

Graz University of Technology

Institut für Elektronenmikroskopie und Nanoanalytik
der Technischen Universität Graz

LABORÜBUNGEN:
Fortgeschrittenen
Praktikum 1

Betreuer: Armin Zankel

Übungstitel: Rasterelektronenmikroskopie

Gruppennummer: 1A

Name: Maximilian PHILIPP

Name: Matthias STARK

Mat. Nr.: 11839611

Mat. Nr.: 12004907

Datum der Übung: 21.12.2022

WS 2022/23

1 Grundlagen

Anmerkung: Aufgrund des großen Umfangs der Thematik der Rasterelektronenmikroskopie, werden hier nur sehr grob die Grundlagen skizziert. Für weiterführende Informationen, sei auf [1] verwiesen, was im Anhang zu finden ist.

Rasterelektronenmikroskopie funktioniert, indem ein gebündelter Elektronenstrahl auf die zu untersuchenden Proben gestrahlt wird. Dort finden Wechselwirkungen mit dieser statt, die über die entsprechenden Detektoren aufgefangen und als Grauwertinformation zum Bildschirm übertragen werden. Dieser Abrastervorgang verläuft zeilenweise, bis schließlich wieder oben links begonnen wird.

Bei den einzelnen Detektoren wird zwischen den Sekundärelektronen (SE), die vorwiegend für Topographieuntersuchungen, RückstreuElektronen (BSE), zur Untersuchung der Materialeigenschaften, und Röntgenanalysen (EDX) unterschieden.

Der grobe Aufbau eines Rasterelektronenmikroskops ist im folgenden kurz erklärt und in Abbildung 1 ersichtlich. Von der Elektronenquelle aus werden die Elektronen zur Anode hin mit einer bestimmten Beschleunigungsspannung ausgesendet und durch einen Aufbau von Elektronenlinsen auf die zu untersuchende Probe hin gebündelt. Der gesamte Aufbau befindet sich in Vakuum, um dafür zu sorgen, dass die Elektronen unterwegs nicht mit irgendwelchen anderen Molekülen zusammentreffen oder elektrische Überschläge stattfinden. Die Probenhalterung bietet Platz für mehrere Proben und ist in die 3 Koordinatenachsen, sowie Drehung und Rotation, bewegbar, um möglichst effizientes Arbeiten zu ermöglichen. [1]

2 Proben- und Geräteliste

In folgender Aufzählung sind alle verwendeten Geräte und Materialien aufgelistet:

- Rasterelektronenmikroskop FEI ESEM Qanta 600 F
- EDX-Detektor (Modell: Element), der Firma EDAX
- Computersoftware
- Elektrisch leitende Probenhalter
- Pinzette, um die Proben einlegen zu können
- Doppelseitiges leitendes Kohlenstoffband, um leitende Proben befestigen zu können

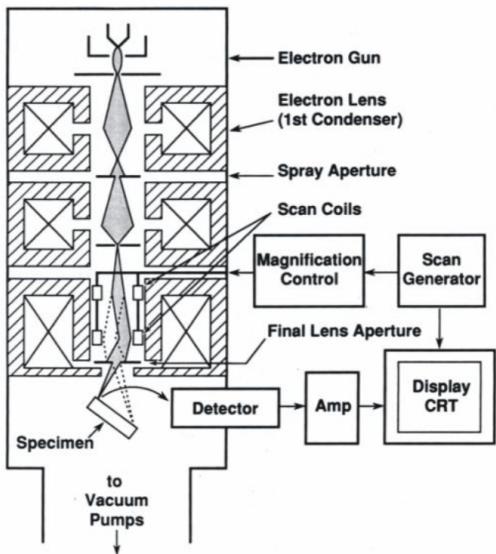


Abbildung 1: Aufbau eines Rasterelektronenmikroskops [1]

Die untersuchten Proben sind in folgender Liste aufgezählt:

- Heuschrecke mit Pt/Pb besputtert
- Polypropylen-Gewebe, teilweise C-bedampft
- Keramik, in Epoxidharz eingebettet, poliert und C-bedampft
- 10 c-Münze

3 Kennenlernen des REM

Zunächst wird die Probe mit einer Pinzette vorsichtig auf den Probentisch platziert. Für ein effektives Arbeiten können mehrere Proben gleichzeitig auf die Probenbühne gesetzt und diese zwischen den einzelnen Messungen einfach weitergedreht werden. Im Rahmen des Praktikums wird jedoch immer nur eine Probe eingelegt, um das Handling zu lernen und sicherzustellen, dass die “z-Ebene”, also die Höhe, immer richtig eingestellt ist. Die Orientierung in der “z-Achse” wird fixiert, um sicherzustellen, dass kein “crash” verursacht wird.

Bei der Probe ist zu beachten, dass diese elektrisch leitfähig sein muss. Ist die Probe von sich aus schon leitfähig, wird sie mit einem speziellen, leitenden Kohlenstoff-Band am Sockel befestigt. Handelt es sich um eine nicht leitende Probe, so muss

die Leitfähigkeit z.B. durch eine Besputterung mit Platin/Palladium gewährleistet werden, wie im Abbildung 2 sichtbar.



Abbildung 2: Besputterter Grashüpfer, Probe [2]

Nach dem Einlegen der Probe, die in diesem Fall einer besputterten Heuschrecke entspricht, wird ein Vakuum erzeugt, welches für den Betrieb des Elektronenmikroskops notwendig ist, was (162 ± 1) s, also keine 3 min dauert.

Nun wird das aufgezeichnete Bild im verwendeten Computerprogramm sichtbar. Durch Bewegung mit der Computermaus kann der entsprechende Bereich ausgewählt und die Vergrößerung eingestellt werden. Auch kann mit der rechten Maustaste die Schärfe, sowie mit dem entsprechenden Schiberegler in UI der Contrast und die Brightness, variiert werden, um ein möglichst gut aufgelöstes Bild zu erreichen. Man muss sich bewusst sein, dass wie bei allen optischen Aufbauten, gewisse Abbildungsfehler vorliegen. Für eine genauere Erklärung hierzu, seien auf [1] verwiesen. Der Astigmatismus kann dabei durch eine entsprechende Anpassung im jeweiligen Menüpunkt großteils behoben werden. Zusätzlich muss auch die Grundachse richtig ausgerichtet werden, was unter dem sogenannten "Wobbling" verstanden wird.

