Elektronenholographie zur dreidimensionalen Abbildung von Atomstrukturen

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)
der Fakultät Physik

Technische Universität Dortmund

vorgelegt von
Tobias Lühr

13. Mai 2015

1. Gutachter: Prof. Dr. C. Westphal
2. Gutachter: Dr. K. P. Schmidt

Inhaltsverzeichnis

Notationen **4**

Einleitung **6**

1 Grundlagen der Holographie **8**
1.1 Hologramme . . . 8
1.2 Mathematische Wellenbeschreibung . . . 9
1.2.1 Die harmonische Wellenfunktion . . . 9
1.2.2 Die Objektwelle . . . 10
1.2.3 Stationäre Interferenzmuster . . . 12
1.3 Optische Hologrammaufnahme und -rekonstruktion . . . 14
1.4 Digitale Rekonstruktion und computergenerierte Hologramme . . . 16
1.4.1 Analytische Rekonstruktion . . . 16
1.4.2 Computergenerierte Hologramme . . . 18
1.4.3 Experimentelle Überprüfung der computergenerierten Hologramme . . . 20
1.4.4 Digitale Rekonstruktion räumlicher Strukturen . . . 21
1.5 Atomaufgelöste Hologramme . . . 24
1.5.1 Rekonstruktion eines Objekts auf atomarer Längenskala . . . 24
1.5.2 Verringerung der Modulationsdichte . . . 27
1.5.3 Sphärische Hologramme . . . 29
1.5.4 Bildfunktion eines sphärischen Hologramms . . . 32

2 Hologramme mittels Photoelektronenbeugung **34**
2.1 Elektronenwellen . . . 34
2.2 Der Photoeffekt . . . 34
2.3 Photoelektronenspektroskopie . . . 36
2.4 Photoelektronenbeugung . . . 39
2.4.1 Messung von Photoelektronenbeugungsmustern . . . 39
2.4.2 Beugungsmuster mehrerer Emitter . . . 41
2.4.3 Emitter in unterschiedlicher lokaler Umgebung . . . 42
2.4.4 Chemisch sensitive Mustertrennung . . . 44
2.5 Rekonstruktion eines typischen XPD-Musters . . . 45

3 Analyse der Abbildungseigenschaften **48**
3.1 Abbildungseigenschaften sphärischer Hologramme . . . 48
3.1.1 Mathematischer Ansatz . . . 48
3.1.2 Eigenschaften der atomaren Bildfunktion . . . 50

3.1.3 Abbildungseigenschaften der gesamten Bildfunktion . . . 51
3.1.4 Bildintensität eines sphärischen Hologramms . . . 53
3.2 Spezifische Abbildungseigenschaften von XPD-Mustern . . . 55
3.2.1 Überlagerung verschiedener Beugungsmuster . . . 55
3.2.2 Zwillingsbild . . . 57
3.3 Ursache der Rekonstruktionsartefakte von XPD-Mustern . . . 59
3.3.1 Einfluss der Mehrfachstreuung . . . 59
3.3.2 Streucharakteristik von Elektronen . . . 61
3.4 Elektronenwellen im keV-Bereich . . . 64

4 Rekonstruktion von Elektronenbeugungsmustern 68
4.1 Rekonstruktion von Beugungsmustern im keV-Bereich . . . 68
4.1.1 Wolfram als Testsystem . . . 68
4.1.2 Beugungsmuster einer atomaren Kette . . . 69
4.1.3 Geometrische Projektion und holographische Modulationen . . . 72
4.1.4 Entfernung der geometrischen Projektion . . . 75
4.2 Verbesserung der Rekonstruktionsqualität . . . 79
4.2.1 Separate Rekonstruktion kleinerer Musterraumwinkel . . . 79
4.2.2 Verwendung von Differenzmustern bei verschiedenen Elektronenenergien . . . 81
4.3 Rekonstruktion experimenteller Muster . . . 83
4.3.1 Elektronenhologramme mit Elektronenrückstreuung . . . 83
4.3.2 Rekonstruktionsergebnisse . . . 84

5 Rekonstruktion weiterer Atomstrukturen 86
5.1 Überlagerung verschiedener lokaler Umgebungen . . . 86
5.2 Bildverschiebung entlang der Gittervektoren . . . 90
5.3 Struktur mit verschiedenen chemischen Elementen . . . 91

Zusammenfassung und Ausblick 97

A Mathematische Zusammenhänge i
A.1 Zeitunabhängigkeit der Hologrammintensität . . . i
A.2 Vereinfachung der Hologrammintensität durch die Weglängendifferenz Δs_μ . . . ii
A.3 Berechnung des Betragsquadrates der Hologrammintensität . . . ii
A.4 Hologrammintensität eines sphärischen Hologramms . . . iv
A.5 Integral über den Azimutwinkel . . . iv
A.6 Integral über den Polarwinkel . . . viii
A.7 Überlagerung von Objekt- und Zwillingsbild . . . xii
A.8 Atomare Bildfunktion eines Differenzmusters . . . xiii

Veröffentlichungen und Konferenzteilnahmen xv

Literaturverzeichnis xxiii

Danksagungen **xxiv**

Notationen

Akronyme

CGH	Computergeneriertes Hologramm (engl.: **C**omputer **G**enerated **H**ologram)
EBSD	Elektronenrückstreuung (engl.: **E**lectron **B**ack**S**catter **D**iffraction)
MSCD	Software zur Beugungsmustersimulation (engl.: **M**ultiple **S**cattering Calculation of **D**iffraction)
MSPHD	Software zur Beugungsmustersimulation (engl.: **M**ultiple **S**cattering code for the calculation of **PH**otoelectron **D**iffraction)
XPD	Photoelektronenbeugung mit Röntgenlicht (engl.: **X**-ray **P**hotoelectron **D**iffraction)
XPS	Photoelektronenspektroskopie mit Röntgenlicht (engl.: **X**-ray **P**hotoelectron **S**pectroscopy)

Lateinische Buchstaben

a	Abstand zur z-Achse
$\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$	Vektoren zum Aufspannen der Hologrammebene oder des Rekonstruktionsbereichs
A	Wellenamplituden
c	Lichtgeschwindigkeit ($c = 299292458\ \frac{m}{s}$)
C	Vorfaktoren der atomaren Bildfunktion
d	Abstand zwischen Objekt und Hologrammebene
e	Eulersche Zahl ($e = 2.71828...$)
E_B	Bindungsenergie eines Elektrons am Atom
E_{kin}	Kinetische Energie eines Elektrons
$f(\Theta, \Phi)$	Streufaktor
f_x	Brennpunkt
h	Planckscher Wirkungsquantum ($h = 6,62606957 \cdot 10^{-34}\ J \cdot s$)
$\hbar$	Reduziertes Planckscher Wirkungsquantum ($\hbar = 1,054571726 \cdot 10^{-34}\ J \cdot s$)
I	Intensität
$k, \mathbf{k}$	Wellenzahl, Wellenvektor
m, n	Ganzzahlige Indizes
m_e	Elektronenmasse ($m = 9,10938291 \cdot 10^{-31}\ kg$)
$\mathbf{r}$, r	Ortsvektor, Betrag des Ortsvektors
N	Ganzzahlige Anzahl von Bildpunkten
p_μ	Streuwahrscheinlichkeit eines Streuzentrums
P_μ	Wahrscheinlichkeit, dass ein Elektron ohne inelastische Streuung die Probe verlässt
$\mathbf{r}, r$	Ortsvektor, Betrag des Ortsvektors

Δs	Weglängendifferenz zwischen zwei Wellen
S_{holo}	Hologrammfläche
u, v, w	Ganzzahlige Indizes
x, y, z	Raumkoordinaten bzw. Komponenten des Ortsvektors

Griechische Buchstaben

β	Winkelradius eines Teilmusters
β_{max}	Öffnungswinkel des Streukegels
γ	Winkel zwischen zwei Ortsvektoren
$\Gamma, \widetilde{\Gamma}$	Bildfunktion, atomare Bildfunktion
Θ	Polarwinkel
λ	Wellenlänge
λ_e	Mittlere freie Weglänge eines Elektrons
μ, ν, ξ	Streuwellenindizes
π	Kreiszahl ($\pi = 3.14159...$)
φ	Phase
$\Delta\varphi_\mu$	Phasenverschiebung einer Streuwelle
Φ	Azimutwinkel
Φ_A	Austrittsarbeit
χ	Modulationen eines Beugungsmusters
$\Delta\chi$	Differenzmuster
$\Delta\chi_j$	Teilbereich eines Differenzmusters
ψ	Wellenfunktion
ω	Kreisfrequenz, Maß für die Ausbreitungsgeschwindigkeit einer Welle

Einleitung

Die Eigenschaften aller Stoffe werden durch die Anordnung der darin enthaltenen Atome bestimmt. Daher stellt die Bestimmung von Atomstrukturen einen Schlüssel zur Erforschung der Eigenschaften von kondensierter Materie dar. Die Holographie ist eine besonders geeignete Methode zur Untersuchung von räumlichen Strukturen. Hierbei handelt es sich um ein bildgebendes Verfahren, das die dreidimensionale Abbildung von Objekten ermöglicht. Das Besondere an diesem Verfahren besteht darin, dass die dreidimensionale Strukturinformation eines Objektes in einem zweidimensionalen Hologramm gespeichert wird. Ein Hologramm speichert die Interferenzerscheinungen, die durch die kohärente Überlagerung zweier Wellenfelder entstehen. Ist das eine Wellenfeld bekannt, lassen sich mit Hilfe des Hologramms die Wellenursprünge des anderen Wellenfeldes im Raum ermitteln.
Mit seiner im Jahre 1948 publizierten Arbeit gilt Gabor als Vater der Holographie [1]. Gabors ursprüngliche Intention galt der Verbesserung des Elektronenmikroskops. Aus Mangel einer ausreichend kohärenten Elektronenquelle wiesen die vorgestellten holographischen Abbildungen jedoch eine eher mäßige Qualität auf.
Die Holographie etablierte sich zunächst für optische Anwendungen in den 1960er Jahren, als mit der Erfindung des Lasers [2] eine kohärente Wellenquelle zur Verfügung stand. Dabei waren Leith und Uptanieks die Ersten, denen es gelang, ein dreidimensionales Abbild des aufgenommenen Gegenstandes zu erzeugen [3, 4].
Seit diesem Durchbruch wurden eine Vielzahl von Holographieanwendungen entwickelt. Mit interferometrischen Hologrammen können beispielsweise selbst kleinste Verformungen an Bauteilen sichtbar gemacht werden [5–7]. In den Computerwissenschaften finden holographische Techniken bei der Datenverschlüsselung Anwendung [8, 9]. Auf Geldscheinen oder Eintrittskarten werden Hologramme dazu verwendet, die Fälschungssicherheit zu erhöhen. In aktuelleren Forschungsprojekten dient die Holographie als Grundlage zur Entwicklung von Bildschirmen, die dreidimensionale Bilder darstellen können [10–12]. Neben diesen Beispielen gibt es noch etliche weitere Gebiete, in denen die Holographie Anwendung gefunden hat.
Trotz des breiten Anwendungsspektrums im makroskopischen Bereich blieb die Holographie von Atomstrukturen bislang eine große Herausforderung. Zur Auflösung einzelner Atome müssen Wellen erzeugt werden, deren Wellenlänge unterhalb der kürzesten Atomabstände liegt. Bei der Bestrahlung einer Atomstruktur mit extern erzeugten Wellen bilden sich bei solch kurzen Wellenlängen sehr feine Interferenzerscheinungen, die mit heutigen Messmethoden nicht aufgelöst werden können. Maßnahmen zur Vergrößerung der Interferenzerscheinungen münden jedoch stets in dem Verlust der räumlichen Abbildungsfähigkeit des Hologramms. Dadurch kann mit holographischen Techniken lediglich eine zweidimensionale Projektion erzeugt werden.
Eine Lösung für dieses Problem wurde 1986 von Szöke formuliert [13]. Er schlug vor, die Probenatome selbst als Wellenquellen zu verwenden. Somit befindet sich die zu untersuchende Atomstruktur im Nahfeld der Wellenquelle, wodurch die entstehenden Interferenzerscheinungen groß genug sind, um

gut messbar zu sein. Die Tiefeninformation bleibt bei einem entsprechend aufgenommenen Hologramm erhalten, so dass eine räumliche Rekonstruktion der Atompositionen möglich ist.
Eine Möglichkeit, Atome als Wellenquellen zu verwenden, besteht darin, Röntgenwellen probenintern durch Fluoreszenz zu erzeugen [14]. Mit dieser Technik konnten in den letzten Jahren einige erfolgreiche Rekonstruktionen von Atomstrukturen durchgeführt werden [15–20]. Allerdings besitzen Röntgenwellen mit Wellenlängen, die sich zur Auflösung von Atomstrukturen eignen, relativ geringe Wirkungsquerschnitte bei Streuprozessen mit Atomen. Insbesondere die chemischen Elemente mit niedriger Ordnungszahl bleiben meist in den Rekonstruktionen verborgen.
Im Gegensatz zu Röntgenwellen besitzen Elektronen selbst an den Atomen leichter Elemente eine hohe Streuwahrscheinlichkeit. Elektronenhologramme enthalten daher in der Regel gut messbare Intensitätsmodulationen für fast alle Elemente des Periodensystems. Atomare Quellen von Elektronenwellen entstehen beim Photoeffekt. Basierend auf dem Photoeffekt entwickelten Siegbahn et al. in den 1970er Jahren die Photoelektronenspektroskopie zur chemischen Analyse von Festkörperoberflächen [21–23]. Bei winkelaufgelösten Messungen von Photoelektronenspektren kann eine individuelle Modulation der einzelnen Signalintensitäten beobachtet werden. Diese Modulationen werden durch Photoelektronenbeugung hervorgerufen [23, 24] und enthalten die Strukturinformation der Atome in der lokalen Umgebung der emittierenden Atome [25]. Die Entstehung solcher Photoelektronenbeugungsmuster folgt den gleichen Prinzipien, die auch einem Hologramm zugrunde liegen. Daher sollte die Anwendung eines holographischen Rekonstruktionsverfahrens bei einem Photoelektronenbeugungsmuster zur einer räumlichen Abbildung der probeninternen Atomstruktur führen. Allerdings enthalten die holographischen Rekonstruktionen solcher Beugungsmuster lediglich dreidimensionales Rauschen und dominante Artefakte, die nicht mit Atompositionen übereinstimmen.
Bislang mussten die Messergebnisse mit den Beugungsmustern von Modellstrukturen verglichen werden, die mit Hilfe von Ab-Initio-Simulationen (z.B. MSPHD [26] oder MSCD [27]) erzeugt wurden. Zum Teil müssen zehntausende Simulationen durchgeführt werden, bevor eine gute Übereinstimmung zwischen Experiment und Simulation erreicht wird. Durch die immens hohe Anzahl möglicher Atomanordnungen einer unbekannten Probenstruktur ist es sogar möglich, innerhalb realistischer Zeitspannen gar keine Modellstruktur zu finden, deren Beugungsmuster mit den experimentellen Daten übereinstimmen.
Im Gegensatz zur Auswertung experimenteller Daten mit Hilfe von Simulationen könnten durch ein geeignetes Rekonstruktionsverfahren Atomstrukturen schnell und eindeutig aufgeklärt werden. Das Ziel dieser Arbeit war daher die Entwicklung eines Verfahrens zur holographischen Rekonstruktion von Photoelektronenbeugungsmustern. Durch die Verwendung von Elektronen mit Energien von mehreren keV und durch spezielle Anpassungen des Rekonstruktionsverfahrens war es möglich, dieses Ziel zu erreichen. Die resultierenden dreidimensionalen Bilder weisen dabei eine so hohe Qualität auf, dass zum Teil tausende von Atompositionen in allen drei Raumdimensionen korrekt dargestellt werden. Ganz im Sinne von Gabors urprünglicher Idee konnte somit erstmals ein allgemein funktionierendes Verfahren zur Durchführung von Elektronenholographie entwickelt werden. Darüber hinaus war es möglich, in den Rekonstruktionen die chemischen Elemente der sichtbaren Atome zu identifizieren. Diese Arbeit stellt somit den ersten Nachweis atomauflösender Holographie mit chemischer Auflösung dar.

1 Grundlagen der Holographie

1.1 Hologramme

Aus alltäglicher Erfahrung ist bekannt, dass die meisten Gegenstände erst visuell wahrnehmbar werden, sobald sie mit Licht beleuchtet werden. Dabei wird von einer Lichtquelle ein elektromagnetisches Wellenfeld emittiert und an einem Objekt gestreut. Wie in Abbildung 1.1a schematisch dargestellt ist, breitet sich die Streuwelle des beleuchteten Gegenstandes in alle Raumrichtungen aus. Trifft diese sogenannte Objektwelle bei einem Beobachter ein, wird sie von der Linse des Auges fokussiert und auf die Netzhaut projiziert. Das auf der Netzhaut entstehende Bild wird in Nervenimpulse umgewandelt, die vom Gehirn interpretiert werden können. Auf diese Weise wird das Objekt visuell wahrgenommen. Durch die künstliche Erzeugung einer entsprechenden Objektwelle ist es möglich, einem Betrachter den Eindruck zu vermitteln, einen nicht vorhandenen Gegenstand zu sehen. Mit Hilfe eines Hologramms ist genau dies möglich. Ein optisches Hologramm beugt oder reflektiert einen einfallenden Lichtstrahl derartig, dass die ausfallende Lichtwelle die Objektwelle eines Gegenstandes enthält. Dies ist in Abbildung 1.1b am Beispiel eines Transmissionshologramms dargestellt.

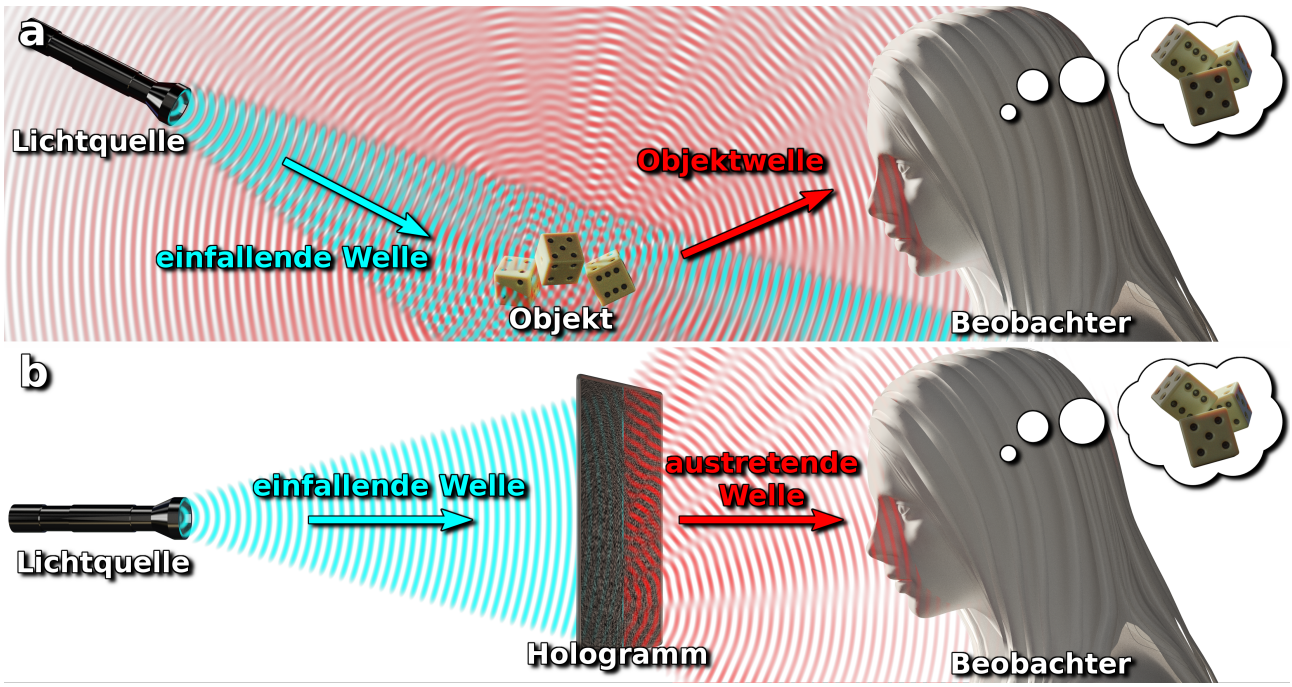

Abbildung 1.1: **Visuelle Wahrnehmung eines Objekts.** a, **Ein Beobachter nimmt einen Gegenstand visuell wahr, indem das durch Beleuchtung entstehende Streuwellenfeld ins Auge fällt.** b, **Ein Hologramm beugt eine einfallende Welle so, dass die austretende Welle die Streuwelle eines Objekts enthält. Ein Beobachter sieht daher ein räumliches virtuelles Bild des korrespondierenden Objekts.**

Dabei enthält das Transmissionshologramm eine Reihe feiner dunkler Bereiche, die das auftreffende Licht absorbieren. Die verbleibenden Bereiche sind transparent, so dass das Licht nahezu ohne Helligkeitsverlust passieren kann. Durch diesen Vorgang wird der austretenden Wellenfront die Signatur der Objektwelle aufgeprägt. Für einen Beobachter dieser Wellenfront entsteht daher ein virtuelles Bild des korrespondierenden Gegenstandes. Je nach Betrachtungsposition wird ein anderer Teil der Objektwelle wahrgenommen. Dadurch verändert sich die Perspektive des virtuellen Objekts. Der Beobachter sieht somit ein dreidimensionales Bild des Gegenstandes.
Hologramme eignen sich nicht nur für die Speicherung und Rekonstruktion von elektromagnetischen Wellenfeldern, sondern finden auch Anwendung bei anderen Wellenarten wie beispielsweise akustischen Wellen [28] oder Teilchenwellen. In dieser Arbeit werden die Hologramme von Elektronenwellen dazu genutzt, dreidimensionale Strukturen auf atomaren Längenskalen abzubilden. Da Elektronenwellen mitunter sehr komplizierte Streucharakteristika besitzen (vergl. Abschnitt 3.3.2), werden in diesem Kapitel die Grundlagen der Holographie zunächst am Beispiel von Lichtwellen erläutert. Auf diese Art soll vermieden werden, dass die fundamentalen Prinzipien durch unübersichtliche mathematische Ausdrücke und Fallunterscheidungen kaschiert werden. Wie sich im weiteren Verlauf zeigen wird, lassen sich jedoch sämtliche Prinzipien der optischen Holographie für Elektronenwellen adaptieren. In diesem Kapitel stehen zunächst die generelle Erzeugung und Rekonstruktion von Hologrammen im Vordergrund.

1.2 Mathematische Wellenbeschreibung

1.2.1 Die harmonische Wellenfunktion

Um die Funktionsweise der Holographie näher betrachten zu können, ist eine präzise Wellenbeschreibung notwendig. Mathematisch wird eine Welle durch eine orts- und zeitabhängige Wellenfunktion ψ ausgedrückt. Die Wellenfunktion stellt dabei die Lösung einer Differentialgleichung dar, die einen physikalischen Sachverhalt beschreibt. Elektromagnetische Wellen müssen die homogene Wellengleichung erfüllen, die sich aus den Maxwell-Gleichungen herleitet [29]

$$\ddot{\psi} = c^2 \triangle \psi \ . \tag{1.1}$$

Die Konstante c entspricht dabei der Lichtgeschwindigkeit. Diese Gleichung lässt sich mit einer Reihe überlagerter harmonischer Wellen lösen [29]. Bei einer harmonischen Welle handelt es sich um eine Welle mit sinusartigem Verlauf, wie in Abbildung 1.2 gezeigt wird. Eine harmonische Welle lässt sich vollständig durch die Amplitude A und die Wellenlänge λ charakterisieren. Für eine harmonische Welle ψ gilt am Ort $\mathbf{r}$ zum Zeitpunkt t

$$\psi(\mathbf{r}, t) = \frac{A}{r} \, e^{i(kr - \omega t)} \ \in \ \mathbb{C} \ . \tag{1.2}$$

Dabei entspricht r dem Betrag des Ortsvektors $\mathbf{r}$. Diese Wellenfunktion beschreibt eine Kugelwelle, die sich von der Position $\mathbf{r} = \mathbf{0}$ gleichmäßig in alle drei Raumrichtungen fortbewegt. Mit zunehmender Entfernung zum Wellenursprung erstreckt sich die Wellenfront auf eine größer werdende Fläche.

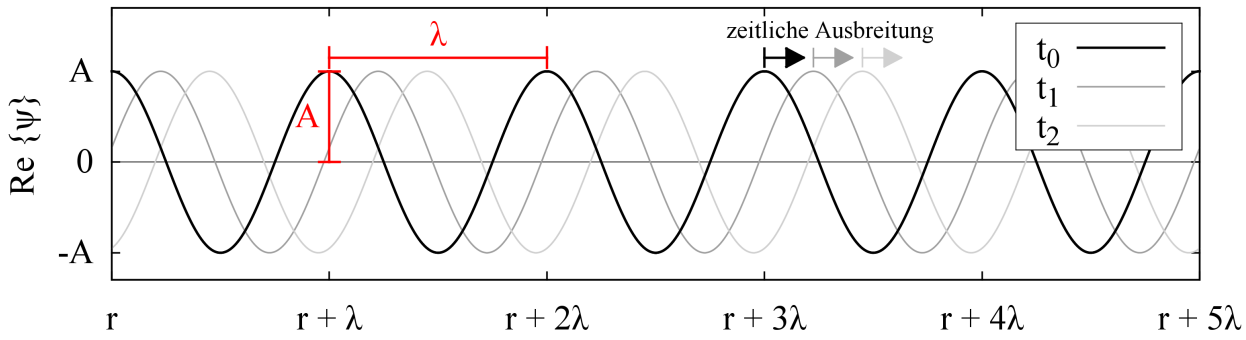

Abbildung 1.2: **Wellenverlauf des Realteils einer harmonischen Welle in Ausbreitungsrichtung. Die Amplitude A und Wellenlänge λ, welche beide in Rot eingezeichnet sind, charakterisieren die Welle vollständig. Diese Größen bleiben zu verschiedenen Zeiten erhalten, wobei sich Wellenberge und -täler in Ausbreitungsrichtung fortbewegen.**

Aus Energieerhaltungsgründen besitzt die Amplitude daher einen $\frac{1}{r}$-Abfall.
Während die Amplitude explizit in Gleichung (1.2) auftritt, verbirgt sich die Wellenlänge in der Phase der Welle. Als Phase wird das Argument $kr - \omega t$ der komplexen e-Funktion bezeichnet. Durch die Phase ist festgelegt, an welchen Orten und zu welchen Zeiten Wellenberge bzw. -täler auftreten.
Die Phase unterteilt sich in einen orts- und einen zeitabhängigen Teil. Die Wellenzahl k im ortsabhängigen Teil der Phase ist ein Maß für die Anzahl an Wellenperioden pro Längeneinheit. Dementsprechend sind Wellenzahl und Wellenlänge miteinander verknüpft.

$$k = \frac{2\pi}{\lambda} \tag{1.3}$$

Aufgrund der 2π-Periodizität nimmt die komplexe e-Funktion gleiche Werte an, wenn der Ort in Ausbreitungsrichtung der Welle um ein ganzzahliges Vielfaches der Wellenlänge variiert wird. Im weiteren Verlauf werden Wellenlänge und Wellenzahl als gleichwertig behandelt. Während die Wellenlänge meist eine anschaulichere Erläuterung ermöglicht, bleiben Gleichungen unter Verwendung der Wellenzahl übersichtlicher.
Der grundsätzliche räumliche Verlauf einer Welle ändert sich zu verschiedenen Zeiten nicht, wie in Abbildung 1.2 gezeigt ist. Benachbarte Wellenberge einer harmonischen Welle besitzen in Ausbreitungsrichtung stets den Abstand λ. Lediglich die absolute Position eines Wellenberges verschiebt sich in Abhängigkeit von der Zeit. Diese Verschiebung wird durch den zeitabhängigen Phasenanteil ωt in Gleichung (1.2) beschrieben. Die Kreisfrequenz ω ist dabei ein Maß für die Ausbreitungsgeschwindigkeit der Welle. Bei Lichtwellen besteht der Zusammenhang $\omega = ck$. Auf diese Weise löst Gleichung (1.2) die homogene Wellengleichung aus Gleichung (1.1).

1.2.2 Die Objektwelle

Zur Erzeugung einer Objektwelle muss das entsprechende Objekt, wie in Abbildung 1.3a gezeigt, zunächst mit einer Welle ψ_{in} beleuchtet werden. Im Allgemeinen erzeugen Lichtquellen ein Spektrum von Lichtwellen mit vielen unterschiedlichen Kreisfrequenzen. Theoretisch müsste zur adäquaten Beschreibung einer realen Objektwelle jede Kreisfrequenz der anregenden Welle berücksichtigt werden.

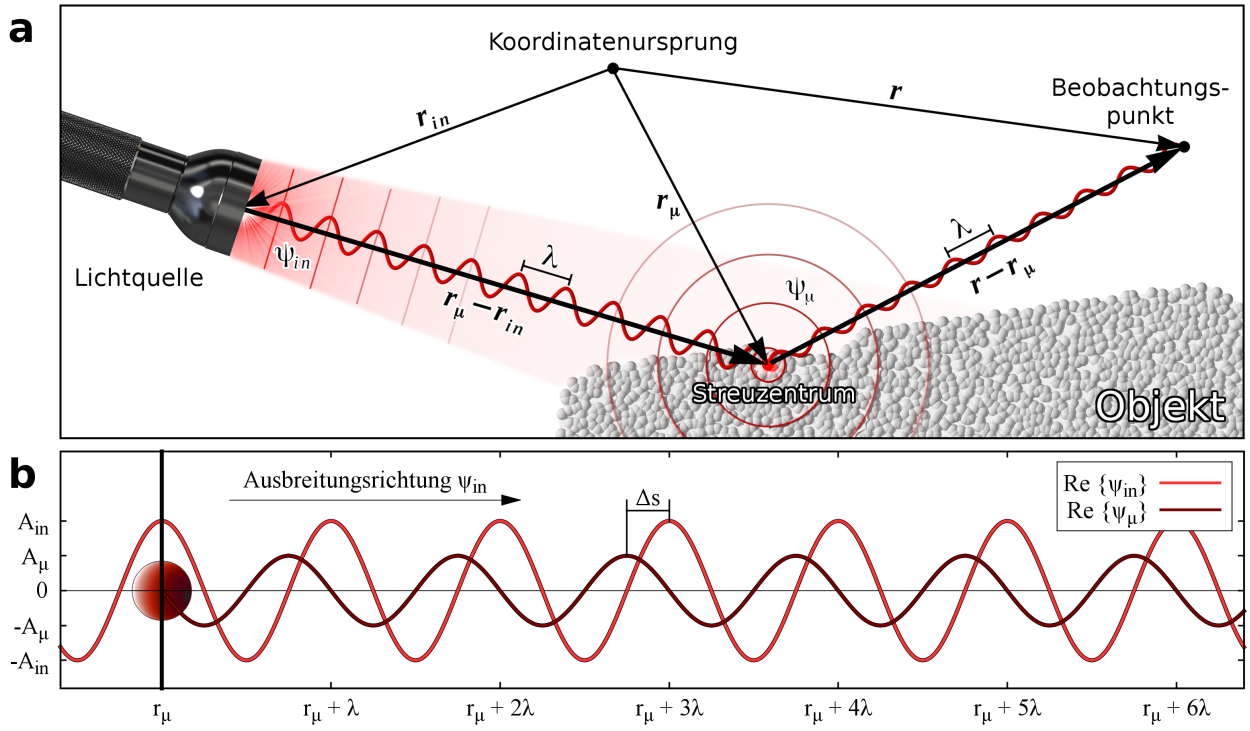

Abbildung 1.3: **Entstehung einer Objektwelle.** a, **Ein Teil der einfallenden Welle wird vom Streuzentrum aufgenommen und in zufällige Richtung wieder abgestrahlt.** b, **Vergleich von Streuwelle mit anregender Welle. Durch die endliche Lebensdauer des angeregten Zustands wird die Streuwelle verzögert abgestrahlt. Beide Wellen sind daher in Ausbreitungsrichtung der einfallenden Welle ψ_{in} um die Strecke Δs zueinander verschoben.**

Für die Hologrammaufnahme eignen sich jedoch nur monochromatische Wellen, wie sich in Abschnitt 1.2.3 zeigen wird. Monochromatische Wellen weisen lediglich eine einzige Kreisfrequenz ω auf und lassen sich daher mit einer einzelnen harmonischen Welle beschreiben.
Trifft die einfallende Welle ψ_{in} auf ein Atom des Objekts, kann dieses in einen angeregten Zustand versetzt werden. Dabei absorbiert das Atom ein Photon mit der Energie $E = \hbar\omega$ aus der einfallenden Welle. Nach einer Lebensdauer in der Größenordnung von 10^{-9} bis 10^{-8} Sekunden geht das Atom wieder in den Grundzustand über. Dabei wird die aufgenommene Energie $\hbar\omega$ in Form eines Photons wieder abgestrahlt. Die abgestrahlten Photonen besitzen somit die gleiche Frequenz wie die Photonen der anregenden Welle. Pro Sekunde können an einem Atom hunderte Millionen solcher Streuprozesse stattfinden, so dass die abgestrahlten Photonen als kontinuierliche Welle interpretiert werden können. Weiterhin wird das Photon in zufälliger Richtung abgestrahlt. Das gestreute Licht kann somit idealisiert als Kugelwelle beschrieben werden [30]. Da nicht nur einzelne Atome, sondern auch Atomgruppen oder Moleküle Licht aufnehmen und abstrahlen können, wird die Stelle, an der eine Streuwelle entsteht, einheitlich als Streuzentrum bezeichnet. Die Kugelwelle, die durch ein Streuzentrum am Ort $\mathbf{r}_\mu$

entsteht, lässt sich durch die folgende Wellenfunktion beschreiben:

$$\psi_\mu(\mathbf{r},t) = \psi_{in}(\mathbf{r}_\mu,0)\cdot\frac{p_\mu}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}_\mu|}\cdot e^{i(k|\mathbf{r}-\mathbf{r}_\mu|-\omega t+\Delta\varphi_\mu)} \tag{1.4}$$

$$\text{mit } \psi_{in}(\mathbf{r},t) = \frac{A_0}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}_{in}|}\cdot e^{i(k|\mathbf{r}-\mathbf{r}_{in}|-\omega t)}\ .$$

Startphase und -amplitude der Streuwelle sind durch die anregende Welle ψ_{in} am Ort $\mathbf{r}_\mu$ des Streuzentrums zum Zeitpunkt $t=0$ festgelegt. Dabei entspricht ψ_{in} der harmonischen Wellenfunktion aus Gleichung (1.2) mit dem Unterschied, dass sich der Urprung dieser Welle am Ort $\mathbf{r}_{in}$ befindet.
Die Amplitude der Streuwelle ist um die Größe $p_\mu \in [0,1]$ vermindert, welche die Wahrscheinlichkeit angibt, mit der die einfallende Welle gestreut wird. Zusätzlich zu den im letzten Abschnitt erläuterten Termen enthält die Phase in Gleichung (1.4) die Phasenverschiebung $\Delta\varphi_\mu$. Als Konsequenz der endlichen Lebensdauer des angeregten Zustands strahlt das Streuzentrum die ausgehende Welle verzögert ab. Wie in Abbildung 1.3b gezeigt, sind dadurch anregende Welle und Streuwelle um die Distanz Δs gegeneinander verschoben. Durch $\Delta\varphi_\mu = k\Delta s$ wird diese Verschiebung mathematisch berücksichtigt.
Ein Objekt besteht in der Regel aus einer Vielzahl von Streuzentren. Jedes einzelne Streuzentrum erzeugt bei Beleuchtung seine eigene charakteristische Streuwelle ψ_μ. Die gesamte Objektwelle ergibt sich dann nach dem Superpositionsprinzip aus der Summe aller entstehenden Streuwellen, die allgemein durch Gleichung (1.4) beschrieben sind. Dabei können die konstanten Faktoren vor der e-Funktion in Gleichung (1.4) zur Streuamplitude $A_\mu := \frac{A_0\ p_\mu}{|\mathbf{r}_\mu-\mathbf{r}_{in}|}$ zusammengefasst werden.

$$\psi_{obj}(\mathbf{r},t) = \sum_\mu \frac{A_\mu}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}_\mu|}\cdot e^{i(k(|\mathbf{r}-\mathbf{r}_\mu|+|\mathbf{r}_\mu-\mathbf{r}_{in}|)-\omega t+\Delta\varphi_\mu)} \tag{1.5}$$

Diese Gleichung stellt den mathematischen Ansatz für eine monochromatische Objektwelle dar, der für eine theoretische Beschreibung der Holographie notwendig ist.

1.2.3 Stationäre Interferenzmuster

Zur Aufnahme eines Hologramms wird die Objektwelle ψ_{obj} mit einer sogenannten Referenzwelle ψ_0 überlagert. In Raumpunkten, an denen die Wellen zusammentreffen, entstehen Interferenzen. Die entstehenden Interferenzerscheinungen lassen sich beispielsweise mit einem Leuchtschirm sichtbar machen, wie in Abbildung 1.4a gezeigt. Ein Maß für die Helligkeit an den einzelnen Bereichen des Leuchtschirms ist die Intensität. Dabei entspricht die Intensität der Energie, die vom Wellenfeld pro Zeit- und Flächeneinheit auf den Leuchtschirm übertragen wird. Mathematisch ergibt sich die Intensität aus dem Betragsquadrat des Gesamtwellenfeldes, das sich nach dem Superpositionsprinzip aus der Summe von Referenz- und Objektwelle zusammensetzt. Die Intensitätsverteilung I auf dem Leuchtschirm entspricht daher

$$I = |\psi_0+\psi_{obj}|^2\ . \tag{1.6}$$

Durch die Ortsabhängigkeit der Objektwelle ändert sich die Intensitätsverteilung in Abhängigkeit der räumlichen Objektlage. Somit enthalten die Intensitätsmaxima und -minima auf dem Leuchtschirm die Information über die räumliche Position des Objekts und der darin enthaltenen Streuzentren. In

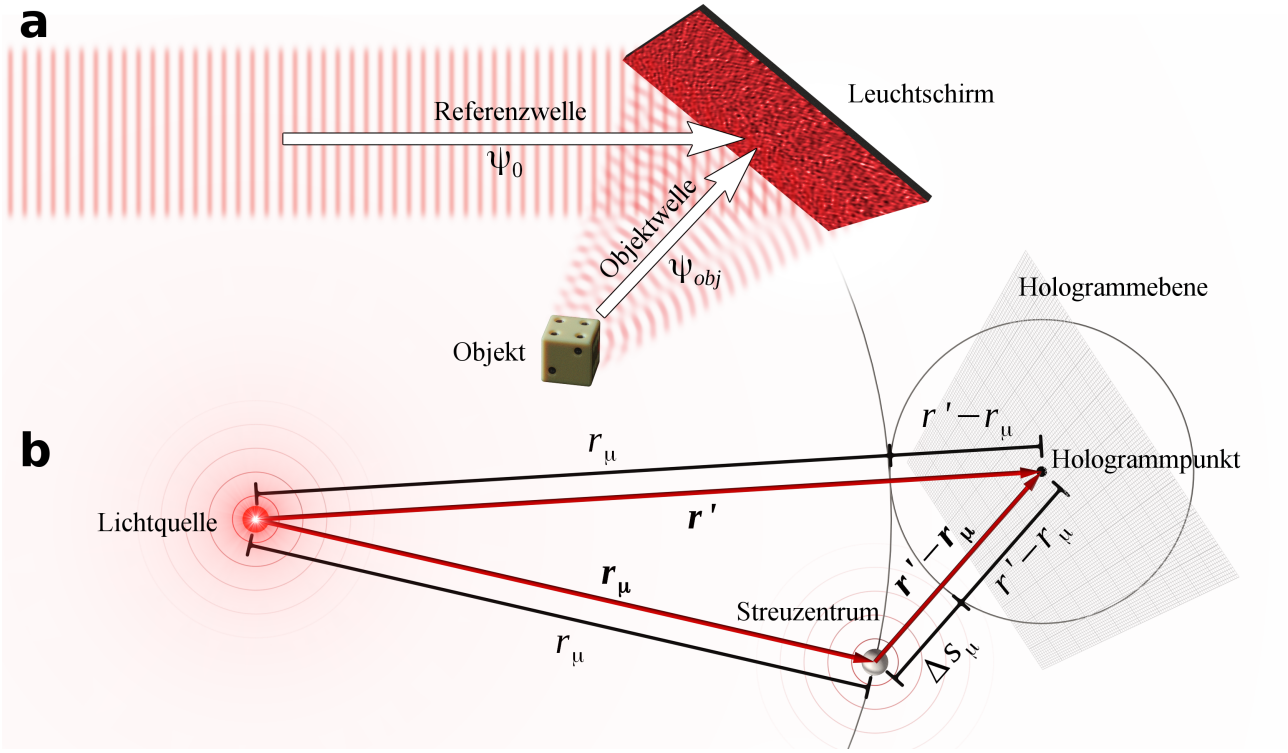

Abbildung 1.4: **Erzeugung eines Hologramms.** a, **Durch die Überlagerung der Objektwelle mit der Referenzwelle entstehen Intensitätsmodulationen, die sich mit Hilfe eines Leuchtschirms sichtbar machen lassen. Dieses Interferenzmuster entspricht dem Hologramm.** b, **Schematische Darstellung der Weglängendifferenz Δs_μ zwischen Referenz- und der Streuwelle eines einzelnen Streuzentrums.**

einem Hologramm werden genau solche Intensitätsverteilungen gespeichert.
Je nach verwendeter Technik kann die Aufnahme eines Hologramms mehrere Sekunden bis Minuten dauern. Für die in Kapitel 2 näher betrachtete Messung von Photoelektronenbeugungsmustern werden zum Teil sogar Tage benötigt.
Damit die Intensität zeitlich konstant bleibt, ist es wichtig, dass Objekt- und Referenzwelle zueinander kohärent sind. Das bedeutet, dass in einem beliebigen Punkt beide Wellenfelder zu allen Zeiten stets die gleiche Phasenverschiebung zueinander aufweisen. Die zur Hologrammaufnahme notwendige Kohärenz kann erreicht werden, wenn Referenz- und Objektwelle monochromatische Wellen mit gleicher Wellenlänge sind. Um zu garantieren, dass die Welle zur Objektbeleuchtung und die Referenzwelle tatsächlich die gleiche Wellenlänge besitzen, stammen sie aus der gleichen Quelle. Wie in Anhang A.1 demonstriert, entspricht die Hologrammintensität I_{holo} dann

$$I_{holo}(\mathbf{r}') = \left| \frac{A_0}{|\mathbf{r}' - \mathbf{r}_0|} \cdot e^{ik|\mathbf{r}'-\mathbf{r}_0|} + \sum_\mu \frac{A_\mu}{|\mathbf{r}' - \mathbf{r}_\mu|} \cdot e^{i(k(|\mathbf{r}'-\mathbf{r}_\mu|+|\mathbf{r}_\mu-\mathbf{r}_0|)+\Delta\varphi_\mu)} \right|^2 . \tag{1.7}$$

Um eine spätere Verwechselung mit anderen Ortsvektoren zu vermeiden, sind in dieser Arbeit alle Ortsvektoren $\mathbf{r}'$, die auf einen Hologrammpunkt zeigen, mit einem Strich versehen. In Gleichung (1.7) weist die Intensität keine zeitabhängigen Größen mehr auf. Das bedeutet, dass bei der Überlagerung

monochromatischer Wellen eine stationäre Intensitätsverteilung entsteht, so dass die Aufnahmedauer eines Hologramms keinen Einfluss auf die Intensitätsverteilung hat.
Weiterhin hängen die ortsabhängigen Phasenanteile der komplexen e-Funktionen in Gleichung (1.7) nur von den Abständen zwischen Referenzwellenquelle, Streuzentrum und Hologrammpunkt ab. Somit sind die absoluten Positionen dieser Punkte ohne Relevanz, solange sich die Abstände zueinander nicht ändern. Ohne Beschränkung der Allgemeingültigkeit können daher die geometrischen Zusammenhänge in einem Koordinatensystem betrachtet werden, an dessen Ursprung sich die Referenzwellenquelle befindet ($\mathbf{r}_0 = \mathbf{0}$). Auf diese Weise geben die Vektorbeträge $r' = |\mathbf{r}'|$ und $r_\mu = |\mathbf{r}_\mu|$ automatisch die Distanz von der Referenzwellenquelle zum Hologrammpunkt bzw. zum Streuzentrum an.
Die Vektorbeträge in den e-Funktionen entsprechen den zurückgelegten Distanzen der Welle. Wie in Abbildung 1.4b gezeigt, ist der Streupfad der Welle über das Streuzentrum um die Distanz $\Delta s_\mu = |\mathbf{r}' - \mathbf{r}_\mu| - (r' - r_\mu)$ gegenüber r' verlängert. Werden die Vektorbeträge in den komplexen e-Funktionen aus Gleichung (1.7) über diese Weglängendifferenz Δs_μ ausgedrückt, lässt sich die Gleichung für die Hologrammintensität etwas übersichtlicher formulieren. In Anhang A.2 ist gezeigt, dass Gleichung (1.7) dann folgendem Ausdruck entspricht.

$$I_{holo}(\mathbf{r}') = \left| \frac{A_0}{r'} + \sum_\mu \frac{A_\mu}{r' - r_\mu + \Delta s_\mu} \, e^{i[k\Delta s_\mu + \Delta\varphi_\mu]} \right|^2 \tag{1.8}$$

Die Hologrammintensität hängt somit ausschließlich vom Abstand zwischen Referenzwellenquelle und Hologrammpunkt r' und der Weglängendifferenz $\Delta s_\mu = \Delta s_\mu(\mathbf{r}')$ ab. Der Abstand r' weist dabei keine Abhängigkeit zu den Positionen der Streuzentren auf. Die Intensitäten eines Hologramms, welche die Positionsinformation der Streuzentren enthalten, werden somit ausschließlich durch die ortsabhängige Weglängendifferenz Δs_μ beeinflusst.

1.3 Optische Hologrammaufnahme und -rekonstruktion

Im Allgemeinen lässt sich die Objektinformation eines Hologramms durch bloße Betrachtung nicht interpretieren. Um die im Hologramm enthaltene Strukturinformation zu extrahieren, muss daher ein Rekonstruktionsverfahren angewendet werden. Generell richtet sich die Hologrammrekonstruktion nach der verwendeten Messmethode. Im Folgenden wird dies anhand eines Beispiels aus der optischen Holographie gezeigt. Abbildung 1.5a zeigt einen typischen Aufbau zur Aufnahme eines Hologramms. Als Lichtquelle dient ein Laser, der kohärentes Licht erzeugt. Nach der Aufweitung per Linsensystem wird der Laserstrahl mit Hilfe eines halbtransparenten Spiegels in zwei Strahlen geteilt. Der transmittierte Strahl dient dabei als Referenzwelle. Die Referenzwelle trifft direkt auf eine Glasplatte, die mit einer fotosensitiven Schicht versehen ist.
Der abgelenkte Teil des Strahls wird über Umlenkspiegel auf ein Objekt gerichtet und dient somit als Beleuchtungswelle. Auf diese Art werden Referenz- und Beleuchtungswelle mit der gleichen Wellenquelle erzeugt, so dass Objekt- und Referenzwelle die gleiche Wellenlänge besitzen. Das am Objekt elastisch gestreute Licht überlagert sich an der Glasplatte kohärent mit der Referenzwelle, wodurch ausgeprägte Interferenzerscheinungen entstehen. Nachdem die Glasplatte eine gewisse Zeit beleuchtet wurde, wird die fotosensitive Schicht entwickelt.

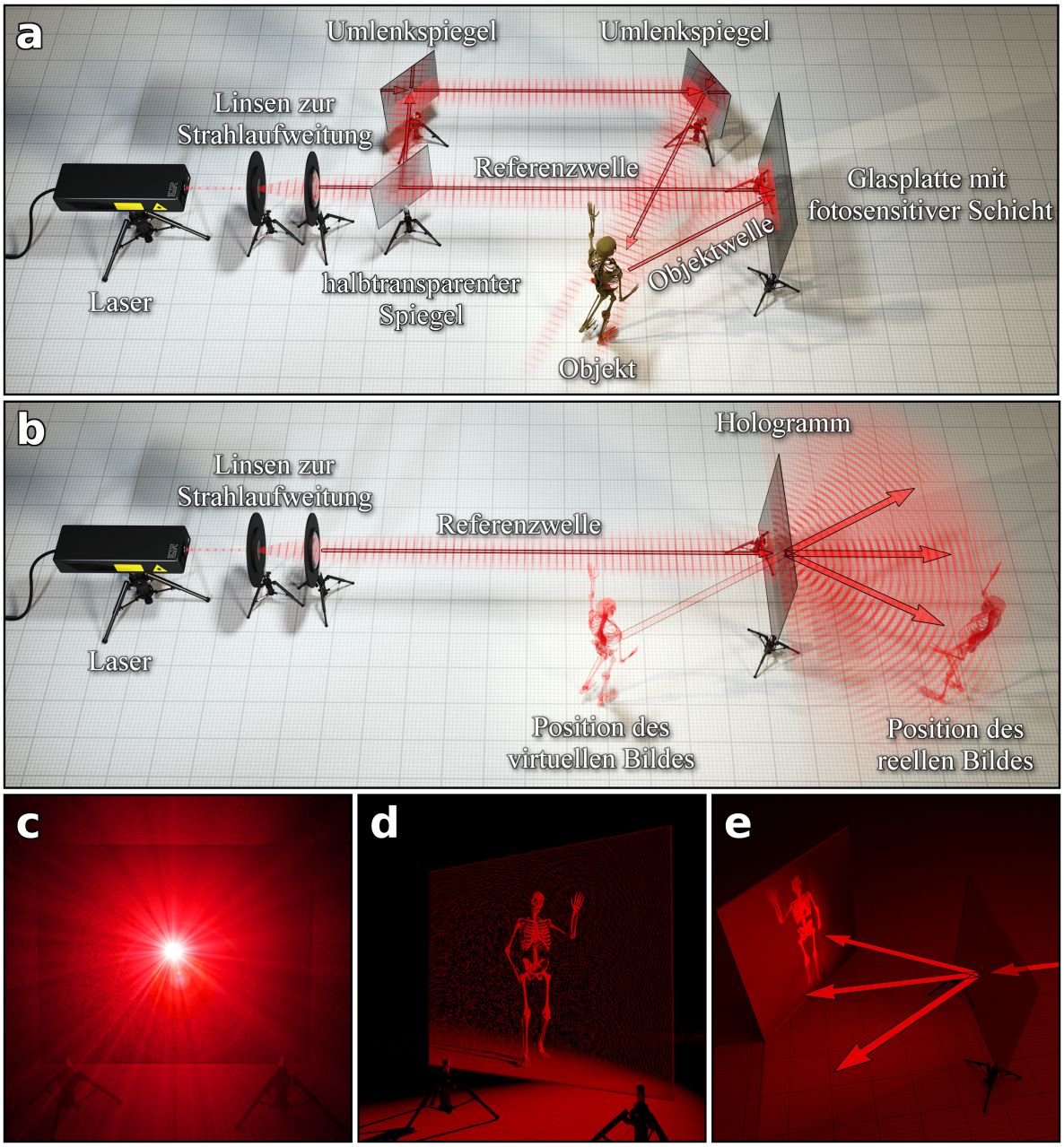

Abbildung 1.5: **Aufnahme und Rekonstruktion eines optischen Hologramms.** (a), **Typischer Aufbau zur Hologrammaufnahme.** (b), **Rekonstruktionsaufbau mit dargestellten Positionen von virtuellem und reellem Bild.** (c), **Blick in den aufgeweiteten Laser-Strahl.** (d), **Virtuelles Bild des Objekts bei Betrachtung der ursprünglichen Objektposition durch das Hologramm.** (e), **Reelles Zwillingsbild, das mit Hilfe eines Leuchtschirms sichtbar gemacht werden kann. Die roten Pfeile zeigen die Ausbreitungsrichtung des Laserlichts an.**

Dabei schwärzen sich alle unbelichteten Stellen, während die belichteten Bereiche transparent bleiben. Zur Abbildung des Objekts muss das entwickelte Hologramm mit der Referenzwelle bestrahlt werden, wie es in Abbildung 1.5b gezeigt ist. Tritt die Referenzwelle durch das Hologramm, wird sie an geschwärzten Bereichen abgemindert, während sie transparente Bereichen quasi ohne Intensitätsverlust

passieren kann. Das transmittierte Wellenfeld ψ_{rek}, welches auf der anderen Seite des Hologramms beobachtet werden kann, entspricht daher [31]:

$$\begin{aligned} \psi_{rek} &= I_{holo}\,\psi_0 \\ &= |\psi_0 + \psi_{obj}|^2\,\psi_0 \\ &= \left(|\psi_0|^2 + |\psi_{obj}|^2\right)\,\psi_0 \;+\; |\psi_0|^2\,\psi_{obj} \;+\; \psi_0^2 \cdot \psi_{obj}^* \;. \end{aligned} \tag{1.9}$$

Dieses Wellenfeld besteht somit aus drei verschiedenen Anteilen. Der erste Term stimmt bis auf einen konstanten reellen Faktor mit der Referenzwelle überein. Für einen Beobachter hinter dem Hologramm entspricht dies dem Blick in den aufgeweiteten Laser-Strahl, wie es in Abbildung 1.5c dargestellt ist. Dieser Anteil enthält keine Objektinformation.
Im Gegensatz dazu entspricht der zweite Term bis auf einen konstanten Faktor der Objektwelle. Wie in Abbildung 1.5d gezeigt, kann daher ein Beobachter beim Blick durch das Hologramm ein virtuelles, räumliches Bild des Objekts sehen.
Neben dem virtuellen Bild entsteht ein zweites Bild, welches in Gleichung (1.9) durch die komplex konjugierte Objektwelle im dritten Term beschrieben wird. Es handelt sich hierbei um das reelle Zwillingsbild des Gegenstandes, welches wie in Abbildung 1.5e mit Hilfe eines Leuchtschirms sichtbar gemacht werden kann. An welchem Ort und in welcher Ausrichtung das Zwillingsbild erscheint, hängt von der Aufnahmegeometrie des Hologramms ab (vergl. Abschn. 3.1.3). In diesem Beispiel entspricht das Zwillingsbild einer Spiegelung des Objekts an der Hologrammebene [31].
Obwohl es sich bei dem erläuterten Beispiel um einen speziellen Aufbau zur optischen Hologrammaufnahme und -rekonstruktion handelt, konnten zwei grundlegende Aspekte der Holographie herausgestellt werden. Zum Einen kann die Information im Hologramm nur mit Hilfe der richtigen Referenzwelle rekonstruiert werden. Zum Anderen enthält das Rekonstruktionswellenfeld neben der Objektwelle noch andere Wellenanteile, die es zu beachten gilt.

1.4 Digitale Rekonstruktion und computergenerierte Hologramme

1.4.1 Analytische Rekonstruktion

Die im letzten Abschnitt erläuterten Abbildungseigenschaften eines Hologramms offenbaren ein Problem in Bezug auf atomaufgelöste Holographie. Ohne weitere Maßnahmen bildet ein Hologramm das aufgenommene Objekt in seiner Originalgröße ab. Daher ist für die Abbildung von Atomstrukturen ein optisches Rekonstruktionsverfahren, wie es im letzten Abschnitt beschrieben wurde, ungeeignet. Ein solches Verfahren bietet keine zusätzlichen Informationen, die nicht auch bei bloßer Betrachtung des Objekts zugänglich wären. Für atomaufgelöste Holographie ist es daher notwendig, die Rekonstruktion per Computer durchführen zu können. Auf diese Weise kann das rekonstruierte Bild beliebig vergrößert werden. Somit können selbst kleinste Strukturen abgebildet werden, sofern das Hologramm über die dazu notwendige Auflösung verfügt.
Bei der digitalen Rekonstruktion wird eine Bildfunktion berechnet, welche die Intensitätsverteilung eines Hologramms in ein räumliches Bild überführt. Prinzipiell stellt eine ortsabhängige Formulierung des Rekonstruktionswellenfeldes ψ_{rek} aus Gleichung (1.9) bereits eine solche Bildfunktion dar.

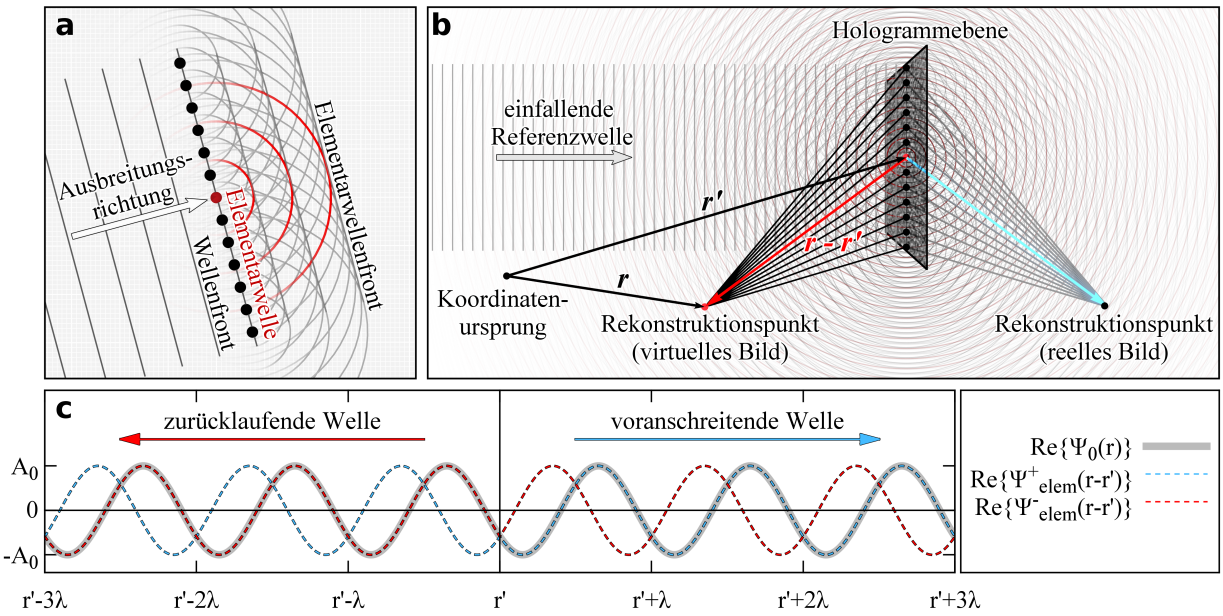

Abbildung 1.6: **Funktionsweise des Rekonstruktionsverfahrens.** a, **Huygenssches Prinzip. Jeder Punkt einer Wellenfront kann als Ursprung einer elementaren Kugelwelle betrachtet werden. Die Wellenfront an einem anderen Ort ergibt sich aus der Überlagerung aller Elementarwellen.** b, **Analog zum Huygensschen Prinzip ergibt sich das Rekonstruktionswellenfeld aus der Überlagerung aller elementaren Kugelwellen, die an den Hologrammpunkten starten. Dabei wird zwischen den Rekonstruktionspunkten des virtuellen Bildes (roter Pfeil) und den Rekonstruktionspunkten des reellen Bildes (blauer Pfeil) unterschieden.** c, **Phasenverschiebung zwischen den Elementarwellen ψ^{+}_{elem} (blau) und ψ^{-}_{elem} (rot) im Vergleich zur Referenzwelle ψ_0 (grau).**

Dazu wird die Referenzwelle unmittelbar nach Durchschreiten der Hologrammebene betrachtet. Da in jedem Hologrammpunkt die Referenzwelle unterschiedlich stark abgemildert wird, ist es zweckmäßig, die auf das Hologramm treffende Wellenfront in einzelne Punkte zu unterteilen. Nach dem Huygensschen Prinzip kann jeder Punkt $\mathbf{r'}$ einer bestehenden Wellenfront der Referenzwelle als Ursprung einer elementaren Kugelwelle ψ_{elem} aufgefasst werden. Abbildung 1.6a zeigt, dass sich die voranschreitende Wellenfront als Superposition aller Elementarwellen ergibt.
Dementsprechend kann auch die Rekonstruktionswelle durch die Summe aller Elementarwellen beschrieben werden, die an den Hologrammpunkten starten. Dies ist in Abbildung 1.6b schematisch dargestellt. Um die geschwärzten und transparenten Bereiche des Holgramms zu berücksichtigen, müssen die Amplituden der Elementarwellen proportional zur Hologrammintensität I_{holo} sein. Somit ergibt sich für eine Elementarwelle, die am Punkt $\mathbf{r'}$ startet:

$$\psi^{\pm}_{elem}(\mathbf{r}) = I_{holo}(\mathbf{r'})\ \psi_0(\mathbf{r'})\ \frac{e^{\pm ik|\mathbf{r}-\mathbf{r'}|}}{|\mathbf{r}-\mathbf{r'}|}\ . \tag{1.10}$$

Das Vorzeichen in dieser Gleichung richtet sich danach, ob das voranschreitende oder das zurücklaufende Wellenfeld betrachtet wird. Wie in Abbildung 1.6c gezeigt, sind $\psi^{\pm}_{elem}$ jeweils nur in einer Richtung mit dem nachzubildenen Wellenzug phasengleich. Während die ψ^{+}_{elem}-Wellen die durch das Hologramm transmittierte Welle adäquat beschreiben, geben die ψ^{-}_{elem}-Wellen das rücklaufende

Wellenfeld wieder. Dabei laufen die ψ^{-}_{elem}-Wellen an der ursprünglichen Objektposition zusammen und interferieren dort konstruktiv. Daher werden im weiteren Verlauf ausschließlich die ψ^{-}_{elem}-Wellen zur Rekonstruktion verwendet.
Wird das Hologramm als kontinuierliche Intensitätsverteilung angenommen, geht die Summe des Rekontruktionswellenfeldes in ein Integral über. Die Bildfunktion Γ eines Hologramms, welches sich über die Fläche S_{holo} erstreckt, lässt sich daher für einen Rekonstruktionpunkt an der Stelle $\mathbf{r}$ folgendermaßen formulieren:

$$\Gamma(\mathbf{r}) = \int\limits_{S_{holo}} I_{holo}(\mathbf{r}')\ \psi_0(\mathbf{r}')\ \frac{e^{-ik|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}\ d^2r' \ . \tag{1.11}$$

Bei der Bildfunktion handelt es sich im um ein Integral, das in der Literatur häufig als Fresnel-Huygens- [32], Fresnel-Kirchhoff- [31, 33] oder Helmholtz-Integral [28, 34] bezeichnet wird. Trotz der großen Ähnlichkeit handelt es sich bei der Bildfunktion nicht um eine spezielle Formulierung der Fourier-Transformation. Während bei der Fourier-Transformation Funktionen zwischen Orts- und Frequenzraum transformiert werden, transformiert die Bildfunktion Intensitätsverteilungen von einem Ort zum anderen.
Es sei an dieser Stelle erwähnt, dass sich das Integral der Bildfunktion nicht aus dem Huygensschen Prinzip herleitet, wie die vorangegangenden Absätze vermuten lassen könnten. Tatsächlich ist genau das Gegenteil der Fall, da anhand dieses Integrals die Gültigkeit des Huygensschen Prinzips gezeigt werden kann. Das Integral selbst ergibt sich nach Anwendung des zweiten Greenschen Satzes auf die Helmholtz-Gleichung, die sich aus der elektromagnetischen Wellengleichung herleitet [30]. Die Bildfunktion basiert somit auf einem fundierten theoretischen Ansatz.
Um Gleichung (1.11) zu berechnen, müssen die Raumkoordinaten $\mathbf{r}'$ von jeder Messposition bekannt sein, an der ein Intensitätswert des Hologramms aufgezeichnet wurde. Des Weiteren müssen Position und Wellenlänge der Referenzwellenquelle bekannt sein, um ψ_0 adäquat ausdrücken zu können. Sind diese Größen bekannt, ist der Integrand in Gleichung (1.11) quantitativ bestimmt. Die Bildfunktion kann dann mittels numerischer Berechnung des Integrals ermittelt werden.

