

Skript zur Vorlesung

„Analytische Elektronenmikroskopie“

von
Prof. Dr. Helmut Kohl

WS 2000/2001 WWU Münster

Layout: C. Walther, C. Dinges, D. Preikszas (TH Darmstadt)
und M. Wibbelt, K.H. Krämer (WWU)

Literatur

Lehrbücher und Monographien

- 1) L. Reimer, Transmission Electron Microscopy (Springer, 1989)
- 2) M. H. Loretto, Electron Beam Analysis of Materials (Chapman and Hall, 1984)
- 3) H. Alexander, Physikalische Grundlagen der Elektronenmikroskopie (Teubner, 1997)
- 4) D.B. Williams & C.B. Carter, Transmission Electron Microscopy (Plenum, 1996)
- 5) R.Egerton, Electron Energy Loss Spectroscopy in the Electron Microscope (Plenum.1996)

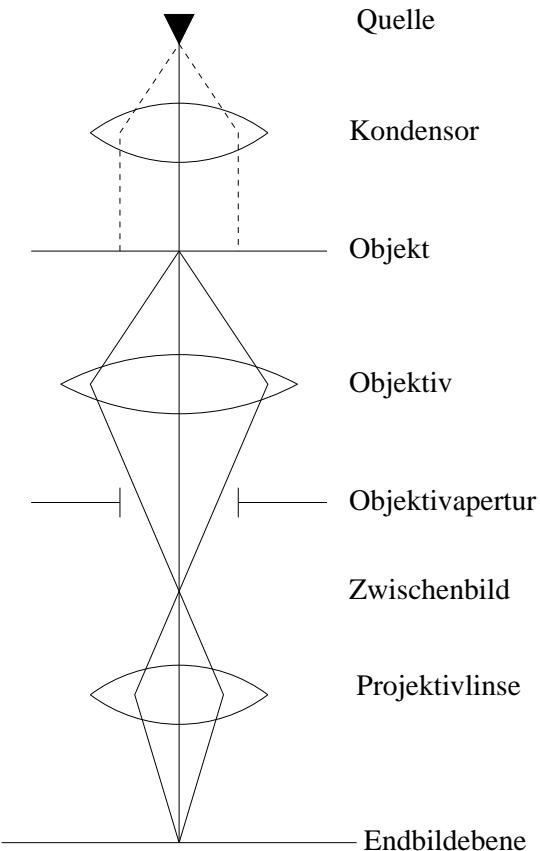
Inhaltsverzeichnis

1 Einführung	1
1.1 Aufbau und Wirkungsweise eines TEM	1
1.2 Der Abbildungsstrahlengang	3
1.3 Die Bornsche Näherung	4
1.4 Die Streuung an dünnen Kristallen (kinematische Theorie)	6
2 Dynamische Theorie	13
2.1 Der Blochwellen-Ansatz	13
2.2 Der Zweistrahlfall	21
2.3 Der Dreistrahlfall	28
3 Strukturbestimmung mit Hilfe der Elektronenbeugung	34
3.1 Grundbegriffe der Kristallographie	34
3.1.1 Punktsymmetrien und Kristallklassen	34
3.1.2 Bravaisgitter und Raumgruppen	37
3.1.3 Farbgruppen	41
3.2 Elektronenbeugung im konvergenten Bündel	44
3.2.1 Aufzeichnung von CBED-Diagrammen	44
3.2.2 Symmetrien in Beugungsdiagrammen	45
4 Elektronen-Energieverlust-Spektroskopie	52
4.1 Einführung	52
4.2 Arten von Energieverlust-Spektrometern	54
4.2.1 Das Wien-Filter	54
4.2.2 Das Sektorfeld-Spektrometer	54
4.3 WQ für unelastische Elektronenstreuung	58
4.3.1 Die Bornsche Näherung	58
4.3.2 Die Dipolnäherung	61
4.3.3 WQ für die Ionisation des Wasserstoffatoms	64
4.4 Zentralfeldmodell	68
4.4.1 a) Verhalten bei K-Kanten	71
4.4.2 b) Verhalten bei anderen Kanten	71

4.4.3	Bestimmung der chemischen Zusammensetzung	77
4.5	Mehrfachstreuung und Entfaltung	81
4.6	Kantennahe und kantenferne Strukturen	85
5	Energiefilternde Elektronenmikroskopie	93
5.1	Abbildende Energiefilter	93
5.2	Aufzeichnung von Elementverteilungsbildern	101
5.3	Wahl der Abbildungsparameter	103
5.4	Beleuchtung	103
5.5	Vergrößerung	104
5.6	Einfluß der Abbildungsfehler	105
5.7	Detektionssysteme für die Bildaufzeichnung	106
5.7.1	Praktische Grenzen führen auf Bewertungskriterien:	106
5.7.2	Praktische Bedeutung der Größen:	107
5.7.3	Prinzipieller Aufbau eines Elektronen-Detektionssystems: .	109
6	Röntgenmikroanalyse	114

1 Einführung

1.1 Aufbau und Wirkungsweise eines TEM



Die Quelle (auch: Elektronenkanone, „gun“) besteht aus einer Kathode und einer Beschleunigungsstruktur, die mit der Anode endet.

Als Kathode wird üblicherweise verwendet

- a) thermische Kathode: Wolfram oder LaB_6
thermische Emission
- b) Feldemissions-Kathode: Wolfram
Tunneleffekt (UHV erforderlich)

Energiebreite: typische Werte schwanken zwischen 0,2 eV für Feldemissionskathoden und 2eV für thermische (W) Kathoden.

Wichtige Kenngröße: Richtstrahlwert $R = \frac{\text{Strom}}{\text{Fläche} \cdot \text{Raumwinkel}} \text{element}$

Einheit: $A/(m^2 sr)$.

Bei konstanter Elektronenenergie kann der Richtstrahlwert nie vergrößert werden. Für manche Anwendungen benötigt man sehr hohe Stromdichten j bei kleinem Raumwinkel der Beleuchtung Ω_B . Wegen $j = R\Omega_B$ braucht man dann eine Quelle mit hohem Richtstrahlwert.

Typische Richtstrahlwerte bei 100 keV (Extremwerte):

$R = 10^9 A/(m^2 sr)$ bei thermischen Wolframkathoden

bis $2 \cdot 10^{13} A/(m^2 sr)$ bei Feldemissionskathoden.

Genaueres über Kathoden und auch sonstige gerätetechnische Aspekte findet man im Buch von Reimer.

Merke: Bei Kathoden ist der Richtstrahlwert die für die Elektronenmikroskopie wichtige Kenngröße, nicht etwa der emittierte Gesamtstrom.

Es folgen Elektronenlinsen. Das sind Spulen, durch deren Magnetfeld der Elektronenstrahl fokussiert wird. Eine Änderung des Stromes in der Spule bewirkt eine Änderung des Magnetfeldes und damit der Brennweite.

→ Unterschied zum Lichtmikroskop

	Linsenlagen	Brennweite
Lichtmikroskop	variabel	fest
Elektronenmikroskop	fest	variabel

Genaueres über Elektronenlinsen: (Reimer)

Kondensor: sorgt für die Beleuchtung. Heute meist mehrere Linsen, um die Größe des ausgeleuchteten Bereichs und den Beleuchtungswinkel unabhängig voneinander variieren zu können.

Einzelheiten: Beschreibung des jeweiligen Mikroskops.

Es ist zwar vielleicht mühsam, nichtsdestoweniger aber sinnvoll und nötig, sich mit dem Strahlengang im Mikroskop (auch dem Kondensor) zu befassen.

Objektivlinse: Erzeugt ein vergrößertes Zwischenbild des Objekts.

Dieses Zwischenbild wird durch mindestens eine nachfolgende Zwischenlinse (im Schema nicht gezeichnet) und das Projektiv in die Endbildebene vergrößert.

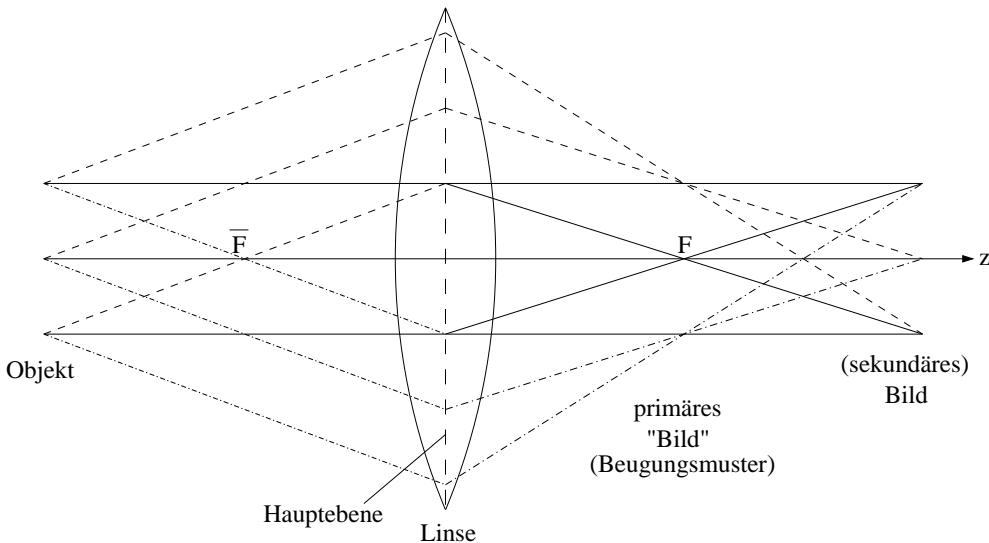
Maximale Gesamtvergrößerung: $5 \cdot 10^5 - 10^6$.

(Mehr wäre wegen der heutigen Auflösungsgrenzen auch nicht sinnvoll).

Für uns wichtig: 1. Vergrößerungsstufe ($V \approx 20 - 50$), denn dort sind Beugungssphänomene wesentlich.

Die Nachvergrößerung kann strahloptisch beschrieben werden (wie Lichtoptik).

1.2 Der Abbildungsstrahlengang



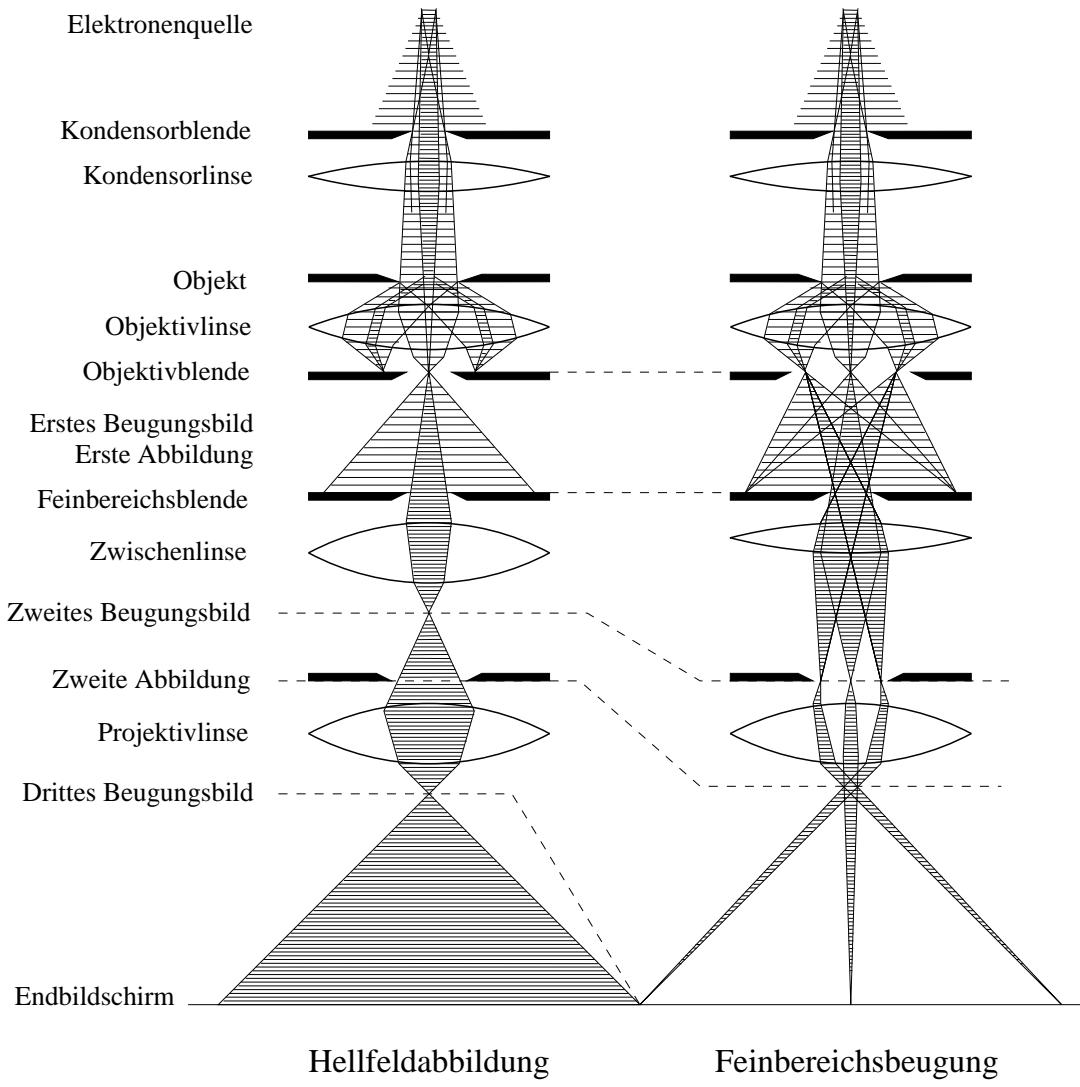
Strahlen gleicher Neigung treffen sich in der hinteren Brennebene in einem Punkt (Strahlen werden sozusagen nach Richtungen sortiert).

Danach entsteht ein umgekehrtes Zwischenbild.

Nach Abbe bezeichnet man das Beugungsmuster als „primäres Bild“; das reelle Bild als „sekundäres Bild“.

Zur Betrachtung des Beugungsmusters werden die Brennweiten der Projektivlinsen so eingestellt, daß in der Endbildebene nicht ein Zwischenbild, sondern das

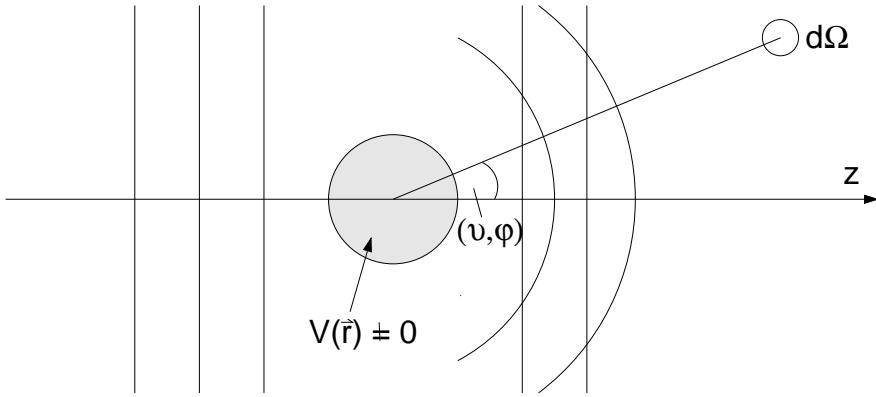
Beugungsmuster vergrößert abgebildet wird.



1.3 Die Bornsche Näherung

Wir wollen nun den Zusammenhang unserer bisher mehr „optisch“ motivierten Überlegungen zur quantenmechanischen Streutheorie herstellen. Dabei werden wir sehen, wie wir Ergebnisse der Streutheorie verwenden können, um elektromikroskopische Bilder zu berechnen.

Wir stellen uns folgende Streugeometrie vor



Den Streuer betrachten wir als „Störung“ für die einfallende ebene Welle. In großer Entfernung vom Streuzentrum hat die Wellenfunktion die Form

$$\psi(\vec{r}) = \exp\{ikz\} + f(\vartheta, \varphi) \frac{\exp\{ikr\}}{r}.$$

$f(\vartheta, \varphi)$: Streuamplitude

Damit erhalten wir für die Streuamplitude

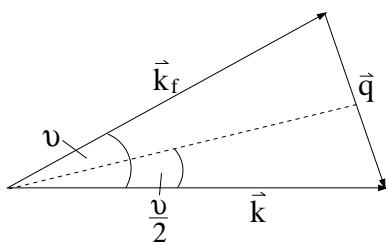
$$f_B(\vartheta, \varphi) = -\frac{m}{2\pi\hbar^2} \hat{V}(\vec{q}) \quad \vec{q} = \vec{k} - \vec{k}_f$$

wobei

$$\hat{V}(\vec{q}) = \int V(\vec{r}) \exp\{i\vec{q}\cdot\vec{r}\} d^3r$$

die Fouriertransformierte des Potentials ist.

Geometrie:



$$q = 2k \sin \frac{\vartheta}{2}$$

Achtung: Die Definition des Streuwinkels ist anders als in der Röntgenbeugung (dort wird definiert: $q = 2k \sin \frac{\vartheta}{2}$ mit $\vartheta' = \frac{\vartheta}{2}$).

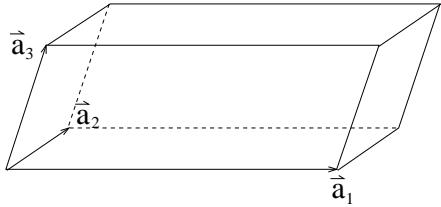
Für den differentiellen Wirkungsquerschnitt ergibt sich

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = |f(\vartheta, \varphi)|^2.$$

Durch Messung des differentiellen Wirkungsquerschnitts kann man nur den Betrag, nicht aber die Phase der Streuamplitude $f(\vartheta, \varphi)$ bestimmen (sog. Phasenproblem).

1.4 Die Streuung an dünnen Kristallen (kinematische Theorie)

Ein Kristall besteht aus einer periodischen Anordnung einer Elementarzelle



Die drei Basisvektoren \vec{a}_1, \vec{a}_2 und \vec{a}_3 spannen ein Parallelepiped auf: die Elementarzelle. Die Vektoren $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$ stehen nicht notwendig senkrecht aufeinander.

Das Potential des Gesamtkristalls ergibt sich als Summe über das Potential der Elementarzellen. Bei hinreichenden großen Kristallen spielt die genaue Form des Kristalls eine untergeordnete Rolle für Lage und Intensität der Reflexe. Wir betrachten daher der Einfachheit halber ein Parallelepiped, das aus ℓ_1, ℓ_2 bzw. ℓ_3 in \vec{a}_1, \vec{a}_2 bzw. \vec{a}_3 -Richtung aufeinandergestapelten Elementarzellen besteht.

$$V(\vec{r}) = \sum_{\ell_1=0}^{N_1-1} \sum_{\ell_2=0}^{N_2-1} \sum_{\ell_3=0}^{N_3-1} V_{EZ}(\vec{r} - \ell_1 \vec{a}_1 - \ell_2 \vec{a}_2 - \ell_3 \vec{a}_3)$$

Für die erste Bornsche Näherung fanden wir

$$\begin{aligned}
 f_B(\vartheta, \varphi) &= f_B(\vec{q}) = -\frac{m}{2\pi\hbar^2} \hat{V}(\vec{q}) \\
 \hat{V}(\vec{q}) &= \int V(\vec{r}) \exp\{i\vec{q}\cdot\vec{r}\} d^3\vec{r} \\
 &= \sum_{\ell_1=0}^{N_1-1} \sum_{\ell_2=0}^{N_2-1} \sum_{\ell_3=0}^{N_3-1} \int V_{EZ}(\vec{r} - \ell_1\vec{a}_1 - \ell_2\vec{a}_2 - \ell_3\vec{a}_3) \cdot \\
 &\quad \cdot \exp\{i\vec{q}(\vec{r} - \ell_1\vec{a}_1 - \ell_2\vec{a}_2 - \ell_3\vec{a}_3)\} d^3\vec{r} \exp\{i\vec{q}(\ell_1\vec{a}_1 + \ell_2\vec{a}_2 + \ell_3\vec{a}_3)\} \\
 &= \hat{V}_{EZ}(\vec{q}) G(q)
 \end{aligned}$$

mit

$$\hat{V}_{EZ}(\vec{q}) = \int V_{EZ}(\vec{r}') \exp\{i\vec{q}\cdot\vec{r}'\} d^3\vec{r}' \quad (\vec{r}' = \vec{r} - \ell_1\vec{a}_1 - \ell_2\vec{a}_2 - \ell_3\vec{a}_3)$$

und der Gitteramplitude

$$\begin{aligned}
 G(\vec{q}) &= \sum_{\ell_1=0}^{N_1-1} \sum_{\ell_2=0}^{N_2-1} \sum_{\ell_3=0}^{N_3-1} \exp\{i\vec{q}(\ell_1\vec{a}_1 + \ell_2\vec{a}_2 + \ell_3\vec{a}_3)\} \\
 &= \sum_{\ell_1=0}^{N_1-1} \exp\{i\ell_1\vec{q}\cdot\vec{a}_1\} \sum_{\ell_2=0}^{N_2-1} \exp\{i\ell_2\vec{q}\cdot\vec{a}_2\} \sum_{\ell_3=0}^{N_3-1} \exp\{i\ell_3\vec{q}\cdot\vec{a}_3\}
 \end{aligned}$$

Mit $\sum_{n=0}^{N-1} x^n = \frac{1-x^N}{1-x}$ erhalten wir

$$\begin{aligned}
 \sum_{\ell_1=0}^{N_1-1} \exp\{i\ell_1\vec{q}\cdot\vec{a}_1\} &= \frac{1 - \exp\{iN_1\vec{q}\cdot\vec{a}_1\}}{1 - \exp\{i\vec{q}\cdot\vec{a}_1\}} \\
 &= \frac{\exp\left\{iN_1\frac{\vec{q}\cdot\vec{a}_1}{2}\right\}}{\exp\left\{i\frac{\vec{q}\cdot\vec{a}_1}{2}\right\}} \cdot \frac{\exp\left\{-iN_1\frac{\vec{q}\cdot\vec{a}_1}{2}\right\} - \exp\left\{iN_1\frac{\vec{q}\cdot\vec{a}_1}{2}\right\}}{\exp\left\{-i\frac{\vec{q}\cdot\vec{a}_1}{2}\right\} - \exp\left\{i\frac{\vec{q}\cdot\vec{a}_1}{2}\right\}} \\
 &= \exp\left\{i(N_1 - 1)\frac{\vec{q}\cdot\vec{a}_1}{2}\right\} \frac{\sin(N_1\frac{\vec{q}\cdot\vec{a}_1}{2})}{\sin(\frac{\vec{q}\cdot\vec{a}_1}{2})}
 \end{aligned}$$

$$G(\vec{q}) = \exp \left\{ i \left[(N_1 - 1) \frac{\vec{q}\vec{a}_1}{2} + (N_2 - 1) \frac{\vec{q}\vec{a}_2}{2} + (N_3 - 1) \frac{\vec{q}\vec{a}_3}{2} \right] \right\}.$$

$$\cdot \frac{\sin(N_1 \frac{\vec{q}\vec{a}_1}{2}) \sin(N_2 \frac{\vec{q}\vec{a}_2}{2}) \sin(N_3 \frac{\vec{q}\vec{a}_3}{2})}{\sin(\frac{\vec{q}\vec{a}_1}{2}) \sin(\frac{\vec{q}\vec{a}_2}{2}) \sin(\frac{\vec{q}\vec{a}_3}{2})}$$

Der Betrag der Gitteramplitude (= Gitterfaktor) wird immer dann besonders groß, wenn die Sinusse im Nenner alle gleich Null sind, d.h. wenn

$\vec{q}\vec{a}_1 = 2\pi h_1$ $\vec{q}\vec{a}_2 = 2\pi h_2$ $\vec{q}\vec{a}_3 = 2\pi h_3$	$h_1, h_2, h_3 \in \mathbb{Z}$ Laue-Gleichungen
---	--

Was passiert an diesen Stellen?

Sei $\vec{q}\vec{a}_1 = 2\pi h_1 + 2\xi_1$ $\xi_1 \ll 1$ (d.h. $\sin \xi_1 \approx \xi$ und $\cos \xi_1 \approx 1$)

$$\begin{aligned} \frac{\sin(N_1 \frac{\vec{q}\vec{a}_1}{2})}{\sin(\frac{\vec{q}\vec{a}_1}{2})} &= \frac{\sin(N_1 \pi h_1 + N_1 \xi_1)}{\sin(\pi h_1 + \xi_1)} = \frac{\cos(N_1 \pi h_1) \sin(N_1 \xi_1)}{\cos(\pi h_1) \sin \xi_1} \\ &= (-1)^{(N_1-1)h_1} \frac{\sin N_1 \xi_1}{\xi_1} \xrightarrow{\xi_1 \rightarrow 0} (-1)^{(N_1-1)h_1} N_1 \end{aligned}$$

Mit $N = N_1 N_2 N_3$ ist der Gitterfaktor bei Erfüllung der Laue-Gleichungen gleich $G(\vec{q}) = N$ (\vec{q} erfüllt Laue-Gleichungen).

\vec{q} wird durch das Zahlentripel h_1, h_2, h_3 festgelegt. Wir wollen nun \vec{q} in einem „geeigneten“ Koordinatensystem beschreiben, welches durch die Basisvektoren $\vec{b}_1, \vec{b}_2, \vec{b}_3$ aufgespannt wird.

Wunsch: $\vec{q} = h_1 \vec{b}_1 + h_2 \vec{b}_2 + h_3 \vec{b}_3$

Wir müssen also fordern

$$\begin{aligned}\vec{a}_1 \vec{b}_1 &= 2\pi \\ \vec{a}_2 \vec{b}_1 &= \vec{a}_3 \vec{b}_1 = 0\end{aligned}$$

oder allgemein

$$\vec{a}_i \vec{b}_j = 2\pi \delta_{ij} = \begin{cases} 2\pi & \text{für } i = j \\ 0 & \text{sonst} \end{cases}$$

D.h. b_1 steht senkrecht auf \vec{a}_2 und \vec{a}_3 , ist also parallel zu $\vec{a}_2 \times \vec{a}_3$, d. h.

$$\vec{b}_1 = C_1 \vec{a}_2 \times \vec{a}_3.$$

Der Proportionalitätsfehler C_1 folgt aus

$$2\pi = \vec{a}_1 \vec{b}_1 = C_1 \underbrace{\vec{a}_1 (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)}_{\text{Volumen der Elementarzelle} = \tau_{EZ}} = C_1 \tau_{EZ}$$

Wir erhalten

$$C_1 = \frac{2\pi}{\tau_{EZ}}$$

und damit

$$\vec{b}_1 = 2\pi \frac{\vec{a}_2 \times \vec{a}_3}{\tau_{EZ}}$$

Durch zyklisches Vertauschen der Indizes ($1 \rightarrow 2 \rightarrow 3 \rightarrow 1$) erhalten wir

$$\vec{b}_2 = 2\pi \frac{\vec{a}_3 \times \vec{a}_1}{\tau_{EZ}}$$

$$\vec{b}_3 = 2\pi \frac{\vec{a}_1 \times \vec{a}_2}{\tau_{EZ}}$$

Die Vektoren $h_1 \vec{b}_1, h_2 \vec{b}_2, h_3 \vec{b}_3$ spannen ein Punktgitter auf, das reziproke Gitter.

Die Vektoren

$$\vec{g} = h_1 \vec{b}_1 + h_2 \vec{b}_2 + h_3 \vec{b}_3$$

heißen reziproke Gittervektoren.

Die Laueschen Gleichungen besagen, daß Streuung nur erfolgt, wenn der Streuvektor gleich einem reziproken Gittervektor ist.

Wir wollen nun die Breite des Reflexes in Abhängigkeit von der Zahl der aufeinander gestapelten Elementarzellen diskutieren. Zunächst müssen wir symmetrisch summieren

$$\sum_{\ell_1=-\frac{N_1-1}{2}}^{\frac{N_1-1}{2}} \exp\{i\ell_1 \vec{q}\vec{a}_1\} = \exp\left\{-i\frac{N_1-1}{2} \vec{q}\vec{a}_1\right\} \sum_{\ell_1=0}^{N_1-1} \exp\{i\ell_1 \vec{q}\vec{a}_1\} = \frac{\sin(N_1 \frac{\vec{q}\vec{a}_1}{2})}{\sin(\frac{\vec{q}\vec{a}_1}{2})}$$

Wir betrachten nun kleine Abweichungen von \vec{q} verglichen mit einem reziproken Gittervektor

$$\vec{q} = (h_1 + \xi_1) \vec{b}_1 \quad \xi_1 \ll 1.$$

Die nächste Nullstelle des Zählers liegt bei

$$N_1 \xi \pi = \pi \quad \xi_1 = \frac{1}{N_1}.$$

Der Reflex ist also um so schmäler „schärfer“, je größer die Zahl der Elementarzellen ist.

Im Grenzfall sehr vieler Elementarzellen ist wegen $\lim_{N \rightarrow \infty} \frac{\sin(Nx)}{x} = \pi \delta(x)$ die Streuamplitude durch

$$f(\vec{q}) = -\frac{m}{2\pi\hbar^2} \hat{V}(\vec{q}) = \underbrace{-\frac{m}{2\pi\hbar^2} \hat{V}_{EZ}(\vec{q})}_{f_{EZ}(\vec{q})} \frac{(2\pi)^3}{\tau_{EZ}} \sum_{\vec{g}} \delta(\vec{q} - \vec{g})$$

Analog erhalten wir mit

$$\lim_{N \rightarrow \infty} \frac{\sin^2(Nx)}{x^2} = \pi N \delta(x)$$

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = |f(\vec{q})|^2 = |f_{EZ}(\vec{q})|^2 \frac{2\pi^3}{\tau_{EZ}} N \sum_{\vec{g}} \delta(\vec{q} - \vec{g})$$

Zur Berechnung des Potentials $V_{EZ}(\vec{r})$ nehmen wir an, daß dieses näherungsweise durch eine Summe von Atompotentialen $V_j(\vec{r})$ beschrieben werden kann ($n =$ Zahl der Atome in der Elementarzelle) .

$$V_{EZ}(\vec{r}) = \sum_{j=1}^n V_j(\vec{r} - \vec{r}_j) \quad j: \text{Nr. des Atoms in } EZ$$

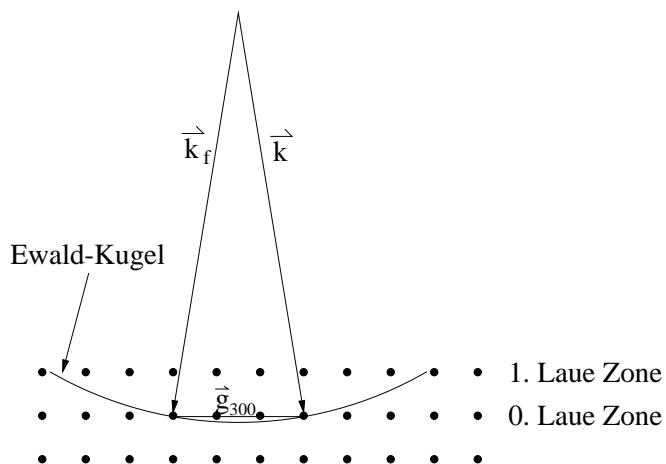
$$\begin{aligned} \hat{V}_{EZ}(\vec{q}) &= \int V_{EZ}(\vec{r}) \exp\{i\vec{q}\vec{r}\} d^3r \\ &= \sum_{j=1}^n \int V_j(\vec{r} - \vec{r}_j) \exp\{i\vec{q}(\vec{r} - \vec{r}_j)\} d^3r \cdot \exp\{i\vec{q}\vec{r}_j\} \\ &= \sum_{j=1}^n \hat{V}_j(\vec{q}) \exp\{i\vec{q}\vec{r}_j\} \end{aligned}$$

Mit $f_j(\vec{q}) := -\frac{m}{2\pi h^2} \hat{V}_j(\vec{q})$ folgt

$$f_{EZ}(\vec{q}) = \sum_{j=1}^n f_j(\vec{q}) \exp\{i\vec{q}\vec{r}_j\}$$

Die Atomformamplituden $f_j(\vec{q})$ sind beispielsweise in den International Tables (Bd. IV) tabelliert.

Die Bedingungen für das Auftreten von Reflexen lassen sich mit Hilfe der Ewaldschen Konstruktion veranschaulichen. Als Beispiel betrachten wir ein kubisches Gitter, dessen reziprokes Gitter ebenfalls kubisch ist.



