

**Transmissionselektronenmikroskopie im Rahmen der LV  
Experimentelles Praktikum 513.119**

**Werner Grogger  
Gerald Kothleitner**

**Institut f. Elektronenmikroskopie  
Steyrergasse 17, 8010 Graz  
[www.felmi-zfe.at](http://www.felmi-zfe.at)**

## Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)

Die Analyse der Struktur und der chemischen Zusammensetzung nanometergroßer Bereiche von Festkörpern ist Aufgabe der analytischen Transmissionselektronenmikroskopie (TEM, AEM). Abb.1 zeigt ein solches AEM im Querschnitt.

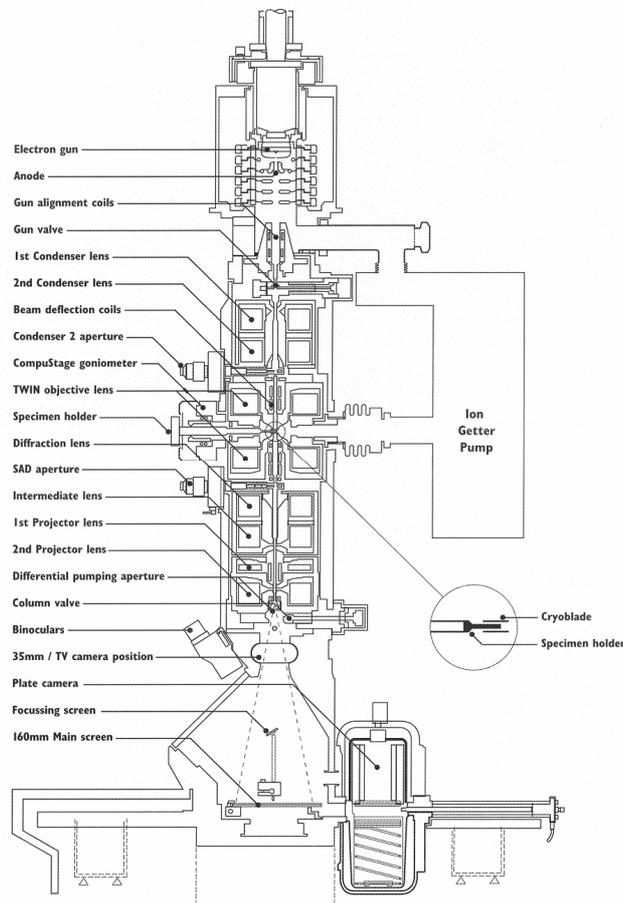


Abb. 1: Querschnitt durch ein analytisches Transmissionselektronenmikroskop (AEM).

Die von einer Kathode ausgehenden Elektronen (thermisch bzw. mittels Feldemission) werden auf bis zu 200 keV beschleunigt und durch ein Kondensorenliniensystem auf die Präparatenebene fokussiert, wobei Probendicken bis zu einigen 100 nm durchstrahlt werden können. In weiterer Folge erzeugt eine Objektivlinse ein geringfügig vergrößertes Zwischenbild, das von den nachfolgenden Linsen (Beugungs-, Zwischen- und Projektivlinsen) weitervergrößert wird und anschließend am Leuchtschirm betrachtet oder digital verarbeitet werden kann. Alternativ kann auch das in der hinteren Brennebene des Objektivs liegende Beugungsbild des Präparates abgebildet werden (s. Abb. 4). Die als Hochauflösungselektronenmikroskopie (HR-TEM) bezeichnete Methode ermöglicht die atomare Abbildung von Probendetails (Gitterabbildung, Defekte) und mittels Elektronenbeugung (ED) kann die vorliegende Kristallstruktur mit hoher lateraler Auflösung ermittelt werden.

Während zur Bildentstehung im TEM hauptsächlich die elastisch gestreuten Elektronen beitragen, so sind für die analytischen Methoden im TEM die inelastischen Wechselwirkungsprozesse zwischen einfallenden Primärelektronen und der Probe wichtig (s. Abb.2).

