

Messungen und Berechnungen zum elektronenmikroskopischen Streukontrast für 17 bis 1200 keV-Elektronen

L. REIMER und K.H. SOMMER

Physikalisches Institut der Universität Münster/Westf.

(Z. Naturforsch. **23a**, 1569–1582 [1968]; eingegangen am 12. Juli 1968)

Electron transmission experiments under electron microscope conditions were done with C-, Ge- and Pt-films to get information about the influence of electron energy and objective aperture. One gets an exponential law of transmission for small mass thicknesses x of the objects and can calculate the "contrast thickness" x_k (in $T = \exp(-x/x_k)$). Using the Lenz theory, two constants x_a and ϑ_0 are determined, for each element and electron energy, from the measurements of x_k at four different objective apertures. x_a is related to the total elastic scattering cross section and ϑ_0 is the half width of the atomic scattering amplitude $f(\vartheta)$. The variation of x_a and ϑ_0 with electron energy is not in agreement with the theory using the first Born approximation and a simple screened atomic potential. But using these two experimentally determined constants in a plural scattering theory of LENZ, good agreement between calculated and experimental deviations from the exponential law of transmission up to mass thicknesses of $300 \mu\text{g} \cdot \text{cm}^{-2}$ is obtained.

To get better theoretical values of x_k , the complex atomic scattering amplitudes were calculated quantum theoretically with the WKB-method and Hartree potentials. The values agree with the experimental results for Ge- and Pt-films. For carbon there is a large contribution by inelastic scattering making a direct comparison with experimental results difficult.

The energy dependence of x_a shows saturation for high voltages, as expected by theory. At high voltages the difference in the x_k -values for films with different atomic numbers is larger, resulting in lower x_k -values for platinum. But at very low voltages the x_k -values of carbon are lower than those of platinum. Some measurements of x_k at 60 keV on targets of noble gases confirm the absence of a large difference in contrast between atoms in the gaseous and condensed amorphous state.

Bei amorphen und sehr feinkristallinen Objekten ist die Kontrastentstehung im Elektronenmikroskop auf folgende Weise zu verstehen: Die Elektronen des mit sehr kleiner Apertur einfallenden Primärstrahles erfahren durch elastische und unelastische Streuprozesse an den Atomen des Objekts eine Richtungsänderung. Die Aperturblende in der bildseitigen Brennebene des Objektivs hält alle Elektronen zurück, die um Streuwinkel ϑ größer als die Objektivapertur α abgelenkt worden sind. Die auf diese Weise aus dem Abbildungssystem entfernten Elektronen können zur Stromdichte in dem zugehörigen Bildpunkt keinen Beitrag mehr leisten. Diesen Mechanismus der Kontrastentstehung bezeichnet man als Streuabsorption.

Die Elektronenstromdichte im Bild einer nicht zu dicken amorphen oder feinkristallinen Schicht hängt exponentiell von ihrer Massendicke $x = \rho D$ ab (ρ = Dichte, D = geometrische Dicke).

$$I = I_0 e^{-x/x_k}, \quad (1)$$

x_k bezeichnet man als Kontrastdicke. Der „Kontrast“

$$K = \log_{10}(I_0/I) = c(\alpha, U, Z)x \quad (2)$$

¹ W. LIPPERT, Z. Naturforsch. **17b**, 335 [1962].

ist proportional zur Massendicke x . x_k und c ($x_k = (\log e)/c$) sind eine Funktion der Objektivapertur α , der Beschleunigungsspannung U und der Ordnungszahl Z sowie des Atomgewichtes A der Objekte. Die Messungen von x_k beschränken sich vorwiegend auf den in üblichen Mikroskopen zur Verfügung stehenden Spannungsbereich zwischen 40 und 100 kV.

Durch die Entwicklung der Höchstspannungsmikroskope bis zu 1000 kV und auch für Probleme der Niederspannungsmikroskopie besteht ein Bedürfnis, derartige Messungen über einen größeren Spannungsbereich zu erstrecken. Dabei wurden von uns auch größere Massendicken bis zu $300 \mu\text{g} \cdot \text{cm}^{-2}$ untersucht, um die Abweichungen von der Linearität zwischen K und x durch Mehrfachstreuung ausführlich zu erfassen. Bisher liegen hierzu nur für Kohlenstoff zuverlässige Werte von LIPPERT¹ vor.

Der größere vermessene Spannungsbereich erlaubt ferner bessere Vergleiche mit theoretischen Ansätzen. Die viel benutzte Theorie von LENZ² auf der Basis der 1. Bornschen Näherung unter Annahme eines abgeschirmten Coulomb-Potentials

$$V(r) = -(Ze/r) \exp(-r/R) \quad (3)$$

² F. LENZ, Z. Naturforsch. **9a**, 185 [1954].



wurde schon in zahlreichen anderen Arbeiten als unzureichend erkannt, um sowohl differentielle Streuverteilungen^{3,4,5} als auch den Streukontrast^{6,7} quantitativ zu beschreiben. Durch den Einsatz elektronischer Rechenmaschinen ist es möglich, bessere quantenmechanische Näherungen des Streuproblems, z.B. in Form der WKB-Methode, und genauere Atompotentiale (z.B. Hartree-Byatt-Potentiale) zu benutzen. Trotzdem ist es in einigen Fällen nützlich, auf den Formalismus der Lenzschen Theorie zurückzugreifen, da durch die Bornsche Näherung die Aufstellung von Ähnlichkeitsgesetzen (z.B. LIPPERT u. FRIESE⁸) möglich ist.

Nach einem Vorschlag von RATH⁹ kann man in einer einfachen Näherung noch die Veränderung des Atompotentials berücksichtigen, die durch den Einbau des Einzelatoms in einen Festkörper verursacht wird. Damit ist das Problem der Realstruktur der Schichten allerdings noch nicht gelöst. Nahordnungserscheinungen, welche z. B. zu diffusen Beugungsringen führen, können nicht ohne weiteres berücksichtigt werden, da man die Abstandsstatistik der Atome in amorphen Objekten wiederum nur aus Streuversuchen erhalten kann. Es wurde in einer früheren Arbeit¹⁰ gezeigt, daß man jedoch mit guter Näherung den Streukontrast amorpher und feinkristalliner Objekte — d.h. Kristallitgröße \ll Schichtdicke — so beschreiben kann, als ob die Einzelatome unabhängig voneinander streuen. Nahordnungseffekte beeinflussen die differentielle Streuverteilung vornehmlich bei sehr kleinen Streuwinkeln. Mit wachsendem Streuwinkel werden die Unterschiede in der Streuung von amorphen und feinkristallinen Objekten geringer. Aus diesem Grund wurden in unseren Versuchen neben amorphen C- und Ge-Schichten auch Pt-Schichten mit Kristallitgrößen von 10–20 Å vermessen, um bei dem Vergleich mit theoretischen Berechnungen ein leichtes, mittleres und schweres Element vorliegen zu haben, welche die Voraussetzungen des reinen Streukontrastes erfüllen.

1. Meßmethodik

Von den genannten Elementen wurden Aufdampfschichten auf Glasobjektträgern hergestellt, die während

der Bedampfung durch optische Transmission oder mittels Schwingquarz kontrolliert wurden. Die eigentliche Massendickenbestimmung erfolgte durch Wägung des Objektträgers vor und nach der Bedampfung mit einer Genauigkeit von $\pm 0,2 \mu\text{g} \cdot \text{cm}^{-2}$. Durch die unterschiedliche Richtcharakteristik der Verdampfungsquelle variiert die Schichtdicke auf dem Glasobjektträger. Im Falle lichtdurchlässiger Schichten wurden die Dickenvariationen längs des Trägers mittels der Lichtdurchlässigkeit vermessen und nur solche Stellen nach dem Abflotten der Schicht auf Wasser präpariert, welche der mittleren Dicke und damit dem durch Wägung erhaltenen Wert entsprachen. Es wurden jeweils ca. 15 Schichten bei C und Ge im Dickenbereich 10 bis $145 \mu\text{g} \cdot \text{cm}^{-2}$ und bei Pt von 10 bis $95 \mu\text{g} \cdot \text{cm}^{-2}$ hergestellt. Dickere Schichten platzten von der Glasoberfläche ab oder rollten sich bei der Präparation auf. Durch Übereinanderlegen mehrerer Schichten auf dem Objektträgernetz konnten entsprechende Vielfache der vermessenen Schichtdicke realisiert werden.

Die Transmissionsmessungen erfolgten bei Strahlspannungen von 41,5; 62,1; 81,8 und 102,2 kV in einem Siemens-Elmiskop I. Die genaueren Werte wurden durch Kontrolle mittels Elektronenbeugung erhalten. Durch eine Veränderung in der Hochspannungsversorgung konnten mit diesem Gerät auch 25,2 und 17,3 kV erreicht werden. Am JEM 150 des Institutes für theoretische und angewandte Physik der Technischen Hochschule Stuttgart wurden Messungen bei 100 und 150 kV unternommen. Das von DUPOUY und Mitarbeitern^{11,12,13} entwickelte Höchstspannungsmikroskop des C.N.R.S. in Toulouse arbeitet bei Strahlspannungen zwischen 250 und 1200 kV. Die Messungen wurden bei 300, 750 und 1200 kV durchgeführt.