Da die Kristalle im Elektronenmikroskop in z-Richtung sehr dünn sind, ist die Bedingung in dieser Richtung nicht scharf, sondern etwas verschmiert. Somit sind neben dem (300)-Reflex auch die Reflexe $\bar{1}00, 100, 200, 400$ mit angeregt (systematische Reihe).

In Wirklichkeit ist $k \geq 100 g_{100}$!

2 Die dynamische Theorie der Elektronenbeugung

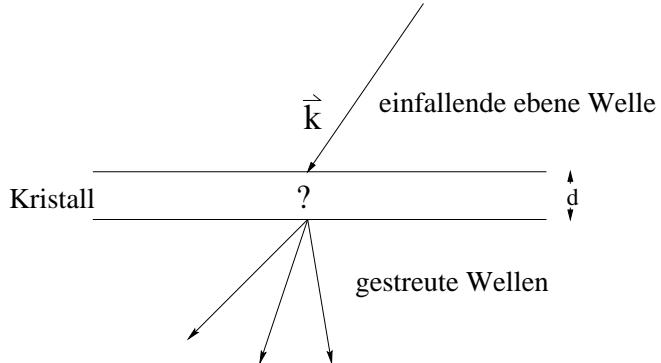
Bisher hatten wir uns mit der Streuung in sehr dünnen Kristallen befaßt. Wir hatten dazu die 1. Bornsche Näherung benutzt. Hierbei hatten wir angenommen, daß die einfallende ebene Welle von der Streuung kaum beeinflußt wird.

Jetzt wollen wir die Streuung in dickeren Kristallen behandeln.

2.1 Der Blochwellen-Ansatz

Wir betrachten nur elastische Streuprozesse. Der Kristall wird durch sein periodisches Potential beschrieben.

Wir betrachten ein planparalleles Plättchen der Dicke d .



Wie streut der Kristall?

Zur Beantwortung dieser Frage müssen wir nach Lösungen der Schrödinger-Gleichung bei der vorgegebenen Energie E suchen.

Ziel: Lösung im gesamten Raum.

Vorgehen: Aneinanderstückeln von Lösungen innerhalb und außerhalb des Kristalls.

Außerhalb des Kristalls wird die Schrödinger-Gleichung durch ebene Wellen gelöst.

Gesucht: Lösungen im Kristall bei vorgegebener Energie.

Die Schrödinger-Gleichung im Kristall lautet

$$\Delta\psi + [k_o^2 - U(\vec{r})]\psi = 0,$$

$$\text{mit } U(\vec{r}) = \frac{2m}{\hbar^2} V(\vec{r})$$

$$\text{und } \frac{\hbar^2 k_o^2}{2m} = E .$$

Das Potential ist gitterperiodisch, d.h.

$$U(\vec{r}) = U(\vec{r} + \vec{a}_i) \quad i = 1, 2, 3 ,$$

wenn \vec{a}_i die elementaren Gitter-Translationsvektoren sind.

Wir entwickeln die Funktion $U(\vec{r})$ in eine Fourier-Reihe

$$U(\vec{r}) = \sum_{\vec{g}} U_{\vec{g}} \exp\{i\vec{g}\vec{r}\} ,$$

wobei $\vec{g} = h_1\vec{b}_1 + h_2\vec{b}_2 + h_3\vec{b}_3$ ein beliebiger reziproker Gittervektor ist. Die Summe läuft über alle reziproken Gittervektoren.

Den Zusammenhang zwischen den Fourierkoeffizienten $U_{\vec{g}}$ und dem Potential erhalten wir durch eine Fouriertransformation.

$$\int_{EZ} U(\vec{r}) \exp\{-i\vec{g}_o\vec{r}\} d^3\vec{r} = \sum_{\vec{g}} U_{\vec{g}} \int_{EZ} \exp\{i(\vec{g} - \vec{g}_o)\vec{r}\} d^3\vec{r} = U_{\vec{g}_o} \tau_{EZ} \delta_{\vec{g}\vec{g}_o}$$

$$U_{\vec{g}} = \frac{1}{\tau_{EZ}} \int_{EZ} U(\vec{r}) \exp\{-i\vec{g}\vec{r}\} d^3\vec{r} = \frac{2m}{\hbar^2 \tau_{EZ}} \int_{EZ} V(\vec{r}) \exp\{-i\vec{g}\vec{r}\} d^3\vec{r} = -\frac{4\pi}{\tau_{EZ}} f_{EZ}(-\vec{g})$$

Zur Erinnerung:

$$f_{EZ}(\vec{q}) = \sum_j f_j(\vec{q}) \exp\{i\vec{q}\vec{r}_j\}$$

$f_j(\vec{q})$: Atomformamplitude

\vec{r}_j : Position des j-ten Atoms

Da $U(\vec{r})$ reell ist, folgt

$$\sum_{\vec{g}} U_{\vec{g}}^* \exp\{-i\vec{g}\vec{r}\} = U^*(\vec{r}) = U(\vec{r}) = \sum_{\vec{g}} U_{\vec{g}} \exp\{i\vec{g}\vec{r}\}$$

und durch Koeffizientenvergleich

$$U_{\vec{g}}^* = U_{-\vec{g}} .$$

Nach dem Blochschen Theorem können die Lösungen $\psi(\vec{r})$ in der Form

$$\psi(\vec{r}) = \exp\{i\vec{k}\vec{r}\} w_{\vec{k}}(\vec{r})$$

geschrieben werden, wobei $w_{\vec{k}}(\vec{r})$ eine gitterperiodische Funktion von \vec{r} ist, deren Verlauf vom Parameter \vec{k} abhängt.

Wir entwickeln $w_{\vec{k}}(\vec{r})$ in eine Fourier-Reihe

$$w_{\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{\vec{g}} C_{\vec{g}} \exp\{i\vec{g}\vec{r}\} ,$$

wobei wir den Parameter \vec{k} unterdrückt haben. Für $\psi(\vec{r})$ erhalten wir daraus

$$\psi(\vec{r}) = \sum_{\vec{g}} C_{\vec{g}} \exp\{i(\vec{k} + \vec{g})\vec{r}\} .$$

Setzen wir diesen Ansatz in die Schrödinger-Gleichung ein, so erhalten wir

$$\sum_{\vec{g}} \left[-(\vec{k} + \vec{g})^2 + k_o^2 \right] C_{\vec{g}} \exp\{i(\vec{k} + \vec{g})\vec{r}\} - \sum_{\vec{g}', \vec{g}''} U_{\vec{g}''} C_{\vec{g}'} \exp\{i(\vec{k} + \vec{g}' + \vec{g}'')\vec{r}\} = 0 .$$

Mit $\vec{g} = \vec{g}' + \vec{g}''$ erhalten wir

$$\sum_{\vec{g}} \left\{ \left[(\vec{k} + \vec{g})^2 - k_o^2 \right] C_{\vec{g}} + \sum_{\vec{g}'} U_{\vec{g}-\vec{g}'} C_{\vec{g}'} \right\} \exp\{i(\vec{k} + \vec{g})\vec{r}\} = 0$$

Da dies für alle \vec{r} gilt, muß

$$[(\vec{k} + \vec{g})^2 - k_o^2] C_{\vec{g}} + \sum_{\vec{g}'} U_{\vec{g}-\vec{g}'} C_{\vec{g}'} = 0$$

Im Folgenden schreiben wir mit

$$\begin{aligned} k_o^2 - U_o &= K^2 && \text{und} \\ \sum'_{\vec{g}'} : &= \sum_{\vec{g}' \neq 0} && (U_o : \text{mittleres Potential}) \end{aligned}$$

$$[(\vec{k} + \vec{g})^2 - K^2] C_{\vec{g}} + \sum'_{\vec{g}'} U_{\vec{g}-\vec{g}'} C_{\vec{g}'} = 0$$

Wie bisher nehmen wir an, daß der einfallende Strahl in z-Richtung oder nur sehr schwach dagegen geneigt einfällt.

Wir nähern

$$k^2 - K^2 = k_z^2 - K_z^2 = (k_z - K_z)(k_z + K_z) \approx 2 K_z(k_z - K_z) = 2 K_z \gamma,$$

wobei wir die Abkürzung $\gamma = k_z - K_z$ eingeführt haben. Sie bezeichnet die Abweichung der Wellenzahlkomponente vom freie-Elektronen Wert.

(Implizit haben wir $K_x = k_x, K_y = k_y$ benutzt, ein Umstand, den wir später zeigen werden.)

Eingesetzt erhalten wir

$$[2 K_z \gamma + 2 \vec{k} \cdot \vec{g} + \vec{g}^2] C_{\vec{g}} + \sum'_{\vec{g}'} U_{\vec{g}-\vec{g}'} C_{\vec{g}'} = 0.$$

Formal können wir schreiben

$$\sum_{\vec{g}'} A_{\vec{g}\vec{g}'} C_{\vec{g}'} = -\gamma C_{\vec{g}},$$

wobei

$$A_{\vec{g}\vec{g}'} = \begin{cases} \frac{U_{\vec{g}-\vec{g}'}}{2K_z} & \text{für } \vec{g} \neq \vec{g}' \\ \frac{2\vec{k} \cdot \vec{g} + \vec{g}^2}{2K_z} & \text{für } \vec{g} = \vec{g}' \end{cases}$$

oder kurz

$$\underline{\underline{A}} \underline{C} = -\gamma \underline{C} .$$

Wir haben nun ein unendlich-dimensionales Eigenwertproblem zu lösen. Für $\vec{g} \neq \vec{g}'$ ist

$$A_{\vec{g}'\vec{g}} = \frac{U_{\vec{g}'-\vec{g}}}{2K_z} = \left(\frac{U_{\vec{g}-\vec{g}'}}{2K_z} \right)^* = A_{\vec{g}\vec{g}'}^* ;$$

da die $A_{\vec{g}\vec{g}}$ reell sind, ist die Matrix $\underline{\underline{A}}$ hermitesch.

$$\underline{\underline{A}}^+ = \underline{\underline{A}} .$$

Näherungen:

- 1) Nur N Komponenten wesentlich (sogenannter N-Strahl-Fall)
- 2) Die „wichtigen“ reziproken Gittervektoren liegen, wie wir aus der Ewald'schen Konstruktion gesehen haben, senkrecht dazu. D.h.

$$\vec{g} = g_x \vec{e}_x + g_y \vec{e}_y$$

(O.te Laue Zone)

Wir erhalten die N Gleichungen

$$(\underline{\underline{A}} + \gamma \underline{\underline{1}}) \underline{C} = 0 .$$

Später: 2-Strahl-Fall

Einschub: Eigenwerte

Die Gleichung

$$(\underline{\underline{A}} + \gamma \underline{\underline{1}}) \underline{C} = 0 \quad (\underline{C} \neq \underline{0})$$

ist nur für wenige γ , die Eigenwerte lösbar. Die Bedingung für die Lösbarkeit ist das Verschwinden der Determinante

$$\det(\underline{\underline{A}} + \gamma \underline{\underline{1}}) = 0$$

Die Determinante liefert ein Polynom N-ten Grades, das N Nullstellen hat.

Lineare Algebra:

- 1) Eine hermitesche $N \times N$ Matrix hat N reelle Eigenwerte $\gamma^{(j)}$ und N linear unabhängige Eigenvektoren $\underline{C}^{(j)}$
- 2) Eigenvektoren zu unterschiedlichen Eigenwerten stehen senkrecht aufeinander, d.h.

$$\sum_{\vec{g}} C_{\vec{g}}^{(j)*} C_{\vec{g}}^{(j')} = 0 \text{ für } \gamma^{(j)} \neq \gamma^{(j')} .$$

Anmerkungen:

- Manchmal kommt derselbe Eigenwert n -fach vor. Dann gibt es dazu n linear unabhängige Eigenvektoren, die man orthogonal zueinander wählen kann.
- Behauptung: Wenn $\underline{C}^{(j)}$ ein Eigenvektor zum Eigenwert $\gamma^{(j)}$ ist, dann ist auch $\lambda \underline{C}^{(j)}$ ein Eigenvektor zum Eigenwert $\gamma^{(j)}$.

Beweis: $(\underline{\underline{A}} + \gamma \underline{\underline{1}}) \underline{C} = 0$
 $(\underline{\underline{A}} + \gamma \underline{\underline{1}}) \underbrace{\lambda \underline{C}}_{\text{Eigenvektor}} = 0$

Folgerung: Wir können die Eigenvektoren so wählen, daß sie ein orthogonales Basissystem bilden, d.h.

$$\sum_{\vec{g}} C_{\vec{g}}^{(j)*} C_{\vec{g}}^{(j')} = \delta_{jj'} .$$

Kompaktschreibweise

$$\underline{\underline{C}} = (\underline{C}^{(1)}, \underline{C}^{(2)}, \underline{C}^{(3)}, \dots, \underline{C}^{(N)})$$

$$\underline{\underline{C}}^+ \underline{\underline{C}} = \underline{\underline{1}}$$

Daraus folgt $\underline{\underline{C}}^+ = \underline{\underline{C}}^{-1}$ und $\underline{\underline{C}} \underline{\underline{C}}^+ = \underline{\underline{1}}$.

Ausgeschrieben heißt dies (nach Bildung des konjugiert Komplexen)

$$\sum_j C_{\vec{g}}^{(j)*} C_{\vec{g}'}^{(j)} = \delta_{\vec{g}\vec{g}'} .$$

Fazit:

Die Blochwellen

$$\psi^{(j)}(\vec{r}) = \sum_{\vec{g}} C_{\vec{g}}^{(j)} \exp\{i(k^{(j)} + \vec{g})\vec{r}\}$$

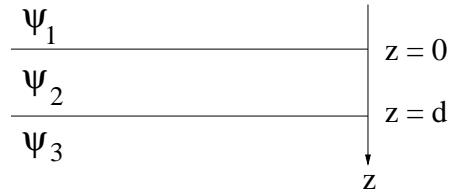
mit $\vec{k}^{(j)} = \vec{K} + \gamma^{(j)}\vec{e}_z$ sind Lösungen der Schrödinger-Gleichung im Kristall zur Energie E. Die allgemeine Lösung ist damit durch eine Überlagerung

$$\psi(\vec{r}) = \sum_j \epsilon^{(j)} \psi^{(j)}(\vec{r}) = \sum_{j,\vec{g}} \epsilon^{(j)} C_{\vec{g}}^{(j)} \exp\{i(k^{(j)} + \vec{g})\vec{r}\}$$

gegeben.

Frage: Welche Überlagerung ist im Kristall verwirklicht? Dazu müssen wir uns mit den Randbedingungen befassen.

Bezeichnungsweise:



In der Region 1 (oberhalb des Kristalles) ist die Wellenfunktion durch

$$\psi_1(\vec{r}) = \exp\{i\vec{k}\vec{r}\}$$

gegeben. Im Kristall (Region 2) müssen wir eine Summe

$$\psi_2(\vec{r}) = \sum_{j,\vec{g}} \epsilon^{(j)} C_{\vec{g}}^{(j)} \exp\{i(\vec{k}^{(j)} + \vec{g})\vec{r}\}$$

ansetzen. An der Eintrittsfläche müssen beide Funktionen stetig ineinander übergehen.

$$\exp\{i\vec{k}\vec{r}\} \Big|_{z=0} = \sum_{j,\vec{g}} \epsilon^{(j)} C_{\vec{g}}^{(j)} \exp\{i(\vec{k}^{(j)} + \vec{g})\vec{r}\} \Big|_{z=0}$$

$$1 = \sum_{\vec{g}} \sum_j \epsilon^{(j)} C_{\vec{g}}^{(j)} \exp\{i[(\vec{k}^{(j)} - \vec{k}) + \vec{g}]\vec{r}\} \Big|_{z=0}$$

Da diese Beziehung für alle x und y gelten muß, ist

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

Weiterhin darf nur der Term $\vec{g} = 0$ beitragen. Daraus folgt

$$\sum_j \epsilon^{(j)} C_{\vec{g}}^{(j)} = \delta_{\vec{o}\vec{g}}$$

Multiplikationen mit $C_{\vec{g}}^{(j')*}$ und Summation über \vec{g} liefert

$$C_o^{(j')*} = \sum_{\vec{g}} \delta_{\vec{o}\vec{g}} C_{\vec{g}}^{(j')*} = \sum_j \underbrace{\epsilon^{(j)} \sum_{\vec{g}} C_{\vec{g}}^{(j)} C_{\vec{g}}^{(j')*}}_{\delta_{jj'}} = \sum_j \epsilon^{(j)} \delta_{jj'} = \epsilon^{(j')} .$$

Wir erhalten $\epsilon^{(j)} = C_o^{(j)*}$ und damit

$$\psi_2(\vec{r}) = \sum_{j,\vec{g}} C_o^{(j)*} C_{\vec{g}}^{(j)} \exp\{i(\vec{k}^{(j)} + \vec{g})\vec{r}\} .$$

Anmerkung: Wir haben aus der Stetigkeitsforderung die Koeffizienten vollständig bestimmen können. Die stetige Differenzierbarkeit ist nur näherungsweise erfüllt; die Fehler sind von der Größenordnung

$$\frac{K_z^{(j)} - K_z}{K_z} .$$

Die Ursache für dieses Verhalten liegt in der Vernachlässigung der rückgestreuten Elektronen.

Nach Durchlaufen der Kristalldicke d ist die Wellenfunktion durch

$$\psi_2(\vec{r})|_{z=d} = \exp\{iK_z d\} \sum_{j,\vec{g}} C_o^{(j)*} C_{\vec{g}}^{(j)} \exp\left\{i[(\gamma^{(j)} d) + (\vec{k}_\perp + \vec{g})\vec{r}]\right\} .$$

Unterhalb des Kristalls ist die Wellenfunktion durch eine Summe über ebene Wellen gegeben, deren Wellenzahlvektoren betragmäßig gleich $|\vec{k}|$ sind.

Definition: $|\vec{k}_{\vec{g}}| = |\vec{k}|$ und $\vec{k}_{\vec{g}\perp} = \vec{k}_\perp + \vec{g}$ mit $k_{gz} > 0$

Durch Anpassen an die Randbedingungen an der Unterseite des Kristalls erhalten wir aus der allgemeinen Form

$$\begin{aligned}\psi_3(\vec{r}) &= \sum_{\vec{g}} a_{\vec{g}} \exp\{i\vec{k}_{\vec{g}}\vec{r}\} \quad \text{mit} \\ \psi_3(\vec{r})|_{z=d} &= \psi_2(\vec{r})|_{z=d}\end{aligned}$$

die Beziehung

$$\begin{aligned}a_{\vec{g}} \exp\{i\vec{k}_{\vec{g}}\vec{r}\}|_{z=d} &= \exp\{iK_z d\} \sum_j C_o^{(j)*} C_{\vec{g}}^{(j)} \exp\{i\gamma^{(j)}d\} \exp\{i(\vec{k}_\perp + \vec{g})\vec{r}\}|_{z=d} \\ a_{\vec{g}} &= \underbrace{\exp\{i(K_z - \vec{k}_{\vec{g}}\vec{e}_z)d\}}_{\approx 1} \sum_j C_o^{(j)*} C_{\vec{g}}^{(j)} \exp\{i\gamma^{(j)}d\}\end{aligned}$$

Die Amplitude der abgebeugten Strahlung ist durch $a_{\vec{g}} = \sum_j C_o^{(j)*} C_{\vec{g}}^{(j)} \exp\{i\gamma^{(j)}d\}$ gegeben. Sie, und damit auch die Intensität ist stark dickenabhängig.

Anmerkung:

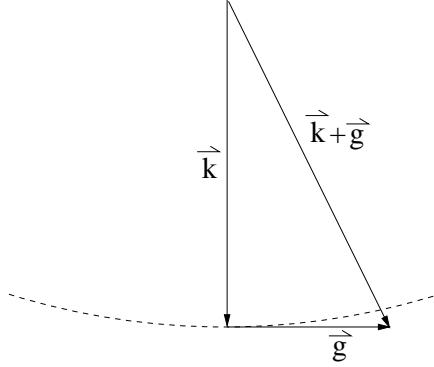
Elektronen mit Energien um 100 keV oder mehr müssen relativistisch, d.h. mit der Dirac-Gleichung, beschrieben werden. Wenn man dies tut, dann erhält man für Energien unterhalb der Positronen-Erzeugungsschwelle von 1,022 MeV im wesentlichen dieselben Beziehungen wie im nicht-relativistischen Fall. Der einzige Unterschied besteht darin, daß für die Masse $m = m_0/\sqrt{1-\beta^2}$ und für die Wellenzahlen K, k die relativistisch korrekten Werte einzusetzen sind.

2.2 Der Zweistrahlfall

Wir diskutieren nun den Fall, daß außer dem Nullstrahl nur ein abgebeugter Strahl wesentliche Intensität enthält. Dieser Fall ist zwar nur selten verwirklicht, aber man kann daran schon einige wichtige Eigenschaften der Elektronenstreuung in Kristallen erkennen.

$$\begin{aligned}\gamma C_o + \frac{U_{-\vec{g}}}{2K_z} C_{\vec{g}} &= 0 \\ \frac{U_{\vec{g}}}{2K_z} C_o + (\gamma + s_{\vec{g}}) C_{\vec{g}} &= 0\end{aligned},$$

wobei wir die Abkürzung $s_{\vec{g}} = \frac{2\vec{k}\cdot\vec{g} + \vec{g}^2}{2K_z}$, den sogenannten Anregungsfehler eingeführt haben.



$s_{\vec{g}} \sim |\vec{k} + \vec{g}|^2 - k^2$ ist ein Maß für die Abweichung von der exakten Bragg-Bedingung.

In Matrix-Form geschrieben lautet die Dispersions-Gleichung für den Zweistrahl-Fall

$$\begin{pmatrix} \gamma & \frac{U_{-\vec{g}}}{2K_z} \\ \frac{U_{\vec{g}}}{2K_z} & \gamma + s_{\vec{g}} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} C_o \\ C_{\vec{g}} \end{pmatrix} = 0 .$$

Wir nehmen im Folgenden an, daß der Ursprung so gewählt wurde, daß $V(\vec{r}) = V(-\vec{r})$ und damit $U_{\vec{g}} = U_{-\vec{g}}$ und damit reell ist. Dies ist beim Zweistrahlfall keine Einschränkung der Allgemeinheit.

Das obige Gleichungssystem hat genau dann nichtverschwindende Lösungen, wenn

$$\det \begin{pmatrix} \gamma & \frac{U_{-\vec{g}}}{2K_z} \\ \frac{U_{\vec{g}}}{2K_z} & \gamma + s_{\vec{g}} \end{pmatrix} = 0$$

$$\gamma^2 + s_{\vec{g}}\gamma - \frac{U_{\vec{g}}^2}{4K_z^2} = 0$$

$$\gamma_{1/2} = -\frac{s_{\vec{g}}}{2} \pm \frac{1}{2} \sqrt{s_{\vec{g}}^2 + \frac{U_{\vec{g}}^2}{K_z^2}}$$

Aus der ersten Gleichung erhalten wir

$$\gamma_{1/2} C_o^{(1/2)} = -\frac{U_{\vec{g}}}{2K_z} C_{\vec{g}}^{(1/2)}$$

$$\frac{C_{\vec{g}}^{(1/2)}}{C_o^{(1/2)}} = \frac{K_z s_{\vec{g}}}{U_{\vec{g}}} \mp \sqrt{1 + \frac{K_z^2 s_{\vec{g}}^2}{U_{\vec{g}}^2}}$$

Wir definieren einen normierten Kippungsparameter

$$w = \frac{K_z s_{\vec{g}}}{U_{\vec{g}}}$$

und eine „Extinktionslänge“

$$\xi_{\vec{g}} = \frac{2\pi K_z}{U_{\vec{g}}} \quad \left(w = \frac{\xi_{\vec{g}} s_{\vec{g}}}{2\pi} \right)$$

(Achtung: Die in der Literatur benutzten Definitionen unterscheiden sich teilweise um Faktoren 2π !) und erhalten damit

$$\frac{C_{\vec{g}}^{(1/2)}}{C_o^{(1/2)}} = w \mp \sqrt{1 + w^2} .$$

Aus der Normierungsbedingung erhalten wir

$$\begin{aligned} 1 &= C_o^{(1/2)^2} \left[1 + (w \mp \sqrt{1 + w^2})^2 \right] = C_o^{(1/2)^2} \left[1 + (w^2 + 1 + w^2) \mp 2w\sqrt{1 + w^2} \right] \\ &= 2 C_o^{(1/2)^2} \left[1 + w^2 \mp w\sqrt{1 + w^2} \right] . \end{aligned}$$

Wir betrachten nun den Fall, daß die Bragg-Bedingung exakt erfüllt ist. Dann ist $s_{\vec{g}} = 0 = w$

$$\frac{C_{\vec{g}}^{(1/2)}}{C_o^{(1/2)}} = \mp 1$$

$$\begin{aligned} \underline{C}^{(1)} &= \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} C_o \\ C_{\vec{g}} \end{pmatrix} &= \underline{C} \\ \underline{C}^{(2)} &= \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix} \end{aligned}$$

$$\gamma_{1/2} = \pm \frac{1}{2} \frac{U_{\vec{g}}}{K_z} = \pm \frac{\pi}{\xi_{\vec{g}}} \quad \gamma_1 = -\gamma_2$$

Die Wellenfunktion nach Durchlaufen der Kristalldicke d ist

$$\begin{aligned}\psi_2(\vec{r})|_{z=d} &= \exp\{iK_z d\} \sum_{j,\vec{g}} C_o^{(j)*} C_g^{(j)} \exp\left\{i\left[\left(\gamma^{(j)} d\right) + (\vec{k}_\perp + \vec{g}) \cdot \vec{r}\right]\right\} = e \\ &= \frac{\exp\{iK_z d\}}{2} \exp\{i\vec{k}_\perp \cdot \vec{r}\} \cdot \\ &\quad \cdot \left\{ \exp\{i\gamma^{(1)} d\} (1 - \exp\{i\vec{g} \cdot \vec{r}\}) + \exp\{i\gamma^{(2)} d\} (1 + \exp\{i\vec{g} \cdot \vec{r}\}) \right\} \\ &= \exp\{iK_z d\} \exp\{i\vec{k}_\perp \cdot \vec{r}\} \left\{ \cos\left(\frac{\pi d}{\xi_{\vec{g}}}\right) - i \exp\{i\vec{g} \cdot \vec{r}\} \sin\left(\frac{\pi d}{\xi_{\vec{g}}}\right) \right\}.\end{aligned}$$

Intensitätsverteilung in der Austrittsebene:

$$\begin{aligned}|\psi_2(\vec{r})|_{z=d}|^2 &= \left[1 - 2\operatorname{Re}\left(i \exp\{i\vec{g} \cdot \vec{r}\} \sin\left(\frac{\pi d}{\xi_{\vec{g}}}\right) \cos\left(\frac{\pi d}{\xi_{\vec{g}}}\right)\right) \right] \\ &= 1 + \underbrace{\sin\left(\frac{2\pi d}{\xi_{\vec{g}}}\right)}_{\text{schwankt zwischen } +1 \text{ und } -1} \cdot \sin(\vec{g} \cdot \vec{r}).\end{aligned}$$

Die Lage der Maxima und Minima hängt von der Dicke ab. Bei einer idealen Abbildung sehen wir im Bild die Intensitätsverteilung unmittelbar hinter dem Objekt.

Bei Objektdicken, die in die Größenordnung der Extinktionslänge $\xi_{\vec{g}}/2$ kommen, ist die Bildinterpretation schwierig.

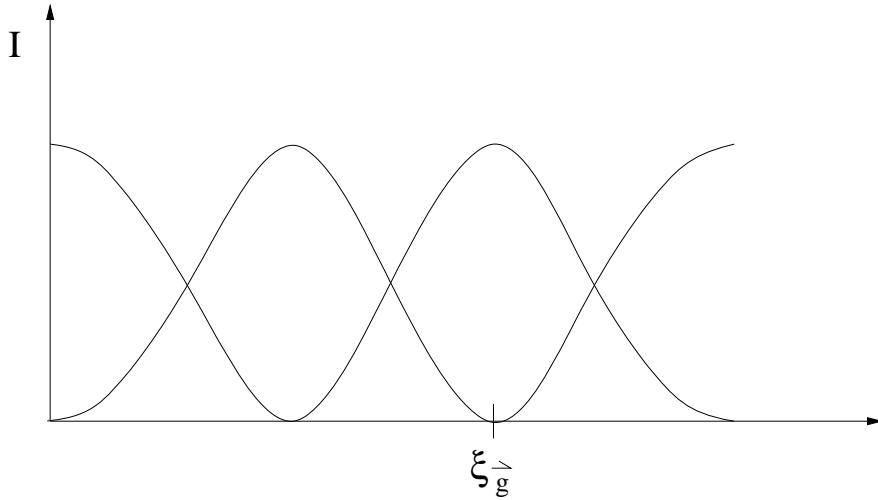
Die Extinktionslängen bei 100 keV liegen für Bravaisgitter im Bereich von ca. 100 – 1000 Å.

Was sehen wir im Beugungsbild?

$$\begin{aligned}I_o &= \cos^2\left(\frac{\pi d}{\xi_{\vec{g}}}\right) \\ I_g &= \sin^2\left(\frac{\pi d}{\xi_{\vec{g}}}\right) \quad \text{Ewaldsche Pendellösung}\end{aligned}$$

Offenkundig ist $I_o + I_g = 1$, d.h. die Gesamtintensität bleibt erhalten.

Die Intensität „pendelt“ zwischen direktem und abgebeugtem Strahl hin und her.

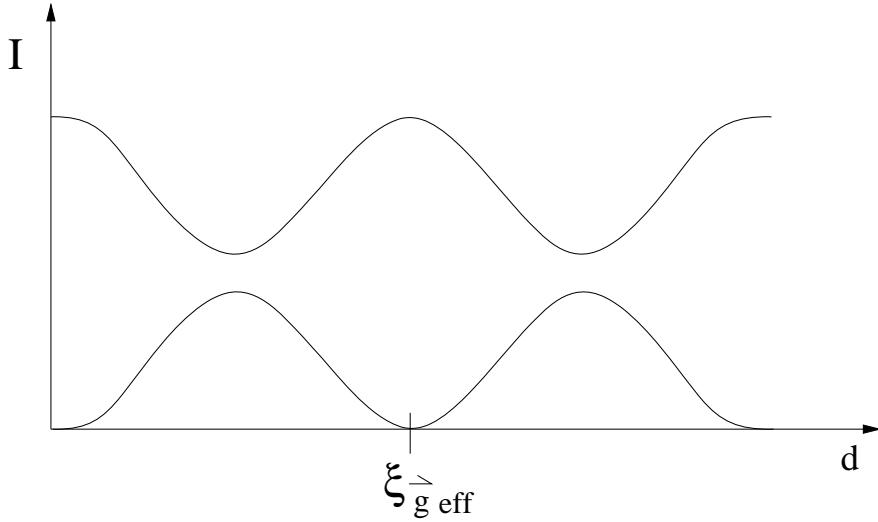


Was passiert, wenn die Bragg-Bedingung nicht exakt erfüllt ist?

- 1) Die beiden Blochwellen werden unterschiedlich stark angeregt $|C_{o\vec{g}}^{(1,2)}| \neq \frac{1}{\sqrt{2}}$
- 2) Die „effektive Extinktionslänge“ $\xi_{\vec{g} \text{ eff}}$

$$\xi_{\vec{g} \text{ eff}} = \frac{2\pi}{|\gamma^{(1)} - \gamma^{(2)}|} = \frac{2\pi}{\sqrt{s_{\vec{g}}^2 + \frac{U_{\vec{g}}^2}{K_z^2}}} = \frac{\xi_{\vec{g}}}{\sqrt{1 + w^2}}$$

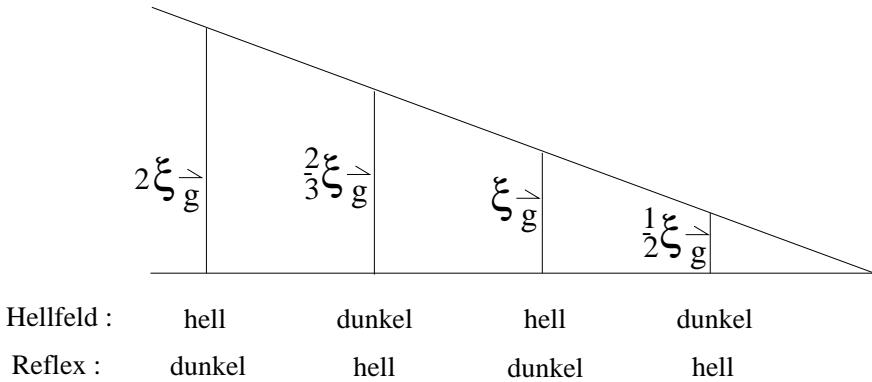
wird kürzer.



