

Institut für Experimentalphysik der Technischen Universität Graz

FORTGESCHRITTENEN PRAKTIKUM TECHNISCHE PHYSIK 1 & 2

PHY.M40 & PHY.M50

Übungstitel: Rasterelektronenmikroskopie

Betreuer: DI Dr. Armin Zankel

Name: Elias Wachmann, Andreas Zach

Kennzahl: GR-A02 Matrikelnummer: 12004232, 12004790

Datum: 19.12.2022 WS x SS

Inhaltsverzeichnis

1 Grundlagen	3
2 Proben- und Geräteliste	4
3 Kennenlernen des REM	4
4 Polypolylen-Gewebe	7
4.1 Vergleich „beschichtet“ und „unbeschichtet“	7
4.2 Variation der Beschleunigungsspannung	8
5 Keramik	11
5.1 Vergleich SE- und BSE-Abbildung	11
5.2 Bestimmung der Schichtdicke	11
6 Qualitative EDX-Analyse	13
7 Quantitative EDX-Analyse	17
8 Zusammenfassung	19

1 Grundlagen [1]

Elektronenmikroskopie ist eine spezielle Art der Mikroskopie, welche anstelle von sichtbarem Licht, wie herkömmlichen Lichtmikroskopen, mit einem Elektronenstrahl zur Bildgebung arbeitet. Dabei wird dieser mittels magnetischer Linsen auf eine Probe fokussiert, um diese abbilden zu können. Weiters unterscheidet man hier zwischen zwei Bautypen: dem Transmissionselektronenmikroskop (TEM) und dem Rasterelektronenmikroskop (REM). Beim TEM sind die Sensoren unterhalb der Probe positioniert, weshalb die Proben dünn und somit Elektronen-durchlässig sein müssen. Das REM zeichnet sich dadurch aus, dass die Detektoren rings um den einfallenden Elektronenstrahl, jedoch oberhalb der Probe angeordnet sind und somit auch Untersuchungen von dickeren Proben zulassen.

Zur Bildgebung werden neben den energieärmsten Sekundärelektronen (SE, $< 50 \text{ eV}$) im REM auch RückstreuElektronen (*Back-scattered Electrons, BSE*) und die charakteristische Röntgenstrahlung verwendet. Dazu geht der Elektronenstrahl von einer Kathode aus und wird hin zur Anode mit einer Spannung von 100 V bis 30 000 V beschleunigt. Nachdem er die Anode passiert hat, wird dieser von mehreren elektromagnetischen Linsen gebündelt und auf eine gewisse Stelle der Probe gelenkt. Sollte das zu untersuchende Objekt von vornherein nicht leitfähig sein, so wird es beispielsweise mittels Besputterung leitfähig gemacht, um so statische Ladungen auf der Probenoberfläche zu vermeiden. Die Probe ist in einem Probenhalter, welcher translatorisch drei und in der Rotation zwei Freiheitsgrade besitzt, befestigt. Von der Probe gehen schließlich SE, BSE und Röntgenstrahlen aus, um in diversen spezialisierten Detektoren registriert zu werden. Dabei ist wichtig zu betonen, dass die Elektronenoptik sowie der Probenraum im Hochvakuum betrieben werden, um zu verhindern, dass der Elektronenstrahl zu sehr gestreut wird, beziehungsweise um elektrische Überschläge zwischen Bauteilen zu unterbinden.

Elektronenmikroskope können geringere Längen als Lichtmikroskope, welche im wesentlichen vom Abbe-Limit beschränkt sind, auflösen. Dabei ist die de-Broglie-Wellenlänge λ durch die relativistische Masse m , Geschwindigkeit v und die Plank-Konstante h wie in Gleichung 1 gegeben. Die Vergrößerung ergibt sich grundsätzlich wie in Gleichung 2 angeführt. Nichtsdestotrotz kommt es, wie auch in Lichtmikroskopen, zu gewissen Linsenfehlern: sphärische und chromatische Aberration, Beugungsfehler, Astigmatismus. Letzterer kann über geschickte Anordnung von elektromagnetischen Linsen gut korrigiert werden.

$$\lambda = \frac{h}{m \cdot v} \quad (1)$$

$$\text{Vergrößerung} = \frac{\text{Breite am Bildschirm}}{\text{Breite der Scanlinie}} \quad (2)$$

Während die Sekundärelektronen einen besseren Topografiekontrast bieten, können BSE Aufschluss über die chemische Zusammensetzung der Probe geben. Schließlich erhöht sich die Anzahl an rückgestreuten Elektronen beständig mit der Kernladungszahl.

Um genauere Untersuchungen der Zusammensetzung der Probe vorzunehmen, bietet sich eine EDX-Analyse (Energie-dispersive Röntgenspektroskopie) an, mit welcher man mit sehr hoher Ortsauflösung die chemische Zusammensetzung einer Probe auch quantitativ ermitteln kann.

2 Proben- und Geräteliste

Für die Versuchsdurchführung sowie -auswertung des Laborpraktikums wurden die in Tabelle 2.1 angegebenen Geräte, Programme und Proben verwendet. Die Proben müssen, sofern sie nicht inhärent elektrisch leitfähig sind, mit einem leitenden Material präpariert werden. Auf die Probenhalter werden alle Proben mit einem doppelseitig klebenden, elektrisch leitenden Klebeband (vgl. Abbildung 3.1) auf Kohlenstoffbasis (C) befestigt.

Tabelle 2.1: Verwendete Geräte, Programme und Proben sowie wichtige Materialien

Gerätetyp	Hersteller	Typ	Anmerkung
Rasterelektronenmikroskop	FEI	QUANTA 600F	ESEM
Probe	Mutter Natur	Heuschrecke	Pt/Pd-besputtert
Probe	-	Polypropylengewebe (PP)	C-bedampft und unbeampft (Pfeil)
Probe	-	Keramik (Al_2O_3) mit TiC-Schicht	in Epoxyharz eingegossen, poliert und C-bedampft
Probe	Europäische Zentralbank (EZB)	10-Cent-Münze	-
Software	FEI	xT microscope Control	-
Software	-	Spectral Display	-
Detektor	EDAX	EDX	-

3 Kennenlernen des REM

Als ersten Programmpunkt nach der Einführung durch den Betreuer Dr. Zankel steht das Kennenlernen des Rasterelektronenmikroskops (REM). Dazu werden zuerst die Vakuumpumpen ausgeschaltet und der Probenraum mit Luft geflutet. Schließlich kann man die Probenkammer öffnen und mittels Pinzette eine Probe auf der Probenbühne befestigen. Zum Einstieg wird dazu eine Heuschrecke (vgl. Abbildung 3.2) untersucht. Diese ist im Gegensatz zu anderen Proben nicht leitfähig, weshalb sie Pt/Pd-besputtert und mittels Kohlenstoffklebeband (vgl. Abbildung 3.1) am Probenhalter befestigt wird. Nach Einsetzen der Probe und Schließen der Kammer wird mittels Vakuumpumpen ein Hochvakuum im Probenraum hergestellt. Dieses ist in etwa 02:44 min erreicht, woraufhin der Elektronenstrahl am Computer eingeschaltet werden kann. Beim Einlegen und Schließen der Kammer sowie während translatorischen Verschiebungen der Probe ist zudem stets darauf zu achten, dass man mit dem Probentisch bzw. der Probe nicht auf Kollisionskurs mit

diversen Sensoren geht. Zur erleichterten Handhabe im geschlossenem Zustand steht dazu eine Kamera-Innenansicht am Computer zur Verfügung.



