

# Raster-Elektronenmikroskopie

Elektronenmikroskopie und deren spektroskopische Anwendungen

## Diplomarbeit

zur Erlangung des akademischen Grades eines  
Magisters der Naturwissenschaften

an der Karl-Franzens-Universität Graz

vorgelegt von

Dr. Andreas Jank

am Institut für Physik

Begutachter: Prof. Dr. Ulrich Hohenester

Graz, April 2019



## Abstract: Scanning electron microscopy

### Electron microscopy and its spectroscopic applications

The aim of this work is to provide an overview of the theory of electron beam microscopy and its spectroscopic applications based on the present state of knowledge in the technical literature.

For this purpose, the interaction mechanisms of a primary electron beam with the atoms of a material sample and the resulting interaction products are described.

Then the detection of these interaction products and the mechanisms of image formation as well as their interpretation are discussed.

Based on this, the various embodiments of a backscatter and transmission microscope for imaging and spectroscopy use are explained.

The main part of the work deals with questions regarding how the different spectroscopic electron beam microanalysis methods work. Along with looking at what the advantages of these latest applications are, for the various scientific fields in which they are used to analyse the chemical, crystallographic, magnetic, electrical, and optoelectronic properties of a sample in both their surface, as well as their bulk properties, with high lateral resolution. Thus, to connect the physical properties of a material to its internal structure.

## Kurzfassung: Raster-Elektronenmikroskopie

### Elektronenmikroskopie und deren spektroskopische Anwendungen

Ziel dieser Arbeit ist es, einen Überblick in die Theorie der Elektronenstrahl-Mikroskopie und ihren spektroskopischen Anwendungen auf Grundlage des in der Fach-Literatur hinterlegten, heutigen Kenntnisstandes zu geben.

Dazu werden die Wechselwirkungs-Mechanismen eines Primärelektronenstrahles mit den Atomen einer Materialprobe und die dabei entstehenden Wechselwirkungs-Produkte beschrieben, bevor auf deren Detektionsmöglichkeiten und den daraus resultierenden Mechanismen der Bildentstehung sowie deren Interpretation eingegangen wird.

Darauf aufbauend werden die verschiedenen Ausführungen eines Rückstreu- und Transmissions-Mikroskops für den Abbildungs- und Spektroskopie-Einsatz erläutert und im Hauptteil der Arbeit die Frage behandelt, wie die unterschiedlichen, spektroskopischen Elektronenstrahlmikroanalyse-Methoden funktionieren und welche Vorteile diese neuesten Anwendungsmöglichkeiten für die verschiedenen Wissenschaftsbereiche bieten, in denen sie eingesetzt werden, um die chemischen, kristallographischen, magnetischen, elektrischen und optoelektronischen Eigenschaften eines Probenmaterials sowohl in ihren Oberflächen- als auch in ihren Volumeneigenschaften mit hoher lateraler Auflösung zu analysieren und so die physikalischen Eigenschaften eines Materials auf seine innere Struktur verknüpfen zu können.

## Inhaltsverzeichnis

|  |           |
|--|-----------|
| Abstract: Scanning electron microscopy .....                           | II        |
| Kurzfassung: Raster-Elektronenmikroskopie .....                        | III       |
| Formelverzeichnis.....   | VII       |
| Abkürzungsverzeichnis .....  | VIII      |
| Einleitung .....   | 9         |
| <b>1. Theorie der Raster-Elektronenmikroskopie .....</b>               | <b>10</b> |
| 1.1 Vergleich eines Lichtmikroskops mit einem Elektronenmikroskop..... | 10        |
| 1.2. Wellencharakter von Materiewellen und deren Wellenlänge .....     | 12        |
| 1.3 Verschiedene Methoden der Elektronenmikroskopie .....              | 14        |
| 1.4 Wechselwirkung von Elektronen mit Materie .....                    | 15        |
| 1.4.1 Elastische und inelastische Streuung .....                       | 15        |
| 1.4.2 Kathodolumineszenz und charakteristische Röntgenstrahlung .....  | 17        |
| 1.4.3 Auger-Elektronen .....   | 17        |
| 1.4.4 Rückstreuelektronen (RE) .....                                   | 18        |
| 1.4.5 Sekundärelektronen (SE).....                                     | 19        |
| 1.4.6 Phononen und Probenstrom.....                                    | 21        |
| 1.5 Vergleich der Wechselwirkung von SE und RE.....                    | 22        |
| 1.6 Proben-Aufladungseffekte.....                                      | 24        |
| 1.7 Interpretation von Oberflächenabbildungen .....                    | 26        |
| 1.8 Bildentstehung beim STEM.....                                      | 28        |
| 1.8.1 Streuabsorptions-Kontrast, Material- und Dickenkontrast .....    | 28        |
| 1.8.2 Beugungs-Kontrast .....  | 30        |
| 1.8.3 Phasen-Kontrast .....  | 31        |

---

|   |           |
|---|-----------|
| 1.8.4 Plasmon Loss Elektronen (PLE) .....   | 32        |
| <b>2. Aufbau der verschiedenen Ausführungen.....</b>                                    | <b>34</b> |
| 2.1 Aufbau eines SEM .....  | 34        |
| 2.1.1 Die Elektronenquelle .....  | 34        |
| 2.1.2 Das Vakuumsystem .....  | 37        |
| 2.1.3 Kondensor-Linsensystem, Objektivlinse und Stigmatoren .....                       | 37        |
| 2.1.4 Die Aperturblende.....  | 43        |
| 2.1.5 Ablenkspulen und signalverarbeitendes System .....                                | 44        |
| 2.1.6 Detektoren .....  | 46        |
| 2.2 Aufbau eines TEM .....  | 51        |
| 2.2.1 Aufbau eines TEM im Unterschied zum SEM.....                                      | 52        |
| 2.2.2 TEM-Detektoren.....   | 53        |
| 2.2.3 Kathodolumineszenz-Detektoren: CCD.....   | 53        |
| <b>3. Anwendungen: Vorteile und Herausforderungen.....</b>                              | <b>57</b> |
| 3.1 Kontrastarten bei der Abbildung von Oberflächen und deren technische Anwendung..... | 58        |
| 3.1.1 Materialkontrast .....  | 60        |
| 3.1.2 Potentialkontrast und Elektronenstrahltestverfahren (EST) .....                   | 61        |
| 3.1.3 Electron Beam-Induced Current (EBIC).....   | 66        |
| 3.1.4 Kristallorientierungskontrast zur kristallographischen Strukturanalyse .....      | 68        |
| 3.2 Elektronenstrahlmikroanalyse-Methoden (ESMA).....                                   | 71        |
| 3.2.1 Auger-Elektronen-Spektroskopie (AES) .....  | 72        |
| 3.2.2 Wellenlängendispersive Röntgenspektroskopie (WDX) .....                           | 76        |
| 3.2.3 Energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX) und Vergleich EDX - WDX ..           | 80        |

---

|   |     |
|---|-----|
| 3.2.4 Kathodolumineszenz-Spektroskopie (CLS).....                           | 83  |
| 3.2.5 (Röntgen)-Photoelektronenspektroskopie (XPS).....                     | 86  |
| 3.2.6 Elektronen-Energie-Verlust-Spektroskopie (EELS).....                  | 86  |
| 3.2.7 Hochauflösende Elektronen-Energieverlust-Spektroskopie (HREELS) ..... | 91  |
| 3.2.8 Oberflächen-Plasmonen-Resonanz-Spektroskopie (SPRS) .....             | 92  |
| 3.3 Einsatzfelder von Elektronenstrahlmikroanalyse-Methoden.....            | 95  |
| 3.3.1 Anwendungen in den Materialwissenschaften.....                        | 95  |
| 3.3.2 Anwendungen in den Biowissenschaften .....                            | 95  |
| 3.3.3 Anwendungen in der Halbleiter-Forschung und -Analyse .....            | 96  |
| 3.3.4 Anwendungen in den Geowissenschaften.....                             | 97  |
| 3.3.5 Anwendungen in der Nanooptik und Plasmonik .....                      | 97  |
| Zusammenfassung.....  | 101 |
| Literaturverzeichnis.....   | 102 |

## Formelverzeichnis

|   |    |
|---|----|
| Formel 1: Wellenlängenabhängigkeit der Auflösungsgrenze zweier Punkte .....   | 11 |
| Formel 2: de Broglie-Wellenlänge eines Elektronenstrahles in Abhängigkeit der kinetischen Energie der Elektronen .....                      | 12 |
| Formel 3: de Broglie-Wellenlänge eines Elektronenstrahles in Abhängigkeit der Beschleunigungsspannung .....                                 | 13 |
| Formel 4: Bragg-Bedingung .....   | 31 |
| Formel 5: Lorentzkraft .....  | 37 |
| Formel 6: Radius der Kreisbahn von Elektronen in einem Magnetfeld .....   | 37 |
| Formel 7: Brennweite einer magnetischen Linse .....   | 39 |
| Formel 8: Größe des Crossovers $d_0$ in Abhängigkeit des Sondenstromes $I_P$ , des Richtstrahlwertes $\beta$ und der Apertur $\alpha$ ..... | 42 |

## Abkürzungsverzeichnis

Die folgende Auflistung gibt einen Überblick der wichtigsten in dieser Arbeit vorkommenden Abkürzungen:

| Abkz.  | Erklärung   |
|--------|---|
| AE     | Auger-Elektronen  |
| AES    | Auger-Elektronen-Spektroskopie                                      |
| CCD    | charge-coupled device, ladungsgekoppeltes Bauteil                   |
| EBIC   | Electron Beam-Induced Current                                       |
| EBIV   | Electron Beam-Induced Voltage                                       |
| EDX    | Energiedispersive Röntgenanalyse (energy dispersive x-ray analysis) |
| EELS   | Elektronen-Energie-Verlust-Spektroskopie                            |
| EST    | Elektronenstrahltestverfahren                                       |
| ESMA   | Elektronenstrahlmikroanalyse-Methoden                               |
| FIB    | focussed Ion beam   |
| HREELS | Hochauflösende Elektronen-Energieverlust-Spektroskopie              |
| KLS    | Kathodolumineszenz-Spektroskopie                                    |
| PE     | Primärelektronen  |
| RE     | Rückstreuelektronen   |
| REM    | Reflektions-Elektronenmikroskope                                    |
| SDD    | Silizium Drift Detektor   |
| SE     | Sekundärelektronen  |
| SEM    | Scanning electron microscopy  |
| STEM   | Scanning transmission electron microscopy                           |
| SPRS   | Oberflächen-Plasmonen-Resonanz-Spektroskopie                        |
| TEM    | Transmissions-Elektronenmikroskopie                                 |
| WDX    | Wellenlängendispersive Röntgenanalyse                               |
| XPS    | (Röntgen)-Photoelektronenspektroskopie                              |



## Einleitung

Die Elektronenstrahl-Mikroskopie hat sich seit seiner ersten Realisierung 1931 durch Ernst Ruska und Max Knoll vor allem in den letzten 40 Jahren zu einer, in allen Wissenschaftszweigen umfassend genutzten Abbildungs-, Untersuchungs- und Material-Analyse-Methode entwickelt, die sowohl Oberflächeneigenschaften als auch Volumeneigenschaften einer Probe liefern kann und deshalb nicht mehr aus der modernen Analytik wegzudenken ist.

Ziel dieser Arbeit ist, aus dieser Fülle der Anwendungs- und Einsatzmöglichkeiten zuerst einen Überblick zu geben über die zugrunde liegende Theorie der Rasterelektronen-Mikroskopie, welche Wechselwirkungsmechanismen bei der Einstrahlung eines Primärelektronenstrahles auf eine Materialprobe wirken und welche Wechselwirkungs-Produkte dabei entsteht. Weiter wird dargestellt, welche verschiedenen Detektoren zur Registrierung der verschiedenen WW-Produkte eingesetzt und wie diese Detektor-Signale für die Bildentstehung und zur Spektroskopie genutzt werden, bevor auf die verschiedenen Arten der Ausführungen eines Rückstreu- und Transmissions-Mikroskops im Abbildungs- oder Spektroskopie-Mode eingegangen wird.

Darauf aufbauend wird weiterführend die Frage behandelt, wie die unterschiedlichen, spektroskopischen Elektronenstrahlmikroanalyse-Methoden funktionieren und welche Vorteile diese neuesten Anwendungsmöglichkeiten überblicksartig für die verschiedenen Wissenschaftsbereiche bieten, wobei die optimale Methode, die für die Analyse der chemischen, kristallographischen, magnetischen, elektrischen und optoelektronischen Eigenschaften und Charakteristika eines Probenmaterials zum Einsatz kommt, von der Art der Probe, dem Ziel der Untersuchung und den analytischen und spektroskopischen Möglichkeiten der Ausführungen abhängt.

Insofern bezieht sich diese Arbeit auf den in der Fach-Literatur hinterlegten, heutigen Kenntnisstand.

# 1. Theorie der Raster-Elektronenmikroskopie

## 1.1 Vergleich eines Lichtmikroskops mit einem Elektronenmikroskop

Die Aufgabe eines Mikroskops (vom griechischen *mikros* = klein und *skopein* = untersuchen) ist es, von kleinsten Strukturen eine stark vergrößerte Abbildung zu erreichen. Dabei ist die Frage, wie klein diese kleinen Strukturen sein können, damit sie noch getrennt, scharf und abbildungstreu dargestellt werden können.

Bei einem Lichtmikroskop betrachtet man kleine Strukturen mit sichtbarem Licht im Wellenlängenbereich  $\lambda = 400\text{nm}$  bis  $750\text{nm}$ . Aus der Theorie der Wellenoptik ist bekannt, dass das Bild eines Punktes, der mit Licht der Wellenlänge  $\lambda$  abgebildet wird, durch Beugungserscheinungen auf einen runden Fleck abgebildet wird, der von Beugungsringen abnehmender Intensität, sog. Airy-Scheibchen, umgeben ist (Abbildung 1). Diese Ringe haben einen Durchmesser von  $d = \frac{1,22\lambda}{a}$ , wobei  $a$  die numerische Apertur ist, die bei heutigen Mikroskopen bei ca. 1.3 liegt (Spektrum, 1998).

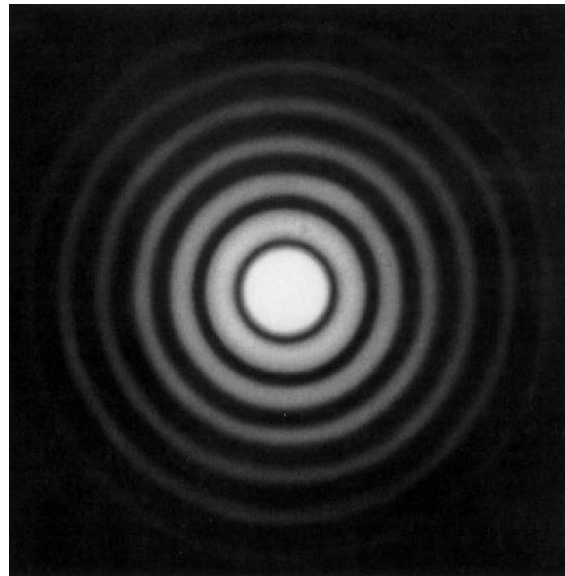


Abbildung 1: Beugungsbild einer Lochblende, Airysches Beugungsscheibchen, (Lommel, 2000)

Aus der Abhängigkeit ist ersichtlich, dass die Beugungsscheibchen einen umso kleineren Durchmesser, die Beugungserscheinungen also einen umso kleineren Effekt haben, je kleiner

die Wellenlänge des verwendeten Lichtes ist (Colliex, 2008), wobei Beugungserscheinungen gemäß der Wellentheorie des Lichtes erst dann auftreten, wenn der Lochblendendurchmesser in der Größenordnung der Wellenlänge des Lichtes liegt (Hecht, 2017).

Nach Lord Rayleigh ist die Auflösungsgrenze zweier Punkte mit dem Abstand  $s$  dadurch gegeben, dass deren Beugungsscheibchen noch getrennt wahrgenommen werden können, was der Fall ist, wenn das Maximum des einen Beugungsscheibchens mit  $d = \frac{1.22\lambda}{1.3}$  in das erste Minimum des anderen fällt, wenn also der Durchmesser  $d$  des einen Beugungsmaximums in den halben Durchmesser des zweiten Minimums fällt, wenn also gilt:

$$s = \frac{0.61}{1.3} \cdot \lambda$$

*Formel 1: Wellenlängenabhängigkeit der Auflösungsgrenze zweier Punkte*

Dies führt zu einer Auflösungsgrenze für Lichtmikroskope bei Verwendung beispielsweise von blauem Licht mit  $\lambda = 400\text{nm}$  von minimal rund  $200\text{nm}$  oder  $0,2\mu\text{m}$ .

- **Das Auflösungsvermögen in der klassischen Mikroskopie ist durch Beugung stets auf etwa die halbe Wellenlänge des verwendeten Lichtes begrenzt**

Dies ist somit eine rund 1000-mal bessere Auflösung, als sie mit bloßem Auge erreicht wird und stellte in der Historie den Einstieg in die mikroskopische Welt dar, sie ist aber noch zu gering, um auf die atomare Größenskala im Nanometerbereich vorzudringen.

Die einzige Möglichkeit, die Auflösungsgrenze stark zu verbessern, ist Licht einer wesentlich kleineren Wellenlänge  $\lambda$ , also beispielsweise Röntgenstrahlen für die Abbildung zu verwenden oder Materiewellen zu nutzen, die, wie im nächsten Kapitel ausgeführt, ebenfalls Wellencharakter mit einer entsprechenden Wellenlänge zeigen und deshalb für eine Abbildung genutzt werden können. Da es für Röntgenstrahlen keine einfache Möglichkeit gibt, optische Elemente herzustellen, konzentrierte sich die Mikroskop-Entwicklung früh auf die Abbildung durch Materiewellen, speziell durch Elektronenstrahlen.

## 1.2. Wellencharakter von Materiewellen und deren Wellenlänge

Nach De Broglie gilt für Materiewellen von Quantenobjekten der folgende Zusammenhang zwischen Impuls der Teilchen und deren Wellenlänge (Colliex, 2008):

$$\lambda = \frac{h}{p}$$

Demnach kann man Elektronen der Masse  $m_e$  und der Geschwindigkeit  $v$  die Wellenlänge  $\lambda = \frac{h}{m_e v}$  zuordnen.

Damit gilt für ihre kinetische Energie:

$$E_{kin} = \frac{1}{2} m_e v^2 = \frac{p^2}{2m_e} = \frac{h^2}{2m_e \lambda^2}$$

Somit sind Materie-Teilchen, insbesondere Elektronen der Masse  $m_e$  und der kinetischen Energie  $E_{kin}$  einer Welle zugeordnet mit der **De Broglie-Wellenlänge**, (Colliex, 2008)

$$\lambda_{deBroglie} = \frac{h}{\sqrt{2m_e E_{kin}}}$$

*Formel 2: de Broglie-Wellenlänge eines Elektronenstrahles in Abhängigkeit der kinetischen Energie der Elektronen*

$E_{kin}$  hängt von der Beschleunigungsspannung  $U_b$  ab, die die Elektronen in einem elektrischen Beschleunigungsfeld durchlaufen.

Es gilt:

$$E_{kin} = e \cdot U_b$$

Bei den für die Elektronenmikroskopie typischen Spannungen von 10-1000kV bewegen sich die Elektronen bis zu einer Geschwindigkeit von mehr als der Hälfte der Lichtgeschwindigkeit  $c$ . Sie bewegen sich demnach relativistisch und haben eine Masse von bis zu dem 3-fachen der Ruhemasse  $m_0$  des Elektrons. Ihre Ruheenergie ist durch  $E_0 = m_0 c^2 = 511\text{keV}$  gegeben, wodurch sich für die Wellenlänge  $\lambda$  der Elektronen in Abhängigkeit von der

Beschleunigungsspannung  $U_b$  aus der relativistischen Energie-Impuls-Beziehung folgende Beziehung ergibt (Colliex, 2008):

Relativistische Energie-Impuls-Beziehung:

$$E = \sqrt{E_0^2 + c^2 p^2} \Rightarrow p = \frac{\sqrt{E^2 - E_0^2}}{c}$$

Mit  $E = E_0 + E_{kin}$  folgt:

$$p = \frac{\sqrt{(E_0 + E_{kin})^2 - E_0^2}}{c} = \frac{\sqrt{2E_0 E_{kin} + E_{kin}^2}}{c}$$

einsetzen von  $\lambda_{deBroglie} = \frac{h}{p}$  liefert:

$$\lambda_{deBroglie} = \frac{hc}{\sqrt{2E_0 \cdot E_{kin} + E_{kin}^2}}$$

Mit  $E_0 = m_e c^2$  und  $E_{kin} = e \cdot U_b$  ergibt sich (Colliex, 2008):

$$\lambda_{deBroglie} = \frac{hc}{\sqrt{2eU_b \cdot m_e c^2 + (e \cdot U_b)^2}}$$

*Formel 3: de Broglie-Wellenlänge eines Elektronenstrahles in Abhängigkeit der Beschleunigungsspannung*

Daraus ergeben sich die folgenden Wellenlängen der Elektronenwelle in Abhängigkeit von der Beschleunigungsspannung  $U_b$ , Tabelle 1, (Colliex, 2008).

| $U[\text{kV}]$ | $\frac{m_e}{m_0}$ | $\lambda[\text{pm}]$ |
|----------------|-------------------|----------------------|
| 100            | 1.196             | 3.7                  |
| 300            | 1.587             | 1.97                 |
| 1000           | 2.957             | 0.87                 |

*Tabelle 1: Wellenlängen der Elektronenwelle in Abhängigkeit von der Beschleunigungsspannung*

Somit liegt die Wellenlänge eines Elektronenstrahles bei diesen Beschleunigungsspannungen in einem Bereich, der ihn für die Erforschung von Materie auf der Subnanometerskala geeignet macht (Colliex, 2008). Tatsächlich erreicht man selbst mit neuesten Niederenergie-Elektronenmikroskopen eine Auflösung im Sub-Angström-Bereich (Kaiser, 2018), SALVE (Sub-Ångstrom Low Voltage Electron microscopy)).

### 1.3 Verschiedene Methoden der Elektronenmikroskopie

Man kann das große Feld der Elektronenmikroskopie als Grobeinteilung hinsichtlich zweier Gesichtspunkte unterscheiden, Tabelle 2 (Colliex, 2008):

| Art der Probe | Mikroskop-Typ       | Herkunft des Signals          |
|---------------|---------------------|-------------------------------|
| Massiv        | <b>Reflektion</b>   | Oberfläche oder geringe Tiefe |
| Dünne Schicht | <b>Transmission</b> | Integriert über die Dicke     |

*Tabelle 2: Grobeinteilung der Elektronenmikroskopie*

Die zweite Unterscheidung bezieht sich auf die Art der Bildentstehung. Entweder wird die Probe flächig mit einem festen, ausgedehnten Strahl beleuchtet (konventionelle Mikroskopie) oder man rastert das Objekt mit einem bewegten und fokussierten Strahl ab (Rasterelektronenmikroskopie) (Colliex, 2008).

Es gibt 4 großen **Kategorien der Elektronenmikroskopie**, Tabelle 3:

1. TEM (Transmissions-Elektronenmikroskopie)
2. REM (Reflektions-Elektronenmikroskope)
3. SEM (Scanning electron microscopy)
4. STEM (Scanning transmission electron microscopy)

*Tabelle 3: Kategorien der Elektronenmikroskopie, (Colliex, 2008)*

## 1.4 Wechselwirkung von Elektronen mit Materie

Um die bei der Elektronenmikroskopie entstehenden Bilder deuten zu können, muss man verstehen, welche Wechselwirkungen die Elektronen mit der Probe eingehen (können) und welche daraus resultierenden Informationen man über die Proben(-oberfläche) und dem Probenmaterial gewinnen kann. Die auf die Probe auffallenden Primärelektronen wechselwirken mit dem Probenmaterial über elastische sowie inelastische Prozesse in einem Wechselwirkungsbereich, den man **Elektronendiffusionswolke** oder **Streubirne** bezeichnet. Dessen Größe beziehungsweise die Reichweite  $R$  der PE hängt von deren Energie  $E_{PE}$  sowie vom Probenmaterial (Ordnungszahl  $Z$ ) ab und variiert zwischen  $0.1\mu\text{m}$  und  $10\mu\text{m}$  (Abbildung 2). Die maximale Informationstiefe  $T$  beträgt etwa die Hälfte der Reichweite der PE (Colliex, 2008).

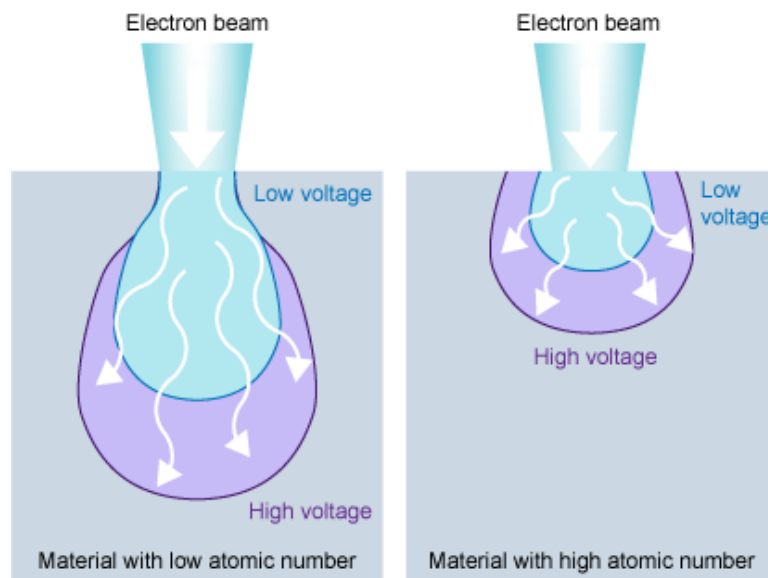


Abbildung 2: Einfluss der Beschleunigungsspannung und der Ordnungszahl des Probenmaterials auf die Eindringtiefe der PE

(Myscope Outreach, 2019)

### 1.4.1 Elastische und inelastische Streuung

Die Wechselwirkung der schnellen PE mit den Atomen des Probenmaterials basiert auf den anziehenden bzw. abstoßenden Coulomb-Kräften der negativ geladenen PE mit den positiv geladenen Atomkernen bzw. der negativ geladenen Elektronenwolke des Probenmaterials.

Nähern sich die schnellen PE dem Kern des Probenmaterials sehr stark, so erfahren sie eine stark anziehende Kraft, die sie ablenkt. Da die Massendifferenz zwischen Kern und PE sehr groß ist, entspricht dieser Stoß dem Stoß einer leichten und schnellen Billardkugel mit einer schweren, großen Kugel, was zu keiner Energieübertragung führt und deshalb eine elastische Streuung darstellt (Abbildung 3). Allerdings wirkt durch die Ablenkung des PE eine starke Beschleunigung auf das Elektron, was zur Aussendung von Röntgenstrahlung als ein kontinuierliches Spektrum führt, das sogenannte **Röntgen-Bremsstrahlungsspektrum**, das den Hintergrund zu den beim inelastischen Stoß entstehenden charakteristischen Röntgenlinien bildet. Dadurch verlieren die PE's also doch einen gewissen Teil ihrer Bewegungs-Energie (Colliex, 2008).

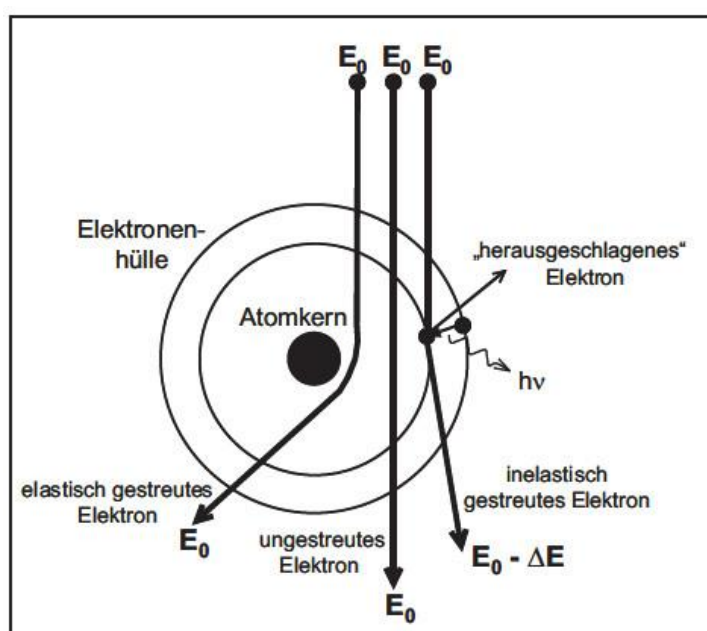


Abbildung 3: Elastische und inelastische Wechselwirkungsprozesse von Elektronen mit dem Probenmaterial

(Oluschinski, 2017)

Nähern und durchqueren die PE nur die Elektronenhülle der Atome des Präparats, so wechselwirken Teilchen gleicher Masse miteinander, die dabei Energie austauschen können. Dabei geben die schnellen PE immer Energie an die ruhenden Atome ab, wodurch ein Elektron des Probenmaterials in eine höhere Schale angeregt werden kann oder ganz aus dem Atom



herausgeschlagen wird. Dabei wird das PE nur wenig abgelenkt, es wird aufgrund des Energieübertrages inelastisch gestreut (Colliex, 2008).

Für die Wechselwirkung der PE mit dem Probenmaterial gilt also:

- **Kleiner Ablenkwinkel mit großem Energieübertrag bei großer PE-Energie: inelastische Streuung**
- **Großer Ablenkwinkel mit kleinem Energieübertrag bei kleiner PE-Energie: elastische Streuung**

#### 1.4.2 Kathodolumineszenz und charakteristische Röntgenstrahlung

Wird das "Elektronenloch" nachfolgend durch Orbitalelektronen aus äußeren Schalen aufgefüllt, wird die Energiedifferenz in Form von sichtbarem Licht oder Röntgenstrahlung diskreter Wellenlängen abgegeben. Da das sichtbare Licht und die Röntgenstrahlung von der Elektronenkonfiguration des Probenmaterials abhängen, sind sie element-charakteristisch. Man spricht je nach Wellenlänge von **Kathodolumineszenz** oder von **charakteristischer Röntgenstrahlung**, wobei der Wirkungsquerschnitt für die Erzeugung von Röntgenstrahlen ungefähr mit  $\sqrt{Z}$  von der Ordnungszahl  $Z$  abhängt (Colliex, 2008).

#### 1.4.3 Auger-Elektronen

Alternativ zur Kathodolumineszenz und charakteristische Röntgenstrahlung kann vornehmlich bei leichten Proben-Elementen ( $Z < 20$ ) der frei gewordene Platz auf einer inneren Schale auch durch ein Elektron aus einer energetisch-nahen äußeren Schale des Atoms belegt und die dabei frei werdende Energie auf ein anderes, im Atom nur schwach gebundenes Elektron übertragen werden. Dadurch wird dieses Elektron mit einer bestimmten, charakteristischen kinetischen Energie emittiert, man spricht von der Emission eines **Auger-(Meitner-)-Elektrons (AE)** (Abbildung 4). Aufgrund ihrer geringen Energie stammen AE aus einer geringen Probentiefe von wenigen Nanometern (Colliex, 2008).

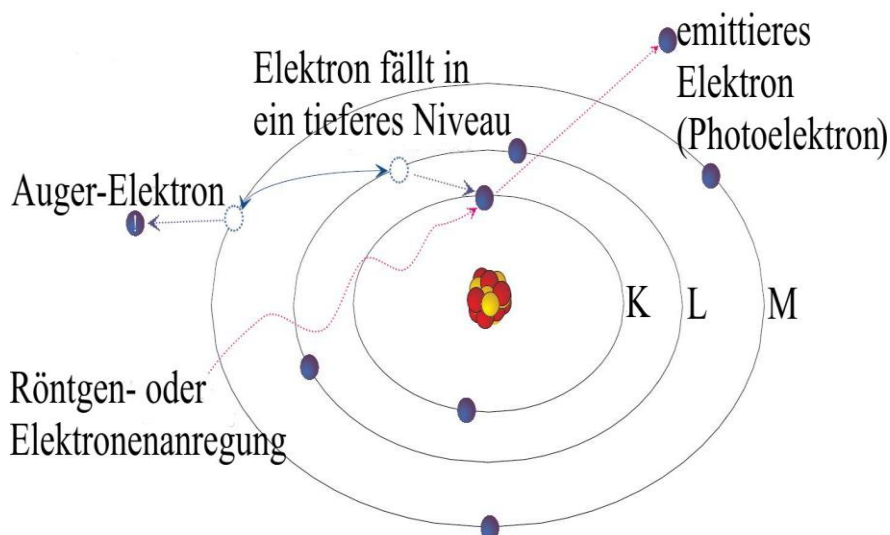


Abbildung 4: Entstehung eines Auger-Elektrons, (Frederic Timmer, 2010)

Da mit steigender Ordnungszahl der Auger-Effekt stark zugunsten des Strahlungsübergangs zurückgeht, ist die chemische Analyse mittels AE-Spektroskopie praktisch auf die Oberfläche leichter Elemente beschränkt.

Zusammenfassend zeigen die drei bisher beschriebenen Effekte der inelastischen Streuung **probenmaterialspezifische Effekte** und können daher zur **Materialanalyse**, prinzipiell aber auch zur Objektabbildung genutzt werden. Für die **Topografieabbildung** von Proben nutzt man dagegen die Rückstreuielektronen (RE) und Sekundärelektronen (SE) (Colliex, 2008).

#### 1.4.4 Rückstreuielektronen (RE)

Bei RE handelt es sich um PE, die am Atomkern elastisch gestreut wurden. Aufgrund von Mehrfachstreuung können sie in Summe unterschiedlich viel Energie verlieren. Alle Elektronen mit Energien  $E > 50$  eV bis hin zur Energie der PE werden als Rückstreuielektronen bezeichnet (Abbildung 5). Die RE treten aus der Schnittfläche der Objektoberfläche mit der Streubirne aus. Der Durchmesser der Austrittsfläche wie auch die Austrittstiefe  $T$  liegen in der Größenordnung von  $\sim 1\text{-}2\mu\text{m}$ , wobei die Intensität des Signals von der mittleren Ordnungszahl des Materials abhängig ist (Colliex, 2008).

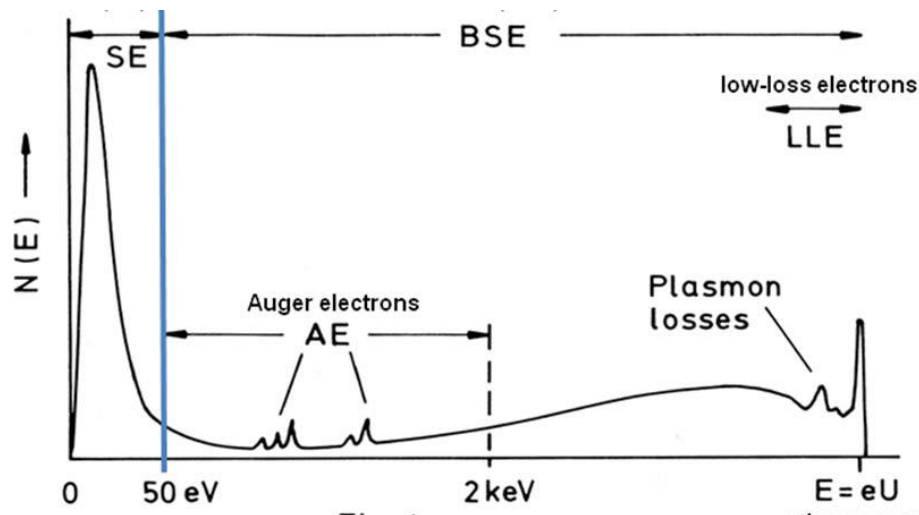


Abbildung 5: Energiespektrum emittierter Elektronen bestehend aus Sekundär-Elektronen (SE) mit  $E_{SE} \leq 50 \text{ eV}$ , Backscattered-Elektronen = Rückstreu-Elektronen (BSE) mit  $E_{BSE} > 50 \text{ eV}$  und Auger-Elektronen (AE)

(Reingruber, 2010)

#### 1.4.5 Sekundärelektronen (SE)

SE entstehen durch die inelastische Wechselwirkung des PE-Strahls mit der Atomhülle der Probe. Als SE werden alle Elektronen bezeichnet, deren Energie kleiner 50 eV ist. Ihre wahrscheinlichste Energie beträgt 2-5 eV. Sie stammen wegen ihrer geringen Energie und somit geringer Reichweite aus einer dünnen oberflächenschicht der Dicke von 0,5 bis 5 nm. Die vom Primärstrahl erzeugten Sekundärelektronen werden als SE 1 bezeichnet. Da sie unmittelbar aus dem kleinen Raumgebiet des PE-Sondenstrahles stammen, tragen sie zur hohen Auflösung im SE-Modus bei, während die SE 2 (in der Probe von RE generierte SE) wegen ihres großen Austrittsbereiches und SE 3 (außerhalb der Probe generierte SE) das Untergrundrauschen verursachen. Allerdings verschlechtert sich das Verhältnis der SE1 zu  $\eta$  mit größer werdender PE Energie (Abbildung 6), was einer hohen Auflösung entgegen läuft (Colliex, 2008).

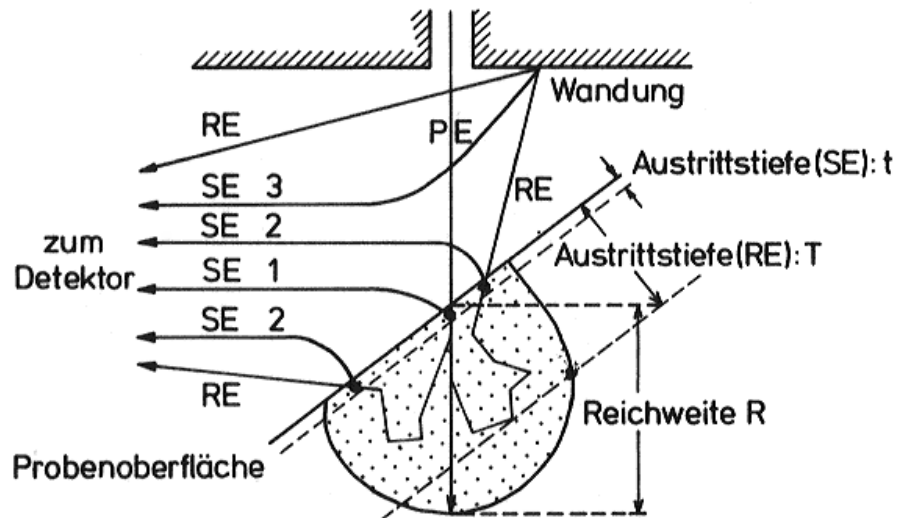


Abbildung 6: Anteil der unterschiedlich erzeugten SE zur Bildinformation

(Bayreuth, RASTERELEKTRONENMIKROSKOP UND RÖNTGENMIKROANALYSE , 2001)

Zusammengefasst zeigt Abbildung 7 die verschiedenen, bisher besprochenen Wechselwirkungsprodukte und ihre Entstehungsorte in der Streubirne.