Bei der Bestrahlung wurde mit Kondensoraperturen im Bereich zwischen 10^{-3} und 10^{-4} gearbeitet. In diesem Bereich ergibt sich kein Einfluß auf den Streukontrast. Die Bestrahlungsapertur sollte sich erst dann auf den Streukontrast auswirken, wenn diese von gleicher Größenordnung wie die Objektivapertur wird. Mit Objektiv und Projektiv wurde ein 1000- bis 1500fach vergrößertes Bild des Objektes in der Leuchtschirmebene entworfen, und die Intensität I mit Objekt und I_0 in einer freien Netzmasche mit einem Faraday-Becher und Schwingkondensator-Elektrometer vermessen. Die schwachen Vergrößerungen erlaubten eine geringe Objektbelastung, so daß Kontaminations- und Rekristallisationserscheinungen vermieden wurden. Trotz dieser Vorsichtsmaßnahmen war es wegen der erhöhten Objekterwärmung bei 17 kV nicht möglich, Germaniumschichten im amorphen Zustand zu untersuchen, da diese sich bei Bestrahlung in den kristallinen Zustand umwandelten.

Neben der Strahlspannung ist die Objektivapertur α ein für die Größe des Kontrastes wichtiger Betriebsparameter des Mikroskopes. Sie wurde durch Einbringen verschiedener

³ J. KESSLER, Z. Phys. **182**, 137 [1964].

⁴ W. BRÜNGER u. W. MENZ, Z. Phys. **184**, 271 [1965].

⁵ V. E. COSSLETT u. R. N. THOMAS, Brit. J. Appl. Phys. **15**, 235 [1964].

⁶ N. H. SARKAR, J. Appl. Phys. **37**, 4389 [1966].

⁷ W. LIPPERT, Naturwiss. **49**, 534 [1962].

⁸ W. LIPPERT u. W. FRIESE, V. Internat. Congr. Electron. Microscopy Philadelphia, Vol. I, AA-1 [1962].

⁹ H. RATH, Acta Cryst. A **24**, 85 [1968].

¹⁰ L. REIMER, Z. Angew. Phys. **22**, 287 [1967].

¹¹ G. DUPOUY u. F. PERRIER, C. R. Acad. Sci. Paris **253**, 2435 [1961].

¹² G. DUPOUY u. F. PERRIER, Ann. Phys. Paris **8**, 251 [1963].

¹³ G. DUPOUY, F. PERRIER u. A. SÉGUÉLA, C. R. Acad. Sci. Paris **262**, 341 [1966].

Blenden (Durchmesser 20–300 μ) in die untere Brennebene des Objektivs verändert. Die Bestimmung der Objektivapertur erfolgte mit einer Goldaufdampfschicht als Eichpräparat, Abbildung der Ebene des 1. Beugungsbildes im Boersch'schen Strahlengang (Feinbereichsbeugung) und Doppelbelichtung des Beugungsdiagrammes ohne und mit eingeschobener Aperturblende. Der Radius des Blendenschattens kann dann direkt in Relation zu dem

Ablenkungswinkel 2θ eines Debye-Scherrer-Ringes gesetzt werden. Diese Möglichkeit bestand auch bei dem Höchstspannungsmikroskop und ergibt genauere Werte für die Objektivapertur α als die Abschätzungsformel $\alpha = r/f$ (r = Blendenradius, f = Objektiv-Brennweite). Es ist $f = 2,75$ mm im Elmiskop I, $f = 3,5$ mm im JEM 150 und $f = 7,2$ mm im Höchstspannungsmikroskop des C.N.R.S.

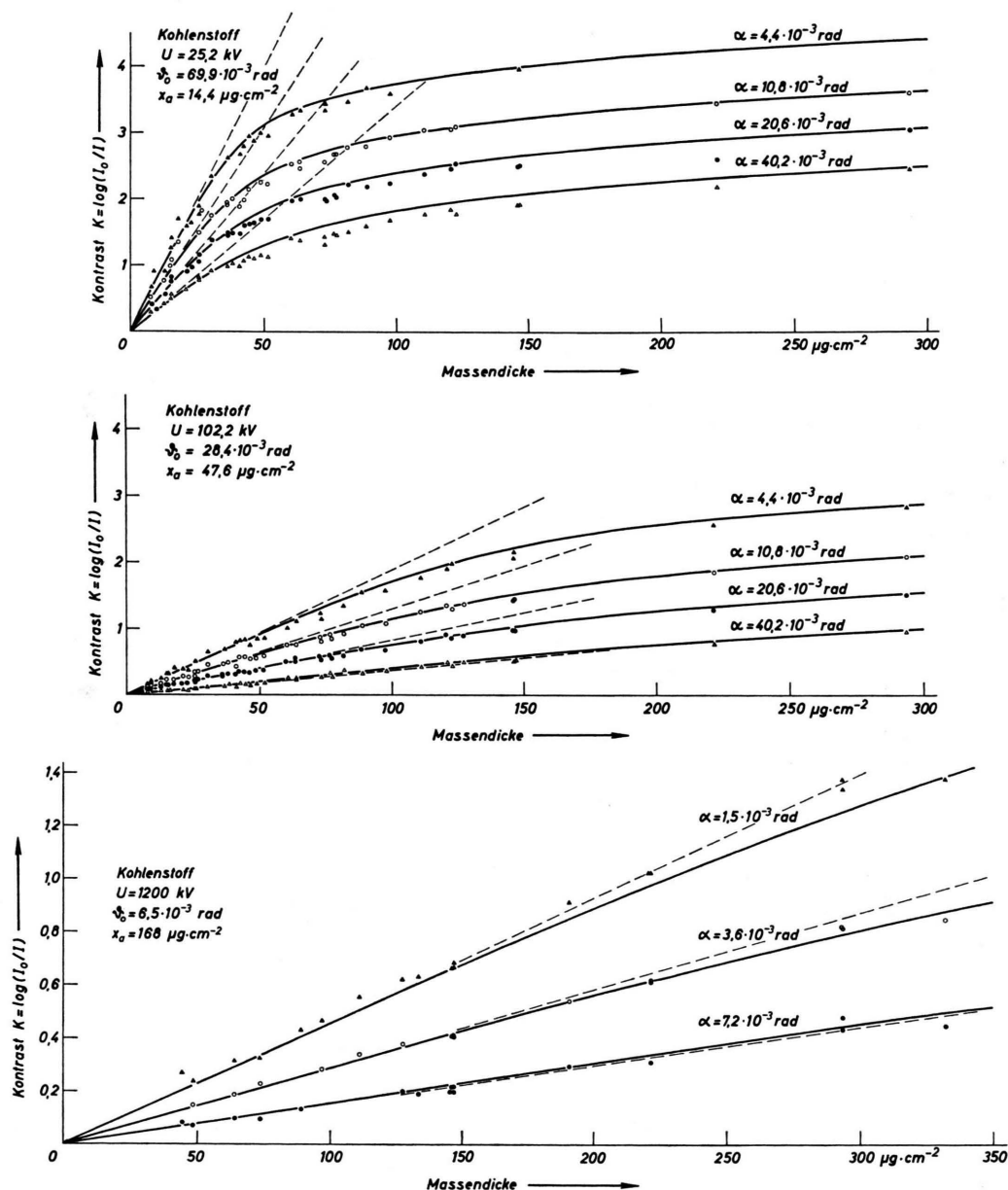


Abb. 1. Abhängigkeit des Kontrastes von der Massendicke für Kohlenstoff-Schichten bei verschiedenen Objektivaperturen α und Strahlspannungen von a) 25,2 kV, b) 102,2 kV und c) 1200 kV. Gestrichelte Geraden: Anfangssteigungen. Ausgezogene Kurven: Mehrfachstreuungstheorie nach LENZ, berechnet nach (9) mit den angegebenen Werten von x_a und θ_0 aus den experimentellen Anfangssteigungen.

2. Experimentelle Ergebnisse und theoretische Deutung

a) Übersicht der Ergebnisse

Zur Auswertung der Messungen wurde für jedes Element und jede Beschleunigungsspannung ein Diagramm angelegt, in dem der Kontrast bei den verschiedenen Objektivaerturen in Abhängigkeit von der Massendicke aufgetragen wurde. Aus Platz-

gründen kann nur ein Teil der Messungen an C- und Pt-Schichten in den Abb. 1 bis 2 für Strahlspannungen von 25, 100 und 1200 kV dargestellt werden. Die vollständigen Diagramme für alle 10 Strahlspannungen und die drei untersuchten Elemente können auf Anforderung von den Verfassern zur Verfügung gestellt werden.

Bei jeder Apertur liegt der gleiche Sachverhalt vor. Der Kontrast steigt zunächst linear mit der Massendicke an. Oberhalb einer Linearitätsgrenze, welche von dem Element, der Strahlspannung und der Apertur abhängt, biegen die Kontrastkurven ab. Die ausgezogenen Kurven sind mit Hilfe der Lenzschen Mehrfachstreuungstheorie (s. u.) berechnet. Die gestrichelt eingezeichneten Geraden geben an, wie der Kontrast proportional zur Massendicke anwachsen würde, wenn man in der theoretischen Behandlung des Problems nur von der Einfachstreuung ausgeht.

