
In-Situ Elektronenstrahldeposition von Leiterbahnen im Transmissionselektronenmikroskop



Diplomarbeit
von
Roman Grothausmann

durchgeführt am Institut für
Experimentelle und Angewandte Physik
der Universität Regensburg

unter Anleitung von

Prof. Dr. Josef Zweck

November 2007

Inhaltsverzeichnis

1 Einführung	1
1.1 Elektronenstrahlinduzierte Deposition	1
1.2 Ziel der Diplomarbeit	2
2 Grundlagen zur experimentellen Durchführung	5
2.1 Bedeutendes zum Transmissionselektronenmikroskop	5
2.1.1 Abbildungen mit Elektronenstrahlen	5
2.1.2 Funktionsweise	6
2.1.3 Verwendete Arbeitsmodi und Untersuchungsmethoden	8
2.2 Kontamination	10
2.2.1 Ursprung der Kontamination	11
2.2.2 Ursprung der Abtragung	12
2.2.3 Querschnitte von Kontaminationsablagerungen	13
2.2.4 Mathematische Beschreibung der Querschnitte	14
2.2.5 Maßnahmen gegen Kontamination	15
2.3 Verwendete Chemikalien und Substrate	17
2.3.1 Metallcarbonyle	17
2.3.2 Substrate	18
2.4 Bedeutendes zur Ansteuerung der Strahlablenkung	18
2.4.1 Umgang mit Probendrift	18
2.4.2 Erstellen von Kontaminationsvorgaben	20

3 Versuchsaufbau und Ansteuerung	23
3.1 Versuchsaufbau	24
3.1.1 Probenhalter	24
3.1.2 Gaszuleitung	26
3.2 Ansteuerung des CM30	28
3.2.1 DAC-Karte	28
3.2.2 Adapter für den EDAX-Anschluss	29
3.2.3 Spulensteuerprogramm	29
3.2.4 Hilfsprogramme	30
3.3 Vorbereitungen im STEM-Modus	31
4 Untersuchungen zur gezielten Eisenkontamination	33
4.1 Vorbereitende Untersuchungen	34
4.1.1 Drucktests mit der MED-010	34
4.1.2 Drucktests mit dem CM30	36
4.1.3 Testen des Aufbaus und der Ansteuerung	38
4.1.4 Messung der Strahlstromdichten	39
4.2 Unterschiedliche Kontaminationsquerschnitte	42
4.2.1 Flache Flecken	42
4.2.2 Nadelförmige Flecken	44
4.2.3 Zusammenhängende Linien	45
4.3 Charakterisierung der erstellten Kontaminationen	47
4.3.1 Vermessung der Fleckhöhen	47
4.3.2 Abschätzung der Dosis	48
4.3.3 EDX-Auswertung	50
4.3.4 EELS-Auswertung	51
4.3.5 Untersuchung der Magnetisierbarkeit	56
4.3.6 Messung der Leitfähigkeit	56
5 Zusammenfassung und Ausblick	59

A Abschätzung des Ionisationsstroms	61
B Die Vorgehensweise beim Schleusen	65
C Ansatz zur Bestimmung der Desorptionstemperatur von Fe₂(CO)₉	67
D Bilder, Graphen	69
Quellen	75
Programmverzeichnis	79
Abbildungsverzeichnis	81
Danksagung	83

Kapitel 1

Einführung

1.1 Elektronenstrahlinduzierte Deposition

In den letzten Jahrzehnten war die Miniaturisierung bedeutender Forschungsschwerpunkt. Im öffentlichen Diskurs ist die Rede von Nanotechnologie als Errungenschaft der Technik, die bisher ungeahnte Möglichkeiten verschafft durch die besonderen Eigenschaften der Nanostrukturen im Bereich des Übergangs von der Physik der Makrostrukturen zur Quantenphysik [Stiller u. Combé 2005]. Diese besonderen Eigenschaften sind in der Physik (z. B. Clusterphysik) aber auch in der Chemie (neue Stofflösungen, z. B. Goldtinte), Biologie (z. B. Hydrophobie von Lotusblättern) und der Medizin (z. B. Kontrastmittel für bildgebende Verfahren) von großer Bedeutung. Von Interesse ist aber auch die Verkleinerung von schon Vorhandenem. Das gilt vor allem für die Festkörperphysik, die ihre Stellung dem Boom der Elektronik verdankt. So besteht nach wie vor das Bestreben, elektronische Bauteile weiter zu verkleinern, um mehr Funktionalität in immer geringere Volumina zu packen. Schon die Materialersparnis bei der Massenfertigung elektronischer Bauteile lohnt den größeren Aufwand [Stiller u. Combé 2005]. Neue Verwendungsmöglichkeiten bringt die Miniaturisierung auch bei magnetischen Strukturen. So ist beispielsweise der Wunsch nach immer mehr Speicher in kleinen Formaten nach wie vor nicht gestillt. Dazu ist es nötig, die Größe der einzelnen magnetischen Speicherzellen zu verringern, um deren Dichte erhöhen zu können. Damit die kleineren Zellen nutzbar sind, bedarf es kleinerer Lese- und Schreibköpfe mit sehr feinen Leiterbahnen zur Weiterleitung der Information. Eine weitere Anwendung finden Nanostrukturen in der Entwicklung von Quantencomputern [Grifoni u. a. 2004].

Das Erzeugen von metallischen Strukturen im Nanometerbereich über kontrollierte elektronenstrahlinduzierte Deposition (Electron Beam Induced Deposition, EBID) auf einem Substrat ist schon einigen Arbeitsgruppen gelungen ([Takeguchi u. a. 2006b], [Shimojo u. a. 2004] und weitere im Quellenverzeichnis). Die elektronenstrahlinduzierte

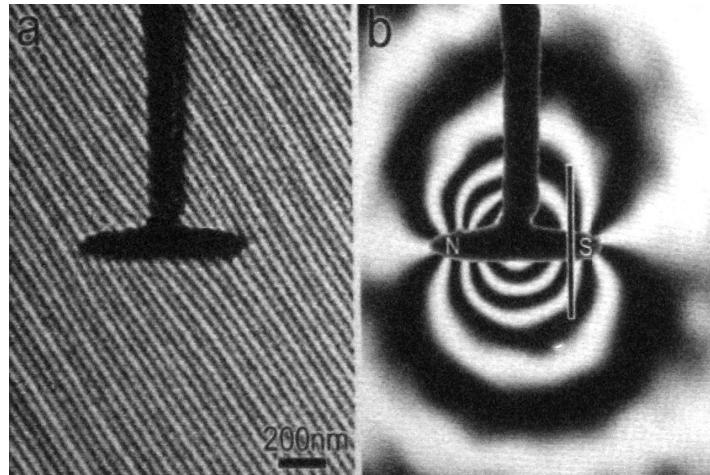


Abbildung 1.1: Nanostabmagnet
Eine Abbildung aus [Takeguchi u. a. 2006a]. Links ist ein Elektronenhologramm von einer Wolframmadelspitze mit einem durch EBID erzeugten Eisenbalken (120 nm breit, 320 nm tief) zu sehen. Rechts ein Phasenbild, das die Feldlinien des Stabmagneten andeutet.

Deposition geschieht durch das Aufbrechen (Cracken) von metallhaltigen Gasen und anschließendem Ablagern der resultierenden Stoffe auf einem Substrat.

Die Besonderheit des EBID, ohne Masken, wie sie in der Lithographie nötig sind, Strukturen im Nanometerbereich erstellen zu können, die zudem in der Höhe modellierbar sind, macht das Prinzip für weitere Entwicklungen im Bereich der Miniaturisierung interessant. Außerdem kann EBID, da viele verwendbare Metallverbindungen existieren, in einem breiten Anwendungsspektrum zum Einsatz kommen.

1.2 Ziel der Diplomarbeit

Ziel meiner Diplomarbeit war es, zu ähnlichen Ergebnissen zu gelangen, wie sie im Vortrag von M. Takeguchi [2005] und in den Veröffentlichungen seiner Arbeitsgruppe vorgestellt wurden. Mit meinem Versuchsaufbau wollte ich klären, ob es unter den gegebenen Bedingungen des Labors der Arbeitsgruppe Zweck an der Universität Regensburg mit einem Transmissionselektronenmikroskop (TEM) möglich ist, metallische Verbindungen auf einem Substrat (z. B. Si_3N_4 -Membran oder Kohlelochfolie) abzulagern. Sollte dies gelingen, so war die weitere Aufgabe, gezielt Strukturen dieser Ablagerungen zu erstellen, um anschließend zu prüfen, ob sie als Leiterbahnen oder Magnete verwendet werden können wie es die Arbeitsgruppen von M. A. Bruk und M. Takeguchi gezeigt haben (siehe [Bruk u. a. 2005] und Bild 1.1 aus Takeguchi u. a. [2006a]).

Das Prinzip meiner Vorgehensweise ist, mit einem fokussierten Elektronenstrahl metallhaltige Gasmoleküle aufzubrechen (cracken), so dass sich der nicht flüchtige, metallische Teil auf einem Substrat festsetzt, was als Kontamination bezeichnet wird. Der flüchtige Rest wird abgepumpt. Durch kontinuierliches Verändern der Position des Fokus auf der Substratoberfläche lässt sich so eine beliebige Struktur erzeugen (siehe Bild 1.2 auf der nächsten Seite).

Um einen Elektronenstrahl verwenden zu können, bedarf es eines Hochvakuums in der Größenordnung von 10^{-5} Pa. Da Maße im Nanometerbereich angestrebt werden, ist zudem eine möglichst stabile und erschütterungsfreie Halterung des Substrats so wie eine sehr fein regelbare Gaszufuhr nötig. Als metallhaltige Verbindungen für das Cracken bieten sich Metallcarbonyle (in dieser Arbeit wurde das Eisencarbonyl $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ verwendet) an. Takeguchi u. a. [2006b] und weitere Gruppen verwendeten in ihren Versuchen ein Rasterelektronenmikroskop (Scanning Electron Microscope, SEM). Abweichend davon sollte in dieser Arbeit ein TEM (CM30, Philips) zum Einsatz kommen; die Vorteile sind die in-situ Untersuchungsmethoden eines TEM bei der Charakterisierung der erzeugten Strukturen und die Verwendbarkeit eines höher energetischen Elektronenstrahls als der eines SEM, was zusammen mit dem Partialdruck des Metallcarbonyls, der Belichtungszeit und der Stromdichte eine weitere Verkleinerung der Ausmaße der kontaminierten Bereiche ermöglicht.

Im Gegensatz zu bisherigen EBID-Veröffentlichungen ist es neu, die Gaszufuhr nicht separat zu realisieren, sondern mit dem Probenhalter zu vereinen, um die Modifikationen am Mikroskop selbst so gering wie möglich zu halten. Ich habe deshalb einen Probenhalter mit einer fein dosierbaren, externen Gaszufuhr und eine computergeregelte Ansteuerung der Mikroskopstrahlablenkung entwickelt. Es ist mir damit gelungen, zu ähnlichen Ergebnissen zu gelangen wie Takeguchi u. a. [2006b].

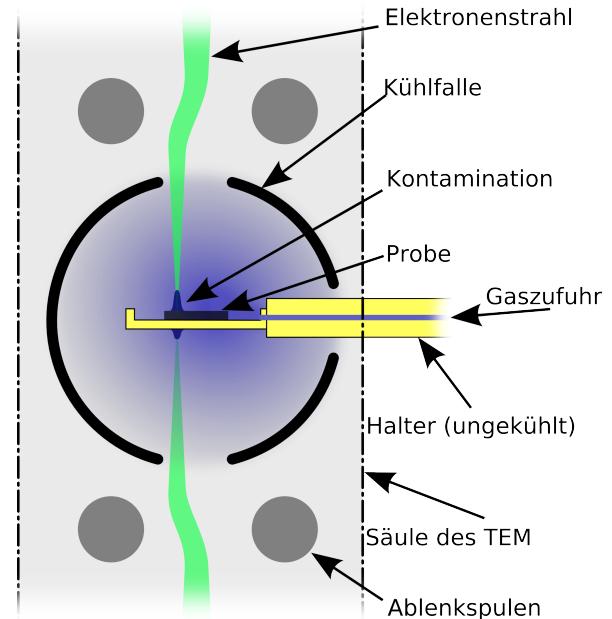


Abbildung 1.2: Versuchsprinzip

Schematische Darstellung des Versuchsprinzips zur gezielten Kontamination. Zu sehen ist die Strahlablenkung und die Gaszuleitung über den Probenhalter. Tatsächlich ist sehr viel weniger Platz vorhanden. Auf die einzelnen Elemente wird im Kapitel 2 auf Seite 5 eingegangen.

Kapitel 2

Grundlagen zur experimentellen Durchführung

Zum besseren Verständnis der experimentellen Durchführung und der theoretischen Hintergründe dieser Diplomarbeit werden in diesem Kapitel Grundlagen zu bedeutenden Aspekten besprochen. Im ersten Abschnitt wird auf die Besonderheiten und die Bedeutung des Transmissionselektronenmikroskop (TEM) eingegangen und danach auf die Vorgänge bei der Kontamination, die auf die gezielte wie auch die unerwünschte Kontamination gleichermaßen zutreffen. Im darauf folgenden Teil werden die Metallcarbonyle und die Substrate der untersuchten Proben beschrieben. Zuletzt wird auf die Probleme, die mit dem rasternden Verfahren bei der Strahlablenkung einher gehen, hingewiesen und Lösungen vorgestellt.

2.1 Bedeutendes zum Transmissionselektronenmikroskop

In den folgenden Unterkapiteln wird auf das Prinzip der Transmissionselektronenmikroskopie, die Funktionsweise des Transmissionselektronenmikroskops und dessen in dieser Diplomarbeit verwendeten Arbeitsmodi und Untersuchungsmethoden eingegangen.

2.1.1 Abbildungen mit Elektronenstrahlen

Die frühesten Abbildungen wurden mit sichtbarem Licht, einem kleinen Bereich des Spektrums der elektromagnetischen Wellen gemacht, und dies blieb für lange Zeit so, da das menschliche Auge nur für diesen Lichtbereich sensibel ist.

Nach Abbe ist die Auflösung eines Mikroskops begrenzt durch die zur Abbildung verwendete Wellenlänge λ der Strahlen. Zwei verschiedene Lichtquellen können dann noch

voneinander getrennt werden, wenn für ihren Abstand d gilt: $d \propto \lambda/A_n$, wobei die numerische Apertur A_n für Lichtmikroskope mit Luft als umgebendes Medium maximal 0,95 und mit Öl 1,5 beträgt. Dies bedeutet, dass man nur Strukturen bis zur Größenordnung der ausleuchtenden Wellenlänge auflösen kann.

Mit modernen Linsen für Elektronenstrahlen sind Auflösungen im atomaren Bereich möglich geworden. Das liegt daran, dass sich deren Wellenlänge nach de Broglie über deren Impuls p berechnet: $\lambda_e = h/p$. So kann durch die kinetische Energie der Elektronen (von der der Impuls p abhängt) die Wellenlänge beeinflusst werden und man kann auf diese Weise mit Elektronenstrahlen viel kleinere Wellenlängen als der des sichtbaren Lichts verwenden. Mit einer Beschleunigungsspannung von 300 kV (relativistisch zu rechnen) erreicht man ein λ von ca. 2 pm, allerdings ist A_n nach wie vor sehr klein für Elektronenmikroskope, so dass die Auflösung im Bereich von 0,1 nm liegt.

Die Wirkung einer Linse lässt sich für Elektronenstrahlen durch geeignete magnetische oder elektrostatische Felder erzielen. Magnetfelder sind aus technischen Gründen vorzuziehen. Als Besonderheit ergibt sich, dass die Stärke des Linsenfeldes, abhängig vom Strom durch die Linsenspulen, die Brennweite der Linse variieren lässt, so dass für verschiedene Abbildungen keine Linsen ausgetauscht oder deren Positionen geändert werden müssen.

2.1.2 Funktionsweise

In diesem Abschnitt soll der Leser einen Einblick in den Aufbau eines Transmissionselektronenmikroskops (TEM) bekommen. Es wird nicht die gesamte Funktionsweise eines TEM beschrieben, sondern nur das, was für das Experiment bedeutsam ist. Eine ausführlichere Beschreibung befindet sich in [Reimer 1984].

Ein TEM lässt sich in Bereiche einteilen. Nicht näher wird auf die Stromversorgung, den Hochspannungsgenerator und den Kühlkreislauf eingegangen. Im Folgenden sollen die Abschnitte der Säule und die Abläufe darin genauer erklärt werden. Im anschließenden Kapitel 2.1.3 auf Seite 8 werden einige Modi der Mikroskopansteuerung erläutert.

In der Säule (Bild 2.1 auf der nächsten Seite) befindet sich die Elektronenoptik. Dazu wird in ihr ein Hochvakuum erzeugt (um die 10^{-5} Pa). Ganz oben befindet sich die Kathode zur Erzeugung des Elektronenstrahls. Im verwendeten TEM, einem CM30 (Philips), ist dies ein pyramidenförmiger LaB₆-Kristall (Lanthanhexaborid), der geheizt wird. Den Kristall umgibt ein Wehneltzyylinder, der die aus dem LaB₆-Kristall austretenden Elektronen im Crossover (Ebene, in der der Querschnitt des Elektronenstrahls minimal ist bzw. Übergang vom konvergenten zum divergenten Strahl) bündelt. Dies geschieht durch den Verlauf des elektrischen Potentials des Zylinders, der auf ca. -100 V gegenüber der Kathode liegt. Nach dem Durchlaufen des Crossovers divergieren die Strahlen wieder. Die Ausdehnung des Crossovers lässt sich durch die Vorspannung regeln und wird meist so gewählt, dass der Strahl sowohl fein als auch hell ist. Je stärker

man bündelt, desto weniger Elektronen können noch ungehindert passieren. Dies führt zu einer Raumladungszone vor dem Engpass, die als eine Art Puffer von Elektronen bis zu einer gewissen Größe sogar erwünscht ist. Danach werden die Elektronen mit 300 kV zur Anode hin beschleunigt. Um Überschläge zu vermeiden, geschieht dies stufenweise.

Im strahlformenden System lassen sich die Strahleigenschaften Konvergenz, Intensität, Durchmesser und Kohärenz einstellen. Zur Verdeutlichung reicht hier ein Zwei-Linsen-System und eine Blende. Im Mikroskop sind noch zwei weitere Linsen in diesem Abschnitt (Bild 2.1).

