

# Elektronenmikroskopische Strukturanalysemethoden

S. Schulze

Technische Universität Chemnitz-Zwickau

Institut für Physik

Lehrstuhl "Analytik an Festkörperoberflächen"

<b>1.WECHSELWIRKUNG VON ELEKTRONEN MIT FESTKÖRPERN.....</b>	<b>1</b>
<b>2.DURCHSTRAHLUNGSELEKTRONENMIKROSKOPIE .....</b>	<b>2</b>
2.1.PRINZIPIELLER AUFBAU DES DURCHSTRAHLUNGSELEKTRONENMIKROSKOPS.....	2
2.2.ELEKTRONENBEUGUNG.....	4
2.3.ABBILDUNGSMODEN UND KONTRASTENTSTEHUNG .....	6
2.3.1.Streuabsorptionskontrast .....	6
2.3.2.Beugungskontrast von kristallinen Proben .....	6
2.3.3.Phasenkontrast.....	7
<b>3.RASTERELEKTRONENMIKROSKOPIE .....</b>	<b>9</b>
<b>4.PROBENPRÄPARATION.....</b>	<b>10</b>
<b>5.ANALYTISCHE ELEKTRONENMIKROSKOPIE .....</b>	<b>11</b>
<b>6.LITERATUR ZUR ELEKTRONENMIKROSKOPIE .....</b>	<b>13</b>

## 1.Wechselwirkung von Elektronen mit Festkörpern

Elektronenmikroskopische Strukturanalysemethoden nutzen elastische und inelastische Wechselwirkungen zwischen Elektronen und dem Festkörper. Sie geben Auskunft über strukturelle und elektronische Eigenschaften der Festkörperprobe. Als inelastische Wechselwirkungsprozesse treten besonders häufig Energieverluste in Erscheinung, welche aus der Anregung von Interbandübergängen und Plasmonen herrühren. (Plasmonen sind kollektive Anregungszustände der Valenzelektronen im Festkörper.) Bei diesen Prozessen erfolgen relativ geringe Impulsüberträge, so daß Vorwärtsstreuung dominiert. Der mittlere Energieverlust der Elektronen auf ihrem Weg läßt sich durch ein materialspezifisches Massenbremsvermögen  $S$  beschreiben ( $\rho$  Dichte).

$$\frac{dE}{dx} = -\rho S$$

Die analytische Elektronenmikroskopie nutzt sowohl die charakteristischen Energieverluste der Primärelektronen (EELS) als auch die entstehenden sekundären Signale (Augerelektronen, Sekundärelektronen, Röntgenstrahlung) zur Bestimmung der Zusammensetzung bzw. der Elektronenstruktur. Deutliche Winkeländerungen der Elektronen werden durch elastische Streuprozesse am abgeschirmten Potential der Atomkerne hervorgerufen.

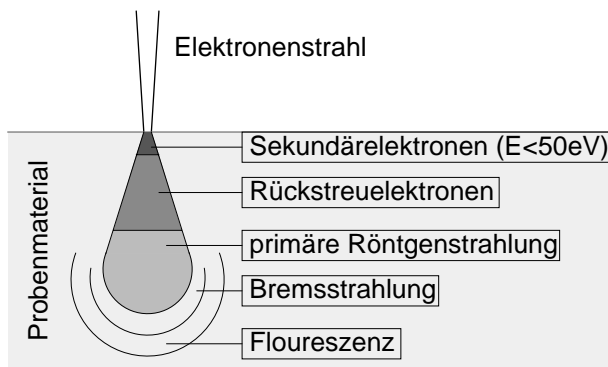


Abbildung 1 Wechselwirkung des Elektronenstrahls mit dem Festkörper

Alle genannten Streuprozesse führen dazu, daß ein auf die Festkörperoberfläche fokussierter Elektronenstrahl in einem birnenförmigen Gebiet vom Durchmesser weniger  $\mu\text{m}$  Wechselwirkungen hervorruft. Die Größe dieses Gebietes ist sowohl vom Probenmaterial als auch von der Elektronenenergie abhängig. Abbildung 1 veranschaulicht die Größenordnungen der Probenbereiche, aus denen die einzelnen Signale Informationen enthalten.

Zur Erzielung höchster Auflösung bei der Gewinnung von Bildinformationen erscheinen zwei Wege gangbar:

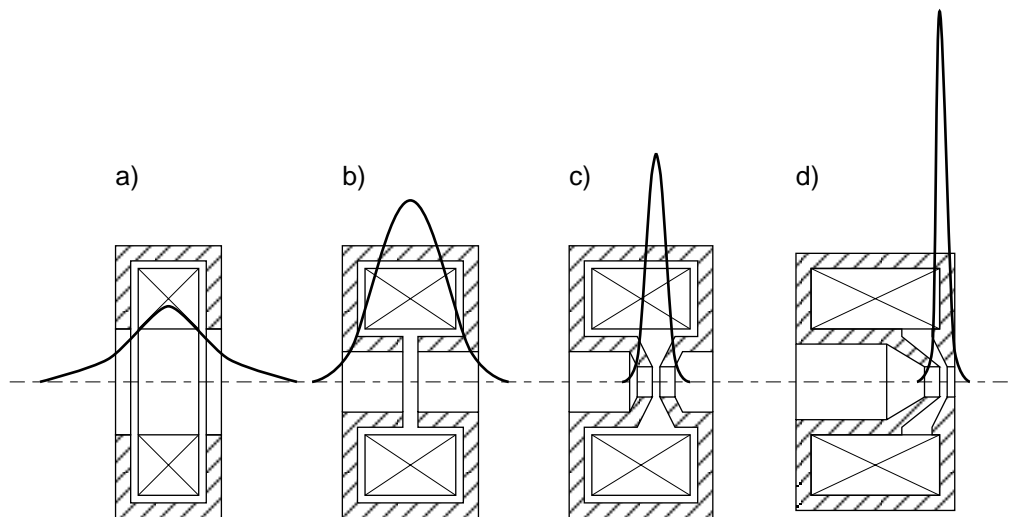
1. Wegen der geringen Austrittstiefe von Sekundärelektronen wird dieses Signal in der Rasterelektronenmikroskopie zur hochauflösenden Oberflächenabbildung genutzt. Durch die Verwendung niederenergetischer Elektronen kann zusätzlich die Anregungsbirne klein gehalten werden.

2. Bei der Durchstrahlung dünner Proben von nur wenigen 10nm Dicke mit Elektronen möglichst hoher Energie (100..1000keV) fehlt die Rückstreuung mehrfach elastisch gestreuter Elektronen. Durch geringe Probendicke kann auch die Wahrscheinlichkeit für inelastische Mehrfachstreuung klein gehalten werden.

