

## Werkstoffkunde

Grundlagen · Forschung · Entwicklung

Herausgegeben von

Prof. Dr. Eckard Macherauch und Prof. Dr. Volkmar Gerold



Band 1

Band 1

Manfred von Heimendahl

Einführung in die Elektronenmikroskopie

Verfahren zur Untersuchung von Werkstoffen und anderen Festkörpern

Band 2

Klaus Kolb / Wolfgang Kolb

Grobstrukturprüfung mit Röntgen- und Gammastrahlen

Manfred von Heimendahl

# Einführung in die Elektronenmikroskopie

Verfahren zur Untersuchung von Werkstoffen  
und anderen Festkörpern

Mit 109 Bildern

» vieweg

## Inhaltsverzeichnis

<b>1. Grundlagen und Verfahren</b>	1
1.1. Einführung, Historisches	1
1.2. Elektronenstrahlen als Wellen	2
1.3. Linsen für Elektronenstrahlen	4
1.4. Aufbau von Durchstrahlungsmikroskopen	6
1.5. Linsenfehler und Auflösungsvermögen	10
1.6. Mechanismus der Bildentstehung, Kontrastarten	12
1.6.1. Amorphe Proben	14
1.6.2. Kristalline Proben	18
1.7. Elektronenmikroskopie höherer und höchster Beschleunigungsspannungen	26
1.8. Oberflächen-Elektronenmikroskope	29
<b>2. Präparation</b>	37
2.1. Herstellung dünner Metallfolien durch elektrolytisches Polieren	37
2.1.1. Vorpräparation auf 0,15 mm Dicke	37
2.1.2. Fensterverfahren	38
2.1.3. Bollmann-Technik	45
2.1.4. Düsenstrahlmethoden	47
2.1.5. Präparation von Drähten	49
2.2. Herstellung durchstrahlbarer Präparate mittels anderer Verfahren	51
2.2.1. Mechanische Verfahren (Hämmern, Spalten, Schneiden)	51
2.2.2. Chemische Verfahren	57
2.3. Abdruckverfahren von Oberflächen	60
2.3.1. Einstufige Verfahren (Lack, Kohle, Oxydabdrucke)	60
2.3.2. Zweistufige Verfahren (Technovit, Triafol)	67
2.3.3. Ausziehdrucke (Extraktions-Replicas)	72
2.4. Präparation von Pulvern	74
<b>3. Elektronenbeugung</b>	78
3.1. Grundlagen, Vergleich zur Röntgenbeugung	78
3.2. Debye-Scherrer-Diagramme, Eichaufnahmen	82
3.3. Reziprokes Gitter	85
3.4. Konstruktion einfacher Beugungsbilder	87
3.5. Methode der Quotienten von $R_n$	91
3.6. Allgemeiner Fall der Indizierung von Einkristall-Beugungsdiagrammen	95
3.7. Zuordnung von Bild und Beugungsbild, magnetische Rotation	99
3.8. Bestimmung von Richtungen und Ebenen, Spurenanalyse	100
3.9. Dickenbestimmung der Folien nach der Spurenmethode	104
3.10. Zur Eindeutigkeit der Orientierungsbestimmung	106
3.11. Kikuchi-Linien	109
<b>4. Kontrasttheorie und Anwendungen</b>	117
4.1. Kinematische und Dynamische Theorie, Begriffe	117
4.2. Ableitung der Grundformel der kinematischen Theorie	120
4.3. Fwalskugel	122

4.4.	Amplituden-Phasendiagramme	124
4.5.	Anwendung der Grundformel auf ideale Kristalle	128
4.5.1.	Abweichungsparameter $s$ und dessen experimentelle Bestimmung	128
4.5.2.	Quaderförmiger Kristall	130
4.5.3.	Extinktionslänge	137
4.5.4.	Anwendungsbeispiele: Keilinterferenzen, Biegekonturen	138
4.5.5.	Dickenbestimmung auf der Basis von Kapitel 4.5.4	145
4.6.	Anwendung der Grundformel auf reale Kristalle	146
4.6.1.	Versetzungen	148
4.6.1.1.	Ableitung des Kontrastes einer Schraubenversetzung	148
4.6.1.2.	Das $g \cdot b$ -Kriterium	152
4.6.1.3.	Stufenversetzungen	153
4.6.1.4.	Doppelkontrast und kompliziertere Fälle von Versetzungskontrasten	157
4.6.1.5.	Bestimmung von Burgersvektoren $b$	158
4.6.1.6.	Bestimmung von Versetzungsdichten	161
4.6.1.7.	Beispiele von Versetzungskonfigurationen	162
4.6.2.	Stapelfehler	165
4.7.	Analyse von Zwillingsstrukturen	168
4.8.	Kontrast von Ausscheidungen	171
4.8.1.	GP-Zonen	171
4.8.2.	Spannungskontrast	174
4.8.3.	Kriterien nach M. F. Ashby und L. M. Brown [19]	175
4.8.4.	Metastabile und stabile Phasen	176
4.8.5.	Kontrastumkehr an Keilinterferenzen	179
4.9.	Moiré-Muster	180
4.10.	Geordnete Strukturen	183
4.11.	Magnetwerkstoffe	186
4.12.	Methoden zur Steigerung der Genauigkeit der Orientierungsbestimmung bzw. Gewinnung der Eindeutigkeit	188
4.13.	Schlußwort	190
<b>Literatur</b>		192
<b>Namenverzeichnis</b>		196
<b>Sachwortverzeichnis</b>		197

## Verzeichnis der als Beispiele für Präparations- oder Auswertverfahren abgebildeten Werkstoffe bzw. Materialien

Metalle		Nichtmetalle	
Bild		Bild	
Ag (Pulver)	2.29	Au	1.5b
Al (unlegiert)	1.4	Au	2.9
Al (unlegiert)	2.21	Au	3.3d
Al (unlegiert)	3.14	Cu	2.8
Al (unlegiert)	4.13	Cu	4.25
Al (unlegiert)	4.15	Cu-3 % Co	2.12
Al (unlegiert)	4.24	CoNiCrFe	4.31
Al-4 % Cu	1.10	Fe-Co	4.42
Al-4 % Cu	3.11	Fe-4 % Mo	4.28
Al-4 % Cu	3.12	Stahl:	
Al-4 % Cu	4.33	Perlit	1.15b
Al-4 % Cu	4.35	Perlit	2.18
AlCuMgPb	1.13	rostoffrei	4.32
AlZnMg 1	1.18	10 CrMo9 10	2.27
AlZnMg 1	4.26a	Ni	4.27
AlZnMg 1	4.37	TD-Ni	4.14
Al-1 % Mg	2.13	TD-Ni	4.29
Al-0,2 % Au	4.36	Nimonic	1.17a
Al-0,2 % Au	4.40	Permalloy	4.26b
		Mo	1.15a
		Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.23
		Bariumtitanat	2.25
		Glas (Kupfer Rubin-)	2.14
		Glimmer	2.10
		Kunststoff (PVC)	2.15
		LiF	2.19
		MgO-Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.16
		Papier	2.20
		Perlonfaser	1.17b
		Porzellan	2.26
		Steatit	2.24
		TiCl	3.3

### In diesem Buch werden folgende Abkürzungen benutzt:

EM	Elektronenmikroskop (-ie)
TEM	Transmissions-Elektronenmikroskop (-ie) (= Durchstrahlungs-Elektronenmikroskopie)
Obj. Ap. Bl.	Objektiv-Aperturblende
kfz.	kubisch-flächenzentriert
krz.	kubisch-raumzentriert
Rel-	reciprocal lattice- = reziproker Gitter- (Punkt, Ebene usw.)
APD	Amplituden-Phasen-Diagramm
SAD	Feinbereichsbeugung (selected area diffraction)
$\mu$	$\mu\text{m}$ (1/1000 mm)

## 1. Grundlagen und Verfahren

### 1.1. Einführung, Historisches

In den Jahren 1925/27 entdeckte *H. Busch*, daß ein rotationssymmetrisches, inhomogenes Magnetfeld als *Elektronenlinse* für Elektronenstrahlen aufgefaßt werden kann, analog der Glaslinse für Lichtstrahlen. Ähnliche Linseneigenschaften für Elektronenstrahlen haben aber auch elektrisch geladene Schlitz- oder Lochblenden. Der Gedanke, hierdurch mittels Elektronenstrahlen *vergrößernde Abbildungen* herzustellen, wurde zuerst 1932 in die Tat umgesetzt, und zwar unabhängig von zwei Forschungsgruppen nebeneinander: *M. Knoll* und *E. Ruska* (TH Berlin, magnetischer Typ eines Elektronenmikroskops) sowie *E. Brüche* und *H. Johansson* (AEG-Forschungsinstitut Berlin, elektrostatischer Typ). Die Überschreitung der Auflösungsgrenze des Lichtmikroskops gelang wenige Jahre später durch *F. Krause*.

Die weitere Entwicklung der Elektronenmikroskopie, zunächst noch im Laboratoriumsmaßstab, war das Werk zahlreicher Wissenschaftler in Industrie- und Hochschulinstituten. In Deutschland waren hieran vor allem außer den bereits Genannten *M. v. Ardenne*, *H. Boersch*, *B. v. Borries* und *H. Mahl* maßgebend beteiligt. Ausgereifte, serienmäßige Elektronenmikroskope (EM) konnten in größerem Umfang ab Anfang der fünfziger Jahre hergestellt werden. Seitdem schreitet die Entwicklung ständig fort, nicht nur in Richtung immer besserer Auflösungsvermögen, sondern auch in Bezug auf immer höhere Beschleunigungsspannungen.

Obwohl die Elektronenmikroskopie von Anfang an neben den medizinisch-biologischen Anwendungen auch für die Untersuchung von Werkstoffen eingesetzt wurde, erfolgte ein entscheidender Durchbruch zu einer besonderen Bedeutung erst in den Jahren 1957/1958. Das geschah, als zuerst *P. B. Hirsch* und Mitarbeiter (Cambridge, England) in rasch zunehmendem Maße von der Möglichkeit Gebrauch machten, elektrolytisch abgedünnte Metallfolien direkt mit Elektronen zu durchstrahlen und so ein unmittelbares Bild vom Inneren der Materie zu gewinnen. Vorher war man auf die umständlichere und indirekte Abdrucktechnik angewiesen. Zwar hatte schon im Jahre 1949 *R. D. Heidenreich* erstmals dünne Aluminiumfolien mit einem Elektronenmikroskop (EM) durchstrahlt. Es dauerte aber noch einige Jahre, bis sich lichtstarke, kommerzielle Elektronenmikroskope mit Doppelkondensor und 100 kV Beschleunigungsspannung in genügendem Umfang verbreitet hatten, welche für die Durchstrahlung dünner, kristalliner Präparate (500 . . . 3000 Å Dicke) Voraussetzung sind.

Man kann wohl ohne Übertreibung sagen, daß sich seitdem eine völlig neue Welt für die Erforschung von Metallen, aber auch für viele nichtmetallische Werkstoffe eröffnet hat. Hierzu gehört die direkte Sichtbarmachung von bis dahin vielfach nur theoretisch beschriebenen oder indirekt nachgewiesenen Gitterdefekten wie z. B. Versetzungen, Stapelfehlern, sehr kleinen Ausscheidungen zweiter Phasen, Korngrenzdetails oder die Bestimmung von kristallographischen Orientierungen kleiner Gitterbereiche oder Teilchen der Größenordnung  $1\mu$ . Dies spiegelt sich wieder in einer seit etwa 1960 lawinenhaft anwachsenden Zahl von Veröffentlichungen, welche bereits nur noch in Teilgebieten übersehbar sind. So beträgt die Zahl der Publikationen allein auf dem Gebiet der Durchstrahlungsmikroskopie (Transmissionselektronen-Mikroskopie, Abkürzung TEM) der Metalle und Legierungen in den Jahren 1957–1969 schon ca. 3000. Dabei ist es eine nur auf den ersten Blick überraschende Tatsache, daß dennoch als Gesamtvolumen der auf der ganzen Welt bisher elektronenmikroskopisch erforschten (photographierten) Materie noch nicht einmal einen Kubikmillimeter beträgt! Dies liegt selbstverständlich nur an den hohen elektronenmikroskopischen Vergrößerungen:

Es gibt auf der Welt mehrere tausend EM; rechnet man mit 10 000 Stück als einer oberen Grenze und der für einen Durchschnittswert ebenfalls hoch gegriffenen Zahl von jeweils 20 000 hergestellten Aufnahmen, so lägen  $2 \cdot 10^8$  Photos vor; bei einer durchschnittlichen Vergrößerung von 20 000  $\times$ , einem Plattenformat von  $6 \times 9$  cm und einer Präparatdicke von ca.  $0,1 \mu$  bedeutet dies pro Aufnahme  $1,4 \mu^3$  betrachteten Probenvolumens oder insgesamt  $2,8 \cdot 10^8 \mu^3$ , d. h.  $< 0,3$  mm<sup>3</sup>.

## 1.2. Elektronenstrahlen als Wellen

Ziel jeder Mikroskopie ist es, von Objekten vergrößerte Bilder mit einem möglichst guten *Auflösungsvermögen* herzustellen. Dieses ist definiert als der Abstand  $g$  zweier gerade noch voneinander trennbarer („auflösbarer“) Objektdetails. In der gesamten Optik gilt für den Mechanismus der Bildentstehung und das Auflösungsvermögen die *Abbesche Theorie*. Denkt man als Objekt etwa an ein Gitter der Gitterkonstante  $g$  (stellvertretend für beliebige Objektdetails), so besagt diese Theorie: Zur Abbildung dieses Objektes müssen möglichst viele der *Beugungsmaxima* (Fraunhofersche Beugung) noch durch die Objektivlinse bzw. deren Aperturblende gehen, mindestens aber das 1. Beugungsmaximum, um durch Vereinigung mit dem Hauptstrahl hinter der Linse das Bild zu erzeugen. Aus dieser Bedingung ergibt sich mit Hilfe von Bild 1.1 die Formel für das Auflösungsvermögen  $g$  nach der Abbeschen Theorie: Das 1. Maximum entsteht unter derjenigen gegenüber dem einfallenden Strahl um den Winkel  $\alpha$  abgelenkten Richtung, in der gerade eine Wellenlänge  $\lambda$  Phasendifferenz zwischen den von benachbarten Gitterspalten herrührenden Strahlen auftritt. Je kleiner  $g$  ist, umso größer wird  $\alpha$ . Aus Bild 1.1 folgt für die genannte Bedingung:  $g = \lambda / \sin \alpha$ . Eine bessere, theoretische Betrachtung für das Auflösungsvermögen ergibt lediglich noch einen Zahlenfaktor (etwa 0,6), so daß gilt:

$$g = \frac{0,6 \lambda}{\sin \alpha} \quad (1.1)$$

## 1.2. Elektronenstrahlen als Wellen

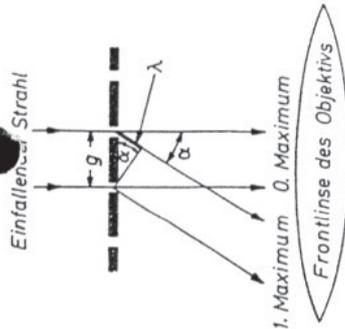


Bild 1.1

Zum Auflösungsvermögen. Fraunhofersche Beugung an einem Strichgitter (Spaltabstand  $g$ ).

Da die unter dem Winkel  $\alpha$  abgelenkten Strahlen noch in die Frontlinse des Objektivs eintreten müssen, wird  $\alpha$  auch als *Öffnungswinkel* oder *Aperturwinkel* der Objektivlinse bezeichnet.

Die Begrenzung des Auflösungsvermögens durch Gl. (1.1) beruht auf der Wellennatur des abbildenden Lichts (Beugungserscheinungen). Gl. (1.1) setzt ideale Linsen voraus. Treten Linsenfehler hinzu, verschlechtert sich das Auflösungsvermögen dementsprechend (Abschnitt 1.5)

Um ein möglichst gutes Auflösungsvermögen (kleines  $g$ ) zu erreichen, muß man also die Apertur  $\alpha$  möglichst groß wählen. In der Lichtoptik kann man durch Beseitigen bzw. Verbessern der Linsenfehler mit Aperturen der Größenordnung 1 arbeiten, das Auflösungsvermögen ist daher durch die *Wellenlänge* des verwendeten Lichtes ( $4 \dots 8000 \text{ \AA}$ ) begrenzt. Um prinzipiell bessere Auflösungsvermögen und damit höhere Vergrößerungen zu erreichen, muß man deshalb nach für Abbildungszwecke geeigneten Wellen mit *wesentlich kürzerer Wellenlänge suchen*.

Im Jahre 1924 hatte *de Broglie* postuliert, daß man – entsprechend der Doppelnatur von Wellen- und Korpuskularstrahlen – den letzteren ebenfalls eine Wellenlänge  $\lambda$  zuordnen kann. Dies gilt auch für Elektronenstrahlen. Für Elektronen der Masse  $m$  und der Geschwindigkeit  $v$  ist die Wellenlänge nach *de Broglie*  $\lambda = h/mv$ ,  $h$  Plancksche Konstante.

Werden Elektronen durch ein Potential  $U$  beschleunigt, so haben sie eine Energie von  $Ue = 1/2 m v^2$  ( $e$  Elektronenladung). Mit obiger Gleichung für  $\lambda$  folgt hieraus die Abhängigkeit der Wellenlänge von der Beschleunigungsspannung zu

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2 m U e}} \quad \text{oder} \quad \lambda = \sqrt{\frac{150}{U(\text{Volt})}} [\text{\AA}], \quad (1.2)$$

falls man die Zahlenwerte für  $h$ ,  $m$  und  $e$  einsetzt. Wird  $v$  vergleichbar mit  $c$ , der Lichtgeschwindigkeit, so ist Gl. (1.2) noch mit dem relativistischen Korrekturfaktor  $(1 + Ue/2m_0 c^2)^{-1/2}$  zu multiplizieren und  $m$  durch  $m_0$  (Ruhmasse des Elektrons) zu ersetzen. Tabelle 1.1 gibt die sich so ergebenden Wellenlängen und auch die Geschwindigkeiten für monoenergetische Elektronen der für die EM wichtigsten Beschleunigungsspannungen an (nach [1] und [2]).

Tabelle 1.1

U [kV]	$\lambda$ [Å]	$v$ [ $10^{10}$ cm/s]
40	0,0601	1,1216
60	0,0487	1,338
80	0,0418	1,506
100	0,0370	1,644
200	0,0251	2,079
500	0,0142	2,587
1000	0,0087	2,822

Man sieht also, daß die Wellenlänge der Elektronenstrahlen bei Energien, entsprechend Beschleunigungsspannungen im Bereich von 40 ... 100 kV um fünf Zehnerpotenzen kleiner ist als die des sichtbaren Lichts.

### 1.3. Linsen für Elektronenstrahlen

Um nun Abbildungen zu erzielen, werden für die betreffenden Strahlen wirksame, vergrößerte Linsen benötigt (über eine Ausnahme s. Abschnitt 1.8). In der Tat lassen sich Elektronenstrahlen durch elektrostatische oder durch elektromagnetische Linsen ablenken und fokussieren, ganz analog der Wirkung von Glaslinsen auf Lichtstrahlen. Elektrostatische Linsen spielen heute nur noch eine vergleichsweise untergeordnete Rolle und werden deswegen hier nicht näher besprochen.

Bild 1.2 zeigt schematisch Glaslinse und elektromagnetische Linse gegenübergestellt. Letztere besteht aus einer stromdurchflossenen Spule in einem Eisenmantel. Die magnetischen Feldlinien treten nur aus einem schmalen Spalt (Luft oder Messing) in dem Eisenmantel aus. An dieser Stelle wirkt das Feld deshalb sehr konzentriert mit großer Intensität und ist außerdem stark inhomogen (Bild 1.2c).

Nähern sich nun Elektronen der Ladung  $e$  mit der Geschwindigkeit  $v$  parallel zur optischen Achse (oder unter einem kleinen Winkel zu ihr) der Linse, so ist die Kraft  $K$ , die auf ein Elektron an einem bestimmten Ort vom magnetischen Feld  $B$  ausgeübt wird, die Lorentzkraft,

$$K = e [v \times B].$$

Die Kraft wirkt also senkrecht zur Richtung des magnetischen Feldes und senkrecht zur Geschwindigkeit des Elektrons, d. h. senkrecht zur Zeichenebene. Durch die Kraft  $K$  wird daher das Elektron aus der achsenparallelen Richtung auf eine Schraubbahn gezwungen, wobei die Schraubachse die optische Achse ist. Außerdem ist sehr wesentlich, daß das Magnetfeld die erwähnte starke Inhomogenität aufweist. Hierdurch werden die Elektronen beim Durchlaufen durch dieses Feld in Richtung auf die optische Achse hin abgelenkt, wie sich im Einzelnen berechnen läßt [3]. Die Spule übt also eine Wirkung auf die Elektronenstrahlen aus, die mit der brechenden

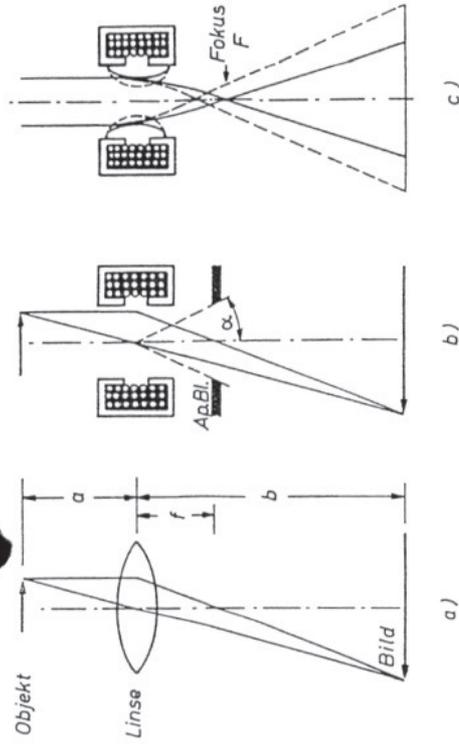


Bild 1.2. Linsen in Licht- und Elektronenoptik

- Glaslinse der Lichtoptik
- Elektromagnetische Linse der Elektronenoptik, Ap. Bl. Aperturblende,  $\alpha$  Aperturwinkel
- wie b); Vergrößerung bei schwachem Spulenstrom, d. h. geringer magnetischer Feldstärke ——— bzw. starkem Spulenstrom, d. h. hoher Feldstärke - - - - -

Kraft einer Glaslinse auf Lichtstrahlen weitgehend verglichen werden kann. In beiden Fällen gelten auch dieselben Regeln der geometrischen Optik. So bestehen zwischen Gegenstandsweite  $a$ , Bildweite  $b$ , Brennweite  $f$  und Vergrößerung  $M$  die bekannten Formeln

$$\frac{1}{a} + \frac{1}{b} = \frac{1}{f} \quad \text{und} \quad M = \frac{b}{a}.$$

Ein aus großer Entfernung ankommender, achsenparalleler Strahl wird im Brennpunkt  $F$  (Bild 1.2c) vereinigt. Das letztere Bild veranschaulicht außerdem, wie man bei einer Elektronenlinse die Brennweite  $f$  und damit die Vergrößerung durch Veränderung des Spulenstroms (Brechkraft) variieren kann.

Die Linsen der Elektronenoptik erzeugen nur reelle, keine virtuellen Bilder. Es gibt nur Sammellinsen, keine Zerstreuungslinsen.

