

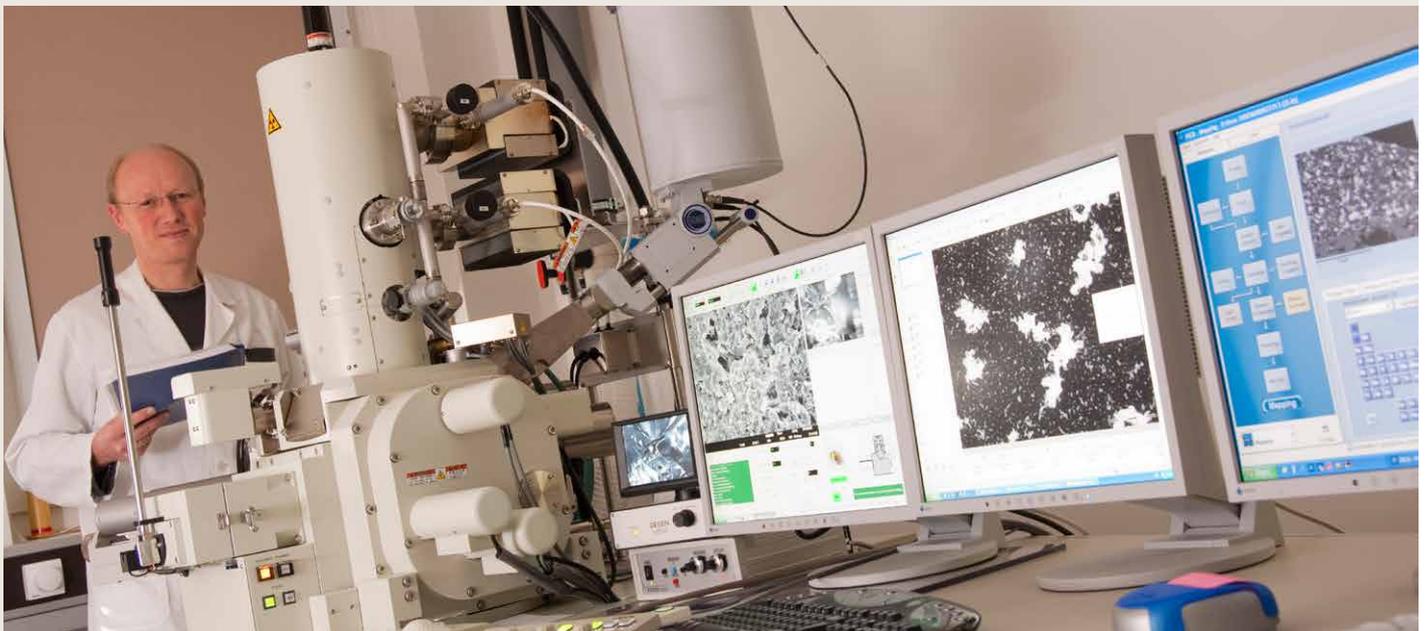
Fokus Analytik

Newsletter der Product Line Analytik

DEZEMBER 2016

Licht- und Rasterelektronenmikroskopie – Energiedispersive Röntgenstrahlanalyse

Erlebnisse im Nanokosmos



Aus einer Mücke einen Elefanten machen? Eine Minilandkarte mit chemischen Elementen erstellen? Mit der Rasterelektronenmikroskopie (REM) gekoppelt mit energiedispersiver Röntgenstrahlanalyse (EDX) ist das durchaus im positiven Sinne möglich. Ein Bild sagt oft mehr als tausend Worte. Erst wenn wir uns Ursachen, Zusammenhänge und Wirkungen vor Augen führen, erkennen wir wichtige Dinge in der richtigen Weise. Ob die „Beleuchtung“ zunächst mit Licht oder direkt mit Elektronen erfolgt, hängt von der Fragestellung und der fundierten Erfahrung der Spezialisten im Labor ab. Ziel ist immer der Blick vom Allgemeinen auf das Besondere.

