

Analytische elektronenmicroscopie

Rico Keim

Een microscoop is een optisch systeem dat een voorwerp vergroot afbeeldt. De geschiedenis van de elektronenmicroscoop begint ruim 50 jaar geleden. Een belangrijke drijfveer voor de ontwikkeling van de elektronenmicroscoop was het verlangen een aantal beperkingen van de gewone lichtmicroscoop te overwinnen. Door gebruik te maken van elektronen met golflengten die veel kleiner zijn dan 0,1 nanometer (nm) zou het mogelijk moeten zijn het ruimtelijk oplossend vermogen (of resolutie) van de lichtmicroscoop, die door de golflengten in het zichtbare gebied beperkt is tot grofweg een halve micrometer, sterk te verbeteren. Dit is inderdaad zo gebleken. Bovendien ging het scherpte-dieptebereik er belangrijk op vooruit ten opzichte van de lichtmicroscoop bij eenzelfde vergroting. Mede hierdoor zijn twee typen elektronenmicroscopen zeer snel tot ontwikkeling gekomen. Het zijn de Transmissie Elektronen Microscoop (TEM) en de Scanning (= raster) Elektronen Microscoop (SEM).

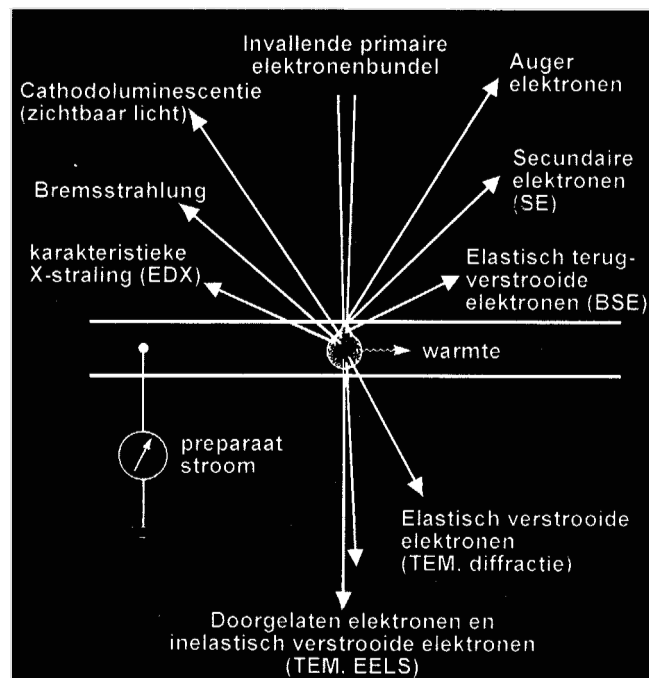
Met een SEM is het mogelijk de oppervlaktetopografie van een materiaal te bestuderen, waarvan de afbeeldingen een sterke overeenkomst vertonen met die welke door het oog op het netvlies worden gevormd. Een TEM stelt je daarentegen in staat de inwendige structuur van een dun (vast) preparaat te exploreren waarbij toegang wordt gegeven tot micro- en nanostructuurdetails. Met beide technieken kunnen verschillende typen afbeeldingen worden verkregen.

De TEM en SEM zijn bij modern materiaalkundig onderzoek niet meer weg te denken technieken. Is bij analytische studies de hoogst mogelijke laterale resolutie gewenst dan blijft de TEM over. Naast een structuuranalyse kan in een (transmissie-) elektronenmicroscoop

ook een chemische elementanalyse worden uitgevoerd als deze is uitgerust met faciliteiten voor de detectie van karakteristieke deeltjes (röntgenfotonen, elektronen met een specifiek energieverlies) die ontstaan als gevolg van de interactie tussen de primaire elektronen en het te onderzoeken materiaal. Het instituut Centrum voor Materialenonderzoek (CMO) aan de Universiteit Twente is sinds eind 1992 in het bezit van zo'n "analytische" TEM met scanning faciliteiten, die bovendien ook nog de mogelijkheid biedt magnetische domeinen in magnetische materialen zichtbaar te maken (Lorentz microscopie).

Bij elektronenmicroscopie draait alles om de interactie van een invallende primaire bundel elektronen met het preparaat. Figuur 1 toont schematisch de belangrijkste gevolgen van zo'n interactie. Voor een SEM zijn het hoofdzakelijk de Secundaire Elektronen (SE) die van belang zijn voor de beeldvorming. Zoals de figuur al suggereert komen deze SE's voornamelijk uit een gebied na-

bij het oppervlak van het materiaalpreparaat. Ook de elementspecifieke Auger-elektronen worden uit een dun gebiedje onder het oppervlak (circa 1 tot 3 nm) gemitteerd. Deze worden slechts zelden in een typische SEM gebruikt, maar des te meer in een toegewijde Scanning Auger Microscoop (SAM). Is het preparaat dun genoeg, elektronentransparant, dan zijn het de zonder afbuiging doorgelaten en elastisch verstrooide elektronen die in een TEM zorg dragen voor beeldvorming. Chemisch analytische informatie kan, zowel in een SEM als TEM, worden verkregen door detectie en analyse van de karakteristieke röntgenstraling. Men spreekt dan van Energy Dispersive X-ray analysis (EDX). Is een TEM tevens uitgerust met een detector voor de doorgelaten inelastisch verstrooide primaire elektronen, dan kan Electron Energy Loss Spectroscopy (EELS) worden uitgevoerd. In tegenstelling tot EDX is EELS in staat ook de lichte elementen (de tien elementen van waterstof tot neon) met een grote gevoeligheid te detecteren.



