

Über die Veränderung des Streuvermögens elektronenmikroskopischer Objekte unter Elektronenbeschuß

Von F. LENZ und W. SCHEFFELS

Aus dem Rheinisch-Westfälischen Institut für Übermikroskopie, Düsseldorf, und dem

Institut für Elektronenoptik und Feinmechanik der Technischen Hochschule Aachen

(Z. Naturforsch. **11 a**, 656—662 [1956]; eingegangen am 20. Juni 1956)

In elektronenmikroskopischen Schattenbildern dünner Folien, die von der Kaustikfläche einer Elektronenlinse durchsetzt werden, werden Kontraste beobachtet, die nur als reversible Änderungen der Objekteigenschaften unter der Einwirkung des Elektronenbeschusses gedeutet werden können. Mit Hilfe der Bildstehungstheorie von UYEDA und unter Verwendung von Näherungsansätzen von BETHE für das mittlere innere Potential wird gezeigt, daß eine quantitative Erklärung der beobachteten Kontraste denkbar ist, wenn man die Ionisierung bzw. Anregung eines Teils der Objektatome als Ursache der Erhöhung des kohärenten und inkohärenten Streuvermögens des Objekts ansieht.

Man kann im elektronenmikroskopischen Schattenbild einer dünnen Objektfolie auch dann Kontraste zwischen verschiedenen Objektbereichen beobachten, wenn sie sich weder durch die Objektdicke noch durch Struktur oder chemische Zusammensetzung unterscheiden¹, wenn sie aber außer von dem eine Schattenabbildung vermittelnden Teil des Elektronenstrahls auch von Elektronen anderer Richtung getroffen werden. Ordnet man das Objekt im Bereich der Kaustik in der Nähe der hinteren Brennebene einer Elektronenlinse an, so ist die das Objekt durchsetzende Elektronenstromdichte eine sehr stark veränderliche Funktion des Ortes in der Objekt Ebene, die im Bereich von weniger als 1μ um mehrere Zehnerpotenzen variieren kann. Dies ist der Grund dafür, daß wir diesen allein von der das Objekt durchsetzenden Stromdichte abhängigen Effekt der Veränderung des Kontrastes elektronenmikroskopischer Objekte im Schattenbildstrahlengang zuerst beobachtet und später weiter untersucht haben. Der Strahlengang bei dieser Anordnung ist in Abb. 1 und ein typisches elektronenmikroskopisches Schattenbild der beschriebenen Art in Abb. 2 * dargestellt. Die vorliegende Arbeit befaßt sich mit der theoretischen Deutung dieses Kontrastes mit Hilfe der von uns geringfügig modifizierten Theorie von UYEDA². Wir deuten den beobachteten, durch den Elektronenbeschuß verursachten zusätzlichen Kontrast als eine Erhöhung des Streuvermögens durch Anregung und Ionisierung der Objektatome.

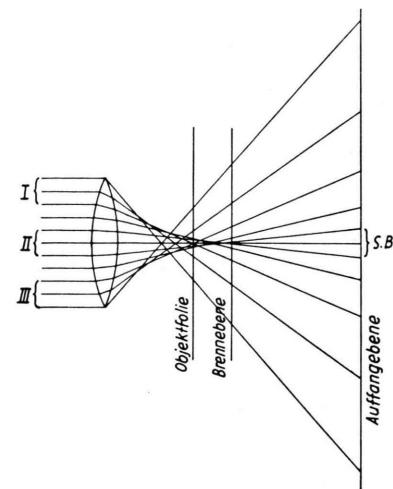


Abb. 1. Strahlengang bei der Schattenabbildung. I. und III. Kaustikstern erzeugende Strahlen. II. Abbildende achsennahe Strahlen. S. B.: Schattenbild.

Wir werden sehen, daß im Lichte der Theorie von UYEDA die von LE POOLE³ geäußerte Diskussionsbemerkung, es handele sich hierbei vermutlich um Phasenkontrast, keineswegs als im Widerspruch zu unserer Deutung erscheint.

1. Die Beugung und Streuung des Elektronenstrahls am Objekt

In diesem Abschnitt soll eine Streuformel für die Streuung von Elektronen an einem Objekt unter

¹ W. SCHEFFELS, B. v. BORRIES u. F. LENZ, Naturwiss. **41**, 83 [1954].

* Abb. 2 auf Tafel S. 648 f.

² R. UYEDA, J. Phys. Soc., Japan **10**, 256 [1955].

³ J. B. LE POOLE, Diskussionsbemerkung zu dem Vortrag von W. SCHEFFELS, B. v. BORRIES u. F. LENZ, „Zum Einfluß der Elektronenstrahlen auf die Massendicke des elektronenmikroskopischen Objekts“, Proceedings of the Conference on Electron Microscopy, London 1954.



Berücksichtigung der Interferenz der von den verschiedenen Objektatomen herkommenden Streuwellen abgeleitet werden. Wir folgen bei der Ableitung und der Deutung der Ergebnisse im wesentlichen dem Gedankengang von UYEDA², nehmen aber an dessen Rechnungen einige Ergänzungen vor.

