

Experimentelle Physik

**Untersuchungen zur energieverlustspezifischen  
Elektronenbeugung in einem  
Transmissionselektronenmikroskop**

Inaugural-Dissertation  
zur Erlangung des Doktorgrades  
der Naturwissenschaften im Fachbereich Physik  
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät  
der Westfälischen Wilhelms-Universität Münster

vorgelegt von  
Norbert Overbeck  
aus Anholt jetzt Isselburg  
- Dezember 1999 -

Dekan: Prof. Dr. Wulfhard Lange  
Erster Gutachter: Prof. Dr. Helmut Kohl  
Zweiter Gutachter: Prof. Dr. Markus Donath  
Tag der mündlichen Prüfungen: 2000-02-07, 2000-02-08  
Tag der Promotion: 2000-02-08

für Mechthild und Justus

# Inhaltsverzeichnis

<b>1 Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2 Theorie der Elektronenbeugung</b>	<b>3</b>
2.1 Elastische Streuung . . . . .	3
2.1.1 Dynamische Theorie . . . . .	3
2.1.2 Absorption . . . . .	9
2.2 Inelastische Streuung . . . . .	13
2.2.1 Der Wirkungsquerschnitt . . . . .	13
2.2.2 Analytische Auswertung des Wirkungsquerschnittes . . . . .	16
<b>3 Symmetrien</b>	<b>23</b>
3.1 Rechenzeitbetrachtung . . . . .	23
3.2 Berechnung eines minimalen Bildausschnittes . . . . .	25
3.3 Einbeziehung der Symmetriegruppe in die Blochwellenberechnung	32
<b>4 Vergleich Theorie – Experiment</b>	<b>37</b>
4.1 Die Reflexanzahl . . . . .	41
4.2 Die Kristalldicke . . . . .	43
4.3 Die Verlustenergie . . . . .	47
4.4 Die Ionisationskante . . . . .	66
4.5 Die Ordnungszahl . . . . .	68
4.6 Die Beschleunigungsspannung . . . . .	70
<b>5 Elementverteilungen in der Einheitszelle</b>	<b>73</b>
<b>6 Zusammenfassung</b>	<b>87</b>

<b>A Dickenbestimmung</b>	<b>89</b>
<b>B Abkürzungen</b>	<b>91</b>
<b>C Abbildungsverzeichnis</b>	<b>92</b>
<b>D Literaturverzeichnis</b>	<b>94</b>



# 1 Einleitung

Ein energiefilterndes Transmissionselektronenmikroskop (EFTEM) macht es möglich, zur Bildentstehung und zur darauffolgenden Analyse nur solche Elektronen zu verwenden, die einen spezifischen Energieverlust erlitten haben. Für die unterschiedlichen Betriebsmodi in der energiefilternden Transmissionselektronenmikroskopie sind in den letzten Jahrzehnten verschiedenste analytische Meß- und Auswerte-Verfahren entwickelt worden. So können z.B. aus energiegefilterten Abbildungen (ESI) u.a. ortsaufgelöste Elementinformationen gewonnen werden, die sich als Elementverteilungsbilder („Elemental Maps“) darstellen lassen. Mit einem Energieverlust-Spektrum (EELS) können Informationen über die Elementverteilungen im bestrahlten Probenbereich erhalten werden. Die Kantenfeinstrukturen des Spektrums (ELNES, EXELFS) beinhalten zusätzlich Informationen über die Bindungsverhältnisse in Festkörpern.

Im Beugungsmodus dagegen werden Energiefiltertechniken fast ausschließlich zur Kontraststeigerung eingesetzt, indem sogenannte „Zero-Loss“ gefilterte Beugungsdiagramme erstellt werden. Der Energiefilter wird bei diesen Techniken nur dazu verwendet, die inelastisch gestreuten Elektronen ( $\Delta E > 0$ ) aus den Diagrammen zu eliminieren. Nur die Elektronen, die elastisch bzw. quasielastisch gestreut werden ( $\Delta E = 0$ ) tragen dann zur Intensität im Beugungsdiagramm bei. Hierdurch wird eine Qualitätsverbesserung der Beugungsdiagramme, vor allem auch bei konvergenten Beugungsdiagrammen (CBED), erreicht, die eine quantitative Bestimmung der Ladungsdichte im Kristall ermöglicht.

Energieverlustspezifischen Beugungsdiagrammen (ESD) wurde dagegen lange wenig Aufmerksamkeit geschenkt, da für die Auswertung und Interpretation dieser ESD keine „straight forward“ Techniken existieren. Eine nach wie vor ungeklärte Frage lautet: „In wie weit lassen sich aus energieverlustspezifischen Beugungsdiagrammen Elementinformationen der Einheitszelle gewinnen?“

In dieser Arbeit werden hierzu Simulationsrechnungen zur energieverlustspezifischen Elektronenbeugung präsentiert und mit experimentellen Daten

verglichen. Am Beispiel eines Siliziumpräparates werden im Beschleunigungsspannungsbereich von  $80\text{keV}$  bis zu  $200\text{keV}$  systematisch die Abhängigkeiten der Simulationsergebnisse von verschiedenen Parametern, wie der Kristalldicke, dem Energieverlust der eingestrahlten Elektronen, der Ionisationskante des ionisierten Atoms, der Art der beugenden Atome und der Anzahl der Beugungsreflexe untersucht.

Weiterhin wird die Übertragbarkeit der aus der energiegefilterten Abbildung bekannten Techniken zur Untergrundkorrektur auf Beugungsdiagramme untersucht. Mit der „Drei–Fenster–Methode“ werden aus Serien von energieverlustspezifischen Beugungsdiagrammen die elementunspezifischen Untergrundintensitäten bestimmt und eliminiert, die auf den Ausläufern vorheriger Ionisationskanten und auf inelastischen Mehrfachstreuprozessen im Spektrum basieren und daher keine Elementinformation tragen. Dieses führt zu Beugungsdiagrammen, zu deren Intensitäten nur Elektronen beitragen, die eine bestimmte innere Schale eines Kristallatoms ionisiert haben. An einem Olivin–Präparat werden für alle Elemente dieses Kristalles solche elementspezifischen Beugungsdiagramme aufgenommen und mit Simulationsrechnungen verglichen.

Diese Arbeit wird die Frage, wie die Verteilung von Atomen innerhalb der Einheitszelle aus ESD Diagrammen bestimmt werden kann, nicht endgültig klärend beantworten können. Sie zeigt aber Möglichkeiten und eine Richtung bezüglich der weiteren Vorgehensweisen auf. Die Ergebnisse werden zeigen, daß sich die energieverlustspezifischen Beugungssignale der einzelnen Elemente unterscheiden, wenn sich die Atome in der Kristallprojektion auf unterschiedlichen Gitterplätzen befinden. Unterstützt durch Simulationsrechnungen scheint es möglich, diese Diagramme zur Bestimmung der Elementverteilung innerhalb der Einheitszelle zu nutzen.

# 2 Theorie der Elektronenbeugung

Die Intensität in energiegefilterten Beugungsdiagrammen ist für jede Streurichtung proportional zum doppelt-differentiellen Wirkungsquerschnitt  $\frac{d^2\sigma}{d\Omega d(\Delta E)}$ . Dieser Wirkungsquerschnitt wird im Folgenden berechnet, wobei die Einflüsse der Strahlkonvergenz und der inelastischen Mehrfachstreuung vernachlässigt werden. Die Ausbreitung der einfallenden und der inelastisch gestreuten Elektronenwelle im Kristall wird dabei mit einem Blochwellenmodell beschrieben. Der Übergang zwischen diesen Wellen wird für die Ionisation einer inneren Schale in erster Ordnung störungstheoretisch betrachtet [56].

Zunächst wird die dynamische Theorie der Elektronenbeugung vorgestellt. In ihrer einfachsten Form wird der Kristall als starres, periodisches Kristallgitter betrachtet (Kapitel 2.1.1). Es folgt die Berücksichtigung der inneren Freiheitsgrade, die eine exponentielle Dämpfung der elastischen Wellenfunktion mit zunehmender Kristalldicke bewirkt (Kapitel 2.1.2). Im Kapitel 2.2 wird dann auf die Berechnung des Wirkungsquerschnittes für die inelastische Streuung näher eingegangen. Für Einstrahlbedingungen entlang einer hochsymmetrischen Zonenachse lässt sich die Rechenzeit durch gruppentheoretische Überlegungen stark reduzieren (Kapitel 3).

## 2.1 Elastische Streuung

### 2.1.1 Dynamische Theorie der elastischen Elektronenbeugung

Wechselwirken Elektronen mit den Atomen eines Kristalles, so können sie sowohl elastisch als auch inelastisch gestreut werden. In diesem Abschnitt werden die inelastischen Streuprozesse zunächst vernachlässigt. Der Kristall wird als starres Objekt ohne innere Freiheitsgrade aufgefaßt, was einer reinen Potentialstreuung

entspricht. Die elastischen Streuprozesse lassen sich mit Hilfe der dynamischen Theorie der Elektronenbeugung beschreiben. Diese löst die Schrödinger-Gleichung des Streuproblems. Streng genommen müßte aufgrund der hohen Geschwindigkeit der Primärelektronen ( $v/c = 0.70$  bei 200 kV Beschleunigungsspannung) die Dirac-Gleichung gelöst werden. Fujiwara [10] zeigte 1961, daß für eine annähernd zur Oberflächennormalen parallele Einstrahlung die Lösung der Schrödinger-Gleichung eine gute Näherung ist, sofern relativistische Ausdrücke für die Elektronenmasse und die Wellenzahl eingesetzt werden. Im folgenden wird eine kurze Herleitung dieser nichtrelativistischen Theorie angegeben. Eine ausführliche Beschreibung läßt sich bei Metherell [31] und Weickenmeier [56] finden.

Die Wellenfunktion  $\Psi(\vec{r})$  eines Elektrons im Kristall, das vor dem Eindringen in den Kristall durch seine kinetische Energie  $E$  und seinen Wellenvektor  $\vec{k}$  charakterisiert wird, ist die Lösung der Schrödinger-Gleichung

$$\left\{ \Delta + \frac{2m}{\hbar^2} (V(\vec{r}) + E) \right\} \Psi(\vec{r}) = 0. \quad (2.1)$$

Hierbei ist  $\Delta$  der Laplace-Operator,  $m$  die relativistische Elektronenmasse und  $\hbar$  das Plancksche Wirkungsquantum. Das Kristallpotential  $V(\vec{r})$  ist gitterperiodisch und kann daher als Fourierreihe geschrieben werden, in der nur über reziproke Gittervektoren  $\vec{g}$  summiert wird

$$V(\vec{r}) = \sum_{\vec{g}} V_{\vec{g}} \exp[i \vec{g} \cdot \vec{r}]. \quad (2.2)$$

Der Vektor  $\vec{g}$  ist definiert durch die Millerschen Indizes  $h, k, l$  und die Basisvektoren  $\vec{b}_1, \vec{b}_2$  und  $\vec{b}_3$  des reziproken Kristallgitters

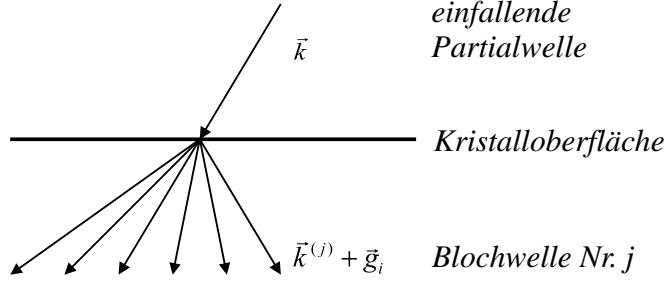
$$\vec{g} = h\vec{b}_1 + k\vec{b}_2 + l\vec{b}_3. \quad (2.3)$$

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

$$\vec{b}_i = \frac{2\pi}{V_{EZ}} \vec{a}_j \times \vec{a}_k; \quad i, j, k \text{ zyklisch}, \quad (2.4)$$

wobei  $V_{EZ} = \vec{a}_1 (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)$  das Volumen der Einheitszelle (EZ) ist. Gemäß dem Blochschen Theorem [20] läßt sich die Lösung der Schrödinger-Gleichung für ein gitterperiodisches Potential als Produkt aus einer ebenen Welle und einer Funktion schreiben, die die gleiche Periodizität wie das Potential besitzt. Spezielle Lösungen haben daher die Form

$$\Psi^{(j)}(\vec{r}) = \exp[i \vec{k}^{(j)} \cdot \vec{r}] u(\vec{k}^{(j)}, \vec{r}) \quad (2.5)$$



**Abbildung 2.1:** Blochwelle im Kristall (schematisch)[50]

mit einer gitterperiodischen Funktion  $u(\vec{k}^{(j)}, \vec{r})$  der Gestalt

$$u(\vec{k}^{(j)}, \vec{r}) = \sum_{\vec{g}} C_{\vec{g}}(\vec{k}^{(j)}) \exp[i \vec{g} \vec{r}]. \quad (2.6)$$

Die speziellen Lösungen der Schrödinger-Gleichung  $\Psi^{(j)}(\vec{r})$  werden Blochwellen genannt. Abbildung 2.1 zeigt diese schematisch. Die allgemeine Lösung  $\Psi(\vec{r})$  setzt sich aus einer Linearkombination aller Blochwellen zusammen

$$\Psi(\vec{r}) = \sum_j \epsilon^{(j)} \Psi^{(j)}(\vec{r}). \quad (2.7)$$

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

$$U_{\vec{g}} := \frac{2m}{\hbar^2} V_{\vec{g}} \quad (2.8)$$

und

$$K^2 := \frac{2m}{\hbar^2} (E + V_0) = \frac{2m}{\hbar^2} E + U_0 \quad (2.9)$$

erhält man durch Einsetzen der Fourierzerlegung des Potentials (2.2) und der Wellenfunktion (2.5) in die Schrödinger-Gleichung die Dispersionsgleichung der dynamischen Theorie

$$\left[ K^2 - (\vec{k}^{(j)} + \vec{g})^2 \right] C_{\vec{g}}^{(j)} + \sum_{\vec{h} \neq 0} U_{\vec{h}} C_{\vec{g}-\vec{h}}^{(j)} = 0. \quad (2.10)$$

Für eine exakte Lösung der Schrödinger-Gleichung würden theoretisch unendlich viele Blochwellen benötigt werden. Dies ist in der Praxis nicht durchführbar, so daß nur eine endliche Anzahl  $N$  berücksichtigt werden kann. Dadurch wird die Dispersionsgleichung (2.10) zu einem  $N$ -dimensionalen Eigenwertproblem.

Die Anregungskoeffizienten  $\epsilon^{(j)}$  werden durch die Randbedingungen des steigigen Überganges der Wellenfunktion bei Eintritt des Elektrons in den Kristall

bestimmt. Zu beachten ist, daß das Elektron sowohl in den Kristall eindringen als auch reflektiert werden kann. Die Reflexion wird vernachlässigt, da experimentelle Beobachtungen gezeigt haben, daß bei Beschleunigungsspannungen über  $10\text{keV}$  und nahezu senkrechter Einstrahlung nur wenige Prozent der Elektronen zurückgestreut werden [33].

Für die folgenden Betrachtungen wird das Koordinatensystem so gewählt, daß die z–Achse normal zur Kristalloberfläche ist und die x– und y–Achsen in der Kristalloberfläche liegen. Die Randbedingung des stetigen Übergangs lautet bei Einstrahlung mit einer ebenen Welle  $\exp[i\vec{k}\vec{r}]$

$$\exp[i\vec{k}\vec{r}] \Big|_{z=0} = \sum_j \epsilon^{(j)} \exp[i\vec{k}^{(j)}\vec{r}] \sum_{\vec{g}} C_{\vec{g}}^{(j)} \exp[i\vec{g}\vec{r}] \Big|_{z=0}. \quad (2.11)$$

Diese Bedingung ist auf der gesamten Kristalloberfläche ( $z = 0$ ) nur dann erfüllbar, wenn für die Wellenvektoren der Blochwellen

$$k_x^{(j)} = k_x \quad \text{und} \quad k_y^{(j)} = k_y \quad (2.12)$$

gilt und die Gleichungen

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

$$0 = \sum_j \epsilon^{(j)} C_{\vec{g}}^{(j)} \quad \text{für } \vec{g} \neq 0 \quad (2.13)$$

erfüllt sind. Die Gleichungen (2.12) legen die Transversalkomponenten von  $\vec{k}^{(j)}$  fest, so daß nur noch  $k_z^{(j)}$  bestimmt werden muß. Die Wellenvektoren im Kristall unterscheiden sich vom Vakuumwellenvektor  $\vec{k}$  nur in ihrer z–Komponente

$$k_z^{(j)} = k_z + \gamma^{(j)}. \quad (2.14)$$

Da der Potentialkoeffizient  $V_0$  von der Größenordnung  $10\text{eV}$  ist und Elektronenergien von mehreren  $10\text{keV}$  verwendet werden, kann (2.9) in guter Näherung durch

$$K^2 \simeq k^2 \quad (2.15)$$

ersetzt werden. Dies führt zu einer Vereinfachung der Dispersionsgleichung (2.10). Ist die Einstrahlrichtung parallel oder unter kleinen Winkeln (typisch  $< 20$  mrad) zu einer Zonenachse  $[uvw]$  gewählt, werden nur Reflexe aus der reziproken Gitterebene senkrecht zur Zonenachse, der sogenannten 0. Lauezone, angeregt. Für diese Reflexe gilt

$$g_z = 0. \quad (2.16)$$

Für die Millerschen Indizes  $h, k, l$  eines solchen Reflexes gilt

$$uh + vk + wl = 0 \quad (2.17)$$

Die Dispersionsgleichung (2.10) nimmt dann folgende Gestalt an

$$\left[ \alpha^{(j)} - (2\vec{k}\vec{g} + g^2) \right] C_{\vec{g}}^{(j)} + \sum_{\vec{h} \neq 0} U_{\vec{h}} C_{\vec{g}-\vec{h}}^{(j)} = 0, \quad (2.18)$$

mit

$$\alpha^{(j)} = k_z^2 - k_z^{(j)2} = - (2k_z \gamma^{(j)} + \gamma^{(j)2}). \quad (2.19)$$

Damit nichttriviale Lösungen existieren, muß die Determinante der Koeffizientenmatrix verschwinden. Dies ist bezüglich der Koeffizienten  $\alpha^{(j)}$  ein Polynom vom Grad  $N$ , so daß sich  $2N$  Lösungen für die Werte von  $\gamma^{(j)}$  ergeben

$$\gamma_1^{(j)} = -k_z + \sqrt{k_z^2 - \alpha^{(j)}} \simeq -k_z + k_z \left( 1 - \frac{\alpha^{(j)}}{2k_z^2} \right), \quad (2.20)$$

$$\gamma_2^{(j)} = -k_z - \sqrt{k_z^2 - \alpha^{(j)}} \simeq -k_z - k_z \left( 1 - \frac{\alpha^{(j)}}{2k_z^2} \right). \quad (2.21)$$

Die Blochwellen der Lösung  $\gamma_2^{(j)}$  breiten sich in negativer z-Richtung aus. Sie stellen rückgestreute Elektronen dar. Da es sich aber in dieser Transmissionsbetrachtung nur um vorwärts gestreute Elektronen handelt, werden diese Lösungen nicht weiter untersucht. Für  $\gamma_1^{(j)}$  wird im folgenden kurz  $\gamma^{(j)}$  geschrieben. Da  $\gamma^{(j)} \ll k_z$  läßt sich die Gleichung (2.19) zu

$$\alpha^{(j)} \simeq -2k_z \gamma^{(j)} \quad (2.22)$$

vereinfachen. Einsetzen von (2.22) in (2.18) liefert die linearisierte Dispersionsgleichung

$$\left[ \gamma^{(j)} + \frac{1}{2k_z} (2\vec{k}\vec{g} + g^2) \right] C_{\vec{g}}^{(j)} - \frac{1}{2k_z} \sum_{\vec{h} \neq 0} U_{\vec{h}} C_{\vec{g}-\vec{h}}^{(j)} = 0. \quad (2.23)$$

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

In Matrixschreibweise lautet diese Eigenwertgleichung

$$\underline{\underline{M}} \vec{c}^{(j)} = \gamma^{(j)} \vec{c}^{(j)}, \quad (2.24)$$

mit den Diagonalelementen

$$M_{\vec{g}\vec{g}} = -\frac{1}{2k_z} \left( 2\vec{k}\vec{g} + g^2 \right) \quad (2.25)$$

und den Außerdiaagonalelementen

$$M_{\vec{g}\vec{h}} = \frac{1}{2k_z} U_{\vec{g}-\vec{h}}. \quad (2.26)$$

Die Matrix  $\underline{\underline{M}}$  ist hermitesch, da das Kristallpotential  $V(\vec{r})$  reell ist, d.h.

$$U_{-\vec{g}} = U_{\vec{g}}^*. \quad (2.27)$$

Die Eigenwerte hermitescher Matrizen sind reell, und die Eigenvektoren bilden mit der Normierung

$$\sum_{\vec{g}} C_{\vec{g}}^{(i)} C_{\vec{g}}^{(j)*} = \delta_{ij} \quad (2.28)$$

$$\sum_j C_{\vec{g}}^{(j)} C_{\vec{h}}^{(j)*} = \delta_{\vec{g}\vec{h}} \quad (2.29)$$

ein Orthonormalsystem. Sind darüberhinaus die Potentialkoeffizienten  $U_{\vec{g}}$  reell, so ist  $\underline{\underline{M}}$  symmetrisch, und auch die Eigenvektoren werden reell. Die Gleichungen (2.13) für die Anregungskoeffizienten lassen sich in einem linearen Gleichungssystem zusammenfassen

$$\begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ \vdots \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} C_0^{(1)} & C_0^{(2)} & \dots \\ C_{\vec{g}}^{(1)} & C_{\vec{g}}^{(2)} & \dots \\ \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \epsilon^{(1)} \\ \epsilon^{(2)} \\ \vdots \end{pmatrix}. \quad (2.30)$$

Die Multiplikation mit der komplex konjugierten und transponierten Matrix liefert die noch unbestimmten Anregungskoeffizienten  $\epsilon^{(j)}$

$$\epsilon^{(j)} = C_0^{(j)*}. \quad (2.31)$$

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

$$\Psi^{\text{unged.}}(\vec{r}) = \sum_j C_0^{(j)*} \exp[i\gamma^{(j)}z] \sum_{\vec{g}} C_{\vec{g}}^{(j)} \exp[i(\vec{k} + \vec{g})\vec{r}]. \quad (2.32)$$

Der numerische Aufwand für die Berechnung der Blochwellenkoeffizienten  $C_{\vec{g}}^{(j)}$  und der Eigenwerte  $\gamma^{(j)}$  steigt mit der dritten Potenz der Anzahl  $N$  der in der Eigenwertrechnung berücksichtigten Reflexe an. Die Anzahl der berücksichtigten Reflexe  $\vec{g}$  ist in der linearisierten Theorie gleich der Anzahl der betrachteten Blochwellen.

## 2.1.2 Absorption

Die im vorangegangenen Abschnitt diskutierte dynamische Theorie der Elektronenbeugung behandelt den Kristall als unendlich ausgedehntes, starres Gebilde. Mit dieser Idealisierung des Kristalles gibt es für die eingestrahlten Elektronen nur diskrete, erlaubte Streurichtungen, die Bragg–Reflexe. Die Summe der Stromdichten in den Reflexen ergäbe die Einfallsstromdichte. In realen Kristallen werden aber durch inelastische Streuprozesse innere Freiheitsgrade angeregt, wodurch Elektronen in Streurichtungen zwischen die Reflexe gestreut werden und einen Energieverlust erleiden. In der Elektronenmikroskopie lassen sich solche Elektronen, bis auf einen quasielastischen, phononischen Anteil, durch einen Energiefilter herausfiltern. Für den Beobachter eines elastisch energiegefilterten Beugungsdiagrammes scheinen diese Elektronen im Kristall absorbiert zu sein. Physikalisch korrekt stellen alle inelastisch gestreuten Elektronen wieder Blochwellen dar. Da weder die Streuwinkel noch der erlittene Energieverlust genau bekannt sind, müßte demzufolge über beide Größen integriert werden. Für alle inelastischen Streuprozesse, mit Ausnahme der Ionisation einer inneren Schale (vgl. Kapitel 2.2) wird in dieser Arbeit ein einfacheres Modell verwendet.

Die scheinbare Absorption läßt sich mathematisch durch eine in Ausbreitungsrichtung gedämpfte Wellenfunktion der eingestrahlten Elektronen beschreiben. Von Molière [32] wurde 1939 phänomenologisch ein komplexes Kristallpotential eingeführt, das diesen Dämpfungseffekt mit zunehmender Kristalldicke erzwingt. Eine quantenmechanische Rechtfertigung wurde 1957 von Yoshioka [62] aus der Störungstheorie hergeleitet. Im folgenden werden kurz die Voraussetzungen, Näherungen und das Ergebnis dieses Ansatzes referiert. Eine genauere Betrachtung ist bei Yoshioka [62] oder Weickenmeier [56] zu finden.

Die zeitunabhängige Schrödingergleichung für den Gesamtzustand  $\Phi$  des Kristalls und des eingestrahlten Elektrons lautet

$$H\Phi = E\Phi. \quad (2.33)$$

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

$$H = H_e + H_K + H' \quad (2.34)$$

umfaßt die kinetische Energie des eingestrahlten Elektrons,

$$H_e = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta,$$

den Hamiltonoperator des ungestörten Kristalles  $H_K$  und die Wechselwirkungsenergien

$$H' = \frac{\hbar^2}{2m_0 a_B} \left( \sum_{j=1}^l \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}_j|} - \sum_{k=1}^L \frac{Z_k}{|\vec{r} - \vec{R}_k|} \right),$$

hierbei bezeichnet  $a_B$  den Wasserstoffradius. Der letzte Term beschreibt dabei die Coulomb–Wechselwirkung des eingestrahlten Elektrons mit den  $l$  Kristallelektronen und mit den  $L$  Kernen mit der Kernladungszahl  $Z_L$ . Das vollständige, orthonormierte System der Eigenfunktionen  $a_n$  von  $H_K$  sei bekannt

$$H_K a_n = \epsilon_n a_n, \quad (2.35)$$

dabei ist  $\epsilon_n$  die Energie des  $n$ -ten Anregungszustands des Kristalls. Eine Entwicklung der Gesamtwellenfunktionen nach den Eigenfunktionen  $a_n$  führt zu

$$\Phi(\vec{r}, \vec{r}_1, \dots, \vec{r}_l, \vec{R}_1, \dots, \vec{R}_L) = \sum_n \varphi_n(\vec{r}) a_n(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_l, \vec{R}_1, \dots, \vec{R}_L). \quad (2.36)$$

Dabei beschreiben  $\varphi_0(\vec{r})$  die elastisch gestreuten Elektronen und  $\varphi_n(\vec{r})$ ,  $n \geq 1$ , die inelastisch gestreuten Elektronen, bei deren Streuung der Kristall in den angeregten Zustand  $a_n$  übergeht. Die Wellenfunktionen  $\varphi_n(\vec{r})$  sind nicht normiert. Bei verschwindender Wechselwirkung  $H'$  verbleibt der Kristall im Anfangszustand  $a_0$ . Die Gesamtwellenfunktion lautet in diesem Fall  $\Phi = \varphi_0 a_0$ . Da  $H'$  als kleine Störung aufgefaßt werden kann, ist  $\varphi_n \ll \varphi_0$ . Durch Einsetzen von (2.36) in die Schrödingergleichung (2.33) mit anschließender Multiplikation mit  $a_m^*$  und Integration über alle Kristallkoordinaten unter Ausnutzung der Orthonormiertheit der  $a_n$  ergibt sich ein System aus  $m$  gekoppelten Differentialgleichungen

$$\{H_e + (\epsilon_m - E) + H'_{mm}\} \varphi_m = - \sum_{n \neq m} H'_{mn} \varphi_n \quad (2.37)$$

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

$$\left\{ \Delta + k_m^2 - \frac{2m}{\hbar^2} H'_{mm} \right\} \varphi_m = \frac{2m}{\hbar^2} \sum_{n \neq m} H'_{mn} \varphi_n ; m \neq 0 \quad (2.38)$$

und

$$\left\{ \Delta + k_0^2 - \frac{2m}{\hbar^2} H'_{00} \right\} \varphi_0 = \frac{2m}{\hbar^2} \sum_{n \neq 0} H'_{0n} \varphi_n, \quad (2.39)$$

mit

$$k_m^2 = \frac{2m}{\hbar^2} (E - \epsilon_m) \quad (2.40)$$

Da hier vorläufig nur die „elastische“ Wellenfunktion  $\varphi_0$  untersucht wird und  $\varphi_n \ll \varphi_0$  vorausgesetzt wurde, werden für die Inhomogenität der Gleichung (2.38) näherungsweise nur Terme der Gestalt  $H'_{m0}\varphi_0$  berücksichtigt. Die Lösung der entstehenden Differentialgleichung mittels Greenscher Funktion

$$G_m(\vec{r}, \vec{r}') = -\frac{1}{4\pi} \frac{\exp[i k_m |\vec{r} - \vec{r}'|]}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \quad (2.41)$$

führt zu einem Integralausdruck für  $\varphi_m(\vec{r})$ . Dieser wird für die Inhomogenität in (2.39) eingesetzt. Nach einer kurzen Rechnung führt dieses zu einer erweiterten Dispersionsgleichung der dynamischen Theorie

$$\left[ k_0^2 - (\vec{k} + \vec{g})^2 \right] C_{\vec{g}} + \sum_{\vec{h}} U_{\vec{g}-\vec{h}} C_{\vec{h}} = - \sum_{\vec{h}} V'_{\vec{g}\vec{h}} C_{\vec{h}} \quad (2.42)$$

mit

$$V'_{\vec{g}\vec{h}} = \frac{2m}{V\hbar^2} \int \int d^3\vec{r} d^3\vec{r}' A(\vec{r}, \vec{r}') \exp[i(\vec{k} + \vec{h})\vec{r}' - i(\vec{k} + \vec{g})\vec{r}] \quad (2.43)$$

und dem Kern des Integrals

$$A(\vec{r}, \vec{r}') = -\frac{m}{2\pi\hbar^2} \sum_{n \neq 0} H'_{0n}(\vec{r}) H'_{n0}(\vec{r}') \frac{\exp[i k_n |\vec{r} - \vec{r}'|]}{|\vec{r} - \vec{r}'|}. \quad (2.44)$$

Die linke Seite der Gleichung (2.42) entspricht exakt der linken Seite der Gleichung (2.10). Die Potentialkoeffizienten  $U_{\vec{g}}$  beschreiben die elastische Streuung ebener Wellen am Potential  $V$ , bei der die Kristallzustände unverändert bleiben. Die rechte Seite der Gleichung (2.42) hat kein Analogon in der gewöhnlichen dynamischen Theorie. Durch die Koeffizienten  $V'_{\vec{g}\vec{h}}$  wird der Einfluß der inelastischen Wechselwirkung der eingestrahlten Elektronen im Kristall eingeführt.

Die Lösung des Integrals (2.43) führt zu

$$V'_{\vec{g}\vec{h}} = U''_{\vec{g}\vec{h}} + i U'_{\vec{g}\vec{h}}, \quad (2.45)$$

wobei  $U''_{\vec{g}\vec{h}}$  eine in  $H'$  quadratisch kleine Korrektur zu  $U_{\vec{g}-\vec{h}}$  ist, welche im folgenden vernachlässigt wird. Die  $U'_{\vec{g}\vec{h}}$  führen dazu, daß das Eigenwertproblem nicht länger hermitesch ist. Damit werden auch die Eigenwerte komplex. Der Imaginärteil der Eigenwerte bewirkt eine Dämpfung der Wellenfunktion in Ausbreitungsrichtung.

Die korrigierte Dispersionsgleichung lautet

$$\left[ k_0^2 - (\vec{k}^{(j)} + \vec{g})^2 \right] C_{\vec{g}}^{(j)} + \sum_{\vec{h}} U_{\vec{g}-\vec{h}} C_{\vec{h}}^{(j)} + i \sum_{\vec{h}} U'_{\vec{g}\vec{h}} C_{\vec{h}}^{(j)} = 0, \quad (2.46)$$

mit

$$k_0^2 + U_0 \simeq k_0^2. \quad (2.47)$$

Die Forderung eines stetigen Übergangs der Wellenfunktion an den Grenzflächen des Kristalls führt mit den Gleichungen (2.12) zu

$$\vec{k}^{(j)} = \vec{k} + \vec{\gamma}^{(j)} + i \mu^{(j)} = \vec{k} + (\gamma^{(j)} + i \mu^{(j)}) \vec{e}_z. \quad (2.48)$$

Hierbei bezeichnet  $\vec{k}$  den Wellenvektor des einfallenden Elektrons. Einsetzen von (2.48) in (2.46) und anschließende Linearisierung führt zu einer korrigierten, linearisierten Dispersionsgleichung. Die Lösung dieses nichthermitischen Eigenwertproblems ist allerdings numerisch sehr aufwendig. Überlegungen von Rossouw u. a. [46] führen für die  $\mu^{(j)}$  zu folgender Näherungslösung

$$\mu^{(j)} = \frac{1}{2k_z} \sum_{\vec{g}, \vec{h}} U'_{\vec{g}\vec{h}} C_{\vec{g}}^{(j)*} C_{\vec{h}}^{(j)}. \quad (2.49)$$

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

$$\Psi^{\text{ged.}}(\vec{r}) = \sum_j C_0^{(j)*} \exp [(-\mu^{(j)} + i \gamma^{(j)}) z] \sum_{\vec{g}} C_{\vec{g}}^{(j)} \exp [i (\vec{k} + \vec{g}) \vec{r}]. \quad (2.50)$$

Für eine exakte Berechnung der  $U_{\vec{g}}$  und  $U'_{\vec{g}\vec{h}}$  müßten die Kristallzustände  $a_n$  bekannt sein. In der Praxis ist aber eine gute Näherungslösung ausreichend. Bei der inelastischen Wechselwirkung der Primärelektronen mit dem Kristall dominieren drei Prozesse; die elektronische Anregung, die Plasmonenstreuung und die thermisch diffuse Streuung (TDS, Phononenstreuung). Hiermit ist

$$U'_{\vec{g}\vec{h}} \simeq U'^{(el)}_{\vec{g}\vec{h}} + U'^{(plas)}_{\vec{g}\vec{h}} + U'^{(phon)}_{\vec{g}\vec{h}}. \quad (2.51)$$

Für die Plasmonenstreuung, den in Vorwärtsrichtung dominierenden Term, und fast immer auch für die elektronische Anregung gilt, daß die Streuwinkel sehr klein im Vergleich zum Braggwinkel sind. Für die Berechnung der Blochwellen liefert die Phononenstreuung daher häufig den dominanten Beitrag, da nach Radi für die meisten Elemente der stark temperaturabhängige Einfluß der Phononenstreuung auf die Dämpfung der elastischen Wellenfunktion mit zunehmender Kristalldicke schon für den ersten Braggwinkel überwiegt [39]. Die Berechnung der  $U'_{\vec{g}\vec{h}}$  wird nach Weickenmeier [58] durchgeführt. Eine zentrale Rolle bei dieser Berechnung spielen die atomaren Streuamplituden  $f(\vec{q})$ , welche durch die Verwendung eines Zentralfeldmodells nicht mehr von der Richtung des Streuvektors  $\vec{q}$ , sondern nur

noch von seinem Betrag  $q$  abhängen. Für eine analytische Integration reichen die in [3] tabellierten Werte für  $f(s)$  mit  $s = q/4\pi$  bzw. eine beliebig geartete Interpolation nach [1] nicht aus. Weickenmeier [57] verwendet eine Anpassungsfunktion, die für  $s \rightarrow \infty$  die richtige Asymptotik aufweist und analytisch integrierbar ist. Als geeignet hat sich die Funktion

$$f(s) = \frac{1}{s^2} \sum_{i=1}^4 A_i \left( 1 - \exp \left[ -B_i s^2 \right] \right) \quad (2.52)$$

erwiesen. Die benötigten Anpassungsparameter  $A_1, \dots, A_4, B_1, \dots, B_4$  sind mir freundlicherweise von Weickenmeier [57] für die Elemente mit der Ordnungszahl  $Z$  von 1–98 zur Verfügung gestellt worden. Ein weiterer Satz Anpassungsparameter mit jeweils 12 Parametern ist von Weickenmeier veröffentlicht worden [58].