1.4.2 Computergenerierte Hologramme

Basierend auf der Bildfunktion aus Gleichung (1.11) wurde im Rahmen dieser Arbeit eine Software entwickelt, die es ermöglicht, die Hologramme von makroskopischen Objekten bis hin zu Atomstrukturen zuverlässig und schnell zu rekonstruieren. Zur Demonstration der korrekten Funktionsweise des implementierten Rekonstruktionsverfahrens sind allerdings die konkreten Intensitätswerte eines Hologramms notwendig. Solche Hologrammintensitäten müssen nicht unbedingt experimentell bestimmt werden, sondern können auch numerisch per Computer berechnet werden [35–40]. Die Verwendung von computergenerierten Hologrammen (CGH) hat den Vorteil, dass einzelne Aufnahmeparameter problemlos verändert werden können. Im weiteren Verlauf werden daher CGHs dazu verwendet, individuelle Aspekte der Abbildungseigenschaften von Hologrammen gezielt zu untersuchen.
Zur Berechnung eines CGH wird zunächst eine Fläche im dreidimensionalen Raum definiert, über die das Hologramm berechnet werden soll. Da per Computer nur eine endliche Anzahl von Hologrammintensitäten berechnet werden können, muss zusätzlich die Auflösung $N_{a'} \times N_{b'}$ des Hologramms fest-

gelegt werden. Durch eine Ebenengleichung in Parameterform lässt sich dann eine Vektorschar $\mathbf{r'}_{mn}$ definieren, deren Endpunkte ein gleichmäßiges Raster auf der Hologrammebene bilden.

$$\mathbf{r'}_{mn} = \mathbf{p'} + \frac{m}{N_{a'} - 1}\ \mathbf{a'} + \frac{n}{N_{b'} - 1}\ \mathbf{b'} \tag{1.12}$$

Wie in Abbildung 1.7 gezeigt, spannen die Vektoren $\mathbf{a'}$ und $\mathbf{b'}$ die Hologrammebene von der Position $\mathbf{p'}$ aus auf. Dabei geben die Beträge von $\mathbf{a'}$ und $\mathbf{b'}$ die Breite und Höhe der Hologrammfläche an. Zu jedem Vektor der Schar wird dann nach Gleichung (1.7) der dazugehörige Intensitätswert $I_{holo}(\mathbf{r'_{mn}})$ berechnet. Zusammen mit der zur CGH-Berechnung verwendeten Wellenzahl k sind durch die Vektorschar $\mathbf{r'}_{mn}$ und die korrespondierenden Intensitäten $I_{holo}(\mathbf{r'_{mn}})$ alle notwendigen Größen bekannt, um den Integranden in Gleichung (1.11) quantitativ zu ermitteln.

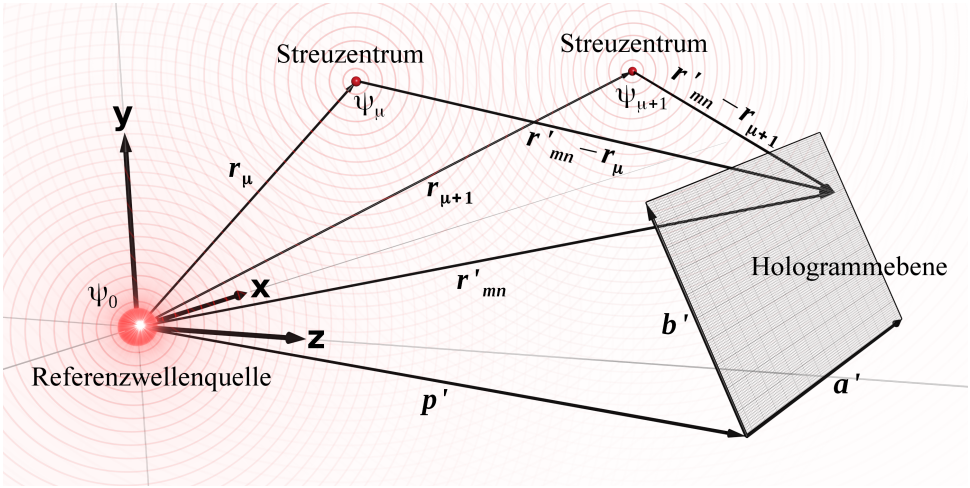

Abbildung 1.7: **Geometrische Zusammenhänge bei der Erzeugung eines computergenerierten Hologramms.**

Für die konkrete Bestimmung eines Intensitätswertes ist eine Streuzentrenverteilung notwendig, deren Struktur im Hologramm gespeichert werden soll. Jedes Streuzentrum ist dabei durch 6 Parameter definiert. Davon entsprechen 3 Parameter den Komponenten des Ortsvektors $\mathbf{r}_\mu$, der die räumliche Lage des Streuzentrums angibt. Des Weiteren müssen konkrete Werte für die Amplitude A_μ, Wellenzahl k und die Phasenverschiebung $\Delta\varphi_\mu$ jeder Streuwelle vorliegen. Während die Wellenzahl für alle Streuzentren durch die Wellenlänge der verwendeten Referenzwelle festgelegt ist, müssen die restlichen Parameter individuell gesetzt oder durch prozedurale Funktionen generiert werden. Wenn die Streuamplitude der im weiteren Verlauf gezeigten CGHs nicht explizit erwähnt wird, ist sie für alle Streuzentren gleich.
Die gewählte Phasenverschiebung $\Delta\varphi_\mu$ hat großen Einfluss auf das Erscheinungsbild der Intensitätsverteilung im Hologramm. In Abschnitt 3.1.4 wird sich allerdings im Rahmen einer theoretischen Betrachtung zeigen, dass die Phasenverschiebung keinen Einfluss auf die Abbildungseigenschaften des Hologramms hat, solange $\Delta\varphi_\mu$ konstant ist. Daher sind im Folgenden die Werte für $\Delta\varphi_\mu$ der gezeigten CGHs per Zufallsgenerator erzeugt, sofern die verwendete Phasenverschiebung nicht explizit genannt wird.

1.4.3 Experimentelle Überprüfung der computergenerierten Hologramme

Um zu vermeiden, dass aufgrund von nicht korrekten Annahmen oder Programmierfehlern falsche Rückschlüsse gezogen werden, wurden die CGH-Intensitäten experimentell überprüft. Zu diesem Zweck wurde ein berechnetes Hologramm mit Hilfe eines Laserdruckers maßstabsgetreu auf eine transparente Folie gedruckt [41, 42]. Diese Folie wird in einen aufgeweiteten Laserstrahl gebracht, um so zu prüfen, ob das im Hologramm enthaltetene Bild sichtbar wird. Dazu wurde der in Abbildung 1.8a gezeigte Aufbau verwendet. Dabei weist der Laser mit einer Wellenlänge von $\lambda = 632$ nm den in Abbildung 1.8b gezeigten Strahlenverlauf auf. Zunächst wird der Laserstrahl mit Hilfe der Sammellinsen L_1 und L_2 aufgeweitet. Dadurch verringert sich die Strecke zwischen L_3 und Hologrammebene, die nötig ist, um die gesamte Hologrammfläche zu beleuchten. Die Linse L_3 fokussiert den Laserstrahl im Brennpunkt f_3. Wird der Strahlverlauf erst ab dem Brennpunkt f_3 betrachtet, entspricht dieser in erster Näherung dem Wellenverlauf einer punktförmigen Lichtquelle. Zur CGH-Berechnung wurde daher Gleichung (1.7) verwendet, welche die Hologrammintensität einer punktförmigen Referenzwellenquelle beschreibt. Anschließend trifft der Laserstrahl großflächig auf das ausgedruckte Hologramm. Der Strahl, der durch das Hologramm transmittiert, enthält dann die Bildinformation. Im experimentellen Aufbau befindet sich hinter der Hologrammebene eine vierte Linse. Diese dient dazu, das entstehende virtuelle Bild auf einen Leuchtschirm zu projizieren. Gewissermaßen stellen die Linse L_4 und der Leuchtschirm das experimentelle Äquivalent zur Augenlinse und zur Netzhaut dar. Das hat den Vorteil, dass zur Betrachtung des virtuellen Bildes nicht direkt in den Strahlengang des Lasers geblickt werden muss. Neben diesem sicherheitsrelevanten Aspekt lässt sich auf diese Weise auch die Rekonstruktion wesentlich besser fotografieren.

Für die Berechnung des Hologramms wurde die in Abbildung 1.8c gezeigte "F"-förmige Streuzentrenverteilung verwendet. Da es sich beim "F" um den ersten Großbuchstaben im Alphabet ohne Punkt- und Spiegelsymmetrie handelt, kann auf den ersten Blick erkannt werden, ob die Abbildung korrekt oder seitenverkehrt ist. Das Objekt besteht aus insgesamt zehn Streuzentren, wobei benachbarte Streuzentren einen Abstand von 2 mm besitzen. Alle Streuzentren liegen in einer Ebene parallel zur Hologrammebene, die sich im Abstand von 300 mm vom "F"-förmigen Objekt entfernt befindet. Das Objekt wurde in einer Entfernung von $z = 100$ mm von der punktförmigen Referenzwellenquelle platziert. Zusätzlich weist das Objekt einen Versatz von $x = 30$ mm zur optischen Achse auf. Auf diese Weise liegt das virtuelle Bild nicht direkt im Ausbreitungskegel des Lasers. Der berechnete Hologrammbereich erstreckt sich über eine Fläche von 5×5 cm^2 mit einer Auflösung von 2362×2362 Bildpunkten. Damit besitzt das CGH eine Auflösung von 1200 dpi. Dies entspricht der höchsten unterstützten Auflösung des verwendeten Druckers. Abbildung 1.8d zeigt das auf transparente Folie gedruckte Ergebnis dieser Berechnung.

Wie in Abbildung 1.8e gezeigt, bilden sich durch die Beleuchtung mit Laserlicht auf dem Leuchtschirm scharfe Reflexe, die das zur Hologrammberechnung verwendete "F"-förmige Objekt widerspiegeln. Als Folge der Linsenprojektion des virtuellen Bildes auf den Leuchtschirm steht das Objekt spiegelverkehrt auf dem Kopf. Da dies allerdings zu erwarten war, weist das projizierte Bild keine Abbildungsfehler auf. Weiterhin lassen sich auf der bedruckten Folie in Abbildung 1.8d keine transparenten Stellen in dieser Anordnung finden. Die Reflexe auf dem Leuchtschirm stellen somit keinen "Schattenwurf" dar, sondern entstehen ausschließlich durch Interferenz.

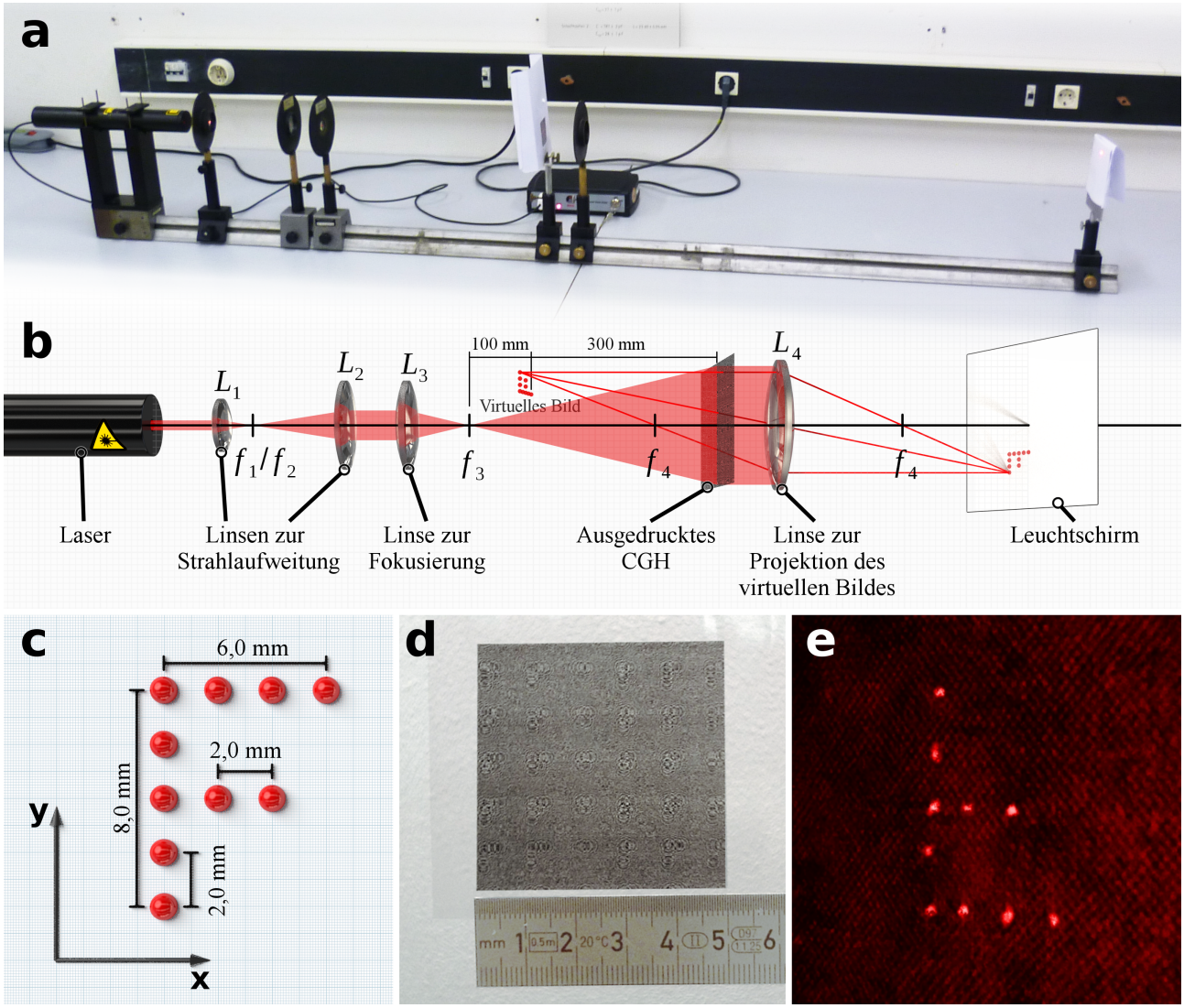

Abbildung 1.8: **Experimentelle Rekonstruktion eines computergenerierten Hologramms.** a, **Bild des verwendeten Rekonstruktionsaufbaus.** b, **Schematische Abbildung des experimentellen Aufbaus zur CGH-Rekonstruktion.** c, **Streuzentrenverteilung des verwendeten Testobjekts. Jede rote Kugel repräsentiert dabei ein Streuzentrum.** d, **Folie mit bedrucktem Hologramm.** e, **Foto des projizierten virtuellen Bildes auf dem Leuchtschirm des experimentellen Aufbaus.**

Somit konnte gezeigt werden, dass die CGH-Erzeugung sowohl fehlerfrei implementiert wurde als auch auf physikalisch korrekten Gleichungen basiert. Die akkurate Funktionsweise der entwickelten Software zur Hologrammberechnung ist somit bestätigt.

1.4.4 Digitale Rekonstruktion räumlicher Strukturen

Zur Demonstration des implementierten Rekonstruktionsverfahrens wurde zunächst das CGH der in Abbildung 1.9a gezeigten Streuzentrenverteilung berechnet. Jedes Streuzentrum ist dabei als kleine Kugel visualisiert. Das gezeigte Objekt besteht aus insgesamt 35.000 Streuzentren, die ein menschliches Skelett nachbilden. Durch die asymmetrische Pose und die vielen feinen Strukturen stellt eine

solche Streuzentrenverteilung ein ideales Objekt zur Überprüfung der Leistungsfähigkeit des Rekonstruktionsverfahrens dar.
Das Ergebnis der CGH-Berechnung ist in Abbildung 1.9b dargestellt. Dabei wurden die gleichen Parameter wie beim CGH des "F"-förmigen Objekts aus Abbildung 1.8d verwendet. Der einzige Unterschied besteht im Versatz von $x = 50$ mm zur z-Achse und dem Abstand von $z = 200$ mm zur Referenzwellenquelle.
Analog zur Definition der Hologrammebene in Abschnitt 1.4.2 wird auch für die digitale Rekonstruktion eine Vektorschar festgelegt, die den Rekonstruktionsbereich definiert. Allerdings reicht zur Rekonstruktion eines dreidimensionalen Bildes eine einzelne Ebene nicht aus, um das Objekt darzustellen. Der Rekonstruktionsbereich wird daher von drei Vektoren $\mathbf{a}$, $\mathbf{b}$ und $\mathbf{c}$ definiert. Wie in Abbildung 1.9c gezeigt, spannen diese Vektoren von der Position $\mathbf{p}$ das Rekonstruktionsvolumen auf. Die Vektorschar lautet daher

$$\mathbf{r_{uvw}} = \mathbf{p} + \frac{u}{N_a - 1}\ \mathbf{a} + \frac{v}{N_b - 1}\ \mathbf{b} + \frac{w}{N_c - 1}\ \mathbf{c}\ . \tag{1.13}$$

Während N_a, N_b und N_c die Auflösung der Rekonstruktion festlegen, entsprechen $u \in [0, N_a - 1]$, $v \in [0, N_b - 1]$ und $w \in [0, N_c - 1]$ ganzzahligen Indizes. Für jeden dieser Vektoren wird dann die Bildfunktion aus Gleichung (1.11) numerisch berechnet. Dabei werden zunächst bei festgehaltenem w alle Rekonstruktionspunkte der durch $\mathbf{a}$ und $\mathbf{b}$ aufgespannten Ebene berechnet und gespeichert. Dieser Vorgang wird wiederholt, nachdem w um 1 erhöht wird, so dass das Objekt Schicht für Schicht rekonstruiert wird.
Abbildung 1.9d zeigt exemplarisch fünf rekonstruierte Ebenen mit verschiedenen Abständen zur Hologrammebene. Da es sich bei der Bildfunktion Γ um eine komplexe Funktion handelt, wird zur Darstellung die Bildintensität $|\Gamma|^2$ ermittelt. Die Bildintensität lässt sich dann wie in der Abbildung per Graustufendarstellung visualisieren. Die z-Position der einzelnen Rekonstruktionsebenen in Bezug auf die ursprüngliche Objektposition ist in der schematischen Seitenansicht wiedergegeben. Jede rekonstruierte Ebene besitzt eine Auflösung von jeweils 128×256 Bildpunkten. Die hellen Bereiche zeigen die Positionen der Streuzentren an. Dabei enthalten die Rekonstruktionsebenen ausschließlich das Bild der Streuzentren, die in der jeweiligen Rekonstruktionsebene liegen. Das Graustufenbild einer einzelnen Rekonstruktionsebene bietet somit eine exzellente Übersicht über die Verteilung der dort enthaltenen Streuzentren. Allerdings stellt eine einzelne Ebene immer nur einen sehr kleinen Ausschnitt der gesamten räumlichen Bildintensität dar. Zur Darstellung des gesamten rekonstruierten Volumens müsste jede Rekonstruktionsebene einzeln dargestellt werden. Je nach rekonstruiertem Volumen müssten hunderte von Einzelbildern abgebildet werden. Das räumliche Gesamtbild lässt sich jedoch auf diese Weise nur schwer erfassen.
Aus diesem Grund wurde zur Visualisierung der räumlichen Bildintensität ein anderes Darstellungsverfahren angewendet. Nach der digitalen Rekonstruktion liegt die räumliche Bildintensität als diskrete Verteilung einzelner Rekonstruktionspunkte vor. In Abbildung 1.9e ist dies schematisch anhand von $4 \times 4 \times 4$ Rekonstruktionspunkten gezeigt. Jede einzelne Kugel entpricht dabei einem Rekonstruktionspunkt. Helle Kugeln spiegeln hohe Intensitätswerte wider, die dunklen Kugeln stehen für niedrige Intensitäten. Die strukturrelevanten Rekonstruktionspunkte mit hohen Intensitätswerten sind in der Abbildung durch rote Kästen hervorgehoben.

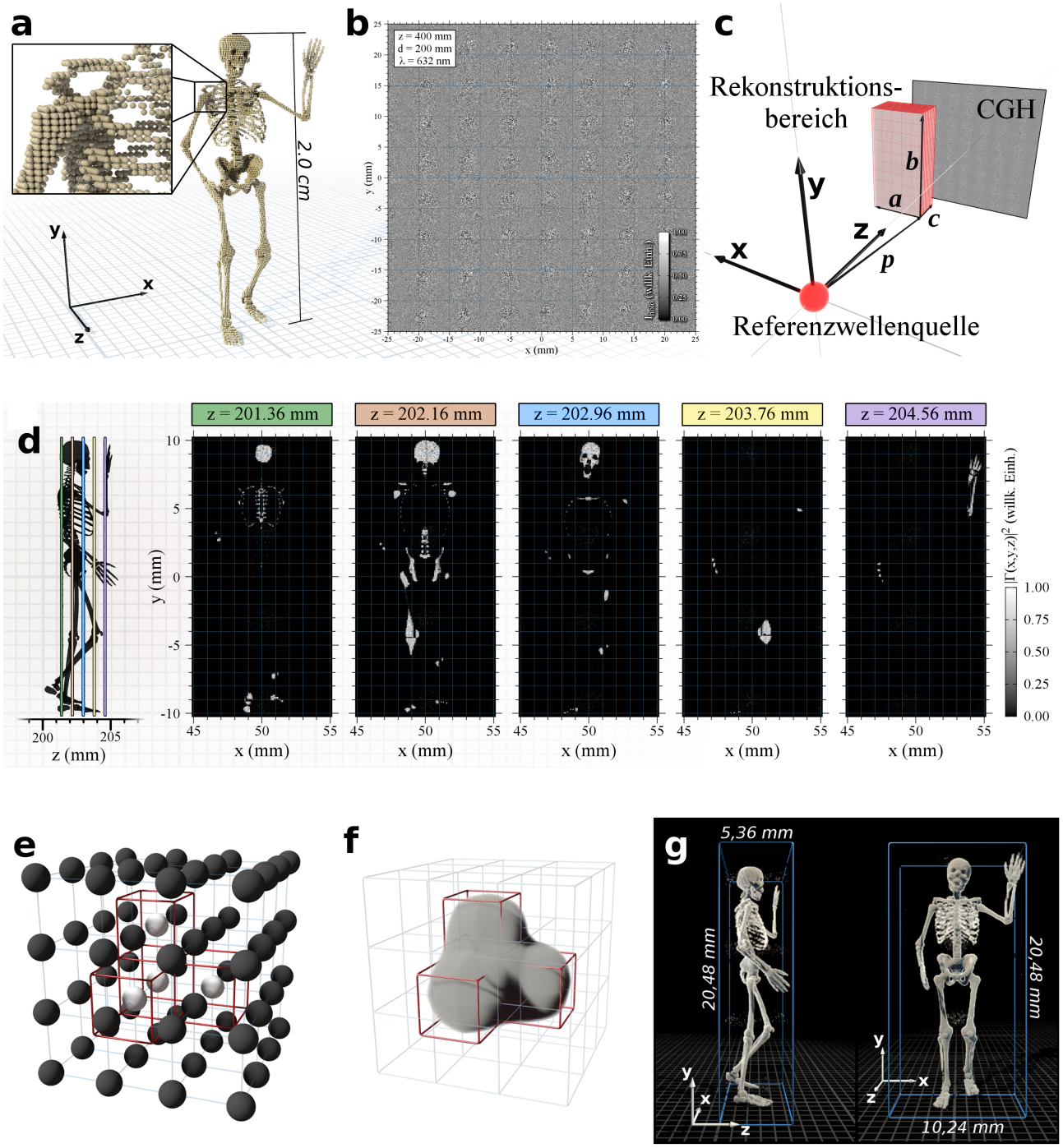

Abbildung 1.9: **Räumliche Rekonstruktion eines Hologramms.** a, **Dreidimensionale Verteilung von 35.000 Streuzentren. Jedes Streuzentrum ist durch eine Kugel visualisiert.** b, **Hologramm der in (a) gezeigten Streuzentrenverteilung bei rotem Licht.** c, **Geometrische Zusammenhänge bei der Rekonstruktion.** d, **Rekonstruktionen einzelner Ebenen mit verschiedenen Abständen zur Hologrammebene. Die farblichen Linien auf der linken Seite markieren die z-Position der jeweiligen Rekonstruktionsebene, während die schwarze Silhouette die ursprüngliche Objektposition anzeigt.** e, **Diskret verteilte Rekonstruktionspunkte. Jede Kugel stellt einen einzelnen Rekonstruktionspunkt dar. Helle Kugeln symbolisieren hohe Intensitätswerte, dunkle Kugeln stellen niedrige Intensitäten dar.** f, **Volumendarstellung der in (e) gezeigten diskreten Intensitätsverteilung.** g, **Seiten- und Frontalansicht des rekonstruierten Hologramms aus (b) in der Volumendarstellung.**

Bereits diese überschaubare Anzahl von Rekonstruktionspunkten wirkt in der gezeigten Darstellung sehr unübersichtlich und ist daher zur Visualisierung der Rekonstruktionsergebnisse ungeeignet. Da im rekonstruierten Bild nur die Intensitätsmaxima strukturrelevante Information widerspiegeln, können alle Intensitäten unterhalb eines gewissen Schwellenwertes aus der Darstellung entfernt werden. Zu diesem Zweck wurden die rekonstruierten Intensitäten in ein Grafikprogramm geladen, das die Darstellung von volumetrischem Rauch unterstützt (Blender v2.50-v2.73). Dabei wird die errechnete Intensität als Rauchdichte im entsprechenden Volumenbereich interpretiert. Bereiche mit niedrigen Intensitäten werden in der Darstellung transparent, während Volumenabschnitte mit hohen Intensitäten undurchsichtig werden. Wie in Abbildung 1.9f gezeigt, vermittelt die resultierende Grafik einen wesentlich besseren Eindruck von der räumlichen Intensitätsverteilung als Abbildung 1.9e.
Auf die gleiche Art sind in Abbildung 1.9g die Rekonstruktionsergebnisse des CGH aus Abbildung 1.9b dargestellt. Das entstehende dreidimensionale Bild ist dabei sowohl in der Seiten- als auch in der Frontalansicht gezeigt. Insgesamt wurden 67 Ebenen zur Darstellung verwendet. Der Ebenenabstand wurde so gewählt, dass die Rekonstruktionspunkte in allen drei Raumrichtungen äquidistante Abstände besitzen. Der blaue Kasten markiert den Rekonstruktionsbereich. Bis auf ein paar unauffällige Artefakte spiegelt die dreidimensionale Darstellung exakt die urspüngliche Streuzentrenverteilung aus Abbildung 1.9a wider. Sämtliche Details des rekonstruierten Bildes lassen sich so auf einen Blick erfassen. Auf die gleich Art und Weise wurden alle im Folgenden gezeigten Volumendarstellungen der Rekonstruktionen erzeugt.

1.5 Atomaufgelöste Hologramme

1.5.1 Rekonstruktion eines Objekts auf atomarer Längenskala

Das generelle Auflösungsvermögen eines Hologramms wird primär durch die Wellenlänge von Referenz- und Objektwelle bestimmt. Zur Auflösung von Atomstrukturen ist daher eine Wellenlänge notwendig, die unterhalb der kürzesten Atombindungslänge innerhalb der untersuchten Probe liegt. Atome in fester Materie besitzen typischerweise Abstände zwischen 1-3 Å. Dementsprechend muss auch die Wellenlänge im Å-Bereich oder darunter liegen. Um zu untersuchen, wie sich solche Wellenlängen auf die Hologrammintensität und die -rekonstruktion auswirken, wurden computergenerierte Hologramme des in Abbildung 1.10a gezeigten Tryptophanmoleküls berechnet. Tryptophan ist eine der 20 natürlich im menschlichen Organismus vorkommenden Aminosäuren [43]. Durch seine asymmetrische räumliche Struktur entspricht Tryptophan dem molekularen Äquivalent des “F”-förmigen Testobjekts aus Abschnitt 1.4.3.
Zur CGH-Berechnung wurde eine ebene Referenzwelle angenommen, wie sie beispielsweise von einem Laser erzeugt wird. Ebenso stellt eine ebene Welle eine gute Näherung für Wellenquellen dar, deren Abstand zum Objekt wesentlich größer ist als die korrespondierende Wellenlänge. Die Hologrammebene befindet sich, wie in Abbildung 1.10b gezeigt, senkrecht zur Ausbreitungsrichtung der Referenzwelle, wobei Molekül und Hologrammebene zur z-Achse zentriert wurden. Abbildung 1.10c zeigt das korrespondierende CGH im Abstand $d_1 = 10$ mm zum Molekül, das mit einer Wellenlänge von 0,4 Å berechnet wurde. Die Hologrammfläche beträgt $20,48 \times 20,48$ mm^2 bei einer Auflösung von 1024×1024 Hologrammpunkten.

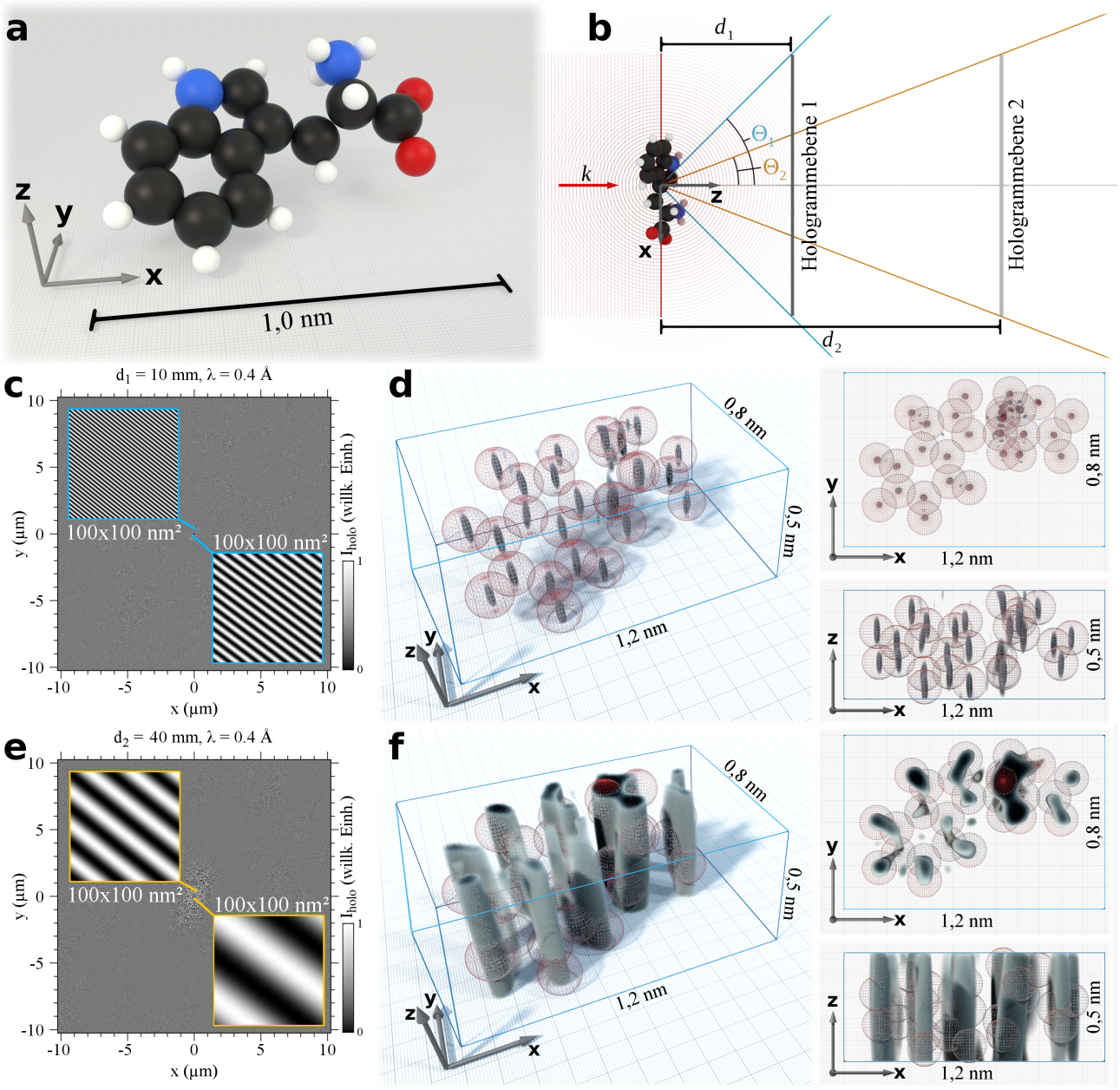

Abbildung 1.10: **Rekonstruktion eines Objekts auf atomaren Längenskalen** a, **Tryptophanmolekül mit insgesamt 27 Streuzetren** b, **Geometrische Anordnung von ebener Referenzwelle, Molekül und Hologrammebene zur CGH-Berechnung.** c, **Tryptophan-CGH in einem Abstand von 10 mm zum Molekül. Die Detailansichten auf einer Größe von** 100×100 nm^2 **zeigen, dass die wahren Intensitätsmodulationen zu fein sind, um bei der gewählten Auflösung zusammenhängend erfasst zu werden.** d, **Volumendarstellung der Rekonstruktion von (c). Bis auf eine Intensitätsverbreiterung in z-Richtung ist das Tryptophanmolekül ordnungsgemäß wiedergegeben.** e, **Tryptophan-CGH in einem Abstand von 40 mm zum Molekül. In den Detailansichten ist im Vergleich zu (c) eine Verringerung der Modulationsdichte zu erkennen.** f, **Rekonstruktion von (e). Durch den verringerten Raumwinkel der Objektwelle, die im Hologramm erfasst wird, sind alle Intensitäten stark in z-Richtung verbreitert.**

Zwei benachbarte Hologrammpunkte besitzen somit somit einen Abstand von 20 µm.
In Abbildung 1.10d ist die räumliche Darstellung der korrespondierenden Rekonstruktion gezeigt. Die roten Sphären zeigen die ursprünglichen Atompositionen an. Alle sichtbaren Intensitätsmaxima befinden sich innerhalb dieser Sphären. In der Ansicht der xy-Ebene ist zu sehen, dass die Intensitätsmaxima des räumlichen Bildes in xy-Richtung scharf lokalisiert und klar voneinander getrennt sind. Die Ansicht der xz-Ebene zeigt jedoch eine Verbreiterung der Intensitätsmaxima in z-Richtung. Dennoch lässt sich aus der Position der Maxima problemlos die ursprüngliche Lage der Atome bestimmen. Prinzipiell ist es also möglich, ein mikroskopisches Objekt mit Hilfe eines makroskopischen Hologramms abzubilden. Ein Hologramm wie in Abbildung 1.10c lässt sich jedoch nicht mit den derzeitigen technischen Mitteln experimentell ermitteln. Das Problem offenbart sich bei der Betrachtung eines stark vergrößerten Bereichs des Hologramms, wie in den beiden unabhängig berechneten Detailvergrößerungen in Abbildung 1.10c gezeigt ist. Die gezeigten Bereiche umfassen jeweils eine Größe von 100×100 nm^2 und sind damit ein hunderstel kleiner als die Fläche, die sich einem einzelnen Hologrammpunkt zuordnen lässt. Diese Bereiche weisen eine Feinstruktur auf, die bei dem gewählten Raster nicht erfasst wird. Das CGH aus Abbildung 1.10c stellt somit keine zusammenhängende Intensitätsverteilung dar. Trotzdem ist die gezeigte Intensitätsverteilung des CGH problemlos rekonstruierbar. Das liegt daran, dass nach Gleichung (1.7) jeder einzelne Intensitätswert des Hologramms die komplette Objektinformation enthält. Mit einer ausreichenden Anzahl an Intensitätswerten ist es daher möglich, das Hologramm zu rekonstruieren, auch wenn die verwendeten Intensitäten keinen zusammenhängenden Verlauf widerspiegeln. Weiterhin wird bei der Hologrammberechnung jeder Intensitätswert nahezu punktgenau abgetastet, wodurch CGHs eine extrem präzise Ortsauflösung aufweisen.
Bei einer realen Messung kann die Intensität allerdings nicht punktgenau, sondern ausschließlich über eine endliche Fläche erfasst werden. Die Fläche einer einzelnen Sensorzelle in einer hochauflösenden CCD-Kamera beträgt beispielsweise rund 5×5 µm^2 und ist damit 2500-mal größer als die gezeigten Detailvergrößerungen in Abbildung 1.10c. Über einen so großen Bereich ist die mittlere Intensität nahezu homogen, so dass die zur Rekonstruktion notwendige Feinstruktur verloren geht.
Zur Erzeugung messbarer Intensitätsmaxima und -minima muss die Modulationsdichte verringert werden. Wie sich im CGH in Abbildung 1.10e zeigt, kann dies durch eine Erhöhung des Abstandes zwischen Hologrammebene und Molekül erreicht werden. Der zur Berechnung verwendete Abstand ist mit $d_2 = 40$ mm viermal so hoch wie beim CGH aus Abbildung 1.10c. Alle übrigen Parameter sind hingegen nicht verändert worden.
Die Detailansichten in Abbildung 1.10e zeigen, dass sich die Modulationen vergrößert haben. Trotz der verringerten Modulationsdichte sind die Intensitätsmaxima und -minima auch mit diesen Parametern nicht experimentell messbar. Allerdings macht sich bereits ein Effekt bemerkbar, der sich sehr nachteilhaft auf die Rekonstruktion auswirkt, wie in der Rekonstruktion aus Abbildung 1.10f gezeigt ist. Während das Molekül in der xy-Ansicht noch eingermaßen gut erkennbar ist, sind sämtliche Intensitätsmaxima in z-Richtung weit über den Rekonstruktionsbereich hinaus ausgedehnt. Das Objekt ist somit nicht mehr korrekt in der Tiefe abgebildet. Der Verlust der Tiefeninformation ist ein bekanntes Phänomen in der Holographie [44]. Die fehlerhafte Abbildung der Tiefe steht in direktem Zusammenhang mit der erhöhten Entfernung zwischen Objekt und Hologrammebene. Bei gleichbleibender Hologrammfläche verringert sich der Raumwinkel der Objektwelle, die vom Hologramm erfasst wird.

In Abbildung 1.10b ist dies durch die Winkel Θ_1 und Θ_2 angezeigt. Dementsprechend verringert sich die räumliche Information des Objekts.
Für die dreidimensionale Rekonstruktion von Atomstrukturen muss daher ein möglichst großer Raumwinkel der Objektwelle erfasst werden. Gleichzeitig muss trotz kurzer Wellenlängen, die für die Auflösung von Atomstrukturen notwendig sind, die Modulationsdichte so gering wie möglich bleiben, um messbare Intensitätsmuster zu erhalten. Im nächsten Abschnitt wird daher ein Lösungsansatz erläutert, der beide Anforderungen erfüllt.

1.5.2 Verringerung der Modulationsdichte

Der Grund für die hohe Modulationsdichte im Hologramm offenbart sich bei der Betrachtung der Hologrammintensität eines einzelnen Streuzentrums. Für eine ebene Referenzwelle gilt gemäß Anhang A.3:

$$I_{holo} \propto \cos(k\Delta s_\mu + \Delta\varphi_\mu) \; . \tag{1.14}$$

Die einzige variable Größe in dieser Gleichung ist die in Abschnitt 1.2.3 eingeführte Weglängendifferenz Δs_μ. Zur genaueren Betrachtung muss daher Δs_μ durch einen konkreten Ausdruck ersetzt werden. Liegt das Streuzentrum auf der z-Achse des verwendeten Koordinatensystems, reicht es aufgrund der

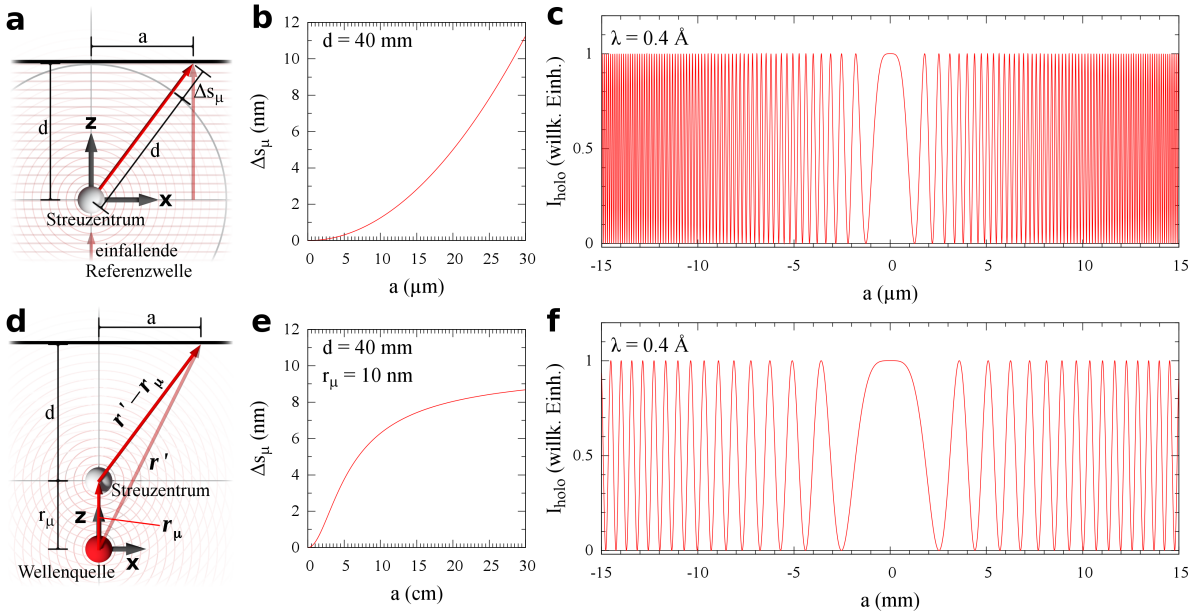

Abbildung 1.11: **Weglängen von Referenz- und Streuwelle.** a, **Schematische Darstellung der Weglängen einer Streuwelle und einer ebenen Referenzwelle.** b, **Berechnete Weglängendifferenz zwischen Streuwelle und ebener Referenzwelle.** c, **Berechneter Intensitätsverlauf zur in (b) gezeigten Weglängendifferenz bei einer Wellenlänge von λ = 0,25 Å.** d, **Schematische Darstellung der Laufwege eines Streuzentrums im Nahfeld der Referenzwelle.** e, **Berechnete Weglängendifferenz in der Hologrammebene bei einem Abstand von r_μ = 10 nm zwischen Referenzwellenquelle und Streuzentrum.** f, **Zu (e) korrespondierender Intensitätsverlauf bei einer Wellenlänge von λ = 0,25 Å.**

Rotationssymmetrie der Streuwelle aus, die Hologrammkoordinaten als Abstand a zur z-Achse zu vereinheitlichen. Wie in Abbildung 1.11a gezeigt, bilden d und a zusammen mit der Strecke, welche die Streuwelle zurücklegen muss, ein rechwinkliges Dreieck. Dabei entspricht d dem kürzesten Abstand zwischen Streuzentrum und Hologrammebene. Die Referenzwelle legt aufgrund der ebenen Wellenfront auf Höhe des Streuzentrums immer die Distanz d zur Hologrammebene zurück. Somit ergibt sich für die Weglängendifferenz

$$\Delta s_\mu = \sqrt{d^2 + a^2} - d \ . \tag{1.15}$$

Mit wachsendem Abstand a zur z-Achse steigt die Weglängendifferenz stetig an, wie in Abbildung 1.11b dargestellt. Ändert sich Δs_μ um den Betrag einer Wellenlänge, durchläuft die cos-Funktion eine Periode. Im Hologramm entsteht auf der korrespondierenden Strecke ein Intensitätsmaximum und ein Minimum. Da die Weglängendifferenz stetig wächst, liegen die Intensitätsmaxima immer dichter zusammen, wie in Abbildung 1.11c gezeigt. Die verwendeten Parameter $d = 40$ mm und $\lambda = 0,4$ Å entsprechen dabei den gleichen Parametern, die zur Berechnung des CGH in Abbildung 1.10e verwendet wurden. Bereits über die Strecke von $a = 15$ µm können über 70 Intensitätsmaxima gefunden werden. Die Messung eines solchen Intensitätsverlaufs ist mit den derzeitig zur Verfügung stehenden technischen Mitteln so gut wie unmöglich.
Eine ganz andere Situation entsteht, wenn die Referenzwellenquelle wie in Abbildung 1.11d so nah am Streuzentrum platziert wird, dass die Krümmung der Referenzwellenfront stark von einer ebenen Wellenfornt abweicht. Bei einem Abstand von r_μ zwischen Streuzentrum und Referenzwellenquelle gilt unter diesen Umständen

$$\Delta s_\mu = r_\mu + \sqrt{d^2 + a^2} - \sqrt{(d - r_\mu)^2 + a^2} \ . \tag{1.16}$$

Nach dieser Gleichung wurde der in Abbildung 1.11e gezeigte Verlauf der Weglängendifferenz berechnet. Zwischen Streuzentrum und Wellenquelle wurde dabei ein Abstand von $r_\mu = 10$ nm angenommen, so dass sich das Streuzentrum im Nahfeld der Referenzwellenquelle befindet. Das Streuzentrum selbst befindet sich nach wie vor in einem Abstand von $d = 40$ mm zur Hologrammebene. Auf den ersten Blick sieht der Anstieg der Weglängendifferenz in Abbildung 1.11e wesentlich steiler aus als bei der ebenen Referenzwelle in Abbildung 1.11b. Allerdings zeigt das Diagramm bei gleich skaliertem Wertebereich einen 10.000-mal größeren Definitionsbereich. Die Weglängendifferenz mit einer Referenzwellenquelle nah am Streuzentrum steigt somit wesentlich sanfter an und läuft für große Abstände zur z-Achse sogar in Sättigung.
Abbildung 1.11 zeigt den korrespondierenden Intensitätsverlauf in der Hologrammebene bei einer Wellenlänge von $\lambda = 0,4$ Å. Die Intensitätsmaxima liegen in Abbildung 1.11f etwas weiter auseinander als im direkten Vergleich mit Abbildung 1.11c. Wie bereits in Abbildung 1.11e ist jedoch auch in Abbildung 1.11f ein wesentlich größerer Definitionsbereich gezeigt. Statt die Modulationen wie in Abbildung 1.11c auf einer Länge von 30 µm anzuzeigen, umfasst der dargestellte Bereich eine Gesamtlänge von 3 cm. Die entstehenden Modulationen liegen somit weit genug auseinander, um prinzipiell auf einem Leuchtschirm mit bloßem Auge unterschieden werden zu können. Mit einem Objekt im Nahfeld der Referenzwellenquelle lassen sich somit gut messbare Intensitätsmodulationen erzeugen.
In Abschnitt 1.5.4 wird gezeigt, dass die verringerte Modulationsdichte tatsächlich ausreicht, um die Atomstruktur eines Objekts zu rekonstruieren. Dafür wird eine Bildfunktion verwendet, die speziell

für Objekte im Nahfeld der Referenzwellenquelle angepasst ist. Der mathematische Ansatz für diese Bildfunktion wird im nächsten Abschnitt erläutert.

1.5.3 Sphärische Hologramme

Abbildung 1.12a zeigt die geometrischen Zusammenhänge der Wegstrecken zwischen Referenzwellenquelle, Streuzentrum und Hologrammpunkt für den allgemeinen Fall. Die Wegstrecken lassen sich wesentlich übersichtlicher durch Einführung des Winkels γ_μ beschreiben, der zwischen den Ortsvektoren $\mathbf{r}_\mu$ des Streuzentrums und $\mathbf{r}'$ des Hologrammpunkts liegt. Dieser Winkel ist durch das vektorielle Skalarprodukt

$$\mathbf{r}_\mu \cdot \mathbf{r}' = r_\mu \cdot r' \cdot \cos(\gamma_\mu) \tag{1.17}$$

festgelegt. Wie in Abbildung 1.12a dargestellt, bilden die Positionen von Wellenquelle, Streuzentrum und Hologrammpunkt im Allgemeinen ein Dreieck. Die Höhe dieses Dreiecks am Streuzentrum ist mit Hilfe einer blauen Linie eingezeichnet und beträgt $r_\mu \ \sin(\gamma_\mu)$. Die Strecke r' unterteilt sich in die Streckenabschnitte $r_\mu \ \cos(\gamma_\mu)$ und $r' - r_\mu \ \cos(\gamma_\mu)$. Der zweite Streckenabschnitt bildet zusammen mit der Höhe ein rechtwinkliges Dreieck, dessen Hypotenuse der Wegstrecke zwischen Streuzentrum und Hologrammpunkt entspricht. Nach dem Satz des Pythagoras ergibt sich somit für die Weglänge vom Streuzentrum zum Hologrammpunkt:

$$|\mathbf{r}' - \mathbf{r}_\mu| = \sqrt{(r' - r_\mu \cos(\gamma_\mu))^2 + r_\mu^2 \sin^2(\gamma_\mu)} \ . \tag{1.18}$$

Ist allerdings der Abstand r' zwischen Hologrammpunkt und Referenzwellenquelle wesentlich größer als der Abstand r_μ zwischen Referenzwellenquelle und Streuzentrum, gilt $r' - r_\mu \ \cos(\gamma_\mu) \gg r_\mu \ \sin(\gamma_\mu)$.

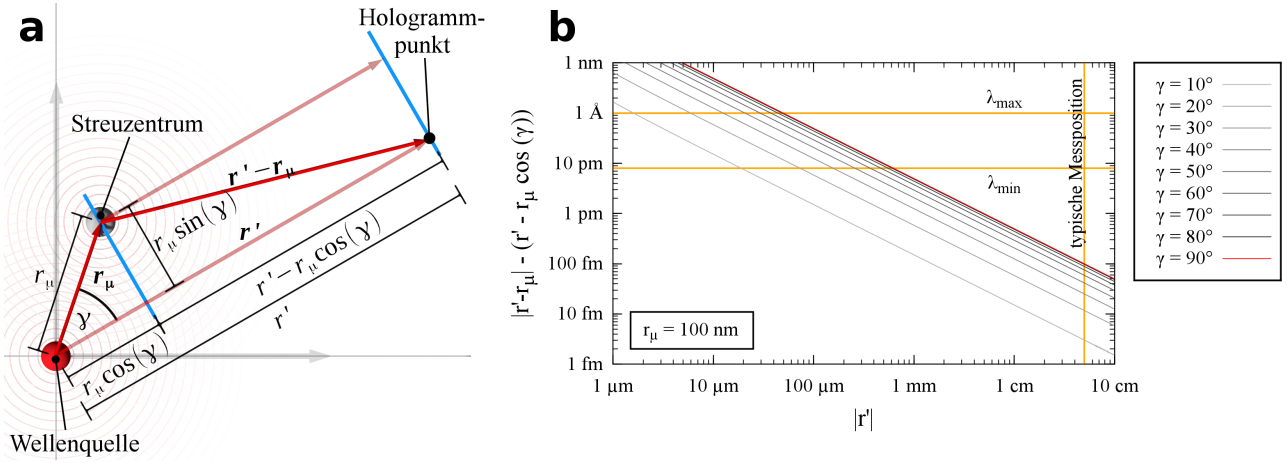

Abbildung 1.12: **Näherung der Weglängendifferenz für Streuzentren im Nahfeld der Referenzwellenquelle.** a, **Beschreibung der Weglängen mit Hilfe des Winkels γ_μ, der zwischen dem Ortsvektor $\mathbf{r}_\mu$ des Streuzentrums und dem Ortsvektor $\mathbf{r}'$ des Hologrammpunkts liegt.** b, **Doppelt logarithmische Darstellung der Abweichung zwischen exakter und genäherter Weglänge $|\mathbf{r}' - \mathbf{r}_\mu|$ der Streuwelle bei verschiedenen Winkeln γ_μ.**

Der sin-Term in der Wurzel von Gleichung (1.18) kann für diesen Fall vernachlässigt werden.

$$|\mathbf{r}' - \mathbf{r}_\mu| \approx r' - r_\mu \cos(\gamma_\mu) \quad \text{für } r' \gg r_\mu \tag{1.19}$$

Um diese Näherung verwenden zu dürfen, muss die Differenz der genäherten Weglänge aus dieser Gleichung und der exakten Weglänge aus Gleichung (1.18) so weit wie möglich unterhalb der verwendeten Wellenlänge liegen. Zur Überprüfung wurde daher die Differenz von Gleichung (1.18) und Gleichung (1.19) in Abbildung 1.12b in einem Diagramm dargestellt. Das Diagramm zeigt in doppelt logarithmischer Darstellung diese Differenz bei verschiedenen γ_μ in Abhängigkeit von r'. Um die Abweichung größtmöglich abzuschätzen, wurde eine Entfernung von $r_\mu = 100$ nm zwischen Referenzwellenquelle und Streuzentrum angenommen. Wie sich in den nächsten Kapiteln zeigen wird, liegt dieser Wert mindestens eine Größenordnung oberhalb des darstellbaren Volumens. Die größte Abweichung zwischen genäherter und exakter Weglänge zeigt die rote Gerade bei einem Winkel von $\gamma_\mu = 90°$ an. Die beiden parallel zur x-Achse verlaufenden Linien markieren den in dieser Arbeit untersuchten Wellenlängenbereich 1 Å $> \lambda >$ 8 pm. Bei einem typischen Messabstand von 5 cm liegt die maximale Abweichung zwischen der exakten und der angenäherten Wegstrecke fast zwei Größenordnungen unter der kürzesten verwendeten Wellenlänge. Die Verwendung der Näherung in Gleichung (1.19) ist somit für alle in dieser Arbeit diskutierten Fälle legitim.
Die Weglängendifferenz entspricht dann

$$\Delta s_\mu \approx r_\mu + r' - r_\mu \ \cos(\gamma_\mu) - r' = r_\mu \left(1 - \cos(\gamma_\mu)\right) \ . \tag{1.20}$$

Mit dieser Gleichung geht die Hologrammintensität aus Gleichung 1.8 in Abschnitt 1.2.3 über in

$$I_{holo} = \frac{1}{r'^2} \left| A_0 + \sum_\mu A_\mu e^{i(k r_\mu (1-\cos(\gamma_\mu)) + \Delta\varphi_\mu)} \right|^2 \ . \tag{1.21}$$

Dabei wurde die die Näherung $1/(r' - r_\mu + \Delta s_\mu) \approx 1/r'$ für die Vorfaktoren der Streuwellen verwendet, da $r' \gg r_\mu$ und $\max(\Delta s_\mu) = 2r_\mu$ gilt. Die Intensitätsmodulationen des Hologramms hängen in dieser Gleichung somit nur noch von der Beobachtungsrichtung ab, die vom Winkel γ_μ beschrieben wird. Der Abstand r' hat hingegen keinen Einfluss auf die Modulationen.
Daher kann das Hologramm als Intensitätsverteilung auf einer Kugeloberfläche betrachtet werden. Es spielt dabei keine Rolle, ob die Intensitätsmodulationenen in Abschnitt 2.4 tatsächlich über eine Kugeloberfläche gemessen oder wie in Abschnitt 4.3.1 mit Hilfe eines planaren Leuchtschirms abgebildet und anschließend auf eine Kugeloberfläche projiziert werden. Die Ortsvektoren eines Hologramms, das sich über eine Kugeloberfläche erstreckt, lassen sich mit Hilfe von Kugelkoordinaten auszudrücken.

$$\mathbf{r}' = r' \cdot \hat{\mathbf{e}}_{\mathbf{r}'} \qquad \text{mit} \quad \hat{\mathbf{e}}_{\mathbf{r}'} = \begin{pmatrix} \sin(\Theta)\ \cos(\Phi) \\ \sin(\Theta)\ \sin(\Phi) \\ \cos(\Theta) \end{pmatrix} \tag{1.22}$$

Dabei entspricht $\hat{\mathbf{e}}_{\mathbf{r}'}$ dem zum Ortsvektor $\mathbf{r}'$ parallel verlaufenden Einheitsvektor. Der Polarwinkel Θ gibt den Winkel zwischen z-Achse des Koordinatensystems und Ortsvektor $\mathbf{r}'$ des Hologrammpunktes

an. Der Azimutwinkel Φ beschreibt hingegen die Rotation des $\mathbf{r}'$-Vektors um die z-Achse bezüglich der x-Achse. Zum besseren Verständnis sind die geometrischen Zusammanhänge beider Winkel in Abbildung 1.13a aufgetragen.
Da der Winkel γ_μ durch das vektorielle Skalarprodukt in Gleichung (1.17) definiert ist, gilt

$$r_\mu \cos(\gamma_\mu) \quad = \quad \mathbf{r}_\mu \cdot \hat{\mathbf{e}}_{\mathbf{r}'} \ . \tag{1.23}$$

Die Phase φ_μ der μ-ten Streuwelle entspricht demnach

$$\varphi_\mu = kr_\mu - k\mathbf{r}_\mu \cdot \hat{\mathbf{e}}_{\mathbf{r}'} + \Delta\varphi_\mu \ . \tag{1.24}$$

Da die Referenzwelle am Ursprung des Koordinatensystems liegt, verläuft jeder Vektor $\mathbf{r}'$ parallel zur Ausbreitungsrichtung der Referenzwelle. Aus diesem Grund kann $k \cdot \hat{\mathbf{e}}_{\mathbf{r}'}$ auch als Wellenvektor $\mathbf{k}$ interpretiert werden. Die Hologrammintensität lässt sich daher folgendermaßen formulieren:

$$\boxed{I_{holo}(\Theta, \Phi) = \left| A_0 + \sum_\mu A_\mu e^{i(kr_\mu - \mathbf{k}(\Theta,\Phi)\cdot\mathbf{r}_\mu + \Delta\varphi_\mu)} \right|^2} \ . \tag{1.25}$$

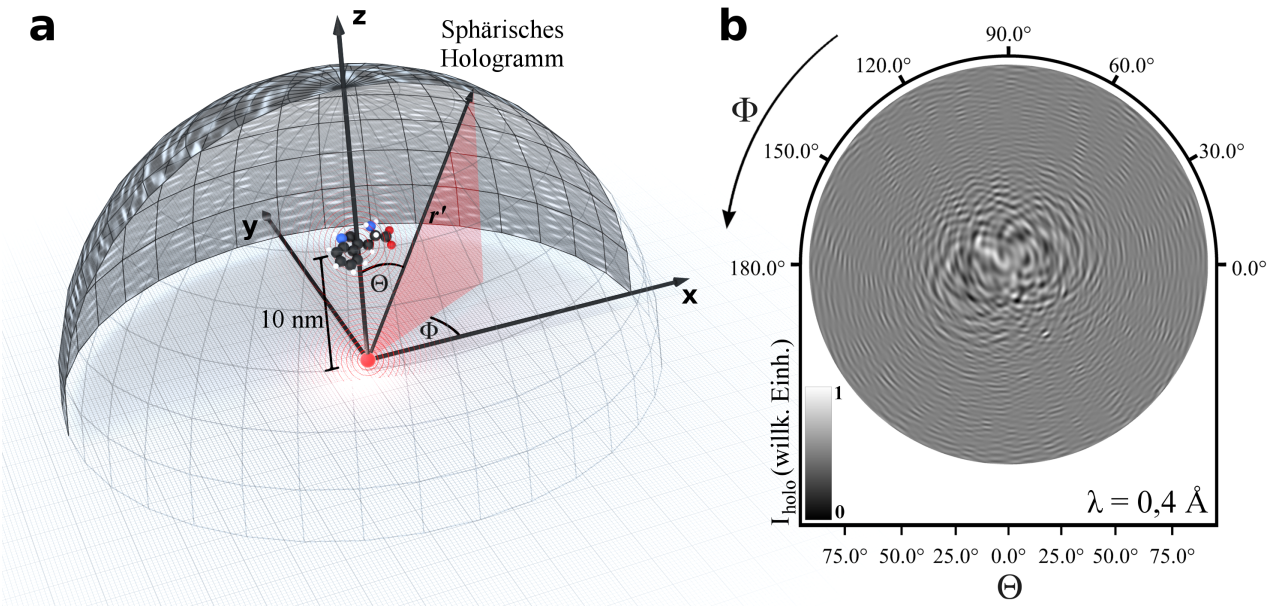

Abbildung 1.13: **Berechnung eines sphärischen Hologramms.** a, **Geometrische Zusammenhänge bei der Berechnung eines sphärischen CGH.** b, **Sphärisches CGH des Tryptophanmoleküls aus Abbildung.**

Auf die explizite Erwähnung des Vorfaktors $\frac{1}{r'^2}$ aus Gleichung (1.21) wird in dieser Gleichung, wie auch im weiteren Verlauf, verzichtet, da dieser Faktor auf einer Kugeloberfläche konstant ist. Wird Gleichung (1.25) zusammen mit dem Vorfaktor in das Integral der Bildfunktion aus (1.11) eingesetzt, kann der Faktor vor das Integral gezogen werden. Die Bildfunktionen der Hologrammintensitäten mit und ohne $\frac{1}{r'^2}$ unterscheiden sich daher lediglich um einen konstanten Faktor. Der Faktor hat somit

keinen Einfluss auf die Abbildungseigenschaften der Bildfunktion. Hologramme, die nicht auf einer Kugeloberfläche aufgenommen werden, müssen mit einem Faktor r'^2 gewichtet werden, damit Gleichung (1.25) gilt.
Gleichung (1.25) dient als Ansatz für eine tiefergehende Analyse der Abbildungseigenschaften in Abschnitt 3.1. Weiterhin dient diese Gleichung zur Bestimmung sphärischer CGHs, wie in Abbildung 1.13b am Beispiel des CGH eines Tryptophanmoleküls gezeigt. Mit einer Auflösung von 90×360 Hologrammpunkten besitzt dieses CGH gerade einmal 3% der Bildpunkte der CGHs aus Abbildung 1.10c. Trotzdem sind die Intensitätsmodulationen vollständig aufgelöst. Um die Rekonstruktion dieses Hologramms zu überprüfen, muss allerdings zunächst die Bildfunktion, wie im nächsten Abschnitt beschrieben, an sphärische Hologramme angepasst werden.

