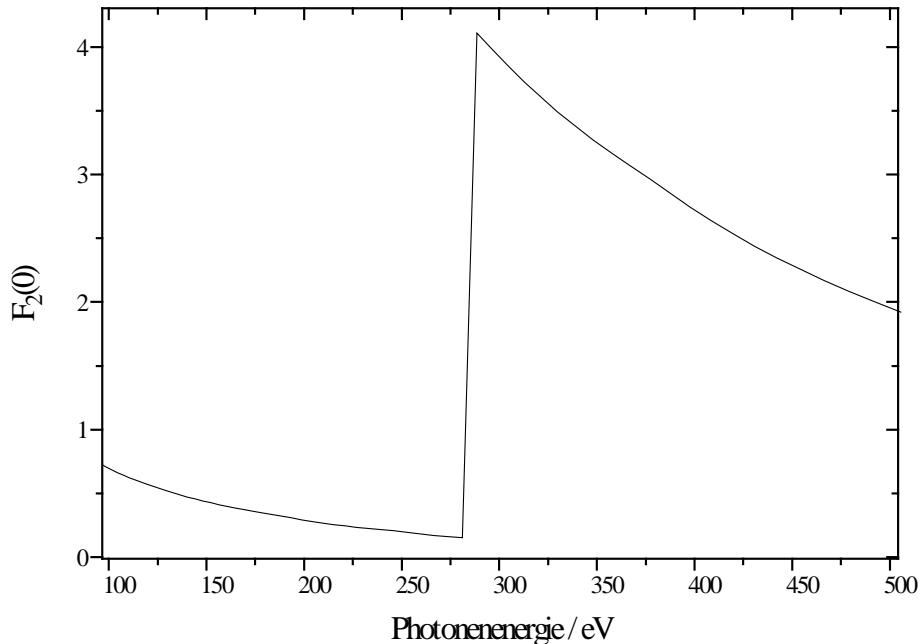
$$E\mu_l = \frac{2}{\pi C} \sum_i n_i F_{2i}(0). \quad (3.4.10)$$

Die Komponenten  $F_1(0)$  und  $F_2(0)$  sind als Funktion der Photonenergie für Kohlenstoff in Abbildungen 3.2.a und 3.2.b dargestellt.



**Abbildung 3.2.a:**  $F_1(0)$  für Kohlenstoff in Abhängigkeit von Photonenergie

Der erste Term in  $F_1(0)$  ist der Grenzwert des Realteils bei höheren Photonenergien, der gegen die Ordnungszahl  $Z$  des Atoms konvergiert. Der zweite Term beschreibt die anomale Dispersion des Röntgenstrahls. Er hat für niedrige Photonenergien positive Werte. An der Absorptionschwelle wird er negativ und geht für größere Photonenergien gegen Null.



**Abbildung 3.2.b:**  $F_2(0)$  für Kohlenstoff in Abhängigkeit von Photonenergie

Wie aus der Abb. 3.2.b zu entnehmen ist, steigt der Imaginärteil des Streufaktors  $F_2(0)$  an der Absorptionsschwelle an und nimmt für größeren Photonenergien wieder ab.

Es besteht noch die Möglichkeit, aus den experimentell gewonnenen Photoabsorptionsdaten die differentielle Oszillatorenstärke zu bestimmen. Aus Gln. (3.4.4), (3.4.8) und (3.4.9b) folgt:

$$\frac{df}{dE} = \frac{2F_2(0)}{\pi E}. \quad (3.4.11)$$

### 3.5 Die theoretische Berechnung des Verlaufs von EEL-Spektren aus Photoabsorptionsdaten

Die Beschreibung der Wechselwirkung der Röntgenstrahlen mit dem Festkörper durch den atomaren Streufaktor setzt voraus, daß die Atome innerhalb des Festkörpers unabhängig voneinander und dem kondensierten Zustand des Systems absorbieren. Der Grenzwert dieses atomaren Modells liegt bei Photonenergien oberhalb von 50 eV. In der Nähe der Absorptionsschwelle ist die Wechselwirkung jedoch von der atomaren Umgebung stark abhängig (Berkowitz 1979).

Zur Bestätigung der Gültigkeit eines atomaren Modells in diesem Energiebereich zeigt die Abbildung 3.3 einen Vergleich zwischen den gemessenen Photoabsorptionsquerschnitten für Xe sowohl in gasförmigem als auch in festem Zustand (Haensel u.a. 1970).

Abb. 3.2 Seite 202

**Abbildung 3.3:** Vergleich von gemessenen Photoabsorptionsquerschnitten für Xenon in gasförmigen (atomares Modell) und im Festkörper (Haensel 1970)

Es zeigt sich, daß die gemessenen Photoabsorptionsquerschnitte im Energiebereich von 65 bis 150 eV für die beiden physikalischen Zustände annähernd übereinstimmen.