Abbildung 3.1: Leitendes Kohlenstoffklebeband



Abbildung 3.2: Pt/Pd-besputtert Heuschrecke

Nach Einrichten und Fixieren der z -Achse (damit man nicht aus Versehen in die Probe fährt) werden nun die ersten Gehversuche am REM unternommen. Die Praktikumsteilnehmer suchen sich dazu interessante Stellen auf der Heuschrecke. Dies geschieht durch translatorische Navigation mittels Doppelklick der linken Maustaste bzw. der Pfeiltasten. Mit den Tasten $+/ -$ ist das Hinein- bzw. Herauszoomen möglich. Durch Mausbewegung unter gedrückter rechter Maustaste lässt sich die *Working Distance* (WD) und damit die Brennweite der Elektronenlinsen verändern. Dadurch wird das Bild schärfer bzw. unschärfer und kann schließlich nach Einstellen eines geeigneten Kontrasts und passender Helligkeit gespeichert werden.

Die Scangeschwindigkeit des REMs kann ebenfalls in der Software eingestellt werden. Zur groben Einstellung der Schärfe und des Kontrasts wird dabei eine hohe Geschwindigkeit verwendet, für feinere Änderungen der Parameter sowie für die Aufnahme eines Bildes wird die Geschwindigkeit vermindert, um ein besseres Signal-Rausch-Verhältnis zu erhalten. Die folgenden Aufnahmen sind mit einem Elektronenstrahl mit 10 keV entstanden.

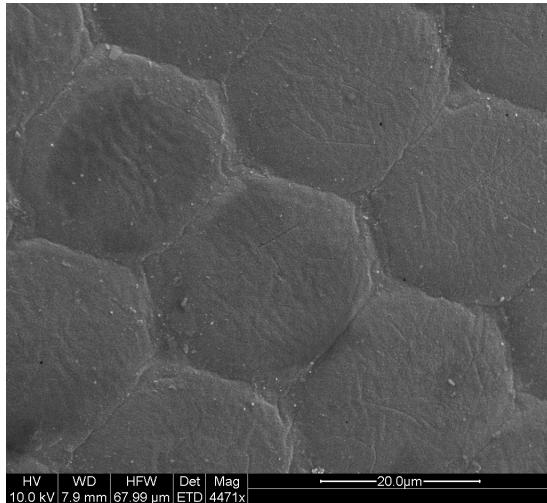


Abbildung 3.3: Heuschreckenauge



Abbildung 3.4: Verschmutzung auf Heuschreckenauge

In Abbildung 3.3 erkennt man die Facetten eines Facettenauges der Heuschrecke und in Abbildung 3.4 ist eine Verunreinigung auf dem Heuschreckenauge zu sehen. Beim Fokussieren auf die Verunreinigung war es schwer, einen guten Kontrast herzustellen. Dies erklärt sich dadurch, dass diese Verunreinigung nicht besputtert und somit auch nicht leitfähig ist. Aus diesem Grund lädt sich die Verschmutzung durch die einstrahlenden Elektronen auf und ist schließlich elektrostatisch geladen, das so entstandene elektrostatische Feld beeinflusst die Reflexion der später eingehenden Elektronen, lenkt deren Bahn geringfügig ab und bewirkt so ein verändertes Bild.

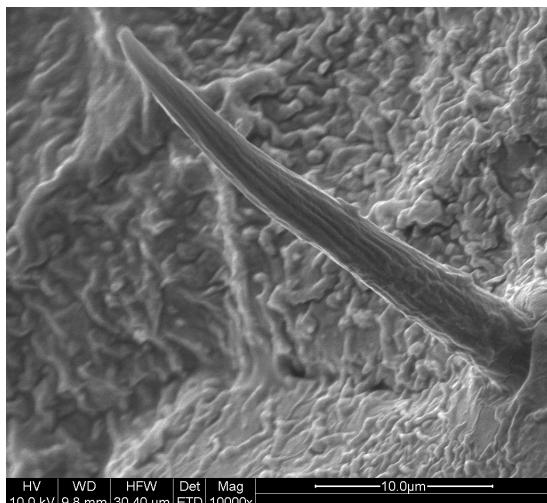


Abbildung 3.5: Härchen am Heuschreckenkopf

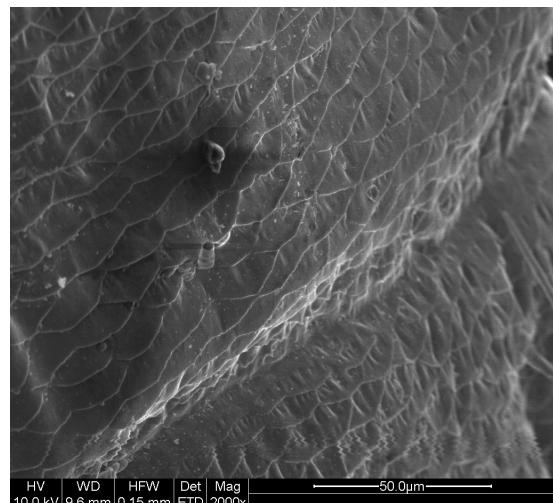


Abbildung 3.6: Oberfläche des Fühlers einer Heuschrecke

Abbildung 3.5 zeigt ein kleines Härchen am Heuschreckenkopf und Abbildung 3.6 die Oberfläche des rechten Fühlers der Heuschrecke. Auf diesen beiden Bildern kann man die Tiefenunschärfe, welche auch bei herkömmlichen optischen Abbildungen (wie etwa in Digitalkameras) vorkommt, beobachten. Während in Abbildung 3.5 das Härchen scharfgestellt ist, erscheint der Hintergrund, da er wesentlich weiter entfernt vom Fokuspunkt liegt, nicht mehr scharf. Auch in Abbildung 3.6 ist diese starke Änderung in der Höhe gut erkennbar, hier ist das Bild ebenfalls mittig im Fokus. Diese Abbildungen zeigen eindrucksvoll die Vorzüge des SE-Detektors, welcher Topografien in der Probe hervorbringen lässt. Etwa in Abbildung 3.6 die Höhenstufe, welche diagonal von links unten nach rechts oben durchs Bild verläuft.

4 Polypropylen-Gewebe

4.1 Vergleich „beschichtet“ und „unbeschichtet“

Am Probenhalter der Polypropylen-Probe (PP) befinden sich zwei unterschiedliche Ausführungen desselben Materials: Einerseits wurde ein Stück unbeschichtetes PP aufgetragen, welches zur Orientierung auf dem Probenhalter mit einem Filzstiftpfeil markiert wurde, andererseits ein ordnungsgemäß leitfähig-präpariertes Stück (C-bedampft). Nachdem die Probe am Probenhaltertisch platziert wurde und das REM evakuiert ist, wird im SE-Modus mittels kurzer Frametime die Position der beiden unterschiedlichen PP-Probenstücke gefunden. Die Positionen (Koordinaten) dieser lassen sich in der Software abspeichern und mittels **Goto**-Befehl wieder ansteuern.

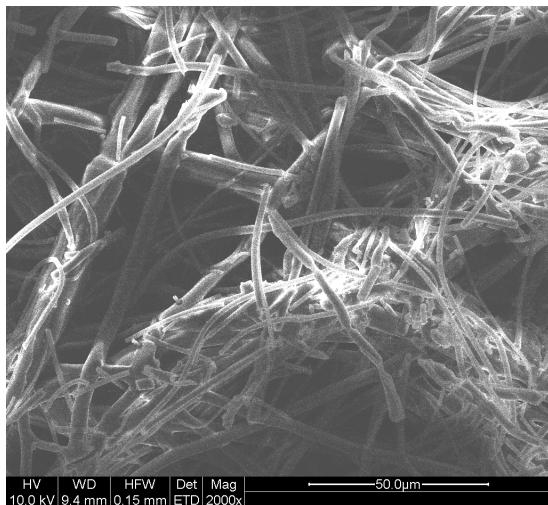


Abbildung 4.1: PP-Probe (unbeschichtet) zum Zeitpunkt 2022-12-19, 12:41:52 Uhr. Dwelltime DT = $1 \cdot 10^{-6}$ s

