

Phasenidentifizierung mittels Elektronenbeugung

K. Bewilogua (Februar 1981); bearbeitet: K. Hellig (Juni 1994)

1. Inhaltsverzeichnis

1. INHALTSVERZEICHNIS.....	1
2. EINLEITUNG	1
3. APPARATIVE MÖGLICHKEITEN DER ELEKTRONENBEUGUNG	3
3.1. FEINBEREICHSBEUGUNG (SAD-SHARP AREA DIFFRACTION)	3
3.2. PRÄZISIONSBEUGUNG (HRD-HIGH RESOLUTION DIFFRACTION)	3
3.3. HOCHDISPERSIVE BEUGUNG (HDD-HIGHLY DISPERSIVE DIFFRACTION)	3
3.4. MIKROSTRAHLBEUGUNG(MBD-MICRO BEAM DIFFRACTION)	3
3.5. $\mu\mu$ -BEUGUNG.....	3
4. GENAUIGKEIT DER ELEKTRONENBEUGUNGSVERFAHREN.....	5
4.1. PRÄZISIONSELEKTRONENBEUGUNG (HRD).....	5
4.1.1. Systematischer Fehler	5
4.1.2. Zufälliger Fehler	5
4.2. FEINBEREICHSBEUGUNG (SAD).....	6
5. REFLEXIONSELEKTRONENBEUGUNG.....	7
5.1. FOKUSSIEREN AUF DIE PHOTOPLATTE	7
6. AUFLÖSUNGSVERMÖGEN	7
7. REFLEXINTENSITÄTEN	7
8. PRAKTISCHE HINWEISE.....	8
ANHANG.....	8
A I	8
A II	9
LITERATUR:.....	9

2. Einleitung

Aus den Reflexabständen R in Elektronenbeugungsdiagrammen können mit Hilfe der Braggschen Gleichung die Netzebenenabstände d der untersuchten Substanzen ermittelt werden. Die Schwärzungen auf der Photoplatte sind ein Maß für die Intensitäten der Reflexe.

Die BRAGGSche Gleichung lautet

$$2d \sin \vartheta = n\lambda$$

Es braucht nur der Fall $n=1$ betrachtet werden, da die höheren Beugungsordnungen ($n=2,3,\dots$) durch entsprechende Indizes (hkl) in den Werten für d berücksichtigt werden können. Zum Beispiel gilt für kubische Kristalle

$$d = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$$

Für $h=k=l=1$ ergibt sich $d_{111} = \frac{a}{\sqrt{3}}$.

Statt $n=2$ ist nun $h=k=l=2$ zu setzen, und man erhält $d_{222} = \frac{a}{\sqrt{12}} = \frac{1}{2}d_{111}$.

In Anlehnung an den Großteil der Literatur werden hier für die MILLERSchen Indizes (kleinste ganze Zahlen) keine speziellen Bezeichnungen benutzt, sondern es werden alle Indizes mit h, k, l bezeichnet.

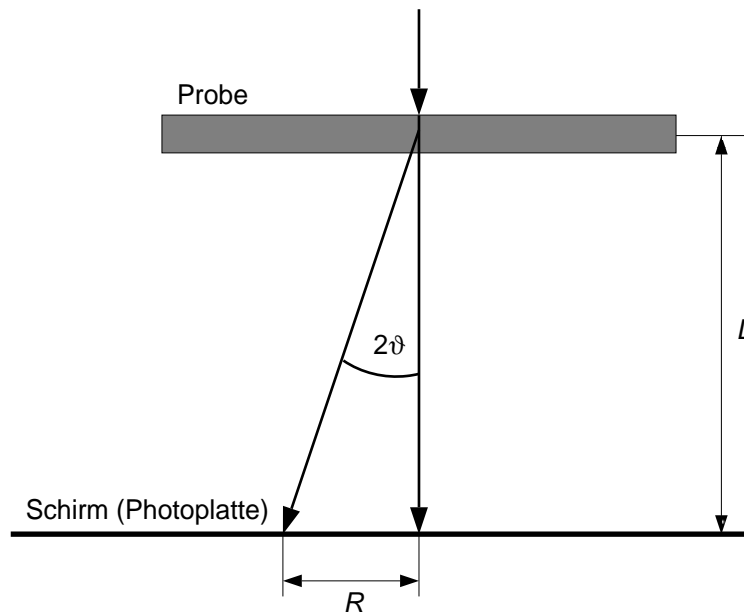


Abb. 1 Geometrie der Beugungsanordnung

Im Falle der Elektronenbeugung ist die Wellenlänge λ klein gegenüber den zu erwartenden d -Werten. Daher kann die BRAGGSche Gleichung mit den in der Abb. 1 dargestellten Größen in folgender Weise umgeformt werden.