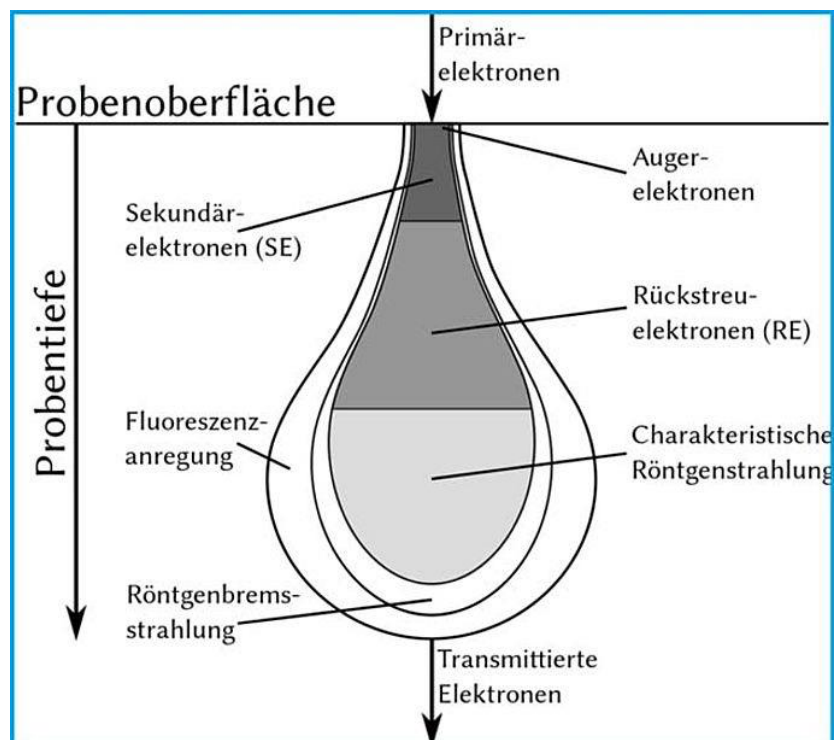


Abbildung 7: Elektronendiffusionswolke und deren Wechselwirkungsprodukte, (Vogt, 2010)

### 1.4.6 Phononen und Probenstrom

Weiter besteht sowohl für die PE als auch für die im Probenmaterial erzeugten SE die Möglichkeit, dass sie ihre gesamte Bewegungsenergie im Proben-Material deponieren und dadurch einen elektrischen Strom in der Probe injizieren.

Den größten Teil ihrer Energie verlieren die PE allerdings durch inelastische Wechselwirkung mit dem Gitter des Probenmaterials, was zu Gitterschwingungen (**Phononen**) und somit zu dessen (lokaler) **Aufheizung** führen. Dies kann bei geringer thermischer Leitfähigkeit des Probematerials zu einer unerwünscht hohen, punktuell starken Aufheizung der Probe und damit Schädigung oder Zerstörung der Probe führen, was von der Vergrößerung und damit der Größe des gewählten Elektronenstrahl-Rasterbereich abhängt und bei der abbildenden und analytischen Mikroskopie vermieden werden soll.

Die bisherigen Ausführungen bezogen sich auf die Bildentstehung beim SEM bzw. TEM sowie auf die Material-Analysemöglichkeiten, die durch Detektion der verschiedenen Wechselwirkungsprodukte, die in Abbildung 8 noch einmal im Überblick dargestellt sind, möglich werden.

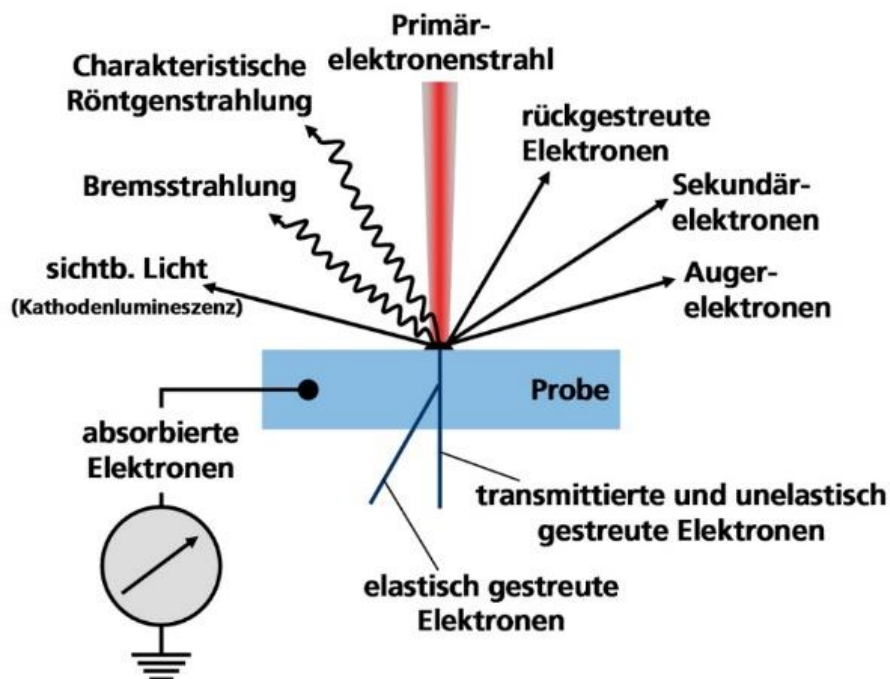


Abbildung 8: Wechselwirkung zwischen PE-Strahl und Probenmaterial, (Schmitz Metallographie, 1998)

Dabei werden beim SEM und den drauf aufbauenden Analysemethoden die von der Probe rückgestreuten bzw. aus der Probe nach oben emittierten Wechselwirkungsprodukte genutzt (SE, RE, AE, absorbierte Elektronen, elektromagnetische Strahlung unterschiedlichster Frequenz), während bei TEM die durch die Probe transmittierten, vom Probenmaterial beeinflussten, elastisch oder inelastisch gestreuten PE zur Bildentstehung genutzt und spektroskopisch ausgewertet werden.

### 1.5 Vergleich der Wechselwirkung von SE und RE

Da RE und SE die beiden wichtigsten Informationsquellen für die Bildentstehung in einem SEM darstellen, wird im Folgenden auf ihre Eigenschaften vergleichend näher eingegangen:

Als **Rückstreukoeffizient  $\eta$**  wird definiert (Abbildung 9):

- $\eta = \text{Anzahl der emittierten RE} / \text{Anzahl der PE}$

Als **Sekundärelektronenausbeute  $\delta$**  wird definiert:

- $\delta = \text{Anzahl der emittierten SE} / \text{Anzahl der PE}$

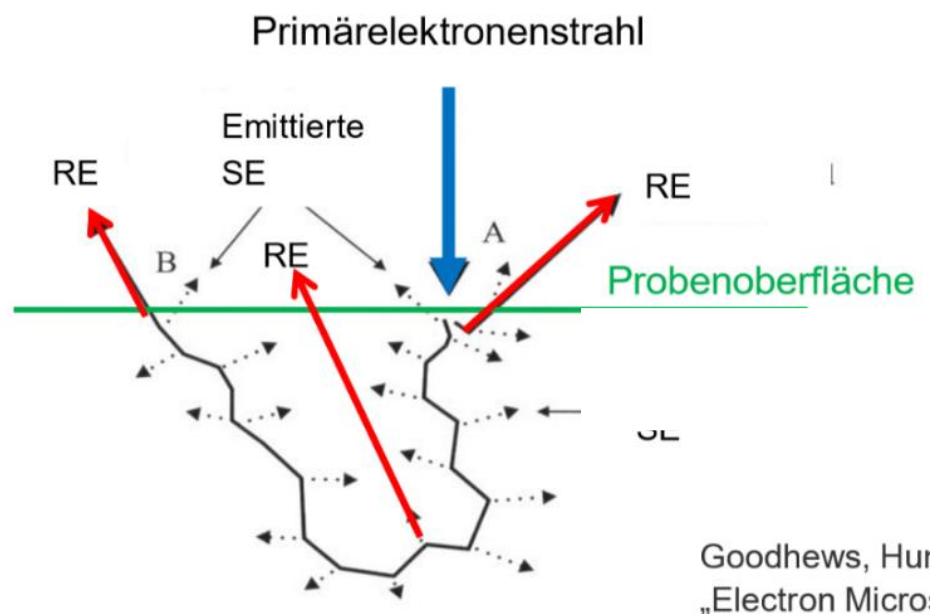


Abbildung 9: Anteil der durch den PE-Strahl erzeugten RE und SE, Quelle: (Gerthsen, Dagmar, 2011)

Abbildung 10 zeigt die Abhängigkeit des Rückstreukoeffizient  $\eta$  und der SE-Ausbeute  $\delta$  in Abhängigkeit von der Ordnungszahl  $Z$  des Probenmaterials, woraus ersichtlich wird, dass  $\delta$  von der Ordnungszahl  $Z$  des Probenmaterials größtenteils unabhängig ist, wogegen  $\eta$  mit  $Z$  ansteigt (Bertsche, 2003).

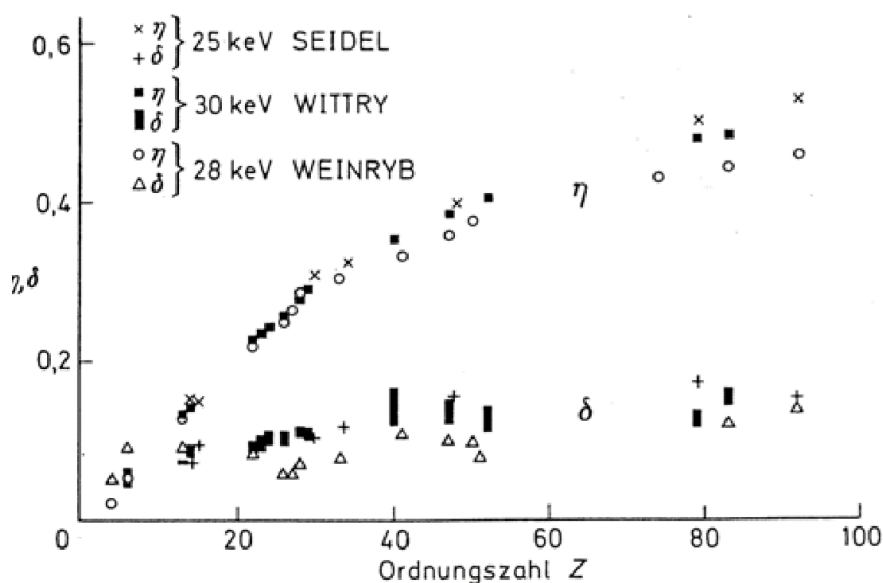


Abbildung 10: Abhängigkeit des Rückstreukoeffizient  $\eta$  und der SE-Ausbeute  $\delta$  in Abhängigkeit von der Ordnungszahl  $Z$  des Probenmaterials, Quelle, (Reimer L., 1998)

Schwere Elemente sorgen aufgrund ihrer größeren Kerne für eine stärkere Rückstreuung als leichte Elemente, weshalb die Signal-Intensität von schweren Elementen größer ist und entsprechende Bereiche heller erscheinen, wogegen Bereiche mit leichteren Elementen dunkler abgebildet werden. So zeigt Abbildung 11 eine elektronenmikroskopische Aufnahme der Bruchfläche eines glasfaserverstärkten Kunststoffes mit strukturellen Oberflächendetails als Topographiekontrast im SE-Bild (links), während im RE-Bild (rechts) das Glas heller als Kunststoff erscheint, worin der Materialkontrast zum Ausdruck kommt. Abbildung 12 zeigt den gleichen Effekt für Pt-Rückstände im RE-Bild.



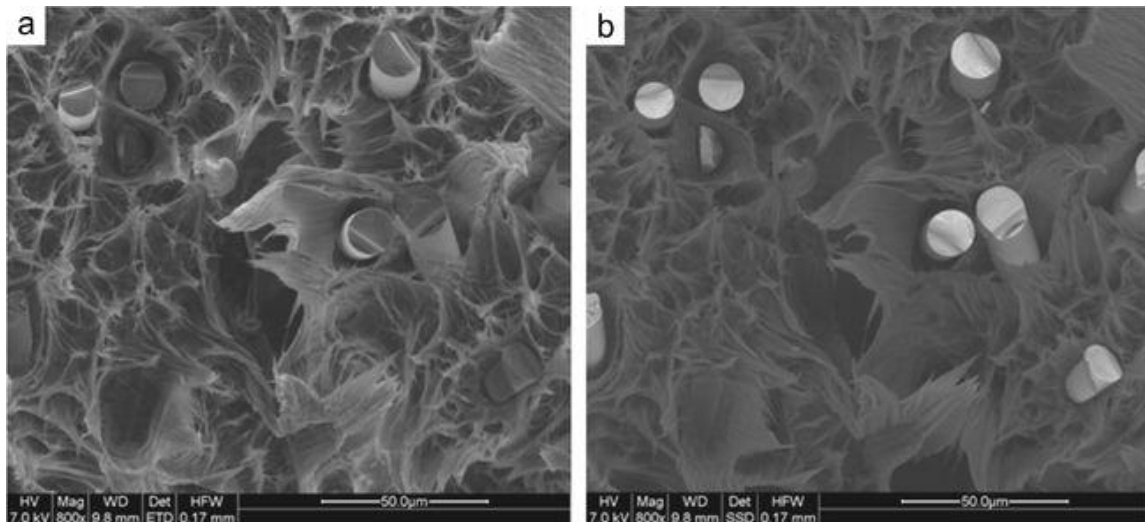


Abbildung 11: Elektronenmikroskopische Aufnahme der Bruchfläche eines glasfaserverstärkten Kunststoffes. a) SE-Bild (Topographiekontrast strukturelle Oberflächendetails werden wiedergegeben), RE-Bild (Materialkontrast, Glas erscheint heller als Kunststoff), (Oluschinski, 2017)

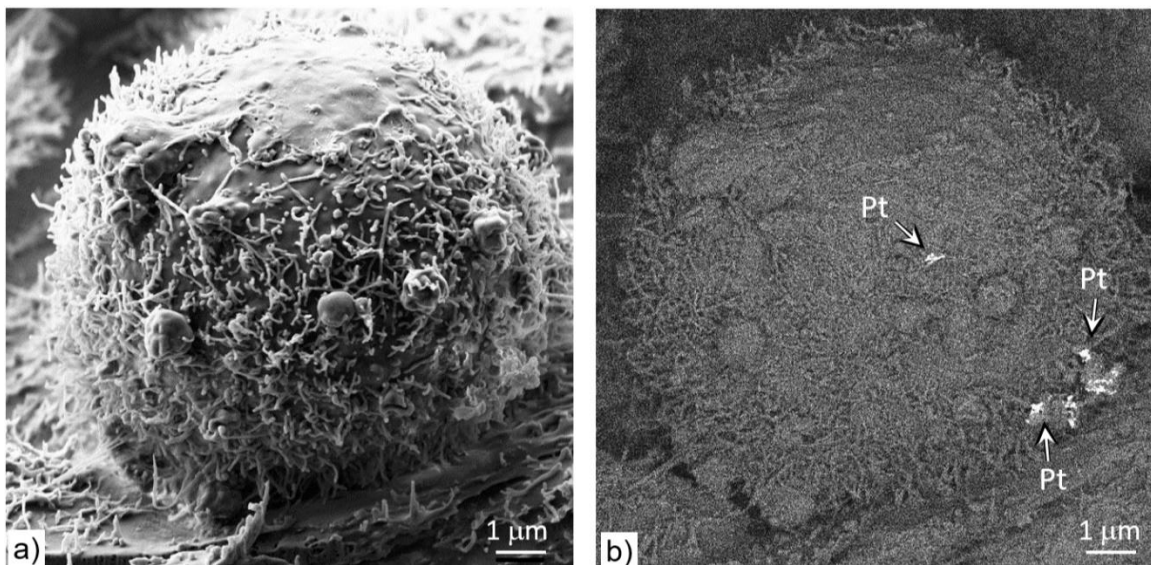


Abbildung 12: SE- (a) gegenüber RE-Bild (b) mit Materialkontrast, (Gerthsen, Dagmar, 2011)

## 1.6 Proben-Aufladungseffekte

Abbildung 13 zeigt die Gesamtelektronenausbeute  $\sigma$  als Summe von  $\delta + \eta$  in Abhängigkeit der PE-Energie.



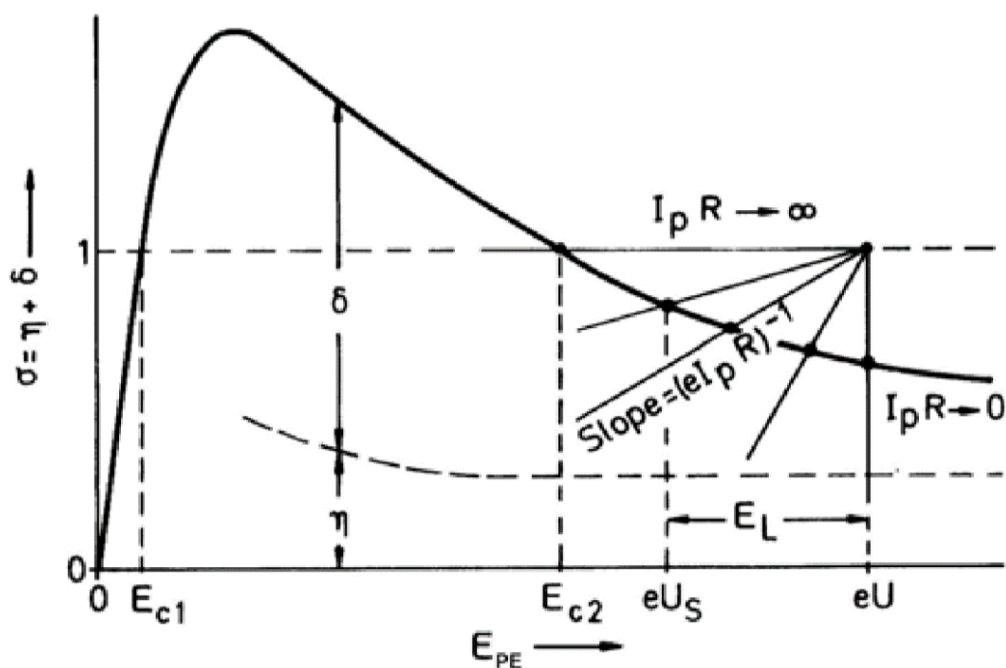


Abbildung 13: Gesamtelektronenausbeute  $\sigma$  in Abhängigkeit der PE-Energie  $E_{PE}$ , (Reimer L., 1998)

Für  $\sigma = 1$  ergibt sich ein Gleichgewichtszustand, bei dem in Summe genauso viele Elektronen die Probe verlassen wie PE der Energie  $E_{c1}$  oder  $E_{c2}$  auf die Probe treffen. Aus diesem Grunde resultieren bei diesen beiden PE-Energien als Arbeitspunkt des SEM keine elektrischen Aufladungen von isolierenden Proben. Im PE-Energiebereich  $E_{PE} < E_{c2}$  verlassen mehr SE und RE die Probe als PE eintreffen, es resultiert ein  $\sigma > 1$  und damit eine positive Aufladung der Probe, wodurch die Potentialdifferenz zum Elektronenstrahl größer wird, der PE Strahl also gleichsam höherenergetisch wird und damit  $\sigma$  gemäß Abb.2.25 sinkt. Die Aufladung erhöht sich so lange, bis der Arbeitspunkt  $E_{c2}$  erreicht wird, also bis  $\sigma = 1$ . Im PE-Energiebereich  $E_{PE} > E_{c2}$  ist  $\sigma < 1$ , was eine negative Aufladung der Probe und damit eine PE-Strahlenergie-Verringerung zur Folge hat, wodurch sich  $\sigma$  zuerst erhöht und dann abfällt, bis der Arbeitspunkt  $E_{c2}$  erreicht wird. Bei Verwendung von hohen PE-Energien können dadurch starke Aufladungen auf der Probe entstehen, die sich durch Entladungen und Durchschläge abbauen, wodurch ein instabiles Bild entsteht, weshalb nichtleitende Proben mit einer elektrisch leitenden Metallschicht bedampft werden müssen (Bertsche, 2003).

## 1.7 Interpretation von Oberflächenabbildungen

Für die Interpretation von Oberflächenabbildungen sind folgende Kontrastmechanismen zu beachten:

Jede Proben-Oberfläche hat unterschiedlich geneigte Flächen, so dass der Wechselwirkungsbereich des PE Strahles (Streubirne) je nach Neigungswinkel unterschiedlich große Austrittsflächen für die RE und SE aufweist, weshalb umso mehr RE und SE austreten und das Bild dadurch umso heller erscheint, je stärker die Fläche gegenüber dem PE-Strahl geneigt ist (Flächenneigungskontrast, Abbildung 14 und Abbildung 15). Aus demselben Grund erscheinen auch scharfe Kanten und Spitzen des Probenmaterials bzw. jegliche Oberflächen-Rauigkeiten heller als die nicht geneigte, glatte Umgebung (Kanteneffekt und Rauigkeitskontrast (Abbildung 16)).

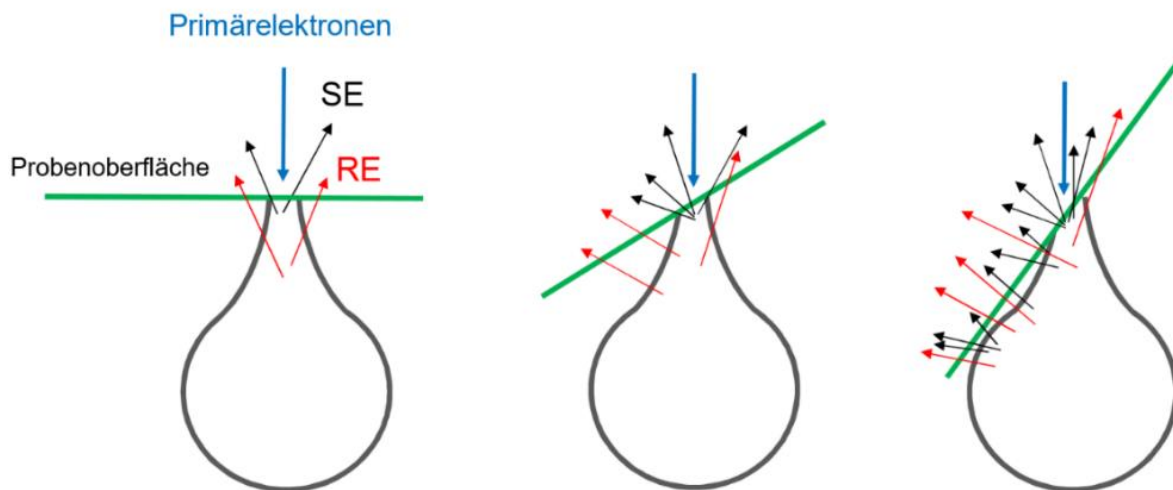


Abbildung 14: Einfluss des Einfallswinkels der PE auf die Menge der austretenden RE und SE

(Gerthsen, Dagmar, 2011)

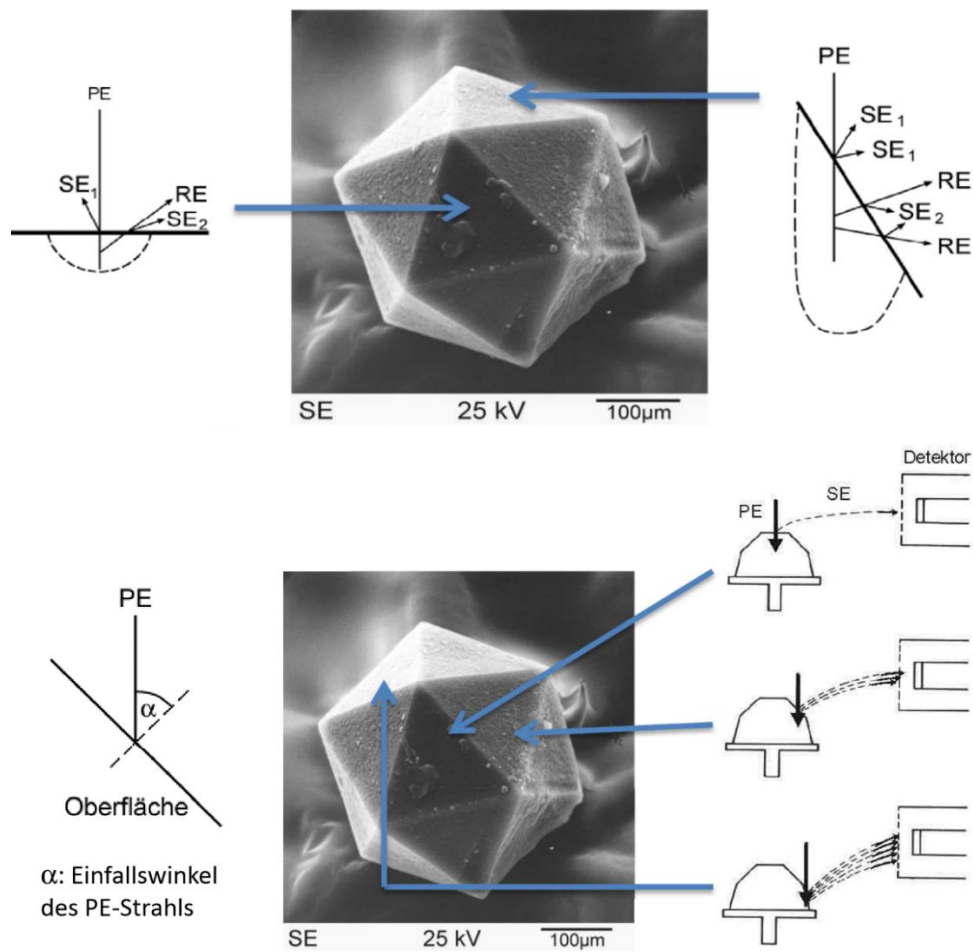


Abbildung 15: Geneigte Flächen und dem Detektor zugewandte Seiten erscheinen heller

(Ludwig Maximilian Universität München, 2001)

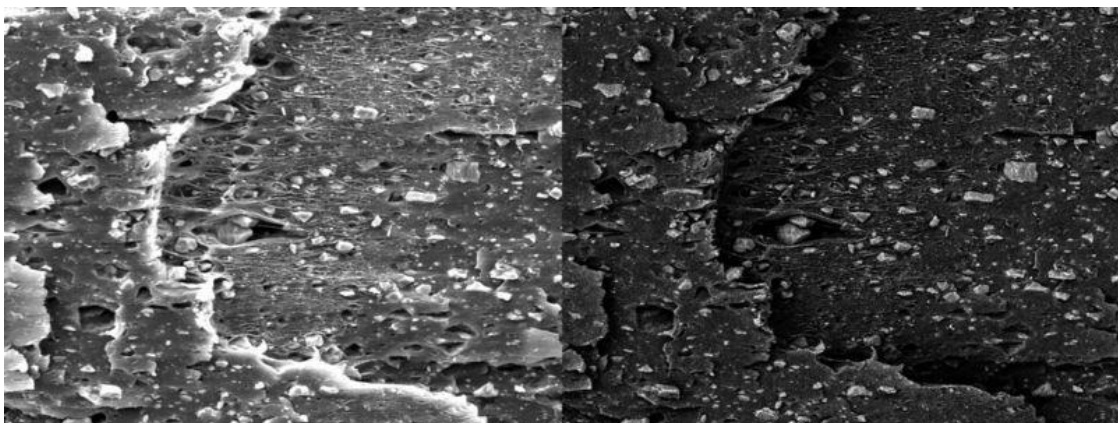


Abbildung 16: Kanteneffekt und Rauigkeitskontrast im SE-Bild links gegenüber Materialkontrast im RE-Bild rechts

(Scanning Electron Microscopy, 2018)

## 1.8 Bildentstehung beim STEM

Ein (Scanning) Transmissions-Mikroskop (STEM) ist bis zur Probe ganz gleich aufgebaut wie ein SEM und es treten natürlich auch die gleichen Wechselwirkungen im Probenmaterial auf wie bei einem SEM, allerdings werden bei STEM nicht die nach oben ausgelösten Reaktionsprodukte analysiert, sondern die durch die gedünnte Probe hindurchgehenden PE, die beim Durchgang eine elastische sowie inelastische Streuung und eine Beugung erfahren haben. Dabei lassen sich mit einem TEM sowohl ein Abbild der Probe als auch deren Beugungsbild erzeugen. Aufgrund der geringen Dicke der untersuchten Probe haben diese Effekte einen kleinen Einfluss, so dass die Abbremsung der PE vernachlässigt werden kann.

Für die Abbildung werden die folgenden 3 Kontrastmechanismen genutzt.

### 1.8.1 Streuabsorptions-Kontrast, Material- und Dickenkontrast

Der Streuabsorptions-Kontrast entsteht hauptsächlich durch die elastische Streuprozesse der PE an der Elektronenhülle von nicht-kristallinen und amorphen Proben, die zu einer Winkel-Verbreiterung des transmittierten PE-Strahls führen, siehe Kapitel 1.4.1., wobei die inelastische Streuung an den Atomkernen der Probe zu einer kleineren Winkelablenkung führt. Beide Effekte zusammen bewirken, dass hinter der Probe ein divergenter Elektronenstrahl erzeugt wird.

Würden nun alle gestreuten, durch die Probe transmittierten Elektronen detektiert werden, würde sich kein Kontrast durch die einzelnen Streuprozesse in der Probe als Bild ergeben, weshalb beim TEM direkt unter der Probe eine Kontrastblende angebracht ist, Abbildung 17, die nur einen Teil der gestreuten Elektronen durchlässt und damit Punkte der Probe mit verschiedenem Streuvermögen, was auf die Art der Atome oder auf deren Anzahl zurückzuführen ist, unterschiedlich darstellt (Colliex, 2008).

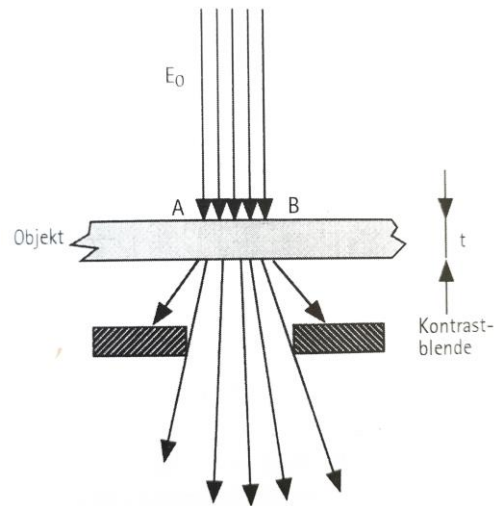


Abbildung 17: Entstehung des Streuabsorptionskontrasts durch Einbringen einer Kontrastblende nach der Probe

(Colliex, 2008)

Somit werden Probenbereiche, die eine starke Streuung der PE verursacht haben, dunkel dargestellt, was darauf zurückzuführen ist, dass Bereiche, die aus einem Material mit einem größeren  $Z$  als andere Bereiche bestehen, die PE stärker streuen (Materialkontrast). Weiter werden Probenbereiche, die dicker als andere Stellen sind, ebenfalls dunkel abgebildet (Dickenkontrast), siehe Abbildung 18. Diese Abbildung ist als Hellfeldabbildung definiert, wenn dagegen die Aperturblende so verschoben wird, dass der Hauptstrahl abgedeckt wird und nur die gestreuten Elektronen zum Bild beitragen, spricht man von der Dunkelfeldabdeckung in Kontrastumkehr.

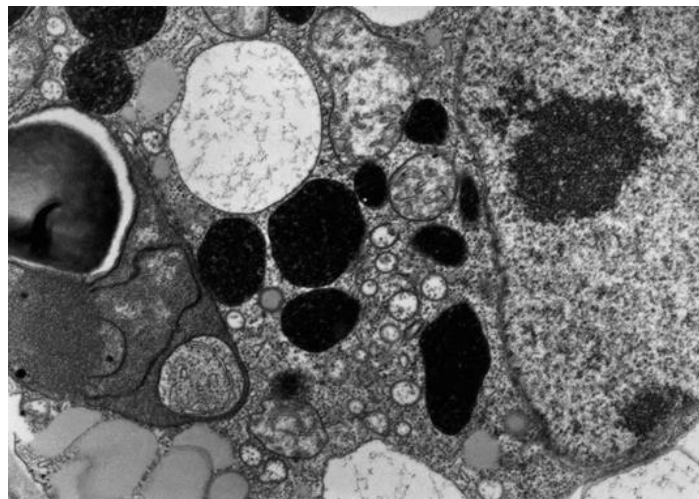


Abbildung 18: Aufnahme von Glyoxysomen in einer Pflanzenzelle, (Wanner, 2018)

### 1.8.2 Beugungs-Kontrast

Während die Absorptions- und Streuerscheinungen der Hauptabbildungskontrast von nicht-kristallinen, meist biologischen Präparaten darstellen, so ist der Beugungskontrast aufgrund der **Bragg-Beugung** bei kristallinen Proben der wichtigste Faktor bei der Bildentstehung (Maria Mulisch, 2015). Dieser tritt auf, da sich die Atome in einem kristallinen Festkörper in regelmäßigen Strukturen und Abständen anordnen, um eine größtmögliche Dichte zu erreichen. Dadurch entsteht eine Geometrie der Atomanordnung in der Festkörperprobe für die monoenergetischen PE, die der eines Gitters für monochromes Licht entspricht. Es tritt aufgrund des Wellencharakters der PE Beugung an den Netzebenen konstruktive und destruktive Interferenz auf, d.h. in bestimmten Richtungen löschen sich die Elektronenwelle aus und verstärkt sich für andere Richtungen, in denen bei dünnen kristallinen Proben scharf definierte Punkt-Beugungsmuster (Laue-Beugung) beziehungsweise bei polykristallinen oder amorphen Feststoffen eine Reihe von Ringen ( Debye-Scherrer-Beugung) in Transmission zu sehen sind (Abbildung 19). Dieses Bild liefert Informationen über die Raumgruppensymmetrien im Kristall und die Orientierung des Kristalls zum Strahlengang.

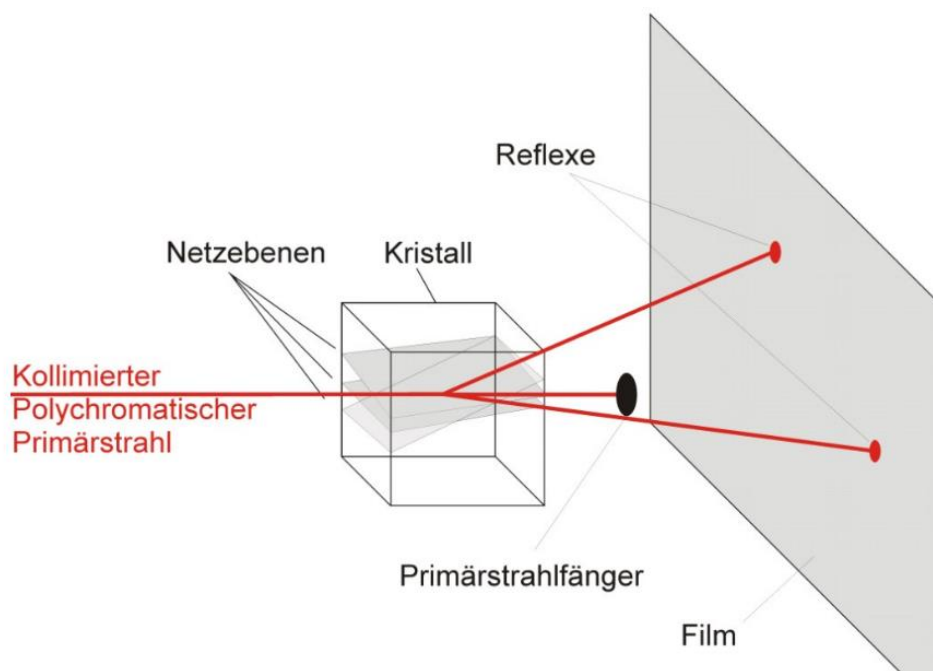


Abbildung 19: Konstruktive Interferenzreflexe nach einem Kristall, (Martin Schmidbauer, 2003)

Die Richtung der Beugungsmaxima durch die Bragg-Bedingung gegeben ist:

$$2d \cdot \sin(\theta) = n \cdot \lambda$$

Formel 4: Bragg-Bedingung

Die Formel verknüpft somit den Netzebenenabstand im Kristall mit dem Beugungswinkel  $2\theta$  zwischen dem einfallenden und dem gebeugten Strahl und der Wellenlänge des verwendeten Primärstrahles (Abbildung 20).

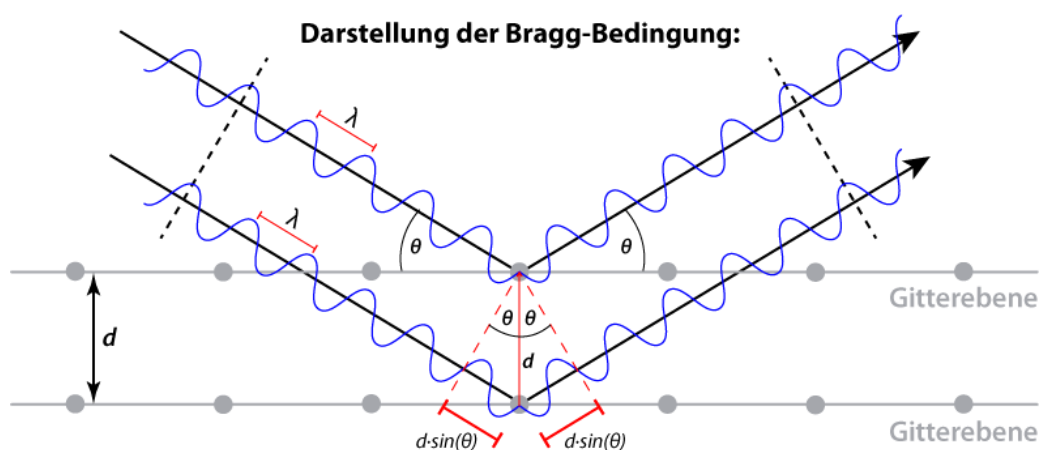


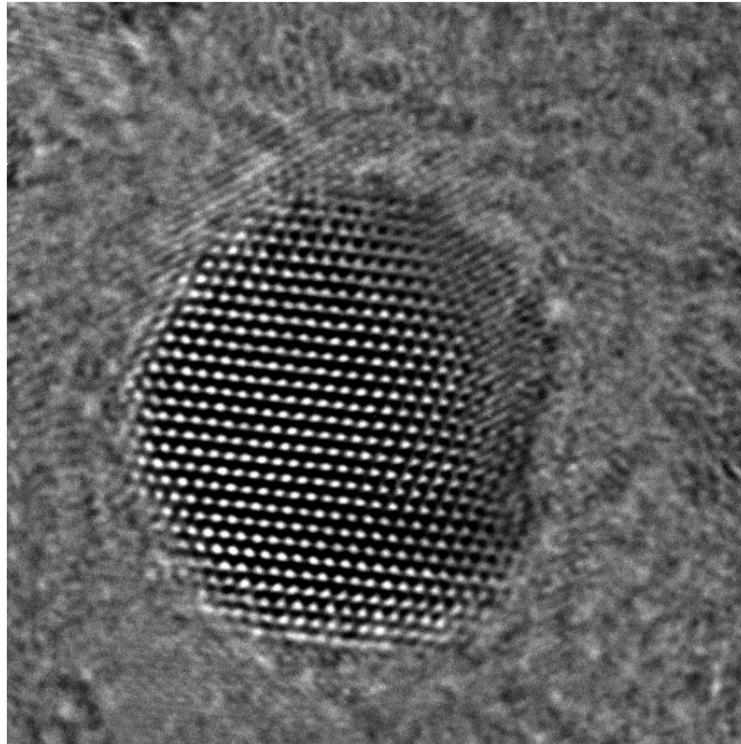
Abbildung 20: Darstellung der Bragg-Bedingung, (Ludwig Maximilian Universität München, 2001)

### 1.8.3 Phasen-Kontrast

Weiter kann auch der sogenannte Phasenkontrast bei der hochauflösenden Transmissionselektronenmikroskopie (HRTEM) genutzt werden, bei der für die Abbildung Phasenunterschiede der Elektronenwellen genutzt werden, die durch die Wechselwirkung mit der Probe hervorgerufen werden. Ein Elektronenstrahl lässt sich durch eine Welle beschreiben, die eine Amplitude und eine Phase hat. Durchquert die Elektronenwelle eine dünne Probe unterschiedlicher Materialien, so unterscheiden sich die Materialein auch in ihrem Brechungsindex, was zu unterschiedlicher Beugung und damit zu einer unterschiedlich reduzierten Phasengeschwindigkeit führt. Der ungebeugte PE Wellenzug interferiert mit dem phasenverschobenen Wellenzügen zu einer gegenüber der Ursprungswellen



phasenveränderten Welle (Phasenkontrast), ein Effekt, den man nutzen kann, um sehr kleine Objekte abzubilden, siehe Abbildung 21, (Maria Mulisch, 2015).



*Abbildung 21: HRTEM Aufnahme eines Gold-Nanopartikels mit einem projizierten Durchmesser von 6 nm*

(Heidelmann, 2018)

#### 1.8.4 Plasmon Loss Elektronen (PLE)

Neben der Erzeugung von AE, RE und SE im Probenmaterial besteht eine weitere Wechselwirkungsmöglichkeit darin, dass die hochenergetischen PE in das (metallische) Probenmaterial Energie abgeben, indem sie Plasmonen anregen, also Schwankungen der Ladungsträgerdichte in einem Festkörper verursachen (Plasmonenanregung). Dieser charakteristische Energieverlust erzeugt vornehmlich **Oberflächen-Plasmonen**, bei denen freie Elektronen in Metallen zu kollektiven Schwingungen ihrer Elektronenhülle gegenüber ihren Ionenrümpfen angeregt werden.