1.5.4 Bildfunktion eines sphärischen Hologramms

Da die Hologrammintensitäten durch den Polarwinkel und den Azimutwinkel parametrisiert sind, ist es sinnvoll, das Integral der Bildfunktion aus Gleichung (1.11) so zu modifizieren, dass Θ und Φ als Integrationsvariablen dienen. Das infinitesimale Flächenelement d^2r' aus Gleichung (1.11) lässt sich für eine Kugeloberfläche mit dem Radius r' schreiben als

$$d^2r' = r'^2 \cdot \sin(\Theta)\ d\Theta\ d\Phi\ . \tag{1.26}$$

Die Referenzwelle ψ_0 entspricht einer Kugelwelle am Ursprung des Koordinatensystems, die durch Gleichung (1.2) ausgedrückt werden kann. Damit fehlt lediglich noch ein passender Ausdruck für die Rekonstruktionswelle $e^{-i(k|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|)}$ an der Position $\mathbf{r}$ eines Rekonstruktionspunktes. Wenn sich das Objekt im Nahfeld der Referenzwellenquelle befindet, enthalten auch nur die Rekonstruktionspunkte in der Nähe des Koordinatenursprungs strukturrelevante Information. Daher gilt für die Koordinaten der Rekonstruktionspunkte $|\mathbf{r}| \ll r'$. Für die Weglänge $|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|$ kann daher die gleiche Näherung verwendet werden wie in Gleichung (1.19).

$$\frac{1}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}\ e^{i(k|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|)} \approx \frac{1}{r'}\ e^{-i(kr'-\mathbf{k}\cdot\mathbf{r})} \tag{1.27}$$

Zum Schluss müssen noch die Integrationsgrenzen des Integrals in Gleichung (1.11) angepasst werden. Alle Hologramme, die in dieser Arbeit diskutiert werden, sind in azimutaler Richtung geschlossen. Die Integrationsgrenzen für den Azimutwinkel betragen daher $\Phi_{min} = 0$ und $\Phi_{max} = 2\pi$. Zusätzlich laufen alle diskutierten Hologramme am Pol zusammen, weshalb $\Theta_{min} = 0$ ist. Um die Bildfunktion allgemein zu halten, bleibt die obere Integrationsgrenze Θ_{max} des Polarwinkels zunächst unbestimmt. Werden alle bisher erläuterten Ausdrücke in Gleichung (1.11) eingesetzt, resultiert die Bildfunktion für sphärische Hologramme.

$$\boxed{\Gamma(\mathbf{r}) = \int_0^{\Theta_{max}} d\Theta\ \sin(\Theta) \int_0^{2\pi} d\Phi\ I_{holo}(\Theta,\Phi)\ e^{i\mathbf{k}(\Theta,\Phi)\cdot\mathbf{r}}} \tag{1.28}$$

Mit Hilfe dieser Gleichung wurde das CGH aus Abbildung 1.13b rekonstruiert. Die Rekonstruktionsresultate sind in Abbildung 1.14 gezeigt. Sowohl in der perspektivischen Ansicht in Abbildung 1.14a als auch in der xy-Ansicht in Abbildung 1.14b sind die Atompositionen als scharf lokalisierte Intensitätsmaxima erkennbar. Insbesondere in der xz-Ansicht in Abbildung 1.14c ist kaum eine Verbreiterung der Maxima in z-Richtung festzustellen. Trotz geringerer Modulationsdichte im Hologramm selbst und wesentlich geringerer Hologrammauflösung konnte ein besseres Rekonstruktionsresultat als mit dem CGH aus Abbildung 1.10c erzielt werden. Die Atompositionen sind in allen drei Raumdimensionen klar erkennbar. Ein Objekt im Nahfeld der Referenzwellenquelle stellt zusammen mit der Bildfunktion aus Gleichung (1.28) den Schlüssel zu atomauflösender Holographie dar.
Im nächsten Kapitel wird daher geklärt, auf welche Weise es möglich ist, eine Referenzwellenquelle so nah an das Objekt bringen.

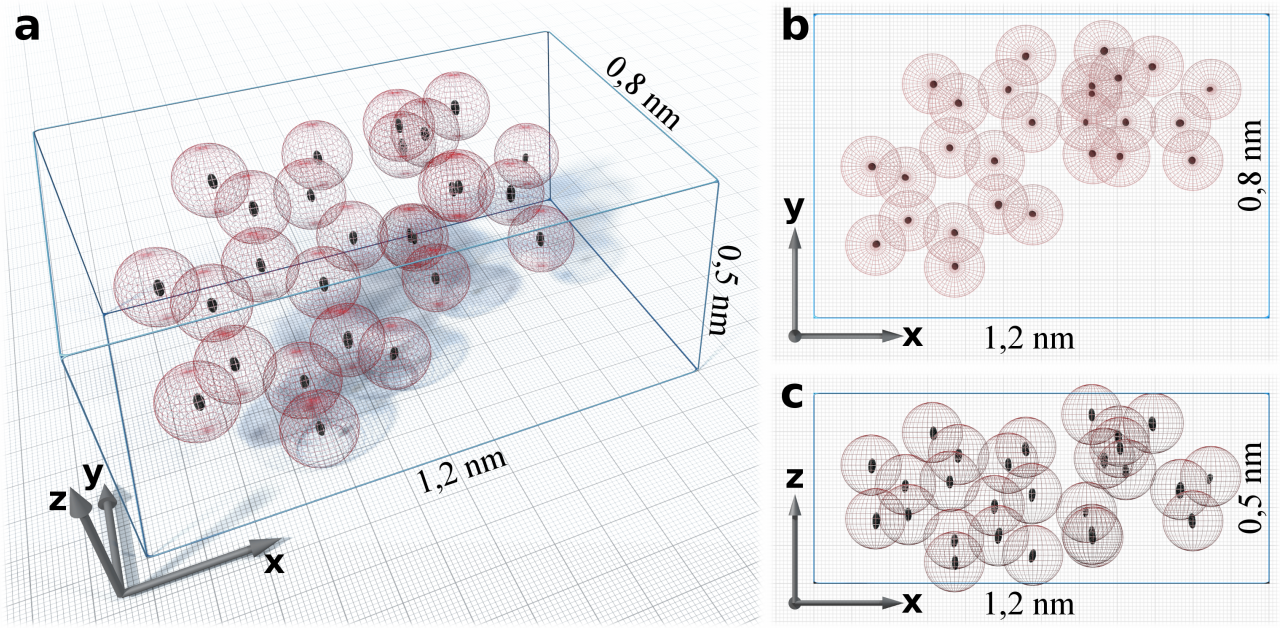

Abbildung 1.14: **Rekonstruktion des sphärischen Hologramms eines Tryptophanmoleküls.** a, **Perspektivische Ansicht. Ursprüngliche Atompositionen sind durch die roten Sphären angezeigt.** b, **Orthographische Projektion der xy-Ebene.** c, **Sicht auf die xz-Ebene.**

2 Hologramme mittels Photoelektronenbeugung

2.1 Elektronenwellen

Nachdem im letzten Kapitel die Grundlagen der Holographie anhand von Lichtwellen erläutert wurden, wird der Fokus im weiteren Verlauf auf Elektronen gerichtet. Infolge des Welle-Teilchen-Dualismus breiten sich Elektronen als Wellen aus und können somit ebenfalls zur Aufnahme von Hologrammen verwendet werden. Dabei müssen Elektronen als quantenmechanische Partikel die Schrödinger-Gleichung erfüllen. Für ein freies Elektron gilt [45]

$$i\hbar\dot{\psi} = -\frac{\hbar^2}{2m_e}\triangle\psi \ . \tag{2.1}$$

Dabei entspricht $\hbar$ dem reduzierten Planckschen Wirkungsquantum und m_e der Ruhemasse des Elektrons. Diese Gleichung lässt sich ebenfalls mit der harmonischen Welle aus Gleichung (1.2) lösen, sofern für die Kreisfrequenz $\omega = \frac{\hbar k^2}{2m_e}$ gilt. Die im letzten Kapitel erläuterten Prinzipien und aufgestellten Gleichungen gelten somit in erster Näherung auch für Elektronen.
Die Wellenlänge von Elektronen ist durch die de-Broglie-Wellenlänge gegeben [46].

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2mE_{kin}}} \tag{2.2}$$

Dabei entspricht h dem Planckschen Wirkungsquantum und E_{kin} der kinetischen Energie des Elektrons. Da bei Messungen von Elektronen die kinetische Energie und nicht die Wellenlänge gemessen wird, wird im weiteren Verlauf zu den Elektronenhologrammen meist die korrespondierende kinetische Energie angegeben. Da kinetische Energie und Wellenlänge über Gleichung (2.2) verknüpft sind, ist diese Angabe allerdings äquivalent mit der bisher angegebenen Wellenlänge.
Schon bei verhältnismäßig niedrigen Energien besitzen Elektronen eine ausreichend kurze Wellenlänge, um Atomstrukturen auflösen zu können. Bereits ab einer Energie von $E_{kin} = 150$ eV besitzen Elektronen die minimale Wellenlänge von $\lambda = 1$ Å, die zur Auflösung einer Atomstruktur notwendig ist. Photonen der gleiche Wellenlänge müssen hingegen eine Energie von ungefähr 12,5 keV besitzen.

2.2 Der Photoeffekt

Die sphärischen Hologramme, die in dieser Arbeit hauptsächlich untersucht wurden, entstehen durch Photoelektronenbeugung, die bei der Photoelektronenspektroskopie kristalliner Proben messbar wird. Die Photoelektronenspektroskopie basiert wiederum auf dem Photoeffekt, der Ende des 19. Jahrhunderts von Hertz und Hallwachs entdeckt wurde [47, 48]. Sie stellten fest, dass sich geladene Metallplatten unter Lichteinfall entladen.

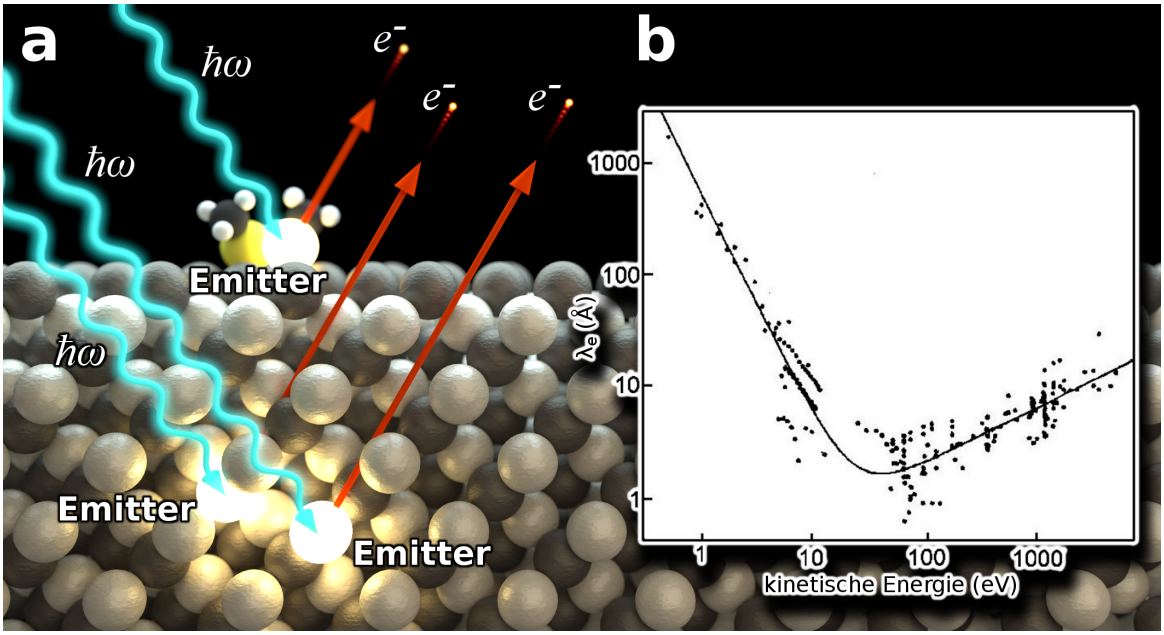

Abbildung 2.1: **Der Photoeffekt.** (a), **Schematische Darstellung des Photoeffekts auf mikroskopischem Maßstab.** (b), **Mittlere freie Weglänge eines Elektrons in Abhängigkeit seiner kinetischen Energie [49]. Die schwarzen Punkte stellen experimentell ermittelte mittlere freie Weglängen für verschiedene chemische Elemente dar, während die Linie den theoretisch berechneten Verlauf widergibt.**

Mit der klassischen Wellentheorie des Lichts ließ sich der Photoeffekt jedoch nicht erklären. Knapp zwanzig Jahre nach der Entdeckung des Photoeffekts gelang Einstein die theoretische Erklärung durch die Einführung des Photons [50].
Beim Photoeffekt wird die Energie $\hbar\omega$ eines einfallenden Photons vollständig auf ein Elektron übertragen, das innerhalb des bestrahlten Materials gebunden ist. Ist die vom Photon übertragene Energie ausreichend hoch, kann das Elektron, wie in Abbildung 2.1a dargestellt, die Probe verlassen. Mathematisch lässt sich dieser Sachverhalt mit der photoelektrischen Gleichung ausdrücken [50].

$$E_{kin} = \hbar\omega - E_B - \Phi_A \ . \tag{2.3}$$

Die Bindungsenergie E_B entspricht der Energie, die aufgebracht werden muss, um das Elektron aus dem Atom zu lösen. Dabei hängt die Bindungsenergie sowohl vom Emitterelement als auch vom Ursprungsorbital des Photoelektrons ab. Die Bindungsenergie des Elektrons ist eine Konstante, die Werte von wenigen eV für Valenzelektronen bis hin zu mehreren keV für kernnahe Elektronen annehmen kann.
Die Ausstrittsarbeit Φ_A ist eine materialabhängige Konstante, die als Differenz zwischen Fermi- und Vakuum-Energie definiert ist. Die Fermi-Energie entspricht der Energie eines Elektrons im höchsten besetzten Elektronenzustand im Festkörper bei null Kelvin. Die Vakuum-Energie stimmt mit der Ruheenergie eines Elektrons in unendlicher Entfernung zum Festkörper überein. Typischerweise besitzt die Austrittsarbeit einen Wert von ungefähr 2-10 eV. Dieser Wert ist für alle Elektronen gleich, die aus der selben Probe stammen.

Nur wenn die eingestrahlte Photonenenergie $\hbar\omega$ größer ist als die Bindungsenergie und die Austrittsarbeit, kann das Photoelektron aus der bestrahlten Probe austreten und nachgewiesen werden. Detektierbare Photoelektronen stammen fast ausschließlich aus den oberflächennahen Schichten des untersuchten Materials. Dies liegt an der hohen Streuwahrscheinlichkeit von Elektronen. Mit steigender Weglänge zwischen Emitter und Probenoberfläche steigt die Wahrscheinlichkeit, dass das Elektron einen inelastischen Streuprozess durchläuft. Da ein Elektron bei jedem inelastischen Streuprozess Energie verliert, reicht die Energie des Photoelektrons ab einer gewissen Distanz nicht mehr aus, damit es die Probe verlassen kann. Ein Maß für die Oberflächenempfindlichkeit stellt daher die inelastische mittlere freie Weglänge λ_e dar [49, 51]. Dabei gibt λ_e die mittlere Strecke an, die ein Elektron durch einen Festkörper propagieren kann, ohne einen inelastischen Stoß auszuführen. Die mittlere freie Weglänge eines Elektrons ist eine energieabhängige Größe, die für die meisten Festkörper den in Abbildung 2.1b gezeigten Verlauf annimmt [49]. Dabei hat die mittlere freie Weglänge ein Minimum von 5 Å bei einer kinetischen Energie von $E_{kin} = 50$ eV. Bei dieser Energie stammen Photoelektronen, welche die Probe verlassen können, somit aus den obersten 2-3 Atomlagen der untersuchten Probe. Photoelektronen stellen somit ideale Sonden zur Untersuchung von Adsorbat- und Grenzschichten an Festkörperoberflächen dar.

2.3 Photoelektronenspektroskopie

In der Photoelektronenspektroskopie, kurz XPS (vom Englischen: "**X**-ray **P**hotoelectron **S**pectroscopy"), wird die elementabhängige kinetische Energie von Photoelektronen genutzt, um die chemische Zusammensetzung von Materialien zu analysieren [21, 23]. Dabei wird eine Probe mit monochromatischem Röntgenlicht bestrahlt, so dass die Elektronen aus den kernnahen Niveaus der Probenatome emittiert werden. Ein Teil dieser Elektronen gelangt, wie in Abbildung 2.2a gezeigt, nach dem Verlassen der Probe in ein Spektrometer. Damit die Photoelektronen das Spektrometer erreichen können, befindet sich die Probe im Ultrahochvakuum. Andernfalls wären durch inelastische Streuung an Luftmolekülen nur wenige Photoelektronen in der Lage, das Spektrometer zu erreichen. Weiterhin wird im Ultrahochvakuum die Kontamination der Probenoberfläche durch Fremdatome vermieden.
Im Spektrometer werden die Elektronen mittels Elektronenlinsen fokussiert. Ein angelegtes Retardierungspotential bremst die einfallenden Elektronen ab, wodurch gesteuert wird, welche kinetische Energie die Elektronen besitzen, die den Detektor erreichen. Anschließend treten die Elektronen in einen Halbkugelanalysator ein. Dieser besteht aus zwei konzentrischen Halbschalen, zwischen denen eine Spannung angelegt ist. Dabei ist die innere Halbschale positiv geladen, während an der äußeren Halbschale ein negatives Potential anliegt. Das korrespondierende elektrische Feld zwingt die negativ geladenen Elektronen auf eine Kreisbahn. Während langsame Elektronen durch das attraktive Potential auf die innere Halbschale treffen, werden schnelle Elektronen durch die Zentrifugalkraft in die äußere Halbschale gedrückt. Nur wenn die Elektronen die eingestellte Passenergie besitzen, können sie den Halbkugelanalysator passieren. Wie in Abbildung 2.2a dargestellt, befindet sich am Ende des Analysators ein Channeltron-Detektor. Bei einem Channeltron handelt es sich um einen trichterförmigen Sekundärelektronen-Vervielfacher. Ein einfallendes Elektron löst im Channeltron eine Kaskade von Sekundärelektronen aus, die in einem messbaren Spannungspuls mündet.

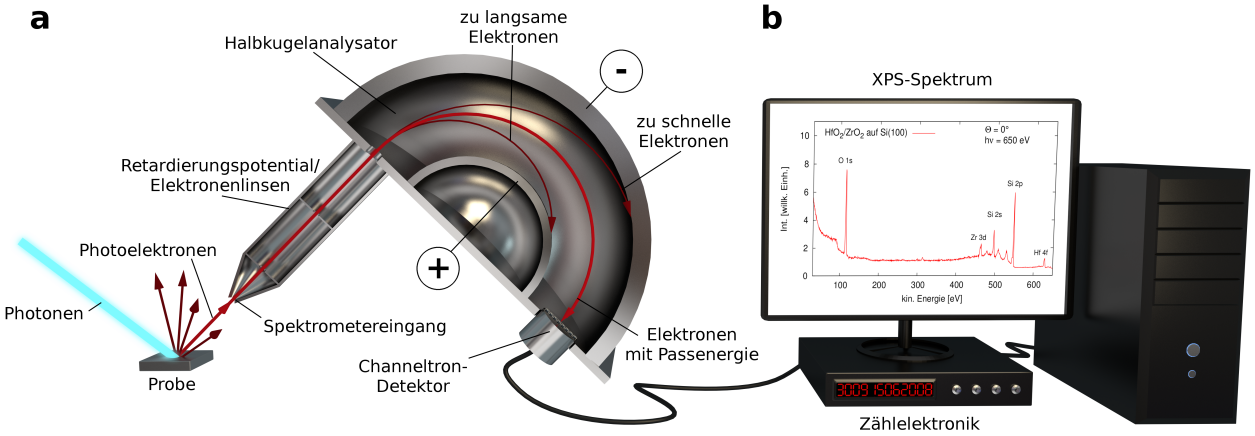

Abbildung 2.2: **Schematischer Aufbau eines XPS-Experiments.** (a), **Durch einfallende Photonen werden durch den Photoeffekt eine Vielzahl von Photoelektronen erzeugt, die die Probe verlassen. Ein Teil der aus der Probe austretenden Elektronen gelangt in das Spektrometer. Nur Elektronen mit der richtigen Passenergie können den Halbkugelanalysator passieren und mittels Channeltron-Detektoren nachgewiesen werden.** (b), **Die Anzahl einfallender Elektronen pro Zeiteinheit wird mit einer Zählelektronik erfasst und gespeichert. Die gesammelten Daten können dann als XPS-Spektrum in einem Diagramm dargestellt werden. Das gezeigte Spektrum gehört zu einer Siliziumprobe mit einem dünnen Film aus Hafnium- und Zirkoniumoxid [52].**

Jeder erzeugte Spannungspuls wird dabei von einer Zählelektronik erfasst und in Abhängigkeit von der kinetischen Energie der Elektronen gespeichert. Nach einem konstanten Zeitintervall wird die Spannung des Retardierungspotentials um einen festgelegten Wert erhöht, so dass Elektronen mit höheren Energien detektiert werden können. Auf diese Art ist es möglich, energieaufgelöst die Zählraten der Photoelektronen experimentell zu erfasssen.
Wird die Elektronenintensität, die proportional zu den ermittelten Zählraten ist, in Abhängigkeit der kinetischen Energie aufgetragen, ergibt sich ein Photoemissionsspektrum. Wie in Abbildung 2.2b gezeigt, enthält ein solches XPS-Spektrum eine Reihe von Intensitätsmaxima, die den Photoemissionssignalen entsprechen. Bei bekannter Photonenenergie kann zu jedem dieser Photoemissionssignale mit Hilfe von Gleichung (2.3) die Bindungsenergie bestimmt werden, die eine elementspezifische Größe ist. Durch Vergleich mit Referenzmessungen bekannter Materialien oder mit Hilfe von tabellierten Werten [53] können die einzelnen Photoemissionssignale den chemischen Elementen zugeordnet werden, an denen die Photoelektronen vor der Emission gebunden waren. Auf diese Art ist eine chemische Analyse der Probenoberfläche möglich.
Neben der Identifikation von chemischen Elementen ermöglichen XPS-Messungen die Zuordnung der jeweiligen Bindungspartner. In einer chemischen Bindung zieht das elektronegativere Atom die Valenzelektronen des Bindungspartners an. Dadurch ändert sich die Ladungsverteilung beider Atome, wobei das elektronegativere Atom eine negative Partialladung erhält. Durch die negative Partialladung besitzen die Hüllenelektronen eine verminderte Bindungsenergie. Die Photoemissionssignale solcher Emitter sind im XPS-Spektrum zu höheren kinetischen Energien verschoben. Im Gegensatz dazu besitzt der elektropositivere Bindungspartner eine positive Partialladung.

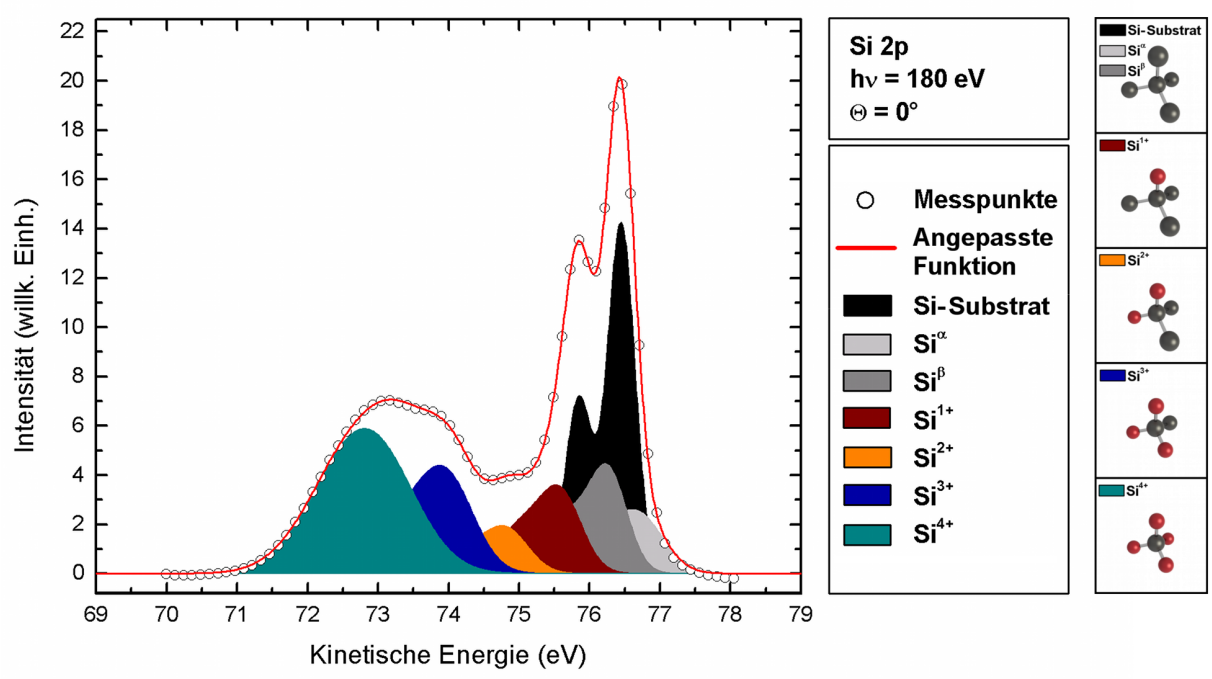

Abbildung 2.3: **Chemische Verschiebung in einem hochaufgelösten Si 2p-Signals eines Silizium-Kristalls mit oxidierter Oberfläche. Insgesamt enthält das Signal 7 Untersignale. Die 4 farblich hervorgehobenen Signale gehören zu Siliziumatomen mit unterschiedlicher Anzahl an Sauerstoffbindungspartnern. Pro Sauerstoffatom verschiebt sich die Signalposition um ungefähr -0,9 eV.**

Die Elektronen eines solchen Emitters sind daher stärker an den Kern gebunden. Abbildung 2.3 zeigt dies an einem hochaufgelösten Silizium-Signal einer oxidierten Siliziumoberfläche. Das Signal enthält insgesamt 7 Untersignale, die mittels nicht-linearer Regression ermittelt wurden. Das schwarz dargestellte Signal entspricht dem Substrat-Signal, das durch Photoelektronen erzeugt wird, die aus den Schichten unterhalb der oxidierten Schicht stammen. Diese Emitter weisen ausschließlich Siliziumatomen als Nachbarn auf. Die farbig dargstellten Signale Si^{1+}-Si^{4+} können Siliziumatomen mit unterschiedlichen Anzahlen von Sauerstoffatomen als Bindungspartnern zugeordnet werden. Pro elektronegativerem Sauerstoffatom als Bindungspartner verschiebt sich die Signalposition um $-0,9$ eV. Die verbleibenden zwei Signale Si^{α} und Si^{β} gehören zu Siliziumatomen an der Grenzfläche der Siliziumoxidschicht. Obwohl diese Atome ausschließlich mit anderen Siliziumatomen verbunden sind, ändert sich ihre elektronische Struktur durch die unmittelbare Nähe zur Siliziumoxidschicht [54]. Die korrespondierenden grauen Signale weisen daher ebenfalls eine chemische Verschiebung auf. Durch die chemische Verschiebung ist es möglich, die Bindungskonfigurationen einer Festkörperoberfläche zu identifizeren.

In XPS-Spektren treten neben Photoemissionssignalen noch eine Reihe weiterer Effekte auf, wie beispielsweise Auger-Elektronen-Signale oder Spin-Bahn-Aufspaltungen der Photoemissionssignale. Diese Effekte müssen für eine fehlerfreie Auswertung von XPS-Spektren berücksichtigt werden. Da allerdings im weiteren Verlauf keine explizite XPS-Analysen durchgeführt werden, wird an dieser Stelle auf eine genauere Diskussion dieser Effekte verzichtet.

2.4 Photoelektronenbeugung

2.4.1 Messung von Photoelektronenbeugungsmustern

Winkelaufgelöste Messungen von XPS-Spektren können dazu verwendet werden, Beugungseffekte der Photoelektronen aufzunehmen. Nach der Emission propagiert ein Photoelektronen wie in Abbildung 2.4.1a dargestellt als Welle durch den Festkörper. Diese Welle wird im weiteren Verlauf als Emitterwelle bezeichnet. Trifft die Emitterwelle auf ein Umgebungsatom, kann durch einen elastischen Streuprozess eine Streuwelle entstehen. Solche Streuprozesse resultieren aus der Coulombwechselwirkung zwischen negativ geladenem Photoelektron und der Ladungsverteilung des Streuatoms.
Aufgrund der hohen Streuwahrscheinlichkeit von Elektronen an Atomen tritt Mehrfach-Streuung auf. Das bedeutet, dass auch die Streuwellen an den umliegenden Atomen gestreut werden können, wie Abbildung 2.4.1a zeigt. Durch die kohärente Überlagerung von Emitterwelle und elastisch gestreuten Wellen ist die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Photoelektrons in manchen Richtungen erhöht, während sie in anderen Richtungen verringert ist. Dementsprechend erhöht oder verringert sich die Intensität des korrespondierenden Photoemissionssignals je nach Detektionsrichtung. Diese Signalmodulationen enthalten die Strukturinformation über die lokale Atomstruktur in der Emitterumgebung [25, 55].
Zur Messung der Photoelektronenbeugung werden hochaufgelöste Spektren eines Photoemissionssignals in verschiedenen Richtungen aufgenommen. Wie in Abbildung 2.4.1b gezeigt, wird zu diesem Zweck die Probe um die zwei in rot dargestellten Drehachsen gedreht. Rotationen um die Oberflächennormalen entsprechen einer Variation des in Abschnitt 1.5.3 eingeführten Azimutwinkels Φ. Änderungen des Winkels zwischen Probennormalen und Detektorrichtung korrespondieren hingegen mit einer Variation des ebenfalls in Abschnitt 1.5.3 eingeführten Polarwinkels Θ. Durch schrittweise Änderung von Θ und Φ werden tausende hochaufgelöster Photoemissionspektren aufgenommen, so dass die Signalmodulationen über eine Halbkugeloberfläche erfasst werden. Für jedes aufgenomme Signal wird nach der Messung die Signalintensität ermittelt. Dabei entspricht die Signalintensität der Fläche unter der Messkurve, die mittels numerischer Integration bestimmt wird. Die Visualisierung der Signalintensitäten per Graustufendarstellung resultiert in einem hemisphärischen Muster, wie in Abbildung 2.4.1c dargestellt. Solche Muster werden als XPD-Muster bezeichnet (engl.: "**X**-ray **P**hotoelectron **D**iffraction"). Zur besseren Übersicht werden die Musterintensitäten in einem zweidimensionalen Polarkoordinaten-Diagramm wie in Abbildung 2.4.1d visualisiert.
XPD-Muster spiegeln ausschließlich die Interferenzerscheinungen elastisch gestreuter Photoelektronen wider. Ist der Energieverlust eines Photoelektrons durch inelastische Streuung hoch, trägt das Elektron nicht mehr zum Photoemissionssignal bei, aus dem das Muster extrahiert wird. Stattdessen erhöht ein entsprechendes Photoelektron das Untergrundsignal im XPS-Spektrum bei niedrigeren kinetischen Energien. Durch die Entfernung des XPS-Untergrundsignals [56, 57] wird der Beitrag solcher Elektronen aus dem Signal entfernt. Generell sind inelastisch gestreute Photoelektronen inkohärent zur Emitterwelle und den elastisch gestreuten Wellen. Somit tragen inelastisch gestreute Photoelektronen mit geringem Energieverlust nicht zum modulierten Anteil der Signalintensität bei, sondern erhöhen höchstens die Grundintensität des Photoemissionssignals. Zur Darstellung und Auswertung von XPD-Mustern wird die Signalintensität allerdings auf die modulierten Anteile der Signalintensität

I beschränkt. Dies geschieht durch Anwendung der sogenannten Anisotropie-Funktion χ.

$$\chi(\Theta,\Phi) = \frac{I(\Theta,\Phi) - I_0(\Theta)}{I_0(\Theta)} \quad \text{mit} \quad I_0(\Theta) = \frac{1}{N}\sum_{j=1}^{j=N} I(\Theta,\Phi_j) \tag{2.4}$$

Somit sind die Intensitäten eines XPD-Musters auf die Anteile elastisch gestreuter Elektronen beschränkt. Wenn die Emitterwelle als Referenzwelle und die Emitterumgebung als Objekt interpretiert wird, sollte ein XPD-Muster somit als sphärisches Hologramm interpretiert werden können.

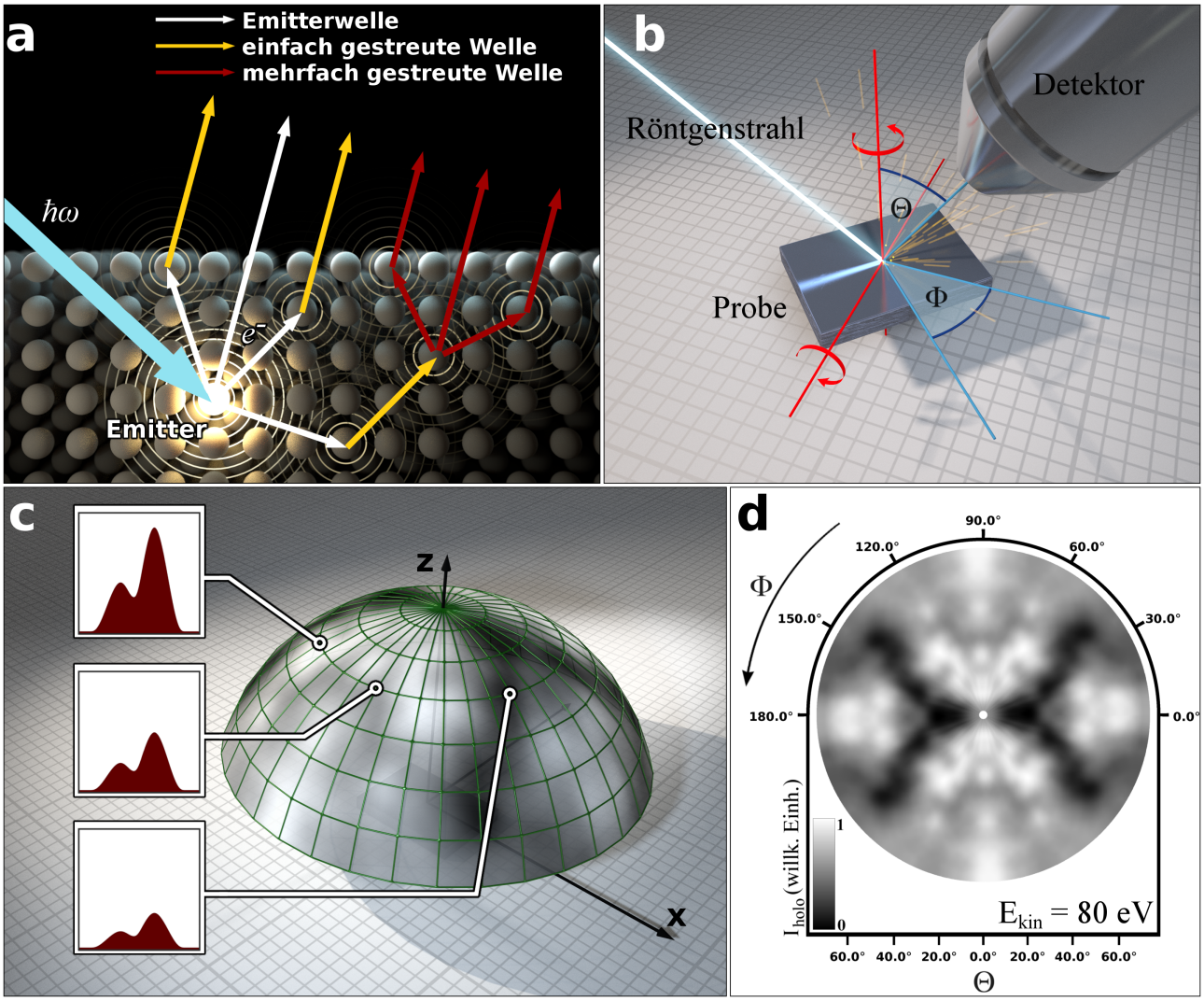

Abbildung 2.4: **Messung eines Photoelektronenbeugungsmusters.** a, **Ausbreitung eines Photoelektrons nach der Emission. Examplarisch sind einige der möglichen Streupfade durch Pfeile angedeutet.** b, **Drehwinkel der Probe zur Messung von Photemissionssignalen in verschiedenen Richtungen.** c, **Visualisierung der Photoemissionsignalintensitäten mittels Graustufen.** d, **Darstellung des XPD-Musters aus (c) in einem Polarkoordinaten-Diagramm.**

2.4.2 Beugungsmuster mehrerer Emitter

Statt einer einzelnen Referenzwellenquelle im Mittelpunkt der Hologrammkugel können bei XPD-Messungen verschiedene Emitter an unterschiedlichen Positionen auftreten. Bei XPD-Messungen ist jedes Atom, das vom einfallenden Röntgenstrahl getroffen werden kann, ein potenzieller Emitter, wie in Abbildung 2.4.2a schematisch dargestellt. Selbst bei einem verhältnismäßig kleinen Strahldurchmesser von 80 µm entspricht dies einer Anzahl von mindestens 10^{12} potenziellen Emittern. Allerdings sind, statistisch betrachtet, simultan stattfindende Emissionsprozesse räumlich um ein Vielfaches der mittleren freien Weglänge voneinander getrennt. Bedingt durch die kurzen mittleren freien Weglängen sinkt mit steigendem Abstand zum Emitter die Wahrscheinlichkeit, ein ausschließlich elastisch gestreutes Photoelektron zu finden. Elastische Streuwellen, die zu den Intensitätsmodulationen des XPD-Musters beitragen, sind daher auf die unmittelbare Emitterumgebung beschränkt. Dadurch ist es wesentlich wahrscheinlicher, dass ein Photoelektron inelastisch gestreut wird, bevor es mit einem anderen Photoelektron wechselwirken kann. Emissionsprozesse, die am gleichen Ort stattfinden, liegen statistisch betrachtet zeitlich weit genug auseinander, um eine Elektron-Elektron-Wechselwirkung zweier Photoelektronen nahezu ausschließen zu können. Die Modulationen eines XPD-Musters werden daher fast ausschließlich durch Eigeninterferenz der Photoelektronen erzeugt. Daher gelten bei der Entstehung von Photoelektronenbeugungsmustern die gleichen Prinzipien wie bei einem sphärischen Hologramm aus Abschnitt 1.5.3, das mit einer einzelnen Referenzwellenquelle erzeugt wird.
Durch die endliche Breite des einfallenden Lichtstrahls können die gemessenen Winkel, unter denen Photoelektronen detektiert werden, von den tatsächlichen Winkeln abweichen.

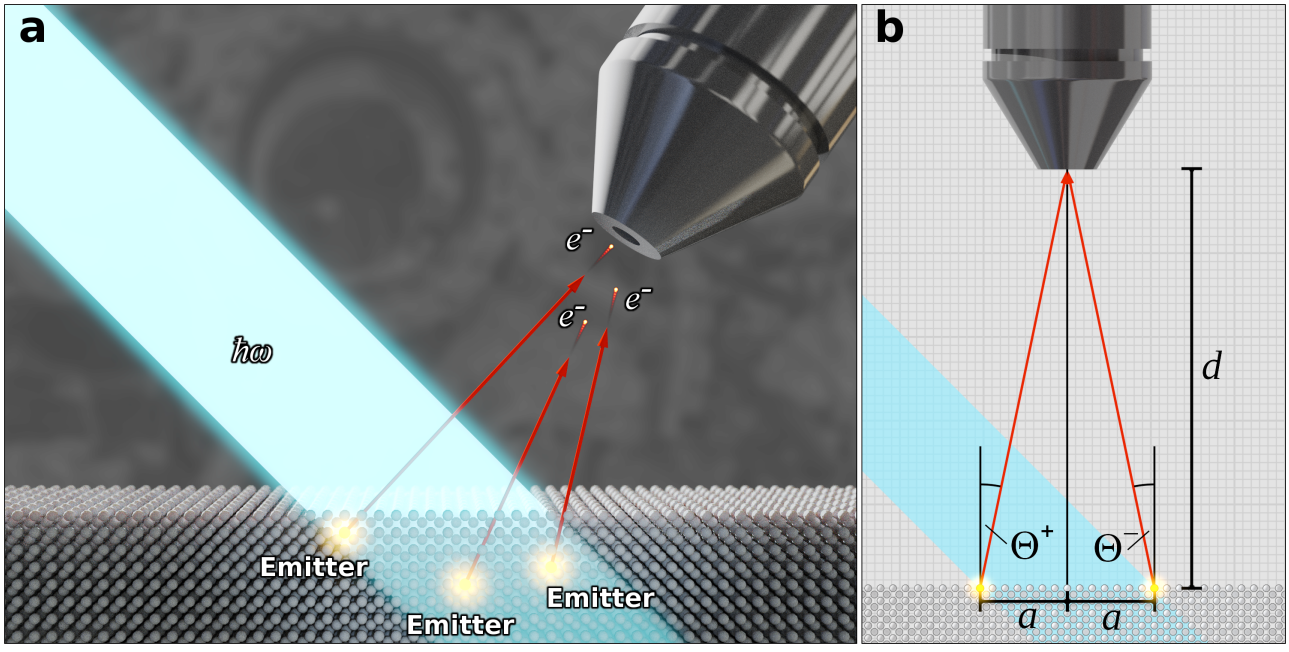

Abbildung 2.5: **Unterschiedliche Lage der Emitter bei der Messung von XPD-Mustern.** a, **Schematische Darstellung der Emitterpositionen, die durch die endliche Breite des einfallenden Lichtstrahls variiert.** b, **Unterschied zwischen gemessenen und tatsächlichen Winkeln bei endlicher Strahlbreite.**

Am größten ist diese Abweichung, wenn die Emitterposition senkrecht zur Oberflächennormalen abweicht. Dies ist in Abbildung 2.4.2b für zwei Emitter am Rand des einfallenden Lichtstrahls schematisch dargestellt. Die Probennormale zeigt dabei direkt in Detektorrichtung, so dass der gemessenene Winkel $\Theta = 0°$ entspricht. Im Gegensatz dazu weisen die Emitter am Rand des Lichtstrahls einen anderen Winkel $\Theta^+, \Theta^- \neq 0°$ zum Detektor auf. Dieser Winkel kann mit Hilfe der folgenden Gleichung quantitativ ermittelt werden.

$$\Theta^{\pm} = \pm \arctan\left(\frac{a}{d}\right) \tag{2.5}$$

Dabei entspricht a dem Versatz senkrecht zur Oberflächennormalen und d dem Abstand zwischen Probe und Detektor. Bei einem Strahldurchmesser von 80 µm ergibt sich bei einem Winkel von 55° zwischen einfallendem Licht und Detektorrichtung ein maximaler Versatz $a = 60$ µm. Die Größen dieses Fallbeispiels entsprechen den Größen der XPD-Messapparatur an der Beamline 11 des Dortmunder Zentrums für Synchrotronstrahlung DELTA. Mit einem typischen Detektorabstand von 5 cm resultiert eine maximale Abweichung von $\Theta^{\pm} = \pm 0,056°$. Bei typischen Winkelauflösungen von $\Delta\Theta, \Delta\Phi = 2°$ liegt die Winkelvarianz weit unterhalb der Musterauflösungen. Dies gilt auch für die hochaufgelösten Muster in den späteren Kapiteln, die Winkelauflösungen von maximal $\Delta\Theta, \Delta\Phi = 0,18°$ besitzen. Im weiteren Verlauf können daher die unterschiedlichen Emissionswinkel von zwei Emittern an verschiedenen Positionen als identische Winkel angenähert werden.

2.4.3 Emitter in unterschiedlicher lokaler Umgebung

Jeder Emitter erzeugt in Abhängigkeit von seiner Umgebung ein individuelles Beugungsmuster. Da einzelne Photoelektronen nicht miteinander wechselwirken, entspricht das messbare Signal der Summe aller individuellen Musterintensitäten. Aus diesem Grund können mit XPD-Messungen nur kristalline Proben untersucht werden, in denen die einzelnen Atome in einer periodischen Struktur vorliegen. Das bedeutet, dass die Nachbaratome für eine Vielzahl von Emittern deckungsgleich angeordnet sind. Photoemissionsprozesse, die an diesen Atomen initiiert werden, resultieren daher in ununterscheidbaren Beugungsmustern. Dies ist in Abbildung 2.6a am Beispiel eines kubisch-flächenzentrierten Kristalls gezeigt. Die Abbildung zeigt die simulierten Beugungsmuster einzelner Atome, die als Emitter fungieren. Zur Simulation des Beugungsmusters wurde dabei das Softwarepaket MSPHD [26] verwendet. Mit dieser Software werden sowohl Clusterpotential als auch Mehrfachstreueffekte berücksichtigt. Alle exemplarisch simulierten Emitter in Abbildung 2.6a erzeugen das gleiche Beugungsmuster. Das resultierende Gesamtmuster entspricht daher dem Beugungsmuster eines einzelnen Emitters.
In den meisten Kristallen weisen die einzelnen Atome jedoch verschiedene lokale Umgebungen auf. Dies ist in Abbildung 2.6b am Beispiel eines Diamantgitters gezeigt. Ein Diamant-Gitter besteht aus zwei kubisch-flächenzentrierten Gittern, die in jede Raumrichtung um eine viertel Gitterkonstante zueinander verschoben sind. Dadurch existieren zwei verschiedene Emittertypen, die in Abbildung 2.6b hell bzw. dunkel dargestellt sind. Dabei unterscheiden sich die Emittertypen durch die verschiedene Atomanordnung in ihrer lokalen Umgebung. Die hell dargestellten Atome erzeugen alle das gleiche Beugungsmuster. Ebenso sind die Beugungsmuster der dunklen Atome untereinander nicht zu unterscheiden.

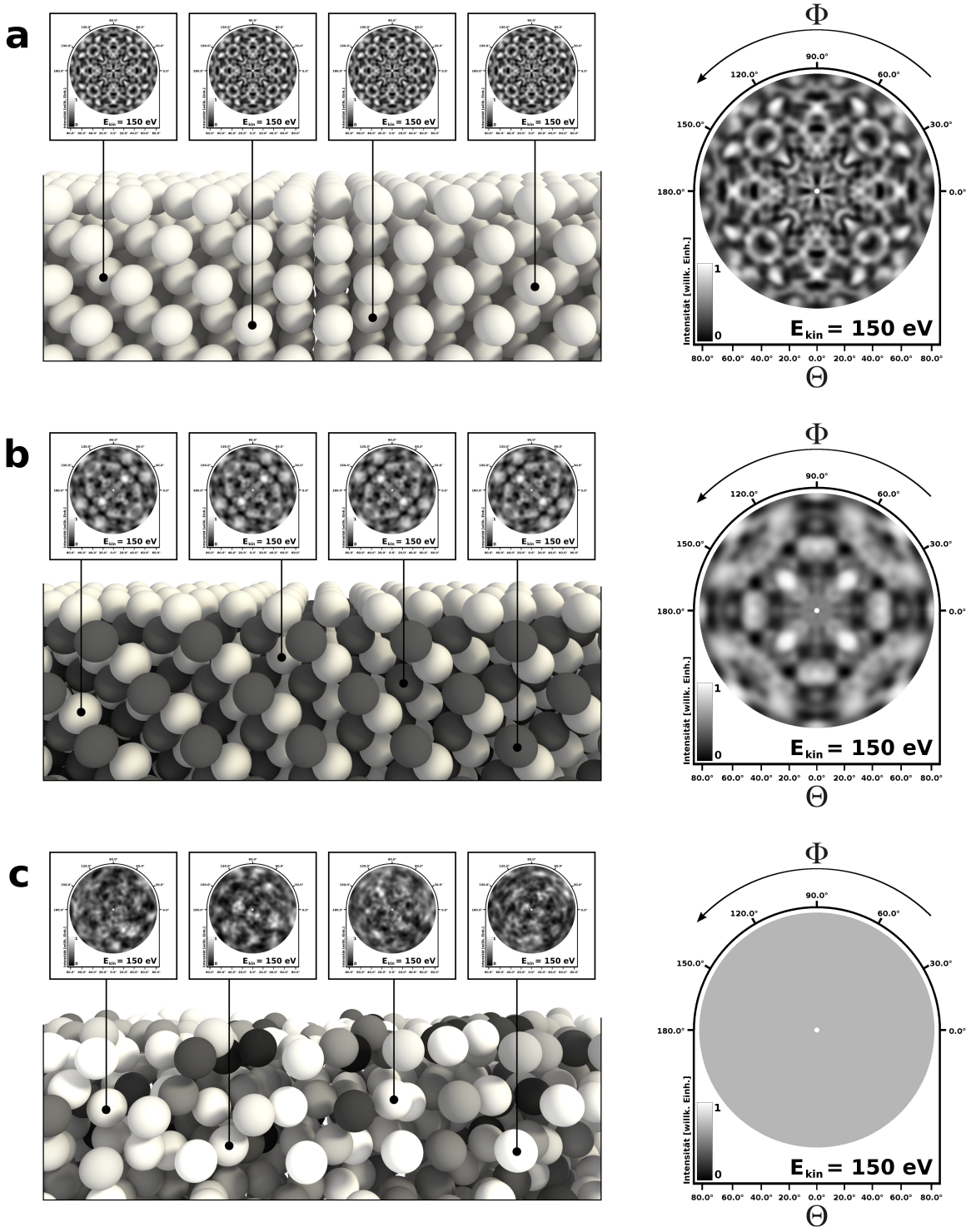

Abbildung 2.6: **Beugungsmuster einzelner Emitter mit resultierendem XPD-Muster.** a, **Geordneter fcc-Kristall. Jeder Emitter besitzt die gleiche lokale Umgebung, wodurch das Gesamtmuster dem Muster eines einzelnen Emitters entspricht.** b, **Geordnete Diamantstruktur. Die Emitter mit unterschiedlichen Umgebungen sind durch die zwei Grauschattierungen markiert. Das resultierende XPD-Muster ist eine Überlagerung von zwei individuellen Beugungsmustern.** c, **Ungeordnete Struktur. Jeder Emitter erzeugt ein individuelles Muster, so dass bei XPD-Messungen eine homogene Intensitätsverteilung entsteht.**

Der Vergleich eines Beugungsmusters eines hell dargestellten Emitters mit dem Beugungsmuster eines dunkel dargestellten Atoms zeigt jedoch, dass die jeweiligen Muster um 90° zueinander gedreht sind. Das Gesamtmuster ist somit eine Überlagerung dieser beiden unterschiedlichen Einzelmuster. Wie in Abschnitt 3.2.1 gezeigt wird, werden durch solche Überlagerungen auch die Rekonstruktionen beeinflusst.
In einem ungeordneten System, wie in Abbildung 2.6c dargestellt, unterscheidet sich die Umgebung jedes einzelnen Atoms. Dadurch erzeugt jeder Emitter ein anderes individuelles Beugungsmuster. Bei der Vielzahl der angeregten Photoemissionsprozesse während der Messung einer solchen Probe mitteln sich die individuellen Intensitätsmodulationen heraus. Das resultierende Muster weist somit eine homogene Intensitätsverteilung auf. In einem solchen Fall wäre ausschließlich statistisches Rauschen messbar. Die Messung eines XPD-Musters ist somit immer ein Beweis für eine kristalline Struktur der untersuchten Probe.

2.4.4 Chemisch sensitive Mustertrennung

Für Proben, die verschiedene chemische Elemente enthalten, können mehrere XPD-Muster gemessen werden. XPS-Spektren solcher Proben enthalten mehrere Photoemissionsignale, welche von den einzelnen chemischen Elementen verursacht werden. Da ein XPD-Muster den Modulationen eines einzelnen Photoemissionsignals entspricht, kann für jedes chemische Element unabhängig von den anderen Elementen ein eigenes Muster gemessen werden. Statt eines Gesamtmusters von allen Atomen in der Probe enthalten XPD-Muster ausschließlich die Strukturinformation der individuellen Umgebung des jeweiligen Elements. Dadurch kann die lokale Struktur der einzelnen Elemente unabhängig voneinander analysiert werden.

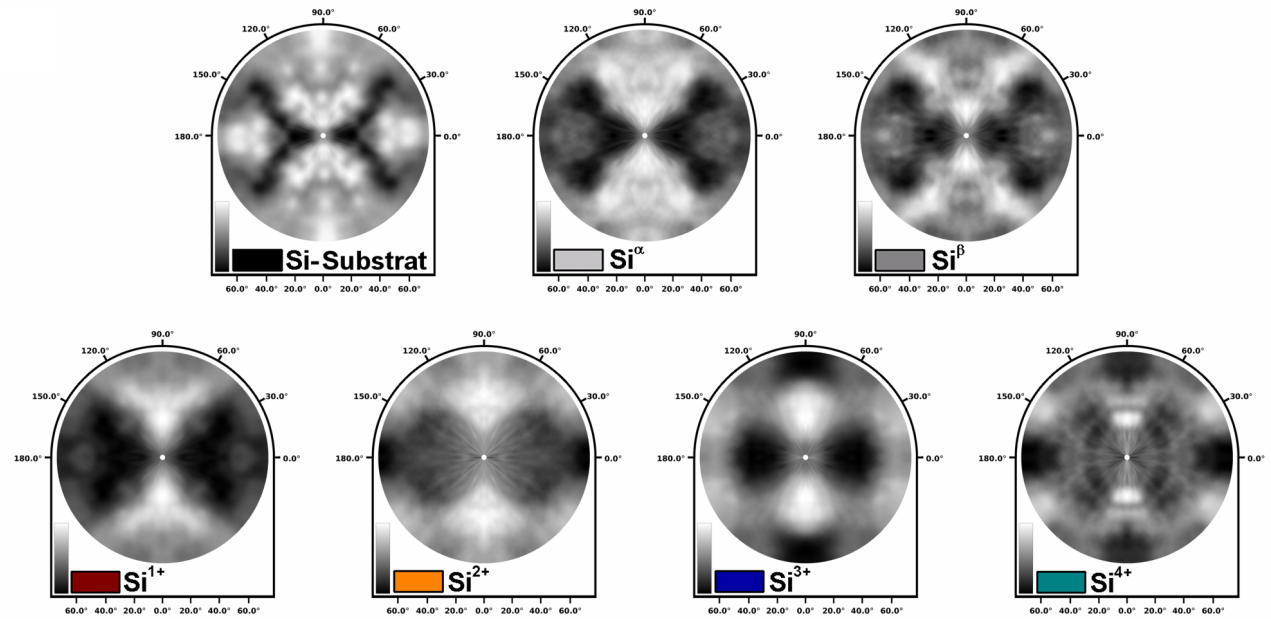

Abbildung 2.7: **Individuelle XPD-Muster der einzelnen Untersignale des hochaufgelösten Si 2p-Signals aus Abbildung 2.3.**

Es ist sogar möglich, die Intensitätsmodulationen einzelner chemisch verschobener Untersignale eines einzelnen Photoemissionssignals zu extrahieren [58–60], wie in Abbildung 2.7 gezeigt. Dazu müssen die Untersignale aller zum Winkelpaar (Θ, Φ) aufgenommen Photoemissionssignale per Regression ermittelt werden. Aus den ermittelten Regressionsparametern kann dann das jeweilige Untersignal winkelaufgelöst synthetisiert werden. Abbildung 2.7 zeigt die Ergebnisse eines solchen Verfahrens für die Untersignale des Siliziumssignals einer Siliziumprobe mit oxidierter Oberfläche. Dabei handelt es sich um die XPD-Muster des Photoemissionssignals aus Abbildung 2.3, das bereits in der Erläuterung der chemischen Verschiebung verwendet wurde. Jedes Muster weist seine eigenen individuellen Modulationen auf. Die unterschiedlichen Modulationen lassen sich dabei nicht durch die leicht unterschiedlichen kinetischen Energien der Elektronen erklären. Daher weisen die XPD-Muster in Abbildung 2.7 nach, dass die unterschiedlich gebundenen Siliziumatome in verschiedenen lokalen Umgebungen vorliegen. Damit ist gezeigt, dass sich durch die chemische Verschiebung die Strukturinformation der lokalen Umgebungen gleicher Elemente mit unterschiedlichen Bindungspartnern separieren lässt. Sofern sich die Photoemissionssignale fein genug auflösen lassen, können bindungssensitive Strukturanalysen mittels Photoelektronenbeugung durchgeführt werden.

2.5 Rekonstruktion eines typischen XPD-Musters

Alle bisher diskutierten Aspekte der Photoelektronenbeugung lassen darauf schließen, dass eine holographische Rekonstruktion von XPD-Mustern problemlos funktionieren sollte. Weiterhin bietet die elementspezifische Emitterselektivität die Möglichkeit, chemisch sensitive Strukturanalysen durchzuführen. XPD-Messungen stellen somit eine äußerst attraktive Option zur Realisierung atomaufgelöster Holographie dar. Um zu zeigen, welche Resultate bei Rekonstruktion eines typischen Beugungsmusters zu erwarten sind, wurde das Beugungsmuster eines einfachen Wolfram-Clusters simuliert. Abbildung 2.8a zeigt den verwendeten Cluster, der aus insgesamt $2 \times 2 \times 2$ Wolfram-Einheitszellen besteht. Das in der Abbildung rot hervorgehobene zentrale Atom der untersten Lage fungiert dabei als Emitter. Der würfelförmige blaue Kasten mit einer Kantenlänge von 1 nm markiert den späteren Rekonstruktionsbereich. Der Rekonstruktionsbereich ist dabei so gewählt, dass der Würfelmittelpunkt mit dem Massenschwerpunkt des simulierten Wolfram-Clusters zusammen fällt. Abbildung 2.8b stellt das simulierte XPD-Muster des Wolfram-Clusters aus Abbildung 2.8a bei einer kinetischen Elektronenenergie von $E_{kin} = 200$ eV dar.
Wird das simulierte Beugungsmuster mit Hilfe von Gleichung (1.28) rekonstruiert, ergibt sich die in Abbildung 2.8c gezeigte Intensitätsverteilung. Die Atomstruktur des Wolfram-Clusters lässt sich in der Rekonstruktion nicht erkennen. Stattdessen enthält das räumliche Bild eine stark ausgeprägte Untergrundintensität, welche die Intensitätsmaxima an den Atompositionen überdeckt, sofern sie überhaupt vorhanden sind. Aus diesem Grund wurde die Diskriminatorschwelle für die kleinste dargestellte Intensität stark nach oben gesetzt, um so viel Untergrundintensität wie möglich aus der Darstellung des rekonstruierten Bildes zu entfernen. Abbildung 2.8d zeigt die höchsten Intensitäten der Rekonstruktion. Im Vergleich mit den erwarteten Atompositionen, die als dunkelrote Drahtgitterkugeln visualisiert sind, lässt sich feststellen, dass kein einziges Intensitätsmaximum eine Atomposition wiedergibt.