Die erste Kondensorlinse verkleinert den Crossover, die zweite Kondensorlinse bildet den verkleinerten Crossover ein weiteres mal ab. So kann je nach Bedarf das zweite Abbild des Crossover durch die zweite Kondensorlinse in die Probenebene (minimaler Durchmesser des Lichtflecks) oder ins Unendliche gebracht werden (paralleler Strahlengang). Die C₂-Blende erlaubt es, die weiter außen befindlichen Strahlen, die stärker von der sphärischen Aberration betroffen sind, auszublenden. Durch Verändern der Brennweite der ersten Kondensorlinse lässt sich die Verkleinerung des Crossover einstellen und damit der minimale Durchmesser des Lichtflecks in der Probenebene. Wird durch die erste Kondensorlinse die Verkleinerung des Crossover erhöht, so wird der Strahlengang divergenter (Strahlenoptik). Dadurch kommt es an den Blenden zu stärkeren Verlusten und es trifft ein geringerer Teil des Strahls auf die Probe, was zu einer Intensitätsschwächung führt. Gleiches gilt für kleinere Blendendurchmesser, welche aber eine Verbesserung der Kohärenz bringen. Es stehen deshalb mehrere C₂-Blendendurchmesser zur Verfügung, um je nach Bedarf ein anderes Verhältnis zwischen Intensität und Kohärenz bzw. minimalem Durchmesser des Strahls zu wählen.

Außerdem sollte noch erwähnt werden, dass es Spulen gibt, die den Strahl in x- und y-Richtung kippen und verschieben können, um ihn möglichst genau auf die optische Achse zu lenken.

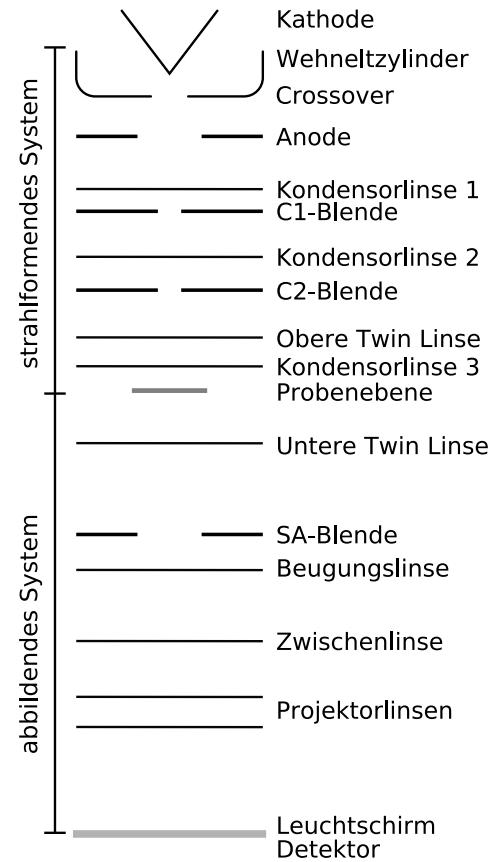


Abbildung 2.1: TEM schematisch
Vereinfachte schematische Darstellung der Säule eines TEM. Sie dient nur zur Veranschaulichung der Reihenfolge der im Text angesprochenen Elemente in der Säule. Die Säule ist unterteilt in das strahlformende System, das es ermöglicht Konvergenz, Intensität, Kohärenz und Durchmesser des Strahls zu variieren, und das abbildende System, das es erlaubt, die Art der Abbildung zu wählen (Amplituden/Phasenkontrast, Beugungsmodus, Lorentzmodus) und sie zu vergrößern.

In der verwendeten Darstellung trennt die Probenebene die beiden Abschnitte der Säule. Die höchste Qualität bezüglich der Linsenfehler besitzt die Twin-Linse. Ihre Aufspaltung in obere und untere Twin ermöglicht es, ihre Eigenschaften sowohl im strahlformenden als auch im abbildenden System zu nutzen. Die dritte Kondensorlinse wird benötigt, um den Effekt der oberen Twin-Linse bei Bedarf zu kompensieren. Die untere Twin-Linse sorgt für eine möglichst fehlerfreie erste Vergrößerung (Zwischenbild).

Die Probe wird mittels eines Probenhalters im Strahlengang gehalten. Der Halter steckt im Goniometer, das eine Drehung um eine parallele Achse zur Symmetrieachse des Halters ermöglicht sowie Translation in x-, y- und z-Richtung. Über die Justierung der z-Richtung lässt sich die Drehachse des Goniometers in die Ebene der Probe bringen. Das abbildende System wird dann auf diese Ebene eingestellt und das strahlformende System nachgeregelt. Auf diese Weise lässt sich die Translation von Strukturen während des Verkippen der Probe minimieren.

Der abbildende Teil enthält neben der unteren Twin-Linse vier weitere Linsen: Die Beugungslinse, die Zwischenlinse und zwei Projektorlinsen. Die Beugungslinse ermöglicht es, das Beugungsbild des ausgeleuchteten Probenbereichs abzubilden. Die restlichen Linsen sorgen für eine mehrstufige Vergrößerung. Es gibt zudem eine SA-Blende (Selected Area), mit der man einen Bereich des Zwischenbildes auswählen kann. Schließlich wird das endgültige Bild auf einem Fluoreszenzschirm sichtbar gemacht. Es besteht auch die Möglichkeit, das Bild auf einem photographischen Film oder mit einer CCD-Kamera aufzunehmen.

2.1.3 Verwendete Arbeitsmodi und Untersuchungsmethoden

Das CM30 ist nicht auf eine spezielle Aufgabe ausgerichtet, sondern hat viele bildgebende Verfahren und Untersuchungsmethoden in sich vereint, die je nach Bedarf ausgewählt werden können. Dabei verändert sich zum Teil der Verlauf des Strahlengangs. Dies soll nun für die benötigten Untersuchungsmethoden genauer erläutert werden. Eine ausführlichere Beschreibung der unten aufgeführten Modi und deren Anwendungsbereiche befindet sich in [Zweck 1992].

Im TEM-Modus wird der gesamte Bereich der Probe, der beobachtet werden soll, vom Elektronenstrahl ausgeleuchtet. Dies bewerkstelligt die zweite Kondensorlinse, die so eingestellt wird, dass die Strahlen möglichst parallel auf die Probe eintreffen und eine brauchbare Helligkeit vom Schirm ausgeht. Der Strahlengang entspricht in etwa dem in Bild 2.1 auf der vorherigen Seite grün Dargestellten.

Die Strukturen der dünnen Bereiche der Probe ($< 100 \text{ nm}$) verändern die Phase der Welle. Diese Phasenverschiebungen werden über das leicht defokussierte Objektiv in

Amplitudenkontraste umgewandelt und so auf dem Leuchtschirm sichtbar [Reimer 1984, 6.2, S. 199]. Diese Art des Kontrastes wird als Phasenkontrast bezeichnet. Zudem können weitere Kontraste durch Bragg-Reflexion [Reimer 1984, 7.2, S. 271] oder Abschwächung der Amplitude durch dickere Bereiche (als Amplitudenkontrast bezeichnet) hinzukommen. Fotos, die in diesem Modus gemacht wurden, werden in dieser Arbeit als TEM-Aufnahmen bezeichnet und besitzen einen bedeutenden Anteil an Amplitudenkontrast.

Im Beugungsmodus wird der Strahlengang des TEM-Modus bis zur Beugungslinse nicht verändert. Durch Wechseln in den Beugungsmodus wird nicht mehr die Probenebene abgebildet, sondern die Brennebene der Objektivlinse, in der das Fouriertransformierte Bild liegt. Das restliche Linsensystem erlaubt es, die effektive Kameralänge zu variieren.

STEM steht für Scanning TEM. Der Strahlengang verändert sich wie im Bild 2.1 auf Seite 7 dargestellt. Der Strahl wird nun durch die obere Twin-Linse genau auf die Probenoberfläche fokussiert und über die Probe gerastert. Das Ablenken des Strahls von der optischen Achse geschieht mittels Ablenkspulen (Genaueres zum Ansteuern des Strahls in 3.2 auf Seite 28). Hinter der Probe wird der Strahl wieder zurück auf die optische Achse gelenkt. Schließlich wird die Intensität des Hellfeldes (Beugung nullter Ordnung, Brightfield) getrennt von der des Dunkelfeldes (Beugung höherer Ordnung, Darkfield) detektiert und auf zwei speziellen Bildschirmen des CM30 dem aktuellen Ort des Strahls entsprechend dargestellt.

Von großer Bedeutung in diesem Modus ist der Strahldurchmesser in der Brennebene der oberen Twin-Linse, da durch ihn (wenn die Brennebene auf die Probenebene eingestellt ist) die kleinstmögliche ausgeleuchtete Fläche der Probe bestimmt wird und damit die Auflösung. Der effektive Durchmesser (D_{eff}) in der Brennebene wird bestimmt von der geometrischen Verkleinerung durch die erste Kondensorlinse (D_{geo} bzw. Spotsize, Spz) und von der sphärischen Aberration der zweiten Kondensorlinse, deren Auswirkung vom Durchmesser der nachfolgenden C₂-Blende (D_{C_2}) beeinflusst wird. Der effektive Durchmesser berechnet sich dann über das geometrische Mittel [Philips Analytical 1989]:

$$D_{eff} = \sqrt{D_{geo}^2 + D_{C_2}^2}$$

In den Tabellen 2.1 auf der nächsten Seite stehen die Werte für das CM30 mit TWIN-Linse im STEM-Modus. Der kleinste erreichbare Durchmesser mit $D_{geo} = 1,5$ und $D_{C_2} = 1,4$ ist ca. 2 nm.

EDX (Energy Dispersive analysis of X-rays) stellt eine Möglichkeit dar, die elementare Zusammensetzung des ausgeleuchteten Bereichs der Probe zu bestimmen. Dabei wird

Spz	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
D _{geo} [nm]	40	30	25	19	14	11	7,5	4,7	3	2	1,5

Blende	1	2	3	4
C ₂ Ø [µm]	200	100	50	30
D _{C2} [nm]	406	51	6,4	1,4

Geometrische Verkleinerung (D_{geo}) durch die erste Kondensorlinse in Abhängigkeit von Spotsize (Spz) und die Auswirkung der sphärischen Aberration (D_{C_2}) in Abhängigkeit vom Durchmesser (Nummer) der C₂-Blende, aus [Philips Analytical 1989].

Tabelle 2.1: D_{C2} und D_{geo}

seitlich oberhalb der Probe ein Röntgendetektor eingefahren, der die Röntgenstrahlen, die durch die Wechselwirkung der Elektronen mit der Probe entstehen, spektral auflöst. Aufgrund der Wellenlängen abhängigen Transmission des Berylliumschutzfensters vor dem Detektor können keine leichteren Elemente als Natrium nachgewiesen werden. EDX kann man sowohl im TEM-Modus flächendeckend als auch im STEM-Modus rasternd verwenden. EDAX ist der Firmenname des am CM30 verwendeten EDX.

EELS (Electron Energy Loss Spectroscopy) Hierbei wird der Energieverlust der einmalig inelastisch gestreuten Elektronen ausgenutzt um Rückschlüsse auf die Art der streuenden Atome zu machen. Die gestreuten Elektronen werden wegen der geringeren Geschwindigkeit stärker im Analysator abgelenkt und können so durch die räumliche Aufspaltung (abhängig von der Geschwindigkeit) selektiert und dann detektiert werden. Ist die Probe dicker als die mittlere freie Weglänge eines inelastisch gestreuten Elektrons, verhindert Mehrfachstreuung (multiple scattering) die korrekte Zuordnung dieser Elektronen zum jeweiligen Element und führt somit zur Verfälschung. Eine genauere Beschreibung befindet sich in [Egerton 1996].

Das für die Untersuchungen verwendete Gerät am TECNAI (moderneres TEM des Labors) heißt GIF (Gatan Image Filter) und bringt die Möglichkeit, Bilder (elemental maps) zu gewinnen, in denen die Häufigkeit eines gewählten Elements in der Probe durch die Helligkeit dargestellt wird. Dicke Bereiche, in denen Mehrfachstreuung vorherrscht, erscheinen dunkler als es der Häufigkeit des Elements entspricht.

2.2 Kontamination

Kontamination in der Elektronenmikroskopie meint die vom Elektronenstrahl hervorgerufenen Ablagerungen (meist amorpher Kohlenstoff) auf der Probe. Kontamination ist im Allgemeinen unerwünscht, aber in dieser Diplomarbeit wird der Effekt ausgenutzt, um gezielt metallische Verbindungen auf einem Substrat mit abzulagern. Darauf

und auf die ebenfalls vorhandene Abtragung durch den hoch energetischen Elektronenstrahl wird im folgenden eingegangen. Auf die im Unterkapitel 2.2.3 beschriebenen Querschnitte wird im Kapitel [Unterschiedliche Kontaminationsquerschnitte \(4.2 auf Seite 42\)](#) wieder Bezug genommen.

2.2.1 Ursprung der Kontamination

Die zu untersuchenden Proben sind meist mit Kohlenwasserstoffen behaftet, die von der Herstellung und der Reinigung herröhren; aber auch Fett von Pumpen, Fingerfett, Gummiabrieb und unsaubere Luft sind Verunreinigungsquellen. In der Säule des TEM werden außerdem Moleküle aus dem nicht vollkommen reinen Vakuum an der Oberfläche der Probe adsorbiert. Im Falle von EBID werden zusätzlich kontrolliert Moleküle als Gas (EBID-Gas) in das Vakuum der Säule eingeleitet.

Trifft der Elektronenstrahl auf die schwach an der Oberfläche der Probe gebundenen Moleküle, so kommt es zur Wechselwirkung. Dabei entstehen Sekundärelektronen (deren Energien von einigen eV zu den Bindungsenergien der Bindungen innerhalb der Moleküle passen), die die adsorbierten Moleküle aufbrechen (cracken) können. Die resultierenden Stoffe sind entweder flüchtig oder werden durch Netzbindungen (Netbindings) auf der Probe als Ablagerungen (Deposition) fixiert [Reimer 1984]. Diese Bindungen kommen durch Aktivierung der Probenoberfläche zustande. Mit Aktivierung ist gemeint, dass durch die Wechselwirkung mit dem Elektronenstrahl gesättigte Oberflächenbindungen wieder frei und bindungsfreudig (aktiv) werden. Dieser Vorgang ist mit dem des Cracken vergleichbar, nur dass keine Molekülbindungen sondern Oberflächenbindungen (Netzbindungen) gelöst werden. Durch die Aktivierung der Oberfläche können sich neue stärkere Netzbindungen mit den Resten der gecrackten Gasmoleküle bilden. Bei EBID sind neben dem Kohlenstoff von den Verunreinigungen auch die Elemente der eingeleiteten Moleküle in den Ablagerungen zu erwarten, die zum Teil kristallin in den amorphen Kohlenstoff eingebettet sind [Bruk u. a. 2005].

Das Aufbrechen (Cracken) der Molekülverbindungen durch Elektronen ist ein sehr komplexer Vorgang und wegen der großen Anzahl an Anregungszuständen selbst bei kleinen Molekülen noch nicht vollständig verstanden. Es wird aber argumentiert [Tanaka u. a. 2004], dass vor allem die Sekundärelektronen eine Rolle spielen, da ihre Energien im Bereich der Bindungsenergien liegen und einen größeren Wirkungsquerschnitt bezüglich der Vorgänge beim Cracken besitzen. Nach [Tanaka u. a. 2004] reichen die Energien von Sekundärelektronen von einigen eV bis hin zu 50 eV. Der Dissoziationsquerschnitt der zu crackenden Moleküle ist im Bereich von 50 eV am größten.

Zu Beginn des Wachstums der Kontamination entstehen Sekundärelektronen nur durch Wechselwirkung der Primärelektronen mit dem Substrat. Die Sekundärelektronen, die aus der Substratoberfläche austreten, initiieren den Kontaminationsprozess. In der neu gebildeten Ablagerung entstehen weitere Sekundärelektronen, so dass der Bereich, in

dem Sekundärelektronen zu weiteren Ablagerungen führen, kontinuierlich mit wächst. Das Wachstum in die Breite nimmt ab, sobald die Entfernung der Flanken der Kontamination vom Primärstrahl der mittleren freien Weglänge der Sekundärelektronen in der Kontamination entspricht (ca. 15 nm, [Silvis-Cividjian u. a. 2002]). Der minimal erreichbare Durchmesser von 15 nm des Sekundärelektronenstreukegels oberhalb des Substrats (dies ergaben Simulationen für einen 0 nm breiten Primärstrahl [Silvis-Cividjian u. a. 2002]), galt als ein Minimum für die Kontaminationsfleckdurchmesser. (Mit stationärem Elektronenstrahl kontaminierte, meist kreisförmige Bereiche werden in diesem Text als Flecken bezeichnet.) Mittlerweile ist bekannt, dass der Durchmesser des Sekundärelektronenstreukegels den minimalen Kontaminationsfleckdurchmesser nicht festlegt. Nach [Takeguchi 2005] können Fleckdurchmesser mit bloß 1 nm Durchmesser erzielt werden. Dies entspricht dem Anfangsstadium der sich bildenden Kontamination, während dem das Wachstum in die Breite noch ungesättigt ist. Bedeutenden Einfluss auf das Wachstum und den Durchmesser der Flecken haben Partialdruck des Metallcarbonyls, Belichtungszeit, Stromdichte und Energie des Elektronenstrahls. Die Dicke des Substrats scheint wenig bedeutend zu sein [Tanaka u. a. 2004].

Bei einem Elektronenstrahl, der viel breiter als 15 nm ist, ist die Abweichung der Sekundärelektronenverteilung von der Primärelektronenverteilung innerhalb der Kontamination unbedeutend. Simulationen aus [Takeguchi 2005] zeigen, dass in diesem Fall die Ausdehnung der Kontamination der Primärelektronenverteilung (schmäler bei höheren Energien) entspricht.

2.2.2 Ursprung der Abtragung

Das Gegenstück zur Kontamination existiert ebenfalls und wird als Abtragung bezeichnet. Die Proben adsorbieren nicht nur Kohlenwasserstoffe, sondern auch H₂O, O₂ und N₂. Diese Moleküle werden im TEM vom Elektronenstrahl ebenfalls aktiviert und gehen in diesem reaktionsfreudigen Zustand flüchtige Verbindungen mit kohlenstoffhaltigen Materialien ein. Dies führt zur Abtragung der Kontamination aber auch des Materials der Probe selbst. Es ist deshalb nicht möglich, Abtragung und Ablagerung so zu regulieren, dass sie sich gegenseitig aufheben und die Probenoberfläche dabei unverändert bleibt.

Da die Abtragung ebenfalls nur im Bereich des Elektronenstrahls stattfindet, kann der Effekt dazu genutzt werden, gezielt bereits kontaminierte Bereiche zu verkleinern. Die Konturen der abgetragenen Bereiche sind dagegen nicht so scharf wie die der Kontamination.

2.2.3 Querschnitte von Kontaminationsablagerungen

Die Querschnitte von Kontaminationsablagerungen werden von vier Prozessen beeinflusst. Von besonderer Bedeutung sind dabei die sich im Bereich der Oberfläche und des Elektronenstrahls befindlichen ungespaltenen Gasmoleküle. Dies betrifft die adsorbierten Moleküle wie auch die freien Gasmoleküle in der Nähe der Probenoberfläche.

