

Elektronenmikroskopie II

Yolita Eggeler

Laboratorium für Elektronenmikroskopie (LEM),

yolita.eggeler@kit.edu

**2. Rasterionenmikroskopie und Strukturierung mit fokussierten Ionenstrahlen
(FIB: focused-ion beam)**

3. Raster*transmission*selektronenmikroskopie

**4. Analytische Verfahren in der Raster- und Transmissionselektronen-
mikroskopie**

4.1 Gegenüberstellung Raster- und Transmissionselektronenmikroskopie

4.2 Entstehung und Eigenschaften von Röntgenstrahlung in Festkörpern

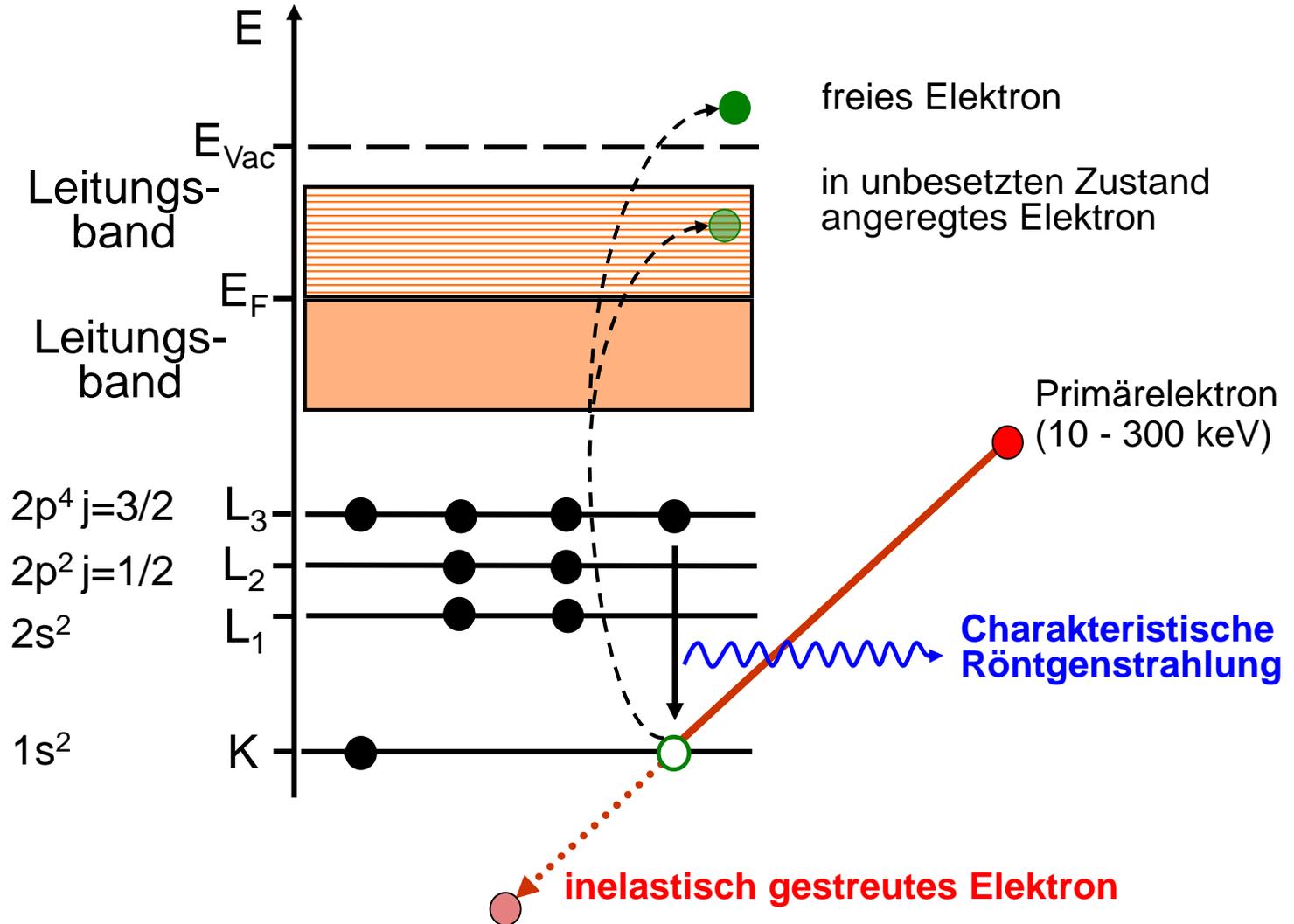
4.3 Energiedispersive Röntgenanalyse (EDXS: energy-dispersive X-ray
spectroscopy)

4.4 Wellenlängendispersive Röntgenanalyse
(WDXS: wavelength-dispersive X-ray spectroscopy)

4.5 Elektronenenergie-Verlustspektroskopie
(EELS: electron energy loss spectroscopy)

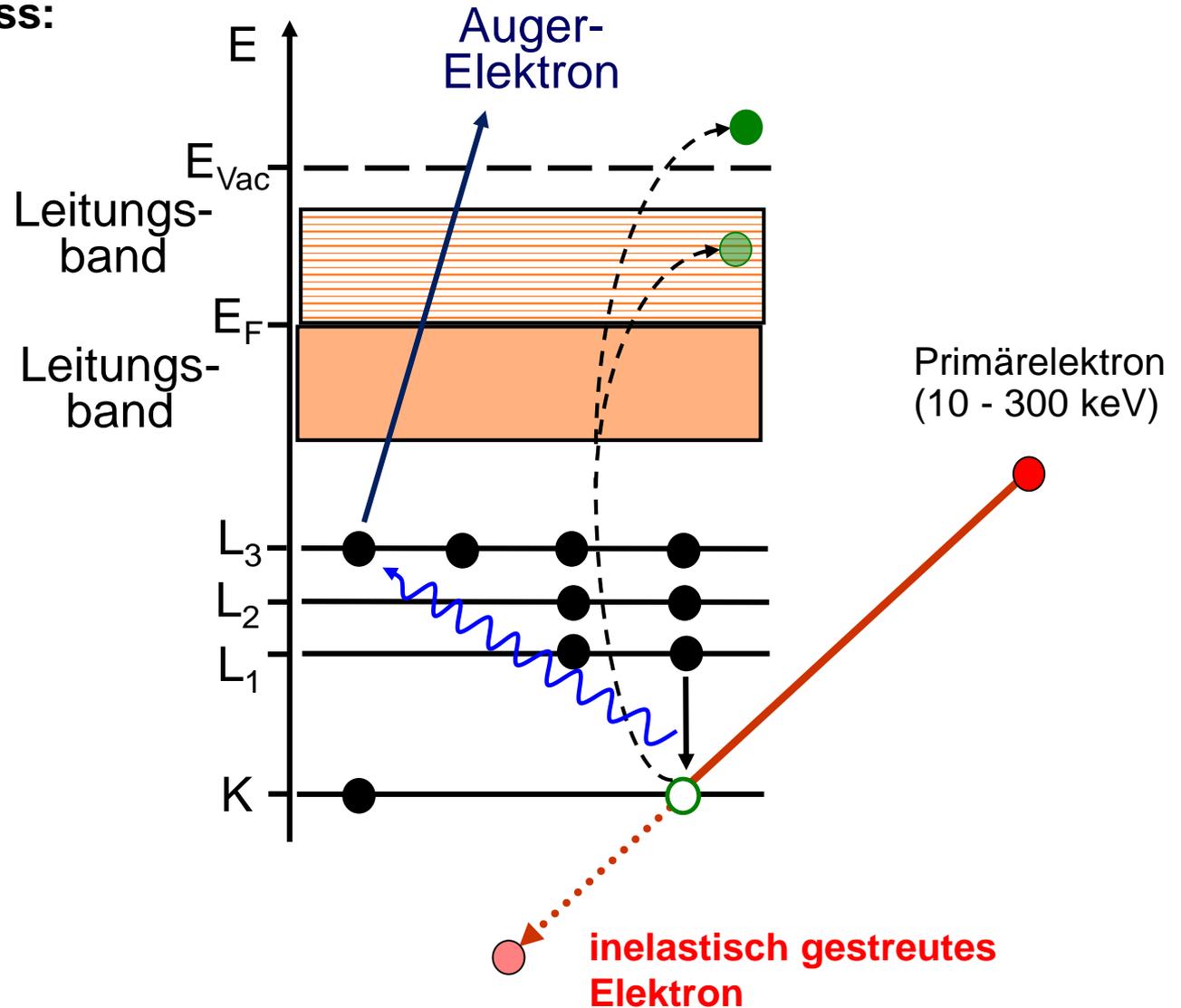
4.2 Entstehung und Eigenschaften von Röntgenstrahlung in Festkörpern

