

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 (Raster)Transmissionselektronen- mikroskopie

4.1 Gegenüberstellung Raster- und (Raster)Transmissionselektronenmikroskopie

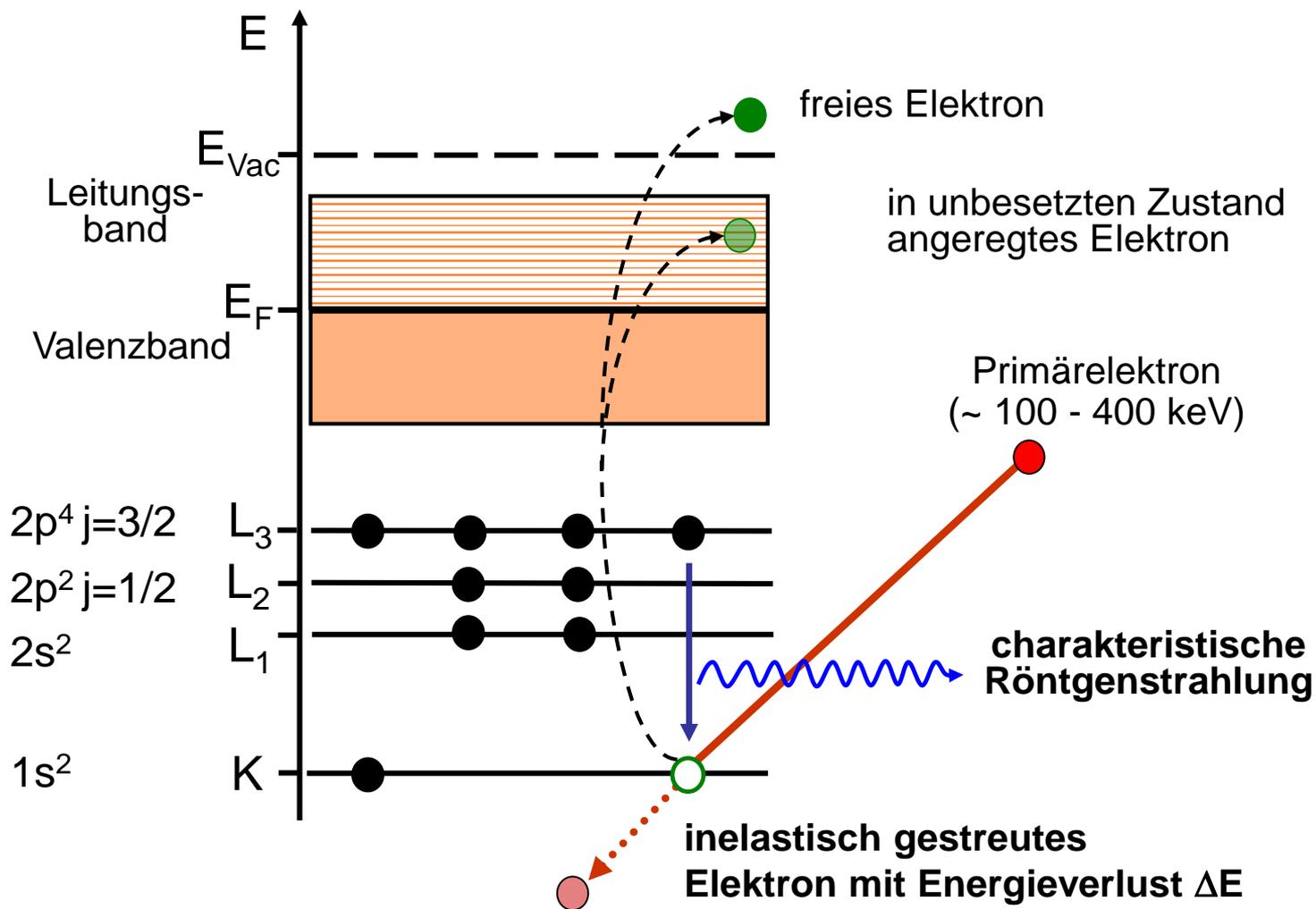
4.2 Entstehung und Eigenschaften von Röntgenstrahlung in Festkörpern

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

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

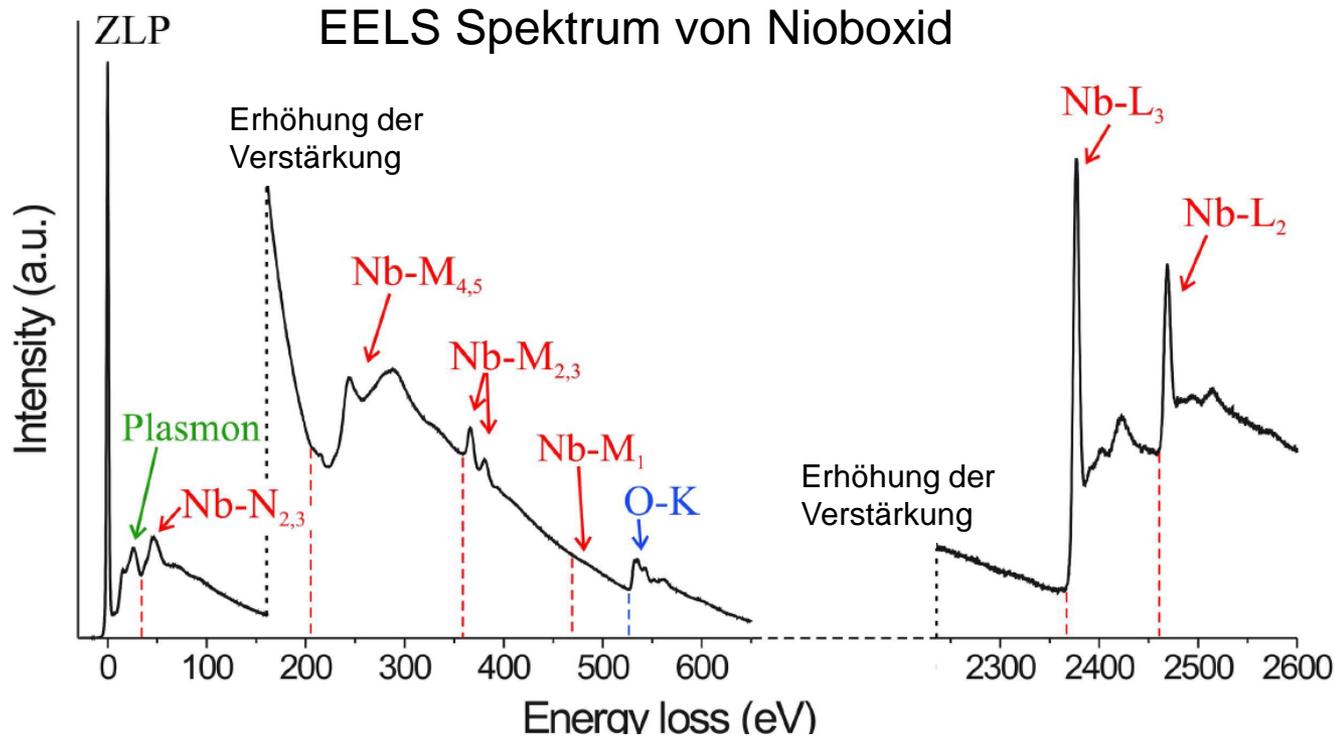
4.5 Elektronenenergie-Verlustspektroskopie
(EELS: electron energy loss spectroscopy)

4.5 Elektronenenergieverlust-Spektroskopie (EELS)



Messung der Intensität der transmittierten Elektronen in Abhängigkeit von ihrem Energieverlust ΔE → **EELS limitiert auf Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)**

4.5.1 EELS Grundlagen



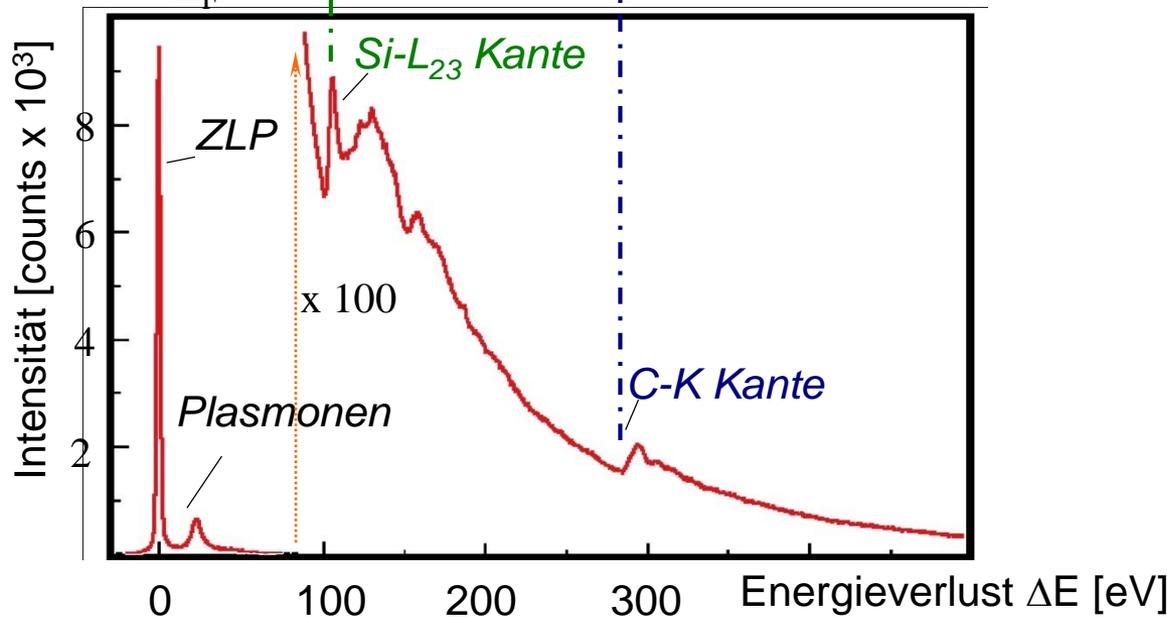
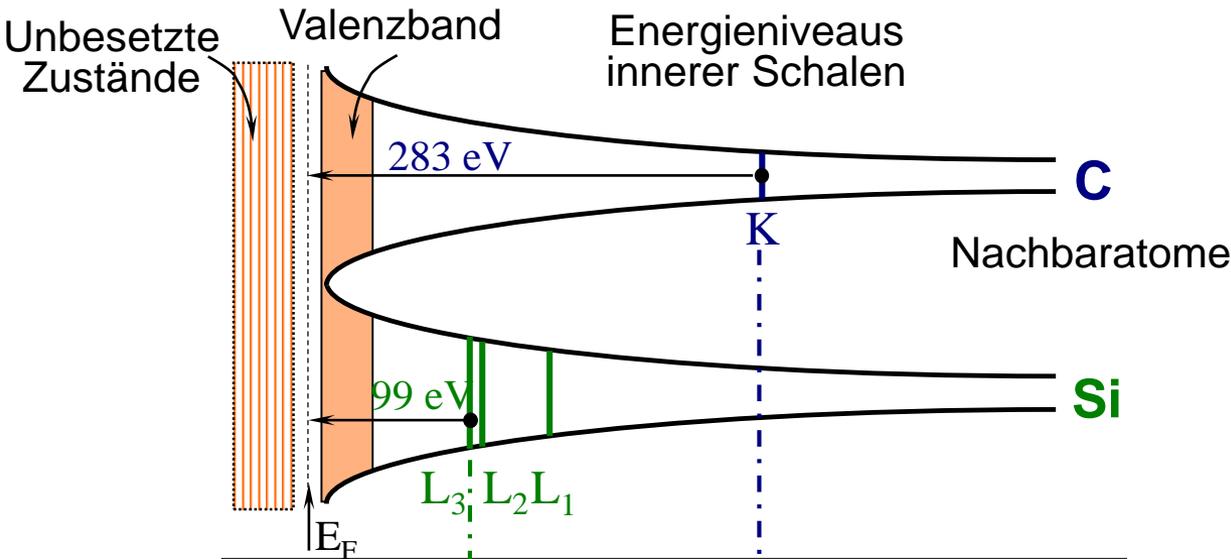
Bach et al., Microscopy and Microanalysis **15**, 505 (2009)