## 2. Durchstrahlungselektronenmikroskopie

### 2.1. Prinzipieller Aufbau des Durchstrahlungselektronenmikroskops

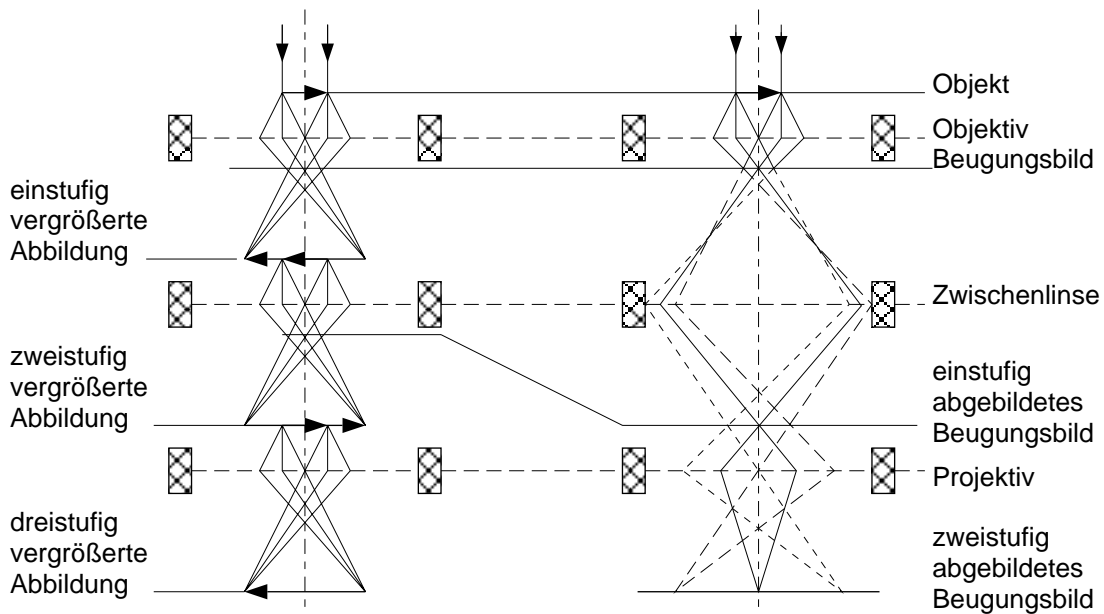
Die DE-BROGLIE-Wellenlänge von 100keV-Elektronen beträgt 3,7pm. Sie liegt damit um etwa 5 Größenordnungen unter der Wellenlänge des sichtbaren Lichtes. Elektronenstrahlung sollte daher besonders gut zu hochauflösenden Abbildung geeignet sein.



**Abbildung 2 Typen magnetischer Elektronenlinsen: a) teilweise gekapselte Linse, b) Spaltlinse, c) und d) Polschuhlinse**

Als Linsen für Elektronenstrahlung können inhomogene elektrische oder magnetische Felder verwendet werden. Moderne Elektronenmikroskope benutzen heute fast ausschließlich magnetische Elektronenlinsen (Abbildung 2). Erstmals konnte Ruska mit einem solchen Gerät 1934 eine bessere Auflösung als mit einem Lichtmikroskop erreichen. Abbildung zeigt Strahlengänge im Durchstrahlungselektronenmikroskop zur vergrößerten Abbildung von Probenbereichen bzw. Beugungsbildern. Zwischen beiden Abbildungsarten kann durch Veränderung der Zwischenlinsen-Brennweite einfach umgeschaltet werden. So wird entweder die Bildebene oder die Brennebene des Objektivs auf dem Leuchtschirm scharf abgebildet.

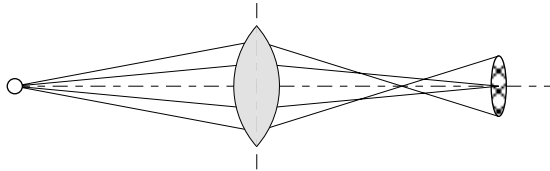
Der Abbildungsvorgang an einer Linse läßt sich mit seinem mathematischem Äquivalent, einer zweifachen Fouriertransformation, vergleichen. Die erste Transformation der vom Objekt geprägten Elektronenwellenfunktion liefert das Beugungsbild in der Brennebene. Dieses wird durch eine Filterfunktion modifiziert, welche durch die Linseneigenschaften, speziell die Linsenfehler, bestimmt wird. Die zweite Fouriertransformation liefert dann die einstufig vergrößerte Abbildung.



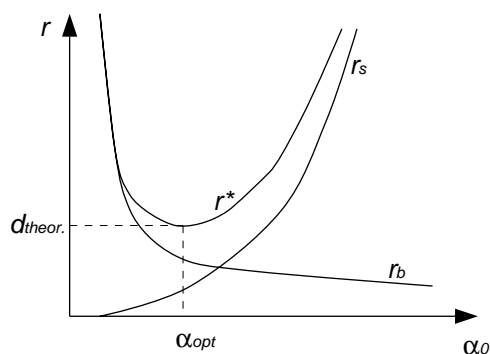
**Abbildung 3 Strahlengänge im Elektronenmikroskop: a) für Abbildung, b) für Elektronenbeugung (Feinbereichsbeugung)**

Die einzelnen optischen Komponenten des Elektronenmikroskops, die in einer evakuierten Mikroskopsäule integriert sind, erfüllen im einzelnen folgende Funktionen:

i) *Das Beleuchtungssystem:* Durch thermische Emission aus einer W-Haarnadelkatode werden Elektronen freigesetzt. Ein Linsensystem formt diese zu einem möglichst kleinen parallelen Strahlenbündel, mit dem das interessierende Probengebiet beleuchtet wird. Zur Erzielung eines besonders kleinen Beleuchtungsfleckes höchster Stromdichte kommen vielfach auch  $\text{LaB}_6$ - oder Feldemissionskathoden zum Einsatz.



**Abbildung 4 Öffnungsfehler einer Linse**



**Abbildung 5 Zur Ableitung der theoretischen Auflösungsgrenze  $d_{theor}$  einer Elektronenlinse**

ii) *Die Objektivlinse* erzeugt ein erstes vergrößertes Bild. Ihre Abbildungseigenschaften, insbesondere ihre Fehler, sind von entscheidender Bedeutung für den Abbildungsvorgang. Auflösungsbegrenzend wirkt vor allem der Öffnungsfehler der Objektivlinse (Abbildung 4). Die Punktverbreiterung durch diesen Linsenfehler wächst mit dem Öffnungswinkel  $\alpha_0$  entsprechend  $r_s = c_s \alpha_0^3$  ( $c_s$  Öffnungsfehlerkonstante der Objektivlinse). Sie erlangt also gerade bei großen Öffnungswinkeln Bedeutung. Es gilt in Analogie zur Lichtmikroskopie die Beziehung  $r_B = 0,61\lambda/\alpha_0$ . Mithin gibt es für gegebene Öffnungsfehlerkonstante und Wel-

lenlänge einen optimalen Objektivöffnungswinkel  $\alpha_{opt} = 0,774\sqrt{\lambda/c_s}$  und eine damit erzielbare Punktauflösungsgrenze  $d_{theor} = 0,794\sqrt{\lambda^3 c_s}$  (Abbildung 5). Für  $\lambda=3,7\text{pm}$  ( $U_B=100\text{keV}$ ) und  $c_s=1\text{mm}$  erhält man  $\alpha_{opt} = 6\cdot 10^{-3}\text{rad}$  und  $d_{theor} = 0,5\text{nm}$ .

iii) Das Vergrößerungssystem besteht aus 2 bis 4 Linsen, die entweder das durch die Objektivlinse erzeugte erste Zwischenbild oder aber das in der Brennebene der Objektivlinse entstehende Beugungsbild nachvergrößern und auf den Beobachtungsbildschirm (bzw. Fotoplatte, Bildverstärker o.ä.) projizieren.

## 2.2. Elektronenbeugung

Die mehr oder weniger regelmäßige Anordnung der Atome in Festkörpern führen zu Interferenzerscheinungen zwischen den an den einzelnen Atomen gestreuten Elektronenwellen. Bei einkristallinen Proben treten scharfe Reflexe in Richtungen auf, die durch die BRAGGSche Gleichung  $2d_{hkl}\sin\vartheta=n\lambda$  bestimmt sind ( $\lambda$  Elektronenwellenlänge,  $\vartheta$  BRAGG-Winkel,  $d_{hkl}$  Netzebenenabstand der  $(hkl)$ -Netzebenenschar,  $n$  Ordnung des Reflexes). Die Formulierung der BRAGGSchen Gleichung unter Verwendung des reziproken Gitters lautet  $\vec{k} - \vec{k}_0 = \vec{G}_{hkl}$  (LAUE-Gleichung, wobei  $\vec{G}_{hkl}$  der zur Ebenenschar  $(hkl)$  gehörende reziproke Gittervektor ist und  $\vec{k}_0$  bzw.  $\vec{k}$  die Wellenvektoren der ankommenden bzw. gestreuten Elektronenwelle sind). Ihre geometrische Veranschaulichung ist in Abbildung 6 gegeben. Für die Beugung schneller Elektronen (10keV ... 1MeV) an kristallinen Proben ist wegen der im Vergleich mit Röntgenstrahlung sehr kleinen Elektronenwellenlänge  $|\vec{k}|/|\vec{G}| \approx 30..500$ . Die Ewaldkugel hat also tatsächlich einen vergleichsweise sehr viel größeren Durchmesser als in Abbildung 6 dargestellt und Elektronenbeugungsbilder können in guter Näherung als ebene Schnitte durch das reziproke Gitter verstanden werden. Gerechtfertigt wird diese Näherung auch durch die geringe Dicke der Probe, die zur Verbreiterung der Punkte des reziproken Gitters senkrecht zur Schichtebene führt. Deshalb kann die Ewaldkugel diese sogenannten streaks in relativ großen Gebieten schneiden.