$$1 > \frac{\lambda}{d} = 2 \sin \vartheta \approx 2\vartheta \approx \tan 2\vartheta = \frac{R}{L}$$

$$dR = L\lambda = C$$

Die Größe $C=L\lambda$ wird als Beugungskonstante bezeichnet. Sie muß aus den Beugungsdiagrammen von Eichsubstanzen (TiCl, TiBr, MgO, ...) bestimmt werden.

Die Genauigkeit, mit der die Netzebenenabstände d bestimmt werden können, hängt von den relativen Fehlern der Größen C und R ab. Für Phasenidentifizierungen werden mit obiger Gleichung alle Netzebenenabstände der untersuchten Substanz bestimmt.

$$d_{\text{exp}}^{(i)} \pm \Delta d^{(i)}$$

Diese d -Werte werden dann mit den d -Werten in Frage kommender Substanzen verglichen. Solche Vergleichsdaten können der ASTM-Kartei entnommen oder aus Kristallstrukturparametern berechnet werden. Für eine Zuordnung der experimentell ermittelten d -Werte zu bestimmten Substanzen ist es notwendig, daß alle Reflexe die Bedingung

$$d_{\text{exp}}^{(i)} - \Delta d^{(i)} < d_{\text{ASTM}}^{(i)} < d_{\text{exp}}^{(i)} + \Delta d^{(i)}$$

erfüllen.

Da in vielen Fällen die d -Werte in Frage kommender Substanzen nur wenig voneinander abweichen, ist eine möglichst genaue Bestimmung der Netzebenenabstände notwendig.

Auch die Reflexintensitäten können in vielen Fällen zur Unterscheidung von Phasen herangezogen werden. Es ist aber dabei zu berücksichtigen, daß die ASTM-Kartei die Intensitäten für Röntgenbeugung angibt. Da für Elektronen ein anderer Streumechanismus wirkt, ist höchstens ein qualitativer Vergleich der Intensitäten möglich.

Die wesentlich stärkere Wechselwirkung der Elektronen mit dem Material führt oft zu Mehrfachstreuungseffekten, durch die auch "verbotene" oder nicht ganzzahlig indizierbare Reflexe auftreten können. Im Anhang wird an Beispielen gezeigt, daß dies zu Fehlinterpretationen führen kann.

3. Apparative Möglichkeiten der Elektronenbeugung

In diesem Abschnitt sind verschiedene Varianten der Elektronenbeugung und ihre Anwendungsbereiche zusammengestellt. Abb. 2 zeigt schematisch die entsprechenden Strahlengänge; die gebräuchlichen Abkürzungen sind jeweils in der rechten oberen Ecke angegeben. Die Verfahren a. und b. sind Standardverfahren, die mit den meisten Elektronenmikroskopen realisierbar sind. Nur moderne Geräte erlauben es, spezielle Beugungsmethoden (c. bis e.) anzuwenden.

3.1. Feinbereichsbeugung (SAD-sharp area diffraction)

Die Probe befindet sich in der Position für elektronenmikroskopische Abbildungen. Die Größe des zur Beugung beitragenden Bereiches wird durch die Bereichsblende bestimmt. Abbildungsfehler können dazu führen, daß der beugende Bereich von dem Bereich abweicht, der direkt abgebildet wird. Daher ist eine eindeutige Zuordnung von Bild und Beugungsbild nur bis zu Größen von ca. 1µm gegeben. Die kleinste Bereichsblende ist entsprechend dimensioniert.