Damit sind die Hauptwechselwirkungsarten von Elektronen mit Materie besprochen. Für alle gibt es entsprechende Detektoren in Elektronenmikroskopen, die im nächsten Kapitel besprochen werden, bevor im 3. Kapitel die Anwendungsmöglichkeiten der verschiedenen Methoden und deren technischen Herausforderungen beschrieben werden.

## 2. Aufbau der verschiedenen Ausführungen

### 2.1 Aufbau eines SEM

*In diesem Kapitel soll der Aufbau, die Hauptkomponenten und deren Funktionsweise sowie die Bildentstehung eines SEM bzw. TEM beschrieben werden.*

Abbildung 22 zeigt den prinzipiellen Aufbau und die wesentlichen Komponenten eines SEM, die von oben nach unten besprochen werden sollen:

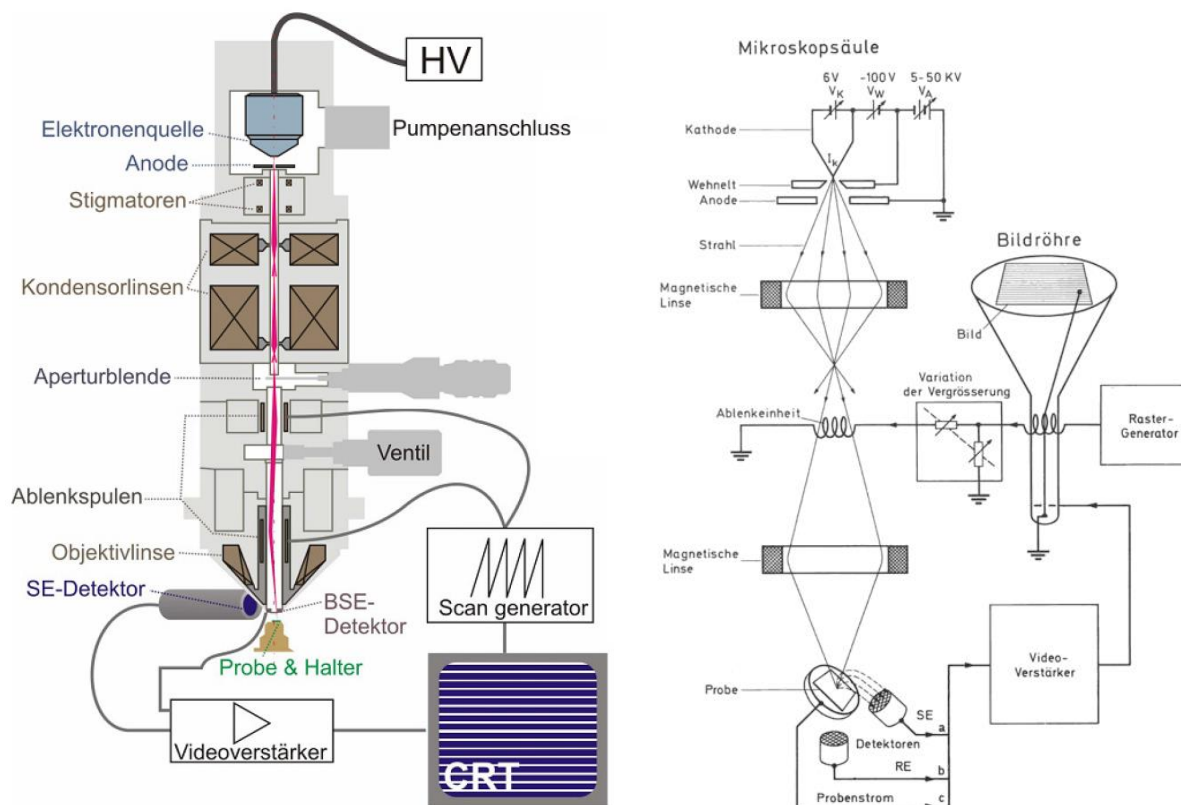


Abbildung 22: Prinzipieller Aufbau und wesentliche Komponenten eines SEM

(Bayreuth, RASTERELEKTRONENMIKROSKOP UND RÖNTGENMIKROANALYSE , 2001) und (Reimer L. , 1998)

#### 2.1.1 Die Elektronenquelle

Die Elektronenquelle sorgt für die Erzeugung und Beschleunigung eines möglichst großen und außerdem möglichst fein fokussierten Elektronen-Stromes in die Mikroskop-Säule hinein. Zum

Auslösen von Elektronen aus einem Festkörper werden 2 verschiedene physikalische Effekte genutzt:

#### 2.1.1.1 Elektronenauslösung durch thermische Anregung:

Dazu wird ein möglichst temperaturbeständiges Metall (Wolfram-Haarnadelkathode bei 2500°C) oder ein Kristall (LaB<sub>6</sub> bei 1500°C) so stark erhitzt (Abbildung 23), dass ein möglichst großer Anteil der Elektronen im Festkörper ausreichend kinetische Energie besitzt, um den Potentialwall zu überwinden und aus dem Festkörper auszutreten. Dabei werden heute nur noch LaB<sub>6</sub>-Kathoden eingesetzt, da sie einen wesentlich größeren Elektronenstrom bei einer besseren Fokussierung liefern, (Bertsche, 2003).

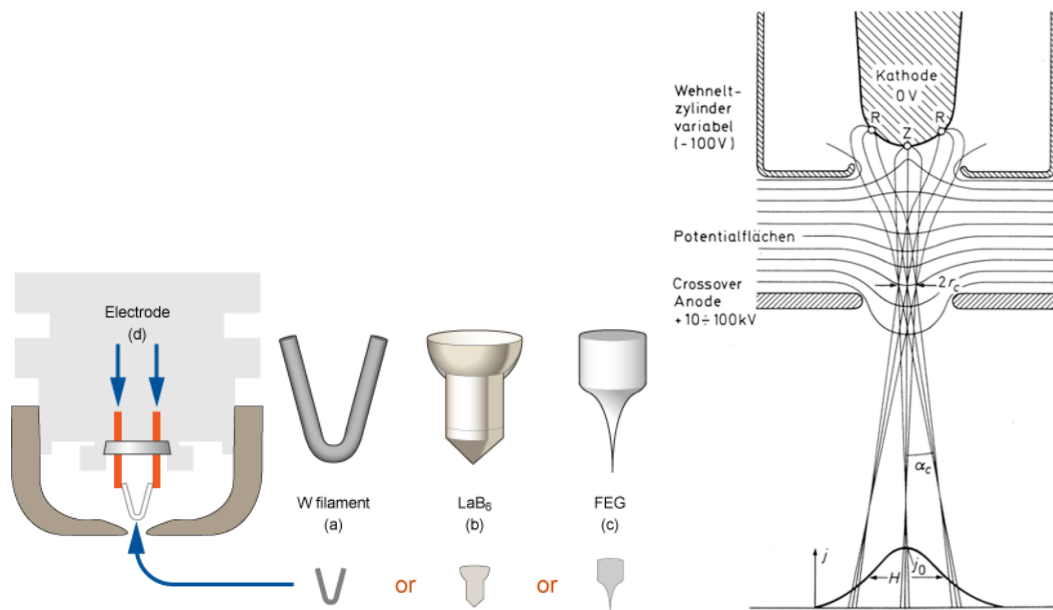


Abbildung 23: Aufbau einer Kathode

(Myscope Outreach, 2019)

#### 2.1.1.2 Kalte bzw. warme Feldemission:

Legt man an scharfe, monokristalline Kathodenspitze mit einem Krümmungsradius  $< 100\text{nm}$  eine Spannung  $U$ , so erzielt man an der Spitze Feldstärken  $E = U/R$  von einigen  $10^9\text{V/m}$ , die die

Breite des Potentialwalls vor der Spitze auf wenige Nanometer vermindert, so dass Elektronen nahe der Fermi-Energie diesen Wall durchtunneln können und aus dem Festkörper austreten (kalte Feldemission). Man erzielt dadurch einen sehr dünnen Primärstrahl von hohem Richtstrahlwert bei allerdings geringer Strahlstromstärke. Demgegenüber stellt die warme Feldemission, bei dem die Kathodenspitze zusätzlich geheizt wird, einen über die Heizleistung regelbaren Kompromiss zwischen hoher Elektronenausbeute einer Glühkathode und der Feinheit des Elektronenstrahls einer Feldemissions-Kathode oder Feldemissions-Gun (FEG) dar (Abbildung 24). Die so erzeugten freien Elektronen sammeln sich als Wolke um die Kathodenspitze und werden von dort bei den Glühkathoden durch einen sogenannten Wehnelt-Zylinder bzw. bei einer FEG durch ein Anodensystem abgesaugt, gebündelt und in einem elektrischen Feld mit einer Spannung von typischerweise 10 bis 40 kV beim SEM bzw. auf bis zu 300kV beim TEM beschleunigt (Bertsche, 2003).

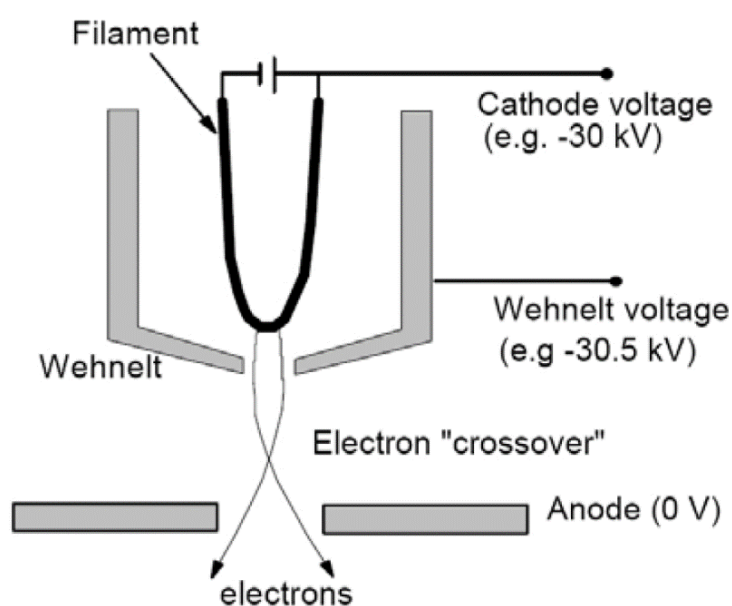


Abbildung 24: Kathoden-Anoden-Anordnung in der Elektronenkanone

(Vogt, 2010)

Dabei wird durch diese elektrostatische Linse die Kathode auf den cross-over abgebildet, von dem die Elektronen leicht divergent in die Säulenkammer eintreten, wobei alle fast dieselbe kinetische Energie besitzen, d.h. sie sind monochromatisch mit einer Energiebreite von 0.1 – 2eV (die kleinsten Werte für eine FEG) (Bertsche, 2003).

### 2.1.2 Das Vakuumsystem

Da die Anwesenheit reaktiver Gase (Luftsauerstoff) zu Wechselwirkungen mit der aufgeheizten Kathode führen und sie unbrauchbar machen würde bzw. die Elektronen auf ihrem Weg durch die SEM-Säule mit den Gasen wechselwirken und damit für den Strahl verloren wären, wird im gesamten SEM ein gutes Vakuum benötigt, wobei es speziell im Kathodenbereich sehr gut sein muss, da sonst die Elektronenquelle von Fremdmaterialien verunreinigt und zugesetzt werden. Es wird deshalb der obere Säulenbereich durch Hochvakuumumpumpen abgepumpt und getrennt davon der untere Bereich zusätzlich unter der Probenkammer evakuiert. Diese beiden Bereiche sind durch ein Ventil trennbar, damit beim Probenwechsel nur die Probenkammer belüftet werden kann.

### 2.1.3 Kondensor-Linsensystem, Objektivlinse und Stigmatoren

Zur Fokussierung des Elektronenstrahls werden keine elektrostatischen Linsen eingesetzt, sondern wegen ihrer vielen Vorteile magnetische Linsen(-systeme). Dabei basiert die beeinflussende Wirkung des magnetischen Feldes auf die Elektronen auf der Lorentzkraft:

$$\vec{F}_L = -e \cdot (\vec{v} \times \vec{B})$$

*Formel 5: Lorentzkraft*

Die resultierende Kraft auf das mit der Geschwindigkeit  $v$  bewegte Elektron steht senkrecht zu dem Geschwindigkeitsvektor und damit senkrecht zu dessen Elektronenbahn, weshalb sich der Betrag des Geschwindigkeitsvektors nicht ändert, sondern nur dessen Richtung. Das Magnetfeld leistet also keine Arbeit, sondern die Elektronen werden auf eine Kreisbahn mit dem Radius  $R$  senkrecht zum Magnetfeld  $B$  abgelenkt (Physik Lexikon, 2010)t:

$$R = \frac{m_e \cdot v}{e \cdot B}$$

*Formel 6: Radius der Kreisbahn von Elektronen in einem Magnetfeld*

Dabei ist der Radius der Kreisbahn umso kleiner, je größer  $B$  ist. Hat das Elektron eine Geschwindigkeits-Komponente in Richtung des Magnetfeldes, so resultiert keine Kraft, das Elektron behält diese Geschwindigkeitskomponente bei. Dies hat zur Folge, dass sich schräg auf ein homogenes Magnetfeld treffende Elektronen auf Spiralbahnen bewegen (Abbildung 25). Ändert sich die Stärke eines rotationssymmetrischen Magnetfeldes, wird das Magnetfeld bspw. größer, so werden die Radien der Elektronenbahnen kleiner, die Bahn wird „fokussiert“ und zusätzlich zu der Rotationsbewegung wirkt eine rücktreibende Kraft auf die Elektronen, so dass diese sogar umkehren können, wie dies bei der magnetischen Flasche und den Polarlichtern der Fall ist (Physik Lexikon, 2010).

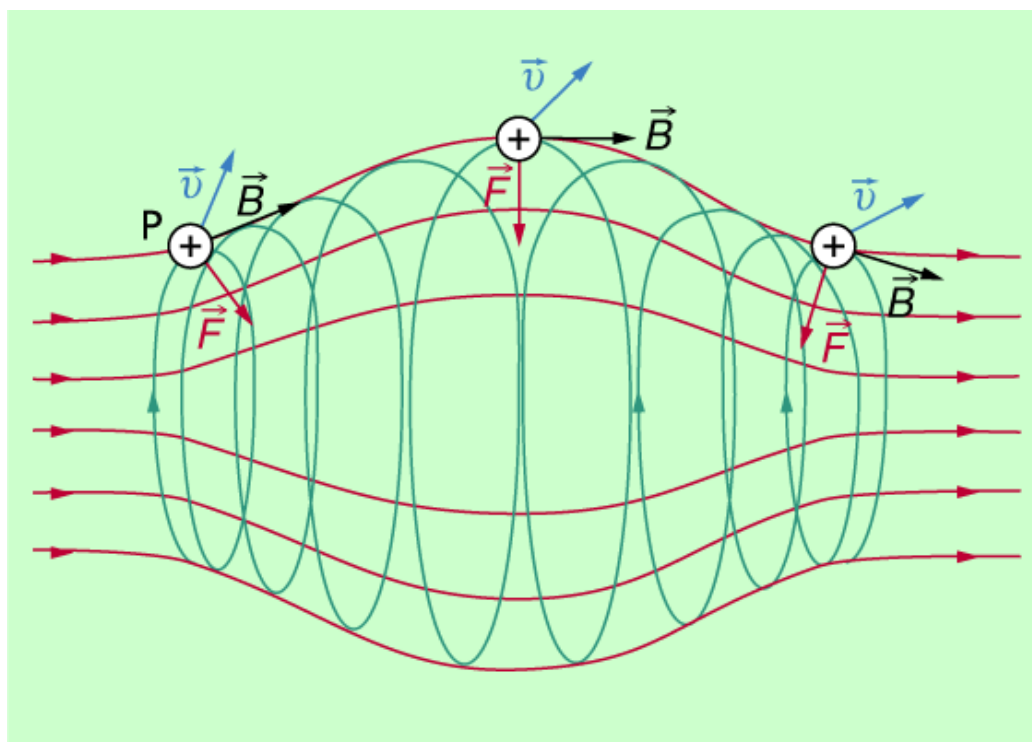


Abbildung 25: Trajektorie eines Elektrons durch ein inhomogenes rotationssymmetrisches Magnetfeld

(Physik Lexikon, 2010)

Auf diese Art und Weise kann man mit dem Rand-Magnetfeld einer Ringspule, die in den **Kondensorlinsen** ein inhomogenes rotationssymmetrisches Magnetfeld erzeugt, den leicht divergenten Elektronenstrahl aus der Elektronenkanone bündeln (Abbildung 26) und mit den **Objektivlinsen** auf der Probe fokussieren.

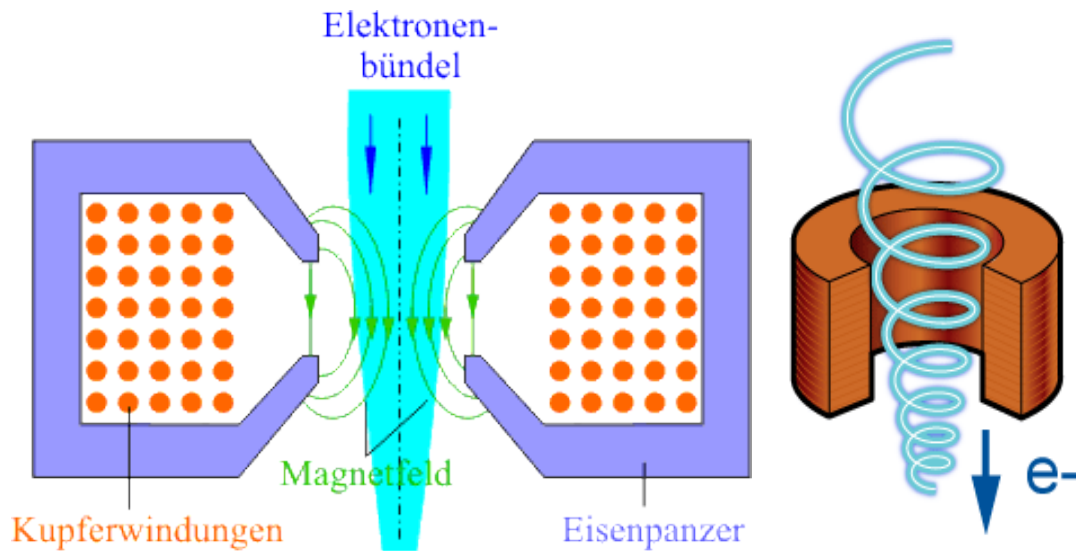


Abbildung 26: Wirkung eines inhomogenen rotationssymmetrischen Magnetfeldes auf einen Elektronenstrahl

(LEIFI PHYSIK, 2011)

Mit der gleichen Anordnung kann man auch eine Abbildung durch einem Elektronenstrahl erreichen. Elektronenstrahlen, die von einem Punkt P ausgehen, werden durch das inhomogene rotationssymmetrische Magnetfeld so abgelenkt, dass sie wieder in einem Punkt P' zusammenlaufen (Abbildung 27). Das magnetische Dipolfeld (die Symmetrieachse ist die optische Achse der Linse) wirkt damit auf Elektronenstrahlen wie optische Linsen auf Licht und stellt damit eine **magnetische Linse** dar, die als abbildungserzeugende Elemente in einem SEM genutzt werden. Für die Brennweite einer magnetischen Linse gilt (Ludwig Maximilian Universität München, 2001):

$$\frac{1}{f} = \frac{e^2}{8 \cdot m_e \cdot E_{kin}} \int B_z^2 dz$$

Formel 7: Brennweite einer magnetischen Linse

Aus der Abhängigkeit folgt, dass die Güte der Abbildung bei konstanter Masse und Ladung der Elektronen unmittelbar von der Energiebreite des Elektronenstrahls abhängt, die für eine

hochauflösende Abbildung möglichst klein sein muss (Vorteil der FEG). Weiter ist es von großem Vorteil, dass die Brennweite magnetischer Linsen einfach durch den Strom der magnetfelderzeugenden Spulen verändert werden kann (Bertsche, 2003).

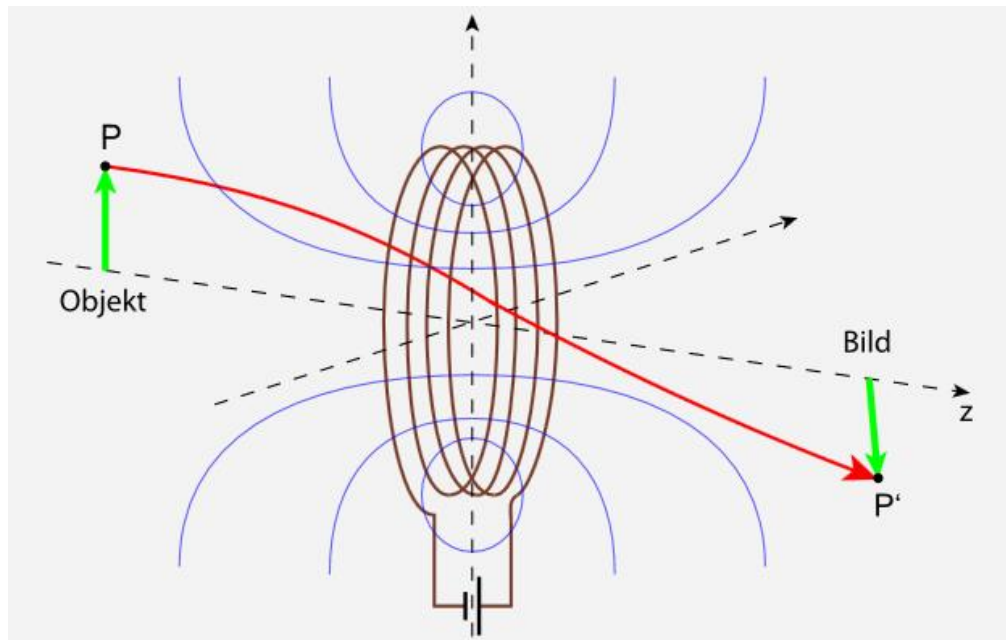


Abbildung 27: Abbildungseigenschaft magnetischer Linsen

(Ludwig Maximilian Universität München, 2001)

Bereits 1936 zeigte O. Scherzer (Scherzer, 1936) für magnetische Linsen dieser Bauart, dass sie prinzipiell unvermeidbar sphärische Aberrationen aufweisen, die man allerdings durch magnetische Multipolelemente (**Stigmatoren**), die zusätzlich im Strahlengang angebracht werden, bis zu einem gewissen Grade korrigieren kann. Da die Abbildungsfehler eines SEM sehr durch veränderliche Parameter wie Temperaturverteilung, elektronenoptische Justage oder Aufladungen beeinflusst wird, muss die Aberrationen jeweils zeitnah gemessen und die Korrektorelemente entsprechend angesteuert werden.

Die Aufgabe des kombinierten Linsensystems ist es somit, den  $\mu\text{m}$ -breiten Crossover hinter der Elektronen-Quelle in einer mehrstufigen Verkleinerung zu einem nm-feinen Elektronenstrahl auf der Probe zu fokussieren (Abbildung 28).



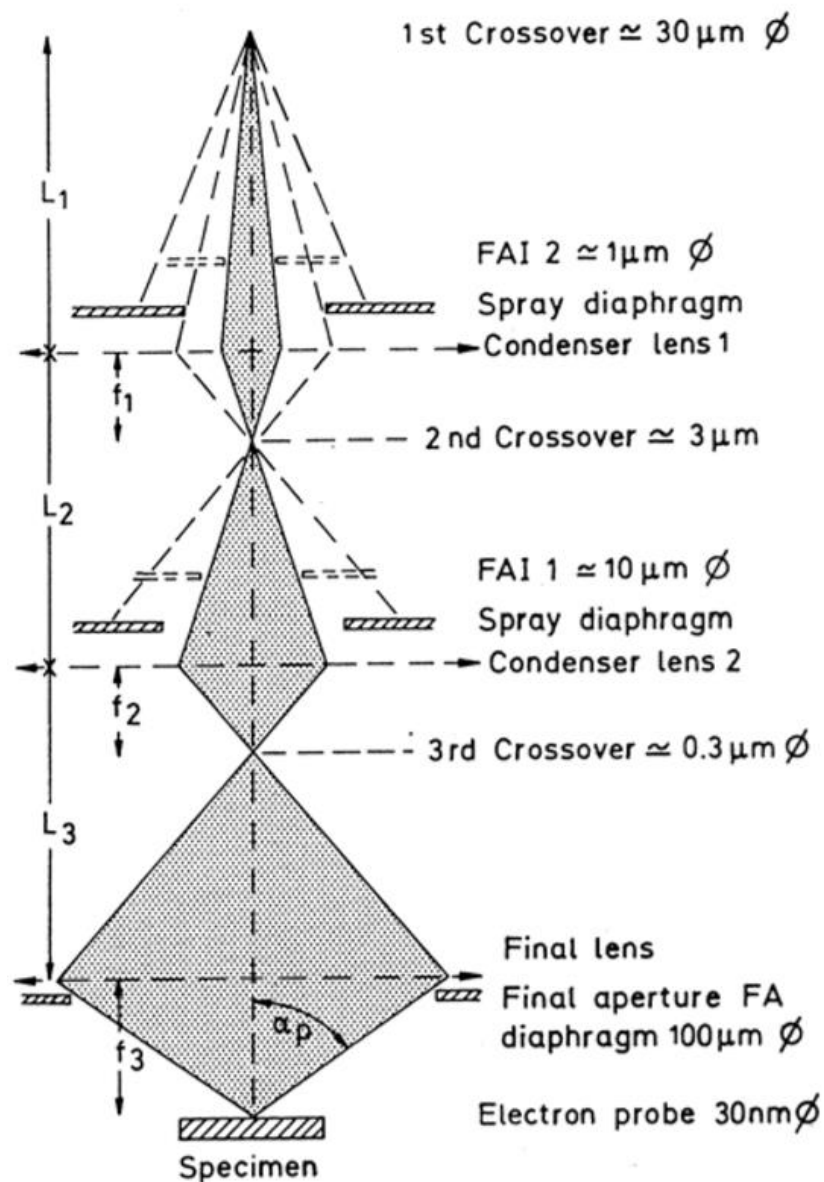


Abbildung 28 : Schematische Darstellung des Strahlenganges in einem SEM

(Bertsche, 2003)

Mit dem Kondensor-Linsensystem wird also der Strahldurchmesser eingestellt, wobei eine Vergrößerung der Strahlgröße das Signal/Rausch-Verhältnis verbessert, aber aufgrund des größeren Strahldurchmessers zu einer geringeren Auflösung führt. In Abhängigkeit von der Vergrößerung muss immer ein Kompromiss zwischen dem Signal/Rausch-Verhältnis und der Auflösung gefunden werden, was zur entscheidenden Frage der Auflösung eines SEM führt (Bertsche, 2003).

Das Auflösungsvermögen eines SEM wird von der Größe des Durchmessers des PE-Strahls auf der Probe als verkleinertes Bild des ersten PE-Strahl Cross-overs bestimmt (Abbildung 29 und Abbildung 30), wobei die Größe der PE-Sonde durch die Konvergenz des PE Strahles, durch die gewählte Apertur sowie von verschiedenen Linsenfehlern abhängt (Bertsche, 2003).

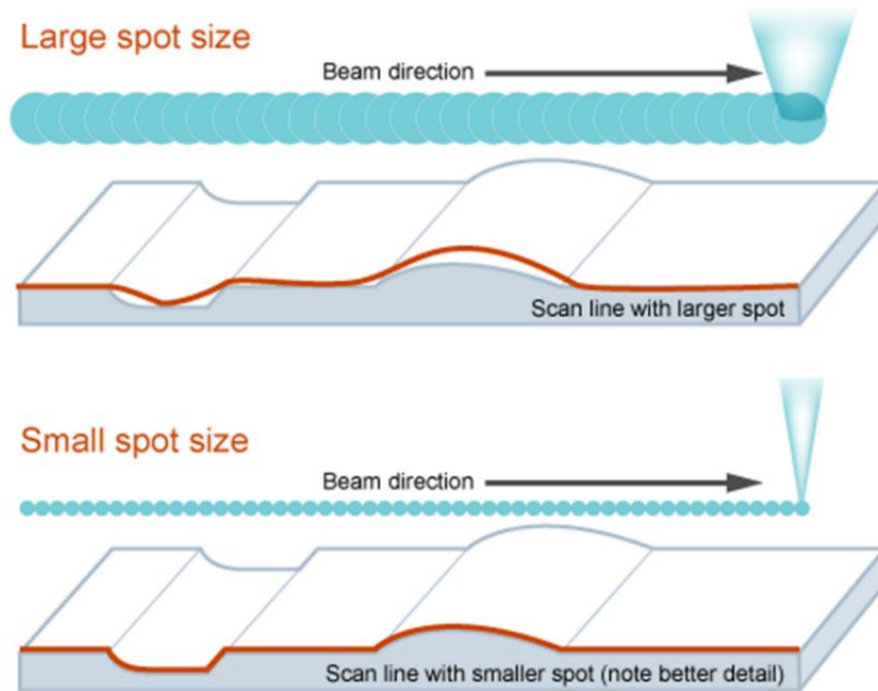


Abbildung 29: Einfluss der des PE-Strahldurchmessers auf das Auflösungsvermögen, (Myscope Outreach, 2019)

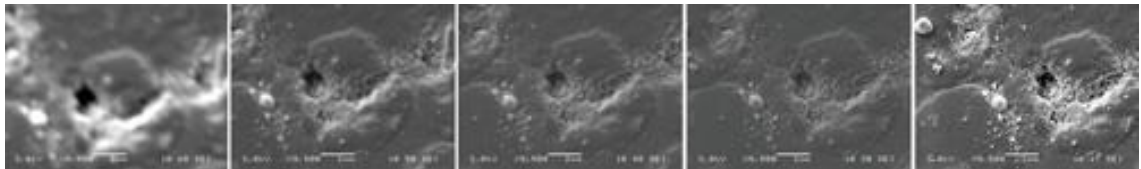


Abbildung 30: SEM Bilder für verschiedenen Spot Größen nach rechts feiner werdend, (Myscope Outreach, 2019)

Das verkleinerte Bild des Crossovers  $d_0$  lässt sich in Abhängigkeit des Sondenstromes  $I_p$ , des Richtstrahlwertes  $\beta$  und der Apertur  $\alpha$  berechnen zu (Dehm, 2012):

$$d_0 = \frac{2}{\pi} \sqrt{\frac{I_p}{\beta}} \left( \frac{1}{\alpha} \right)$$

Formel 8: Größe des Crossovers  $d_0$  in Abhängigkeit des Sondenstromes  $I_p$ , des Richtstrahlwertes  $\beta$  und der Apertur  $\alpha$

Um ein ausreichendes Signal-Rausch-Verhältnis zu erreichen, ist ein Sondenstrom  $I_p$  von mindestens  $10^{-12}$  -  $10^{-11}$  A notwendig (Dehm, 2012).

#### 2.1.4 Die Aperturblende

Durch die Aperturblende (Abbildung 31) werden zum einen defokussierte PE oder Elektronen mit einer energetischen Varianz aus dem Strahl eliminiert und zum anderen wird der Öffnungswinkel des Elektronenstrahls und somit die **Schärfentiefe** reguliert, wie aus der Abbildung 32 aus geometrischen Betrachtungen hervorgeht. Zudem hat der Arbeitsabstand einen großen Einfluss auf die Schärfentiefe (Balden, 2009).

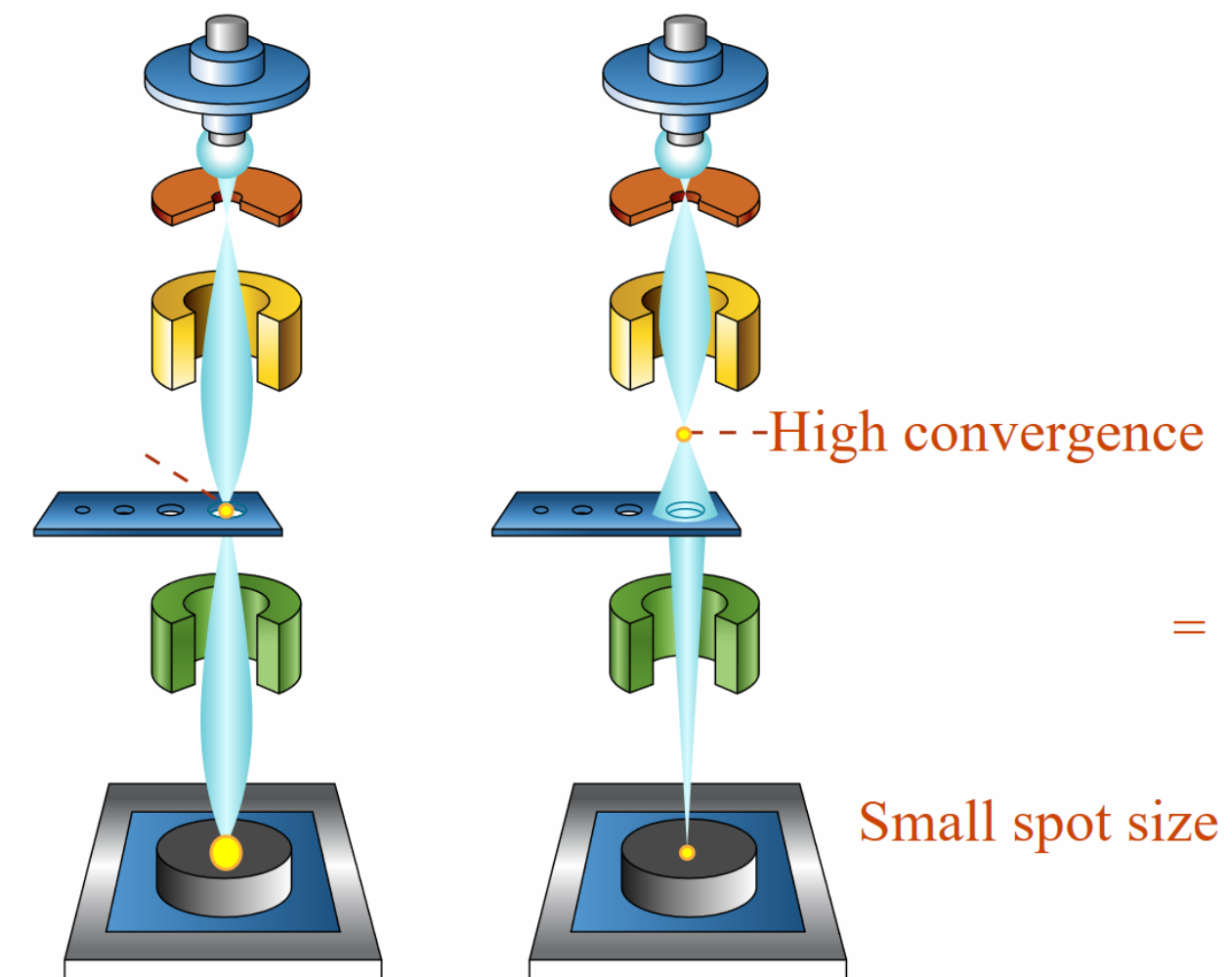


Abbildung 31: Einfluss der Strahlkonvergenz auf die PE-Strahldurchmesser, (Myscope Outreach, 2019)

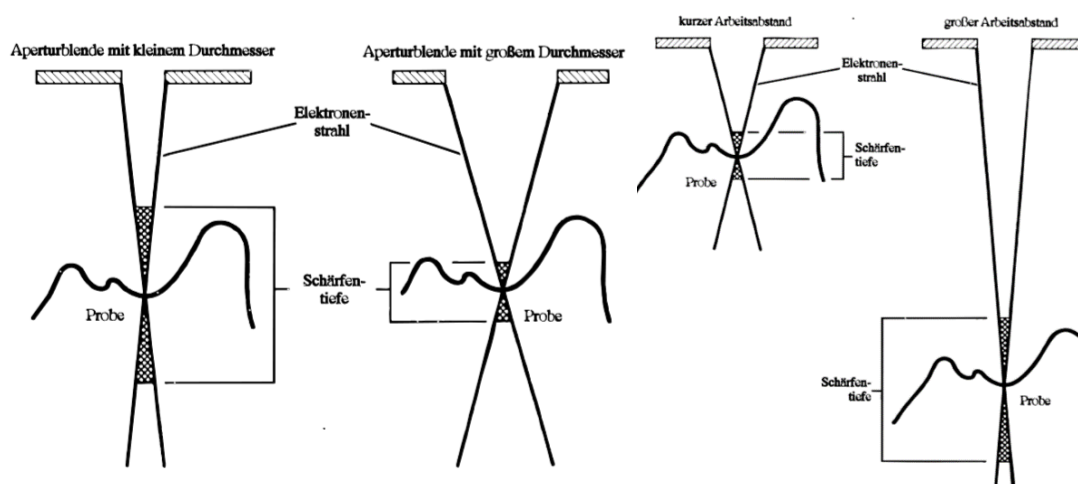


Abbildung 32: Schärfentiefe in Abhängigkeit vom Durchmesser der Aperturblende und vom Arbeitsabstand

(Balden, 2009)

Die große Schärfentiefe ist ein entscheidender Vorteil des SEM gegenüber der hochauflösenden Lichtmikroskopie: Sie erlaubt die Abbildung von räumlich ausgedehnten Objekten mit dem SEM, von denen zusätzlich Stereobilder aufgenommen werden können, um eine 3-dimensionale Darstellung der Objekte und dadurch ein räumlichen und plastischen Eindruck zu erzeugen (Balden, 2009).

### 2.1.5 Ablenkspulen und signalverarbeitendes System

Neben den Kondensor-Linsensystem, der Objektivlinse und den Stigmatoren gibt es in einem Rasterelektronenmikroskop noch Ablenkeinheiten, die den feingebündelten PE-Strahl über die Probe rastern. Dazu wird ein **Doppelablenksystem** pro Richtung verwendet, damit sichergestellt ist, dass der PE-Strahl beim zeilenweisen Rastern immer durch das Zentrum der Aperturblende verläuft. Die durch die PE ausgelösten Wechselwirkungsprodukte werden über verschiedene Detektoren (siehe nächstes Kapitel) erfasst, die Signalwerte in Grauwertinformationen oder Falschfarben umgewandelt und synchron auf dem Bildschirm dargestellt, wobei eine hohe Signal-Intensität einem hellen Pixelwert zugeordnet wird (Abbildung 33). Dabei kann das rechnergestützte Signalverarbeitungssystem die Signalwerte

kumulativ aufbereiten und so zu einem weniger verrauschten und kontraststarken Bild beitragen (Bertsche, 2003).

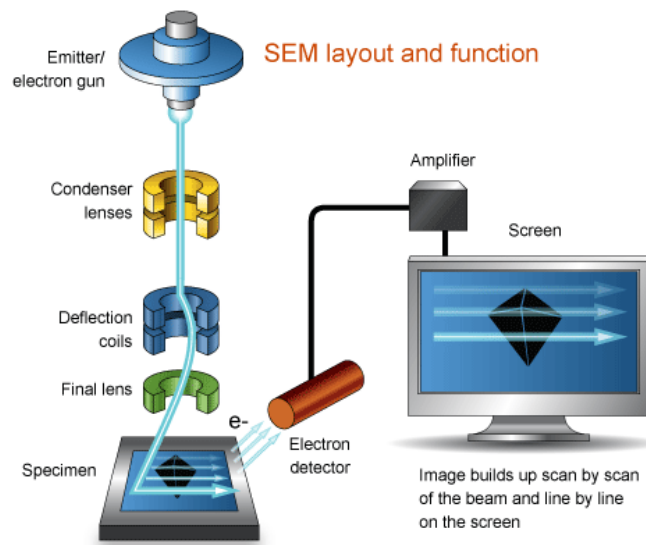


Abbildung 33: Rastersystem eines SEM, (Myscope Outreach, 2019)

Die **Vergrößerung** einer SEM-Darstellung ist durch das Verhältnis zwischen der Größe der abgerasterten Probenfläche und der Monitorgröße bestimmt und kann stufenlos eingestellt werden (Abbildung 34).

