

# Rasterelektronenmikroskopie (REM) und Energiedispersive Röntgenmikrobereichsanalyse (EDXS)

## 1 Wechselwirkung Elektronenstrahl / Festkörper

Im Elektronenmikroskop wird ein Elektronenstrahl geringen Querschnittes als abtastende Sonde eingesetzt. Die energiereichen Strahlelektronen dringen in die Probe ein und es kommt zu elastischen und inelastischen Wechselwirkungen mit den Atomen im Festkörper. Jedes Primärelektron erfährt eine ganze Reihe von Wechselwirkungsakten und damit mehrere Bewegungsrichtungsänderungen sowie Energiereduzierungen. In Abb.1 sind die Wege mehrerer Primärelektronen schematisch für den senkrechten Einfall dargestellt. Entweder gelangen die Primärelektronen nach wenigen Wechselwirkungsakten infolge starker Richtungsänderung wieder aus dem Festkörper heraus ( $\rightarrow$  **Rückstreuelektronen RE**) oder sie werden im Festkörper allmählich abgebremst. Es resultiert ein birnenförmiger Anregungsbereich im Festkörper. Die Abmessungen dieser Birne werden beeinflusst von der Energie der Primärelektronen und von der mittleren Ordnungszahl der Elemente im Festkörper. In der Regel ist mit 1-3  $\mu\text{m}$  Längenabmessung in x-, y- und z-Richtung zu rechnen.

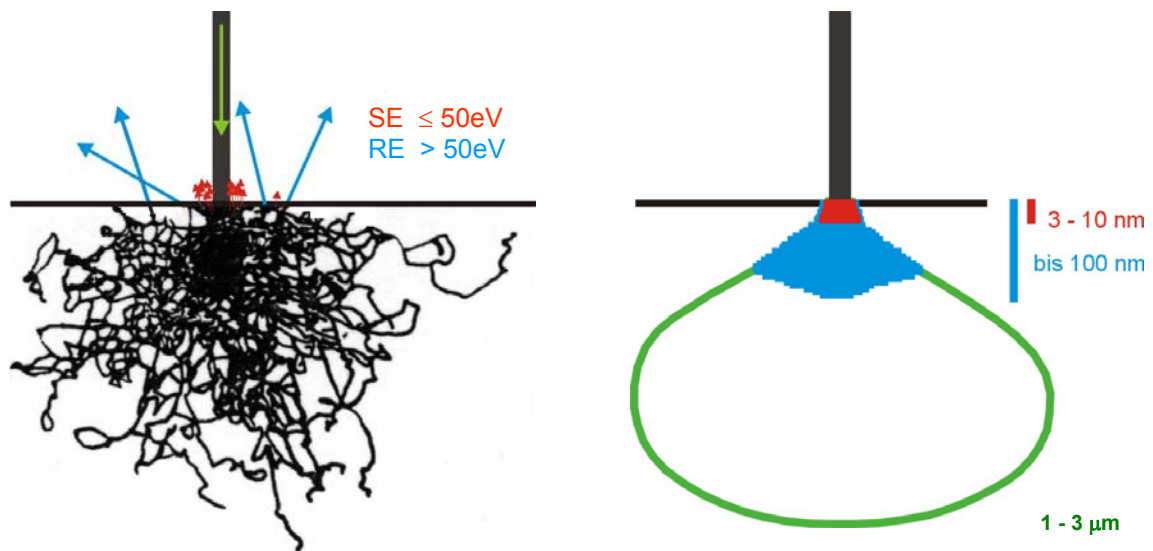


Abb.1 Schematische Darstellung von Bewegungsbahnen senkrecht einfallender Primärelektronen im Festkörper und des resultierenden Wechselwirkungsvolumens (links) sowie der Informationsvolumina für SE, RE und X-Quanten (rechts)

### Welche Signalträger stehen zur Verfügung ?

Das Primärelektron ist in der Lage Atome im Festkörper zu ionisieren (Abb.2). Die aus den Atomen herausgelösten Elektronen sind relativ energiearm, so dass sie nach kurzer Wegstrecke von anderen anderen Atomen „eingefangen“ werden. Lediglich die im oberflächennahen Bereich (3-10nm Tiefe) ausgelösten Elektronen können die Probe verlassen und stehen als **Sekundärelektronen (SE)** für die Abbildung zur Verfügung.