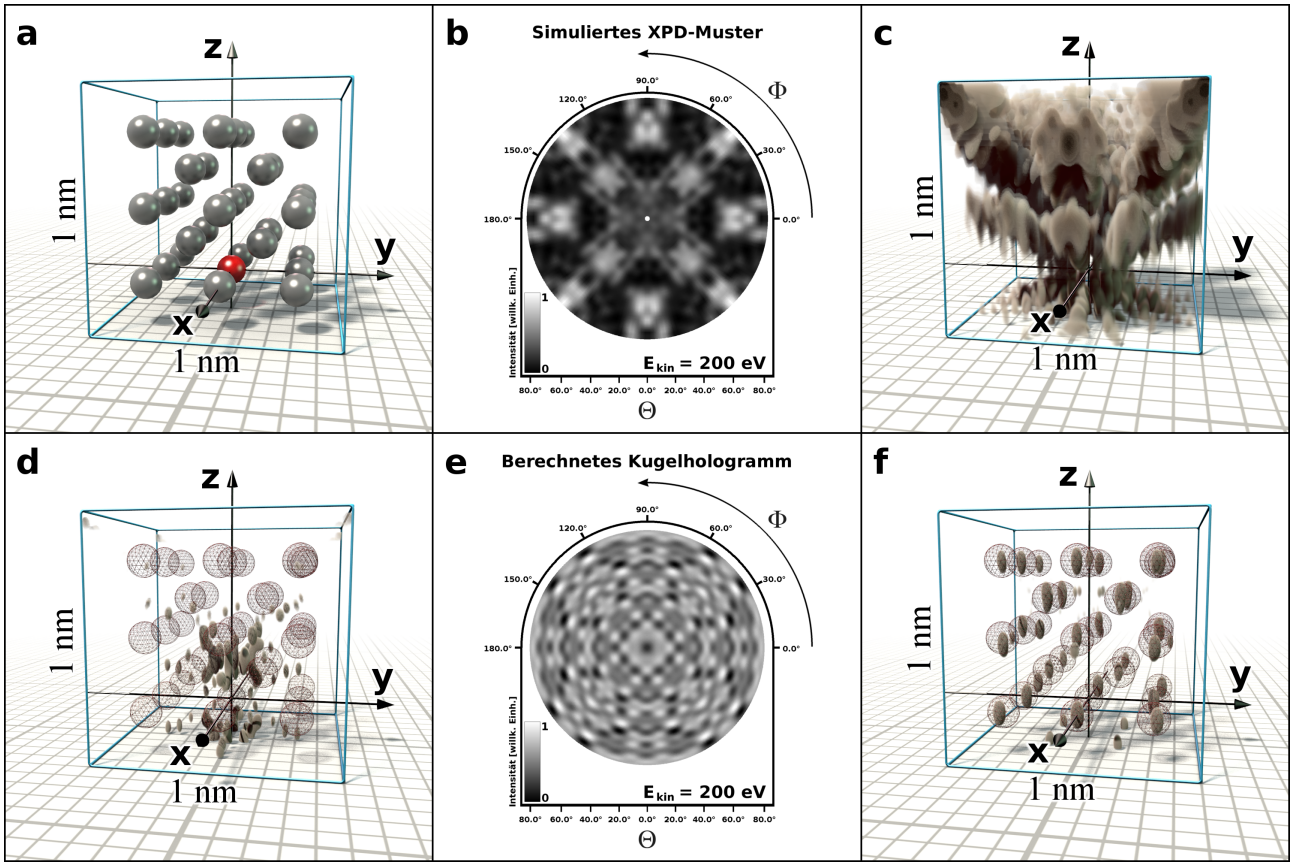

Abbildung 2.8: **Rekonstruktion eines typischen XPD-Musters.** a, **Für die Musterberechnung verwendeter Wolfram-Cluster mit 8 bcc-Einheitszellen. Das rot markierte Atom stellt den Emitter dar.** b, **Simuliertes XPD-Muster des in (a) gezeigten Wolfram-Clusters.** c, **Volumetrische Darstellung des rekonstruierten Musters aus (b).** d, **Gleiche Intensitätsverteilung wie in (c), aber mit stark erhöhter Diskriminatorschwelle für die kleinste dargestellte Intensität. Kein Intensitätsmaximum entspricht einer erwarteten Atomposition (rote Drahtgitterkugeln).** e, **Nach Gleichung (1.25) berechnetes Kugelhologramm mit den gleichen Aufnahmeparametern wie das Muster in (b).** f, **Rekonstruiertes Volumen mit dem Hologramm aus (e). Die Intensitätsmaxima stimmen alle mit Atompositionen überein.**

Stattdessen können zahlreiche Intensitätsartefakte in den interatomaren Bereichen gefunden werden. Aussagen über die tatsächliche Struktur des Wolfram-Clusters lassen sich mit dieser Rekonstruktion nicht treffen.

Die Rekonstruktionsartefakte resultieren nicht aus einer unvorteilhaften Wahl der Aufnahmeparamter des Hologramms, wie das folgende Beispiel zeigt. Abbildung 2.8e zeigt das resultierende Muster, welches nach Gleichung (1.25) berechnet wurde. Dabei wurde die gleiche Wellenlänge und Musterauflösung gewählt wie beim Muster in Abbildung 2.8b. Ebenso decken beide Muster den gleichen Raumwinkel ab. Das Rekonstruktionsresultat für das berechnete Muster ist in Abbildung 2.8f gezeigt. Selbst ohne Erhöhung der Diskriminatorschwelle sind eine Reihe scharf lokalisierter Intensitätsmaxima zu erkennen. Diese befinden sich alle an den erwarteten Atompositionen des verwendeten Wolfram-Clusters. Die Rekonstruktion zeigt somit, dass die gewählten Aufnahmeparameter für eine dreidimensionale

Rekonstruktion ausreichen.
Es handelt sich hierbei um ein generelles Problem bei der holographischen Rekonstruktion von XPD-Mustern. Trotz großer Bemühungen und ausgefeilter Ansätze [34, 61–69] konnten in den letzten drei Jahrzehnten für einige Spezialfälle bestenfalls die nächsten Nachbarn aus XPD-Mustern rekonstruiert werden. Die Rekonstruktionen von XPD-Mustern enthalten generell stark ausgeprägte Artefakte.
Allerdings ist in der Literatur keine einheitliche Meinung zu den Ursachen der Rekonstruktionsartefakte zu finden. Die im nächsten Kapitel vorgestellten Ergebnisse einer theoretischen Analyse des Problems geben jedoch Aufschluss über die Entstehung der Rekonstruktionsartefakte und liefern Ansätze für eine allgemein funktionierende Lösung.

3 Analyse der Abbildungseigenschaften

3.1 Abbildungseigenschaften sphärischer Hologramme

3.1.1 Mathematischer Ansatz

Um die Ursachen der fehlerhaften Rekonstruktionseigenschaften von XPD-Mustern zu identifizieren und mögliche Lösungsansätze zu entwickeln, ist eine mathematische Analyse des Rekonstruktionsverfahrens notwendig. Die Ergebnisse dieser Analyse dienen nicht nur zum besseren Verständnis der Rekonstruktionseigenschaften, sondern sind zugleich auch die Grundlage für die in dieser Arbeit entwickelten Optimierungen des Rekonstruktionsverfahrens.
Als Analyseansatz dient die Hologrammintensität eines sphärischen Hologramms aus Gleichung (1.25), die in die Bildfunktion aus Gleichung (1.28) eingesetzt wird. Dazu ist es zweckmäßig, zunächst das Betragsquadrat aus Gleichung (1.25) zu berechnen. Nach Anhang A.4 ergibt sich für die Hologrammintensität

$$\begin{aligned} I_{holo} &= A_0^2 + \sum_\mu A_\mu^2 + 2A_0 \sum_\mu A_\mu \cos\left(kr_\mu - \mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_\mu + \Delta\varphi_\mu\right) \\ &\quad + 2\sum_{\mu<\nu} A_\mu A_\nu \cos\left(k\Delta r_{\mu\nu} - \mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_{\mu\nu} + \Delta\varphi_{\mu\nu}\right) \ . \end{aligned} \tag{3.1}$$

Für eine kürzere Schreibweise wurden im letzten Term die Substitutionen $\Delta r_{\mu\nu} := r_\mu - r_\nu$, $\mathbf{r}_{\mu\nu} := \mathbf{r}_\mu - \mathbf{r}_\nu$ und $\Delta\varphi_{\mu\nu} := \Delta\varphi_\mu - \Delta\varphi_\nu$ verwendet. Die Indizes μ und ν bezeichnen dabei verschiedene Streuzentren. Wird Gleichung (3.1) in die Bildfunktion (1.28) eingesetzt, resultiert:

$$\Gamma(\mathbf{r}) = \left(A_0^2 + \sum_\mu A_\mu^2\right)\cdot\Gamma_0(\mathbf{r}) \ + \ 2A_0\sum_\mu A_\mu\cdot\Gamma_\mu(\mathbf{r}) \ + \ 2\sum_{\nu<\mu} A_\mu A_\nu\cdot\Gamma_{\mu\nu}(\mathbf{r}) \tag{3.2}$$

$$\Gamma_0(\mathbf{r}) := \int_0^{\Theta_{max}} d\Theta \ \sin(\Theta) \int_0^{2\pi} d\Phi \ e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \tag{3.3}$$

$$\Gamma_\mu(\mathbf{r}) := \int_0^{\Theta_{max}} d\Theta \ \sin(\Theta) \int_0^{2\pi} d\Phi \cos\left(kr_\mu - \mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_\mu + \Delta\varphi_\mu\right) \ e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \tag{3.4}$$

$$\Gamma_{\mu\nu}(\mathbf{r}) := \int_0^{\Theta_{max}} d\Theta \ \sin(\Theta) \int_0^{2\pi} d\Phi \cos\left(k\Delta r_{\mu\nu} - \mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_{\mu\nu} + \Delta\varphi_{\mu\nu}\right) \ e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \ . \tag{3.5}$$

Dabei wurden Summen- und Integralzeichen vertauscht, so dass sich die einzelnen Summanden von Gleichung (3.1) unabhängig voneinander integrieren lassen. Die gesamte Bildfunktion setzt sich somit aus den drei Integralfunktionen Γ_0, Γ_μ und $\Gamma_{\mu\nu}$ aus den Gleichungen (3.3)-(3.5) zusammen. Anstatt die Intensitätsmodulationen des Hologramms wie bislang in ihrer Gesamtheit zu betrachten, können

nun die Einflüsse einzelner Streuzentren auf die Rekonstruktion untersucht werden.
Prinzipiell müsste jedes Integral in den Gleichungen (3.3)-(3.5) zur Untersuchung der Abbildungseigenschaften gelöst werden. Allerdings lässt sich die Untersuchung der Eigenschaften dieser Integralfunktionen auf die Analyse einer einzelnen Funktion $\widetilde{\Gamma}$ reduzieren.
Dazu wird zunächst die cos-Funktion in den Integranden der Funktionen (3.4) und (3.5) mit Hilfe der Eulerformel durch komplexe e-Funktionen ausgedrückt. Damit können die Gleichungen (3.4) und (3.5) zu folgenden Ausdrücken umgeschrieben werden:

$$\Gamma_\mu(\mathbf{r}) = \frac{1}{2}\left[e^{-i(kr_\mu+\Delta\varphi_\mu)}\ \widetilde{\Gamma}(\mathbf{r}+\mathbf{r}_\mu)\ +\ e^{i(kr_\mu+\Delta\varphi_\mu)}\ \widetilde{\Gamma}(\mathbf{r}-\mathbf{r}_\mu)\right] \tag{3.6}$$

$$\Gamma_{\mu\nu}(\mathbf{r}) = \frac{1}{2}\left[e^{-i(kr_{\mu\nu}+\Delta\varphi_{\mu\nu})}\ \widetilde{\Gamma}(\mathbf{r}+\mathbf{r}_{\mu\nu})\ +\ e^{i(kr_{\mu\nu}+\Delta\varphi_{\mu\nu})}\ \widetilde{\Gamma}(\mathbf{r}-\mathbf{r}_{\mu\nu})\right] \tag{3.7}$$

$$\text{mit}\ \ \widetilde{\Gamma}(\widetilde{\mathbf{r}}) := \int_0^{\Theta_{max}} d\Theta\ \sin(\Theta) \int_0^{2\pi} d\Phi\ e^{i\mathbf{k}\cdot\widetilde{\mathbf{r}}}\ . \tag{3.8}$$

Gleichung (3.4) und (3.5) entsprechen somit der Summe zweier Integralfunktionen $\widetilde{\Gamma}$, die sich von der Funktion aus Gleichung (3.3) lediglich durch das Argument unterscheiden. Mit den Substitutionen

$$C_0^0 := A_0^2 + \sum_\mu A_\mu^2\ , \tag{3.9}$$

$$C_\mu^\pm := A_0 A_\mu\ e^{\pm i(kr_\mu+\Delta\varphi_\mu)}\ \ \text{und} \tag{3.10}$$

$$C_{\mu\nu}^\pm := A_\mu A_\nu\ e^{\pm i(kr_{\mu\nu}+\Delta\varphi_{\mu\nu})} \tag{3.11}$$

geht die gesamte Bildfunktion aus Gleichung (3.2) in den folgenden Ausdruck über:

$$\Gamma(\mathbf{r}) = C_0^0\ \widetilde{\Gamma}(\mathbf{r})\ +\ \sum_\mu \left[C_\mu^-\ \widetilde{\Gamma}(\mathbf{r}+\mathbf{r}_\mu) + C_\mu^+\ \widetilde{\Gamma}(\mathbf{r}-\mathbf{r}_\mu)\right] + \sum_{\nu<\mu} \left[C_{\mu\nu}^-\ \widetilde{\Gamma}(\mathbf{r}+\mathbf{r}_{\mu\nu}) + C_{\mu\nu}^+\ \widetilde{\Gamma}(\mathbf{r}-\mathbf{r}_{\mu\nu})\right]\ . \tag{3.12}$$

Die gesamte Bildfunktion setzt sich aus der Summe der selben Funktion $\widetilde{\Gamma}$ zusammen. Aus diesem Grund wird die $\widetilde{\Gamma}$-Funktion im weiteren Verlauf als atomare Bildfunktion bezeichnet.
Zur weiteren Untersuchung der atomaren Bildfunktion kann das Doppelintegral in ein einfaches Integral überführt werden. Wie in Anhang A.5 demonstriert, resultiert das Integral über den Azimutwinkel Φ in einer Besselfunktion J_0 erster Art nullter Ordnung.

$$\widetilde{\Gamma}(\widetilde{\mathbf{r}}) = 2\pi \int_0^{\Theta_{max}} J_0(k\sqrt{\widetilde{x}^2+\widetilde{y}^2}\cdot\sin(\Theta))\ \sin(\Theta)\ e^{ik\widetilde{z}\cos(\Theta)}\ d\Theta \tag{3.13}$$

Durch spezielle Festlegung von Θ_{max} oder $\widetilde{\mathbf{r}}$ lässt sich dieses Integral in einigen Fällen problemlos analytisch lösen (vgl. Anhang A.6). Eine analytische Lösung dieses Integrals ist für beliebige Θ_{max} und $\widetilde{\mathbf{r}}$ jedoch nicht ohne Weiteres möglich. Für genauere Untersuchungen der atomaren Bildfunktionen

wurde $\widetilde{\Gamma}$ daher numerisch berechnet. Die Ergebnisse werden im nächsten Abschnitt vorgestellt.

3.1.2 Eigenschaften der atomaren Bildfunktion

Durch Betrachtung des Integranden in Gleichung (3.13) lässt sich bereits eine Eigenschaft von $\widetilde{\Gamma}$ he-rausstellen. Wird bei festem $\widetilde{z}$ die Funktion an der Stelle $\sqrt{\widetilde{x}_1^2 + \widetilde{y}_1^2} = a$ betrachtet, so ist der Integrand von $\widetilde{\Gamma}$ für alle Wertepaare $(\widetilde{x}, \widetilde{y})$ mit $\sqrt{\widetilde{x}^2 + \widetilde{y}^2} = a$ identisch. Die Funktion $\widetilde{\Gamma}$ ist somit rotationssymmetrisch bezüglich der z-Achse. Stellvertretend für alle $\widetilde{x}$- und $\widetilde{y}$-Kombinationen mit gleichem Abstand zur Drehachse wird daher der Wertebereich von $\widetilde{\Gamma}$ ausschließlich in x-Richtung betrachtet.
Um die Eigenschaften der $\widetilde{\Gamma}$-Funktion näher zu untersuchen, wurde das korrespondierende Integral in Gleichung (3.13) für verschiedene Θ_{max} numerisch bestimmt. Abbildung 3.1 zeigt einen Teil der Ergebnisse dieser Berechnungen in Abhängigkeit des Ortes bei verschiedenen Θ_{max}. Da es sich bei $\widetilde{\Gamma}$ um eine Funktion handelt, deren Wertebereich in der Menge der komplexen Zahlen liegt, sind in den Diagrammen in Abbildung 3.1 die Betragsquadrate der Funktion dargestellt. Damit die Betrachtung unabhängig von der gewählten Wellenzahl k ist, wurden die Längeneinheiten von $\widetilde{x}$ und $\widetilde{z}$ auf die Wellenlänge normiert. Die Längeneinheiten sind somit als Vielfache der Wellenlänge angegeben. Die obere Integrationsgrenze Θ_{max}, die bei der Berechnung verwendet wurde, definiert den Raumwinkel des sphärischen Hologramms. Unabhängig vom verwendeten Θ_{max} weisen alle $\widetilde{\Gamma}$-Funktionen ein globales Maximum an der Stelle $\widetilde{\mathbf{r}} = \mathbf{0}$ auf.
Mit $\Theta_{max} = 90°$ ist das Maximum des $|\widetilde{\Gamma}|^2$-Verlaufs stark lokalisiert, wie die rote Linie in Abbildung 3.1 zeigt. Sowohl in x- als auch in z-Richtung beträgt die Halbwertsbreite von $|\widetilde{\Gamma}|^2$ weniger als eine Wellenlänge. Mit sinkendem Θ_{max} verbreitert sich der Verlauf von $|\widetilde{\Gamma}|^2$ jedoch zunehmend.

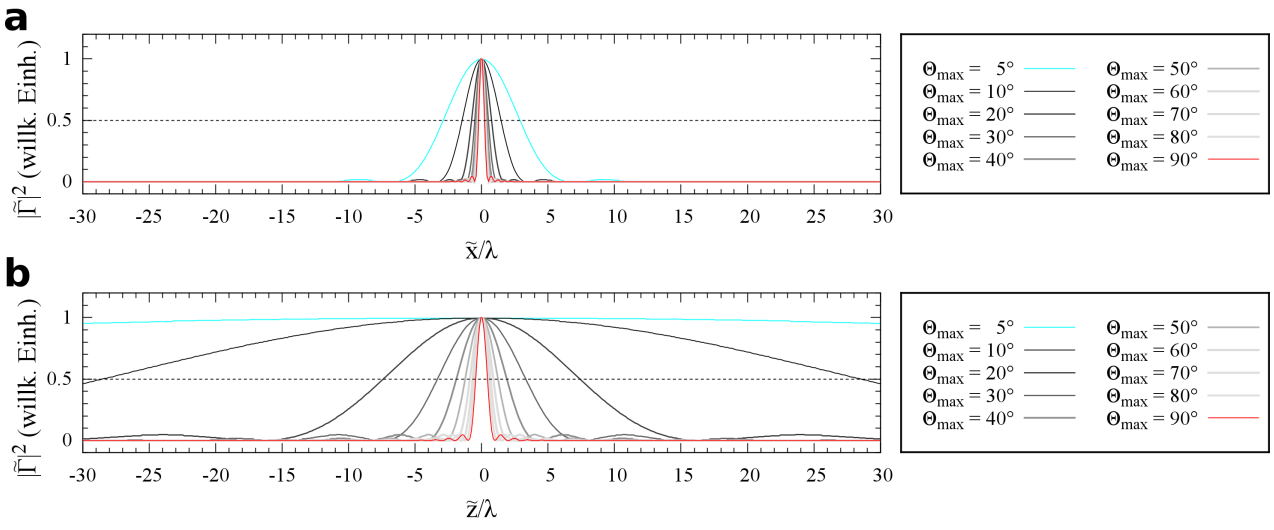

Abbildung 3.1: **Betragsquadrate der atomaren Bildfunktion $\widetilde{\Gamma}$ bei verschiedenen Öffnungswinkeln des Hologramms.** a, **Verlauf des Betragsquadrats von $\widetilde{\Gamma}$ senkrecht zur z-Achse.** b, **Verlauf des Betragsquadrats von $\widetilde{\Gamma}$ entlang der z-Achse.**

Dabei verbreitert sich der Betrag von $\widetilde{\Gamma}$ wesentlich stärker in z-Richtung als in x-Richtung. Wie in Abbildung 3.1a anhand der blauen Linie gezeigt, beträgt die Halbwertsbreite selbst bei einem extrem kleinen Öffnungswinkel von $\Theta_{max} = 5°$ lediglich 3 Wellenlängen. Im Gegensatz dazu sinkt $|\widetilde{\Gamma}|^2$ für $\Theta_{max} = 5°$ in z-Richtung sehr langsam. Am Ende des Definitionsbereichs des Diagramms in Abbildung 3.1b ist das Betragsquadrat $|\widetilde{\Gamma}|^2$ noch 95% des Wertes bei $\widetilde{z} = 0$.
Aus den Diagrammen in Abbildung 3.1 lassen sich drei wichtige Eigenschaften der $\widetilde{\Gamma}$-Funktion ableiten. Erstens besitzt $\widetilde{\Gamma}(\widetilde{\mathbf{r}})$ ein globales Maximum an der Stelle $\widetilde{\mathbf{r}} = \mathbf{0}$. Mit steigendem Argument strebt die Funktion schnell gegen Null. Dadurch sind die endlichen Werte von $\widetilde{\Gamma}$ lokal um das Maximum begrenzt. Zweitens verbreitert sich die $\widetilde{\Gamma}$-Funktion mit sinkendem Raumwinkel des Hologramms. Dabei ist besonders stark der Funktionsverlauf in z-Richtung betroffen. Dieser Effekt konnte bereits bei der Rekonstruktion des Tryptophanmoleküls in Abschnitt 1.5.1 beobachtet werden. Drittens vergrößert sich mit steigender Wellenlänge der Bereich in dem $\widetilde{\Gamma}$ signifikant von Null abweicht. Da die Längeneinheiten in Abbildung 3.1 auf die Wellenlänge normiert sind, ändert sich bei einer Änderung der Wellenlänge nichts am grundsätzlichen Verlauf von $\widetilde{\Gamma}$. Allerdings würde der gezeigte Definitionsbereich in Abbildung 3.1 bei steigender Wellenlänge immer größeren Distanzen entsprechen.

3.1.3 Abbildungseigenschaften der gesamten Bildfunktion

Die atomaren Bildfunktionen $\widetilde{\Gamma}$ erzeugen eine Reihe von Maxima in der gesamten Bildfunktion Γ. Da $\widetilde{\Gamma}(\widetilde{\mathbf{r}})$ das globale Maximum an der Stelle $\widetilde{\mathbf{r}} = \mathbf{0}$ aufweist, können die Abbildungseigenschaften der gesamten Bildfunktion Γ durch die Betrachtung der Argumente der enthaltenen $\widetilde{\Gamma}$-Funktionen aufgeklärt werden. Um diese Maxima besser klassifizieren zu können, wird eine verkürzte Schreibweise der Bildfunktion aus Gleichung 3.12 eingeführt. Dazu werden die $\widetilde{\Gamma}$-Funktionen in Gleichung 3.12 mit ihren Vorfaktoren zusammengefasst.

$$\Gamma(\mathbf{r}) \;=\; \Gamma_0^0(\mathbf{r}) \;+\; \sum_{\mu} \left[\Gamma_\mu^+(\mathbf{r}) \;+\; \Gamma_\mu^-(\mathbf{r})\right] \;+\; \sum_{\nu<\mu} \left[\Gamma_{\mu\nu}^+(\mathbf{r}) \;+\; \Gamma_{\mu\nu}^-(\mathbf{r})\right] \tag{3.14}$$

mit
$$\Gamma_0^0(\mathbf{r}) := C_0^0 \; \widetilde{\Gamma}(\mathbf{r}) \quad , \tag{3.15}$$
$$\Gamma_\mu^\pm(\mathbf{r}) := C_\mu^\pm \; \widetilde{\Gamma}(\mathbf{r} \mp \mathbf{r}_\mu) \;\; \text{und} \tag{3.16}$$
$$\Gamma_{\mu\nu}^\pm(\mathbf{r}) := C_{\mu\nu}^\pm \; \widetilde{\Gamma}(\mathbf{r} \mp \mathbf{r}_{\mu\nu}) \quad . \tag{3.17}$$

Zur Veranschaulichung werden die Abbildungseigenschaften am konkreten Beispiel einer “F”-förmigen Atomverteilung diskutiert, die in Abbildung 3.2a gezeigt ist. Die Atome befinden sich dabei in der xz-Ebene des verwendeten Koordinatensystems. Dabei dient das Atom mit der niedrigsten z-Koordinate als Emitter und ist deswegen in Abbildung 3.2a rot hervorgehoben.
Die Abbildungen 3.2b-3.2d zeigen die verschiedenen $\widetilde{\Gamma}$-Funktionen der gesamten Bildfunktion. Dabei sind die einzelnen $\widetilde{\Gamma}$-Funktionen mit Hilfe eines Sinus Cardinalis modelliert.

$$\widetilde{\Gamma}(\widetilde{\mathbf{r}}) = 4\pi \; \mathrm{sinc}(k\widetilde{r}) \;\; \text{für } \Theta_{max} = \pi \tag{3.18}$$

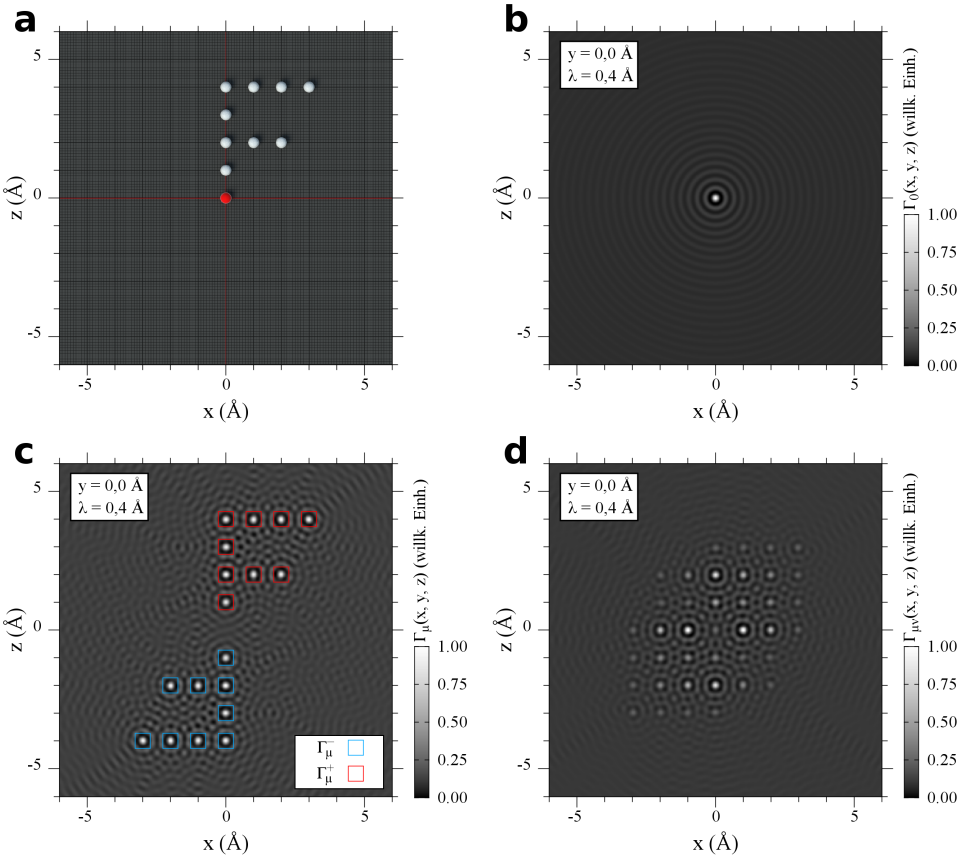

Abbildung 3.2: **Abbildungseigenschaften eines sphärischen Hologramms.** a, **"F"-förmige Atomverteilung in der xy-Ebene des verwendeten Koordinatensystems. Die rot eingefärbte Kugel repräsentiert den Emitter.** b, **Darstellung der Γ_0^0-Funktion, die ein Maximum am Koordinatenursprung erzeugt.** b, **Visualisierung der $\Gamma_\mu^\pm$-Funktionen. Die durch die roten Kästen hervorgehobenen Maxima der Γ^+-Funktionen liegen exakt an den Atompositionen. Die Γ^+-Funktionen (blaue Kästen) erzeugen stattdessen ein Zwillingsbild, das punktsymmetrisch zum Koordinatenursprung liegt.** b, **Visualisierung der $\Gamma_{\mu\nu}^\pm$-Funktionen. Jedes Streuzentrum bildet das Objekt aus.**

Diese Funktion ist nicht willkürlich gewählt, sondern entspricht nach Anhang A.6 der analytischen Lösung des Integrals von $\widetilde{\Gamma}$ aus Gleichung (3.13) bei $\Theta_{max} = \pi$. Eine obere Integrationsgrenze von $\Theta_{max} = \pi$ kann verwendet werden, wenn sich das Hologramm über eine vollständig geschlossene Kugeloberfläche erstreckt. Da somit die gesamte Objektwelle im Hologramm enthalten ist, entspricht dieser Fall der Betrachtung eines idealen Hologramms.
Abbildung 3.2b zeigt den Verlauf der Γ_0^0-Funktion aus Gleichung (3.15). Das Argument der enthaltenen $\widetilde{\Gamma}$-Funktion entspricht einem einfachen Ortsvektor im verwendeten Koordinatensystem. Daher erzeugt die Γ_0^0-Funktion ein Maximum im Koordinatenursprung und bildet somit den Emitter ab.
Die strukturrelevante Bildinformation ist in den Γ_ν^+-Funktionen enthalten, wie Abbildung 3.2c zeigt. Da das Argument dieser Funktionen nach Gleichung (3.16) $\mathbf{r} - \mathbf{r}_\mu$ entspricht, liegt das Maximum jeder Γ_ν^+-Funktion an einer Atomposition $\mathbf{r}_\mu$. In Abbildung 3.2c sind diese Maxima durch die roten Kästen hervorgehoben.
Die in Abbildung 3.2c durch blaue Kästen gekennzeichneten Maxima gehören zu den Γ_μ^--Funktionen.

Im Gegensatz dazu besitzen die atomaren Bildunktionen der Γ_μ^--Funktionen ein Argument von $\mathbf{r}+\mathbf{r}_\mu$. Zu jedem Maximum an einer Atomposition $\mathbf{r}_\mu$ enthält die gesamte Bildfunktion Γ somit ein weiteres Maximum an der Stelle $-\mathbf{r}_\mu$. Somit enthält die Bildfunktion ein zweites Bild, das einer Punktspiegelung des Objekts bezüglich der Emitterposition entspricht. Dabei handelt es sich um das Zwillingsbild, das bereits in Abschnitt 1.3 erwähnt wurde.
Die verbleibenden $\Gamma_{\mu\nu}^\pm$-Terme der Bildfunktion erzeugen eine Verteilung mit vielen Maxima, wie in Abbildung 3.2d gezeigt ist. Bei genauerer Betrachtung der Argumente der korrespondierenden atomaren Bildfunktionen in Gleichung (3.17) lässt sich feststellen, dass die Maxima an den Positionen $\mp\mathbf{r}_{\mu\nu}$ entstehen. Da der Vektor $\mathbf{r}_{\mu\nu}$ dem Verbindungsvektor zwischen dem μ-ten und dem ν-ten Atom entspricht, geben die Maxima in Abbildung 3.2d die relative Lage eines Atoms von der Position eines anderen Atoms wieder. Jedes Streuatom stellt gewissermaßen selbst einen Emitter dar, der seine Umgebung abbildet. Eine solche Maxima-Verteilung erschwert die Identifikation von Atompositionen. Allerdings wurden bislang die Vorfaktoren C_0^0, $C_\mu^\pm$ und $C_{\mu\nu}^\pm$ bei der Betrachtung ignoriert. Im nächsten Abschnitt werden daher die Beiträge jeder Funktion zur Bildintensität genauer erläutert.

3.1.4 Bildintensität eines sphärischen Hologramms

Zur Diskussion der Bildintensität wurde nach Gleichung (1.25) die Hologrammintensität der "F"-förmigen Atomanordnung aus Abbildung 3.2a berechnet. In Abbildung 3.3a ist das Ergebnis dieser Berechnung bei einer Wellenlänge von $\lambda = 0,4$ Å und $\Theta_{max} = 85°$ gezeigt. Dieses Hologramm wurde in die Bildfunktion aus Gleichung (1.11) eingesetzt und über die xz-Ebene berechnet. Zur Darstellung der Rekonstruktionsergebnisse wird die Bildintensität $|\Gamma|^2$ ermittelt. Wie die Rekonstruktion in Abbildung 3.3b zeigt, enthält das rekonstruierte Bild lediglich ein einzelnes Intensitätsmaximum am Koordinatenursprung. Weitere Intensitätsmaxima sind selbst bei einer Kontrastverstärkung des Bildes nicht zu erkennen. Abbildung 3.3b zeigt somit, dass ohne weitere Bearbeitung der Γ_0^0-Term aus Gleichung (3.15) die Rekonstruktion dominiert. Das liegt daran, dass der Faktor C_0^0 aus Gleichung (3.9) in der Γ_0^0-Funktion wesentlich größer ist als alle Vorfaktoren $C_\mu^\pm$ und $C_{\mu\nu}^\pm$ der Funktionen $\Gamma_\mu^\pm$ und $\Gamma_{\mu\nu}^\pm$.
Das Objektbild lässt sich allerdings ohne größere Schwierigkeiten sichtbar machen. Der Faktor C_0^0 enthält die nicht-modulierten Anteile der Hologrammintensität. Werden diese Anteile aus dem Hologramm entfernt, verschwindet die Γ_0^0-Funktion aus der Bildfunktion in Gleichung (3.14). In erster Näherung entsprechen die nicht-modulierten Anteile der Hologrammintensität der mittleren Hologrammintensität I_0. Je größer der Raumwinkel des Hologramms ist, desto zutreffender ist diese Näherung. Wird die mittlere Intensität von jedem einzelnen Intensitätswert des Hologramms abgezogen, enthält die entstehende Größe χ nur noch die modulierten Anteile [31].

$$\chi(\Theta,\Phi) = I_{holo}(\Theta,\Phi) - I_0 \tag{3.19}$$

Bis auf die Normierung $\frac{1}{I_0}$ entspricht dies der Anisotropie-Funktion, die bereits in Abschnitt 2.4.1 vorgestellt wurde. Aus diesem Grund werden im weiteren Verlauf alle Hologrammintensitäten, die auf die modulierten Anteile beschränkt sind, einheitlich als Anisotropie-Funktionen des Hologramms bezeichnet.

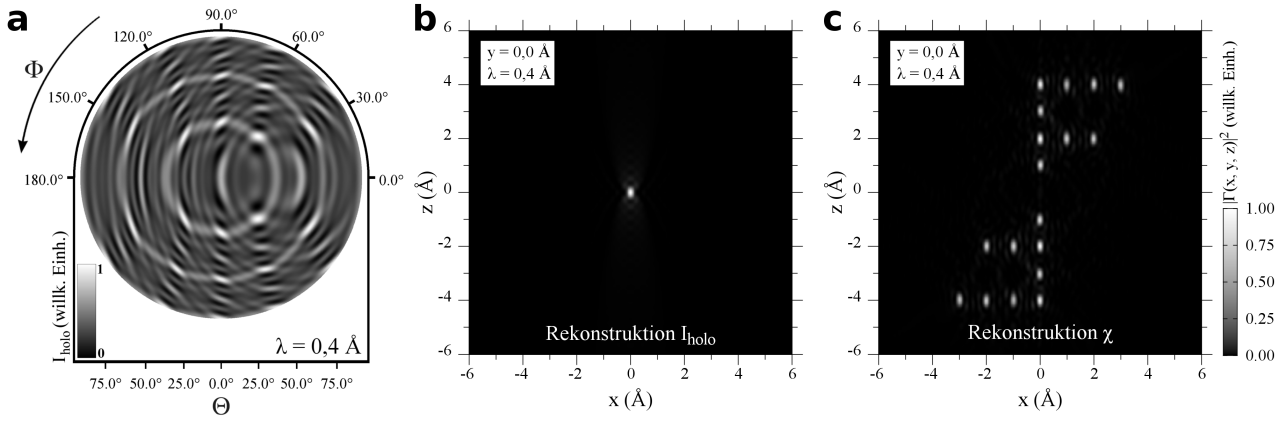

Abbildung 3.3: **Bildintensität der Rekonstruktion eines sphärischen Hologramms.** a, **CGH der "F"-förmigen Atomverteilung aus Abbildung 3.2a.** b, **Rekonstruktion der unbehandelten Hologrammintensität. Der Γ_0^0-Term dominiert die Rekonstruktion.** c, **Rekonstruktion des modulierten Hologrammanteils χ. Die Rekonstruktion zeigt ausschließlich die Intensitätsmaxima der $\Gamma_\mu^\pm$-Funktionen.**

Wird anstelle der Hologrammintensität I_{holo} die Anisotropie-Funktion χ in die Bildfunktion eingesetzt, resultiert die in Abbildung 3.3c gezeigte Bildintensität. In der gezeigten Bildintensität ist nun kein Intensitätsmaximum am Koordinatenursprung mehr zu finden. Stattdessen sind ausschließlich die Intensitätsmaxima an Atompositionen und das Zwillingsbild zu sehen.
Der Einfluss der $\Gamma_{\mu\nu}^\pm$-Funktionen macht sich in der Rekonstruktion der Anisotropie-Funktion nicht bemerkbar. Da die Amplitude der Emitterwelle A_0 stets größer ist als die Amplituden der Streuwellen A_μ, gilt nach den Gleichungen (3.10) und (3.11) $C_\mu^\pm > C_{\mu\nu}^\pm$. Ist beispielsweise das Verhältnis von Emitteramplitude zu Streuamplitude $\frac{A_0}{A_\mu} = 10$, so gilt auch $\frac{|C_\mu^\pm|}{|C_{\mu\nu}^\pm|} = 10$. Bei der Bildung des Betragsquadrats der Bildfunktion werden für dieses Fallbeispiel die $\Gamma_\mu^\pm$-Funktionen einhundertmal größer als die $\Gamma_{\mu\nu}^\pm$-Funktionen. Der Beitrag der $\Gamma_{\mu\nu}^\pm$-Funktionen kann somit näherungsweise vernachlässigt werden. Die Bildintensität der rekonstruierten Anisotropie-Funktion lautet daher

$$\begin{aligned} |\Gamma|^2 &= \left| \sum_\mu \left(\Gamma_\mu^+ + \Gamma_\mu^- \right) \right|^2 \quad \text{für } A_0 \gg A_\mu \\ &= \sum_\mu \left(\left|\Gamma_\mu^+\right|^2 + \left|\Gamma_\mu^-\right|^2 \right) + \sum_{\mu \neq \nu} \left(\Gamma_\mu^+ \cdot \Gamma_\nu^{+*} + \Gamma_\mu^+ \cdot \Gamma_\nu^{-*} + \Gamma_\mu^{+*} \cdot \Gamma_\nu^- + \Gamma_\mu^- \cdot \Gamma_\nu^{-*} \right) \quad . \end{aligned} \tag{3.20}$$

Der Einfluss der $\Gamma_\mu^\pm \cdot \Gamma_\nu^{\pm *}$-Terme in der zweiten Summe lässt sich durch Wahl einer ausreichend niedrigen Wellenlänge vermindern. Wie in Abschnitt 3.1.2 erläutert, verkleinert sich der Bereich, an dem sich die atomare Bildfunktion und damit die $\Gamma_\mu^\pm$-Funktionen signifikant von null unterscheiden. Ist der Abstand zwischen zwei Atomen größer als dieser Bereich, ist für jede Raumposition wenigstens eine der beiden Funktionen nahezu null. Dadurch ist der Beitrag der $\Gamma_\mu^\pm \cdot \Gamma_\nu^{\pm *}$-Terme zur Bildintensität bei ausreichend kurzer Wellenlänge vernachlässigbar.
Weiterhin besitzen alle Streuatome im vorliegenden Beispiel positive z-Koordinaten. Somit befinden sich alle Streuatome oberhalb des Emitters. Dadurch können die Intensitätsmaxima der Γ_μ^--Funktionen nur an Stellen mit negativen z-Koordinaten auftreten. Das Zwillingsbild befindet sich daher unterhalb

des Emitters. Durch die räumliche Trennung der Maxima von Γ_μ^+- und Γ_μ^--Funktionen können in diesem Fall die beiden Mischterme $\Gamma_\mu^+ \cdot \Gamma_\nu^{-*}$ und $\Gamma_\mu^{+*} \cdot \Gamma_\nu^-$ ebenfalls vernachlässigt werden. Die Bildintensität lautet daher:

$$|\Gamma(\mathbf{r})|^2 = \sum_\mu |\Gamma_\mu^+(\mathbf{r})|^2 + \sum_\mu |\Gamma_\mu^-(\mathbf{r})|^2 \ . \tag{3.21}$$

Die Bildintensität der rekonstruierten Anisotropie-Funktion enthält, wie Abbildung 3.3c bereits impliziert, nur noch die Betragsquadrate der $\Gamma_\mu^\pm$-Funktionen. Diese Gleichung liefert eine wichtige Erkenntnis bezüglich der möglicherweise auftretenden Phasenverschiebung $\Delta\varphi_\mu$. Für die Betragsquadrate der $\Gamma_\mu^\pm$-Funktionen gilt:

$$|\Gamma_\mu^\pm(\mathbf{r})|^2 = A_0^2 A_\mu^2 |\widetilde{\Gamma}(\mathbf{r} \mp \mathbf{r}_\mu)|^2 \ . \tag{3.22}$$

Da die Phasenverschiebung nicht in der atomaren Bildfunktion $\widetilde{\Gamma}$ auftritt, ist die Bildintensität unabhängig von $\Delta\varphi_\mu$. Die Verwendung von zufallsgenerierten Phasenverschiebungen in den bislang gezeigten CGHs ist daher legitim.

3.2 Spezifische Abbildungseigenschaften von XPD-Mustern

3.2.1 Überlagerung verschiedener Beugungsmuster

Neben den im letzten Abschnitt diskutierten Eigenschaften sphärischer Hologramme müssen bei der Rekonstruktion von XPD-Mustern weitere Aspekte beachtet werden. Wie bereits in Abschnitt 2.4.2 beschrieben wurde, tragen eine Vielzahl von Emittern an unterschiedlichen Positionen zu den Modulationen eines XPD-Musters bei. Um zu zeigen, wie sich ein Versatz der Emitterposition bezüglich des Koordinatenursprungs auf die Rekonstruktion auswirkt, wurde erneut das sphärische CGH der "F"-förmigen Atomverteilung aus Abbildung 3.2a berechnet. Diesmal wurde allerdings das Atom mit dem größten Abstand zum Koordinatenursprung als Emitter verwendet. In der Objektansicht in Abbildung 3.4a ist dieses Atom rot markiert. Das resultierende CGH ist in Abbildung 3.4a dargestellt. Statt Gleichung 1.25 wurde in diesem Fall Gleichung 1.7 zur Berechnung der Hologrammintensität verwendet, da diese Gleichung explizit eine Emitterposition abseits des Koordinatenursprungs berücksichtigt. Das Rekonstruktionsergebnis in Abbildung 3.4b zeigt allerdings, dass sich der Versatz des Emitteratoms nicht in der Bildintensität widerspiegelt. Die relative Lage der Atompositionen ist zwar korrekt, allerdings bezüglich des Koordinatenursprungs und nicht in Relation zur absoluten Emitterposition.
Bereits in Abschnitt 2.4.2 deutete die geringe Winkelabweichung trotz endlichen Strahldurchmessers diese Abbildungseigenschaft an. Während die Information über die lokale Emitterumgebung optimal im Beugungsmuster aufgelöst wird, ist die Intensitätsmodulation unempfindlich gegenüber der absoluten Emitterposition. Sphärische Hologramme speichern daher nur die relativen Atompositonen bezüglich der Emitterposition. Da zur Herleitung der Bildfunktion aus Gleichung (1.11) eine Referenzwellenquelle am Ursprung des Koordinatensystems angenommen wurde, bildet das Rekonstruktionsintegral die Atomstruktur bezüglich dieser Position ab.
Auf der einen Seite ist dies eine durchaus positive Eigenschaft von sphärischen Hologrammen, da der richtige Rekonstruktionsbereich nicht erst gefunden werden muss. Alle Intensitätsmaxima, die im rekonstruierten Bild Atompositionen widerspiegeln, finden sich stets in unmittelbarer Nähe des Koor-

dinatenursprungs. Auf der anderen Seite kann durch diese Abbildungseigenschaft die Interpretation der Rekonstruktionsergebnisse erschwert werden, sofern die Emitter unterschiedliche lokale Umgebungen aufweisen. In Abschnitt 2.4.3 wurde erläutert, dass unter diesen Umständen das messbare XPD-Muster der Summe aus den individuellen Beugungsmusterintensitäten der einzelnen Emittertypen entspricht. Um diesen Fall nachzustellen, wurde die CGH-Intensität aus Abbildung 3.4a mit der CGH-Intensität aus Abbildung 3.3a addiert. Die resultierende Summenintensität ist in Abbildung 3.4c gezeigt. Abbildung 3.4d zeigt, dass die dazugehörige Rekonstruktion ebenfalls als Summe der beiden einzelnen Rekonstruktionen aus Abbildung 3.4b und 3.3c interpretiert werden kann. Intensitätsmaxima, die in beiden rekonstruierten Bildern auftreten, werden dabei verstärkt. Generell erfordert die Überlagerung aller lokalen Emitterstrukturen in den rekonstruierten Bildern weitere Auswertungsschritte, wie sie beispielsweise in Abschnitt 5.3 erläutert werden, um die Probenstruktur eindeutig zu bestimmen.

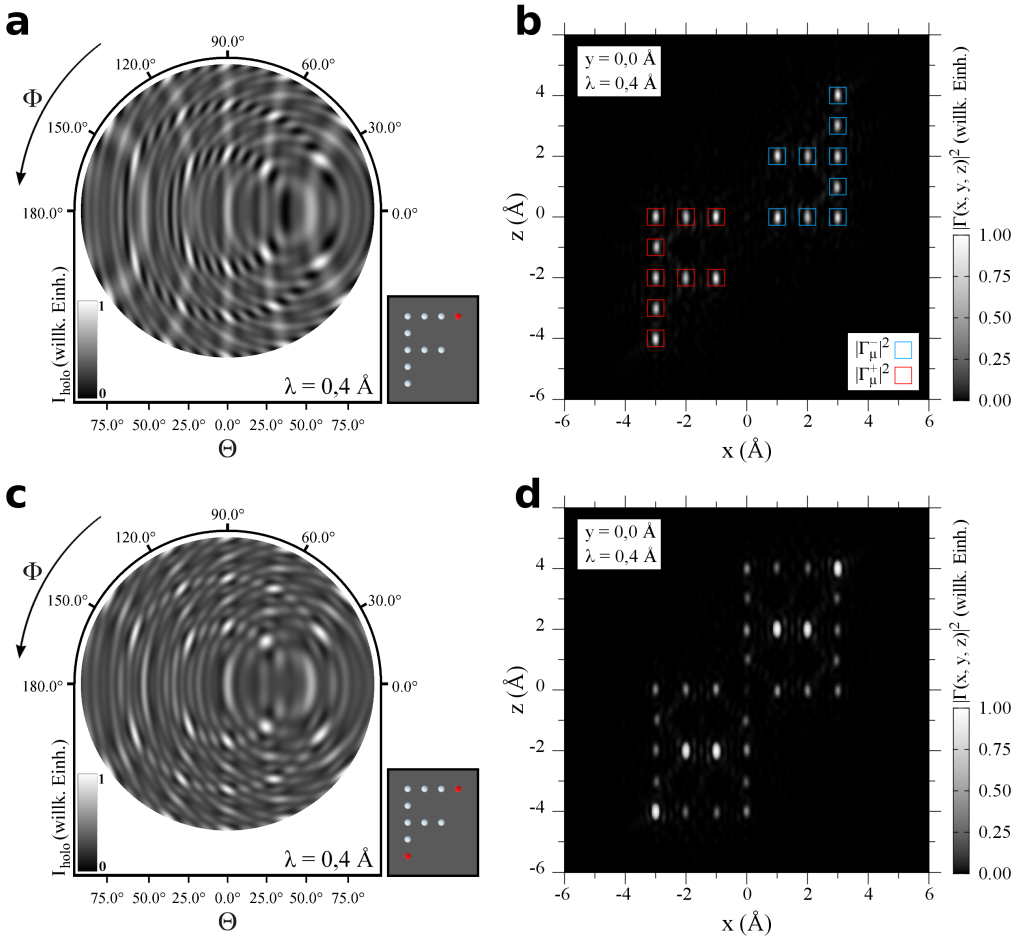

Abbildung 3.4: **Einfluss der unterschiedlichen Emitterpositionen auf die Rekonstruktionseigenschaften eines XPD-Musters.** a, **Berechnete Hologrammintensität der "F"-förmigen Atomverteilung aus Abbildung 3.2a. Der verwendete Emitter ist in der Objektansicht im grauen Kasten rot eingefärbt.** b, **Rekonstruktion des CGH aus (a). Trotz Versatz in der Emitterposition sind alle $\Gamma_\mu^\pm$-Intensitäten relativ zum Koordinatenursprung zu finden.** c, **Summenintensität der CGHs aus (a) und Abbildung 3.3a.** d, **Zu (c) korrespondierende Rekonstruktion. Die rekonstruierte Summenintensität resultiert in einer Überlagerung der rekonstruierten Bilder aus (b) und Abbildung 3.3c.**

3.2.2 Zwillingsbild

Die Existenz des punktsymmetrischen Zwillingsbildes ist ein viel diskutiertes Thema in der Literatur [70–72], da das Zwillingsbild die Interpretation von Rekonstruktionsergebnissen erschwert. Beim Beispiel des "F"-förmigen Objekts aus den letzten Abschnitten wurden die Atompositionen bewusst so gewählt, dass Objekt- und Zwillingsbild räumlich voneinander getrennt sind. Bei der Messung von XPD-Mustern sind die Emitter jedoch in allen drei Raumrichtungen von Atomen umgeben. Da mit XPD-Messungen ausschließlich periodische Strukturen untersucht werden können, gibt es in der Umgebung aller Emitter immer eine Reihe von Positionen, die sowohl an der Stelle $\mathbf{r}_\mu$ als auch an der Stelle $\mathbf{r}_{\mu'} = -\mathbf{r}_\mu$ mit Atomen besetzt sind. Dies ist in Abbildung 3.5a am Beispiel einer einzelnen Graphenlage gezeigt, die sich in der xy-Ebene des verwendeten Koordinatensystems befindet. Da Graphen eine zweidimensionale Atomverteilung aufweist, tritt das Zwillingsbild ebenfalls in der xy-Ebene auf. Dadurch lässt sich die folgende Betrachtung auf eine einzelne Rekonstruktionslage beschränken.
Die roten Pfeile in Abbildung 3.5a zeigen exemplarisch zwei verschiedene Atompositionen relativ zum Emitter an, während die blauen Pfeile in entgegengesetzter Richtung die Positionen der korrespondierenden Intensitätsmaxima des Zwillingsbildes markieren. Bei der Überlagerung von Objekt- und Zwillingsbild können zwei mögliche Fälle eintreten.
Beim ersten Fall tritt das Zwillingsbild eines Atoms an einer Stelle auf, an der sich in der Emitterumgebung kein Atom befindet. Dadurch entsteht in der rekonstruierten Bildintensität ein zusätzliches Intensitätsmaximum. Wie in Abbildung 3.5b gezeigt, ist die Anzahl der Intensitätsmaxima in der Rekonstruktion wesentlich höher als die Atomanzahl in der Graphenlage.

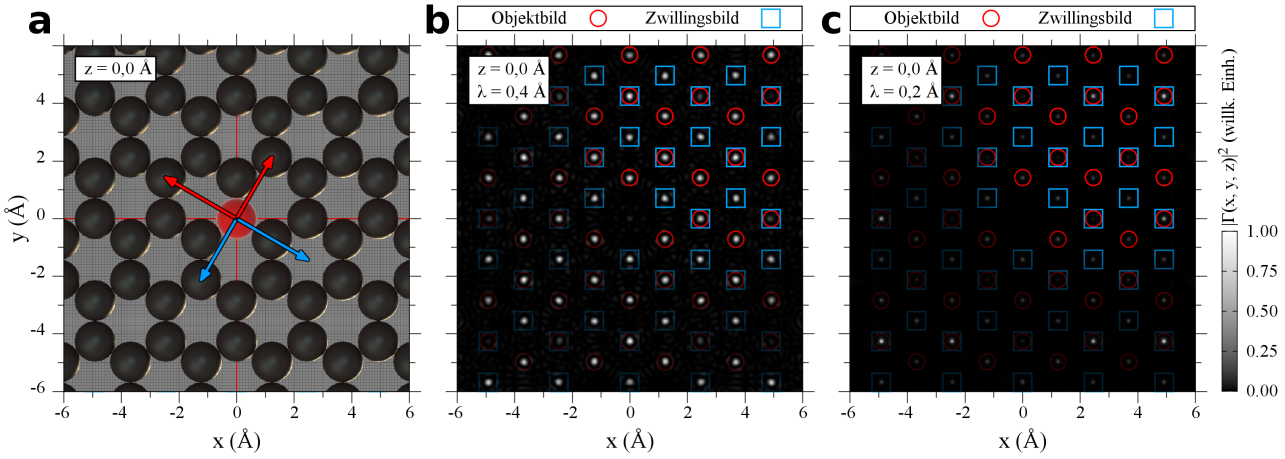

Abbildung 3.5: **Zwillingsbild bei der Rekonstruktion von XPD-Mustern.** a, **Graphenlage in der xy-Ebene. Die roten Pfeile zeigen Atompositionen relativ zum Emitter an, während die blauen Pfeile die Positionen des korrespondierenden Zwillingsbildes markieren.** b, **Rekonstruktion eines CGH von Graphen bei einer Wellenlänge von $\lambda = 0,4$ Å. Neben den Intensitätsmaxima des Objekts enthält die Rekonstruktion die zusätzlichen Intensitätsmaxima durch das Zwillingsbild.** c, **Rekonstruktion eines CGH von Graphen mit $\lambda = 0,2$ Å. Trotz des höheren potentiellen Auflösungsvermögens durch die kürzere Wellenlänge sind weniger Intensitätsmaxima zu erkennen als in (b). Der Grund hierfür ist die destruktive Überlagerung von Objekt- und Zwillingsbild.**

Dieser Effekt ähnelt der Überlagerung verschiedener Beugungsmuster, die im letzten Abschnitt erläutert wurde.
Der zweite Fall tritt ein, wenn das Zwillingsbild eines Atoms an einer Position entsteht, die von einem anderen Streuatom besetzt ist. In diesem Fall kann es zu destruktiver Überlagerung zwischen Objekt- und Zwillingsbild kommen. Bereiche destruktiver Überlagerung lassen sich mit Hilfe von Gleichung (3.20) analytisch erfassen. Liegt das Zwillingsbild des μ-ten Streuatoms an der Position $\mathbf{r}_\nu = -\mathbf{r}_\mu$ des ν-ten Streuatoms, liegen die Maxima von $|\Gamma_\mu^+|^2$ und $|\Gamma_\nu^-|^2$ an der gleichen Position. Daher lassen sich auch die korrespondierenden Terme $\Gamma_\mu^+ \cdot \Gamma_\nu^{-*}$ und $\Gamma_\mu^{+*} \cdot \Gamma_\nu^-$ aus Gleichung (3.20) nicht mehr verwerfen. Die Bildintensität im Bereich des μ-ten Streuatoms entspricht der Summe all dieser Terme. Wie im Anhang A.7 gezeigt, lässt sich diese Summe folgendermaßen ausdrücken:

$$\left|\Gamma_\mu^+\right|^2 + \left|\Gamma_\nu^-\right|^2 + \Gamma_\mu^+ \cdot \Gamma_\nu^{-*} \;+\; \Gamma_\mu^{+*} \cdot \Gamma_\nu^- = \frac{A_\nu}{A_\mu}\left(\frac{A_\mu}{A_\nu} + \frac{A_\nu}{A_\mu} + 2\cos(2kr_\mu + \varphi_{\mu\nu})\right)\; \left|\Gamma_\mu^+\right|^2 \quad . \tag{3.23}$$

Solange die Streuamplituden A_μ und A_ν stark voneinander abweichen, ist in der Stelle des μ-ten Streuatoms trotz Überlagerung mit dem Zwillingsbild immer ein Intensitätsmaximum zu finden. Besitzen das μ-te und ν-Streuatomatom in etwa gleich große Streuamplituden $A_\mu \approx A_\nu$, geht Gleichung (3.23) in folgenden Ausdruck über:

$$\left|\Gamma_\mu^+\right|^2 + \left|\Gamma_\nu^-\right|^2 + \Gamma_\mu^+ \cdot \Gamma_\nu^{-*} \;+\; \Gamma_\mu^{+*} \cdot \Gamma_\nu^- = 2\left(1 + \cos(2kr_\mu + \varphi_{\mu\nu})\right)\; \left|\Gamma_\mu^+\right|^2 \quad . \tag{3.24}$$

Je nach Abstand r_μ des Streuatoms zum Emitter ändert sich die Intensität des Maximums in der Rekonstruktion. In einem Abstand r_μ, bei dem $2kr_\mu + \varphi_{\mu\nu} = 2\pi n$ mit $n \in \mathbb{N}$ gilt, überlagern sich Zwillingsbild und Objektbild konstruktiv. Das korrespondierende Maximum in der Rekonstruktion besitzt dann die doppelte Intensität eines Maximums ohne Zwillingsbildüberlagerung.
Befindet sich das Streuatom jedoch in einem Abstand r_μ, für den $2kr_\mu + \varphi_{\mu\nu} = (2n+1)\pi$ gilt, ist die Überlagerung destruktiv. Das Intensitätsmaximum des korrespondierenden Streuatoms verschwindet aus der Rekonstruktion. Dieser Fall liegt in der Rekonstruktion in Abbildung 3.5c vor. Obwohl die Wellenlänge, die zur Berechnung des korrespondierenden CGH verwendet wurde, halb so groß ist wie bei der Rekonstruktion aus Abbildung 3.5b, sind wesentlich weniger Intensitätsmaxima zu erkennen. Dies liegt daran, dass bei der gewählten Wellenlänge die überlagernden Intensitätsmaxima in Emitternähe nahezu ausgelöscht werden. Bei den weiter entfernten Positionen, an denen Objekt- und Zwillingsbild übereinander liegen, ist die Überlagerung konstruktiv. Dadurch entstehenden an den entsprechenden Stellen so starke Intensitätsmaxima, dass die verbleibenden Maxima relativ schwach ausgeprägt erscheinen.
Das Zwillingsbild beeinflusst ausschließlich die Sichtbarkeit einzelner Atompositionen. Intensitätsmaxima, die bei einer Wellenlänge nur schwach ausgeprägt sind, werden bei einer anderen Wellenlänge wieder sichtbar. Durch die Messung mehrerer Muster bei verschiedenen Energien ließen sich diese Intensitätsschwankungen der Rekonstruktion kompensieren. Allerdings müssen die zusätzlichen Intensitätsmaxima des Zwillingsbildes bei der Interpretation der Rekonstruktionsergebnisse beachtet werden. Im Allgemeinen lässt sich das Zwillingsbild als Ursache für die fehlerhafte Rekonstruktion von XPD-Mustern ausschließen.