Der Hauptprozess der Kontamination ist das Aufspalten und anschließende Ablagern der Spaltprodukte. Wie auch die Desorption verringert dies die Dichte der ungespaltenen Moleküle im Bereich des Elektronenstrahls. Die ständige Adsorption erhöht dagegen die Dichte. Ein weiterer Prozess, der die Dichte der ungespaltenen Moleküle im Bereich des Kontaminationsprozesses erhöht, ist die Diffusion von adsorbierten Molekülen aus umliegenden Bereichen. Da die Diffusion vom Gradienten der Adsorptionsdichte abhängt, ist sie an den Rändern des Kontaminationsprozesses am größten und führt zu örtlichen Schwankungen der Dicke der Kontamination in Abhängigkeit vom Durchmesser des Elektronenstrahls. In Abbildung 2.2 ist zudem die gauss-förmige Intensitätsverteilung des Strahls berücksichtigt.

Die Dichte der ungespaltenen Moleküle wird zudem durch elektrische Felder beeinflusst, die von Aufladungen der Probe durch den Elektronenstrahl her röhren. Bei leitendem Untergrund können erst Aufladungen der Kontamination auftauchen, wenn sich eine schwächer leitende Kontaminationsschicht aufgebaut hat. Ein Isolator als Substrat kann dagegen zu anderen Querschnitten und Formen von Kontaminationsflecken führen. Zudem muss davon ausgegangen werden, dass die Gasmoleküle im Bereich des Elektronenstrahls ionisiert werden oder wegen eines Dipolmoments von inhomogenen elektrischen Feldern beeinflusst werden. Da die Feldstärke und daher auch die Anziehung von der Oberflächenkrümmung abhängt, kommt es an stärker gekrümmten konvexen Stellen der Probe zu nadelförmigen Auswüchsen. Da die neuen Ablagerungen immer schmäler werden, erhöht sich die Krümmung.

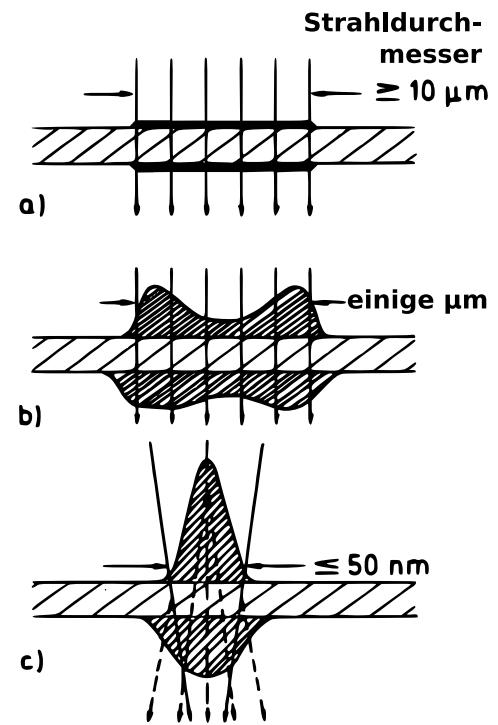


Abbildung 2.2:
Kontaminationsquerschnitte
Schematische Querschnitte von Kontaminationsablagerungen, die durch verschiedene Strahldurchmesser entstanden. Deutlich erkennbar ist, dass die Bedeutung der Diffusion gegenüber der Adsorption von a) nach c) hin zunimmt. Die Kontamination auf der Unterseite ist durch die Streuung der Elektronen in der Probe verbreitert. Es wurde gleichmäßige Verunreinigung der Probe von allen Seiten angenommen. Bild aus [Reimer 1984, Fig. 10.10, S. 450]

mung weiter und durch Unregelmäßigkeiten im Wuchs entstehen schließlich Fraktal ähnliche Verästelungen (Abbildungen in 4.13 auf Seite 49). Xie u. a. [2006] haben hierzu EBID Versuche mit Methylcyclopentadienyltrimethylplatinum (Me_3MeCpPt) durchgeführt. Es stellt sich die Frage, ob dieser Effekt dazu genutzt werden kann, leichter eine Kontamination an schon vorhandenen, stark gekrümmten Kontaminationsstellen weiter zu führen. Dies ist besonders interessant für Linien sowohl auf dem Substrat als auch für solche, die über einen Rand hinausragen und ins Vakuum verlängert werden sollen (Bild 4.11 auf Seite 46). Dieser Effekt kann auch zu Abweichungen von den Querschnitten aus Bild 2.2 bei nicht runden Kontaminationsgrundflächen führen.

2.2.4 Mathematische Beschreibung der Querschnitte

Die Rate k , mit der durch den Elektronenstrahl Moleküle an die Oberfläche der Probe gebunden werden, ist abhängig von der Dichte n der sich im Bereich der Oberfläche befindlichen ungespaltenen Moleküle und von der Stromdichte j des Strahls [Reimer 1984, 10.4, S. 447ff]. Sei:

- k : Anzahl der gespaltenen (fixierten) Moleküle pro Zeit, pro Fläche
- n : Adsorptionsdichte der ungespaltenen Moleküle
- j : Stromdichte des Strahls
- e : Elementarladung
- ν : Anzahl der aufprallenden, ungespaltenen Moleküle pro Zeit, pro Fläche
- τ_0 : mittlere Verweilzeit adsorbiert Moleküle
- σ, λ : Proportionalitätskonstanten

So ergibt sich die Kontaminationsrate zu:

$$k = n\sigma \frac{j}{e}$$

Die Stromdichte lässt sich direkt beeinflussen über das strahlformende System, die Adsorptionsdichte dagegen ist weniger zugänglich. Vier zeitliche Vorgänge können n verändern. Das ist zum einen die Adsorptionsrate (Gleichung 2.1 auf der nächsten Seite). Sie führt zu einer Erhöhung von n . Der konträre Prozess der Desorption hängt von der Menge der adsorbierten Moleküle ab und deren mittlerer Verweilzeit τ_0 (Glg. 2.2). Im Gleichgewicht ohne Kontaminationsprozess sind diese beiden Raten gleich groß und führen zu einer konstanten Adsorptionsdichte n . Ein bedeutender Effekt während des Kontaminationsprozesses ist die Diffusion, hervorgerufen durch örtliche Unterschiede von n (Glg. 2.3), die vor allem vom Spalten der Kohlenwasserstoffe herrühren (Glg. 2.4).

$$\left(\frac{\partial n}{\partial \tau} \right)_1 = \nu \quad (2.1)$$

$$\left(\frac{\partial n}{\partial \tau} \right)_2 = -\frac{n}{\tau_0} \quad (2.2)$$

$$\left(\frac{\partial n}{\partial \tau} \right)_3 = \lambda \nabla n \quad (2.3)$$

$$\left(\frac{\partial n}{\partial \tau} \right)_4 = -n\sigma \frac{j}{e} \quad (2.4)$$

Addiert man nun alle diese Einzelprozesse und betrachtet die Differentialgleichung im Gleichgewichtszustand, so erhält man:

$$\frac{\partial n}{\partial \tau} = \nu - \frac{n}{\tau_0} + \lambda \nabla n - n\sigma \frac{j}{e} = 0$$

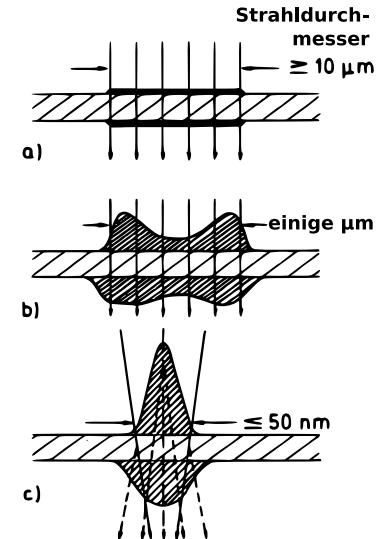


Bild aus [Reimer 1984, Fig. 10.10, S. 450]

Diese Gleichung lässt sich lösen, wenn j als homogen angenommen wird. Das entspricht aber nicht der Situation im Mikroskop. Tatsächlich nimmt j radial, annähernd gaussförmig nach außen hin ab. Das führt dann zu Verteilungen wie sie im Bild (von Seite 13) noch mal zu sehen sind.

2.2.5 Maßnahmen gegen Kontamination

Um die Kontaminationsrate zu verringern, gibt es mehrere Möglichkeiten:

Das Heizen der Probe senkt die Verweilzeit τ_0 bei der Desorption. Das ist damit zu erklären, dass es durch das Heizen häufiger zu Stößen mit Phononen aus der Probe kommt, die Energie auf ein adsorbiertes Molekül übertragen, das sich dann von der Oberfläche löst.

Das Kühlen der Probe verringert die Beweglichkeit der adsorbierten Moleküle und damit die Diffusion. Es begünstigt aber gleichzeitig die Adsorption im Gegensatz zum Heizen und fördert die Abtragung. Dies ist in Abbildung 2.3 a) auf der nächsten Seite dargestellt.

Kühlafalle ist die Bezeichnung einer mit flüssigem Stickstoff gekühlten Fläche (z. B. eine Sphäre, in der sich Löcher befinden, durch die der Probenhalter hinein ragt und der Strahl gelangt, siehe Bild 1.2 auf Seite 3). Die Probe bleibt so bei Raumtemperatur, wogegen die Kühlafalle aufgrund ihrer niedrigen Desorptionsrate die adsorbierten Moleküle bindet. Siehe Abbildung 2.3 b).

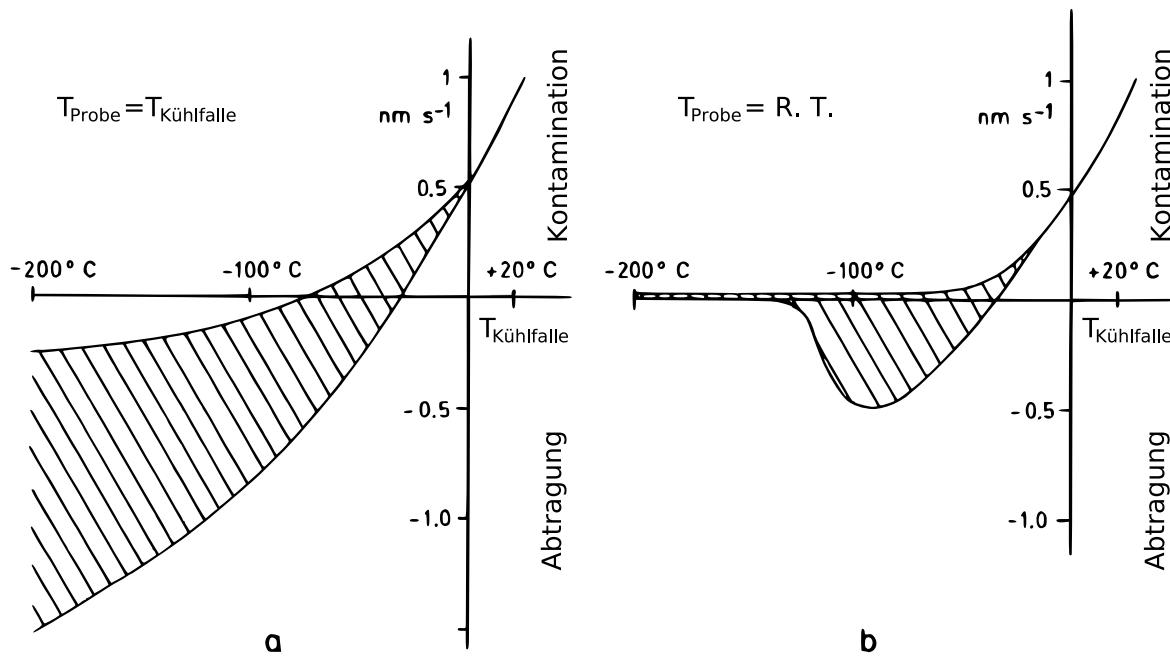


Abbildung 2.3: Temperaturabhängigkeit der Kontaminationsrate

In Graph a) ist der Verlauf der Kontaminationsrate in Abhängigkeit von der Temperatur der Kühlfalle dargestellt. Es besteht dabei kein Temperaturunterschied zwischen Probe und Kühlfalle. Im schraffierten Bereich kommt die Bedeutung der unterschiedlichen Konzentrationen von H₂O, O₂ und N₂ in der Säule zum Ausdruck. In b) wurde die Probe auf Raumtemperatur gehalten die Kühlfalle aber abgekühlt. Es wird deutlich, dass die Abtragung (negative Kontaminationsrate) bei unter -150° C kalter Kühlfalle sehr gering ist. Dies ist mit Kühlung durch flüssigen Stickstoff erreichbar.

Das Senken der Kontaminationsrate durch diese Maßnahmen betrifft sowohl die unerwünschte als auch die gezielte Kontamination.

Die Desorptionstemperaturen, bei denen sich die adsorbierten Moleküle nahe zu vollständig von den Oberflächen lösen, sind stoffabhängig. So tritt zum Beispiel beim Überschreiten der Sublimationstemperatur von Wasser bei 10⁻⁵ Pa eine Verringerung bzw. eine Erhöhung der Dichte der Wassermoleküle im Vakuum der Säule ein je nach dem, ob abgekühlt oder erwärmt wird.

Dies bedeutet für EBID, dass ohne gekühlte Kühlfalle gearbeitet werden muss, falls die Desorptionstemperatur des EBID-Gases an der Oberfläche der Kühlfalle unterschritten wird. In den Untersuchungen zeigte sich, dass dies für Dieisennonacarbonyl (Fe₂(CO)₉) zutrifft und sich in der Kontamination bei gekühlter Kühlfalle keine Eisen nachweisen lässt. Ein Ansatz zum Bestimmen des Temperaturbereichs, in dem Fe₂(CO)₉ von der Kühlfalle desorbiert wird, befindet sich im Anhang C auf Seite 67.

2.3 Verwendete Chemikalien und Substrate

2.3.1 Metallcarbonyle

Als Metallcarbonyle $M_x(CO)_y$ werden Komplexverbindungen mit Metallen M als Zentralatome und Kohlenmonoxid CO als Liganden bezeichnet. Die Komplexe sind meist stabil, wenn sie 18 Valenzelektronen besitzen. Die Bindungen sind kompliziert und von Metallcarbonyl zu Metallcarbonyl verschieden. Metallcarbonyle sind nicht mit organischen Carbonylverbindungen zu verwechseln.

Die in den Untersuchungen verwendeten Metallcarbonyle sind Triisendodecacarbonyl ($Fe_3(CO)_{12}$) und Dieisennonacarbonyl ($Fe_2(CO)_9$). Weitere Kandidaten sind [Scheer 2007]: $Fe(CO)_5$, $Ni(CO)_4$, $Cr(CO)_6$, $W(CO)_6$, $Mo(CO)_6$, $Co_2(CO)_8$.

Triisendodecacarbonyl, auch Dodecacarbonyltrieisen genannt (CAS: 17685-52-8), sind tiefschwarze, mäßig luftstabile, im Hochvakuum sublimierende Kristalle. Sie zersetzen sich unter Abscheidung von atomarem Eisen ($Fe(0)$) bei längerem Erwärmen über $60^{\circ}C$. Der Stoff ist wenig löslich in organischen Lösungsmitteln¹⁾. Triisendodecacarbonyl entsteht bei der Eisengewinnung im Hochofen und kann auch mit dem giftigen Eisenpentacarbonyl ($Fe(CO)_5$) synthetisiert werden.

Die Gefährlichkeit des Stoffes ist nicht eindeutig bekannt. Das Datenblatt von Acros Organics [Acros Organics 2004] gibt keine Gefahrensymbole für das $Fe_3(CO)_{12}$ an, wohl aber für das beigefügte Stabilisationsmittel Methanol. Alfa Aesar²⁾ [Alfa-Aesar 2007] geben die Gefahrensymbole "gesundheitsschädlich" und "leichtentzündlich" (X_n , F) an, womöglich aufgrund der Zersetzungsstoffe $Fe(0)$ und CO. Beim Öffnen des Chemikalienbehälters ist damit zu rechnen, dass das atomare Eisen bei Sauerstoffkontakt zu brennen anfängt.

Dieisennonacarbonyl, auch Enneacarbonyldieisen genannt (CAS: 15321-51-4), besteht aus glänzenden, goldgelben, an trockener Luft ziemlich stabilen Plättchen. Es sublimiert leichter als $Fe_3(CO)_{12}$ und zersetzt sich in Gegenwart organischer Lösungsmittel ab ca. $60^{\circ}C$ unter Bildung von $Fe(CO)_5$ und $Fe_3(CO)_{12}$. Dabei wird CO freigesetzt. Es ist in nahezu allen bekannten Solventien unlöslich, außer in Eisessig und schwach in Methanol¹⁾. Es wird photochemisch aus $Fe(CO)_5$ gebildet. Die Gefährlichkeit des Stoffes ist ebenfalls ungewiss. Acros Organics [Acros Organics 2000] gibt leichtentzündlich (F) an, wogegen Alfa Aesar [Alfa-Aesar 2006] den Stoff zudem noch als giftig (T) einstuft.

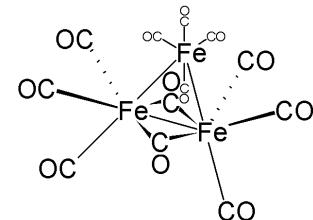


Abbildung 2.4:
 $Fe_3(CO)_{12}$ Strukturformel

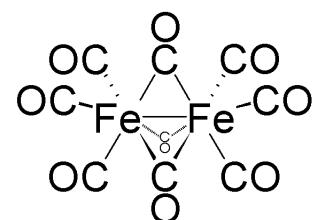


Abbildung 2.5:
 $Fe_2(CO)_9$ Strukturformel

¹⁾ Zum Reinigen reicht gründliches Spülen mit Aceton aus; in A2 entsorgen

²⁾ Falsche CAS 17658-52-8 im EU-Katalog eingetragen

Takeguchi u. a. [2006b] verwendeten in ihren Versuchen Eisenpentacarbonyl ($\text{Fe}(\text{CO})_5$). Aufgrund seiner Gefährlichkeit wurde es allerdings bei Versuchen am CM30 bisher vermieden. Scheer [2007] schlägt als weitere Chemikaliengruppe für Kontaminierverfahren Phosphide (z. B. $\text{W}(\text{CO})_5\text{PH}_3$) vor.

2.3.2 Substrate

Als Substrat für die Kontamination wurden Kohlelochfolien und Si_3N_4 -Membranen (ca. 100 μm Kantenlänge, 30 nm dick) verwendet. Andere Substrate wurden nicht getestet. Kohlelochfolie, eine chemisch hergestellte sehr dünne (meist wenige Nanometer dicke) Folie mit unregelmäßig großen Löchern (Einrissen), eignet sich für solche Kontamination, die über den Rand der Löcher ins Vakuum hinein ragen soll. Es kann aber passieren, dass der fokussierte Elektronenstrahl die Folie zerstört.