Auch rückgestreute Elektronen tragen zur Oberflächenabbildung bei, jedoch ist ihr Anteil wesentlich geringer im Vergleich zu den SE. Die RE können aus Tiefen bis 100 nm stammen, was zu einer Beeinträchtigung des Auflösungsvermögens von REM-Aufnahmen führen kann.

Das ionisierte Atom im Festkörper ist bestrebt, den Grundzustand wieder zu erreichen. Befindet sich die Besetzungslücke in der Atomhülle in einem oberen Energieniveau wird einfach ein freies Elektron eingefangen. Aber befindet sich die Besetzungslücke in einem unteren Energieniveau (K-Niveau für leichte Elemente, L- Niveau für Elemente mittlerer Ordnungszahl oder M-Niveau für schwere Elemente) kommt es aus thermodynamischen Gründen zunächst zu einem Energiesprung eines Hüllenelektrons mit hohem Energieniveau auf das niedrigere Energieniveau der Besetzungslücke. Die dabei frei werdende Energiedifferenz kann als **Röntgenquant (X)**, bezeichnet als charakteristische Röntgenstrahlung, abgegeben werden.

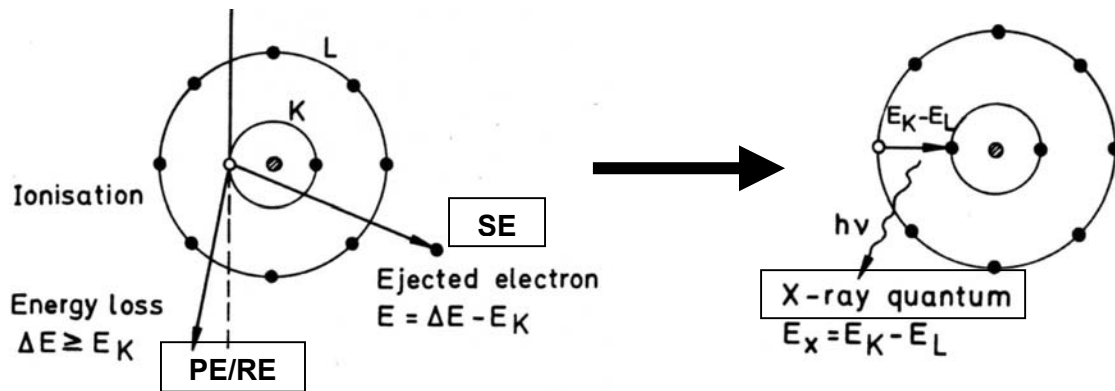


Abb.2 Darstellung von Energie- und Impulsänderung von Primärelektronen PE (teils als Rückstreuungselektronen RE) sowie die Bildung von Sekundärelektronen (SE) und Röntgenquanten (X)

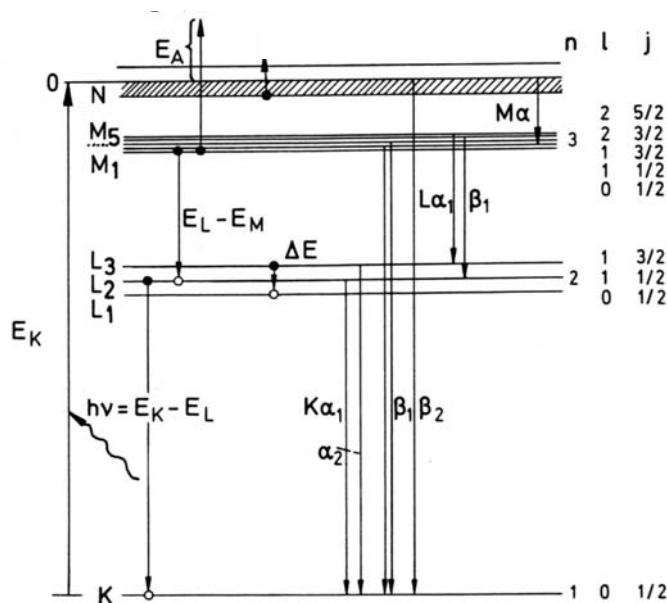


Abb.3 Energieniveauschema mit einer Auswahl von Übergängen für die Wiederbesetzung von Leerstellen auf den K-, L- und M-Niveaus und deren Bezeichnung mit  $K\alpha$ ,  $K\beta$ ,  $L\alpha$ ,  $L\beta$  und  $M\alpha$



