

Abbildung und Analyse von Oberflächen mit Rasterelektronenmikroskop und Elektronenspektrometer^[**]

Von Reiner Holm^[*]

Gestalt und Zusammensetzung einer Oberfläche sind in vielen Fällen (Katalyse, Galvanik, Vorbehandlung von Folien oder Blechen, Korrosion, Passivierung, Adsorption etc.) gleichermaßen von Bedeutung. Daraus erklärt sich das große Interesse an Untersuchungsmethoden, die beide erfassen. Bei nicht zu hohen Ansprüchen bezüglich des räumlichen Auflösungsvermögens, der analytischen Möglichkeiten und der Dicke der erfaßten Oberflächenschicht kann man mit Kombinationsgeräten wie dem Rasterelektronenmikroskop und seinen Zusätzen arbeiten. Muß man die zur gleichzeitigen Abbildung und Analyse eingegangenen Kompromisse vermeiden, so ist man gezwungen, die Untersuchungen auf getrennten Spezialgeräten weiterzuführen. Als Beispiel einer Oberflächenanalysenmethode wird die Photo- und Augerelektronenspektroskopie (ESCA) kurz besprochen.

1. Einleitung

Es ist ein alter Wunschtraum der Naturwissenschaftler, über ein Gerät zu verfügen, mit dem man eine Oberfläche mit möglichst hohem räumlichem Auflösungsvermögen abbilden, d.h. ihre Gestalt studieren kann und das außerdem möglichst weitgehende Informationen über die Zusammensetzung der Oberfläche liefert. Ein solches Universalgerät existiert leider noch nicht, obwohl zahlreiche Versuche dazu mit Elektronen, Ionen und Röntgenstrahlen unternommen wurden^[1]. Man kann das Rasterelektronenmikroskop als gute Näherung von Seiten der Mikroskopie ansehen. Als Ergänzung wird eine spezielle Oberflächenanalysenmethode diskutiert, die Photo- und Augerelektronenspektroskopie bei Anregung mit Röntgenstrahlen (ESCA). Beide Methoden haben gegenüber anderen den Vorteil, daß der Präparationsaufwand gering ist, daß sie universell anwendbar sind und daß sie sich somit für industrielle Routineuntersuchungen eignen.

2. Wirkungsweise des Rasterelektronenmikroskops

Die Idee des Rasterelektronenmikroskops geht zurück auf *M. Knoll* und *M. von Ardenne*. Sie wurde von *Oatley* et al.^[2a] wieder aufgegriffen und zur Abbildung von Oberflächen angewendet.

Das Rasterelektronenmikroskop arbeitet nach dem Stochschnabelprinzip: Das wesentliche sind zwei Elektronenstrahlen, die von einem Rastergenerator synchron gesteuert werden (Abb. 1 und 2). Der Primärstrahl wird in

einer evakuierten Säule durch thermische Emission erzeugt und mit elektromagnetischen Linsen zu einem Bündel von etwa 100 Å Durchmesser fokussiert: er tastet das Objekt Punkt für Punkt, Zeile für Zeile ab. Der Schreibstrahl schreibt das Bild – ebenfalls punkt- und zeilenweise – auf einen Leuchtschirm. Die Vergrößerung ergibt sich aus

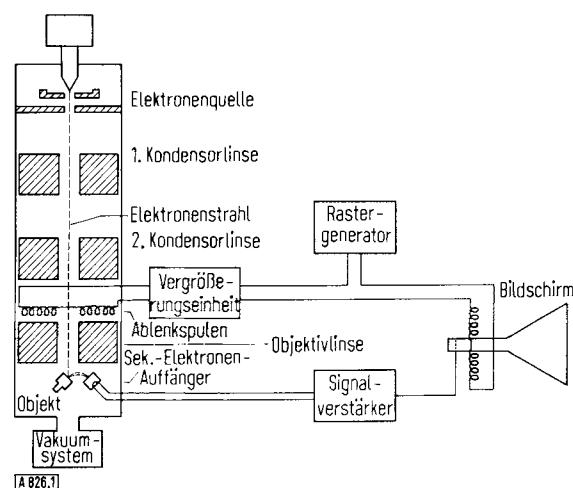


Abb. 1. Blockschematic diagram of a scanning electron microscope („Stereoscan“, Cambridge Scientific Instruments).

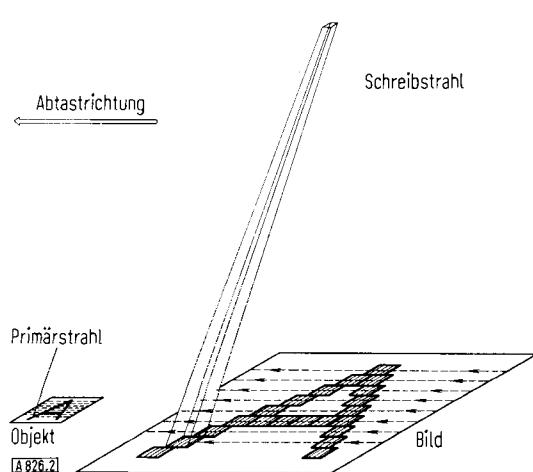


Abb. 2. Bildanalyse und Bildaufbau nach dem Rasterverfahren (nach [2b]).

[*] Dr. R. Holm
Farbenfabriken Bayer AG, Ing.-Abt. Angew. Physik
509 Leverkusen

[**] Da es unmöglich ist, die Vielzahl der rasterelektronenmikroskopischen Veröffentlichungen zu referieren, sei auf folgende Literatursammlungen hingewiesen:

O. C. Wells; IBM Research Center, Post Office Box 218, Yorktown Heights, New York 10598 (USA);

G. Pfefferkorn und U. Ehrenwerth; Institut für medizinische Physik der Universität, 44 Münster, Hüfferstraße 68.

dem Verhältnis von Bildschirmfläche zu abgetasteter Fläche des Objektes.

Trifft der Primärstrahl auf ein Flächenelement des Objekts, so treten Wechselwirkungen zwischen Elektronen und Materie auf (Abb. 3). Zur Abbildung der Oberfläche

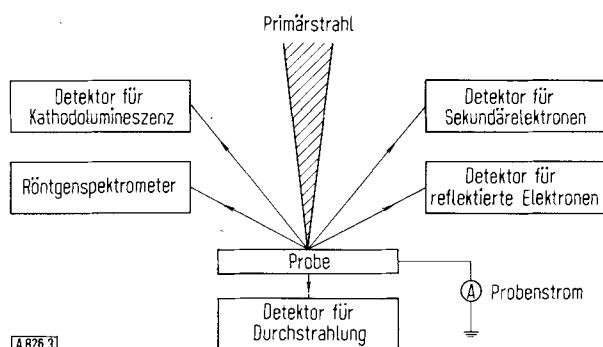


Abb. 3. Wechselwirkungen zwischen Elektronen und Materie, die im Rasterelektronenmikroskop zur Bilderzeugung herangezogen werden.

werden die Sekundärelektronen und die reflektierten Elektronen ausgenutzt. Unter Sekundärelektronen faßt man die inelastisch gestreuten Primärelektronen sowie die z.B. durch Stoßionisation oder Augereffekt von der Substanz emittierten Elektronen zusammen. Sie besitzen eine deutlich geringere Energie als die Primärelektronen und die elastisch reflektierten Elektronen. Die Sekundärelektronen werden von einem seitlich angebrachten Kollektor gesammelt und in der anschließenden Elektronik so verarbeitet, daß ihre Anzahl die Helligkeit des zugehörigen Bildpunktes auf dem Oszillographenschirm steuert. Man ist bei diesem Abbildungsverfahren nicht der Beschränkung irgendeiner Linsenoptik unterworfen. Insbesondere ist die Apertur des Primärstrahls sehr klein (10^{-2} bis 10^{-3} rad ≈ 6 bis 0.06°). Man erzielt so eine Schärfentiefe, die fast 1000-mal größer ist als beim Lichtmikroskop.

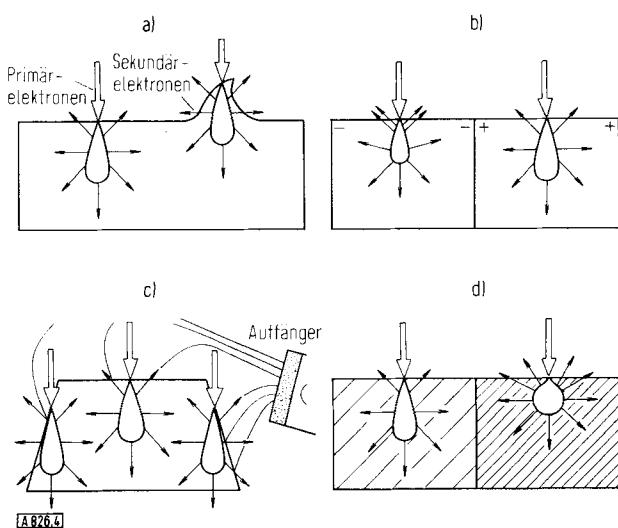


Abb. 4. Kontrastentstehung im Rasterelektronenmikroskop (nach [3b]). a) Einfluß der Gestalt; Erhebungen sind heller als glatte Flächen; b) Einfluß der elektrischen Ladung; Negativ geladene Stellen sind heller als positiv geladene; c) Einfluß der Lage zum Auffänger; Eine dem Auffänger zugewandte Fläche ist heller als eine abgewandte; d) Einfluß der chemischen Zusammensetzung; Schwere Elemente sind heller als leichte.

Wieviele Sekundärelektronen emittiert werden, hängt von den Eigenschaften des getroffenen Objektbereichs ab (Abb. 4)^[3a]. Die Primärelektronen dringen in die Probe ein; im schematisch tropfenförmig gezeichneten Bereich werden durch Stoßprozesse Sekundärelektronen gebildet. Nur wenige von ihnen haben die Chance, die Oberfläche zu verlassen. Die Wahrscheinlichkeit hierfür ist bei einer Spitz oder einer schrägen Fläche größer als bei einer glatten, ebenen Fläche; die Spitz erscheint deshalb hell (Reliefkontrast). Schwere Elemente emittieren besser als leichte (Materialkontrast), negativ aufgeladene Flächenstücke besser als positiv aufgeladene (Potentialkontrast).

Die Sekundärelektronen werden niemals punktförmig vom Auftreffpunkt des Primärstrahles emittiert, sondern stammen stets aus einem gewissen „Diffusionshof“ um den Auftreffpunkt herum. Dieser Diffusionshof ist bei Schwermetallen besonders klein, deshalb kann hier ein Auflösungsvermögen von etwa 200 Å erreicht werden; dem entspricht eine förderliche Vergrößerung von 5000- bis 10000-fach.

Leitfähige Objekte können im Rasterelektronenmikroskop ohne besondere Vorbehandlung untersucht werden. Isolatoren muß man zur Vermeidung störender Aufladungen mit leitfähigen Stoffen bedampfen. Man wählt als gut haftenden leitfähigen Überzug Kohle und dampft darauf wegen des besseren Auflösungsvermögens und der höheren Sekundärelektronenemission eine ca. 200 Å dicke Goldschicht.