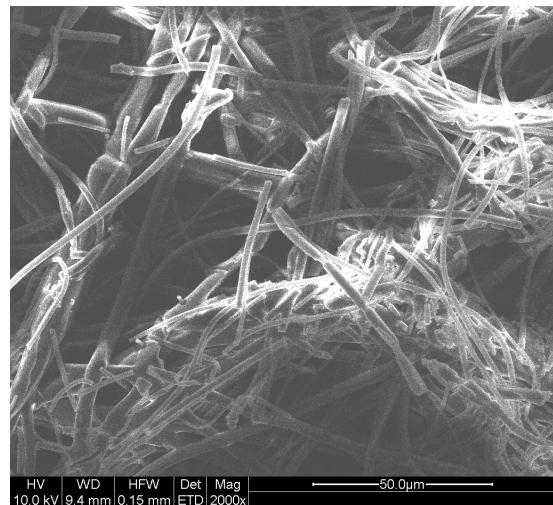


Abbildung 4.2: PP-Probe (unbeschichtet) zum Zeitpunkt 2022-12-19, 12:41:53 Uhr. Dwelltime DT = $1 \cdot 10^{-6}$ s

Bei der Betrachtung des unbeschichteten PP-Abschnitts wird ersichtlich, weswegen die

Proben grundsätzlich elektrisch leitfähig sein müssen: Beschießt man eine nicht-leitfähige Probe mit dem Elektronenstrahl, so können die Elektronen nicht mehr abfließen und das Material lädt sich (negativ) elektrostatisch auf, was zu abstößenden Kräften zwischen den diversen Einzelfasern führt, wodurch keine zeitliche Konstanz der Probe mehr gegeben ist. Ein exemplarischer Vergleich kann zwischen Abbildungen 4.1 und 4.2 gezogen werden. Die gesamte [Video-Datei](#) des zeitlichen Verlaufs der Untersuchung der unbeschichteten PP-Probe kann unter dem Hyperlink abgerufen werden.

Die Aufnahmen 4.1 und 4.2 sind aufgrund der kurzen Verweildauer (*Dwelltime*, DT) des Elektronenstrahls möglich, würde mit höherer zeitlicher Auflösung gearbeitet werden, so bewegen sich die Fasern von Rasterzeile zu Rasterzeile derart stark, dass das gesamte Bild nicht mehr zusammenhängend wirkt und sich im Erscheinen mit einem brennenden Dornbusch vergleichen lassen könnte ;-). Beispielhaft ist ein langsamerer Scan derselben Stelle in Abbildung 4.3 dargestellt. Scant man dagegen die beschichtete Probe, so kommt es zu keinen elektrostatischen Aufladungen und die Probe bleibt zeitlich konstant, wodurch sie sich auch mit höherer Auflösung abbilden lässt (vgl. Abbildung 4.4).

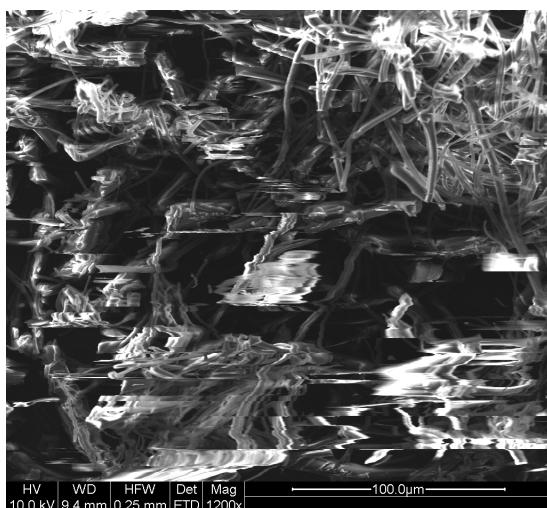


Abbildung 4.3: PP-Probe (unbeschichtet), Scan mit einer Dwelltime von $6 \cdot 10^{-5}$ s resultiert in einer zeilenübergreifend verzerrten Abbildung

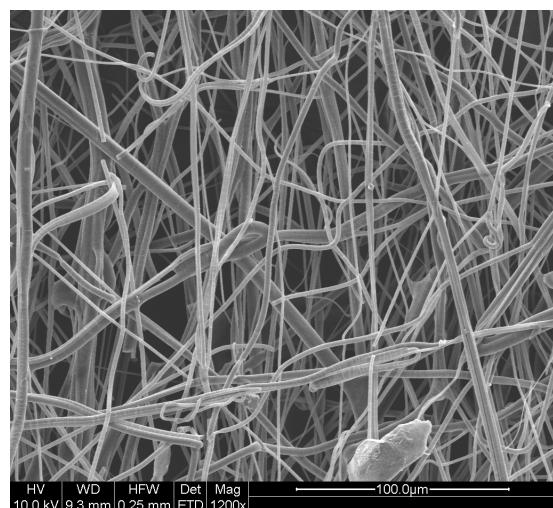


Abbildung 4.4: PP-Probe (beschichtet), Scan mit einer Dwelltime von $1,5 \cdot 10^{-5}$ s

4.2 Variation der Beschleunigungsspannung

Die erhaltenen Informationen aus Rasterelektronenmikroskopaufnahmen hängen stark von der verwendeten Beschleunigungsspannung U ab. Je energiereicher die auftreffenden Elektronen sind, desto weiter dringen sie auch in die beschossene Struktur ein, wodurch tiefere Strukturen abgebildet werden können, mit einher geht jedoch auch das Risiko elektrostatischer Aufladung oder Strahlenschadens (*Beam Damage*). Bei geringerer Beschleunigungsspannung erhält man dagegen präzisere Informationen über die Topographie der Probe.

Um diese Unterschiede zu erforschen, wird die beschichtete PP-Probe mit den Beschleunigungsspannungen $U \in \{5, 10, 20, 30\}$ kV untersucht. Diese vier Scans sind auf den Abbildungen 4.5 bis 4.8 dargestellt.