Abb.4 Resultierende Röntgenlinien für das Element Eisen mit typischer Energielage und Intensitätsverhältnissen

Für jedes chemische Element ergeben sich entsprechend der Besetzung der Energieniveaus mit Elektronen eine Serie von Energieniveauübergängen mit definierten Wahrscheinlichkeiten und damit eine elementspezifische Serie von Röntgenlinien mit bestimmten Energien und Intensitätsverhältnissen (Abb.4). Damit eröffnet sich die Möglichkeit, die chemische Zusammensetzung der bestrahlten Probenstelle zu ermitteln. Die Röntgenquanten mit Energien bis einige keV können den Festkörper nahezu aus dem gesamten birnenförmigen Wechselwirkungsbereich verlassen, für niedrige Energien gibt es Einschränkungen. Das Informationsvolumen liegt also im Bereich von 1-3  $\mu\text{m}$  Tiefe und Durchmesser. Damit resultiert im Fall des stehenden Elektronenstrahls (ohne Rasterung) ein minimales Analysevolumen in der Größenordnung 1 bis wenige  $\mu\text{m}^3$ . Aus diesem Grund wird die Methode als Röntgenmikrobereichsanalyse bezeichnet. Die Detektion kann entweder wellenlängen- oder energiedispersiv (WDXS bzw. EDXS) erfolgen.

## 2.1 Mikroskopaufbau und Abbildungsvorgang

Bei der Rasterelektronenmikroskopie wird der zu untersuchende Probenbereich mit einem sehr schmalen Elektronenstrahl (Durchmesser wenige nm) punkt- und zeilenweise abgetastet. Für jeden Abtastpunkt werden die Signalträger detektiert und für die synchron ablaufende Bildentstehung verwendet.

Die Elektronenstrahlerzeugung findet im oberen Geräteteil statt. Als Elektronenemitter wird ein Wolframdraht oder ein  $\text{LaB}_6$ -Einkristall oder eine Feldemissionskathode eingesetzt. Die emittierten Elektronen werden durch den Potentialunterschied (5 ... 30 kV, < 5 kV für spezielle Fälle) zwischen Emitter (Kathode) und Anodenlochscheibe abgesaugt und beschleunigt. Die Bündelung des Elektronenstrahls erfolgt als erstes durch das Wirken der sogenannten Wehnelt-Blende und im weiteren im Bereich der Kondensorlinse. Durch Ablenkspulen wird die Rasterung des Elektronenstrahls realisiert. Die x-,y-Auslenkungen des Rasterfeldes bestimmen die Vergrößerung der REM-Abbildung. Mit dem Ziel einer „scharfen“ Abbildung wird der Elektronenstrahl mittels Objektiv so fokussiert, dass er in Höhe der Untersuchungsfläche ein Querschnitts-Minimum erreicht. Damit stimmen Brennebene der Objektivlinse und Probenhöhe überein.