Wie die Glaslinsen, sind auch die Elektronenlinsen mit Linsenfehlern behaftet. Es gibt die gleichen Typen von Linsenfehlern (Astigmatismus, Farbfehler, sphärische Aberration u. a.), nur haben sie im Vergleich zur Lichtoptik unterschiedliche Gewichte. Insgesamt gesehen sind aber die Linsenfehler der Elektronenlinsen erheblich größer als die der Lichtoptik. Grundsätzlich verringern sich alle Linsenfehler mit kleiner werdendem Aperturwinkel  $\alpha$ . Dieser Winkel wird durch eine hinter der Linse etwa in der Brennebene angebrachte Blende, die Aperturblende, bestimmt, siehe

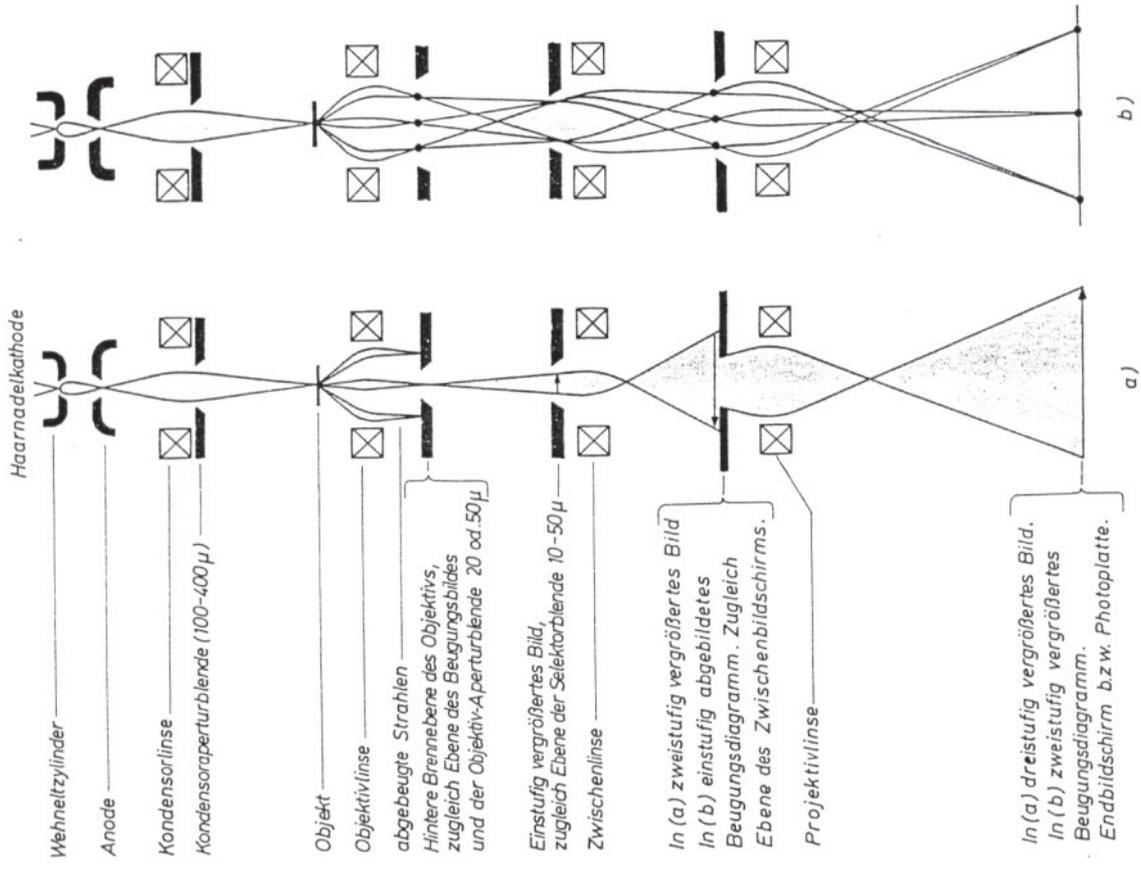


Bild 1.3. Aufbau eines Durchstrahlungs-Elektronenmikroskops, schematisch.

- a) Strahlengang für dreistufige Hellfeldabbildung.
- b) Strahlengang für Feinbereichsbeugung (SAD; Strahlengang nach Boersch). Die Zwischenlinse ist in b) schwächer erregt als in a), so daß sie das primäre Beugungsdiagramm anstatt des weiter unten liegenden einstufig vergrößerten Objektbildes abbildet.

Bild 1.2b. Es gilt  $\tan \alpha = \text{Blendenradius/Brennweite}$ . Während nun in der Lichtoptik, wie erwähnt, mit Aperturwinkeln der Größenordnung 1 gearbeitet werden kann, muß im Gegensatz hierzu wegen der in der Elektronenoptik viel stärkeren Linsenfehler  $\alpha$  auf einen sehr kleinen Wert von nur etwa  $1/100$  (absolutes Maß, entsprechend  $1/2^\circ$ ) begrenzt werden. Aus diesem Grunde kann die gegenüber den Lichtstrahlen um 5 Zehnerpotenzen kürzere Wellenlänge der Elektronenstrahlen nicht in vollem Umfang zur Steigerung des Auflösungsvermögens Gl. (1.1) um denselben Betrag ausgenutzt werden. Vielmehr würde aus Gl. (1.1) folgen, daß mit  $\sin \alpha \approx 1/100$  das Auflösungsvermögen etwa das hundertfache der Wellenlänge betragen wird, bei 100 kV-Elektronen (s. Tabelle 1.1) also ca. 3 Å. Dieser Wert gibt in der Tat eine untere Grenze für das mit heutigen Elektronenmikroskopen optimal erreichbare Auflösungsvermögen.

Im übernächsten Kapitel sollen Linsenfehler und Auflösungsvermögen noch etwas genauer erörtert werden. Zuvor ist es jedoch zweckmäßig, den mit Hilfe der von den Elektronenstrahlen durchsetzten Linsen möglichen Aufbau von Elektronenmikroskopen zu behandeln. Dies erfolgt zunächst in recht summarischer Form, um einen ersten Überblick zu bekommen, sowie zur Kennzeichnung der wichtigsten Bezeichnungen der Einzelteile für die später erforderlichen, detaillierten Darstellungen.

1.4. Aufbau von Durchstrahlungsmikroskopen

Man unterscheidet prinzipiell zwischen Durchstrahlungs- und Oberflächen-elektronenmikroskopen. Bei ersteren muß das Präparat so dünn sein, daß es für die Elektronen durchstrahlbar ist, während letztere kompakte Präparate verwenden (Kapitel 1.8).

Die meisten Elektronenmikroskope sind im Prinzip ähnlich wie Lichtmikroskope aufgebaut, d. h. sie bestehen aus hintereinandergeschalteten vergrößern den Linsen.

Der prinzipielle Aufbau eines Durchstrahlungs-Elektronenmikroskopes (Transmissionselektronenmikroskop, TEM) sei an Hand von Bild 1.3 besprochen. Die Haarnadelkathode (Wolfram) emittiert im glühenden Zustand Elektronen, die durch die Anode beschleunigt und außerdem durch den Wehneltzylinder am Ort der Anode gebündelt werden („Cross over“). Durch die Kondensorlinse (in der Praxis werden zur Steigerung der Wirkung meist zwei Kondensorlinsen hintereinander geschaltet, Doppelkondensator) wird der divergente Elektronenstrahl zum ersten Mal fokussiert, und zwar genau auf den Ort des Präparates. Mit Hilfe eines Doppelkondensators kann man die aus der Spitze der Haarnadelkathode austretenden Elektronen auf diese Weise als Fokus von nur  $3 \dots 5 \mu$  Durchmesser am Präparatort abbilden bzw. konzentrieren. Dies ist eine wesentliche Voraussetzung für eine hohe Lichtstärke bei der Durchstrahlung des Präparates.

Ist letzteres kristallin, so entstehen hinter dem Präparat infolge der Braggsehen Beugung an dem Kristallgitter der Probe neben dem Primärstrahl *Kristallinterferenzen* wie bei den Röntgenstrahlen (Näheres s. Abschnitt 1.6.2 und Kapitel 3). Bei Metallpräparaten sind die Braggsehen Beugungswinkel so groß, daß die abgelenkten Strahlen durch die Objektivaperturblende abgefangen werden: Diese befindet sich ungefähr in der hinteren Brennebene des Objektivs (back focal plane), in der auch jeder der durch Braggsee Beugung abgelenkten Strahlen zu einem Punkt fokussiert wird. Die Gesamtheit dieser durch die abgelenkten Strahlen (von denen in Bild 1.3. nur zwei gezeichnet sind) gebildeten Punkte ist das Braggsee *Beugungsdiagramm* (Kapitel 3).

Mittels der durch die Objektivaperturblende durchgelassenen Strahlen vergrößert die Objektivlinse nun das Präparat zum einstufig vergrößerten Bild. In der Ebene dieses „1. Zwischenbildes“ befindet sich die sogenannte Selektorblende. Zwischenlinse und Projektivlinse <sup>1)</sup> vergrößern das erste Zwischenbild sukzessive noch zweimal, wobei sich die Gesamtvergrößerung hintereinandergeschalteter Linsen wiederum wie in der Lichtoptik durch Multiplikation der Einzelvergrößerungen ergibt. Das dreistufig vergrößerte Bild wird auf dem fluoreszierender Endbildleuchtschirm sichtbar gemacht bzw. nach Wegklappen desselben auf der Photoplatte registriert.

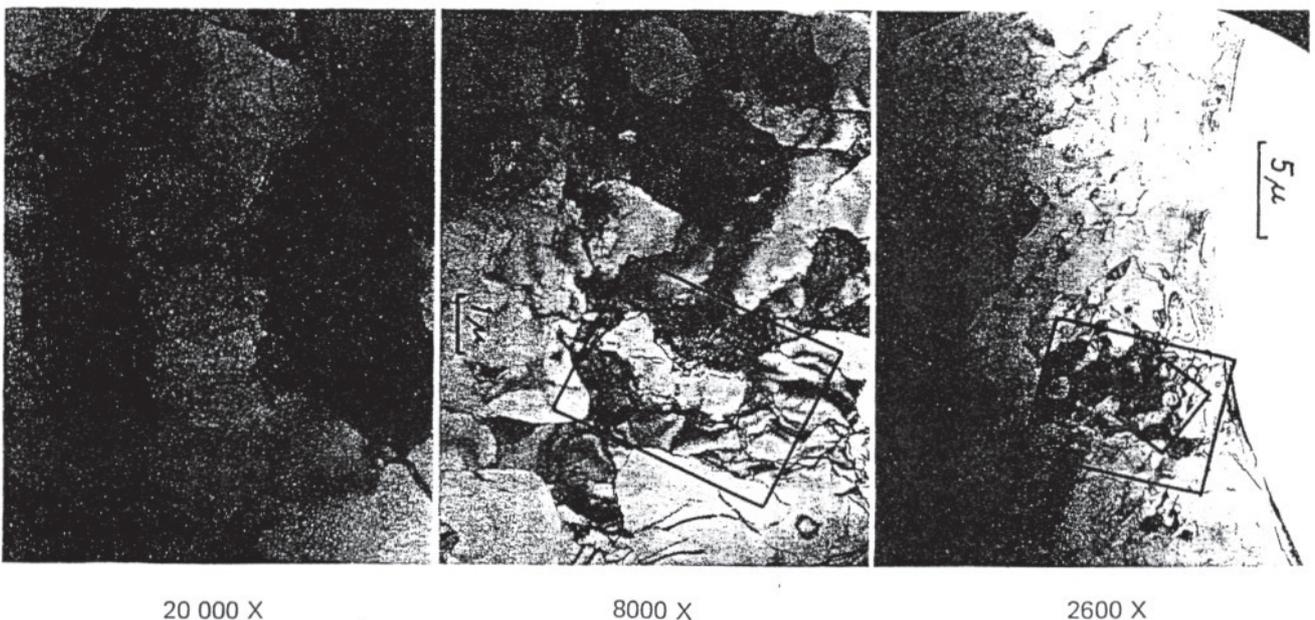
Folgende Zahlenangaben <sup>2)</sup> mögen zur besseren Vorstellung dienen:

- Beschleunigungsspannungen wahlweise 40–60–80–100 kV (vgl. jedoch Abschnitt 1.7), wobei die Anode auf Erdpotential liegt
- Kathodenheizung 2–3 V; Elektronenstrom (Strahlstrom) 0–60  $\mu$ A regulierbar durch eine am Wehneltzylinder liegende Hilfsspannung
- Vergrößerung durch das Objektiv allein 200 X; vgl. jedoch Abschnitt 1.6.2
- Vergrößerung durch Objektiv und Zwischenlinse 2600 X
- Förderliche elektronenoptische Vergrößerung durch alle drei Linsen 8 000 ... 200 000 X, regulierbar durch variablen Zwischenlinsenstrom sowie verschiedene Projektivpolschübe (Revolversystem)
- Abstand Kathode – Anode ca. 13 mm
- Objektivbrennweite 2,8 mm
- Mikroskopprohänge insgesamt 1,25 m
- Vakuum  $10^{-4}$  ...  $10^{-5}$  Torr, wobei der Objekttraum und die Plattenkammer jeweils durch eigene Schleusen zwecks schnellem Objekt- bzw. Plattenwechsel abgetrennt werden können.

Bild 1.4 soll die Wirkung einiger Grund-Vergrößerungsstufen an derselben Objektstelle veranschaulichen. (Durchstrahlungsaufnahmen einer elektrolytisch

<sup>1)</sup> Diese werden gelegentlich auch als 1. und 2. Projektivlinse bezeichnet

<sup>2)</sup> gültig für das Beispiel des Mikroskops „Elmiskop 1“ der Fa. Siemens AG; auch im folgenden wird für Zahlenangaben stets dieser verbreitete Mikroskoptyp zugrundegelegt.



**Bild 1.4.** Zur Demonstration verschiedener Vergrößerungen von derselben Objektstelle und der magnetischen Rotation des Bildes beim Wechsel der Vergrößerung. Die für die jeweils nächst höheren Vergrößerungsstufen ausgewählten Bildstellen sind eingerahmt.

**Werkstoff:** Al 99,99 (Raffinal), 50 % kaltgewalzt (Einzelversetzungen, Versetzungen in Zellstruktur und Subkorngefüge.) Elektrolytisch abgedünnte Folie (Präparation siehe Abschnitt 2.1).

- a) 2 600 X, nur Objektiv und Zwischenlinse eingeschaltet
- b) 8 000 X, Objektiv, Zwischenlinse, Projektiv (Polschuh 1)
- c) 20 000 X, wie b), jedoch Polschuh 3 (Siemens Elmiskop I A, 100 kV).

abgedünnten Al-Folie, Abschnitt 2.1). Infolge der im vorigen Kapitel abgeleiteten Schraubenbahn der Elektronen im EM verdreht sich das Bild bei Veränderung der Vergrößerung (magnetische Rotation, Abschnitt 3.7). Dieser Effekt ist gleichfalls in Bild 1.4 eingezeichnet.

Auf weitere Einzelheiten wird jeweils in den folgenden Kapiteln eingegangen. Im Übrigen sei auf die ausführlichen Bedienungsanleitungen bzw. Prospekte der Hersteller hingewiesen, für die hier kein Ersatz gegeben werden soll und die in jedem Falle als Voraussetzung bzw. Ergänzung zu betrachten sind. Aus diesem Grunde enthält dieses Buch auch keine Abbildungen kommerzieller Geräte. Dies gilt auch für die zahlreichen, oft sehr wertvollen Zusatzgeräte, von denen insbesondere die speziellen Objektpatronen (Probenhalterungen) zu nennen sind, die es gestatten, die Präparate um definierte Achsen senkrecht zum Strahl zu kippen, sie zu heizen, zu kühlen, elastisch-plastisch zu dehnen oder ähnliche Manipulationen während der Beobachtung vorzunehmen.

### 1.5. Linsenfehler und Auflösungsvermögen

Wie bereits in Kapitel 1.3 besprochen wurde, stellen die Linsenfehler der elektromagnetischen Linsen ein erhebliches technisches Problem dar.

Im Einzelnen spielen die folgenden Linsenfehler bei den elektromagnetischen Linsen wichtige Rollen:

- Astigmatismus (Punkt wird nicht als Punkt, sondern als kleiner Strich abgebildet)
- Chromatische Abweichung (verschiedene Brechkraft für verschiedene Wellenlängen  $\lambda$ )
- Sphärische Abweichung (Öffnungsfehler, d. h. die Brennweite  $f$  äußerer Linsen-zonen ist kleiner als die der inneren Zonen)

Der Astigmatismus wird dadurch hervorgerufen, daß sich das Linsenfeld aus technischen Gründen niemals ideal rotationssymmetrisch herstellen läßt (unrunde Bohrungen, Verunreinigungen am Polschuhrand usw.). Dieser Fehler läßt sich aber durch auf einem Ring sinnvoll angebrachte, gegeneinander verschiebbare bzw. verdrehbare Weicheisenstücke im Objektiv kompensieren („Stigmator“). Damit läßt sich erreichen, daß der Astigmatismus für das Auflösungsvermögen in der Praxis nicht die begrenzte Rolle spielt.

Dasselbe gilt für die *chromatische Abweichung*. Durch entsprechende *Stabilisierung der Hochspannung* (erreichbare Restschwankungen der Strahlspannung  $\leq 1 \cdot 10^{-5}$  bei 100 kV in 1 min) kann man die Elektronen hinreichend monoenergetisch halten. Auch die *Linsenströme* müssen gut stabilisiert werden, damit sich die Brennweite nicht verändert.

Es verbleibt der Fehler der *sphärischen Aberration*, der sich nicht wie in der Lichtoptik durch eine Zerstreuungslinse kompensieren läßt, da es in der Elektronenoptik keine solchen Linsen gibt. Die *sphärische Aberration bestimmt deshalb prak-*

*tisch das erreichbare Auflösungsvermögen*. Bezeichnet man mit  $g_s$  die nur durch die sphärische Aberration (Öffnungsfehler) gegebene Auflösungsgrenze, so gilt  $g_s = C_s \alpha^3$ ,  $C_s =$  Koeffizient der sphärischen Aberration,  $\alpha =$  Aperturwinkel. Wie bereits in Kapitel 1.3 erwähnt, muß man  $\alpha$  also *möglichst klein* halten, um den Linsenfehler  $g_s$  hinreichend zu reduzieren. Andererseits ist aber nach Gl. (1.1) für ein gutes Auflösungsvermögen prinzipiell eine *möglichst große* Apertur  $\alpha$  erwünscht. Da die durch Gl. (1.1) gegebene Auflösungsgrenze durch die Wellennatur der abbildenden Strahlen bedingt ist (Beugungserscheinungen statt geometrischer Optik), bezeichnet man die durch Gl. (1.1) definierte Größe  $g_b = 0,6 \lambda / \alpha$  auch als *Beugungsfehler*.

Näherungsweise gilt für das aus Öffnungsfehler  $g_s$  und Beugungsfehler  $g_b$  resultierende *effektive Auflösungsvermögen* ein additives Gesetz [3]:

$$g = g_s + g_b = C_s \cdot \alpha^3 + \frac{0,6 \lambda}{\alpha}$$

Das bei Variation von  $\alpha$  minimal mögliche  $g_{\min}$  läßt sich hiernach durch Differentiation berechnen und stellt die *theoretische Auflösungsgrenze* des EM dar. Der zugehörige optimale Wert  $\alpha_{\text{opt}}$  folgt durch Lösen der Minimumaufgabe sofort zu

$$\alpha_{\text{opt}} = \sqrt[4]{0,6 \lambda / 3 C_s}$$

Setzt man diesen Wert in die letzte Gleichung ein, so erhält man für das *theoretische Auflösungsvermögen*

$$g_{\min} = A \sqrt[4]{C_s \cdot \lambda^3}, \quad A = 1,2. \quad (1.3)$$

Der Koeffizient der sphärischen Aberration  $C_s$  liegt in den EM-Objektivlinsen nach dem gegenwärtigen Stand der Technik in der Größenordnung von 1 mm. Für  $\lambda = 0,037 \text{ \AA}$  (100 kV – Elektronen) folgt damit  $\alpha_{\text{opt}} = 5 \cdot 10^{-3}$ . Bei einer Brennweite  $f = 2800 \mu$  ergibt sich hieraus ein optimaler Durchmesser der Obj. Ap. Bl. von  $2 \alpha \cdot f = 28 \mu$ . Die im EM tatsächlich verwandten Obj. Ap. Bl. (vgl. Bild 1.3) haben deshalb Durchmesser von 20, 30 oder 50  $\mu$ . Die 50  $\mu$ -Blende entspricht  $\alpha \approx 1/100$ .

Eine genauere, wellenmechanische Berechnung des theoretischen Auflösungsvermögens liefert für den Faktor A in Gl. (1.3) den Wert 0,43. Damit errechnet sich für 100 kV-Elektronen und  $C_s = 1 \text{ mm}$  ein *theoretisches Auflösungsvermögen* von  $g_{\min} = 2 \text{ \AA}$ .

Das in der Praxis erreichte Auflösungsvermögen ist eine Funktion des Aufwandes bzw. der Sorgfalt, mit der man die erwähnten Fehlerquellen reduziert. Moderne, serienmäßig hergestellte EM garantieren eine erreichbare Punktauflösung von 5 bis 10  $\text{\AA}$ . Bei besonderer Mühehaltung läßt sich jedoch mit den besten verfügbaren Instrumenten auch ein Auflösungsvermögen von 3  $\text{\AA}$  oder etwas darunter erreichen, so daß das oben berechnete theoretische Auflösungsvermögen also nahezu erreicht werden kann.

In diesem Zusammenhang muß noch auf folgendes hingewiesen werden:

- a) In der Praxis läßt sich das höchste Auflösungsvermögen oft nicht ausnutzen, weil nur wenige Objekte einen genügenden *Kontrast* der Objektdetails (s. Abschnitt 1.6) in diesem kleinen Maßstab aufweisen. (Der Kontrast vermindert sich mit zunehmender Vergrößerung!) Präparate mit mittlerem oder mäßigem Kontrast gestatten im Routinebetrieb oft nur eine praktische Ausnutzung des Auflösungsvermögens bis herab zu 30 oder 20 Å. — Obwohl ein optimales Auflösungsvermögen zu den Hauptmerkmalen eines EM gehört, sei doch davor gewarnt, dieses allein in den Vordergrund zu stellen. In der Praxis sind oft viele andere Eigenschaften, wie Zuverlässigkeit, leichte Bedienbarkeit (Schutzschaltungen gegen Fehlbedienungen), Lichtstärke usw. wichtigere Kriterien für die Beurteilung eines EM.
- b) Bei Angabe und Beurteilung von Werten zum Auflösungsvermögen muß streng unterschieden werden, ob es sich um *Punktauflösung* oder *Strichauflösung* handelt. Es ist leichter, zwei benachbarte parallele Striche noch voneinander zu trennen als zwei Punkte desselben Abstandes. Dies wird durch Bild 1.5 illustriert: Bild 1.5 a zeigt ein für Auflösungsversuche oft benutztes Testpräparat, nämlich einen Kohleträgerfilm, bei dem in 1 000 000-facher Vergrößerung (el.-optisch 210 000 X, weiter photographisch nachvergrößert) zwei Punkte im Abstand von 5 Å im Bild einen Abstand von 0,5 mm haben. Das untere Bild gibt ein Beispiel für Strichauflösung wieder: Neuerdings ist es möglich, Netzebenen auch von Metalkristallen in TEM abzubilden, hier die (111)-Ebenen eines Gold-Kristallgitters, welche einen Netzebenenabstand  $d$  von 2,35 Å haben. Für derartige Aufnahmen sind allerdings einige besondere bildungstechnische Voraussetzungen zu erfüllen, um tatsächlich an die äußerste Grenze der z. Zt. möglichen Auflösung zu gelangen (vgl. Abschnitt 1.6.2).
- c) Schließlich sei eine Anmerkung gemacht zu der öfters angeschnittenen Frage, ob man hoffen kann, Atome mittels TEM sichtbar machen zu können. Durch das erreichbare Auflösungsvermögen von 2–3 Å scheint dies formell im Bereich des Möglichen zu liegen. In Wahrheit ist es jedoch z. Zt. nicht möglich. Neben abbildungstheoretischen Schwierigkeiten scheidet es praktisch daran, daß die dünnsten herstellbaren Präparatfolien immer noch einige 100 Å dick sind: Der Elektronenstrahl „sieht“ also bei der Durchstrahlung stets mindestens ca. 100 Atome *übereinander* und könnte schon deshalb keine Einzelatome trennen. (Bei der Abbildung von Netzebenen entfällt dieses Argument, falls die Ebenen exakt parallel dem Strahl orientiert sind). — Die Frage der Abbildung von Atomen wird daher vermutlich weiterhin eine Domäne der Feldionenmikroskopie bleiben, welche dieses interessante Problem bereits in vielen Fällen gelöst hat.

### 1.6. Mechanismus der Bildentstehung, Kontrastarten

Bei der bisherigen Behandlung wurden gewisse Analogien zu den Verhältnissen in der Lichtoptik in den Vordergrund gestellt (Gültigkeit der Gesetze der geome-

trischen Optik und der Abbeschen Theorie). Würde die Probe im EM z. B. aus einem Strichgitter aus Blei bestehen, dessen Stäbe so dick sind, daß sie die Elektronen völlig absorbieren, so würde die erwähnte Analogie auch weiterhin Gültigkeit behalten (Schattenbilderzeugung).

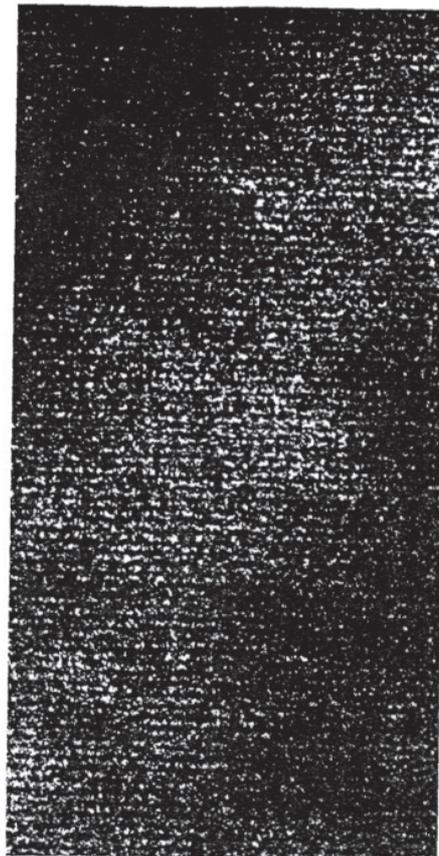


Bild 1.5. Vergleich von Punkt- und Strichauflösung

- a) Punktauflösung in einer dünnen Kohleschicht, 1 000 000 X. Bestrahlungsapertur  $4 \cdot 10^{-4}$ , Objektivapertur  $1,3 \cdot 10^{-2}$ , 100 kV. Aufnahme: Fa. Siemens AG, Berlin, Elmiskop 101.
- b) Strichauflösung in einer Goldfolie, (111)-Netzebenen, 6 600 000 X. Objektivbrennweite 2,9 mm, Obj. Ap. Bl. 70  $\mu$ , 100 kV. Aufnahme: Fa. Kontron GmbH. (JEOL), EM: JEM-7.