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

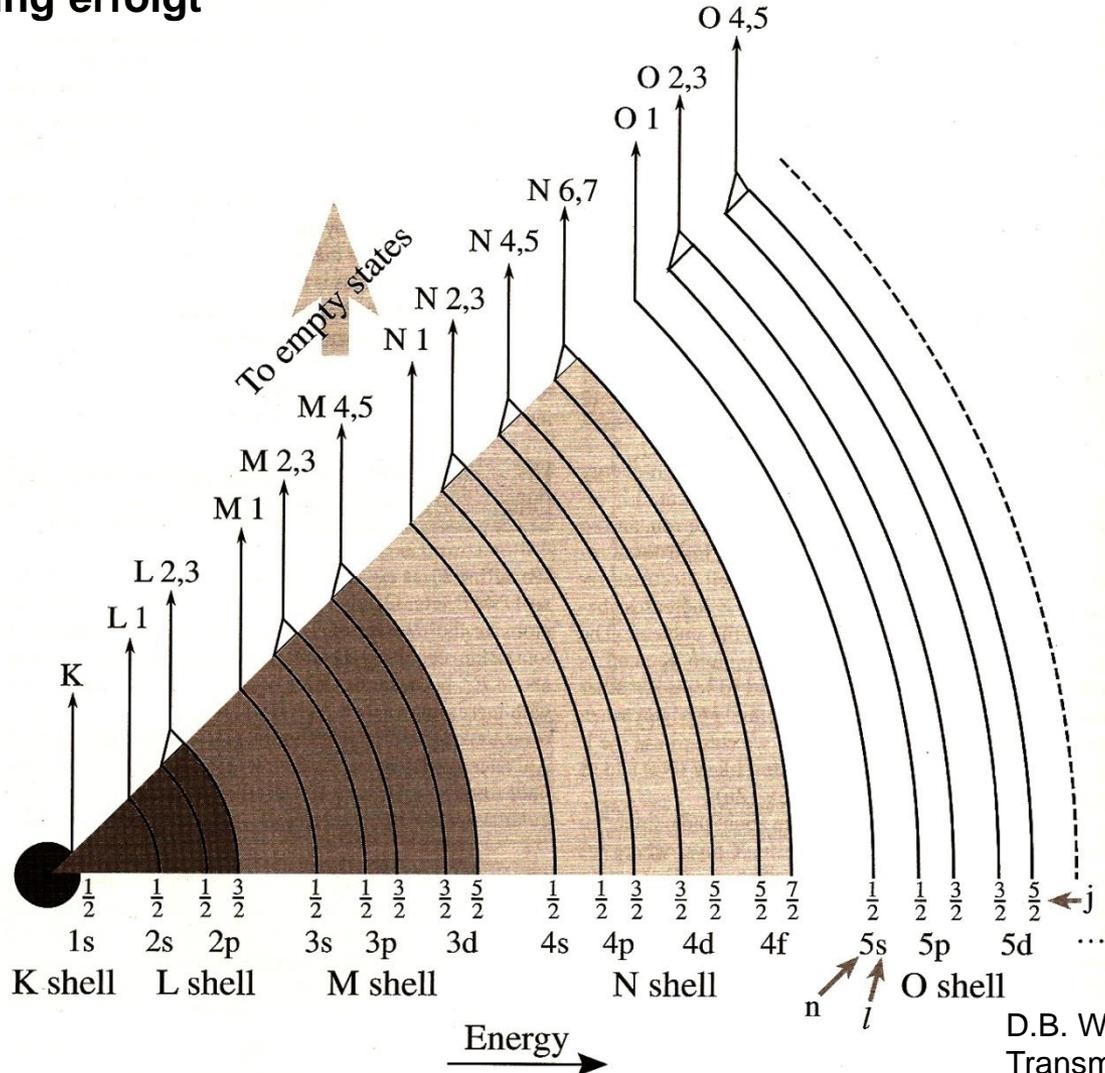
Qualitative chemische Analyse anhand des Beginns ("onset") von Ionisationskanten:
EELS Spektrum von SiC