Beim Übergang zu höheren Strahlspannungen bemerkt man zwei Effekte: 1. Der Kontrast verringert sich, bezogen auf gleiche Massendicken und Objektivaerturen systematisch. So liefert z. B. eine Koh-

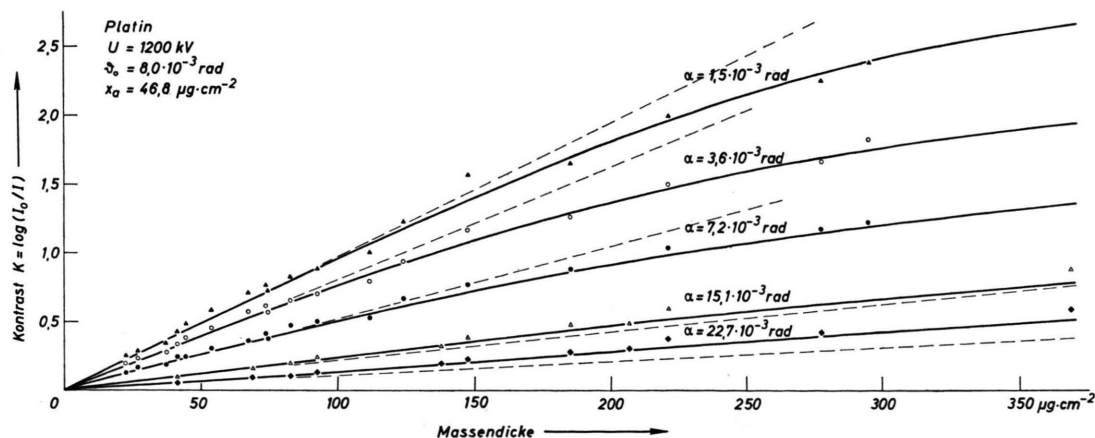
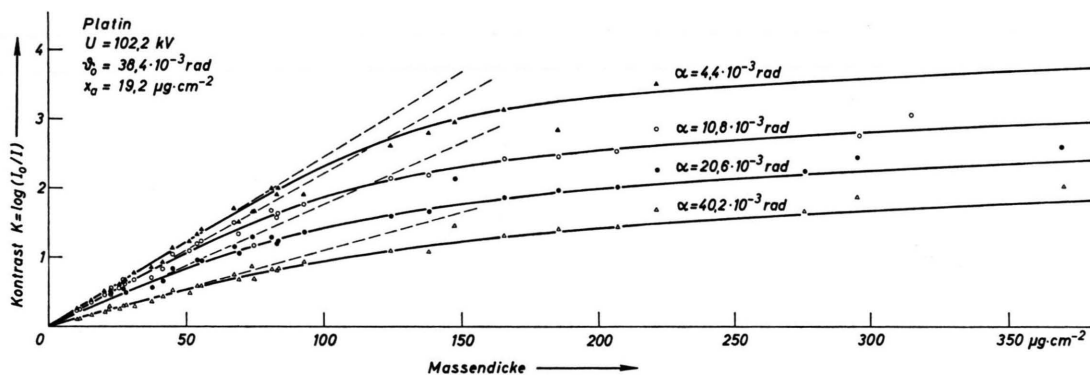
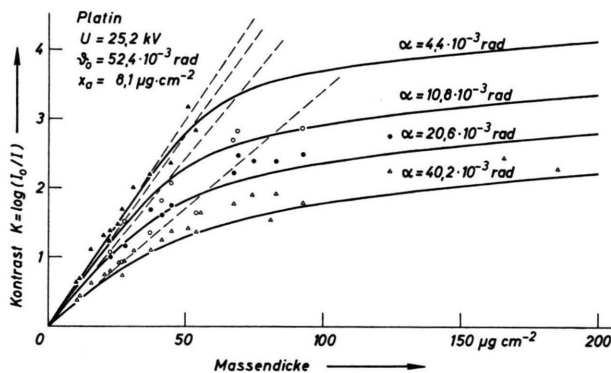


Abb. 2. Abhängigkeit des Kontrastes von der Massendicke für Platin-Schichten (s. o. Abb. 1).

lenstoff-Schicht mit der Massendichte

$x = 63,6 \mu\text{g} \cdot \text{cm}^{-2}$ bei 17,2 kV, $\alpha = 4,4 \cdot 10^{-3} \text{ rad}$

einen Kontrast $K = 3,91$, bei 100 kV (Abb. 1 b) $K = 1,10$ und bei 1200 kV (Abb. 1 c) und einer vergleichbaren Apertur $\alpha = 3,6 \cdot 10^{-3} \text{ rad}$ nur noch $K = 0,32$. Die Transmission dieser Kohlenstoffschicht ändert sich also um mehr als 3 Zehnerpotenzen.

2. Der Bereich, in dem der Kontrast linear von der Massendicke abhängt, vergrößert sich. Dies wird besonders deutlich, wenn man die Kontrastkurven bei 25 und 1200 kV miteinander vergleicht.

Bei einem Vergleich von C und Pt fällt auf, daß der Kontrast bei 25 kV von gleicher Größenordnung ist. Bei sehr hohen Elektronenenergien nimmt der Kontrast von Pt jedoch nicht so stark ab wie der von C. Bei 1200 kV und $\alpha = 3,6 \cdot 10^{-3} \text{ rad}$ besitzt Pt ein um den Faktor 3 niedrigeres x_k als C (s.u. Diskussion der Abb. 7).

b) Vergleich mit der Einfachstreuungstheorie nach Lenz

Aus dem linearen Anfangsteil kann durch Ausgleichsrechnung der Anstieg der Geraden und daraus die Kontrastdicke x_k bestimmt werden. Nach der Theorie von LENZ ist

$$\frac{1}{x_k} = \frac{1}{Z x_a} \left[\frac{Z-1}{1+x_0^2} + 2 \ln \frac{1+x_0^2}{x_0^2} \right] \quad \text{mit } x_0 = \alpha/\vartheta_0, \quad (4)$$

der Aufhellungsdicke

$$x_a = \frac{a_H^2 (1 - \beta^2) \pi A}{N_L Z^2 R^2 \lambda^2} \quad (5)$$

und dem charakteristischen Winkel

$$\vartheta_0 = \lambda/(2\pi R), \quad (6)$$

$R = \text{„Atomradius“}$ aus (3).

x_a und ϑ_0 sollten nicht voneinander unabhängig sein. Es ergibt sich jedoch, daß die Theorie die Experimente quantitativ nicht wiedergeben kann, daß sich aber speziell bei Kohlenstoff aus (4) Gesetzmäßigkeiten über die Abhängigkeit der Kontrastdicke von der Objektivapertur und der Strahlspannung gewinnen lassen, wenn man x_a und ϑ_0 als unabhängige Parameter betrachtet und den experimentellen Werten anpaßt. Aus den x_k -Werten einer Strahlspannung bei verschiedenen Aperturwerten wurde durch Ausgleichsrechnung das optimale Paar x_a und ϑ_0 ermittelt. In Abb. 3 sind die ausgezogenen Kurven mit diesen Werten nach (4) berechnet. Man

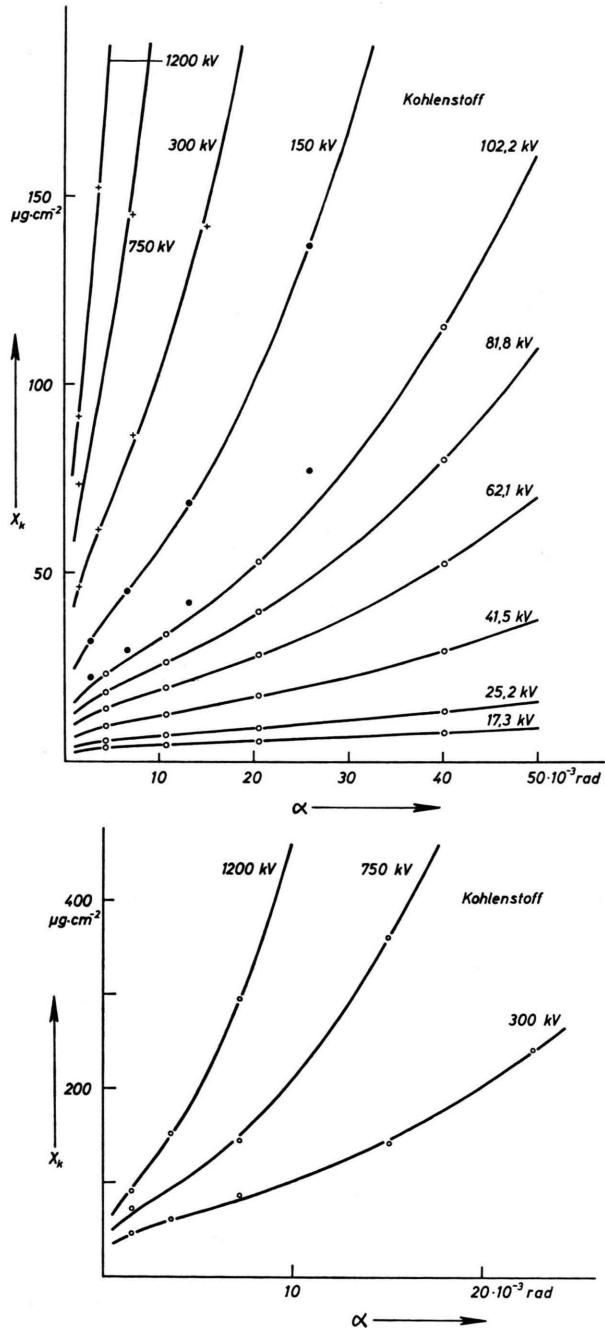


Abb. 3. Abhängigkeit der Kontrastdicke x_k von der Objektivapertur α für Kohlenstoff bei verschiedenen Strahlspannungen. Die eingezeichneten Kurven wurden mit der an die Experimente angepaßten Theorie von LENZ berechnet (Werte von x_a aus Abb. 4 und ϑ_0 aus Abb. 5a).

ersieht, daß die Übereinstimmung befriedigend ist. Für 100 kV wurden nur die mit dem Elmiskop gemessenen Werte herangezogen. Die Messungen bei