Wenn eine ebene Welle

$$\psi_0 = u_0 e^{i[(\mathbf{f}, \mathbf{r}) - \omega t]} \quad (1)$$

auf ein am Ort \mathbf{r}_i befindliches Atom der Ordnungszahl Z fällt, läßt sich die elastische Streuung am Atom in Bornscher Näherung durch eine Streuwelle der Gestalt

$$\psi_s = \frac{2 u_0}{a_H^2 q^4} (Z - f(Z, q)) \frac{e^{i(kR + (\mathbf{q}, \mathbf{r}_i) - \omega t)}}{R} e^{i\eta(Z, q)} \quad (2)$$

beschreiben. In (2) bedeutet $R = |\mathbf{r} - \mathbf{r}_i| \gg a_H$ den Abstand des Ortes \mathbf{r} , an dem die Wellenfunktion $\psi_s(\mathbf{r})$ den durch (2) gegebenen Wert hat, vom Atom. \mathbf{f} ist der Wellenvektor des einfallenden, \mathbf{f}' der des gestreuten Elektrons und

$$\mathbf{q} = \mathbf{f} - \mathbf{f}' ; \quad q = |\mathbf{f} - \mathbf{f}'| = 2 k \sin \frac{\theta}{2} = \frac{4 \pi}{\lambda} \sin \frac{\theta}{2}. \quad (3)$$

$$a_H = \frac{4 \pi \epsilon_0 \hbar^2}{e^2 m_0} = 0,53 \cdot 10^{-8} \text{ cm} \quad (4)$$

ist der Radius des Wasserstoffatoms. Schließlich ist $f(Z, q)$ das Z-fache des über die gesamte Elektronenhülle des Atoms gebildeten Mittelwerts des Ausdrucks $e^{i(\mathbf{q}, \mathbf{r})}$ (der „Atomformfaktor“)

$$f(Z, q) = Z \overline{e^{i(\mathbf{q}, \mathbf{r})}} = \iiint \varrho(\mathbf{r}) e^{i(\mathbf{q}, \mathbf{r})} dV. \quad (5)$$

η ist eine Phasenkonstante, über deren Wert die erste Bornsche Näherung nichts aussagt. Ihre Kenntnis ist nur dann nötig, wenn es sich um die Beugung oder Streuung an Objekten handelt, die aus verschiedenartigen Atomen bestehen, insbesondere, wenn diese sich stark in ihrer Ordnungszahl voneinander unterscheiden^{4, 5, 6}. Für das WENTZELSche Atommodell

$$\varrho(r) = \frac{Z}{4 \pi a^2} \frac{e^{-r/a}}{r} \quad (6)$$

ergibt sich⁵

$$\eta(Z, q) = \frac{Z e^2}{2 \pi \epsilon_0 \hbar v} \frac{1+q^2 a^2}{q a \sqrt{4+q^2 a^2}} \operatorname{arctg} \frac{q a}{\sqrt{4+q^2 a^2}}. \quad (7)$$

In (5) bedeutet $\varrho(\mathbf{r})$ die ElektronendichteVerteilung im Atom. Daß es für die Berechnung von f empfehlenswert ist, für $\varrho(\mathbf{r})$ HARTREE-Funktionen

oder zumindest das WENTZELSche Atommodell (6) mit geeignet zu wählendem Atomradius a einzusetzen, auf keinen Fall aber die aus dem THOMAS-FERMI-Modell folgende Dichteverteilung, wurde früher⁷ gezeigt.

Besteht die Streusubstanz, wie das bei elektronenmikroskopischen Objekten der Fall zu sein pflegt, nicht aus einem, sondern aus N Atomen, so ist die gesamte von diesen Atomen ausgehende Streuwelle durch

$$\psi_s = \frac{2 u_0}{a_H^2 q^4} \frac{e^{i(kR - \omega t)}}{R} \sum_{i=1}^N (Z - f)_i e^{i(\mathbf{q}, \mathbf{r}_i)} e^{i\eta(Z_i, q)} \quad (8)$$

gegeben, wenn R groß gegen die Abmessungen des streuenden Objekts ist. Sind alle Atome von gleicher Art, so hat $(Z - f)$ und η für alle Atome den gleichen Wert, und die entsprechenden Faktoren können vor das Summenzeichen gezogen werden. Wir wollen uns der Einfachheit halber im folgenden auf diesen Sonderfall beschränken. Es ist aber leicht aus (8) zu sehen, wie die Theorie auf den Fall verschiedenartiger Atome erweitert werden kann. Aus (8) folgt für die Stromdichte wegen

$$\frac{j_s}{j_0} = \frac{|\psi_s|^2}{|\psi_0|^2}, \quad (9)$$

$$j_s = \frac{4 j_0 (Z - f)^2}{a_H^2 q^4 R^2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N e^{i(\mathbf{q}, \mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)}. \quad (10)$$

Faßt man die N Glieder der Doppelsumme in (10), für die $i = j$ ist, gesondert zusammen, so wird

$$j_s = \frac{4 j_0 (Z - f)^2}{a_H^2 q^4 R^2} \left[N - \sum_{i=1}^N \left(\sum_{j=1}^{i-1} + \sum_{j=i+1}^N \right) e^{i(\mathbf{q}, \mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)} \right]. \quad (11)$$

