

**Relativistische Betrachtung der
unelastischen Streuung von Elektronen
für Anwendungen in der
Transmissionselektronenmikroskopie**

Rainer Knippelmeyer

Diplomarbeit im Fach Physik
Physikalisches Institut der
Westfälischen Wilhelms–Universität Münster
Januar 1996

**Relativistische Betrachtung der
unelastischen Streuung von Elektronen
für Anwendungen in der
Transmissionselektronenmikroskopie**

Rainer Knippelmeyer

Diplomarbeit im Fach Physik
Physikalisches Institut der
Westfälischen Wilhelms–Universität Münster
Januar 1996

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung	1
2 Die relativistische Streumatrix für unelastische Streuung	3
2.1 Die Propagatortheorie	3
2.1.1 Der nichtrelativistische Propagator	4
2.1.2 Übertragung auf den relativistischen Fall	6
2.2 Anwendung auf die Ionisation innerer Schalen	8
2.2.1 Die Zeitintegration	13
2.2.2 Näherung der Vorfaktoren	14
2.2.3 Vergleich mit dem nichtrelativistischen Matrixelement .	15
3 Wirkungsquerschnitte für die quantitative Analyse mit EELS bei hohen Energien	17
3.1 Der Zusammenhang der Wirkungsquerschnitte mit der Streumatrix	20
3.1.1 Kinematisch korrigierte nichtrelativistische Querschnitte	23
3.2 Die Dipolnäherung	24
3.2.1 Ergebnisse	29
3.3 K-Schalen Wirkungsquerschnitte	33
3.3.1 Die verwendeten Wellenfunktionen	34
3.3.2 Skizze des Rechnungsverlaufes	36
3.3.3 Das Programm SigmaKrel	39
3.3.4 Ergebnisse	42

4 Abbildung einzelner Atome mit unelastisch gestreuten Elektronen	47
4.1 Der Ansatz für die Stromdichte in der Bildebene	49
4.2 Die Interferenzterme im Betragsquadrat	51
4.3 Die Stromdichte in Dipolnäherung	53
4.4 Ergebnisse	56
5 Zusammenfassung	60
A Notation	63
A.1 Spezielle Variablen	64
B Berechnung der Integrale für die K-Schalen-Ionisation	66

Kapitel 1

Einleitung

Die energiefilternde Transmissionselektronenmikroskopie ermöglicht die Nutzung unelastisch gestreuter Elektronen zu Zwecken der Mikroanalyse. In zunehmendem Maße werden dazu auch Mikroskope verwendet, die mit sehr hohen Beschleunigungsspannungen (z. B. 400 kV, 1200 kV) arbeiten.

Basis zahlreicher Untersuchungsmethoden sind unelastische Streuvorgänge, die mit der Ionisation innerer Schalen von Probenatomen einhergehen. Theoretische Berechnungen zu dieser Art der Streuung, die zur Auswertung und Interpretation von Meßergebnissen benötigt werden, liegen bisher nur basierend auf nichtrelativistischen Ansätzen vor. Gegebenenfalls wird durch entsprechende Wahl der Parameter in Form sogenannter kinematischer Korrekturen den bei hohen Elektronengeschwindigkeiten abweichenden Energiebeziehungen Rechnung getragen.

In dieser Arbeit soll demgegenüber die unelastische Streuung von Elektronen an Atomen auf der Grundlage eines von Beginn an relativistisch quantenmechanischen Ansatzes betrachtet werden. So werden insbesondere die Einflüsse der magnetischen Wechselwirkung und von Retardierungseffekten berücksichtigt, die sich bei der Streuung von Elektronen mit relativistischen Energien bemerkbar machen sollten.

Zunächst wird dazu mit der Propagatortheorie ein Ausdruck für die relativistische Streumatrix der unelastischen Streuung eines schnellen Elektrons durch Ionisation der inneren Schale eines Atoms gefunden. Genähert wird in

erster Ordnung des Wechselwirkungspotentials.

An zwei Anwendungen werden anschließend die Auswirkungen der Verwendung des relativistischen Matrixelements durch den Vergleich mit bisher gebräuchlichen nichtrelativistischen Rechnungen überprüft:

1. Für quantitative Analysen dünner Präparate mit Hilfe der Elektronen-Energieverlustspektroskopie werden zur Auswertung Wirkungsquerschnitte benötigt. In Dipolnäherung wird zunächst das Verhältnis von relativistischen zu nichtrelativistischen aber kinematisch korrigierten Querschnitten abgeschätzt. Danach wird ein einfaches Wasserstoffmodell bemüht, um auf relativistischem Wege Wirkungsquerschnitte für die K-Schalen-Ionisation zu erhalten.
2. Elemental Mapping ist ein Verfahren zur zweidimensionalen Kartierung von Elementvorkommen in Proben, zu dessen Durchführung ein Mikroskop mit abbildendem Energiefilter benötigt wird. Von Interesse ist das Abbildungsverhalten in Abhängigkeit von den Abbildungsparametern. Zur Abschätzung relativistischer Effekte wird unter Annahme eines idealen Linsensystems und in Dipolnäherung die Intensitätsverteilung in der Bildebene bei Abbildung eines einzelnen Atoms mit unelastisch gestreuten Elektronen berechnet. Die Ergebnisse werden mit denen entsprechender nichtrelativistischer Überlegungen verglichen.

Kapitel 2

Die relativistische Streumatrix für unelastische Streuung

Ein Streuprozess wird quantenmechanisch durch die Wellenfunktionen der beteiligten Teilchen und durch das zwischen diesen wirkende und die Streuung auslösende Wechselwirkungspotential beschrieben. Dabei ist der Ausgangszustand der Wellenpakete bekannt. Gefragt ist deren Gestalt lange nach der Streuung. Die Streumatrix gibt die Beziehung zwischen den Anfangs- und Endzuständen der beteiligten Teilchen an. Sie ist damit Ausgangspunkt für die Berechnung anderer Kenngrößen der Streuung.

Zunächst soll mit Hilfe der relativistischen Propagatortheorie ein allgemeiner Ausdruck für die Streumatrix und deren erster Näherung bezüglich des Wechselwirkungspotentials hergeleitet werden. Anschließend wird die so gewonnene Formulierung auf die unelastische Streuung eines Elektrons an einem freien Atom angewandt.

2.1 Die Propagatortheorie

Die Propagatortheorie stellt einen Formalismus für die Beschreibung der Ausbreitung von Wellen zur Verfügung, der besonders für die Behandlung von Streuprozessen geeignet ist. Die Streuung wird ausgehend von der Wellenfunktion eines der gestreuten Teilchen betrachtet, das sich im Potential der anderen an der Streuung beteiligten Objekte zeitlich entwickelt.

Anhand nichtrelativistischer Gleichungen folgt eine kurze Darstellung der Überlegungen, die letztlich zum Ausdruck für die Streumatrix führen. Wegen formaler Analogie kann dann die Übertragung auf den relativistischen Fall vorgenommen werden.¹ Da es zunächst nur darum geht, die Überlegungen der Propagatortheorie plausibel zu machen, werden der einfacheren Struktur der Gleichungen wegen in den folgenden beiden Abschnitten natürliche Einheiten, $\hbar = 1$, $c = 1$, verwendet (Hinweise zur Notation findet man in Anhang A).

2.1.1 Der nichtrelativistische Propagator

Ausgehend vom Huygensschen Prinzip kann man eine Welle zum Zeitpunkt t' folgendermaßen schreiben (Ihre Kenntnis zum Zeitpunkt t wird vorausgesetzt.):

$$\Psi(\vec{x}', t') = i \int d^3x' G(\vec{x}', t'; \vec{x}, t) \Psi(\vec{x}, t); \quad t' > t \quad (2.1)$$

oder für alle Zeiten mit der Heavyside-Funktion

$$\Theta(t' - t) \Psi(\vec{x}', t') = i \int d^3x' G(\vec{x}', t'; \vec{x}, t) \Psi(\vec{x}, t). \quad (2.2)$$

Die Information der den Vorgang beschreibenden Schrödingergleichung steckt dabei im sogenannten Propagator G . Für den Fall einer freien Welle kann man, da deren räumliche und zeitliche Ausbreitung bekannt ist, den Propagator „ G_0 “ explizit angeben.

Auf diesem Umstand bauen die nun folgenden Überlegungen zur Berechnung eines Propagators im allgemeinen Fall auf. Man gewinnt eine iterative Darstellung für G , indem man den Streuvorgang wie folgt zerlegt: Eine einfallende Welle bewegt sich ausgehend vom Punkt x zur Zeit t frei bis zum Zeitpunkt t_1 . Für den infinitesimalen Zeitabschnitt Δt_1 wird dann das Wechselwirkungspotential $V(x_1)$ eingeschaltet. Danach bewegt sich die gestreute Welle zunächst wieder frei bis zum Zeitpunkt t_2 , wieder wird das Potential für einen Zeitabschnitt Δt_2 eingeschaltet usw. Vollzieht man den Grenzübergang

¹Eine detaillierte Argumentation findet man z.B. bei Bjorken, Drell [3], Kapitel 6.

für kontinuierliche Streuungen, erhält man als Ergebnis für $\Psi(\vec{x}', t')$ (in rekursiver Darstellung)

$$\Psi(\vec{x}') = \Phi(\vec{x}') + \int d^4x_n G_0(\vec{x}'; \vec{x}_n) V(\vec{x}_n) \Psi(\vec{x}_n) \quad (2.3)$$

mit den Abkürzungen:

$$\vec{x} := (t, \vec{x}) = (x^0, \vec{x}); x^0 = t; d^4x = d^3x dx^0 = d^3x dt$$

Die zeitliche Vorwärtsausbreitung berücksichtigt man durch die Setzung:

$$G_0(\vec{x}', \vec{x}) = G_0(\vec{x}', t'; \vec{x}, t) := 0 \text{ für } t' < t$$

$\Phi(\vec{x}')$ bezeichnet den Anteil, der sich vom Anfangszustand ungestreut ausbreitet hat.

$\Psi(\vec{x}_n)$ bedarf der Interpretation: Im Modell der n -fachen Teilstreuung beschreibt die Funktion die Welle zum Zeitpunkt der n -ten bzw. letzten Streuung. Diese Welle ist selbst schon aus $n-1$ Streuungen hervorgegangen. Führt man die Rekursion der Gleichung also n -mal aus (wobei bei kontinuierlicher Streuung natürlich $n \rightarrow \infty$) und bewegt sich daher rückwärts durch den Streuprozess, so entspricht $\Psi(\vec{x}_0) = \Psi(\vec{x})$ schließlich der Ausgangswelle vor der Streuung.

Eine k -fache Rekursion entspricht dagegen der k -ten Näherung der Streuung bezüglich des Wechselwirkungspotentials. In erster Näherung setzt man in Gleichung (2.3) direkt die Ausgangs-Wellenfunktion ein. Diese ist eine freie Lösung der Schrödinger-Gleichung, da man davon ausgeht, daß vor der Streuung ($t \rightarrow -\infty$) kein Potential auf das gestreute Teilchen wirkt. Die so begründete Näherung entspricht der 1. Bornschen Näherung.

Nach unserem Modell betrachtet man bei der ersten Näherung also die Streuung als einen momentanen Vorgang, ähnlich einem Stoß.

Setzt man die Ausgangsgleichung (2.2) in die dem Problem zugehörige Schrödinger-Gleichung ein, so erhält man eine Beziehung zwischen dem Hamiltonoperator und G und zwar in Form der Definitionsgleichung einer Green-Funktion.

$$\left[i \frac{\delta}{\delta t'} - H(\vec{x}') \right] G(\vec{x}', \vec{x}) = \delta^3(\vec{x}' - \vec{x}) \delta(t' - t) = \delta^4(\vec{x}' - \vec{x}) \quad (2.4)$$

2.1.2 Übertragung auf den relativistischen Fall

Relativistisch invariant lässt sich die Dirac-Gleichung schreiben als

$$(i\nabla - e\mathcal{A} - m)\Psi = 0 \quad (2.5)$$

mit dem sogenannten „Feynman-Dagger“

$$\mathcal{A} \equiv \gamma_\mu A^\mu = \gamma^0 A^0 - \vec{\gamma} \vec{A}; \quad i\nabla \equiv \hat{p}_\mu \gamma^\mu = i\gamma_0 \frac{\delta}{\delta t} + i\vec{\gamma} \nabla,$$

der eine Kurzschreibweise für das innere Produkt von Diracschen γ -Matrizen und normalen Vierervektoren darstellt, und

$$\vec{\gamma} \equiv \sum_{i=1}^3 \gamma_i \vec{e}_i.$$

Analog zu Gleichung (2.4) erhält man für den relativistischen Propagator

$$(i\nabla' - e\mathcal{A}' - m)S_f(\vec{x}', \vec{x}) = \delta^4(\vec{x}' - \vec{x}) \quad (2.6)$$

S_f ist also eine 4×4 -Matrix.

Der relativistische *freie* Propagator lässt sich auf einfache Weise durch normierte ebene Wellen der Dirac-Theorie

$$\Psi_{\vec{p}}^r(x) = N_{\vec{p}} a_{r\vec{p}} e^{-i\epsilon_r \vec{p} \cdot \vec{x}} \quad (2.7)$$

mit

$$\begin{aligned} N_{\vec{p}} &: \text{skalarer Normierungsfaktor} \\ a_{r\vec{p}} &: \text{spinorieller Vorfaktor} \\ \epsilon_r &= \begin{cases} 1 & \text{für } r = 1, 2 \\ -1 & \text{für } r = 3, 4 \end{cases} \end{aligned}$$

ausdrücken² ($\bar{\psi} = \psi^* \gamma_0$):

$$\begin{aligned} S_f^0(\vec{x}' - \vec{x}) &= i\Theta(t' - t) \int d^3p \sum_{r=1}^2 \psi_{\vec{p}}^r(\vec{x}') \bar{\psi}_{\vec{p}}^r(\vec{x}) \\ &+ i\Theta(t - t') \int d^3p \sum_{r=3}^4 \psi_{\vec{p}}^r(\vec{x}') \bar{\psi}_{\vec{p}}^r(\vec{x}) \end{aligned} \quad (2.8)$$

²Das genaue Aussehen der Vorfaktoren wird später noch angegeben.

Die zwei Terme reflektieren den Umstand, daß die Dirac-Gleichung sowohl Lösungen positiver als auch negativer Energie hat. Der erste Term entspricht dem Anteil der Lösungen positiver Energie und wird daher bei reiner Elektronenstreuung der entscheidende sein. Die Summen berücksichtigen die zwei möglichen Spinzustände der freien Lösungen.

Die gestreute Welle ergibt sich nun in Analogie zu Gleichung (2.3). Da man hier an reiner Elektronenstreuung interessiert ist, wird der Term der negativen Lösungen nicht berücksichtigt.

Man erhält

$$\Psi(\check{x}) - \phi(\check{x}) = \int d^3p \sum_{r=1}^2 \psi_p^r(\check{x}) \left[-ie \int d^4y \bar{\psi}_p^r(\check{y}) \mathcal{A}(\check{y}) \Psi(\check{y}) \right] \text{ für } t \rightarrow +\infty .$$

Die gestreute Welle besteht also im Endzustand aus einer Überlagerung von ebenen Wellen. Dies ist eine Folge der Modellvorstellung, bei der man davon ausgeht, daß sich das gestreute Teilchen sehr lange nach der Streuung - oder, im Modell, nach der n -ten Teilstreuung - *frei* fortbewegt.

Die *Streumatrix* ergibt sich aus den Koeffizienten der freien Lösungen. Diese lauten bei Elektronenstreuung:

$$S_{fi} = \delta_{fi} - ie \int d^4y \bar{\psi}_f(\check{y}) \mathcal{A}(\check{y}) \Psi_i(\check{y})$$

In erster Näherung für rein unelastische Streuung ($f \neq i$) erhält man somit:

$$S_{fi}^{(1)} = -ie \int d^4y \bar{\psi}_f(\check{y}) \mathcal{A}(\check{y}) \psi_i(\check{y}) , \quad (2.9)$$

wobei jetzt sowohl ψ_f als auch ψ_i positive freie normierte Lösungen der Dirac-Gleichung sind. Die Indizes f und i symbolisieren das gesamte Ensemble von Quantenzahlen, das den Anfangs- bzw. Endzustand des freien Elektrons festlegt. Neben dem Impuls ist das die Spinrichtung

$$\begin{aligned} i &\rightarrow (s_i, \check{p}_i) \\ f &\rightarrow (s_f, \check{p}_f) . \end{aligned} \quad (2.10)$$

Gleichung (2.9) beschreibt also die Streuung eines freien Elektrons mit definiertem Vierer-Impuls \check{p}_i und definiertem Spin s_i in einen Zustand mit ebenfalls definiertem Vierer-Impuls \check{p}_f und Spin s_f .

2.2 Anwendung auf die Ionisation innerer Schalen

Die Erkenntnisse des vorangegangenen Abschnitts sollen nun auf die inelastische Streuung eines Elektrons an einem Atom angewandt werden.

Bei einem solchen Streuprozess geht das Atom durch Wechselwirkung mit einem einfallenden Elektron mit bekanntem Vierer-Impuls \check{p}_i in einen angeregten Zustand über beziehungsweise wird ionisiert. Das einfallende Elektron wird gestreut $\vec{p}_f = (\check{p}_i - \vec{q})$ und erleidet einen Energieverlust $\Delta E = E_i - E_f$, das heißt $\check{p}_f = (\check{p}_i - \check{q})$.

Es wird davon ausgegangen, daß die inelastische Streuung des einfallenden Elektrons (Elektron 1) ausschließlich auf die Wechselwirkung mit der Atomhülle zurückzuführen ist. Das Kernpotential wird daher im Folgenden nicht berücksichtigt. Modellhaft wird außerdem davon ausgegangen, daß Elektron 1 nur mit *einem* Hüllenelektron (Elektron 2) wechselwirkt. Dieses Elektron wird dabei in höhere Schalen oder ins Kontinuum angehoben. Dieses Modell hat den Vorteil, daß man sich bei der Beschreibung des Atomübergangs auf die Einteilchenwellenfunktionen des Atomelektrons beschränken kann, das seinen Zustand ändert.³

Die Umordnungsprozesse, die zur Wiederauffüllung der entstandenen Elektronenlücke führen und Folgereaktionen im Atom, wie die Aussendung eines charakteristischen Röntgenquants oder eines Augerelektrons, fließen nicht in die Berechnungen mit ein. Dies ist schon durch die Verwendung der ersten Näherung der Streumatrix vorgegeben (vgl. die obige Interpretation der ersten Näherung der Streumatrix als momentanen Stoß).

Wie durch die Benennung der Elektronen schon impliziert, werden die beiden beteiligten Elektronen als unterscheidbar angesehen, und daher auch Austauscheffekte vernachlässigt. Diese machen sich erst deutlich bemerkbar,

³Dies läßt sich zeigen, wenn man die Atomhülle als System von Z unabhängigen Fermionen ansieht und sie demgemäß in Form einer Slater-Determinante darstellt. Im Matrixelement stehen dann Summen von Einteilchenoperatoren, und die beiden Slater-Determinanten unterscheiden sich entsprechend unserem Modell nur in einer Einteilchenwellenfunktion. Man beweist dann, daß das Slater-Matrixelement gleich dem Matrixelement ist, in dem die beiden Einteilchenwellenfunktionen und der entsprechende Einteilchenoperator stehen.

wenn die Energie des durch die Streuung herausgelösten Sekundärelektrons und daher auch die Verlustenergie der Energie des gestreuten Elektrons von der Größenordnung her nahekommt. Bei den Anwendungen, auf die diese Rechnungen abzielen, sind die Energieverluste mindestens um zwei Größenordnungen kleiner als die Beschleunigungsenergien der gestreuten Elektronen.

Im folgenden wird das Atom mit dem Atomkern im Ursprung als Ruhesystem angesehen. Des weiteren verwenden wir für das in Gleichung (2.9) auftretende Potential abweichend von der Praxis bei relativistischen Berechnungen und von dem Vorgehen in der grundlegenden Arbeit von Möller [15] die Coulomb-Eichung. Die Vorteile, die sich daraus ergeben, werden erst später im Vergleich zu nichtrelativistischen Berechnungen offensichtlich. Die Darstellung des Potentials ist dadurch zwar nicht mehr kovariant, dies sollte aber bei festem Bezugssystem kein Problem darstellen. Die Dirac-Gleichung (2.5) selbst ist eichinvariant, wenn man mit der Eichung

$$A_\mu = A'_\mu + \frac{\delta}{\delta x_\mu} f(x_\mu)$$

(A_μ , A'_μ sind die μ -Komponenten des Vierer-Potentials in zwei verschiedenen Eichungen, f ist die sogenannte Eichfunktion) auch eine Transformation der Wellenfunktionen gemäß

$$\Psi = \Psi' e^{\frac{ie}{\hbar c} f(\vec{x})}$$

vornimmt.

Der zusätzliche Phasenfaktor verschwindet jedoch bei Ausdrücken der Form

$$\Psi_n^*(\vec{x}) \widehat{Op} \Psi(\vec{x}),$$

wenn \widehat{Op} ein Operator ist, der in Ortsdarstellung keine einfache Ableitung nach dem Ort oder allgemein keine Impulsoperatorkomponenten enthält. Die folgenden Überlegungen enthalten ausschließlich Ausdrücke mit dieser Struktur, so daß ein zusätzlicher Phasenfaktor aus der Eichung nicht explizit ausgeschrieben werden muß.

Mit den besprochenen Voraussetzungen kann nun die Streumatrix für unelastische Streuung von Elektronen an Atomen berechnet werden. Gleichung (2.9) gibt die Beziehung an, die die Entwicklung der Wellenfunktion eines ursprünglich freien Zustandes in einem Potential beschreibt. Entsprechend

liegt es nahe, die einfallende Welle als die des Elektrons 1 zu interpretieren und dann für das Potential dasjenige eines Hüllelelektrons einzusetzen.

Wie am Ende dieses Abschnitts noch gezeigt wird, hat es jedoch Vorteile, die Betrachtungsweise umzudrehen und zur Berechnung der Streumatrix die beiden Elektronen einfach zu vertauschen. Zunächst soll einfach vorausgesetzt werden, daß die beiden Betrachtungsweisen zu demselben Ergebnis führen und also gilt

$$\begin{aligned} S_{fi}^{(1)} &= -ie \int d^4x \bar{\psi}_f(\vec{x}) \mathcal{A}_{\text{Atomelektron}}(\vec{x}) \psi_i(\vec{x}) \\ &= -ie \int d^4x \bar{\phi}_m(\vec{x}) \mathcal{A}_{\text{einf. Elektron}}(\vec{x}) \phi_n(\vec{x}) \\ &:= S_{mn}^{(1)}, \end{aligned} \quad (2.11)$$

wobei Ψ_i, Ψ_f die Wellenfunktionen des ersten und ϕ_n, ϕ_m die Wellenfunktionen des zweiten Elektrons jeweils vor und nach der Streuung symbolisieren. Am Ende des Abschnitts wird eine Begründung für diese Identität nachgeliefert.