Kann die differentielle Oszillatorenstärke aus Photoabsorptionsdaten mittels Gl. (3.4.11) berechnet werden, so besteht die Möglichkeit den Verlauf eines Energieverlust-Spektrums theoretisch zu bestimmen. Durch Einsetzen der Beziehung (3.4.11) und die für EELS charakteristischen Größen in die Gl. (2.3.6) ist der differentielle Streuquerschnitt für unelastische Streuung mittels der Beziehung

$$\frac{d \sigma(\alpha_0)}{d(\Delta E)} \approx \frac{\pi e^4}{(4\pi\epsilon_0)^2} \frac{1}{E\Delta E} \frac{2F_2(0)}{\pi E} \ln \left[ 1 + \left( \frac{\alpha_0}{\theta_E} \right)^2 \right] \quad (3.4.12)$$

gegeben.

# Kapitel 4

## Auswertung und Diskussion

In diesem Kapitel werden die aus Photoabsorptionsmessungen berechneten Spektren von Kohlenstoff, Nickel und Germanium bezüglich des Verlaufs und des Sprungverhältnisses mit den entsprechenden EEL-Spektren verglichen.

Die Grundlage zur Verknüpfung der Röntgenabsorptionsspektroskopie mit EEL-Spektroskopie ist der Imaginärteil des atomaren Streufaktors, der aus dem Photoabsorptionsquerschnitt numerisch bestimmt werden kann.

Die Photoabsorptionsquerschnitte ergeben sich aus Röntgentransmissionsmessungen, wobei als Strahlung die charakteristischen Röntgenlinien benutzt werden.

Für die Auswertung in dieser Arbeit war der Imaginärteil  $F_2(0)$  des atomaren Streufaktors bei den Photonenenergien  $E = 10\text{-}30000 \text{ eV}$  für Elemente  $Z = 1\text{-}92$  vorgegeben. Dieser wurde zum einen aus den Absorptionsmessungen bestimmt, und zum anderen durch Interpolation im Energiebereich zwischen den diskreten Röntgenenergien berechnet (Henke u.a. 1993).

Somit bestand die Möglichkeit, die optische Oszillatorenstärke für Kontinuumsübergänge in Abhängigkeit von der Photonenenergie aus vorhandenen Photoabsorptionsdaten (Gl. 3.4.11) und über diese den partiellen Streuquerschnitt in Dipolnäherung zu berechnen (Gl. 3.4.12). Dies ermöglichte die Erstellung von berechneten Spektren, die dann mit den entsprechenden EEL-Spektren im Energiebereich von  $\Delta E = 0\text{-}2000 \text{ eV}$  verglichen wurden.

## 4.1 Programm zur Berechnung des unelastischen Streuquerschnittes

Zur numerischen Berechnung des differentiellen Streuquerschnittes wurde ein Programm geschrieben. Dieses Programm gliedert sich in folgende Teile:

1) Die Bestimmung der differentiellen Oszillatorenstärke nach

$$\frac{df}{dE} = \frac{2}{\pi E} F_2(0) .$$

2) Die Überprüfung der Summenregel von Bethe

$$\sum \int \frac{df}{d(\Delta E)} d(\Delta E) = Z .$$

3) Bestimmung des Photoabsorptionsquerschnittes durch die Beziehung

$$\sigma_a(\Delta E) = C \frac{df}{d(\Delta E)} .$$

4) Berechnung des differentiellen Streuquerschnittes

$$\frac{d\sigma}{d(\Delta E)} \approx \frac{\pi e^4}{(4\pi\epsilon_0)^2} \frac{df}{dE} \frac{1}{E\Delta E} \ln \left( 1 + \left( \frac{2E\alpha_0}{\Delta E} \right)^2 \right) ,$$

wobei die Beziehung  $\theta_E \approx \frac{\Delta E}{2E}$  benutzt wurde.

5) Die Bestimmung des integrierten Streuquerschnittes nach

$$\sigma = \int \frac{d\sigma}{d(\Delta E)} d(\Delta E) .$$

## 4.2 Auswertung

Bei der Suche nach geeigneten Energieverlustspektren stellte sich zuerst das Problem, daß viele der vorhandenen Präparate entweder als Oxide oder in Form anderer Verbindungen vorkamen, sodaß deren EEL-Spektren nicht für einen Vergleich mit den berechneten Spektren (für reine Elemente) in Betracht gezogen werden konnten. Dadurch wurde die Untersuchung auf wenige EEL-Spektren beschränkt. Für diese Arbeit wurden die Energieverlustspektren von Kohlenstoff, Nickel und Germanium zur Diskussion gewählt, da an deren EEL-Spektren kein Sauerstoffanteil zu beobachten war.

Für eine quantitative Analyse war es nötig an diesen gemessenen EEL-Spektren zuerst folgende Korrekturen vorzunehmen:

*a) Offset-Korrektur*

Diese Rauschkomponente machte sich im Bereich von schwachen Intensitäten bzw. großen Energieverlusten bemerkbar. Bei der Registrierung einiger Spektren wurden in diesem Bereich Dunkelströme (Ausgangssignale ohne Lichteinfall) am Detektor gemessen, die vor der Analyse von dem registrierten Signal abgezogen wurden.

*b) Glättung des Spektrums*

Um weitere Rauschanteile in den Spektren zu minimieren, wurden diese geglättet. Die Glättung der Spektren erfolgte in einer Fensterbreite von 5 eV mit dem Golay-Verfahren.

