

**Simulationsrechnungen zur Untersuchung von  
Delokalisations– und Absorptionseffekten  
auf die  
elektronenstrahlinduzierte Röntgenstrahlung  
in orientierten Kristallen**

**Norbert Overbeck**

**Diplomarbeit im Fach Physik  
Physikalisches Institut der  
Westfälischen Wilhelms–Universität Münster  
Mai 1995**

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Beschreibung der ALCHEMI-Methode</b>	<b>2</b>
<b>3</b>	<b>Elektronenbeugung</b>	<b>11</b>
3.1	Dynamische Theorie . . . . .	11
3.2	Absorption . . . . .	18
3.3	Der Zweistrahlfall . . . . .	24
<b>4</b>	<b>Berechnung der relativen Röntgenintensität</b>	<b>28</b>
4.1	Berechnung der Stromdichte . . . . .	32
4.2	Berechnung der Anregungswahrscheinlichkeit . . . . .	36
<b>5</b>	<b>Durchführung der Simulation für Orthopyroxen</b>	<b>45</b>
5.1	Die Probe . . . . .	45
5.2	Absorptionseffekte . . . . .	48
5.3	Delokalisationseffekte . . . . .	52
5.4	Berechnung der Fe-Mg-Verteilung . . . . .	58
<b>6</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>62</b>
	<b>Literatur</b>	<b>64</b>

# 1 Einleitung

In dieser Arbeit wird der Einfluß von Delokalisations- und Absorptionseffekten auf die Simulation der elektroneninduzierten charakteristischen Röntgenemission bei ALCHEMI-Experimenten anhand verschiedener Modelle untersucht.

Hierzu wird im zweiten Kapitel zunächst die ALCHEMI-Methode in ihrer ursprünglichen Formulierung vorgestellt. Sie ist eine Technik, die Verteilung von Atomen auf die verschiedenen Positionen in der Einheitszelle kristalliner Festkörper zu bestimmen. In einem Transmissionselektronenmikroskop werden Einkristalle in geeigneten Channeling-Orientierungen unter verschiedenen Kippwinkeln bestrahlt. Die durch den Elektronenstrahl induzierte, charakteristische Röntgenstrahlung, die mit einem EDX-Detektor detektiert wird, variiert mit der Einstrahlrichtung (Channeling-Effekt). Diese Winkelabhängigkeit wird ausgenutzt, um die Position der Atome zu bestimmen. Die Stärken der Methode, welche in den 80er Jahren zu ihrer schnellen Verbreitung geführt haben, werden beschrieben. Die Schwächen, vor allem das Nichtberücksichtigen von Absorptions- und Delokalisationseffekten, motivieren die Simulation der Röntgenanregung, mit der sich diese Arbeit befaßt.

Dazu werden in Kapitel 3 die Grundlagen der dynamischen Theorie der Elektronenbeugung beschrieben. Die Berücksichtigung der inneren Freiheitsgrade des Kristalles führt zu einem Ausdruck, der die „Absorption“ des propagierenden Elektronenwellenfeldes beschreibt (Kapitel 3.2).

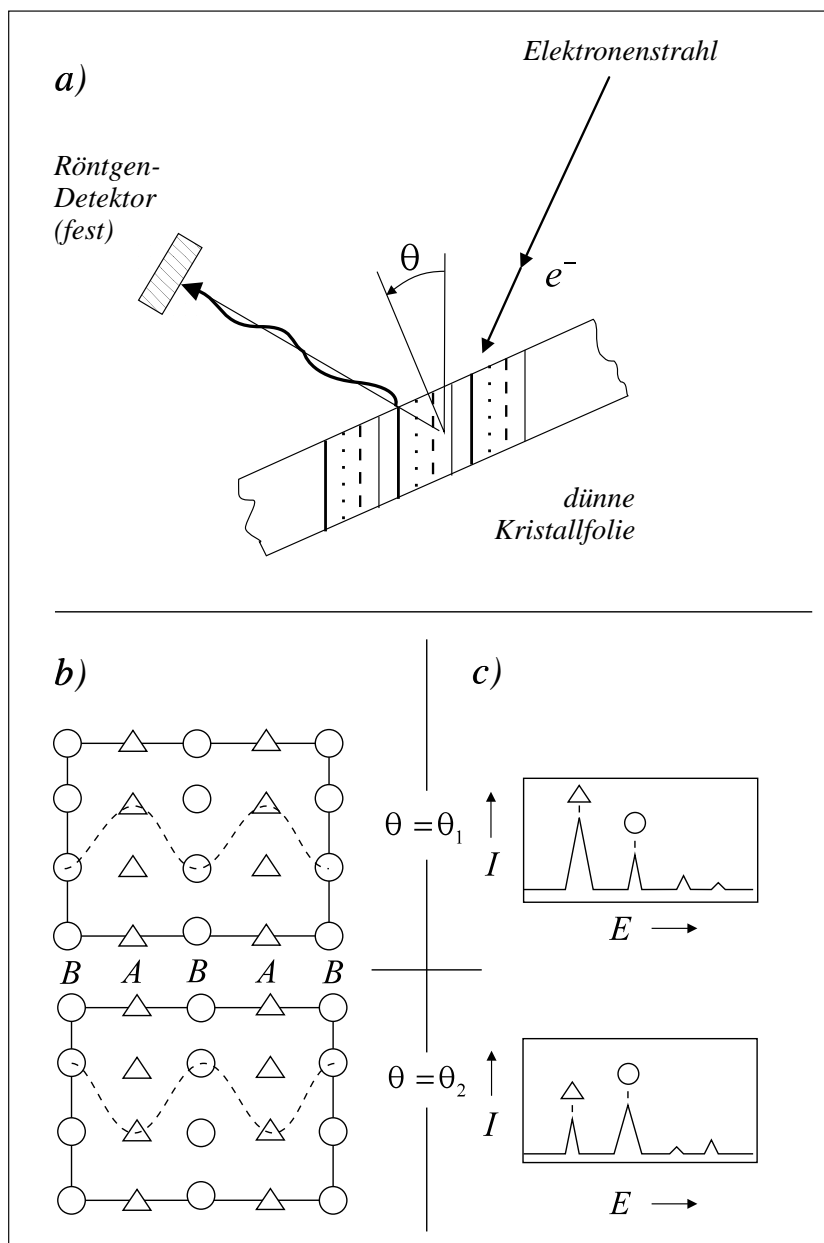
In Kapitel 4 wird dann ein Ausdruck für die Berechnung der induzierten Röntgenintensität hergeleitet. Die Entwicklung der hierzu notwendigen Ausdrücke für die Stromdichte im Kristall und für die Anregungswahrscheinlichkeit der Röntgenstrahlung wird in Unterkapiteln behandelt.

Die Anwendung der so hergeleiteten Formel für die emittierte Röntgenintensität auf ein Mineral (Orthopyroxen) und die Bestimmung der Fe-Mg-Verteilung in diesem Kristall mit der ALCHEMI-Methode sind Inhalt des Kapitels 5.

## 2 Beschreibung der ALCHEMI-Methode

Atom location by channeling enhanced microanalysis (ALCHEMI) ist eine Technik, mit der die kristallographische Position, die Verteilung und die Art substitutioneller Fremdatome in vielen Kristallen bestimmt werden können. Dieses Verfahren nutzt den Elektronenchannelling-Effekt aus, der besagt, daß sich in den Kristall eingeschossene Elektronen in diesem entlang von „Kanälen“ ausbreiten, wenn die Orientierung des Kristalles so gewählt ist, daß die Elektronen nahezu parallel zu Netzebenen bzw. Kristallachsen einfallen. Man spricht dann von planarem bzw. axialem Channeling. Eine mathematische Erklärung dieses Phänomens wird im Kapitel 3.1 über die dynamische Theorie gegeben, wo mit dem Blochschen Theorem folgt, daß die Elektronen im Kristall stehende Wellen ausbilden, deren Amplituden die Periodizität des Gitters besitzen. Dieses Wellenfeld variiert stark mit der Einstrahlrichtung der Elektronen, was eine Abhängigkeit der Sekundärprozesse, also auch der charakteristischen Röntgenemission, vom Einstrahlwinkel der Elektronen bewirkt (*Abb. 2.1*).

Unter der Annahme, daß die durch schnelle Elektronen induzierte Röntgenstrahlung lokalisiert am Kernort der Kristallatome entsteht, läßt sich dieses Signal zur Bestimmung der Atompositionen im Kristall nutzen. Weist der Kristall in einer Orientierung einen Schichtaufbau zweier Atomsorten auf (Sorte  $\triangle$  auf Ebene  $A$ , Sorte  $\circ$  auf Ebene  $B$ ) und befinden sich Fremdatome auf einer der beiden Ebenen ( $A$ ), so ist zu erwarten, daß sich bei Variation der Einstrahlrichtung bzw. der Kristallorientierung die Intensität der charakteristischen Röntgenstrahlung der Fremdatome wie die von  $\triangle$  ändert, da die induzierenden Stromdichten auf beiden Positionen identisch sind.



**Abbildung 2.1:** Das ALCHEMI-Prinzip. a) Der experimentelle Aufbau. b) Projektion der Kristallstruktur mit angedeuteter Intensitätsverteilung der stehenden Elektronenwellen für zwei verschiedene Einstrahlbedingungen. c) Resultierendes Röntgenspektrum für diese Einstrahlbedingungen [25]

Dagegen erwartet man für die von  $\circ$  stammende Intensität in Abhängigkeit vom Kippwinkel ein anderes Verhalten. Dieser Effekt bildet die Grundlage der ALCHEMI-Methode.

Bevor auf die Technik selbst eingegangen wird, folgt ein kurzer geschichtlicher Überblick über den Channeling-Effekt und seine Anwendungen in der Transmissionselektronenmikroskopie. Eine ausführliche Beschreibung des Channelings, nicht nur des Elektronen-Channelings, findet sich bei Gemmell [17]. Ein dem Channeling-Effekt verwandter Effekt wurde erstmals 1941 von Borrmann [6] an der verstärkten Absorption von Röntgenstrahlung durch Quarzkristalle bei bestimmten Einstrahlrichtungen beobachtet. Die Intensität der Röntgenstrahlen nimmt nach von Laues Berechnungen [29] auf bestimmten Positionen maximale Werte an. Sind diese Positionen nun mit Atomen besetzt, deren Absorptionsvermögen im Bereich der verwendeten Wellenlänge besonders groß ist, so tritt anomal starke Absorption auf, verbunden mit der verstärkten Emission charakteristischer Fluoreszenzstrahlung. Aus der Fluoreszenzstrahlung in Abhängigkeit von der Einstrahlrichtung lassen sich Rückschlüsse auf die Position dieser Atome ziehen [1].

Die Verwendung von Elektronen zur Induzierung der Fluoreszenzstrahlung hat Vorteile gegenüber der Verwendung von Röntgenstrahlung. Wesentlich kleinere Probenbereiche können untersucht werden. In diesem Fall sind sowohl die Voraussetzung eines Einkristalls als auch die Bedingung, daß die Fremdatome über den gesamten zu untersuchenden Bereich gleichverteilt sein müssen, da nur eine mittlere Verteilung bestimmt werden kann, leichter erfüllbar.

Die Verwendung des Elektronenchannelling-Effekts zur Bestimmung von Fremdatompositionen wurde bereits 1964 von Cowley [11] und 1971 von Gjønnes und Højer [18] vorgeschlagen. Die schnelle und weite Verbreitung der Methode wurde jedoch erst 1983 von Spence und Taftø [52] eingeleitet, die ein quantitatives Auswertungsverfahren zur Bestimmung der Fremdatompositionen unter dem bereits genannten Akronym ALCHEMI publizierten. Für einen Überblick über die Fülle der Arbeiten zu diesem Thema, sei an dieser Stelle auf [25], [26], [22] und für Anwendungen in der Mineralogie auf [7] und [51] verwiesen.

Im weiteren Verlauf dieser Arbeit wird sich zeigen, daß die Annahme der streng lokalisierten Röntgenanregung eine zu grobe Vereinfachung der Realität darstellt. Je größer die Ionisationsenergie einer Schale ist, umso lokalisierter findet die Röntgenanregung statt. Rossouw et al. [46] konnten zei-

gen, daß Delokalisationseffekte sogar für Ionisationsenergien, die größer als 10 keV sind, noch zu signifikanten Ergebnisänderungen führten. Der Fehler kann sogar so groß werden, daß unphysikalische Verteilungen berechnet werden [3], [35]. Diese unphysikalischen Ergebnisse motivieren eine genauere Betrachtung des Röntgenanregungsprozesses und daran anschließend seine Simulation (vgl. Kap. 4). Die Elektronenstromdichte weist aufgrund von Absorptionseffekten eine Dickenabhängigkeit, die das Ergebnis der Simulation stark beeinflusst. Dadurch wird die Kristalldicke zu einem wichtigen Parameter werden.

Im folgenden soll das Standardverfahren nach Spence und Taftø [52], das die Grundlage der meisten ALCHEMI-Experimente darstellt, beschrieben werden. Auf Weiterentwicklungen und Verbesserungen wird kurz eingegangen. Zur Beschreibung sei im Moment noch einmal von streng lokalisierter Anregung der charakteristischen Röntgenstrahlung ausgegangen. Es wird nur der planare Fall betrachtet, d. h., im Beugungsbild werde nur die zu diesen Ebenen gehörende systematische Reihe an Beugungsreflexen angeregt.

Das ALCHEMI-Verfahren setzt voraus, daß sich zwei Referenzatomsorten bei geeigneter Kristallorientierung auf zwei verschiedenen Ebenen ( $A$  und  $B$ ) befinden<sup>1</sup>. Die Verteilung einer Fremdatomsorte  $X$  auf diese beiden Ebenen soll bestimmt werden. Dazu werden für zwei verschiedene Orientierungen die Intensitäten der Röntgenemission der verschiedenen Elemente  $A$ ,  $B$  und  $X$  aufgenommen. Die eine Orientierung (1) sei eine Channeling-Orientierung und die andere (2) eine Random-Orientierung. Letztere dient zur „Normierung“, da bei beliebiger Nichtchanneling-Orientierung davon ausgegangen wird, daß die Stromdichten  $j_A^{(2)}$  und  $j_B^{(2)}$  auf beiden Ebenen identisch sind. Diese Annahme ist allerdings kritisch und nur sehr schwer zu realisieren. Die quantitative Auswertung nutzt die Proportionalität der Stromdichte  $j_{A,B}^{(1,2)}$  am Ort  $A$  bzw.  $B$  zur resultierenden Röntgenintensität  $I_{A,B}^{(1,2)}$  der Atome  $A$  bzw.  $B$  aus.  $I_X^{(1,2)}$  sei die Röntgenintensität des Fremdatoms  $X$ . Damit ergibt sich für die sechs Intensitäten  $I_{A,B,X}^{(1,2)}$ :

$$I_A^{(1,2)} = \hat{P}_A n_A j_A^{(1,2)}, \quad (2.1)$$

---

<sup>1</sup>Die beiden Atomsorten seien im folgenden nach ihrer jeweiligen Ebene ebenfalls mit  $A$  und  $B$  benannt.

$$I_B^{(1,2)} = \hat{P}_B n_B j_B^{(1,2)}, \quad (2.2)$$

$$I_X^{(1,2)} = \hat{P}_X n_X \left( F_X^A j_A^{(1,2)} + (1 - F_X^A) j_B^{(1,2)} \right). \quad (2.3)$$

Dabei bezeichnet  $F_X^A$  den prozentualen Anteil der Atomsorte  $X$  auf  $A$ -Positionen, also die gesuchte Größe,  $j_{A,B}^{(1,2)}$  die über die Tiefe gemittelte Stromdichte auf den  $A$ - bzw.  $B$ -Positionen bei Kristallorientierung (1) bzw. (2),  $n_{A,B,X}$  die Anzahl der Atome in der Einheitszelle, und  $\hat{P}_{A,B,X}$  ist ein Faktor, der die unterschiedlichen Ionisationswahrscheinlichkeiten, Fluoreszenzausbeuten und andere Skalierungsfaktoren beinhaltet.

Hierbei ist zu beachten, daß die Formeln (2.1) und (2.2) in dieser einfachen Form nur dann gültig sind, wenn der Röntgenanregungsprozeß streng lokalisiert ist. Ist diese Einschränkung nicht mehr möglich, dann muß man (2.1) und (2.2) durch Faltungsintegrale

$$I_{A,B}^{(1,2)} \propto \sum_{m=1}^{N_{A,B}} \int_{\text{Kristall}} j^{(1,2)}(\vec{r}) \cdot P_{A,B}(\vec{R}_m - \vec{r}) d^3r \quad (2.4)$$

ersetzen (vgl. Kap. 4).  $P_{A,B}(\vec{R}_m - \vec{r})$  bezeichnet dabei die Röntgenanregungswahrscheinlichkeit des  $m$ -ten Atoms der Sorte  $A$  bzw.  $B$  am Ort  $\vec{r}$ .  $\vec{R}_m$  ist die Ortskoordinate der Atome. Damit ist dann auch eine so einfache Beschreibung für  $I_X$  nicht mehr möglich. Lokalisierte Anregung entspricht der Faltung mit einer Delta-Funktion, was wieder zu (2.1), (2.2) und (2.3) führt.

Mit der Definition eines Doppelverhältnisses

$$R^{(1,2)}(A, B) = \left( \frac{I_A^{(1)}}{I_B^{(1)}} \right) / \left( \frac{I_A^{(2)}}{I_B^{(2)}} \right) = \left( \frac{I_A^{(1)}}{I_A^{(2)}} \right) / \left( \frac{I_B^{(1)}}{I_B^{(2)}} \right), \quad (2.5)$$

und der Voraussetzung  $j_A^{(2)} = j_B^{(2)}$  ergibt sich für  $F_X^A$  nach kurzer Rechnung

$$F_X^A = \frac{R^{(1,2)}(X, B) - 1}{R^{(1,2)}(A, B) - 1}. \quad (2.6)$$

Ein Vorteil der Standardmethode liegt in der Unabhängigkeit der Ergebnisse von den genauen Abbildungsparametern (Elektronenenergie, Einstrahlwinkel, Divergenz, usw.) und der genauen Meßzeit. Diese Unabhängigkeit wird



durch das Verwenden der Doppelverhältnisse gewährleistet, wodurch sich die Parameter herauskürzen. Die Kristalldicke muß hierbei groß genug sein, damit sich der Channeling-Effekt überhaupt ausbilden kann, d. h., sie muß mindestens 20–30 Atomlagen betragen. Sie sollte aber eine Obergrenze von ca. 1000 Å nicht überschreiten, da das Channeling-Verhalten der Elektronen durch thermisch diffuse Streuung und unelastische Streuprozesse mit zunehmender Tiefe im Kristall abnimmt. Die Winkeldivergenz der Quelle muß klein gegenüber dem ersten Bragg-Winkel sein, damit sich der Channeling-Effekt nicht durch die Überlagerung der sich in verschiedene Richtungen ausbreitenden Wellenfelder wegmittelt. Die Verteilung der Fremdatome sollte im gesamten beleuchteten Kristallgebiet konstant sein, da das Ergebnis eine mittlere Verteilung  $F_X^A$  liefert. Die Tatsache, daß experimentelle Parameter in die Rechnung nicht eingehen, und der relativ geringe apparative Aufwand – es wird nur ein Transmissionselektronenmikroskop (TEM) mit angeflanschem energiedispersivem Röntgendetektor (EDX) benötigt – haben zu einer sehr schnellen und weiten Verbreitung und Weiterentwicklung der ALCHEMI-Methode geführt.

Man beachte, daß in der ursprünglichen Veröffentlichung [52] drei Messungen gefordert wurden, zwei in Channeling-Orientierung, mit positivem bzw. negativem Anregungsfehler, und eine Random-Messung. Dies führt zu einer Überbestimmtheit der Gleichung für  $F_X^A$ , die aber unkritisch ist und zu einer leicht verbesserten Statistik führt.

Diese klassische ALCHEMI-Methode ist in den folgenden Jahren auf axiale Geometrie ausgedehnt worden [43], [46] und [53]. Auch ist die Bedingung, daß sich die Referenzatome ausschließlich auf zwei verschiedenen Ebenen befinden müssen, abgeschwächt worden [27], [28] und [49]. Für einige geschichtete Strukturen wurden mit der ALCHEMI-Methode gute Ergebnisse erzielt, welche mit den Ergebnissen anderer Messungen gut übereinstimmten. Atompositionen für Fremdatomkonzentrationen bis hinunter zu 0,1 Atomprozent konnten bestimmt werden [26]. Die Fragestellungen waren vielfältig, so wurden Ordnungsgrade in Mineralien [49], [55], Positionsbestimmungen von Verunreinigungen in Keramiken [9], Punktdefekte [30] und Dotierungspositionen [27] in Halbleitern und Legierungszusätze in Supraleitern [56] untersucht, um nur einige zu nennen.

Das Problem der delokalisierten Anregung der charakteristischen Röntgenstrahlung durch ein endliches Wechselwirkungsvolumen bleiben aber bei allen Anwendungen erhalten. Auch wenn die Ausdehnung des Wechselwirkungsvolumens der Röntgenanregung in eine Richtung nur einige pm beträgt [40], so führt die Delokalisation der Röntgenanregung, wie bereits angedeutet, doch zu gewaltigen Fehlern in herkömmlichen ALCHEMI-Experimenten. Delokalisationseffekte machen sich vor allem dann besonders bemerkbar, wenn für ALCHEMI-Experimente die Röntgenintensitäten von K- und L-Schalen-Ionisation verschiedener Elemente benutzt werden. In vielen Arbeiten ist daher versucht worden, die durch die unterschiedliche Delokalisation der K- und L-Schalen-Anregung hervorgerufenen Fehler durch Korrekturfaktoren zu minimieren [33], [42], [53]. Diese Korrekturfaktoren  $C_{\text{Element-Schale}}$  werden für jede Schale jedes Elements eingeführt. Damit ergibt sich

$$F_X^A = \frac{\frac{C_{B-Schale}}{C_{X-Schale}} R^{(1,2)}(X, B) - 1}{\frac{C_{B-Schale}}{C_{A-Schale}} R^{(1,2)}(A, B) - 1}. \quad (2.7)$$

Der L-Schalen-Korrekturfaktor besitzt dann folgende Gestalt [33]

$$C_{X-L} = \left( \frac{I_{X-L}^{(1)}}{I_{X-L}^{(2)}} \right) / \left( \frac{I_{X-K}^{(1)}}{I_{X-K}^{(2)}} \right) \quad (2.8)$$

und läßt sich somit aus den im ALCHEMI-Experiment bestimmten Intensitäten berechnen. Diese Korrekturfaktoren sollen den Grad der Delokalisation der L-Schalen angeben und diese auf die K-Schalenanregung zurückrechnen. Sie beinhalten die unterschiedliche Größe des Wechselwirkungsvolumens des Elektronenstrahls mit den Kristallatomen. Für die K-Schale wird keine Korrektur eingeführt. Es wird für sie also weiterhin von streng lokalisierter Anregung ausgegangen, indem man die K-Korrekturfaktoren auf 1 setzt. Wie Nüchter [40] zeigen konnte, variiert jedoch auch das Verhältnis der K-Schalen- zur L-Schalen-Strahlung eines Elements mit dem Einfallswinkel. Die Definition der Korrekturfaktoren ist formal analog mit der der R-Doppelverhältnisse. Diese Vorgehensweise hat noch weitere Nachteile. Die Korrekturfaktoren sind nur dann zugänglich, wenn beide, d. h. K- und L-Linien im Spektrum vorhanden sind; dann kann man aber genausogut direkt die K-Linien verwenden. Wie Rossouw et al. an GaAs zeigen konnte, ist aber

auch eine Korrektur der K-Linien notwendig [46]. Demnach wäre eine kompliziertere Berechnung der Korrekturfaktoren nötig, welche die Zusammensetzung der Probe, ihre Dicke, die unelastische Streuung des Elektronenstrahls und die Einstrahlrichtung mit einbezieht.