Von nun an werden außerdem konsequent SI-Einheiten zugrundegelegt.

Da sich in Coulomb-Eichung für das skalare Φ und das Vektorpotential \vec{A} formal unterschiedliche Ausdrücke ergeben, ist es sinnvoll, das Viererpotential in diese beiden Anteile zu zerlegen. Mit den Beziehungen in (2.5) und $A^0(\vec{x}) = \frac{1}{c}\Phi(\vec{x})$ erhält man dann:

$$S_{mn}^{(1)} = -\frac{ie}{\hbar} \int d^4x \phi_m^*(\vec{x}) \left[\frac{1}{c}\Phi(\vec{x}) - \vec{\alpha}\vec{A}(\vec{x}) \right] \phi_n(\vec{x}) \quad (2.12)$$

Für die Potentiale des einfallenden Elektrons gilt:

$$\begin{aligned} \square A^\mu(\vec{x}) &= -\mu_0 j_t^\mu(\vec{x}) \quad ; \mu = 1, 2, 3 \\ \Delta \Phi(\vec{x}) &= -\frac{\rho(\vec{x})}{\epsilon_0} \end{aligned} \quad (2.13)$$

ρ steht für die Ladungsdichte des einfallenden Elektrons, \vec{j}_t für die *transversale* Stromdichte.⁴ Diese kann mit der Stromdichte ausgedrückt werden durch

$$\vec{j}_t(\vec{x}, t) = \frac{1}{4\pi} \nabla_{\vec{x}} \times \int d^3x' \frac{\text{rot}' \vec{j}(\vec{x}', t)}{|\vec{x} - \vec{x}'|}. \quad (2.14)$$

⁴Daran kann man erkennen, daß die Coulomb-Eichung nicht kovariant ist, denn der Begriff *transversal* hat natürlich in verschiedenen Bezugssystemen unterschiedliche Bedeutung.

Wenn Strom- und Ladungsdichte des einfallenden Elektrons bekannt sind, können die Potentiale mithilfe eines Greenformalismus berechnet werden. Entsprechend (2.13) erhält man

$$\begin{aligned}\square D_{fA}^\mu(\check{x}) &= \delta^4(\check{x} - \check{y}) \quad ; \mu = 1, 2, 3 \\ \Delta D_{fA}^0(\check{x}) &= \delta^4(\check{x} - \check{y}) \quad .\end{aligned}\quad (2.15)$$

Im Impulsraum ergibt sich so eine einfache Formulierung für D_{fA} :⁵

$$\begin{aligned}D_{fA}(\check{x} - \check{y}) &= \int \frac{d^4 q}{(2\pi)^4} e^{-i\check{q}(\check{x} - \check{y})} D_{fA}(\check{q}) \\ \Rightarrow D_{fA}^\mu(\check{q}) &= \begin{cases} -\frac{1}{\check{q}^2} & \text{für } \mu = 1, 2, 3 \\ +\frac{1}{\check{q}^2} & \text{für } \mu = 0 \end{cases}\end{aligned}\quad (2.16)$$

Die Potentiale erhält man jeweils durch Faltung der Greenfunktion D_{fA} mit der Strom- beziehungsweise Ladungsdichte:

$$A^\mu(\check{x}) = -\mu_0 \int d^4 y D_{fA}^\mu(\check{x} - \check{y}) j_t^\mu(\check{y}); \quad \mu = 1, 2, 3 \quad (2.17)$$

$$\Phi(\check{x}) = -\frac{1}{\epsilon_0} \int d^4 y D_{fA}^0(\check{x} - \check{y}) \rho(\check{y}) \quad (2.18)$$

Es liegt nahe, zu deren Berechnung die Strom- und Ladungsübergangsmatrixelemente des freien Elektrons

$$\begin{aligned}\rho(\check{x}) &= -e \psi_f^*(\check{x}) \psi_i(\check{x}) \\ \vec{j}(\check{x}) &= -ec \psi_f^*(\check{x}) \vec{\alpha} \psi_i(\check{x})\end{aligned}$$

zu verwenden.

Mit den ebenen Wellen aus Gleichung (2.7) eingesetzt, erhält man

$$\rho(\check{x}) = -e N_f^* N_i a_f^* a_i e^{-\frac{i}{\hbar}(\check{p}_i - \check{p}_f)\check{x}} \quad (2.19)$$

$$\vec{j}(\check{x}) = -ec N_f^* N_i a_f^* \vec{\alpha} a_i e^{-\frac{i}{\hbar}(\check{p}_i - \check{p}_f)\check{x}} \quad (2.20)$$

⁵Zur Interpretation des Cauchy-Hauptwertes in Gleichung (2.16) ist die Behandlung des Poles von $D_{fA}(q^2)$ entscheidend. Um nur positive Frequenzen der elektromagnetischen Strahlung zu erhalten, die sich vorwärts in der Zeit ausbreiten, wird im Nenner von D_{fA} formal eine infinitesimale positive imaginäre Masse ergänzt und für die Zeitrichtung $x^0 > y^0$ der Integrationsweg in der oberen Halbebene geschlossen, für $x^0 < y^0$ in der unteren.

und mit Gleichung (2.14) für die transversale Stromdichte

$$\vec{j}_t = -(\vec{p}_i - \vec{p}_f) \times (\vec{p}_i - \vec{p}_f) \times \vec{j} ,$$

was der Projektion von \vec{j} auf eine zu $\vec{p}_i - \vec{p}_f$ senkrechte Ebene entspricht. Dies wird in Zukunft durch den Einheitsvektor \vec{t} , der in Richtung der Projektion zeigt, ausgedrückt

$$\vec{j}_t(\check{x}) = \vec{t}(\vec{t} \vec{j}(\check{x})) = -ec N_f^* N_i \vec{t} [a_f^* \vec{t} \vec{\alpha} a_i] e^{-\frac{i}{\hbar} (\check{p}_i - \check{p}_f) \check{x}} . \quad (2.21)$$

Einsetzen von (2.21) in (2.17), beziehungsweise von (2.19) in (2.18), sowie anschließende Integration über \check{y} und \check{p} ergibt dann die benötigten Ausdrücke für die Potentiale

$$\vec{A}(\check{x}) = -ec \mu_0 N_f^* N_i \vec{t} [a_f^* \vec{t} \vec{\alpha} a_i] e^{-i\check{q}\check{x}} \frac{1}{\check{q}^2} \quad (2.22)$$

$$\Phi(\check{x}) = \frac{e}{\epsilon_0} N_f^* N_i a_f^* a_i e^{-i\check{q}\check{x}} \frac{1}{\check{q}^2} , \quad (2.23)$$

wobei die Integration dazu führt, $\check{q} = \frac{1}{\hbar} (\check{p}_i - \check{p}_f)$ sowie entsprechend $\vec{q} = \frac{1}{\hbar} (\vec{p}_i - \vec{p}_f)$ und $\Delta E_{if} = E_i - E_f$ zu identifizieren.

Für S_{mn} aus Gleichung (2.12) erhält man damit

$$\begin{aligned} S_{mn}^{(1)} &= -\frac{ie^2}{\hbar c \epsilon_0} N_f^* N_i \int d^4 x \phi_m^*(\check{x}) e^{-i\check{q}\check{x}} \left[a_f^* a_i \frac{1}{\check{q}^2} \right. \\ &\quad \left. + \vec{t} \vec{\alpha}_{(mn)} (a_f^* \vec{t} \vec{\alpha}_{(fi)} a_i) \frac{1}{\check{q}^2} \right] \phi_n(\check{x}) . \end{aligned} \quad (2.24)$$

Es fehlt noch der Nachweis der Gültigkeit von Gleichung (2.11).

Hätte man mit dem gleichen Verfahren direkt S_{fi} statt S_{mn} berechnet, käme man prinzipiell auf dieselben Formulierungen, müßte dann aber mit intrinsischen Stromdichten des Atoms rechnen, und die Interpretation der *transversalen* Stromdichte würde Schwierigkeiten bereiten.

Wenn man stattdessen die obenstehende Rechnung in nahezu gleicher Weise für die Lorentzeichnung durchführt, erhält man für $S_{mn}^{(1)}$ eine Formulierung, die vollkommen symmetrisch in den Variablen der beiden Elektronen ist. Da die Streumatrix zudem eichinvariant ist, gilt

$$S_{fi}^{\text{Coulomb}} = S_{fi}^{\text{Lorentz}} = S_{mn}^{\text{Lorentz}} = S_{mn}^{\text{Coulomb}} .$$

Damit entspricht $S_{mn}^{(1)}$ in Gleichung (2.24) der ersten Näherung der relativistischen Streumatrix $S_{fi}^{(1)}$ für unelastische Streuung eines Elektrons an einem Atom.

In Coulomb-Eichung bezeichnet man den Beitrag zur Streumatrix aus dem Skalarpotential auch als *longitudinalen* Anteil, denjenigen aus dem Vektorpotential als *transversalen* Anteil.

2.2.1 Die Zeitintegration

Ohne die explizite Gestalt der Atomwellenfunktionen zu kennen, kann man in der Streumatrix noch die Zeitintegration durchführen.

Die Atomwellenfunktionen lassen sich schreiben als

$$\phi_n(\vec{x}) = \tilde{\phi}_n(\vec{x}) e^{-\frac{i}{\hbar} p_n^0 x^0}.$$

Somit enthält das Integral

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-iq^0 x^0} e^{\frac{i}{\hbar} (p_m^0 - p_n^0) x^0} dx^0 \quad (2.25)$$

mit $x^0 = ct$; $p^0 = \frac{E}{c}$

die gesamte Zeitabhängigkeit der Streumatrix und hat das Ergebnis

$$2\pi\hbar c \delta((E_m - E_n) - (E_i - E_f)),$$

was die Energieerhaltung bei der Streuung wiedergibt.

Damit lautet die Streumatrix

$$\begin{aligned} S_{fi} &= -i \frac{2\pi e^2}{\epsilon_0} N_f^* N_i \int d^3x \tilde{\phi}_m^*(\vec{x}) e^{i\vec{q}\vec{x}} \left[a_f^* a_i \frac{1}{\vec{q}^2} \right. \\ &\quad \left. + \vec{t}\vec{\alpha}_{(mn)} (a_f^* \vec{t}\vec{\alpha}_{(fi)} a_i) \frac{1}{\vec{q}^2} \right] \tilde{\phi}_n(\vec{x}) \delta((E_m - E_n) - (E_i - E_f)) \end{aligned} \quad (2.26)$$

und $\vec{q}^2 = \left(\frac{\Delta E}{\hbar c}\right)^2 - \vec{q}^2$.

Oder in Dirac-Schreibweise

$$\begin{aligned} S_{fi} &= -i \frac{2\pi e^2}{\epsilon_0} N_f^* N_i \left[a_f^* a_i \frac{1}{\vec{q}^2} \langle m | e^{i\vec{q}\vec{x}} | n \rangle \right. \\ &\quad \left. - (a_f^* \vec{t}\vec{\alpha} a_i) \frac{1}{\vec{q}^2 - \left(\frac{\Delta E}{\hbar c}\right)^2} \langle m | e^{i\vec{q}\vec{x}} \vec{t}\vec{\alpha} | n \rangle \right] \\ &\quad \cdot \delta((E_m - E_n) - (E_i - E_f)) \end{aligned} \quad (2.27)$$

2.2.2 Näherung der Vorfaktoren

Die Gestalt der spinoriellen Vorfaktoren a_f, a_i sowie die Normierungsfaktoren N_i, N_f wurden bisher nicht behandelt. Wenn man die freien Lösungen wie in Gleichung (2.7) schreibt, so gehören zu Elektronen die zwei Wellen mit $r = 1, 2$ und $\epsilon_r = +1$, die den beiden Spinrichtungen entsprechen. Eine übliche Darstellung für die Vorfaktoren a_{pr} ist

$$a_{p1} = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ \frac{p_z c}{E+m_0 c^2} \\ \frac{(p_x + i p_y) c}{E+m_0 c^2} \end{pmatrix}; \quad a_{p2} = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ \frac{(p_x - i p_y) c}{E+m_0 c^2} \\ \frac{-p_z c}{E+m_0 c^2} \end{pmatrix} \quad (2.28)$$

mit $E = \sqrt{m_0^2 c^4 + p^2 c^2}$. Es sind jedoch auch andere Darstellungen für die Vorfaktoren möglich, die jeweils mit der Darstellung der Dirac-Matrizen korrespondieren.

Normiert man, wie auch im nichtrelativistischen Bereich allgemein üblich und besonders für Streuprobleme günstig, die ebenen Wellen auf eine δ -Funktion im Impulsraum, so ergibt sich für die Normierungsfaktoren

$$N_p^2 = \frac{m_0 c^2 + E}{2(2\pi\hbar)^3 E} \quad (2.29)$$

und somit

$$\begin{aligned} N_p^2 a_{p1}^* a_{p1} &= N_p^2 a_{p2}^* a_{p2} = \frac{1}{(2\pi\hbar)^3} \\ N_p^2 a_{p2}^* a_{p1} &= N_p^2 a_{p1}^* a_{p2} = 0 \end{aligned} \quad (2.30)$$

Zusammen mit den α -Matrizen, die hier in der Darstellung

$$\alpha_1 = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}; \quad \alpha_2 = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & -i \\ 0 & 0 & i & 0 \\ 0 & -i & 0 & 0 \\ i & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}; \quad \alpha_3 = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 \end{bmatrix} \quad (2.31)$$

verwendet werden und $\vec{\alpha} = \sum_{i=1}^3 \vec{e}_i \alpha_i$, erhält man außerdem die Beziehungen

$$\begin{aligned} N_p^2 a_{p1}^* \vec{\alpha} a_{p1} &= N_p^2 a_{p2}^* \vec{\alpha} a_{p2} = \frac{\vec{\beta}}{(2\pi\hbar)^3} \\ N_p^2 a_{p2}^* \vec{\alpha} a_{p1} &= N_p^2 a_{p1}^* \vec{\alpha} a_{p2} = \vec{0} \end{aligned} \quad (2.32)$$

wobei $\vec{\beta} = \frac{\vec{v}}{c} = \frac{\vec{p}c}{E}$.

Die Vorfaktoren der Terme in (2.27), $N_f^* N_i a_f^* \vec{t} \vec{\alpha}_f a_i$ und $N_f^* N_i a_f^* a_i$, haben ganz ähnliche Form wie die Gleichungen (2.30) und (2.32). Da aber im Anfangs- und Endzustand jeweils unterschiedliche Energien und Impulse auftreten, hat man es nach explizitem Aufschreiben mit wesentlich komplizierteren Ausdrücken zu tun. Üblicherweise bringt man diese durch Anwendung der Regeln zur Spurbildung über γ -Matrizen in eine einfache Form.

In der Transmissionselektronenmikroskopie sind die Streuwinkel und die Verlustenergien meist sehr klein. Damit kann man in Rechnungen $E_i \approx E_f$ sowie $\vec{p}_i \approx \vec{p}_f$ setzen. Zusätzlich erhält man dann $a_f \approx a_i$ und für die Vorfaktoren näherungsweise die Formulierungen in (2.30) und (2.32).

Vergleicht man die Ausdrücke in der Streumatrix mit den Näherungen, so ergeben sich bei numerischer Berechnung Fehler in den skalaren Vorfaktoren von unter einem Prozent im Bereich oberhalb von 50keV für die Energie des einfallenden Elektrons und Verlustenergien unterhalb von 3000eV.

Die Streumatrix erhält so die einfache Form

$$S_{(p_f, s_f, p_i, s_i)} = \begin{cases} -i \frac{2\pi e^2}{(2\pi\hbar)^3 \epsilon_0} \left[\frac{1}{\vec{q}^2} \langle m | e^{i\vec{q}\vec{x}} | n \rangle - \frac{(\vec{t}\vec{\beta})}{\vec{q}^2 - \left(\frac{\Delta E}{\hbar c}\right)^2} \langle m | e^{i\vec{q}\vec{x}} \vec{t} \vec{\alpha} | n \rangle \right] \\ \delta((E_m - E_n) - (E_i - E_f)); \text{ für } s_f = s_i \\ 0; \text{ für } s_f \neq s_i \end{cases} \quad (2.33)$$

An dem so genäherten Ausdruck sieht man, daß Spin-Umklappprozesse des einfallenden Elektrons keine Rolle spielen.

2.2.3 Vergleich mit dem nichtrelativistischen Matrixelement

Der Grund für die Wahl der Coulomb-Eichung wird einsichtig, wenn man abschließend mit dem Ausdruck im nichtrelativistischen Fall vergleicht. Üblicherweise wird bei nichtrelativistischen Rechnungen nicht die Streumatrix, sondern das *Matrixelement* T_{fi} angegeben, bei dem im Vergleich zur Definition der Streumatrix die Zeitintegration fehlt. Zwischen den Größen gilt die

Beziehung

$$S_{fi} = -2\pi i \delta((E_m - E_n) - (E_i - E_f)) T_{fi} , \quad (2.34)$$

wenn $n \neq m$ d.h. für unelastische Streuung.

Das nichtrelativistische Matrixelement lautet

$$T_{fi}^{\text{nrel}} = \frac{1}{(2\pi\hbar)^3} \frac{e^2}{\epsilon_0} \frac{1}{\vec{q}^2} \langle m | e^{i\vec{q}\vec{x}} | n \rangle$$

und stimmt damit vollständig mit dem longitudinalen Anteil des relativistischen Matrixelements überein. Das röhrt daher, daß das skalare Potential in Coulomb-Eichung mit dem statischen Coulomb-Potential übereinstimmt. Das heißt auch, daß sich das Potential, als virtuelle Größe, unendlich schnell im Raum ausbreitet.

Man muß allerdings berücksichtigen, daß die Zustände $|n\rangle$ und $|m\rangle$ im relativistischen Fall spinorielle Dirac-Felder, im nichtrelativistischen Fall Schrödinger-Wellenfunktionen sind. Im noch folgenden Kapitel zu Wirkungsquerschnitten in Dipolnäherung wird beim Vergleich zwischen relativistischen und nichtrelativistischen Ergebnissen darauf noch genauer eingegangen.

Den Term, der aus dem Vektorpotential stammt, kann man im übrigen auch als Beschreibung des Austauschs eines virtuellen Photons zwischen den wechselwirkenden Elektronen ansehen. Der Polarisationsvektor des Photons \vec{t} steht senkrecht zum Impulsübertrag \vec{q} , der der Ausbreitungsrichtung des Photons entspricht (vgl. dazu die Struktur des Ausdrucks in Mandl-Shaw [13], 1.4.3, Strahlungsübergänge in Atomen)

Kapitel 3

Wirkungsquerschnitte für die quantitative Analyse mit EELS bei hohen Energien

Elektronenenergieverlustspektroskopie, abkürzend mit dem englischen Akronym EELS für Electron Energy Loss Spectroscopy betitelt, kann man in einem mit Energiefilter ausgerüsteten Transmissionselektronenmikroskop betreiben. Man bestrahlt dabei einen kleinen Probenbereich und nutzt die jeweilige Mikroskoptechnik, um die Intensität der transmittierten Elektronen in Abhängigkeit vom erlittenen Energieverlust zu messen und darzustellen. Zur Berücksichtigung von Mehrfachstreuung und der Übertragungseigenschaften des abbildenden Systems entfaltet man das Spektrum mit dem Signalanteil bei niedrigen Energieverlusten.

In der Abbildung 3.1 erkennt man deutlich den sogenannten Zero-Loss-Peak, der auf die elastisch sowie die überhaupt nicht gestreuten Elektronen zurückzuführen ist. Die Strukturen bei niedrigen Energieverlusten röhren vor allem von Plasmonen- und Interbandanregungen in der Probe her.

Zu höheren Energieverlusten sind deutlich die Ionisationskanten zu erkennen, die auf die Ionisation innerer Schalen von einzelnen Probenatomen zurückzuführen sind. Die Energieverluste, bei denen die Kanten liegen, sind jeweils für eine ganz bestimmte Atomsorte charakteristisch.

Das Interesse gilt sowohl der Struktur der Kanten, aus denen man Rückschlüsse auf die atomare Struktur der zur Kante gehörenden Atomsorte sowie

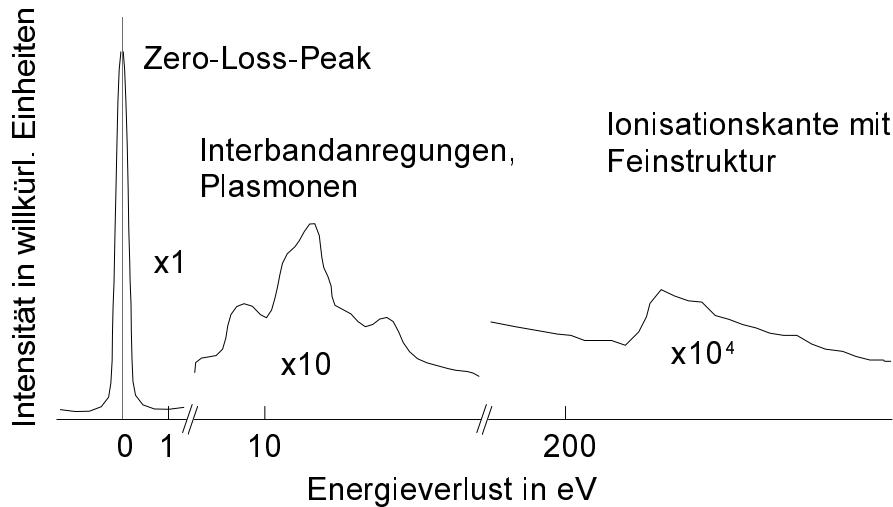


Abbildung 3.1: Schematische Darstellung eines Energieverlustspektrums

deren Umgebung im Festkörper ziehen kann, als auch der Fläche unter den Kanten. Nach Abzug des Untergrunds, den man mit einem Potenzgesetz aus dem Verlauf des Spektrums vor der Kante extrapoliert, kann man aus dem Integral unter der Kante die Konzentration des entsprechenden Elementes im durchstrahlten Probevolumen bestimmen. Die Kantenfläche ist in erster Näherung proportional zu der Anzahl von Elektronen, die an Atomen, für die die Kante charakteristisch ist, unelastisch gestreut wurden. Es gilt

$$R = JN\sigma\eta ,$$

wenn R die Zählrate unter der Kante, N die Anzahl der Atome im durchstrahlten Volumen, J der Teilchenstrom der einfallenden Elektronen, σ der Wirkungsquerschnitt, das heißt, die Wahrscheinlichkeit einer Reaktion, und η die Effizienz des Detektors bedeutet. Begrüßt man sich mit der Bestimmung von Konzentrationsverhältnissen statt absoluter Werte, so erhält man die einfache Relation

$$\frac{N_a}{N_b} = \frac{I_a}{I_b} \frac{\sigma_b}{\sigma_a} , \quad (3.1)$$

wobei N_a, N_b für die Menge von zwei in der Probe vorhandenen Elementen und I_a, I_b für die Flächen unter den entsprechenden Kanten (wie in Abb. 3.2) stehen.

