

Über die Möglichkeit der Abbildung von Atomen im Elektronenmikroskop. I.

(Kontrastbildung durch elastische Streuung.)

Von

H. Boersch.

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien, Abteilung für
Strukturforschung und Übermikroskopie und der Arbeitsgemeinschaft Zell
am See.

Mit 2 Abbildungen.

(Eingelangt am 20. Sept. 1945. Vorgelegt in der Sitzung am 29. Nov. 1945.)

Mit der Sichtbarmachung der Atome würden die Bemühungen um die Idee des Aufbaues der Materie aus „unteilbaren Bestandteilen“ einen gewissen Abschluß gefunden haben. Im letzten Jahrzehnt sind wir diesem Ziel durch die Entwicklung der Elektronenmikroskopie erheblich nähergekommen, ohne es jedoch erreicht zu haben. Das Auflösungsvermögen des Elektronenmikroskops gestattet heute, Gegenstände abzubilden, die 5- bis 10mal größer als ein Atom sind.

In dieser und einigen folgenden Arbeiten soll zunächst untersucht werden, ob es überhaupt einen Sinn hat, das Auflösungsvermögen weiter zu steigern. Zunächst ist es doch sehr fraglich, ob die Bildkontraste eines so kleinen Objektes, wie es das Atom darstellt, zu seiner Sichtbarmachung ausreichen. In einer weiteren Arbeit sollen dann die Gründe für die Begrenzung des Auflösungsvermögens des Elektronenmikroskops im jetzigen Entwicklungsstadium dargelegt werden.

Der Nachweis von Einzelatomen im Elektronenmikroskop ist ein Auflösungs- und Kontrastproblem. In dieser Arbeit soll untersucht werden, ob eine Kennzeichnung von Einzelatomen durch ihren *Kontrast* ausreichend möglich ist. Demgegenüber scheint die Verbesserung des jetzigen Auflösungsvermögens von ca. 20 Å bis zur Auflösung von Einzelatomen (ca. 3 Å) zunächst von sekundärer Bedeutung zu sein, da das Elektronenübermikroskop, als „Ultramikroskop“ verwendet, den Nachweis der Atome durch ihre Beugungsscheibchen erlauben sollte.

Die Entstehung der Kontraste im Elektronenmikroskop wurde experimentell geklärt.¹ Demnach kommt die Verringerung der Primärintensität durch das Objekt durch gestreute Elektronen zustande, die von der Aperturblende des Objektivs abgefangen werden. Die Absorption der Elektronen im Objekt selbst spielt dagegen bei den üblichen Objektstärken noch keine Rolle.

Versuche, die Bildkontraste als Folge von Streuerscheinungen zu berechnen, sind daraufhin verschiedentlich unternommen worden. *Marion*² und *v. Ardenne*³ bestimmen den Kontrast mit Hilfe der für den Fall der Vielfachstreuung gültigen Beziehungen. Diese sind für Einzelatome und extrem dünne Schichten jedoch nicht mehr zutreffend. *Hillier*⁴ hat den Kontrast von Einzelatomen mit Hilfe der *Rutherford*-schen Streuformel bestimmt. Demnach ist bei „idealen“ Linsen der Bildkontrast eines Atoms unabhängig von der Objektivapertur, also von dem Auflösungsvermögen des Mikroskops. Gegen die Anwendung der *Rutherford*-schen Streuformel ist einzuwenden, daß die Abschirmung des Coulombfeldes durch die Atomelektronen nicht berücksichtigt wird. Dieser Einfluß wird aber gerade bei kleinen Ablenkwinkeln bzw. kleiner Objektivöffnung, die wegen der geometrisch-optischen Linsenfehler notwendig ist, bedeutungsvoll. Infolgedessen liefert die Methode von *Hillier* zu starke Kontraste.