Ein anderes Problem der Standardmethode ist die Dickenabhängigkeit der Ergebnisse. Sind die Voraussetzung, daß die Fremdatome exakt auf den Ebenen der Referenzatome sitzen, oder die Bedingung, daß im Random-Fall die Stromdichten auf beiden Ebenen identisch sind, nicht mehr einhundertprozentig erfüllt, so werden die berechneten Verteilungen dickenabhängig. Ursprünglich wurde davon ausgegangen, daß die Kristalldicke keine kritische Größe ist, was sich leider als unzutreffend erwies.

Unelastische Wechselwirkungen und thermisch diffuse Streuung führen zusätzlich zu einer Abschwächung des Channeling-Effekts mit zunehmender Kristalldicke, wodurch die relative Unsicherheit der Ergebnisse größer wird, da in der Formel für  $F_X^A$  (2.6) implizit Stromdichtedifferenzen stecken. Diese Abschwächung des Channeling-Effekts läßt sich durch einen unelastischen „Untergrund“ im Wellenfeld der elastisch gestreuten Elektronen erklären. Dieser Untergrund kann annähernd durch ebene Wellen beschreiben, deren Intensität mit der Tiefe zunimmt [19] (vgl. 3.53). Diese Elektronen weisen dann keinerlei Channeling-Verhalten mehr auf, tragen aber trotzdem zur Gesamtröntgenintensität bei. Dieser „Offset“ ist additiv und fast unabhängig von der Einstrahlrichtung. Damit wird die Kristalldicke zu einer kritischen Größe für die Simulation von ALCHEMI-Experimenten. Eine genauere Betrachtung dieses – im folgenden als Absorption bezeichneten – Effektes und seiner Auswirkungen auf die Röntgenemission findet sich in Kapitel 3.2 und in Kapitel 5.2.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß sich die Einflüsse der Delokalisations- und Absorptionseffekte auf ALCHEMI-Experimente nicht durch Doppelverhältnisse eliminieren lassen.

Eine alternative Methode zur Elektronen-Channeling-Mikroanalyse wurde von Rossouw et al. publiziert [48]. Dieses Verfahren benutzt multivariable, statistische Standardprozeduren, um sowohl die Konzentration als auch die Verteilung von Fremdatomen zu bestimmen. Sie benötigt aber die Messung vieler Emissionsspektren unter Zonenachsen-Orientierungen und ist

daher experimentell sehr aufwendig. Nüchter et al. veröffentlichten ein weiteres alternatives Verfahren, das Intensitätsverhältnisse gemessener Emissionsspektren für verschiedene Einstrahlwinkel durch errechnete Werte anfitet. Als Fitparameter werden z. B. die Fremdatomverteilung und die Kristalldicke benutzt [39], [40].

In der vorliegenden Arbeit soll die charakteristische Röntgenemission möglichst exakt simuliert werden, um daraus geeignete Channeling-Orientierungen zu bestimmen. Dann sollten wenige Messungen genügen, um die Fremdatomverteilung zu bestimmen. Die Kristalldicke und die chemische Zusammensetzung des Materials müssen bekannt sein. Wichtig ist auch, die Kristallorientierung möglichst genau zu kennen. Diese kann aber aus den Kikuchi-Linien im Beugungsbild sehr exakt bestimmt werden.

## 3 Elektronenbeugung

In diesem Kapitel werden allgemein die theoretischen Grundlagen der Elektronenbeugung behandelt. Zunächst wird die dynamische Theorie vorgestellt, die in ihrer einfachsten Form den Kristall als starres, periodisches Gitter betrachtet. Es folgt die Berücksichtigung der inneren Freiheitsgrade, die eine exponentielle Dämpfung der Wellenfunktion bewirkt, was störungstheoretisch im Unterkapitel Absorption gezeigt wird. Eine Betrachtung des Zweistrahlfalles schließlich verdeutlicht am einfachen Beispiel die in den vorhergegangenen Abschnitten erzielten Ergebnisse.

### 3.1 Dynamische Theorie

Durchdringen Elektronen einen Kristall, so werden sie sowohl elastisch als auch unelastisch gestreut. In diesem Abschnitt werden die unelastischen Streuprozesse ignoriert. Der Kristall wird als starres Objekt ohne innere Freiheitsgrade aufgefaßt, was einer reinen Potentialstreuung entspricht. Elastische Streuprozesse lassen sich durch unterschiedliche Methoden beschreiben, durch die kinematische und die dynamische Theorie.

Die kinematische Theorie ist eine Theorie der Einfachstreuung, die auf der 1. Bornschen Näherung basiert. In der Transmissionselektronenmikroskopie ist es häufig nicht möglich, die Proben so dünn zu präparieren, daß man Mehrfachstreuungsprozesse ausschließen kann. Dazu müßte die Objektdicke kleiner als die mittlere elastische freie Weglänge sein. Der in dieser Arbeit betrachtete Channeling-Effekt läßt sich nur durch elastische Mehrfachstreuung beschreiben, also durch wiederholtes Anwenden der kinematischen Theorie auf die

dünnen Schichten, in die man den Kristall in Gedanken unterteilt (Multi-Slice-Verfahren), oder durch die dynamische Theorie. Im folgenden wird nur noch die dynamische Theorie betrachtet.

Die dynamische Theorie löst die Schrödingergleichung im Prinzip exakt und beinhaltet daher auch alle Mehrfachstreuanteile. Strenggenommen müßte aufgrund der hohen Geschwindigkeit der Primärelektronen ( $v/c = 0.70$  bei 200 keV) die Dirac-Gleichung gelöst werden. Fujiwara [16] hat aber schon 1961 gezeigt, daß für näherungsweise zur Oberflächennormalen parallele Einstrahlung die Lösung der Schrödinger-Gleichung eine gute Näherung ergibt, sofern man relativistische Ausdrücke für die Elektronenmasse und die Wellenzahl einsetzt. Im folgenden wird eine kurze Herleitung der nichtrelativistischen Theorie angegeben. Eine ausführliche Beschreibung findet sich bei [34] und [57].

Die Wellenfunktion  $\Psi(\vec{r})$  eines schnellen Elektrons im Kristall, das vor dem Einfall durch seine kinetische Energie  $E$  und seinen Wellenvektor  $\vec{k}$  charakterisiert wird, ist Lösung der Schrödingergleichung

$$\left\{ \Delta + \frac{2m}{\hbar^2} (V(\vec{r}) + E) \right\} \Psi(\vec{r}) = 0. \quad (3.1)$$

Hierbei ist  $\Delta$  der Laplace-Operator,  $m$  die relativistische Elektronenmasse und  $\hbar$  das durch  $2\pi$  dividierte Plancksche Wirkungsquantum. Das Kristallpotential  $V(\vec{r})$  ist periodisch und kann daher als Fourierreihe geschrieben werden

$$V(\vec{r}) = \sum_{\vec{g}} V_{\vec{g}} \exp[i \vec{g} \vec{r}]. \quad (3.2)$$

Der Vektor  $\vec{g}$  bezeichnet einen reziproken Gittervektor. Er ist definiert durch die Millerschen Indizes  $h, k, l$  und die Basisvektoren  $\vec{b}_1, \vec{b}_2$  und  $\vec{b}_3$  des reziproken Gitters:

$$\vec{g} = h\vec{b}_1 + k\vec{b}_2 + l\vec{b}_3. \quad (3.3)$$

Die Vektoren  $\vec{b}_i$  sind gegeben durch die Basisvektoren  $\vec{a}_i$ ,  $i=1,2,3$ , des realen Gitters:

$$\vec{b}_i = \frac{2\pi}{V_{EZ}} \vec{a}_j \times \vec{a}_k; \quad i, j, k \text{ zyklisch,} \quad (3.4)$$

wobei  $V_{EZ} = \vec{a}_1 (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)$  das Volumen der Einheitszelle ist. Gemäß dem Blochschen Theorem [24] muß die Lösung der Schrödingergleichung für ein gitterperiodisches Potential das Produkt aus einer ebenen Welle und einer Funktion sein, die die gleiche Periodizität wie das Potential besitzt. Spezielle Lösungen haben daher die Form

$$\Psi^{(j)}(\vec{r}) = \exp[i\vec{k}^{(j)}\vec{r}] u(\vec{k}^{(j)}, \vec{r}) \quad (3.5)$$

mit einer gitterperiodischen Funktion  $u$  der Gestalt

$$u(\vec{k}^{(j)}, \vec{r}) = \sum_{\vec{g}} C_{\vec{g}}(\vec{k}^{(j)}) \exp[i\vec{g}\vec{r}]. \quad (3.6)$$

Für  $C_{\vec{g}}(\vec{k}^{(j)})$  wird im folgenden kurz  $C_{\vec{g}}^{(j)}$  geschrieben. Mit den Definitionen

$$U_{\vec{g}} := \frac{2m}{\hbar^2} V_{\vec{g}} \quad (3.7)$$

und

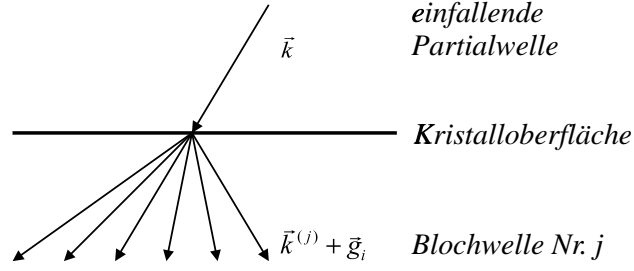
$$K^2 := \frac{2m}{\hbar^2} (E + V_0) = \frac{2m}{\hbar^2} E + U_0 \quad (3.8)$$

erhält man durch Einsetzen der Fourierzerlegung des Potentials (3.2) und der Wellenfunktion (3.5) in die Schrödingergleichung die Dispersionsgleichung der dynamischen Theorie

$$\left[ K^2 - (\vec{k}^{(j)} + \vec{g})^2 \right] C_{\vec{g}}^{(j)} + \sum_{\vec{h} \neq 0} U_{\vec{h}} C_{\vec{g}-\vec{h}}^{(j)} = 0. \quad (3.9)$$

Die speziellen Lösungen der Schrödingergleichung  $\Psi^{(j)}(\vec{r})$  nennt man Blochwellen. *Abbildung 3.1* zeigt diese schematisch.

Für eine exakte Lösung der Schrödingergleichung benötigt man unendlich viele Blochwellen. Dies ist in der Praxis natürlich nicht durchführbar, so daß man sich auf eine endliche Anzahl  $N$  beschränken muß. Dadurch wird die Dispersionsgleichung (3.9) zu einem  $N$ -dim. Problem.



**Abbildung 3.1:** Blochwelle im Kristall (schematisch)[54]

Die allgemeine Lösung  $\Psi(\vec{r})$  setzt sich aus einer Linearkombination aller Blochwellen zusammen

$$\Psi(\vec{r}) = \sum_j \epsilon^{(j)} \Psi^{(j)}(\vec{r}). \quad (3.10)$$

Die Anregungskoeffizienten  $\epsilon^{(j)}$  werden durch die Randbedingungen bestimmt. Eine Randbedingung ist der stetige Übergang der Wellenfunktion bei Eintritt des Elektrons in den Kristall. Zu beachten ist, daß das Elektron sowohl in den Kristall eindringen, als auch reflektiert werden kann. Die Reflexion wird vernachlässigt, da experimentelle Beobachtungen gezeigt haben, daß bei Beschleunigungsspannungen über 10 keV und nahezu senkrechter Einstrahlung nur wenige Prozent der Elektronen zurückgestreut werden [38]. Beide Bedingungen sind für ALCHEMI-Experimente erfüllt.

Für die folgenden Rechnungen wird das Koordinatensystem so gewählt, daß die  $z$ -Achse in den Kristall hineinzeigt und die  $x$ - und  $y$ -Achsen in der Kristalloberfläche liegen.

Die Randbedingung des stetigen Übergangs lautet nun bei Einstrahlung einer ebenen Welle

$$\exp[i \vec{k} \vec{r}] \Big|_{z=0} = \sum_j \epsilon^{(j)} \exp[i \vec{k}^{(j)} \vec{r}] \sum_{\vec{g}} C_{\vec{g}}^{(j)} \exp[i \vec{g} \vec{r}] \Big|_{z=0}. \quad (3.11)$$

Diese Bedingung ist auf der gesamten Kristalloberfläche, d. h. für alle  $x$  und  $y$ , nur dann erfüllbar, wenn gilt:

$$k_x^{(j)} = k_x \quad \text{und} \quad k_y^{(j)} = k_y \quad (3.12)$$



und

$$1 = \sum_j \epsilon^{(j)} C_0^{(j)},$$

$$0 = \sum_j \epsilon^{(j)} C_{\vec{g}}^{(j)}, \quad \text{für } \vec{g} \neq 0. \quad (3.13)$$

Die Gleichungen (3.12) legen die Transversalkomponenten von  $\vec{k}^{(j)}$  fest, so daß nur noch  $k_z^{(j)}$  bestimmt werden muß. Die Wellenvektoren im Kristall unterscheiden sich also vom Vakuumwellenvektor nur in ihrer z-Komponente:

$$k_z^{(j)} = k_z + \gamma^{(j)}. \quad (3.14)$$

Da der Potentialkoeffizient  $V_0$  von der Größenordnung 10 eV ist und Elektronenenergien von mehreren 10 keV verwandt werden, kann man (3.8) in guter Näherung durch

$$K^2 \simeq k^2 \quad (3.15)$$

ersetzen. Dies führt zu einer Vereinfachung der Dispersionsgleichung (3.9). Strahlt man parallel oder unter kleinen Winkeln (typisch  $< 20$  mrad) zu einer Zonenachse  $\langle uvw \rangle$  ein, die vereinbarungsgemäß in z-Richtung liegt, dann werden nur Reflexe aus der reziproken Gitterebene senkrecht zur Zonenachse angeregt, der 0. Laue-Zone. Für die Millerschen Indizes eines solchen Reflexes mit  $\vec{g} = h\vec{b}_1 + k\vec{b}_2 + l\vec{b}_3$  gilt:

$$uh + vk + wl = 0. \quad (3.16)$$

Da die Wahl des Basissystems prinzipiell keine Auswirkungen auf die Theorie hat, soll im folgenden der Einfachheit halber angenommen werden, daß unter kleinen Winkeln zur  $\langle 001 \rangle$ -Zonenachse eingestrahlt wird. Dann gilt  $g_z = 0$ .

Die Dispersionsgleichung nimmt dann folgende Gestalt an

$$\left[ \alpha^{(j)} - (2\vec{k}\vec{g} + g^2) \right] C_{\vec{g}}^{(j)} + \sum_{\vec{h} \neq 0} U_{\vec{h}} C_{\vec{g}-\vec{h}}^{(j)} = 0, \quad (3.17)$$

mit

$$\alpha^{(j)} = (k_z^2 - k_z^{(j)2}) = -(2k_z\gamma^{(j)} + \gamma^{(j)2}). \quad (3.18)$$

Damit nichttriviale Lösungen existieren, muß die Koeffizientendeterminante verschwinden. Dies liefert ein Polynom vom Grad  $N$  für die  $\alpha^{(j)}$  und damit  $2N$  Lösungen für die Werte von  $\gamma^{(j)}$

$$\gamma_1^{(j)} = -k_z + \sqrt{k_z^2 - \alpha^{(j)}} \simeq -k_z + k_z \left(1 - \frac{\alpha^{(j)}}{2k_z^2}\right), \quad (3.19)$$

$$\gamma_2^{(j)} = -k_z - \sqrt{k_z^2 - \alpha^{(j)}} \simeq -k_z - k_z \left(1 - \frac{\alpha^{(j)}}{2k_z^2}\right). \quad (3.20)$$

Für  $\gamma_2^{(j)}$  erhält man somit Blochwellen, welche sich in  $-z$ -Richtung ausbreiten, also rückgestreute Elektronen darstellen. Da aber nur Vorwärtsstreuung betrachtet werden soll, muß man diese Lösungen verwerfen. Für  $\gamma_1^{(j)}$  schreiben wir in Zukunft kurz  $\gamma^{(j)}$ . Die Annahme  $\gamma^{(j)} \ll k_z$  führt zu  $\alpha^{(j)} \simeq -2k_z\gamma^{(j)}$ .

Einsetzen in (3.9) liefert die linearisierte Dispersionsgleichung

$$\left[\gamma^{(j)} + \frac{1}{2k_z} (2\vec{k}\vec{g} + g^2)\right] C_{\vec{g}}^{(j)} - \frac{1}{2k_z} \sum_{\vec{h} \neq 0} U_{\vec{h}} C_{\vec{g}-\vec{h}}^{(j)} = 0. \quad (3.21)$$

Diese Gleichung stellt ein  $N$ -dimensionales, lineares Eigenwertproblem dar, wobei  $N$  die Anzahl der berücksichtigten Blochwellen ist. Die Eigenwerte sind  $\gamma^{(j)}$ , und die dazugehörigen Eigenvektoren bestehen aus den Entwicklungskoeffizienten  $C_{\vec{g}}^{(j)}$ .

In Matrixschreibweise lautet diese Eigenwertgleichung:

$$\underline{\underline{M}} \vec{c}^{(j)} = \gamma^{(j)} \vec{c}^{(j)} \quad (3.22)$$

mit den Diagonalelementen

$$M_{\vec{g}\vec{g}} = -\frac{1}{2k_z} (2\vec{k}\vec{g} + g^2) \quad (3.23)$$

und den Außerdiagonalelementen

$$M_{\vec{g}\vec{h}} = \frac{1}{2k_z} U_{\vec{g}-\vec{h}}. \quad (3.24)$$

Da das Kristallpotential reell ist, gilt

$$U_{-\vec{g}} = U_{\vec{g}}^*. \quad (3.25)$$

Damit ist die Matrix  $\underline{\underline{M}}$  hermitesch. Eigenwerte hermitescher Matrizen sind reell und die Eigenvektoren bilden mit folgender Normierung

$$\sum_{\vec{g}} C_{\vec{g}}^{(i)} C_{\vec{g}}^{(j)*} = \delta_{ij} \quad (3.26)$$

$$\sum_j C_{\vec{g}}^{(j)} C_{\vec{h}}^{(j)*} = \delta_{\vec{g}\vec{h}} \quad (3.27)$$

ein Orthonormalsystem. Sind die Potentialkoeffizienten reell, so ist  $\underline{\underline{M}}$  symmetrisch, und auch die Eigenvektoren werden reell.

Faßt man die Gleichungen (3.13) für die Anregungskoeffizienten zusammen, so erhält man das Gleichungssystem

$$\begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ \vdots \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} C_0^{(1)} & C_0^{(2)} & \dots \\ C_{\vec{g}}^{(1)} & C_{\vec{g}}^{(2)} & \dots \\ \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \epsilon^{(1)} \\ \epsilon^{(2)} \\ \vdots \end{pmatrix}. \quad (3.28)$$

Multiplikation mit der komplex konjugierten und transponierten Matrix ergibt

$$\epsilon^{(j)} = C_0^{(j)*}. \quad (3.29)$$

Damit ergibt sich für die ungedämpfte Gesamtwellenfunktion  $\Psi^{\text{unged.}}(\vec{r})$  bei nahezu senkrechter Einstrahlung:

$$\Psi^{\text{unged.}}(\vec{r}) = \sum_j C_0^{(j)*} \exp[i\gamma^{(j)}z] \sum_{\vec{g}} C_{\vec{g}}^{(j)} \exp[i(\vec{k} + \vec{g})\vec{r}]. \quad (3.30)$$

Die Rechenzeit für die Berechnung der Blochwellenkoeffizienten  $C_{\vec{g}}^{(j)}$  und der Eigenwerte  $\gamma^{(j)}$  steigt mit der dritten Potenz der Anzahl  $N$  der in der Eigenwertrechnung berücksichtigten Reflexe<sup>1</sup> an. Stallknecht [54] hat versucht,

---

<sup>1</sup>Die Anzahl der berücksichtigten Reflexe  $\vec{g}$  ist in der linearisierten Theorie gleich der Anzahl der betrachteten Blochwellen.

die Rechenzeit zu minimieren, indem er zwischen „stark angeregten“ und „schwächer angeregten“ Reflexen unterschied und letztere aus der „exakten“ Eigenwertrechnung herausnahm, um ihren Einfluß auf das Elektronenwellenfeld störungstheoretisch zu berücksichtigen. Da sich der Einsatz dieser Methode jedoch erst bei einer sehr großen Anzahl von Reflexen lohnt, werden in der vorliegenden Arbeit die Koeffizienten und Eigenwerte aller betrachteten Blochwellen „exakt“ berechnet.

Für die Berechnung der Potentialkoeffizienten  $U_{\vec{g}}$  wird auf [57] verwiesen.

## 3.2 Absorption

Die im vorangegangenen Abschnitt diskutierte dynamische Theorie behandelt den Kristall als starres Gebilde. Im idealisierten Fall eines unendlich ausgedehnten Kristalls gibt es dann für die eingeschossenen Elektronen nur diskrete erlaubte Streurichtungen, die Bragg–Reflexe. Summiert man die Stromdichte in den Reflexen auf, so erhält man die Einfallstromdichte. In realen Kristallen werden aber durch unelastische Streuung innere Freiheitsgrade angeregt, wodurch Elektronen in Streurichtungen zwischen den Reflexen gestreut werden und einen Energieverlust erleiden. In der energiefilternden Elektronenmikroskopie kann man solche Elektronen durch einen Energiefilter ausblenden. Für den Beobachter sind diese Elektronen verschwunden, so als wären sie im Kristall absorbiert worden.

Physikalisch korrekt müßte man alle unelastisch gestreuten Elektronen wieder als Blochwellen betrachten. Da weder die Streuwinkel noch der erlittene Energieverlust genau bekannt sind, müßte man über beide Größen integrieren. In dieser Arbeit soll aber ein einfacheres Modell betrachtet werden.

Die scheinbare Absorption läßt sich mathematisch durch eine in Ausbreitungsrichtung gedämpfte Wellenfunktion der eingeschossenen Elektronen beschreiben. Von Molière wurde 1939 phänomenologisch ein komplexes Kristallpotential eingeführt, das die Dämpfungseffekte erzwingt [36]. Eine quantenmechanische Rechtfertigung wurde 1957 von Yoshioka [60] aus der Störungstheorie geliefert. Im folgenden sollen kurz die Voraussetzungen, Näherungen und das Ergebnis dieses Ansatzes referiert werden. Für eine genauere Betrachtung siehe [60] und [57].