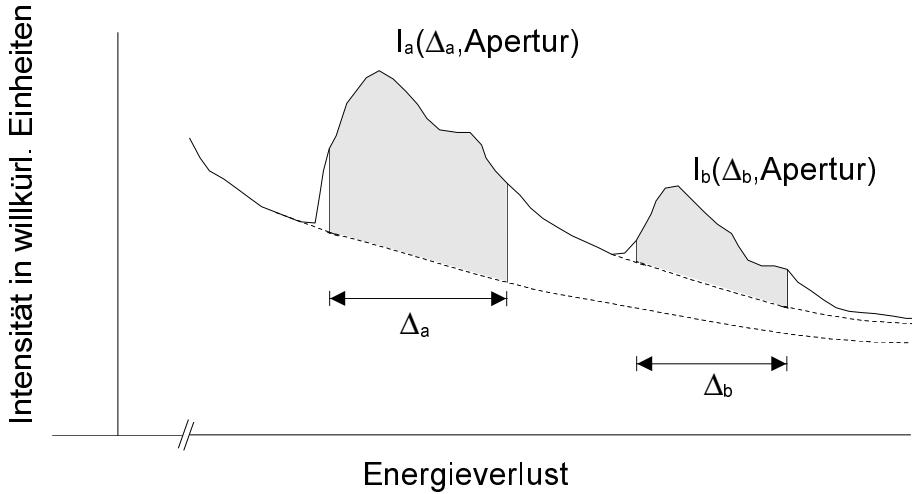


Abbildung 3.2: Illustration der für die quantitative Analyse benötigten Größen. Der extrapolierte Untergrund ist gestrichelt dargestellt.

Die Wirkungsquerschnitte σ_a und σ_b sind hier ein Maß für die Wahrscheinlichkeit, daß ein Streuprozeß stattfindet, der dabei erlittene Energieverlust im Energiefenster Δ_a bzw. Δ_b liegt und daß das gestreute Elektron den Detektor erreicht. Das heißt, daß es in einen Winkel gestreut wird, so daß es von der Aperturlinse noch erfaßt wird (Man vergleiche den Ausschnitt aus dem Strahlengang in Abb. 3.3).

Mathematisch geschrieben bedeutet das

$$\sigma = \int_{E_k}^{E_k + \Delta} \int_{\text{Apertur}} \left(\frac{d^2\sigma}{d\Omega \, dE} \right) d\Omega dE . \quad (3.2)$$

$\frac{d^2\sigma}{d\Omega \, dE}$ bezeichnet man als doppelt differentiellen Wirkungsquerschnitt. Dieser gibt die Wahrscheinlichkeit für einen Streuprozeß mit einem Energieverlust im Intervall $[E, E + dE]$ und Streuung in das Raumwinkelement $d\Omega$ an.

Die Wirkungsquerschnitte für EELS werden sowohl theoretisch berechnet, als auch experimentell bestimmt. Letzteres kann geschehen, indem man das Verfahren der Verhältnisbestimmung entsprechend Gleichung (3.1) auf bekannte Konzentrationsverhältnisse anwendet. Dazu muß jedoch einer der bei-

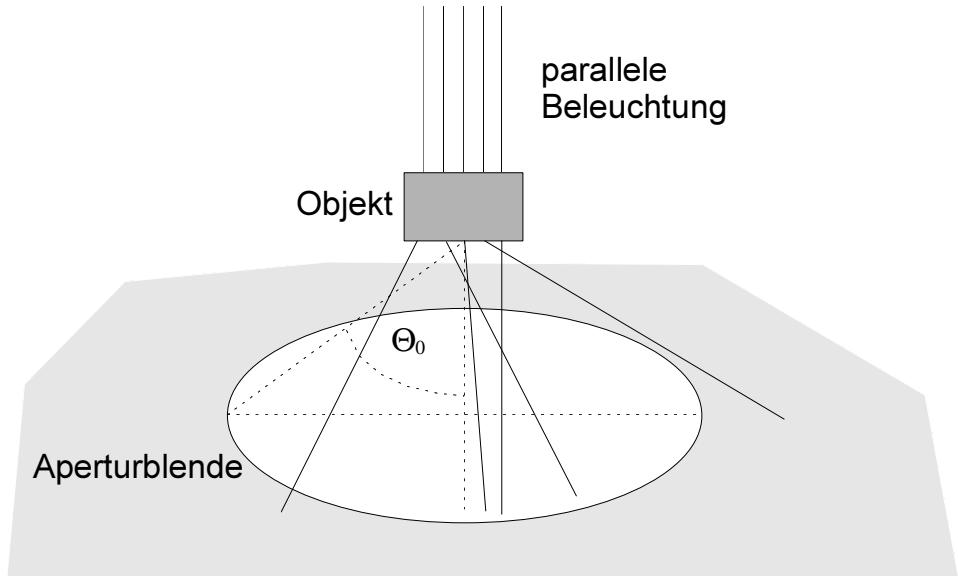


Abbildung 3.3: Schemazeichnung zur Winkelabhängigkeit der Wirkungsquerschnitte

den Querschnitte schon bekannt sein.

Wirkungsquerschnitte sind flexibler (für verschiedene Energiensterbreiten und Aperturen) und schneller zu berechnen als experimentell zu bestimmen. Wenn genügend experimentelle Daten vorliegen, um die Modellvorstellungen bei der Rechnung zu überprüfen, können theoretische Querschnitte daher als Interpolation der experimentellen Daten dienen und übertreffen dann oft deren Genauigkeit. Besonders wenn einfache Modellvorstellungen wie bei der K-Schalen-Ionisation ausreichend sind, wird daher oft auf theoretische Querschnitte zurückgegriffen.

3.1 Der Zusammenhang der Wirkungsquerschnitte mit der Streumatrix

Wirkungsquerschnitte für Streuung sind definiert als die Übergangsrate (d.h. die Übergangswahrscheinlichkeit pro Zeiteinheit), normiert auf die Stromdichte der einfallenden Teilchen. Als Dimension ergibt sich so das Quadrat einer Längeneinheit (im SI-System m^2 oder cm^2). Wirkungsquerschnitte ha-

ben somit die Bedeutung normierter Übergangs- oder Streuwahrscheinlichkeiten.

Geht man davon aus, daß die Elektronen bei ihrem Weg durch die Probe höchstens einfach gestreut werden und betrachtet die Festkörperatome als nahezu frei, kann die Streumatrix in der besprochenen ersten Näherung für die Streuung eines Elektrons an einem Atom zur Berechnung der Wirkungsquerschnitte verwendet werden.

Die Übergangswahrscheinlichkeit errechnet sich aus der Streumatrix S_{fi} in Gleichung (2.33) einfach durch Bildung des Betragsquadrates. Da die einfal-lenden Teilchen auf eine δ -Funktion im Impulsraum normiert wurden, muß man noch mit einem Volumenelement des Impulsraums des gestreuten Elektrons multiplizieren.

Dies führt zu dem Beitrag

$$\begin{aligned} d^3p_f &= p_f^2 dp_f d\Omega \\ &= p_f \frac{E_f}{c^2} dE_f d\Omega; \quad E_f = c\sqrt{m_0^2 c^2 + p_f^2}. \end{aligned} \quad (3.3)$$

(Der Betrag eines Vektors wird ab jetzt durch Weglassen des Pfeils gekennzeichnet.)

Bei der Bildung des Betragsquadrates von (2.33) bereitet die δ -Funktion Probleme, da sie quadratisch auftreten würde. Dies ist interpretationsbedürftig.

Entsprechend der Durchführung der Zeitintegration in (2.25) von $-\infty$ bis $+\infty$ gibt das Betragsquadrat der Streumatrix die Übergangswahrscheinlichkeit für einen unendlich langen Zeitraum an. Für die Bestimmung der Übergangsrate benötigt man jedoch zunächst die Wahrscheinlichkeit für einen Übergang in endlicher Zeit, um dann auf die Zeit zu normieren. Dazu schreibt man eine der beiden δ -Funktionen um zu

$$\delta(E_m - E_n - (E_i - E_f)) = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{2\pi\hbar} \int_{-T/2}^{T/2} e^{\frac{i}{\hbar}(E_m - E_n - (E_i - E_f))t} dt.$$

Wegen der zweiten δ -Funktion liefert das Zeitintegral nur einen Beitrag, wenn

$$\Delta E_{mn} = E_m - E_n = E_i - E_f = \Delta E_{if}$$

und hat daher das Resultat T .

Für die Übergangsrate erhält man damit (mit dem relativistischen Matrixelement T_{fi} entsprechend der Definition in (2.34))

$$w_{i \rightarrow f} = \frac{|S_{fi}|^2 d^3 p_f}{T} = \frac{2\pi}{\hbar} |T_{fi}|^2 \delta(\Delta E_{mn} - \Delta E_{if}) p_f \frac{E_f}{c^2} dE_f d\Omega. \quad (3.4)$$

Da man den Wirkungsquerschnitt für unpolarisierte Elektronen benötigt, die Streumatrix in (2.33) jedoch den Übergang von Elektronen mit jeweils definiertem Spinzustand entspricht, muß über die Spinanfangszustände sowohl des einfallenden als auch des Atomelektrons gemittelt und über die Endzustände summiert werden. Dazu identifizieren wir i und f wie in (2.10) mit dem Ensemble der Quantenzahlen des einfallenden Elektrons, n und m entsprechend mit den Quantenzahlen des Atomelektrons.

Die Spinsummation und Mittelung für das einfallende Elektron fällt angesichts der Struktur des Ausdrucks in (2.33) leicht, und man erhält nach Division durch die Stromdichte des einfallenden Teilchens und Integration über die Energie des ausfallenden den differentiellen Wirkungsquerschnitt

$$\frac{d\sigma_{nm}(\Omega, \Delta E)}{d\Omega} = \frac{2\pi}{\hbar c^2} \frac{p_f E_f}{|j_i|} \frac{e^4}{\epsilon_0^2 (2\pi\hbar)^6} \cdot \frac{1}{2} \sum_{s_n, s_m} \left| \frac{1}{q^2} \langle m | e^{i\vec{q}\vec{x}} | n \rangle - \frac{\vec{t}\vec{\beta}}{q^2 - \left(\frac{\Delta E}{\hbar c}\right)^2} \langle m | e^{i\vec{q}\vec{x}} \vec{t}\vec{\alpha} | n \rangle \right|^2 \quad (3.5)$$

mit $|j_i| = |cN_i^2 a_i \vec{\alpha} a_i| = \frac{p_i c^2}{(2\pi\hbar)^3 E_i}$.

Mit den Näherungen $\frac{p_f}{p_i} \approx 1$ sowie $E_f E_i \approx E_i^2$ und der dimensionslosen Feinstrukturkonstante ¹ $\alpha = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\hbar c}$ erhält man abschließend das Ergebnis:

$$\frac{d\sigma_{nm}(\Omega, \Delta E)}{d\Omega} = \alpha^2 \frac{4k_i^2}{\beta_i^2} \cdot \frac{1}{2} \sum_{s_n, s_m} \underbrace{\left| \frac{1}{q^2} \langle m | e^{i\vec{q}\vec{x}} | n \rangle - \frac{\vec{t}\vec{\beta}}{q^2 - \left(\frac{\Delta E}{\hbar c}\right)^2} \langle m | e^{i\vec{q}\vec{x}} \vec{t}\vec{\alpha} | n \rangle \right|^2}_{\left| \frac{1}{q^2} \langle m | e^{i\vec{q}\vec{x}} | n \rangle \right|^2 + \left| \frac{\vec{t}\vec{\beta}}{q^2 - \left(\frac{\Delta E}{\hbar c}\right)^2} \langle m | e^{i\vec{q}\vec{x}} \vec{t}\vec{\alpha} | n \rangle \right|^2} \quad (3.6)$$

¹Eine Verwechslung mit den α -Matrizen dürfte ausgeschlossen sein.

Die letzte Vereinfachung liegt in der Auswahlregel der beiden Terme begründet. So ist $e^{i\vec{q}\vec{x}}$ ein gerader Operator mit Hinblick auf Spiegelungen an einer Ebene parallel zu \vec{q} , $\vec{a}\vec{t}$ wegen $\vec{t}\vec{q} = 0$ ein ungerader Operator. Der erste Term ist also nur für Zustände $|n\rangle$, $|m\rangle$ mit gleicher Parität gegenüber der oben genannten Symmetrieroberung ungleich 0, der zweite Term nur für Zustände ungleicher Parität (vgl. z.B.: Mayer, Kuckuck [14] S.190f). Dies führt dazu, daß der gemischte oder Interferenzterm bei der Betragsquadratur verschwindet. Der Wirkungsquerschnitt setzt sich also additiv aus den Betragsquadraten des longitudinalen und des transversalen Beitrages zur Streumatrix zusammen. Die beiden Anteile der Wechselwirkung interferieren nicht miteinander.

Da der Wirkungsquerschnitt für die *Ionisation* innerer Schalen berechnet werden soll, müssen noch die Zustände $|n\rangle$, $|m\rangle$ diesem Fall entsprechend gewählt werden. Entsprechend der zu Anfang von Abschnitt 2.2 entwickelten Modellvorstellungen wechselwirkt das einfallende Elektron nur mit dem Atomhüllenelektron, das bei der Streuung ins Kontinuum gehoben wird. $|n\rangle$ beschreibt dann ein Elektron einer beliebigen inneren Schale. $|m\rangle$ ist dagegen ein ionisiertes Elektron, das heißt ein Zustand des Kontinuums. Diesen kann man z. B. auf eine Energieschale $[E_2, E_2 + dE]$ normieren und entsprechend substituieren

$$|m\rangle \rightarrow |E_2\rangle ,$$

sowie entsprechend im obigen Ausdruck für den Wirkungsquerschnitt ein zusätzliches dE ergänzen. So erhält man die Struktur des doppelt differentiellen Wirkungsquerschnitts.

E_2 entspricht dann der Energie des ausgelösten Sekundärelektrons, die dem Energieverlust abzüglich der Ionisationsenergie der ionisierten Schale entspricht.

3.1.1 Kinematisch korrigierte nichtrelativistische Querschnitte

Auch bei bisherigen Berechnungen von Wirkungsquerschnitten für EELS wurden relativistische Effekte nicht ganz unberücksichtigt gelassen. Schon

bei einer Beschleunigungsenergie von 100kV führt nämlich die Verwendung einer nichtrelativistischen Energiebeziehung für die Berechnung des Teilchenimpulses zu Fehlern von ca. 20 Prozent.

Die nichtrelativistisch berechneten Wirkungsquerschnitte wurden *kinematisch* korrigiert, das heißt, man verwendete in den nichtrelativistisch hergeleiteten Formeln relativistische Beziehungen für die kinetische Energie, für den charakteristischen Streuwinkel ² und den Impuls bzw. die Teilchengegeschwindigkeit (Egerton [7]).

Damit kann man für den Zusammenhang zwischen dem nichtrelativistischen Matrixelement und dem kinematisch korrigierten Wirkungsquerschnitt dieselben Beziehungen verwenden, wie im vorstehenden Abschnitt für den relativistischen hergeleitet und erhält

$$\frac{d\sigma_{nm}(\Omega, \Delta E)}{d\Omega} = \alpha^2 \frac{4k_i^2}{\beta_i^2} \left| \frac{1}{\vec{q}^2} \langle m | e^{i\vec{q}\vec{x}} | n \rangle \right|^2, \quad (3.7)$$

was mit Ausnahme der Spinsummation und der unterschiedlichen Atomwellenfunktionen dem ersten Teil des in Gleichung (3.6) gegebenen relativistisch berechneten Wirkungsquerschnitt entspricht.

Diese praktische Möglichkeit zur Aufteilung des relativistischen Querschnitts in einen nichtrelativistischen Anteil und einen Korrekturterm ist wieder eine Folge der Coulomb-Eichung.

3.2 Die Dipolnäherung

Erste Untersuchungen der relativistischen Wirkungsquerschnitte können unter Annahme kleiner Streuwinkel anhand der sogenannten Dipolnäherung gewonnen werden. Dazu entwickelt man die e-Funktion im Matrixelement bis zum ersten Term, der einen nicht verschwindenden Beitrag liefert. Die Voraussetzung dafür ist, daß das Argument der e-Funktion, also $\vec{q}\vec{x}$, klein gegen 1 ist. Den vom Skalarpotential herrührenden Term muß man dazu bis in erste Ordnung entwickeln, beim Term aus dem Vektorpotential reicht schon

²Die Verlustenergie normiert auf die kinetische Energie des einfallenden Elektrons. Die Größe wird im folgenden Kapitel noch gesondert eingeführt.

die nullte Ordnung:

$$\langle m | e^{i\vec{q}\vec{x}} | n \rangle \approx \underbrace{\langle m | 1 | n \rangle}_{=0} + i\vec{q} \langle m | \vec{x} | n \rangle \quad (3.8)$$

$$\langle m | e^{i\vec{q}\vec{x}} \vec{t} \vec{\alpha} | n \rangle \approx \vec{t} \langle m | \vec{\alpha} | n \rangle. \quad (3.9)$$

Mit der Kommutatorbeziehung des Ortsoperators \vec{x} ³,

$\vec{\alpha}$ und dem relativistischen Hamiltonoperator des Atoms

$$\frac{1}{i\hbar} [\vec{x}, H_{\text{Atom}}] = c\vec{\alpha}$$

kann man Gleichung (3.9) in ähnliche Form wie (3.8) bringen

$$\begin{aligned} \vec{t} \langle m | \vec{\alpha} | n \rangle &= \frac{1}{i\hbar c} \vec{t} \langle m | [\vec{x}, H_{\text{Atom}}] | n \rangle \\ &= -\frac{1}{i\hbar c} (E_m - E_n) \vec{t} \langle m | \vec{x} | n \rangle \end{aligned} \quad (3.10)$$

so, daß man die gesamte Streumatrix auf das Dipolmatrixelement

$$\vec{x}_{nm} := \langle m | \vec{x} | n \rangle$$

zurückführen kann. Setzt man Rotationssymmetrie voraus, die bei freien Atomen immer gegeben ist, so hat die Projektion des Dipolmatrixelements in alle Richtungen denselben Wert. Also

$$\vec{e}_x \vec{x}_{mn} = \vec{e}_y \vec{x}_{mn} = \vec{e}_z \vec{x}_{mn} = x_{nm}.$$

Insbesondere hängt x_{nm} nicht vom Streuwinkel ab.

Es werden nun einige in der Transmissionselektronenmikroskopie üblicherweise verwendete Größen eingeführt, die sich als Näherungen für kleine Streuwinkel und kleine Energieverluste, bezogen auf die Energie des einfallenden Elektrons, ergeben. Sie erlauben es, zusammen mit den Vereinfachungen der Dipolnäherung für den Streuwinkel einen Ausdruck anzugeben, bei dem die Abhängigkeiten von Streugrößen wie dem Energieverlust und dem Streuwinkel unmittelbar einsichtig werden.

So kann man das Quadrat des Vektors für den Impulsübertrag schreiben als

³In der relativistischen Quantenmechanik ist die Definition eines Ortsoperators schwierig. Dies wird unter anderem durch die nachstehende Gleichung deutlich, die angesichts der Eigenwerte $\vec{1}$ und $-\vec{1}$ von $\vec{\alpha}$ als Geschwindigkeit nur die positive oder negative Lichtgeschwindigkeit zulassen würde. Im allgemeinen versteht man zur Aufrechterhaltung einer Einteilchendarstellung den geraden Anteil des Operators \vec{x} als Ortsoperator. Hier wird der Begriff Ortsoperator etwas ungenau auf den Operator \vec{x} selbst angewandt. vgl. z.B. Davydov: Quantenmechanik [5] S.247ff

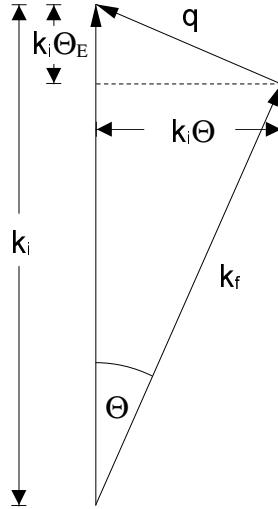


Abbildung 3.4: Die anschauliche Bedeutung von Θ und Θ_E

$$\begin{aligned}
 q^2 &= (k_i - k_f)^2 = k_i^2 + k_f^2 - 2k_i k_f \cos \Theta \\
 &\approx (k_i - k_f)^2 + k_i^2 \Theta^2 \\
 &\approx k_i^2 (\Theta_E^2 + \Theta^2) \quad ,
 \end{aligned} \tag{3.11}$$

wenn man den cosinus des Streuwinkels entwickelt und wegen $k_i \approx k_f$ setzt $k_i k_f \approx k_i^2$.

Den sogenannten charakteristischen Streuwinkel Θ_E kann man mit Meßgrößen ausdrücken, wenn man die relativistischen Energie-Impuls-Beziehungen ins Spiel bringt.

$$k_i^2 - k_f^2 = (k_i - k_f)(k_i + k_f) \approx 2k_i(k_i - k_f)$$

$$\begin{aligned}
 \hbar^2 c^2 (k_i^2 - k_f^2) &= E_i^2 + 2E_i E_0 - E_f^2 - 2E_f E_0 \\
 &= E_i^2 - E_f^2 + 2(E_i - E_f) E_0 \\
 &= (E_i - E_f)(E_i + E_f) + 2\Delta E E_0 \\
 &\approx 2E_i \Delta E + 2\Delta E E_0 \\
 &= 2\Delta E (E_i + E_0)
 \end{aligned}$$

$$\frac{k_i - k_f}{k_i} \approx \frac{k_i^2 - k_f^2}{2k_i^2} \approx \frac{\Delta E(E_i + E_0)}{E_i(E_i + 2E_0)} := \Theta_E \quad (3.12)$$

Die Bedeutungen von Θ_E und Θ können anschaulich aus Abbildung 3.4 entnommen werden.

Die neu eingeführten Größen sollen nun zunächst dazu benutzt werden, die Annahme der Dipolnäherung, daß das Argument der e-Funktion klein gegen 1 sei, zu überprüfen.

Damit die Näherung möglich ist, muß gelten

$$|\vec{q}\vec{x}| \ll 1$$

für alle \vec{x} , die zu dem Integral im Matrixelement

$$\langle m | e^{i\vec{q}\vec{x}} | n \rangle$$

einen Beitrag liefern.

Die Bedingung lautet also nach oben abgeschätzt

$$|l(n, Z)a_0 q| \ll 1; \quad a_0 = \text{Bohrscher Radius ,}$$

wobei l von der betrachteten Schale und der Kernladungszahl des Atoms abhängt.