3.3 Ursache der Rekonstruktionsartefakte von XPD-Mustern

3.3.1 Einfluss der Mehrfachstreuung

Die bisherige Analyse der Abbildungseigenschaften von sphärischen Hologrammen beschränkte sich auf die Untersuchung der geometrischen Zusammenhänge. Für die Aufklärung der Abbildungseigenschaften von XPD-Mustern müssen daher noch die Streueigenschaften der Photoelektronen berücksichtigt werden. Wie bereits in Abschnitt 2.4.1 angedeutet wurde, ist die Streuwahrscheinlichkeit eines Elektrons an einem Atom so hoch, dass Mehrfachstreuung auftritt. Bislang wurden alle Hologrammeigenschaften nur anhand von einfach gestreuten Wellen untersucht. Zur adäquaten Beschreibung von XPD-Mustern muss daher die theoretische Beschreibung der Hologrammintensität um Mehrfachstreuung erweitert werden.
In den bisher angenommenen Streuwellen ψ_μ nach Gleichung (1.4) wurden Phase und Amplitude der anregenden Welle bereits in die Wellenfunktion integriert. Für eine Beschreibung von Mehrfachstreuprozessen ist es zweckmäßig, diese Anteile von Streuwellen zu separieren.

$$\psi_\mu(\mathbf{r}') = \psi_0(\mathbf{r}_\mu)\ \Psi_\mu(\mathbf{r}') \tag{3.25}$$

$$\text{mit}\quad \Psi_\mu(\mathbf{r}') = \frac{p_\mu}{|\mathbf{r}'-\mathbf{r}_\mu|}\ e^{i(k|\mathbf{r}'-\mathbf{r}_\mu|+\Delta\varphi_\mu)} \tag{3.26}$$

Das gesamte Wellenfeld ψ_{ges}, das ein elastisch gestreutes Photoelektron erzeugt, kann unter Berücksichtigung von Mehrfachstreuung folgendermaßen formuliert werden:

$$\psi_{ges}(\mathbf{r}') = \underbrace{\psi_0(\mathbf{r}')}_{\text{Emitterwelle}} + \underbrace{\sum_\mu \psi_0(\mathbf{r}_\mu)\ \Psi_\mu(\mathbf{r}')}_{\text{einfach gestreute Wellen}} + \underbrace{\sum_\mu \sum_\nu \psi_0(\mathbf{r}_\nu)\ \Psi_\nu(\mathbf{r}_\mu)\ \Psi_\mu(\mathbf{r}')}_{\text{zweifach gestreute Wellen}}$$
$$+ \underbrace{\sum_\mu \sum_\nu \sum_\xi \psi_0(\mathbf{r}_\xi)\ \Psi_\xi(\mathbf{r}_\nu)\ \Psi_\nu(\mathbf{r}_\mu)\ \Psi_\mu(\mathbf{r}')}_{\text{dreifach gestreute Wellen}} + \underbrace{\ ...\ }_{\text{usw.}} . \tag{3.27}$$

In diesem Ausdruck sind alle Summanden nach der Anzahl auftretender Streuprozesse sortiert. Der Einfluss auf die Abbildungseigenschaften lässt sich dadurch nur schwer erkennen. Werden die einzelnen Summanden jedoch nach Streuatomen sortiert, lässt sich Gleichung (3.27) wesentlich übersichtlicher ausdrücken. Dazu werden alle Wellen, die zuletzt am μ-ten Atom gestreut werden, bevor sie aus der Probe austreten, zu einer einzelnen effektiven Wellenfunktion $\widetilde{\psi}_\mu$ zusammengefasst.

$$\widetilde{\psi}_\mu(\mathbf{r}') = \Psi_\mu(\mathbf{r}') \left(\psi_0(\mathbf{r}_\mu) + \sum_\nu \psi_0(\mathbf{r}_\nu)\ \Psi_\nu(\mathbf{r}_\mu) + \sum_\nu \sum_\xi \psi_0(\mathbf{r}_\xi)\ \Psi_\xi(\mathbf{r}_\nu)\ \Psi_\nu(\mathbf{r}_\mu) + \ ... \right) \tag{3.28}$$

Das Gesamtwellenfeld eines Photoelektrons lässt sich dann als Summe von Emitterwelle und allen effektiven Streuwellen beschreiben.

$$\psi_{ges}(\mathbf{r}') = \psi_0(\mathbf{r}') + \sum_{\mu} \widetilde{\psi}_{\mu}(\mathbf{r}') \tag{3.29}$$

Die Ortsabhängigkeit der effektiven Streuwelle $\widetilde{\psi}_{\mu}$ aus Gleichung (3.28) beschränkt sich auf die Ψ_{μ}-Funktion vor der Klammer. Alle Argumente der Funktionen innerhalb des eingeklammerten Ausdrucks sind konstante Ortsvektoren der jeweiligen Streuatome. Daher kann der gesamte Ausdruck in der Klammer durch die komplexe Konstante $B_{\mu}\, e^{i\varphi_{\mu}}$ ausgedrückt werden. Für die effektive Wellenfunktion gilt somit

$$\widetilde{\psi}_{\mu}(\mathbf{r}') = \Psi_{\mu}(\mathbf{r}')\ B_{\mu}\ e^{i\varphi_{\mu}}\ . \tag{3.30}$$

Dabei ist zu beachten, dass sowohl $B_{\mu} = B_{\mu}(k)$ als auch $\varphi_{\mu} = \varphi_{\mu}(k)$ von der Wellenzahl k abhängen. In Abhängigkeit der kinetischen Energie der Elektronen können diese Größen stark variieren. Da bei der Aufnahme eines XPD-Musters jedoch nur Elektronen mit konstanter kinetischer Energie gemessen werden, sind B_{μ} und φ_{μ} bei der Betrachtung eines einzelnen XPD-Musters konstant.
Die Intensität eines Photoemissionssignals ist proportional zum Betragsquadrat der Gesamtwellenfunktion des Photoelektrons. Das Gesamtwellenfeld eines Photoelektrons lässt sich wiederum als Summe von Emitterwelle und allen effektiven Streuwellen beschreiben. Mit Berücksichtigung der Mehrfachstreuung ergibt die Intensität eines XPD-Musters somit

$$I_{XPD}(\mathbf{r}') \propto |\psi_{ges}(\mathbf{r}')|^2 = \left|\psi_0(\mathbf{r}') + \sum_{\mu} \widetilde{\psi}_{\mu}(\mathbf{r}')\right|^2 \quad . \tag{3.31}$$

Mit Definition der Größen $\widetilde{A}_{\mu} := B_{\mu} \cdot p_{\mu}$ und $\Delta\widetilde{\varphi}_{\mu} := \varphi_{\mu} + \Delta\varphi_{\mu} - kr_{\mu}$ lassen sich die effektiven Streuwellen $\widetilde{\psi}_{\mu}$ umschreiben.

$$\widetilde{\psi}_{\mu}(\mathbf{r}') = \frac{\widetilde{A}_{\mu}}{|\mathbf{r}' - \mathbf{r}_{\mu}|}\ e^{i(k|\mathbf{r}' - \mathbf{r}_{\mu}| + kr_{\mu} + \Delta\widetilde{\varphi}_{\mu})} \tag{3.32}$$

Wird diese Gleichung in Gleichung (3.31) eingesetzt, resultiert Gleichung (1.7). Wie in den Abschnitten 1.2.3 und 1.5.3 beschrieben wird, leitet sich aus Gleichung (1.7) wiederum die Hologrammintensität aus Gleichung (1.25) her, deren Abbildungseigenschaften in diesem Kapitel analysiert wurden. Alle bisher diskutierten Abbildungseigenschaften gelten daher auch für Hologramme, in denen Mehrfachstreueffekte auftreten. Das bislang verwendete Rekonstruktionsverfahren muss daher nicht abgeändert oder erweitert werden.
Insbesondere erzeugen sphärische Hologramme mehrfach gestreuter Wellen die strukturrelevanten Γ_{μ}^{+}-Maxima in der Rekonstruktion. Die Γ_{μ}^{+}-Funktion ist im Falle von Mehrfachstreuung proportional zur effektiven Streuamplitude $\widetilde{A}_{\mu}$. Je nach kinetischer Energie der Photoelektronen und untersuchter Probenstruktur kann es passieren, dass sich die effektive Streuamplitude erhöht oder verringert. Schlimmstenfalls ist ein Atom in der Rekonstruktion nicht zu sehen, wenn $\widetilde{A}_{\mu} \approx 0$ wird. Solche unvor-

teilhaften Mehrfachstreueffekte können jedoch durch die Rekonstruktion mehrerer Beugungsmuster bei verschiedenen Energien kompensiert werden. Da $\widetilde{A}_\mu$ mit der kinetischen Energie des Photoelektrons variiert, können schwach ausgeprägte Intensitätsmaxima in der Rekonstruktion eines XPD-Musters bei einer anderen Energie wieder stärker ausgeprägt sein. Mehrfachstreueffekte alleine können somit die Rekonstruktionsartefakte bei der Rekonstruktion von XPD-Mustern nicht erklären.

3.3.2 Streucharakteristik von Elektronen

Im Gegensatz zu den bisher beschriebenen isotropen Kugelwellen sind die Streuwellen von Elektronen stark anisotrop [27, 73–77]. Das bedeutet, dass sowohl Phase als auch Amplitude der Streuwellen richtungsabhängige Größen sind. Nach der stationären Streutheorie der Quantenmechnik lässt sich diese Anisotropie durch den Streufaktor f beschreiben, der häufig auch als komplexe Streuamplitude bezeichnet wird [78,79]. Der Streufaktor entspricht im Fall von Einfachstreuung in erster Näherung der Fourier-Transformierten des Atompotentials [80]. Daher hängt der Streufaktor sowohl vom chemischen Element des Streuatoms als auch von der kinetischen Energie der Elektronen ab. Für die weitere Diskussion ist allerdings ausschließlich entscheidend, dass $f = f(\Theta, \Phi)$ eine richtungsabhängige Größe ist. Eine an einem Atom gestreute Elektronenwelle kann daher folgendermaßen beschrieben werden [81]:

$$\psi_\mu(\mathbf{r}', \mathbf{r}) = \psi(\mathbf{r}_\mu)\ \frac{P_\mu}{|\mathbf{r}' - \mathbf{r}_\mu|}\ f_\mu(\Theta, \Phi)\ e^{ik|\mathbf{r}' - \mathbf{r}_\mu|} \quad . \tag{3.33}$$

Dabei gibt der Faktor P_μ die Wahrscheinlichkeit an, mit der ein getreutes Elektron vom μten Streuatom ohne inelastische Streuung aus der Probenoberfläche treten kann. Die bisher explizit erwähnte Phasenverschiebung $\Delta\varphi_\mu$ ist bereits im Streufaktor enthalten. Da der Streufaktor eine komplexe Größe ist, gilt $f(\Theta, \Phi) = |f(\Theta, \Phi)|\ e^{i\Delta\varphi_\mu(\Theta,\Phi)}$.
In Abbildung 3.6a ist eine einfach gestreute Elektronenwelle, wie sie durch Gleichung (3.33) beschrieben wird, am konkreten Beispiel eines Siliziumatoms gezeigt [82]. Das elastisch gestreute Elektron besitzt dabei eine kinetische Energie von $E_{kin} = 250$ eV. Die Amplitudenanisotropie ist durch die helleren und dunkleren Bereiche der Wellenfront visualisiert. Besonders auffällig ist die Verformung der Wellenfront, die durch die Phasenanisotropie entsteht. Der Verlauf der Wellenfront ist in Abbildung 3.6a durch die rote Linie angezeigt. Um die Verformung der anisotropen Wellenfront besser zu erkennen, ist zum Vergleich der Verlauf einer isotropen Wellenfront durch die weiße Linie dargestellt. Die Gangunterschiede der verschiedenen anregenden Wellen bei Mehrfachstreuung beeinflussen die Rekonstruierbarkeit eines XPD-Musters nicht, wie im letzten Abschnitt gezeigt. Dennoch haben Mehrfachstreueffekte einen großen Einfluss auf die effektive Amplituden- und Phasenverteilung einer Streuwelle. Im Fall von Einfachstreuung hängt der Streufaktor ausschließlich von der Einfallsrichtung der anregenden Welle und der Beobachtungsrichtung der Streuwelle ab. Tritt allerdings Mehrfachstreuung auf, muss die Einfallsrichtung jeder Welle berücksichtigt werden, die am Streuatom eintrifft. Im Allgemeinen treffen die Wellen aus verschiedenen Richtungen beim Streuatom ein, wie in Abbildung 3.6b gezeigt. Durch die Überlagerung aller entstehenden Streuwellen kann die effektive Streuwelle an einem Atom eine sehr komplizierte Richtungsabhängigkeit aufweisen. Formal lassen sich Amplituden- und Phasenanisotropie einer solchen Streuwelle durch den effektiven Streufaktor $\widetilde{f}(\Theta, \Phi)$ ausdrücken.

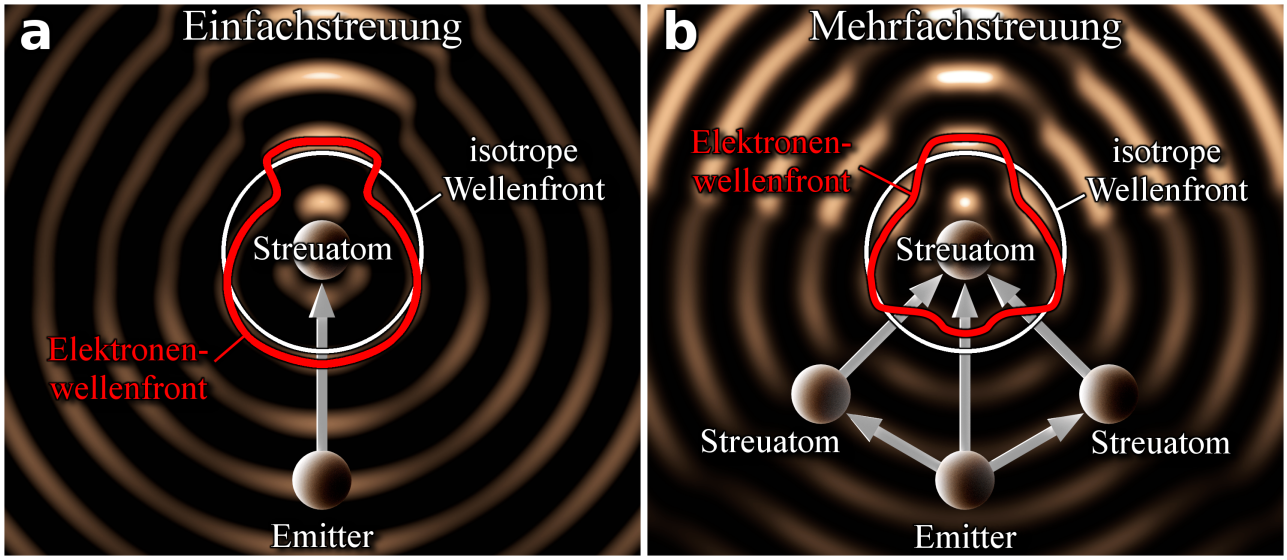

Abbildung 3.6: **Anisotrope Streuwelle eines Photoelektrons mit einer kinetischen Energie von $E_{kin} = 250$ eV am Beispiel eins Siliziumatoms [82].** a, **Einfach gestreute Elektronenwelle. Die rote Linie markiert die Wellenfront der Streuwelle, während die weiße Linie zum Vergleich die Wellenfront einer isotropen Welle anzeigt.** b, **Effektive Streuwelle bei Mehrfachstreuung. Durch die unterschiedlichen Einfallsrichtungen der anregenden Wellen entsteht eine komplizierte Streuwellenfront (rot), die wesentlich stärker von einer isotropen Welle (weiß) abweicht als die einfach gestreute Welle aus (a).**

Wird $\widetilde{f}$ anstelle von f in Gleichung (3.33) eingesetzt, beschreibt die Gleichung eine Elektronenstreuwelle unter Berücksichtigung von Mehrfachstreuung.
Prinzipiell ändert sich durch eine anisotrope Streuwelle nichts an der theoretischen Beschreibung der Hologrammintensität aus Gleichung (1.25). Wird jedoch die Musterintensität, die durch anisotrope Wellen erzeugt wird, in die Bildfunktion aus Gleichung (1.11) eingesetzt, gelten andere Abbildungseigenschaften. Zur Analyse der Abbildungseigenschaften konnten in Gleichung (3.2) die Streuamplitude A_μ und die Phasenverschiebung φ_μ der einzelnen Streuwellen vor die Integrale gestellt werden. Aufgrund der Richtungsabhängigkeit ist dies für den Streufaktor $\widetilde{f}$ nicht möglich. Die atomare Bildfunktion für eine isotrope Streuwelle lautet daher

$$\widetilde{\Gamma}(\widetilde{\mathbf{r}}) = \int_0^{\Theta_{max}} d\Theta \ \sin(\Theta) \int_0^{2\pi} d\Phi \ \widetilde{f}_\mu(\Theta,\Phi) \ e^{i\mathbf{k}\cdot\widetilde{\mathbf{r}}} \quad . \tag{3.34}$$

Typischerweise wird zur quantitativen Bestimmung von effektiven Streuwellen, wie beispielsweise bei Beugungsmustersimulationen, der Streufaktor $\widetilde{f}$ in einer Reihe entwickelt, die an einem gewissen Entwicklungsgrad abgebrochen wird [75,83]. Da die Kugelflächenfunktionen Y ein vollständiges, orthogonales Funktionensystem bilden, ist es möglich, jede quadratintegrable, winkelabhängige Funktion als Reihe der Kugelflächenfunktionen darzustellen. Daher gilt für den effektiven Streufaktor [63]:

$$\widetilde{f}_\mu(\Theta,\Phi) = \sum_{l,m} c_{l,m} Y(\Theta,\Phi) \quad \text{mit } c_{l,m} = const. \in C \quad . \tag{3.35}$$

Zur adäquaten Beschreibung der effektiven Streuwelle, die an einem Atom entsteht, muss die Reihe mindestens bis $l_{max} \approx kr_A$ entwickelt werden [84], wobei der Radius r_A der Ausdehnung des verwendeten Atompotentials entspricht. Bei einer Energie von $E_{kin} = 250$ eV entspricht dies in etwa $l_{max} = 8$. Um die Effekte einer entsprechenden Streuwelle zu demonstrieren, wurde die atomare Bildfunktion mit Hilfe eines Beispiels berechnet. Dazu wurde der folgende Streufaktor in Gleichung (3.34) eingesetzt:

$$\widetilde{f}(\Theta, \Phi) = Y_{8,0}(\Theta, \Phi) + Y_{8,3}(\Theta, \Phi) + Y_{8,8}(\Theta, \Phi) \ . \tag{3.36}$$

Diese Reihenentwicklung spiegelt keine realistische Streuwelle wider, sondern dient lediglich der Demonstration der Abbildungseigenschaften, die bei anisotropen Streuwellen zu erwarten sind. Zur Beschreibung realistischer Streuwellen müssen alle Kugelflächenfunktionen bis zum Entwicklungsgrad berücksichtigt und mit den entsprechenden komplexen Koeffizienten multipliziert werden.

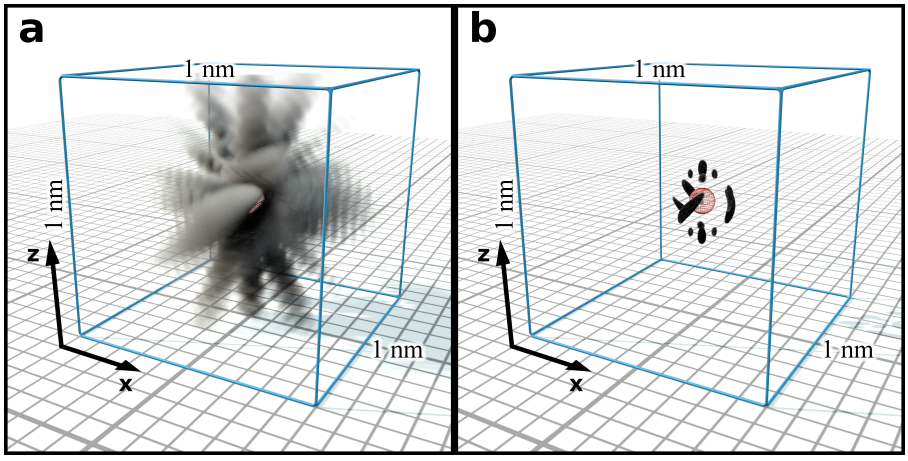

Abbildung 3.7: **Atomare Bildfunktion einer anisotropen Streuwelle.** a, **Volumetrische Intensitätsdarstellung der atomaren Bildfunktion aus Gleichung (3.34) mit dem Streufaktor aus aus Gleichung (3.36) bei einer kinetischen Energie von $E_{kin} = 250$ eV. Das gezeigte Volumen besitzt eine Abmessung von $1 \times 1 \times 1$ nm^3 mit der Atomposition in der Volumenmitte.** b, **Volumendarstellung der gleichen Intensitätsverteilung wie in (a) mit stark erhöhter Diskriminatorschwelle für die höchste transparent dargestellte Intensität. Die größten Intensitätsmaxima befinden sich abseits der Atomposition, die durch die rote Sphäre angezeigt ist.**

Die numerische Berechnung der $\widetilde{\Gamma}$-Funktion aus Gleichung (3.34) mündet in der Intensitätsverteilung in Abbildung 3.7a. Der gezeigte Bereich besitzt eine Volumen von $1 \times 1 \times 1$ nm^3, wobei eine obere Integrationsgrenze von $\Theta_{max} = 90°$ und eine kinetische Energie von $E_{kin} = 250$ eV angenommen wurde. Es entsteht eine asymmetrische Verteilung der Bildintensität, die sich über einen großen Volumenbereich erstreckt. Typischerweise enthält eine Probe in einem solchen Volumenbereich über hundert Atome. Trotz einer vermeintlich kurzen Wellenlänge von $\lambda = 0,78$ Å würden die atomaren Bildfunktionen der einzelnen Atome überlappen.
Selbst bei starker Erhöhung der Schwellenintensität, welche die höchste transparent dargestellte Intensität festlegt, lässt sich die Atomposition nicht darstellen. Wie in Abbildung 3.7b gezeigt, besitzt die Bildfunktion $\widetilde{\Gamma}$ ihre stärksten Maxima abseits der Atomposition, die mit Hilfe der roten Sphäre

gekennzeichnet ist. Dies sind die gleichen Effekte, die bereits bei der Rekonstruktion des Wolfram-Clusters aus Abschnitt 2.5 beobachtet werden konnten. Die Ursache für die Rekonstruktionsartefakte liegt somit in der anisotropen Streucharakteristik der Elektronen. Entsteht ein XPD-Muster durch anisotrope Wellen, lässt es sich im Allgemeinen nicht mit holographischen Methoden rekonstruieren. Unglücklicherweise ist dies der Fall bei fast allen XPD-Mustern, die mit typischen Aufnahmeparametern gemessen werden.

3.4 Elektronenwellen im keV-Bereich

Obwohl die im letzten Abschnitt diskutierte Streucharakteristik der Elektronenwellen eine zuverlässige Rekonstruktion von XPD-Mustern im Allgemeinen ausschließt, konnte in dieser Arbeit eine relativ einfache Lösung gefunden werden, die es ermöglicht, korrekte Rekonstruktionen von Atomstrukturen mit XPD-Mustern zu bestimmen. Bei der Aufnahme von XPD-Mustern haben die Elektronen typischerweise eine kinetische Energie von höchstens einigen hundert eV. Wird jedoch die kinetische Energie der Photoelektronen auf mehrere keV erhöht, ändert sich die Streucharakteristik signifikant. Die Streuwellenfront ist bei diesen Energien in Vorwärtsrichtung fokussiert [76], wie in Abbildung 3.8a gezeigt. Mit steigendem Winkel zur Vorwärtsrichtung nimmt die Amplitude der Streuwelle stetig ab, bis sie nahezu verschwindet [80]. Die Streuwelle breitet sich somit innerhalb eines Kegels mit endlichem Öffnungswinkel aus. Dieser Kegel wird im weiteren Verlauf als Streukegel bezeichnet. Innerhalb des Streukegels ist die Phase der Streuwelle nahezu isotrop. Der Streufaktor einer solchen Welle lässt sich in erster Näherung folgendermaßen ausdrücken:

$$f(\Theta,\Phi) = \begin{cases} e^{i\Delta\varphi_\mu} = const. & \measuredangle\mathbf{r}', \mathbf{r}_\mu \leq \beta_{max} \\ 0 & \text{sonst} \end{cases} . \tag{3.37}$$

Dabei entspricht β dem Winkel zwischen Mittelachse und Mantel des Streukegels, wie in Abbildung 3.8b gezeigt. Für die weitere Betrachtung wird diese Gleichung in die atomare Bildfunktion aus Gleichung (3.34) eingesetzt. Wird die atomare Bildfunktion in einem Koordinatensystem betrachtet, in dem das Streuatom auf der z-Achse liegt, resultiert

$$\widetilde{\Gamma}_\beta(\widetilde{\mathbf{r}}) = \int_0^{\beta_{max}} d\Theta''\ \sin(\Theta'') \int_0^{2\pi} d\Phi''\ e^{i\mathbf{k}\cdot\widetilde{\mathbf{r}}} . \tag{3.38}$$

In Abbildung 3.8b ist ein Koordinatensystem in rot dargestellt, in dem diese Gleichung gültig ist. Um Verwechslungen mit den Winkelkoordinaten des Beugungsmusters zu vermeiden, sind Polar- und Azimutwinkel des gedrehten Koordinatensystems mit zwei Strichen versehen. Bis auf den veränderten Integrationsbereich entspricht diese Funktion der atomaren Bildfunktion eines Hologramms mit isotropen Streuwellen aus Gleichung (3.8). Streuwellen mit einer Streucharakteristik, wie sie durch Gleichung (3.37) beschrieben wird, erzeugen somit holographisch rekonstruierbare Intensitätsmodulationen im Beugungsmuster.

Damit die atomare Bildfunktion aus Gleichung (3.38) in den strukturrelevanten Γ^+-Funktionen verwendet werden kann, muss das Argument per Rotationsmatrix $\mathbf{R}_\mu$ in ein Koordinatensystem trans-

formiert werden, in dem das jeweilige Streuatom auf der z″-Achse liegt.

$$\Gamma_{\mu}^{+}(\mathbf{r}) = C_{\mu}^{+}\ \widetilde{\Gamma}_{\beta}(\mathbf{R}_{\mu}[\mathbf{r} - \mathbf{r}_{\mu}]) \tag{3.39}$$

Auf die grundsätzlichen Abbildungseigenschaften der atomaren Bildfunktion hat die Verwendung einer Rotationsmatrix keinen Einfluss. Lediglich die Richtung, in der das Maximum liegt, ändert sich. Allerdings ist die Strukturinformation eines einzelnen Atoms nicht mehr über das gesamte Beugungsmuster verteilt. Stattdessen enthält nur noch die Schnittfläche zwischen Streukegel und Beugungsmusterfläche die Information der korrespondierenden Atomposition. In Abbildung 3.8b ist dieser Bereich durch den roten Kreis gekennzeichnet. Das gesamte Beugungsmuster kann somit als Ansammlung mehrerer kleiner Hologramme betrachtet werden, die jeweils die Strukturinformation eines kleinen Teilbereichs der Emitterumgebung enthalten. Erst in der Rekonstruktion des Gesamtmusters können die Positionen aller Atome sichtbar werden, deren Streuwellen zum XPD-Muster beitragen.

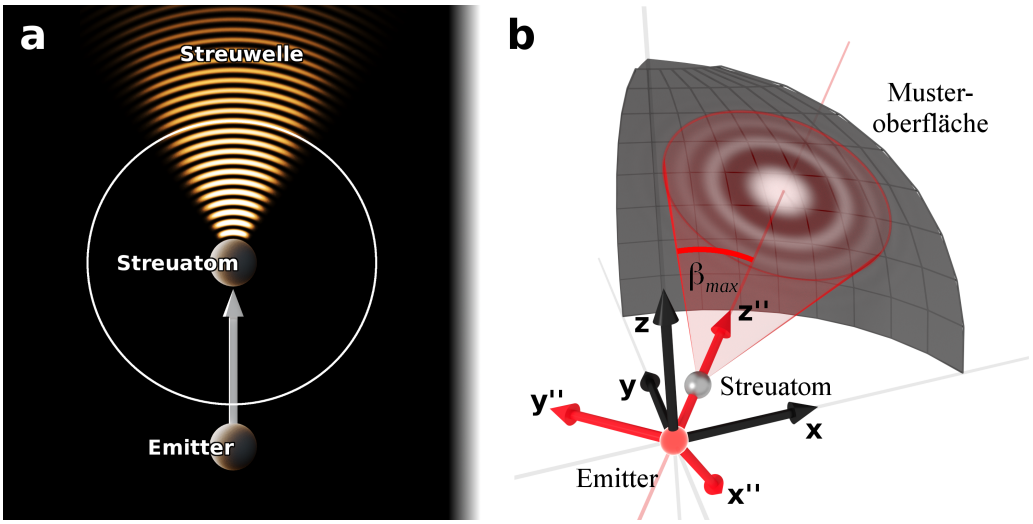

Abbildung 3.8: **Streueigenschaften von Elektronen mit kinetischen Energien von mehreren keV.** a, **Streuwelle eines Elektrons mit einer Energie von mehreren keV. Der dominante Anteil der Wellenfront ist in einem Kegel in Vorwärtsrichtung beschränkt.** b, **Schnittfläche zwischen Streukegel und Beugungsmusterfläche. Nur innerhalb der roten Linie können strukturrelevante Intensitätsmodulationen des Streuatoms entstehen. Im gedrehten Koordinatensystem (rot) entspricht dies einem Hologramm mit kleinem Öffnungswinkel.**

Der limitierende Faktor für die Tiefenauflösung ist somit nicht mehr, wie in Abschnitt 3.1.2 beschrieben, der Raumwinkel des gesamten Beugungsmusters, sondern nur noch der Öffnungswinkel β_{max} des Streukegels. Je kleiner der Öffnungswinkel des Streukegels ist, desto stärker verbreitert sich der Bereich, in dem die $\widetilde{\Gamma}$-Funktion signifikant von Null abweicht. Die Verbreiterung der $\widetilde{\Gamma}$-Funktion dominiert jedoch nicht pauschal in z-Richtung, sondern entlang des Vektors zwischen Emitter und Streuatom. Je nach Öffnungswinkel des Streukegels sind die Intensitätsmaxima der Atompositionen somit radial verbreitert. Ansonsten treten bei Streuwellen, die sich innerhalb eines Kegels ausbreiten, alle in den Abschnitten 3.1 und 3.2 diskutierten Abbildungseigenschaften auf. Atompositionen sind daher rekonstruierbar, solange die korrespondierenden Elektronenstreuwellen die durch Gleichung (3.37) be-

schriebene Streucharkteristik aufweisen.
Allerdings treten auch bei hohen kinetischen Elektronenenergien Mehrfachstreueffekte auf. Bei Mehrfachstreuung kann sich die vorteilhafte Streucharakteristik negativ verändern, falls an einer Atomposition verschiedene Wellen aus unterschiedlichen Richtungen eintreffen. Um zu verdeutlichen welchen Einfluss Mehrfachstreueffekte im vorliegenden Fall haben, wurden in Abbildung 3.9 sämtliche Streuwellen in der Emitterumgebung eingezeichnet. Durch die starke Vorwärtsstreuung propagieren alle Streuwellen vom Emitter weg. Dadurch ist keine einzige Streuwelle in der Lage, die Atome in unmittelbarer Emitterumgebung zu erreichen. An solchen Atomen findet deswegen nur Einfachstreuung statt, so dass die Streucharakteristik aus Gleichung (3.37) gilt. Diese Atome sind in Abbildung 3.9 durch einen einzelnen Streifen gekennzeichnet. Die ersten Atome, an denen Mehrfachstreueffekte auftreten können, sind in Abbildung 3.9 hingegen mit zwei Streifen gekennzeichnet.

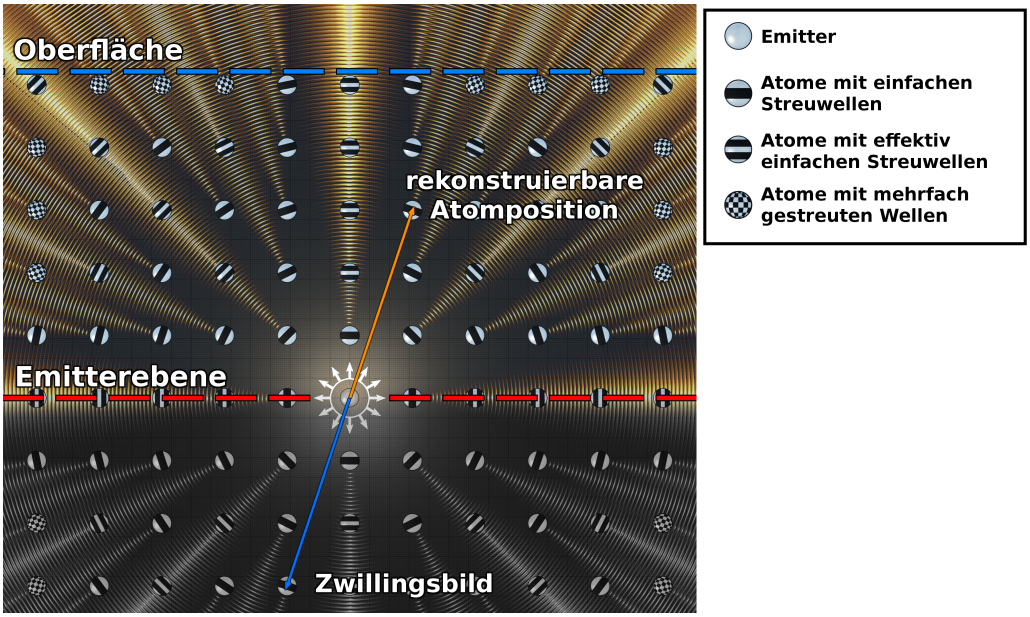

Abbildung 3.9: **Streuwellen in der Emitterumgebung. Durch die hohe Fokussierung in Vorwärtsrichtung entstehen in der unmittelbaren Emitterumgebung nur einfach gestreute oder effektiv einfach gestreute Wellen. Zusätzlich ist nur der Bereich oberhalb der Emitterebene rekonstruierbar. Eine Überlagerung zwischen Objekt- und Zwillingsbild ist dadurch nicht möglich.**

Allerdings treffen die anregenden Wellen für diese Atome alle aus einer einzigen Richtung ein. Solche Streuwellen unterscheiden sich von einfach gestreuten Wellen um einen konstanten komplexen Faktor, der keine Auswirkungen auf die Rekonstruktionseigenschaften hat. Diese Streuwellen sind somit effektiv einfach gestreute Wellen.
Atome, die von mehreren Wellen aus unterschiedlichen Richtungen getroffen werden, sind in Abbildung 3.9 durch das Schachbrettmuster dargestellt. Je höher der Abstand zwischen Streuatom und Emitter, desto höher die Wahrscheinlichkeit, dass sich die korrespondierende atomare Bildfunktion nicht mehr interpretieren lässt. Wie sich in den nächsten beiden Kapiteln jedoch zeigen wird, ist der Abstand dieser Atome wesentlich größer als die Gitterkonstante der untersuchten Strukturen. Typischerweise weisen mehrere hundert bis mehrere tausend Atome in der unmittelbaren Emitterumgebung Streu-

wellen mit der Charakteristik eines einfach gestreuten Elektrons auf.
Weiterhin löst die Streucharakteristik von Elektronen bei hohen kinetischen Energien das Zwillingsbild-Problem, das in Abschnitt 3.2.2 erläutert wurde. Zur Speicherung einer Atomposition im Beugungsmuster muss die korrespondierende Streuwelle den Detektor erreichen. Ausschließlich Streuwellen, die durch die Probenoberfläche treten, können daher zum Beugungsmuster betragen. Wie in Abbildung 3.9 gezeigt, trifft dies nur auf Streuwellen zu, die an Atomen oberhalb des Emitters erzeugt werden. Streuwellen von Atomen unterhalb des Emitters propagieren tiefer in das Probenvolumen und können nicht nachgewiesen werden. Somit sind nur Atompositionen zwischen Emitter und Probenoberfläche rekonstruierbar. Die Region unterhalb des Emitters erzeugt keine Intensitätsmaxima in der Rekonstruktion. Die xy-Ebene, in der sich der Emitter befindet, markiert somit die Grenze zwischen darstellbarer und nicht darstellbarer Region. In Abbildung 3.9 ist diese Grenzebene durch eine rote gestrichelte Linie gekennzeichnet. Da das Zwillingsbild einer Punktspiegelung des sichtbaren Bereiches am Emitter entspricht, treten die Intensitätsmaxima des Zwillingsbildes ausschließlich unterhalb des Emitters auf. Objekt- und Zwillungsbild sind somit räumlich durch die Emitterebene parallel zur Oberfläche voneinander getrennt. Ungewollte Interferenzen beider Bilder können daher nicht auftreten. Die einzige Ausnahme bildet die xy-Ebene, in welcher der Emitter liegt. Hier kann es trotzdem zu einer Überlagerung von Zwillingsbild und Objektbild kommen. Dies sollte generell bei der Interpretation von Rekonstruktionen dieser Ebene beachtet werden. Die im Folgenden gezeigten Rekonstruktionsebenen parallel zur Probenoberfläche stellen aus diesem Grund immer Atomlagen oberhalb des Emitters dar. Durch die Verwendung von Elektronen bei hohen kinetischen Energien scheinen somit alle Probleme gelöst zu sein, die bei der Rekonstruktion von XPD-Mustern bei niedrigeren Energien auftreten. Bei der konkreten Rekonstruktion von XPD-Mustern bei mehreren keV wird sich allerdings zeigen, dass durch die Verwendung von Elektronen bei hohen kinetischen Energien ein Folgeproblem auftritt, das im nächsten Kapitel näher betrachtet wird.

4 Rekonstruktion von Elektronenbeugungsmustern

4.1 Rekonstruktion von Beugungsmustern im keV-Bereich

4.1.1 Wolfram als Testsystem

Zur Überprüfung der Abbildungseigenschaften von Elektronen mit kinetischen Energien von mehreren keV wurde das Rekonstruktionsverfahren auf die XPD-Muster von Wolfram angewendet. Dabei stellt Wolfram ein Systems mit relativ einfacher Struktur dar und ist somit ideal dazu geeignet etwaige Rekonstruktionsprobleme zu identifizieren. Wolfram kristallisiert in der kubisch-zentrierten Kristallstruktur (bcc-Struktur) mit einer Gitterkonstanten von 3,16 Å. In dieser Struktur weist jeder Emitter die gleiche lokale Umgebung auf. Wie in Abschnitt 2.4.3 beschrieben, ist daher das messbare Beugungsmuster mit dem Beugungsmuster eines einzelnen Emitters identisch. Dadurch können zusätzliche Intensitätsmaxima, die durch den in Abschnitt 3.2.1 beschriebenen Effekt entstehen, ausgeschlossen werden.
Zunächst wurden ausschließlich simulierte Beugungsmuster rekonstruiert. Auf diese Weise können Messfehler und Rauschen als Ursache von Rekonstruktionsfehlern ausgeschlossen werden. Bei Energien von 10-20 keV liegt die mittlere freie Weglänge je nach Probenmaterial bei etwa 30-40 Å (vgl. Abschnitt 2.2). Dadurch müssen hunderttausende Atome zur adäquaten Berechnung eines Beugungsmusters berücksichtigt werden. Um innerhalb realistischer Zeitspannen Simulationsergebnisse zu erhalten, wurde eine Rechenmethode verwendet, die auf der Verwendung von Blochwellen basiert [84]. Trotz der kürzeren Rechenzeit werden Mehrfachstreuung und Kristallpotential adäquat berücksichtigt, so dass die Methode zuverlässige Simulationsresultate liefert. Dies wird sich in Abschnitt 4.3.1 an der exzellenten Übereinstimmung zwischen gemessenen und simulierten Mustern zeigen. Abbildung 4.1a zeigt das Ergebnis einer solchen Simulation für einen W(001)-Kristall bei einer kinetischen Elektronenenergie von $E_{kin} = 12$ keV. Die (001)-Kristallachse der verwendeten Struktur liegt dabei parallel zur Oberflächennormalen.
Das Beugungsmuster in Abbildung 4.1a weist eine immense Anzahl feiner Modulationen auf, wie in den vergrößerten Teilbereichen zu sehen ist.
Obwohl diese feinen Modulationen auf den ersten Blick sehr vielversprechend für eine erfolgreiche Rekonstruktion wirken, enthält die korrespondierende Rekonstruktion in Abbildung 4.1b starke Abbildungsfehler. Dabei ist die rekonstrierte Ebene parallel zur Probenoberfläche und somit zur xy-Ebene orientiert. Die gewählte Rekonstruktionsebene liegt in der zweiten Atomlage in einem Abstand von $z = 3,16$ Å zum Emitter. Gemäß der vorangegangenden Argumentation sollten eine Vielzahl von Intensitätsmaxima an den Atompositionen sichtbar sein, die mit blauen Kreisen markiert sind. Obwohl das rekonstruierte Bild durchaus Intensitätsmaxima an manchen Atompositionen aufweist, lassen sich individuelle Atome nicht ohne Weiteres ausmachen. Um dies zu verdeutlichen, wurden die Atomposi-

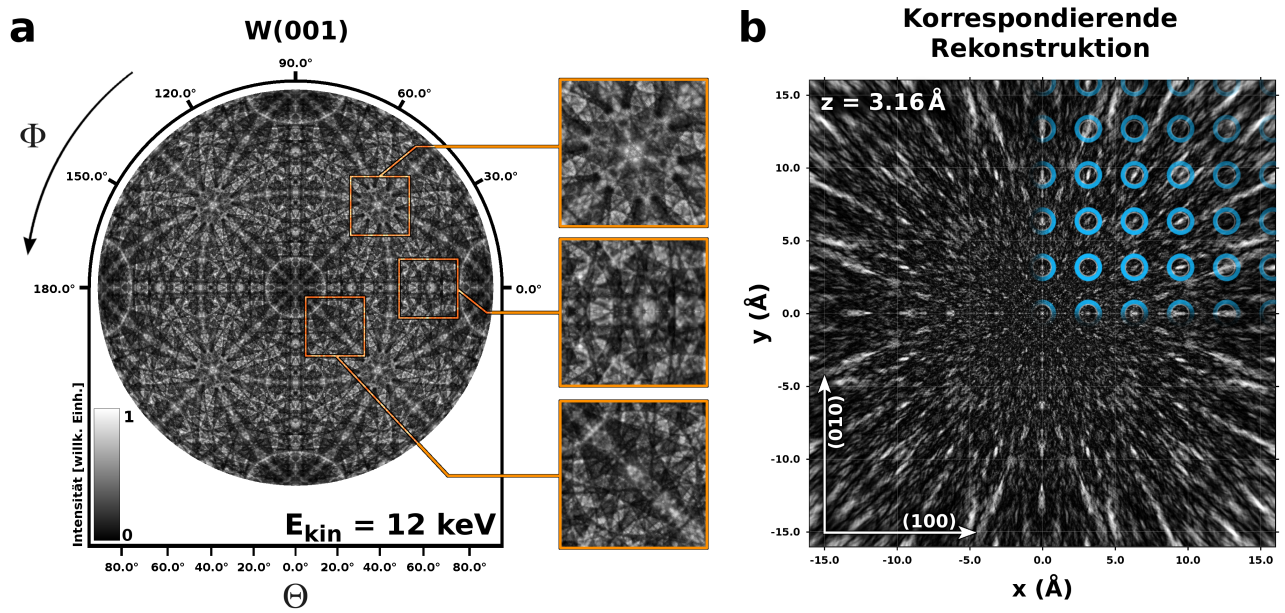

Abbildung 4.1: **Simuliertes Beugungsmuster von Wolfram [85] bei einer kinetischen Energie von $E_{kin} = 12$ keV mit korrespondierender Rekonstruktion.** a, **Blochwellen-Simulation eines Wolfram-Einkristalls. Die (001)-Kristallachse liegt dabei parallel zur Oberflächennormalen. Wie in den vergrößerterten Teilbereichen zu sehen, weist das Beugungsmuster eine Vielzahl feiner Intensitätsmodulationen auf.** b, **Rekonstruiertes Bild der zweiten Atomlage oberhalb des Emitters, wobei die blauen Kreise tatsächliche Atompositionen markieren.**

tionen nur im ersten Quadranten der gezeigten Rekonstruktionsebene gekennzeichnet. Die restlichen Quadranten stellen aufgrund der Symmetrie der Wolframstruktur spiegelsymmetrische Abbilder des ersten Quadranten bezüglich der Koordinatenachsen dar. Ohne Referenzkreise lassen sich die Atompositionen nur schwer von den übrigen Intensitätsmaxima unterscheiden. Stattdessen dominieren Artefakte und Untergrundrauschen das rekonstruierte Bild. In einem unbekannten Probensystem wäre mit einer solchen Rekonstruktion die Strukturbestimmung nicht möglich.

4.1.2 Beugungsmuster einer atomaren Kette

Die Ursache der im letzten Abschnitt beschriebenen Rekonstruktionsfehler besteht in einem Vorwärtsstreueffekt. Befinden sich auf der Verbindungsgeraden zwischen Emitter und Detektor Streuatome, so sind diese stets als periodische atomare Kette angeordnet. Dies ist durch die periodische Struktur der Probe bedingt. Bei den verwendeten Energien tendieren die Elektronen jedoch dazu, in Richtung der atomaren Ketten fokussiert zu werden [86]. In Folge dieser Fokussierung kann in Verlaufsrichtung der atomaren Ketten ein Intensitätsmaximum gemessen werden. Dabei hängt die Intensität im Beugungsmuster von der Atomanzahl pro Längeneinheit ab, die sich zwischen Emitter und Detektor befindet. Dieses Intensitätsmaximum entsteht unabhängig von der Phasenverschiebung $\Delta\varphi_\mu$ der einzelnen Streuwellen. In der Rekonstruktion kann dieser Effekt zu großen Problemen führen, wie das folgende Beispiel zeigt. Dazu wurden die Hologramme einer atomaren Kette, wie sie in Abbildung 4.2a dargestellt ist, simuliert und rekonstruiert.

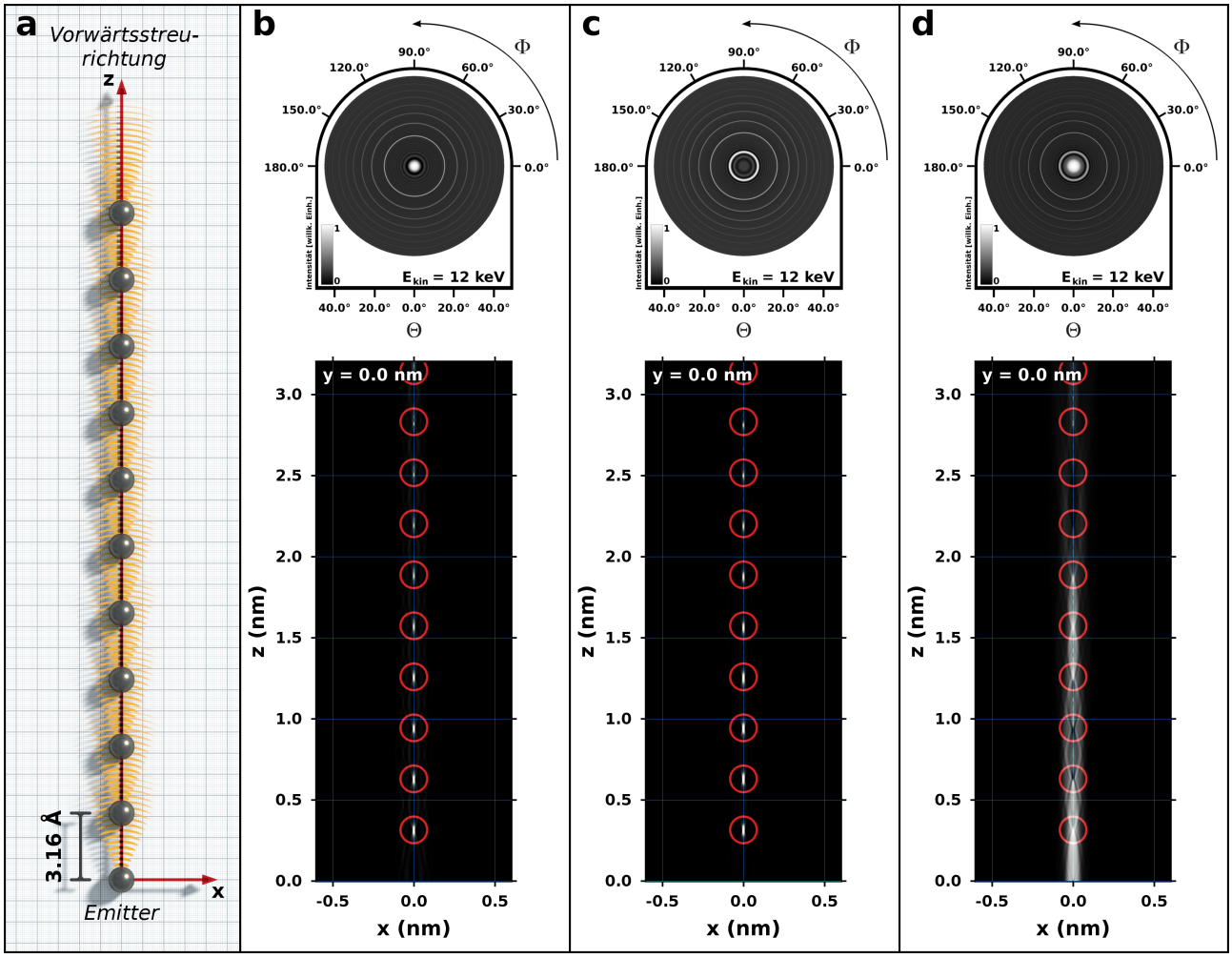

Abbildung 4.2: **Einfluss des Vorwärtsstreumaximums auf die Rekonstruktion am Beispiel einer atomaren Kette.** a, **Atomare Kette aus 10 äquidistanten Streuatomen, die zur Berechnung der Muster verwendet wurde. Die Kette besteht aus Wolframatomen im Abstand von 3.16 Å entlang der z-Achse.** b, **Simuliertes Hologramm der in (a) gezeigten atomaren Kette mit einem Phasensprung der Streuwellen von $\Delta\varphi_\mu = 0$. In der korrespondierenden Rekonstruktion stimmen die Intensitätsmaxima exakt mit den erwarteten Atompositionen überein, welche mit roten Kreisen gekennzeichnet sind.** c, **Simuliertes Hologramm mit einem Phasensprung von $\Delta\varphi_\mu = 0, 4\pi$ mit resultierender Rekonstruktion.** d, **Hologramm aus (c) mit überlagertem gaußförmigen Vorwärtsstreumaximum. Einzelne Atompositionen lassen sich in der Rekonstruktion nicht mehr erkennen.**

Die atomare Kette besteht dabei aus 10 äquidistant zueinander positionierten Streuatomen und dem Emitter. Alle Atome sind entlang der z-Achse im verwendeten Koordinatensystem aufgereiht. Dadurch kann im Beugungsmuster ein Vorwärtsstreumaximum bei $\Theta = 0°$ gefunden werden. Der interatomare Abstand beträgt 3,16 Å, so dass die verwendete Kette die tatsächliche Atomanordnung in (001)-Richtung in einem Wolframkristall darstellt.

Die in den Abbildungen 4.2b-4.2d gezeigten Hologramme stellen die Resultate der nach Gleichung (1.25) ermittelten Hologrammintensitäten dar. Auf die Berücksichtigung von Mehrfachstreueffekten wurde bei der Berechnung verzichtet, um das Beispiel so einfach wie möglich zu halten. Abbildung

4.2b zeigt das resultierende Hologramm der atomaren Kette aus Abbildung 4.2a. Die verwendete Phasenverschiebung entspricht für jede Streuwelle $\Delta\varphi_\mu = 0$. Somit hängt die Hologrammintensität nach Gleichung (1.8) nur noch von der Weglängendifferenz Δs_μ der einzelnen Streuwellen ab. Da die Weglängendifferenz jeder einzelnen Streuwelle in Vorwärtsrichtung $\Delta s_\mu = 0$ ist, bildet sich für $\Theta = 0°$ ein Maximum aus. Zusätzlich sind mehrere scharf lokalisierte ringförmige Intensitätsmaxima bei höheren Polarwinkeln zu erkennen. Wie die korrespondierende Rekonstruktion in Abbildung 4.2b belegt, enthält diese Intensitätsverteilung die notwendige Information, um alle Atompositionen fehlerfrei darzustellen. Die Mittelpunkte der roten Kreise markieren dabei die bei der CGH-Berechnung verwendeten Atompositionen. Ein Intensitätsmaximum in Vorwärtsrichtung führt somit nicht automatisch zu Rekonstruktionsartefakten.
Im Allgemeinen ist die Phasenverschiebung Δ_μ beim Streuprozess von Null verschieden. Wird eine endliche Phasenverschiebung bei der Hologrammberechnung berücksichtigt, ändern sich die Radien der ringförmigen Intensitätsmaxima des Beugungsmusters. Abbildung 4.2c zeigt diesen Fall für eine Phasenverschiebung von $\Delta_\mu = 0, 4\pi$. Das Intensitätsmuster weist nun kein Maximum in Vorwärtsrichtung mehr auf. Zwar ist die Weglängendifferenz in dieser Richtung nach wie vor $\Delta\varphi_\mu = 0$, durch die endliche Phasenverschiebung sind allerdings Streu- und Emitterwelle außer Phase. Die Streuwellen können daher erst unter einem höheren Polarwinkel konstruktiv mit der Emitterwelle interferieren. Dementsprechend sind die Beugungsringe im Muster von Abbildung 4.2c zu größeren Polarwinkeln verschoben. Nach Abschnitt 3.1.4 sollte dies keine Auswirkungen auf die Rekonstruktion haben. In der Tat ist die korrespondierende Rekonstruktion der atomaren Kette in Abbildung 4.2c nahezu identisch mit der Rekonstruktion aus Abbildung 4.2b.
Um die Auswirkungen eines Vorwärtsstreumaximums trotz endlicher Phasenverschiebung $\Delta\varphi_\mu \neq 0$ zu prüfen, wurde auf das Muster in Abbildung 4.2c ein gaußförmiges Intensitätsmaximum addiert. Das Ergebnis entspricht dem in Abbildung 4.2d gezeigten Beugungsmuster. Bis zum Winkel $\Theta = 5°$ entspricht das Muster dem Muster aus Abbildung 4.2b. Bei größeren Polarwinkeln entspricht das Beugungsmuster der Intensitätsverteilung aus Abbildung 4.2c. Qualitativ ließe sich die Phasenverschiebung der Streuwellen daher folgendermaßen ausdrücken:

$$\Delta\varphi_\mu \approx \begin{cases} 0,0 & \text{für } \Theta \leq 5° \\ 0,4\pi & \text{sonst} \end{cases} . \tag{4.1}$$

Das Beugungsmuster aus Abbildung 4.2d lässt sich somit als Intensitätsverteilung von anisotropen Streuwellen interpretieren. Wie nach Abschnitt 3.3.2 zu erwarten ist, führen solche Beugungsmuster in der Rekonstruktion zu Artefakten. Dementsprechend enthält die Rekonstruktion aus Abbildung 4.2d keine scharf lokalisierten Intensitätsmaxima mehr. Stattdessen verbreitert sich die Intensität an manchen Stellen entlang der atomaren Kette. Andere Stellen, an denen eigentlich Atompositionen durch Intensitätsmaxima angezeigt werden sollten, weisen stattdessen nur langgezogene Minima auf. Eine eindeutige Bestimmung der Atompositionen ist mit einer derartigen Rekonstruktion nicht mehr möglich.
Solange die Phasenverschiebung ungefähr $\Delta\varphi_\mu \approx 0$ entspricht, hat die Entstehung eines Vorwärtsstreumaximums in Richtung einer atomaren Kette keinen Einfluss auf die Rekonstruktion, da in dieser Richtung ohnehin ein Intensitätsmaximum auftritt. Entsteht ein solches Maximum je-

doch bei endlicher Phasenverschiebung, entstehen deutliche Rekonstruktionsfehler. Somit stellen die stets auftretenden Vorwärtsstreumaxima eine mögliche Erklärung für die Rekonstruktionsartefakte in Abbildung 4.1b dar. Die im nächsten Abschnitt erläuterte Untersuchung wird bestätigen, dass sich tatsächlich alle Rekonstruktionsfehler durch Phasenverschiebungen von $\Delta\varphi_\mu \neq 0$ in Kombination mit den Intensitätsmaxima in Vorwärtsrichtung erklären lassen.

4.1.3 Geometrische Projektion und holographische Modulationen

Bei mittleren freien Weglängen von 30-40 Å können atomare Ketten in fast jeder Raumrichtung gefunden werden. Daher treten im gesamten Beugungsmuster Vorwärtstreumaxima mit unterschiedlich starker Intensität auf. Um dies zu visualisieren, wurde eine Vorwärtsstreukarte eines Wolfram-Kristalls berechnet. Dabei wurde jedem Atom eine gaußförmige Intensität in Vorwärtsrichtung zugeordnet.

$$I_\mu(\mathbf{r}') = \left| A_\mu \exp\left(-\frac{1}{2} \left(\frac{\arccos\left(\hat{\mathbf{r}}_\mu \cdot \hat{\mathbf{r}}'\right)}{\sigma_{FS}} \right)^2 \right) \right|^2 \tag{4.2}$$

Dabei entsprechen $\hat{\mathbf{r}}_\mu$ und $\hat{\mathbf{r}}'$ den Einheitsvektoren der Ortsvektoren von Streuatom und Musterpunkt. Um das durch I_μ beschriebene Intensitätsmaximum auf einen kleinen Raumwinkel zu beschränken, wurde eine Varianz von $\sigma_{FS} = 1.8°$ gewählt. Zur Berechnung der Vorwärtsstreukarte in Abbildung 4.3a wurden die nächsten 1 Million Nachbaratome des Emitter addiert.

$$I_{FS}(\mathbf{r}') = \sum_\mu I_\mu(\mathbf{r}') \tag{4.3}$$

Die berechnete Vorwärtsstreukarte weist detailreiche Intensitätsvariationen auf. Durch die immense Anzahl berücksichtigter Atome bilden sich in manchen Richtungen bandartige Intensitätsmaxima aus, die sich über die Großkreise der Kugeloberfläche des Musters erstrecken. Je mehr Atome sich pro Längeneinheit zwischen Emitter und Detektor befinden, desto höher ist die Intensität in der jeweiligen Richtung. Daher kann dieses Muster als geometrische Projektion der Wolfram-Struktur betrachet werden, da die Intensitätsvariationen die Atomdichte in der jeweiligen Richtung widerspiegeln. Auch das XPD-Muster in Abbildung 4.3b, das mittels Blochwellen-Simulation ermittelt wurde, weist diese bandartigen Intensitätsmaxima auf. Im Vergleich der Bänder in den Abbildungen 4.3a und 4.3b lässt sich eine exzellente Übereinstimmung bezüglich des Bandverlaufs feststellen. Allerdings enthält das simulierte XPD-Muster in Abbildung 4.3b noch eine Vielzahl zusätzlicher, wesentlich feinerer Intensitätsmodulationen.

Um zu prüfen, ob es sich bei den zusätzlichen Modulationen um holographische Modulationen handelt, wurde das computergenerierte Hologramm eines Wolfram-Kristalls mit 1 Million Atome berechnet. Dabei wurden die gleichen Ortsvektoren $\mathbf{r}_\mu$ in Gleichung (1.25) eingesetzt, die auch für die Berechnung der geometrischen Projektion verwendet wurden. Die Amplituden der Streuwellen wurden mit einer Gaußfunktion analog zu Gleichung (4.2) mit einer Varianz von $\sigma_{FS} = 15°$ gewichtet, um die endlichen Streukegel zu berücksichtigen. Da für die Hologrammberechnung eine konkrete Phasenverschiebung berücksichtigt werden muss, wurden für eine bestmögliche Übereinstimmung mit der Blochwellen-Simulation verschiedene Werte für $\Delta\varphi_\mu$ ausprobiert.