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

4.5.1 EELS Grundlagen

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

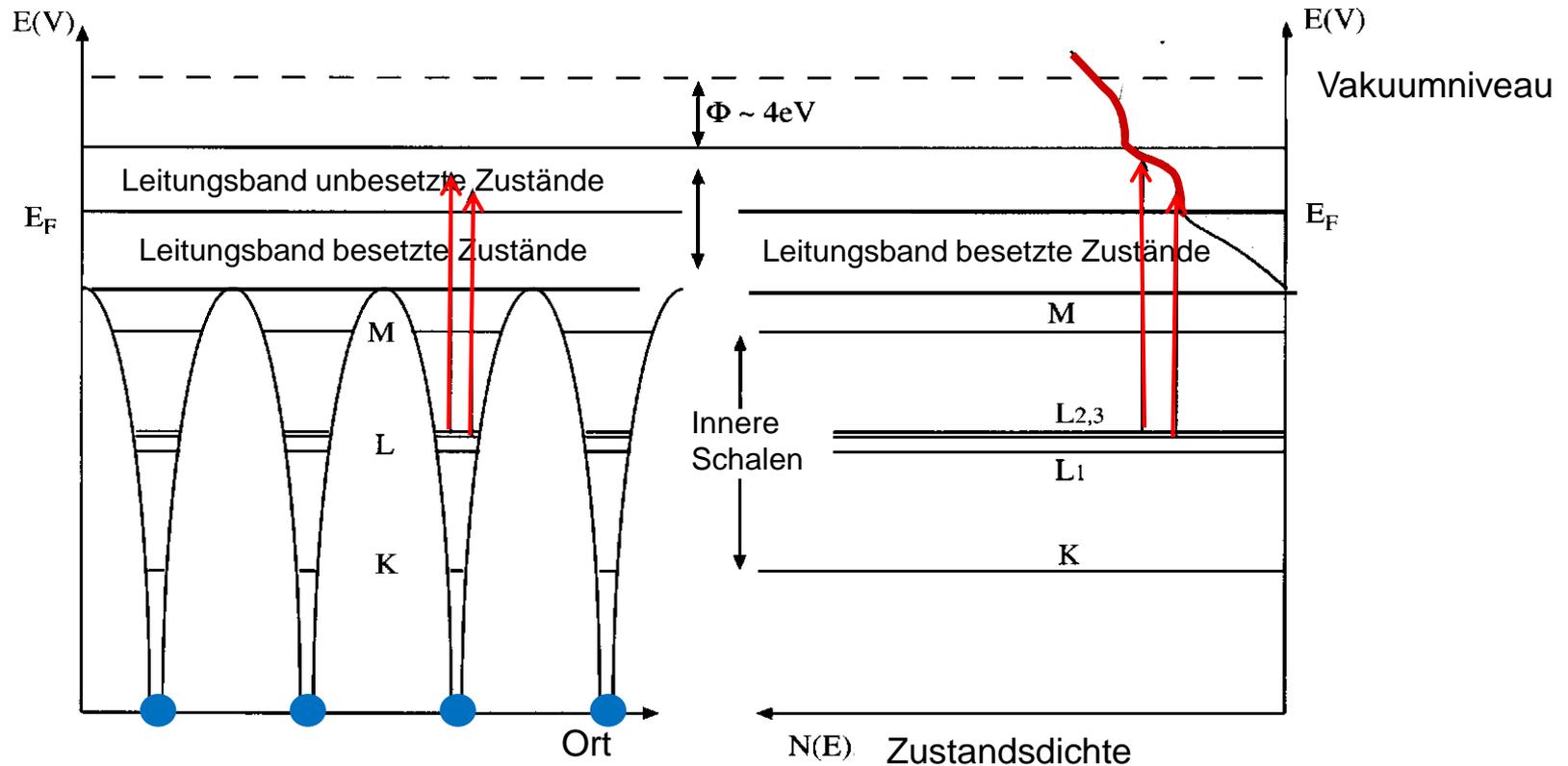


D.B. Williams, C.B. Carter,
Transmission Electron Microscopy, S.660

4.5.1 EELS Grundlagen

Form der Ionisationskante

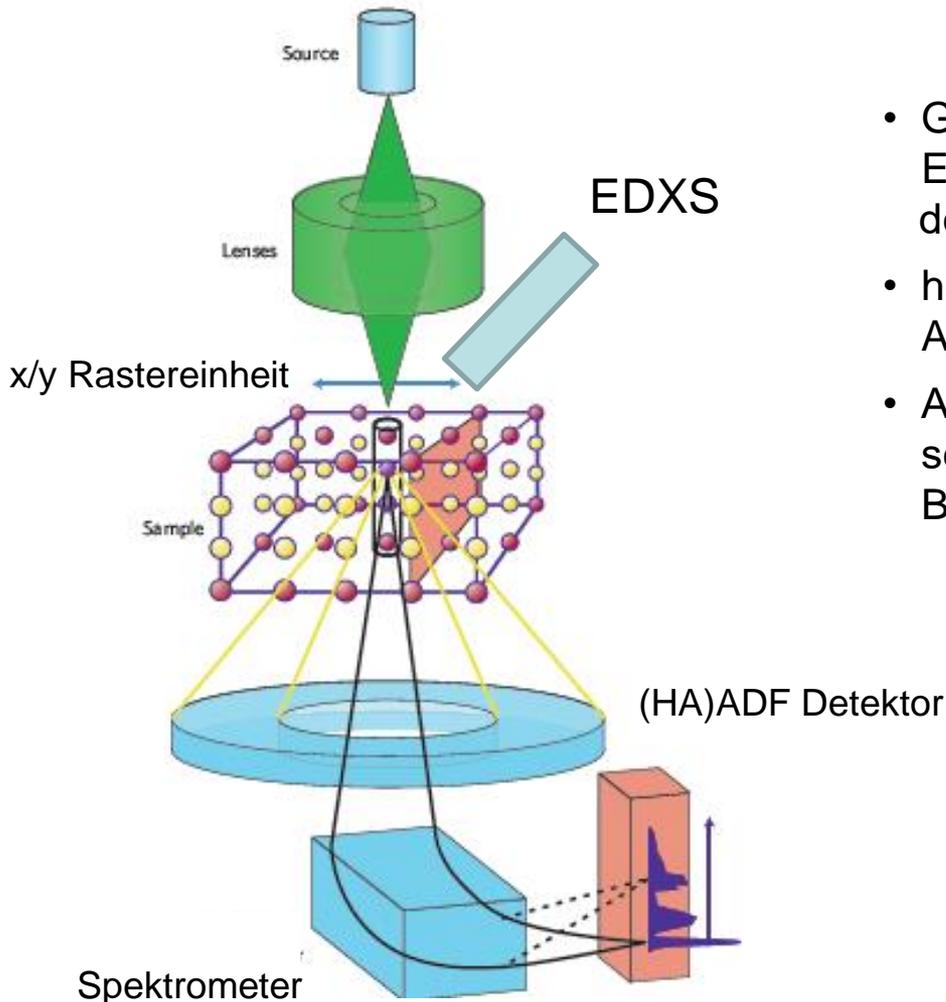
- Übergang eines Elektrons auf einer inneren Schale („core levels“) in unbesetzte Zustände oberhalb der Fermi-Energie E_F
- Form der Ionisationskante proportional zur Dichte unbesetzter Zustände $N(E)$ im Leitungsband (im einfachsten Fall $\sim \sqrt{E}$)
- Auswahlregel für Übergänge $\Delta l = \pm 1$



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

4.5.2 Experimentelle Anordnung und Spektrometer

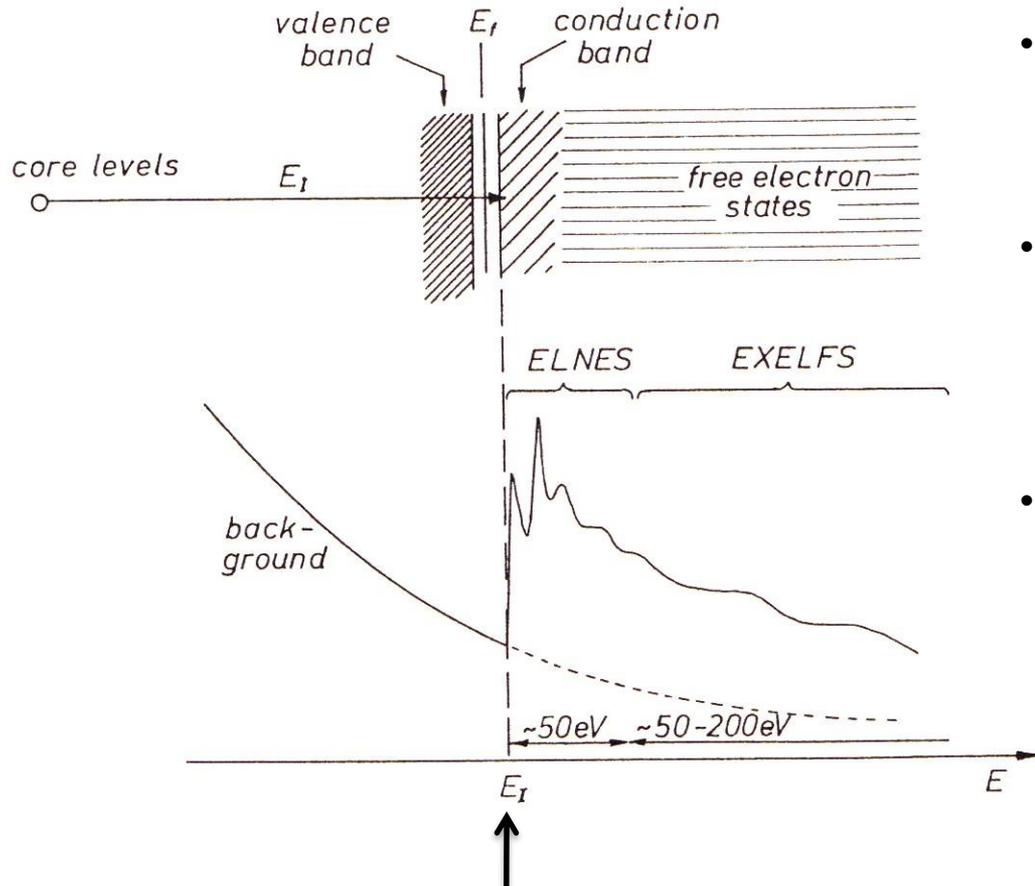
EELS in Kombination mit Rastertransmissionselektronenmikroskopie (STEM)



- Gleichzeitige Aufnahme von EELS Spektren, EDX 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“ (EELS Spektren in Bereichen mit $n \cdot m$ Pixeln)

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

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



- Anregung von Elektronen aus inneren Schalen in unbesetzte Zustände des Leitungsbands unter Berücksichtigung der Auswahlregel
- ELNES Bereich bis ca. 50 eV oberhalb des Beginns („onset“) der Kante
→ Information über Dichte unbesetzter Zustände und Art der Bindung
- EXELFS Bereich: ca. 50 – 200 eV über dem Beginn der Kante
→ Information über Abstände nächster und übernächster Nachbarn

Beginn der Ionisationkante bei Ionisationsenergie E_i

Reimer, Energy-filtering transmission electron microscopy, Abb. 4.2

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

ELNES quantitativ (siehe auch 4.5.4)

Die Verlustintensität einer Ionisationskante ist abhängig vom differentiellen inelastischen Streuquerschnitt

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE} \propto \frac{df(\vec{q}, E)}{dE} = \left| \langle n | \exp(2\pi i \vec{q}' \vec{r}) | 0 \rangle \right|^2$$

Generalisierte
Oszillatorstärke (GOS)

GPS: enthält Übergangsmatrixelement für die Wahrscheinlichkeit für den Übergang eines Elektrons zwischen besetztem Ausgangszustand und unbesetztem Endzustand (Überlapp zwischen Ausgangs- und Endwellenfunktion, quantenmechanische Berechnung z.B. Dichtefunktionaltheorie), $\vec{q} = \vec{k} - \vec{k}_0$

Ω : Raumwinkel

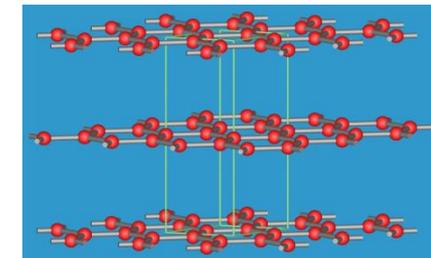
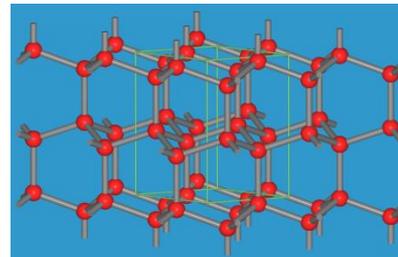
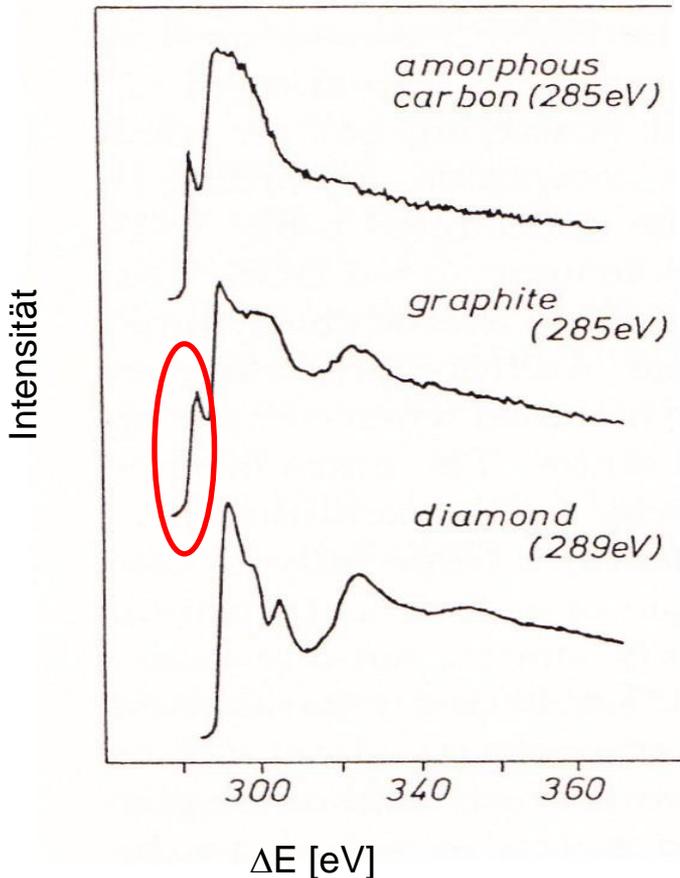
E: Energieverlust