Si_3N_4 -Membranen zeigen keine Veränderung durch den Strahl, selbst bei stundenlanger Einstrahlung. Dafür sind sie, selbst mit Metallbeschichtung, anfälliger für Aufladungen. Es ist für das Fokussieren des Strahls im STEM-Modus hilfreich, Details im Nanometerbereich auf dem Substrat zu haben, da ohne Details die Scharfstellung des Bildes ungenau ist. Die Schärfe des Bildes im STEM-Modus ist aber die einzige Möglichkeit, Rückschlüsse auf den Durchmesser des Strahls in der Substratebene und auf den Astigmatismus der Linsen zu ziehen.

2.4 Bedeutendes zur Ansteuerung der Strahlablenkung

Die Ablenkung des Elektronenstrahls, um Strukturen von Kontamination zu erzeugen, geschieht über den STEM-Modus. Die technischen Details dazu werden im Kapitel 3.2 auf Seite 28 erläutert. Im folgenden sollen grundsätzliche Probleme erörtert werden, die mit einer rasternden Strahlablenkung (bedingt durch die digitale Ansteuerung) einhergehen.

2.4.1 Umgang mit Probendrift

Probendrift bezeichnet die durch Schwingungen und thermische Ausdehnung des Halters abhängig von Temperaturschwankungen hervorgerufene Veränderung der Probenposition im TEM. Die Stärke der Probendrift ist unterschiedlich und um so bedeutender je größer das Verhältnis der Drift zur Dimension der Kontamination ist. Sollen zusammenhängende Strukturen im Nanometerbereich kontaminiert werden, so kann Drift zu Lücken in den Kontaminationslinien oder zu Verzerrungen führen.

Bezüglich der Ansteuerung der Strahlablenkung sorgt dies für unterschiedliche Resultate je nach dem, ob elementweise (vektorgrphatisch) oder zeilenweise gerastert wird.

Zeilenweises Verarbeiten ist vorteilhaft bei graphischen Elementen, bei denen es Verzweigungen gibt. Dies ist in Bild 2.6 dargestellt. In a) ist das Muster zu sehen, wie es ohne Drift mit sich überschneidenden Punkten aussehen würde, egal ob in zeilenweiser oder elementweiser Verarbeitung. Bei zeilenweiser Verarbeitung wird von links nach rechts und von oben nach unten kontaminiert, bei elementweiser Verarbeitung wird der rechte Fuß zuletzt aufgetragen. Teil b) zeigt das Ergebnis mit Probendrift bei zeilenweiser Verarbeitung. In c) ist das Ganze in elementweiser Verarbeitung dargestellt. Vergleicht man beide, so weicht b) weniger von a) ab. Vor allem ist in b) eher eine zusammenhängende Struktur gewährleistet als in c). Ein Nachteil der zeilenweisen Verarbeitung ist in d) zu sehen. Dort führt ein weiteres Objekt zu einer stärkeren, ungleichmäßigen Verzerrung, wogegen sich bei elementweiser Verarbeitung hier nichts gegenüber c) verändert würde. Dies liegt daran, dass durch das zusätzliche Objekt mehr Zeit vergeht, bis wieder Punkte des weiter rechts liegenden Objekts kontaminiert werden. Das Problem kann jedoch meist umgangen werden, indem das Bild anders aufgebaut wird. Im obigen Fall würde zum Beispiel eine 90°-Drehung des Bildes genügen.

Betrachtet man als Objekt einen Kreis, so sieht man gut, wie die Verzeichnung von der Driftrichtung abhängt. In Abbildung 2.6 e) bis h) ist jeweils der oberste Punkt der zuerst erzeugte. Die nachfolgenden Punkte erkennt man an den Umrissen. Links ist die Situation bei zeilenweiser Verarbeitung zu sehen, rechts bei elementweiser. In den oberen Bildern liegt eine Rechtsdrift vor, in den unteren eine nach oben. Es ist ersichtlich, dass auch hier die zeilenweise Verarbeitung dem gewünschten Ergebnis am nächsten kommt.

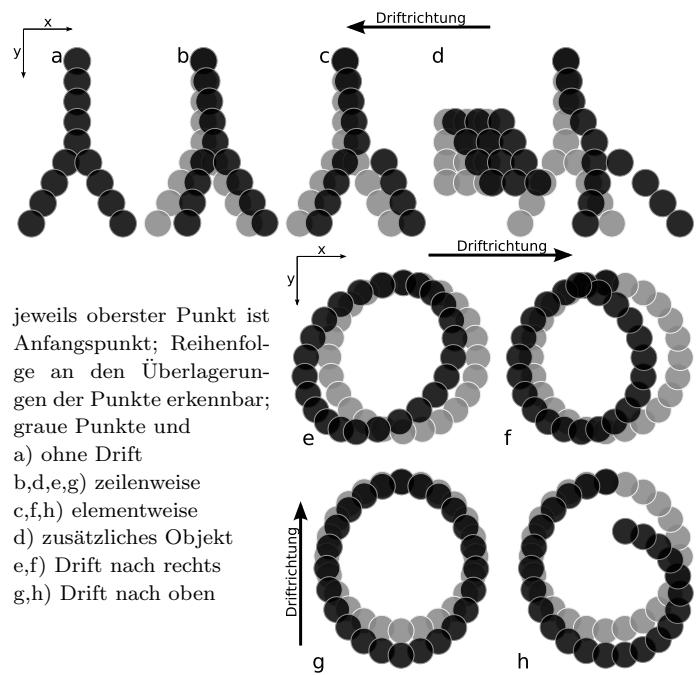


Abbildung 2.6: Probendriftproblem

2.4.2 Erstellen von Kontaminationsvorgaben

Die Erstellung von Kontaminationsvorgaben (Graubilder, die das Ansteuerungsprogramm `cm30ktm` einliest) bedarf einer gewissen Vorarbeit, sollen die fertigen Kontaminationsstrukturen zusammenhängend sein, bestimmten Ausmaßen genügen und genaue Belichtungszeiten eingehalten werden.

Die Belichtungszeit wird bestimmt von den Grauabstufungen des Bildes. Die Kontaminationszeiteinheit t_0 (Verweildauer des Strahls an einer Stelle mit dem Grauwert 1) wird bei Programmstart festgelegt. Die maximale mögliche Belichtungszeit einer Stelle beträgt dann $255t_0$ (schwarzes Pixel)³⁾.

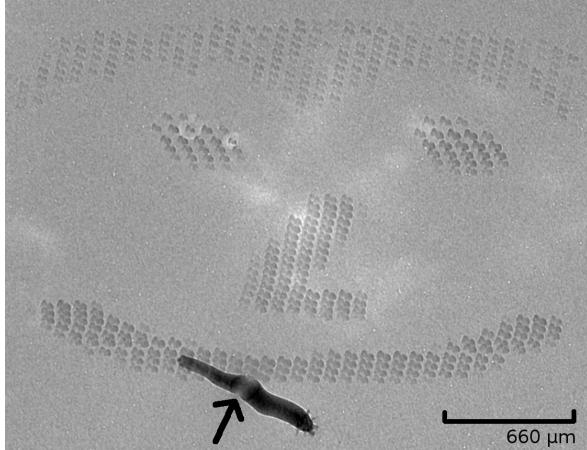


Abbildung 2.7: Endpunktproblem

Dieses Bild verdeutlicht das Problem des zuletzt kontaminierten Flecks (Pfeil). Er ist sehr viel dicker und breiter als die Übrigen. Um dies sehen zu können, wurde die Membran 30° um die Pfeilachse gekippt fotografiert.

Dicke des Flecks oberhalb der Membran ca. $350\text{ }\mu\text{m}$ (linke Seite vom Pfeil), unterhalb ca. $420\text{ }\mu\text{m}$. Er entspricht daher, wie man sieht, eher einer Nadel. Siehe auch ungekipptes Foto mit Vorgabe (4.3 auf Seite 38)

mit mehr als einem Pixel Breite zum Beispiel sollte möglichst senkrecht verlaufen, da dann Probendrift eine geringere Auswirkung hat. Außerdem sollte ein Endpunkt (Pixel) gesetzt werden, der eine gewisse Entfernung zum eigentlichen Objekt besitzt. Da der Strahl vom Programm `cm30ktm` nicht abgelenkt werden kann, dient dieser Punkt

Die benötigte Ausdehnung der Rastergraphik kann über die Vergrößerung im STEM-Modus bestimmt werden. Der vom CM30 angegebene Wert bezieht sich auf die STEM-Monitore. Die x- bzw. y-Achse können mit bis zu 65536 Pixel gerastert werden. Je nach gewählter Vergrößerung und beabsichtigtem Resultat kann eine geringere Ausdehnung der Rastergraphik ausreichen. Die Ausdehnung ist dann durch den gewünschten Abstand der Zentren festgelegt (Beispiel weiter unten). Da die Achsen der Strahlablenkung im CM30 unterschiedlich skaliert werden (den Monitoren entsprechend zwischen 4:3 und 2:1), muss dies beim Programmstart von `cm30ktm` ausgeglichen werden⁴⁾.

Wie Ende des Kapitels 2.4.1 angesprochen, ist ein besonderer Augenmerk auf die Ausrichtung der Strukturen im Bild in Bezug auf die zeilenweise Verarbeitung bzw. Probendrift zu richten. Eine Linie

³⁾ Graubilder werden umgekehrt codiert! Weiß: 255 und Schwarz: 0; das Programm `cm30ktm` invertiert das Graubild automatisch. Die übliche Art in Rastergraphikprogrammen Grautöne anzugeben ist in Prozent.

⁴⁾ Optionen zum Skalieren sind `-s` und `-k` von `cm30ktm`; eine Anleitung gibt `cm30ktm -h`

dazu, die letzte Position des Strahls an eine Stelle zu bringen, an der eine Überkontamination durch verspätetes Abdrehen der Gaszuleitung unbedeutend ist. In der Vorgabe zu Bild 2.7 auf der vorherigen Seite fehlte solch ein entfernter Punkt.

Je feiner die Rasterung des Graubilds, umso feiner ist auch die Strahlführung, wobei das Justieren des Strahldurchmessers (Details in Kapitel 3.3 auf Seite 31) hierbei der limitierende Faktor ist. Es kann für feine Strukturen eine Kontur mit Lücken (gepunktete Kontur) in Erwägung gezogen werden. Dies erlaubt kleinere Stufen bei kürzerer Ausführungsduer (die Zeit, bis die Kontamination des gesamten Bildes beendet ist) im Gegensatz zur lückenlosen Kontur. Es muss aber darauf geachtet werden, dass die Kontaminationsflecken breit genug sind um die Lücken zu schließen.

Im folgenden ein simples Beispiel dazu:

Ist eine möglichst lange, zusammenhängende, senkrechte Linie erwünscht, so lassen sich die Abmessungen der Vorgabe und die zu verwendende Vergrößerung folgendermaßen abschätzen:

Flecken mit einem Durchmesser von ca. 20 nm haben einen guten Zusammenhang bei 3/4 Überlapp, so dass eine Rasterung von 5 nm benötigt wird. Mit 65536 Punkten kommt auf diese Weise eine Linie mit einer Länge von 0,32768 mm zustande, wenn man eine Vergrößerung wählt (ca. 500-fach), die genau 0,32768 mm auf die Höhe der Bildschirme skaliert. Ist dies nicht möglich, so kann die DAC-Ansteuerung skaliert werden.

Damit eine sichtbare Kontamination zustande kommt, muss pro Punkt ca. 8 s lang bestrahlt werden. Da bis auf die Endpunkte jede Stelle vier mal bestrahlt wird (wegen des 3/4 Überlapps), kann die Kontaminationszeiteinheit auf 2 s gesetzt werden. Die Ausführungsduer hängt von der Anzahl der nicht weißen Pixel, der Kontaminationszeiteinheit und dem Grauwert der einzelnen Pixel ab⁵⁾ und beträgt für dieses Beispiel im schwarz-weiß-Modus über 36 Stunden. Es ist deshalb ratsam, vorher zu überlegen, welchen Zweck die kontaminierte Struktur erfüllen soll. Darf zum Beispiel die Linie breiter als 20 nm sein, kann die Kontaminationszeit für einen Fleck über die Wahl der C₂-Blende und der Spotsize (Spz) beeinflusst werden. Auch ein einfaches Defokussieren vergrößert den Fleckdurchmesser, verändert jedoch die Stromdichte auf der Probe.

⁵⁾ Das Programm liefert über den Schalter -c eine Berechnung der Ausführungsduer ohne die Spulensteuerung durchzuführen.

Kapitel 3

Versuchsaufbau und Ansteuerung

Dieses Kapitel geht auf die Konstruktion der Aufbauten, deren Weiterentwicklung und auf besondere Gesichtspunkte beim Gebrauch ein. Zudem werden sowohl die Funktionsweisen der einzelnen Komponenten erläutert als auch die Bedienung und elektronische Ansteuerung beschrieben.

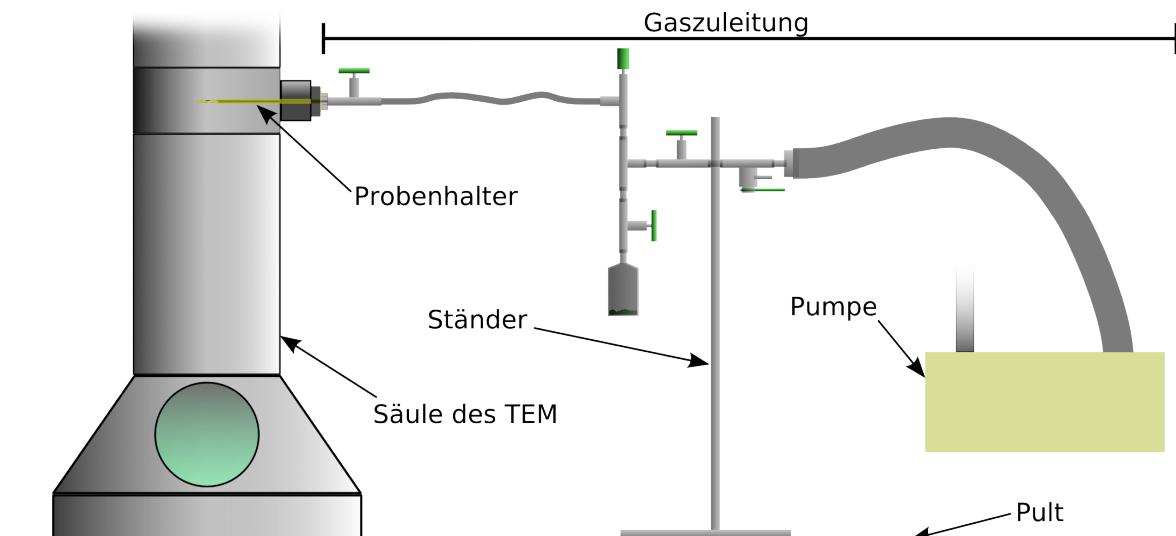


Abbildung 3.1: Versuchsaufbau, schematisch

Im Bild ist links die Säule des TEM angedeutet, in der der spezielle Probenhalter steckt. Dieser ist in 3.2 auf der nächsten Seite vergrößert zu sehen. Daran angeschlossen ist die Gaszufuhr, die in 3.3 auf Seite 26 detailliert dargestellt ist. Sie wird von einem Ständer getragen, der auf dem Pult des Mikroskops steht. Die Pumpe zum Vorevakuieren befindet sich abseits nicht auf dem Pult.

3.1 Versuchsaufbau

Im Bild 3.1 auf der vorherigen Seite sind die verschiedenen Abschnitte des Aufbaus zu sehen. Den wichtigsten Teil stellt das TEM dar. Daran angeschlossen ist über den speziell konstruierten Probenhalter (siehe Kapitel 3.1.2 auf Seite 27) die Zuleitung (Kapitel 3.1.2 auf Seite 26) für Gase. Das Foto D.4 auf Seite 72 soll einen Eindruck vom Aufbau geben. Die Verbindung des Halters mit der Gaszuleitung macht eine besondere Vorgehensweise beim Einschleusen erforderlich (genauer beschrieben im Anhang B auf Seite 65). Im Bild nicht dargestellt sind die angeschlossenen Computer, die Ansteuerung und Datenverarbeitung übernehmen (in Kapitel 3.2 auf Seite 28 weiter beschrieben).

3.1.1 Probenhalter

Der Probenhalter (Bild 3.2, Foto D.5 auf Seite 72) wurde speziell für das Experiment entwickelt. Er ist für das Goniometer des CM30 ausgelegt und soll durch seine differentielle Druckblende ermöglichen, Gase von außen in die Säule nahe an der Probe einzuleiten. Durch die 150 µm kleine Öffnung kann sich trotz verschiedener Drücke auf beiden Seiten der Blende ein Gleichgewicht einstellen, da das Vakuumsystem des CM30 ausreichend leistungsstark ist, um die geringe Strömung aus der Gaszuleitung bei den im Betrieb vorherrschenden, niedrigen Drücken zu kompensieren. Hierauf wird weiter unten eingegangen.

Die Unterteilung des Halters in mehrere Stücke war unvermeidbar, da eine so lange einseitige Bohrung durch den Hals nicht möglich ist. Gleiches gilt für die kleinere

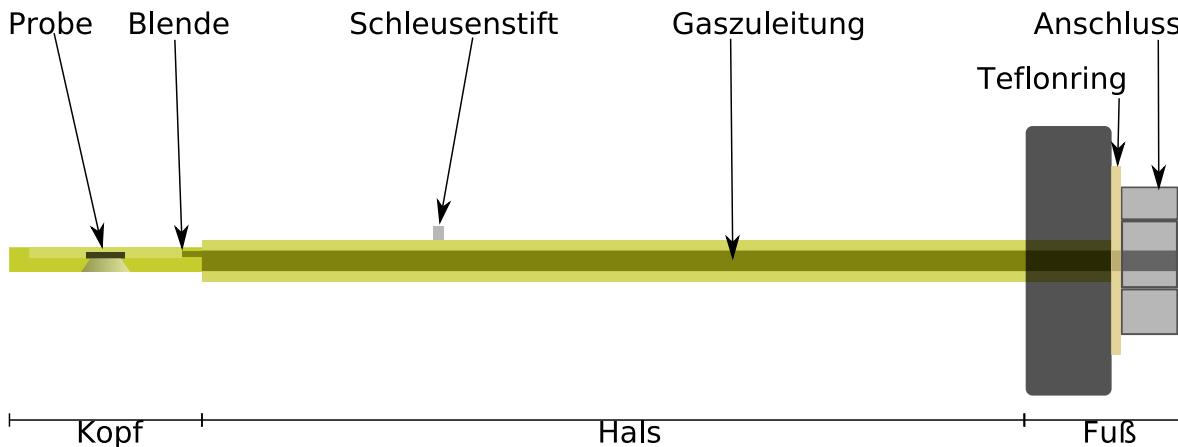


Abbildung 3.2: Probenhalter, schematisch

Der Probenhalter ist in drei Abschnitte unterteilt: Kopf, Hals und Fuß. Die Gabel, die die Probe fest hält, ist in dieser Darstellung nicht zu sehen. Siehe dazu die 3D Projektion D.1, S. 69

Bohrung im Halterkopf, in der die Blende sitzt. Der Nachteil der Unterteilung ist das erhöhte Leckrisiko an den Verbindungsstellen und der Verzug beim Verlöten. Der Kopf ist mit dem Hals heiß zusammen gelötet, da hier ein Verzug leichter nachzuarbeiten ist. Der seitliche Stift aus Edelstahl für die Vakuumschleuse ist kalt gelötet, da sonst die Gefahr bestanden hätte, dass sich die andere Lötnaht öffnet. Insgesamt setzt sich der Halter aus acht Einzelteilen plus Schrauben zusammen. Eine u-förmige Gabel hält die Probe fest. Die Maße des Halters, der in der Mechanikwerkstatt aus Messing gefertigt wurde (Konstruktionszeichnungen und Explosionsdarstellung im Anhang, D.1 - D.3, S. 69f), sind von verschiedenen Bauplänen [Philips Analytical 1997] und [Gründmayer 2004] entnommen und auf funktionierende Halter abgestimmt. Der Halter ist nur für das CM30 ausgelegt.