3. Anwendungsmöglichkeiten des Rasterelektronenmikroskops

Die Bildbeispiele, die hauptsächlich aus den Bereichen der Verfahrens- und Anwendungstechnik stammen, zeigen nur einen kleinen Ausschnitt der vielseitigen Einsatzmöglichkeiten des Rasterelektronenmikroskops. Das als Staubfilter eingesetzte Faservlies (Abb. 5) und die geknotete Wollfaser (Abb. 6) demonstrieren die Schärfentiefe des Mikroskops.

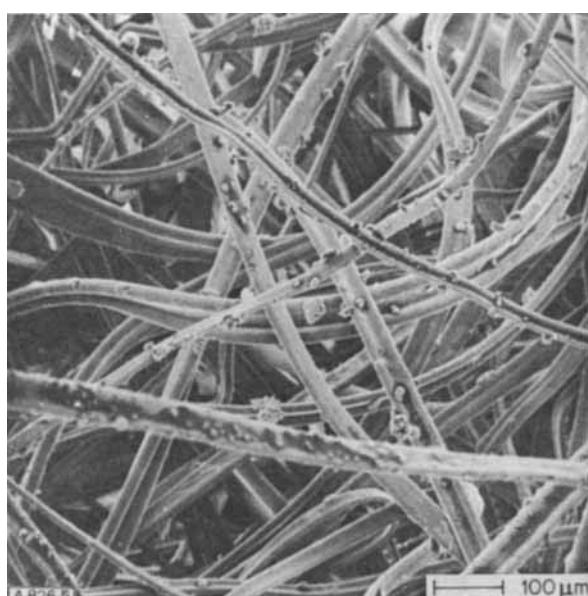


Abb. 5. Faservlies, als Staubfilter eingesetzt.



Abb. 6. Geknotete Wollfaser.

Beim Polybutadienlatex in Abb. 7 erkennt man deutlich die Diatomeenerde, mit der er rieselfähig gemacht wurde. Abb. 8 zeigt eine ungleichmäßig korrodierte Metalloberfläche. In den Vertiefungen liegen Reste der nicht leitenden Korrosionsprodukte. Sie erscheinen im Gegensatz zum lichtoptischen Bild durch Aufladung hell.

Die Abbildungen 9 bis 12 zeigen einige Stufen aus der Lederverarbeitung^[4]. Die Narbenschicht (Abb. 9) wird geschliffen (Abb. 10), dann imprägniert (Abb. 11) und gründiert (Abb. 12). Darauf kann nun der Lack aufgetragen werden. Man vergleiche damit die Oberfläche einer als Syntheseleder verwendbaren, mikroporösen Folie (ohne Finish) in Abbildung 13. – In Pyrolyseöfen findet man manchmal Kohlenstoff-Kristalle mit der theoretisch geforderten Wickelstruktur^[5]. Der in Abbildung 14 dargestellte Zwillingskristall entstand durch das Zusammenwachsen zweier eng benachbarter zylindrischer Kristalle, von denen ursprünglich jeder seine eigene Wickelstruktur hatte.



Abb. 8. Korrodierte Stahloberfläche.

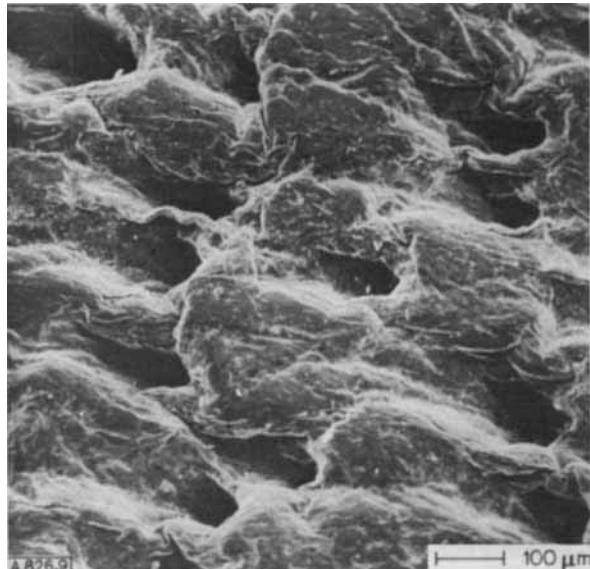


Abb. 9. Narbenschicht des Leders.

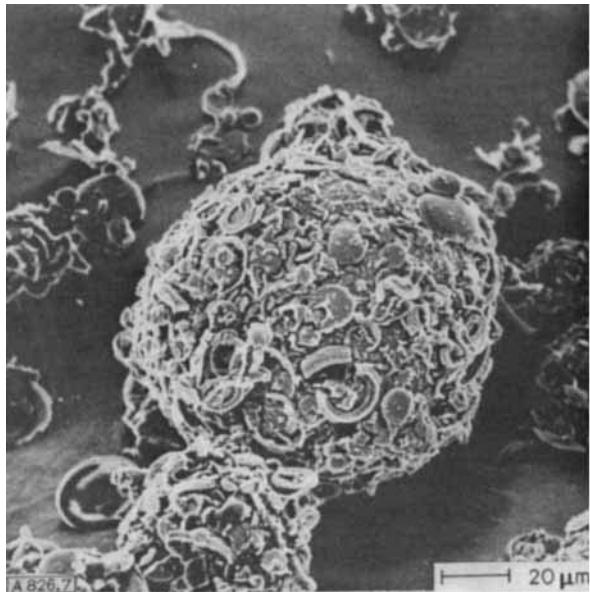


Abb. 7. Durch Diatomeen rieselfähig gemachter Latex.

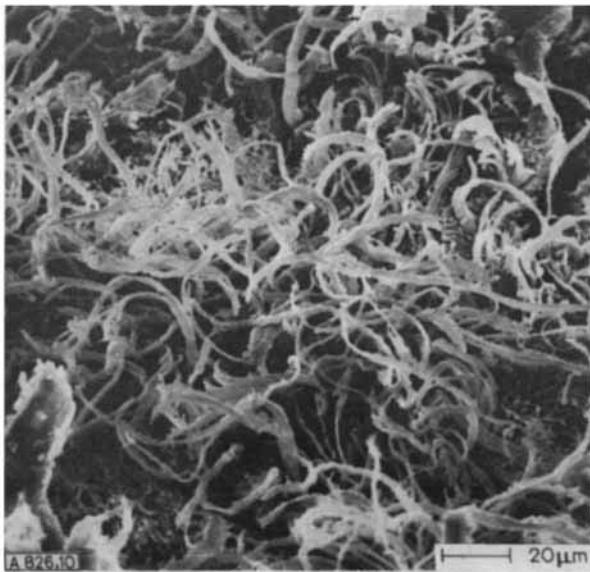


Abb. 10. Narbenschicht des Leders, geschliffen.

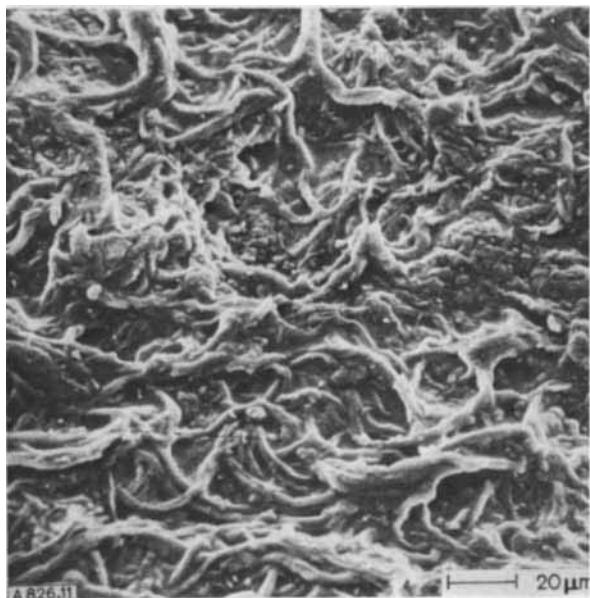


Abb. 11. Narbenschicht des Leders, geschliffen und imprägniert.

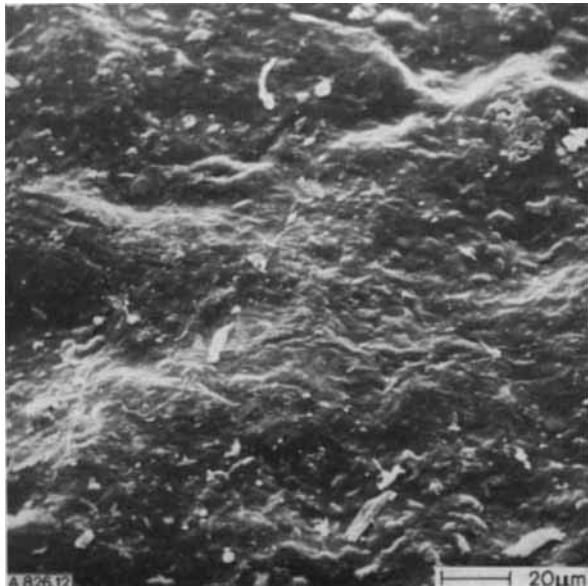


Abb. 12. Narbenschicht des Leders, geschliffen, imprägniert und grundierte.

Infolge der Schärfentiefe ist es mit dem Rasterelektronenmikroskop sehr leicht, Bruchflächen z. B. von Hochpolymeren zu photographieren. Die Interpretation der Bilder im Sinne einer Beziehung zwischen der Morphologie der Bruchfläche und dem makroskopischen Deformationsverhalten des Hochpolymeren steht noch am Anfang. Zu berücksichtigen sind die physikalische (z. B. Leerstellenkonzentration) und die chemische Struktur des Materials (z. B. bei ABS der Aufbau aus Styrol-Acrylnitril-Copolymerisatmatrix mit diskontinuierlich verteiltem Polybutadien) sowie Merkmale, die mit dem Bruchvorgang selbst zusammenhängen (z. B. Dehnungsgeschwindigkeit).

Die Abbildungen 15 und 16 geben hierfür ein anschauliches Beispiel: ABS-Polymerisat, Dehnungsgeschwindigkeit und Bruchtemperatur sind in beiden Fällen gleich. Abbildung 16 weist die für einen Zähbruch typische Zipfelstruktur auf, während Abbildung 15 einem Sprödbruch, etwa

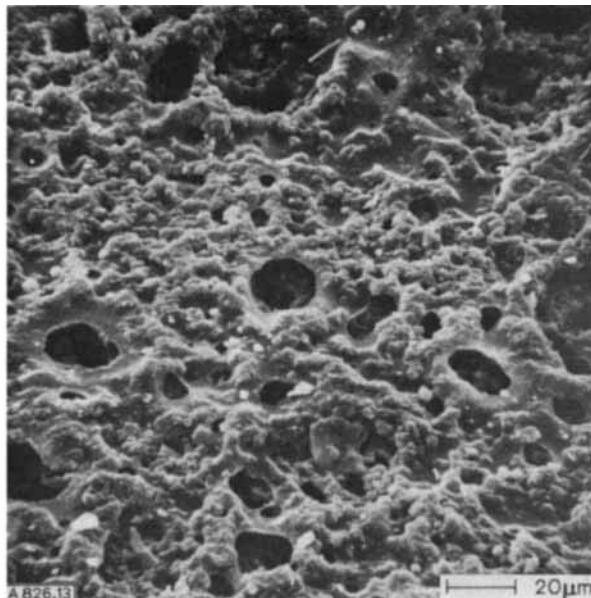


Abb. 13. Ungefinishte Oberfläche einer mikroporösen Folie.