Die zeitunabhängige Schrödinger-Gleichung für den Gesamtzustand  $\Phi$  des Kristalls und des eingeschossenen Elektrons lautet

$$H\Phi = E\Phi. \quad (3.31)$$

Dabei ist  $E$  die Gesamtenergie des Systems. Der Hamiltonoperator

$$H = H_e + H_K + H' \quad (3.32)$$

besteht aus drei Termen:

- $H_e$ : kinetische Energie des Elektrons  $H_e = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta$
- $H_K$ : Kristallhamiltonoperator
- $H'$ : Wechselwirkungsoperator  $H' = \frac{\hbar^2}{2ma_H} \left( \sum_{j=1}^l \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}_j|} - \sum_{k=1}^L \frac{Z_k}{|\vec{r} - \vec{R}_k|} \right)$

$a_H$  bezeichnet den Wasserstoffradius. Der Wechselwirkungsoperator besteht dabei aus zwei Termen, die die Wechselwirkung des eingeschossenen Elektrons mit den  $l$  Kristallelektronen und mit den  $L$  Kernen beschreiben.  $Z_k$  ist die Kernladungszahl des  $k$ -ten Atoms. Das vollständige, orthonormierte System der Eigenfunktionen  $a_n$  von  $H_K$  sei bekannt

$$H_K a_n = \epsilon_n a_n, \quad (3.33)$$

dabei ist  $\epsilon_n$  die Energie des  $n$ -ten Anregungszustands des Kristalls. Eine Produktentwicklung der Gesamtwellenfunktionen führt zu

$$\Phi(\vec{r}, \vec{r}_1, \dots, \vec{r}_l, \vec{R}_1, \dots, \vec{R}_L) = \sum_n \varphi_n(\vec{r}) a_n(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_l, \vec{R}_1, \dots, \vec{R}_L). \quad (3.34)$$

Dabei beschreiben  $\varphi_0(\vec{r})$  die elastisch gestreuten Elektronen und  $\varphi_n(\vec{r})$ ,  $n \geq 1$ , die unelastisch gestreuten Elektronen, bei deren Streuung der Kristall in den Zustand  $a_n$  übergeht. Die Wellenfunktionen  $\varphi_n(\vec{r})$  sind nicht normiert. Bei verschwindender Wechselwirkung  $H'$  (elastische Streuung) verbliebe der Kristall im Anfangszustand  $a_0$ . Die Gesamtwellenfunktion wäre dann  $\varphi_0 a_0$ . Faßt man  $H'$  als kleine Störung auf, so ist  $\varphi_n \ll \varphi_0$ . Setzt man (3.34) in die Schrödingergleichung (3.31) ein, multipliziert mit  $a_m^*$ , integriert über alle

Kristallkoordinaten und nutzt die Orthonormiertheit der  $a_n$  aus, so ergibt sich ein gekoppeltes Differentialgleichungssystem

$$\{H_e + (\epsilon_m - E) + H'_{mm}\} \varphi_m = - \sum_{n \neq m} H'_{mn} \varphi_n, \quad (3.35)$$

mit  $H'_{mn} = \langle a_m | H' | a_n \rangle$ . Dieses kann formal aufgespalten werden in

$$\left\{ \Delta + k_m^2 - \frac{2m}{\hbar^2} H'_{mm} \right\} \varphi_m = \frac{2m}{\hbar^2} \sum_{n \neq m} H'_{mn} \varphi_n \quad ; m \neq 0 \quad (3.36)$$

und

$$\left\{ \Delta + k_0^2 - \frac{2m}{\hbar^2} H'_{00} \right\} \varphi_0 = \frac{2m}{\hbar^2} \sum_{n \neq 0} H'_{0n} \varphi_n, \quad (3.37)$$

mit

$$k_m^2 = \frac{2m}{\hbar^2} (E - \epsilon_m) \quad (3.38)$$

Da man an der „elastischen“ Wellenfunktion  $\varphi_0$  interessiert ist und  $\varphi_n \ll \varphi_0$  vorausgesetzt ist, nimmt man für die Inhomogenität in (3.36) in erster Näherung nur Ausdrücke der Gestalt  $H'_{m0} \varphi_0$  mit (Störungstheorie erster Ordnung). Die Lösung der entstehenden Differentialgleichung mittels Greenscher Funktion

$$G_m(\vec{r}, \vec{r}') = -\frac{1}{4\pi} \frac{\exp[i k_m |\vec{r} - \vec{r}'|]}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \quad (3.39)$$

führt zu einem Integralausdruck für  $\varphi_m(\vec{r})$ . Dieser wird für die Inhomogenität in (3.37) eingesetzt. Dies führt nach einer kurzen Rechnung zu einer erweiterten Dispersionsgleichung der dynamischen Theorie

$$\left[ k_0^2 - (\vec{k} + \vec{g})^2 \right] C_{\vec{g}} + \sum_{\vec{h}} U_{\vec{g}-\vec{h}} C_{\vec{h}} = - \sum_{\vec{h}} V_{\vec{g}\vec{h}} C_{\vec{h}} \quad (3.40)$$

mit

$$V_{\vec{g}\vec{h}} = \frac{2m}{V\hbar^2} \int d^3\vec{r} d^3\vec{r}' A(\vec{r}, \vec{r}') \exp[i(\vec{k} + \vec{h})\vec{r}' - i(\vec{k} + \vec{g})\vec{r}] \quad (3.41)$$

und dem Kern des Integrals

$$A(\vec{r}, \vec{r}') = -\frac{m}{2\pi\hbar^2} \sum_{n \neq 0} H'_{0n}(\vec{r}) H'_{n0}(\vec{r}') \frac{\exp[i k_n |\vec{r} - \vec{r}'|]}{|\vec{r} - \vec{r}'|}. \quad (3.42)$$

Die linke Seite der Gleichung (3.40) ist analog zur Gleichung (3.9). Die Potentialkoeffizienten  $U_{\vec{g}}$  beschreiben die elastische Streuung ebener Wellen am Potential  $V$ , bei der die Kristallzustände unverändert bleiben. Die rechte Seite der Gleichung (3.40) hat kein Analogon in der gewöhnlichen dynamischen Theorie. Durch die Koeffizienten  $V_{\vec{g}\vec{h}}$  wird der Einfluß der unelastischen Wechselwirkung der eingeschossenen Elektronen im Kristall eingeführt.

Die Lösung des Integrals (3.41) führt zu

$$V_{\vec{g}\vec{h}} = U''_{\vec{g}\vec{h}} + i U'_{\vec{g}\vec{h}}, \quad (3.43)$$

wobei  $U''_{\vec{g}\vec{h}}$  eine in  $H'$  quadratisch kleine Korrektur zu  $U_{\vec{g}-\vec{h}}$  ist, welche die Hermitizität der Dispersionsgleichung nicht stört und im folgenden weggelassen wird. Die  $U'_{\vec{g}\vec{h}}$  führen dazu, daß das Eigenwertproblem nicht länger hermitesch ist. Damit werden auch die Eigenwerte komplex, was einer Dämpfung der Wellenfunktion in Ausbreitungsrichtung entspricht.

Die korrigierte Dispersionsgleichung lautet also:

$$\left[ k_0^2 - (\vec{k}^{(j)} + \vec{g})^2 \right] C_{\vec{g}}^{(j)} + \sum_{\vec{h}} U_{\vec{g}-\vec{h}} C_{\vec{h}}^{(j)} + i \sum_{\vec{h}} U'_{\vec{g}\vec{h}} C_{\vec{h}}^{(j)} = 0 \quad (3.44)$$

mit

$$k_0^2 + U_0 \simeq k_0^2. \quad (3.45)$$

Die Randbedingung des stetigen Übergangs der Wellenfunktion an den Grenzflächen führt zu

$$\vec{k}^{(j)} = \vec{k} + \vec{\gamma}^{(j)} + i \vec{\mu}^{(j)} = \vec{k} + (\gamma^{(j)} + i \mu^{(j)}) \vec{e}_z. \quad (3.46)$$

$\vec{k}$  bezeichnet den Wellenvektor des einfallenden Elektrons. Einsetzen von (3.46) in (3.44) und anschließende Linearisierung führt zu einer korrigierten, linearisierten Dispersionsgleichung. Die Lösung dieses nichthermiteschen Eigenwertproblems ist numerisch sehr aufwendig. Mit den Überlegungen von Rossouw u.a. [47] ergibt sich nach Weickenmeier [57] für die  $\mu^{(j)}$  folgende gute Näherungslösung:

$$\mu^{(j)} = \frac{1}{2k_z} \sum_{\vec{g}, \vec{h}} U'_{\vec{g}\vec{h}} C_{\vec{g}}^{(j)*} C_{\vec{h}}^{(j)}. \quad (3.47)$$

Damit ergibt sich für die gedämpfte Gesamtwellenfunktion  $\Psi^{\text{ged.}}(\vec{r})$  bei nahezu senkrechter Einstrahlung folgende Gleichung

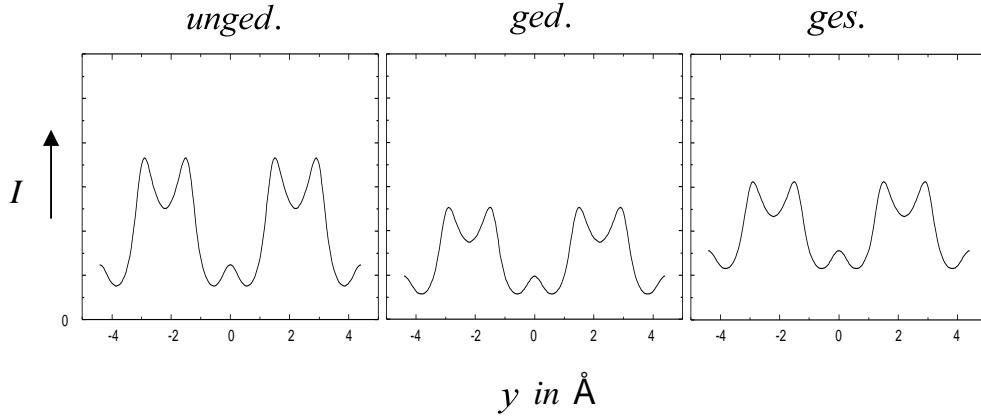
$$\Psi^{\text{ged.}}(\vec{r}) = \sum_j C_0^{(j)*} \exp \left[ (-\mu^{(j)} + i\gamma^{(j)})z \right] \sum_{\vec{g}} C_{\vec{g}}^{(j)} \exp \left[ i(\vec{k} + \vec{g})\vec{r} \right]. \quad (3.48)$$

Für eine exakte Berechnung der  $U_{\vec{g}}$  und  $U'_{\vec{g}\vec{h}}$  müßte man die Kristallzustände  $a_n$  kennen. In der Praxis ist man an guten Näherungslösungen interessiert. Bei der unelastischen Wechselwirkung der Primärelektronen mit dem Kristall dominieren drei Prozesse: die elektronische Anregung, die Plasmonenstreuung und die thermisch diffuse Streuung (TDS) auch Phononenstreuung genannt. Also ist

$$U'_{\vec{g}\vec{h}} = U_{\vec{g}\vec{h}}'^{(el)} + U_{\vec{g}\vec{h}}'^{(plas)} + U_{\vec{g}\vec{h}}'^{(phon)}. \quad (3.49)$$

$U_{\vec{g}\vec{h}}'^{(plas)}$  wurde schon 1957 von Yoshioka [60] behandelt. Für die Plasmonenstreuung, den in Vorwärtsrichtung dominierenden Term, und für die elektronische Anregung gilt, daß die Streuwinkel sehr klein im Vergleich zum Braggwinkel sind. Für die Berechnung der Blochwellen liefert die Phononenstreuung den dominanten Beitrag, da für die meisten Elemente der stark temperaturabhängige Einfluß der Phononenstreuung auf die Absorptionspotentiale schon für den ersten Braggwinkel überwiegt (vgl. [44]). Die genaue Berechnung der  $U'_{\vec{g}\vec{h}}$  lese man bei Weickenmeier [58] nach. Eine zentrale Rolle bei dieser Berechnung spielen die atomaren Streuamplituden  $f(\vec{q})$ , welche durch die Verwendung eines Zentralfeldmodells nicht mehr von der Richtung von  $\vec{q}$ , sondern nur noch vom Betrag  $q$  abhängen. Für eine analytische Integration reichen die in [13] tabellierten Werte für  $f(s)$  mit  $s = q/4\pi$  bzw. eine beliebig geartete Interpolation nach [4] nicht aus. Weickenmeier verwendet eine Fitfunktion, die für  $s \rightarrow \infty$  die richtige Asymptotik aufweist und analytisch integrierbar ist. Als geeignet hat sich die Funktion





**Abbildung 3.2:** Über eine Tiefe von 1000 Å gemittelte Intensitäten der Elektronenwellen in der Einheitszelle von Orthopyroxen  $\text{MgFeSi}_2\text{O}_6$  entlang der  $\langle 010 \rangle$ -Richtung für a) die ungedämpfte Blochwelle, b) die gedämpfte Blochwelle und c) für die gedämpfte Blochwelle unter Berücksichtigung des unelastischen Offsets; senkrechte Einstrahlung.

$$f(s) = \frac{1}{s^2} \sum_{i=1}^6 A_i \left(1 - \exp[-B_i s^2]\right) \quad (3.50)$$

$$\text{mit } A_i = \frac{0,02395 Z \text{Å}^{-1}}{3(1+V)}, \quad (3.51)$$

$$\text{und } A_{i+3} = V A_i, \quad i = 1, 2, 3 \quad (3.52)$$

erwiesen. Die nötigen Fitparameter  $B_1, \dots, B_6, V$  sind für die Elemente 1–98 in [58] tabelliert.

Die Dämpfung der Blochwellen führt zu einer Abnahme der Elektronenstromdichte mit der Tiefe. Die unelastisch gestreuten Elektronen werden aber keineswegs absorbiert, sondern breiten sich mehr oder weniger in Strahlrichtung aus, da die Rückstreuung vernachlässigt wird. Diese Ausbreitung findet in Form von Blochwellen mit der um  $\Delta E$  reduzierten Energie statt. Da aber weder der erfahrene Energieverlust  $\Delta E$  noch der Streuwinkel  $\theta$ , und damit die neue Ausbreitungsrichtung, bekannt sind, lassen sich diese Wellen nur schwer berechnen. Der uns interessierende Wechselwirkungsprozeß, die Entstehung

charakteristischer Röntgenstrahlung findet, aber im Kristall statt, also liefern auch diese Elektronen einen Beitrag, der nicht vernachlässigt werden kann. Hall hat gezeigt [19], daß es ausreichend ist, diese unelastisch gestreuten Elektronen durch ebene Wellen zu beschreiben, deren Intensität mit der Tiefe anwächst, so daß die Gesamtintensität erhalten bleibt. Dies führt zu folgendem Ausdruck für die Intensität der unelastisch gestreuten Elektronen

$$|\Psi'(\vec{r})|^2 = 1 - \sum_j |\epsilon^{(j)}|^2 \exp[-2\mu^{(j)}z]. \quad (3.53)$$

Sie liefert einen nicht vernachlässigbaren „Offset“-Untergrund zur Blochwellenintensität und damit auch zum charakteristischen Röntgensignal, wie die *Abbildung* 3.2 verdeutlichen soll. Die genaue Berechnung der Röntgenintensität wird in Kapitel 4 durchgeführt.

### 3.3 Der Zweistrahlfall

Vom Zweistrahlfall spricht man, wenn außer dem 000-Reflex nur noch ein weiterer Reflex  $\vec{g}$  angeregt ist. Aufgrund der hohen Einfallsenergie der Elektronen ist dies aber in der Elektronenmikroskopie kaum zu realisieren; hier werden schnell 15 – 100 Reflexe angeregt. Da er aber analytisch leicht lösbar ist und die wichtigsten Ergebnisse der dynamischen Theorie klar zum Ausdruck bringt, soll er hier diskutiert werden.

Im Zweistrahlfall nimmt die Dispersionsgleichung (3.21) folgende einfache Gestalt an:

$$\begin{aligned} -\gamma^{(j)} C_0^{(j)} + \frac{U_{\vec{g}}}{2k_z} C_{\vec{g}}^{(j)} &= 0 \\ \frac{U_{\vec{g}}}{2k_z} C_0^{(j)} + (-\gamma^{(j)} + s_{\vec{g}}) C_{\vec{g}}^{(j)} &= 0, \end{aligned} \quad (3.54)$$

wobei

$$s_{\vec{g}} = -\frac{1}{2k_z} (2\vec{k}\vec{g} + g^2) \quad (3.55)$$

ein Maß für den Anregungsfehler des Reflexes  $\vec{g}$  ist. Dieses homogene, lineare Gleichungssystem für  $C_{0,\vec{g}}^{(j)}$  hat nur dann eine nichttriviale Lösung, wenn die Koeffizientendeterminante null ist:

$$\gamma^{(j)2} - s_{\vec{g}} \gamma^{(j)} - \frac{U_{\vec{g}}^2}{4k_z^2} = 0, \quad j = 1, 2. \quad (3.56)$$

Lösung dieser quadratischen Gleichung führt für die Eigenwerte  $\gamma^{(j)}$  zu:

$$\begin{aligned} \gamma^{(j)} &= \frac{1}{2} \left[ s_{\vec{g}} - (-1)^j \sqrt{\left( \frac{U_{\vec{g}}}{k_z} \right)^2 + s_{\vec{g}}^2} \right] \\ &= \frac{1}{2} \left[ s_{\vec{g}} - (-1)^j \sqrt{\left( \frac{1}{\xi_g} \right)^2 + s_{\vec{g}}^2} \right] \\ &= \frac{1}{2\xi_g} \left[ w - (-1)^j \sqrt{1 + w^2} \right]. \end{aligned} \quad (3.57)$$

Dabei ist  $\xi_{\vec{g}} := \frac{k_z}{U_{\vec{g}}}$  die energieabhängige Extinktionslänge, die ein Maß für die Periodizität der Blochwelle in z-Richtung ist. Der Parameter  $w := s_{\vec{g}} \xi_{\vec{g}}$  charakterisiert die Verkipfung aus der Bragglage ( $w = 0$ ). Für die Matrix  $\underline{\underline{C}}$  der Eigenvektoren erhält man nach kurzer Rechnung [45]:

$$\underline{\underline{C}} = \begin{pmatrix} C_0^{(1)} & C_0^{(2)} \\ C_{\vec{g}}^{(1)} & C_{\vec{g}}^{(2)} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \sin(\frac{\beta}{2}) & \cos(\frac{\beta}{2}) \\ \cos(\frac{\beta}{2}) & -\sin(\frac{\beta}{2}) \end{pmatrix}, \quad (3.58)$$

mit der Substitution  $w = \cot(\beta)$ .

Für die zwei Blochwellen

$$\Psi^{(1,2)}(\vec{r}) = C_0^{(1,2)} \exp \left[ i \vec{k}^{(1,2)} \vec{r} \right] + C_{\vec{g}}^{(1,2)} \exp \left[ i (\vec{k}^{(1,2)} + \vec{g}) \vec{r} \right] \quad (3.59)$$

ergibt sich damit:

$$\Psi^{(1)}(\vec{r}) = \sin(\beta/2) \exp \left[ i \vec{k}^{(1)} \vec{r} \right] + \cos(\beta/2) \exp \left[ i (\vec{k}^{(1)} + \vec{g}) \vec{r} \right] \quad (3.60)$$

und

$$\Psi^{(2)}(\vec{r}) = \cos(\beta/2) \exp \left[ i \vec{k}^{(2)} \vec{r} \right] - \sin(\beta/2) \exp \left[ i (\vec{k}^{(2)} + \vec{g}) \vec{r} \right] \quad (3.61)$$

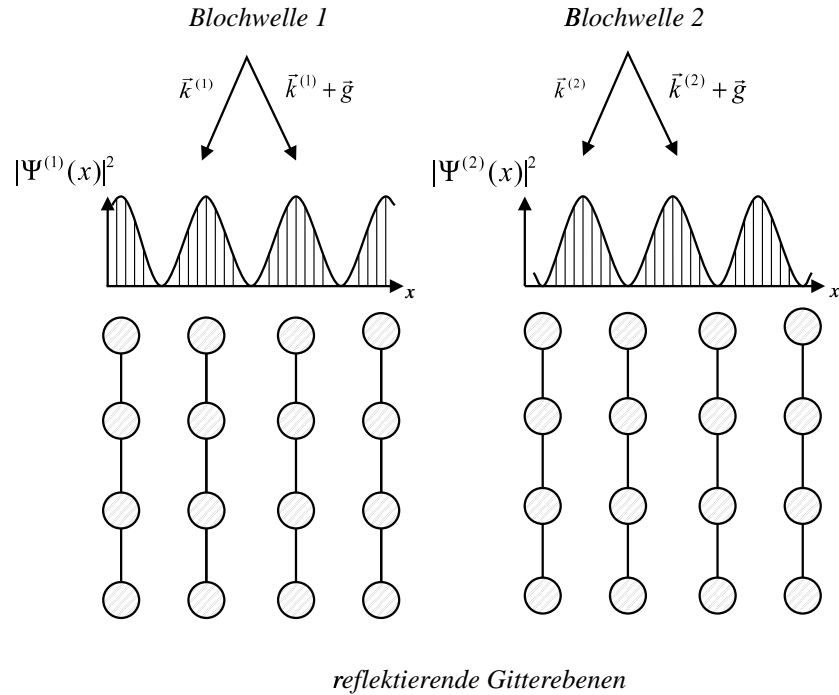
Für eine Einstrahlrichtung, die genau dem ersten Braggwinkel entspricht ( $w = 0$ ), bewegt sich die Superposition der ebenen Wellen in Richtung der Winkelhalbierenden, die parallel zur reflektierenden Gitterebene h,k,l

ist (vgl. *Abb. 3.3*). Sie zeigt Interferenzstreifen parallel zur reflektierenden Ebene, hier als  $x$ -Richtung bezeichnet, mit einer Periodizität, die gleich dem Gitterabstand  $d_{hkl}$  ist.

Für die Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichten  $|\Psi^{(j)}(x)|^2$  der Blochwellen erhält man

$$\begin{aligned} |\Psi^{(1)}(x)|^2 &\propto \cos^2(\pi x/d_{hkl}) \\ |\Psi^{(2)}(x)|^2 &\propto \sin^2(\pi x/d_{hkl}). \end{aligned} \quad (3.62)$$

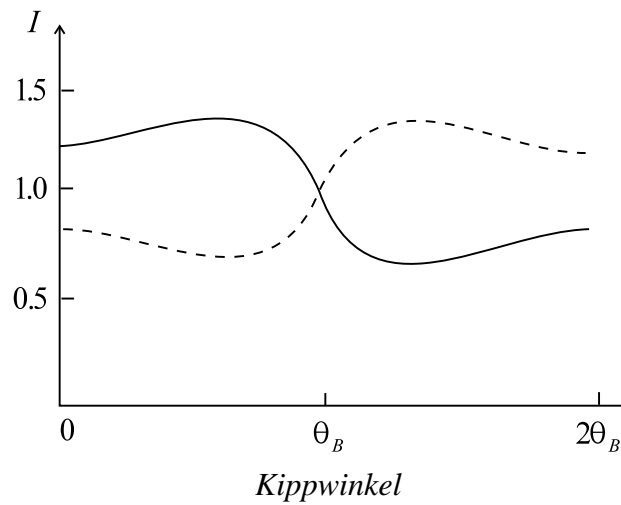
Wie *Abbildung 3.3* zeigt, führt dies für die Blochwelle 1 zu Amplitudenmaxima auf den Gitterebenen und für Blochwelle 2 zu Maxima auf den Zwischengitterebenen. Dies ist entscheidend für die Dämpfung der Blochwellen und damit auch für die Entstehung der Sekundäreffekte. Es ist offensichtlich,



**Abbildung 3.3:** Amplitudenquadrat (Wechselwirkungswahrscheinlichkeit mit den Atomen) der Blochwellen 1 und 2 im Zweistrahlfall für Braggbedingung mit Bäuchen bzw. Knoten auf den Gitterebenen [45]

daß die Wechselwirkungswahrscheinlichkeit der Blochwelle 1 mit den Kristallatomen wesentlich höher ist als die der Blochwelle 2. Dieses Verhalten liefert uns den Schlüssel zum Verständnis des Channeling-Effekts.

Die Winkelabhängigkeit der  $C_g^{(j)}$  nach (3.58) und damit auch der Anregungskoeffizienten  $\epsilon^{(j)}$  nach (3.29) führt dazu, daß auch die Blochwellenintensitäten auf den Gitter- bzw. Zwischengitterplätzen winkelabhängig sind. Dieses Verhalten verdeutlicht die *Abbildung 3.4*.