Die Stromdichte läßt sich also aus (11) berechnen, wenn die Orte \mathbf{r}_i der N Atome bekannt sind. Wir wollen uns im folgenden darauf beschränken, die \mathbf{r}_i als zeitlich konstant anzunehmen, d. h. auf Festkörper bei nicht zu hohen Temperaturen. Am einfachsten sind die Grenzfälle des ideal kristallinen und des ideal amorphen Festkörpers zu behandeln. Für den ideal kristallinen Festkörper müßte man

$$\mathbf{r}_i = \mathbf{r}_n + n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2 + n_3 \mathbf{a}_3 \quad (12)$$

ansetzen, wobei \mathbf{r}_n der Ort des n -ten Atoms in der Elementarzelle des Gitters, die \mathbf{a}_m die Basisvektoren

⁴ V. SCHOMAKER u. R. GLAUBER, Nature, Lond. **170**, 290 [1952].

⁵ R. GLAUBER u. V. SCHOMAKER, Phys. Rev. **89**, 667 [1953].

⁶ J. A. HOERNI u. J. A. IBERS, Phys. Rev. **91**, 1182 [1953].

⁷ F. LENZ, Z. Naturforschg. **9a**, 185 [1954].

dieses Gitters und die n_m ganze Zahlen sind. Für den ideal amorphen Festkörper setzen wir dagegen an, daß die Atome regellos verteilt sind, d. h. daß der Ort des j -ten Atoms von dem des i -ten Atoms völlig unabhängig ist, daß also die Wahrscheinlichkeit, in einem gegebenen Volumenelement ein Atom vorzufinden, nur durch die dort vorliegende Atomzahldichte bestimmt ist und beispielsweise nicht davon abhängt, ob die benachbarten Volumenelemente mit Atomen besetzt sind oder nicht. Aus dem Ansatz (12) folgt in bekannter Weise die geometrische Theorie der Beugung an Kristallen, welche hier nicht weiter behandelt werden soll. Der reale Festkörper wird im allgemeinen zwischen diesen beiden Grenzfällen liegen.

Wenn wir nun in (10) für den amorphen Festkörper wegen der regellosen Verteilung der Atome den Ausdruck $\Sigma \exp(i(\mathbf{q}, \mathbf{r}_i))$ durch seinen Mittelwert über das Volumen des Festkörpers (wir nehmen zur Vereinfachung an, daß die Atomzahldichte im ganzen Volumen konstant ist)

$$\sum_{i=1}^N e^{i(\mathbf{q}, \mathbf{r}_i)} = N \overline{e^{i(\mathbf{q}, \mathbf{r})}} = \frac{N}{V} \int_V \int \int e^{i(\mathbf{q}, \mathbf{r})} dV \quad (13)$$

ersetzen und entsprechend

$$\left(\sum_{j=1}^{i-1} + \sum_{j=i+1}^N \right) e^{i(\mathbf{q}, \mathbf{r}_j)} = (N-1) \overline{e^{i(\mathbf{q}, \mathbf{r})}} \\ = \frac{N-1}{V} \int_V \int \int e^{i(\mathbf{q}, \mathbf{r})} dV, \quad (14)$$

so erhalten wir für die Stromdichte

$$j_s = \frac{4 j_0 (Z-f)^2}{a_H^2 q^4 R^2} (N + N(N-1) |\Phi(\mathbf{q})|^2), \quad (15)$$

wenn wir zur Abkürzung

$$\Phi(\mathbf{q}) = \frac{1}{V} \int_V \int \int e^{i(\mathbf{q}, \mathbf{r})} dV; \\ \Phi^*(\mathbf{q}) = \frac{1}{V} \int_V \int \int e^{-i(\mathbf{q}, \mathbf{r})} dV \quad (16)$$

einführen. Fassen wir in (15) die Glieder in N^2 und die in N zusammen, so erhalten wir

$$j_s = \frac{4 j_0 (Z-f)^2}{a_H^2 q^4 R^2} [N^2 |\Phi(\mathbf{q})|^2 + N(1 - |\Phi(\mathbf{q})|^2)]. \quad (17)$$

Die formale Aufgliederung nach Gliedern in N^2 und in N hat folgende physikalische Bedeutung: das erste Glied rechts in (17) stellt den kohärenten, das zweite den inkohärenten Anteil der elastischen

Streuung an einem dünnen amorphen Festkörper dar. Für dickere Schichten wird eine Darstellung in dieser Form nicht ausreichen, weil in diesem Fall der Ansatz, daß alle Atome von der gleichen Primärwelle (1) getroffen werden, nicht mehr zulässig ist. Der Übergang zu dickeren Schichten würde dem Übergang von der geometrischen zur dynamischen Beugung am kristallinen Festkörper entsprechen.