Im folgenden ist eine Auswahl der erzeugten Bilder angeführt. In Abbildung 3 sind Aufnahmen eines Facettenauges sichtbar. In Abbildung 4 links sieht man die Struktur des Flügels und in Abbildung 4 rechts ist eine seltsam geformte Struktur sichtbar, die auf einen Fehler in der Bedampfungsschicht zurückzuführen ist. Generell ist zu beachten, dass der Elektronenstrahl nicht zu lange fokussiert auf eine bestimmte Stelle gerichtet wird, um keinen "Beam-Damage" zu verursachen.

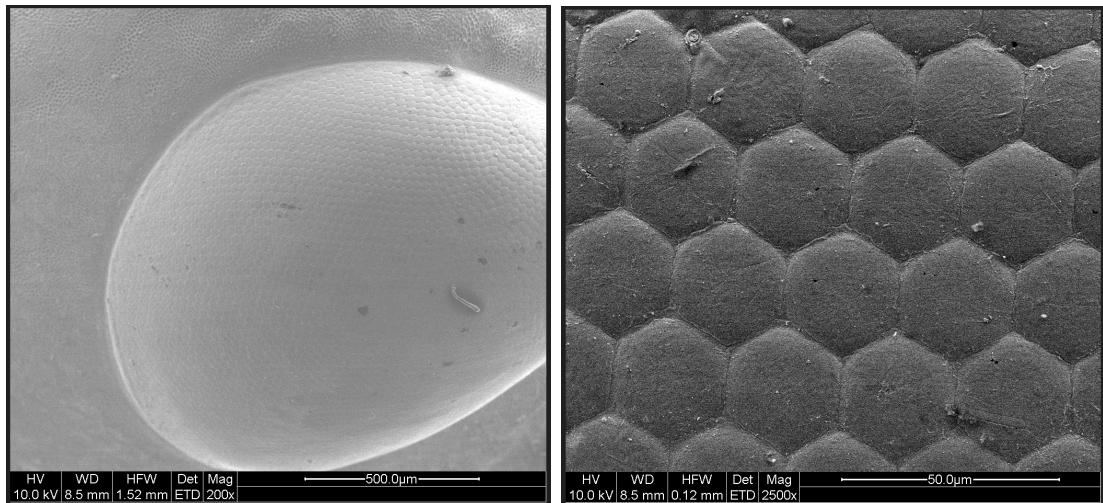


Abbildung 3: Links ein makroskopisches Bild des Facettenauges eines Grashüpfers und rechts ein stärker vergrößertes Bild des Facettenauges

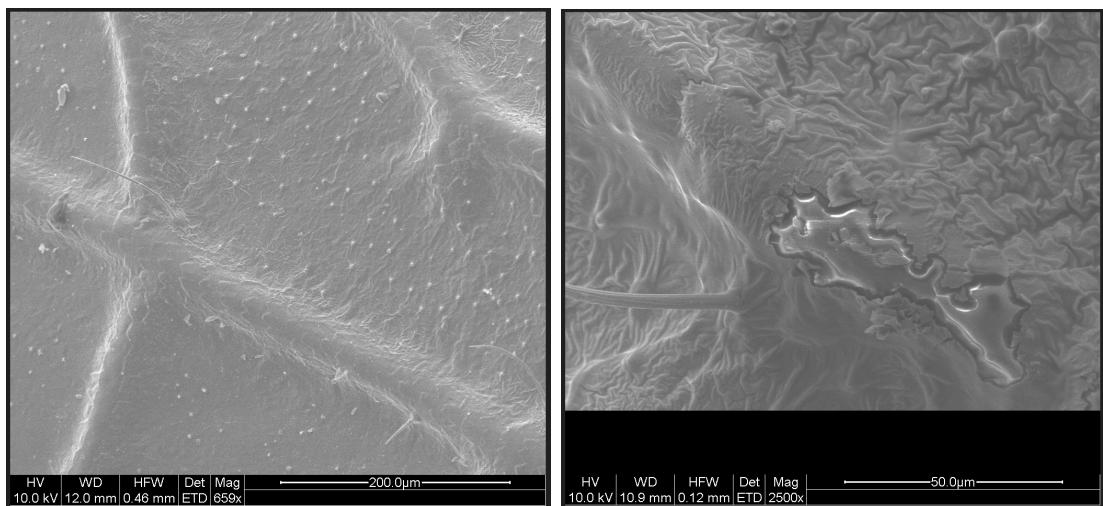


Abbildung 4: Links ist die Struktur des Flügels eines Grashüpfers und rechts ist ein Fehler in der Bedampfungsschicht in dieser Probe ersichtlich

Beim unbedampfte Anteil sind zeitlich fluktuiierende Bewegungen ersichtlich gewesen mehr dazu in Unterabschnitt 4.1

4 Polypropylen-Gewebe

Nun wird ein teilweise beschichtetes Stück eines Polypropylen-Gewebes in den Aufbau gegeben.

4.1 Vergleich „beschichtet“ und „unbeschichtet“

Zunächst wird jeweils eine beschichtete und eine unbeschichtete Position auf der Probe als Position markiert, um einen unproblematischen Wechsel zwischen ihnen zu ermöglichen. Die Betrachtung der erzeugten Bilder zeigt sofort, dass im beschichteten Zustand viel schärfere Fotos erzeugt werden können, wie im nächsten Kapitel ersichtlich. Betrachtet man den unbeschichteten Zustand, wie in Abbildung 5 sichtbar, wird deutlich, dass am Präparat feine Bewegungen der Struktur sichtbar sind, was an den ruckartigen Unterbrechungen in folgender Abbildung 5 sichtbar wird. Besonders leicht erkennbar werden diese Bewegungen, wenn mehrere Bilder aufgezeichnet werden und diese dann als Film abgespielt werden, was im Rahmen dieses Protokolls aber leider nicht geteilt werden kann. Diese Bewegungen lassen sich dadurch erklären, dass die unbeschichtete Probe nicht leitfähig ist und sich durch die Bestrahlung Elektronen ansammeln. Diese Elektronenansammlung variiert durch die Bestrahlung und das elektrische Feld, wodurch diese Fluktuationen zustande kommen.