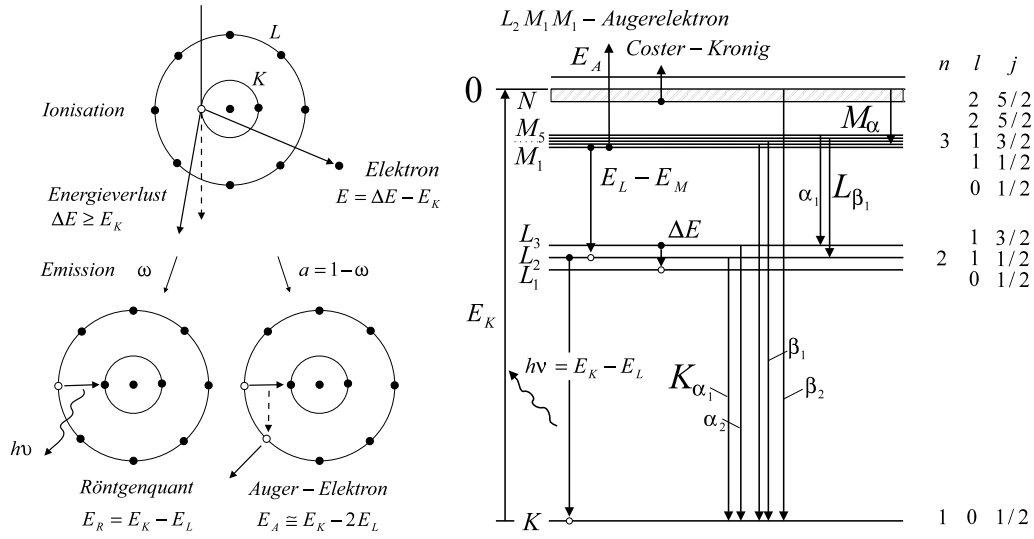
**Abbildung 3.4:** Variation der Blochwellenintensität auf den Gitter- (—) bzw. Zwischengitterplätzen (---) im Zweistrahlfall bei Veränderung der Probenorientierung in der Umgebung der ersten Bragg-Lage ( $\theta_B$  ist der Bragg-Winkel) nach [55].

Damit haben wir die theoretischen Grundlagen zum Verständnis der ALCHEMI-Methode diskutiert und wollen nun im nächsten Kapitel die Röntgenintensität berechnen.

## 4 Berechnung der relativen Röntgenintensität

Trifft ein schnelles Elektron auf ein Objekt, so gibt es prinzipiell zwei Mechanismen der Röntgenstrahlentstehung:

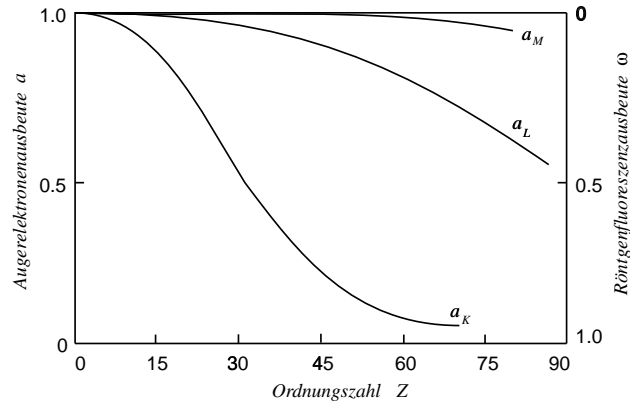
- a) Erzeugung von *Bremsstrahlung*. Die eingeschossenen Elektronen wechselwirken mit dem Coulomb-Feld des Kerns und der Innerschalenelektronen. Die dabei übertragene Energiedifferenz wird an ein Photon der Energie  $\Delta E = h\nu$  abgegeben. Das dabei entstehende Röntgenspektrum ist ein kontinuierliches Spektrum und erstreckt sich auf der Energieachse von  $E$ , der Energie der einfallenden Elektronen, bis hinunter zu 0 eV. Dieses Spektrum liefert einen Untergrund zur interessierenden, charakteristischen Strahlung, der leicht subtrahiert werden kann, und wird daher in Zukunft nicht weiter betrachtet.
- b) Ionisation einer inneren Schale (*charakteristische Strahlung*). Die Ionisation einer inneren Schale ist mit einem Energieverlust  $\Delta E$  des Strahlelektrons verbunden und erzeugt eine „Lücke“ in der ionisierten Schale. Dazu muß die Elektronenenergie  $E$  größer sein als die Ionisationsenergie  $E_{nl}$  der ionisierten Schale mit den Quantenzahlen  $n$  und  $l$ . Die Lücke in der inneren Schale wird durch ein Elektron einer anderen Schale aufgefüllt. Die Energiedifferenz, z. B.  $E_K - E_L$ , kann als Röntgenquant mit der diskreten Energie  $E_R = h\nu = E_K - E_L$  emittiert werden. Dabei sind die quantenmechanischen Auswahlregeln ( $\Delta l = \pm 1$  und  $\Delta j = 0, \pm 1$ ) zu beachten, welche nur wenige Übergänge erlauben. Die Wellenlängen  $\lambda = hc/E_R$  sind in [2] tabelliert.



**Abbildung 4.1:** Schematische Darstellung der möglichen Übergänge im Kristall [45]

Nicht jede Ionisation einer inneren Schale führt zur Emission eines Röntgenquants. Dieser Prozeß wird nur mit einer Wahrscheinlichkeit  $\omega$ , der Röntgenfluoreszenzausbeute, beobachtet. Weiter existieren zwei alternative Prozesse, die unterschiedliche Auswirkungen auf das Röntgenspektrum haben. Bei der Auger-Elektronen-Emission wird durch die Übergangsenergie ein Elektron einer äußeren Schale ionisiert, was zu einer Verminderung der Röntgenintensität führt. Dagegen wird beim Coster-Kronig-Übergang die durch die Ionisation entstandene Lücke mit einem höherenergetischen Elektron der gleichen Hauptquantenzahl aufgefüllt. Die Übergangsenergie führt zur Ionisation eines Elektrons des kontinuierlichen Spektrums. Dies führt z. B. zu einer Verstärkung der  $L_3$ -Linie gegenüber den  $L_1$ - und  $L_2$ -Linien im Röntgenspektrum.

Abbildung 4.1 zeigt schematisch diese drei möglichen Übergänge. Die Auger-Elektronenausbeute, und damit auch die Röntgenfluoreszenzausbeute, weist eine starke Ordnungszahlabhängigkeit auf, wie Abbildung 4.2 verdeutlicht. Für leichte Elemente und die Anregung höherer Schalen findet bevorzugt Auger-Elektronenemission statt. Dieses Verhalten verlängert die Meßzeiten für die Aufzeichnung von Röntgenspektren.



**Abbildung 4.2:** Auger-Elektronenausbeute  $a$  und Röntgenfluoreszenzausbeute  $\omega = 1 - a$  als Funktion der Ordnungszahl  $Z$  für die K-, L- und M-Schale [15]

Da für ALCHEMI-Experimente nur die relativen Röntgenintensitäten benötigt werden und das Verhältnis der Ausbeuten unabhängig von der Einstrahlrichtung ist, brauchen diese Konkurrenzeffekte im folgenden nicht weiter beachtet zu werden. Aus diesem Grund können wir zur Berechnung der relativen Röntgenintensitäten statt der Röntgenemissionswahrscheinlichkeit auch die Ionisationswahrscheinlichkeit der betreffenden inneren Schalen verwenden.

Wechselwirkungen der Röntgenquanten mit dem Objekt (ZAF-Korrektur) werden nicht berücksichtigt, da die Objektdicken wesentlich kleiner als die mittlere freie Weglänge der Röntgenquanten gewählt sind, so daß diese das Objekt ungestört verlassen.

Zur Berechnung der relativen Röntgenintensität gehen wir von einer punktförmigen Elektronenquelle aus, d.h. der Beleuchtung mit einer ebenen Welle, deren Ausbreitungsrichtung parallel zur Oberflächennormalen eines planparallelen Kristalles ist; außerdem wird jeder Einfluß des äußeren Magnetfeldes vernachlässigt. Die relative charakteristische Röntgenintensität  $I_X$  einer Atomsorte  $X$  im Kristall<sup>1</sup>, die durch die eingeschossenen Elektronen induziert wird, läßt sich dann durch ein Faltungsintegral der lokalen Stromdichte  $j(\vec{r})$  mit der Anregungswahrscheinlichkeit  $P(\vec{r})$  der Kristallatome

<sup>1</sup>Mit  $I_X$  ist genauer die Intensität gemeint, die aus *einer* Schale der Atomsorte  $X$  stammt.



und eine anschließende Summation über alle Kristallatome beschreiben [10], [21]

$$I_X \propto \sum_{m=1}^{N_X} \int_{\text{Kristall}} j(\vec{r}) \cdot P_X(\vec{R}_m - \vec{r}) d^3r. \quad (4.1)$$

Dabei bezeichnen  $N_X$  die Anzahl der Atome der Sorte  $X$  im Kristall und  $P_X(\vec{R}_m - \vec{r})$  die Anregungswahrscheinlichkeit des  $m$ -ten Atoms dieser Sorte, das sich am Ort  $\vec{R}_m$  befindet. Da es sich bei dem zu untersuchenden Objekt um einen Einkristall handelt, ist es ausreichend, die charakteristische Röntgenstrahlentstehung in einer Einheitszelle zu berechnen. Hierbei ist zu beachten, daß die Einflüsse der Absorption mit der Kristalldicke zunehmen und die Stromdichte im Kristall mit der Extinktionslänge  $\xi$  oszilliert. Da die Periodizität dieser Oszillation wesentlich größer ist als die Ausdehnung der Einheitszelle in Ausbreitungsrichtung der Elektronen, ist es ausreichend, die über die Tiefe  $t$  gemittelte Elektronenstromdichte zu berechnen, welche die Einflüsse der Absorption enthält. Diese Annahmen reduzieren die Berechnung der relativen Röntgenintensität auf ein zweidimensionales Problem:

$$I_X \propto \sum_{\nu=1}^{n_x} \int_{\text{EZ}} \langle j(\vec{\rho}) \rangle_t \cdot P(\vec{\rho}^{(\nu)} - \vec{\rho}) d^2\rho. \quad (4.2)$$

$\vec{\rho}$  bezeichnet die Projektion von  $\vec{r}$  auf die Kristalloberfläche,  $n_x$  die Anzahl der Atome der Sorte  $X$  in der Einheitszelle. Die periodische Kristallstruktur läßt sich nun durch eine zweidimensionale, diskrete Fouriertransformation mit Transformationsvektor  $\vec{\delta}$  ausnutzen. Aus dem Faltungsintegral wird durch die Fouriertransformation eine Multiplikation der Fouriertransformierten der über die Tiefe gemittelten Stromdichte mit der Anregungswahrscheinlichkeit im Fourierraum. Die Anregungswahrscheinlichkeiten für die verschiedenen Atome einer Atomsorte sollen sich nur durch ihren Aufpunkt unterscheiden, welcher der Atomposition dieses Atoms in der Einheitszelle entspricht. Aus dem Verschiebungssatz der Fouriertransformation folgt, daß sich eine solche Verschiebung durch einen Phasenfaktor vor der Fouriertransformierten der Anregungswahrscheinlichkeit für ein Atom im Ursprung ausdrücken läßt. Damit erhalten wir für die relative Röntgenintensität

$$I_X \propto \sum_{\vec{\delta}} \langle \tilde{j}(\vec{\delta}) \rangle_t \sum_{\nu} \exp \left[ -i \vec{\delta} \cdot \vec{\rho}^{(\nu)} \right] \tilde{P}(\vec{\delta}). \quad (4.3)$$

Die Summation über  $\nu$  erstreckt sich über alle  $X$ -Atome in der Einheitszelle und  $\vec{\rho}^{(\nu)}$  bezeichnet die Projektion ihrer Lage auf die Kristalloberfläche. Diese Formel ist identisch mit der Formel, die von Hugo aus der Proportionalität des Röntgensignals zum Wirkungsquerschnitt hergeleitet hat [23]. Der zweidimensionale Transformationsvektor  $\vec{\delta}$  nimmt die Werte der reziproken Gittervektoren in der 0. Lauezone an. Der genaue Zusammenhang zwischen  $\vec{\delta}$  und den reziproken Gittervektoren  $\vec{g}$  wird später deutlich (4.11).

Im Abschnitt 4.1 wird nun zunächst  $\langle \tilde{j}(\vec{\delta}) \rangle_t$ , die Fouriertransformierte der über die Tiefe gemittelten Stromdichte, berechnet. Danach, im Abschnitt 4.2, folgt die Berechnung von  $\tilde{P}(\vec{\delta})$ , der Anregungswahrscheinlichkeit im Fourierraum, anhand verschiedener Modelle.

## 4.1 Berechnung der Stromdichte

In diesem Abschnitt soll die Elektronenstromdichte im Fourierraum über die Tiefe gemittelt werden. Die Elektronenstromdichte  $j(\vec{r})$  im Kristall wird mit der Wellenfunktion  $\Psi(\vec{r})$  aus der dynamischen Theorie (Kap. 3) berechnet, und zwar zunächst mit der ungedämpften Wellenfunktion (3.30), dann mit der gedämpften, welche die unelastisch gestreuten Elektronen als im Kristall absorbiert betrachtet (3.48), schließlich mit der gedämpften unter zusätzlicher Berücksichtigung der unelastisch gestreuten Elektronen, die in Wirklichkeit keineswegs absorbiert werden, sondern zur Stromdichte einen Beitrag in Form eines Offsets liefern (Abb. 3.2). Allgemein gilt für die Stromdichte

$$j(\vec{r}) = \frac{i \hbar}{2m_0} [\Psi(\vec{r}) \text{grad} \Psi^*(\vec{r}) - \Psi^*(\vec{r}) \text{grad} \Psi(\vec{r})]. \quad (4.4)$$

Durch die nahezu senkrechte Einstrahlung der Elektronen auf die Kristalloberfläche sind die Eigenwerte  $\gamma^{(j)}$  vernachlässigbar klein gegenüber dem Vakuumwellenvektor  $\vec{k}$ . Dies führt für die Elektronenstromdichte zu der einfachen Formel

$$j(\vec{r}) \simeq \frac{\hbar k}{m_0} \Psi(\vec{r}) \Psi^*(\vec{r}) = \frac{\hbar k}{m_0} |\Psi(\vec{r})|^2. \quad (4.5)$$

Die Elektronenstromdichte ist also proportional zum Amplitudenbetragsquadrat der Wellenfunktion.

Im folgenden werden zuerst die Berechnungen für die ungedämpfte, elastische Wellenfunktion durchgeführt. Einsetzen von (3.30) in (4.5) führt zu

$$\begin{aligned} j(\vec{r})^{unged.} &= \frac{\hbar k}{m_0} \left\{ \sum_j C_0^{(j)*} \exp[i\gamma^{(j)}z] \sum_{\vec{g}} C_{\vec{g}}^{(j)} \exp[i(\vec{g} + \vec{k})\vec{r}] \right\} \\ &\quad \cdot \left\{ \sum_i C_0^{(i)*} \exp[i\gamma^{(i)}z] \sum_{\vec{h}} C_{\vec{h}}^{(i)} \exp[i(\vec{h} + \vec{k})\vec{r}] \right\}^* \\ &= \frac{\hbar k}{m_0} \sum_{j,i} \sum_{\vec{g},\vec{h}} C_0^{(j)*} C_0^{(i)} C_{\vec{g}}^{(j)} C_{\vec{h}}^{(i)*} \exp[i(\gamma^{(j)} - \gamma^{(i)})z] \exp[i(\vec{g} - \vec{h})\vec{r}]. \end{aligned} \quad (4.6)$$

Durch Aufspalten der Ortskoordinaten erhält man

$$\begin{aligned} j(\vec{\rho}, z)^{unged.} &= \frac{\hbar k}{m_0} \sum_{j,i} \sum_{\vec{g},\vec{h}} C_0^{(j)*} C_0^{(i)} C_{\vec{g}}^{(j)} C_{\vec{h}}^{(i)*} \\ &\quad \cdot \exp[i(\gamma^{(j)} - \gamma^{(i)})z] \exp[i(\vec{g} - \vec{h})\vec{\rho}], \end{aligned} \quad (4.7)$$

da die reziproken Gittervektoren  $\vec{g}$  und  $\vec{h}$  nach Konstruktion in der 0. Lauezone liegen, also  $g_z = h_z = 0$  ist. Mittelung über die Tiefe führt zu

$$\begin{aligned} \langle j(\vec{\rho}, z) \rangle_t^{unged.} &= \frac{1}{t} \int_{z=0}^t j(\vec{\rho}, z)^{unged.} dz \\ &= \frac{\hbar k}{m_0 t} \sum_{j,i,\vec{g},\vec{h}} C_0^{(j)*} C_0^{(i)} C_{\vec{g}}^{(j)} C_{\vec{h}}^{(i)*} \exp[i(\vec{g} - \vec{h})\vec{\rho}] \int_{z=0}^t \exp[i(\gamma^{(j)} - \gamma^{(i)})z] dz \\ &= \frac{\hbar k}{m_0 t} \sum_{j,i,\vec{g},\vec{h}} C_0^{(j)*} C_0^{(i)} C_{\vec{g}}^{(j)} C_{\vec{h}}^{(i)*} \exp[i(\vec{g} - \vec{h})\vec{\rho}] \frac{\exp[i(\gamma^{(j)} - \gamma^{(i)})t] - 1}{i(\gamma^{(j)} - \gamma^{(i)})}. \end{aligned} \quad (4.8)$$

Nun wird noch die Periodizität des Kristalls ausgenutzt und eine zweidimensionale Fouriertransformation durchgeführt. Als Transformationsvariable

diene  $\vec{\delta}$ . Damit folgt für die über die Tiefe gemittelte Stromdichte im Fourierraum

$$\begin{aligned}
\langle \tilde{j}(\vec{\delta}) \rangle_t^{unged.} &= \int \langle j(\vec{\rho}, z) \rangle_t^{unged.} \exp[i \vec{\delta} \vec{\rho}] d\vec{\rho} \\
&= \frac{\hbar k}{m_0 t} \sum_{j,i,\vec{g},\vec{h}} C_0^{(j)*} C_0^{(i)} C_{\vec{g}}^{(j)} C_{\vec{h}}^{(i)*} \frac{\exp[i(\gamma^{(j)} - \gamma^{(i)})t] - 1}{i(\gamma^{(j)} - \gamma^{(i)})} \\
&\quad \cdot \int \exp[i(\vec{g} - \vec{h} + \vec{\delta})\vec{\rho}] d\vec{\rho}.
\end{aligned} \tag{4.9}$$

Diese Integration über  $\vec{\rho}$  ist eine der Definitionsgleichungen für die Delta-Distribution, deshalb ist

$$\begin{aligned}
\langle \tilde{j}(\vec{\delta}) \rangle_t^{unged.} &= \frac{4\pi^2 \hbar k}{m_0 t} \sum_{j,i,\vec{g},\vec{h}} C_0^{(j)*} C_0^{(i)} C_{\vec{g}}^{(j)} C_{\vec{h}}^{(i)*} \frac{\exp[i(\gamma^{(j)} - \gamma^{(i)})t] - 1}{i(\gamma^{(j)} - \gamma^{(i)})} \\
&\quad \cdot \delta(\vec{g} - \vec{h} + \vec{\delta}),
\end{aligned} \tag{4.10}$$

damit wird aus der Summation über  $\vec{g}$  und  $\vec{h}$  eine Einfachsumme, und zwar nur noch für diejenigen  $\vec{g}$ , für die gilt

$$\vec{g} = \vec{h} - \vec{\delta}. \tag{4.11}$$

Diese Gleichung liefert uns den Zusammenhang zwischen dem Transformationsvektor  $\vec{\delta}$  und den reziproken Gittervektoren. Zu beachten ist, daß in unseren Blochwellenrechnungen nur eine begrenzte Zahl an Reflexen berücksichtigt wird, und daher auch die Zahl der  $\vec{\delta}$  endlich bleibt. Die Eigenvektoren der nicht berücksichtigten Reflexe werden konsequenterweise auf Null gesetzt, da deren Beitrag ja vernachlässigt wird. Für die über die Tiefe gemittelte Stromdichte im Fourierraum erhalten wir damit folgenden Ausdruck

$$\langle \tilde{j}(\vec{\delta}) \rangle_t^{unged.} = \frac{4\pi^2 \hbar k}{m_0 t} \sum_{j,i,\vec{h}} C_0^{(j)*} C_0^{(i)} C_{\vec{h}-\vec{\delta}}^{(j)} C_{\vec{h}}^{(i)*} \frac{\exp[i(\gamma^{(j)} - \gamma^{(i)})t] - 1}{i(\gamma^{(j)} - \gamma^{(i)})}. \tag{4.12}$$

Nun beziehen wir in unsere Rechnungen die Absorptionseffekte mit ein, d. h., wir setzen nun die Wellenfunktion aus (3.48) in die Gleichung (4.5) für die Stromdichte ein und erhalten mit vollkommen analogen Überlegungen für die über die Tiefe gemittelte Stromdichte

$$\begin{aligned} \langle j(\vec{\rho}, z) \rangle_t^{ged.} &= \frac{\hbar k}{m_0 t} \sum_{j,i,\vec{g},\vec{h}} C_0^{(j)*} C_0^{(i)} C_{\vec{g}}^{(j)} C_{\vec{h}}^{(i)*} \\ &\quad \exp \left[ i(\vec{g} - \vec{h})\vec{\rho} \right] \frac{\exp \left[ \left( -(\mu^{(j)} + \mu^{(i)}) + i(\gamma^{(j)} - \gamma^{(i)}) \right) t \right] - 1}{-(\mu^{(j)} + \mu^{(i)}) + i(\gamma^{(j)} - \gamma^{(i)})}. \end{aligned} \quad (4.13)$$

Im Fourierraum ergibt sich daraus

$$\begin{aligned} \langle \tilde{j}(\vec{\delta}) \rangle_t^{ged.} &= \frac{4\pi^2 \hbar k}{m_0 t} \sum_{j,i,\vec{h}} C_0^{(j)*} C_0^{(i)} C_{\vec{h}-\vec{\delta}}^{(j)} C_{\vec{h}}^{(i)*} \\ &\quad \cdot \frac{\exp \left[ \left( -(\mu^{(j)} + \mu^{(i)}) + i(\gamma^{(j)} - \gamma^{(i)}) \right) t \right] - 1}{-(\mu^{(j)} + \mu^{(i)}) + i(\gamma^{(j)} - \gamma^{(i)})}. \end{aligned} \quad (4.14)$$

Dabei erzwingen die  $\mu$  eine Dämpfung der Stromdichte mit zunehmender Kristalltiefe, so daß die Gesamtintensität nicht mehr erhalten bleibt.