Die wirklichen elektronenmikroskopischen Proben sehen jedoch anders aus. Sie sind infolge der Präparation so dünn, daß sie für die Elektronen mehr oder weniger transparent sind. Die Vorgänge beim Durchgang der Elektronen durch die Probe müssen deshalb nun genauer betrachtet werden. Hierbei wird es sich erweisen, daß Mechanismus der Bildentstehung einige wichtige Unterschiede zum Mechanismus der Bildentstehung in der Lichtoptik bestehen.

Zusätzlich zu den erwähnten Grundlagen beruht die jeweilige *Helligkeit eines bestimmten Bildpunktes* in der Lichtoptik bekanntlich hauptsächlich auf der *Absorption des Lichts* in den für dieses unterschiedlich durchlässigen Probenstellen. Beim EM ist dies jedoch wegen der erwähnten Transparenz kaum der Fall, und es wird sich herausstellen, daß *Ablenkmechanismus* (Streuung, Beugung) an Stelle der Absorption für die entstehenden Bildkontraste hauptsächlich verantwortlich sind.

Es erweist sich als praktisch, die folgende Fallunterscheidung zwischen amorphen und kristallinen Proben zu machen.

### 1.6.1. Amorphe Proben

Bei Durchgang einer Elektronenwelle durch eine nicht zu dicke, amorphe Probe tritt das Phänomen der *Streuung* der Elektronen an den Atomen in dieser Probe auf: Dies bedeutet, daß – zunächst rein phänomenologisch betrachtet – von den einfallenden Elektronen ein gewisser Anteil in von der Primärstrahlrichtung abweichende Richtungen *abgelenkt* (gestreut) wird, Bild 1.6 a. Diese Streuung der Elektronen geschieht in alle Raumwinkel, am stärksten aber in „Vorwärtsrichtung“, d. h. für Streuwinkel  $\beta$  nahe Null Grad. Dieser Sachverhalt der mit steigendem Streuwinkel abnehmenden Streuintensität ist in Bild 1.6 b durch die unterschiedliche Länge der Pfeile angedeutet und in Bild 1.6 b schematisch gezeichnet.

Die *physikalische Ursache der Streuung* findet sich in der elektrischen Ladung der Elektronen und deren Wechselwirkung mit dem Atomkern. Die Ablenkung der Strahlelektronen erfolgt durch das Coulombfeld des Atomkerns. Weil die Masse des

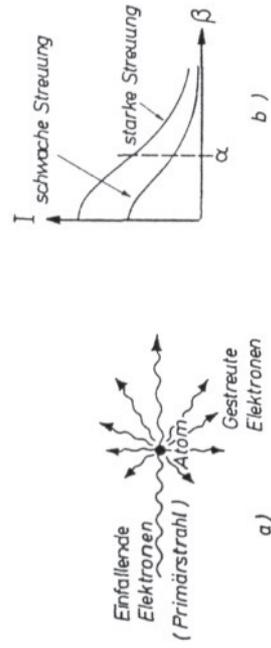


Bild 1.6. Die elastische Streuung der Elektronen an Atomen

a) als Effekt,

b) Streuintensität in Abhängigkeit vom Streuwinkel  $\beta$ , schematisch.

Atomkerns sehr viel größer ist als die eines Elektrons, wird der Kern hierbei in seiner Lage praktisch nicht verändert. Es findet *keine nennenswerte Energieübertragung* bei dem Streuvorgang statt. Deshalb wird diese Art von Streuung auch als *elastische Streuung* des Elektrons bezeichnet.

Im Gegensatz dazu steht der Streuvorgang, bei dem ein Strahlelektron auf ein Hüllenelektron trifft. Wegen der gleichen Masse findet – je nach Streuwinkel – eine mehr oder weniger große Energieübertragung statt, dieser Vorgang heißt deshalb *unelastische Streuung*. Im Fall der *Elektronenmikroskopie* treten zwar grundsätzlich beide Arten von Streuung auf, für den praktischen Fall dominiert aber die elastische Streuung am Atomkern. Im Gegensatz dazu beruht die Streuung der *Röntgenstrahlen* fast ausschließlich auf der Streuung an den Hüllenelektronen.

Bevor die Auswirkung der elastischen Streuung auf die Bildentstehung besprochen wird, sei noch kurz darauf hingewiesen, daß die eben erwähnte unelastische Streuung mit Energieübertragung schließlich dazu führen kann, daß das Elektron auf thermische Energie abgebremst wird und die Probe nicht mehr verläßt. Es bleibt als Gitterelektron in ihr. Es findet also eine *Absorption* der Elektronen in der Probe statt. Hierbei entsteht eine gewisse Menge an *Wärme*. Außerdem wird bei den Stoßprozessen der Strahlelektronen mit den Atomen im EM auch *Röntgenstrahlung* erzeugt. Beide Effekte spielen bei den im EM verwandten, im Hinblick auf eine Absorption in der Probe relativ hohen Elektronenenergien von 100 keV und den relativ geringen Probendicken von etwa  $0,1 \mu$  ( $1000 \text{ \AA}$ ) nur eine recht untergeordnete Rolle. Unter den vorliegenden Bedingungen verlassen die meisten Elektronen die Probe wieder, ohne absorbiert worden zu sein.

Immerhin sei an dieser Stelle erwähnt, daß infolge des geringen Anteils von absorbierten Elektronen doch eine meßbare Erwärmung des Präparates entstehen kann. Diese hängt stark von der Höhe des Strahlstroms sowie der Dicke und Wärmeleitfähigkeit des Präparates ab und kann infolgedessen recht unterschiedliche Beträge annehmen (von einigen Grad bis zur Größenordnung von  $100 \text{ }^\circ\text{C}$ , nähere Einzelheiten [1], S. 59). – Die in der Probe entstehende Röntgenstrahlung ist zwar hart (100 kv), aber so intensitätsschwach, daß die Absorption in der Wandung des EM einen genügenden Strahlenschutz für den Beobachter gewährleistet. Im Gegensatz dazu ist die auf dem Endbildschirm entstehende Röntgenstrahlung stärker, so daß die Beobachtungsfenster zur Abschirmung aus Bleiglas bestehen müssen.

Um den Einfluß der Streuung auf die Bildentstehung zu verstehen, ist in Bild 1.7 die hierfür wesentliche Stelle in der Umgebung des Objektivs<sup>1)</sup> von Bild 1.3 stark vergrößert herausgezeichnet. Der von oben auf die Probe treffende Primärstrahl kann in dieser „Ausschnittvergrößerung“ aus dem Strahlengang als annähernd paralleles Bündel angesehen werden. Die Probe befindet sich nahezu im oberen Brennpunkt (etwas darüber), weil dann ein stark vergrößertes Bild entsteht. In der unteren Brennebene liegt die Obj. Ap. Blende. Bei dieser und allen ähnlichen fol-

<sup>1)</sup> Wegen der Analogien im Strahlengang werden die elektromagnetischen EM-Linsen häufig auch schematisch in der von Glaslinsen her bekannten Form gezeichnet.

genden Zeichnungen muß man sich stets vergegenwärtigen, daß die Winkel stark vergrößert gezeichnet sind (Aperturwinkel beträgt in Wahrheit nur  $0,5^\circ$ , vgl. Zahlenangaben in der Bildunterschrift).

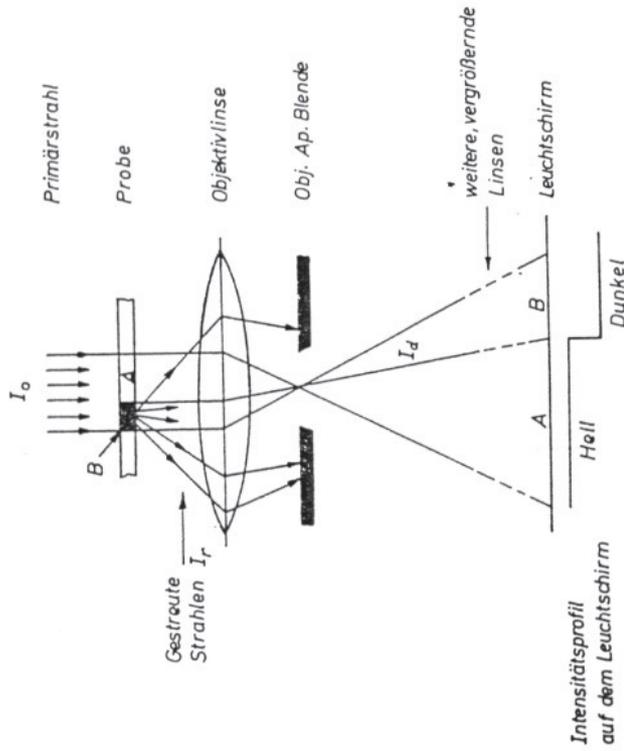


Bild 1.7. Zur Bildentstehung am oberen Probenrand, schematisch. Wirkliche Größenverhältnisse: Abstand Linse - Probe  $\approx$  Linse - Obj. Ap. Bl.  $\approx$  Brennweite =  $2700 \mu$ , bestrahlter Probendurchmesser =  $1-20 \mu$ , Obj. Ap. Bl.-Durchmesser =  $20-50 \mu$ .

Es soll nun z. B. ein Präparat vorliegen, das aus sehr leichten Atomen A bestehen möge, an einer Stelle aber einen Einschluß bestehend aus Atomen B hoher Ordnungszahl Z (großer elektrischer Anziehungskraft) hat. Diese Präparatstelle ist in Bild 1.7 im Schnitt dunkel gezeichnet. Während die an den übrigen Stellen A auftreffenden Elektronen das Präparat fast ungehindert passieren können (Streuung vernachlässigbar), werden die auf B zielenden Elektronen durch Streuung infolge der dort vorliegenden schweren Atome höherer Ladung vergleichsweise sehr viel stärker abgelenkt werden. Diese gestreuten Strahlen sind in Bild 1.7 eingezeichnet. Vergegenwärtigt man sich nun, daß die Obj. Ap. Blende sehr eng ist ( $\alpha = 1/100$ ), so erhält man aus Bild 1.6 b, daß die meisten der an dem schweren Element B gestreuten Elektronen durch die Obj. Ap. Blende abgefangen bzw. in der Intensitätsverteilung von Bild 1.6 b beim Winkel  $\alpha$  abgeschnitten werden. Die wenigen Elektronen, welche jedoch infolge kleinerer Streuwinkel die Aperturblende noch passieren, bewirken die Entstehung der Bildkonturen und eventueller Bildeinzelheiten im Ein-

schluß B sowohl im Sinne der Abbeschen Theorie wie auch der geometrischen Optik. (Für die beiden letzteren ist ja wesentlich, daß überhaupt von jeder Probe-stelle Strahlen in verschiedene Richtungen ausgehen). Die Intensitätsverteilung der auf den Leuchtschirm auftreffenden Elektronen wird nun aber ausschließlich durch die infolge mehr oder weniger starker Streuung entweder noch durchgelassenen oder aber von der Obj. Ap. Blende zurückgehaltenen Elektronen bestimmt. Diese Intensitätsverteilung (Bild 1.7 unten) führt an der Bildstelle von B deswegen zu relativer Dunkelheit, weil an der zugeordneten Präparatstelle B durch die starke Streuung sehr viele Elektronen verloren gegangen sind (von der Aperturblende aufgefangen). Hier liegt nun der eigentliche Schlüssel zum Verständnis der Bildentstehung. Bezeichnet man die Primärstrahlintensität mit  $I_0$  und die durch Streuung verlorengegangene Intensität, bezogen auf eine bestimmte Probenstelle, mit  $I_r$ , so gilt der Satz:

Die Bildhelligkeit (jeder Bildeinzelheit) wird durch die am unteren Probenrand (*der entsprechenden Probenstelle*) durchgelassenen Elektronen der Intensität  $I_d = I_0 - I_r$  bestimmt, welche die Obj. Ap. Blende noch durchsetzen.

Anstelle der Begriffe „hell“ und „dunkel“ läßt sich mit den eingeführten Größen der „Kontrast“ K des Bildes quantitativ definieren. Es sind 2 Definitionen üblich:

$$\text{a) } K = \log \frac{I_0}{I_d} \quad \text{und} \quad \text{b) } K = \frac{I_0 - I_d}{I_0} \quad (1.4)$$

Bei beiden Definitionen wird für  $I_d = I_0$  (d. h. völlige Helligkeit, Primärstrahlintensität)  $K = 0$ . Dagegen wird für völlige Dunkelheit, also  $I_d = 0$ , nach a)  $K = \infty$  und nach b)  $K = 1$ .

Zur einfacheren Erklärung der Bildentstehung durch Streuung war bisher lediglich der Einfluß der Atomnummer (Ladungszahl Z) betrachtet worden. Es ist jedoch auf Grund des Mechanismus der Coulombstreuung klar, daß allgemein umso mehr Elektronen durch Streuung verloren gehen,

- je größer die Ordnungszahl Z ist,
- je größer die zu durchstrahlende Probendicke t ist,
- je mehr Atome zur Wechselwirkung in der Schicht auftreten (Dichte  $\rho$ ,  $\rho \cdot t$  wird auch als „Massendicke“ bezeichnet),
- je geringer der Aperturwinkel  $\alpha$  ist (Bild 1.6 b und 1.7) und
- je geringer die Energie der Elektronen ist („Strahlsteifigkeit“, Strahlspannung U).

Da der durch diese, die Streuung beeinflussenden Faktoren entstehende Bildkontrast äußerlich in einer gewissen Analogie zum Absorptionskontrast der Lichtmikroskopie steht, wird er als „Streuabsorptionskontrast“ (auch Massenkontrast, englisch structure factor contrast) bezeichnet. Es ist jedoch betont daran zu erinnern, daß eine echte Absorption der Elektronen in der Probe so gut wie gar nicht stattfindet (s. o.), sondern es vielmehr die Streuung ist, welche die der Absorption des Lichtes vergleichbare Wirkung hervorruft.

Die genannten Abhängigkeiten lassen sich auch beschreiben [3] durch die Formel

$$\frac{I_d}{I_0} = e^{-k} = e^{-c(\alpha, U, Z) \cdot \rho t} \quad (1.5)$$

wobei durch die Funktion  $c$  ausgedrückt werden soll, daß die Abhängigkeit von  $\alpha$ ,  $U$  und  $Z$  nicht streng linear ist (sie läßt sich experimentell bestimmen, näheres [3], S. 162).

Als wichtige Konsequenz ergibt sich, daß man den *Kontrast auf zwei Arten erhöhen kann*: erstens durch Wahl einer kleineren Obj. Ap. Blende, welche deshalb auch als *Kontrastblende* bezeichnet wird, zweitens durch niedrigere Hochspannung  $U$  (letzteres in Analogie zur *Röntgenrobinstrukturuntersuchung*). In beiden Fällen vermindert sich allerdings gleichzeitig die Gesamthelligkeit des Bildes.

### 1.6.2. Kristalline Proben

Während im Falle amorpher Proben die Streuung der Elektronen an den einzeln vorgestellten Atomen die Phänomene erklärte, muß im Falle einer kristallinen Probe die Wellennatur der Elektronen herangezogen werden. Nach dem Huygens-Fresnelschen Prinzip wirken hierbei alle Atome als Quellen von in alle Raumrichtungen ausgehenden Sekundärwellen (wobei die physikalische Ursache hierfür aber wiederum im Streuvorgang zu sehen ist). Bei der regelmäßigen Atomanordnung im Kristallgitter ist nun zu beachten, daß periodische Wegunterschiede zwischen den benachbarten Streuzentren auftreten, die sich in Phasenunterschiede umsetzen. Faßt man eine bestimmte Raumrichtung als unabhängige Variable ins Auge und fragt nach der in dieser Richtung auftretenden und zu messenden Intensität der Sekundärwellen, so gelten hierfür die Gesetze der Superposition sich überlagernder Wellenzüge gleicher Wellenlänge, aber verschiedener Phasen (zusätzlich eventuell verschiedener Amplituden, wenn verschiedene Atomarten auftreten). Die genaue Berechnung der in der betreffenden Richtung auftretenden Streuintensität wird im allgemeinsten Fall Gegenstand von Kapitel 4 (kinematische Theorie) sein. An dieser Stelle muß aber derjenige spezielle Fall behandelt werden, der zugleich der wichtigste ist, nämlich die Phasendifferenz benachbarter Wellenzüge gerade eine Wellenlänge beträgt und damit die maximal mögliche, verstärkende Interferenz auftritt: die *Braggsche Beugung*. Die Braggsche Gleichung gilt hier genauso wie im Fall der Röntgenstrahlen und soll im Hinblick auf ihre für alles Weitere fundamentale Wichtigkeit kurz abgeleitet werden.

Der Primärstrahl (Wellenlänge  $\lambda$ ) trifft unter dem Winkel  $\Theta$  auf die mit Atomen besetzten Kristallgitterebenen, die *Netzebenen* mit dem Netzebenenabstand  $d$ , Bild 1.8. Verstärkende Interferenz tritt dann auf, wenn der an der tieferliegenden (2.)

Netzebene „reflektierte“ Strahl<sup>1)</sup> einen Gangunterschied von einem ganzzahligen Vielfachen der Wellenlänge, also  $n \lambda$ , mit dem an der 1. Netzebene reflektierten Strahl erzeugt. Dieser Gangunterschied wird durch den (zweimal auftretenden) Wegunterschied  $2x$  in Bild 1.8 erzeugt. Aus dem Bild folgt unmittelbar  $\sin \Theta = x/d$ . Mit der Bedingung  $2x = n \lambda$  folgt die *Braggsche Gleichung*

$$n \lambda = 2 d \sin \Theta \quad (1.6)$$

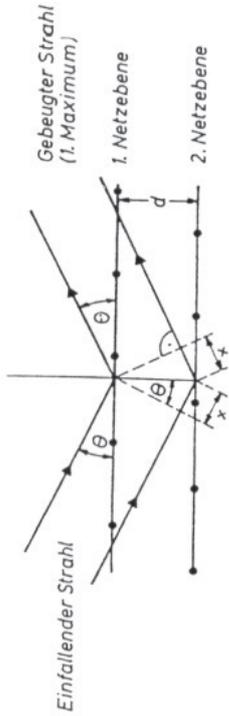


Bild 1.8. Zur Ableitung der Braggschen Gleichung.

Nur, wenn der Primärstrahl unter dem hierdurch definierten *Braggschen Winkel*  $\Theta$  auf die Netzebenen auftrifft, erfolgt verstärkende Interferenz (Erfüllung der Braggschen Gln.).  $\Theta$  heißt deshalb auch *Glanzwinkel*.

Der Winkel zwischen einfallendem *Primärstrahl* und gebeugtem *Sekundärstrahl*, der *Beugungswinkel*, beträgt nach Bild 1.8 also  $2 \Theta$ .

Für das Folgende wird in diesem Buch stets mit  $n = 1$  gerechnet, d. h. es liegt entweder die 1. Ordnung der betreffenden Braggschen Interferenz vor, oder – bei höheren Ordnungen – wird dies durch entsprechende Vervielfältigung der Millerschen Indizes berücksichtigt. – Außerdem sei an dieser Stelle erwähnt, daß – entsprechend einem Sprachgebrauch, der sich eingebürgert hat, ohne ganz korrekt zu sein – häufig von „reflektiertem“ statt „gebeugtem“ Strahl bei Erfüllung der Bragg-Bedingung gesprochen wird. Die Bezeichnung „Reflexion“ gilt eigentlich für einzelne Netzebenen<sup>1)</sup>.

Damit ist nun leicht die in Abschnitt 1.4 behauptete Tatsache zu beweisen, daß die *Bragg-Interferenzen normaler Metallproben nicht mehr von den üblicherweise verwandten Aperturbildern* (bis zu  $50 \mu$ ) durchgelassen werden. Der geringste mögliche Braggwinkel z. B. bei Beugung an Aluminium entsteht an den (111)-Netzebenen. d ergibt sich aus der Gitterkonstanten  $a = 4,05 \text{ \AA}$  für kubische Gitter nach der Formel

$$d = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (1.7)$$

1) Für eine (isolierte) Netzebene gilt das Reflexionsgesetz, d. h. nach dem Huygensschen Prinzip tritt Maximalintensität auf, wenn Einfallswinkel = Ausfallswinkel. Dieser kann – im Gegensatz zum Braggwinkel  $\Theta$  in räumlichen Gittern – beliebige Werte haben.

zu  $d = 2,34 \text{ \AA}$ , wobei  $h, k, l$  die Millerschen Indizes sind (hier 111). Für 100 kV-Elektronen mit einer Wellenlänge  $\lambda = 0,037 \text{ \AA}$  und  $n = 1$  ergibt sich hiermit aus der Bragg'schen Gleichung  $\sin \Theta \approx \Theta = 0,008$  oder  $\Theta = 0,46^\circ$  oder  $2\Theta = 0,92^\circ$ .

In Bild 1.9 ist nun der Strahlengang in der Umgebung des Objektivs für den Fall einer kristallinen Probe gezeichnet, analog Bild 1.7 für die amorphe Probe, wobei die gleichen, dort gemachten generellen Anmerkungen auch hier gelten. Der Primärstrahl trifft von oben auf die Probe. Die unter dem Beugungswinkel  $2\Theta$  abgebeugten Strahlen werden durch die Objektivlinse in der hinteren Brennebene zum *Beugungspunkt* fokussiert. Die Probe befindet sich nur wenig oberhalb des oberen Brennpunkts. Dann wird der aus dem Mittelpunktstrahl abgebeugte Strahl nach Durchtritt durch die Linse zu einem achsenparallelen Strahl. Unter dieser Voraussetzung ergibt sich aus der Geometrie des Bildes 1.9 (linker Bildteil), daß der *Beugungspunkt dann von der Aperturblende abgefangen wird, wenn  $2\Theta > \alpha$  ist.* (Es ist Abstand Probe - Linse  $\approx$  Blende = Brennweite  $f$  und  $\tan \alpha =$  Blendenradius/ $f$ ). Da  $\alpha$ , wie bereits berechnet, bei  $f = 2,8 \text{ mm}$  für die  $50 \mu\text{-Blende}$  nur  $0,5^\circ$  beträgt, ist diese Bedingung im Fall der (111)-Interferenz des Al ( $2\Theta = 0,92^\circ$ ) und allen höher indizierten Al-Reflexen also erfüllt. Der „kritische“ Netzebenenabstand, dessen Beugungspunkt von der  $50 \mu\text{-Aperturblende}$  ( $\alpha = 25/2800 = 0,90 \cdot 10^{-2}$ )

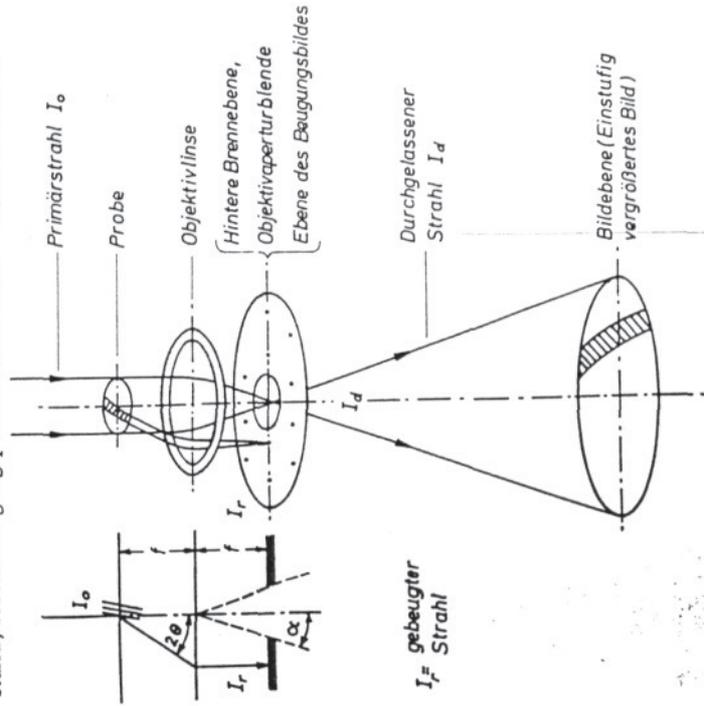


Bild 1.9. Zur Bildentstehung kristalliner Objekte, schematisch (s. Text)  $\alpha$  Aperturwinkel,  $\Theta$  Bragg'scher Winkel.

gerade noch durchgelassen würde, errechnet sich nach Gl. (1.6) und  $\alpha = 2\Theta$  für den Fall von 100 kV-Elektronen ( $\lambda = 0,037 \text{ \AA}$ ) zu  $d = 0,037/2 \cdot 0,45 \cdot 10^{-2} = 4,1 \text{ \AA}$ .

Damit sind nun aber alle Voraussetzungen zu einer qualitativen Erklärung des Bildkontrastes kristalliner Proben gegeben.