## 2.2 Inelastische Streuung

Der nach Energieverlust und Streurichtung differentielle Wirkungsquerschnitt  $\frac{d^2\sigma}{d\Omega d(\Delta E)}$  ist direkt proportional zur Zahl der Elektronen, die in das Raumwinkel-element  $d\Omega$  und das Energieverlustintervall  $d(\Delta E)$  gestreut werden. Er ist damit ein direktes Maß für die Intensitätsverteilung in einem energieverlustspezifischen Elektronenbeugungsdiagramm.

Basierend auf den Arbeiten von Weickenmeier [56], wird in diesem Abschnitt der doppelt differentielle Wirkungsquerschnitt für die Ionisation eines Kristallatoms durch die eingestrahlten Elektronen hergeleitet. Die Kristalldicke sei kleiner als die mittlere inelastische freie Weglänge für diesen inelastischen Streuprozeß. Daher wird von inelastischer Einfachstreuung ausgegangen. Inelastische Streuprozesse, die auf phononischer Anregung basieren, werden weiterhin nur durch eine Schwächung der Blochwellen berücksichtigt, wie sie in Kapitel 2.1.2 beschrieben wurde.

### 2.2.1 Der Wirkungsquerschnitt

Den Anfangszustand des betrachteten Streuproblems stellt eine ebene Elektronenwelle mit dem Vakuumwellenvektor  $\vec{k}$  dar, die in einen orientierten Kristall eintritt. Innerhalb des Kristalls spaltet sich diese ebene Welle in Blochwellen auf. Alle Atome innerhalb des Kristalls befinden sich im Grundzustand. Nach der Ionisation eines Kristallatoms läßt sich das Primärelektron außerhalb des Kristalls

wieder als ebene Welle betrachten, mit einem durch den inelastischen Streuprozeß sowohl in Richtung, als auch im Betrag von  $\vec{k}$  verschiedenen Wellenvektor  $\vec{k}'$ . Dieser legt das Blochwellenfeld nach der Streuung fest. Die Ionisationsenergien der hier untersuchten inneren Schalen sind viel kleiner als die kinetische Energie des Primärelektrons. Mit der zusätzlichen Annahme, daß sich das durch den Streuprozeß erzeugte Sekundärelektron im Kontinuum befindet, läßt sich der Wirkungsquerschnitt in zeitabhängiger Störungsrechnung erster Ordnung nach „Fermis Goldener Regel“ berechnen. Alle folgenden Rechnungen werden in atomaren Einheiten ausgeführt. Die Längen werden auf den Bohrradius

$$a_B = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{m_0e^2} = 0,5289\text{\AA}$$

normiert, die Energien werden in Rydberg  $1Ry = 13,61\text{eV}$  gemessen.

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{1}{(2\pi)^2} \sum_f \frac{k'}{k} |\langle f | V | i \rangle|^2. \quad (2.53)$$

Darin ist über alle Endzustände  $f$  zu summieren. Unter Vernachlässigung der Austauschwechselwirkung zwischen Primär- und Kristallelektronen läßt sich der Anfangszustand  $|i\rangle$  und der Endzustand  $|f\rangle$  jeweils als Produktzustand aus dem Primärelektronenzustand  $P$  und der Kristallwellenfunktion  $\Sigma$  darstellen

$$\begin{aligned} |i\rangle &= |P_{\vec{k}}, \Sigma_i\rangle, \\ |f\rangle &= |P_{\vec{k}'}, \Sigma_f\rangle. \end{aligned} \quad (2.54)$$

Das Wechselwirkungspotential  $V$  ist die Coulomb–Wechselwirkung zwischen dem eingestrahlten Elektron und dem Innerschalelektron mit den Ortskoordinaten  $\vec{r}$  und  $\vec{r}'$

$$V(\vec{r}, \vec{r}') = \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|}. \quad (2.55)$$

Nähert man die Kristallwellenfunktion durch eine Slaterdeterminante, so kann man die Integration über alle Kristallkoordinaten bis auf  $\vec{r}$  durchführen, da  $V$  nur  $\vec{r}$  enthält. Mit den Einteilchenwellenfunktionen  $\Phi_i$ , bzw.  $\Phi_f$  des Innerschalelektrons verbleibt damit für den Wirkungsquerschnitt

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{1}{(2\pi)^2} \sum_f \frac{k'}{k} |\langle P_{\vec{k}'}, \Phi_f | V | P_{\vec{k}}, \Phi_i \rangle|^2. \quad (2.56)$$

Auf die richtige Wiedergabe der Feinstrukturen des Energieverlustspektrums wird durch die Annahme, daß das Sekundärelektron ins Kontinuum angehoben wird

und daß es nicht weiter mit den umgebenden Kristallatomen wechselwirkt, verzichtet.

Die Einteilchenwellenfunktionen für freie Atome lassen sich nach Drehimpulsen quantisieren. In Ortsdarstellung sind sie durch

$$\begin{aligned}\Phi_i(\vec{r}_a) &= \Phi_{nl}(r_a)Y_{lm}(\vec{\Omega}_a) \text{ und} \\ \Phi_f(\vec{r}_a) &= \Phi_{\kappa l'}(r_a)Y_{l'm'}(\vec{\Omega}_a)\end{aligned}\quad (2.57)$$

gegeben,  $\kappa$  bezeichnet den Impuls des Sekundärelektrons im Endzustand. Der Vektor  $\vec{r}_a$  ist dabei durch  $\vec{r} - \vec{R}_a$  definiert,  $\vec{\Omega}_a = \frac{\vec{r}_a}{r_a}$  ist der normierte Richtungsvektor.  $\vec{R}_a$  bezeichnet den Ort der Kristallatome der Sorte  $a$ . Es werden die Normierungen

$$\begin{aligned}\langle n'l'm' | nlm \rangle &= \delta_{nn'}\delta_{ll'}\delta_{mm'} \quad \text{und} \\ \langle \kappa'l'm' | \kappa lm \rangle &= \delta\left(\frac{\kappa - \kappa'}{2\pi}\right)\delta_{ll'}\delta_{mm'}\end{aligned}\quad (2.58)$$

verwendet. Den Wirkungsquerschnitt für die Ionisation eines Atoms  $a$  aus dem Grundzustand  $|nlm\rangle$ , erhält man durch die Summation über alle Endzustände. Mit der gewählten Normierung muß dazu über  $l'm'$  summiert und über  $\frac{d\kappa}{2\pi}$  integriert werden. Zusätzlich muß über alle Atompositionen  $\vec{R}_a$  summiert werden, da die Anregung eines jeden Atoms dieser Sorte einen möglichen Kristallzustand darstellt.

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{1}{(2\pi)^2} \sum_{\vec{R}_a} \sum_{l'm'} \int \frac{d\kappa}{2\pi} \frac{k'}{k} |\langle P_{\vec{k}'}, \kappa l'm' | V | P_{\vec{k}}, nlm \rangle|^2. \quad (2.59)$$

Für den Zusammenhang zwischen dem Energieverlust des Primärelektrons  $\delta E$  und dem Impuls des Sekundärelektrons  $\kappa$  gilt in atomaren Einheiten

$$\delta E = E_i + \kappa^2. \quad (2.60)$$

Daraus folgt

$$d(\delta E) = 2\kappa d\kappa. \quad (2.61)$$

$E_i$  bezeichnet die Ionisationsenergie dieses Kristallelektrons. Formt man die  $\kappa$ -Integration aus (2.59) mit (2.61) in eine Integration über den Energieverlust des Primärelektrons um, so berechnet sich der doppelt differentielle Wirkungsquerschnitt gemäß

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega d(\delta E)} = \frac{1}{2(2\pi)^3} \frac{k'}{\kappa k} \sum_{\vec{R}_a} \sum_{l'm'} |\langle P_{\vec{k}'}, \kappa l'm' | V | P_{\vec{k}}, nlm \rangle|^2. \quad (2.62)$$

Dieser Wirkungsquerschnitt ist ein direktes Maß für die Intensität eines energieverlustspezifischen Beugungsdiagrammes im Raumwinkelbereich  $d\Omega$  bei einem Energieverlust des Primärelektrons von  $\delta E$ .

### 2.2.2 Analytische Auswertung des Wirkungsquerschnittes

In diesem Abschnitt wird, beginnend mit dem Matrixelement

$$\langle P_{\vec{k}'}, \kappa l' m' | V | P_{\vec{k}}, nlm \rangle,$$

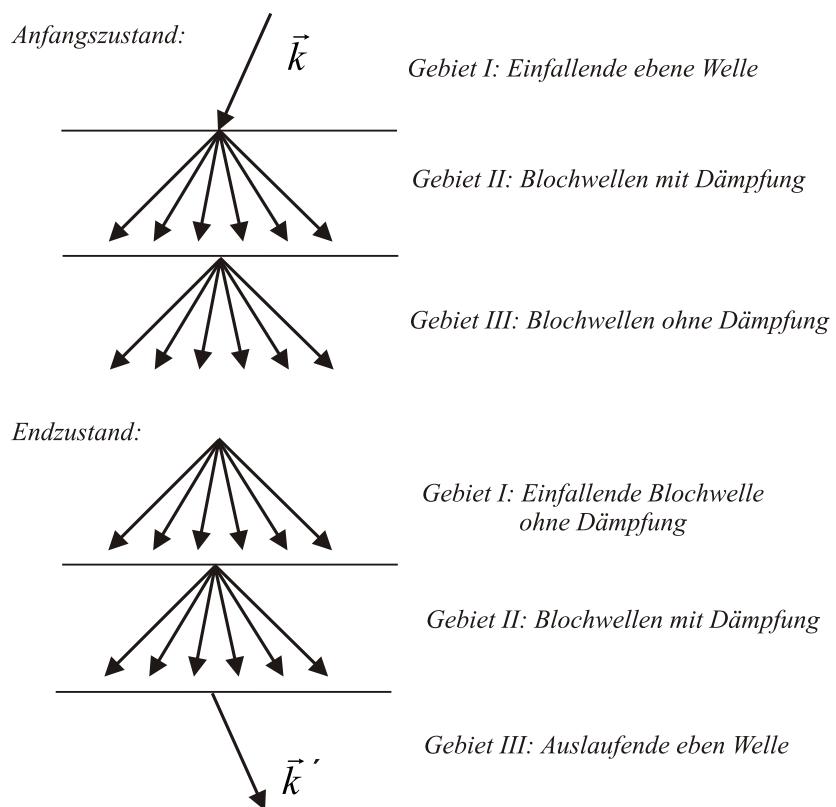
der von Weickenmeier [56] vorgeschlagene Weg zur weiteren analytischen Auswertung des Wirkungsquerschnitt (2.62) skizziert. Für die weiteren Betrachtungen wird der Definitionsbereich der Elektronenwellenfunktionen  $P_{\vec{k}}(\vec{r})$  und  $P_{\vec{k}'}(\vec{r}')$  für den Anfangs- und Endzustand des Primärelektrons in drei Definitionsbereiche unterteilt; das Gebiet *I* über dem Kristall, das Gebiet *II* im Kristall der Dicke  $d$  und das Gebiet *III* unterhalb des Kristalls. Definiert man die Ausbreitungsrichtung der Elektronen entlang der  $z$ -Achse des Koordinatensystems, so lauten diese Bedingungen für die einzelnen Gebiete:

- Gebiet *I* :  $z < 0$
- Gebiet *II* :  $0 \leq z \leq d$
- Gebiet *III* :  $z > d$

Die Abbildung 2.2 zeigt schematisch die Wellenfunktion des Anfangs- und Endzustandes in den einzelnen Gebieten. Der Anfangszustand ist im Gebiet *I* nach Definition eine ebene Welle mit dem Wellenvektor  $\vec{k}$ . Diese spaltet innerhalb des Kristalls in ein Blochwellenfeld auf, welches der Dämpfung durch „Absorptionseffekte“ unterliegt. Im Gebiet *III* muß die Periodizität des Blochwellenfeldes aus Stetigkeitsgründen erhalten bleiben. Das Blochwellenfeld unterliegt dann keiner absorptionsbedingten Dämpfung mehr.

Der Endzustand  $P_{\vec{k}'}(\vec{r}')$  ist im Gebiet *III* als ebene Welle festgelegt. Hierzu gehört ein entsprechendes Blochwellenfeld im Gebiet *II*, und aus Stetigkeitsgründen ein ungedämpftes Blochwellenfeld im Gebiet *I*. An den Grenzflächen gehen die Wellenfunktionen stetig ineinander über. Sie sind in den Gebieten wie folgt definiert

$$P_{\vec{k}}^I(\vec{r}') = \exp[i \vec{k} \vec{r}'] \quad (2.63)$$



**Abbildung 2.2:** Schematische Darstellung des Anfangs- und Endzustandes des Primärelektrons nach [56].

$$\begin{aligned}
P_{\vec{k}}^{II}(\vec{r}') &= \exp[i \vec{k} \vec{r}'] \sum_{\vec{g}j} C_0^{(j)*} C_{\vec{g}}^{(j)} \exp[(i \vec{\gamma}^{(j)} + i \vec{g} - \vec{\mu}^{(j)}) \vec{r}'] \\
P_{\vec{k}}^{III}(\vec{r}') &= \exp[i \vec{k} \vec{r}'] \sum_{\vec{g}j} C_0^{(j)*} C_{\vec{g}}^{(j)} \exp[(i \vec{\gamma}^{(j)} - \mu^{(j)}) d] \exp[i \vec{g} \vec{r}'] \\
P_{\vec{k}'}^I(\vec{r}') &= \exp[i \vec{k}' \vec{r}'] \sum_{\vec{g}'j'} C_0'^{(j')*} C_{\vec{g}'}'^{(j')} \exp[-(i \gamma'^{(j')} - \mu'^{(j')}) d] \exp[i \vec{g}' \vec{r}'] \\
P_{\vec{k}'}^{II}(\vec{r}') &= \exp[i \vec{k}' \vec{r}'] \sum_{\vec{g}'j'} C_0'^{(j')*} C_{\vec{g}'}'^{(j')} \exp[-(i \gamma'^{(j')} - \mu'^{(j')}) d] \\
&\quad \exp[(i \vec{\gamma}'^{(j')} + i \vec{g}' - \vec{\mu}'^{(j')}) \vec{r}'] \\
P_{\vec{k}'}^{III}(\vec{r}') &= \exp[i \vec{k}' \vec{r}'].
\end{aligned}$$

Damit ergibt sich das Matrixelement als Summe aus drei Integralen über die einzelnen Gebiete

$$\begin{aligned}
\langle P_{\vec{k}'}, \kappa l' m' | V | P_{\vec{k}}, n l m \rangle &= \int d^3 \vec{r} \Phi_{\kappa l'}^*(r_a) Y_{l' m'}^*(\vec{\Omega}_a) \Phi_{n l}(r_a) Y_{l m}(\vec{\Omega}_a) \quad (2.64) \\
&\times \left\{ \int_I d^3 \vec{r}' P_{\vec{k}'}^{I*}(\vec{r}') P_{\vec{k}}^I(\vec{r}') \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \right. \\
&+ \int_{II} d^3 \vec{r}' P_{\vec{k}'}^{II*}(\vec{r}') P_{\vec{k}}^{II}(\vec{r}') \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \\
&\left. + \int_{III} d^3 \vec{r}' P_{\vec{k}'}^{III*}(\vec{r}') P_{\vec{k}}^{III}(\vec{r}') \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \right\}.
\end{aligned}$$

Diese Integrale sind nun von Weickenmeier analytisch gelöst und zusammengenfaßt worden. Die Details sind in [56] dargestellt. Als Resultat der Integration mit anschließender Abschätzung der vernachlässigbaren Terme erhält er für das Matrixelement<sup>1</sup>

$$\begin{aligned}
\langle P_{\vec{k}'}, \kappa l' m' | V | P_{\vec{k}}, n l m \rangle &= \int d^3 \vec{r} \Phi_{\kappa l'}^*(r_a) Y_{l' m'}^*(\vec{\Omega}_a) \Phi_{n l}(r_a) Y_{l m}(\vec{\Omega}_a) \quad (2.65) \\
&\times 4\pi \sum_{\vec{g}j} \sum_{\vec{g}'j'} C_0^{(j)*} C_{\vec{g}}^{(j)} C_0'^{(j')*} C_{\vec{g}'}'^{(j')} \exp[(i \gamma'^{(j')} + \mu'^{(j')}) d] \\
&\times \frac{\exp[i(\vec{Q} + i\vec{\mu})\vec{r}]}{Q^2}.
\end{aligned}$$

Hierbei sind folgende Abkürzungen verwendet worden

$$\begin{aligned}
\vec{Q} &= \vec{k} - \vec{k}' + \vec{g} - \vec{g}' + \vec{\gamma}^{(j)} - \vec{\gamma}'^{(j')} \\
\vec{\mu} &= \vec{\mu}^{(j)} + \vec{\mu}'^{(j')} = (\mu^j + \mu'^{j'}) \cdot \vec{e}_z.
\end{aligned}$$

---

<sup>1</sup>In der angegebenen Formel ist ein Vorzeichenfehler in der entsprechenden Formel aus [56] korrigiert.

Für  $\mu = 0$  ist dieses Ergebnis identisch mit denen von Saldin u.a. [48] und Maslen [27], [28]. Es werden die aus der dynamischen Theorie bekannten Größen  $\epsilon$  für die Anregungskoeffizienten

$$\epsilon^{(j)} = C_0^{(j)*} \quad (2.66)$$

und

$$\epsilon'^{(j')} = C_0'^{(j')*} \exp[-(\mathrm{i} \gamma'^{(j')} - \mu'^{(j')})d] \quad (2.67)$$

verwendet. Mit einer Verschiebung des Integrationsgebiets um den Vektor  $\vec{R}_a$  erhält man für das Matrixelement

$$\begin{aligned} \langle P_{\vec{k}'}, \kappa l' m' | V | P_{\vec{k}}, n l m \rangle &= 4\pi \sum_{\vec{g} j} \sum_{\vec{g}' j'} \epsilon^{(j)} \epsilon'^{(j')*} C_{\vec{g}}^{(j)} C_{\vec{g}'}'^{(j')} \\ &\times \frac{\exp[(\mathrm{i} \vec{Q} - \vec{\mu}) \vec{R}_a]}{Q^2} \\ &\times \int d^3 \vec{r} \Phi_{\kappa l'}^*(r_a) Y_{l' m'}^*(\vec{\Omega}_a) \Phi_{n l}(r_a) Y_{l m}(\vec{\Omega}_a) \exp[\mathrm{i} \vec{Q} \vec{r}]. \end{aligned} \quad (2.68)$$

Die Entwicklung der Exponentialfunktion nach Kugelflächenfunktionen

$$\exp[\mathrm{i} \vec{Q} \vec{r}] = 4\pi \sum_{l_1 m_1} \mathrm{i}^{l_1} j_{l_1}(Qr) Y_{l_1 m_1}^* \left( \frac{\vec{Q}}{Q} \right) Y_{l_1 m_1}(\vec{\Omega}) \quad (2.69)$$

und die Ausführung der Integration über diese Kugelflächenfunktionen führt mit der Definition

$$W_{n l, \kappa l'}^{l_1}(Q) = \frac{1}{Q^2} \int dr r^2 j_{l_1}(Qr) \Phi_{\kappa l'}^*(r) \Phi_{n l}(r) \quad (2.70)$$

zu dem Ausdruck für das Matrixelement

$$\begin{aligned} \langle P_{\vec{k}'}, \kappa l' m' | V | P_{\vec{k}}, n l m \rangle &= (4\pi)^2 \sum_{\vec{g} j} \sum_{\vec{g}' j'} \epsilon^{(j)} \epsilon'^{(j')*} C_{\vec{g}}^{(j)} C_{\vec{g}'}'^{(j')} \exp[(\mathrm{i} \vec{Q} - \vec{\mu}) \vec{R}_a] \\ &\times \sum_{l_1 m_1} \mathrm{i}^{l_1} Y_{l_1 m_1}^* \left( \frac{\vec{Q}}{Q} \right) W_{n l, \kappa l'}^{l_1}(Q) \\ &\times \int d^2 \vec{\Omega} Y_{l' m'}^*(\vec{Q}) Y_{l m}(\vec{Q}) Y_{l_1 m_1}(\vec{Q}) \end{aligned} \quad (2.71)$$

Hierbei bezeichnet  $j_l(x)$  die sphärische Besselfunktion der Ordnung  $l$ . Das Integral

$$\begin{aligned} \int d^2 \vec{\Omega} Y_{l' m'}^*(\vec{Q}) Y_{l m}(\vec{Q}) Y_{l_1 m_1}(\vec{Q}) &= (-1)^m \mathrm{i}^{(l+l_1-l')} \sqrt{\frac{(2l+1)(2l_1+1)(2l'+1)}{4\pi}} \\ &\times \begin{pmatrix} l' & l & l_1 \\ -m' & m & m_1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l' & l & l_1 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}. \end{aligned} \quad (2.72)$$

lässt sich durch  $3j$ -Symbole  $(:::)$  ausdrücken [25].

Um zu einem Ausdruck für den Wirkungsquerschnitt zu gelangen, muß nun noch das Absolutquadrat des Matrixelementes gebildet werden. Da es sich bei der Magnetquantenzahl  $m$  des Anfangszustandes des Kristallatoms nicht um eine Meßgröße handelt, muß über alle  $2l+1$  Möglichkeiten gemittelt werden. Anschließend ist über die Besetzungszahl  $N_{lm}$  zu mitteln. Durch Ausnutzung der Relation von Rotenberg u. a. [47] für die  $3j$ -Symbole

$$\sum_{mm'} \begin{pmatrix} l' & l & l_1 \\ -m' & m & m_1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l' & l & l_2 \\ -m' & m & m_2 \end{pmatrix} = \frac{\delta_{l_1 l_2} \delta_{m_1 m_2}}{2l_1 + 1} \quad (2.73)$$

erhält man dann für den doppelt differentiellen Wirkungsquerschnitt

$$\begin{aligned} \frac{d^2\sigma}{d\Omega d(\Delta E)} &= \frac{N_{lm} k'}{(2\pi)^2 \kappa k} \sum_{\vec{R}_a} \sum_{l'} \sum_{l_1 m_1} (2l'+1) \begin{pmatrix} l' & l & l_1 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}^2 \\ &\times \left| \sum_{\vec{g}j} \sum_{\vec{g}'j'} \epsilon^{(j)} \epsilon'^{(j')*} C_{\vec{g}}^{(j)} C_{\vec{g}'}'^{(j')*} \exp[(i\vec{q} - \vec{\mu})\vec{R}_a] W_{nl,\kappa l'}^{(l_1)}(Q) Y_{l_1 m_1}^* \left(\frac{\vec{Q}}{Q}\right) \right|^2. \end{aligned} \quad (2.74)$$

Um die Summation über  $\vec{R}_a$  für alle Atome der Sorte  $a$  zu vereinfachen, kann die Periodizität des Kristalles ausgenutzt werden. Dazu zerlegt man  $\vec{R}_a$  gemäß  $\vec{R}_a = \vec{R} + \vec{r}_a$  in den Bravais-Gittervektor  $\vec{R}$  und in den Ortsvektor  $\vec{r}_a$  innerhalb der Einheitszelle. Mit der Gitterperiode  $c$  in Ausbreitungsrichtung der Elektronen und der Anzahl der Einheitszellen im Kristall  $N_{EZ}$  lässt sich die Summation über  $\vec{R}_a$  umschreiben. Damit ergibt sich der allgemeine Ausdruck für den doppelt differentiellen Wirkungsquerschnitt zu

$$\begin{aligned} \frac{d^2\sigma}{d\Omega d(\Delta E)} &= \frac{N_{lm} k'}{(2\pi)^2 \kappa k} \frac{N_{EZ} c}{d} \sum_p \sum_{\vec{r}_a} \sum_{l'} \sum_{l_1 m_1} (2l'+1) \begin{pmatrix} l' & l & l_1 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}^2 \\ &\times \left| \sum_{\vec{g}j} \sum_{\vec{g}'j'} \epsilon^{(j)} \epsilon'^{(j')*} C_{\vec{g}}^{(j)} C_{\vec{g}'}'^{(j')*} \exp[(i\vec{q} - \vec{\mu})\vec{r}_a] \right. \\ &\times \left. \exp[(i(\gamma^{(j)} - \gamma'^{(j')}) - \mu)pc] W_{nl,\kappa l'}^{(l_1)}(Q) Y_{l_1 m_1}^* \left(\frac{\vec{Q}}{Q}\right) \right|^2. \end{aligned} \quad (2.75)$$

Die Summation über  $p$  durchläuft alle Gitterebenen in Ausbreitungsrichtung des Elektrons. Durch die Auswahl der Atompositionen  $\vec{r}_a$  innerhalb der Einheitszelle werden die Atome definiert, die zum interessierenden Signal beitragen sollen. Für die Berechnung der Matrixelemente  $W_{nl,\kappa l'}^{l_1}$  sei an dieser Stelle auf [56] verwiesen, da in dieser Arbeit das hieraus resultierende Programm Paket *MATRIX.FOR* ohne Änderungen benutzt wird.

Zur Berechnung des Intensitätsverlaufs in einem energieverlustspezifischen Elektronenbeugungsdiagramm muß der doppelt differentielle Wirkungsquerschnitt aus Gleichung (2.75) bei einem festen Energieverlust  $\Delta E$  für alle interessierenden Streuwinkel  $\Omega$  einzeln berechnet werden. Diese Berechnungen werden in Kapitel 4 für verschiedene Modellpräparate durchgeführt. Der Ausdruck für den doppelt differentiellen Wirkungsquerschnitt in Gleichung (2.75) wird im Kapitel 3 noch unter Symmetriegesichtspunkten betrachtet, mit dem Ziel, die Rechenzeit für die Berechnung von energieverlustspezifischen Beugungsdiagrammen zu minimieren.



# 3 Symmetrien

Im vorausgegangenen Kapitel 2 ist eine Theorie entwickelt worden, die es erlaubt, die Intensitäten in inelastisch energiegefilterten Beugungsdiagrammen zu simulieren (vgl. Gleichung (2.75)). Ausgehend von einer kurzen Rechenzeitbetrachtung dieses Algorithmus werden nun die Kristallsymmetrien näher untersucht. Die Möglichkeiten der Rechenzeitreduktion durch Symmetrieverlegungen wird diskutiert. Dazu werden sowohl geometrische als auch gruppentheoretische Überlegungen durchgeführt. Als Beispiel wird die Anwendung auf Silizium in  $\langle 111 \rangle$ -Orientierung diskutiert.

## 3.1 Rechenzeitbetrachtung

In Kapitel 2 wurde gezeigt, daß ausgehend von der Formel (2.75) die Intensitäten in einem energiegefilterten Beugungsdiagramm durch eine Berechnung des doppelt differentiellen Wirkungsquerschnittes für alle interessierenden Streuwinkel bestimmt werden kann. Die Rechenzeit  $T$ , die benötigt wird, um ein solches Beugungsdiagramm zu berechnen, kann wie folgt abgeschätzt werden:

$$\begin{aligned} T \propto & \quad \text{Kristalldicke } d \\ & \times \quad \text{Anzahl der Atompositionen in der Einheitszelle} \\ & \times \quad (\text{Anzahl der Reflexe des einfallenden Blochwellenfeldes})^2 \\ & \times \quad (\text{Anzahl der Reflexe des auslaufenden Blochwellenfeldes})^2 \\ & \times \quad \text{Anzahl der Streuwinkel}. \end{aligned} \tag{3.1}$$

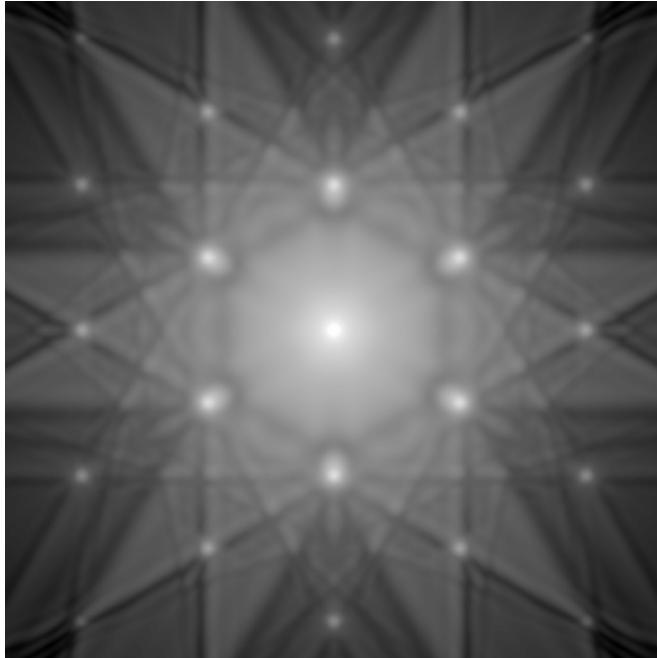
- Die Kristalldicke geht linear in die Rechenzeitbetrachtung ein, da mit zunehmender Kristalldicke über immer mehr Atomlagen aufsummiert werden muß.
- Die Anzahl der Atompositionen in der Einheitszelle des Kristalls geht linear in die Rechenzeit ein, da für jede Atomposition, unabhängig von der Ordnungs-

zahl, ein eigenes „Diagramm“ berechnet werden muß. Befinden sich mehrere Atome in der Projektion des Kristalls auf symmetriäquivalenten Positionen, so ergeben sie den gleichen Intensitätsverlauf im berechneten Beugungsdiagramm. Es ist also nur notwendig, den Wirkungsquerschnitt für inäquivalente Atompositionen der Kristallprojektion zu berechnen, der anschließend mit der Anzahl der äquivalenten Atompositionen gewichtet werden muß. Entscheidend für die Rechenzeit ist also nur die Anzahl der Symmetrie inäquivalenten Atompositionen in der Kristallprojektion.

- Die Anzahl der Beugungsreflexe geht sowohl einfalls- als auch auslaufseitig quadratisch in die Rechenzeit ein, da für beide Wellenpakete eine komplette Blochwellenanalyse durchgeführt werden muß. Werden einfalls- und auslaufseitig die gleichen Reflexe verwendet, so geht die Reflexanzahl  $N$  in der vierten Potenz in die Rechenzeit ein.
- Die Anzahl der Streuwinkel geht linear in die Rechenzeitbetrachtung ein, da für jeden Streuwinkel einzeln der doppelt differentielle Wirkungsquerschnitt berechnet werden muß.

In der Summe führt dies für das Beugungsdiagramm von Silizium in  $\langle 111 \rangle$ -Orientierung in Abbildung 3.1 bei einer Kristalldicke von 500Å, einer Beschleunigungsspannung von 80kV, einer Berechnung mit der  $L_{23}$ -Ionisationskante bei einem Energieverlust von 500eV, 31 Reflexen sowohl einfalls-, als auch auslaufseitig und  $451 \times 451 = 203401$  Streuwinkeln zu einer Gesamtrechenzeit von ca. 64 Tagen CPU auf einem VAX-alpha Prozessor. Zusätzlich mußten für dieses Beugungsdiagramm ca. 3000 Daten- und Steuerdateien und ca. 9.5 GB an Daten be- und verarbeitet werden, da für jeden Bildpunkt des Beugungsdiagrammes auslaufseitig durch das Blochwellenproblem ein 31 dimensionales Eigenwertproblem gelöst und verwaltet werden mußte. Diese große Datenmenge und der Rechenzeitbedarf motivieren eine genauere Betrachtung der rechenzeitkritischen Parameter. Viele der Simulationsergebnisse, die im folgenden präsentiert werden, sind mit 19 Reflexen und nicht mit 31 Reflexen einfalls- und auslaufseitig berechnet worden. Durch diese Maßnahme ließ sich die Rechenzeit schon um einen Faktor 7 reduzieren. Eine genauere Untersuchung der Mindestanzahl der zu berücksichtigenden Blochwellen wird in Kapitel 4.1 durchgeführt.

In dieser Arbeit werden zwei weitere Konzepte zur Rechenzeitreduktion ausgearbeitet und erprobt.

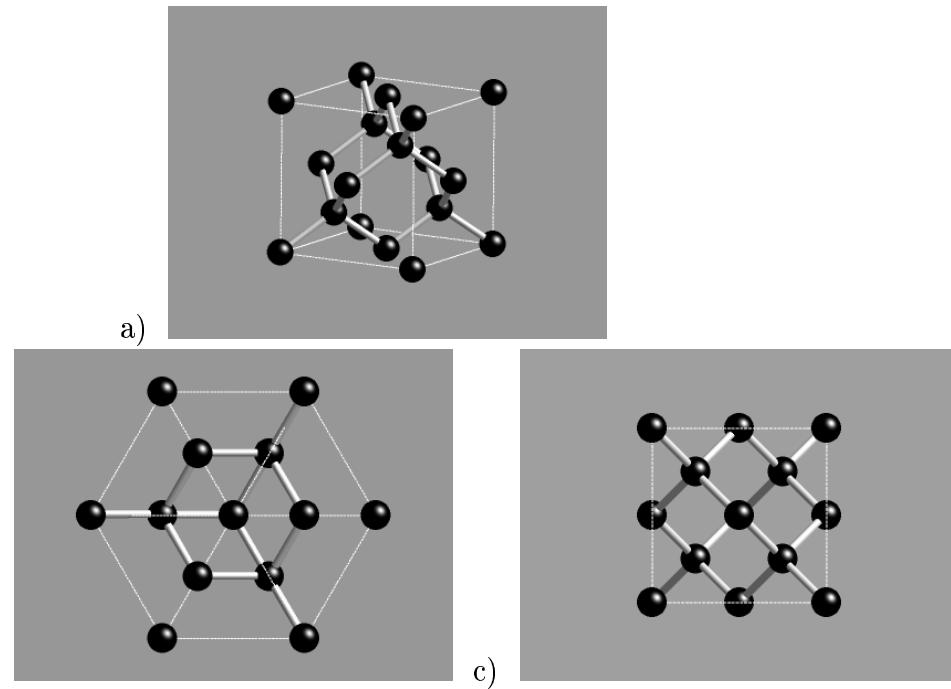


**Abbildung 3.1:** Simulation eines energieverlustspezifischen Beugungsdiagrammes von Silizium in  $\langle 111 \rangle$ -Orientierung (kontrastoptimiert). Die Berechnung wurde mit der  $L_{23}$ -Ionisationskante bei einem Energieverlust von  $500\text{eV}$  durchgeführt. Die Beschleunigungsspannung betrug  $80\text{kV}$ , die Kristalldicke  $500\text{\AA}$ .

1. Reduktion der benötigten Streuwinkel durch die Berechnung eines minimal erforderlichen Bildausschnittes (Kapitel 3.2).
2. Berücksichtigung nur der angeregten Moden bei Einstrahlung entlang einer hochsymmetrischen Zonenachse durch die Einbeziehung der Symmetriegruppe des Kristalls in die Blochwellenberechnung (Kapitel 3.3).

## 3.2 Berechnung eines minimalen Bildausschnittes

Kristallines Silizium bildet Einkristalle mit einer achtatomaren Basis in einer kubischen Einheitszelle. Die Kristalldaten des Siliziums sind sehr genau bekannt. Silizium kristallisiert in der Diamantstruktur aus. Diese Struktur ist kubisch mit einer Gitterkonstanten von  $5,430\text{\AA}$  (bei  $25^\circ\text{C}$ ) [61]. Diese Kristallstruktur ist ein Repräsentant der kristallographischen Raumgruppe No. 227 ( $Fd\bar{3}m$ ) mit Silizium-Atomen auf der speziellen Position  $8a$ . Diese befinden sich hierbei relativ zu den kubischen Basisvektoren auf den Positionen  $x, y, z$ , die in Tabelle 3.1 aufgelistet sind. Das entspricht zwei kubisch flächenzentrierten Untergittern,



**Abbildung 3.2:** Siliziumeinheitszelle in verschiedenen Orientierungen: a) in einer allgemein Orientierung, b) entlang der  $\langle 111 \rangle$ -Zonenachse und c) entlang der  $\langle 100 \rangle$ -Zonenachse.

die um  $1/4$  der Raumdiagonalen gegeneinander verschoben sind.

$$\begin{array}{llll} x, y, z: & 0, 0, 0; & \frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}; & 0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}; \\ & \frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}; & \frac{3}{4}, \frac{1}{4}, \frac{3}{4}; & \frac{1}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4}; \\ & & \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0; & \frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{1}{4} \end{array}$$

**Tabelle 3.1:** Relative Atompositionen für Silizium auf der speziellen Position (8a) in der Raumgruppe  $Fd\bar{3}m$  [26].