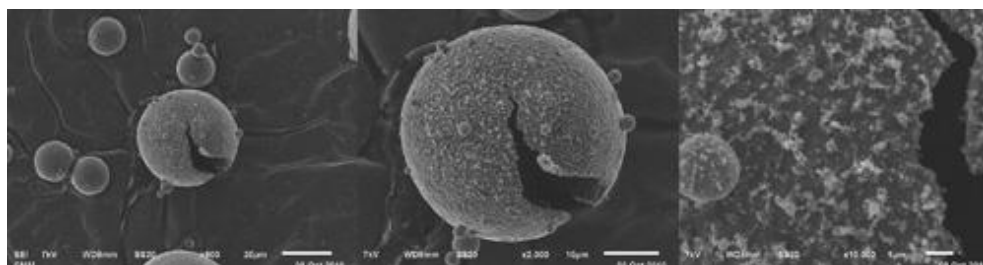
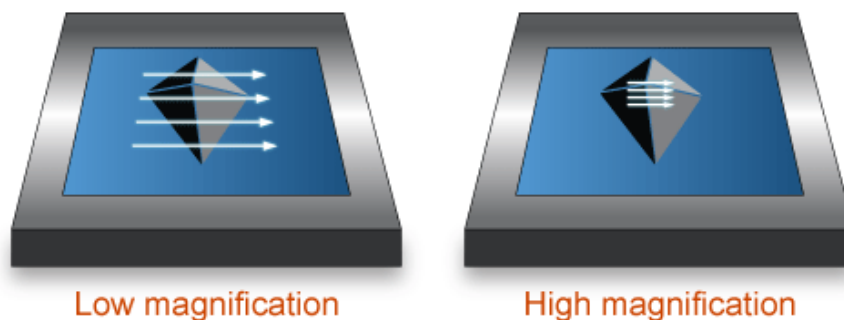


Abbildung 34: Einfluss der Größe des Rasterbereiches auf die Vergrößerung, (Myscope Outreach, 2019)

## 2.1.6 Detektoren

Den Detektoren kommt in einem SEM eine besondere Bedeutung zu, da sie die grundsätzlich verschiedenen, in Kapitel 1 besprochenen Wechselwirkungsprodukte erfassen und in ein elektrisches Signal umwandeln sollen, wobei jedes Produkt in der Regel einen speziellen Detektor erfordert. Detektoren stellen deshalb so etwas wie die „Augen“ des SEM dar.

### 2.1.6.1 Everhart-Thornley-Detektor (Photomultiplier)

Zur Registrierung des SE wird der **Everhart-Thornley-Detektor** verwendet. Die niederenergetischen SE werden durch die positive Saugspannung von 200-300V auf einem netzförmigen Kollektor von der Probe angesaugt und danach durch ein Hochspannungsfeld von 10kV auf einen YAG- oder YAP- Einkristall-Szintillator beschleunigt (Abbildung 35).

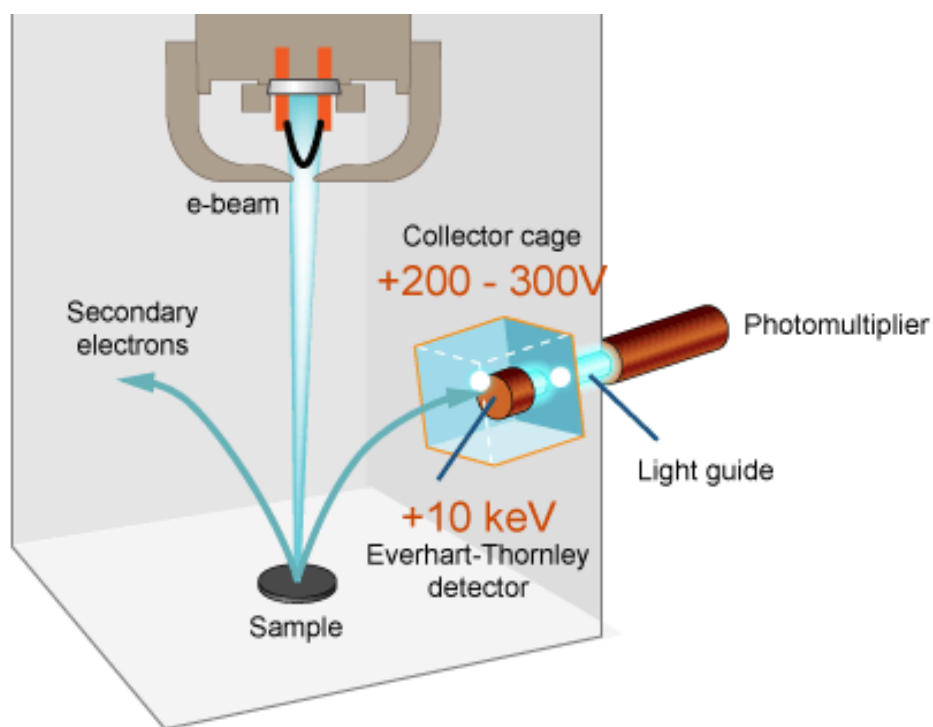


Abbildung 35: Geometrie des ET-Detektors in der SEM-Kammer, (Myscope Outreach, 2019)

Beim Aufschlagen auf dem Szintillator erzeugen sie Lichtblitze (Abbildung 36), die durch einen Lichtleiter zu einem Photomultiplier geleitet werden, wo die Photonen aus der Photokathode

des Multipliers durch den photoelektrischen Effekt Elektronen auslösen, die wiederum durch eine angelegte Multiplierspannung auf die weitere Elektroden beschleunigt werden und dort lawinenartig ein Vielfaches an Elektronen erzeugen, die das verstärkte Output-Signal darstellen.

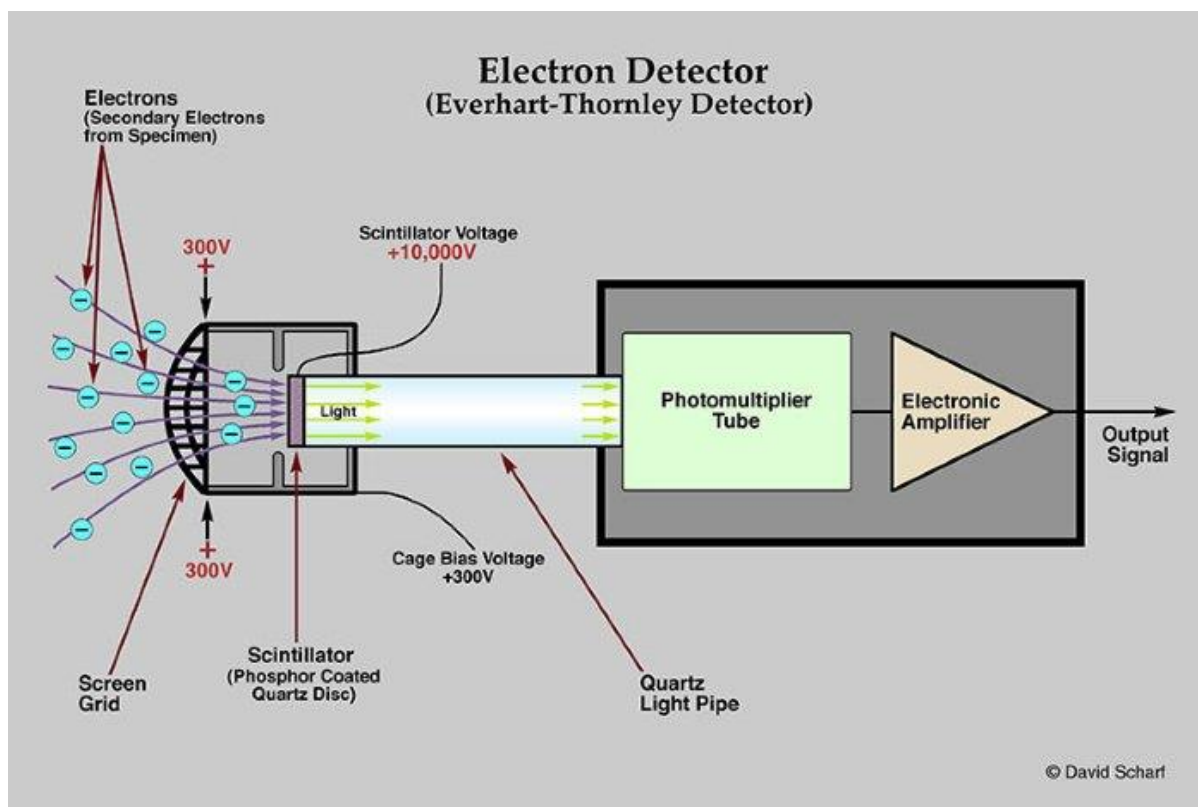


Abbildung 36: Aufbau des Everhart-Thornley-Detektors, (Scharf, 1998)

Von dieser Detektoreinheit werden auch die hochenergetischen BSE registriert, die zufällig in diese Raumrichtung aus der Probe emittiert wurden. Möchte man ein reines BSE-Bild erhalten, so steuert man den Gitter-Kollektor mit einer leicht negativen Spannung an, die die niederenergetischen SE abstößt und dadurch nicht mehr in den Detektor gelangen lässt.

#### 2.1.6.2 Rückstreu-Halbleiterdetektoren

Da der Raumwinkel, den ein seitlich angebrachter ET-Detektor abdeckt, allerdings sehr klein ist, ist das BSE-Signal schwach, weshalb man statt dessen spezielle, **ringförmige Halbleiter-**

**Detektoren** verwendet (Abbildung 37), die direkt oberhalb der Probe am unteren Ende des Polschuhs der letzten Objektlinse angebracht sind und daher einen größeren Erfassungswinkel abdecken, was zu einem besseren Signal-Rausch-Verhältnis führt. Dabei wird der HL-Detektor in Sperrspannung betrieben. Durchquert ein energiereiches RE die Verarmungszone, so kreiert es dort Elektronen-Loch-Paare, die aufgrund des in der Verarmungszone herrschenden, inneren elektrischen Feldes zu den Elektroden driften und so ein elektrisches Signal induzieren. Die SE werden durch die Aluminiumschicht ausgeblendet (Bayreuth, Rasterelektronenmikroskop und Röntgenmikroanalyse, 1992).

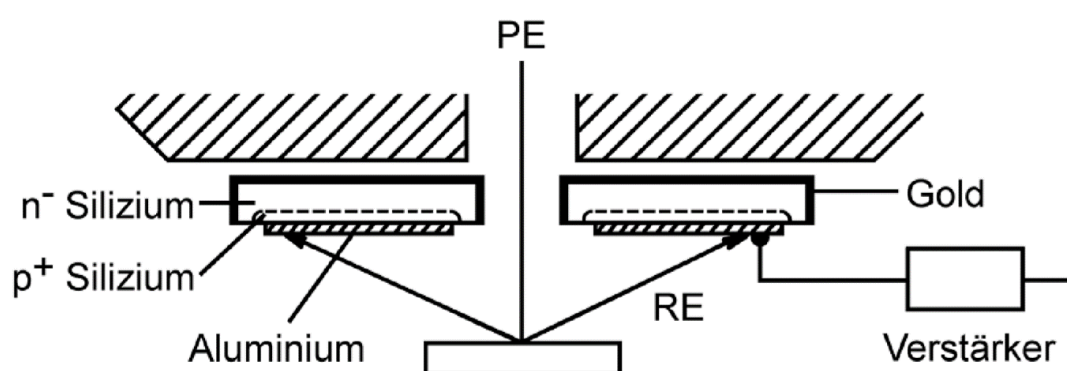


Abbildung 37: Aufbau eines BSE-Halbleiter-Detektors

(Bayreuth, Rasterelektronenmikroskop und Röntgenmikroanalyse, 1992)

#### 2.1.6.3 EDX-Detektoren - SSD

Für energiedispersive Energieanalyse (EDX-) Untersuchungen der elementecharakteristischen Röntgenstrahlung kommen unterschiedliche Varianten von Detektoren zum Einsatz. Typisch sind der Si(Li)-Detektor und der Siliziumdrift-detektor (SSD). Ersterer funktioniert wie eine Pin-Diode unter Sperrspannung, die eine effektive Ladungstrennung sicherstellen soll. Um das Diffundieren der Li-Atome durch die angelegte äußere Spannung zu vermeiden, muss dieses Element mit flüssigem Stickstoff gekühlt werden, weshalb es aufwendig in der Handhabung ist. Aus diesem Grund werden sie vermehrt durch SSD-Detektoren, deren schematischer Aufbau in Abbildung 38 dargestellt ist, verdrängt (Eggert T., 2004).



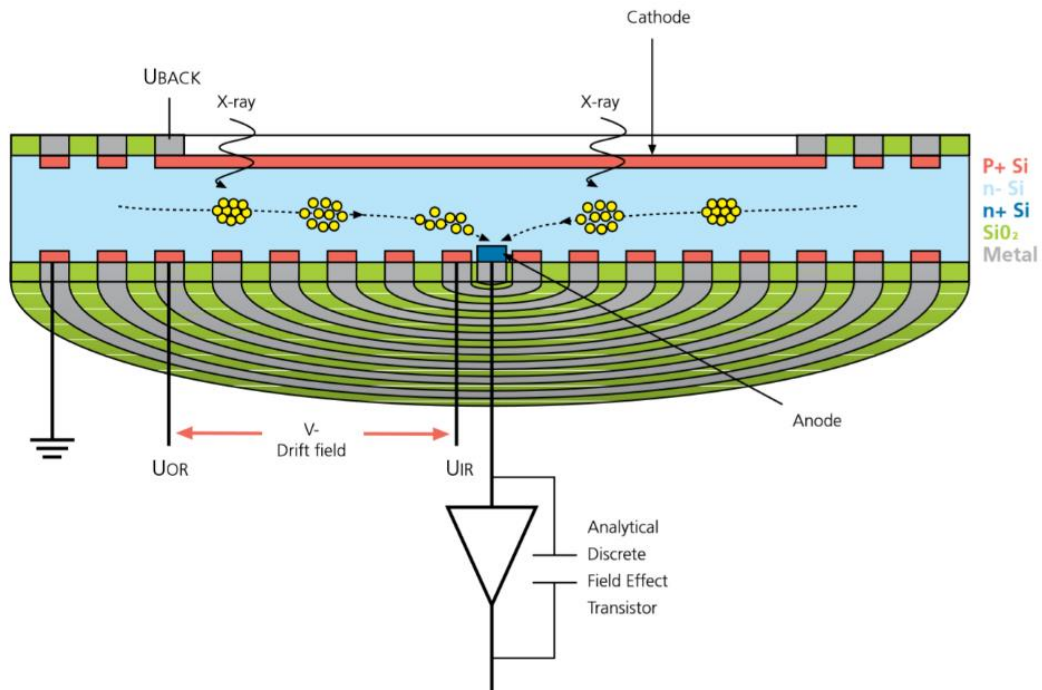


Abbildung 38: Aufbau eines SSD Detektors, (Oxford Instruments, 2012)

Der n-Si Bereich wird durch die Ringkathoden über die  $U_{back}$ -Spannung vollständig an Ladungsträgern verarmt. Die Röntgenstrahlung fällt durch die Kathode ein und erzeugt Elektronen-Loch-Paare, also eine elektrische Ladung  $Q$ , in der Verarmungszone, wobei sich die Anzahl der Elektronen in dieser Ladung errechnet:

$$n = \frac{Q}{e}$$

Andererseits ist die Anzahl  $n$  von Elektronen, die bei der Absorption eines Photons mit der Energie  $E$  erzeugt werden, im statistischen Mittel proportional zur Energie (Procop, 2014):

Höhere Röntgen-Quantenenergie  $E \Rightarrow$  größer Zahl an Elektronen-Loch-Paaren  $n$

$$n = \frac{E}{\varepsilon}$$

wobei  $\varepsilon$  - Energie zur Erzeugung eines Elektronen-Loch-Paares = 3.8eV für Si (Eggert T. , 2004).

Daraus folgt als wichtigste Eigenschaft eines SSD-Detektors die **direkte Proportionalität von E und Q**:

$$Q = \frac{eE}{\varepsilon}$$

Das heißt, dass die Anzahl der erzeugten Ladungsträger in einem SSD direkt proportional der Energie des Photons ist.

Zwischen den Ringen und der kleinflächigen, in der Mitte der Ringstruktur angeordnete Anode wird kaskadenartig über Spannungsteiler eine Drift-Spannung angelegt wird (Abbildung 39), wo die Elektronen aufgefangen und das elektrische Signal über eine FET-Schaltung verstärkt wird, während die Löcher über die Kathode aufgefangen werden. Es reicht, die SSD-Detektoren mit einem Peltier-Element auf ca.  $-15^{\circ}\text{C}$  zu kühlen. Außerdem kann die ringförmige Geometrie des Detektors sehr gut mit Standardverfahren der Halbleitertechnik auf Si-Wafern hergestellt werden, auf die die Transistoren schon integriert werden können, wodurch der Vorverstärker sehr nahe am Detektormaterial sitzt und weniger Rauschen verursacht. Wegen dieser technischen Vorteile und den geringeren Kosten verdrängen die SSD zunehmend die Si(Li)-Detektoren.

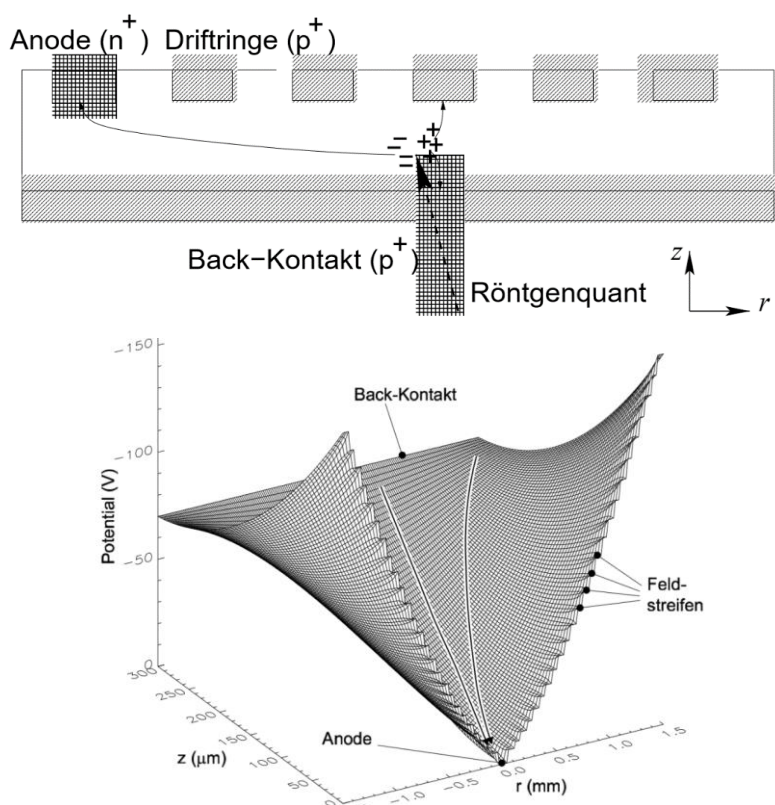
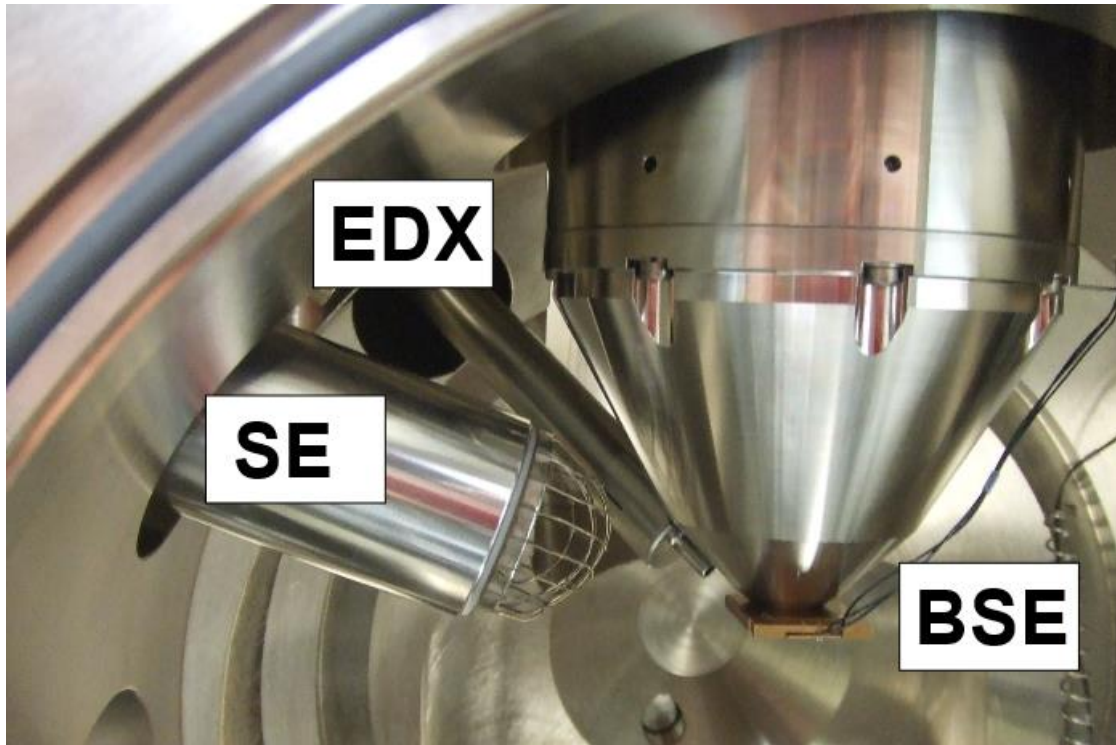


Abbildung 39: Geometrischer Aufbau, Ansteuerung und Potentialverlauf eines SSD-Detektors, (Oxford Instruments, 2012)

Wie man beim Blick in die Probenkammer eines SEM mit kombiniertem SE-, RE- und EDX-Detektoren (siehe Abbildung 40) sieht, wird sich die Verbindung und Kombination der verschiedenen Analysemethoden in einem Gerät als Stärke und großen Vorteil gegenüber herkömmlichen Analysemethoden herausstellen, denn zum einem kann man die Probe in hoher Vergrößerung und Auflösung abbilden und zum anderen, wie wir im nächsten Kapitel sehen werden, die Probe auch gleichzeitig in situ hochauflösend analysieren.



*Abbildung 40: Blick in die Probenkammer eines SEM mit kombiniertem SE-, BSE- und EDX Detektoren*

(TESCAN , 2010)

## 2.2 Aufbau eines TEM

In diesem Kapitel soll der Aufbau eines TEM (Transmissions-Elektronen-Mikroskop) und STEM (scanning transmission electron microscope) überblicksartig und vergleichend zu einem SEM beschrieben werden.

### 2.2.1 Aufbau eines TEM im Unterschied zum SEM

Wie aus Abbildung 41 zu ersehen ist, unterscheiden sich die vorher beschriebenen Komponenten eines SEM nicht von denen eines TEM bzw. STEM, allerdings mit dem wesentlichen Unterschied, dass bei einem TEM die Probe direkt nach der Kondensorlinse angeordnet ist, die die PE der Elektronenquelle so modifiziert, dass sie den zu beobachtenden Objektabschnitt gleichmäßig ausleuchten und parallel zueinander auf die Probe fallen. Durch ein Linsensystem nach der Probe wird das Streu- bzw. Beugungsbild der transmittierten PE auf die später zu besprechenden TEM-Detektoren abgebildet.

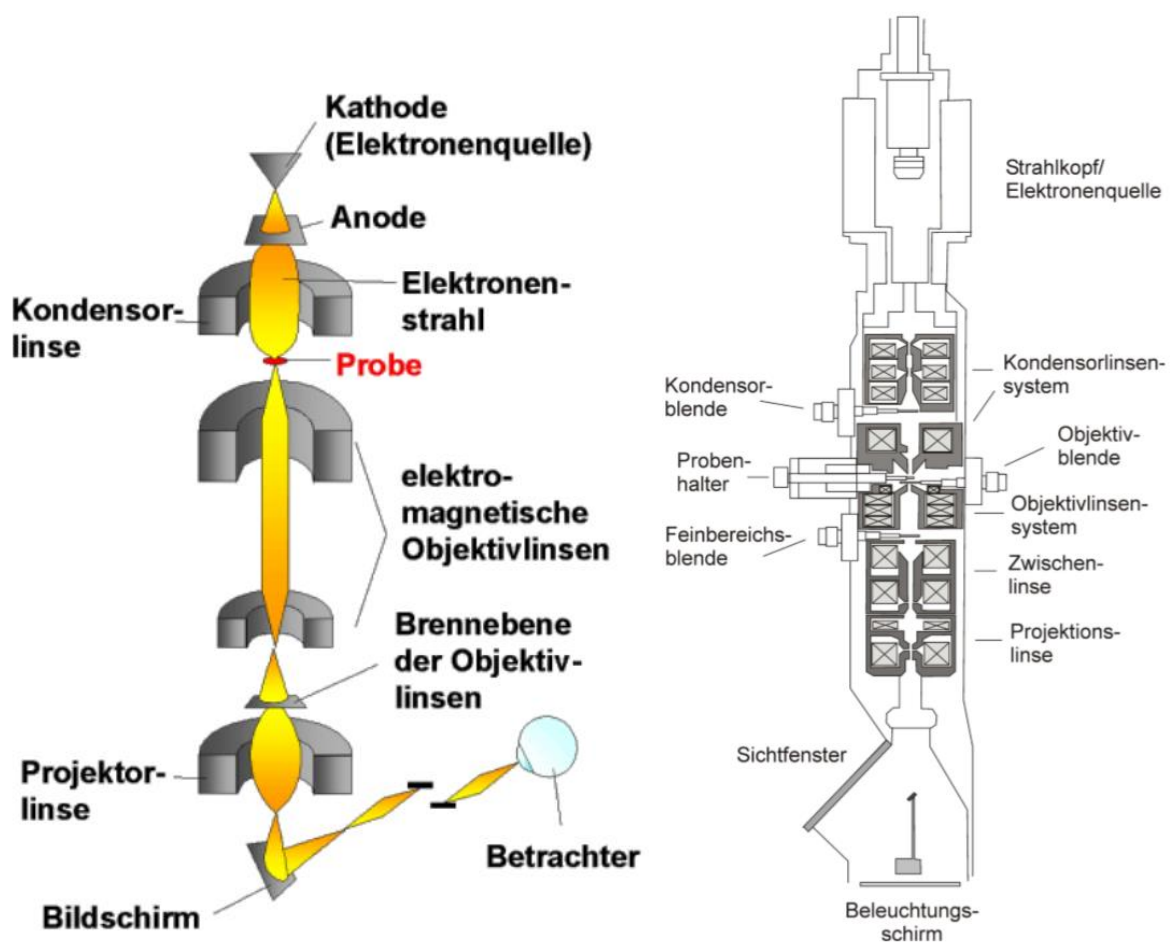


Abbildung 41: Prinzipieller (links) und schematischer (rechts) Aufbau eines TEM

(Raff, 2018) und (Fritz, 2013)

Die Probe muss für diese Untersuchungsmethode ausreichend dünn sein, damit sie von den PE durchstrahlt werden kann, wobei gilt, dass sie umso dünner sein muss, je höher die Ordnungszahl und je niedriger die Beschleunigungsspannung ist. Die Dicke kann dabei je nach Ordnungszahl der Atome, aus denen die Probe besteht und der Höhe der Beschleunigungsspannung bzw. der gewünschten Auflösung von wenigen Nanometern bis zu einigen Mikrometern betragen. Die typische Beschleunigungsspannungen eines TEM liegen höher als die vom SEM im Bereich von 80 kV bis 400 kV.

### 2.2.2 TEM-Detektoren

Zum einfachen Nachweis bzw. zum bloßen Beobachten der gestreuten bzw. gebeugten PE oder der entstehenden Röntgenstrahlung werden beim TEM unter der Probe Fluoreszenz-Bildschirme oder Filme verwendet. Zur Detektion und Weiterverarbeitung werden die schon vorher beschriebenen Halbleiter-Detektoren (dotierter Si-Einkristall, Elektronenstrahl erzeugt Elektronen-Loch-Paar, Abnahme über angelegte Spannung  $\Rightarrow$  Stromfluss) oder die ebenfalls schon beschriebenen Szintillator-Photomultiplier genutzt. Außerdem kommen sogenannte CCD's in Verwendung, siehe nächstes Kapitel.

### 2.2.3 Kathodolumineszenz-Detektoren: CCD

Kathodolumineszenz ist eine spezielle Form der Lumineszenz, die durch Elektronenbeschuss auf eine Probe ausgelöst wird, wodurch diese dazu angeregt wird, elektromagnetische Strahlung im Wellenlängenbereich des IR, des sichtbaren oder UV Spektralbereiches auszustrahlen. Da die Lumineszenz der Proben sehr schwach ist, ist ein empfindliches Detektionssystem notwendig, weshalb das Licht durch ein optisches System von elliptischen Spiegeln mit der Probe im Fokus gesammelt und über eine Optik aus dem SEM herausgeleitet wird. Dort wird es optisch durch eine spektrographische Anordnung (Gitter, Monochromator) spektral aufgespalten und auf einen Photomultiplier oder CCD-Detektor gelenkt, Abbildung 42. Die CCD-Anordnung besitzt keine so hohe Sensitivität wie ein Photomultiplier, hat jedoch

den Vorteil, dass das gesamte Spektrum simultan aufgenommen werden kann und dadurch zu einer Reduzierung der Aufnahmezeiten führt (Altmann, 2010).

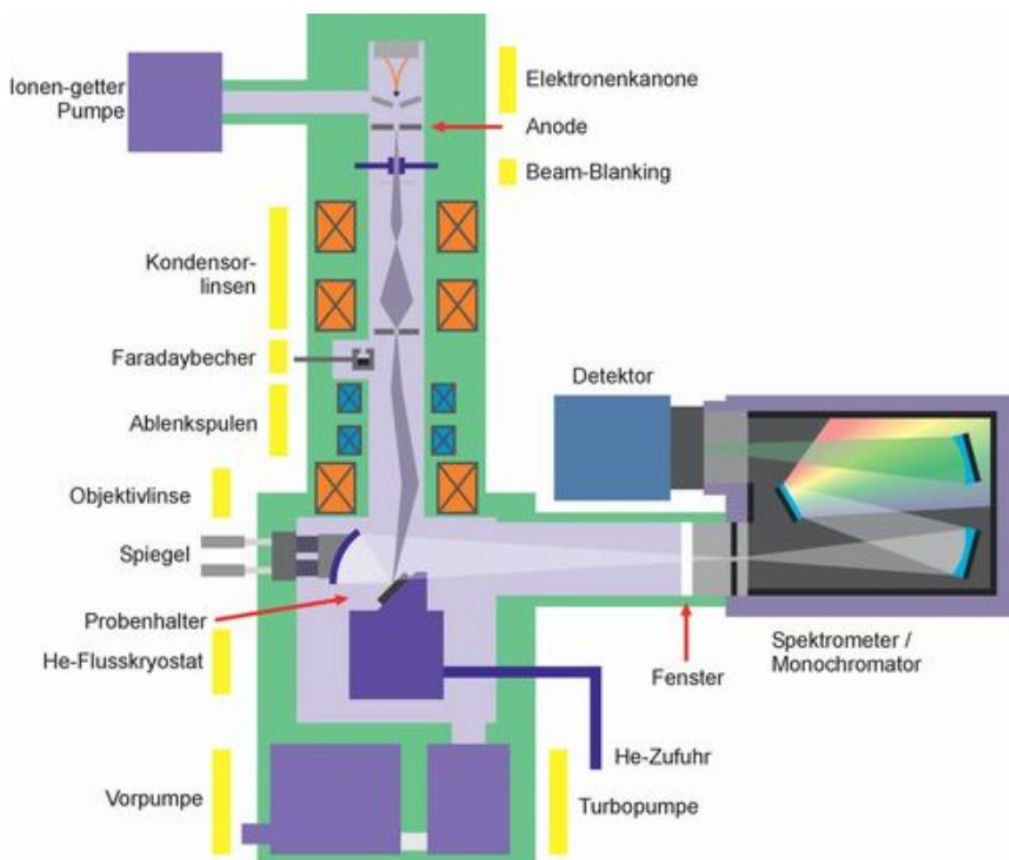


Abbildung 42: Kathodolumineszenz-Systemaufbau, (Bimberg, 2013)

Ladungsgekoppelte Bauelemente (CCDs) sind auf Silizium basierende integrierte Schaltungen, die aus einer Vielzahl von flächig angeordneten, lichtempfindlichen Halbleiterelementen (Pixel) bestehen. In jedem dieser Silizium-Fotodioden werden durch den inneren Photoeffekt Elektronen im Silizium durch das einfallende Licht ausgelöst und in einem Potentialtopf gesammelt. Dabei ist die **akkumulierte Ladungsmenge bzw. Spannung proportional zur Intensität des einfallenden Lichts und zur Belichtungszeit**. Jedes Pixel wird durch Register auf einen Chip übertragen und an einen Verstärker zur Weiterverarbeitung ausgegeben. Abbildung 43 zeigt den typischen Aufbau und die Komponenten eines CCD's, (Abramowitz, 2018).



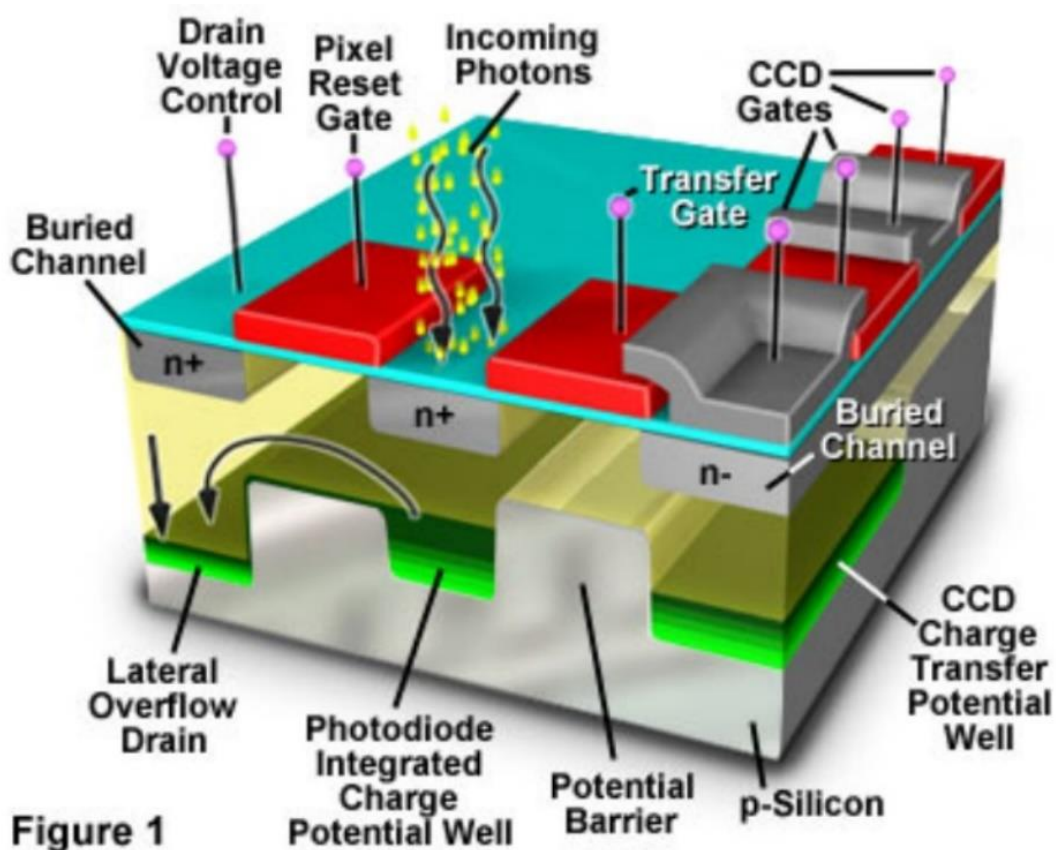


Abbildung 43: Typischer Aufbau eines CCD's

(Abramowitz, 2018)

Wenn Licht auf ein Siliziumatom trifft, wird ein Elektron-Loch-Paar erzeugt, wobei die Ladungen vom inneren elektrischen Feld getrennt und die freien Elektronen in einer Potenzialmulde gesammelt werden, die sich im Silizium in einer Verarmungsschicht befindet, während das Loch von der Mulde weggedrängt und schließlich in das Siliziumsubstrat verschoben wird. Einzelne Fotodioden werden durch einen Kanalstop elektrisch von ihren Nachbarn isoliert, der durch Diffundieren von Bor-Ionen in das p-Siliziumsubstrat gebildet wurde. Nachdem Elektronen in jeder Fotodiode der Anordnung gesammelt worden sind, wird ein Spannungspotential an die Polysilizium-Elektrodenschichten (Gate) angelegt, um das elektrostatische Potential des darunter liegenden Siliziums zu ändern. Das Siliziumsubstrat, das direkt unter der Gate-Elektrode positioniert ist, wird dann zu einem Potentialtopf, der lokal erzeugte Elektronen sammeln kann, die durch das einfallende Licht erzeugt wurden (Abramowitz, 2018).

Nachdem die Elektronen in den Potentialtöpfen gesammelt wurden, werden sie parallel um jeweils eine Zeile durch ein Signal verschoben, das vom Takt des vertikalen Schieberegisters erzeugt wird. Die Elektronen werden in einem mehrstufigen Prozess über jede Fotodiode übertragen. Nach dem Durchlaufen des Arrays von parallelen Schieberegistertoren erreicht die Ladung schließlich eine spezialisierte Reihe von Gattern, die als serielltes Schieberegister bekannt ist. Hier werden die Elektronenpakete, die jedes Pixel darstellen, in der Folge unter der Steuerung eines horizontalen Schieberegistertakts in Richtung eines Ausgangsverstärkers und außerhalb des Chips verschoben (Abramowitz, 2018).

Hiermit sind die wesentlichen Komponenten eines SEM und TEM beschrieben, so dass im nächsten Kapitel Anwendungen dieser Systeme über den Verwendungszweck der reinen Betrachtung hinaus als Analysetool in der Materialanalytik beschrieben werden sollen.



### 3. Anwendungen: Vorteile und Herausforderungen

In diesem Kapitel sollen Methoden der **Mikro- und Nano-Analytik**, also der materialanalytischen Anwendungen der Elektronenmikroskopie beschrieben werden, die über den Verwendungszweck der reinen Betrachtung einer Probe hinaus auf die Anwendungen eines TEM's oder SEM's zur **Materialanalytik**, also der Bestimmung der chemischen, kristallographischen, magnetischen oder elektrischen Eigenschaften und Charakteristika eines Probenmaterials eingehen.

Dabei werden die jeweiligen Vorteile der verschiedenen technischen Ausführungen im Detail beschrieben, wobei generell übergreifend gilt:

- Vorzüge des TEM
  - Hohe Ortsauflösung
  - Volumeninformation über das Innere dünner Proben: Struktur, Kristallgitter, Gitterdefekte
- Vorzüge des SEM
  - 2-dim Abbildung der Proben mit 3-dim Eindruck
  - Kombination verschiedener Analysemethoden in einem Gerät
  - Sehr große Schärfentiefe
  - Einfache Elektronenoptik
  - Stufenlose Vergrößerung
  - Große, kompakte Proben

Für die technischen Anwendungen gibt es 4 große Bereiche in der Material-, Bio-, Halbleiter- und Geowissenschaften, in denen SEM-Analysemethoden eingesetzt werden (Eggert F. , Standardfreie Elektronenstrahl-Mikroanalyse (mit dem EDX im Rasterelektronenmikroskop):

Ein Handbuch für die Praxis., 2005), während in der Forschung weitere, darüberhinausgehende Analyse-Verfahren (siehe Kapitel 3.6) entwickelt werden.

Bevor wir allerdings diese weiterführenden Untersuchungs- und Auswertemethoden diskutieren, soll in einem ersten Schritt eine kurze Zusammenfassung der häufigsten Aufnahme-Kontrastarten gegeben werden, da die Auswertung des Abbildungskontrasts einer SEM-Aufnahme schon eine erste Proben-Analyse-Methode darstellt, weshalb ein tieferes Verständnis der Bildentstehung resultierend aus den verschiedenen Kontrastarten wichtig ist, um Fehlinterpretationen zu vermeiden.