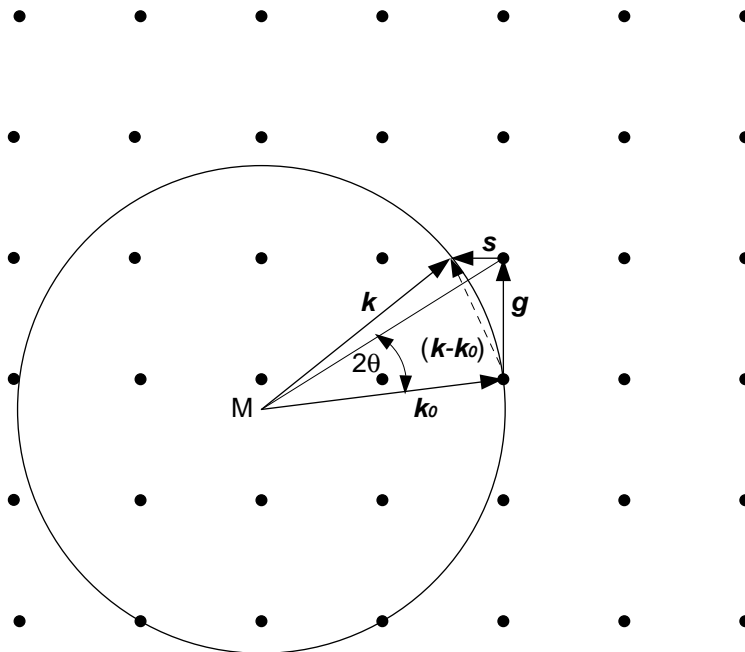


Abbildung 6 Die Ewaldkonstruktion

Bei polykristallinen Proben ordnen sich die Reflexe aufgrund des statistischen Charakters der Kristallorientierungen zu konzentrischen Kreisen.

Die relativen Reflexintensitäten können mit der kinematischen Theorie der Elektronenbeugung verstanden werden. Die von den Einzelstreucentren ausgehenden gestreuten Elektronenwellen interferieren im Rahmen dieser Näherung, ohne vorher noch mal an anderen Zentren gestreut zu werden. So erhält man Auslöschungsregeln für Reflexe bei nichtprimitiven Elementarzellen und Veränderungen von Reflexintensitäten durch das Auftreten von Fehlstellen in den Elementarzellen. Die kinematische Theorie liefert auch Aussagen zur Form des einzelnen Reflexe, also zu Reflexverbreiterungen, die von der endlichen Ausdehnung der beugenden Kristallite herrühren.

Amorphe Proben sind gekennzeichnet durch das Fehlen der Fernordnung. Wegen des Charakters der Bindungen, die benachbarte Atome miteinander eingehen, kommt es jedoch zu Nahordnungsverhältnissen, die etwa die Abstände nächster und übernächster Nachbarn und deren mittlere Anzahl betreffen. Die kinematische Theorie liefert die Streukurve  $I(s)$  (mit dem Streuparameter  $s = 4\pi/\lambda \sin \vartheta$ ), die durch radiale Atomdichten  $\rho_{ij}(r)$  von Atomen der Sorte  $j$  in der Umgebung von  $i$ -Atomen erzeugt wird.

$$I(s) = \sum_i c_i f_i^2(s) + \frac{1}{s} \left( \sum_i c_i f_i(s) \right)^2 \sum_{i,j} c_i \frac{f_i f_j}{\langle f \rangle^2} \int_0^{r_{\max}} 4\pi r (\rho_{ij}(r) - \rho_i) \sin(sr) dr$$

( $f_i$  Atomstreuamplituden,  $\rho_j$  Mittlere Dichte von  $j$ -Atomen,  $\langle f \rangle = \sum_i c_i f_i$ )

Im Gegensatz zu scharfen Reflexen bzw. Ringen bei der Durchstrahlung polykristalliner Proben weist  $I(s)$  in diesem Falle eine strukturarme, breit verwaschene Ringstruktur auf (Abbildung 7). Durch Messung von  $I(s)$ -Verläufen und anschließende Auswerteprozeduren können aus Elektronenbeugungsbildern Rückschlüsse auf die  $\rho_{ij}(r)$  gezogen werden. Im wesentlichen ist dazu die Umkehr der in obiger Formel enthaltenen Fouriertransformation durchzuführen.

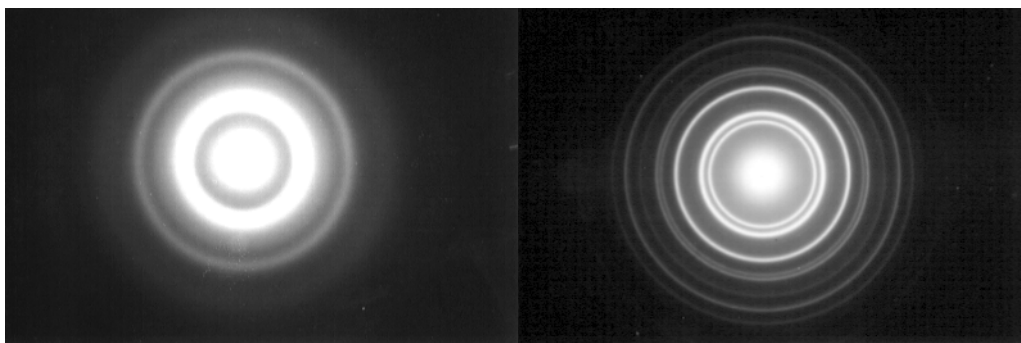


Abbildung 7 Beugungsbilder von a) amorphen und b) kubisch flächenzentrierten CrC-Schichten, die im Ion-Plating-Verfahren bei unterschiedlichen Abscheidungsbedingungen hergestellt wurden