Entstehung von Röntgenstrahlung im Festkörper



4.2 Entstehung und Eigenschaften von Röntgenstrahlung in Festkörpern

Konkurrenzprozess:
Erzeugung von
Auger Elektronen



4.2 Entstehung und Eigenschaften von Röntgenstrahlung in Festkörpern

Pauli-Prinzip

Kennzeichnung elektronischer Zustände von Elektronen durch Quantenzahlen

n : Hauptquantenzahl

l, s : Bahndrehimpuls- ($l \leq n - 1$), Spinquantenzahl

Gesamtdrehimpuls-Quantenzahl $j = s + l$

m : magnetische Quantenzahl

Besetzung von elektronischen Zuständen: mindestens in 1 Quantenzahl unterschiedlich

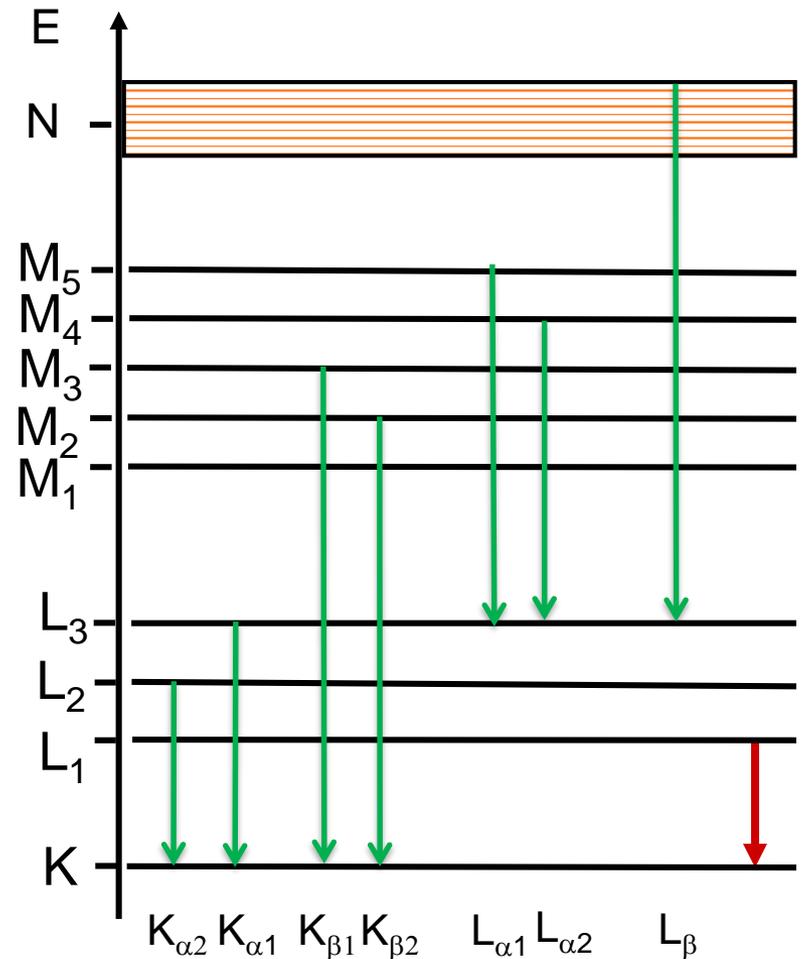
Auswahlregeln für strahlende Übergänge (empirisch)

- Hauptquantenzahl n nimmt um mindestens 1 ab
- $\Delta n = 1$ am häufigsten \rightarrow hohe Intensitäten der α -Linien (insbesondere K_{α} -Linien)
- keine strahlenden Übergänge innerhalb einer Schale (keine Intraschalenübergänge)
- Drehimpulsquantenzahl l ändert sich immer um -1 oder +1
- Gesamtdrehimpulsquantenzahl j bleibt konstant oder ändert sich um +1 oder -1

4.2 Entstehung und Eigenschaften von Röntgenstrahlung in Festkörpern

Übergangsnomenklatur

- Übergang von der L-Schale ($n=2$) auf die K-Schale ($n=1$):
 K_α -Übergang mit Unterscheidung zwischen $K_{\alpha 1}$ (L_2 nach K) und $K_{\alpha 2}$ (L_3 nach K)
- K_β -Linien: Übergänge von der M- auf die K-Schale
- analog L_α -Linien durch Übergänge von der M- in die L-Schale
- Verbot bestimmter strahlender Übergänge durch Auswahlregeln, z.B. Übergänge von L_1 (also 2s) nach K (1s).

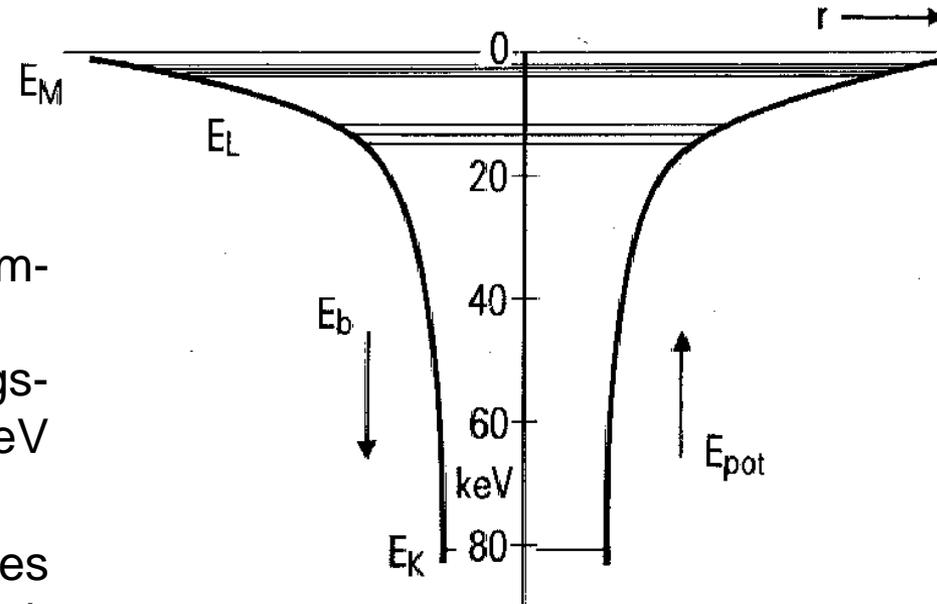


4.2 Entstehung und Eigenschaften von Röntgenstrahlung in Festkörpern

Energien charakteristischer Röntgenstrahlung

Bindungsenergien für Elektronen in Gold
($Z = 79$)

- Elektronen in einem (freien) Atom mit scharf definierten Energieniveaus
- Mit abnehmendem Abstand vom Atomkern Zunahme der Bindungsenergie
- Elektronen der K-Schale: Bindungsenergie 80,7 keV, L-Schale: 14,4 keV (L_1), 13,7 keV (L_2) und 11,9 keV (L_3)
- Übergang von L_3 in ein unbesetztes K-Niveau \rightarrow Röntgenphoton mit Energie von $80,7 \text{ keV} - 11,9 \text{ keV} = 68,8 \text{ keV}$



