

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*elektronenmikroskopie

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)

4.3.2 Quantitative chemische Analyse auf Basis von EDXS

Vor- und Nachteile der EDXS-Analyse

Vorteile

- schnelles Untersuchungsverfahren, gesamtes Spektrum wird in einer Messung aufgenommen („parallel“)
- hohe Ortsauflösung (insbesondere mit STEM mit elektronentransparenten Proben)
- Proben können unterschiedliche Abmessungen haben – von einzelnen Nanopartikeln bis hin zu Bauteilen. Analyse sehr kleiner Materialmengen sind möglich, z.B. zur Untersuchung wertvoller archäologischer Proben.
- zerstörungsfreie Materialanalyse im Rasterelektronenmikroskop

Nachteile

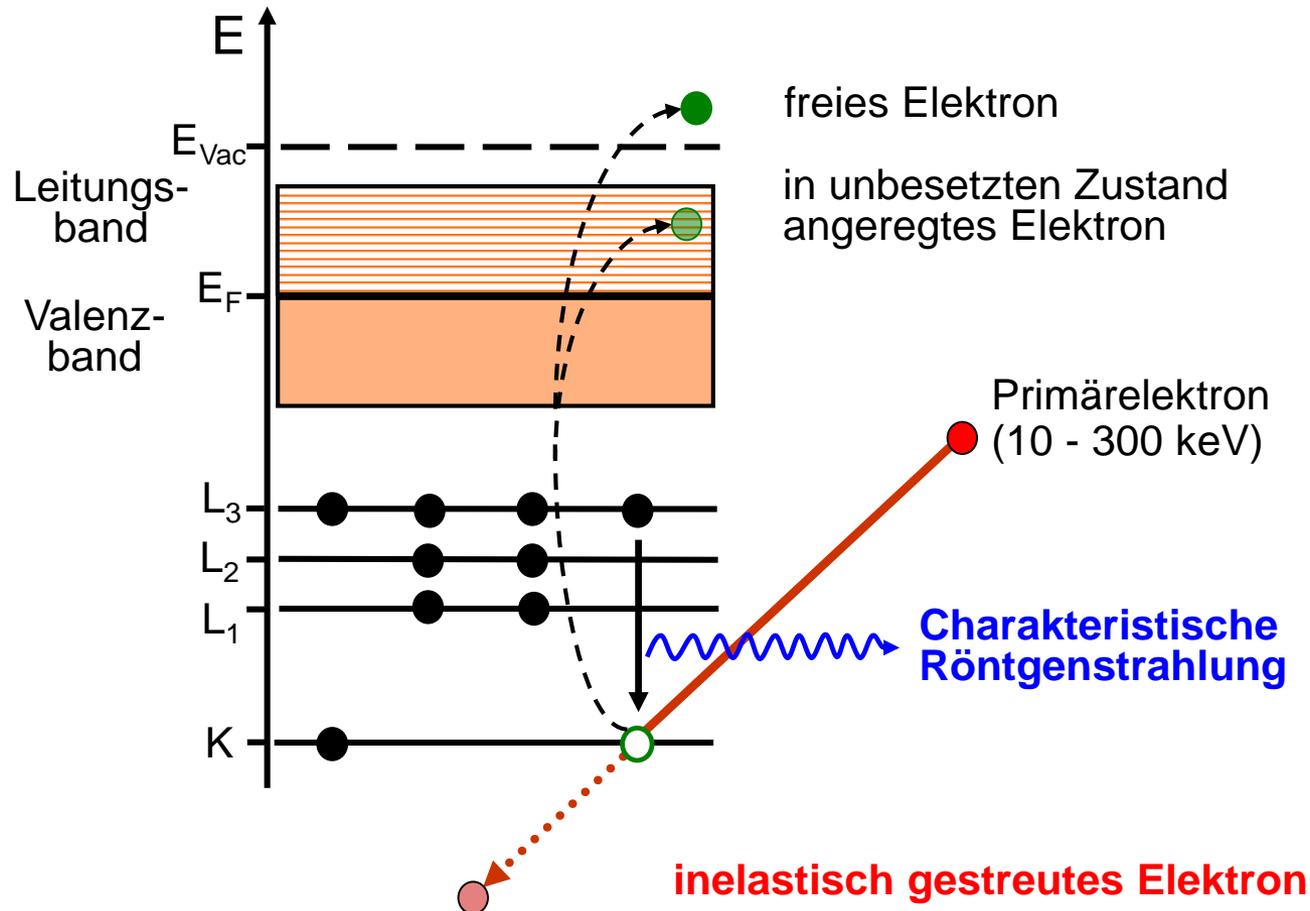
- keine sehr hohe Nachweisempfindlichkeit: bestenfalls 0,1 bis 3 Atomprozent je nach Ordnungszahl des Elementes und Anzahl der gemessenen Counts
- Relativer Fehler in der Regel nicht besser als 5%
- leichte Elemente nur mit geringer Effizienz nachweisbar



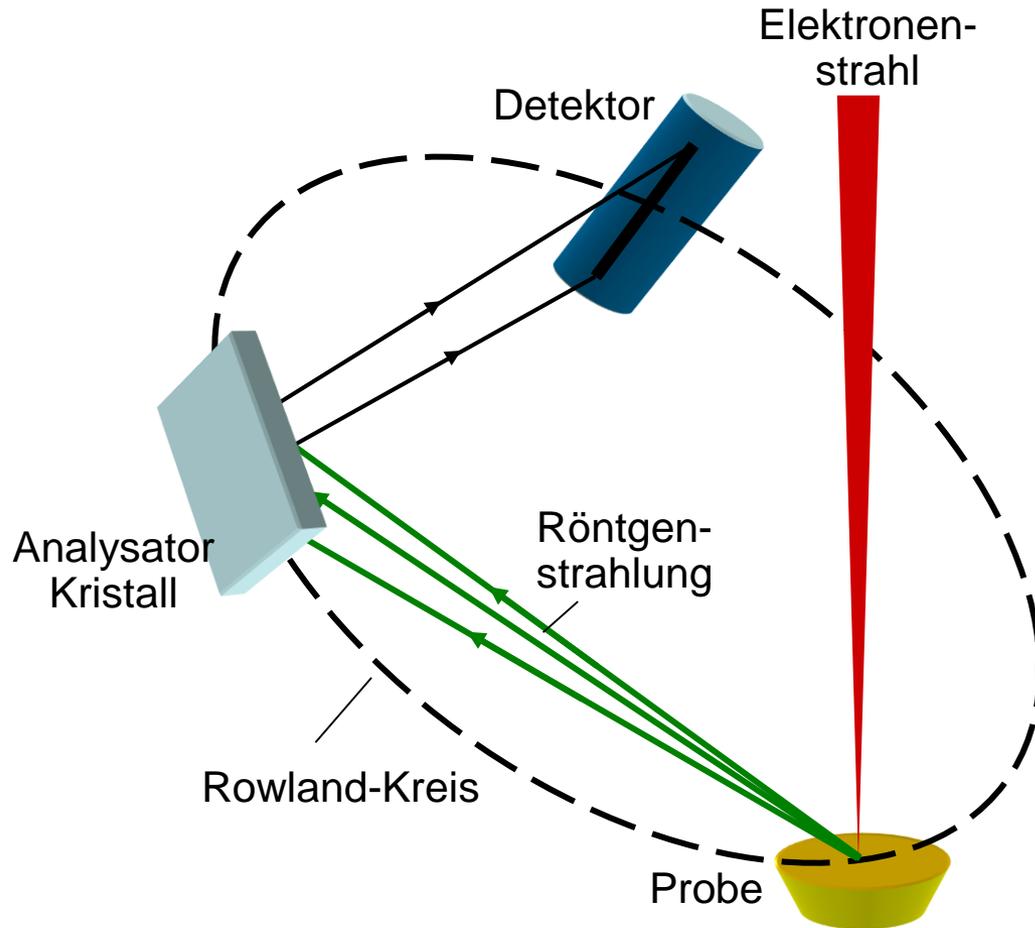
Ausweg: Elektronenenergie-Verlustspektroskopie

4.4 Wellenlängendispersive Röntgenspektroskopie (WDXS)

WDXS: Gleiche Prinzipien der Entstehung und Quantifizierung von charakteristischer Röntgenstrahlung zur chemischen Analyse wie bei EDXS



4.4 Wellenlängendispersive Röntgenspektroskopie (WDXS)



Anordnung eines WDX-Spektrometers an einem Rasterelektronenmikroskop
„Mikrosonde“ ist ein Rasterelektronenmikroskop mit hohem Strahlstrom, das für WDXS optimiert ist

4.4 Wellenlängendispersive Röntgenspektroskopie (WDXS)

- Prinzip der WDXS: **Filterung** der von der Probe emittierten Röntgenstrahlung, so dass nur noch Röntgenstrahlung einer bestimmten Wellenlänge auf den Detektor fällt (Wellenlänge der charakteristischen Röntgenstrahlung des zu analysierenden Elementes)
- Umrechnung von Energie der Röntgenstrahlung mit Energie E_x in Wellenlänge:

$$\lambda = \frac{hc}{E_x}$$

c: Lichtgeschwindigkeit
 E_x : Energie der Röntgenstrahlung
h: Planck'sche Konstante
 λ : Wellenlänge

z.B. [P- $K_{\alpha 1}$ = 2.02 keV] = 0.61 nm
[Cu- $K_{\alpha 1}$ = 8.05 keV] = 0.15 nm
[C- $K_{\alpha 1}$ = 0.280 keV] = 4.47 nm