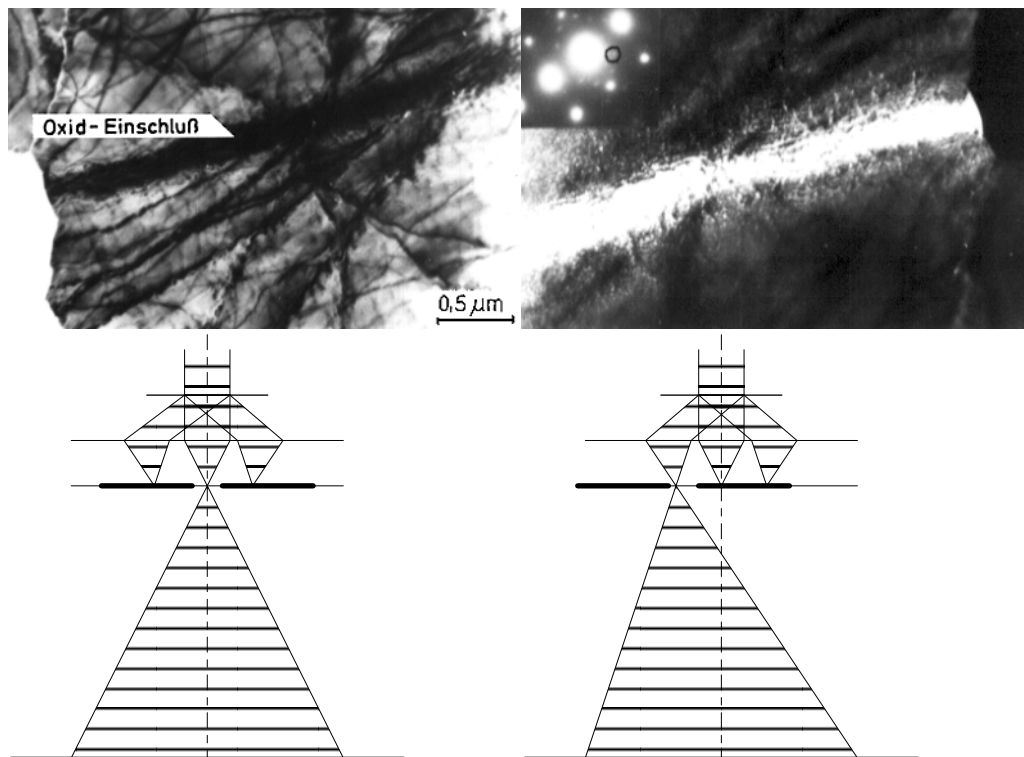


Abbildung 8 a) Hell- und b) Dunkelfeldabbildung von  $\alpha$ -Eisen mit Oxideinschlüssen und c) Skizze beider Beleuchtungsarten

## 2.3. Abbildungsmoden und Kontrastentstehung

Durch Veränderung der Zwischenbild-Brennweite wird im Elektronenmikroskop das Bild der Probe statt des Beugungsbildes dargestellt. Eine Lochblende in der Brennebene des Objektivs (Kontrastblende) gestattet die Auswahl der Elektronen im Beugungsbild, die zur Bilderzeugung beitragen. In Analogie zur Lichtmikroskopie verwenden Hellfeldabbildungen die schwach gebeugte Strahlung; für Dunkelfeldabbildungen wird diese gerade von der Bilderzeugung ausgeschlossen. Durch die Auswahl verschiedener Reflexe ist eine große Vielfalt von Dunkelfeld-Abbildungsbedingungen möglich. Realisierbar ist so die gezielte Kontrastierung verschiedenartiger bzw. verschieden orientierter Kristallite (Abbildung 8).

Bei Beleuchtung mit dem Elektronenstrahl treten durch die dünne Probe von einigen 10nm Dicke Elektronen hindurch, die nicht bzw. ein- oder mehrfach gestreut worden sind. Die vergrößerte Abbildung entsteht in der Bildebene durch Interferenz der Strahlen, die von einem Objektpunkt in verschiedene Richtungen ausgehen. Abhängig von der Beschaffenheit der Proben und der Wahl der Abbildungsbedingungen werden in den Bildern Kontraste unterschiedlicher Ursache beobachtet.

### 2.3.1. Streuabsorptionskontrast

Eine elektronenmikroskopische Aufnahme des Streuabsorptionskontrastes ist in Abbildung 9 dargestellt. Von der Probe in große Winkel gestreute Intensität wird von der Kontrastblende in der Brennebene des Objektivs absorbiert. Schwächer streuende Bereiche (z.B. Einschlüsse geringerer Massendicke und auch Hohlräume) werden daher heller als stark streuende Bereiche abgebildet.

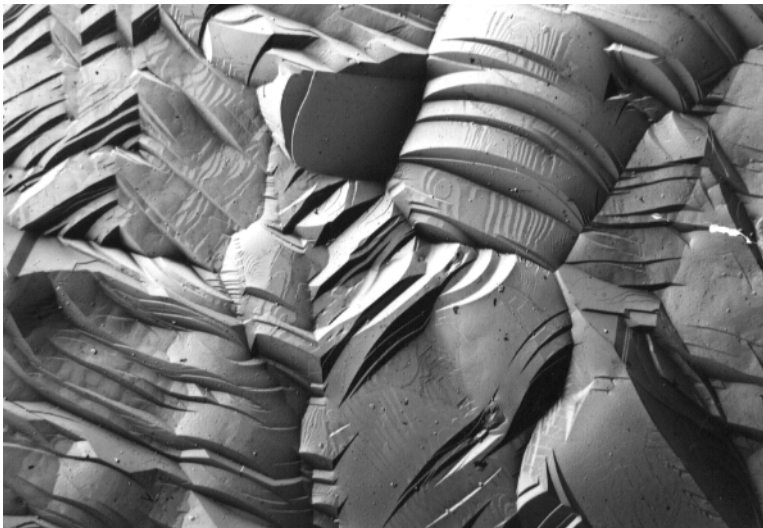


Abbildung 9 Streuabsorptionskontrastbild

### 2.3.2. Beugungskontrast von kristallinen Proben

Gemäß der kinematischen Theorie der Elektronenbeugung treten bei kristallinen Proben entsprechend der LAUE-Gleichung scharfe Intensitätsmaxima auf. Sie können als Abbild des reziproken Gitters verstanden werden. Die in andere Reflexe hinein gestreute Strahlung vermindert die Intensität der ungebeugt durchgehenden Elektronen. Kontraste können deshalb auftreten, wenn im beobachteten einkristallinen Gebiet die LAUE-Gleichung lokal nicht erfüllt wird. Dies ist bei Gitterverzerrungen in der Umgebung von Gitterdefekten der Fall. Auf diese Weise liefern bereits Punktdefekte oder Versetzungen in einkristallinen Probenbereichen Kontraste, ohne daß atomare Auflösung erforderlich wäre. Ganz ähnlich liefern einkristalline Probenbereiche, die infolge von inneren Spannungen verbogen sind, Streifenkontraste, sogenannte Biegekontraste. Dabei ist die LAUE-Gleichung für bestimmte Reflexe nur in kleinen Probenbereichen erfüllt.

Ebenso werden Streifenkontraste beobachtet, wenn sich die Dicke der durchstrahlten kristallinen Bereiche verändert. Die Ausdehnung der beugenden Netzebenen ist in einer Dimension durch die Dicke der Probe begrenzt. Die Probe veränderlicher Dicke ist also ein Reflexionsgitter mit veränderlicher Spaltbreite. Die Streuamplitude eines Reflexes mit dem Streuparameter  $s$  wird demnach an einer Probenstelle der Dicke  $t$  mit einem Faktor  $\int_0^t e^{-2\pi i s \bar{r}} d^3 \bar{r} = \frac{\pi \sin \pi s t}{t_g \pi s}$  modifiziert; die Intensität mit dem Quadrat dieser Größe. Bei

Änderung der Dicke  $t$  wird also die Intensität eines gegebenen Reflexes periodisch größer oder kleiner werden. Entsprechend umgekehrt verhält sich der Intensitätsverlauf im ungebeugten Strahl. Die dynamische

Theorie der Elektronenbeugung liefert ein ganz ähnliches Resultat, wobei  $s$  durch **Fehler! Es ist nicht möglich, durch die Bearbeitung von Feldfunktionen Objekte zu erstellen.** ersetzt werden muß. Die Periodizität der Intensitätsänderung mit der Dicke wird damit abhängig von der Extinktionslänge  $\xi_s$ , die je nach untersuchtem Material und beugender Netzebenenschar zwischen 10 und 100nm liegt. Ist sie für eine gegebene Abbildungsbedingung bekannt, kann aus den Dickenkontrasten in der Umgebung von Löchern in der Probe auf das Dickenprofil geschlossen werden.