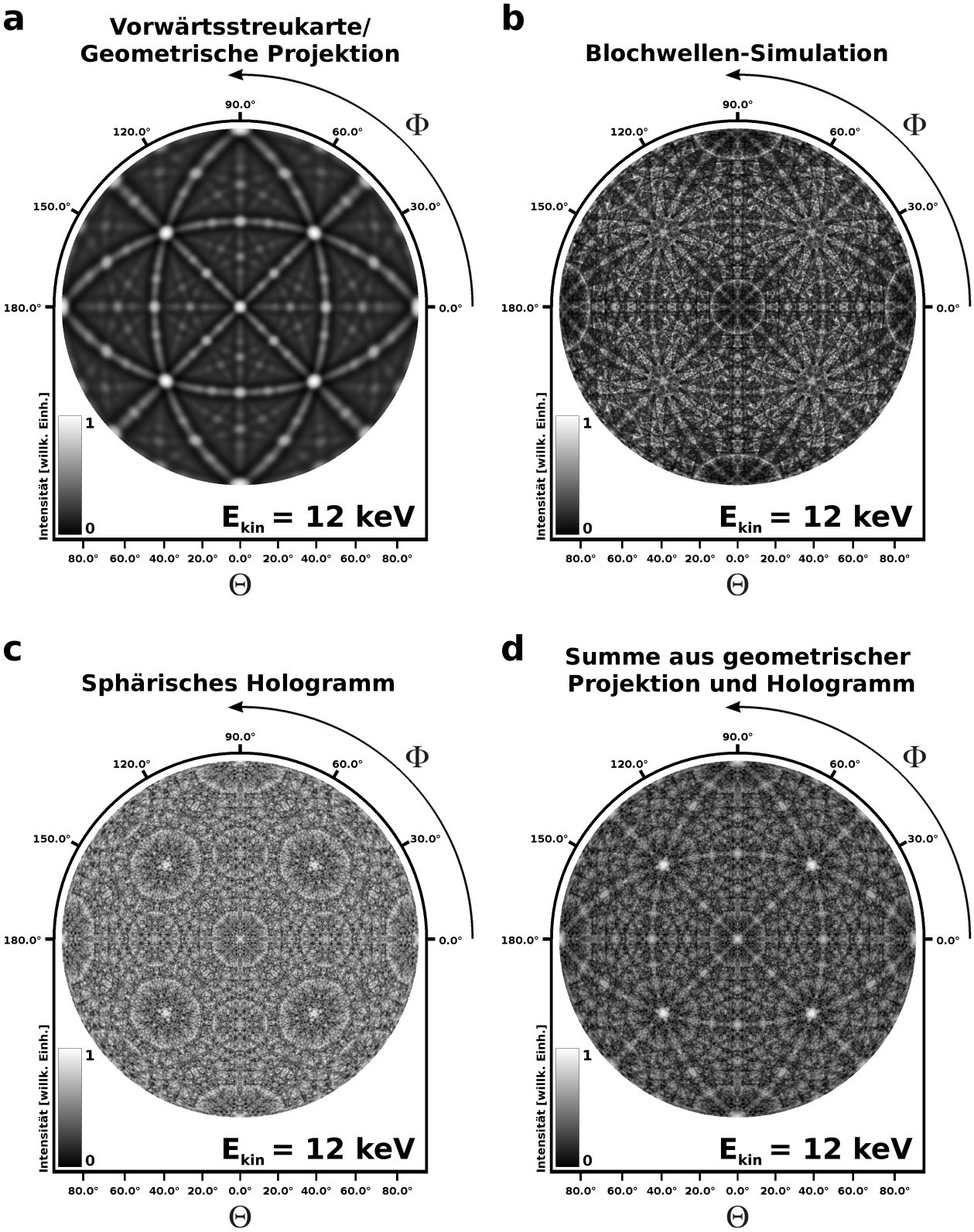

Abbildung 4.3: **Die Geometrische Projektion in einem Wolframkristall.** a, **Geometrische Projektion eines Wolframkristalls mit 1 Million Atomen.** b, **Blochwellen-Simulation eines Wolframkristalls bei $E_{kin} = 12$ keV [85].** c, **Sphärisches CGH der Wolframstruktur bei einer Phasenverschiebung von $\Delta\varphi_\mu = 0,36\pi$.** d, **Summe der Intensitäten von geometrischer Projektion aus (a) und CGH aus (c).**

Zunächst wurden 20 verschiedene Hologramme berechnet, wobei für das j-te Hologramm ein Phasensprung von $\Delta\varphi_\mu = \frac{j}{10}\pi$ eingesetzt wurde. Die besten Übereinstimmungen ergaben sich dabei für $j = 3$ und $j = 4$. Zur Verbesserung der Resultate wurden anschließend nochmals 10 Hologramme mit einem Phasensprung von $\Delta\varphi_\mu = \frac{30+j}{100}\pi$ für das j-te Hologramm berechnet. Auf diese Art konnte die beste Übereinstimmung mit der Blochwellen-Simulation bei einem Phasensprung von $\Delta\varphi_\mu = 0.36\pi$ ermittelt werden. Das resultierende CGH in Abbildung 4.3c weist dabei eine Vielzahl ringartiger Intensitätsmaxima auf, die auch in der Blochwellen-Simulation gefunden werden können.
Werden die Intensitäten des Hologramms aus Abbildung 4.3c mit den Intensitäten der geometrischen Projektion aus Abbildung 4.3a addiert, ergibt sich das in Abbildung 4.3d gezeigte Muster. In manchen Richtungen weichen zwar die absoluten Intensitäten beider Muster leicht voneinander ab, der qualitative Intensitätsverlauf stimmt allerdings exzellent überein. Die Beugungsmusterintensität I_{XPD} lässt sich somit in erster Näherung als Summe von holographischen Modulationen I_{holo} und geometrischer Projektion I_{geo} beschreiben.

$$I_{XPD} = I_{holo} + I_{geo} \tag{4.4}$$

Ein XPD-Muster bei hohen kinetischen Energien besteht somit aus zwei verschiedenen Intensitätsmodulation, die jedoch nicht separat voneinander gemessen werden können. Da in diesem Beispiel sowohl geometrische Projektion als auch Hologramm als separate Muster berechnet wurden, können beide Muster zur Untersuchung der Abbildungseigenschaften unabhängig voneinander rekonstruiert werden. Durch die Vertauschbarkeit von Integral und Summe entspricht die Bildfunktion des Gesamtmusters der komplexen Summe beider Teilmuster-Bildfunktionen.
Wie bereits Abbildung 4.1b zeigt auch Abbildung 4.4 die Rekonstruktion der zweiten Atomlage oberhalb des Emitters in einem Wolfram-Kristall. Für die Rekonstruktion in Abbildung 4.4a wurde die geometrische Projektion aus Abbildung 4.3a in die Bildfunktion in Gleichung (1.11) eingesetzt. Die Rekonstruktion enthält mehrere großflächige Bereiche erhöhter Bildintensität. Einige dieser Bereiche fallen mit tatsächlichen Atompositionen zusammen, die durch die roten Kreise gekennzeichnet sind. Andere Bereiche, in denen eigentlich Atome vorhanden sein sollten, enthalten jedoch keine signifikant erhöhte Intensität. Zusätzlich enthält die Rekonstruktion eine Reihe von Artfakten, die nicht mit Atompositionen übereinstimmen. Ohne die Kennzeichnung der Atompositionen wäre eine eindeutige Interpretation des rekonstruierten Bildes so gut wie ausgeschlossen. Die geometrische Projektion ist zwar ein Maß für die richtungsabhängige Atomdichte, holographisch interpretierbare Information enthält sie jedoch nicht.
Im Gegensatz dazu führt die Rekonstruktion der holographischen Modulationen aus Abbildung 4.3c zu einem eindeutig interpretierbaren Ergebnis. Die in Abbildung 4.4b entstehenden Intensitätsmaxima stimmen exakt mit den erwarteten Atompositionen überein. Dabei sind die Maxima so stark lokalisiert, dass die Rekonstruktion mit einem Gaußschen Weichzeichner bearbeitet wurde, damit die Intensitätsmaxima in der Abbildung besser erkennbar sind. Obwohl die Intensitätsmodulationen im Hologramm von 1 Million Streuatomen beeinflusst ist, enthält das Hologramm genug Information, so dass in der unmittelbaren Emitterumgebung einzelne Atome einwandfrei wiedergegeben sind.
Die Rekonstruktion der beiden Teilmuster offenbart zwei Aspekte. Erstens zeigt die große Ähnlichkeit zwischen Blochwellen-Simulation und Überlagerung aus geometrischer Projektion und berechnetem Hologramm, dass XPD-Muster bei hohen kinetischen Elektronenenergien tatsächlich rekonstruierbare

Intensitätsmodulationen enthalten. Zweitens konnte gezeigt werden, dass sich die geometrische Projektion störend auf die Rekonstruktion auswirkt und keine holographisch relevante Information besitzt. XPD-Muster lassen sich daher nicht zu eindeutig interpretierbaren Bildern rekonstruieren, solange die geometrische Projektion vorhanden ist.

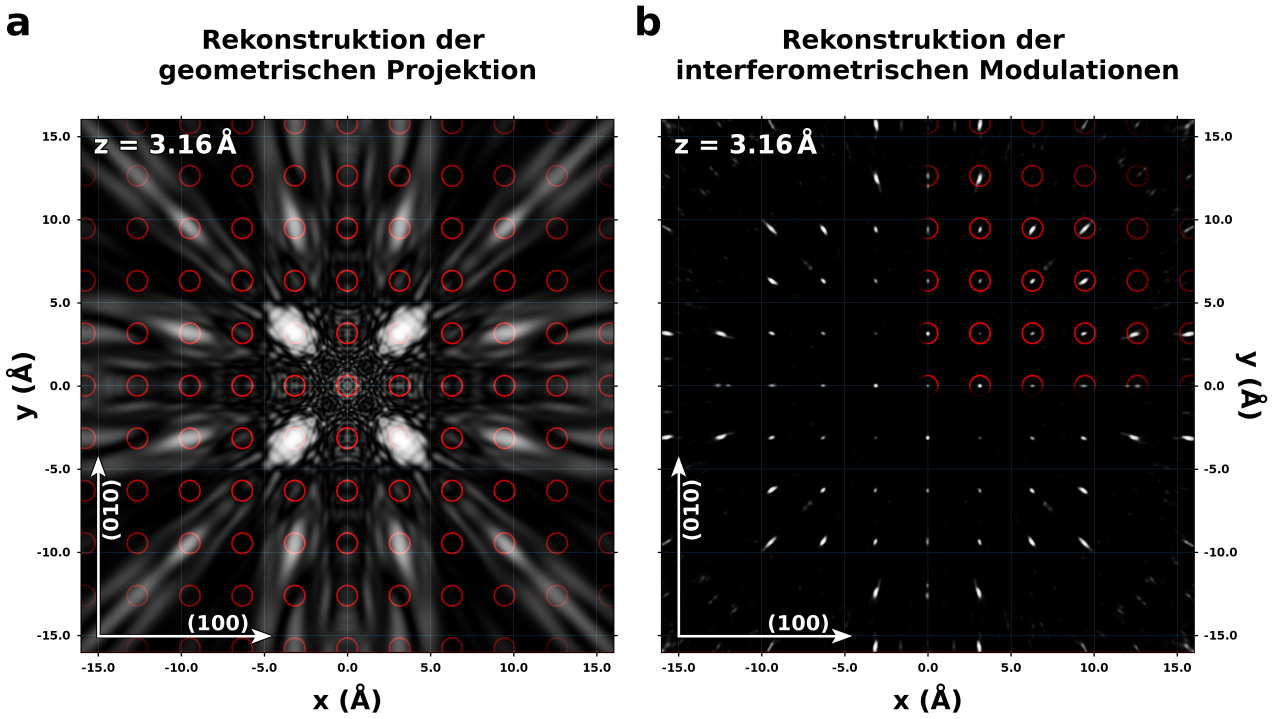

Abbildung 4.4: **Unabhängige Rekonstruktion der beiden Intensitätsmodulationen, aus denen sich ein XPD-Muster bei hohen kinetischen Elektronenenergien zusammensetzt.** a, **Rekonstruktion der geometrischen Projektion aus Abbildung 4.3a. Das rekonstruierte Bild weist eine Vielzahl großflächiger Intensitätsmaxima auf, die allerdings nur bedingt mit den rot hervorgehobenen Atompositionen übereinstimmen.** b, **Rekonstruktion des sphärischen Hologramms aus Abbildung 4.3b. Starke Intensitätsmaxima bilden sich an den ursprünglichen Atompositionen aus, die mit roten Kreisen gekennzeichnet sind.**

4.1.4 Entfernung der geometrischen Projektion

Die geometrische Projektion lässt sich durch ein relativ simples Verfahren aus den Beugungsmustern entfernen. Wird die kinetische Energie der Photoelektronen variiert, bleibt die geometrische Projektion im Beugungsmuster nahezu unverändert. Im Gegensatz dazu weisen die holographisch interpretierbaren Intensitätsmodulationen eine große Abhängigkeit der Elektronenwellenlänge auf, die von der kinetischen Energie abhängt. Werden zwei Beugungsmuster bei verschiedenen Energien aufgenommen, wird durch Bildung der Differenz beider Musterintensitäten die geometrische Projektion entfernt [87]. Abbildung 4.5a zeigt das Differenzmuster eines Wolframkristalls, das durch die Subtraktion von zwei XPD-Mustern bei 13 keV und bei 12 keV entsteht. Beide Muster wurden mit Hilfe von Blochwellen-Simulationen erzeugt.

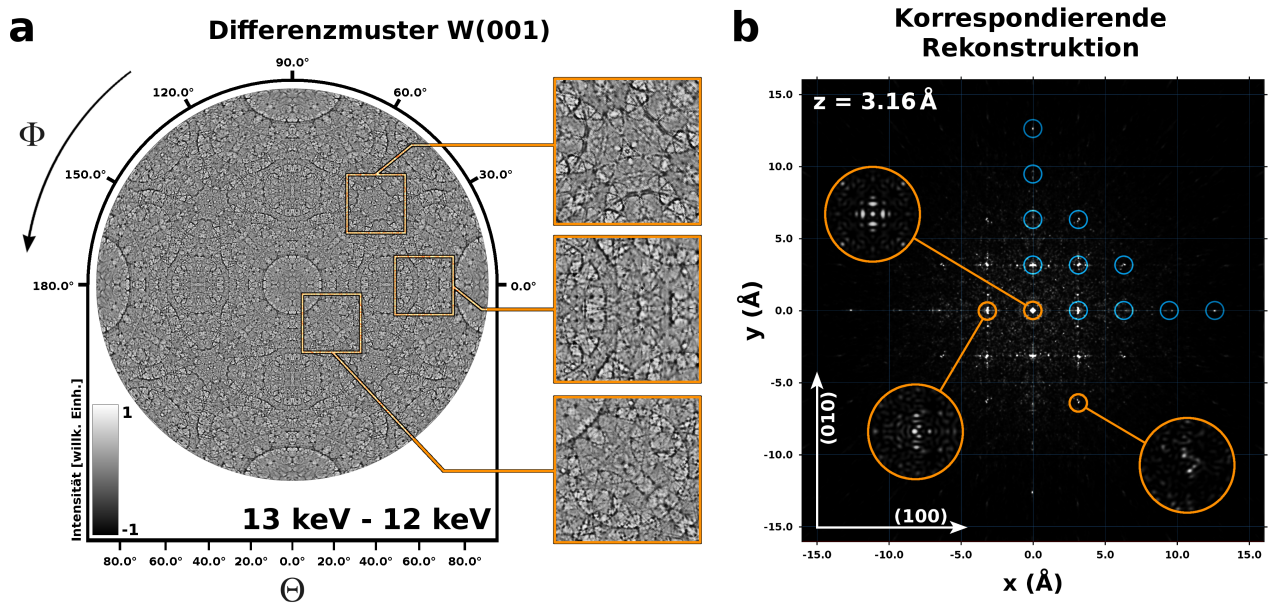

Abbildung 4.5: **Wolfram-Rekonstruktion mit Hilfe eines Differenzmusters.** a, **Differenzmuster von zwei Wolfram-Beugungsmustern [85] bei Elektronenenergien von 13 keV und 12 keV.** b, **Rekonstruierte Wolfram-Atomlage. Im rekonstruierten Bild sind mehrere signifikante Intensitätsmaxima zu erkennen, die perfekt mit den erwarteten Atompositionen (blaue Kreise) übereinstimmen.**

Wie in Abbildung 4.5a gezeigt, enthält das resultierende Differenzmuster nach wie vor eine große Anzahl von Intensitätsmodulationen. Im Gegensatz zum Beugungsmuster aus Abbildung 4.3b lassen sich in Abbildung 4.5a keine bandartigen Intensitätsmaxima mehr finden, die auf das Vorhandensein der geometrischen Projektion hinweisen. Stattdessen enthält das Differenzmuster eine Vielzahl kleinerer Ringmuster und ähnelt daher eher dem berechneten Hologramm aus Abbildung 4.3c.
Zur Berechnung des Rekonstruktionsintegrals aus Gleichung (1.11) muss eine konkrete Wellenzahl in den Integranden eingesetzt werden. Die beiden Muster, aus denen das Differenzmuster gebildet wird, wurden allerdings bei unterschiedlichen Elektronenenergien simuliert. Aus diesem Grund wird zur Rekonstruktion die mittlere Wellenzahl $\overline{k}$ in den Integranden der Bildfunktion aus Gleichung (1.11) eingesetzt [87].

$$\overline{k} = \frac{1}{2}(k_1 + k_2) \tag{4.5}$$

Dabei entsprechen k_1 und k_2 den Wellenzahlen, die sich nach den Gleichungen (2.2) und (1.3) aus den kinetischen Energien der einzelnen Muster ergeben. Wird das Differenzmuster aus Abbildung 4.5a mit der mittleren Wellenzahl $\overline{k}$ rekonstruiert, ergibt sich für die zweite Atomlage oberhalb des Emitters das in Abbildung 4.5b gezeigte Bild. Die rekonstruierte Bildintensität enthält mehrere signifikante Intensitätsmaxima. Alle Maxima liegen dabei exakt an den Atompositionen, die für positive x- und y-Koordinaten durch die blauen Kreise markiert sind. Auch die Maxima, die nicht mit Kreisen versehen wurden, heben sich deutlich im Bild ab und lassen sich klar erkennen. XPD-Muster, die bei kinetischen Energien von mehreren keV aufgenommen werden, enthalten somit tatsächlich holographisch rekonstruierbare Informationen. Die Struktur von Wolfram ließe sich mit einer solchen Rekonstruktion bereits eindeutig identifizieren.

Allerdings stellt die Rekonstruktion in Abbildung 4.5b zunächst nur einen qualitativen Nachweis für die Rekonstruierbarkeit von XPD-Mustern dar. Daher wird im Folgenden gezeigt, dass die Rekonstruktion von Differenzmustern allgemein möglich ist. Durch die Differenzbildung reduziert sich die Intensität $\Delta\chi$ des Differenzmusters auf die holographischen Anteile:

$$\Delta\chi(\mathbf{r}') = I_{holo,k_2}(\mathbf{r}') - I_{holo,k_1}(\mathbf{r}') \ . \tag{4.6}$$

Wird die Differenz der Wellenzahlen als $2\delta k := k_2 - k_1$ definiert, lassen sich die Wellenzahlen der einzelnen Muster zu $k_1 = \overline{k} - \delta k$ und $k_2 = \overline{k} + \delta k$ umschreiben. In einem Koordinatensystem mit dem Streuatom auf der z″-Achse ergibt sich gemäß Anhang A.8 für ein Differenzmuster die atomare Bildfunktion

$$\widetilde{\Gamma}^{+}_{\mu}(\mathbf{r}) = \int_0^{\beta_{max}} J_0\left(\overline{k}\sqrt{x^2+y^2}\cdot\sin(\Theta'')\right)\sin(\Theta'')\sin(\delta k r_\mu(1-\cos(\Theta'')))e^{i\overline{k}(z-r_\mu)\cos(\Theta'')}\,d\Theta'' \ . \tag{4.7}$$

Zu großen Teilen entspricht diese Funktion der atomaren Bildfunktion aus Gleichung (3.13). Allerdings enthält dieses Integral zusätzlich den Faktor $\sin(\delta k r_\mu(1-\cos(\Theta'')))$ im Integranden. Dadurch besitzt die atomare Bildfunktion eine explizite Abhängigkeit zum Abstand r_μ zwischen Streuatoms und Emitter.

Um den Einfluss dieses Faktors zu untersuchen, wurde Gleichung (4.7) numerisch für verschiedene Werte von δk, r_μ und β_{max} berechnet. Ein Ergebnis dieser Berechnungen ist, dass sich der Verlauf von $\widetilde{\Gamma}^{+}_{\mu}$ senkrecht zur z″-Achse kaum vom Verlauf der $\widetilde{\Gamma}$-Funktion aus Abbildung 3.1a unterscheidet. Da dieser Verlauf in Abschnitt 3.1.2 bereits untersucht wurde, wird an dieser Stelle auf eine erneute Diskussion verzichtet.

Entlang der z″-Achse kann der Verlauf der $\widetilde{\Gamma}^{+}_{\mu}$-Funktion aus Gleichung (4.7) jedoch signifikante Unterschiede aufweisen. Abbildung 4.6a zeigt die durch $\widetilde{\Gamma}^{+}_{\mu}$ resultierende Bildintensität bei verschiedenen Werten von δk. Die Werte für δk entsprechen dabei den Werten für die im restlichen Verlauf dieser Arbeit verwendeten Differenzmuster. Bei kleinem δk weist der Verlauf von $\widetilde{\Gamma}^{+}_{\mu}$ ein einzelnes globales Maximum auf. Die Abbildungseigenschaften bleiben somit trotz Differenz erhalten. Werden jedoch Beugungsmuster mit größerer Energiedifferenz bei der Berechnung des Differenzmusters verwendet, steigt auch die Wellenzahldifferenz δk. Mit steigendem δk verbreitert sich der Verlauf von $\widetilde{\Gamma}^{+}_{\mu}$ in z″-Richtung, bis das einzelne Intensitätsmaximum bei einem Wert von $\delta k = 0,9$ Å^{-1} schließlich in zwei Maxima aufzuspaltet. Im Prinzip entspricht die Rekonstruktion des Differenzmusters der simultanen Rekonstruktion zweier individueller sphärischer Hologramme. Durch die Verwendung der mittleren Wellenzahl wird das eine Hologramm mit einer zu großen Wellenzahl rekonstruiert, während das andere Hologramm mit einer zu geringen Wellzahl rekonstruiert wird. Ist die Wellenzahl bei der Rekonstruktion kleiner als bei der Hologrammaufnahme, vergrößern sich im rekonstruierten Bild die Abstände der Intensitätsmaxima zum Emitteratom. Die resultierende Struktur wird daher größer dargestellt, als sie tatsächlich ist. Der umgekehrte Fall tritt ein, wenn das Hologramm mit einer zu großen Wellenzahl rekonstruiert wird. Je größer die Differenz der Wellenzahlen der im Differenzmuster verwendeten Beugungsmuster, desto stärker ist die Aufspaltung. Unabhängig davon, ob die Wellenzahl zu groß oder zu klein ist, skaliert die Rekonstruktion immer relativ zum Emitteratom.

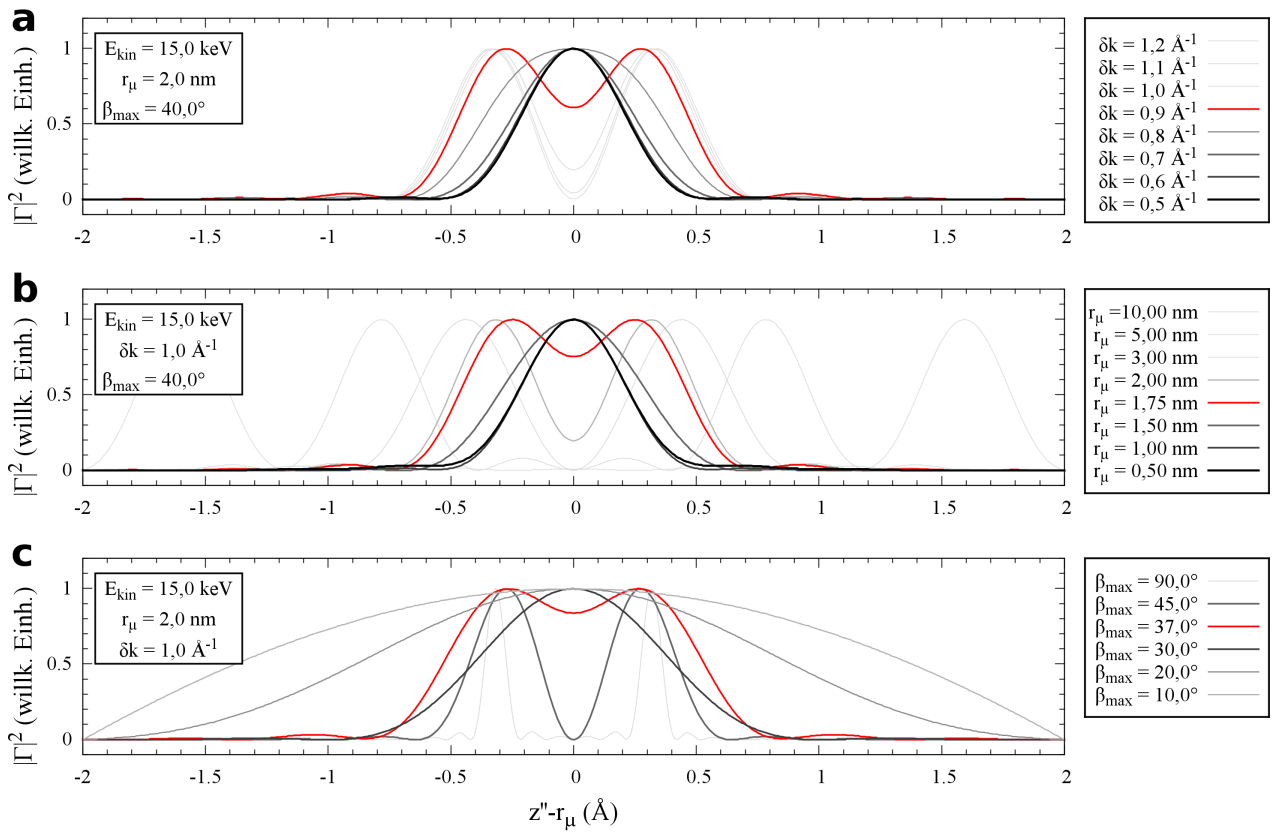

Abbildung 4.6: **Aufspaltung der Maxima bei der Rekonstruktion eines Differenzmusters.** a, **Aufspaltung der Intenstätsmaxima bei ansteigender Wellenzahlendifferenz der zur Differenzmusterberechnung verwendeten Beugungsmuster.** b, **Aufspaltung durch steigenden Abstand zwischen Emitter und Streuatom.** c, **Aufspaltung durch größer werdenden Öffnungswinkel des Streukegels.**

Daher hängt die Ausprägung der Aufspaltung zusätzlich vom Abstand r_μ zwischen Emitteratom und Streuatom ab. Wie in Abbildung 4.6b gezeigt, weist die $\widetilde{\Gamma}_\mu^+$-Funktion bei den verwendeten Parametern für δk und β_{max} bis zu einem Abstand von 1,5 nm keine Aufspaltung auf. Bei höheren Abständen wächst der Abstand zwischen den entstehenden Doppelmaxima stetig, bis die Distanz beider Maxima in der Größenordnung typischer Atomabstände liegt. Für eine eindeutige Interpretation der Rekonstruktionsergebnisse sollte dieser Zustand daher vermieden werden.
Der letzte Parameter, der die Aufspaltung beeinflusst, ist der Öffnungswinkel des Streukegels β_{max}. Je größer der Raumwinkel ist, in dem eine Streuwelle Intensitätsmodulationen erzeugen kann, desto schmaler werden die korrespondierenden Intensitätsaxima in z$''$-Richtung. Dadurch verringert sich der überlappende Bereich beider Maxima, so dass die Doppelmaxima bereits bei kürzeren Abständen beziehungsweise geringeren Wellenzahldifferenzen auftreten. Wie in Abbildung 4.6c gezeigt, sind die $|\widetilde{\Gamma}_\mu^+|^2$-Verläufe bis zu einem Winkel von $\beta_{max} = 30°$ zwar in z$''$-Richtung verbreitert, aber als einzelne Maxima erkennbar. Mit wachsendem Öffnungswinkel des Streukegels wird die Aufspaltung der einzelnen Maxima allerdings immer besser erkennbar.
Die Kurven, bei denen die $|\widetilde{\Gamma}_\mu^+|^2$-Verläufe erste Aufspaltungsanzeichen aufweisen, sind in Abbildung 4.6 rot dargestellt. Werden die Parameter dieser Kurven miteinander verglichen, lässt sich feststellen,

dass

$$\delta k r_\mu (1 - \cos(\beta_{max})) \approx 1,3\pi \tag{4.8}$$

gilt. Diese empirisch gefunde Abhängigkeit kann als Faustregel zur Abschätzung der Bereichsgröße verwendet werden, in dem keine Doppelmaxima durch Aufspaltung entstehen. Die höchste Wellenzahldifferenz, die in dieser Arbeit auftritt, entspricht $\delta k = 1,25$ Å^{-1} bei den kinetischen Energien $E_{kin} = 10$ keV und $E_{kin} = 11$ keV. Durch genauere Betrachtung der ringförmigen Maxima in den Differenzmustern lassen sich die Öffnungswinkel der Streukegel mit $\beta_{max} \approx 40°$ abschätzen. Somit lassen sich nach Gleichung (4.8) innerhalb eines Bereichs von 1,8 nm keine Doppelmaxima finden. Mit einem Bereich dieser Größe lassen sich je nach untersuchter Struktur hunderte bis tausende von Atompositionen eindeutig identifizieren.

4.2 Verbesserung der Rekonstruktionsqualität

4.2.1 Separate Rekonstruktion kleinerer Musterraumwinkel

Die bislang gezeigten Rekonstruktionen liefern zwar bereits vielversprechende Resultate, weisen aber dennoch einen Nachteil auf. Die entstehenden Intensitätsmaxima sind sehr fein und gehen im ebenfalls fein modulierten Intensitätsuntergrund leicht unter. Das Problem ist, dass die Streuwelle eines einzelnen Atoms nur über einen sehr kleinen Raumwinkel Intensitätsmodulationen im Beugungsmuster verursacht. Je nach Öffnungswinkel der Streuwelle enthalten daher lediglich 5-15% der Gesamtmusterfläche die Strukturinformation eines individuellen Atoms. Bei der bisher angewandten Rekonstruktion wird jedoch jeder Intensitätswert eines Musters zur Berechnung eines Rekonstruktionspunktes verwendet. Das bedeutet, dass 85-95% der Musterpunkte, die für die Berechnung eines Rekonstruktionspunktes verwendet werden, gar keine strukturrelevante Information beinhalten. Prinzipiell sollte dies kein Problem darstellen, da die Rekonstruktionswellen, die von solchen Punkten starten, in der Summe destruktiv miteinander interferieren. Nur die Rekonstruktionswellen mit strukturrelevanter Information des betrachteten Rekonstruktionspunktes können an der korrespondierenden Stelle konstruktiv interferieren. Allerdings stellt ein Differenzmuster nur in erster Näherung ein sphärisches Hologramm dar. Durch Mehrfachstreueffekte ist es möglich, dass einige Intensitätsmodulationen energieabhängig stärker oder schwächer ausgeprägt sind (vgl. Abschn. 3.3.1). Im Differenzmuster kann es daher passieren, dass eines der beiden verwendeten Muster einen Teilbereich stärker beeinflusst als das andere. Dadurch können Bereiche im Differenzmuster noch Rückstände der geometrischen Projektion enthalten. Durch diese Effekte wird ein Untergrundrauschen in der Rekonstruktion erzeugt, das mit den strukturrelevanten Γ_μ^+-Funktionen teilweise destruktiv überlagern kann. Infolgedessen entsteht an den Intensitätsmaxima der Γ_μ^+-Funktionen eine Feinstruktur, welche die Identifikation von Atompositionen erschwert.

Dieses Problem kann behoben werden, indem das XPD-Muster in mehrere kleinere Bereiche $\Delta\chi_j$ mit geringerem Raumwinkel unterteilt wird, wie in Abbildung 4.7a gezeigt. Diese Teilmuster werden anschließend separat voneinander rekonstruiert. Jedes Teilmuster enthält dabei die Strukturinformation der Atome, die sich zwischen Emitter und Teilbereich des Musters befinden.

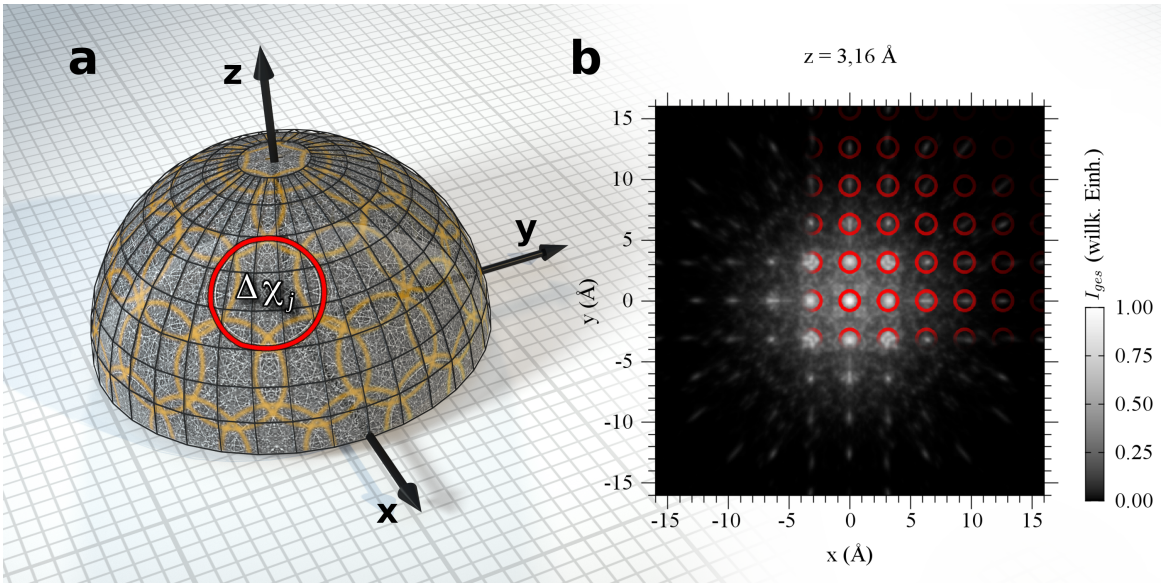

Abbildung 4.7: **Rekonstruktion einzelner Musterteile.** a, **Unterteilung des Differenzmusters. Die rote und die orangefarbenen Linien markieren dabei die Ränder der einzelnen Teilmuster.** b, **Rekonstruktionsergebnis bei der Verwendung einzelner Teilmuster.**

Zur Rekonstruktion der gesamten Emitterumgebung werden anschließend die Bildintensitäten der einzelnen rekonstruierten Teilmuster addiert.

$$I_{ges}(\mathbf{r}) = \sum_j |\Gamma_j(\mathbf{r})|^2 \tag{4.9}$$

Dabei entspricht Γ_j der Bildfunktion des Teilmusters $\Delta\chi_j$. Die Größe der Teilmuster lässt sich dabei durch den Winkelradius β quantitiv festlegen. Dabei entspricht β dem Winkel zwischen Teilmustermittelpunkt und -rand.
Die Anwendung dieses Verfahrens auf das Differenzmuster in Abbildung 4.5a mündet im Rekonstruktionsergebnis, das in Abbildung 4.7b gezeigt ist. Dabei wurde das Differenzmuster in Teilmuster mit dem Winkelradius $\beta = 36°$ unterteilt. Um ein möglichst vollständiges Bild in der Rekonstruktion zu erhalten, überlappen die Teilmuster, so dass die Information des gesamten Differenzmusters in der Teilmusterrekonstruktion berücksichtigt wird. Damit die überlappenden Bereiche der Teilmuster in der Summe aus Gleichung (4.9) nicht stärker gewichtet werden, wurden sämtliche Teilmuster mit Hilfe einer Gauß-Funktion analog zu Gleichung (4.2) multipliziert. Auf diese Weise fällt die Teilmusterintensität sanft zu den Rändern ab.
Im Vergleich der Rekonstruktionen aus Abbildung 4.7b und 4.5b heben sich die Intensitätsmaxima, die aus der Teilmusterrekonstruktion resultieren, wesentlich besser vom Untergrund ab. Weiterhin sind die feinen Modulationen im Bereich der Intensitätsmaxima, die Atompositionen widerspiegeln, vollständig verschwunden. Dadurch ist es möglich, geringere Auflösungen für die Rekonstruktion zu wählen, wodurch Rechenzeit eingespart werden kann. Ebenso sind an einigen Atompositionen zusätzliche Intensitätsmaxima sichtbar, die in der Rekonstruktion des gesamten Differenzmusters in Abbildung 4.5b nicht erkennbar sind. Die Verwendung der Teilmusterrekonstruktion für XPD-Muster von Elektronen bei mehreren keV stellt somit eine Verbesserung der Rekonstruktionsqualität dar. Wenn nicht explizit

anders erwähnt, sind alle weiteren gezeigten Bildintensitäten mit Hilfe der Teilmusterrekonstruktion berechnet worden.

4.2.2 Verwendung von Differenzmustern bei verschiedenen Elektronenenergien

Durch die Verwendung mehrerer Differenzmuster bei verschiedenen Elektronenenergien lässt sich die Rekonstruktionsqualität noch weiter verbessern. Da sich Untergrundrauschen und Rekonstruktionsartefakte je nach kinetischer Energie der Elektronen unterscheiden, lassen sich diese Effekte durch die Kombination mehrerer Rekonstruktionen bei unterschiedlicher Energie kompensieren. In dieser Arbeit wurden zwei verschiedene Methoden entwickelt, die in diesem Abschnitt vorgestellt werden.
Die einfachste Möglichkeit zur Kombination verschiedener Rekonstruktionen besteht darin, die Bildintensität $|\Gamma_k(\mathbf{r})|^2$ jedes einzelnen Musters separat zu ermitteln. Die verschiedenen Intensitäten können anschließend für jeden einzelnen Rekonstruktionspunkt $\mathbf{r}$ addiert werden.

$$I_{ges}(\mathbf{r}) = \sum_j \sum_k |\Gamma_{j,k}(\mathbf{r})|^2 \tag{4.10}$$

Dabei entspricht $\Gamma_{j,k}$ dem j-ten Teilmuster mit der Wellenzahl k. Abbildung 4.8a zeigt das Ergebnis der Bildintensität, die sich aus insgesamt 10 verschiedenen Differenzmustern ergibt. Die zur Differenzmusterberechnung verwendeten Beugungsmuster wurden dabei für Elektronen mit kinetischen Energien zwischen $E_{kin} = 10$ keV und $E_{kin} = 20$ keV bei einer Schrittweite von $\Delta E = 1$ keV simuliert. Die Summe der einzelnen Teilmusterrekonstruktionen führt dabei zu extrem scharf lokalisierten Intensitätsmaxima. Damit die Intensitätsmaxima in der Abbildung erkennbar sind, wurde die rekonstruierte Ebene mit Hilfe eines Gaußschen Weichzeichners nachbearbeitet. Die signifikanten Intensitätsmaxima stimmmen exzellent mit den erwarteten Atompositionen überein, die mit Hilfe von roten Kreisen exemplarisch für positive x- und y-Koordinaten eingezeichnet sind. In einem Bereich von 1,5 nm um den Emitter sind alle Atome sichtbar, so dass alleine in dieser Ebene 80 Atome an den korrekten Positionen sichtbar sind.
Neben der Summe der Bildintensitäten gibt es noch eine zweite Möglichkeit, die Rekonstruktionsergebnisse der einzelnen Teilmuster mit verschiedenen Wellenzahlen zu kombinieren. Diese Möglichkeit besteht darin, die Bildfunktionen der Teilmuster, die gleiche Raumwinkel abdecken, vor der Betragsbildung komplex zu addieren. Allerdings lässt sich dies generell nicht bewerkstelligen, ohne die Bildqualität zu verschlechtern. Vor der Betragsbildung besitzt jedes Maximum der Bildfunktion einen k-abhängigen komplexen Vorfaktor. In der Summe kann es somit passieren, dass die Maxima der Bildfunktionen sich bei verschiedenen Wellenzahlen destruktiv überlagern. Nach Gleichung 3.10 lautet dieser Vorfaktor für die strukturrelevanten Γ_μ^+-Funktionen $C_\mu^+ = e^{i(kr_\mu + \Delta\varphi_\mu)}$. Die Multiplikation der komplexen Bildfunktion mit einem Faktor e^{-ikr} reduziert diesen Faktor an allen Atompositionen r_μ auf $C_\mu^+ = e^{i\Delta\varphi_\mu}$. Die Summe der komplexen Bildfunktionen lautet daher:

$$I_{ges}(\mathbf{r}) = \sum_j \left| \sum_k e^{-ikr} \cdot \Gamma_{j,k}(\mathbf{r}) \right|^2 . \tag{4.11}$$

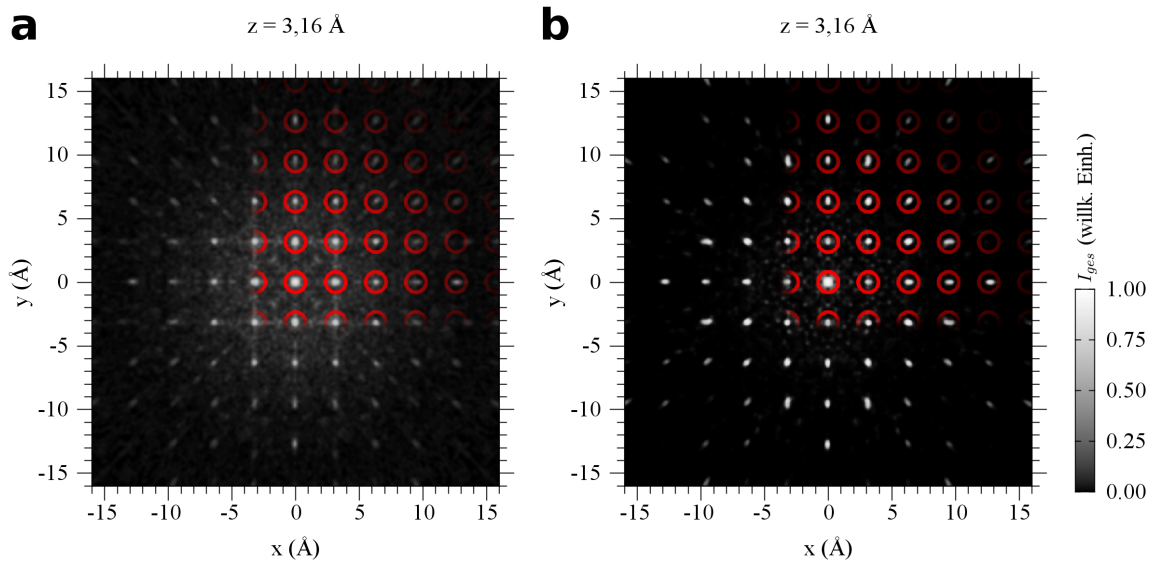

Abbildung 4.8: **Kombination der Rekonstruktionen bei verschiedenen Energien.** a, **Ergebnis der Summe über die Bildintensitäten.** b, **Ergebnis der Summe über die komplexen Bildfunktionen.**

Solange die Phasenverschiebung $\Delta\varphi_\mu$ energieunabhängig ist, überlagern sich die strukturrelevanten Γ^+_μ-Maxima in der komplexen Summe über k an den Atompositionen konstruktiv. Wie in Abbildung 4.8b gezeigt, resultieren aus der Rekonstruktion nach Gleichung (4.11) extrem starke Intensitätsmaxima.
Ein positiver Nebeneffekt dieser Methode ist die Kompensation der Γ^-_μ-Maxima des Zwillingsbildes [70] und der $\Gamma^\pm_{\mu\nu}$-Maxima, welche die Umgebung der einzelnen Streuatome widerspiegeln. Die Vorfaktoren C^-_μ und $C^\pm_{\mu\nu}$ aus den Gleichungen (3.10) und (3.11) bleiben nach der Multiplikation mit e^{-ikr} weiterhin k-abhängig. Mit einer wachsenden Anzahl verwendeter Differenzmuster mit verschiedenen Wellenzahlen überlagern sich somit die Γ^-_μ- und $\Gamma^\pm_{\mu\nu}$-Funktionen destruktiv. Auf diese Weise werden durch Gleichung (4.11) bei ausreichend hoher Anzahl an Differenzmustern bei verschiedenen Energien nur die strukturrelevanten Γ^+-Funktionen dargestellt.

$$I_{ges}(\mathbf{r}) \approx \sum_k |\Gamma^+_\mu|^2 \tag{4.12}$$

Die Bildintensität nach Gleichung (4.11) spiegelt somit die tatsächliche Atomstruktur der Probe wider. In vielen Arbeiten ist daher der Faktor e^{-ikr} bereits im Integranden des Rekonstruktionsintegrals enthalten [87, 88]. Der Untergrund ist außer in der Nähe des Koordinatenursprungs nicht mehr sichtbar. Stattdessen bilden sich scharf lokalisierte Intensitätsmaxima an den Atompositionen. Wie bereits in Abbildung 4.8a musste auch für Abbildung 4.8b die Bildintensität künstlich per Gaußschem Weichzeichner verbreitert werden, um die Maxima besser erkennen zu können.
Die Reduzierung der Bildintensität auf die Summe der Betragsquadrate der Γ^+_μ-Funktionen ist ein klarer Vorteil bei der Verwendung von Gleichung (4.11) zur Verbesserung der Rekonstruktionsergebnisse. In den Randbereichen von Abbildung 4.8b kann allerdings beobachtet werden, dass die Stärke der Intensitätsmaxima plötzlich abnimmt und je nach Position sogar ganz verschwindet. Dies ist ein

erster Hinweis auf die beginnende Anisotropie der Streuwellen bei weiter entfernten Atomen, wie sie in Abschnitt 3.4 beschrieben wurde.
Im Gegensatz dazu weisen die Intensitätsmaxima der Atompositionen in Abbildung 4.8a einen wesentlich gleichmäßigeren Abfall mit steigendem Abstand zur Emitterposition auf. Je nach untersuchtem System lassen sich mit der Summe der Bildintensitäten aus Gleichung (4.10) mehr Strukturinformationen erfassen.

4.3 Rekonstruktion experimenteller Muster

4.3.1 Elektronenholographie mit Elektronenrückstreuung

Nachdem gezeigt wurde, dass Elektronenbeugungsmuster von Elektronen mit kinetischen Energien von $E_{kin} > 10$ keV für holographische Rekonstruktionen verwendet werden können, wurde das Rekonstruktionsverfahren auf experimentelle Daten angewendet. Allerdings steht die Messung von XPD-Mustern bei diesen Energien bislang noch aus. Die bislang höchsten verwendeten Energien bei Photoelektronen-Experimenten liegen mit 6-8 keV noch knapp unterhalb der erforderlichen Mindestenergie. Es gibt jedoch eine alternative Messmethode, mit der bereits Elektronenbeugungsmuster mit den notwendigen Energien aufgenommen werden können. Bei diesem Verfahren handelt es sich um die Elektronenrückstreuung, kurz EBSD (von "**E**lectron **B**ack**S**catter **D**iffraction") [89, 90]. Im Gegensatz zu XPD-Messungen werden bei EBSD-Aufnahmen die Elektronen nicht innerhalb der Probe ausgelöst, sondern von außen eingestrahlt. In dieser Technik wird ein Elektronenstrahl mit einer Energie von mehreren keV auf eine Probe gerichtet. Treffen diese Elektronen auf die Probenatome, entstehen Streuwellen. Durch die Überlagerung sämtlicher Streuwellen eines rückgestreuten Elektrons entstehen analog zur Photoelektronenbeugung Intensitätsmodulationen. Diese können, wie in Abbildung 4.9a dargestellt, mit Hilfe eines Leuchtschirms sichtbar gemacht und mit einer CCD-Kamera aufgenommen werden. Da die Elektronenwellen, wie in Abschnitt 3.4 beschrieben, bei Energien von 10 keV und mehr in einem kleinen Raumwinkel um die Vorwärtsrichtung fokussiert sind, muss der einfallende Elektronenstrahl möglichst flach eingstrahlt werden, um messbare Modulationen zu erhalten. Gemäß Abschnitt 1.5.1 sollten bei EBSD-Aufnahmen andere Muster entstehen als bei XPD-Messungen, da sich der Ursprung der Elektronenwelle außerhalb der Probe befindet. Durch inelastische Streuung verlieren jedoch die rückgestreuten Elektronen ihre Kohärenz zur einfallenden Welle [91]. Die entstehenden Modulationen im gemessenen Muster gleichen somit den Modulationen, die entstehen würden, wenn sich die Elektronenquelle innerhalb der Probe befinden würde. Das erste Atom, an dem ein einfallendes Elektron gestreut wird, kann daher als Emitteratom interpretiert werden. Daher sind bei hohen Energien XPD- und EBSD-Muster beinahe nicht unterscheidbar. In Abbildung 4.9b ist dies anhand des Beugungsmusters eines W(001)-Kristalls gezeigt. Die obere Hälfte der Abbildung zeigt ein gemessenes EBSD-Muster, welches auf eine Kugeloberfläche projiziert wurde. Dies ist zulässig, da auch bei EBSD-Mustern die Intensitätsmodulation im Fernfeld nicht vom Beobachtungsabstand, sondern ausschließlich von der Beobachtungsrichtung abhängt (vgl. Abschn. 1.5.3). Die Daten wurden bei einem Elektronenstrahlstrom von 10 nA und einer Belichtungszeit von 800 ms aufgenommen.
In der unteren Hälfte von Abbildung 4.9b ist ein mittels Blochwellen-Simulation errechnetes XPD-Muster von Wolfram bei der gleichen Energie dargestellt.

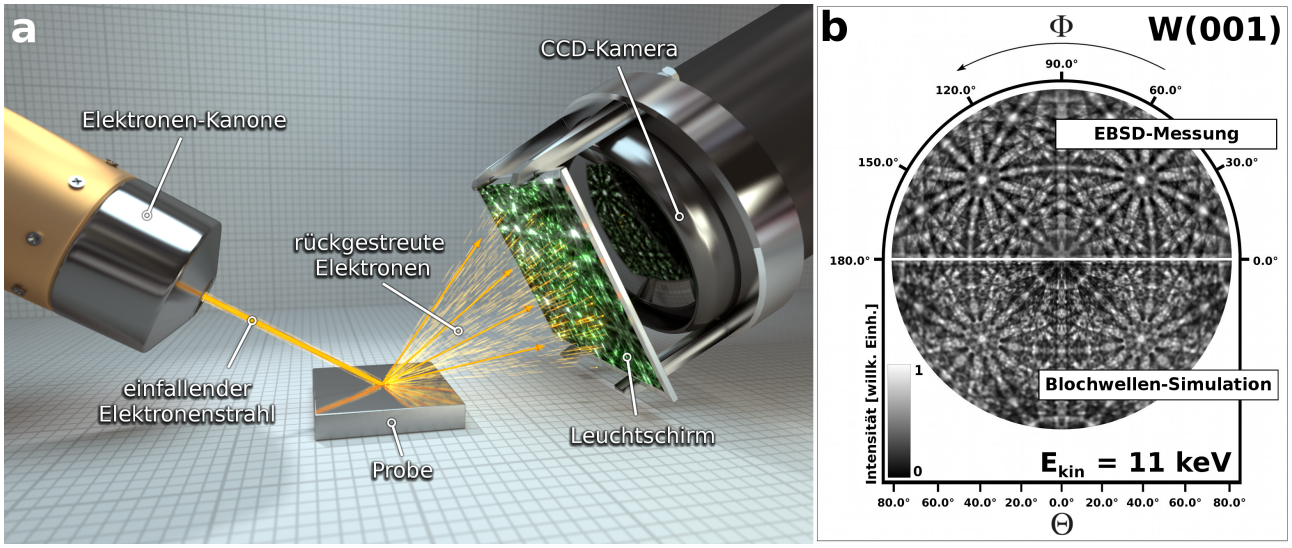

Abbildung 4.9: **Experimentelle Aufnahme von Elektronhologrammen.** a, **Experimenteller Aufbau zur Aufnahme von EBSD-Mustern.** b, **Vergleich zwischen experimentellen EBSD-Muster und simulierten XPD-Muster von Wolfram bei einer Elektronenenergie von 11 keV [85].**

Beide Muster weisen die gleichen Intensitätsmodulationen auf. Das deutet zum Einen eine vielversprechende Rekonstruktion der experimentellen Muster an, da bereits die Rekonstruktion der simulierten Muster in den Abschnitten 1.5.3 und 4.2 erfolgreich war. Zum Anderen zeigt die gute Übereinstimmung zwischen simulierten XPD-Mustern und experimentellen EBSD-Daten die akkurate Funktionsweise der Blochwellen-Simulationen.

4.3.2 Rekonstruktionsergebnisse

Zur Rekonstruktion der Wolfram-Struktur wurden insgesamt 21 EBSD-Muster bei Energien zwischen $E_{kin} = 10$ keV und $E_{kin} = 20$ keV aufgenommen. Die Muster wurden in äquidistanten Energieschritten von 500 eV gemessen, so dass insgesamt 20 Differenzmuster gebildet werden konnten. Mit Hilfe dieser Differenzmuster wurde ein räumliches Bild der Atomstruktur innerhalb des Wolframkristalls mit Hilfe der Summe der Bildintensitäten aus Gleichung (4.10) berechnet. Das rekonstruierte räumliche Bild hat dabei ein Volumen von $32 \times 32 \times 16$ Å^3 bei einer Auflösung von $256 \times 256 \times 128$ Bildpunkten. Abbildung 4.10 zeigt die korrespondierenden Rekonstruktionsergebnisse, die mittels Gleichung (4.10) berechnet wurden.
In Abbildung 4.10a sind einzelne Rekonstruktionsebenen dargestellt, die Schnittebenen mit verschiedenen Atomlagen des Wolframkristalls entsprechen. Die oberen beiden Rekonstruktionsebenen in Abbildung 4.10a stellen xz-Ebenen dar, die senkrecht zur Probenoberfläche liegen. Weiterhin sind in Abbildung 4.10a zwei xy-Ebenen parallel zur Probenoberfläche gezeigt. Die Schnittgeraden zwischen den einzelnen Rekonstruktionsebenen sind durch die roten Linien angezeigt. Jede einzelne Rekonstruktionsebene enthält eine Vielzahl von Intensitätsmaxima, die exzellent mit den tatsächlichen Atompositionen eines Wolframkristalls übereinstimmmen. Die tatsächlichen Atompositionen sind dabei in Abbildung 4.10a exemplarisch für positive x-, y- und z-Koordinaten mit roten Kreisen gekennzeichnet. In den

xy-Ebenen sind somit rund hundert Atompositionen pro Rekonstruktionsebene sichtbar. Bei Betrachtung der xz-Ebenen in Abbildung 4.10a lässt sich feststellen, dass zehn verschiedene Atomlagen, die parallel zur Oberfläche liegen, in der Rekonstruktion sichtbar sind. Dadurch lassen sich rund tausend einzelne Atompositionen durch die Rekonstruktion erschließen. Die resultierende Rekonstruktion zeigt somit wesentlich mehr Atompositionen an, als zur eindeutigen Strukturbestimmung nötig sind.
Die Volumendarstellung in Abbildung 4.10b stellt den in Abbildung 4.10a gelb markierten Bereich dar. Alle Intensitätsmaxima in Rot liegen im Zentrum der blauen Drahtgitterkugeln, die tatsächliche Atompositionen markieren. Zusätzlich ist die bcc-Einheitszelle des Wolframkristalls in hellblau dargestellt. Sowohl an den Eckpunkten als auch im Zentrum der Zelle sind gut erkennbare Intensitätsmaxima zu finden. Diese Darstellung zeigt, dass die Rekonstruktion in allen drei Raumdimensionen scharf lokalisierte Intensitätsmaxima aufweist.
Die Rekonstruktion des Wolframkristalls zeigt, dass die holographische Rekonstruktion experimenteller Elektronenbeugungsmuster möglich ist. Alle bisher erläuterten Prinzipien lassen sich somit auf experimentelle Daten übertragen. Zusätzlich lassen sich fast tausend Atompositionen hochaufgelöst in allen drei Raumdimensionen rekonstruieren. Die holographische Rekonstruktion ist daher nicht nur auf XPD-Muster beschränkt, sondern kann mit den in dieser Arbeit entwickelten Methoden auch für EBSD-Muster erfolgreich durchgeführt werden.

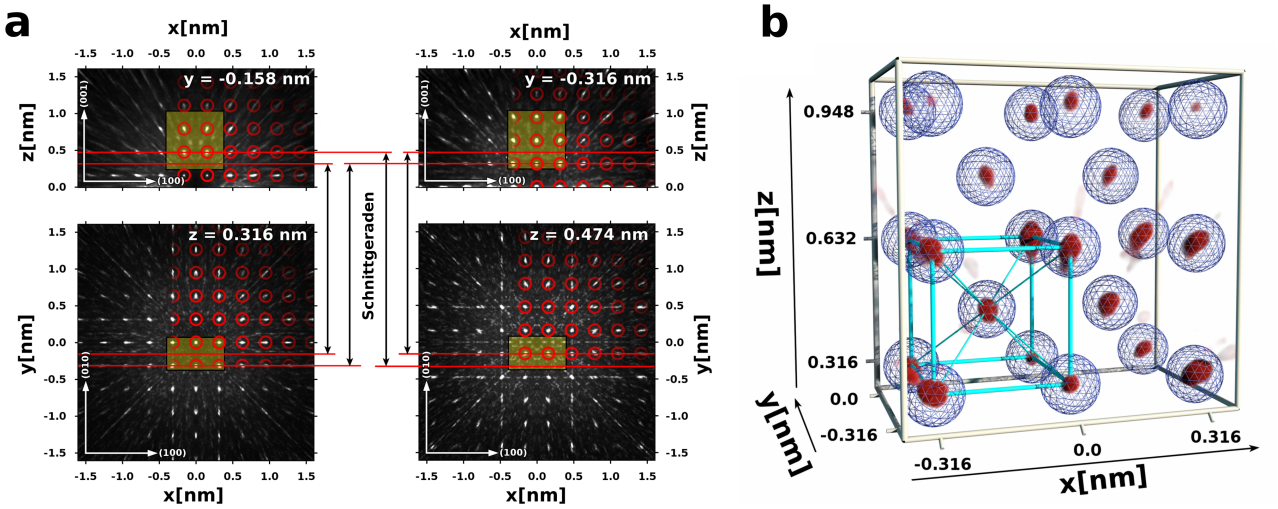

Abbildung 4.10: **Räumliche Rekonstruktion der experimentellen Elektronenbeugungsmuster von Wolfram.** a, **Visualisierung verschiedener zweidimensionaler Rekonstruktionsebenen per Grausstufen. Die oberen beiden Rekonstruktionsebenen sind senkrecht zur Probenoberfläche orientiert, während die unteren beiden Ebenen parallel zur Oberfläche angeordnet sind. Die Schnittgeraden zwischen den verschiedenen Ebenen sind mit roten Linien eingezeichnet. Der gelbe Kasten markiert den Volumenbereich, der in (b) dargestellt ist.** b, **Volumendarstellung eines Teilbereichs des rekonstruierten räumlichen Bildes. Die Intensitäten in Rot liegen exakt an den Mittelpunkten der blauen Drahtgitterkugeln, welche die tatsächlichen Atompositionen markieren. Der blaue Kasten zeigt die Wolframeinheitszelle an.**

5 Rekonstruktion weiterer Atomstrukturen

5.1 Überlagerung verschiedener lokaler Umgebungen

Die bisher untersuchte Kristallstruktur von Wolfram besitzt eine relativ einfache Atomstruktur. Um auch die Rekonstruktionseigenschaften komplexerer Atomstrukturen zu untersuchen, wurden zunächst die simulierten XPD-Muster von Silizium rekonstruiert. Abbildung 5.1a zeigt eines der insgesamt 6 verwendeten Beugungsmuster, die für die Rekonstruktion verwendet wurden. Die kinetischen Energien der verwendeten Muster liegen zwischen $E_{kin} = 10$ keV und $E_{kin} = 15$ keV.
Silizium kristallisiert in der Diamantstruktur mit einer Gitterkonstanten von 5,43 Å. Dadurch besitzt Silizium, wie in Abschnitt 2.4.3 erwähnt, zwei verschiedene Emittertypen, die unterschiedliche lokale Umgebungen aufweisen. Diese Emittertypen sind in den Abbildungen 5.1b und 5.1c durch die Buchstaben "A" und "B" markiert. Abbildung 5.1b zeigt die Einheitszelle von Silizium mit den Emittern vom Typ "A" an den Eckpunkten, während Abbildung 5.1c die gleiche Einheitszelle mit den "B"-Emittern an den Eckpunkten darstellt.