$\Phi(\mathbf{q})$ ist eine Funktion, die für $q=0$ den Wert Eins hat und mit zunehmendem q rasch abnimmt. Beispielsweise ergibt sich für eine Kugel vom Radius b

$$\Phi(q) = \frac{3}{q^3 b^3} (\sin(qb) - qb \cos(qb)) \quad (18)$$

und für einen Quader der Kantenlängen A, B, C

$$\Phi(\mathbf{q}) = \frac{\sin(qx \frac{A}{2})}{qx \frac{A}{2}} \frac{\sin(qy \frac{B}{2})}{qy \frac{B}{2}} \frac{\sin(qz \frac{C}{2})}{qz \frac{C}{2}}. \quad (19)$$

Wegen (3) kann man also sagen, daß $\Phi(\mathbf{q})$ nur für Streuwinkel ϑ , die von der Größenordnung λ/b bzw. $\lambda/A, \lambda/B, \lambda/C$ oder kleiner sind, merklich von Null verschieden ist.

Zur Ableitung von Gl. (17) sind wir von der Streuformel (2) für elastische Streuung am Einzelatom ausgegangen, d. h. wir haben die unelastische Streuung am Einzelatom bisher vernachlässigt. Wegen der bei der unelastischen Streuung an den Einzelatomen auftretenden Geschwindigkeitsverluste wird sich die unelastische Streuung, welche durch das Glied S in der Streuformel von MORSE⁸

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{4}{a_H^2 q^4} [(Z-f)^2 + S] \quad (20)$$

beschrieben wird, beim Zusammenwirken mehrerer Atome *inkohärent* überlagern. Bei Berücksichtigung der unelastischen Streuung wird also aus (17)

$$j_s = \frac{4 j_0}{a_H^2 q^4 R^2} [(Z-f)^2 N^2 |\Phi(\mathbf{q})|^2 \\ + (Z-f)^2 N(1 - |\Phi(\mathbf{q})|^2) + NS]. \quad (21)$$

Der Ausdruck $(Z-f)^2/q^4$ hat für $q \rightarrow 0$ einen endlichen Grenzwert. Für kugelsymmetrische Atome folgt aus (5), daß

$$\lim_{q \rightarrow 0} \frac{(Z-f)^2}{q^4} = \frac{\Theta^2}{36}, \quad (22)$$

wenn man zur Abkürzung

$$\Theta = \int_0^\infty \rho(r) r^2 4\pi r^2 dr = Z \bar{r^2} \quad (23)$$

⁸ P. M. MORSE, Phys. Z. 33, 443 [1932].

einführt. Mit wachsendem q nimmt die Funktion $(Z-f)/q^2$ rasch ab, und zwar kann man sagen, daß sie nur für Streuwinkel, die von der Größenordnung λ/a oder kleiner sind, merklich von Null verschieden ist, wenn a der Atomradius ist. Zur Veranschaulichung des Abfalls von $\Phi(q)$ und $(Z-f)/q^2$ mit wachsendem q ist in Abb. 3 eine graphische Darstellung von Gl. (18) und dem sich für das WENTZELsche Atommodell (6) ergebenden Ausdruck

$$\frac{(Z-f)}{q^2} = \frac{Z a^2}{1 + q^2 a^2} \quad (24)$$

für den Fall $b = 10a$ wiedergegeben. Sind also die Abmessungen des Festkörpers groß gegen den Atomradius, d. h. besteht der Festkörper aus vielen Atomen, so fällt mit wachsendem q die Funktion $|\Phi(q)|^2$ viel rascher ab als die Funktion $(Z-f)^2/q^4$.

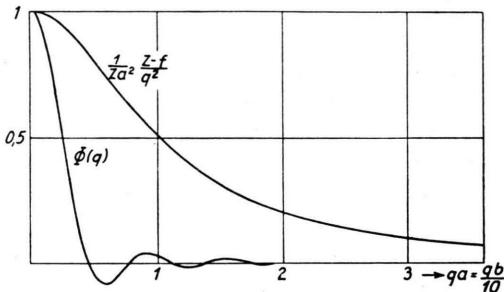


Abb. 3. q -Abhängigkeit des Atomstreu faktors $(Z-f)/q^2$ für elastische Elektronenstreuung am WENTZELSchen Atommodell mit dem Atomradius a und des Formfaktors $\Phi(q)$ für die Streuung an einem kugelförmigen amorphen Festkörper vom Radius b . In dem hier dargestellten Beispiel ist $b=10a$ angenommen.

Wir können daher in (21) im ersten Glied ohne großen Fehler $(Z-f)^2/q^4$ durch den Grenzwert aus (22) ersetzen, so daß wir nun

$$j_s = \frac{4 j_0}{a_H^2 R^2} \left[\frac{\Theta^2}{36} N^2 |\Phi(q)|^2 + \frac{(Z-f)^2}{q^4} N (1 - |\Phi(q)|^2) + N \frac{S}{q^4} \right] \quad (25)$$

haben.