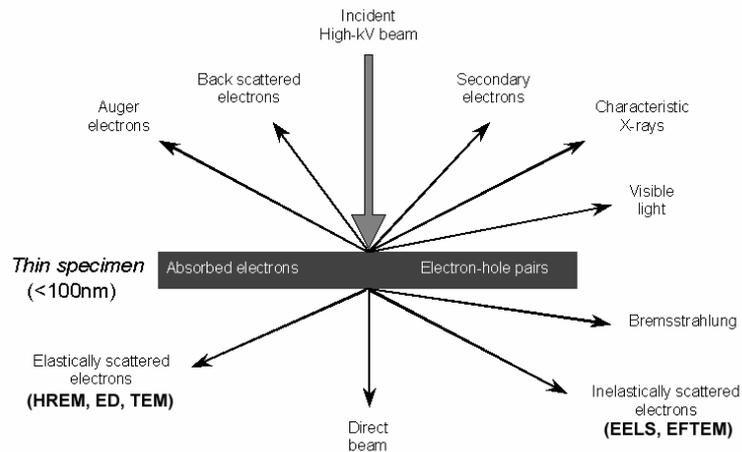


Abb. 2: Wechselwirkungsschema hochenergetischer Primärelektronen eines AEMs mit einem elektronentransparenten Festkörper.

Diese Wechselwirkungsprozesse können entweder direkt über die Messung des Energieverlustes des Primärelektrons (Elektronenenergieverlustspektroskopie, EELS), oder als Sekundärprozess durch den Übergang des ionisierten Atoms in seinen Grundzustand (energie-dispersive Röntgenspektroskopie, EDXS) beobachtet und zum ortsaufgelösten qualitativen und quantitativen Nachweis von nahezu allen chemischen Elementen verwendet werden. Eine genaue Analyse des Elektronenspektrums ermöglicht überdies Aussagen zur elektronischen Struktur eines Festkörpers, aus denen Bindungsinformationen und optische Parameter abgeleitet werden können. Aufbauend auf EELS können durch Auswahl ganz bestimmter inelastischer Wechselwirkungen energiegefilterte Abbildungen mit Nanometerauflösung erhalten werden, eine Technik, die mit dem Kürzel EFTEM (energiefilternde TEM) bezeichnet wird. Eine zusätzliche Möglichkeit bietet die Rastertransmissionsmikroskopie (Scanning TEM, STEM) in Kombination mit EELS und EDXS, wo mit Hilfe eines feingebündelten Elektronenstrahles strukturelle und chemische Informationen aus bis zu  $\sim 0,2$  nm kleinen Bereichen gewonnen werden können.

Die analytische Transmissions-Elektronenmikroskopie ist heute eine der für detaillierte Materialuntersuchungen am häufigsten eingesetzten Methoden zur Charakterisierung heterogener Festkörper in der modernen Werkstoffforschung und Strukturbiologie. Die Fragestellungen sind äußerst divers und reichen dabei von der Charakterisierung von Ausscheidungen in Stählen und Legierungen über die Defektanalytik von Halbleiterbauelementen und Keramiken bis hin zum Nachweis bzw. der Lokalisierung von Verbindungen und Fremdstoffen in biologischen Strukturen.

Punktauflösung (nm)	0.24
Linienauflösung (nm)	0.10
Informations Limit (nm)	0.15
HR STEM Auflösung (nm)	0.20
Elektronenbeugung (nm)	1-500
EFTEM Auflösung (nm)	< 1
EELS-Energieauflösung (eV)	< 0.3
EELS Elemente	ab Li
EDXS Elemente	ab B

Tabelle 1: Kenndaten im Bereich der analytischen Elektronenmikroskopie.

## Hochauflösungstransmissionselektronenmikroskopie (HR-TEM), Elektronenbeugung (SAED, CBED)

Einer der deutlichsten Vorteile des Transmissionselektronenmikroskopes (TEM) im Vergleich zum Lichtmikroskop ist das wesentlich bessere Auflösungsvermögen. Während im Lichtmikroskop sichtbares Licht mit einer Wellenlänge von 380 bis 750 nm verwendet wird, haben die Elektronen, die im TEM zur Bildentstehung herangezogen werden, eine um einen Faktor 100.000 bis 1.000.000 kürzere Wellenlänge (0,001 bis 0,004 nm). Da die Wellenlänge der verwendeten „Lichtquelle“ maßgeblich das Auflösungsvermögen beeinflusst, können mit dem TEM kleine Strukturen aufgelöst werden, deren Dimensionen im Bereich von 0,1 nm liegen. Dieser „Nanobereich“ wird mittels Hochauflösungs-TEM (High Resolution TEM, HR-TEM) zugänglich: In Abb.3a ist ein kleines Nanodreieck aus Gold abgebildet (Seitenlänge etwa 165 nm). Ein kleines Detail dieses Dreiecks wurde bei höherer Vergrößerung aufgenommen, sodass die einzelnen Atomsäulen des Gold-Nanoteilchens sichtbar werden (Abb.3b).