Zunächst kann man die durch das Kristallgitter gegebene räumlich-periodische Struktur, die zur Bragg'schen Beugung führt, als den dreidimensionalen Spezialfall der am Anfang von Abschnitt 1.2. erörterten Fraunhoferschen Beugung an einem Strichgitter ansehen. Zwischen dem ein- und dem dreidimensionalen Fall besteht ja kein prinzipieller Unterschied. Für eine direkte Abbildung der Netzebenen des Kristallgitters muß demnach im Sinne der Abbeschen Theorie mindestens das erste Beugungsmaximum durch die Obj. Ap. Bl. gehen. Wie soeben berechnet, ist dies (bei 100 kV-Elektronen und der  $50 \mu\text{-Obj. Ap. Bl.}$ ) nur dann der Fall, wenn der *Netzebenenabstand  $d > 4 \text{ \AA}$  ist. Diese so abgeleitete Auflösungsgrenze für die direkte Abbildung von Netzebenen* ist nun ungefähr in Übereinklang mit der auch sonst bereits mehrfach erörterten Grenze der elektronenmikroskopischen Auflösung (Gl. (1.3) sowie Abschnitt 1.3). Da die *Netzebenenabstände der meisten Metalle und Legierungen* kleiner als  $4 \text{ \AA}$  sind, kann man diese normalerweise, d. h. unter den besprochenen Betriebsbedingungen *nicht mehr auflösen*.

Um die Auflösungsgrenze noch etwas weiter herabzudrücken, wie z. B. bei Bild 1.5 b, sind einige besondere bildungstechnische Voraussetzungen zu erfüllen. Hierzu gehören besonders gute Linsenkorrekturen, etwas größere Obj. Ap. Bl. sowie Schrägbeleuchtung. Letztere macht davon Gebrauch, daß man durch Schrägeinfall des Primärstrahls  $I_0$  unter dem Winkel  $\Theta$  die abgeleitete Auflösungsgrenze von  $4 \text{ \AA}$  um den Faktor 2 verringern kann. Dies folgt aus der Geometrie von Bild 1.9. links. In diesem Bereich der Höchstauflösung liegen aber auch bezüglich der Theorie der Bildinterpretation besondere Verhältnisse vor, die den Rahmen dieser Darstellung überschreiten (Phasenkontrast, hierzu s. z. B. [16]).

Alle *Objektdetails* in kristallinen Proben, deren Abmessungen aber größer als  $3 - 4 \text{ \AA}$  sind (z. B. Einschlüsse oder Gitterbaufehler), sind auf die besprochene Weise nach der Abbeschen Theorie auflösbar. Die an ihnen bzw. ihren Konturen gebeugten Strahlen 1., 2. oder höherer Ordnung fallen noch durch die Öffnung der Obj. Ap. Bl. Dieselben Strahlen liegen nämlich in Bezug auf die Beugung am Kristallgitter in unmittelbarer Nähe von dessen *nulltem* (Bragg'schem) Beugungsmaximum.

Weiterhin ergibt sich, daß die Bragg'sche Beugung an Kristallen – obwohl sie bei  $d < 4 \text{ \AA}$  nicht selbst bild erzeugend wirkt – dennoch eine fundamentale Rolle für den *Bildkontrast*, d. h. die lokale Bildhelligkeit, spielt, weil sie nämlich dem Primärstrahl *entscheidend Intensität entziehen kann*. Dies ist an allen jenen Probenstellen der Fall, in denen sich irgendwelche Netzebenen mehr oder weniger genau in Bragg'scher Reflexionsstellung befinden. *Insofern spielt die Beugung nun also eine analoge Rolle wie die Streuung in amorphen Objekten, und alles dort Gesagte über den Kontrast gilt hier sinntentsprechend.*

In der vom Primärstrahl  $I_0$  getroffenen Probenfläche möge sich der schraffiert gezeichnete Kristallbereich in Bild 1.9 gerade in Braggischer Reflexionsstellung für eine bestimmte Netzebene befinden. Dies kann z. B. ein spezielles Korn in einer vielkristallinen Probe sein, z. B. Korn 1 in Bild 1.10 a. Ein anderer, häufig auftretender Fall ist der, daß die durchstrahlte Folie zwar einkristallin, aber infolge ihrer Dünnheit leicht gebogen ist: dann befindet sich nur ein streifenförmiger Bereich (wie Bild 1.9 gezeichnet) für eine spezielle Interferenz (hkl) gerade in Braggischer Reflexionsstellung. Solche dunklen Streifen bezeichnet man auch als „Interferenzschlieren“ oder „Extinktionsbänder“ (Beispiel: Bild 2.10, Stellen S). Sie werden im Kapitel 4 noch genauer analysiert werden.

In beiden Fällen wird durch die Braggische Reflexion dem Primärstrahl soviel Intensität  $I_r$  entzogen, daß das Bild der betreffenden Probenstelle *dunkel* erscheint. Diese Kontrastart wird mit *Beugungskontrast* oder *Orientierungskontrast* (orientation contrast) bezeichnet. Entsprechend den sehr kleinen Beugungswinkeln ( $\Theta \approx 1^\circ$ ) vermag schon eine Orientierungsänderung von  $< 1^\circ$  einen Kontrastumschlag von hell auf dunkel zu bewirken. Der Orientierungskontrast hängt also sehr empfindlich davon ab, ob bzw. wie genau sich eine bestimmte Probenstelle in Braggischer Reflexionsstellung befindet. Dies sei demonstriert durch Bild 1.10. Der in Bild a dunkel erscheinende Kristallit 1 leuchtet nach Kippen der Probe (in diesem Fall um  $4^\circ$ ) in Bild b hell auf. Umgekehrt erscheinen die Körner 2 und 3 erst hell und ohne Kontrast, während sie nach dem Kippen in Bild b hell-dunkel abschattiert, „in Kontrastlage“ entsprechend der lokalen Gitterorientierung liegen. Eine Versetzung V in Korn 3, die in Bild a überhaupt nicht zu sehen ist, befindet sich nach dem Kippen (Bild b) in gut sichtbarem, starkem Kontrast. Andererseits war in *beiden* Bildern a und b das Korn 4 hell und ganz ohne Kontrast. Dieses Korn gelangte erst durch Kippen (um  $4^\circ$  in der bezüglich a  $\rightarrow$  b entgegengesetzten Richtung) in den in Bild c gut sichtbaren Kontrast.

Bemerkenswert ist ferner der *Streifenkontrast der Korngrenzen* (*Keilinterferenzen*), der seine Erklärung in Abschnitt 4.5 findet. Auch diese Korngrenzenstreifung, kann, wie man sieht, durch Kippen völlig zum Verschwinden gebracht bzw. erst hervorgerufen werden. Besonders auffällig ist dies bei den Korngrenzen um Korn 4. Die 3 Teilbilder von Bild 1.10 sind demnach ein instruktives Beispiel dafür, wie wichtig es beim praktischen Mikroskopieren ist, die Probe zu kippen, um wichtige Einzelheiten wie Korngrenzen, Versetzungen usw. nicht zu übersehen. Meist genügen hierfür bereits sehr geringe Kippwinkel von bedeutend weniger als 1 Grad.

In jedem dieser Fälle wird der in Braggischer Beugung *abgelenkte Strahl* durch die in Bild 1.9 ringförmig angedeutete Objektivlinse (spule) in der hinteren Brennebene auf einen *Punkt* fokussiert. Dies ist der zugehörige (hkl)-Beugungspunkt. Bei geeigneter Orientierung (wenn nämlich eine niedrig indizierte kristallographische Richtung etwa parallel dem Primärstrahl liegt, näheres Kapitel 3) entstehen noch weitere Beugungspunkte in der hinteren Brennebene, die in Bild 1.9 gezeichnet sind



Bild 1.10

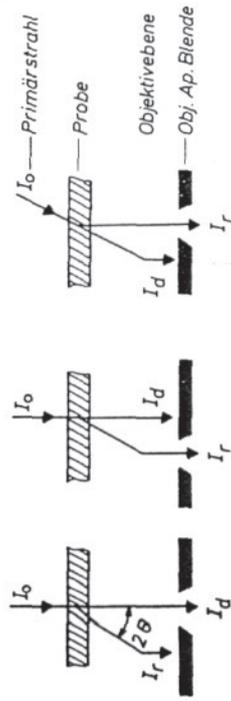
Zur Demonstration des Orientierungskontrastes (Einfluß einer Probenverkipfung). Die Probe ist in Bild a) bzw. c) gegenüber Bild b) um  $4^\circ$  in entgegengesetzte Richtungen gekippt.

Legierung: Al-4% Cu, Wärmebehandlung: Lösungsglühung + 90 % Kaltwalzen + 9 h, 300 °C. Es entsteht ein Subkorngefüge mit ausgeschiedenen  $\Theta$ -Teilchen (Al<sub>2</sub>Cu), zumeist an den Korngrenzen. Elektrolytisch gedünnte Folie (Präparation s. Abschnitt 2.1). Aufnahme: K.-H. Sieberer. 20 000 X.

und sich zu dem gesamten *Beugungsdiagramm* zusammensetzen. Dieses ist ein *Pur-*  
*diagramm*, wenn die durchstrahlte Folie einkristallin ist, und ein *Ringdiagramm*  
 (Debye-Scherrer-Ringe), wenn sehr viele Kristallite vom Strahl getroffen werden.

Der durch die Blende hindurchgehende Hauptstrahl (Nulltes Maximum in Bezug auf die Braggsche Beugung) erzeugt, wie besprochen, das vergrößerte *Bild der Probe*, zunächst in der Bildebene der Objektivlinse. Diese Situation ist in Bild 1.9 gezeichnet. Die weitere Vergrößerung durch Zwischenlinse und Projektivlinse geschieht dann wie in Abschnitt 1.4 erörtert und in Bild 1.3 a dargestellt. Das auf diese Weise von kristallinen Proben auf dem Endbildleuchtschirm entstehende Bild ist das *Hellfeldbild*. Das *Dunkelfeldbild* entsteht hingegen, wenn man zur Abbildung nicht das nullte Braggsche Beugungsmaximum, sondern irgendeine bestimmte Braggsche Interferenz verwendet („Abbildung im Lichte definierter Bragg-Reflexe“). Man erreicht dies z. B. durch Verschieben der Obj. Ap. Blende, so daß an Stelle des Primärstrahls die gewünschte Interferenz durch die Blende tritt (Bild 1.11 b, Bild 1.12). Hell und dunkel kehren ihre Kontraste um, wobei aber nur diejenigen Bestandteile hell aufleuchten, die in Reflexionsstellung für die betreffende Interferenz liegen.

Bild 1.11 zeigt die Strahlengänge an der wesentlichen Stelle zwischen Probe und Obj. Ap. Blende in vereinfachter Darstellung. Der weitere Verlauf des Strahlengangs nach unten ist dann derselbe wie bei der Hellfeldabbildung in Bild 1.3 a. Durch



a) Hellfeldabbildung b) Dunkelfeld durch Verschieben der Obj. Ap. Blende c) Dunkelfeld durch Kippen des Strahlenerzeugers

Bild 1.11. Hellfeld- und Dunkelfeldabbildung: Strahlengang, vereinfacht.

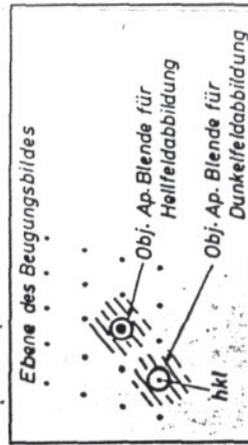


Bild 1.12

Hellfeld- und Dunkelfeldabbildung: Lage der Obj. Ap. Bl. in der Ebene des Beugungsbildes. Der Primärstrahl ist der dicker gezeichnete Punkt.

Die Verschiebung der Aperturblende wird jedoch die Abbildungsqualität infolge der im Strahlengang entstehenden Asymmetrie verschlechtert; ein besseres, wenn auch etwas mühseliges Verfahren ist es, den Strahlkopf (Strahlenerzeugersystem einschl. Kondensoren) zu kippen, was bei den meisten Mikroskopen möglich ist (Bild 1.11 c). Hierdurch bleibt die Abbildungsqualität im Verlauf des weiteren Strahlengangs voll erhalten.

Bei einigen neueren EM-Typen<sup>1)</sup> kann der erforderliche schräge Einfall des Primärstrahls auf bequeme und exakte Weise durch ein in die Objektschleuse eingebautes, zusätzliches Spulenpaar (Ablenkensystem) realisiert werden. Dieses „knickt“ den Primärstrahl zweimal auf definierte und einstellbare Weise, so daß der für die Dunkelfeldabbildung gewünschte gebeugte Strahl genau in die Mikropapachse fällt. Schaltet man das Ablenkensystem auf die Einstellung für die Hellfeld-Strahljustierung zurück, so bleibt die vorher für Hellfeldabbildung durchgeführte Feinzentrierung des Beleuchtungsstrahls erhalten.

*Umschalten von Bild auf Beugung:* Um das gesamte *Beugungsbild* auf den Endbildleuchtschirm vergrößert *abzubilden*, ist es lediglich erforderlich, die Obj. Ap. Blende ganz zu entfernen und die Erregung der Zwischenlinse so zu verringern, daß nicht mehr die Ebene des einstufig vergrößerten Bildes, sondern die Ebene des Beugungsbildes abgebildet wird. Der sich auf diese Weise ergebende komplette Strahlengang ist in Bild 1.3 b gezeichnet. Außerdem kann man durch Einfahren der *Selektorblende kleine Probenbereiche* mit interessierenden Einschlüssen oder ähnliches auswählen, um nur diese zur Beugung zu bringen: „Feinbereichsbeugung“ („selected area diffraction“, Abkürzung „SAD“).

Die Wirkung der Selektorblende ist auf Grund der Strahlengänge in Bild 1.3 bzw. 1.9 dadurch verständlich, daß der diese Blende passierende Strahlenkegel in seinem Öffnungswinkel dem Durchmesser der im Objekt durchstrahlten Fläche direkt proportional ist. Der Proportionalitätsfaktor ist der Vergrößerungsfaktor der Objektivlinse in Bezug auf das *einstufig vergrößerte Bild in der Ebene der Selektorblende*. Dieser Faktor beträgt etwa 20 und darf nicht verwechselt werden mit dem in Abschnitt 1.4 erwähnten, etwa 200 betragenden Vergrößerungsmaßstab, den man erhält, wenn man die Probe mit der Objektivlinse allein (unter Ausschaltung der übrigen Linsen) auf den *Endbildleuchtschirm* abbildet.

Eine Selektorblende von z. B.  $20 \mu\phi$  umgrenzt demnach in der Ebene des Objektes einen kreisförmigen Bereich von nur  $1,0 \mu\phi^2$ , der allein zur Beugung gelangt. In der Möglichkeit, derartig kleine Substanzbereiche bzw. -mengen zu identifizieren und Strukturunterschiede in diesem Größenmaßstab zu ermitteln, liegt eine der großen Stärken speziell des Durchstrahlungsmikroskopes für viele Probleme der Werkstoffkunde, Metallphysik sowie anderer Anwendungen mit Kristallinen, durchstrahlbaren Proben. Sehr nützlich ist hierbei ferner die *gleichzeitige Möglichkeit* der sofortigen Umschaltung vom Beugungsbild auf das Bild derselben Probe.

1) z. B. Elmiskop Typ 101, Fa. Siemens

2) Zahlenangabe wieder für das Beispiel des Siemens Elmiskop I

### 3. Elektronenbeugung

#### 3.1. Grundlagen, Vergleich zur Röntgenbeugung

Wie bereits im 1. Kapitel erläutert wurde, werden Elektronenstrahlen an kristallinen Proben gebeugt, wobei wie bei den Röntgenstrahlen das *Braggsche Gesetz* gilt. Aus Abschnitt 1.6. ging auch schon die große Bedeutung der *Beugung* (neben der *Streuung*) für die Bildentstehung und die verschiedenen Kontrastarten bei der Durchstrahlungselektronenmikroskopie hervor, zunächst in qualitativer Betrachtungsweise. Bevor diese Dinge nun in den quantitativen Einzelheiten der *Kontrasttheorien* (im nächsten Kapitel) besprochen werden können, ist es zunächst erforderlich, die Analyse der entstehenden *Elektronenbeugungsdiagramme* vollkommen zu beherrschen.

Ihre Auswertung kann gewissermaßen auf zwei Ebenen geschehen: zunächst in Bezug auf ihre *Geometrie*, d. h. Lage der Interferenzlinien bzw. -punkte, darüberhinaus in Bezug auf ihre *Intensitäten*. Allein aus der Geometrie lassen sich bereits eine Fülle von Informationen gewinnen. Ihnen ist das vorliegende Kapitel ausschließlich gewidmet, während das (dieses voraussetzende) 4. Kapitel die Kontrasttheorien zum Gegenstand hat, welche auf der Verwertung der relativen Beugungs- bzw. Streuintensitäten beruhen.

Zunächst sind in Tabelle 3.1 die beiden Fälle der Röntgen- und Elektronenbeugung in ihren Gemeinsamkeiten und Verschiedenheiten einander gegenübergestellt<sup>1)</sup>. Die Grundtatsachen der Röntgenfeinstrukturlehre werden in diesem Buch als bekannt vorausgesetzt [15]. Für die Elektronenbeugung wurden einige der aufgeführten Fakten bereits im 1. Kapitel behandelt, einige sind ohne Kommentar verständlich und einige werden aus den folgenden Abschnitten noch klar werden.

Wie bei der Röntgenbeugung, kann man auch bei der Elektronenbeugung zwischen *Einkristall- und Vielkristalldiagrammen* unterscheiden. Erstere sind aus einzelnen Beugungspunkten bestehende *Punktogramme*, vgl. Bild 3.4. oder – perspektivisch – Bild 1.9. und 4.11. Vielkristalldiagramme dagegen sind *Ringdiagramme* (Debye-Scherrer-Ringe, vgl. Bild 3.3). Einkristalldiagramme treten auf, wenn vom Elektronenstrahl nur ein einzelner Kristall getroffen wird. Diese Voraussetzung wird – insbesondere bei Anwendung der Feinbereichsbeugung (SAD, Abschnitt 1.6.) – bei den meisten Metallfolien oft erfüllt sein, da bei der SAD nur ein Bereich von 1–2  $\mu$  Durchmesser ausgeblendet wird. Wenn dagegen infolge entsprechender geringer Korngröße eine Vielzahl von Kristallen bestrahlt wird, so entstehen Debye-Scherrer-Ringe. Diese sind nur dann kontinuierlich geschwärtzt, wenn die Kristallgröße hinreichend klein ist ( $\ll 1 \mu$ ). Andernfalls sind die Ringe „körnig“ (spotty).

<sup>1)</sup> Eine vergleichende Gegenüberstellung, in die auch die Neutronenbeugung eingeschlossen ist, findet man in einer Monographie von G. B. V. (1967).

Tabelle 3.1. Gegenüberstellung von Röntgenbeugung (R) und Elektronenbeugung (E).

Gemeinsames	Verschiedenheiten
1. <i>Natur der Superposition</i> sich überlagernder Wellen, damit: <i>Braggsches Gesetz</i> , Strukturfaktor, Auslöschungsgesetze.	1. <i>Natur des Streuvorgangs</i> am einzelnen Atom, nämlich (E): Streuung am Atomkern, (R): Streuung an Hüllenelektronen.
2. <i>Diagramm-Typen</i> : Einkristall- (Laue-), Debye-Scherrer, Texturdiagramme.	2. <i>Wellenlänge der Strahlen</i> : (E): So klein, daß Beugungswinkel nur 0–2°, damit $\sin \Theta \approx \Theta$ , Beugungsdiagramm ist annähernd ebener Schnitt durch das reziproke Gitter (R): Es kommen alle Beugungswinkel bis 180° vor, damit ist der geometrische Ort der Beugungspunkte die Ewald-Kugel.
3. Möglichkeit der <i>Orientierungsbestimmung</i> aus Einkristalldiagrammen (vergl. jedoch Punkt 7 unter Verschiedenheiten)	3. <i>Intensität der Reflexe</i> : Infolge der stärkeren Wechselwirkung mit dem Atomkern bei (E) $10^6$ bis $10^7$ mal so groß wie bei (R).
4. <i>Eindringvermögen der Strahlen</i> : Als Folge von Punkt 3 bei (E) nur in der Größenordnung von $1 \mu$ oder weniger, bei (R) dagegen in der Größenordnung von $100 \mu$ .	4. <i>Eindringvermögen der Strahlen</i> : Als Folge von Punkt 3 bei (E) nur in der Größenordnung von $1 \mu$ oder weniger, bei (R) dagegen in der Größenordnung von $100 \mu$ .
5. <i>Erfasstes Probenvolumen</i> : Als Folge von Punkt 4 und der Strahlquerschnitte bei (E) etwa $1 \mu^3 = 10^{-9} \text{ mm}^3$ , bei (R) dagegen $0,1$ bis $5 \text{ mm}^3$ .	5. <i>Erfasstes Probenvolumen</i> : Als Folge von Punkt 4 und der Strahlquerschnitte bei (E) etwa $1 \mu^3 = 10^{-9} \text{ mm}^3$ , bei (R) dagegen $0,1$ bis $5 \text{ mm}^3$ .
6. <i>Genauigkeit bei kristallographischer Orientierungsbestimmung</i> : bei (R) 1° oder besser, bei (E) nur $\pm 5^\circ$ oder schlechter, insofern nur das Punktdiagramm und keine Kikuchi-Linien, Schwerpunktmethoden oder ähnliche spezielle Verfahren benutzt werden	6. <i>Genauigkeit bei kristallographischer Orientierungsbestimmung</i> : bei (R) 1° oder besser, bei (E) nur $\pm 5^\circ$ oder schlechter, insofern nur das Punktdiagramm und keine Kikuchi-Linien, Schwerpunktmethoden oder ähnliche spezielle Verfahren benutzt werden
7. <i>Eindeutigkeit der Orientierungsbestimmung</i> : Das Lauediagramm bei (R) hat i.A. einzählige Symmetrie, deshalb ist die Analyse <i>eindeutig</i> ; das Einkristalldiagramm bei (E) ist zweizähliger Symmetrie, deshalb ist Analyse aus <i>einer einzelnen Aufnahme</i> i.A. zweideutig. (Es sind nur solche Lagen nicht unterscheidbar, die durch Drehung um 180° um den Primärstrahl entstehen).	7. <i>Eindeutigkeit der Orientierungsbestimmung</i> : Das Lauediagramm bei (R) hat i.A. einzählige Symmetrie, deshalb ist die Analyse <i>eindeutig</i> ; das Einkristalldiagramm bei (E) ist zweizähliger Symmetrie, deshalb ist Analyse aus <i>einer einzelnen Aufnahme</i> i.A. zweideutig. (Es sind nur solche Lagen nicht unterscheidbar, die durch Drehung um 180° um den Primärstrahl entstehen).

Aus beiden Diagrammtypen kann man durch Analyse die *beugende Probe* in Hinblick auf ihre Gitterparameter bzw. Netzebenenabstände (d-Werte) identifizieren. Hierin liegt ein wesentlicher Nutzen der Elektronenbeugung bei vielen werkstoffkundlichen Untersuchungen. Aus den Einkristalldiagrammen kann man zusätzlich die kristallographische Orientierung des Kristalls bestimmen. Hieraus folgt als praktisch sehr wichtige Anwendung die Lösung der Aufgabe, die kristallographischen *Richtungen und Ebenen* in einem gegebenen TEM - Bild zu bestimmen (sogenannte Spurenanalyse, Abschnitt 3.8.).

Vielkristalldiagramme sind Gegenstand von Abschnitt 3.2., ab Abschnitt 3.3. wird die Analyse von Einkristalldiagrammen besprochen. Der Rest des vorliegenden Abschnitts 3.1. gilt für beide Arten gleich wohl.

Eines der gravierendsten Kennzeichen der Elektronenbeugung sind die *sehr kleinen Beugungswinkel* als Folge der kleinen Wellenlänge  $\lambda$  der Elektronenstrahlen. In Kapitel 1.6. wurde berechnet, daß z. B. der Beugungswinkel  $2\theta$  für die (111)-Interferenz von Aluminium für 100 kV-Elektronen nur  $0,92^\circ$  beträgt. Für die höher indizierten Reflexe ergeben sich Beugungswinkel  $2\theta$  zwischen  $1^\circ$  und  $3^\circ$ . Der Winkel  $\theta$  zwischen den reflektierenden Netzebenen und dem Primärstrahl liegt also nur zwischen  $0$  und  $1,5^\circ$ . Diese Tatsache formuliert sich zu dem wichtigen

**Satz 1 :** Die reflektierenden Netzebenen liegen immer nahezu parallel dem Primärstrahl.

In der Kristallographie werden solche Ebenen, die alle eine gemeinsame Gerade enthalten, auch als „Ebenen einer Zone“ bezeichnet. Die gemeinsame Gerade heißt „Zonenachse“ (Bild 3.1.). Damit läßt sich der Satz 1 auch folgendermaßen formulieren :

**Satz 1** (andere Formulierung) : Es reflektieren nur diejenigen Netzebenen, die den Primärstrahl als Zonenachse enthalten.

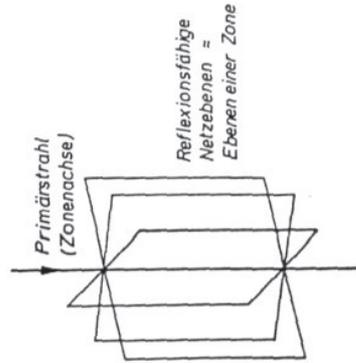


Bild 3.1  
Primärstrahl als Zonenachse.