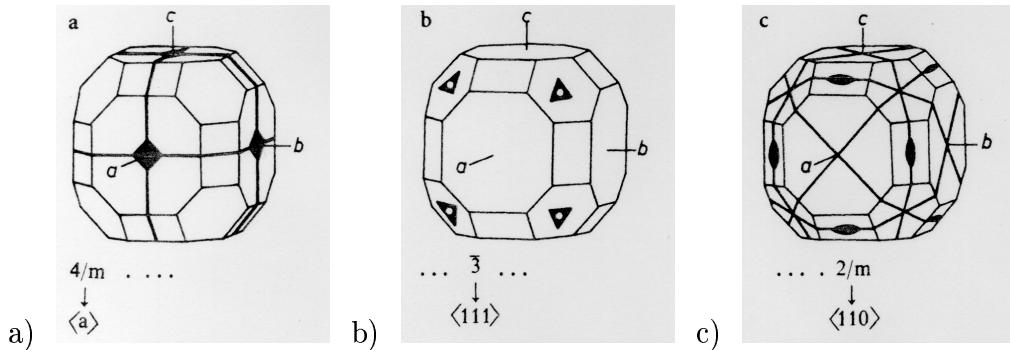
Der gesamte Kristall lässt sich aus nur einer einzigen absoluten Atomposition im Koordinatenursprung durch Anwenden der Symmetrieroberationen der Raumgruppe  $Fd\bar{3}m$  und durch Translation entlang der kristallographischen Basisrichtungen konstruieren. Hierdurch vereinfacht sich die Berechnung der energiegefilterten Elektronenbeugungsdiagramme, da das ESD Diagramm für jede kristallographisch nicht äquivalente Atomposition einzeln berechnet werden muß (vgl. Kapitel 2.2).

Die Abbildung 3.2 zeigt das Modell eines Siliziumkristalls. Die folgenden Untersuchungen sind mit Kristallen durchgeführt worden, die eine Einstrahlung

entlang der  $\langle 111 \rangle$ -Zonenachsen–Orientierung zuließen. Diese hochsymmetrische Kristallkonfiguration ermöglicht die Untersuchungen des Potentials der Rechenzeitreduktion durch Symmetriebetrachtungen. Sowohl die Silizium K–Schalenionisation bei einem Energieverlust von  $1839\text{eV}$ , als auch die Silizium L–Schalenionisation bei  $100\text{eV}$  ( $L_{23}$ ), bzw.  $149\text{eV}$  ( $L_1$ ) liegen in einem Energieverlustbereich, der mit einem energiefilternden Transmissionselektronenmikroskop detektiert werden kann [5]. Silizium ist in sehr reiner, fast versetzungsfreier, ideal kristalliner Form verfügbar und ist zusätzlich im Elektronenmikroskop sehr strahlstabil. Dadurch wird das Arbeiten mit hohen Elektronendosen möglich, die für die Untersuchungen von ESD Diagrammen bei hohen Energieverlusten erforderlich sind. Für die Präparation wurde zuerst die Vororientierung der zur Verfügung stehenden Silizium–Wafer untersucht. Diese wurde mit Hilfe von Elektronen–Channeling–Pattern in einem Rasterelektronenmikroskop bestimmt [11]. Ein weiteres Indiz für die Vororientierung der Kristalle liefert die Morphologie der Bruchstücke. Silizium besitzt eine bevorzugte Spaltbarkeit entlang der Basisorientierungen. So sind bei Silizium in  $\langle 111 \rangle$ –Orientierung Spaltbarkeiten zu beobachten, die zu Bruchwinkeln von  $30^\circ$ ,  $60^\circ$  bzw.  $120^\circ$  führen, während Silizium in  $\langle 100 \rangle$ –Orientierung vorwiegend  $90^\circ$ –Bruchwinkel zeigt. Verwendet wurden Silizium–Wafer, die senkrecht zur  $[111]$ –Zonenachse geschnitten waren. Bruchstücke wurden mit einer konventionellen Schleifapparatur möglichst planparallel auf ca.  $25\mu\text{m}$  Kristalldicke heruntergeschliffen und poliert (feinste Körnung  $3\mu\text{m}$ ). Anschließend wurden die Silizium–Stücke mit dem Epoxy-Kleber M-Bond 610 auf Kupferschlitznetzchen aufgeklebt und in einer Gatan DuoMill 600 bei  $5\text{kV}$  Beschleunigungsspannung und Bestrahlungswinkeln von  $8^\circ$  –  $15^\circ$  mit Argon–Ionen gedünnt.

Die Raumgruppe No.227 des Siliziumkristalls wird nach Schönflies mit  $O_h^7$  und nach Hermann–Mauguin mit  $Fd3m$  bezeichnet. Nach Hermann–Mauguin lautet die Punktgruppe, die der Raumgruppe  $Fd3m$  zugrunde liegt, kurz  $m\bar{3}m$  und in der Langform  $4/m \bar{3} 2/m$ . In dieser Langform werden direkt die Symmetrieelemente benannt, die in dieser Punktgruppe vorkommen. Diese Symmetrieelemente können Symmetrierichtungen zugeordnet werden. Exemplarisch sei dieses an einem Galenitkristall, einem weiteren Vertreter der Punktgruppe  $4/m \bar{3} 2/m$ , in Abbildung 3.3 gezeigt.

Das Symmetrieelement  $4/m$  entspricht einer vierzähligen Drehachse mit einer zur Drehachse senkrechten Spiegelebene  $m$ . Diese Symmetrie ist in der Oktaeder-



**Abbildung 3.3:** Die Punktgruppe  $4/m\bar{3}2/m$  ( $O_h$ ) eines Galenitkristalls. In **a)** sind nur die Symmetrieelemente eingezeichnet, die in Bezug auf die a-Achse und äquivalente Richtungen (b- und c-Achse) ( $4/m \rightarrow \langle a \rangle$ ); in **b)** nur jene, die in Bezug auf die Richtung  $[111]$  und äquivalente Richtungen ( $\bar{3} \rightarrow \langle 111 \rangle$ ) und in **c)** nur jene, die in Bezug auf die Richtung  $[110]$  und äquivalente Richtungen angeordnet sind ( $2/m \rightarrow \langle 110 \rangle$ ) aus [2]

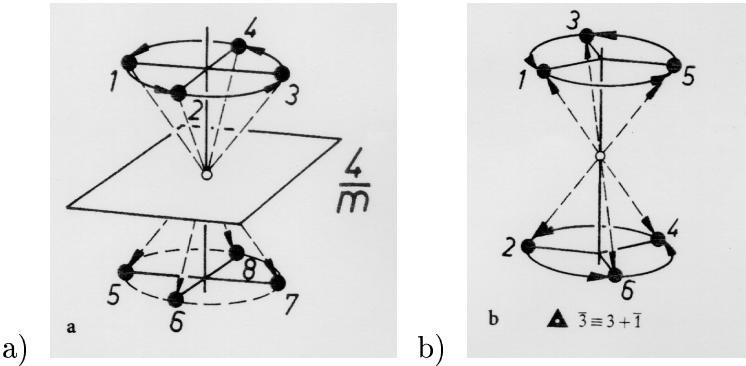
gruppe, und damit auch für Silizium, entlang der kristallographischen Basisrichtungen zu beobachten (vgl. Abbildungen 3.3a und 3.2c).

Entlang der  $\langle 111 \rangle$ -Zonenachsen – den Raumdiagonalen – besitzt diese Punktgruppe das Symmetrieelement einer dreizähligen Drehinversion  $\bar{3}$  (vgl. Abbildung 3.3b). Eine dreizählige Drehinversion erzeugt durch eine Drehung um  $60^\circ$  mit einer anschließenden Spiegelung am Inversionszentrum aus einem Punkt insgesamt 6 äquivalente Punkte, deren Anordnung eine dreizählige Drehachse 3 und ein Inversionszentrum  $\bar{1}$  enthält. Bei dieser Kopplung bleibt die Eigenständigkeit der einzelnen Elemente erhalten. In Abbildung 3.4 ist die Wirkungsweise dieser Symmetrieelemente auf einen Punkt skizziert.

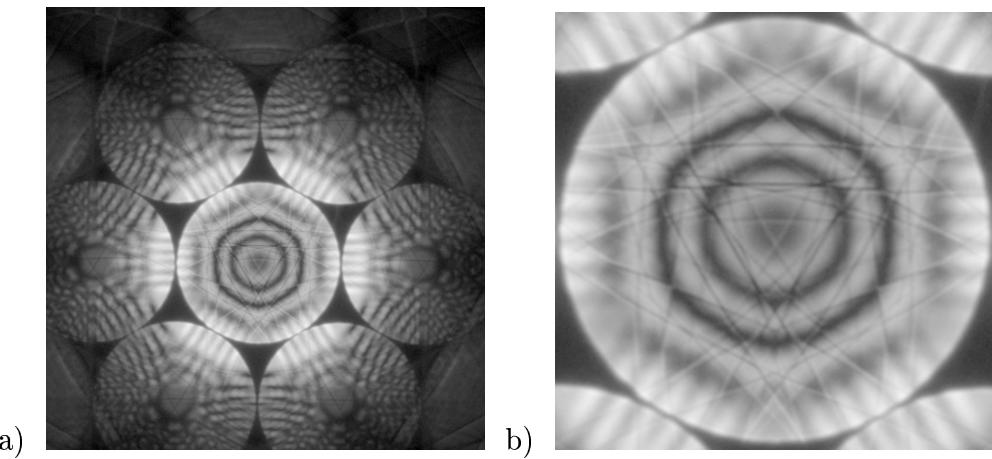
In Bezug auf die  $\langle 110 \rangle$  Richtungen, also den Flächendiagonalen des Kristalls, weist diese Punktgruppe noch das Symmetrieelement einer zweizähligen Drehspiegelung  $2/m$  auf (vgl. Abbildung 3.3c).

Bei dieser Punktgruppe handelt es sich um die höchstsymmetrische Punktgruppe im kubischen Kristallsystem.

Aus den International tables for X-Ray Crystallography [26] lässt sich erkennen, welche Beugungsreflexe kinematisch verboten sind und welche Bedingungen sich hieraus für die Millerschen Indizes  $h, k, l$  der auftretenden Reflexe ergeben.



**Abbildung 3.4:** Wirkungsweise der Symmetrieelemente a)  $4/m$  und b)  $\bar{3}$  auf einen Gitterpunkt aus [2]



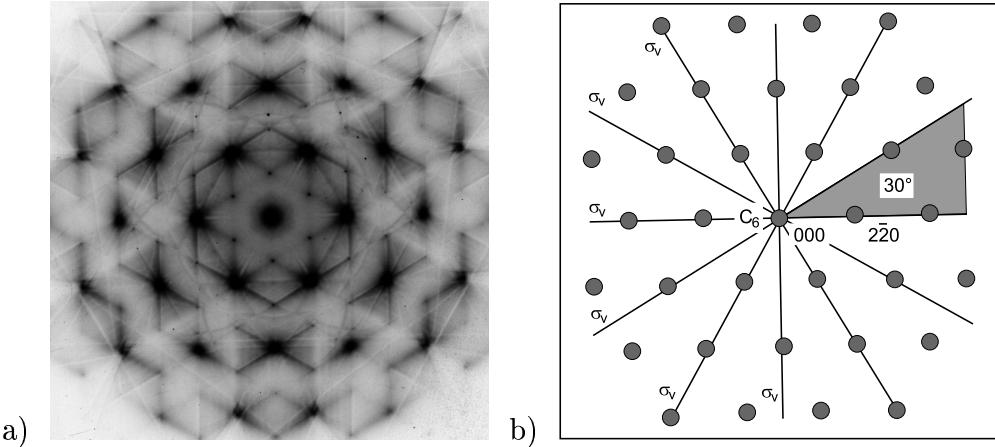
**Abbildung 3.5:** a) Zero-Loss gefiltertes konvergentes Beugungsdiagramm von Silizium in  $\langle 111 \rangle$ -Orientierung (kontrastoptimiert). b) Ausschnitt der zentralen Beugungsscheibe (EM 912 $\Omega$ )

So sind für Silizium nur solche Reflexe zu berücksichtigen, für die gilt

$$h + k + l = 2n + 1 \quad \text{oder} \quad 4n . \quad (3.2)$$

Hierbei entspricht  $n$  einer ganzen Zahl. Für weitere Informationen zur Kristallographie siehe Borchard-Ott [2] und Putnis [38].

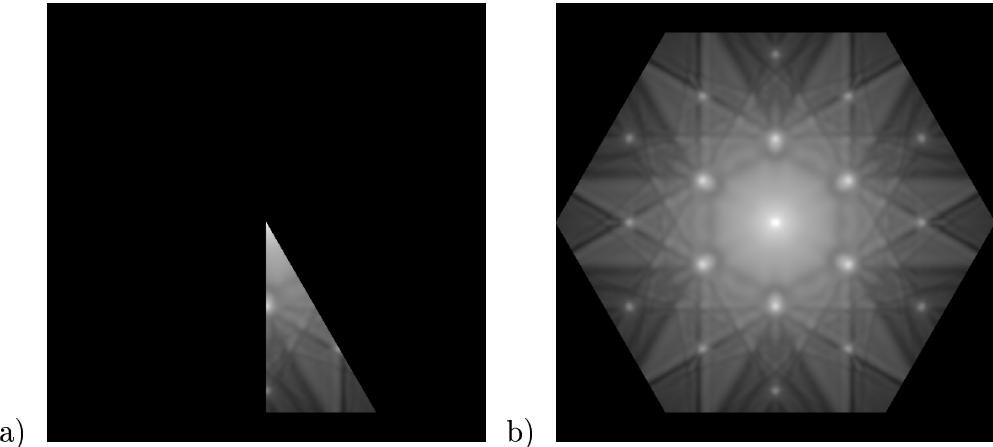
Für die Beugungsdiagramme von Silizium in  $\langle 111 \rangle$ -Orientierung erwartet man ein symmetrisches Diagramm, das die Symmetrieelemente von  $\bar{3}$  enthält. Die Abbildung 3.5 zeigt ein elastisch energiegefiltertes („Zero-Loss“), konvergentes Beugungsdiagramm (CBED) von Silizium in  $\langle 111 \rangle$ -Orientierung. In dem Ausschnitt in Abbildung 3.5b, der die zentrale Beugungsscheibe zeigt, ist deutlich ersichtlich, daß die High Order Laue Zone (HOLZ)-Linien diese dreizählige



**Abbildung 3.6:** a) konventionelles Beugungsdiagramm von Silizium in  $\langle 111 \rangle$ -Orientierung, Zero-Loss gefiltert (Kontraste invertiert). b) Skizze der Symmetrieelemente der planaren Symmetriegruppe  $C_{6v}$

Symmetrie zeigen. Die meisten Kontraste in diesem Diagramm weisen aber eine sechszählige Symmetrie auf. Diese sechszählige Symmetrie der Kontraste beruht auf Effekten, die durch Reflexe der 0. Lauezone verursacht werden. Die reziproken Gittervektoren  $\vec{g}$  dieser Reflexe besitzen nach Gleichung (2.16) keinen Beitrag in Ausbreitungsrichtung der Elektronen. Auf sie wirkt daher effektiv nur das in Ausbreitungsrichtung projizierte Kristallpotential. Für die Kontraste in einem Silizium Beugungsdiagramm bei einer  $\langle 111 \rangle$ -Orientierung des Kristalles ist daher nicht die Symmetrie  $\bar{3}$  maßgeblich, sondern deren Projektion in Ausbreitungsrichtung, diese entspricht der planaren Punktgruppe  $C_{6v}$ . Für die Blochwellenberechnung, und damit für die Simulation der Intensitäten in energieverlustspezifischen Beugungsdiagrammen werden im folgenden nur Reflexe aus der 0. Lauezone verwendet, da diese die Kontraste im Beugungsdiagramm dominieren. Die Abbildung 3.6a zeigt ein experimentelles, elastisch gefiltertes Punktbeugungsdiagramm von Silizium in  $\langle 111 \rangle$ -Orientierung. Die Kontraste sind invertiert dargestellt, um intensitätsschwache Strukturen besser erkennen zu können. Eine Skizze dieses Beugungsdiagrammes, in welche die Symmetrieelemente der planaren Punktgruppe  $C_{6v}$  eingezeichnet sind, ist in Abbildung 3.6b zu sehen.

Diese ebene Punktgruppe  $C_{6v}$  ist inversionssymmetrisch und besitzt eine sechszählige Drehachse, d. h. jeder Punkt des Beugungsdiagrammes kann durch eine Rotation um Vielfache von  $60^\circ$  in sich selbst überführt werden. Dieses

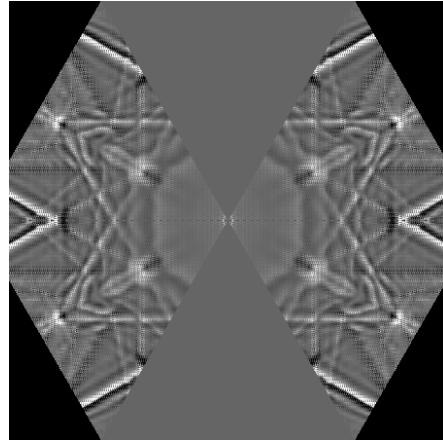


**Abbildung 3.7:** a) Berechneter Keil des Beugungsdiagrammes und b) das hieraus rekonstruierte Beugungsdiagramm

entspricht der Untergruppe  $C_6$ . Zusätzlich besitzt der Siliziumkristall in dieser Projektion (vgl. Abbildung 3.2b) eine vertikale Spiegelsymmetrie  $\sigma_v$ . Jeder Punkt des Beugungsdiagrammes kann also durch eine Spiegelung an dieser Achse in sich selbst überführt werden. Durch die Drehsymmetrie existieren im Silizium sechs symmetriäquivalente Spiegelachsen. Die Symmetriegruppe  $C_{6v}$  ist die Produktgruppe der beiden Untergruppen  $C_6$  und  $\sigma_v$ .

Diese einfachen Symmetrieverlegungen reduzieren für die  $\langle 111 \rangle$ -Zonenachsenorientierung die Anzahl der benötigten Streuwinkel um den Faktor 12. Aus dem in Abbildung 3.6b grau unterlegten  $30^\circ$ -Bildausschnitt lässt sich das gesamte Beugungsdiagramm rekonstruieren, indem jedem Bildpunkt die symmetriäquivalente Intensität aus diesem Bildausschnitt zugewiesen wird.

Die Abbildung 3.7 zeigt a) den berechneten Bildausschnitt und b) die daraus erhaltene Vollbildrekonstruktion. Alle Bildparameter sind so wie in Abbildung 3.1 gewählt. Abbildung 3.8 zeigt das Differenzsignal des gemeinsamen Bildausschnittes von Abbildung 3.1 und Abbildung 3.7b. Die Differenzen sind auf die Rücktransformation des hexagonalen Symmetriesystems in ein kartesisches Koordinatensystem zurückzuführen. Ursache hierfür ist die Diskretisierung der Streuwinkel, die der Wirkungsquerschnittsberechnung zugrunde liegt. Durch die Rücktransformation der Bildpunkte in Abbildung 3.7b treten Streuwinkeldifferenzen zu Abbildung 3.1 auf, so daß die Wirkungsquerschnitte nicht mehr für den Schwerpunkt des jeweiligen Pixels berechnet wurden. So ist deutlich zu erkennen, daß sich zwei  $60^\circ$  Ausschnitte fehlerfrei rekonstruieren lassen (die grauen Bereiche



**Abbildung 3.8:** Differenzsignal des simulierten ESD aus Abbildung 3.1 und des aus einem  $30^\circ$  Keil rekonstruierten Simulationsergebnisses aus Abbildung 3.7b. Der Maximalfehler beträgt  $\pm 2\%$ .

in Abbildung 3.8), da diese durch Spiegelungen entlang einer kartesischen Achse erzeugt wurden. Für die übrigen Bereiche liegt der Maximalfehler, der durch die Rekonstruktion verursacht wird bei  $\pm 2\%$ .

Zusammengefaßt führt die Berechnung eines minimal erforderlichen Bildausschnittes zu einer deutlichen Reduktion der benötigten Rechenzeit. Der Rechenzeitgewinn ist umso größer, je höher die Symmetrie der Projektion der Punktgruppe des Kristalles in Ausbreitungsrichtung ist, da hierdurch der minimal erforderliche Winkelbereich verkleinert wird. Durch die Berechnung eines Keils steigt allerdings der Aufwand für die Erstellung der Steuerdateien der Simulation. Die Vollbildrekonstruktion stellt zusätzlich einen weiteren Schritt in der Programmablauforganisation dar.

### 3.3 Einbeziehung der Symmetriegruppe des Kristalls in die Blochwellenberechnung

Ein weiteres wichtiges Konzept zur Rechenzeitreduktion ist die Einbeziehung der Symmetriegruppe des Kristalls in die Blochwellenberechnung [13], [19], [55]. Wie bereits in Kapitel 3.1 gezeigt, sind in erster Linie die Reflexe der 0. Lauezone für die Intensitätsverteilung in energieverlustspezifischen Beugungsdiagrammen verantwortlich. Da die Reflexe in der 0. Lauezone keine Komponenten in Ausbreitungsrichtung der Elektronen im Kristall besitzen, verspüren die Elektronen, die in diese Reflexe hineingebeugt werden, nur das in Ausbreitungsrichtung pro-

jizierte Kristallpotential. Da in dieser Arbeit nur derartige Reflexe berücksichtigt werden, ist es für die nun folgenden Betrachtungen nicht notwendig, die vollständige Symmetriegruppe des Kristalls zu betrachten, sondern es ist ausreichend, die planare Punktgruppe der Projektion dieser Symmetriegruppe in Ausbreitungsrichtung der Elektronen zu diskutieren.

Die folgenden Überlegungen werden exemplarisch an der die planare Punktgruppe  $C_{6v}$  demonstriert; sie lassen sich aber leicht auf andere Symmetriegruppen übertragen. Diese zweidimensionale Punktgruppe entspricht der Projektion der Punktgruppe  $m\bar{3}m$  für eine Ausbreitungsrichtung der Elektronen entlang der  $\langle 111 \rangle$ -Zonenachse (vgl. Kapitel 3.2). Die Abbildung 3.6b zeigt die Symmetrieelemente dieser Gruppe  $C_{6v}$ . Diese Symmetriegruppe beinhaltet 12 Symmetrietransformationen, welche die Kristallprojektion wieder in sich selbst überführen. Eine Drehung um die Symmetriearchse

um den Winkel	$\frac{\pi}{3}$	heißt	$C_6^1$ ,
um den Winkel	$\frac{2\pi}{3}$	heißt	$C_6^2$ , das entspricht $C_3^1$ ,
um den Winkel	$\frac{3\pi}{3} = \pi$	heißt	$C_6^3$ , das entspricht $C_2^1$ ,
um den Winkel	$\frac{4\pi}{3}$	heißt	$C_6^4$ , das entspricht $C_3^2$ ,
um den Winkel	$\frac{5\pi}{3}$	heißt	$C_6^5$ ,
um den Winkel	$\frac{6\pi}{3} = 2\pi$	heißt	$C_6^6$ , das entspricht der Einheitsoperation $E$ .

Zu diesen Drehungen kommen noch Spiegelungen an den sechs Symmetrieebenen. Diese Spiegelungen werden mit  $\sigma_v, \sigma_v^I, \dots, \sigma_v^V$  bezeichnet.

Die Ordnung  $g$  einer endlichen Gruppe entspricht der Anzahl seiner Elemente. Alle zueinander konjugierten Elemente einer Gruppe lassen sich in Klassen zusammenfassen. Die Symmetriegruppe  $C_{6v}$  zerfällt in 6 Klassen. Die Klassen und die in ihnen enthaltenen Symmetrieelemente sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

$$\begin{aligned}
 E &= \{E\} \\
 C_2 &= \{C_6^3\} \\
 2C_3 &= \{C_6^2, C_6^4\} \\
 2C_6 &= \{C_6^1, C_6^5\} \\
 3\sigma_v &= \{\sigma_v, \sigma_v^{II}, \sigma_v^{IV}\} \\
 3\sigma_v^I &= \{\sigma_v^I, \sigma_v^{III}, \sigma_v^V\}
 \end{aligned}$$

**Tabelle 3.2:** Klassen und deren Elemente der Symmetriegruppe  $C_{6v}$

$E$	$C_6^1$	$C_6^2$	$C_6^3$	$C_6^4$	$C_6^5$	$\sigma_v$	$\sigma_v^I$	$\sigma_v^{II}$	$\sigma_v^{III}$	$\sigma_v^{IV}$	$\sigma_v^V$
$C_6^1$	$C_6^2$	$C_6^3$	$C_6^4$	$C_6^5$	$E$	$\sigma_v^V$	$\sigma_v$	$\sigma_v^I$	$\sigma_v^{II}$	$\sigma_v^{III}$	$\sigma_v^{IV}$
$C_6^2$	$C_6^3$	$C_6^4$	$C_6^5$	$E$	$C_6^1$	$\sigma_v^{IV}$	$\sigma_v^V$	$\sigma_v$	$\sigma_v^I$	$\sigma_v^{II}$	$\sigma_v^{III}$
$C_6^3$	$C_6^4$	$C_6^5$	$E$	$C_6^1$	$C_6^2$	$\sigma_v^{III}$	$\sigma_v^{IV}$	$\sigma_v^V$	$\sigma_v$	$\sigma_v^I$	$\sigma_v^{II}$
$C_6^4$	$C_6^5$	$E$	$C_6^1$	$C_6^2$	$C_6^3$	$\sigma_v^{III}$	$\sigma_v^{IV}$	$\sigma_v^V$	$\sigma_v$	$\sigma_v^{II}$	$\sigma_v^I$
$C_6^5$	$E$	$C_6^1$	$C_6^2$	$C_6^3$	$C_6^4$	$\sigma_v^I$	$\sigma_v^{III}$	$\sigma_v^{IV}$	$\sigma_v^V$	$\sigma_v$	$\sigma_v^{II}$
$\sigma_v$	$\sigma_v^I$	$\sigma_v^{II}$	$\sigma_v^{III}$	$\sigma_v^{IV}$	$\sigma_v^V$	$E$	$C_6^1$	$C_6^2$	$C_6^3$	$C_6^4$	$C_6^5$
$\sigma_v^I$	$\sigma_v^{II}$	$\sigma_v^{III}$	$\sigma_v^{IV}$	$\sigma_v^V$	$\sigma_v$	$C_6^5$	$E$	$C_6^1$	$C_6^2$	$C_6^3$	$C_6^4$
$\sigma_v^{II}$	$\sigma_v^{III}$	$\sigma_v^{IV}$	$\sigma_v^V$	$\sigma_v$	$\sigma_v^I$	$C_6^4$	$C_6^5$	$E$	$C_6^1$	$C_6^2$	$C_6^3$
$\sigma_v^{III}$	$\sigma_v^{IV}$	$\sigma_v^V$	$\sigma_v$	$\sigma_v^I$	$\sigma_v^{II}$	$C_6^3$	$C_6^4$	$C_6^5$	$E$	$C_6^1$	$C_6^2$
$\sigma_v^{IV}$	$\sigma_v^V$	$\sigma_v$	$\sigma_v^I$	$\sigma_v^{II}$	$\sigma_v^{III}$	$C_6^2$	$C_6^3$	$C_6^4$	$C_6^5$	$E$	$C_6^1$
$\sigma_v^V$	$\sigma_v$	$\sigma_v^I$	$\sigma_v^{II}$	$\sigma_v^{III}$	$\sigma_v^{IV}$	$C_6^1$	$C_6^2$	$C_6^3$	$C_6^4$	$C_6^5$	$E$

**Tabelle 3.3:** Gruppentafel der Symmetriegruppe  $C_{6v}$

Diese Symmetriegruppe ist nicht abelsch, wie aus der Gruppentafel in Tabelle 3.3 leicht zu erkennen ist, da z.B.  $C_6^1 = \sigma_v^I \sigma_v \neq \sigma_v \sigma_v^I = C_6^5$  ist. Da es 6 Klassen konjugierter Elemente für die Symmetriegruppe  $C_{6v}$  gibt folgt, daß auch 6 irreduzible Darstellungen  $\Gamma_1$  bis  $\Gamma_6$  existieren. Ein Satz der Gruppentheorie besagt, daß die Summe der Quadrate der Dimensionen aller irreduziblen Darstellungen einer Gruppe gleich der Ordnung  $g$  einer Gruppe ist [8]. Für  $C_{6v}$  hat dieser Satz zur Folge, daß sie 4 eindimensionale und 2 zweidimensionale irreduzible Darstellungen besitzt, da eine Darstellung der Zahl zwölf als Summe von sechs Quadratzahlen nur in der Form

$$12 = 4 \times 1^2 + 2 \times 2^2$$

möglich ist. In der Tabelle 3.4 ist die Charaktertafel von  $C_{6v}$  zu sehen. Sie zeigt die den Klassen zugeordneten Charaktere für jede der 6 irreduziblen Darstellungen  $\Gamma_1$  bis  $\Gamma_6$ , beginnend mit den vier eindimensionalen Darstellungen.

$C_{6v}$	$E$	$C_2$	$2C_3$	$2C_6$	$3\sigma_v$	$3\sigma_v^I$
$\Gamma_1$	1	1	1	1	1	1
$\Gamma_2$	1	1	1	1	-1	-1
$\Gamma_3$	1	-1	1	-1	1	-1
$\Gamma_4$	1	-1	1	-1	-1	1
$\Gamma_5$	2	2	-1	-1	0	0
$\Gamma_6$	2	-2	-1	1	0	0

**Tabelle 3.4:** Charaktertafel der Symmetriegruppe  $C_{6v}$ 

Bei einer Einstrahlung entlang einer (hochsymmetrischen) Zonenachse werden nur solche Blochwellen angeregt, deren Eigenvektor durch einen zur Einsdarstellung ( $\Gamma_1$ ) gehörenden Eigenwert gegeben sind, da nur diese durch die Symmetrioperationen in sich selbst überführt werden [16]. Einfallseitig ist diese Symmetriebedingung durch die gewählte Kristallorientierung erfüllt, so daß fast alle Anregungskoeffizienten  $\epsilon^j$  gleich null sind. Nach Gleichung (2.31) gilt  $\epsilon^j = C_0^j$ , hieraus folgt für die Summation über  $j$  in Gleichung (2.75), daß diese Summation nur noch über alle Werte von  $j$  ausgeführt werden muß, für die gilt:  $C_0^j \neq 0$ . Für die Wellenfunktionen führt diese Symmetriäquivalenz z. B. für die  $\langle 111 \rangle$ -Orientierung zu:

$$\Psi_{\bar{2}20} = \Psi_{2\bar{2}0} = \Psi_{\bar{2}02} = \Psi_{20\bar{2}} = \Psi_{0\bar{2}2} = \Psi_{02\bar{2}}.$$

Die Tabelle 3.5 zeigt die hiermit erzielte Rechenzeitreduktion für eine unterschiedliche Anzahl der einfallseitig berücksichtigten Reflexe. Die theoretisch mögliche Rechenzeitreduktion um den Faktor 12 wird in der Praxis nicht erreicht, da sich immer wieder Reflexe direkt auf einem Symmetrieelement befinden. So lassen sich z. B. aus dem  $\bar{2}20$  Reflex durch Symmetrioperationen nur insgesamt 6 Reflexe erzeugen, da der  $\bar{2}20$  Reflex durch die Symmetrioperation  $\sigma_v$  in sich selbst überführt wird.

Blochwellen	angeregte Blochwellen	Rechenzeitreduktion
7	2	3,50
13	3	4,33
19	4	4,75
31	5	6,30
...	...	...
73	10	7,30

**Tabelle 3.5:** Rechenzeitreduktion durch gruppentheoretische Überlegungen für Silizium in  $\langle 111 \rangle$  Orientierung für verschiedene Reflexanzahlen des einfallenden Blochwellenfeldes

Für das auslaufende Blochwellenfeld ist der mit dieser Methode erzielbare Rechenzeitgewinn fast zu vernachlässigen, da bei der Vielzahl der zu berechnenden Streuwinkel nur vereinzelt Streurichtungen auftauchen, die entlang einer Zonenachse oder auf einem Symmetrieelement liegen. Für Silizium in  $\langle 111 \rangle$ -Orientierung ist mit diesem Verfahren durch Anwendung auf das einfallende Blochwellenfeld insgesamt aber eine Rechenzeitreduktion von einem Faktor 3,5 für 7 Reflexe bis zu einem Faktor von 7,3 für 73 berücksichtigte Reflexe zu erzielen.

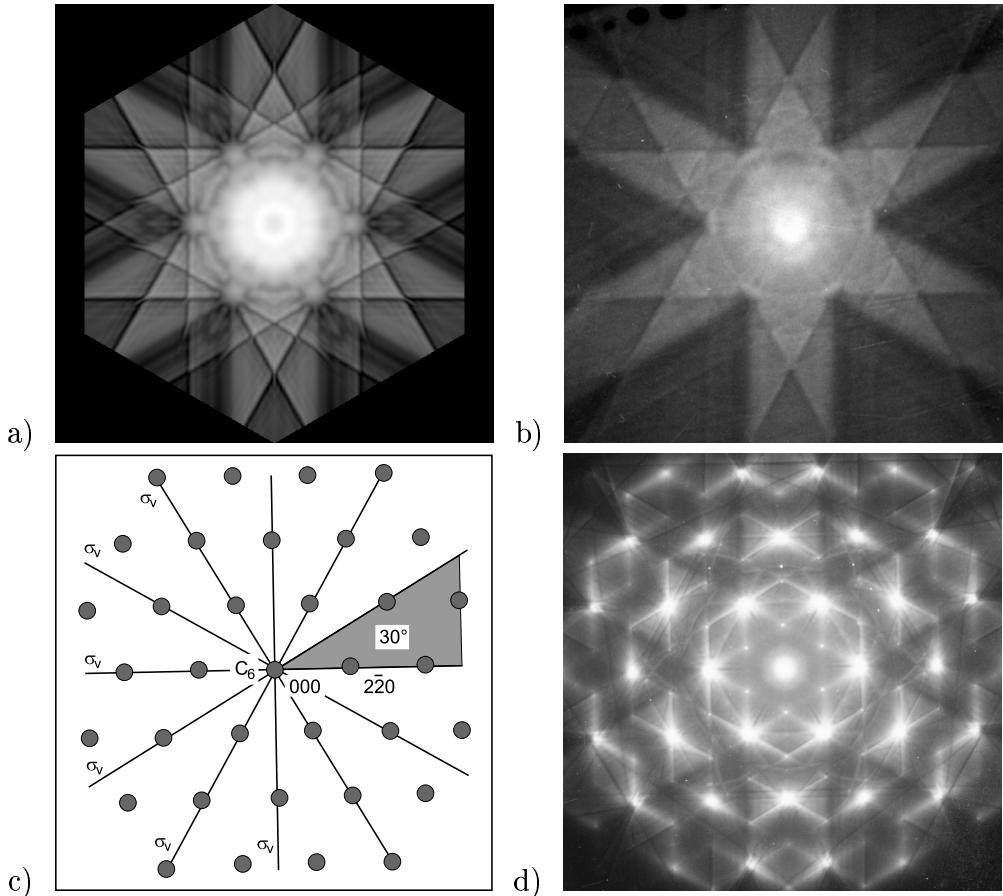
Zusammenfassend läßt sich festhalten, daß für die Berechnung des einfallseitig zu berücksichtigenden Blochwellenfeldes bei (hochsymmetrischer) Einstrahlrichtung nur so viele Anregungskoeffizienten  $\epsilon$  von null verschieden sind, wie sich Reflexe in dem in Kapitel 3.2 betrachteten minimal erforderlichen Bildausschnitt befinden.

Eine weitere sehr wichtige Größe für die Rechenzeitbetrachtung ist die Anzahl der berücksichtigten Beugungsreflexe, da ihr Einfluß auf die Rechenzeit trotz aller gruppentheoretischer Überlegungen sehr entscheidend bleibt. Der Einfluß der Gesamtanzahl der Reflexe auf das resultierende Beugungsdiagramm wird in Kapitel 4.1 diskutiert.