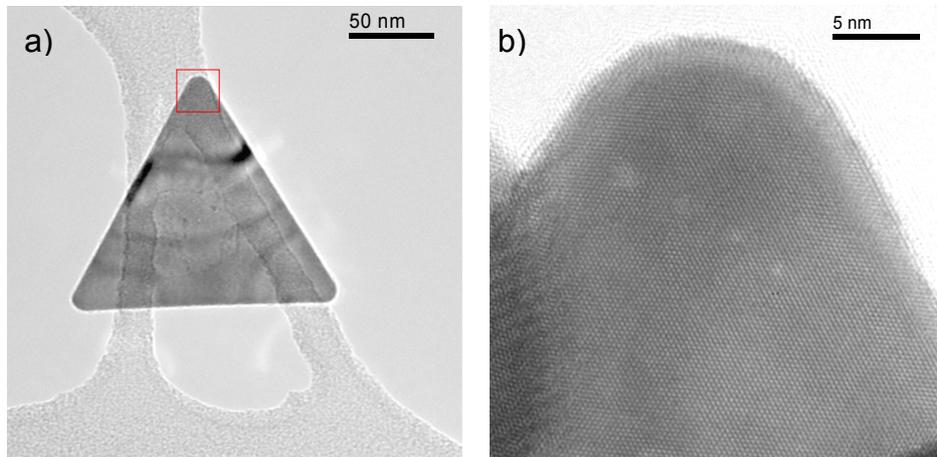


Abb. 3: Nanodreieck aus Gold: (a) ganzes Dreieck bei mittlerer Vergrößerung; (b) HR-TEM-Bild (Ausschnitt aus (a) bei höherer Vergrößerung).

Diese atomar aufgelösten TEM-Bilder entstehen durch „Phasenkontrast“. Dabei sind nicht Materialunterschiede oder unterschiedlich dicke Probenbereiche für den Kontrast verantwortlich, sondern „Phasenunterschiede“ der in unterschiedliche Richtungen gebeugten Elektronen, die beim Durchgang durch die kristalline Probe entstehen. Um möglichst aussagekräftige Bilder zu erhalten, muss die Probe extrem dünn sein (am besten nur wenige nm), was hohe Anforderungen an die Probenpräparation stellt.

Die Grundlage für die Entstehung von HR-TEM-Bildern ist die Beugung der Elektronen am Kristallgitter der Probe, wobei der Beugungswinkel von der Wellenlänge der Elektronen und den kristallografischen Parametern der Probe abhängt. Werden Beugungsbilder (Röntgen- oder Elektronenbeugungsbilder) aufgenommen, lässt sich so Information zur kristallografischen Struktur der Probe gewinnen (Abb.4).

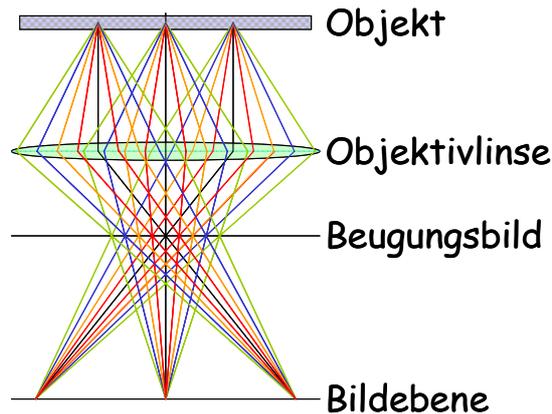


Abb. 4: Strahlengang bei der Objektivlinse: In der hinteren Brennebene der Objektivlinse treffen sich alle Elektronen, welche die Probe unter dem gleichen Winkel verlassen haben (Beugungsbild), während in der Bildebene alle Elektronen fokussiert werden, die vom gleichen Ort auf der Probe stammen.

Einkristalline Proben – wie das Gold-Nanoteilchen in Abb.3 – erzeugen ein Beugungsmuster, das aus einzelnen Beugungspunkten (-reflexen) besteht, während polykristalline Proben Ringdiagramme zeigen. Im TEM kann das Beugungsbild auf Knopfdruck dargestellt werden, wobei hier hinsichtlich des beleuchtenden Elektronenstrahles zwischen zwei unterschiedlichen Betriebsarten unterschieden wird.