Mit dem Ausdruck in (3.11) für q^2 erhält man dann bei vorgegebener kinetischer Energie und vorgegebenem Energieverlust eine Bedingung für Θ .

Im Bereich von Beschleunigungsspannungen oberhalb von 100kV und Energieverlusten kleiner als 2000eV erhält man mit der Dipolnäherung in jedem Fall brauchbare Ergebnisse für Streuwinkel kleiner 5 mrad. Für bestimmte Elemente und bestimmte Übergänge ist die Gültigkeit auch noch für größere Winkel gegeben.

Wenn in der Transmissionselektronenmikroskopie durchaus auch größere Aperturwinkel verwendet werden, so kann die Dipolnäherung zumindestens zur Abschätzung des Verhältnisses von relativistisch berechneten zu lediglich kinematisch korrigierten Querschnitten dienen.

Mithilfe der Dipolnäherung (Gleichungen (3.8) und (3.10)) und den Beziehungen in (3.11) und (3.12) können alle Größen in 3.6 durch Θ , Θ_E und β^2

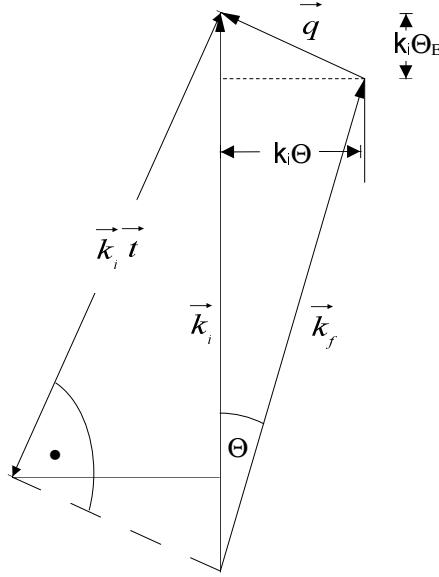


Abbildung 3.5: Die Winkelbeziehungen in der Streuebene

ausgedrückt werden. Die Relation für $(\vec{t}\vec{\beta})^2$ verdeutlicht man sich am besten anhand von Abbildung 3.5, die bildlich ins Gedächtnis ruft, daß der Ausdruck $\vec{t}\vec{\beta}$ lediglich die Projektion von $\vec{\beta}$ auf eine zu \vec{q} senkrechte Ebene symbolisiert ($\vec{\beta} = \frac{\vec{v}_i}{c}$ zeigt in die gleiche Richtung wie \vec{k}_i ; \vec{v}_i ist die Geschwindigkeit des einfallenden Elektrons.).

$$(\vec{t}\vec{\beta})^2 = \beta^2 \frac{\Theta^2}{\Theta_E^2 + \Theta^2} \quad (3.13)$$

Außerdem gilt

$$\begin{aligned} \beta^2 &= \frac{v^2}{c^2} = \frac{mv^2}{mc^2} \\ &= \frac{E_i(E_i + 2E_0)}{(E_i + E_0)^2} \end{aligned} \quad (3.14)$$

und somit

$$\left(\frac{\Delta E}{\hbar c} \right)^2 = k_i^2 \Theta_E^2 \beta^2. \quad (3.15)$$

Damit kann der relativistische Wirkungsquerschnitt (3.6) in Dipolnäherung geschrieben werden als

$$\frac{d\sigma(\Omega, \Delta E)}{d\Omega dE} = \alpha^2 \frac{4}{\beta^2} x_{nm}^2 \frac{1}{\Theta_E^2 + \Theta^2} \left(1 + \beta^2 \Theta^2 \frac{\Theta_E^2 \beta^2}{[\Theta_E^2(1 - \beta^2) + \Theta^2]^2} \right). \quad (3.16)$$

Im Vergleich dazu hat der nichtrelativistische aber kinematisch korrigierte Querschnitt die Struktur

$$\frac{d\sigma(\Omega, \Delta E)}{d\Omega dE} = \alpha^2 \frac{4}{\beta^2} x_{nm}^2 \frac{1}{\Theta_E^2 + \Theta^2} . \quad (3.17)$$

Auch hier gilt, daß das relativistische und das nichtrelativistische Dipolmatrixelement im Grunde nicht gleich sind, da im einen spinorielle Dirac-Felder stehen und also auch noch über die Spin-Orientierungen summiert werden muß, während im anderen eindimensionale Schrödinger-Wellenfunktionen vorkommen. In guter Näherung kann man die Dipolmatrixelemente jedoch für $(Z\alpha)^2 \ll 1$ - mit der Feinstrukturkonstante α und der Kernladungszahl Z - als gleich ansehen. Unter dieser Bedingung kann man die relativistischen Effekte innerhalb des Atoms vernachlässigen.

Während die Gleichungen (3.16) und (3.17) den Vergleich der Winkelabhängigkeit zwischen den relativistischen und kinematisch korrigierten nichtrelativistischen Querschnitten ermöglichen, sind für Anwendungen die winkelintegrierten Querschnitte interessanter. Geht man von einer kreisförmigen Aperturblende aus, so muß man lediglich Θ bis zum Aperturwinkel Θ_0 aufintegrieren (vgl. Abbildung 3.3) und erhält

$$\frac{d\sigma(\Delta E)}{dE} = 4\pi\alpha^2 x_{nm}^2 \frac{1}{\beta^2} \left[\ln \left(1 + \frac{x_\Theta}{1 - \beta^2} \right) - \frac{\beta^2 x_\Theta}{1 - \beta^2 + x_\Theta} \right] \quad (3.18)$$

mit $x_\Theta = \frac{\Theta_0^2}{\Theta_E^2}$.

Der entsprechende nichtrelativistische (kinematisch korrigierte) Querschnitt lautet:

$$\frac{d\sigma(\Delta E)}{dE} = 4\pi\alpha^2 x_{nm}^2 \frac{1}{\beta^2} \ln(1 + x_\Theta) \quad (3.19)$$

3.2.1 Ergebnisse

Um die Abweichung der relativistisch berechneten Wirkungsquerschnitte von den lediglich kinematisch korrigierten beurteilen zu können, bildet man das Verhältnis der Gleichungen (3.18) und (3.19). Es wird nicht mit „rein nichtrelativistischen“ Querschnitten verglichen, weil diese schon bei Beschleunigungsenergien um 100kV zu große Fehler aufweisen und daher auch bei Anwendungen keine Rolle spielen (siehe Kapitel 3.1.1). In Abbildung (3.6) ist

der Quotient von relativistischen und nichtrelativistischen winkelintegrierten Querschnitten für verschiedene Beschleunigungsspannungen und Aperturwinkel jeweils gegen die Verlustenergie aufgetragen.

Man erkennt, daß die Wirkungsquerschnitte durch die Einbeziehung relativistischer Effekte vergrößert werden. Wie erwartet weichen die relativistisch berechneten Querschnitte für Beschleunigungsspannungen um 100kV jedoch nur wenig von den kinematisch korrigierten Querschnitten ab. Bei höheren Beschleunigungsspannungen sind die Differenzen deutlich.

Interessant ist besonders die Abhängigkeit des relativistischen Zusatzbeitrages vom Energieverlust und dem Aperturwinkel. In dem für die Transmissionselektronenmikroskopie relevanten Bereich nimmt der Quotient aus relativistischen und kinematisch korrigierten Querschnitten zu höheren Energieverlusten hin im allgemeinen zu. Bei größeren Aperturwinkeln verläuft dieser Anstieg flacher und die Abweichungen sind insgesamt kleiner.

Wegen der Energieverlustabhängigkeit der relativistischen Korrekturen weichen auch die relativistisch berechneten Wirkungsquerschnittsverhältnisse (zur Berechnung von Konzentrationsverhältnissen gemäß Gleichung (3.1)) von den entsprechenden nichtrelativistischen ab. Die Fehler bei Verwendung lediglich kinematisch korrigierter Querschnitte werden umso größer, je weiter die Verlustenergien der zur Auswertung verwendeten Ionisationskanten auseinanderliegen und je kleiner der gewählte Aperturwinkel ist.

Da bei der Dipolnäherung nicht von einer bestimmten Schale ausgegangen wurde, die ionisiert wird, gelten die Aussagen für die Ionisation beliebiger Schalen.

Eine Erklärung für die Kurvenverläufe in Abbildung 3.6 erhält man durch die Betrachtung der Winkelabhängigkeit der relativistischen Korrekturen. Dazu wurde in Abbildung 3.7 das Verhältnis aus relativistisch und kinematisch korrigierten doppelt differentiellen Wirkungsquerschnitten (Gleichungen (3.16) und (3.17)) in Abhängigkeit vom Streuwinkel graphisch dargestellt.

Die Kurven haben bei hohen Beschleunigungsspannungen und niedrigen Energieverlusten ein scharfes Maximum, das sich zu höheren Energieverlusten hin verbreitert und in Richtung größerer Streuwinkel rückt. Der höchste Punkt liegt bei $\Theta = \Theta_E \sqrt{1 - \beta^2}$. Obwohl die Höhe des Maximums vom Ener-

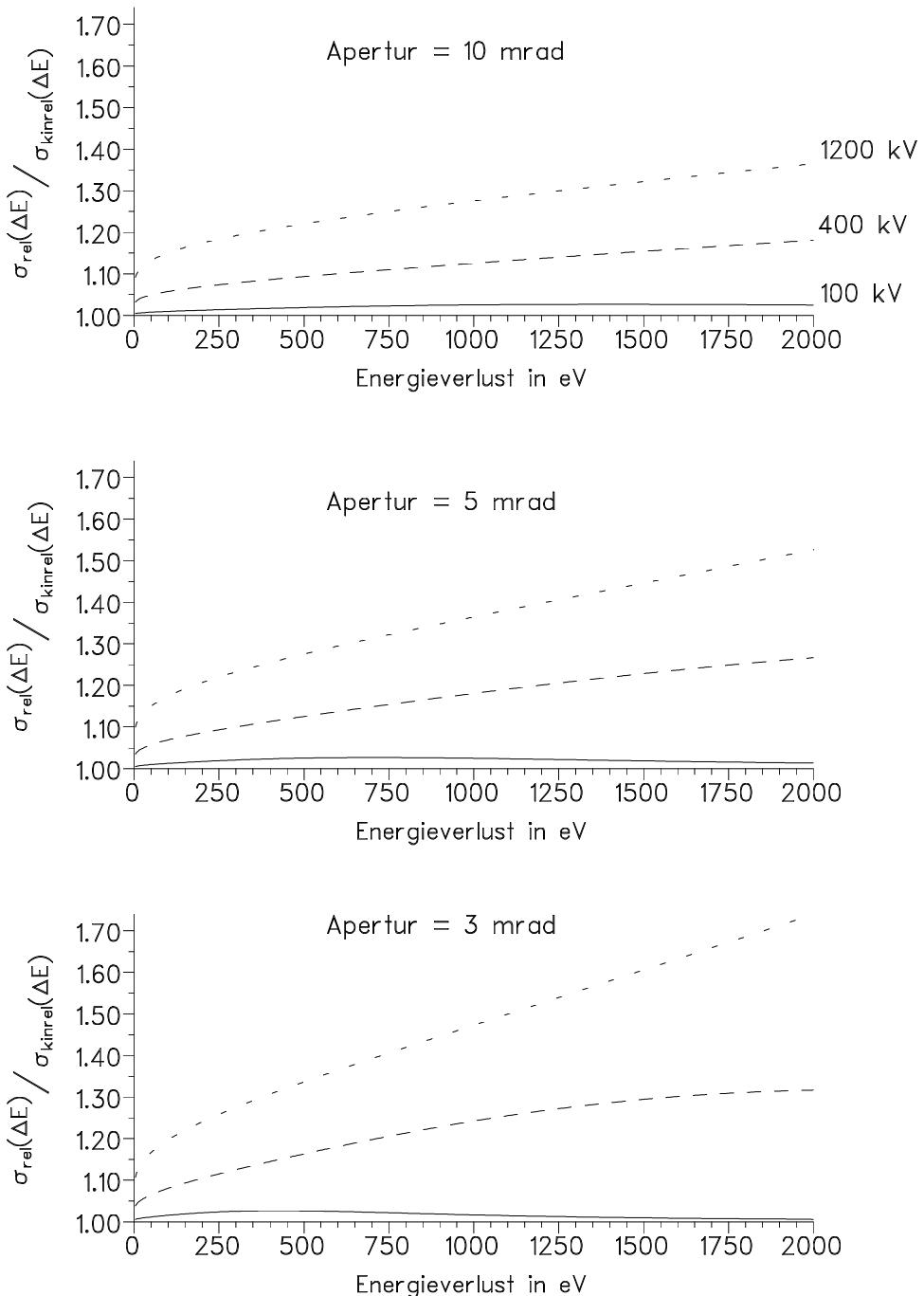


Abbildung 3.6: Verhältnis von relativistischen Wirkungsquerschnitten in Dipolnäherung zu lediglich kinematisch korrigierten für die Aperturwinkel 3, 5 und 10 mrad bei Beschleunigungsspannungen von 100, 400 und 1200 kV.

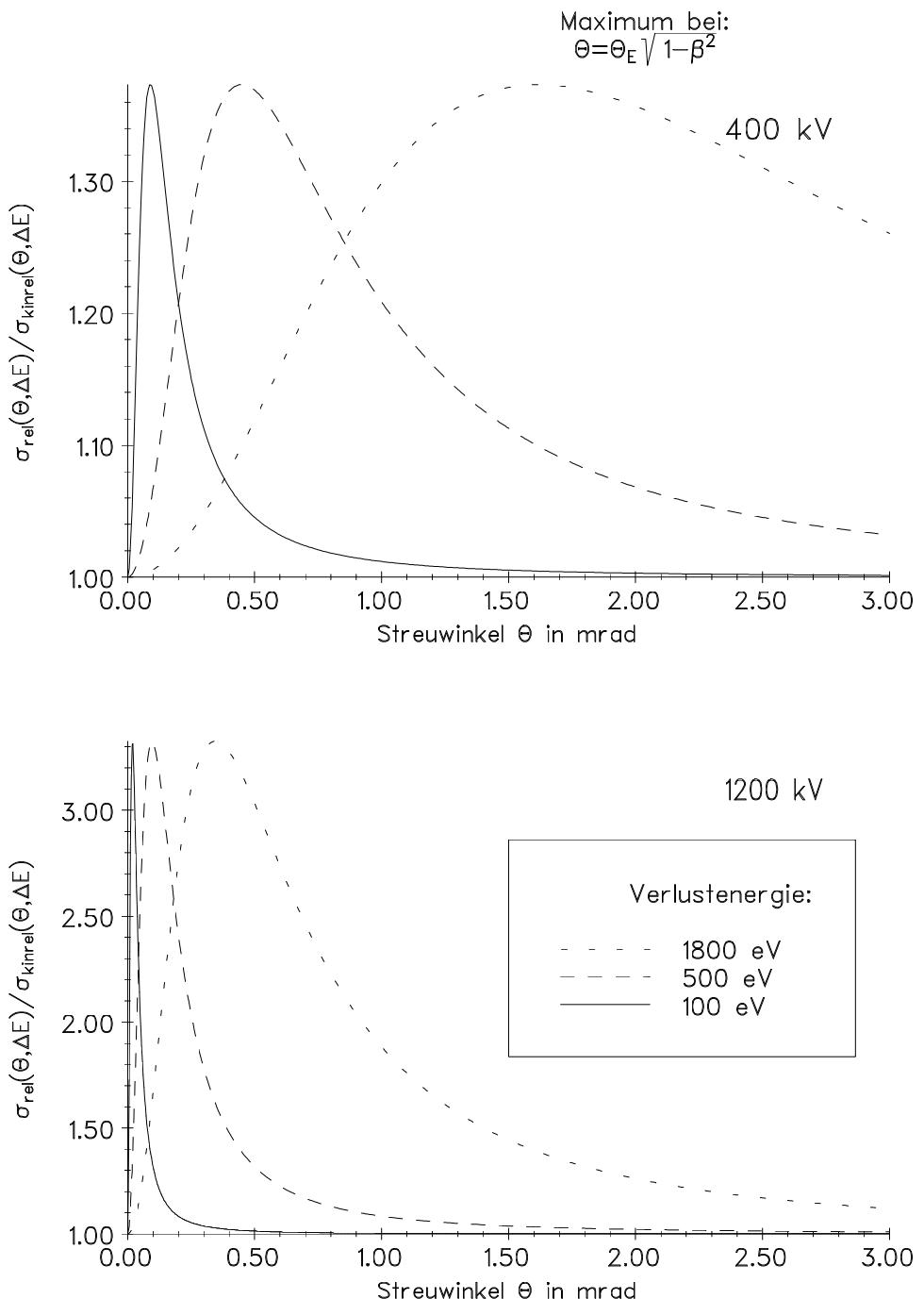


Abbildung 3.7: Verhältnis der Winkelverteilung von relativistisch berechneten und kinematisch korrigierten Querschnitten in Dipolnäherung für Beschleunigungsspannungen von 400 sowie 1200 kV und Energieverlusten von 100, 500 und 1800 eV.

gieverlust unabhängig ist, vergrößert sich somit der (relativistische) transversale Beitrag zu den *winkelintegrierten* Wirkungsquerschnitten in Richtung höherer Energieverluste. Der Beitrag ist dann am größten, wenn die Winkelintegration bis zu einem Winkel nahe hinter dem Peak in der Winkelverteilung ausgeführt wird.

Der Kurvenverlauf in Abbildung 3.7 wird einleuchtend, wenn man den transversalen Anteil der Streumatrix, wie am Ende des Kapitels 2.2.3 angemerkt, modellhaft als Beschreibung des Austausches eines virtuellen Photons zwischen dem einfallenden Elektron und dem Atomelektron ansieht. Die Wahrscheinlichkeit für einen solchen Photonenübertrag nimmt zu, wenn sich der Viererimpuls des virtuellen Photons $\check{q}^2 = \left(\frac{\Delta E}{\hbar c}\right)^2 - \vec{q}^2$ dem Viererimpuls eines realen Photons $\check{q}^2 = 0$ nähert. Dies ist für $\beta \rightarrow 1$ und $\Theta \rightarrow 0$ der Fall. Andererseits fällt die Wahrscheinlichkeit eines Übergangs aber für $\Theta \rightarrow 0$ und $\beta < 1$ ab, da $\vec{t}\vec{\beta}$ dann gegen 0 geht. Somit ergibt sich für $\Theta > 0$ und $\beta < 1$ jeweils ein Maximum des transversalen Beitrages zum Wirkungsquerschnitt.

Die Singularität des Ausdrucks in (3.16) für $\Theta = 0$ und $\beta = 1$ hängt damit zusammen, daß an diesem Punkt die für die Verwendung der ersten Ordnung der Streumatrix gemachte Annahme eines schwachen Wechselwirkungspotentials nicht mehr zutreffend ist (vgl. Fano [9]).

3.3 K-Schalen Wirkungsquerschnitte

Insbesondere für die Auswertung von K-Schalen-Ionisationen in EELS-Spektren sind theoretische Wirkungsquerschnitte von Bedeutung. Verbreitet ist das Programm *SigmaK* von Egerton ([7] und [6]), das K-Schalen-Wirkungsquerschnitte für verschiedene Aperturwinkel und Energiensterbreiten berechnet und im Bereich von Energien bis 200kV gute Übereinstimmungen mit experimentell bestimmten Werten erzielte.

Zugrunde liegt dem Programm eine Formel für den doppelt differentiellen Wirkungsquerschnitt der Wasserstoffionisation, die auf Bethe [2] zurückgeht und deren Berechnung z. B. im Landau-Lifschitz [12] in kurzer Form dargestellt ist.

Im Programm selbst erfolgt nur eine numerische Winkel- und Energieintegration und, durch Verwendung einer effektiven Kernladungszahl und der Berücksichtigung der Abschirmung äußerer Schalen (outer screening), die Anpassung der zugrundeliegenden Wasserstoffformel an Atome höherer Ordnungszahl.

In gleicher Weise soll hier die Berechnung von K-Schalen-Wirkungsquerschnitten auf der Grundlage des relativistischen Matrixelements erfolgen. Ein großer Teil der nichtrelativistischen Überlegungen ist damit auch für die relativistische Rechnung verwendbar. Außerdem ist auf diese Weise eine Referenz zur Hand, die den Vergleich und die Überprüfung der relativistisch berechneten Querschnitte ermöglicht.

3.3.1 Die verwendeten Wellenfunktionen

Der doppelt differentielle Wirkungsquerschnitt der K-Schalen-Ionisation soll an einem Wasserstoffmodell berechnet werden. Die verwendeten Wellenfunktionen werden also die eines Wasserstoffatoms, bzw. verallgemeinert die eines $(Z - 1)$ -fach ionisierten Atoms mit der Kernladung Z sein.

Berücksichtigt man, daß für Atome, deren K-Schalen-Querschnitte für EELS interessant sind, das heißt, deren K-Schalen-Ionisationsenergie unterhalb von 3000eV liegt, gilt

$$(Z\alpha)^2 \ll 1; \quad \alpha : \text{Feinstrukturkonstante} \approx \frac{1}{137},$$

kann man die Diracschen Atomwellenfunktionen so nähern, daß sie auf Schrödinger-Wellenfunktionen zurückgeführt werden können. Die genäherten Funktionen sind unter dem Namen *Darwinsche Wellenfunktionen* bekannt (Darwin [4]). Die Berechnung der Integrale im relativistischen Matrixelement kann dann in weiten Teilen analog zu den nichtrelativistischen Berechnungen am Wasserstoff-Atom erfolgen. Allerdings werden durch diese Wahl der Wellenfunktionen relativistische Effekte innerhalb des Atoms vernachlässigt.

Explizit lauten die Darwinschen Wellenfunktionen für die beiden Spinrich-

tungen des Atomelektrons

$$\begin{aligned}\varphi_{m+\frac{1}{2}}(\vec{r}) &= N_m \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ \frac{1}{2mc} \frac{\hbar}{i} \frac{\delta}{\delta z} \\ \frac{1}{2mc} \frac{\hbar}{i} \left(\frac{\delta}{\delta x} + i \frac{\delta}{\delta y} \right) \end{pmatrix} \Psi_m(\vec{r}) \\ \varphi_{m-\frac{1}{2}}(\vec{r}) &= N_m \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ \frac{1}{2mc} \frac{\hbar}{i} \left(\frac{\delta}{\delta x} - i \frac{\delta}{\delta y} \right) \\ -\frac{1}{2mc} \frac{\hbar}{i} \frac{\delta}{\delta z} \end{pmatrix} \Psi_m(\vec{r}),\end{aligned}\quad (3.20)$$

wobei mit Ψ die dem jeweiligen Zustand m entsprechende normierte Schrödinger-Wellenfunktion gemeint ist, N_m ist die Normierungskonstante der gesamten Wellenfunktion. Die Darwinschen Atomwellenfunktionen haben so eine ähnliche Struktur wie die zur Beschreibung des einfallenden Elektrons verwendeten ebenen Wellen (Gleichung (2.7)), mit dem Unterschied, daß die Vorfaktoren diesmal aus Operatoren auf die Wellenfunktionen bestehen.