Figuur 1 Schematische voorstelling van de belangrijkste gevolgen van de interactie van een elektronenbundel met een materiaalmonster

SEM

Beeldvorming

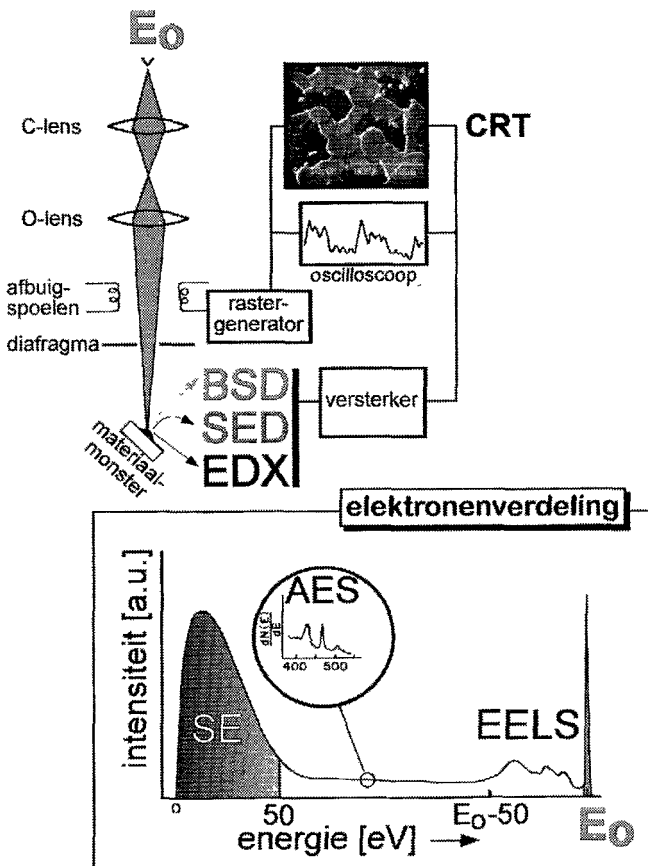
Figuur 2 toont schematisch de belangrijkste componenten van een eenvoudige SEM. In een elektronenbron worden elektronen geproduceerd en versneld door middel van een elektrisch veld, waardoor ze de benodigde kinetische energie (E_0) kunnen krijgen. Deze kan worden ingesteld tussen grofweg 1 en 30 keV en is betrekkelijk laag ten opzichte van typische TEM-energieën (80 - 300 keV). De bron zelf bestaat in het algemeen uit een wolfram-gloeidraad die de elektronen thermionisch emitteert. Voor een hogere elektronenintensiteit wordt meestal gebruik gemaakt van een LaB6 eenkristal met een spitse tip. De allerhoogste helderheid wordt echter pas verkregen wanneer een koude veldemissie elektronenbron (FEG) wordt ingezet. Elektronenemissie vindt hierbij plaats door een mechanisme dat in de quantummechanica bekend staat als het tunnel-effect. Een bijkomend voordeel van een FEG ten opzichte van de thermionische elektronenbron is dat de energiestreking van de geprodu-

ceerde elektronen zeer klein is (0,25 eV voor de FEG, 1 à 2 eV voor de LaB6 en circa 3 eV voor een wolframgloeidraad), waardoor zo'n bron een zeer "schone" monochromatische bundel elektronen kan leveren. Dit is zeer belangrijk als men hoge-resolutie elektronenmicroscopie wil doen, maar ook voor chemisch analytische metingen; in de TEM voor de interpretatie van Electron Energy Loss spectra bijvoorbeeld.

Twee tot drie condensorenlenzen worden gebruikt om de diameter van de elektronenbundel te verkleinen. Als deze uiteindelijk het materiaaloppervlak raakt kan een ultieme diameter worden gehaald van wel 1 à 2 nm. Door middel van afbuigspoelen kan met deze fijngefocusseerde elektronenbundel het preparaat punt voor punt worden afgetast, terwijl een Secundaire Elektronen Detector (SED) de laagenergetische secundaire elektronen telt die vanuit elk punt in het materiaaloppervlak worden gemitteerd. Ook kan, als men de beschikking heeft over een daartoe geschikte detector, een ander type elek-

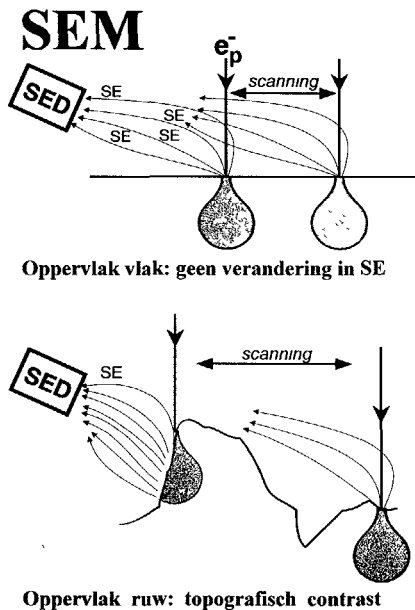
tronen of straling worden geteld. Synchron met de beweging van de elektronenbundel wordt de stip van een TV monitor, Cathode Ray Tube (CRT), over het scherm verplaatst, terwijl de intensiteit van de stip wordt gemoduleerd door de versterkte stroom van de detector (zie het lijnprofiel op de oscilloscoop). Zowel de primaire elektronenbundel als de CRT-stip worden analoog aan een televisie-ontvanger verplaatst, dat wil zeggen, in een rechthoekige serie lijnen, ook wel raster genoemd. Het vergrotingsmechanisme is heel simpel: de lineaire vergroting is de breedte van de afbeelding op de CRT gedeeld door breedte van het raster op het preparaat.