*c) Entfaltung des Spektrums*

Ein Energieverlustspektrum ist bei niedrigeren Energieverlusten mit den Plasmaverlusten gefaltet. Außerdem bewirkt die endliche Energiebreite, bedingt durch die Energiebreite des Elektronenstrahls von der Größenordnung 1-2 eV und durch die Energieauflösung des Spektrometers ( $\Delta E = 1-5$  eV), eine Verwaschung des Spektrums (Reimer u.a. 1993).

## Kapitel 4- Auswertung und Diskussion

---

Um den Einfluß der Plasmaverluste zu verringern wurden die Spektren entfaltet. Die Entfaltung der hier untersuchten Spektren geschah durch die Fourier-log-Methode. Diese Methode kann sowohl zur Entfaltung und Berechnung der Einfachstreuverteilung von Vielfachen der Plasmaverluste als auch zur Entfaltung der Ionisationskanten von dem intensitätsreichen Teil des Spektrums (0-50) eV dienen.

Nach der Bearbeitung der EEL-Spektren wurden die aus Photoabsorptionsdaten berechneten Spektren an den Ionisationskanten den EEL-Spektren angepaßt. Aufgrund der unterschiedlichen Intensitäten in den experimentell und theoretisch bestimmten Spektren erfolgte eine Normierung der berechneten Spektren.

Im folgenden werden die berechneten Spektren für Kohlenstoff, Nickel und Germanium bezüglich ihres Verlaufs und Sprungverhältnisses mit den entsprechenden EEL-Spektren verglichen. Der Verlauf der Spektren wird für jedes Element im Energieverlustbereich von 0 - 2000 eV in logarithmischer und im Kantenbereich in linearer Darstellung gezeigt.

Ein direkter Vergleich des berechneten Spektrums mit Photoabsorptionsdaten kann anhand der tabellierten Daten der Photoabsorptionsmessungen und den ermittelten Photoabsorptionsquerschnitten durchgeführt werden.