3.2. Präzisionsbeugung (HRD-high resolution diffraction)

Dieses Verfahren ist sowohl in Durchstrahlung als auch in Reflexion durchführbar. Es erlaubt eine hohe Genauigkeit, da die Probenlage sehr genau reproduzierbar ist und da sich keine Elektronenlinsen zwischen Objekt und Schirm befinden.

Bei der Durchstrahlungselektronenbeugung dünner Schichten ist der erfaßte Probenbereich 50 ... 100µm groß.

Im Falle der Reflexionselektronenbeugung kann der Strahl sowohl auf die Probe als auch auf die Photoplatte fokussiert werden. Wegen des flachen Strahleinfalls ist der bestrahlte Bereich stark elliptisch verzerrt.

3.3. Hochdispersive Beugung (HDD-highly dispersive diffraction)

Dieses Verfahren wird angewendet, wenn in der Probe große Periodenlängen vorkommen.

Beispiel: Periodenlänge $d=10\text{nm}$; der Reflexabstand r soll 5mm betragen (das ist noch gut ausmeßbar)

$$\lambda_{100\text{ kV}} = 0,0037\text{nm}$$

$$L = \frac{rd}{\lambda} = 14\text{m}$$

Die Kameralängen L liegen beim JEM100CX in der HDD-Mode zwischen 5m und 70m und beim CM20 zwischen 4,20m und 1100m.

3.4. Mikrostrahlbeugung(MBD-micro beam diffraction)

Der Beleuchtungsfleck hat auf der Probe eine minimale Größe von 0,7µm. So ist die eindeutige Zuordnung von Bild und Beugungsbild auch bei derartig kleinen Bereichen möglich. Es tritt kein Zuordnungsfehler wie bei der Feinbereichsbeugung auf. Die Probenbelastung ist gering, die Genauigkeit entspricht derjenigen bei der Feinbereichsbeugung (SAD).

3.5. µµ-Beugung

Es wird im Rasterbetrieb gearbeitet, und dabei der feine Elektronenstrahl (20 ... 50nm) "angehalten". Das Beugungsbild wird durch die zwischen Probe und Schirm befindlichen Elektronenlinsen erzeugt und auf der Photoplatte aufgezeichnet. Wegen der hohen Stromdichte bildet sich sehr schnell eine starke Kontamination auf der Probe aus. Die Bestrahlungszeiten sollten daher nicht länger als etwa 1 Minute sein. Der maximale Beugungswinkel ist relativ klein (beim JEM100CX); er entspricht einem Netzebenenabstand von $d_{\text{min}} \approx 0,12\text{nm}$.

Ohne inneren Standard ist eine genaue Auswertung nicht möglich, da die Beugungskonstante stark von der Objektlage abhängt. Das Verfahren ist für solche Proben vorteilhaft, die kleine Teilchen in geringer Anzahl enthalten.