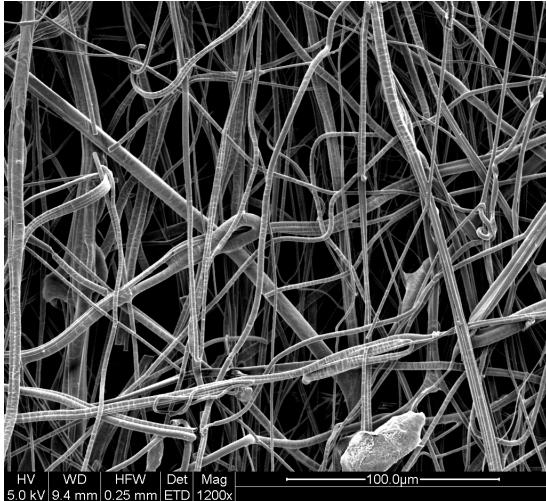


Abbildung 4.5: Beschichtetes PP, $U = 5$ kV, DT = $1,5 \cdot 10^{-5}$ s

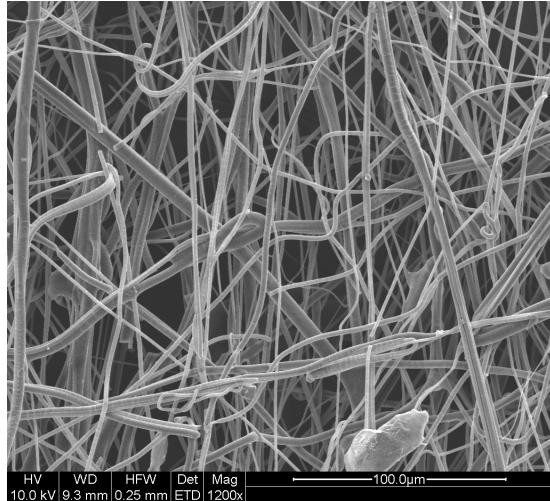


Abbildung 4.7: Beschichtetes PP, $U = 10$ kV, DT = $1,5 \cdot 10^{-5}$ s

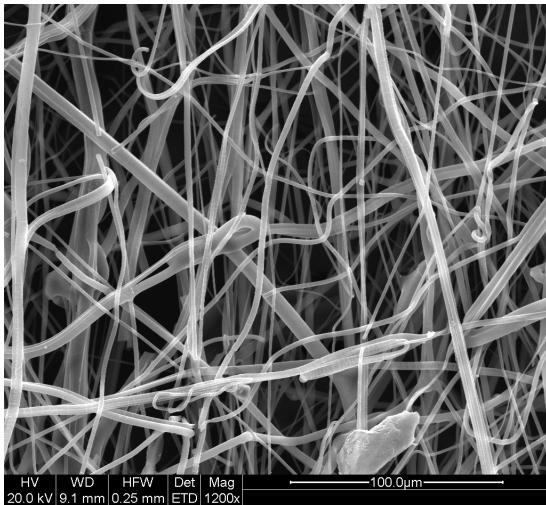


Abbildung 4.6: Beschichtetes PP, $U = 20$ kV, DT = $5 \cdot 10^{-6}$ s

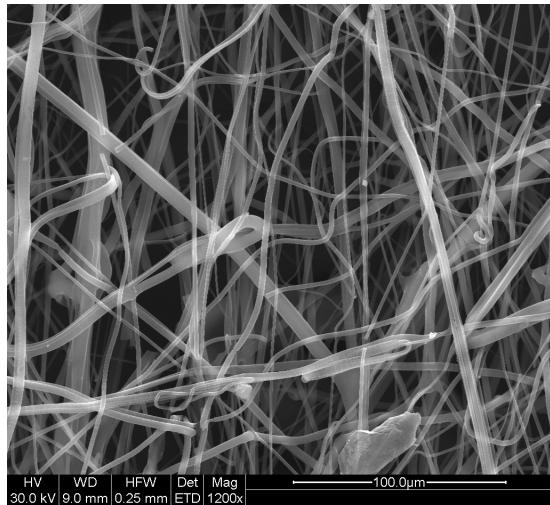


Abbildung 4.8: Beschichtetes PP, $U = 30$ kV, DT = $6 \cdot 10^{-5}$ s

Wie auf den Abbildungen 4.5 bis 4.8 ersichtlich ist, dringen die Elektronen mit zunehmender Beschleunigungsspannung immer tiefer in das Probenmaterial ein, wodurch das resultierende Bild optisch durchlässiger (durchsichtiger) wirkt. Die erhöhte Eindringtiefe geht zu Lasten der Topographieinformation. Während bei 5 kV viele Unebenheiten der Oberfläche gut erkennbar sind, kann bei 30 kV darüber keine Aussage mehr getätigt werden.

Um diese optische Argumentation auch qualitativ auf physikalische Plausibilität zu überprüfen, werden vom Betreuer Monte-Carlo-Simulationen zu einem vergleichbaren Versuchsaufbau zur Verfügung gestellt. In diesen Fällen wurden anstelle von PP-Strängen Cellulose-Kugeln auf einem Cellulose-Untergrund simuliert. Betrachtet wurde das Interaktionsvolumen, jenes Volumen, das von den Trajektorien der einzelnen Elektronen eingenommen wird. Plots der Ergebnisse der Simulationen finden sich auf den Abbildungen 4.9 bis 4.12.

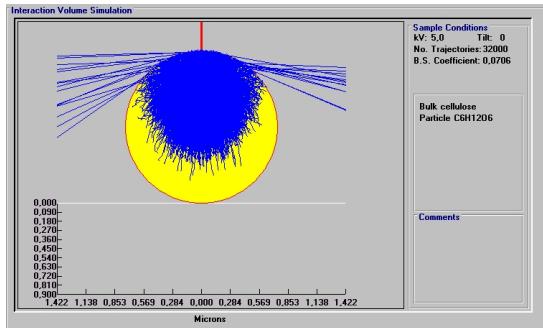


Abbildung 4.9: Monte-Carlo-Simulation einer Cellulose-Kugel bei einer Beschleunigungsspannung von $U = 5 \text{ kV}$

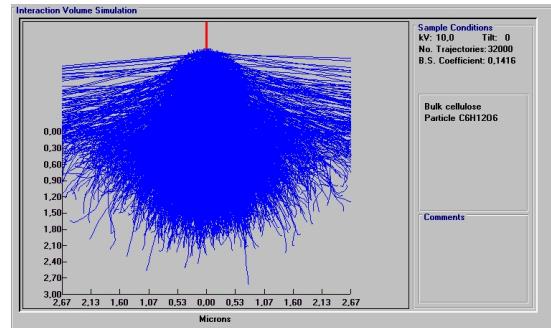


Abbildung 4.11: Monte-Carlo-Simulation einer Cellulose-Kugel bei einer Beschleunigungsspannung von $U = 10 \text{ kV}$

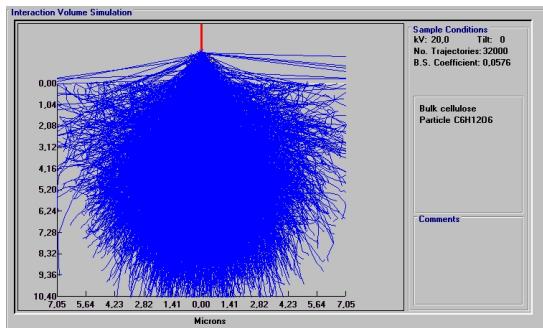


Abbildung 4.10: Monte-Carlo-Simulation einer Cellulose-Kugel bei einer Beschleunigungsspannung von $U = 20 \text{ kV}$

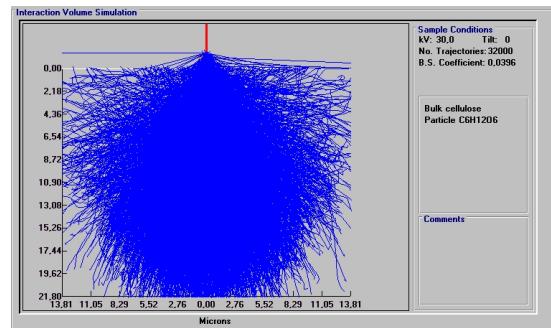


Abbildung 4.12: Monte-Carlo-Simulation einer Cellulose-Kugel bei einer Beschleunigungsspannung von $U = 30 \text{ kV}$

Anhand der Abbildungen 4.9 bis 4.12 lässt sich erkennen, dass die Elektronen weiter in die Cellulose-Kugel eindringen, je höher die angelegte Beschleunigungsspannung ist. Bereits bei 10 kV schießen sie gewissermaßen über ihr Ziel hinaus und durchwandern die Kugel vollständig. Aufgrund dieser Tatsache kann man auch begründen, dass mit höheren Beschleunigungsspannungen tiefere Schichten der zu untersuchenden Probe eingesehen werden können, da die Eindringtiefe deutlich steigt.

5 Keramik

Nach den bisherigen qualitativen Untersuchungen der Proben werden nun auch konkrete Messungen durchgeführt. Dazu wird eine mit TiC beschichtete Al_2O_3 -Keramik in die Probenkammer eingebracht. Im Gegensatz zu den vorhergegangenen Versuchen wird dazu nun der BSE-Detektor zusätzlich zum SE-Detektor verwendet. Wie schon in Abschnitt 1 beschrieben, eignet sich dieser besonders zur Darstellung unterschiedlicher Kernladungszahlen und gewährt so eine schnelle und einfache sowie hochpräzise ortsaufgelöste und qualitative Unterscheidung zwischen verschiedenen chemischen Elementen.

Nach Einbringen der Probe in die Probenkammer wird der gesamte Probentisch in Position gebracht und die Probe durch Rotation des eingehenden Elektronenrasters vertikal ausgerichtet. Schließlich steht den Aufnahmen mit SE- und BSE-Detektor nichts mehr im Weg. Als Beschleunigungsspannung werden dazu 15 kV verwendet.