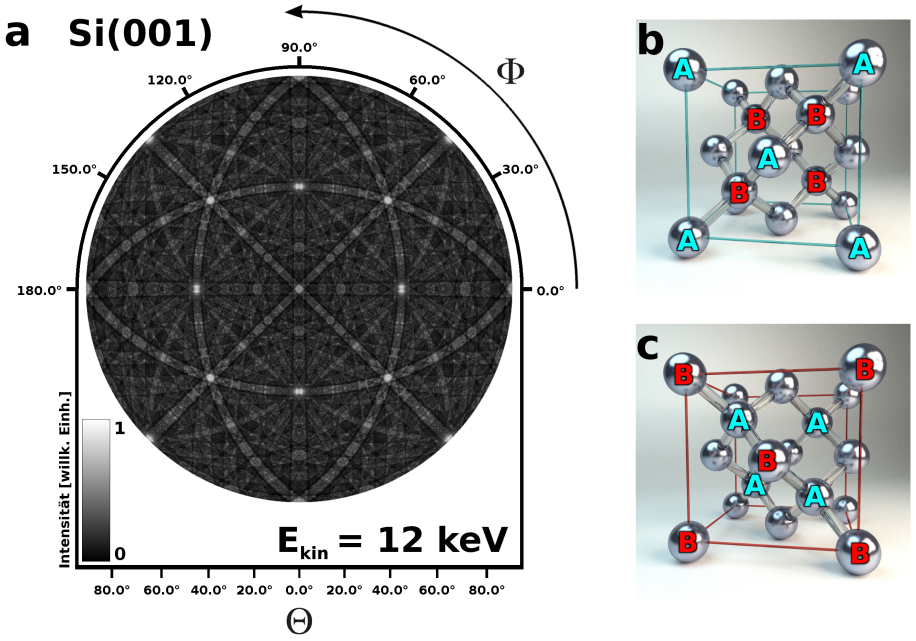

Abbildung 5.1: **Untersuchung von Silizium.** a, **Simuliertes XPD-Muster von Silizium bei einer Energie von 12 keV [85].** b, **Einheitszelle von Silizium. Die unterschiedlichen Emittertypen sind mit "A" und "B" gekennzeichnet, wobei die Eckpunkte von Emittertyp "A" besetzt sind.** c, **Einheitszelle von Silizium mit den Emittertypen "B" an den Eckpunkten.**

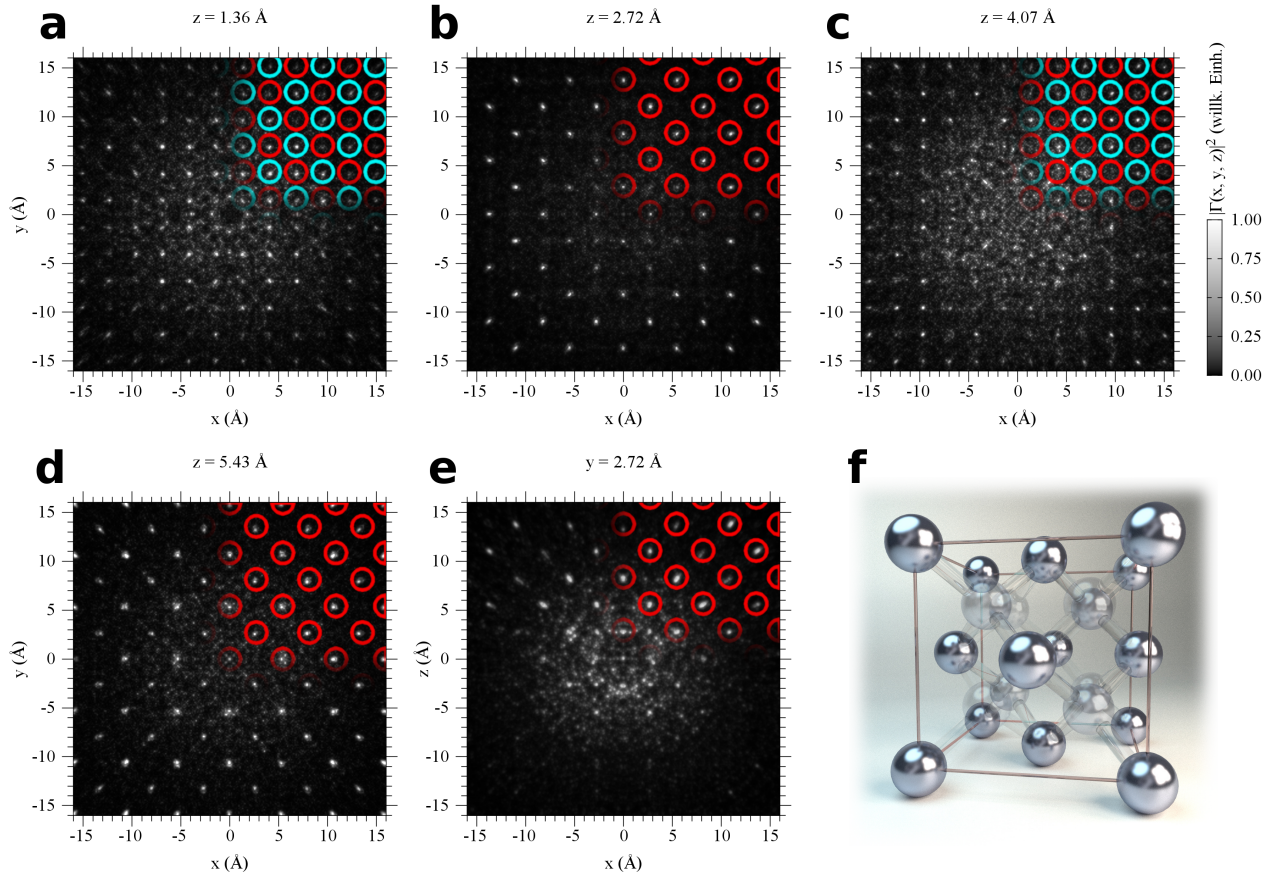

Abbildung 5.2: **Rekonstruktion eines Siliziumkristalls.** a, **Rekonstruktion der ersten Atomlage oberhalb des Emitters. Die hellblauen und roten Kreise zeigen tatsächliche Atompositionen aus der lokalen Umgebung von Emittertyp "A" beziehungsweise Emittertyp "B".** b, **Rekonstruktion der zweiten Atomlage oderhalb des Emitters. Die roten Kreise entsprechen tatsächlichen Atompositionen.** c, **In der dritten Atomlage oberhalb des Emitters treten wieder zusätzliche Intensitätsmaxima auf.** d, **Starke Intensitätsmaxima in der vierten Atomlage oberhalb des Emitters.** e, **Rekonstruktion einer xz-Ebene senkrecht zur Probenoberfläche. Unterhalb des Emitters sind keine Atompositionen sichtbar, so dass das Zwillingsbild als Ursache für die zusätzlichen Maxima in (a) und (c) ausgeschlossen werden kann.** f, **Überlagertes Bild der Einheitszelle. Die transparenten Atome liegen nur in der lokalen Umgebung eines Emittertyps vor.**

In den Abbildungen 5.2a-5.2d sind die ersten vier rekonstruierten Atomlagen oberhalb des Emitters dargestellt. Die Ebenen sind dabei parallel zur Probenoberfläche orientiert. Dabei wurden die rekonstruierten Differenzmuster bei verschiedenen Energien durch die Summe der komplexen Bildfunktionen aus Gleichung (4.11) ermittelt. Die Intensitätsmaxima in den Abbildungen 5.2b und 5.2d stimmen genau mit den tatsächlichen Atompositionen der Siliziumstruktur überein, die in der Abbildung als rote Kreise eingezeichnet sind. Im Gegensatz dazu besitzen die Rekonstruktionsebenen in den Abbildungen 5.2a und 5.2b doppelt so viele Intensitätsmaxima, die schwächer ausgeprägt sind. Bei diesen Intensitätsmaxima handelt es sich nicht um das in Abschnitt 3.2.2 erläuterte Zwillingsbild. Wie in Abschnitt 4.2.2 erläutert, sollte durch Verwendung von Gleichung (4.11) das Zwillingsbild stark verringert werden. Bei vorhandenem Zwillingsbild müssten nach Abschnitt 3.4 auch Intensitätsmaxima unterhalb

des Emitters sichtbar sein. Wie die xz-Ebene in Abbildung 5.2e zeigt, finden sich stark augeprägte Intensitätsmaxima nur oberhalb des Emitters mit positiven z-Koordinaten.
Dementsprechend können die zusätzlichen Intensitätsmaxima nur durch die in Abschnitt 3.2.1 erläuterte Abbildungseigenschaft von XPD-Mustern erklärt werden. Da das XPD-Muster von Silizium eine Superposition der individuellen Beugungsmuster der beiden Emittertypen ist, sind in der Rekonstruktion beide lokalen Strukturen sichtbar. Abbildung 5.2f stellt eine solche Überlagerung für die Einheitszelle des Siliziums dar. Dabei wurden die Bilder der Einheitszelle aus den Abbildungen 5.1b und 5.1c übereinander gelegt. Die transparent dargestellten Atome sind nur in der lokalen Umgebung eines Emittertyps vorhanden, während die undurchsichtigen Atome in den lokalen Umgebungen beider Emittertypen vorkommen. In der Rekonstruktion verstärken sich die Intensitätsmaxima der Positionen, die in den lokalen Umgebungen beider Emittertypen mit Atomen besetzt sind. Dadurch bilden sich in den Abbildungen 5.2b und 5.2d starke Intensitätsmaxima aus, während in den Abbildungen 5.2a und 5.2c nur schwache Intensitätsmaxima zu finden sind. Starke und schwache Intensitätsmaxima sind somit eine Hinweis auf unterschiedliche Emittertypen in der untersuchten Struktur.
Der gleiche Effekt tritt auch in der Rekonstruktion von Graphit auf. Für diese Struktur entstehen die stark und schwach ausgeprägten Intensitätsmaxima der Rekonstruktion allerdings in den gleichen Rekonstruktionsebenen. Zur Untersuchung der Rekonstruktionseigenschaften dieser Struktur wurden insgesamt 7 XPD-Muster bei Energien zwischen $E_{kin} = 10$ keV und $E_{kin} = 16$ keV simuliert. In Abbildung 5.3a ist exemplarisch eines der verwendeten Muster gezeigt.
Graphit setzt sich aus mehreren übereinander gestapelten Graphenlagen zusammen, wie sie in Abbildung 5.3b dargestellt sind. Die Graphenlagen besitzen dabei einen Abstand von 3,35 Åund sind in diesem Fall parallel zur xy-Ebene orientiert. Eine einzelne Graphenlage besteht aus Kohlenstoffatomen mit einem interatomaren Abstand von 1,42 Å. Die Kohlenstoffatome sind dabei hexagonal zueinander angeordnet und bilden so die für sp^2-hybridisierte C-Atome typische Honigwabenstruktur aus. Jede zweite Graphenlage besitzt dabei eine laterale Verschiebung von 1,42 Å.
In einer einzelnen Graphenlage können zwei unterschiedliche Emittertypen gefunden werden, die in Abbildung 5.3b durch die Buchstaben “a” und “b” gekennzeichnet sind. Dabei entspricht die lokale Umgebung von Emittertyp “a” der um 180° um die z-Achse gedrehten Umgebung von “b”. Im überlagerten Bild in Abbildung 5.3b ist zu erkennen, dass in den lokalen Umgebungen beider Emittertypen eine Reihe von gemeinsamen Atompositionen auftreten. Die entsprechenden Atome sind in der Abbildung mit “ab” beschriftet. Diese Positonen spiegeln nicht nur gemeinsame Atompositionen in den lokalen Umgebungen der Emittertypen “a” und “b” wider, sondern entsprechen gleichzeitig auch den Punkten des Bravais-Gitters von Graphit. Zusätzlich enthält das überlagerte Bild doppelt so viele Atompositionen, die jeweils nur in einer der beiden lokalen Umgebungen auftreten. Je nach Umgebungszugehörigkeit sind diese Atome im überlagerten Bild in Abbildung 5.3b mit “a” beziehungsweise “b” gekennzeichnet.
Diese Überlagerung kann auch in den Rekonstruktionen einzelner Graphenlagen wie in Abbildung 5.3c gefunden werden. Jedes Maximum spiegelt die exakte Atomposition aus der lokalen Umgebung von mindestens einem Emittertypen wider. Die blauen Kreise in Abbildung 5.3c markieren dabei tatsächliche Atompositionen aus der lokalen Struktur von Emittertyp “a”, während die gelben Kreise Atompositionen aus der lokalen Struktur von Emittertyp “b” kennzeichnen.

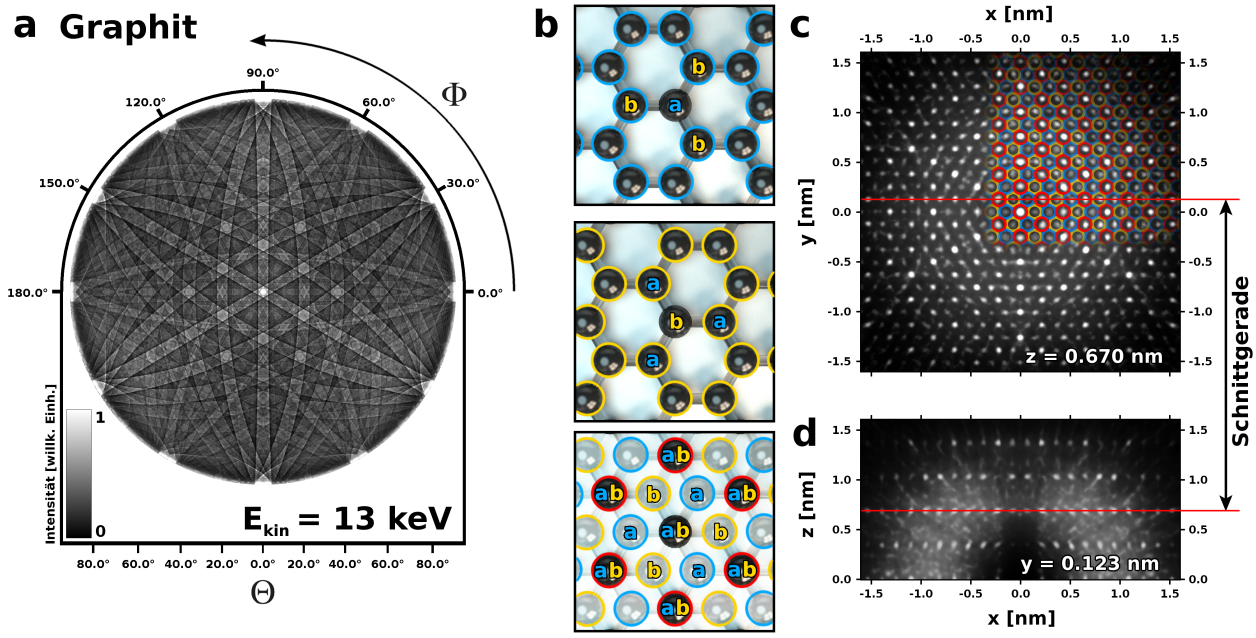

Abbildung 5.3: **Rekonstruktion eines Graphit-Kristalls.** a, **Simuliertes XPD-Muster von Graphit [85].** b, **Verschiedene lokale Strukturen der unterschiedlichen Emittertypen einer Graphenlage mit korrespondierender Überlagerung.** c, **Rekonstruktion einer Graphenlage.** d, **Rekonstruktion der xz-Ebene. Die rote Linie zeigt die Schnittgerade mit der xy-Ebene aus (c) an.**

Positionen in den lokalen Umgebungen beider Emittertypen sind durch rote Kreise hervorgehoben. Wie in der Rekonstruktion erkennbar, sind an den rot markierten Positionen die stärksten Maxima zu finden. Durch die Analyse der Intensität einzelner Maxima lassen sich somit gemeinsame Atompositionen der unterschiedlichen Emittertypen ermitteln.

Weiterhin lassen sich aufgrund der verhältnismäßig kurzen Bindungslänge von Kohlenstoff innerhalb der Rekonstruktionsebene aus Abbildung 5.3c weit über 500 einzelne Intensitätsmaxima ausmachen. Die Rekonstruktion in Abbildung 5.3d zeigt eine Rekonstruktionsebene senkrecht zur Probenoberfläche. In dieser Darstellung lassen sich die einzelnen Graphenlagen ausgezeichnet erkennen. Insgesamt sind vier separate Graphenlagen im Rekonstruktionsbereich vorhanden, so dass das gesamte räumliche Bild rund 2000 Intensitätsmaxima an den Atompositionen aufweist. Das Beispiel von Graphit zeigt somit, dass die Rekonstruktion von Elektronenbeugungsmustern auch für nicht-kubische Systeme einwandfrei funktioniert.

Die Untersuchung von Silizium und Graphit zeigte, dass Rekonstruktionen von Strukturen mit mehreren Emittertypen in unterschiedlicher lokaler Umgebung nicht die tatsächliche Kristallstruktur widerspiegeln. Stattdessen zeigen die Maxima der Bildintensität die Atompositionen aller individuellen lokalen Umgebungen der einzelnen Emittertypen. Zur Aufklärung der tatsächlichen Struktur könnten beispielsweise Beugungsmustersimulationen durchgeführt werden, die mit den experimentellen Daten verglichen werden. Dabei liefert die Rekonstruktion bereits die Information, welche Positionen mit Atomen besetzt sein können. Die Anzahl möglicher Strukturen reduziert sich dadurch auf eine abzählbare Menge. Dadurch verringert sich die Anzahl an Simulationen, die zur Strukturaufklärung durchgeführt

werden müssen, im Vergleich zu Ab-Initio-Methoden signifikant.

5.2 Bildverschiebung entlang der Gittervektoren

Für eine zuverlässige Strukturbestimmung auf Grundlage der rekonstruierten Bilder ist es wichtig, dass alle Atompositionen in den Rekonstruktionen erkannt werden können. Wie im letzen Abschnitt diskutiert, treten in Beugungsmustern, die von Emittern in unterschiedlicher Umgebung erzeugt werden, starke und schwache Intensitätsmaxima auf. Die Bildintensität an einer Atomposition hängt davon ab, wie viele Emittertypen in ihrer lokalen Umgebung an der entsprechenden Stelle ein Streuatom aufweisen. Die schwachen Intensitätsmaxima in der Silizium- und Graphitrekonstruktion sind noch relativ gut erkennbar. Bei Strukturen mit einer hohen Atomanzahl in der Kristallbasis können solche Maxima allerdings so schwach werden, dass sie im Rekonstruktionsuntergrund verschwinden.
Allerdings kann die Translationssymmetrie der untersuchten Proben dazu verwendet werden, um die Untergrundintensität in der Rekonstruktion nahezu zu beseitigen. Auf diese Weise lassen sich selbst schwächste Intensitätsmaxima noch darstellen. Wird das rekonstruierte Bild entlang eines Gittervektors $\mathbf{G}_{uvw}$ verschoben, sind die Intensitätsmaxima der Atompositionen deckungsgleich. Dabei ist der Gittervektor folgendermaßen definiert:

$$\mathbf{G}_{uvw} = u\mathbf{a} + v\mathbf{b} + w\mathbf{c} \quad \text{mit} \quad u, v, w \in \mathbb{N} \quad . \tag{5.1}$$

In dieser Gleichung entsprechen $\mathbf{a}$, $\mathbf{b}$ und $\mathbf{c}$ den Vektoren, welche die Einheitszelle der Struktur aufspannen. Im weiteren Verlauf werden diese Vektoren daher als Einheitszellenvektoren bezeichnet.
Wird die Bildintensität an der Stelle $\mathbf{r}$ mit der Bildintensität an der Stelle $\mathbf{r}+\mathbf{G}_{uvw}$ addiert, verstärken sich die Intensitätsmaxima an den Atompositionen, während der Rekonstruktionsuntergrund homogener wird. Noch effektiver lässt sich die Untergrundintensität verringern, wenn statt der Bildintensität die komplexe Bildfunktion mit sich selbst an verschiedenen Stelle $\mathbf{r} + \mathbf{G}_{uvw}$ addiert wird. Allerdings muss die Bildfunktion analog zu Abschnitt 4.2.2 mit einem geeigneten Faktor multipliziert werden, um den orts- und energieabhängigen Vorfaktor der atomaren Bildfunktion aus Gleichung (3.10) an den Atompositionen zu kompensieren. Andernfalls kann die Summe über die verschobenen Bildfunktionen zu destruktiver Überlagerung führen. Die Rekonstruktionsgleichung lautet daher:

$$\Gamma(\mathbf{r}) = \sum_k \sum_{uvw} e^{-ik|\mathbf{r}+\mathbf{G}_{uvw}|} \cdot \Gamma_k(\mathbf{r} + \mathbf{G}_{uvw}) \ . \tag{5.2}$$

Auf die Unterteilung des Musters in verschiedene Teilmuster muss bei diesem Verfahren verzichtet werden. Im Wesentlichen werden bei dieser Methode translationssymmetrische Γ_μ^+-Funktionen überlagert, die in der gewöhnlichen Rekonstruktion an verschiedenen Positionen ihr Maximum aufweisen. Die Intensitätsmodulationen, die solche Γ_μ^+-Maxima erzeugen, sind im Allgemeinen in unterschiedlichen Raumwinkeln des Beugungsmusters enthalten. Daher müssen die Intensitätsmodulationen des gesamten Beugungsmusters in Gleichung (5.2) mit einbezogen werden.
Die für das Verfahren notwendigen Gittervektoren können direkt aus den Rekonstruktionen nach Gleichung (1.11), (4.10) oder (4.11) erschlossen werden. Unabhängig von der Komplexität der Kristallbasis weist jeder Emitter ein Streuatom an den Bravais-Gitterpunkten auf. Dadurch besitzen die Maxima an

den Bravais-Gitterpunkten die höchste Intensität in der Rekonstruktion. Die Bestimmung der Gittervektoren reduziert sich somit auf die Suche nach den stärksten Intensitätsmaxima im rekonstruierten Bild.
Abbildung 5.4a zeigt die Anwendung von Gleichung (5.2) auf die Rekonstruktion der Graphenlage aus Abbildung 5.3c. Die Intensitätsmaxima sind scharf lokalisiert, während das Untergrundrauschen verschwunden ist.
Auf den ersten Blick mag die Verwendung der Gittervektoren wie die Ergänzung unbekannter Strukturinformation wirken. Allerdings führt die Anwendung von Gleichung (5.2) nur dann zu einer Verbesserung der Rekonstruktionqualität, wenn die verwendeten Einheitszellenvektoren von $\mathbf{G}_{uvw}$ exakt mit den Einheitszellenvektoren der untersuchten Struktur übereinstimmen. Abbildung 5.4b zeigt das Ergebnis von Gleichung (5.2), wenn der Betrag jedes Einheitszellenvektors in Gleichung (5.1) um lediglich 30 pm verringert wird. Das entspricht in etwa 3 Wellenlängen bei den verwendeten Energien. Dabei stellt Abbildung 5.4a die gleiche Rekonstruktionsebene wie in Abbildung 5.4b dar. Anstelle von Intensitätsmaxima enthält die Rekonstruktionsebene lediglich Rauschen. Das Verfahren kann somit nicht nur zur Verbesserung der Rekonstruktionsqualität, sondern auch zur Gütebestimmung der ermittelten Gittervektoren verwendet werden.

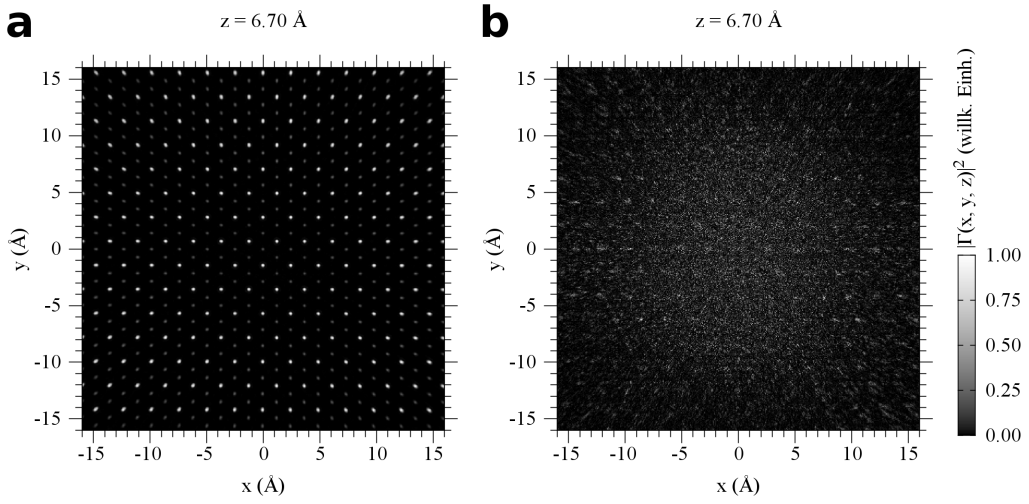

Abbildung 5.4: **Superposition der entlang der Gittervektoren verschobenen Bildfunktionen.** a, **Ergebnis von Gleichung (5.2) für eine Graphenlage.** b, **Berechnete Intensität nach Gleichung (5.2) mit leicht abweichenden Einheitszellenvektoren.**

5.3 Struktur mit verschiedenen chemischen Elementen

Die bisherigen Untersuchungen der holographischen Rekonstruktion fanden ausschließlich an Kristallsystemen statt, die lediglich ein einziges chemisches Element enthalten. Mit Ausnahme der instabilen Atome mit hoher Ordnungszahl gibt es im Periodensystem der Elemente allerdings keine Elemente, deren Kristallstruktur in Reinform noch nicht erschlossen wurde. Probensysteme, deren Struktur bisher unerschlossen ist, setzen sich daher grundsätzlich aus mehreren verschiedenen chemischen Elementen zusammen.

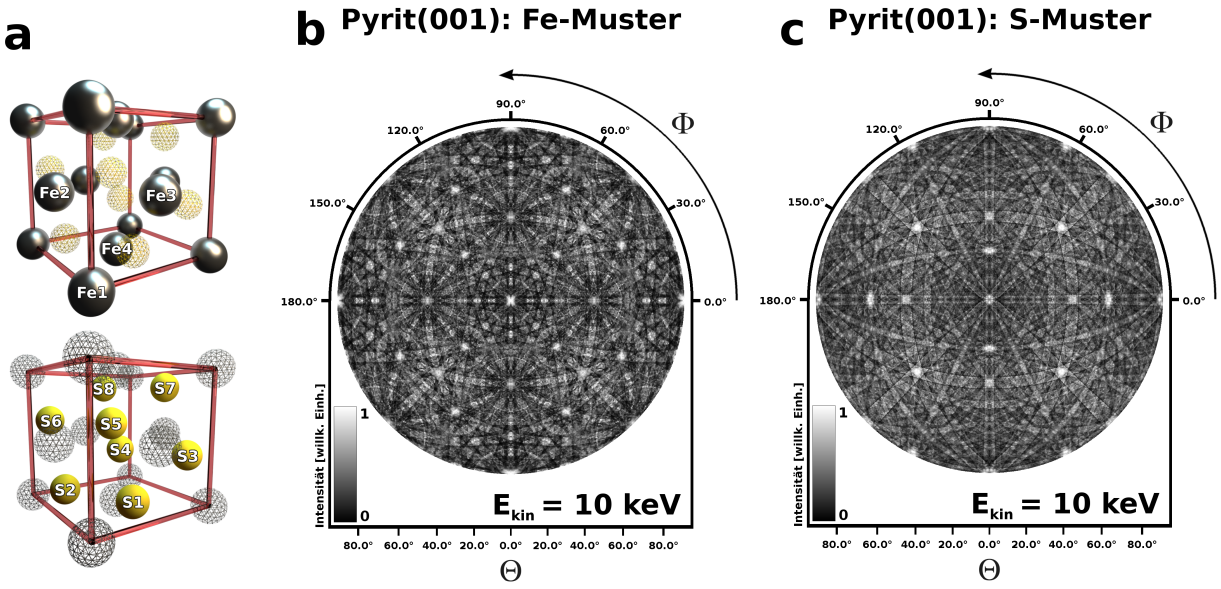

Abbildung 5.5: **Simulierte XPD-Muster eines Pyrit-Kristalls.** a, **Anordnung der Eisen- und Schwefelatome in der Pyriteinheitszelle.** b, **Simuliertes XPD-Muster der Eisenemitter [85].** c, **Simuliertes XPD-Muster der Schwefelemitter [85]. Im Vergleich zu (b) weist das Muster signifikante Unterschiede auf, die auf die unterschiedlichen lokalen Umgebungen von Eisen- und Schwefelemittern hinweisen.**

Damit die holographische Rekonstruktion von Elektronenbeugungsmustern als potentielle Methode zur Strukturaufklärung eingesetzt werden kann, müssen auch Kristallsysteme rekonstruierbar sein, die sich aus verschiedenen Elementen zusammensetzen. Um die Rekonstruktionseigenschaften von Kristallen mit mehreren Elementen zu untersuchen, wurden die Beugungsmustersimulationen von Pyrit rekonstruiert.

Pyrit setzt sich aus Eisen- und Schwefelatomen zusammen, die in einer Struktur mit kubischer Einheitszelle mit einer Gitterkonstanten von 5,44 Å kristallisieren. Die Eisen- und Schwefelatome sind, wie in den Einheitzellen in Abbildung 5.5a dargestellt, in unterschiedlichen Untergittern angeordnet. Insgesamt treten in Pyrit vier verschiedene Eisen- und acht unterschiedliche Schwefelemittertypen auf. Somit stellt Pyrit ein ideales Testsystem zur Untersuchung der Rekonstruktionseigenschaften von Systemen dar, in denen die chemischen Elemente in unterschiedlichen lokalen Umgebungen vorliegen. Wie in Abschnitt 2.4.4 beschrieben, lassen sich bei XPD-Messungen die Beugungsmuster verschiedener chemischer Elemente unabhängig voneinander aufnehmen. Für die folgende Untersuchung wurden daher jeweils 11 XPD-Muster für die Schwefel- und Eisenemitter bei kinetischen Energien von $E_{kin} = 10$ keV bis $E_{kin} = 20$ keV simuliert. Die unterschiedlichen Intensitätsmodulationen der Beugungsmuster in Abbildung 5.5b und 5.5c geben bereits einen ersten Hinweis auf die verschiedenen lokalen Strukturen der einzelnen Elemente. Dies zeigt sich auch in Rekonstruktionen in Abbildung 5.6a und 5.6b. Beide gezeigten Rekonstruktionsebenen besitzen einen Abstand von jeweils 5,44 Å zum Emitter, was der Pyrit-Gitterkonstanten entspricht. Für eine verkürzte Ausdrucksweise werden im weiteren Verlauf die Rekonstruktionen der Eisenmuster als Eisenbild bezeichnet.

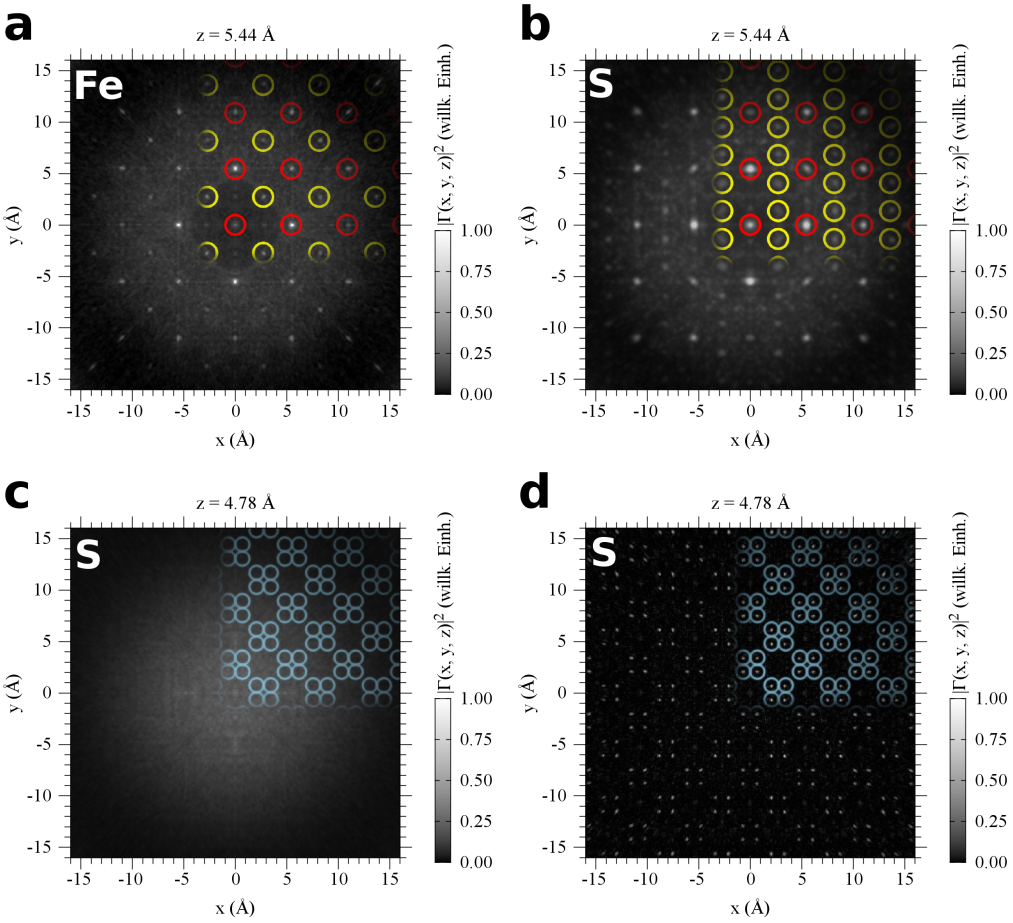

Abbildung 5.6: **Rekonstruktionsebenen im Eisen- und Schwefelbild.** a, **Rekonstruktionsebene im Eisenbild. Die roten Kreise markieren Bravais-Gitterpunkte, während die gelben Kreise weitere sichtbare Intensitätsmaxima anzeigen.** b, **Rekonstruktionsebene im Schwefelbild. Die Farbkodierung der Kreise ist anolog zu (a).** c, **Eisenlage im Schwefelbild. Die Intensitätsmaxima der Atompositionen sind so schwach ausgeprägt, dass sie im Untergrund verschwinden.** d, **Eisenlage aus (c) nach Anwendung von Gleichung (5.2). Die Intensitätsmaxima sind nun gut zu erkennen.**

Die Rekonstruktionen der Schwefelmuster werden hingegen Schwefelbild genannt. Während die Intensitätsmaxima des Eisenbildes in Abbildung 5.6a gemäß einer fcc-Struktur angeordnet sind, finden sich im Schwefelbild in Abbildung 5.6 helle und dunkle Intensitätsmaxima. An den Bravais-Gitterpunkten, die durch rote Kreise hervorgehoben sind, lassen sich jedoch in beiden Bildern intensive Maxima finden. Die Gittervektoren lassen sich daher aus der Rekonstruktion bestimmmen, wodurch die Anwendung von Gleichung (5.2) ermöglicht wird.
Abbildung 5.6c zeigt eine xy-Ebene im Schwefelbild, die sich im Abstand von 4,78 Å vom Emitter befindet. In dieser Ebene befindet sich eigentlich eine Eisenlage. Allerdings sind in den Rekonstruktionen keine Intensitätsmaxima zu finden, die auf Atompositionen hinweisen.
Daher wurde Gleichung (5.2) auf die Rekonstruktionen angewendet. Wie in Abbildung 5.6d zu sehen ist, können nun eine Vielzahl von Intensitätsmaxima im Schwefelbild ausgemacht werden. Dadurch ist es möglich, sämtliche Atompositionen der individuellen lokalen Umgebungen aller Eisen- und Schwe-

felemitter in der Rekonstruktion sichtbar zu machen.
Abbildung 5.7a zeigt die rekonstruierten Einheitszellen des Eisen- und Schwefelbildes in der Volumendarstellung. Die weißen Drahtgittersphären zeigen dabei die identifizierten Atompositionen an. Dabei enthält das Eisenbild 36 Intensitätsmaxima pro Einheitszelle, während im Schwefelbild 59 Maxima pro Einheitszelle gefunden werden können. Diese unterschiedliche Anzahl resultiert daraus, dass im Eisenbild ausschließlich die lokalen Umgebungen der Eisenemitter abgebildet werden. Das Gleiche gilt für die lokalen Umgebungen der Schwefelemitter im Schwefelbild.

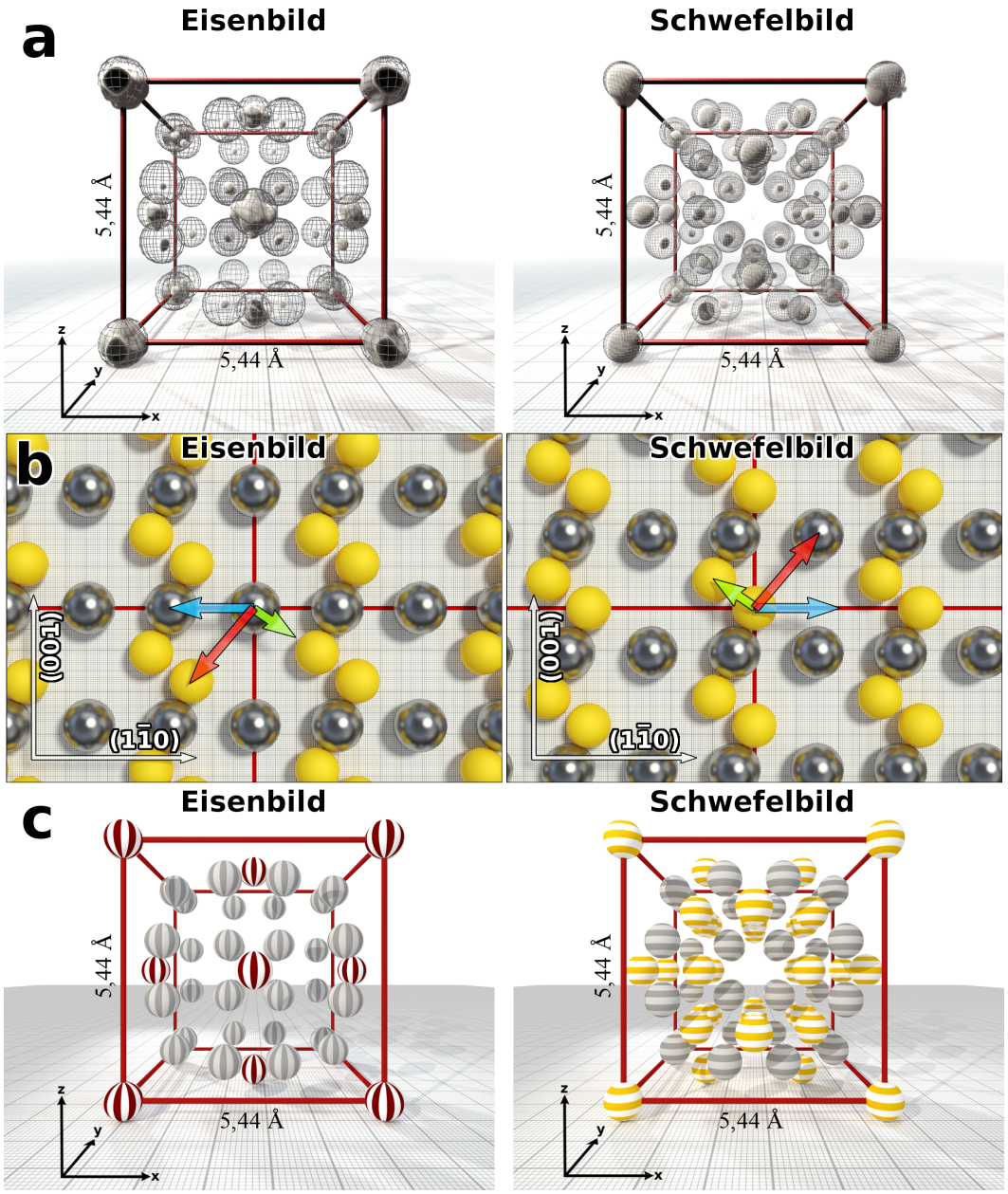

Abbildung 5.7: **Identifikation der chemischen Elemente im Schwefel- und Eisenbild.** a, **Volumendarstellung der Einheitszellen im Eisen- und Schwefelbild.** b, **Lokale Umgebung eines Eisen- und eines Schwefelemitters in der Pyritstruktur.** c, **Identifizierte chemische Elemente in den Einheitszellen von Eisen- und Schwefelbild.**

Aus diesem Grund können die Intensitätsmaxima an den Gitterpunkten im Eisenbild direkt Eisenatomen zugeordnet werden, während die Gitterpunkte im Schwefelbild Schwefelatome darstellen.
Durch einen Vergleich beider Bilder lassen sich zu weiteren Atompositionen die korrespondierenden chemischen Elemente zuordnen. Entspricht im Eisenbild ein Intensitätsmaximum an der Stelle $\mathbf{r}$ einem Schwefelatom, kann im Schwefelbild immer ein Maximum an der Stelle $-\mathbf{r}$ gefunden werden, das einem Eisenatom entspricht. Das ist in Abbildung 5.7b anhand des roten Pfeils gezeigt. Wenn allerdings im Eisenbild ein Intensitätsmaximum an der Stelle $\mathbf{r}$ zu einem Eisenatom gehört, muss im Schwefelbild nicht zwangsläufig ein Intensitätsmaximum auftreten. In Abbildung 5.7b wird dies mit Hilfe des blauen Pfeils angezeigt. Wie in der Abbildung durch den grünen Pfeil angezeigt, gilt diese Argumentation auch für Schwefelatome im Schwefelbild. Alle Maxima an den Stellen $\mathbf{r}$ im Eisenbild ohne korrespondierendes Intensitätsmaximum an der Stelle $-\mathbf{r}$ können somit direkt Eisenatomen zugeordnet werden. Analog können auf diese Weise auch mehrere Atompositionen im Schwefelbild als Schwefelatom identifiziert werden. Abbildung 5.7c zeigt alle Atompositionen an, denen direkt ein chemisches Element zugeordnet werden kann. Dabei sind die identifizierten Eisenatome rot und die Schwefelatome gelb hervorgehoben. Die verbleibenden grauen Kugeln zeigen potentielle Schwefelatome im Eisenbild beziehungsweise potentielle Eisenatome im Schwefelbild an.
Sowohl Schwefel- als auch Eisenbild stellen die selbe Struktur aus unterschiedlichen Positionen dar. Werden beide Bilder übereinander gelegt, spiegeln übereinanderliegende Intensitätsmaxima bei der Wahl der richtigen Verschiebung zwischen den Bildern die tatsächlichen Atompositionen der Pyritstruktur wider. Dazu werden Schwefel- und Eisenbild so übereinander gelegt, dass ein identifiziertes Schwefelatom aus dem Schwefelbild exakt an der Position eines potentiellen Schwefelatoms aus dem Eisenbild liegt.

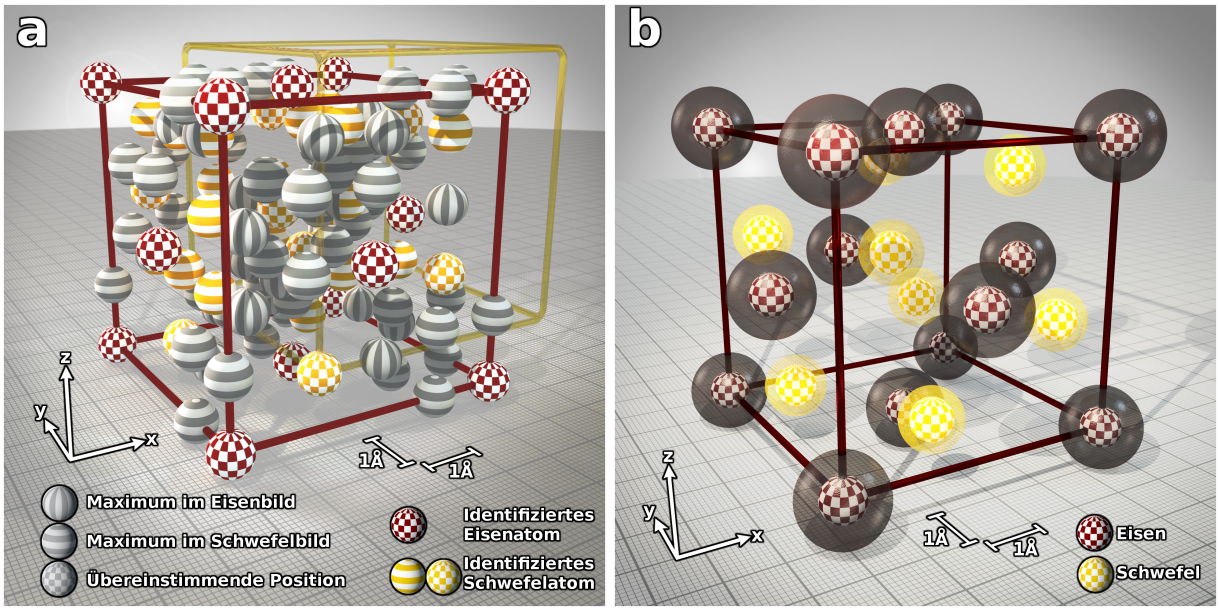

Abbildung 5.8: **Chemisch sensitive Strukturaufklärung durch Überlagerung von Schwefel- und Eisenbild.** a, **Positionen der überlagerten Einheitszellen von Schwefel- und Eisenbild.** b, **Darstellung der übereinstimmenden Intensitätsmaxima aus Schwefel- und Eisenbild. Die verbleibenden Intensitätsmaxima stellen die Pyriteinheitszelle dar.**

Abbildung 5.8a zeigt eine solche Überlagerung beider Bilder. Dabei zeigen die karierten Kugeln übereinstimmende Positionen der Intensitätsmaxima von Eisen- und Schwefelbild an. Die horizontal gestreiften Kugeln entsprechen Maximumspositionen aus dem Schwefelbild ohne übereinstimmendes Maximum im Eisenbild. Analog dazu stellen die vertikal gestreiften Kugeln Intensitätsmaxima aus dem Eisenbild ohne Übereinstimmung mit dem Schwefelbild dar. Die gelb und rot markierten Kugeln spiegeln bereits identifizierte chemische Elemente wider.
Werden alle Kugeln ohne Überstimmung aus der Darstellung entfernt, resultiert die in Abbildung 5.8 gezeigte Verteilung. Die verbleibenden Intensitätsmaxima stimmen mit der Struktur der tatsächlichen Pyriteinheitszelle überein. Dabei konnte bereits jedes verbleibende Intensitätsmaximum einem chemischen Element zugeordnet werden. Auf diese Weise wurde jede einzelne potentielle Schwefelposition im Eisenbild mit jedem identifizierten Schwefelatom aus dem Schwefelbild überprüft. Jede angewandte Überlagerung beider Bilder mündet jedoch stets in die chemisch aufgelöste Pyriteinheitszelle.
Das Beispiel von Pyrit zeigt, dass es möglich ist, die komplette räumliche und chemische Struktur mit Hilfe holographischer Rekonstruktionen zu ermitteln. Dabei wurden keine Informationen in der Auswertung verwendet, die sich nicht direkt aus den Rekonstruktionen bestimmen lassen. Somit konnte gezeigt werden, dass sich die gesamte Information, die in einem Elektronenbeugungsmuster enthalten ist, direkt und eindeutig mit Hilfe des in dieser Arbeit entwickelten Rekonstruktionsverfahrens erschließen lässt.

Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Arbeit konnte anhand von mehreren Fallbeispielen demonstriert werden, dass atomauflösende Holographie mit Elektronenwellen nicht nur möglich ist, sondern auch zuverlässige Resultate liefert. Um mittels atomauflösender Holographie eine hohe Bildqualität in allen drei Raumdimensionen zu erreichen, müssen zwei Grundvoraussetzungen erfüllt werden. Zum einen muss die Wellenlänge kleiner sein als der kürzeste Atomabstand innerhalb der Probe. Zum anderen sollte die Referenzwellenquelle so nah wie möglich an den Atomen positioniert sein, die mit Hilfe des Hologramms abgebildet werden sollen. In XPD-Experimenten werden beide Voraussetzungen erfüllt. Allerdings ließen sich bisher die resultierenden XPD-Muster nicht mittels holographischer Rekonstruktion auswerten. Beinahe drei Jahrzehnte ließ sich für dieses Problem keine einheitliche Lösung finden.
Im Rahmen einer theoretischen Analyse der Abbildungseigenschaften sphärischer Hologramme konnte gezeigt werden, dass ausschließlich die anisotrope Streucharakteristik von Elektronenwellen die Ursache für die fehlerhafte Rekonstruktion von XPD-Mustern darstellt. Weiterhin konnte eine Lösung gefunden werden, um die holographische Rekonstruktion von XPD-Mustern zu ermöglichen. Elektronenstreuwellen bei kinetischen Energien von $E_{kin} \geq 10$ keV sind in einem Streukegel in Vorwärtsrichtung fokussiert. Die Wellenfront innerhalb des Streukegels ist dabei isotrop. Daher erzeugen solche Streuwellen im Beugungsmuster Intensitätsmodulationen, die holographisch rekonstruierbar sind.
Allerdings entsteht durch Verwendung von Elektronen mit kinetischen Energien von mehreren keV ein Folgeproblem. Neben den holographisch interpretierbaren Modulationen entsteht durch die starke Vorwärtsstreuung eine zweite Intensitätsmodulation, die als geometrische Projektion der Probe interpretiert werden kann. Die geometrische Projektion enthält keine holographisch verwertbare Information und wirkt sich negativ auf das Rekonstruktionsresultat aus. Durch die Verwendung eines Differenzmusters in der Rekonstruktion konnte der Einfluss der geometrischen Projektion fast vollständig entfernt werden. Allerdings kann die Verwendung von Differenzmustern zu einer Aufspaltung der strukturrelevanten Intensitätsmaxima in der Rekonstruktion führen. Je kleiner die Energiedifferenz der Beugungsmuster ist, die für die Bildung des Differenzmusters verwendet wurde, desto größer sind die rekonstruierbaren Bereiche.
Anhand von experimentellen Elektronenbeugungsmustern konnten knapp tausend Atompositionen eines Wolframkristalls korrekt in allen drei Raumdimensionen ermittelt werden. Die fehlerfreie Funktionsweise des entwickelten Rekonstruktionsverfahrens ließ sich auf diese Weise bestätigen. Weiterhin zeigten die Untersuchungen von simulierten Silizium- und Graphitmustern, dass sich auch Proben mit verschiedenen Emittertypen in unterschiedlichen lokalen Umgebungen rekonstruieren lassen. Allerdings werden in den Rekonstruktionen die lokalen Umgebungen aller Emittertypen überlagert dargestellt. Für die Interpretation solcher Rekonstruktionsergebnisse müssen daher weitere Methoden zur Auswertung genutzt werden.
Am Beispiel der Pyritstruktur konnte demonstriert werden, dass sich Atomstrukturen mit unterschiedlichen chemischen Elementen vollständig aufklären lassen. Dabei wurde die Tatsache ausgenutzt, dass

sich in XPD-Experimenten die Beugungsmuster verschiedener chemischer Elemente unabhängig voneinander aufnehmen lassen. Somit konnte erstmals ein funktionierendes Holographieverfahren vorgestellt werden, mit dem die räumliche und chemische Struktur einer Probe auf atomaren Längenskalen ohne zusätzliche Information aufgeklärt werden kann.
Für die zukünftige Anwendung der XPD-Holographie müssen die Detektoren Photoelektronen mit $E_{kin} \geq 10$ keV energieaufgelöst erfassen können. Die höchsten bisher verwendeten Energien bei Photoelektronen-Experimenten betragen 6-8 keV. Somit ist die untere Energiegrenze, die für eine erfolgreiche Rekonstruktion erforderlich ist, gerade erreicht. Wenn in naher Zukunft auch Photoelektronen mit höheren Energien zur Aufnahme von XPD-Mustern genutzt werden können, stehen mit dieser Arbeit alle Techniken bereit, die für eine erfolgreiche Rekonstruktion von Atomstrukturen erforderlich sind.

A Mathematische Zusammenhänge

A.1 Zeitunabhängigkeit der Hologrammintensität

Als Ansatz für die folgende Rechnung dienen die Gleichungen (1.2), (1.5) und (1.6) aus dem Haupttext. Aus Übersichtsgründen ist es zweckmäßig, die orts- und zeitabhängigen Anteile der Wellenfunktionen zu separieren. Für eine punktförmige Referenzwellenquelle ψ_0, die am Ort $\mathbf{r_0}$ entsteht, gilt

$$\psi_0(\mathbf{r},t) = A_0 \cdot e^{ik|\mathbf{r}-\mathbf{r}_0|-\omega t} = e^{-i\omega t} \underbrace{A_0 \cdot e^{ik|\mathbf{r}-\mathbf{r}_0|}}_{:=\psi_0(\mathbf{r})} = e^{-i\omega t}\ \psi_0(\mathbf{r})\ . \tag{A.1}$$

Analog kann die Objektwelle umgeschrieben werden.

$$\psi_{obj}(\mathbf{r},t) = e^{-i\omega t} \underbrace{\sum_{\mu} A_\mu \cdot e^{i(k|\mathbf{r}-\mathbf{r}_\mu|+|\mathbf{r}_\mu-\mathbf{r}_0|)+\Delta\varphi_\mu)}}_{:=\psi_{obj}(\mathbf{r})} = e^{-i\omega t}\ \psi_{obj}(\mathbf{r})\ . \tag{A.2}$$

Wenn sowohl Referenz- und Objektwelle monochromatische Wellen mit gleicher Wellenlänge sind, besitzen sie auch die gleiche Kreisfrequenz ω. Für die Intensität des Gesamtwellefeldes ergibt sich dann

$$\begin{aligned} I(\mathbf{r},t) &= |\psi_0(\mathbf{r},t) + \psi_{obj}(\mathbf{r},t)|^2 \\ &= \left|e^{-i\omega t}\left[\psi_0(\mathbf{r}) + \psi_{obj}(\mathbf{r})\right]\right|^2 \\ &= e^{-i\omega t}\left[\psi_0(\mathbf{r}) + \psi_{obj}(\mathbf{r})\right] \ \cdot\ e^{i\omega t}\left[\psi_0(\mathbf{r}) + \psi_{obj}(\mathbf{r})\right]^* \\ &= \left[\psi_0(\mathbf{r}) + \psi_{obj}(\mathbf{r})\right] \ \cdot\ \left[\psi_0(\mathbf{r}) + \psi_{obj}(\mathbf{r})\right]^* \\ &= |\psi_0(\mathbf{r}) + \psi_{obj}(\mathbf{r})|^2 \\ &= I(\mathbf{r}) \end{aligned} \tag{A.3}$$

Durch die Bildung des Betragsquadrats heben sich die zeitabhängigen e-Funktionen auf. Aus den letzten beiden Zeilen dieser Rechnung resultiert nach Rücksubstitution von $\psi_0(\mathbf{r})$ und $\psi_{obj}(\mathbf{r})$ dann der zeitunabhängige Ausdruck für die Hologrammintensität.

$$I_{holo}(\mathbf{r}') = \left| \frac{A_0}{|\mathbf{r}'-\mathbf{r}_0|} \cdot e^{ik|\mathbf{r}'-\mathbf{r}_0|} + \sum_{\mu} \frac{A_\mu}{|\mathbf{r}'-\mathbf{r}_\mu|} \cdot e^{i(k(|\mathbf{r}'-\mathbf{r}_\mu|+|\mathbf{r}_\mu-\mathbf{r}_0|)+\Delta\varphi_\mu)} \right|^2 \tag{A.4}$$

A.2 Vereinfachung der Hologrammintensität durch die Weglängendifferenz Δs_μ

Nach Abschnitt 1.2.3 wird die Hologrammintensität in einem Koordinatensystem mit der Referenzwellenquelle am Ursprung ($\mathbf{r}_0 = \mathbf{0}$) betrachtet. Die Hologrammintensität nach Gleichung (A.4) geht dann über in

$$I_{holo}(\mathbf{r}') = \left| \frac{A_0}{r'} \cdot e^{ikr'} + \sum_\mu \frac{A_\mu}{|\mathbf{r}' - \mathbf{r}_\mu|} \cdot e^{i(k(|\mathbf{r}'-\mathbf{r}_\mu|+r_\mu)+\Delta\varphi_\mu)} \right|^2 . \tag{A.5}$$

Weiterhin gilt nach Abschnitt (1.2.3) für die Weglängendifferenz:

$$\Delta s_\mu = |\mathbf{r}' - \mathbf{r}_\mu| - (r' - r_\mu) \;\Leftrightarrow\; \Delta s_\mu + r' = |\mathbf{r}' - \mathbf{r}_\mu| + r_\mu \; . \tag{A.6}$$

Wird dieser Ausdruck in die Phase der Streuwellen aus Gleichung (A.5) eingesetzt, resultiert:

$$\begin{aligned}
I_{holo}(\mathbf{r}') &= \left| \frac{A_0}{r'} \cdot e^{ikr'} + \sum_\mu \frac{A_\mu}{|\mathbf{r}' - \mathbf{r}_\mu|} \cdot e^{i(k\Delta s_\mu + kr' + \Delta\varphi_\mu)} \right|^2 \\
&= \left| e^{ikr'} \left(\frac{A_0}{r'} + \sum_\mu \frac{A_\mu}{|\mathbf{r}' - \mathbf{r}_\mu|} \cdot e^{i(k\Delta s_\mu + \Delta\varphi_\mu)} \right) \right|^2 \\
&= e^{ikr'} \cdot e^{-ikr'} \left(\frac{A_0}{r'} + \sum_\mu \frac{A_\mu}{|\mathbf{r}' - \mathbf{r}_\mu|} \cdot e^{i(k\Delta s_\mu + \Delta\varphi_\mu)} \right) \cdot \left(\frac{A_0}{r'} + \sum_\mu \frac{A_\mu}{|\mathbf{r}' - \mathbf{r}_\mu|} \cdot e^{i(k\Delta s_\mu + \Delta\varphi_\mu)} \right)^* \\
&= \left| \frac{A_0}{r'} + \sum_\mu \frac{A_\mu}{|\mathbf{r}' - \mathbf{r}_\mu|} \cdot e^{i(k\Delta s_\mu + \Delta\varphi_\mu)} \right|^2 \; .
\end{aligned} \tag{A.7}$$

Zum Schluss kann noch der Vektorbetrag im Nenner der Summe ersetzt werden. Nach Gleichung (A.6) gilt $|\mathbf{r}' - \mathbf{r}_\mu| = r' - r_\mu + \Delta s_\mu$.

A.3 Berechnung des Betragsquadrates der Hologrammintensität

Da die ausmultiplizierte Form des Betragsquadrats $|\psi_0 + \psi_{obj}|^2$ der Hologrammintensität an mehreren Stellen dieser Arbeit verwendet wird, werden die einzelnen Wellen zunächst durch einen sehr allgemeinen Ausdruck beschrieben.

$$\text{Referenzwelle:} \quad \psi_0 = \; B_0 \; e^{i\varphi_0} \tag{A.8}$$

$$\text{Streuwelle:} \quad \psi_\mu = \; B_\mu \; e^{i\varphi_\mu} \tag{A.9}$$

$$\tag{A.10}$$

Dabei sei die $\frac{1}{r}$-Abhängigkeit bereits in der Amplitude berücksichtigt. Für die Hologrammintensität gilt dann:

$$I_{holo} = \left| B_0\ e^{i\varphi_0} + \sum_\mu B_\mu\ e^{i\varphi_\mu} \right|^2 \tag{A.11}$$

$$= \left(B_0\ e^{i\varphi_0} + \sum_\mu B_\mu\ e^{i\varphi_\mu} \right) \cdot \left(B_0\ e^{-i\varphi_0} + \sum_\mu B_\mu\ e^{-i\varphi_\mu} \right)$$

$$= B_0^2 + \underbrace{B_0 \sum_\mu B_\mu\ e^{-i(\varphi_\mu - \varphi_0)} + B_0 \sum_\mu B_\mu\ e^{i(\varphi_\mu - \varphi_0)}}_{:=T_1} + \underbrace{\sum_\mu \sum_\nu B_\mu B_\nu\ e^{i(\varphi_\mu - \varphi_\nu)}}_{:=T_2} \ . \tag{A.12}$$

Weiterhin können die Ausdrücke T_1 und T_2 in eine übersichtlichere Form überführt werden. Für den Ausdruck T_1 ergibt sich:

$$\begin{aligned} T_1 &= B_0 \sum_\mu B_\mu\ e^{-i(\varphi_\mu - \varphi_0)} + B_0 \sum_\mu B_\mu\ e^{i(\varphi_\mu - \varphi_0)} \\ &= B_0 \sum_\mu B_\mu\ \left(e^{-i(\varphi_\mu - \varphi_0)} + e^{i(\varphi_\mu - \varphi_0)} \right) \\ &= 2B_0 \sum_\mu B_\mu \cos\left(\varphi_\mu - \varphi_0\right) \end{aligned} \tag{A.13}$$

In der letzten Zeile wurde der Zusammenhang zwischen den trigonometrischen Funktionen und der komplexen Exponentialfunktion $2\cos(x) = e^{ix} + e^{-ix}$ gemäß der Eulerformel verwendet. Der Ausdruck T_2 lässt sich analog zu T_1 umformen.

$$\begin{aligned} T_2 &= \sum_\mu \sum_\nu B_\mu B_\nu\ e^{i(\varphi_\mu - \varphi_\nu)} \\ &= \sum_\mu B_\mu^2 + \sum_{\nu \neq \mu} B_\mu B_\nu\ e^{i(\varphi_\mu - \varphi_\nu)} \\ &= \sum_\mu B_\mu^2 + \sum_{\nu < \mu} B_\mu B_\nu\ \left(e^{i(\varphi_\mu - \varphi_\nu)} + e^{-i(\varphi_\mu - \varphi_\nu)} \right) \\ &= \sum_\mu B_\mu^2 + 2 \sum_{\nu < \mu} B_\mu B_\nu \cos\left(\varphi_\mu - \varphi_\nu\right) \end{aligned} \tag{A.14}$$

Damit ergibt sich für den Gesamtausdruck der Hologrammintensität:

$$I_{holo} = B_0^2 + \sum_\mu B_\mu^2 + 2B_0 \sum_\mu B_\mu \cos\left(\varphi_\mu - \varphi_0\right) + 2 \sum_{\nu < \mu} B_\mu B_\nu \cos\left(\varphi_\mu - \varphi_\nu\right) \ . \tag{A.15}$$

Für das Hologramm eines einzelnen Streuzentrums, wie in Abschnitt 1.5.2 verwendet, ergibt sich dann:

$$I_{holo} = B_0^2 + B_\mu^2 + 2B_0 B_\mu \cos\left(\varphi_\mu - \varphi_0\right) \ . \tag{A.16}$$

Durch Vergleich von Gleichung (A.11) mit Gleichung (A.7) lassen sich folgende Amplituden und Phasen finden:

$$B_0 = \frac{A_0}{r'} \tag{A.17}$$
$$\varphi_0 = 0 \tag{A.18}$$
$$B_\mu = \frac{A_\mu}{r' - r_\mu + \Delta s_\mu} \tag{A.19}$$
$$\varphi_\mu = k\Delta s_\mu + \Delta\varphi_\mu \ . \tag{A.20}$$

A.4 Hologrammintensität eines sphärischen Hologramms

Das Betragsquadrat der Hologrammintensität wurde bereits allgemein mit Gleichung (A.15) ausmultipliziert. Für die Bestimmung des Betragsquadrates der Hologrammintensität aus Gleichung (1.25) müssen daher lediglich die Phasen und Amplituden mit Gleichung (A.11) verglichen werden. Es gilt:

$$B_0 = A_0 \tag{A.21}$$
$$\varphi_0 = 0 \tag{A.22}$$
$$B_\mu = A_\mu \tag{A.23}$$
$$\varphi_\mu = kr_\mu - \mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_\mu + \Delta\varphi_\mu \ . \tag{A.24}$$

Die Phasendifferenz zwischen zwei Streuwellen lautet daher:

$$\varphi_\mu - \varphi_\nu = k\underbrace{(r_\mu - r_\nu)}_{:=\Delta r_{\mu\nu}} - \mathbf{k}\cdot\underbrace{(\mathbf{r}_\mu - \mathbf{r}_\nu)}_{:=\mathbf{r}_{\mu\nu}} + \underbrace{\Delta\varphi_\mu - \Delta\varphi_\nu}_{:=\Delta\varphi_{\mu\nu}} \ . \tag{A.25}$$

Werden alle Größen in Gleichung (A.15) eingesetzt, resultiert Gleichung (3.1).