- Großer Platzbedarf und hohes Gewicht von WDXS Spektrometern: Betrieb nahezu ausschließlich in Kombination mit Rasterelektronenmikroskopen (Mikrosonden)

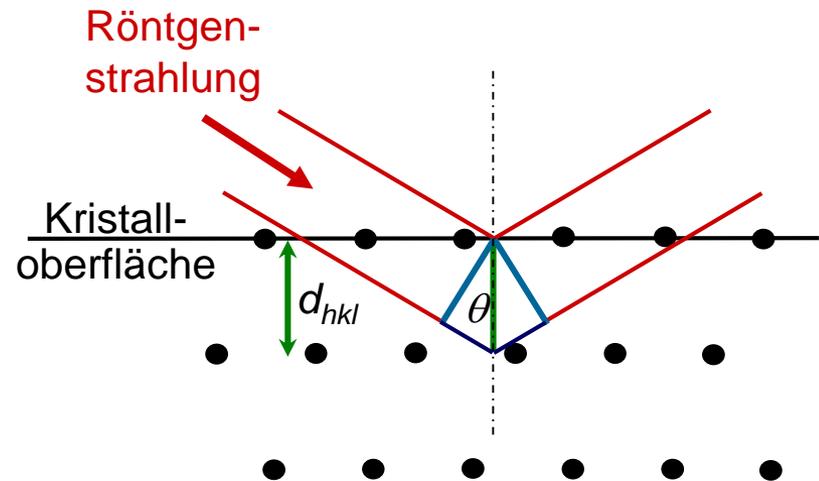
4.4 Wellenlängendispersive Röntgenspektroskopie (WDXS)

Detektionsprinzip (Filterung): Kristallspektrometer

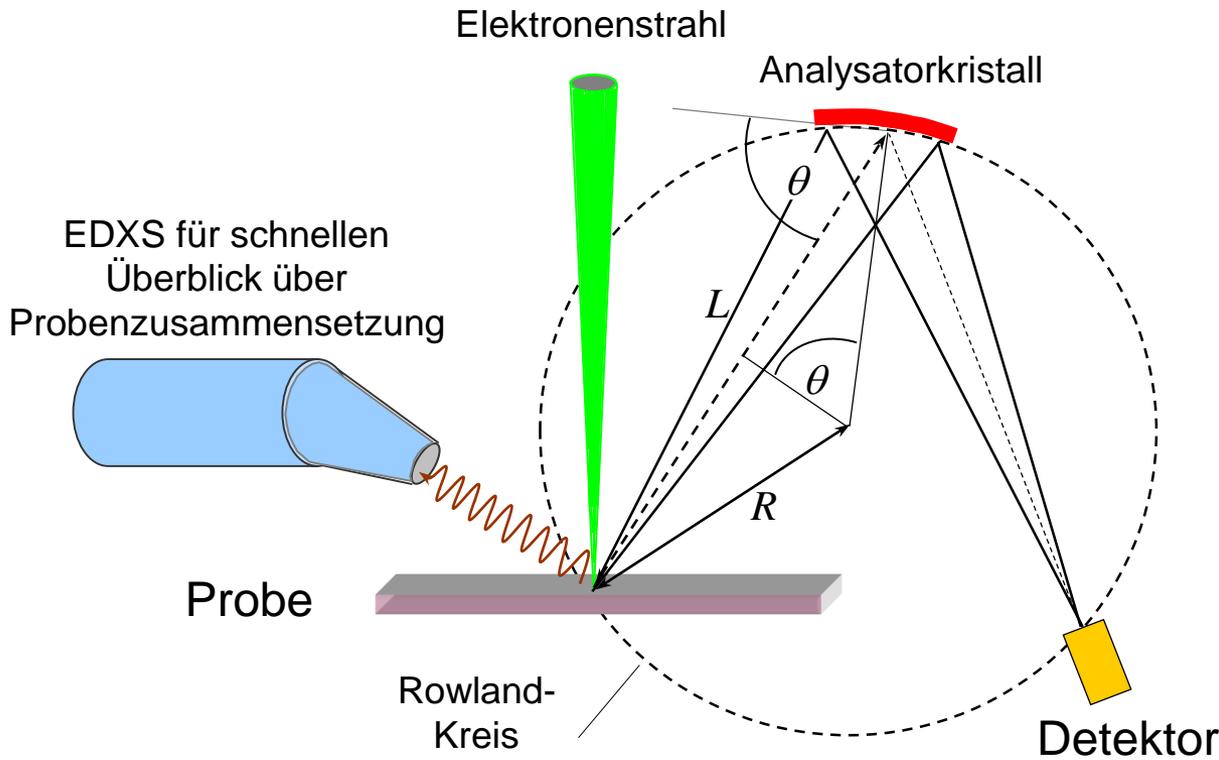
- Spektrale Zerlegung von polychromatischem Licht durch eine periodische Struktur (Kristall)
 - Einkristall mit Gitterebenenabstand d_{hkl}
 - Konstruktive Interferenz gemäß Bragg Bedingung

$$2d_{hkl} \sin \theta = n \lambda$$

- Wellenlängendispersives Spektrum durch
 - Veränderung des Einfallswinkels
 - Veränderung von d_{hkl} durch Wechseln des Analysatorkristalls
- Energieauflösung von Kristallspektrometern zwischen 3 und 20 eV



4.4 Wellenlängendispersive Röntgenspektroskopie (WDXS)



Bragg Bedingung

$$2d_{hkl} \sin \theta = n \lambda$$

λ : Wellenlänge der Röntgenstrahlung
 d_{hkl} : Gitterebenenabstand des
Analysatorkristalls

$$\sin \theta = \frac{L/2}{R}$$

R : Radius des Rowland Kreises
 L : Distanz Probe-Analysator

Für 1. Maximum ($n = 1$)

$$\lambda = \frac{d_{hkl} L}{R}$$

- Bewegung von Analysatorkristall und Detektor auf Rowland Kreis → Änderung des Bragg Winkels und damit der detektierten Wellenlänge
- prinzipielle Begrenzung: $\sin \theta$ maximal 1, Beschränkung (*technische Gründe*) der einstellbaren Winkel auf 15 - 65° → Abdeckung des ganzen Bereichs der charakteristischen Röntgenstrahlung durch mehrere Kristalle (11.4 nm für Be- K_{α} bis herunter zu 0.2 nm für Pb- K_{α})

4.4 Wellenlängendispersive Röntgenspektroskopie (WDXS)

Kristallspektrometer nach Johann und Johansson (Vollfokussierung)