De energie van de invallende primaire elektronen wordt in het preparaat gedeponeerd, de dissipatie hiervan kan resulteren in een verscheidenheid aan signalen voor analytisch onderzoek, zie figuur 1. Voor een SEM zijn de Secundaire Elektronen (SE) van belang. Deze worden door een SED opgevangen en hebben een energie van 0 tot 50 eV en bevinden zich links in het elektronendistributiespectrum (figuur 2, onder). Zo'n spectrum bevat de verdeling van elektronen als functie van hun kinetische energie. Helemaal rechts staat de zogenaamde elastische piek; deze wordt gevormd door de primaire elektronen met energie E_0 die zonder energieverliezen (elastisch verstrooid/gereflecteerd) weer uit het materiaaloppervlak zijn getreden. Analyse van deze elektronen, de Back Scattered (of elastisch terugverstrooide) elektronen (BSE) geeft ook bepaalde informatie over het materiaaloppervlak; hun intensiteit is namelijk evenredig met de atoommassa. Op deze wijze kan men bijvoorbeeld snel inzicht krijgen in de verdeling van "zware" elementen in een lichte matrix. De elastisch terugverstrooide elektronen worden geteld met een Back Scattered electron Detector (BSD). Structuur die bij iets lagere energie (links van de elastische piek) is waar te nemen correspondeert met elektronen die karakteristieke energieverliezen hebben ondergaan tengevolge van elektronische en plasma excitaties. Dit gebied is belangrijk voor EELS. Auger-elektronovergangen manifesteren zich in het algemeen als zeer



Figuur 2 Tekening die de belangrijkste componenten van een scanning-elektronenmicroscop weergeeft. Het SEM beeld is afkomstig van het oppervlak van een niet aangesloten supergeleidende film. Het resultaat van de interactie van de primaire elektronenbundel met het oppervlak van het materiaalmonster is weergegeven in de elektronenverdeling.

Analytische elektronenmicroscopie



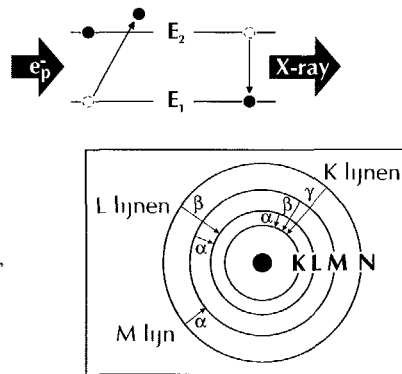
Figuur 3 Als een fijngefocuseerde elektronenbundel het materiaaloppervlak binnentreedt zal door elektronenverstrooiing de bundel sterk verbreden en zal het interactievolume de vorm van een peer aannemen. Secundaire Elektronen (SE) komen uit een gebied nabij het oppervlak, uit het bovenste deel van het interactievolume. Ze worden aangetrokken door een SE Detector die op een positieve potentiaal gehouden wordt om zoveel mogelijk secundaire elektronen op te vangen. Als het oppervlak vlak is zal de SE-emissie overal gelijk zijn en zal geen contrast waarneembaar zijn. Bij een ruw oppervlak zal op sommige plaatsen de interactie-peer zodanig worden opengebrouwen dat SE-emissie uit het lange deel hiervan in het vacuüm optreedt. Op andere plaatsen echter kan door schaduweffecten de SE-emissie worden belemmerd. Op deze wijze ontstaat topografisch contrast.

kleine structuren gesuperponeerd op een hoge achtergrond van secundaire elektronen. Voor de elektronenmicroscopist zijn secundaire elektronen die elektronen met energieën onder de 50 eV (SE). Aangezien hun energie zo laag is kunnen SE's alleen worden gedetecteerd als zij worden gegenereerd nabij het oppervlak. Vandaar dat deze elektronen ook zo gevoelig zijn voor de topografie van het materiaal. Figuur 3 dient ter verduidelijking van een en ander. Tengevolge van de interactie van primaire elektronen met het preparaat worden deze verstrooid en verspreid. Het interactievolume wordt daarbij in het algemeen gekenmerkt door een peervorm (zie ook figuur 1). Omdat de hoogste dichtheid aan SE's door de primaire elektronenbundel wordt gecreëerd voordat significante bundel-spreiding optreedt, bieden SE's het hoogste ruimtelijk oplossend vermogen ten opzichte van de andere signalen (fi-

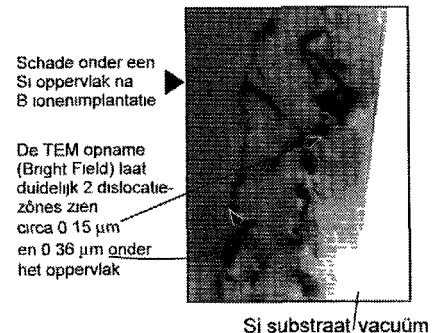
guur 1). SE's bevatten vrijwel geen informatie over de chemische constitutie van het preparaat; hun topografische gevoeligheid en hoge laterale resolutie maakt ze daarentegen uitermate geschikt voor het maken van microscopische afbeeldingen. Het is vooral vanwege hun grote gevoeligheid voor topografische effecten dat SE-afbeeldingen visueel zo gemakkelijk zijn te interpreteren.