## Kohlenstoff Z = 6

**Kantenenergie:** K=284 eV

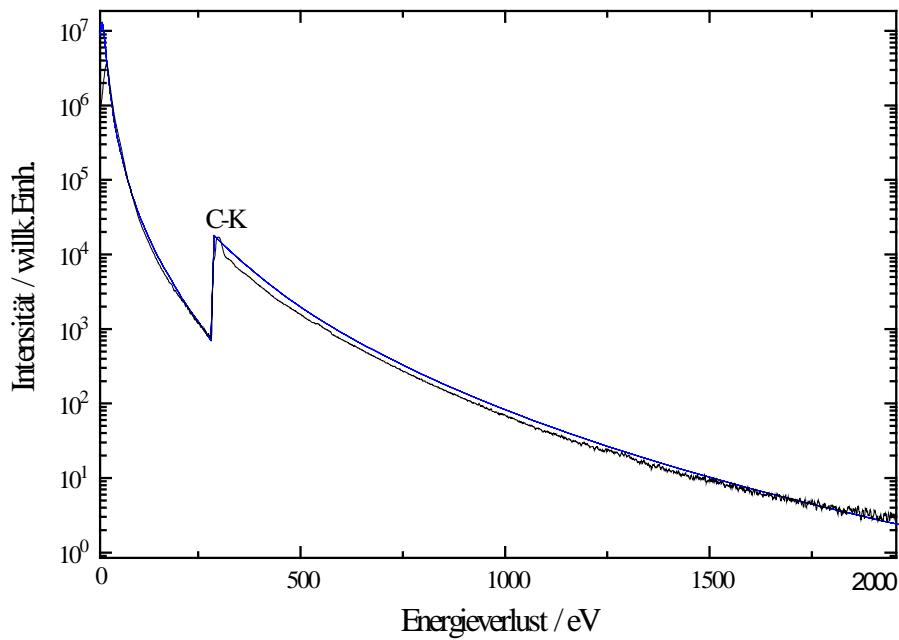
**EELS**

Dicke	Apertur	Beschleunigungs- spannung
20 nm	9,5 mrad	80 kV

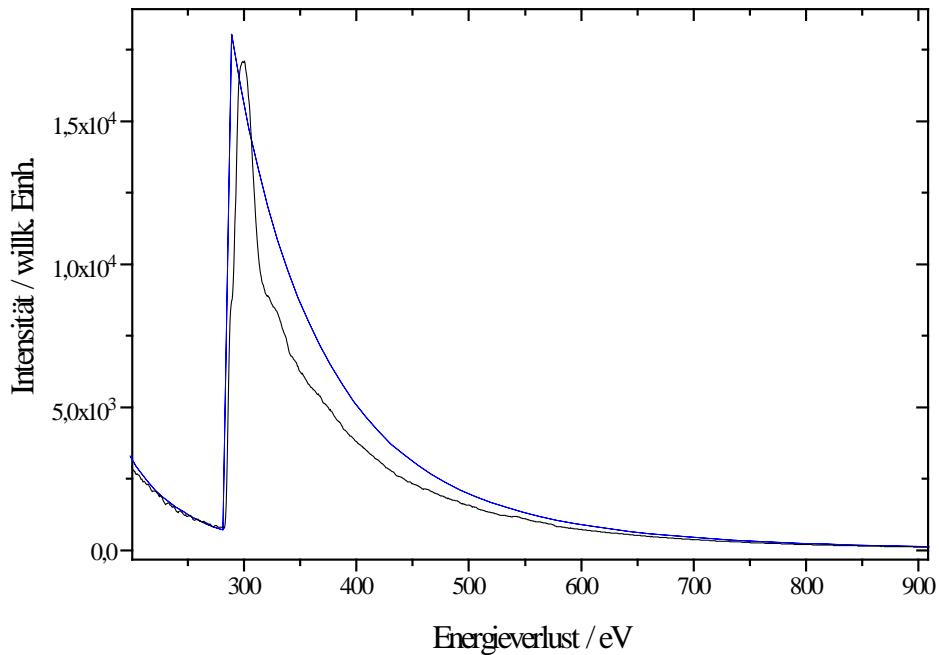
**XAS**

**Abbildung 4.1a:**  
Photoabsorptionsquerschnitt

**Tabelle 1:**  
Röntgenlinien, Photoabsorptionsquerschnitt und  
Komponente des Streufaktors



**Abbildung 4.1b:** EEL-Spektrum von Kohlenstoff (—), berechnetes Spektrum (---) in logarithmischer Darstellung und exp.ermittelte Meßwerte aus Photoabsorptionsmessungen (xxx)