Fuchs, Oppolzer, Rehme, „Particle Beam Microanalysis“, S.19

K-Elektronen in Gold können im Rasterelektronenmikroskop nicht angeregt werden!
Detektoren sind nicht sensitiv für Röntgenenergie $> 20 \text{ keV}$

4.2 Entstehung und Eigenschaften von Röntgenstrahlung in Festkörpern

Z-Abhängigkeit der Röntgenenergie

- Anstieg der Energie der charakteristischen Röntgenstrahlung mit der Kernladungszahl Z durch Zunahme der Coulomb-Kraft und damit Bindungsenergie zwischen Kern und Elektronen
- Bei Anregung eines Elektrons aus einer K- oder L-Schale: Beobachtung von Serien von Röntgenlinien (Kaskaden)

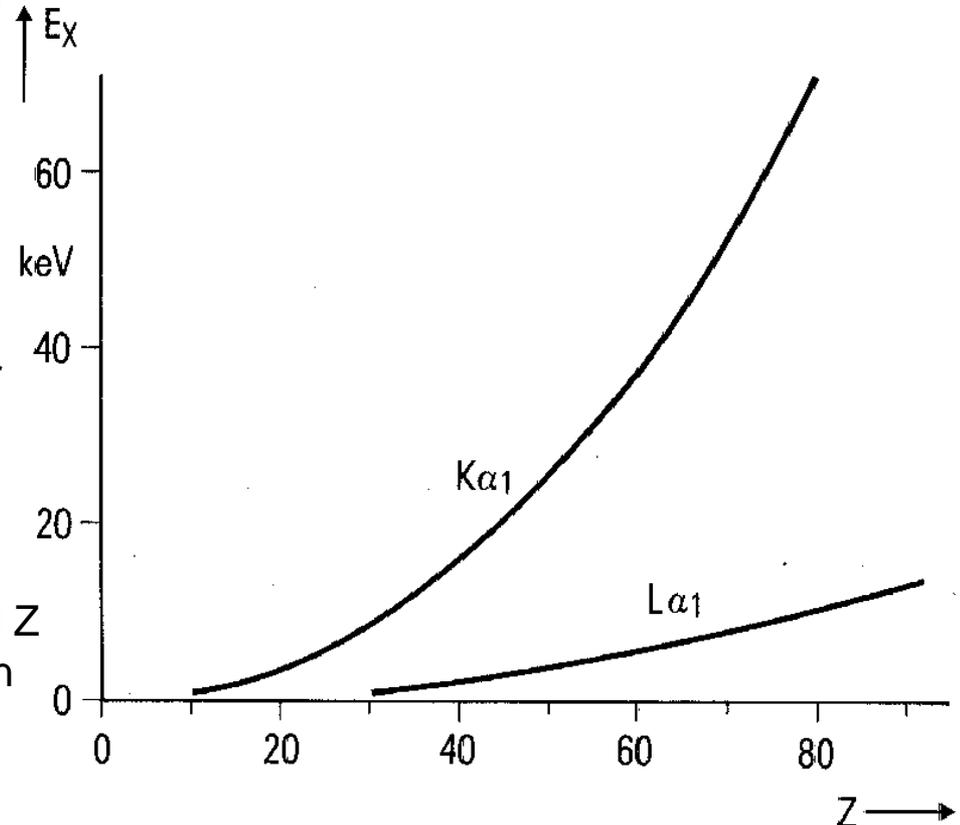
Moseleysches Gesetz

Zusammenhang zwischen Kernladungszahl Z eines Elementes und der Energie von Linien gleichen Typs (empirisch gefunden)

$$E_{K\alpha_1} = \frac{3}{4} hR(Z - 1)^2$$

R : Rydberg Konstante $3,29 \cdot 10^{15} \text{ s}^{-1}$

h : Planck Konstante $4,135 \cdot 10^{-15} \text{ eV} \cdot \text{s}$



Fuchs, Oppolzer, Rehme, „Particle Beam Microanalysis“,
Abb. 2.44

Energie der K_{α_1} - und L_{α_1} -Röntgenlinien als
Funktion der Kernladungszahl Z

4.2 Entstehung und Eigenschaften von Röntgenstrahlung in Festkörpern

Element	Atomic number	K_α	K_β	(*)	L_α	L_{β_1}	(*)	L_{β_2}	(*)	L_γ	(*)	M
Nb	41	16.581	18.700	(12)	2.166	2.257	(45)					0.355
Mo	42	17.441	19.599	(25)	2.293	2.394	(45)					0.331
Tc	43	18.325	20.608	(24)	2.424	2.536	(45)					
Ru	44	19.233	21.646	(24)	2.558	2.683	(45)					0.461
Rh	45	20.165	22.712	(24)	2.696	2.834	(40)	3.001	(25)			0.496
Pd	46	21.121	23.807	(26)	2.838	2.990	(40)	3.171	(25)			0.532
Ag	47	22.101	24.921	(26)	2.984	3.150	(40)	3.347	(25)			0.568
Cd	48	23.106	26.167	(27)	3.133	3.316	(42)	3.528	(25)			0.606
In	49	24.136	27.346	(27)	3.286	3.487	(75)	3.713	(17)			
Sn	50	25.191	28.564	(28)	3.443	3.662	(75)	3.904	(17)			0.691
Sb	51	26.271	29.805	(28)	3.604	3.843	(75)	4.100	(17)			0.733
Te	52	27.377	31.097	(29)	3.769	4.029	(75)	4.301	(17)			0.778
I	53	28.508	32.402	(29)	3.937	4.220	(75)	4.507	(17)			
Xe	54	29.666	33.737	(30)	4.109	4.42	(50)	4.72	(20)			
Cs	55	30.851	35.104	(30)	4.286	4.619	(50)	4.935	(20)			
Ba	56	32.062	36.504	(31)	4.465	4.829	(50)	5.193	(20)			0.972
La	57	33.299	37.951	(31)	4.650	5.041	(50)	5.383	(20)			0.833
Ce	58	34.566	39.232	(32)	4.839	5.261	(50)	5.612	(20)			0.883
Pr	59	35.860			5.033	5.488	(50)	5.849	(20)			0.929
Nd	60	37.182			5.229	5.721	(50)	6.088	(20)			0.978
Pm	61	38.532			5.432	5.960	(50)	6.338	(20)			
Sm	62	39.911			5.635	6.204	(50)	6.586	(20)			1.081
Eu	63				5.845	6.455	(50)	6.842	(20)			1.131
Gd	64				6.056	6.712	(50)	7.102	(20)			1.185
Tb	65				6.272	6.977	(50)	7.365	(20)			1.240
Dy	66				6.494	7.246	(50)	7.634	(20)			1.293

Energien der charakteristischen Röntgenlinien der Elemente Nb bis Dy
 (* *genäherte Intensität der Hauptlinie im Vergleich zur Nebenlinie der Serie*)

M.H. Loretto, Electron Beam Analysis of Materials, Tab. E.2

4.2 Entstehung und Eigenschaften von Röntgenstrahlung

Bremsspektrum (kontinuierliches Spektrum)