Wird für ein Beugungsbild ein paralleles Strahlenbündel zur Beleuchtung der Probe benützt, spricht man von Feinbereichsbeugung (selected area electron diffraction, SAED). Als Beispiel ist das SAED-Bild des Gold-Nanodreiecks in Abb.5 dargestellt.

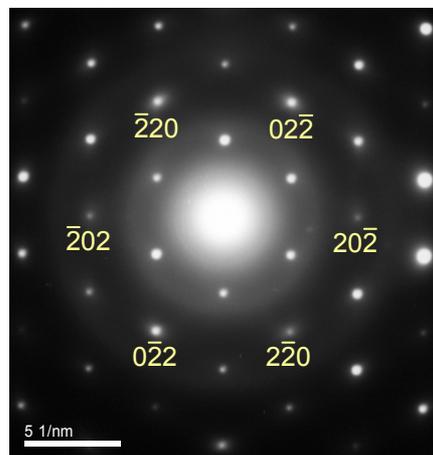


Abb. 5: SAED-Bild eines Gold-Nanodreiecks.

Wie angedeutet, kann jedem Punkt im Beugungsbild ein Miller-Index und damit eine bestimmte Netzebene des Kristalls zugeordnet werden, wobei der Abstand des Punktes vom Zentrum des Beugungsbildes umgekehrt proportional zum entsprechenden Netzebenenabstand ist. Aus einem Beugungsbild lassen sich also sehr einfach die Netzebenenabstände in der Probe bestimmen.

Alternativ dazu kann der Elektronenstrahl auch auf die Probe fokussiert werden, was die Strukturanalyse sehr kleiner Probenbereiche erlaubt (10 nm). Man spricht hier von

konvergenter Elektronenbeugung (convergent beam electron diffraction, CBED). In diesem Fall entsteht kein Punktmuster, sondern die Punkte weiten sich - entsprechend dem Konvergenzwinkel des Strahls - zu kreisförmigen Scheiben auf. CBED-Bilder beinhalten mehr Information als konventionelle SAED-Bilder (Abb.6): Zusätzlich zu Netzebenenabständen können auch Aussagen über die Symmetrie des vorliegenden Kristallsystems (Punktgruppe, Raumgruppe), die exakte Wellenlänge der Elektronen, Gitterparameter und die Einheitszelle selbst getroffen werden. Durch die Kombination von CBED mit der energiefilternden TEM (EFTEM) können die meisten inelastisch gestreuten Elektronen ausgeblendet werden, was zu einer wesentlichen Verbesserung des Kontrastes in CBED-Bildern führt und somit eine genauere quantitative Auswertung ermöglicht.

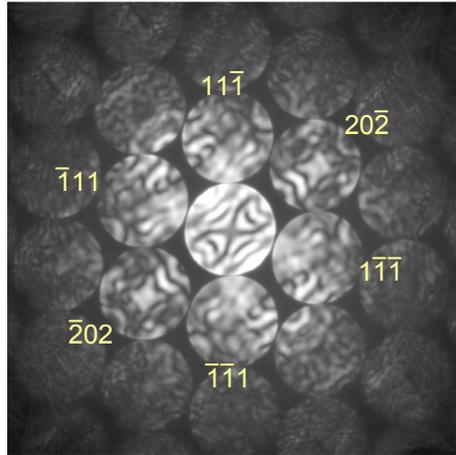


Abb. 6: CBED-Bild eines Silizium-Einkristalls ([101]-Zonenachse, energiegefiltert).

## Energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDXS)

Zusätzlich zu seiner rein abbildenden Funktion kann ein Transmissionselektronenmikroskop (TEM) auch als analytisches Werkzeug zur Charakterisierung von Festkörpern eingesetzt werden (analytisches TEM, AEM). Hier sind vor allem die energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDXS) und die Elektronenenergieverlustspektroskopie (EELS) wichtig. Mit Hilfe dieser Methoden werden die durch den Elektronenbeschuss der Probe entstehenden Signale zur Bestimmung der chemischen Zusammensetzung verwendet. Beide Methoden ergänzen sich in vielen Fällen, wobei der Hauptanwendungsbereich von EDXS im Bereich der Elemente mittlerer und hoher Ordnungszahlen liegt, und EELS die leichten Elemente abdeckt und zusätzliche Information zur chemischen Bindung der Atome in der Probe liefert.