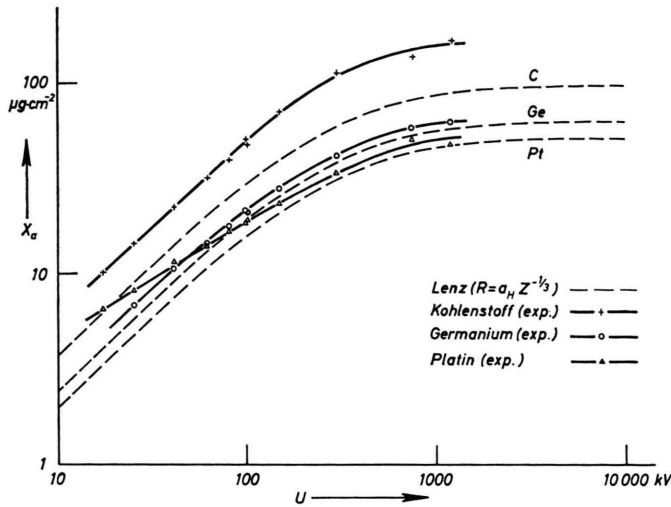


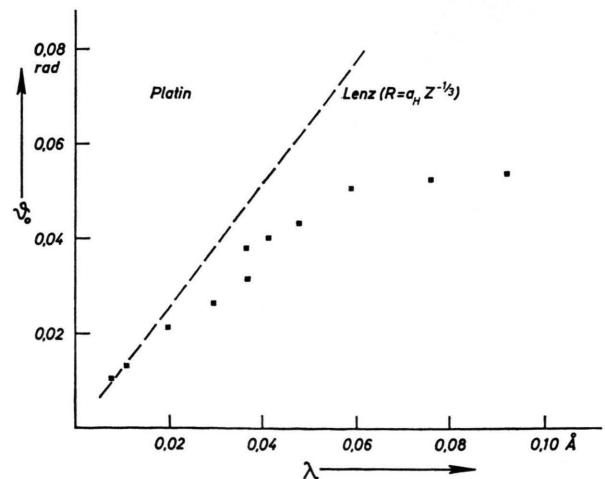
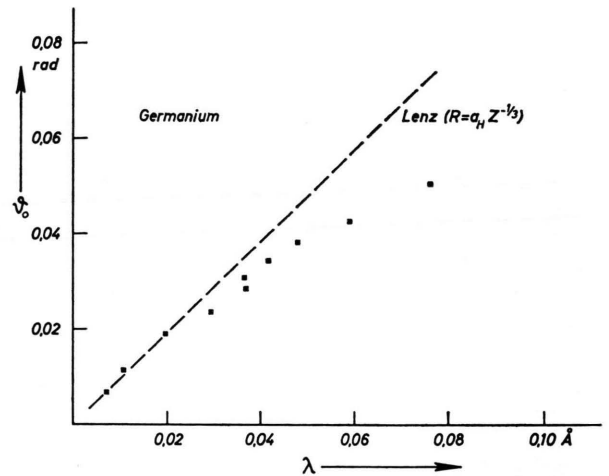
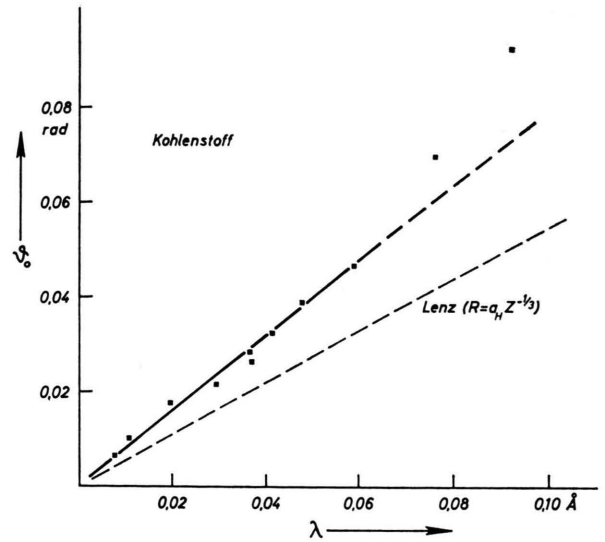
Abb. 4. Vergleich der aus den Experimenten erhaltenen Aufhellungsdicken x_a als Funktion der Strahlspannung U für Kohlenstoff, Germanium und Platin mit theoretischen Werten nach LENZ.

der gleichen Strahlspannung am JEM 150 liegen systematisch höher. Die genauen Ursachen für diese Abweichung sind unbekannt. Der Ausdruck für x_k ist also geeignet, die Kontrastdicken auch für andere Aperturen zu berechnen. Nach den Ähnlichkeitsrelationen von LIPPERT und FRIESE sollte dann eine Umrechnung auch zu anderen Strahlspannungen möglich sein, wenn x_a und ϑ_0 die nach der Lenzschen Theorie zu erwartenden Gesetzmäßigkeiten zeigen. Für x_a ist dies nach Abb. 4 bis auf einen konstanten Faktor (Parallelverschiebung in der doppeltlogarithmischen Darstellung) nur für Kohlenstoff und Ge der Fall. Die Messungen zeigen im übrigen deutlich die theoretisch geforderte Einmündung in die Sättigung. Auch der totale elastische Streuquerschnitt σ_{el} , der über die Beziehung

$$x_a = A / (N_L \cdot \sigma_{el}) \quad (7)$$

mit der Aufhellungsdicke zusammenhängt, wird demnach bei hohen Strahlspannungen konstant. Nach (6) ist ϑ_0 proportional λ zu erwarten. Dies ist praktisch nur für Kohlenstoff (Abb. 5a) mit befriedigender Näherung erfüllt. Die Messungen bei 17 und 25 kV fallen jedoch auch schon heraus. Das Versagen der einfachen Bornschen Näherung, für die bei beliebigem Potentialansatz stets Ähnlich-

Abb. 5. Charakteristischer Winkel ϑ_0 als Funktion der Elektronenwellenlänge λ nach Experimenten und berechnet nach LENZ für a) Kohlenstoff-, b) Germanium- und c) Platin-Schichten. →



keitsrelationen gelten sollten, kommt jedoch besonders deutlich bei Ge (Abb. 5b) und Pt (Abb. 5c) zum Ausdruck. Es bestätigt sich damit das schon von LIPPERT und FRIESE gefundene Ergebnis, daß mit Ähnlichkeitsrelationen nur bei Kohlenstoff etwas anzufangen ist. Durch unsere Messungen konnte der Anwendungsbereich der Ähnlichkeitsgesetze auf einen wesentlich größeren Spannungsbereich ausgedehnt werden.

Weiter unten werden die Messungen an Ge- und Pt-Schichten durch Rechnungen mit der WKB-Methode auch im Absolutbetrag befriedigend wiedergegeben. Eine Anwendbarkeit dieser Methode auf Kohlenstoff verbietet sich jedoch, da hiermit nur der elastische Streuquerschnitt erfaßt wird und bei leichten Elementen der unelastische Streuquerschnitt und dessen Beitrag zur Kontrastdicke stark ansteigt.

c) Abhängigkeit der Kontrastdicke von der Ordnungszahl

Während nach Abb. 4 x_a und damit nach (7) auch der totale elastische Streuquerschnitt einen Grenzwert bei hohen Strahlspannungen annehmen, ist dies für x_k nicht der Fall. x_k steigt mit wachsender Strahlspannung an, wie die doppeltlogarithmische Darstellung in Abb. 6 zeigt, wenn auch der Anstieg bei höheren Strahlspannungen langsamer erfolgt als bei niedrigen. Dies liegt an der wachsenden Zahl von elastisch als auch unelastisch gestreuten Elektronen, die bei fester Apertur die Blende noch passieren können. Bei ca. 60 kV zeigen die Unterschiede in den x_k -Werten für die 3 Elemente ein Minimum. Dies bestätigt frühere Befunde^{14,15}, daß bei 60 kV und einer Aperturblende von 20 μ im Elmiskop I der Kontrast unabhängig von der Art des Elementes ist und nur von der Massendicke abhängt. In¹⁵ konnte nachgewiesen werden, daß bei 40 kV sogar der Kontrast von Pt-Schichten geringer ist als von C-Schichten gleicher Massendicke. Die Kontrastdicken in Abb. 6 bei den niedrigsten hier vermessenen Strahlspannungen bestätigen diese „Kontrastumkehr“. Andererseits zeigt Abb. 6, daß der Unterschied zwischen den Elementen bei den hohen Strahlspannungen laufend zunimmt. Die früheren Untersuchungen haben gezeigt, daß die Annäherung der Z-Abhängigkeit durch ein Potenzgesetz

$$K = b Z^a x/A \quad (8)$$

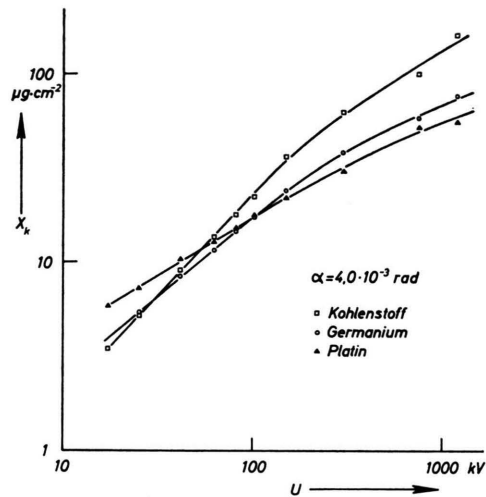


Abb. 6. Experimentell gefundene Abhängigkeit der Kontrastdicke von der Strahlspannung bei den 3 untersuchten Elementen: C, Ge, Pt. Objektivapertur $\alpha = 4,0 \cdot 10^{-3}$.

um so größere Exponenten a liefert, je größer die Strahlspannung und um so größer die Apertur ist, weil dann nur Elektronen aus dem Aperturkegel herausgestreut werden, die immer näher am Kern vorbeifliegen und damit geringere Abschirmung vorfinden. Der Grenzfall der Rutherford-Streuung ohne Abschirmung, welcher einen Kontrast proportional Z^2 erwarten ließe, ist jedoch selbst bei 1200 kV und der größten für C, Ge und Pt vermessenen Apertur $\alpha = 7,2 \cdot 10^{-3}$ noch nicht erfüllt ($a = 1,6$).