Chemische elementanalyse: EDX

EDX is een analysetechniek die berust op het meten van röntgenstraling (X-ray) die karakteristiek is voor het element in een materiaal wanneer dit door hoogenergetische elektronen wordt bestraald. Het mechanisme is gebaseerd op elektronische overgangen tussen nabij de atoomkern gelegen schillen. In figuur 4 is een en ander schematisch weergegeven: een primair invallend elektron (e_p) met voldoende energie (uit de elektronenbron van een SEM bijvoorbeeld) slaat een elektron weg uit een orbitaal met lage energie (E_1). Een elektron uit een schil met een hogere gelegen energieniveau (E_2) vult deze vacature op waarbij het energie verliest. De hierbij vrijkomende energie kan als elektromagnetische straling worden uitgezonden met energie $E_2 - E_1$. Aangezien het energieverval tussen schillen nabij de atoomkern relatief groot is zal de straling zich als röntgen-

EDX**Energy-Dispersive X-ray μ -analysis**

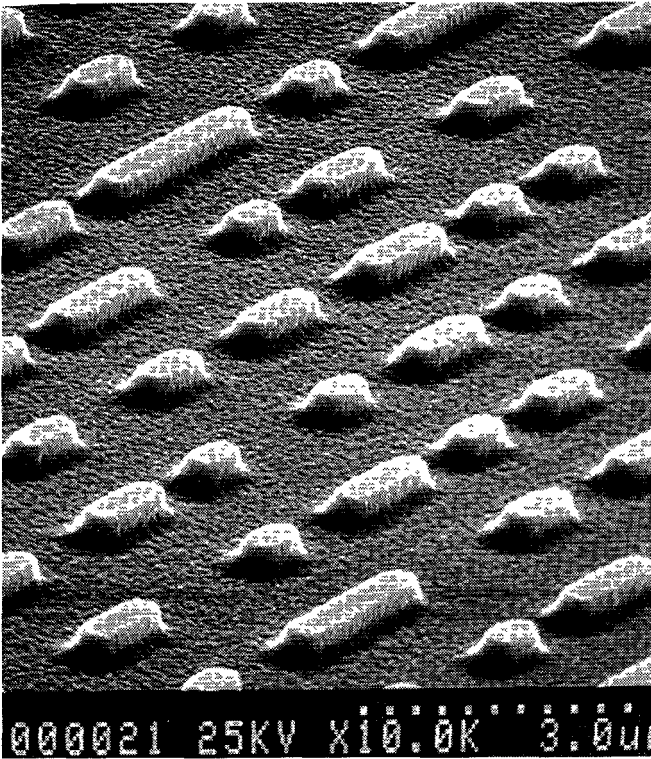
Figuur 4 Het principe van röntgenemissie. In de voorstelling van het klassieke schillenmodel voor de elektronenniveaus om een ronde atoomkern zijn enkele meest voorkomende overgangen in röntgenspectra weergegeven.



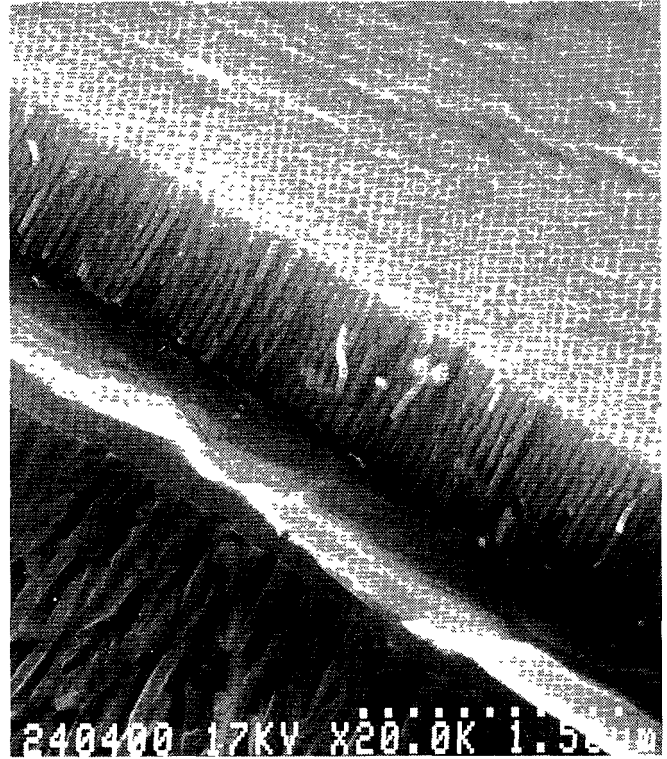
straling manifesteren. In een atoom zijn in principe een aantal vacature-opvullende mechanismen mogelijk; hoe zwaarder het atoom des te meer energieniveaus. Als gevolg hiervan zal zelfs een materiaalmonster van puur koper röntgenstraling emitteren bij verschillende energieën. De inzet in figuur 4 laat een sterk vereenvoudigd elektronenniveauschema zien (atoomkern omgeven door elektronenniveaus, voorgesteld als schillen) waarbij verschillende vacature-opvullende elektronische overgangen mogelijk zijn die in een typisch EDX-spectrum zijn waar te nemen. Alhoewel een EDX-spectrum behoorlijk gecompliceerd kan zijn is het principe heel eenvoudig: als de primaire elektronen maar voldoende energie hebben zal elk element in een materiaalmonster een uniek en karakteristiek röntgenspectrum leveren. Verder is in principe het aantal geëmitteerde röntgenfotonen vanuit elk element min of meer direct evenredig met de concentratie van dat element in het materiaalmonster. Met EDX kan dus naast een kwalitatieve analyse ook een kwantitatieve analyse worden uitgevoerd.

Kwantitatieve analyse

- Concentratiebepaling van een element is mogelijk met een nauwkeurigheid van circa 10%.
- Alle elementen zwaarder dan koolstof. EDX is echter het meest effectief voor elementen zwaarder dan magnesium.
- Detectielimiet: circa 0,1 atoomprocent voor elementen zwaarder dan Mg.
- Informatiediepte is circa 1 μ m; EDX is daarmee geschikt voor bulkanalyses.