Durch den Beschuss der Probe mit hochenergetischen Elektronen im TEM können beim Durchgang dieser Elektronen durch die Probe Atome ionisiert werden. Fällt ein in einer inneren Schale ionisiertes Atom in den Grundzustand zurück, wird die Leerstelle durch ein äußeres Elektron wieder gefüllt. Dabei wird die Energiedifferenz zwischen dem angeregten Zustand und dem Grundzustand des Atoms entweder an ein Hüllenelektron abgegeben, das als Auger-Elektron den Atomverband verlässt, oder als Photon freigesetzt (charakteristische Röntgenstrahlung, mit EDXS registrierbar). Während Auger-Elektronen im TEM i.A. nicht untersucht werden, bieten die Röntgenquanten eine leicht zugängliche Informationsquelle.

### Detektion von Röntgenquanten

Als Röntgendetektoren für das TEM werden vorwiegend Halbleiterdetektoren aus Silizium (Si(Li)-Detektor) oder Germanium (HPGe-Detektor) eingesetzt (Abb.7). Diese halbleitenden Materialien sind indirekte Halbleiter und besitzen ein voll besetztes Valenzband und ein weitgehend unbesetztes Leitungsband. Einfallende Röntgenstrahlung kann Elektronen aus dem Valenz- in das Leitungsband anheben und dadurch die Leitfähigkeit des Halbleiters erhöhen (innerer photoelektrischer Effekt, Photoleitung). Legt man eine Spannung an den Halbleiter, so werden die so entstandenen freien Ladungsträgerpaare getrennt und wandern zu den Elektroden (Stromimpuls). Dieses Signal wird verstärkt, digitalisiert und in einem Spektrum angezeigt. Tab.2 zeigt typische Kenndaten von EDX-Detektoren.

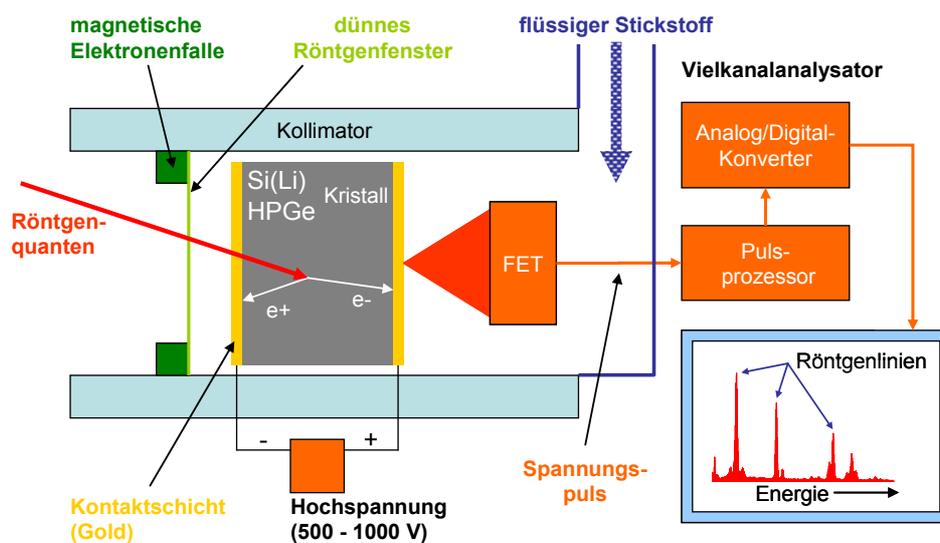


Abb. 7: Aufbau eines Halbleiter-Röntgendetektors (schematisch).

	Si(Li)	HPGe
mittlere Energie zur Erzeugung eines Ladungsträgerpaares	3.86 eV	2.98 eV
Energieauflösung (Mn-K $\alpha$ )	130 - 150 eV	115 - 135 eV
Detektorfenster (Beispiele)		
Beryllium	ab $_{11}\text{Na}$ ( $\geq 1$ keV)	ab $_{11}\text{Na}$ ( $\geq 1$ keV)
ultradünnes Polymerfenster	ab $_5\text{B}$ ( $\geq 0.2$ keV)	ab $_5\text{B}$ ( $\geq 0.2$ keV)
Detektionsbereich	$\leq 30$ keV	$\leq 120$ keV

Tabelle 2: Einige typische Kenndaten von EDX-Detektoren für TEM.