Berechnet werden soll der Fall der K-Schalen-Ionisation. Die noch zu benennenden Schrödinger-Wellenfunktionen werden im Ausgangszustand also die 1s-Wellenfunktion des Wasserstoffs, im Endzustand die eines Kontinuumszustandes sein. Um die Analogie zum nichtrelativistischen Fall voll ausschöpfen zu können, werden die Funktionen in der gleichen Form wie bei der Berechnung der Wasserstoffquerschnitte im Landau-Lifschitz geschrieben. Die Rechnungen werden aber für Elektronen im Potential eines Z_{eff} -fach geladenen Kerns durchgeführt, um später eine Anpassung zur Näherung der Wirkungsquerschnitte beliebiger Atome diskutieren zu können. Im Falle des Wasserstoffatoms ist $Z_{\text{eff}} = Z = 1$.

Die Wellenfunktion für den Grundzustand lautet somit

$$\Psi_{100}(\vec{r}) = \sqrt{\frac{\lambda^3}{\pi}} e^{-\lambda r}; \quad \lambda = \frac{Z_{\text{eff}}}{a_0}. \quad (3.21)$$

Die Wellenfunktion des aus dem Atom herausgeschlagenen Sekundärelektrons kann, auf eine δ -Funktion im k -Raum normiert, in der Form

$$\psi_{\vec{\kappa}} = \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} e^{\frac{1}{2}\pi\chi} \Gamma(1 + i\chi) e^{i\vec{\kappa}\vec{r}} {}_1F_1[-i\chi; 1; -i(\kappa r + \vec{\kappa}\vec{r})] \quad (3.22)$$

geschrieben werden, wobei ${}_1F_1(x; y; z)$ die konfluente hypergeometrische Funktion repräsentiert. Außerdem ist $\chi = \frac{\lambda}{\kappa}$.

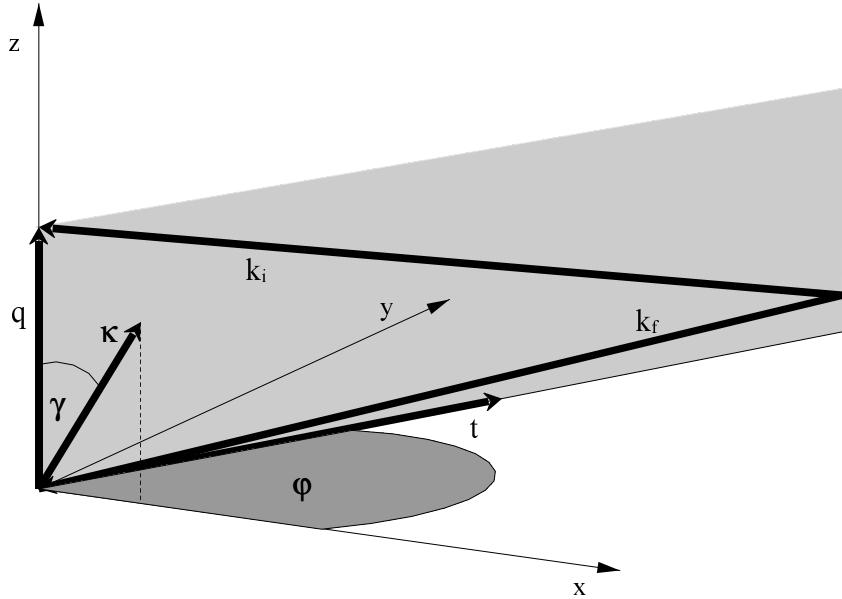


Abbildung 3.8: Lage des Koordinatensystems zur Vereinfachung der Integrale und für die Integration über die Richtungen des Sekundärelektrons. Hellgrau gekennzeichnet ist die Streuebene.

Die Normierungsfaktoren lauten entsprechend

$$N_{100} = \left(1 + \frac{1}{4}Z_{\text{eff}}^2\alpha^2\right)^{-1/2}; \quad N_{\kappa} = \left(1 + \frac{1}{4}\frac{\hbar^2\kappa^2}{m_0^2c^2}\right)^{-1/2}. \quad (3.23)$$

3.3.2 Skizze des Rechnungsverlaufes

Mit den angegebenen Wellenfunktionen können nun die Integrale in Gleichung (3.6) für die K-Schalen-Ionisation explizit berechnet werden.

Setzt man zunächst die Wellenfunktionen in der Form aus Gleichung (3.20) ein, so können die Formulierungen für die verschiedenen Polarisationsrichtungen auf einfache Integrale mit Schrödinger-Wellenfunktionen zurückgeführt werden. Dazu werden zunächst die folgenden Abkürzungen eingeführt:

$$\begin{aligned} P_{\pm\pm} &= \int d^3r \varphi_{\kappa, \pm\frac{1}{2}}^*(\vec{r}) \exp(i\vec{q}\vec{r}) \varphi_{100, \pm\frac{1}{2}}(\vec{r}) \\ P_{\pm\pm}^{(\alpha)} &= \int d^3r \varphi_{\kappa, \pm\frac{1}{2}}^*(\vec{r}) \exp(i\vec{q}\vec{r}) \vec{t} \vec{\alpha} \varphi_{100, \pm\frac{1}{2}}(\vec{r}) \end{aligned} \quad (3.24)$$

Außerdem wird ohne Beschränkung der Allgemeinheit das Koordinatensystem so gewählt, daß \vec{q} in Richtung der z-Achse liegt. \vec{t} ist dann ein Vektor

in Richtung der Projektion von \vec{k}_i auf die x-y-Ebene. Wie in Abb. 3.8 ange deutet, wird außerdem die Lage der x- und y-Achse durch die Vereinbarung fixiert, daß $\vec{\kappa}$, also der Wellenzahlvektor des Sekundärelektrons, in der x-z- Ebene liegen soll. Wie üblich kann man \vec{t} dann als normierten polaren Vektor in der Ebene schreiben

$$\vec{t} = \cos(\varphi)\vec{e}_x + \sin(\varphi)\vec{e}_y.$$

Durch mehrfache partielle Integration ergibt sich

$$\begin{aligned} P_{++} &= P_{--} = N_{100}N_{\vec{\kappa}} \left[I_0 - \frac{\hbar^2}{4m^2c^2}(iqI_z + I_{\Delta}) \right] \\ P_{+-} &= -P_{-+}^* = -iN_{100}N_{\vec{\kappa}} \frac{\hbar^2}{4m^2c^2}q(I_x + iI_y) \\ P_{++}^{(\alpha)} &= P_{--}^{(\alpha)} = iN_{100}N_{\vec{\kappa}} \frac{\hbar}{mc}(I_x t_x + I_y t_y) \\ P_{+-}^{(\alpha)} &= (P_{-+}^{(\alpha)})^* = -N_{100}N_{\vec{\kappa}} \frac{\hbar}{2mc} - q(t_x + it_y)I_0 \end{aligned} \quad (3.25)$$

mit den Integralen

$$\begin{aligned} I_0 &= \int d^3r e^{i\vec{q}\vec{r}} \Psi_{\vec{\kappa}}^*(\vec{r}) \Psi_{100}(\vec{r}) \\ I_x &= \int d^3r e^{i\vec{q}\vec{r}} \Psi_{\vec{\kappa}}^*(\vec{r}) \frac{\delta}{\delta x} \Psi_{100}(\vec{r}) = -\lambda \int d^3r \frac{x}{r} e^{i\vec{q}\vec{r}} \Psi_{\vec{\kappa}}^*(\vec{r}) \Psi_{100}(\vec{r}) \\ I_y &= \int d^3r e^{i\vec{q}\vec{r}} \Psi_{\vec{\kappa}}^*(\vec{r}) \frac{\delta}{\delta y} \Psi_{100}(\vec{r}) = -\lambda \int d^3r \frac{y}{r} e^{i\vec{q}\vec{r}} \Psi_{\vec{\kappa}}^*(\vec{r}) \Psi_{100}(\vec{r}) \\ I_z &= \int d^3r e^{i\vec{q}\vec{r}} \Psi_{\vec{\kappa}}^*(\vec{r}) \frac{\delta}{\delta z} \Psi_{100}(\vec{r}) = -\lambda \int d^3r \frac{z}{r} e^{i\vec{q}\vec{r}} \Psi_{\vec{\kappa}}^*(\vec{r}) \Psi_{100}(\vec{r}) \\ I_{\Delta} &= \int d^3r e^{i\vec{q}\vec{r}} \Psi_{\vec{\kappa}}^*(\vec{r}) \Delta \Psi_{100}(\vec{r}), \end{aligned} \quad (3.26)$$

von denen das erste (allerdings für $Z = 1$) im Landau-Lifschitz [12] bei der Behandlung der Wasserstoffionisation im nichtrelativistischen Fall gelöst wurde. Die anderen Integrale können allesamt auf diese Berechnungen zurückgeführt werden. Hinweise zu den Rechnungen findet man in Anhang B. Hier werden nur die Ergebnisse der Rechnungen angeführt. Mit den Abkürzungen

$$\begin{aligned} H_1 &= q^2 + \kappa^2 + \lambda^2 - 2q\kappa \cos(\gamma) \\ H_2 &= q^2 - \kappa^2 + \lambda^2 - 2i\kappa\lambda \\ H_3 &= -q + \cos(\gamma)(\kappa + i\lambda) \\ V_f &= N_{100}N_{\vec{\kappa}} \frac{2\sqrt{2}}{\pi} \lambda^{5/2} e^{\frac{1}{2}\pi\chi} \Gamma(1 - i\chi) \left(\frac{H_1}{H_2} \right)^{i\chi} \end{aligned} \quad (3.27)$$

lauten diese

$$I_0 = -2V_f q \frac{H_3}{H_1^2 H_2}$$

$$I_x = V_f \sin(\gamma) \frac{\lambda + i\kappa}{H_1^2}$$

$$I_y = 0$$

$$I_z = i \frac{\kappa^2 + \lambda^2 - q^2}{2q} I_0$$

$$I_\Delta = \lambda^2 I_0 - V_f \frac{1}{H_1} . \quad (3.28)$$

Für die Berechnung des Wirkungsquerschnitts in (3.6) muß nun über die Betragsquadrate der Beiträge aus den einzelnen Spinorientierungen (3.25) summiert bzw. gemittelt werden. Zudem wird das Ergebnis mit dem Volumenelement des Sekundärelektrons im k -Raum

$$d^3\kappa = \kappa^2 d\kappa d\Omega_\kappa$$

multipliziert, da die Wellenfunktion des Atoms im angeregten Zustand auf eine δ -Funktion normiert war. Die Richtung, in der das Sekundärelektron emittiert wird, ist beliebig. Daher muß über alle möglichen Orientierungen von $\vec{\kappa}$, d.h. über die Winkel γ und φ , die die Lage von $\vec{\kappa}$ relativ zum Vektor \vec{q} und zur Streuebene angeben, integriert werden (siehe Abbildung 3.8).

$$\begin{aligned} A(\kappa \cdot q \cdot \lambda) &= \int_{\Omega_\kappa} \frac{1}{2} [|P_{++}|^2 + |P_{--}|^2 + |P_{+-}|^2 + |P_{-+}|^2] d\Omega_\kappa \\ &= \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi d\gamma \sin \gamma [|P_{++}|^2 + |P_{+-}|^2] \\ B(\kappa \cdot q \cdot \lambda) &= \int_{\Omega_\kappa} \frac{1}{2} [|P_{++}^{(\alpha)}|^2 + |P_{--}^{(\alpha)}|^2 + |P_{+-}^{(\alpha)}|^2 + |P_{-+}^{(\alpha)}|^2] d\Omega_\kappa \\ &= \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi d\gamma \sin \gamma [|P_{++}^{(\alpha)}|^2 + |P_{+-}^{(\alpha)}|^2] \end{aligned} \quad (3.29)$$

Dagegen ist die kinetische Energie des Sekundärelektrons und damit der Beitrag von $\vec{\kappa}$ über die Bindungsenergie der K-Schale mit dem Energieverlust $E = \Delta E_{if}$ verknüpft. Für wasserstoffartige Systeme⁴ (d.h. $Z - 1$ fach ionisierte Atome) ergibt sich

⁴Wie man bei der Verallgemeinerung auf beliebige Atome verfährt, wird im folgenden Kapitel beschrieben.

$$E = \frac{\hbar^2}{2m_0}(\kappa^2 + \lambda^2) \rightarrow \kappa^2 d\kappa = \frac{m_0 \kappa}{\hbar^2} dE. \quad (3.30)$$

Bei den für EELS genutzten Energieverlusten ist ein relativistischer Ansatz für die Verlustenergie nicht erforderlich.

Als Ergebnis der Rechnungen erhält man den doppelt differentiellen Wirkungsquerschnitt für die K-Schalen-Ionisation

$$\frac{d\sigma_{\kappa,100}}{d\Omega dE} = a^2 \frac{4k_i^2}{\beta_i^2} \left[\frac{1}{q^4} A(\kappa, q, \lambda) + \left(\frac{\vec{t}\vec{\beta}}{q^2 - \left(\frac{E}{\hbar c} \right)} \right)^2 B(\kappa, q, \lambda) \right] \frac{m_0 \kappa}{\hbar^2} \quad (3.31)$$

mit den Ausdrücken aus der Winkelintegration

$$\begin{aligned} A(\kappa, q, \lambda) &= S(\kappa, q, \lambda) \left\{ 1024 q^2 (3q^2 + \kappa^2 + \lambda^2) \right. \\ &+ 512 \frac{\hbar^2}{m^2 c^2} q^2 [(\kappa^2 + \lambda^2)(\lambda^2 + q^2 + 2\kappa^2) - 3q^2 \kappa^2] \\ &+ 16 \left(\frac{\hbar^2}{m^2 c^2} \right)^2 [3(\kappa^2 + \lambda^2) [(q^2 + \kappa^2 + \lambda^2)^2 - 4q^2 \kappa^2] \\ &\left. \cdot (q^2 + \kappa^2 + \lambda^2) - 4\lambda^2 q^2 \kappa^2 (3q^2 + \kappa^2 + \lambda^2) \right\} \\ B(\kappa, q, \lambda) &= S(\kappa, q, \lambda) 256 \frac{\hbar^2}{m^2 c^2} \left\{ (\kappa^2 + \lambda^2) [(\lambda^2 + q^2 + \kappa^2)^2 \right. \\ &\left. - 4q^2 \kappa^2] + q^4 (3q^2 + \kappa^2 + \lambda^2) \right\}, \end{aligned} \quad (3.32)$$

wobei

$$\begin{aligned} S(\kappa, q, \lambda) &= N_{\kappa}^2 N_{100}^2 \frac{\lambda^6}{\kappa} \frac{\exp(-2\chi\gamma(\kappa, q, \lambda))}{1 - e^{-2\pi\chi}} \frac{1}{3((q^2 + \kappa^2 + \lambda^2)^2 - 4q^2 \kappa^2)^3}; \\ \gamma(\kappa, q, \lambda) &= \begin{cases} \arctan \left(2 \frac{\kappa\lambda}{q^2 + \lambda^2 - \kappa^2} \right) & \text{für } [q^2 + \lambda^2 - \kappa^2] > 0 \\ \arctan \left(2 \frac{\kappa\lambda}{q^2 + \lambda^2 - \kappa^2} \right) + \pi & \text{für } [q^2 + \lambda^2 - \kappa^2] < 0 \end{cases} \end{aligned} \quad (3.33)$$

3.3.3 Das Programm SigmaKrel

SigmaKrel ist ein kurzes Programm, das Wirkungsquerschnitte für die Anwendung in der quantitativen Analyse mit EELS berechnet. Basis der Rechnungen ist der in Gleichung (3.31) angegebene doppelt differentielle Wirkungsquerschnitt der K-Schalen-Ionisation. Im Programm wird lediglich numerisch gemäß Gleichung (3.2) über die Apertur und die für die Analyse

gewählte Energiensterbreite integriert. Zudem erfolgt die Anpassung der auf der Basis wasserstoffartiger Systeme gewonnenen Formel (3.31) an den Fall allgemeiner Atome.

Wie eingangs des Kapitels beschrieben, lehnt sich das Vorgehen hier demjenigen Egertons [7] bei der Erstellung des Programms *SigmaK* für den nicht-relativistischen Bereich an.

Die Wellenfunktionen (3.21) und (3.22), beschreiben jeweils ein einzelnes Elektron, das sich im Potential eines Z_{eff} -fach geladenen positiven Kerns befindet. Bisher wurde stillschweigend davon ausgegangen, daß die mit diesen Funktionen berechneten Größen, die zunächst nur für wasserstoffartige Systeme gelten, auch auf den Fall allgemeiner Atome übertragen werden können. Das Problem wird deutlich bei der Betrachtung von Gleichung (3.22). Die Funktion beschreibt ein Elektron, das sich mitunter sehr weit vom Kernort entfernt befindet. In einem beliebigen Atom ist es dort aber nur noch dem Potential eines einfach positiv geladenen Ions ausgesetzt, da die äußeren Schalen das Kernpotential abschirmen.

Bei der Anwendung des Wasserstoffmodells auf beliebige Atome geht man daher von der Schrödinger-Gleichung

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\Psi - \frac{Z_{\text{eff}}e^2}{r}\Psi + E_s\Psi = E'\Psi \quad (3.34)$$

aus, die das ins Kontinuum angeregte K-Schalen-Elektron beschreibt, dessen Energie E' sich aus der aufgenommenen Verlustenergie E eines einfallenden Elektrons, vermindert um die K-Schalen Bindungsenergie E_k zusammensetzt ($E' = -E_k + E$). In der Gleichung wurde der Einfluß äußerer Schalen (für Atome mit $Z > 2$), durch den die K-Schalen-Bindungsenergie im Vergleich zu wasserstoffartigen Ionen herabgesetzt ist, durch den Parameter E_s berücksichtigt. Dies entspricht der Vorstellung einer kugelförmigen Ladungsverteilung zur Beschreibung der äußeren Schalen. Die Bindungsenergie ergibt sich damit zu

$$E_k = \frac{\hbar^2}{2m_0}\lambda^2 - E_s.$$

Substituiert man diese Beziehungen in (3.34), ergibt sich wieder eine wasserstoffartige Schrödinger-Gleichung für das Sekundärelektron, in der der Para-

meter E_s nicht mehr auftritt.

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\Psi - \frac{Z_{\text{eff}}e^2}{r}\Psi = \left(E - \frac{\hbar^2}{2m_0}\lambda^2\right)\Psi \quad (3.35)$$

Näherungsweise lassen sich daher die Wasserstoffwellenfunktionen auch auf den Fall allgemeiner Atome anwenden. Wie beim Wasserstoffatom berechnet sich nach Gleichung (3.35) der Wellenvektor auch in diesem Fall $\vec{\kappa}$ aus dem Energieverlust E gemäß (3.30).

Damit tritt jedoch das Problem auf, daß für Verlustenergien im Bereich $[E_k < E < \frac{\hbar^2}{2m_0}\lambda^2]$ κ^2 negativ, mithin κ imaginär wird. Dies muß analog zum Vorgehen im nichtrelativistischen Fall (Egerton [7]) im Ausdruck (3.31) berücksichtigt werden, indem der Normierungsfaktor

$$\frac{1}{1 - e^{-2\pi\chi}}$$

für $\kappa^2 < 0$ gleich 1 gesetzt und im Argument der zweiten e-Funktion der Ausdruck für $\gamma(\kappa, q, \lambda)$ in

$$\gamma(\kappa, q, \lambda) = -|\chi| \ln \left(\frac{q^2 + \lambda^2 - \kappa^2 + 2|\kappa|\lambda}{q^2 + \lambda^2 - \kappa^2 - 2|\kappa|\lambda} \right)$$

geändert wird.

Für Atome mit $Z > 1$, d.h. zwei K-Schalen-Elektronen, ist es notwendig, den Wirkungsquerschnitt in (3.31), der auf ein Elektron bezogen ist, mit zwei zu multiplizieren. Die Abschirmung des jeweils anderen 1s-Schalen-Elektrons wird für solche Atome nach Slater [18] bzw. Kalkulationen von Zener [19] durch die Setzung

$$Z_{\text{eff}} = Z - 0,3125$$

berücksichtigt.

Die Winkelintegration wird auf eine Integration über den Impulsübertrag q zurückgeführt. Eine Beziehung dafür erhält man, indem man die relativistischen Energie-Impulsbeziehungen für das einfallende Elektron vor und nach dem Stoß ineinander einsetzt (siehe (3.11) und (3.12)).

Die im relativistischen Wirkungsquerschnitt (3.31) auftretende Projektion des Vektors $\vec{\beta}$ auf die zu \vec{q} senkrechte Ebene wird wie bei der Dipolnäherung durch die Beziehung (3.13) ausgedrückt. Diese kann weit über den Bereich der

Dipolnäherung hinaus bis zu Winkeln von etwa 100 mrad als gute Näherung angesehen werden.

Bei den bisherigen Überlegungen wurde immer von paralleler Beleuchtung des Objekts ausgegangen. Bei realen Experimenten hat man es jedoch meist mit einem leicht konvergierenden Elektronenstrahl zu tun, der auf die Probe trifft. Dadurch sind beim Streuvorgang größere Ablenkinkel möglich, die noch von der Aperturblende erfaßt werden.

Im Programm werden bei der Winkelintegration simultan Querschnitte unter Annahme paralleler und konvergenter Beleuchtung berechnet. Letztere wird gemäß einer Arbeit von Kohl [10], der eine auf einfachem Wege hergeleitete analytische Formel angibt, berücksichtigt.

Schließlich werden für die Programmierung alle Quadrate von Wellenzahlvektoren, also q^2 und κ^2 durch dimensionslose Größen ersetzt, indem man diese auf λ normiert. Da somit auch die Größenordnungen der Variablen erheblich reduziert werden, wird die Genauigkeit der numerischen Berechnungen mit Fließkommazahlen verbessert.

3.3.4 Ergebnisse

Das Programm SigmaKrel liefert absolute Werte für die energiedifferentiellen und für die partiellen (über ein bestimmtes Energiefenster integrierten) Wirkungsquerschnitte. In den Diagrammen auf den folgenden Seiten findet man für verschiedene Beschleunigungsspannungen den Verlauf der energiedifferentiellen Querschnitte für die Elemente Kohlenstoff, Sauerstoff und Silizium, die in etwa das gesamte für EELS zur Verfügung stehende Energieverlustspektrum abdecken. Willkürlich wurde für die Beispiele der Aperturwinkel 3 mrad gewählt. Bei Aperturwinkeln in dieser Größenordnung sind die relativistischen Effekte, den Ergebnissen der Dipolnäherung zufolge, besonders ausgeprägt. Für die Darstellung wurden die unter Annahme paralleler Beleuchtung berechneten Daten verwendet.