Abbildung 10 Dickenkontraste

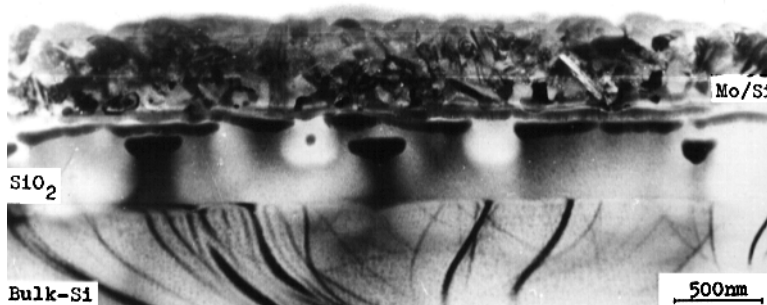


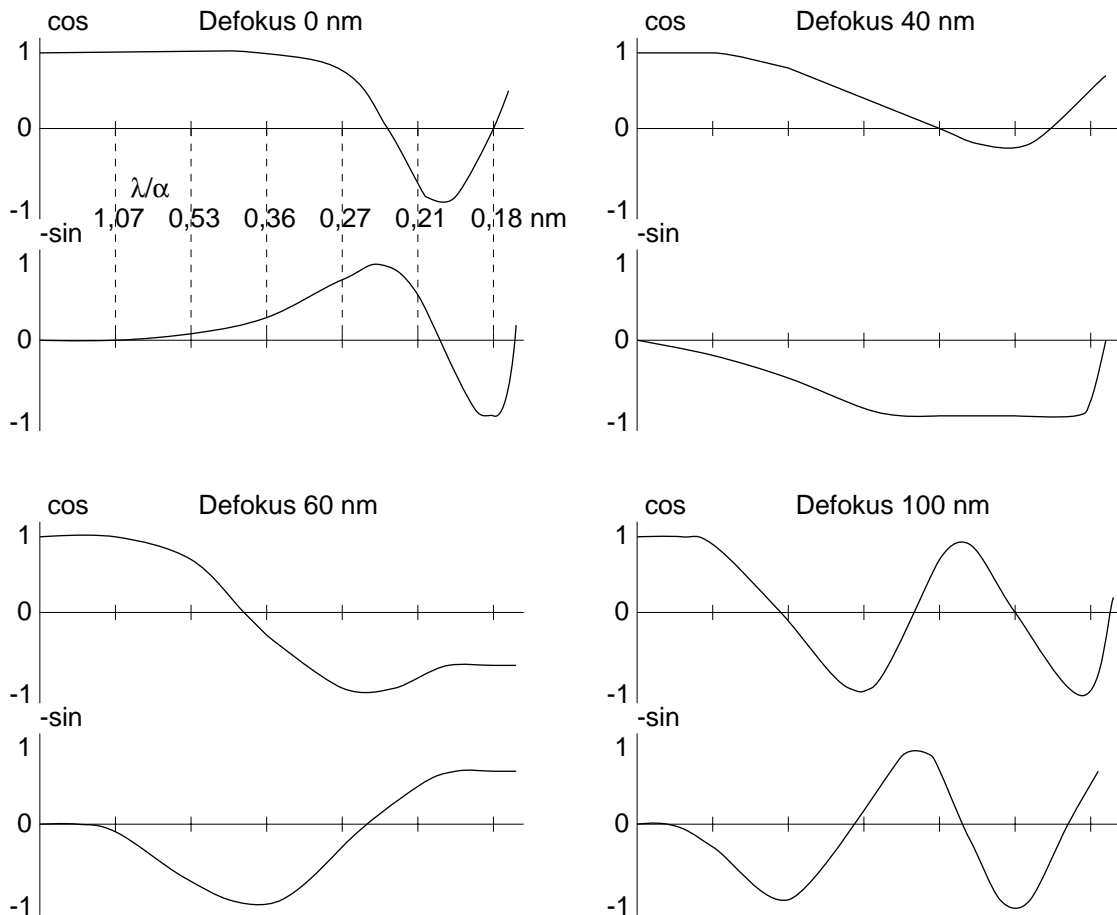
Abbildung 11 Biegekontraste (Querschnitt einer durch Zerstäubung eines  $\text{MoSi}_2$ -Sintertargets abge-schiedene Schicht)

### 2.3.3. Phasenkontrast

Bei der Abbildung kleinster Bereiche hinreichend dünner Proben ( $<20\text{nm}$  dick), die keine Streuabsorptions- und Amplitudenkontraste im Hell- oder Dunkelfeldbild zeigen, beobachtet man bei der Wahl entsprechender Abbildungsbedingungen Phasenkontrasterscheinungen. Die mehr oder weniger regelmäßige Atomanordnung in den Proben führt zwar kaum zu Amplitudenänderungen der Elektronenwelle, doch aber zu Phasenänderungen der Streuwelle, die die Probenperiodizität widerspiegeln. Intensitätsänderungen im Bild, sogenannte Phasenkontraste, erhält man, wenn die gestreute Elektronenwelle gegenüber der Primärwelle um  $\pi/2$  phasenverschoben ist, was aus der Lichtmikroskopie bekannt ist. Aufgrund der Abbildungsfehler, besonders des Öffnungsfehlers, leistet das die Objektivlinse bei geeigneter Defokussierung ohnehin. Rechnungen zur Elektronenlinse mit Öffnungsfehler führen zur SCHERZERSchen Kontrastübertragungsfunktion:

$$K(\vartheta) = e^{i\gamma} \quad \text{mit} \quad \gamma = -\frac{2\pi}{\lambda} \left( \frac{\Delta f}{2} \vartheta^2 - \frac{c_s}{4} \vartheta^4 \right)$$

( $\Delta f$  Defokussierung,  $c_s$  Öffnungsfehlerkonstante,  $\vartheta$  Streuwinkel) Diese gibt die Phasendrehung der Elektronenwelle in der Objektivlinse in Abhängigkeit von der Defokussierung an. Phasenkontrasterscheinungen treten auf, wenn  $\gamma$  ein ungeradzahliges Vielfaches von  $\pi/2$  ist; Amplitudenkontrast entsteht für geradzahlige Vielfache von  $\pi/2$  bzw. für ganzzahlige Vielfache von  $\pi$ . Die Kontrastübertragungsfunktion  $K(\vartheta)$  wirkt als lineares Filter für die Fourier-Transformierte der Objektfunktion. Die Rücktransformation des gefilterten Raumfrequenzspektrums liefert das Bild. Abbildung 12 zeigt Real- und Imaginärteile von Kontrastübertragungsfunktion für verschiedene Werte der Defokussierung.



**Abbildung 12 Kontrastübertragungsfunktionen bei unterschiedlicher Defokussierung ( $E_0=500\text{keV}$ ,  $\alpha_0=8.5\text{mrad}$ ,  $c_s=1\text{mm}$ ,  $\Delta f=0..100\text{nm}$ )**

Es wird sichtbar, daß

- 1) bei kleinen Raumfrequenzen der Wert von  $\gamma$  um  $n\pi$  liegt und deshalb Amplitudenkontraste dominieren. Das betrifft also gröbere Strukturen.
- 2) bei höheren Raumfrequenzen, d.h. also insbesondere bei atomarer Auflösung Phasenkontraste dominant werden. Die Vorzeichenumkehr im vorderen Bereich des Imaginärteils der Kontrastübertragungsfunktion bei der Defokussierung der Objektivlinse erklärt die beobachtete Kontrastumkehr. Höchste Punktauflösungen können erreicht werden, wenn die erste Nullstelle des Imaginärteils bei möglichst großen Raumfrequenzen liegt. Das ist der Fall bei sogenannten Scherzerfokus

$$\Delta f_s = \sqrt{\frac{4}{3} \lambda c_s}$$

Der erste Nulldurchgang liegt dann bei einer Raumfrequenz die einer Auflösungsgrenze von entspricht. Für zwei typische JEOL-Mikroskope ergeben sich folgende Werte:

Gerät	$U_B$ in kV	$c_s$ in mm	$f_s$ in nm	$d_{opt}$ in Å
JEM100	100	6,7	182	5,0
	100	0,7	59	2,9
JEM4000EX	400	1,0	47	1,7

Bei der Abbildung kristalliner Substanzen können auch noch kleinere Netzebenenabstände sichtbar gemacht werden. Dazu muß eine solche Defokussierung gewählt werden, daß die Beugungsreflexe dieser Netzebenen im höheren Maximum des Imaginärteils der Kontrastübertragungsfunktion  $K(\theta)$  übertragen werden und. Voraussetzung hierfür ist natürlich, daß die in Abbildung 12 gezeigten Kontrastübertragungsfunktionen bei

höheren Raumfrequenzen nicht zu stark gedämpft werden. Die gegebene Instabilität von Beschleunigungsspannung und Linsenströmen sowie die Energiebreite der Strahlelektronen führen nämlich zur Dämpfung durch die sogenannte Envelope-Funktion.