5.1 Vergleich SE- und BSE-Abbildung

Auf den Abbildungen 5.1 (SE) und 5.2 (BSE) werden die Kontrastunterschiede zwischen den beiden Detektoren deutlich. Während im SE-Detektorbild die Topografie der Oberfläche klar dargestellt ist, sieht man besonders auf dem BSE-Bild aufgrund des Materialkontrastes die Titancarbidschicht (in weiß) gut.

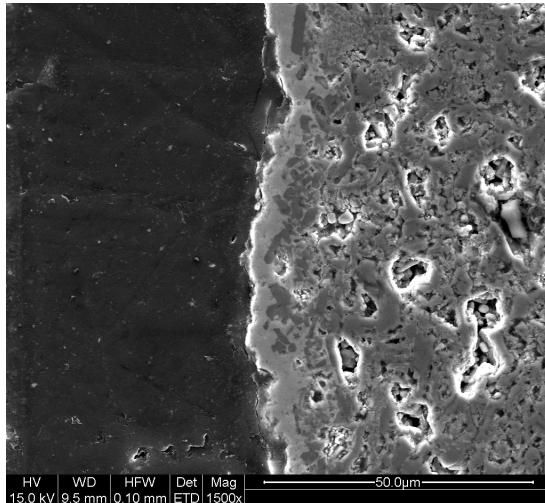


Abbildung 5.1: Schnitt einer Keramikschicht mit TiC-Beschichtung (SE)

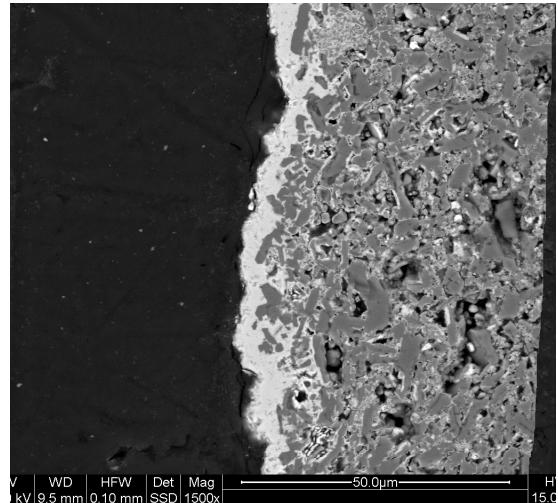


Abbildung 5.2: Schnitt einer Keramikschicht mit TiC-Beschichtung (BSE)

5.2 Bestimmung der Schichtdicke

Von praktischer Bedeutung – nicht nur in der Wissenschaft, sondern auch in der Privatwirtschaft – sind oft Messungen von Materialeigenschaften. Hier könnte beispielsweise die

Dicke der TiC-Schicht von Relevanz für die Eigenschaften im konkreten Einsatzgebiet dieser Keramik sein. Aus diesem Grund ist es nötig, auch beispielsweise Längenmessungen an der Probe durchführen zu können. Damit die Messung auch Aussagekraft hat, wird im vorliegenden Fall an $n = 10$ Stellen die Dicke der TiC-Schicht gemessen. Unter Annahme einer Normalverteilung $N(\mu, \sigma)$ dieser Messwerte kann die Schichtdicke d , welche dem Erwartungswert μ entspricht, mit entsprechendem Konfidenzintervall angegeben werden.

Die vorgenommenen Messungen sind in Abbildung 5.3 grafisch eingezeichnet und in Tabelle 5.1 aufgelistet. Bei der Messung wurde lediglich die horizontalen Dicke d der Titancarbidschicht zwischen einbettendem Medium (schwarz) und der Keramik gemessen.

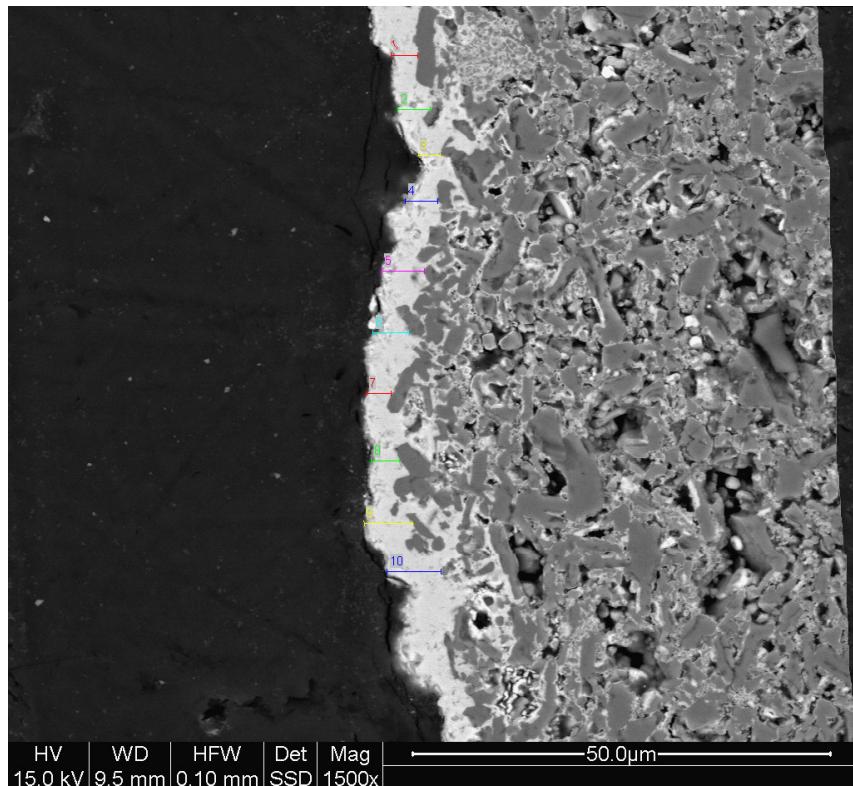


Abbildung 5.3: Messungen der Dicke der TiC-Schicht. Die einzelnen Messungen sind mit ihrer jeweiligen Nummer farblich eingezzeichnet.

Die Unsicherheit der Messwerte ergibt sich unter Zuhilfenahme von Gleichung 2 und der Annahme, dass jeweils die Materialgrenze mit einer Genauigkeit von 2 px getroffen wurde, sowie der *horizontal field width* (HFW), zu $\Delta d = 0,4 \mu\text{m}$. Dabei wurde zudem verwertet, dass das Bild eine Breite von 1024 px aufweist.

Tabelle 5.1: Messwerte der Schichtdickenmessung für die Titancarbidschicht. i : Messindex, d : Schichtdicke, $\Delta d = 0,4 \mu\text{m}$

$i / 1$	$d / \mu\text{m}$
1	3,2
2	3,9
3	2,6
4	3,9
5	5,0
6	4,3
7	3,0
8	3,4
9	5,7
10	6,4

Nun werden die Daten mittels `python` und dem package `uncertainties` [2] ausgewertet. Die Dicke ergibt sich so zu:

$$d = (4,14 \pm 0,13) \mu\text{m}$$

6 Qualitative EDX-Analyse

Mittels EDX-Analyse ist nun vorgesehen, die Keramik-Probe qualitativ zu untersuchen. Ziel soll es sein, den Titancarbid-Anteil in unterschiedlichen Tiefen in der Probe nachzuweisen. Leider konnte der Versuch vor Ort nicht durchgeführt werden, da der EDX-Detektor des Herstellers *EDAX* am Labortag nicht funktionsfähig zur Verfügung stand. Daher wird auf die bereitgestellten Ergebnisse vom Praktikumsleiter zurückgegriffen.

Eine Messung mittels EDAX-Element konnte zwar tagesaktuell nicht aufgenommen werden, jedoch wurde sehr wohl die Funktionsweise besprochen. Man verfährt anfänglich gleich wie bei einer herkömmlichen Probe, setzt die Probe ein und evakuiert die Kammer. Schließlich stellt man die working distance (WD) auf 10 mm. Dieser ist so von einem Servicetechniker eingebaut, dass er bei gegebener WD von 10 mm richtig misst. Nun wird der Elektronenstrahl eingeschaltet und die Probe wird an den angesteuerten Stellen vom Strahl ionisiert, was dazu führt, dass Elektronen von weiter außen liegenden Schalen nach innen rücken und einen Teil ihrer Energie dabei in Form von charakteristischen Röntgenstrahlen abgeben. Diese Röntgenstrahlen werden schließlich vom EDX-Detektor detektiert und können bekannten Energien zugeordnet werden, welche wiederum Indizien für das Vorkommen gewisser Elemente im Material sind.