A.5 Integral über den Azimutwinkel

Um das Doppelintegral der Bildfunktion aus Gleichung (3.8) in ein einfaches Integral zu überführen, muss zunächst das vektorielle Skalarprodukt im Argument $i\widetilde{\mathbf{r}}\cdot\mathbf{k}$ der Exponentialfunktion des Integranden ausgeschrieben werden.

$$i\mathbf{k}\cdot\widetilde{\mathbf{r}} = ik\begin{pmatrix}\sin(\Theta)\ \cos(\Phi)\\ \sin(\Theta)\ \sin(\Phi)\cdot\\ \cos(\Theta)\end{pmatrix}\cdot\begin{pmatrix}\widetilde{x}\\ \widetilde{y}\\ \widetilde{z}\end{pmatrix} = ik[\widetilde{x}\ \sin(\Theta)\ \cos(\Phi) + \widetilde{y}\ \sin(\Theta)\ \sin(\Phi) + \widetilde{z}\ \cos(\Theta)] \tag{A.26}$$

Wird dieser Exponent in Gleichung (3.8) eingesetzt, entsteht der folgende Ausdruck:

$$\widetilde{\Gamma}(\widetilde{\mathbf{r}}) = \int_0^{\Theta_{max}} d\Theta\ \sin(\Theta) e^{ik\widetilde{z}\cos(\Theta)} \int_0^{2\pi} d\Phi\ e^{ik\sin(\Theta)[\widetilde{x}\cos(\Phi)+\widetilde{y}\sin(\Phi)]} \ . \tag{A.27}$$

Das Integral über den Azimutwinkel Φ kann nun analytisch gelöst werden.

$$\Lambda_\Phi = \int_0^{2\pi} e^{ik\sin(\Theta)[\widetilde{x}\cos(\Phi)+\widetilde{y}\sin(\Phi)]}\, d\Phi \tag{A.28}$$

Zur Lösung des azimutalen Integrals werden zunächst alle Φ-unabhängigen Größen aus Übersichtsgründen substituiert.

$$\Lambda_\Phi = \int_0^{2\pi} e^{i(X\cos(\Phi)+Y\sin(\Phi))} d\Phi \tag{A.29}$$
$$\text{mit} \quad X := k\widetilde{x}\sin(\Theta)\ ;\ \ Y := k\widetilde{y}\sin(\Theta)$$

Obwohl dieses Integral durch die Substitution schon relativ übersichtlich wirkt, wird der Lösungsweg ohne weitere Substitution schnell kompliziert. Das Argument der komplexen e-Funktion kann auch folgendermaßen ausgedrückt werden:

$$X\cos(\Phi) + Y\sin(\Phi) = R\cos(\Phi - \alpha) \tag{A.30}$$

$$\text{mit} \quad R = \sqrt{X^2+Y^2} \quad \text{und} \quad \alpha = \arctan\left(\frac{Y}{X}\right)\ .$$

Aufgrund des Additionstheorems der cos-Funktion gilt nämlich:

$$R\cos(\Phi-\alpha) \quad = \quad R\cos(\alpha)\cos(\Phi) + R\sin(\alpha)\sin(\Phi) \tag{A.31}$$

Weiterhin gilt:

$$\cos(\arctan(x)) = \frac{1}{\sqrt{x^2+1}} \quad \Rightarrow \quad \cos(\alpha) = \frac{1}{\sqrt{\left(\frac{Y}{X}\right)^2+1}} = \frac{X}{\sqrt{X^2+Y^2}} = \frac{X}{R} \tag{A.32}$$

$$\sin(\arctan(x)) = \frac{x}{\sqrt{x^2+1}} \quad \Rightarrow \quad \sin(\alpha) = \frac{Y}{X}\,\frac{1}{\sqrt{\left(\frac{Y}{X}\right)^2+1}} = \frac{Y}{\sqrt{X^2+Y^2}} = \frac{Y}{R} \tag{A.33}$$

Werden die Gleichungen (A.32) und (A.33) in Gleichung (A.31) eingesetzt, resultiert Gleichung (A.30). Die Umformung ist somit legitim. Das Integral über den Azimutwinkel lässt sich nun umformulieren als

$$\Lambda_\Phi \quad = \quad \int_0^{2\pi} e^{iR\cos(\Phi-\alpha)} d\Phi\ . \tag{A.34}$$

Zur Lösung der Gleichung wird die komplexe e-Funktion als Reihenentwicklung dargestellt. Im Allgemeinen gilt für die Reihenentwicklung der Exponentialfunktion:

$$e^x = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{x^n}{n!} \ . \tag{A.35}$$

Durch die Vertauschbarkeit von Summen- und Integralzeichen folgt

$$\Lambda_\Phi \ = \ \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(i)^n R^n}{n!} \underbrace{\int_0^{2\pi} \cos^n(\Phi - \alpha) \ d\Phi}_{:=\Lambda_n} \ . \tag{A.36}$$

Mit der Substitution $t = \Phi - \alpha$, $\frac{dt}{d\Phi} = 1 \ \Rightarrow dt = d\Phi$, $t_{min} = -\alpha$, $t_{max} = 2\pi - \alpha$ kann die Integralfunktion $\Lambda(n)$ mittels partieller Integration umgeformt werden.

$$\begin{aligned}
\Lambda_n \ &= \ \int_{-\alpha}^{2\pi-\alpha} \cos^n(t) \ dt \\
&= \ \int_{-\alpha}^{2\pi-\alpha} \underbrace{\cos(t)}_{=v'} \underbrace{\cos^{n-1}(t)}_{=u} \ dt \\
&= \ \underbrace{\left[\underbrace{\sin(t)}_{=v} \cdot \underbrace{\cos^{n-1}(t)}_{=u} \right]_{-\alpha}^{2\pi-\alpha}}_{=0} - \int_{-\alpha}^{2\pi-\alpha} \underbrace{\sin(t)}_{=v} \cdot \underbrace{\big(-\sin(t)(n-1)\cos^{n-2}(t)\big)}_{=u'} \ dt \\
&= \ (n-1) \int_{-\alpha}^{2\pi-\alpha} \sin^2(t) \cdot \cos^{n-2}(t) \ dt \\
&= \ (n-1) \int_{-\alpha}^{2\pi-\alpha} (1 - \cos^2(t)) \cdot \cos^{n-2}(t) \ dt \\
&= \ (n-1) \left(\int_{-\alpha}^{2\pi-\alpha} \cos^{n-2}(t) \ dt \ - \ \int_{-\alpha}^{2\pi-\alpha} \cos^n(t) \ dt \right) \\
\Lambda_n \ &= \ (n-1) \ (\Lambda_{n-2} \ - \ \Lambda_n)
\end{aligned} \tag{A.37}$$

Diese Gleichung lässt sich zu einer Rekursionsvorschrift umformen:

$$\Lambda_n \ = \ \frac{n-1}{n} \ \Lambda_{n-2} \tag{A.38}$$

Da die Integralfunktion Λ_n hängt somit immer vom vorletzten Rekursionsglied ab. Aus diesem Grund muss der Rekursionsanfang für gerade und ungerade n separat ermittelt werden. Für gerade n gilt für

das erste Rekursionsglied:

$$\Lambda_0 = \int_{-\alpha}^{2\pi-\alpha} d\Phi = [\Phi]_{-\alpha}^{2\pi-\alpha} = 2\pi - \alpha - (-\alpha) = 2\pi \tag{A.39}$$

Die Folgeglieder ergeben dann:

$$\begin{aligned}
\Lambda_2 &= \frac{1}{2} \cdot \Lambda_0 = \frac{1}{2} \cdot 2\pi \\
\Lambda_4 &= \frac{3}{4} \cdot \Lambda_2 = \frac{3}{4} \cdot \frac{1}{2} \cdot 2\pi \\
\Lambda_6 &= \frac{5}{6} \cdot \Lambda_4 = \frac{5}{6} \cdot \frac{3}{4} \cdot \frac{1}{2} \cdot 2\pi \\
&\vdots \\
\Lambda_{2m} &= \frac{2m-1}{2m} \cdot \frac{2m-3}{2m-2} \cdot \frac{2m-5}{2m-4} \cdot \ \ldots \ \cdot \frac{3}{4} \cdot \frac{1}{2} \cdot 2\pi
\end{aligned} \tag{A.40}$$

Die letzte Zeile entspricht dabei der allgemeinen Darstellung des m-ten geraden Gliedes. Das m-te Glied lässt sich durch eine geeignete Erweiterung stark zusammenfassen.

$$\begin{aligned}
\Lambda_{2m} &= \frac{2m}{2m} \cdot \frac{2m-1}{2m} \cdot \frac{2m-2}{2m-2} \cdot \frac{2m-3}{2m-2} \cdot \frac{2m-4}{2m-4} \cdot \frac{2m-5}{2m-4} \cdot \ \ldots \ \cdot \frac{4}{4} \cdot \frac{3}{4} \cdot \frac{2}{2} \cdot \frac{1}{2} \cdot 2\pi \\
&= 2\pi \cdot (2m)! \cdot \frac{1}{2(m)} \cdot \frac{1}{2(m)} \cdot \frac{1}{2(m-1)} \cdot \frac{1}{2(m-1)} \cdot \frac{1}{2(m-2)} \cdot \frac{1}{2(m-2)} \cdot \ldots \\
&= 2\pi \frac{(2m)!}{2^{2m}(m!)^2}
\end{aligned} \tag{A.41}$$

Das erste Rekursionsglied für ungerade n ist:

$$\Lambda_1 = \int_{-\alpha}^{2\pi-\alpha} \cos(\Phi) d\Phi = [\sin(\Phi)]_{-\alpha}^{2\pi-\alpha} = \sin(2\pi - \alpha) - \sin(-\alpha) = 0 \tag{A.42}$$

Alle $\Lambda(n)$ mit ungeradem n verschwinden somit. Die Summe in Gleichung (A.36) reduziert sich daher auf die geraden Glieder.

$$\begin{aligned}
\Lambda_\Phi &= \sum_{n=0}^{\infty} \frac{i^{2n} R^{2n}}{(2n)!} \ \Lambda_{2n} \\
&= 2\pi \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n R^{2n}}{(2n)!} \frac{(2n)!}{2^{2n}(n!)^2} \\
&= 2\pi \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{2^{2n}(n!)^2} \ R^{2n}
\end{aligned} \tag{A.43}$$

Die Summe in der Gleichung entspricht der Reihenentwicklung der nullten Besselfunktion erster Art J_0. Es gilt nämlich:

$$J_0(t) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{2^{2n}(n!)^2}\ t^{2n} \tag{A.44}$$

Die Lösung der Integralfunktion Λ_Φ ist also

$$\Lambda_\Phi = 2\pi J_0(R) \tag{A.45}$$

Die Rücksubstitution von R führt dann zu folgendem Endergebnis:

$$\int_0^{2\pi} e^{-ik\sin(\Theta)[\widetilde{x}\cos(\Phi)+\widetilde{y}\sin(\Phi)]}\ d\Phi = 2\pi\ J_0\left(k\sqrt{\widetilde{x}^2+\widetilde{y}^2}\ \sin(\Theta)\right) \tag{A.46}$$

A.6 Integral über den Polarwinkel

Nachdem das Doppelintegral der Bildfunktion auf ein Einfachintegral reduziert wurde, muss noch die Integration über den Polarwinkel ausgeführt werden, um einen analytisch verwertbaren Ausdruck zu erhalten. Zu lösen ist daher:

$$\widetilde{\Gamma}(\widetilde{\mathbf{r}}) = 2\pi \int_0^{\Theta_{max}} J_0\left(a\sin(\Theta)\right)\cdot\sin(\Theta)\cdot e^{ib\cos(\Theta)}\ d\Theta \tag{A.47}$$

$$\text{mit}\quad a := k\sqrt{\widetilde{x}^2+\widetilde{y}^2}\ ,\ b := k\widetilde{z}$$

Für eine analytische Lösung des Integrals können die Exponentialfunktion und die Besselfunktion als Reihenentwicklungen durch die Gleichungen (A.35) und (A.44) dargestellt werden.

$$\widetilde{\Gamma} \quad = \quad 2\pi \sum_{m=0}^{\infty}\sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{2^{2n}(n!)^2}\ a^{2n}\ \frac{(i)^m}{m!} b^m \underbrace{\int_0^{\Theta_{max}} \sin^{2n+1}(\Theta)\cdot\cos^m(\Theta)\ d\Theta}_{:=\Lambda_{n,m}} \tag{A.48}$$

Da das Ziel dieser Rechnung die Auflösung der Integrale zur Analyse der grundlegenden Abbildungseigenschaften eines Kugelhologramms ist, wird ein ideales Kugelhologramm angenommen. Das bedeutet, dass das Hologramm auf der geschlossenen Kugeloberfläche bekannt ist. In diesem Fall gilt $\Theta_{max} = \pi$, wodurch die folgenden Rechnungen stark vereinfacht werden. Mit der Darstellung der Bildfunktion als Reihenentwicklung reduziert sich das zu lösende Integral auf

$$\Lambda_{n,m} = \int_0^{\pi} \sin^{2n+1}(\Theta)\cdot\cos^m(\Theta)\ d\Theta \tag{A.49}$$

Dieses Integral lässt sich mittels partieller Integration lösen.

$$\Lambda_{n,m} = \int_0^{\pi} \underbrace{\sin^{2n}(\Theta)}_{:=u} \cdot \underbrace{\sin(\Theta) \cdot \cos^{m}(\Theta)}_{:=v'} \, d\Theta \tag{A.50}$$

Zunächst muss die Stammfunktion v für Gleichung (A.50) ermittelt werden. Mittels Substitution ergibt sich:

$$\begin{aligned} v &= \int \cos^m(\Theta) \cdot \sin(\Theta) \, d\Theta \\ \text{Substitution:} \quad w &:= \cos(\Theta), \; \frac{dw}{d\Theta} = -\sin(\Theta) \; \Rightarrow \; dw = -\sin(\Theta) \, d\Theta \\ v &= -\int w^m dw \\ v &= -\frac{w^{m+1}}{m+1} + \text{const.} \\ v &= -\frac{\cos^{m+1}(\Theta)}{m+1} + \text{const.} \end{aligned} \tag{A.51}$$

Nun kann die partielle Integration durchgeführt werden. Für Gleichung (A.50) ergibt sich:

$$\begin{aligned} \Lambda_{n,m} &= \int_0^{\pi} \underbrace{\sin^{2n}(\Theta)}_{:=u} \cdot \underbrace{\sin(\Theta) \cdot \cos^{m}(\Theta)}_{:=v'} \, d\Theta \\ &= \underbrace{\left[\underbrace{\sin^{2n}(\Theta)}_{u} \underbrace{\left(-\frac{\cos^{m+1}(\Theta)}{m+1} \right)}_{v} \right]_0^{\pi}}_{=0, \text{ da } \sin^{2n}(\pi) = \sin^{2n}(0) = 0} - \int_0^{\pi} \underbrace{2n \, \sin^{2n-1}(\Theta) \cdot \cos(\Theta)}_{u'} \underbrace{\left(-\frac{\cos^{m+1}(\Theta)}{m+1} \right)}_{v} \, d\Theta \end{aligned}$$

Da $\cos^2(x) = 1 - \sin^2(x)$ ist, kann der verbleibende Integrand umgeformt werden:

$$\begin{aligned} \Lambda_{n,m} &= \frac{2n}{m+1} \int_0^{\pi} \sin^{2n-1}\left(1 - \sin^2(\Theta)\right) \cos^m(\Theta) \, d\Theta \\ &= \frac{2n}{m+1} \left(\int_0^{\pi} \sin^{2n-1} \cos^m(\Theta) \, d\Theta - \int_0^{\pi} \sin^{2n+1} \cos^m(\Theta) \, d\Theta \right) \\ &= \frac{2n}{m+1} \left(\Lambda_{n-1,m} - \Lambda_{n,m} \right) \end{aligned} \tag{A.52}$$

Wird der Ausdruck in der letzten Zeile nach $\Lambda_{n,m}$ aufgelöst, ergibt sich eine Rekursionsvorschrift.

$$\Lambda_{n,m} = \frac{2n}{2n+m+1} \Lambda_{n-1,m} \tag{A.53}$$

Zur Bestimmung des Startglieds muss das Integral mit Laufindex $n = 0$ gelöst werden.

$$\begin{aligned}\Lambda_{0,m} &= \int_0^{\pi} \sin(\Theta) \cdot \cos^m(\Theta)\, d\Theta \\ &= \left[-\frac{\cos^{m+1}(\Theta)}{m+1}\right]_0^{\pi} \text{ (s. Gleichung (A.51))} \\ &= \frac{-(-1)^{m+1}+1}{m+1} \end{aligned} \tag{A.54}$$

Für das Startglied der Rekursion gilt somit folgende Fallunterscheidung:

$$\Lambda_{0,m} = \begin{cases} \frac{2}{m+1} & \text{für gerade } m \\ 0 & \text{für ungerade } m \end{cases} \tag{A.55}$$

Das bedeutet, dass alle Terme mit ungeradem m in Gleichung (A.48) verschwinden. Aus diesem Grund kann Gleichung (A.48) folgendermaßen umgeschrieben werden:

$$\begin{aligned}\widetilde{\Gamma} &= 2\pi \sum_{m=0}^{\infty}\sum_{n=0}^{\infty} \underbrace{\frac{(-1)^n}{2^{2n}(n!)^2}\, a^{2n}\, \frac{(i)^{2m}}{(2m)!}\, b^{2m}}_{:=C'_{n,m}} \underbrace{\int_0^{\Theta_{max}} \sin^{2n+1}(\Theta) \cdot \cos^{2m}(\Theta)\, d\Theta}_{:=\Lambda'_{n,m}} \\ &:= 2\pi \sum_{m=0}^{\infty}\sum_{n=0}^{\infty} C'_{n,m}\Lambda'_{n,m} \end{aligned} \tag{A.56}$$

Um die Verwechslung mit der Integralfunktion $\Lambda_{n,m}$ aus Gleichung (A.49) zu vermeiden, ist die Integralfunktion in dieser Gleichung mit einem Strich gekennzeichnet. Der Unterschied besteht lediglich im Exponenten der cos-Funktion, der nun $2m$ statt m lautet. Die Änderung des Exponenten von m nach $2m$ muss auch in der Rekursionsvorschrift in Gleichung (A.53) bzw. in Gleichung (A.55) berücksichtigt werden. Es gilt daher:

$$\Lambda'_{n,m} = \frac{2n}{2n+2m+1}\Lambda_{n-1,m} \quad \text{mit} \quad \Lambda'_{0,m} = \frac{2}{2m+1} \tag{A.57}$$

Mit dieser Gleichung kann nun ein konkreter Ausdruck für die Integralfunktion ermittelt werden.

$$\begin{aligned}\Lambda'_{n,m} &= \frac{2n}{2n+2m+1}\Lambda'_{n-1,m} \\ &= \frac{2n}{2n+2m+1} \cdot \frac{2(n-1)}{2(n-1)+2m+1}\Lambda'_{n-2,m} \\ &= \frac{2n}{2n+2m+1} \cdot \frac{2(n-1)}{2(n-1)+2m+1} \cdot \frac{2(n-2)}{2(n-2)+2m+1} \cdot \cdots \cdot \frac{2}{2m+3} \cdot \Lambda'_{0,m} \\ &= 2^n n!\, \frac{1}{2n+2m+1} \cdot \frac{1}{2n+2m-1} \cdot \frac{1}{2n+2m-3} \cdot \cdots \cdot \frac{1}{2m+3} \cdot \underbrace{\frac{2}{2m+1}}_{=\Lambda'_{0,m}} \end{aligned}$$

Der entstehende Ausdruck kann weiter vereinfacht werden, wenn folgende Erweiterung angewendet wird:

$$\begin{aligned}
\Lambda'_{n,m} &= 2^{n+1}n!\ \frac{1}{2n+2m+1}\cdot\frac{2n+2m}{2n+2m}\cdot\frac{1}{2n+2m-1}\cdot\frac{2n+2m-2}{2n+2m-2}\cdot\frac{1}{2n+2m-3}\cdot\ \cdots \\
&\quad \cdots\cdot\frac{2m+4}{2m+4}\cdot\frac{1}{2m+3}\cdot\frac{2m+2}{2m+2}\cdot\frac{1}{2m+1} \\
&= 2^{n+1}n!\ \frac{(2m)!}{(2n+2m+1)!}\ (2n+2m)\cdot(2n+2m-2)\cdot(2n+2m-4)\cdot\ \cdots\ \cdot(2m+4)\cdot(2m+2) \\
&= 2^{n+1}n!\ \frac{(2m)!}{(2n+2m+1)!}\ 2(n+m)\cdot 2(n+m-1)\cdot 2(n+m-2)\cdot\ \cdots\ \cdot 2(m+2)\cdot 2(m+1) \\
&= 2^{n+1}n!\ \frac{(2m)!}{(2n+2m+1)!}\ \frac{2^n(n+m)!}{m!}
\end{aligned}$$

Es kann nun ein gesammter Summand in Gleichung (A.56) ausformuliert werden. Mit $(i)^{2m} = (i^2)^m = (-1)^m$ ergibt sich:

$$\begin{aligned}
C'_{n,m}\Lambda'_{n,m} &= \frac{(-1)^n}{2^{2n}(n!)^2}\ a^{2n}\ \frac{(i)^{2m}}{(2m)!}\ b^{2m}\ 2^{n+1}n!\ \frac{(2m)!}{(2n+2m+1)!}\ \frac{2^n(n+m)!}{m!} \\
&= 2\ \frac{(-1)^{n+m}(n+m)!}{(2(n+m)+1)!}\ \frac{a^{2n}b^{2m}}{n!\ m!}
\end{aligned} \tag{A.58}$$

Gleichung (A.56) kann dann folgendermaßen geschrieben werden:

$$\widetilde{\Gamma} = 4\pi\sum_{m=0}^{\infty}\sum_{n=0}^{\infty}\frac{(-1)^{n+m}(n+m)!}{(2(n+m)+1)!}\ \frac{a^{2n}b^{2m}}{n!\ m!} \tag{A.59}$$

Die einzelnen Summanden enthalten somit einen Faktor, der von der Summe der einzelnen Laufindizes $(n+m)$ abhängt. Dieser Faktor ist konstant, solange $(n+m) = \text{const.}$ ist. Das kann genutzt werden, um die beiden unendlichen Summen in eine unendliche und eine endliche Summe umzuformen. Mit $l := m+n$ gilt für die Bildfunktion:

$$\begin{aligned}
\widetilde{\Gamma} &= 4\pi\sum_{l=0}^{\infty}\frac{(-1)^l\ l!}{(2l+1)!}\ \sum_{n=0}^{l}\ \frac{a^{2n}b^{2(l-n)}}{n!\ (l-n)!} \\
&= 4\pi\sum_{l=0}^{\infty}\frac{(-1)^l}{(2l+1)!}\ \sum_{n=0}^{l}\ \frac{l!}{n!\ (l-n)!}(a^2)^n(b^2)^{l-n} \\
&= 4\pi\sum_{l=0}^{\infty}\frac{(-1)^l}{(2l+1)!}\ \sum_{n=0}^{l}\ \binom{l}{n}(a^2)^n(b^2)^{l-n} \\
&= 4\pi\sum_{l=0}^{\infty}\frac{(-1)^l}{(2l+1)!}(a^2+b^2)^l
\end{aligned} \tag{A.60}$$

Diese Reihe ähnelt sehr stark der Reihenentwicklung der sin-Funktion.

$$\sin(x) = \sum_{l=0}^{\infty}\frac{(-1)^l}{(2l+1)!}x^{2l+1} \tag{A.61}$$

Um die Summe in Gleichung (A.60) durch die sin-Funktion ersetzen zu können, werden folgende Modifikationen durchgeführt:

$$\begin{aligned}
\widetilde{\Gamma} &= 4\pi \sum_{l=0}^{\infty} \frac{(-1)^l}{(2l+1)!} (\sqrt{a^2+b^2})^{2l} \\
&= 4\pi \sum_{l=0}^{\infty} \frac{(-1)^l}{(2l+1)!} (\sqrt{a^2+b^2})^{2l} \; \frac{\sqrt{a^2+b^2}}{\sqrt{a^2+b^2}} \\
&= \frac{4\pi}{\sqrt{a^2+b^2}} \sum_{l=0}^{\infty} \frac{(-1)^l}{(2l+1)!} (\sqrt{a^2+b^2})^{2l+1} \\
&= 4\pi \; \frac{\sin\left(\sqrt{a^2+b^2}\right)}{\sqrt{a^2+b^2}} \\
&= 4\pi \; \mathrm{sinc}\left(\sqrt{a^2+b^2}\right)
\end{aligned} \tag{A.62}$$

Durch Rücksubstitution von a und b ergibt das Argument der sinc-Funktion.

$$\begin{aligned}
\sqrt{a^2+b^2} &= \sqrt{k^2 \sqrt{\widetilde{x}^2+\widetilde{y}^2}^2 + k^2 \widetilde{z}^2} \\
&= k \; \sqrt{\widetilde{x}^2+\widetilde{y}^2+\widetilde{z}^2} \\
&= k\widetilde{r}
\end{aligned} \tag{A.63}$$

Die atomare Bildfunktion eines idealen Kugelhologramms lautet daher:

$$\widetilde{\Gamma}(\widetilde{\mathbf{r}}) = 4\pi \; \mathrm{sinc}(k\widetilde{r}) \tag{A.64}$$

A.7 Überlagerung von Objekt- und Zwillingsbild

Objekt- und Zwillingsbild zweier Streuzentren überlagern sich, wenn $\mathbf{r}_\nu = -\mathbf{r}_\mu$ gilt. Für die Mischterme aus Gleichung (3.20) gilt nach dem Einsetzen von Gleichung (3.16):

$$\begin{aligned}
\Gamma_\mu^+(\mathbf{r}) \cdot \Gamma_\nu^{-*}(\mathbf{r}) \; + \; \Gamma_\mu^{+*}(\mathbf{r}) \cdot \Gamma_\nu^-(\mathbf{r}) &= C_\mu^+ C_\nu^{-*} \; \widetilde{\Gamma}(\mathbf{r}-\mathbf{r}_\mu)\widetilde{\Gamma}^*(\mathbf{r}-\mathbf{r}_\mu) \; + \; C_\mu^{+*} C_\nu^- \; \widetilde{\Gamma}^*(\mathbf{r}-\mathbf{r}_\mu)\widetilde{\Gamma}(\mathbf{r}-\mathbf{r}_\mu) \\
&= \left(C_\mu^+ C_\nu^{-*} + C_\mu^{+*} C_\nu^-\right) \; \left|\widetilde{\Gamma}(\mathbf{r}-\mathbf{r}_\mu)\right|^2 .
\end{aligned} \tag{A.65}$$

Anschließend werden die Vorfaktoren mit Hilfe von Gleichung (3.10) formuliert. Da mit $\mathbf{r}_\nu = -\mathbf{r}_\mu$ auch $r_\nu = r_\mu$ gilt, folgt

$$\begin{aligned}
C_\mu^+ C_\nu^{-*} + C_\mu^{+*} C_\nu^- &= A_0^2 A_\mu A_\nu \; \left(e^{i(kr_\mu+\Delta\varphi_\mu)} e^{i(kr_\mu+\Delta\varphi_\nu)} + e^{-i(kr_\mu+\Delta\varphi_\mu)} e^{-i(kr_\mu+\Delta\varphi_\nu)}\right) \\
&= A_0^2 A_\mu A_\nu \; \left(e^{i(2kr_\mu+\Delta\varphi_\mu+\Delta\varphi_\nu)} + e^{-i(2kr_\mu+\Delta\varphi_\mu+\Delta\varphi_\nu)}\right) \\
&= 2A_0^2 A_\mu A_\nu \; \cos(2kr_\mu + \varphi_{\mu\nu}).
\end{aligned} \tag{A.66}$$

Im letzten Schritt wurde die Summe der Phasenverschiebungen von μ-ter und ν-ter Streuwelle durch den Ausdruck $\varphi_{\mu\nu} := \Delta\varphi_\mu + \Delta\varphi_\nu$ substituiert. Zusammen mit Gleichung (A.66) lässt sich Gleichung

(A.65) durch das Betragsquadrat der Γ_μ^+-Funktion ausdrücken. Nach Gleichung 3.22 gilt nämlich

$$\left|\Gamma_\mu^+(\mathbf{r})\right|^2 = A_0^2 A_\mu^2 \left|\widetilde{\Gamma}(\mathbf{r}-\mathbf{r}_\mu)\right|^2 \quad . \tag{A.67}$$

Daraus folgt

$$\Gamma_\mu^+(\mathbf{r})\cdot\Gamma_\nu^{-*}(\mathbf{r}) \;+\; \Gamma_\mu^{+*}(\mathbf{r})\cdot\Gamma_\nu^-(\mathbf{r}) \;=\; 2\frac{A_\nu}{A_\mu}\cos(2kr_\mu+\varphi_{\mu\nu})\;\left|\Gamma_\mu^+(\mathbf{r})\right|^2 \quad . \tag{A.68}$$

Nach Gleichung 3.22 lässt sich mit $\mathbf{r}_\nu = -\mathbf{r}_\mu$ auch das Betragsquadrat der Γ_ν^--Funktion durch das Betragsquadrat der Γ_μ^+ formulieren.

$$\left|\Gamma_\nu^-(\mathbf{r})\right|^2 = \frac{A_\nu^2}{A_\mu^2}\;\left|\Gamma_\mu^+(\mathbf{r})\right|^2 \tag{A.69}$$

Die Bildintensität um das μ-te Streuatom setzt sich dann wie folgt zusammen:

$$\begin{aligned}\left|\Gamma_\mu^+\right|^2 + \left|\Gamma_\nu^-\right|^2 + \Gamma_\mu^+\cdot\Gamma_\nu^{-*} \;+\; \Gamma_\mu^{+*}\cdot\Gamma_\nu^- \;&=\; \left(1+\frac{A_\nu^2}{A_\mu^2}+2\frac{A_\nu}{A_\mu}\cos(2kr_\mu+\varphi_{\mu\nu})\right)\;\left|\Gamma_\mu^+\right|^2 \\ &=\; \frac{A_\nu}{A_\mu}\left(\frac{A_\mu}{A_\nu}+\frac{A_\nu}{A_\mu}+2\cos(2kr_\mu+\varphi_{\mu\nu})\right)\;\left|\Gamma_\mu^+\right|^2 \end{aligned} \tag{A.70}$$

A.8 Atomare Bildfunktion eines Differenzmusters

In einem Koordinatensystem mit dem Streuatom auf der z-Achse entspricht der Winkel γ_μ zwischen den Ortsvektoren $\mathbf{r}'$ eines Hologrammpunkts und $\mathbf{r}_\mu$ des Streuzentrums dem Polarwinkel Θ''. Gemäß Abschnitt 1.5.3 lässt sich die Phase des Streuatoms dann folgendermaßen formulieren:

$$\varphi_\mu = kr_\mu(1-\cos(\Theta'')) + \Delta\varphi_\mu \quad . \tag{A.71}$$

Wird die Phase in der Hologrammintensität aus Gleichung (1.25) durch diesen Ausdruck ersetzt, resultiert folgender Summand nach Bildung des Betragsquadrats:

$$I_{\mu,k} = A_0 A_\mu \cos\left(kr_\mu(1-\cos(\Theta'')) + \Delta\varphi_\mu\right) \quad . \tag{A.72}$$

Wird die Wellenzahl k durch den Ausdruck $\overline{k}\pm\delta k$ ersetzt, ergibt sich:

$$I_{\mu,\overline{k}\pm\delta k} \;=\; A_0 A_\mu \cos\left((\overline{k}\pm\delta k)r_\mu(1-\cos(\Theta'')) + \Delta\varphi_\mu\right)$$

Auf diesen Ausdruck lässt sich das Additionstheorem der cos-Funktion anwenden. Damit die folgenden Ausdrücke etwas übersichtlicher werden, wird ab sofort die Substitution $t := (1-\cos(\Theta''))$ verwendet.

$$\begin{aligned} I_{\mu,\overline{k}\pm\delta k} \;=\; A_0 A_\mu \;&\left[\cos\left(\overline{k}r_\mu t+\Delta\varphi_\mu\right)\cos\left(\delta k r_\mu t+\Delta\varphi_\mu\right)\right. \\ &\left.\mp\sin\left(\overline{k}r_\mu t+\Delta\varphi_\mu\right)\sin\left(\delta k r_\mu t+\Delta\varphi_\mu\right)\right] \quad . \end{aligned} \tag{A.73}$$

Bei der Bildung eines Differenzmusters lassen sich solche Terme paarweise zusammenfassen.

$$I_{\mu,\overline{k}+\delta k} - I_{\mu,\overline{k}-\delta k} = -2A_0A_\mu \sin\left(\overline{k}r_\mu t + \Delta\varphi_\mu\right) \sin\left(\delta k r_\mu t + \Delta\varphi_\mu\right) \tag{A.74}$$

Durch Anwendung der Eulerformel lassen sich die sin-Funktionen in komplexe e-Funktionen überführen.

$$\begin{aligned}
I_{\mu,\overline{k}+\delta k} - I_{\mu,\overline{k}-\delta k} &= \frac{1}{2}A_0A_\mu \left[e^{i(\overline{k}r_\mu t+\Delta\varphi_\mu)} - e^{-i(\overline{k}r_\mu t+\Delta\varphi_\mu)}\right]\left[e^{i(\delta k r_\mu t+\Delta\varphi_\mu)} - e^{-i(\delta k r_\mu t+\Delta\varphi_\mu)}\right] \\
&= \frac{1}{2}A_0A_\mu \left[e^{i((\overline{k}+\delta k)r_\mu t+2\Delta\varphi_\mu)} - e^{i(\overline{k}-\delta k)r_\mu t} - e^{-i(\overline{k}-\delta k)r_\mu t} + e^{-i((\overline{k}+\delta k)r_\mu t+2\Delta\varphi_\mu)}\right] \\
&= \frac{1}{2}A_0A_\mu \left[e^{i\overline{k}r_\mu t}\left[e^{i(\delta k r_\mu t+2\Delta\varphi_\mu)} - e^{-i\delta k r_\mu t}\right] - e^{-i\overline{k}r_\mu t}\left[e^{i\delta k r_\mu t} - e^{-i(\delta k r_\mu t+2\Delta\varphi_\mu)}\right]\right] \\
&= iA_0A_\mu \left[e^{i(\overline{k}r_\mu t+\Delta\varphi_\mu)}\sin(\delta k r_\mu t + \Delta\varphi_\mu) - e^{-i(\overline{k}r_\mu t+\Delta\varphi_\mu)}\sin(\delta k r_\mu t - \Delta\varphi_\mu)\right]
\end{aligned}$$

Wird dieser Ausdruck in die Bildfunktion aus Gleichung (1.11) eingesetzt, resultieren nach Rücksubstitution von t folgende Bildfunktionen:

$$\begin{aligned}
\Gamma_\mu^\pm(\mathbf{r}) &= C_\mu^\pm \widetilde{\Gamma}_\mu(\mathbf{R}_\mu\mathbf{r}) \qquad\qquad (A.75)\\
\widetilde{\Gamma}_\mu(\mathbf{r}) &= \int_0^{\beta_{max}} J_0\left(\overline{k}\sqrt{x^2+y^2}\cdot\sin(\Theta'')\right)\sin(\Theta'')\sin(\delta k r_\mu(1-\cos(\Theta'')) \pm \Delta\varphi_\mu) e^{i\overline{k}(z\mp r_\mu)\cos(\Theta'')}\, d\Theta'' \\
C_\mu^\pm &= 2\pi i A_0A_\mu\, e^{\pm i(\overline{k}r_\mu+\Delta\varphi_\mu)}
\end{aligned}$$

Dabei wurde das Integral über den Azimutwinkel gemäß Anhang A.5 durch die Besselfunktion J_0 ersetzt. Da die atomare Bildfunktion $\widetilde{\Gamma}$ in dieser Form nur in einem Koordinatensystem mit dem Streuatom auf der z-Achse gilt, müssen die Koordinaten des Rekonstruktionspunktes in einem beliebigen Koordinatensystem per Rotationsmatrix $\mathbf{R}_\mu$ transformiert werden. Weiterhin haben numerische Analysen gezeigt, dass die Phasenverschiebung $\Delta\varphi_\mu$ im Argument der sin-Funktion keinen Einfluss auf den Betrag von $\widetilde{\Gamma}_\mu$ hat. Zur Diskussion der Abbildungseigenschaften, wie in Abschnitt 4.1.4, kann die Phasenverschiebung im Argument der sin-Funktion daher vernachlässigt werden.

Veröffentlichungen und Konferenzteilnahmen

Veröffentlichungen

- T. Lühr, A. Winkelmann, G. Nolze, and C. Westphal, Direct atom imaging by chemical-sensitive holography, (eingereicht 2015)

- D. Handschak, T. Lühr, F. Schönbohm, S. Döring, C. Keutner, U. Berges, and C. Westphal, Structural investigation of the three-layer system MgO/Fe/GaAs(001) by means of photoelectron spectroscopy and diffraction, *Physical Review B* **88**, 045313 (2013)

- D. Handschak, F. Schönbohm, T. Lühr, C. Keutner, U. Berges, and C. Westphal, Investigation of the MgO absorbate and the MgO/Fe on GaAs(001) surface by means of XPS and XPD, *Nanotech* **1**, 105 - 108 (2013)

- K. Skaja, F. Schönbohm, D. Weier, T. Lühr, C. Keutner, U. Berges, and C. Westphal, Thermal stability of an ultrathin hafnium oxide film on plasma nitrided Si(100), *Surface Science* **616**, 104 - 109 (2013)

- P. Mehring, A., T. Lühr, and C. Westphal, Metal-free naphthalocyanine structures on Au(100) at submonolayer coverage, *Journal of Physical Chemistry C* **116**, 12819–12823 (2012)

- D. Weier, T. Lühr, A. Beimborn, F. Schönbohm, S. Döring, U. Berges, and C. Westphal, The local adsorption of pyridine on Si(100) a combined PES and XPD study, *Surface Science* **605**, 1784–1790 (2011)

- D. Weier, T. Lühr, A. Beimborn, F. Schönbohm, S. Döring, U. Berges, and C. Westphal, Photoelectron spectroscopy (PES) and photoelectron diffraction (XPD) studies on the local adsorption of cyclopentene on Si(100), *Surface Science* **604**, 1608–1613 (2010)

- F. Schönbohm, C. R. Flüchter, T. Lühr, U. Berges, S. Döring, C. Westphal, Thermal stability of ultra-thin ZrO_2 films and structure determination of $ZrSi_2$ islands on Si(100), *Physical Review B* **80**, 165323 (2009)

Konferenzteilnahmen

- APS March Meeting, San Antonio, USA (**2015**), *Spatial crystal imaging by means of atomic electron holography* — Tobias Lühr, Aimo Winkelmann, Gert Nolze und Carsten Westphal

- DPG-Frühjahrstagung, Dresden (**2014**), *Three-dimensional atomic imaging by means of electron diffraction* — Tobias Lühr, Aimo Winkelmann, Gert Nolze und Carsten Westphal

- ECM 28, Warwick, UK (**2013**), *Direct 3-dimensional atomic imaging by means of electron diffraction patterns* — Tobias Lühr, Aimo Winkelmann, Gert Nolze und Carsten Westphal
- DPG-Frühjahrstagung, Dresden (**2012**), *XPD-pattern analysis of MgO/Fe/GaAs(001) by means of Genetic Algorithms* — Tobias Lühr, Dominique Handschak, Frank Schönbohm und Carsten Westphal
- DPG-Frühjahrstagung, Regensburg (**2010**), *Analysis of XPD-patterns by means of Genetic Algorithms* — Tobias Lühr, Daniel Weier, Frank Schönbohm und Carsten Westphal
- DPG-Frühjahrstagung, Dresden (**2009**), *XPD-Measurement of the Si/SiO_2-interface on Si(110)* — Tobias Lühr, Daniel Weier, Frank Schönbohm, Sven Döring, Ulf Berges und Carsten Westphal

Weitere Konferenzbeiträge

- DPG-Frühjahrstagung, Regensburg (**2015**), *Is a surface reconstruction really necessary for an epitaxial Fe growth on a GaAs(001) surface?* — Dominique Handschak, Frank Schönbohm, Tobias Lühr, Christoph Keutner, Ulf Berges und Carsten Westphal
- APS March Meeting, Denver, USA (**2014**), *Holographic reconstruction from electron diffraction patterns: true atom images of thousands of atoms* — Carsten Westphal und Tobias Lühr
- DPG-Frühjahrstagung, Dresden (**2014**), *A photoelectron diffraction study of the Fe/GaAs(4x2)-interface* — Dominique Handschak, Frank Schönbohm, Tobias Lühr, Christoph Keutner, Ulf Berges und Carsten Westphal
- DPG-Frühjahrstagung, Dresden (**2014**), *XPD structure determination of $HfSi_2$ islands grown on Si(110) surfaces* — Frank Schönbohm, Tobias Lühr, Dominique Handschak, Philipp Espeter, Christoph Keutner, Ulf Berges und Carsten Westphal
- Brazilian MRS Meeting, Campos do Jordão, BRA (**2013**), *From Photoelectron Diffraction To Direct Imaging Of Thousands Of Atoms* — Carsten Westphal und Tobias Lühr
- 38th VUVX, Hefei, CHN (**2013**), *Direct 3-dimensional atomic imaging by means of electron diffraction patterns* — Tobias Lühr, Aimo Winkelmann, Gert Nolze und Carsten Westphal
- Nanotech, Washington D.C., USA (**2013**), *Investigation of the MgO absorbate and the MgO/Fe on GaAs(001) surface by means of XPS and XPD* — Dominique Handschak, Frank Schönbohm, Tobias Lühr, Christoph Keutner, Ulf Berges und Carsten Westphal
- DPG-Frühjahrstagung, Regensburg (**2013**), *Investigation of the MgO absorbate and the MgO/Fe on GaAs(001) surface by means of XPS and XPD* — Dominique Handschak, Tobias Lühr, Frank Schönbohm, Christoph Keutner, Ulf Berges und Carsten Westphal
- DPG-Frühjahrstagung, Regensburg (**2013**), *Themal stability of thin HfO_2 films and structure determination of HfSi2 islands on Si(110) surfaces* — Frank Schönbohm, Tobias Lühr, Dominique Handshak, Lothar Brosda, Ulf Berges, and Carsten Westphal

- DPG-Frühjahrstagung, Dresden (**2012**), *Naphthalocyanine on Au(100) - adsorption and structural formation at submonolayer coverage* — Patrick Mehring, Axel Beimborn, Tobias Lühr und Carsten Westphal
- DPG-Frühjahrstagung, Dresden (**2012**), *Investigation of the three layer system MgO/Fe/-GaAs(001)* — Dominique Handschak, Tobias Lühr, Frank Schönbohm, Sven Döhring, Christoph Keutner, Ulf Berges und Carsten Westphal
- DPG-Frühjahrstagung, Regensburg (**2010**), *Thermal stability of ultra-thin ZrO_2 films and structure determination of $ZrSi_2$ islands on Si(100)* — Frank Schönbohm, Christian Rolf Flüchter, Daniel Weier, Tobias Lühr, Ulf Berges, Sven Döring und Carsten Westphal
- DPG-Frühjahrstagung, Regensburg (**2010**), *Comparison on the local adsorption of pyridine and cyclopentene on Si(100)* — Daniel Weier, Tobias Lühr, Frank Schöhnboh, Axel Beimborn, Max Brucker und Carsten Westphal
- DPG-Frühjahrstagung, Dresden (**2009**), *Comparision on the local adsorption of cyclopentene and benzene on Si(100)* — Daniel Weier, Tobias Lühr, Axel Beimborn, Anja Wadewitz und Carsten Westphal
- DPG-Frühjahrstagung, Dresden (**2009**), *STM study of growth, structure, and stability of DMDS on Au(111)* — Patrick Mehring, Axel Beimborn, Daniel Weier, Frank Schönbohm, Tobias Lühr und Carsten Westphal
- DPG-Frühjahrstagung, Berlin (**2008**), *Investigation of the interface between aromatic thiolate SAMs and the Au(111) surface* — Daniel Weier, Axel Beimborn, Christian Flüchter, Frank Schönbohm, Ulf Berges, Sven Döring, Tobias Lühr und Carsten Westphal

Literaturverzeichnis

[1] Gabor, D. A New Microscopic Principle. *Nature* **161**, 777–778 (1948).

[2] Maiman, T. H. Stimulated Optical Radiation in Ruby. *Nature* **187**, 493–494 (1960).

[3] Leith, E. N. & Upatnieks, J. Reconstructed wavefronts and communication theory. *Journal of the Optical Society of America* **52**, 1123–1128 (1962).

[4] Leith, E. N. & Upatnieks, J. Wavefront reconstruction with diffused illumination and three-dimensional objects. *Journal of the Optical Society of America* **54**, 1295–1301 (1964).

[5] Takeda, M., Ina, H. & Kobayashi, S. Fourier-transform method of fringe-pattern analysis for computer-based topography and interferometry. *Journal of the Optical Society of America* **72**, 156–160 (1982).

[6] G.T. Reid. Automatic fringe pattern analysis: A review . *Optics and Lasers in Engineering* **7**, 37 – 68 (1986-1987). .

[7] Giancarlo Pedrini and Hans J. Tiziani and Yunlu Zou. Digital double pulse-TV-holography . *Optics and Lasers in Engineering* **26**, 199 – 219 (1997).

[8] Nicola, S. D., Ferraro, P., Finizio, A. & Pierattini, G. Correct-image reconstruction in the presence of severe anamorphism by means of digital holography. *Optics Letters* **26**, 974–976 (2001).

[9] Yamamoto, H., Hayasaki, Y. & Nishida, N. Secure information display with limited viewing zone by use of multi-color visual cryptography. *Optics Express* **12**, 1258–1270 (2004).

[10] Onural, L., Yaras, F. & Kang, H. Digital Holographic Three-Dimensional Video Displays. *Proceedings of the IEEE* **99**, 576–589 (2011).

[11] Pan, Y., Wang, Y., Liu, J., Li, X. & Jia, J. Fast polygon-based method for calculating computer-generated holograms in three-dimensional display. *Applied Optics* **52**, A290–A299 (2013).

[12] Geng, J. Three-dimensional display technologies. *Advances in Optics and Photonics* **5**, 456–535 (2013).

[13] Szöke, A. X-ray and electron holography using a local reference beam. *AIP Conference Proceedings* **147**, 361–367 (1986).

[14] Fadley, C. S. & Len, P. M. Holography with X-rays. *Nature* **380**, 27–28 (1996).

[15] Tegze, M. & Faigel, G. X-ray holography with atomic resolution. *Nature* **380**, 49–51 (1996).

[16] Faigel, G. & Tegze, M. X-ray holography. *Reports on Progress in Physics* **62**, 355 (1999).

[17] Marchesini, S. *et al.* Direct 3d imaging of $Al_{70.4}Pd_{21}Mn_{8.6}$ quasicrystal local atomic structure by x-ray holography. *Phys. Rev. Lett.* **85**, 4723–4726 (2000).

[18] Korecki, P., Tolkiehn, M., Dabrowski, K. M. & Novikov, D. V. Fluorescence detection of white-beam X-ray absorption anisotropy: towards element-sensitive projections of local atomic structure. *Journal of Synchrotron Radiation* **18**, 851–861 (2011).

[19] Dul, D. T. & Korecki, P. Wavelet analysis of white beam x-ray fluorescence holograms: determination of lattice sites and imaging of local atomic structure. *New Journal of Physics* **14**, 113044 (2012).

[20] Hayashi, K., Happo, N., Hosokawa, S., Hu, W. & Matsushita, T. X-ray fluorescence holography. *Journal of Physics: Condensed Matter* **24**, 093201 (2012).

[21] Fahlman, A. *et al.* Electron Spectroscopy and Chemical Binding. *Nature* **210**, 4–8 (1966).

[22] Hamrin, K., Johansson, G., Gelius, U., Nordling, C. & Siegbahn, K. Valence bands and core levels of the isoelectronic series lif, beo, bn, and graphite studied by esca. *Physica Scripta* **1**, 277 (1970).

[23] Siegbahn, K., Gelius, U., Siegbahn, H. & Olson, E. Angular Distribution of Electrons in ESCA Spectra from a Single Crystal. *Physica Scripta* **1**, 272–276 (1970).

[24] Liebsch, A. Theory of Angular Resolved Photoemission from Adsorbates. *Physical Review Letters* **32**, 1203–1206 (1974).

[25] Fadley, C. S. Angle-resolved x-ray photoelectron spectroscopy. *Progress in Surface Science* **16**, 275 – 388 (1984).

[26] Gunnella, R., Solal, F., Sébilleau, D. & Natoli, C. MSPHD: A full multiple scattering code for low energy photoelectron diffraction. *Computer Physics Communications* **132**, 251–266 (2000).

[27] Chen, Y. *et al.* Convergence and reliability of the Rehr-Albers formalism in multiple-scattering calculations of photoelectron diffraction. *Physical Review B* **58**, 13121 (1998).

[28] G.-T. Kim and B.-H. Lee. 3-D sound source reconstruction and field reprediction using the Helmholtz integral equation . *Journal of Sound and Vibration* **136**, 245 – 261 (1990). .

[29] Nolting, W. *Grundkurs theoretische Physik 3 - Elektrodynamik* (Springer, Berlin, 2004), 7 edn.

[30] Hecht, E. *Optik* (Oldenbourger Wissenschaftsverlag GmbH, München, 2001), 3 edn.

[31] Schnars, U. & Jüptner, W. Digital recording and numerical reconstruction of holograms. *Meas. Sci. Technol.* **13**, R85 (2002).

[32] Dominik Hofer and Bernhard G. Zagar. A numerical approximation of the Huygens-Fresnel integral - Simulations of a rough wetting problem . *Measurement* **46**, 2828 – 2836 (2013).

[33] Hudson, J. A. Fresnel-Kirchhoff diffraction in optical systems: an approximate computational algorithm. *Applied Optics* **23**, 2292–2295 (1984).

[34] Barton, J. J. Photoelectron Holography. *Phys. Rev. Lett.* **61**, 1356–1356 (1988).

[35] Tricoles, G. Three types of computer-genereated hologram synthesized from multiple angular viewpoints of a three-dimensional scene. *Appl. Opt.* **26**, 4351–4360 (1987).

[36] Matsushima, K. Computer-generated holograms for three-dimensional surface objects with shade and texture. *Appl. Opt.* **44**, 4607–4614 (2005).

[37] Abookasis, D. & Rosen, J. Three types of computer-genereated hologram synthesized from multiple angular viewpoints of a three-dimensional scene. *Appl. Opt.* **45**, 6533–6538 (2006).

[38] Masuda, N., Ito, T., Tanaka, T., Shiraki, A. & Sugie, T. Computer generated holography using a graphics processing unit. *Optics Express* **14**, 603–608 (2006).

[39] Kang, H., Yamaguchi, T., Yoshikawa, H., Kim, S.-C. & Kim, E.-S. Acceleration method of computing a compensated phase-added stereogram on a graphic processing unit. *Appl. Opt.* **47**, 5784–5789 (2008).

[40] Xu, X. *et al.* Computer-Generated Holography for Dynamic Display of 3D Objects with Full Parallax. *The International Journal of Virtual Reality* **8**, 33–38 (2009).

[41] Lee, A. J. & Casasent, D. P. Computer generated hologram recording using a laser printer. *Appl. Opt.* **26**, 136–138 (1987).

[42] Ferri, L. C. Visualization of 3D information with digital holography using laser printers. *Computer & Graphics* **25**, 309–321.

[43] Berg, J. M., Tymoczko, J. L. & Stryer, L. *Biochemie* (Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, Berlin, 2003), 5 edn.

[44] Ma, L., Wang, H. & Jin, H. Numerical reconstruction of digital holograms for three-dimensional shape measurement. *Journal of Optics A: Pure and Applied Optics* **6**, 396–400 (2004).

[45] Cohen-Tannoudji, C., Diu, B. & Laloë. *Quantenmechanik, Teil 1* (de Gruyter, Berlin, New York, 1999), 2 edn.

[46] de Broglie, L. The reinterpretation of wave mechanics. *Foundations of Physics* **1**, 5–15 (1970).

[47] Hertz, H. Ueber einen Einfluss des Lichtes auf die electrische Entladung. *Annalen der Physik* **31**, 983 (1887).

[48] Hallwachs, W. Ueber den Einfluss des Lichtes auf electrostatisch geladene Körper. *Annalen der Physik* **33**, 301 (1888).

[49] Seah, M. P. & Dench, W. A. Quantitative electron spectroscopy of surfaces: A standard data base for electron inelastic mean free paths in solids. *Surface and Interface Analysis* **1**, 2–11 (1979).

[50] Einstein, A. Über einen die Erzeugung und Verwandlung des Lichtes betreffenden heuristischen Gesichtspunkt. *Annalen der Physik* **17**, 132 (1905).

[51] Tanuma, S., Powell, C. J. & Penn, D. R. Calculations of electron inelastic mean free paths. IX. Data for 41 elemental solids over the 50 eV to 30 keV range. *Surface and Interface Analysis* **43**, 689–713 (2011).

[52] Schönbohm, F. *Temperaturverhalten und Strukturbestimmung dünner Metalloxidschichten auf Siliziumoberflächen*. Ph.D. thesis (2013).

[53] Wagner, C., Riggs, W., Davis, L., Moulder, J. & Mullenberg, G. *Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy* (Perkin-Elmer Corporation, Eden Prairie, 1978).

[54] S. Dreiner and M. Schürmann and M. Krause and U. Berges and C. Westphal. Determination of the source of two extra components in Si 2p photoelectron spectra of the SiO2/Si(100) interface . *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* **144-147**, 405 – 408 (2005). Proceeding of the Fourteenth International Conference on Vacuum Ultraviolet Radiation Physics .

[55] Westphal, C. The study of the local atomic structure by means of X-ray photoelectron diffraction. *Surface Science Reports* **50**, 1 – 106 (2003).

[56] Shirley, D. A. High-Resolution X-Ray Photoemission Spectrum of the Valence Bands of Gold. *Physical Review B* **5**, 4709–4714 (1972).

[57] Repoux, R. Comparison of Background Removal Methods for XPS. *Surface and Interface Analysis* **18**, 567–570 (1992).

[58] Weiss, K.-U. *et al.* Chemical shift photoelectron diffraction from molecular adsorbates. *Phys. Rev. Lett.* **69**, 3196–3199 (1992).

[59] Weiss, K.-U. *et al.* Structure determination for coadsorbed molecular fragments using chemical shift photoelectron diffraction. *Phys. Rev. Lett.* **71**, 581–584 (1993).

[60] Dreiner, S., Schürmann, M. & Westphal, C. Structural Analysis of the SiO_2/Si(100) Interface by Means of Photoelectron Diffraction. *Physical Review Letters* **93**, 126101 (2004).

[61] Harp, G. R., Saldin, D. K. & Tonner, B. P. Atomic-resolution electron holography in solids with localized sources. *Phys. Rev. Lett.* **65**, 1012–1015 (1990).

[62] Thevuthasan, S. *et al.* High-energy photoelectron holography for an adsorbate test system: c(2x2)S on Ni(001). *Phys. Rev. Lett.* **70**, 595–598 (1993).

[63] Osterwalder, J., Fasel, R., Stuck, A., Aebi, P. & Schlapbach, L. Holographic interpretation of photoelectron diffraction. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* **68**, 1 – 18 (1994).

[64] Sieger, M. T., Roesler, J. M., Lin, D. S., Miller, T. & Chiang, T. C. Holography of Ge(111)$-c(2\times8)$ by Surface Core-Level Photoemission. *Phys. Rev. Lett.* **73**, 3117–3120 (1994).

[65] Zharnikov, M., Mehl, D., Weinelt, M., Zebisch, P. & Steinrück, H.-P. Photoelectron diffraction and holography of clean and sulphur-covered Ni(110). *Surface Science* **306**, 125 – 143 (1994).

[66] Woodruff, D. *et al.* An integrated approach to adsorbate structure determination using photoelectron diffraction: direct "imaging" and quantitative simulation. *Surface Science* **357–358**, 19 – 27 (1996).

[67] Luh, D.-A., Miller, T. & Chiang, T.-C. Three-Dimensional Atomic Images of As/Si(111) Obtained by Derivative Photoelectron Holography. *Phys. Rev. Lett.* **81**, 4160–4163 (1998).

[68] Len, P. M. *et al.* Holographic atomic images from surface and bulk W(110) photoelectron diffraction data. *Phys. Rev. B* **59**, 5857–5870 (1999).

[69] Wider, J. *et al.* Atomically Resolved Images from Near Node Photoelectron Holography Experiments on Al(111). *Phys. Rev. Lett.* **86**, 2337–2340 (2001).

[70] Barton, J. J. Removing multiple scattering and twin images from holographic images. *Phys. Rev. Lett.* **67**, 3106–3109 (1991).

[71] Nishino, Y., Ishikawa, T., Hayashi, K., Takahashi, Y. & Matsubara, E. Two-energy twin image removal in atomic-resolution x-ray holography. *Phys. Rev. B* **66**, 092105 (2002).

[72] Latychevskaia, T. & Fink, H.-W. Solution to the Twin Image Problem in Holography. *Phys. Rev. Lett.* **98**, 233901 (2007).

[73] Sagurton, M. *et al.* Spherical-wave effects in photoelectron diffraction. *Physical Review B* **33**, 2207–2213 (1986).

[74] Xu, M.-L., Barton, J. & Hove, M. V. Electron scattering by atomic chains: Multiple-scattering effects. *Physical Review B* **39**, 8275 (1989).

[75] de Leon, J. M., Rehr, J. J., Natoli, C. R., Fadley, C. S. & Osterwalder, J. Spherical-wave corrections in photoelectron diffraction. *Physical Review B* **39**, 5632–5639 (1989).

[76] Chambers, S. A. The relative importance of elastic and inelastic scattering in angle-resolved Auger electron spectroscopy - a response to "ADAM". *Langmuir* **6**, 1427–1430 (1990).

[77] Egelhoff, W. X-ray photoelectron and auger electron forward scattering: A new tool for surface crystallography. *Critical Reviews in Solid State and Material Sciences* **16**, 213 (1990).

[78] Schiff, L. I. *Quantum Mechanics* (McGraw-Hill Book Company, New York, 1968), 3 edn.

[79] Cohen-Tannoudji, C., Diu, B. & Laloë. *Quantenmechanik, Teil 2* (de Gruyter, Berlin, New York, 1999), 2 edn.

[80] Peng, L.-M. Electron Atomic Scattering Factors and Scattering Potentials of Crystals. *Micron* **30**, 625–648 (1999).

[81] Fadley, C. S. Diffraction and holography with photoelectrons and Auger electrons: some new directions. *Surface Science Reports* **19**, 231 – 264 (1993).

[82] Westphal, C., Dreiner, S., Schürmann, M. & Zacharias, H. Holographic reconstruction of Si(111) atom positions from energy- and angle-resolved photoelectron diffraction. *Surface Science* **462**, 103–122 (2000).

[83] Fritzsche, V. A new spherical-wave approximation for photoelectron diffraction, EXAFS and MEED. *Journal of Physics: Condensed Matter* **2**, 1413 – 1424 (1990).

[84] Winkelmann, A., Fadley, C. S. & Garcia de Abajo, F. J. High-energy photoelectron diffraction: model calculations and future possibilities. *New J. Phys.* **10**, 113002 (2008).

[85] Winkelmann, A. *Persönliche Korrespondenz* (Max-Planck-Institut für Mikrostrukturphysik, Experimentelle Abteilung I, Weinberg 2, D 06120 Halle, 2011-2014).

[86] Valeri, S., Gazzadi, G. & di Bona, A. Scattering interference of energetic electrons along atomic chains: The effect of the atomic environment. *Physical Review B* **52**, 14048–14057 (1995).

[87] Omori, S. *et al.* Differential Photoelectron Holography: A New Approach for Three-Dimensional Atomic Imaging. *Phys. Rev. Lett.* **88**, 055504 (2002).

[88] Tong, S. Y., Li, H. & Huang, H. Initial-state and scattering-factor effects in photoelectron holography. *Phys. Rev. B* **51**, 1850–1854 (1995).

[89] Schwartz, A. J., Kumar, M., Adams, B. L. & Field, D. P. (eds.) *Electron Backscatter Diffraction in Materials Science* (Springer, Berlin, 2009), 2 edn.

[90] Wilkinson, A. & Britton, T. Strains, planes, and EBSD in materials science - Review article. *Materials Today* **15**, 366–376 (2012).

[91] Winkelmann, A. & Vos, M. Site-specific recoil diffraction of backscattered electrons in crystals. *Phys. Rev. Lett.* **106**, 085503 (2011).

Danksagungen

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen Personen bedanken, die mich während dieser Arbeit und in allen Lebenslagen tatkräftig unterstützt haben.

Allen voran möchte ich mich bei Herrn Prof. Dr. Westphal bedanken, der mich herzlich in seine Arbeitsgruppe aufgenommen hat, um an diesem spannenden Thema zu arbeiten. Ich fand bei ihm stets eine offene Tür, um fachliche oder sonstige Probleme besprechen zu können. Selbst nach langer und ergebnisloser Durststrecke verlor er nie das Vertrauen in mich oder meine Fähigkeiten, was mir das nötige Selbstvertrauen gegeben hat, mich dem herausfordernden Thema der Elektronenholographie zu stellen.

Ich möchte Herrn Dr. Schmidt danken, der sich freundlicherweise dazu bereit erklärt hat, diese Arbeit als Zweitgutachter in Augenschein zu nehmen.

Besonderer Dank gilt Dr. Aimo Winkelmann, der bei der Entwicklung der Elektronenholographie mir mit Rat und Tat zur Seite stand. Erst durch seine Beugungsmustersimulationen war es möglich das Rekonstruktionsverfahren an realistischen Beugungsmustern zu testen und zu optimieren.

Außerdem möchte ich mich bei Dr. Gert Nolze bedanken, der die experimentellen EBSD-Daten gemessen hat und somit einen experimentellen Nachweis der Elektronenholographie ermöglichte.

Weiterhin danke ich allen ehemaligen und aktuellen Mitgliedern der Arbeitsgruppe E1b, die mich auf meinem Weg begleitet haben. Ich danke für die lustige Zeit, die angeregten Diskussionen, das Aushalten meiner Probevorträge, das Erklären von Sachen, die ich nicht wusste und natürlich für die Unmengen von gekochtem Kaffee. Insbesondere danke ich Patrick, der mit mir zusammen ein gutes Jahrzehnt die Fahrgemeinschaft Hagen-Dortmund unterhalten hat und während der Fahrt viel Freude und Leid mit mir geteilt hat. Ebenso danke ich Frank, der einer der besten Schreibtischnachbarn war, die man sich vorstellen kann, und der sich spontan bereit erklärt hat, meine gesamte Arbeit mit konstruktiver Kritik zu begleiten.

Außerdem danke ich Frau Dr. Siegmann, die mir die freie Verfügung über das experimentelle Equipment gegeben hat, das zur Überprüfung der computergenerierten Hologramme vonnöten war.

Ganz speziell möchte ich Maria danken, die mir immer den Rücken freigehalten hat, mich nach stressigen Tagen geerdet hat, immer für mich da war und sich extrem viel um unsere Tochter gekümmert hat, damit ich Zeit hatte, diese Arbeit zu erstellen. Danke für die vielen schönen Momente mit dir und Marleen, die ich brauchte, um meinen Kopf frei zu bekommen.

Ich möchte auch Martin danken, der sich sofort dazu bereit erklärt hat, die Arbeit innerhalb kürzester Zeit Korrektur zu lesen.

Zum Schluss möchte ich meinem ganzen Familien- und Freundeskreis für all die Hilfe und Unterstützung danken, die ich in den letzten Jahren erhalten habe.