Het gebruik van hoge-resolutie SEM heeft bijgedragen aan de ontwikkeling van de Compact Disc



'Vertical magnetic recording' Met de hoge-resolutie SEM zijn magnetische films onderzocht. Deze foto toont de kolomstructuur van een breukvlak. Ophet filmoppervlak zijn tevens dislocatiestructuren te zien

Chemische informatie

Voorbeelden van toepassingsgebieden waarin EDX unieke informatie over het materiaal levert zijn:

- Krachtig microanalytisch gereedschap in dunne films
- Elementsegregatie of depletie

Als de primaire elektronenbundel wordt gefocuseerd, zoals in een SEM bijvoorbeeld, is met EDX een lokale elementanalyse mogelijk. Het door deze elektronen geëxciteerde volume in het materiaaloppervlak – de "peervorm" in figuur 1 en 3 – heeft dimensies die liggen in de orde van een micrometer. Het volume van waaruit de karakteristieke röntgenstraling uit het materiaal kan treden is vrijwel net zo groot als het excitatievolume. Röntgenstraling kan namelijk in een materiaal veel grotere afstanden afleggen dan elektronen, en kan daardoor ook veel dieper vanonder het materiaaloppervlak uittreden, daar waar een aanzienlijke elektronenbundelverbreiding heeft plaatsgevonden – het brede stuk van de peervorm. Dit heeft tot gevolg dat het

EDX signaal een slecht lateraal oplosend vermogen heeft vergeleken met de secundaire (SE) en elastisch terugverscatterede (BSE) elektronen. Met een SEM is een lokale elementanalyse mogelijk met een laterale resolutie van circa 1 μm .

Preparaten voor onderzoek:

- Metalen
- Halfgeleiders
- Legeringen
- Keramische materialen
- In het algemeen geen organische materialen
- Het materiaaloppervlak moet vlak zijn, bij voorkeur gepolijst, poeders zijn minder geschikt

Voor een TEM is echter 0,05 μm haalbaar. Deze enorme winst in resolutie heeft mede te maken met het feit dat het materiaalmonster zó dun moet worden gemaakt dat het transparant is voor elektronen. Mede daardoor en door de veel hogere energie van de invallende elektronenbundel zal er nauwelijks bundelverbreiding in het monster optre-

den zodat de röntgenstraling slechts uit het bovenste stuk van de peervorm kan uittreden.

TEM

Beeldvorming

Aangezien veel principes in de elektronenmicroscopie ook gelden voor ieder afbeeldend systeem, is het aantrekkelijk om voor een goed begrip van de elektronenmicroscopie deze concepten te beschrijven in samenhang met de lichtmicroscopie. Veel termen uit de optica kunnen worden gebruikt om de werking van elektronenmicroscopen te illustreren. Een transmissie-elektronenmicroscopie is misschien wel het beste te vergelijken met een diaprojector. de lichtbron (elektronenbron) zendt licht (elektronen) uit, die na collimatie door een condensorenstelsel – alle lenzen in een TEM in SEM zijn elektromagnetisch – tot een brede en homogene (monochromatische) bundel worden gevormd. Deze bundel doorstraalt vervolgens het dia (dun preparaat van het materiaal) waarna het wordt gefocuseerd door middel van een objectieflens zodat een tussenafbeelding van het dia

Analytische elektronenmicroscopie

(preparaat) wordt gevormd in het vlak waarvan de projectielens de uiteindelijke vergroting op een diaprojectiescherm (fosforscherm, fotofilm of digitale camera) afbeeldt. Figuur 5 toont het optische analogon van een elektronenmicroscop, het laat de stralengang zien in een projectiemicroscop met belichting in doorzicht (transmissie). Door middel van het diafragma bij de condensorlens wordt de intensiteit van de lichtbundel ingesteld, met het diafragma bij de objectieflens kan het contrast worden beïnvloed plus, in beperkte mate, het scherpte-dieptebereik. Het meest simpele optische systeem is een enkelvoudige lens of vergrootglas; figuur 6 dient om het concept van brandpuntsafstand (f) en vergroting (M) te illustreren. Uit de klassieke optica volgt dat het voorwerp omgekeerd wordt vergroot tot een beeld met beeldpuntsafstand (b) (tussen lens en beeld) als de voorwerpafstand (v) (tussen lens en voorwerp) een waarde heeft tussen f en $2f$. De eigenschappen van zo'n eenvoudig optisch "vergrootglas" kunnen worden samengevat in de welbekende lensvergelijking:

$$\frac{1}{f} = \frac{1}{b} + \frac{1}{v}$$

De vergroting wordt gegeven door:

$$M = \frac{b}{v}$$

Om aberraties tijdens sterke vergrotingen te beperken wordt in de praktijk vrijwel altijd gebruik gemaakt van combinaties van lenzen, lensgroepen. Zie bijvoorbeeld figuur 5 waar de uiteindelijke vergrote afbeelding plaats-

vindt door middel van een combinatie van objectief- en projectielens. Twee van de meest essentiële verschillen tussen licht- en elektronenmicroscopie zijn:

– De golflengte:

Deze is voor elektronen (λ_e) duizenden malen kleiner dan die van licht (λ_l). Voor een typische lichtmicroscop is $\lambda_l = 400 - 800 \text{ nm}$, $\lambda_e = 0,001 - 0,01 \text{ nm}$.