Das erste Glied, also das die kohärente elastische Streuung beschreibende, hätten wir auch erhalten, wenn wir die SCHRÖDINGER-Gleichung

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \psi + e U(r) \psi = E \psi \quad (26)$$

in BORNscher Näherung für den Fall gelöst hätten, daß $U(r)$ im Volumen V des Festkörpers überall den konstanten Wert

$$U_0 = \frac{N e}{6 \varepsilon_0 V} \Theta \quad (27)$$

hat und sonst verschwindet. Für Festkörper aus elektrisch neutralen kugelsymmetrischen Atomen stellt (27) gerade den Zusammenhang zwischen dem mittleren inneren Potential und der Elektronendichteverteilung im Atom dar⁹. Wir können daher das erste Glied in Gleichung (25) als die Beugung an einem Körper vom Volumen V deuten, der einen gegen seine Umgebung um den Faktor $\sqrt{1+U_0/U}$ erhöhten Brechungsindex für Elektronenstrahlen besitzt, wenn U die Beschleunigungsspannung der Primärelektronen ist.

Wenn wir auch die übrigen Glieder in (25) anschaulich deuten wollen, können wir Gl. (25) als die Beugung an einem Körper mit dem Brechungsindex $\sqrt{1+U_0/U}$ und dem Streuabsorptionskoeffizienten

$$\chi = \frac{N}{V} \sigma \quad (28)$$

auffassen und nach den bekannten Gesetzen der Lichtoptik behandeln. Die Atomzahldichte N/V in (28) läßt sich hierbei leicht nach

$$N/V = \gamma / A M_0 \quad (29)$$

aus Dichte γ und Masse $A M_0$ eines Atoms des relativen Atomgewichts A berechnen, und der Streuquerschnitt ergibt sich aus (20) durch Integration

$$\sigma = \sigma(\vartheta_a) = \int_{\vartheta_a}^{\pi} \frac{d\sigma}{d\Omega} 2 \pi \sin \vartheta \, d\vartheta \\ = \frac{\lambda^2}{2 \pi} \int \frac{d\sigma}{d\Omega} q \, dq. \quad (30)$$

Die untere Integrationsgrenze ist dabei durch die effektive Apertur ϑ_a gegeben, innerhalb deren irgend ein gestreutes Elektron noch zum Bildpunkt gelangen und zu dessen Helligkeit beitragen kann. Ist $\vartheta > \vartheta_a$, so wird das Elektron entweder wegen der Bildfehler der Objektivlinse oder weil es hinter die Aperturblende fällt, nicht zum Bildpunkt gelangen. Nach v. BORRIES¹⁰ kann $\sigma(\vartheta_a)$ ohne großen

Fehler durch $\sigma_{el}(0) = \int_0^\pi d\sigma_{el}$ ersetzt werden. Das ist dann richtig, wenn in der Identität

$$\int_{\vartheta_a}^{\pi} d\sigma = \int_0^{\pi} d\sigma_{el} - \int_0^{\vartheta_a} d\sigma_{el} + \int_{\vartheta_a}^{\pi} d\sigma_{inel} \quad (31)$$

auf der rechten Seite die algebraische Summe der beiden letzten Glieder klein gegen das erste ist.

⁹ H. BETHE, Ann. Phys., Lpz. **87**, 55 [1928].

¹⁰ B. v. BORRIES, Z. Naturforschg. **4a**, 51 [1949].

Wenn ϑ_a von der Größenordnung 10^{-2} ist, ist dies insbesondere für Atome hoher Ordnungszahl in guter Näherung der Fall. Für leichtere Atome ist dagegen $\sigma(\vartheta_a)$ größer als $\sigma_{el}(0)$. Beispielsweise ergibt sich mit den (in Anm. ⁷) verwandten Streuformeln für die Streuung von 50 kV-Elektronen für $\sigma(10^{-2})/\sigma_{el}(0)$ für Gold 1,08; für Chrom 1,21 und für Kohlenstoff 1,51. Bei v. BORRIES ¹⁰ ist eine Theorie der Bildentstehung unter Vernachlässigung des ersten Gliedes von (25) ausführlich behandelt und diskutiert. Sie wird insbesondere dann zur Beschreibung der Kontrastverhältnisse im elektronenmikroskopischen Bild ausreichen, wenn die Objektabmessungen groß gegen die Atomabmessungen sind und das Bild nicht defokussiert ist. Bei einer Diskussion des Kontrastes von aus wenigen Atomen bestehenden Teilchen oder in defokussierten oder Schattenabbildungen wird man dagegen das kohärente Glied nicht vernachlässigen dürfen.

2. Die Abhängigkeit der kohärenten und inkohärenten Streuung vom Anregungszustand der Objektatome

Wie in der Einleitung erwähnt, erklären wir den durch Elektronenbeschuß verursachten zusätzlichen Kontrast als eine Änderung des Streuvermögens durch Anregung oder Ionisierung der Objektatome. Eine solche Anregung oder Ionisierung bedeutet eine Änderung der Elektronendichtevertteilung $\varrho(r)$ in den Objektatomen, die sich in unserer Streuformel (25) durch eine Änderung der Werte von Θ , f und S auswirkt. Da bei nicht zu starker Ionisierung die Dichtevertteilung vor allem im Bereich großer Kernabstände verändert wird, ist eine Veränderung von f und S vor allem im Bereich kleiner q zu erwarten. Für kleine q gilt aber ⁷