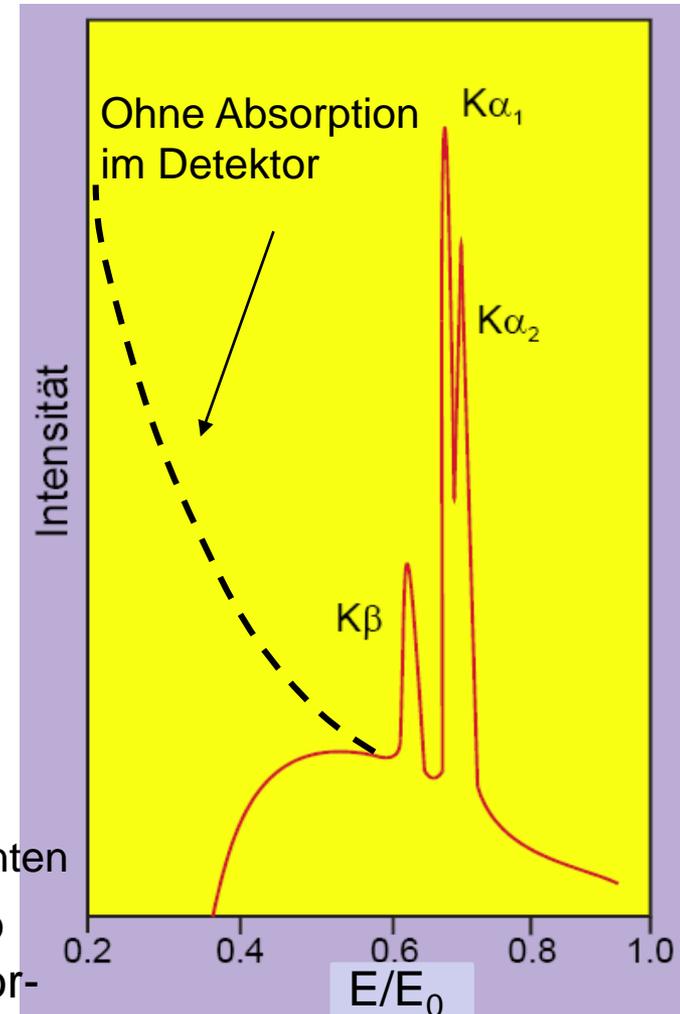
- Abbremsen (Richtungsänderung) der Elektronen im Coulomb-Feld des Atomkerns: freiwerdende Energie wird in Form von Röntgenstrahlung abgegeben
- Kontinuierliches Spektrum der Bremsstrahlung von Energie der Primärelektronen bis hin zu niedrigsten Energien
- Wahrscheinlichkeit für Erzeugung von Bremsstrahlung mit Energie E :

Kramers-Gleichung

$$N(E) = \frac{KZ(E_0 - E)}{E}$$

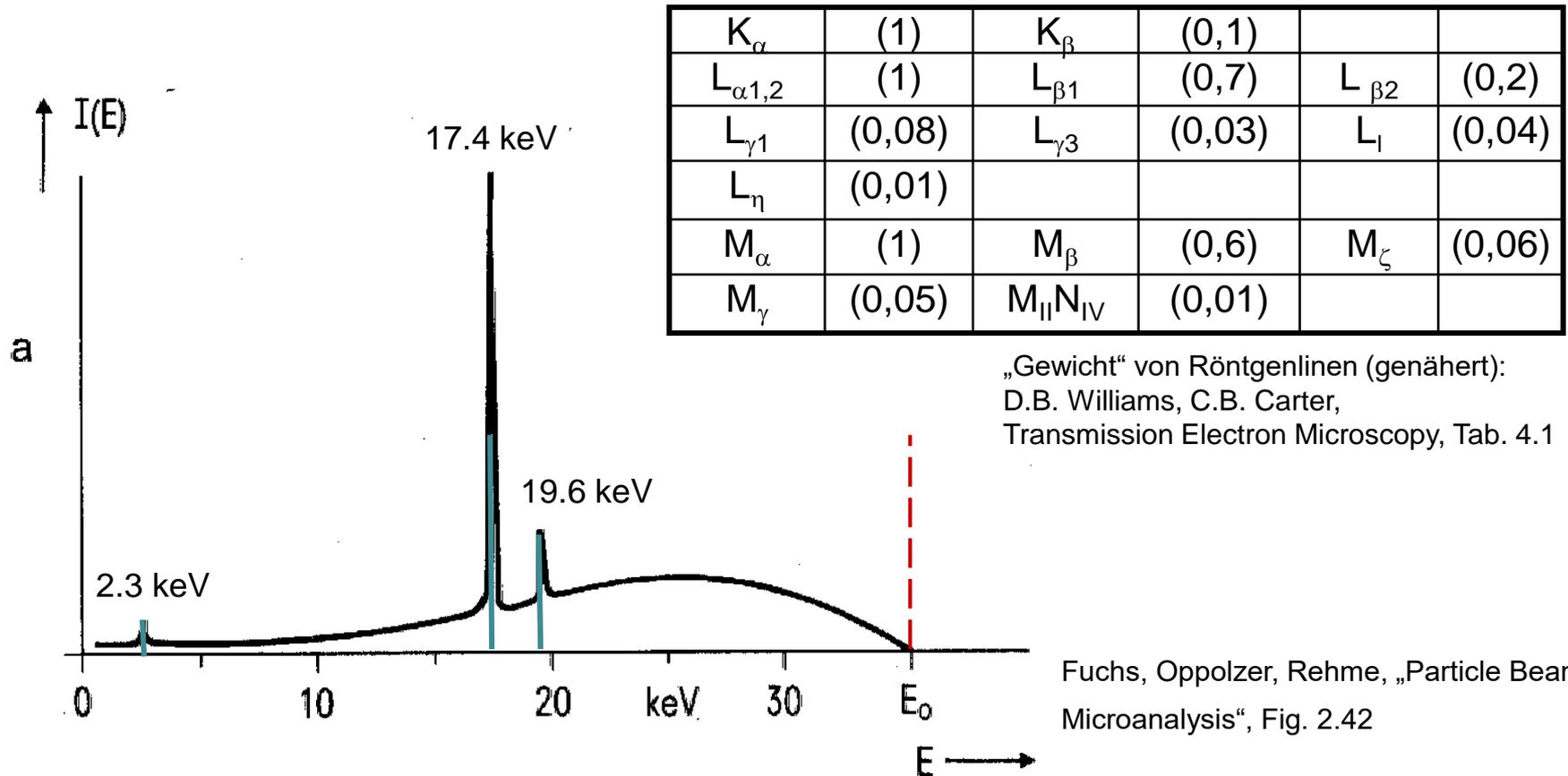
K : Kramers-Konstante, Z : Ordnungszahl,
 E_0 : Primärelektronenenergie, N : Anzahl der Röntgenquanten

- unterhalb 1,5 keV nimmt Bremskontinuum stark ab (durch Absorption in der Probe und geringe Detektoreffizienz)



4.2 Entstehung und Eigenschaften von Röntgenstrahlung in Festkörpern

Qualitative EDXS (energy-dispersive X-ray spectroscopy) Analyse: Vergleich der Energie von gemessenen Röntgenlinien mit tabellierten Daten



EDXS Spektrum von Molybdän mit Bremsspektrum und charakteristischen Röntgenlinien aufgenommen mit 35 keV Primärelektronen

4.2 Entstehung und Eigenschaften von Röntgenstrahlung in Festkörpern

Intensität charakteristischer Röntgenstrahlung

Für die quantitative Analyse von Zusammensetzungen müssen die Faktoren, die zur Entstehung von Röntgenstrahlung beitragen, sehr gut verstanden sein

$$n_E = Q \omega N i$$

n_E Zahl der angeregten Röntgenquanten mit der Energie E für ein bestimmtes Element

Q Ionisierungsquerschnitt (Wahrscheinlichkeit, dass ein Ionisierungsprozess stattfindet) [Q]=Fläche

N Anzahl der Atome des betreffenden Elementes im betrachteten Volumen

ω Fluoreszenzausbeute (Wahrscheinlichkeit, dass ein Röntgenquant mit der Energie E emittiert – alternativ zur Emission eines Auger Elektrons),

i Strahlstrom

4.2 Entstehung und Eigenschaften von Röntgenstrahlung in Festkörpern

Ionisierungsquerschnitt

Empirische Gleichung nach Bethe für Elektronen der *K-Schale*

(vergl. Bethe Abbremsung zur Beschreibung des Energieverlustes von Primärelektronen)

$$Q = \frac{\pi e^4}{E_o E_c} m b \ln\left(\frac{c E_o}{E_c}\right)$$

E_o : Primärelektronenenergie

E_c : Ionisierungsenergie (der K-Schale)