### Informationsgehalt eines EDX-Spektrums

Im EDX-Spektrum sind die charakteristische Röntgenstrahlung (Röntgenlinien oder -peaks), sowie unspezifische Bremsstrahlung (Untergrund) sichtbar (Abb.8). Mit Hilfe der Position der Röntgenlinien im Spektrum lassen sich eindeutig und rasch die in der Probe enthaltenen Elemente identifizieren (qualitative Analyse) und über die Anzahl der detektierten Röntgenquanten (= Intensität) Rückschlüsse auf die Konzentrationen der betreffenden Elemente ziehen (quantitative Analyse). Je nach Durchmesser des einfallenden Elektronenstrahls können Probenstellen im Bereich von 1 nm bis einige  $\mu\text{m}$  chemisch analysiert werden. Abb.8 zeigt ein Röntgenspektrum einer Hartmetallprobe, das mit einem HPGe-Röntgendetektor aufgenommen wurde. In diesem Spektrum sind die Röntgenlinien von Kohlenstoff (0.282 keV) bis Wolfram (69.09 keV) zu sehen.

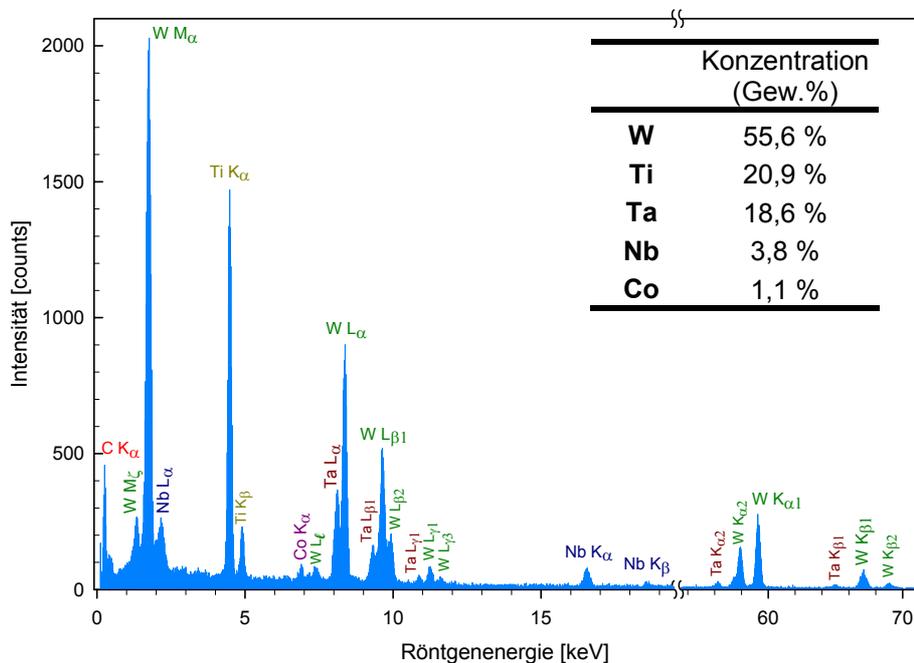


Abb. 8: Röntgenspektrum einer Hartmetallprobe (HPGe-Detektor mit ultradünnem Fenster); Insert: Quantifizierung der Elemente W, Ti, Ta, Nb und Co.

Die Quantifizierung eines Röntgenspektrums (Abb.8, Insert) kann typischerweise mit einer Genauigkeit von wenigen Prozent durchgeführt werden, was wesentlich vom analysierten Element abhängt. Auch für die Nachweisempfindlichkeit lässt sich kein einzelner Wert angeben, da diese von unterschiedlichen Faktoren bestimmt wird (Messzeit, analysiertes Element, Probenzusammensetzung). In den meisten Fällen können Elemente bis in den Bereich von 0.1 bis 1 Gewichts-% nachgewiesen werden; unter besonderen Bedingungen kann die Nachweisempfindlichkeit bis in den 100 ppm-Bereich gedrückt werden.

## Elektronenenergieverlustspektroskopie (EELS)

Zur Bestimmung der lokalen chemischen Zusammensetzung der Probe ist neben EDXS die Elektronenenergieverlustspektroskopie (EELS) sehr gut geeignet, mit der chemische Elemente in sehr kleinen Probenbereichen bis zu einem Nanometer analysiert werden können. Hochenergetische Elektronen mit einer Beschleunigungsspannung von 100.000 bis 300.000 Volt können sehr dünne Proben (<100 nm) durchstrahlen und verlieren aufgrund der inelastischen Streuung an den in der Probe enthaltenen Atomen Energie. Für die Messung dieser inelastisch gestreuten Elektronen muss das TEM mit einem Energieverlustspektrometer ausgerüstet werden. Im Magnetfeld des Spektrometers werden Elektronen in Bezug auf ihre Energieverluste aufgetrennt, das Spektrum wird mittels magnetischer Linsen vergrößert und auf einen CCD-Detektor projiziert (Abb. 9).