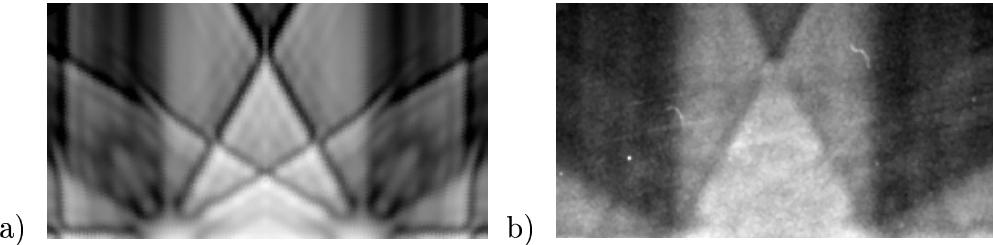
## 4 Vergleich Theorie – Experiment

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der Simulationsrechnungen für Silizium präsentiert und mit experimentellen, energieverlustspezifischen Beugungsdiagrammen verglichen. Nach einem einführenden Beispiel folgt eine eingehendere Untersuchung der Einflüsse der verschiedenen Simulations- und experimentellen Parameter auf die Beugungsdiagramme. Anwendungen der in diesem Kapitel erzielten Ergebnisse auf die Untersuchung von Elementverteilungen in der Einheitszelle kristalliner Präparate werden im anschließenden Kapitel 5 am Beispiel der *Fe–Mg*–Verteilung im Olivin präsentiert.

Die Abbildung 4.1 zeigt den Vergleich eines simulierten Elektronenbeugungsdiagrammes mit einem experimentellen Beugungsdiagramm von Silizium in  $\langle 111 \rangle$ –Orientierung. Dargestellt ist der Bereich bis zum 4,5 fachen des  $2\bar{2}0$  Braggwinkels. Für eine Beschleunigungsspannung von  $80kV$  entspricht das Streuwinkel bis zu ca.  $50mrad$ . Die Abbildung 4.1a zeigt das Ergebnis der Simulation eines energieverlustspezifischen Beugungsdiagrammes mit einem Energieverlust der Elektronen von  $1900eV$ . Die Simulation wurde mit 19 Reflexen durchgeführt, als Kristalldicke wurden  $716\text{ \AA}$  gewählt. Für die Simulation ist das Silizium-K-Schalen-Ionisationssignal verwendet worden. Das simulierte Gesamtdiagramm ist aus einem  $30^\circ$ –Ausschnitt rekonstruiert worden (vgl. Kapitel 3.2). Der schwarze Rahmen in dieser Abbildung ist auf die Rekonstruktionstechnik zurückzuführen. Das experimentelle Beugungsdiagramm in Abbildung 4.1b wurde an einem Zeiss EM 902 auf einem Kodac SO 163 Negativfilm bei  $80kV$  Beschleunigungsspannung aufgenommen. Durch die sehr geringen Ströme bei einem Energieverlust von  $1900eV$  betrug die Belichtungszeit  $3600s$ . Die Energiefensterbreite betrug  $20eV$ . Nach der Entwicklung ist das Negativ eingescannt und das Ergebnis ist kontrastmaximiert worden, da es trotz der sehr langen Belichtungszeit nur einen sehr schwachen Kontrast aufwies. Die schwarzen Punkte in der linken oberen Ecke dieses Diagrammes sind Artefakte der naßchemischen Entwicklung des Negativs. Da die Kontraste im Experiment



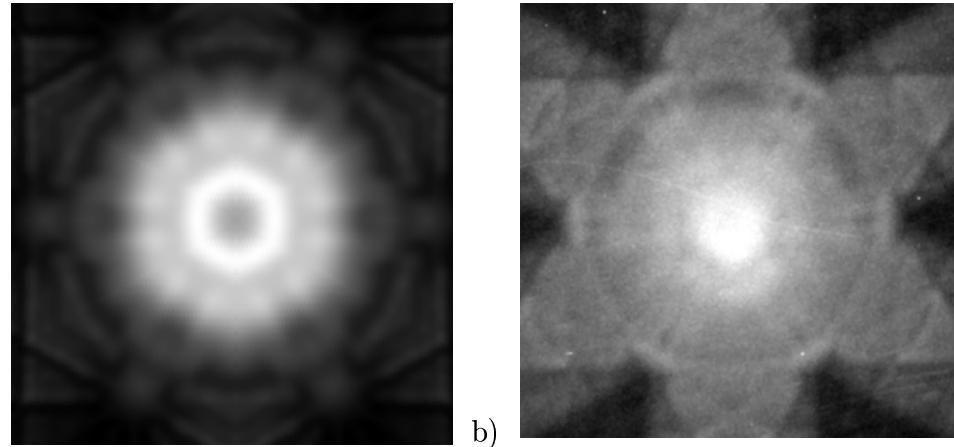
**Abbildung 4.1:** Beugungsdiagramme von Silizium in  $\langle 111 \rangle$ -Orientierung bei einem Energieverlust von  $1900\text{eV}$  und einer Beschleunigungsspannung von  $80\text{kV}$ . a) simuliertes Diagramm, K-Schalen-Ionisierung, Kristalldicke  $716\text{\AA}$ , 19 Reflexe einfalls- und auslaufseitig. Das Ergebnis ist kontrastoptimiert dargestellt. b) experimentelles Diagramm, Kristalldicke ca.  $800\text{\AA}$ . c) Skizze des Beugungsdiagrammes und d) elastisch energiegefiltertes Beugungsdiagramm.



**Abbildung 4.2:** Detailausschnitt aus Abbildung 4.1, der Detailstrukturen in den  $\{2\bar{2}0\}$ - und  $\{4\bar{4}0\}$ -Kikuchi-Bändern zeigt. a) Simulation und b) Experiment

aufgrund der Aufzeichnungs- und Verarbeitungsbedingungen nicht mehr linear mit der Elektronenstromdichte auf der Fotoplatte verknüpft sind, werden auch die Simulationsergebnisse kontrastoptimiert dargestellt. Als Kristalldicke wurde ca. 800 Å bestimmt. Das Beugungsdiagramm weist nur eine geringe Dickenintegration auf (vgl. Kapitel 4.2). Zur besseren Übersicht zeigt die Abbildung 4.1c in einer Skizze das Diagramm des elastischen Beugungsdiagrammes mit den Symmetrieelementen der Kristallprojektion. Die Abbildung 4.1d zeigt das experimentelle Zero-Loss gefilterte Beugungsdiagramm der Probenstelle aus Abbildung 4.1b. Das experimentelle und das theoretische Elektronenbeugungsdiagramm für einen Energieverlust von 1900 eV weisen vergleichbare Strukturen auf, die nun kurz beschrieben werden.

1. Deutlich ist der für Silizium in  $\langle 111 \rangle$ -Orientierung charakteristische Stern sechszähliger Symmetrie zu erkennen. Dieses ist auf den ersten Blick verwunderlich, da Silizium entlang der [111]-Zonenachse nur die Symmetrie einer dreizähligen Drehinversion ( $\bar{3}$ ) aufweist. Erst durch die Projektion des Kristallpotentials auf die Ebene senkrecht zur Einfallrichtung erhält man die typische sechszählige Symmetrie (vgl. Kapitel 3.2). Es werden also vorwiegend Streurichtungen senkrecht zur Einstrahlrichtung angeregt. Diese Streuvektoren besitzen keine Komponente parallel zur Einstrahlrichtung, das entspricht Reflexen aus der 0. Lauezone. Schon diese erste Gegenüberstellung rechtfertigt das ausschließliche Verwenden von Reflexen der 0. Lauezone zur Simulation der Beugungsdiagramme (vgl. Kapitel 2). Neben den Kikuchi-Bändern zu den  $\{2\bar{2}0\}$ -Reflexen sind auch die Kikuchi-Bänder zu den  $\{4\bar{4}0\}$ -Reflexen zu erkennen. Durch die Berücksichtigung von 19 Reflexen des einfallenden und des auslaufenden Blochwellenfeldes wird die Struktur des experimentellen Diagrammes gut wiedergegeben.



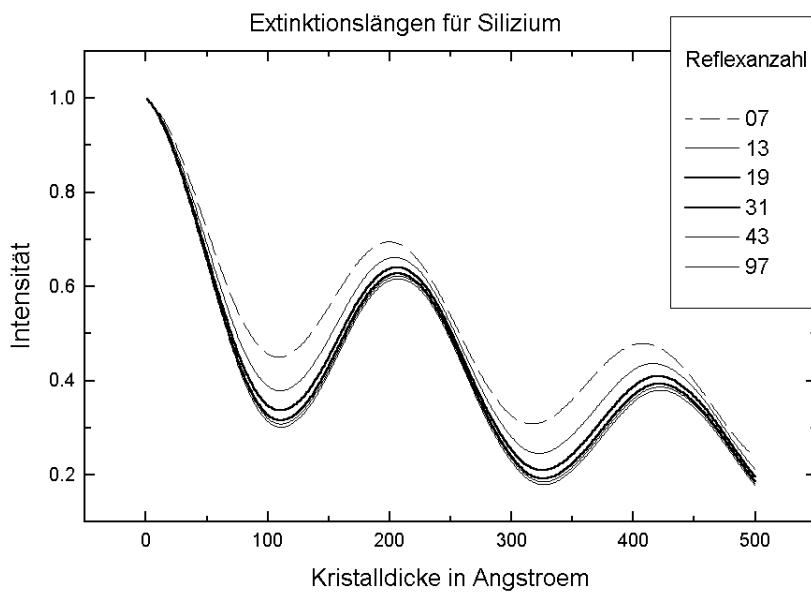
**Abbildung 4.3:** Detailausschnitt aus Abbildung 4.1, der Detailstrukturen im Zentralbereich der Beugungsdiagramme zeigt. a) Simulation, b) Experiment

2. Die Abbildung 4.2 zeigt Ausschnitte der Abbildungen 4.1a und 4.1b. Die Übereinstimmungen zwischen Theorie und Experiment sind hier im Detail sichtbar. So ist deutlich erkennbar, daß die Intensität innerhalb der Kikuchi-Bänder sowohl in der Theorie als auch im Experiment starke Oszillationen senkrecht zum Band aufweisen.

Diese Variationen der Beugungsintensitäten innerhalb der Kikuchi-Bänder sind sehr stark von der Kristalldicke abhängig. Die Oszillationen werden durch dynamische Effekte des elastischen Blochwellenfeldes erzeugt. Auch die Strukturen im Kreuzungsbereich zweier Bänder werden durch die Simulation korrekt reproduziert.

3. Die Abbildung 4.3 zeigt die Intensitätsverteilungen in den Diagrammen aus den Abbildungen 4.1a und 4.1b für kleine Streuwinkel. In diesem Streuwinkelbereich weisen Theorie und Experiment Strukturen auf, die nur qualitativ übereinstimmen. Ein genauer Vergleich ist an dieser Stelle problematisch, da die experimentelle Aufnahme nicht Untergrund korrigiert werden kann. Aufgrund noch geringerer Intensitäten in den Vorkantenbildern und der Nichtlinearität des Fotopapiers war keine Untergrundkorrektur möglich. Zusätzlich sind die Intensitäten für kleine Streuwinkel in energieverlustspezifischen Beugungsdiagrammen sehr stark von der betrachteten Kristalldicke abhängig. Diese Abhängigkeit wird in Kapitel 4.2 ausführlich untersucht.

Diese erste Betrachtung und Analyse läßt sich wie folgt zusammenfassen: Auch bei sehr hohen Energieverlusten dominieren elastischen Effekten die Intensitäten

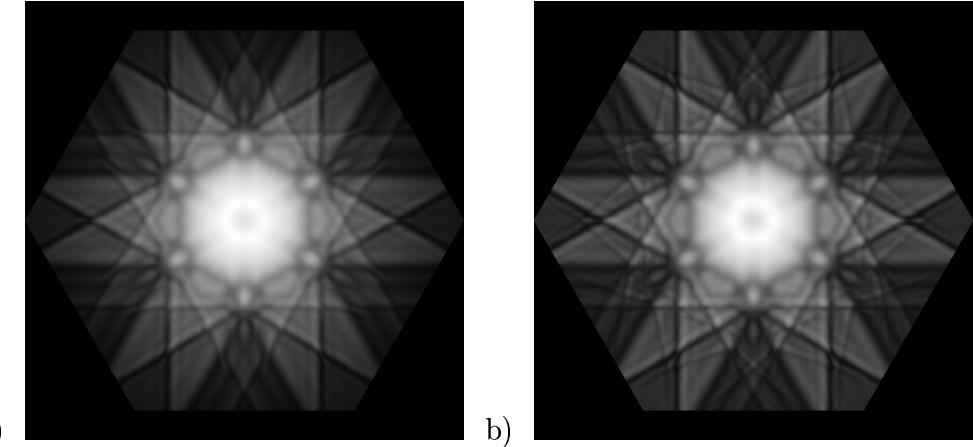


**Abbildung 4.4:** Elastische Extinktionslängen von Silizium in  $\langle 111 \rangle$ -Orientierung

in energiegefilterten Beugungsdiagrammen, wie z. B. die Oszillationen in Abbildung 4.2 sehr deutlich zeigen. An diesem ersten einführenden Beispiel wird die große Anzahl der experimentell und theoretisch bedeutsamen Versuchspараметer deutlich, so daß im folgenden eine detaillierte Untersuchung der wichtigsten Parameter durchgeführt wird.

## 4.1 Die Reflexanzahl

Bei der Berechnung von Elektronenbeugungsdiagrammen ist die Anzahl der berücksichtigten Blochwellen immer ein Kompromiß zwischen der Genauigkeit des erzielten Simulationsergebnisses und der hierzu benötigten Rechenzeit. Da für die Berechnung der energieverlustspezifischen Beugungsdiagramme die Reflexanzahl ein entscheidender und kritischer Rechenzeitfaktor ist – die Reflexanzahl  $N$  geht näherungsweise mit dem Faktor  $N^4$  in die Rechenzeit ein (vgl. Kapitel 3) – wurde versucht, mit möglichst wenigen Reflexen zu arbeiten. Für die Auswahl der zu berücksichtigenden Reflexe gibt es kein Patentrezept. Ein häufig verwendetes Kriterium für die Anzahl der Reflexe ist deren Anregungsfehler  $s$ . Da in einer hochsymmetrischen Zonenachse eingestrahlt wird, besitzen die niedrigst-indizierten Reflexe den geringsten Anregungsfehler, daher werden im folgenden nur niedrig indizierte Reflexe berücksichtigt. Ein weiteres, häufig verwendetes



**Abbildung 4.5:** Simulierte Siliziumbeugungsdiagramme unter Berücksichtigung von  
a) 19 und b) 31 Reflexen in der Simulation: K-Schalen–Ionisation,  
1900eV Energieverlust, 500Å Kristalldicke.

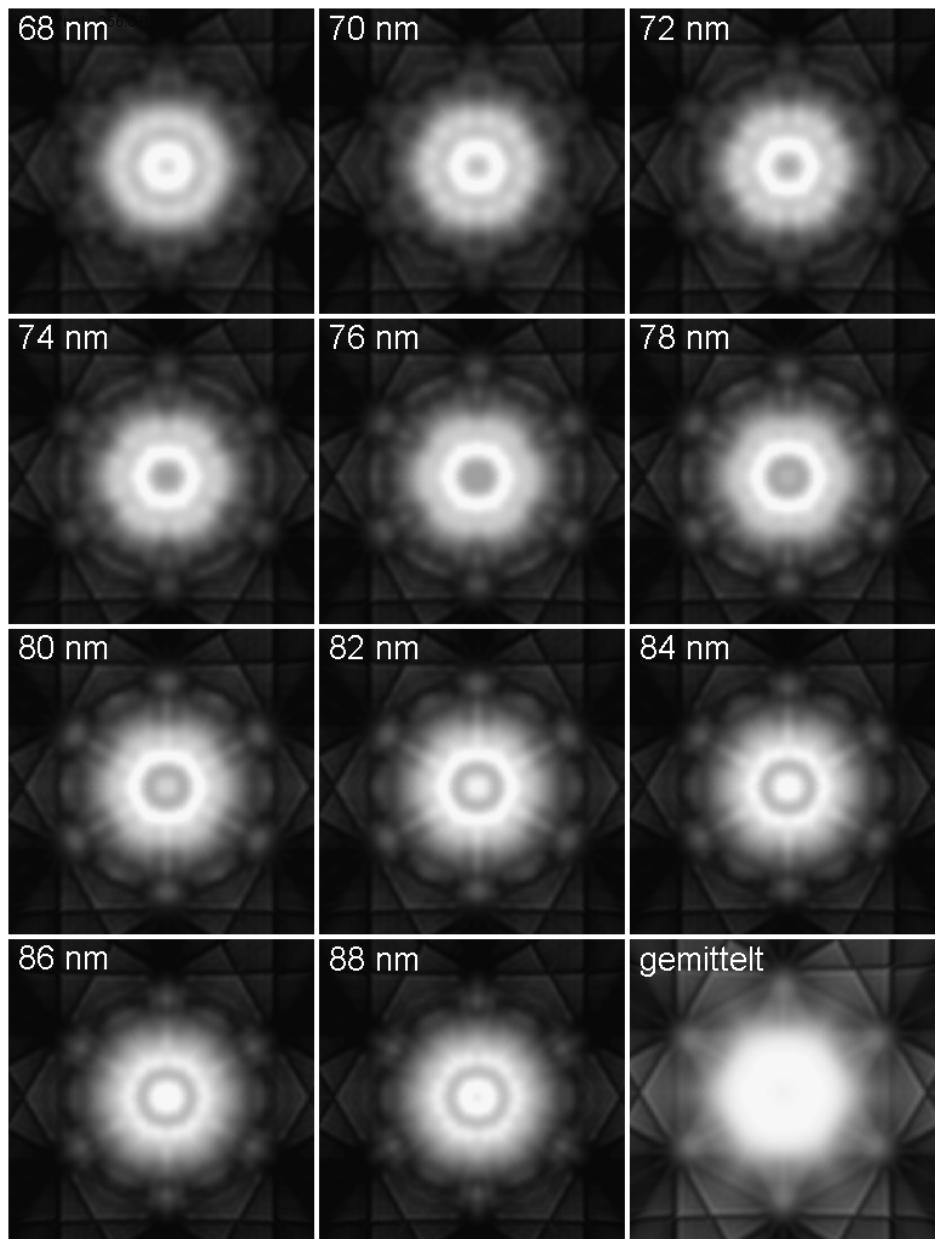
Kriterium für die Bestimmung der zu berücksichtigenden Reflexe ist die Konvergenz der Extinktionslänge  $\xi$  der elastischen Streuung mit zunehmender Reflexanzahl. Die Abbildung 4.4 zeigt die berechneten elastischen Extinktionslängen für Silizium in  $\langle 111 \rangle$ -Orientierung in Abhängigkeit von der Reflexanzahl. Eine Konvergenz würde hiernach erst bei der Berücksichtigung von mindestens 31 Reflexen eintreten. Die Abbildung 4.5 zeigt das Resultat der Simulation eines Silizium-Elektronenbeugungsdiagrammes in  $\langle 111 \rangle$ -Orientierung bei 1900eV Verlustenergie für 31 und für 19 berücksichtigte Blochwellenkomponenten. Für das auslaufende Blochwellenfeld werden in dieser Arbeit immer exakt die gleichen Reflexe verwendet wie für das einfallende Blochwellenfeld. Durch die Reduktion der Reflexanzahl von 31 Reflexen auf 19 berücksichtigte Reflexe gehen einige wenige Detailstrukturen des Beugungsdiagrammes verloren. Mit den gegenwärtig zur Verfügung stehenden Aufnahmetechniken für energieverlustspezifische Beugungsdiagramme sind diese Details nicht auflösbar. Zusätzlich ist für die Intensitäten in energieverlustspezifischen Beugungsdiagrammen der Übergang der Blochwellen bei der Ionisation entscheidend. Der Übergang einer schwach angeregten Blochwellenkomponente in eine schwach angeregte Blochwelle ist sehr unwahrscheinlich. Um möglichst umfassende Untersuchungen durchführen zu können wird im folgenden immer eine Reflexanzahl verwendet, die für die Berechnung elastischer Beugungsdiagramme leicht unterdimensioniert wäre.

## 4.2 Die Kristalldicke

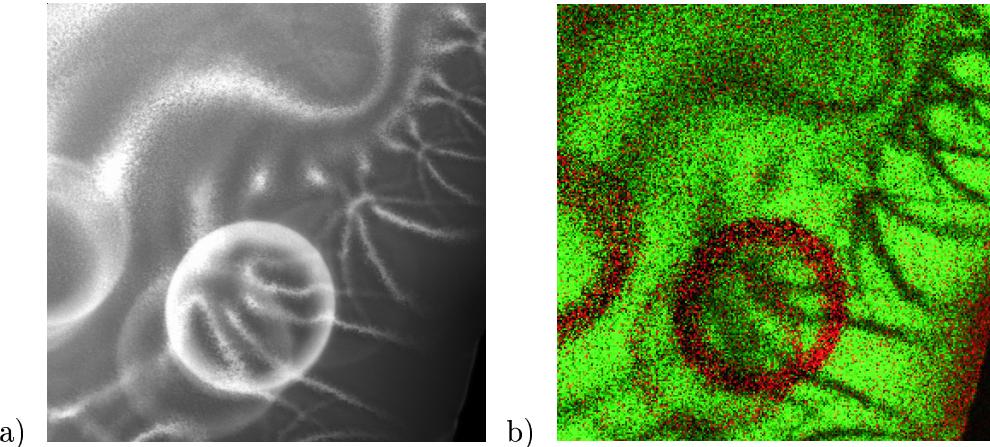
In diesem Abschnitt wird gezeigt, daß die Kristalldicke ein entscheidender Parameter für die Simulation energiegefilterter Beugungsdiagramme ist. Die Abbildung 4.6 zeigt eine Serie von simulierten, inelastisch energiegefilterten Silizium Beugungsdiagrammen in  $\langle 111 \rangle$ -Orientierung für Kristalldicken von 680 Å bis zu 880 Å. Dargestellt ist der zentrale Streuwinkelbereich bei einem Energieverlust von  $1800\text{eV}$ . Die Berechnungen wurden mit dem Si-L<sub>23</sub>-Ionisationskantensignal bei 80 kV Beschleunigungsspannung durchgeführt. Es ist deutlich zu erkennen, daß eine Kristalldickenänderung von nur 20 Å zu messbaren Kontraständerungen im Beugungsdiagramm führt.

Reale Proben weisen häufig im beleuchteten Bereich, der für die konventionelle Transmissions-Elektronenbeugung bei ungefähr  $20\mu\text{m}$  Bestrahlungsdurchmesser liegt, einen nicht zu vernachlässigenden Dickengradienten auf. Die Abbildung 4.7 zeigt ein sogenanntes „ $t/\Lambda$ “-Bild des Probenbereichs aus Abbildung 4.8. Dieses Dickenbild weist im beleuchteten Bereich einen Dickenvariation von 300Å auf. Die mittlere Kristalldicke betrug 550Å. Die deutlich zu erkennenden Dicken- und Biegekonturen, die in dem  $t/\Lambda$ -Bild erhalten bleiben, können leicht zu Interpretationsfehlern für die Kristalldicke führen. Im Anhang A wird das  $t/\Lambda$ -Verfahren zur Dickenbestimmung im Elektronenmikroskop mit Energiefilter kurz erläutert. Die in Abbildung 4.7 gezeigten Aufnahmen sind mit einem EM 912Ω am MPI für Metallforschung in Stuttgart aufgenommen worden. Bei diesem 120 kV TEM mit integriertem Ω-Filter ist eine effektive Begrenzung der bestrahlten Fläche durch die Kondensorblende möglich. Dies führt zu deutlichen Kontaminationsringen auf dem Präparat, die ausschließlich aus Kohlenstoff bestehen, wie das kolorierte Kohlenstoff-Silizium-Elementverteilungsbild der Probenstelle in Abbildung 4.7b zeigt. Zu Details über die Bestimmung von Elementverteilungsbildern siehe auch Hülk [17], Plitzko [36] oder Kothleitner [24]. Diese Ringe zeigen weiterhin, daß die Probe während der gesamten Meßzeit kaum gedriftet ist. Trotz Objektraumkühlung mit flüssigem Stickstoff bilden sich bei langen Bestrahlungszeiten ( $>2$  Stunden) deutliche Kontaminationsringe aus.

Der Dickengradient führt im experimentellen Beugungsdiagramm zu einer integralen Intensität für die verschiedenen Kristalldicken. Diesem Dickenintegral wird theoretisch durch eine Mittelung der Einzeldiagramme Rechnung getragen. Das Ergebnis der Mittelung der Dickenserien ist in Abbildung 4.6 unten rechts und



**Abbildung 4.6:** Dickenserie für Silizium in  $\langle 111 \rangle$ –Orientierung für kleine Streuwinkel.  
Dickevariation von 680 Å bis 880 Å. Unten rechts ist das über diese  
Kristalldicken gemittelte Diagramm gezeigt.

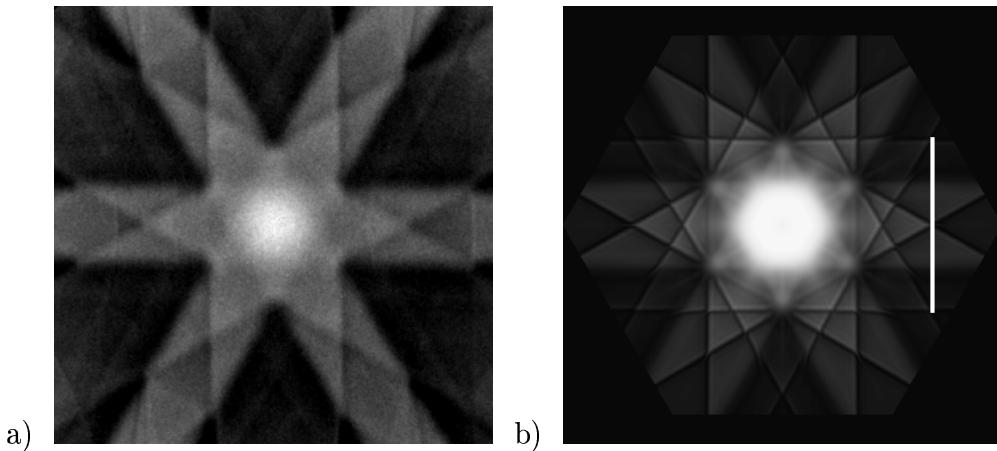


**Abbildung 4.7:** a)  $t/\Lambda$ -Bild für ein Siliziumpräparat. Die Grauwerte sind skaliert von  $0,00\Lambda_{in}$  bis  $1,50\Lambda_{in}$ . b) Kohlenstoff–Silizium–Elementverteilungsbild aus a) Rot entspricht dem Kohlenstoffsignal, Grün dem Siliziumsignal.

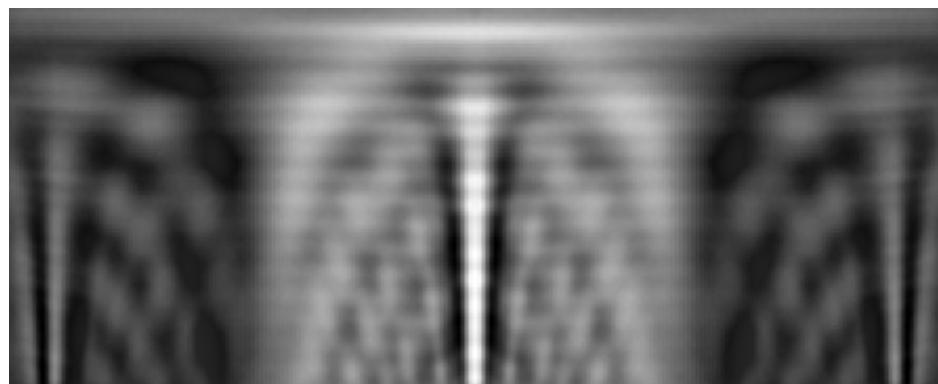
in Abbildung 4.8b für einen größeren Streuwinkelbereich dargestellt. Die so resultierenden Strukturen entsprechen den Kontrasten im Experiment, wie Abbildung 4.8a zeigt.

Auch die Oszillationen senkrecht zu den Kikuchi–Bändern (vgl. Abbildung 4.2) weisen eine sehr starke Dickenabhängigkeit auf. In Abbildung 4.9 wird die Entwicklung der Intensität entlang des in Abbildung 4.8b markierten Linienprofils mit zunehmender Kristalldicke gezeigt. Der Streuwinkelbereich beträgt  $-4.5$  bis  $4.5 \theta_{B2\bar{2}0}$  bei einem  $\theta_{2\bar{2}0\perp}$  von  $3.6\theta_{B2\bar{2}0}$ . Die Kristalldicke variiert von  $100 \text{ \AA}$  (oben) bis zu  $990 \text{ \AA}$  (unten). Der Energieverlust beträgt  $1800 \text{ eV}$ . An dieser Abbildung sind deutlich die großen Intensitätsvariationen für unterschiedliche Kristalldicken zu erkennen. So nimmt die Anzahl der Oszillationen mit zunehmender Kristalldicke zu und die Konturen der Bänder werden schärfer. Für geringe Kristalldicken wirken die Bänder noch verwaschen, wie die Abbildung 4.10a für ein Beugungsdiagramm bei  $200 \text{ \AA}$  Kristalldicke belegt. Die Abbildung 4.10b zeigt ein Siliziumdiagramm bei  $800 \text{ \AA}$  Kristalldicke.

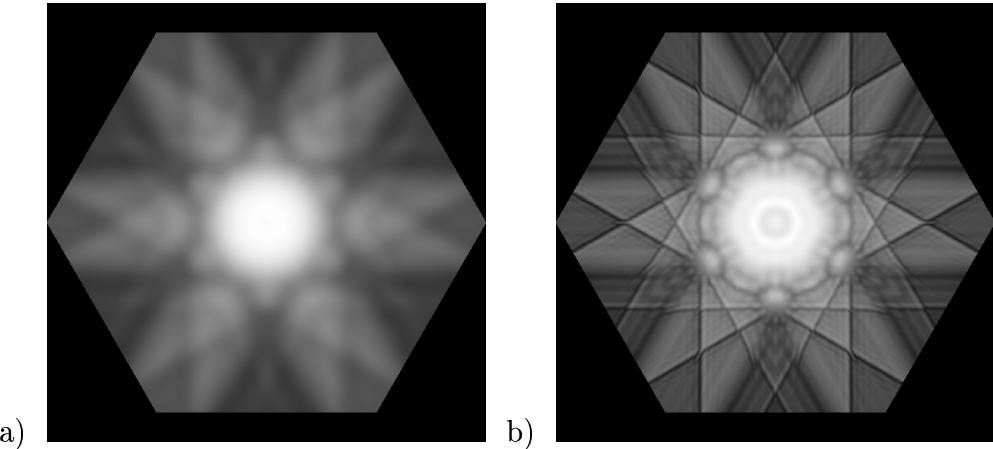
Diese Kristalldickenvariationen machen weiterhin deutlich, daß der Kristall eine Mindestdicke von ca.  $200 \text{ \AA}$  besitzen muß, damit sich im inelastisch, energiegefilterten Beugungsdiagramm meßbare Beugungsstrukturen ausbilden können. Abbildung 4.11 zeigt ein experimentelles Ergebnis einer sehr dünnen Silizium Probenstelle in  $\langle 111 \rangle$ –Orientierung bei einem Energieverlust von  $900 \text{ eV}$ . Zusätzlich



**Abbildung 4.8:** a) Experimentelles energiegefiltertes Beugungsdiagramm von Silizium in  $\langle 111 \rangle$ -Orientierung, welches eine dickenintegrierte Struktur aufweist. 1700eV Energieverlust b) Simulierte ESD mit der Mitteilung der Dickenserie aus Abbildung 4.6. Die Markierung gibt die Richtung der Linienprofile aus Abbildung 4.9 an.



**Abbildung 4.9:** Simulierte Intensitäten eines Linienprofils für variierende Kristalldicken. Die Markierung in Abbildung 4.8 gibt die Richtung der Linienprofile an. Am oberen Bildrand beträgt die Kristalldicke 100Å, am unteren Bildrand 990Å.



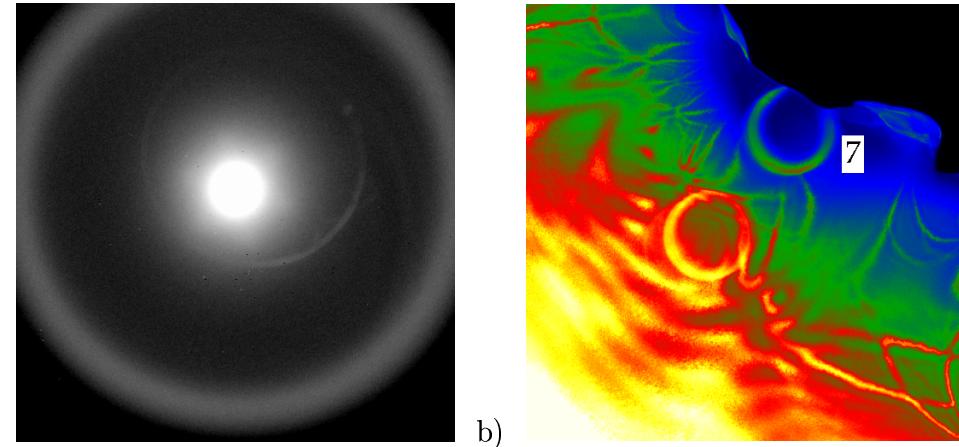
**Abbildung 4.10:** Simulierte ESD von Silizium bei a)  $200\text{\AA}$  und b)  $800\text{\AA}$  Kristalldicke; K–Schalen–Ionisation bei einem Energieverlust von  $1900\text{eV}$ .

zum Zentralbereich ist nur noch die sogenannte „Bethe-Ridge“ (Kreissegmente am äußeren Bildrand) zu erkennen. Der typische Stern ist bei dieser Kristalldicke noch nicht zu erkennen. Eine komplette Energieverlustserie zu dieser Probenstelle, die die Entwicklung der „Bethe–Ridge“ mit zunehmendem Energieverlust zeigt, ist in Abbildung 4.26 dargestellt. Die Probenstelle entspricht dem Kontaminationsring mit der Nr. 7 in dem  $t/\Lambda$ -Bild in Abbildung 4.11b. Die Kristalldicke betrug  $(0,15 \pm 0,02)\Lambda$ , das entspricht bei  $120\text{kV}$  Beschleunigungsspannung und einem Kollektorhalbwinkel von  $10\text{mrad}$  für Silizium einer Kristalldicke von  $(150 \pm 20)\text{\AA}$ .

Zusammenfassend lässt sich sagen, daß die Kristalldicke ein sehr empfindlicher Parameter für die Simulation energieverlustspezifischer, energiegefilterter Beugungsdiagramme ist. Die stark dickenabhängigen Variationen bzw. Oszillationen lassen sich in experimentellen Beugungsdiagrammen in der konventionellen Elektronenbeugung sehr schwer nachweisen, da in der Regel über einen „großen“ Probenbereich und damit präparationsbedingt über einen „großen“ Dickenkeil gemittelt wird.