**Abbildung 4.1c:** Verlauf der Spektren (wie Abb. 4.1b) in linearer Darstellung im Energiebereich von 200-910 eV.

## Nickel Z=28

**Kantenenergien:**  $L_1=1008,6$  eV,  $L_2=870$  eV,  $L_3=852,7$  eV

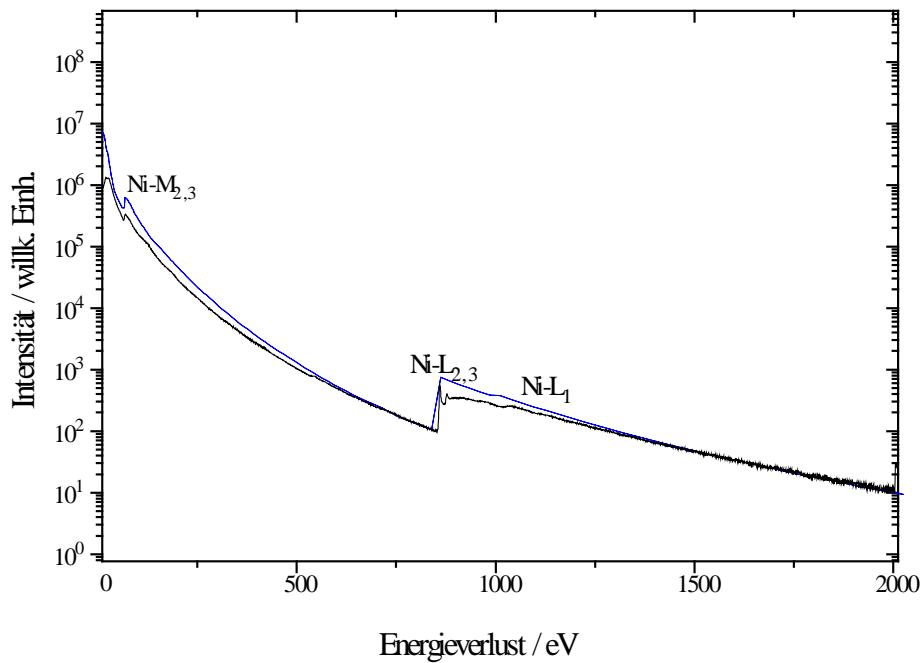
### EELS

Dicke	Apertur	Beschleunigungs- spannung
31 nm	3,8 mrad	80 kV

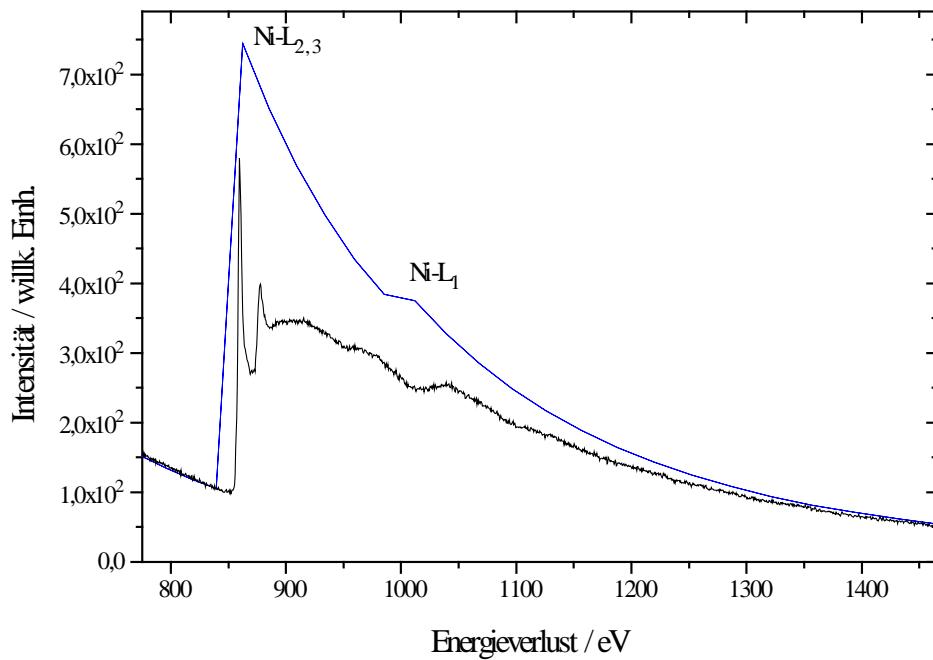
### XAS

**Abbildung 4.2a:**  
Photoabsorptionsquerschnitt

**Tabelle 2:**  
Röntgenlinien, Photoabsorptionsquerschnitt und  
Komponente des Streufaktors



**Abbildung 4.2b:** EEL-Spektrum von Nickel (—), berechnetes Spektrum (---) in logarithmischer Darstellung und exp. ermittelte Meßwerte aus Photoabsorptionsmessungen (×××)



**Abbildung 4.2c:** Verlauf der Spektren (wie Abb. 4.2b) in linearer Darstellung im Energiebereich von 775-1470 eV

## Germanium Z=32

**Kantenenergien:**  $L_1=1414,6$  eV,  $L_2=1248,1$  eV,  $L_3=1217$  eV

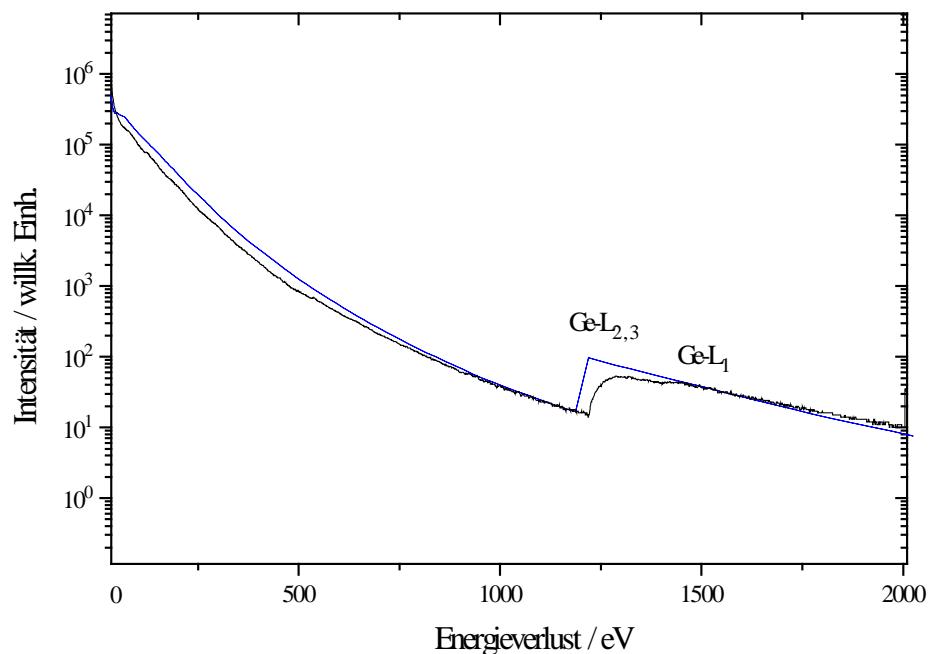
### EELS

Dicke	Apertur	Beschleunigungs- spannung
31 nm	3,8 mrad	80 kV

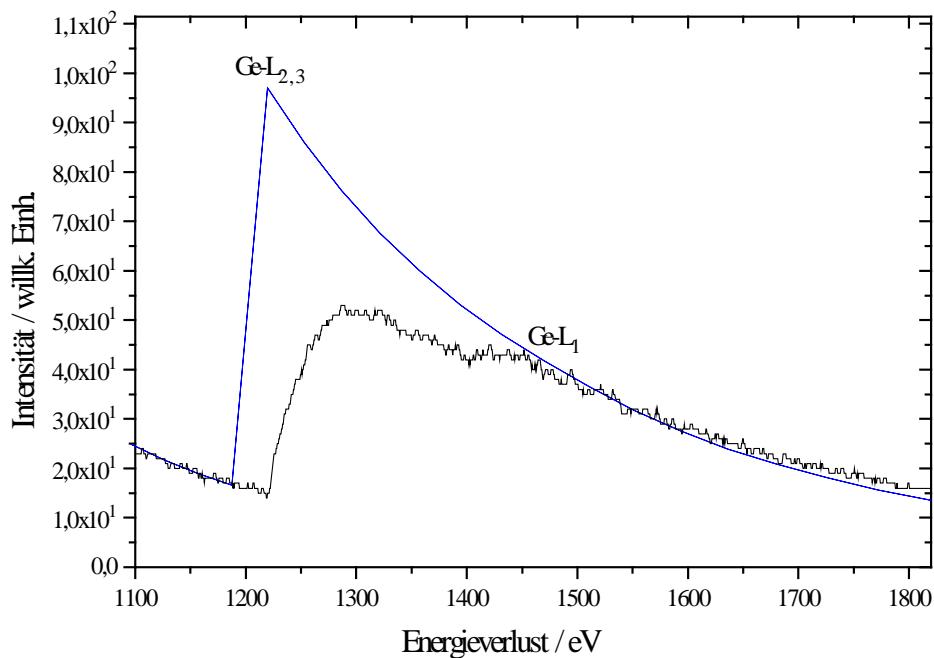
### XAS

**Abbildung 4.3a:**  
Photoabsorptionsquerschnitt

**Tabelle 3:**  
Röntgenlinien, Photoabsorptions-  
querschnitt und Komponente des  
Streufaktors



**Abbildung 4.3b:** EEL-Spektrum von Germanium (—) berechnetes Spektrum (---) in logarithmischer Darstellung, und exp. ermittelte Meßwerte aus Photoabsorptionsmessungen (×××)