Die Verhältnisse zwischen kinematisch korrigierten und relativistischen K-Schalen-Querschnitten stimmen für Aperturwinkel $\leq 20\text{mrad}$ sehr gut mit den Ergebnissen aus der Dipolnäherung überein. Erst für wesentlich größere Winkel erweisen sich die Verhältnisse aus der Dipolnäherung als zu klein.

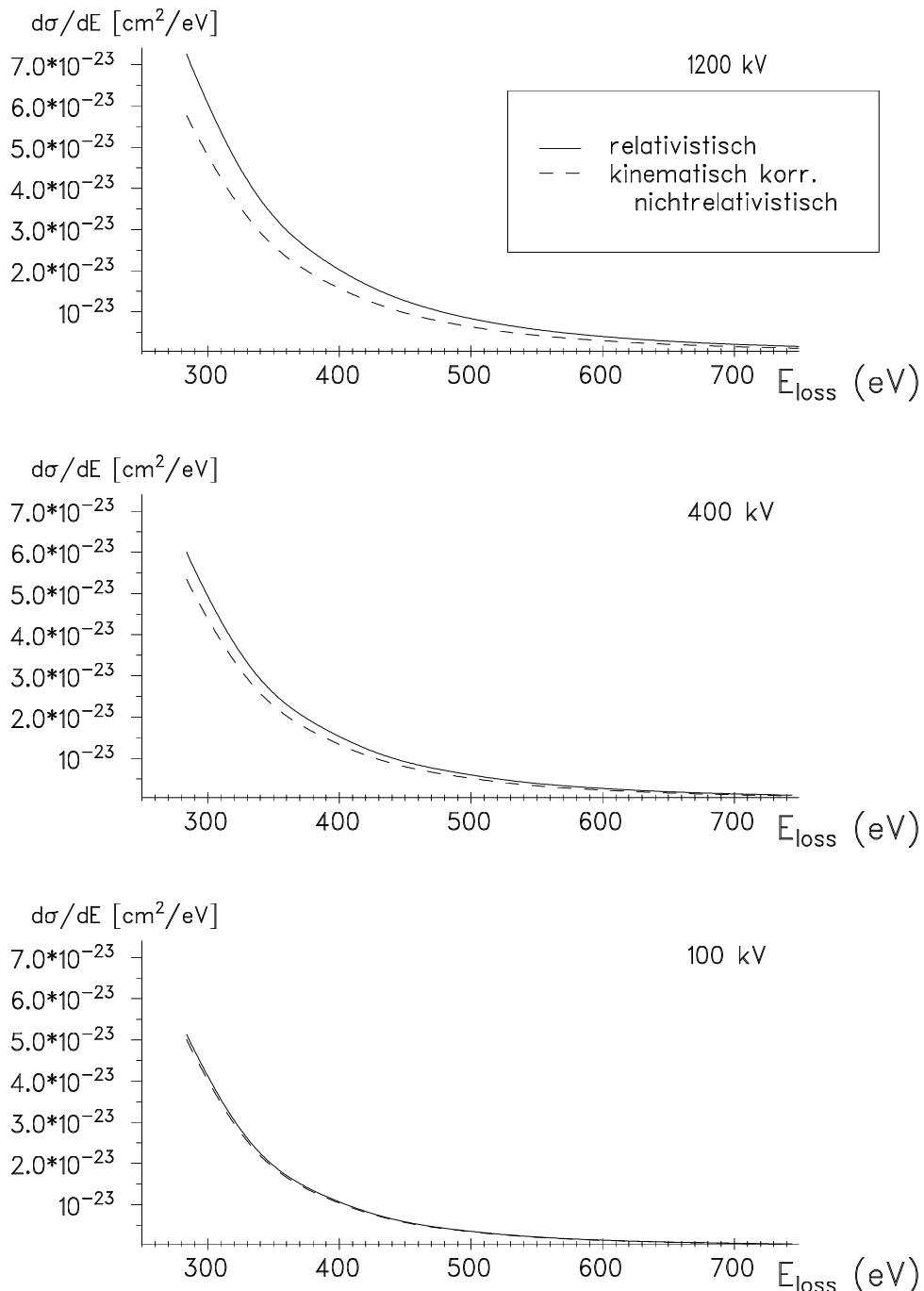


Abbildung 3.9: K-Schalen-Wirkungsquerschnitte für Kohlenstoff bei einer Apertur von 3 mrad und verschiedenen Beschleunigungsspannungen, im Vergleich relativistisch und kinematisch korrigiert, berechnet mit dem Programm SigmaKrel.

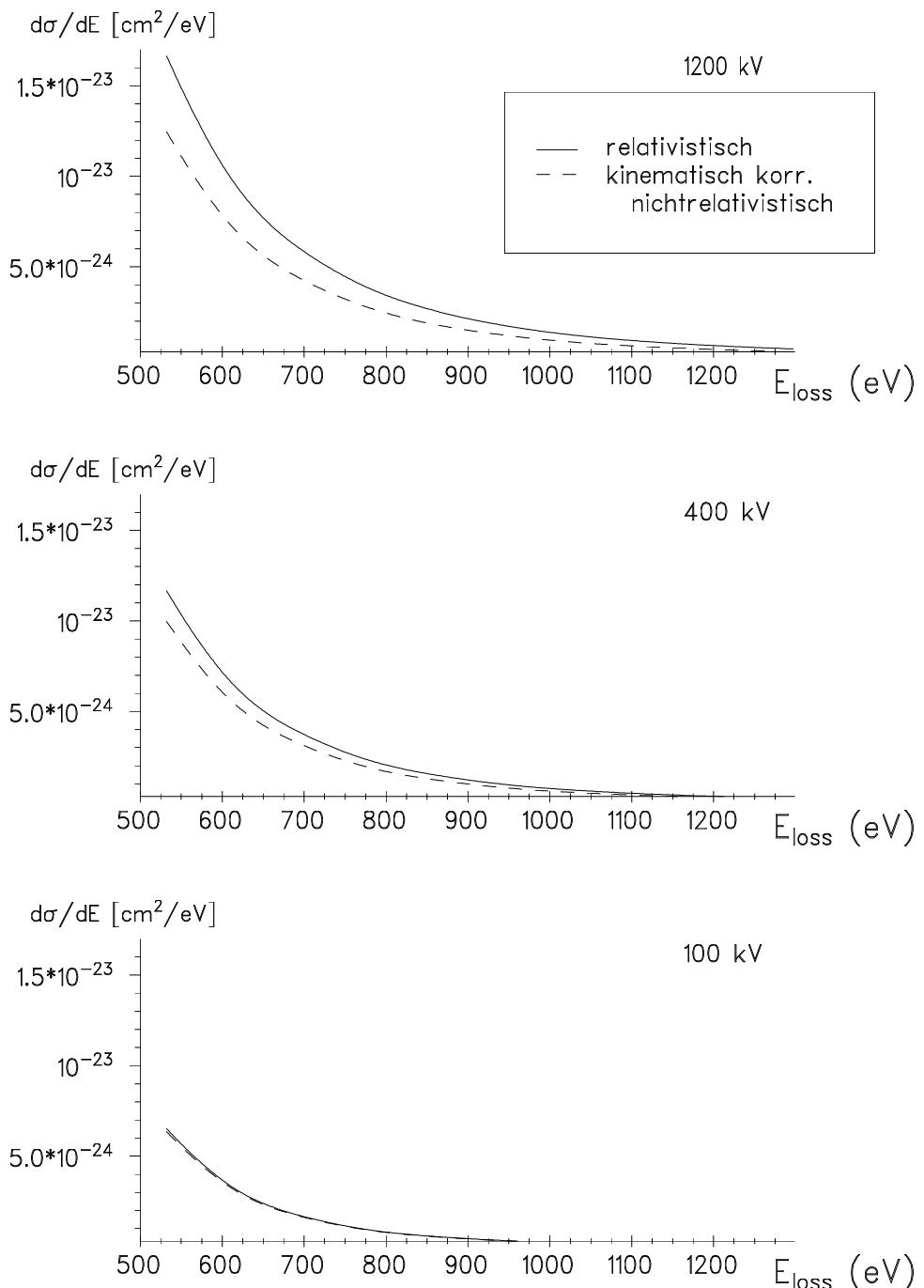


Abbildung 3.10: K-Schalen-Wirkungsquerschnitte für Sauerstoff bei einer Apertur von 3 mrad und verschiedenen Beschleunigungsspannungen, im Vergleich relativistisch und kinematisch korrigiert, berechnet mit dem Programm SigmaKrel.

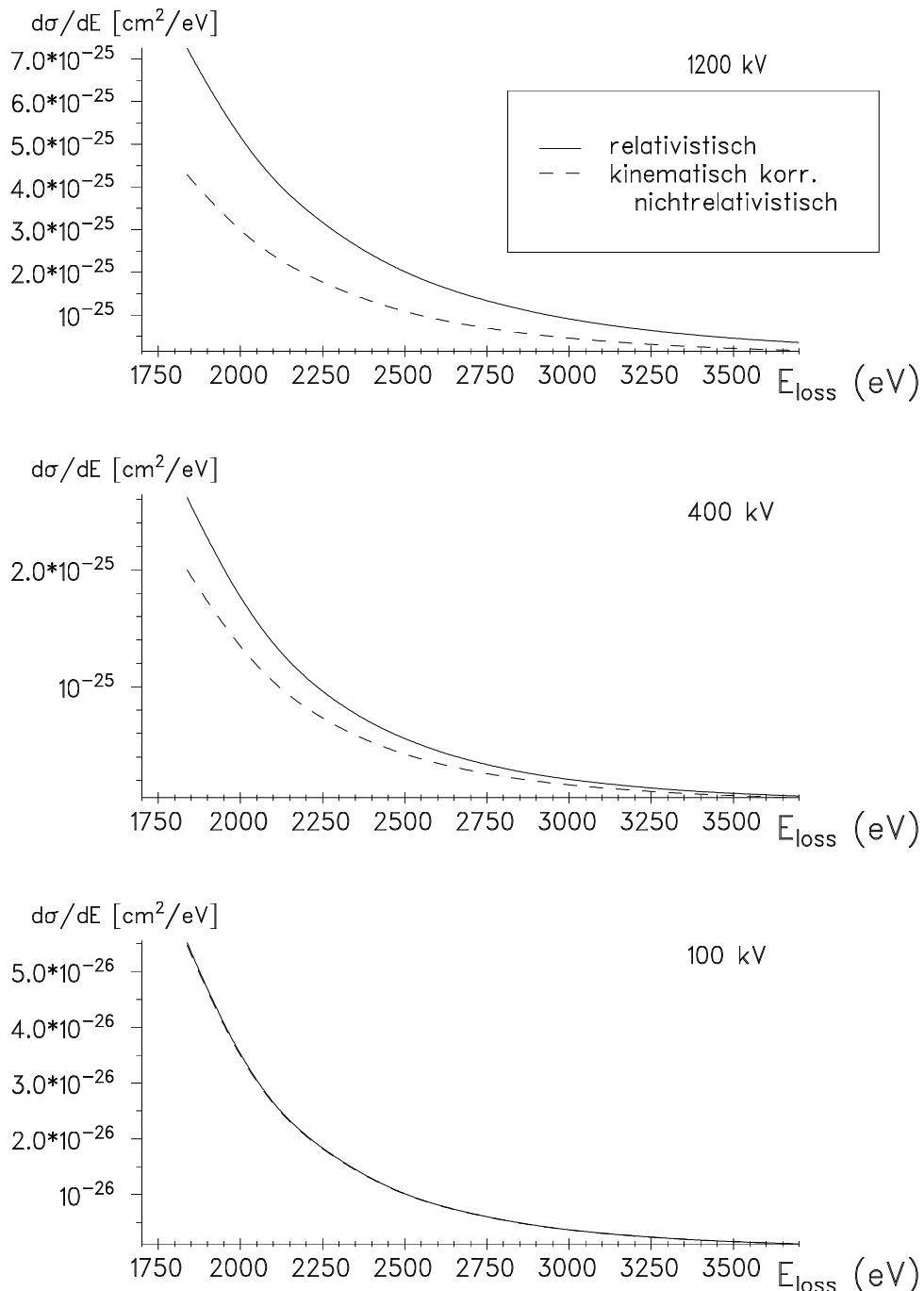


Abbildung 3.11: K-Schalen-Wirkungsquerschnitte für Silizium bei einer Apertur von 3 mrad und verschiedenen Beschleunigungsspannungen, im Vergleich relativistisch und kinematisch korrigiert, berechnet mit dem Programm SigmaKrel.

Es bestätigt sich im Vergleich der Wirkungsquerschnitte für verschiedene Elemente auch die in Dipolnäherung gemachte Feststellung, daß die Unterschiede zwischen relativistischen und kinematisch korrigierten Querschnitten zu höheren Energieverlusten hin zunehmen. Dies ist beim Vergleich der Diagrammen auf den vorangehenden Seiten deutlich zu erkennen. Bei Beschleunigungsspannungen um 100kV spielen relativistische Effekte über die kinematischen Korrekturen hinaus dagegen keine Rolle.

Das Programm SigmaKrel erlaubt es, getrennt den longitudinalen und transversalen Anteil der Wirkungsquerschnitte (erster und zweiter Summand in (3.31)) auszugeben. Obwohl der longitudinale Anteil des relativistischen Terms wesentlich komplizierter erscheint als der dem Programm SigmaK von Egerton zugrundeliegende nichtrelativistische, führen beide zu den gleichen Ergebnissen. Dies kann als weitere Bestätigung für die Resultate der Rechnungen angesehen werden.

In den Abbildungen wurde auf die getrennte Darstellung von nichtrelativistisch kinematisch korrigiertem Ausdruck und dem relativistisch longitudinalen Anteil verzichtet, da die entsprechenden Kurven ohnehin deckungsgleich sind (strenggenommen aber nur für Elemente kleiner Ordnungszahl, bei denen man die relativistischen Effekte innerhalb der Atome vernachlässigen kann).

Kapitel 4

Abbildung einzelner Atome mit unelastisch gestreuten Elektronen

In Elektronenmikroskopen mit abbildenden Energiefiltern kann man selektiv nur solche Elektronen zur Abbildung nutzen, die im Objekt einen bestimmten Energieverlust erlitten haben. Eine Anwendung ist die Kartierung von Elementvorkommen in Materialien.

Bildet man nämlich mit Elektronen ab, deren Verlustenergien im Bereich der Ionisationskante¹ eines bestimmten Elementes liegt, so sollten nach Untergrundabzug im Bild nur die Probenbereiche zu erkennen sein, in denen das Element vorhanden ist. Das Ergebnis ist ein sogenanntes Elementverteilungsbild („elemental map“).

Im Gegensatz zu EELS, wo nur „punktuell“ einzelne Probenausschnitte auf deren integrale elementare Zusammensetzung untersucht werden können, erhält man beim sogenannten „Elemental Mapping“ sofort Aufschluß über die zweidimensionale Anordnung der verschiedenen Substanzen in der Probe. Damit eignet sich die Technik besonders für die Analyse inhomogen aufgebauter Proben oder Probenbereiche, wie Legierungen, Ausscheidungen oder

¹Die anderen im Energieverlustspektrum enthaltenen Strukturen wie die Plasmonen- und Interbandverluste können ebenfalls zur Mikroanalyse verwendet werden. Zur Charakterisierung der elementaren Zusammensetzung eines Materials sind die Ionisationskanten aber am besten geeignet.

Versetzungen in Kristallen sowie Änderungen in der Struktur zu Grenzflächen hin. Unter Berücksichtigung der Kantenfeinstruktur, die mit der Umgebung des zur Kante gehörigen Elements im Zusammenhang steht und Verwendung schmaler Energieverlustfenster, können sogar Modifikationen eines Elements (z.B. Diamant und Kohlenstoff) im Bild getrennt werden.

Für die Interpretation der Abbildungen ist es notwendig zu wissen, wie Objektstrukturen im Bild wiedergegeben werden und wie die Wahl von Abbildungsparametern oder die Änderung des aus gefilterten Energieverlustbereiches das Abbildungsverhalten beeinflußt. Insbesondere ist von Interesse, welche Strukturen noch auflösbar sind, und unter welchen Bedingungen.

Theoretische Überlegungen und Berechnungen zu diesem Themenkomplex wurden insbesondere von Berger und Kohl [1] angestellt. Sie basieren auf nichtrelativistischen Ansätzen. Entsprechend den Ergebnissen aus der Wirkungsquerschnittsberechnung für EELS darf man auch bei den auf Elemental Mapping bezogenen Rechnungen Modifikationen erwarten, wenn man das relativistische Matrixelement zugrundelegt. Dies soll hier für den Fall der Abbildung eines einzelnen Atoms mit unelastisch gestreuten Elektronen in Dipolnäherung und unter Voraussetzung eines idealen Abbildungssystems überprüft werden.

Dazu wird der Ausdruck für die Stromdichte in der Bildebene aus nichtrelativistischen Arbeiten verwendet und lediglich das Matrixelement der Streuung durch das zuvor besprochene relativistische Matrixelement ersetzt.

Ziel der Untersuchungen ist der Vergleich des *Profils* der Intensitätsverteilung in der Bildebene mit Ergebnissen aus der nichtrelativistischen Behandlung.

Der hier besprochene und zunächst wenig anwendungsbezogen erscheinende Fall der Abbildung eines einzelnen Atoms läßt durchaus Aussagen über allgemeinere Objekte zu. Vereinfacht gesprochen addiert man hierfür einfach die Intensitätsbeiträge der einzelnen Atome im Festkörper.²

²Diese Darstellung ist stark vereinfacht. Insbesondere läßt sie den Einfluß von Mehrfachstreuung auf die Ergebnisse außer acht und setzt voraus, daß man die Atome als voneinander unabhängig behandeln kann. Eine exakte Darstellung der Überlegungen findet man bei Kohl [11]

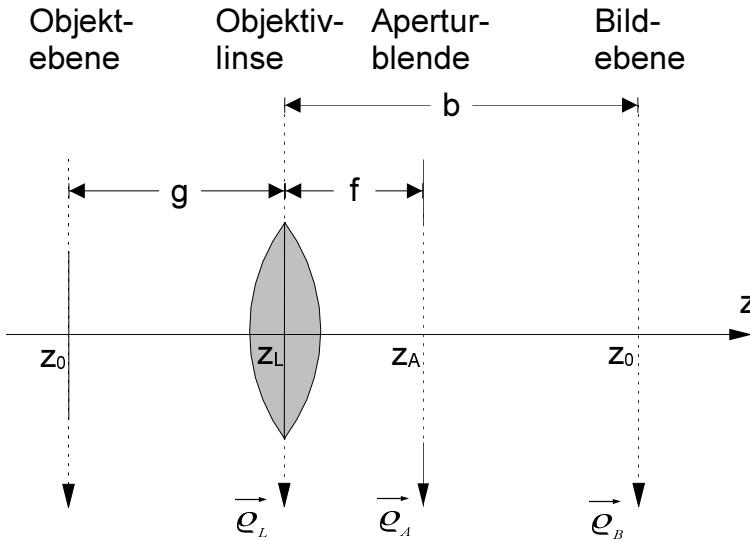


Abbildung 4.1: Schematische Darstellung der abbildenden Elemente

4.1 Der Ansatz für die Stromdichte in der Bildebene

Eine nichtrelativistische Herleitung für die Stromdichte in der Bildebene bei Streuung von zu Anfang parallel einfallenden Elektronen an einem Objekt, dessen Atome dabei von einem Grundzustand $|n\rangle$ in einen angeregten Zustand $|m\rangle$ übergehen, findet sich bei Berger und Kohl [1]. Dabei wird von dem in Abbildung 4.1 schematisch dargestellten Aufbau des Mikroskops aus gegangen.

Die Entwicklung der Wellenfunktion eines Elektrons, welche im Anfangszustand vor dem Objekt einer ebenen Welle $e^{ik_0 z}$ entspricht, wird von links nach rechts durch den Aufbau verfolgt.

Die aus der Streuung im Objekt resultierenden Partialwellen werden in der Objektivlinse gebündelt, deren Einfluß durch die Transmissionsfunktion

$$T_l(\vec{\varrho}_l) = \exp\left(-i\frac{k}{2f}\varrho_l^2\right)$$

wiedergegeben wird. Der Einfluß der Aperturblende wird durch die Funktion

$$T_a(\vec{\Theta}) = A(\vec{\Theta}) \exp(-i\gamma(\vec{\Theta}, \delta E))$$

beschrieben. $\vec{\Theta} = \vec{\varrho}_a/f$ entspricht dem vektoriell geschriebenen Streuwinkel. Für die Öffnungsfunktion $A(\Theta)$ gilt

$$A(\Theta) = \begin{cases} 1 & \text{für } |\Theta| \leq \Theta_0 \\ 0 & \text{sonst} \end{cases},$$

und

$$\gamma(\vec{\Theta}, \delta E) = k \left[C_s \frac{\Theta^4}{4} - \Delta f \frac{\Theta^2}{2} - C_c \frac{\delta E \Theta^2}{2E_0} \right]$$

gibt die Phasenverschiebung infolge von Linsenfehlern und dem Defokus wieder.

In erster Bornscher Näherung für den Streuprozeß und unter Verwendung des Huygensschen Prinzips in Fresnelscher Näherung für die Fortbewegung der Welle zwischen den Ebenen erhält man so für die Stromdichte in der Bildebene

$$j_{if}(\varrho) \propto \left| \int T_{if}(\vec{q}) A(\vec{\Theta}) \exp(-i\gamma(\vec{\Theta}, \delta E)) \exp(ik_f \vec{\Theta} \cdot \vec{\varrho}) d^2\Theta \right|^2 \quad (4.1)$$

Da keine quantitativen Aussagen über die Intensitätsverteilung sondern nur deren Profil von Interesse ist, wurde auf Vorfaktoren keine Rücksicht genommen und daher das Gleichheitszeichen durch eine Proportionalitätsaussage ersetzt. $\vec{\varrho}$ entspricht einer Koordinante in der Bildebene, skaliert auf die Größenverhältnisse in der Objektebene $\vec{\varrho} = -\vec{\varrho}_B \frac{q}{b}$. T_{if} ist das Matrixelement - bei dem im folgenden betrachteten Fall für die Streuung an einem einzelnen Atom, das durch die Streuung von einem Zustand $|n\rangle$ in einen Zustand $|m\rangle$ übergeht.

Es wird davon ausgegangen, daß die Elektronen schon gefiltert sind, also nur diejenigen zu der Stromdichte beitragen, die mit dem zum Übergang im Matrixelement gehörenden Energieverlust gestreut wurden.