## 4.3 Die Verlustenergie

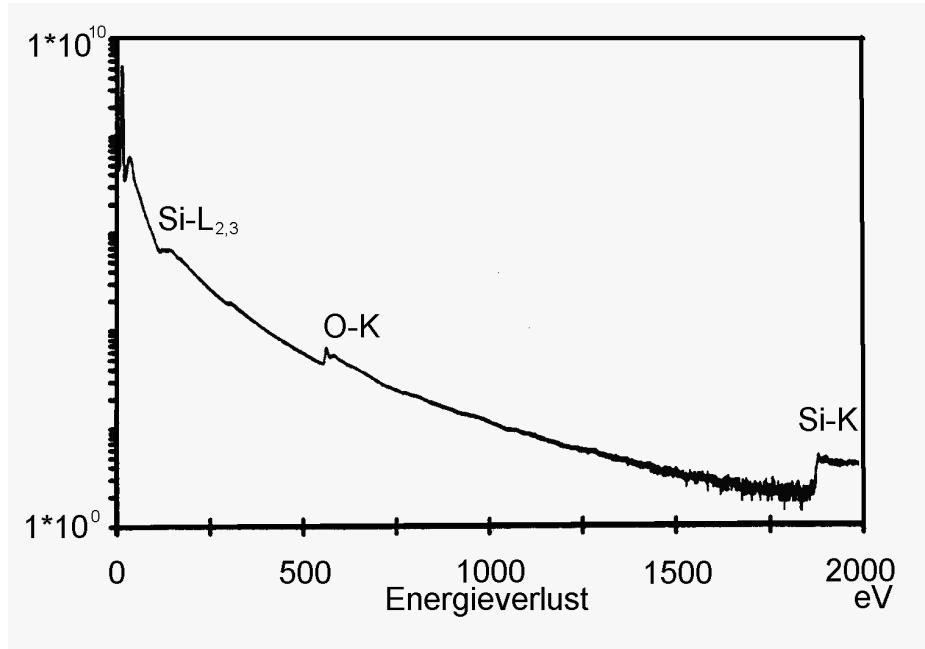
In diesem Abschnitt wird untersucht, wie sich Theorie und Experiment in Abhängigkeit von der Verlustenergie der transmittierten Elektronen verhalten. Hierzu wird als Testpräparat wieder Silizium betrachtet. Weiterhin wird



**Abbildung 4.11:** a) ESD von Silizium in  $\langle 111 \rangle$ -Orientierung bei  $900\text{eV}$  Energieverlust, die zusätzlich zum Zentralbereich noch einen „Bethe-Ring“ zeigt. b) zeigt das  $t/\Lambda$ -Bild der Probenstelle (7). Die Kristalldicke betrug nur  $(150 \pm 20)\text{\AA}$ . Die Abbildung 4.26 zeigt die ganze Energieverlustserie dieser Probenstelle.

die Anwendbarkeit von ESI-, bzw. EELS-Techniken zur Untergrundkorrektur auf ESD-Serien untersucht. Silizium ist für diese Untersuchungen sehr gut geeignet, da neben der L-Ionisationskante bei einer Verlustenergie von etwa  $100\text{eV}$  die K-Ionisationskante erst bei einem Energieverlust von  $1839\text{eV}$  liegt [5]. Damit läßt sich das Verhalten energieverlustspezifischer energiegefilterter Beugungsdiagramme über einen Energieverlustbereich von ca.  $1700\text{eV}$  hinter der L-Ionisationskante untersuchen, ohne daß weitere Ionisationskanten berücksichtigt werden müssen. Die Abbildung 4.12 zeigt ein typisches Elektronen-Energieverlustspektrum (EELS) von Silizium. Die zur Untersuchung verwendeten Silizium Präparate wiesen keine meßbare Oxidation und damit auch keinen Sauerstoffanteil im Spektrum auf.

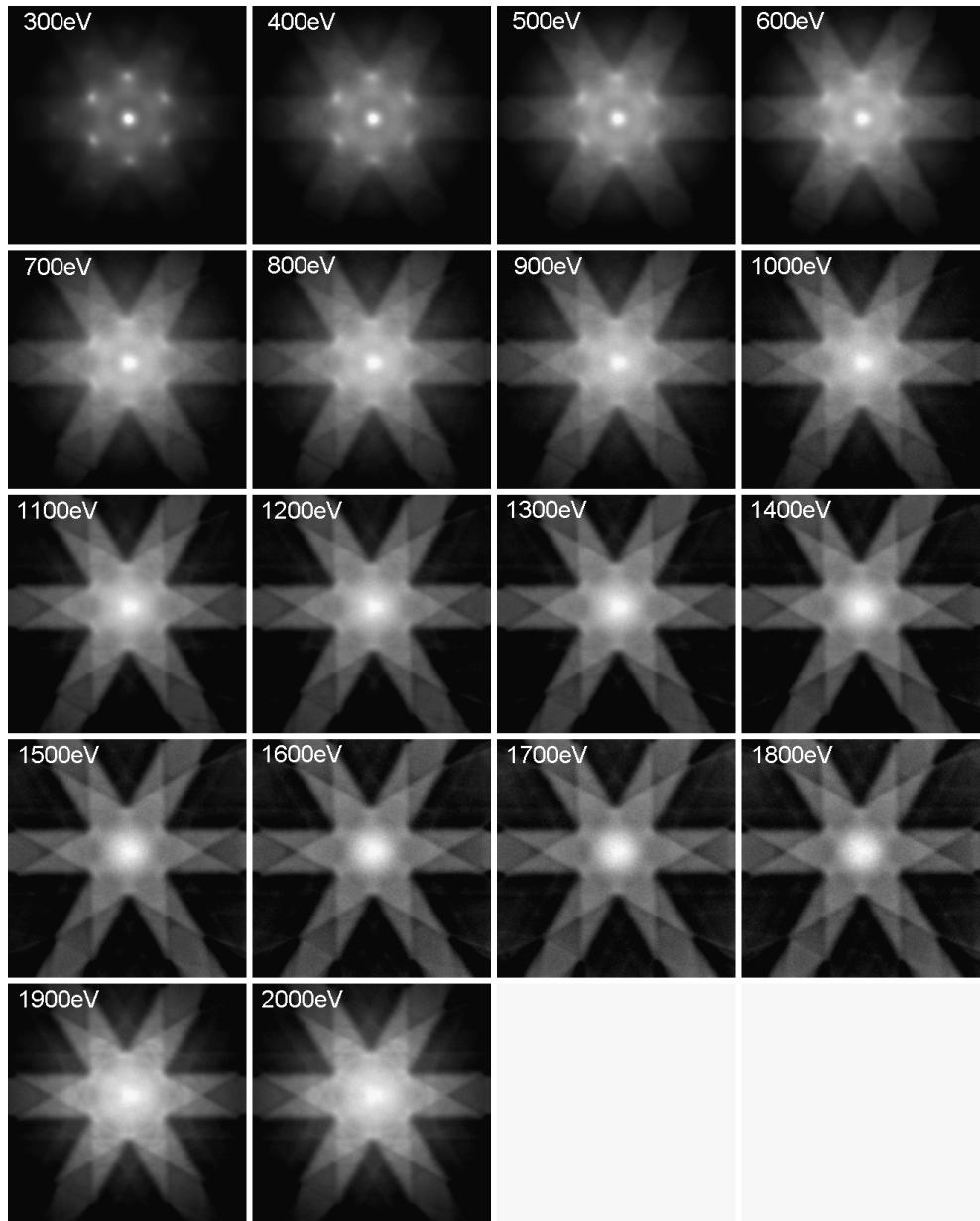
Die Abbildung 4.13 zeigt eine ESD-Serie von Silizium in  $\langle 111 \rangle$ -Orientierung in Abhängigkeit vom Energieverlust. Im verwendeten Zeiss EM 912  $\Omega$  betrug die Beschleunigungsspannung  $120\text{kV}$ , die Energiefensterbereiche war jeweils auf  $50\text{eV}$  eingestellt. Für niedrige Verlustenergien weisen die Beugungsdiagramme noch starke „elastische“ Beugungskontraste auf, da die Reflexe des elastisch energiegefilterten Beugungsdiagramms noch deutlich zu erkennen sind (vgl. Abbildung 4.1d). In Abbildung 4.14 sind kontrastoptimierte Beugungsdiagramme aus Abbildung 4.13 bei Verlustenergien von  $300\text{eV}$ ,  $1000\text{eV}$  und  $1800\text{eV}$  dargestellt. Hierbei wird deutlich, daß auch die Beugungsdiagramme bei niedrigen Verlustenergien



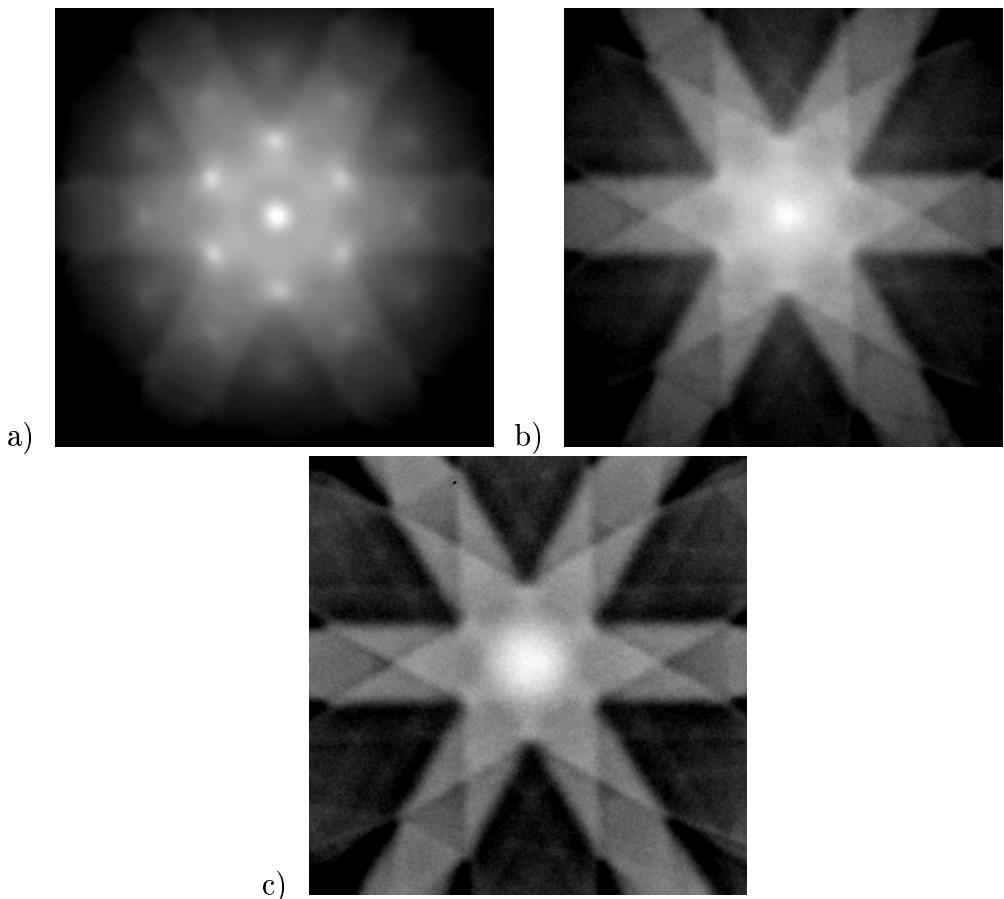
**Abbildung 4.12:** Typisches EELS von Silizium (oxidiert) aus [43].

schon eine sechszählige Bandstruktur aufweisen.

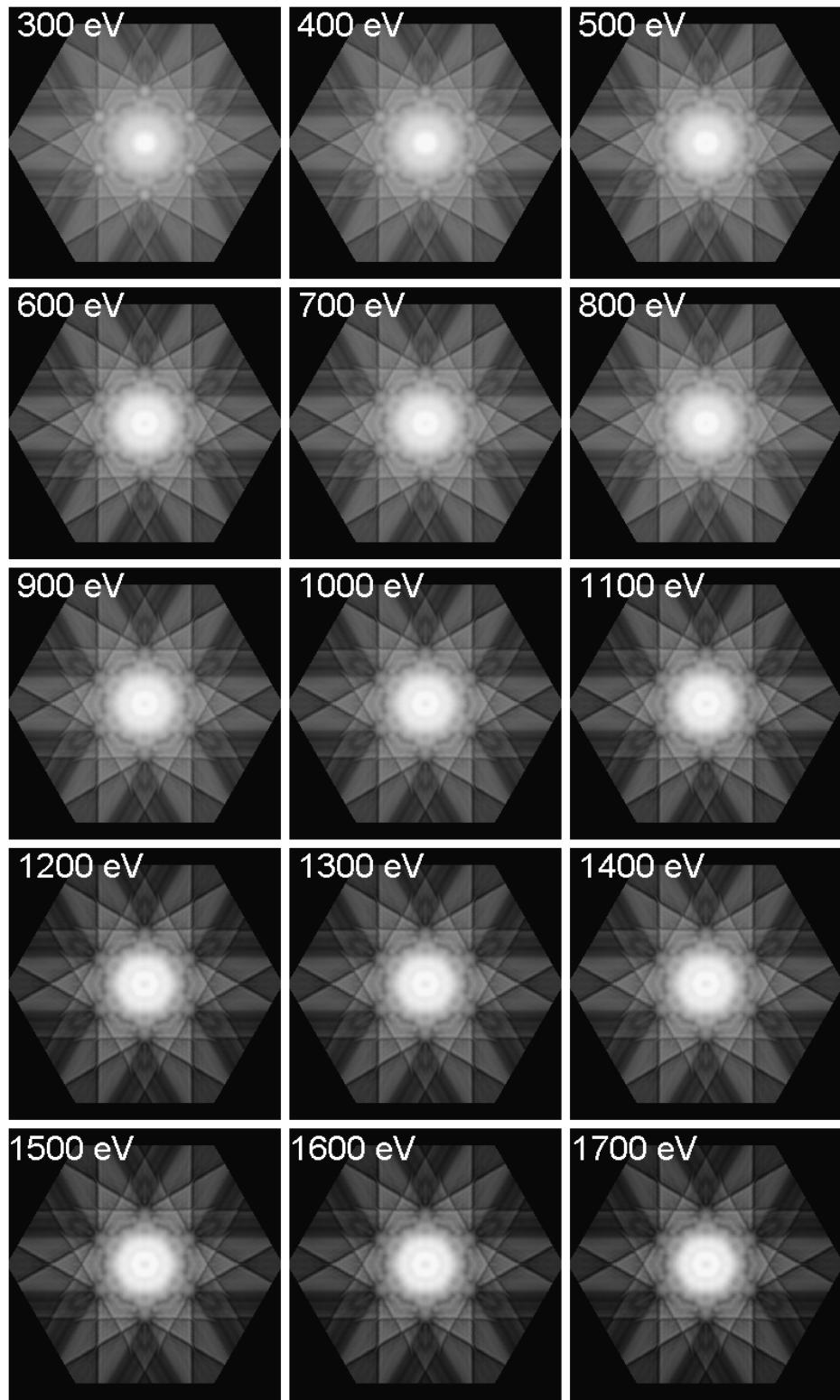
Der Vergleich der Beugungsdiagramme der experimentellen Energieverlustserie aus Abbildung 4.13 mit den Diagrammen der simulierten Serie aus Abbildung 4.15 zeigt deutlich die Übereinstimmungen der Kontrastentwicklung in den Diagrammen mit zunehmendem Energieverlust. Die mit zunehmendem Energieverlust unschärfer werdenden Kontraste in den experimentellen Daten werden durch die theoretischen Berechnungen nicht wiedergegeben. Dieses hat seine Ursache darin, daß zur Simulation nur inelastische Einfachstreuprozesse zugelassen wurden. In einem experimentellen Beugungsdiagramm von Silizium erwartet man bei Verlustenergien weit jenseits der L-Schalen–Ionisationskante aber einen zunehmenden Anteil der inelastischen Mehrfachstreuprozesse. Die Abbildung 4.16 verdeutlicht dieses an EELS Skizzen für dünne, mittlere und dicke Kristalle. Die mit einem  $E$  markierten Bereiche des Spektrums beruhen auf einem inelastischen Einfachstreuprozess. Diese Elektronen führen im ESD zu einem Excess–Kikuchi–Band. Die mit einem  $D$  markierten Bereiche entsprechen Elektronen, die inelastische Mehrfachstreuverluste erlitten haben. Diese Elektronen führen im ESD zu Defektbändern [42]. Der Beitrag dieser Elektronen zum ESD läßt sich mit dem entwickelten Algorithmus zur Wirkungsquerschnittsberechnung nicht simulieren. Auch schon für dünne Präparate spielen diese inelastischen Mehrfachstreuintensitäten in den Beugungsdiagrammen für Energieverluste weit jenseits



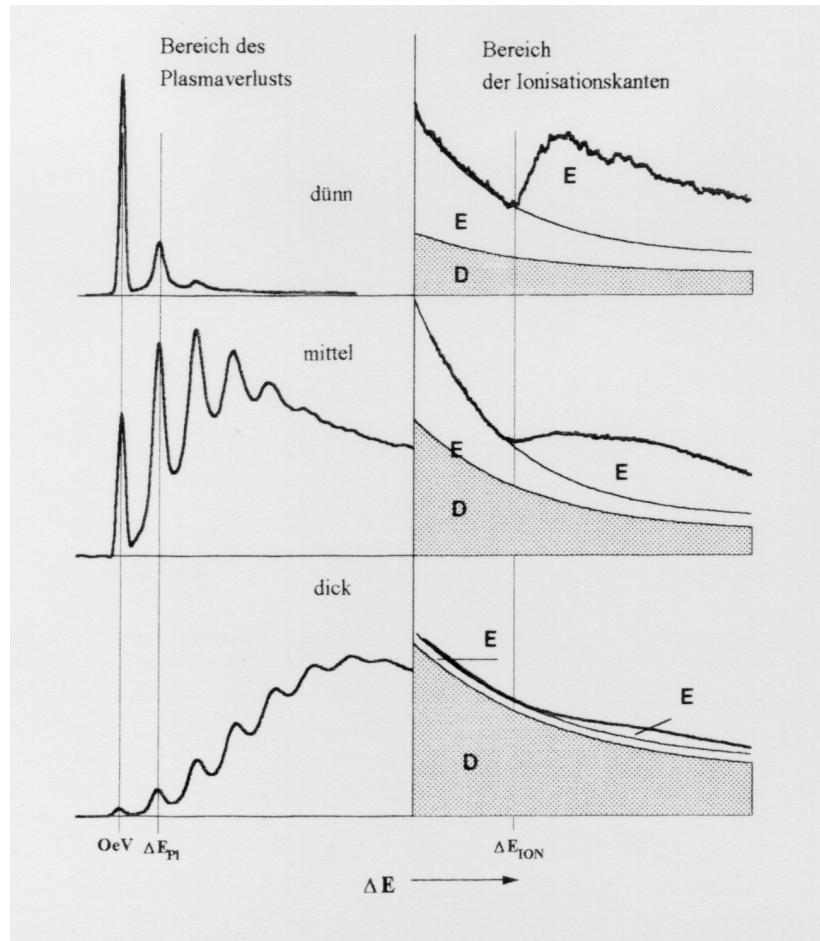
**Abbildung 4.13:** Experimentelle ESD Serie von Silizium in  $\langle 111 \rangle$ -Orientierung für verschiedene Energieverluste. Energiefensterbereite: 50eV, Beschleunigungsspannung: 120kV.



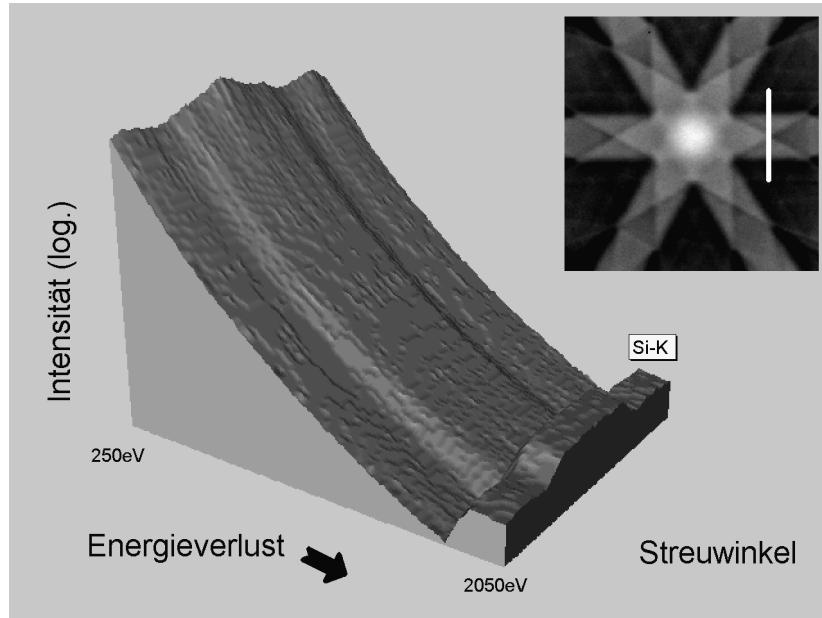
**Abbildung 4.14:** Kontrastmaximierte ESD von Silizium in  $\langle 111 \rangle$ -Orientierung aus Abbildung 4.13 bei  $300\text{eV}$ ,  $1000\text{eV}$  und  $1800\text{eV}$ .



**Abbildung 4.15:** Simulierte ESD Serie von Silizium in  $\langle 111 \rangle$ -Orientierung für verschiedene Energieverluste ( $L_{23}$ -Ionisationskantensignal, 700 Å Kristalldicke, 80 kV Beschleunigungsspannung, 8 eV Energiefensterbreite).



**Abbildung 4.16:** EELS Skizzen für dünne, mittlere und dicke Kristalle nach Reimer [42]. Die mit einem *E* markierten Bereiche des Spektrums beruhen auf einem inelastischen Einfachstreuoprozess. Die mit einem *D* markierten Bereiche entsprechen Elektronen, die inelastische Mehrfachstreuverluste erlitten haben.



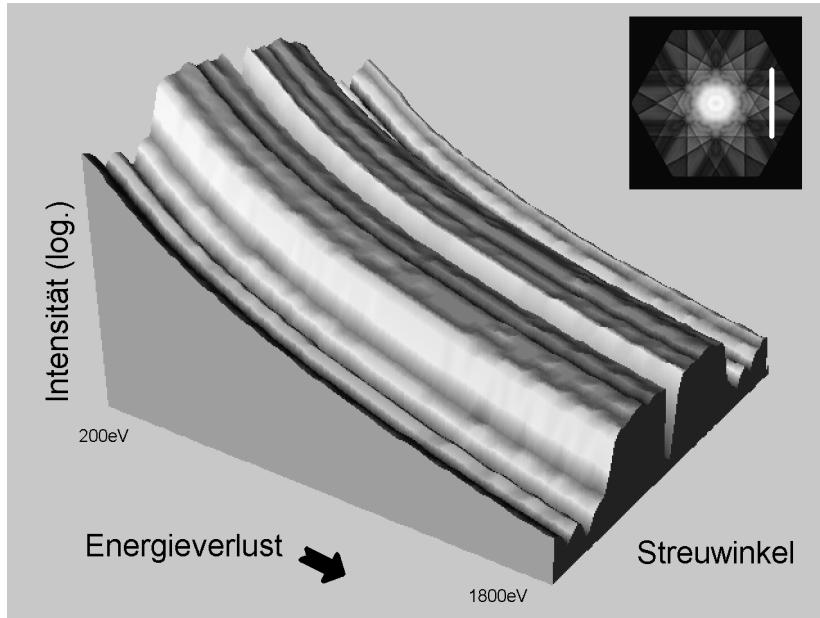
**Abbildung 4.17:** Winkelaufgelötes EELS der experimentellen Energieverlustserie aus Abbildung 4.13, der selektierte Steuwinkelbereich ist im ESD bei  $1800\text{eV}$  Energieverlust markiert.

der letzten Ionisationskante eine nicht mehr zu vernachlässigende Rolle, da ihr relativer Anteil an der Gesamtintensität mit zunehmendem Energieverlust immer größer wird. Obwohl ihr Anteil noch nicht ausreicht, um Defekt–Kikuchi–Bänder auszubilden, führt er doch zu einer merklichen Abschwächung der Kontraste in den experimentellen Beugungsdiagrammen in Abbildung 4.13. Hierdurch wird die Vergleichbarkeit von Simulation und Experiment auf einen Bereich von wenigen  $100\text{eV}$  hinter der Ionisationskante begrenzt. Die Auswirkungen dieser Einschränkung sind aber gering, da die entscheidenden Informationen in der Regel im Ionisationskanten–Signal enthalten sind.

Aufgrund der Linearität einer CCD–Kamera<sup>1</sup> ist es nun möglich, aus den Energieverlustserien winkelaufgelöste Spektrumsinformation zu extrahieren. Die Abbildung 4.17 zeigt ein solches winkelaufgelötes EELS eines Linenprofils für die ESD–Serie aus Abbildung 4.13. Die Intensitäten sind auf einer logarithmischen Skala aufgetragen. In Abbildung 4.18 ist das winkelaufgelöste EEL Spektrum dargestellt, welches aus den Daten der Simulation aus Abbildung 4.15 für den gleichen Streuwinkelbereich extrahiert wurde.

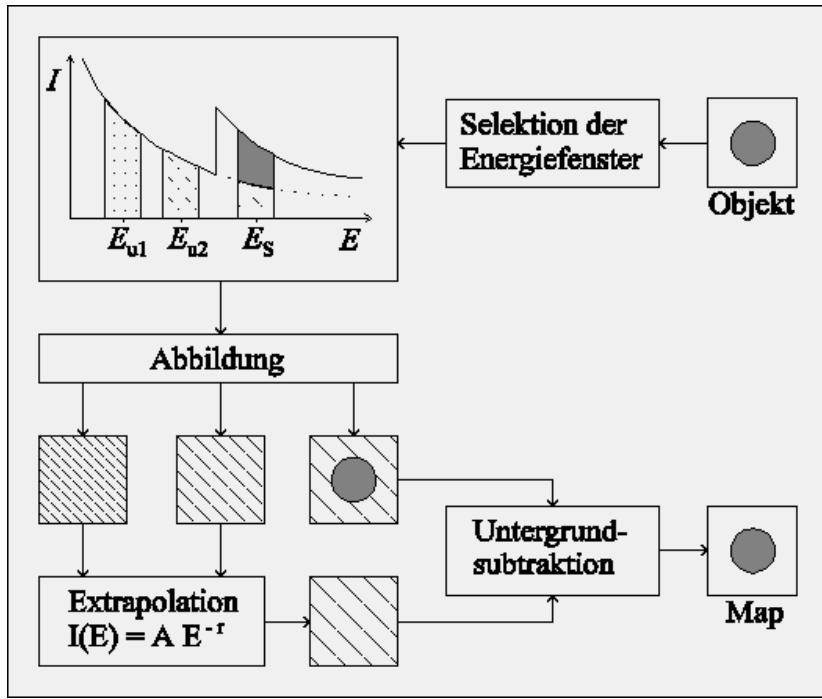
---

<sup>1</sup>Eine ausführliche Charakterisierung von CCD–Kameras ist von Hülk [17] und Weickenmeier u. a. [59] durchgeführt worden.



**Abbildung 4.18:** Winkelaufgelöste EELS der simulierten Energieverlustserie aus Abbildung 4.15, der selektierte Streuwinkelbereich ist im ESD bei 1800eV Energieverlust markiert.

Beide Spektren zeigen deutlich, daß die Intensitäten in den energieverlustspezifischen energiegefilterten Beugungsdiagrammen in Abhängigkeit von der Elektronenverlustenergie für alle Streuwinkel, ähnlich wie in EEL Spektren, einem Potenzgesetz folgend, abfallen. Diese Erkenntnis hat weitreichende Folgen für die Auswertung experimenteller, energieverlustspezifischer Beugungsdiagramme. Viele Techniken der Untergrundkorrektur für EELS und für energiegefilterte Abbildungen (ESI) können demzufolge auf die Analyse energieverlustspezifischer Beugungsdiagramme (ESD) übertragen werden. Die Untergrundkorrektur ist notwendig, da dem elementcharakteristischen Signal der Innerschalenionisation in einem experimentellen Beugungsdiagramm immer ein Untergrund aus Elektronen überlagert ist, der durch die Ausläufer vorheriger Ionisationskanten und durch inelastische Mehrfachstreuverluste gebildet wird (vgl. Abbildung 4.12). Zur Auswertung eines elementspezifischen Beugungsdiagrammes muß dieser additive, elementunspezifische Untergrundanteil bestimmt und von dem energiegefilterten Beugungsdiagramm subtrahiert werden. Aufgrund der Ausläufer der Ionisationskanten oberhalb der zu untersuchenden Ionisationsenergie kann eine Bestimmung des Untergrundes im allgemeinen nur durch eine Extrapolation des EELS vor der Ionisationskante erfolgen. Es existieren auch Untergrundkorrekturverfahren, die zur Extrapolation des Untergrundes Intensitäten im EELS



**Abbildung 4.19:** Skizze zur Drei-Fenster-Methode im Abbildungs-Modus.

hinter der Ionisationskante [12] oder statistische Verfahren verwenden [14]. Diese Verfahren werden in der vorliegenden Arbeit aber nicht weiter betrachtet. Zur Extrapolation des Untergrundes für Verlustenergien  $> 100\text{eV}$  wird meist das folgende Potenzgesetz verwendet [4], [18]

$$I^U(E_S) = A E_S^{-r} \quad . \quad (4.1)$$

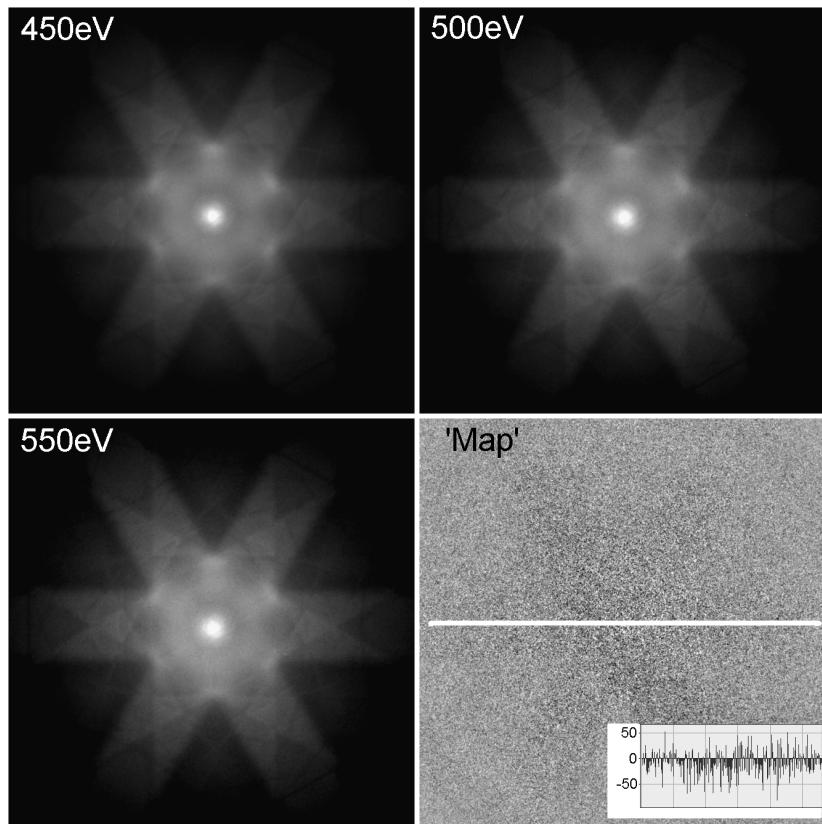
Hierbei bezeichnet  $E_S$  die Verlustenergie des zu korrigierenden „Signal“–Bildes und  $I^U(E_S)$  die Intensität des Untergrundsignals. Im folgenden steht  $S$  immer für Signal und  $U$  für Untergrund. Mit Hilfe der energieunabhängigen Anpassungsparameter  $A$  und  $r$  lässt sich ein Untergrund extrapolieren. Dazu werden mindestens zwei Punkte des Spektrums vor der Ionisationskante benötigt. Auf energieverlustspezifische Beugungsdiagramme lässt sich dieses Verfahren übertragen, wenn (4.1) für alle Streuwinkel annähernd erfüllt ist, und somit

$$I_\theta^U(E_S) = A_\theta E_S^{-r_\theta} \quad (4.2)$$

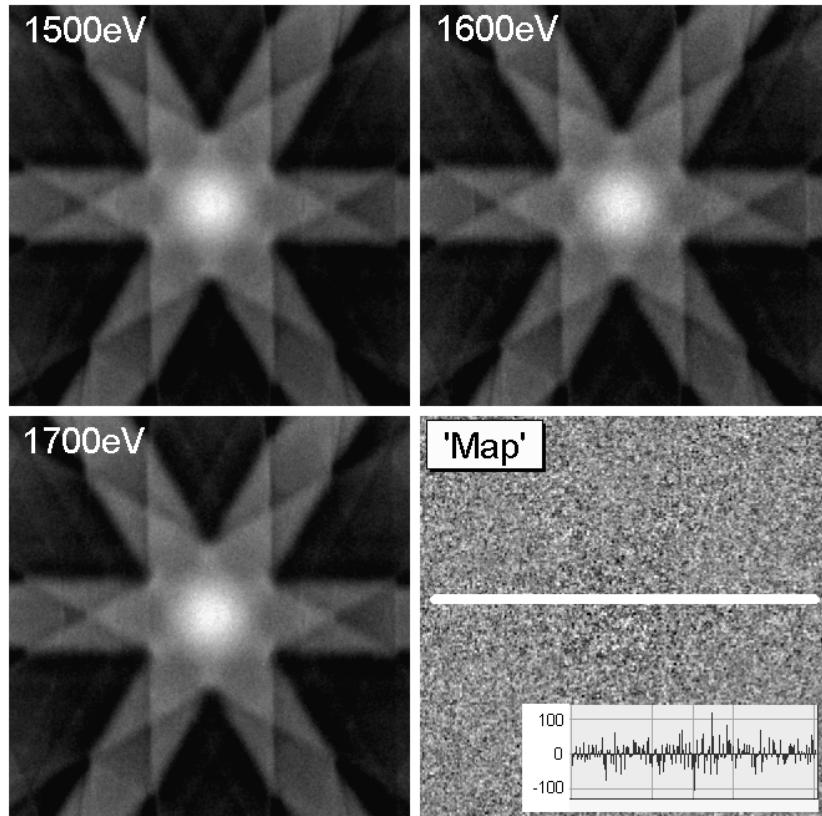
gilt. Für jeden Streuwinkel  $\theta$  muß nun der Parametersatz  $A_\theta$ ,  $r_\theta$  bestimmt werden. Die Extrapolation des Untergrundes erfolgt durch zwei zusätzliche Beugungsdiagramme mit den Intensitäten  $I_\theta(E_1)$  und  $I_\theta(E_2)$  bei Verlustenergien  $E_1$  und  $E_2$ ,

die unterhalb der Ionisationsenergie des zu untersuchenden Elements liegen. In Abbildung 4.19 ist das Schema dieses Verfahrens, welches als *Drei – Fenster – Methode* bezeichnet wird und für ESI–Anwendungen seit Jahren mit Erfolg, z.B. von Egerton [5], Hülk [17], Kothleitner [24] und Plitzko [35] eingesetzt wird, dargestellt. Nach der Subtraktion des extrapolierten Untergrunddiagrammes  $I_\theta^U(E_S)$  von dem Beugungsdiagramm mit den Intensitäten  $I_\theta(E_S)$  auf der Ionisationskante erhält man das Beugungsdiagramm, welches nur noch elementspezifische Intensitäten  $I_\theta^S(E_S)$  enthält. Die Ergebnisse dieser Arbeiten lassen sich weitgehend auf die Untersuchung von energieverlustspezifischen Beugungsdiagrammen übertragen. Weitere Untersuchungen zur Untergrundkorrektur für Elementverteilungsbilder sind z. B. von Golla [12] und Hülk [17] durchgeführt worden. Rekonstruktionen der Spektrumsinformationen aus ESI–Serien und deren quantitative Auswertung sind von Mayer [29] und Plitzko [35], [36] untersucht worden. Von Hofer [15] und Kothleitner [24] sind umfangreiche Untersuchungen zur optimalen Energiefensterposition und –breite für die Untergrundkorrektur in energieverlustspezifischen Abbildungen anhand des Signal–zu–Rausch Verhältnisses (SNR) durchgeführt worden.