Variation der Dicke (z.B. Keil): Dickenkonturen

Was passiert, wenn man bei gegebener Kristalldicke $d > \xi_{\vec{g}}$ die Einstrahlrichtung ändert?

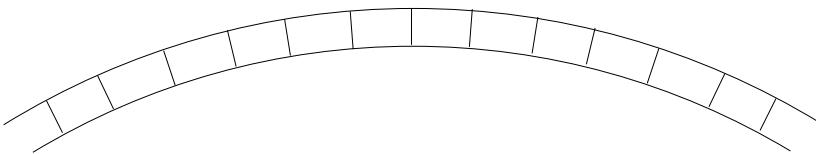
Man beobachtet eine Veränderung der abgebeugten Intensität.



Funktioniert auch mit Symmetrieäquivalenten Reflexen.

Dagegen bei einer durchgebogenen Probe:

Biegekonturen



→ unterschiedliche Einstrahlrichtung relativ zu den Netzebenen

$s_{\vec{g}}$ bzw. w ändern sich → Änderung der Helligkeit im Bild.

Symmetrieäquivalenter Reflex (außer $-\vec{g}$) → andere Helligkeitsverteilung

Bezeichnungsweise: $I_o(w)$ oder $I_g(w)$ Rockingkurve

Anwendung der Rockingkurve:

- Dickenbestimmung von Kristallen
- Bestimmung des Potentials $U_{\vec{g}}$

Praktische Durchführung:

Man bestrahlt aus einem größeren Winkelbereich gleichzeitig und sieht damit einen Teil der Rockingkurve auf einmal.

„Elektronenbeugung im konvergenten Bündel“ (engl. Convergent Beam Electron Diffraction CBED)

Wir bestimmen die Lagen der Minima im abgebeugten Strahl. Für diese $s_{\vec{g}}^{(n)}$ gilt

$$\frac{d}{\xi_{\vec{g} \text{ eff}}} = n$$

$$d^2 \left(\frac{1}{\xi_{\vec{g}}^2} + \frac{s_{\vec{g}}^{(n)2}}{4\pi^2} \right) = n^2$$

$$\frac{s_{\vec{g}}^{(n)2}}{4\pi^2} = \frac{n^2}{d^2} - \frac{1}{\xi_{\vec{g}}^2}$$

$$\left[\text{alternativ: } \frac{s_{\vec{g}}^{(n)2}}{4\pi^2 n^2} = \frac{1}{d^2} - \frac{1}{n^2 \xi_{\vec{g}}^2} \right]$$

Wir tragen $s_{\vec{g}}^{(n)2}$ über n^2 auf und erhalten aus der Steigung $1/d^2$ und aus dem Achsabschnitt $\frac{1}{\xi_{\vec{g}}^2}$ und daraus $U_{\vec{g}}$.

Die Ordnung n muß zunächst geschätzt werden $n = 1 + \text{int} \left(\frac{d}{\xi_{\vec{g}}} \right)$.

Falls man sich verschätzt hat, erhält man keine Gerade.

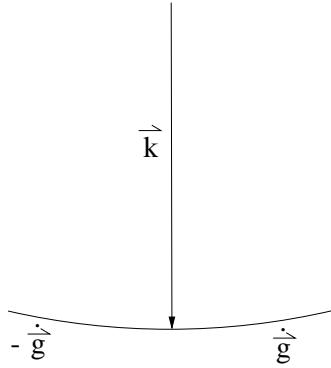
- Die Dickenbestimmung ist bis etwa 2 % genau.
- Für eine präzise Bestimmung von $U_{\vec{g}}$ sollten andere Reflexe mitberücksichtigt werden.

(Bild: Loretto S. 81)

2.3 Der Dreistrahlfall

Um nun dem allgemeinen N–Strahl–Fall näherzukommen, diskutieren wir hier kurz den Dreistrahl–Fall. Dabei nehmen wir an, daß die Netzebenen gleichzeitig Spiegelebenen sind. Dann gilt für die Fourierkoeffizienten $U_{\vec{g}} = U_{-\vec{g}} \in \mathbb{R}$.

Wir strahlen parallel zu den Netzebenen ein, d.h. $\vec{k}\vec{g} = 0$.



Wir erhalten daraus die Eigenwertgleichung

$$\begin{array}{ccc}
 O & \vec{g} & -\vec{g} \\
 \begin{pmatrix} O & \begin{pmatrix} \gamma & \frac{U_{(-)\vec{g}}}{2K_z} & \frac{U_{\vec{g}}}{2K_z} \\ \frac{U_{\vec{g}}}{2K_z} & \gamma + \frac{g^2}{2K_z} & \frac{U_{2\vec{g}}}{2K_z} \\ \frac{U_{(-)\vec{g}}}{2K_z} & \frac{U_{(-)2\vec{g}}}{2K_z} & \gamma + \frac{g^2}{2K_z} \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} C_o \\ C_{\vec{g}} \\ C_{-\vec{g}} \end{pmatrix} = 0
 \end{pmatrix}
 \end{array}$$

Aufgrund der Spiegelsymmetrie müssen die Lösungen entweder symmetrisch oder antisymmetrisch sein (Analogie: Parität).

Demzufolge muß gelten:

Entweder:

$$\begin{pmatrix} C_o \\ C_{\vec{g}} \\ C_{-\vec{g}} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} C_o \\ C_{-\vec{g}} \\ C_{\vec{g}} \end{pmatrix}$$

$\rightarrow C_{\vec{g}} = C_{-\vec{g}}$, d.h. die symmetrischen Eigenvektoren haben die Form

$$\begin{pmatrix} C_o \\ C_{\vec{g}} \\ C_{\vec{g}} \end{pmatrix}.$$

Oder:

$$\begin{pmatrix} C_o \\ C_{\vec{g}} \\ C_{-\vec{g}} \end{pmatrix} = - \begin{pmatrix} C_o \\ C_{-\vec{g}} \\ C_{\vec{g}} \end{pmatrix}$$

$\rightarrow C_o = -C_o = 0 \quad C_{\vec{g}} = -C_{-\vec{g}}$.

Die antisymmetrischen Eigenvektoren haben die Form

$$\begin{pmatrix} 0 \\ C_{\vec{g}} \\ -C_{\vec{g}} \end{pmatrix}.$$

Da die Eigenvektoren nur 2 bzw. 1 unabhängige Komponente(n) haben, reduziert sich der Grad der Eigenwertgleichung entsprechend.

Für die Wellenfunktion $\psi(\vec{r})$ hatten wir gefunden

$$\psi(\vec{r}) = \sum_j C_o^{(j)*} C_{\vec{g}}^{(j)} \exp \left\{ i(\vec{k}^{(j)} + \vec{g})\vec{r} \right\}.$$

Da für die antisymmetrische Lösung $C_o^{(j)} = 0$, ist diese für uns uninteressant. Für die symmetrischen Eigenvektoren gilt

$$\begin{array}{cc} 0 & \vec{g} \\ \vec{g} & \begin{pmatrix} \gamma & \frac{2U_{\vec{g}}}{2K_z} \\ \frac{U_{\vec{g}}}{2K_z} & \gamma + \frac{g^2}{2K_z} + \frac{U_{2\vec{g}}}{2K_z} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} C_o \\ C_{\vec{g}} \end{pmatrix} = 0 \end{array}$$

Die Lösung der Eigenwertgleichung

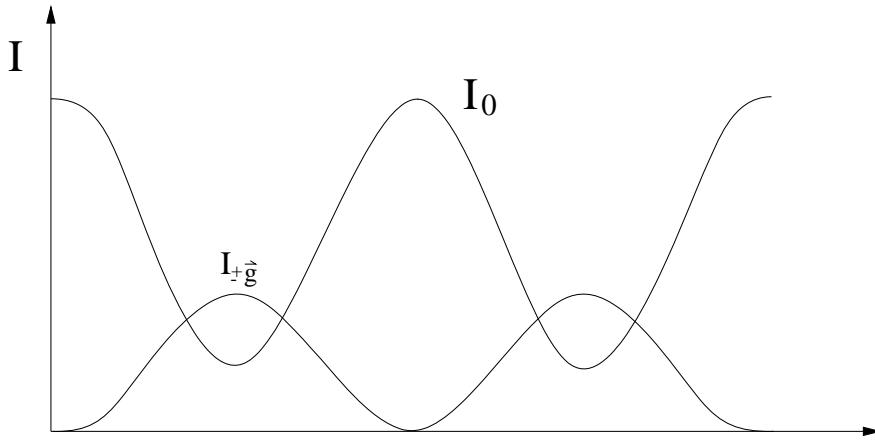
$$\gamma^2 + \gamma \left(\frac{g^2}{2K_z} + \frac{U_{2\vec{g}}}{2K_z} \right) - \frac{U_{\vec{g}}^2}{2K_z^2} = 0$$

ist durch

$$\gamma_{1/2} = -\frac{1}{4K_z} \left(g^2 + U_{2\vec{g}} \right) \pm \frac{1}{4K_z} \sqrt{(g^2 + U_{2\vec{g}})^2 + 8 U_{\vec{g}}^2}$$

Für einen vorgegebenen Kristall ist daraus alles berechenbar.

Wir wollen nun die Dickenabhängigkeit qualitativ diskutieren. Der Verlauf der Intensität in den Reflexen ist qualitativ ähnlich dem Zweistrahl-Fall mit $s_{\vec{g}} \neq 0$.



Anmerkungen:

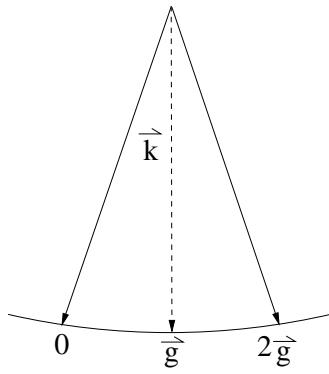
1. Auch sogenannte „kinematisch verbotene“ Reflexe treten auf.

Was heißt das?

Beispiel: Für Silizium (Diamantstruktur) sind Strukturfaktoren für $h + k + \ell = 4n + 2$ gleich Null. D.h. $U_{111} \neq 0$, aber $U_{222} = 0$. Demzufolge treten derartige Reflexe bei der Röntgenbeugung nicht auf, man nennt sie dort „verboten“. Dieses „verboten“ bezieht sich jedoch nur auf den Fall der Ein-fachstreuung; deshalb sagt man präziser „kinematisch verboten“.

Was passiert bei dickeren Kristallen?

Wir betrachten einen Dreistrahl-Fall, wobei die Bragg-Bedingungen für den Reflex $2\vec{g}$ exakt erfüllt sein. $\vec{k}_\perp = -\vec{g}$



Wir müssen hierbei die Komponenten $0, \vec{g}, 2\vec{g}$ berücksichtigen. Da der Reflex $2\vec{g}$ „kinematisch verboten“ ist, gilt $U_{2\vec{g}} = 0$.

Die Eigenwertgleichung lautet also

$$\begin{array}{ccc} O & \vec{g} & 2\vec{g} \\ \begin{pmatrix} 0 & \gamma & \frac{U_{-\vec{g}}}{2K_z} & 0 \\ \vec{g} & \frac{U_{\vec{g}}}{2K_z} & \gamma - \frac{g^2}{2K_z} & \frac{U_{-\vec{g}}}{2K_z} \\ 2\vec{g} & 0 & \frac{U_{\vec{g}}}{2K_z} & \gamma \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} C_o \\ C_{\vec{g}} \\ C_{2\vec{g}} \end{pmatrix} & = 0 \end{array}$$

Aus der Symmetrie folgt ähnlich wie vorhin, daß die Vektoren entweder symmetrisch bzgl. einer Inversion um den reziproken Gitterpunkt \vec{g} sind. Bei mindestens zwei Eigenvektoren ist $C_{2\vec{g}} \neq 0$ und $C_o \neq 0$. Folglich tritt

der Reflex $2\vec{g}$ auf. Wir sehen, dass die „kinematisch verbotenen“ Reflexe durchaus „dynamisch erlaubt“ sein können. Je nach Dicke können derartige Reflexe sogar intensiver sein als „kinematisch erlaubte“.

Den zugrundeliegenden Effekt bezeichnet man als „Umweganregung“. Anschaulich kann man sich vorstellen, daß die einfallende ebene Welle durch den Potentialanteil $U_{\vec{g}}$ um \vec{g} gestreut wird. Auf die so gestreute Welle wirkt wiederum $U_{\vec{g}}$ und streut nochmals um \vec{g} , so daß sich der Wellenzahlvektor insgesamt um $2\vec{g}$ ändert. Die Streuung $2\vec{g}$ erfolgt also auf dem „Umweg“ über \vec{g} .

2. Im Vielstrahl–Fall verteilt sich die einfallende Intensität auf viele Strahlen. Die Intensitätsoszillationen als Funktion der Dicke haben unterschiedliche Periodizitäten, so daß der direkte Strahl im allgemeinen nie wieder seine ursprüngliche Intensität erreicht.
3. Ein Vorteil des Blochwellen–Verfahrens ist der Umstand, daß die Ergebnisse reproduzierbar sind, wenn die N benutzten Strahlen angegeben sind, und die Quelle der Potentialkoeffizienten erwähnt wird.
4. Die Anwendung der Blochwellen–Methode setzt einen Kristall voraus. Ist der Kristall nur schwach gestört, so kann man dies störungstheoretisch berücksichtigen. Interessiert man sich jedoch für die Struktur einer Grenzfläche, so ist die Blochwellen–Methode zur Beschreibung ungeeignet.

3 Strukturbestimmung mit Hilfe der Elektronenbeugung

3.1 Grundbegriffe der Kristallographie

In Abschnitt (1.4) hatten wir bereits die Bedeutung der Translationssymmetrie kennengelernt. Durch die Gittervektoren wird das Bravaisgitter und das reziproke Gitter festgelegt. Aus der Lage der Reflexe kann das reziproke Gitter bestimmt werden und daraus das Bravaisgitter.

Dabei bleibt die Intensität der Reflexe unberücksichtigt. Wir wollen nun Symmetriüberlegungen anstellen, bei denen die Intensitäten mitberücksichtigt werden. Wir werden sehen, daß diese Symmetrie mit der Symmetrie der Elementarzelle zusammenhängt.

Im folgenden Abschnitt werden wir uns mit der Beschreibung von Punktsymmetrien befassen.

3.1.1 Punktsymmetrien und Kristallklassen

Unter einer Punktsymmetrie versteht man eine Symmetrie bzgl. einer Transformation, die einen Punkt festläßt, d.h. also Drehungen und Spiegelungen. Die Menge aller Symmetrieeoperationen, die einen Körper in sich überführen, bilden eine Gruppe: Die Punktgruppe. Punktgruppen sind i.a. nicht-abelsch.

Zur Bezeichnung von Punktgruppen gibt es zwei Nomenklaturen:

- a) nach Hermann-Mauguin (Kristallographie)
- b) nach Schönflies (Physik, Mathematik).

Es gibt insgesamt 32 Kristallographische Punktgruppen (d.h. Punktgruppen, die mit der Translationssymmetrie verträglich sind).

Darunter sind 10 zweidimensionale Punktgruppen:

<u>Hermann-Mauguin</u>	<u>Schönflies</u>
1	C_1
2	C_2
3	C_3
4	C_4
6	C_6
(1) m	C_v
2 mm	C_{2v}
3 m	C_{3v}
4 mm	C_{4v}
6 mm	C_{6v}

Anmerkung: 5- und mehr als 6-zählige Drehachsen sind mit einer regelmäßigen Anordnung unverträglich. Die entsprechenden Punktgruppen sind daher keine kristallographischen Punktgruppen.

Für dreidimensionale Punktgruppen sind auch Folgen von Drehungen um verschiedene Achsen denkbar, wobei auch hier jeweils nur 1, 2, 3, 4 und 6-zählige Achsen möglich sind. Dies führt auf insgesamt 32 kristallographische Punktgruppen. Außer den 10 bereits bei der Diskussion der zweidimensionalen kristallographischen Punktgruppen (C_n, C_{nv}) gehören hierzu:

Die Gruppen S_{2n}

Hiermit werden Drehspiegelachsen bezeichnet.

n : Zähligkeit der Drehung

$S_2 = C_i(\bar{1})$: Drehung um 180° und anschließende Spiegelung = Rauminvolution

$S_4(\bar{4}), S_6(\bar{3})$ - : Inversion

(Hermann-Mauguin betrachten die Zähligkeit von Dreh*inversionsachsen*)

Die Gruppen C_{nh}

Drehungen C_n sowie Spiegelung um horizontale Ebene und beliebige Kombinationen möglich

$(C_{1h}$	$m \triangleq C_{1v}$, daher nicht nochmal zählen)
C_{2h}	$\frac{2}{m}$
C_{3h}	$\frac{3}{m} = \overline{6}$ (letzteres wird meist benutzt)
C_{4h}	$\frac{4}{m}$
C_{6h}	$\frac{6}{m}$

Die Gruppen D_n

n-zählig Drehachse und zweizählige Drehachse dazu senkrecht.

D_2	2 2 2
D_3	3 2
D_4	4 2 2
D_6	6 2 2

Die Gruppen D_{nh}

zusätzlich zu D_n noch horizontale Spiegelebenen, die die zweizähligen Achsen enthalten. Durch 180° -Drehung gleichzeitig vertikale Spiegelebenen.

D_{2h}	$\frac{2}{m} \frac{2}{m} \frac{2}{m}$	kurz 2/mmm oder einfach mmm
D_{3h}	$\overline{6} 2 m$	
D_{4h}	$\frac{4}{m} \frac{2}{m} \frac{2}{m}$	kurz 4/mmm
D_{6h}	$\frac{6}{m} \frac{2}{m} \frac{2}{m}$	kurz 6/mmm

Die Gruppen D_{nd}

Zusätzlich zu D_n Spiegelebenen zwischen den zweizähligen Drehachsen

D_{2d}	$\overline{4} 2 m$
D_{3d}	$\overline{3} \frac{2}{m}$ kurz ($\overline{3}m$)

Die Tetraedergruppen

T	2 3		
T_d	$\bar{4} \ 3 \ m$		(T + m)
T_h	$\frac{2}{m} \ \bar{3}$	kurz m3	(T + C_i)

Die Oktaedergruppen

O	4 3 2		
O_h	$\frac{4}{m} \ \bar{3} \ \frac{2}{m}$	kurz m3m	

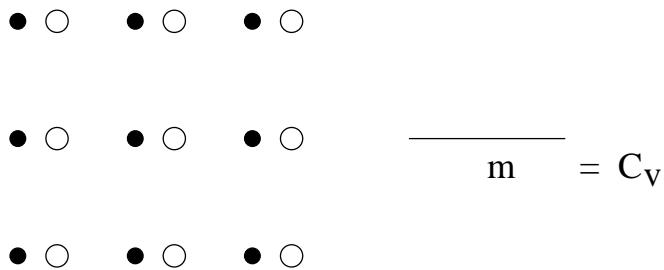
3.1.2 Bravaisgitter und Raumgruppen

Es gibt insgesamt 14 Bravaisgitter. Diese werden der Übersichtlichkeit wegen nach ihrer Punktsymmetrie in Untergruppen eingeteilt, die 7 Kristallsysteme.
(siehe Abbildung 1)

Die Oktaedergruppen

Enthält die primitive (einfache) Elementarzelle mehrere Atome, so wird dadurch i.a. die Punktsymmetrie erniedrigt.

Bsp.: quadratisches Gitter, 2 Atome pro EZ



Die Atome in einer Elementarzelle bezeichnet man als Basis.

Kristallstruktur = Gitter + Basis.

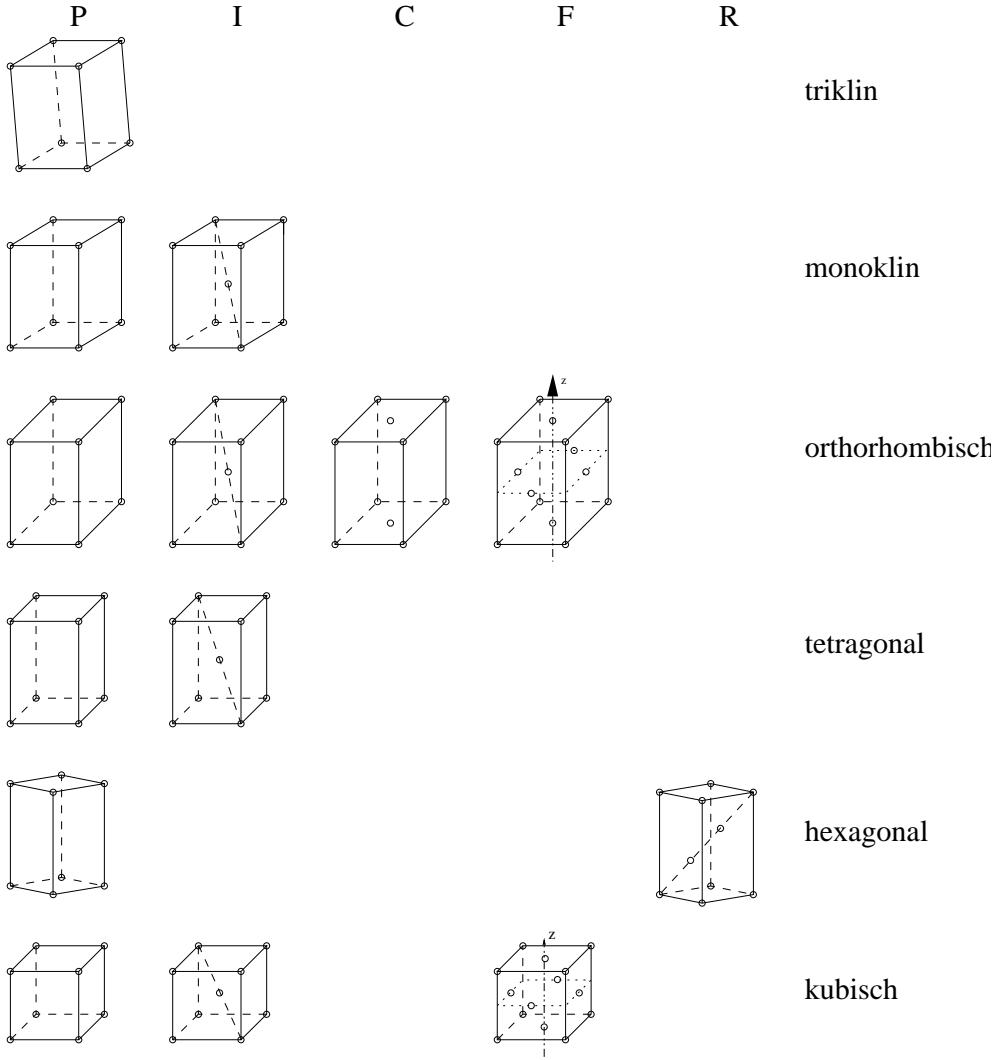
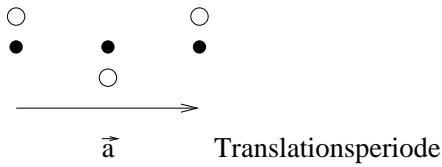


Abbildung 1: Einteilung der 14 Bravaisgitter in 7 Kristallsysteme

P :	Primitiv
I :	Innenzentriert
C :	C-zentriert
F :	Flächenzentriert
R :	Rhomboedrisch

Man benutzt zur weiteren Klassifizierung der Kristallstruktur die Gesamtsymmetrie. Dabei können auch Verknüpfungen von Translationen und Spiegelungen (Gleitspiegelungen) und von Translationen und Drehungen (Schraubenachsen) als Symmetrieelemente auftreten.

Gleitspiegelung



Verschiebung um $\frac{\vec{a}}{2}$ und dann Spiegelung führt die Struktur in sich selbst über.

allg.: \overline{m} Hermann-Mauguin

Genauer:

a	b	c	Translation in a, b, c Richtung
n		Diagonalgleitspiegelebene	$\frac{a}{2} + \frac{b}{2}$ oder $\frac{a}{2} + \frac{c}{2}$ oder $\frac{b}{2} + \frac{c}{2}$
d		Diamant	$\frac{a}{4} + \frac{b}{4}$ oder $\frac{a}{4} + \frac{c}{4}$ oder $\frac{b}{4} + \frac{c}{4}$ oder $\frac{a}{4} + \frac{b}{4} + \frac{c}{4}$

n-zählig Schraubenachse:

Gleichzeitig Drehung um $\frac{2\pi}{n}$ und Translation um $\frac{\vec{t}}{m}$.

n-fache Anwendung liefert Translation um \vec{t} .

Symbol:

n_q Zähligkeit der Schraubenachse

q bezeichnet das Fortschreiten in \vec{t} -Richtung um $\frac{q}{n}\vec{t}$

4_1 : Drehung um 90° und Fortschreiten um $\frac{\vec{t}}{4}$.

4_2 : Drehung um 90° und Fortschreiten um $\frac{\vec{t}}{2}$ - 2-zählig Drehachse.

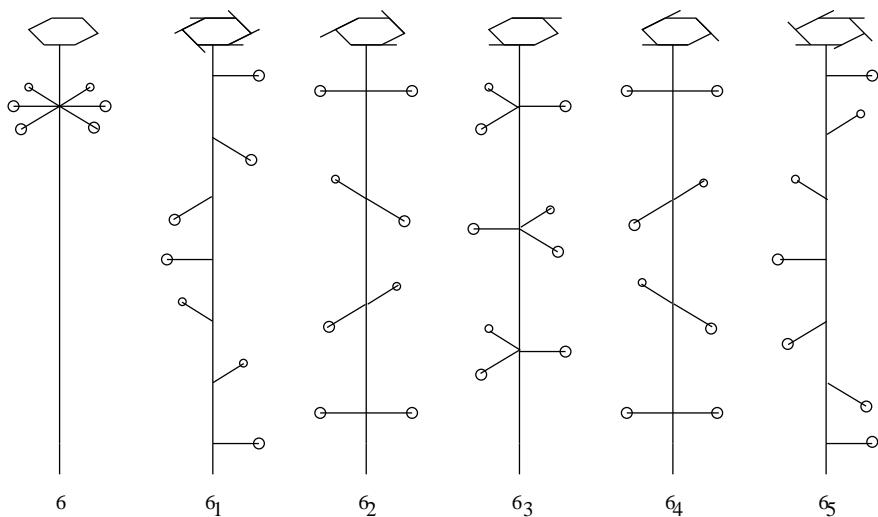
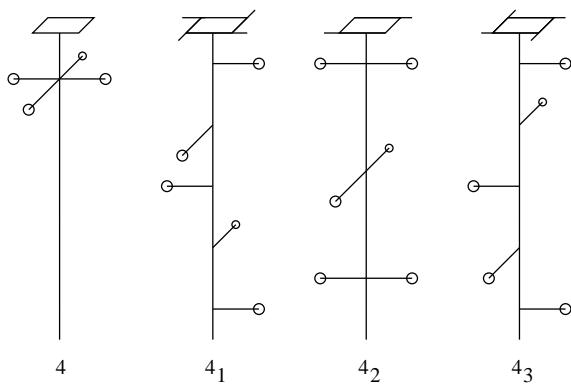
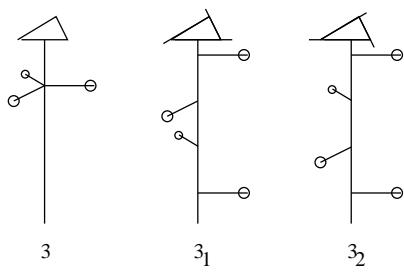
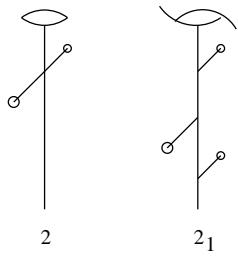


Abbildung 2: Schraubenachsen

Dieses Schema führt auf insgesamt 230 Raumgruppen.

Bezeichnung der Raumgruppen:

Schönflies: Nur Punktgruppen angeben, dann durchnummiert

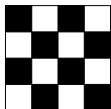
		<u>Bsp</u>
O_h^1	P $\frac{4}{m} \overline{3} \frac{2}{m}$	CsCl-Struktur
O_h^9	I $\frac{4}{m} \overline{3} \frac{2}{m}$	bcc, z.B. Fe

Die Raumgruppen sind in den “International Tables of X-ray Crystallography“ tabelliert.

3.1.3 Farbgruppen

In Elektronenbeugungsmustern, die in konvergenten Bündeln aufgezeichnet wurden, tritt aufgrund des Reziprozitätstheorems eine weitere Symmetrie auf, die wir nun besprechen wollen.

Bsp.: Symmetrie eines Schachbretts



Eigentlich wirkt es viel symmetrischer.

Beschreibung mit Umfärben.

' bzw. R bedeutet Umfärben von Schwarz nach Weiß. u.u.

m' : Spiegelung mit gleichzeitigem Umfärben

$1'$: Nur Umfärben

$2', 4', 6'$: 2, 4, 6-zählige Drehachse mit gleichzeitigem Umfärben.

Dient u. a. zur Beschreibung von magnet. Systemen

$$\square = \uparrow , \blacksquare = \downarrow$$

magnet. Gruppen, Schubnikov-Gruppen

Trost: hier nur 2-dim. Punktgruppen von Interesse.

Tabelle:

Gruppen mit 1_R bereits bekannt:

Umfärben allein Symmetrieeoperation \rightarrow

“Graue Gruppen“ 10 ebene graue Gruppen.

Übung: Klassifizierung des Schachbretts.

