

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung.....	3
2	Theoretische Grundlagen.....	7
2.1	Dynamische Theorie der Elektronenbeugung.....	8
2.2	Unelastische Streuung im Kristall.....	19
2.3	Der Einfluss des Abbildungssystems	30
3	Simulationsrechnungen:	
	Ergebnisse und Diskussion.....	35
3.1	Anmerkungen zur Simulation der Energieverlustbilder.....	36
3.2	Simulation eines Sauerstoffdefektes im SrCuO ₂ -Kristall.....	39
3.3	Simulation eines Indiumdefektes im ZnO-Kristall.....	48

3.4	Simulation eines Bordefektes im TiB_2 -Kristall.....	56
3.5	Der Einfluss der Linsenfehler.....	64
3.6	Methoden zur Unterdrückung des elastischen Kontrastes.....	72
4	Zusammenfassung.....	79

Kapitel 1

Einleitung

In den letzten Jahren hat der Einsatz von Transmissionselektronenmikroskopen (**T**ransmission **E**lectron **M**icroscopes, TEM) in vielen naturwissenschaftlichen Forschungsgebieten zunehmend an Bedeutung gewonnen. Die heute verfügbaren TEMs erlauben es, eine Auflösungsgrenze unter 0,2 nm zu erreichen und somit in atomare Dimensionen vorzudringen.

In den Materialwissenschaften ist man an der Bestimmung der atomaren Struktur kristalliner Objekte interessiert. Diese kann mittels hoch auflösender Elektronenmikroskopie (**H**igh **R**esolution **T**ransmission **E**lectron **M**icroscopy, HRTEM) abgebildet werden. Insbesondere wird dabei das Ziel verfolgt, die mechanischen und elektrischen Eigenschaften zu verstehen, indem die Versetzungen, Kristalldefekte, Fehlorderungen und Korngrenzen

charakterisiert oder die chemischen Zusammensetzungen mikroskopischer Bereiche analysiert werden.

Große Fortschritte bei der chemischen Analyse wurden durch den Einbau eines abbildenden Energiefilters in ein konventionelles Transmissions-elektronenmikroskop erzielt [19]. Das energiefilternde Transmissions-elektronenmikroskop (**E**nergy **F**iltering **T**ransmission **E**lectron **M**icroscope, EFTEM) gestattet die Aufzeichnung von Bildern, auf welchen der Kontrast durch diejenigen Elektronen verursacht wird, die beim Durchlaufen der Probe einen bestimmten Energieverlust erlitten haben. Diese Abbildungsmethode wird als elektronenspektroskopische Abbildung bezeichnet (**E**lectron **S**pectroscopic **I**maging, ESI). Die wichtigste Anwendung von ESI ist die Erzeugung von Elementverteilungsbildern. Der Kontrast in diesen Bildern wird durch die Elektronen erzeugt, die in der Probe unelastisch gestreut wurden und dabei einen charakteristischen Innerschalen-Energieverlust erfahren haben. Die Intensitäten in der Bildebene sind somit proportional zu der lokalen Konzentration desjenigen Elementes in der Probe, dessen charakteristische Ionisationsenergie zur Energiefilterung ausgewählt wurde.

Wenn es sich bei der Probe um ein kristallines Objekt handelt, ist die Interpretation des Kontrastes in einem Elementverteilungsbild jedoch schwieriger. Für eine zuverlässige Beschreibung dieser Abbildungen ist eine genaue Kenntnis der verschiedenen Wechselwirkungsprozesse zwischen Elektronenstrahl und Objekt erforderlich. Bei der Abbildung von Kristallen spielt neben dem erwünschten unelastischen Kontrast auch der Beitrag der elastischen Streuung zur Kontrastentstehung eine bedeutende Rolle. Dieser

Kontrasttyp wird durch die kohärente Streuung der Primärelektronen an dem periodischen Potential des Kristalls hervorgerufen. Durch diesen Wechselwirkungsprozess entstehen innerhalb des Kristalls Blochwellen, welche die Periodizität des Kristallpotentials widerspiegeln. Diese Blochwellen können dann ihrerseits an den Atomelektronen unelastisch gestreut werden. Jeder unelastische Wechselwirkungsprozess im Kristall kann als ein Übergang von einem Blochwellenzustand in einen anderen betrachtet werden. Diese Tatsache hat zur Konsequenz, dass der unelastische Kontrast in einem Energieverlustbild durch die „Erhaltung des elastischen Kontrastes“ überlagert werden kann.

Da der Einfluss des elastischen Kontrastes dickenabhängig ist, kann dieser bei dickeren Kristallproben zu Intensitäten auf dem Bild führen, die nicht die Atomplätze des gewünschten Elementes in der Probe anzeigen, sondern hauptsächlich durch die kollektive Elektronenbeugung im Kristall entstanden sind.

Das Ziel dieser Arbeit ist es, durch Simulation von Energieverlustbildern *realer* Kristallstrukturen den Einfluss des elastischen Kontrastes in Abhängigkeit von der Probendicke zu untersuchen.

Hierzu wurden begleitend zu Experimenten von Freitag et al., Mader et al. und Wiedenhorst et al. [6, 15, 28] drei Defektstrukturen untersucht. Im Einzelnen handelte es sich um einen planaren Sauerstoffdefekt in SrCuO_2 , einen planaren Indiumdefekt in ZnO mit In_2O_3 -Dotierung sowie einen Bordefekt in TiB_2 mit WB-Dotierung. Die Energieverlustbilder dieser

Defekte wurden für verschiedene Kristalldicken simuliert und mit den entsprechenden experimentellen Abbildungen verglichen.

Im folgenden Kapitel werden zuerst die theoretischen Grundlagen der beiden Wechselwirkungsprozesse im Kristall behandelt. Die Ergebnisse der Simulationsrechnungen für die oben genannten Systeme werden schließlich im dritten Kapitel präsentiert und diskutiert. Im Kapitel vier werden die Ergebnisse dieser Arbeit zusammengefasst.

Kapitel 2

Theoretische Grundlagen

Für eine richtige Interpretation von elementspezifischen Abbildungen kristalliner Proben ist es zuerst notwendig, sich mit den unterschiedlichen Kontrastmechanismen, die in einem Kristall zur Bildentstehung beitragen, auseinander zu setzen. Erst eine genaue Kenntnis der Art und Abfolge der Wechselwirkungsprozesse im Kristall ermöglicht das Verständnis der Kontrastentstehung und somit eine richtige Deutung dieser Aufnahmen.

Die Gesamtheit der Streuprozesse in einer kristallinen Probe kann wie folgt beschrieben werden: durch kollektive elastische Streuung der einfallenden Elektronen an den Atomkernen bildet sich ein Elektronenwellenfeld mit scharf definierten Ausbreitungsrichtungen, das Blochwellenfeld. Die elastischen Streuwellen sind kohärent zueinander, so dass in einer rein

elastischen Abbildung die Interferenzterme zwischen den verschiedenen Partialwellen den Kontrast im Bild bestimmen.

Kommt es im Kristall noch zusätzlich zur unelastischen Streuung der Blochwellen an Hüllenelektronen der Kristallatome, die unter anderem zur Ionisation eines speziellen Kristallatoms führen kann, bleibt die Kohärenzbeziehung zwischen den einzelnen Partialwellen, aus denen man sich die unelastische Gesamt-Streuwelle zusammengesetzt denken kann, teilweise erhalten. Dies bleibt nicht ohne Konsequenz für das Energieverlustbild, so dass der Kontrast, der dieses Bild formt, auch elastische Anteile enthält.

In diesem Kapitel werden die mathematischen Grundlagen der beiden Streuprozesse behandelt. Der Abschnitt 2.1. bietet eine kompakte Zusammenfassung der dynamischen Theorie. Eine ausführliche mathematische Behandlung der dynamischen Theorie ist in [10, 16] zu lesen. Anknüpfend an Abschnitt 2.1. behandelt der Abschnitt 2.2. die unelastische Streuung im Kristall. Der Abschnitt 2.3. gibt eine Übersicht über den Einfluss des Abbildungssystems auf die propagierende Elektronenwelle im Mikroskop.

2.1 Dynamische Theorie der Elektronenbeugung

Die exakte theoretische Behandlung der Elektronenbeugung im Kristall benötigt auf Grund der hohen Geschwindigkeit der einfallenden Elektronen eigentlich eine relativistische Betrachtungsweise, die unter anderem die Auswirkungen des Elektronenspins in der Rechnung berücksichtigt. Deshalb

ist streng genommen die Wellenfunktion eines Elektrons im Kristall durch die Lösung der Dirac-Gleichung gegeben. Fujiwara [7] hat jedoch gezeigt, dass für näherungsweise parallel zur Oberflächennormalen eingestrahlte Elektronen die Lösung der Schrödingergleichung eine gute Approximation liefert, wenn für die Elektronenmasse und Wellenzahl relativistisch korrigierte Ausdrücke verwendet werden.

Die zeitunabhängige Schrödingergleichung

$$\left\{ \Delta - \frac{2m_e}{\hbar^2} (V(\vec{r}) + E) \right\} \varphi(\vec{r}) = 0, \quad (2.1.1)$$

mit der relativistischen Elektronenmasse m_e , beschreibt die Ausbreitung des einfallenden Elektrons mit der Energie E und dem Wellenvektor \vec{k} innerhalb eines Potentials $V(\vec{r})$. Handelt es sich um einen Kristall, dann kann das Kristallpotential näherungsweise als eine Superposition aller atomaren Potentiale im Kristall beschrieben werden. Es weist die gleiche Periodizität wie das Kristallgitter auf. Daher kann $V(\vec{r})$ in eine Fourierreihe entwickelt werden

$$V(\vec{r}) = \sum_{\vec{g}} V_{\vec{g}} \exp(i\vec{g}\vec{r}), \quad (2.1.2)$$

wobei \vec{g} für den reziproken Gittervektor steht. Die Konstanten $V_{\vec{g}}$ sind die Fourierkoeffizienten des Gitterpotentials und sind jedem reziproken Gitterpunkt zugeordnet. Zur Vereinfachung wird in der Literatur für $V_{\vec{g}}$ die Definition

$$V_{\vec{g}} = \frac{\hbar^2}{2m_e} U_{\vec{g}}. \quad (2.1.3)$$

eingeführt. Nach dem Blochschen Theorem sind die speziellen Lösungen der Schrödingergleichung (2.2.1) Blochwellen. Sie sind von der Gestalt

$$\varphi^{(j)}(\vec{r}) = u(\vec{k}^{(j)}, \vec{r}) \exp[i\vec{k}^{(j)}\vec{r}]. \quad (2.1.4)$$

Die Funktion $u(\vec{k}^{(j)}, \vec{r})$ wird als die Blochfunktion bezeichnet und hat die gleiche Periodizität wie das Kristallpotential. Deshalb kann sie in eine Fourierreihe entwickelt werden

$$u(\vec{k}^{(j)}, \vec{r}) = \sum_{\vec{g}} c_{\vec{g}}(\vec{k}^{(j)}) \exp(i\vec{g}\vec{r}). \quad (2.1.5)$$

Die Summe in der Gl. (2.1.5) erstreckt sich über reziproke Gittervektoren \vec{g} . Der Index j nummeriert die einzelnen Blochwellen mit dem Wellenvektor $\vec{k}^{(j)}$ durch. Mit der Gl. (2.1.5) ergibt sich für die Blochwelle $\varphi^{(j)}(\vec{r})$

$$\begin{aligned} \varphi^{(j)}(\vec{r}) &= \sum_{\vec{g}} c_{\vec{g}}(\vec{k}^{(j)}) \exp[i(\vec{k}^{(j)} + \vec{g})\vec{r}] \\ &= c_0(\vec{k}^{(j)}) \exp[i\vec{k}^{(j)}\vec{r}] + \sum_{\vec{g} \neq 0} c_{\vec{g}}(\vec{k}^{(j)}) \exp[i(\vec{k}^{(j)} + \vec{g})\vec{r}]. \end{aligned} \quad (2.1.6)$$

Wie aus der Gl. (2.1.6) hervorgeht, setzt sich die Blochwelle Nr. j aus ebenen Wellen zusammen: einer direkten Welle mit dem Wellenvektor $\vec{k}^{(j)}$

und der Amplitude $c_0(\vec{k}^{(j)})$ sowie gestreuten Wellen $(\vec{k}^{(j)} + \vec{g})$ mit den Amplituden $c_{\vec{g}}(\vec{k}^{(j)})$.

Einsetzen von den Gln. (2.1.2) und (2.1.6) in die Schrödingergl. (2.1.1) liefert die Dispersionsgleichung der dynamischen Theorie [3]

$$\sum_{\vec{g}} \left[(K^2 - (\vec{k}^{(j)} + \vec{g})^2) c_{\vec{g}}^{(j)} + \sum_{\vec{h} \neq 0} U_{\vec{h}} c_{\vec{g}-\vec{h}}^{(j)} \right] \exp(i(\vec{k}^{(j)} + \vec{g})\vec{r}) = 0. \quad (2.1.7)$$

Diese Beziehung ist genau dann erfüllt, wenn

$$\left[K^2 - (\vec{k}^{(j)} + \vec{g})^2 \right] c_{\vec{g}}^{(j)} + \sum_{\vec{h} \neq 0} U_{\vec{h}} c_{\vec{g}-\vec{h}}^{(j)} = 0, \quad (2.1.8)$$

wobei

$$K^2 = \frac{2m_e}{\hbar^2} E + U_0 \quad \text{und} \quad c_{\vec{g}}^{(j)} = c_{\vec{g}}(\vec{k}^{(j)}). \quad (2.1.9)$$

Diese Gleichung stellt eine Eigenwertgleichung dar. Aus der Lösung dieser Gleichung folgen die Komponenten der Eigenvektoren, $c_{\vec{g}}^{(j)}$, und die entsprechenden Eigenwerte $(\vec{k}^{(j)} + \vec{g})^2$.

Die exakte Lösung der Schrödingergleichung setzt sich aus unendlich vielen Blochwellen zusammen. Da diese nicht alle bestimmt werden können, beschränkt man sich auf eine endliche Anzahl N von Blochwellen. Die Linearkombination dieser N Blochwellen liefert die allgemeine Lösung

$$\varphi(\vec{r}) = \sum_j \varepsilon^{(j)} \varphi^{(j)}(\vec{r}) = \sum_j \varepsilon^{(j)} \exp(i\vec{k}^{(j)}\vec{r}) \sum_{\vec{g}} c_{\vec{g}}^{(j)} \exp(i\vec{g}\vec{r}), \quad (2.1.10)$$

wobei $\varepsilon^{(j)}$ die Anregungskoeffizienten für die einzelnen Blochwellen sind.

Jetzt muss diejenige Linearkombination gebildet werden, die die Bedingung für einen stetigen Übergang der Wellenfunktionen beim Eintritt des Elektrons in den Kristall erfüllt. Hierzu wird das Koordinatensystem so gewählt, dass die x-y-Achsen in der Kristalloberfläche liegen und die z-Achse in den Kristall hineinzeigt (Abbildung 2.1.1).

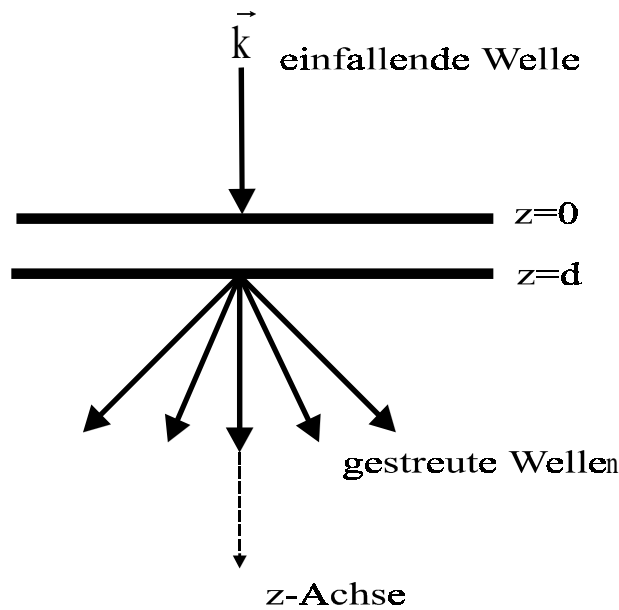


Abbildung 2.1.1: Zur Wahl des Koordinatensystems.

Die Randbedingung an der Kristalloberfläche $z=0$ lautet dann

$$\exp[i\vec{k}\vec{r}]_{z=0} = \sum_j \varepsilon^{(j)} \exp[i\vec{k}^{(j)}\vec{r}] \sum_{\vec{g}} c_{\vec{g}}^{(j)} \exp[i\vec{g}\vec{r}]_{z=0} \quad (2.1.11)$$

und ist für alle x und y erfüllt, wenn die Bedingungen

$$k_x^{(j)} = k_x, \quad k_y^{(j)} = k_y \quad (2.1.12)$$

und

$$\sum_j \epsilon^{(j)} c_0^{(j)} = 1, \quad \sum_j \epsilon^{(j)} c_{\vec{g}}^{(j)} = 0 \quad (2.1.13)$$

erfüllt sind. Durch die Bedingung (2.1.12) sind die Transversalkomponenten des Wellenvektors $\vec{k}^{(j)}$ festgelegt. Im nächsten Schritt ist die Komponente $k_z^{(j)}$ zu bestimmen. Da die Potentialkoeffizienten V_0 typischerweise von der Größenordnung 10 eV sind und man mit einfallenden Elektronen der Energie mehrerer 10 keV arbeitet, kann in guter Näherung geschrieben werden

$$K^2 \approx k^2. \quad (2.1.14)$$

Strahlt man parallel oder unter kleinem Winkel gegen die Zonenachse eines Kristalls ein, werden die Reflexe in der reziproken Gitterebene senkrecht zur Einstrahlrichtung, der nullten Lauezone, angeregt. Vernachlässigt man zusätzlich die Rückstreuung, erhält man die linearisierte Dispersionsgleichung

$$\left[\gamma^{(j)} + \frac{1}{2k_z} (2\vec{k}\vec{g} + g^2) \right] c_{\vec{g}}^{(j)} - \frac{1}{2k_z} \sum_{\vec{h} \neq 0} U_{\vec{h}} c_{\vec{g}-\vec{h}}^{(j)} = 0. \quad (2.1.15)$$

$\gamma^{(j)}$'s bezeichnen die Eigenwerte der linearisierten Dispersionsgleichung. Zudem sind sie ein Maß für die Abweichung des Wellenvektors im Kristall von dem Wellenvektor im Vakuum:

$$k_z^{(j)} = k_z + \gamma^{(j)}. \quad (2.1.16)$$

Die Anregungskoeffizienten $\varepsilon^{(j)}$ können aus den Bedingungen (2.1.13) bestimmt werden [16]. Aus der Orthogonalität der Eigenvektoren folgt

$$\varepsilon^{(j)} = c_0^{(j)*}. \quad (2.1.17)$$

Die Lösung des Eigenwertproblems unter Ausnutzung der Anschlussbedingung an der Kristallunterseite ($z=d$) liefert die aus dem Kristall auslaufenden Blochwellen. In diesem Fall gilt für die Anregungskoeffizienten

$$\varepsilon^{(j)} = c_0^{(j)*} \exp[-i\gamma^{(j)}d]. \quad (2.1.18)$$

Als nächstes müssen die Potentialkoeffizienten $U_{\vec{g}}$ berechnet werden. Das Gesamtpotential des Kristalls hängt nur geringfügig von den Bindungsverhältnissen ab. Daher kann das Kristallpotential in guter Näherung durch die Summe der Potentiale freier Atome beschrieben werden

$$U(\vec{r}) = \sum_n U_n(\vec{r} - \vec{R}_n). \quad n: \text{Nummer des Atoms} \quad (2.1.19)$$

Aus der Fouriertransformierten des Potentials können schließlich die Potentialkoeffizienten durch

$$U_{\vec{g}} = \frac{1}{V} \sum_n \exp[-i\vec{g}\vec{R}_n] \int d^3\vec{r} \exp[-i\vec{g}\vec{r}] U_n(\vec{r}) \quad (2.1.20)$$

ermittelt werden. V ist das Gesamtvolumen des Kristalls.

Beschränkt man sich noch auf die Einheitszelle, dann folgt

$$U_{\vec{g}} = \frac{4\pi}{V_{EZ}} \sum_{n \in EZ} \exp[-i\vec{g}\vec{R}_n] f_n(\vec{g}), \quad (2.1.21)$$

wobei die Funktionen $f_n(\vec{g}) = 4\pi V_{\vec{g}}$ die Streuamplituden in erster bornschen Näherung sind. Diese sind von Smith und Burge [23] und aus relativistischen Rechnungen [5] bestimmt und tabelliert worden.

Für einen zentrosymmetrischen Kristall sind die Potentialkoeffizienten sowie die Eigenvektoren reell.