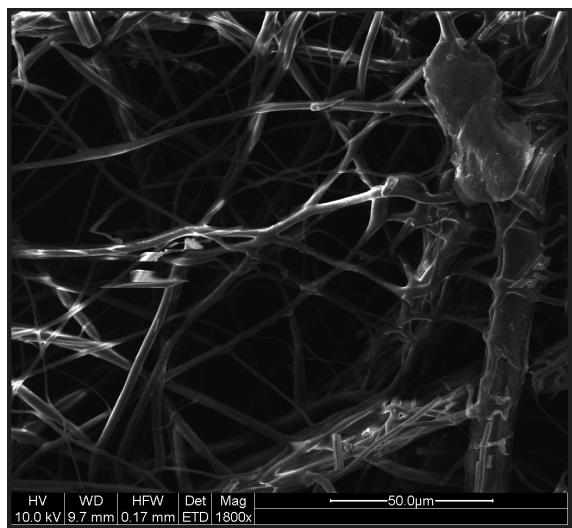


Abbildung 5: Unbeschichtetes Polypropylen-Gewebe

4.2 Variation der Beschleunigungsspannung

In diesem Teil des Versuchs wird die Beschleunigungsspannung der Elektronen variiert. Wenn diese größer ist, können die Elektronen in tiefere Schichten der Probe eindringen, weshalb die oberen, dünnen Schichten transparent wirken. Dabei wird erwartet, dass bei der Änderung der Spannung ein Übergang zwischen SE und BSE zu Röntgenstrahlung sichtbar wird.

Die erzeugten Bilder sind in Abbildung 6, 7, 10 und 11 ersichtlich. Zusätzlich wurden Monte Carlo-Simulationen zur Verfügung gestellt, die die Bewegung der Elektronen nach den Streuungen darstellen, siehe Abbildung 8, 9, 12 und 13.

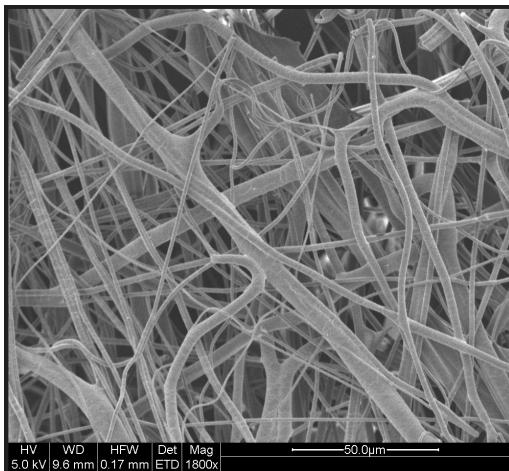


Abbildung 6: SE-Bild bei einer Beschleunigungsspannung von 5 kV

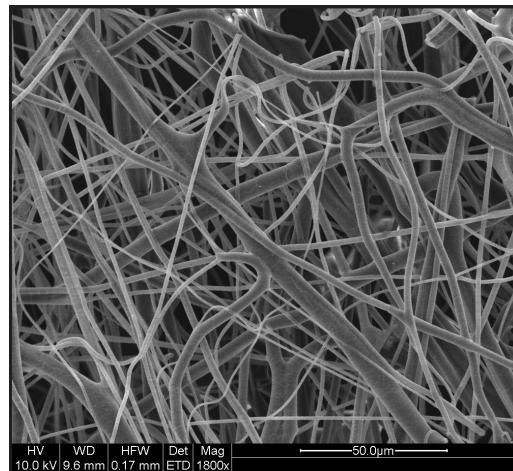


Abbildung 7: SE-Bild bei einer Beschleunigungsspannung von 10 kV

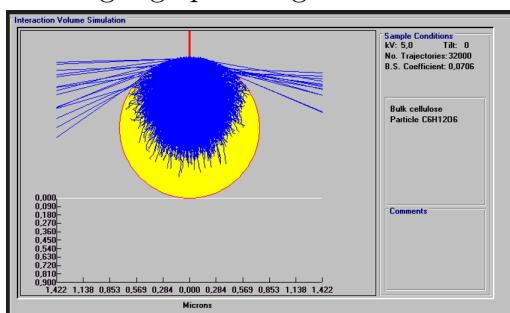


Abbildung 8: Erzeugte Simulation bei einer Beschleunigungsspannung von 5 kV [3]

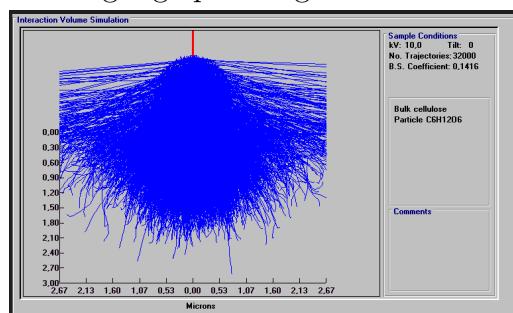


Abbildung 9: Erzeugte Simulation bei einer Beschleunigungsspannung von 10 kV [3]