### 3.1 Kontrastarten bei der Abbildung von Oberflächen und deren technische Anwendung

Neben dem in Kapitel 1. schon beschriebenen Material- und Potentialkontrast sowie des Flächenneigungs- und Rauigkeitskontrasts tritt der Abschattungskontrast als eine weitere Ausprägung des Topographiekontrasts durch die geometrische Anordnung der Detektoren auf. Je mehr SE von einem Probenpunkt in den Detektor gelangen, umso heller wird der korrespondierende Bildschirmpunkt dargestellt. Da die Absaugspannung an der Gitterelektrode nicht sehr hoch ist, gelangen nur wenige SE von geometrisch abgeschatteten Stellen in den Detektor, weshalb diese Bereiche dunkel erscheinen. Am hellsten erscheinen die Stellen, deren Oberfläche schräg zum abtastenden Strahl liegt und zum Detektor hingeneigt ist (Abbildung 44).

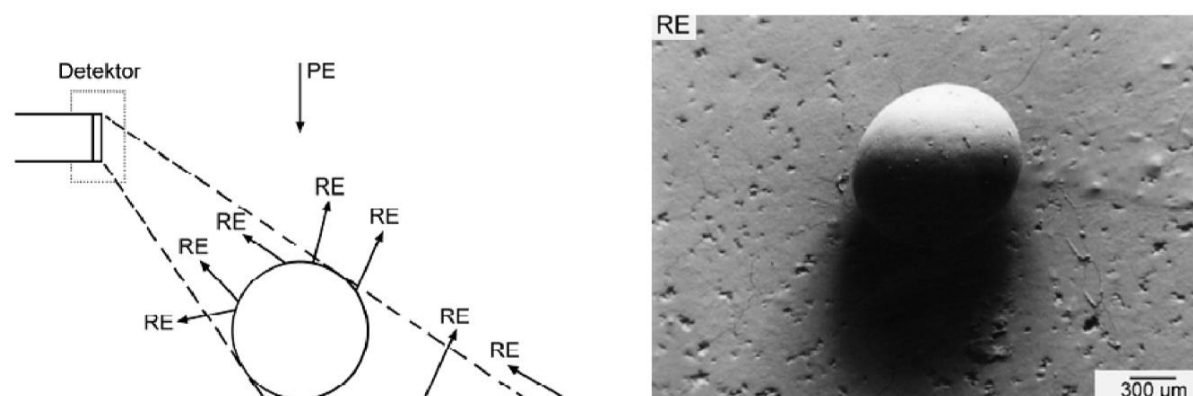


Abbildung 44: SE-Bild mit Abschattungseffekt, (Bayreuth, Rasterelektronenmikroskop und Röntgenmikroanalyse, 1992)

Aus diesem Grunde sehen die SE-Bilder so aus, als seien die Proben von der Seite des Detektors her beleuchtet, was zu einem räumlichen Eindruck der SEM-Bilder beiträgt (Abbildung 45).

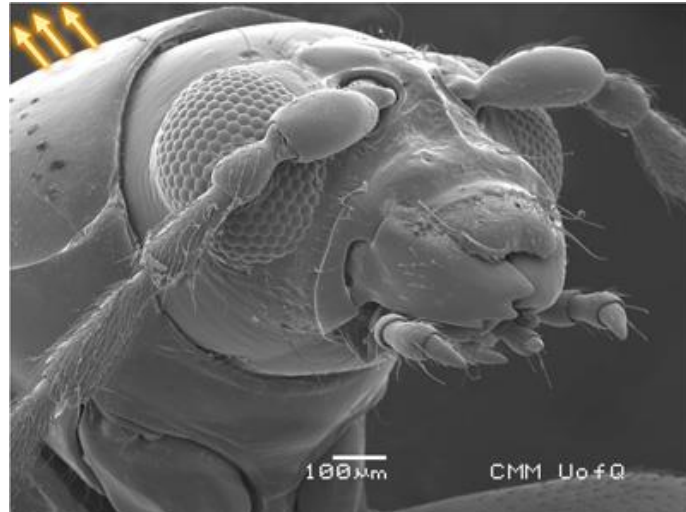


Abbildung 45: Räumlichem Eindruck eines SE-Bildes, (Myscope Outreach, 2019)

Insgesamt können wir aufgrund der unterschiedlichen Mechanismen der Kontrastentstehung zwischen den folgenden Kontrastarten unterscheiden ( $\eta$  = Elektronenausbeute):

- $\eta = f(\alpha)$ , **Topographiekontrast (Flächenneigungs-, Rauigkeitskontrast, Kanteneffekt)**
- $\eta = f(\Omega\text{-Detektor})$ , **Abschattungs-/Richtungskontrast = Trajektorienkontrast**
- $\eta = f(Z)$ , **Materialkontrast**
- $\eta = f(U)$ , **Potentialkontrast**
- $\eta = f(\angle \text{Strahl-Netzebenen})$ , **Kristallorientierungskontrast**

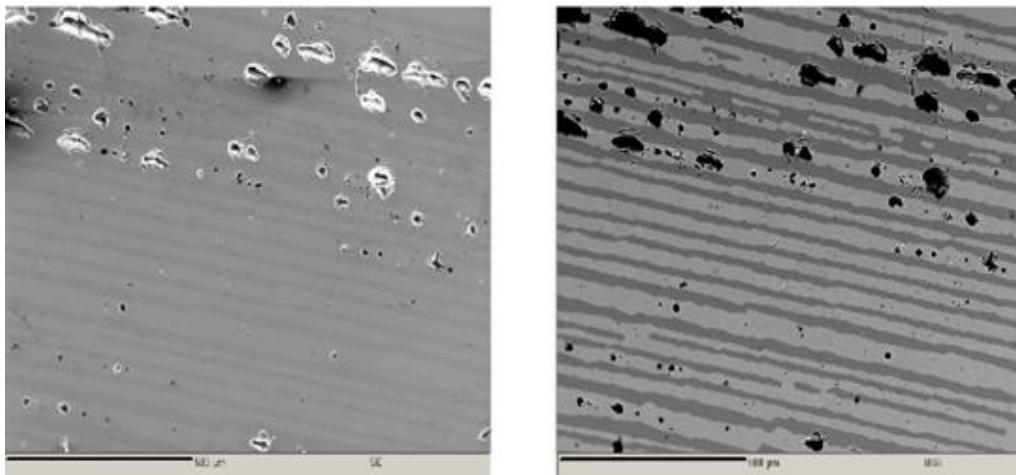
Tabelle 4: Übersicht über Kontrastarten

Während die Kontrastarten 1. und 2. die wichtigsten Mechanismen für die Abbildung einer Probe und deren räumlichen Eindruck sind, haben die Kontrastarten 3. – 5. bereits Anwendungen in der **Materialanalytik** für **qualitative Analysen**.

### 3.1.1 Materialkontrast

Hinsichtlich des Materialkontrasts hatten wir bereits gesehen, dass die Elektronenausbeute von der Ordnungszahl  $Z$  der Elemente in der Probe abhängig ist, weshalb das BSE-Bild auch als **Materialkontrastbild** bezeichnet wird. Es ermöglicht über den Grad der Graustufenunterschiede direkt Rückschlüsse auf die chemische Natur des Objektmaterials bzw. der Verteilung verschiedener Materialien oder Elemente im Bild zu ziehen. So kann man als Anwendung über die Abbildung der Probe hinaus auf einfache Art eine 2-dimensionale Elemente-Analyse darstellen, siehe

Abbildung 46.



#### SE-Aufnahme

Niederenergetische SE werden aus einer dünnen, oberflächennahen Schicht emittiert. Insbesondere Kanten erscheinen dadurch hell.

#### Topographiekontrast

#### RE-Aufnahme

Starke Abhängigkeit der Rückstreuелеktronenausbeute von der mittleren Ordnungszahl  $Z$ . Schwere Elemente erscheinen heller als leichte

#### Materialkontrast

Abbildung 46: Vergleich Topographie- zu Materialkontrast,  
(Burkhardt, 2015)

Es ist somit möglich, in einer Aufnahme überblicksartig Bereiche unterschiedlicher Materialien und Elemente zu identifizieren und zu lokalisieren, um für eine weitergehende, **quantitative Untersuchungen** auszusuchen, wie sie in den nächsten Kapiteln beschrieben werden.

### 3.1.2 Potentialkontrast und Elektronenstrahltestverfahren (EST)

Da SE sehr niederenergetisch sind, reagieren sie sensibel auf örtliche Potentialdifferenzen des Probenmaterials, die entweder durch äußere elektrische Ansteuerung einzelner Leiterbahnen als auch durch interne elektrische Felder des Probenmaterials (Halbleiterbauteile) entstehen können. Dabei können SE, die aus negativ geladenen Bereichen stammen, leichter aus dem Probenmaterial austreten und werden deshalb vermehrt als aus positiv geladenen Regionen detektiert, weshalb negativ geladene Flächen heller als positiv geladene Regionen erscheinen.

Dadurch kann ein Elektronenmikroskop auch als sogenannter Elektronenstrahl-Tester (EST) als Werkzeug für die Chipverifizierung während der Entwurfsphase und bei der Fehleranalyse genutzt werden, indem elektrische Signalverläufe in Halbleiterbauelementen zu Test- und Qualitätssicherungszwecken sichtbar gemacht als auch für die Analyse von intrinsischen elektrischen Feldern von dotierten Materialien genutzt werden (Feuerbaum, 1983). „So werden EST - Systeme zur Funktionskontrolle und -analyse von VLSI und ULSI - Schaltungen eingesetzt. Dabei ist es mit der EST - Methode möglich, im IC -Innern auf einzelnen Leiterbahnen dynamisch Signalverläufe zu messen, um dadurch nach Funktionsfehlern des integrierten Bausteines zu suchen, die mit Hilfe herkömmlicher elektronischer Funktionstester nicht oder zumindest nicht örtlich aufgelöst erfasst werden können. Mechanische Prüfspitzen sind zu grob und verfälschen die Messungen ihrer großen Kapazität wegen sehr, so dass wegen der immer kleiner werdenden Abmessungen der Halbleiterbauelemente die Bedeutung dieser Testmethode beständig zunimmt“ (Andreas Jank, 1995).

„Elektronenstrahltest - Systeme (EST - Systeme) sind prinzipiell so aufgebaut wie gewöhnliche, niederenergetisch arbeitende Rasterelektronenmikroskope, allerdings erweitert durch speziell angepasste SE-Detektionseinheiten und Spektrometer-Anordnungen sowie ein leistungsfähiges Elektronenstrahl-Austastsystem für Pulsdauern bis in den

Pikosekundenbereich und eine besonderen Mess-Regel-Einheit. Bei der Elektronenstrahlmesstechnik wird ein Elektronenstrahl auf die Meßstelle im Innern des Schaltkreises fokussiert und löst dort SE aus. Die Energie der SE hängt vom Potential der Meßstelle ab, so dass ein Gegenfeld-Energiefilter die Bestimmung des Potentials erlaubt. Zur Messung schneller periodischer Potentiale wird ein stroboskopisches Verfahren verwendet. Ein Ablenkkondensator erzeugt durch rastern über eine Blende kurze Elektronenpulse. Ein Phasenpunkt des zu messenden Signals wird durch diese Pulse periodisch abgetastet. Durch definierte Verschiebung der Phasenlage wird der gesamte Signalverlauf punktweise nacheinander aufgenommen (Sampling Prinzip)“ (Andreas Jank, 1995).

In etwas abgewandelter Form wurde das Elektronenstrahltest-Verfahren genutzt (Andreas Jank, 1995), um den elektrischen Feldstärkeverlauf in der intrinsischen Verarmungszone von kristallinen und amorphen Solarzellen zu messen, da dieser Verlauf einen direkten Einfluss auf eine effektive Ladungsträgertrennung und damit auf den Wirkungsgrad von Solarzellen hat. Kann dieser Verlauf gemessen werden, stellt er eine Methode zur Dotierungsoptimierung und daraus resultierend zur Effizienzoptimierung von Solarzellen dar (Andreas Jank, 1995).

„Der Elektronenstrahl von EST-Systemen ist hoch ortsauflösend und kann darüber hinaus schnell und präzise positioniert werden. Bei passender Wahl von Primärelektronenenergie und -strom arbeitet der Elektronenstrahl mechanisch zerstörungsfrei sowie elektrisch belastungsarm. Die Vorzüge, die dieses System auszeichnet, waren der Grund für die Überlegung, einen Weg zu suchen, mit einem solchen System den Potentialverlauf im Innern von (amorphen) Si-Solarzellen bestimmen zu können. Dabei war aufgrund des Meßprinzips von vornherein die Notwendigkeit evident, dass die Zellen für diese Messungen zuerst freipräpariert werden müssen, da die direkte Informationstiefe des Elektronenstrahles nur wenige Nanometer beträgt. Da außerdem die laterale Auflösung des Testers (250nm) für eine direkte Messung des Potentialverlaufes in nur 300nm dünnen Zellen zu schlecht ist, musste durch eine geeignete Präparation erreicht werden, dass das Tiefenprofil der Zelle feiner abgetastet werden kann. Zur Durchführung einer quantitativen Signalverlaufsmessung wird die energetische Verschiebung des Spektrums der vom Primärelektronenstrahl im

Probenmaterial gelösten SE mit dem Messpunktpotential ausgenutzt. Die Bestimmung gelingt mit Hilfe eines Gegenfeldspektrometers und einer als Linearisierung bezeichneten Regelschaltung“ (Andreas Jank, 1995).

„In Abbildung 47 sind die schaltungstechnische Realisierung (a) und das Prinzip der quantitativen Signalverlaufsmessung (b, c) dargestellt. Das Gegenfeldspektrometer ist, wie im linken Teil von Abbildung 47 skizziert, aus einem Saugnetz (Extraktionspotential PE, hier beispielhaft 300eV) und einem retardierenden Netz (Potential  $P_R$ ) zur Energieanalyse aufgebaut. Die Signalverarbeitungskette besteht aus Detektor, Verstärker und Linearisierung mit Signalführung zum retardierenden Netz. Sie generiert ein Ausgangssignal  $A_{PR}$ , das gleich der Potentialänderung  $A_{PM}$  des Messpunktes ist“ (Andreas Jank, 1995).

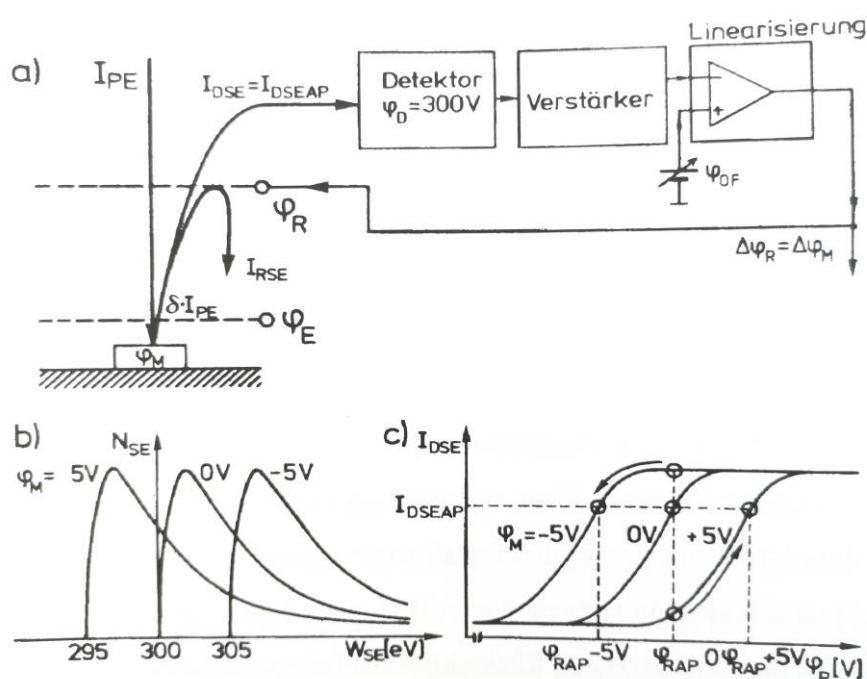


Abbildung 47: Prinzip der quantitativen Signalverlaufsmessung, (a) Schaltungstechnische Realisierung, (b) energetische Verschiebung der SE - Spektren und (c) Regelmechanismus des retardierenden Potentials)

Quelle (Andreas Jank, 1995)

„Bei Änderung des Messpunktpotentials von 0V auf -5V bzw. +5V ändert sich die potentielle Energie der SE am Messpunkt, woraus eine energetische Verschiebung des SE - Spektrums um +5eV bzw. -5eV resultiert (Abbildung 47.b). Unter der Voraussetzung, dass das Saugfeld mit

dem Extraktionspotential  $\varphi_E$  eventuell über der Mikrostruktur vorhandene Mikrofeldbarrieren eliminiert, gelangt das gesamte SE-Spektrum in das Gegenfeldspektrometer. Zum Aufbrechen der lokalen Feldeffekte direkt über der Probe (im Fall eines VLSI - Chips mit Leiterbahnabständen im  $\mu\text{m}$  - Bereich und einigen Volt Betriebsspannung können Feldstärken in der Größenordnung von  $10^4 \text{ V/mm}$  auftreten), die zum sogenannten Potential-Barrierenkontrast führen können, dient ein starkes elektrostatisches Absaugfeld von  $500 \dots 1000 \text{ V/mm}$ . Im Gegenfeldspektrometer bewirkt das Potential  $\varphi_R$  des retardierenden Netzes eine Energieselektion derart, dass nur die SE zum detektierten SE - Strom  $I_{DSE}$  beitragen, deren Energie  $W_{SE}$  größer als  $e \cdot (\varphi_M - \varphi_R)$  ist“ (Andreas Jank, 1995).

$$I_{DSE} = e \cdot \int_a^b N_{SE}(E) dE$$

mit  $a = -e(\varphi_E + \varphi_M - \varphi_R)$  und  $b = -e(\varphi_E + \varphi_M) + 50 \text{ eV}$

„Der verbleibende Anteil mit  $W_{SE} < e \cdot (\varphi_M - \varphi_R)$  kehrt um und bildet den Strom  $I_{RSE}$ . Abbildung 47 c. zeigt die resultierenden detektierten SE - Ströme für die Messpunktpotentiale -5V, 0V und +5V als Funktion des retardierenden Potentials  $\varphi_R$ , die wegen ihrer Form als S - Kurven bezeichnet werden. Man erkennt eine Verschiebung der S - Kurven, die gleich der Differenz der zugehörigen Änderung des Messpunktpotentials ist. Ändert sich beispielsweise von 0V auf +5V, so ist zum Umschaltzeitpunkt noch gleich  $\varphi_{RAP}$  und  $I_{DSE}$  fällt von auf einen kleineren Wert ab. Die Linearisierungseinheit wirkt dem entgegen, indem sie das retardierende Potential solange erhöht, bis  $I_{DSE}$  wieder gleich ist. Dies ist genau dann der Fall, wenn  $\varphi_R$  von  $\varphi_{RAP}$  auf  $(\varphi_{RAP} + 5 \text{ V})$  erhöht wurde. Entsprechendes gilt für negative Änderungen des Messpunktpotentials. Eine quantitative Signalverlaufsmessung ist somit durch den Zugriff auf das retardierende Potential gegeben, indem dieses so geregelt wird, dass der detektierte SE - Strom  $I_{DSE}$  für jedes Meßpunktpotential  $\varphi_M$  konstant bleibt“ (Andreas Jank, 1995).

Es gilt dann:

$$\Delta \varphi_R = \Delta \varphi_M$$



„Das EST - System ermöglicht ausschließlich die Messung von Signalhüben, also von Potentialdifferenzwerten, nicht aber von absoluten Potentialen. Man erkaufte sich über diesen Nachteil die Möglichkeit, sehr exakte Potentialdifferenzmessungen ohne die störenden Einflüsse von verschiedenen, die direkte Messung stark beeinflussenden Kontrasteffekten (Topographie-, Material-, Potentialbarrieren- und Trajektorienkontrast) durchführen zu können, sowie alle Einflüsse durch Kontaminationen oder durch leichte Aufladungen des Testpunktes während der Messung eliminieren zu können. All diese Effekte sind auf Veränderung des SE Ausbeutekoeffizienten zurückzuführen, die auch die S - Kurve und somit eine absolute Potentialmessung stark beeinflussen würde. Das beschriebene Waveform-Messverfahren liefert aber nur dann richtige Potential-Differenzwerte, wenn die S-Kurve am Spektrometer-Arbeitspunkt beim Potentialwechsel  $\Delta\phi_M$  nicht ihr Profil oder ihre Form verändert, also forminvariant lediglich zu anderen Potentialwerten verschoben wird. In der Praxis wird die Anzahl der vom Messort ausgelösten SE, aber nicht nur durch den Potential-Barrierenkontrast, der durch hohe Absaugfelder minimiert werden kann, allein beeinflusst, sondern auch durch den Trajektorien-Kontrast, der dadurch entsteht, dass die elektrischen Mikrofelder über Halbleiterstrukturen auch die Trajektorien der SE beeinflussen, die die Potentialbarriere überwunden haben. Die Winkelverteilung der dann vom Spektrometer detektierten SE wird dadurch verändert, was zu einer Profiländerung, zu einem Abschneiden der S-Kurve führt und somit eine Potentialwert-Messverfälschung bedingt. Dieser Messfehler kann nur durch eine geeignete Wahl des Spektrometer-Arbeitspunktes bzw. durch den Einsatz eines sphärisch aufgebauten Gegenfeld-Spektrometers minimiert werden, das den Effekt der veränderten Trajektorien der SE eliminiert“ (Andreas Jank, 1995).

Diese Methode wurde dazu verwendet, amorphe Solarzellen unter Beleuchtung mit Licht unterschiedlicher Wellenlänge und Ansteuerung in Durchlass und Sperrrichtung für verschiedene Temperaturen und unterschiedlichem Degradation-Grad zu untersuchen. Eine wichtige Frage war dabei, wie man die absolute Potential- und Feldstärkeverteilung in den Solarzellen messen kann, wenn es mit diesem Verfahren prinzipiell nur möglich ist, Potentialdifferenzwerte aufzunehmen. Dies ist möglich, wenn ein Ansteuerungs-Zustand der Zellen der sogenannte Flachbandabfall ist, ein spezieller Zellenzustand, bei dem der

Potentialverlauf durch die Zelle flach, also gerade verläuft (Andreas Jank, 1995). Wenn dieser Zustand als Referenz gewählt wird, können also doch absolute Potentialverläufe gemessen werden, die abgeleitet den absoluten elektrischen Feldstärkeverlauf bzw. 2 mal abgeleitet die absolute Raumladungsdichte in einer a-Si:H Solarzelle darstellen, wie dies exemplarisch in Abbildung 48 dargestellt ist (Andreas Jank, 1995).

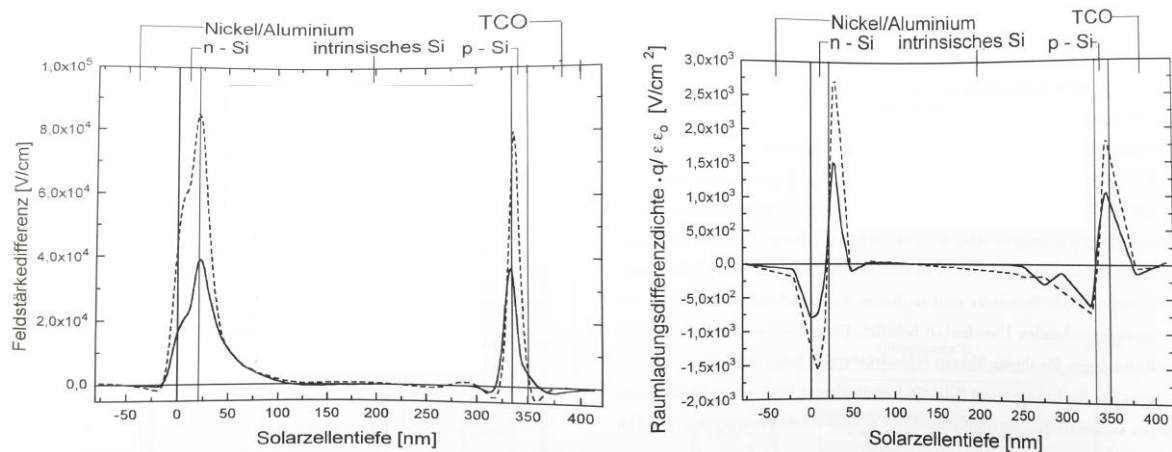


Abbildung 48: Verlauf der elektrischen Feldstärke links und der Raumladungsdichte rechts in einer a-Si:H Solarzelle

(Andreas Jank, 1995)

Charakteristika des EST:

- hohe laterale Auflösung
- leicht implementierbar
- zerstörungsfrei arbeitend
- hohe Potentialauflösung durch Messung von Signalhüben

### 3.1.3 Electron Beam-Induced Current (EBIC)

Wir hatten gesehen, dass sowohl die PE als auch die im Probenmaterial erzeugten SE ihre gesamte Bewegungsenergie im Proben-Material deponieren können und dadurch einen elektrischen Strom in der Probe injizieren (electron beam-induced current - **EBIC** or electron beam-induced voltage - **EBIV**), der über die Messung des Probenstromes oder der induzierten Spannung Aussagen über die Funktionstüchtigkeit elektronischer Bauteile erlaubt bzw. lokale

Änderungen der elektronischen Eigenschaften der Probe sichtbar macht. So dient dieses Verfahren zur Identifizierung von Defekten in Halbleitern, da Defekte zur Rekombination von Ladungsträgern führen und diesen Bereich im EBIC Bild dunkel erscheinen lassen, Abbildung 49, (Altmann, 2010).

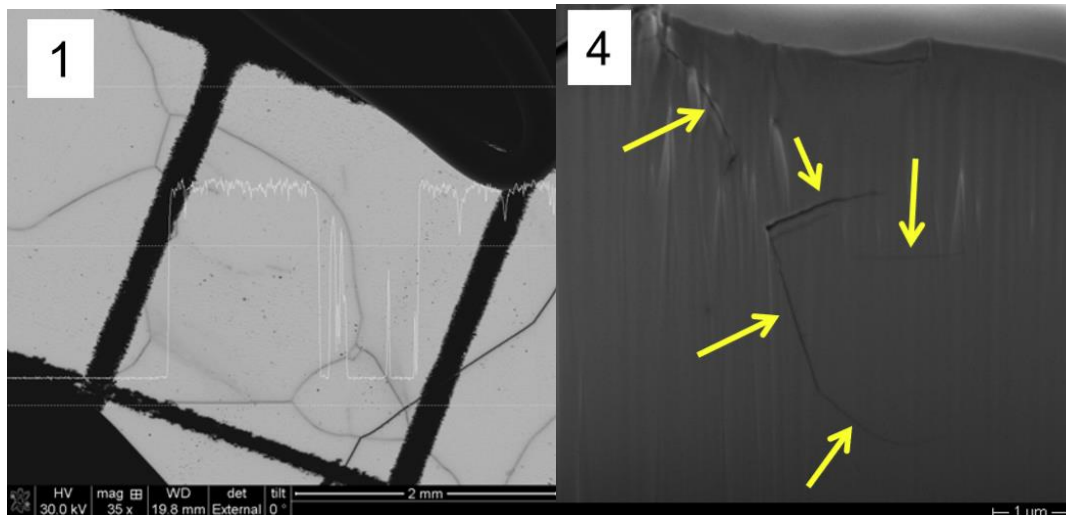


Abbildung 49: EBIC-Übersicht: Rekombinationszentren an den Korngrenzen als besonders gestörte Kristallbereiche und Brüche im Silizium erscheinen dunkel, (Altmann, 2010)

Verarmungszonen als elektrische aktive Bereiche erscheinen dagegen hell, wie man auf der folgenden Abbildung 50 erkennt, so dass sich diese Methode hervorragend zur Untersuchung und Charakterisierung von p-n-Übergängen (siehe roter Bereich in ) bzw. zur Defektlokalisierung beispielsweise in Solarzellen eignet, siehe (Altmann, 2010).

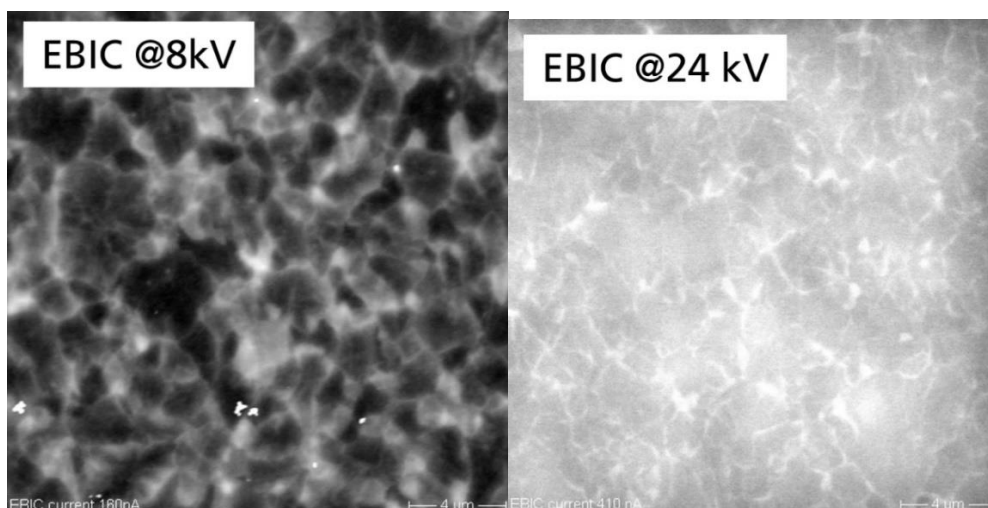


Abbildung 50: EBIC Bild einer strukturierten poly-kristallinen Solarzelle für unterschiedliche PE-Energien bzw. Eindringtiefen zeigt hell die Verarmungszonen, (Altmann, 2010)

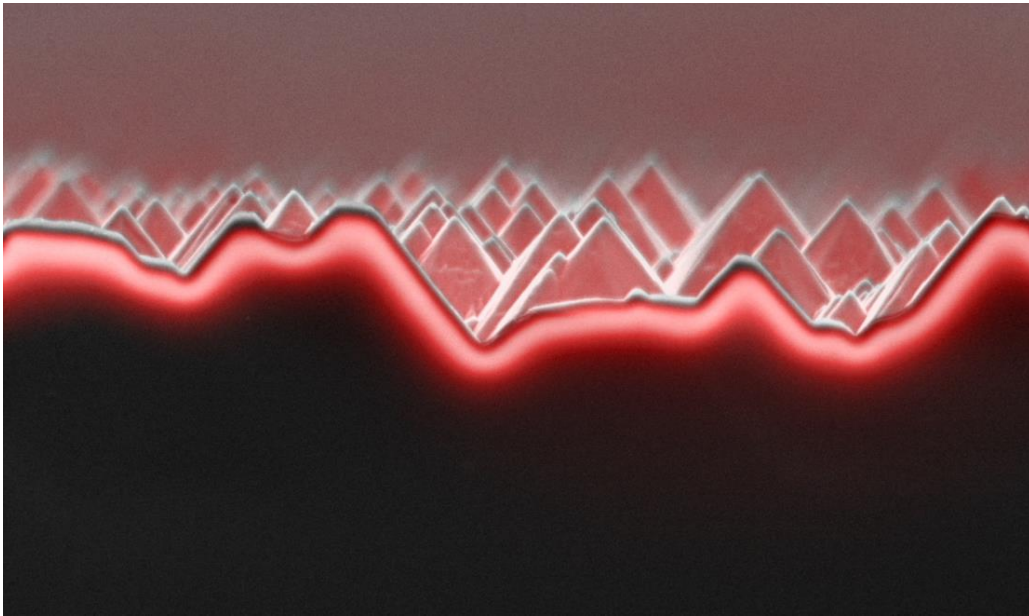


Abbildung 51: Verlauf des p-n-Überganges (rot) in einer kristallinen Solarzelle, (Altmann, 2010)

Charakteristika des EBIC:

- Einfache Implementierung
- 2-dim Überblick
- Hohe laterale Auflösung

### 3.1.4 Kristallorientierungskontrast zur kristallographischen Strukturanalyse

Wir hatten in Kapitel 1.2. „Wellencharakter von Materiewellen und deren Wellenlänge“ gesehen, dass die Richtung für die Beugungsmaxima durch die Bragg-Bedingung gegeben ist:

$$2d \cdot \sin(\theta) = n \cdot \lambda$$

Die Formel verknüpft den Netzebenenabstand  $d$  im Kristall mit dem Beugungswinkel  $2\theta$  zwischen dem einfallenden und dem gebeugten Strahl und der Wellenlänge des verwendeten Primärstrahles. Somit können die Beugungsbilder direkt Informationen über die

Kristallstruktur hinsichtlich der atomaren Abstände der untersuchten Probe und ihrer Kristallsymmetrie liefern.

Da der Sinus in obiger Formel immer kleiner 1 ist, muss die Wellenlänge  $\lambda$  kleiner als  $2d$  sein, woraus für Atomabstände von 0.1nm bis 0.3nm folgert, dass der verwendete Primärstrahl eine Wellenlänge von kleiner 0.6nm haben muss, was mit sichtbarem Licht nicht gegeben ist, weshalb diese Methode der **Kristallstruktur-Analyse** nur mit Röntgenstrahlung oder mit Elektronenstrahlverfahren realisiert werden kann (Colliex, 2008).

Das Verfahren wird eingesetzt, um die räumliche Struktur komplexer Atom- und Molekülanordnungen hochauflösen zu untersuchen und mit quantenmechanischen Berechnungen Dabei können die am Aufbau des Elementarkörpers beteiligten Atomsorten analysiert werden (qualitative Analyse), aber auch die Anzahl der jeweiligen Atome (quantitative Analyse). Weiter kann die Geometrie des Elementarkörpers und die Besetzung des geometrischen Modells mit den in Frage kommenden Atomen sowie die Art der Bindung zwischen den Atomen geklärt werden. Die Methode ist damit zu einem machtvollen und umfassenden Analyseverfahren für die anorganische Chemie geworden, wie dies beispielsweise bei (Esser, 2000) (Darstellung, Kristallstruktur und quantenchemische Berechnung von  $[\text{C}(\text{NMe}_2)_3]_2[(\text{CO})_4\text{FeInCl}_3]$ ) oder (Zimmermann, 2000) (Synthesis and Crystal Structure of the First Known  $\text{Cp}^*$  Ligated Cobalt Telluride Cluster: Mild Oxidation of  $[\text{Cp}^*\text{CoCl}]$  to give  $[(\text{Cp}^*\text{Co})$  ausgeführt wird.

Weiter können auch Legierungen und ihre aus der speziellen Kristallstruktur resultierenden physikalischen Eigenschaften (elektrische Leitfähigkeit, Magnetfeldstärke) analysiert werden, wie dies beispielsweise in Abbildung 52 für eine Legierung aus Neodym, Eisen und Bor mit der Zusammensetzung  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ , woraus die derzeit stärksten Dauermagnete hergestellt werden, dargestellt ist.  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  weist ein Tetragonales Kristallsystem mit hoher magnetischer Anisotropie auf. Große Kristalle aus  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  lassen sich relativ leicht entmagnetisieren und sind daher als Permanentmagnet ungeeignet, weshalb NdFeB-Werkstoffe daher eine feinkristalline Struktur haben müssen, die mit diesem Verfahren hervorragend zu untersuchen ist (Neodym-Eisen-Bor, 2013).

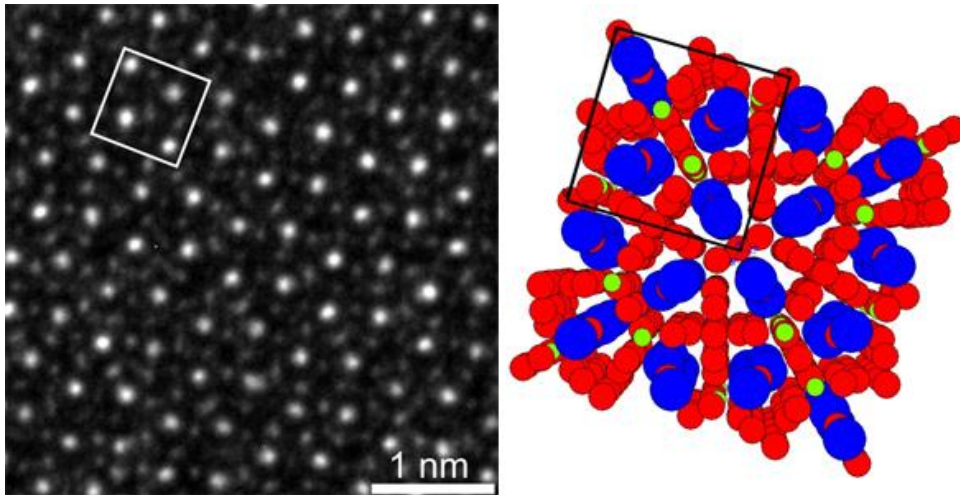


Abbildung 52: Transmissionselektronenmikroskopische (TEM) Aufnahme von Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B, rechts die schematische Kristallstruktur mit der Einheitszelle im Quadrat, (Neodym-Eisen-Bor, 2013)

Bei dieser Untersuchungs- Methode erhält man als Ergebnis also nicht wie beim SEM eine bildhafte Darstellung von Mikro-Oberflächen, sondern Interferenzreflexe der gebeugten PE, aus denen man die für die Beugung verantwortlichen Netzebenenabstände und die Kristallstruktur auch von mehratomigen Kristallanordnungen auswerten kann.

„Die Anordnung der Atome im Festkörper ist für viele Eigenschaften von ausschlaggebender Bedeutung. So kann der Übergang vom Metall zum Halbleiter, von ferromagnetischem zu paramagnetischem Stahl (vom kubischen zum hexagonalen Gitter), von weichem zu hartem Material (von Graphit zum Diamanten) allein durch eine Änderung der Atomanordnung bewirkt werden. Für die quantitative Beschreibung vieler Eigenschaften wie Gitterschwingungen, elektronische Bandstruktur und optische Eigenschaften ist die Kenntnis der geometrischen Struktur eine unabdingbare Voraussetzung. In gleicher Weise ist es für die eindeutige Beschreibung von Oberflächeneigenschaften unerlässlich, die Anordnung der Atome in den obersten Schichten zu kennen“ (Henzler, 1991).

Charakteristika der Kristall-Strukturanalyse:

- Hohe laterale Auflösung
- Atomare Nachweisempfindlichkeit



### 3.2 Elektronenstrahlmikroanalyse-Methoden (ESMA)

Kommen wir nun zur der übergeordneten Methode der Elektronenstrahlmikroanalyse (ESMA; engl. electron probe micro analysis, EPMA oder X-ray microanalysis), die zur zerstörungsfreien Analyse von Festkörperoberflächen mit höchster lateraler Auflösung dient, also ein Oberbegriff für eine große Anzahl an verschiedenen spektroskopischen Messverfahren aus dem Bereich der analytischen Rasterelektronenmikroskopie darstellt, bei der in situ-Untersuchungen im SEM oder TEM vorgenommen werden.

Zunächst wollen wir die verschiedenen Möglichkeiten der ESMA hinsichtlich ihrer Anregungsmethode unterscheiden. Abbildung 53 zeigt die Analysemethode, die durch Anregung der untersuchten Probe mit Elektronen arbeiten und auf die wir deshalb in dieser Arbeit näher eingehen werden. Es sind dies neben den rückgestreuten Elektronen BSE die Analyse der Auger-Elektronen (siehe Kapitel 1) (Auger-Elektronenspektroskopie AES) sowie die wellenlängendispersive Röntgenspektroskopie (WDX) und vor allem die energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX), die die durch den PE-Strahl von der Probe emittierte charakteristische Röntgenstrahlung entweder wellenlängen- oder energiedispersiv ausgewertet.