Die bisherigen Betrachtung der dynamischen Theorie basiert auf der Annahme eines Objekts ohne innere Freiheitsgrade, das durch ein starres Potential beschrieben wird. In diesem Fall gibt es für die eingeschossenen Elektronen nur diskrete Streurichtungen, die Bragg-Reflexe. Es kann aber auch zu einer inkohärenten unelastischen Streuung der eingeschossenen Elektronen an den Atomelektronen kommen, so dass sie auch in andere, tieferen Energiebereiche gestreut werden. Führt man dann in einem EFTEM eine Energiefilterung $\Delta E=0$ vor, tragen diese Elektronen mit einem

Energieverlust nicht mehr zur Abbildung bei. Dies führt zu einer Abschwächung der Gesamtintensität im Bild. Vom Beobachter kann dieser Effekt als Dämpfung oder Absorption von Blochwellen interpretiert werden. Um dieses Problem mathematisch zu beschreiben, wurde im Rahmen der Blochwellenrechnung von Molière [17] phänomenologisch ein komplexes Kristallpotential eingeführt. Die quantenmechanische Rechtfertigung wurde von Yoshioka [29] im Rahmen der Störungstheorie geliefert. Diese Vorgehensweise führt zu einem Eigenwertproblem, dessen Eigenwerte nicht länger reell sind. Der Imaginärteil der Eigenwerte beschreibt eine Dämpfung der resultierenden Streuwelle. Diese Dämpfung der elastischen Streuwelle ist proportional zu den Wirkungsquerschnitten der unelastischen Streuung. Da zur elastischen Abbildung nur die elastisch gestreuten Elektronen beitragen, hat der Imaginärteil der Eigenwerte die gleiche Wirkung wie ein Energiefilter, das alle unelastisch gestreuten Elektronen aus dem Strahl entfernt.

Die Potentialkoeffizienten $U_{\vec{g}}$ in der Gl. (2.1.21) sind die Matrixelemente $\langle \vec{k}, \Phi_0 | V | \vec{k} + \vec{g}, \Phi_0 \rangle$, welche die elastische Streuung einer ebenen Welle am Potential V bestimmen, wobei Φ_0 der Grundzustand des Kristalls ist. Die Matrixelemente dieser Form bedeuten, dass nach einer elastischen Streuung der Kristallzustand unverändert bleibt. Dagegen beschreiben die Matrixelemente $\langle \vec{k}, \Phi_0 | V | \vec{k} + \vec{g}, \Phi_m \rangle$ eine unelastische Streuung, bei der der Kristall vom Zustand Φ_0 in den Zustand Φ_m übergeht.

In der Literatur sind unterschiedliche Modelle präsentiert worden, mit denen diese Matrixelemente berechnet werden können. Der Einfluss der

unelastischen Streuung ist z.B. bei Allen und Rossouw [1] zu lesen. Im Folgenden beschränken wir uns auf eine kurze Zusammenfassung des Eigenwertproblems unter der Auswirkung der Dämpfung, wobei speziell der Einfluss der Phononenstreuung behandelt wird. Eine detaillierte Herleitung findet der Leser in [18, 27].

Um den Einfluss der unelastischen Streuung sowie der daraus resultierenden Dämpfung der Blochwellen zu beschreiben, kann eine erweiterte Dispersionsgleichung aufgestellt werden

$$\left[k_0^2 - (\vec{k} + \vec{g})^2 \right] c_{\vec{g}} + \sum_{\vec{h}} U_{\vec{g}-\vec{h}} c_{\vec{h}} = - \sum_{\vec{h}} \tilde{U}_{\vec{g}\vec{h}} c_{\vec{h}}. \quad (2.1.22)$$

Die linke Seite der Gl. (2.1.22) ist analog zu der Gl. (2.1.8). Die rechte Seite dieser Gl. beinhaltet den Einfluss der unelastischen Streuung, die durch die Einführung komplexer Koeffizienten $\tilde{U}_{\vec{g}\vec{h}}$ mathematisch erfasst wird.

Für die Koeffizienten $\tilde{U}_{\vec{g}\vec{h}}$ gilt

$$\tilde{U}_{\vec{g}\vec{h}} = U''_{\vec{g}\vec{h}} + iU'_{\vec{g}\vec{h}}, \quad (2.1.23)$$

wobei die Terme $U''_{\vec{g}\vec{h}}$ kleine Korrekturen zu $U_{\vec{g}-\vec{h}}$ sind und vernachlässigt werden können. Die Dämpfung der Wellenfunktion ist durch den komplexen Faktor $iU'_{\vec{g}\vec{h}}$ beschrieben. Dies hat zur Konsequenz, dass die Eigenwerte komplex werden. Die korrigierte Dispersionsgleichung lautet dann

$$\left[k_0^2 - (\vec{k}^{(j)} + \vec{g})^2 \right] c_{\vec{g}}^{(j)} + \sum_{\vec{h}} U_{\vec{g}-\vec{h}} c_{\vec{h}}^{(j)} + i \sum_{\vec{h}} U'_{\vec{g}\vec{h}} c_{\vec{h}}^{(j)} = 0. \quad (2.1.24)$$

An den Grenzflächen liegen die Tangentialkomponenten der komplexen Eigenwerte $\vec{k}^{(j)}$ nach der Stetigkeitsbedingung der Wellenfunktion fest und besitzen die Gestalt

$$\vec{k}^{(j)} = \vec{k} + \vec{\gamma}^{(j)} + i\vec{\mu}^{(j)} = \vec{k} + (\gamma^{(j)} + i\mu^{(j)})\vec{e}_z \quad (2.1.25)$$

mit $\vec{k} = \vec{k}_0$ als Wellenvektor des eingeschossenen Elektrons. $\mu^{(j)}$ bezeichnet die Absorptionskoeffizienten, welche die Abschwächung der Blochwellen im Kristall beschreiben. Für die Absorptionskoeffizienten gilt näherungsweise [22, 27]

$$\mu^{(j)} = \frac{1}{2k_z} \sum_{\vec{g}\vec{h}} U'_{\vec{g}\vec{h}} c_{\vec{g}}^{(j)*} c_{\vec{h}}^{(j)}. \quad (2.1.26)$$

Betrachtet man nur die Phononenstreuung, kann für die Potentialkoeffizienten

$$U_{\vec{g}} = \frac{4\pi}{V} \sum_j f_j(\vec{g}) \exp[-i\vec{g}\vec{R}] \exp\left[-\frac{1}{2} \langle u_j^2 \rangle g^2\right] \quad (2.1.27)$$

geschrieben werden [27], wobei $\langle u_j^2 \rangle$ die mittlere quadratische Auslenkung

bedeutet. Der Debye-Waller-Faktor $\exp\left[-\frac{1}{2} \langle u_j^2 \rangle g^2\right]$ ist ein Maß dafür, wie

stark die thermische Bewegung die Potentialkoeffizienten abschwächt.

2.2 Unelastische Streuung im Kristall

Während im Abschnitt 2.1. die mathematischen Grundlagen der Beugungstheorie, die zur Bildung von Blochwellen in einem Kristall führt, behandelt wurden, beinhaltet dieser Abschnitt den theoretischen Formalismus zur Beschreibung der unelastischen Streuung im Kristall.

Das in den Kristall eingestrahlte Elektron tritt in Wechselwirkung mit den Hüllenelektronen des Kristallatoms und wird dabei unelastisch gestreut. Im Gegensatz zu der elastischen Streuung, die nur zu einer Richtungsänderung des Primärelektrons aus der ursprünglichen Richtung führt, überträgt das Elektron bei einem unelastischen Streuprozess zusätzlich einen Teil seiner Anfangsenergie auf den Kristall. Wir betrachten hier nur Prozesse, die zur Ionisation einer inneren Schale führen. Gäbe es nur diese inkohärente unelastische Streuung, hätte man in einer elementspezifischen Abbildung reinen unelastischen Kontrast vorliegen.

In früheren Arbeiten von Rose [20, 21] wurde die Kontrastentstehung in nicht kristallinen Präparaten durch unelastisch gestreute Elektronen im Elektronenmikroskop quantitativ behandelt. In den letzten Jahren sind diese Arbeiten durch die Untersuchung des Einflusses der elastischen Mehrfachstreuung auf die totale unelastische Intensität erweitert worden [4, 2]. In diesem Abschnitt befassen wir uns mit der unelastischen Einfachstreuung im Kristall, mit dem Ziel, die Kontrastentstehung in der elementspezifischen Abbildung kristalliner Objekte zu beschreiben.

Das Modell, welches der Beschreibung der Wechselwirkungsprozesse des Primärelektrons mit dem Kristall zu Grunde liegt, ist ein idealer planparalleler Kristall (Abb. 2.2.1). Er hat eine Dicke d in z -Richtung und ist in x - und y -Richtung unendlich ausgedehnt.

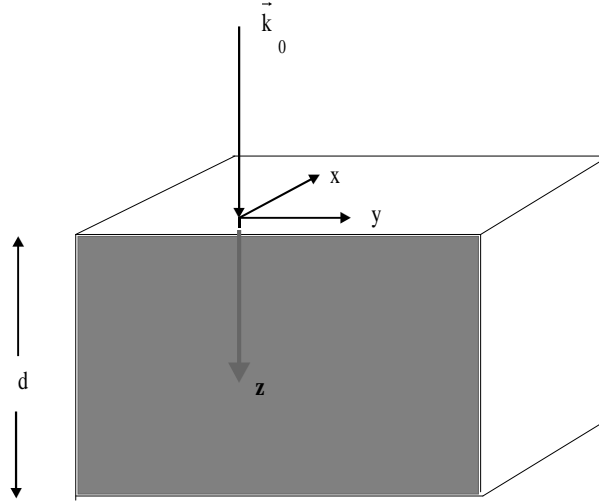


Abbildung 2.2.1: Zur Festlegung des Koordinatensystems.

Der einfallende Elektronenstrahl mit dem Wellenvektor \vec{k}_0 tritt fast senkrecht zu der Kristalloberfläche in den Kristall ein. Die zeitunabhängige Schrödingergleichung beschreibt die Wechselwirkung des Primärelektrons mit dem Kristall [9, 29]

$$(H_E + H_{EK} + H_K)|\Psi\rangle = E|\Psi\rangle, \quad (2.2.1)$$

wobei E die kinetische Energie des einfallenden Elektrons ist. H_K ist der Hamilton-Operator der Kristallelektronengesamtheit, H_E der Operator für die Ausbreitung des Primärelektrons im Kristall, und der Operator H_{EK}

beschreibt die Wechselwirkung zwischen dem einfallenden Elektron und dem Kristall.

Die Eigenzustände $|\Phi_n\rangle$ der Kristallelektronen mit den Energien E_n sind Lösungen der Gleichung

$$H_K |\Phi_n\rangle = E_n |\Phi_n\rangle, \quad n = 0, 1, 2, 3, \dots, \quad (2.2.2)$$

wobei die Energie des Grundzustandes E_0 gleich null gesetzt wurde. Vernachlässigt man die Austauschwechselwirkung, dann kann der Gesamtzustandsvektor $|\Psi\rangle$ in der Gl. (2.2.1) nach den Eigenzuständen von H_K entwickelt werden. In diesem Fall ist $|\Psi\rangle$ durch eine Summe von Produkten aus den Eigenzuständen $|\Phi_n\rangle$ des Kristalls und den Primärelektronenzuständen $|\varphi_n\rangle$ gegeben

$$|\Psi\rangle = \sum_n |\varphi_n\rangle |\Phi_n\rangle. \quad (2.2.3)$$

Die Zustände $|\varphi_n\rangle$ sind im Gegensatz zu den Zuständen $|\Phi_n\rangle$ nicht auf 1 normiert. Einsetzen von Gl. (2.2.3) in der Schrödingergleichung (2.2.1) ergibt

$$\sum_n (H_E |\Phi_n\rangle + H_K |\Phi_n\rangle + H_{EK} |\Phi_n\rangle - E |\Phi_n\rangle) |\varphi_n\rangle = 0. \quad (2.2.4a)$$

Berücksichtigt man die Orthogonalitätsbeziehung $\langle \Phi_m | \Phi_n \rangle = \delta_{mn}$ und multipliziert die Gl. (2.2.4a) von links mit dem angeregten elektronischen Zustand $\langle \Phi_m |$ des Kristalls, erhält man die Gleichung

$$(H_E + E_m - E) \langle \varphi_m \rangle = - \sum_n \langle \Phi_m | H_{EK} | \Phi_n \rangle \langle \varphi_n \rangle. \quad (2.2.4b)$$

Das Matrixelement

$$\langle \Phi_m | H_{EK} | \Phi_n \rangle =: H_{mn} \quad (2.2.5)$$

in der Gl. (2.2.4b) ist ein Maß für die Übergangswahrscheinlichkeit des Kristalls vom Anfangszustand $|\Phi_n\rangle$ in den angeregten Zustand $|\Phi_m\rangle$. Die Beziehung

$$E - E_m = \frac{\hbar^2 k_m^2}{2m_e} \quad (2.2.6)$$

bezeichnet die kinetische Energie des einfallenden Elektrons nach einer unelastischen Wechselwirkung, wobei m_e die Masse des Elektrons und k_m die Wellenzahl des Elektrons vor ($m = 0$) bzw. nach einem unelastischen Prozess ($m \neq 0$) bedeutet. Wie im Abschnitt 2.1. wurden hier relativistisch korrigierte Ausdrücke für Elektronenmasse und Wellenzahl verwendet.

Einsetzen der Gln. (2.2.5) und (2.2.6) in die Gl. (2.2.4b) und Übergang zu der Ortsdarstellung mit der Notation $|\varphi_n\rangle = \varphi(\vec{k}_n, \vec{r})$ ergibt

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta - \frac{\hbar^2 k_m^2}{2m_e} + H_{mm}(\vec{r}) \right) \varphi(\vec{k}_m, \vec{r}) = - \sum_{n \neq m} H_{mn}(\vec{r}) \varphi(\vec{k}_n, \vec{r}) . \quad (2.2.7)$$

Im Ortsraum erhält man für das Matrixelement in der Gl. (2.2.5) den äquivalenten Ausdruck

$$H_{mn}(\vec{r}) := \int \Phi_m^*(\vec{R}) V(\vec{r}, \vec{R}) \Phi_n(\vec{R}) d^{3(N_E + N_K)} \vec{R}, \quad (2.2.8)$$

wobei der Vektor $\vec{R} \equiv (\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_{N_E}; \vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_{N_K})$ die Positionen der N_E Elektronen und der N_K Atomkerne im Kristall und der Vektor \vec{r} die Position des Primärelektrons in diesem bezeichnen. Der Operator $V(\vec{r}, \vec{R})$ beschreibt die Coulomb-Wechselwirkung zwischen dem Primärelektron und den Atomelektronen sowie zwischen dem Primärelektron und den Atomkernen.

Für hinreichend schwaches Wechselwirkungspotential sind die Wellenfunktionen $\varphi(\vec{k}_m, \vec{r})$, $m \neq 0$, des unelastisch gestreuten Primärelektrons im Vergleich zu den Wellenfunktionen $\varphi(\vec{k}_0, \vec{r})$ seines Anfangszustandes klein. In diesem Fall kann man für die weitere Rechnung die Störungstheorie erster Ordnung benutzen, so dass das System der gekoppelten Differentialgleichung in (2.2.7) durch die Gleichung

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta - \frac{\hbar^2 k_m^2}{2m_e} + H_{mm}(\vec{r}) \right) \varphi(\vec{k}_m, \vec{r}) \approx \begin{cases} 0 & \text{für } m = 0 \\ -H_{m0}(\vec{r}) \varphi(\vec{k}_0, \vec{r}) & \text{für } m \neq 0 \end{cases} \quad (2.2.9)$$

approximiert werden kann.

Die homogene Gleichung in der oberen Zeile von Gl. (2.2.9) beschreibt die elastische Braggstreuung des einfallenden Elektrons vor einem unelastischen Streuprozess im Kristall. Entsprechend beschreibt der homogene Anteil der unteren Zeile dieser Gleichung die elastische Streuung des Primärelektrons nach einem unelastischen Wechselwirkungsprozess und vor seinem Austritt aus dem Kristall.

Die Lösung der homogenen Gleichungen liefert die Wellenfunktion $\varphi_{\text{hom}}(\vec{k}_m, \vec{r})$ der elastisch gestreuten Elektronen, die aus der dynamischen Theorie resultiert (Abschnitt 2.1.). Entsprechend der Gl. (2.1.10) ist $\varphi_{\text{hom}}(\vec{k}_m, \vec{r})$ eine Superposition aus den Blochwellen $\varphi^j(\vec{k}_m, \vec{r})$. In der Kristallaustrittsebene $z=d$ erhält man für die elastische Wellenfunktion

$$\begin{aligned} \varphi_0(\vec{r} \equiv (x, y, d)) &:= \varphi_{\text{hom}}(\vec{k}_0, \vec{r} \equiv (x, y, d)) \\ &= \exp\{i\vec{k}_0 \vec{r}\} \sum_j \varepsilon^{(j)}(\vec{k}_0) \exp\{(i\gamma^{(j)}(\vec{k}_0) + \mu^{(j)}(\vec{k}_0))d\} \\ &\quad \times \sum_{\vec{g}} c_{\vec{g}}^{(j)}(\vec{k}_0) \exp\{i\vec{g} \vec{r}\}. \end{aligned} \quad (2.2.10)$$

Die unelastische Streuung, bei der es zu der Anregung des Kristallzustandes kommt, ist durch die Inhomogenität $-H_{m0}(\vec{r})\varphi(\vec{k}_0, \vec{r})$ in der zweiten Zeile der Gl. (2.2.9) beschrieben. Die unelastische Wellenfunktion ist die Lösung dieser inhomogenen Gleichung. Um zu dieser Lösung zu gelangen, muss die Gl. (2.2.9) für $m \neq 0$ gelöst werden.

Mit der Methode der Greenfunktionen erhält man für die unelastische Wellenfunktion [25]

$$\varphi_m(\vec{r}) := \varphi(\vec{k}_m, \vec{r}) = \int_{\text{Kristall}} G_m(\vec{r}, \vec{r}') (-H_{m0}(\vec{r}') \varphi_{\text{hom}}(\vec{k}_0, \vec{r}')) d^3 \vec{r}'. \quad m \neq 0 \quad (2.2.11)$$

Die greensche Funktion G_m lässt sich aus den Blochwellen der elastischen Lösung konstruieren [13]

$$G_m(\vec{r}, \vec{r}') = \lim_{\eta \rightarrow 0} \frac{2m_e}{(2\pi)^3 \hbar^2} \int \sum_{j'} \frac{\varphi^{(j')*}(\vec{k}, \vec{r}') \varphi^{(j')}(\vec{k}, \vec{r})}{k^2 - k_m^2 - i\eta} d^3 \vec{k}, \quad (2.2.12)$$

wobei $\vec{k}_m = (k_x, k_y, k_{mz})$ der Wellenvektor des Primärelektrons nach einem unelastischen Streuprozess ist. Wegen der sehr kleinen Streuwinkel bei der unelastischen Streuung können für die Wellenvektoren die Näherungen $k \approx k_z$ und $k_m \approx k_{mz}$ eingeführt werden, so dass sich die unelastische Wellenfunktion anschließend in der Form

$$\begin{aligned} \varphi_m(\vec{r}) &= -\frac{2m_e}{(2\pi)^3 \hbar^2} \int_{\text{Kristall}} \lim_{\eta \rightarrow 0} \int \sum_{j'} \frac{\varphi^{(j')*}(\vec{k}, \vec{r}') \varphi^{(j')}(\vec{k}, \vec{r})}{k^2 - k_m^2 - i\eta} d^3 \vec{k} \\ &\quad \times \left(H_{m0}(\vec{r}') \sum_j \varepsilon^{(j)}(\vec{k}_0) \varphi^{(j)}(\vec{k}_0, \vec{r}') \right) d^3 \vec{r}' \\ &\approx -\frac{2m_e}{(2\pi)^3 \hbar^2} \sum_{j'j} \varepsilon^{(j)}(\vec{k}_0) \lim_{\eta \rightarrow 0} \int_{k_z} \int_{k_y} \int_{k_x} \varphi^{(j')}(\vec{k}, \vec{r}) \frac{H_{m0}^{jj'}(\vec{k}, \vec{k}_0)}{k_z^2 - k_{mz}^2 - i\eta} dk_x dk_y dk_z \end{aligned} \quad (2.2.13)$$

schreiben lässt. Da die Raumbereiche außerhalb des Kristall vernachlässigt werden können [27], ist die Integration über die Wechselwirkungszone auf das Kristallvolumen, d.h. $-\infty < x', y' < +\infty$ und $0 < z' < d$, eingeschränkt.