Die sich hiermit ergebende Vereinfachung der Bragg'schen Gleichung, daß nämlich  $\sin \theta$  durch  $\theta$  ersetzt werden kann, führt nun gleich zu einer wichtigen Konsequenz. In Bild 3.2. sind Primär- und Sekundärstrahl, beugende Probe, Bildschirm bzw. Photoplatte im Schnitt gezeichnet und – in starker Übertreibung ihrer Größe – Bragg'scher Winkel  $\theta$  und Beugungswinkel  $2\theta$ . Mit L ist der Abstand Probe – Photoplatte bezeichnet, die sogenannte *Kamerallänge*, mit R der Abstand Primärstrahl (Nullpunkt) – Beugungspunkt auf der Platte. (Die in Kapitel 1 erörterte Fokussierung des Strahls ist in Bild 3.2. nicht mit eingezeichnet, beeinflusst aber die folgenden Überlegungen nicht).

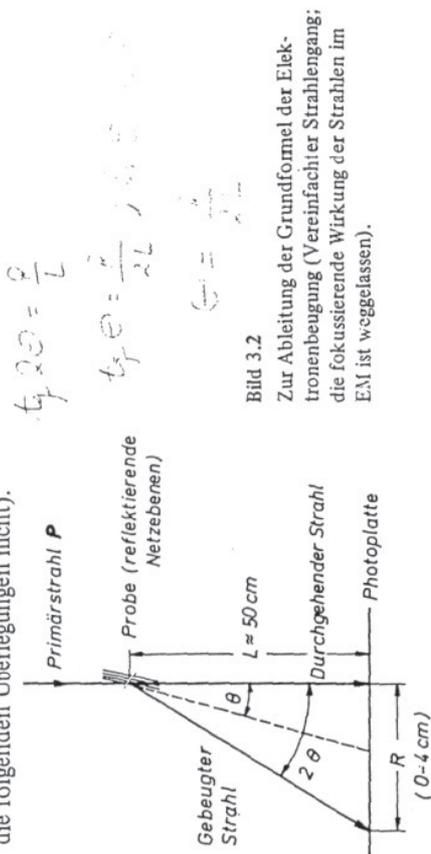


Bild 3.2

Zur Ableitung der Grundformel der Elektronenbeugung (Vereinfachter Strahlengangs: die fokussierende Wirkung der Strahlen im EM ist weggelassen).

Infolge des kleinen Betrages des Winkels  $\theta$  folgt aus dem Bild, daß  $\theta \approx R / 2L$ , und damit läßt sich die Bragg'sche Gleichung wie folgt umformen:

$$n \lambda = 2 d \sin \theta \approx 2 d \theta = 2 d R / 2 L.$$

Da wir in diesem Buch stets  $n = 1$  setzen (d. h. höhere Ordnungen der Interferenzen durch entsprechend vervielfältigte Miller'sche Indizes ausdrücken), ergibt sich damit die

$$\text{Grundformel} \quad \lambda L = R d \quad (3.1)$$

Das Produkt  $\lambda L$  ist für die vorliegenden monoenergetischen Elektronen eine Konstante und wird als *Beugungskonstante* (auch „Kamerakonstante“) bezeichnet.

Die Kamerallänge L beträgt bei den z. Z. am meisten verbreiteten 100 kV-Elektronenmikroskopen etwa 50 cm. Mit der Wellenlänge  $\lambda = 0,037 \text{ \AA}$  (100 kV) ergibt sich hieraus ein Wert für  $\lambda L$  von etwa 18–20 mm  $\text{\AA}$ . Zur Auswertung von Elektronenbeugungsaufnahmen muß dieser Wert genau bekannt sein, d. h. durch Eichaufnahmen (Abschnitt 3.2) oder noch zu besprechende Verfahren bestimmt werden. Er ist deswegen keine absolute Gerätekonstante, weil in L bzw. R kleine Abweichungen in der Objektive sowie der durch das Projektiv eingestellten Sollvergrößerung eingeht. Außerdem sorgen ständige Kontrollmessungen der Beugungskonstante auch für eine Kontrolle der tatsächlich vorliegenden Wellenlänge (Abweichungen der Hochspannung vom Sollwert infolge von Spannungsfluktuationen in der Anlage werden bemerkt).

### 3.2. Debye-Scherrer-Diagramme, Eichaufnahmen

Die Auswertung von Ringdiagrammen (wie in Bild 3.3) ist sehr einfach. Sind Kristallstruktur und Gitterparameter der beugenden Probe bekannt, so berechnet man daraus die Folge der ersten (größten) Netzebenenabstände  $d$ . Einsetzen dieser  $d$ -Werte  $d_1, d_2, d_3, \dots$  in die Grundformel Gl. (3.1) liefert unmittelbar die zu erwartenden Ringradien  $R_1, R_2, R_3, \dots$ , falls die Beugungskonstante  $\lambda L$  bekannt ist. Umgekehrt kann man letztere aus den gemessenen Ringradien und den bekannten  $d$ -Werten aus jedem einzelnen Ring unabhängig bestimmen. In diesem Fall hat man die Probe als *Eichsubstanz* zur Bestimmung von  $\lambda L$  verwandt.

Liegt das Ringdiagramm einer unbekannt Probe zur Analyse vor, so kann man — bei bekanntem  $\lambda L$  — aus den Ringradien  $R_n$  die zugehörigen Netzebenenabstände  $d_n$  bestimmen. Mit diesem Satz von  $d$ -Werten läßt sich die Bestimmung der Substanz häufig mit Hilfe der ASTM-Kartei [2] durchführen, welche über zehntausend kristalline Substanzen nach  $d$ -Werten geordnet enthält. Hierbei ist auch eine grobe Einschätzung der beobachteten Ring-Intensitäten (stark — mittel — schwach) von Nutzen.

In vielen Fällen führen auch die aus der Röntgenbeugung bekannten Regeln [15] für die Folge der mit steigendem Radius  $R_n$  auftretenden Ringe zu einer raschen Identifizierung: So besagen die Auslöschungsgesetze, daß bei kubisch-flächenzentrierten (kfz.) Gittern nur Reflexe mit  $h^2 + k^2 + l^2 = 3, 4, 8, 11, 12, 16, 19$  usw. auftreten. Aus Gl. (1.7) und Gl. (3.1) folgt, daß  $R$  proportional  $\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$  sein muß. Die Radien der ersten Ringe müssen sich beim kfz. Gitter also wie  $\sqrt{3} : \sqrt{4} : \sqrt{8} : \sqrt{11}$  usw. verhalten. Beim kubisch-raumzentrierten (krz.) Gitter dagegen lassen die Auslöschungsgesetze für die Indizes-Quadratsummen nur die Zahlenfolge 2, 4, 6, 8, 10, ... zu. Hiermit ist also eine einfache Differenzierung zwischen diesen beiden Gittertypen möglich. Ähnliches gilt für andere Kristallsysteme.

Nur wenige *Werkstoffe* sind so feinkörnig, daß sie von Natur aus bei der Feinbereichsbeugung Vielkristalldiagramme liefern. Die Bedeutung der letzteren liegt auf dem Gebiet derjenigen Substanzen, die als *Eichsubstanzen* zur genauen Bestimmung der wichtigen Beugungskonstanten  $\lambda L$  eines Mikroskops unter gegebenen experimentellen Bedingungen dienen. Als Eichsubstanzen empfehlen sich Stoffe, die chemisch stabil sind, möglichst keine Veränderungen im Elektronenstrahl erleiden und sich außerdem bequem präparieren lassen. Bewährt haben sich vor allem Thalliumchlorid TlCl (CsCl-Typ,  $a = 3,841 \text{ \AA}$ ), Lithiumfluorid LiF (NaCl-Typ,  $a = 4,020 \text{ \AA}$ ) und MgO (NaCl-Typ,  $a = 4,202 \text{ \AA}$ ) [3]. TlCl und LiF lassen sich aus einem Wolframschiffchen verdampfen. MgO kann man durch Auffangen des Rauches auf der Probe niederschlagen, der beim Abtrennen von Magnesiumband oder -draht entsteht.

Am günstigsten ist es, die Eichsubstanz direkt auf die weiterhin zu untersuchende Probe aufzudampfen oder aufzurauchen, für welche man die genaue  $\lambda L$ -Bestimmung benötigt<sup>1)</sup>. Wenn beide Diagramme wenige Linien zeigen, die sich

<sup>1)</sup> Es empfiehlt sich, hierbei Teile der Probe  $\approx 1 \text{ mm}^2$  im Netz (Bild 2.5) abzudecken, um bedampfte und unbedampfte Stellen miteinander vergleichen zu können.

nicht überdecken, oder das eine ein Punkt- und das andere ein Ringdiagramm ist, bereitet die gemeinsame Aufnahme und spätere Analyse der Diagramme keine Schwierigkeiten. Muß man dagegen Eichaufnahme und Aufnahme des zu vermessenden Diagrammes nacheinander vornehmen, so besteht die Gefahr, daß die Höhenlage der Objekte im Mikroskop nicht genau identisch ist. Damit kann sich aber der Abbildungsmaßstab meßbar verändern, was sich auch in einem veränderten  $\lambda L$  ausdrückt. Für eine Kontrolle möglichst identischer Verhältnisse bei den beiden Aufnahmen ist daher Sorge zu tragen.

Bild 3.3 zeigt als Beispiel Aufnahmen der Eichsubstanz TlCl. Bild 3.3a ist eine Feinbereichsbeugungsaufnahme (SAD) des in Bild 3.3b eingekreisten Bereiches ( $2,35 \mu$  Durchmesser) der TlCl-Schicht. Bei der in Kapitel 1.6.2. besprochenen Technik der SAD wird nur das von diesem kleinen Bereich in der hinteren Brennebene entstehende Beugungsbild vermöge der weiteren Linsen auf den Endbildleuchtschirm abgebildet. Es ist aber auch eine sogenannte *Beugung ohne Linsen* im EM möglich: Hierbei sind nur die beiden Kondensoren eingeschaltet, mit welcher man den Brennfleck auf den Endbildleuchtschirm fokussiert. Befindet sich ein beugendes Präparat im Strahlengang, so werden auch die abgebeugten Strahlen fokussiert, wobei in diesem Falle aber eine viel größere Fläche von etwa  $100 \mu$  Dmr. zur Beugung beiträgt. Bild 3.3c. Aus diesem Grunde sind die Ringe in Bild 3.3c vollkommen gleichmäßig geschwärtzt, während die vergleichsweise wenigen beugenden Kristallite bei der SAD zu „Körnigen“, d. h. aus einzelnen Punkten bestehenden Beugungsringen führen. In beiden Fällen ist wegen der etwas verschiedenen Strahlengänge die wirksame Beugungskonstante  $\lambda L$  verschieden. Im Falle der SAD muß man mit stark defokussiertem Strahl arbeiten, da das TlCl schon bei mittlerer Strahlenbelastung zur Zersetzung neigt.

Als Auswertungsbeispiel enthält die folgende Tabelle 3.2 die sich für TlCl ( $a = 3,84 \text{ \AA}$ ) mit den angegebenen (hkl) ergebenden Netzebenenabstände  $d$ , die Bild 3.3a zu entnehmenden Ringradien  $R$  und das daraus resultierende Produkt  $Rd = \lambda L$ .

Tabelle 3.2. Auswertung des SAD-Debye-Scherrer-Diagramms Bild 3.3a.

hkl	$h^2 + k^2 + l^2$	$d(\text{\AA})$	$R(\text{mm})$	$\lambda L$
100	1	3,84	4,6	17,70
110	2	2,72	6,6	17,95
111	3	2,22	8,0	17,75
200	4	1,92	9,3	17,75
210	5	1,72	10,5	17,95
211	6	1,57	11,5	18,05

Mittelwert der Beugungskonstanten  $\lambda L = 17,86 \text{ mm \AA}$

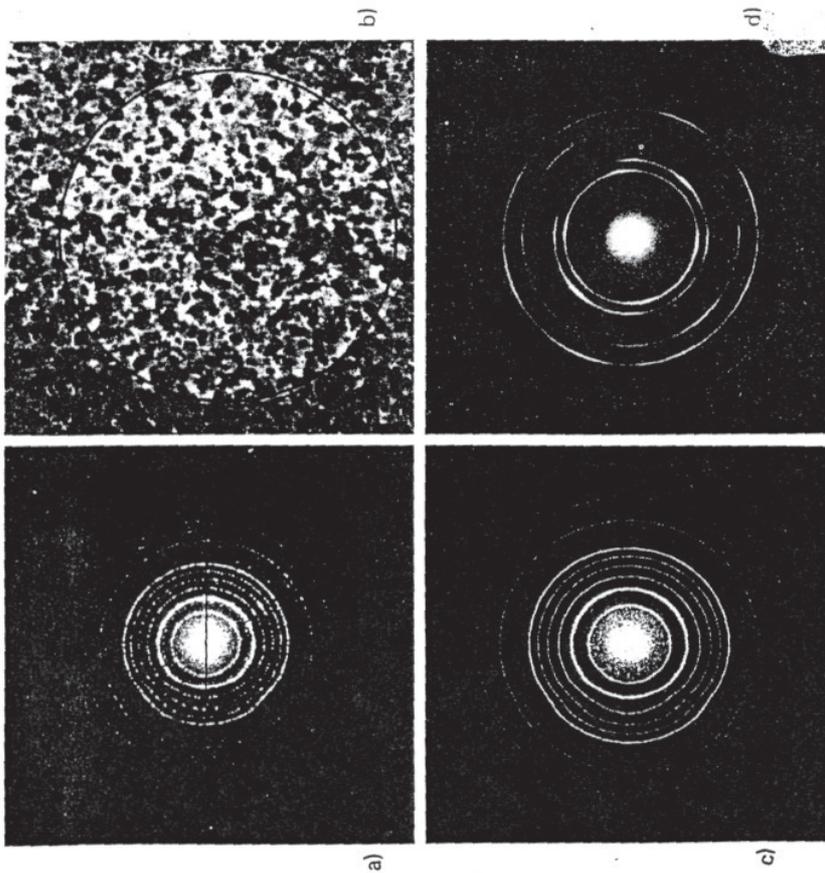


Bild 3.3. Gegenüberstellung von Debye-Scherrer-Diagrammen einer CsCl-Struktur (Bild a–c) und einer kfz. Struktur (Bild d). a) – c) Eichsubstanz TiCl<sub>3</sub>, aufgedampft auf Mowital-Trägerfilm.

a) Feinbereichsbeugungsdiagramm (SAD) des in Bild b) eingekreisten Bereiches von 2,35  $\mu$  Dmr. (50  $\mu$ -Selektorbliende, 100 kV).

b) Zugehörige Beugungsdiagramm (SAD) des in Bild b) eingekreisten Bereiches von 2,35  $\mu$  Dmr. (50  $\mu$ -Selektorbliende, 100 kV).

c) Beugung desselben Präparates ohne abbildende Linse, bestrahlte Fläche etwa 100  $\mu$  Dmr. 100 kV.

d) Beugung ohne Linse von Blattgold (Präparat von Bild 2.9). Knotenbildung auf den Ringen infolge der durch Hämmern entstehenden Verformungstextur. Aufnahmebedingungen sonst wie in Bild c.

### 3.3. Reziprokes Gitter

Im Fall der Beugung ohne Linse, Bild 3.3c, findet man analog einen Wert von  $\lambda L = 22,0$  mm  $\text{\AA}$ . – Für die genaue Ausmessung von Ringen oder Beugungsreflexen empfehlen sich Präzisionsglasmaßstäbe in Verbindung mit Lupen und Lichtkästen bzw. die aus der Röntgentechnik bekannten Auswertegeräte.

Alle übrigen, in diesem Buch abgebildeten Beugungsbilder sind Feinbereichsbeugungsaufnahmen (SAD).

### 3.3. Reziprokes Gitter

Die Grundformel läßt sich auch ausdrücken als

$$R = \frac{\text{Konstante}}{d} \quad (3.2)$$

Damit gelten die Sätze:

- a) der Abstand  $R$  jedes Beugungspunktes zum Primärstrahl – der Betrag seines Ortsvektors  $R$  – ist umgekehrt proportional zum Netzebenenabstand  $d$ , und
- b)  $R$  steht senkrecht auf den reflektierenden Netzebenen, insofern man sich diese im Nullpunkt des Beugungsbildes vorstellt. (Folge von Satz 1.)

Diese beiden Sätze sind aber – bis auf einen Maßstabsfaktor, s. unten – die Definitionen eines Punktes im sogenannten „reziproken Gitter“. Dieses ist nämlich folgendermaßen definiert. Man stellt sich das aus den Gitteratomen aufgebaute reale Gitter mit den Netzebenen (hk $l$ ) der Netzebenenabstände  $d$  (hk $l$ ) im Ursprung eines Koordinatensystems vor. Diesem realen Gitter wird nun ein System von Punkten – das reziproke Gitter – auf folgende Weise eindeutig zugeordnet. Jeder Netzebenenabstand (hk $l$ ) wird ein gleichfalls mit hk $l$  bezeichneter Punkt  $g$  zugeordnet, dessen Abstand zum Ursprung des Koordinatensystems  $= 1/d$  ist, und der auf der  $g$ -ten Normalen der Netzebenen (hk $l$ ) liegt. Der Gesamtheit aller Netzebenen des reziproken Gitters entspricht die Gesamtheit aller Punkte des reziproken Gitters. Wie man sieht, folgt aus dieser Definition und den obigen Sätzen a) und b) damit der wichtige

**Satz 2:** Jeder Beugungspunkt repräsentiert zugleich den reziproken Gitterpunkt der zugehörigen reflektierenden Netzebenenabstände (hk $l$ ). Das ganze Beugungsdiagramm entspricht einem annähernd ebenen Schnitt durch das reziproke Gitter senkrecht zum Primärstrahl  $P$ .

Daß dieser Satz nur in einer ersten Näherung gilt, ist dadurch bedingt, daß die Braggischen Winkel  $\Theta$  mit weniger als  $1,5^\circ$  zwar sehr klein, aber nicht gleich Null sind. Auf die Konsequenzen dieser kleinen Abweichungen wird weiter unten noch ausführlicher einzugehen sein.

Es sei jedoch schon hier erwähnt, daß die Braggische Reflexionsbedingung (Einfallswinkel  $= \Theta$ ) keine sehr strenge Bedingung ist (vgl. Abschnitt 4.3). Deswegen reflektieren in der Tat oft sehr viele der in Satz 1 erwähnten Ebenen einer Zone, sodaß also ein ganzes Punktdiagramm entsteht, und nicht nur ein einzelner Beugungspunkt. Letzteres wäre ja bei monoenergetischer Strahlung  $\lambda$  und gegebenen  $d$  und  $\Theta$  bei strenger Erfüllung der Braggischen Gleichung (1.1) zu erwarten.

Die Punkte des reziproken Gitters stellen – ebenso wie die mit Atomen besetzten Gitterpunkte des Realgitters – ein dreidimensionales *Translationsgitter* dar, das man sich durch beliebig häufige Verschiebung bzw. Aneinanderreihung einer *Elementarzelle* aufgebaut denken kann. Im *Realgitter* besteht die Elementarzelle aus den Einheitsvektoren (Gitterparametern)  $a, b, c$ , und  $c$ , aus denen sich jeder Gitterpunkt  $r$  wie folgt zusammensetzt:

$$r = ma + nb + pc \quad [\text{\AA}] \tag{3.3}$$

wobei  $m, n$  und  $p$  alle ganzen Zahlen sein können.

Die *Elementarzelle* (Einheitszelle) des *reziproken Gitters* besteht aus den Einheitsvektoren (Translationsvektoren)  $a^*, b^*$  und  $c^*$ . Die Gitterpunkte des reziproken Gitters werden üblicherweise mit dem Buchstaben  $g$  bezeichnet und lassen sich alle beschreiben durch

$$g(hkl) = ha^* + kb^* + lc^* \quad [\text{\AA}^{-1}] \tag{3.4}$$

Der Stern soll darauf hindeuten, daß es sich um Einheitsvektoren der Dimension  $\text{\AA}^{-1}$  im reziproken Gitter handelt.

Nach obiger Definition ist

$$|g|(hkl) = g(hkl) = \frac{1}{d(hkl)} \quad [\text{\AA}^{-1}]$$

Das *Modell des reziproken Gitters* wird sich im weiteren Verlaufe dieses Buches als ein äußerst wertvolles Hilfsmittel erweisen und viele Gedankengänge und Ableitungen erleichtern.

Für das Folgende muß stets unterschieden werden, ob es sich um den reziproken Raum (Dimension  $\text{\AA}^{-1}$ ) oder den realen Raum ( $\text{\AA}$ ) handelt. Das in letzterem vorliegende Beugungsbild mit den zu den Beugungspunkten führenden Vektoren  $R_n(hkl)$  stellt nach Satz 2 ein maßstabgetreues Abbild des reziproken Gitters dar. Die Verknüpfung zwischen beiden Gittern bzw. der „Maßstabsfaktor“ zwischen einer Strecke  $|R| = R$  in mm auf der Platte und der analogen Strecke  $|g| = g$  in  $\text{\AA}^{-1}$  im reziproken Raum ergibt sich durch die Definition  $g = 1/d$  und die Grundformel zu

$$R(\text{mm}) = \lambda L \cdot g(\text{\AA}^{-1})$$

Der Maßstabsfaktor ist also die Kamerakonstante  $\lambda L$ . Beträgt sie z. B. 20 mm $\text{\AA}$ , so ergibt sich

10 mm auf der Platte  $\hat{=} 0,5 \text{\AA}^{-1}$  im reziproken Raum.

Auf Grund der gegebenen Definition des reziproken Gitters läßt sich ferner leicht beweisen, daß die Einheitsvektoren  $a^*, b^*$  und  $c^*$  in folgenden Beziehungen zu  $a, b$ , und  $c$  stehen:

$$\begin{aligned} a^* a + b^* b + c^* c &= 1 \\ \text{und } a^* b + b^* c + a^* c &= \dots = 0 \end{aligned} \tag{3.5}$$

Auch diese Gleichungen können zur Definition des reziproken Gitters dienen. Sie gelten für beliebige, auch schiefwinklige Gitter.  $a^*$  steht senkrecht auf  $b$  und  $c$ , d. h. der aus  $b$  und  $c$  aufgespannten Ebene, entsprechend  $b^* \perp a$  und  $c$  sowie  $c^* \perp a$  und  $b$ . Falls  $a$  nicht senkrecht auf  $b$  und  $c$  steht, ist  $a^*$  auch nicht parallel zu  $a$ . Für *orthogonale Gitter* gilt jedoch

$$\begin{aligned} a^* \parallel a, b^* \parallel b, c^* \parallel c \\ \text{und } |a^*| = 1/|a|, |b^*| = 1/|b|, |c^*| = 1/|c|. \end{aligned}$$

Man beachte, daß die Definitionsgleichungen (3.5) in Bezug auf die  $a^*$  und  $a$  usw. *symmetrisch* sind. Deshalb gilt der Satz: Falls  $R$  das reziproke Gitter des Realgitters  $L$  ist, so ist auch umgekehrt  $L$  das bezüglich  $R$  reziproke Gitter.

Man kann ferner leicht zeigen, daß gilt

$$a^* = \frac{b \times c}{V}, \quad b^* = \frac{c \times a}{V}, \quad c^* = \frac{a \times b}{V},$$

wobei

$$V = a \cdot (b \times c) = b \cdot (c \times a) = c \cdot (a \times b)$$

ist.

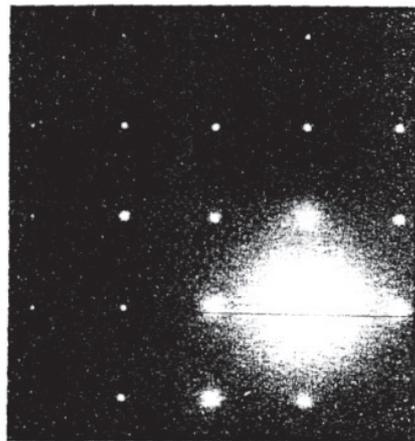
$V$  ist das Volumen der Einheitszelle des Realgitters  $L$ .