Grundlegende Form der Kante ist bestimmt durch Übergangsmatrixelement (*Eigenschaft des Atoms*) mit energetisch scharfer Ausgangzustandsdichte auf Rumpfniveau und Modulation durch die Dichte unbesetzter Zustände durch Umgebung und Art der Bindung (*Festkörpereffekt*) → ELNES hauptsächlich durch Dichte unbesetzter Zustände bestimmt

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

Qualitative Interpretation von kantennahen Feinstrukturen, Vergleich von gemessenen Spektren mit bekannten Spektren von Referenzmaterialien

Kohlenstoff K-Kante: Vergleich von Diamant, Graphit und amorphem Kohlenstoff



Diamant: sp³-Koordination der C-Atome
Graphit: sp²-Koordination der C-Atome

- Kantenbeginn in Diamant bei höherem ΔE als bei Graphit wegen großer Bandlücke 5,5 eV von Diamant vs. Graphit (keine Bandlücke, metallischer Leiter)
- "Prepeak" in Graphit korreliert mit unbesetzten Zuständen senkrecht zu den (0001) Ebenen (π^* Zustände)
- amorpher Kohlenstoff: im gezeigten Beispiel überwiegend sp² koordiniert, „strukturlose“ Dichte unbesetzter Zustände

Reimer, Energy-filtering Transmission electron microscopy, Abb. 4.13

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

White lines ($L_{2,3}$ -Ionisationskanten) in Übergangsmetallen, Bestimmung von Oxidationszuständen

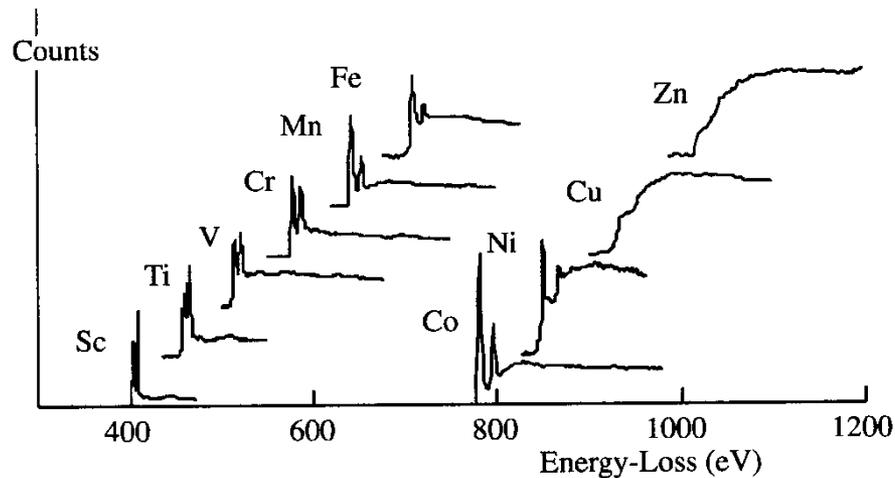
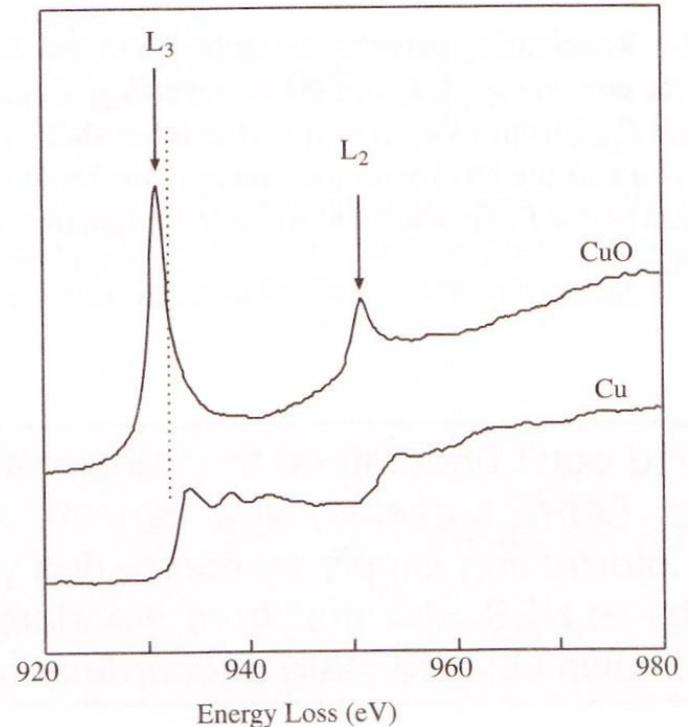


Figure 40.4. The L_3 and L_2 white lines in spectra from the transition metals show a slow variation in intensities until Cu, which has no white lines because the d shell is full.

D.B. Williams, C.B. Carter, „Transmission Electron Microscopy“, Abb. 40.4

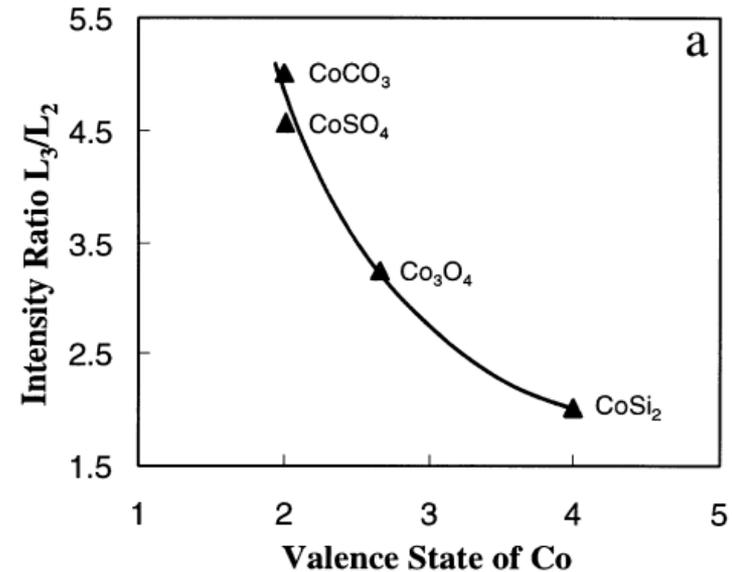
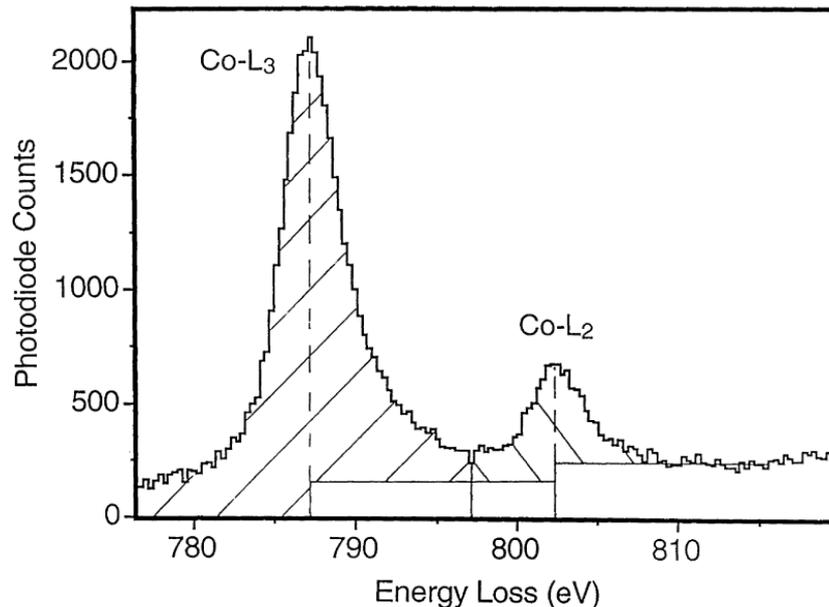


D.B. Williams, C.B. Carter, „Transmission Electron Microscopy“, Abb. 40.5B

- elementares Cu (Cu^0) ohne unbesetzte d-Zustände
- CuO (Cu^{+2}): unbesetzte d-Zustände (d-Bänder über geringen Energiebereich) → white lines
- Verschiebung des Beginns der Kante “chemical shift” durch Änderung der Bindungsenergie

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

Messung des Valenzzustands von Übergangsmetallen in Verbindungen anhand von $L_{2,3}$ -Ionisationskanten am Beispiel von Kobalt