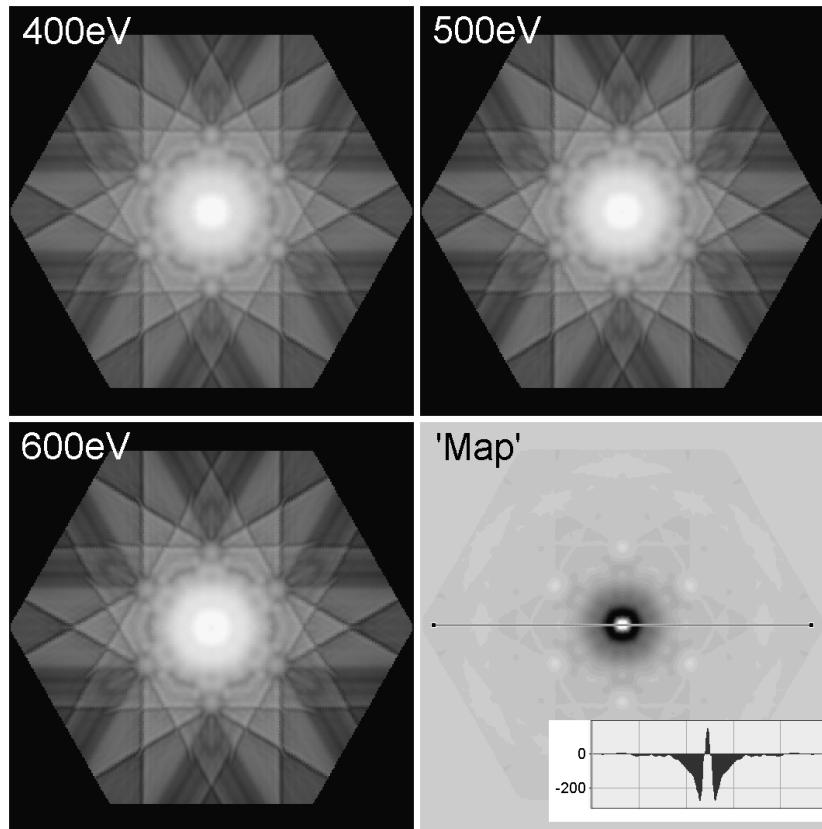
Um die Anwendbarkeit der Drei–Fenster–Methode auf ESD Serien zu überprüfen, werden nun untergrundkorrigierte Beugungsdiagramme von Silizium bei Verlustenergien erstellt, bei denen Silizium keine Ionisationskante besitzt (Silizium–K–Ionisationsenergie:  $1839\text{eV}$ ). Die Untergrundkorrektur sollte daher im Ergebnis zu einem Bild führen, das nur noch Rauschen zeigt. Die Abbildung 4.20 zeigt drei experimentelle Beugungsdiagramme von Silizium bei niedrigen Energieverlusten von  $450\text{eV}$ ,  $500\text{eV}$  und  $550\text{eV}$ . Das mit der Drei–Fenster–Methode aus diesen Diagrammen rekonstruierte, energieverlustspezifische Beugungsdiagramm 4.21d zeigt erwartungsgemäß nur noch „Rauschen“. Die maximale Intensität in diesem Rauschbild beträgt  $\pm 50$  Counts bei maximal 3000 Counts in den Ausgangsdiagrammen. Die Abbildung 4.21 zeigt die Anwendung der Drei–Fenster–Methode bei hohen Energieverlusten, für Beugungsdiagramme von Silizium bei  $1500\text{eV}$ ,  $1600\text{eV}$  und  $1700\text{eV}$  Energieverlust. Auch hier zeigt das „Ergebnisbild“ nur noch „Rauschen“, und zwar von maximal  $\pm 100$  Counts bei ca. 2000 Counts in den Ausgangssignalen. Für die experimentellen ESD–Serien liefert die Drei–Fenster–Methode sowohl für niedrige, als auch für hohe Energieverluste gute Resultate.



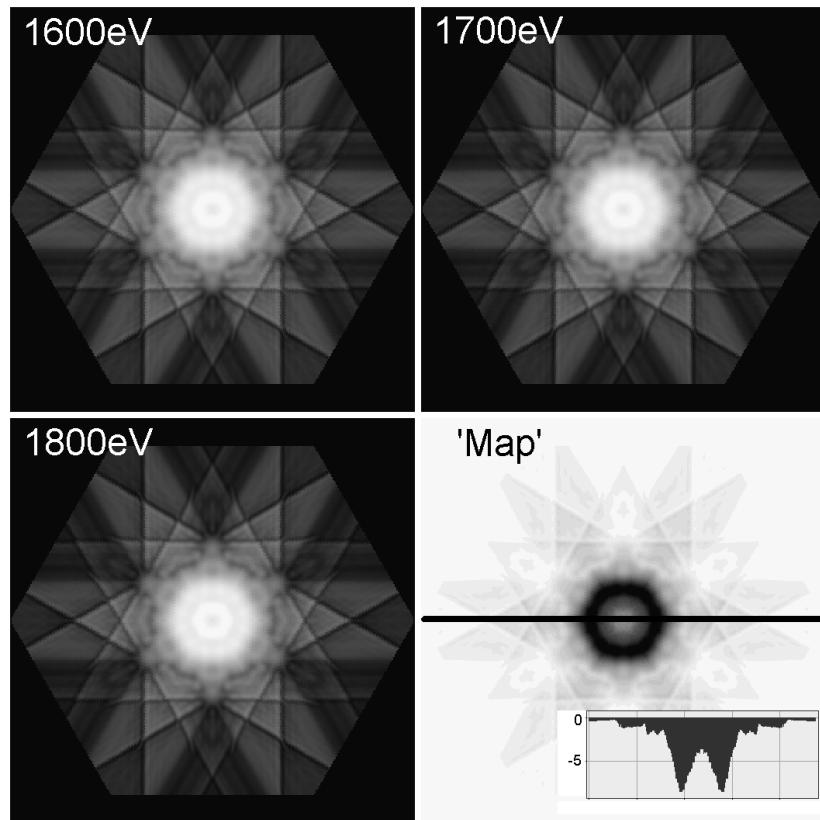
**Abbildung 4.20:** a) - c) experimentelle ESD von Silizium bei  $450\text{eV}$ ,  $500\text{eV}$  und  $550\text{eV}$  Energieverlust d) mit der Drei–Fenster–Methode rekonstruiertes ionisationskantenspezifisches ESD bei  $E_S = 550\text{eV}$ , welches erwartungsgemäß nur Rauschen zeigt, da Silizium bei  $550\text{eV}$  keine Ionisationskante besitzt. Die Energiefensterbereite betrug  $20\text{eV}$ , die Beschleunigungsspannung  $120\text{kV}$ .



**Abbildung 4.21:** a) - c) experimentelle ESD von Silizium bei  $1500\text{eV}$ ,  $1600\text{eV}$  und  $1700\text{eV}$ , d) mit der Drei-Fenster-Methode rekonstruiertes ionisationskantenspezifisches ESD bei  $E_S = 1700\text{eV}$ , welches erwartungsgemäß nur Rauschen zeigt, da Silizium bei  $1700\text{eV}$  keine Ionisationskante besitzt. Energiefensterbereite:  $20\text{eV}$ , Beschleunigungsspannung:  $120\text{kV}$ .



**Abbildung 4.22:** a) - c) berechnete ESD von Silizium bei  $400\text{eV}$ ,  $500\text{eV}$  und  $600\text{eV}$ , d) mit der Drei–Fenster–Methode rekonstruiertes ionisationskantenspezifisches ESD bei  $E_S = 600\text{eV}$ , welches im Idealfall keine Strukturen mehr zeigen sollte, da Silizium bei  $600\text{eV}$  keine Ionisationskante besitzt. Die Abweichung beträgt  $\pm 5\%$ .

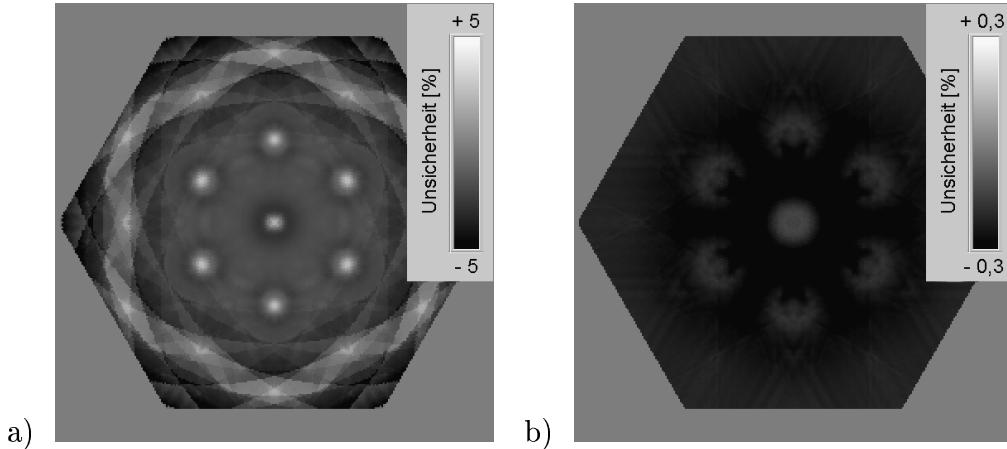


**Abbildung 4.23:** a) - c) berechnete ESD von Silizium bei  $1600\text{eV}$ ,  $1700\text{eV}$  und  $1800\text{eV}$ , d) mit der Drei-Fenster-Methode rekonstruiertes ionisationskantenspezifisches ESD bei  $E_S = 1800\text{eV}$ , welches im Idealfall keine Strukturen mehr zeigen sollte, da Silizium bei  $1800\text{eV}$  keine Ionisationskante besitzt. Die Maximalabweichung ist  $< 1\%$ .

Die Abbildungen 4.22 und 4.23 zeigen die Resultate der Untergrundkorrektur der Simulationsergebnisse mit der Drei–Fenster–Methode für kleine Verlustenergien von  $400\text{eV}$  bis  $600\text{eV}$  (Abbildung 4.22) und für hohe Verlustenergien von  $1600\text{eV}$  bis  $1800\text{eV}$  (Abbildung 4.23). Die Energiefensterbreite wird hierbei in der Simulation durch das zugelassene Energieintervall der Sekundärelektronenenergie berücksichtigt. In diesem Fall liegt das Intervall bei  $8\text{eV}$ . Für kleine Streuwinkel sind die Abweichungen am größten, da die Intensitäten im ESD für diese Streuwinkel die stärkste Abhängigkeit vom Energieverlust aufweisen. Die Abbildung 4.24 zeigt das Quotientensignal der „Bilder“ aus den Abbildungen 4.22 und 4.23 durch das ESD auf der „Ionisationskante“, und damit die Unsicherheiten der Untergrundkorrektur der Drei–Fenster–Methode für die Simulationsergebnisse. Für niedrige Energieverluste beträgt der Größtfehler  $\pm 5\%$  und ist vorwiegend im Bereich der Beugungsreflexe lokalisiert. Auch für höhere Energieverluste bleibt im untergrundkorrigierten Diagramm eine Struktur erhalten, doch hier sind die Auswirkungen wesentlich kleiner und die Unsicherheit des Untergrundabzuges ist  $< 1\%$ . Diese Ergebnisse veranschaulichen die Anwendbarkeit der Drei–Fenster–Methode für die Untergrundkorrektur in Serien energiegefilterter Elektronenbeugungsdiagramme. Auffällig ist, daß die resultierenden „Bilder“ der Simulationsergebnisse vorwiegend negative Intensitäten aufweisen. Ähnliche Effekte werden auch für Elementverteilungsbilder aus ESI Serien beobachtet. Eine mögliche Ursache hierfür liegt im Algorithmus der Drei–Fenster–Methode. Bei der Berechnung der Untergrundintensitäten mit einem Potenzgesetz wird von einer Energiefensterbreite gleich null ausgegangen.

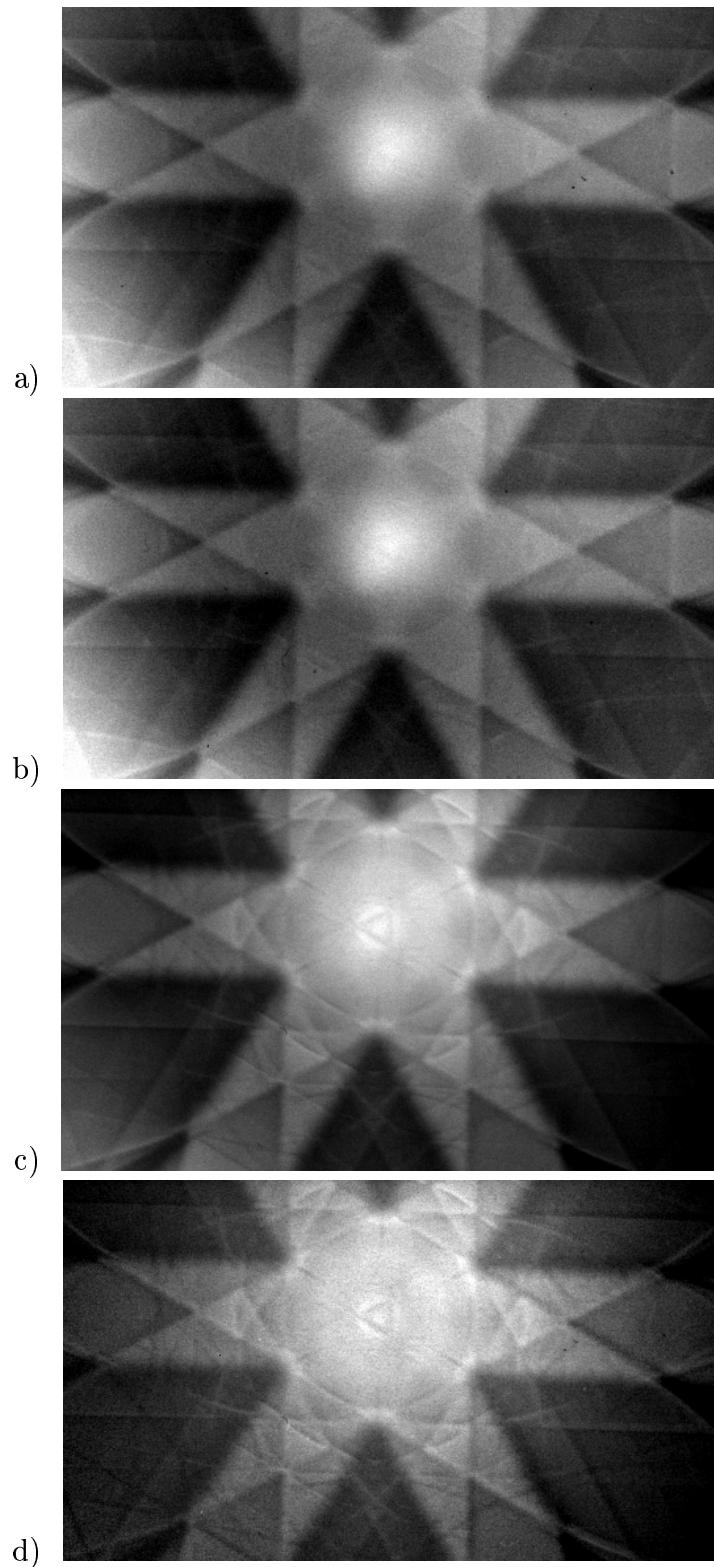
Die Abbildung 4.25 zeigt eine Silizium-Serie bei Energieverlusten von  $1700\text{eV}$ ,  $1800\text{eV}$  und  $1900\text{eV}$ , mit dem hieraus rekonstruierten Silizium–K–Schalen elementspezifischen Beugungsdiagramm 4.25d bei  $1900\text{eV}$  Energieverlust. Der Einfluß des Untergrundsignals auf das Gesamtsignal sind bei der Silizium–K–Schalen Ionisation bei  $1900\text{eV}$  klein, da das Intensitätssprungverhältnis auf der Silizium–K–Kante ca. 5:1 beträgt. Aus diesem Grund weist schon das energiegefilterte unkorrigierte Beugungsdiagramm bei  $1900\text{eV}$  (Abbildung 4.25c) ähnliche Kontraste auf, wie das untergrundkorrigierte, reine Silizium–K–Schalen Ionisationssignal in Abbildung 4.25d.

Mit diesen Überlegungen ist es nun möglich, mit Hilfe der Drei–Fenster–Methode aus einer Serie von drei energieverlustspezifischen Beugungsdiagrammen (zwei vor der Ionisationskante und eines auf der gewünschten Ionisationskante) die

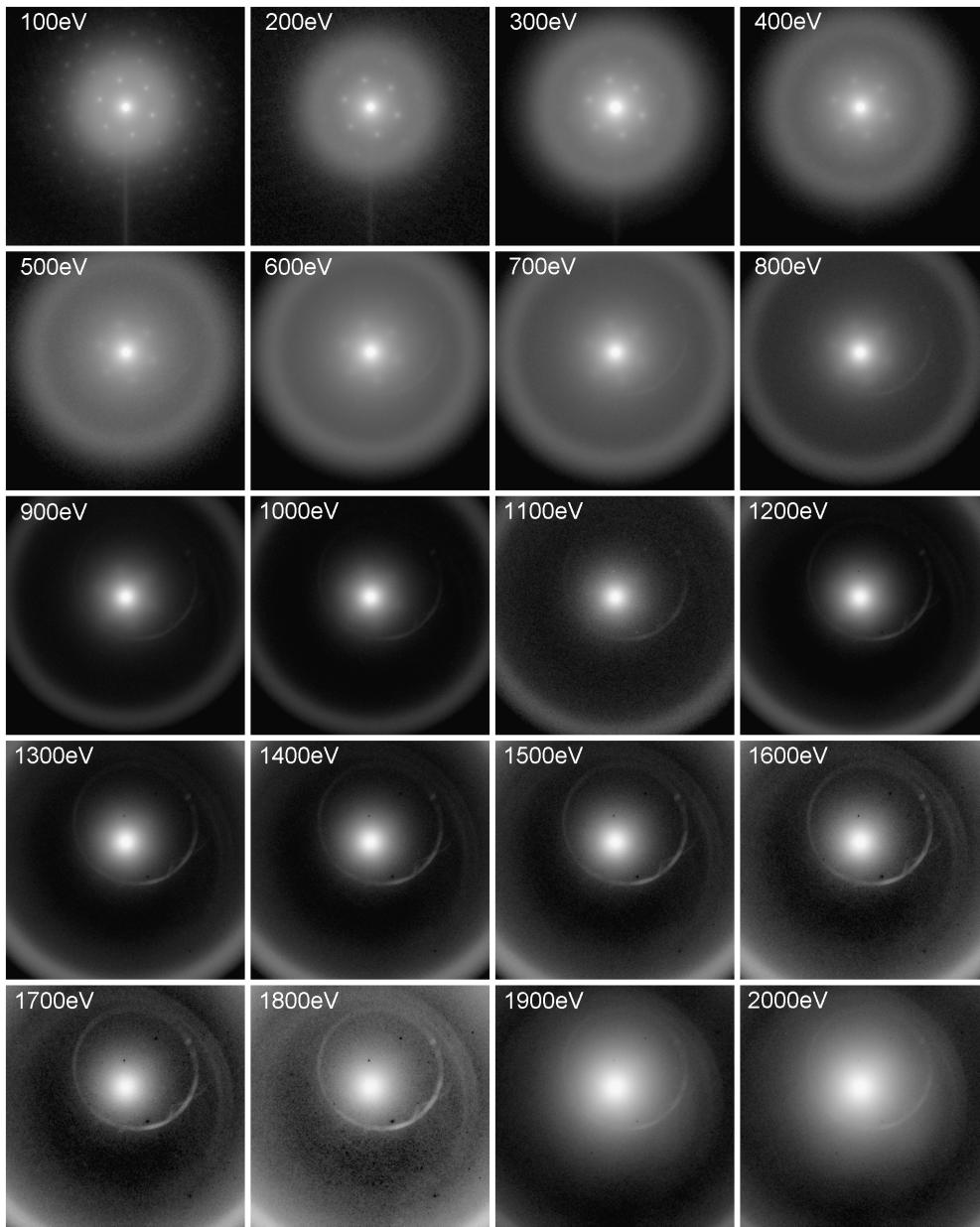


**Abbildung 4.24:** Quotientensignale der Untergrundkorrigierten ESD aus den Abbildungen a) 4.22 und des simulierten ESD auf der „Ionisationskante“ bei  $600\text{eV}$  und b) 4.23 durch das simulierten ESD auf der „Ionisationskante“ bei  $1800\text{eV}$ . Diese zeigen die Unsicherheiten der Untergrundkorrektur mit der Drei–Fenster–Methode für die Simulationsergebnisse; für a)  $\pm 5\%$  und für b)  $\pm 0.3\%$ .

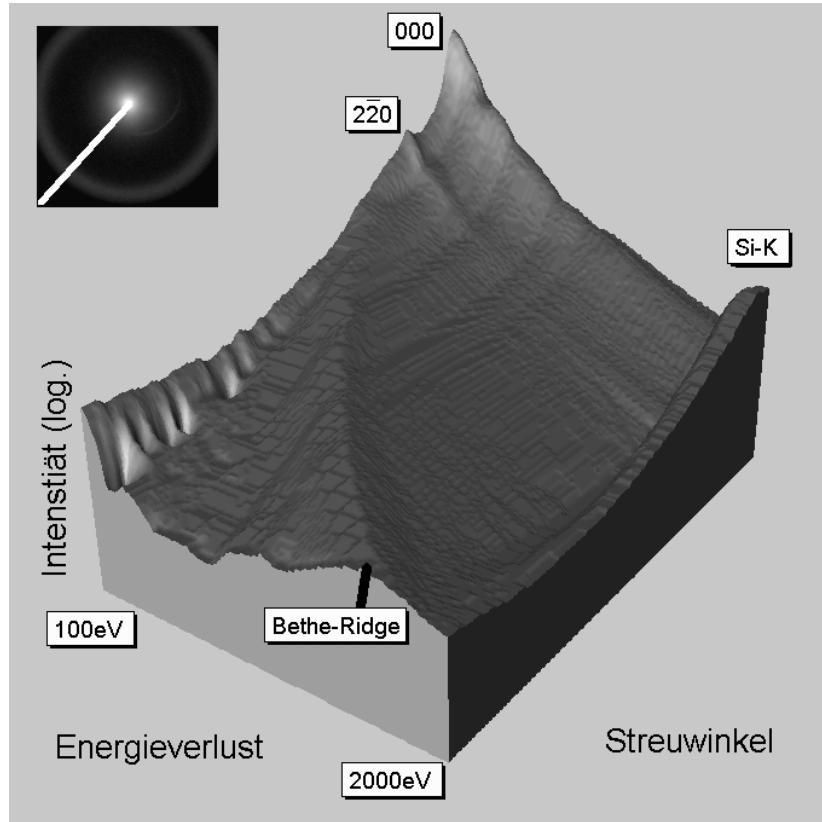
Intensitäten eines ionisationskantenspezifischen Beugungsdiagrammes zu rekonstruieren. Diese Tatsache ist ein wichtiges Zwischenergebnis für die Untersuchung von Elementverteilungen innerhalb der Einheitszelle kristalliner Präparate, da es hiermit möglich ist, ionisationskantenspezifische Beugungsinformationen zu messen. Erste Anwendungen dieser Methode auf ESD–Serien eines Olivinkristall werden in Kapitel 5 präsentiert.



**Abbildung 4.25:** a) - c) Beugungsdiagramme von Silizium bei  $1700\text{eV}$ ,  $1800\text{eV}$  und  $1900\text{eV}$  Energieverlust, d) mit der Drei-Fenster-Methode rekonstruiertes Silizium K-Schalen ionisationskantenspezifisches ESD bei  $E_S = 1900\text{eV}$ .



**Abbildung 4.26:** ESD Serie von sehr dünnem Silizium. Die Entwicklung der „Bethe-Ridge“ mit zunehmendem Energieverlust ist deutlich zu erkennen. Siehe auch Abbildung 4.11. Bei den konzentrischen Kreisen, die in allen ESD ortsfest bleiben, handelt es sich um Störungen, die durch Blenden verursacht wurden.

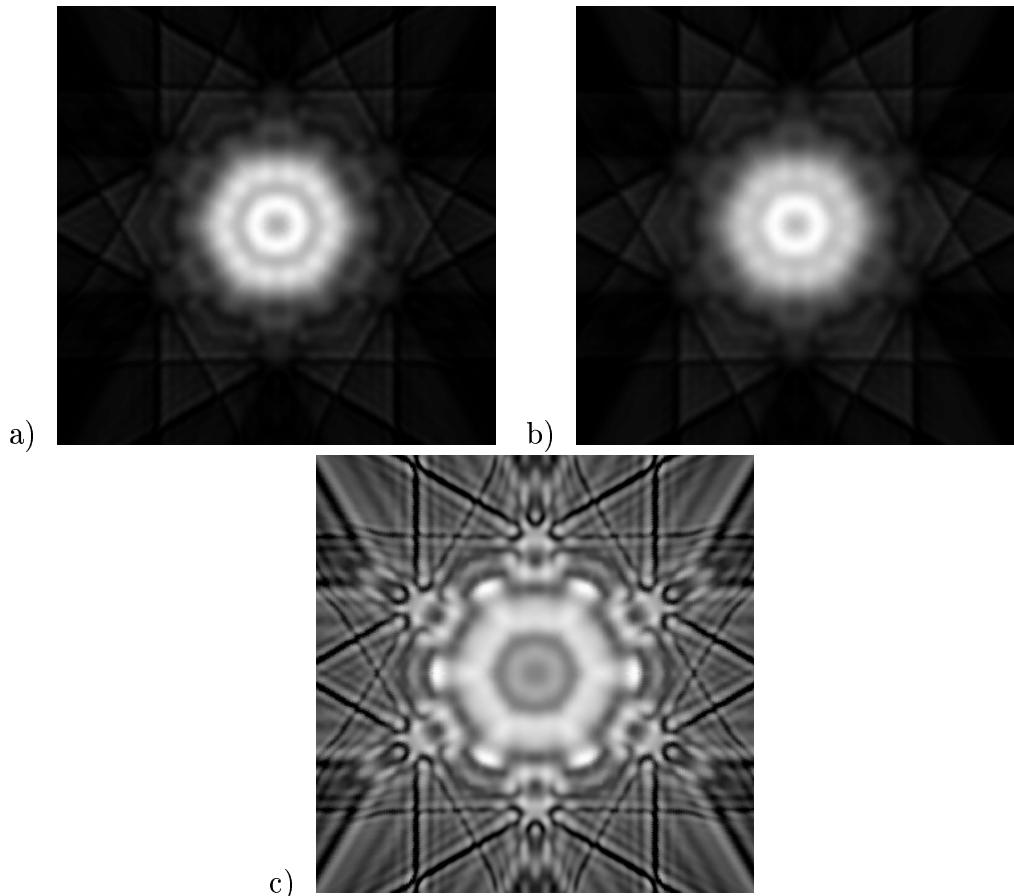


**Abbildung 4.27:** Winkelaufgelöstes EELS der ESD Serie aus Abbildung 4.26.

## 4.4 Die Ionisationskante

In diesem Abschnitt wird die Auswirkung der Art der Ionisationskante auf die Intensitäten in energieverlustspezifischen Beugungsdiagrammen untersucht. Die Abbildung 4.28 zeigt die simulierten Intensitäten in einem Silizium–Beugungsdiagramm bei einem Energieverlust von  $1900\text{eV}$ . In diesem Bereich des Silizium–Spektrums lassen sich sowohl das Si–K–Schalen–Ionisationssignal, als auch die Auswirkungen des Silizium–L<sub>2,3</sub>–Schalen–Ionisationssignal untersuchen. Die Simulationsergebnisse weisen für beide Diagramme die gleichen Kontraste auf. Erst durch die Bildung des Quotientensignals  $I_K / I_L$  werden Unterschiede deutlich. Das Verhältnis der Gesamtintensitäten  $I_K : I_{L_{2,3}}$  in diesen beiden Diagrammen beträgt für den abgebildeten Streuwinkelbereich  $5,04 : 1$ . Der minimale Quotient beträgt  $3,04$  und der maximale  $6,55$ . Das entspricht einer Schwankung von  $\pm 20\%$ .

Die Ergebnisse dieses Abschnittes lassen sich wie folgt zusammenfassen. Für die Simulation von energieverlustspezifischen Beugungsdiagrammen ist die Art der betrachteten Ionisationskante nicht von Bedeutung. Hiermit können zur Ana-



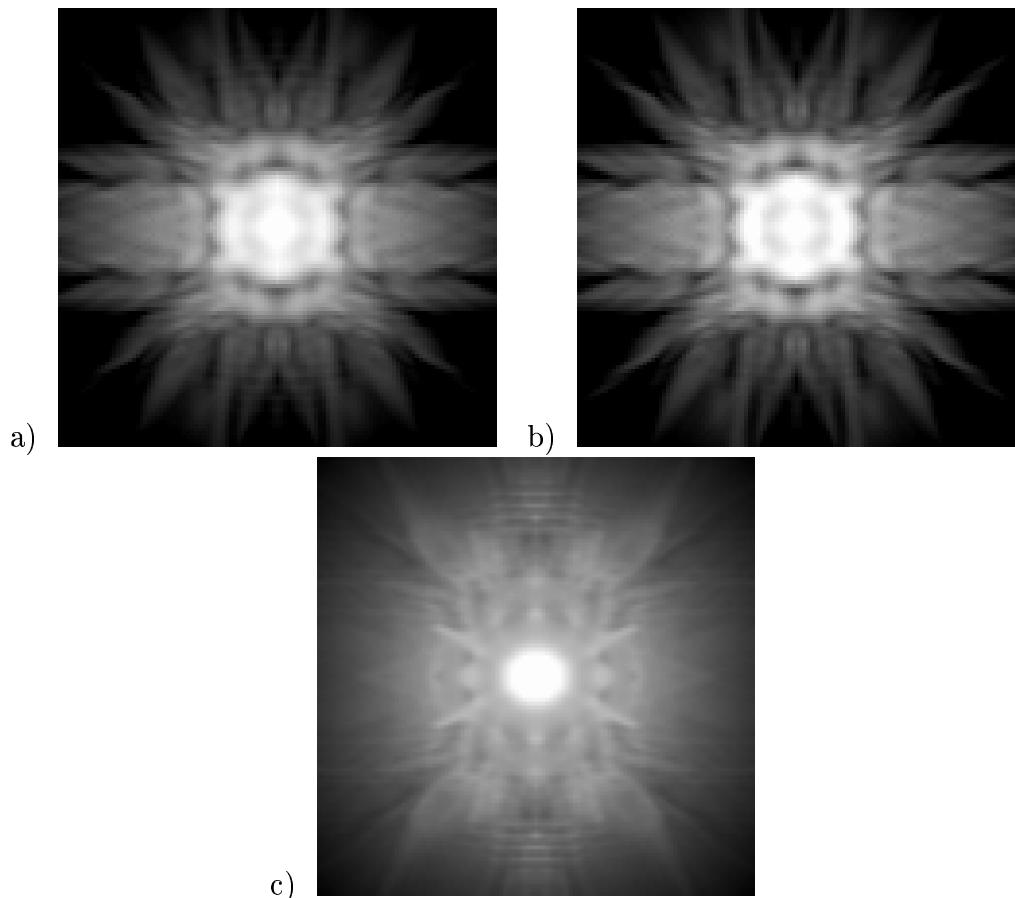
**Abbildung 4.28:** a) Silizium K–Schalen und b) Silizium L–Schalen Signale in  $\langle 111 \rangle$ –Orientierung für 19 Reflexe bei  $700\text{\AA}$  Kristalldicke und  $1900\text{eV}$  Energieverlust. Die Abbildung c) zeigt das Quotientensignal aus a) und b). Das Minimum beträgt 3,04, das Maximum liegt bei 6,55 und der Mittelwert beträgt 5,04, dieses entspricht in etwa dem Sprungverhältnis im EEL Spektrum der Silizium K–Ionisationskante.

lyse von Elementverteilungen in der Einheitszelle auch verschiedenartige Ionisationskanten verwendet und die Ergebnisse miteinander verglichen werden.

## 4.5 Die Ordnungszahl

Die Eigenschaften des streuenden Atoms gehen an mehreren Stellen in die Berechnung energieverlustspezifischer Beugungsdiagramme ein. Elementabhängigkeiten spielen bei der Berechnung der elastischen Streupotentiale und bei der Berechnung der Übergangsmatrixelemente eine Rolle. Für die Berechnung der elastischen Streupotentiale hat die Ordnungszahl Auswirkungen auf das resultierende elastische Blochwellenfeld des Elektrons im Kristall. Bei der Berechnung der Übergangsmatrixelemente für den Übergang des einfallenden Blochwellenfeldes durch die Ionisation eines Innerschalen–Elektrons in das auslaufende, mit einem Energieverlust behaftete Blochwellenfeld, geht die Ordnungszahl des streuenden Atoms ebenfalls ein. Diese beiden Effekte sind sowohl im Experiment als auch in der Simulation schwer voneinander zu trennen.

Eine Möglichkeit, nur die Auswirkungen der Übergangsmatrixelemente auf die Intensitätsverteilung im energieverlustspezifischen Beugungsdiagramm zu untersuchen, bietet der Olivin–Kristall. Die Magnesium– und Eisen–Ionen in diesem Kristall sind auf den Metallionenpositionen  $M(1)$  und  $M(2)$  gleichverteilt. Beide Atomsorten „sehen“ vor der Ionisation also das gleiche Blochwellenfeld. Unterschiede in den resultierenden energieverlustspezifischen Beugungsdiagrammen von Magnesium und Eisen sind daher ausschließlich auf die verschiedenen Übergangsmatrixelemente zurückzuführen. Die Abbildung 4.29 zeigt die Simulationsergebnisse für die energieverlustspezifischen Beugungsdiagramme von Magnesium bei einem Energieverlust von  $1400\text{eV}$  und von Eisen bei einem Energieverlust von  $800\text{eV}$ , also kurz hinter einer Ionisationskante des jeweiligen Elementes (Mg–K–Schalenionisation  $E_K = 1305\text{eV}$ , Fe–L<sub>23</sub>–Schalenionisation  $E_{L_{23}} = 708\text{eV}$ ). Beide Diagramme sind mit einem ansonsten identischen Parametersatz berechnet worden. Es wurde eine Einstrahlrichtung entlang der [001]–Orientierung gewählt. Es wurden 33 zentrale Beugungsreflexe, sowohl einfalls– als auch auslaufseitig, berücksichtigt. Die Beschleunigungsspannung betrug  $80\text{kV}$  und die Kristalldicke  $900\text{\AA}$ . Auf den ersten Blick weisen beide Diagramme die gleichen Kontraste auf. Erst durch die Bildung des Quotientensignals werden Kontrastunterschiede sichtbar. Die Variationen betragen maximal 50%, sind aber vorwiegend im Bereich kleiner Streuwinkel lokalisiert.



**Abbildung 4.29:** Simulierte ESD von a) Eisen bei  $800\text{eV}$  Energieverlust und b) von Magnesium bei  $1400\text{eV}$  Energieverlust in einem Olivin Kristall in [001]-Orientierung. Die Abbildung c) zeigt das Quotientensignal  $I_{Fe}/I_{Mg}$ .

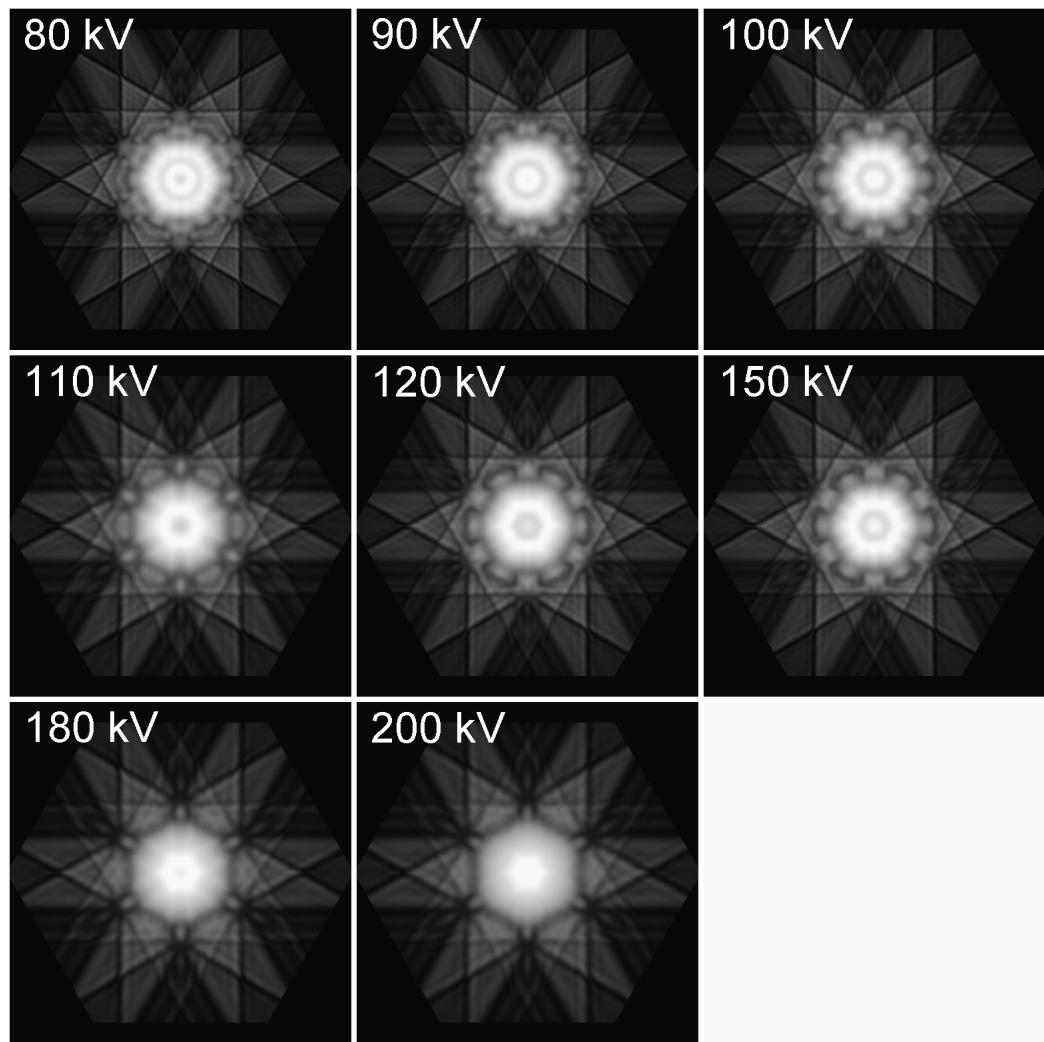
Durch diese weitgehende Unabhängigkeit der Simulationsergebnisse von der Ordnungszahl des streuenden Atoms scheint es möglich zu sein, für die Berechnung des inelastischen Übergang des einfallenden in das auslaufende Blochwellenfeld einfachere Modelle zu verwenden.

