

Die Renaissance der Elektronenenergieverlust-Spektroskopie**

Sir John Meurig Thomas*

Elektronische Struktur · Graphit · Hochauflösende
Verfahren · Plasmonen · Zeitaufgelöste Spektroskopie

Professor Joachim Sauer
zum 60. Geburtstag gewidmet

Seit langem ist bekannt,^[1] dass die Messung der diskreten „Verlustpeaks“, die ein Primärstrahl monoenergetischer Elektronen beim Durchdringen dünner Metallfilme erleidet, die quantitative Bestimmung von Spuren an Kohlenstoff, Stickstoff und Sauerstoff ermöglicht. Elektronenenergieverluste (electron energy-loss, EEL) von etwa 285, 400 und 530 eV zeigen dabei das Vorliegen von Kohlenstoff, Stickstoff bzw. Sauerstoff an; diese Energiewerte entsprechen den Ionisationsenergien der jeweiligen K-Schale. Seit den frühen 1970ern werden käufliche Elektronenmikroskope mit Elektronenspektrometern ausgestattet, und die EEL-Spektroskopie hat sich rasch zu einer nützlichen Charakterisierungsmethode entwickelt.^[2] Idealerweise konnte man so nicht nur die Zusammensetzung und Dicke (anhand der Position und abgeschwächten Signale der Verlustpeaks) der untersuchten Proben ermitteln. Wie an anderer Stelle beschrieben,^[2-4] gab die (kantennahe und kantenferne) Feinstruktur des Energieverlustpeaks außerdem auch Auskunft über die Umgebung der Atome (Koordinationskugel), Abstände und die Oxidationsstufe des betrachteten Elements.

Durch spätere Verbesserungen konnten EEL-Spektren zwar einfacher und genauer aufgenommen werden, aber erst aktuelle Fortschritte bereiteten einer Renaissance dieser Methode für die Charakterisierung von Feststoffen den Weg. Mit wesentlich leistungsstärkeren Detektoren können nunmehr schon einige wenige Ionen, die zusammen nicht mehr als ein Zeptogramm (10^{-21} g) wiegen, nachgewiesen und bezüglich ihrer Oxidationsstufe charakterisiert werden. Beispielsweise identifizierten Suenaga, Sato und Mitarbeiter^[5] die genauen Positionen einzelner, in Fullerenen und Kohlenstoffnanoröhren eingeschlossener Ce^{3+} - und Ce^{4+} -Ionen. Durch EELS und mithilfe eines aberrationskorrigierten Raster-Transmissionselektronenmikroskops (scanning transmission electron microscope, STEM) mit 100facher Signalverstärkung erstellten Muller et al.^[6] eine vollständige zweidimensionale Karte von Perowskit-Mehrschichtmaterialien,

die auch Informationen zu Bindung und elektronischer Struktur enthielt.

Durch seine hohe räumliche Auflösung ist das EELS-Verfahren besonders für die Untersuchung heterogener Materialien mit variabler Zusammensetzung interessant. Diese Technik eignet sich nicht nur für anorganische Materialien, sondern auch für biologische Proben, insbesondere Zellen. So konnten Leapman et al.^[7] zeigen, dass 1) die Gesamtverteilung von Biomolekülen – Proteine und Nucleinsäuren eingeschlossen – aus der Intensität des EELS-Signals für die K-Schale von Stickstoff erhalten wird, 2) Proteine mit einem hohen Gehalt an den Aminosäuren Cystein und Methionin durch das EELS-Signal von Schwefel detektiert werden können und 3) die Verteilung von Nucleinsäuren, phosphorylierten Proteinen und Phospholipiden aus den EELS-Signalen für Phosphor hervorgeht.

Die EELS wie auch die eng verwandte Transmissionselektronenmikroskopie mit Energiefilter (energy-filtered transmission electron microscopy, EFTEM) liefern viele Informationen über die Struktur und die Zusammensetzung einer Probe. Die Kombination der EELS mit der Elektronentomographie^[8] ermöglicht eine nichtinvasive und zerstörungsfreie Bestimmung der Zusammensetzung eines winzigen Volumens des Probeninneren im Subattogrammbereich ($< 10^{-18}$ g). Bei der Erstellung des Tomogramms nimmt man für jeden Neigungswinkel auch eine energiegefiltertes Bild auf. Dieses Verfahren wurde zuerst von Midgley et al.^[9] für die nanochemische Charakterisierung von Kompositen aus mehrwandigen Kohlenstoffnanoröhren und Nylon verwendet.