Moderne Geräte ermöglichen Gitterabbildungen mit Netzebenenabständen von weniger als 0,2nm. Bei der Erzeugung von Hochauflösungsabbildungen spielen sowohl die Modifizierung des Elektronenwellenfeldes durch die Probe als auch die Kontrastübertragung eine Rolle. Für die Herstellung des Zusammenhanges zwischen erhaltener Abbildung mit atomarer Auflösung und der atomaren Struktur der Probe sind demnach Computersimulation beider Vorgänge unerlässlich.

### 3. Rasterelektronenmikroskopie

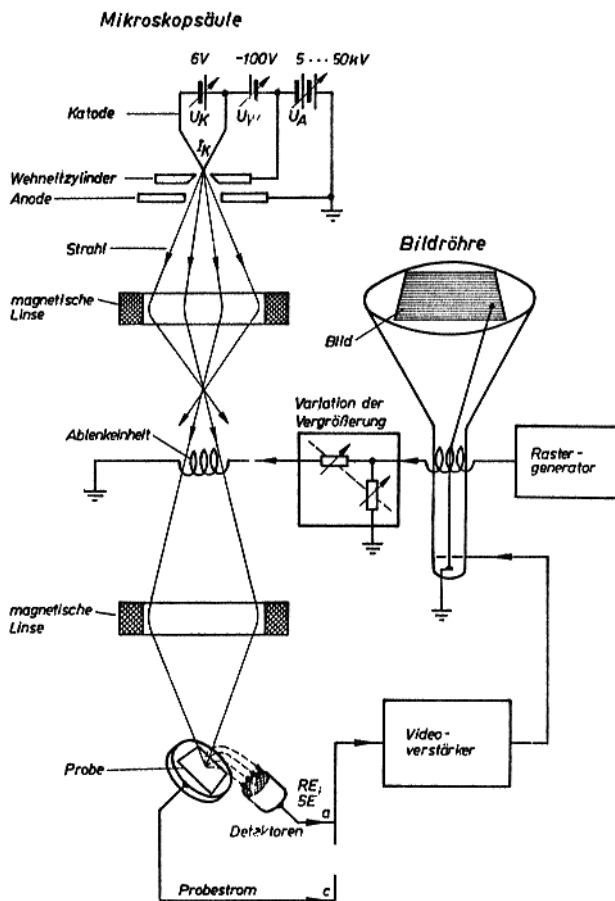


Abbildung 13 Schematischer Aufbau eines Rasterelektronenmikroskops

Im Rasterelektronenmikroskop wird ein fein fokussierter Elektronenstrahl zeilenweise über das Untersuchungsobjekt geführt. Synchron dazu läuft der Katodenstrahl in einer Bildröhre. Dessen Helligkeit wird durch die Intensität der vom Elektronenstrahl erzeugten Sekundärelektronen (SEM - Scanning Electron Microscope), durch die Intensität der hindurchgehenden Elektronen (STEM - Scanning Transmission Electron Microscope) oder durch andere Signale (Augerelektronen, Rückstreuerelektronen, Probenstrom, u.a.m.) gesteuert.

Die Sekundärelektronenausbeute ist materialabhängig, jedoch keine eindeutige Funktion der Ordnungszahl. Sie ist auch abhängig vom Einfallswinkel des Elektronenstrahls auf die Probenoberfläche; so werden Topographiekontraste sichtbar. Besonders hohe Sekundärelektronenausbeuten liefern Gold und Platin, weshalb Beschichtungen mit diesen Materialien zur Verbesserung der Abbildungsqualität geeignet sind.

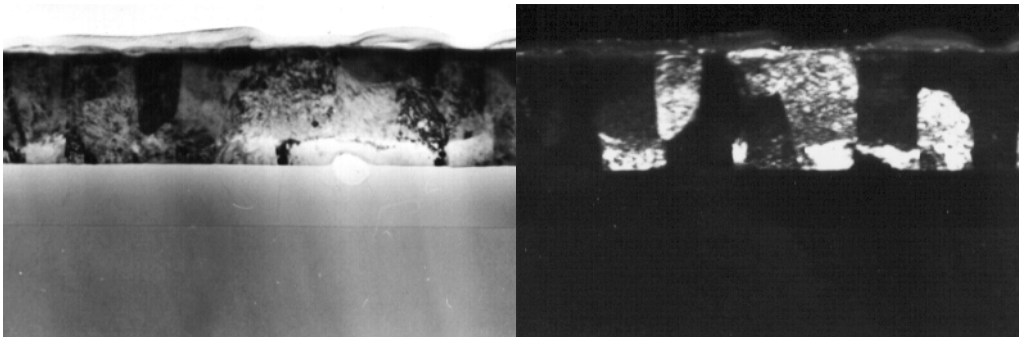
Die erreichbare Auflösung hängt sowohl vom Durchmesser des Elektronenstrahls im Fokus als auch von der ausgewerteten Signalart ab. An Kompaktproben sind mit Sekundärelektronen Auflösungen von 5..20nm möglich. Begrenzend wirkt dabei die Strahlaufweitung durch Rückstreuerelektronen in Verbindung mit der Austrittstiefe von Sekundärelektronen. Der Fokusbereich des Elektronenstrahls wird durch Öffnungsfehler und Beugungsfehler der Objektivlinse bestimmt, wie das schon bei der Durchstrahlungselektronen-

mikroskopie beschrieben wurde ( $d_{theor} = 0,79\sqrt{\lambda^3 c_s}$ ). Mit  $c_s=1,3\text{mm}$  und  $100\text{keV}$ -Elektronen sind heute etwa  $2\text{\AA}$  Sondendurchmesser erreichbar. Eine Punktauflösung dieser Größenordnung kann nur an dünnen, elektronentransparenten Proben verwirklicht werden, wie sie in der Durchstrahlungselektronenmikroskopie Verwendung finden. Wegen der fehlenden Rückstreuung aus dem Probeninneren werden so Abbildungen mit atomarer Auflösung erzielt. Zur Steuerung der Bildschirmhelligkeit verwendet man dabei häufig die durch die Probe hindurchtretenden Elektronen (STEM).

#### 4.Probenpräparation

Für die Strukturuntersuchung mit dem Transmissionselektronenmikroskop sind wegen der sehr starken Wechselwirkung zwischen Elektronen und Festkörpern nur Proben mit weniger als  $100\text{nm}$  Dicke geeignet. Sollen abgeschiedene Dünnschichten untersucht werden, so können diese durch Ablösung in einem geeigneten Ätzmittelbad und Auffischen mit einem elektronenmikroskopischen Netz präpariert werden. Die Anfertigung durchstrahlbarer Ultramikrotom-Dünnschnitte mit Glas- oder Diamantmessern ist besonders bei biologischen Proben gebräuchlich. Sollen Kompaktproben oder Querschnitte durch Schicht-Substrat-Kombinationen untersucht werden, so sind dafür ausgefeilte Präparationsmethoden entwickelt worden, die den Materialabtrag durch Ätzmittel oder Ionenstrahlen zum Ziel haben. Für ihre Durchführung sind außer trickreichen Apparaturen insbesondere erfahrene LaborantInnen unentbehrlich.