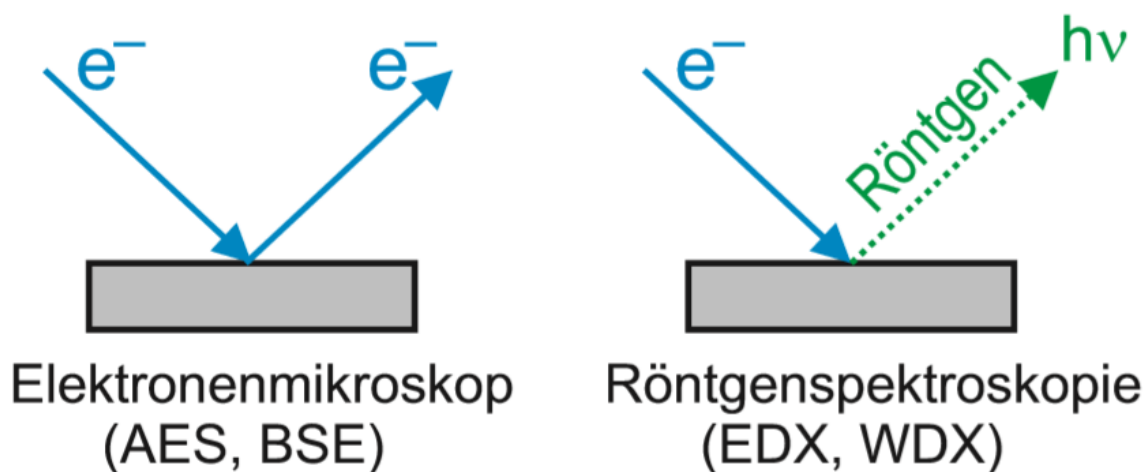


Abbildung 53: Methoden der Elektronen- und Röntgenspektroskopie durch Anregung mit Elektronen

(Bickermann, 2010)

Demgegenüber abgegrenzt werden wir in dieser Arbeit nicht auf spektroskopische Methoden eingehen, die nicht auf Elektronenanregung beruhen, Abbildung 54, wie dies bei der (Röntgen)-Photoelektronenspektroskopie (XPS), die röntgenstrahleninduzierte AES und die Röntgenfluoreszenz (XRF) der Fall ist.

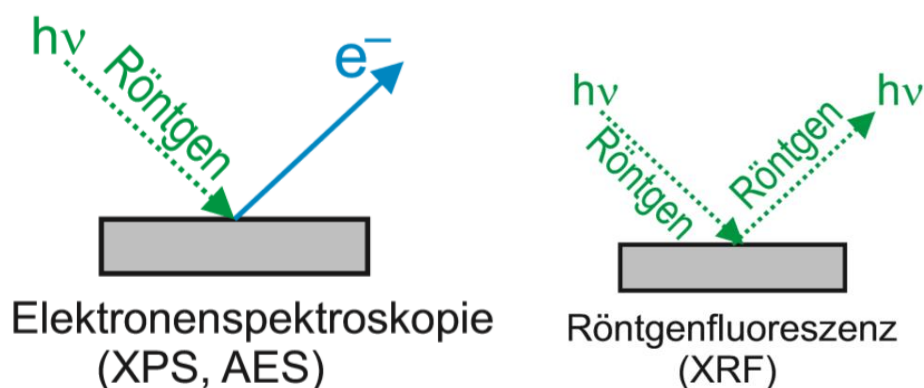


Abbildung 54: Methoden der Elektronen- und Röntgenspektroskopie durch Anregung mit Röntgenstrahlung

(Bickermann, 2010)

### 3.2.1 Auger-Elektronen-Spektroskopie (AES)

Wie in Kapitel 1.4.3 Auger-Elektronen beschrieben, können aus Oberflächenatomen, die mit Elektronen beschossen werden, Elektronen aus tiefliegenden Elektronenniveaus herausgeschlagen werden. Diese Niveaus werden durch Elektronen aus höheren Schalen nachbesetzt, wobei die beim Abregungsprozess freiwerdende Energie entweder als elektromagnetische Strahlung oder strahlungslos auf schwach gebundene, äußere Elektronen übertragen und in Form von Auger-Elektronen (AE) abgegeben werden können. Da diese Übergänge zwischen diskreten Energieniveaus stattfinden, haben AE ganz bestimmte, für das Atom charakteristische Energien. Aus der energetischen Lage der Auger-Peaks kann deshalb auf das Vorhandensein von Atomen eines bestimmten chemischen Elementes geschlossen werden, wobei die Peakhöhe ein Maß für die Anzahl der vorhandenen Atome, also deren Konzentration ist. Zudem kann man aus den energetischen Verschiebungen, die durch die Veränderungen der Energieniveaus aufgrund der Bindungen im Festkörper bzw. durch



außeratomare Relaxationsprozesse zustande kommen, auf den chemischen Zustand des Atoms im Festkörper schließen (Kosiba, 2005).

Als Energieanalysator des Auger-Spektrometers werden elektrostatische Felder in Zylinderspiegelanalysatoren (siehe Abbildung 55) oder Halbkugelanalysatoren genutzt, die so eingestellt werden, dass nur Elektronen einer ganz bestimmten Geschwindigkeit und somit Energie zu dem Sekundär-Elektronen-Vervielfacher gelangen (Gernot Ecke, 2004).

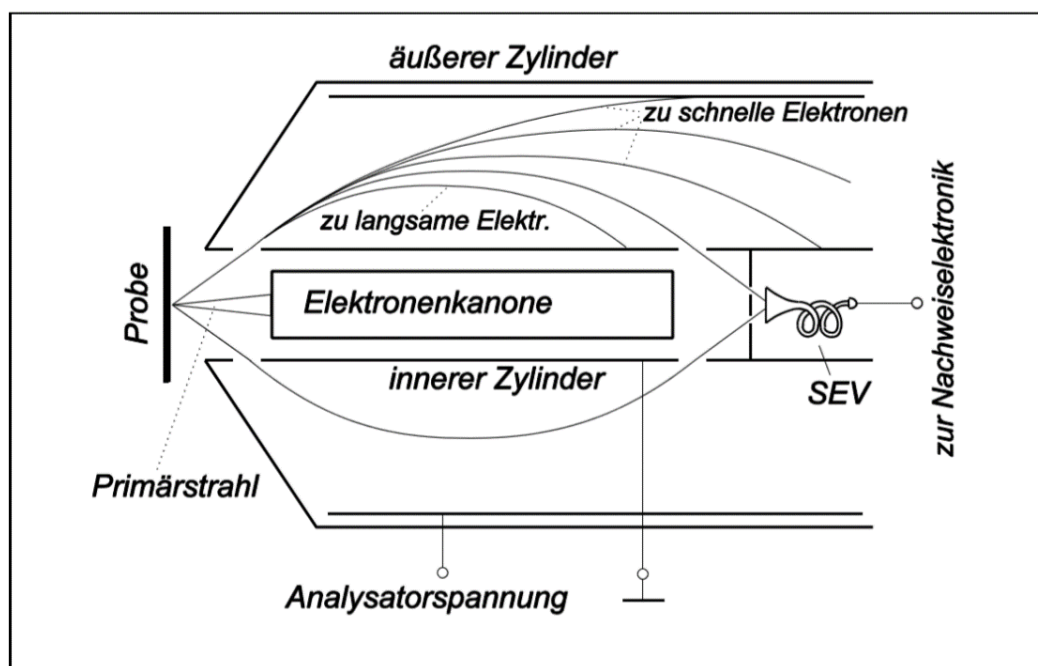


Abbildung 55: Aufbau und Funktion eines Zylinderspiegel-Analysators, (Gernot Ecke, 2004)

Die von der Probe emittierten Elektronen, die unter dem Akzeptanzwinkel von  $42^\circ$  in den Analysator gelangen, werden in Abhängigkeit ihrer kinetischen Energie und der Stärke des elektrischen Feldes im Kondensatorzylinder abgelenkt und gelangen für eine bestimmte Energie in den SEV. Verändert man das elektrische Feld kontinuierlich, so wird ein Energiespektrum der emittierten AE aufgezeichnet. Der Analysator dient also als Bandpassfilter mit einer bestimmten, energieabhängigen Bandbreite, mit dem die energetische Verteilung des vom Festkörper ausgehenden Elektronenstromes gemessen werden kann. Abbildung 56 zeigt eine solche energetische Verteilung der vom Festkörper

emittierten Elektronen im gesamten Energiebereich a), ausschnittsweise b) und differenziert c) (Gernot Ecke, 2004).

Zur Auswertung wird die Fläche unter dem Augerpeak im direkten Spektrum als Maß für das Auger-Signal verwendet, wobei dafür der Untergrund der inelastisch gestreuten Elektronen abgezogen werden muss. Als einfachere Methode zur Bestimmung des Augersignals im direkten Spektrum wird einfach die Peakhöhe oder das Peak/Untergrund-Verhältniss ausgewertet. Im differenzierten Modus wird am häufigsten die Peak-zu-Peak-Höhe (pph) als Augersignal definiert (Kosiba, 2005).

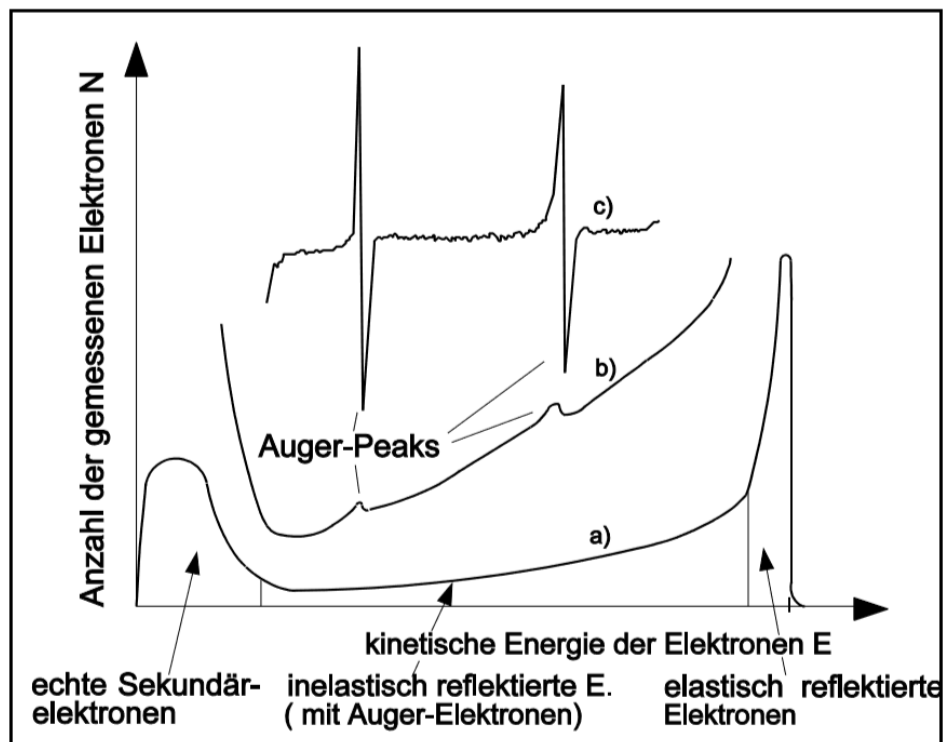


Abbildung 56: energetische Verteilung der vom Festkörper emittierten Elektronen, (Gernot Ecke, 2004)

Da die kinetische Energie der AE im Bereich von 10 eV bis 2 keV liegt, beträgt ihre mittlere inelastische freie Weglänge und somit die Ausdringtiefe nur wenige Atomlagen. Zur Elementen-Analyse tragen deshalb nur AE bei, die bis zum Austritt aus dem Festkörper keine weiteren Energieverluste erlitten haben, wodurch sie auch die elemente-spezifischen Informationen über das Herkunftsatom verlieren hätten. Die AES ist deshalb ein sehr empfindliches

Oberflächenanalyseverfahren, dass aber in Verbindung mit einem zusätzlich im Gerät installierten, fokussierten Ionenstrahl (focussed ion beam, FIB) auch Konzentrations-Tiefenprofilanalysen von Elemente-Verteilungen aufnehmen kann, indem mit dem FIB kontrolliert Atomlagen abgetragen werden. Es wechseln sich dann Messvorgänge mit dem Ionenabtrag ab, so dass die Messergebnisse als Funktion der Zeit vorliegen, die über die Ionenätzrate mit der Abtragtiefe korreliert werden können. Zudem kann der FIB genutzt werden, die möglicherweise verunreinigte Oberfläche vor der ersten Messung zu reinigen (Gernot Ecke, 2004).

Die Haupteinsatzgebiete der AES liegt in der Bestimmung der chemischen Zusammensetzung von Oberflächen, der Untersuchung von Schichtwachstum und der Aufnahme von Tiefenprofileanalysen. Durch Verwendung stark fokussierter Elektronenstrahlen wird eine räumliche Auflösung von unter 200nm erreicht, weshalb das Verfahren speziell in der Mikroelektronik wegen ihrer hohen lateralen Auflösung häufig zur Analyse integrierter Schaltkreise eingesetzt wird. Aufgrund ihrer Elementselektivität eignet sich die Methode sehr gut zur Untersuchung von Diffusionsprozessen in Halbleitern und Metallen. Eine weitere wichtige Anwendung ist die Prüfung der Reinheit von Festkörperoberflächen. In der Atomphysik wird die Methode angewendet, um die Energieniveaus innerer Schalen mit einer Energieauflösung bis ca.  $2 \cdot 10^{-4}$  sowie deren Verschiebungen durch chemische Bindung zu vermessen. Die Verwendung schwerer Ionen als Projektile ermöglicht auch die Untersuchung kinematischer Effekte bei der Ionisation, da auch Impuls auf das Targetatom übertragen wird, was die Emission der Auger-Elektronen beeinflusst. Ebenso können durch Ionen-Atom-Stöße Lücken in den inneren Schalen des Projektil-Ions erzeugt werden, die wiederum durch Emission von Auger-Elektronen oder durch Elektronenübergänge mit Emission von Röntgen-Photonen aufgefüllt werden (Spektrum, 2013).

Charakteristika der AES, (Ecke, 2003):

- Hohe Nachweisempfindlichkeit
- Hohe Tiefenauflösung
- Hohe laterale Auflösung (10nm PE-Strahldurchmesser)

- Kleinstes Analysevolumen bis zu minimal 50 Atomen
- Geringe Unterschiede in der Empfindlichkeit der Elemente
- Mit FIB zu dreidimensionalem Analyseverfahren erweiterbar
- Messergebnisse quantifizierbar zu Konzentrationsangaben
- Aussagen über die Bindungsverhältnisse über die Form der Auger-Peaks
- Automatisierte Messtechnik

Die nächsten beiden Kapitel beschreiben die beiden wichtigsten Methoden der Röntgenspektroskopie, die WDX- und EDX- Spektroskopie.

### 3.2.2 Wellenlängendispersive Röntgenspektroskopie (WDX)

Im Gegensatz zur AES wertet die WDX-Spektroskopie die beim Abregungsprozess als Röntgen-Strahlung abgegebene Energie aus. Da die Röntgenstrahlung wieder durch Übergänge zwischen diskreten Atom-Energieniveaus herrührt, hat die emittierte Röntgenstrahlung eine ganz bestimmte, für das spezifische Atom charakteristische Energie, die somit auf das Element schließen lässt. Die unterschiedlichen Wellenlängen der Röntgenstrahlung, die von den verschiedenen, im Untersuchungsvolumen enthaltenen Elemente emittiert werden, werden bei der wellenlängen-dispersiven Röntgenspektroskopie auf der Bragg-Gleichung basierend ausgewertet:

$$2d \cdot \sin(\theta) = n \cdot \lambda$$

$\theta$  ist der Einfallswinkel bzw. Reflexionswinkel der Röntgenstrahlung,  $d$  der Netzebenenabstand des verwendeten Kristalls,  $n$  die Ordnung der Beugungsreflexe und  $\lambda$  die Wellenlänge der einfallenden Röntgenstrahlung. Die Gleichung zeigt, dass durch einen bestimmten Kristall mit der Gitterkonstante  $d$  unter einem bestimmten Winkel nur Strahlung einer bestimmten Wellenlänge reflektiert wird. Variiert man nun kontinuierlich den Einfallswinkel durch Verschiebung und Drehung des Kristalls um  $\omega$  und des Detektors um  $2\omega$  (siehe Abbildung 57),

so durchföhrt man verschiedene Wellenlängen, d.h. man nimmt sequentiell das Energiespektrum der emittierten Röntgenstrahlung auf. Dabei müssen für verschiedene Röntgen-Energiebereiche unterschiedliche Kristalle mit unterschiedlichem  $d$  verwendet werden, weshalb für eine Übersichtsanalyse verschiedene Kristalle notwendig sind (Ecke, 2003).

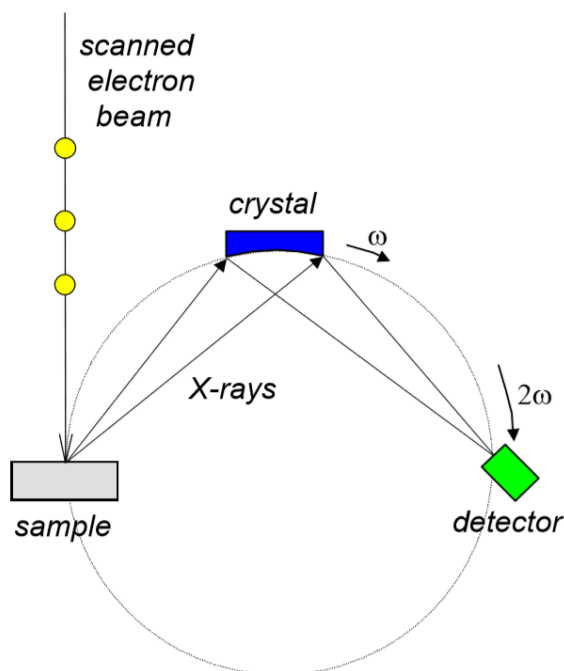


Abbildung 57: PE-Strahl, Probe, Kristall und Detektor-Anordnung, (Ecke, 2003)

Tabelle 5 zeigt die Eigenschaften der gebräuchlichsten Beugungskristalle und den Energiebereich, in dem sie eingesetzt werden können.

| Name                           | Abk. | Chem. Formel                          | Reflektierende Ebene               | $2d$                | Energiebereich (keV) |
|--------------------------------|------|---------------------------------------|------------------------------------|---------------------|----------------------|
| Lithiumfluorid                 | LIF  | LiF                                   | 200                                | 0,4027              | 3,5 - 12             |
| Penataerythritol               | PET  | $C_5H_{12}O_4$                        | 002                                | 0,8742              | 1,6 – 5,6            |
| Thalliumphthalat               | TAP  | $C_8H_5O_4Tl$                         | 1010                               | 2,59                | 0,5 – 1,8            |
| synthetische Vielfachschichten | SML  | W-Si, Ni-C, Mo-B <sub>4</sub> C, u.a. | alternierend niedriges und hohes Z | meist 40, 60 und 80 | 0,1 – 0,6            |

Tabelle 5: Beugungskristalle für WDX, (Procop, 2014)

Da die von der Probe emittierte Röntgenstrahlung allerdings von schwacher Intensität und zudem divergent ist, werden die Kristalle gekrümmt und konkav geschliffen ausgeführt. Wenn sich die Probe, der Kristall und der Detektor dann beim der Aufnahme eines Spektrums immer auf einem sogenannten Rowland Kreis befinden (siehe Abbildung 58), wird die von der Probe emittierte, divergente Strahlung auf den Detektor fokussiert, was zu einer hohen Nachweisempfindlichkeit des Verfahrens führt (Procop, 2014).

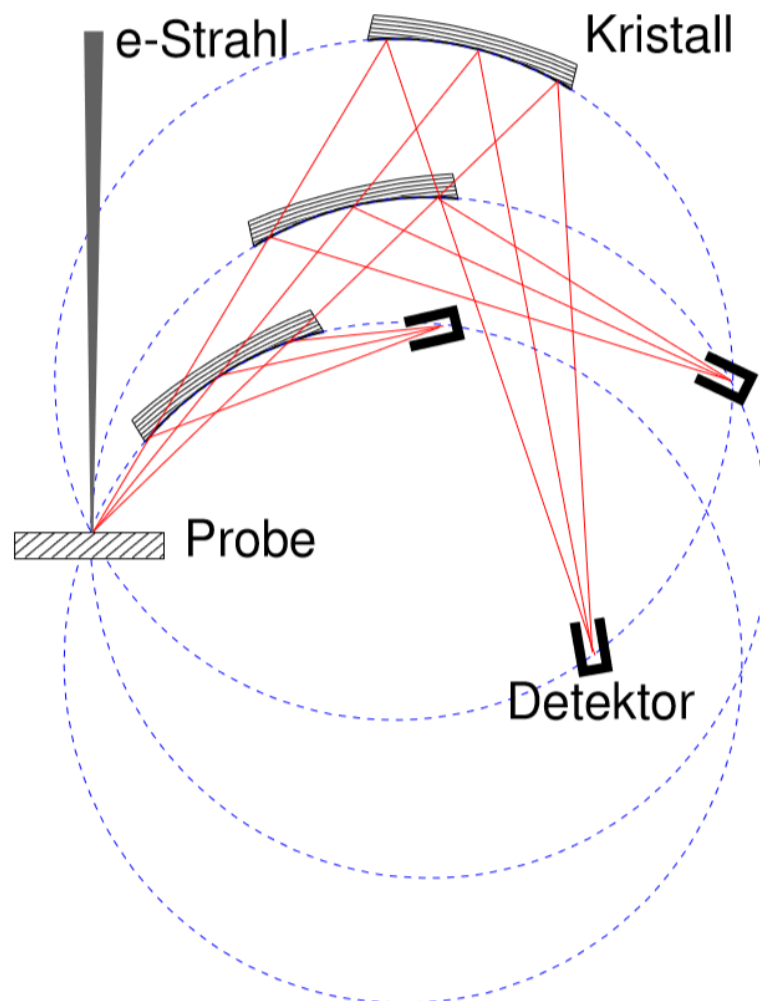


Abbildung 58: Anordnung von Probe, Kristall und Detektor auf dem Rowland-Kreis, (Procop, 2014)

Abbildung 59 zeigt links das direkt aufgenommene Röntgenenergie-Spektrum einer Stahl-Probe und rechts den Kurvenverlauf nach einmaliger Differentiation als Filterung zur besseren Peak-Erkennung und Peak-Verengung bzw. Unterdrückung der Untergrundstrahlung.

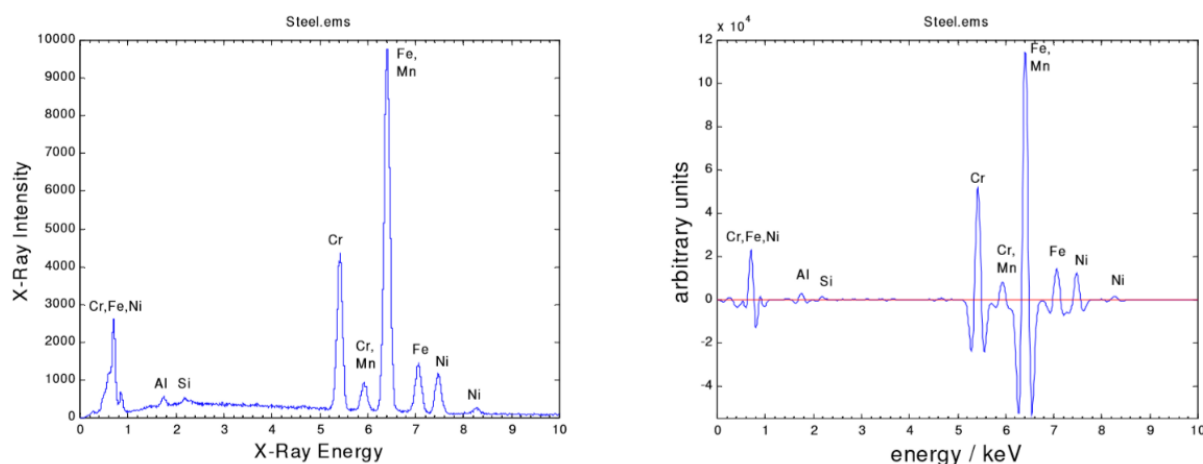


Abbildung 59: Spektrum einer Stahl-Probe vor und nach Filterung zur Peakerkennung, (Procop, 2014)

Die positiven Maxima im gefilterten Energiespektrum legen die Position der Peaks fest, die durch Vergleich mit tabellierten Linienspektren den einzelnen Elementen zugeordnet werden. Dabei wird die Energieauflösung der WDX-Spektroskopie im Wesentlichen durch die Qualität der Kristalle bestimmt, wogegen die Energieauflösung des Proportionalitätszählers (Röntgenquanten erzeugen Ionen-Elektronen-Paare im Gasmisch, die einen Stromimpuls bei angelegter Hochspannung erzeugen und darüber gezählt werden können), der nur die Zahl der Photonen, nicht aber deren Energie misst, keinen Einfluss hat (Procop, 2014). Auf diese Weise sind alle Elemente mit einer Ordnungszahl  $4 \leq Z \leq 92$  detektierbar. Die relative Nachweisgrenze beträgt bei Elementen 0,01 Gewichtsprozent, was einer absoluten Nachweisgrenze von  $10^{-14}$  bis  $10^{-15}$  g entspricht (Gernot Ecke, 2004).

So ist die Nachweisempfindlichkeit der WDX-Spektroskopie um mindestens eine Größenordnung besser, als mit der im nächsten Kapitel beschriebenen EDX-Spektroskopie, da sich die viel schmalere Peaks deutlicher aus dem Bremsstrahlungsuntergrund herausheben. In Summe zeichnet sich die WDX-Spektroskopie also durch eine hohe maximale Zählrate und geringere Totzeit und einer sehr hohen Energieauflösung aus, aber die Spektren müssen sequentiell aufgenommen werden, was wesentlich mehr Zeit als beim EDX beansprucht. Außerdem ist die Geometrieanforderungen mit einem normalen SEM nur schwer umzusetzen, weshalb ein eigenes Gerät, ein EPMA (electron probe microanalysis)

verwendet wird. Die Messanordnung für die im folgenden Kapitel beschriebene Spektroskopie-Methode EDX kann dagegen in jedes SEM implementiert werden.

Charakteristika der WDX, (Ecke, 2003):

- Sehr hohe Energieauflösung
- Niedrige Nachweisgrenze 0.01% - 0,1%
- Genaue Quantifizierung
- Elementenachweis für  $4 \leq Z \leq 92$
- Zeitaufwendig, da sequentielle Aufnahme des Spektrums
- Keine 2-dim oder 3-dim Darstellung
- Aufwendige mechanische Anordnung zur Realisierung des Rowlandkreises

### 3.2.3 Energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX) und Vergleich EDX - WDX

Ebenso wie die WDX-Spektroskopie wertet auch die EDX-Spektroskopie die von den einzelnen Atomen beim Abregungsprozess als Röntgen-Strahlung abgegebenen, atomcharakteristischen Energien aus, die von Übergängen zwischen diskreten Atom-Energieniveaus herrühren. Anders als bei der WDX werden bei der EDX-Spektroskopie diese Energien aber direkt mit energieauflösenden, also energiedispersiven Siliziumdriftdetektor (SSD) gemessen. Wie wir im Kapitel 2.1.6.3 *EDX-Detektoren* gesehen hatten, ist in einem SSD-Detektor die Anzahl der erzeugten Ladungsträger direkt proportional zur Energie der einfallenden Photonen. Aus diesem Grund stellen die vom Detektor registrierten Stromimpulse ein Energiespektrum dar, so dass nach einer möglichst verzerrungsfreien Verstärkung der Stromimpulse deren Impulshöhen über einen Vielkanalanalysator bestimmten Energien und damit bestimmten Elementen zugeordnet werden können, da die gemessene Strahlungsenergie der erzeugten Röntgenstrahlung wiederum spezifisch für bestimmte Elemente ist. In einem Spektrum können so alle in dem untersuchten Bereich auftretenden Elemente gleichzeitig bestimmt werden. Die Impulszahl bei einer bestimmten Energie pro Zeiteinheit entspricht dabei der Konzentration des jeweiligen Elements. Die



gewonnenen Informationen stammen ebenso wie bei der WDX aus einer dünnen Oberflächenschicht, das analysierte Volumen pro Datenpunkt beträgt etwa  $0,3$  bis  $3 \mu\text{m}^3$ . Die typische **Energieauflösung** eines SSD-Detektors liegt bei  $120$ – $140$  eV bei  $6\text{keV}$  und  $-15^\circ\text{C}$  und ist damit nicht so gut wie beim WDX (Eggert T. , 2004).

Abbildung 60 zeigt ein EDX-Spektrum beispielsweise für  $\text{CaCO}_3$ .

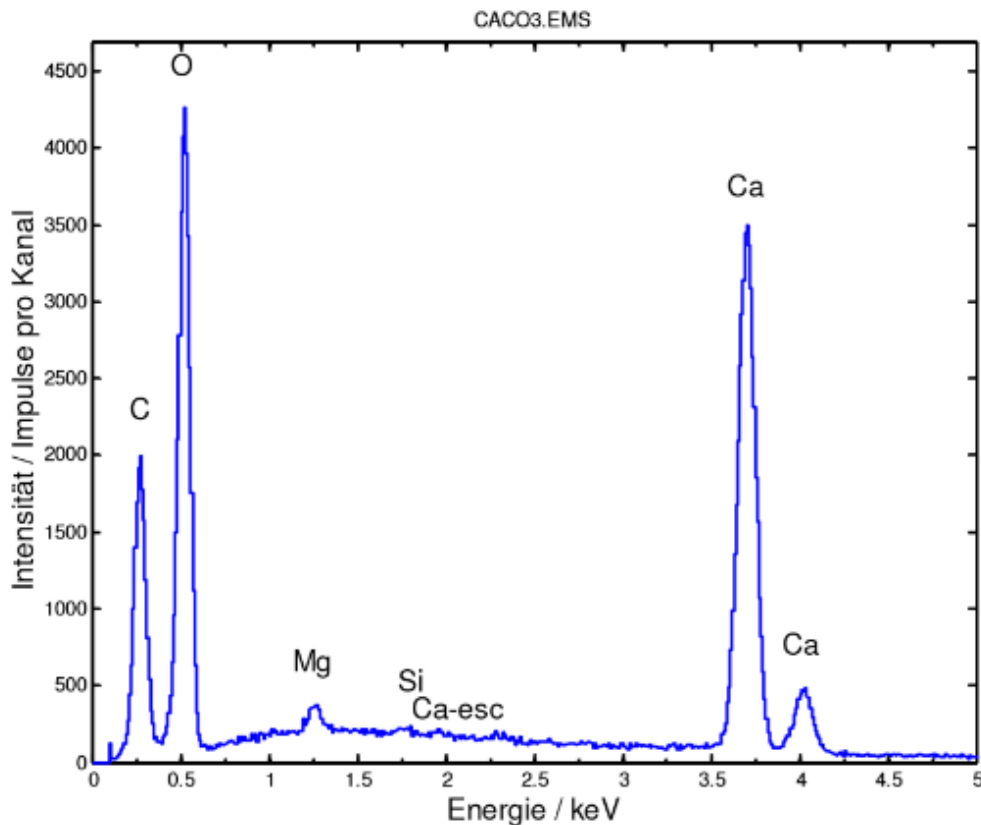


Abbildung 60: Gemessenes 10 kV Röntgenspektrum von  $\text{CaCO}_3$ , (Procop, 2014)

Im EDX-Spektrum ist die Signalintensität in Abhängigkeit von der Energie der Röntgenquanten aufgetragen. Das EDX-Spektrum besteht aus elementspezifischen Peaks und dem breiten unspezifischen Untergrund, der durch Bremsstrahlung erzeugt wird. Das Spektrum kann wieder wie beim WDX durch Differentiation ausgewertet. Quantifizierbar sind Elemente ab Ordnungszahl 11 (Natrium), Elemente ab Ordnungszahl 4 (Beryllium) sind nur mit Einschränkungen nachweisbar (Procop, 2014).

Ein großer Vorteil dieser Elementanalyse im SEM besteht darin, dass man das gerasterte EDX-Bild mit dem ebenfalls gerasterten SE-Bild kombinieren bzw. überlagern kann und dadurch eine flächenaufgelöste Darstellung der Elementverteilung erreicht, wie dies auf Abbildung 61 dargestellt ist. Man kann sich somit sehr schnell einen Überblick über die Elementverteilung einer ganzen Probe verschaffen, zum anderen aber auch hochauflösend spezielle Bereiche genauer untersuchen.

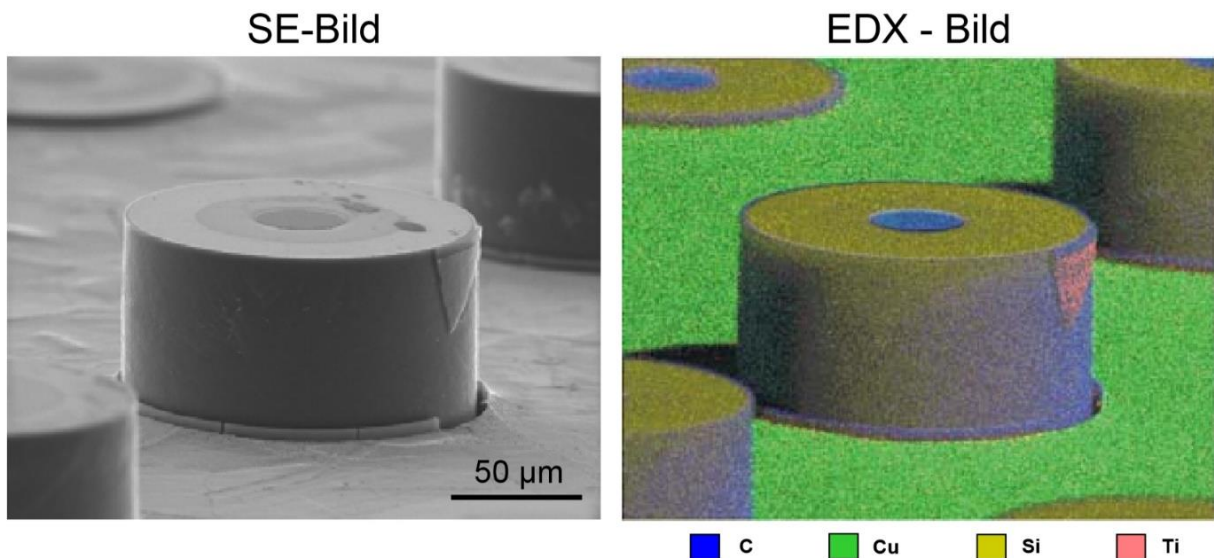


Abbildung 61: SiC Faser mit Titan Beschichtung in Cu Matrix, (Balden, 2009)

Charakteristika der WDX, (Ecke, 2003):

- Niedrige Nachweisgrenze <1%
- Elementenachweis für  $11 \leq Z \leq 92$
- Schnelle Aufnahme durch simultane Messung des gesamten Spektrums zur Analyse aller Elemente gleichzeitig
- 2-dim Darstellung der Elementverteilung
- Mit FIB zu dreidimensionalem Analyseverfahren erweiterbar
- Einfache Anordnung im SEM implementierbar

Abbildung 62 zeigt einen Vergleich der energiedispersiven (EDS) und wellenlängendispersiven (WDS) Spektroskopie. Wie vorher beschrieben, zeigt die WDS wesentlich engere Elemente-Peaks, wodurch die Elemente-Bestimmung wesentlich genaueren erfolgen kann, allerdings um den Preis einer wesentlich längeren Aufnahmezeit (Richter, 2014).

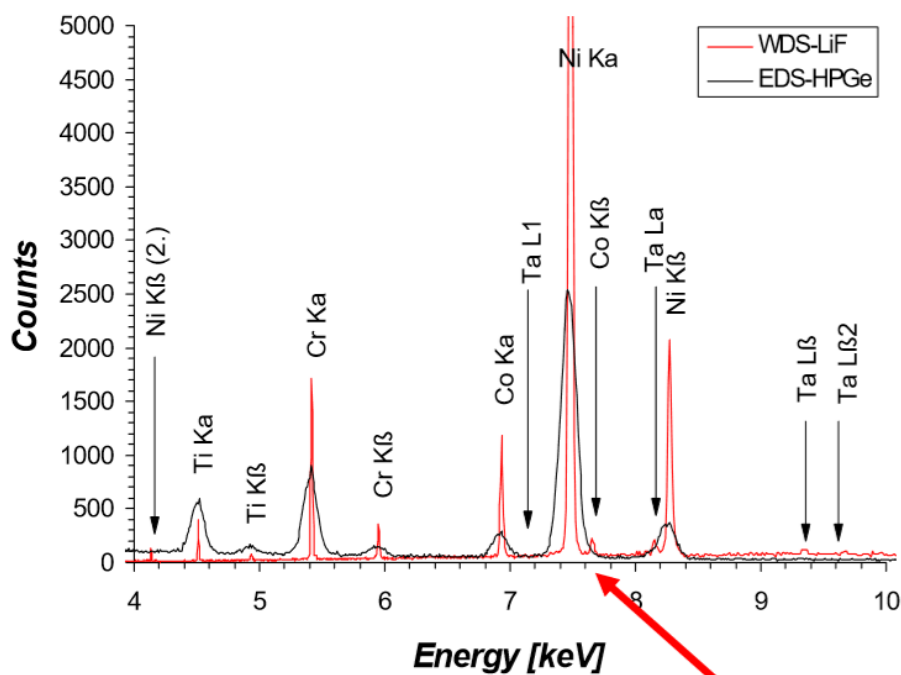


Abbildung 62: Vergleich von energiedispersiver und wellenlängendispersiver Spektroskopie, (Richter, 2014)

### 3.2.4 Kathodolumineszenz-Spektroskopie (CLS)

Der Beschuss einer Festkörperoberfläche durch einen Kathodenstrahl, also einem Elektronenstrahl, führt zu elektronischen Anregungen, die unter Lumineszenz im IR- bis zum UV-Bereich (Funktionsprinzip Braun'sche Röhre) zerfallen. Diese Lumineszenz wird spektral aufgelöst registriert, wodurch man, wie schon bei den vorherigen Spektroskopie-Methoden besprochen, elemente-spezifische Linienspektren erhält, weshalb die CLS eine weitere Methode zur Untersuchung von Material-Oberflächen und oberflächennahen Bereichen darstellt, mit der man Informationen über elektronisch angeregte Zustände erhalten kann. Dabei beobachtet man mit dem Aufbau aus Abbildung 42 spektral aufgelöste Lumineszenz-

Emissionsspektren als Funktion der Lichtwellenlänge bzw. Photonenenergie oder man kann bei einer bestimmten Wellenlänge eine Abbildung der Lumineszenz aufnehmen, die dann direkt mit einem Sekundärelektronenbild der Oberfläche korreliert werden kann. Diese Informationen erlauben Rückschlüsse auf die Struktur und Qualität von (Halbleiter)-Kristallen. So zeigt Abbildung 63 als Anwendungsbeispiel das Emissions-Spektrum des Minerals Apatit, dessen Farbe durch Seltene Erden Elemente beeinflusst wird, wie aus den Intensität-Peaks ersichtlich ist, denen man Elemente der seltenen Erden zuordnen kann (Neuser, 1996).

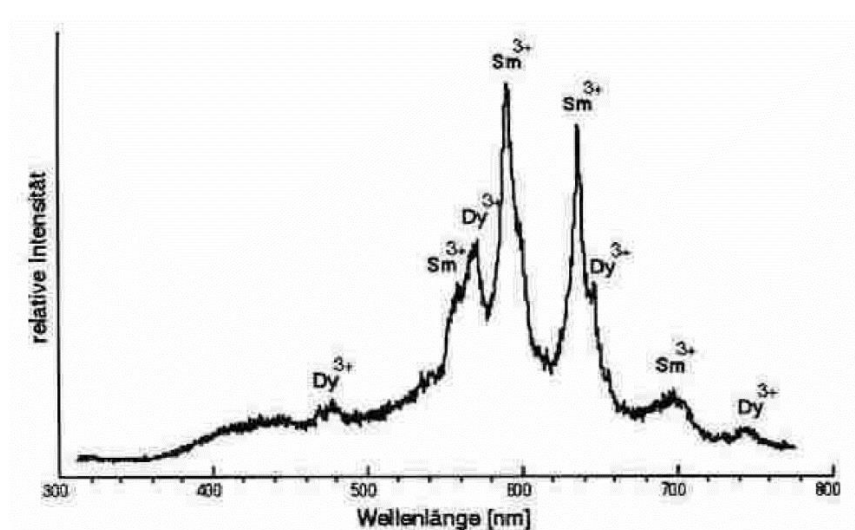


Abbildung 63: KL-Emissionsspektrum von Apatit. Die KL wird wesentlich durch die Aktivierung von Seltene-Erden-Elementen beeinflusst, (Neuser, 1996)

Ein weiteres Beispiel zeigt Abbildung 64, bei dem die exzitonic Lumineszenz von Seltene Erden Störstellen im indirekten Halbleiter gemessen wurde. Indirekte Halbleiter müssen bei Abregung neben der Emission eines Photons für die Energieabgabe auch noch ein Phonon für die Abgabe des Impulses erzeugen, weshalb strahlende Rekombinationen in indirekten weniger wahrscheinlich sind als in direkten Halbleitern. Aus diesem Grund dominieren in indirekten Halbleitern oft strahlende Rekombinationsmechanismen über Verunreinigungen, die bei Halbleitern gewollte Fremdstörstellen sein können. Diese Donatoren oder Akzeptoren bewirken, dass deren Energienniveaus im Bändermodell innerhalb der verbotenen Zone auftreten und dadurch die optischen und elektrischen Eigenschaften des Kristalls (bspw. für

optoelektronische Anwendungen: Leuchtstoffe und Laser) stark beeinflussen, wobei ihre energetische Lage über die Messung der Lumineszenzenergie identifiziert werden kann (Bickermann, 2010).