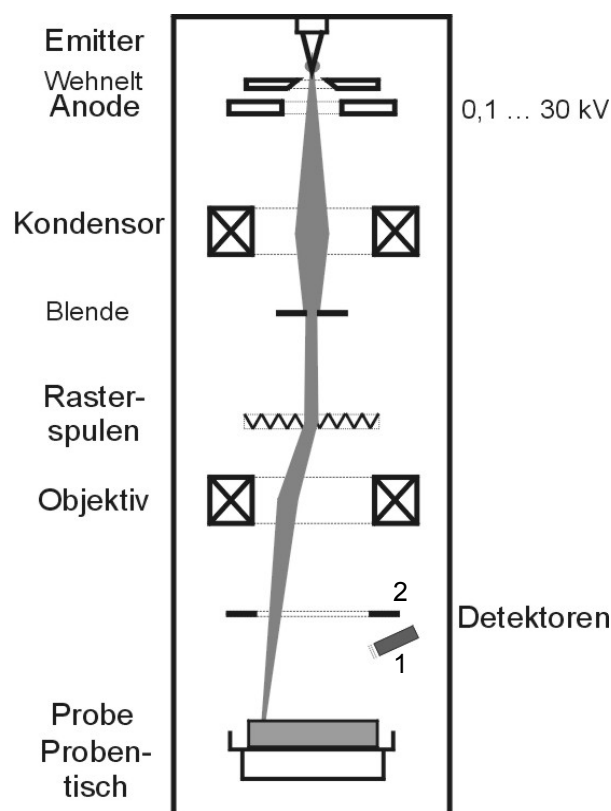


Abb.5 Prinzipieller Geräteaufbau

Die Bereiche der Strahlerzeugung, der Elektronenoptik und der Probenraum befinden sich unter Hochvakuumbedingung.

Der Grauwert jeden Bildpunktes der REM-Abbildung korreliert mit der Anzahl der am zugehörigen Probenabtastpunkt ausgelösten SE und reflektierten Elektronen (RE). Die energiearmen SE werden mittels einer positiven geschalteten Gitterelektrode abgesaugt und dem Detektor 1 zugeführt. Die energiereichen RE bewegen sich geradlinig im Raum und nur der auf die Detektorfläche treffende RE-Anteil trägt zum Bildsignal bei. Je höher die Anzahl der vom Detektor eingefangenen Elektronen, desto heller erscheint der zugehörige Bildpunkt. Die Anzahl der bilderzeugenden SE ist wesentlich höher im Vergleich zu den RE. Aus diesem Grund werden mit dem Detektor 1 sogenannte SE-Aufnahmen erzeugt. Ein zweiter, ringförmiger Detektor (2) wird ausschließlich für die Abbildung mit RE eingesetzt.

Der Einfluss von Topographie und Material (Ordnungszahl, Dichte, elektr. Leitfähigkeit) auf die bilderzeugende Elektronenausbeute an jedem Abtastpunkt der Probe bildet die Basis für den Bildkontrast.

### **Materialkontrast:**

Die Ausbeute an SE hängt von der Elektronenanzahl in der Atomhülle der chem. Elemente ab. Sie ist für schwere Elemente wesentlich höher als für leichte Elemente. Deshalb können Gefüge-Phasen mit unterschiedlicher Zusammensetzung anhand der unterschiedlichen Grauwerte im Bild wahrgenommen werden. Auch die Rückstreuung von Primärelektronen infolge Wechselwirkung mit den Atomkernen nimmt mit steigender Ordnungszahl zu. Damit erscheinen Probenstellen mit höherer mittlerer Ordnungszahl heller als solche mit niedriger Ordnungszahl. Aber für einen wahrnehmbaren Kontrast sind Ordnungszahlunterschiede wesentlich größer als 1 notwendig. Die zwei Detektionssysteme unterscheiden sich bezüglich der Stärke des Materialkontrastes. RE-Aufnahmen mit dem Detektor 2 sind besonders kontrastreich.

### **Topographieeffekt (für die SE-Abbildung):**

1) Die Anzahl der im oberflächennahen Bereich erzeugten und ausgetretenen Sekundärelektronen steigt mit größer werdender Neigung der Probenoberfläche aus der Horizontalen. Deshalb nimmt der Bildpunkt-Grauwert mit der Neigung zu. 2) An Oberflächenstufen werden besonders viele Elektronen herausgelöst, es entsteht ein heller Kantensaum. 3) Der Detektor 1 ist seitlich angebracht. Der Grad der SE-Absaugung sinkt mit zunehmender Neigung der Flächen vom Detektor weg. So wird eine Quasi-Schrägbeleuchtung des Objektes vorgetäuscht. 4) Tiefgehende Poren erscheinen dunkel, weil dort das Absaugen der SE stark behindert ist.

Meist sind beide Kontrastarten in der REM-Aufnahme enthalten. Zu den Ausnahmen zählen ungeätzte Schliifflächen (hier nur Materialkontrast) und Ober- bzw. Bruchflächen von einphasigen Werkstoffen (hier nur Topografiekontrast).