### 3.4. Konstruktion einfacher Beugungsbilder

Mit Hilfe der Sätze 1 und 2 ist es nun im Prinzip leicht möglich, die zu erwartenden Beugungsbilder zu konstruieren. Man braucht sich nur vorzustellen, daß man – mit dem Primärstrahl  $P$  – von oben auf den Kristall sieht und überlegt, welche Ebenen parallel  $P$  mit welchen  $d$ -Werten vorliegen. Trifft  $P$  beispielsweise parallel einer Würfelfläche  $[001]$  auf ein kubisch-flächenzentriertes (kfz) Gitter, so müssen die in Bild 3.4 gezeichneten Beugungspunkte entstehen. Hierbei ist berücksichtigt, daß dieselben Auslöschungsregeln wie bei der Röntgenfeinstrukturuntersuchung gelten, d. h. es reflektieren nur  $(hkl)$  mit ungeraden Indizes. Jeder Beugungspunkt  $hkf$  gehorcht den Sätzen 1 und 2 sowie der Grundformel (3.1). Für  $d$  kann man Gl. (1.3) einsetzen und erhält für den Abstand der Reflexe vom Ursprung

$$R(hkl) = \lambda L \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} / a.$$

Für  $\lambda L = 19 \text{ mm \AA}$  und Aluminium ( $a = 4,05 \text{ \AA}$ ) resultiert beispielsweise für die  $(200)$ -Reflexe  $R(200) = 9,38 \text{ mm}$ . Gemäß Gl. (3.4) sind die *Regeln der Vektoraddition* für die zu den Beugungspunkten  $hkf$  führenden Vektoren  $R(hkl)$  erfüllt. Der Kristall mit den sämtlichen reflektierenden Netzebenen vom Typ  $(hk0)$  ist im Ursprung  $(000)$  des Beugungsbildes angedeutet, das sich selbstverständlich in beiden Richtungen der Zeichenebene noch fortsetzen könnte. Die an den Enden der Einheitsvektoren  $a^*$  und  $b^*$  gelegenen reziproken Gitterpunkte  $(100)$  und  $(010)$  sind wegen der Auslöschungsregeln nicht reflexionsfähig. Bei der Indizierung der Beugungspunkte werden die runden Klammern oft der Einfachheit halber weggelassen.



(a) Schematisch

(b) Beugungsbild einer Al-Folie

Bild 3.4. Beugungsbild eines kfz. Gitters in  $[001]$ -Orientierung.

Das Beugungsbild stellt den Schnitt einer  $(001)$ -Ebene durch das reziproke Gitter dar. Der gebeugte Kristall liegt in Form einer dünnen, durchstrahlbaren Folie vor. Somit ist die Aussage, daß der Primärstrahl parallel der  $[001]$ -Richtung eintrifft, identisch damit, daß letzteres zugleich die Richtung der Foliennormale ist. Es wird in diesem Falle angenommen, daß die Folie genau senkrecht zu  $P$  liegt, was nicht notwendigerweise der Fall zu sein braucht<sup>1)</sup>. Der Sprachgebrauch „ $[hk\ell]$ -Richtung parallel Foliennormale“ hat sich jedoch eingebürgert, obwohl es exakter stets heißen müßte „ $[hk\ell]$ -Richtung parallel Primärstrahl  $P$ “. Oft wird auch nur kurz von „ $[hk\ell]$ -Orientierung“ gesprochen, oder von „ $(hk\ell)$ -Orientierung“. In letzterem Falle ist gemeint, daß eine  $(hk\ell)$ -Ebene senkrecht zu  $P$  liegt.

Es wäre nun sehr umständlich, wollte man alle möglichen Beugungsbilder, die durch verschiedene Orientierungen der verschiedenen Gittertypen im Raum entstehen können, auf die eben beschriebene Weise konstruieren. Dem Ziel, alle experimentell beobachteten Beugungsbilder indizieren zu können, kann man sich vielmehr jetzt in 3 Schritten nähern und dabei jedes Mal etwas mehr generalisieren.

Zunächst gilt für den Fall von *kubischen Gittern* der folgende

**Satz 3:** Das reziproke Gitter eines kubisch-primitiven Realgitters der Gitterkonstante  $a$  ist wieder kubisch-primitiv und hat die Gitterkonstante  $a^* = 1/a$ ;

<sup>1)</sup> Ein Verfahren zur analytischen Berücksichtigung des zeitlichen Unterschiedes zwischen  $P$  und der Foliennormale gibt K. Schwartzkopff [4].

das reziproke Gitter eines kfz. Realgitters der Gitterkonstanten  $a$  ist ein kubisch-raumzentriertes (krz) Gitter mit der Gitterkonstante  $a^* = 2/a$ ; das reziproke Gitter eines kfz. Realgitters (a) ist ein kfz. Gitter mit der Gitterkonstante  $a^* = 2/a$ .

In allen 3 Fällen liegen die Achsen der kubischen Realgitter und der kubischen reziproken Gitter zueinander parallel.

Der Beweis für Satz 3 ist so einfach, daß ihn der Leser durch schrittweise Konstruktion der Reipunkte<sup>1)</sup> mit Hilfe von Bild 3.5 unter Berücksichtigung der Auslöschungssätze selber führen kann.

Satz 3 erleichtert die Konstruktion bzw. Auswertung einer Reihe einfacher Beugungsdiagramme der praktisch wichtigen kfz. und krz. Realgitter, u.a. derjenigen in  $(100)$ ,  $(110)$ - und  $(111)$ -Orientierung. Mit Hilfe von räumlichen Modellen der relevanten reziproken Gitter kann man sich leicht überlegen, wie die jeweiligen Schnitte durch das reziproke Gitter senkrecht zu  $P$  aussehen. Auch die *Indizierung* der Reipunkte ist nach dem Vorbild von Bild 3.4 und 3.5 und unter Beachtung von

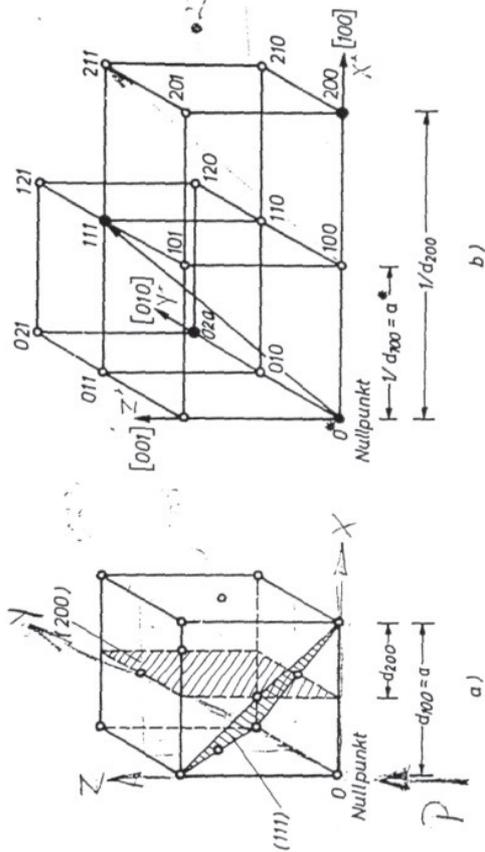


Bild 3.5. Das kfz. Gitter: a) Realgitter (Elementarzelle) mit den zwei niedrigst indizierten reflexionsfähigen Netzebenen  $(111)$  und  $(200)$ . b) Ein Ausschnitt des zugehörigen reziproken Gitters. Nur die schwarz ausgetüpfelten Gitterpunkte  $\{111\}$  und  $\{200\}$  entsprechen reflexionsfähigen Ebenen und erscheinen im Beugungsbild. Nach G. Thomas (Literatur [2], Kapitel 1).

<sup>1)</sup> Punkte, Richtungen und Ebenen im reziproken Gitter (rez. Gitter) werden abgekürzt auch durch die „Reipunkte“, „Reip“ gekennzeichnet (von „reciprocal lattice“).

Satz 2 gilt für sämtliche, auch nicht-kubische Gittertypen. Bei letzteren ist es allerdings schwieriger, sich das Beugungsbild auf Grund von Schnitten durch die reziproken Gitter<sup>1)</sup> in Einzelheiten vorzustellen. Man wird dann meist zu der in Abschnitt 3.6 beschriebenen, allgemeinen Indizierungsmethode greifen. Aber auch bei den kubischen Kristallen wird die zuletzt beschriebene Methode bei etwas höher indizierten Orientierungen, wie z. B. der (513)-Orientierung, bereits recht unübersichtlich. Hier hilft der zweite der oben erwähnten 3 Schritte weiter, nämlich die „Methode der Quotienten von  $R_n$ “ (nach G. Thomas).

3.5. Methode der Quotienten von  $R_n$

Diese Methode ist nur für kubische Gitter anwendbar, gestattet für diese jedoch bereits eine Lösung für den allgemeinen Fall, d. h. eine Indizierungsmöglichkeit im Falle beliebiger Kristallorientierung.

Das Beugungsdiagramm hat auch im allgemeinen Fall eine mindestens zweifache Symmetrie. Es geht also durch Drehung um  $180^\circ$  um P in sich selber über, so wie die Diagramme in Bild 3.4 und 3.6. Dies liegt daran, daß es ein ebener Punkt durch das reziproke Gitter ist. Jedes Beugungsdiagramm setzt sich durch Addition aus nur 2 Basisvektoren zusammen. Im Gegensatz zu den speziellen Fällen der Bilder 3.4 und 3.6 können diese zwei Basisvektoren im allgemeinen Fall aber verschieden lang sein und a priori auch einen beliebigen Winkel einschließen, wie z. B. die 2 Basisvektoren  $R_1$  und  $R_2$  in dem Diagramm von Bild 3.7. Es stammt

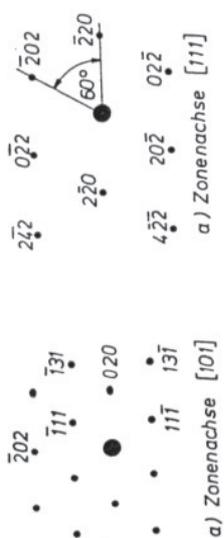


Bild 3.6

Einkristall-Beugung

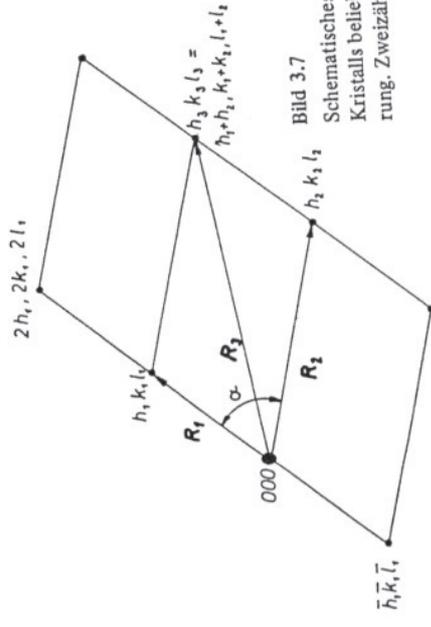
der wichtigsten niedrigen Orientierungen

a) kfz. Gitter (in  $E_{111}$ ) zu Bild 3.4)

b) krz. Gitter.

Gl. (3.4) leicht möglich. Der (001)-Schnitt von Bild 3.4 entspricht in der perspektivischen Darstellung von Bild 3.5 der Ebene senkrecht zur Zeichenebene. Bild 3.6 gibt als Ergebnis dieser Methode das Aussehen einiger einfacher Beugungsbilder von kfz. und krz. Realgittern an.

In der Literatur [5] finden sich umfangreichere schematische Abbildungen der wichtigsten Beugungsbilder der häufigsten Kristallgittertypen. Eine Art „Atlas“ von Beugungsbildern von kfz., krz., hexagonal dichtest gepackten Gittern und Diamantgittern gaben E. Eichen, C. Laird und R. Bittler [6] heraus. Es muß jedoch davor gewarnt werden, sich nur auf den Vergleich von Beugungsbildern mit denjenigen in einem derartigen „Atlas“ verlassen zu wollen. Es ist vielmehr unerlässlich, die systematische Auswertung aller möglichen Beugungsbilder z. B. nach den hier angegebenen Methoden zu beherrschen.



1) Die reziproken Gitter von nicht kubischen Realgittern sind in den Lehrbüchern der Kristallographie bzw. Röntgenkunde angegeben.

speziell von einem kfz. Kristall und soll analysiert werden. Die Zeichnung steht für das Folgende stellvertretend für den Fall eines beliebigen Beugungsbildes. Es wurden gemessen

$$R_1 = |R_1| = 1,92 \text{ cm}, R_2 = 3,25 \text{ cm und } R_3 = R_1 + R_2 \text{ mit } R_3 = 4,25 \text{ cm},$$

$$\text{Winkel } (R_1, R_2) = \alpha = 72,5^\circ.$$

Die Methode beruht darauf, daß aus Gl. (1.7) und der Grundformel (3.1) für kubische Gitter folgt

$$R = \frac{\lambda}{a} \cdot \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} = \text{Konstante} \cdot \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}, \quad (3.6)$$

d.h. alle experimentell beobachteten R-Werte müssen proportional zu den Wurzeln aus den Indizesquadratsummen der reflektierenden Netzebenen sein:

$$\frac{R_1}{R_2} = \frac{\sqrt{h_1^2 + k_1^2 + l_1^2}}{\sqrt{h_2^2 + k_2^2 + l_2^2}}. \quad (3.7)$$

Tabelle 3.3. Quotienten der Netzebenenabstände Gl. (3.7) für kubisch-flächenzentrierte Gitter und Diamantgitter (nach [7]). Die für das Diamantgitter gültigen Werte sind durch einen Stern gekennzeichnet.

hkl	111	200	220	311	331	420	422	511	531
111	1.155								
200	1.63*	1.414	1*						
311	1.92*	1.66	1.17*	1*					
222	2.00	1.73	1.225	1.045					
400	2.31*	2.00	1.415*	1.21*					
331	2.52*	2.18	1.54*	1.31*	1*				
420	2.58	2.235	1.58	1.35	1.027	1			
422	2.85*	2.45	1.73*	1.48*	1.124*	1.066	1*		
333,511	3.00*	2.60	1.84*	1.57*	1.19*	1.16	1.06*		
440	3.27*	2.83	2.00*	1.71*	1.30*	1.217	1.156*	1.09*	
531	3.42*	2.96	2.09*	1.785*	1.36*	1.32	1.21*	1.14*	1*
600,442	3.46	3.00	2.12	1.81	1.38	1.34	1.225	1.157	1.014
620	3.66*	3.16	2.24*	1.91*	1.45*	1.42	1.29*	1.22*	1.07*
533	3.79*	3.28	2.32*	1.98*	1.503*	1.47	1.34*	1.26*	1.11*
622	3.82	3.32	2.34	2.00	1.52	1.48	1.355	1.28	1.12
444	4.00*	3.47	2.45*	2.09*	1.59*	1.55	1.415*	1.33*	1.17*
711,551	4.12*	3.57	2.52*	2.15*	1.64*	1.595	1.459*	1.374*	1.207*

*z.B. 1.027, 1.124, 1.066, 1.16, 1.19, 1.30, 1.217, 1.36, 1.32, 1.21, 1.14, 1.09, 1.157, 1.014, 1.22, 1.07, 1.26, 1.11, 1.28, 1.12, 1.33, 1.17, 1.374, 1.207*

Tabelle 3.4. Quotienten der Netzebenenabstände Gl. (3.7) für kubisch-raumzentrierte Gitter (nach [7]).

hkl	110	200	211	310	222	321	411	420	332	510	521	530
110	1											
200	1.415	1										
211	1.225	1.73	1									
310	1.415	1.825	1.63	1								
222	1.29	1.415	1.265	1.135	1							
321	1.365	1.485	1.185	1.105	1.055	1						
411	1.20	1.415	1.105	1.055	1.055	1						
420	1.14	1.375	1.105	1.055	1.055	1						
332	1.09	1.245	1.11	1.045	1.045	1						
510	1.075	1.145	1.11	1.065	1.065	1						
521	1	1.185	1.11	1.085	1.085	1						
530	1.035	1.185	1.11	1.085	1.085	1						
710,550,543	1.21	1.415	1.11	1.085	1.085	1						
640	1.315	1.415	1.11	1.085	1.085	1						
642	1.34	1.415	1.11	1.085	1.085	1						
721,633,552	1.26	1.315	1.11	1.085	1.085	1						
730	1.39	1.47	1.11	1.085	1.085	1						
530,433	1.035	1.185	1.11	1.085	1.085	1						
440	1.065	1.185	1.11	1.085	1.085	1						
442	1.095	1.185	1.11	1.085	1.085	1						
420	1.18	1.24	1.11	1.085	1.085	1						
422	1.28	1.35	1.11	1.085	1.085	1						
432	1.315	1.415	1.11	1.085	1.085	1						
440	1.415	1.485	1.11	1.085	1.085	1						
442	1.445	1.515	1.11	1.085	1.085	1						
460	1.57	1.645	1.11	1.085	1.085	1						
462	1.595	1.675	1.11	1.085	1.085	1						
470	1.625	1.705	1.11	1.085	1.085	1						
472	1.655	1.735	1.11	1.085	1.085	1						
474	1.685	1.765	1.11	1.085	1.085	1						
476	1.715	1.795	1.11	1.085	1.085	1						
478	1.745	1.825	1.11	1.085	1.085	1						
480	1.775	1.855	1.11	1.085	1.085	1						
482	1.805	1.885	1.11	1.085	1.085	1						
484	1.835	1.915	1.11	1.085	1.085	1						
486	1.865	1.945	1.11	1.085	1.085	1						
488	1.895	1.975	1.11	1.085	1.085	1						
490	1.925	2.005	1.11	1.085	1.085	1						
492	1.955	2.035	1.11	1.085	1.085	1						
494	1.985	2.065	1.11	1.085	1.085	1						
496	2.015	2.095	1.11	1.085	1.085	1						
498	2.045	2.125	1.11	1.085	1.085	1						
500	2.075	2.155	1.11	1.085	1.085	1						
502	2.105	2.185	1.11	1.085	1.085	1						
504	2.135	2.215	1.11	1.085	1.085	1						
506	2.165	2.245	1.11	1.085	1.085	1						
508	2.195	2.275	1.11	1.085	1.085	1						
510	2.225	2.305	1.11	1.085	1.085	1						
512	2.255	2.335	1.11	1.085	1.085	1						
514	2.285	2.365	1.11	1.085	1.085	1						
516	2.315	2.395	1.11	1.085	1.085	1						
518	2.345	2.425	1.11	1.085	1.085	1						
520	2.375	2.455	1.11	1.085	1.085	1						
522	2.405	2.485	1.11	1.085	1.085	1						
524	2.435	2.515	1.11	1.085	1.085	1						
526	2.465	2.545	1.11	1.085	1.085	1						
528	2.495	2.575	1.11	1.085	1.085	1						
530	2.525	2.605	1.11	1.085	1.085	1						
532	2.555	2.635	1.11	1.085	1.085	1						
534	2.585	2.665	1.11	1.085	1.085	1						
536	2.615	2.695	1.11	1.085	1.085	1						
538	2.645	2.725	1.11	1.085	1.085	1						
540	2.675	2.755	1.11	1.085	1.085	1						
542	2.705	2.785	1.11	1.085	1.085	1						
544	2.735	2.815	1.11	1.085	1.085	1						
546	2.765	2.845	1.11	1.085	1.085	1						
548	2.795	2.875	1.11	1.085	1.085	1						
550	2.825	2.905	1.11	1.085	1.085	1						
552	2.855	2.935	1.11	1.085	1.085	1						
554	2.885	2.965	1.11	1.085	1.085	1						
556	2.915	2.995	1.11	1.085	1.085	1						
558	2.945	3.025	1.11	1.085	1.085	1						
560	2.975	3.055	1.11	1.085	1.085	1						
562	3.005	3.085	1.11	1.085	1.085	1						
564	3.035	3.115	1.11	1.085	1.085	1						
566	3.065	3.145	1.11	1.085	1.085	1						
568	3.095	3.175	1.11	1.085	1.085	1						
570	3.125	3.205	1.11	1.085	1.085	1						
572	3.155	3.235	1.11	1.085	1.085	1						
574	3.185	3.265	1.11	1.085	1.085	1						
576	3.215	3.295	1.11	1.085	1.085	1						
578	3.245	3.325	1.11	1.085	1.085	1						
580	3.275	3.355	1.11	1.085	1.085	1						
582	3.305	3.385	1.11	1.085	1.085	1						
584	3.335	3.415	1.11	1.085	1.085	1						
586	3.365	3.445	1.11	1.085	1.085	1						
588	3.395	3.475	1.11	1.085	1.085	1						
590	3.425	3.505	1.11	1.085	1.085	1						
592	3											

Eine Tabellierung der für das kfz. Gitter, das krz. Gitter oder beliebige kubische Gitter mit bekannten Auslöschungsgesetzen möglichen Quotienten der Wurzeln in Gl. (3.7) ist zweckmäßig. Tabelle 3.3 und Tabelle 3.4 gelten für kfz. sowie Diamantgitter und für krz. Gitter (nach [7]). Man mißt nun aus der Beugungsaufnahme  $R_1/R_2$  und weitere Verhältnisse so genau wie möglich und vergleicht mit der Tabelle, ob sich im Rahmen der Fehlergrenzen Wurzelquotienten derselben Beträge finden lassen. Diese geben dann unmittelbar die zu den  $R_n$  gehörigen Millerschen Indizes  $h_n, k_n, l_n$  an, insofern die Zuordnung zur Tabelle eindeutig und die Messung genügend genau war<sup>1)</sup>. In der Praxis muß man meist aus mehreren im Rahmen der Meßfehler möglichen Wurzelquotienten die richtige Kombination herausfinden. So ergibt sich in obigem Zahlenbeispiel  $R_2 : R_1 = 3,25 : 1,92 = 1,69$ . Dieser Quotient liegt nahe an dem theoretischen Wert von 1,66 für den Wurzelquotienten in Gl. (3.7) der sich für die Reflexe  $\{311\}$  und  $\{200\}$  berechnet. Ferner beträgt  $R_3 : R_1 = 4,25 : 1,92 = 2,21$ . Dieser Wert ist nun zweideutig — er liegt zwischen den theoretischen Möglichkeiten 2,18 (für  $\{331\}$  und  $\{200\}$ ) und 2,235 (für  $\{420\}$  und  $\{200\}$ ). Eine Entscheidung ist möglich durch eine zusätzliche Auswertung der Winkel zwischen den  $R_n$ . Da die  $R_n$  senkrecht auf den zugehörigen reflektierenden Netzebenen (hkl) stehen, ist auch der Winkel zwischen zwei Vektoren  $R_n$  identisch mit dem Winkel zwischen den zugehörigen Netzebenen. Für den Winkel  $\alpha$  zwischen den Netzebenen  $(h_1, k_1, l_1)$  und  $(h_2, k_2, l_2)$  in kubischen Systemen gilt die Formel

$$\cos \alpha = \frac{h_1 h_2 + k_1 k_2 + l_1 l_2}{\sqrt{(h_1^2 + k_1^2 + l_1^2)(h_2^2 + k_2^2 + l_2^2)}} \quad (3.8)$$

Man prüft also eine versuchsweise angenommene Indizierung an Hand der Übereinstimmung der daraus zu errechnenden Winkel im Vergleich mit den beobachteten Winkeln. Die Überprüfung der Winkel mittels Gl. (3.8) ist aber noch aus einem anderen Grunde erforderlich: die Quotientenmethode liefert nach der Tabelle ja nur den Typus  $\{hk\}$  der Indizierung für die jeweiligen Reflexe, noch nicht die vollständige Indizierung (hkl) einschließlich Berücksichtigung der Vorzeichen und Reihenfolge der einzelnen Indizes. Letztere ergibt sich aber aus Gl. (3.8) durch Probieren sofort. Auf diese Weise findet man rasch, daß eine richtige Indizierung im Falle des Beispiels von Bild 3.7 lautet:  $(h_1, k_1, l_1) = (200)$ ,  $(h_2, k_2, l_2) = (\bar{1}13)$  und  $(h_3, k_3, l_3) = (\bar{3}13)$ . Die Vektor-Additionsregel  $R_1 + R_2 = R_3$  ist damit auch erfüllt.

Daß es grundsätzlich stets mehrere (nämlich maximal 24) richtige Indizierungen gibt, liegt daran, daß die erste Wahl für die Bezeichnung der 3 Achsen (100), (010) und (001) in einem realen kubischen Gitter willkürlich ist. Dasselbe gilt natur-

<sup>1)</sup> Nach einer Idee von W. Roser [8] kann man sich auch einen Spezial-Rechenschieber herstellen, indem man auf die freie Rückseite eines normalen Rechenschiebers eine der Tabellen 3.3 bzw. 3.4 entsprechende Speziaiskala anbringt. Die Auswertung wird hierdurch sehr beschleunigt.

gemäß für die Festlegung der Reihenfolge und Vorzeichen der Indizes  $h, k$  und  $l$  bei dem zuerst indizierten Reflex. Die ganze weitere Indizierung muß aber dann „in sich konsistent“ sein, d. h. für alle Reflexe müssen Gl. (3.7) und (3.8) und die Vektor-Additionsregel erfüllt sein.

Es muß noch einmal betont werden, daß ein großer Vorzug dieser für kubische Gitter universellen Methode darin liegt, daß weder die Netzebenenabstände  $d(hkl)$  noch die Beugungskonstante  $\lambda L$  des Mikroskops bekannt zu sein brauchen. Es empfiehlt sich aber, nach vollendeter Indizierung mit Hilfe der dann bekannten  $d$ -Werte das Produkt  $Rd = \lambda L$  zur Kontrolle zu berechnen. Dieses Produkt muß ja für jeden Reflex den gleichen Wert liefern. Einerseits ergibt sich hieraus ein Maß für die Größe der experimentellen Fehler, andererseits ist es stets wichtig, die Größe der Beugungskonstanten  $\lambda L$  zu kennen bzw. zu kontrollieren. Sie sollte innerhalb gewisser, durch die Feinjustierung des Mikroskops bzw. der Objektive bedingter Abweichungen im Laufe längerer Zeiträume keine großen Veränderungen zeigen (vgl. Abschnitt 3.1). (Praktisches Beispiel:  $18,5 \text{ mm } \text{Å} \pm 1,0 \text{ mm } \text{Å}$  als Langzeitvariation,  $\pm 0,2 \text{ mm } \text{Å}$  als Meßfehler). Außerdem ist die Kenntnis von  $\lambda L$  für den nun zu besprechenden, allgemeinen Fall der Indizierung von Diagrammen auch nicht-kubischer Gitter erforderlich.