## 4.6 Die Beschleunigungsspannung

In diesem Abschnitt wird der Einfluß der Beschleunigungsspannung der Elektronen auf das Simulationsergebnis untersucht. Die Abbildung 4.30 zeigt eine Serie von simulierten energieverlustspezifischen Beugungsdiagrammen von Silizium in  $\langle 111 \rangle$ -Orientierung in Abhängigkeit von der Beschleunigungsspannung des TEM. Die Kristalldicke betrug 700Å. Die Simulation ist mit 19 Reflexen der 0. Lauezone durchgeführt worden. Die Beschleunigungsspannung variiert von 80kV bis zu 200kV. Die Kontraste in den simulierten Beugungsdiagrammen werden mit zunehmender Beschleunigungsspannung immer grober und unschärfer. Auch die Anzahl der Oszillationen in den Bändern nimmt mit zunehmender Beschleunigungsspannung ab. Durch die Vergrößerung der Beschleunigungsspannung nimmt die Extinktionslänge der Elektronen im Kristall zu. Hiermit nimmt die relative Kristalldicke<sup>2</sup> mit zunehmender Beschleunigungsspannung ab. Wie bereits in Kapitel 4.2 gezeigt wurde, hängen die Oszillationen in den Bändern und die Kontraste im Zentralbereich der Diagramme sehr stark von der Kristalldicke ab. Mit zunehmender Kristalldicke nehmen die Oszillationen und deren Schärfe zu. Die hier beobachteten Änderungen der Kontraste in Abhängigkeit von der Beschleunigungsspannung haben die gleiche Ursache. Mit zunehmender Beschleunigungsspannung verkleinert sich die relative Kristalldicke, hierdurch nimmt die Anzahl der Strukturen im Beugungsdiagramm ab und das ESD wirkt unschärfer. Knippelmeyer u.a. haben gezeigt, daß relativistische Effekte wie die Retardierung und die magnetische Wechselwirkung bei der Abbildung mit inelastisch gestreuten Elektronen auch schon bei relativ geringen Beschleunigungsspannungen ( $\geq 100\text{kV}$ ) einen erheblichen Einfluß auf die Verteilung der Bildintensität haben [22]. Für die Berechnung von Wirkungsquerschnitten sind relativistische Effekte jedoch erst für Spannungen oberhalb von 300 kV von Bedeutung [23]. Für diesen Unterschied sind Interferenzterme zwischen dem eletktrostatischen umd

---

<sup>2</sup>Hiermit ist die Kristalldicke in Einheiten der Extinktionslänge der Elektronen im Kristall gemeint.



**Abbildung 4.30:** Simulierte ESD Serie von Silizium in  $\langle 111 \rangle$ -Orientierung in Abhängigkeit von der Beschleunigungsspannung des TEM, die Kristalldicke beträgt 700 Å, es wurden 19 Reflexe berücksichtigt.

magnetischen Anteil der Wechselwirkung verantwortlich, die im Ausdruck für den Wirkungsquerschnitt wegen orthogonaler Auswahlregeln nicht zum Tragen kommen. Die Intensität im Beugungsbild ist bei rein inelastischer Einfachstreuung proportional zum inelastischen Wirkungsquerschnitt. Berücksichtigt man dagegen elastisch/inelastische Mehrfachstreuung, so können durch die zusätzliche Phasenschiebung beim elastischen Streuprozess die oben angesprochenen Interferenzterme auch die Verteilung der inelastisch energiegefilterten Intensität im Beugungsbild beeinflussen [21]. Bei den hier verwendeten Beschleunigungsspannungen ist für eine qualitative Untersuchung zunächst die nichtrelativistische Betrachtungsweise gerechtfertigt. Für genaue quantitative Untersuchungen müßte jedoch der Einfluß relativistischer Effekte auf die Intensität im Beugungsbild noch einmal gesondert untersucht werden. Die hier präsentierten Simulationsergebnisse für Beschleunigungsspannungen  $\geq 120\text{kV}$  sind daher als Gedankenexperimente zu betrachten, da die Kontraste in dieser Arbeit nicht experimentell belegt werden konnte. Sie können nur eine qualitative Tendenz der Kontrastentwicklung in ESDs mit zunehmender Beschleunigungsspannung angeben.

# 5 Elementverteilungen in der Einheitszelle

Nachdem in Kapitel 4 die verschiedenen experimentell und theoretisch entscheidenden Parameter diskutiert wurden und gezeigt wurde, daß es möglich ist, die Intensitäten in energieverlustspezifischen Beugungsdiagrammen in guter Übereinstimmung mit dem Experiment zu simulieren, wird nun die Anwendbarkeit dieses Verfahrens auf die Bestimmung von Elementverteilungen innerhalb der Einheitszelle kristalliner Präparate untersucht.

Als Beispielsubstanz dient ein natürlicher San Carlos Olivin. Olivin ist ein dunkles, gesteinsbildendes Mineral ultrabasischer und basischer Magmatite. Es ist ein Hauptbestandteil im Material des oberen Erdmantels und ist Bestandteil von Meteoriten. Olivin hat die allgemeine chemische Formel  $Mg_2SiO_4$ . Es besitzt zwei nichtäquivalente Oktaederpositionen  $M_1$  und  $M_2$ , die mit den Elementen  $Mg$ ,  $Fe$ ,  $Mn$ ,  $Ni$  oder  $Ca$  besetzt sein können. Die Mengenverhältnisse und die Verteilung dieser Metallionen auf die beiden Oktaederpositionen  $M(1)$  und  $M(2)$  können Aufschluß über die Umweltbedingungen zum Entstehungszeitpunkt des Minerals geben. Die Tetraederlücken sind vollständig mit  $Si$ -Atomen besetzt. Die meisten Olivine gehören zu der lückenlosen Mischkristallreihe der Endglieder Forsterit ( $Mg_2SiO_4$ ; Schmelzpunkt  $1890^\circ C$ ) und Fayalit ( $Fe_2SiO_4$ ; Schmelzpunkt  $1205^\circ C$ ) [37]. Der hier verwendete olivgrüne Olivineinkristall stammt aus der San Carlos Indian Reservation in Arizona (USA). Seine chemische Zusammensetzung lautet  $Mg_{1.80}Fe_{0.22}Ni_{0.01}SiO_4$  [7]. Röntgenbeugungsexperimente mit einem anschließenden Refinement–Verfahren haben ergeben, daß die  $Mg$  und die  $Fe$ -Atome auf beiden Oktaederpositionen gleichverteilt sind. Über die Nickelverteilung ließ sich mit diesem Verfahren keine Aussage treffen, da seine Konzentration im Kristall hierfür zu gering war [7].

Die orthorhombisch primitive Einheitszelle des Olivin Kristalls besteht aus 4 Formeleinheiten und der Kristall gehört zur Raumgruppe  $Pnma$  (No. 62) [26].

Seine orthogonalen Gitterkonstanten betragen nach [7]:

$$\begin{aligned}a &= 10,2318 \text{ \AA} \\b &= 5.9961 \text{ \AA} \\c &= 4.7636 \text{ \AA}\end{aligned}$$

Die relativen Atomkoordinaten der nichtäquivalenten Atome und deren Wyckoffpositionen sind in Tabelle 5.1 zusammengefasst.

		x/a	y/b	z/c
$M_1$	(4a)	0.0000	0.0000	0.0000
$M_2$	(4c)	0.2777	1/4	0.9900
$Si$	(4c)	0.0943	1/4	0.4265
$O_1$	(4c)	0.0717	1/4	0.7661
$O_2$	(4c)	0.4476	1/4	0.2206
$O_3$	(8d)	0.1631	0.0337	0.2783

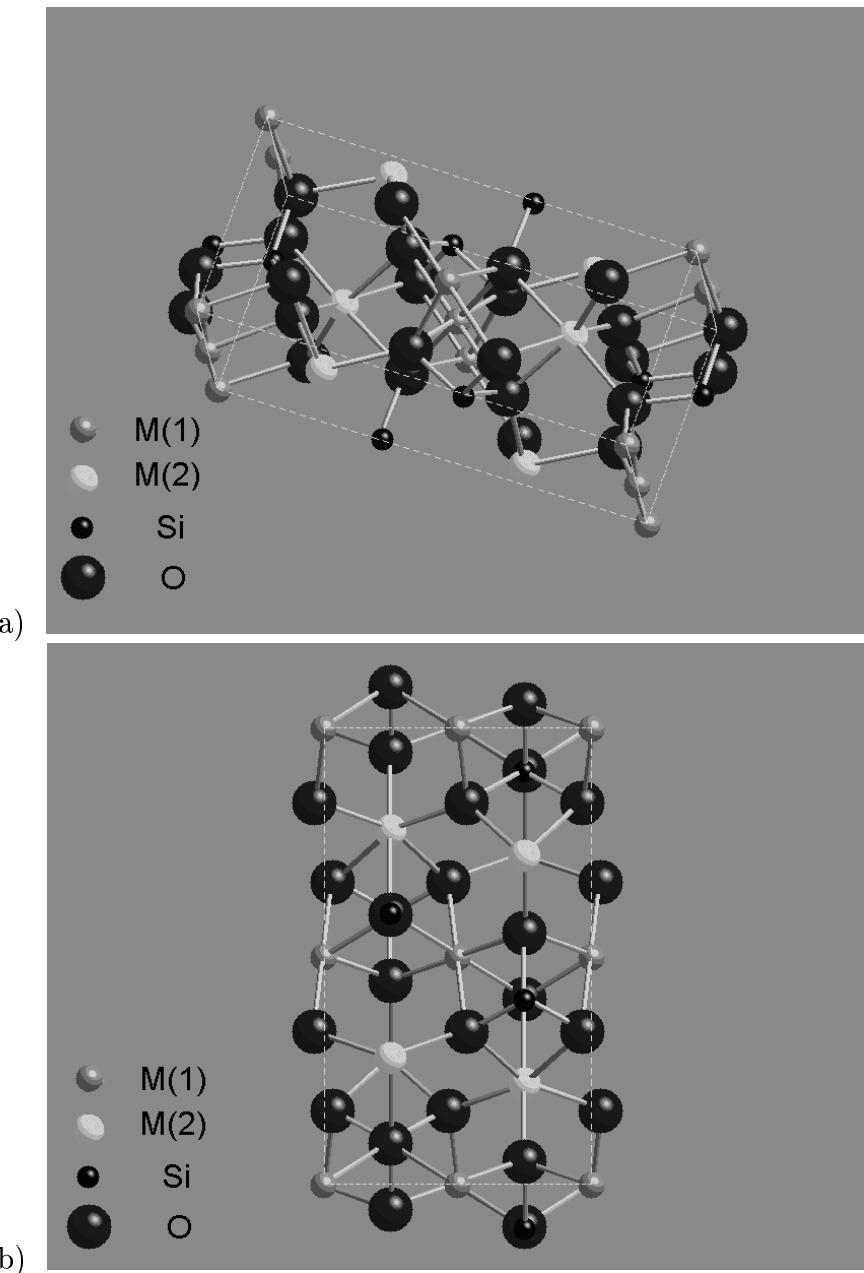
**Tabelle 5.1:** Relative Atomkoordinaten und Wyckoffpositionen der Atome im San Carlos Olivin [30].

Die 28 Atome der Einheitszelle lassen sich durch Symmetrieroberungen aus diesen 6 Atompositionen bestimmen. Die für die Rekonstruktion des Kristalls erforderlichen Symmetriedaten sind in Tabelle 5.2 zusammengestellt [26].

$$\begin{array}{llll} (8d) & x, y, z & \frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} - z & \bar{x}, \frac{1}{2} + y, \bar{z} & \frac{1}{2} - x, \bar{y}, \frac{1}{2} + z \\ & \bar{x}, \bar{y}, \bar{z} & \frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} + z & x, \frac{1}{2} - y, z & \frac{1}{2} + x, y, \frac{1}{2} - z \\ (4c) & x, \frac{1}{4}, z & \bar{x}, \frac{3}{4}, \bar{z} & \frac{1}{2} - x, \frac{3}{4}, \frac{1}{2} + z & \frac{1}{2} + x, \frac{1}{4}, \frac{1}{2} - z \\ (4a) & 0,0,0 & 0,\frac{1}{2},0 & \frac{1}{2},0,\frac{1}{2} & \frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2} \end{array}$$

**Tabelle 5.2:** Äquivalente Atompositionen für die Raumgruppe  $Pnma$  (No. 62); Auszug aus [26].

Die Abbildung 5.1 zeigt das Modell der Einheitszelle eines Olivin Einkristalles in einer allgemeinen und in der für die weiteren Untersuchungen verwendeten [001]–Zonenachsen–Orientierung. In dieser Zonenachsen–Orientierung befinden sich die Metallatome der  $M(1)$ – und  $M(2)$ –Positionen auf unterschiedlichen Projektionspositionen. Dieses ermöglicht die Untersuchung der Metallionenverteilung auf diese Positionen. Mit Röntgenbeugungsmethoden [7] und mit Hilfe



**Abbildung 5.1:** Olivineinheitszelle in verschiedenen Orientierungen a) allgemein und b) entlang der [001]-Zonenachse.

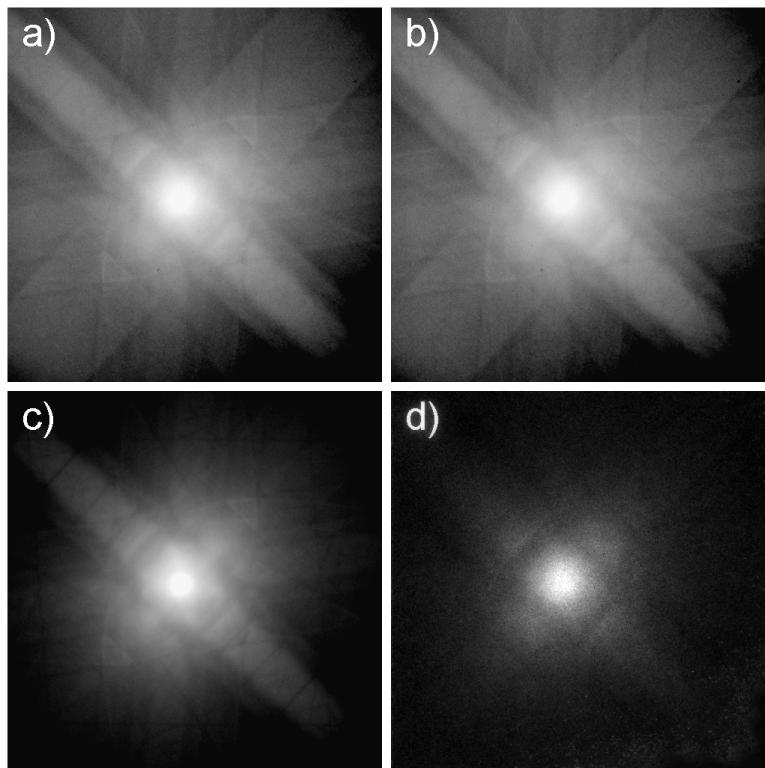
der ALCHEMI–Methode [37] sind Untersuchungen zur Metallionenverteilung in dieser Probe bereits durchgeführt worden. Hiermit stehen Strukturdaten dieses Präparates zur Verfügung, die für die Simulation der Intensitätsverteilungen in energieverlustspezifischen Beugungsdiagrammen verwendet wurden, und die mit den Ergebnissen aus Beugungsexperimenten verglichen werden können. Durch die gegebene Gleichverteilung von *Mg* und *Fe* auf die *M(1)*– und *M(2)*–Positionen, lassen sich an diesem Präparat auch Untersuchungen zur Abhängigkeit der Intensitäten in energiegefilterten Beugungsdiagrammen von der Ordnungszahl des Streuers durchführen (vgl. Kapitel 4.5). Die Tabelle 5.3 zeigt die Ionisationskanten der im Olivin enthaltenen Atomsorten nach [5].

	Ordnungszahl	Ionisationsenergien in eV	
	Z	K	L <sub>23</sub>
Sauerstoff (O)	8	532	
Magnesium (Mg)	12	1305	52
Silizium (Si)	14	1839	100
Eisen (Fe)	26	7113	708

**Tabelle 5.3:** Ionisationsenergien für die verschiedenen Elemente in einem Olivin nach [5].

Für die Präparation wurde der vororientierte Kristall senkrecht zur [001]–Zonenachse geschnitten. Ein hieraus hergestellter Dünnschliff von ca.  $25\mu\text{m}$  Kristalldicke wurde mit *Korapox*, einem in Aceton löslichen Zweikomponenten Kunsthars auf ein Kupferschlitznetzchen aufgeklebt. Anschließend wurde das Präparat in einer Gatan DuoMill 600 mit Argon–Ionen bei 5kV Beschleunigungsspannung zunächst für 3h unter  $15^\circ$  und dann für 4.5h unter  $12^\circ$  Bestrahlungswinkel ionengedünnt. Um Aufladungen der Probe im TEM zu vermeiden, wurde das Präparat im Anschluß noch dünn mit Kohlenstoff bedampft [37].

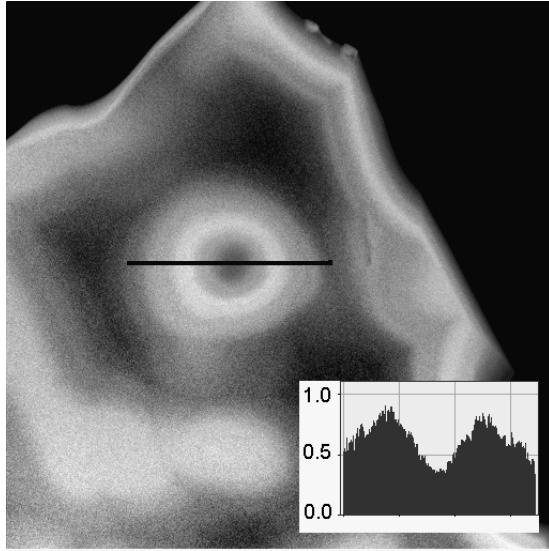
Mit Hilfe von ionisationskantenspezifischen ESD Diagrammen wird im folgenden die Verteilung der Metallionen von Magnesium und Eisen auf die beiden Oktaederpositionen *M(1)* und *M(2)* untersucht. Rossouw [45] hat am Beispiel von AlTi und Spinell gezeigt, daß es mit Techniken der richtungsabhängigen, elektronenstrahlinduzierten Röntgenanalyse möglich ist, Elementverteilungen innerhalb der Kristalleinheitszelle zu bestimmen. Diese Untersuchungen basieren auf der



**Abbildung 5.2:** Mg–K: Intensitäten der Olivin Beugungsdiagramme für eine Einstrahlrichtung entlang der [001]–Zonenachse bei a)  $1245\text{eV}$  Energieverlust, b)  $1285\text{eV}$  Energieverlust, c)  $1325\text{eV}$  Energieverlust und d) das hieraus mit der Drei–Fenster–Methode bestimmte elementspezifische  $\text{Mg}–\text{K}$ –Schalen Beugungsdiagramm bei  $1325\text{eV}$  Energieverlust

von Spence und Taftø 1983 entwickelten ALCHEMI–Methode [49]. Grundsätzliche Voraussetzung für die Bestimmung von Elementverteilungen innerhalb der Einheitszelle mit diesem Verfahren ist die Existenz von Kristallorientierungen, in denen die zu untersuchenden Atompositionen in der Kristallprojektion entlang der Einstrahlrichtung auf unterschiedlichen Positionen bzw. Ebenen lokalisiert sind. Für Olivin hat sich die Bestrahlung entlang der [001]–Zonenachse als geeignet erwiesen, da sich in dieser Projektionsrichtung die Metallionen der  $M(1)$ – und der  $M(2)$ – Positionen auf unterschiedlichen Ebenen befinden (vgl. Abbildung 5.1b).

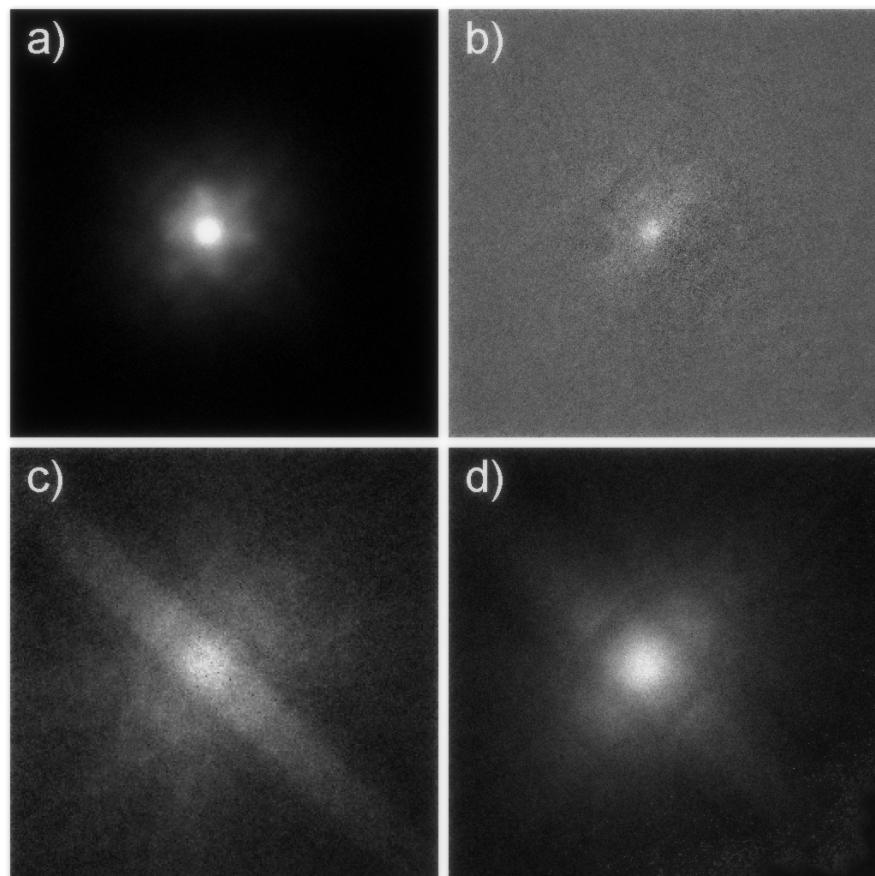
Die Abbildung 5.2 zeigt experimentelle ESD Diagramme von Olivin bei Energieverlusten von  $1245\text{eV}$ ,  $1285\text{eV}$  und  $1325\text{eV}$  und das hieraus mit der Drei–Fenster–Methode rekonstruierte Magnesium–K–Schalen Beugungsdiagramm bei einem Energieverlust von  $1325\text{eV}$ . Die Energiefensterbreite betrug



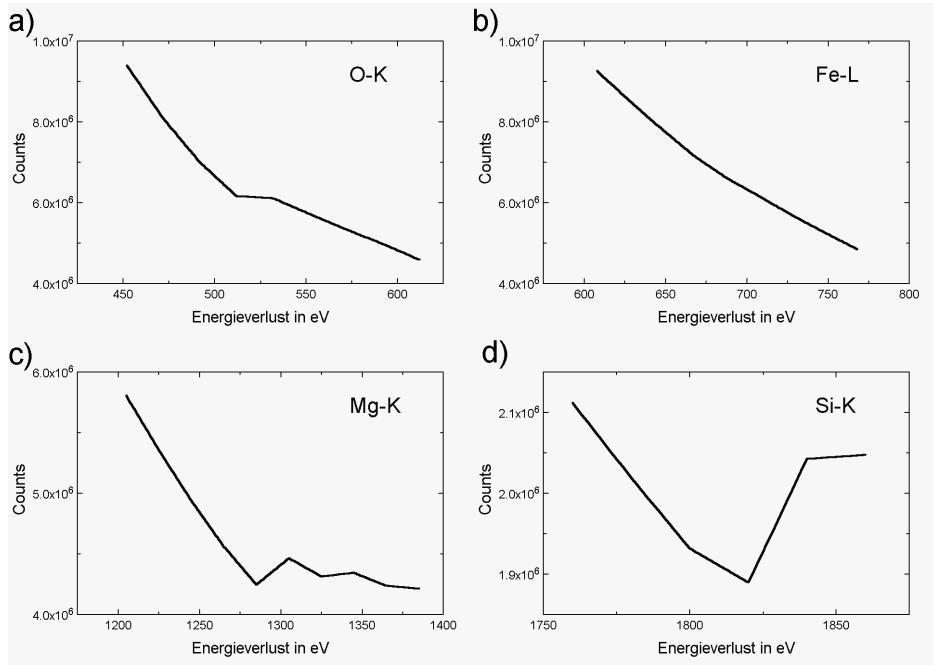
**Abbildung 5.3:**  $t/\Lambda$ -Bild für Olivin: Die Grauwertskala ist auf einen max. Kristalldicke von  $1,00\Lambda_{in} = 107\text{nm}$  skaliert. Zusätzlich ist ein Linienprofil des untersuchten Probenbereichs gezeigt. Die maximale Probedicke im untersuchten Bereich betrug  $0.91\Lambda \simeq 900\text{\AA}$ , die minimale  $0.35\Lambda \simeq 370\text{\AA}$ .

20eV. Als mittlere Kristalldicke wurde aus dem  $t/\Lambda$ -Bild in Abbildung 5.3 der untersuchten Probenstelle eine Kristalldicke von  $640\text{\AA}$  bestimmt. Wie das Linienprofil in dieser Abbildung weiter zeigt, weist die Probe im untersuchten Bereich eine Dickenvariation von  $0,5\Lambda_{in}$  auf. Mit der Formel (A.2) ergibt sich bei 120kV Beschleunigungsspannung am EM912Ω und einem Kollektorhalbwinkel von 10mrad für Olivin ein  $\Lambda_{in}$  von circa  $107\text{nm} \pm 20\%$ . Die Kristalldicke der Probenstelle weist daher eine Dickenvariation von mindestens  $570\text{\AA}$  auf.

Die Abbildung 5.4 zeigt analog zur Abbildung 5.2 die mit der Drei-Fenster-Methode rekonstruierten elementspezifischen ESD Diagramme des Olivin in [001]-Orientierung für die Elemente Sauerstoff, Eisen, Magnesium und Silizium. Das Sauerstoff-K-Schalen Beugungsdiagramm wurde bei einem Energieverlust von 552eV berechnet. Für die Untergrundkorrektur wurden ESD bei Energieverlusten von 472eV und 512eV verwendet. Zur Berechnung des Eisen-L<sub>2,3</sub>-Schalen ESD bei 740eV Energieverlust wurden Vorkanten ESD bei 620eV und 680eV zur Untergrundkorrektur verwendet. Für das Silizium-K-Schalen ionisationskantenspezifische ESD bei 1860eV wurden für die Untergrundkorrektur ESD bei 1780eV und 1820eV aufgenommen. Die Energiefensterbreite betrug für alle Diagramme 20eV bei einer Beschleunigungsspannung von 120kV.



**Abbildung 5.4:** Intensitäten der elementspezifischen Olivin Beugungsdiagramme für eine Einstrahlrichtung entlang der [001]–Zonenachse von a) Sauerstoff bei  $552\text{eV}$ , b) Eisen bei  $740\text{eV}$ , c) Silizium bei  $1860\text{eV}$  und d) Magnesium bei  $1325\text{eV}$ .



**Abbildung 5.5:** Rekonstruierte EEL Spektren aus den ESD-Serien von Olivin für a) die Sauerstoff  $K$ -Kante, b) die Eisen  $L_{23}$ -Kante, c) die Magnesium  $K$ -Kante und d) die Silizium  $K$ -Kante. Den Spektren liegen ESD-Diagramme mit einer Fensterbreite von  $20\text{ eV}$  zugrunde. Es wurden 6 ( $Si$ ), 9 ( $Mg, Fe$ ), bzw. 10 ( $O$ ) Beugungsdiagramme ausgewertet und die Zwischenwerte wurden linear interpoliert.

Die geringen Intensitäten in den Beugungsdiagrammen, die mit einer CCD-Kamera detektiert wurden, führen in den elementspezifischen Signalen zu Ergebnissen mit einem sehr schlechten Singal-zu-Rausch Verhältnis (SNR). Insbesondere weist das Eisen-Diagramm kaum noch Signal auf. Dieses liegt auch an dem relativ geringen Eisenanteil im Olivin. Die Abbildung 5.5 zeigt die aus den experimentellen ESD Serien extrahierten EEL-Spektren für die vier Elemente im Olivin. Hierin sind vor allem für Sauerstoff und Eisen kaum Intensitäten einer Ionisationskante zu erkennen.

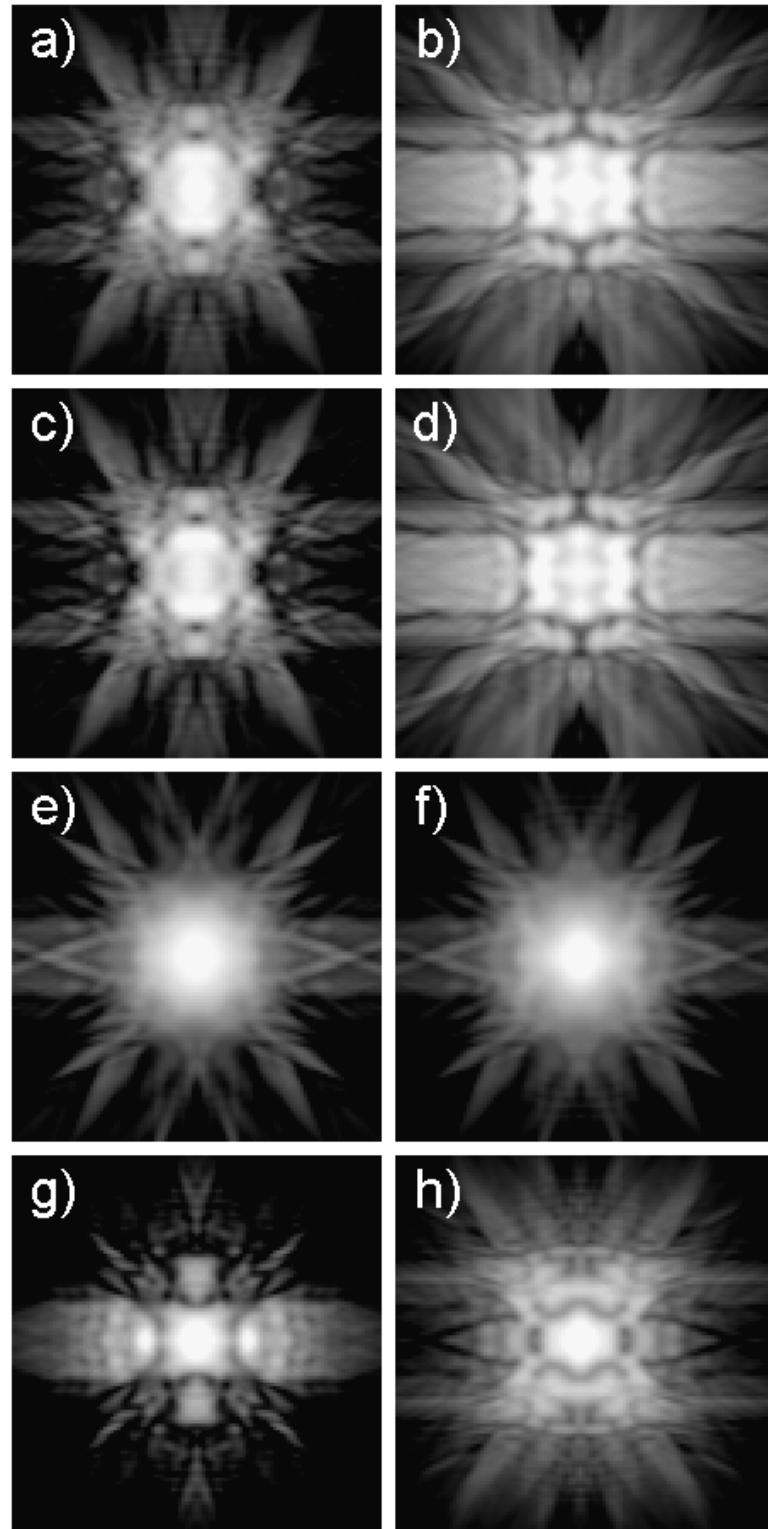
Diese sehr geringen Signal-zu-Rausch Verhältnisse in den ionisationskanten-spezifischen Beugungsdiagrammen erschweren die Interpretation der Ergebnisse. Auffällig ist aber in allen Diagrammen, daß sie die volle Symmetrie der Kristallprojektion aufweisen, und nicht nur die Symmetrie ihres eigenen Untergitters. Allein durch die Symmetrie der ESD ist es nicht möglich, Rückschlüsse auf das Untergitter und damit auf die Position der Atome innerhalb der Einheitszelle zu ziehen. Eine Untersuchung der Elementverteilung innerhalb der Einheitszelle ist

daher nur mit Hilfe begleitender Simulationsrechnungen möglich.

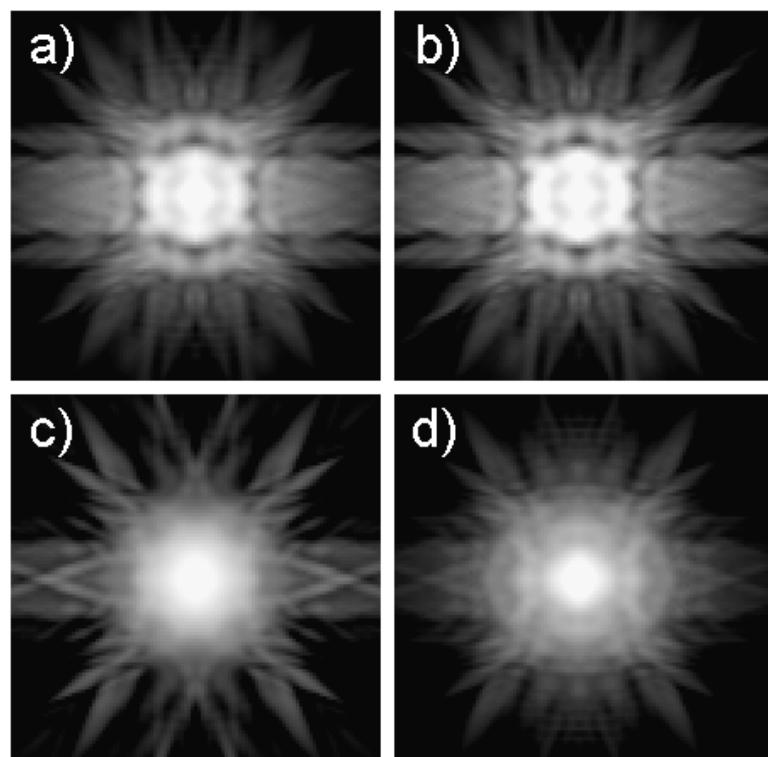
Die Simulation der ionisationskantenspezifischen ESD Diagramme der Elemente des Olivins auf den verschiedenen Kristallpositionen ergibt bei einer Beschleunigungsspannung von  $80\text{kV}$  und einer Kristalldicke von  $500\text{\AA}$  mit 33 berücksichtigten Beugungsreflexen mit niedrigen Indizes die in Abbildung 5.6 dargestellten Diagramme. Es ist immer das Beugungsdiagramm kurz hinter der Ionisationskante des jeweiligen Elementes berechnet worden (siehe Tabelle 5.3). Alle Diagramme sind kontrastoptimiert, um eine visuelle Darstellung zu ermöglichen. Die ESD in Abbildung 5.6 weisen ebenfalls alle die gesamte Symmetrie der Kristallprojektion auf und nicht nur die Symmetrie ihres eigenen Untergitters im Kristall. Die Beugungsdiagramme für die Atome, die sich auf der  $M(1)$ -Position befinden, lassen sich für Eisen (5.6a) und Magnesium (5.6c) fast nicht unterscheiden. Gleches gilt für Eisen (5.6b) und Magnesium (5.6d) auf der  $M(2)$ -Position. Auch die Signale von Silizium (5.6e) und Sauerstoff (5.6f) auf der  $O(1)$ -Position sind fast identisch, da sich die Silizium- und die Sauerstoffatome der  $O(1)$ -Position in der Kristallprojektion auf identischen Positionen befinden, wie die Abbildung 5.1b zeigt. Dieses bestätigt die Ergebnisse aus Kapitel 4.4, daß die ionisationskantenspezifischen ESD von Atomen, die sich auf ununterscheidbaren Positionen befinden, annähernd identisch sind. Atome, die sich in der Kristallprojektion aber auf unterscheidbaren Positionen befinden, führen auch in der Simulation zu gut unterscheidbaren Kontrasten in den energieverlustspezifischen ESD Diagrammen. Diese Ergebnisse lassen theoretisch eine Bestimmung z. B. der Elementverteilung der Magnesium- und Eisen-Ionen auf die  $M(1)$ - und  $M(2)$ -Positionen zu.