**Abbildung 4.3c:** Verlauf der Spektren (wie Abb. 4.3b) in linearer Darstellung im Energierbereich  $\Delta E = 1100-1820$  eV

## 4.2.1 Diskussion

### 1) Kohlenstoff (*K*-Ionisationskante)

In der logarithmischen Darstellung der beiden Spektren (Abb. 4.1b) zeigt sich vor der Ionisationskante (284 eV) eine gute Übereinstimmung im Verlauf der beiden Spektren. In der linearen Darstellung (Abb. 4.1c) wird jedoch deutlich, daß im Energiebereich von 300-400 eV eine Abweichung von ca. 30% zwischen dem berechneten Spektrum und dem EEL-Spektrum vorliegt. Beim Vergleich ist zu bedenken, daß nur bei wenigen Energien Photoabsorptionsquerschnitte experimentell bestimmt wurden.

Sowohl aus der Tabelle 1 als auch aus der Abbildung 4.1a ist zu entnehmen, daß in diesem Energiebereich nur an drei Punkten (bei C- $K_{\alpha}$  (277 eV), Ag- $M_{\zeta}$  (311,7 eV) und N- $K_{\alpha}$  (392,4 eV)) experimentell gemessen wurde. Daher war eine Interpolation zur Bestimmung von weiteren Punkten durch die Absorptionskante sowie zwischen den einzelnen Linien erforderlich. Diese führt dazu, daß in diesem Bereich der Wechselwirkungsprozeß des Röntgenstrahls mit dem Festkörper nicht genau vorausgesagt werden kann, wie aus der Form der Kante des berechneten Spektrums ersichtlich ist. Darüberhinaus führt die Interpolation zu größeren Intensitäten mit daraus resultierenden Abweichungen.

Bei größeren Energien, bei denen die Emissionslinien energetisch dichter aneinander liegen (ab 550 eV), nimmt die Abweichung bis auf 20% ab. Im weiteren Verlauf überlagern sich die beiden Spektren.

### 2) Nickel ( $L_{23}$ -Kante)

Das EEL-Spektrum zeigt eine Auflösung bezüglich der beiden weißen Linien ( $2p \rightarrow 3d$ -Übergang, Abb. 4.2b u. 4.2c), die aus Übergängen in unbesetzte gebundene Zustände mit diskretem Energieverlust des Strahlelektrons resultieren. Da zur Berechnung des Spektrums aus Photoabsorptionsmessungen nur die Übergänge mit kontinuierlichem Energieverlust in Betracht gezogen wurden, weist dieses keine weißen Linien auf.

Abbildung 4.2c zeigt, daß insbesondere im Energiebereich von 860-1100 eV eine starke Abweichung im Verlauf der beiden Spektren um teilweise mehr als 100% zu sehen ist. Wie schon bei Kohlenstoff erwähnt, ist diese Abweichung auf die wenigen experimentell bestimmten Photoabsorptionsquerschnitte in diesem Energiebereich zurückzuführen (Tabelle 2 u. Abb. 4.2a).

Außerdem ist in Abbildung 4.2a ersichtlich, daß die Interpolationskurve zwischen der Kante und höheren Energieverlusten merklich über die drei gemessenen Punkte in diesem Bereich führt. Dies verursacht zugleich einen höheren Intensitätswert in diesem Bereich, der zu der Abweichung beiträgt.

Mit Zunahme der Meßpunkte nimmt die Abweichung entsprechend ab, sodaß sich die beiden Spektren bei größer werdenden Energieverlusten überlagern.

### 3) Germanium ( $L_{2,3}$ -Kante)

Der Verlauf des berechneten Spektrums von Germanium (Abb.4.3b u. 4.3c) bestätigt deutlich, daß die Abweichung der beiden Spektren davon abhängig ist, wie genau aus den Photoabsorptionsmessungen Daten ermittelt wurden. Hier erfolgte die Messung nur vor der Kante. Somit konnte der gesamte Verlauf der Photoabsorptionskurve (Abb. 4.3a) nur theoretisch bestimmt werden. Demzufolge äußert sich hier eine Abweichung von über 120% im Kantenbereich, die sich zwar für größere Energieverluste bis auf 24% verringert, sodaß sich die beiden Spektren bei  $\Delta E=1550$  eV schneiden. Mit zunehmendem Energieverlust jedoch wird die Abweichung wieder sichtbar.