Jetzt bleibt noch die Betrachtung des unelastischen Offsets. Das zur unelastischen Stromdichte proportionale Amplitudenbetragsquadrat von  $\Psi'(\vec{r})$ , der Wellenfunktion der unelastisch gestreuten Elektronen, haben wir bereits in Gleichung (3.53) berechnet, so daß wir dieses nur noch über die Tiefe mitteln und anschließend fouriertransformieren müssen. Zu beachten ist, daß (3.53) nur von der Tiefe abhängt.

$$j'(z)^{off.} = j'(\vec{r})^{off.} = \frac{\hbar k}{m_0} \left( 1 - \sum_j |C_0^{(j)*}|^2 \exp \left[ -2\mu^{(j)} z \right] \right), \quad (4.15)$$

$$\langle j'(z) \rangle_t^{off.} = \frac{\hbar k}{m_0 t} \left( t - \sum_j |C_0^{(j)*}|^2 \frac{\exp \left[ -2\mu^{(j)} t \right] - 1}{-2\mu^{(j)}} \right). \quad (4.16)$$

Wie nicht anders zu erwarten, führt die Tiefenmittelung zu einem konstanten Offset. Die Fouriertransformierte einer konstanten Funktion ist eine Delta-Distribution:

$$\langle \tilde{j}'(\vec{\delta}) \rangle_t^{off.} = \frac{4\pi^2 \hbar k}{m_0 t} \left( t - \sum_j |C_0^{(j)*}|^2 \frac{\exp[-2\mu^{(j)}t] - 1}{-2\mu^{(j)}} \right) \cdot \delta(\vec{\delta}), \quad (4.17)$$

also

$$\langle \tilde{j}'(\vec{\delta}) \rangle_t^{off.} = \begin{cases} \frac{4\pi^2 \hbar k}{m_0 t} \left( t - \sum_j |C_0^{(j)*}|^2 \frac{\exp[-2\mu^{(j)}t] - 1}{-2\mu^{(j)}} \right) & \text{für } \vec{\delta} = 0 \\ 0 & \text{für } \vec{\delta} \neq 0 \end{cases} \quad (4.18)$$

Damit haben wir nun alle Terme hergeleitet, die wir zur Berechnung der Gesamtstromdichte benötigen. Diese ist die Summe der gedämpften elastischen Stromdichte (4.14) und des unelastischen Offsets (4.18), da wir voraussetzen, daß sich diese beiden Wellenfelder interferenzfrei bewegen:

$$\langle \tilde{j}(\vec{\delta}) \rangle_t^{ges.} = \langle \tilde{j}(\vec{\delta}) \rangle_t^{ged.} + \langle \tilde{j}'(\vec{\delta}) \rangle_t^{off.} \quad (4.19)$$

## 4.2 Berechnung der Anregungswahrscheinlichkeit

Zu Beginn dieses Abschnitts sei noch einmal ausdrücklich darauf hingewiesen, daß es für die Berechnung der relativen Röntgenintensität, die für die Simulation von ALCHEMI-Experimenten benötigt wird, ausreichend ist, die Auslöse- bzw. Ionisationswahrscheinlichkeit einer Schale zu betrachten. Dies ist möglich, da die Proportionalitätsfaktoren bereits durch die Bildung von Einfachverhältnissen  $I_x^{(1)}/I_x^{(2)}$  herausgekürzt werden. Es ist daher nicht nötig, diese in die Rechnung mit einzubeziehen. Obwohl weiter von Anregungswahrscheinlichkeit gesprochen wird, werden nur die Ionisationswahrscheinlichkeiten berechnet.

Zur Berechnung der Anregungswahrscheinlichkeit stehen einige mehr oder weniger geeignete Modelle zur Verfügung, welche nun näher betrachtet wer-

den. Die Anregungswahrscheinlichkeit wird nur für ein Atom im Koordinatenursprung berechnet, da eine Verschiebung der Atome in der Fouriertransformation lediglich zu einem zusätzlichen Phasenfaktor führt und die Wechselwirkung mit anderen Atomen vernachlässigt wird.

### 1. $\delta$ -Anregung:

Das einfachste Modell zur Beschreibung der Anregungswahrscheinlichkeit ist die  $\delta$ -Anregung, d. h. die charakteristische Röntgenstrahlung entstehe am Kernort lokalisiert

$$P^\delta(\vec{r}) = \delta(\vec{r}). \quad (4.20)$$

Einflüsse des thermischen Verhaltens der Atome und die Ausdehnung des Wechselwirkungsvolumens zwischen einstrahlenden Elektronen und Kristallelektronen werden nicht berücksichtigt. Diese Beschreibung der Röntgenstrahlentstehung ist in der ursprünglichen ALCHEMI-Formulierung benutzt worden und hat zu unphysikalischen Ergebnissen geführt. Um die Effekte der Delokalisation deutlich zu machen, wird das Modell der  $\delta$ -Anregung von uns zu Vergleichsrechnungen herangezogen. Mit diesem Modell lassen sich K- und L-Schalen-Anregung nicht unterscheiden. Fouriertransformation führt zu

$$\tilde{P}^\delta(\vec{\delta}) = 1. \quad (4.21)$$

### 2. Gaußförmige Anregung:

#### (a) Berücksichtigung der thermischen Vibration:

Dieses Modell geht weiterhin davon aus, daß die Röntgenstrahlung am Kernort lokalisiert entsteht, berücksichtigt aber die Einflüsse der Temperatur auf die Bewegung der Atomkerne. Der Debye-Waller-Faktor, in den die mittlere quadratische Auslenkung  $u^2$  der Atome aus der Ruhelage eingeht, ist ein Maß für die thermische Bewegung der Atomkerne. Die Wurzel der mittleren quadratischen Auslenkung wird als Standardabweichung in eine gaußförmige Anregungswahrscheinlichkeit eingesetzt

$$P^{(a)}(\vec{\rho}) = \frac{1}{u\sqrt{2\pi}} \exp \left[ \frac{-\rho^2}{2u^2} \right]. \quad (4.22)$$

Im Fourierraum:

$$\tilde{P}^{(a)}(\vec{\delta}) = \exp \left[ -\frac{u^2 \delta^2}{2} \right] \quad (4.23)$$

Da uns für Pyroxen keine Debye–Waller–Faktoren vorlagen, haben wir für eine Abschätzung der Auswirkungen der thermische Vibration die elementaren mittleren quadratischen Auslenkungen aus [44] verwendet, welche in Tabelle 4.1 zusammengefaßt sind.

Element	$u^2$ in $pm^2$	Ionisationsenergie $E_i$ in $eV$	Stoßparameter	
			$b$ in $pm$	$b'$ in $pm$
O		K– 532	35, 91	
Mg	185	K– 1305	16, 78	23, 20
Si	45	K– 1839	12, 61	14, 88
Fe	50	K– 7113	4, 27	9, 37
		L <sub>2,3</sub> – 715	27, 89	29, 10

**Tabelle 4.1:** Mittlere quadratische Auslenkung  $u^2$  bei 293 K nach [44], Ionisationsenergien  $E_i$  nach [14] und daraus berechnete Stoßparameter der Ionisation  $b$  (4.29) und  $b'$  (4.32) für die verwendeten Elemente bei 200 kV Beschleunigungsspannung

- (b) Berücksichtigung des endlichen Volumens der K– und L–Schalen nach Pennycook [42]:

Dieses Modell bezieht nun das endliche Wechselwirkungsvolumen zwischen einstrahlenden Elektronen und Atomelektronen mit in die Rechnung ein.

Die Ionisation einer inneren Schale ist von mehreren Parametern abhängig, der kinetischen Energie  $E$  der Strahlelektronen, der Ionisationsenergie  $E_i$  der inneren Schale, der bei der Ionisation übertragenen Energie  $\Delta E \geq E_i$  und dem Stoßparameter  $b$  zwischen Strahlelektron und Schalelektron. Beim Stoßprozeß kann der Stoßparameter für eine Ionisation größer sein als die Ausdehnung der Schale, die weit



unter 100 pm beträgt. Eine Abschätzung der möglichen Stoßparameter läßt sich aus der Unschärferelation gewinnen:

$$\Delta x \cdot \Delta p \simeq \hbar. \quad (4.24)$$

Hierbei wird  $\Delta x$  mit dem Stoßparameter  $b$  gleichgesetzt, und  $\Delta p = \hbar \Delta k$  ist der Impulsübertrag. Craven et al. [12] errechneten für einen Energieverlust  $\Delta E$  eines schnellen Elektrons der Geschwindigkeit  $v$ , daß der minimale Impulsübertrag  $\Delta k_{min}$  gegeben ist durch:

$$\Delta E = \frac{\hbar^2}{2m} 2k \Delta k_{min}, \quad (4.25)$$

also

$$\Delta k_{min} = \frac{\Delta E}{\hbar v} \quad (4.26)$$

für einen Streuwinkel  $\Theta = 0$ . Für Streuung in kleine Winkel  $\Theta$  erhält man für den transversalen Impulsübertrag näherungsweise  $k\Theta$ . Dies führt zu

$$\Delta k^2 \simeq \Delta k_{min}^2 + k^2 \Theta^2 = \frac{2mE}{\hbar^2} (\Theta^2 + \Theta_E^2), \quad (4.27)$$

mit der Elektronenenergie  $E$  und dem charakteristischen inelastischen Streuwinkel  $\Theta_E = \frac{\Delta E}{2E}$ . Für den Stoßparameter  $b$  erhält man damit folgenden streuwinkelabhängigen Ausdruck:

$$b(\Theta) = \left[ \frac{2mE}{\hbar^2} (\Theta^2 + \Theta_E^2) \right]^{-1/2}. \quad (4.28)$$

Die emittierte Röntgenstrahlung ist isotrop, und die Detektionswahrscheinlichkeit ist unabhängig vom Streuwinkel des ionisierenden Elektrons. Für den mittleren quadratischen Stoßparameter der Röntgenemission erhält man nach Pennycook [42] unter diesen Voraussetzungen durch eine gewichtete Integration über alle Streuwinkel und die volle Integration über alle möglichen Energieüberträge  $\Delta E \geq E_i$ :

$$b^{x-ray} = \frac{\hbar v}{E_i} \left[ \ln \left( \frac{E}{E_i} \right) \ln \left( \frac{16E}{E_i} \right) \right]^{-1/2}. \quad (4.29)$$

Hierbei wird vorausgesetzt, daß die Ionisationsenergie  $E_i$  wesentlich kleiner ist als die kinetische Energie  $E$  des ionisierenden Elektrons. Bei der Berechnung des Stoßparameters wurde von einer vollständigen Impuls- und Energieerhaltung des Strahlelektrons ausgegangen. Der Ausdruck für den Stoßparameter divergiert deshalb, wenn die Ionisationsenergie gegen null geht.

Dieser Stoßparameter wird als halbe Halbwertsbreite in eine Gauß-Anregung eingesetzt. Mit  $\sigma = b/\sqrt{2\ln 2}$  folgt

$$P^{(b)}(\vec{\rho}) = \frac{\sqrt{\ln 2}}{b\sqrt{\pi}} \exp \left[ \frac{-\rho^2 \ln 2}{b^2} \right]. \quad (4.30)$$

Für die Fouriertransformierte gilt dann:

$$\tilde{P}^{(b)}(\vec{\delta}) = \exp \left[ \frac{-\delta^2 b^2}{4\ln 2} \right]. \quad (4.31)$$

Die nach (4.29) berechneten Stoßparameter  $b$  der verwendeten Elemente sind in Tabelle 4.1 zusammengefaßt.

- (c) Berücksichtigung sowohl der thermischen Vibration nach (a) als auch der endlichen Ausdehnung nach (b):

Die nach Gleichung (4.29) abgeschätzten Halbwertsbreiten liegen für höhere Ionisationsenergien unter 20 pm, also im Bereich der Schwingungsamplituden der Atome. Durch diese Schwingung wird die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Schalelektronen verbreitert. Ein Mindeststoßparameter  $b'$  für die Ionisation einer Schale ergibt sich dann aus einer Faltung der Aufenthaltswahrscheinlichkeit mit der Anregungswahrscheinlichkeit zu

$$b' = \sqrt{b^2 + 2u^2 \ln 2}. \quad (4.32)$$

Für die Anregungswahrscheinlichkeit gilt dann:

$$P^{(c)}(\vec{\rho}) = \frac{\sqrt{\ln 2}}{b'\sqrt{\pi}} \exp \left[ \frac{-\rho^2 \ln 2}{b'^2} \right] \quad (4.33)$$

und

$$\tilde{P}^{(c)}(\vec{\delta}) = \exp \left[ \frac{-\delta^2 b'^2}{4 \ln 2} \right]. \quad (4.34)$$

Die nach (4.32) berechneten Stoßparameter  $b'$  der verwendeten Elemente finden sich ebenfalls in Tabelle 4.1.

### 3. Berechnung der Ionisationswahrscheinlichkeit mittels Übergangsmatrixelementen nach von Hugo:

Für die Röntgenanregungswahrscheinlichkeit leitet von Hugo [22] aus der Proportionalität zwischen Röntgenintensität und Wirkungsquerschnitt in erster Ordnung Störungstheorie folgenden Ausdruck her

$$P(\vec{\delta}) = \sum_{\vec{h}'} \int \frac{\iint M(\vec{Q}', \vec{\kappa}) \cdot M^*(\vec{Q}' - \vec{\delta}, \vec{\kappa}) d\Omega_{\kappa} \kappa^2 \rho(\vec{\kappa}) d\kappa}{Q'^2 \cdot (Q' - \vec{\delta})^2} d^2\theta'. \quad (4.35)$$

Die Herleitung dieser Gleichung soll hier nicht wiederholt werden. Die Bedeutung der einzelnen Terme wird aber kurz beschrieben. In (4.35) bezeichnet

$$\vec{Q}' = (\vec{k} + \vec{h}) - (\vec{k}' + \vec{h}') \quad (4.36)$$

den Streuvektor des schnellen Elektrons mit dem Wellenvektor  $\vec{k} + \vec{h}$  vor dem Streuprozeß und  $\vec{k}' + \vec{h}'$  danach.  $\vec{h}$  und  $\vec{h}'$  sind reziproke Gittervektoren. Der Einfluß der Blochwelleneigenwerte  $\gamma^{(j)}$  und  $\gamma^{(j')}$  auf den Streuvektor wird vernachlässigt, so daß der Streuvektor unabhängig von der Nummer  $j$  der einzelnen Blochwellenfelder ist. Gestrichene Größen bezeichnen generell Größen nach der Streuung.

$M(\vec{Q}, \vec{\kappa})$  ist das Übergangsmatrixelement für ein Atom, welches durch das einfallende Elektron unter Emission eines Sekundärelektrons mit dem Wellenvektor  $\vec{\kappa}$  in einen angeregten Zustand übergeht, wobei das einfallende Elektron um den Streuvektor  $\vec{Q}$  abgelenkt wird. Die Integration über  $d\Omega_{\kappa}$  berücksichtigt, daß die Richtung des emittierten Sekundärelektrons nicht bekannt ist.

Die Integration  $\int \dots \kappa^2 \rho(\vec{\kappa}) d\kappa$  ist eine Integration über alle möglichen Energieverluste, die zur Ionisation des Atoms führen, wobei jeder Energieverlust mit der Zustandsdichte  $\rho(\vec{\kappa})$  gewichtet ist. Diese läßt sich aus dem Energieverlustspektrum der Ionisationskante bestimmen und ist ein Maß dafür, wieviele Atome durch den Anregungsprozeß in einen Zustand  $|\vec{\kappa}\rangle$  übergehen.  $\theta'$  ist der Streuwinkel des einfallenden Elektrons. Die Integration über alle möglichen Streuwinkel ist notwendig, da aus dem charakteristischen Röntgenspektrum der Streuwinkel nicht zu erkennen ist.

Das Übergangsmatrixelement

$$M(\vec{Q}', \vec{\kappa}) = \langle \vec{\kappa} | \exp [i \vec{Q}' \vec{r}'] | 0 \rangle \quad (4.37)$$

wurde für die K-Schalen-Ionisation bereits von Maslen [32] und von Rossouw et al. [46] analytisch berechnet.  $|0\rangle$  beschreibt den Grundzustand des Atoms und  $|\vec{\kappa}\rangle$  einen angeregten Zustand, der durch den Wellenvektor  $\vec{\kappa}$  des emittierten Sekundärelektrons charakterisiert wird. Die genannten Autoren benutzen die Hartree-Fock-Näherung, worin  $\vec{\kappa}$  die Slaterdeterminante der entsprechenden Eielektronenwellenfunktionen ist.

Für einen festen Energieverlust, d. h. für festes  $\kappa$ , haben Maslen et al. [32] die Anregungswahrscheinlichkeit für die K-Schalen-Ionisation bereits mit Hilfe eines (e, 2e)-Streumodells des Wasserstoffs berechnet. Sie konnten zeigen, daß die Anregungswahrscheinlichkeit stark mit dem Energieverlust variiert. Deshalb mußten sie noch über alle möglichen Energieverluste integrieren. Aufgrund des damit verbundenen hohen Rechenaufwandes hat von Hugo [23] auf die explizite Behandlung des Einflusses der Richtung des Sekundärelektrons verzichtet und die Vollständigkeitsrelation der gebundenen Zustände der Atomelektronen ausgenutzt.

Damit folgt für das Integral

$$\begin{aligned} & \iint M(\vec{Q}', \vec{\kappa}) \cdot M^*(\vec{Q}' - \vec{\delta}, \vec{\kappa}) d\Omega_{\kappa} \kappa^2 \rho(\vec{\kappa}) d\kappa \\ &= \sum_{|n'\rangle \neq |0\rangle, \dots, |f\rangle} \langle 0 | \exp [-i \vec{Q}' \vec{r}'] | n' \rangle \cdot \langle n' | \exp [i (\vec{Q}' - \vec{\delta}) \vec{r}'] | 0 \rangle. \end{aligned} \quad (4.38)$$

Die Summation bzw. Integration erstreckt sich dabei über alle Zustände, welche im Grundzustand nicht besetzt sind. Die Vollständigkeitsrelation für die Eielektronenwellenfunktionen läßt sich schreiben als

$$\sum_{|n'\rangle \neq |0\rangle, \dots, |f\rangle} |n'\rangle \langle n'| = 1 - \sum_{|i\rangle = |0\rangle}^{|f\rangle} |i\rangle \langle i|. \quad (4.39)$$

Da für die K-Schalen-Ionisation die Anzahl der Übergänge vom  $|1s\rangle$ -Zustand ( $= |0\rangle$ -Zustand) zu höheren Schalen mit zunehmender Hauptquantenzahl  $n$  rasch abnimmt, verwendet von Hugo neben den Übergängen innerhalb der K-Schale nur die zwischen der K- und L-Schale des Atoms. Als Zustandswellenfunktionen werden die radial-symmetrischen Lösungen für wasserstoffähnliche Atome verwendet. Dabei ist das Koordinatensystem so gewählt, daß dessen z-Richtung mit dem Streuvektor  $\vec{Q}'$  zusammenfällt. Daher bleiben nur die Integrale über Zustände mit der magnetischen Quantenzahl  $m = 0$  übrig, also über die Zustände  $|1s0\rangle$ ,  $|2s0\rangle$  und  $|2p0\rangle$ .

Mit diesen Einschränkungen und (4.39) folgt dann für (4.38):

$$\begin{aligned} & \iint M(\vec{Q}', \vec{\kappa}) \cdot M^*(\vec{Q}' - \vec{\delta}, \vec{\kappa}) d\Omega_{\kappa} \kappa^2 \rho(\vec{\kappa}) d\kappa \Big|_{K-Schale} \\ & \simeq \langle 1s | \exp[-i \vec{\delta} \vec{r}'] | 1s \rangle \\ & \quad - \langle 1s | \exp[-i \vec{Q}' \vec{r}'] | 1s \rangle \cdot \langle 1s | \exp[-i (\vec{Q}' - \vec{\delta}) \vec{r}'] | 1s \rangle \\ & \quad - \langle 1s | \exp[-i \vec{Q}' \vec{r}'] | 2s \rangle \cdot \langle 2s | \exp[-i (\vec{Q}' - \vec{\delta}) \vec{r}'] | 1s \rangle \\ & \quad - \langle 1s | \exp[-i \vec{Q}' \vec{r}'] | 2p \rangle \cdot \langle 2p | \exp[-i (\vec{Q}' - \vec{\delta}) \vec{r}'] | 1s \rangle \end{aligned} \quad (4.40)$$

Die Ausführung dieser Integrale ist analytisch möglich. Die Integration über alle Streuwinkel  $\theta'$  läßt sich bis auf eine Integration über elliptische Integrale analytisch lösen. Für  $\tilde{P}_K^{(v.H.)}(\vec{\delta})$  erhält von Hugo folgenden Ausdruck<sup>2</sup>:

---

<sup>2</sup>Hier sind nur die führenden Terme aufgeführt, und auf den Term  $T^{(L)}$ , der bei der Berücksichtigung des Übergangs in die L-Schale auftritt, wird verzichtet, da der Einfluß dieses Terms auf das Ergebnis gering ist.

$$\begin{aligned}
\tilde{P}_K^{(v.H.)}(\vec{\delta}) = & \frac{4\pi}{(k\theta_E)^2} \left\{ -\frac{U(U^2 + 2T^2)}{(U^2 + T^2)^2 \sqrt{U^2 + 1}} \ln(U + \sqrt{U^2 + 1}) \right. \\
& - \frac{1}{U\sqrt{U^2 + 4T^2 + 1}} \ln\left(\frac{U}{\sqrt{4T^2 + 1}} + \sqrt{1 + \frac{U^2}{4T^2 + 1}}\right) \\
& + \frac{U^4 + 3U^2T^2 + U^2 + 2T^4}{\sqrt{U^4 + 2U^2T^2 + U^2 + T^4}^3} \ln\left(\frac{2U^2 + 2T^2 + 1 + 2\sqrt{U^4 + 2U^2T^2 + U^2 + T^4}}{\sqrt{4T^2 + 1}}\right) \\
& + \frac{T^2}{4T^2 + 1} \left[ \frac{2}{4U^2 + 4T^2 + 1} - \frac{2}{U^2 + 4T^2 + 1} \right. \\
& \quad - \frac{T^2}{(4T^2 + 1)(U^2 + 4T^2 + 1)} - \frac{3T^2}{(4U^2 + 4T^2 + 1)^2} \\
& \quad \left. + \frac{6U^4 - 4U^2T^2 - 2T^2 - 10T^4}{(4U^2 + 4T^2 + 1)(U^4 + 2U^2T^2 + U^2 + T^4)} \right] \\
& \left. + T^{(L)} \right\}, \tag{4.41}
\end{aligned}$$

mit den normierten Größen

$$T = \left( \frac{Z' m_0 e^2}{4\pi \epsilon_0 \hbar^2 k \theta_E} \right)^2 \quad \text{und} \quad U = \frac{|\vec{\delta}|}{2k\theta_E}. \tag{4.42}$$

Hierbei bezeichnen:

- $Z'$  : reduzierte Kernladungszahl  $Z - \frac{5}{16}$
- $m_0$  : Ruhemasse des Elektrons
- $e$  : Elementarladung des Elektrons
- $\epsilon_0$  : Dielektrizitätskonstante
- $k$  : Betrag des Wellenvektors des einfallenden Elektrons
- $\theta_E$  : charakteristischer inelastischer Streuwinkel

Der Argumentation aus Abschnitt 4.2.2 folgend, wird auch dieser Term für die Ionisationswahrscheinlichkeit mit der thermischen Vibration im Fourierraum multipliziert. Damit folgt:

$$\tilde{P}_K(\vec{\delta}) = \exp\left[-\frac{u^2 \delta^2}{2}\right] \tilde{P}_K^{(v.H.)}(\vec{\delta}). \tag{4.43}$$

Hiermit haben wir nun die wichtigsten Modelle für die Berechnung der Ionisationswahrscheinlichkeit beschrieben, deren Auswirkungen auf das berechnete Röntgensignal und die Intensitätsverhältnisse in Kapitel 5.3 behandelt werden.

# 5 Durchführung der Simulation für Orthopyroxen

In diesem Kapitel werden die theoretischen Ergebnisse auf das Beispiel Orthopyroxen  $(Mg, Fe^{2+})_2Si_2O_6$  angewendet und der Einfluß der verschiedenen Modelle auf die berechnete relative Röntgenintensität untersucht. Soweit nichts Gegenteiliges angegeben ist, wurden die Modellrechnungen für eine Kristalldicke von 1000 Å und eine Beschleunigungsspannung von 200 kV durchgeführt. Für die Blochwellenberechnung wurde eine systematische Reihe zum 020-Reflex mit 21 Strahlen (Reflexen) verwendet. Die Einstrahlrichtung ist parallel oder unter kleinen Winkeln zur  $\langle 001 \rangle$ -Zonenachse.