### 3.6. Allgemeiner Fall der Indizierung von Einkristall-Beugungsdiagrammen

Es möge ein Punktdiagramm eines Kristalls beliebiger Kristallstruktur beliebiger Orientierung vorliegen, wie es schematisch durch Bild 3.7 dargestellt ist. Wenn die Kristallstruktur vollständig unbekannt ist, gestaltet sich die Analyse äußerst schwierig, da man dann in den meisten Fällen auf Probier-Verfahren (trial and error) angewiesen ist. Es sei daher angenommen, daß die Kristallstruktur entweder eindeutig bekannt ist oder — was in der Praxis häufig vorkommt — nur die Wahl zwischen einigen wenigen möglichen Strukturen zu treffen ist.

Die Aufgabe der Indizierung bzw. Identifizierung und der Bestimmung der Kristallorientierung läßt sich nun an Hand der im Folgenden beschriebenen 7 Punkte erledigen. Dabei werden die in den vorhergegangenen Abschnitten 3.4 und 3.5 besprochenen Methoden als bekannt vorausgesetzt und z. T. verwertet.

1. Die Beugungslänge  $\lambda L$  muß bestimmt werden, und zwar aus der Grundformel Gl. (3.1)  $\lambda L = Rd$ . Hierzu dient eine Eichsubstanz (Abschnitt 3.2). Auf die Eichsubstanz kann man jedoch dann verzichten, wenn das Diagramm infolge niedriger Indizierung bzw. einfacher Kristallstruktur mit Hilfe der Modellvorstellung des reziproken Gitters leicht zu überblicken ist (Abschnitt 3.3 und 3.4). Die Indizierung gelingt dann durch Vergleich mit den „Grundtypen“ von Diagrammen, wie sie z. B. Bild 3.6 für den Fall von kfz. und krz. Gittern zeigen. Wenn das beobachtete Diagramm unter diesen Grundtypen nicht vorhanden ist, der beugende Kristall aber zum kubischen Kristallsystem gehört, dann ist die Methode der Quotienten von  $R_n$  (Abschnitt 3.5) anzuwenden.

Wenn ein Beugungsbild die überlagerten Diagramme zweier verschiedener Kristalle enthält (z. B. der Matrix und eines Ausscheidungskristalls), so benötigt man zur Indizierung des letzteren unbedingt die möglichst genaue Beugungskonstante  $\lambda L$  einschließlich ihrer Fehlergrenze. Man kann diese aber in allen Fällen aus den Matrixreflexen nach den Methoden von Abschnitt 3.3 bis 3.5 rasch ermitteln, insofern die Matrix kubisch ist.

2. Es liegt die Vermutung vor, daß das Diagramm von einer bestimmten Kristallstruktur herrührt. Man stellt eine *vollständige Tabelle derjenigen Netzebenenabstände*  $d(hkl)$  auf, die größer als ein sinnvoll gewählter Mindestwert sind.
3. Jedes Beugungsdiagramm ist von *zweizähliger Symmetrie*, siehe Bild 3.7. (Sonderfälle von 4- oder 6-zähliger Symmetrie sind hierin enthalten). Es setzt sich dementsprechend durch Vektoraddition aus nur 2 Vektoren zusammen, den *Basisvektoren*<sup>1)</sup>. Diese sind in Bild 3.7 mit  $R_1$  und  $R_2$  bezeichnet, sie führen vom Ursprung (000) zu den *Basisreflexen*. Aus der Beugungskonstanten und den Aufnahmen zu entnehmenden R-Werten (einschließlich Fehlergrenze!) dieser 2 Basisreflexe errechnen sich durch Division (Grundformel) deren experimentelle d-Werte.

4. Nun sieht man in der Tabelle der d-Werte nach, ob diese 2 d-Werte im Rahmen der Fehlergrenzen zur irgendwelchen theoretischen Werten passen. Nur bei kubischen Strukturen, wo die d-Werte nicht sehr dicht liegen, dürfte dies im allgemeinen sofort eine eindeutige Zuordnung geben. Man hat dann aber erst den *Netzebenentypus*  $\{hkl\}$ , entsprechend dem d-Wert, gewonnen. Für die vollständige Indizierung  $(hkl)$ , d. h. einschließlich Berücksichtigung der Reihenfolge und Vorzeichen der Indizes, ist die Anwendung folgender Punkte erforderlich. Diese dienen zugleich bei komplizierteren, nicht-kubischen Strukturen mit dichter liegenden d-Werten zur Bestimmung des richtigen Wertes aus mehreren, die evtl. im Rahmen der Fehlergrenzen möglich sind.

5. Man prüft eine versuchsweise angenommene Indizierung für die zwei Basisreflexe  $(h_1 k_1 l_1)$  und  $(h_2 k_2 l_2)$  in Bild 3.7 durch Anwendung zweier Kriterien: der *Vektoradditionsregeln* und der *Winkelbeziehungen* für alle  $R_n$ :

a) *Vektoraddition*: Die zu den Beugungspunkten führenden Vektoren  $R_n$  lassen sich alle nach Gl. (3.4) darstellen. In rechtwinkligen Koordinaten addieren sich zwei Vektoren durch Addition ihrer Komponenten, also

$$h_3 = h_1 + h_2, \quad k_3 = k_1 + k_2 \quad \text{und} \quad l_3 = l_1 + l_2.$$

<sup>1)</sup> In realen Diagrammen können diese Sätze scheinbar nicht erfüllt sein. Solche Diagramme bestehen aber in Wahrheit dann aus mehreren Teildiagrammen, die sich überlagern und einzeln ausgewertet werden müssen. Näheres hierzu in Kapitel 4 (gleichzeitiges Auftreten verschiedener Laue-Zonen).

Dieser Satz gilt auch für schiefwinklige Koordinaten, insofern diese kontravariant und nicht kovariant sind. Bei kovarianten Koordinaten werden die Vektorkomponenten durch Projektion auf die Achsen gebildet, bei kontravarianten dagegen durch Ziehung der Parallelen zu dem schiefwinkligen Achsen des Koordinatensystems.

Diese Regel erleichtert nun die sofortige Kontrolle bzw. Bestimmung der richtigen Indizes  $(hkl)$ . Man setzt aus zwei Punkten einen dritten vektoriell zusammen und sieht, ob mit den addierten  $(hkl)$  der aus der Tabelle folgende d-Wert mit dem tatsächlichen R-Wert des addierten Punktes übereinstimmt.

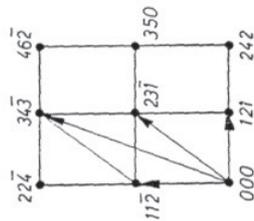


Bild 3.8  
Beispiel für die Regel der Vektoraddition für die vom Nullpunkt (000) zu den Beugungspunkten  $(hkl)$  führenden Vektoren  $R_n$ .

Bild 3.8 gibt als Beispiel den durch Vektoraddition konstruierten Reflex  $(343)$  in einem Beugungsbild eines  $Al_2Cu$ -Ausscheidungskristalls ( $\theta$ -Phase) in einer Al-4%Cu-Legierung. Die  $\theta$ -Phase ist tetragonal mit  $a = 4,864$  und  $c = 6,054 \text{ \AA}$ .

b) *Winkelbeziehungen*: Zur endgültigen Kontrolle bzw. Ermittlung der richtigen Indizierung ist die Prüfung der *Winkel* zwischen den Netzebenennormalen unerlässlich. Diese sind ja in allen Kristallsystemen mit den Winkeln zwischen den zugehörigen Vektoren  $R_n$  zum Punkt  $(hkl)$  im Beugungsbild bzw. reziproken Gitter identisch, wie in Abschnitt 3.3 ausgeführt wurde. Man prüft also die versuchsweise angenommene Indizierung bezüglich der Winkel und Vektoradditionen und ändert Vorzeichen und Permutation der Indizes so lange, bis *sämtliche Winkel und sämtliche d-Werte stimmen*. Erst dann ist das Beugungsbild in sich konsistent und damit richtig indiziert.

Für die Winkel zwischen Netzebenen in kubischen Systemen gilt Gl. (3.8). Für andere Kristallsysteme finden sich die entsprechenden Formeln in Lehrbüchern der Kristallographie bzw. Röntgenfeinstrukturlehre [15]. Eine besonders umfangreiche und deshalb empfehlenswerte Tabelle für kubische Kristalle lieferten R. J. Peavler und J. L. Lenusky [9]. Sie erstreckt sich bis zu den Winkeln zwischen den Netzebenen vom Typ  $\{554\}$ .

Zur raschen Kontrolle der Indizierung *rechtwinklig liegender Reflexe*  $R_n$  dient die Tatsache, daß das *innere Produkt* dieser Vektoren = 0 sein muß. Speziell im Falle kubischer Kristalle bedeutet dies, daß dann

$$h_1 h_2 + k_1 k_2 + l_1 l_2 = 0 \quad (3.9)$$

sein muß. Für tetragonale oder orthorhombische Gitter ist das innere Produkt =  $h_1 h_2 a^2 + k_1 k_2 b^2 + l_1 l_2 c^2$ , falls a, b, c die Gitterparameter sind.

6. Bestimmung der Kristallnormalen (Zonenachse) [uvw]

Die zur Ebene des Beugungsbildes senkrechte Richtung wird mit [uvw] bezeichnet. Diese ist parallel dem Primärstrahl P. Nur, wenn die Folie genau senkrecht zu P liegt, ist [uvw] zugleich die Foliennormale (vgl. Kapitel 3.4). Die Zonenachse [uvw] ist durch das *äußere Produkt* zweier beliebiger Vektoren  $R_n$  in der Ebene des Beugungsbildes gegeben. In Komponentendarstellung gilt

$$u = k_1 l_2 - k_2 l_1, v = l_1 h_2 - l_2 h_1, w = h_1 k_2 - h_2 k_1. \tag{3.10}$$

Zur rascheren Ermittlung von u, v, w kann man auch die bekannte Darstellung dieser Komponenten als Unterdeterminanten der aus a\*, b\*, c\* sowie  $R_1$  und  $R_2$  gebildeten Matrix benutzen.

Bei der Benennung der beiden mit den Indizes „1“ und „2“ bezeichneten Reflexe ist darauf zu achten, daß in der Ebene des Beugungsbildes  $R_1$  durch eine Drehung im mathematisch positiven (Gegenuhrzeiger-) Sinn um weniger als 180° in  $R_2$  übergeht. Dann zeigt der Vektor [uvw] nach oben, d. h. antiparallel dem Primärstrahl P.

Gl. (3.10) gilt für alle (auch nicht-kubische) Gittersysteme. Bei der weiteren Analyse bzw. Verwertung von indizierten Beugungsdiagrammen muß aber bei nicht-kubischen Gittern darauf geachtet werden, daß bei solchen eine [hk] / -Richtung nicht notwendigerweise parallel der (hk $l$ )-Ebennormale ist.

7. Kontrolle nach vollendeter Indizierung

a) „Regel der steigenden und fallenden Indizes“

Die h-Werte in jeder Reflex-Geraden müssen von Punkt zu Punkt um denselben Betrag (eine ganze Zahl, wobei auch Null und negative ganze Zahlen eingeschlossen sind) steigen oder fallen. Sie bilden eine arithmetische Reihe. Für die k- und l-Werte gilt derselbe Satz, der an Hand von Bild 3.8 nachgeprüft werden mag. Diese einfache Gittereigenschaft beruht auf Gl. (3.4).

b) Das *innere Produkt* aus der Zonenachse [uvw] und *jedem* einzelnen Reflex (hk $l$ ) muß verschwinden, d. h. es muß  $uh + vk + wl = 0$  sein.

Zum Abschluß soll noch einmal betont werden, daß die strenge Anwendung dieser 7 Indizierungsregeln notwendige, aber auch hinreichende Bedingungen für eine richtige Indizierung darstellen. *Dies gilt für alle Kristallsysteme*. Besonders im Falle nicht-kubischer Strukturen erhält der Anfänger erfahrungsgemäß häufig Fehlindezierungen, wenn nicht *alle* 7 Regeln genau eingehalten werden. Dies liegt daran, daß bei Strukturen geringerer Symmetrie infolge der dort relativ dicht liegenden d-Werte gelegentlich z. B. d-Werte und Vektoraddition für 3 Reflexe durch Zufall zu stimmen scheinen. Dennoch kann die Indizierung falsch sein, was erst die Winkelkontrolle erhellt. Die Erfahrung, die der Leser durch Auswertung einer größeren Anzahl von Beugungsbildern gewinnt, wird ihm dabei von großem Nutzen sein.

*Anwendungsbeispiele* für die Auswertung von Beugungsdiagrammen sind sämtliche in den anderen Kapiteln gezeigten und ausgewerteten Diagramme, wie z. B. Bild 1.13, Bild 3.6 u.v.a.m.

In der Zukunft wird die Auswertung von Beugungsbildern mittels elektronischer Rechner eine größere Rolle spielen. C. M. Sargent [10] entwickelte ein Computer-Programm zum Berechnen von Schnitten durch das reziproke Gitter für beliebige Kristallsysteme (Eingabe: Gitterparameter, Zonenachse [uvw] und  $\lambda L$ ). Zur vollautomatischen Auswertung im Sinne der Abwicklung obiger 7 Regeln würde jedoch das folgende Programm benötigt: Indizierung (hk $l$ ) und Berechnung der Zonenachse [uvw] bei Eingabe von Gitterparametern,  $\lambda L$  und Koordinaten aller beobachteten Reflexe, die ein zweidimensionales Translationsgitter bilden.

3.7. Zuordnung von Bild und Beugungsbild, magnetische Rotation

Nach der Indizierung des Beugungsbildes muß man Bild und Beugungsbild einander *richtig zuordnen*. Das elektromagnetische Feld der Linsen bewirkt nämlich, daß der Elektronenstrahl korkenzieherartig von oben nach unten verläuft, wie bereits in Abschnitt 1.3 abgeleitet wurde. Die dadurch bewirkte „magnetische Rotation“ geht anschaulich auch aus Bild 1.4 hervor. Da beim Umschalten von Bild auf Beugung aber eine andere Ebene im EM zur Abbildung kommt, sind Bild und zugehöriges Beugungsbild um einen gewissen Winkel gegeneinander *verdreht*. Dieser Winkel  $\varphi$  der magnetischen Rotation hängt von der Vergrößerung V ab, Bild 3.9a.

$\varphi = \varphi$  (V) muß für jedes EM empirisch bestimmt werden. Dies kann man mit Hilfe von solchen Präparaten leicht tun, die bereits im Bild gewisse kristallographische Richtungen oder Ebenen klar erkennen lassen (z. B. plattenförmige Ausscheidungen auf Würfebenen oder definierte kristalline Spaltflächen und -richtungen bei Ionenkristallen). Typische Werte für  $\varphi$  sind z. B. 25° für 20000-fache und 45° für 40000-fache Vergrößerung (für Elmiskop I).

Kennt man  $\varphi$ , so kann man Bild und Beugungsbild einander wie in Bild 3.9b zuordnen. Das Beugungsbild ist um den Winkel  $\varphi$  im Uhrzeigersinne gegenüber dem Bild zu drehen, außerdem noch *zusätzlich um den Winkel von 180°*. Letzteres be-

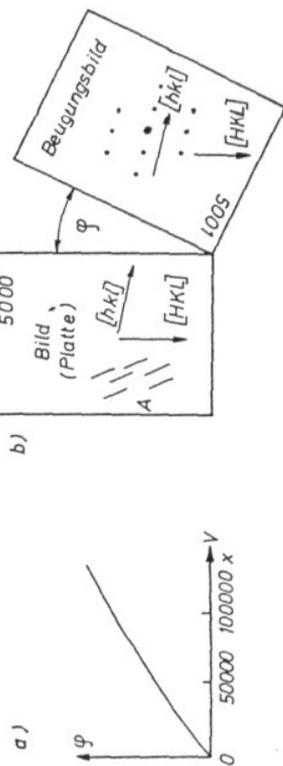


Bild 3.9. a) Die magnetische Rotation  $\varphi$  in Abhängigkeit von der Vergrößerung V. b) Zuordnung von Bild und Beugungsbild. Die Zeichnung gilt für das Negativ.

ruht ebenfalls auf dem Strahlengang und ist von Bedeutung für die im 4. Kapitel zu besprechenden asymmetrischen Beugungsbilder (Zweistrahlfall mit definiertem Beugungsvektor  $g$ ). Um diese zusätzliche  $180^\circ$ -Drehung nicht zu übersehen, empfiehlt es sich, die Bildnummer immer in ein und dieselbe Ecke des Negativs zu schreiben, wie z. B. Bild Nr. 5000 und Beugungsbild Nr. 5001 in Bild 3.9b. Die Situation von Bild 3.9b gilt für das *Negativmaterial* (Platte oder Film), für *Positivmaterial* (Vergrößerung oder Abzug) muß Bild 3.9b entsprechend spiegelbildlich angewandt werden.



### 3.8. Bestimmung von Richtungen und Ebenen, Spurenanalyse

Nach der Indizierung eines Elektronenbeugungsdiagrammes ist es für gewöhnlich eine weitere Aufgabe, hieraus die kristallographische Indizierung von gewissen Richtungen oder Ebenen von Objekten im zugehörigen TEM-Bild zu bestimmen, wie z. B. die in Bild 4.25 eingetragenen Richtungen  $[20\bar{2}]$  und  $[\bar{1}\bar{1}1]$ . Bei den Ebenen kann es sich z. B. um die Habitus Ebenen von plattenförmigen Ausscheidungen oder um Stapelfehlerebenen handeln, bei den Richtungen um Habitusrichtungen von nadel- oder stäbchenförmigen Ausscheidungen in Widmannstättencher Anordnung oder um parallel ausgerichtete Versetzungslinien. Diese vergleichende Analyse von Bild und Beugungsbild mit dem Ziel der Bestimmung geometrisch-kristallographischer Daten von Bildeinheiten wird auch als *Spurenanalyse* bezeichnet. Wenn nämlich eine schräg in der Folie liegende Ebene erstere an einer oder beiden Oberflächen durchsetzt, so wird die Schnittlinie von Ebene und Oberfläche als *Spur* der Ebene bezeichnet (wie auch in der Lichtmikroskopie).

Nachdem die magnetische Rotation berücksichtigt wurde, können alle in der Ebene des Beugungsbildes vorliegenden und indizierten Netzebenennormalen  $\bar{R}_n$  ( $hk\bar{l}$ ) durch Parallelverschiebung in das Bild übertragen werden. Im Falle kubischer Gitter sind diese Ebenennormalen  $\bar{R}_n$  ( $hk\bar{l}$ ) mit der gleich indizierten Richtung  $[hk\bar{l}]$  identisch. In Bild 3.9 b ist diese Übertragung der in der Ebene der Bilder liegenden Richtungen am Beispiel der durch die Beugungspunkte zu legenden Richtungen  $[hk\bar{l}]$  und  $[HKL]$  eingezeichnet.

Bei nicht-kubischen Gittern muß stets beachtet werden, daß das Beugungsbild durch dessen Punkteraden nur die Ebenennormalen liefert, die dann *nicht notwendigerweise* mit den gleich indizierten Richtungen identisch zu sein brauchen. Die Richtungen können jedoch aus der Gesamtheit der Ebenen konstruiert werden. Die folgenden Ausführungen gelten zunächst nur für kubische Gitter, insofern von „Richtungen“ die Rede ist. Bei nicht-kubischen Gittern mag der Leser die erforderlichen Änderungen zur Übung selber vornehmen.

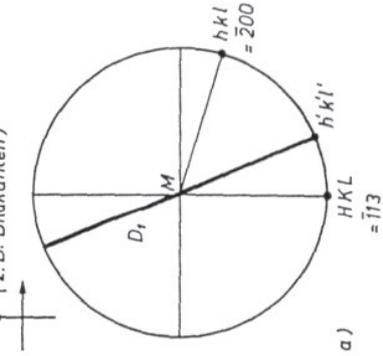
Es mögen im Bild strichförmige Objekte in beliebiger Richtung vorliegen, welche in Bild 3.9 b mit A bezeichnet sind. Falls diese nun im Bild etwa einer Richtung  $[h'k'l']$  parallel zu liegen scheinen, darf noch nicht ohne weiteres darauf geschlossen werden, daß sie in der Probe tatsächlich genau dieser Richtung entsprechen. Dies wäre dann und nur dann der Fall, wenn die linearen Objekte zufällig senk-

recht zum Primärstrahl (parallel der Folie) lägen. Man muß also stets der Tatsache Rechnung tragen, daß das TEM-Bild eine Projektion des (wenn auch oftmals dünnen) Schichtvolumens der Folie ist.

Eine Foliendicke von  $2000 \text{ \AA}$  entspricht nach 20000-facher Vergrößerung einer Dicke von  $d = 4 \text{ mm}$ . Treten im Bild verhältnismäßig lange lineare Objekte der wahren Länge  $l$  auf, so kann der Winkel nicht allzu groß sein, um den sie von der Lage parallel der Folienebene abweichen. In jedem Falle ist er kleiner als  $\arcsin(d/l)$ . Sind die linearen Objekte dagegen nur kurz, so muß man den möglichen Projektionseffekt unbedingt berücksichtigen. Eine genaue Analyse der im Probenvolumen vorliegenden Richtung ist dann zwar auch noch möglich, gestaltet sich aber aufwendiger, da mehrere Aufnahmen benötigt werden. Sie kann wie folgt geschehen.

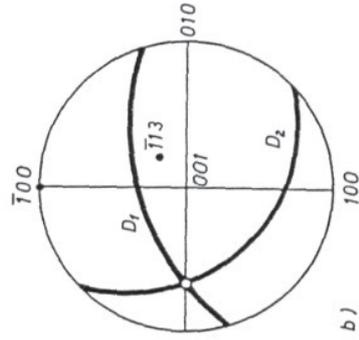
Die in Bild 3.9b angedeuteten linearen Objekte A liegen in der Bildprojektion parallel der Richtung  $[h'k'l']$ . Man stellt letztere in einer stereographischen Projektion dar, Bild 3.10a. Deren Grundachsen seien — als probenfeste Bezugsrichtungen — die Bildkanten, der Mittelpunkt M entspreche der Bildnormalen (Primärstrahl). Alle durch Punkte im Beugungsbild gegebenen Richtungen entsprechen in der stereographischen Projektion Punkten auf dem Grundkreis, so auch die Richtungen  $[hk\bar{l}]$  und  $[HKL]$ . Diese beiden Richtungen sind in Bild 3.10a wie auch in Bild 3.9b so gezeichnet, daß  $hk\bar{l} = \bar{2}00$  und  $HKL = \bar{1}\bar{1}1$  ist wie im Indizierungsbeispiel von Abschnitt 3.5. Die einzige Aussage, die sich über die gesuchte (wahre) Richtung der in der Bildprojektion in die Richtung  $[h'k'l']$  zeigenden Objekte A zunächst treffen läßt, ist die, daß sie in der stereographischen Projektion auf dem Durchmesser  $D_1$  durch den Pol  $h'k'l'$  liegen muß. Dieser Durchmesser als möglicher geome-

Probenfeste Bezugsrichtungen  
(z. B. Bildkanten)



a)

(001) - Standardprojektion



b)

Bild 3.10. Zur Bestimmung von Richtungen mittels stereographischer Projektion (allgemeiner

aus - S. 101

In diesem Kapitel soll untersucht werden, welche Konsequenz es hat, wenn die Beugungsbilder als von zweizähliger Symmetrie angesehen werden, wie es in den meisten praktischen Fällen mit Recht geschieht. Es folgt hieraus eine Zweideutigkeit in der Orientierungsbestimmung. Es sei ein beliebig orientierter Kristall angenommen, der ein gewisses Beugungsbild ergeben möge. Dann ergibt eine Drehung des Kristalls um  $180^\circ$  um die Achse des Primärstrahls dasselbe Beugungsbild, wie man sich an Hand der Modellvorstellung des reziproken Gitters sofort klarmacht. Im allgemeinen Fall hat der Kristall nach der  $180^\circ$ -Drehung aber eine andere Orientierung. Damit kann also zwischen diesen beiden Kristallorientierungen nicht unterschieden werden, das Beugungsbild ist zweideutig.

Diese Zweideutigkeit soll an Hand der stereographischen Projektion veranschaulicht werden. Das Ergebnis der Indizierung sei — wie schon in Kapitel 3.8 — folgendermaßen dargestellt. Die durch die zwei Basisreflexe gegebenen Netzebenennormalen  $h_1 k_1 l_1$  und  $h_2 k_2 l_2$  sind durch die ebenso bezeichneten Pole auf dem Grundkreis repräsentiert (Bild 3.13). Der Mittelpunkt der Projektion entspricht der nach oben weisenden Zonenachse. Handelt es sich z. B. um ein kubisches Gitter, so wird meist die Darstellung der drei Würfflächenpole gewünscht, da diese die beste Anschauung liefern. Hat man nun die Lage und genaue Indizierung der beiden Basisreflexe wie in Bild 3.13 (Fall A) festgelegt, so würde die Lage der Würfflächenpole sich beispielsweise wie in der Zeichnung ergeben. Mit dem gleichen Recht hätte man als Basisreflexe aber auch die auf dem Grundkreis um  $180^\circ$  entgegengesetzt liegenden Reflexe annehmen und ebenso indizieren können. In diesem Falle würde sich auch die Lage  $\{100\}$ -Flächenpole um  $180^\circ$  gedreht ergeben, Fall B in Bild 3.13. Die unterschiedliche Lage der beiden kubischen Gitter im Verhältnis zu den probenfesten Bezugsrichtungen wird damit offenkundig.