Oft werden Entwicklungen, Produktqualifizierungen oder Kundenanfragen mit einer sehr großen Bandbreite eingereicht. Hierfür ist an unseren Elektronenmikroskopie-Standorten Darmstadt, Hanau und Marl eine Vielzahl von Analysemöglichkeiten vorhanden, die sich in bester Weise ergänzen. Bei Methoden und Geräten, welche an einem Standort nicht existieren, wird durch intensive Zusammenarbeit der Experten für Abhilfe gesorgt.

Zu Beginn steht oft eine Fotodokumentation an (s. Abb. 1). Mit der Lichtmikroskopie ist die Annäherung an den interessierenden Mikrobereich möglich. Das erleichtert die Zuordnung lokaler Produkteigenschaften wie Strukturparameter, Farbverläufe oder vorhandener Störungen. Mit der Lichtmikroskopie erhält man dabei ein Farbbild, welches schon viele Detailinformationen enthält. Die Auflösung erstreckt sich dabei von weni-

gen Millimetern bis hinab zu einigen Mikrometern (Vergrößerungen bis ca. 1000-fach). Mit Auflicht (Reflexion) oder Durchlicht (Transmission) können interessante Aspekte herausgearbeitet und Abmessungen ermittelt werden. Polarisiertes Licht gibt Informationen zu zahlreichen Polymertypen. Die Lichtmikroskopie beschränkt sich dabei nicht nur auf Feststoffe, sondern ist für Flüssigkeiten ebenfalls bestens geeignet. >>>

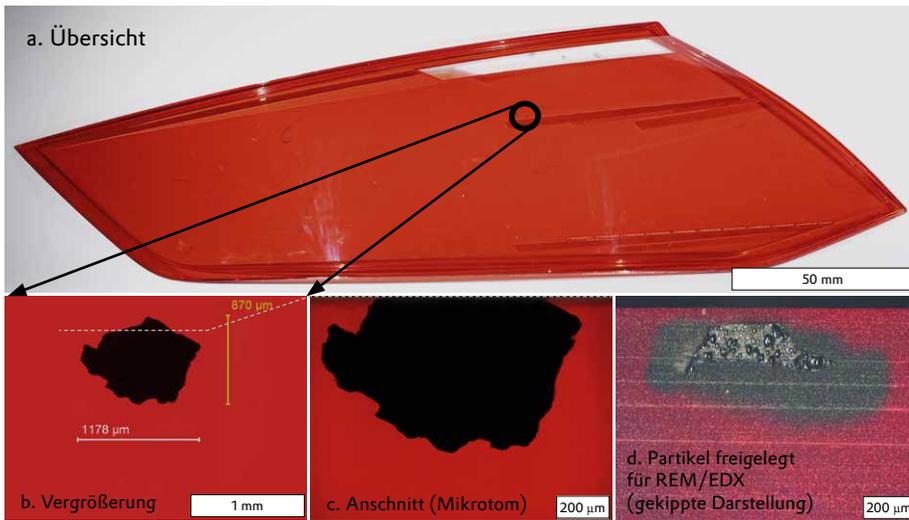


Abbildung 1: Lokalisierung (a) und Visualisierung eines Partikels in einem roten Formteil (PKW-Rückleuchte) im Durchlicht (b) und Präparation eines Querschnittes für REM/EDX (c und d)

➤➤ Weiterführende Untersuchungen mit mehr Detailfülle und Informationen zu den enthaltenen Elementen werden mit REM/EDX durchgeführt. Prinzipiell können damit alle festen Stoffe untersucht werden. Elek-

trisch nicht leitfähige Substanzen erhalten vorher einen leitfähigen Überzug. Je nach REM/EDX-System wird eine Kohlenstoffschicht aufgedampft oder Gold bzw. Gold/Palladium aufgesputtert. Mit einem spezi-

ellen REM-Gerät können aber auch unbeschichtete Feststoffe im sogenannten „Low-Vacuum-Modus“ (bei leichtem Vakuum von etwa 1 mbar) untersucht werden, wobei es dabei allerdings Einschränkungen in der Auswahl des Detektors und der maximalen Auflösung gibt.