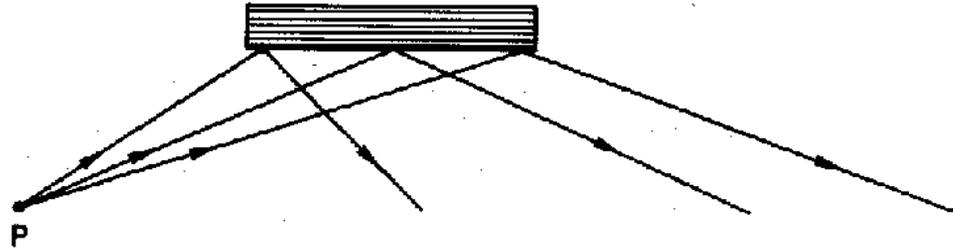
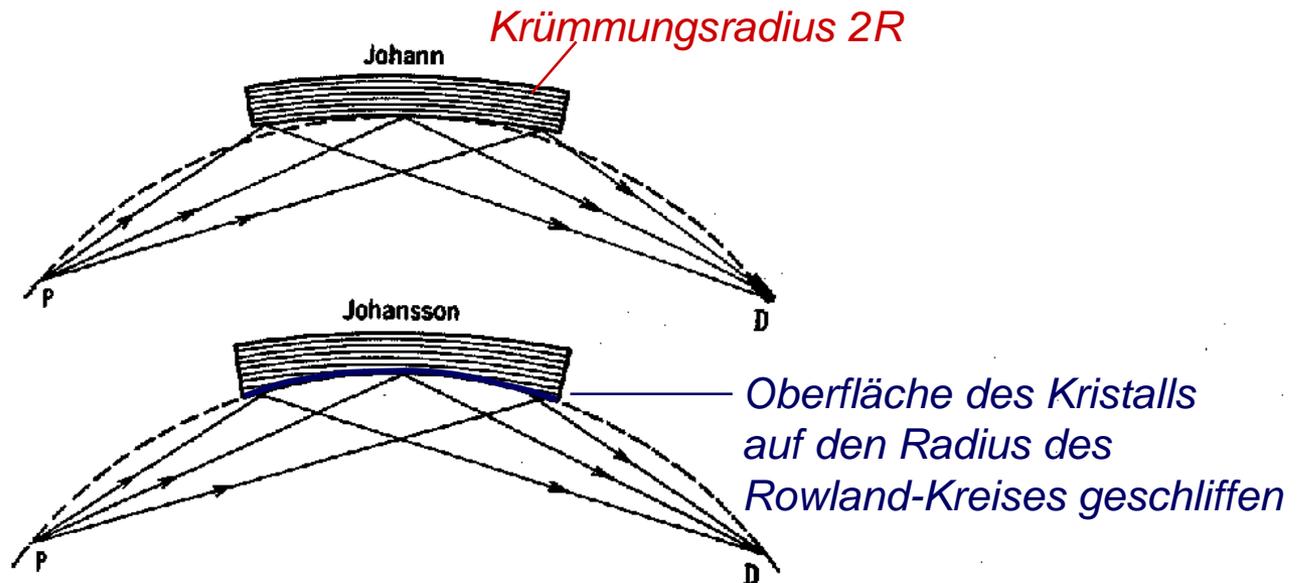
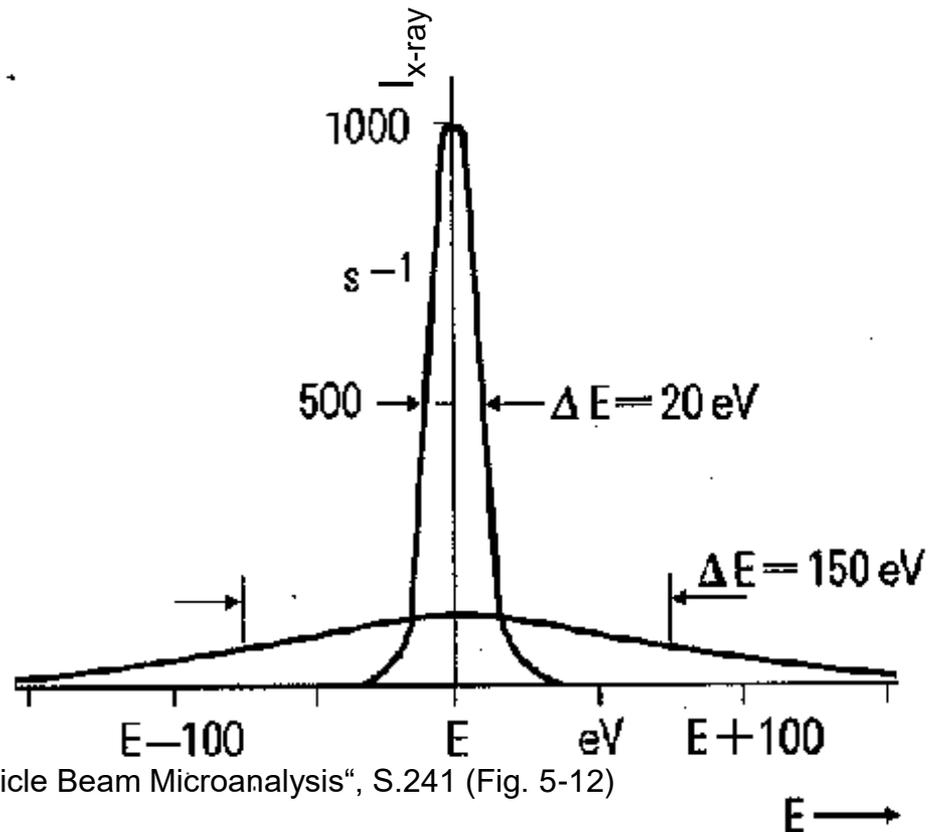


Bild 9.13: Reflexion am Plankristall



4.4 Wellenlängendispersive Röntgenspektroskopie (WDXS)

Abhängigkeit der Peakhöhe von der Energieauflösung ΔE



Fuchs, Oppolzer, Rehme, „Particle Beam Microanalysis“, S.241 (Fig. 5-12)

- Die Spektrometerraufösung bestimmt die Peakhöhe, wenn sie schlechter ist als die natürliche Linienbreite von ca. 2 eV
- Ein Peak mit der Höhe 1000 counts bei $\Delta E = 20 \text{ eV}$ erreicht bei $\Delta E = 150 \text{ eV}$ [FWHM] nur eine Höhe von 130 counts bei gleicher Gesamtintensität

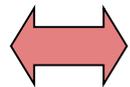
4.4 Wellenlängendispersive Röntgenspektroskopie (WDXS)

Vergleich EDXS/WDXS

Am Beispiel einer CuAgCd-Legierung

- EDXS-Spektrum: Trennung der Cd-L_α (3.13 keV) und Ag-L_α (2.98 keV) bzw. Ag-L_β Linien nur rechnerisch durch Fit-Prozeduren
- WDXS-Spektrum: gute Trennung aller Linien – sogar der schwachen Ag-L_{β3} und Ag-L_{β4} Peaks

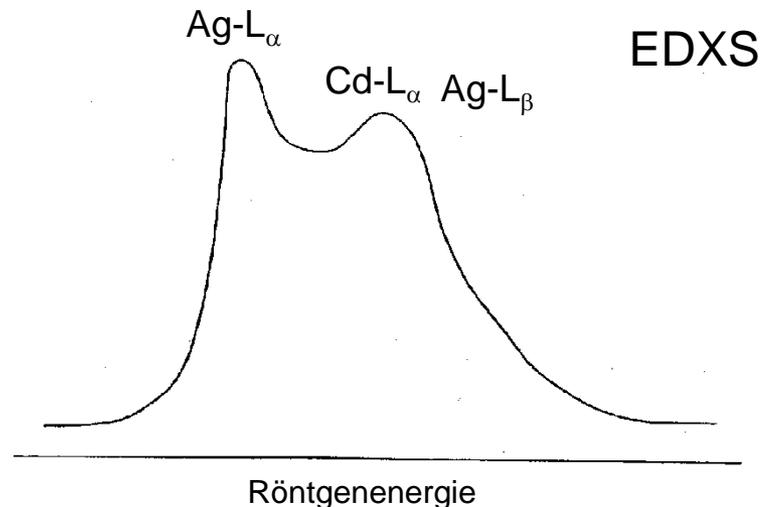
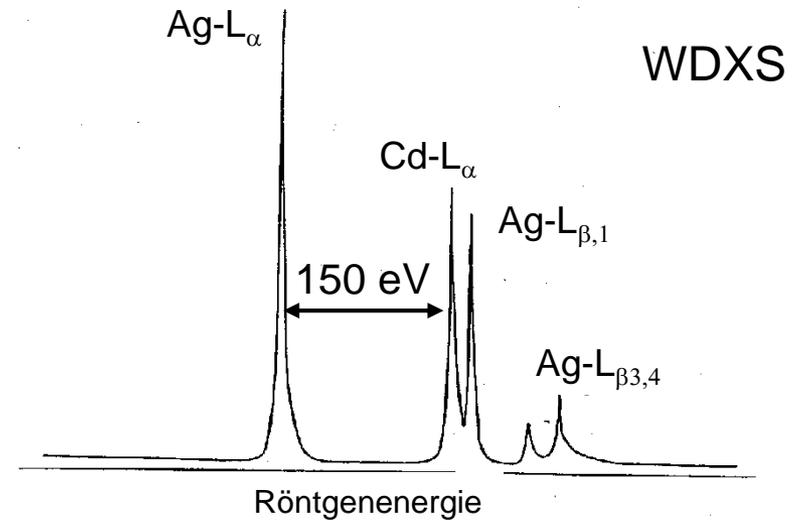
hohe Nachweisempfindlichkeit



wegen des hohen Signal/Rausch-Verhältnisses

- unter günstigen Umständen Auflösung in die Größenordnung der natürlichen Linienbreite von wenigen eV

Goodhew, Humphreys, Beanland, „Electron microscopy and analysis“, Abb. 6.3



4.4 Zusammenfassung und Vergleich EDXS/WDXS

	EDXS	WDXS
Betrieb	Betrieb in Kombination mit Transmissions- und Rasterelektronenmikroskopen	Betrieb nahezu nur in Rasterelektronenmikroskopen
Energieauflösung	energieabhängig, ~ 125-130 eV gemessen an Mn-K _α -Linie (5,9 keV)	abhängig vom Analysatorkristall ~ 3 - 25 eV
Effizienz der Röntgen-Kollektion (Kollektionswinkel)	relativ hoch – typisch 0,1 - 1 sr (Detektor kann nahe der Probe sein)	gering, 0,001 sr
Strahlstrom	geringe Strahlströme möglich (bis zu 10 ⁻¹⁰ A)	hoch, minimal ca. 10 ⁻⁸ A wegen geringer Kollektionseffizienz
Messzeit	schneller Überblick über den gesamten spektralen Bereich	lang, Einzelmessung für jede Röntgenlinie
Nachweiswahrscheinlichkeit	bestenfalls 0,1 %	hoch ~ 0,01 % und besser möglich
Datenprozessierung für quantitative Analyse	Algorithmus für Peakentfaltung und Untergrundfit	lediglich Untergrundabzug
Proben	auch raue Oberflächen möglich	<i>sehr glatt polierte Probe</i> , um gute Fokussierung zu erreichen
Kosten	ab 100 T €	ab 180 T €