Eine rein relativistische Herleitung für die Stromdichte würde gegenüber (4.1), abgesehen von einem veränderten Matrixelement, nur skalare Vorfaktoren zutage fördern. Die Struktur der Intensitätsverteilung in der Bildebene wird also bei einer relativistischen Rechnung nur durch Zusatzterme in der Wechselwirkung mit dem Objekt verändert. So rechtfertigt sich die relativistische Verallgemeinerung durch Verwendung eines relativistischen Matrixelements in einer ansonsten nichtrelativistischen Rechnung.

Es wird nun von idealen Linsen ausgegangen. Man setzt daher

$$\gamma(\vec{\Theta}, \delta E) := 0 .$$

Das Matrixelement errechnet sich aus der relativistischen Streumatrix (2.33) gemäß der Beziehung (2.34). Man erhält dann nach Summation über alle Spinrichtungen des einfallenden und ausfallenden Elektrons

$$j_{if}(\vec{\varrho}) \propto \left| \int_{\text{Apertur}} \left[\frac{1}{q^2} \langle m | e^{i\vec{q}\vec{x}} | n \rangle - \frac{\vec{t}\vec{\beta}}{q^2 - \left(\frac{\Delta E}{\hbar c}\right)^2} \langle m | e^{i\vec{q}\vec{x}} \vec{t}\vec{\alpha} | n \rangle \right] \exp(ik_f \vec{\Theta} \vec{\varrho}) d^2\Theta \right|^2 . \quad (4.2)$$

4.2 Die Interferenzterme im Betragsquadrat

Bei der Berechnung der Wirkungsquerschnitte für EELS wurde bei der Betragsquadrierung des Matrixelements in Gleichung (3.6) darauf hingewiesen, daß in Coulomb-Eichung die Beiträge aus Coulomb- und magnetischer Wechselwirkung wegen orthogonaler Auswahlregeln nicht miteinander interferieren.

Im hier besprochenen Fall wird das Matrixelement vor der Betragsquadratbildung einer zusätzlichen Integration unterzogen. Es soll nun überprüft werden, ob mit einer Interferenz zwischen den Termen zu rechnen ist.

Dazu schreibt man am besten das Betragsquadrat im Ausdruck für die Stromdichte (4.1) mit den oben besprochenen Vereinfachungen um in

$$j_{if}(\vec{\varrho}) \propto \int \int T_{if}^*(\vec{q}') T_{if}(\vec{q}) e^{ik_f \vec{\varrho}(\vec{\Theta} - \vec{\Theta}')} d^2\Theta d^2\Theta' . \quad (4.3)$$

Man kann diese Gleichung folgendermaßen interpretieren: Die Stromdichte im Punkte $\vec{\varrho}$ der Bildebene setzt sich zusammen aus der paarweise kohärenten Überlagerung von Teilwellen, die im Objekt mit unterschiedlich gerichtetem Impulsübertrag gestreut wurden.

Für die Matrixelemente ergibt sich dann ausgeschrieben (wobei die Vorfaktoren jeweils vereinfacht als b und a abgekürzt werden):

$$T_{if}^*(\vec{q}')T_{if}(\vec{q}) = a^*(\vec{q}')a(\vec{q}) \langle m|e^{i\vec{q}'\vec{r}}|n\rangle^* \langle m|e^{i\vec{q}\vec{r}}|n\rangle \quad (4.4)$$

$$+ b^*(\vec{q}')b(\vec{q}) \langle m|e^{i\vec{q}'\vec{r}}\vec{t}'\vec{\alpha}|n\rangle^* \langle m|e^{i\vec{q}\vec{r}}\vec{t}\vec{\alpha}|n\rangle \quad (4.5)$$

$$- a^*(\vec{q}')b(\vec{q}) \langle m|e^{i\vec{q}'\vec{r}}|n\rangle^* \langle m|e^{i\vec{q}\vec{r}}\vec{t}\vec{\alpha}|n\rangle \quad (4.6)$$

$$- b^*(\vec{q}')a(\vec{q}) \langle m|e^{i\vec{q}'\vec{r}}\vec{t}'\vec{\alpha}|n\rangle^* \langle m|e^{i\vec{q}\vec{r}}|n\rangle \quad (4.7)$$

Bei der Berechnung der Wirkungsquerschnitte wurde nur das Betragsquadrat der Wirkungsquerschnitte benötigt. Es ist dann

$$\vec{q} = \vec{q}'; \quad \vec{t} = \vec{t}'.$$

Wegen $\vec{q}\vec{t} = 0$ sind die Auswahlregeln der beiden Matrixelemente orthogonal, aufgrund des Verhaltens der Operatoren gegenüber Spiegelungen an Ebenen parallel zu \vec{q} , und die Interferenzterme verschwinden (vgl. die auf Gleichung (3.6)) folgende Begründung).

In (4.3) gilt dagegen im allgemeinen

$$\vec{q}'\vec{t} \neq 0 \neq \vec{q}\vec{t}'$$

Die Interferenzterme (4.6) und (4.7) müssen daher berücksichtigt werden.

Da die Gesamtintensität der mit einem bestimmten Energieverlust gestreuten Elektronen der Intensität des Primärstrahles, multipliziert mit dem Wirkungsquerschnitt für diesen Energieverlust entspricht,

$$\int I(\Delta E, \vec{\varrho}) d^2\varrho = I_0 \sigma(\Delta E)$$

können die Interferenzterme aber nicht zur Vergrößerung oder Verkleinerung der Gesamtintensität führen, sondern lediglich Intensitätsverschiebungen in der Bildebene zur Folge haben. Denn im Wirkungsquerschnitt sind die Interferenzterme ja nicht vorhanden. Der Term (4.5) ist dagegen für einen Anstieg der Intensität gegenüber dem nichtrelativistischen Ausdruck verantwortlich. Da es hier um einen Vergleich der Voraussagen zu Intensitätsprofilen von nichtrelativistischen und relativistischen Rechnungen geht, werden die Interferenzterme demnach von entscheidender Bedeutung sein.

4.3 Die Stromdichte in Dipolnäherung

Die beiden Anteile der Streumatrix sollen nun wieder genauso wie in (3.8) und (3.9) dipolgenähert werden. Die Gültigkeit dieser Näherung im Bereich der beim Elemental Mapping üblichen Winkel stützt sich auf Berechnungen von Berger und Kohl [1]. Sie verglichen Intensitätsprofile, die für die Ionisationen bestimmter Schalen berechnet worden waren, mit entsprechenden aus Rechnungen, die die Dipolnäherung verwandten, und konnten für verschiedene Elemente und selbst sehr große Aperturwinkel nur marginale Abweichungen feststellen.

Genauer als bei der Dipolnäherung der Wirkungsquerschnitte muß hier jedoch auf die Winkelabhängigkeit der Projektion des Dipolmatrixelements eingegangen werden. Zwar wurde in Kapitel 3.2 festgehalten, daß die Projektion von

$$\vec{r}_{mn} = \langle m | \vec{r} | n \rangle$$

für freie, d.h. kugelsymmetrische Atome in alle Raumrichtungen dieselbe ist. Die Kugelsymmetrie ist jedoch nur statistisch, d.h. im Ensemblemittel (mehrerer Atome) vorhanden. (vgl. Mayer-Kuckuk [14] S. 79)

In Gleichung (4.3) wird dagegen die Projektion des Dipolmatrixelements eines Atoms zu einem bestimmten Zeitpunkt in zwei verschiedenen Richtungen gemessen. Nachdem also die Projektion auf \vec{q} gebildet wurde, hat das System eine Vorzugsrichtung und die Projektion auf $\vec{q}' \neq \vec{q}$ einen anderen Wert.

Diesem Umstand trägt man Rechnung, indem man schreibt

$$\begin{aligned} \vec{q} \langle m | \vec{r} | n \rangle &= q \int \phi_m^* \cos(\vec{r} \angle \vec{q}) r \phi_n d^3 r \\ &= \frac{4\pi}{3} \sum_{k=-1}^1 q Y_{1k}^*(\vartheta_q, \varphi_q) \underbrace{\int \phi_m^* Y_{1k}(\vartheta_r, \varphi_r) r \phi_n d^3 r}_{:=d_k=d_1=d_{-1}=d_0=x_{nm}}, \end{aligned} \quad (4.8)$$

wobei das Additionstheorem für Kugelflächenfunktionen

$$\frac{2l+1}{4\pi} P_l(\cos(\vec{r} \angle \vec{q})) = \sum_{m=-l}^l Y_{lm}^*(\vartheta_q, \varphi_q) Y_{lm}(\vartheta_r, \varphi_r)$$

verwendet wurde. $\vartheta_q, \varphi_q, \vartheta_r, \varphi_r$ geben die Richtung von \vec{q} bzw. \vec{r} in Kugelkoordinaten bei im Moment noch beliebigem aber festem Koordinatensystem an.

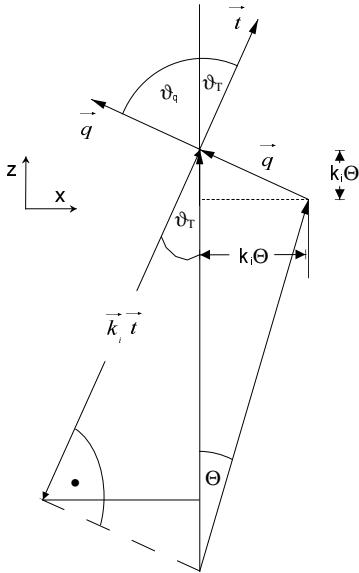


Abbildung 4.2: Die Winkelbeziehungen in der Streuebene

Entsprechend verfährt man mit der Projektion des Dipolmatrixelements auf \vec{t} und erhält einen Ausdruck für die Stromdichte in Dipolnäherung

$$j_{mn}(\vec{\varrho}) \propto \sum_{k=-1}^1 \left| \int \frac{1}{k_i^2(\Theta^2 + \Theta_E^2)} q Y_{1k}^*(\vartheta_q, \varphi_q) \exp(ik_f \vec{\Theta} \vec{\varrho}) d^2\Theta \right. \\ \left. - \frac{\Theta_E \beta}{k_i [\Theta_E^2(1 - \beta^2) + \Theta^2]} \vec{t} \vec{\beta} Y_{1k}^*(\vartheta_t, \varphi_t) \exp(ik_f \vec{\Theta} \vec{\varrho}) d^2\Theta \right|^2 \quad (4.9)$$

unter Anwendung der Beziehungen (3.13), (3.14) und (3.15).

Die Summenbildung in (4.9) erfolgt nach der Betragsquadrierung, da die Summanden zu unterschiedlichen Übergängen des Atoms, das heißt zu unterschiedlichen Endzuständen der Produktwellenfunktion für das schnelle Elektron und das Atom gehören. Diese müssen inkohärent summiert werden.

Um auch die Kugelflächenfunktionen noch durch Streugrößen ausdrücken zu können, legt man das Koordinatensystem wie in Abbildung (4.2) mit der z-Achse in Richtung des einfallenden Elektrons und mit der x-Achse in die Richtung von $\vec{\Theta}$. Es ergeben sich die Beziehungen

$$\begin{aligned}
qY_{10}^*(\vartheta_q, \varphi_q) &= \sqrt{\frac{3}{4\pi}} q \cos \vartheta_q = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} k_i \Theta_E \\
qY_{1\pm 1}^*(\vartheta_q, \varphi_q) &= \sqrt{\frac{3}{8\pi}} q \sin \vartheta_q e^{\mp i\varphi_q} = -\sqrt{\frac{3}{8\pi}} k_i \Theta_E e^{\mp i\varphi}; \varphi = \pi + \varphi_q \\
\vec{t}\vec{\beta}Y_{10}^*(\vartheta_t, \varphi_t) &= \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \beta \frac{\Theta^2}{\Theta^2 + \Theta_E^2} \\
\vec{t}\vec{\beta}Y_{1\pm 1}^*(\vartheta_t, \varphi_t) &= \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \beta \frac{\Theta \Theta_E}{\Theta^2 + \Theta_E^2} e^{\mp i\varphi}. \tag{4.10}
\end{aligned}$$

Da $\vec{\Theta}$ und $\vec{\varrho}$ in einer Ebene senkrecht zur z-Achse liegen, kann man das Argument der e-Funktion in (4.9) umschreiben in

$$\vec{\Theta}\vec{\varrho} = \Theta \varrho \cos \varphi.$$

Schreibt man das Flächenelement im Integral

$$d^2\Theta = d\varphi \Theta d\Theta,$$

so kann man die φ -Integration analytisch ausführen.

Man erhält abschließend als Resultat für die Intensität der mit einem ganz bestimmten Energieverlust unelastisch gestreuten Elektronen in der Bildebene:

$$\begin{aligned}
I(\varrho) &\propto \left[I_0 \left(k_f \Theta_E \varrho; \frac{\Theta_0}{\Theta_E} \right) - I_2 \left(k_f \Theta_E \varrho; \frac{\Theta_0}{\Theta_E} \right) \right]^2 \\
&+ \left[I_1 \left(k_f \Theta_E \varrho; \frac{\Theta_0}{\Theta_E} \right) + I_3 \left(k_f \Theta_E \varrho; \frac{\Theta_0}{\Theta_E} \right) \right]^2 \tag{4.11}
\end{aligned}$$

mit

$$\begin{aligned}
I_0(z; a) &= \int_0^a \frac{\kappa}{1 + \kappa^2} J_0(z\kappa) d\kappa \\
I_1(z; a) &= \int_0^a \frac{\kappa^2}{1 + \kappa^2} J_1(z\kappa) d\kappa \\
I_2(z; a) &= \beta^2 \int_0^a \frac{\kappa^3}{(1 + \kappa^2)(1 - \beta^2 + \kappa^2)} J_0(z\kappa) d\kappa \\
I_3(z; a) &= \beta^2 \int_0^a \frac{\kappa^2}{(1 + \kappa^2)(1 - \beta^2 + \kappa^2)} J_1(z\kappa) d\kappa \tag{4.12}
\end{aligned}$$

und $\kappa = \Theta/\Theta_E$. J_n bezeichnet eine Besselfunktion n -ter Ordnung.

Für $I_2 = I_3 = 0$ im Falle $\beta \rightarrow 0$ stimmt die Intensität mit der in nichtrelativistische Rechnungen vorhergesagten überein. Daß die nichtrelativistischen Ergebnisse von den relativistischen Korrekturen auch in den Gleichungen so deutlich trennbar sind, liegt wieder an der Coulomb-Eichung, durch die das Skalar-Potential mit dem statischen Coulomb-Potential übereinstimmt.

Die Terme mit den geraden Indizes (I_0, I_2) gehören zu Anregungen, die klassisch betrachtet denen eines in Richtung der optischen Achse schwingenden Dipols entsprechen (die entsprechende Kugelflächenfunktion trug den Index $m = 0$). Ihren Beitrag bezeichnet man demgemäß als „parallelen Anteil“ - bezogen auf die optische Achse. Bei den Termen I_0 und I_3 schwingt der Dipol dagegen, klassisch gesehen, senkrecht zur optischen Achse. Daher die Bezeichnung „senkrechter Anteil“.

4.4 Ergebnisse

Die Abbildungen 4.3 und 4.4 zeigen für verschiedene Beschleunigungsspannungen, Verlustenergien und Aperturwinkel relativistische und nichtrelativistische Intensitätsprofile im Vergleich. Wie zu erwarten weichen die Ergebnisse aus der relativistischen Rechnung für hohe Spannungen erheblich von denen aus nichtrelativistischen Überlegungen ab. Überraschend ist dagegen die Feststellung, daß bei bestimmten Konstellationen der Abbildungsparameter schon bei Beschleunigungsspannungen um 100 kV die nichtrelativistischen Ansätze die Intensitätsverteilung nicht mehr richtig wiedergeben. Dies ist umso verblüffender, als sich bei gleicher Parameterwahl die entsprechenden Wirkungsquerschnitte aus relativistischer und nichtrelativistischer Rechnung kaum unterscheiden.

Die relativistischen Überlegungen korrigieren die nichtrelativistischen Profile vor allem in zwei Bereichen:

Zum einen ist die Breite der Profile (sofern man darunter die Breite des Intensitätsverlaufs, der deutlich von 0 verschieden ist, versteht) bei hohen Spannungen meist deutlich größer als auf der Basis nichtrelativistischer Überlegungen vorhergesagt (siehe Abbildungen 4.3 a), b), 4.4 b)).

Zum anderen weicht der Verlauf der Intensität in der Nähe der optischen Achse ($\varrho = 0$) von dem aus nichtrelativistische Rechnungen ab. Die nichtrela-

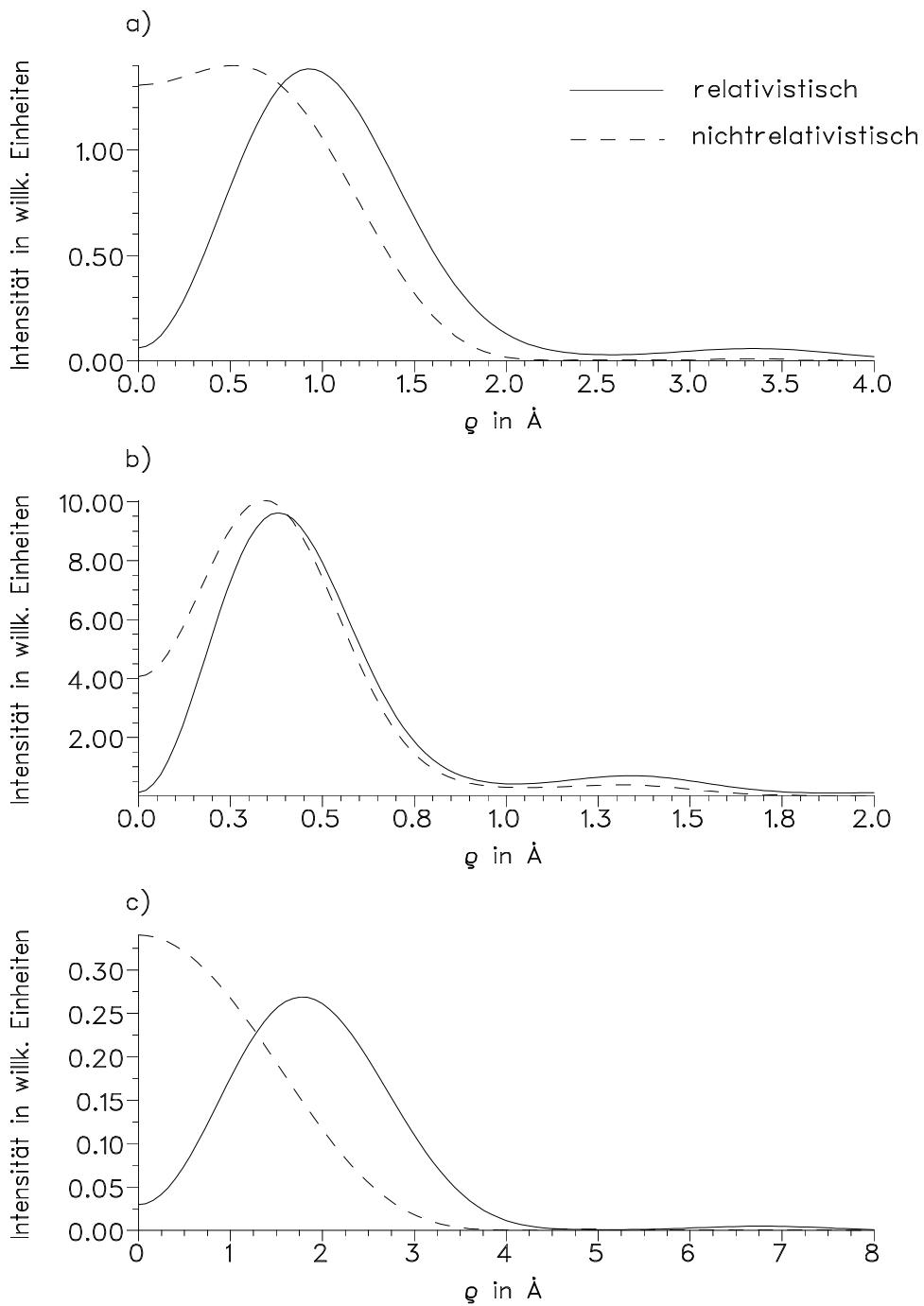


Abbildung 4.3: Vergleich von Intensitätsprofilen aus nichtrelativistischer und relativistischer Rechnung für 1000 kV Beschleunigungsspannung und 1800 eV Verlustenergie bei verschiedenen Aperturen: a) 4 mrad $\approx 3\Theta_E$, b) 10 mrad $\approx 7,5\Theta_E$ und c) 2 mrad $\approx 1,5\Theta_E$.