Zur Erzeugung aussagekräftiger Bilder (Abb. 3) und eindeutiger Elementcharakterisierungen (Abb. 4) ist eine geeignete Probenpräparation notwendig, die meistens in Absprache mit dem Auftraggeber und in Abhängigkeit von der Fragestellung erfolgt. So können vor der abschließenden Beschichtung mit Kohlenstoff oder Gold/Palladium unterschiedliche Präparationsverfahren eingesetzt werden. Einfache Proben werden lediglich auf einem Probenhalter fixiert und kontaktiert. Um das Innenleben ins Bild zu rücken, werden Sprödrübrüche (Raumtemperatur, Kryobedingungen), Querschnitte (Skalpelli, Mikrotom, Kryomikrotom, etc.) oder (Quer-)Schliffe angefertigt. Partiiell lösliche Proben (z.B. verstärkte Polymere) werden mit passenden Lösungsmitteln „geätzt“, ➤➤

RASTERELEKTRONENMIKROSKOPIE

Für mikroskopische Untersuchungen mit dem REM/EDX-System werden mehrere zur Verfügung stehende Signale zur Bilderzeugung und Elementanalyse genutzt. Jedes Signal hat sein Wechselwirkungsvolumen, eine physikalisch gegebene Auflösung (abhängig von den Material- und Messparametern) und kann für bestimmte Aussagen herangezogen werden. Neben Topografie und Geometrie sind Materialkontraste (abhängig von der Ordnungszahl der enthaltenen Elemente), Elementverteilungen (EDX-Röntgensignal) und weitere Informationen zugänglich.

Funktionsprinzip

Bei der Rasterelektronenmikroskopie (REM, s. Abb. 2) werden in einer Elektronenquelle Primärelektronen

erzeugt. Hierfür verwendet man entweder einen gebogenen Wolfram-Draht oder – um eine deutlich bessere Auflösung zu erhalten – eine Feldemissionskathode (sehr feine Spitze). Die emittierten Elektronen werden in einem elektrischen Feld mit einer Spannung von etwa 5-30 kV beschleunigt. Der so entstehende fokussierte Elektronenstrahl tastet die Probenoberfläche ab. Dieser Elektronenbeschuss führt zur Emission niederenergetischer Sekundärelektronen, zur Rückstreuung hochenergetischer Primärelektronen und zur Entstehung elementsspezifischer Röntgenstrahlung.

Detektion

Während die Sekundärelektronen (SE) aufgrund ihrer

niedrigen Energie aus den obersten Nanometern der Probe stammen und somit die Topographie der Probe abbilden, dringen die hochenergetischen rückgestreuten Primärelektronen (RE) viel weiter in die Probe ein (ca. 1 µm). Deren Intensität ist von der mittleren Ordnungszahl des Probenmaterials abhängig und zeigt die Verteilung verschiedener Materialien (Materialkontrastbild).

Die aus der Wechselwirkung mit der Probe entstehende Röntgenstrahlung ist elementsspezifisch und kann zur chemischen Charakterisierung der Probe genutzt werden. Die energiedispersive Röntgenstrahlanalyse (engl. energy dispersive X-ray analysis, EDX) ermöglicht über einen Intensitätsvergleich auch quantitative Aussagen.