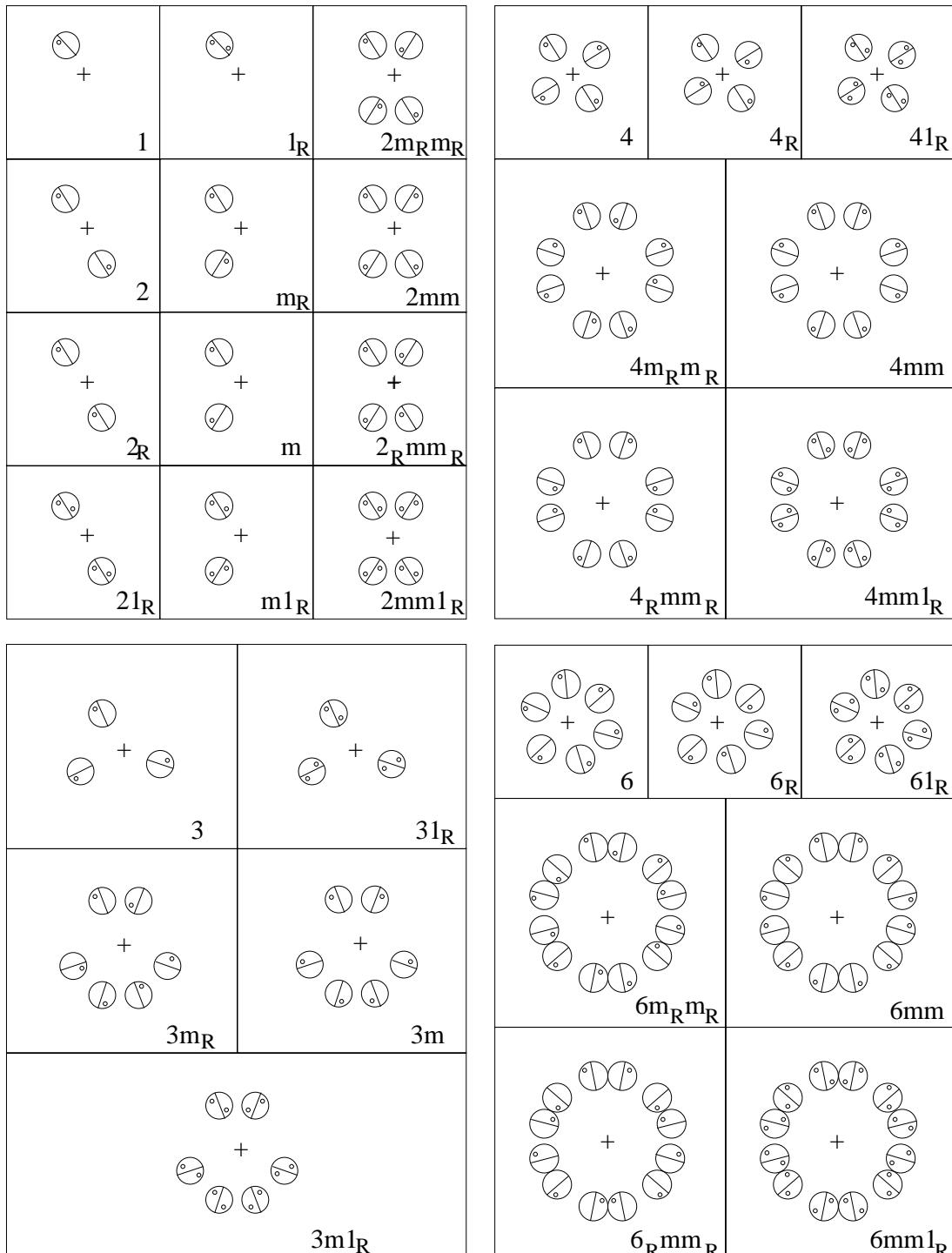
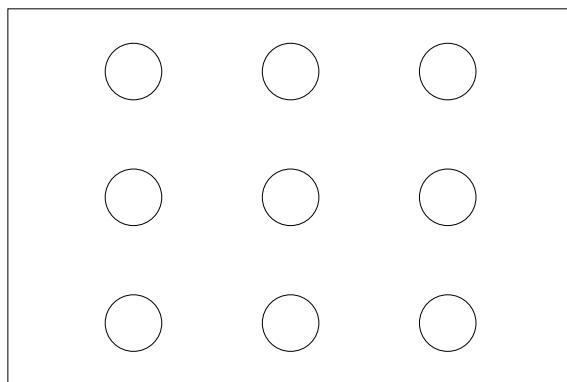
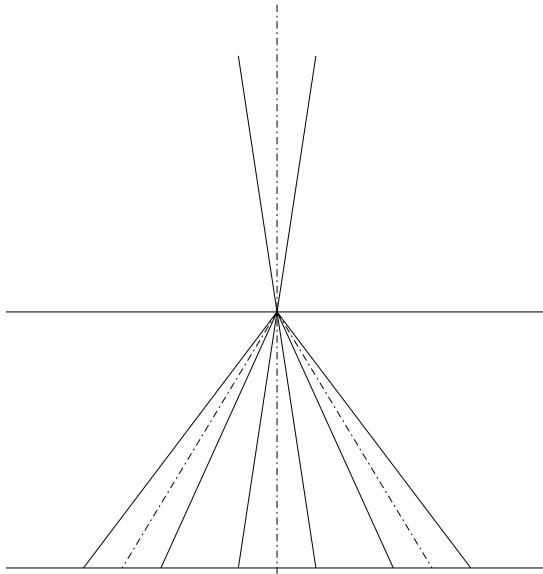


Abbildung 3: Schematische Darstellung der zweidimensionalen kristallographischen Farbgruppen

3.2 Elektronenbeugung im konvergenten Bündel

3.2.1 Aufzeichnung von CBED-Diagrammen



Beugungsdiagramm

Vorteile : Nur kleiner Bereich ausgeleuchtet

- damit:
- Schwankungen von Probendicke und Orientierung (Verbiegung) im ausgeleuchteten Bereich gering
 - kleine Kristallite analysierbar

3.2.2 Symmetrien in Beugungsdiagrammen

Wir erinnern uns:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} \sim |f_{EZ}(\vec{g})|^2 \sim |\hat{V}_{EZ}(\vec{g})|^2 \text{ dünner planparalleler Kristall}$$

$$\hat{V}_{EZ}(\vec{g}) = \int V_{EZ}(\vec{r}) e^{i\vec{g}\vec{r}} d^3\vec{r}$$

Nun betrachten wir das Diagramm in der 0-ten Laue-Zone:

$$\vec{g} = h_1 \vec{g}_1 + h_2 \vec{g}_2 + h_3 \vec{g}_3$$

wenn Einstrahlung $\perp \vec{r}_1, \vec{r}_2$ dann ist $h_3 \vec{g}_3 = 0$

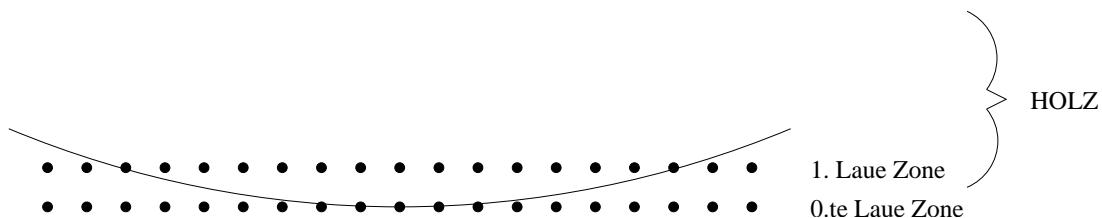
Bsp.: Kub. (oder tetragonal) Einstrahlung $\parallel \vec{e}_z$

$\rightarrow \hat{V}_{EZ}(\vec{g})$ ist 2-dim FT des projizierten Potentials.

\rightarrow Symmetrie des Beugungsmusters über 2-dim Punktgruppen beschreibbar.

(Zentrum in (0 0 0)).

Zweidimensionale Punktgruppe des Beugungsmusters ist bestimmt durch die 3-dim Punktgruppe !!!



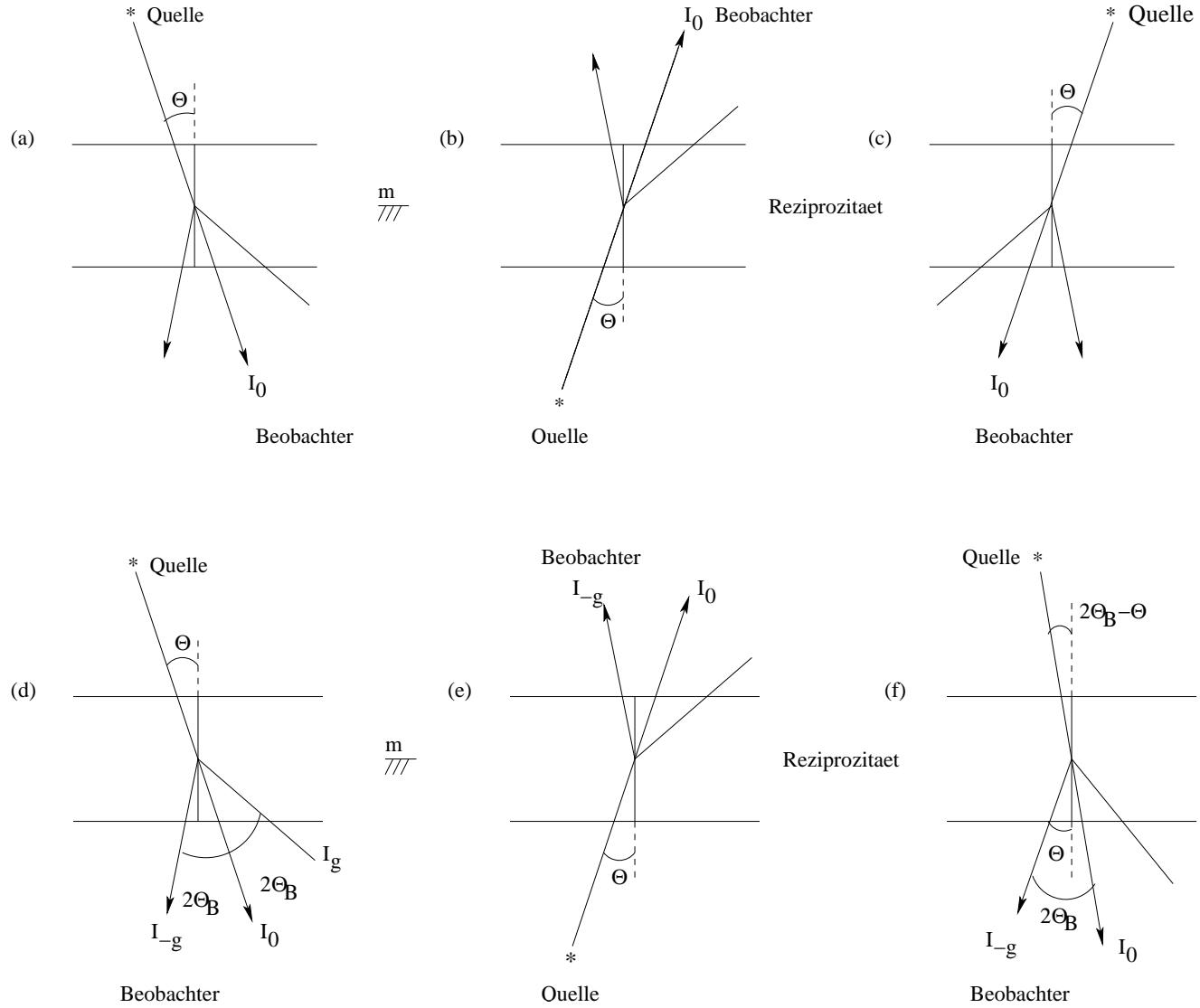
HOLZ: Higher Order Laue Zones

Jetzt geht nicht nur die Projektion ein. Es muß noch die oben-unten Symmetrie berücksichtigt werden.

Frage : Existiert Spiegelebene \parallel Probenoberflächen ?

Reziprozität : Invarianz gegenüber Vertauschung von Quelle und Detektor.

Gilt für hermitesche Operatoren !



Beschreibung durch Beugungsgruppe: (2-dim Farbgruppe)

Jetzt: Symmetrie - Gesamtmuster

- (0 0 0) - Scheibe → Beugungsgruppe

Tabelle 1:

Symmetries including high order information				
Observed symmetry in order zone	Projection diffraction group	Possible diffraction groups	Whole pattern	Zero order disc
1	1_R	1 1_R	1 1	1 2
2	21_R	2 2_R 21_R	2 1 2	2 1 2
m	$m1_R$	m_R m $m1_R$	1 m m	m m $2mm$
$2mm$	$2mm1_R$	$2m_Rm_R$ 2mm 2_Rmm_R $2mm1_R$	2 2mm m 2mm	$2mm$ 2mm m 2mm
4	41_R	4 4_R 41_R	4 2 4	4 4 4
$4mm$	$4mm1_R$	$4m_Rm_R$ 4mm 4_Rmm_R $4mm1_R$	4 4mm 2mm 4mm	$4mm$ 4mm 4mm 4mm
3	31_R	3 31_R	3 3	3 6
$3m$	$3m1_R$	$3m_R$ 3m $3m1_R$	3 3m 3m	3m 3m $6mm$
6	61_R	6 6_R 61_R	6 3 6	6 3 6
$6mm$	$6mm1_R$	$6m_Rm_R$ 6mm 6_Rmm_R $6mm1_R$	6 6mm 3m 6mm	$6mm$ 6mm 3m 6mm

Mehrere CBED-Diagramme mit unterschiedlichen Einstrahlrichtungen → unterschiedliche Symmetrien ≠ verschiedene Untergruppen der 3-dim Punktgruppe.

Tabelle 2:

		Electron beam direction						
Crystal system	Point group	<111>	<100>	<110>	<uv0>	<uuw>	<uvw>	
Cubic	m3m	6_Rmm_R	$4mm1_R$	$2mm1_R$	2_Rmm_R	2_Rmm_R	2_R	
	$\bar{4} 3m$	3m	4_Rmm_R	$m1_R$	m_R	m	1	
	432	$3m_R$	$4m_Rm_R$	$2m_Rm_R$	m_R	m_R	1	
	m3	6_R	$2mm1_R$		2_Rmm_R		2_R	
	23	3	$2m_Rm_R$		m_R		1	
		[0001]	<11̄2 0>	<1̄1 00>	<uvt0>	<uutw>	<ūw 0w>	<uvtw>
Hexagonal	6/mmm	$6mm1_R$	$2mm1_R$	$2mm1_R$	2_Rmm_R	2_Rmm_R	2_Rmm_R	2_R
	$\bar{6} m2$	$3m1_R$	$m1_R$	2mm	m	m_R	m	1
	6mm	6mm	$m1_R$	$m1_R$	m_R	m	m	1
	622	$6m_Rm_R$	$2m_Rm_R$	$2m_Rm_R$	m_R	m_R	m_R	1
	6/m	61_R			2_Rmm_R			2_R
	$\bar{6}$	31_R			m			1
		[0001]	<11̄2 0>	<1̄1 00>	<uvt0>	<uutw>	<ūw 0w>	<uvtw>
Trigonal	$\bar{3} m$	6_Rmm_R	21_R				2_Rmm_R	2_R
	3m	3m	1_R				m	1
	32	$3m_R$	2				m_R	1
	$\bar{3}$	6_R					2_R	2_R
	3	3						1
		[001]	<100>	<110>	[u0w]	[uv0]	[uuw]	<uvw>
Tetragonal	4/mmm	$4mm1_R$	$2mm1_R$	$2mm1_R$	2_Rmm_R	2_Rmm_R	2_Rmm_R	2_R
	$\bar{4} 2m$	4_Rmm_R	$2m_Rm_R$	$m1_R$	m_R	m_R	m	1
	4mm	4mm	$m1_R$	$m1_R$	m	m_R	m	1
	422	$4m_Rm_R$	$2m_Rm_R$	$2m_Rm_R$	m_R	m_R	m_R	1
	$\bar{4}/m$	41_R				2_Rmm_R		2_R
	4	4_R				m_R		1
	4	4				m_R		1
		[001]	<100>	[u0w]	[uv0]	[uvw]		
Orthorhombic	mmm	$2mm1_R$	$2mm1_R$	2_Rmm_R	2_Rmm_R	2_R		
	mm2	2mm	$m1_R$	m	m_R	1		
	222	$2m_Rm_R$	$2m_Rm_R$	m_R	m_R	1		
		[010]		[u0w]		<uvw>		
Monoclinic	2/m	21_R		2_Rmm_R		2_R		
	m	1_R		m		1		
	2	2		m_R		1		
						<uvw>		
Triclinic	$\bar{1}$					2_R		
	1					1		

→ Bestimmung der Punktgruppe

Tabelle 3: Zusammenhang zwischen Beugungsgruppen und Punktgruppen

Raumgruppen ?

Bravaisgitter aus Lage der Reflexe ✓

Punktgruppe aus CBED ✓

Reicht das aus?

Blick auf Tabelle: \Rightarrow : Nein !

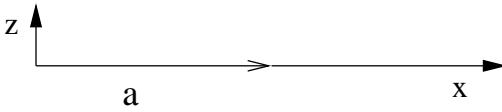
Was fehlt?

Nachweis von Gleitspiegelebenen und Schraubenachsen !

Wie macht man das ?

Bsp :

Gleitspiegelebene:

Bsp :

$$\begin{aligned}
 V(x, y, z) &= V\left(x + \frac{a}{2}, y, -z\right) \\
 \hat{V}(g_x, g_y, g_z) &= \int V(r) e^{i\vec{g}\vec{r}} d^3\vec{r} \\
 &= \int V\left(x + \frac{a}{2}, y, -z\right) e^{i\vec{g}\vec{r}} d^3\vec{r} \\
 &= \int V(x, y, z) e^{i(\vec{g}'\vec{r} + g_x \frac{a}{2})} d^3\vec{r} \\
 &= e^{ig_x \frac{a}{2}} \hat{V}(g_x, g_y, -g_z)
 \end{aligned}$$

speziell $g_z = 0 \rightarrow \hat{V}(g_x, g_y, 0) = e^{ih\vec{b}_1^* \frac{\vec{a}_1}{2}} \hat{V}(g_x, g_y, 0)$

$$\hat{V}(g_x, g_y, 0) = \underbrace{e^{i\pi h}}_{(-1)^h} \hat{V}(g_x, g_y, 0)$$

\rightarrow für h ungerade : $\hat{V}(g_x, g_y, 0) = -\hat{V}(g_x, g_y, 0)$

$\rightarrow \hat{V}(g_x, g_y, 0) = 0$

d.h.: Reflexe $h \neq 0$ mit h ungerade verschwinden.

Auslösungsregel: $h \stackrel{\wedge}{=} \text{Translationsrichtung}$

$l = 0 \stackrel{\wedge}{=} \text{Normale auf Spiegelebenen}$

Dies bezeichnet man als "zonale Auslösung"

Schraubenachsen :

Bsp : 2-zählige Schraubenachse
in z- Richtung



$$\begin{aligned}
 V(x, y, z) &= V(-x, -y, z + \frac{c}{2}) \\
 \hat{V}(g_x, g_y, g_z) &= \int V(r) e^{i\vec{g}\vec{r}} d^3\vec{r} \\
 &= \int V(-x, -y, z + \frac{c}{2}) e^{i\vec{g}\vec{r}} d^3\vec{r} \\
 &= \int V(r) e^{i\vec{g}'\vec{r}} e^{i\vec{g}_z \frac{c}{2}} d^3\vec{r} \\
 &= e^{i\pi l} \hat{V}(-g_x, -g_y, g_z)
 \end{aligned}$$

speziell für $g_x = 0 = g_y$

$$V(0, 0, g_z) = (-1)^l \hat{V}(0, 0, g_z)$$

Reflexe 0 0 1 mit 1 ungerade verschwinden;

Dies bezeichnet man als "serielle Auslösung"

→ es treten nur Reflexe (0 0 2l) auf.

Analog:

bei 3, 4, 6 - zähler Schraubenachse treten nur die Reflexe (0 0 3l), (0 0 4l) bzw.

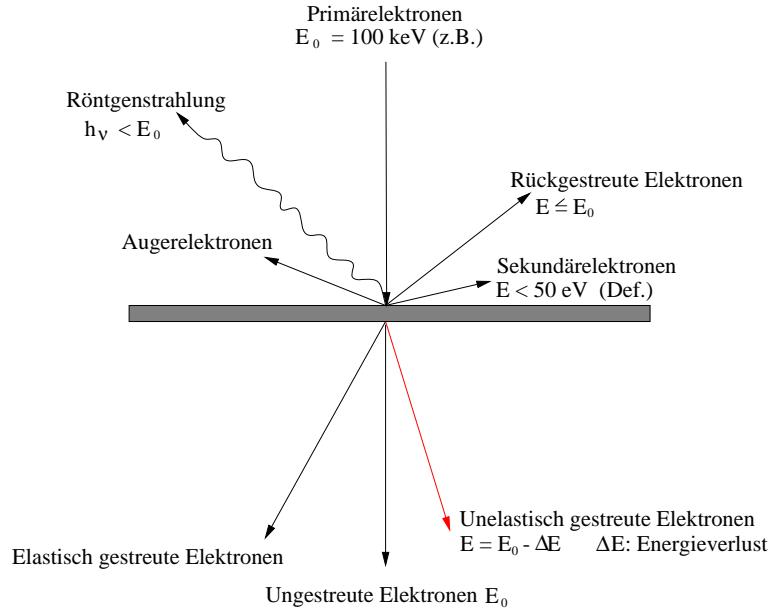
(0 0 6l) auf. (l wegen der z-Achse.)

4 Elektronen-Energieverlust-Spektroskopie

4.1 Einführung

Wechselwirkung von Elektronen mit Festkörpern

- bei dünnen Proben

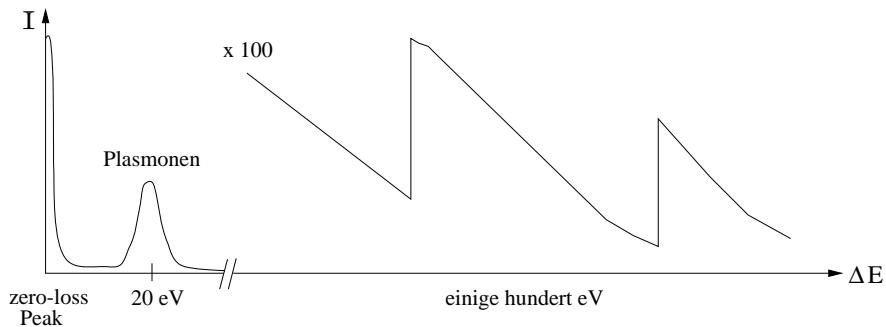


Wir wollen uns im Folgenden mit den unelastisch gestreuten Elektronen befassen. Die Energie ΔE , die das einfallende Primärelektron beim Durchgang durch die Folie verloren hat, führt in der Folie zu Anregungen bzw. Ionisationen.

Elektronen-Energieverlust-Spektroskopie:

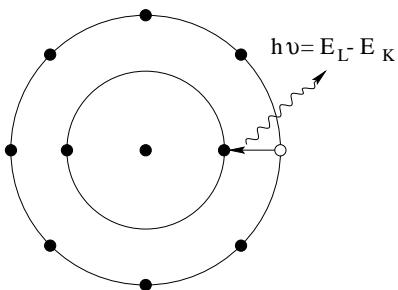
Messung der Anzahl der unelastisch gestreuten Elektronen als Funktion des Energieverlusts.

Spektrum: Schematisch (K-Schalen)

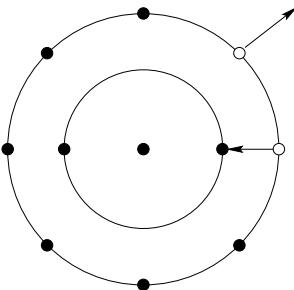


Folgeprozesse

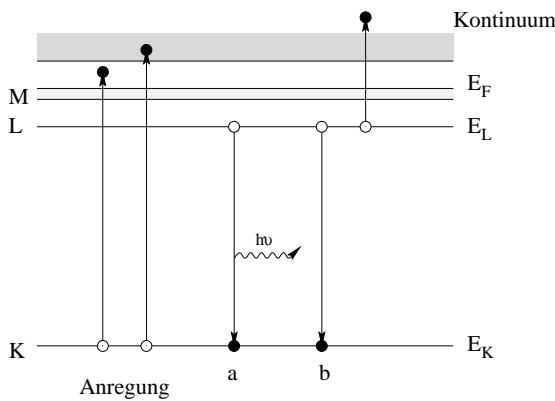
a) Röntgenemission



b) Augerelektronen-Emission



Energieschema:



Deutung des Spektrums

Mit einem Energiebetrag $E_K - E_F$ kann ein Elektron aus der K-Schale in einen unbesetzten Zustand angehoben werden → Plötzliche Intensitätszunahme im Spektrum.

Wird noch mehr Energie übertragen, kann das Elektron ins Kontinuum springen.
Untergrund: Röhrt von Anregung äußerer Elektronen ins Kontinuum her.

Begriff: Energiefilterung

“Farbfilter“ im Strahlengang; lässt nur Elektronen in einem wohldefinierten Energieintervall durch und Abbildungseigenschaften bleiben erhalten → gefilterte Bilder.

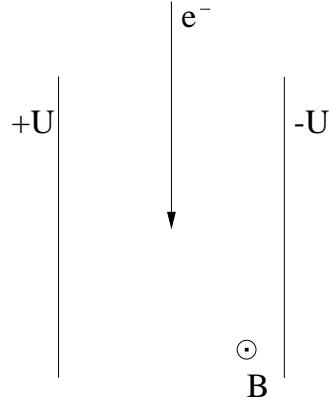
Im Gegensatz zur Spektrometrie: Alle im beleuchteten Bereich gestreuten Elektronen werden nach ihrem Energieverlust sortiert. Um die Anwendungen der

Energiefilterung zu verstehen, wollen wir uns zunächst mit der Spektrometrie befassen.

4.2 Arten von Energieverlust-Spektrometern

4.2.1 Das Wien-Filter

gekreuztes elektrisches und magnetisches Feld



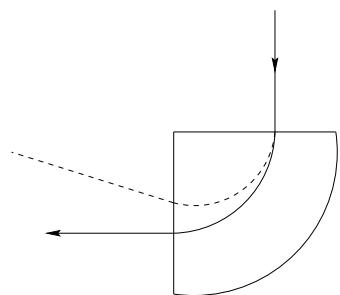
$$\vec{F} = e[\vec{E} + \vec{v} \times \vec{B}]$$

Für $v = \frac{E}{B}$ erfolgt keine Ablenkung.

Für geringere Geschwindigkeiten überwiegt die elektrostatische, für größere Geschwindigkeiten die Lorentz-Kraft.

Selektion erfolgt bei niedrigen Energien (typ. 1 keV) → Elektronenstrahl muß vorher abgebremst werden.

4.2.2 Das Sektorfeld-Spektrometer



Die einfallenden Elektronen werden in einem (weitgehend) homogenen Magnetfeld auf einer Kreisbahn geführt.

$$\text{Kräftegleichgewicht: } vB = \frac{mv^2}{r}$$

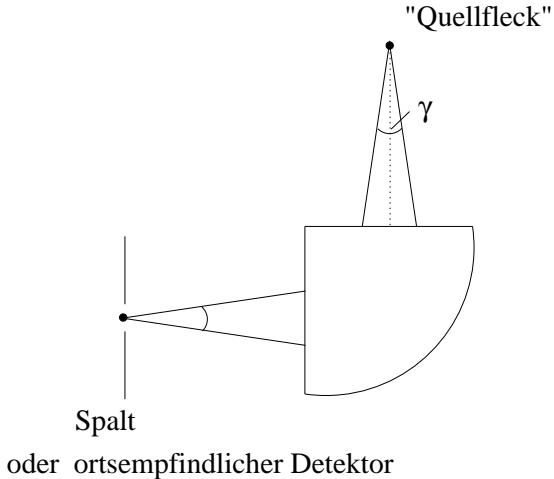
$$\rightarrow r = \frac{mv}{B}$$

Bahnen von Elektronen, die einen Energieverlust erlitten haben, haben einen kleineren Radius und werden somit um einen größeren Winkel abgelenkt.

Bisher: Funktionsschema

Praktisch: Elektronen gehen von endlichem Raumbereich unter verschiedenen Richtungen aus.

Ziel: Selektion nach Energie unabhängig von Ausgangsort und -richtung



Man bezeichnet Spektrometer als

-einfach fokussierend, wenn der "Quellfleck" auf einen Strich

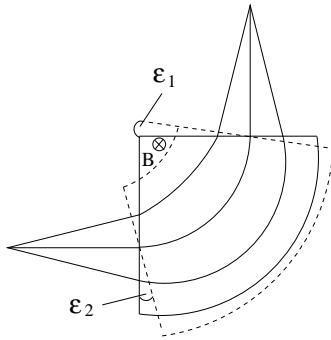
-doppelt fokussierend, wenn der "Quellfleck" auf einen Punkt abgebildet wird.

Diese Fokussierung ist immer mit Fehlern behaftet, die zu einer Verbreiterung δ im "Bildpunkt" führen. Sie lässt sich nach dem kleinen Winkel γ entwickeln.

$$\delta = a_1\gamma + a_2\gamma^2 + \cdots a_n\gamma^n$$

Man spricht von einer Fokussierung 1. Grades, wenn $a_1 = 0$, 2. Grades, wenn $a_1 = a_2 = 0$, etc.

Wie kommt die Fokussierung zustande?



Näherung: homogenes Magnetfeld in Sektormagnet

→ alle Bahnen haben den gleichen Krümmungsradius

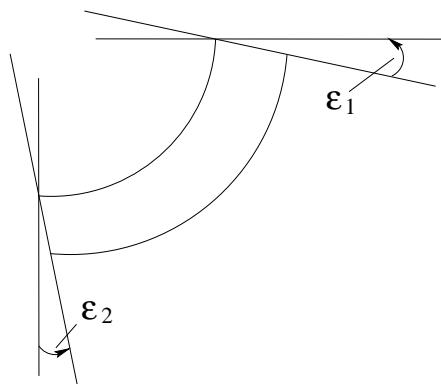
“äußere” Bahn verweilt länger im Magnetfeld

→ größerer Ablenkwinkel → Fokussierung

(nur Fokussierung in radialer Richtung → einf. Fokussierung \cong Zylinderlinse)

Bisher: Kanten senkrecht zum “Mittelstrahl”

Allgemeiner: Kanten zum Mittelstrahl geneigt



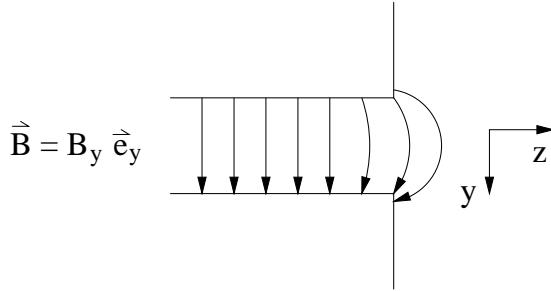
hier $\epsilon_1, \epsilon_2 > 0$: Laufwegunterschiede geringer

→ schwächere radiale Fokussierung

Wie erreicht man axiale Fokussierung?

dazu: Betrachtung des Feldabfalls in der Nähe der Ein- und Austrittskanten

Aufsicht:



Kann die magnetische Flußdichte plötzlich auf Null abfallen ?

Nein ! Denn aus der Maxwell-Gleichung

$$\text{rot} \vec{B} = \vec{J} + \vec{D}$$

$$\text{folgt wegen } \vec{J} = 0 = \vec{D}$$

u.a.

$$\frac{\delta B_y}{\delta z} - \frac{\delta B_z}{\delta y} = 0$$

→ Die Änderung der y-Komponente hat zwangsläufig eine \vec{B} -Feld Komponente normal zur (Ein-) Austrittskante zur Folge.

Was passiert mit Strahlen, deren Geschwindigkeit eine y-Komponente aufweist ? Sie erfahren eine Ablenkung senkrecht zur Kantenormalen.

Bei Kantenneigung: Fokussierung in y-Richtung. I.A. liegen die Brennlinien für die Fokussierung in radialer und in axialer Richtung in verschiedenen Ebenen.

→ entspricht Astigmatismus.

Durch geeignete Wahl der Kantenneigung kann man erreichen, daß beide Brennlinien in einer Ebene liegen → Brennpunkt.

→ doppelt fokussierend

Analogie: 2 Zylinderlinsen, senkrecht zueinander, gleiche Brennweite.

Spektrometer wird unterhalb der Endbildebene angebracht. Als „Quellpunkt“ wird meist der Brennpunkt der letzten Projektivlinse benutzt.
Grund: Lange „Brennweite“ des Spektrometers.

4.3 Der differentielle Wirkungsquerschnitt für unelastische Elektronenstreuung

4.3.1 Die Bornsche Näherung

Ziel: Berechnung des differentiellen Wirkungsquerschnitts für unelastische Elektronenstreuung.

$$\frac{d\sigma_{0n}}{d\Omega} \quad (\text{Anregung vom Grundzustand } |0\rangle \text{ in den angeregten Zustand } |n\rangle.) \quad (1)$$

$\frac{d\sigma_{0n}}{d\Omega}$ ist die effektive Fläche für die Streuung in Raumwinkellement $d\Omega$ mit Anregung $0 \rightarrow n$.

Vorgehen? in der Quantentheorie: elastische Streuung Herleitung erfolgt meist über Greensche Funktionen. Das gleiche Verfahren kann aber auch für unelastische Streuprozesse angewandt werden.

Hier: Herleitung direkt aus Fermis Goldener Regel (Störungstheorie) Grund: übersichtlicher!

Beschreibung: Atom \otimes einfallendes Elektron

ohne Wechselwirkung: Beide Systeme sind unabhängig

Wechselwirkung zwischen Atom und dem einfallenden Elektron wird beschrieben durch:

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

\vec{r} : Ort (-operator) des einfallenden Elektrons,

\vec{r}_j : Ort (-operator) des Atomelektrons.

V' ist relativ „schwach“ und wird deshalb als „Störung“ behandelt!

zunächst Vereinfachung: Reduktion auf ein Elektron \rightarrow erspart \sum_j

Grundfrage der Störungstheorie: Wie wahrscheinlich ist ein Übergang von einem Anfangszustand (Initial) $|I\rangle$ in einen Endzustand (Final) $|F\rangle$?

