

Praktische Anwendungen der Elektronenmikroskopie II

Versuch 4: **Elektronenenergieverlustspektroskopie (EELS) und elektronenspektroskopische Abbildung (ESI)**

Das Ziel des Versuches ist die Bestimmung der lokalen Zusammensetzung nanoskaliger Ausscheidungen entlang einer Korngrenze in einer Nickelbasis-Superlegierung mittels Elektronenenergieverlustspektroskopie (EELS: *Electron Energy Loss Spectroscopy*) und die Ermittlung der räumlichen Verteilung verschiedener Legierungselemente mit Hilfe von elektronenspektroskopischen bzw. energiegefilterten Abbildungen (ESI: *Electron Spectroscopic Imaging*) im Transmissionselektronenmikroskop (TEM) mit abbildendem Energiefilter.

Die Elektronenenergieverlustspektroskopie und energiegefilterte TEM (EFTEM) bieten zusätzlich zur konventionellen TEM die Möglichkeit:

- zur qualitativen und quantitativen Elementanalyse (insbesondere leichte Elemente sind dabei gut nachweisbar),
- zur Bestimmung der lokalen Probendicke anhand des *Low-Loss*-Spektrums,
- durch Ausfiltern der unelastisch gestreuten Elektronen, den Informationsgehalt von Beugungsbildern zu erhöhen und die Bildqualität bei der Abbildung dicker Proben zu verbessern,
- zweidimensionale Elementverteilungen in kurzer Zeit mit hoher Ortsauflösung (etwa 5 nm und besser) sowohl qualitativ als auch halbquantitativ zu erfassen,
- Informationen über Bindungsverhältnisse eines Elements zu erhalten.

Probe

In vielen Bereichen moderner Gasturbinen werden keramische Wärmedämmschichtsysteme auf ZrO_2 -Basis eingesetzt. Durch den Einsatz von Wärmedämmschichten lässt sich die Betriebstemperatur der metallischen Substratwerkstoffe (hier eine Nickelbasis-Superlegierung) bei gleichen Verbrennungstemperaturen absenken, so dass die Lebensdauer der Gasturbine verlängert wird. Dies verbessert auch den Wirkungsgrad der Turbine und senkt damit den CO_2 -Ausstoß.

Unter Einwirkung von Wärme bilden sich durch Diffusion von Kohlenstoff entlang der Korngrenzen feinkörnige Karbide (< 100 nm), die zu einer Versprödung des Substrates und einem frühzeitigen Versagen des Bauteils führen können.

Die Untersuchungen mikrostruktureller Änderungen des Substratwerkstoffes sind notwendig, um Aussagen über den Wirkungsgrad keramischer Beschichtungen treffen zu können. Aufgrund des begrenzten lateralen Auflösungsvermögens von analytischen Techniken wie z.B. WDXS oder EDXS ist die Charakterisierung der auftretenden chemischen Phasen im Rasterelektronen-mikroskop nur bedingt oder gar nicht möglich.

Die zu untersuchende Probe ist eine dünnpolierte TEM-Folie einer wärmebehandelten Inconel-617-Ni-Basis-Legierung [9] (Al: 0,8 - 1,5 %, C: 0,05 - 0,15 %, Cr: 20 - 24 %, Co: 10 - 15 %, Cu: 0,5 %, Fe: 3 % (maximal), Mg: 1 % (maximal), Mo: 8 - 10 %, Si: 1 % (maximal), S: 0,0015 %, Ti: 0,2 - 0,5 %, Rest Ni). Alle Werte in wt.%.

Mikroskop

TEM/STEM FEI Titan³ 80-300 mit 300 kV Beschleunigungsspannung und einem abbildenden Energiefilter vom Typ GIF Tridium 865 ER. Die wesentlichen Bestandteile des Mikroskops und die Justierung werden vorgeführt.

Versuchsvorbereitung

Stichworte: elastisch und unelastisch gestreute Elektronen, Elektronenenergieverluste bzw. Elektronenenergieverlustspektroskopie (EELS), Ionisationskanten, Valenzelektronen- und Plasmonenanregung, kantennahe Feinstruktur (ELNES) einer Ionisationskante, elektronenspektroskopische bzw. energiegefilterte Abbildung und Beugung (ESI/EFTEM)