4.5 Elektronenenergieverlust-Spektroskopie (EELS)



Analytisches (Raster) Transmissionselektronenmikroskop

- Elektronenenergie 200 keV oder 300 keV
- (kalte) Feldemissionskathode mit Energieauflösung zwischen 0,3 und 0,8 eV
- EELS Spektrometer



(a) Kombiniertes (Raster) Transmissionselektronenmikroskop mit (b) Spektrometer (Gatan imaging filter: GIF)

4.5 Elektronenenergieverlust-Spektroskopie (EELS)

4.5.1 EELS Grundlagen

4.5.2 Experimentelle Anordnung und Spektrometer

4.5.3 Electron energy-loss near-edge structure (ELNES) und extended electron energy-loss fine structure (EXELFS)

4.5.4 Quantifizierung von EELS Spektren

4.5.5 Energiegefilterte Transmissionselektronenmikroskopie (EFTEM)

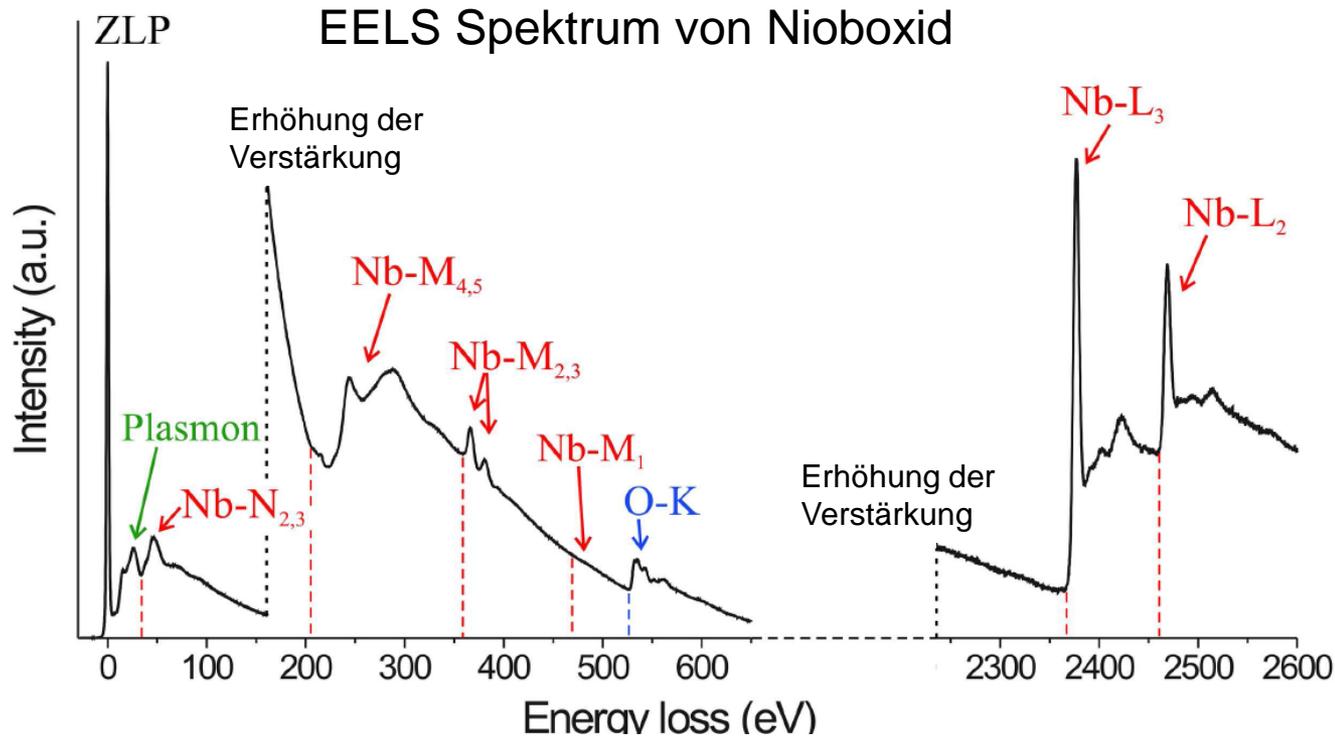
Bemerkungen

- Analoge Technik: X-ray absorption spectroscopy (XAS) mit (etwas) besserer Energieauflösung aber deutlich schlechterer räumlicher Auflösung
- Feinstruktur von Ionisationskanten in EELS Spektren können mit Feinstruktur von Absorptionskanten in XAS verglichen werden → nützlich bei der Interpretation von EELS Daten

Zusätzliche Literatur:

- L. Reimer (ed.), Energy-filtering transmission electron microscopy, Springer Series in Optical Sciences, 1995
- J. Thomas, T. Gemming, Analytische Transmissionselektronenmikroskopie, Springer Verlag, 2013
- C.C. Ahn, O.L. Krivanek, EELS Atlas (Zusammenstellung aller bekannten EELS Ionisationskanten)
- Guter Übersichtsartikel: R.F. Egerton, Electron energy-loss spectroscopy in the TEM, Rep. Prog. Phys. 72, 016502 (2009)

4.5.1 EELS Grundlagen



Bach et al., Microscopy and Microanalysis **15**, 505 (2009)

Bereiche im EELS Spektrum:

- Nullverlust-Peak (ZLP: “zero-loss” peak): elastisch gestreute Elektronen und Elektronen mit sehr kleinen Energieverlusten ΔE unterhalb der Energieauflösung (Phononen)
- “low-loss” Bereich (Anregung von Plasmonen) bis zum Energieverlust ΔE bis ~ 50 eV
- Bereich charakteristischer Ionisationskanten mit ΔE über 50 eV
- mit zunehmendem ΔE stark abfallende Untergrundintensität $I = a\Delta E^{-r}$

4.5.1 EELS Grundlagen

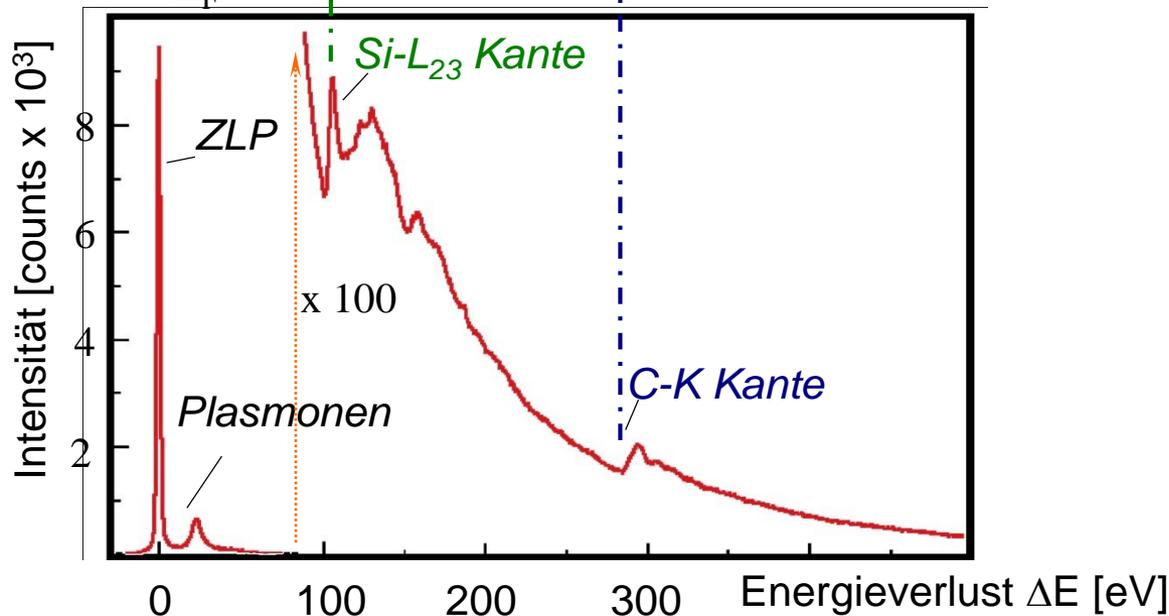
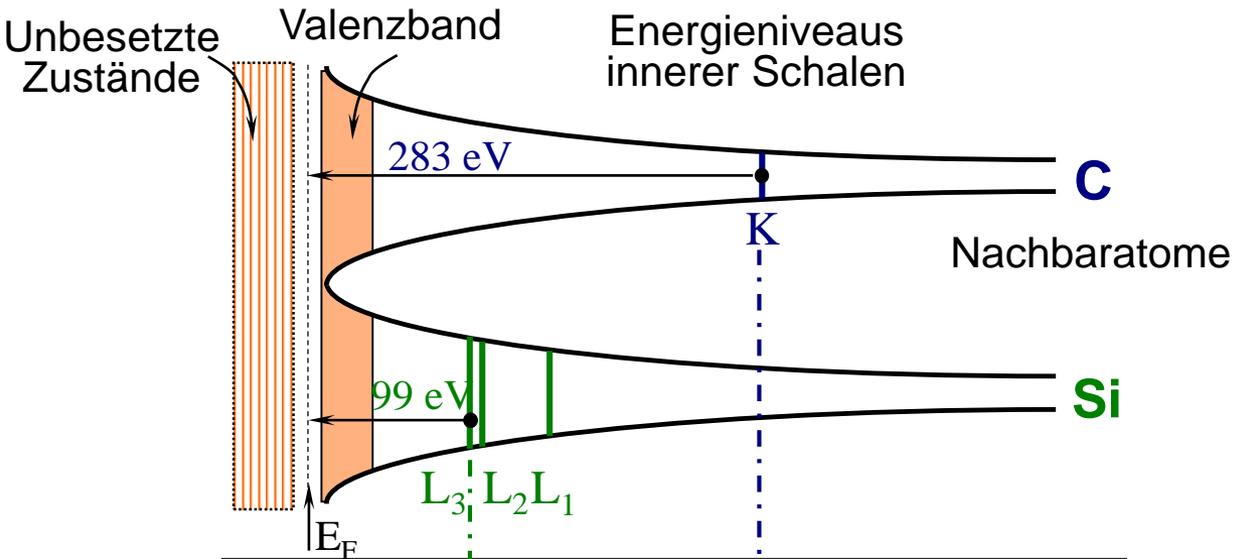
Information aus EELS Spektren