Hier: Wie wahrscheinlich ist es, daß ein einfallendes Elektron $e^{i\vec{k}_i \cdot \vec{r}}$, d.h. in Richtung von \vec{k}_i laufend, in die Richtung \vec{k}_f gestreut wird und dabei das Atomelektron vom Zustand $|0\rangle$ in den Zustand $|n\rangle$ übergeht?

$$\text{Anfangszustand: } e^{i\vec{k}_i \cdot \vec{r}} \varphi_0(\vec{r}_1) = |\vec{k}_i 0\rangle = |I\rangle$$

$$\text{Endzustand: } e^{i\vec{k}_f \cdot \vec{r}} \varphi_n(\vec{r}_1) = |\vec{k}_f n\rangle = |F\rangle$$

Fermis Goldene Regel:

\dot{W}_{IF} : Übergangsrate

$$\begin{aligned} \dot{W}_{IF} &= \frac{2\pi}{\hbar} |\langle I | V' | F \rangle|^2 \delta(E_I - E_F) \\ &= \frac{2\pi}{\hbar} \left| \langle \vec{k}_i 0 | V' | \vec{k}_f n \rangle \right|^2 \delta(E_I - E_F) \end{aligned}$$

δ -Funktion: Energieerhaltung

Auswertung des Matrixelements:

$$\begin{aligned} \langle \vec{k}_i 0 | V' | \vec{k}_f n \rangle &= \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int e^{-i\vec{k}_i \cdot \vec{r}} \varphi_0^*(\vec{r}_1) \left(\frac{-Z}{r} + \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}_1|} \right) e^{i\vec{k}_f \cdot \vec{r}} \varphi_n(\vec{r}_1) d^3 r d^3 \vec{r}_1 \\ &= \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \varphi_0^*(\vec{r}_1) \varphi_n(\vec{r}_1) \left(\frac{-Z}{r} + \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}_1|} \right) e^{-i(\vec{k}_i - \vec{k}_f) \cdot \vec{r}} d^3 r d^3 \vec{r}_1 \\ &\quad \vec{K} := \vec{k}_i - \vec{k}_f \quad \text{Streuvektor} \end{aligned} \quad (3)$$

Nebenrechnung:

a) Integration über \vec{r}

$$1) -Z \int \frac{e^{-i\vec{K} \cdot \vec{r}}}{r} d^3 r = -\frac{4\pi Z}{K^2} \quad (4)$$

Auswertung in Kugelkoordinaten mit

$$\lim_{\epsilon \rightarrow 0} \frac{e^{-i\epsilon r}}{r} \rightarrow \frac{1}{r} \quad (5)$$

$$\begin{aligned} 2) \int \frac{e^{-i\vec{K} \cdot \vec{r}}}{|\vec{r} - \vec{r}_1|} d^3 r &= \int \frac{e^{-i\vec{K}[(\vec{r} - \vec{r}_1) + \vec{r}_1]}}{|\vec{r} - \vec{r}_1|} d^3 r \\ &= \int \frac{e^{-i\vec{K} \cdot \vec{r}'}}{R} d^3 \vec{R} e^{-i\vec{K} \cdot \vec{r}_1} \\ &= \frac{4\pi}{K^2} e^{-i\vec{K} \cdot \vec{r}_1} \end{aligned}$$

Substituiere hierbei $\vec{R} = \vec{r} - \vec{r}_1$

b) Einsetzen und Integration über \vec{r}_1

$$1) \frac{Ze^2}{\epsilon_0 K^2} \underbrace{\int \varphi_0^*(\vec{r}_1) \varphi_n(\vec{r}_1) d^3 \vec{r}_1}_{\delta_{n0}} = 0 \text{ für } n \neq 0 \quad (6)$$

$$2) \frac{e^2}{\epsilon_0 K^2} \int \varphi_0^*(\vec{r}_1) e^{-i\vec{K}\vec{r}_1} \varphi_n(\vec{r}_1) d^3 \vec{r}_1 = \frac{e^2}{\epsilon_0 K^2} \langle 0 | e^{-i\vec{K}\vec{r}_1} | n \rangle \quad (7)$$

Abkürzung:

$$\varrho_{\vec{K}} = e^{-i\vec{K}\vec{r}_1} \quad (8)$$

$$\boxed{\frac{d\sigma_{0n}}{d\Omega} = \frac{4}{K^4 a_H^2} \frac{k_f}{k_i} |\langle 0 | \varrho_{\vec{K}} | n \rangle|^2} \quad (9)$$

a_H : Bohrscher Radius

Struktur: Wirkungsquerschnitt = Vorfaktor x Objekteigenschaft

Mehrelektronensysteme: analog, nur Summe mitschleppen

$$\rightarrow \varrho_{\vec{K}} = \sum_j e^{-i\vec{K}\vec{r}_j}$$

Zusammenhang zwischen Streuvektor \vec{K} und Streuvektor ϑ :

$$\begin{aligned} K^2 &= k_i^2 + k_f^2 - 2k_i k_f \cos \theta \\ &= (k_i - k_f)^2 + 2k_i k_f (1 - \cos \theta) \\ &= (k_i - k_f)^2 + 4k_i k_f \sin^2 \frac{\theta}{2} \end{aligned}$$

typische Streuwinkel liegen in der Größenordnung einiger mrad

$\Rightarrow \theta \ll 1$, jedenfalls < 100 mrad = 0, 1.

$$K^2 = (k_i - k_f)^2 + k_i k_f \theta^2 \quad (10)$$

Annahme: Energieverlust E relativ klein $k_f \approx k_i$

Energieverlust:

$$\begin{aligned} E &= \frac{\hbar^2}{2m} (k_i^2 - k_f^2) \\ &= \frac{\hbar^2}{2m} (k_i + k_f)(k_i - k_f) \end{aligned}$$

$$\approx \frac{\hbar^2}{2m} 2k_i(k_i - k_f)$$

$$\begin{aligned}(k_i - k_f)^2 &= \left(\frac{k_i}{2}\right)^2 \left(\frac{2m}{\hbar^2 k_i^2} E\right)^2 \\ &= k_i^2 \underbrace{\left(\frac{E}{2E_i}\right)^2}_{\theta_E}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\theta_E &:= \frac{E}{2E_i} \\ K^2 &= k^2(\theta_E^2 + \theta^2) \\ \vec{K} &= k(\theta_E \vec{e}_Z + \vec{\theta})\end{aligned}$$

$\vec{\theta}$: zweidimensionaler Vektor

Anmerkung: Austausch vernachlässigt; für $E \ll E_i$ erlaubt.

4.3.2 Die Dipolnäherung

Für kleine Streuvektoren kann die e-Funktion entwickelt werden.

$$e^{-i\vec{K}\vec{r}_1} = 1 - i\vec{K}\vec{r}_1 - \dots$$

In dieser Näherung können wir nun das Matrixelement berechnen.

$$\int \varphi_0^*(\vec{r}_1) 1 \varphi_n(\vec{r}_1) d^3(\vec{r}_1) = \delta_{0n} = 0 \text{ für } n \neq 0$$

$$\vec{K} \int \varphi_0^* \vec{r} \varphi_n(\vec{r}_1) d^3(\vec{r}_1) = \vec{K} \vec{r}_{0n}$$

\vec{r}_{0n} Dipol-Übergangsmatrixelement

Kugelsymmetrie: $\vec{K} \vec{r}_{0n} = K z_{0n}$

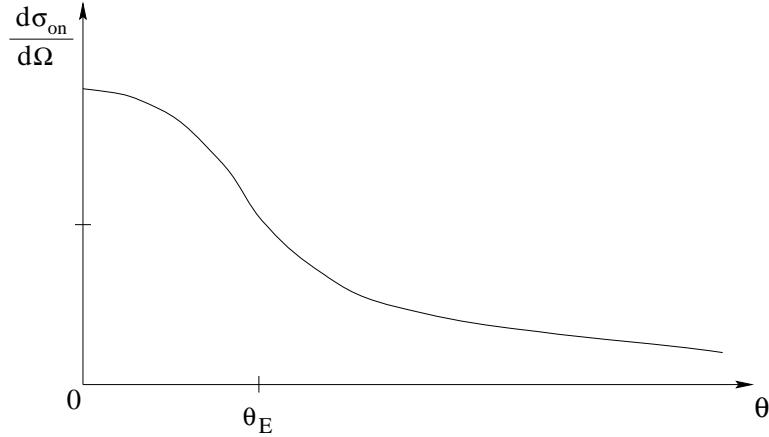
\Rightarrow Dipolnäherung

$$\frac{d\sigma_{0n}}{d\Omega} = \frac{4}{K^4 a_H^2} \frac{k_f}{k_i} K^2 |z_{0n}|^2 = \frac{4}{a_H^2} \frac{k_f}{k_i} \frac{|z_{0n}|^2}{K^2}$$

\Rightarrow Winkelabhängigkeit der unelastisch gestreuten Elektronen

$$K^2 = k^2(\theta_E^2 + \theta^2)$$

$$\frac{d\sigma_{on}}{d\Omega} = \frac{4k_f}{a_H^2 k_i} \frac{|z_{on}|^2}{k^2} \frac{1}{\theta_E^2 + \theta^2}$$



Beispiel:

$$E_i = 100 \text{ keV} \quad E = 100 \text{ eV} \quad \theta_E = \frac{E}{2E_i} = 0,5 \text{ mrad}$$

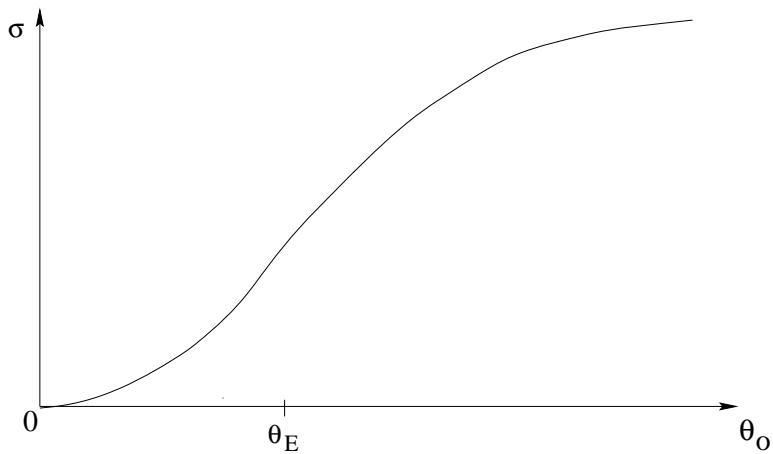
$$E = 1000 \text{ eV} \quad \theta_E = 5 \text{ mrad}$$

⇒ kleine Energiefenster: stark vorwärts gerichtet

⇒ größere Energiefenster: etwas breitere Verteilung

Der Wirkungsquerschnitt in Dipolnäherung kann analytisch über den Winkel integriert werden

$$\sigma_{on} = \frac{4k_f}{a_H^2 k_i} \frac{|z_{on}|^2}{k^2} \int_{\varphi=0}^{\varphi=2\pi} \int_{\theta=0}^{\theta=\theta_0} \frac{\theta d\theta d\varphi}{\theta_E^2 + \theta^2} = \frac{4k_f}{a_H^2 k_i} \frac{|z_{on}|^2}{k^2} 2\pi \frac{1}{2} \int_{x=0}^{x=\theta_0^2} \frac{dx}{\theta_E^2 + x} = \frac{4k_f}{a_H^2 k_i} \frac{|z_{on}|^2}{k^2} \pi \ln \left(1 + \frac{\theta_0^2}{\theta_E^2} \right)$$



Anmerkung:

1) Die obigen Formeln wurden für den nichtrelativistischen Fall hergeleitet. Sie sind jedoch für Primärenergien bis ca. 200 keV brauchbar, wenn man die relativistisch korrekten Impulse, Wellenzahlen, Impulsüberträge in die nichtrelativistischen Beziehungen einsetzt:

$$k = \frac{mv}{\hbar}$$

$$\theta_E = \frac{E}{E_i} \frac{E_i + m_0 c^2}{E_i + 2m_0 c^2}$$

2) Oft wird der Wirkungsquerschnitt mit einer anderen Größe, der verallgemeinerten Oszillatorenstärke, verknüpft:

$$f_{on}(\vec{K}) := \frac{2mE_{on}}{\hbar^2 K^2} |\langle 0 | \rho_{\vec{k}} | n \rangle|^2$$

$$\frac{d\sigma_{on}}{d\Omega} = \frac{4}{K^2 a_H^2} \frac{k_f}{k_i} \frac{\hbar^2}{2mE_{on}} f_{on}(\vec{K})$$

mit

$$\lim_{\vec{K} \rightarrow 0} f_{on}(\vec{K}) = \frac{2mE_{on}}{\hbar^2} |z_{on}|^2$$

3) Bisher haben wir nur Übergänge zwischen zwei diskreten Zustände betrachtet.
Allgemeiner schreiben wir

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE} = \frac{4}{K^2 a_H^2} \frac{k_f}{k_i} \frac{\hbar^2}{2mE} \sum_n f_{on}(\vec{K}) \delta(E - E_{on}) = \frac{4}{K^2 a_H^2} \frac{k_f}{k_i} \frac{\hbar^2}{2mE} \frac{df(\vec{K}, E)}{dE}$$

Hierbei ist $\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE}$ der doppelt differentielle Wirkungsquerschnitt.
Fläche/(Raumwinkelement * Energieintervall)

4.3.3 Der Wirkungsquerschnitt für die Ionisation des Wasserstoffatoms

Zur Reduzierung der Schreibarbeit verwenden wir nun atomare Einheiten (=Hartree-Einheiten).

Diese erhält man automatisch, wenn man in der Gleichung setzt:

$$\hbar = m = e = 1, \quad \epsilon_0 = \frac{1}{4\pi}$$

Daraus ergeben sich zwangsläufig die anderen Einheiten, z.B.

Länge : 1a.u. = $a_H = 0,529 \cdot 10^{-10} \text{ m}$

Energie: 1a.u. = $2E_H = 2Ry(!) = 27,2 \text{ eV}$

Bsp.:

$$\sigma = 5 \text{a.u.} \Rightarrow \sigma = 5a_H^2 \approx 1,4 \cdot 10^{-20} \text{ m}^2$$

$$k = 1 \text{a.u.} \Rightarrow k = \frac{1}{a_H} = \frac{10^{10}}{0,529} \text{ m}^{-1} = 1,89 \cdot 10^{10} \text{ m}^{-1}$$

Berechnung der verallgemeinerten Oszillatorenstärke

Vorgehen(bei Wasserstoff): siehe Landau-Lifshitz Bd.III

Übergangsmatrixelement

$$\langle 0 | e^{i\vec{K}\vec{r}} | \vec{\kappa} \rangle$$

berechnen, dann

$$\int | |^2 d\Omega_{\vec{\kappa}} \Rightarrow \frac{df(\vec{K}, E)}{dE}$$

$$\frac{df(\vec{K}, E)}{dE} = \frac{2^8 [K^2 + \frac{1}{3}(1 + \kappa^2)]}{[(K + \kappa)^2 + 1]^3 [(K - \kappa)^2 + 1]^3} \frac{e^{\frac{-2\beta'}{\kappa}}}{[1 - e^{\frac{-2\pi}{\kappa}}]}$$

$$\beta' = \arg [1 + K^2 - \kappa^2 + 2i\kappa] = \begin{cases} \arctan \frac{2\kappa}{1+K^2-\kappa^2} & , \quad \text{für } \operatorname{Re}[\] > 0 \\ \pi + \arctan \frac{2\kappa}{1+K^2-\kappa^2} & , \quad \text{für } \operatorname{Re}[\] < 0 \end{cases}$$

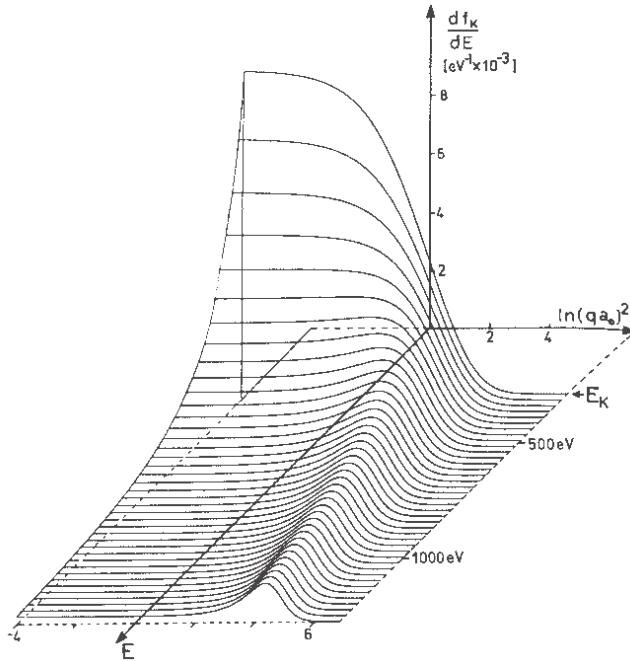
Daraus folgt

$$\frac{d^2\sigma}{d\sigma dE} = \frac{2^{10} k_f}{K^2 k_i} \frac{[K^2 + \frac{1}{3}(1 + \kappa^2)] e^{-\frac{2\beta'}{\kappa}}}{[(K + \kappa)^2 + 1]^3 [(K - \kappa)^2 + 1]^3 (1 - e^{-\frac{2\pi}{\kappa}})}$$

und

$$\frac{df}{dE} = \frac{2^8}{3} \frac{e^{-\frac{2\beta'}{\kappa}}}{(1 + \kappa^2)^5 (1 - e^{-\frac{2\pi}{\kappa}})}$$

graphische Darstellung der verallgemeinerten Oszillatorenstärke (Bethe-Fläche)



starker Abfall nach senkrechtem Anstieg

Bethe-kamm $\hat{=}$ Streuung an freiem Elektron

$$K \approx \kappa \quad , \quad K^2 \gg 1$$

$$e^{-\frac{2\pi}{\kappa}} \approx 1 - \frac{2\pi}{\kappa}$$

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE} = \frac{2^{10} k_f}{\kappa^2 k_i} \frac{\frac{4}{3} \kappa^2 \kappa}{(2\kappa)^6 2\pi} = \frac{2^5}{3\pi} \frac{k_f}{k_i} \frac{1}{\kappa^5 [(K - \kappa)^2 + 1]^3}$$

Dies entspricht dem Ausdruck, den man erhält, wenn man den Zustand des Sekundärelektrons durch eine ebene Welle beschreibt (also die Coulomb-Anziehung des Ions vernachlässigt).

Elektron-Compton Streuung

Bezug zur Praxis?

Bsp.: Mikroanalyse

Ziel: Bestimmung der chemischen Zusammensetzung

Frage: Wie experimentelle Parameter wählen?

Speziell: Spektrometer-Akzeptanzwinkel?

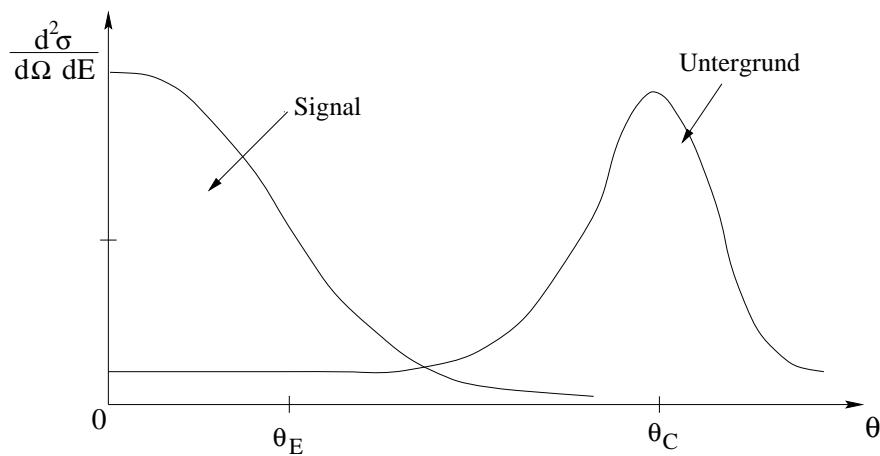
Signal eines Elements ruht auf Untergrund der anderen.

Ziel: viel Signal, wenig Untergrund!

viel Signal \Rightarrow großer Akzeptanzwinkel

wenig Untergrund \Rightarrow kleiner Akzeptanzwinkel

Optimum? Hier qualitativ:



Streuung an freien Elektronen:

Maximum bei $K = \kappa$

$$E \approx \frac{\hbar^2 \kappa^2}{2m} = \frac{\hbar^2 \kappa^2}{2m} = \frac{\hbar^2 \kappa^2 \theta_c^2}{2m} = E_i \theta_c^2$$

$$\theta_c = \sqrt{\frac{E}{E_i}} = \sqrt{2\theta_E}$$

Bsp.: Nachweis von Stickstoff (grob)

$$\Delta E = 400 \text{ eV}$$

$$E_i = 100 \text{ keV}$$

$$\theta_E = \frac{\Delta E}{2E_i} = 2 \cdot 10^{-3} = 2 \text{ mrad}$$

$$\theta_c = \sqrt{4 \cdot 10^{-3}} = \sqrt{40} \cdot 10^{-2} \approx 65 \cdot 10^{-3} = 65 \text{ mrad}$$

typ. Akzeptanzwinkel bei $E_i \approx 100 \text{ keV}$ ca. 10 mrad.

(parallel kleiner, seriell evtl. größer)

Nomenklatur für Übergänge ins Kontinuum:

Schale *Kante*

1s K

2s L₁

2p_{1/2} L₂

2p_{3/2} L₃

3s M₁

3p_{1/2} M₂

3p_{3/2} M₃

3d_{3/2} M₄

3d_{5/2} M₅ ↑ Energieverlust

⋮ ⋮

4.4 Zentraalfeldmodell

Näherungsannahme:

1. Die Elektronen bewegen sich in einem effektiven Potential, das vom Kern und von den anderen Elektronen herrührt.
2. $V(\vec{r}) = V(r)$ (Kugelsymmetrie)

Dabei wird die Wechselwirkung der Elektronen nur in Form einer gemittelten Wechselwirkung berücksichtigt.

$$H_{ZF} = \sum_{j=1}^N \left\{ \frac{\vec{p}_j^2}{2m} + V(r_j) \right\}$$

Es fehlt: Wechselwirkung $V(\vec{r}_i - \vec{r}_j) \rightarrow$ Multiplett-Theorie

Vorgehen:

Separationsansatz zur Lösung der SGL, Slater-Determinante, Eigenfunktion φ_τ , Berechnung des Matrixelements:

$$\text{Die Größen} \quad z = \sum_{j=1}^N z_j \quad \text{bzw.} \quad \rho_{\vec{K}} = \sum_{j=1}^N e^{-i\vec{K}\vec{r}_j}$$

sind Einteilchen-Operatoren.

Daraus folgt, daß nur diejenigen Matrixelemente von Null verschieden sein können, bei denen sich maximal eine Eigenfunktion in der Slatedeterminante geändert hat. Es ist dann gleich dem Einteilchen-Matrixelement für den entsprechenden Übergang $\varphi_\tau \rightarrow \varphi_{\tau'}$

$$\begin{aligned} & \int \varphi_{\tau'}^*(\vec{r}) z \varphi_\tau(\vec{r}) dV \\ & \int \varphi_{\tau'}^*(\vec{r}) e^{-i\vec{K}\vec{r}} \varphi_\tau(\vec{r}) dV \end{aligned}$$

\Rightarrow effektives Einteilchenproblem

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V(r) \right] \varphi_\tau(\vec{r}) = E_\tau \varphi_\tau(\vec{r})$$

$\tau \rightarrow n \ell m$

Ansatz:

$$\begin{aligned}\varphi_{n\ell m}(\vec{r}) &= \frac{1}{r} P_{n\ell}(r) Y_{\ell m}(\vartheta, \varphi) \\ \frac{d^2 P_{n\ell}}{dr^2} + 2 \left[E_{n\ell} - V(r) - \frac{\ell(\ell+1)}{2r^2} \right] P_{n\ell}(r) &= 0\end{aligned}$$

in (atomaren Einheiten).

Für freie Zustände $n \rightarrow \epsilon$.

Randbedingung: $P_{n\ell}(0) = 0$

Wie sieht das Potential aus?

neutrales Atom Z

$$V(r) \xrightarrow{r \rightarrow 0} -\frac{Z}{r} \quad V(r) \xrightarrow{r \rightarrow \infty} -\frac{1}{r}$$

Früher: Thomas-Fermi Potential

ungenau, da Schaleneffekte nicht berücksichtigt

Heute: numerisch ermittelte Hartree- oder Hartree-Slater-Potentiale bzw. daran angepaßte analytische Funktionen. Damit wird die Funktion $P_{n\ell}$ numerisch berechnet. Das Dipol-Matrixelement ergibt sich zu

$$\begin{aligned}< n\ell m | z | n'\ell' m' > &= \int P_{n\ell}(r) Y_{\ell m}^*(\vartheta, \varphi) \cdot \\ &\quad \cdot r \cos \vartheta P_{n'\ell'}(r) Y_{\ell' m'}(\vartheta, \varphi) dr \sin \vartheta d\vartheta d\varphi \\ &= \int P_{n\ell}(r) P_{n'\ell'}(r) r dr \sqrt{\frac{4\pi}{3}} \cdot \\ &\quad \cdot \int Y_{\ell m}^*(\vartheta, \varphi) Y_{\ell' m'}(\vartheta, \varphi) Y_{10}(\vartheta, \varphi) \sin \vartheta d\vartheta d\varphi\end{aligned}$$

Behauptung: Bei Mehrelektronensystemen (Atomen) können die Matrixelemente auf Einelektronenmatrixelemente zurückgeführt werden.

Bsp.: 2 Elektronen in 1s-Zustand ($1 \stackrel{\wedge}{=} 1s$)

Pauli Prinzip \rightarrow Slater-Determinante

$$\begin{aligned}\varphi_i(\vec{r}_1, \vec{r}_2) &= \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \varphi_{1s\uparrow}(\vec{r}_1) & \varphi_{1s\uparrow}(\vec{r}_2) \\ \varphi_{1s\downarrow}(\vec{r}_1) & \varphi_{1s\downarrow}(\vec{r}_2) \end{vmatrix} = \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} (\varphi_{1s\uparrow}(\vec{r}_1) \varphi_{1s\downarrow}(\vec{r}_2) - \varphi_{1s\downarrow}(\vec{r}_1) \varphi_{1s\uparrow}(\vec{r}_2))\end{aligned}$$

Übergang in Zustand $1s \uparrow 2p \downarrow \quad 2 \stackrel{\wedge}{=} 2p$

$$\begin{aligned}\varphi_f(\vec{r}_1, \vec{r}_2) &= \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \varphi_{1s\uparrow}(\vec{r}_1) & \varphi_{1s\uparrow}(\vec{r}_2) \\ \varphi_{2p\downarrow}(\vec{r}_1) & \varphi_{2p\downarrow}(\vec{r}_2) \end{vmatrix} = \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} (\varphi_{1s\uparrow}(\vec{r}_1)\varphi_{2p\downarrow}(\vec{r}_2) - \varphi_{2p\downarrow}(\vec{r}_1)\varphi_{1s\uparrow}(\vec{r}_2))\end{aligned}$$

Gesucht: Matrixelement mit $z = z_1 + z_2$

$$\begin{aligned}\int \varphi_i^*(\vec{r}_1, \vec{r}_2) z \varphi_f(\vec{r}_1, \vec{r}_2) d^3\vec{r}_1 d^3\vec{r}_2 &= \\ &= \frac{1}{2} \int \varphi_{1\uparrow}^*(\vec{r}_1) \varphi_{1\downarrow}^*(\vec{r}_2) (z_1 + z_2) \varphi_{1\uparrow}(\vec{r}_1) \varphi_{2\downarrow}(\vec{r}_2) d^3\vec{r}_1 d^3\vec{r}_2 - \\ &\quad - \frac{1}{2} \int \varphi_{1\uparrow}^*(\vec{r}_1) \varphi_{1\downarrow}^*(\vec{r}_2) (z_1 + z_2) \varphi_{2\downarrow}(\vec{r}_1) \varphi_{1\uparrow}(\vec{r}_2) d^3\vec{r}_1 d^3\vec{r}_2 - \\ &\quad - \frac{1}{2} \int \varphi_{1\downarrow}^*(\vec{r}_1) \varphi_{1\uparrow}^*(\vec{r}_2) (z_1 + z_2) \varphi_{1\uparrow}(\vec{r}_1) \varphi_{2\downarrow}(\vec{r}_2) d^3\vec{r}_1 d^3\vec{r}_2 + \\ &\quad + \frac{1}{2} \int \varphi_{1\downarrow}^*(\vec{r}_1) \varphi_{1\uparrow}^*(\vec{r}_2) (z_1 + z_2) \varphi_{2\downarrow}(\vec{r}_1) \varphi_{1\uparrow}(\vec{r}_2) d^3\vec{r}_1 d^3\vec{r}_2\end{aligned}$$

Wir bedenken:

$$\int \varphi_{1\uparrow}^*(\vec{r}) \varphi_{1\uparrow}(\vec{r}) d^3\vec{r} = 1$$

$$\int \varphi_{1\downarrow}^*(\vec{r}) \varphi_{1\downarrow}(\vec{r}) d^3\vec{r} = 1$$

und

$$\left. \begin{array}{l} \int \varphi_{1\downarrow}^*(\vec{r}) \varphi_{1\uparrow}(\vec{r}) d^3\vec{r} = 0 \\ \int \varphi_{1\uparrow}^*(\vec{r}) \varphi_{1\downarrow}(\vec{r}) d^3\vec{r} = 0 \end{array} \right\} \text{wg. Spin!}$$

$$\begin{aligned}\Rightarrow \int \varphi_i^*(\vec{r}_1, \vec{r}_2) z \varphi_f(\vec{r}_1, \vec{r}_2) d^3\vec{r}_1 d^3\vec{r}_2 &= \\ &= \frac{1}{2} \left[\underbrace{\int \varphi_{1\uparrow}^*(\vec{r}_1) \varphi_{1\uparrow}(\vec{r}_1) d^3\vec{r}_1}_{=1} \cdot \int \varphi_{1\downarrow}^*(\vec{r}_2) z_2 \varphi_{2\downarrow}(\vec{r}_2) d^3\vec{r}_2 + \right. \\ &\quad \left. + \underbrace{\int \varphi_{1\uparrow}^*(\vec{r}_1) z_1 \varphi_{1\uparrow}(\vec{r}_1) d^3\vec{r}_1}_{\text{Parität!} = 0} \cdot \underbrace{\int \varphi_{1\downarrow}^*(\vec{r}_2) \varphi_{2\downarrow}(\vec{r}_2) d^3\vec{r}_2}_{=0} \right] -\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& -0 - 0 + \frac{1}{2} \int \varphi_{1\downarrow}^*(\vec{r}_1) z_1 \varphi_{2\downarrow}(\vec{r}_1) d^3 \vec{r}_1 \cdot \underbrace{\int \varphi_{1\uparrow}^*(\vec{r}_2) \varphi_{1\uparrow}(\vec{r}_2) d^3 \vec{r}_2}_{=1} = \\
& = \int \varphi_{1\downarrow}^*(\vec{r}) z \varphi_{2\downarrow}(\vec{r}) d^3 \vec{r} \quad \text{q.e.d.}
\end{aligned}$$

In Dipolnäherung ergeben sich direkt die bekannten Auswahlregeln:

Auswahlregel von Laporte: Paritätswechsel

$$\begin{array}{lcl}
\text{Drehimpulse: } |\ell - \ell'| & \leq & 1 \\
\text{zusammen } |\ell - \ell'| & = & 1
\end{array}$$

Normalerweise dominiert der Übergang $\ell \rightarrow \ell + 1$.

4.4.1 a) Verhalten bei K-Kanten

Streuung am fest gebundenen K-Elektron dominiert.

$$\int_0^\infty P_{10}(r) r P_{\varepsilon\ell'}(r) dr$$

P_{10} auf Bereich von $\frac{a_H}{Z}$ um den Kern beschränkt. Dort herrscht ein Wasserstoff-ähnliches Potential \rightarrow Wasserstoff-ähnliches Verhalten.

Achtung: Verlauf des Potentials außen bestimmt Amplitude der Sekundärwellenfunktion innen!!

4.4.2 b) Verhalten bei anderen Kanten

Die Schrödinger-Gleichung für die Radial-Wellenfunktion entspricht einer eindimensionalen SGL mit dem effektiven Potential

$$V_{\text{eff}}(r) = V(r) + \frac{\ell(\ell+1)}{2r^2}$$

Wie sieht dieses effektive Potential aus?

Abb. 4 zeigt die Hartree-Slater Rechnungen von Hermann+Skillman!