Abb. 14. Kohlenstoffkristall aus einem Pyrolyseofen.

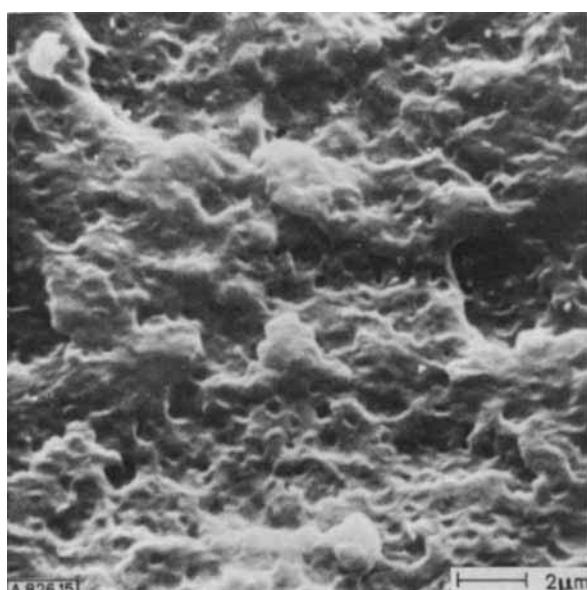


Abb. 15. Bruchfläche eines ABS-Kunststoffs nach langem Lagern.

einem Tieftemperaturbruch, ähnelt. Der Unterschied liegt in der physikalischen Struktur: Die Probe von Abbildung 16 ist frisch extrudiert, die Probe von Abbildung 15 wurde dagegen längere Zeit bei Raumtemperatur oder etwas darüber gelagert. Das Beispiel zeigt, daß Bruchflächenuntersuchungen bei Polymeren nur dann sinnvoll sind, wenn thermische und mechanische Vorgeschichte genügend berücksichtigt werden^[6].

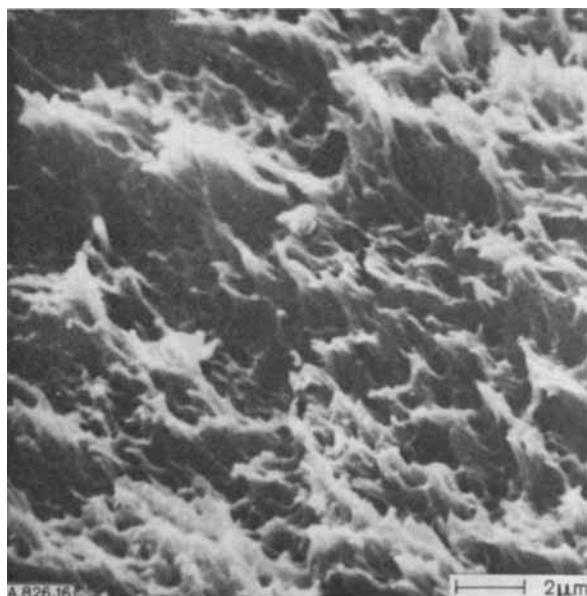


Abb. 16. Bruchfläche eines frisch extrudierten ABS-Kunststoffs.

Die Eigenschaften von glasfaserverstärkten Kunststoffen hängen stark von der Haftung zwischen Matrix und Glasfaser ab, und man ist bemüht, durch den Einsatz besonderer Haftvermittler die Haftung zu verbessern^[7]. Abbildung 17 ist typisch für schlechte Haftung: Lange, unbenetzte Glasfasern ragen aus der Bruchfläche; Abbildung 18 zeigt dagegen relativ gute Haftung: Der Bruch verläuft überwie-

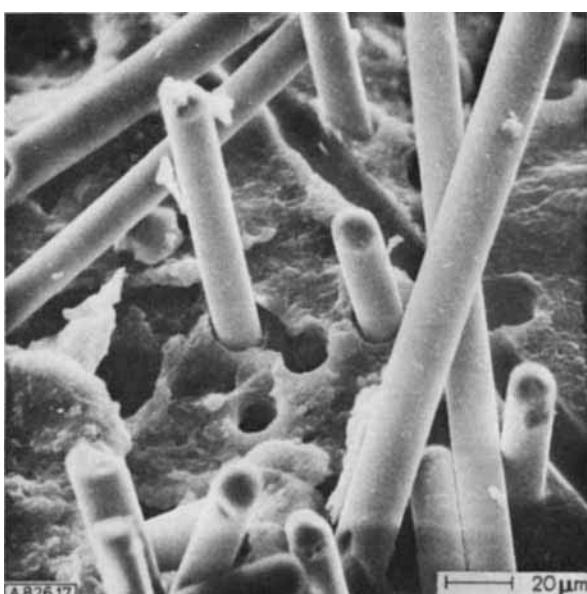


Abb. 17. Bruchfläche eines glasfaserverstärkten Kunststoffs mit schlechter Haftung zwischen Kunststoff und Glasfaser.

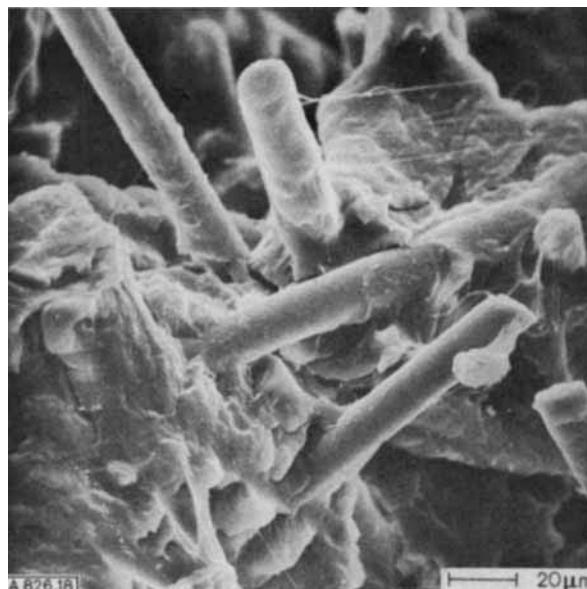


Abb. 18. Bruchfläche eines glasfaserverstärkten Kunststoffs mit guter Haftung zwischen Kunststoff und Glasfaser.

gend in der Matrix, die Fasern sind benetzt. Mechanische Messungen erfassen noch feinere Unterschiede als sie im Rasterelektronenmikroskop zu erkennen sind, nur fehlt ihnen die Anschaulichkeit.

Bei geeigneter Anordnung von Primärstrahl, Probe und Empfänger liefert das Rasterelektronenmikroskop bereits sehr plastische Bilder. Der räumliche Eindruck kann jedoch durch die Aufnahme echter Stereobildpaare noch gesteigert werden^[8]. Leider ist die Höhenmessung analog zur Photogrammetrie aus mehreren Gründen mit großen Fehlern behaftet.

Die in diesem Fortschrittsbericht gezeigten Bilder wurden mit einer Abtastzeit von 40–100 Sekunden aufgenommen. Die Entwicklung neuer Scanningspulen gestattet es jedoch, unter gewissen Einbußen in der Bildqualität, mit Fernsehfrequenz abzutasten und auf diese Weise dynamische Vorgänge wie das Verstrecken von Folien und Fasern im Rasterelektronenmikroskop zu beobachten^[9].

In allen bisher betrachteten Fällen wurde das Rasterelektronenmikroskop allein als Mikroskop verwendet. Auf Grund der Schärfentiefe wird es vor allem zur Abbildung rauher Bruch- und Oberflächen eingesetzt. In zunehmendem Maße interessiert nun über die bloße Abbildung hinaus die Zusammensetzung der Oberfläche. Materialunterschiede lassen sich im Rasterelektronenmikroskop im Prinzip durch selektives Ätzen und Kontrastieren^[10] sowie durch Ausnutzen der verschiedenartigen Wechselwirkungen zwischen Elektronen und Materie erkennen. Als Beispiel für den ersten Weg sei an die Glimmätzung (kalte Verbrennung) mit Sauerstoff z.B. zur Trennung von anorganischem und organischem Material erinnert^[11]. Hierher gehört auch das selektive Herauslösen der Polybutadienteilchen mit Chromschwefelsäure aus ABS-Kunststoffen (Abb. 19) als Vorbehandlung für deren Galvanisierung^[12]. Im folgenden soll ausführlich auf den zweiten Weg eingegangen werden.

Von den in Abbildung 3 angegebenen Wechselwirkungen zwischen Elektronen und Materie wurde bisher nur die

Emission von Sekundärelektronen betrachtet. Die Aufgabe der Helligkeitssteuerung der Bildpunkte können jedoch auch reflektierte, absorbierte (Probenstrom!) oder durchgehende Elektronen (bei Dünnschnitten) übernehmen. Es müssen nicht einmal Elektronen sein, auch Photonen (bei Kathodolumineszenz) oder durch Röntgenquanten ausgelöste elektrische Impulse können dem gleichen Zweck dienen. Das Rasterprinzip erweist sich als

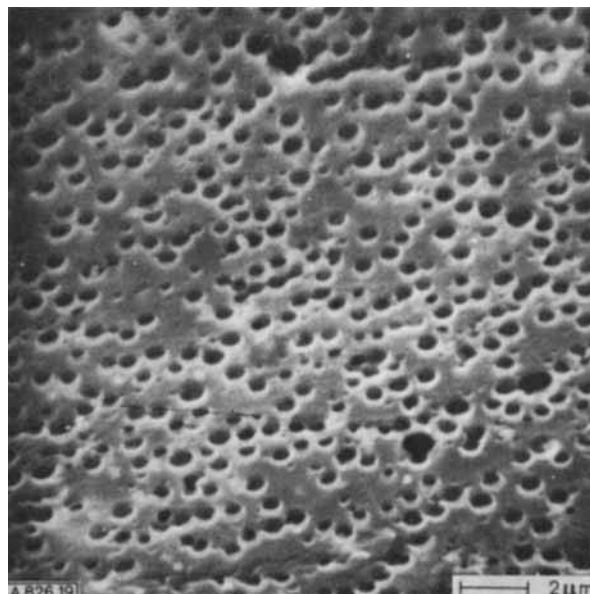


Abb. 19. ABS-Kunststoff, mit Chromschwefelsäure aufgerauht.