– Interactie met materie:

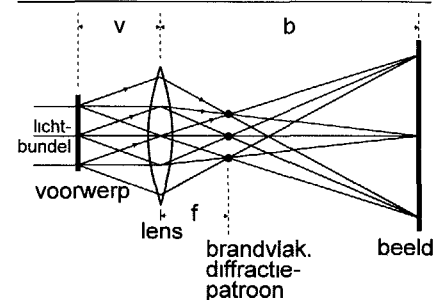
In tegenstelling tot licht vertonen elektronen een zeer sterke interactie met materie. Elektronen worden dramatisch veel sterker verstrooid door een gas dan door licht. Dit effect is zo sterk dat in een elektronenmicroscop, dus ook in een SEM, alle "optische" paden geëvacueerd moeten worden tot een druk van maximaal 10^{-2} Pa (heeft beter) – dit is ongeveer gelijk aan 10^{-7} atmosferische druk – om elektronen te kunnen gebruiken.

Structuuranalyse

Toepassingsgebieden

- Oppervlakte- en bulkonderzoek
- Korrelgrenzen, fasegrenzen
- Fase-identificatie (TEM)
- Kristallografische oriëntatie (TEM)
- Ruimtelijke verdeling van defecten en magnetische domeinen (TEM)
- Microgelegeerde materialen
- Microelektronica
- Complexe nieuwe materialen
- Metaalmoetheid

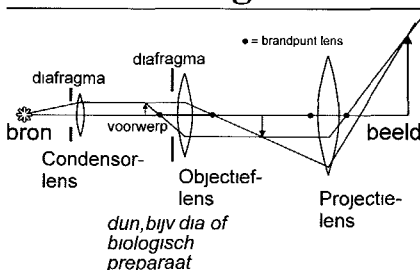
Beeldvorming:



Figuur 6 De stralengang door een enkelvoudige lens met brandpuntsafstand f . Het illustreert de vorming van een beeld uit een voorwerp in transmissie

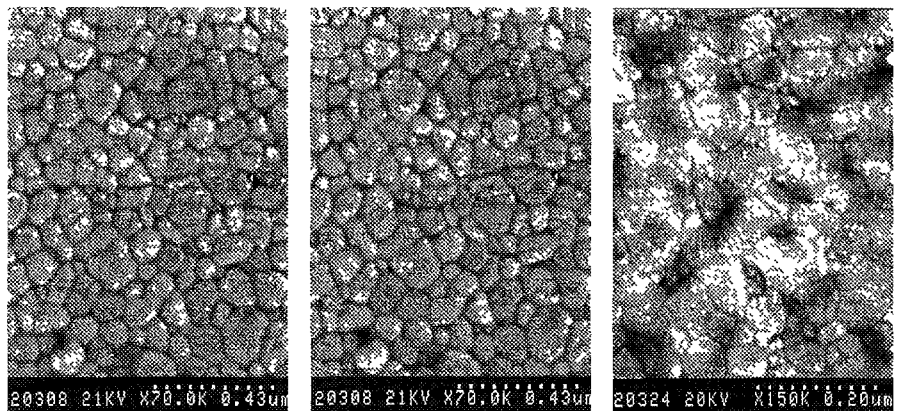
Met een TEM zijn zeer sterke vergrotingen mogelijk zodat details tot op vrijwel atomair niveau kunnen worden waargenomen. Ook is het mogelijk inzicht te krijgen in de kristallografische oriëntatie van een materiaalmonster en in de ruimtelijke verdeling van mogelijke defecten hierin. Figuur 6 laat zien dat er bij beeldvorming ook een plaats is in het optische pad waar alle stralen die evenwijdig met elkaar lopen doorheen gaan: het brandvlak. Op deze plaats, in dit vlak, wordt (altijd) een diffractiepatroon gevormd van het voorwerp voordat het uiteindelijk vergroot wordt afgebeeld. In een typische TEM kan dit patroon via een simpele schakelaar worden afgebeeld in plaats van een vergrote afbeelding van het preparaat. Uit een analyse van de ruimtelijke en intensiteitsverdeling van de verstrooide elektronen (zie ook figuur 1), het elektronendiffractiepatroon, kan informatie betreffende de groepering van de atomen in het materiaalmonster worden verkregen, een structuuranalyse.

Beeldvorming:



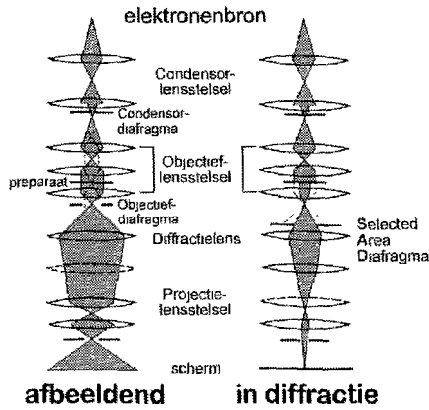
elektronisch analogon Transmissie EM

Figuur 5 Het optische systeem voor een projectiemicroscop met belichting in doorzicht (transmissie), het voorwerp wordt in twee stappen vergroot tot de uiteindelijke afbeelding



Fijnkorrelige keramische materialen en diverse katalysatoren worden in onze Hitachi FEC-SEM bestudeerd

TEM



afbeeldend **in diffractie**

Figuur 7 Een TEM in afbeeldingsmodus (links), de projectielenzen staan ingesteld zodat zij een vergroting maken van het tussenbeeld na de objectieflens. Rechts staat een TEM in diffractieconditie, de projectielenzen staan ingesteld om een afbeelding te maken van het diffractiepatroon in het brandvlak van de objectieflens. Met het Selected Area Diafragma kan een deel van het preparaat worden geselecteerd voor (kristal-) structuuranalyse

Figuur 7 toont schematisch de verschillen in "stralen-gang" tussen de twee TEM-modi: afbeeldend (links) en in diffractie (rechts). Een eenvoudig experimenteel voorbeeld is weergegeven in figuur 8. Het toont aan de linkerkant een TEM-opname (fasecontrast) van een dwarsdoorsnede van een silicium-substraat waarop een siliciumoxydefilm is aangebracht. Wanneer de TEM nu wordt omgeschakeld naar de DIFFRACTIE-modus (figuur 7, rechts) dan geeft het diffractiepatroon aan dat de film amorf (vormloos) is; het toont een serie diffuse ringen. Uit het scherpe en geordende diffractiepatroon van het substraat kan echter worden geconcludeerd dat dit monokristallijn is. In de praktijk zijn er veel "tussen"-gevallen: een materiaal kan fijn of grof polykristallijn zijn, het kan amorf bevatten in een anders kristallijn rooster of omgekeerd, enzovoorts.