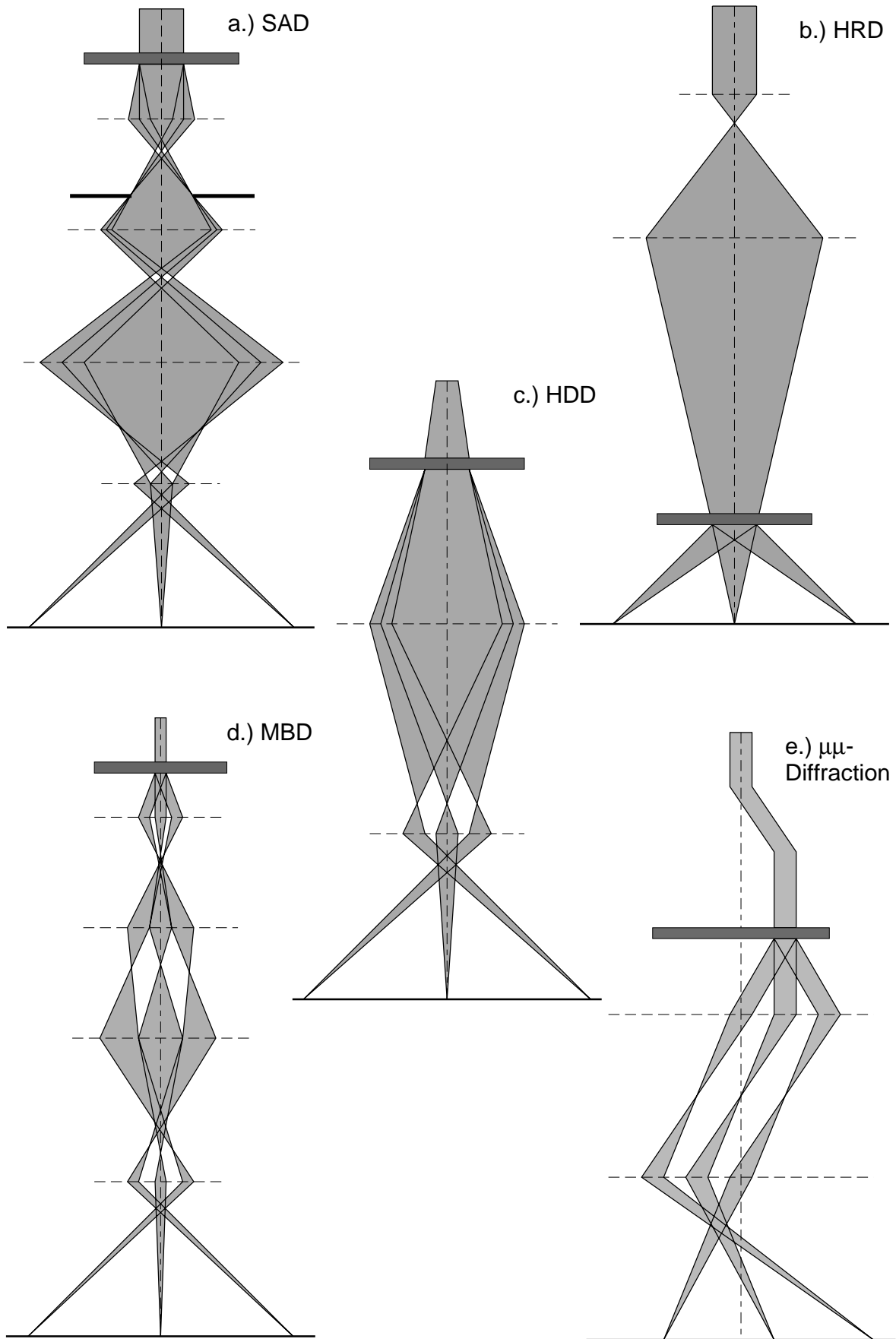


Abb. 2 Strahlengänge bei Elektronenbeugung

4. Genauigkeit der Elektronenbeugungsverfahren

4.1. Präzisionselektronenbeugung (HRD)

Der relative Fehler der Netzebenenabstände d ergibt sich aus

$$\left| \frac{\Delta d}{d} \right| = \left| \frac{\Delta C}{C} \right| + \left| \frac{\Delta R}{R} \right|_{\text{Probe}} = \left| \frac{\Delta C}{C} \right|_{\text{syst.}} + \left| \frac{\Delta R}{R} \right|_{\text{TlBr}} + \left| \frac{\Delta R}{R} \right|_{\text{Probe}}$$

4.1.1. Systematischer Fehler

Der systematische Fehler ist durch die Unsicherheit der Beugungskonstanten gegeben, und für ihn gilt:

$$\left| \frac{\Delta C}{C} \right|_{\text{syst.}} = \left| \frac{\Delta \lambda}{\lambda} \right| + \left| \frac{\Delta L}{L} \right|$$

Der Fehler der Elektronenwellenlänge kommt durch Abweichungen der Beschleunigungsspannung U_B vom Sollwert zustande.

$$\left| \frac{\Delta \lambda}{\lambda} \right| = \frac{1}{2} \left| \frac{\Delta U_B}{U_B} \right|$$

Dieser relative Fehler beträgt $10^{-6}=0,0001\%$ für das JEM100CX.