Im Zusammenhang mit einer früheren Arbeit¹⁰ und der unten durchgeführten Berücksichtigung des Packungseffektes der Atome in einem Festkörper durch ein korrigiertes Potential tauchte erneut die Frage auf, inwieweit sich eine systematische Abweichung im Kontrastverhalten von amorphen und gasförmigen Präparaten zeigt. Die bisherigen Messungen an Gasen liegen nur als differentielle Streuverteilung vor¹⁶. Eine Aufintegration derartiger Messungen zur Ermittlung von x_k stößt auf Schwierigkeiten. Deshalb wurden von uns auch Kontrastmessungen an Gasen unter vergleichbaren Bedingungen durchgeführt. Dazu wurde eine Streukammer mit einer Streulänge von 5 mm durch eine obere Bohrung von 0,2 mm und eine untere von 0,5 mm mit überspannter Kohle-Formvar-Doppelschicht abgeschlossen. Die Massendicke konnte durch den Gasdruck reguliert werden. Die Folien hielten im Durchschnitt einen Druck von 200 Torr aus. Die

¹⁴ L. REIMER, Z. Naturforsch. **14b**, 566 [1959].

¹⁵ L. REIMER, Z. Angew. Phys. **13**, 432 [1961].

¹⁶ M. FINK u. J. KESSLER, Z. Phys. **196**, 1 [1966].

Messungen von I_0 bzw. I erfolgten nach Evakuierung der Streukammer auf Hochvakuum bzw. Füllung der Kammer mit dem entsprechenden Gas. Die Abschlußfolien waren hinsichtlich ihres Kontrastverhaltens noch so dünn, daß man im Gebiet des linearen Teils der Kontrastkurven arbeiten konnte, wo sich die Kontrastbeiträge der Abschlußfolien und des Streugases additiv verhalten. Die Messungen erfolgten nicht wie bei den Folien mit eingeschaltetem Objektiv und Begrenzung der Objektivapertur durch eine Aperturblende, sondern durch Öffnung einer Irisblende in der Leuchtschirmebene des Mikroskops bei ausgeschalteten Linsen unterhalb der Streukammer. Unter der Irisblende befand sich ein hinreichend großer Faraday-Becher. Kontrollversuche an Folien mit dieser Meßanordnung zeigten die gleichen Resultate. Ein Vorteil dieses Verfahrens liegt in der Möglichkeit, die Transmission als Funktion des Aperturwinkels kontinuierlich zu registrieren. Hiervon wurde bereits in einer früheren Arbeit¹⁰ Gebrauch gemacht, um den Einfluß amorpher Beugungsmaxima auf die Aperturabhängigkeit der Transmission zu zeigen. Trägt man die bei 60 kV gemessenen Werte nach Multiplikation mit dem Atomgewicht A doppeltlogarithmisch gegen Z auf (Abb. 7), so wird das empirische Potenz-

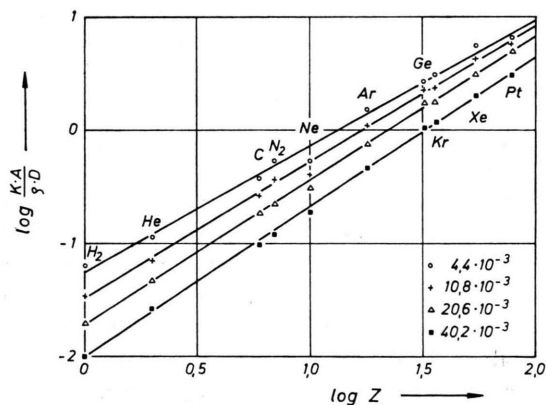


Abb. 7. Darstellung der Abhängigkeit des Kontrastes K von der Ordnungszahl Z durch ein Potenzgesetz (8) bei einer Strahlspannung von $U = 62,1$ kV und verschiedenen Aperturen.

gesetz (8) gut bestätigt und die Messungen von festem C, Ge und Pt liegen auch auf der entsprechenden Geraden. Da bei Wasserstoff $Z/A = 1$ erheblich von dem bei anderen Elementen bestehenden Verhältnis $Z/A = 0,5 - 0,4$ abweicht, folgt, daß H_2 bei gleicher Massendicke einen etwa doppelt so großen Kontrast zeigt wie He, was die in Abb. 8a

und 8b aufgeführten Beispiele der Kontrastkurven bestätigen. Es ist damit auch die Frage gelöst, welcher Kontrastbeitrag für Wasserstoff in organischen Objekten anzusetzen ist.

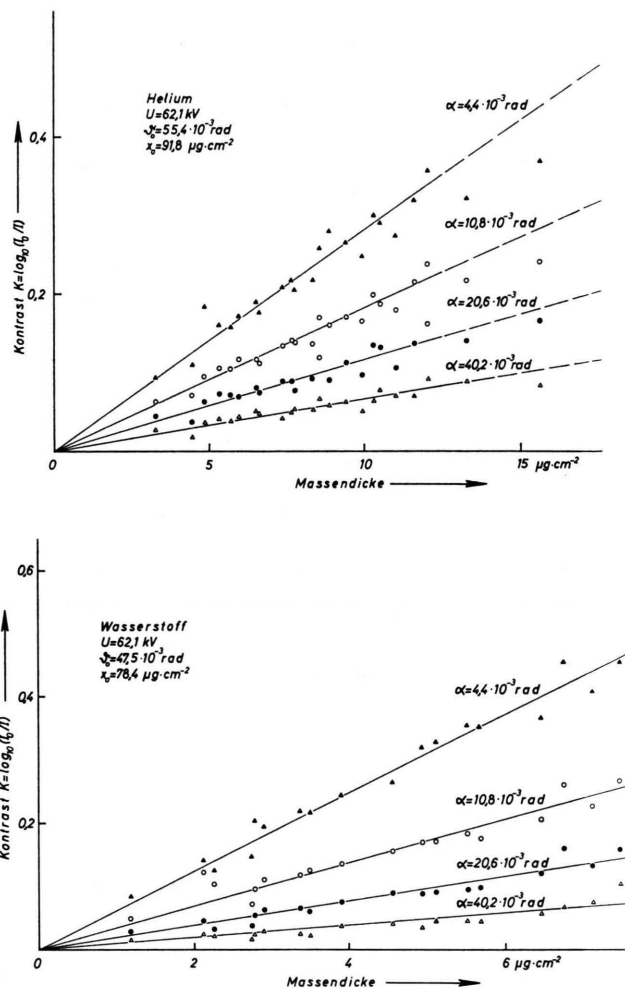


Abb. 8. Abhängigkeit des Kontrastes von der Massendicke für a) Wasserstoff und b) Helium bei verschiedenen Objektivaperturen α (Strahlspannung $U = 62,1$ kV).

d) Vergleich mit der Mehrfachstreuungstheorie nach Lenz

Die Abweichung von der Linearität in den Kontrastkurven Abb. 1 und 2 wurde mit der Mehrfachstreuungstheorie nach LENZ² verglichen. Der Ansatz für den elastischen und unelastischen Streuquerschnitt, welcher auch der Berechnung der Kontrastdicke in (4) zugrunde liegt, erlaubt, einen geschlossenen Ausdruck für die Transmission bei Mehrfachstreuung anzugeben. Die Transmission beträgt danach

$$T = \int_0^{\infty} \exp \left\{ -\frac{4p}{z} \left[\frac{Z-1}{4} (1 - y K_1(y)) + K_0(y) + \ln y + \ln \frac{\gamma}{2} \right] \right\} \cdot J_1(x_0 y) x_0 dy \quad (9)$$

mit J_1 als Bessel-Funktion 1. Ordnung; K_0 , K_1 modifizierte Hankel-Funktionen, $\ln \gamma = 0,577216$, $p = x/x_a$, $x_0 = \alpha/\vartheta_0$ und y als Integrationsvariable. Die Auswertung des Integrals ist nur numerisch möglich. Es wurden die aus den Anfangssteigungen errechneten x_a und ϑ_0 benutzt. Die Integration wurde in Fortran IV programmiert und auf der IBM/360-50 des Rechenzentrums der Universität Münster berechnet. Im Falle der schlechten Konvergenz des Integrals bei kleinen p und großen Z wurde eine von LENZ angegebene Umformung des Integrals ausgenutzt, welche wesentlich rascher konvergiert. Die in Abb. 1 und 2 ausgezogenen Kurven sind auf diese Weise aus den in den Abb. vermerkten x_a - und ϑ_0 -Werten erhalten. Es ist bemerkenswert, daß nach dieser Anpassung auf die Anfangssteigungen des linearen Teils auch die Meßwerte bei extrem großen Massendicken befriedigend beschrieben werden.