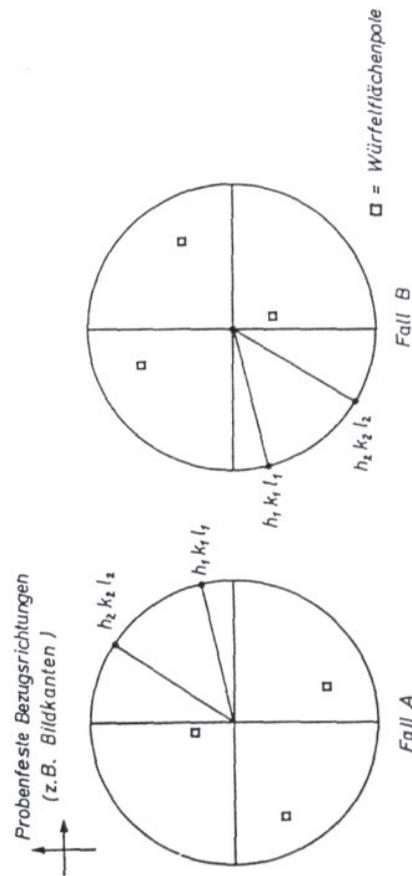


Bild 3.13. Zur Eindeutigkeit von Punktdiagrammen.

Eine einfache Unterscheidung der beiden Fälle aus dem TEM-Bildaussehen ist normalerweise nicht möglich. Damit hängt aber zugleich zusammen, daß die Zweideutigkeit in den meisten Fällen auch gar nicht stört. So haben schräg oder auch senkrecht in der Folie liegende zweidimensionale Objekte (Gleitspuren, vgl. Abschnitt 3.9, oder plattenförmige Ausscheidungen) die Eigenschaft, daß ihre Spuren und auch ihre Projektion sich bei der  $180^\circ$ -Drehung nicht ändern. Auch die Projektion von linienhaften Objekten ändert sich nicht durch die  $180^\circ$ -Drehung.

Es gibt jedoch auch Fälle, in denen man der Zweideutigkeit Rechnung tragen muß. Als Beispiel sei genannt die Bestimmung von Orientierungszusammenhängen zweier Kristalle, z. B. von Matrix und Ausscheidungskristall. Stellt man sich Fall A und Fall B des Bildes 3.13 jeweils für die beiden Kristalle vor, so erhellt sofort, daß hieraus auch zwei verschiedene Zusammenhänge folgen würden, obwohl im Realgitter nur ein bestimmter vorlag. Eine Möglichkeit, die Analyse eindeutig zu machen, besteht darin, ein weiteres Aufnahmepaar Bild-Beugung nach einer nicht zu kleinen Verkippung der Probe in eine andere Lage herzustellen (Kipp- oder Doppelkipp-Patrone). Hierbei entstehen neue Beugungsbilder. Die falsche der beiden möglichen Annahmen läßt sich dann eliminieren, wie sich der Leser wiederum an Hand der Modellvorstellungen der ebenen Schnitte durch das reziproke Gitter selber erklären mag.

Die Zweideutigkeit darf nicht verwechselt werden mit der in Abschnitt 3.5 erwähnten Willkür bei der ersten Bezeichnung der Grundachsen, welche keinen verschiedenen physikalischen Realitäten entspricht.

Es gibt auch Möglichkeiten, unter Umständen die Eindeutigkeit doch aus einer einzigen Aufnahme zu gewinnen. Ihre Erklärung ist jedoch wegen der dazu erforderlichen Grundlagen erst im nächsten Kapitel möglich.

### 3.11. Kikuchi-Linien

Die Frage nach der Genauigkeit, mit der die Auswertung eines Einkristall-Punktdiagrammes dessen Orientierung liefert, würde bisher nicht erörtert. Es wird sich jedoch im nächsten Kapitel ergeben, daß diese Genauigkeit im Allgemeinen leider nicht sehr groß ist, insofern keine speziellen, zusätzlichen Verfahren angewandt werden. Sie beträgt nur größenordnungsmäßig  $\pm 5^\circ$  und kann in Einzelfällen sowohl besser als auch schlechter sein. Man kann dies auch experimentell daran erkennen, daß sich ein gegebenes Beugungsbild im EM durch Kippen der Probe in der Stereopatrone um einige Grad in Bezug auf seine Geometrie nicht ändert.

Es gibt jedoch spezielle Verfahren, welche die Orientierung mit einer Genauigkeit von  $\pm 1^\circ$  oder besser liefern. Eines dieser Verfahren besteht in der Auswertung der sogenannten Kikuchi-Linien [14]. Betrachtet man die Beugungsercheinungen in Abhängigkeit von der Probendicke, indem man sich vom Rand der Folie entfernt, so stellt man fest, daß die Beugungspunkte immer schwächer werden, und stattdessen ein System von parallelen hellen und dunklen Linien erscheint. Für diese Kiku-

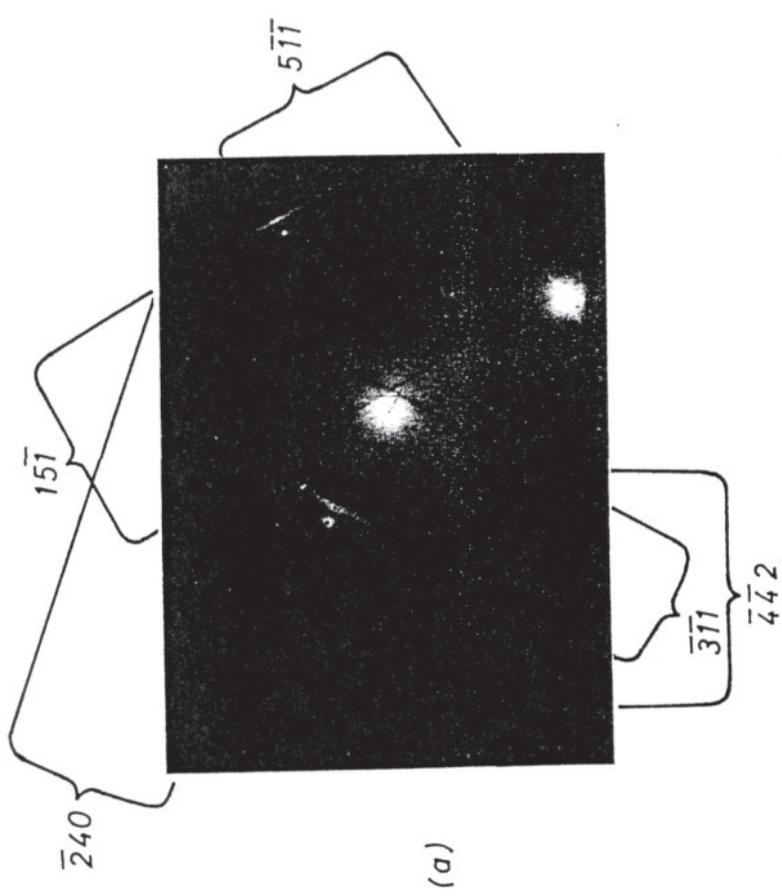


Bild 3.14

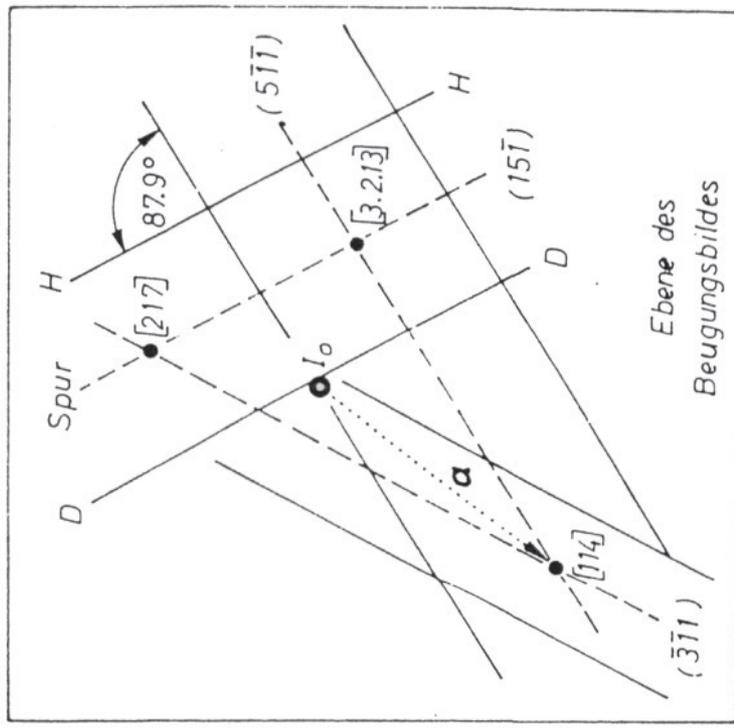


Bild 3.14c

- a) Fünf verschiedene Kikuchi-Linienpaare in einer Aluminiumfolie, 100 kV.
- b) Indizierung des Punktdiagramms. Es treten Reflexe zweier Laue-Zonen auf: 1. Zone mit Zonenachse  $[114]$ ; Kreise; 2. Zone mit Zonenachse  $[217]$ ; Kreuze. – Die Indizierung ist eindeutig im Sinne von Abschnitt 4.12.
- c) Konstruktion der Spuren einiger Netzebenen (gestrichelt) und Zonenachsen aus Bild 3.14a. H helle, D dunkle Kikuchi-Linie.

Entstehung der Kikuchi-Linien

In dickeren Folien erfolgt neben der *elastischen* Streuung der Elektronen (vgl. Abschnitt 1.6) in mit der Dicke zunehmendem Maße auch die *inelastische* Streuung. Während erstere bei kristallinen Proben zu den *diskreten* Maxima der Bragg'schen Beugung führt, erfolgt letztere *diffus* in alle Richtungen mit *Maximalintensität* in Primärstrahlrichtung und mit steigendem Winkel in abfallender Intensität. Dies ist in Bild 3.15 veranschaulicht. Der Primärstrahl  $I_0$  erzeugt im Inneren der Probe an jedem Ort einen Strahlenkegel unelastisch gestreuter Elektronen. Für das Folgende kann angenommen werden, daß ihre *Wellenlänge* nur geringfügig, d. h. vernach-

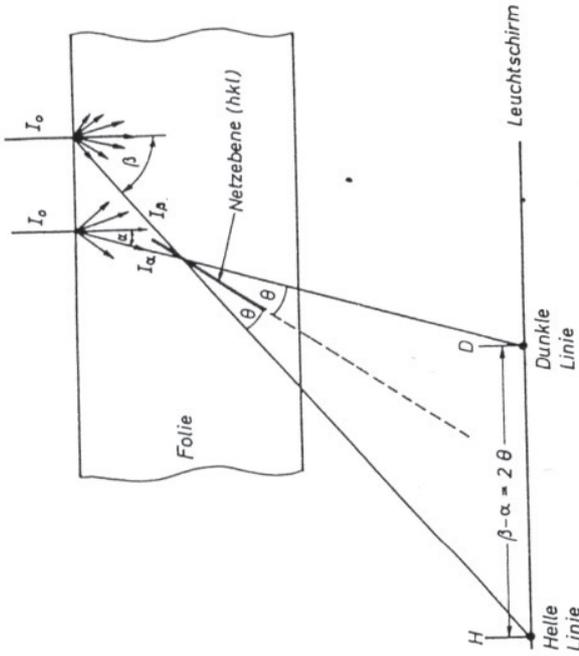


Bild 3.16. Zur Entstehung der Kikuchi-Linien, Schnitt durch die Folie. Die Zeichnung ist nicht maßstabgetreu; die Winkel  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\theta$  sind in Wahrheit sehr klein und der Abstand zum Leuchtschirm groß im Vergleich zur Follendicke.

Sie würde nach a) eine Interferenzlinie auf dem Leuchtschirm an dessen Ort H erzeugen. Die Intensität der von  $I_\alpha$  nach H abgebeugten Strahlung sei mit  $f \cdot I_\alpha$  bezeichnet, wobei  $f$  der im Rahmen dieser Betrachtung konstante Quotient zwischen gebeugter und Primärstrahlintensität ist ( $f < 1$ ). Auf der anderen Seite erhält dieselbe Netzebene (hkl) aber auch unter dem Winkel  $\theta$  Intensität vom „Primärstrahl“  $I_\beta$  ( $I_\beta, I_0$ ) =  $\beta$ . Durch diese wird nach a) eine Braggische Interferenzlinie am Ort D des Leuchtschirms erzeugt. Die von  $I_\beta$  nach D abgebeugte Intensität ist dann  $f \cdot I_\beta$ . Letztere stellt jedoch noch nicht die tatsächlich in D auftreffende Intensität dar. Hierfür muß man nämlich berücksichtigen, daß von der auf dem Leuchtschirm überall auftreffenden diffusen Streuintensität von Bild 3.15 b) in den Richtungen H und D diejenigen Intensitäten  $f \cdot I_\beta$  bzw.  $f \cdot I_\alpha$  zu *subtrahieren* sind, die andererseits eben durch die Netzebene in die um  $2\theta$  veränderten Richtungen reflektiert wurden. Als *Ergebnis* der Braggischen Beugungen an der Netzebene erhält man also, daß sich der stetig abfallenden Streuintensität von Bild 3.15 b) folgende Intensitäten *überlagern*:

in Richtung H:  $f \cdot I_\alpha - f \cdot I_\beta > 0$  wegen Gl. (3.11)

in Richtung D:  $f \cdot I_\beta - f \cdot I_\alpha < 0$  wegen Gl. (3.11).

endahl

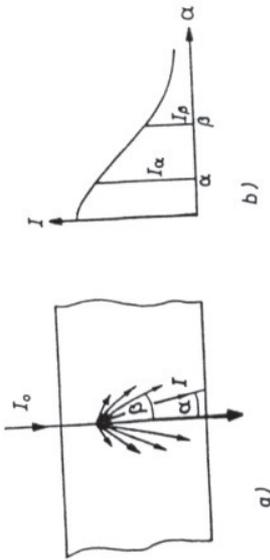


Bild 3.15

Unelastische Streuung in der Probe.

a) Querschnitt durch die Probe,

b) Streuintensität der unelastisch gestreuten Strahlung (schematisch).

lässigbar wenig, infolge des Energieverlustes beim unelastischen Streuvorgang vergrößert ist. Unter dieser Voraussetzung können nun die unelastisch gestreuten Elektronen als *neue „Primärstrahlen“* wirken. Sie werden zur Unterscheidung vom eigentlichen Primärstrahl  $I_0$  in Anführungszeichen gesetzt und können ihrerseits wiederum *Braggsche Reflexion* an den Netzebenen verursachen.

Für die Betrachtung der Auswirkung dieser Braggischen Reflexion sind nun drei Dinge entscheidend.

- a) Erstens erzeugt jede Netzebene, wie z. B. die in Bild 3.16 mit (hkl) bezeichnete, eine Braggische Interferenz-Linie und keinen Punkt. Das liegt daran, daß infolge der erwähnten, überall am Ort des Primärstrahls  $I_0$  entstehenden *Strahlenkegel* „Primärstrahlen“ *aus allen Richtungen* auf die Netzebene treffen, und nicht nur aus einer Richtung. Von all diesen „Primärstrahlen“ reflektiert die Netzebene unter der Braggischen Bedingung nur alle diejenigen, welche unter dem Winkel  $\theta$  ein- und austreten, aber dabei symmetrisch um die Netzebenennormale liegen, d. h. auf einem Kegelmantel. Infolge der Kleinheit von  $\theta$  erscheint der Kegelmantel dieser Interferenz mit der Platte auf dieser als Gerade. Sie liegt senkrecht zur Zeichenebene von Bild 3.16.
- b) Zweitens muß beachtet werden, daß die *Streuintensität* der als „Primärstrahlen“ wirkenden unelastisch gestreuten Elektronen mit steigendem Winkel abnimmt, wie in Bild 3.15 b) gezeichnet. Es ist also

$$I_\alpha > I_\beta \text{ falls } \beta > \alpha. \tag{3.11}$$

- c) Drittens wird jede annähernd senkrecht in der Folie liegende Netzebene (nur solche, die reflektierten nach Satz 1, Abschnitt 3.1) *von beiden Seiten* von den „Primärstrahlen“ getroffen. (Der ursprüngliche Primärstrahl  $I_0$  hat in Bezug auf die betrachteten Dimensionen um (hkl) eine endliche Breite).

Diese drei Fakten ergeben nun zusammen die Erklärung für das Entstehen der Kikuchi-Linien. Die Netzebene (hkl) in Bild 3.16 erhält von der einen Seite vom „Primärstrahl“  $I_\alpha$  Intensität unter dem Braggischen Winkel  $\theta$ , wobei  $\alpha$  ( $I_\alpha, I_0$ ) =  $\alpha$ .

Demnach muß in H eine *helle Linie* der Intensität  $f \cdot (I_\alpha - I_\beta)$  entstehen, während in D eine in Bezug auf den Untergrund um den Betrag  $f \cdot (I_\beta - I_\alpha)$  *verminderte Intensität* vorliegt und damit eine *dunkle Linie*. Die Bezeichnungen „hell“ und „dunkel“ beziehen sich hier auf Leuchtschirm bzw. Positiv, für das Negativ (Film oder Platte) gilt das jeweils Umgekehrte.

Aus Bild 3.16 geht ferner hervor, daß das Paar der hellen und dunklen Linien H und D, welche senkrecht zur Bildebene liegen, genau um den Betrag  $2\Theta = \beta - \alpha$  voneinander entfernt sind. Die Verlängerung der Netzebene (hk $l$ ) in Richtung des Leuchtschirms (gestrichelt), d. h. ihre *Spur*, stellt die *Mittel- oder Symmetrielinie* der beiden Linien H und D dar. Ihr Bild auf dem Leuchtschirm ist also wie in Bild 3.14 c dargestellt. Es zeigt die Paare H und D sowie die zugehörigen (gestrichelt gezeichneten) Spuren von 3 Netzebenen aus dem Bildbeispiel 3.14 a und wurde auf ein Blatt Transparentpapier gezeichnet, das auf das Originalbeugungsbild gelegt wurde.



### Indizierung von Kikuchi-Linien, Bragg-Fall und Laue-Fall

Die richtige *Indizierung* der Kikuchi-Linienpaare erfolgt nach denselben Regeln wie die Indizierung von Punktdiagrammen, wobei an Stelle von  $R_n$  der Abstand  $2\Theta$  der zwei Linien eines Paares tritt. In der Praxis sind meist neben den Kikuchi-Linien auch noch *Beugungspunkte* vorhanden, die man dann zuerst indiziert, wie z. B. in Bild 3.14 b. Die stärkeren Kikuchi-Linien kann man den ihnen entsprechenden, d. h. gleich indizierten Punkten leicht wie folgt zuordnen: Die Abstände  $2\Theta$  zwischen den Linien eines Paares einerseits und Beugungspunkt – Nullpunkt ( $R_n$ ) andererseits müssen identisch sein. Die helle Linie verläuft in der Nähe oder direkt durch den Beugungspunkt, und zwar senkrecht zu  $R_n$ . Ihre Helligkeit ist umso größer, je dichter am Beugungspunkt sie liegt (vgl. die Reflexe bzw. Linien  $3\bar{1}1$ ,  $1\bar{5}1$  und  $5\bar{1}\bar{1}$  in Bild 3.14). Verläuft die helle Linie direkt durch den Punkt, wie im Fall  $5\bar{1}\bar{1}$ , so ist in Bild 3.16 gerade  $\alpha = \Theta$ . Dies erhellt aus Vergleich mit Bild 3.2. *In diesem Fall ist also für die betreffende Netzebene (hkl) die Braggsche Bedingung auch in Bezug auf den Primärstrahl  $I_0$  exakt erfüllt. Dieser Fall wird deshalb auch als exakter Bragg-Fall oder kurz „Bragg-Fall“ in Bezug auf die betreffende Netzebene bezeichnet. Der entsprechende Beugungspunkt hk $l$  erscheint mit besonders hoher (maximaler) Intensität. Dies ist bei der  $5\bar{1}\bar{1}$ -Reflexion in Bild 3.14 der Fall. Wenn die Intensität der übrigen Beugungspunkte gegen ihn vernachlässigbar gering ist, so spricht man auch vom *Zweistrahlfall* und meint damit, daß neben dem Primärstrahl nur noch dieser eine, besonders starke abgebeugte Strahl eine Rolle spielt (Beispiel: Bild 4.14).*

*Liegen dagegen alle reflektierenden Netzebenen streng parallel dem Primärstrahl  $I_0$ , so nennt man dies den symmetrischen oder Laue-Fall. Es erscheinen dann alle Beugungspunkte mit annähernd gleicher Intensität wie im Beispiel von Bild 3.4 b, schematisch Bild 4.11. Die Kikuchi-Linien liegen dann gleichfalls symmetrisch zu  $I_0$ .*

Der Laue-Fall ist ein Spezialfall jener Fälle, in denen mehrere Sekundärstrahlen mit vergleichbarer Intensität vorliegen: *Vielstrahlfall*<sup>1)</sup>.

### Bestimmung der exakten Kristallorientierung mittels Kikuchi-Linien

Mittels Kikuchi-Linien kann man die Orientierung des durchstrahlten Kristalls in Bezug auf den Primärstrahl  $I_0$  sehr genau bestimmen (z. B. [14]). Jeweils ein *Schnittpunkt* von zwei der in Bild 3.14 c gezeichneten Ebenen-Spuren (Indizierung in runden Klammern) ergibt deren gemeinsame *Zonenachse* (Indizierung in eckigen Klammern). Die Indizes der Zonenachse ergeben sich wiederum aus dem Kreuzprodukt der Indizes der beiden Ebenen nach Gl. (3.10). Aus dem Bild ergibt sich nun die exakte Lage des Primärstrahls  $I_0$  in Bezug auf die indizierten Zonenachsen wie folgt.

Enthält die Aufnahme Kikuchi-Linien von mehr als einer Zone, wie es in Bild 3.14 der Fall ist, so ist die Bestimmung besonders einfach und überdies eindeutig (s. Kapitel 4.12). Es liegen dann drei bekannte Zonenachsen in Form eines Dreiecks vor, wie in Bild 3.14 c. Man trägt sie in eine (001)-Standardprojektion ein, in der sie ein analoges Dreieck bilden. Die relative Lage von  $I_0$  in Bezug auf die Zonenachsen wird aus Bild 3.14 c ebenso in die Standardprojektion übertragen. Damit ist die Orientierung graphisch bestimmt. Numerisch ergibt sie sich aus den Winkeln von  $I_0$  zu den drei {100}-Polen, deren Kosinuswerte sich wie  $h : k : l$  verhalten. Im Beispiel folgt so die genaue Lage von  $I_0$  zu [25, 17, 95].

Aber auch, wenn nur Kikuchi-Linien einer Zone vorliegen, die also alle nur einen Schnittpunkt ergeben, ist die exakte Orientierungsbestimmung möglich. Es möge nur der [114]-Pol vorliegen. Die Abweichung  $\alpha$  dieses bekannten Pols vom Primärstrahl  $I_0$  kann man aus Bild 3.14 c nach Größe und Richtung messen. Die Verkippung  $\epsilon$  aus der [114]-Lage folgt aus der Formel

$$\epsilon = \frac{|\alpha|}{L}, \quad (3.11)$$

wobei  $L$  die dem Beugungsbild zu entnehmende Kamerallänge ist. Die Gleichung ergibt sich unmittelbar aus den Bildern 3.2 und 3.16. Im Beispiel ist  $\alpha = 38$  mm,  $L = 545$  mm,  $\epsilon = 0,070$  oder  $4,0^\circ$ . Um die Richtung von  $\alpha$  richtig einzusetzen, muß man nun berücksichtigen, daß die in Bild 3.14 c eingezeichneten Zonenachsen (Pole) *nach unten* weisen, von der Probe zu Platte. Dies erhellt aus Bild 3.16. Bei sämtlichen Analysen werden aber sonst die Richtungen *nach oben* positiv gezählt, vgl. Punkt 6 der Regeln in Abschnitt 3.6. Man muß zwecks Übereinstimmung mit der Indizierung aus dem Punktdiagramm also die Pole von Bild 3.14 c an  $I_0$  spiegeln oder das Bild um  $180^\circ$  um  $I_0$  drehen. Auf diese Weise ergibt sich die richtige Lage des Vektors  $\alpha$ , wie sie in Bild 3.14 b eingetragen ist. Bei diesem Bild muß nun beachtet werden, daß

<sup>1)</sup> Zum Laue- und Bragg-Fall vgl. auch die spätere Darstellung in Bild 4.8 b.