Es soll daher versucht werden, den Einfluß der Kernabschirmung durch die Atomelektronen zu erfassen, um die Kontraste von Einzelatomen und dünnen Schichten zu ermitteln. In Betracht kommen unter anderem das *Hartreesche* Atommodell (Methode des „self consistent field“) und das *Thomas-Fermi*-Modell. Das *Hartree*-Modell würde die exaktesten Unterlagen liefern, besitzt aber den Nachteil, daß individuelle Rechnungen für jedes einzelne Atom notwendig sind und die notwendigen Unterlagen zur Zeit nicht zu beschaffen waren. Daher wurde den folgenden Untersuchungen das *Thomas-Fermi*-Atom, das mit Hilfe einer universellen Funktion darstellbar ist, zugrunde gelegt. Selbstverständlich sind auf die darauf fußenden Beziehungen alle für das *Thomas-Fermi*-Atom geltenden Einschränkungen anzuwenden. Die errechneten Kontraste beziehen sich also auf Atome höherer Ordnungszahlen. Ferner werden die an den äußeren Bezirken des *Thomas-Fermi*-Atoms gestreuten Elektronen — also die Streuelektronen geringen Ablenkwinkels — Abweichungen gegenüber denen des Realatoms aufweisen. Zur Abschätzung dieser Einflüsse ist die Berechnung der Kontraste an einzelnen *Hartree*-

¹ *H. Boersch*, Ann. Physik 26, 651 (1936); 27, 75 (1936).

² *L. Marion*, Physica 3, 959 (1936).

³ *M. v. Ardenne*, Elektronenübermikroskopie, S. 60. Berlin 1940.

⁴ *J. Hillier*, Physic. Rev. 60, 743 (1941), entnommen aus dem Chem. Zbl. 1942 II, 813.

Atomen zu gegebener Zeit beabsichtigt. In dieser Arbeit werden nur die elastischen Streuerscheinungen des Einzelatoms berücksichtigt. Der Einfluß der unelastischen Streuung muß weiteren Untersuchungen vorbehalten bleiben.

Die Zahl der am *Thomas-Fermi*-Atom gestreuten Elektronen beträgt:

$$N_e d\vartheta = N_0 \cdot \frac{1}{4} \left(\frac{Ze}{mv^2} \right)^2 \cdot \frac{(1-f)^2}{\sin^4 \vartheta/2} 2\pi \sin \vartheta d\vartheta \quad (1)$$

oder:

$$N_e d\xi = N_0 2\pi K \lambda^2 Z^{1/3} \cdot \frac{(1-f)^2}{\xi^4} \xi \cdot d\xi. \quad (2)$$

Hierin ist $\frac{(1-f)^2}{\xi^4}$ eine von *Bethe* tabellierte Funktion⁵ mit $\xi = \frac{\sin \vartheta/2}{\lambda \cdot Z^{1/3}}$;

$K = \frac{e^4 m^2}{h^4 \cdot 10^{32}} = 2,42 \cdot 10^{-19}$; N_0 die Zahl der Primärelektronen pro Quadratcentimeter, ϑ der Streuwinkel, λ die Wellenlänge in Å und Z die Ordnungszahl. Wenn der Öffnungswinkel des Objektivs mit ϑ identifiziert wird, wird die Zahl der von der Aperturblende abgefangenen Elektronen:

$${}_a N_e = \int_{\xi(\vartheta)}^{\xi(\vartheta=180^\circ)} N_e d\xi. \quad (3)$$

Da die Tabelle von $\frac{(1-f)^2}{\xi^4}$ nur von $\xi = 0$ bis $\xi = 0,5$ reicht, wurde anschließend von $\xi = 0,5$ bis $\xi(\vartheta = 180^\circ) \sim \infty$ die *Rutherford*sche Streuformel benutzt, die bei $\xi = 0,5$ nur noch geringe Abweichungen (10%) von den *Betheschen* Werten für das *Thomas-Fermi*-Atom aufweist:

$${}_a N_e = N_0 2\pi K \lambda^2 Z^{1/3} \left(\int_{\xi}^{0,5} \frac{(1-f)^2}{\xi^4} \xi d\xi + \int_{0,5}^{\infty} \frac{1}{\xi^3} d\xi \right). \quad (4)$$

Das erste Integral wurde mit Hilfe der *Simpson*schen Regel numerisch bestimmt; das zweite ergibt den Wert 2. Die Zahl der so ermittelten, von einem *Thomas-Fermi*-Atom streuabsorbierten Elektronen ist in Abb. 1 als Funktion von ξ dargestellt.