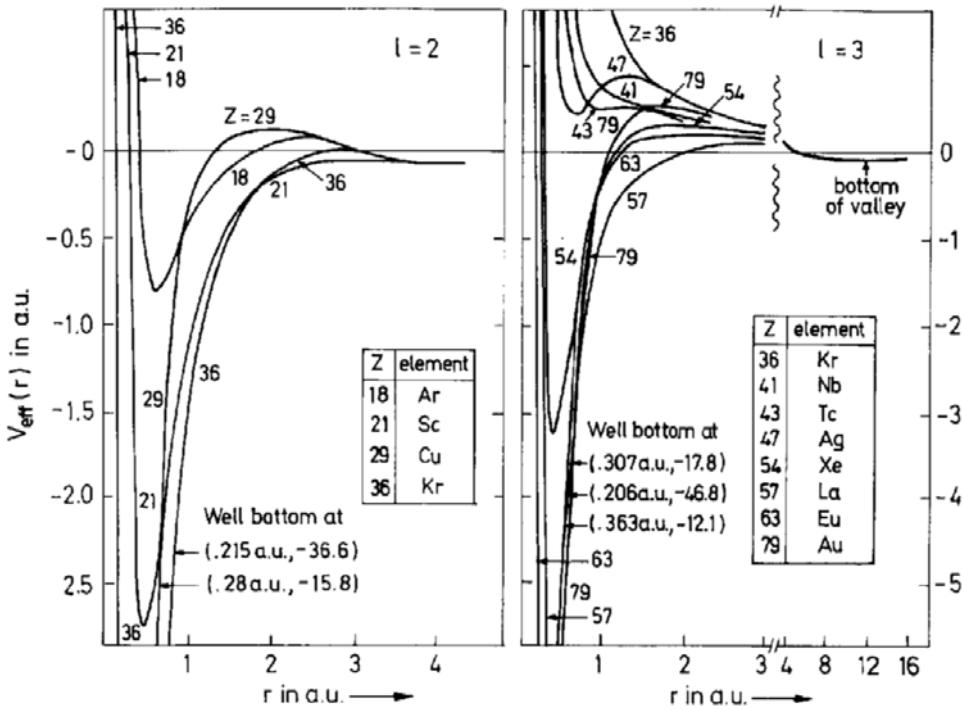


Abbildung 4: Effektives Potential $V_{\text{eff}}(r)$ aufgetragen gegen die Koordinate r für $\ell = 2$ und $\ell = 3$ Elektronen. $V_{\text{eff}}(r)$ ist die Summe aus Herman-Skillman-Atompotential $V(r)$ und dem Zentrifugal-Beitrag $\ell(\ell+1)/(2r^2)$. Aus Rau, A.R.P., Fano, U. (1968); Phys. Rev. 167, 7.

Befund: Für einige Elemente hat das Potential einen Doppelmulden-Verlauf z.B.

z.B. $Z = 18, 29$ bei $\ell = 2$

$79 \geq Z \geq 43$ bei $\ell = 3$

Was passiert dann?

$P_{n\ell}$ auf inneren Topf beschränkt.

$P_{\varepsilon\ell'}$ für $\varepsilon <$ Schwellenergie nur außen groß \rightarrow Matrixelement klein

Für $\varepsilon >$ Schwellenergie hat $P_{\varepsilon\ell'}$ großen Wert innen. \rightarrow Matrixelement groß.

\rightarrow verzögertes Maximum

Bsp.: Xe in Abb. 5

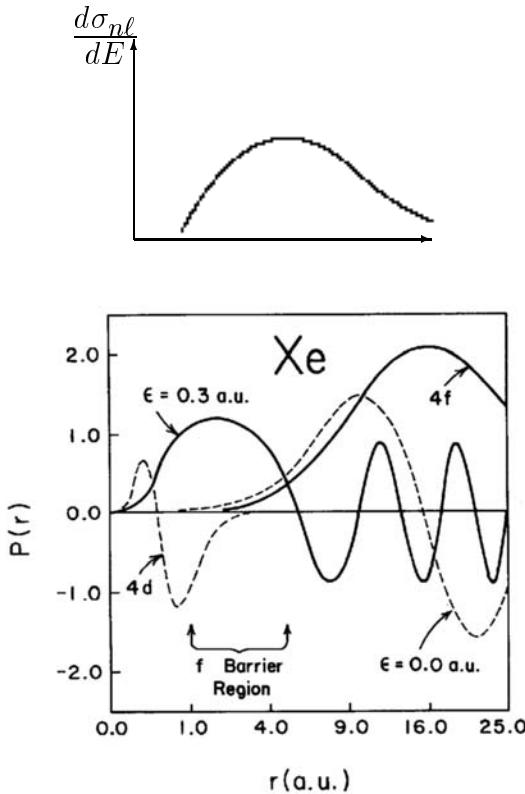


Abbildung 5: Xenon $\ell = 3$ -Orbitale: $4f$ (energienormiert), $\varepsilon = 0.0$ a.u. und $\varepsilon = 0.3$ a.u. Die Radialwellenfunktionen wurden mit einem Herman-Skillman Atompotential berechnet. Zum Vergleich ist außerdem das auf 1 normierte Xenon $4d$ -Orbital dargestellt. Für die energienormierte $4f$ -Wellenfunktion wurde, genauso wie für die Wellenfunktionen im Kontinuum, als Einheit $(\text{a.u.})^{-1/2}$ verwendet; für die $4d$ -Wellenfunktion ist die Ordinaten-Variable dimensionslos.

Besonderheiten bei Übergangselementen, seltenen Erden und Aktiniden:

Bei den Übergangselementen treten gebundene 3(bzw. 4)d Zustände auf, bei seltenen Erden analog dazu 4f, bei Aktiniden 5f-Zustände.

Sind noch unbesetzte Zustände dieser Art vorhanden, so sind Übergänge in diese oft recht stark!!!

→ sog. weiße Linien

Bsp.: Ce 4d \rightarrow 4f (vor N₄₅-Übergang, Abb. 6)

analog V 3p \rightarrow 3d

Häufig untersuchte weiße Linien sind die vor der L₂₃-Kante sowie der M₄₅-Kante.

L₂₃: Übergangsmetalle Sc 402eV
 Zn 1020eV
 Y 2080eV - Cd 3538eV

M₄₅ seltene Erden Ce 883eV - Lu 1588eV

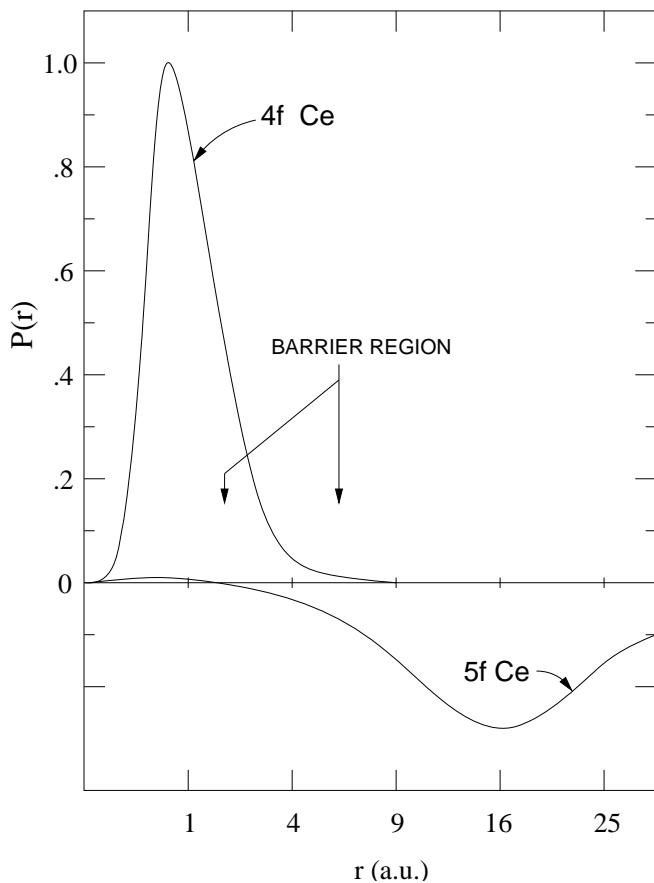


Abbildung 6: Radiale 4f- und 5f-Wellenfunktionen für Cerium, berechnet mit Herman-Skillann Potentialen. Aus Starace, A.F. Theory of Atomic Photoionization in Flügge, S. (ed.) Handbuch der Physik, Vol. XXXI, 1-121

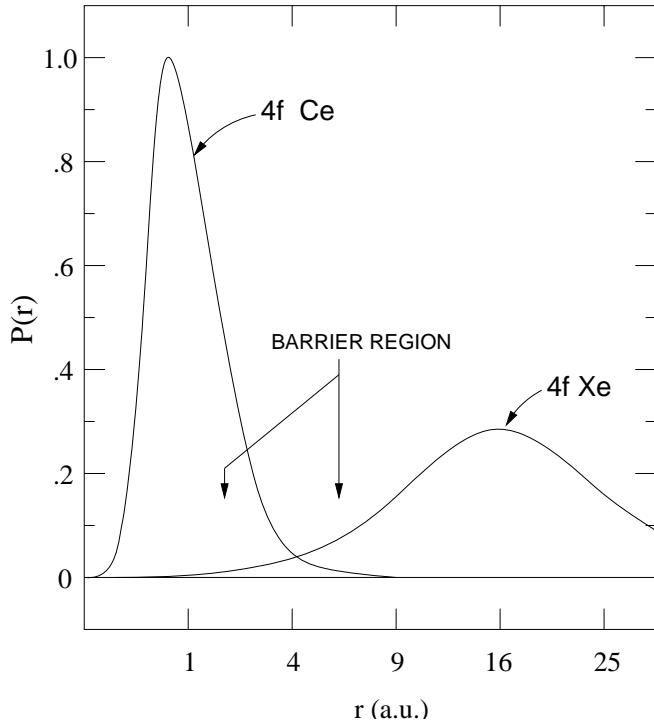


Abbildung 7: Radiale $4f$ -Wellenfunktionen für Xenon und Cerium, berechnet mit Herman-Skillann Potentialen. Aus Starace, A.F. Theory of Atomic Photoionization in Flügge, S. (ed.) Handbuch der Physik, Vol. XXXI, 1-121

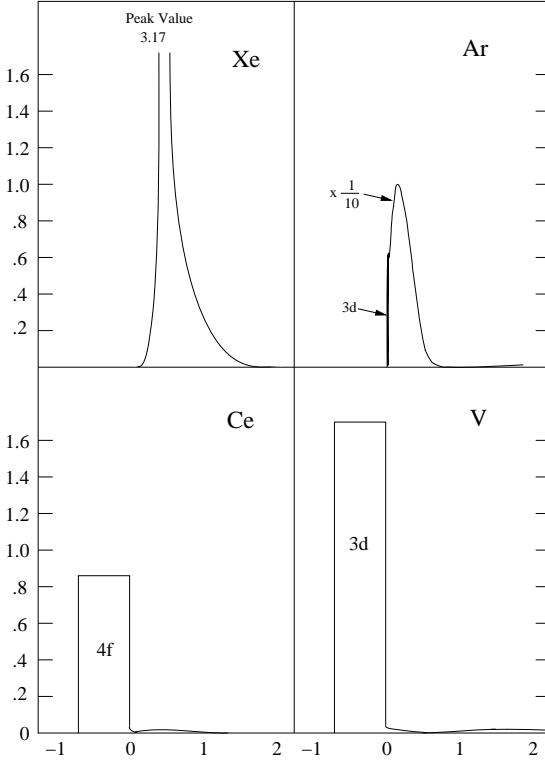
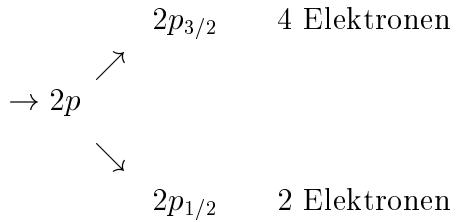


Abbildung 8: Quadriertes radiales Dipolmatrixelement $[\int_0^\infty P_{n\ell}(r) r P_{n'\ell'}(r) dr]^2$, aufgetragen als Funktion von ϵ , berechnet mit Herman-Skillmann Wellenfunktionen. Für Ar und V, $n\ell = 3p$ und $\ell' = d$; für Xe und Ce, $n\ell = 4d$ und $\ell' = f$. Aus Dehmer, J.L., Starace, A.F., Fano, U., Sugar, J., Cooper, J.W. (1971): Phys. Rev. Letters **26**, 1521

Zum Vergleich mit dem Experiment müssen wir noch die Spin-Bahn-Aufspaltung berücksichtigen.

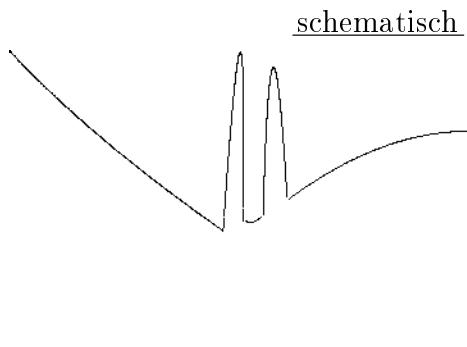


Wellenfunktionen (fast) unverändert, nur Energie verschoben.

Daher sieht man zwei Maxima, die um den Wert der Spin-Bahn-Aufspaltung gegeneinander verschoben sind.

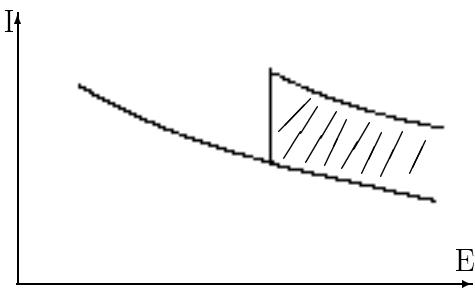
Die Intensität ist nicht proportional zur Besetzung des Anfangszustands.

⇒ Rückschlüsse auf Besetzung der d-Zustände möglich (Ionisationsgrad, magnetisches Moment ?, ...)



4.4.3 Bestimmung der chemischen Zusammensetzung

Bei der Betrachtung von Energieverlustspektren stellen wir fest, daß das charakteristische Signal auf einem Untergrund sitzt, der von anderen Anregungen herrührt.



Gesucht: Signal, das auf bestimmte Innerschalenanregungen zurückgeht (schraffiert)

Dazu erforderlich: Extrapolation und Subtraktion des Untergrunds

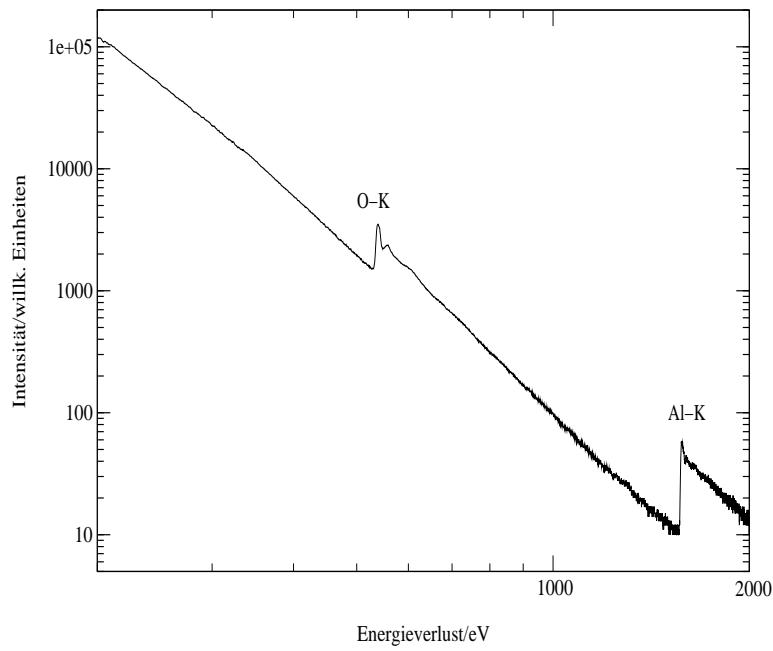
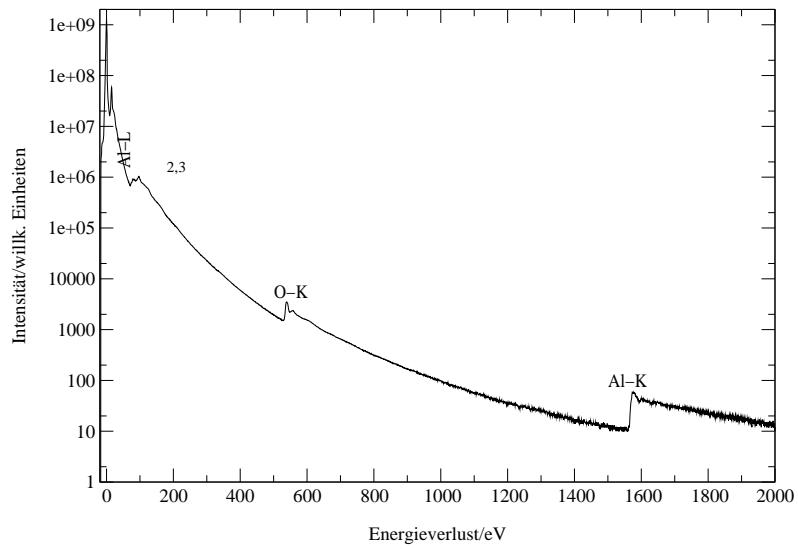
Frage: Verlauf des Untergrundbeitrages

Bsp.: Spektrum Al_2O_3 doppelt logarithmisch aufgetragen

→ Untergrundverlauf erscheint als Gerade

$$I_U(E) = AE^{-r} \quad (\text{typ. } 2 \leq r \leq 6)$$

Wie bestimmt man A und r ?



Dreifenstermethode

Zwei Fenster bei Energieverlusten unterhalb der Kante zur Untergrundextrapolation (+1 Fenster Signal)

Näherung: schmale Fenster

$$\begin{aligned}
 1) \quad I(E_1) &= I_1 = AE_1^{-r} \\
 2) \quad I(E_2) &= I_2 = AE_2^{-r} \\
 1) : 2) \quad \frac{I_1}{I_2} &= \left(\frac{E_1}{E_2}\right)^{-r} \\
 \ln | \quad \ln \frac{I_1}{I_2} &= -r \ln \frac{E_1}{E_2} \\
 r &= \frac{\ln(I_1/I_2)}{\ln(E_2/E_1)} \\
 A &= I_1 E_1^r = I_2 E_2^r \\
 \rightarrow \quad I_U &= I(E_s) = AE_s^{-r}
 \end{aligned}$$

mehr Energiekanäle: → least-square fit

Problem: gemessen: $I_{\text{exp}}(E_i) = I_i$

gesucht: Werte für auzupassende Parameter in Funktion $F(E)$

hier: $F(E) = AE^{-r}$

Prinzip: Minimierung der quadratischen Abweichungen

$$\chi^2(A, r) = \sum_{i=1}^n \frac{[I_i - F(E_i)]^2}{\sigma_i^2} \quad F(E_i) = AE_i^{-r}$$

n : Zahl der Energiekanäle

σ_i : statistische Unsicherheit des Meßwertes I_i Poisson: $\sigma_i = \sqrt{I_i}$

Oft wird $\sigma_i = \text{const}$ gesetzt. (Fehler alle gleich groß)

Für ein Optimum gilt:

$$\frac{\delta \chi}{\delta A} = 0, \quad \frac{\delta \chi}{\delta r} = 0$$

erfordert Lösung nichtlinearer Gleichung.

Für lineare Funktionen kann die Lösung explizit angegeben werden.

Allgemein: Meßwerte y_i

$$f(x) = a + bx$$

Bestimmung der optimalen Geraden

$$\chi^2(a, b) = \sum_{i=1}^n \frac{(y_i - a - bx_i)^2}{\sigma_i^2} \stackrel{!}{=} \text{Extremwert}$$

im Folgenden: $\sigma_i^2 = \text{const} = 1$

$$\frac{\delta \chi^2}{\delta a} = \sum_{i=1}^n (y_i - a - bx_i) \stackrel{!}{=} 0 , \quad \bar{y} - a - b\bar{x} = 0$$

$$\frac{\delta \chi^2}{\delta b} = \sum_{i=1}^n (y_i - a - bx_i)x_i \stackrel{!}{=} 0 , \quad \bar{xy} - a\bar{x} - b\bar{x}^2 = 0$$

Variable: a,b

2 Gleichungen, linear für a und b

$$a + \bar{x}b = \bar{y} , \quad a = \frac{\bar{x} \bar{xy} - \bar{x}^2 \bar{y}}{\bar{x}^2 - \bar{x}^2}$$

$$\bar{x}a + \bar{x}^2 b = \bar{xy} , \quad b = \frac{\bar{xy} - \bar{x} \bar{y}}{\bar{x}^2 - \bar{x}^2}$$

Wir erinnern uns:

In doppelt-logarithmischer Auftragung erscheint der Untergrund als Gerade.

$$y_i = \ln I_i$$

$$x_i = \ln E_i$$

$$a = \ln A$$

$$b = -r$$

Achtung: In der logarithmischen Darstellung werden die Abweichungen anders gewichtet. → etwas andere Ergebnisse für A und r.

Nach der Untergrundsubtraktion erhalten wir das charakteristische Kantensignal bei E_s

$$I_s = I_T - I_U \text{ mit } I_U = AE_s^{-r}$$

und der Gesamtintensität $I_T = I(E_s)$

Der statistische Fehler ist gegeben durch

$$\text{var}(I_s) = \text{var}(I_T) + \text{var}(I_U).$$

$\text{var}(I_U)$ ist durch die Unsicherheit in A und r bestimmt.

$$\text{var}(I_T) = I_T = I_s + I_U$$

$$\text{var}(I_s) = I_s + I_U + \text{var}(I_U) =: I_s + hI_U$$

$$h = 1 + \frac{\text{var}(I_U)}{I_U}$$

h : Maß für die Güte des Untergrundextrapolationsverfahrens.

Hängt von der Lage der Energiefenster ab.

→ Folien

Signal unter der Kante von Element A:

$$I_A = N_A \sigma_A(\theta_0, \Delta) I_0$$

$$I_B = N_B \sigma_B(\theta_0, \Delta) I_0$$

N_A : Teilchendichte pro Fläche

$\sigma_A(\theta_0, \Delta)$: Teilchendichte pro Fläche

I_0 : einfallende Intensität

(I_A, I_0 : Zahl der in Meßzeit registrierten Elektronen)

Verhältnisbildung

$$\frac{I_A}{I_B} = \frac{N_A \sigma_A(\theta_0, \Delta)}{N_B \sigma_B(\theta_0, \Delta)}$$

Kontrastverhältnis

$$\frac{N_A}{N_B} = \frac{I_A}{I_B} \frac{\sigma_B(\theta_0, \Delta)}{\underbrace{\sigma_A(\theta_0, \Delta)}}$$

benötigt Verhältnis der Wirkungsquerschnitte

Bestimmung: a) Rechnung (SIGMAK, Signal?)

b) Messung an Eichpräparaten

4.5 Mehrfachstreuung und Entfaltung

Bisher: zwei Idealisierungen

- ideale spektrale Auflösung
- keine Mehrfachstreuung

Zunächst: Berücksichtigung der instrumentellen Auflösung, z.B. endliche Breite des Energiefensters:

$$r(\Delta E) = \begin{cases} \frac{1}{\delta E} & \text{für } -\frac{\delta E}{2} \leq E \leq \frac{\delta E}{2} \\ 0 & \text{sonst} \end{cases}$$

(dazu kommen noch die Quellbreite und Instabilitäten aller Art)

Gemessen wird:

$$\begin{aligned} s^*(\Delta E) &= \int_{-\infty}^{\infty} s(\Delta E - \Delta E') r(\Delta E') d(\Delta E') = s \otimes r \\ &\stackrel{\Delta E' = \Delta E - \Delta E''}{=} \int_{-\infty}^{\infty} s(\Delta E'') r(\Delta E - \Delta E'') d(\Delta E'') = r \otimes s \end{aligned}$$

Faltungsintegral

Mehrfachstreuung (globale Betrachtung)

$\Lambda = \frac{1}{n\sigma_{unel}}$: Mittlere freie Weglänge für unelastische Streuung

n : Teilchendichte

σ_{unel} : Gesamtquerschnitt

d : Dicke des Präparats

$\mu = \frac{d}{\Lambda}$: mittlere Anzahl der unelastischen Streuprozesse

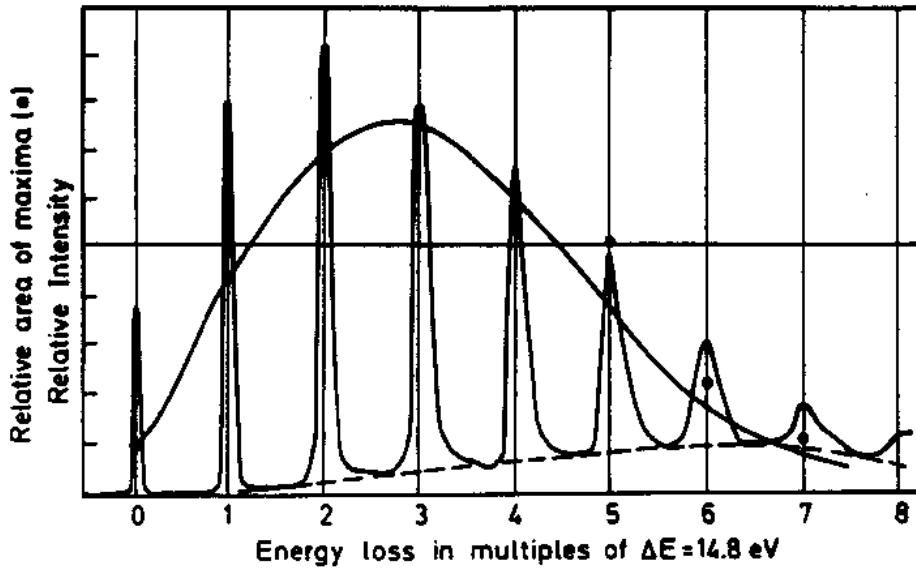
Wahrscheinlichkeit für n Streuprozesse:

$$P_n = \frac{\mu^n}{n!} e^{-\mu} \quad \text{Poisson - Verteilung}$$

$$\sum_{n=0}^{\infty} P_n = 1$$

Wahrscheinlichkeit für keinen Streuprozess:

$$P_0 = e^{-\mu}$$



Anwendung: Messung der Präparatdicke

Gesamtintensität: I

Intensität im elastischen Peak: $I_0 = IP_0$

$$e^{-\mu} = P_0 = \frac{I_0}{I}$$

$$\frac{d}{\Lambda} = \mu = \ln \frac{I}{I_0}$$

Wenn Λ bekannt ist, ergibt sich d .

Einfachstreuverteilung $s_1(\Delta E)$

$$\int_{-\infty}^{\infty} s_1(\Delta E) d(\Delta E) = I_1 = \mu e^{-\mu} I = \mu I_0$$

Doppelstreuverteilung:

$$s_2(\Delta E) = C \int_{-\infty}^{\infty} s_1(\Delta E') s_1(\Delta E - \Delta E') d(\Delta E')$$

$$C = ?$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} s_2(\Delta E) d(\Delta E) \stackrel{!}{=} I_2 = \frac{\mu^2}{2!} e^{-\mu} = \frac{\mu^2}{2!} I_0$$

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{\infty} s_2(\Delta E) d(\Delta E) &= C \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} s_1(\Delta E') s_1(\Delta E - \Delta E') d(\Delta E') d(\Delta E - \Delta E') \\ &= CI_1^2 \\ &= C \mu^2 I_0^2 \end{aligned}$$

$$C \mu^2 I_0^2 = \frac{\mu^2}{2!} I_0 \rightarrow C = \frac{1}{2! I_0}$$

Analog: Dreifachstreuung:

$$s_3(\Delta E) = \frac{1}{3! I_0^2} s_1 \otimes s_1 \otimes s_1$$

Gesamtspektrum:

$$\begin{aligned} s^* &= r \otimes s = r \otimes [I_0 \delta(\Delta E) + s_1 + s_2 + s_3 + \dots] \\ &= I_0 r \otimes [\delta(\Delta E) + \frac{s_1}{I_0} + \frac{s_1 \otimes s_1}{2! I_0^2} + \frac{s_1 \otimes s_1 \otimes s_1}{3! I_0^3} + \dots] \end{aligned}$$

Ziel: Extraktion des Einfachspektrums

Dazu: Faltungstheorem

Fouriertransformation:

$$\begin{aligned} \hat{g}(q) &= \int_{-\infty}^{\infty} g(x) e^{iqx} dx = \text{FT}\{g\} \\ \text{FT}\{g \otimes h\} &= \int_{x=-\infty}^{\infty} \int_{x'=-\infty}^{\infty} g(x') h(\underbrace{x - x'}_{x''}) dx' e^{iqx} dx = \\ &= \int_{x=-\infty}^{\infty} \int_{x'=-\infty}^{\infty} g(x') h(x'') e^{iqx} dx' dx'' \\ &= \hat{g}(q) \hat{h}(q) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\hat{s}^*(q) &= I_0 \hat{r}(q) \left[1 + \frac{\hat{s}_1(q)}{I_0} + \frac{\hat{s}_1^2(q)}{2! I_0^2} + \frac{\hat{s}_1^3(q)}{3! I_0^3} + \dots \right] = \\
&= I_0 \hat{r}(q) e^{+\frac{\hat{s}_1(q)}{I_0}} \\
&= \hat{s}_0(q) e^{+\frac{\hat{s}_1(q)}{I_0}}
\end{aligned}$$

$$\rightarrow \quad \hat{s}_1(q) = I_0 \ln \frac{\hat{s}^*(q)}{\hat{s}_0(q)}$$

$$s_1(\Delta E) = \text{FT}^{-1}(\hat{s}_1(q)) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \hat{s}_1(q) e^{-iq\Delta E} dq$$

Problem: $\hat{s}^*(q)$ und $\hat{s}_0(q)$ sind komplexwertige Funktionen. Bildung des Logarithmus kann wegen Beschränkung der Phase auf das Intervall $]-\pi, \pi]$ auf unphysikalische Phasensprünge um 2π führen. Diese müssen vor der Fourier-Rücktransformation beseitigt werden.

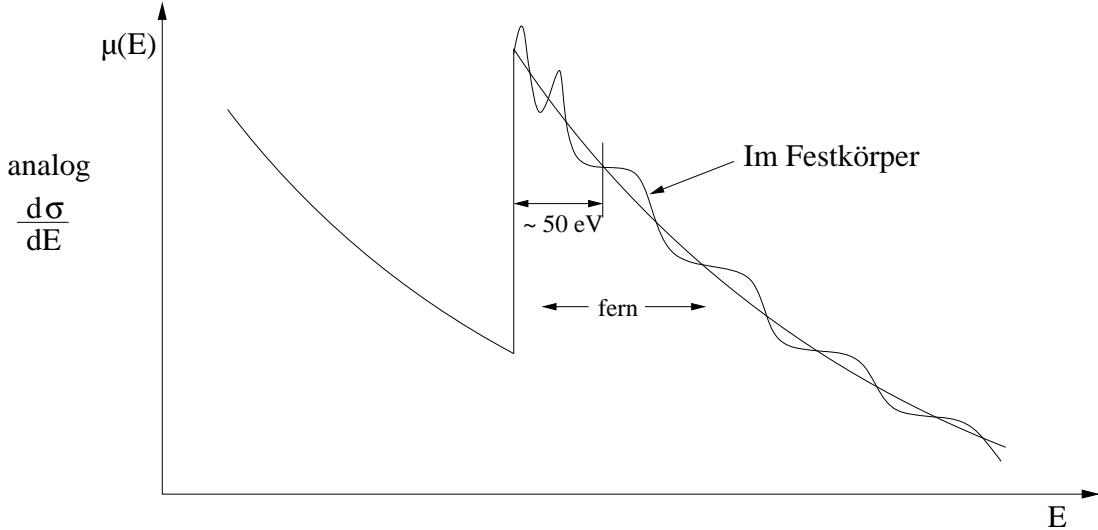
Wichtig: Plasmaverluste

4.6 Kantennahe und kantenferne Strukturen

Kantenferne Strukturen (EXELFS, EXAFS)

Kantennahe Strukturen (ELNES, XANES)

Wir hatten im einführenden Kapitel sowie im Kapitel über die Spektroskopie an Atomen die Form der Absorptionskanten besprochen. Sie war für K-Kanten etwa so



Im Festkörper sind diese Strukturen durch Oszillationen überlagert.

Extended Energy Loss Fine-Structure = EXELFS

Extended X-ray Absorption Fine-Structure = EXAFS

Energy Loss Near Edge Structure = ELNES

X-ray Absorption Near Edge Structure = XANES

Woher kommen diese Strukturen ?