Die Abkürzung

$$H_{m0}^{jj}(\vec{k}, \vec{k}_0) := \int_{\text{Kristall}} \varphi^{(j')*}(\vec{k}, \vec{r}') H_{m0}(\vec{r}') \varphi^{(j)}(\vec{k}_0, \vec{r}') d^3 \vec{r}', \quad (2.2.14a)$$

bzw. nach Einsetzen der Gl. (2.2.8) in die Gl. (2.2.14a)

$$H_{m0}^{jj}(\vec{k}, \vec{k}_0) := \int_{\vec{r}'} \int_{\vec{R}} \varphi^{(j')*}(\vec{k}, \vec{r}') \Phi_m^*(\vec{R}) V(\vec{r}', \vec{R}) \Phi_0(\vec{R}) \varphi^{(j)}(\vec{k}_0, \vec{r}') d^{3(N_E + N_K)} \vec{R} d^3 \vec{r}' \quad (2.2.14b)$$

ist das Übergangsmatrixelement, das die Wahrscheinlichkeit für einen unelastischen Streuprozess angibt, bei der ein Kristall von seinem Anfangszustand Φ_0 in den angeregten Zustand Φ_m übergeht, während der Blochwellenzustand $\varphi^{(j)}(\vec{k}_0, \vec{r}')$ des Primärelektrons in den Blochwellenzustand $\varphi^{(j')}(\vec{k}, \vec{r}')$ wechselt.

Führt man angelehnt an [26, 27] die Abkürzungen

$$\vec{Q}_{\vec{g}'\vec{g}}^{jj}(\vec{k}, \vec{k}_0) := \vec{k}_0 - \vec{k} + \vec{g} - \vec{g}' + \gamma^{(j)}(\vec{k}_0) - \gamma^{(j')}(\vec{k}) \quad (2.2.15a)$$

und

$$\vec{\mu}^{jj}(\vec{k}, \vec{k}_0) := \vec{\mu}^{(j)}(\vec{k}_0) + \vec{\mu}^{(j')}(\vec{k}) \quad (2.2.15b)$$

ein, lässt sich die Gl. (2.2.14b) mit Hilfe der Gln. (2.1.6) und (2.1.25) in die Form

$$H_{m0}^{jj}(\vec{k}, \vec{k}_0) = \int_{\vec{r}} \int_{\vec{R}} \sum_{\vec{g}, \vec{g}'} c_{\vec{g}}^{(j')*}(\vec{k}) c_{\vec{g}}^{(j)}(\vec{k}_0) \exp\{i\vec{Q}_{\vec{g}'\vec{g}}^{jj}(\vec{k}, \vec{k}_0) \vec{r}'\} \exp\{-i\vec{\mu}^{jj}(\vec{k}, \vec{k}_0) \vec{r}'\} \\ \times \Phi_m^*(\vec{R}) \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(\sum_{v=1}^{N_E} \frac{1}{|\vec{r}' - \vec{r}_v|} - \sum_{v'=1}^{N_K} \frac{Z_{v'}}{|\vec{r}' - \vec{R}_{v'}|} \right) \Phi_0(\vec{R}) d^{3(N_E+N_K)} \vec{R} d^3 \vec{r}' \quad (2.2.16)$$

bringen, wobei der Operator

$$V(\vec{r}', \vec{R}) = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(\sum_{v=1}^{N_E} \frac{1}{|\vec{r}' - \vec{r}_v|} - \sum_{v'=1}^{N_K} \frac{Z_{v'}}{|\vec{r}' - \vec{R}_{v'}|} \right) \quad (2.2.17)$$

gemäss Gl. (2.2.8) die Coulomb-Wechselwirkung zwischen den Primärelektronen und Atomelektronen und zwischen den Primärelektronen und den $Z_{v'}$ -fach geladenen Atomelektronen beschreibt.

Wir müssen nun einen mathematischen Ausdruck für die Intensitätsverteilung der unelastisch gestreuten Elektronen finden, der eine numerische Rechnung der unelastischen Abbildung des gesamten Kristalls in einer vertretbaren Rechenzeit gestattet. Eine Darstellung, die dies ermöglicht, ist eine exzitonartige Darstellung für den angeregten Zustand Φ_m des Kristalls, d.h. eine Linearkombination von lokalisierten atomaren Anregungszuständen, die als Quasiteilchen betrachtet werden kann [11]. In unserer Exzitonendarstellung wird der in Abb. 2.2.1 dargestellte Kristall als eine Anordnung von Atomschichten, die in x- und y-Richtung unendlich ausgedehnt sind und senkrecht zu der Einstrahlrichtung stehen, beschrieben.

Somit ist es möglich, innerhalb jeder Ebene dem Endzustand des Kristalls ein zweidimensionales Exziton mit dem Exzitonewellenvektor $\vec{K} \equiv (K_x, K_y, 0)$ zuzuordnen. Dies erweist sich als hilfreich, da nun der Endzustand des Kristalls durch den Impulsübertrag während des unelastischen Streuprozesses charakterisiert werden kann. Der Endzustand ist dann der angeregte Zustand, der vom Kristall angenommen wird, wenn innerhalb einer Schicht ein Übergang von $n_0 l_0 m_0$ nach $\kappa l' m'$ stattgefunden hat, während gleichzeitig der Impuls $\hbar \vec{K}$ vom Primärelektron auf diese Schicht übertragen wurde. Das Elektron verlässt den Kristall anschließend mit einer entsprechenden Richtungsänderung. Auf dieser Weise wird dann der Endzustand des Kristalls für jede Atomlage durch den Exzitonewellenvektor $\vec{K} \equiv (K_x, K_y, 0)$, die Drehimpulsquantenzahl l' und die Magnetquantenzahl m' sowie die Wellenzahl des herausgeschlagenen Atomelektrons K , die ein Maß für den Energieverlust des eingeschossenen Elektrons ist, beschrieben. Durch die Charakterisierung des Endzustandes mittels Impulsübertrag ist es möglich, die gestreuten Elektronen für unterschiedliche Ausfallsrichtungen gesondert zu betrachten und die von ihnen verursachten Teilintensitäten separat zu berechnen. Die genaue Herleitung der Exzitonendarstellung kann bei Stallknecht [25] nachgelesen werden.

Berücksichtigt man die Propagation der Elektronenwelle in dem abbildenden System des Mikroskops und die Abbildungsprozesse in diesem, dann ist die Wellenfunktion der unelastisch gestreuten Elektronen in der Bildebene bei $z=z_B$ anschließend durch die Gleichung [25]

$$\begin{aligned}
\varphi_{m(\kappa l' m'; K_x K_y)B}(x_B, y_B) &= \frac{2m_e}{(2\pi)^3 \hbar^2 M} \exp\{ik_m(b+g)\} \exp\left\{i \frac{k_m}{2Mf}(x_B^2 + y_B^2)\right\} \\
&\times \lim_{\eta \rightarrow 0} \int_{k_z} \int_{k_y} \int_{k_x} \exp\left\{-i \frac{1}{M}[k_x x_B + k_y y_B]\right\} \times \exp\{ik_z d\} \sum_{j,j'} \varepsilon^{(j)}(\vec{k}_0) \\
&\times \exp\left\{[i\gamma^{(j')}(\vec{k}) - \mu^{(j')}(\vec{k})]d\right\} \sum_{\vec{g}''} c_{\vec{g}''}^{(j')}(\vec{k}) \exp\{ig_z'' d\} \frac{H_{m0}^{jj'}(\vec{k}, \vec{k}_0)}{k_z^2 - k_{mz}^2 - i\eta} \\
&\times \exp\left\{-i \frac{1}{M}[g_x'' x_B + g_y'' y_B]\right\} T_A\left(\frac{(k_x + g_x'')f}{k_m}, \frac{(k_y + g_y'')f}{k_m}; k_m\right) dk_x dk_y dk_z
\end{aligned} \tag{2.2.18}$$

gegeben, wobei x_B und y_B die Bildkoordinaten in x-y-Richtung, M die Mikroskopvergrößerung, f die Brennweite, b die Bildweite, g die Gegenstandsweite und g'' den reziproken Gittervektor bezeichnen. Die Transmissionsfunktion T_A beschreibt den Einfluss der Objektivlinsenfehler und der Aperturblende auf die transmittierte Elektronenwelle.

Die Intensitätsverteilung in der Bildebene ergibt sich aus dem Betragsquadrat der Wellenfunktion (2.2.18). Für die Intensität erhält man [14]

$$I_{m(\kappa, l', m'; K_x K_y)B}(x_B, y_B) = \left| \varphi_{m(\kappa, l', m'; K_x K_y)B}(x_B, y_B) \right|^2. \tag{2.2.19}$$

Das unelastische Gesamtbild erhält man, indem man die Teilintensitäten der verschiedenen und energetisch entarteten Kristallzustände $\varphi_{m(\kappa, l', m'; K_x K_y)}$ aufsummiert bzw. aufintegriert. Darüber hinaus muss über alle nicht äquivalenten Positionen des betreffenden Elementes innerhalb der

Einheitszelle und über alle Kristallebenen summiert werden. Dann gilt für die Gesamtintensität

$$I_{m(\kappa)B}(x_B, y_B) = \sum_{\text{Atompositionen}} \int_{K_x} \int_{K_y} \sum_{\text{Lagen}} \sum_{l'} \sum_{m'} \sum_{m_0} \frac{N_{l_0 m_0}}{2l_0 + 1} \left| \phi_{m(\kappa, l', m'; K_x K_y)B}(x_B, y_B) \right|^2 dK_x dK_y, \quad (2.2.20)$$

wobei m_0 die Magnetquantenzahl des Anfangszustandes ist und $N_{l_0 m_0}$ die Besetzungszahl des atomaren Anfangszustandes bezeichnet.

2.3 Der Einfluss des Abbildungssystems

Im Abschnitt 2.2. wurde die Wellenfunktion in der Bildebene unter Berücksichtigung der Wechselwirkungsprozesse im Kristall sowie der Abbildungsprozesse im Mikroskop berechnet, ohne auf die wellenoptische Beschreibung der Abbildungsprozesse näher einzugehen, Gl. (2.2.18). Der Ausgangspunkt für die Herleitung dieses Ausdrucks war die in Objekt einfallende Elektronenwelle Ψ_e , die nach der Wechselwirkung mit dem Objekt bei $z = d$ die Probe verlässt (Abbildung 2.3.1).

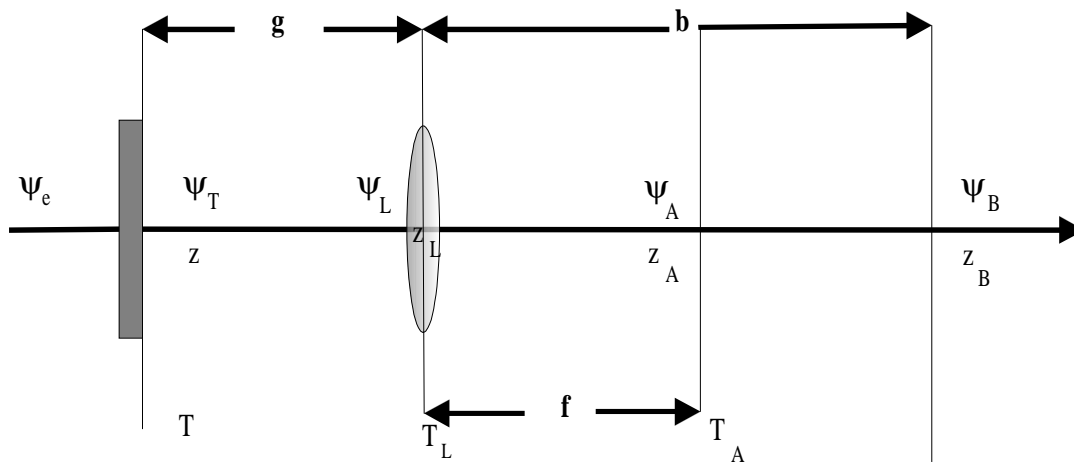


Abbildung 2.3.1: Schematische Darstellung der Abbildungsebenen des Mikroskops zur Beschreibung der Abbildungsprozesse.

Die Berechnung der propagierenden Elektronenwelle im Mikroskop erfolgte dann schrittweise von Ebene zu Ebene unter Verwendung der jeweiligen Fresnelpropagation bzw. Transmissionsfunktion [12, 25]:

für die Wellenfunktion vor der Linse gilt

$$\psi_L(x_L, y_L) = \frac{\exp\{ikg\}}{i\lambda g} \int \psi_T(x, y) \exp\left\{\frac{ik}{2g}[(x_L - x)^2 - (y_L - y)^2]\right\} dx dy. \quad (2.3.1)$$

Die Linse führt zu einer Verzerrung des Wellenfeldes, die durch sphärische und chromatische Aberrationen verursacht wird. Die sphärische Aberration bewirkt die Abnahme der Brennweite für achsenferne Elektronen und kann auch zu einer Verschlechterung der Auflösung führen. Durch den chromatischen Linsenfehler ändert sich der Brechungsindex mit der

Wellenlänge, so dass sich für Elektronen, die mit unterschiedlichen Energien die Linse erreichen, auch unterschiedliche Brennweiten ergeben. Die unterschiedlichen Elektronenenergien entstehen durch Fluktuationen der Beschleunigungsenergie, durch eine endliche Energiebreite des Kathodenstrahls und durch die Gesamtheit der unelastischen Streuprozesse im Kristall [19].

Die Wellenfunktion ist dann unmittelbar hinter der Linse mit der Brennweite f durch die Gleichung

$$\psi_L(x_L, y_L) T_L(x_L, y_L) \quad (2.3.2)$$

gegeben, wobei für die Linsentransmission gilt

$$T_L(x_L, y_L) = \exp \left\{ \frac{-ik}{2f} (x_L^2 + y_L^2) \right\}. \quad (2.3.3)$$

Entsprechend gilt in der hinteren Brennebene

$$\begin{aligned} \psi_A(x_A, y_A) = & \frac{\exp(ikf)}{i\lambda f} \int \psi_L(x_L, y_L) T_L(x_L, y_L) \\ & \times \exp \left\{ \frac{ik}{2f} [(x_A - x_L)^2 + (y_A - y_L)^2] \right\} dx_L dy_L. \end{aligned} \quad (2.3.4)$$

Den Einfluss der Objektivaperturblende berücksichtigt man zusammen mit der Phasenverschiebung durch die Linse in einer Transmissionsfunktion T_A

in der hinteren Brennebene, so dass die Wellenfunktion in der Bildebene durch

$$\psi_B(x_B, y_B) = \frac{\exp\{ik(b-f)\}}{i\lambda(b-f)} \int \psi_A(x_A, y_A) T_A(x_A, y_A) \times \exp\left\{\frac{ik}{2(b-f)}[(x_B - x_A)^2 + (y_B - y_A)^2]\right\} dx_A dy_A \quad (2.3.5)$$

gegeben ist. b bedeutet in dem oberen Ausdruck die Bildweite.

Für die Transmissionsfunktion in der Aperturebene gilt

$$T_A(x_A, y_A) = A(x_A, y_A) \exp\{-i\gamma(x_A, y_A)\}. \quad (2.3.6)$$

Sie ist das Produkt aus einer Blendenfunktion

$$A(x_A, y_A) = \begin{cases} 1 & \text{für } x_A^2 + y_A^2 \leq \rho_0^2, \\ 0 & \text{sonst} \end{cases} \quad (2.3.7)$$

für eine Kreisblende mit dem Radius ρ_0 , und einer Phasenverschiebung auf Grund der Linsenfehler

$$\gamma(x_A, y_A) = k \left[\frac{C_s}{4} \frac{(x_A^2 + y_A^2)^2}{f^4} - \left(\frac{\Delta f}{2} + C_c \frac{\delta E}{2E} \right) \frac{x_A^2 + y_A^2}{f^2} \right]. \quad (2.3.8)$$

Hier sind C_s und C_c die Öffnungsfehler- bzw. Farbfehlerkonstanten. Δf bezeichnet den Defokus und δE ist die Abweichung der Energie von der mittleren Elektronenenergie.

Mit

$$\vartheta = \frac{r_A}{f} = \frac{\sqrt{x_A^2 + y_A^2}}{f} \quad (2.3.9)$$

für die Ortskoordinaten lässt sich die Gl. (2.3.8) abhängig vom Streuwinkel ϑ in der Form

$$\gamma(\vartheta) = k \left[\frac{C_s}{4} \vartheta^4 - \left(\frac{\Delta f}{2} + C_c \frac{\delta E}{2E} \right) \vartheta^2 \right] \quad (2.3.10)$$

ausdrücken.

Zur Berechnung der unelastischen Wellenfunktion unter Auswirkung der Linsenfehler, d.h. für ein reales Abbildungssystem, wo $T_A \neq 1$ ist, muss die Transmissionsfunktion in der Aperturebene entsprechend für die

Koordinaten $(x_A, y_A) = \left(\frac{(k_x + g_x'')f}{k_m}, \frac{(k_y + g_y'')f}{k_m} \right)$ berechnet werden und in

Gl. (2.2.18) eingesetzt werden. Die Intensitätsverteilung in der Bildebene ergibt sich anschließend durch die Integration über das Energiefenster der Breite δE

$$I_{m(\kappa, l', m'; K_x K_y)_B}(x_B, y_B) = \int_{-\frac{\delta E}{2}}^{\frac{\delta E}{2}} \left| \varphi_{m(\kappa, l', m'; K_x K_y)_B}(x_B, y_B) \right|^2 d(\delta E). \quad (2.3.11)$$

Kapitel 3

Simulationsrechnungen: Ergebnisse und Diskussion

Um den Einfluss des elastischen Kontrastes auf Energieverlustbilder kristalliner Proben zu untersuchen, haben wir für diese Arbeit, begleitend zu experimentellen Untersuchungen [6,15,28], drei Defektstrukturen ausgewählt. Für jeden dieser Defekte wurden Energieverlustbilder in Abhängigkeit von der Objektdicke simuliert.

Zur Berechnung der Bilder haben wir ein FORTRAN-Programm benutzt, das von Stallknecht [25], aufbauend auf einem Programm zur Berechnung von energiegefilterten Beugungsbildern [26], für die Simulation der elementspezifischen Abbildungen geschrieben wurde. Dieses Programm wurde im Rahmen dieser Arbeit zur Untersuchung der Einflüsse des Abbildungssystems auf den Kontrast in einem Energieverlustbild erweitert.

3.1 Anmerkungen zur Simulation der Energieverlustbilder

Bei unseren Simulationsrechnungen beschränken wir uns auf die Abbildung von Kristallnetzebenen. Da das Energieverlustbild in diesem Fall aus einem Streifenmuster besteht, kann ein Linienprofil (Linescan) durch dieses Bild berechnet werden. Die graphische Darstellung des simulierten Linienprofils zeigt die Intensitätsverteilung des unelastischen Kontrastes in Abhängigkeit von den relativen Bildkoordinaten in der Einheitszelle für 201 berechnete Bildpunkte. Wir berechnen nur eine Innerschalenanregung, d.h., die simulierten Bilder sind „untergrundkorrigiert“. Die gewählten Energieverluste liegen für jede charakteristische Ionisationskante etwas oberhalb der Ionisationsenergien dieser Kanten.

Ein großes Problem bei der Berechnung der unelastischen Bilder ist die Rechenzeit. Sie ist abhängig von der vierten Potenz der für die Blochwellenrechnung ausgewählten Reflexanzahl N . Da die von uns untersuchten Strukturen große Einheitszellen besitzen, musste für jede Rechnung eine große Anzahl von Reflexen berücksichtigt werden, und daraus resultierend waren die Rechenzeiten extrem hoch. Weil bereits durch Stallknecht [24] gezeigt wurde, dass für die Beschreibung der Wechselwirkungsprozesse eine „Ein-Exzitonen-Näherung“ ausreichend ist (eine Tatsache, die wir durch unsere Testrechnungen bestätigen konnten), beschränkten wir uns zunächst auf diese Näherung, um eine Reduzierung der Rechenzeit zu erreichen.

Darüber hinaus wurde zur Simulation der in den Abschnitten 3.2., 3.3. und 3.4. dargestellten Energieverlustbilder eine ideale Linse sowie eine Schlitzblende vorausgesetzt, so dass es durch diese eindimensionale Näherung die benötigte Rechenzeit in vertretbaren Rahmen gehalten werden konnte. Das Verfahren wurde dann für die im Abschnitt 3.5. berechneten Bilder, in denen der Einfluss der Linsenaberration untersucht wurde, auf eine „25-Exzitonen-Darstellung“ erweitert. In dieser Darstellung wurden in den Richtungen senkrecht sowie parallel zur systematischen Reihe je drei Exzitonenwellenvektoren angenommen (Abbildung 3.1.1, Quadrant rechts oben). Unter Ausnutzung der Symmetrie wurde das Gesamtbild innerhalb einer Kreisblende durch geeignete Gewichtungsfaktoren berechnet.