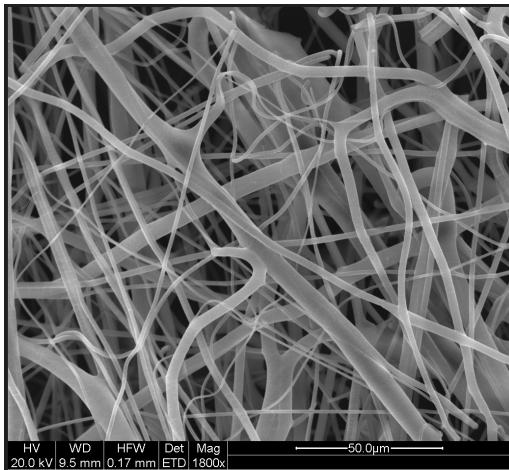


Abbildung 10: SE-Bild bei einer Beschleunigungsspannung von 20 kV

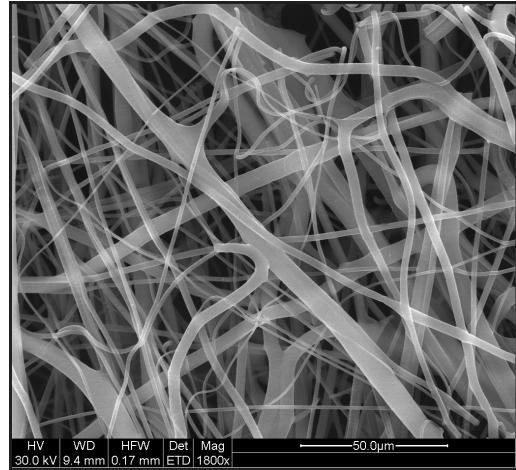


Abbildung 11: SE-Bild bei einer Beschleunigungsspannung von 30 kV

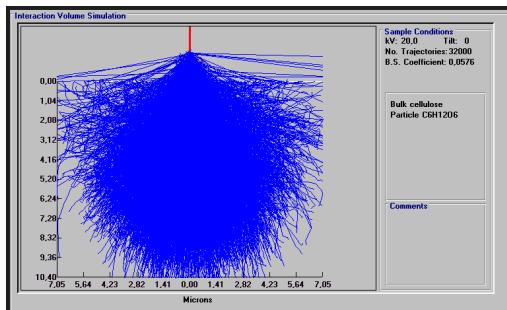


Abbildung 12: Erzeugte Simulation bei einer Beschleunigungsspannung von 20 kV [3]

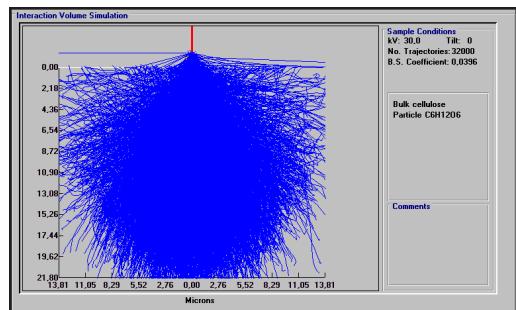


Abbildung 13: Erzeugte Simulation bei einer Beschleunigungsspannung von 30 kV [3]

In den erzeugten SE-Bildern ist klar erkennbar, dass bei den kleinen Spannungen besonders die Oberfläche und damit die Topografie detektiert wird. Wird die Spannung erhöht, werden diese Feinheiten immer undeutlicher und das Bild ähnelt immer mehr einer Röntgenaufnahme. Auch an den Simulationen ist klar ersichtlich, dass bei der niedrigen Spannung viele Elektronen an der Oberfläche gestreut werden und die Anderen in die Probe eindringen. Bei der höheren Beschleunigungsspannung durchdringen diese jedoch das Gewebe, wodurch die erkennbaren Effekte zu Stande kommen. Die SE, die großteils für die Untersuchung der Oberflächentopografie genutzt werden, spielen bei diesem Teil also nicht so eine große Rolle wie die BSE und die Röntgenquanten. Im SE-Bild sind aber die Röntgenquanten nicht sichtbar und die BSE mittelbar über sogenannte SE2-Signale.

5 Keramik

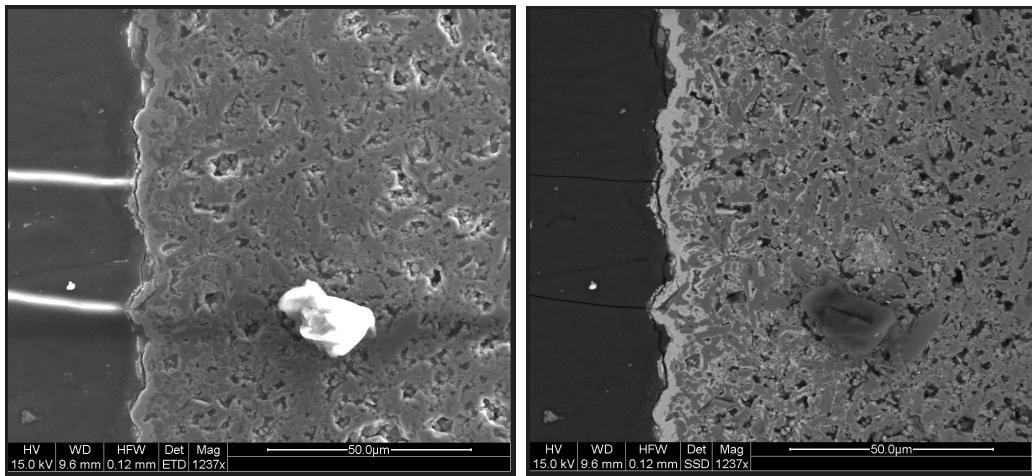
Nun wird eine Keramikprobe in den Versuchsaufbau gegeben, wie in Abbildung 14 sichtbar.



Abbildung 14: Eingebettete Keramikprobe in Versuchsaufbau

5.1 Vergleich SE- und BSE-Abbildung

Bei der Keramikprobe wird nun die gleiche Position jeweils an der gleichen Stelle nur unter Betrachtung der SE oder der BSE untersucht. Zwei so erzeugte Bilder sind nun beispielhaft in Abbildung 15a und Abbildung 15b sichtbar.



(a) Erzeugtes Bild mit SE an einer Keramikprobe (b) Bild mit BSE an der selben Stelle der Keramikprobe

Abbildung 15: Erzeugte Bilder der Keramikprobe

Es wird klar ersichtlich, dass bei dem, mit SE erzeugten Bild, insbesondere die Oberflächentopografie sichtbar wird, was besonders an der Erhöhung in der Mitte des Bild erkannt werden kann. Der Grund hierfür ist, dass diese Elektronen weniger Energie haben und daher nicht so weit in die Probe eindringen. Die BSE dringen in die Probe ein und werden von den größeren Atomen stärker zurückgestreut, wodurch ein stärkerer Kontrast, der sogenannte Materialkontrast, sichtbar wird.

5.2 Bestimmung der Schichtdicke

Um die Schichtdicke einer Schicht auf der Keramikprobe zu bestimmen, wird am BSE-Bild die entsprechende Schicht vermessen. Mithilfe des automatisch angezeigten Maßstabs, kann nun die tatsächliche Schichtdicke errechnet werden. Da offensichtlich keine homogen verteilte Dicke vorliegt, wird diese Messung für mehrere Punkte wiederholt, wie in Abbildung 16 ersichtlich. Dabei wird darauf geachtet, immer den Abstand zu bestimmen, der möglichst orthogonal auf den Rand der Probe liegt. Zusätzlich wurde, wie in Abbildung 16 ersichtlich, rein des Interesses halber, auch noch die Größe von einem Keramik-Korn (grau) und einer Verunreinigung (hell) bestimmt.