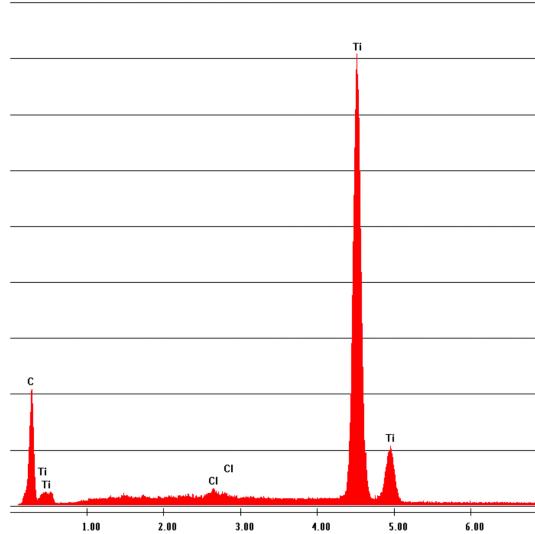


Abbildung 6.1: Vorkommende Elemente in der Titancarbid-Beschichtung. Aufgetragen auf der Horizontalen: Energie in keV gegen die Anzahl eingegangener Signale in arb. Einheiten

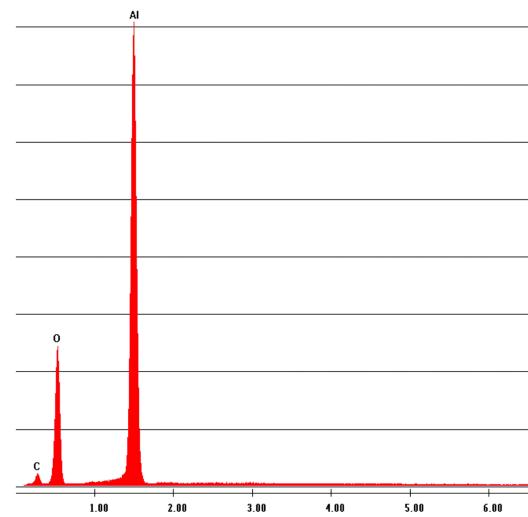


Abbildung 6.2: Vorkommende Elemente in der Aluminiumoxid-Keramik. Aufgetragen auf der Horizontalen: Energie in keV gegen die Anzahl eingegangener Signale in arb. Einheiten

Wie zu erwarten, sieht man nun in Abbildung 6.1, dass die Oberflächenbeschichtung wie vermutet aus Titancarbid besteht, da die prominentesten Energien Titan und Kohlenstoff zugeordnet werden können. Die kleinen Chlor-Peaks nehmen ihren Ursprung laut Betreuer aus der Probenvorbereitung, wo Reste des verwendeten Einbettmittels während des Polierens auf der Oberfläche verblieben sind. Zudem sieht man in Abbildung 6.2 die elementaren Bestandteile der Al₂O₃-Keramik, nämlich Aluminium und Sauerstoff, gut. Ebenso wie der vorhergehende Plot wurden diese beiden Analysen an einem Punkt durchgeführt, d.h., das REM schießt beständig während der Messdauer von $t = 50$ s einmal auf einen Punkt in einem Keramikkorn und einmal auf die TiC-Beschichtung.

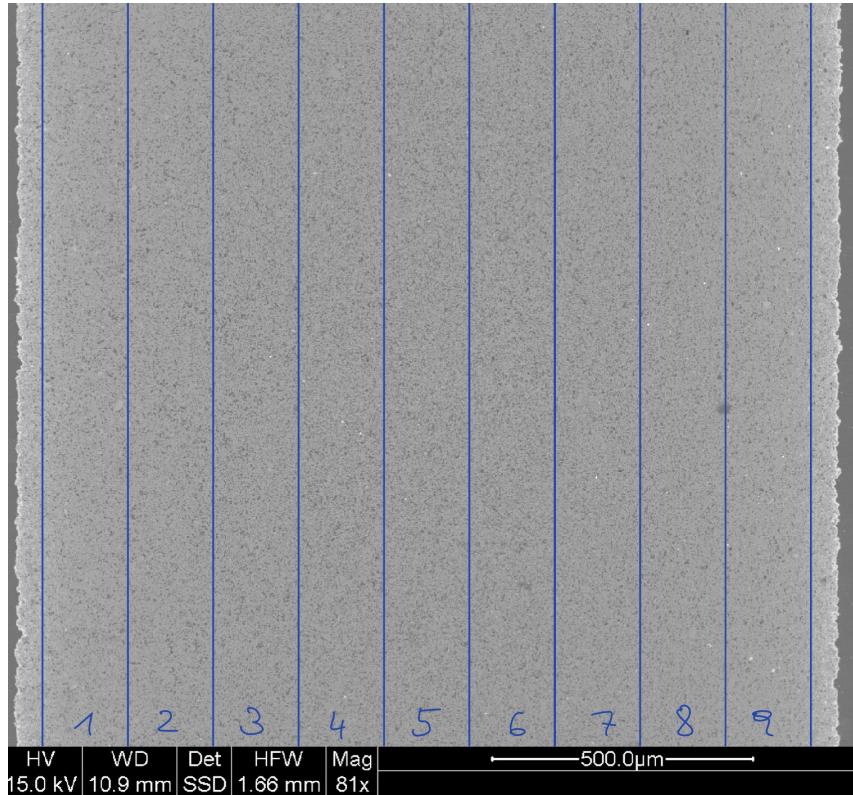


Abbildung 6.3: Einteilung der Keramik in mehrere Messzonen um qualitativ die Änderung der Materialien über die Tiefe im Keramikplättchen darzustellen

Wie jedoch schon Abbildung 5.3 vermuten lässt – aufgrund der weißen Einschlüsse innerhalb der Keramik – wird ein Teil der Oberflächenbeschichtung auch ins Al₂O₃ eingedrungen sein. Zur qualitativen Bestimmung kann man hier die gesamte Keramik ins Bild rücken und wie in Abbildung 6.3 in unterschiedliche Zonen (1-9) einteilen. Schließlich richtet man das REM so ein, dass für die einzelnen Messungen dieser Zonen der Elektronenstrahl nur diese Bereiche abfährt. So erhält man für die einzelnen Zonen Messwerte wie in den Abbildungen 6.4 bis 6.7.

Es sei darauf hingewiesen, dass die Zonen in Abbildung 6.3 exemplarisch eingezeichnet sind und sich nicht direkt mit jenen aus den folgenden Abbildungen decken. Die Zonen 1 bis 4 aus den Abbildungen 6.4 bis 6.7 wurden in der Messung so gewählt, dass sie, obwohl sie nur eine Hälfte der Keramik abdecken, analog auch für die andere Hälfte gelten.

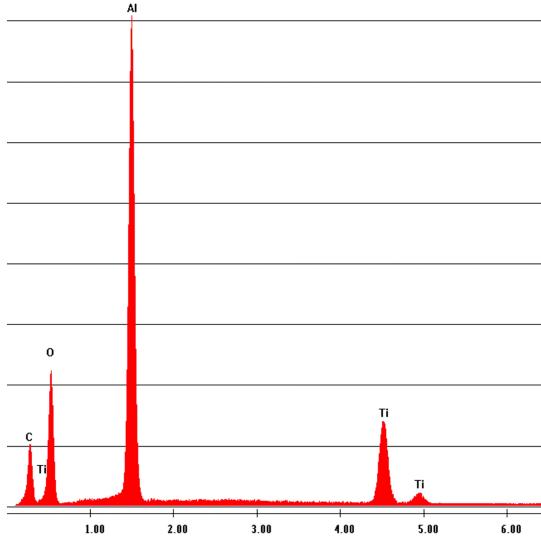


Abbildung 6.4: Elementare Bestandteile der ersten Zone. Aufgetragen auf der Horizontalen: Energie in keV gegen die Anzahl eingegangener Signale in arb. u.