In einem ersten Präparationsschritt werden Ronden von etwa  $3\text{mm}$  Durchmesser und möglichst geringer Dicke hergestellt. Vielfach müssen hierzu die Materialien in ein geeignetes Epoxidharz oder Klebemittel eingebettet werden. Die Probenrohform wird durch mechanisches, chemisches oder elektroerosives Ronden und durch geeignetes Sägen, Schleifen und Polieren hergestellt. Mechanisch handhabbare Proben sollten einen relativ dicken Rand ( $>100\mu\text{m}$ ) und eine elektronendurchstrahlbare Mitte ( $<100\text{nm}$ ) aufweisen. Deshalb hat sich als letzter Vorpräparationsschritt das *Dimpling*, eine Kugelschliffmethode, bewährt. Zur Endabdünnung sind chemische oder elektrolytische Verfahren mit einem feinen Säurestrahl oder neuerdings bevorzugt das Ionenätzen im Einsatz. Besonders bei sehr flachen Ioneneinschlußwinkeln auf die Probenoberfläche kann erreicht werden, daß sich große Unterschiede in den Abtragraten zwischen verschiedenen Probenmaterialien wenig auswirken und diese gleichzeitig durchstrahlbar werden (Abbildung 14).

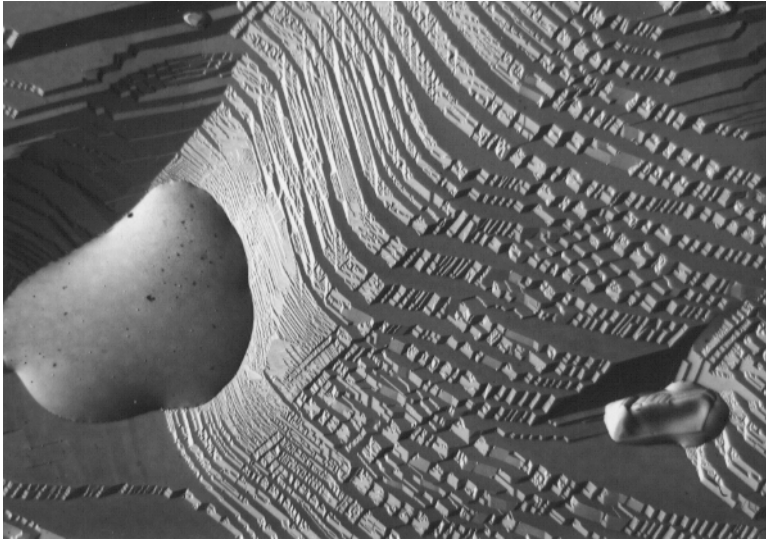


**Abbildung 14 a) Hell- und b) Dunkelfeldaufnahme des Querschnitts durch eine Schichtkombination mit sehr unterschiedlicher Durchstrahlbarkeit und Abtragate (von oben nach unten: Si,  $\text{SiO}_2$ , Mo)**

Zur hochauflösenden Abbildung der Oberflächentopographie mit dem Durchstrahlungselektronenmikroskop haben sich C-Pt-Abdrücke bewährt. Bei der gleichzeitigen Bedampfung des Untersuchungsobjektes mit C und Pt bildet sich auf dessen Oberfläche ein geschlossener C-Film. Die Einlagerungen von Pt-Atomen sind durch Abschattungseffekte topographieabhängig. Nach der chemischen Ablösung der Schicht von der Probenoberfläche rufen diese bei der Durchstrahlung im Elektronenmikroskop Kontraste hervor. Mit dieser Methode sind Strukturen der Oberflächentopographie bis herab zu  $2\text{nm}$  abzubilden.

Durch Dekoration, also Anlagerung von schweren Atomen, monoatomarer Stufen auf Einkristalloberflächen kann man z.B. deren Anordnung sichtbar machen, ohne über atomare Auflösung zu verfügen.

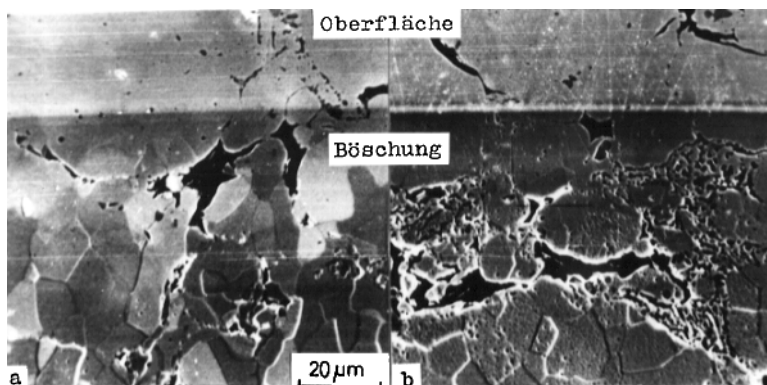
Durch Herauslösen von Kristalliten aus der Oberfläche polykristalliner Proben werden Extraktionsabdrücke präpariert. Dadurch ergibt sich die Möglichkeit der Phasenanalyse mittels Elektronenbeugung.



**Abbildung 15 C-Pt-Abdruck einer getemperten Pt-Oberfläche**

Die Präparation von Kompaktproben für die Rasterelektronenmikroskopie gestaltet sich relativ unkompliziert. Vielfach beschränkt sie sich auf die Beschichtung isolierender Probenoberflächen mit leitfähigen Überzügen. Gebräuchlich ist das Aufdampfen von Kohlenstoff im Hochvakuum, wodurch selbst auf stark strukturierten Oberflächen geschlossene Filme entstehen. Für hohe Auflösungen ist wegen der größeren Sekundärelektronenausbeute eine Beschichtung mit Gold oder Platin vorzuziehen. Sehr feinkristallin und frei von Eigenstrukturen werden solche Schichten durch Ionenzerstäubung in einer Gasentladung hergestellt.

Sollen Querschnitte durch Proben im Rasterelektronenmikroskop untersucht werden, müssen diese vorher durch Brechen, Sägen, Schleifen o.ä. zweckmäßig getrennt werden. In Fällen, bei denen diese Verfahren nicht anwendbar sind, weil sie die interessierenden Strukturen zerstören, oder Artefakte durch die verwendeten Schleif- und Poliermittel nicht auszuschließen sind, hat sich die Herstellung eines Böschungsschnittes durch Ionenbeschuss bewährt.



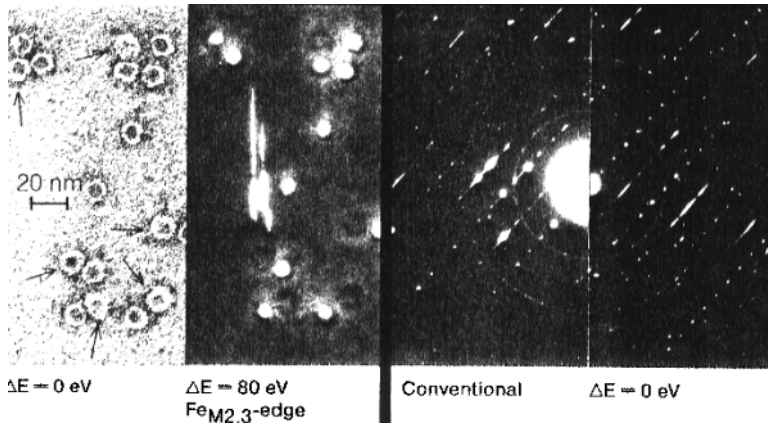
**Abbildung 16 Ionenstrahlgeätzte Böschung (Böschungswinkel = Ioneneinfallswinkel zur Oberfläche = 40°) einer pulvergescmiedeten Stahlprobe: Die Böschung zeigt den Verlauf der Poren in das Probeninnere. Im Bild b) ist eine ausgeprägte Mikroporosität zu erkennen.**

## 5. Analytische Elektronenmikroskopie

Moderne Elektronenmikroskope werden vielfach mit Zusatzeinrichtungen ausgestattet, die praktisch alle Signale auswerten, welche bei der Wechselwirkung des Elektronenstrahls mit der Probe entstehen. Das erlaubt in vielen Fällen die qualitative und quantitative Bestimmung der Zusammensetzung des abgebildeten Probenbereichs.