In Abb. 1 sind ferner zum Vergleich die nach der *Rutherford*schen Beziehung streuabsorbierten Elektronen angegeben. Das Streuvermögen des *Fermi*-Atoms nimmt, wie erwartet, gegenüber der *Rutherford*schen Streuformel mit abnehmendem Streuwinkel und steigender Ordnungszahl (stärkere Kernabschirmung) ab. Die Zahl der streuabsorbierten Elektronen bei dem Streuwinkel $\vartheta = 0^\circ$ also die Gesamtzahl der am *Thomas-Fermi*-Atom gestreuten Elektronen beträgt nach Abb. 1:

⁵ O. Klemperer, *Elektronik*, S. 203. Berlin 1933.

$$\lim_{\xi \rightarrow 0} {}_a N_e = {}_a N_e(0) = N_0 \cdot 260 K Z^{1/3} \lambda^2. \quad (5)$$

Kontrast flächenhafter Objekte. Da das Schwärzungsgesetz für Elektronen durch die Beziehung $S = C \ln C_1 N + C_2$ darstellbar ist,⁶ gilt für geringe Schwärzungsdifferenzen:

$$\Delta S = C \cdot \frac{\Delta N}{N}. \quad (6)$$

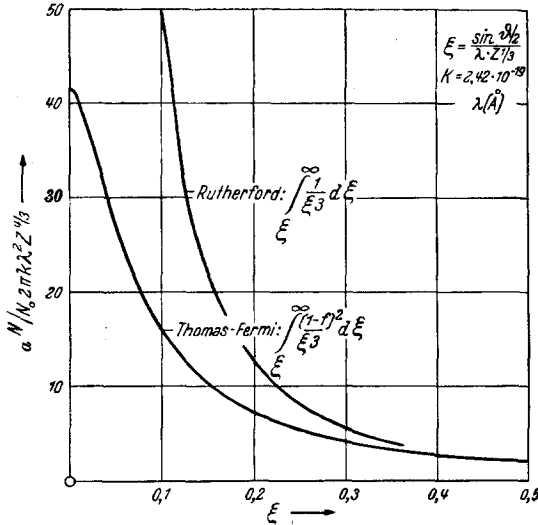


Abb. 1. Zahl der streuabsorbierten Elektronen pro Atom.

Nach (4) und (6) ist daher die Schwärzungsdifferenz flächenhafter Objekte aus *Thomas-Fermi*-Atomen:

$$\Delta S = C \cdot n \cdot \frac{{}_a N_e}{N_0} \quad (7)$$

da $\Delta N = n \cdot {}_a N_e$, wenn n die Zahl der Atome pro Quadratcentimeter. Da die praktisch nachweisbare Schwärzungsdifferenz ausgedehnter und scharf aneinandergrenzender Flächen $\Delta S_{\min} = 2 \cdot 10^{-2}$ beträgt,⁷ wird für $C = 0,5$ und $\lambda = 0,05 \text{ \AA}$ die geringste nachweisbare Zahl von Atomen pro Quadratcentimeter nach (5) unter *optimalen* Bedingungen:

$$n_{\min} = 4 \cdot 10^{-2} \frac{N_0}{{}_a N_e(0)}. \quad (8)$$

⁶ Vgl. O. Klemperer, a. a. O., S. 39. Aus Messungen von B. v. Borries, Phys. Z. 43, 190 (1942) wurde $C = 0,5$ als Durchschnittswert für Schwärzungen von $S = 0,5$ bis 1 von Agfa-Kontrast-Platten entnommen.

⁷ Vgl. R. Glocker, Materialprüfung mit Röntgenstrahlen, S. 71. Berlin 1936.

Zur Orientierung sind in Tabelle 1 einige Zahlenwerte angegeben.

Tabelle 1.