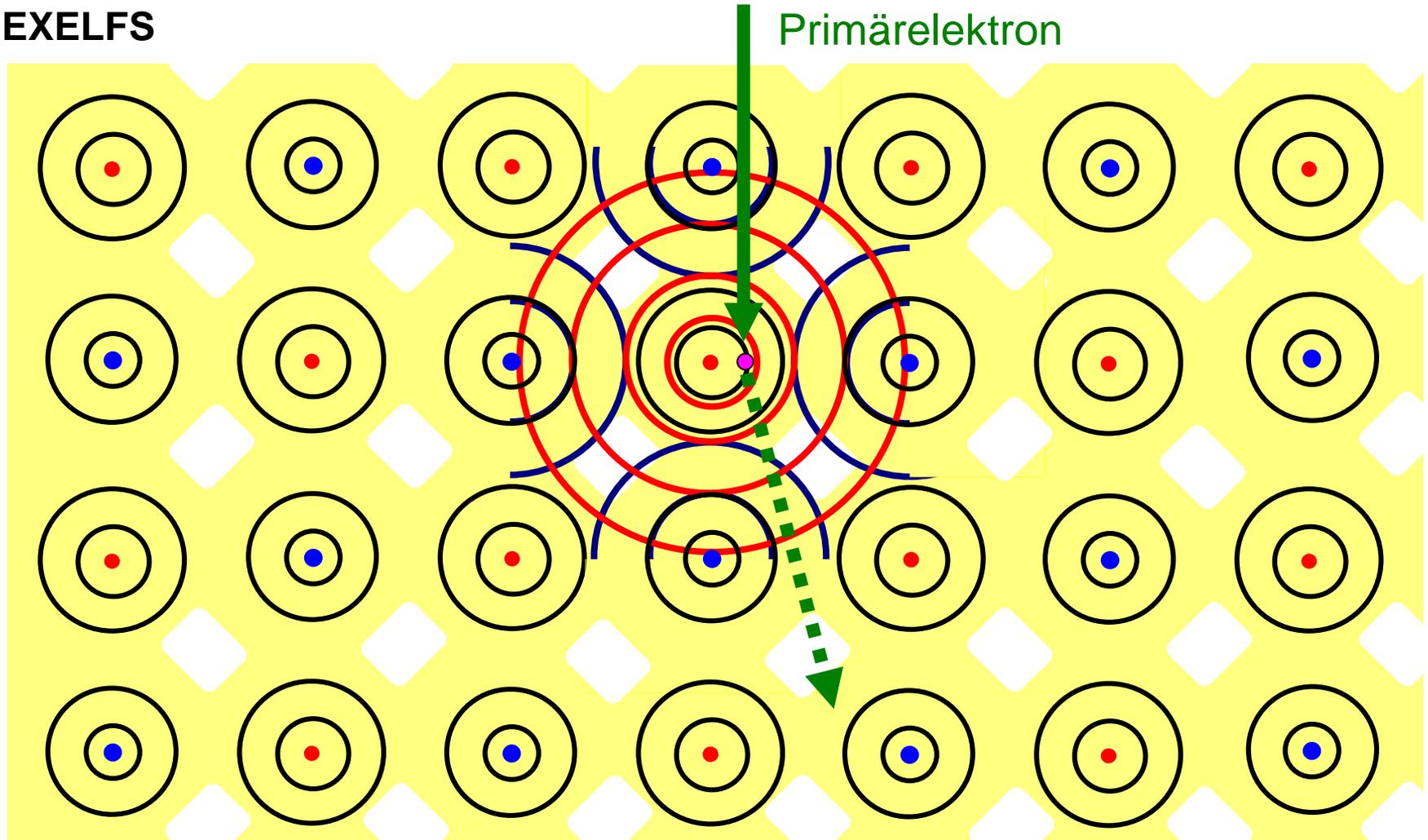


Wang et al., Micron 31, 571 (2000)

- Messung der L_2/L_3 Intensitätsverhältnisse an Referenzproben mit bekanntem Valenzzustand, z.B. CoSi_2 mit Co^{4+} , um unbekannte Valenzzustände in anderen Materialien zu bestimmen
- Untergrundabzug unter den L_2 und L_3 Kanten kritisch

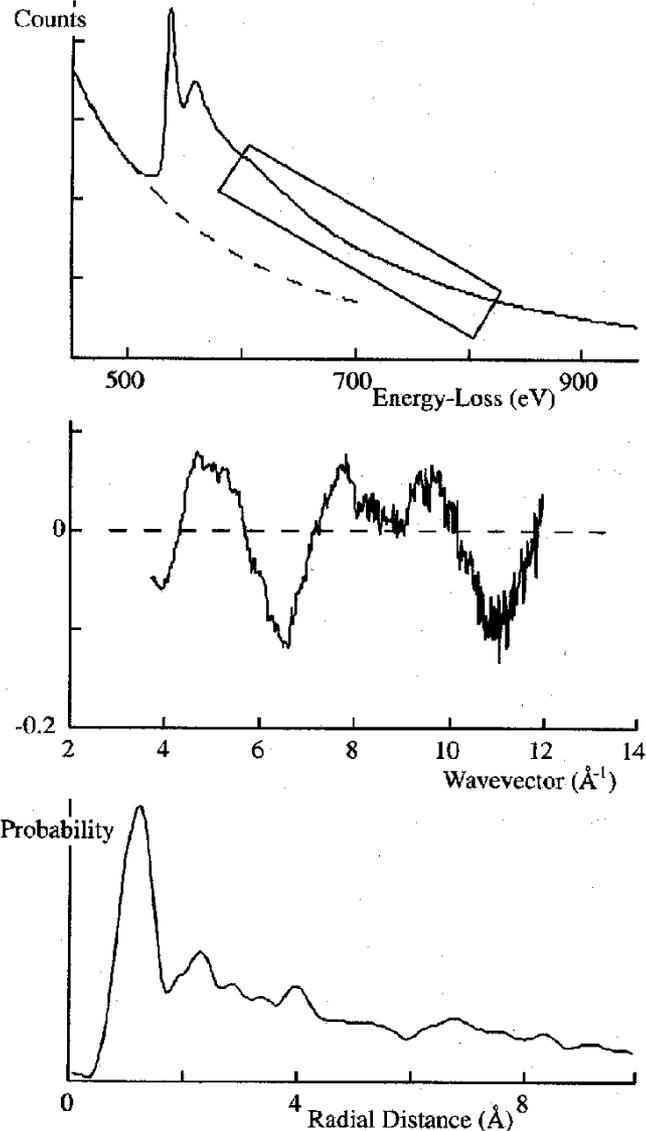
4.5.3 Electron energy-loss near-edge structure (ELNES) und extended electron energy-loss fine structure (EXELFS)

EXELFS



Interferenz der auslaufenden Welle des emittierten Rumpfelektrons (**rot**) mit Wellen (**blau**), die (elastisch) an nächsten Nachbaratomen zurückgestreut werden

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



EXELFS: Information über atomare Struktur in der Umgebung des angeregten Atoms

Ursache:

Interferenz zwischen emittierter Welle des angeregten Elektrons und reflektierten Anteilen dieser Welle

→ Interferenz in Abhängigkeit von der De Broglie Wellenlänge und Nächst-Nachbar Abständen und damit Information über unmittelbare atomare Umgebung

Auswertung:

Nach Untergrundabzug (schwierig!) und (bei dickeren Proben) Entfaltung bzgl. Mehrfachstreuung
Konversion der Energie- in eine Wellenzahl (k-)Achse

$$k = \frac{2\pi}{\lambda} = \frac{\sqrt{2m_0(\Delta E - E_i)}}{h}$$

E_i : Onset Energie am Beginn der Kante
 m_0 : Elektronenmasse

Fouriertransformation → radiale Verteilungsfunktion

D.B. Williams, C.B. Carter, Transmission Electron Microscopy, Abb. 40.8

4.5.4 Quantifizierung von EELS Spektren

Quantifizierung von Information aus EELS Spektren

- Quantifizierung der chemischen Zusammensetzung
Empfindlichkeitsfaktoren (k-Faktoren): experimentell und berechnet
- Quantifizierung der Probendicke
- (lokale) Bandlückenenergien
- Dielektrische Funktion $\varepsilon(\omega)$ im optischen Bereich

Quantifizierung von EELS Spektren erfordert

- Untergrundabzug: Anpassung einer Funktion $I = a \Delta E^{-r}$
- Bei dickeren TEM Proben: Entfaltung bezgl. Mehrfachstreuung

4.5.4 Quantifizierung von EELS Spektren

Streuquerschnitte

Zur Erinnerung: elastischer Streuquerschnitt zur Beschreibung von Elektronenstreuung am geladenen Atomkern:

Differentieller Rutherfordstreuquerschnitt (Coulomb Wechselwirkung) für Wahrscheinlichkeit, dass Streuprozess in bestimmten Winkel θ stattfindet

$$\frac{d\sigma_{el}(\theta)}{d\Omega} = \frac{e^4 Z^2}{4(4\pi\epsilon_0)^2 m^2 v^4} \frac{1}{\left[\sin^2\left(\frac{\theta}{2}\right) + \sin^2\left(\frac{\theta_0}{2}\right) \right]^2}$$

Z: Ordnungszahl des Streuatoms

v: Elektronengeschwindigkeit

m: Elektronenmasse

e: Elementarladung

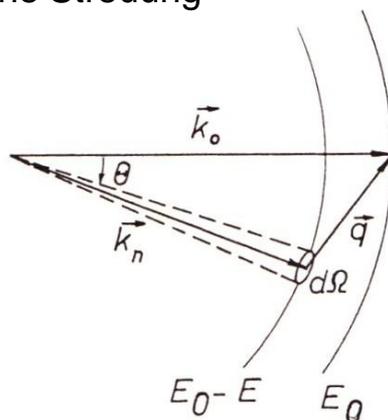
θ_0 : charakteristischer Streuwinkel für elastische Streuung

Inelastische Streuung:

Elektron-Elektron Streuung

Änderung der Elektronenenergie:
doppelt differentieller Streuquerschnitt

$$\longrightarrow \frac{d^2\sigma_{in}}{d\Omega dE}$$



Schematische Darstellung durch Ewald Konstruktion im reziproken Raum

Fig. 4.1. The energy and momentum parameters involved in an inelastic scattering event.