Die maximale Probenhöhenabweichung wird mit 0,1mm geschätzt.

$$\left| \frac{\Delta L}{L} \right| \approx \frac{0,1\text{mm}}{300\text{mm}} \approx 0,03\%$$

Der gesamte systematische Fehler bei der Präzisionsbeugung ist also kleiner als 0,1%. Dieses Ergebnis konnte experimentell bestätigt werden. Dazu wurden TlBr-Beugungsbildern nach verschiedenen Manipulationen aufgenommen (Probenwechsel, Betätigen sämtlicher Bedienknöpfe zur Probenpositionierung, An- und Abschalten des Strahlstroms, längere Pausen zwischen den Aufnahmen).

Beispiel: 1. Aufnahme am 15.9.1980 $2(\lambda L)=22,978\text{Åmm}$
 2. Aufnahme am 3.11.1980 $2(\lambda L)=22,991\text{Åmm}$

Beide Platten wurden mit dem Komparator vermessen (6 Ringe, je zweimal gemessen). Als zufälliger Fehler wird die Standardabweichung angenommen (mit 12 Meßwerten):

$$\sigma_{12} \approx 0,01$$

Die Abweichungen der beiden Meßwerte liegen innerhalb der Fehlergrenze; die Beugungskonstante C ist also konstant geblieben.

Über längere Zeiträume kann allerdings durch Spannungsabfall der Referenzbatterie eine Veränderung der Hochspannung auftreten, welche zu merklichen Änderungen der Beugungskonstanten C führen würde. Daher ist eine Kontrolle der Beugungskonstante nach längeren Pausen erforderlich.

Durch statistische Auswertung ist eine hohe Genauigkeit möglich, und die Fehler können exakt angegeben werden.

4.1.2. Zufälliger Fehler

Der relative Fehler des Ringradius wird für breitere Ringe größer, z.B. bei sehr kleinen Kristalliten. Als Richtwerte können

$$\left| \frac{\Delta R}{R} \right| = \left| \frac{\Delta d}{d} \right| \quad \begin{array}{l} < 0,4\% \quad \text{für "scharfe" Ringe} \\ \leq 1\% \quad \text{für "breite" Ringe} \end{array}$$

angenommen werden.

Bei der Auswertung mit dem Photometer sind die Einflüsse der Form des Meßspalts zu berücksichtigen. Der Meßspalt wird durch ein Objektiv (verkleinert 1:10) auf die Photoplatte abgebildet. In Tabelle 1 sind die Meßfehler für verschiedene Spaltgeometrien zusammengestellt. Die gestrichelten Größen sind auf die Photoplatte bezogen. Die am Photometer einzustellenden wahren Spaltgrößen sind also 10mal so groß.

Spaltlänge l' in mm	Spaltbreite b' in mm	rel. Fehler in %	Art des Fehlers
1,0	0,06	0,24	innere Ringe zu klein gemessen
0,2	0,1	0,08	—
0,1	0,3	0,33	Peaks werden zu breit; die Maxima schlecht meßbar

Tabelle 1

Der Fehler wird dann am kleinsten, wenn etwa

$$l' < \frac{R_1}{10} \quad \text{und} \quad b' \approx \delta$$

(R_1 : Radius des kleinsten Ringes, δ : Linienbreite) ist. Dieser Fehler entspricht dem, der mit Komparatormessungen erreichbar ist.

Der relative Fehler bei der Präzisionsbeugung berechnet sich als Summe der relativen Fehler der gemessenen Radien in den Beugungsbildern von Eichprobe und unbekannter Probe.

4.2. Feinbereichsbeugung (SAD)

Der Meßfehler, d.h. der zufällige Fehler, ist wie bei der Präzisionselektronenbeugung (HRD) zu behandeln.

Der systematische Fehler ist *nicht* zu vernachlässigen. Ursache sind die nicht genau zu reproduzierenden Objektlagen (entlang der optischen Achse des Elektronenmikroskops). Der dadurch hervorgerufene Fehler kann bis zu 2% betragen. Bei Auswertung von Punktdiagrammen ist die Abhängigkeit der Beugungskonstanten C vom Azimutwinkel zu beachten.

Diese Fehlerquellen entfallen, wenn ein "innerer" Standard vorliegt, d.h. das Beugungsbild einer bekannten Substanz gemeinsam mit dem der zu untersuchenden Substanz auf einer Photoplatte erscheint.