## **2.2 Auflösungsvermögen und Schärfentiefe**

Das *Auflösungsvermögen* wird im wesentlichen bestimmt durch Strahlquerschnitt und –stromstärke am Untersuchungsort und durch die Auswahl der Signalträger (SE bzw. RE). Für die Abbildung mit Sekundärelektronen wird das bessere Auflösungsvermögen im Bereich von einigen Nanometern bis wenige 10 nm erreicht. Für Rückstreuелеktronen ergeben sich Einschränkungen aufgrund der Streuung in der Probe.

Der Abbildungs-Vergrößerungsbereich kann zwischen 10fach und einigen 10.000fach variiert werden. Der obere Vergrößerungsbereich kann nur genutzt werden, wenn die Probe entsprechend feine topografische Merkmale bietet.

Mit dem Begriff *Schärfentiefe* wird das Höhenintervall bezeichnet, in dem die Details einer unebenen Untersuchungsfläche trotz unterschiedlicher Höhe gleichzeitig scharf abgebildet werden können. Die Größe des Höhenintervalls wird durch die Konvergenz des Elektronenstrahles zwischen Objektiv und Probe beeinflusst und ist damit von der Abbildungsvergrößerung abhängig. Die Schärfentiefe variiert zwischen wenigen Zehntel mm bei Vergrößerungen < 100fach und wenigen Zehntel µm bei Vergrößerungen ≥ 10000fach.

Die Wahrnehmung der Untersuchungsfläche als 3-dimensionales Objekt (im Fall von Oberflächen und Bruchflächen) wird erschwert, da das Bild nur eine Projektion der Untersuchungsfläche darstellt. Diesem Nachteil kann entgegen gewirkt werden, indem die Probe gekippt wird (30-80°).

## **2.3 Anwendungspotenzial**

Abbildung von Oberflächen, Schliifflächen, Bruchflächen kompakter Werkstoffe und Schichten sowie von festen Ausgangsstoffen (Pulver, Fasern, ....). Je nach Zielstellung der Untersuchung sollten Probenschlifflife geätzt oder nicht geätzt sein.

## **2.4 Probenpräparation**

Anpassung an die Probenhaltergeometrie (verschiedene Ausführungen).

Metallografische Schliifpräparation analog zur Lichtmikroskopie. Die zu untersuchenden Schichten oder Grenzflächen sollten senkrecht angeschnitten sein.

Forderungen an den Zustand: sauber, trocken und nicht elektrisch isolierend.

Bei elektrisch isolierendem Probenmaterial oder Einbettung wird die Stromableitung mit Hilfe einer dünnen Beschichtung (Kohlenstoff, Gold) realisiert.

### 3.1 Detektion der charakteristischen Röntgenstrahlung

Als Detektor wird eine spezielle, in Sperrichtung geschaltete Fotodiode auf Si- oder Ge-Basis verwendet. Jedes einfallende Röntgen-Quant wird einzeln vermessen. Dabei wird es in dem eigenleitenden Halbleiterbereich vollständig abgebremst. Die Anzahl der gebildeten Elektronen-Loch-Paare korreliert mit der ursprünglichen Energie des X-Quants. Der resultierende Ladungsimpuls wird in ein elektrisches Signal umgesetzt und einem Vielkanalanalysator mit 1024 oder 2048 Energiekanälen zugeführt. Die registrierten Quanten werden also nach ihrer Energie sortiert und gezählt. Als Ergebnis entsteht eine Energieverteilung der X-Quanten, die als *Röntgenenergiespektrum* bezeichnet wird (Abb.6).

### 3.2 Analyse der chemischen Zusammensetzung

Zunächst wird im Röntgenenergiespektrum eine Zuordnung der durch die charakteristische Strahlung erzeugten Peaks zu chemischen Elementen durchgeführt. Dabei werden die in Abschnitt 1 beschriebenen Zusammenhänge beachtet.