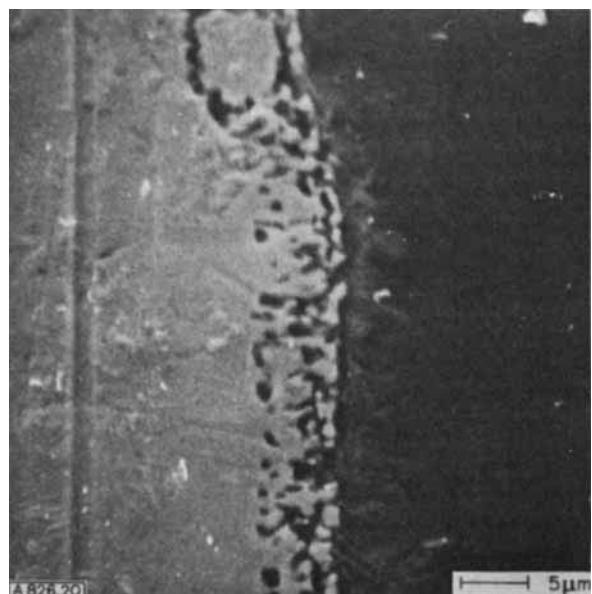


Abb. 20. Grenzfläche Email (dunkel)/Metall (hell) (Schliff).

außerordentlich vielseitig; jede Wechselwirkung bietet andere Möglichkeiten zur Abbildung von Oberflächen oder zur Erkennung von Materialunterschieden. In Abbildung 3 wurde nicht gesondert auf den Augereffekt hingewiesen, der in Abschnitt 3 behandelt wird; die Augenelektronen sind in den Sekundärelektronen enthalten.

In Abbildung 4 wurde bereits erwähnt, daß Sekundärelektronen schwerere Elemente heller als leichte abbilden. Als Beispiel zeigt Abbildung 20 einen Schliff (zur Vermei-

dung von Reliefkontrast!) senkrecht zur Grenzfläche Email/Metall. Das Metall erscheint aufgrund der höheren Ordnungszahl hell, das Email dunkel. Dazwischen verläuft die Trennlinie, deren starke Strukturierung eine gute Haftung verbürgt. Zur Hell-Dunkel-Zeichnung aufgrund des Ordnungszahlen-Unterschiedes kommt noch ein weiterer Effekt, der am Beispiel eines pigmentierten Lackes demonstriert sei^[13, 14]. Abbildung 21 zeigt eine Lackoberfläche, die mit 5 kV Primärstrahlspannung abgebildet wurde. Man sieht nur die Pigmente, die aus der Lackoberfläche herausragen. Bei 20 kV Primärstrahlspannung bietet sich ein völlig anderes Bild (Abb. 22): Es dominiert eine Vielzahl unscharfer heller Flecken. Es handelt sich um Pigmente, die unter der Oberfläche liegen; sie sind hell wegen des Ordnungszahlen-Unterschiedes zwischen Pigment und Lack, und sie sind unscharf aufgrund von Streuprozessen der Elektronen im Lack. Man bildet also im

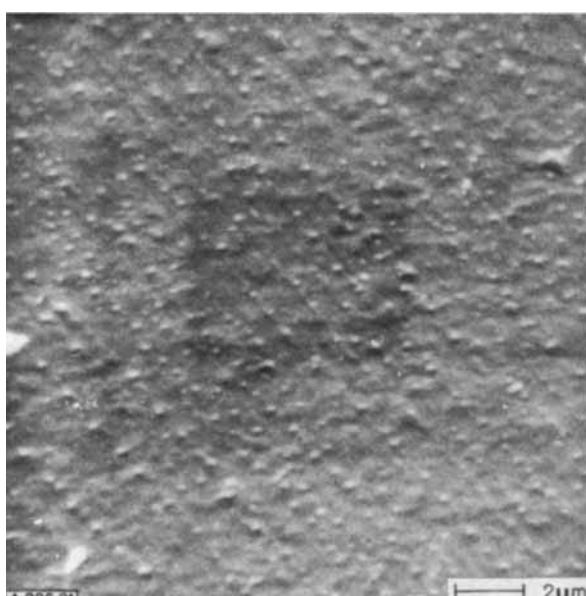


Abb. 21. Oberfläche eines pigmentierten Lackes, Primärstrahlspannung 5 kV.

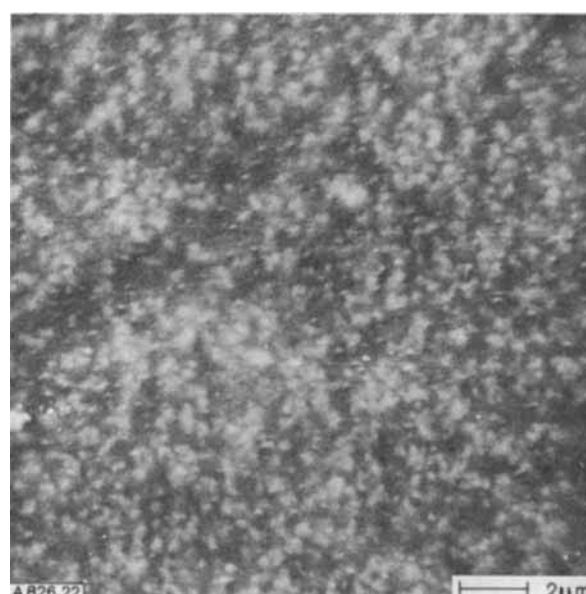


Abb. 22. Oberfläche eines pigmentierten Lackes, Primärstrahlspannung 20 kV.

Rasterelektronenmikroskop niemals die mathematische Oberfläche eines Objekts ab, sondern „sieht“ stets etwas in die Probe hinein^[3a] – wie tief, das hängt von der Eindringtiefe der Elektronen, d.h. von der Primärstrahlspannung und der Massendichte des untersuchten Materials ab.

Ist keine ausreichende Ordnungszahlen-Differenz von Natur aus vorhanden, so kann sie in manchen Fällen durch geeignete Präparation herbeigeführt werden. Bei ABS-Kunststoffen lässt sich die Polybutadienphase mit OsO₄ kontrastieren. Man kann so die Verteilung des Polybutadiens z.B. in einem Spritzgußteil ähnlich sichtbar machen wie die der Pigmente in einem Bindemittel^[10] (Abb. 23, vgl. auch Abb. 19).

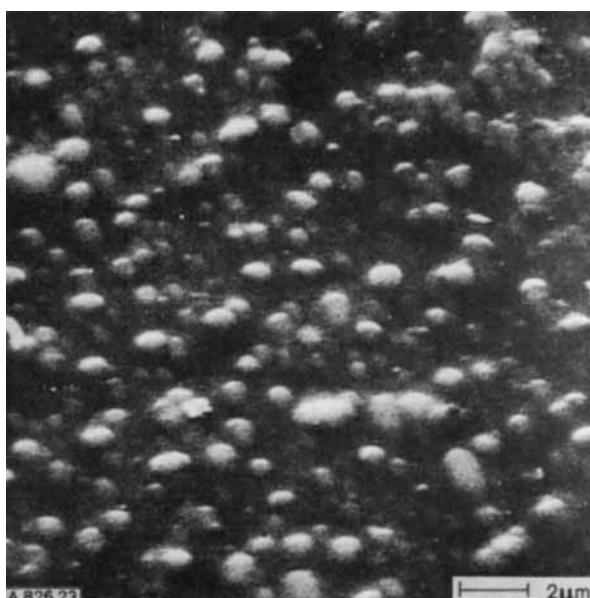


Abb. 23. Oberfläche eines ABS-Spritzgußteiles nach OsO₄-Behandlung.

Eine völlig andere Art der Materialdifferenzierung ermöglicht die Kathodolumineszenz. Die Emission von sichtbarem Licht bei Elektronenbeschuß ist von jedem Oszillographenschirm bekannt. Aber nicht nur die dort verwendeten anorganischen Verbindungen, wie kristallines Zinkoxid oder Zinksulfid, zeigen Kathodolumineszenz, sondern auch eine Reihe organischer Farbstoffe. Vor allem die umfangreiche Palette der Weißtöner ist geeignet, andere organische Stoffe spezifisch zu kennzeichnen. Man erreicht damit eine Materialdifferenzierung, unabhängig von der Ordnungszahl im rein organischen Bereich; es lässt sich eine Art Fluoreszenzmikroskopie mit der Schärfentiefe des Rasterelektronenmikroskops betreiben^[14, 15].

Das Baumwolle/Polyester-Mischgewebe in Abbildung 24 wurde einem Waschtest unterworfen. Dabei nahmen nur die Baumwollfasern Weißtöner aus der Waschflotte auf, die Polyesterfasern nicht. Der Unterschied ist im Sekundärelektronenbild nicht zu erkennen; im Kathodolumineszenzbild (Abb. 25) dagegen erscheinen die Baumwollfasern hell, die Polyesterfasern als dunkle Schatten.

Dünne Ausrüstungsschichten lassen sich mit Sekundärelektronen häufig nur schwer nachweisen. Es empfiehlt sich deshalb, der Ausrüstung Weißtöner zuzusetzen und das Kathodolumineszenzverfahren anzuwenden. Als Beispiel



Abb. 24. Baumwolle-Polyester-Mischgewebe nach Waschtest unter Zusatz von Weißtöner. Aufnahme mit Sekundärelektronen.

diente die Filzfreiausrüstung von Wolle mit Synthappret LKF®. Nur die Schuppen eines Wollfadens (vgl. Abb. 6) sollen dabei verklebt werden, um das Verfilzen zu verhindern. Wenn der gesamte Faden von der Ausrüstung umhüllt wird, gehen die guten Eigenschaften der Wolle bezüglich Wasseraufnahme und -abgabe verloren. In Abbildung 26 ist die erwünschte ungleichmäßige Verteilung der Ausrüstung und insbesondere die Verklebung der Schuppenränder durch Weißtönerzusatz sichtbar gemacht. Andere Anwendungsbeispiele sind Feststellung der Verteilung eines Binders in einem Vlies sowie Aufsuchen von Fehlern in aufgehellten Geweben. Ein gewisses Problem ist die Zerstörung des Weißtönners durch Elektronenbeschuss. Cumarinderivate sind dabei beständiger als Stilbenderivate.

Die bisher besprochenen Wechselwirkungen gestatten nur eine Orientierung für eine Analyse, nicht die Durch-



Abb. 25. Baumwolle-Polyester-Mischgewebe nach Waschtest unter Zusatz von Weißtöner. Aufnahme mit Kathodolumineszenz.

führung der Analyse selbst. Diese wird möglich durch den Nachweis der emittierten Röntgenstrahlen. Faßt man das Rasterelektronenmikroskop als Röntgenröhre auf, so spielt das Objekt die Rolle der Antikathode. Da die Strahlströme im Rasterelektronenmikroskop bei 10^{-10} bis 10^{-12} A liegen, sind die Röntgenstrahlen nicht intensiv genug, um Analysen mit Kristallspektrometern in hinreichend kurzen Zeiten zu gestatten. Für das Rasterelektronenmikroskop ist deshalb die energiedispersive Analyse mit

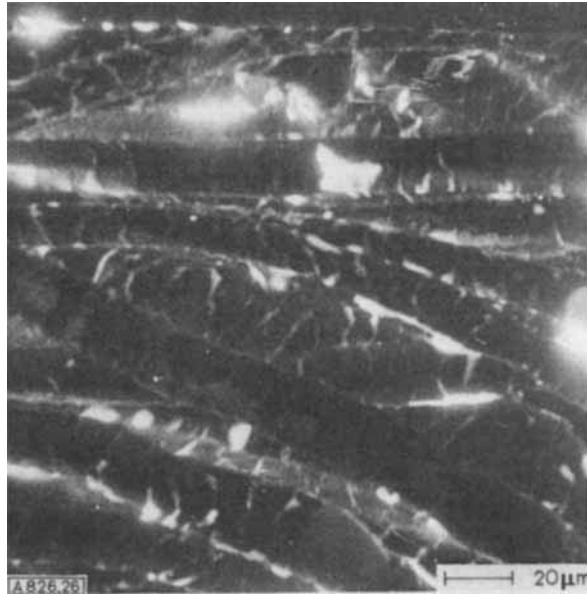


Abb. 26. Mit Synthappret LKF® und Weißtönerzusatz ausgerüstete Wolle. Aufnahme mit Kathodolumineszenz.