Die Höhenabweichungen können mit der mechanischen Objekthöhenverstellung (z-Korrektur) ausgeglichen werden. Bei unveränderten Linsenströmen wird dabei mechanisch die Scharfstellung des Bildes nachgestellt. Die Ergebnisse von Testmessungen an TlBr-Proben sind in Abb. 3 dargestellt.

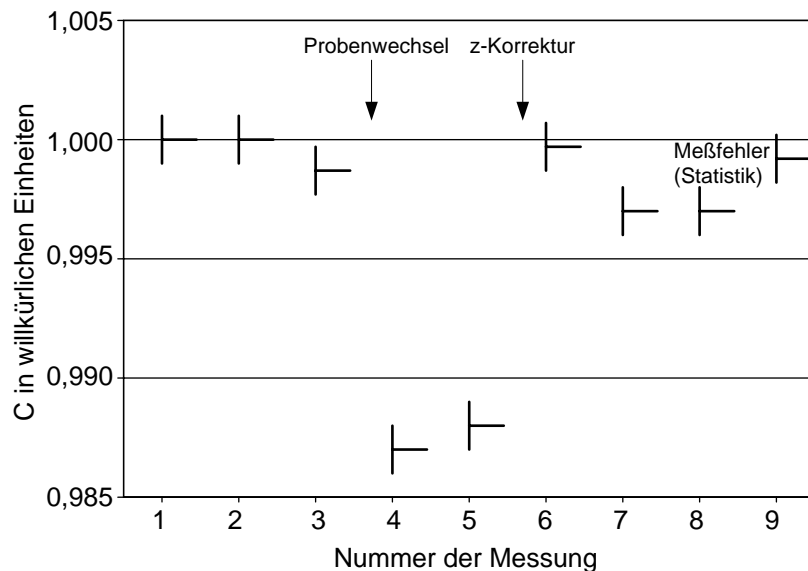


Abb. 3 Zum systematische Fehler bei der Feinbereichsbeugung

Die Zahlen an der Abszissenachse kennzeichnen verschiedene Manipulationen mit der Probe. Nach 3 erfolgte der Probenwechsel, und damit veränderte sich die Probenlage. Die Werte 4 und 5 entsprechen diesem Zustand. Nach der beschriebenen Höhenkorrektur wird der alte Wert nahezu wieder erreicht. Der Fehler kann also wesentlich reduziert werden. Bei exakter Korrektur der Objekthöhe ist eine Genauigkeit

$$\left| \frac{\Delta d}{d} \right| \leq 0,5\% \text{ erreichbar.}$$

5. Reflexionselektronenbeugung

5.1. Fokussieren auf die Photoplatte

Diese Variante ist mit dem JEM100CX realisierbar. Der Elektronenstrahldurchmesser in Höhe der Probe beträgt ca. 100µm. Wegen des flachen Einfalls wird das bestrahlte Gebiet in Einstrahlrichtung auf $\Delta L \approx 5\text{mm}$ ausgedehnt.

$$\left| \frac{\Delta L}{L} \right| \approx 2\%$$

Da die Höhendifferenz zwischen der Mitte des bestrahlten Bereiches der Reflexionsprobe und der Ebene des Durchstrahlungs-Eichpräparates ebenfalls im Bereich einiger mm liegt, ist mit einem Fehler von

$$\left| \frac{\Delta d}{d} \right| > 2\%$$

zu rechnen.

6. Auflösungsvermögen

Als Auflösungsvermögen im Beugungsexperiment wird die Größe

$$A = \frac{d}{\Delta d} = \frac{R}{\Delta R}$$

bezeichnet. Δd ist die Differenz von Netzebenenabständen, der zugehörige Beugungsringe auf der Photoplatte gerade noch getrennt werden können. ΔR wird der natürlichen Linienbreite δ eines Ringes gleichgesetzt. Für den Fall der Präzisionsbeugung ist $\delta \approx 50\mu\text{m}$ (JEM100CX). Für das Auflösungsvermögen bei einem Netzebenenabstand von $d=0,2\text{nm}$ folgt dann:

$$A = \frac{d}{\Delta d} \Big|_{(d=0,2\text{nm})} = \frac{\lambda L}{d\delta} \approx 115$$

und $\Delta d=0,0018\text{nm}$.