## 5.1 Die Probe

Pyroxene sind eine wichtige Gruppe gesteinsbildender Mineralien in magmatischen und metamorphen Gesteinen. In der Geologie sind sie als Geobarometer bzw. Geothermometer von Interesse. Sie werden unterteilt in monokline und rhombische Vertreter, deren allgemeine chemische Klassifikation  $XYZ_2O_6$  lautet. Sie gehören zu der großen Gruppe der Silikate. Einige mögliche Elemente auf den verschiedenen Positionen sind:

X (M2-Position): Na, Ca,  $Mn^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ , Mg, Li

Y (M1-Position):  $Mn^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ , Mg,  $Fe^{3+}$ , Al, Cr, Ti

Z : Si, (Al)

Die X-Position wird im folgenden als M2-Position bezeichnet und die Y-Position als M1-Position. Die wichtigsten chemischen Unterschiede basieren auf der Besetzung der M2-Positionen [8]. Für eine umfassende Beschreibung der Struktur und der chemischen Variation der Pyroxene sei an dieser Stelle

auf [8] verwiesen. Eine gute Einführung in die Kristallographie findet sich in [5].

Im folgenden werden nur noch Mg–Fe-Pyroxene betrachtet, insbesondere das Orthopyroxen. Je nach Mg– und Fe–Anteil sind mehrere Bezeichnungen geläufig:

- Enstatit  $\text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_6$  (Pbca)
- Ferrosilit  $(\text{Fe}^{2+})_2\text{Si}_2\text{O}_6$  (Pbca)
- Orthopyroxen  $(\text{Mg}, \text{Fe}^{2+})_2\text{Si}_2\text{O}_6$  (Pbca)

Die für die Rechnung verwendeten Strukturdaten des Orthopyroxens  $(\text{Mg}, \text{Fe}^{2+})_2\text{Si}_2\text{O}_6$  sind aus [37] entnommen. Etwas unterschiedliche Daten finden sich auch bei [20] und [59]. Die Raumgruppe ist Pbca ( $D_{2h}^{15}$ , auch  $V_h^{15}$ ). Die Einheitszelle (EZ) ist orthorhombisch primitiv. Die EZ wird charakterisiert durch die drei Basisvektoren  $\vec{a}_1$ ,  $\vec{a}_2$  und  $\vec{a}_3$ , deren Richtungen mit den Koordinatenachsen zusammenfallen. Das Symmetriezentrum befindet sich in der Mitte der EZ. Die Längen der Basisvektoren sind  $a_1 = 18,22\text{\AA}$ ,  $a_2 = 8,81\text{\AA}$  und  $a_3 = 5,17\text{\AA}$ . Die relativen Positionen x,y,z der Atome zeigt Tabelle 5.1.

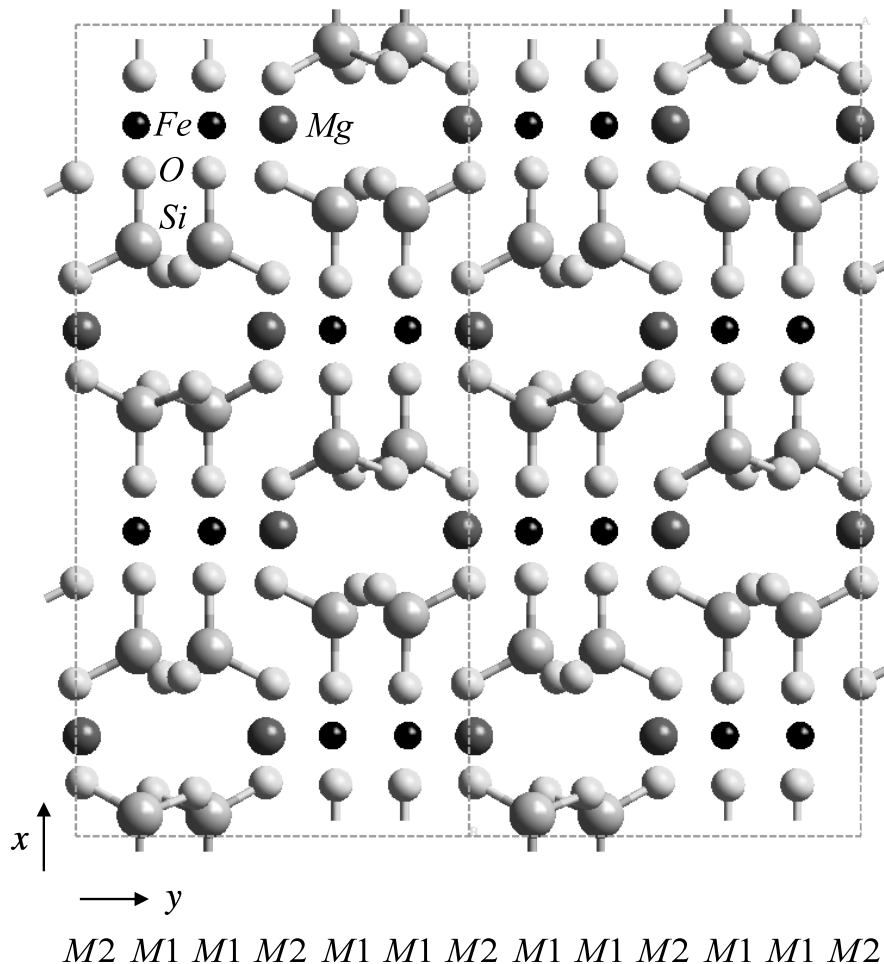
	x/ $a_1$	y/ $a_2$	z/ $a_3$
M1	0,376	0,654	0,866
M2	0,377	0,485	0,361
Si(A)	0,272	0,341	0,049
Si(B)	0,474	0,337	0,799
O(1A)	0,183	0,339	0,035
O(2A)	0,312	0,502	0,043
O(3A)	0,304	0,225	0,830
O(1B)	0,563	0,338	0,801
O(2B)	0,434	0,484	0,688
O(3B)	0,447	0,196	0,600

**Tabelle 5.1:** relative Atomkoordinaten in Orthopyroxen [37]

$$\begin{aligned}
 x, y, z; \quad \frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - y, \bar{z}; \quad \bar{x}, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} - z; \quad \frac{1}{2} - x, \bar{y}, \frac{1}{2} + z; \\
 \bar{x}, \bar{y}, \bar{z}; \quad \frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + y, z; \quad x, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} + z; \quad \frac{1}{2} + x, y, \frac{1}{2} - z
 \end{aligned}$$

**Tabelle 5.2:** äquivalente Atompositionen für die Pbca–Raumgruppe nach [31]





**Abbildung 5.1:** Projektion der Atompositionen zweier EZ des Orthopyroxens  $MgFeSi_2O_6$  auf die Oberfläche des Kristalls für eine Einstrahlung in  $\langle 001 \rangle$ -Richtung

Alle Atome des Orthopyroxens befinden sich auf generellen Positionen, d. h., zu jeder Atomposition  $x,y,z$  ergeben sich aus Symmetrieüberlegungen sieben weitere äquivalente Atompositionen, die in Tabelle 5.2 aufgeführt sind. Die EZ besteht also aus 80 Atomen.

Für die Wahl des Orthopyroxens als Beispielsubstanz gibt es zwei physikalische Gründe:

1. Mg und Fe sind auf zwei nichtäquivalente Kristallpositionen (M1 und M2) verteilt. Die prozentuale Verteilung, die für die Mineralogen und Geologen interessant ist, kann also mit der ALCHEMI-Methode bestimmt werden.

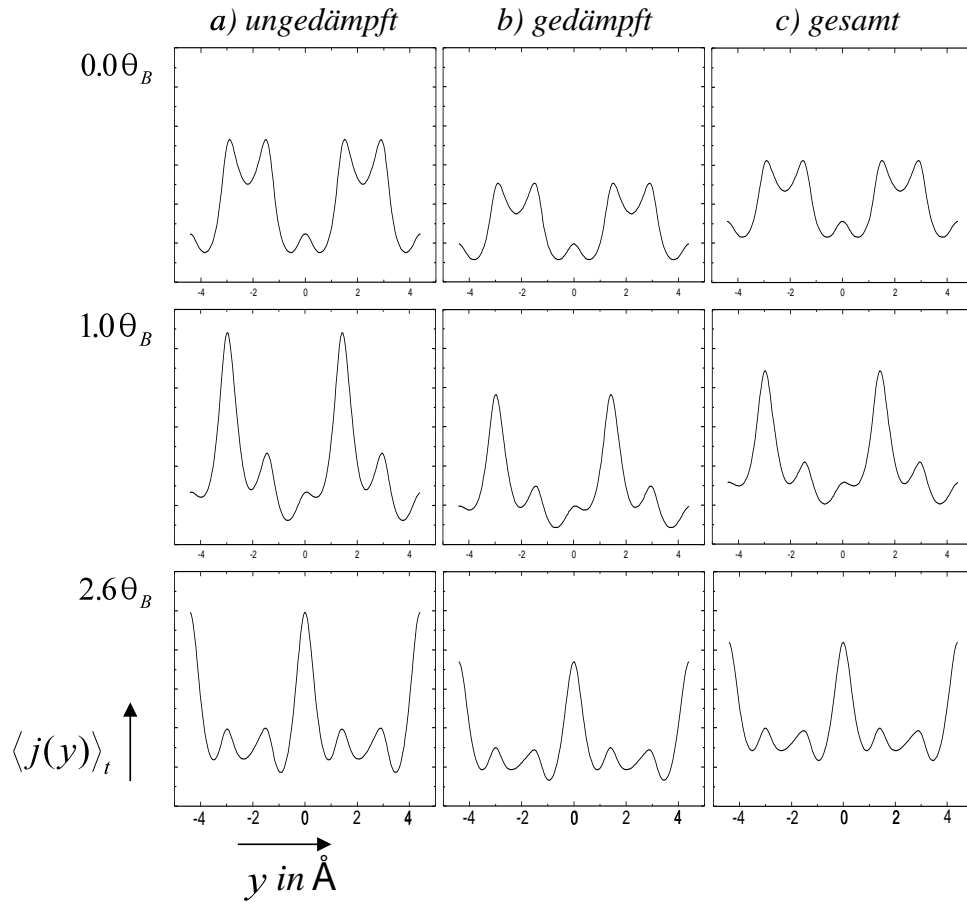
2. Mit Mg und Fe befindet sich ein leichtes und ein mittelschweres Element in dem Kristall. Damit ist eine Untersuchung der Ordnungszahlabhängigkeit der Delokalisation möglich.

Die Suche nach einer geeigneten Channeling-Orientierung ergab für Pyroxen einen „Schichtaufbau“ der M1- und M2-Positionen bezüglich der (010)-Ebenen, wie *Abbildung* 5.1 verdeutlicht. In dieser Projektion zeigt sich folgender Schichtaufbau: M1, M2, M1, M1, M2, M1, also eine planare Geometrie. Die Si-Atome befinden sich fast exakt auf den mit M1-Atomen besetzten Ebenen.

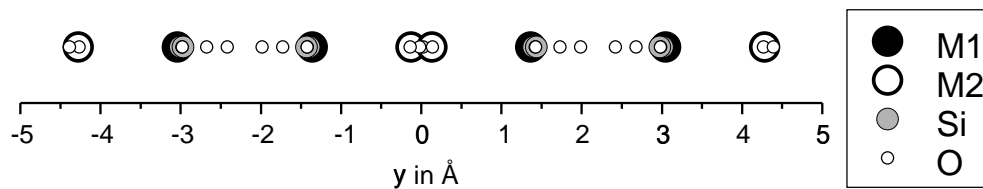
## 5.2 Absorptionseffekte

In diesem Abschnitt wird der Einfluß der unelastischen Streuung (Absorption und Offset) auf die über die Tiefe gemittelte Stromdichte und somit auf die relative Röntgenintensität untersucht. Damit Delokalisationseffekte keinen Einfluß auf die Berechnungen haben, wird in diesem Abschnitt noch einmal von  $\delta$ -Anregung ausgegangen. Für Orthopyroxen wird  $\text{MgFeSi}_2\text{O}_6$  angenommen, d. h., Fe befinde sich ausschließlich auf den M1-Positionen und Mg auf den M2-Positionen.

*Abbildung* 5.2 zeigt die über die Tiefe gemittelte Stromdichte im Ortsraum für die drei, in Kap. 4.1 berechneten Stromdichten (4.8), (4.13) und (4.19) für drei verschiedene Einstrahlbedingungen. Die Berechnungen erstrecken sich über die Länge einer EZ in  $\vec{a}_2$ -Richtung. Alle Stromdichten sind gleich skaliert und beginnen im Koordinatenursprung bei  $0 \text{ Am}^{-2}$ . Die über die Tiefe gemittelte Stromdichte ist gitterperiodisch. Die Periodenlänge entspricht der halben Ausdehnung der Einheitszelle in  $\langle 010 \rangle$ -Richtung, da die Einheitszelle in der Projektion auf diese Achse eine höhere Periode besitzt, wie man in *Abbildung* 5.3 gut erkennen kann. Die Variation der Einstrahlrichtung hat eine Verschiebung der Stromdichtemaxima zu anderen Ortskoordinaten und eine Veränderung des Kurvenverlaufs zur Folge. Die Periodizität bleibt aber erhalten.



**Abbildung 5.2:** Über eine Tiefe von 1000 Å gemittelte Stomdichte im Ortsraum für a) ohne Absorption („ungedämpft“), b) mit Absorption („gedämpft“) und c) mit Offset („gesamt“) für drei verschiedene Einstrahlbedingungen  $\theta_1 = 0.0\theta_B = 0.0\theta_{020}$ ,  $\theta_2 = \theta_B$  und  $\theta_3 = 2.6\theta_B$



**Abbildung 5.3:** Projektion der Einheitszelle des Orthopyroxens auf die  $y$ -Achse

Der Vergleich mit der Projektion der EZ auf die  $\langle 010 \rangle$ -Richtung (Abb. 5.3) ermöglicht eine Abschätzung der Wechselwirkungswahrscheinlichkeit für die verschiedenen Einstrahlrichtungen. So ist für  $\theta = 2.6\theta_{020}$  die Erzeugung eines

Mg-Röntgenquants wahrscheinlicher als für  $\theta = 0.0\theta_B$ , da auf den Mg-Positionen (M2-Positionen) im ersten Fall die Stromdichte größer ist.

Die Einflüsse der Absorption führen zu einer Abschwächung der gemittelten Stromdichte. Die Struktur der Kurven bleibt aber erhalten. Der Offset, die von den unelastisch gestreuten Elektronen verursachte Verschiebung der gedämpften Kurve zu einer höheren mittleren Stromdichte, sorgt für die Erhaltung der Gesamtstromdichte, so daß für die Integration über eine EZ gilt:

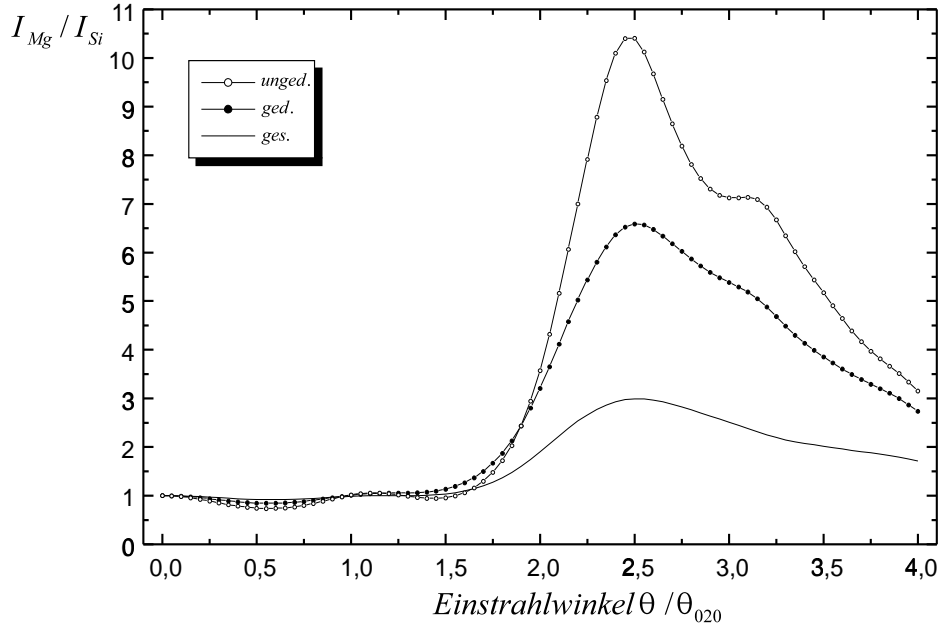
$$\int_{y=-4.405\text{\AA}}^{+4.405\text{\AA}} \langle j(y) \rangle_t^{unged.} dy = \int_{y=-4.405\text{\AA}}^{+4.405\text{\AA}} \langle j(y) \rangle_t^{ges.} dy. \quad (5.1)$$

*Abbildung 5.4* zeigt exemplarisch die Auswirkungen unseres Absorptionsmodells auf das für  $\theta = 0.0\theta_B$  auf eins normierte Intensitätsverhältnis des Mg-Signals zum Si-Signal. Dieses Diagramm zeigt sehr deutlich, welchen starken Effekt die Berücksichtigung der Absorption und des additiven Offsets in der Berechnung der über die Tiefe gemittelten Stromdichte auf das Intensitätsverhältnis hat. Für einen Kippwinkel  $\theta = 2.5\theta_B$  reduziert sich das Intensitätsverhältnis von  $(I_{Mg}/I_{Si})^{unged.} = 10,4$  auf nur noch  $(I_{Mg}/I_{Si})^{ges.} = 3,0$ .

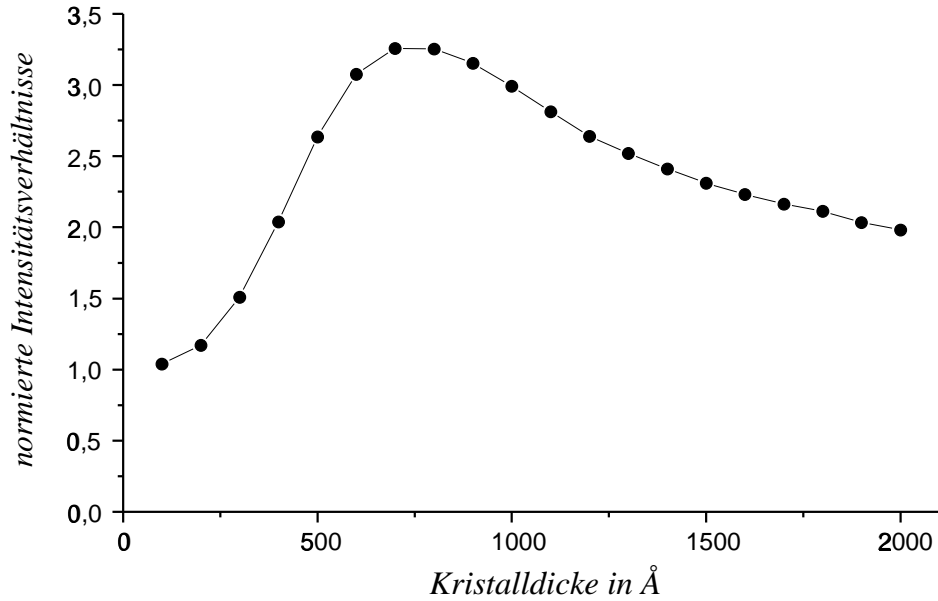
Die *Abbildung 5.5* zeigt die normierten Intensitätsverhältnisse

$$\left( \frac{I_{Mg}}{I_{Si}} \right)^{\theta=2.5\theta_B} / \left( \frac{I_{Mg}}{I_{Si}} \right)^{\theta=0.0\theta_B} \quad (5.2)$$

in Abhängigkeit von der Kristalldicke. Absorption und Offset sind berücksichtigt. Hier zeigt sich deutlich die Abhängigkeit der normierten Intensitätsverhältnisse und damit des maximalen „Kontrastes“ von der Kristalldicke. Dadurch wird ersichtlich, welche kritische Größe die Kristalldicke für die Simulation von ALCHEMI-Experimenten ist. Eine genaue Kenntnis der realen Dicke ist also für eine erfolgreiche Simulation unerlässlich. Das normierte Mg-Si-Verhältnis wird maximal, wenn die Kristalldicke ca. 800 Å beträgt.



**Abbildung 5.4:** Kippwinkelserie des normierten Intensitätsverhältnisses  $I_{Mg}/I_{Si}$  für die ungedämpfte Stromdichte, die gedämpfte und die gesamte Stromdichte;  $\delta$ -Anregung



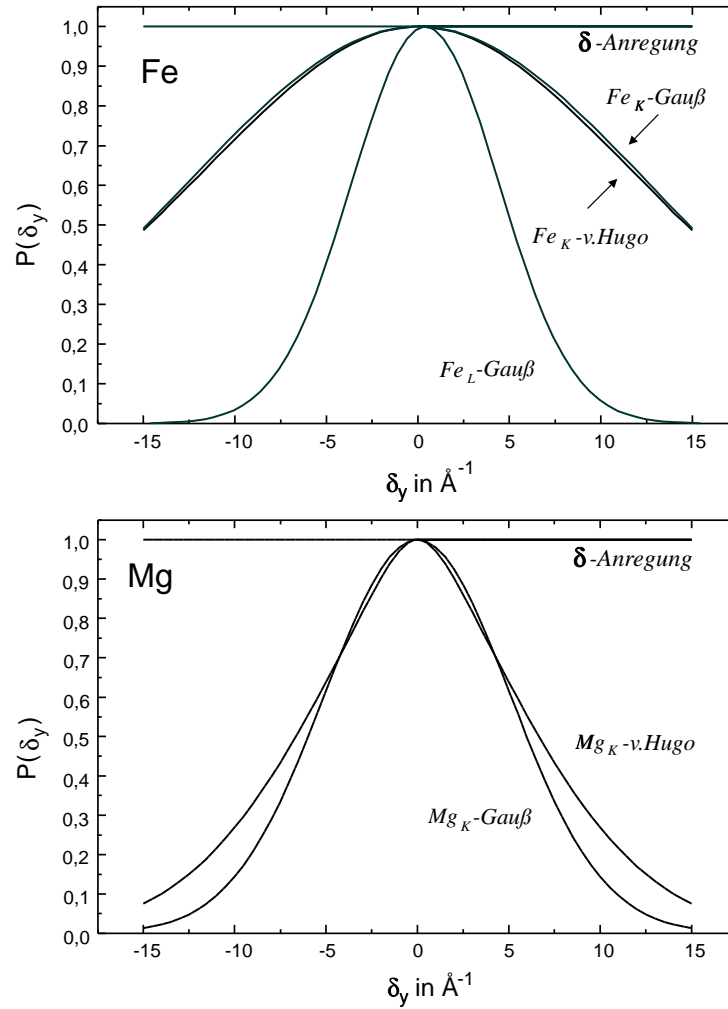
**Abbildung 5.5:** Normierte Intensitätsverhältnisse  $\left(\frac{I_{Mg}}{I_{Si}}\right)^{\theta=2.5\theta_B} / \left(\frac{I_{Mg}}{I_{Si}}\right)^{\theta=0.0\theta_B}$  in Abhängigkeit von der Kristalldicke für  $\langle j(\vec{\rho}) \rangle_t^{ges.}$ ;  $\delta$ -Anregung

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß der Einfluß der Absorption und des Offsets der unelastisch gestreuten Elektronen auf die berechnete relative Röntgenintensität und die interessierenden Intensitätsverhältnisse stärker ist als erwartet.