Versuchsvorbereitende Fragen

- 1) Wie sollte eine Probe für das EELS-Experiment am Transmissionselektronenmikroskop optimal vorbereitet sein?
- 2) Wie funktioniert prinzipiell ein Elektronenenergieverlustspektrometer bzw. ein abbildendes Energiefilter? (eine gute Übersicht bietet z.B. <https://eels.info/products/gatan-imaging-filter-gif>)
- 3) Welche markanten Energieverluste treten im niederenergetischen (< 50 eV) und hochenergetischen Bereich des EEL-Spektrums auf?
- 4) Wie kann man mittels EELS die Probendicke bestimmen? (siehe z.B. <https://eels.info/how/quantification/plural-scattering-and-sample-thickness>)
- 5) Was ist die Ursache für das Auftreten von Kantenfeinstrukturen (ELNES)?
- 6) Wie werden mittels elektronenspektroskopischer Abbildung (ESI bzw. EFTEM) Elementverteilungsbilder registriert? Was ist der Unterschied zwischen der 2-Fenster- (*jump ratio*) und 3-Fenster-Methode?
- 7) Welche Vorteile/Nachteile hat EELS im Vergleich zu WDXS- und EDXS-Analysen?

Versuchsdurchführung

1. Abbildung im Rastertransmissionsbetrieb (STEM):
 - a) Justierung des STEM-Modus und Suche einer geeigneten Probenstelle (Ausscheidungen an einer Korngrenze an einer dünnen Probenstelle)
 - b) Aufnahme von STEM-Abbildungen zur Übersicht
2. STEM-EELS-Punktanalyse an ausgewählten Probenstellen:
 - a) Demonstration: Justierung des Strahls in der GIF-Eintrittsblende und Aufnahme des Blendenrands mit dem Nullstrahlscheibchen zur Bestimmung von α und β (Fig. 1 in [1])
 - b) Demonstration der verschiedenen Einstellmöglichkeiten des EELS-Spektrometers (Energiedispersion, Drift-Tube-Energieversatz)
 - c) Aufnahme von *core-loss*-Spektren an beliebigen Ausscheidungen und der Matrix (3-4 Probenstellen)
 - d) Aufnahme von *low-loss*-Spektren nahe der Probenkante hinzu einem dickeren Bereich der Matrix zur Abschätzung der lokalen Probendicke (justieren Sie $\beta \geq 20$ mrad)
3. Aufnahme von ESI/EFTEM-Abbildungen:
 - a) Aufnahme von ungefilterten und *zero-loss*/elastisch gefilterten CBED-Beugungsbildern mit konvergenter Beleuchtung im STEM-Modus (*convergent beam electron diffraction*, CBED)
 - b) Umschalten in den TEM-Modus mit paralleler Beleuchtung der Probe
 - c) Optional: Aufnahme von ungefilterten und *zero-loss*/elastisch gefilterten Hellfeld-TEM-Bildern

- d) Aufnahme von *core-loss* ESI/EFTEM-Elementverteilungsbildern von Cr, Ni und C mit der Zwei- (*jump ratio*) und Drei-Fenster-Methode

Versuchsauswertung

A1

Beschreiben Sie qualitativ die aufgenommenen STEM-Bilder hinsichtlich der entstandenen Kontraste und der sichtbaren Probendetails (Ausscheidungen/Matrixbereich/Korngrenze).

A2

- 1) **Qualitative Elementanalyse:** Überprüfen Sie mit tabellarischen Angaben (z.B. EELS-Atlas, <https://eels.info/atlas>) welche Elemente in den *core-loss*-Punktspektren gemessen werden und ob die energetische Lage der *core-loss*-Ionisationskanten mit den Literaturwerten übereinstimmen.
- 2) **Quantitative Elementanalyse: Quantifizieren Sie 2 ausgewählte *core-loss*-Spektren (z.B. eines aus dem Matrixbereich, eines einer Ausscheidung) um eine Abschätzung über die prozentualen Anteile der jeweiligen Elemente zu erhalten.** Nach Einlesen eines EELS-Spektrums in eine geeignete Software (Python bzw. HyperSpy [7], Fiji, Origin, Excel, ...) muss der Untergrund vor der zu analysierenden Elementkante abgezogen werden, meist in Form eines Potenzgesetzes $A \cdot E^r$ (Fig. 39.10 in [2], Fig. 3 in [3]). Danach wird die Nettointensität in einem Energieintervall ΔE summiert (Fig. 39.9 in [2]). Die Nettointensität I wird dann mit dem partiellen Wirkungsquerschnitt $\sigma(\alpha, \beta, \Delta E)$ des Elements im gleichen Energieintervall ΔE skaliert. Die dafür benötigten partiellen Wirkungsquerschnitte $\sigma(\alpha, \beta, E)$ werden Ihnen von der BetreuerIn berechnet. Für das Konzentrationsverhältnis (in at.%) zweier Elemente A und B gilt dann:

$$\frac{C_A}{C_B} = \frac{\sigma_B(\alpha, \beta, \Delta E)}{\sigma_A(\alpha, \beta, \Delta E)} \cdot \frac{I_A(\beta, \Delta E)}{I_B(\beta, \Delta E)}$$

Bei mehr als 2 vorkommenden Elementen werden die prozentualen Anteile auf 100% normiert, also $\sum C_i = 1$. Vergleichen Sie das ermittelte Ni/Cr-Verhältnis der Matrix mit den nominellen Angaben für Inconel 617.