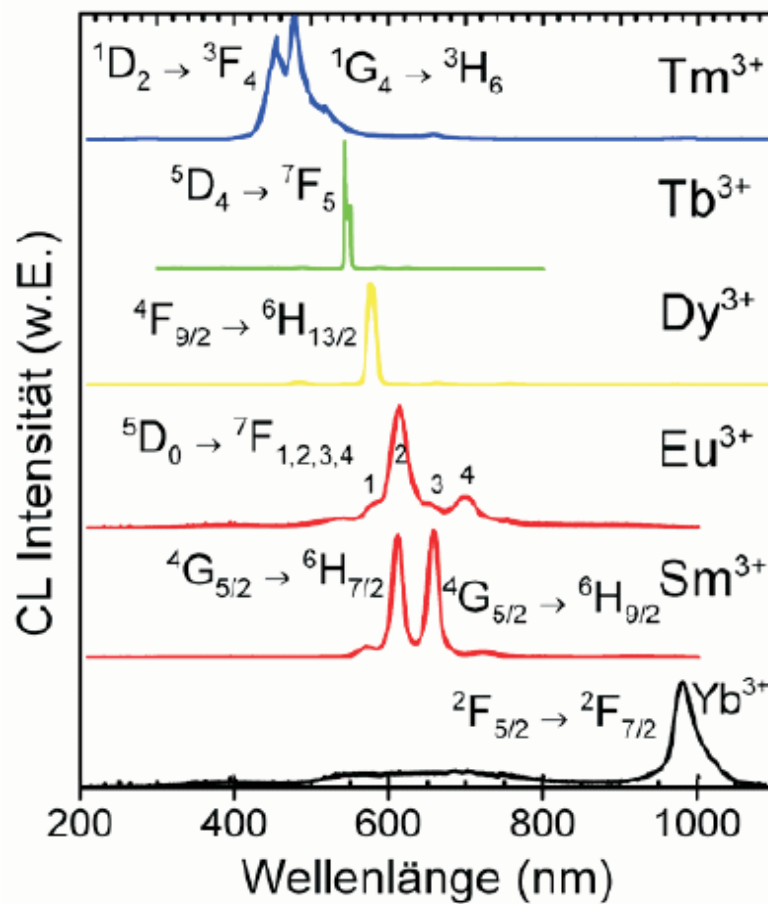


Abbildung 64: Störstellenlumineszenz für optoelektronische Anwendungen (Leuchtstoffe und Laser), (Bickermann, M., 2011)

#### Charakteristika der CLS

- Niedrige Nachweisgrenze
- Hohe laterale und energetische Auflösung
- Vielseitige atomare Anregungsmöglichkeiten
- Kleines Analysevolumen
- Keine 2-dim oder 3-dim Darstellung

### 3.2.5 (Röntgen)-Photoelektronenspektroskopie (XPS)

XPS ist eine wichtige Methode zur qualitativen Elementanalyse (Charakteristische Bindungsenergien für Orbitale) und für eine quantitative Elementanalyse (Peakintegration unter Berücksichtigung von Wirkungsquerschnitten und dem Untergrund), wird hier aber nur übersichtshalber aufgeführt, da zur Anregung fast durchweg sichtbares Licht oder Röntgenstrahlung und nur selten Elektronenstrahlen verwendet werden, um die durch den äußeren Photoeffekt emittierten Elektronen zur Untersuchung auszulösen.

### 3.2.6 Elektronen-Energie-Verlust-Spektroskopie (EELS)

Bei der Elektronen-Energie-Verlust-Spektroskopie (EELS) wird eine sehr dünne Probe von <100nm Dicke (zur Verringerung von Mehrfachstreuungen) mit hochenergetischen PE von 100-300kV bestrahlt, die die Probe durchdringen können und dabei durch Wechselwirkung mit den Elektronen der Probenatomen eine inelastische Streuung erfahren (siehe Kapitel 1.4.1). Die hochenergetischen PE geben dabei Energie an die ruhende Atomhülle ab, indem Elektronen des Probenmaterials in eine höhere Schale angeregt werden. Abbildung 65 zeigt den Anregungsprozess bei der EELS. Das einfallende Elektron der Energie  $E_0$  hebt ein Elektron aus dem besetzten Zustand  $E_1$  in den unbesetzten Zustand  $E_2$  an und verliert selbst dabei die Energie  $\Delta E = E_2 - E_1$ , (Bocatius, 2005).

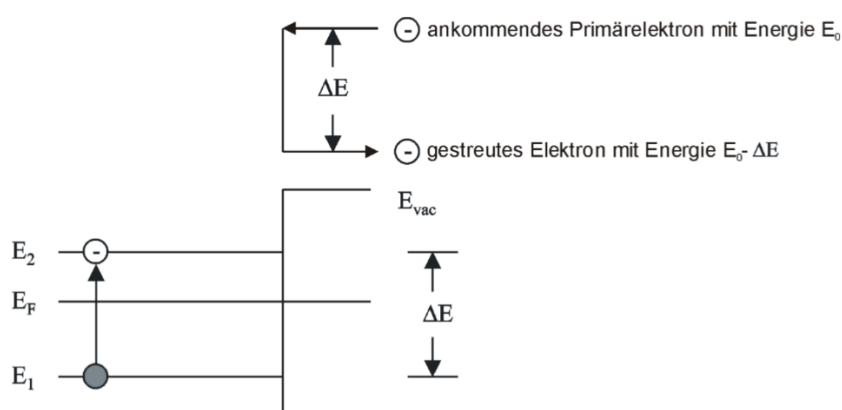


Abbildung 65: Der Anregungsmechanismus bei EELS, (Bocatius, 2005)

Dieser Energieverlust ist also wieder probenmaterial-spezifisch und liefert Informationen über die Energiedifferenz von besetzten und unbesetzten Zuständen, weshalb man mit der EELS die elektronischen Zustände von verschiedensten Proben untersuchen kann. Wichtig ist dabei, dass die PE eine scharf definierte Energie haben und sie in einem festgelegten Einfallswinkel mit der zu untersuchenden Probe wechselwirken, damit eine hohe Energieauflösung erreicht und eindeutige Rückschlüsse auf die spezifischen PE-Energieverluste gezogen werden können.

Zur energetischen Analyse werden die durch die Probe gestreuten und transmittierten PE in ein magnetisches Prisma abgebildet (siehe Abbildung 66) und danach aufgefächert mit einem CCD-Detektor registriert (Grogger, 2005).

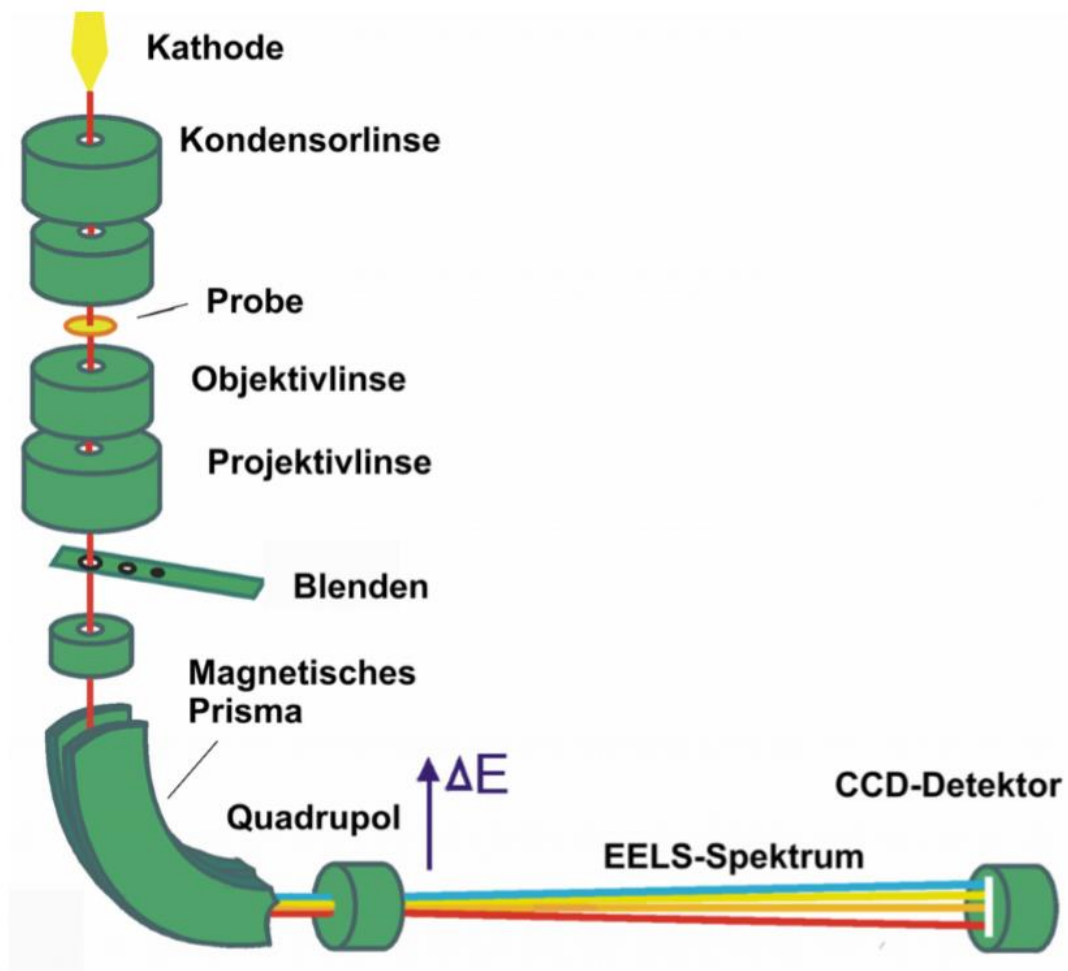


Abbildung 66: Schematische Darstellung eines TEM mit einem EELS Spektrometer, (Grogger, 2005)

In Kapitel 2.1.3 hatten wir gesehen, dass Elektronen in einem Magnetfeld auf eine Kreisbahn mit dem Radius  $R$  senkrecht zum Magnetfeld  $B$  abgelenkt werden:

$$R = \frac{m_e \cdot v}{e \cdot B}$$

Da der PE-Strahl aus identischen Elektronen besteht, die alle die gleiche Masse  $m_e$  und Ladung  $e$  besitzen, hängt der Ablenkradius  $R$  nur von  $v$ , also der kinetischen Energie der PE ab, weshalb bei konstantem  $B$ -Feld die unterschiedlichen Energie der PE auf verschiedene Radien abgebildet und durch die CCD aufgezeichnet werden.

Die Energieanalyse der gestreuten PE liefert somit ein Verlustspektrum, bei dem die Intensität der detektierten Elektronen über dem Radius bzw. umgerechnet über der Energie aufgetragen wird. Es zeigt charakteristische Energieverluste, deren relative Lage zu den elastisch reflektierten Elektronen den Anregungsenergien entsprechen. Im Gegensatz zu anderen Elektronen-Spektroskopie-Methoden werden bei der EELS also nicht die von der Probe emittierten Elektronen spektroskopiert, sondern es werden durch die PE Elektronenzustände in der Probe angeregt, wobei der Anregungsprozess durch den Energieverlust der anregenden PE nachgewiesen wird (Bocatus, 2005).

Bei dieser Spektroskopie-Methode hat man den Vorteil, dass Übergänge mit sehr unterschiedlichen Anregungsenergien beobachtet werden können, da die Erzeugung von Elektronen in einem weiten Energiebereich durch ein TEM einfach zu realisieren ist. So kann man je nach den möglichen Anregungen im Festkörper und der daraus resultierenden Größe der Verlust-Energien den Einsatzbereich der EELS in drei Bereiche aufteilen (Bocatus, 2005):

1. Niederenergetischer Energieverlust-Bereich bis 1eV: Analyse von Oberflächen-Phononen, Leitungsband-Plasmonen, elektronischen Anregungen und Anregungen von Oberflächenadsorbaten sind möglich, kann jedoch nur mit High Resolution EELS (HREELS) im Ultrahochvakuum aufgelöst werden, siehe Kapitel 3.2.7.



2. Mittlere energetischer Energieverlust-Bereich bis 10eV: Untersuchung charakteristischer Verluststrukturen der Ein-Elektronen-Anregungen aus dem Valenzband als Übergänge zwischen Energiezuständen desselben Energiebandes (Intrabandübergänge), als auch Übergänge verschiedener Bänder (Interbandübergänge).
3. Höherenergetischer Energieverlust-Bereich >10eV: hier sind auch Anregungen von Rumpfelektronen und Augerelektronen-Erzeugung untersuchbar sowie Kollektivanregungen der Valenzelektronen (Plasmonen), also Volumen- und Oberflächen-Plasmonen (siehe Kapitel 3.2.8) sowie elektronische Interbandübergänge.

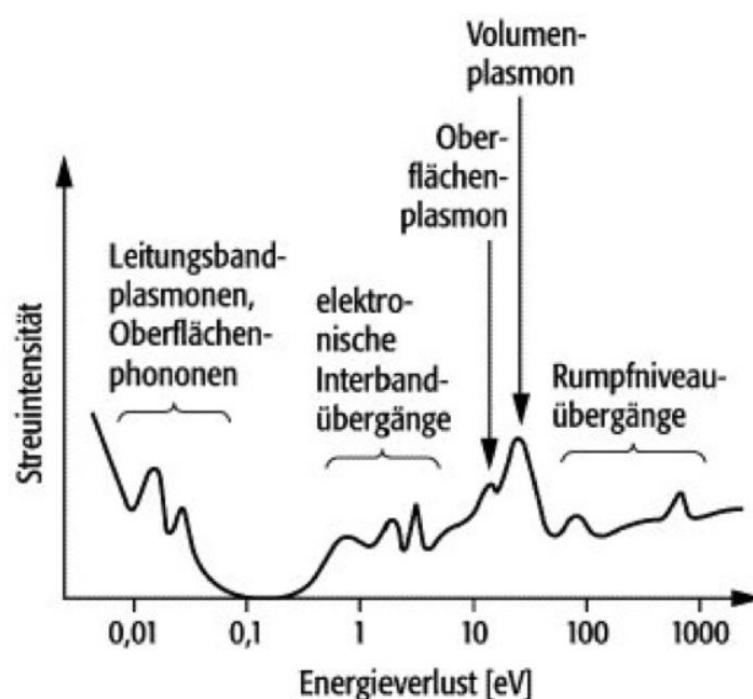


Abbildung 67: Schematischer Überblick über mögliche Anregungsmechanismen, die im EELS-Spektrum nachgewiesen werden können, (Elektronen-Energieverlustspektroskopie, 1998)

Als ein Beispiel für die vielseitigen Anwendungsmöglichkeiten zeigt Abbildung 68 die Entstehung der Nahkantenstruktur an einem SiO<sub>2</sub> Tetraeder oben und die Messung dieser Struktur mit EELS unten. Die ersten 20-50eV über besetzten Energiezuständen eines

Festkörpers nennt man Nahkantenbereich, Abbildung 68 oben. In diesem Bereich nahe der Ionisationskante liegen unbesetzte Zustände knapp oberhalb der Fermikante, in die Elektronen der unteren besetzten Zustände angeregt werden können. Der PE Strahl verliert durch die Anregung die Energie, die für diesen Übergang notwendig ist, Abbildung 68 unten, wodurch die Zustandsdichte des Zentralatoms spektroskopiert werden kann. Da die Zustandsdichte von der chemischen Koordination und Umgebung des Atoms abhängt, kann durch diese EELS-Messung auf die chemische Bindungsstruktur geschlossen werden (Wieder, 2000).

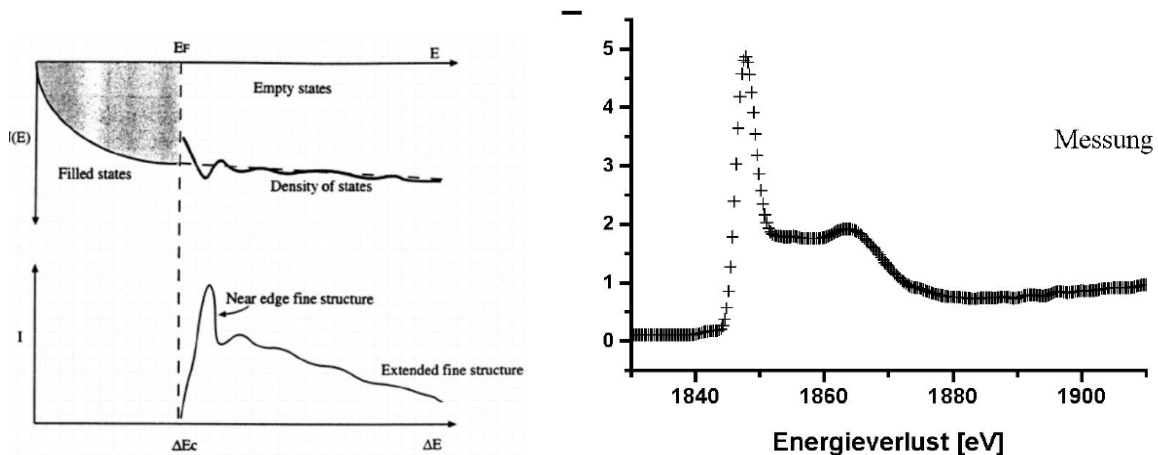


Abbildung 68: Entstehung der Nahkantenstruktur an einem  $\text{SiO}_2$  Tetraeder und die Messung mit EELS

(Wieder, 2000)

Charakteristika der EELS:

- Hohe laterale Auflösung
- Großer Energiebereich abdeckbar
- Vielseitige atomare Anregungsmöglichkeiten
- Kleines Analysevolumen
- Hohe Energieauflösung bis 230meV
- Genaue Bestimmung der chemischen Bindungsstruktur
- Keine 2-dim oder 3-dim Darstellung

### 3.2.7 Hochauflösende Elektronen-Energieverlust-Spektroskopie (HREELS)

Für Primär-Energieverluste im Bereich 1meV bis 1eV spricht man von hochauflösender Elektronen-Energieverlustspektroskopie (HREELS), die nur im Ultrahochvakuum durchgeführt werden kann, da adsorbierte Atome und Moleküle identifiziert und hinsichtlich ihrer Bindungsplätze und Bindungsgeometrien untersucht werden können. Der PE-Energieverlust entspricht bei der HREELS derjenigen Energie, die zur Schwingungsanregung der Oberfläche oder eines Adsorbates benötigt wird, wodurch die molekulare Orientierung des Adsorbats auf der Oberfläche sowie Oberflächenphononen und Oberflächenplasmonen an reinen und adsorbatbedeckten Metallen und Halbleitern untersucht werden können. Außerdem können dünne Oberflächenschichten oder Systeme von Schichten sowie katalytische Oberflächenreaktionen analysiert werden (Elektronen-Energieverlustspektroskopie, 1998).

Ein wesentlicher Vorteil der HREELS gegenüber EELS ist also die hohe Energieauflösung von  $<5\text{meV}$  gegenüber minimal  $250\text{eV}$  bei der EELS. Dafür muss das magnetische Prisma beim HREELS durch ein elektrisch-statisches Spektrometer ähnlich einem Halbkugelanalysators ersetzt werden, da Magnetfelder schlecht abzuschirmen sind und deshalb durch unerwünschte Wechselwirkung des Rest-Magnetfeldes des Prismas mit den PE zu einer verringerten Energieauflösung führt. Aufgrund dieser besseren Energieauflösung lassen sich z.B. Untersuchungen von phononischen Anregungen, also kollektive Gitterschwingungen, durchführen, die einerseits bei ihrer Anregung für einen Energieverlust der Primärelektronen sorgen, es kann sich aber auch andererseits die Schwingungsenergie des Kristallgitters auf die Primärelektronen übertragen und so zu einem Energiegewinn der PE führen (Bocatus, 2005).

Die Wechselwirkung für diese Art von Anregung findet über langreichweitige Dipolfelder als Dipol-Streuung statt, d.h. das herannahende Elektron interagiert mit den elektrischen Feldern der Kristallelektronen, wobei nicht ein einzelnes Atom den entsprechenden Impuls und die Stoßenergie aufnimmt, sondern das gesamte Kristallgitter, in dem jedes Atom über elastische Kräfte mit seinem Nachbaratome gebunden. Das Quantum einer Gitterschwingung, das einem Kristall zugeführt oder von einem Kristall abgeführt werden kann, wird als Phonon bezeichnet, weshalb man von Phononen-Erzeugung und Phononenvernichtung spricht (Bocatus, 2005).

Abbildung 69 zeigt beispielhaft ein Spektrum der Oberflächenphononen von unterschiedlich dicken MnO Schichten (0.2 bis 1.3 Monolayer) auf Pt(111) (Hagendorf, 2008).

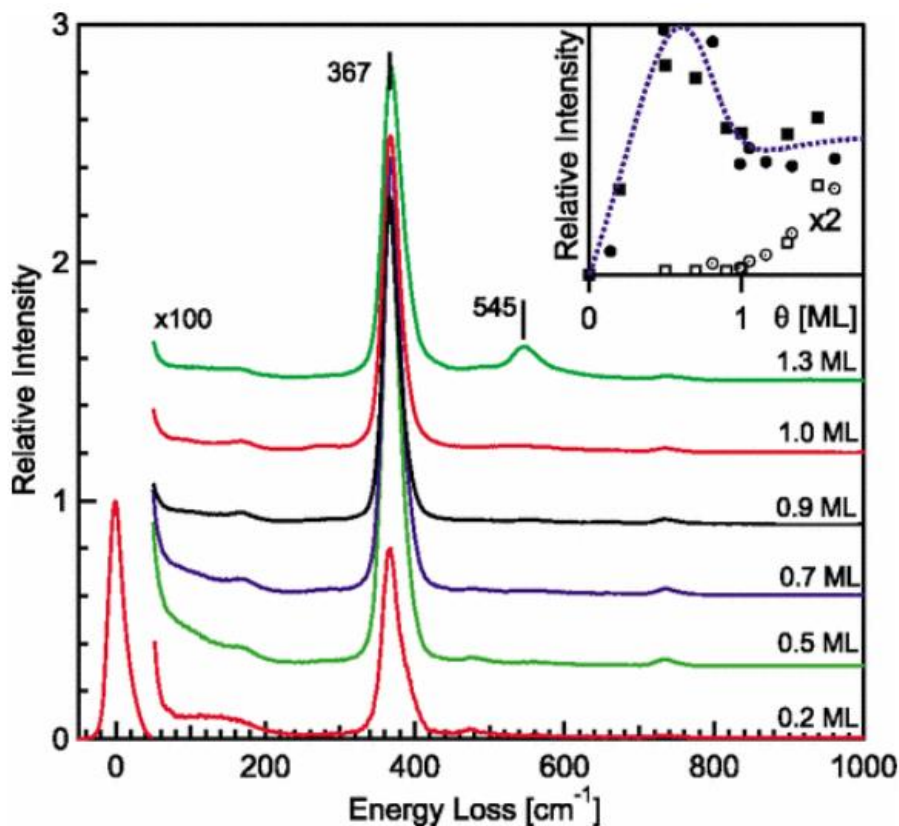


Abbildung 69: HREEL-Spektren von MnO(100), gemessen bei verschiedenen Bedeckungen, (Hagendorf, 2008)

Charakteristika der HREELS:

- Sehr hohe Energieauflösung bis 1 meV
- Hohe laterale Auflösung
- Vielseitige atomare Anregungsmöglichkeiten
- Genaue Bestimmung der chemischen Bindungsstruktur

### 3.2.8 Oberflächen-Plasmonen-Resonanz-Spektroskopie (SPRS)

Oberflächen-Plasmonen sind quantisierte Schwankungen der Elektronenhüllen-Ladungsträgerdichte von Metallen, also kollektive Schwingungen von freien Elektronen in

Metallen gegenüber ihren Ionenrümpfen, siehe Abbildung 70, die quantenmechanisch als bosonische Quasiteilchen behandelt werden können (Quant, University of Graz, 2019).

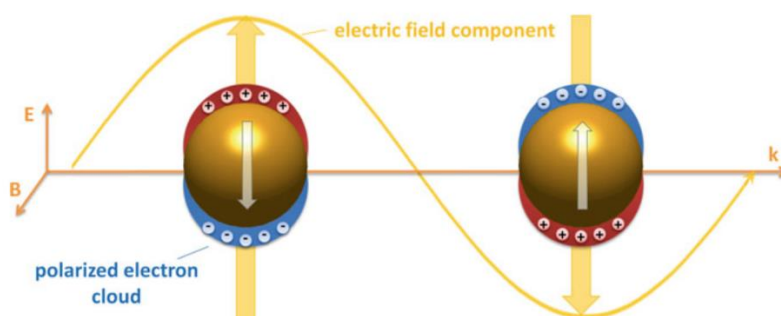


Abbildung 70: Schematische Darstellung der plasmonischen Anregung durch ein elektrisches Feld,

(Quant, University of Graz, 2019)

Angeregt werden diese kollektiven Schwingungen durch ein externes elektrisches Feld, das die Elektronenhüllen je nach Feldrichtung aus ihrer Gleichgewichtslage um die Gitter-Ionen auslenkt, von wo sie aufgrund der atomaren Coulomb-Kräfte wieder zurück in die Gleichgewichtslage gezogen werden. Erfolgt diese äußere Anregung im richtigen Takt, also mit der Eigenfrequenz der Elektronenhülle, so führt dies zur kollektiven Resonanzschwingung der Elektronenladungsträgerdichte, deren Quasi-Teilchen man als Plasmonen bezeichnet.

Die Anregung kann entweder optisch mit Licht unter bestimmten Bedingungen durch Prismen-Kopplung durchgeführt werden oder mit Elektronen über die Dipolkopplung wie im vorherigen Kapitel beschrieben, d.h. das herannahende Elektron interagiert wieder mit den elektrischen Feldern der Kristallelektronen, wobei bei der Erzeugung von Plasmonen nicht das gesamte Kristallgitter die Anregungsenergie aufnimmt, sondern nur die elastisch an ihre Ionen gebundenen Elektronenwolken. Dabei breitet sich diese Resonanzschwingung auf der gesamten Dünnschicht-Oberfläche aus und entspricht damit in etwa dem mechanischen Analogon der Cladnischen Schwingungsstrukturen.

Die Anregungsenergie verändern wieder die Energie der PE, was mit der Elektronen-Energie-Verlust-Spektroskopie wie im vorherigen Kapitel beschrieben analysiert und ausgewertet

werden kann. Insofern stellt die SPRS eine weitere, neue Methode zur Oberflächenanalyse dar. Da die Intensität der Plasmonen nicht überall auf der Oberfläche gleich ist und auch ihre Ausbreitung von den Nanostrukturen der Oberfläche beeinflusst wird, können aus der Energie-Verlust-Analyse Rückschlüsse auf die optischen und energetischen Oberflächeneigenschaften von untersuchten Material-Schichtdicken im Nanometerbereich gezogen sowie zeitaufgelöste Messung von Wechselwirkungen zwischen Makromolekülen durchgeführt werden, wodurch auch die Wechselwirkung zwischen Licht und metallischen Nanopartikeln untersuchbar werden (Quant, University of Graz, 2019).

Charakteristika der SPRS:

- Sehr hohe Energieauflösung
- Hohe laterale Auflösung im nm-Bereich
- 2-dim Darstellungsmöglichkeit
- Vielseitige atomare Anregungsmöglichkeiten
- Genaue Bestimmung von Plasmonen und Oberflächen-Bindungsstrukturen
- Vorsicht bei der Interpretation der SPRS -Resultate – Cross-check mit theoretischen Simulationen

### 3.3 Einsatzfelder von Elektronenstrahlmikroanalyse-Methoden

Nachdem die verschiedenen spektroskopischen Möglichkeiten der Elektronenmikroskopie (Malissa, 2012), (Wernisch, 1995), (Eggert F. , Standardfreie Elektronenstrahl-Mikroanalyse (mit dem EDX im Rasterelektronenmikroskop): Ein Handbuch für die Praxis., 2005), erläutert wurden, sollen hier die Einsatzfelder der SEM-Analysemethoden im kurzen Überblick vorgestellt werden. Dabei wählt jede technische oder wissenschaftliche Fragestellung aus der Fülle der einzelnen Vorteile der Verfahren das Optimum für die jeweilige Anwendung.

#### 3.3.1 Anwendungen in den Materialwissenschaften

In den Materialwissenschaft finden ESMA-Methoden ihre Anwendung bei der Entwicklung, Optimierung und Untersuchung neuer Materialien, wobei die wichtigsten Charakteristika der Materialien, wie ihre mechanischen, chemischen, elektrischen, thermalen, optischen und magnetischen Eigenschaften untersucht werden. Insofern kann das Fachgebiet in verschiedene Disziplinen unterteilt werden, die Verbundwerkstoffe, organische und elektronische bzw. photonische Materialien sowie Nano- und Komposit-Materialien beinhalten. Für die Untersuchung von Stahl- & Metalllegierungen sind die hohe Auflösung und die große Tiefenschärfe die wichtigsten Charakteristika für die Untersuchung topographischer Eigenschaften und verbesserter elektrischer oder mechanischer Eigenschaften von Stählen und Metalllegierungen. Weiter können die charakteristischen Eigenschaften von neuen Hochleistungs-Keramiken inklusive Zahnkeramiken und Hartbeschichtungen, Glaskomposite, Polymeren und Verbundwerkstoffen sowie Varianten in den Bestandteilen dieser Stoffe und ihre Auswirkungen auf die physikalischen Eigenschaften untersucht werden (Obst, 1972), (Hunger, 1983), (Schaumburg, 1994), (Dudek, 1987), (Bauch, 2017), (TESCAN , 2010).

#### 3.3.2 Anwendungen in den Biowissenschaften

In den Biowissenschaften finden ESMA-Methoden ihre Anwendung in der Biotechnologie, den Biowissenschaften und der biomedizinischen Forschung. Neueste Untersuchungen in der

Zellmorphologie und der Entwicklung biokompatibler Materialien nutzen diese Technik. Biomedizintechnik, Untersuchung der Zell- und Gewebemorphologie, Mikrobiologie und Pharmazie sind die neuesten Einsatzgebiete der ESMA (Große, 2007), (Schultz, 2002) (TESCAN , 2010).

### 3.3.3 Anwendungen in der Halbleiter-Forschung und -Analyse

In der Halbleiter-Forschung wird ESMA in Kombination mit der Focused-Ion-Beam-etch Technik (FIB) eingesetzt, um dreidimensional aufgelöste Analysen zu ermöglichen, wobei Gasinjektionssysteme (GIS) zum lokalen und hochselektiven Materialätzen oder zur Ablagerung von leitenden Kontakten oder isolierenden Schichten eingesetzt werden. Diese Analysetechnik ist wegen ihrer hohen lateralen Auflösung gerade im Halbleiterbereich hochwirksam, da beispielsweise Fehleranalysen bei ICs der neusten 5nm-Technologien möglich wird. Typische Anwendungen sind die Untersuchung von Through Silicon Vias, also Kontaktstapelverbindungen, die verschiedenen Materialien miteinander verbinden und deshalb bruchanfällig bei thermischer Belastung sind, was präzise untersucht und optimiert werden kann. Ähnliches gilt für Wire Bonding Verbindungen mit ultrafeinen Drahtanschlüssen aus Kupfer oder Gold zur Herstellung von Zwischenverbindungen von komplexen Multi-Chip Modulen bzw. zur Außenwelt. Weiter können verschiedene Arten von Displays wie beispielsweise CCD auf die Gründe für Pixel- und Farb-Fehler analysiert werden. Das gesamte Gebiet der Mikroelektromechanische Systeme (MEMS) kann insbesondere wegen der zweidimensionalen Analyse bei gleichzeitiger Darstellung der Objekte hervorragend sowohl überblicksartig als auf lokal aufgelöst optimiert werden. Schließlich wird in der Batterieindustrie die Produktreaktionseffekte auf Elektrodenoberflächen- und Grenzflächenbereichen erforscht, was analytische Techniken erfordert, die chemische Zustände mit hoher Empfindlichkeit und hoher räumlicher Auflösung unterscheiden können (Gernot Ecke, 2004), (TESCAN , 2010), (Sepeur, 2008).



### 3.3.4 Anwendungen in den Geowissenschaften

In den Geowissenschaften und der Mikropaläontologie ist die Möglichkeit der topographischen Darstellung in >Kombination mit dem analytischen Potential für die Mineralogie, Petrologie und Wirtschaftsgeologie bzw. Lagerstättenforschung ein massiv eingesetzte Technik (TESCAN , 2010), (Graupner, 2017), (Schönmuth, 2008), (Götze, 2002)

Aktuelle Anwendungsbeispiele sind (Goldmann, 2015):

- Mineralogie und Spurenelementgehalte von Sulfidvorkommen im Indischen Ozean
- Spurenelemente (Ga, Ge, In) in Sulfiden aus Cu-Pb-Zn-Lagerstätten
- Charakterisierung von Platingruppenmineralphasen (PGM) in Gesteinen, Erzen, Konzentraten und Seifen
- Genese, Stoffkreislauf und Aufbereitungsoptimierung von oxidierten Platinerzen
- Chemische Zusammensetzung in Einzellagen von Manganknollen
- Charakterisierung und Wertstoffgehalte von Reststoffen in Bergbauhalden und Schlackenrückständen als potentielle Rohstoffquellen
- Herkunftsnachweis von mineralischen Rohstoffen, z.B. Tantal-, Zinn- und Wolframerze
- Charakterisierung von Referenzmaterialien

Erwähnt sei die Möglichkeit, die Technik zur Untersuchung von Einschlüssen radioaktiver Materialien in Gesteinsproben oder die Lokalisierung und Vergleich uranhaltiger Partikel in Bodenproben aus Tschernobyl einzusetzen (Leifermann, 2018).

### 3.3.5 Anwendungen in der Nanooptik und Plasmonik

Ein relativ neues und weites Aufgabenfeld eröffnet sich der Oberflächen-Plasmonen-Resonanz-Spektroskopie in der Nanooptik und Plasmonik (Temnov, 2010), (Franz-Philipp Schmidt, 2014), (Gernot Schaffernak, 2018), (Henkel, 2014), (Markus K. Krug, 2016), die sich neben der Entwicklung von hochsensiblen (Bio)-Sensoren und der Einsatzmöglichkeit in der Solarzellenforschung vor allem mit den Oberflächenanwendungen in der Speichertechnologie zur Übertragung optischer Informationen für Hochleistungscomputer sowie der Erzeugung

von Oberflächenplasmon-Lasern beschäftigt. Aus diesen zahlreichen Anwendungsmöglichkeiten (Scherbahn, 2015) soll hier exemplarisch lediglich die Anwendung der SPRS zur Erforschung von Nanopartikeln und deren optoelektronischen Eigenschaften beschrieben werden. Ein spezieller Ansatzpunkt für die Erforschung von Plasmonen ist dabei das Moore'sche Gesetz (siehe Abbildung 71), wonach die Halbleiterindustrie gegenwärtig bei der 7nm Technologie angelangt ist und zukünftig die Abmessungen weiter shrinken wird.

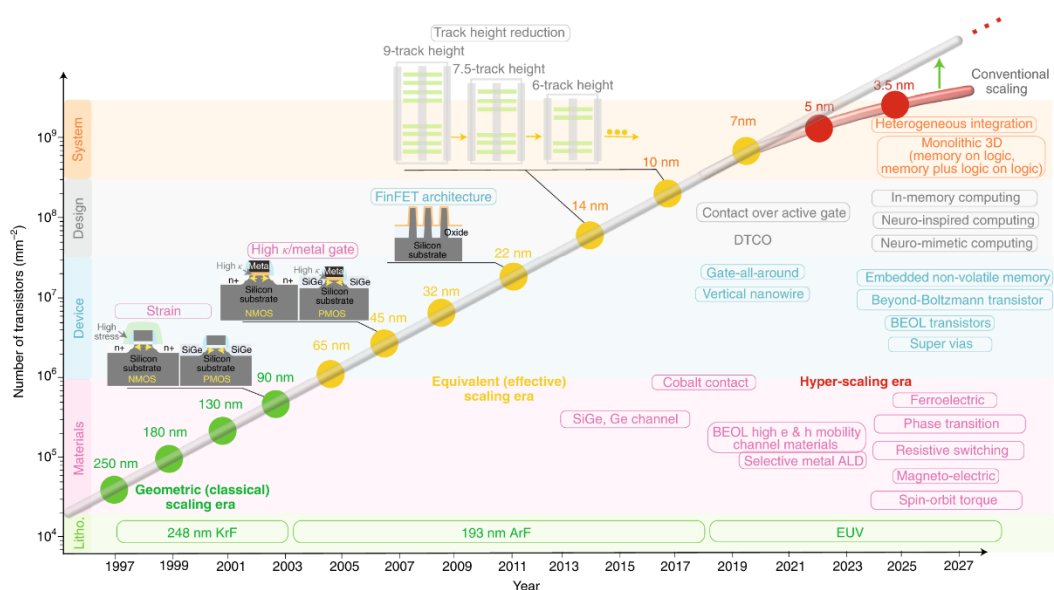


Abbildung 71: Skalierung der Abmessungen von Halbleiterbauelementen als Funktion der Zeit, (Salahuddin, 2018)

Vor dem Hintergrund, dass elektrische Schaltkreise und Verbindungen wesentlich langsamer arbeiten als optische, ist es Gegenstand heutiger Forschung, Licht für den Einsatz in der Halbleiter-Technologie durch optoelektronische Bauteile im Nanometerbereich zu erzeugen, zu manipulieren und weiterzuleiten, was neue Forschungsansätze erfordert, da sichtbares Licht im Wellenlängenbereich von 400nm bis 750nm aufgrund seines Wellencharakters nicht in einen Raumbereich  $< \frac{\lambda}{2}$ , also in einem Bereich  $< 200\text{nm}$  einsperren kann und deshalb relativ viel Platz für seine Erzeugung und Weiterleitung benötigt. Einen Ausweg bieten Plasmonen als Lichttransporter (Aussenegg, 2006). So ist es möglich, Licht in metallische Nanopartikel,

Nanodrähte oder dünne Oberflächenmetallfilme einzukoppeln, indem es dort Plasmonen erzeugt, das heißt Licht wird in einen Zustand kollektiver Elektronenschwingungen transformiert, wodurch ein hybrider, optoelektronischer Anregungszustand aus Licht und oszillierenden Leitungselektronen erzeugt wird (Aussenegg, 2006).

„Licht ist schnell, braucht aber durch seine bestimmte Wellenlänge auch Platz und ist für die Energieübertragung in kleinen Anwendungen, wie etwa Mikrochips, nicht brauchbar. Elektronen sind wiederum langsamer, dafür aber auf engstem Raum steuerbar. Die Idee der Plasmonik ist es, Licht mithilfe von Elektronen in Metallen "einzusperren" und seine Energie auf engstem Raum zu bündeln – man spricht hier auch von flachem Licht im zweidimensionalen Zustand. "Trifft ein Lichtstrahl auf bestimmte Weise auf eine metallische Oberfläche, werden die dort befindlichen freien Elektronen kollektiv angeregt und in Schwingung versetzt. Diese kollektiv schwingende Elektronenwolke ist ein Plasmon und vereint die positiven Eigenschaften von Licht und Elektronen“ (Schmidt, 2012).