Reimer, Energy-Filtering Transmission Electron Microscopy, Abb. 4.2

4.5.4 Quantifizierung von EELS Spektren

Inelastische Elektronenstreuung (F. Hofer, in "Energy-Filtering TEM, ed. L. Reimer)

Für kleine Streuwinkel und Energieverluste E des einfallenden Elektrons gilt:

$$\frac{E}{E_0} \ll 1 \quad \frac{k_n}{k_0} \approx 1 \quad \text{1. Born Approximation}$$

\vec{k}_0, \vec{k}_n : Wellenzahlvektoren des einfallenden und gestreuten Elektrons

\vec{q} : Streuvektor

$$\frac{d^2\sigma_{in}}{d\Omega dE} \propto \frac{e^4}{E_0 E} \frac{1}{\theta^2 + \theta_E^2} \frac{df(\vec{q}, E)}{dE} \quad \text{mit} \quad \theta_E = \frac{E}{2E_0} \ll 1$$

Vorfaktoren abhängig von Näherungen

Generalisierte
Oszillatorstärke (GOS)
"Formfaktor"

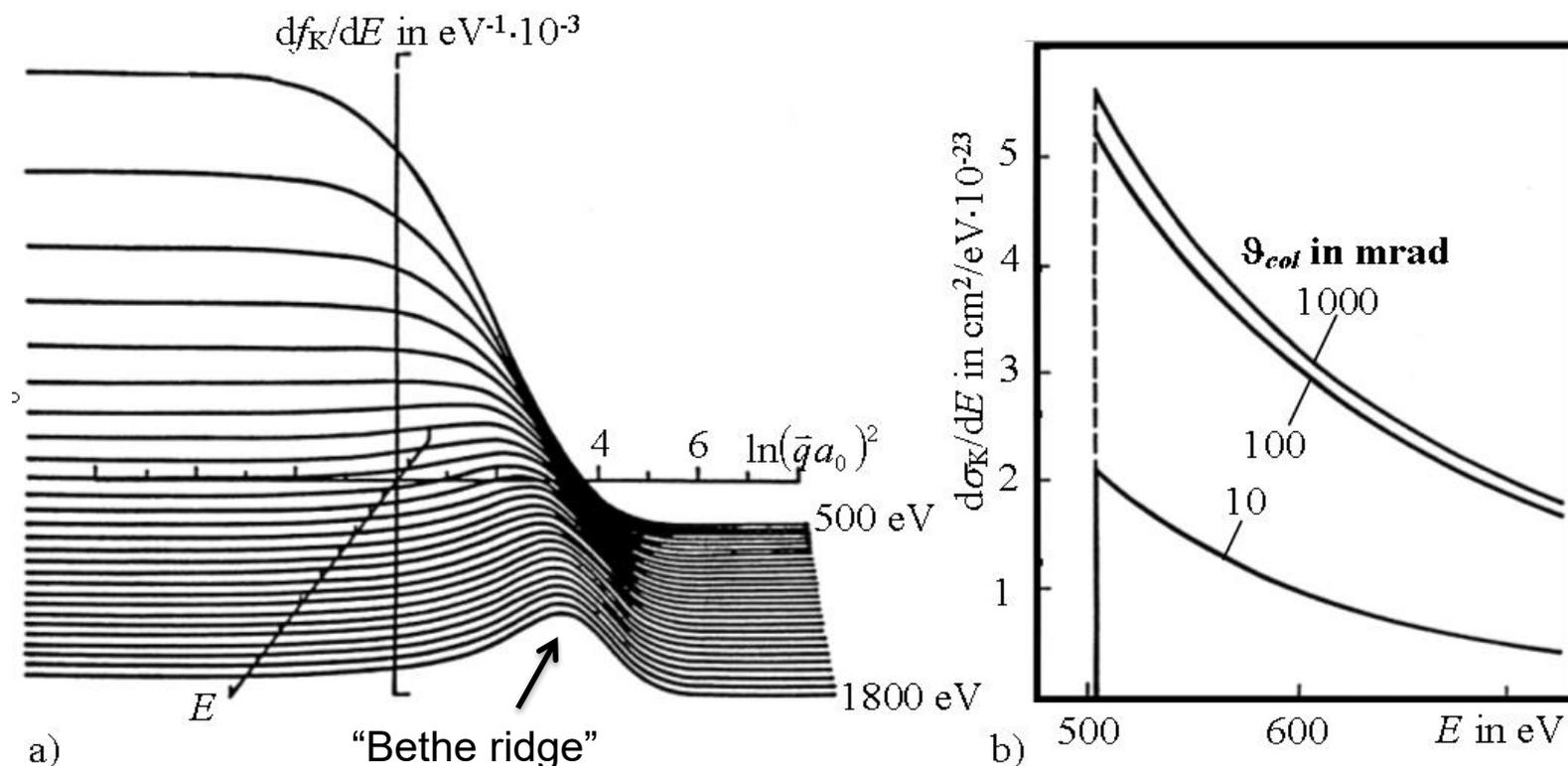
E_0 : Primärelektronenenergie

E : Energieverlust

θ_E : charakteristischer Streuwinkel

GOS: bestimmt durch Matrixelement für den Übergang des Rumpfelektrons vom Grundzustand in den angeregten Endzustand im Kontinuum

4.5.4 Quantifizierung von EELS Spektren



W. Rechner, R. Schneider, In: Electron Microscopy in Solid State Physics, Elsevier, 1987

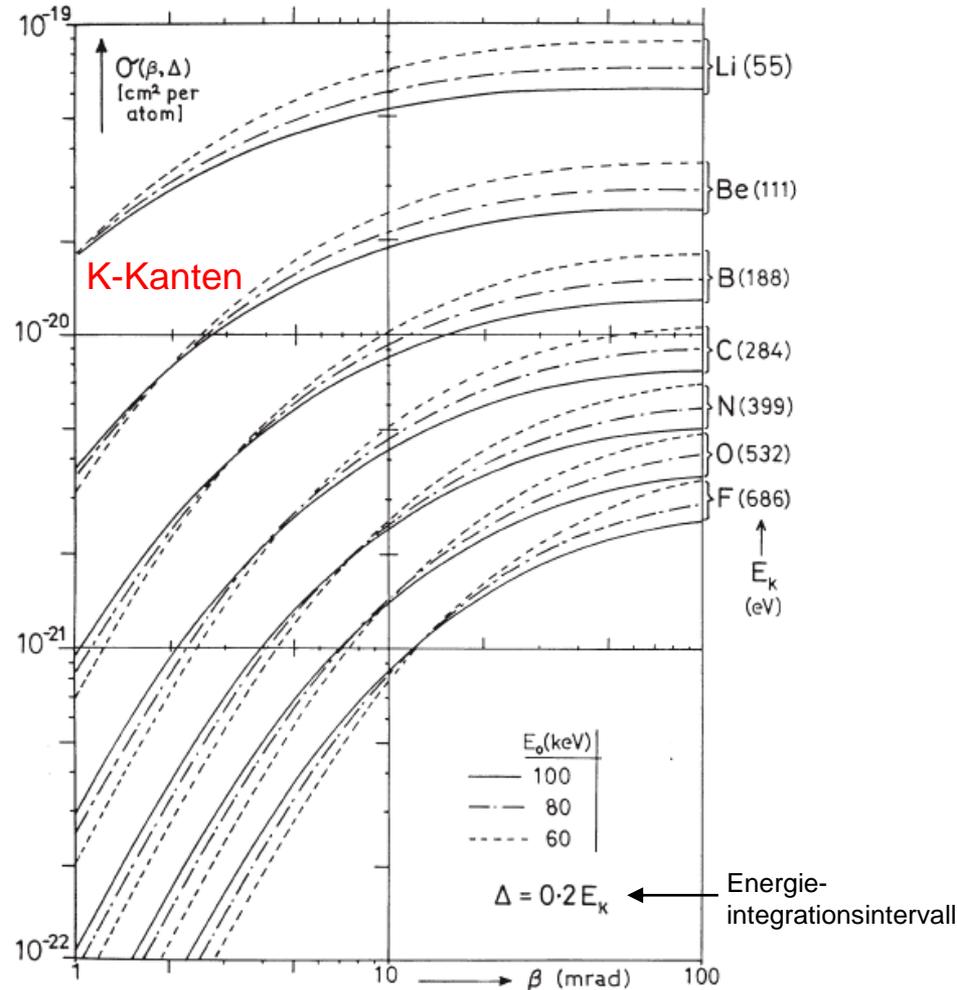
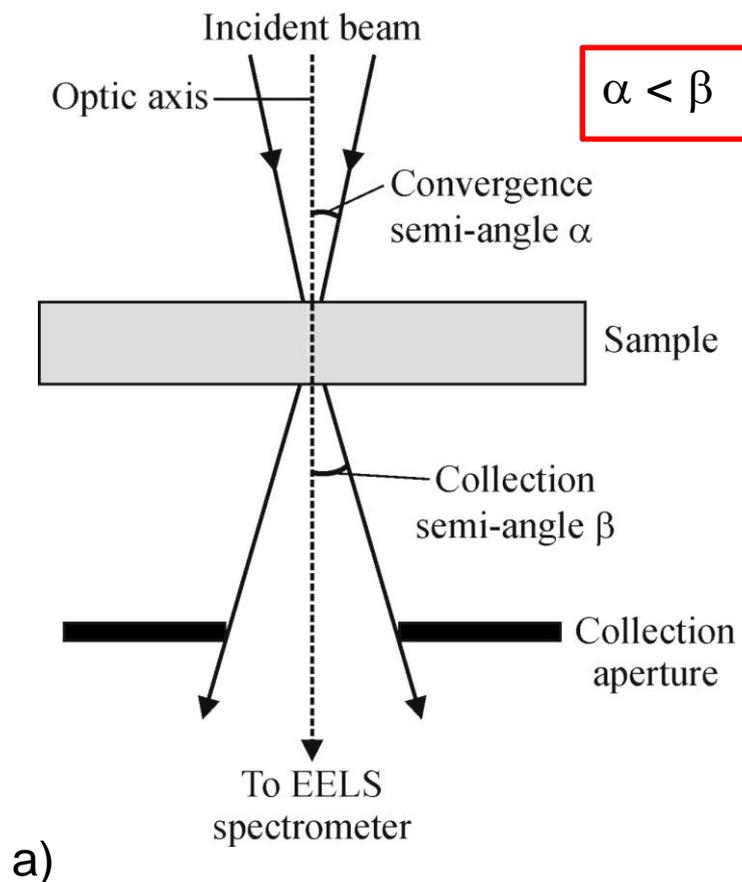
Inelastischer Streuquerschnitt für 80 keV Elektronen bei der Anregung der O-K Kante

a) generalisierte Oszillatorstärke df/dE als Funktion des Streuwinkels / $\ln(qa_0)^2$

b) entsprechende differentielle Streuquerschnitte $d\sigma/dE$ als Funktion des Kollektions-Halbwinkels (Integration der GOS über Streuwinkelbereich bestimmt durch Eingangsblende des Spektrometers)

Bethe ridge: Hohe kinetische Energie der angeregten Elektronen (Compton Streuung)