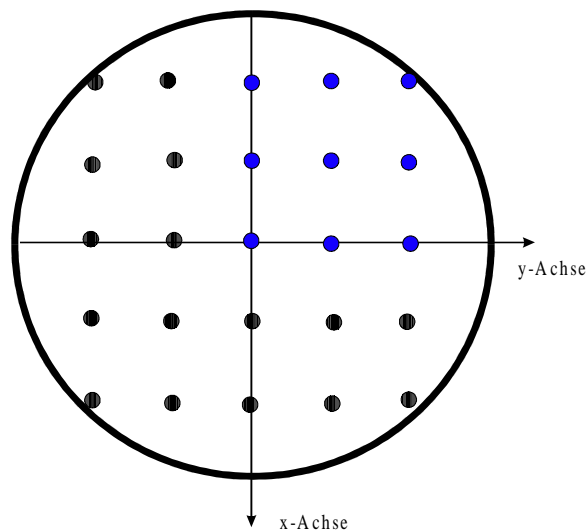


Abbildung 3.1.1: Veranschaulichung der „25-Exzitonen-Darstellung“.

Die einzelnen Schritte zur Berechnung der unelastischen Bilder sind wie folgt:

1. Wie schon im Abschnitt 2.1. erwähnt wurde, benötigt man für die exakte Lösung der Schrödingergleichung unendlich viele Blochwellen. Für die numerische Lösung muss man sich jedoch auf eine begrenzte Anzahl von Blochwellen beschränken. Deshalb muss für die Simulationen zuerst eine Auswahl derjenigen Reflexe getroffen werden, die wegen der Größe ihrer Blochwellenkoeffizienten am stärksten zum Kontrast in einem Bild beitragen und daher in der Eigenwertrechnung berücksichtigt werden müssen. Um diese Anzahl zu bestimmen, gibt es kein eindeutiges a priori Kriterium. Als hilfreich haben sich zu diesem Zweck Testrechnungen mit Tiefenscans erwiesen. Bei diesem Verfahren berechnet man für eine Anzahl von Reflexen zuerst die Potentialkoeffizienten und anschließend die Intensitätsentwicklung der Wellenfunktion mit zunehmender Probendicke innerhalb des Kristalls. Die Anzahl der Reflexe wird dann erhöht und die Intensitätsentwicklung neu berechnet. Dies wird solange wiederholt bis Konvergenz zwischen den berechneten Kurven eintritt. Ist dies der Fall, kann auf weitere Reflexe verzichtet werden und die Anzahl berücksichtigt werden, bei der die Konvergenz eingetreten ist. Dieses Verfahren wird in einem Beispiel in Abschnitt 3.2. demonstriert.

2. Im nächsten Schritt werden die einfallseitigen (vor der unelastischen Streuung) und ausfallseitigen (nach der unelastischen Streuung) Blochwellen berechnet. Sie werden durch die Eigenwerte und Eigenvektoren beschrieben, die sich aus der Lösung der Eigenwertgleichung ergeben.
3. Nach der Berechnung der atomaren Matrixelemente einer bestimmten Innerschalen-Ionisation eines speziellen Elementes wird die Intensitätsverteilung des unelastischen Kontrastes für jede Atomschicht berechnet und zu einer Gesamtintensität aufsummiert. Als Ergebnis erhält man das Energieverlustbild für den gesamten Kristall.

3.2 Simulation eines Sauerstoffdefektes im SrCuO_2 -Kristall

Die SrCuO_2 -Verbindung enthält, wie die anderen supraleitenden Kupferoxide, zahlreiche Defekte. Durch analytische Verfahren wie ESI ist man bemüht, die Art und die chemische Zusammensetzung dieses Defektes näher zu charakterisieren, weil die Kenntnis über die Defektstruktur, die die supraleitende Eigenschaft dieser Verbindung beeinflusst, auch für das Verständnis dieses Phänomens in den anderen supraleitenden Kupferoxidverbindungen von Interesse ist.

Die Kristallstruktur von SrCuO_2 besteht aus Netzebenen, die abwechselnd mit CuO_2 und Strontium besetzt sind. Für die chemische Zusammensetzung des Defektes werden in der Literatur zwei unterschiedliche Modelle vorgeschlagen, die auf experimentellen Untersuchungen dieses Supraleiters

basieren (Zhang et al. [30] und Azuma et al. [8]). Zhang geht in seiner Beschreibung der Defektstruktur von einer Sr-O-Schicht aus, die anstelle einer CuO_2 -Lage in der Defektregion erzeugt wurde. Außerdem existieren bei diesem Modell weitere Sauerstoffatome im Defekt, welche je zur Hälfte die Atomplätze um die Sr-Atomlagen besetzen. In dem Modell von Azuma besteht der Defekt aus einer CuO-Schicht, so dass der Defekt gegenüber der perfekten Struktur ein Sauerstoff-Defizit von 50% aufweist. Zudem sind die beiden mit Sr besetzten Schichten vor und nach dem Defekt je nur zur Hälfte mit Sr-Atomen belegt.

In den experimentellen Untersuchungen von Wiedenhorst et al. [28] mittels ESI wurde im Energieverlustbild des Sauerstoffs eine Abnahme der Intensität in Defektregion beobachtet. Dies scheint das Modell von Azuma zu unterstützen. Bei Zhangs Modell wäre in einem idealen Elementverteilungsbild dagegen keine Reduzierung der Intensität zu erwarten, weil die Konzentration des Sauerstoffs im Defekt der Gesamtkonzentration der Sauerstoffatome in einer vollbesetzten CuO_2 -Lage entspricht. Zur zuverlässigen Deutung der experimentellen Ergebnisse sind jedoch Vergleiche mit Simulationsrechnungen unerlässlich. Diese wurden für beide Modellstrukturen durchgeführt.

Die Abbildung 3.2.1 zeigt die Projektion dieser Defektstruktur in der [100]-Richtung, wie sie von Azuma vorgeschlagen wurde. Die Größe der Superzelle beträgt in den [100]-, [010]- und [001]-Richtungen 7,8, 7,8 bzw. 21 Å. Die Richtung des einfallenden Strahls ist die [100]-Richtung. Durch die elastische Streuung an den Atomen der Netzebenen wird die systematische Reihe der (001)-Reflexe angeregt.

Die Anzahl der benötigten Reflexe wurde durch Tiefenscans bestimmt. Die Abbildung 3.2.2 zeigt den Verlauf dieser Tiefenscans für verschiedene Reflexzahlen. Wie der Abbildung zu entnehmen ist, tritt Konvergenz erst beim Übergang von 35 und 37 zu 43 Reflexen ein. Dies bedeutet, dass wir uns auf 37 Reflexe beschränken können. Für die Extinktionslänge ergab sich aus dieser Abbildung 246 \AA .

Zur Berechnung der Linienprofile über das unelastische Sauerstoffbild wurde die O-K-Kante bei 550 eV verwendet. Die Energie der einfallenden Elektronen betrug 300 keV. Wie schon zum Beginn dieses Kapitels erwähnt, wurde für die Simulation eine ideale Linse sowie eine Schlitzblende angenommen.

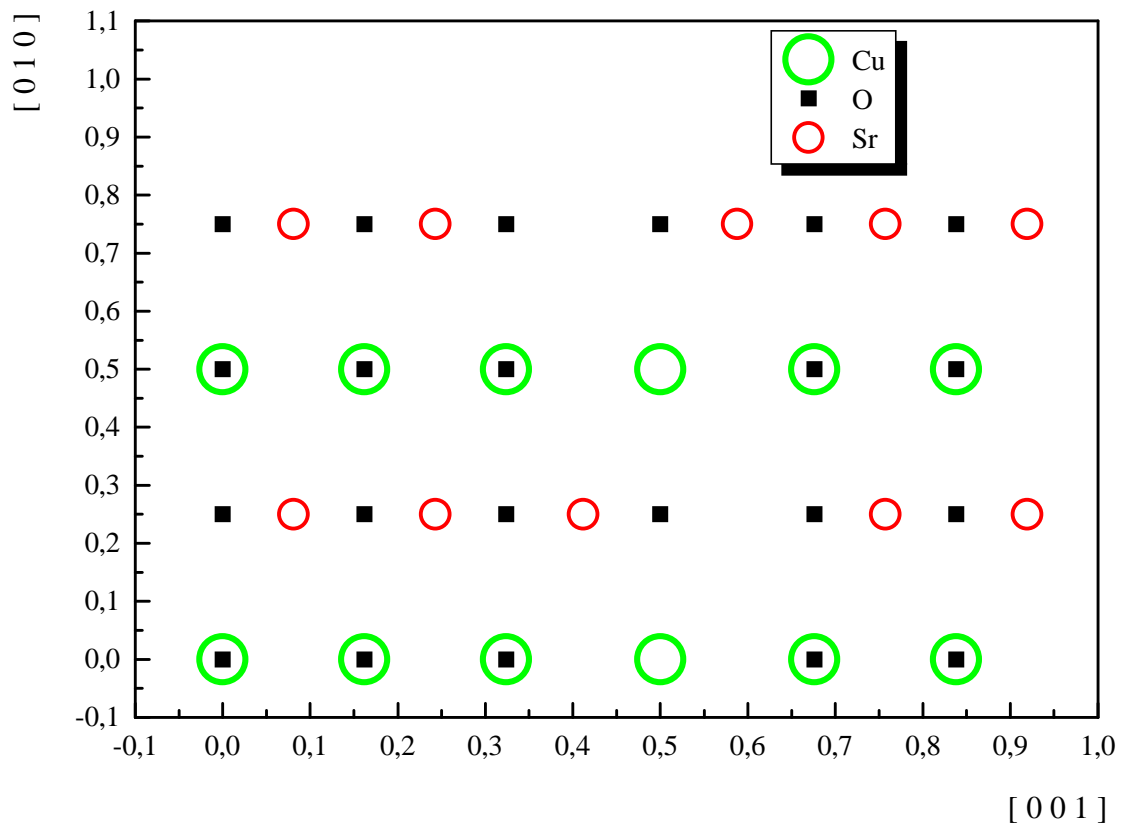


Abbildung 3.2.1: Die Projektion des O-Defekts im SrCuO₂-Kristall, wie sie Azuma vorschlägt, in der [100]-Richtung.

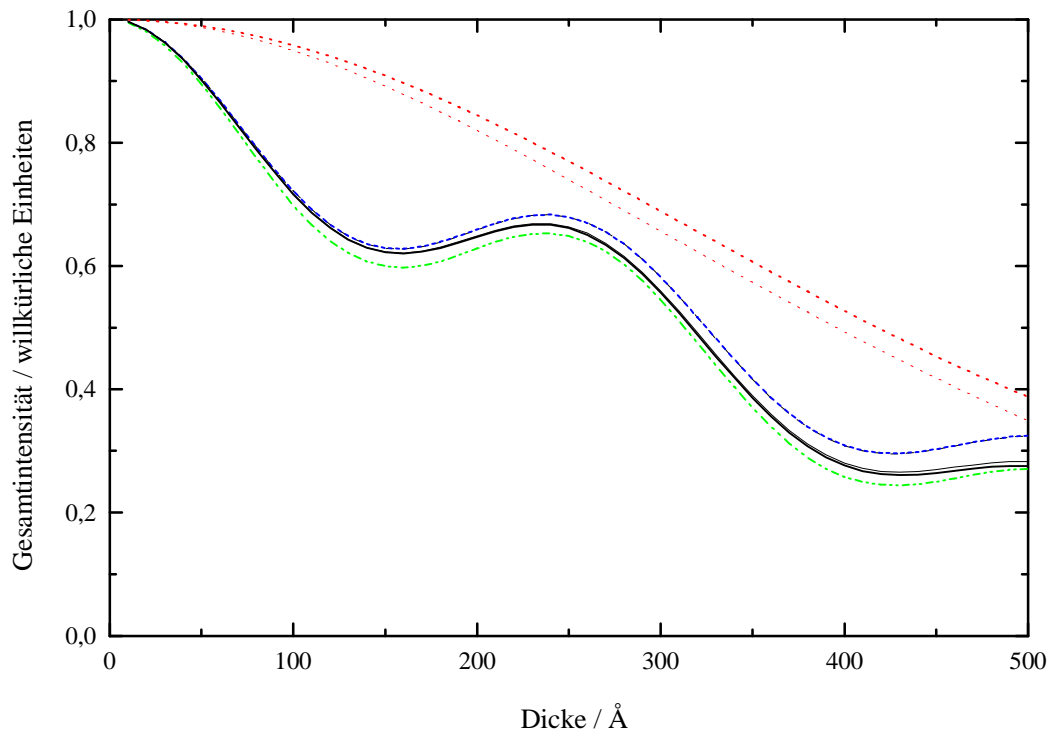


Abbildung 3.2.2: Tiefenscans zur Bestimmung der Reflexanzahl für 13 bzw. 19 Reflexe (....), 31 bzw. 35 Reflexe (----) und 37 bzw. 39 Reflexe (—) und 43 (-.-) Reflexe.

Die Abbildung 3.2.3 zeigt das simulierte Sauerstoffverlustbild bei einer Kristalldicke von 20 Å. Ein Vergleich mit der Projektion der Defektstruktur in der Abb. 3.2.1 zeigt eine eindeutige Korrelation zwischen den Intensitätsmaxima im Energieverlustbild und den Sauerstoffpositionen in der Einheitszelle. Wie erwartet ist die Intensität im Defekt um die Hälfte niedriger als die Intensität der vollbesetzten Sauerstofflagen. Bei dieser Dicke handelt es sich beim Sauerstoffverlustbild also um ein Elementverteilungsbild des Sauerstoffs. Der Kontrast ist bei diesem Bild nur durch

die unelastische Wechselwirkung des eingeschossenen Elektrons mit Sauerstoffatomen entstanden.

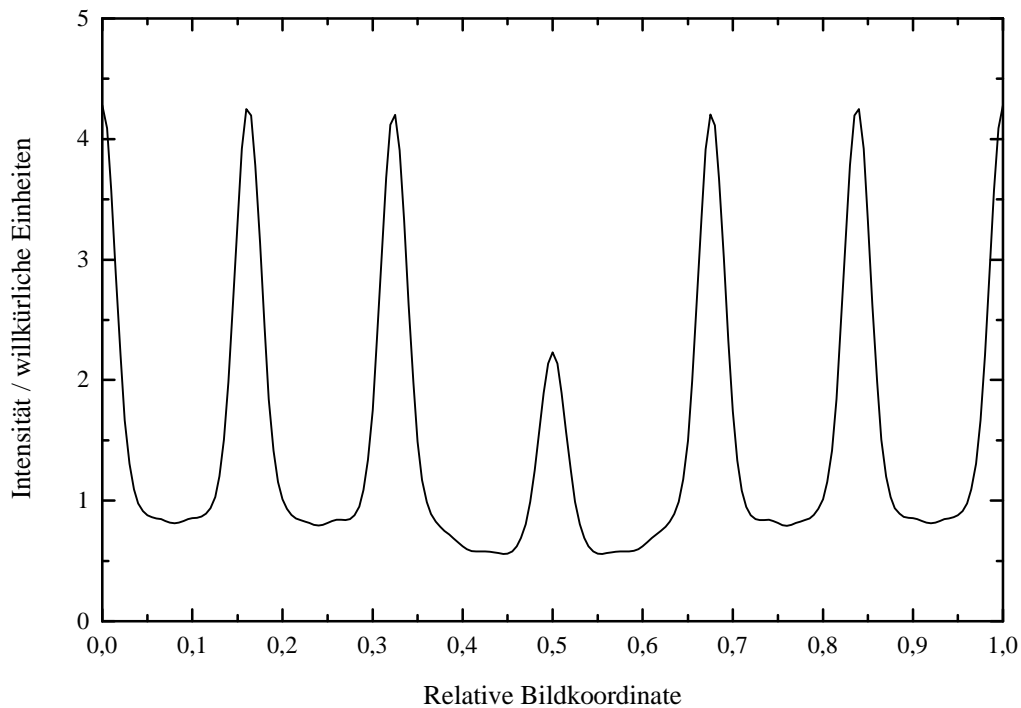


Abbildung 3.2.3: Simuliertes Energieverlustbild des O-Defekts im SrCuO₂-Kristall bei einer Dicke von 20 Å.

Betrachtet man das Energieverlustbild für eine Objektdicke von 100 Å, wie in der Abbildung 3.2.4 dargestellt, muss festgestellt werden, dass die Zuordnung der Intensitäten zu den Atompositionen des Sauerstoffs nicht mehr eindeutig erfolgen kann, da jetzt zusätzlich Peaks an Stellen zu beobachten sind, die nicht den Sauerstoffpositionen entsprechen.

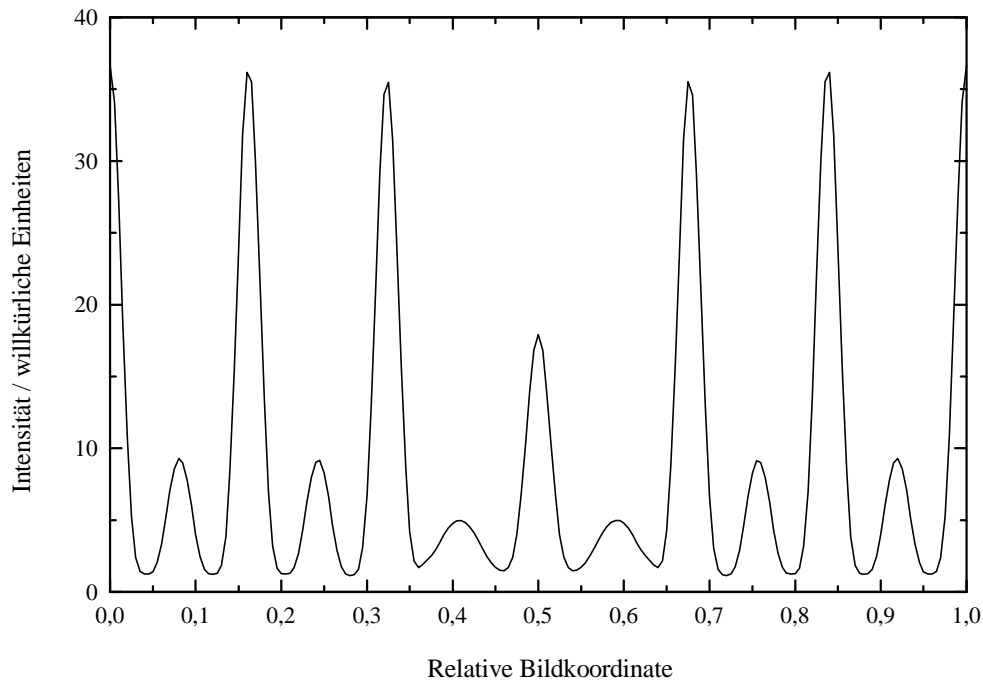


Abbildung 3.2.4: Simuliertes Energieverlustbild des O-Defekts im SrCuO_2 -Kristall bei einer Dicke von 100 Å.

Die Ausbildung dieser neuen Intensitätspeaks im Bild kann nur auf die „Erhaltung des elastischen Kontrastes“ zurückgeführt werden. Wie aus der Abbildung 3.2.1 hervorgeht, befinden sich an diesen Positionen Strontiumatome in der Superzelle. Man kann also an diesen Stellen kein elementspezifisches Signal erwarten. Die Erhöhung der Dicke hat hier eine Zunahme des elastischen Kontrastes zur Folge, der im Energieverlustbild sichtbar wird.

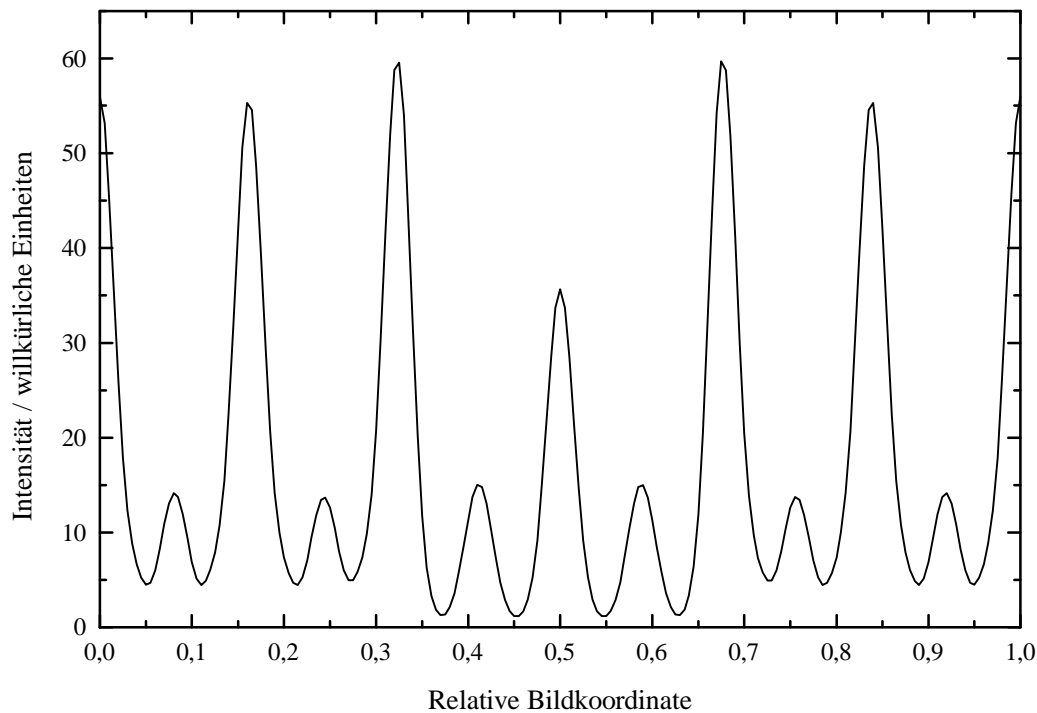


Abbildung 3.2.5: Simuliertes Energieverlustbild des O-Defekts im SrCuO_2 -Kristall bei einer Dicke von 200 \AA .