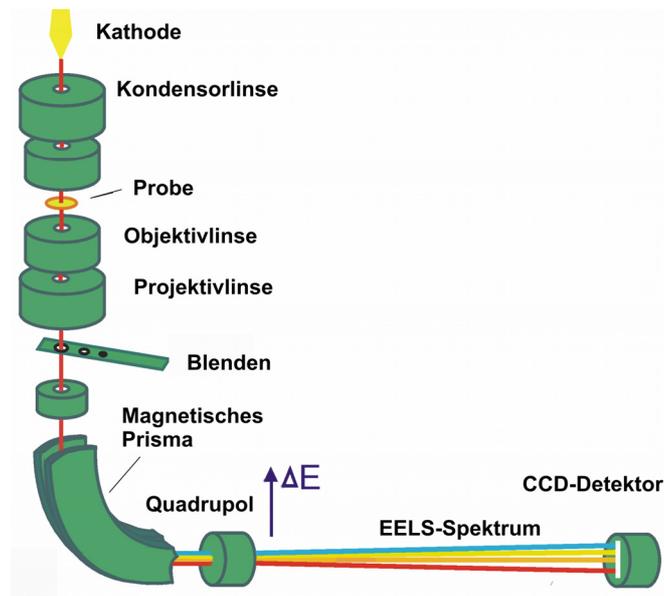


Abb. 9: Schematische Darstellung eines Transmissionselektronenmikroskops mit EELS-Spektrometer.

Die EELS-Spektroskopie ermöglicht die Analyse der Elemente von Li bis U, wobei anzumerken ist, dass vor allem die leichten Elemente, Übergangsmetallelemente und die Seltenerdelemente mit hoher Effizienz detektiert werden können. H, He und einige schwerere Elemente von Rh bis Bi sind dagegen nicht immer leicht nachzuweisen. Insbesondere bei schweren Elementen sollte für die Analytik dünner Schichten EDXS als ergänzende Methode herangezogen werden. Elemente können im EELS-Spektrum eindeutig identifiziert werden, da die hochenergetischen Elektronen beim Durchgang durch die Probe einzelne Atome ionisieren, indem sie Innerschalenelektronen herausschlagen und auf unbesetzte Energieniveaus anheben. Im Spektrum erscheint dann die für ein Element spezifische Ionisationskante, die auf einem teilweise sehr hohen Untergrund sitzen kann, weswegen die sorgfältige Optimierung des Signal-Untergrund-Verhältnisses durch die Auswahl geeigneter experimenteller Bedingungen eine wesentliche Voraussetzung für die Aufnahme aussagekräftiger EELS-Spektren darstellt (Abb. 10).

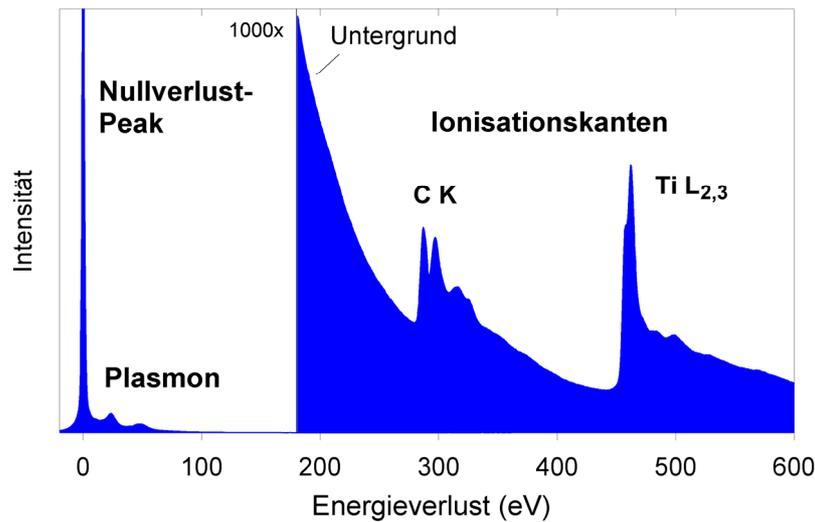


Abb. 10: EELS-Spektrum von Titankarbid (Probendicke 20 nm, aufgenommen mit 200 kV).