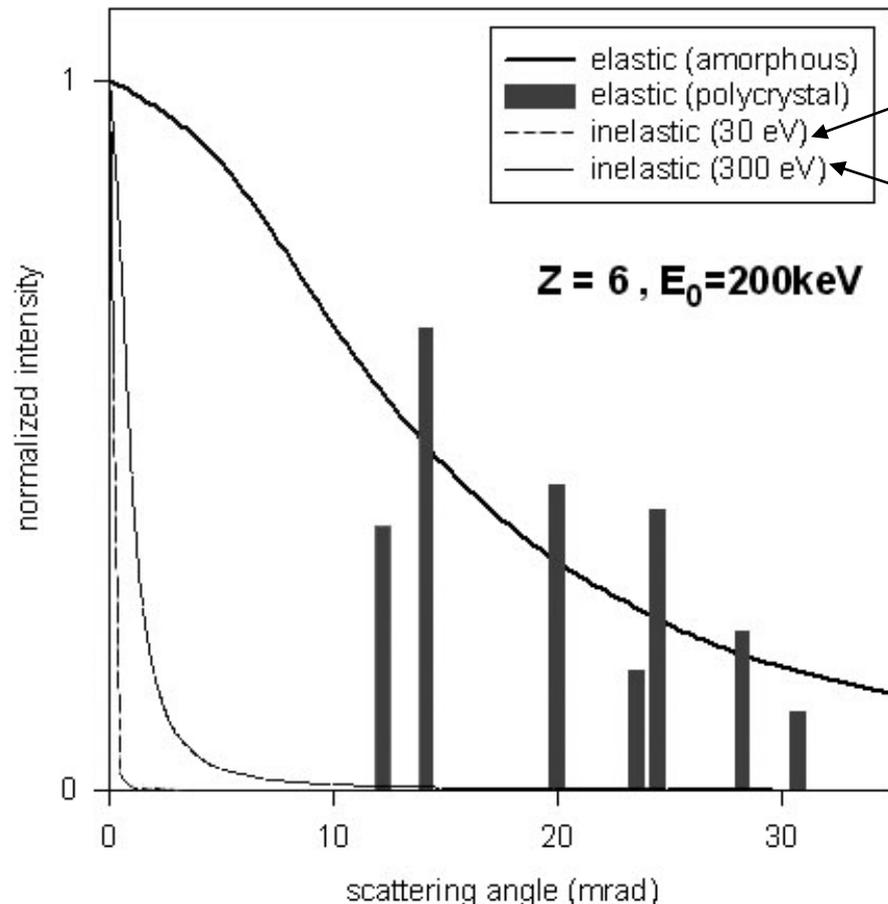
4.5.4 Quantifizierung von EELS Spektren



a) Schematische Darstellung des Strahlengangs beim EELS-Experiment zur Veranschaulichung des Konvergenz- (α) und Kollektions-Halbwinkels (β), b) Winkelabhängigkeit des partiellen Wirkungsquerschnittes für die Ionisation leichter Elemente (R.F. Egerton, EELS in the EM, 1996)

4.5.4 Quantifizierung von EELS Spektren

Vergleich Streuwinkelverteilung bei elastischer und inelastischer Elektronenstreuung



30 eV Energieverlust der gestreuten Elektronen

300 eV Energieverlust der gestreuten Elektronen

Egerton, Prog. Rep. Phys. 016502, 72 (2009)

Tendenz zur Vorwärtsstreuung bei inelastisch gestreuten, hochenergetischen Elektronen noch stärker als bei elastisch gestreuten Elektronen am Beispiel von Kohlenstoff ($Z=6$)

4.5.4 Quantifizierung von EELS Spektren

Die k_{AB} -Faktor Methode

- Berechnung theoretischer Streuquerschnitte basiert entweder auf Wasserstoff-Modell (Egerton, 1979; Egerton, 1986) oder Hartree-Slater-Modell (Leapman et al., 1980; Rez, 1982; Ahn & Rez, 1985) – Festkörpereffekte wie Kantenfeinstrukturen nicht durch diese Methoden berechenbar
- Meistens nur 10 - 30 % Genauigkeit bei der EELS-Quantifizierung mittels theoretischer Streuquerschnitte für K- und L-Kanten (Hofer & Golob, Ultramicroscopy 1988; Auerhammer et al., Phys. Rev. B, 1989)
- experimentelle Bestimmung von Empfindlichkeitsfaktoren (**k_{AB} -Faktoren**) unter Verwendung von Referenzmaterialien bekannter Zusammensetzung

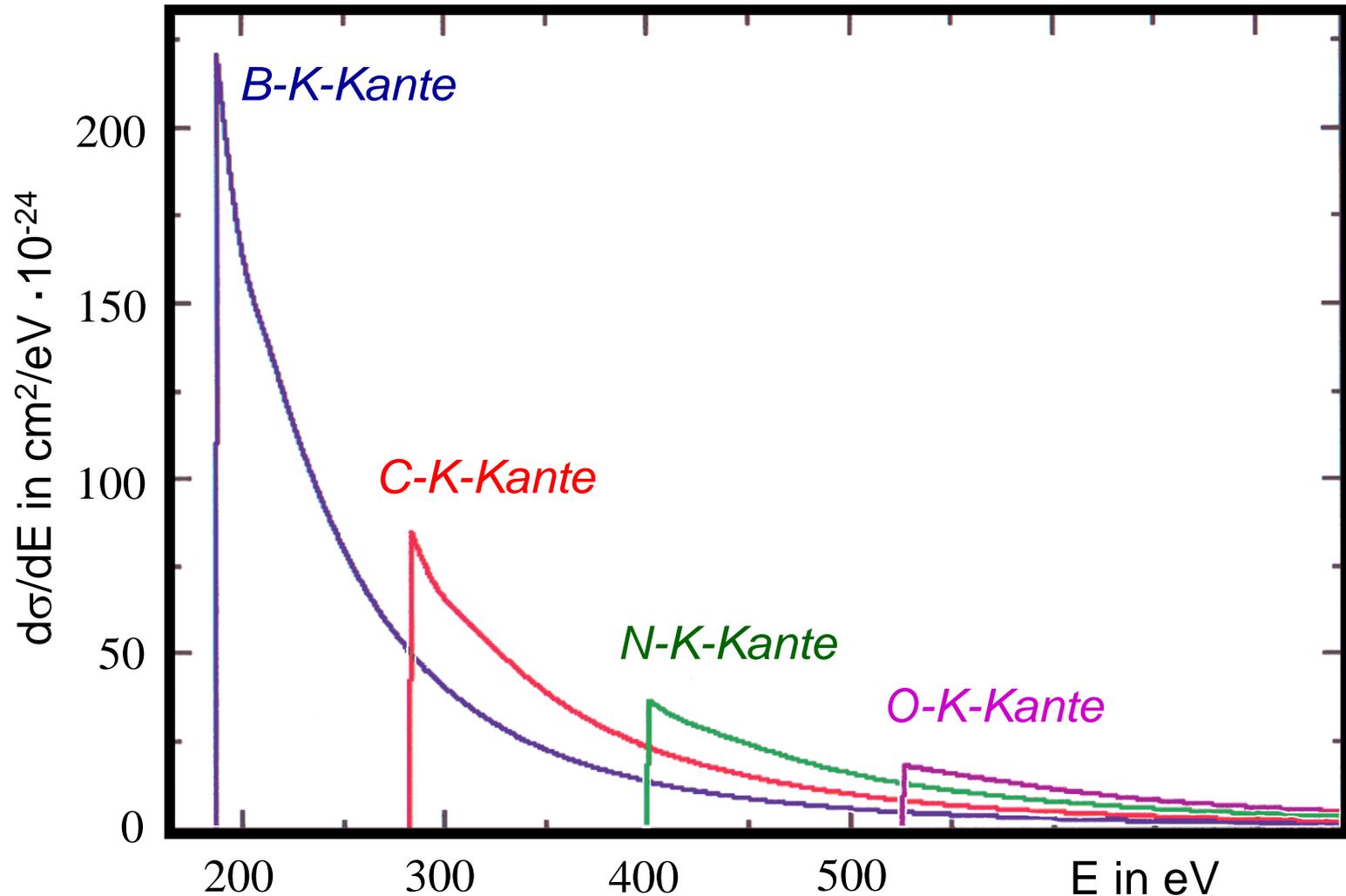
- für das Verhältnis C_A/C_B gilt:
$$\frac{C_A}{C_B} = \frac{\sigma_B(E_0, \alpha, \beta, \Delta E) \cdot I_A(E_0, \alpha, \beta, \Delta E)}{\sigma_A(E_0, \alpha, \beta, \Delta E) \cdot I_B(E_0, \alpha, \beta, \Delta E)}$$