Schließlich demonstriert die Abbildung 3.2.5 den mit zunehmender Dicke immer größer werdenden Einfluss des elastischen Kontrastes. Sie zeigt das Energieverlustbild bei einer Dicke von 200 \AA . Während die Abbildung 3.2.3 ein echtes Elementverteilungsbild darstellt, hat der Kontrast in den Abbildungen 3.2.4 und 3.2.5 sowohl unelastischen als auch elastischen Ursprung. Eine Interpretation dieser Bilder als Elementverteilungsbilder des Sauerstoffs könnte zur Folge haben, dass die chemische Zusammensetzung des Defektes oder seine Breite falsch interpretiert wird, indem die Gesamtintensität im Defekt als elementspezifisch gedeutet wird.

Wie sich der elastische Kontrast mit zunehmender Dicke entwickelt, zeigt die Abbildung 3.2.6. Sie präsentiert die berechneten Linienprofile durch das elastische Bild für verschiedene Kristalldicken. Die charakteristischen Merkmale des Intensitätsverlaufs spiegeln sich in den Energieverlustbildern wider.

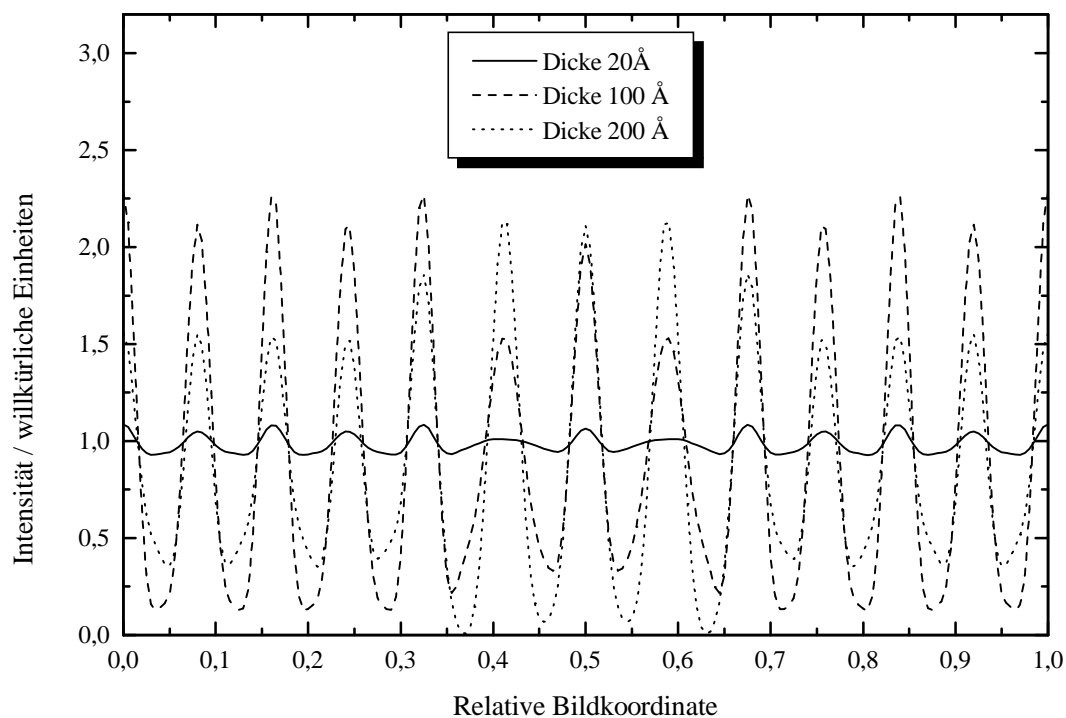


Abbildung 3.2.6: Simulierte elastische Bilder für die verschiedenen Kristalldicken.

Sowohl die Änderungen in der Höhe der einzelnen Peaks beim Übergang von der Dicke 100 Å zur Dicke 200 Å in den Abbn. 3.2.4

bzw. 3.2.5 als auch die Zunahme des elastischen Kontrastes im Defekt entsprechen dem Verhalten des elastischen Kontrastes in der Abb. 3.2.6 bei den entsprechenden Dicken. Darüber hinaus ist der Abb. 3.2.6 zu entnehmen, dass die zusätzlichen Maxima in den Energieverlustbildern den Strontiumpositionen zuzuordnen sind.

Die Deutung der experimentellen Aufnahmen von Wiedenhorst et al. [28] wurde durch Ergebnisse unserer Simulationen bestätigt. Für die von Zhang vorgeschlagene Defektstruktur haben wir in unseren simulierten Energieverlustbildern keine Änderung des Kontrastes in der Defektregion beobachtet.

3.3 Simulation eines Indiumdefektes im ZnO-Kristall

In Zusammenarbeit mit der Arbeitsgruppe von Mader [15] untersuchten wir eine weitere Defektstruktur. Bei dieser Struktur handelt es sich um einen planaren Indiumdefekt in ZnO. Hierzu wurde von dieser Arbeitsgruppe ein Modell vorgeschlagen, welches die Grundlage für die folgenden Simulationen ist.

Die Abbildung 3.3.1 zeigt die Projektion des Indiumdefektes in der [001]-Richtung. Die (100)-Ebenen sind abwechselnd mit Zink und Sauerstoff besetzt. Durch die In_2O_3 -Dotierung besitzt die Struktur einen In-Defekt in

der Mitte der Superzelle. Die Größe der Superzelle beträgt in den Richtungen [100], [010] und [001] 23,4, 5,6 bzw. 3,25 Å. Die Richtung des einfallenden Strahls ist die [001]-Richtung. Zur Simulation der unelastischen Bilder des In-Defektes wurde die In-M₄₅-Kante bei 520 eV gewählt. Die Beschleunigungsenergie beträgt wie bisher 300 keV. Auch hier gehen wir zur Berechnung der Energieverlustbilder von einem idealen Blenden- und Linsensystem aus. Die Testrechnungen mit den Tiefenscans ergaben für diese Struktur eine benötigte Reflexanzahl von 41 Reflexen für die (100)-systematische Reihe. Die Extinktionslänge beträgt 251 Å.

Die Abbildung 3.3.2 zeigt das simulierte Energieverlustbild für eine Probendicke von 20 Å. Vergleicht man die Intensitätsverteilung auf diesem Bild mit der Defektstruktur in der Abb. 3.3.1, wird ersichtlich, dass sich die einzige Intensitätsspitze, die im Bild vorkommt, an der Position des Indiumatoms in der Superzelle befindet. Bei dieser Objektdicke erhält man also ein Elementverteilungsbild von Indium, welches Informationen über die lokale Verteilung dieses Elementes in der Zelle liefert.

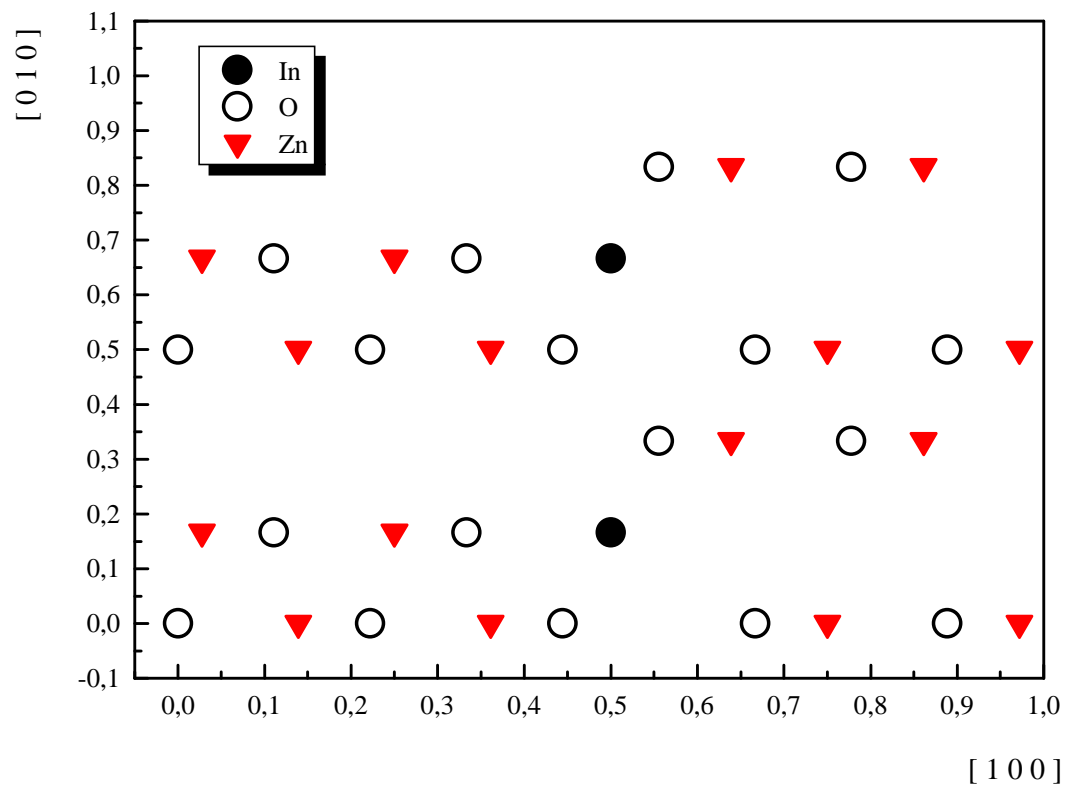


Abbildung 3.3.1: Die Projektion des Indiumdefekts im ZnO-Kristall in der $[001]$ -Richtung.

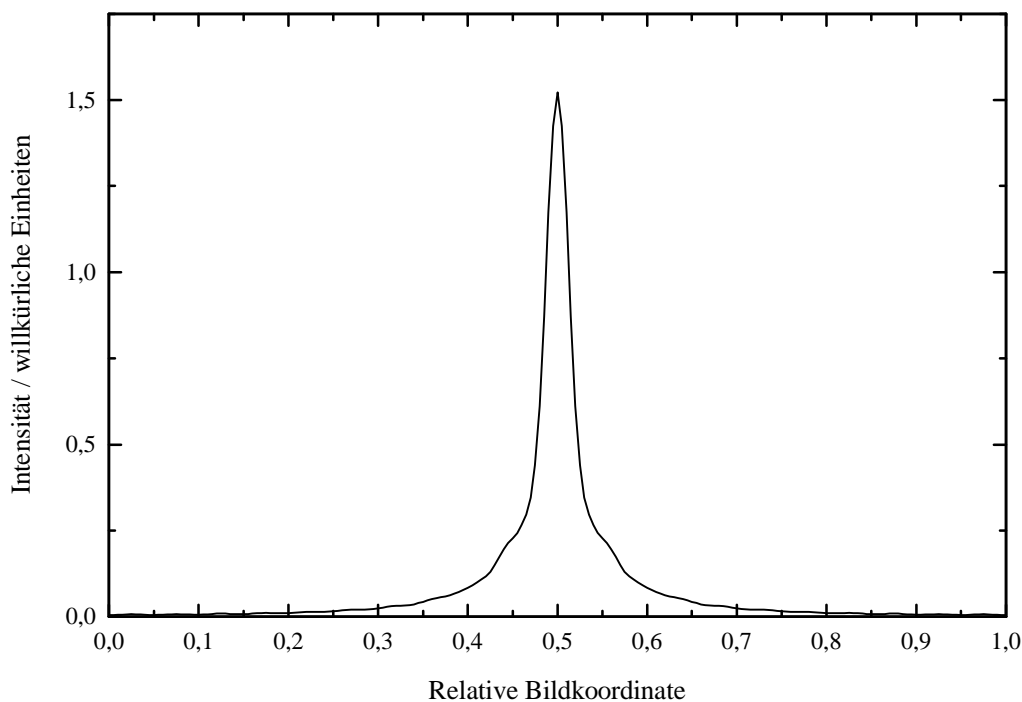


Abbildung 3.3.2: Simuliertes Energieverlustbild des In-Defekts im ZnO-Kristall bei einer Dicke von 20 Å.

Durch die Erhöhung der Dicke auf 100 Å erscheinen auf dem Energieverlustbild links und rechts vom Defekt weitere Intensitätspeaks (Abb. 3.3.3). Die Ursache ist der zunehmende Einfluss des elastischen Kontrastes beim Übergang von 20 Å zur 100 Å Dicke, wie es auch aus den elastischen Bildern (Abb. 3.3.6) hervorgeht. Deshalb ist plausibel, dass sich dieser Kontrast auch im unelastischen Bild stärker bemerkbar macht.

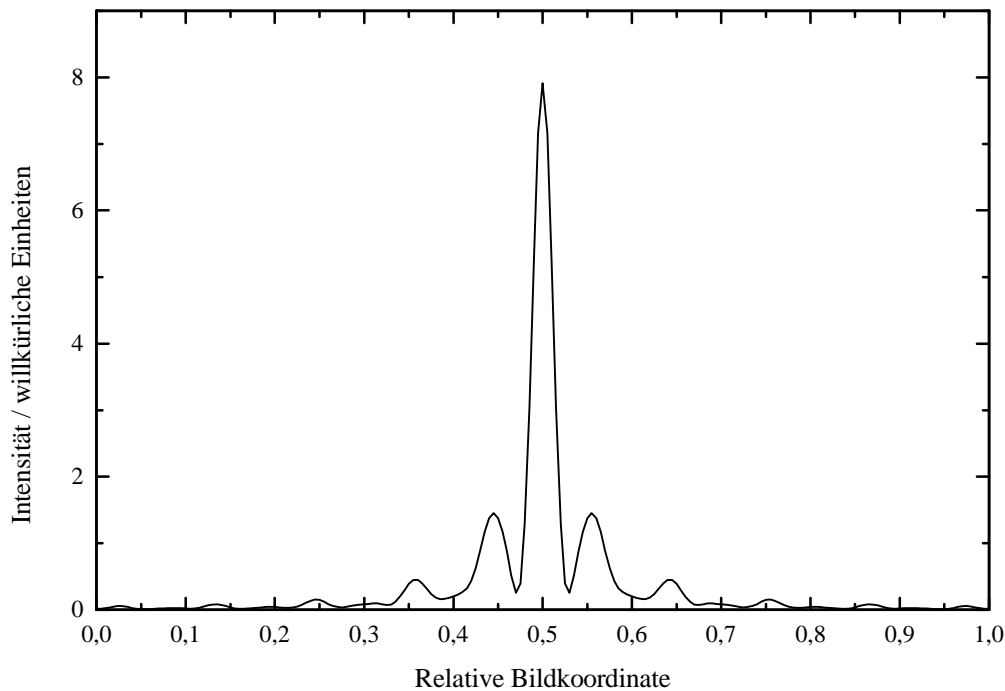


Abbildung 3.3.3: Simuliertes Energieverlustbild des In-Defekts im ZnO-Kristall bei einer Dicke von 100 Å.

Der elastische Kontrast kann nicht nur an den Sauerstoffpositionen beobachtet werden, sondern auch an den Positionen der Zinkatome. Der Kontrast ist zwar schwächer ausgeprägt als beim Sauerstoff, aber es ist ein zusätzliches Indiz für den zunehmenden Einfluss des elastischen Beitrages mit wachsender Probendicke.

Wie sehr der elastische Anteil ein Energieverlustbild verfälschen kann, zeigt das simulierte Energieverlustbild bei der Dicke von 500 Å (Abb. 3.3.4). Bei diesem Bild dominiert sogar der elastische Anteil. Würde man die genaue Struktur des Defektes nicht kennen, könnte man die drei hohen Peaks

fälschlich als elementspezifisches Signal vom Indium interpretieren und glauben, dass auch rechts und links der Mitte Indiumatome säßen. In einem experimentellen Bild, in dem die drei Peaks nicht einzeln aufgelöst sind, sondern zu einem Gesamtpeak verschmelzen, wäre die Interpretation dieses Gesamtpeaks als elementspezifisches Signal von Indium ebenfalls falsch. Dieses Energieverlustbild demonstriert in besonderem Maße, dass nicht jeder Kontrast im Bild auch unelastischen Ursprung haben muss. Deshalb kann eine zuverlässige Interpretation der Kontraste in einem Energieverlustbild erst dann gewährleistet werden, wenn neben Experiment auch Simulationsrechnungen durchgeführt werden.

Zum Vergleich sind die unelastischen Bilder des Sauerstoffs für drei verschiedene Probendicken in der Abbildung 3.3.5 dargestellt. Die Zunahme des elastischen Kontrastes mit der steigenden Probendicke wird auch an diesen Bildern deutlich.

Wieder kann man den elastischen Bildern, Abbildung 3.3.6, entnehmen, dass die in den Energieverlustbildern beobachteten Effekte von der „Erhaltung des elastischen Kontrastes“ herrühren müssen. Die kleinen Ausbeulungen, die in den elastischen Bildern bei 200 Å bzw. 500 Å zu sehen sind, finden sich in den Energieverlustbildern von Sauerstoff wieder. Auch der starke Anstieg der Nebenmaxima im Energieverlustbild von Indium wird durch den elastischen Beitrag verursacht.

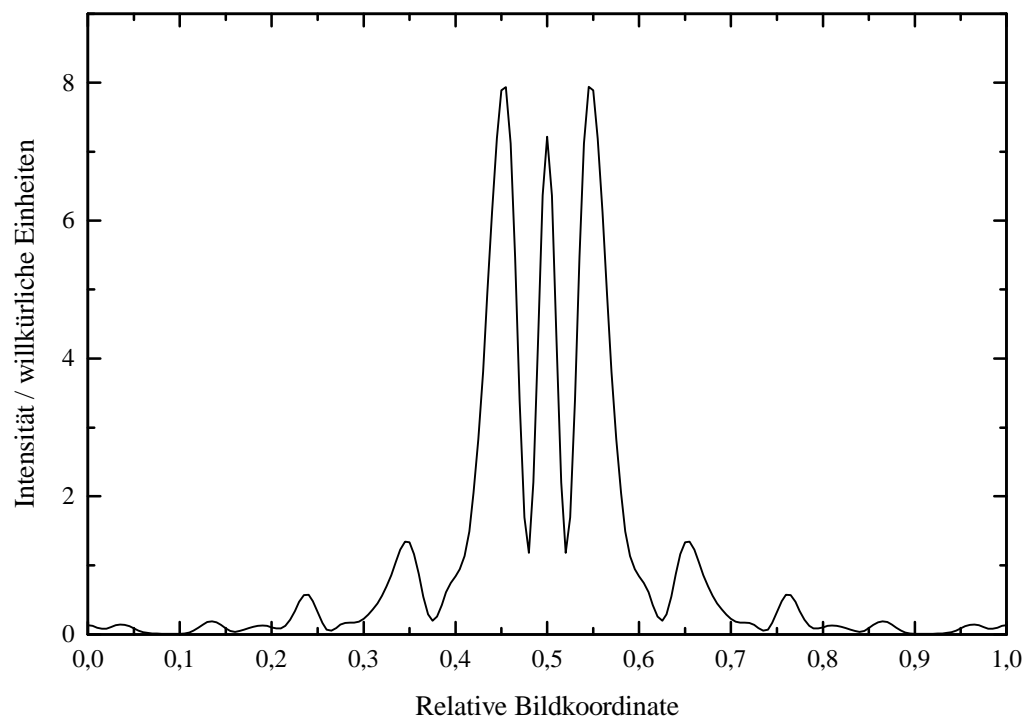


Abbildung 3.3.4: Simuliertes Energieverlustbild des In-Defekts im ZnO-Kristall bei einer Dicke von 500 Å.