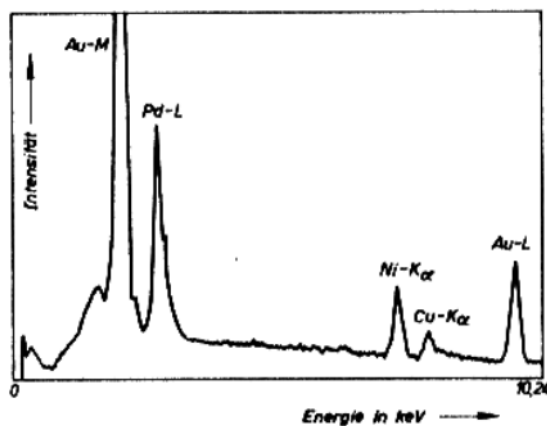
Typisch für Raster-Durchstrahlungselektronenmikroskope sind Elektronenenergie-Spektrometer unterschiedlicher Bauart, die das Energiespektrum der die Probe verlassenden Elektronen erfassen. Die Auswertung der Interbandübergänge in solchen Spektren gestattet die Ermittlung der Probenzusammensetzung (besonders der leichten Elemente) mit einer lateralen Auflösung von einigen 10nm. Messungen mit erhöhter

Energieauflösung im Bereich kleiner Energieverluste liefern Informationen über die elektronische Bandstruktur. Die damit zusammenhängende dielektrische Funktion erhält man aus solchen Messungen direkt durch eine KRAMERS-KRONIG-Transformation. Neuerdings werden auch abbildende Energiefilter in Durchstrahlungselektronenmikroskopen eingebaut. Durch Ausfiltern der inelastisch gestreuten Elektronen kann speziell bei recht dicken biologischen Schnitten eine Kontrastverbesserung erreicht werden. Zum anderen sind durch Einstellung des Energiefilters auf die Energie eines Interbandüberganges Elementverteilungsbilder zu erhalten.



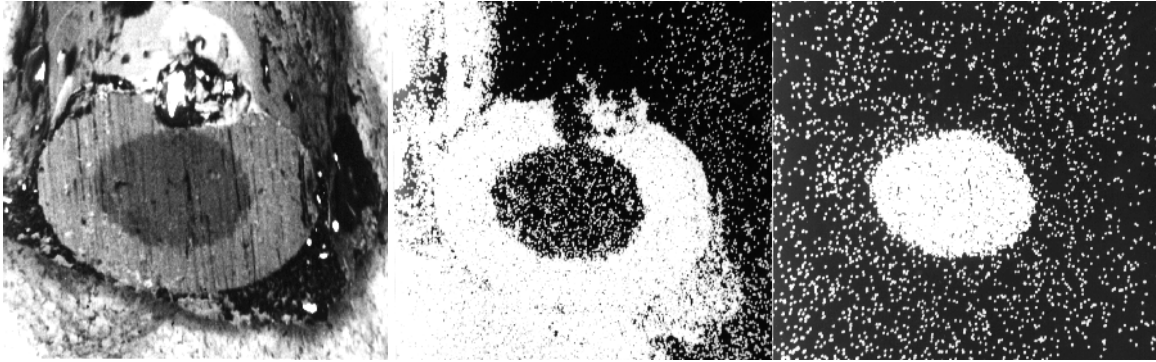
**Abbildung 17 TEM-Abbildung und Beugungsbild mit abbildenden Energiefiltern**

Weit verbreitet sind auch Spektrometer für Röntgenspektren, die bei der Rasterelektronenmikroskopie in den Proben entstehen. Auch damit sind qualitative und quantitative Analysen der Zusammensetzung möglich. Wellenlängendispersive Spektrometer (WDX) nutzen die Beugung der Röntgenstrahlung an Einkristallen, während energiedispersive Spektrometer (EDX) einen Si-Li-Halbleiterdetektor zur Bestimmung der Quantenenergie besitzen. Wegen der etwa 10mal besseren Energieauflösung wellenlängendispersiver Spektrometer sind diese bei der Unterscheidung von Elementen mit eng benachbarten Röntgenlinien überlegen. Außerdem liegt bei diesem Spektrometertyp die Nachweisempfindlichkeit 10fach höher (0,01 Masse-%) als beim energiedispersiven Spektrometer. Der Vorteil energiedispersiver Spektrometer liegt im Fehlen mechanischer Komponenten und einem dementsprechend platzsparenden Aufbau, der die Kombination mit praktisch jedem Elektronenmikroskop erlaubt, und in der zeitsparenden gleichzeitigen Registrierung des Gesamtspektrums.



**Abbildung 18 Energiedispersiv gemessene Röntgenspektren von korrodierten Kontakten mit Edelmetallbeschichtung (PtNi15/Au)**

Wird das Röntgensignal von einem bestimmten Element zur Helligkeitssteuerung des Rasterbildschirms benutzt, so erhält man radialer. Die laterale Auflösung in solchen Bildern kann natürlich höchstens in der Größenordnung der Wechselwirkungsbirne in Abbildung 1 liegen, beträgt also einen oder wenige  $\mu\text{m}$ .



**Abbildung 19 a) Sekundärelektronenbild eines Ag-ummantelten Cu-Drahtes, b) Cu-Elementverteilungsbild eines Ag-ummantelten Cu-Drahtes, c) Ag-Elementverteilungsbild eines Ag-ummantelten Cu-Drahtes**

## 6.Literatur zur Elektronenmikroskopie

Reimer, L.: *Transmission Electron Microscopy*. 3rd ed., Berlin: Springer 1993. (Bildentstehung, Elektron-Objekt-Wechselwirkung, Bildinterpretation)

Bergmann, Schaefer: *Lehrbuch der Experimentalphysik*. Bd. 3 Optik. 9. Aufl., Berlin: de Gruyter 1993. (Materiewellen, Elektronenoptik)

Bauer, H.-D.: *Analytische Transmissionselektronenmikroskopie*. Beiträge zur Forschungstechnologie, Band 13, Berlin: Akademie-Verlag 1986.

Bethge, H., Heydenreich, J.: *Elektronenmikroskopie in der Festkörperphysik*. Berlin: Verlag der Wissenschaften 1982.

Lieckfeld: *Elektronenmikroskopie*. Stuttgart: 1979.

Reimer, L., Pfefferkorn, G.: *Rasterelektronenmikroskopie*. 2. Aufl., Berlin: Springer 1977.

Hornbogen, E.: *Durchstrahlungselektronenmikroskopie fester Stoffe*. Weinheim: Verlag Chemie 1971.

v. Heimendahl, M.: *Einführung in die Elektronenmikroskopie: Verfahren zur Untersuchung von Werkstoffen und anderen Festkörpern*. Braunschweig: Vieweg 1970.

Reimer, L.: *Elektronenmikroskopische Untersuchungs- und Präparationsmethoden*. 2. Aufl., Berlin: Springer 1967.

Picht, J., Heydenreich, J.: *Einführung in die Elektronenmikroskopie*. Berlin: Verlag Technik 1966.

Nestler, K.-G.: *Einführung in die Elektronenmetallographie: Eisen und Stahl*. Leipzig: Verlag der Grundstoffindustrie 1961.