Für ein freies Atom hatten wir in Dipolnäherung gefunden :

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE} = \frac{4}{K^2 a_H^2} \frac{k_f}{k_i} \frac{\hbar}{2mE} \frac{df}{dE}$$

$$\text{mit } \frac{df}{dE} = \frac{2mE}{\hbar^2} \sum_{\tau} |\langle E - E_0 \tau | z | 0 \rangle|^2 \text{ (wobei } E_0 \neq 0 \text{ gesetzt wurde)}$$

Für den Photobsorptionsquerschnitt gilt analog:

$$\left(\sigma(E) = \frac{\pi e^2 \hbar}{2\epsilon_0 mc} \frac{df}{dE} \right)$$

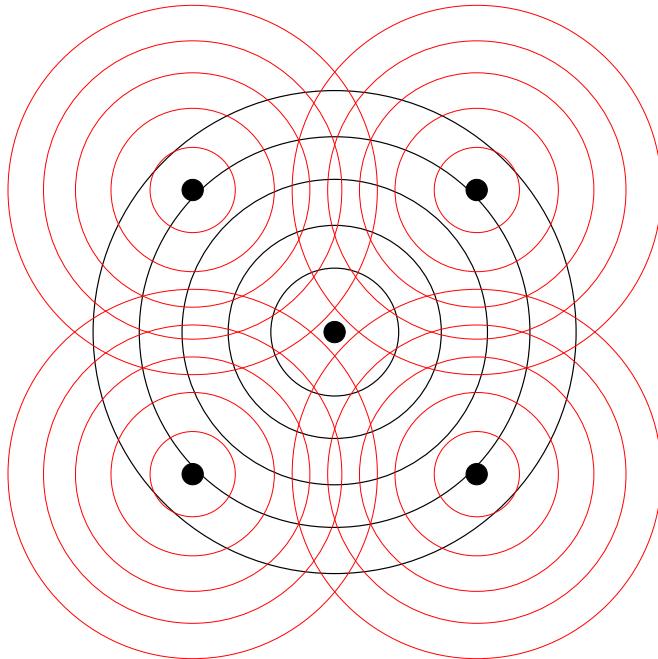
Für das Zentralfeld-Modell hatten wir gefunden, daß nur ein Einteilchen-Matrixelement zwischen Einelektron-Zuständen eingeht.

Der Anfangszustand $\varphi_0(\vec{r})$ ist auf einen kleinen Raumbereich um den Kern herum konzentriert; das Matrixelement ist daher proportional zum Wert der Wellenfunktion des Endzustandes in Kernnähe.

Wie verändern die umgebenden Atome das Matrixelement und damit den Absorptionsquereschnitt?

- Der Anfangszustand $\varphi_0(\vec{r})$ wird praktisch nicht beeinflußt.
- Das herauslaufende Sekundärelektron verspürt das Potential der umgebenden Atome.

Anschaulich:



Die umgebenden Atome streuen einen Teil der auslaufenden Sekundärelektronenwelle zurück. Die zurückgestreuten Anteile interferieren mit den ungestreuten. Dies führt zu einer Modulation der Wellenfunktion in Kernnähe. Ob die Wellenfunktion in Kernnähe dadurch vergrößert oder verkleinert wird hängt von der Phasenlage ab; diese wiederum von der Wellenzahl k des Sekundärelektrons.

$$\frac{\hbar^2 k^2}{2m} = E - E_0$$

Dies führt zu einer energieabhängigen Modulation der

- Wellenfunktion in Kernnähe
- des Matrixelements
- des Steuquerschnitts.

(Für kleine Streuwinkel beschreibt die Dipol-Oszillatorkonstante auch die unelastische Elektronenstreuung, sodaß dann analoges für die Energieverlust-Spektroskopie gilt)

Das Interferenzverhalten hängt von der Zahl und dem Abstand der Nachbaratome ab.

Ziel: Quantitative Beschreibung

Def.: $\sigma(E) = \sigma^0(E)(1 + \chi(E))$

↑

freies Atom

Abweichungen wg. FKP

Ziel: Herleitung einer Beschreibung für $\chi(k)$.

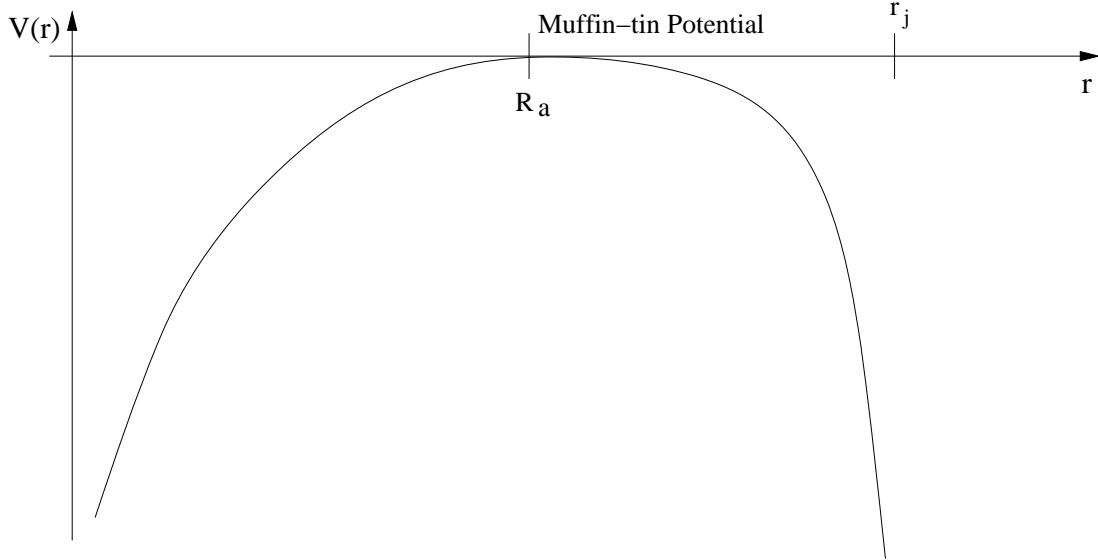
Hier nur Skizze der Gedankengänge.

Wir betrachten alles im Einteilchenbild !

Vorgehen:

- 1) Berechnung der “ungestörten“ Wellenfunktion des Sekundärelektrons, welches auf Nachbaratome auftrifft.
- 2) Berechnung der Rückstreuung.

Wir behandeln hier nur k-Elektronen.



Potential entlang der Verbindungsgeraden.

Ann: Ladungsausgleich für absorbierendes Atom.

Die Sekundärelektronen-Wellenfunktion ist außerhalb des muffin-tin Radius durch ($V = 0$) gegeben.

$$\varphi_{At}(\vec{r}) = e^{i\delta_1} h_1^+(kr) P_1(\cos\theta)$$

mit δ_1 als Streuphase und $\theta = \angle(\vec{e}, \vec{r}_j)$ gegeben

$$\text{Für } kr \gg 1 \text{ ist } h_1^+(kr) \approx \frac{e^{ikr}}{kr}$$

Mit diesen beiden Faktoren erhalten wir schließlich

$$\chi(k) = - \sum_j \frac{N_j}{kr_j^2} |f_j(k, \pi)| \sin(2kr_j + e\delta_1(k) + \Phi_j(k)) e^{-2\sigma_j^2 k^2} e^{\frac{-2r_j^2}{R_j(k)}}$$

wobei σ_j die Standard-Abweichung der r_j und $R_j(k)$ die mittlere freie Weglänge ist. → Kann zur Bestimmung der Abstände der Nachbarn benutzt werden.

Wie geht man nun bei der Auswertung der Daten vor ?

- 1) Untergrund subtrahieren
- 2) Bereich für k festlegen.
- 3) $\chi(k)$ durch Division mit geglätteter Kurve (Polynom-Fit) ermitteln.

Um nun zu den Abständen der Nachbaratome zu gelangen benötigen wir $\delta_1(k)$ und $\Phi_j(k)$, besser wäre $f(k, /pi)$, weil wir dann auch die Zahl der Atome in den Nachbarschalen bestimmen können. Wo bekommen wir die her ?

- A) Rechnung
- B) Messung

A) Rechnung

$\delta_1(k)$ kann berechnet werden, wenn das Potential bekannt ist.

Frage: Wie sieht das Potential des absorbierenden Atoms aus?

Abgeschirmt oder nicht abgeschirmt ?

Die Krümmung der Wellenfläche ist dann äußerst schwach, sodaß die Streuung am Nachbaratom wie die Streuung einer ebenen Welle behandelt werden kann. Die von dort ausgehende Streuwelle in Rückwärtsrichtung wird am Ausgangsort durch

$$\varphi_{str}(r = 0) = e^{i\delta_1} \frac{e^{ikr_j}}{kr_j} f(k, \pi) \frac{e^{ikr_j}}{r_j} e^{i\delta_1} \cos\theta$$

beschrieben. Einsetzen und Auswerten des Matrixelementes für $\varphi_0 \rightarrow \varphi_{At} + \varphi_{str}$ und Mittelung über θ sowie Summation über die Atome \vec{r}_j liefert für $\chi(k)$ den Ausdruck

$$\chi(k) = - \sum_j \frac{N_j}{kr_j^2} |f_j(k, \pi)| \sin(2kr_j + 2\delta_1 + \Phi_j)$$

Durch $f_j(k, \pi) = |f_j(k, \pi)| e^{i\Phi_j}$ ist Φ_j als Phase der Rückstreuamplitude festgelegt. Zwei Dinge sind hier noch nicht berücksichtigt:

- 1) Durch Gitterschwingungen ist der Abstand r_j gaußverteilt.
- 2) Durch unelastische Streuprozesse werden Sekundärelektronen aus dem elastischen Kanal herausgestreut. Sie sind dann nicht mehr interferenzfähig, also für den EXAFS-Effekt verloren. Man setzt phänomenologisch ein exponentielles Abklingen an.

Vergleich mit Beugung an polykristallinen oder amorphen Systemen

Beugung:

Liefert Paar-Abstände aller Atome, jeweils mit Atomformamplitude gewichtet

EXAFS:

Durch Auswahl der Absorptionskante wird festgelegt, wessen Nachbarn bestimmt werden. Wegen $\lambda_j(k)$ können nur die nächsten Nachbarschalen vermessen werden.

Anwendungen:

- Struktur von Gläsern und amophen Strukturen
- Katalysatoren
- Defekte und Verunreinigungen
- Biologische Präparate, wenn Umgebung eines schweren Atoms interessant
- Oberflächeneffekte(Absorption o.Ä) ffg. mit Auger-Elektron nachgewiesen
- Flüssigkeiten und Lösungen

Bei Systemen, bei denen das anzuregende Atom nur in geringer Konzentration vorkommt, kann der Nachweis der Absorption auch indirekt durch Messung der des Floureszenzstrahlung erfolgen. Damit wird der Beitrag der Absorption durch die Matrix abgetrennt.

Meist geht man davon aus, daß das Kernpotential bis zum muffin-tin Radius vollständig abgeschirmt ist. Um das "Loch" in der K-Schale zu simulieren, nimmt man oft das Potential des neutralen Atoms mit einer um 1 höheren Ordnungszahl.
→ sog. Z+1-approximation.

$f(k, \pi)$ lässt sich bei bekannten Potential durch Partialwellen-Zerlegung berechnen. Als Potential wird das des freien Atoms verwandt.

Fazit: Einschneidende Näherungsannahmen erforderlich .

Gültigkeit schwer abschätzbar.

Daher oft Messung.

B) Messung

Durch Messung der EXAFS-Oszillationen an einer Substanz mit der gleichen Paarung Absorber-Streuer, die von den Bindungsverhältnissen möglichst ähnlich sein sollte, erhält man bei bekannter Struktur die Kombination

$$2\delta_1(k) + \Phi_j(k) \text{ sowie die Rückstreuamplitude } |f(k, \pi)|$$

Damit ist die Auswertung möglich.

Kantennahe Strukturen:

Die wesentliche Näherung bei der Herleitung der Beziehung für $\chi(k)$ war, daß nur die direkt zurückgestreuten Beiträge eine Rolle spielen. Das ist bei langsamem Sekundärelektronen nicht mehr gerechtfertigt. Dann muß die Mehrfachstreuung exakt berücksichtigt werden.

Formal läßt sich der Wirkungsquerschnitt dann mit Hilfe einer Einteilchen-Greenfunktion ausdrücken.

$$E' = E - E_0 \text{ als } \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$$

$$\begin{aligned} & \sum_{\tau} \langle 0 | z | \varepsilon \tau \rangle \langle \tau \varepsilon | z | 0 \rangle \delta(\varepsilon - E + E_0) \\ &= \frac{-1}{\pi} \text{Im} \langle 0 | z G^+(E') z | 0 \rangle \end{aligned}$$

$$\text{wobei } G^{(+)}(E') = \frac{1}{E' - H + i\delta}$$

die Einteilchen-Greenfunktion ist. Sie wird oft zur Beschreibung von ungeordneten System verwandt.

5 Energiefilternde Elektronenmikroskopie

5.1 Abbildende Energiefilter

In Kapitel 1 hatten wir den Aufbau und den Strahlengang in einem TEM besprochen. Das wollen wir nun wiederholen und erweitern.

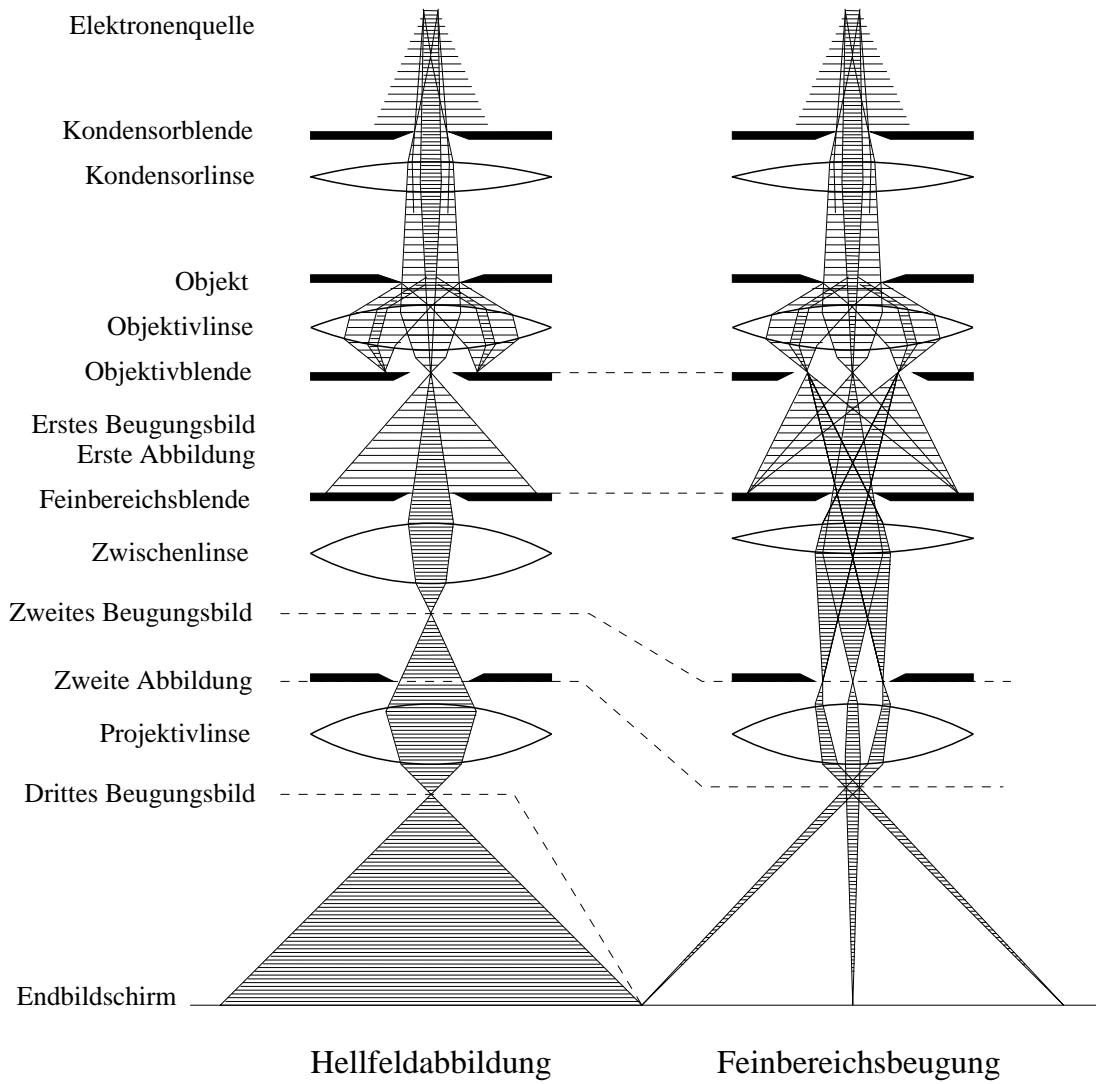
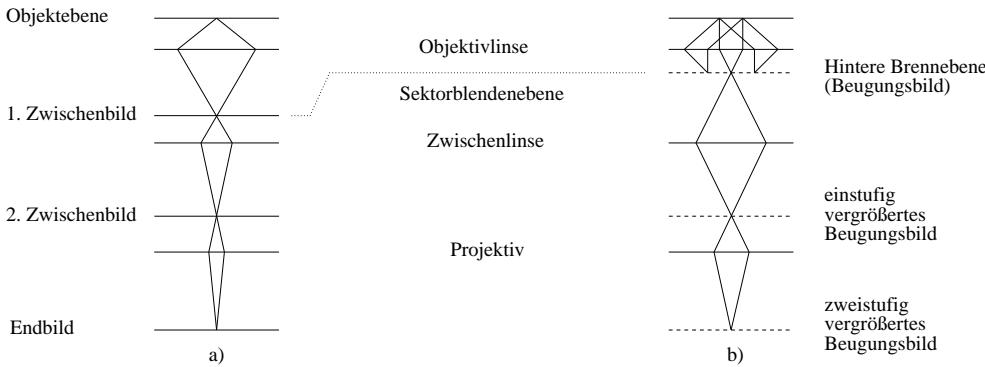


Abbildung 9: Strahlengang im TEM

Der Strahlengang sieht wie folgt aus (erst ab der Objektebene gezeichnet):

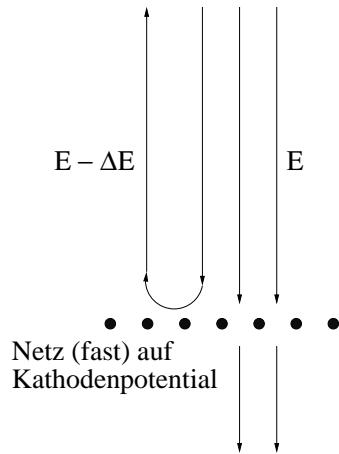


Wie kann man hier eine Energiefilterung durchführen?

Lichtoptik: Farbfilter, Plättchen absorbiert alles bis auf schmalen Spektralbereich (analog: Interferenzfilter).

1. Idee: Boersch

Gegenfeld-Filter:



Elektronen, die einen (zu großen) Energieverlust erlitten haben, werden reflektiert.

“Hochpass-Filter“

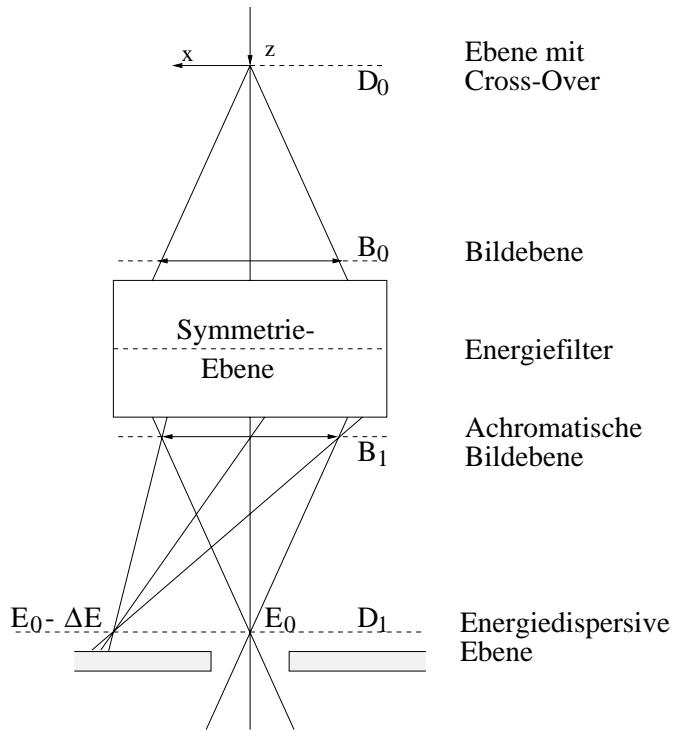
Nachteil:

- Beeinträchtigung des Bildes durch Feldinhomogenitäten
- nur Hochpaß
- energieselektive Absorption von Elektronen nicht möglich

Idee: Einführen dispersiver Elemente.

Problem: einerseits Dispersion erforderlich um Energiebereich selektieren zu können, andererseits soll Abbildung nicht durch energieabhängige (=Farb-) Fehler beeinträchtigt werden.

Lösungsprinzip: Energieselektion erfolgt nicht in Zwischenbildebene, sondern in einer Beugungsebene. Erstmals: Castaing-Henry (1962)



In achromatischer Bildebene: "Winkeldispersion", dadurch Versatz in energiedispersiver Ebene (=Selektionsebene).

Der Einbau im Mikroskop:

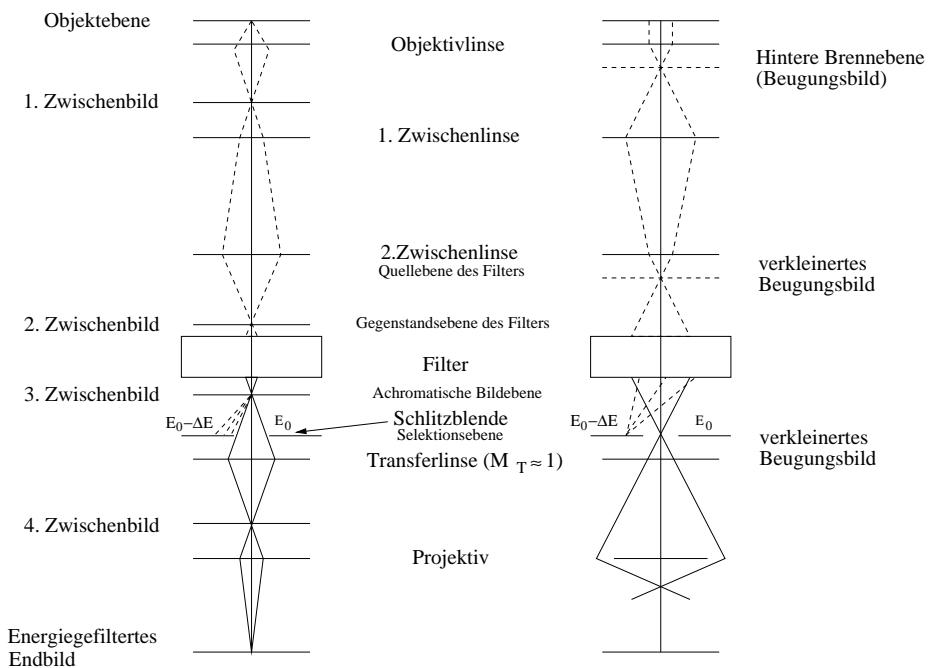


Abbildung 10: Abbildungsstrahlengang und Beleuchtungsstrahlengang

In Quellenebene sollte Strahlquerschnitt möglichst klein sein, damit die Energie scharf selektiert werden kann.

Hohe Zwischenvergrößerung des Bildes \Rightarrow Starke Verkleinerung des Winkels.

Helmholtzscher Satz: Achsabstand mal Winkel = konst (bei konstanter Energie).

Dispersion: $D = 1 - 10 \mu\text{m/eV}$

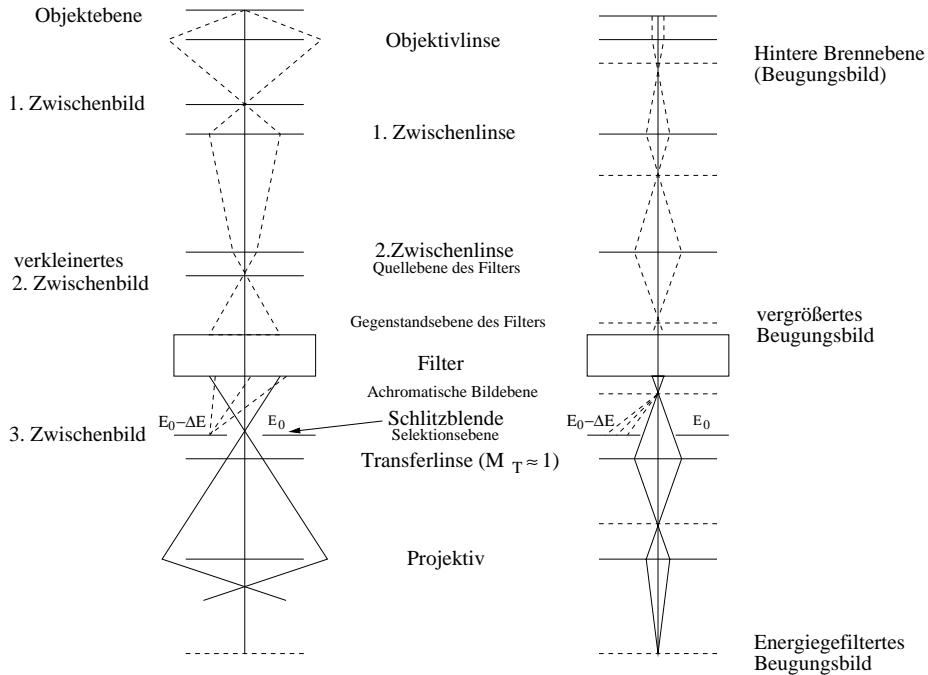
Strahlquerschnitt sollte in der Selektionsebene etwa in gleicher Größe sein.

Das von einem Filter bei vorgegebener Energiensterbreite verarbeitbare Produkt aus Bildfeld und Objektivaperturwinkel ist ein Maß für die Güte des Filters.

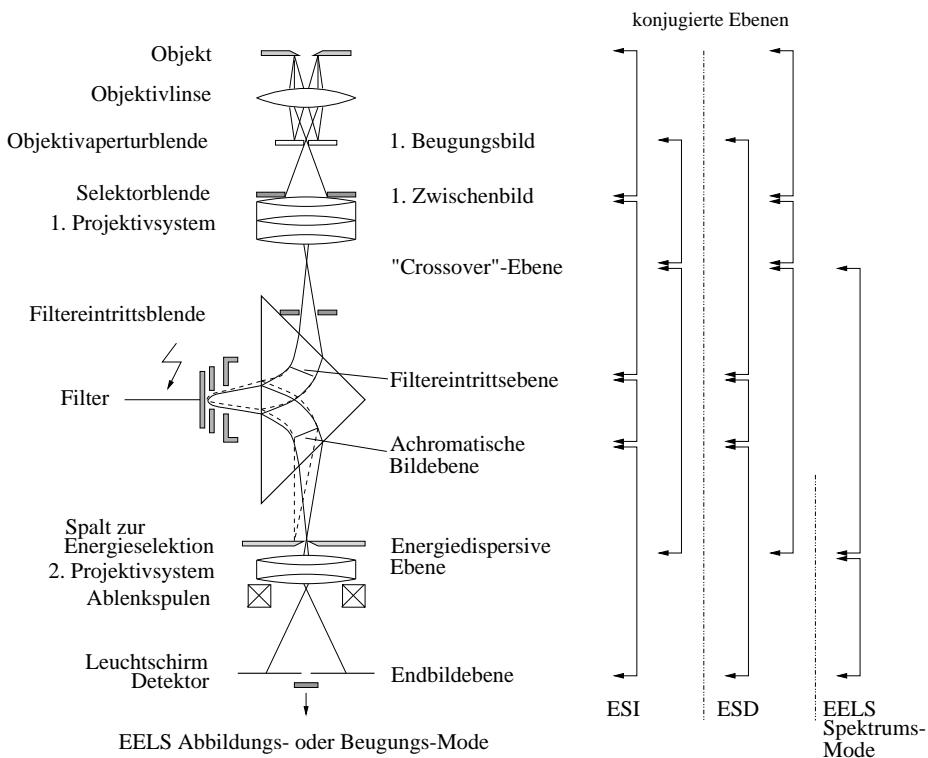
Was passiert bei einem idealen Filter, wenn man den Schlitz zu eng wählt?

Keine Vignettierung aber Auflösungsbegrenzung durch Beugung.

Gefilterte Beugung: Vertauschung von Bild- und Beugungsebene, ansonsten analog.



Konjugierte Ebenen:



Bauweisen:

Castaing-Henry-Filter:

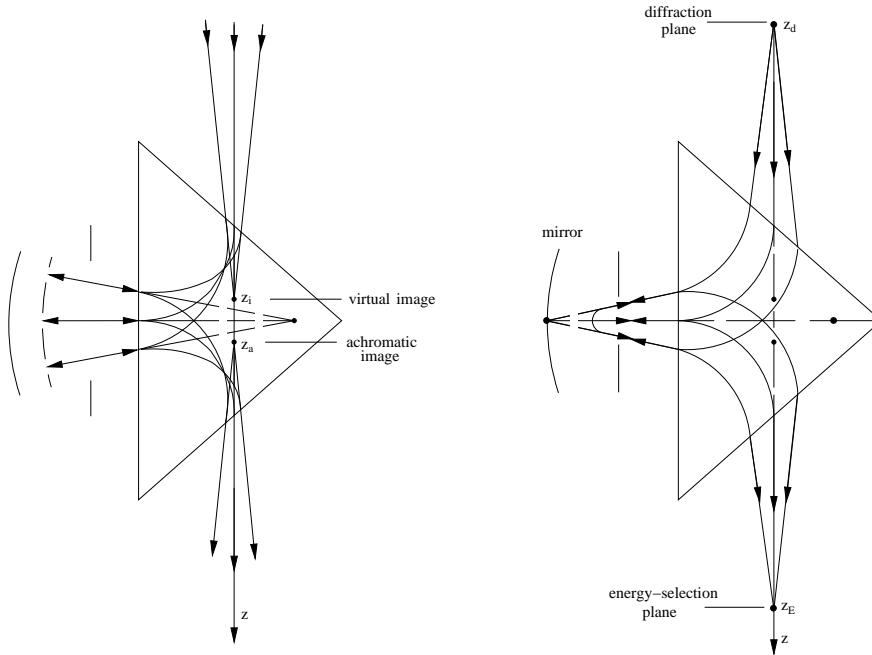


Abbildung 11: Aufbau des Prismenspektrometers: das virtuelle Bild der Objekt-ebene und die konjugierte achromatische Bildebene liegen im Filter.

Kommerziell: EM902

Fokussierung kann durch Kantenneigung eingestellt werden!

Probleme:

- elektrostatischer Spiegel nur für Spannungen bis ca. 80kV anwendbar
- “Abbildungsfehler“ des Prismas führen zu einer Strahlverbreiterung in Selektionsebene

Kaustik

Beschneidung durch Blende bewirkt (unsymmetrische) Beschränkung des Bildbereichs.

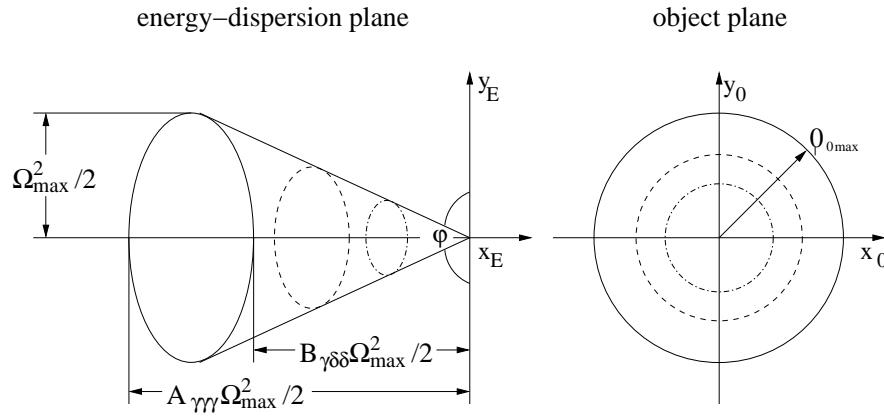


Abbildung 12: Elliptische axiale Koma, erzeugt durch ein unkorrigiertes Energiefilter in der energiedispersiven Ebene

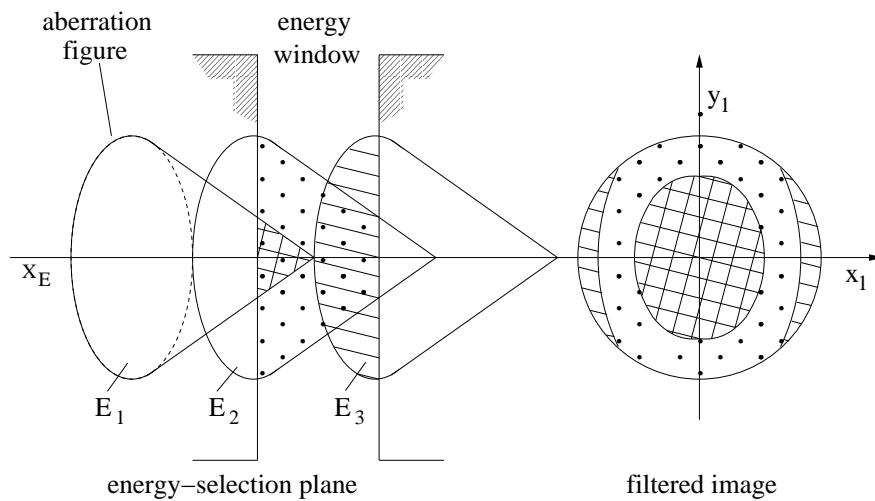
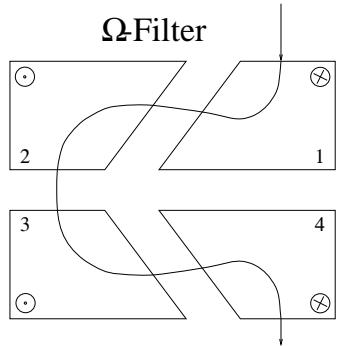


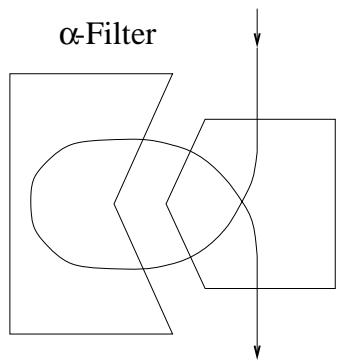
Abbildung 13: Nicht isochromatische Energiefilterung, hervorgerufen durch axiale Fehler 2. Ordnung in der energiedispersiven Ebene

Abhilfe: Elektrostatischer Spiegel muß durch magnetisches Element ersetzt werden.