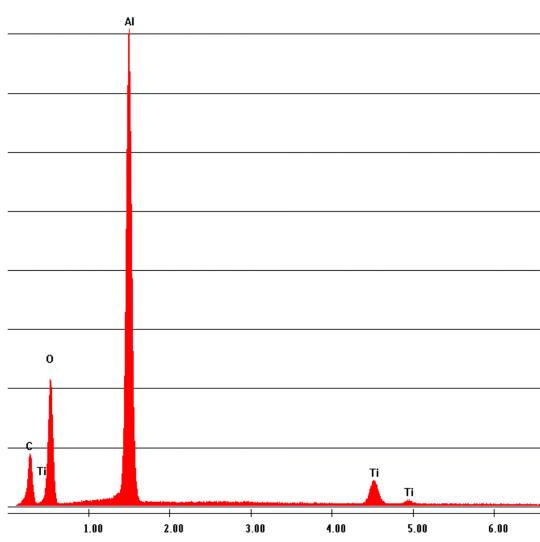


Abbildung 6.6: Elementare Bestandteile der zweiten Zone. Aufgetragen auf der Horizontalen: Energie in keV gegen die Anzahl eingegangener Signale in arb. u.

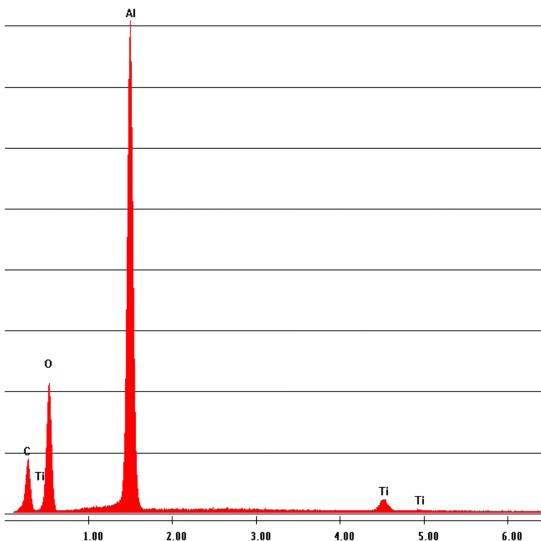


Abbildung 6.5: Elementare Bestandteile der dritten Zone. Aufgetragen auf der Horizontalen: Energie in keV gegen die Anzahl eingegangener Signale in arb. u.

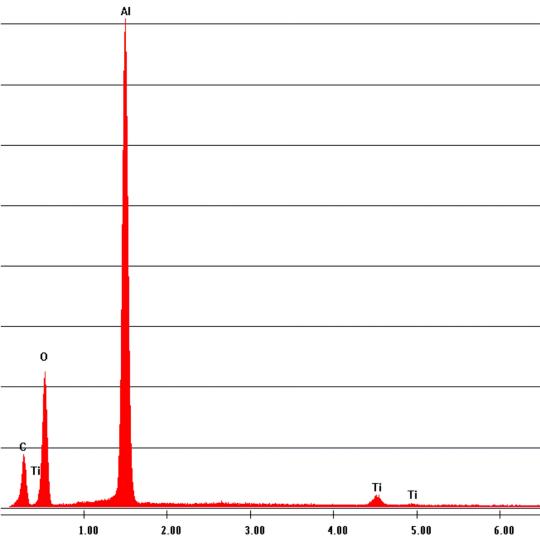


Abbildung 6.7: Elementare Bestandteile der vierten Zone. Aufgetragen auf der Horizontalen: Energie in keV gegen die Anzahl eingegangener Signale in arb. u.

Die Auswertung der Zonen zeigt nun, dass die Titancarbid-Beschichtung nicht nur, wie zuerst eventuell fälschlicherweise angenommen, an der direkten Oberfläche ihre Spuren hinterlassen hat. Aufgrund von Diffusion der Beschichtung nach innen erkennt man selbst

in der Mitte der Keramik (Zone 4 – vgl. Abbildung 6.7) noch kleine aber dennoch signifikante Titanpeaks. Mittels qualitativer Analyse konnte somit gezeigt werden, dass sich die Oberflächenbeschichtung gegebenenfalls nicht wie erwünscht gefügt hat. So ist etwa ein großer Vorteil der qualitativen Analyse die Geschwindigkeit, mit welcher sie durchgeführt werden kann. Jedoch gibt es immer wieder Problemstellungen, welche auch quantitative Auswertungen erfordern, wie im folgenden Kapitel erläutert wird.

7 Quantitative EDX-Analyse

Zusätzlich zur rein qualitativen Analyse, wie in Abschnitt 6 beschrieben, lässt sich über das EDX-Verfahren auch die Quantität der vorhandenen Atome beziffern. Hierbei wurde eine *working distance* von 10 mm und eine Messzeit von 200 s verwendet. Die quantitative Messung kann mittels der detektierten Röntgenstrahlen mit sehr hoher Ortsauflösung (genaue Lokalisation) erfolgen. Im vorliegenden Laborversuch wurde dazu die chemische Zusammensetzung einer 10-Cent-Münze untersucht. Die Auswertung der vorhandenen Quantitäten der EDX-Analyse erfolgte vom Betreuer mittels der Software **Spectral Display**. Diese Software ermittelt die relativen Häufigkeiten der vom REM gemessenen Spektralverteilung der vorkommenden Atomsorten und gibt daraus eine prozentuelle Massenverteilung wieder (Abbildung 7.3).

Bei der Analyse der Münze ist wichtig zu beachten, dass der kleine Bereich, der vom REM mit Elektronen beschossen wird, möglichst frei von Verunreinigungen ist, da ansonsten die Ergebnisse der Spektralanalyse verfälscht wären. In den Abbildungen 7.1 und 7.2 befinden sich beispielhafte Bilder der Münze (links eine SE-Aufnahme, rechts eine BSE-Aufnahme), auf denen leichte Verschmutzungen erkennbar sind.

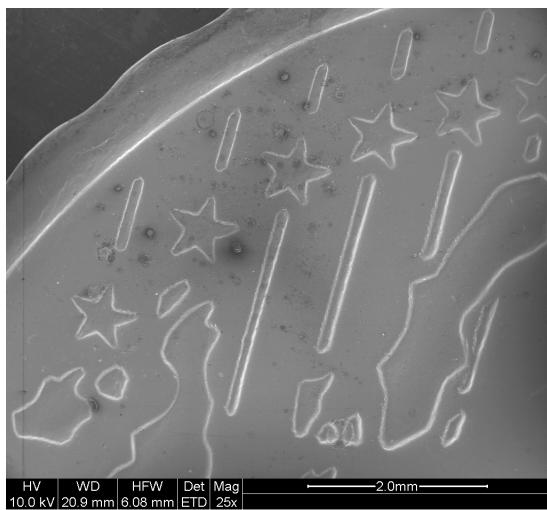


Abbildung 7.1: Beispielausschnitt einer 10-Cent-Münze, aufgenommen mittels Sekundärelektronen (SE)

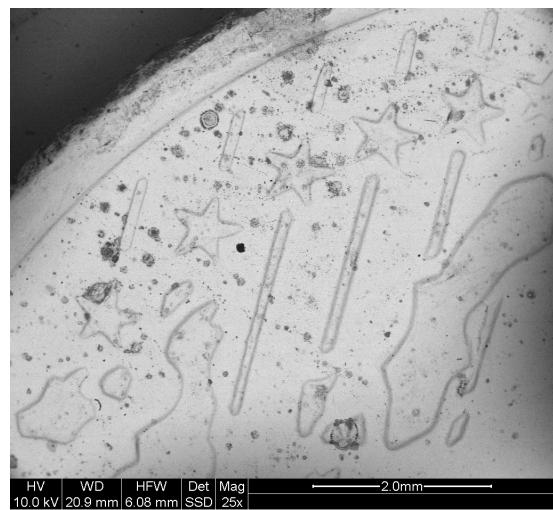


Abbildung 7.2: Beispielausschnitt einer 10-Cent-Münze, aufgenommen mittels Back-scattered Electrons (BSE)

Ein Screenshot der quantitativen Analyse eines nicht näher bekannten Ausschnitts einer 10-Cent-Münze aus der Software **Spectral Display** findet sich auf Abbildung 7.3.