Der Beitrag der statischen EEL-Spektroskopie zur Festkörper- und Oberflächenchemie ist ohnehin schon beeindruckend,^[3] doch eröffnet die Einführung der Zeit als zusätzliche Messdimension noch viel mehr Möglichkeiten. Statische, über die Zeit integrierte EEL-Spektren liefern keine direkte dynamische Information, und die in Rasterelektronenmikroskopie-Videos erreichbare Zeitauflösung beträgt bis jetzt nur wenige Millisekunden. Um sich anhand der Valenzelektronen ein Bild von der Dynamik der chemischen Bindung in Feststoffen machen zu können, muss man die Zeitauflösung mindestens um den Faktor 10^9 erhöhen. Die Aufnahme von Verlustspektren bei Energien von 0 bis 50 eV sollte Informationen liefern, die man bisher nur über die Röntgenabsorptionsspektroskopie mit Synchrotronstrahlung für zugänglich hielt.^[10,11] Zwei neue Studien^[12,13] mit dem ultra-

[*] Prof. Sir J. M. Thomas
Department of Materials Science und Metallurgy
University of Cambridge
Pembroke Street, CB2 3QZ, Cambridge (Großbritannien)
Fax: (+44) 1223-334-300
E-Mail: jmt2@cam.ac.uk

[**] Ich danke A. H. Zewail, J. C. H. Spence und C. Ducati für anregende Gespräche sowie meinem Institut für finanzielle Unterstützung.

schnellen Elektronenmikroskop (UEM) der Gruppe um Zewail^[14,15] bestätigen die Realisierbarkeit dieses Ziels und zeigen, dass mit energieaufgelöster 4D-Elektronenmikroskopie eine direkte Beobachtung der chemischen Bindung möglich ist.

Für eine Fallstudie über Valenzelektronen wurde Graphit ausgewählt, ein prototypisches Halbmetall mit delokalisierten π -Orbitalen und Bindungen innerhalb von Schichten aus sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffatomen. Abbildung 1 zeigt oben das statische EEL-Spektrum von Graphit, in dem die einzelnen charakteristischen Plasmonen gekennzeichnet sind. (Plasmonen sind Quanten von Plasmaschwingungen.) Im Graphit existieren π -Plasmonen sowie $\pi + \sigma$ -Plasmonen, und zusätzlich zu den Volumenplasmonen gibt es Oberflächenplasmonen mit bekannten Werten.^[16]

Zewail und Mitarbeiter haben im Grunde die Dynamik der Valenzelektronen von Graphit im Femtosekundenbereich kartiert.^[17] Indem sie in ihrem Elektronenmikroskop die Probe 220 fs lang einem Laserpuls von 2.4 eV aussetzten und das EEL-Spektrum direkt aufnahmen, wobei die Wiederholungsfrequenz eine Abkühlung der Probe zuließ (beginnend im negativen Zeitbereich bis 5 ps), wurden Zeitfenster analysiert, und die Differenz des Graphit-EEL-Spektrums nach einer gewissen Zeit gegenüber dem Spektrum zur Zeit Null wurde ermittelt. Auf diese Weise konnte das Schicksal der Plasmonen nach dem Auftreffen des Anregungspulses direkt verfolgt werden. Ein auf die Probe treffender Laserpuls^[12,13] bedingt eine Kompression der Graphitschichten, worauf nach 2 ps eine erneute Expansion einsetzt.

Während die Anregung den π -Plasmonen-Peak bei 7 eV kaum beeinflusst, erhöht sich durch die Kompression interessanterweise die Intensität für das $\pi + \sigma$ -Volumenplasmon. Werden die einzelnen Schichten aber voneinander getrennt, bis – im Grenzfall von Graphen – eine isolierte Schicht erreicht ist, so bleibt im Einklang mit der theoretischen Voraussage nur das $\pi + \sigma$ -Oberflächenplasmon bei etwa 15 eV erhalten.

Carbone et al.^[13] zeigten, dass der Grad der Nichtgleichgewichtskompression im Graphit und die anschließende Expansion der Graphenschichten (gesteuert durch die Fluenz des Anregungspulses) mit der Änderung der Hybridisierung von sp^2 nach sp^3 (in Richtung einer dreidimensionalen Diamantstruktur) korreliert ist. Sie fanden auch, dass ihre Resultate mit theoretischen Berechnungen der Ladungsdichte übereinstimmen. Diese Arbeit schafft eine allgemeine Grundlage für die experimentelle Beobachtung der Dynamik der elektronischen Struktur in Feststoffen. Die Möglichkeit, sogar noch kürzere optische Pulse zu erzeugen,^[18] führte die Gruppe um Zewail zu einer Methode,^[19] in der Elektronenpulse für die Bildgebung und die EELS im Attosekundenbereich (10^{-18} s) eingesetzt werden – dem Zeitmaßstab der Bewegung von Elektronen.