Da die Ableitung der Formel (9) einige Näherungen benutzt, wurden für 60 kV und Kohlenstoff Monte-Carlo-Rechnungen unter Berücksichtigung der elastischen und unelastischen Streuung durchgeführt. Es ergaben sich im Rahmen der Rechengenauigkeit keine Abweichungen gegenüber (9). Während die Monte-Carlo-Rechnungen bei vergleichbarer Rechengenauigkeit (20000 durchgerechnete Elektronenbahnen) 66 min für vier Kurven benötigte, braucht man bei der Berechnung nach (9) nur 8 min.

Es wurde schon von LIPPERT¹ darauf hingewiesen, daß eine mittels (9) berechnete Kontrastkurve für große x_0 auch oberhalb der Anfangssteigung verlaufen kann. Bei kleinen Aperturen ($x_0 < 1$) führt in den meisten Fällen bereits der erste Streuprozess zu einer Entfernung des Elektrons aus dem durchgelassenen Winkelbereich. Aber erst wenn sich fast alle Elektronen außerhalb des Aperturkegels befinden, der Kontrast also bereits stark angewachsen ist, kann sich die Mehrfachstreuung durch eine Rückstreuung von Elektronen in den Aperturkegel bemerkbar machen, da die Wahrscheinlichkeit, daß ein weiterer Streuprozess gerade in den engen Winkelbereich der Blende führt, gering ist. Die Mehrfachstreuung bewirkt hierbei eine Verringerung des Kontrastes. Je kleiner der Aperturwinkel ist, um so

geringer ist der Einfluß der Mehrfachstreuung und um so länger bleibt der lineare Zusammenhang zwischen Kontrast und Massendicke erhalten. Bei $x_0 > 1$ befinden sich zunächst keine Elektronen außerhalb des Aperturkegels. Die Mehrfachstreuung bewirkt, daß Elektronen zusätzlich aus dem von der Blende festgelegten Winkelbereich entfernt werden, der Kontrast also zunimmt. Erst bei größeren Massendicken, wenn die Zahl der Elektronen außerhalb des Aperturkegels angewachsen ist, kann sich auch hier eine Rückstreuung auswirken und der Kontrast abnehmen. Nach Berechnungen für 750 kV bei Germanium sind charakteristische Beispiele in Abb. 9

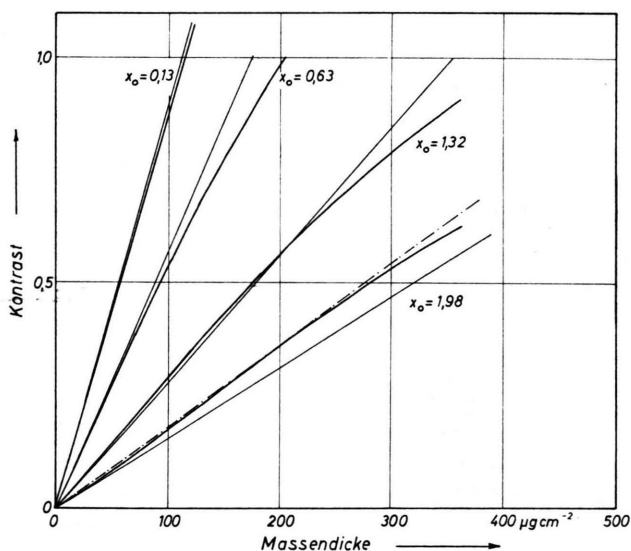


Abb. 9. Auswirkungen der Mehrfachstreuung auf den Kontrast bei verschiedenen relativen Objektaperturen x_0 . Das Diagramm stellt die Verhältnisse für Germanium ($Z = 32$) und $U = 750$ kV dar ($x_a = 58,7 \mu\text{g} \cdot \text{cm}^2$, $\vartheta_0 = 0,0115$ rad).

zusammengestellt. Bei $x_0 = 1,32$ wird eine größere Linearität des Kontrastes vorgetäuscht, da die Genauigkeit der Messungen nicht ausreicht, um derartige kleine Abweichungen von der Anfangssteigung zu erfassen. Bei $x_0 = 1,98$ überschreitet die Mehrfachstreuung die Anfangssteigung stark. Dadurch wird eine größere Anfangssteigung (gestrichelte Linie) vorgetäuscht, was zu einem niedrigeren Wert für x_k führt. Gerade bei hohen Strahlspannungen und den größten Aperturen α liegen die Meß-

punkte systematisch tiefer (z. B. in Abb. 12 und 13), was wir auf diesen Effekt zurückführen. Es empfiehlt sich darum, diese Werte für die Berechnung von x_a und ϑ_0 nicht zu berücksichtigen.

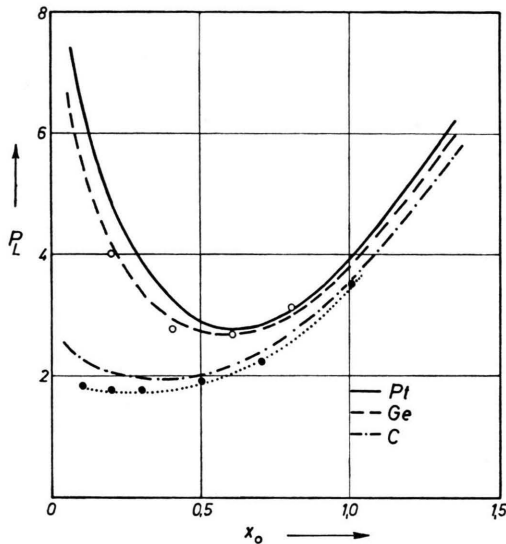


Abb. 10. Abhängigkeit der Linearitätsgrenze von der Objektapertur in relativen Einheiten (Kurven gleicher Differenz (-10%) zwischen der exakten Kontrastkurve und der Näherungsgeraden, bezogen auf die Näherung). Für relative Schichtdicken $x/x_a < p_L$ sind die Abweichungen geringer. Zum Vergleich: ● LIPPERT (auf Grund seiner Rechnungen für $Z = 6$), ○ LIPPERT (nach Rechnungen von KEIL, ZEITLER und ZINN).

In Abb. 10 ist die relative Schichtdicke $p_L = x/x_a$, bei der der Kontrast um 10% von der Anfangssteigung abweicht, gegen die reduzierte Apertur x_0 aufgetragen. Die Linearitätsgrenzen lassen sich daraus entnehmen, wenn man die bei der betreffenden Strahlspannung vorliegenden x_a - und ϑ_0 -Werte benutzt. Bei kleinen x_0 liegen unsere Rechnungen an Kohlenstoff etwas höher als die von LIPPERT¹ berechneten Werte (volle Kreise). Dies wird an der höheren Rechengenauigkeit liegen. Die eingezeichneten offenen Kreise nach Rechnungen von KEIL, ZEITLER und ZINN¹⁷ gelten für hohe Ordnungszahlen, berücksichtigen aber nur die elastische Streuung.

e) Berechnung der Kontrastdicke nach der WKB-Methode

Im Abschnitt 2b wurde auf das Versagen der 1. Bornschen Näherung bei Ge und Pt hingewiesen,

¹⁷ E. KEIL, E. ZEITLER u. W. ZINN, Z. Naturforsch. **15a**, 1031 [1960].

was sich besonders in der Abweichung der angepaßten x_a - und ϑ_0 -Werte von den theoretisch zu erwartenden Abhängigkeiten von U bzw. λ äußert (Abb. 5b u. 5c). Wir haben daher versucht, den quantenmechanischen Ansatz nach der WKB-Methode in der Näherung von Molière durchzurechnen, um zu prüfen, wie weit eine bessere Näherung die Meßergebnisse an Ge und Pt quantitativ erklären kann. Ein Vergleich bei Kohlenstoff-Schichten scheidet wegen des hohen unelastischen Beitrages aus. Die Molière-Näherung ist unter zwei Voraussetzungen anwendbar

$$a) \quad k \cdot R \ll 1, \quad b) \quad V(r)/U \ll 1, \quad (10)$$

d. h. anschaulich, daß a) die Elektronenwellenlänge klein gegen die Abmessung des Atoms und b) das Potential $V(r)$ so schwach ist, daß nur kleine Streuwinkel auftreten. Sind diese Bedingungen erfüllt, so kann man innerhalb und in unmittelbarer Umgebung des Atoms strahlenoptisch rechnen. Der örtlich veränderliche elektronenoptische Brechungsindex lautet in relativistischer Form

$$n(r) = \frac{k(r)}{k_0} = \sqrt{1 - \frac{V(r)}{U} \left[\frac{2E_0 + 2eU - eV(r)}{2E_0 + eU} \right]}. \quad (11)$$

($E_0 = eU_0$ Ruheenergie des Elektrons)

Wegen $U \gg V$ kann im Zähler $eV(r)$ gegenüber $2eU$ vernachlässigt werden. Eine Entwicklung der Wurzel liefert

$$n(r) = 1 - \frac{V(r)}{U} \frac{U_0 + U}{2U_0 + U}; \quad (12)$$

n ist wegen (10b) also nur wenig von 1 verschieden. Dies besagt, daß die Wellenfläche der auf das Atom treffenden ebenen Welle beim Durchqueren des Potentials nur wenig deformiert wird. Die Elektronenbahnen können als gerade Linien angesehen werden. Die durch die Streuung am Potential $V(r)$ insgesamt verursachte Phasenschiebung wird durch Aufintegration längs der zum Stoßparameter ϱ gehörenden Bahn erhalten.

$$\Phi(\varrho) = k_0 \int_{-\infty}^{+\infty} [n(r) - 1] dz = -\frac{k_0}{U} \frac{U_0 + U}{2U_0 + U} \int_{-\infty}^{+\infty} V(r) dz$$

mit $r = \sqrt{z^2 + \varrho^2}$. (13)

Diese Phasenschiebung führt in einem Kirchhoffschen Beugungsintegral in Fraunhoferscher Näherung zu der Atomstreuamplitude

$$f(\vartheta) = (k_0/i) \int_0^\infty [\exp(i\Phi(\varrho)) - 1] J_0(k_0 \varrho \vartheta) \varrho d\varrho. \quad (14)$$

Ein Hauptproblem stellt die Wahl des Potentialansatzes dar. Man wird auch mit der WKB-Methode nicht weiterkommen, wenn man den stark vereinfachten Ansatz (3) benutzt. In der Mehrzahl der neueren Arbeiten, so u.a. von LIN¹⁸, ZEITLER und BAHR¹⁹ und ZEITLER und OLSEN^{20, 21} wurden Hartree-Potentiale in der analytischen Fassung von BYATT²² benutzt. BYATT approximiert die Hartree-Funktionen durch Ausdrücke der Form

$$V(r) = -\frac{Ze}{r} \sum_{i=1}^3 a_i e^{-b_i x} \quad \text{mit} \quad x = 1,13 Z^{1/3} r/a_H. \quad (15)$$

Bei der Berechnung für Pt ($Z=78$) benutzen wir die Koeffizienten für Hg ($Z=80$).