Bauformen:

Kommerziell: Leo EM912, EM 920, Jeol 2010 FEF

Labor: FHI



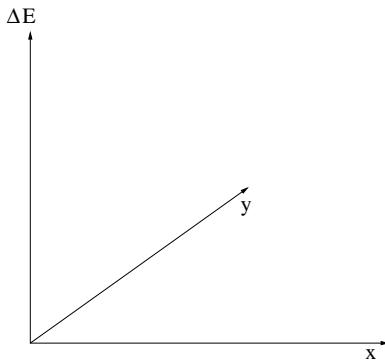
Labor: Hitachi (γ -Filter)

Wichtig: Limitierung der Ausdehnung des Kaustik durch Verringerung der Abbildungsfehler.

⇒ Multipole

5.2 Aufzeichnung von Elementverteilungsbildern

Energieverlust liefert „dritte Dimension“



Man registriert mehrere Bilder bei verschiedenen Energieverlusten.

Konventionelle TEM: Alle Elektronen unabhängig vom Energieverlust erscheinen im Bild \cong Projektion entlang ΔE -Achse

Energiefilternde TEM: Nur Elektronen mit bestimmten Energieverlusten werden durchgelassen \cong Schnitt senkrecht zu ΔE -Achse

Wie macht man das?

Nächstliegende Idee: Änderung der Einstellung des Filters

Nachteil:

- geht wegen magnetische Remanenz nur langsam
- Farbfehler der Objektivlinse

Ausweg: Änderung der Hochspannung

\Rightarrow Abbildende Linsen und Filter werden bei konstanter Energie betrieben.

\Rightarrow Nur Beleuchtung wird (leicht) verändert.

Wie erhält man ein elementspezifisches Signal?

Erinnerung: Spektrum

Wir erhalten pro Bildpunkt ein Spektrum.

Minimal notwendig: 3 Bilder, 2 für Untergrundextrapolation, 1 für Signal

Beispiel:

$$Al_2O_3 \quad ; \quad I_n = AE^{-r} \quad (11)$$

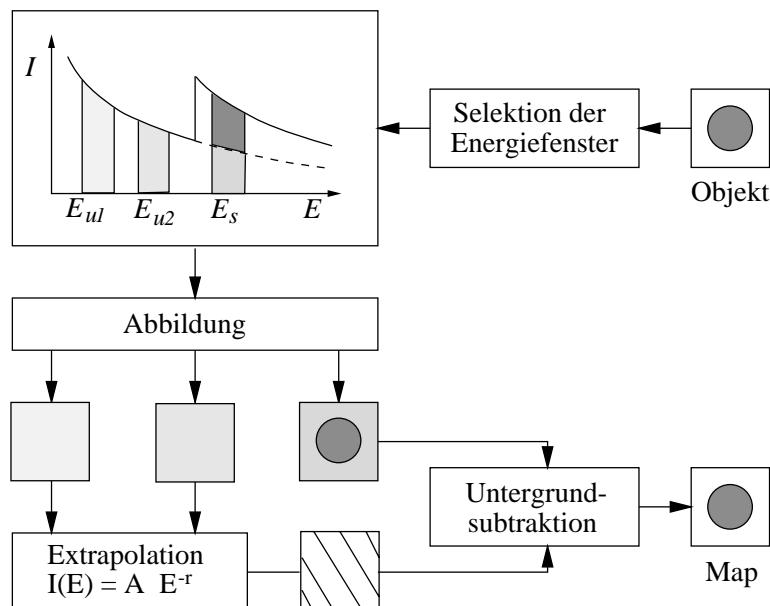
A und r hängen beide vom Ort ab.

Aufzeichnung von Elementverteilungsbildern

$$r = \frac{\ln(\frac{I_1}{I_2})}{\ln(\frac{E_2}{E_1})} \quad (12)$$

$$A = I_1 E_1^r = I_2 E_2^r \quad (13)$$

Lage der Energiefenster:



Grenzen des Verfahrens durch Signal/Rauschverhältnis bestimmt.

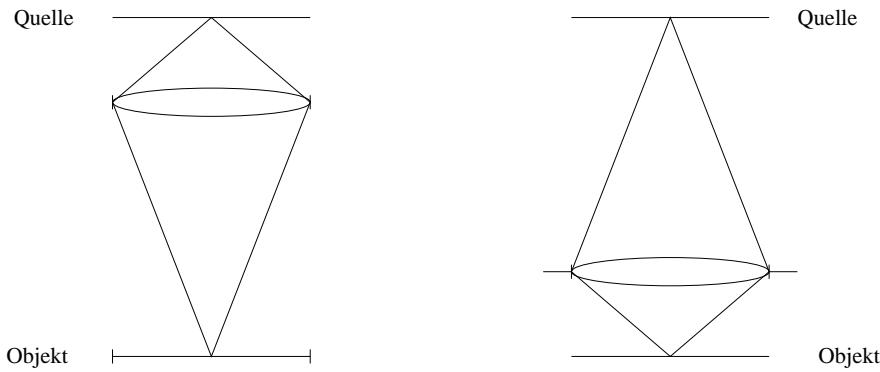
5.3 Wahl der Abbildungsparameter

5.4 Beleuchtung

Aufgrund der Objektdrift ist die Aufnahmezeit begrenzt. Um dennoch genügend Signal zu erhalten, ist man bestrebt, eine möglichst hohe Stromdichte auf dem Präparat zu erzielen (sofern das Präparat mitspielt). Dies erfordert einen großen Beleuchtungswinkel – Grund: Richtstrahlwert

Prinzip: (idealisiert)

Quelle, sehr groß, strahlt in ganzen Halbraum: Richtstrahlwert $R = \frac{I}{A\Omega}$ (allgemeiner: differentiell)



Vergrößertes Bild der Quelle Verkleinertes Bild der Quelle

Stromerhaltung:

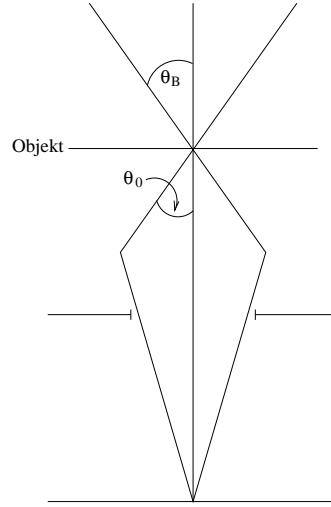
→ höhere Stromdichte

Produkt $A\Omega$ bleibt bei Abbildung konstant (bei konstanter Spannung), daher kann der Richtstrahlwert nicht vergrößert werden.

Stromdichte in Objektebene: $j_{Obj} = R\Omega_B$

$$\Omega_B = \pi\Theta_B^2 .$$

Sinnvolle Grenze: θ_0



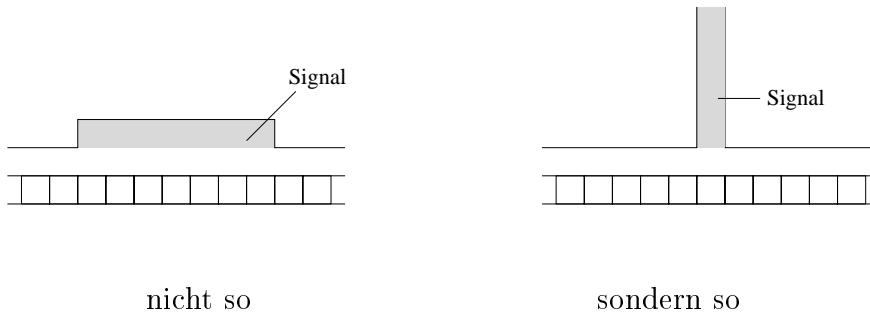
Aufgrund der Verbreiterung des Beleuchtungskegels durch den Streuprozess ist diese Begrenzung etwas aufgeweicht.

5.5 Vergrößerung

Fragen:

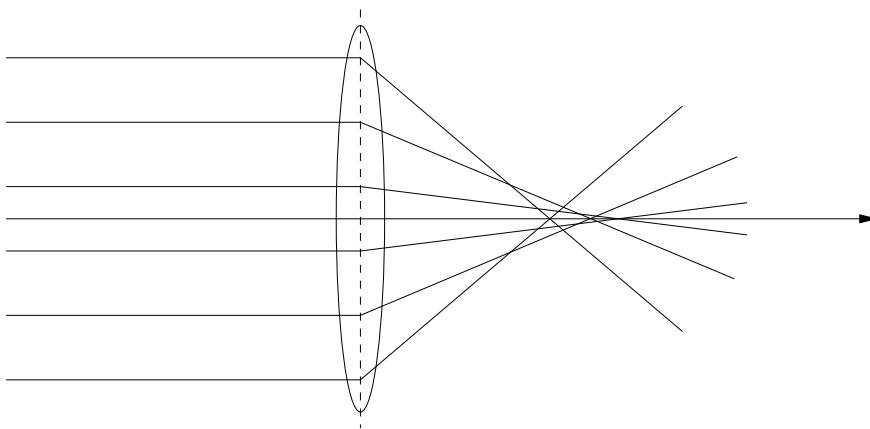
- Erwünschte Auflösung
- Auflösung des Detektorsystems (Film, Kamera o.ä.)

Ziel: möglichst viel Signal pro Bildelement (Pixel) des Detektors. $\hat{=}$ möglichst geringe Vergrößerung, aber so, daß Auflösung nicht weiter verschlechtert wird.



5.6 Einfluß der Abbildungsfehler

Öffnungsfehler:

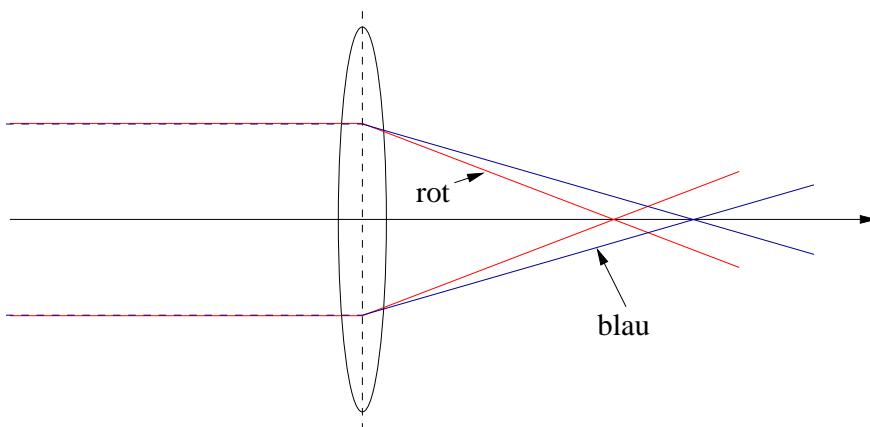


Kaustik

Große Apertur → viel Signal, aber Verschlechterung der Auflösung

Kleine Apertur → Verbesserte Auflösung, aber geringeres Signal

Farbfehler:



Auswirkungen des Farbfehlers hängen ab von

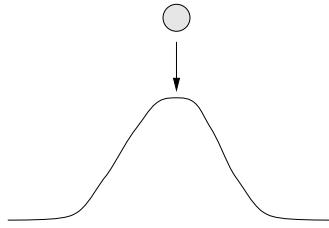
- Energiefensterbreite
- Aperturwinkel

Große Fensterbreite → Viel Signal, aber Verschlechterung der Auflösung

Kleine Fensterbreite → Gute Auflösung, aber geringeres Signal
 Die Wahl der Parameter hängt davon ab, was man erreichen will:

- Nachweis: Da ist was; genaue Struktur uninteressant
- Auflösung: Struktur

Bsp.: Cluster (kleine Kugelchen)



stark verbreitert → mehr Signal
 Aber keine Unterscheidung: Volumen ↔ Oberfläche

5.7 Detektionssysteme für die Bildaufzeichnung

Gängig: Leuchtschirm zur Betrachtung eines Bildes;

Photoplatte zur Aufzeichnung

Wünschenswert: Digitale Erfassung des Bildes

ideal: ortsaufgelöste Einzelektronenzählung

Elektronenmikroskopische Aufnahme ist spezielle Art von Streuexperiment; quantitative Auswertung erfordert quantitative Aufzeichnung der Signale

5.7.1 Praktische Grenzen führen auf Bewertungskriterien:

1) Keine beliebig hohen Intensitäten verkraftbar

→ Dynamischer Bereich:

Verhältnis von maximaler zu minimaler Anzahl der im Bildelement (Pixel) nachweisbaren Elektronen

Untergrenze vorgegeben durch:

- Rauschen
- Elektron

2) Der Detektor verursacht ein Rauschen, das die Signalstatistik verschlechtert.

Für ein lineares System gilt:

$$DQE = \frac{(SNR_a)^2}{(SNR_e)^2}$$

SNR: Signal-to-Noise Ratio = Signal/Rausch-Verhältnis

Indizes: a: Ausgang, e: Eingang

3) Übersprechen:

Bei Auftreffen eines Elektrons auf ein Pixel entsteht auch ein (kleines) Signal auf benachbarten Pixeln.

PSF: Point-Spread Function = Punktverwaschungsfunktion oder

FT: MÜF: Modulations-Übertragungsfunktion

5.7.2 Praktische Bedeutung der Größen:

1) Dynamischer Bereich: Für die Untergrundextrapolation ist eine möglichst genaue Messung der Intensitäten vor der Kante erforderlich.

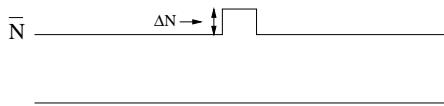
TV-Systeme: 8-bit = 256 Grauwerte

Slow-Scan CCD-Kameras: 12-bit = 4096 Grauwerte 14-bit = 16.384 Grauwerte

Digitalisierungsfehler → Rundungsfehler bei der Weiterverarbeitung Für Elementverteilungsbilder besonders problematisch, da kleines Signal auf hohem Untergrund sitzt (“kleine Differenz großer Zahlen”).

2) DQE: Angenommen, eine Intensitätsänderung von 5% soll sicher nachgewiesen werden.

Definition “Sicher nachgewiesen”: Die Änderung $\Delta N \geq 5\sigma$, wobei die Standardabweichung σ das Rauschen beschreibt (Rose-Kriterium).



Selbst bei einem idealen Detektor müssen die statistischen Schwankungen der Elektronenzahl berücksichtigt werden. Poisson-Statistik: $\sigma = \sqrt{N}$

$$\Delta N \geq 5\sqrt{N}$$

Im Beispiel:

$$\frac{\Delta N}{\bar{N}} = 5\% = 0.05 \geq \frac{5}{\sqrt{\bar{N}}}$$

$\rightarrow \bar{N} = 10.000$ Es müssen mindestens 10.000 Elektronen detektiert werden!

Einfluß der DQE:

$$(SNR_a)^2 = DQE(SNR_e)^2$$

$$(SNR_e)^2 = \bar{N}$$

(Poisson-Rauschen)

$$SNR_a = \bar{N} \sqrt{DQE}$$

Die DQE führt zu einer Vergrößerung des Rauschens.

ideal: $DQE = 1$

real: $DQE = \leq 1$

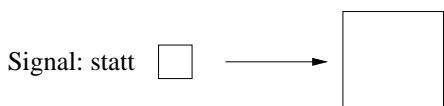
3) Übersprechen

Kamera hat vorgegebene Bildpunktzahl (z.B. 512×512 , 1024×1024 , 2048×2048)

ideal: Nur eine Pixel reagiert auf das einfallende Elektron

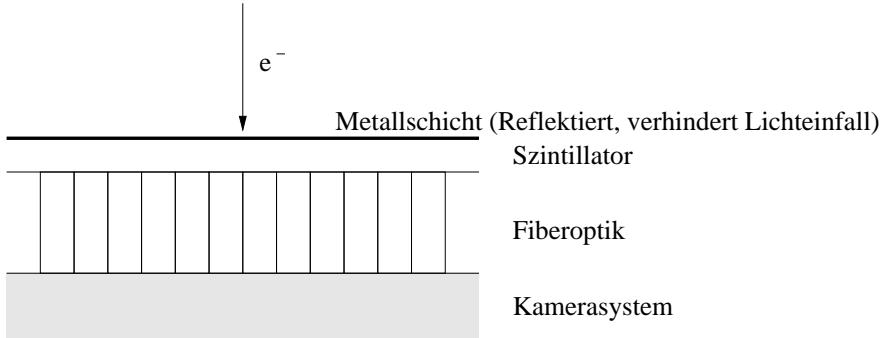
real: Auch benachbarte Pixel werden beeinflußt

z.B. Signal:



\rightarrow Verschlechterung der Auflösung im Bild kann durch Erhöhung der elektro-nenoptischen Vorvergrößerung behoben werden. Dann aber: Verkleinerung des abgebildeten Bereichs (Bildfeld)

5.7.3 Prinzipieller Aufbau eines Elektronen-Detektionssystems:



früher: Photokathode einer TV-Kamera

heute: Slow-Scan CCD-Kamera

Funktion der einzelnen Elemente:

Szintillator: Jedes einfallende Elektron erzeugt eine große Anzahl von Photonen.

Diese Zahl unterliegt statistischen Schwankungen.

Mittlere Anzahl:

$$\overline{n_p} = \varepsilon \frac{E_0}{E_p}$$

ε : Energieumsetzungskoeffizient

E_p : mittlere Photonenergie

E_0 : Einfallsenergie

Bsp.: $E_0 = 100\text{keV}$, $E_p = 2\text{eV}$, $\varepsilon = 10\%$ $\rightarrow n_p = 5.000$

Statistische Schwankungen in n_p führen zu einem Rauschen, das die DQE herabsetzt. Daher: n_p möglichst groß, damit das Rauschen (relativ) klein bleibt.

Das Signal $\overline{S_A}$ ist durch

$$\overline{S_A} = \overline{Ns}$$

gegeben, wobei s die Signalhöhe und \overline{N} die Zahl der Elektronen ist.

$$\overline{s} = \int_0^\infty s P(s) ds$$

(hier: $s \hat{=} n_p$) Varianztheorem von Mandel:

$$\text{var}(S_A) = \text{var}(sN) = \overline{N} [\overline{s}^2 + \text{var}(s)]$$

$$\rightarrow DQE = \frac{(SNR_e)^2}{(SNR_a)^2} = \frac{\text{var}(N)\overline{s}^2}{\text{var}(S_A)} = \frac{\overline{N}\overline{s}^2}{\overline{N}(\overline{s}^2 + \text{var}(s))} = \frac{1}{1 + \frac{\text{var}(s)}{\overline{s}^2}}$$

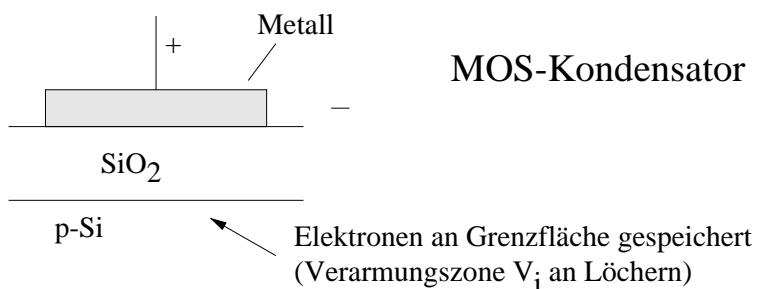
Selbst wenn Kamera ideal!

Fiberoptik: Leitet Photonen auf Kamera weiter

Probleme:

- Photonen werden in alle Richtungen emittiert; innerhalb eines Winkelbereichs werden sie von der Faseroptik weitergeleitet → Verbreiterung des Lichtflecks auf der Kamera
- Akzeptanzwinkel der Faser durch Brechungsverhältnis Szintillator/Faser bestimmt
- Reflektierte Photonen
- Elektronendiffusionswolke

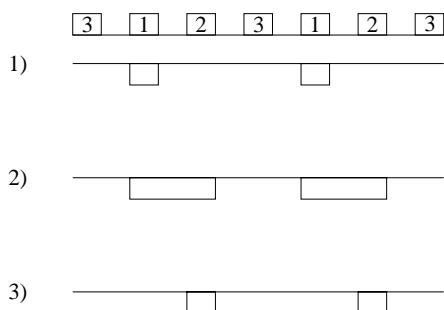
Kamerasytem: Slow-Scan CCD-Kamera



Feld von MOS-Kondensatoren

Einfallendes Licht erzeugt Elektron-Loch Paare. Diese werden weitergereicht und schließlich ausgelesen.

Weiterreichen:



Zustand 1: Integrationszeit (lang)

Zustand 2+3: Auslesen (schnell)

Zur Verringerung thermisch erzeugter Elektronen-Loch Paare: Kühlung!

Abbildungskette:

$$\overline{n_e} = \overline{n_p} \eta_{opt} \eta_k$$

$\overline{n_e}$: mittlere Zahl der am Ausgang pro Primärelektron erzeugten Elektronen

η_{opt} : Umwandlungsgrad des optischen Übertragungselements

η_k : Umwandlungsgrad der Kamera

Breitenberger-Theorem:

Wenn sich das Signal \bar{s} schreiben lässt als

$$\bar{s} = \overline{g_1} \cdot \overline{g_2} \cdot \dots \cdot \overline{g_n} \quad ,$$

dann ist

$$\frac{var(s)}{\bar{s}^2} = \frac{var(g_1)}{\overline{g_1}^2} + \frac{1}{\overline{g_1}} \frac{var(g_2)}{\overline{g_2}^2} + \dots + \frac{1}{\overline{g_1} \cdot \overline{g_2} \cdot \dots \cdot \overline{g_{n-1}}} \frac{var(g_1)}{\overline{g_n}^2}$$

Zur Berechnung der DQE:

- $var(g_i)$ und $\overline{g_i}$ müssen bekannt sein
- Reihenfolge der g_i für Varianz wichtig!
- Wichtig: $\overline{g_1} \gg 1!!$

$$\overline{g_1} = \overline{n_p} = \varepsilon \cdot \frac{\Delta E}{E_{ph}}$$

$$\frac{var(g_1)}{\overline{g_1}^2} = \frac{\Delta E}{\overline{\Delta E}^2}$$

ΔE : Energieabgabe der Primärelektronen

$\Delta E \leq E_p$ (wegen Rückstreuung und evtl. Transmission)

$\overline{g_2} = \eta_{opt}$, $\overline{g_3} = \eta_k$ genügen Binomialverteilung

$$var(g_2) = \eta_{opt}(1 - \eta_{opt})$$

$$var(g_3) = \eta_k(1 - \eta_k)$$

$$\bar{s} = \overline{n_e} \quad ;$$

$$\frac{var(n_e)}{\overline{n_e}^2} = \frac{var(\Delta E)}{\overline{\Delta E}^2} + \frac{1}{\overline{n_p}} \frac{(1 - \eta_{opt})}{\eta_{opt}} + \frac{1}{\overline{n_p} \eta_{opt}} \frac{(1 - \eta_k)}{\eta_k} = \frac{var(\Delta E)}{\overline{\Delta E}^2} + \frac{1}{\overline{n_e}} (1 - \eta_{opt} \eta_k)$$

Zusätzlich zu berücksichtigen:

Ausleserauschen: n_r

Dunkelstrom: $D \rightarrow D\tau$

Poisson: $\text{var}(N_D) = N_D$

$$\text{var}(S_A) = \overline{n_e}^2 \text{var}(N) + \overline{N} \text{var}(n_e) + n_r^2 + D\tau$$

\rightarrow mit

$$DQE = \frac{\overline{N}}{(SNR_A)^2} = \frac{1}{\left[1 + \frac{\Delta E}{\overline{\Delta E}} + \frac{1 - \eta_{opt}\eta_k}{\overline{n_e}} + \frac{1}{\overline{N}} \frac{n_r^2 + D\tau}{\overline{n_e}^2}\right]}$$

Prakt.: $\eta_{opt}\eta_k \leq 0.1$; $n_e \geq 10$

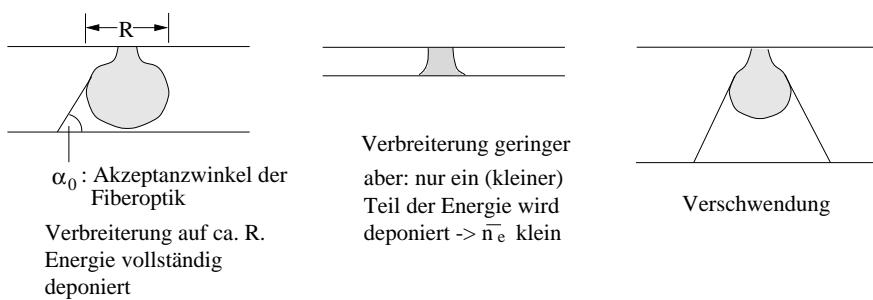
$$\rightarrow \frac{1 - \eta_{opt}\eta_k}{\overline{n_e}} \ll 1 .$$

Letzter Term nur für kleine \overline{N} wichtig.

Auflösung:

Durch die "Streubirne" im Szintillator ergibt sich eine Verbreiterung des Signals.

Zusätzlich: Reflexion von Metalloberfläche



Messung der Verbreiterung:

- Punktverwaschungsfunktion (point spread function)

Testobjekt: kleines Loch

Messung: Bild auf Kamera

($\hat{=}$ Impulsantwort in Signalverarbeitung)

allgemein:

$$g(x, y) = \underbrace{f(x', y')}_{\text{Bild}} \underbrace{p(x - x', y - y')}_{\text{Testobjekt}} \underbrace{dx' dy'}_{\text{PSF}}$$

$$\rightarrow g = f \otimes p$$

2-dim. Faltung

ideal:

$$f(x', y') = \delta(x')\delta(y')$$

$$\rightarrow g(x, y) = p(x, y)$$

- Linienverwaschungsfunktion (line spread function)

$$f(x', y') = \delta(x')$$

$$g(x, y) = l(x) = \int_{-\infty}^{\infty} p(x, y') dy'$$

- Kantenverwaschungsfunktion (edge spread function)

$$f(x', y') = \begin{cases} 1 & \text{für } x' \geq 0 \\ 0 & \text{sonst} \end{cases}$$

$$g(x, y) = e(x) = \int_{x'=0}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} p(x - x', y - y') dx' dy' = \int_{-x}^{\infty} l(\tilde{x}) d\tilde{x}$$

$$\rightarrow l(x) = \frac{d}{dx} e(x)$$

- Modulations-Übertragungsfunktion (MÜF) (Modulation-Transfer-Function, MTF)

$$M(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} l(x) e^{i\omega x} dx$$

6 Röntgenmikroanalyse

Bisher: Der Nachweis über Energieverluste

Alternativ ?

Nachweis über Sekundärprozesse

z.B. emittierte Augerelektronen oder charakteristische Röntgenstrahlen

Augerelektronen:

typische Energien 100-2000 eV

Austrittstiefe: wenige nm

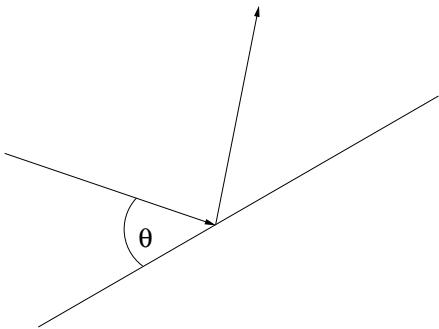
→ sehr oberflächenempfindlich

→ Rasterelektronenmikroskop, möglichst mit UHV-Kammer, um
Kontamination zu vermeiden

hier: Röntgenquanten

Messung der Energie ? → 2 Möglichkeiten:

1) Wellenlängendispersiv WDS (WDX)



$$\text{Bragg-Bedingung } 2d \sin \theta = n\lambda$$

genauer: Rowland-Kreis

Vorteil: Sehr gute Wellenlängen-(=Energie)auflösung

Nachteil: Spektrum muß Kanal für Kanal seriell aufgezeichnet werden.

- 2) Energiedispersiv EDS (EDX)
absorbierte Röntgenstrahlen erzeugen Elektron-Loch-Paare

$$\bar{n}_{eh} = \varepsilon \frac{E_x}{E_{en}} \quad [\text{Grafik ?}]$$

Die mittlere Anzahl der Elektron-Loch-Paare ist proportional zur Energie.

- Vorteil: Alle Energiekanäle gleichzeitig
Nachteil: Schlechtere Energieauflösung:
für Si(Li) ca. 150 eV bei Mn- K_α bei 5.894 keV
Ge: ca. 120 eV

Detektionseffizienz eines Si(Li) Detektors:

- Grenze bei niedrigen Energien:
- Absorption durch Deckschicht Au + dead layer
 - Absorption durch Fenster (Be), Probleme bei fensterlosen Detektoren
- Grenze bei hohen Energien:
- Absorption durch Si bzw Ge

Wie sieht ein Spektrum aus ?

[Grafik] → Spektrum Hartmetall (escape-peak)

maximal ca 5000 cps (counts per second)

Ganz neu: μ -Kalorimeter

Meßprinzip: Aufheizung durch Absorption der Röntgenquanten

→ hohe Energieauflösung, parallel

Zukunft ?

Registrierte Intensität:

$$I_A \sim I_0 \sigma_A \omega_A N_A \eta_A, I_0 = \text{Stromdichte}$$

Verhältnisbildung:

$$\frac{N_A}{N_B} = k_{AB} \frac{I_A}{I_B}$$

k_{AB} wird durch Eichmessungen mit stöchiometrischen Verbindungen bestimmt.

- enthält:
- Verhältnisse der Wirkungsquerschnitte
 - Verhältnisse der Floureszenzausbeute
 - Verhältnisse der Detektionseffizienz

Wirkungsquerschnitt (durch Integration differentieller W_q)

$$\sigma = \frac{2\pi e^4 Z_{ne}}{(4\pi \varepsilon_0)^2 E E_{ne}} b_{ne} \ln \frac{4E}{B_{ne}}$$

z.B.: $b_K = 0.35$ Anteil der Ionisationen

$B_K = 1,65 E_K$ mittlere Ionisationsenergie

i.W. $\sigma \sim \frac{1}{E_{ne}}$
 $u = \frac{E}{E_K}$ "overvoltage ratio"

$$[\text{Folie}] \rightarrow \sigma_K E_K^{2(Z?)} \quad [Z?]$$

Floureszenzausbeute:

$$\omega_K \approx \frac{Z^4}{a + Z^4} \quad a \approx 10^6$$

d.h. für kleine Z werden überwiegend Auger-Elektronen emittiert

→ besser EELS

Probleme (insbesondere bei dickeren Proben):

- Absorption der emittierten Röntgenstrahlung noch in der Probe
- Röntgenfloureszenzstrahlung

Beide Effekte verschieben die Intensitätsverhältnisse.

Bei Massivproben zusätzlich Abhängigkeit der Streubirne von Ordnungszahl(en) Z des Materials