Die Verschiebung der beiden Spektren bezüglich der Energie um 60 eV liegt daran, daß der Photoabsorptionsquerschnitt nur bei der Ge- $L_{\alpha}$ -Emissionslinie (1188 eV) und der Mg- $K_{\alpha}$ -Linie (1253,6 eV) bestimmt wurde. Die lineare Interpolation zwischen diesen beiden Werten kann den spektralen Verlauf nicht adäquat beschreiben.

Ein wichtiger Gesichtspunkt beim Vergleich der beiden Spektren ist das Sprungverhältnis an der Ionisationskante. Dieses ist durch die Beziehung

$$J = \frac{I_{max}(\Delta E = \Delta E_{ion})}{I_{min}(\Delta E < \Delta E_{ion})}$$

gegeben, und definiert das Verhältnis der maximalen Intensität  $I_{max}$  auf der Kante und der minimalen Intensität  $I_{min}$  direkt vor der Kante, wobei  $\Delta E_{ion}$  die Ionisationsenergie der betreffenden Kante ist.

Somit ergibt sich für die drei Elemente

Ionisationskante	C-K	Ni-L <sub>23</sub>	Ge-L <sub>23</sub>
J <sub>EELS</sub>	$18,2 \pm 0,5$	$5,5 \pm 0,5$	$3,4 \pm 0,5$
J <sub>XAS</sub>	$22,5 \pm 0,5$	$6,7 \pm 0,5$	$5,6 \pm 0,5$
J <sub>lit. (Veigle 1973)</sub>	$\frac{125}{Z} + 3,5 = 24,3$	$\frac{80}{Z} + 1,5 = 4,3$	$\frac{80}{Z} + 1,5 = 4$

Die Sprungverhältnisse der berechneten Spektren von Nickel und Germanium haben deutlich höhere Werte als die aus Literatur bekannten J-Werte. Dies war aus den schon besprochenen Gründen zu erwarten. Ein Vergleich zwischen den Sprungverhältnissen der beiden Nickel-Spektren ist aufgrund der weißen Linien im Energieverlustspektrum nicht sinnvoll.

Beim Kohlenstoff ergibt sich für das Sprungverhältnis des berechneten Spektrums ein besseres Ergebnis, welches um 8% von J<sub>lit.</sub> und um 23% J<sub>EELS</sub> abweicht.

Insgesamt kann festgestellt werden, daß alle drei berechneten Spektren ähnliche Ungenauigkeiten bezüglich der Ionisationskante aufweisen. Obwohl der Verlauf dieser Spektren vor den Ionisationskanten und für größere Energieverluste gute Übereinstimmung mit den EEL-Spektren zeigen, sind jedoch die Form und der Verlauf der Kanten an den Ionisationskanten selbst und oberhalb der Kanten nicht zufriedenstellend. Dieses läßt nur eingeschränkte Aussagen über die Ionisationskanten der berechneten Spektren zu.

Dieses liegt in erster Linie daran, daß es bei den Röntgenabsorptionmessungen nicht möglich war den gesamten Verlauf des Spektrums, vor allem im Kantenbereich, kontinuierlich zu bestimmen. Die dann erforderliche Interpolation durch die Kanten bzw. durch die Feinstrukturen wirkte sich vor allem an der Form der Kante und an Abweichungen nach der Kante aus.

Zum anderen stellt sich die Frage, in wieweit das benutzte Modell eines isolierten Atoms zur Beschreibung der Wechselwirkungsprozesse im Festkörper verwendet werden kann. Dieses Modell wurde von Henke u.a. (1993) für seine Berechnungen eingesetzt. Darüberhinaus ist das Modell Voraussetzung für die Bestimmung des partiellen Streuquerschnittes (Kap.2).

## Kapitel 4- Auswertung und Diskussion

---

Für die Beschreibung der Wechselwirkungsprozesse von Röntgenstrahlen kann im atomaren Modell der Streuquerschnitt im Bereich der Absorptionskante nicht aus Photoabsorptionsquerschnitten bestimmt werden (Kap. 3).

Bei der Berechnung des partiellen Streuquerschnittes führt dieses Modell, aufgrund der Vernachlässigung der Festkörpereigenschaften (wie z.B Band-strukturen), dazu, daß in den berechneten Spektren keine Strukturen an den Ionisationskanten zu beobachten sind.

Zusammenfassend kann für den Vergleich der beiden Spektroskopiearten festgestellt werden, daß aus EEL-Spektren mehr Informationen über die strukturelle Eigenschaften des Festkörpers gewonnen werden können als aus den aus Röntgenabsorptionsdaten berechneten Spektren.

# Kapitel 5

## Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Diplomarbeit wurden zwei unterschiedliche Spektroskopiearten, die Röntgenabsorptionsspektroskopie und die Elektronen-Energieverlust-spektroskopie miteinander verknüpft und verglichen. Die Kenntnis über den Photoabsorptionsquerschnitt ermöglicht es, in der Dipolnährung die optische Oszillatorenstärke für die Übergänge ins Kontinuum numerisch zu bestimmen und über diese den unelastischen Streuquerschnitt für die Streuung der Elektronen im Festkörper zu berechnen. Somit konnten aus Röntgenabsorptionsdaten Spektren erstellt werden, die dann bezüglich ihres Verlaufs mit den entsprechenden Energieverlustspektren verglichen wurden.