k_{AB} -Faktor

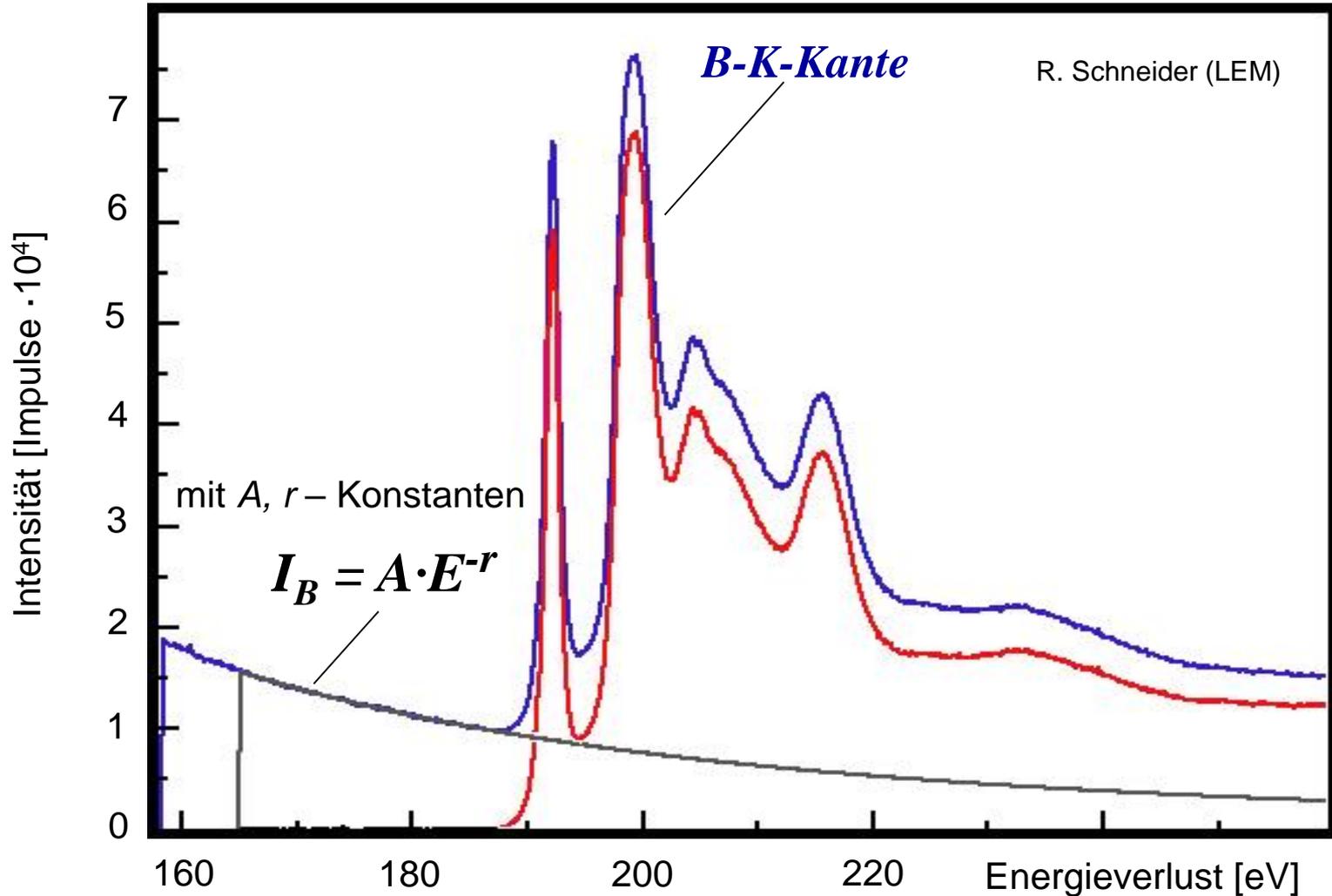
$$k_{A-B}(E_0, \alpha, \beta, \Delta E) = \frac{\sigma_A(E_0, \alpha, \beta, \Delta E)}{\sigma_B(E_0, \alpha, \beta, \Delta E)}$$

4.5.4 Quantifizierung von EELS Spektren



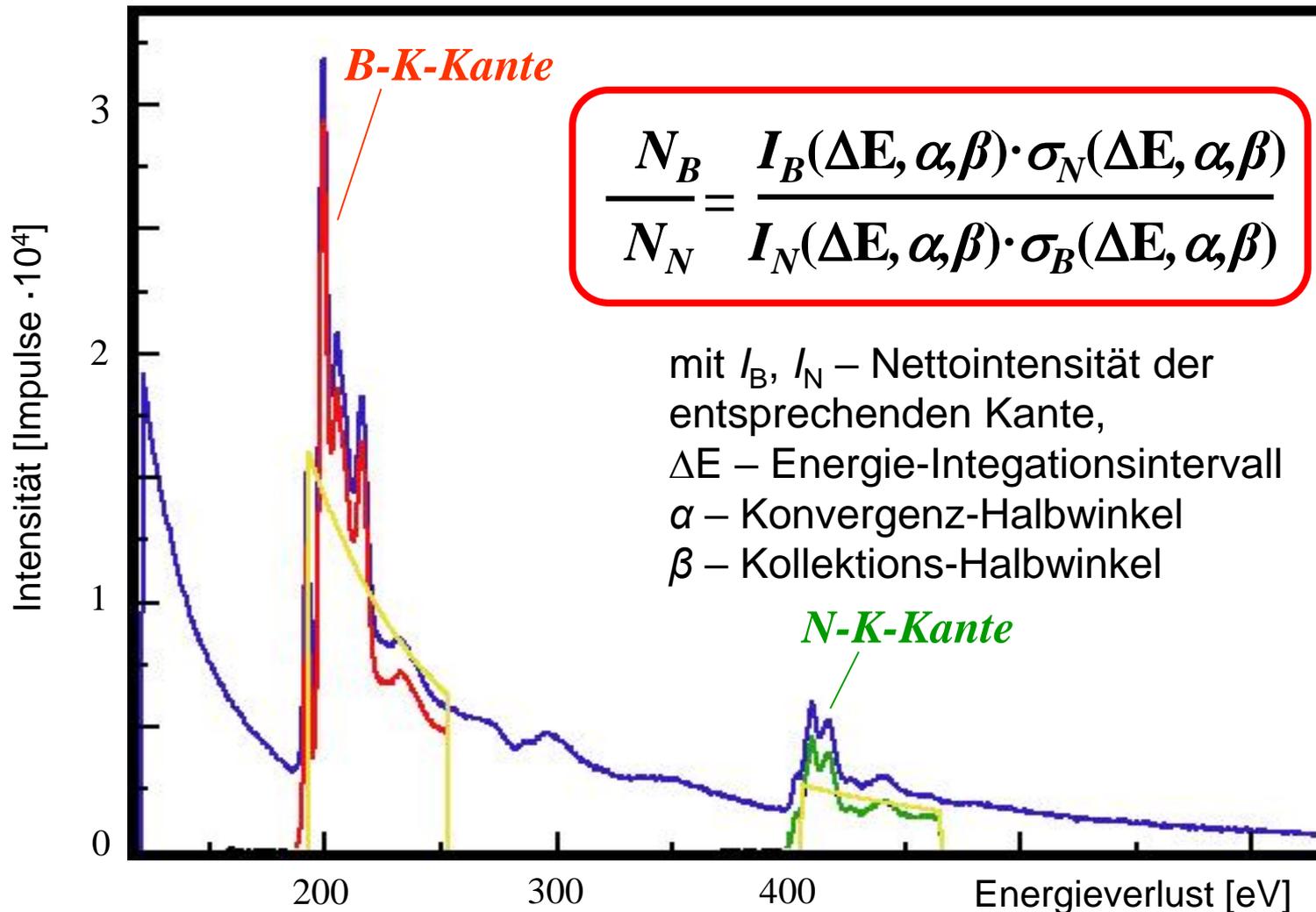
Nachweis leichter Elemente mittels EELS: Berechnete partielle Streuquerschnitte $d\sigma/dE$ (Hartree-Slater) für 200 keV Elektronen und 10 mrad Kollektionswinkel

4.5.4 Quantifizierung von EELS Spektren



Quantitative EELS: Quantifizierung der chemischen Zusammensetzung anhand von EELS-Ionisationskanten am Beispiel BN: Untergrundextrapolation und -subtraktion

4.5.4 Quantifizierung von EELS Spektren



Quantitative EELS: Bestimmung der Nettointensität und Berechnung der entsprechenden partiellen Streuquerschnitte

R. Schneider (LEM)

4.5.4 Quantifizierung von EELS Spektren

Ergebnisse der Quantifizierung Beam energy: **200 keV**
Durch EELS Software Collection angle: **5 mrad**
Von Digital Micrograph (Gatan Inc.) Convergence angle: **5 mrad**

A(E/Em)**-r bkgr fit: Reduced Chi**2 = 16.769 (E = 331.0 - 356.0 eV, $\Delta E = 25.0$ eV)
Em = 343.2 eV, **A = 1.04e+04 \pm 2.63 counts,** **r = 3.53 \pm 0.01 (Untergrund für N-K Kante)**

A(E/Em)**-r bkgr fit: Reduced Chi**2 = 244.191 (E = 120.5 - 145.5 eV, $\Delta E = 25.0$ eV)
Em = 132.6 eV, **A = 9.40e+04 \pm 8.04 counts,** **r = 4.65 \pm 0.01 (Untergrund für B-K Kante)**

B-K counts: 3.815e+06 \pm 968.0 (E = 183.0 -238.0 eV, $\Delta E = 55.0$ eV)

N-K counts: 6.973e+05 \pm 1376.0 (E = 396.0 -451.0 eV, $\Delta E = 55.0$ eV)

B-K x-section: 4463.0 \pm 446.3 barns (Hartree-Slater), **1 barn = 10⁻²⁴ cm²**

N-K x-section: 800.2 \pm 80.02 barns (Hartree-Slater)

B atoms/nm2: 8.55e+12 \pm 9.50e+11 / SPECTRUM**

N atoms/nm2: 8.71e+12 \pm 8.72e+11 / SPECTRUM**

Summary of atomic ratios:

B/N: 0.98 \pm 0.15 (50.0 \pm 6.6 % of quantified species)

Zusammenfassung

EELS

- Die Feinstruktur von Ionisationskanten (ELNES) wird durch die Symmetrie-projizierte Dichte unbesetzter Leitungsbandzustände bestimmt und erlaubt es, Informationen über Bindungstypen zu extrahieren.
- „White lines“ sind peakartige $L_{2,3}$ Ionisationskanten, bei denen Elektronen aus L-Zuständen in d-artige Leitungsbandzustände angeregt werden, die sich über vergleichsweise geringe Energieintervalle erstrecken. White lines können genutzt werden, um Valenzzustände von Metallen in Oxiden und Nitriden zu bestimmen.
- Die Feinstruktur von Ionisationskanten in größerem Abstand vom Kanten-Onset (EXELFS) enthält Information über die Abstände zu Nachbar- und Nächstnachbaratome.
- Zur Quantifizierung von Kantenintensitäten muss der Untergrund abgezogen und die countzahl über ein geeignetes Energieverlust-Intervall integriert werden. Die Akquisitionsparameter Kollektionswinkel, Konvergenzwinkel und Elektronenenergie müssen beim quantitativen Vergleich von EELS Spektren konstant gehalten werden.
- Die Berechnung von Kantenintensitäten erfolgt durch die Integration von inelastischen (doppelt) differentiellen Streuquerschnitten, die vom Streuwinkel und Energieverlust abhängen.
- Die Verlustintensität hängt stark von der Ordnungszahl ab. Sie steigt mit abnehmender Ordnungszahl an. Leichte Elemente können mit besserer Nachweiswahrscheinlich detektiert werden als schwere Elemente. Dieses Verhalten ist komplementär zu EDXS.
- Für die quantitative chemische Analyse können in Analogie zu EDXS k-Faktoren berechnet oder experimentell an Referenzmaterialien bestimmt werden. Experimentelle k-Faktoren sind in der Regel genauer als berechnete k-Faktoren.