Um Potentialveränderungen bei der Packung der Einzelatome im Festkörper wenigstens in 1. Näherung zu berücksichtigen, haben wir einen Vorschlag von RATH⁹ aufgegriffen. Durch die Periodizität des Potentials in Festkörpern verschwindet der langsame Potentialabfall, der für ein isoliertes Atom charakteristisch ist. An seine Stelle tritt ein Potentialminimum in der halben Entfernung zum nächsten Nachbaratom. Berücksichtigt man bei der Überlappung nur die nächsten Nachbaratome im Abstand $2r_0$ von einem willkürlich herausgegriffenen Atom und setzt man näherungsweise Kugelsymmetrie voraus, so kann man das korrigierte Potential $V_{\text{kor}} eines Festkörperatoms durch folgende Funktion beschreiben:$

$$\begin{aligned} V_{\text{kor}}(r \leq r_0) &= V(r) + V(2r_0 - r) - 2V(r_0), \\ V_{\text{kor}}(r > r_0) &= 0. \end{aligned} \quad (16)$$

Hierbei ist der Wert des Festkörperpotentials $2V(r_0)$ im Minimum bereits abgezogen. Denn er bewirkt nur eine zusätzliche Phasenschiebung für alle Elektronen und ist daher für die Winkelverteilung der gestreuten Elektronen ohne Bedeutung. Man kann durch einfache Rechnung nachweisen, daß dieser Ansatz für beliebige r_0 die Ladungserhaltung garantiert, daß V_{kor} also durch die Kernladung und Z Elektronen hervorgerufen wird. Für Platin (kub. flz. Gitter) wurde mit einer Gitterkonstanten $a = 3,9 \text{ \AA}$ $r_0 = 1,38 \text{ \AA}$ angesetzt. Im amorphen Ger-

manium bilden die Atome geordnete Bereiche, in denen jedes Atom von 4 gleichen in der Form eines Tetraeders umgeben ist. Der Ge-Ge-Abstand beträgt dabei $2,44 \text{ \AA}$ also $r_0 = 1,22 \text{ \AA}$. Beim Kohlenstoff ist vom Graphitgitter her keine eindeutige Festlegung von r_0 möglich. Wir sind bei unseren Rechnungen von $r_0 = 1,16 \text{ \AA}$ ausgegangen. Diesen Wert erhält man unter der Annahme dichtester Kugelpackung, die bei amorphem Kohlenstoff sinnvoller erscheint. Welchen Einfluß die Wahl von r_0 z.B. auf die Aufhellungsdicke x_a bzw. nach (7) den totalen elastischen Streuquerschnitt besitzt, zeigt Abb. 11.

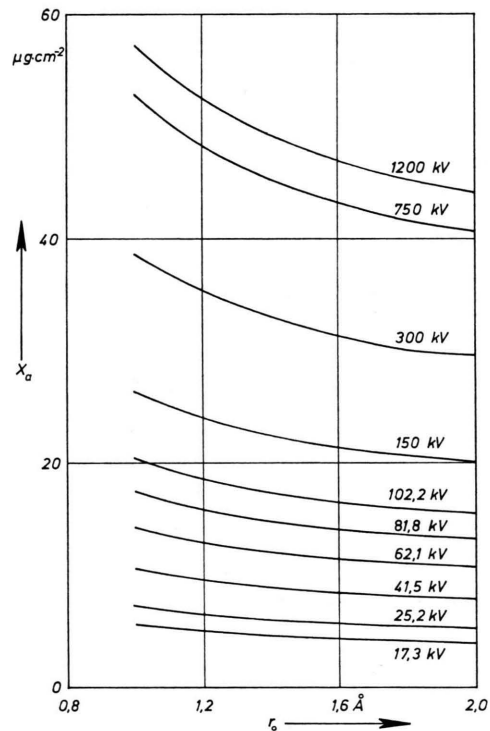


Abb. 11. Einfluß der Potentialkorrektur durch den Radius r_0 der Atome im Festkörper auf die Aufhellungsdicke x_a (Berechnungen für Germanium).

Die WKB-Methode erlaubt nicht die Verwendung von Ähnlichkeitsgesetzen. Es muß daher für jede Strahlspannung eine getrennte Berechnung durchgeführt werden. Die numerische Auswertung erfolgte in 3 Integrationsschritten.

¹⁸ S. R. LIN, Phys. Rev. **133**, A 965 [1963].

¹⁹ E. ZEITLER u. G. F. BAHR, III. Europ. Regional Conf. Electron Microscopy Prag, Vol. A, 17 [1964].

²⁰ E. ZEITLER u. H. OLSEN, Phys. Rev. **136**, A 1546 [1964].

²¹ E. ZEITLER u. H. OLSEN, Z. Naturforsch. **21a**, 1321 [1966].

²² W. J. BYATT, Phys. Rev. **104**, 1298 [1956].

1. Berechnung des Phasenintegrals (13) in der mit (16) modifizierten Form

$$\Phi(\varrho) = -\frac{2k_0(U_0 + U)}{2U_0U + U^2} \int_0^{z_0} V_{\text{kor}}(r = \sqrt{z^2 + \varrho^2}) dz \quad (17)$$

mit $z_0 = \sqrt{r_0^2 - \varrho^2}$ als obere Integrationsgrenze. Mit dem korrigierten Hartree-Byatt-Potential (16) entsteht eine nur teilweise analytisch berechenbare Summe von Integralen. Da das Integral über das Potential von U unabhängig ist, braucht es für jeden ϱ -Wert nur einmal berechnet und kann für die weitere Rechnung gespeichert werden.

2. Berechnung der komplexen Atomstreuamplitude. Aus (14) erhält man für den Real- und Imaginärteil von $f(\vartheta)$:

$$\text{Re } f(\vartheta) = \int_0^{r_0} k_0 \sin \Phi(\varrho) J_0(k_0 \varrho \vartheta) \varrho d\varrho, \quad (18)$$

$$\text{Im } f(\vartheta) = \int_0^{r_0} k_0 (1 - \cos \Phi(\varrho)) J_0(k_0 \varrho \vartheta) \varrho d\varrho. \quad (19)$$

Für den Fall $\vartheta = 0$ kann man aus (19) mittels des optischen Theorems leicht den elastischen Gesamtstreuquerschnitt und damit nach (7) x_a berechnen:

$$\frac{1}{x_a} = \frac{N_L}{A} \frac{4\pi}{k_0} \text{Im } f(0). \quad (20)$$

3. Berechnung der Kontrastdicke. Mit der komplexen Streuamplitude kann die Kontrastdicke durch eine dritte numerische Integration gewonnen werden:

$$\frac{1}{x_k} = \frac{N_L}{A} \int_{\alpha}^{\pi} |f(\vartheta)|^2 2\pi \sin \vartheta d\vartheta. \quad (21)$$

Es ist allerdings für die Auswertung vorteilhafter, die Integration über das Gebiet der Großwinkelstreuung zu umgehen. Hierzu wird die Berechnung von x_a (20) über das optische Theorem ausgenutzt und man erhält statt (21) eine Integration über den Kleinwinkelbereich. ($\sin \vartheta \simeq \vartheta$).

$$\frac{1}{x_k} = \frac{1}{x_a} - \frac{2\pi N_L}{A} \int_0^{\alpha} |f(\vartheta)|^2 \vartheta d\vartheta. \quad (22)$$

Bei dieser Ineinanderschachtelung von drei numerischen Integrationen sind an die ersten Integrationsstufen hohe Genauigkeitsanforderungen zu stellen, um noch zu einem zuverlässigen Endergebnis zu kommen. Hierzu wurde das Phasenintegral und die Bessel-Funktion auf 7 Dezimalen genau be-

rechnet. Im Unterprogramm für die Bessel-Funktion wurde mit doppelter Genauigkeit gearbeitet. In der letzten Integrationsstufe wurde eine relative Genauigkeit von 10^{-6} gefordert, so daß bei vorsichtiger Abschätzung unter Berücksichtigung der Abrundungsfehler die x_k -Werte noch auf mindestens vier Dezimalen genau sind. Alle Integrationen wurden mit dem Romberg-Verfahren in Fortran IV auf der IBM/360-50 durchgeführt. Die Rechenzeit für zehn x_k -Werte bei einer Strahlspannung betrug ca. 3 min.