Die differentielle Blende wurde — aus Fertigungsgründen ebenfalls separat — mit 150µm Durchmesser gebohrt. Zur besseren Abdichtung wurde sie mit Vakuumkleber in die Vorbohrung im Halterkopf von der Probenseite her eingesetzt. Es ist möglich die Blende auszutauschen, um bei Bedarf andere Durchmesser verwenden zu können.

Der Anschluss für die Gaszuleitung am Fuß des Halters ist die beste Stelle für den Übergang von Messing zu Edelstahl, die aufgrund des benötigten flexiblen Edelstahlschlauchs unvermeidbar ist (genaueres dazu in Kapitel "Gaszuleitung", 3.1.2 auf der nächsten Seite). Der Übergang ist problematisch, da die unterschiedlichen Härten von Edelstahl und Messing leicht zu Beschädigungen des Gewindes führen. Es wurde deshalb ein zylindrisches 1/4 Zoll Gewinde gewählt, das nur handfest angezogen werden darf. Dieses Gewinde hat den Vorteil, dass die Gewindeflanken gleichmäßig vom Gegenstück belastet werden, aber den Nachteil, dass es nicht selbstdichtend ist. Es stellte sich heraus, dass ein Teflonring zur Abdichtung ausreicht.

Es war geplant, ein Ionisationsvakuummeter in der Nähe der Probe und der Öffnung anzubringen, um ein Maß für die Abweichung des lokal, im Bereich der Gaszufuhr herrschenden Drucks von dem der Probenkammer zu erhalten. (Der Druck der Probenkammer (IGP-Wert)¹⁾ wird vom Mikroskop gemessen.) Eine Abschätzung zeigte aber, dass der erreichbare Ionenstrom des Druckmessers bei den zu erwartenden Drücken zwischen 10^{-4} Pa und 10^{-7} Pa und dem geringen Platz in der Probenkammer für eine aussagekräftige Messung zu niedrig ist. (Die rechnerische Abschätzung des Stroms vom Ionisationsvakuummeter befindet sich im Anhang A auf Seite 61.) Durch die differentielle Druckblende und die im Betrieb auf beiden Seiten herrschenden Drücke ist aber ein so geringer Gasteilchenaustausch zu erwarten, dass die lokalen Druckunterschiede im Flussgleichgewicht (damit ist die Situation des über Stunden konstanten IGP-Werts

¹⁾ Vom CM30 ausgegebener logarithmischer Druckwert der Probenkammer, der von der IGP (Ion Getter Pump) aufrecht gehalten wird. Umrechnung über Graph D.7, S. 73

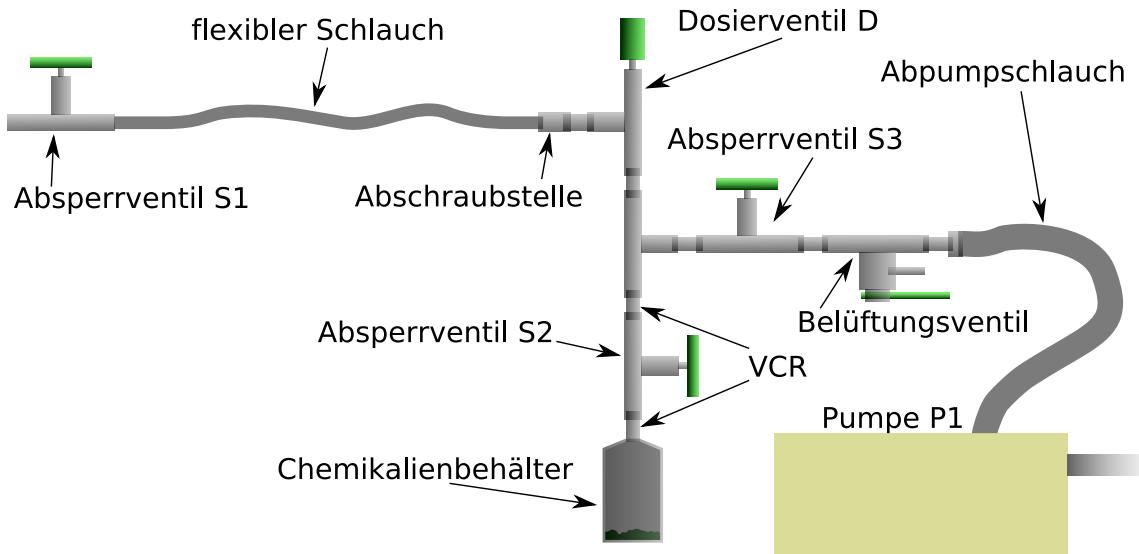


Abbildung 3.3: Gaszuleitung, schematisch

Zu sehen ist der Abschnitt der Gaszuleitung aus Bild 3.1 auf Seite 23 ohne Ständer. Sie ermöglicht es, fein dosiert Gas aus dem Chemikalienbehälter über den Probenhalter ins TEM einzuleiten. Die Pumpe zum Vorevakuiieren steht zur Vermeidung von Vibratoren separat. Die Bedeutung der Einzelteile wird im Text erklärt.

mit Gaszufuhr gemeint) nur geringfügig von dem gemessenen Probenkammerdruckwert abweichen. Eine bessere Druckmessung bedarf eines Umbaus der Probenkammer, der im Rahmen dieser Arbeit nicht durchgeführt werden sollte. (Weiteres in Kapitel "Drucktests mit dem CM30", 4.1.2 auf Seite 36).

3.1.2 Gaszuleitung

Die Gaszuleitung (Bild 3.3) soll den Chemikalienbehälter mit dem Halter verbinden und außerdem ein abschnittsweises Abpumpen der Zuleitungen ermöglichen. Über eine elastische Rohrverbindung sollen Schwingungen abgedämpft werden, damit sie nicht direkt auf den Halter und die Probe übertragen werden. Dass der Halter für andere Untersuchungen oft ausgeschleust wird, stellt ein weiteres Problem dar. Der Halter muss dabei ca. 180° um seine Achse gedreht werden, was zu einer Torsion im elastischen Bauteil führen würde. Um das zu vermeiden wurde eine wieder verschließbare Rohrverbindung als Abschraubstelle gewählt, die bei jedem Wechsel des Halters geöffnet werden muss.

Weitere Ansprüche an die Gaszuleitung sind zudem möglichst geringe Leckraten zum Hochvakuum, Chemikalien- (Metallcarbonyl-) Resistenz und gute Absperrventile. Die nötige elastische Verbindung erlaubt keine Glaskonstruktion, da wegen der Hochvakuumtauglichkeit als Verbindung nur ein flexibler Edelstahlschlauch in Frage kommt und Metall-Glas-Verbinder teurer sind als der gesamte Rest des Aufbaus. Edelstahl-

Messing-Verbindungen sind möglich, aber (wie in Kapitel "Gaszuleitung", 3.1.2 schon erwähnt) ebenfalls problematisch, so dass schließlich die gesamte Zuleitung aus Edelstahlteilen zusammen gebaut wurde.

Als beste Lösung hat sich eine Konstruktion aus Swagelok®-Teilen herausgestellt. Ein besonderer Vorzug bezüglich der Abschraubstelle daran ist, dass die firmeneigene Rohrschneidverschraubung etliche Male wieder verschließbar ist und aus Edelstahl besteht. Als Verbindungen wurden nahtlose 1/4 Zoll Rohrstücke verwendet.

Die Zuleitungskonstruktion wird von einem einfachen Ständer getragen, der auf dem Pult des CM30 steht. Dies bringt leider eine Erschütterungsempfindlichkeit mit sich, so dass man beim Arbeiten das Pult nicht berühren darf. Eine Montage mit Schellen direkt am Mikroskop ist nach Auskunft der Mechanikwerkstatt nicht machbar. Eine weitere Möglichkeit wäre eine Deckenaufhängung oder eine Befestigung, die über den Monitoren angebracht ist. Am Ständer kann zudem ein Heizbad für den Chemikalienbehälter angeschraubt werden.

Zum Vorevakuieren ist eine Drehschieberpumpe (Varian, DS-102, 114 l/min, $2 \cdot 10^{-3}$ mbar) über einen elastischen, verstärkten Schlauch angeschlossen. Die Abgase werden in die Entlüftung des Labors geleitet. Die Pumpe steht aus Vibrationsgründen separat.

Der Chemikalienbehälter ist mit dem Absperrventil S2 über eine VCR®-Verschraubung verbunden, so auch das Absperrventil S2 mit dem T-Stück. Ein Chemikalienwechsel ist damit leicht möglich, in dem bei geschlossenem Ventil die VCR®-Verbindung zum T-Stück gelöst und so das Ganze zum Befüllen gebracht wird. Dort kann dann die zweite Verschraubung geöffnet und der Behälter aufgefüllt werden²⁾.

Das Absperrventil S3 zur Pumpe hin wurde nachträglich eingebaut, als sich nach ersten Tests herausgestellt hatte, dass die Dampfdrücke³⁾ von Triisendodecacarbonyl ($\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$) und Dieisennonacarbonyl ($\text{Fe}_2(\text{CO})_9$) so gering sind, dass kein Abpumpen während der Zuleitung der Gase ins CM30 mehr von Nöten ist. Sehr vorteilhaft dabei ist, dass keine zusätzlichen Vibrationen von der Vorpumpe her auftreten, der Druck in der Zuleitung weiter gesenkt werden kann, als es die Vorpumpe zuließe und dass keine Chemikalien mehr als reine Abgase verloren gehen.

Aufgrund der Verbindung des Halters mit der Gaszufuhr und des nötigen Druckausgleichs bedarf es einer besonderen Vorgehensweise beim Ein- und Ausschleusen. Diese ist im Anhang B auf Seite 65 genau beschrieben.

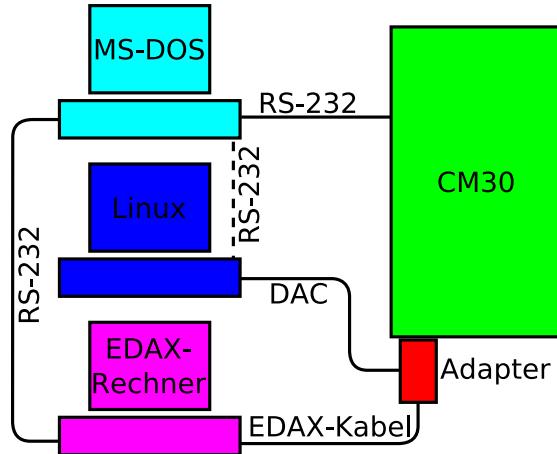


Abbildung 3.4: Verkabelung

Schematische Darstellung der Verkabelung der Rechner mit dem CM30. Die gestrichelte Verbindung zur Steuerung des DOS-Rechners vom Linux-Rechner wurde bisher nicht gebraucht. Die Verbindung vom EDAX-Rechner zum DOS-Rechner wird nur für die Weiterverarbeitung von EDX-Messdaten benötigt.

3.2 Ansteuerung des CM30

Die Ansteuerung des TEM geschieht über einen separaten PC mit interner DAC-Karte (Digital to Analog Converter), die mit der EDAX-Schnittstelle des CM30 verbunden ist (Abbildung 3.4), und über einen DOS-Rechner per RS232-Schnittstelle (UART, Universal Asynchronous Receiver Transmitter). Die spezielle Steuerung der Ablenkspulen des STEM-Modus über die EDAX-Schnittstelle per DAC-Karte und nicht per UART ist gewählt worden, weil die RS232-Schnittstelle des Mikroskops als zu langsam und zu ungleichmäßig in der Ansteuerung eingeschätzt wurde. Nach jetzigen Erkenntnissen würde wohl auch noch die RS232-Schnittstelle von der Übertragungsgeschwindigkeit her reichen, was den Vorteil hätte, die gesamte Ansteuerung mit einem einzigen PC kontrollieren zu können, was eine Synchronisation mit sich brächte. Ein Nachteil wäre die Einschränkung auf ein DOS-System aufgrund des speziellen Treibers als auch die Verzögerungen durch die langsame serielle Datenübertragung per UART und die anschließende DAC-Wandlung mit der älteren Hardware des CM30.

3.2.1 DAC-Karte

Es wird eine Allzweck-Messkarte mit vier 16-Bit DAC-Wandlern (Fa. Meilhaus) verwendet. Sie ist in der Lage, mit einer eigenen Taktfrequenz von 500 MHz Daten aus einem eigenen Puffer zu verarbeiten, so dass der Computer derweil auch anderweitig verwendet werden kann. Die Karte kann ± 10 V ausgeben und wandelt im Bereich von Nanosekunden. Diese hohe Geschwindigkeit ist der Grund, weshalb der Umweg über die EDAX-Schnittstelle genommen wird. Auf diese Weise ist es möglich die Strahlablenkung nach 2 μ s wieder zu ändern. Eine Verzögerung durch die Datenübertragung

²⁾ Die VCR®-Dichtungsscheiben sollten nur einmal verwendet werden. Eine fingerfeste VCR®-Verschraubung muss zum Dichten um 45° weiter angezogen werden.

³⁾ Dampfdruckkurven von $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ und $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ waren nicht auffindbar.

fällt nicht ins Gewicht und die DAC-Wandlung hat das Mikroskop nicht selbst zu tragen. Es gibt verschiedene Treiber für Linux [Meilhaus 207] und Windows sowie Module für C, Python oder LabView.

3.2.2 Adapter für den EDAX-Anschluss

Da nur über den EDAX-Anschluss analoge Ablenkspulenanschlüsse aus dem CM30 heraus geführt werden, muss ein Adapter am Mikroskop angesteckt werden. Der Adapter erlaubt es, die Ablenkspannungen von der DAC-Karte anzulegen, die restlichen Verbindungen aber an den EDAX-Rechner durchzuleiten, der sonst keine EDX-Messungen während des Kontaminierens zulässt. Um die Anschlüsse vor Abnutzung zu schonen, wurde ein Adapter entworfen, der per Schalter die Spannungen der DAC-Karte über eine 9-Pin Sub-D-Buchse anlegt oder die des EDAX-Rechners durchleitet. Der Adapter ist nicht auf Hochfrequenz getrimmt. Ein Bild befindet sich im Anhang D.6 auf Seite 73.

Da der EDAX-Anschluss für die Ablenkspulen ($\text{frame}\pm$, $\text{line}\pm$) nur im Bereich von ± 5 V schwanken soll, die DAC-Karte aber ± 10 V liefert, befinden sich auf dem Adapter Spannungsteiler, die über Potentiometer so eingestellt sind, dass ± 10 V auf ± 5 V linear gesenkt werden. Auf diese Weise geht keine Auflösung verloren, wie es sonst beim Einschränken auf 32768 DAC-Werte der Fall wäre.

3.2.3 Spulensteuerprogramm

Das Programm zur Ansteuerung der Ablenkspulen im CM30 ist in C⁴⁾ für den Linuxtreiber [Meilhaus 207] der DAC-Karte geschrieben und hat den Namen `cm30ktm`. Obwohl es auch möglich ist, die Karte über Python oder LabView anzusprechen, wurde C gewählt, da ein rasches Auffüllen des Datenpuffers nötig ist (genaueres dazu weiter unten). Das Programm wurde für eine schnelle Ablaufgeschwindigkeit optimiert und für Linux [Torvalds u.a. 2621] geschrieben, da Linux eine sehr gute Automatisierung und eine gezielte Kontrolle der Prozesse und deren Priorität zulässt. Dies ist bedeutsam, falls der Rechner während der Ansteuerung weitere, rechenaufwändige Programme ausführen soll. Eine Verwendung im Singletasking-Mode (der Computer führt darin nie mehr als ein Programm aus) müsste sich leicht einrichten lassen, war aber bisher nicht nötig.

Das Programm ist kommandozeilenorientiert⁵⁾ und entnimmt nötige Anweisungen

⁴⁾ Als Kompiler wurde gcc [FSF 412] verwendet

⁵⁾ Es war geplant eine graphische Darstellung des Kontaminationsvorgangs zu programmieren, was sich aber nicht sinnvoll mit der blockweisen Pufferung vereinbaren lässt, da ungewiss ist, wann welche Stelle belichtet wird.

den Parametern des Programmaufrufs⁶⁾. Dies ermöglicht eine einfache Verwendung in Skript-Dateien. Es wird eine graue Rastergraphik im pgm⁷⁾-Format eingelesen, die zuvor mit einem Rastergraphikprogramm⁸⁾ erstellt wurde. Der Grauwert repräsentiert dabei den Faktor der Kontaminationszeiteinheit (Verweildauer des Strahls an einer Stelle mit dem Grauwert 1; wird beim Programmstart mit `-t` angegeben). Es werden 256 Grauwerte unterstützt, was bisher ausreicht. Das Programm ist aber so geschrieben, dass es sich leicht auf 65536 Werte erweitern lässt. Das Bild darf maximal 65536 Pixel breit und hoch sein, da dies durch die zwei verwendeten 16-Bit DAC-Kanäle begrenzt wird. Der Spannungsbereich kann skaliert werden. Grauwerte können auf schwarz-weiß (nur Werte 0 und 1) reduziert werden, was bei der Berechnung der Ausführungsduer (die Zeit, bis die Kontamination des gesamten Bildes beendet ist) berücksichtigt wird.