Halbleiterdetektoren^[16] günstiger. Da die Halbleiterdetektoren einen größeren Raumwinkel erfassen, sind sie auch aus geometrischen Gründen in diesem Fall dem Kristallspektrometer vorzuziehen.

Das System arbeitet nach folgendem Prinzip (Abb. 27):

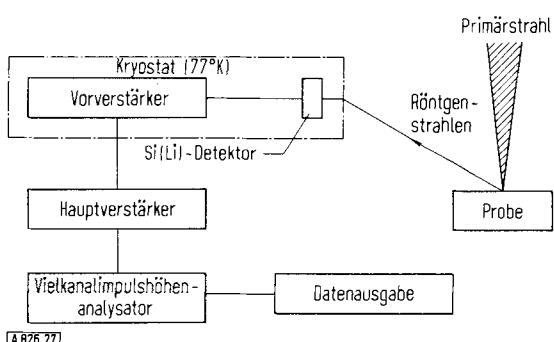


Abb. 27. Energiedispersives Röntgenspektrometer am Rasterelektronenmikroskop.

Der Halbleiterkristall setzt die Röntgenstrahlen um in elektrische Impulse, deren Höhe proportional zur Energie der einfallenden Röntgenquanten ist. Diese Impulse werden verstärkt und in einem Vielkanalimpulshöhenanalyseator sortiert und gespeichert. Nach einigen Minuten Zählzeit erhält man das Energiespektrum der charakteristischen Röntgenstrahlen derjenigen Elemente, die in dem vom Primärstrahl getroffenen Bereich enthalten sind.

Die Halbleiterindustrie liefert heute lithiumgedriftete Siliciumdetektoren mit einem Energieauflösungsvermögen von besser als 200 eV; mit ihnen lassen sich die Elemente mit einer Ordnungszahl $Z > 11$ nebeneinander nachweisen und trennen.

Auf den ersten Blick ähneln die Verhältnisse beim Rasterelektronenmikroskop denen bei der Mikrosonde (Elektronenstrahlmikroanalysator). Beide Geräte arbeiten nach dem Rasterverfahren, beide nutzen die gleichen Wechselwirkungen zwischen Elektronen und Materie zur Analyse aus, insbesondere die Emission von Röntgenstrahlen. Der Unterschied liegt im Schwerpunkt der Einsatzgebiete. Die Mikrosonde ist ein Analysengerät; die Abbildungsmöglichkeiten dienen hauptsächlich zur Orientierung bei der Durchführung der Analyse und zur Darstellung inhomogener Elementverteilungen. Deshalb wurde weniger Wert auf die Qualität der Abbildung (Durchmesser des Primärstrahles einige tausend Å) als auf weitgehende Analysenmöglichkeiten gelegt: Nachweis auch der leichten Elemente durch hohe Strahlstromintensitäten (10^{-6} bis 10^{-8} A) und große Trennschärfe durch Kristallspektrometer. Das Rasterelektronenmikroskop dagegen ist in erster Linie ein Mikroskop, und will man nicht auf die Vorteile des niedrigen Strahlstromes und der scharfen Bündelung verzichten, so ist man gezwungen, bei den Analysen Einschränkungen hinzunehmen.

Die Information stammt aus einer Oberflächenschicht von bis zu 20000 Å Dicke, je nach Eindringtiefe der Elektronen. Da Röntgenstrahlen in Materie eine größere Reichweite haben als langsame Elektronen, kommen Röntgensignale auch aus noch tieferen Schichten als etwa Elektronen, mit deren Hilfe die Pigmente in Abbildung 22 sichtbar gemacht wurden. Einerseits kann man dies ausnutzen, um oberflächennahe Schichten zu analysieren (mit einer gewissen Variationsmöglichkeit in der Primärstrahldrehung), andererseits darf man nicht ohne weiteres aus einem Spektrum auf die Zusammensetzung des gesamten Objektes schließen.

Die Nachweisgrenze für ein homogen verteiltes Element liegt beim Rasterelektronenmikroskop etwa bei 0.1%; das Verfahren ist also nicht als Spurenanalyse aufzufassen. Der wesentliche Vorteil seiner Kombination mit dem Röntgenanalysenzusatz liegt in der Möglichkeit, inhomogene Elementverteilungen mit hohem räumlichem Auflösungsvermögen zu untersuchen und eine Mikroanalyse durchzuführen. Zur anschaulichen Darstellung dienen Elementverteilungsbilder und Linienanalysen. Man geht vom integralen Röntgenspektrum eines Objektbereiches aus und wählt das Energieintervall, in dem die charakteristische Strahlung des gewünschten Elementes liegt. Im Elementverteilungsbild erscheinen dann die Bereiche hell, von denen Röntgenstrahlen der vorgewählten Energie emittiert wurden. Bei der Linienanalyse wird die Häufigkeit eines Elements längs einer Strecke aufgetragen.

Abbildung 28 zeigt die Oberfläche eines platinierter Titanbleches, das für katalytische Zwecke eingesetzt wurde. Aus dem Röntgenspektrum (Abb. 29) liest man das Vorhandensein von Titan, Platin und Phosphor ab. Die Elementverteilungsbilder (Abb. 30 und 31) sind zueinander komplementär und bestätigen die Vermutung, daß im

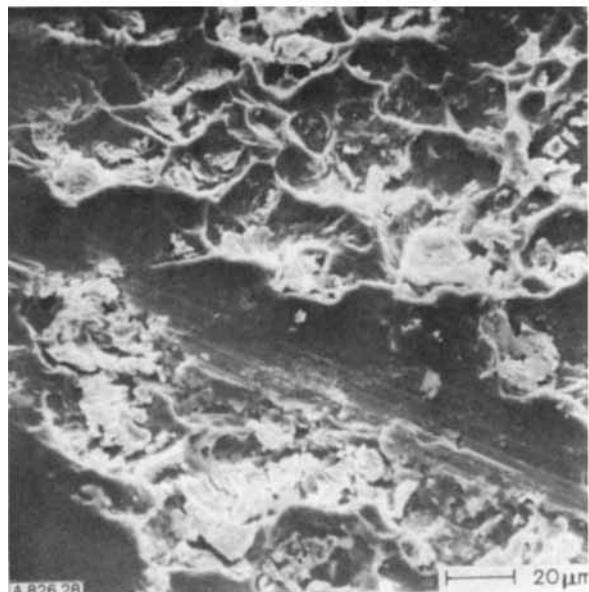


Abb. 28. Oberfläche eines platinierten Titanbleches.

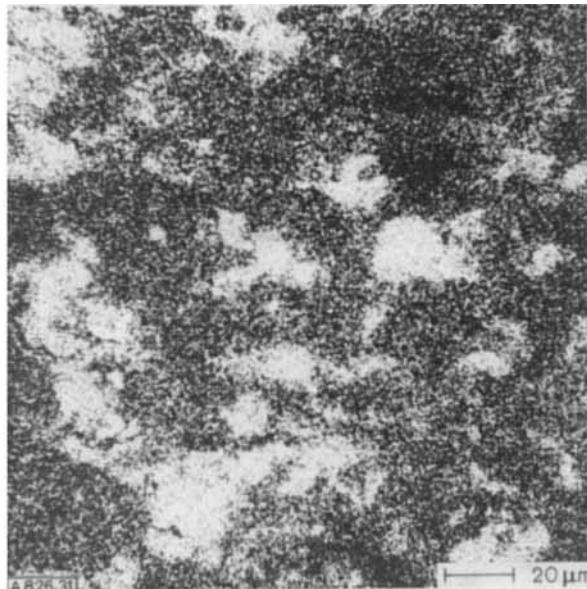


Abb. 31. Platin-Verteilungsbild zu Abb. 28.

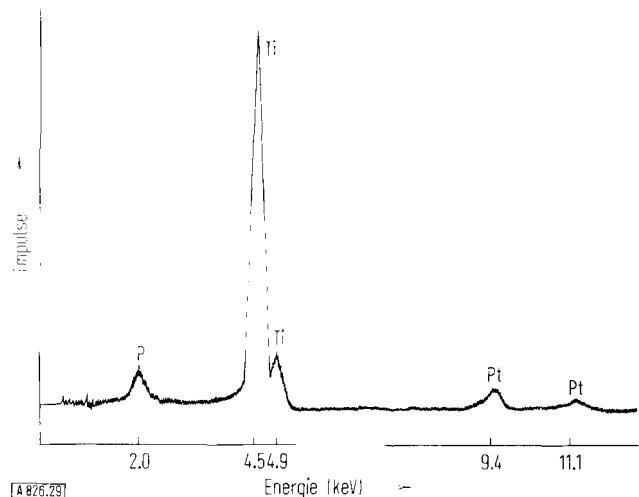


Abb. 29. Integrales Röntgenspektrum zu Abb. 28.

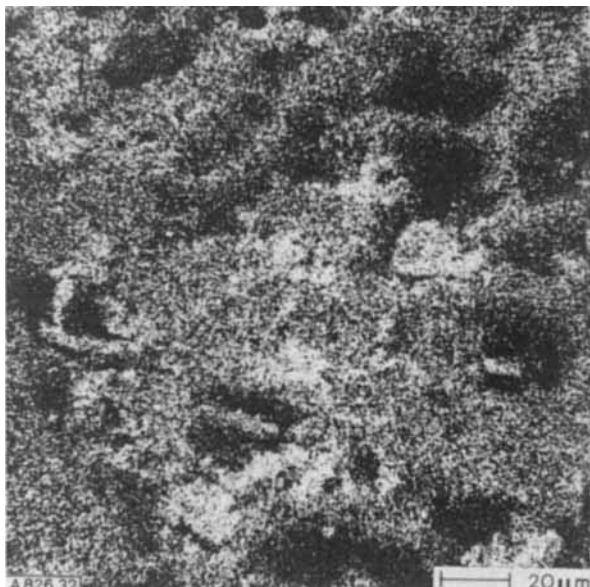


Abb. 32. Phosphor-Verteilungsbild zu Abb. 28.