De hoeveelheid informatie die met een TEM uit een preparaat is te destilleren is enorm. Bij de beeldvorming in een TEM kunnen verschillende contrastmechanismen een rol spelen. De volgende vier soorten contrast kunnen elk in meerdere of mindere mate manifesteren zijn:

- massa-dikte,
- diffractie,
- fase,
- magnetisch.

Hierbij kunnen de eerste drie vormen van contrast gelijktijdig worden waargenomen. Lorentz Microscopie (LM) moet worden toegepast om magnetisch contrast in magnetische materialen zichtbaar te maken. Het principe van LM is simpel; wanneer de elektronenbundel door zo'n preparaat gaat zal het door de hierin aanwezige magnetische domeinen door de Lorentz-kracht worden afgebogen in een richting die afhangt van de magnetisatie-richting. Liggende deze domeinen nu om en om, dan zal de elektronenbundel alternerend worden afgebogen en bestaat de mogelijkheid dat bepaalde doorgelaten en afgebogen elektronenbundels elkaar versterken of juist uitdoven. Hierdoor ontstaat op het beeldscherm een interferentiepatroon met intensiteitsfluctuaties. Belangrijk hierbij is dat het magnetisch preparaat in een veldvrije ruimte wordt geplaatst. Dit is onder normale omstandigheden beslist niet het geval. In figuur 7 kan men zien dat het preparaat als het ware tussen twee delen van de symmetrische objectieflens zit. Om nu toch LM te kunnen doen moet dit gebied veldvrij gemaakt worden. Philips heeft dit probleem opgelost door de objectieflens helemaal uit te schakelen en een extra, maar asymmetrische objectieflens onder de originele lenscombinatie te plaatsen. Hierdoor neemt de kwaliteit van het beeld iets af, de resolutie wordt minder (circa 2 - 4 nm lateraal) en de diverse aberratiecomponenten zijn slechter.

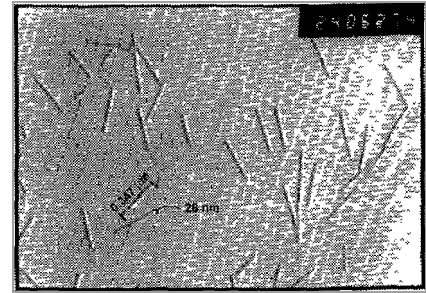
Chemische elementanalyse: EDX en EELS

EELS

EELS is een analytische techniek die de elektronische excitaties van een materiaalmonster onderzoekt door het primaire inelastisch verstrooide signaal te meten in een TEM. Vergelijken met EDX is EELS buitengewoon gevoelig voor de lichte elementen.

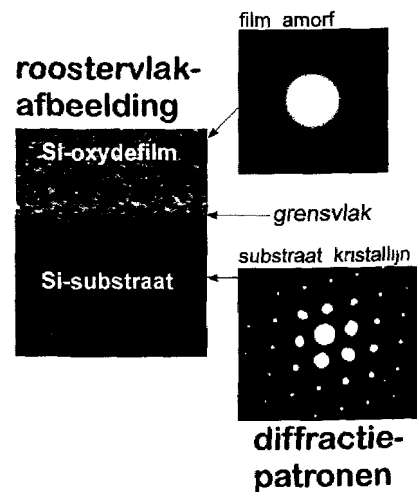
Het spectrum met excitaties bevat onder meer informatie over:

- elementverdeling,
- chemische bindingsstoestand,
- bandenstructuur,
- elektronentoestandsdichtheid.



Een bepaald tabaksvirus, tot in detail uitvergroefd in een transmissieelektronenmicroscop

TEM

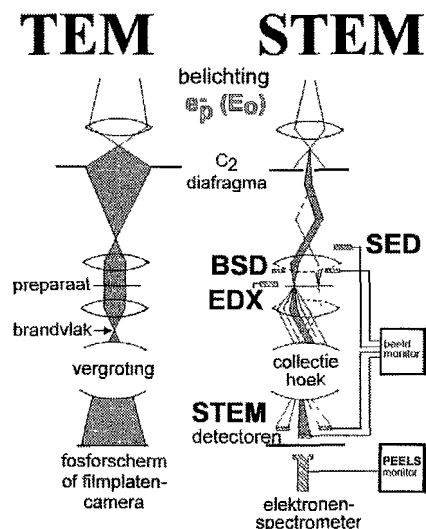


Figuur 8 TEM-opname van een dwarsdoorsnede van het grensvlakgebied van siliciumsubstraat met siliciumoxydefilm. De TEM-opname is onder optimale fasecontrastcondities gemaakt. Fasecontrast ontstaat wanneer elektronen met een onderling verschil in fase door een objectiefdiafragma worden doorgelaten, in het algemeen worden twee of meer gediffraeerde elektronenbundels door dit diafragma doorgelaten om met elkaar te interfereren