Das Bild wird zeilenweise abgearbeitet, wobei Gruppen von weißen Pixeln übersprungen werden. Ein Abblenden des Strahls während der Ausführung ist dadurch nicht nötig. Eine vektorgraphische, elementweise Bildverarbeitung ist nicht implementiert, da dies bisher keine Vorteile brachte (Betrachtungen dazu im Kapitel Probendrift, 2.4.1 auf Seite 18). Die verarbeiteten Daten werden dann blockweise übertragen. Das bedeutet, ein Block wird ohne Unterbrechung der Datenübertragung vom RAM zum Pufferspeicher der DAC-Karte gesendet. Die Blockabfertigung ist sehr wichtig, da sonst leicht Pufferunterläufe vorkommen können. Die damit einhergehende komplizierte Verarbeitung des Bildes ermöglicht es aber, den PC im Multitasking-Mode zu betreiben, so dass er während der Ansteuerung des CM30 weitere Programme ausführen kann (z. B. Steuerbefehle an den DOS-Rechner senden). Ein automatisches Abblenden des Strahls am Programmende direkt vom DAC-Rechner ist nicht möglich, da das Kommunikationsprotokoll des CM30 nicht einsehbar ist (siehe auch 3.2.4). Der Umweg über die Kontrolle des DOS-Rechners mittels einer RS232-Verbindung (im Bild der Verkabelung 3.4 auf Seite 28 gestrichelt eingezeichnet) ist bisher nicht implementiert.

3.2.4 Hilfsprogramme

Da für die Ansteuerung der RS232-Schnittstelle des CM30 nur ein DOS-Treiber vorhanden ist und das Kommunikationsprotokoll SECS II⁹⁾ nicht einsehbar ist, lässt sich der Aufbau nicht von einem einzigen Rechner steuern (siehe Abbildung der Verkabelung, 3.4 auf Seite 28). Aus diesem Grund wurden die zwei Pascal-Programme¹⁰⁾

⁶⁾ `cm30ktm -h` gibt eine Beschreibung der Parameter aus

⁷⁾ Portable GrayMap, Daten in Binärform (P5), unterstützt Grauwerte mit einem oder zwei Byte

⁸⁾ das Programm gimp [GIMP-Team 2215] kann pgm-Dateien erstellen

⁹⁾ SEMI Equipment Communication Standard

¹⁰⁾ als Kompiler wurde TP [Borland 60] verwendet

`pressure.exe` und `current.exe` geschrieben. Beide geben die Drücke in der Säule bzw. den Strom durch die Spulen in einem angegebenen Intervall am Bildschirm und in einer Textdatei aus und stellen fest, falls das Mikroskop nicht mehr reagiert. Mit `pressure.exe` ist es zudem prinzipiell möglich, eine Regelung der Gaszufuhr zu implementieren. (Andere Ventile sind dafür notwendig.)

Weitere benötigte Programme sind `cmonitor.exe` und `tutor.exe` aus [Philips Analytical 40], über die das CM30 Computer gesteuert werden kann. Das Programm `xtalk.exe` [Freed u.a. 361] ermöglicht es, die Messdaten vom EDAX-Rechner über eine zweite RS232-Schnittstelle abzuspeichern. Diese liegen dann in einer Textdatei vor, die mit `sed` [Bonzini u.a. 412] (einem Stream EDitor) umgeformt¹¹⁾ und danach mit `gnuplot` [Williams u.a. 43] (einem Programm zum Darstellen von Daten und Graphen) dargestellt werden kann.

3.3 Vorbereitungen im STEM-Modus

Im STEM-Modus lässt sich nur über die Schärfe der Monitorbilder auf einen fokussierten, astigmatismusfreien Strahl schließen. Bei Substraten ohne Details kann man für das Fokussieren des Strahls im STEM-Modus zuerst im TEM-Modus ein paar Flecken aufkontaminieren. Ein Anhaltspunkt, ob der STEM-Modus ausreichend gut eingestellt ist, ist das Erkennen von sehr dünnen Kontaminationsflecken (Dicke unter 40 nm; im TEM-Modus erst bei starkem Defokus erkennbar).

Sollen die zu kontaminierenden Strukturen eine bestimmte Orientierung zu schon auf der Probe vorhandenen Strukturen haben, so können am CM30 die Achsen der Ansteuerung rotiert und zu bestehenden Strukturen auf der Probe hin ausgerichtet werden. Die Achsen der Ansteuerung entsprechen den x- und y-Achsen der STEM-Bildschirme, so dass man an ihnen die Ausrichtung zum sichtbaren Bereich der Probe gut abstimmen kann.

Während der externen Ansteuerung wird die Helligkeit der beiden Monitore automatisch stark verringert, um ein Einbrennen der aktuellen Strahlposition (die sich je nach Ansteuerung nur sehr langsam ändert) zu vermeiden. Bei der Signalintensitätsanzeige des CM30 muss man dies per Hand machen. Die Anzeigen funktionieren aber weiterhin und erlauben es, die Strahlablenkung zu verfolgen.

Obwohl es der spezielle Adapter (beschrieben in Kapitel 3.2.2 auf Seite 29) erlaubt, während des Kontaminationsvorgangs das EDAX zu nutzen, scheint die Anzahl der gemessenen Ereignisse (cps, Counts Per Second) nicht zu stimmen. Bis geklärt ist, warum die cps so unangemessen hoch sind, dass der EDAX-Rechner mit dem Auswerten nicht mehr nachkommt, sollte es nicht verwendet werden.

¹¹⁾ `sed -i 's/^M//g;s/_/\n/g;1,/KEV/d;/KEV/d;/$/d;s/[^\0-9]//;s/\.\./g' datafile`
 ^M über ^V^M eingeben

Die Auflösung von Probenstrukturen im STEM-Modus hängt nur von dem Durchmesser des ausgeleuchteten Bereichs bei fokussiertem Strahl ab und dieser von der Punktgröße (Spotsize, Spz). Die Vergrößerung bestimmt die Ausdehnung des abgerasterten Bereichs auf der Probe, der auf den Monitoren dargestellt wird. Durch die externe Ansteuerung kann mit 16 Bit gerastert werden, was von den Montitoren aber nicht mehr aufgelöst werden kann. Da die Vergrößerung im STEM-Modus den abgerasterten Bereich bestimmt und dies nicht durch Einschränken der Ablenkspannungen vom DAC-Rechner geschieht, kann immer die volle 16-Bitauflösung zum Kontaminieren verwendet werden.

Sind alle Vorbereitungen abgeschlossen, so muss das CM30 über den Knopf "Exp 3" auf die externe Ansteuerung eingestellt, das Dosierventil vorsichtig geöffnet und die Ansteuerung mit `cm30ktm ...` gestartet werden.

Kapitel 4

Untersuchungen zur gezielten Eisenkontamination

In diesem Kapitel werden die einzelnen Experimente beschrieben und ausgewertet. Im ersten Teil werden die Testversuche und deren Ergebnisse vorgestellt. Darauf folgt ein Abschnitt, der die während der Untersuchungen entstandenen Arten von gezielter Kontamination charakterisiert. Zum Schluss werden die Untersuchungen der Kontamination auf Zusammensetzung, Magnetisierbarkeit und Leitfähigkeit erläutert und ausgewertet.

Im Gegensatz zu den meisten von anderen Arbeitsgruppen durchgeführten Kontaminationsexperimenten wird mit 300 kV Beschleunigungsspannung gearbeitet¹⁾, da damit kleinere Ausmaße der Kontamination erwartet wurden. Als Untergrund werden unbeschichtete Si₃N₄-Membranen, Titan-beschichtete Membranen und Kohlelochfolien verwendet (Beschreibung in Kapitel 2.3.2 auf Seite 18). Die Si₃N₄-Membranen verfälschen im Gegensatz zu Kohlelochfolien nicht den Nachweis von Kohlenstoff in der Kontamination.

Gewöhnlich werden im TEM Aufnahmen von sehr dünnen Bereichen (meist weniger als 40 nm) der Probe gemacht. Dabei spielt der Phasenkontrast (wie im Kapitel 2.1.3 auf Seite 8 beschrieben) eine bedeutende Rolle, da die dünnen Bereiche nahezu transparent sind für den hoch energetischen Elektronenstrahl und kaum Amplitudenkontrast hervorrufen. Wie im Kapitel "Querschnitte von Kontaminationsablagerungen" (2.2.3 auf Seite 13) erklärt wurde, weist Kontamination zum Teil eine weitaus größere Dicke auf (mehrere 100 nm) und ragt aus der Substratenebene bzw. aus der Abbildungsebene heraus.²⁾ Dies zusammen mit Aufladungen der Membran erschweren das genaue Fokussieren (Ungenauigkeit meist im Bereich von ±500 nm).

Manche Kontaminationsflecken weisen um ihr Zentrum einen gespenkelten Bereich

¹⁾ Bruk u. a. [2005] 20 kV SEM, Takeguchi u. a. [2006b] 30 kV SEM und Xie u. a. [2006] 200 kV TEM

²⁾ 250 nm in [Takeguchi u. a. 2006b, S. 4535], 50-80 nm in [Bruk u. a. 2005, S. 65]

mit sehr dünnen (unter 60 nm), kleinen Kontaminationsflecken auf (genaueres in Kapitel "Flache Flecken", 4.2.1 auf Seite 42). Diese gesprankelten Ränder³⁾ eignen sich zum genaueren Fokussieren.

Die Ventilbezeichnungen in diesem Kapitel beziehen sich auf die schematische Darstellung der Gaszuleitung, 3.3 auf Seite 26.

Mit stationärem Elektronenstrahl kontaminierte, meist kreisförmige Bereiche werden hier als Flecken bezeichnet. Der Modus, in dem sie entstanden, wird zur Unterscheidung davor gesetzt (z. B. TEM-Flecken).

Angaben zu den Bedingungen, unter denen die in Fotos abgebildete Kontamination entstand, beinhalten (wenn von Bedeutung) den Druck in der Probenkammer (IGP-Wert⁴⁾), die zur Kontamination verwendete Spotsize (Spz) und den Durchmesser der C₂-Blende, die Belichtungszeit von TEM-Flecken (t_k) und die Stromstärke (J) des verwendeten Strahls. Der Kippwinkel (α) der Membran und der Defokus (Δf) während der Aufnahme des Bildes betreffen nicht die Entstehung der Kontamination.

Bilder von STEM-Kontamination haben zudem die Angabe des Programmaufrufs, der die Steuerung der Strahlablenkung bestimmte. Aus ihm wird die Kontaminationszeit-einheit (über den Parameter -t in Sekunden angegeben) und die Art der Ansteuerung ersichtlich.

4.1 Vorbereitende Untersuchungen

Zum Schutz des Vakuumsystems des CM30 vor Überlastung wurden Drucktests durchgeführt, um abschätzen zu können, in welchem Bereich die Drücke im CM30 mit der angeschlossenen Gaszufuhr schwanken. Dazu wurde zuerst die Vakuumkammer einer kleinen Beschichtungsanlage (MED-010) genutzt, die Drücke bis 10^{-7} hPa messen kann. Nachdem feststand, dass der Aufbau CM30 tauglich ist, wurde die Gaszufuhr ans CM30 angeschlossen und zunächst zum Schutz des LaB₆-Kristalls ohne Elektronenstrahl getestet. Als gesichert war, dass die Bedingungen an die maximalen Drücke in der Säule eingehalten werden können, wurde mit Strahl gearbeitet. Nach erfolgreicher Eisenkontamination im TEM-Modus, wurde die Strahlablenkung im STEM-Modus getestet.

4.1.1 Drucktests mit der MED-010

In dieser Untersuchung wurde geprüft, ob der Druck in der Vakuumkammer der MED-010 bei laufender Turbomolekularpumpe und geregelter Gaszufuhr unter 10^{-6} mbar (10^{-4} Pa) gehalten werden kann. Erst dann sollte die Gaszuleitung am CM30

³⁾ Siehe auch [Shimojo u. a. 2004, 3.2, S. 1870]

⁴⁾ Vom CM30 ausgegebener logarithmischer Druckwert der Probenkammer, der von der IGP (Ion Getter Pump) aufrecht gehalten wird. Umrechnung über Graph D.7, S. 73

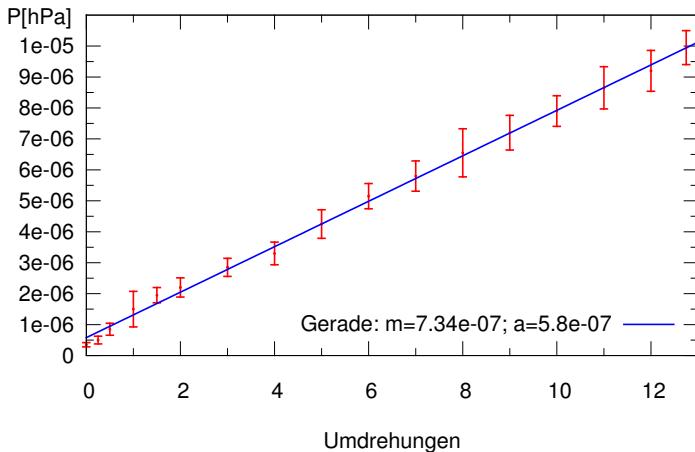


Abbildung 4.1: Dosierventilkennlinie
Es wurden drei Messreihen durchgeführt zur Erstellung der Dosierventilkennlinie. Zwischen den Messungen wurde vollständig belüftet. In der Abbildung sind die Mittelwerte aufgetragen und deren Varianz ist mit dem Fehler der Druckanzeige verrechnet. Der Verlauf der Dosierventilkennlinie legt das Einzeichnen einer Geraden nahe.

getestet werden. Die Messungen an der MED-010 sollten zudem Aufschluss darüber geben, welche Abhängigkeit zwischen Dosierventilöffnung und Druckerhöhung besteht. Bei den ersten Messungen war kein Absperrventil S3 zur Pumpe der Gaszufuhr (P_1) vorhanden, um bei Chemikalien (diverse Metallcarbonyle) mit eventuell hohen Dampfdrücken ein andauerndes Abpumpen zu ermöglichen. Aus diesem Grund wurde eine leistungsstarke Pumpe (114 l/min) gewählt, die durch ständiges Abpumpen den Druck in der Zuleitung unter den Dampfdruck der Eisencarbonyle bringt, so dass das Dampfdurckgleichgewicht hin zu einem Gleichgewicht zwischen Verdampfungsgeschwindigkeit und Pumpleistung gezogen wird. Dadurch sinkt der Druck bis zur differentiellen Druckblende und ermöglicht es, in das Regime des statistischen Gasaustausches zwischen den beiden Blendenseiten zu gelangen, so dass die Leistung der Turbomolekularpumpe der MED-010 ausreicht, um den Druck von 10^{-6} hPa zu halten. Ein großer Nachteil dieser Methode ist der Verlust an Chemikalie, die als reines Abgas verloren geht. Zudem kondensieren oder desublimieren die Chemikalien in der Pumpe wieder und verschmutzen damit das Pumpenöl und schädigen die Pumpe. Aufwändig wäre auch das Steuern der Verdampfungsgeschwindigkeit über die Zuleitung von Energie in Form von Wärme für das Aufbringen der nötigen latenten Wärme beim Verdunstungsvorgang.

In der MED-010 wurden zuerst ein paar Testreihen ohne Gaszufuhr (leerem Chemikalienbehälter) gemacht, um festzustellen, ob die differentielle Pumpblende des Halters im Zusammenspiel mit dem Feindosierventil D eng genug ist, um überhaupt einen Druck von unter 10^{-6} hPa zu erreichen. Im Bild 4.1 kann man eine lineare Abhängigkeit zwischen Umdrehungen am Ventil und dem Druck in der Vakuumkammer erkennen, wobei der Anfangsdruck bei geschlossenem Dosierventil zwischen $3 \cdot 10^{-7}$ hPa und $4 \cdot 10^{-7}$ hPa in den verschiedenen Messreihen schwankte.

Als erster Ballast wurde Wasser (eine Chemikalie mit hohem Dampfdruck gegenüber sublimierenden Carbonylen) verwendet, um zu testen, wie tief der Druck in der Vakuumkammer mit laufender Pumpe P1 gehalten werden kann. Der Sättigungsdruck von Wasser bei Zimmertemperatur liegt zwischen 20 hPa und 30 hPa [Kuchling 1996].

Die Untersuchung zeigte, dass die Pumpe P1 ausreichend leistungsstark ist, um einen Druck von $6 \cdot 10^{-7}$ hPa bis $8 \cdot 10^{-7}$ hPa in der Vakuumkammer zu halten, wenn das Dosierventil D zugedreht ist.⁵⁾

Die Drucktests mit $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ im Chemikalienbehälter wurden mit eingebautem Absperrventil S3 durchgeführt, das nach dem Vorevakuiieren mit P1 geschlossen wurde. Die anderen Absperrventile blieben geöffnet, während das Dosierventil D schrittweise aufgedreht wurde. Es zeigte sich aber keine Veränderung des Drucks von $3 \cdot 10^{-7}$ hPa.⁶⁾

Um zu testen, ob eine messbare Druckerhöhung in der Vakuumkammer durch Sublimation von $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ hervorgerufen wird, wurden $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ -Kristalle in einem offenen Becherglas in der Kammer einen Tag lang abgepumpt. Der Druck stellte sich auf 10^{-6} hPa ein und eine deutliche Verringerung der Kristalle war ersichtlich.⁷⁾ Dies zeigt, dass die stattfindende Sublimation so langsam verläuft, dass die Turbomolekularpumpe durch das über den Halter zugeleitete $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ -Gas nicht merklich belastet wird.

4.1.2 Drucktests mit dem CM30

Die Drucktests geben Aufschluss darüber, wie sich die Drücke in der Säule des CM30 vor, während und nach dem Einschleusen verhalten und ob das Vakumsystem des CM30 übermäßig belastet wird. Das Kapitel B "Die Vorgehensweise beim Schleusen", S. 65 im Anhang baut auf den Erfahrungen in diesen Versuchen auf.

Die vom CM30 angegebenen Drücke des Vakumsystems sind logarithmische Werte ohne Einheit. Für die folgenden Untersuchungen ist nur der IGP-Wert von Bedeutung (die anderen Werte werden nur für die Überwachung des Vakumsystem benötigt). Er entspricht, von lokalen Druckunterschieden abgesehen, dem Druck in der Probenkammer, der durch die IGP (Ion Getter Pump) aufrecht gehalten wird. Eine Ursache für Druckunterschiede ist der Gaszufluss über den Halter (siehe 3.1.2 auf Seite 27). Die IGP-Werte sind über den Graphen D.7 auf Seite 73 im Anhang umzurechnen.

In Abbildung 4.2 auf der nächsten Seite ist der Verlauf des Drucks beim Einschleusen des Halter und dem Öffnen der Ventile ohne Kühlung der Kühlfalle zu sehen, der bedeutsam für das weitere Vorgehen ist. Die Abbildung zeigt, dass das Vakumsystem des

⁵⁾ Es sperrt dabei nicht ab. Während der Belastung über 20 min gingen ca. 4 ml Wasser verloren. Der Chemikalienbehälter kühlte deutlich ab.

⁶⁾ Die Betriebsanleitung der MED-010 [Balzers AG 1988] gibt keine Korrektur für $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ -Gas an, allerdings ist ersichtlich, dass je nach Gaszusammensetzung die gemessenen Drücke bis zu einer Zehnerpotenz schwanken können.