Diese Plasmonen wiederum kann man durch periodische Nanometer-Oberflächenstrukturen beispielsweise dahingehend beeinflussen, dass sich Plasmonen in kleinsten Nano-Strukturen gerichtet ausbreiten. Weiter ist es gelungen (Krenn, 2008), „eine miniaturisierte Leuchtdiode aus Kunststoffhalbleitern zu konstruieren, die sich in eine wenige Nanometer dünne Goldoberfläche mit Nanostrukturen integrieren lässt und Oberflächenplasmonen emittiert“ (Pichler, 2009), also flaches Licht erzeugen kann, so dass der Schritt zu kleinen und kompakten plasmonischen Schaltkreisen und optischen Chip möglich erscheint.

Für das Verständnis und die weitere Optimierung von Nanostrukturen zur gezielten Beeinflussung von Oberflächenplasmonen ist es wesentlich, lateral und energetisch-hochauflösende Methoden zur Beobachtung zu entwickeln, was mit der Oberflächen-Plasmonen-Resonanz-Spektroskopie gelungen ist, die Oberflächenplasmonen mit der erforderlichen örtlichen Auflösung von wenigen Nanometern untersuchen und zweidimensional darstellen kann. Beim Durchstrahlen eines nanometerdünnen Metallfilms verlieren die PE einen Teil ihrer Energie, der zur Anregung von Oberflächenplasmonen führt, die allerdings ähnlich dem mechanischen Analogon der Cladnischen Klangfiguren nicht überall

auf der Oberfläche gleichverteilt sind, sondern von der speziellen Nanostruktur der Oberfläche beeinflusst werden. Dies ist es gerade, was man untersuchen möchte und was mit der SPRS dargestellt werden kann. Abbildung 72 zeigt beispielsweise eine Plasmonen-Verteilung auf einem Gold-Nanopartikel mit hoher lateraler Auflösung.

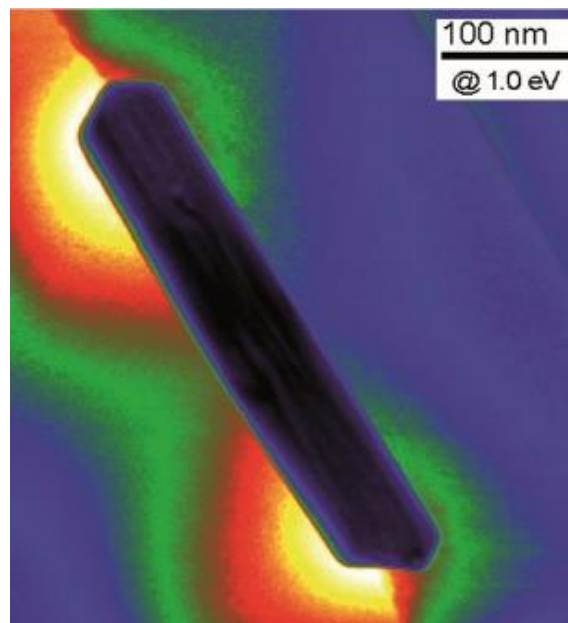


Abbildung 72: verschieden starke Plasmonenfelder (gelb, rot, grün) auf einem Gold Nanopartikel (Pichler, 2009)

Die Ergebnisse lassen Rückschlüsse auf die Struktur der Oberfläche als auch auf deren optische und energetische Eigenschaften zu, wobei eine gewisse Vorsicht in der Interpretation der SPRS bzw. EELS-Resultate geboten ist, da keine direkte Korrelation zwischen den EELS-Ergebnissen und der lokalen photonischen Zustandsdichte gegeben ist, was theoretische Simulationen gezeigt haben (Hohenester U. H., 2009). Eine qualitative Übereinstimmung ist allerdings gegeben, so dass die EELS-Messergebnisse zusammen mit dem theoretischen Hintergrund richtig bewertet und interpretiert werden können, weshalb sich die SPRS als ein machtvolleres Tool zur Untersuchung von Nanostrukturen und ihren Auswirkungen auf plasmonische Oberflächen-Zuständen etablieren wird, um dem Fernziel der Realisierung eines Quantencomputers näher zu kommen (Hohenester U. , 2014).

## Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit hat das Ziel, einen Einblick in die Theorie der Elektronenstrahl-Mikroskopie und ihren spektroskopischen Anwendungen zu geben.

Dazu wird zuerst dargestellt, welche Wechselwirkungsmechanismen bei der Einstrahlung eines Primärelektronenstrahles auf eine Materialprobe auftreten und welche WW-Produkte durch diese Prozesse entstehen. Es wird dargelegt, wie diese WW-Produkte durch verschiedene Detektorausführungen registriert und für die Bildentstehung und zur spektroskopischen Analyse des Probematerials genutzt werden können, wobei auf die Mechanismen der Bildentstehung und deren Interpretation tiefergehend eingegangen wird. Weiter wird auf die verschiedenen Aufbauten und Arten der Ausführungen eines Rückstreu- und Transmissions-Mikroskops für den Abbildungs- oder Spektroskopie-Mode eingegangen, bevor als Hauptteil der Arbeit die Frage behandelt wird, wie die unterschiedlichen, spektroskopischen Elektronenstrahlmikroanalyse-Methoden funktionieren und welche Vorteile diese neuesten Anwendungsmöglichkeiten für die verschiedenen Wissenschaftsbereiche bieten, indem mit dieser Methode die chemischen, kristallographischen, magnetischen, elektrischen und optoelektronischen Eigenschaften und Charakteristika eines Probenmaterials analysiert werden können.

Aus der Fülle der Anwendungs- und Einsatzmöglichkeiten wird ein kleiner Querschnitt aus der Materialwissenschaft und Biotechnologie sowie der Halbleitertechnologie und der Geowissenschaften aufgeführt, vor allem aber auf die Einsatzmöglichkeiten der Elektronenstrahlmikroanalyse in der Plasmonik eingegangen.

Zusammenfassend wird festgestellt, dass die Elektronenstrahl-Mikroskopie und ihre spektroskopischen Anwendungen in der modernen Analytik aller Wissenschaftszweige als Abbildungs-, Untersuchungs- und Material-Analyse-Methode mit höchster lateraler Auflösung umfassend genutzt wird, um sowohl Oberflächen- als auch Volumeneigenschaften einer Probe hinsichtlich unterschiedlichster physikalischer Parameter zu untersuchen, um die Funktion und Eigenschaft eines Materials auf seine innere Struktur zurückführen zu können.

## Literaturverzeichnis

- Abramowitz, M. (2018). *Concepts in Digital Imaging Technology*. Hamamatsu. Abgerufen am 15. März 2019 von <http://hamamatsu.magnet.fsu.edu/articles/ccdanatomy.html>
- Adelt, M. (2000). *Untersuchungen zur Plasmonenanregung von Silber- und Goldteilchen auf Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/NiAl(110) mittels Kathodolumineszenz*. Dissertation, Fritz-Haber-Instituts der Max-Planck-Gesellschaft, Fachbereich Physikalische Chemie. Abgerufen am 14. März 2019
- Altmann, F. (2010). *Evaluation of combined EBIC/FIB methods for solar cell characterization*. \*Fraunhofer Institute for Mechanics of Materials Halle, Drei-Länder-FIB Workshop. Abgerufen am 24. Februar 2019
- Andreas Jank. (1995). *Anwendung des Elektronenstrahltest-Verfahrens auf die Messung interner Potential- und Feldstärkendifferenzverläufe in mikrostrukturierten  $\alpha$ -Si: H-Solarzellen für unterschiedliche Zellenzustände*. (U. Kaiserslautern, Hrsg.) Dissertation. Abgerufen am 15. Februar 2019
- Aussenegg, F. (28. August 2006). Plasmonen als Lichttransporter: Nanooptik. *Physik in unserer Zeit*. Abgerufen am 02. April 2019 von <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/piuz.200601102>
- Balden, M. (Hrsg.). (2009). *Röntgenbeugung und Rasterelektronenmikroskopie*. Abgerufen am 14. Februar 2019 von [https://pure.mpg.de/rest/items/item\\_2511181/component/file\\_2511180/content](https://pure.mpg.de/rest/items/item_2511181/component/file_2511180/content)
- Bauch, J. (2017). *EDX - Energiedispersive Röntgenspektroskopie, Physikalische Werkstoffdiagnostik*. Abgerufen am 06. April 2019 von [https://link.springer.com/chapter/10.1007%2F978-3-662-53952-1\\_30](https://link.springer.com/chapter/10.1007%2F978-3-662-53952-1_30)
- Bayreuth, P. I. (1992). *Rasterelektronenmikroskop und Röntgenmikroanalyse*. Abgerufen am 18. Februar 2019 von Physikalisches Institut der Universität Bayreuth: <http://www.praktika.physik.uni-bayreuth.de/REM.pdf>

- Bayreuth, P. I. (Hrsg.). (2001). Abgerufen am 16. Februar 2019 von <http://www.praktika.physik.uni-bayreuth.de/REM.pdf>
- Bertsche, G. (2003). (U. Ulm, Herausgeber) Abgerufen am 17. Februar 2019 von <https://www.uni-ulm.de/physchem-praktikum/media/literatur/AnleitungREM.pdf>
- Bickermann, M. (2010). *Elektronen- und Röntgenspektroskopie*. (U. Erlangen, Hrsg.) Materials for Electronics and Energy Technology. Abgerufen am 01. März 2019 von <https://www.ikz-berlin.de/~bickermann/uni/scriptum/mess6.pdf>
- Bickermann, M. (2011). *Optische Spektroskopie*. Universität Erlangen, I-MEET. Abgerufen am 16. März 2019 von <https://www.ikz-berlin.de/~bickermann/uni/scriptum/chm4b.pdf>
- Bimberg, D. (2013). *Kathodolumineszenz*. Technische Universität Berlin, Institut für Festkörperphysik. Abgerufen am 15. März 2019 von [https://www.ifkp.tu-berlin.de/menue/ueber\\_uns/professoren\\_im\\_ruhestand/ag\\_bimberg/forschung/labore\\_und\\_experimentelle\\_techniken/kathodolumineszenz](https://www.ifkp.tu-berlin.de/menue/ueber_uns/professoren_im_ruhestand/ag_bimberg/forschung/labore_und_experimentelle_techniken/kathodolumineszenz)
- Bocatus, V. (2005). *Spinpolarisierte Elektronen-Energieverlust-Spektroskopie (SPEELS) und hochauflösende Elektronen-Energieverlust-Spektroskopie (HREELS) an EuO-Einkristallen und am Schichtsystem Fe/NiO*. Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät. Abgerufen am 21. März 2019 von <https://docserv.uni-duesseldorf.de/servlets/DerivateServlet/Derivate-3125/1125.pdf>
- Burkhardt, U. (2015). *Rasterelektronenmikroskopie und energiedispersive Röntgenanalyse*. Abgerufen am 18. Februar 2019 von <https://webcache.googleusercontent.com/search?q=cache:8Pfod5rJu9MJ:https://docplayer.org/5276811-Rasterelektronenmikroskopie-und-energiedispersive-roentgenanalyse.html+&cd=5&hl=de&ct=clnk&gl=at>
- Colliex, C. (2008). *Elektronenmikroskopie*. Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft. Abgerufen am 02. November 2018

- Dehm, G. (2012). *In-situ Electron Microscopy: Applications in Physics, Chemistry and Materials Science*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. Von [https://application.wiley-vch.de/books/sample/3527319735\\_c01.pdf](https://application.wiley-vch.de/books/sample/3527319735_c01.pdf) abgerufen
- Dudek, H. J. (1987). *Mikrobereichs- und Oberflächenanalyse in der Werkstoff-Forschung*. Abgerufen am 06. April 2019 von <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/mawe.19870180907>
- Ecke, G. (2003). *Mikro- und Nanoanalytik*. TU Ilmenau, Zentrum für Mikro- und Nanotechnologien. Abgerufen am 05. März 2019 von <https://www.tu-ilmenau.de/fileadmin/.../Nanoanalytik/MikroNanoAnalytikSkript.pdf>
- Eggert, F. (2005). *Standardfreie Elektronenstrahl-Mikroanalyse (mit dem EDX im Rasterelektronenmikroskop): Ein Handbuch für die Praxis*. Abgerufen am 24. Februar 2019 von <https://books.google.at/books?hl=de&lr=&id=JsPZqhxBnsC&oi=fnd&pg=PA7&dq=Elektronenstrahlmikroanalyse&ots=BbxhwiW9xE&sig=VDGdA-XAHlgfTscVJL6dm-qtvo8#v=onepage&q=Elektronenstrahlmikroanalyse&f=false>
- Eggert, F. (2005). *Standardfreie Elektronenstrahl-Mikroanalyse*. Abgerufen am 06. April 2019 von <https://books.google.at/books?hl=de&lr=&id=JsPZqhxBnsC&oi=fnd&pg=PA7&dq=Elektronenstrahlmikroanalyse&ots=BbxhwiW9xE&sig=VDGdA-XAHlgfTscVJL6dm-qtvo8#v=onepage&q=Elektronenstrahlmikroanalyse&f=false>
- Eggert, T. (2004). *Die spektrale Antwort von Silizium-Röntgendetektoren*. (F. f. München, Herausgeber) Abgerufen am 18. Februar 2019 von Dissertation: <https://mediatum.ub.tum.de/doc/603022/603022.pdf>
- Elektronen-Energieverlustspektroskopie. (1998). *Spektrum*. Abgerufen am 21. März 2019 von <https://www.spektrum.de/lexikon/physik/elektronen-energieverlustspektroskopie/4087>



- Esser, M. (28. März 2000). Darstellung, Kristallstruktur und quantenchemische Berechnung von von  $[C(NMe_2)_3]_2[(CO)_4FeInCl_3]$  . *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*. Abgerufen am 24. Februar 2019 von [https://onlinelibrary.wiley.com/doi/epdf/10.1002/\(SICI\)1521-3749\(200004\)626:4%3C915::AID-ZAAC915%3E3.0.CO;2-V?purchase\\_referrer=scholar.google.at&tracking\\_action=preview\\_click&r3\\_referer=wol&show\\_checkout=1](https://onlinelibrary.wiley.com/doi/epdf/10.1002/(SICI)1521-3749(200004)626:4%3C915::AID-ZAAC915%3E3.0.CO;2-V?purchase_referrer=scholar.google.at&tracking_action=preview_click&r3_referer=wol&show_checkout=1)
- Feuerbaum, H. P. (1983). *Electron beam testing: Methods and applications*. (T. j. microscopies, Hrsg.) Abgerufen am 15. Februar 2019 von <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/sca.4950050103>
- Föll, H. (1999). *Elektronenwellen und Bandstruktur*. (C.-A.-U. z. Kiel, Herausgeber) Abgerufen am 16. Februar 2019 von Christian-Albrechts-Universität zu Kiel: [https://www.tf.uni-kiel.de/matwis/amat/mw\\_for\\_et/kap\\_8/backbone/r8\\_2\\_1.html](https://www.tf.uni-kiel.de/matwis/amat/mw_for_et/kap_8/backbone/r8_2_1.html)
- Franz-Philipp Schmidt, H. D. (2014). Universal dispersion of surface plasmons in flat nanostructures. *Nature Communications volume 5, Article number: 3604* . Abgerufen am 06. April 2019 von <https://www.nature.com/articles/ncomms4604>
- Frederic Timmer. (September 2010). *XPS-Untersuchungen von epitaktischen Eisenschichten auf MgO(001)*. Abgerufen am 14. Februar 2019 von [https://www.physik.uni-osnabrueck.de/fileadmin/documents/AG-Woll/Bachelor\\_Arbeiten/BachelorarbeitFredericTimmer.pdf](https://www.physik.uni-osnabrueck.de/fileadmin/documents/AG-Woll/Bachelor_Arbeiten/BachelorarbeitFredericTimmer.pdf)
- Fritz, R. (2013). *Quantitative Untersuchungen der Zusammensetzung von kubischen III/V-Verbindungshalbleitern mittels HAADF-STEM*. Dissertation, Universität Marburg, Physik. Abgerufen am 15. März 2019 von [archiv.ub.uni-marburg.de/diss/z2014/0381/pdf/drf.pdf](http://archiv.ub.uni-marburg.de/diss/z2014/0381/pdf/drf.pdf)
- Gernot Ecke. (2004). *Mikroelektronik und Sensorik, Augerelektronenspektroskopie*. TU Ilmenau, Institut für Festkörperelektronik, Fachgebiet Halbleitertechnologie.

Abgerufen am 05. März 2019 von [https://www.tu-ilmenau.de/fileadmin/media/mne\\_nano/Lehre/Praktikum/AES.pdf](https://www.tu-ilmenau.de/fileadmin/media/mne_nano/Lehre/Praktikum/AES.pdf)

Gernot Schaffernak, M. K. (2018). Plasmonic Dispersion Relations and Intensity Enhancement of Metal–Insulator–Metal Nanodisks. *ACS Photonics*, 2018, 5 (12), pp 4823–4827.

Abgerufen am 06. April 2019 von <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acsphotonics.8b00938>

Gerthsen, Dagmar. (2011). *Mit Elektronenmikroskopie die Nanowelt erkunden*. (K. I. Technology, Herausgeber) Abgerufen am 15. Februar 2019 von Mit Elektronenmikroskopie die Nanowelt erkunden - PDF

Goldmann, S. (2015). *Elektronenstrahlmikrosonde*. Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe . Abgerufen am 28. März 2019 von [https://www.bgr.bund.de/DE/Themen/GG\\_Mineral/Mikroanalytik/Quantitative\\_Verfahren/mikrosonde.html?nn=1562436](https://www.bgr.bund.de/DE/Themen/GG_Mineral/Mikroanalytik/Quantitative_Verfahren/mikrosonde.html?nn=1562436)

Götze, J. (2002). *Kathodolumineszenz-Mikroskopie und -Spektroskopie in den Geo- und Material-Wissenschaften*. Technische Universität Freiberg, Institut für Mineralogie. Abgerufen am 28. März 2019 von [https://www.uibk.ac.at/mineralogie/oemg/bd\\_147/147\\_27-40.pdf](https://www.uibk.ac.at/mineralogie/oemg/bd_147/147_27-40.pdf)

Graupner, T. (2017). *Rasterelektronenmikroskop für die automatisierte Erfassung der Mineralogie (REM-MLA) / Environmental Scanning Electron Microscope (ESEM)*. Bundesministerium für Wirtschaft und Energie . Abgerufen am 24. Februar 2019 von [https://www.bgr.bund.de/DE/Themen/GG\\_Mineral/Mikroanalytik/Bildgebende\\_Verfahren/REM-MLA.html?nn=1562436](https://www.bgr.bund.de/DE/Themen/GG_Mineral/Mikroanalytik/Bildgebende_Verfahren/REM-MLA.html?nn=1562436)

Grogger, W. (2005). *Transmissionselektronenmikroskopie*. Institut für Elektronenmikroskopie Graz. Abgerufen am 07. März 2019 von [www.if.tugraz.at/downloads/Transmissionselektronenmikroskopie2005.pdf](http://www.if.tugraz.at/downloads/Transmissionselektronenmikroskopie2005.pdf)

- Große, T. (2007). *Elektronenstrahlmikroanalyse der zellulären Elementzusammensetzung*. Abgerufen am 06. April 2019 von [https://edoc.ub.uni-muenchen.de/7151/1/Grosse\\_Thomas.pdf](https://edoc.ub.uni-muenchen.de/7151/1/Grosse_Thomas.pdf)
- Hagendorf, C. (07. Februar 2008). Growth, atomic structure, and vibrational properties of MnO ultrathin films on Pt(111). (A. P. Society, Hrsg.) *Phys. Rev. B* 77, 075406 . Abgerufen am 26. März 2019 von <https://journals.aps.org/prb/abstract/10.1103/PhysRevB.77.075406>
- Hecht, E. (2017). *Optics*. (P. E. Limited, Hrsg.) Abgerufen am 06. April 2019 von <https://www.academia.edu/36146921/Hecht-optics-5ed.pdf>
- Heidemann, M. (2018). *Transmissionselektronenmikroskopie*. Interdisciplinary Center of Analytics on the Nanoscale. Abgerufen am 12. März 2019 von [https://www.uni-due.de/cenide/ican/tem\\_abbildung.php](https://www.uni-due.de/cenide/ican/tem_abbildung.php)
- Henkel, C. (2014). *Nano-Optik und Plasmonik*. Universität Potsdam, Institut für Physik und Astronomie. Abgerufen am 02. April 2019 von <http://www.quantum.physik.uni-potsdam.de/teaching/ss2014/nanopt/script-intro.pdf>
- Henzler, M. (1991). *Geometrische Struktur von Oberflächen*. Teubner Studienbücher Physik. Abgerufen am 05. März 2019
- Hohenester, U. (13. April 2014). Grazer Forscher finden Schlüssel zum Verhalten von Plasmonen. *Standard*. Abgerufen am 06. April 2019 von <https://derstandard.at/1395364914736/Grazer-Forscher-finden-Schluessel-zum-Verhalten-von-Plasmonen>
- Hohenester, U. H. (21. Januar 2009). Electron-Energy-Loss Spectra of Plasmonic Nanoparticles. *Physical review letters*, S. 106801-1 to 106801-4. Abgerufen am 20. Februar 2019 von [https://www.researchgate.net/publication/26859071\\_Electron-Energy-Loss\\_Spectra\\_of\\_Plasmonic\\_Nanoparticles](https://www.researchgate.net/publication/26859071_Electron-Energy-Loss_Spectra_of_Plasmonic_Nanoparticles)

- Hunger, H.-J. (1983). *Elektronenstrahl-Mikroanalyse und Rasterelektronen-Mikroskopie, Ausgewählte Untersuchungsverfahren in der Metallkunde*. Abgerufen am 06. April 2019 von [https://link.springer.com/chapter/10.1007%2F978-3-7091-9503-1\\_7](https://link.springer.com/chapter/10.1007%2F978-3-7091-9503-1_7)
- Kaiser, U. (26. November 2018). Reversible superdense ordering of lithium between two graphene sheets. *Nature* volume 564, pages 234–239. Abgerufen am 12. April 2019 von <https://www.nature.com/articles/s41586-018-0754-2>
- Kosiba, R. (2005). *Augerelektronenspektroskopie und niederenergetischer Ionenbeschuss von Siliziumkarbid*. Dissertation, Technischen Universität Ilmenau, Fakultät für Elektrotechnik und Informationstechnik. Abgerufen am 04. März 2019 von [https://scholar.google.at/scholar?hl=de&as\\_sdt=0,5&q=prinzip+augerelektronenspektroskopie](https://scholar.google.at/scholar?hl=de&as_sdt=0,5&q=prinzip+augerelektronenspektroskopie)
- Krenn, J. (28. September 2008). Organic plasmon-emitting diode. *Nature Photonics* volume 2, pages 684–687. Abgerufen am 02. April 2019 von <https://www.nature.com/articles/nphoton.2008.200>
- Leifermann, L. (2018). *Lokalisierung und Vergleich uranhaltiger Partikel in Bodenproben*. Leibniz Universität Hannover, Fakultät für Mathematik und Physik. Abgerufen am 28. März 2019 von [https://www.irs.uni-hannover.de/uploads/tx\\_tkpublikationen/bacleife.pdf](https://www.irs.uni-hannover.de/uploads/tx_tkpublikationen/bacleife.pdf)
- LEIFI PHYSIK. (2011). *LEIFI PHYSIK*. (L. PHYSIK, Herausgeber) Abgerufen am 2019 von LEIFI PHYSIK: <https://www.leifiphysik.de/quantenphysik/quantenobjekt-elektron/ausblick/transmissions-elektronen-mikroskop-tem>
- Lommel, E. (2000). Beugungserscheinungen. *Spektrum*. Von <https://www.spektrum.de/lexikon/optik/beugungserscheinungen/356> abgerufen
- Ludwig Maximilian Universität München. (2001). *Elektronen im inhomogenen Magnetfeld*. (L. M. München, Herausgeber) Abgerufen am 16. Februar 2019 von

<https://www.didaktik.physik.uni-muenchen.de/elektronenbahnen/schattenkreuz/linse/auswertung.php>

Malissa, H. (2012). *Elektronenstrahl-Mikroanalyse*. Abgerufen am 06. April 2019 von <https://www.lehmanns.de/shop/naturwissenschaften/27938102-9783709179383-elektronenstrahl-mikroanalyse>

Maria Mulisch. (2015). *Romeis - Mikroskopische Technik*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg . Abgerufen am 12. März 2019 von [https://books.google.at/books?id=Bi4jBAAQBAJ&pg=PA31&lpg=PA31&dq=Streu+Absorptions-Kontrast+TEM&source=bl&ots=0ByK3vJWJW&sig=ACfU3U1RLssqbDHjYewZdqcWRDE5AhoXfw&hl=de&sa=X&ved=2ahUKEwjgzvyBg\\_vgAhUttosKHd0rB2QQ6AEwCXoECAYQAQ#v=onepage&q=Streu%20Absorptions](https://books.google.at/books?id=Bi4jBAAQBAJ&pg=PA31&lpg=PA31&dq=Streu+Absorptions-Kontrast+TEM&source=bl&ots=0ByK3vJWJW&sig=ACfU3U1RLssqbDHjYewZdqcWRDE5AhoXfw&hl=de&sa=X&ved=2ahUKEwjgzvyBg_vgAhUttosKHd0rB2QQ6AEwCXoECAYQAQ#v=onepage&q=Streu%20Absorptions)

Markus K. Krug, \*. G. (2016). Mapping the local particle plasmon sensitivity with a scanning probe . *Nanoscale*. Abgerufen am 06. April 2019 von <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2016/nr/c6nr05800k#!divAbstract>

Martin Schmidbauer. (2003). *Kristallstrukturverfahren: Das Laue-Verfahren*. (H. U. Berlin, Herausgeber, & I. f. I, Produzent) Abgerufen am 16. Februar 2019 von [http://lehre.ikz-berlin.de/physhu/scripte/roentgen/Vorlesung03\\_Kristallstrukturbestimmung\\_presentation.pdf](http://lehre.ikz-berlin.de/physhu/scripte/roentgen/Vorlesung03_Kristallstrukturbestimmung_presentation.pdf)

Merseburg, P. S. (Hrsg.). (2014). *Elektronenmikroskopie*. Abgerufen am 16. Februar 2019 von <http://wiki.polymerservice-merseburg.de/index.php/Rasterelektronenmikroskopie>

Myscope Outreach. (2019). *Microscopy Australia*. Abgerufen am Februar 2019 von [https://myscope.training/#/SEMlevel\\_3\\_1](https://myscope.training/#/SEMlevel_3_1)

*Neodym-Eisen-Bor*. (2013). Abgerufen am 18. Februar 2019 von <http://www.wikiwand.com/de/Neodym-Eisen-Bor>

- Neuser, R. D. (1996). *Kathodolumineszenz: Methodik und Anwendung*. Schweizerische Verlagsbuchhandlung, Stuttgart. Abgerufen am 15. März 2019 von [https://www.researchgate.net/profile/Rolf\\_Neuser/publication/284807343\\_Kathodolumineszenz\\_Methodik\\_und\\_Anwendung/links/591c3628aca272bf75c901d3/Kathodolumineszenz-Methodik-und-Anwendung.pdf](https://www.researchgate.net/profile/Rolf_Neuser/publication/284807343_Kathodolumineszenz_Methodik_und_Anwendung/links/591c3628aca272bf75c901d3/Kathodolumineszenz-Methodik-und-Anwendung.pdf)
- Obst, K. H. (1972). *Elektronenstrahl-Mikroanalyse (ESMA) zur Untersuchung basischer feuerfester Stoffe*. Springer. Abgerufen am 06. April 2019 von [https://books.google.at/books?hl=de&lr=&id=7NKxBgAAQBAJ&oi=fnd&pg=PA57&dq=Elektronenstrahlmikroanalyse&ots=J-dmiA\\_ADQ&sig=oSNpRXrB4h\\_fHMQnQE-5QeKNWYo#v=onepage&q=Elektronenstrahlmikroanalyse&f=false](https://books.google.at/books?hl=de&lr=&id=7NKxBgAAQBAJ&oi=fnd&pg=PA57&dq=Elektronenstrahlmikroanalyse&ots=J-dmiA_ADQ&sig=oSNpRXrB4h_fHMQnQE-5QeKNWYo#v=onepage&q=Elektronenstrahlmikroanalyse&f=false)
- Oluschinski, P. S. (2017). *Transmissionselektronenmikroskopie*. (P. S. Merseburg, Herausgeber) Abgerufen am 14. Februar 2019 von <http://wiki.polymerservice-merseburg.de/index.php/Transmissionselektronenmikroskopie>
- Ottleben, I. (2012). *Neue Kathodolumineszenzsysteme für REM's*. Laborpraxis. Abgerufen am 14. März 2019 von <https://www.laborpraxis.vogel.de/neue-kathodolumineszenzsysteme-fuer-rem-a-359479/>
- Oxford Instruments. (2012). *Silicon Drift Detectors Explained*. Abgerufen am 18. Februar 2019 von Oxford Instruments: [https://www.exvil.it/wp-content/uploads/.../SDD\\_Explained.pdf](https://www.exvil.it/wp-content/uploads/.../SDD_Explained.pdf)
- Physik Lexikon. (2010). *Magnetische Flaschen und magnetische Linsen*. Abgerufen am 16. Februar 2019 von <https://www.lernhelfer.de/schuelerlexikon/physik-abitur/artikel/magnetische-flaschen-und-magnetische-linsen>
- Physikunterricht-Online.de. (2017). Beugungsbild Lochblende. Abgerufen am 14. Februar 2019 von <https://physikunterricht-online.de/jahrgang-11/interferenz-am-einzelspalt/beugungsbild-lochblende/>

- Pichler, G. (2009). *Licht-Blicke in die Zukunft*. University of Graz, Physik. Na n o - S c h w e r p u n k t. Abgerufen am 02. April 2019 von <http://physik.uni-graz.at/~uxh/unizeit09.pdf>
- Procop, M. (Februar 2014). Röntgenmikrobereichsanalyse im Rasterelektronenmikroskop. Abgerufen am 24. Februar 2019 von [www.ifg-adlershof.de/uploads/media/2014\\_ESMA\\_und\\_uRFA\\_am\\_REM.PDF](http://www.ifg-adlershof.de/uploads/media/2014_ESMA_und_uRFA_am_REM.PDF)
- Quant, University of Graz. (24. März 2019). *Quant*. Von <https://quant.uni-graz.at/quant-module/nanoteilchen/37-nanoteilchen-artikel/29-artikel-3-nanotechnologie-plasmonen> abgerufen
- Raff, J. (2018). *Das Transmissionselektronenmikroskop (TEM)*. Helmholtz Zentrum Dresden. Abgerufen am 15. März 2019 von <https://www.hzdr.de/db/Cms?pOid=23344&pNid=0>
- Reimer, L. (1998). *Scanning electron microscopy*. Springer. Abgerufen am 15. Februar 2019
- Reimer, P. (1977). *Rasterelektronenmikroskopie*. Springer.
- Reingruber, H. (2010). *Rasterelektronenmikroskopie*. (F. f. (FELMI), Herausgeber) Abgerufen am 16. Februar 2019 von Forschungsinstitut für Elektronenmikroskopie: <https://www.uni-ulm.de/physchem-praktikum/media/literatur/Rasterelektronenmikroskop.pdf>
- Richter, S. (2014). *Grundlagen und Anwendungen in der Elektronenstrahlmikroanalyse*. Rheinisch Westfälische Hochschule Aachen, Labor für Elektronenmikroskopie. Von [www.gfe.rwth-aachen.de/downloads/Grundlagen\\_ESMA.pdf](http://www.gfe.rwth-aachen.de/downloads/Grundlagen_ESMA.pdf) abgerufen
- Salahuddin, S. (13. August 2018). The era of hyper-scaling in electronics. *Nature Electronics* volume 1, pages 442–450. Abgerufen am 02. April 2019 von <https://www.nature.com/articles/s41928-018-0117-x>
- Scanning Electron Microscopy. (2018). *Scanning Electron Microscopy*. (M. Australia, Herausgeber) Abgerufen am 16. Februar 2019 von [https://myscope.training/#/SEMlevel\\_3\\_1](https://myscope.training/#/SEMlevel_3_1)

- Scharf, D. (1998). *Secondary electron detectors, image quality & contrast*. (L. a. America, Herausgeber) Abgerufen am 18. Februar 2019 von <http://www.scharfphoto.com/articles/detectors>
- Schaumburg, H. (Hrsg.). (1994). *Keramik*. Teubner. Abgerufen am 06. April 2019 von [https://books.google.at/books?id=yNK1BgAAQBAJ&pg=PA359&lpg=PA359&dq=elektronenstrahlmikroanalyse+zahnkeramik&source=bl&ots=N59qSjnGXg&sig=ACfU3U38vkPrNMr5X56n3yqxyvuqKUymrQ&hl=de&sa=X&ved=2ahUKEwi3ltm31LvAhXFwosKHeG\\_CiQQ6AEwBnoECAgQAQ#v=onepage&q=elektro](https://books.google.at/books?id=yNK1BgAAQBAJ&pg=PA359&lpg=PA359&dq=elektronenstrahlmikroanalyse+zahnkeramik&source=bl&ots=N59qSjnGXg&sig=ACfU3U38vkPrNMr5X56n3yqxyvuqKUymrQ&hl=de&sa=X&ved=2ahUKEwi3ltm31LvAhXFwosKHeG_CiQQ6AEwBnoECAgQAQ#v=onepage&q=elektro)
- Scherbahn, V. (Dezember 2015). Echtzeitdetektion der Adsorption einzelner Nanopartikel auf funktionalisierten Oberflächen mittels hochauflösender SPR- Mikroskopie. In C. 1.-S. 2015 (Hrsg.). Abgerufen am 02. April 2019 von [https://www.researchgate.net/publication/308294786\\_Echtzeitdetektion\\_der\\_Adsorption\\_einzeln\\_Nanopartikel\\_auf\\_funktionalisierten\\_Oberflächen\\_mittels\\_hochauflösender\\_SPR-\\_Mikroskopie](https://www.researchgate.net/publication/308294786_Echtzeitdetektion_der_Adsorption_einzeln_Nanopartikel_auf_funktionalisierten_Oberflächen_mittels_hochauflösender_SPR-_Mikroskopie)
- Scherzer, O. Z. (04. Juni 1936). *Über einige Fehler von Elektronenlinsen*. Abgerufen am 16. Februar 2019 von Zeitschrift für Physik: <https://link.springer.com/article/10.1007%2FBF01349606>
- Schmidt, F. (27. Oktober 2012). Mit der dunklen, atmenden Mode der "Unsichtbarkeit" auf der Spur . *Standard*. Abgerufen am 06. April 2019 von <https://derstandard.at/1350259122614/Mit-der-dunklen-atmenden-Mode-der-Unsichtbarkeit-auf-der-Spur>
- Schmitz Metallographie. (1998). *Wechselwirkung Elektronenstrahl Probe*. (S. Metallographie, Herausgeber) Abgerufen am 16. Februar 2019 von [https://www.schmitz-metallographie.de/images/02\\_Werkstofftechnik/03\\_REM/Wechselwirkung\\_Elektronenstrahl-Probe.jpg](https://www.schmitz-metallographie.de/images/02_Werkstofftechnik/03_REM/Wechselwirkung_Elektronenstrahl-Probe.jpg)



- Schönmuth, J. (2008). *Spezielle mikroskopische Methoden in den Geowissenschaften*. Technische Universität Freiberg. Abgerufen am 28. März 2019 von [http://www.geo.tu-freiberg.de/Hauptseminar/2008/Janet\\_Schoenmuth.pdf](http://www.geo.tu-freiberg.de/Hauptseminar/2008/Janet_Schoenmuth.pdf)
- Schultz, M. (2002). *Quantitative energiedispersive Elektronenstrahlmikroanalyse von Herzmuskelzellen*. Abgerufen am 06. April 2019 von <https://sundoc.bibliothek.uni-halle.de/diss-online/02/02H021/prom.pdf>
- Sepeur, S. (2008). *Nanotechnologie*. Abgerufen am 06. April 2019 von [https://books.google.at/books?id=F4NpllgZW-8C&pg=PA67&lpg=PA67&dq=edx+analyse+halbleiteranalyse&source=bl&ots=IEmUAbi7k3&sig=ACfU3U37C7muja9umbocYM5\\_1QyiaxCwFA&hl=de&sa=X&ved=2ahUKEwj68Ljz3LvAhAhWyllsKHX\\_CAjkQ6AEwBXoECAgQAQ#v=onepage&q&f=false](https://books.google.at/books?id=F4NpllgZW-8C&pg=PA67&lpg=PA67&dq=edx+analyse+halbleiteranalyse&source=bl&ots=IEmUAbi7k3&sig=ACfU3U37C7muja9umbocYM5_1QyiaxCwFA&hl=de&sa=X&ved=2ahUKEwj68Ljz3LvAhAhWyllsKHX_CAjkQ6AEwBXoECAgQAQ#v=onepage&q&f=false)
- Spektrum. (1998). Lexikon der Physik: Apertur, numerische. Abgerufen am 14. Februar 2019 von <https://www.spektrum.de/lexikon/physik/apertur-numerische/656>
- Spektrum. (2013). Auger-Elektronenspektroskopie. *Lexikon der Physik*. Abgerufen am 05. März 2019 von <https://www.spektrum.de/lexikon/physik/auger-elektronenspektroskopie/989>
- Temnov, V. V. (Januar 2010). Nanoplasmonik in Hybridstrukturen. *Physik Journal 9 (2010) Nr. 6*. Abgerufen am 06. April 2019 von [https://www.researchgate.net/profile/Vasily\\_Temnov/publication/237012225\\_Nanoplasmonik\\_in\\_Hybridstrukturen/links/00b4951ae8d54b20900000000/Nanoplasmonik-in-Hybridstrukturen.pdf](https://www.researchgate.net/profile/Vasily_Temnov/publication/237012225_Nanoplasmonik_in_Hybridstrukturen/links/00b4951ae8d54b20900000000/Nanoplasmonik-in-Hybridstrukturen.pdf)
- TESCAN . (2010). *REM-technology*. Abgerufen am 18. Februar 2019 von Performance in Nanospace: <https://www.tescan.com/de-de/applications>
- Vogt, D. (2010). *Energiedispersive EDX am Rasterelektronenmikroskop*. Abgerufen am 16. Februar 2019 von LOT-QuantumDesign GmbH: <https://lot->

qd.de/en/products/electron-microscopy/desktop-scanning-electron-microscopes/product/energiedispersive-edx-am-rasterelektronenmikroskop/

Wanner, G. (2018). *Transmissionselektronenmikroskopie*. Botanik Ultrastrukturforschung, Ludwig Maximilians Universität München. Abgerufen am 12. März 2019 von <http://www.ultrastruktur.bio.lmu.de/de/personen/index.html>

Wernisch, J. (1995). *Elektronenstrahlmikroanalyse*. Abgerufen am 06. April 2019 von [https://www.researchgate.net/publication/301979942\\_Elektronenstrahlmikroanalyse](https://www.researchgate.net/publication/301979942_Elektronenstrahlmikroanalyse)

Wieder, T. (Oktober 2000). *Elektronen-Energieverlust-Spektroskopie an SiO und  $\alpha$ -SiO<sub>2</sub>*. Technische Universität Darmstadt, Institut für Materialwissenschaft. Abgerufen am 22. März 2019 von [https://www.researchgate.net/publication/265038783\\_Elektronen-Energieverlust-Spektroskopie\\_an\\_SiO](https://www.researchgate.net/publication/265038783_Elektronen-Energieverlust-Spektroskopie_an_SiO)

Zimmermann, C. (01. November 2000). Synthesis and Crystal Structure of the First Known Cp\* Ligated Cobalt Telluride Cluster: Mild Oxidation of [Cp\*CoCl] to give [(Cp\*Co). *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*. Abgerufen am 24. Februar 2019 von [https://onlinelibrary.wiley.com/doi/epdf/10.1002/1521-3749\(200105\)627:5%3C847::AID-ZAAC847%3E3.0.CO;2-B?purchase\\_referrer=scholar.google.at&tracking\\_action=preview\\_click&r3\\_referer=wol&show\\_checkout=1](https://onlinelibrary.wiley.com/doi/epdf/10.1002/1521-3749(200105)627:5%3C847::AID-ZAAC847%3E3.0.CO;2-B?purchase_referrer=scholar.google.at&tracking_action=preview_click&r3_referer=wol&show_checkout=1)