### 5.3 Delokalisationseffekte

In diesem Abschnitt wird der Einfluß der verschiedenen Modelle zur Beschreibung der Anregungswahrscheinlichkeit aus Kapitel 4.2 auf die Berechnung der Röntgenintensität und der Intensitätsverhältnisse im ALCHEMI-Experiment untersucht.

Für Mg und Fe erhalten wir für die normierten Anregungswahrscheinlichkeiten der drei Modelle im Fourierraum, manifestiert in den Gleichungen (4.21), (4.34) und (4.43), die Kurvenverläufe in *Abbildung 5.6*. Je flacher die Kurve im Fourierraum ist, desto lokalisierter ist die Anregung. Unabhängig vom Modell wird deutlich, daß die Anregung für  $\text{Fe}_K$  wie erwartet stärker lokalisiert ist als die für Mg, da Fe die größere Ordnungszahl besitzt.



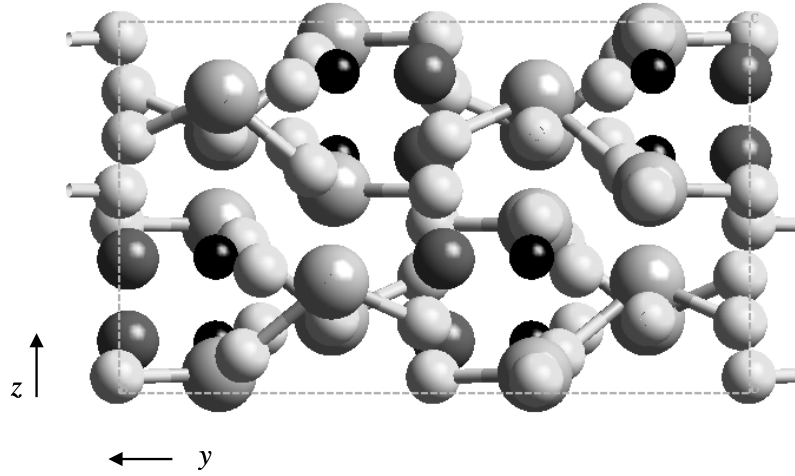
**Abbildung 5.6:** Normierte Anregungswahrscheinlichkeiten im Fourierraum für Mg und Fe für die drei verschiedenen Modelle.

Für kleine reziproke Vektoren liegt der Kurvenverlauf für die Anregung mittels Übergangsmatrixelementen nach von Hugo leicht unter der Gauß-anregung und unter der  $\delta$ -Anregung, die eine obere Schranke bildet. In der Asymptotik, also für große reziproke Vektoren, unterscheiden sich die Modelle. Die Gaußkurve konvergiert schnell gegen null, während die Konvergenz für die Anregung mittels Übergangsmatrixelementen langsamer ist. Dieses Verhalten sollte aber nur dann Einfluß auf die berechnete Röntgenintensität haben, wenn höher indizierte Reflexe noch stark angeregt sind, und/oder wenn die Einheitszelle sehr klein ist, da die Länge des reziproken Vektors dann einem niedriger indizierten Reflex entspricht. Zum Beispiel entspricht in Pyroxen die Länge eines reziproken Vektors von  $15 \text{ \AA}^{-1}$  ungefähr der Länge des reziproken Gittervektors zum  $43\ 0\ 0$ -,  $0\ 21\ 0$ - oder  $0\ 0\ 12$ -Reflex.

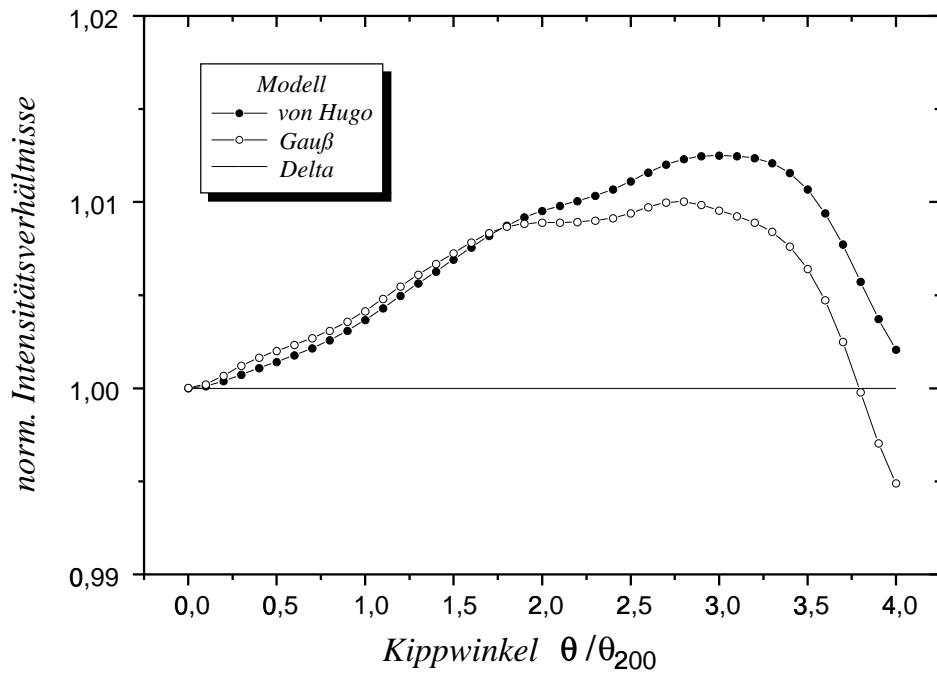
Um die Einflüsse der Anregungswahrscheinlichkeit von denen der Absorption zu trennen, wird in diesem Abschnitt die Berechnung der Stromdichte für solche Einstrahlwinkel durchgeführt, bei denen die M1- und M2-Positionen in der Projektion ununterscheidbar sind, d. h., Intensitätsunterschiede in den Signalen sind ausschließlich auf den unterschiedlichen Grad der Delokalisation der Röntgenanregung zurückzuführen.

Für  $\text{MgFeSi}_2\text{O}_6$ -Pyroxen führen wir die Berechnungen zunächst mit einer systematischen Reihe zum 200-Reflex in  $\langle 001 \rangle$ -Einstrahlrichtung durch. Die *Abbildung 5.1* zeigt die Projektion der Einheitszelle in dieser Richtung. Anschließend führen wir die Berechnungen noch mit einer systematischen Reihe zum 002-Reflex in  $\langle 100 \rangle$ -Einstrahlrichtung durch. *Abbildung 5.7* zeigt die Projektion der Einheitszelle unter diesen Bedingungen. Alle übrigen Bedingungen sind identisch mit denen zu Beginn dieses Kapitels genannten.

Im realen Kristall sind die Projektionen der M1- und M2-Positionen auf die x- bzw z-Achse nicht exakt identisch, wie Tabelle 5.1 zeigt. Um für unsere Delokalisationsbetrachtungen exakte Übereinstimmung zu erreichen, haben wir die M2-Positionen in x- bzw z-Richtung um max. 1% auf die Werte der M1-Positionen verschoben.



**Abbildung 5.7:** Projektion der Atompositionen des Orthopyroxens  $MgFeSi_2O_6$  auf die Oberfläche des Kristalls für eine Einstrahlung in  $\langle 100 \rangle$ -Richtung



**Abbildung 5.8:** Normierte Intensitätsverhältnisse  $(I_{Mg}/I_{Fe})^\theta / (I_{Mg}/I_{Fe})^{\theta=0.0\theta_{200}}$  für Pyroxen in Abhängigkeit von der Einstrahlrichtung für die verschiedenen Modelle. Die M2-x-Position ist auf die M1-x-Position verschoben. Stromdichteberechnungen mit (4.19); systematische Reihe zu 200.



Für die normierten Intensitätsverhältnisse  $(I_{Mg}/I_{Fe})^\theta / (I_{Mg}/I_{Fe})^{\theta=0.0\theta_{200}}$  in Abhängigkeit von der Einstrahlrichtung erhalten wir das Ergebnis in *Abbildung* 5.8. Wie aufgrund der großen Länge des Basisvektors  $a_1 = 18.21\text{\AA}$  zu erwarten war, ist in dieser Richtung der Einfluß der Delokalisation auf das berechnete Intensitätsverhältnis sehr gering (ca. 1.0%). Das Ergebnis ist fast unabhängig von der Wahl des Anregungsmodells, selbst die  $\delta$ -Anregung liefert akzeptable Werte.

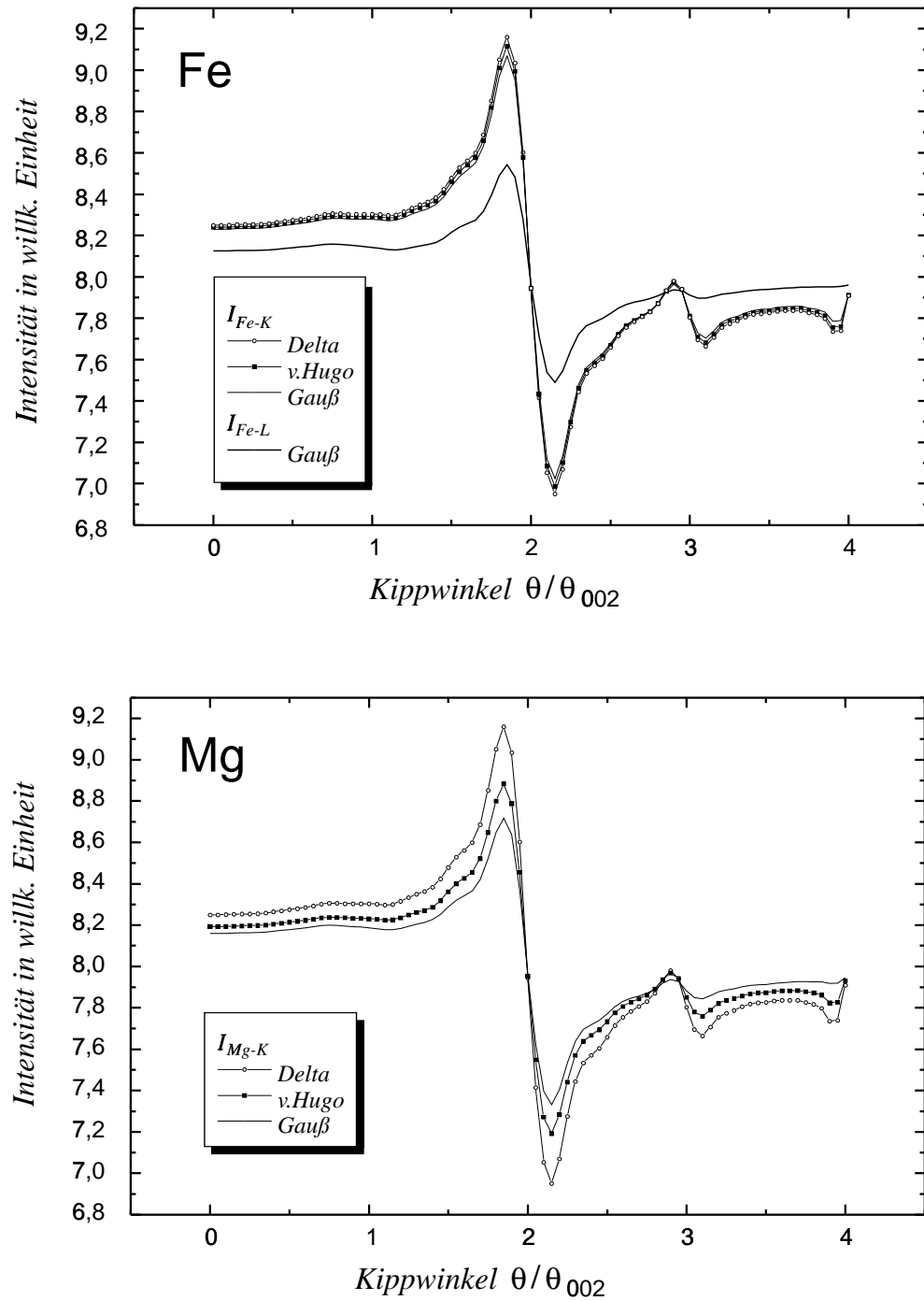
Etwas anders sieht das Ergebnis aus, wenn wir nun mit einer systematischen Reihe zu 002 rechnen, also mit Reflexen in Richtung des  $\vec{a}_3$ -Basisvektors des realen Gitters ( $a_3 = 5.17\text{\AA}$ ) (*Abbildung* 5.10).

Für die Intensität des relativen Röntgensignals in Abhängigkeit vom Kippwinkel erhalten wir das in *Abbildung* 5.9 dargestellte Ergebnis.

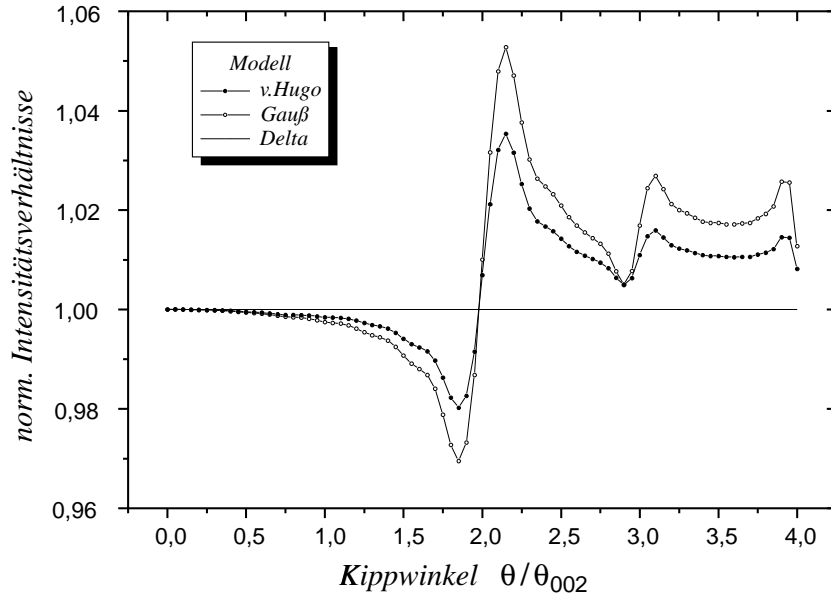
Zu erkennen ist, daß die Unterschiede zwischen den Modellen für Mg größer sind als für Fe. Dies steht in guter Übereinstimmung mit der Ordnungszahlabhängigkeit der Delokalisation. Die Fe-Ionisation ist lokalisierter als die Mg-Ionisation.

Für die normierten Intensitätsverhältnisse  $(I_{Mg}/I_{Fe})^\theta / (I_{Mg}/I_{Fe})^{\theta=0.0\theta_{002}}$  in *Abbildung* 5.10 ergibt sich aus den Kurven von *Abbildung* 5.9 ein maximaler Unterschied zur Geraden der  $\delta$ -Funktion von immerhin schon 5.4% je nach Wahl des Modells. Auffällig ist, daß die gaußförmige Ionisationswahrscheinlichkeit zu größeren Abweichungen führt, als das Modell nach von Hugo. Für das Ionisationsmodell nach von Hugo erhalten wir immerhin Abweichungen von 3.5% gegenüber der  $\delta$ -Anregung.

Eine weitere Möglichkeit die Auswirkungen der Delokalisation zu beobachten, liefert das Intensitätsverhältnis der K-Schalen zu L-Schalen. Für die L-Schalen-Ionisation stand uns nur ein Modell mit Gaußverteilung zur Verfügung. Mit den Kurven aus *Abbildung* 5.9 folgt für das normierte K- zu L-Verhältnis von Eisen das in *Abbildung* 5.11 abgebildete Ergebnis.

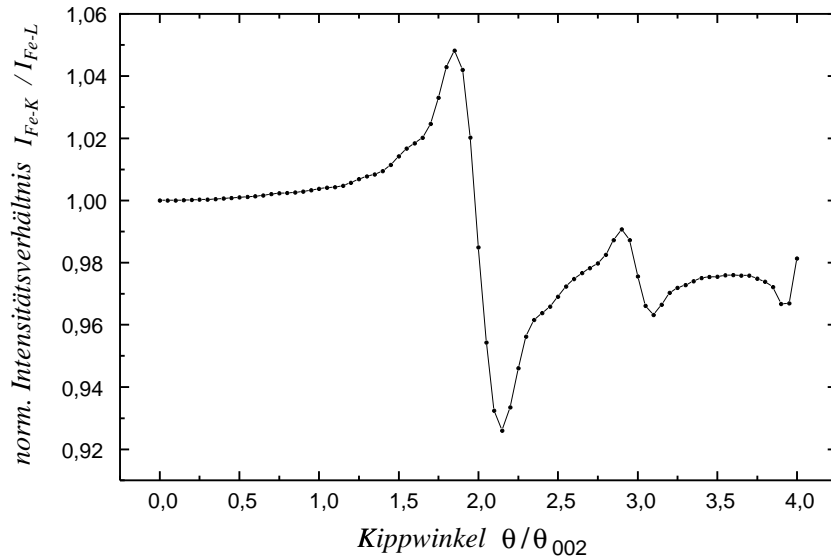


**Abbildung 5.9:** Intensität des berechneten Fe- und Mg-Signals für Pyroxen in Abhängigkeit von der Einstrahlrichtung für die verschiedenen Modelle. Die M2-x-Position ist auf die M1-x-Position verschoben; systematische Reihe zu 002.



**Abbildung 5.10:** Normierte Intensitätsverhältnisse

$(I_{Mg}/I_{Fe})^\theta / (I_{Mg}/I_{Fe})^{\theta=0.0\theta_{002}}$  für Pyroxen in Abhängigkeit von der Einstrahlrichtung für die verschiedenen Modelle. Die M2-z-Position ist auf die M1-z-Position verschoben. Stromdichteberechnungen mit (4.19); systematische Reihe zu 002.



**Abbildung 5.11:** Normiertes Intensitätsverhältnis

$(I_{Fe-K}/I_{Fe-L})^\theta / (I_{Fe-K}/I_{Fe-L})^{\theta=0.0\theta_{002}}$  für Pyroxen in Abhängigkeit von der Einstrahlrichtung. Die M2-z-Position ist auf die M1-z-Position verschoben. Stromdichteberechnungen mit (4.19); systematische Reihe zu 002.

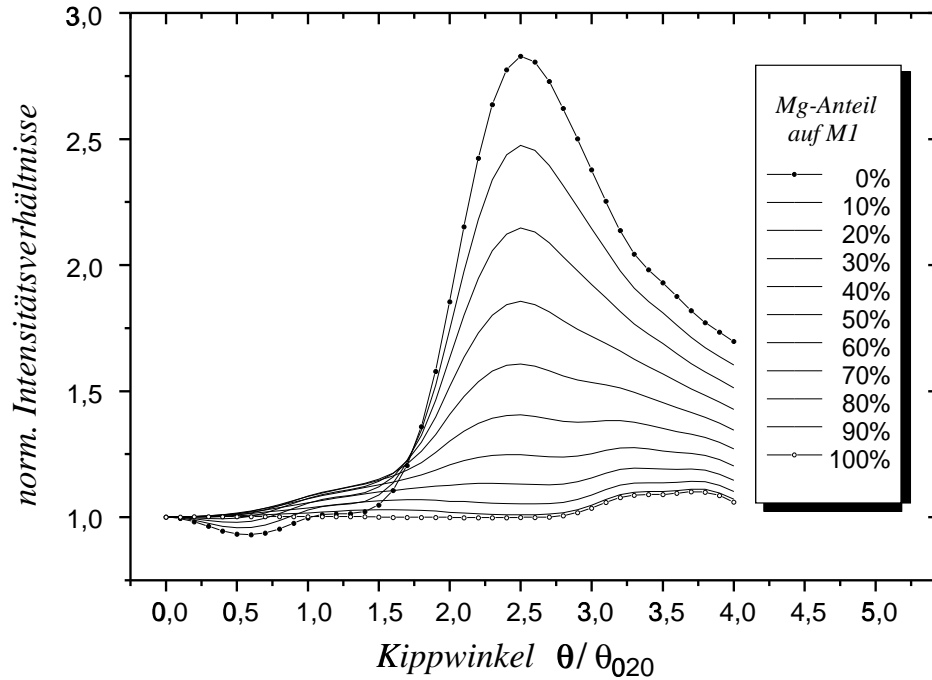
Zusammenfassend läßt sich sagen, daß die Röntgenanregung für schwerere Elemente lokalisierter stattfindet als für leichte Elemente. Die Auswirkungen der Delokalisation auf das bei ALCHEMI-Experimenten interessierende Intensitätsverhältnis nehmen mit zunehmender Größe der EZ stark ab, so daß sie nur für kleine EZ meßbar sein sollten. Die bereits publizierten Experimente, die mit dem Standardverfahren zu unphysikalischen Verteilungen geführt haben, sind vorwiegend an einfachen Kristallen mit kleiner EZ durchgeführt worden; siehe z.B. Bentley mit  $\text{Ni}_3\text{Al}$  [3] oder Miller et al. ebenfalls an einer  $\text{A}_3\text{B}$ -Legierung [35].

## 5.4 Berechnung der Fe–Mg–Verteilung

In diesem Abschnitt kommen wir wieder zurück zur ursprünglichen ALCHEMI-Idee. Hier soll die Verteilung von Fe und Mg auf die M1- bzw. M2-Position berechnet werden. Als Beispielsubstanz dient wieder  $(\text{Mg,Fe})_2\text{Si}_2\text{O}_6$ , d. h., Fe und Mg liegen in einem Mengenverhältnis von 1:1 vor und verteilen sich auf die M1- und M2-Positionen. Diese Verteilung soll nun bestimmt werden. In einem Experiment könnte dieses Mengenverhältnis z.B. naßchemisch bestimmt werden.

Eine geeignete Kristallorientierung ist die  $\langle 001 \rangle$ -Richtung. Dann bilden die M1- und M2-Positionen bezüglich der  $(010)$ -Ebenen einen Schichtaufbau, den *Abbildung* 5.1 verdeutlicht. Mit dem Standardverfahren aus Kapitel 2 würde man das Si-Signal als Referenzsignal verwenden, da die Si-Positionen in der Projektion auf die y-Achse fast den M1-Positionen entsprechen. Da die Si-Positionen gegenüber den M1-Positionen jedoch leicht verschoben sind führt eine Untersuchung mit der Standardmethode nach [50] zu einem Fehler von ca. 10% im Ergebnis. Zu beachten ist, daß sich die Gesamttröntgenintensität eines Elements, z. B. Fe, nicht in die Anteile aus den einzelnen Positionen – M1 und M2 – zerlegen läßt, sondern immer das Summensignal detektiert wird.

Für das gegebene Mengenverhältnis ( $\text{Mg:Fe} = 1:1$ ) haben wir die normierten Intensitätsverhältnisse  $(I_{\text{Mg}}/I_{\text{Si}})^\theta / (I_{\text{Mg}}/I_{\text{Si}})^{\theta=0.0} \theta_{020}$  in Abhängigkeit vom Kippwinkel und von der Fe–Mg–Verteilung auf die M1- und M2-Position berechnet.