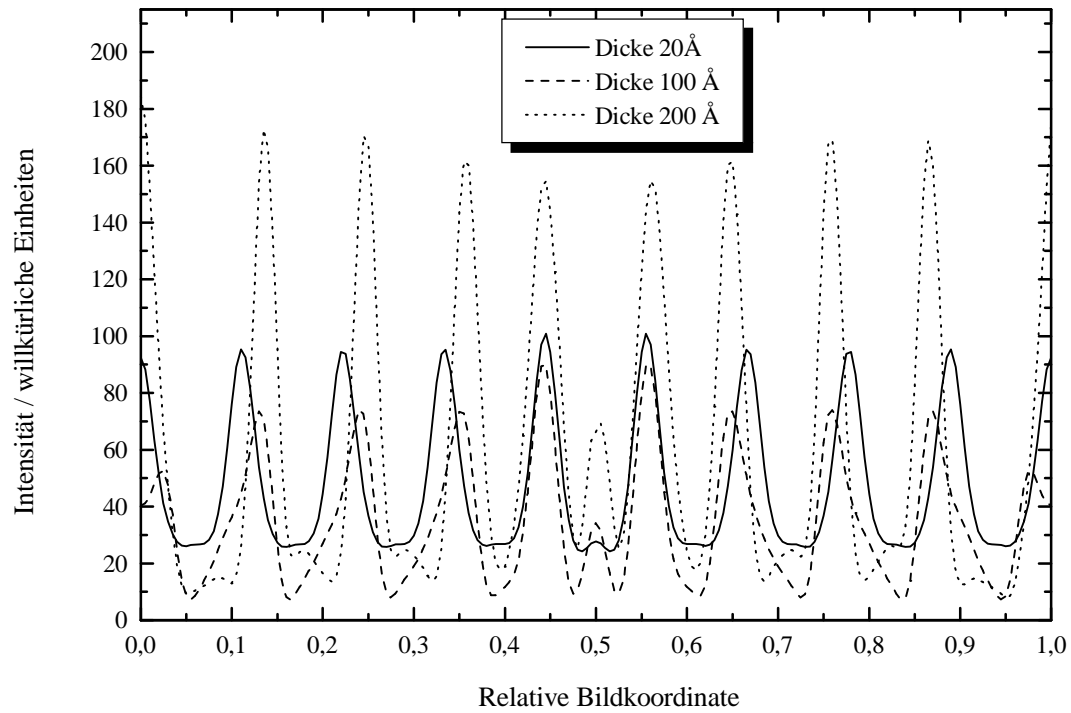


Abbildung 3.3.5: Simulierte Energieverlustbilder von Sauerstoff im ZnO-Kristall mit einem planaren In-Defekt für verschiedene Kristalldicken. Die O-K-Kante liegt bei 550 eV.

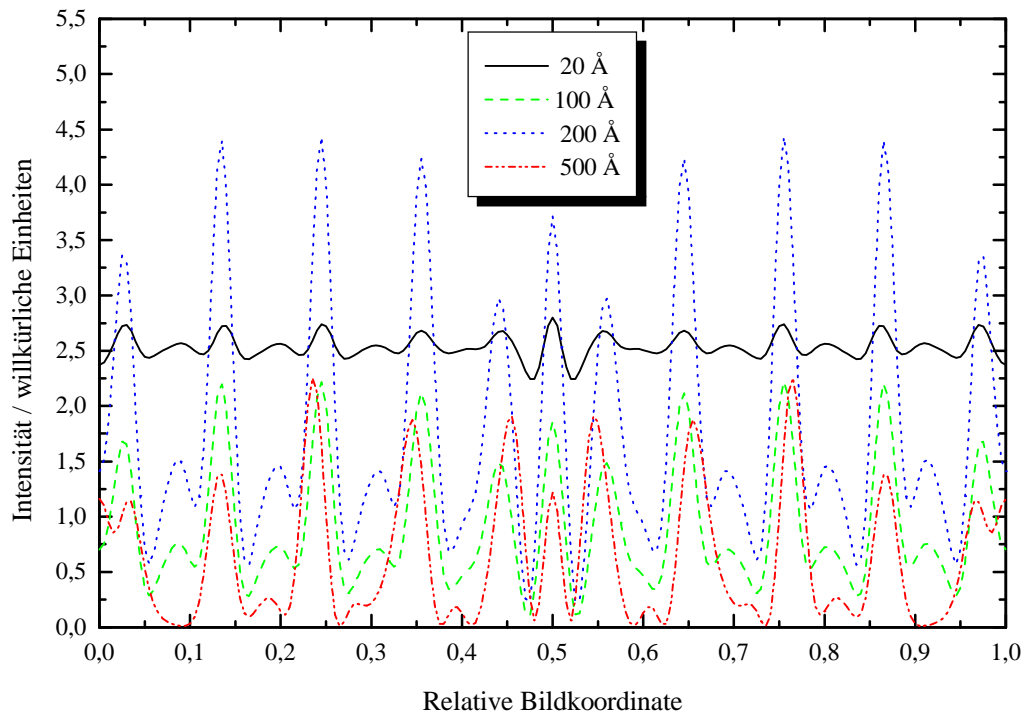


Abbildung 3.3.6: Simulierte elastische Bilder des ZnO-Kristalls für verschiedene Kristalldicken.

3.4 Simulation eines Bordefektes im TiB_2 -Kristall

Durch die Ergebnisse der Simulationsrechnungen in den beiden letzten Abschnitten konnte gezeigt werden, dass das Energieverlustbild einer kristallinen Probe zunehmend durch den elastischen Kontrast überlagert

wird, wenn die Dicke dieser Probe zunimmt. Diese Tatsache führt zu dem Ergebnis, dass im Energieverlustbild nicht nur Intensitäten erscheinen, die den Atomplätzen des zur Abbildung erwünschten Elementes zuzuordnen sind, sondern auch Intensitäten an den Positionen anderer Elemente. Trotzdem kann für beide Strukturen eine Grenzdicke angegeben werden, bis zu der dieser Einfluss noch klein genug ist, dass er vernachlässigt werden kann: etwa 100 Å für die beiden Strukturen.

Für die nächste Defektstruktur, die im Folgenden präsentiert wird, konnte leider keine realistische Obergrenze mehr für die Dicke bestimmt werden. Es handelt sich bei dieser Struktur um mit Wolfram dotiertes TiB_2 , das Bordefekte enthält. In der Abbildung 3.4.1 ist die Projektion dieser Defektstruktur in der [100]-Richtung dargestellt. Die Größe der Superzelle ist in [100]-, [010]- und [001]-Richtung 3,03, 29,5 bzw. 3,23 Å. In [010]-Richtung folgen auf eine mit Titanatomen besetzte Ebene zwei Borebenen. Im Defekt gibt es zwei mit Wolfram vollbesetzte Atomlagen und zwei Schichten mit jeweils 80% Titan und 20% Wolfram Konzentration. Zwischen diesen Lagen befinden sich die Bordefekte. Die Extinktionslänge beträgt 428 Å. Für die Simulation des Bordefektes wurden 63 Reflexe der (010)-systematischen Reihe berücksichtigt. Die Bor-K-Kante liegt bei 190 eV. Die Beschleunigungsenergie ist 300 keV. Die Einstrahlrichtung ist die [100]-Richtung. Für die Simulation der Energieverlustbilder wurde ein ideales Blenden- und Linsensystem angenommen.

Die Abbildungen 3.4.2–3.4.5 zeigen die simulierten Energieverlustbilder des Bordefektes für die Probendicken 10 Å, 20 Å, 150 Å und 300 Å.

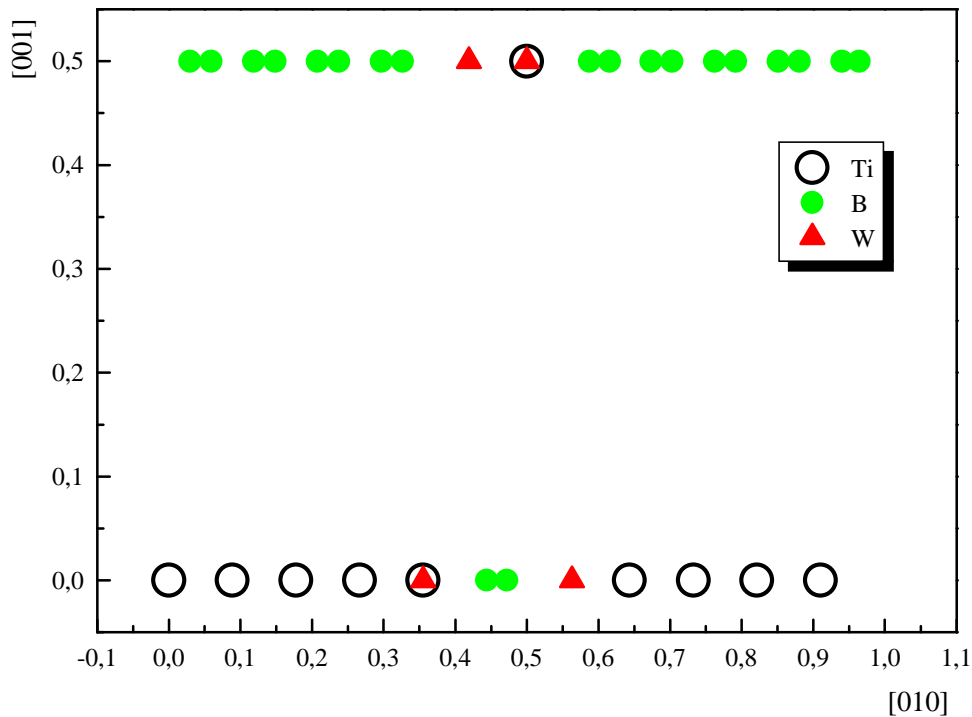


Abbildung 3.4.1: Projektion des B-Defekts im TiB_2 -Kristall mit W-Dotierung in der $[100]$ -Richtung. Die durch \odot gekennzeichneten Positionen sind mit 80% Titan und 20% Wolfram besetzt.

In der Abb. 3.4.2 (Dicke 10 \AA) ist eine regelmäßige Verteilung der Boratome in dem simulierten Elementverteilungsbild zu erkennen. Im Defekt sind die zwei Bordefekte gut sichtbar. Das Energieverlustbild 3.4.3 widerspricht jedoch unserer Erwartung. Nach den bisherigen Erfahrungen erwartet man auch bei dieser immer noch kleinen Dicke von 20 \AA ein Elementverteilungsbild von Bor. Die Intensitätsverteilung vor und nach dem Defekt entspricht zwar der Borverteilung in TiB_2 aber die Defektstruktur ist nicht mehr eindeutig zu interpretieren. Da Titan und Wolfram schwerer sind als Bor, führt die elastische Streuung der eingestrahlten Elektronen an diesen

beiden Atomen schon bei dieser kleinen Dicke zum Erscheinen des elastischen Kontrastes. Alleine der Einbruch der Intensität im Defekt lässt vermuten, dass hier ein Defizit an Boratomen existiert.

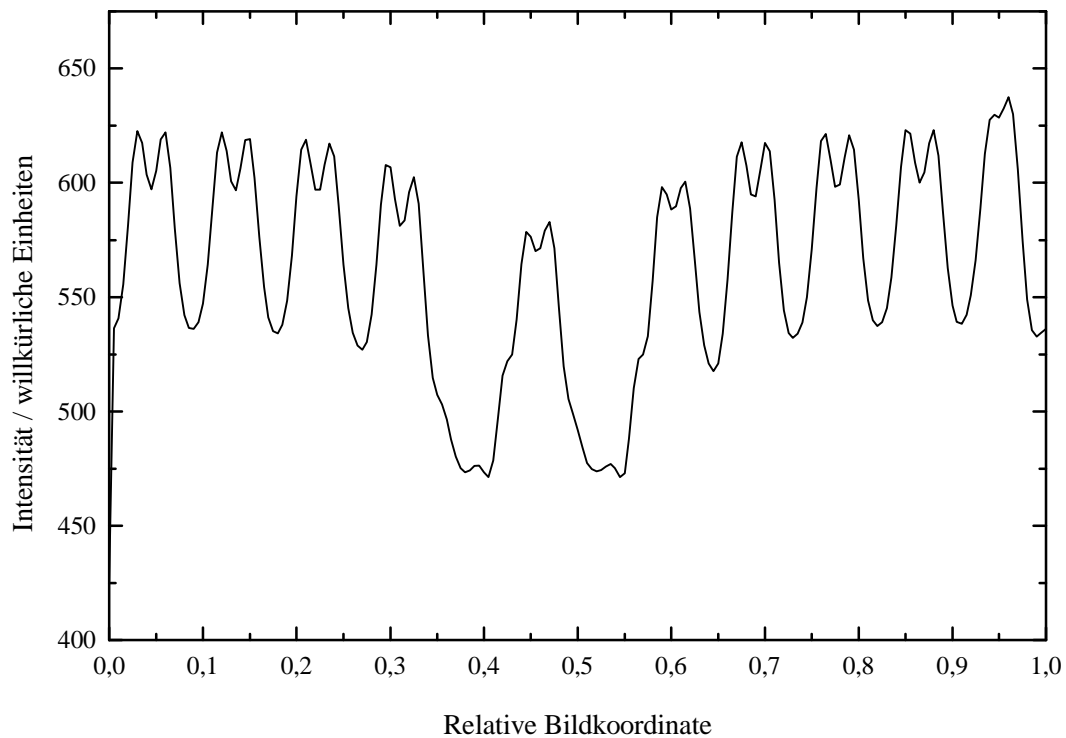


Abbildung 3.4.2: Simuliertes Energieverlustbild des B-Defekts im TiB_2 -Kristall bei einer Dicke von 10 \AA .

Die Interpretation des Energieverlustbildes wird noch schwieriger, wenn man die Abbildung 3.4.4, Dicke 150 \AA , betrachtet. Der Kontrast, der dieses Bild geformt hat, ist nur der elastische Kontrast. Zunächst ist vor und nach dem Defekt eine Verschiebung der Intensitätspeaks hin zu den Titanatomplätzen zu erkennen. Die Intensitäten an den Positionen vom Bor

sind schwach ausgeprägt. Im Defekt ist die Intensität gänzlich durch den elastischen Kontrast entstanden.

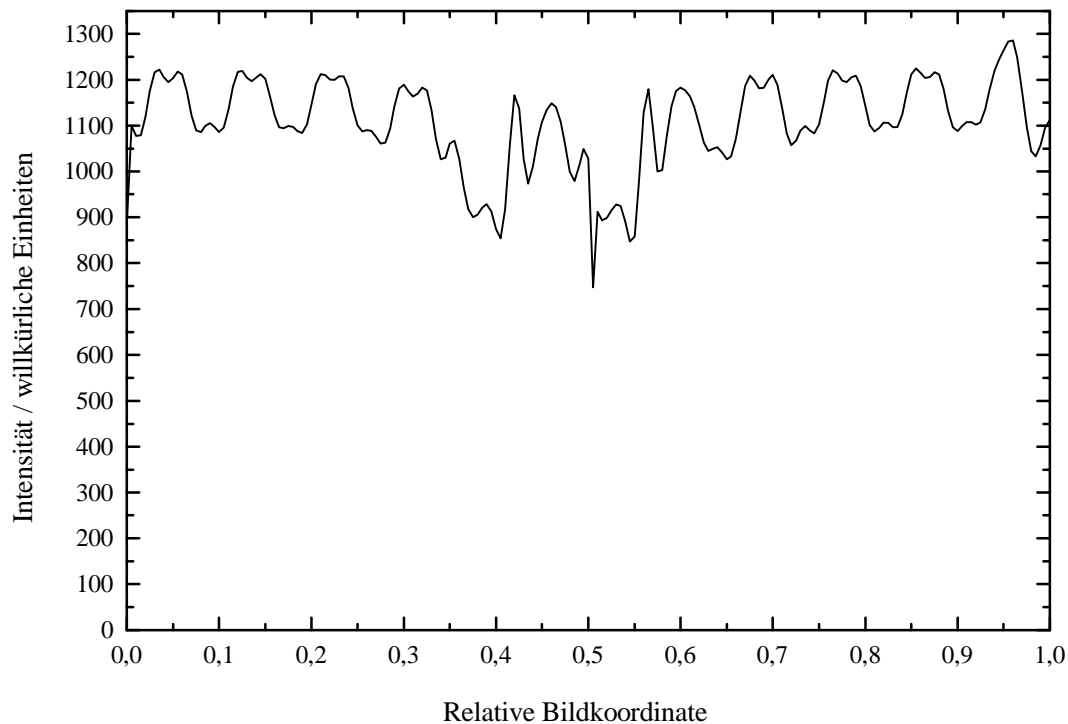


Abbildung 3.4.3: Simuliertes Energieverlustbild des B-Defekts im TiB_2 -Kristall bei einer Dicke von 20 Å.

Einen ähnlichen Verlauf für die Intensität erkennt man auch auf dem simulierten Energieverlustbild bei einer Dicke von 300 Å in der Abbildung 3.4.5. Mit zunehmender Dicke geht jede Korrelation der Intensitätspeaks mit den Boratomplätzen verloren. Die beiden berechneten Bilder geben keinen Aufschluss über die Verteilung der Boratome im Kristall. Sie zeigen einen enormen Anstieg des elastischen Kontrastes mit zunehmender Dicke und

somit eine völlige Verfälschung des Energieverlustbildes durch diesen Kontrasttyp.

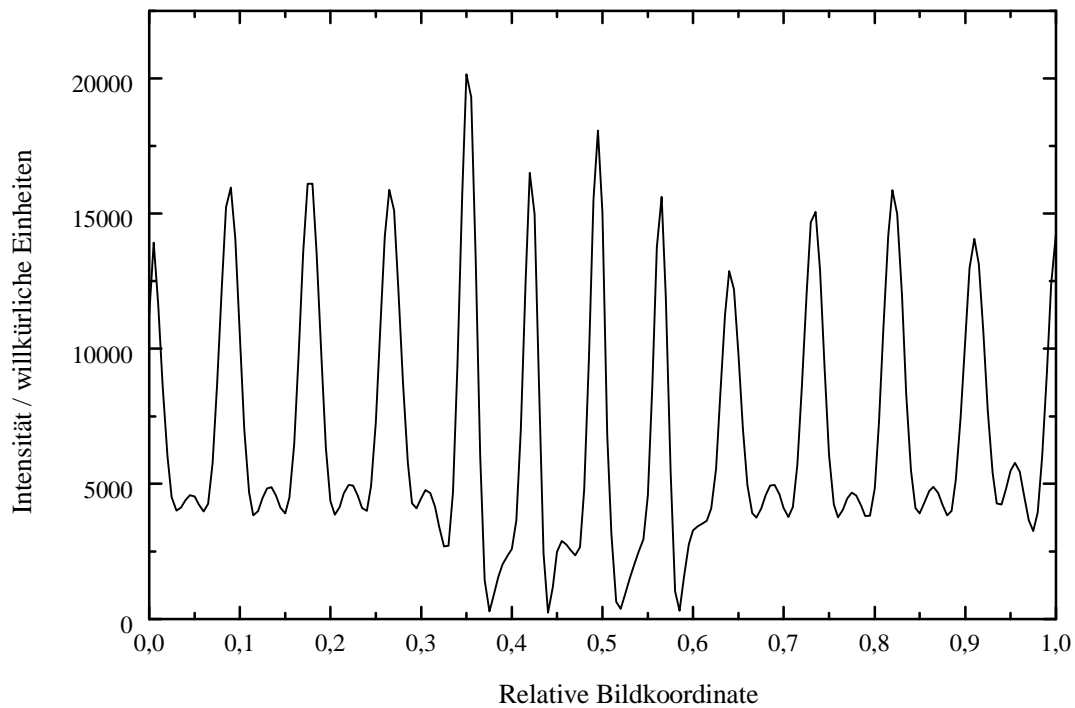


Abbildung 3.4.4: Simuliertes Energieverlustbild des B-Defekts im TiB_2 -Kristall bei einer Dicke von 150 Å.

Die Entwicklung des elastischen Kontrastes mit zunehmender Dicke zeigen die simulierten Linescans durch die elastischen Bilder für die Dicken 10 Å, 20 Å und 300 Å in der Abbildung 3.4.6. Schon bei dem Übergang von der Dicke 10 Å zu der Dicke 20 Å ist der starke Anstieg des elastischen Kontrastes im Defekt zu beobachten. Der Verlauf der Kurve im elastischen

Bild für die Kristalldicke von 300 \AA entspricht fast dem Verlauf der Kurve im unelastischen Bild in der Abb. 3.4.5, so dass zwischen den beiden Bildern kaum unterschieden werden kann.