⁷⁾ Der Dampfdruck von $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ kann auf diese Weise nicht bestimmt werden, weil der Druck in der Vakuumkammer von der Pumpleistung der Turbomolekularpumpe und der Sublimationsgeschwindigkeit von $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ abhängt. Die wiederum hängt von der Wärmezufuhr zum Chemikalienbehälter ab. Falls er dennoch gebraucht werden sollte, kann er über die Antoine-Gleichung ($p = 10^{A - \frac{B}{C+T}}$) bestimmt werden. Die Koeffizienten für $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ sind über DETHERM [DECHEMA 2007] erhältlich.

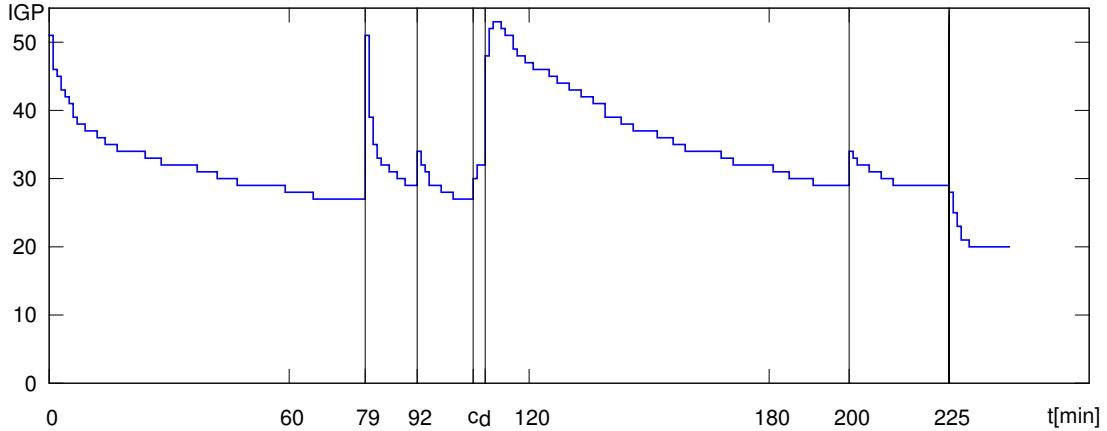


Abbildung 4.2: Druckverlauf beim Einschleusen

Druckverlauf vom Zeitpunkt des Einschleusens des Halters bis zum Öffnen aller Ventile der Gaszufuhr ohne Kühlung der Kühlfalle. Zu sehen ist, dass ein IGP-Wert von 60 (ab dem die IGP auf Dauer heiß wird und an Leistung verliert) nie erreicht wird und daher das Vakuumssystem des CM30 nicht überlastet wird. Der erreichte Enddruck ist für Arbeiten mit Elektronenstrahl gering genug.

Messintervall ca. 1 Minute; zu den jeweiligen Zeiten der senkrechten Linien wurden folgende Änderungen vorgenommen (D sperrt nie völlig ab!): 0 min: alle Ventile geschlossen; 79 min: S₁ geöffnet; 92 min: D voll geöffnet; 106 min (c): D geschlossen und S₂ geöffnet; 109 min (d): D um 3 Drehungen geöffnet; 200 min: D voll geöffnet; 225 min: D geschlossen

CM30 bei erprobter Vorgehensweise weder vom Einschleusen noch von der Gaszufuhr übermäßig belastet wird. Das Dosierventil ermöglicht eine Dosierung der Gaszufuhr, so dass Drücke in der Säule vorherrschen (IGP-Wert zwischen 15 und 30), bei denen der LaB₆-Kristall bedenkenlos geheizt und mit dem Elektronenstrahl gearbeitet werden kann.

Der Druck eines Flussgleichgewichts (damit ist die Situation des über Stunden konstanten IGP-Werts mit Gaszufuhr gemeint) mit ungeöffneten Dosierventil und ohne Kühlung liegt um die $2.5 \cdot 10^{-5}$ Pa (IGP 15; in Abbildung 4.2 noch nicht erreicht). Zur gezielten Kontamination eignen sich Drücke zwischen $6 \cdot 10^{-5}$ Pa (IGP 25) und $9.5 \cdot 10^{-5}$ Pa (IGP 30), wobei mehr als IGP 35 zum Schutz der Kathode nicht verwendet wurde und kleinere Drücke die Wachstumsrate der Kontamination deutlich verringern. Shimojo u. a. [2004] geben $7 \cdot 10^{-5}$ Pa, Takeguchi u. a. [2006b] $3 \cdot 10^{-5}$ Pa bis $12 \cdot 10^{-5}$ Pa an. In [Takeguchi 2005] und [Tanaka u. a. 2004] wird auf die Abhängigkeit der Fleckdurchmesser vom Partialdruck des Kontaminationsgases hingewiesen. Die kleinsten darin vorgestellten Flecken bei $1 \cdot 10^{-5}$ Pa sind ca. 10 nm breit, 2,4 nm wurden nur bei $2 \cdot 10^{-6}$ Pa erreicht. Ein Druck von $1 \cdot 10^{-5}$ Pa (IGP 5) ist der niedrigste im CM30 mit Kühlung ohne Gaszufuhr erreichte Wert.

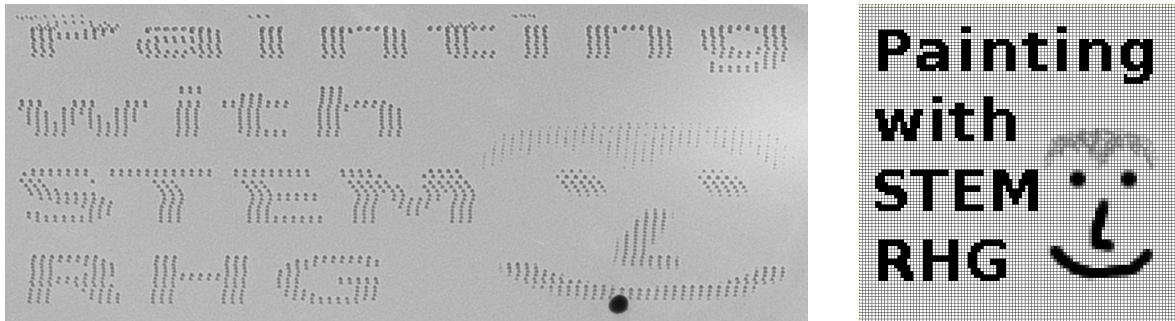


Abbildung 4.3: komplexes STEM-Bild

STEM-Bild mit deutlich erkennbarer Rasterung. Durch die Streckung der X-Achse im CM30 hat es ein Achsenverhältnis von ca. 2,7 obwohl die Vorgabe (rechts) 1,1 hat. In Y-Richtung kommen Überlagerungen der Flecken vor. Im Wort "STEM" ist die Auswirkung von Drift zu erkennen. Ausmaße des Bildes: $7,3 \mu\text{m} \times 2,7 \mu\text{m}$; Größe eines Punktes: ca. 30 nm; IGP 21; Spz 11; cm30ktm -i painting.pgm -t 0.11; C₂ 3; Δf = (-31.1 ± 0.7) μm; gekippte Aufnahme in Bild 2.7, S. 20

4.1.3 Testen des Aufbaus und der Ansteuerung

In diesem Unterkapitel wird die experimentelle Durchführung des Vorgangs der gezielten Kontamination mit Eisencarbonylen, wie in den Kapiteln 1.2 und 2 getestet. Die Untersuchungen dieser Kontaminationen werden in Kapitel 4.3 auf Seite 47 besprochen. Während der ersten erfolglosen Versuche wurde zu Fe₂(CO)₉ gewechselt, da es stärker sublimiert [Scheer 2007] als Fe₃(CO)₁₂. Das Weglassen der Kühlung der Kühlfalle mit flüssigem Stickstoff führte schließlich zum Erfolg, da die Kühlfalle das eingeleitete Metallcarbonylgas sofort adsorbiert und es so gar nicht zum Aufbrechen der Eisenverbindung kommt.⁸⁾⁹⁾

Um eisenhaltige Kontaminationsflecken im TEM-Modus zu erhalten, wurde — nach dem Vorgehen wie in Anhang B auf Seite 65 beschrieben und anschließendem Justieren des CM30 — der Elektronenstrahl mit der C₂-Blende und der Spotsize (Spz) angepasst und auf die Membran fokussiert. Dann wurde die Gaszufuhr so eingestellt, dass der IGP-Wert im Bereich von 25 bis 30 liegt und am Leuchtschirm überprüft, wie weit die Kontamination schon fortgeschritten war. (Bilder von TEM-Flecken folgen in den nächsten Kapiteln)

In weiteren Versuchen wurde über die externe Ansteuerung (technische Details im Kapitel 3.2 auf Seite 28ff) im STEM-Modus kontaminiert. Die Vorbereitungen zu diesen Experimenten sind im Kapitel 3.3 auf Seite 31 beschrieben.

Das komplexeste, bisher gelungene Testbild ist 4.3. Die Kontaminationsdauer bei diesem Durchgang betrug fast 13 h bei ca. 28 s pro schwarzem Pixel. Es wurden die

⁸⁾ Xie u. a. [2006] hatten mit Kühlung Erfolg, verwendeten aber Methylcyclopentadienyltrimethylplatinum (Me₃MeCpPt)

⁹⁾ Ohne Kühlung kann auch Fe₃(CO)₁₂ zur Eisenkontamination verwendet werden [Bruk u. a. 2005].

Graustufen beachtet und automatisch auf den gesamten rasterbaren Bereich skaliert. Obwohl die Vorgabe und die Skalierung quadratisch ist, ist das Kontaminationsbild in y-Richtung gestaucht. Dies legt eine rechteckige Rasterungsteuerung des CM30 nah. Das Verhältnis von X- zu Y-Achse liegt zwischen 2:1 und 4:3. Die Strahlablenkung ist also entlang der X-Achse fast doppelt so stark wie die der Y-Achse. (Dies lässt sich mit anderen Bildern bestätigen, z. B.: Bild 4.4 auf der nächsten Seite unter Beachtung der rechteckigen Skalierung. Der Grund ist das Seitenverhältnis der STEM-Monitore) In Y-Richtung kommt es deswegen zu Überlagerungen der Flecken. Dies ist die Vorstufe zur durchgezogenen Linie. Im Wort "STEM" ist die Auswirkung von Drift zu erkennen.

Die Kontamination in 4.4 auf der nächsten Seite dient als Belichtungsreihe. Sie wurde mit einem gleichmäßigen Graustufenverlauf (50x10 Pixel) erstellt und zeigt den Übergang der Kontaminationszeit von 28,05 s bis 0,22 s in 0,56 s Schritten. Der 45. Fleck (3,08 s) ist oft zu erkennen, der 48. (1,32 s) nur selten. Gut zu sehen ist auch, dass die Fleckdurchmesser kleiner werden mit der Abnahme der Belichtungszeit. Dies kann mit den Betrachtungen aus dem Kapitel über die Querschnitte (2.2.3 auf Seite 13) verstanden werden. Die Flecken sind so klein, dass sie unter den nadelförmigen Typ (Abbildung 2.2c, S. 13) fallen. Durch längere Belichtungszeit wachsen sie zum einen in die Höhe zum anderen aber auch in die Breite. Die größere Höhe macht sich in der geringeren Transparenz der Flecken bemerkbar als auch in der Kippaufnahme. Der kleinste mit TEM-Aufnahmen nachweisbare Fleck ist 6 nm breit. Wie am Ende von 4.1.2 "Drucktests am CM30" angesprochen, hat der Druck Einfluss auf den Durchmesser der Flecken. Bei den im CM30 gegebenen Bedingungen mit $8 \cdot 10^{-5}$ Pa (IGP 29) bei geöffneter Gaszufuhr sind 6 nm daher ein sehr gutes Resultat. Es kann auch sein, dass kleinere Flecken möglich sind, die aber aufgrund ihres verschwindend geringen Kontrastes im CM30 nicht mehr auszumachen sind. Im Vortrag von Takeguchi [2005] (Foto 0713) sind die kleinsten Flecken nur noch in einer HAADF-Aufnahme (High Angle Annular Dark Field) zu erkennen.

4.1.4 Messung der Strahlstromdichten

Das CM30 erlaubt es den Strom über den Fluoreszenzschild, der durch das Ableiten der vom Strahl auftreffenden Elektronen entsteht, zu messen, solange dieser oberhalb 40 pA liegt. Dies ist nicht immer der Fall, da der Strom, der von der Kathode ausgeht, von den im Strahl befindlichen Blenden verringert wird. Um die Stromdichte, die zu einer bestimmten Kontamination geführt hat, zu ermitteln, ist der Strom über den Fluoreszenzschild essenziell, da dieser dem Strom in der Probenebene entspricht. (Die Probe und die nachfolgende Optik verringern den Strahlstrom nur noch unbedeutend.) Um abschätzen zu können in welchem Bereich die nicht messbaren Ströme liegen, wurden in Bild 4.5 zu jeder C₂-Blende die messbaren Ströme gegen die Spotsize abgetragen und $a \cdot b^{-x}$ (eine Gerade in einfacher logarithmischer Darstellung) als Extrapolations-

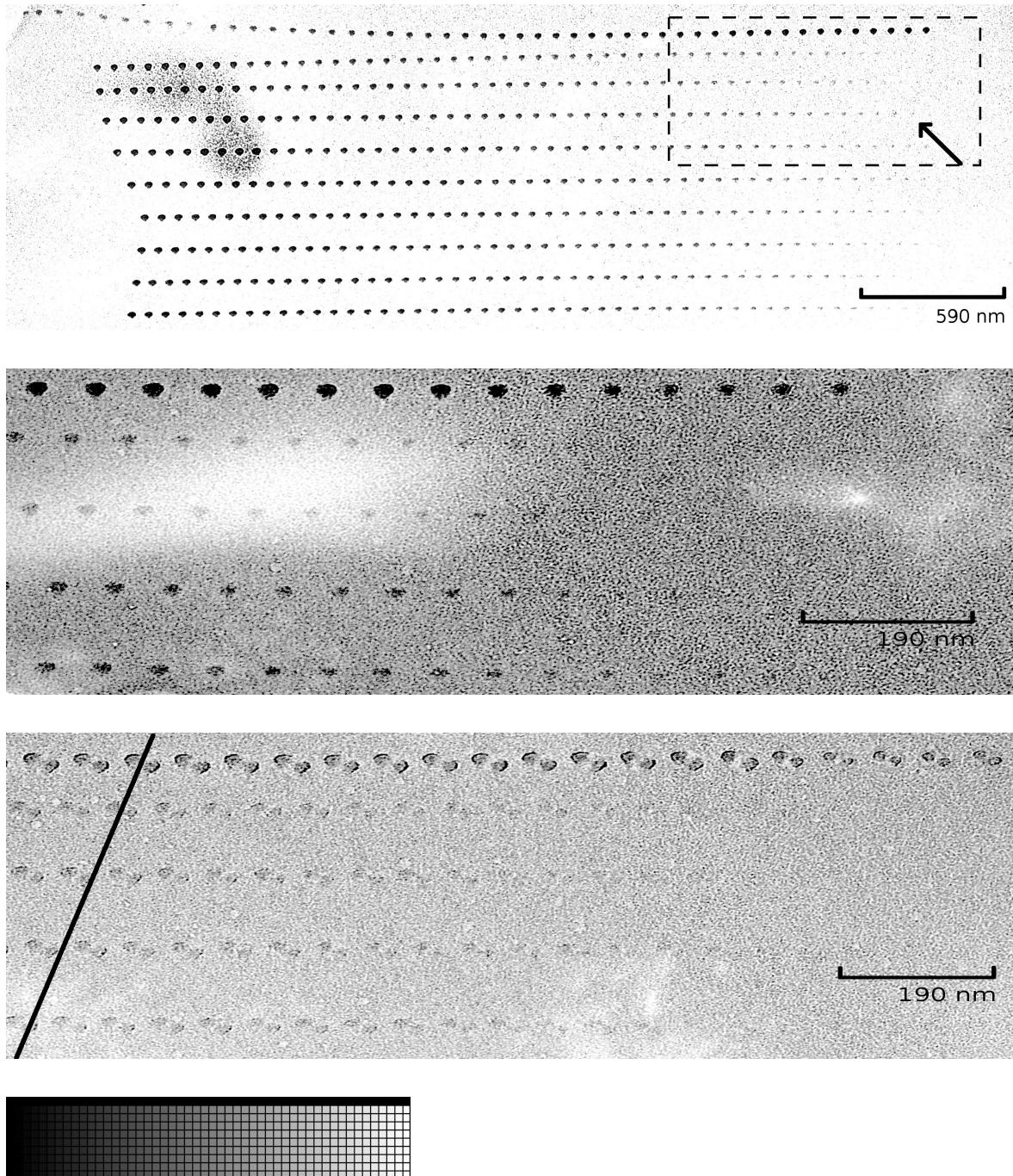


Abbildung 4.4: STEM-Modus Belichtungsreihen

- Bild 1: Kontaminationsbelichtungsreihe; der Pfeil deutet auf die Stelle des kleinsten im CM30 sichtbaren Punkts; IGP 33-26; Spz 11; C₂ 50 µm; $\Delta f = (-14 \pm 1)$ µm
- Bild 2: Ausschnitt aus Bild 1 (gestricheltes Rechteck); die letzten 15 Flecken der oberen Vergleichsreihe enthaltend. Fleckdurchmesser von 15 nm bis 6 nm: $\Delta f = (-4.1 \pm 0.8)$ µm
- Bild 3: Aufnahme der entlang der eingezeichneten Linie gekippten Membran mit nadelförmigen Flecken; die Höhen reichen von 40 nm bis 30 nm: $\alpha = 30^\circ$; $\Delta f = (-2.4 \pm 0.3)$ µm
- Bild 4: Vorgabe für Spulensteuerung (50x10 Pixel): cm30ktm -i verlauf01.pgm -t 0.11

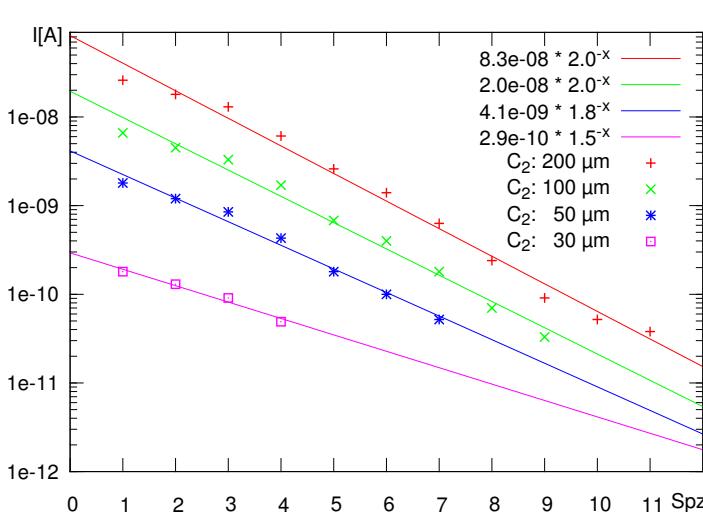


Abbildung 4.5: Strom in Abhängigkeit zur Spotsize

Es wurden die Ströme über den Schirm in Abhängigkeit von der Spotsize (Spz) zu jeder der vier C_2 -Blenden gemessen und zur Extrapolation an die Funktion $a \cdot b^{-x}$ angepasst. Da keine Fehlerangaben vorliegen, wurde die untere Grenze des rel. Fehlers der Ströme aus der Ungenauigkeit der ADC-Konvertierung hergeleitet [Philips Analytical 2006, 6.3] und [Philips Analytical 2006, 11.5]. Sie beträgt $10^{\pm \frac{1}{64}} \approx \pm 1\%$ ist aber in der Darstellung nicht zu erkennen.

funktion daran angepasst.¹⁰⁾ Der durch ADC-Konvertierung hervorgerufene Fehler der Stromwerte von $\pm 1\%$ ist so klein, dass es eigentlich nicht möglich ist eine Gerade anzufitten. Es ist aber noch ein bedeutender Fehlerbeitrag (der nicht ermittelbar ist) von den drei in Reihe geschalteten Operationsverstärkern zu erwarten, so dass dennoch gefittet wurde. Der relative Fehler (Fitting-Fehler) für a liegt zwischen 13% und 18% und der für b zwischen 3% und 12%. Die über die Extrapolation erhaltenen Werte sind also nur für grobe Abschätzungen geeignet. Für eine C_2 -Blende von 100 μm Durchmesser (2) und einer Spotsize von 11 erhält man so 10 pA. Das ergibt nach Tabelle 2.1, S. 10 eine Stromdichte von $5 \cdot 10^3 \text{ A/m}^2$ für einen fokussierten Strahl im STEM-Modus. Verwendet man dagegen eine Blende von 30 μm (4), so errechnet sich die Stromdichte zu $900 \cdot 10^3 \text{ A/m}^2$. Takeguchi u. a. [2006b] arbeiteten bei $63 \cdot 10^6 \text{ A/m}^2$, Bruk u. a. [2005] zwischen $1 \cdot 10^3 \text{ A/m}^2$ und $1 \cdot 10^5 \text{ A/m}^2$. Bei den Angaben der Stromdichten für Flecken, die im STEM-Modus erzeugt wurden, ist zu beachten, dass die berechneten effektiven minimalen Durchmesser für die Abschätzung nur indirekt über die Schärfe des Monitorbildes eingestellt werden können und die tatsächlich verwendeten Durchmesser daher von den errechneten abweichen können.