- Halbwertsbreite (FWHM) des Nullverlustpeaks: Information über die **Energieauflösung**, die durch die FWHM der Energieverteilung der Elektronen aus der Elektronenquelle und die Spektrometernaflösung bestimmt wird.
Die Halbwertsbreite der Energieverteilung der Primärelektronen liegt zwischen 0,3 eV und 0,8 eV für eine Feldemissionskathode und kann mit einem Monochromator bis auf 50 meV verbessert werden.
- **Qualitative chemische Analyse**: Bestimmung der in der Probe vorhandenen Elemente durch die Energie am Beginn der Ionisationskante (Vergleich mit tabulierten Werten)
- **Quantitative chemische Analyse**: Evaluation der Intensität von Ionisationskanten
- Bestimmung der **lokalen Probendicke** aus dem Verhältnis der Intensitäten des ersten Plasmon Peaks und der gesamten Verlustintensität
- Feinstruktur von Ionisationskanten: Information über den **Bindungstyp zwischen benachbarten Atomen** (Electron energy-loss near-edge structure: ELNES)
- **Abstände zwischen Nachbaratomen** (extended electron energy-loss fine structure: EXELFS)
- EELS mit hoher Energieauflösung bei Energieverlusten bis zu wenigen eV: **Information über die dielektrische Funktion** $\epsilon(E)$ im optischen Bereich, Bestimmung der lokalen Bandlückenenergien in Halbleitern und Isolatoren

mit hoher räumlicher Auflösung

4.5.1 EELS Grundlagen

Qualitative chemische Analyse anhand des Beginns ("onset") von Ionisationskanten:
EELS Spektrum von SiC

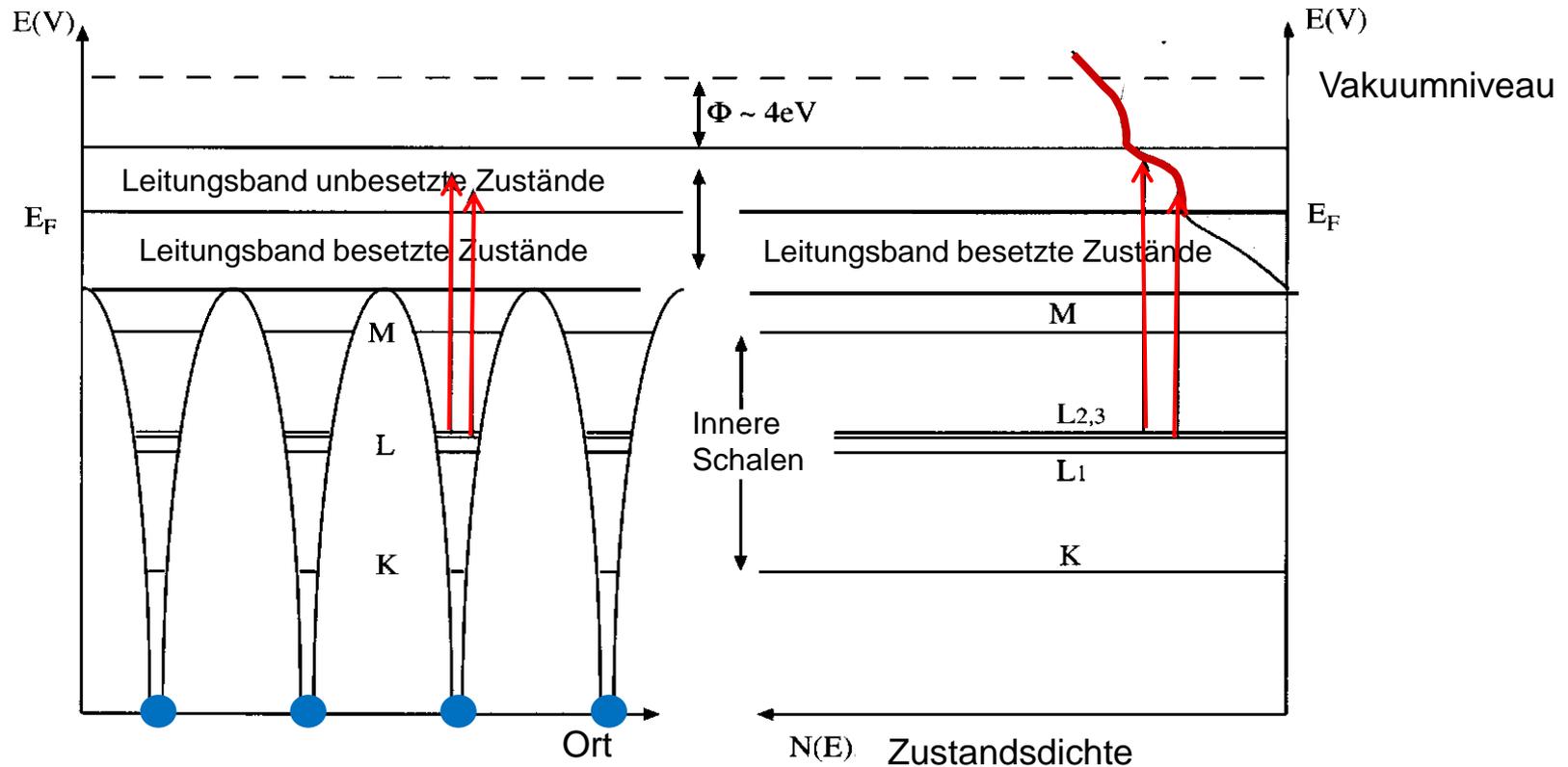


Die Si-K Ionisationskante liegt bei 1,84 keV und ist im gezeigten Spektrum nicht sichtbar

4.5.1 EELS Grundlagen

Form der Ionisationskante

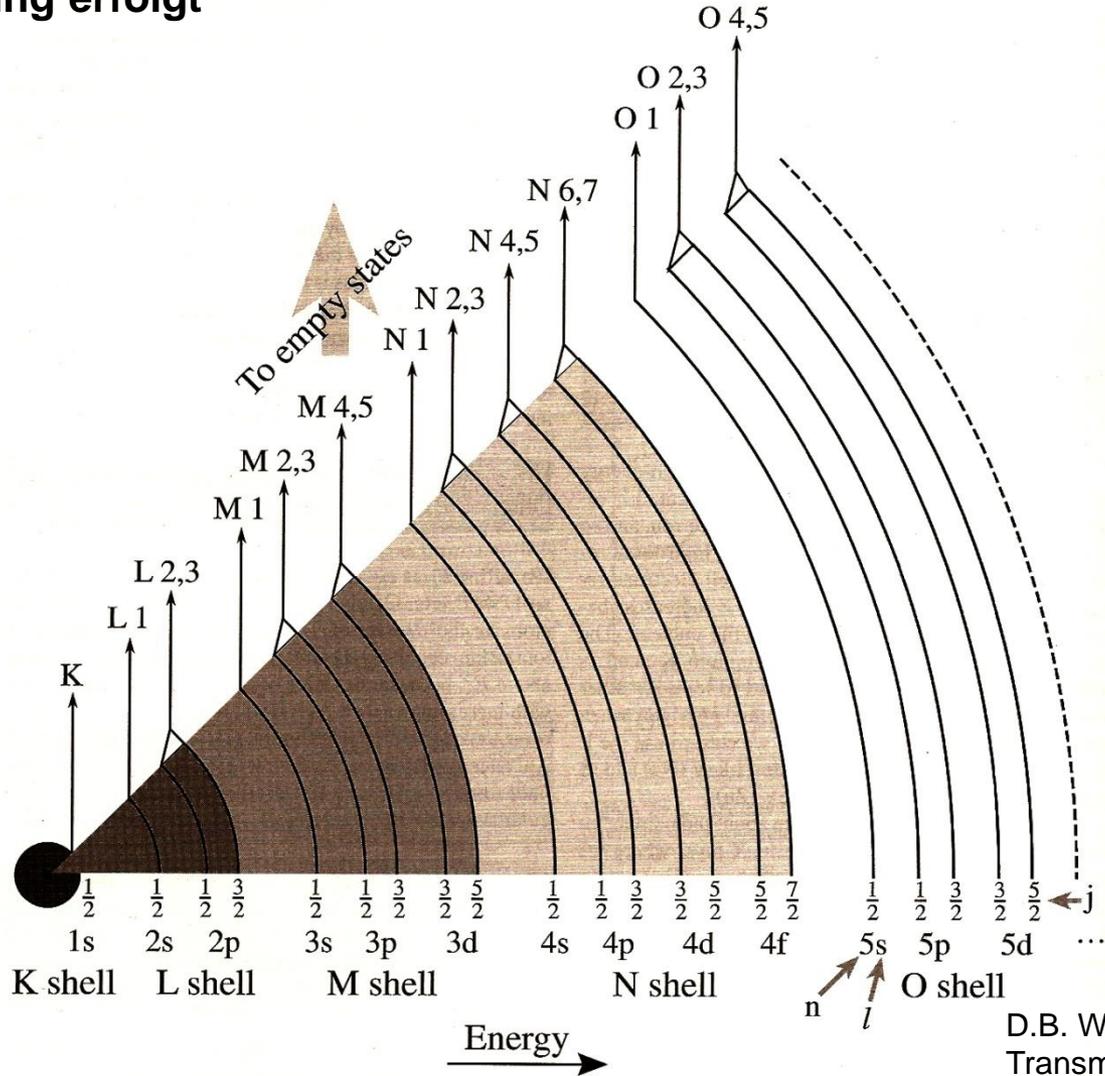
- Übergang eines Elektrons auf einer inneren Schale („core levels“) in unbesetzte Zustände oberhalb der Fermi-Energie E_F
- Form der Ionisationskante proportional zur Dichte unbesetzter Zustände $N(E)$ im Leitungsband (im einfachsten Fall $\sim \sqrt{E}$)