Die Umsetzung einer EELS mit Femtosekundenauflösung und ihr Vordringen in den Attosekundenbereich rücken ein UEM-EELS-Tischgerät in den Bereich des Möglichen, das in Echtzeit strukturelle und elektronische Informationen liefern kann, wofür man bisher nur bestimmte Synchrotron-

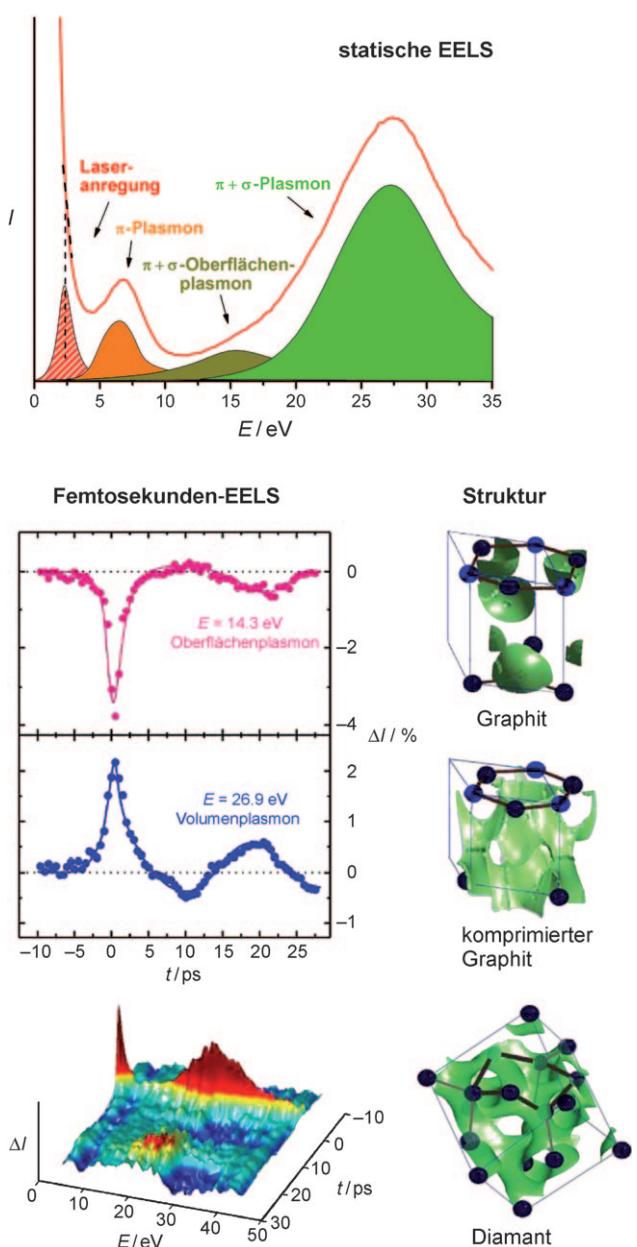


Abbildung 1. Oben: Das statische EEL-Spektrum von Graphit. Die rote Linie zeigt das Verlustspektrum im negativen Bereich der Zeitskala an. Das π -Plasmon erscheint bei etwa 7 eV, das $\pi + \sigma$ -Plasmon bei etwa 27 eV und das $\pi + \sigma$ -Oberflächenplasmon bei etwa 15 eV. Ebenfalls eingezeichnet ist die Energie des photochemisch erzeugten Defektelektronenplasmas (Ladungsträgerplasma) bei 2.4 eV, die im statischen EEL-Spektrum nicht vorkommt.^[12] Unten links: Femtosekunden-EELS von Graphit. Unten rechts: Elektronendichtevertteilung (grün) in Graphit und deren Veränderung hin zum Diamant im Femtosekundenmaßstab (als Folge der vom Laserpuls verursachten Kompression).^[13]

strahlungsquellen oder Freie-Elektronen-Laser als geeignet ansah.^[20]