- 3) **Schätzen Sie die relative (t/λ_{imfp}) und absolute (t) lokale Probendicke anhand der *Low-Loss*-Spektren ab.** Berechnen sie hierzu zunächst das Verhältnis t/λ_{imfp} , mit der mittleren freien Weglänge für unelastische Streuung λ_{imfp} :

$$\frac{t}{\lambda_{\text{imfp}}} = \ln\left(\frac{I_t}{I_0}\right)$$

Letztere kann zur Berechnung der absoluten Probendicke bei bekannter Probendichte ρ ($=8,36 \text{ g/cm}^3$ für Inconel 617 [9]), α und β über die Formel von Iakoubovskii et al. [8] abgeschätzt werden:

$$\frac{1}{\lambda_{\text{imfp}}} = \frac{11\rho^{0.3}}{200FE_0} \ln\left(\frac{\alpha^2 + \beta^2 + 2\theta_E^2 + |\alpha^2 - \beta^2|}{\alpha^2 + \beta^2 + 2\theta_C^2 + |\alpha^2 - \beta^2|} \cdot \frac{\theta_C^2}{\theta_E^2}\right)$$

$$F = \frac{(1+E_0/1022)}{(1+E_0/511)^2}, \quad \theta_E = \frac{5.5\rho^{0.3}}{FE_0}, \quad \theta_C = 20 \text{ mrad}$$

Mit den Einheiten der Primärspannung E_0 (kV), Winkel α und β in (mrad) und der Probendichte in (g/cm^3) resultiert λ_{imfp} in (nm).

- 4) Sofern es die Güte der von Ausscheidungen erhaltenen C-K-ELNES erlaubt, vergleichen Sie diese mit Referenzspektren von Karbiden, Graphit und Diamant (Fig. 24 in [1], [6]).

A3

- 1) Beschreiben Sie qualitativ die mittels *Zero-loss*-Energiefilterung erhaltenen Kontraständerungen in den CBED bzw. TEM-Hellfeld-Bildern.
- 2) Interpretieren Sie die Cr-, Ni- und C-Verteilung an den Korngrenzen anhand der Zwei-Fenster-Elementverteilungsbilder.
- 3) Vergleichen Sie die Elementverteilungsbilder der Zwei-/Drei-Fenster-Methode. Was sind Vor-/Nachteile der jeweiligen Methode (siehe z.B. 39.9.A/B in [2], [4])?

Literatur

- [1] W. Sigle, Analytical Transmission Electron Microscopy, *Annu. Rev. Mater. Res.* **35** (2005), 239-314
- [2] D.B. Williams, C.B. Carter, *Transmission Electron Microscopy – A Textbook for Materials Science*, 2nd edition, Chapter 39: High Energy-loss spectra and images, Springer-Verlag, New York, 2009, 715-739
- [3] R. Brydson, A brief review of quantitative aspects of electron energy loss spectroscopy and imaging, *Materials Science and Technology* **16** (2009), 1187-1198
- [4] F. Hofer et al., Quantitative energy-filtering transmission electron microscopy, *Mikrochim. Acta* **132** (2000), 273-288
- [5] X. Fan et al., Z-contrast imaging and electron energy-loss spectroscopy analysis of chromium-doped diamond-like carbon films, *Appl. Phys. Lett.* **75** (1999), 2740-2742
- [6] E. Pippel et al., Micromechanisms of metal dusting on Fe-base and Ni-base alloys, *Materials and Corrosion* **49** (1998), 309-316
- [7] <https://hyperspy.org/> bzw. https://hyperspy.org/hyperspy-doc/current/user_guide/eels.html
- [8] Iakoubovskii, K., K. Mitsuishi, Y. Nakayama, and K. Furuya. "Thickness Measurements with Electron Energy Loss Spectroscopy." *Microscopy Research and Technique* 71, no. 8 (2008): 626–31. <https://doi.org/10.1002/jemt.20597>.
- [9] <https://www.hightempmetals.com/techdata/hitempInconel617data.php>