$$f = Z - \frac{q^2}{6} \Theta + O(q^4), \quad (32)$$

$$S = \frac{q^2}{3} \Theta + O(q^4). \quad (33)$$

Im wesentlichen werden wir also die Veränderungen des Streuvermögens infolge Anregung und Ionisierung durch Veränderungen des Wertes von Θ beschreiben können, oder, was damit eng zusammenhängt, des elektronenoptischen Brechungsindex oder des mittleren inneren Potentials U_0 nach (27). Wir könnten nun so vorgehen, daß wir in (23) für $\varrho(r)$ einmal die HARTREE-Funktionen für den Grundzu-

stand und einmal für einen angeregten und ionisierten Zustand einsetzen und die sich ergebenden Werte für Θ miteinander vergleichen. Wir können aber auch, wenn es sich nur um eine Abschätzung der Größenordnung handelt, von der von BETHE ⁹ durchgeföhrten Rechnung für die Beiträge der einzelnen Atomelektronen zum mittleren inneren Potential ausgehen. BETHE beschränkt sich dabei auf kugelsymmetrische Atome, in welchen er für die Elektronen Wasserstoffeigenfunktionen mit Abschirmungszahlen nach PAULING ¹¹ ansetzt. Er erhält für den Beitrag eines n, l -Elektrons zum mittleren Potential

$$U_0^{n,l} = \frac{N e}{4 \varepsilon_0 V} \left(\frac{n aH}{z} \right)^2 \left(\frac{5 n^2 + 1}{3} - l(l+1) \right) \quad (34)$$

und für den Beitrag eines Leitungselektrons

$$U_0^L = \frac{e}{10 \varepsilon_0} \left(\frac{3}{4 \pi} \right)^{2/3} \left(\frac{N}{V} \right)^{1/3} = 6,9 \cdot 10^{-8} \left(\frac{N}{V} \right)^{1/3} \text{ Volt cm.} \quad (35)$$

In Gl. (34) bedeutet $z(n, l)$ die effektive Kernladungszahl, die entsprechend den Abschirmungszahlen von PAULING kleiner als die Ordnungszahl Z ist. Sie ist für die Elektronen der K-Schale nahezu gleich der Ordnungszahl Z und nimmt mit wachsendem n und l rasch ab.

Gl. (35) folgt aus (27) und (23), wenn man annimmt, daß das freie Elektron gleichmäßig über das Atomvolumen verteilt ist, d. h. über eine Kugel vom Radius $(3 V / 4 \pi N)^{1/3}$, wenn man also

$$\varrho(r) = \begin{cases} \frac{N}{V}, & \text{wenn } r < (3 V / 4 \pi N)^{1/3} \\ 0, & \text{wenn } r > (3 V / 4 \pi N)^{1/3} \end{cases} \quad (36)$$

ansetzt. Damit folgt aus (23)

$$\Theta = 4 \pi \int_0^{\sqrt[3]{3 V / 4 \pi N}} r^4 dr = \frac{4 \pi N}{5 V} \left(\frac{3 V}{4 \pi N} \right)^{5/3} = \frac{3}{5} \left(\frac{3 V}{4 \pi N} \right)^{2/3}. \quad (37)$$

Setzt man dies in (27) ein, so erhält man für den Beitrag eines freien Elektrons zum inneren Potential den Ausdruck (35).

Man sieht direkt aus (34), daß Anregung eines Atoms, d. h. also Erhöhung der Quantenzahl n für eines oder mehrere seiner Elektronen, zu einer Erhöhung des mittleren inneren Potentials führt. Im gleichen Sinn wirkt sich auch die Ionisierung aus.

Wir müssen hier aber bedenken, daß sich die Rechnungen von BETHE auf einen Festkörper aus

¹¹ L. PAULING U. J. SHERMAN, Z. Kristallogr. **81**, 1 [1932].

lauter einander gleichen Atomen beziehen. Man könnte daraus also beispielsweise das mittlere Potential eines Festkörpers berechnen, dessen sämtliche Atome sich im Grundzustand befinden oder dessen sämtliche Atome einfach ionisiert sind. Im ersten Fall könnte man in (27) für Θ den Wert einsetzen, der sich durch Einsetzen der HARTREE-Funktionen in (23) durch numerische Quadratur ergibt. Für Kohlenstoff im 3P -Grundzustand¹² ergibt sich beispielsweise⁷

$$\Theta = 16,58 \text{ } a_{\text{H}}^2. \quad (38)$$

Setzt man für die Dichte des in organischen elektronenmikroskopischen Objekten nach einiger Elektronenbestrahlung vorliegenden lockeren Kohlenstoffgerüstes $\gamma = 0,6 \text{ g/cm}^3$ ein*, so folgt aus (27) und (29)

$$U_0 = 4,2 \text{ Volt}. \quad (39)$$

Wären alle Atome des Objektes, etwa durch Losreißen je eines 2p-Elektrons, einfach ionisiert, so würden die von den Atomen losgerissenen Elektronen nach (35) einen Beitrag