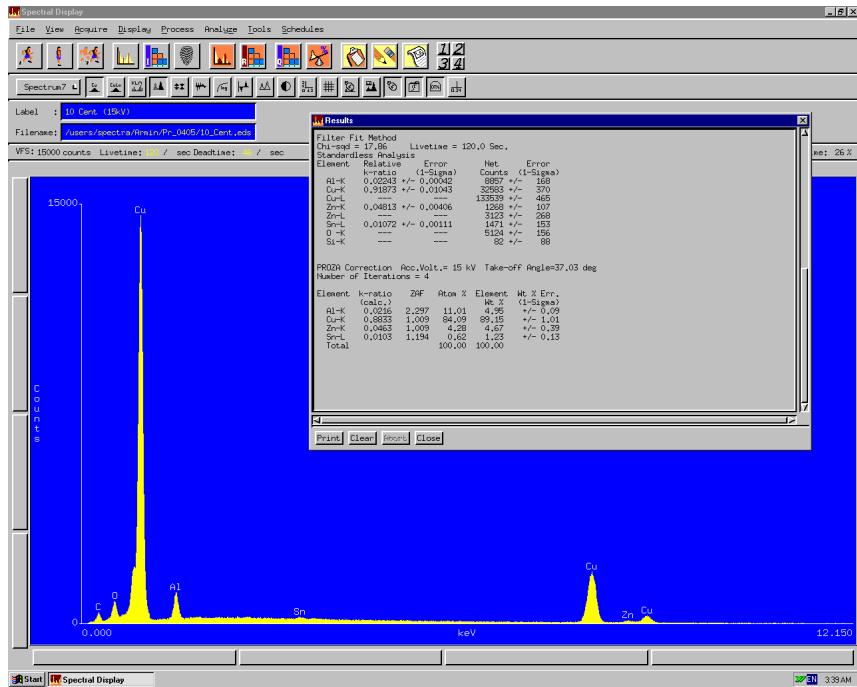


Abbildung 7.3: Screenshot der quantitativen Analyse eines nicht näher bekannten Ausschnitts einer 10-Cent-Münze aus der Software **Spectral Display**

Aus der auf Abbildung 7.3 abgebildeten Tabelle lassen sich die relativen Häufigkeiten der vorhandenen Atomsorten in Tabelle 7.1 übertragen. Die aus dem Amtsblatt der Wiener Zeitung [3] entnommenen Sollwerte für die chemische Zusammensetzung von Euromünzen sind ebenfalls auf Tabelle 7.1 übertragen worden, um einen direkten Vergleich zu liefern.

Tabelle 7.1: Vergleich der relativen Häufigkeiten $h(X)$ (mit X dem untersuchten Element) der chemischen Komponenten einer 10-Cent-Münze aus dem Datensatz des Betreuers aus der EDX-Analyse (Istwerte) mit den entsprechenden Spezifikationen der Münze Österreich [3] (Sollwerte). Da für die Spezifikationswerte keine expliziten Unsicherheiten angegeben wurden, werden sie als implizit gegeben angenommen.

Elementname	Elementsymbol	$h_{\text{ist}} / \%$	$h_{\text{soll}} / \%$
Kupfer	Cu	$89,2 \pm 1,1$	89
Aluminium	Al	$4,95 \pm 0,09$	5
Zink	Zn	$4,7 \pm 0,4$	5
Zinn	Sn	$1,23 \pm 0,13$	1

Die aus der EDX-Analyse ermittelten Messwerte decken sich mit der Spezifikation [3], wodurch je nach Ausgangsannahme entweder gewissenhaftes Arbeiten oder die Echtheit der Münze bestätigt werden kann.

8 Zusammenfassung

In der vorliegenden Laboreinheit zum Versuch „Rasterelektronenmikroskopie“ wurden die Studierenden zu Beginn mit dem zu verwendenden Rasterelektronenmikroskop FEI QUANTA 600F vertraut gemacht. Dabei wurde besonderes Augenmerk auf den verständigen Umgang mit der Steuertoolsoftware **xT microscope Control** gelegt. Um den Umgang gleich praxisnah zu üben, wurde eine Pt/Pd-besputterte Heuschrecke abgebildet.

Anschließend an die ersten Gehversuche wurde die Auswirkung der erforderlichen elektrischen Leitfähigkeit der zu untersuchenden Probe auf die Bildgebung anhand einer beschichteten (und damit leitfähig gemachten) Polypropylen-Probe im Vergleich zu einer unbehandelten untersucht. Dabei wurde gezeigt, dass elektrostatische Aufladungen, die sich aufgrund mangelnder elektrischer Leitfähigkeit ergeben, zur zeitlichen Veränderung der Probenstruktur führen, für welche eine hochauflösende Bildgebung dadurch nicht möglich ist. Weiters wurde die Auswirkung der Beschleunigungsspannung auf die Eindringtiefe der Primärelektronen untersucht und gezeigt, dass höhere Beschleunigungsspannungen zu einer höheren Eindringtiefe (und damit mehr Tiefeninformation) zu Lasten der Oberflächeninformation führen.

Darauffolgend wurden die unterschiedlichen Bildgebungen durch Sekundärelektronen (SE) und Back-scattered Electrons (BSE) anhand einer TiC-beschichteten Keramik-Probe verglichen. Aus den dabei erhaltenen Bildern wurde die Dicke der TiC-Beschichtung an 10 Stellen gemessen und diese Messdaten anschließend statistisch gemittelt. Die Dicke der Beschichtung betrug $d = (4,14 \pm 0,13) \mu\text{m}$.

Zusätzlich zur Bildgebung über SE und BSE können auch charakteristische Röntgenstrahlen detektiert werden (EDX-Analyse), wodurch die chemische Zusammensetzung des untersuchten Bereichs aufgeschlüsselt werden kann. Für die qualitative Auswertung wurde die TiC-beschichtete Keramik-Probe untersucht. Bis auf Chlor-Verunreinigungen (Rückstände des Einbettmittels beim Polieren) und einem C-Peak im Spektrum aufgrund der C-Bedämpfung der Keramik setzte sich die Keramik wie zu erwarten aus Aluminium und Sauerstoff zusammen, wodurch die Zusammensetzung als Al_2O_3 naheliegt. Für die quantitative Analyse wurde eine 10-Cent-Münze untersucht. Die gemessenen relativen Häufigkeiten der vorkommenden Atomsorten decken sich mit der Spezifikation der 10-Cent-Münze, wonach es sich tatsächlich um eine 10-Cent-Münze handeln dürfte.

Literaturverzeichnis

- [1] DI Dr. Armin Zankel, DI Dr. Herbert Reingruber. Rasterelektronenmikroskopie. Forschungsinstitut für Elektronenmikroskopie (FELMI). 2013. URL: https://tc.tugraz.at/main/pluginfile.php/299205/mod_folder/content/0/Praktikumsunterlagen_Rem_LV_511.121_2013.pdf?forcedownload=1.
- [2] E. Lebigot. uncertainties. 2022. URL: <https://github.com/lebigot/uncertainties/>.
- [3] Münze Österreich Aktiengesellschaft. „Amtsblatt Wiener Zeitung“. In: Hrsg. von W. Zeitung. 248. 2001. URL: www.wienerzeitung.at.