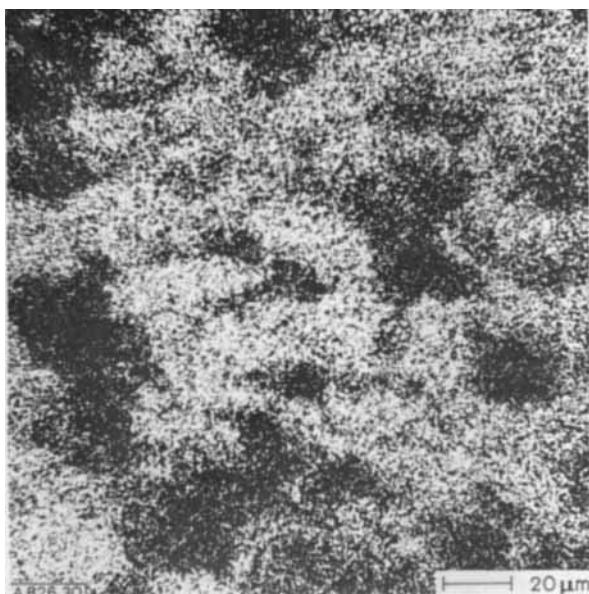


Abb. 30. Titan-Verteilungsbild zu Abb. 28.

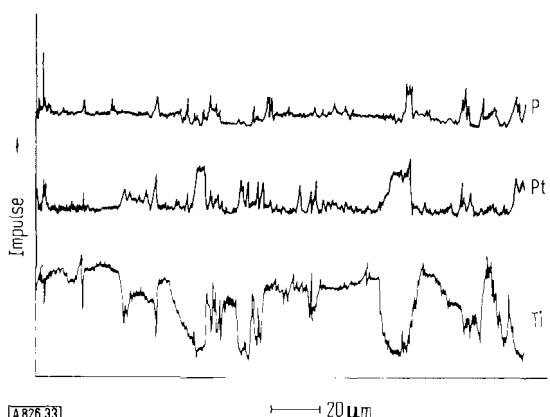


Abb. 33. Linienanalyse zu Abb. 28.

Sekundärelektronenbild Platin hell, Titan dunkel erscheint. Phosphor tritt vor allem am Rande der Platin-Bereiche auf (Abb. 32); dies ist im Sekundärelektronenbild (Abb. 28) nicht zu erkennen. Die gleiche Aussage läßt sich aus der Linienanalyse in Abbildung 33 gewinnen. Das Material wurde entlang der durch Pfeile gekennzeichneten Strecke in Abbildung 28 analysiert.

Das Rasterelektronenmikroskop in Kombination mit dem Röntgenzusatz eignet sich zur leichten Identifizierung von Pigmenten, Füllstoffen oder Fremdkörpern in Kunststoffen, Legierungen, Emails etc. In einer blau eingefärbten PVC-Folie wurden weiße Stippen gefunden, in denen sich bei hoher Vergrößerung nadelförmige Kristalle erkennen

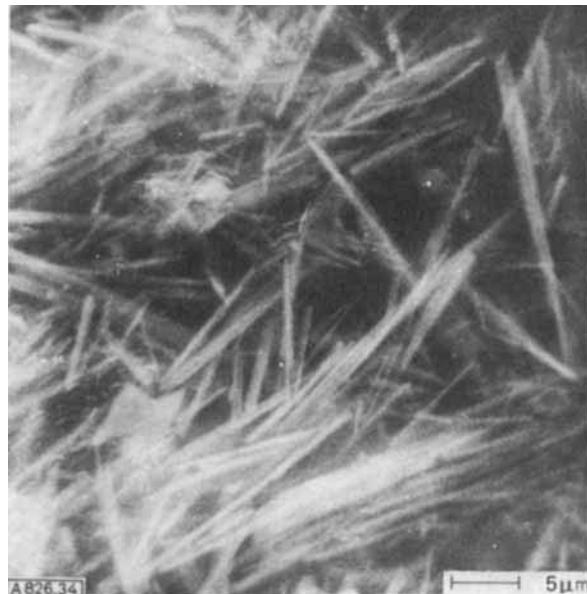


Abb. 34. Ausschnitt aus einer Stippe in einer fehlerhaften PVC-Folie.

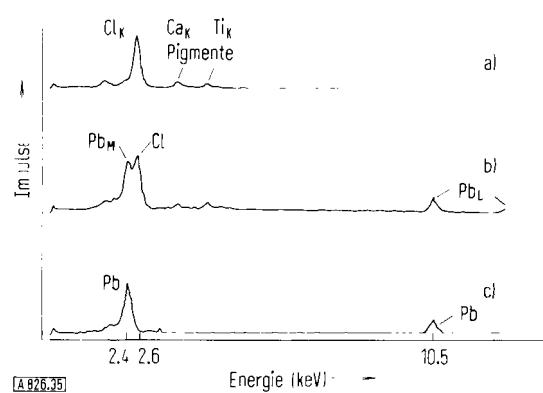


Abb. 35. Röntgenspektrum zu Abb. 34. a) Normaler Bereich, b) weiße Nadeln (dünne Schicht), c) Stippe.

ließen (Abb. 34). Das Röntgenspektrum (Abb. 35) deutet auf Blei und Phosphor. Ein solches Bleisalz wurde dem PVC als Stabilisator zugegeben, aber schlecht dispergiert. – In der Bruchfläche eines austenitischen Stahles wurden Ausscheidungen gefunden (kugelförmige Auflagerungen in Abb. 36), die sich leicht mit dem Röntgenanalysenzusatz analysieren ließen (Abb. 37).

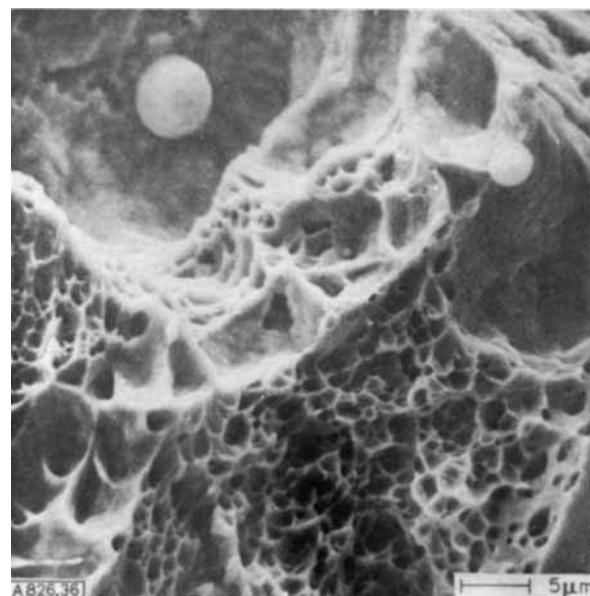


Abb. 36. Bruchfläche eines austenitischen Stahles mit Einschlüssen.

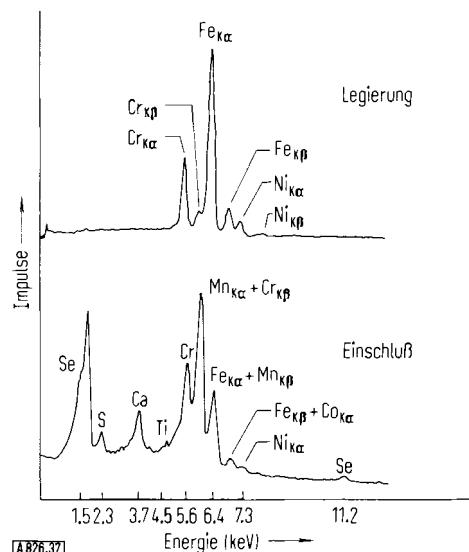


Abb. 37. Röntgenspektren zu Abb. 36.

4. Wirkungsweise und Anwendungsmöglichkeiten des Elektronenspektrometers

Die Untersuchung einer Oberfläche im Rasterelektronenmikroskop hat Grenzen, die sich nicht mehr mit einem Kombinationsgerät zur Abbildung *und* Analyse überwinden lassen. Das räumliche Auflösungsvermögen des Rasterelektronenmikroskops beträgt nur 100–200 Å. Ein höheres Auflösungsvermögen (bis zu wenigen Å) erreicht man durch Untersuchung eines Abdruckes im Durchstrahlungselektronenmikroskop; dies bedeutet jedoch Verzicht auf Materialdifferenzierung und Analyse. Außerdem erfaßt der Röntgendetektor nur die Elemente mit einer Ordnungszahl $Z > 11$. Der Nachweis auch der leichten Elemente geht auf Kosten der Abbildungseigenschaften (Mikrosonde!). Prinzipiell erhält man nur eine Elementaranalyse und keine Aussage darüber, welche Bindungen die Elemente eingegangen sind. Dazu kommt, daß die Information eines Rasterelektronenmikroskop-Bildes (gleich-

gültig ob Oberflächenbild oder Elementverteilungsbild) aus einer Oberflächenschicht von 1000–20000 Å Dicke stammt; typische Oberflächeneffekte, die sich in Schichten von weniger als 100 Å abspielen, gehen dabei aus Intensitätsgründen verloren. Hier helfen Oberflächenanalysenmethoden weiter; ihr Einsatz bedeutet jedoch Verzicht auf Abbildung.

Zur Zeit gibt es nur zwei Oberflächenanalysenmethoden, die den zusätzlichen Forderungen nach breiten Anwendungsmöglichkeiten und relativ geringem Aufwand entsprechen: die Sekundärionenmassenspektroskopie^[17] sowie die Photo- und Augerelektronenspektroskopie^[18], die als Ergänzung zur Rasterelektronenmikroskopie näher betrachtet werden soll.

Mit Elektronenspektroskopie ist hier die Messung der kinetischen Energie von Elektronen gemeint, die eine Substanz unter dem Einfluß von UV-Licht, Röntgenstrahlen oder Elektronenstoß emittiert. Wir wollen uns auf die Untersuchung von Festkörpern bei Anregung mit Röntgenstrahlen beschränken. K. Siegbahn gab diesem Spezialfall den Namen ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis).

Abbildung 38 zeigt das Blockschaltbild eines modernen elektrostatischen Elektronenspektrometers: Röntgenstrahlen (z.B. Al_{Kα}, Mg_{Kα}) fallen auf die Probe; die kinetische Energie der von ihr emittierten Elektronen wird mit Hilfe

eines Kugelkondensators gemessen; als Detektor dient ein Channeltron. Es können alle bis -150°C kondensierbaren Substanzen untersucht werden. Die Messung erfordert ein Vakuum von besser als 5×10^{-6} Torr.