$$U_0^L = 2,14 \text{ Volt} \quad (40)$$

zum mittleren Potential liefern, wovon allerdings noch der Beitrag abzuziehen wäre, den sie als 2p-Elektronen geliefert hätten und der sich durch Einsetzen von $n = 2$ und $l = 1$ in (31) mit $z = 3,09$ zu

$$U_0^{2,1} = 0,48 \text{ Volt} \quad (41)$$

ergibt. Man sieht also, daß selbst eine Ionisierung sämtlicher Objektatome nur eine Erhöhung des mittleren Potentials von 4,2 Volt um $(2,14 - 0,48)$ Volt = 1,66 Volt auf 5,9 Volt bewirken würde. Nun kann aber keine Rede davon sein, daß bei den im Objekt herrschenden Stromdichten (im Kaustikrand allerhöchstens 1 A/cm^2 , meist weniger) sämtliche N Atome ionisiert sind. Es wird vielmehr nur ein kleiner Bruchteil ΔN ionisiert sein, der sich in folgender Weise abschätzen lässt: Ist j_0 die auf das Objekt auftreffende Primärstromdichte und σ_{unel} der Wirkungsquerschnitt eines Atoms für unelastische Elektronenstreuung, so ist $j_0 \sigma_{\text{unel}}/e$ die Häufigkeit von Stößen mit Energieübertragung, die ein Atom im Mittel erleidet. Beträgt die mittlere Lebensdauer der angeregten und ionisierten Zustände T , so gilt

also

$$\Delta N/N = j_0 \sigma_{\text{unel}} T/e. \quad (42)$$

Setzen wir hier $j_0 = 1 \text{ Amp/cm}^2$; $\sigma_{\text{unel}} = 5 \cdot 10^{-18} \text{ cm}^2$ (dieser Wert ergibt sich [nach⁷, Gl. (57)] für die Streuung von 60 kV-Elektronen an Kohlenstoff), so sehen wir, daß $\Delta N/N = 31 \text{ T sec}^{-1}$ wird. Da die Lebensdauern der angeregten und ionisierten Zustände im allgemeinen um mehrere Zehnerpotenzen kürzer als eine Sekunde sind, folgt also, daß $\Delta N/N$ höchstens von der Größenordnung einiger Tausendstel oder Zehntausendstel wird.

Wenn aber nach dem obigen schon die Ionisierung sämtlicher im Festkörper vorhandener Atome nur eine Änderung des mittleren Potentials von 4,2 auf 5,9 Volt bewirken kann, sollte man erwarten, daß in einem Festkörper, in dem nur jedes tausendste oder zehntausendste Atom ionisiert ist, die Änderung des mittleren Potentials höchstens von der Größenordnung einiger Millivolt sein kann, d. h. daß eine so geringe Änderung des mittleren Potentials kaum die Ursache eines deutlichen Kontrasts sein kann. Dieser Gedankengang erschien uns zeitweise als Widerlegung unserer Hypothese, derzufolge der beobachtete Kontrast im Schattenbild durch Anregung und Ionisierung der Objektatome hervorgerufen sein sollte. Er enthält aber als selbstverständliche Voraussetzung die irrite Annahme, daß die Änderung des mittleren Potentials proportional zu $\Delta N/N$ sei. Dies ist aber nicht der Fall, wie sich aus folgender Überlegung ergibt:

Bei der nur für Festkörper aus lauter gleichen Atomen gleichen Anregungszustandes gültigen Ableitung von (37) war vorausgesetzt worden, daß sich das von einem Atom losgerissene Elektron gleichmäßig nur auf das Volumen V/N des Atoms verteilt. Das Elektron hat aber unter den von uns zu betrachtenden Verhältnissen keinen Anlaß, gerade bei dem Atom zu verweilen, von dem es losgerissen wurde. Vielmehr werden sich die wenigen ΔN freien Elektronen gleichmäßig auf das ganze Festkörpervolumen verteilen. Wir können uns die Ladungsverteilung in dem durch Ionisation einzelner Atome gestörten amorphen Festkörper in diesem Fall aus zwei Anteilen zusammengesetzt denken: Der eine Anteil ist die im ungestörten Festkörper vorliegende Ladungsdichtevertteilung; den zweiten kann man sich

¹² C. C. TORRANCE, Phys. Rev. 46, 388 [1934].

* Die für diese Dichte von verschiedenen Autoren eingesetzten Werte schwanken; z. B. setzt LEISEGANG (Handbuch der Physik XXXIII, S. 501) $\gamma = 1,6 \text{ g/cm}^3$. Wie wir aber sehen

werden, kommt es auf die genaue Kennnis von γ nicht sehr an, da γ nur unter der 3. Wurzel in die endgültige quantitative Abschätzung eingeht.