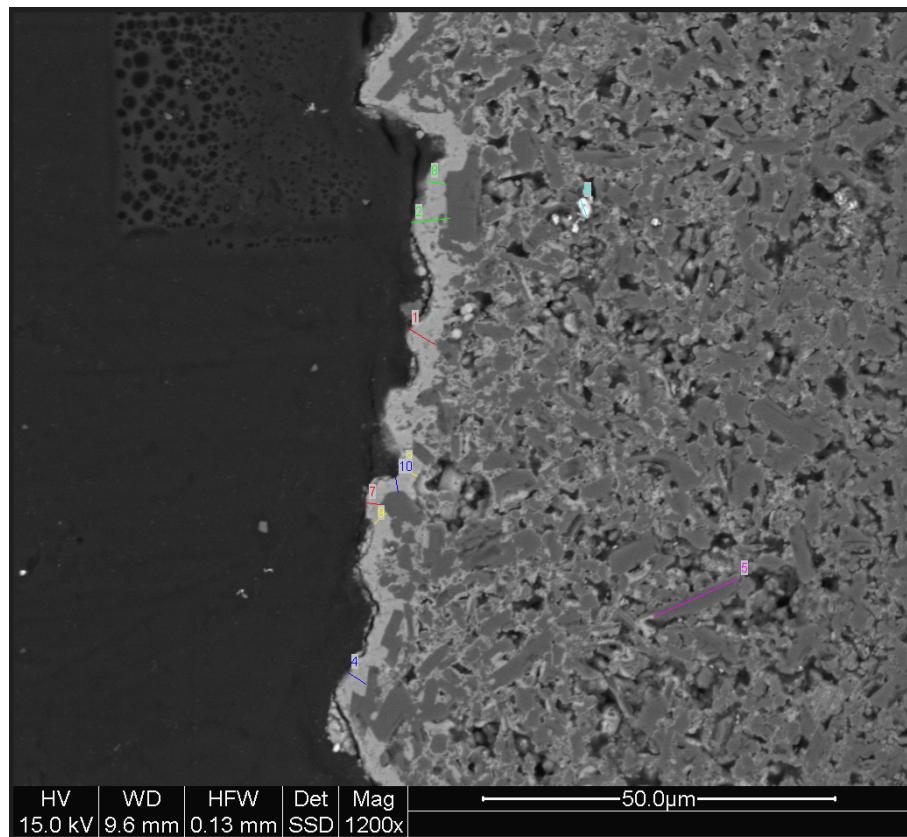


Abbildung 16: Messung der Schichtdicke auf BSE-Bild der Keramikprobe

In folgender Tabelle 1 sind die erhaltenen Messwerte der Schichtdicke aufgelistet. Die Unsicherheit wurde dabei als 1 Pixel angenommen, was im konkreten Fall 100 nm entspricht.

Tabelle 1: Erhaltene Messwerte für die Schichtdicke
 $m_i \dots$ entsprechender Messpunkt
 $d \dots$ gemessene Schichtdicke in nm mit einer Unsicherheit von 100 nm

	d / nm
m_1	4330
m_2	5350
m_3	2380
m_4	2950
m_7	2120
m_8	2380
m_9	2190
m_{10}	2140

Aus diesen Werten ergibt sich folgende mittlere Schichtdicke \bar{d} mit der Standardabweichung σ , welche ein Maß für die Heterogenität der Schichtdicke ist:

$$\begin{aligned}\bar{d} &= 3000 \text{ nm} \\ \sigma &= 1200 \text{ nm}\end{aligned}$$

Für die 2 vermessenen Stellen ergeben sich folgende Durchmesser:

$$\begin{aligned}d_{\text{Korn}} &= (12900 \pm 100) \text{ nm} \\ d_{\text{Verunreinigung}} &= (2200 \pm 100) \text{ nm}\end{aligned}$$

6 Qualitative EDX-Analyse

Unter EDX wird “Energy dispersive x-ray spectroscopy” verstanden. Dies ist eine Analysemethode, um auf die Elemente der Probe zu schließen. Dazu wird der Elektronenstrahl auf eine bestimmte Position der Probe gerichtet. Hier werden die entsprechenden Elektronen in den Atomen ionisiert. “Fallen” nun Elektronen in die so entstandenen Löcher zurück, wird Energie frei, die in Form von Röntgenquanten ausgestrahlt wird. Anhand dieser Quanten kann nun auf die entsprechenden Energien und damit auf die Elemente geschlossen werden, da jedem Element ein signifikantes Spektrum zu Grunde liegt.

Dieses Vorgehen wurde nun für die Keramikprobe an verschiedenen Positionen wiederholt. Eine höhere Nummer der Position in Abbildung 18 - 21, steht dabei dafür, dass die Analyse weiter innen an der Probe durchgeführt wurde, wie in Abbildung 17 sichtbar. Auch wurde nur eine Analyse der Beschichtung, Abbildung 22, und von der reinen Keramik, Abbildung 23, durchgeführt. Da hier mit einem fokussierten Elektronenstrahl gearbeitet wird, ist besonders darauf zu achten, keinen “Beam-Damage” anzurichten.