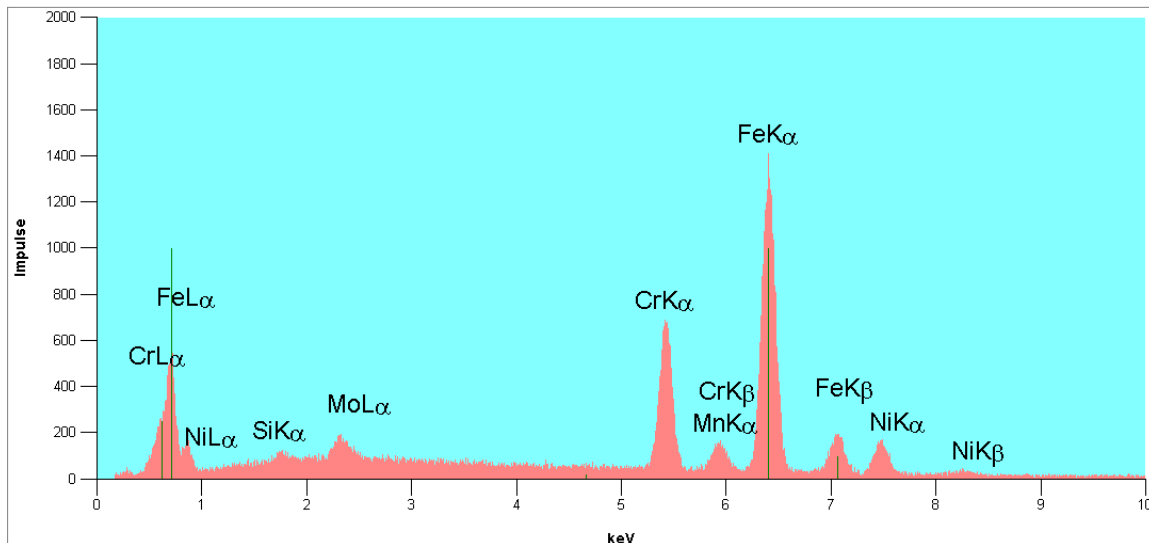


Abb.6 Experimentelles Röntgenenergiespektrum mit Peak-Identifizierung

Die Bestimmung der Elementanteile erfolgt über den Vergleich der Peakflächeninhalte mit den Spektren von Proben bekannter Zusammensetzung, sogenannte Standardspektren.

Die *Nachweisgrenze* wird durch den Aufbau der Atomhülle der Elemente und durch das Detektions-system bestimmt. Elemente mit Ordnungszahl >10 können ab einer Konzentration von ca. 0,5 Gew.-% nachgewiesen werden. Be, B, C und N können nur in größeren Konzentrationen nachgewiesen werden und eine Quantifizierung ist meist nicht sinnvoll. Für H bis Li gibt es keine Nachweismöglichkeit.

Bei der Quantifizierung von Hauptelementanteilen ist mit einem relativen Fehler von ca. 5 % zu rechnen. Für leichtere Elemente ergeben sich größere Fehlerbereiche.

Voraussetzung für die quantitative Auswertung sind 1) ebene, nicht raue Untersuchungsflächen und 2) die homogene Elementverteilung innerhalb des gewählten Anregungsvolumens (1-3  $\mu\text{m}$ ). Das bedeutet, Untersuchungen an Bruchflächen sind wesentlich eingeschränkt (!) und die Zusammensetzung von Gefügebestandteilen mit Abmessungen  $\leq 1 \mu\text{m}$  kann nicht sicher ermittelt werden.

### 3.3 Analyse-Arten

Bei der Bestrahlung eines größeren Probenbereichs kann die Bestimmung der durchschnittlichen Elementkonzentrationen durchgeführt werden (*Durchschnittsanalyse*).

Das punktweise Abtasten eröffnet auch die Möglichkeit der lokalen, d.h. orts aufgelösten Analyse und der Elementverteilungsanalyse. Die sogenannte *Punktanalyse* mit dem kleinst möglichen Analysevolumen wird bei stehendem und gezielt positioniertem Elektronenstrahl durchgeführt. Damit ist die Analyse der einzelnen Phasen im Gefüge mit der Mindestabmessung 2-3  $\mu\text{m}$  möglich. Weiterhin kann die *Elementverteilung* durch ein- oder zweidimensionales Abtasten mit dem Elektronenstrahl ermittelt werden. Diese Arten der Analyse werden als Linescan bzw. Mapping bezeichnet.