Evenals in de SEM kan ook een TEM worden uitgevoerd met faciliteiten voor EDX, BSD, en SED. In een TEM kan bovendien een spectrometer voor EELS worden toegevoegd. In het algemeen worden hoge-kwaliteits TEM afbeeldingen met een homogene, parallelle (en een zo coherent mogelijke) elektronenbundel gemaakt die een relatief grote diameter heeft. Moderne TEM's zijn echter in staat om deze bundel dusdanig klein te maken, in de orde van 1 à 2 nm, dat een lokale elementanalyse mogelijk is. Maar deze bundel is statisch, dat wil zeggen dat deze zonder handmatige ingreep door de microscopist niet verplaatsbaar is. Meer flexibiliteit wordt verkregen als een TEM, net als een SEM, wordt uitgerust

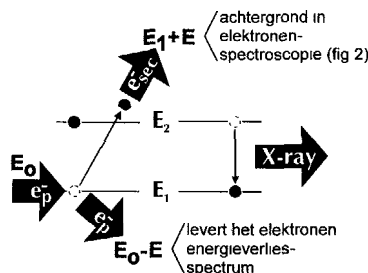
Analytische elektronenmicroscopie

met afbuigspoelen waarmee de fijngefocusseerde bundel over het preparaat te rasteren is. Op deze wijze ontstaat de Scanning TEM (STEM). Figuur 9 (rechts) toont een schematische voorstelling van een TEM met scanning-faciliteiten. Ter vergelijking is links in de figuur een TEM met een klassieke opbouw getekend. Beeldvorming in de STEM modus geschiedt serieel, dat wil zeggen dat het beeld punt voor punt wordt opgetekend. Dit in tegenstelling



Figuur 9 De "stralengang" in een Scanning TEM vergeleken met die in een klassieke TEM

EELS Electron Energy Loss Spectroscopy



Figuur 10 Het basisprincipe van Electron Energy Loss Spectroscopy

tot tot de normale TEM-modus waar beeldvorming parallel is. Met een STEM kan bijvoorbeeld de verdeling van een bepaald element in het preparaat eenvoudig in kaart worden gebracht door detectie van de elementspecifieke röntgenstraling (EDX) of primaire elektronen die een discrete energie hebben verloren (EELS) tengevolge van interactie met de atomen in het materiaalmonster. Het principe van EELS is het beste uit te leggen aan de hand van figuur 10: een invallend primair elektron e_p met energie E_0 slaat een elektron uit een energieniveau waar het gebonden is met energie E_1 . Dit elektron wordt vervolgens uit het materiaaloppervlak geëmitteerd met een energie $E_1 + E_0$. Dit elektron, e_{sec} , draagt in het algemeen geen karakteristieke informatie in zich maar draagt wel bij aan de typische achtergrond in een elektronen-distributiespectrum, (zie figuur 2, onder). Het uittrekkende primaire elektron daarentegen heeft een specifieke hoeveelheid energie verloren om het atoom te ioniseren, E_1 . Door nu het gehele traject $E_0 - E$ te meten kunnen in een spectrum ionisatie- (en excitatie-) kanten worden gemeten die specifiek zijn voor de elementen in kwestie, bijvoorbeeld ook E_2 in dit voorbeeld (figuur 10). Het EELS-signaal is interessant daar het energieverlies van elk elektron dat door het preparaat is gepasseerd, kan worden gemeten. Dit houdt in dat elke excitatie kan worden gedetecteerd, ongeacht het feit of het geëxciteerde atoom leidt tot de emissie van een röntgenfoton (zie figuur 10) of een ander vervolproces. Verder kan EELS uitstekend als een aanvullende techniek van EDX gebruikt worden vanwege een veel betere detectie van met name de lichte elementen. Onder gunstige omstandigheden kan voor deze elementen een detectielimiet worden bereikt van 50 tot 100 ppm.

Preparaten voor onderzoek

- Alle materialen in vaste toestand
- Anorganische, organische, biologische.

Samenvatting

Gezegd kan worden dat een transmissie-elektronenmicroscop met scanning mogelijkheid met recht analytisch kan worden genoemd als deze naast EDX ook de beschikking heeft over een Electron Energy Loss Spectroscopy faciliteit. EELS is een voorziening voor een betere detectie van met name de lichte elementen. Daarnaast bevat het EELS-spectrum een rijkdom aan extra informatie, waarmee het mogelijk is een materiaal tot in detail te karakteriseren. In een TEM kan een veel hoger ruimtelijk oplossend vermogen voor chemische analyses worden gehaald dan in een SEM. In een (S)TEM zijn resoluties mogelijk van circa 50 nm voor EDX en 2 tot 5 nm voor EELS.

Literatuur

[1] P J Goodhew and F J Humphreys, Electron Microscopy and Analysis, Taylor and Francis, London, 1992
 [2] D Chescoe and P J Goodhew, The operation of transmission and scanning electron microscopes, Oxford University Press, Oxford, 1990
 [3] D Joy, A D Romig, Jr, and J I Goldstein, Principles of analytical electron microscopy, Plenum Press, New York, 1986
 [4] A G Jackson, Handbook of Crystallography, Springer-Verlag, New York, 1991
 [5] R F Egerton, Electron Energy-Loss Spectroscopy in the Electron Microscope, Plenum Press, New York, 1989, 2nd Ed
 [6] KeveX Instruments Inc, San Carlos, California, Energy-Dispersive X-ray Microanalysis, an introduction, 1989

Auteursnoot

Dr Enrico G Keim is medewerker van het Centraal Laboratorium van het instituut Centrum voor Materialenonderzoek (CMO) aan de Universiteit Twente in Twente
 In het Centraal Laboratorium staan ondermeer een 300 kV PHILIPS CM30/Twin (S)TEM, uitgerust met EDX, (P)EELS, BSD en Lorentz Microscopie, een hoge-resolutie FEG-SEM (Hitachi), een PHI-600 Scanning Auger Microscopie en een KRATOS-XSAM spectrometer voor XPS