näherungsweise vorstellen als ΔN positive Punktladungen $+e$ (je eine am Art jedes ionisierten Atoms), die von einer homogenen negativen Ladungsdichte $-e \Delta N/V$ umgeben sind. Beide Anteile sind über größere Bereiche elektrisch neutral. Die entsprechende Potentialverteilung ist nach der Poissonschen Gleichung eine lineare Funktion der Ladungsverteilung, d. h. die Änderung des mittleren Potentials infolge Ionisation von ΔN Atomen ist gleich demjenigen mittleren Potential, das sich aus dem zweiten der soeben aufgezählten Anteile der Ladungsdichteverteilung ausrechnen lässt. Dieser beträgt in Analogie zu (35)

$$\Delta U_0 = \frac{e}{10 \varepsilon_0} \left(\frac{3}{4\pi} \right)^{1/2} \left(\frac{\Delta N}{V} \right)^{1/2} = 6,9 \cdot 10^{-8} \left(\frac{\Delta N}{V} \right)^{1/2} \text{ Volt cm.} \quad (43)$$

Mit dem für Kohlenstoff einer Dichte von 0,6 g pro cm³ folgenden Wert für die Atomzahldichte N/V würde also beispielsweise

$$\Delta U_0 = 2,14 \text{ Volt} \left(\frac{\Delta N}{N} \right)^{1/2} \quad (44)$$

folgen. Eigentlich müßte man hiervon noch den aus (34) folgenden Anteil der in den ionisierten Atomen fehlenden Elektronen abziehen. Da diese Störung der Elektronendichteverteilung in den Atomrumpfen aber lokalisiert ist und im Gegensatz zur Verteilung der freien Elektronen nicht über den ganzen Festkörper gleichmäßig verteilt ist, liefert sie nur einen Beitrag der Größenordnung

$$\Delta U_0^{n,l} = \frac{\Delta N}{V} \frac{e}{4 \varepsilon_0} \left(\frac{n a_H}{z} \right)^2 \left(\frac{5 n^2 + 1}{3} - l(l+1) \right) \quad (45)$$

der für kleine $\Delta N/N$ sowohl gegen (34) wie gegen (38) zu vernachlässigen ist. Das entscheidend Wichtige an den Gln. (43) und (44) ist, daß die durch Ionisation von ΔN Atomen verursachte Änderung des mittleren Potentials nicht, wie man zunächst erwartet, eine lineare Funktion von $\Delta N/N$ ist, sondern proportional $(\Delta N/N)^{1/2}$. Selbst wenn also beispielsweise nur jedes tausendste Objektatom ionisiert ist, erhalten wir also für Kohlenstoff eine Erhöhung des mittleren Potentials um 0,2 Volt. Das entspricht nach (39) einer Zunahme um 5%, und es erscheint nun nicht mehr abwegig, daß unter diesen Umständen ein erkennbarer Phasenkontrast im Schattenbild entstehen kann. Dieser Phasenkontrast wird sich im Schattenbild besonders dort bemerkbar machen, wo die Bestrahlungsintensität sehr stark ortsabhängig

ist, also vor allem an den Konturen der Kaustikfigur. Man erkennt in Abb. 2 gut die entsprechenden Säume. Außerdem erkennt man aber auch, daß in Abb. 2 das Innere der Kaustikfigur, wo die Primärstromdichte höher ist als außerhalb, weniger aufgehellt erscheint als seine Umgebung. Dies ist eine Folge davon, daß sich unter Elektronenbeschuß, wie am Anfang von § 2 erwähnt, die Veränderung von Θ auch auf die inkohärenten Streuanteile, d. h. auf den Streuabsorptionskoeffizienten nach (28) auswirkt. Da einer Erhöhung des mittleren Potentials nach (27) auch eine Erhöhung von Θ entspricht, dieser aber wegen (32) und (33) wiederum eine Erhöhung der in die inkohärenten Streuanteile in (25) eingehenden Streufaktoren $(Z-f)/q^2$ und S , ist im Innern des Kaustiksattensbildes in Übereinstimmung mit der experimentellen Beobachtung auch ein höherer Streuabsorptionskoeffizient, d. h. eine geringere flächenhafte Bildaufhellung zu erwarten.

Eine Berechnung des Kontrastes im Schattenbild eines homogenen, aber örtlich stark verschieden durch Elektronenstrahlung angeregten Objektes müßte folgendermaßen vor sich gehen: Hat die durchstrahlte Schicht die Dicke d , so wird eine einfallende Elektronenwelle beim Durchgang durch die Schicht nach (28) eine Intensitätsschwächung um den Faktor

$$\propto d = \frac{N}{V} \sigma d \quad (46)$$

erleiden und eine Austrittsphase

$$\frac{2 \pi d}{\lambda} = \frac{d}{\hbar} \sqrt{2 e m (U + U_0)} \quad (47)$$

haben, wenn wir die Eintrittsphase gleich Null setzen. Da nach den obigen Überlegungen nicht nur U_0 , sondern auch σ wegen der in der Schicht stark variierenden Primärstromdichte für verschiedene Objektbereiche merklich verschiedene Werte annehmen kann, ist also beim Austritt der Elektronenwelle aus dem Objekt sowohl die Amplitude als auch die Phase eine Funktion des Ortes in der Austrittsebene, und man kann die Intensitätsverteilung im Schattenbild durch Einsetzen dieser Werte in das KIRCHHOFFSche Beugungsintegral gewinnen.

Wir danken Herrn Prof. Dr. B. v. BORRIES für sein ständiges Interesse und wertvolle kritische Diskussionen zur vorliegenden Untersuchung.