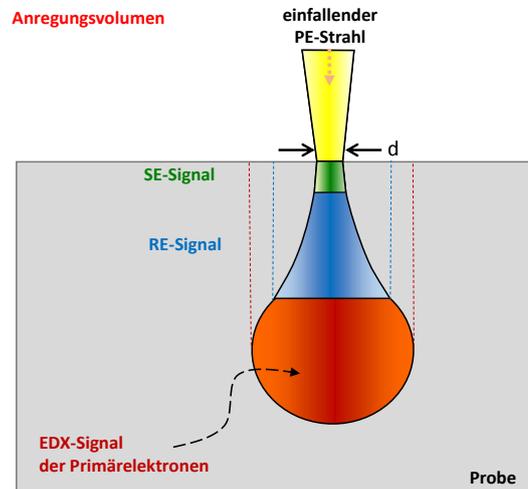
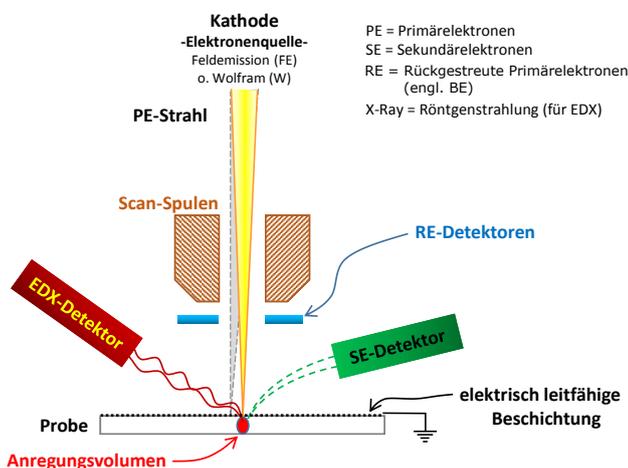


Abbildung 2: Wechselwirkungen und Signale bei REM/EDX: Schematische Darstellung der Anregungen und der Detektoren (links) sowie der entsprechenden Anregungsvolumina (rechts).

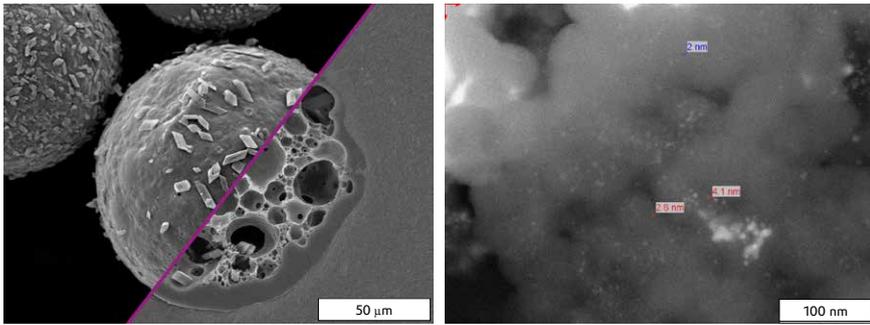


Abbildung 3: Kombination zweier REM-Untersuchungen mit Wolfram-Quelle (links): Oberfläche und Innenleben (mit Poren) eines funktionalisierten Mikropartikels

Hochauflösende Untersuchung am Feldemissions (FE)-REM (rechts): Darstellung und Messung von Strukturen im unteren Nanometerbereich (hier: Metallpartikel auf Kohlenstoff)

►► um typische Merkmale herauszuarbeiten oder unlösliche Zuschlagstoffe (z.B. Glasfasern) komplett zu isolieren. Dünne Schichtsysteme oder Mikropartikel können eingebettet und nach dem Zerbrechen im Querschnitt betrachtet werden.

Eine gute Präparation ist ebenso wertvoll wie eine geschickte Auswahl der Messgeräte und Parameter. Das und die sinnvolle Kombination der unterschiedlichen Signale durch einen erfahrenen Spezialisten führen zu einer optimalen Auswertbarkeit der Messungen.

Durch die Auswertung der element-spezifischen Röntgenstrahlung mit der EDX-Detektion kann ein Element-Mapping erstellt werden (s. Abb. 4). Durch längere Messzeit kann auch ein „Quantitatives Mapping“ berechnet werden, eine semiquantitative Übersichtsanalyse, bei der die verschiedenen Konzentrationen eines jeweiligen Elementes durch unter-

schiedliche Farben dargestellt werden (s. Abb. 5). Damit sind auch mögliche Variationen von Prozessparametern bei der Herstellung und zeitliche Veränderungen während einer Lagerung visualisierbar und mit Maßzahlen zu erfassen.