Durch Verwendung kleinerer Bereichsblenden im Strahlengang kann δ verringert und A erhöht werden. Dabei werden aber größere Belichtungszeiten notwendig.

7. Reflexintensitäten

Bei der Belichtung mit Elektronenstrahlen erfolgt eine intensitätsabhängige Schwärzung der Photoplatte. Mit dem Photometer können die Lichtdurchlässigkeiten gemessen werden. Aus ihnen werden die Schwärzungen S berechnet

$$S = \lg \frac{I_0}{I}$$

I_0 ist die Lichtintensität, die einem unbelichteten Gebiet auf der Photoplatte entspricht. Der Zusammenhang zwischen Schwärzung und Elektronenstrahlstromdichte j muß für das jeweils verwendete Photomaterial experimentell ermittelt werden. Dazu werden bei konstanten Bildhelligkeiten Aufnahmen mit verschiedenen Belichtungszeiten t gemacht. Für Elektronenbelichtung ist der Schwarzschildexponent gleich 1, und S ist hängt vom Produkt jt ab. Aus $S(t)$ kann also für $t=\text{const.}$ sofort auf $S(j)$ geschlossen werden.

In der Praxis ist $S \sim j$ eine gute Näherung für den Bereich nicht zu großer Schwärzungen (bis $S \approx 1$). Diese Proportionalität wird in einem einfachen Verfahren zur genäherten Intensitätsbestimmung von Ringreflexen polykristalliner Proben genutzt.

Für das (Schwärzungs-)Maximum gilt

$$S_M = \lg \frac{I_0}{I_M}$$

und für den Untergrund

$$S_U = \lg \frac{I_0}{I_U}$$

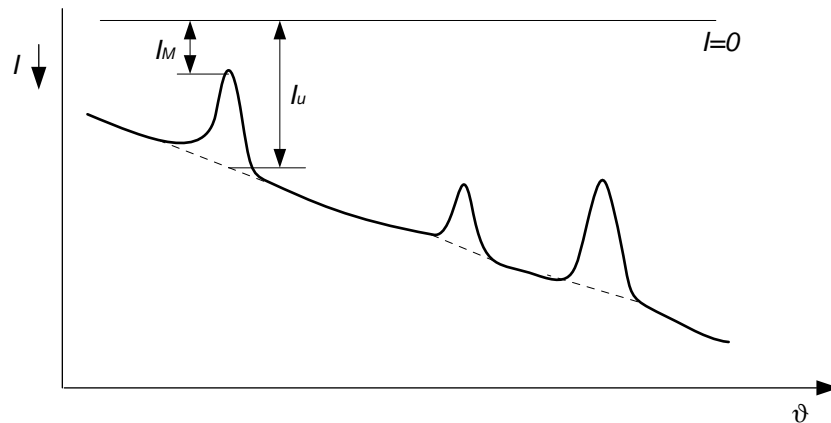


Abb. 4 Zur Intensitätsbestimmung von Ringreflexen.

Die Intensität im Maximum ergibt sich als

$$j' = (j_M - j_U) \propto (S_M - S_U) = \lg \frac{I_U}{I_M}$$

Diese Intensitäten können nun mit den theoretisch berechneten Intensitäten für Polykristalle verglichen werden. Einzelheiten zu diesem Verfahren sind im Buch von PINSKER (siehe Literaturhinweise) zu finden.

8. Praktische Hinweise

Beim Abdecken des Primärstrahls mit der "Kelle" können Reflexverschiebungen auftreten, wenn die "Kelle" verschmutzt ist und sich dadurch auflädt.

Für große Ringradien (Reflexabstände) ist zu beachten, daß die Auswerteformel nur eine Näherung für kleine Beugungswinkel ist. Eine Reihenentwicklung des exakten Ausdrucks lautet:

$$d = \frac{\lambda L}{R} \left(1 + \frac{3}{8} \left(\frac{R}{L} \right)^2 + \dots \right)$$

Beispiel:

$$\frac{3}{8} \left(\frac{R}{L} \right)^2 = 0,1\% \quad \text{für } L=312\text{mm (JEM100CX) und } R=16\text{mm (entspricht } d=0,144\text{nm)}$$

Dieser Fehler liegt bereits in der Größenordnung der Meßfehler bei der Präzisionsbeugung.