Adaptiert aus D.B. Williams, C.B. Carter, „Transmission Electron Microscopy“, Abb. 40.2

4.5.1 EELS Grundlagen

Nomenklator für Ionisationskanten: Kennzeichnung durch das Niveau, aus dem Anregung erfolgt



D.B. Williams, C.B. Carter,
Transmission Electron Microscopy, S.660

4.5.1 EELS Grundlagen

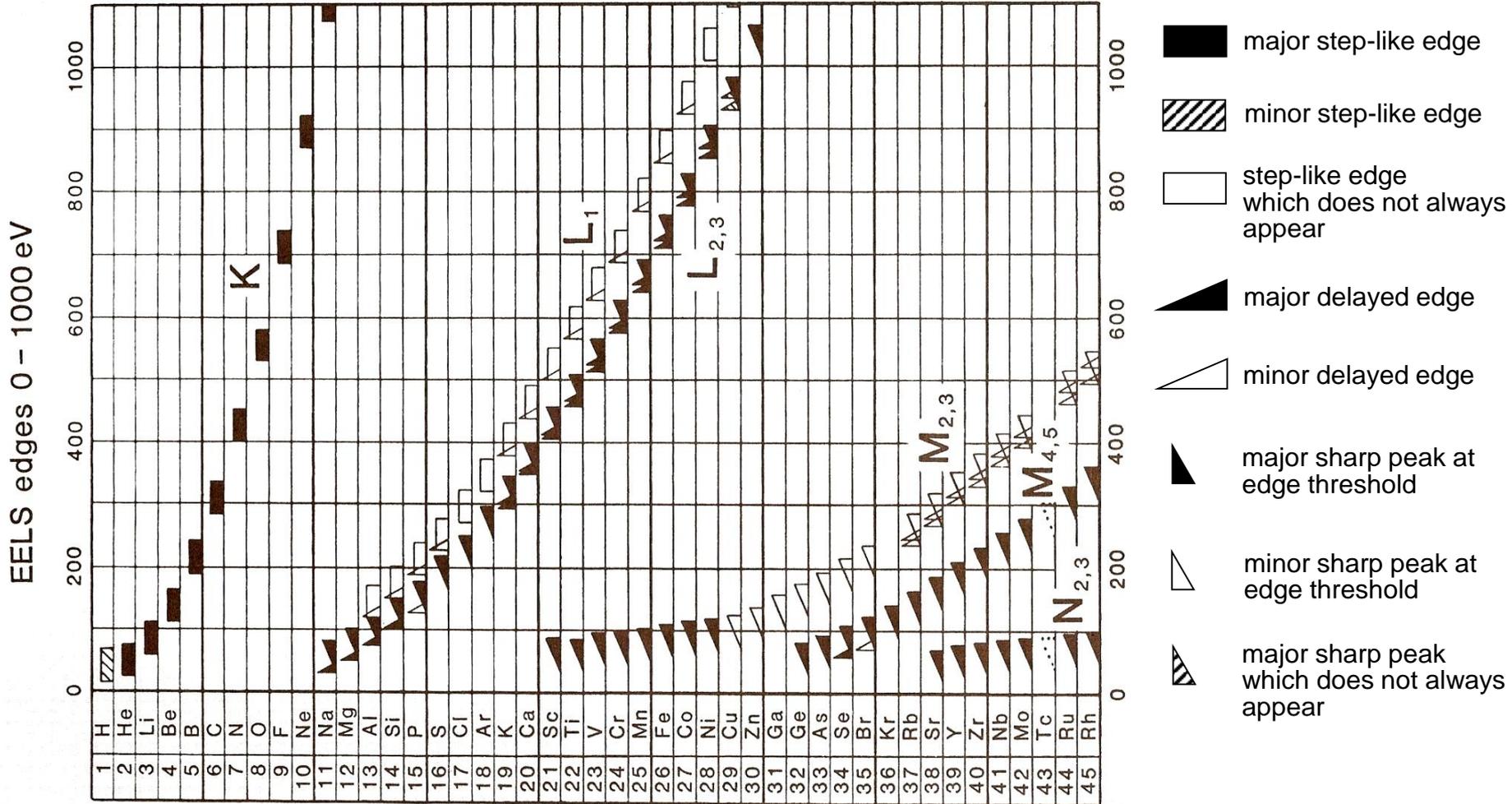
“Symmetrie-projizierte” Zustandsdichte unter Berücksichtigung der Dipol-Auswahlregel

Edge	Initial state	Degeneracy	Dipole-allowed final-state symmetry
K	$1s_{1/2}$	2	p
L ₁	$2s_{1/2}$	2	p
L ₂	$2p_{1/2}$	2	s or d
L ₃	$2p_{3/2}$	4	s or d
M ₁	$3s_{1/2}$	2	p
M ₂	$3p_{1/2}$	2	s or d
M ₃	$3p_{3/2}$	4	s or d
M ₄	$3d_{3/2}$	4	p or f
M ₅	$3d_{5/2}$	6	p or f
N ₁	$4s_{1/2}$	2	p
N ₂	$4p_{1/2}$	2	s or d
N ₃	$4p_{3/2}$	4	s or d
N ₄	$4d_{3/2}$	4	p or f
N ₅	$4d_{5/2}$	6	p or f
N ₆	$4f_{5/2}$	6	d or g
N ₇	$4f_{7/2}$	8	d or g