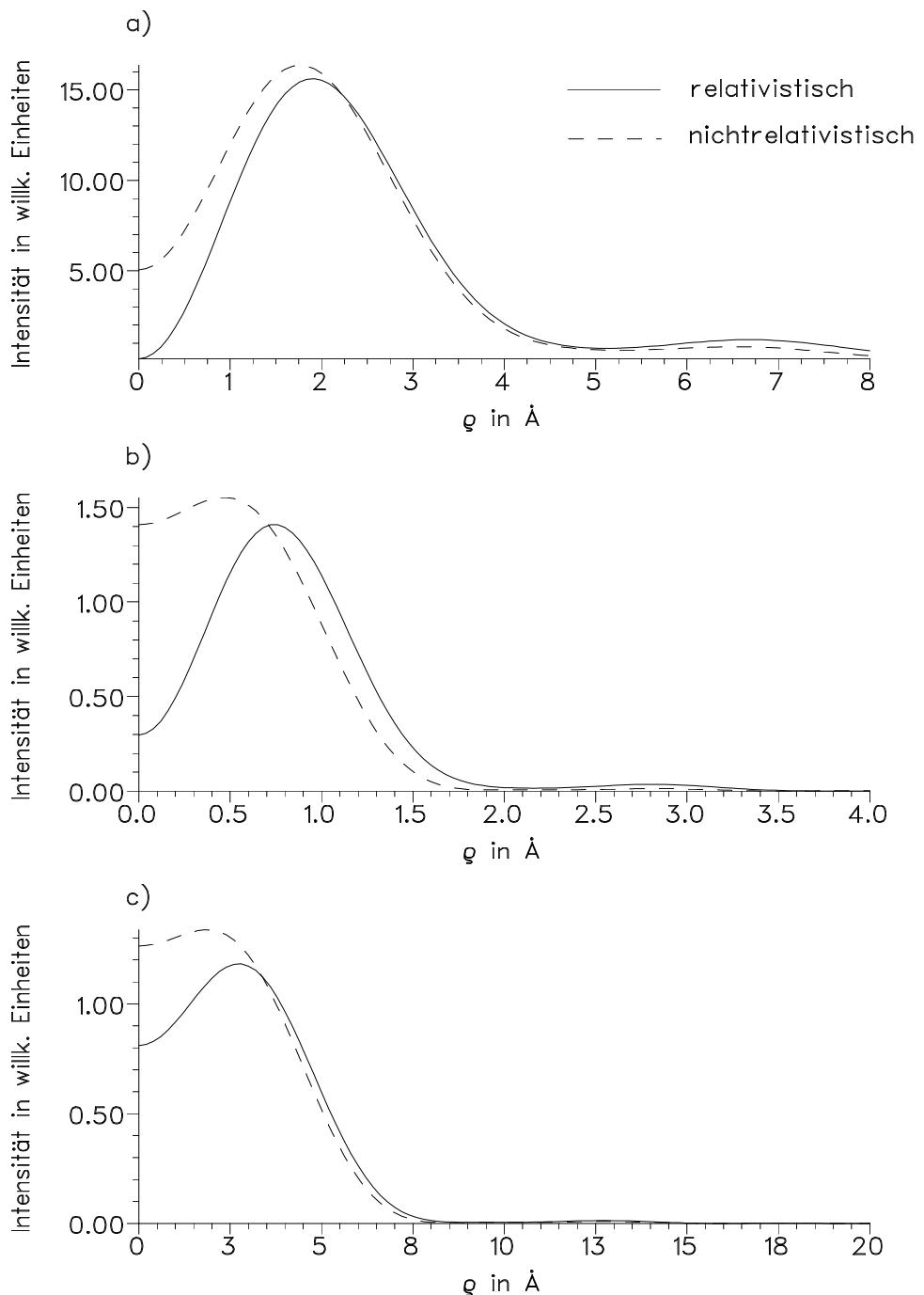


Abbildung 4.4: Vergleich von Intensitätsprofilen aus nichtrelativistischer und relativistischer Rechnung für verschiedene Beschleunigungsspannungen, Verlustenergien und Aperturen: a) 1000 kV, 284 eV, 2 mrad $\approx 9,5\Theta_E$; b) 400 kV, 1800 eV, 9 mrad $\approx 3\Theta_E$; c) 100 kV, 284 eV, 4,5 mrad $\approx 3\Theta_E$.

tivistischen Rechnung ergeben unabhängig von der Beschleunigungsspannung ein (in zwei Dimensionen) charakteristisch ringförmiges Intensitätsprofil für Öffnungswinkel $\Theta > 3\Theta_E$ (d.h. heißt das Maximum liegt nicht bei $\varrho > 0$). Für kleinere Aperturwinkel liegt das Intensitätsmaximum dagegen auf der optischen Achse. Die Grenze zwischen den beiden Intensitätsverläufen befindet sich entsprechend der relativistischen Kalkulation jedoch deutlich unterhalb von $\Theta = 3\Theta_E$, abhängig von der Beschleunigungsspannung. Die Abbildungen 4.3 b), 4.4 c) und d) geben die Intensitätsverläufe im Bereich der nichtrelativistischen Grenzsituation $\Theta = 3\Theta_E$ wieder. Die relativistischen Kalkulationen ergeben in diesem Fall bei beliebigen Beschleunigungsspannungen eine deutlich ringförmige Struktur. Für hohe Beschleunigungsspannungen tritt im Bereich realistischer Aperturwinkel der Fall eines Intensitätsmaximums auf der optischen Achse sogar überhaupt nicht auf, was den nichtrelativistischen Vorhersagen widerspricht (vgl. Abbildung 4.3 c)).

Für Aperturwinkel die sehr viel größer oder sehr viel kleiner als $3\Theta_E$ sind, fallen die relativistischen Effekte allerdings kaum noch ins Gewicht.

Die zuletzt beschriebenen Änderungen der Intensitätsverläufe um den Nullpunkt herum sind ausschließlich auf die gemischten (Interferenz-)Terme im Ausdruck (4.11) zurückzuführen, auf die bei der obenstehenden Herleitung besonders eingegangen wurde. Sie führen lediglich zu Intensitätsverschiebungen in der Bildebene und ändern an der Gesamtintensität im Vergleich zum nichtrelativistischen Ausdruck nichts. So läßt sich erklären, warum schon bei relativ niedrigen Beschleunigungsspannungen in den relativistisch und nichtrelativistisch berechneten Intensitätsprofilen deutliche Unterschiede auftreten, während die Werte für die Wirkungsquerschnitte, die proportional zur Gesamtintensität sind, in diesem Bereich kaum differieren.

Es muß berücksichtigt werden, daß die berechneten Profile unter Annahme idealer Abbildungssysteme gewonnen wurden. Die Einbeziehung von Linsenfehlern wird mit Sicherheit zu einer „Verwaschung“ der Maxima in den Intensitätsprofilen führen, was zur Folge haben könnte, daß insbesondere bei niedrigen Spannungen die Unterschiede zwischen relativistischen und nichtrelativistischen Ergebnissen kaum noch ins Gewicht fallen. Diese erweiterte Fragestellung bleibt folgenden Arbeiten zu der Thematik überlassen.

Kapitel 5

Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurden auf relativistischer Basis Rechnungen zu zwei Analyseverfahren der energiefilternden Transmissionselektronenmikroskopie angestellt, die die Innerschalenionisation von Atomen durch unelastische Streuung von Elektronen zur Grundlage haben.

Dazu wurde zunächst die dem Streuvorgang entsprechende relativistische Streumatrix erster Ordnung hergeleitet. Die Berechnungen erfolgten unter Annahme von in der Transmissionselektronenmikroskopie üblichen Gegebenheiten; darunter fällt insbesondere die Vorwärtsstreuung der Elektronen in relativ kleine Winkel und kleine Energieverluste, verglichen mit der kinetischen Energie des einfallenden Elektrons. Durch die Verwendung der Coulomb-Eichung erreichte man eine Aufteilung der Streumatrix in einen Longitudinalanteil, der der nichtrelativistischen Streumatrix gleicht, und einen Transversalanteil, der die relativistischen Korrekturen enthält.

Anhand der Streumatrix wurden Wirkungsquerschnitte, die für die quantitative Analyse mit EELS benötigt werden, in Dipolnäherung und, speziell für die K-Schalen-Ionisation, an einem Wasserstoffmodell berechnet. Es zeigte sich, daß die Aufteilung der Streumatrix in einen Longitudinalanteil und einen Transversalanteil auch im Ausdruck für die Wirkungsquerschnitte Bestand hat. Bei der für die Berechnung der Querschnitte nötigen Betragsquadratur interferieren die Summanden der in Coulomb-Eichung berechneten relativistischen Streumatrix nicht.

Die Gültigkeit der Dipolnäherung ist auf sehr kleine Streuwinkel beschränkt.

Sie hat aber den Vorteil, nicht nur die Ionisation einer bestimmten Schale wiederzugeben. Die Berechnungen zur K-Schalen-Ionisation führten zur Erstellung des Programms *SigmaKrel* in Anlehnung an das verbreitete SigmaK von Egerton [7] auf nichtrelativistischer Grundlage.

Auf relativistischer Basis berechnete Wirkungsquerschnitte ergaben sich als durchweg größer als solche aus nichtrelativistischen Berechnungen, obwohl gegen Querschnitte verglichen wurde, die durch Korrekturfaktoren zumindestens an die relativistische Kinematik angepaßt waren. Im Bereich niedriger Beschleunigungsenergien um ca. 100 kV sind die durch Verwendung nichtrelativistischer, kinematisch korrigierter Formeln verursachten Fehler aber so klein, daß sie für praktische Anwendungen keinerlei Bedeutung habe n. Bei 400 kV erreichen die Abweichungen dagegen Größenordnungen bis zu 40 Prozent, bei 1200 kV sogar bis zu 90 Prozent. Diese hängen neben der verwendeten Beschleunigungsspannung auch vom Energieverlust und dem verwendeten Aperturwinkel ab. Generell kann man sagen, daß die Fehler in dem Bereich, in dem sie praktische Relevanz haben, zu größeren Energieverlusten hin zunehmen, der Anstieg jedoch bei großen Aperturwinkeln flacher verläuft.

Durch die Abhängigkeit der relativistischen Zusatzbeiträge vom Energieverlust sind auch nichtrelativistisch berechnete Wirkungsquerschnittsverhältnisse zur Bestimmung von Elementverhältnissen fehlerbehaftet und zwar um so mehr, je weiter die Energieverluste der beiden betrachteten Elemente auseinanderliegen und je kleiner die Aperturblende gewählt wurde.

Die Ergebnisse aus der Berechnung mit den Wasserstoffmodell stimmen für kleine Winkel und die K-Schalen-Ionisation gut mit den Resultaten aus der Dipolnäherung überein.

Die für den Bereich des Elemental-Mappings berechneten Intensitätsprofile bei Abbildung eines einzelnen Atoms ergaben überraschenderweise schon bei relativ kleinen Beschleunigungsspannungen deutliche Differenzen zu entsprechenden nichtrelativistischen Berechnungen. Diese lassen sich hauptsächlich auf den Umstand zurückführen, daß im Ausdruck für die Stromdichte der Transversalanteil und der Longitudinalanteil der Streumatrix interferieren, was in der Formulierung für die Wirkungsquerschnitte nicht der Fall war.

Die durch die relativistische Behandlung berücksichtigten Korrekturen betreffen insbesondere die relevante Breite des Intensitätsprofils sowie dessen für niedrige Energieverluste charakteristische Ringstruktur um die optische Achse herum.

Die Berechnungen der Intensitätsprofile wurden unter Annahme eines idealen Abbildungssystems angestellt. In einer weiterführenden Behandlung des Problems muß sich noch zeigen, ob die durch die relativistische Behandlung zutage geförderten Abweichungen besonders bei kleinen Beschleunigungsspannungen auch unter Berücksichtigung von Linsenfehlern noch von Bedeutung sind.

Anhang A

Notation

Abgesehen vom Kapitel zur Propagatortheorie werden in der Arbeit durchgehend SI-Einheiten verwendet. Die folgenden Notationsvereinbarungen werden daher auch in diesem Einheitensystem getroffen.

Raum-Zeit-Koordinaten werden mit dem kontravarianten Vierervektor bezeichnet:

$$\check{x} \equiv x^\mu \equiv (x^0, x^1, x^2, x^3) \equiv (ct, x, y, z)$$

mit der Vakuumlichtgeschwindigkeit c .

Den kovarianten Vierervektor erhält man durch Multiplikation mit der $g_{\mu\nu}$ -Matrix:

$$x_\mu \equiv g_{\mu\nu} x^\nu \equiv (x_0, x_1, x_2, x_3) = (ct, -x, -y, -z) ,$$

wobei

$$g_{\mu\nu} = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \end{bmatrix} .$$

Das innere Produkt schreibt man abkürzend

$$\check{x}^2 = x_\mu x^\mu = c^2 t^2 - \vec{x}^2 .$$

Dabei wurde die Summenkonvention verwendet.

Analog lauten die Impulsvektoren

$$p^\mu = (E/c, p_x, p_y, p_z)$$

mit dem inneren Produkt

$$\check{p}_1 \check{p}_2 = p_1^\mu p_{2\mu} = \frac{1}{c^2} E_1 E_2 - \vec{p}_1 \vec{p}_2.$$

Entsprechend gilt

$$\check{x} \check{p} = tE - \vec{x} \vec{p}.$$

Der Impulsoperator lautet in der Ortsdarstellung

$$\hat{p}^\mu = i\hbar \frac{\delta}{\delta x_\mu} \equiv \left(i\frac{\hbar}{c} \frac{\delta}{\delta t}, \frac{\hbar}{i} \nabla \right).$$

Er transformiert sich wie ein kontravarianter Vierervektor.

Das Viererpotential des elektromagnetischen Feldes hat die Form

$$A^\mu \equiv (A^0, A^x, A^y, A^z) = \left(\frac{\Phi}{c}, \vec{A} \right),$$

mit dem Skalarpotential Φ und dem Vektorpotential \vec{A} .

Die Diracschen γ -Matrizen genügen der Antivertauschungsrelation

$$\gamma_\mu \gamma_\nu + \gamma_\nu \gamma_\mu = 2 g_{\mu\nu}.$$

Sie hängen mit den α -, und β -Matrizen zusammen über

$$\gamma_\mu = \beta \alpha_\mu \quad \text{für } \mu = 1, 2, 3 \quad \text{und } \gamma_0 = \beta.$$

$\vec{\gamma}$ hat die Bedeutung

$$\vec{\gamma} = \sum_{i=1}^3 \gamma_i \vec{e}_i.$$

Der sogenannte *Feynman-Dagger* schließlich ist eine Kurzschreibweise für das innere Produkt von γ -Matrizen und echten Vierervektoren

$$\mathcal{A} \equiv \gamma_\mu A^\mu = \gamma^0 A^0 - \vec{\gamma} \vec{A}.$$

A.1 Spezielle Variablen

Der Vektor $\vec{\beta}$ gibt die Geschwindigkeit des einfallenden Elektrons in Relation zur Lichtgeschwindigkeit c an:

$$\vec{\beta} = \frac{\vec{v}}{c} = \frac{\vec{p}c}{E_i}$$

Der Vektor \vec{t} dient dazu, die Projektion eines Vektors auf eine zum Impulsübertrag \vec{q} senkrechte Ebene zu symbolisieren. Entsprechend hat er die Länge 1 und senkrecht zu \vec{q} ausgerichtet.

Der charakteristische Streuwinkel Θ_E hat die Bedeutung des auf die Beschleunigungsenergie normierten Energieverlustes:

$$\Theta_E = \frac{\Delta E(E_i + E_0)}{E_i(E_i + 2E_0)}$$

(siehe auch Gl. (3.11) und (3.12))

Anhang B

Berechnung der Integrale für die K-Schalen-Ionisation

Im Folgenden sollen einige Hinweise zur analytischen Behandlung der Integrale

$$\begin{aligned}
 I_0 &= \int d^3r \, e^{i\vec{q}\vec{r}} \, \Psi_{\vec{\kappa}}^*(\vec{r}) \, \Psi_{100}(\vec{r}) \\
 I_x &= \int d^3r \, e^{i\vec{q}\vec{r}} \, \Psi_{\vec{\kappa}}^*(\vec{r}) \, \frac{\delta}{\delta x} \Psi_{100}(\vec{r}) = -\lambda \int d^3r \, \frac{x}{r} \, e^{i\vec{q}\vec{r}} \, \Psi_{\vec{\kappa}}^*(\vec{r}) \, \Psi_{100}(\vec{r}) \\
 I_y &= \int d^3r \, e^{i\vec{q}\vec{r}} \, \Psi_{\vec{\kappa}}^*(\vec{r}) \, \frac{\delta}{\delta y} \Psi_{100}(\vec{r}) = -\lambda \int d^3r \, \frac{y}{r} \, e^{i\vec{q}\vec{r}} \, \Psi_{\vec{\kappa}}^*(\vec{r}) \, \Psi_{100}(\vec{r}) \\
 I_z &= \int d^3r \, e^{i\vec{q}\vec{r}} \, \Psi_{\vec{\kappa}}^*(\vec{r}) \, \frac{\delta}{\delta z} \Psi_{100}(\vec{r}) = -\lambda \int d^3r \, \frac{z}{r} \, e^{i\vec{q}\vec{r}} \, \Psi_{\vec{\kappa}}^*(\vec{r}) \, \Psi_{100}(\vec{r}) \\
 I_{\Delta} &= \int d^3r \, e^{i\vec{q}\vec{r}} \, \Psi_{\vec{\kappa}}^*(\vec{r}) \, \Delta \Psi_{100}(\vec{r}),
 \end{aligned} \tag{B.1}$$

angegeben werden, die bei der Wirkungsquerschnittsberechnung zur K-Schalen-Ionisation von wasserstoffartigen Systemen in Kapitel 3.3.2 auftraten.

Die Berechnung des Integrals I_0 erfolgt ebenso, wie im Landau-Lifschitz [12] für den Fall $\lambda = 1$ vorgeführt.

I_z kann mithilfe des Kommutators

$$\left[H_{\text{Atom}}, e^{iqz} \right] = \frac{1}{2m_0} e^{iqz} \left(-2i\hbar^2 q \frac{\delta}{\delta z} + \hbar^2 q^2 \right)$$

auf das Integral I_0 zurückgeführt werden.

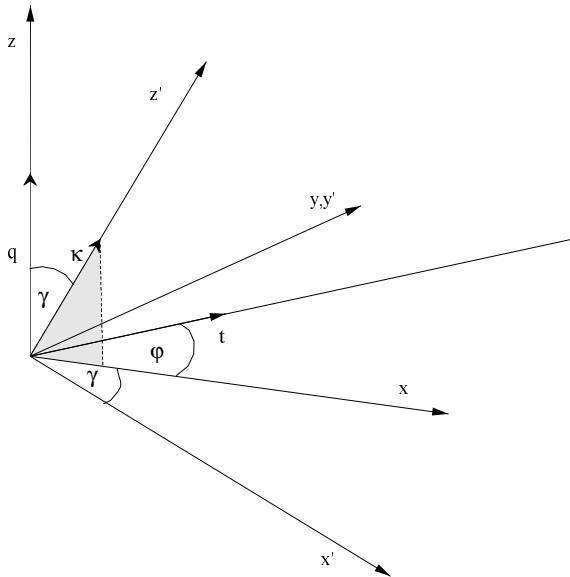


Abbildung B.1: Die zur Berechnung verwendeten Koordinatensysteme. Das gestrichene Koordinatensystem erhält man durch Drehung des ungestrichenen um die y -Achse mit dem Winkel γ .

Der Wert von I_x ist wegen des einzelstehenden x im Integral von der Wahl des Koordinatensystems bei der Integration abhängig. Bei der Berechnung von I_0 im Landau-Lifschitz wird das in Abbildung (B.1) eingezeichnete gestrichene Koordinatensystem verwendet. Das ungestrichene liegt den Gleichungen (3.25) und (3.26) zugrunde. Stellt man aber x' in ungestrichenen Koordinaten dar,

$$x' = x \cos \gamma - z \sin \gamma ,$$

kann man I_x darstellen als

$$I_x = \frac{1}{\cos \gamma} (I_{x'} + \sin \gamma I_z) .$$

Nur $I_{x'}$ muß dann noch explizit mit den auch bei I_0 angewandten Methoden berechnet werden.

Wegen $y = y'$ erübrigt sich bei I_y die Transformation.

I_Δ schließlich kann man wegen

$$H_{\text{Atom}} = -\frac{\hbar^2}{2m_0}\Delta - \frac{1}{4\pi\epsilon_0}\frac{Z_{\text{eff}}e^2}{r}$$

auf I_0 und

$$I_{\frac{1}{r}} = \int d^3r e^{i\vec{q}\vec{r}} \Psi_{\vec{\kappa}}^*(\vec{r}) \frac{1}{r} \Psi_{100}(\vec{r})$$

zurückführen. Das Resultat von $I_{\frac{1}{r}}$ erhält man aus einem Zwischenergebnis bei der Berechnung von I_0 .

Literaturverzeichnis

- [1] Berger, A. und H. Kohl: *Elemental mapping using an imaging energy filter: image formation and resolution limits.* Microsc. Microanal. Microstruct. **3** (1992) 159 - 174
- [2] Bethe, H.: *Zur Theorie des Durchgangs schneller Korpuskularstrahlen durch Materie.* Ann. Phys. **5** (1930) 325
- [3] Bjorken, J.D. und S.D. Drell: *Relativistische Quantenmechanik.* B.I.-Hochschultaschenbücher, Band 98, Mannheim 1966
- [4] Darwin, C. G.: *The Wave Equations of the Electron.* Proc. Roy. Soc. **118** (1928) 654-680
- [5] Davydov, A. S.: *Quantenmechanik.* 8. Aufl., Johann Ambrosius Barth, Leipzig; Berlin; Heidelberg 1992
- [6] Egerton, R.F.: *K-Shell Ionization Cross-Sections for use in Microanalysis.* Ultramicroscopy **4** (1979) 169-179
- [7] Egerton, R.F.: *Electron energy-loss spectroscopy in the electron microscope.* Second Printing, Plenum Press, New York 1986
- [8] Eschwey, P.: *Theoretische Untersuchung der K-Schalenionisation von Atomen durch den Stoss von Elektronen.* Dissertation TH Darmstadt 1981
- [9] Fano, U.: *Differential Inelastic Scattering of Relativistic Charged Particles.* Phys. Rev. **102** (1956) 385-387
- [10] Kohl, H. *A Simple Procedure for Evaluating Effective Scattering Cross-Sections in STEM.* Ultramicroscopy **16** (1985) 265-268

- [11] Kohl, H. und H. Rose: *Theory of Image Formation by Inelastically Scattered Electrons in the Electron Microscope*. Adv. in Electronics and Electron Phys. **65**, Academic Press 1985
- [12] Landau, L. D. und E. M. Lifschitz: *Quantenmechanik*. Lehrbuch der Theoretischen Physik, Band III. Akademie-Verlag Berlin 1979
- [13] Mandl, F. und G. Shaw: *Quantenfeldtheorie*. AULA-Verlag, Wiesbaden 1993
- [14] Mayer-Kuckuk, T.: *Atomphysik*. 4. Auflage, Teubner Studienbücher Physik, Stuttgart 1994
- [15] Møller, Chr.: *Zur Theorie des Durchgangs schneller Elektronen durch Materie*. Ann. d. Phys. [5] **14** (1962) 531-585
- [16] Reimer, L., Rennekamp, R., Ross-Messemmer, M., Fromm, I. und Krahl, D.: *Energieverlustspektroskopie und Energiefilterung in der Transmissions-Elektronenmikroskopie*. Unveränderter Nachdruck des Skriptes des 2. Fortbildungsseminars 1989 ergänzt mit einer zus. Referatesammlung, Physikalisches Institut, Universität Münster, Münster 1993
- [17] Schorsch, P.: *Berechnung von Wirkungsquerschnitten für die Elektronen-Energieverlust-Spektroskopie*. Diplomarbeit TH Darmstadt 1991
- [18] Slater, J. C.: *Atomic Shielding Constants*. Phys. Rev. **36** (1930) 57
- [19] Zener, C.: *Analytic Atomic Wave Functions*. Phys. Rev. **36** (1930) 51

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

Für die interessante Aufgabenstellung, zahlreiche anregende Diskussionen und sein Interesse an meiner Arbeit möchte ich Herrn Prof. Dr. Helmut Kohl danken.

Den Mitgliedern der elektronenmikroskopischen Abteilung danke ich vor allem für das gute und gesunde Arbeitsklima, für die vielen Tips und die hilfreiche Unterstützung, zu der jedermann jederzeit gerne bereit war.

Für konstruktive kritische Anmerkungen zu meiner Arbeit möchte ich insbesondere Herrn Dipl.-Phys. Peter Stallknecht und Herrn Dipl.-Phys. Norbert Overbeck sowie meinem Schulfreund Herrn Markus Dicker danken.

Daneben möchte ich all jenen danken, die in den letzten Jahren mein Leben neben der Physik erfüllt haben und die durch ihre Unterstützung die Beschäftigung mit der Physik überhaupt erst ermöglicht haben. Dieser Dank gilt insbesondere meinen Eltern, meinem Bruder und meiner Verlobten Jana Detcheva.

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

Münster, 17.01.96