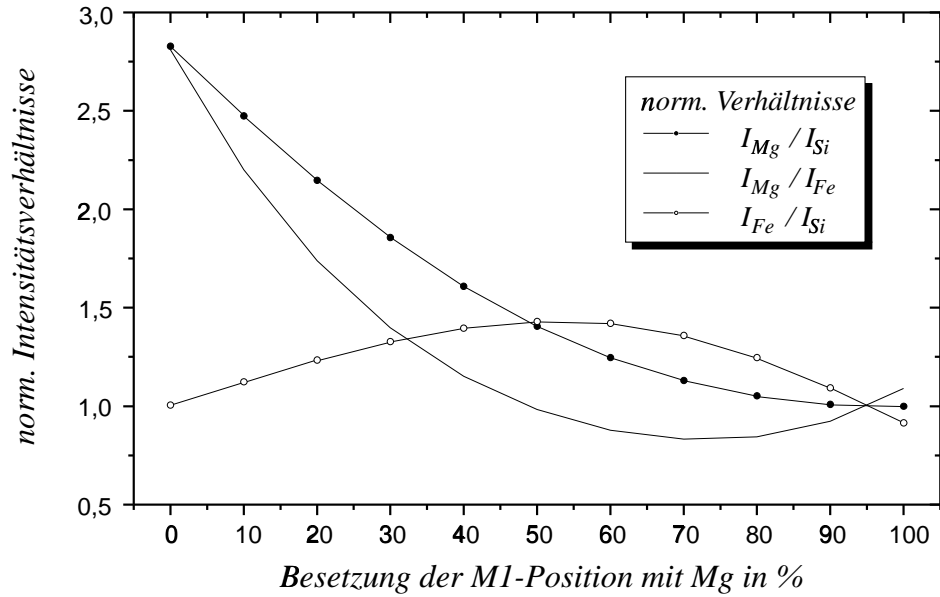
**Abbildung 5.12:** Normierte Intensitätsverhältnisse

$(I_{Mg}/I_{Si})^{\theta} / (I_{Mg}/I_{Si})^{\theta=0.0\theta_{020}}$  für Pyroxen in Abhängigkeit von der Einstrahlrichtung für verschiedene Mg-Anteile auf den M1-Positionen

Die Größe, mit der wir die Verteilung charakterisieren, ist der Mg-Anteil auf der M1-Position. Ein Mg-Anteil auf der M1-Position von 0% entspricht dem in *Abbildung 5.1* dargestellten Kristall.

Das Ergebnis für das normierte Intensitätsverhältnis des Mg-Signals zum Si-Signal zeigt die *Abbildung 5.12*. Die Berechnungen sind mit der über die Tiefe gemittelten Gesamtstromdichte aus (4.19) und der Ionisationswahrscheinlichkeit nach von Hugo (4.43) durchgeführt worden.

Diese Kurvenschar zeigt über einen weiten Kippwinkelbereich einen monotonen Abfall des Intensitätsverhältnisses für eine Zunahme des Mg-Anteils auf der M1-Position. Ein Verhalten also, das die Bestimmung der Verteilung ermöglicht. Für die weiteren Intensitätsverhältnisse Fe/Si und Mg/Fe – für die Gaußanregung stehen zusätzlich noch Fe-L/Si und Mg/Fe-L zur Verfügung – erstreckt sich diese Monotonie nicht über den gesamten Kurvenverlauf. Für einen festen Kippwinkel zeigen aber auch diese Kurven in Abhängigkeit von der Verteilung einen charakteristischen Verlauf.



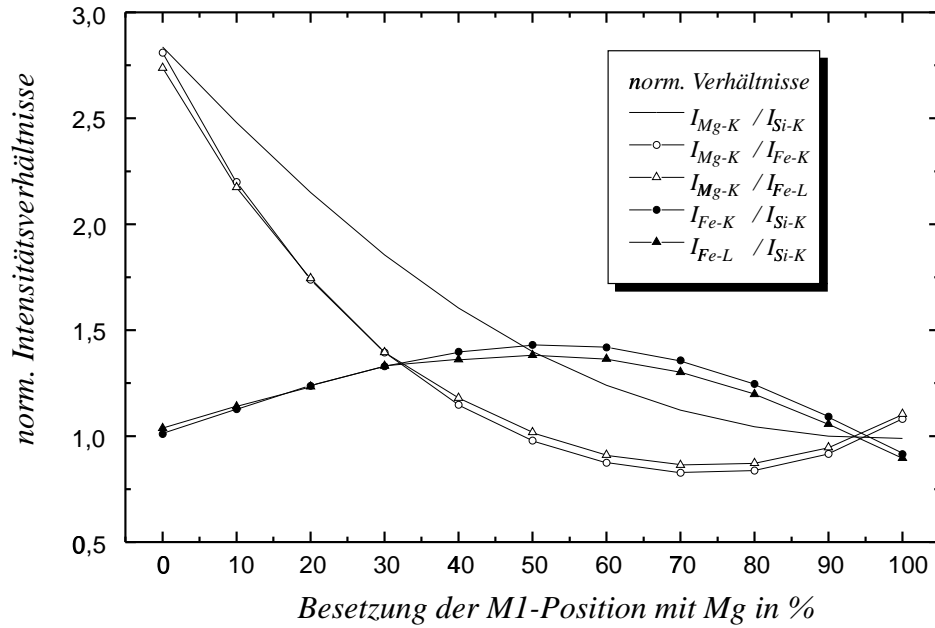
**Abbildung 5.13:** Normierte Intensitätsverhältnisse

$(I_A/I_B)^{\theta=2.5\theta_{020}} / (I_A/I_B)^{\theta=0.0\theta_{020}}$  für Pyroxen in Abhängigkeit von der Besetzung der M1-Positionen mit Mg für die verschiedenen Verhältnisse. Ionisationswahrscheinlichkeit nach von Hugo [22]

Als Beispiel haben wir in *Abbildung 5.13* das normierte Intensitätsverhältnis  $(I_A/I_B)^{\theta=2.5\theta_{020}} / (I_A/I_B)^{\theta=0.0}$  für die verschiedenen Elemente  $A = \text{Mg, Mg, Fe}$  und  $B = \text{Si, Fe, Si}$  aufgetragen.

*Abbildung 5.14* zeigt diese Verhältnisse noch einmal für eine gaußförmige Anregung, da bei diesem etwas einfacheren Modell auch Werte für die Fe–L–Schalen–Röntgenintensität vorliegen. Hier wird noch einmal der geringe Einfluß der Delokalisation für diesen Kristall deutlich, da sich die Kurven für die Fe–L Intensitäten kaum von denen für die Fe–K Intensitäten unterscheiden.

Im Idealfall ließe sich mit diesen drei bzw. fünf Verhältnissen direkt die Verteilung von Fe und Mg in einem Pyroxen–Kristall bestimmen, indem man die experimentell bestimmten, normierten Verhältnisse in die theoretischen Kurven einträgt. Alle Punkte sollten dann auf einer Geraden parallel zur Intensitätsachse liegen, und der Schnittpunkt dieser Geraden mit der x–Achse gibt die Verteilung an. In der Praxis wird man sich aber nicht auf eine Messung allein verlassen, sondern das oben beschriebene Verfahren mit mehreren Kippwinkeln wiederholen.



**Abbildung 5.14:** Normierte Intensitätsverhältnisse

$(I_A/I_B)^{\theta=2.5\theta_{020}} / (I_A/I_B)^{\theta=0.0\theta_{020}}$  für Pyroxen in Abhängigkeit von der Besetzung der M1-Positionen mit Mg. Gaußförmige Ionisationswahrscheinlichkeit nach (4.34)

Der Vorteil dieses Verfahrens liegt darin, daß man im Gegensatz zum Standardverfahren den gesamten Informationsgehalt der Spektren ausnutzt, da man jede Linie des Röntgenspektrums zur Bestimmung der Verhältnisse verwenden kann. Außerdem werden noch Absorptions- und Delokalisationseffekte berücksichtigt.

Wichtig ist, daß man im Experiment die Kristalldicke und die Kristallorientierung sehr exakt bestimmt, da beide Größen einen großen Einfluß auf das Ergebnis haben, wie z. B. die *Abbildungen* 5.5 und 5.12 zeigen. Sind diese beiden Größen hinreichend genau bestimmt, sollte es möglich sein, durch Vergleich mit den theoretischen Kurven die exakte Fe-Mg-Verteilung auf die M1- und M2-Positionen zu bestimmen.

## 6 Zusammenfassung

Die ALCHEMI-Idee läßt sich für viele Kristalle nur dann zur Bestimmung von Atompositionen in der Einheitszelle nutzen, wenn man die elektronen-induzierte Röntgenintensität mit hoher Genauigkeit simulieren kann. In dieser Arbeit wurde der Einfluß verschiedener Modelle zur Beschreibung von Absorptions- und Delokalisationseffekten auf die berechnete Röntgenintensität untersucht.

Im Rahmen unserer Untersuchungen hat sich herausgestellt, daß die Dämpfung der elastischen Wellenfunktion durch unelastische Wechselwirkungen bei der Simulation nicht ignoriert werden darf. Insbesondere muß die Phononenstreuung in die Rechnung mit einbezogen werden. Da die unelastisch gestreuten Elektronen nicht wirklich im Kristall absorbiert werden und ebenfalls einen Beitrag zur Gesamtstromdichte liefern, muß ein Offset eingeführt werden. Die Dämpfung und der Offset haben zur Folge, daß die berechneten Intensitäten und Intensitätsverhältnisse eine enorme Kristalldickenabhängigkeit aufweisen. Für eine erfolgreiche Simulation ist also die genaue Kenntnis der Kristalldicke unverzichtbar.

Bei der Untersuchung der Delokalisation des Röntgenanregungsprozesses hat sich herausgestellt, daß die berechneten Intensitätsverhältnisse außer von der Ordnungszahl der Atome (je höher die Ordnungszahl, desto lokalisierter die Röntgenanregung) auch stark von der Größe der Einheitszelle abhängen. Der Einfluß der Delokalisation auf die Intensitätsverhältnisse ist um so größer, je kleiner die Einheitszelle ist und je einfacher die Kristallstruktur ist. So waren in unserer Beispielsubstanz die Einflüsse der Delokalisation auf das Ergebnis kleiner, als wir ursprünglich erwartet hatten, da Orthopyroxen eine sehr große, komplexe Einheitszelle besitzt. Die Einflüsse der thermischen Vibration auf die Größe des Wechselwirkungsvolumens sind nicht zu vernachlässigen.



Eine genaue Simulation der relativen Röntgenintensität, in dieser Arbeit beispielhaft für Orthopyroxen durchgeführt, ermöglicht die Untersuchung vieler Kristalle mit der ALCHEMI-Methode auch dann, wenn eine Untersuchung mit der Standardmethode nicht möglich ist. Die Probleme der Absorption und der Delokalisation werden mit der Simulation überwunden. Dadurch steigt aber leider auch der experimentelle Aufwand für ALCHEMI-Experimente, da die Kristalldicke und die Kristallorientierung sehr genau bestimmt werden müssen.

Interessant wäre es, die simulierten Intensitätsverhältnisse experimentell zu bestätigen, was im Rahmen dieser Arbeit leider nicht möglich war. Sollte die Übereinstimmung hinreichend gut sein, so ließen sich unsere Programme zu einem neuen Planungs- und Auswerteverfahren für ALCHEMI-Experimente ausbauen. Damit ließen sich dann Atomverteilungen in vielen Kristallen bestimmen, für die das fehleranfällige Standardverfahren nicht geeignet ist.

# Literaturverzeichnis

- [1] BATTERMAN, B.: *Detection of Foreign Atom Sites by their X-ray Fluorescence Scattering*. Phys. Rev. Letters **22**, 703–705 (1969).
- [2] BEARDEN, J.A.: *X-Ray Wavelengths*. Rev. Mod. Phys. **39**, 78–124 (1967).
- [3] BENTLEY, J.: *Axial Electron Channeling Microanalysis of  $L1_2$  Ordered Alloys*. Proc. XIth Int. Cong. on Electron Microscopy Kyoto, 551–552 (1986).
- [4] BIRD, D.M und Q.A. KING: *Absorptive Form Factors for High-Energy Electron Diffraction*. Acta Cryst. **A 46**, 202–208 (1990).
- [5] BORCHARD-OTT, W.: *Kristallographie*. Springer Verlag (Berlin, 1987).
- [6] BORRMANN, G.: *Über Extinktionsdiagramme von Quarz*. Physikalische Zeitschrift **42**(9/10), 157–162 (1941).
- [7] BUSECK, P., J. COWLEY und L. EYRING (Herausgeber): *High-Resolution Transmission Electron Microscopy*. 3. Auflage, Oxford University Press (New York, 1988).
- [8] CAMERON, M. und J.J. PAPIKE: *Structural and Chemical Variation in Pyroxenes*. Am. Mineralogist **66**, 1–50 (1981).
- [9] CHAN, H.M., M.P. HAMMER, M. LAL und P.M. SMYTH: *Calcium Site Occupancy in  $BaTiO_3$* . Mater. Res. Soc. Symp. Proc **31**, 345–350 (1984).
- [10] CHERNS, D., A. HOWIE und M.H. JACOBS: *Characteristic X-ray Production of Thin Crystals*. Z. Naturf. **28a**, 565–571 (1973).
- [11] COWLEY, J.M.: *The Derivation of Structural Information from Absorption Effects in X-ray Diffraction*. Acta Cryst. **17**, 33–40 (1964).

- [12] CRAVEN, A.J., J.M. GIBSON, A. HOWIE und D.R. SPALDING: *Study of Single-Electron Excitation by Electron Microscopy I. Image Contrast from Delocalized Excitation*. Phil. Mag. **38a**, 519–527 (1978).
- [13] DOYLE, P.A. und P.S. TURNER: *Relativistic Hartree-Fock X-ray and Electron Scattering Factors*. Acta Cryst. **A24**, 390–397 (1968).
- [14] EGERTON, R.F.: *Electron Energy-Loss Spectroscopy in the Electron Microscopy*. 2. Auflage, Plenum Press (New York, 1989).
- [15] FINK, R.W., R.C. JOPSON, H. MARK und C.D. SWIFT: *Atomic Fluorescence Yields*. Rev. Mod. Phys. **38**, 513–540 (1966).
- [16] FUJIWARA, K.: *Relativistic Dynamical Theory of Electron Diffraction*. Jour. Phy. Soc. Japan **16**, 2226–2238 (1961).
- [17] GEMMELL, D.S.: *Channeling and Related Effects in the Motion of Charged Particles Through Crystals*. Rev. Mod. Phys. **46**, 129–227 (1974).
- [18] GJØNNES, J. und R. HØJER: *Structure Information from Anomalous Absorption Effects in Diffuse Scattering of Electrons*. Acta Cryst. **A 27**, 166–174 (1971).
- [19] HALL, C.R.: *On the Production of Characteristic X-rays in Thin Metal Crystals*. Proc. Roy. Soc. London **295 A**, 140–163 (1966).
- [20] HELLWEGE, K.H.: *Landolt-Börnstein Vol III/7d1α* (Berlin, 1985). 363–368.
- [21] HIRSCH, P.B., A. HOWIE und M.J. WHELAN: *On the Production of X-rays in Thin Metal Foils*. Phil. Mag. **7**, 2095–2100 (1962).
- [22] HUGO, D. VON: *Einfluß des delokalisierten Anregungsprozesses bei der Bestimmung von Fremdatompositionen mit Hilfe des Channeling Effekts*. Doktorarbeit Technische Hochschule Darmstadt 1989.
- [23] HUGO, D. VON, H. KOHL und H. ROSE: *Effect of Delocalized Excitation in Channeling Enhanced Microanalysis*. Optik **79**, 19–24 (1988).
- [24] KITTEL, C.: *Einführung in die Festkörperphysik*. 9. Auflage, Oldenbourg (München, 1991).
- [25] KRISHNAN, K.M.: *Atomic Site and Species Determination Using Channeling and Related Effects in Analytical Electron Microscopy*. Ultramicroscopy **24**, 125–142 (1988).

- [26] KRISHNAN, K.M.: *Channeling and Related Effects in Electron Microscopy: The Current Status*. Scanning Microscopy Supplement **4**, 157–170 (1990).
- [27] KRISHNAN, K.M., L. RABENBERG, R.K. MISHRA und G. THOMAS: *Site Occupancy of Ternary Elements in  $\text{Sm}_2(\text{CoTM})_{17}$* . J. Appl. Phys. **55**, 2058–2060 (1984).
- [28] KRISHNAN, K.M. und G. THOMAS: *Generalization of Atom Location by Channeling Enhanced Microanalysis*. Jour. of Micr. **136**, 97–101 (1982).
- [29] LAUE, M. VON: *Die Absorption der Röntgenstrahlen in Kristallen im Interferenzfall*. Acta Cryst. **2**, 106–113 (1949).
- [30] LILIENTAL, Z.: *On the Point and Line Defects which are Common to both Degraded Light Emitting Diodes and Plastically Deformed GaAs*. J. Appl. Phys. **54**, 2097–2102 (1983).
- [31] LONSDALE, K.: *International Tables for X-Ray Crystallography Vol.1* (Birmingham, 1965).
- [32] MASLEN, V.W. und C.J. ROUSSOUW: *The Inelastic Scattering Matrix Element and its Application to Electron Energy Loss Spectroscopy*. Phil. Mag. **A 47**, 119–130 (1983).
- [33] MA, Y. und J. GJØNNES: *Ternary Atom Location in  $L1_2$ -Structured Intermetallic Phases:  $\text{Al}_{62.5+X}\text{Ti}_{25-Y}(\text{Fe, Ni, or Cu})_{12.5-Z}$  using *ALCHEMI**. J. Mater. Res. **6**, 2049–2058 (1992).
- [34] METHERELL, A.J.F.: *Electron Microscopy in Materials Science, Vol.2* (1975). Luxembourg: Commission of the European Communities.
- [35] MILLER, M.K. und J. BENTLEY: *Comparsion of Site Occupation Determination by APFIM and AEM*. Journal de Physique Col. C7 **47**, 463–468 (1986).
- [36] MOLIÈRE, K.: *Über den Einfluß der Absorption auf den Brechungseffekt der Elektronenstrahlen II. Teil*. Ann. d. Physik **5**, 461–473 (1939).
- [37] MORIMOTO, N. und K. KOTO: *The Crystal Structure of Orthoenstatite*. Zeitschr. f. Naturf. **129**, 65–83 (1969).
- [38] NIEDRIG, H. und P. SIEBER: *Backscattering of Fast Electrons by Thin Foils*. Z. angew. Phys.. **31**, 27–31 (1971).

- [39] NÜCHTER, W.: *Strukturuntersuchung durch Elektronengitterführung und ihre Anwendung auf quasikristallines AlCuCoSi*. Diplomarbeit Max-Planck-Institut Stuttgart und Universität Stuttgart 1993.
- [40] NÜCHTER, W. und W. SIGLE: *Electron Channeling: a Method in Real-Space Crystallography and a Comparison with the Atomic Location by Channeling-Enhanced Microanalysis*. Phil. Mag. A **71**, 165–186 (1995).
- [41] PENNYCOOK, S.J.: *High Resolution Electron Microscopy and Microanalysis*. Contemp. Phys **23**, 371–400 (1982).
- [42] PENNYCOOK, S.J.: *Delocalization Correction for Electron Channeling Analysis*. Ultramicroscopy **26**, 239–248 (1988).
- [43] PENNYCOOK, S.J. und J. NARAYAN: *Atom Location by Axial-Electron-Channeling Analysis*. Phys. Rev. Lett. **54**, 1543–1546 (1985).
- [44] RADI, G.: *Complex Lattice Potentials in Electron Diffraction Calculated for a Number of Crystals*. Acta Cryst. A **26**, 41–56 (1970).
- [45] REIMER, L.: *Transmission Electron Microscopy*. 3. Auflage, Springer Verlag (Berlin, 1993).
- [46] ROSSOUW, C.J. und V.W. MASLEN: *Localization and ALCHEMI for Zone Axis Orientation*. Ultramicroscopy **21**, 277–289 (1987).
- [47] ROSSOUW, C.J., P.R. MILLER, J. DRENNAN und L.J. ALLEN: *Quantitative Absorption Corrections for Electron Diffraction: Correlation between Theory and Experiment*. Ultramicroscopy **34**, 149–163 (1990).
- [48] ROSSOUW, C.J., P.S. TURNER, T.J. WHITE und A.J. O’CONNOR: *Statistical Analysis of Electron Channeling Microanalytical Data for the Determination of Site Occupancies of Impurities*. Phil. Mag. Lett. **60**, 225–232 (1989).
- [49] SELF, P.G. und P.R. BUSECK: *High Resolution Structure Determination by ALCHEMI*. Electr. Micr. Soc. of Amer. Proc. **41**, 178–181 (1983).
- [50] SELF, P.G., G.E. SPINNLER und P. BUSECK: *Pyroxens - a Novel Case for Atomic Site Occupancy Determination by ALCHEMI*. Geol. Soc. Am. Abstr. Progr. **15**, 683 (1983).
- [51] SMYTH, J.R. und T.C. MCCORMICK: *Earth Science Applications of ALCHEMI*. Ultramicroscopy **26**, 77–86 (1988).

- [52] SPENCE, J.C. und J. TAFTØ: *ALCHEMI: a new Technique for Locating Atoms in Small Crystals*. Jour. of Micr. **130**, 147–154 (1983).
- [53] SPENCE, J.C.H, M. KUWABARA und Y. KIM: *Localization Effects on Quantification in Axial and Planar ALCHEMI*. Ultramicroscopy **26**, 103–112 (1988).
- [54] STALLKNECHT, P.: *Störungstheoretischer Ansatz zur Reduzierung der Reflexanzahl bei der Rechnersimulation elektronenmikroskopischer Beugungsbilder*. Diplomarbeit Technische Hochschule Darmstadt 1993.
- [55] TAFTØ, J.: *The Cation-Atom Distribution in a (Cr,Fe,Al,Mg)<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Spinel as Revealed Form the Channeling Effect in Electron-Induced X-ray Emission*. J. Appl. Cryst. **15**, 378–381 (1982).
- [56] TAFTØ, J., R.A. SABATINI und M SUENEGA: *Crystal Site Occupancy of Alloying Elements in Polycrystalline Nb<sub>3</sub>Sn Superconductors by Electron Channeling*. Electr. Micr. Soc. of Am. Proc. **43**, (196–199 (1985).
- [57] WEICKENMEIER, A.: *Berechnung von energiegefilterten, elektronenmikroskopischen Beugungsdiagrammen*. Doktorarbeit Technische Hochschule Darmstadt 1991.
- [58] WEICKENMEIER, A. und H. KOHL: *Computation of Absorptive Form Factors for High-Energy Electron Diffraction*. Acta Cryst. **A47**, 590–597 (1991).
- [59] WYCKOFF, R.W.G.: *Crystal Structures Vol.4* (New York, 1968). 301–304.
- [60] YOSHIOKA, H.: *Effect of Inelastic Waves on Electron Diffraction*. Journ. Phys. Soc. Japan **12**, 619–629 (1957).

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

Herrn Prof. Dr. Helmut Kohl möchte ich für die interessante Aufgabenstellung, viele hilfreiche Anregungen und sein förderndes Interesse an meiner Arbeit danken.

Allen Mitgliedern der elektronenmikroskopischen Abteilung danke ich für die bereitwillige Unterstützung, die sie mir bei meiner Arbeit gewährt haben, und für das angenehme Arbeitsklima in unserer Abteilung während dieser Zeit.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Dipl. Phys. Peter Stallknecht für viele wertvolle Tips und Ratschläge zur Thematik dieser Arbeit.

Herrn Dr. Andreas Weickenmeier danke ich für die zur Verfügung gestellten Programme zur Berechnung der Potentialkoeffizienten und der Eigenwerte und Eigenvektoren des Blochwellenfeldes.

Meinen Eltern danke ich für die Ermöglichung meines Studiums und der von Ihnen geleisteten Unterstützung.

An dieser Stelle sei auch allen herzlich gedankt, die während der letzten Jahre dazu beigetragen haben, daß mein Leben nicht nur aus Physik besteht. Dieser Dank gilt vor allem meiner Freundin Mechthild Teriete.

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

Münster, 31. Mai 1995