Grundlagen der Elektronenspektroskopie sind der Photo- und der Augereffekt (Abb. 39). Ein Röntgenquant der Energie $h\nu$ sei energiereich genug, um ein Elektron aus der K-Schale eines Atoms mit der Ionisierungsenergie E_K zu lösen. Das so durch Photoeffekt frei gewordene Elektron hat dann die kinetische Energie

$$E_{\text{kin}} = h\nu - E_K$$

Nach diesem Primärprozeß gibt es für das angeregte Atom zwei Möglichkeiten, in den Grundzustand zurückzukehren: Einmal kann ein Elektron z.B. der L_{III}-Schale die Lücke in der K-Schale auffüllen; die dabei freiwerdende Energie wird als K α_1 -Linie abgestrahlt (Röntgenfluoreszenz). Wenn diese Energie größer ist als die Ionisierungsenergie eines L-Elektrons, so kann die Energie im Atom auch ohne das Auftreten von Strahlung neu verteilt werden, wobei ein zweites Elektron emittiert wird (Augereffekt). Für die Energiebilanz können wir so rechnen, als ob ein durch Übergang eines L₁-Elektrons in die K-Schale freiwerdendes Röntgenquant die L_{III}-Schale ionisieren würde. Die kinetische Energie des emittierten L_{III}-Elektrons ist dann

$$E_{\text{kin}} = E_K - E_{L_1} - E_{L_{\text{III}}}$$

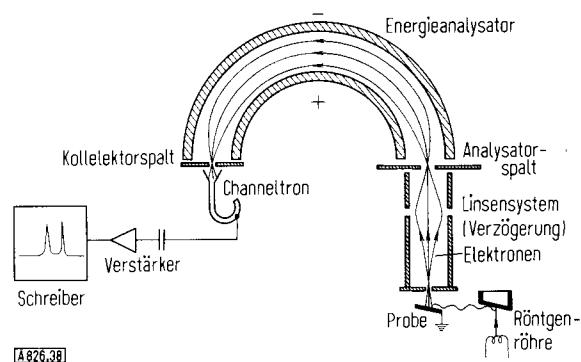


Abb. 38. Blockschaltbild eines elektrostatischen Elektronenspektrometers („ES 100“, AEI Manchester).

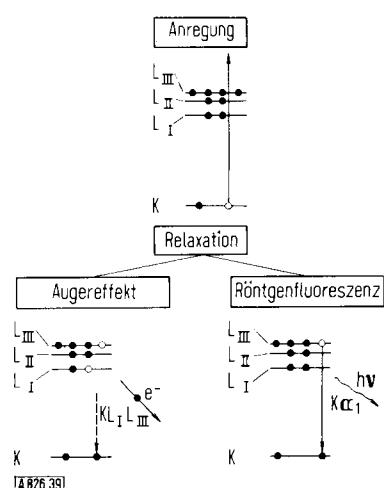


Abb. 39. Photoeffekt, Röntgenfluoreszenz und Augereffekt (nach [18]).

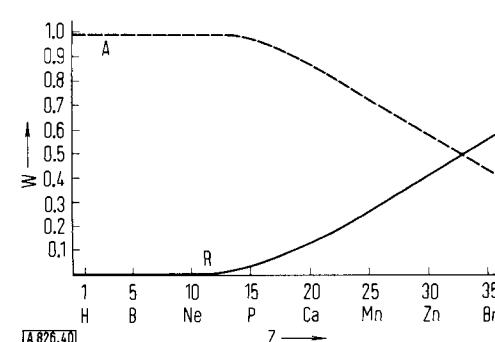


Abb. 40. Wahrscheinlichkeiten (W) für Röntgenfluoreszenz (R) und Augereffekt (A) (nur für K- und L-Schalen) (nach [18]).

Elektronen verlieren beim Durchgang durch Materie Energie. Diese Energieverluste sind jedoch nicht kontinuierlich, sondern quantisiert (Anregung von Plasmonen)^[19]. Dies äußert sich darin, daß im Elektronenspektrum eine Linie stets von einem Ausläufer auf der Seite geringerer kinetischer Energien begleitet ist; die Linie ist von diesem Ausläufer durch mindestens ein Minimum getrennt (vgl. Abb. 41). Man ist also sicher, in der Haupt-

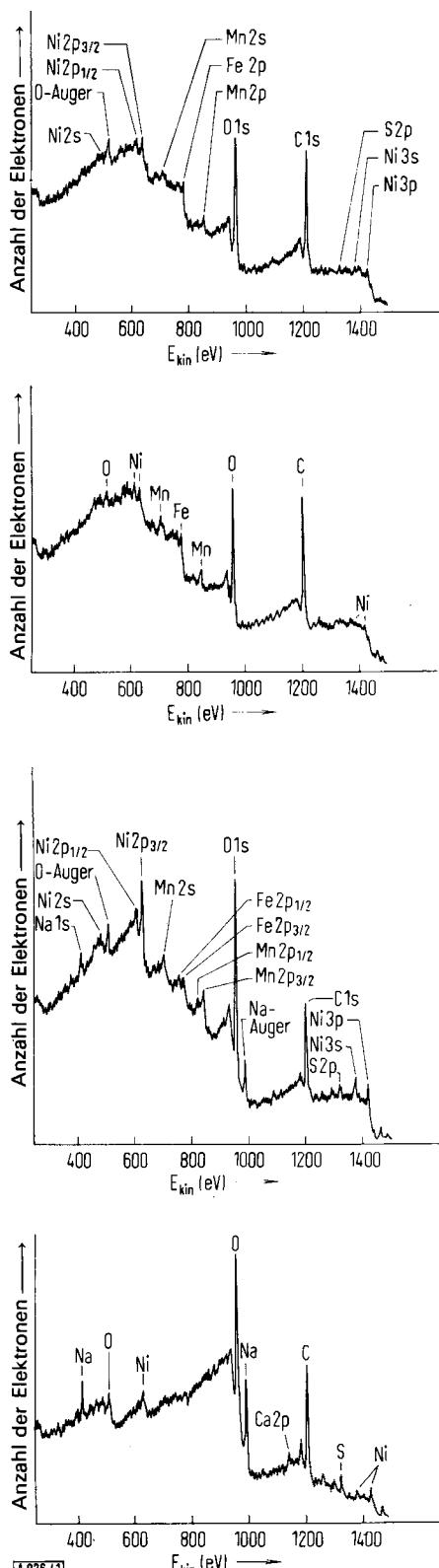


Abb. 41. ESCA-Übersichtsspektren von verschiedenen vorbehandelten Stahloberflächen.

linie diejenigen Elektronen vor sich zu haben, die keinen Energieverlust erlitten haben, entsprechend dem 0-Phonen-Übergang beim Mößbauer-Effekt. Natürlich können zu dieser Linie nur die Elektronen beitragen, die aus den obersten Atomlagen stammen. Damit ist die Elektronenspektroskopie als Methode zur Untersuchung der Oberflächen gekennzeichnet.

Die Breite der Linien im Elektronenspektrum beträgt 1–2 eV. Dazu tragen bei: 1. die natürliche Linienbreite des untersuchten Niveaus, 2. die Breite der eingestrahlten Röntgenlinie. Bis zu zehnmal größer sind die Verschiebungen der Energieniveaus eines Atoms unter dem Einfluß seiner Nachbaratome: chemische Bindung, Wasserstoffbrücken, van-der-Waals-Kräfte, Kristalleffekte usw. Im Nachweis solcher Verschiebungen liegt die Möglichkeit, zur Strukturaufklärung anorganischer und organischer Moleküle im Sinne einer Bestimmung der Oxidationszahl der einzelnen Atome beizutragen. In der Elektronenspektroskopie werden diese Verschiebungen direkt gemessen, während z. B. in der Röntgenfluoreszenz nur die Differenz der Verschiebungen zweier Terme in die Messung eingeht.

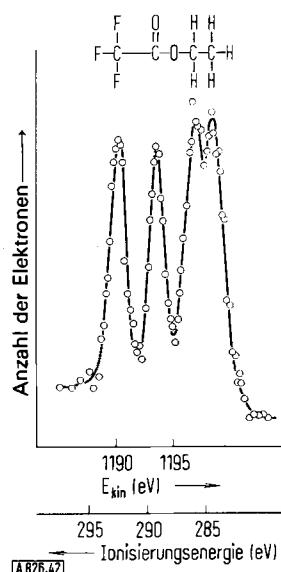


Abb. 42. C1s-Photoelektronenspektrum des Trifluoressigsäure-äthylesters (nach [18]).

Die Größenordnung der chemischen Verschiebungen geht aus dem C1s-Photoelektronenspektrum des Trifluoressigsäure-äthylesters hervor, der Beispieldsubstanz von K. Siegbahn (Abb. 42)^[18]. Wird einem Element in einer polaren Bindung partiell Ladung entzogen, so sind die verbleibenden Elektronen fester an den Kern gebunden. Dies äußert sich in einer höheren Ionisierungsenergie und im Elektronenspektrum in einer geringeren kinetischen Energie der Photoelektronen. Deshalb erscheint die C1s-Linie des Kohlenstoffs der CF₃-Gruppe bei geringerer kinetischer Energie als die C1s-Linie des Kohlenstoffs der CH₃-Gruppe.

Der Gesamtbereich der beobachteten Verschiebungen ist jedoch im Verhältnis zur Linienbreite zu gering, um die anderen spektroskopischen Methoden zur Strukturaufklärung durch ESCA zu ersetzen. Das Verhältnis von maximaler Verschiebung zu Halbwertsbreite liegt in der Größenordnung 10; bildet man das analoge Verhältnis

z.B. für die Kernresonanz, so erhält man eine Zahl über 1000. Der Nachteil der geringen Trennschärfe wird im allgemeinen auch nicht durch den Vorteil, Bindungseffekte an allen beteiligten Partnern studieren zu können, aufgehoben.

Anders liegen die Verhältnisse bei der Oberflächenanalyse. Hier ist jeder Hinweis, der über die Elementaranalyse hinausgeht, eine wertvolle Information über den Bindungszustand, die sonst auf keine andere Weise gewonnen werden kann. In Zusammenhang mit Abbildung 41 wurde bereits darauf hingewiesen, daß die Information eines ESCA-Spektrums aus den obersten Atomlagen stammt. Die mittlere Austrittstiefe der Photoelektronen beträgt bei einer Energie von 1200 eV etwa 20–30 Å^[20]. Damit ist die Elektronenspektroskopie in viel stärkerem Maße eine Methode zur Oberflächenanalyse als etwa die Rasterelektronenmikroskopie. Dennoch bedeutet eine Austrittstiefe von 30 Å, daß nicht nur die oberste Atomlage analysiert wird. Dies hat für die Routineanwendung den Vorteil, daß man auf Ultrahochvakuum verzichten kann, denn eine geringe Adsorption von Restgas bedingt zwar einen Intensitätsverlust, behindert aber sonst die Messung nicht. Die relative große Austrittstiefe der Photo- und Augerelektronen äußert sich z.B. darin, daß man bei an der Luft gelagerten Metallen meist für jede Linie ein Dublett erhält. Die Elektronen mit der geringeren kinetischen Energie stammen aus der Oxid- (oder Hydroxid-) schicht, die Elektronen mit der höheren kinetischen Energie aus dem darunter liegenden Metall. Abbildung 43 zeigt die 4f_{5/2, 7/2}-Photoelektronenspektren von verschiedenen stark oxidierten Wolframblechen. Kennt man die Austrittstiefe bei der betreffenden kinetischen Energie, so kann man aus einem solchen Spektrum außer der Zusammensetzung einer Passivschicht auch ihre Dicke ermitteln.