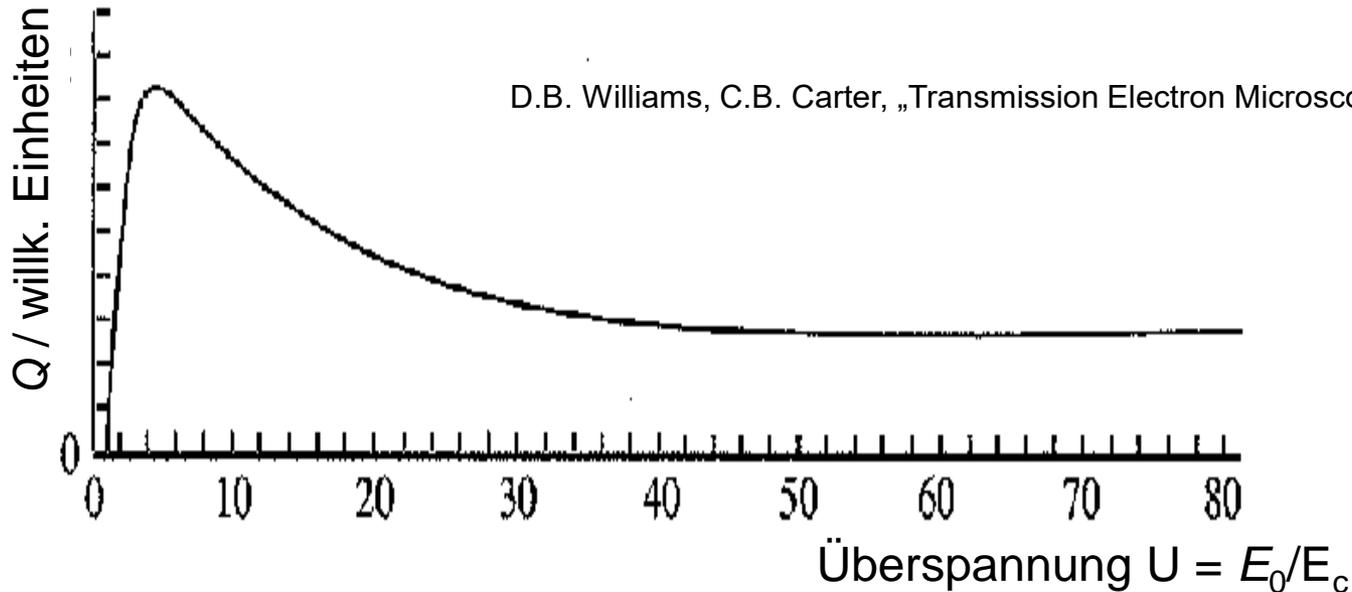
m : Anzahl der Elektronen in der ionisierten Unterschale (Subniveau)

b, c : Fitparameter zur Anpassung an experimentelle Daten

Unsicherheiten für Q durch Mangel an experimentellen Daten bei L- und M-Linien

4.2 Entstehung und Eigenschaften von Röntgenstrahlung in Festkörpern

Ionisierungsquerschnitt für Elektronen der K-Schale



- Der Ionisationsquerschnitt Q hängt von der Überspannung E_0/E_c ab
- Ionisation ist am wahrscheinlichsten für $U \approx 5$
- Q nimmt für $U > 5$ ab und ist im wesentlichen konstant für $U \geq 15$ (Situation bei EDXS in einem Transmissionselektronenmikroskop)
- Keine Anregung von Röntgenstrahlung für $E_0 < E_c \rightarrow$ Vorsicht bei hohen Linienenergien und niedrigen E_0 in der Rasterelektronenmikroskopie, da Elektronen auf inneren Schalen nicht immer angeregt werden können

4.2 Entstehung und Eigenschaften von Röntgenstrahlung in Festkörpern

Fluoreszenzausbeute

$$\omega = \frac{P_X}{P_X + P_A}$$

P_X : Wahrscheinlichkeit für Emission eines Röntgenquants

P_A : Wahrscheinlichkeit für Erzeugung eines Auger-Elektrons

Fluoreszenzausbeute für K-Linien in Abhängigkeit von der Ordnungszahl

$$\omega_K = \frac{Z^4}{Z^4 + A}$$

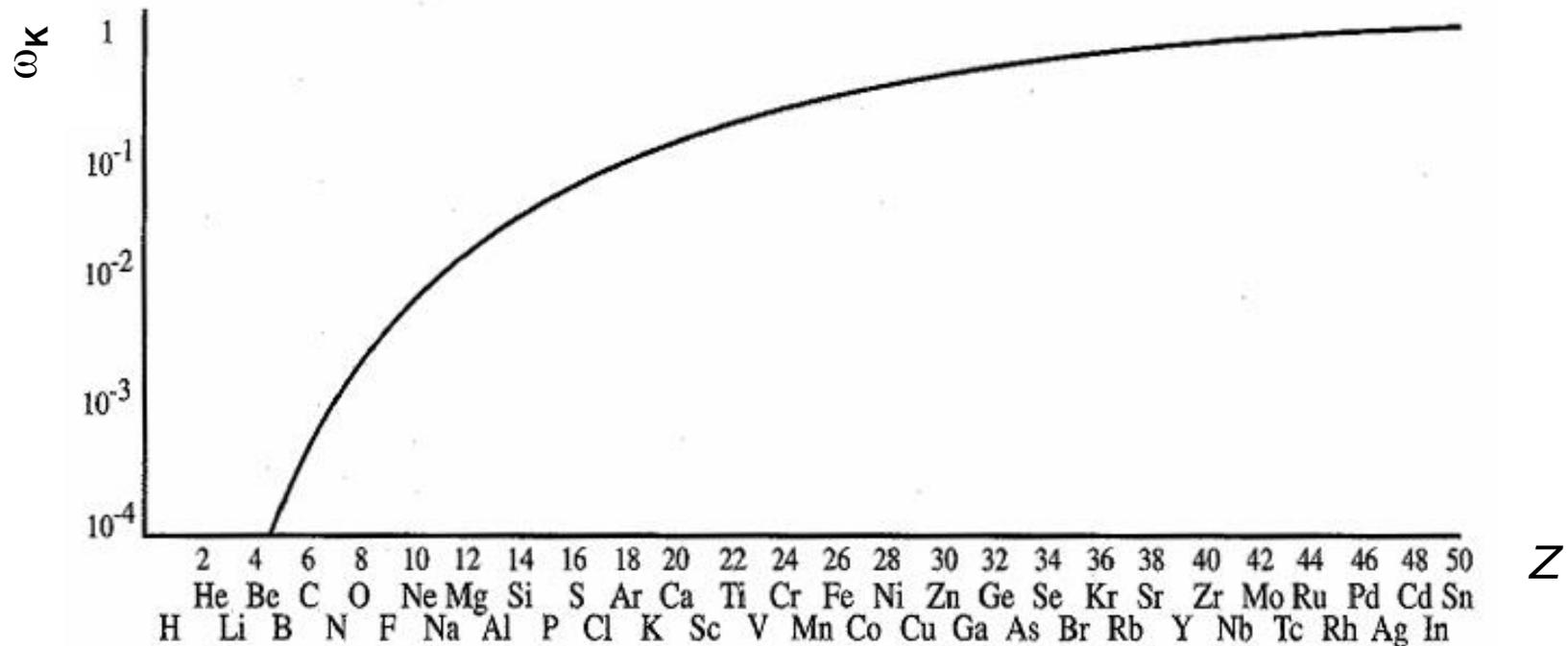
$A \sim 10^6$ für K-Linien

Z: Ordnungszahl

Einige μm Austrittstiefe für Röntgenquanten im Gegensatz zu nur wenigen nm Austrittstiefe für Auger-Elektronen