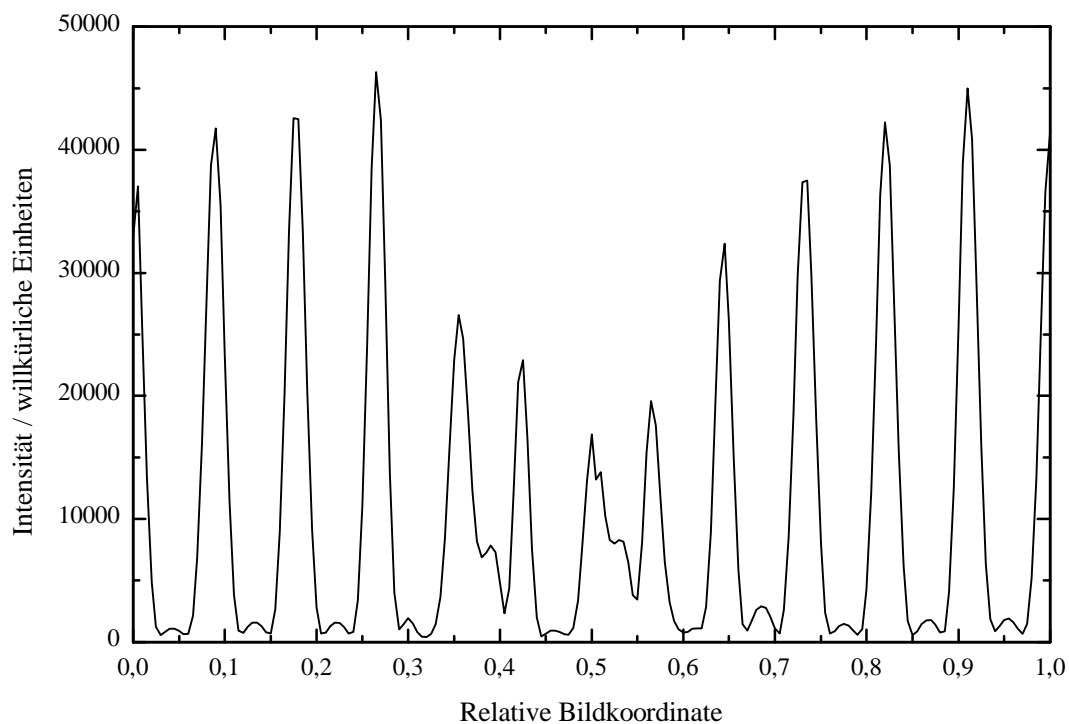


Abbildung 3.4.5: Simuliertes Energieverlustbild des B-Defekts im TiB_2 -Kristall bei einer Dicke von 300 \AA .

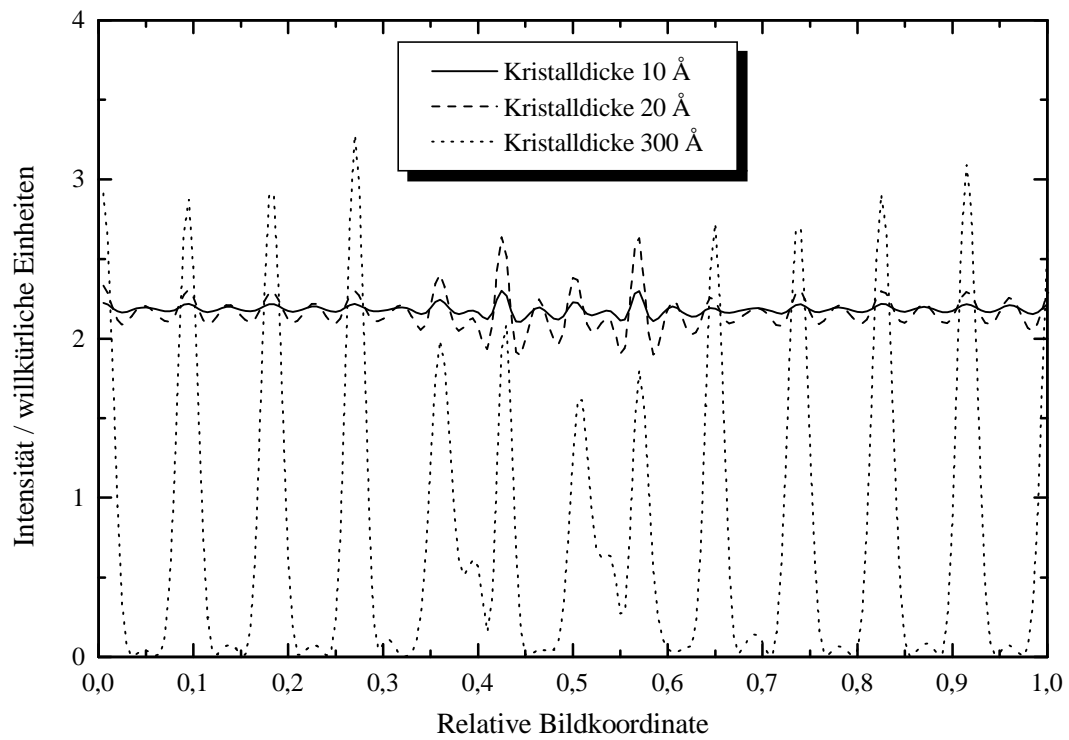


Abbildung 3.4.6: Simulierte elastische Bilder des TiB_2 -Kristalls für verschiedene Kristalldicken. Zur besseren Darstellung sind die Intensitäten angepasst.

Leider konnte bei dieser Defektstruktur keine Übereinstimmung mit den experimentell aufgenommenen Bildern erreicht werden [6]. Die Dicke der experimentell untersuchten Probe lag nach Angabe der Arbeitsgruppe von Freitag bei 80 Å. Unsere Simulation für diese Dicke ergab einen Intensitätsverlauf ähnlich wie in der Abb. 3.4.4, so dass wir auch bei dieser Dicke kein Elementverteilungsbild erwarten würden. Nur für eine Dicke von 10 Å konnte das simulierte Bild als Elementverteilungsbild des Bors gedeutet werden. Mit steigender Dicke wird das Bild durch Ausbildung von zusätzlichen Intensitäten verfälscht. Außerdem zeigt die Entwicklung des elastischen Kontrastes mit zunehmender Dicke (Abbildung 3.4.6) genau die Effekte, die in den unelastischen Bildern (3.4.2-3.4.5) zu sehen sind. Aus diesen Gründen kann ohne Einschränkung festgestellt werden, dass allein die „Erhaltung des elastischen Kontrastes“ die Verfälschung des Energieverlustbildes verursacht.

3.5 Der Einfluss der Linsenfehler

Bisher konzentrierten sich die Simulationen auf die Beschreibung der Wechselwirkungsprozesse in dem Objekt, um einen Einblick in die Kontrastentstehung in einem Energieverlustbild zu gewinnen. Bei der Berechnung dieser Bilder wurde ein ideales Blenden- und Linsensystem vorausgesetzt und die Auswirkung von Abbildungsfehlern vernachlässigt. Der Linsenfehler verursacht jedoch eine Verzerrung des Wellenfeldes sowie eine Verschlechterung der Auflösung im Bild. Wie groß die Linsenaberration ist, hängt von den sphärischen und chromatischen Aberrationskoeffizienten ab. Der Einfluss eines realen Abbildungssystems

auf die propagierende Wellenfunktion wird mittels der Transmissionsfunktion T_A , Gl. (2.3.6), beschrieben, die in der hinteren Brennebene mit der Wellenfunktion multipliziert werden muss und sich dadurch auf den Verlauf der Intensität in der Bildebene auswirkt. Bisher hatten wir in Gl. (2.2.18) $T_A=1$ gesetzt.

Für unsere Rechnungen erwies sich der Sauerstoffdefekt in SrCuO_2 als geeignet. Die verhältnismäßig geringe Rechenzeit in diesem Fall (etwa 132 Std. für das gesamte Bild) ermöglichte uns, unsere Simulationen auf „25-Exzitonen-Darstellung“ zu erweitern (Abschnitt 3.1). Außerdem konnten wir durch Variation unterschiedlicher Abbildungsparameter den Einfluss der Linse unter verschiedene Bedingungen untersuchen.

Die Tabelle 3.1 gibt eine Übersicht über die Parameter, die für die Berechnung der nun folgenden Energieverlustbilder eingesetzt wurden. Die Koeffizienten der sphärischen und chromatischen Aberration (C_s bzw. C_c) sowie die Brennweite f beziehen sich auf die Herstellerangaben für die von Mader et al. [15] verwendeten Mikroskope.

Für unsere Berechnungen haben wir ein Defokus

$$\Delta f = \sqrt{C_s \lambda}, \text{ „Scherzer-Fokus“} \quad (3.5.1)$$

und eine Energiebreite

$$\delta E \approx \delta E_n = \frac{\sqrt{C_s \lambda}}{C_c} eU_0, \quad (3.5.2)$$

angenommen.

Die Abbildung 3.5.1 zeigt die Intensitätsverteilung im Sauerstoffverlustbild unter Berücksichtigung der Linsenfehler. Zuerst könnte der Eindruck entstehen, dass der Linsenfehler zu einer Abschwächung des elastischen Kontrastes im Bild geführt hat. Stellt man jedoch die beiden Abbildungen 3.5.1 und 3.2.5 (das Sauerstoffverlustbild ohne Linsenfehler) gegenüber (Abb. 3.5.2), beobachtet man im Defekt eine Verschlechterung des unelastischen Kontrastes. In diesem Bereich ist eine starke Abnahme der Intensität zu erkennen. Die drei auf unterschiedliche Weise verursachten Intensitäten (elastisch und unelastisch) sind in ihrer Höhe kaum unterscheidbar. Hier ist durch die Verwaschung der Intensität der elastische Kontrast sogar noch ausgeprägter als in der Abb. 3.2.5. Da C_s klein ist, hat die sphärische Aberration noch keinen großen Einfluss auf die Auflösung. Im Gegensatz dazu zeigt die gepunktete Linie in Abbildung 3.5.3, dass die größere Öffnungsfehlerkonstante C_s in diesem Bild zu einer Verwaschung des Bildes und zu einer Verbreiterung der einzelnen Peaks führt. Dies wird ausgeprägter, wenn man ein breiteres Energiefenster annimmt (durchgezogene Linie). Der elastische Kontrast ist im Defekt zwar verschwunden, aber die geringe unelastische Intensität läßt jede Aussage über die Konzentration von Sauerstoff offen. Entsprechend ist der Verlauf der beiden Kurven in der Abbildung 3.5.4. Bei einer größeren Aperturblende, 20 mrad, und einem breiten Energiefenster von 20 eV wird die Auflösung so schlecht, dass vom Defekt kein elementspezifisches Signal mehr zu erwarten ist.

	Abb. 3.5.1 Ultra-Twin	Abb. 3.5.3 Super-Twin	Abb. 3.5.4 Super-Twin
Objektiv-apertur [mrad]	9,5	9,5	20
U_0 [kV]	300	300	300
C_s [mm]	0,5	1,2	1,2
C_c [mm]	1,0	1,2	1,2
f [mm]	2,2	1,7	1,7
Δf [nm]	31,3	50 (bzw. 40)	50
δE [eV]	10	12 (bzw. 20)	12 (bzw. 20)

Tabelle 3.1: Die zur Berechnung der Energieverlustbilder gewählten Parameter.

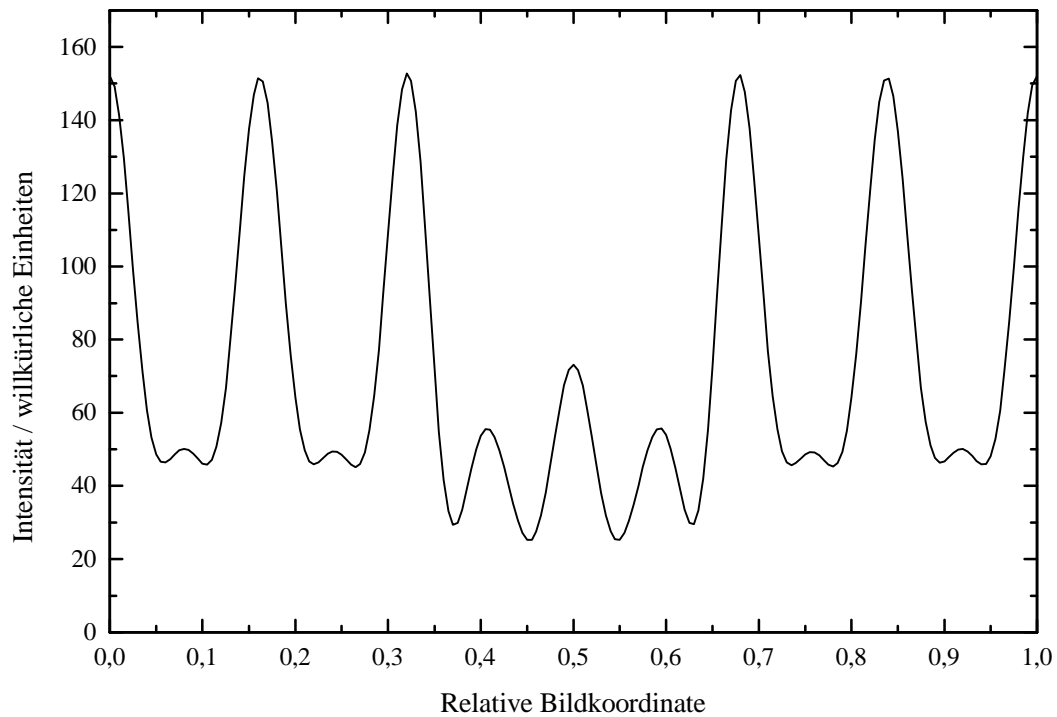


Abbildung 3.5.1: Simuliertes Sauerstoffverlustbild unter Berücksichtigung der Linsenfehler. Die Kristalldicke ist 200 Å.

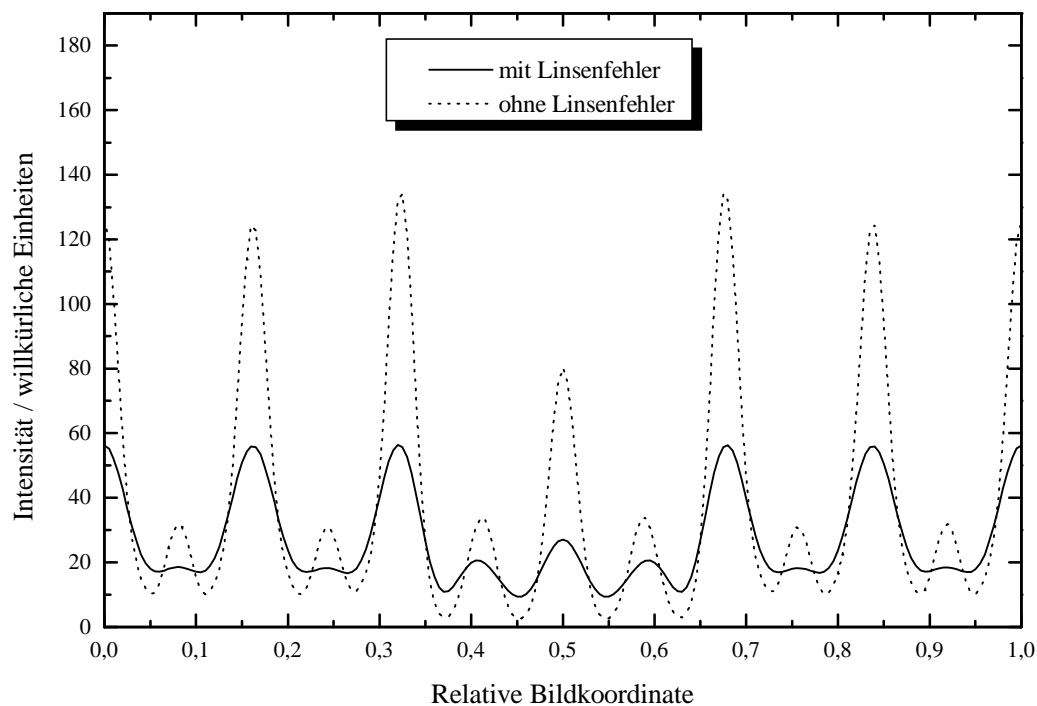


Abbildung 3.5.2: Vergleich der Sauerstoffverlustbilder mit und ohne Linsenfehler. Die Intensitäten in den beiden Kurven wurden zur besseren Darstellung angepaßt.

Insgesamt führt der Linsenfehler zu einer qualitativen Verschlechterung des Bildes. Die Kenntnis über die Struktur des Kristalls ermöglichte uns bei diesen Beispielen, die einzelnen Effekte zu interpretieren. Wäre die Struktur unbekannt, könnte man durch diese Bilder keine quantitative Information über der Struktur erhalten.

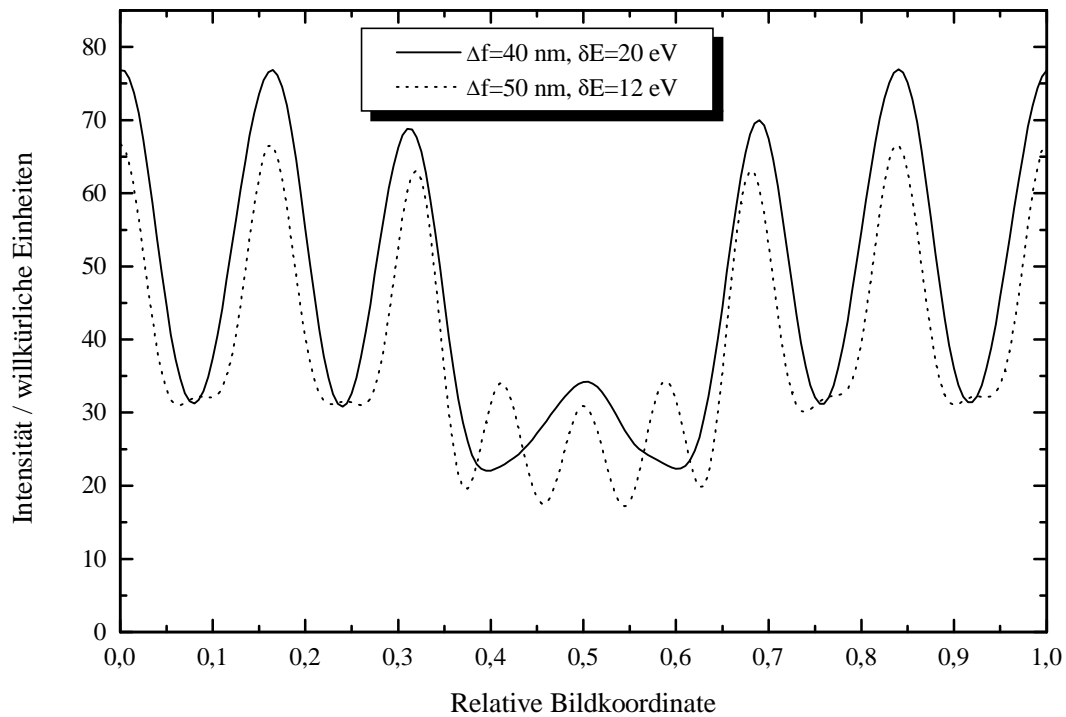


Abbildung 3.5.3: Simuliertes Sauerstoffverlustbild unter Berücksichtigung des Linsenfehlers. Die Kristalldicke ist 200 Å.

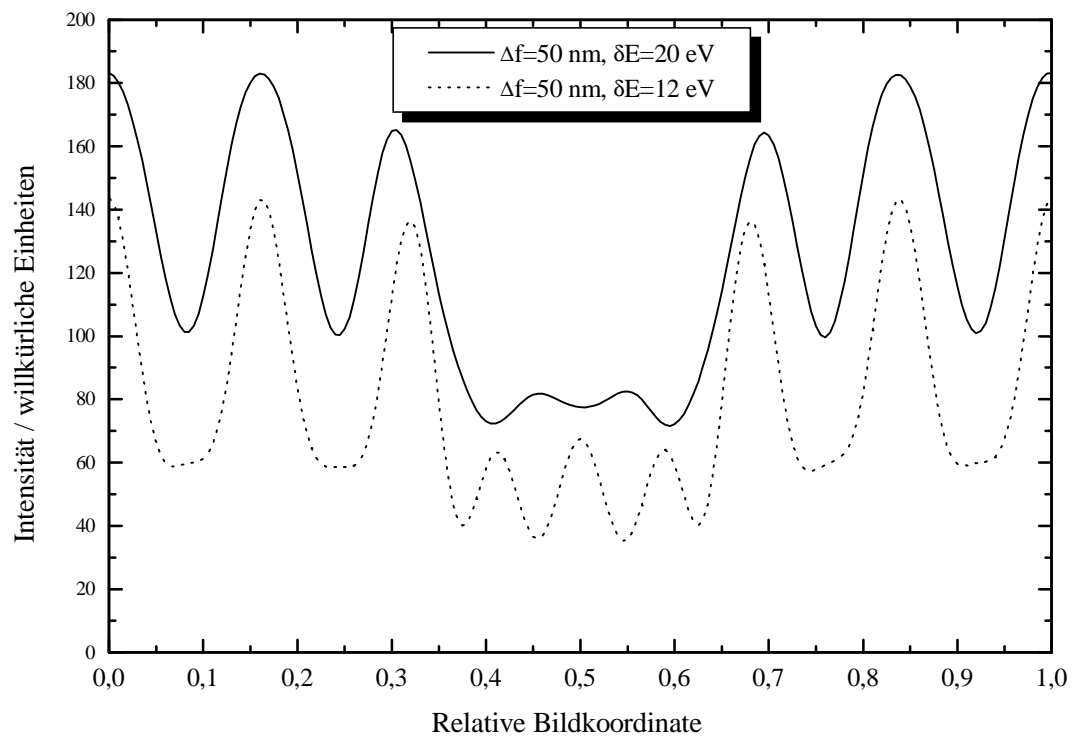


Abbildung 3.5.4: Simulierte Sauerstoffverlustbilder zur Demonstration der Auswirkung der Aperturblende.