Da viele von den Energieverlustspektren eine Oxidation des Präparates aufwiesen, wurde die Auswahl eines geeigneten Spektrums erschwert. Aus diesem Grunde wurden hier zur Auswertung die Spektren von Kohlenstoff, Nickel und Germanium untersucht. Die EEL-Spektren dieser Elemente waren oxidationsfrei. Vor einer Analyse war es erforderlich, die EEL-Spektren von dem Einfluß der Einfach- bzw. Mehrfachstreuung aufgrund der Plasmaverluste sowie dem Einfluß des Rauschens zu befreien.

Bei dem Vergleich der berechneten Spektren mit EEL-Spektren stellte sich heraus, daß die Aussagekraft der berechneten Spektren zum einen durch die wenigen experimentell ermittelten Daten aus Photoabsorptionsmessungen und zum anderen durch die Einelektronen-Näherung eingeschränkt ist.

Dies machte sich insbesondere an den Absorptionskanten und im Bereich bis zu etwa 300 eV oberhalb der Kante bemerkbar. Da bei Absorptionsmessungen diskrete Röntgenlinien benutzt wurden, war es erforderlich zusätzlich durch Interpolation Punkte zu den experimentellen Daten hinzuzufügen. Dies führte zu einer Abweichung des berechneten Spektrums vom EEL-Spektrum.

An der Form der Ionisationskanten wurde deutlich, daß durch die Einelektronennäherung die Wechselwirkungen innerhalb des Festkörpers unberücksichtigt bleiben. Obwohl für die berechneten unelastischen Streuquerschnitte Werte erhalten wurden, die im Einklang mit den Literaturwerten (SigmaK u. SigmaL, Egerton 1989) standen, war jedoch der Verlauf der berechneten Spektren nicht zufriedenstellend.

Wie bereits festgestellt, führt die EEL-Spektroskopie zu genaueren Informationen über die untersuchten Präparate, so daß aus EELS Daten für die Röntgenabsorptionsspektroskopie errechnet werden könnten.

# Literaturverzeichnis

- Berkowitz J.: *Photoabsorption, Photoionisation and Photoelectron Spectroscopy*. Academic Press, New York (1979).
- Bethe H.: *Zur Theorie des Durchgangs schneller Korpuskularstrahlen durch Materie*. Ann. Phys. (Leipzig), **5**, 325 - 400.
- Egerton R.F.: *Electron Energy-loss Spectroscopy in the Electron Microscope*. Plenum Press, New York and London (1989).
- Fano U. und Cooper J.W.: *Spectral distribution of atomic oscillator strengths*. Rev. Mod. Phys. **40**, 441 - 507 (1968).
- Haensel R., Keitel G., Koch E.E., Skibowski M. und Schreiber P.: Opt. Commun. **2**, 59 (1970).
- Henke B.L., Gullikson E.M. und Davis J.C.: *X-Ray Interactions: Photoabsorption, Transmission and Reflection at  $E = 50 - 30000 \text{ eV}$  for  $Z = 1-92$*  Atomic Data and Nuclear Data Tables. Vol. **54**, 181 - 342 (1993).
- Inokuti M.: *Inelastic Collisions of fast charged particles with atoms and molecules. The Bethe-theory revisited*. Rev. Mod. Phys. **43**, 297 - 347 (1971).
- James R.W.: *The Optical Principles of the Diffraction of X-Rays*. OX Bow Press, Woodbridge, CT (1982).

- Miller R.H. und  
Greening J.R.: *Experimental X-Ray mass attenuation coefficients for materials of low atomic number in the energy range 4 to 25 keV.* J. Phys. B7, 2332 - 2338 (1974).
- Parratt L.G. und  
Hempstead C.F.: in Phys. Rev. 94, 1593 (1954).
- Rennekmap R.: *Abbildungsmoden eines Transmissionselektronenmikroskops mit integriertem Energiefilter.* Diplomarbeit WWU, Münster (1988).
- Reimer L. *Energieverlustspektroskopie und Energiefilterung in der Transmissionselektronenmikroskopie*  
*Nachdruck des Skriptes zum 2. Fortbildungsseminars 1989*
- Veigle WM.J.: *Photon Cross Sections, 0,1 keV to 1 MeV.* Atomic Data, Vol. 5, 52 - 56, (1973).

Diese Arbeit wurde am Physikalischen Institut der Universität Münster durchgeführt.

Herrn Prof. Dr. Helmut Kohl danke ich für die interessante Aufgabenstellung, seine hilfreichen Anregungen und sein förderndes Interesse an meiner Arbeit.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Ulrich Zepke für die bereitwillige Unterstützung und die zahlreichen Diskussionen zu der Thematik dieser Arbeit.

Herrn Michael Wibbelt und Herrn Ulrich Zepke danke ich für ihre Mühe beim Korrekturlesen meiner Arbeit.

Allen Mitgliedern der Elektronenmikroskopischen Abteilung danke ich für das gute Arbeitsklima.

Herrn Houtan Navidi-Kasmai danke ich für seine hilfreichen Tips bei der Anfertigung dieser Arbeit.

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

Münster, den