Die Intensitäten der Ionisationskanten ermöglichen die quantitative Analyse der Probe mit einer Genauigkeit von einigen Prozent. Die Nachweisempfindlichkeit hängt sehr stark von der chemischen Zusammensetzung der Matrix und der Probendicke ab. Typische Werte liegen im Bereich von 0.1 bis 1 at%, in besonderen Fällen konnten sogar einige ppm (z.B. La in Glasmatrix) nachgewiesen werden. Zusätzlich besitzen die Ionisationskanten eine Feinstruktur, die Rückschlüsse auf den chemischen Bindungszustand des angeregten Atoms ermöglicht. Die Feinstrukturen werden willkürlich in zwei Teile unterteilt: Der Nahkantenbereich (ELNES = Energy-Loss Near Edge Fine Structure) und der kantenferne EXELFS-Bereich (Extended Energy-Loss Fine Structure) können für die Bestimmung elektronischer Zustände, Koordinationszahlen, Oxidationsstufen und der Bindungsabstände herangezogen werden. Durch den Einbau eines Monochromators in die elektronenoptische Säule des TEM kann die Energieauflösung auf unter 0.2 eV reduziert und damit auch der Informationsgehalt des EELS-Spektrums wesentlich erweitert werden (Abb.11).

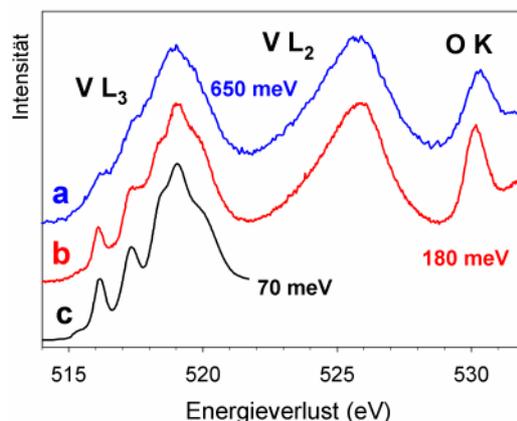


Abb. 11: EELS-Spektren eines  $V_2O_5$ -Einkristalls (100 nm Durchmesser); a. EELS mit konventionellem TEM-EELS-System; b. EELS mit Monochromator-TEM-EELS-System und mit unterschiedlicher Energieauflösung und c. Röntgenabsorptionsspektrum aufgenommen mit Synchrotronstrahlung.

Der Niederverlustbereich des Spektrums ( $<50$  eV) rührt von inelastischen Wechselwirkungen mit Elektronen in äußeren Energieniveaus bzw. dem Valenzband- und Leitfähigkeitsband her und liefert damit Informationen über die elektronischen und physikalischen Eigenschaften der Probe. Neben der Anregung von kollektiven Schwingungen bei Metallen (Plasmonen) können auch Intraband- und Interband-Übergänge sowie die Bandlücke bei Halbleitern gemessen werden. Das Niederverlustspektrum kann mit der dielektrischen Funktion beschrieben werden, deren Imaginärteil die „Absorption“ repräsentiert. Damit können Korrelationen zwischen EELS-Spektroskopie und optischen Materialkonstanten wie Brechungszahl und Absorptionsindex hergestellt werden.

Zusammenfassend ist darauf hinzuweisen, dass der große Vorteil der EELS-Spektroskopie in der exzellenten Ortsauflösung liegt, die bei sehr dünnen Proben im Wesentlichen nur vom Durchmesser des Elektronenstrahls abhängt. Ist das TEM mit einer Feldemissionskathode ausgerüstet, können sogar Probenbereiche, die zwischen 1 und 2 nm liegen, mit EELS analysiert werden. Aus diesem Grund wurde die EELS-Spektroskopie bereits bei vielen materialwissenschaftlichen und biologischen Problemstellungen erfolgreich eingesetzt, z.B. Korngrenzen und Sekundärphasen in Stählen und Legierungen, Werkstoffbeschichtungen, Halbleiterbauelementen, Keramiken, Magnetwerkstoffe, Hartmetalle, Katalysatoren, Biomaterialien und biologischem Gewebe.

#### Literatur:

Für weitere einführende Literatur empfehlen wir zum Beispiel:

Transmission Electron Microscopy: A Textbook for Materials Science by David B Williams, and C Barry Carter, Springer Verlag