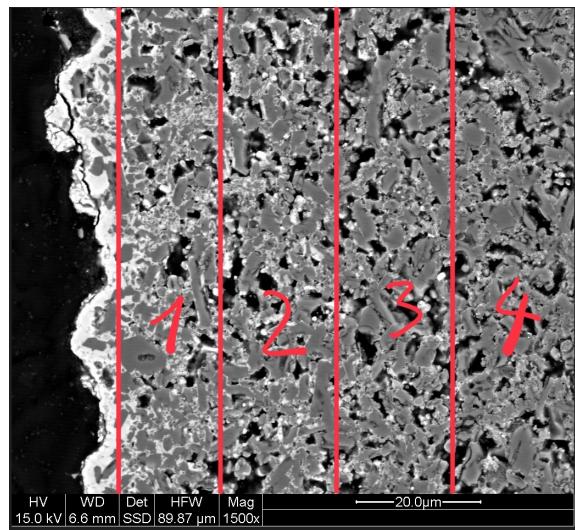


Abbildung 17: Keramikquerschnittes mit eingezeichneten Meßbereichen

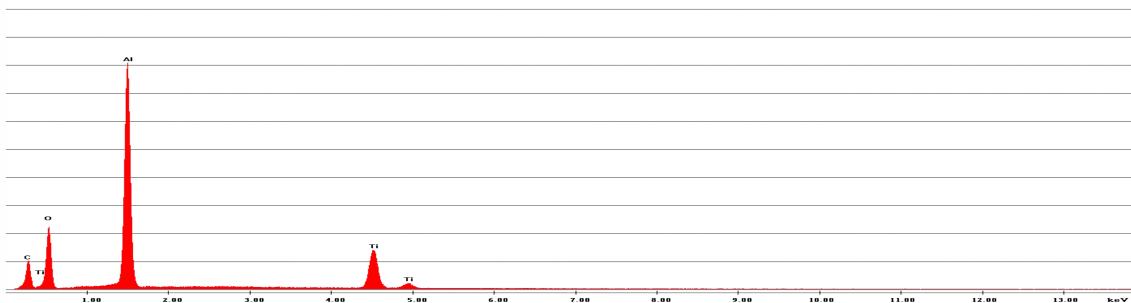


Abbildung 18: EDX-Analyse der Keramikprobe an Position 1 [4]



Abbildung 19: EDX-Analyse der Keramikprobe an Position 2 [4]

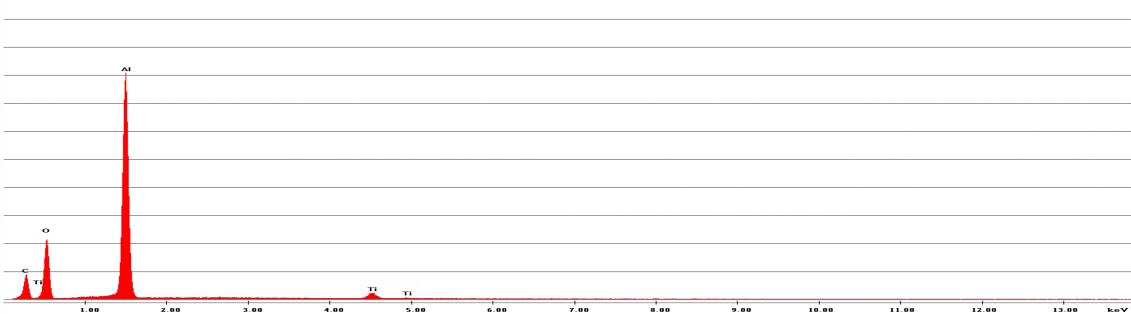


Abbildung 20: EDX-Analyse der Keramikprobe an Position 3 [4]

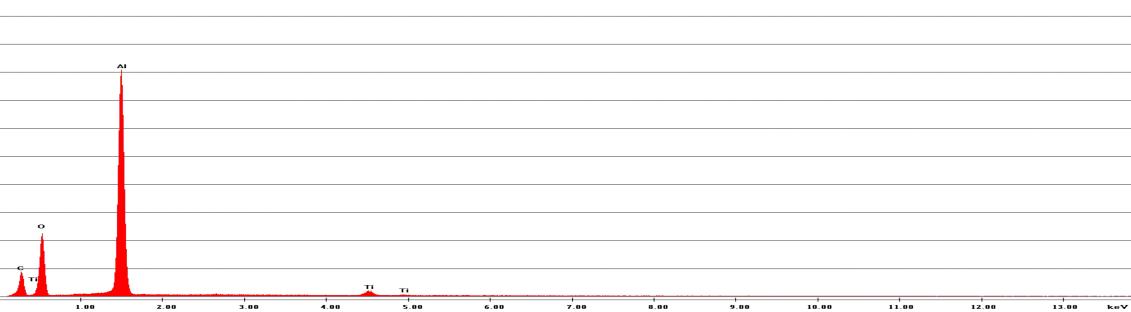


Abbildung 21: EDX-Analyse der Keramikprobe an Position 4 [4]

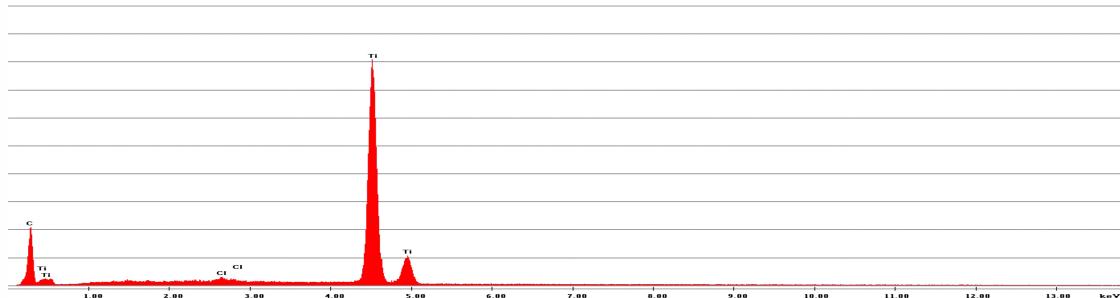


Abbildung 22: EDX-Analyse der Beschichtung [4]



Abbildung 23: EDX-Analyse der Keramikprobe ohne Beschichtung [4]

Beim Vergleich der einzelnen Positionen wird klar ersichtlich, dass der Ti-Anteil, welcher nach Vergleich mit Abbildung 22 klar der Beschichtung geschuldet ist, abnimmt, je weiter man sich in das Innere der Probe bewegt. Dies deckt sich auch mit der Erwartung, da es logisch ist, dass die Beschichtung etwas in die Probe eindringt, der Anteil aber geringer wird, je weiter man sich vom Rand weg bewegt, jedoch nie ganz verschwindet.

7 Quantitative EDX-Analyse

Mithilfe der EDX-Analyse kann auch eine quantitative Aussage über eine Probe getroffen werden. Dazu wird eine 10 c-Münze als Probe in den Aufbau gegeben und

die EDX-Analyse durchgeführt. Bei der Wahl der Position ist darauf zu achten, eine Stelle auszuwählen, an der möglichst keine Verunreinigungen und eine glatte Oberfläche vorliegen, wie in Abbildung 24 sichtbar. Die Analyse wurde mithilfe von 2 verschiedenen Detektoren und Programmen durchgeführt. Das entsprechende Ergebnis ist auch in Abbildung 25 und 26 ersichtlich.