4.2 Entstehung und Eigenschaften von Röntgenstrahlung in Festkörpern

Fluoreszenzausbeute

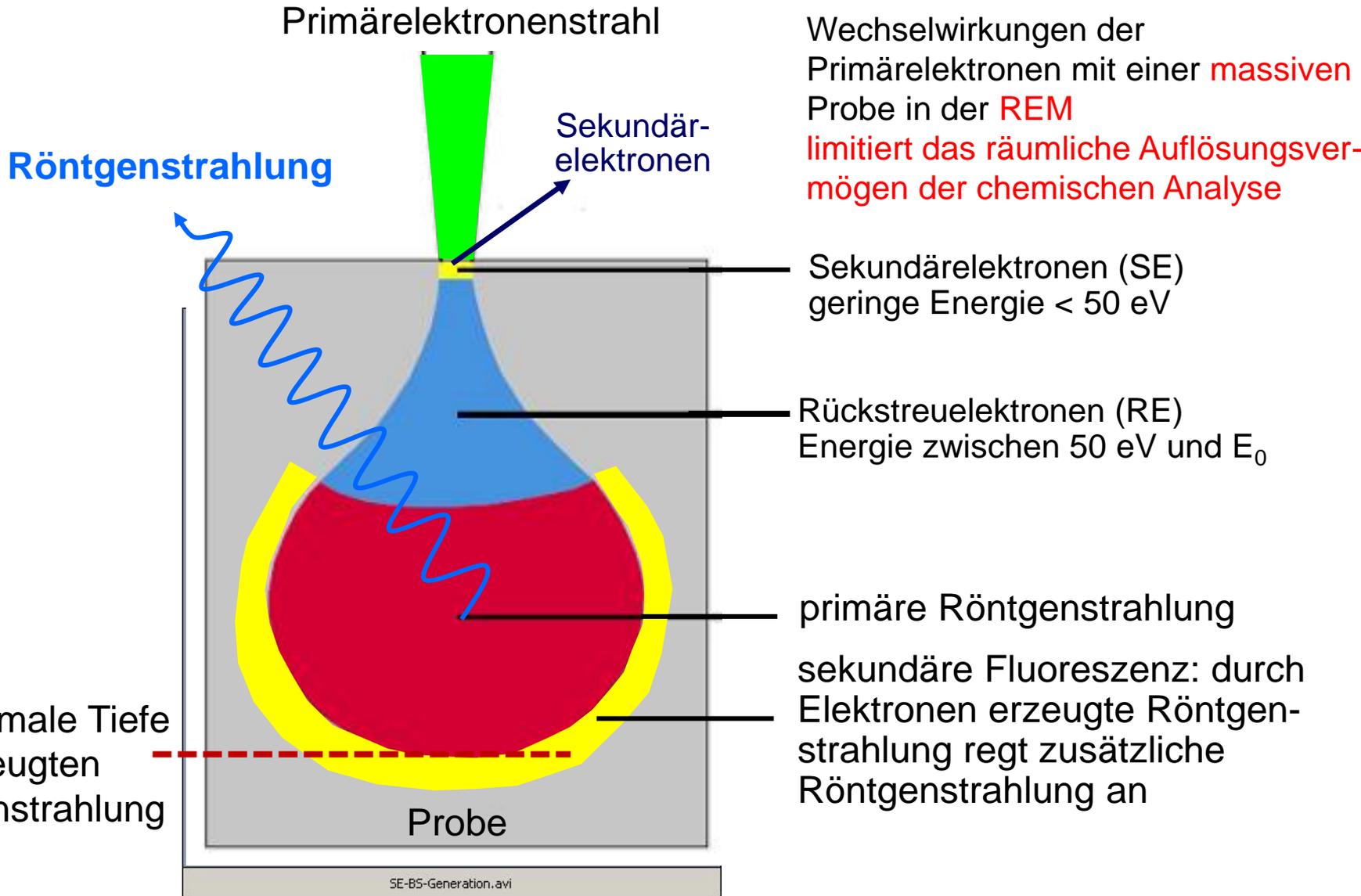


Fluoreszenzausbeute für die Röntgenstrahlung bei Übergängen in die K-Schale in Abhängigkeit von der Ordnungszahl Z

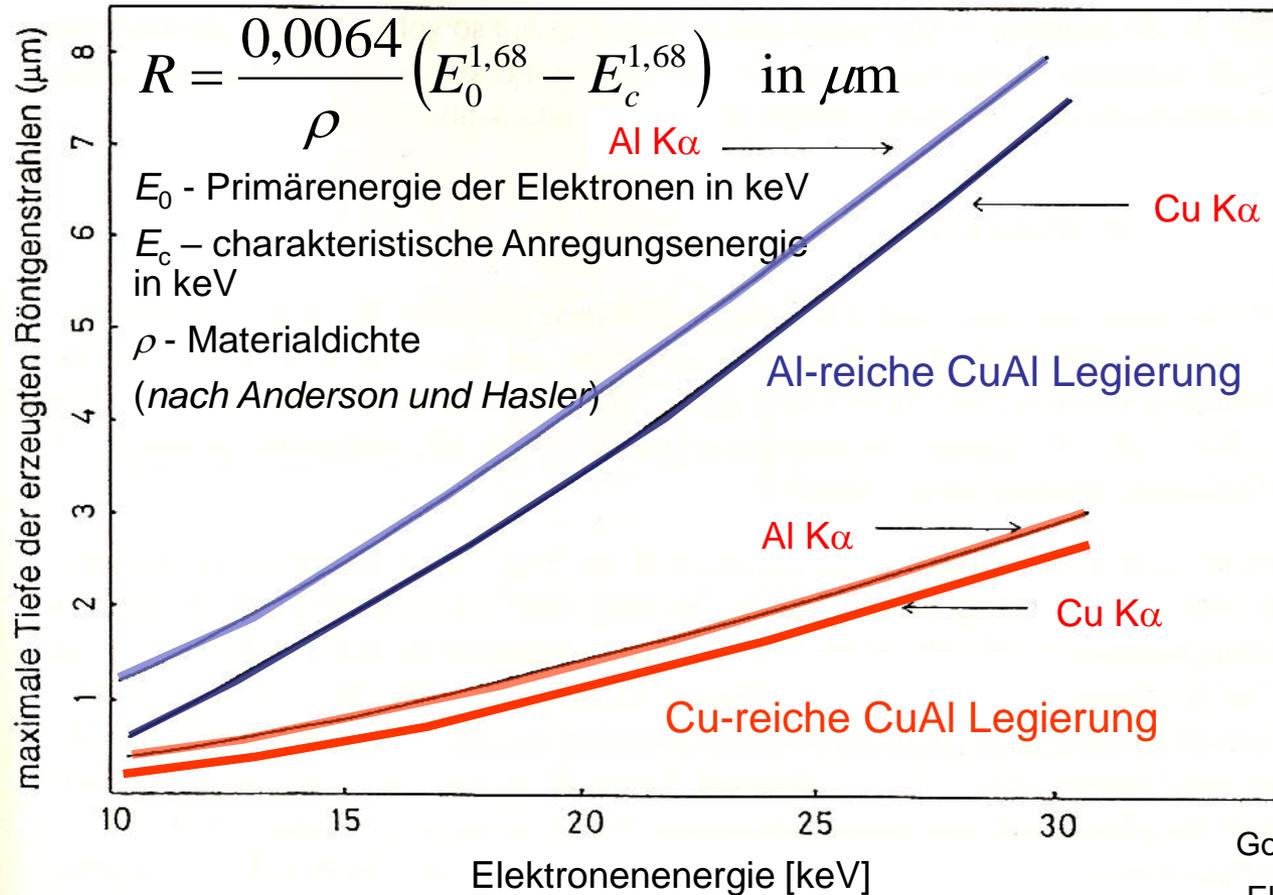
(starker Abfall für sehr kleine Z – für Elemente unterhalb Be mit $Z < 4$ keine Röntgenstrahlung nachweisbar)