$$\Delta l = \pm 1$$

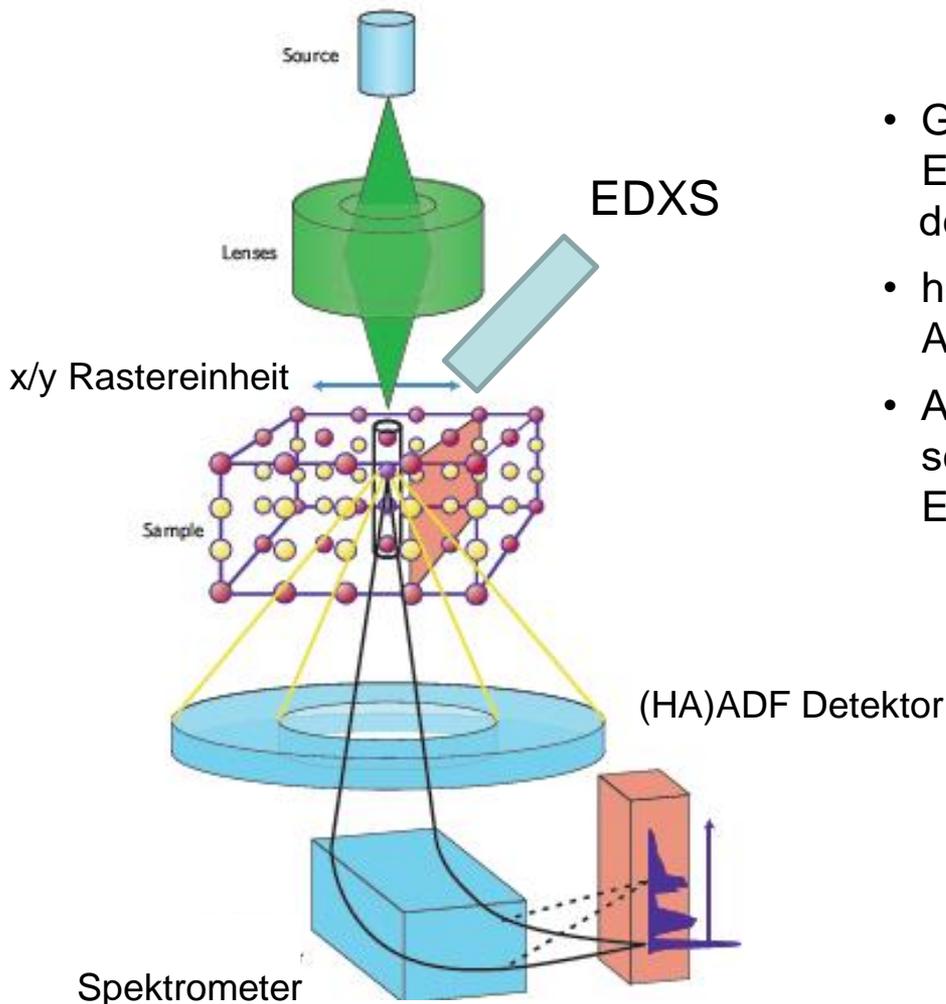
4.5.1 EELS Grundlagen

EELS-Kanten im Bereich bis zu $\Delta E = 1000$ eV (C.C. Ahn, O.L. Krivanek EELS Atlas, S.VI)



4.5.2 Experimentelle Anordnung und Spektrometer

EELS in Kombination mit Rastertransmissionselektronenmikroskopie (STEM)

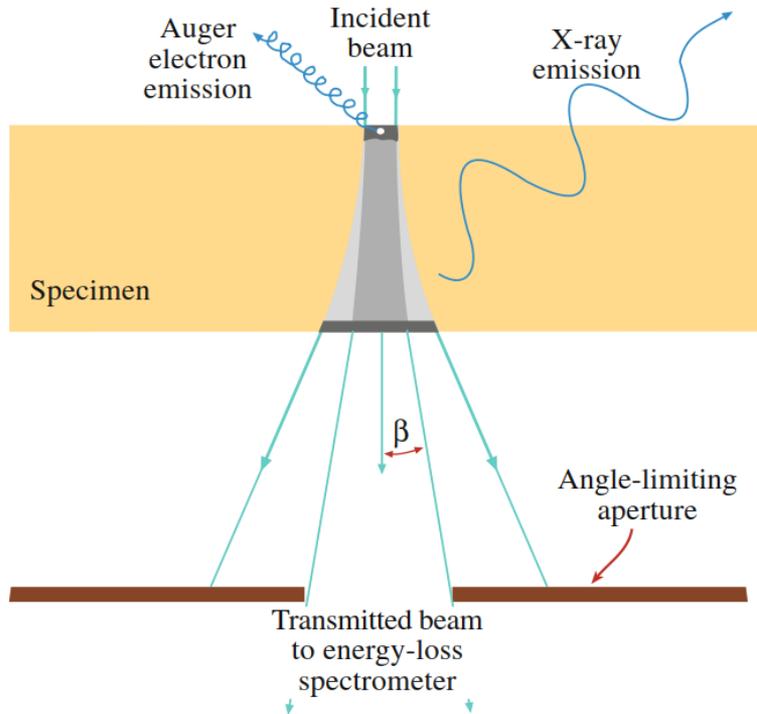


- Gleichzeitige Aufnahme von EELS Spektren, EDXS Spektren und STEM Intensität, z.B. mit dem „high-angle annular dark-field“ Detektor
- hohe räumliche Auflösung bis zu $\sim 0,2$ nm, Analyse einzelner Atomsäulen möglich
- Aufnahme von EELS Linienprofilen („line-scans“) und „maps“ (pixelweise Aufnahme von EELS Spektren in vordefinierten Bereichen)

Muller, Nat. Mat. 8, 263 (2009)

4.5.2 Experimentelle Anordnung und Spektrometer

Räumliche Auflösung von EELS im STEM Modus



D.B. Williams, C.B. Carter, „Transmission Electron Microscopy“,
Abb. 29.21

- Hohe räumliche Auflösung von EELS im STEM Modus bestimmt durch Strahldurchmesser, Strahlverbreiterung in der Probe (abhängig von TEM Probendicke) und Kollektionswinkel β (Durchmesser der Spektrometer-Eingangsblende)
- Delokalisierung durch Anregung eines Elektrons auf einer inneren Schale durch ein Primärelektron, das in einiger Distanz zu diesem Elektron propagiert (wird z.Zt. diskutiert)

4.5.2 Experimentelle Anordnung und Spektrometer

“Post-column” Spektrometer: Magnetisches Sektorfeldspektrometer (magnetisches Prisma)

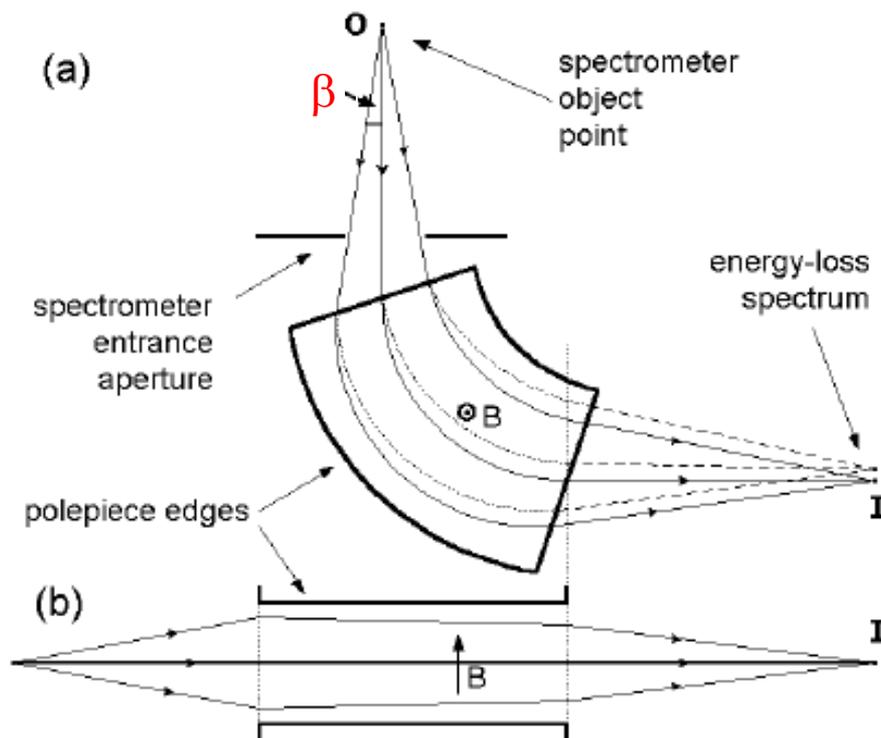


Figure 2. Dispersive and focusing properties of a magnetic prism (a) in a plane perpendicular to the magnetic field and (b) parallel to the field. Solid lines represent zero-loss electrons ($E = 0$); dashed lines represent those that have lost energy during transmission through the specimen.

Prinzip:
Magnetfeld senkrecht zu Elektronen-
Trajektorien (Lorentz Kraft)