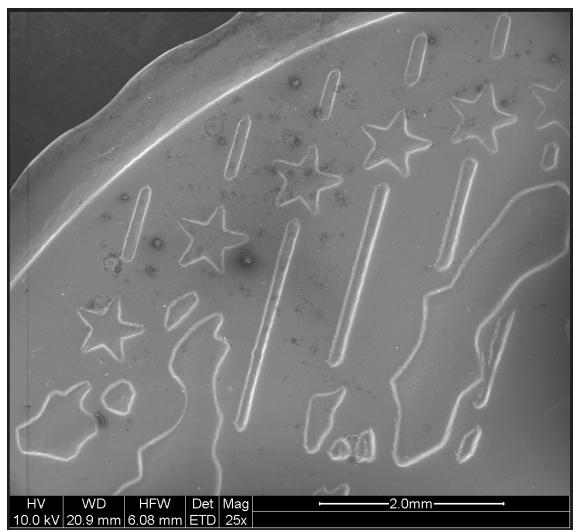


Abbildung 24: SE-Bild der Münzoberfläche [5]

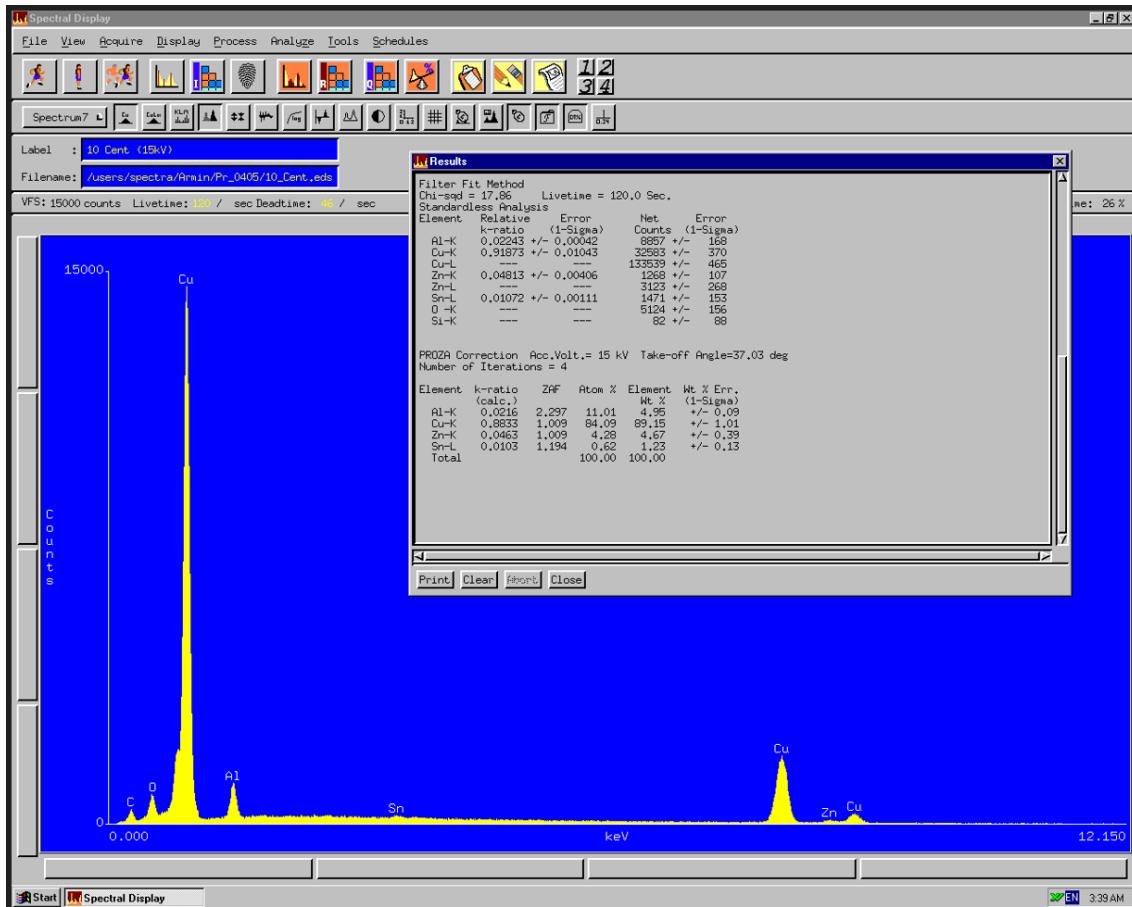
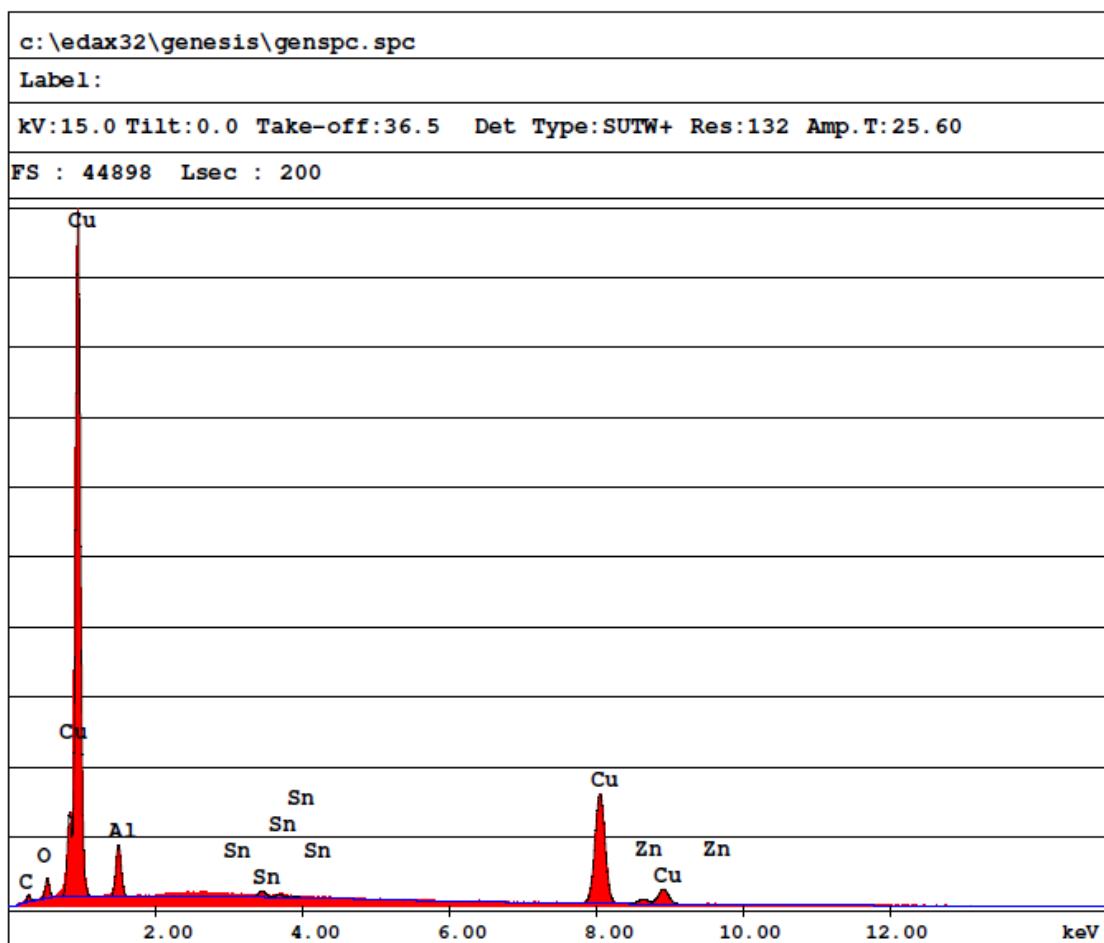