In einigen Fällen sind die Methoden der Licht- und Rasterelektronenmikroskopie ein erster Einstieg zu weiterführenden Analysen. Höchste Auflösungen und dreidimensionale Darstellungen werden mit der TEM (Transmissionselektronenmikroskopie) erreicht, sobald wichtige Details ergründet werden müssen. Mit der XPS (Photoelektronenspektroskopie) lässt sich die Oberfläche (direkt im Originalzustand) oder auch eine Querschnittfläche chemisch genau charakterisieren und es lassen sich die chemischen Bindungszustände der Elemente bestimmen. Hierbei ist für jeden Auftraggeber die standortübergreifende Zusammenarbeit

im Bereich der Elektronenmikroskopie von großem Vorteil.

Durch unseren Methodenverbund können wir die Ergebnisse auch mit weiteren spektroskopischen Untersuchungen (z.B. XRD, IR, Raman, NMR etc.) untermauern. Je nach Fragestellung wählen wir die entsprechenden Experimente aus, damit Sie die auf Ihre Bedürfnisse zugeschnittenen Ergebnisse erhalten. Ein hohes Qualitätsniveau aller Untersuchungen ist dabei selbstverständlich. Auf Basis ihrer umfassenden Erfahrung werden unsere Spezialisten auch Antworten auf Ihre Fragestellungen liefern.

Gerne erstellen wir Ihnen für Ihre speziellen Fragen ein individuelles Angebot. Bitte sprechen Sie uns an!

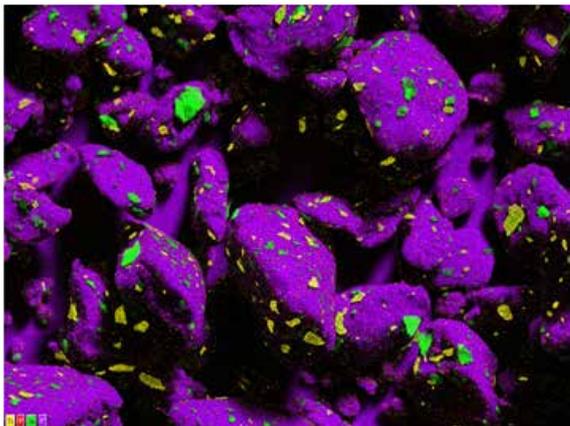


Abbildung 4: EDX-Mapping (Falschfarbenbild): Verteilung der Elemente auf einer Partikeloberfläche. Man erkennt hier größere Titan- bzw. Aluminiumhaltige Partikel sowie eine feine Verteilung von Phosphor auf dem Kohlenstoffgerüst.

Farbkodierung zur Falschfarbendarstellung

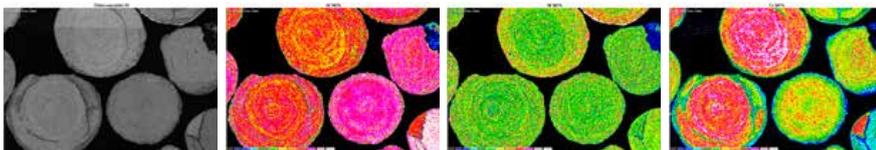


Abbildung 5: REM-Bild (links) und quantitatives Mapping der Elemente Aluminium, Wolfram und Cäsium an einer polierten Querschnittsfläche von Katalysatorpellets. Die verschiedenen Konzentrationen eines jeweiligen Elementes werden durch unterschiedliche Farben dargestellt.

Impressum

Evonik Technology & Infrastructure GmbH
Product Line Analytik

Standort Darmstadt
Kirschenallee, 64293 Darmstadt

Standort Hanau
Rodenbacher Chaussee 4, 63457 Hanau

Standort Marl
Paul-Baumann-Str. 1, 45772 Marl

www.evonik.de/analytik

Kontakt: analytik@evonik.com

Verantwortlicher: Dr. Matthias Janik

Bilder: Evonik

Stand der Information: Dezember 2016