Weitere Anwendungsgebiete ergeben sich in der Katalyse, bei der Analyse von Adsorptionsschichten, bei der Untersuchung von Vorbehandlungen von Folien oder Blechen (vgl. Abb. 41; die Unterschiede sind im Röntgenspektrum nicht erkennbar, da sie sich nur auf sehr dünne Oberflächenschichten beziehen), im Korrosionsschutz, in der Galvanik oder bei der Analyse von Ausrüstungen auf Fasern. Abbildung 44 zeigt die Analyse eines Haftver-

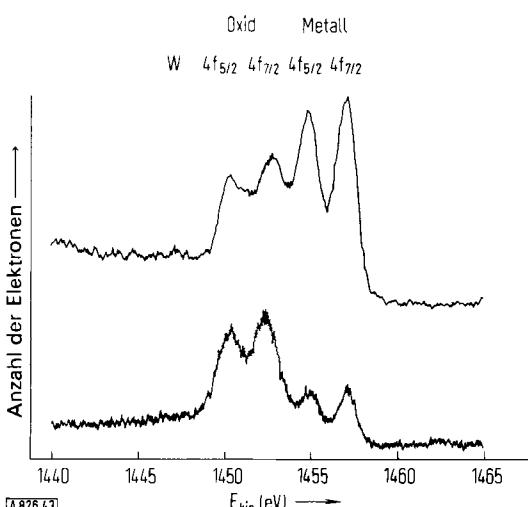


Abb. 43. W4f-Photoelektronenspektren von verschiedenen stark oxidierten Wolframblechen.

mittlers vom Typ Aminosilan auf Glasfasern. Bezuglich der Wirkung eines Haftvermittlers sei an die Abbildungen 17 und 18 erinnert. Aus dem Übersichtsspektrum (Abb. 44 oben) liest man ab, welche Elemente vorhanden sind. Mit gedehnter Abszisse wurden die Bereiche für C1s und N1s (bei verschiedener Spektrometerempfindlichkeit) noch einmal gesondert überfahren. Von Vergleichsmessungen her kennt man energetische Lage, Linienbreite und Linienform des C1s-Niveaus für verschiedenartig gebundene Kohlenstoffatome. Aus der Unsymmetrie der C1s-Linie (linke Flanke) folgt in unserem Beispiel, daß nicht nur C—H-Bindungen, sondern in geringerer Menge (etwa 20%) auch C—O-Bindungen (C—OH oder Esterbindungen) vorliegen.

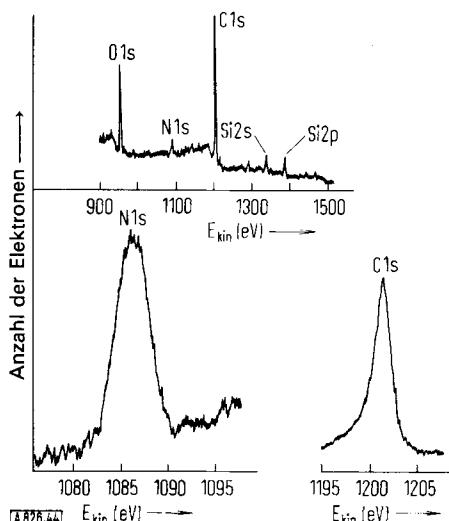


Abb. 44. Elektronenspektrum eines Haftvermittlers auf Glasfasern.

Die meist gut reproduzierbare Linienform gestattet eine graphische oder maschinelle Dekonvolution. Auch die breite N1s-Linie deutet darauf hin, daß der Stickstoff nicht nur in einem Bindungszustand vorkommt.

Da der Augereffekt auch durch Elektronenstoß angeregt werden kann, taucht die Frage auf, ob es nicht möglich ist, Rasterelektronenmikroskop und Elektronenspektrometer zu koppeln. Dies scheitert zunächst bei den käuflichen Rasterelektronenmikroskopen am schlechten Vakuum. Der Druck ist auf mindestens 10⁻⁸ Torr zu erniedrigen, da sonst nur Kontaminationsschichten analysiert werden. Diese Gefahr ist besonders groß bei Auger-Linien geringer kinetischer Energie, da dann auch die Austrittstiefe geringer ist. Betreibt man ein Rasterelektronenmikroskop mit besserem Vakuum (Ionengetterpumpen, Metaldichtungen etc.), so läßt sich der Augereffekt beobachten, er ist auch schon zur Oberflächenanalyse von Metallen herangezogen worden^[21]. Bei Isolatoren stößt man auf Schwierigkeiten infolge elektrostatischer Aufladung. Dazu kommt die Gefahr der Zerstörung der Oberflächenschicht bei intensivem Elektronenbeschluß, die größer ist als die mögliche Schädigung durch Röntgenstrahlen. Das Ausmessen von chemischen Verschiebungen ist nur bei scharfen Auger-Linien möglich. Die häufig beobachtete große Linienbreite röhrt vor allem von der Breite des meist außen gelegenen Niveaus, aus dem das Auger-Elektron stammt, her. Somit ist die Kombination von Elektronenmikroskop und Elektronenspektrometer im Prinzip möglich; in der

Praxis wird man damit jedoch nur die Probleme bearbeiten, die eine Oberflächenanalyse mit hohem räumlichem Auflösungsvermögen verlangen und mit Röntgenfluoreszenzmethoden nicht gelöst werden können.

Eingegangen am 5. März 1971 [A 826]

- [1] H. Seiler: Abbildung von Oberflächen mit Elektronen, Ionen und Röntgenstrahlen. B. I.-Hochschultaschenbücher, Bd. 428/428a. Bibliographisches Institut, Mannheim 1968.
- [2] a) K. C. A. Smith u. C. W. Oatley, Brit. J. Appl. Phys. 6, 391 (1955); b) M. Polke, Glas-Instr.-Tech. 12, 873 (1968).
- [3] a) H. Seiler, Beitr. elektronenmikroskop. Direktabb. Oberfl. 1, 27 (1968); b) P. R. Thornton, Science 1965, 66.
- [4] W. Speicher, Bayer Farben Revue, Sonderheft 11 (1969).
- [5] R. Weisbeck, Carbon, im Druck.
- [6] L. Morbitzer, K. H. Ott, H. Schuster u. R. Bonart, Angew. makromol. Chem. 14, 147 (1970).
- [7] W. Fischer u. L. Morbitzer, Angew. makromol. Chem. 9, 47 (1969).
- [8] R. Blaschke u. K. Fecher, Beitr. elektronenmikroskop. Direktabb. Oberfl. 1, 305 (1968).
- [9] A. N. McKee u. C. L. Beattie, Textile Res. J. 40, 1006 (1970).

- [10] R. Holm, G. Heyl u. L. Morbitzer, Beitr. elektronenmikroskop. Direktabb. Oberfl. 2, 153 (1969).
- [11] H. Orth, Z. wiss. Mikroskopie u. mikr. Technik 70, 179 (1970).
- [12] K. Heymann, W. Riedel u. G. Woldt, Angew. Chem. 82, 412 (1970); Angew. Chem. internat. Edit. 9, 425 (1970).
- [13] G. Pfefferkorn u. R. Blaschke, Fette, Seifen, Anstrichmittel 70, 413 (1968).
- [14] G. Heyl u. R. Holm, Bayer Farben Revue 19, 48 (1970).
- [15] H. Orth in H. Freund: Textilmikroskopie. Bd. VI., Umschau-Verlag, Frankfurt/M. 1971, S. 1.
- [16] R. Fitzgerald, K. Keil u. K. F. J. Heinrich, Science 159, 528 (1968).
- [17] A. Benninghoven, Z. Physik 199, 141 (1967).
- [18] K. Siegbahn et al.: ESCA; Atomic, Molecular and Solid State Structure Studied by Means of Electron Spectroscopy. Almqvist u. Wiksell's Baktryckeri AB, Uppsala 1967.
- [19] C. Nordling, E. Sokolowski u. K. Siegbahn, Phys. Rev. 105, 1676 (1957).
- [20] Y. Baer, P. F. Hedin, J. Hedman, M. Klasson u. C. Nordling, Solid State Commun. 8, 1479 (1970).
- [21] N. C. McDonald, H. L. Marcus u. P. W. Palmberg, Proc. Symposium Scanning Electron Microscopy IIT Res. Inst, Chicago 1970, S. 25.

Die Translation der genetischen Information am Ribosom^[**]

Von Gerhard Schreiber^[*]

Die in der Basensequenz der Nucleinsäuren enthaltene Information für die Proteinstruktur wird am Ribosom in die Aminosäuresequenz der Proteine übersetzt. Diese Übersetzung, Translation genannt, lässt sich in den Kettenstart, die Kettenverlängerung und den Kettenabschluss gliedern. An jedem Abschnitt sind mehrere spezifische Proteinfaktoren und Nucleinsäuren beteiligt. – Beim Kettenstart werden aus der Startaminosäure-tRNA, der mRNA mit dem Startsignal und der kleinen und großen Untereinheit eines Ribosoms Startkomplexe gebildet. Dabei wirken GTP und die Startfaktoren mit. – Bei der Kettenverlängerung wird in einem Reaktionszyklus jeweils eine Aminosäure aus der Bindung an die tRNA in eine Bindung in der Polypeptidkette überführt. Zunächst wird die zu inkorporierende Aminosäure als Aminoacyl-tRNA an das Ribosom gebunden, wozu GTP und Proteinfaktoren erforderlich sind. Die anschließende Entstehung der Peptidbindung wird durch die Peptidyltransferase der großen Ribosomenuntereinheit katalysiert. Danach wird die nunmehr um eine Aminosäure verlängerte Peptidyl-tRNA auf dem Ribosom von der Aminosäure-Acceptorstelle A an die Peptidyl-Donorstelle P verlagert. Hierzu sind ein weiterer Proteinfaktor und die Spaltung von GTP in GDP und Phosphat notwendig. – Der Kettenabschluss wird eingeleitet, sobald eines der drei Terminatortriplets UAA, UAG oder UGA auf der sich relativ zum Ribosom vom 5'- zum 3'-Ende bewegenden mRNA das Ribosom erreicht. Die Ablösung der fertigen Polypeptidketten vom Ribosom hängt von den Ablösfaktoren ab. Vor dem Start einer neuen Polypeptidkette dissoziieren die Ribosomen in ihre Untereinheiten.

1. Einleitung

Die Aminosäuresequenz der Proteine einer Zelle ist durch die Basensequenz der Desoxyribonucleinsäuren (DNA) der Zelle festgelegt. Die in der Basensequenz der

DNA verschlüsselte Information wird in zwei Stufen in die Aminosäuresequenz des Proteins übertragen. Zunächst wird die Basenreihenfolge einer DNA umgeschrieben in die Basenreihenfolge einer Botenribonucleinsäure (mRNA = messenger RNA). Diesen Vorgang bezeichnet man als Transkription. Die Basenreihenfolge der mRNA wird dann am Ribosom in die Aminosäurenreihenfolge des Proteins übersetzt. Diesen Vorgang nennt man Translation. Er lässt sich in drei Abschnitte gliedern:

1. den Start der Polypeptidkette = Initiation,

[*] Doz. Dr. G. Schreiber
Biochemisches Institut der Universität
78 Freiburg, Hermann-Herder-Straße 7

[**] Nach einem am 3. Februar 1970 in Freiburg gehaltenen Vortrag. Wegen des Umfangs der Literatur wird hier nur eine Auswahl zitiert; eine ausführlichere, dem Stand vom Frühjahr 1969 entsprechende Zusammenstellung findet sich bei Lengyel und Söll [1].