3.6 Methoden zur Unterdrückung des elastischen Kontrastes

Wie es in letzten Abschnitten demonstriert wurde, nimmt der Einfluss des elastischen Kontrastes im Energieverlustbild kristalliner Präparate mit steigender Probendicke zu. Aus diesem Grund stellte sich die Frage, ob es sinnvolle und zuverlässige Methoden gibt, um die Beiträge dieses Kontrasttyps aus dem Energieverlustbild zu eliminieren. Zu diesem Zweck wurden von uns die folgenden Verfahren untersucht:

a) „Ratio“-Methode

Da sich das Kontrastverhalten in einem elastischen Bild im Energieverlustbild widerspiegelt, drängt sich zunächst die Frage auf, ob durch Division des Energieverlustbildes durch das elastische Bild der Anteil des elastischen Kontrastes unterdrückt werden kann.

Um die Anwendbarkeit dieser Methode zu überprüfen, wurde für die Defektstruktur in SrCuO_2 das Sauerstoffverlustbild für zwei verschiedene Dicken, 100 Å bzw. 200 Å, pixelweise durch das elastische Bild für die entsprechenden Dicken dividiert. Die Ergebnisse dieser Rechnungen, die wir als „Ratio“-Bild bezeichnen, sind in Abbildungen 3.6.1. und 3.6.2. dargestellt .

Bei einer Dicke von 100 Å (Abbildung 3.6.1) ist der elastische Kontrast gänzlich unterdrückt. Es ist jedoch eine Verschlechterung der Auflösung und eine geringe Verschiebung der Intensitätspeaks zu beobachten. Zudem sieht man im Bild eine deutliche Abnahme des Kontrastes.

Auch im „Ratio“-Bild 3.6.2 (200 \AA) ist der elastische Beitrag teilweise verschwunden. Auffällig sind aber in diesem Bild zum einen die zwei deutlich ausgeprägten Intensitätsspitzen rechts und links vom Defekt, die keiner Atomposition in der Superzelle zuzuordnen sind und nicht interpretiert werden können, zum anderen eine Verschiebung der Intensitätsmaxima im Defekt selbst (jeweils mit Pfeilen gekennzeichnet).

Die Abbildung 3.6.2 demonstriert deutlich, dass der Beitrag des elastischen Kontrastes in einem Energieverlustbild nicht durch eine einfache Division eliminiert werden kann. Es hängt vielmehr vom betrachteten System und der Stärke des elastischen Anteils ab, ob der elastische Kontrast durch die „Ratio“-Methode zuverlässig unterdrückt werden kann. Unsere Rechnungen führten z.B. beim Bor-Energieverlustbild (Abschnitt 3.4) bei einer Probendicke von 150 \AA zu einem „Ratio“-Bild, das eine irreguläre Intensitätsverteilung zeigte und nicht interpretiert werden konnte.

Wie unsere weitere Testrechnungen zeigten, ist diese Methode allenfalls für kleinere Dicken geeignet, wenn man eine qualitative Verschlechterung in Kauf nimmt. Bei dickeren Objekten versagt sie dagegen völlig. Es ist einerseits eine schnelle Methode, zum Nachteil der Qualität einer Abbildung, den elastischen Anteil zu eliminieren, andererseits aber kein Verfahren, das man ohne Einschränkungen einsetzen kann.

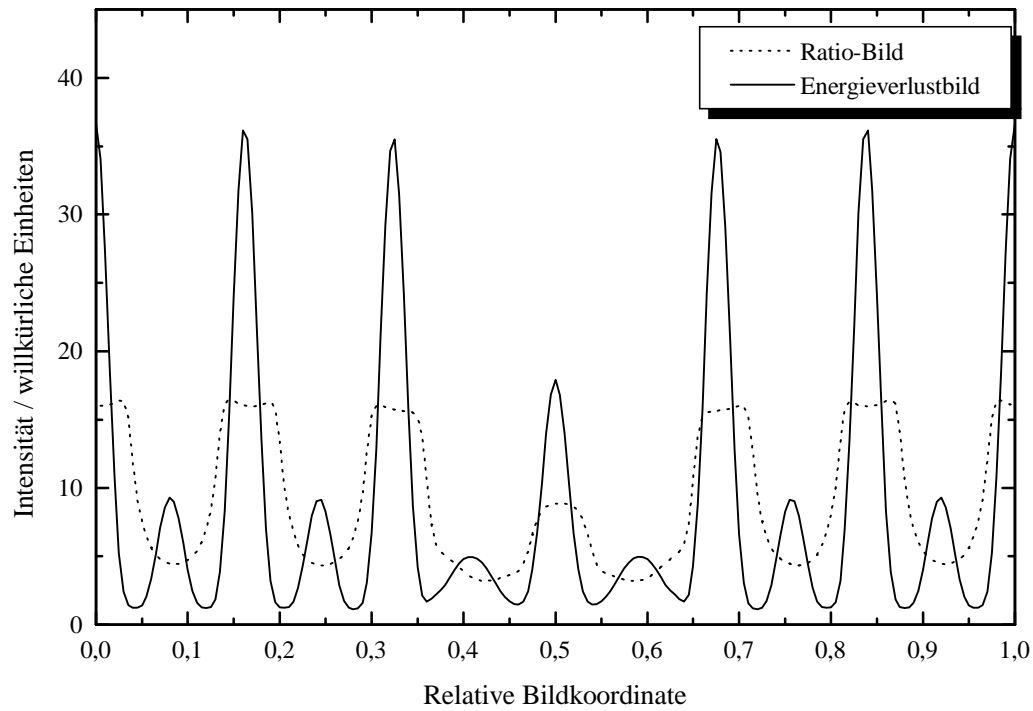


Abbildung 3.6.1: Vergleich des Energieverlustbildes von Sauerstoff mit dem „Ratio“-Bild bei einer Dicke von 100 Å.

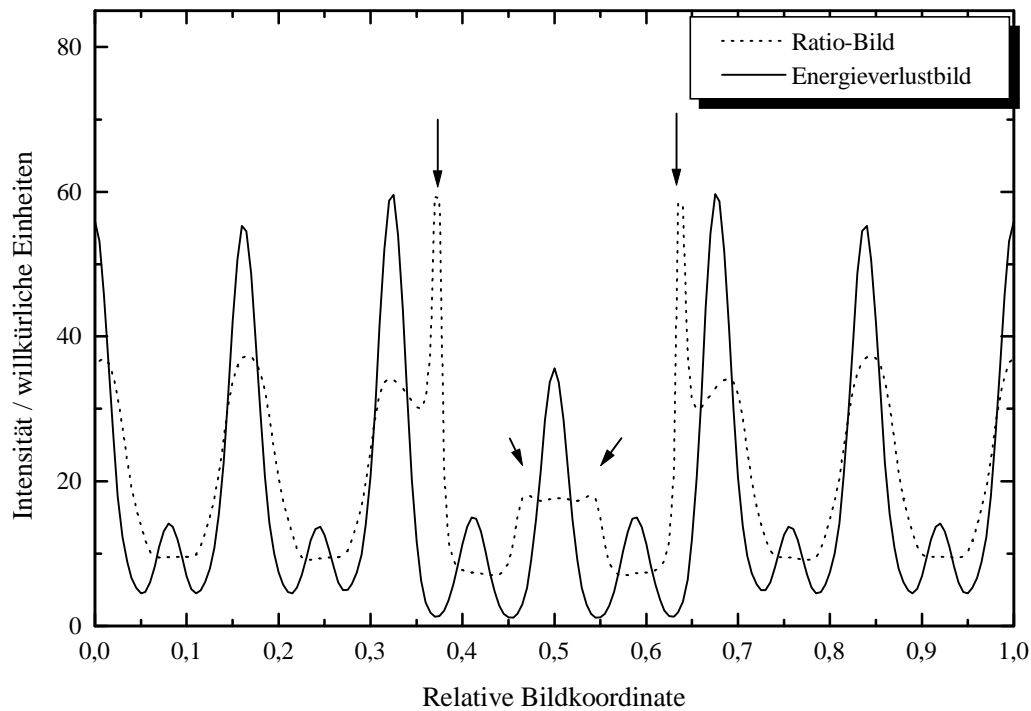


Abbildung 3.6.2: Vergleich des Energieverlustbildes von Sauerstoff mit dem „Ratio“-Bild bei einer Dicke von 200 Å.

b) „Jump-Ratio“-Methode

Die „Jump-Ratio“-Methode wird in der Praxis oft eingesetzt, um das charakteristische Signal der Innerschalenanregung des gesuchten Elementes von einem unspezifischen Untergrundsignal zu befreien. Ein „Jump-Ratio“-Bild ermöglicht allerdings keine quantitativen Aussagen über die Probe. Bei dieser Methode werden zwei Energieverlustbilder, an der Ionisationskante $I_i(E_s, \vec{r}_{i,j})$ (post edge) und vor der Kante $I_u(E_{u1}, \vec{r}_{i,j})$ (pre edge)

aufgenommen. Durch Division dieser beiden Bilder, die punktweise erfolgt, erhält man das „Jump-Ratio“-Bild

$$I_e(\vec{r}_{i,j}) = \frac{I_i(\vec{r}_{i,j})}{I_u(\vec{r}_{i,j})}. \quad (3.6.1)$$

Für unsere Berechnung simulierten wir zuerst für die drei Elemente Sauerstoff, Kupfer und Strontium in SrCuO_2 jeweils vor der O-K-Kante bei 500 eV bzw. an der O-K-Kante bei 550 eV Energieverlustbilder. Danach wurden die Intensitäten in diesen Bildern für den betreffenden Energieverlust zu einer Gesamtintensität aufsummiert. Anschließend wurde die Gesamtintensität an der Kante (post edge) pixelweise durch die Gesamtintensität vor der Kante (pre edge) dividiert. Das Ergebnis ist in der Abbildung 3.6.3 dargestellt.

Wie aus der Abbildung hervorgeht, führt die „Jump-Ratio“-Methode zum Verschwinden des elastischen Kontrastes im Sauerstoffverlustbild. Die Intensitäten im Bild entsprechen den Sauerstoffpositionen im Kristall, so dass jetzt der reine unelastische Kontrast vorliegt. Der große Nachteil dieser Methode ist aber der geringe Kontrast des Bildes, wie die Abbildung 3.6.3 zeigt.

Durch diese Methode konnte in unserem speziellen Fall der elastische Kontrast im Sauerstoffverlustbild unterdrückt werden. Allerdings ist dieses Beispiel kein Beweis dafür, dass sich der elastische Anteil im Energieverlustbild auch allgemein und ohne Einschränkung durch „Jump-Ratio“-Methode eliminieren lässt. Man muss diese Methode an

unterschiedlichen Systemen untersuchen, um die Anwendbarkeit auch individuell festzustellen.

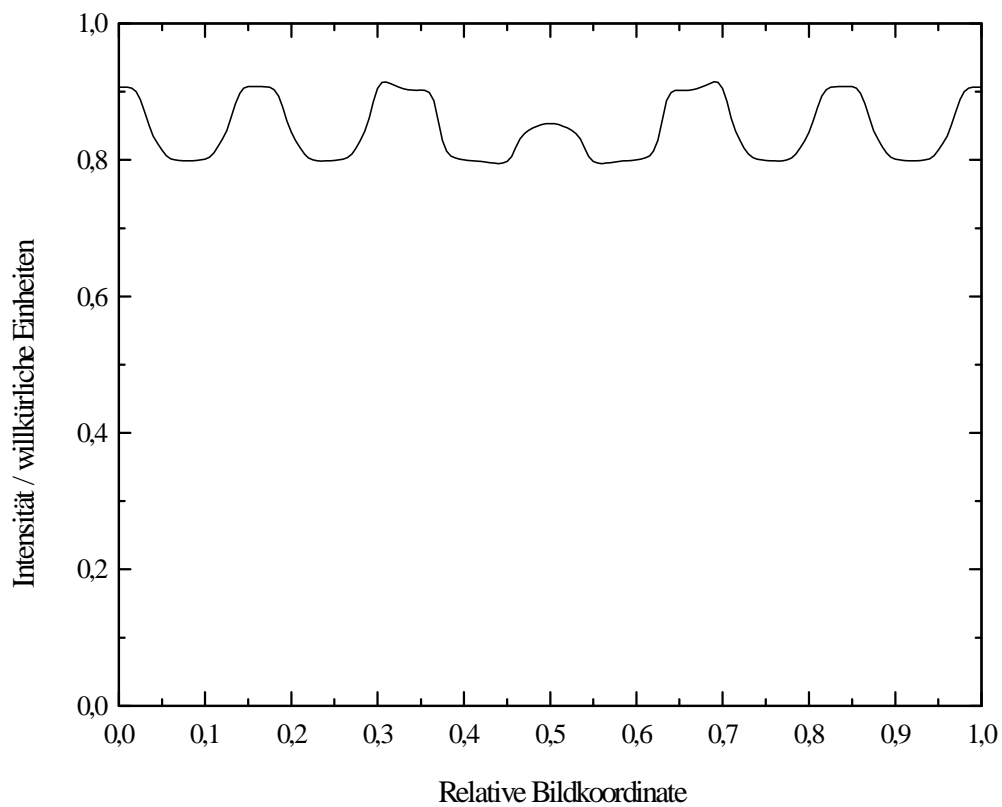


Abbildung 3.6.3: Das „Jump-Ratio“-Bild für die Sauerstoffverteilung im SrCuO_2 -Kristall bei einer Dicke von 200 Å.

Die zwei hier besprochenen Methoden zeigen, dass es kein ideales und allgemein gültiges Verfahren gibt, um den elastischen Anteil in einem Energieverlustbild zu unterdrücken. Während die „Ratio“-Methode nur bei kleineren Probendicken anwendbar ist, kann die „Jump-Ratio“-Methode auch bei etwas größeren Dicken angewendet werden. Nachteilig ist jedoch die dabei auftretende Verringerung des Kontrastes.

Kapitel 4

Zusammenfassung

Die energiefilternde Transmissionselektronenmikroskopie spielt in den Materialwissenschaften bei der Untersuchung von Festkörpern eine bedeutende Rolle. Die Aufzeichnung von Elementverteilungsbildern ermöglicht eine Analyse der chemischen Zusammensetzung der Probe. Bei kristallinen Proben ist die Interpretation eines Elementverteilungsbildes aufgrund der „Erhaltung des elastischen Kontrastes“ jedoch schwierig. Deshalb ist es notwendig, begleitend zum Experiment Simulationsrechnungen durchzuführen, um eine zuverlässige Interpretation der Kontraste im Energieverlustbild zu gewährleisten.

Das Ziel dieser Arbeit war, durch Simulationen von Energieverlustbildern unterschiedlicher Defektstrukturen den Einfluss des elastischen Kontrastes zu untersuchen.

Für unsere Berechnungen wurden drei Defektstrukturen mit je einem charakteristischen Defekt ausgewählt. Die simulierten Energieverlustbilder dieser Defekte bestätigten für alle drei Defekte die Annahme, dass mit steigender Probendicke der gewünschte unelastische Kontrast in einem Energieverlustbild zunehmend durch den elastischen Anteil verfälscht wird. Bei dickeren Kristallproben führte der Einfluss des elastischen Kontrastes zum Erscheinen von Intensitätsspitzen, die nicht elementspezifisch waren.

Während für die beiden ersten Defektstrukturen (O-Defekt in SrCuO_2 und In-Defekt in ZnO) eine Obergrenze für die Kristalldicke gefunden werden konnte (100 \AA), bei der der Anteil des elastischen Kontrastes im Energieverlustbild noch klein war, lieferte dieser Beitrag in Energieverlustbildern des Bors in TiB_2 schon bei einer sehr kleinen Dicke (20 \AA) einen großen Beitrag zur Kontrastentstehung. Zusätzlich verfälschte der elastische Einfluss in diesen Bildern den Kontrast dahingehend, dass bei dickeren Proben keine Zuordnung der Intensitäten im Bild zu den Atomplätzen in der Superzelle mehr möglich war.

Die Linsenaberration verursachte eine qualitative Verschlechterung des Energieverlustbildes. Es wurde sowohl eine Verwaschung des Linienprofils als auch eine Verminderung der Auflösung beobachtet. Bei größeren Aberrationskoeffizienten führten diese beiden Einflüsse dazu, dass keine quantitativen Aussagen mehr über die Struktur des Defektes möglich waren.

Um ein Verfahren zu finden, durch welches der Beitrag des elastischen Kontrastes in einem Energieverlustbild eliminiert werden kann, haben wir zwei mögliche Methoden am Beispiel der Defektstruktur im SrCuO_2 untersucht. Die „Ratio“-Methode erwies sich nur für kleinere Objektdicken als hilfreich. Für größere Dicken wurden im Sauerstoffverlustbild Bild Intensitäten beobachtet, die keiner Atomposition in der Struktur zuzuordnen waren. Durch die „Jump-Ratio“-Methode konnte der elastische Anteil im Energieverlustbild des Sauerstoffs eliminiert werden. Allerdings führte diese Methode in unserem speziellen Fall zu einer enormen Verschlechterung des Kontrastes und somit der Qualität des Bildes.

Literaturverzeichnis

- [1] L.J. Allen und C.J. Rossouw, Phys. Rev. B **47** (1993) 6673.
- [2] A. Berger, Dissertation D17, TU Darmstadt (1993) 56.
- [3] H. Bethe, Ann. Phys. **87** (1928) 55.
- [4] C. Dinges, A. Berger und H. Rose, Ultramicroscopy **60** (1995), 49.
- [5] P.A. Doyle and P.S. Turner, Acta Cryst. A **24** (1968) 390.
- [6] B. Freitag and W. Mader, Journal of Microscopy **194** (1999), 42-57.
- [7] K. Fujiwara, J. Phys. Soc. Japan **16** (1961) 2226-2238.
- [8] Z. Hirori, M. Azuma, M. Takano, Y. Takeda, Physica C **208** (1993) 286.
- [9] A. Howie, Proc. Roy. Soc. A **271** (1963) 268.
- [10] C.J. Humphreys, Rep. Prog. Phys. **42** (1979) 1825.

- [11] R.S. Knox, Theory of Excitons (Academic Press, New York and London, 1963).
- [12] H. Kohl, Hochauflösende Elektronenmikroskopie, Skript zur Vorlesung (1998), 33-35.
- [13] H.-J. Kohl, Dissertation D83, TU Berlin (1987).
- [14] L.D. Landau and E.M. Lifshitz, Quantum Mechanics (Pergamon, Oxford, 1958).
- [15] W. Mader, private Mitteilung.
- [16] A.J.F. Metherell, in: Electron Microscopy in Materials Science, Eds. U. Valdrè and E. Ruedl (Luxembourg: Commission of the European Communities) Part II (1975).
- [17] K. Molière, Ann. Phys. **34** (1939) 461-472.
- [18] G. Radi, Acta Cryst. A **26** (1970) 41.
- [19] L. Reimer, Transmission Electron Microscopy (Springer, Berlin, 1984).
- [20] H. Rose, Optik **45** (1976) 139.
- [21] H. Rose, Optik **45** (1976) 187.

- [22] C.J. Rossouw, P.R. Miller, J. Drennan and L.J. Allen, *Ultramicroscopy* **34** (1990) 149-163.
- [23] G.H. Smith and R.E. Burge, *Acta. Cryst.* **15** (1962) 182.
- [24] P. Stallknecht and H. Kohl, *Ultramicroscopy* **66** (1996) 261-275.
- [25] P. Stallknecht, Dissertation , Phys. Institut, Münster (1997).
- [26] A. Weickenmeier and H. Kohl, *Phil. Mag. B* **60** (1989) 467.
- [27] A. Weickenmeier, Dissertation D 17, TH Darmstadt (1991).
- [28] B. Wiedenhorst, H. Berg, R. Gross, B. Freitag, W. Mader, *Physica C* **304** (1998), 147-155.
- [29] H. Yoshioka, *J. Phys. Soc. Jap.* **12** (1957) 618-628.
- [30] H. Zhang, Y.Y. Wang, V.P. Dravid, L.D. Marks, P.D. Han, D.A. Payne, P.G. Radelli, J.D. Jorgensen, *Nature* **370** (1994) 352-354.