Z	1	5	50	90
Atomzahl/qcm.....	$2,6 \cdot 10^{17}$	$3 \cdot 10^{16}$	$1,4 \cdot 10^{15}$	$6,4 \cdot 10^{14}$
Grenzdicke.....	690 Å	80 Å	37 Å	1,7 Å

Unter der Annahme, daß der Atomabstand im festen Körper im Mittel etwa 3 Å beträgt, erhält man die ebenfalls in Tabelle 1 angegebenen Grenzdicken, die durch ihren Kontrast gerade noch nachgewiesen werden können. Diese Berechnung der Kontrastwirkung flächenhafter Objekte macht stillschweigend die Voraussetzung, daß die Streuvorgänge benachbarter Atome sich nicht beeinflussen. Streng trifft dies nur für monoatomare Gase zu, mit einer für diesen Zweck ausreichenden Genauigkeit wohl auch für „amorphe“ Substanzen, für Kristallgitter⁸ dagegen nicht. In welcher Weise die Kontrastbildung auch dünnster Kristallschichten von der amorphen Schichten abweicht, muß einer späteren Arbeit vorbehalten bleiben.

Experimentell sind die Kontraste von etwa 100 Å starken Zaponfolien feststellbar ($\vartheta = 10^{-2}$, $\lambda = 0,05$ Å). In hinreichender Übereinstimmung ergibt (7) eine Grenzdicke von 125 Å, obwohl niedrige Ordnungszahlen ($Z \sim 7$), den Voraussetzungen gemäß, eigentlich aus den Betrachtungen ausgeschlossen sind. In Abbildungen von CCl_4 -Gasstrahlen im Elektronenmikroskop⁹ ($\vartheta = 4 \cdot 10^{-2}$, $\lambda = 0,071$ Å) bei einem Gasdruck von 30 mm Hg im Vorratsgefäß konnten Atomzahlen von $1,2 \cdot 10^{17}$ pro Quadratcentimeter gegenüber einem theoretischen Wert von $1,7 \cdot 10^{16}$ beobachtet werden. Die Abweichung dürfte sich ohne Schwierigkeiten aus dem nicht berücksichtigten Druckabfall in der Düse ergeben.

Kontrast von Einzelatomen. Zur Berechnung des Kontrastes von Einzelatomen ist die Zahl der streuabsorbierten Elektronen auf die (auf das Objekt bezogene) Bildfläche des zunächst punktförmig gedachten Atoms zu beziehen. Unter der Annahme, daß der Intensitätsverlust sich gleichmäßig über die Bildfläche des Atoms verteilt und allein der Beugungsfehler das Auflösungsvermögen¹⁰ und damit den Bilddurchmesser

⁸ H. Boersch, a. a. O. und Z. Physik 118, 706 (1942); 121, 746 (1943).

⁹ H. Boersch, Z. Physik 107, 493 (1937).

¹⁰ An dieser Stelle möge der Begriff des Auflösungsvermögens gestreift werden. Hohes Auflösungsvermögen bedeutet kleine im Bilde noch getrennte Objektabstände und umgekehrt. Das prinzipielle Auflösungsvermögen ergibt sich nach der Beugungstheorie von *Abbe* bei gittermäßigen Objekten aus der Beziehung $d = \frac{\lambda}{\sin \vartheta}$. Hierin bedeutet d die gerade noch aufgelöste Gitterperiode und ϑ den maximalen Ablenkwinkel (am Objekt) der in das Bild gestreuten Elektronen, also die Objektivapertur. Meist wird das prinzipielle

zu $d = 1,22 \cdot \frac{\lambda}{\sin \vartheta} \sim \frac{\lambda}{\vartheta} \sim \frac{1}{2 \xi \cdot Z^{1/2}}$ bestimmt — wenn also das Atom durch sein Beugungsscheibchen dargestellt wird —, erhält man für das *Thomas-Fermi*-Atom:

$$\Delta S^T = C \cdot \frac{a N_e}{N_0} \cdot \frac{4}{d^2 \pi} = 32 \cdot 10^{16} \cdot C K \lambda^2 Z^2 \cdot \xi^2 \int_{\xi}^{\infty} \frac{(1-f)^2}{\xi^4} \xi d\xi \quad (9)$$