Im Experiment sind die Intensitäten der einzelnen Positionen eines Elements leider nicht für jede Position separat detektierbar, da sie nur als Summensignal auftreten. Eine mit der Besetzungsichte auf der jeweiligen Position gewichtete Addition der Signale für die Elemente im Olivin führt dann zu den in Abbildung 5.7 dargestellten ionisationskantenspezifischen Beugungsdiagrammen der verschiedenen Elemente des Olivins.

Auch die Gesamt signale von Magnesium und Eisen sind fast identisch, da Eisen und Magnesium in der verwendeten Kristallkonfiguration die gleichen Kristallpositionen gleichverteilt besetzen. Zusätzlich fällt auf, daß in den Gesamtdiagrammen die Kontraste der  $M(2)$ -Position überwiegen. Für eine Änderung der Elementverteilung innerhalb der Einheitszelle ist daher nur eine geringe Änderung



**Abbildung 5.6:** Intensitäten der element- und energieverlustspezifischen Olivin Beugungsdiagramme für eine Einstrahlrichtung entlang der [001]–Zonenachse (Simulation) a)  $Fe - L_{23}$  Signal der  $M(1)$ –Position bei  $800eV$  Energieverlust, b)  $Fe - L_{23}$  ( $M(2)$ ,  $800eV$ ), c)  $Mg - K$  ( $M(1)$ ,  $1400eV$ ), d)  $Mg - K$  ( $M(2)$ ,  $1400eV$ ), e)  $Si - K$  ( $1900eV$ ), f)  $O - K$  ( $O(1)$ ,  $600eV$ ), g)  $O - K$  ( $O(2)$ ,  $600eV$ ), h)  $O - K$  ( $O(3)$ ,  $600eV$ ).

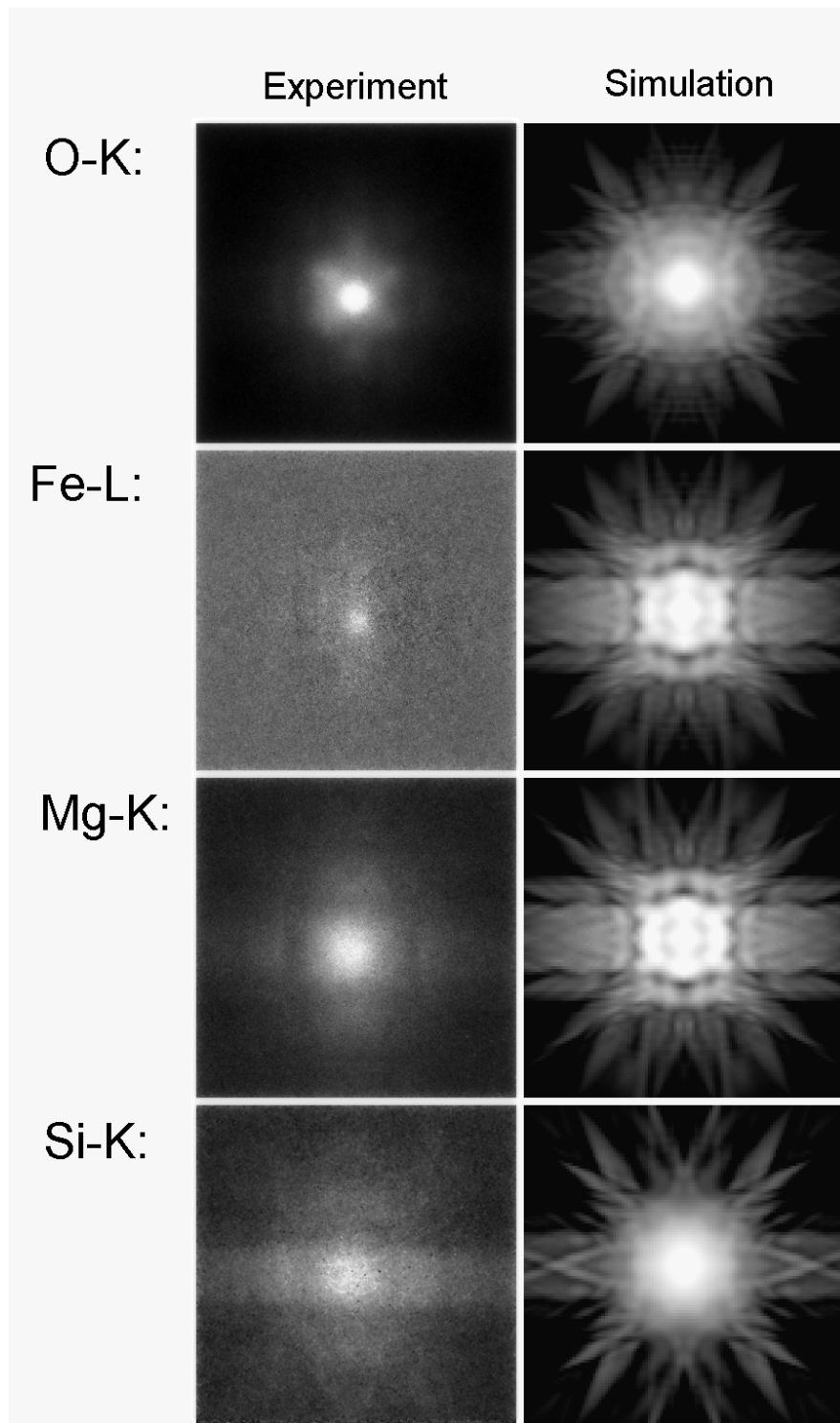


**Abbildung 5.7:** Simulierte element- und energieverlustspezifische Intensitäten in Olivin Beugungsdiagrammen für eine Einstrahlrichtung entlang der [001]-Zonenachse. a)  $Fe - L_{23}$ -Signal bei  $800eV$  Energieverlust, b)  $Mg - K$ -Signal bei  $1400eV$  Energieverlust, c)  $Si - K$ -Signal bei  $1900eV$  Energieverlust, d)  $O - K$ -Signal bei  $600eV$  Energieverlust.

der Intensitäten in den resultierenden ionisationskantenspezifischen Beugungsdiagrammen zu erwarten. Hierdurch wird die Bestimmung der Elementverteilung innerhalb der Einheitszelle des Olivins weiter erschwert.

Die rekonstruierten elementspezifischen Beugungsdiagramme der vier Elemente im Olivin aus der Abbildung 5.4 und die Simulationsergebnisse aus Abbildung 5.7 sind in der Abbildung 5.8 zusammengefaßt gegenüber gestellt. Zur besseren Vergleichbarkeit ist nur der Zentralbereich der experimentellen Bilder um  $45^\circ$  rotiert dargestellt. Ein Vergleich der Simulationsergebnisse mit den experimentellen Daten ist aufgrund des schlechten SNR der Rekonstruktionsergebnisse mit der Drei–Fenster–Methode sehr problematisch. Dennoch sei an dieser Stelle auf einige Punkte hingewiesen. Die resultierenden Diagramme von Magnesium und Silizium weisen auch im Experiment wie erwartet unterscheidbare Kontraste auf. Leider erlaubt das experimentelle Eisen Diagramm keinen Vergleich mit dem Magnesium Signal, da diese Signale nach der theoretischen Voraussage sehr ähnlich sein müßten.

Die Anwendbarkeit des in dieser Arbeit beschriebenen Verfahrens zur Simulation und zur experimentellen Aufnahme ionisationskantenspezifischer Beugungsdiagramme auf die Bestimmung von Elementverteilungen innerhalb der Einheitszelle kann nicht belegt werden. Hierzu sind weitere Untersuchungen erforderlich. Die hier präsentierten Ergebnisse zeigen aber eine mögliche Richtung auf. Bei weiteren Experimenten ist dann vor allem auf eine Verbesserung der Signal–zu–Rausch Verhältnisse in den experimentellen Diagrammen zu achten. Mit der nächsten Generation digitaler Kameras, die in der Lage sein werden, mit einer Datentiefe von 16 bit zu digitalisieren oder durch die Benutzung von Image Plates, und mit Kathoden, die einen höheren Richtstrahlwert erreichen, scheint dieses aber möglich zu sein.



**Abbildung 5.8:** Intensitäten der elementspezifischen Olivin Beugungsdiagramme für eine Einstrahlrichtung entlang der [001]-Zonenachse von Sauerstoff, Eisen, Magnesium und Silizium.



## 6 Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurde gezeigt, daß es möglich ist, energieverlustspezifische Beugungsdiagramme, zu deren Intensität nur Signale einer bestimmten Ionisationskante beitragen, für Kristalle in Zonenachsenorientierung zu simulieren. Systematische Symmetrieverlegungen haben hierbei zu einer Minimierung der Rechenzeit geführt. Die erhaltenen Simulationsergebnisse wurden erfolgreich mit experimentellen Beugungsdiagrammen verglichen. Weiterhin wurde die Abhängigkeit der Simulationsergebnisse von verschiedenen Parametern, wie der Beschleunigungsspannung des TEM, der Kristalldicke des Präparates, der Elektronenverlustenergie, der Ionisationskante des ionisierten Atoms, der Ordnungszahl der beugenden Atome und der Anzahl der Beugungsreflexe untersucht und charakterisiert.

So wiesen die Detailstrukturen in energiegefilterten Beugungsdiagrammen eine sehr starke Abhängigkeit von der Kristalldicke auf. In realen Beugungsdiagrammen dagegen mitteln sich diese Strukturen häufig durch die präparationsbedingte Dickenvariation des Präparates im untersuchten Bereich wieder heraus. Weiterhin nimmt die Intensität in den Beugungsdiagrammen für alle Streuwinkel als Funktion des Energieverlustes annähernd einem Potenzgesetz folgend ab. Dadurch ließ sich die für energiegefilterte Abbildungen etablierte „Drei–Fenster–Methode“ zur Untergrundkorrektur erfolgreich auf ESD Serien übertragen. An einem Olivinpräparat wurden für alle Elemente dieses Kristalles untergrundkorrigierte Beugungsdiagramme untersucht. Hierbei hat sich gezeigt, daß alle ionisationskantenspezifischen Beugungsdiagramme die volle Symmetrie der Kristallstruktur aufweisen, und nicht nur die Symmetrie des Untergitters des streuenden Elements. Trotzdem unterscheiden sich die ionisationskantenspezifischen Beugungssignale der einzelnen Elemente, sofern sich die Atome in der Kristallprojektion auf unterscheidbaren Gitterplätzen befinden. Unterstützt durch Simulationsrechnungen, die in dieser Arbeit erfolgreich durchgeführt wurden, lassen sich daher ionisationskantenspezifische Beugungsdiagramme

dazu verwenden, Elementverteilungen innerhalb der Einheitszelle kristalliner Präparate mit einem energiefilternden Transmissionselektronenmikroskop zu untersuchen. Es sind aber noch weitere Arbeiten erforderlich, die die Anwendbarkeit dieses Verfahrens zur Bestimmung von Elementverteilungen in der Praxis und seine Nachweisgrenzen untersuchen.

Eine weitere Anwendungsmöglichkeit dieses Verfahrens könnte die gitterplatzspezifische Spektroskopie sein. Von Taftø [53] sind bereits 1984 durch Ausnutzung des Channeling Effektes erste EEL Spektren von Aluminium in Sillimanit  $Al_2SiO_5$  präsentiert worden, deren Feinstruktur abhängig war von der Einstrahlrichtung der Elektronen. Aluminium kommt in dieser Kristallstruktur auf Gitterplätzen sowohl mit oktaedrischer Koordination als auch mit tetraedrischer Koordination vor. Diese liefern je nach Einstrahlrichtung einen unterschiedlichen Beitrag zum Gesamtspektrum. Zeichnet man mit kleinen Energiensterbreiten eine Serie von energieverlustspezifischen Zonenachsen–Beugungsdiagrammen auf, so können für alle Streuwinkel Spektren extrahiert werden, die Kantenfeinstrukturen enthalten. Unterstützt durch Simulationsrechnungen lassen sich dann aus diesen Spektren für jeden Gitterplatz die unterschiedlichen Feinstrukturspektren bestimmen.

# A Dickenbestimmung

Im Null- und Niedrig-Energieverlustbereich ist das EEL Spektrum durch zwei Strukturen geprägt, dem Null-Verlustsignal („Zero-Loss-Peak“) und den Plasmonen-Verlusten. Im „Zero-Loss-Peak“ sind die Elektronen enthalten, die in der Probe nur elastisch, bzw. quasielastisch gestreut wurden. Die Wahrscheinlichkeit für einen inelastischen Anregungsprozeß ist von der Kristalldicke abhängig. Diese Anregungswahrscheinlichkeiten bestimmen den Verlauf eines EEL-Spektrums, aus welchem somit die Schichtdicke  $t$  des Präparates bestimmt werden kann. Eine schnelle und einfache Berechnung der Schichtdicke kann durch das Verhältnis der integralen Intensität des „Zero-Loss-Peaks“  $I_0$  zur Gesamtintensität des Spektrums  $I_{ges}$  anhand der Formel

$$t = \Lambda_{in} \ln \left( \frac{I_{ges}}{I_0} \right) \quad (\text{A.1})$$

erfolgen [6]. Dabei ist  $\Lambda_{in}$  die mittlere inelastische freie Weglänge, welche die mittlere Schichtdicke angibt, in der genau ein inelastischer Anregungsprozeß stattfindet. Die Plasmonenanregung ist der wahrscheinlichste inelastische Streuprozeß. Aus diesem Grunde ist es ausreichend, für die Bestimmung der Gesamtintensität des Spektrums  $I_{ges}$  ein Niedrig-Energieverlustspektrum bis zu einem Energieverlust von ca. 200 eV zu verwenden. Die Gleichung A.1 gibt also die Kristalldicke in Einheiten von  $\Lambda_{in}$  an.  $\Lambda_{in}$  ist vom durchstrahlten Material und von verschiedenen Geräteparametern des TEMs abhängig. Eine exakte theoretische und/oder experimentelle Bestimmung von  $\Lambda_{in}$  ist schwierig. Hierdurch wird die absolute Genauigkeit dieses Verfahrens beschränkt. Egerton u. a. [6] entwickelten eine empirische Gleichung für  $\Lambda_{in}$ .

$$\Lambda_{in} = \frac{106F \frac{E_0}{E_m}}{\ln \left( \frac{2E_0\beta}{E_m} \right)} \quad (\text{in nm}) \quad (\text{A.2})$$

mit dem relativistischen Korrekturfaktor

$$F = \frac{1 + (E_0/1022\text{keV})}{(1 + (E_0/511\text{keV}))^2}, \quad (\text{A.3})$$

der Energie  $E_0$  der einfallenden Elektronen in  $\text{keV}$  und dem Kollektionshalbwinkel  $\beta$  des Spektrometers in  $\text{mrad}$ . Der Energieparameter  $E_m$  wird definiert zu

$$E_m = 7.6Z^{0.36}, \quad (\text{A.4})$$

wobei  $Z$  die mittlere Ordnungszahl des Kristalls ist. Nach [6] zeigen die Ergebnisse der Gleichung A.2 eine Ungenauigkeit von  $\pm 20\%$ . Für ein Silizium–Präparat, einem Kollektionshalbwinkel von  $10\text{mrad}^1$  und einer Beschleunigungsspannung von  $80\text{kV}$  liefert Gleichung A.2  $\Lambda_{in} \simeq 79\text{nm}$ ; für  $120\text{kV}$  liefert Gleichung A.2  $\Lambda_{in} \simeq 99\text{nm}$ .

Dieses Verfahren läßt sich auf elektronenmikroskopische Abbildungen übertragen, so daß man aus einem „Zero–Loss“ gefilterten Bild mit den Intensitäten  $I_0(x, y)$  und einem ungefilterten Bild mit den Intensitäten  $I_{ges}(x, y)$  eine Objektdicke  $t(x, y)$  des Präparates ortsaufgelöst bestimmen kann. Dieses führt zu einem sogenannten „ $t/\Lambda$ “–Bild.

---

<sup>1</sup>Am EM902, bzw. EM912Ω entspricht der Kollektionswinkel dem Objektivaperturwinkel  $\theta_0$

# B Abkürzungen

---

CBED	Convergent Beam Electron Diffraction, Konvergente Elektronenbeugung
CCD	Charge–Coupled–Device
EDX	Energy-Dispersive X-Ray Spectroscopy, Energiedispersiv Röntgenspektroskopie
EELS	Electron Energy-Loss (Spectroscopy) Spectrum, Elektronenenergieverlust(spektroskopie) spektrum
EFTEM	Energy Filtered Transmission Electron Microscope, Energiefilterndes Transmissionselektronenmikroskop
ELNES	Energy-Loss Near-Edge Structure, kantennahe Feinstruktur im Elektronenenergieverlustspektrum
ESD	Energy-Selected Diffraction Pattern, Energieverlustspezifische Beugungsdiagramm
ESI	Energy-Selected Imaging, Energieverlustspezifische Abbildung
EXELFS	Extended Electron Energy-Loss Fine Structure, kantenferne Feinstruktur im Elektronenenergieverlustspektrum
EZ	Unit cell, Einheitszelle
HOLZ	High Order Laue Zone
IP	Image Plate
SNR	Signal-to-Noise Ratio, Signal-Rausch Verhältnis
TEM	Transmission Electron Microscope, Transmissionselektronenmikroskop



# Abbildungsverzeichnis

2.1	Blochwelle im Kristall . . . . .	5
2.2	Skizze des Anfangs- und Endzustandes des Primärelektrons . . . . .	17
3.1	ESD von Silizium (Simulation ohne Rechenzeit-Optimierung) . . . . .	25
3.2	Silizium Einheitszelle in verschiedenen Orientierungen . . . . .	26
3.3	Punktgruppe $4/m\bar{3}2/m$ ( $O_h$ ) eines Galenitkristalls . . . . .	28
3.4	Wirkungsweise der Symmetrieelemente $4/m$ und $\bar{3}$ . . . . .	29
3.5	CBED von Silizium in $\langle 111 \rangle$ -Orientierung . . . . .	29
3.6	Zero-Loss gefiltertes ESD von Silizium und Symmetrieskizze . . . . .	30
3.7	Berechneter Keil des ESD und hieraus rekonstruiertes ESD . . . . .	31
3.8	Differenzsignal aus 3.1 und 3.7b . . . . .	32
4.1	ESD von Silizium in $\langle 111 \rangle$ -Orientierung (Simulation und Experiment) . . . . .	38
4.2	Detailausschnitt aus Abbildung 4.1 (I) . . . . .	39
4.3	Detailausschnitt aus Abbildung 4.1 (II) . . . . .	40
4.4	el. Extinktionslängen von Silizium in $\langle 111 \rangle$ -Orientierung . . . . .	41
4.5	Abhängigkeit der ESD von Silizium von der Reflexanzahl . . . . .	42
4.6	Dickenserie für Silizium in $\langle 111 \rangle$ -Orientierung . . . . .	44
4.7	$t/\Lambda$ -Bild für Silizium und Kohlenstoff-Silizium-Verteilung . . . . .	45
4.8	Dickenintegrierte Beugungsdiagramme . . . . .	46
4.9	Intensitäten eines Linenprofils für versch. Kristalldicken . . . . .	46
4.10	ESD von Silizium bei 200Å und 800Å Kristalldicke . . . . .	47
4.11	Bethe-Aufnahme . . . . .	48
4.12	Typisches EELS von Silizium . . . . .	49
4.13	Energieverlustserie von Silizium in $\langle 111 \rangle$ -Orientierung (exp.) . . . . .	50

4.14 Kontrastmaximierte ESD von Silizium $\langle 111 \rangle$ aus Abb. 4.13 . . . . .	51
4.15 Simulierte ESD Serie von Silizium in $\langle 111 \rangle$ -Orientierung . . . . .	52
4.16 EELS Skizze zu Mehrfachverlusten . . . . .	53
4.17 Winkelaufgelöstes EELS (Experiment) . . . . .	54
4.18 Winkelaufgelöstes EELS (Theorie) . . . . .	55
4.19 Skizze zur Drei-Fenster-Methode . . . . .	56
4.20 ESD von Silizium bei $450\text{eV}$ , $500\text{eV}$ , $550\text{eV}$ und das hieraus rekonstruierte Rausch-Bild (Experiment) . . . . .	58
4.21 ESD von Silizium bei $1500\text{eV}$ , $1600\text{eV}$ , $1700\text{eV}$ und das hieraus rekonstruierte Rausch-Bild (Experiment) . . . . .	59
4.22 ESD von Silizium bei $400\text{eV}$ , $500\text{eV}$ , $600\text{eV}$ und das hieraus rekonstruierte Bild (Simulation) . . . . .	60
4.23 ESD von Silizium bei $1600\text{eV}$ , $1700\text{eV}$ , $1800\text{eV}$ und das hieraus rekonstruierte Bild (Simulation) . . . . .	61
4.24 Unsicherheiten des Untergrundkorrektur . . . . .	63
4.25 ESD von Silizium bei $1700\text{eV}$ , $1800\text{eV}$ , $1900\text{eV}$ und das ionisationskantenspezifische ESD von Silizium bei $E_S = 1900\text{eV}$ . . . . .	64
4.26 ESD Serie von sehr dünnem Silizium . . . . .	65
4.27 Winkelaufgelöstes EELS der ESD Serie aus Abbildung 4.26 . . . . .	66
4.28 Silizium K- und L-Schalen Signale; Quotientensignal $Si_K/Si_L$ . . . . .	67
4.29 $Fe$ und $Mg$ Signal in Olivin; Quotientensignal $Fe/Mg$ . . . . .	69
4.30 ESD Serie von Silizium in $\langle 111 \rangle$ -Orientierung in Abhängigkeit von der Beschleunigungsspannung des TEM . . . . .	71
5.1 Olivineinheitszelle in verschiedenen Orientierungen . . . . .	75
5.2 Elementspezifisches ESD von Magnesium in Olivin . . . . .	77
5.3 $t/\Lambda$ -Bild für Olivin . . . . .	78
5.4 Elementspezifische ESD in Olivin (Experiment) . . . . .	79
5.5 EEL Spektren aus den ESD-Serien von Olivin . . . . .	80
5.6 Intensitäten der elementspezifischen Olivin Beugungsdiagramme .	82
5.7 Gesamtintensitäten der elementspezifischen Olivin Beugungsdiagramme .	83
5.8 Elementspezifische ESD in Olivin (Zusammenfassung) . . . . .	85

# Literaturverzeichnis

- [1] BIRD D.M. und Q.A. KING: *Absorptive Form Factors for High-Energy Electron Diffraction*. Acta Cryst. **A** **46**, 202–208 (1990).
- [2] BORCHARD-OTT W.: *Kristallographie*. Springer Verlag (Berlin, 1997).
- [3] DOYLE P.A. und TURNER P.S.: *Relativistic Hartree-Fock X-ray, Electron Scattering Factors*. Acta Cryst. **A** **24**, 390–397 (1968).
- [4] EGERTON R.F.: *Inelastic Scattering of 80KeV Electrons in amorphous Carbon*. Phil. Mag. **31**, 199–215 (1975).
- [5] EGERTON R.F.: *Electron Energy-Loss Spectroscopy in the Electron Microscopy*. Second Edition, Plenum Press (New York, 1996).
- [6] EGERTON R.F. und CHENG S.C.: *Measurement of local thickness by electron energy-loss spectroscopy*. Ultramicroscopy **21**, 231–244 (1987).
- [7] FISCHER A.: *Persönliche Mitteilungen*. Institut für Mineralogie, Westfälische Wilhelms-Universität Münster (1998).
- [8] FISCHER G. und SACHER R.: *Einführung in die Algebra*. Teubner Studienbücher (Stuttgart, 1978).
- [9] FROMM I.: *Untersuchungen zur energiegefilterten Beugung im Transmissionselektronenmikroskop*. Dissertation, Westfälische Wilhelms-Universität Münster (1996).
- [10] FUJIWARA K.: *Relativistic Dynamical Theory of Electron Diffraction*. Jour. Phy. Soc. Japan **16**, 2226–2238 (1961).
- [11] GOLLA U.: *Messungen zur Transmission und Rückstreuung in einem Low-Voltage Rasterelektronenmikroskop*. Diplomarbeit, Westfälische Wilhelms-Universität Münster (1993).
- [12] GOLLA U.: *Untersuchung der Auflösungs- und Nachweisgrenzen in Elementverteilungsbildern*. Dissertation, Westfälische Wilhelms-Universität Münster (1998).

- [13] GUBLER M.G.: *Über die Symmetrien der Symmetriegruppen: Automorphismengruppen, Normalisatorgruppen und charakteristische Untergruppen von Symmetriegruppen, insbesondere der kristallographischen Punkt- und Raumgruppen.* Dissertation, Universität Zürich (1982).
- [14] HAKING A.: *Ein neues Untergrundsubtraktionsverfahren zur Bestimmung von Elementverteilungen in biologischen Proben mit einem energiefilternden Transmissionselektronenmikroskop.* Dissertation, Westfälische Wilhelms-Universität Münster (1998).
- [15] HOFER F., GROGGER W., KOTHLEITNER G. und WARBICHLER P.: *Quantitative Analysis of EFTEM elemental Distribution Images.* Ultramicroscopy **67**, 83–103 (1997).
- [16] HUGO D. VON: *Semianalytische Berechnung der Ausbreitung von konvergenten Elektronenwellen in Kristallen.* Diplomarbeit, Technische Hochschule Darmstadt (1984).
- [17] HÜLK C.: *Charakterisierung von CCD-Kamerasystemen in der Transmissionselektronenmikroskopie und deren Einsatz bei der Erstellung von Elementverteilungsbildern.* Dissertation, Westfälische Wilhelms-Universität Münster (1999).
- [18] JEANGUILLAUME C., TREBBIA P. und COLLIEX C.: *About use of Electron Energy-Loss Spectroscopy for chemical Mapping of thin Foils with high spatial resolution.* Ultramicroscopy **3**, 237–242 (1978).
- [19] KETTLE S.F.A.: *Symmetrie und Struktur.* B.G. Teubner (Stuttgart, 1994).
- [20] KITTEL C.: *Einführung in die Festkörperphysik.* 9. Auflage, Oldenbourg (München, 1991).
- [21] KNIPPELMAYER R.: *Persönliche Mitteilungen.* Westfälische Wilhelms-Universität Münster (1999).
- [22] KNIPPELMAYER R. und KOHL H.: *Relativistic calculations of intensity distributions in elemental maps using contrast transfer functions.* Jour. of Micr. **194**, 30–41 (1999).
- [23] KNIPPELMAYER R., WAHLBRING P. und KOHL H.: *Relativistic ionisation cross sections for use in microanalysis.* Ultramicroscopy **68**, 25–41 (1997).
- [24] KOTHLEITNER G. und HOFER F.: *Optimization of the Signal to Noise Ratio in EFTEM Elemental Maps with Regard to Different Ionization Edge Types.* Micron **29**, 349–357 (1998).

- [25] LANDAU L.D. und LIFSHITZ E.M.: *Lehrbuch der theoretischen Physik*. Akademieverlag (Berlin, 1987).
- [26] LONSDALE K.: *International Tables for X-Ray Crystallography Vol.1*, (Birmingham, 1965).
- [27] MASLEN V.W.: *On the role of inner-shell ionization in the scattering of fast electrons by crystals*. Phil. Mag. **B 55**, 491–496 (1987).
- [28] MASLEN V.W. und ROSSOUW C.J.: *Implications of (e, 2e) Scattering for Inelastic Electron Diffraction in Crystals II. Theoretical*. Phil. Mag. **A 49**, 735–742 (1984).
- [29] MAYER J., EIGENTHALER U., PLITZKO J.M. und DETTENWANGER F.: *Quantitative Analysis of Electron Spectroscopic Image Series*. Micron **5**, 361–370 (1997).
- [30] MCCORMICK T.C., SMITH J.R. und LOFGREN G.E.: *Site Occupancies of Minor Elements in Synthetic Olivines as Determined by Channeling-Enhanced X-ray Emission*. Phys. Chem. Minerals **14**, 368–372 (1987).
- [31] METHERELL A.J.F.: *Electron Microscopy in Materials Science, Vol.2*, (1975). Luxembourg: Commission of the European Communities.
- [32] MOLIÈRE K.: *Über den Einfluß der Absorption auf den Brechungseffekt der Elektronenstrahlen II. Teil*. Ann. d. Physik **34**, 461–473 (1939).
- [33] NIEDRIG H. und SIEBER P.: *Backscattering of Fast Electrons by Thin Foils*. Z. angew. Phys. **31**, 27–31 (1971).
- [34] OVERBECK N. und KOHL H.: *Computation of Energy filtered Diffraction Patterns as a Function of Crystal thickness and Energy Loss*. Electron Microscopy 1998 **I**, 245–246 (1998).
- [35] PLITZKO J.M.: *Quantitative Methoden in der energiefilternden Transmissionselektronenmikroskopie*. Dissertation, Max-Planck-Institut für Metallforschung Stuttgart, (1998).
- [36] PLITZKO J.M. und MAYER J.: *Qualitative thin film analysis by energy filtering transmission electron microscopy*. Ultramicroscopy **78**, 207–219 (1999).
- [37] PRIETZEL C.: *Messungen und Simulationsrechnungen der orientierungsabhängigen Röntgenemission an einem einkristallinen San Carlos Olivin*. Diplomarbeit, Westfälische Wilhelms-Universität Münster (1999).

- [38] PUTNIS A.: *Introduction to Mineral Sciences*. Cambridge University Press (Cambridge, 1992).
- [39] RADI G.: *Complex Lattice Potentials in Electron Diffraction Calculated for a Number of Crystals*. Acta Cryst. **A** **26**, 41–56 (1970).
- [40] REIMER L.: *Transmission Electron Microscopy*. 3. Auflage, Springer Verlag (Berlin, 1993).
- [41] REIMER L. und FROMM I.: *Electron Spectroscopic diffraction at (111) silicon foils*. Proc. 47th Ann. Meeting EMSA San Francisco Press, Seiten 382–383, (1989).
- [42] REIMER L., FROMM I. und NAUNDORF I.: *Electron Spectroscopic diffraction*. Ultramicroscopy **32**, 80–91 (1990).
- [43] REIMER L., ZEPKE U., MOESCH J., SCHULZE-HILLERT ST., ROSSMESSMER M., PROBST W. und WEIMER E.: *EEL Spectroscopy*. Carl Zeiss, Electron Optics Division (Oberkochen, 1992).
- [44] REIMER L. (ED.): *Energy-Filtering Transmission Electron Microscopy*. Springer Verlag (Berlin, 1995).
- [45] ROSSOUW C.J.: *Substitutional and Insterstitial Site Determination by Contrast in X-Ray incoherent Channeling Pattern*. Electron Microscopy 1998 **III**, 723–724 (1998).
- [46] ROSSOUW C.J., MILLER P.R., DRENNAN J. und ALLEN L.J.: *Quantitative Absorption Corrections for Electron Diffraction: Correlation between Theory and Experiment*. Ultramicroscopy **34**, 149–163 (1990).
- [47] ROTENBERG M., BIVINS R., METROPOLIS N. und WOOTEN J.K.: *The 3 – j and 6 – j Symbols*. Crosby Lockwood (London, 1959). Seite 4.
- [48] SALDIN D.K. und REZ P.: *The theory of the excitation of atomic inner-shells in crystals by fast electrons*. Phil. Mag. **B** **55**, 481–489 (1987).
- [49] SPENCE J.C. und TAFTØ J.: *ALCHEMI: a new Technique for Locating Atoms in Small Crystals*. Jour. of Micr. **130**, 147–154 (1983).
- [50] STALLKNECHT P.: *Störungstheoretischer Ansatz zur Reduzierung der Reflexanzahl bei der Rechnersimulation elektronenmikroskopischer Beugungsbilder*. Diplomarbeit, Technische Hochschule Darmstadt (1993).

- [51] STALLKNECHT P.: *Simulation der Kontrastentstehung bei hoch aufgelösten elektronenmikroskopischen Elementverteilungsbildern von orientierten Kristallen.* Dissertation, Westfälische Wilhelms-Universität Münster (1997).
- [52] STALLKNECHT P. und KOHL H.: *Computation and interpretation of contrast in crystal lattice images formed by inelastically scattered electrons in a transmission electron microscope.* Ultramicroscopy **66**, 261–275 (1996).
- [53] TAFTØ J.: *Absorption edge fine structure study with subunit cell spatial resolution using electron channeling.* Nucl. Inst. and Meth. **B 2**, 733–736 (1984).
- [54] TANANKA M. und TERAUCHI M.: *Convergent-Beam Electron Diffraction.* Jeol LTD (Tokyo, 1996).
- [55] TINNAPPEL A.: *Gruppentheoretische Behandlung von Symmetrieproblemen bei der Elektronenbeugung.* Dissertation, Technische Universität Berlin (1975).
- [56] WEICKENMEIER A.: *Berechnung von energiefilterten, elektronenmikroskopischen Beugungsdiagrammen.* Dissertation, Technische Hochschule Darmstadt (1991).
- [57] WEICKENMEIER A.: *Anpassungsparameter zur Berechnung der atomaren Streuamplituden.* Persönliche Mitteilungen (1995).
- [58] WEICKENMEIER A. und KOHL H.: *Computation of Absorptive Form Factors for High-Energy Electron Diffraction.* Acta Cryst. **A47**, 590–597 (1991).
- [59] WEICKENMEIER A.L., NÜCHTER W. und MAYER J.: *Quantitative characterization of point spread functions and detection quantum efficiency for a YAG scintillator slow scan CCD camera.* Optik **99**, 147–154 (1995).
- [60] WILLIAMS D.B. und CARTER C.B: *Transmission Electron Microscopy.* Plenum Press (New York, 1996).
- [61] WYCKOFF R.W.G.: *Crystal Structures Vol.4* (New York, 1968). 301-304.
- [62] YOSHIOKA H.: *Effect of Inelastic Waves on Electron Diffraction.* Journ. Phys. Soc. Japan **12**, 619–629 (1957).

# Danksagung

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

Allen Mitgliedern der elektronenmikroskopischen Abteilung danke ich für die bereitwillige Unterstützung, die sie mir bei meiner Arbeit gewährt haben und für das angenehme Arbeitsklima in unserer Abteilung während dieser Zeit. Mein besonderer Dank gilt Frau Claudia Prietzel für das zur Verfügung gestellte Olivin-Präparat.

Den Mitarbeitern des MPI in Stuttgart danke ich, da Sie mir ermöglicht haben, am EM912Ω Messungen durchzuführen. Dieser Dank gilt besonders den Herren Dr. Joachim Mayer und Dr. Jürgen 'JP' Plitzko. JP danke ich weiterhin für die zur Verfügung gestellten „Skripte“ zur Bearbeitung der experimentellen Aufnahmen. Herrn Dr. Andreas Weickenmeier danke ich für die zur Verfügung gestellten Programme zur Wirkungsquerschnittsberechnung.

Herzlich möchte ich mich auch bei allen bedanken, die sich die Mühe gemacht haben, diese Dissertation Korrektur zu lesen. Ihr ward eine große Hilfe für mich.

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