In Abb. 12 und 13 sind die aus den Anfangssteigerungen des Kontrastes ermittelten x_k -Werte eingezeichnet. Die ausgezogenen Kurven stellen die Ergebnisse der WKB-Rechnungen dar. Es sei noch einmal darauf hingewiesen, daß keine Anpassung an das Experiment erfolgte. Die quantitative Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment ist also zufriedenstellend. Die stärksten Abweichungen treten bei hohen Strahlspannungen und großen Aperturen auf. Es wurde jedoch bei der Besprechung der Mehrfachstreuung schon darauf hingewiesen, daß diese den Wert für x_k erniedrigt.

Da die hier durchgeführten Berechnungen das Kontrastverhalten befriedigend beschreiben können, besteht auch für das Problem des elektronenoptischen Phasenkontrastes ein Interesse an den als Zwischenergebnis anfallenden komplexen Atomstreuamplituden. Für Ge und Pt werden diese Werte an anderer Stelle veröffentlicht²³. Es sollen hier nur an Hand von Abb. 14 am Beispiel des Germaniums die unterschiedlichen Ergebnisse verschiedener Berechnungen bei 41,5 kV gezeigt werden. Von den eingezeichneten Rechnungen anderer Autoren sind nur die Werte von IBERS und HOERNI²⁴ komplex gerechnet. Es wurde aber das sehr ungeeignete Thomas-Fermische Atommodell zugrunde gelegt. Es ist vor allem bemerkenswert, daß die Unterschiede ausschließlich bei kleinen Streuwinkeln liegen. Oberhalb $\vartheta = 50 \cdot 10^{-3}$ rad ergeben alle Rechnungen die gleichen Resultate.

Es liegen auch Approximationen von Hartree-Potentialen durch eine Summe von 8 Exponentialfunktionen bis $Z = 54$ in der Form (15) vor²⁵. Rech-

²³ L. REIMER u. K. H. SOMMER, IV. Europ. Regional Conf. Electron Microscopy, Rom, Vol. I, 63 [1968]

²⁴ J. A. IBERS u. J. A. HOERNI, Internat. Tables of X-Ray Crystallography, Vol. III, p. 222 ff., Kynoch Press, Birmingham 1962.

²⁵ H. L. COX u. R. H. BONHAM, J. Chem. Phys. **47**, 2599 [1967].

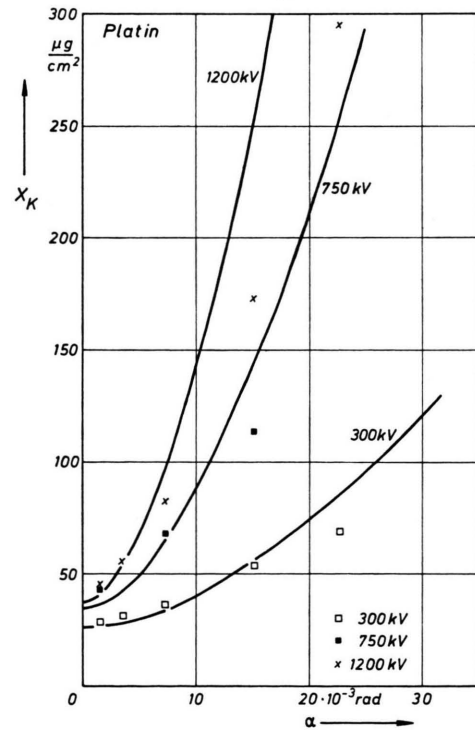
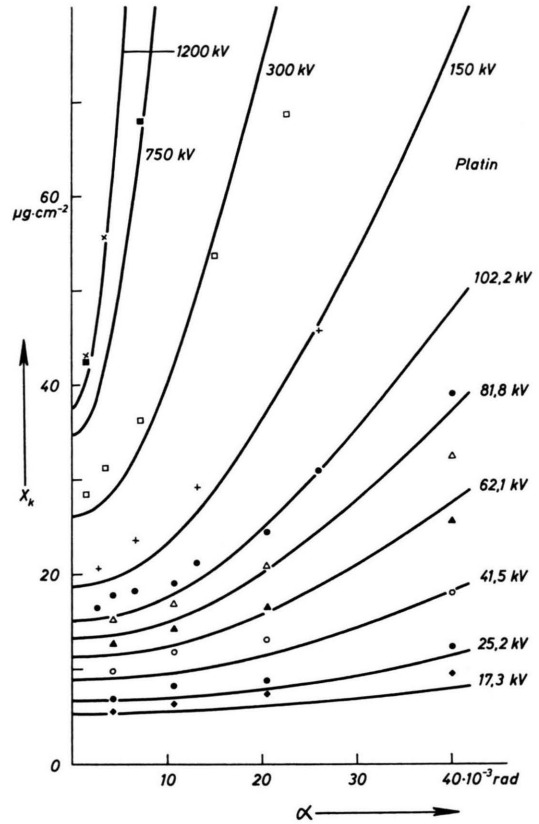
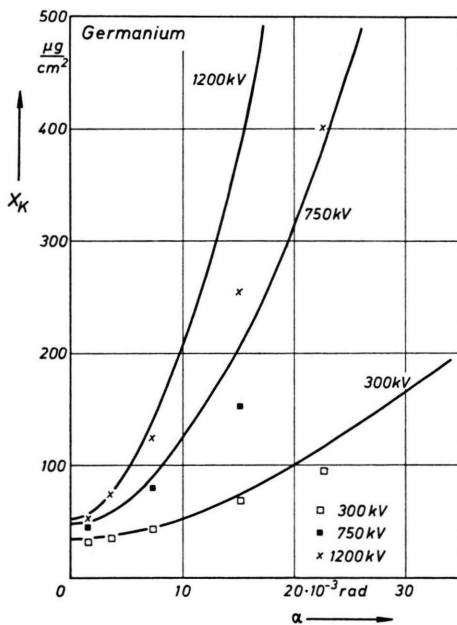
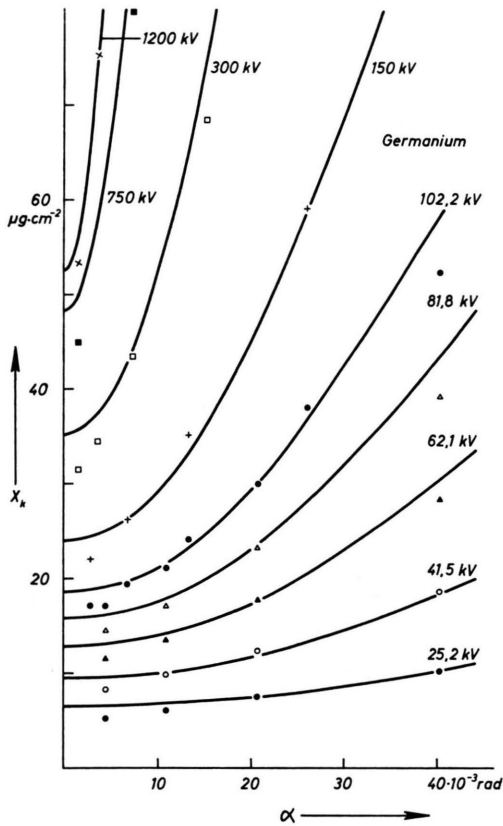


Abb. 12. Abhängigkeit der Kontrastdicke x_K von der Objektivapertur α für Germanium bei verschiedenen Strahlspannungen. Die eingezeichneten Kurven resultieren aus WKB-Rechnungen.

Abb. 13. Wie Abb. 12 für Platinschichten.

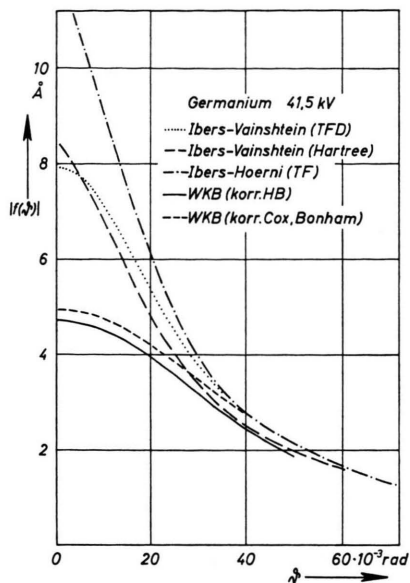


Abb. 14. Abhängigkeit des Betrages der Atomstreuamplitude $|f(\theta)|$ vom Streuwinkel θ nach Literaturangaben und eigenen WKB-Rechnungen unter Berücksichtigung der Festkörperpackung.

nungen mit diesen Potentialen ergeben nach Abb. 14 keine wesentlichen Unterschiede gegenüber der von uns vorwiegend benutzten Approximation nach BYATT.

Wir danken den Herren Prof. Dr. G. DUPOUY und Prof. Dr. F. PERRIER vom Laboratoire d'Optique Electronique du Centre National de la Recherche Scientifique an der Universität Toulouse für das freundliche Entgegenkommen, an ihrem Höchstspannungsmikroskop die Kontrastmessungen durchführen zu können. Herrn Dr. M. WILKENS vom Institut für Theoretische und Angewandte Physik der Technischen Hochschule Stuttgart danken wir für die gleiche Möglichkeit am JEM 150. Dem Rechenzentrum der Universität Münster sei für die Durchführung der Rechnungen und Programmberatungen gedankt. Die Deutsche Forschungsgemeinschaft unterstützte diese Arbeit dankenswerterweise durch Sach- und Personalmittel.

Der Stiftung Volkswagenwerk danken wir für die Bereitstellung eines Elmiskops 1a.