Ein eingegangen am 22. Juli 2009
Online veröffentlicht am 14. Oktober 2009

-
- [1] a) E. Rudberg, *Proc. R. Soc. London Ser. A* **1930**, *127*, 111; b) G. Ruthemann, *Naturwissenschaften* **1941**, *29*, 648.
- [2] a) J. M. Thomas in *Inorganic Chemistry: Towards the 21st Century* (Hrsg.: M. H. Chisholm), American Chemical Society, Washington, **1983**, pp. 445–472 (ACS Symposium Series 211); b) R. F. Egerton in *Electron Energy-Loss Spectroscopy in the Electron Microscope*, 2. Aufl., Plenum, New York, **1996**; c) R. F. Egerton, *Top. Catal.* **2002**, *21*, 185.
- [3] J. M. Thomas, B. G. Williams, T. G. Sparrow, *Acc. Chem. Res.* **1985**, *18*, 324.
- [4] J. H. C. Spence, *Rep. Prog. Phys.* **2006**, *69*, 725. Siehe insbesondere den Abschnitt über Komplikationen durch Mehrfachstreuung und „Channeling“.
- [5] K. Suenaga, Y. Sato, Z. Liu, H. Kataura, T. Okazaki, K. Kimoto, H. Sawada, T. Sasaki, K. Omoto, T. Tomita, T. Kaneyama, Y. Kondo, *Nat. Chem.* **2009**, *1*, 415.
- [6] D. A. Muller, L. Fitting Kourkoutis, M. Murfitt, J. H. Song, H. Y. Hwang, J. Silcox, N. Dellby, O. L. Kriwanek, *Science* **2008**, *319*, 1073.
- [7] a) R. D. Leapman, C. E. Fioni, K. E. Gorlen, C. C. Gibson, C. R. Swift, *Ultramicroscopy* **2004**, *100*, 115; b) M. A. Aronova, Y. C. Kim, R. Harman, A. A. Sousa, G. Zhang, R. D. Leapman, *J. Struct. Biol.* **2007**, *160*, 35.
- [8] P. A. Midgley, E. W. Ward, A. B. Hungria, J. M. Thomas, *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36*, 1477.
- [9] M. H. Grass, K. K. Koziol, A. H. Windle, P. A. Midgley, *Nano Lett.* **2006**, *6*, 376.
- [10] J. C. H. Spence, M. R. Howells, *Ultramicroscopy* **2002**, *93*, 213.
- [11] A. P. Hitchcock, J. J. Dynes, G. Johansson, J. Wang, G. Botton, *Micron* **2008**, *39*, 311.
- [12] F. Carbone, B. Barwick, O.-H. Kwon, H. S. Park, J. Spencer Baskin, A. H. Zewail, *Chem. Phys. Lett.* **2009**, *468*, 107.
- [13] F. Carbone, O.-H. Kwon, A. H. Zewail, *Science* **2009**, *325*, 181.
- [14] A. H. Zewail, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **2006**, *57*, 65.
- [15] B. Barwick, H. S. Park, O. H. Kwon, J. S. Baskin, A. H. Zewail, *Science* **2008**, *322*, 1227.
- [16] E. A. Taft, H. R. Philipp, *Phys. Rev.* **1965**, *138*, A197.
- [17] Aufgenommen wurden die femtosekundenauflösten EELS-Daten in Zewails ultraschnellem Elektronenmikroskop, das mit einem einzelnen Elektron pro Puls betrieben wurde. Eine Folge von 220-fs-Infrarotlaserpulsen ($\lambda = 1038$ nm) wurde in zwei Strahlen aufgespalten. Die Frequenz des einen Strahls wurde verdoppelt, und dieser Strahl wurde zur Anregung der Graphitprobe auf dem Mikroskopraster verwendet. Die Frequenz des anderen Strahls wurde verdreifacht, und dieser (UV-)Strahl wurde auf die Photoemissionskathode gelenkt, um Elektronenpakete zu erzeugen. Diese Pulse wurden in der Elektronenmikroskopsäule beschleunigt und nach dem Passieren der Probe zerlegt, um ein EEL-Spektrum zu liefern. Für Einzelheiten zur Taktgebung siehe Lit. [12] und [13].
- [18] a) P. B. Corkum, F. Krausz, *Nat Phys.* **2007**, *3*, 381; b) F. Krausz, M. Ivanov, *Rev. Mod. Phys.* **2009**, *81*, 163.
- [19] a) P. Baum, A. H. Zewail, *Proc. Nat. Acad. Sci. USA* **2007**, *104*, 18409; b) S. A. Hibbert, C. Uiterwaal, B. Barwick, H. Batelaan, A. H. Zewail, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2009**, *106*, 10558; c) A. H. Zewail, J. M. Thomas, *4D Electron Microscopy*, Imperial College Press, London, **2009**.
- [20] H. N. Chapman, *Nat. Mater.* **2009**, *8*, 299 (Kommentar).