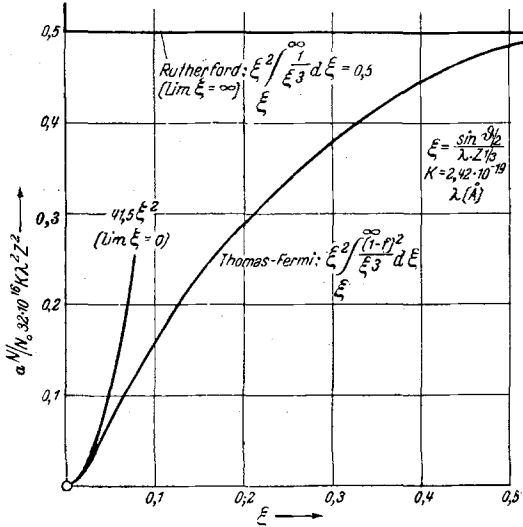


Abb. 2. Zahl der streuabsorbierten Elektronen, bezogen auf die Bildfläche des Einzelatoms.

und nach der *Rutherford*schen Streuformel:

$$\Delta S^R = C \cdot 16 \cdot 10^{16} K Z^2 \lambda^2. \quad (10)$$

Diese Beziehungen sind in Abb. 2 dargestellt.

Wegen (5) kann für den Kontrast des *Thomas-Fermi*-Atoms bei kleinen Werten von ξ gesetzt werden:

$$\lim_{\xi \rightarrow 0} S^T = 3,32 \cdot 10^{18} \cdot C K Z^{4/2} \left(\frac{\lambda}{d} \right)^2. \quad (11)$$

Auflösungsvermögen nicht erreicht. Es kann dann zweckmäßig sein, den Begriff des praktischen Auflösungsvermögens einzuführen.

Während die Kontrastbildung flächenhafter Objekte nur eine Funktion von ϑ und damit eine Funktion des prinzipiellen Auflösungsvermögens ist, spielt bei Objekten geringer Ausdehnung — im Vergleich zum Auflösungsvermögen — die praktische Auflösung eine Rolle. Um optimale Kontrastverhältnisse zu erreichen, ist in letzterem Fall angenommen, daß durch Verringerung der Linsenapertur die prinzipielle Auflösung mit der praktischen übereinstimmt.

Dagegen liefert für große Werte ξ das *Rutherford'sche* Streugesetz die ausreichende Näherung (10).

Während nach der *Rutherford'schen* Streuformel der Kontrast des Einzelatoms unabhängig vom Auflösungsvermögen ist, soll nach Abb. 2 bzw. nach den Beziehungen (9) und (11) die Abbildung von Einzelatomen im Elektronenmikroskop mit möglichst hohem Auflösungsvermögen erfolgen, um möglichst starke Kontraste zu erzielen. Auch zur Vermeidung von Täuschungsmöglichkeiten durch Anhäufung von Atomen niederer Ordnungszahl ist die Abbildung mit möglichst hohem Auflösungsvermögen zweckmäßig. Für die heutige praktische Auflösung von ca. 20 Å, die Wellenlänge 0,05 Å ($U \sim 60$ ekV), $\Delta S_{\min} = 2 \cdot 10^{-2}$ und $C = 0,5$ liefert Gl. (11) Ordnungszahlen von $Z \geq 845$, so daß ein Nachweis von Einzelatomen unter diesen Umständen nicht möglich ist, während unter gleichen Umständen das *Rutherford'sche* Streugesetz Ordnungszahlen von $Z \geq 21$ angibt.

Erst durch Verbesserung des Auflösungsvermögens auf 4,5 Å reicht unter den gegebenen Voraussetzungen der Kontrast durch elastische Streuung zur Kennzeichnung von *Thomas-Fermi*-Einzelatomen aus ($Z \geq 90$). Schon um die Kontrastfrage zu lösen, muß also das Auflösungsvermögen erheblich verbessert werden, wobei diese Maßnahme natürlich gleichzeitig an sich für die Abbildung von entscheidendem Vorteil ist.