$$R = \frac{m_{rel} v}{e B}$$

R: Bahnradius

B: Magnetfeld

m_{rel} : relativistische Elektronenmasse

e: Elementarladung

v: Elektronengeschwindigkeit gegeben
durch $E_0 - \Delta E$

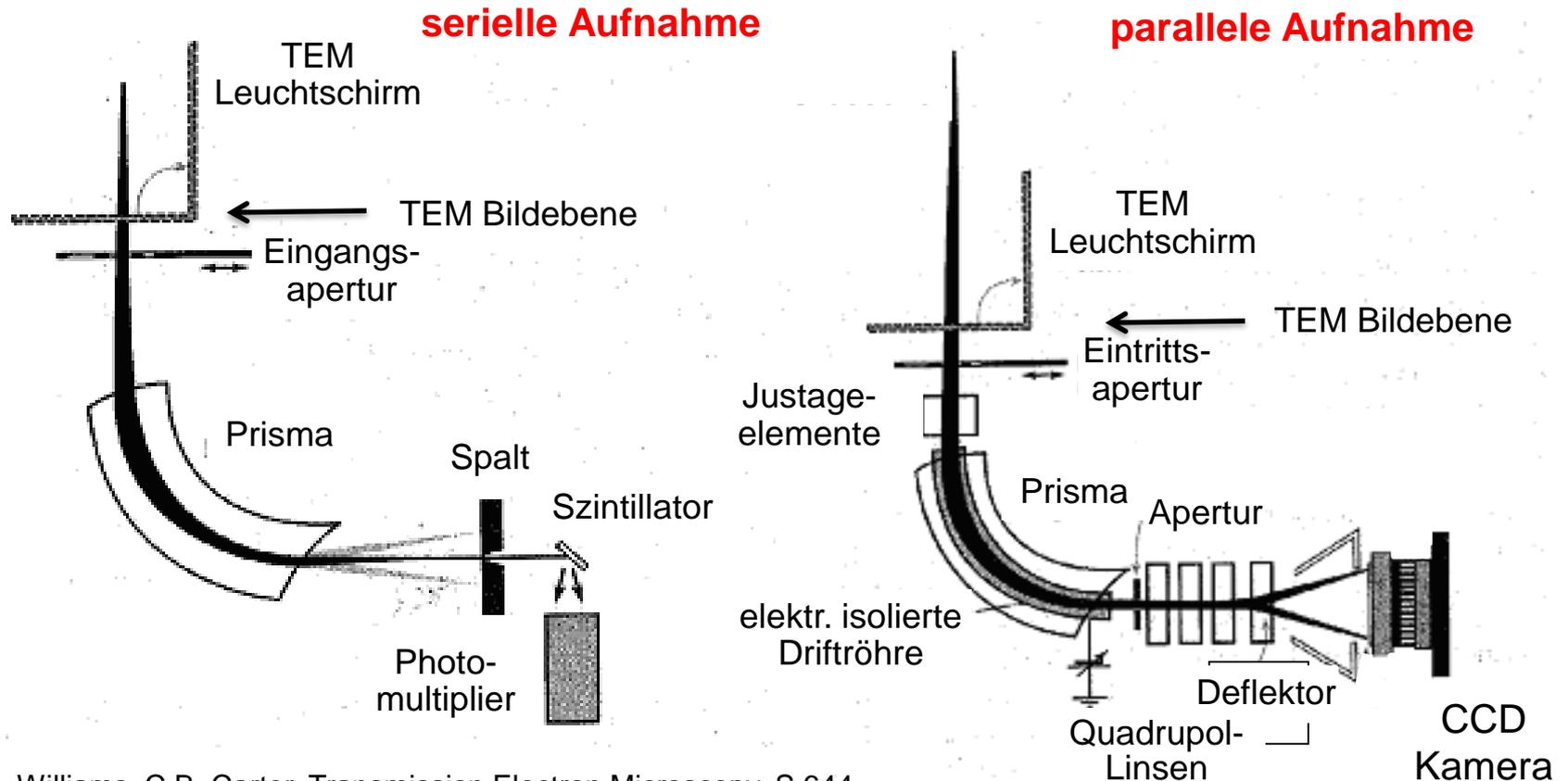
Wichtiger Parameter:

Kollektions(halb)winkel β

bestimmt durch Durchmesser der
Spektrometer-Eingangsblende

4.5.2 Experimentelle Anordnung und Spektrometer

Serielle und parallele Aufnahme von EEL-Spektren mit einem "post-column" Spektrometer

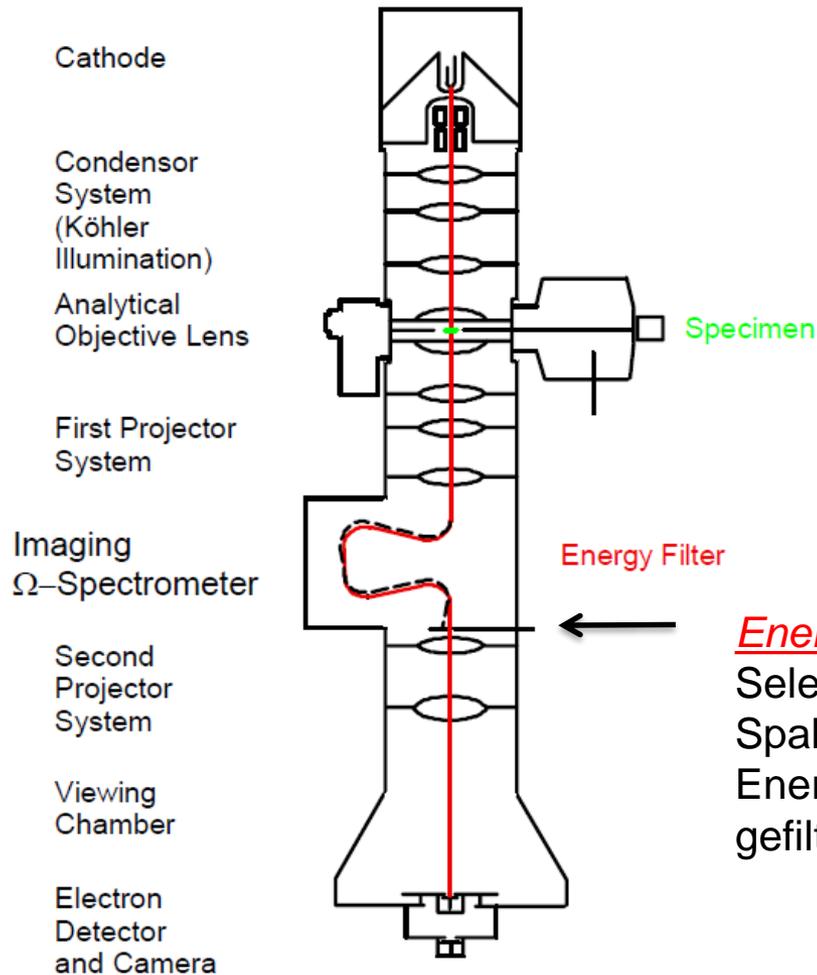


D.B. Williams, C.B. Carter, Transmission Electron Microscopy, S.644

- **Serielle Spektrenaufnahme:** Aufnahme des Spektrums schrittweise über einen Spalt
- **parallele Spektrenaufnahme:** mit einem ortsempfindlichen Detektor (CCD Kamera)

4.5.2 Experimentelle Anordnung und Spektrometer

“In-column” Spektrometer: Omega Filter



- Omega Filter besteht aus 4 magnetischen Prismen
- Abbildung der energiedispersiven Ebene auf die Bildebene der Transmissionselektronenmikroskops mit Projektivlinsensystem
- Aufnahme des Spektrums mit einer CCD Kamera
- Energiegefilterte TEM Abbildungen (siehe Kap. 4.5.5)

Energiedispersive Ebene

Selektion von Bereichen aus dem EELS Spektrum mit Spaltblenden zur Erzeugung von Energiegefilterten Abbildungen und Energiegefilterten Beugungsbildern (siehe Kapitel 4.5.5)

4.5.2 Experimentelle Anordnung und Spektrometer

Energieauflösung von EELS im Transmissionselektronenmikroskop

Energieauflösung bestimmt durch a) Elektronenquelle (Energieverteilung der emittierten Elektronen) und b) Energieauflösung des Spektrometers

Energieverteilung der emittierten Elektronen i. allg. limitierend:

Energieauflösungen für

LaB ₆ Kathode	bestenfalls 2 eV
Feldemissionskathode	0,3 (kalte Feldemission) – 0,8 eV (Schottky Feldemitter)
Feldemissionskathode mit Monochromator	50 meV – 0,2 eV

Messung der Energieauflösung des Gesamtsystems: Halbwertsbreite des Nullverlust-Peaks

Wichtige experimentelle Parameter

- Durchmesser der Spektrometereingangblende \longrightarrow Kollektionswinkel β
EELS Spektren, die mit unterschiedlichen Werten von β aufgenommen werden, sind bezüglich der EELS Intensitäten nicht direkt vergleichbar, kein quantitativer Vergleich von Daten!
- Durchmesser der Kondensorblende \longrightarrow Strahlkonvergenzwinkel α

Zusammenfassung

WDXS

- ist eine Alternative zu EDXS für die qualitative und quantitative Analyse der chemischen Zusammensetzung auf Basis von charakteristischer Röntgenstrahlung
- Das Messprinzip basiert auf Filterung der zu analysieren Röntgenstrahlung mit einem Kristallspektrometer. Auf Grund der Größe und des Gewichtes der Spektrometer wird WDXS nahezu ausschließlich an Rasterelektronenmikroskopen (oder Mikrosonden mit besonders hohem Strahlstrom) betrieben.
- Wegen der hohen Energieauflösung (3 – 25 eV) und besserem Signal-zu-Rausch Verhältnis erhält man bessere Nachweisempfindlichkeiten für geringe Elementkonzentrationen und geringere Fehler bei der Quantifizierung als bei EDXS. Die Messzeiten sind jedoch deutlich länger.

EELS

- EELS kann *nur im Transmissionselektronenmikroskop* betrieben werden, da die Intensität der durch die Probe transmittierten Elektronen als Funktion des Energieverlustes gemessen wird.
- Die Energieauflösung ist durch die Halbwertsbreite des Nullverlustpeaks im EELS Spektrum gegeben. Spektren können nur dann direkt verglichen und quantitativ ausgewertet werden, wenn sie mit gleichem Kollektionswinkel aufgenommen wurden.
- Für qualitative chemische Analysen werden die „onset“ Energien von Ionisationskanten ausgewertet, die Bindungsenergien von Elektronen auf inneren Schalen entsprechen. Die Kantenform ist durch die „Symmetrie-projizierte“ Dichte unbesetzter Leitungsbandzustände bestimmt. Für die Elektronenübergänge aus dem Grundzustand in unbesetzte Leitungsbandzustände gilt die Auswahlregel $\Delta l = \pm 1$.