D.B. Williams, C.B. Carter, „Transmission Electron Microscopy“, Abb. 4.5

Gegenüberstellung Raster- und (Raster)Transmissionselektronenmikroskopie



4.2 Entstehung und Eigenschaften von Röntgenstrahlung in Festkörpern



Cu: $E_c = 8,98 \text{ keV}$
 Al: $E_c = 1,56 \text{ keV}$

$\rho_{\text{Cu}} = 9 \text{ g/cm}^3$
 $\rho_{\text{Al}} = 2,7 \text{ g/cm}^3$

Maximale Tiefe ist erreicht, wenn E_0 unter E_c absinkt

Goodhews, Humphreys,
 „Elektronenmikroskopie“, Abb. 6.2

Maximale Tiefe der Erzeugung von Röntgenstrahlung R in Abhängigkeit von der Elektronenenergie, der Bindungsenergie der angeregten Elektronen und der Zusammensetzung der Probe bei mittleren Ordnungszahlen

4.2 Entstehung und Eigenschaften von Röntgenstrahlung in Festkörpern

Methoden

Energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDXS)

- energiedispersiv - Energie der erzeugten Röntgenstrahlung wird analysiert
- sowohl im Raster- als auch im (Raster)Transmissionselektronenmikroskop, physikalische Grundlagen für beide Arten von Elektronenmikroskopen identisch; quantitative Analyse bei massiven Proben komplexer, da Absorption von Röntgenstrahlung zu berücksichtigen ist

Wellenlängendispersive Röntgenspektroskopie (WDXS)

- wellenlängendispersiv - Wellenlänge der erzeugten Röntgenstrahlung wird analysiert
- aus apparativen Gründen nahezu ausschließlich in Rasterelektronenmikroskopen und Mikrosonden (Rasterelektronenmikroskope mit sehr hohen Strahlströmen; Mikroampere für WDXS und Nanoampere für EDXS)



empfindliche und genaue Analyse von kleinen Elementkonzentrationen

Prinzipien der Röntgenanalyse in der Elektronenmikroskopie auch für "konventionelle" Röntgenanalyseverfahren gültig, bei denen die Anregung von Röntgenstrahlung durch Röntgenstrahlung (Cu-, W-Röntgenröhren) erfolgt - *Röntgenfluoreszenzanalyse* (Standardverfahren zur chemischen Analyse)

Elektronenenergieverlustspektroskopie (EELS)

- Energie (genauer Energieverlust) der *transmittierten* Elektronen wird analysiert
- Durchführung nur im (Raster)Transmissionselektronenmikroskop

4.3 Energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDXS)

Unterteilung in zwei Unterkapitel

4.3.1 Energie-dispersive Röntgenspektrometer

4.3.2 Quantitative chemische Analyse auf Basis von EDXS

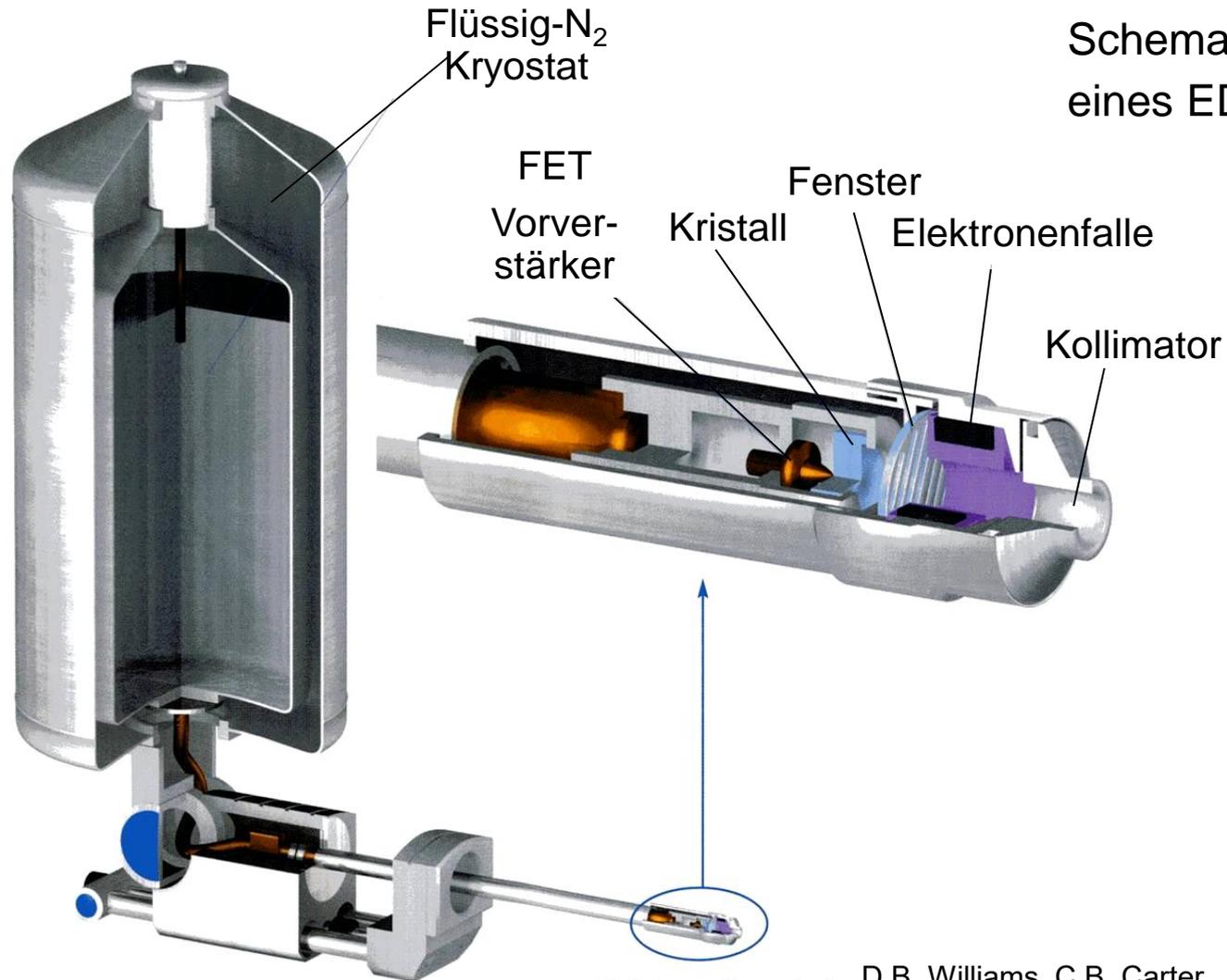
Die folgenden Acronyme bezeichnen alle die gleiche Technik:

EDX(S) energy-dispersive X-ray spectroscopy/spectrometry

EDS energy-dispersive spectroscopy/spectrometry

XEDS X-ray energy-dispersive spectroscopy/spectrometry

4.3.1 Energie-dispersive Röntgenspektrometer



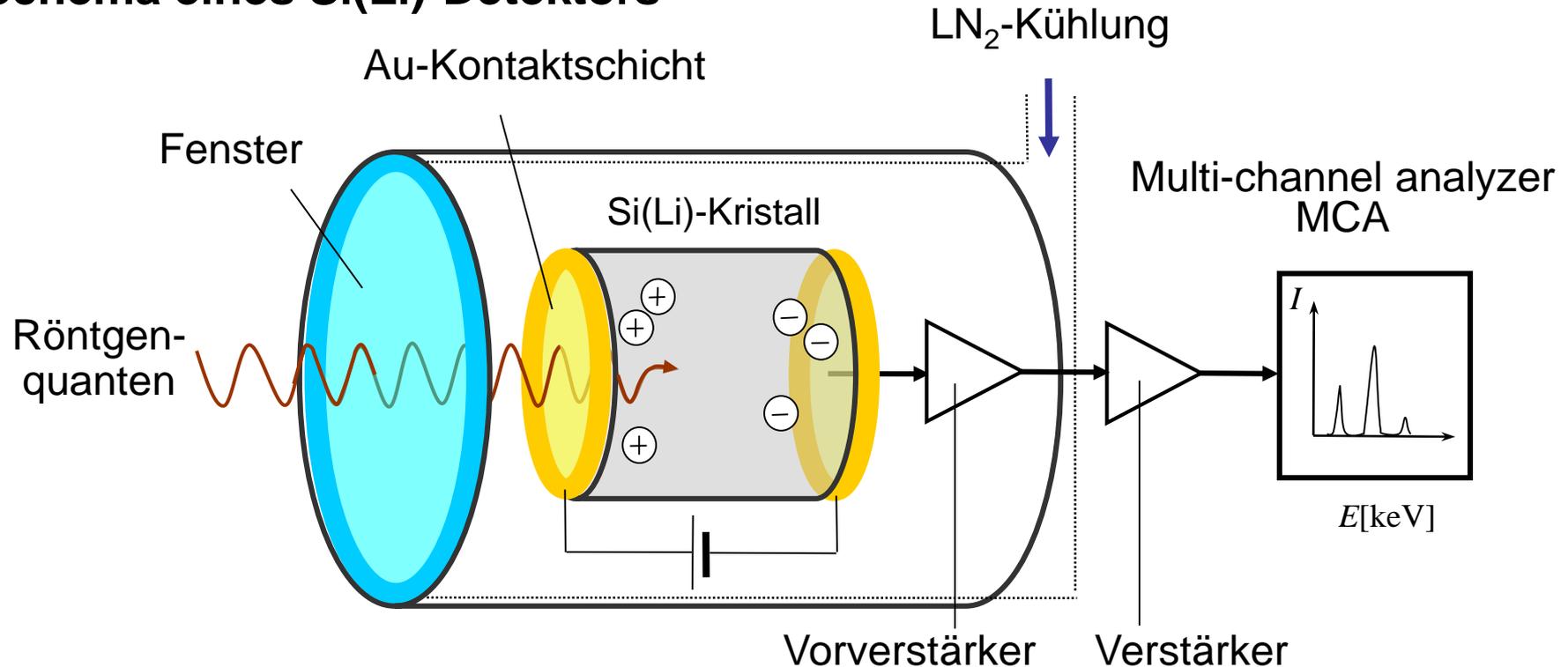
Schematischer Aufbau
eines EDXS-Detektors

Detailabbildung (s.oben)

D.B. Williams, C.B. Carter, „Transmission Electron
Microscopy“, Abb. 32.4

4.3.1 Energie-dispersive Röntgenspektrometer

Schema eines Si(Li)-Detektors



Li-dotierter Si-Kristall / ("Si(Li) Driftdetektor")

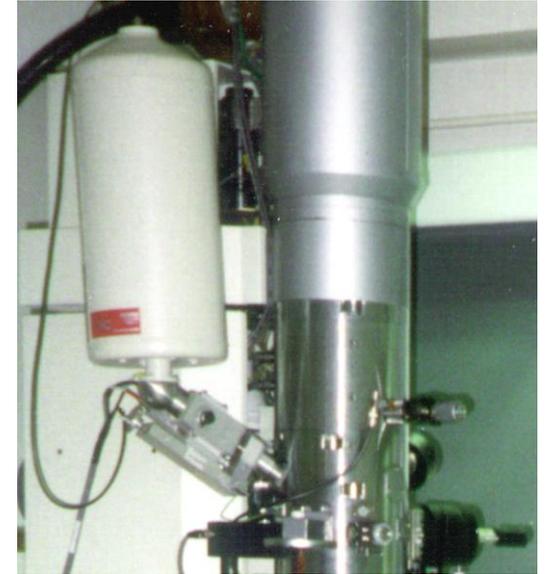
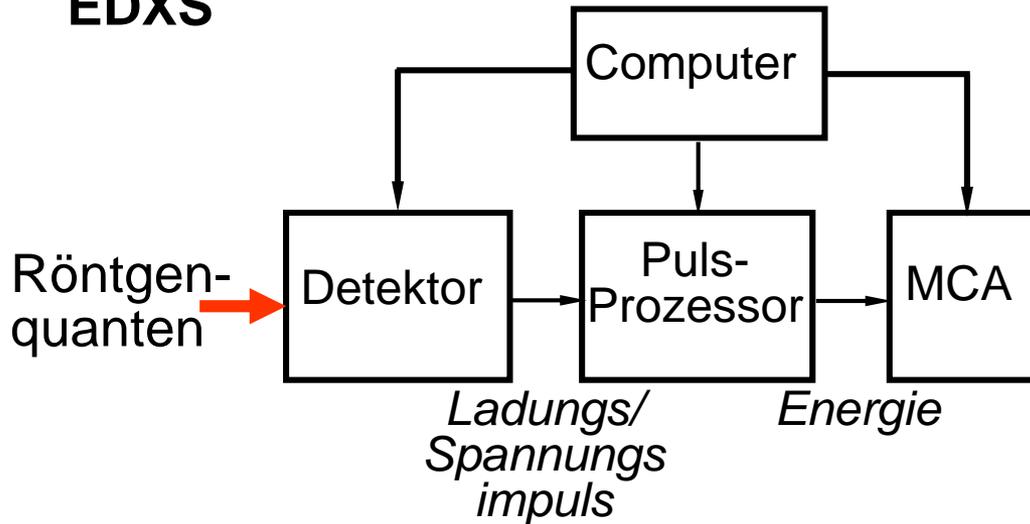
- Detektor ist in Sperrrichtung geschaltete *p-i-n*-Diode mit 0,5 – 1 kV Vorspannung
- im Mittel ~ 3,8 eV Energie zur Erzeugung eines Elektron/Loch-Paars in Si



Zahl der Paare direkt proportional zur Energie der Röntgenstrahlung

4.3.1 Energie-dispersive Röntgenspektrometer

Datenverarbeitung for EDXS



Transmissionselektronenmikroskop mit EDXS-Detektor

- Detektor erzeugt Ladungsimpuls ~ Energie der Röntgenstrahlung
⇒ Ladungsimpuls wird in Spannung konvertiert (FET-Vorverstärker, konsekutive Prozessierung von jeweils nur 1 Ladungspuls)
- weitere Prozessierung: analog/digital (A/D)-Konversion und elektronische Zuordnung einer bestimmten Röntgenenergie
- Speicherung des digitalisierten Signals in Vielkanalanalysator (MCA)

Zusammenfassung

Analytische Verfahren in der Elektronenmikroskopie

- Elektronen-induzierte charakteristische Röntgenstrahlung kann für chemische Analysen genutzt werden (EDXS, WDXS)
- Die Energie charakteristischer Röntgenstrahlung ergibt sich aus der Differenz der Elektronenbindungsenergien der beteiligten Energieniveaus
- Es gibt Auswahlregeln für strahlende Übergänge zwischen unterschiedlichen Energieniveaus
- Die Messvolumina (räumliche Auflösung) für chemische Analysen sind in der Rasterelektronenmikroskopie und (Raster)Transmissionselektronenmikroskopie sehr unterschiedlich: Wechselwirkungsvolumen der Primärelektronen in massiven Proben in der REM vs. Strahldurchmesser bei sehr dünnen Proben in der STEM
- Die Erzeugung von charakteristischer Röntgenstrahlung und Auger Elektronen sind konkurrierende Prozesse
- Die Intensität der erzeugten Röntgenstrahlung hängt stark von der Ordnungszahl Z ab (Fluoreszenzausbeute). Für Elemente mit kleinen Z ist die Erzeugung von Röntgenstrahlung ineffizient und führt dazu, dass kleine Elementkonzentrationen nicht nachweisbar sind
- Technische Umsetzung der Energie-dispersiven Röntgenanalyse: Die Anzahl der erzeugten Elektron-Lochpaare in Halbleiterdetektoren ist proportional zur Energie der Röntgenstrahlung