Anhang

A I

- "Verbotene Reflexe" sind solche, für die der Strukturfaktor verschwindet, aber eine Indizierung mit ganzzahligen (hkl) möglich ist. Bekanntestes Beispiel sind die Reflexe (200) und (222) der Diamantstruktur (z.B. Si, Ge, Diamant). Werden diese Reflexe einer anderen Phase zugeordnet, kommt es offensichtlich zu Fehldeutungen.
- Reflexe, die in Beugungsbildern dünner Goldschichten auftreten, wurden in der Literatur so gedeutet, daß neben der kubisch flächenzentrierten Phase eine zweite hexagonale Phase existiert, PASHLEY u.a. konnten jedoch nachweisen, daß alle zusätzlichen Reflexe auf eine Zwillingsgrenzen-Doppelbeugung zurückzuführen sind, und nur die kubisch flächenzentrierte Phase existiert. Die Zusatzreflexe ließen sich alle indizieren, wenn h, k, l ersetzt wurden durch

$$h' + \frac{1}{3}U, \quad k' + \frac{1}{3}V, \quad l' + \frac{1}{3}W$$

Die U, V, W sind die Indizes von Zwillingsebenen vom Typ $\{111\}$.

- Für sehr kleine Kristallite können auch Reflexe, deren Strukturfaktor nicht Null ist, verschwinden. Dies konnte experimentell beobachtet und durch Modellrechnungen mit der DEBYESchen Streuformel theoretisch gedeutet werden (BEWILOGUA u.a., BOERSCH). Da solche Reflexe aber in der ASTM-Kartei aufgeführt werden, können auch hier Fehldeutungen entstehen.

A II

Zusammenstellung einiger wichtiger Daten der Elektronenmikroskope am Institut für Physik. Die Werte für die Beugungskonstanten sind als Orientierung zu betrachten!

- JEM100CX:

Präzisionsbeugung: $(L\lambda)_{100kV} = 11,49 \text{ \AA mm}$ $L = 312 \text{ mm}$

Feinbereichsbeugung (100kV):

$L = 46 \text{ cm}$ (Anzeige) $(L\lambda)_{46} = 18 \text{ \AA mm}$

$L = 76 \text{ cm}$ (Anzeige) $(L\lambda)_{76} = 26 \text{ \AA mm}$

Hochspannung: 20, 40, 60, 80, 100kV

Durch die Bereichsblende ausgeblendete Bereiche (auf das Objekt bezogen):

37/9,5/3/0,7 μm (Blenden 1 bis 4)

- CM20:

Feinbereichsbeugung: $L = 30 \text{ mm} \dots 4,2 \text{ m}$

HDD: $L = 4,2 \text{ m} \dots 1100 \text{ m}$

Hochspannung: 20, 40, 80, 120, 160, 200kV

Literatur:

Heimendahl, M. v.: Einführung in die Elektronenmikroskopie, Braunschweig: Vieweg, 1970.

Reimer, L.: Elektronenmikroskopische Untersuchungs- und Präparationsmethoden, Berlin: Springer, 1967.

Bedienungsanleitungen JEM100CX.

Bedienungsanleitung Photometer "Lirepho 2".

Dietzmann, P., Vöhse, H., in: Tagungsband 9. Tagung "Elektronenmikroskopie", Dresden, 1978, S.19 u. S.100.

Schmidt, K.H., Jenaer Jahrbuch, 2. Teil, 1963, S.411.

Pinsker, Z.G., Electron Diffraction, London: Butterworth, 1953, S.154.

Howie, A., Tu, K.N., in: Phil. Mag. B, 37 (1978) 73.

Pashley, D.W. u.a., in: Phil. Mag., 8 (1963) 1605.

Pashley, D.W. u.a., in: phys. stat. sol., 10 (1965) 153.

Bewilogua, K. u.a., in: Kristall und Technik, 15 (1980) 1205.

Boersch, H., in: Zeitschrift für Physik, 119 (1942) 154.