Abbildung 25: Erzeugtes Spektrum der Münzzusammensetzung [6]



EDAX PhiRhoZ Quantification (Standardless)

Element Normalized

SEC Table : User c:\edax32\eds\genuser.sec

Element	Wt %	At %	K-Ratio	Z	A	F
AlK	4.60	10.28	0.0198	1.1605	0.3715	1.0000
SnL	1.61	0.82	0.0134	0.8563	0.9721	1.0000
CuK	88.68	84.18	0.8798	0.9932	0.9989	1.0000
ZnK	5.12	4.72	0.0508	0.9922	1.0003	1.0000
Total	100.00	100.00				

Abbildung 26: Anderes erzeugtes Spektrum der Münzzusammensetzung [6]

Die so erhaltenen Zusammensetzungen sind in folgender Tabelle 2 den entsprechenden Literaturwerten aus [7] gegenübergestellt.

Tabelle 2: Gegenüberstellung der erhaltenen Zusammensetzung aus der EDX-Analyse der 10 c-Münze

Al ... Aluminium

Cu ... Kupfer

Zn ... Zink

Sn ... Zinn

P_{m1} ... erhaltener prozentualer Anteil mit Detektor 1

P_{m2} ... erhaltener prozentualer Anteil mit Detektor 2

P_{lit} ... erhaltener prozentualer Anteil laut Literatur [7]

Element	P_{m1} / %	P_{m2} / %	P_{lit} / %
Al	(4,95 ± 0,09)	(4,60 ± 0,05)	5
Cu	(89,2 ± 1,1)	(88,68 ± 0,05)	89
Zn	(4,6 ± 0,4)	(5,12 ± 0,05)	5
Sn	(1,23 ± 0,13)	(1,61 ± 0,05)	1

Ein Vergleich der erhaltenen Ergebnisse mit den entsprechenden Literaturwerten zeigt, dass die Literaturwerte nicht im Fehlerintervall der durch die Analyse erhaltenen Werte enthalten sind, jedoch in der gleichen Größenordnung liegen. Es kann auch festgestellt werden, dass die mit Detektor 1 erhaltenen Werte meist näher an den entsprechenden Literaturwerten liegen. Eine allgemeine Aussage kann hier jedoch nicht getroffen werden, da jeweils nur eine einzige Position betrachtet wurde und die Literaturwerte sich auf die gesamte Münze beziehen.

Allgemein kann festgehalten werden, dass die EDX-Analyse sehr gut geeignet ist, um einen groben Überblick über das Vorkommen und die Häufigkeiten von gewissen Elementen in einer Probe zu bekommen.

8 Zusammenfassung

Rasterelektronenmikroskopie ist ein sehr bedeutendes Themengebiet, welches ein breites Anwendungsspektrum besitzt. Im Rahmen des Praktikums durften wir uns zunächst mit dem Rasterelektronenmikroskop vertraut machen. Dann wurde eine Polypropylen-Probe in Hinblick auf beschichtete und unbeschichtete Stellen betrachtet und festgestellt, wie sich die Variation der Beschleunigungsspannung auf das entstehende Bild auswirkt. Mithilfe einer Keramikprobe wurde der Unterschied und die Anwendung zwischen SE- und BSE-Abbildungen in Erfahrung gebracht und die Schichtdicke einer Schicht auf der Keramikprobe vermessen. Zum Abschluss wurde noch eine qualitative sowie eine quantitative EDX-Analyse durchgeführt, um die Elemente sowie die prozentuale Zusammensetzung einer Probe zu untersuchen.

Literaturverzeichnis

- [1] A. Zankel und R. Herbert. Vorbereitungsunterlagen zur Praktikumsübung Rasterelektronenmikroskop: Im Rahmen des Praktikums für Fortgeschrittene, LV 511.121. Place: Steyrergasse 17, A-8010 Graz. 2013.
- [2] A. Zankel. Bedampfte Grashüpfer Probe. Place: Steyrergasse 17, A-8010 Graz.
- [3] A. Zankel. Serie an Monte-Carlo-Simulationen der Elektronen Trajektorien durch Wechselwirkungen mit der Papier Probe. Place: Steyrergasse 17, A-8010 Graz.
- [4] A. Zankel. Serie an EDX Spektren von einer 10 cent Münze. Place: Steyrergasse 17, A-8010 Graz.
- [5] A. Zankel. Rasterelektronenbild einer 10 cent Münze. Place: Steyrergasse 17, A-8010 Graz.
- [6] A. Zankel. Quantitative EDX Analyse einer 10 cent Münze. Place: Steyrergasse 17, A-8010 Graz.
- [7] „Amtsblatt NR. 248“. In: *Wiener Zeitung* (24. Dez. 2001). URL: <HTTP://WWW.WIENERZEITUNG.AT>.