Im Gegensatz zu STEM-Flecken, kann bei Flecken aus dem TEM-Modus der Durchmesser des Strahls über den Durchmesser des Flecks bestimmt werden, da bei TEM-Flecken beide Durchmesser gut übereinstimmen. (Im TEM-Modus sind beide Durchmesser direkt über den Fluoreszenzschirm zu sehen und vergleichbar.)

¹⁰⁾Es wurden verschiedene Darstellungen (lineare und logarithmische) ausprobiert und schließlich die gewählt, in der die Messpunkte am ehesten an einer Geraden liegen.

4.2 Unterschiedliche Kontaminationsquerschnitte

Die Kontaminationsresultate legen nahe, die Flecken zu kategorisieren. Die folgenden Unterkapitel gehen auf die verschiedenen Typen von Eisenkontamination ein wie sie in der Abbildung der Querschnitte (2.2 auf Seite 13) zu sehen sind. Ein weiterer Typ ergibt sich aus den zusammenhängenden Kontaminationsstrukturen.

4.2.1 Flache Flecken

Abbildung 4.6 auf der nächsten Seite zeigt einen Kontaminationsfleck mit Eisengehalt, der im TEM-Modus entstand (im Text als TEM-Flecken bezeichnet). Man erkennt die Polykristallinität sowie eine überhöhte Ringstruktur, die dem Querschnitt mit deutlichem Diffusionsbeitrag (Typ b) im Bild 2.2 auf Seite 13 entspricht. Die auffällige Kristallinität wurde bisher nur bei größeren Flecken beobachtet, die nicht mit einem voll fokussierten Strahl erzeugt wurden. Eine mögliche Erklärung dafür ist die vermutlich geringere Wachstumsgeschwindigkeit aufgrund der geringeren Stromdichte. Die Bildung von Kristallen wird unter anderem auch von [Bruk u. a. \[2005\]](#) und [Xie u. a. \[2006\]](#) berichtet.

In 4.6 auf der nächsten Seite ist auch das Beugungsbild des kristallinen Flecks zu sehen. Die ausgeprägten Ringe bestätigen die Polykristallinität des Flecks. Hellere Stellen entlang der Kreise entstehen durch überdurchschnittlich große Kristalle.

In den SEM-Aufnahmen von kristallinen Flecken in Abbildung 4.7 ist auch der hier beschriebene Fleck mit seinem überhöhtem Ring zu sehen (Pfeil). Weiteres zur Zusammensetzung dieses Flecks im Kapitel 4.3.4 "EELS-Auswertung", S. 51.

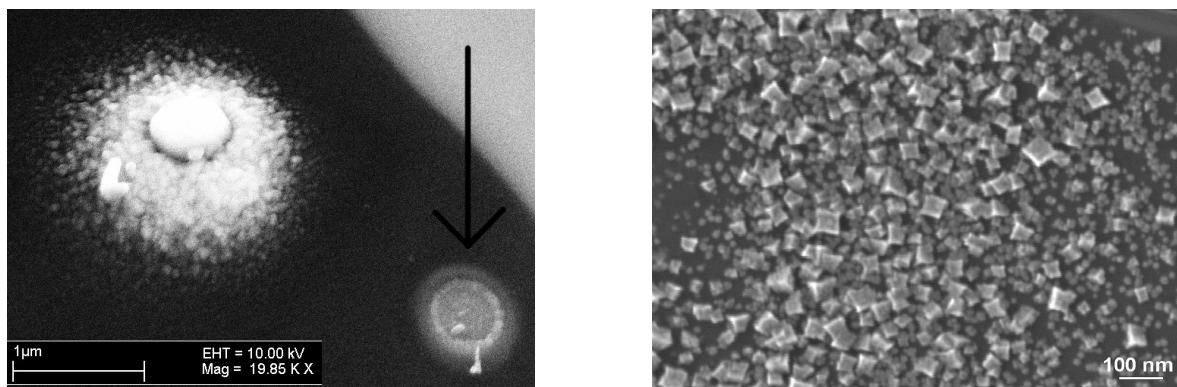


Abbildung 4.7: SEM-Aufnahmen von kristallinen Flecken

Im linken Bild ist die SEM-Aufnahme von zwei TEM-Flecken zu sehen. Der Pfeil zeigt auf den im Text beschriebenen. Der überhöhte Ring ist gut zu sehen bei dieser um 40° geneigten Probe. Beim anderen, größeren Fleck ist nur im flacheren Rand Kristallinität nachzuweisen.

Das rechte SEM-Bild ist aus [\[Zhang u. a. 2006\]](#) und zeigt kleine α -Fe-Kristalle, die durch EBID mit $\text{Fe}(\text{CO})_5$ entstanden.

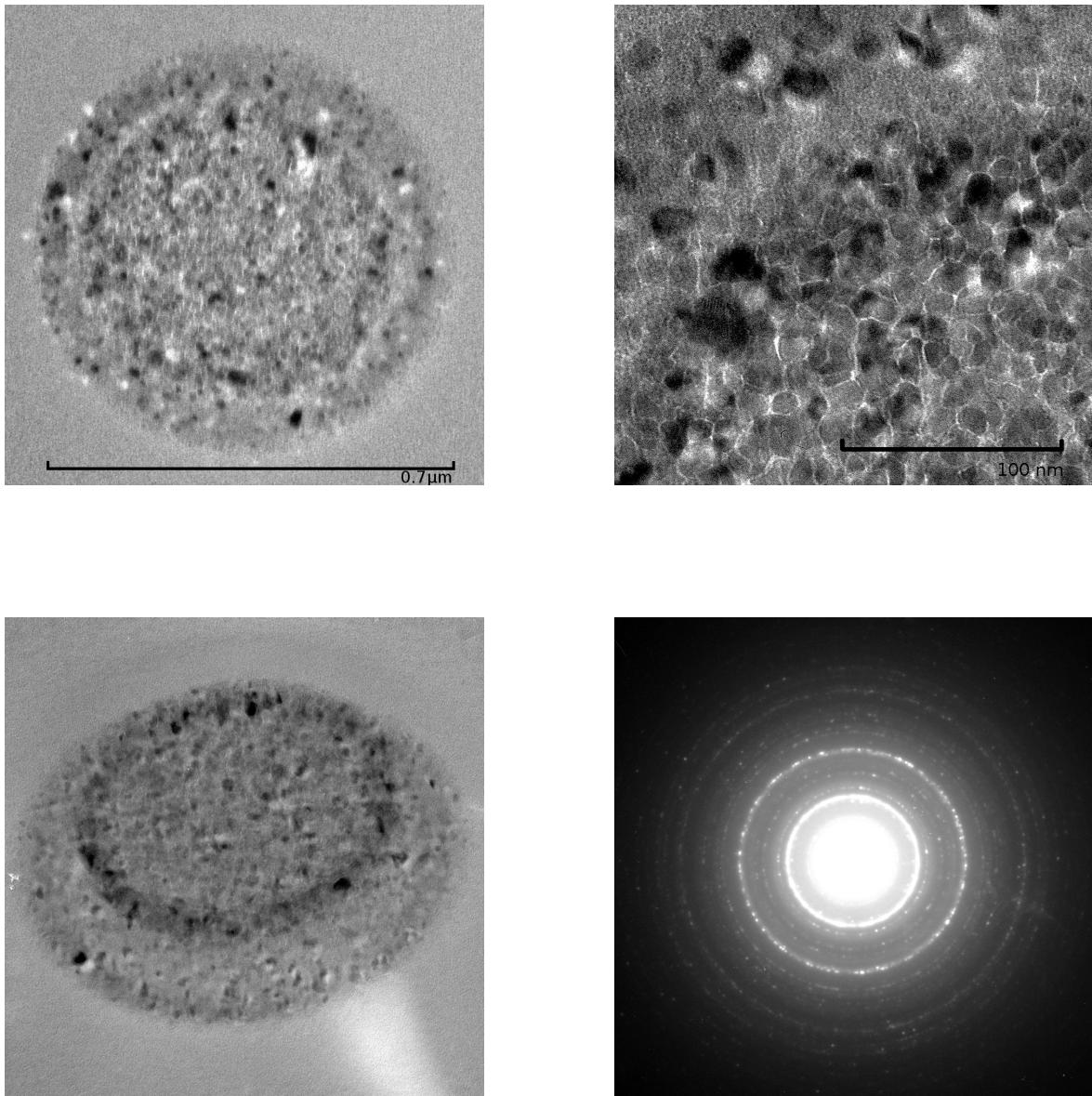


Abbildung 4.6: Eisenhaltige Kontaminationsflecken

Links oben:
Kristalliner (anhand der Bragg-Reflexe erkennbar) im TEM-Modus entstandener Fleck; der Kontaminationsstrahl war defokussiert auf den doppelten Durchmesser; IGP 24; Spz 3; C₂ 100 μm ; t_k = 30 min; J $\approx 11 \cdot 10^3 \text{ A/m}^2$

Rechts oben:
rotierter Ausschnitt aus dem kristallinen Fleck; deutlich erkennbar sind die kristallinen Bereiche, die zum Zentrum hin direkt aneinander anschließen.

Links unten:
Aufnahme des gekippten Flecks: $\alpha = 45^\circ$, Dicke ca. 60 nm

Rechts unten:
Beugungsbild vom kristallinen Fleck. Deutlich zu erkennen sind die Ringe, die durch Polykristallinität hervorgerufen werden und die hellen Punkte in den Ringen, die auf größere Kristalle hinweisen.

Im TEM-Modus mit fokussiertem Kontaminationsstrahl entstandene Flecken. Dies sind die kleinsten im TEM-Modus erreichten Durchmesser. Zu erkennen ist, dass Spotsize und Kontaminationszeit starken Einfluss auf die Dicke (am Kontrast erkennbar) und den Durchmesser haben. Das ähnliche Aussehen von Fleck x) und Fleck y) trotz der unterschiedlichen Bedingungen wird im Text erklärt. Der IGP-Wert lag zwischen 24 und 26.

- x) Spz 11; $t_k = 1$ min; $J \approx 7 \cdot 10^3$ A/m²;
- y) Spz 6; $t_k = 9$ min; $J \approx 200 \cdot 10^3$ A/m²;
- z) Spz 6; $t_k = 20$ min; $J \approx 200 \cdot 10^3$ A/m²;

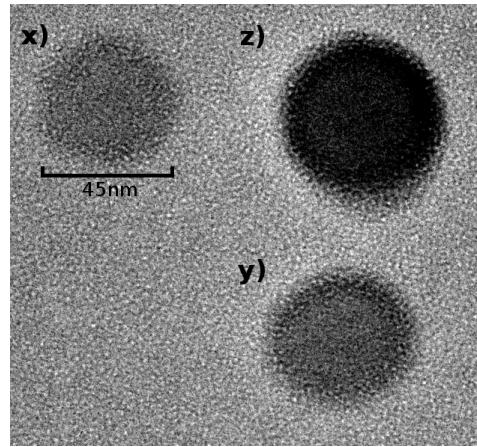


Abbildung 4.8: kleinste TEM-Flecken

Die kleinsten im TEM-Modus erreichten Fleckdurchmesser betragen ca. 45 nm (Bild 4.8). Eine weitere Verkleinerung ist im STEM-Modus möglich, da durch die Obere Twin-Linse der Strahl noch stärker fokussiert werden kann.

Im Bild ist außerdem erkennbar, dass sowohl die Spotsize als auch die Kontaminationszeit (Belichtungszeit) die Dicke und den Durchmesser der Kontamination beeinflussen. Weitere Untersuchungen zeigten, dass die Flecken x) und y) dünner als breit sind. x) hat noch nicht den Durchmesser des ausleuchtenden Strahls erreicht. y) (ähnelt x) hat aber schon einen deutlicheren Rand als x) und ein größeres gleichmäßigeres Zentrum. Dies deutet darauf hin, dass das anfängliche Wachstum in die Breite übergeht in ein Wachstum in die Höhe. Sowohl Fleck x) als auch y) haben keinen überhöhten Ring, und sind im Bild der Querschnitte (2.2 auf Seite 13) zwischen Typ b) und c) einzuordnen, wobei Fleck y) näher an Typ c) liegt. Bei Fleck z) war die Kontaminationszeit doppelt so lang wie bei y), was zu einer größeren Dicke führte und am stärkeren Kontrast zu erkennen ist. Weitere Untersuchungen zeigten, dass er in etwa genauso dick ist wie breit und dem Querschnittstyp c) schon entspricht. Ein schwaches Wachstum in die Breite bleibt, macht aber nur noch einen geringen Teil des weiteren Gesamtwachstums aus (übereinstimmend mit der Theorie, Kapitel 2.2.1 auf Seite 11).

Bei Flecken des nadelförmigen Querschnitts (höher als breit, Typ 2.2c) entspricht der Durchmesser auf ca. $\pm 5\%$ dem Durchmesser des ausgeleuchteten Bereichs der Probe. Dies ist hilfreich bei der Abschätzung der Strahlstromdichte, die zur Kontamination geführt hat.

4.2.2 Nadelförmige Flecken

Je kleiner die Spotsize und je länger die Kontaminationszeit, desto größer ist das Verhältnis von Dicke zu Breite der Flecken. Diese nadelförmigen Flecken zeigen scharfe Ränder (siehe Abbildung 4.12 auf Seite 47) im Gegensatz zu den bereits vorgestellten

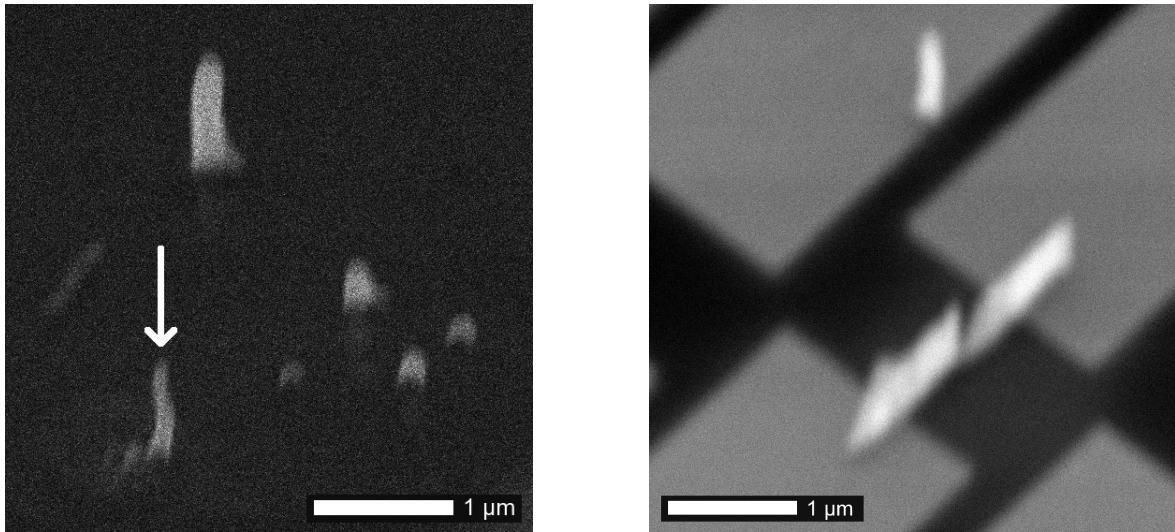


Abbildung 4.9: SEM-Aufnahmen von dicker Kontamination

- Links: In der ca 50° geneigten SEM-Aufnahme ist nadelförmige Kontamination zu erkennen. Die schmale lange Nadel, auf die der Pfeil zeigt, wird in Kapitel 4.3.1 auf Seite 47 vermesssen.
- Rechts: Diese geneigte SEM-Aufnahme zeigt eine Kontaminationsmauer, die entsteht, wenn Nadeln aneinander gereiht werden. Die einzelne Nadel im oberen Bildteil entstand durch den gesetzten Endpunkt wie in Kapitel "Erstellen von Kontaminationsvorgaben" (2.4.2 auf Seite 20) angesprochen wurde.

flachen Flecken.

Haben die wachsenden Flecken eine gewisse Krümmung erreicht, wird das elektrische Feld im Bereich der Spitze stärker und das Wachstum in die Höhe beschleunigt sich (siehe auch Kapitel über die Querschnitte, 2.2.3 auf Seite 13). Die Nadeln verjüngen sich dabei, wie bei der Nadel mit Pfeil in Abbildung 4.9 zu sehen ist (weiter Aufnahmen dieser Nadel in Abbildung 4.12 auf Seite 47). Haben die Flecken von Anfang an einen größeren Durchmesser, scheint der Effekt der Wachstumsverstärkung durch die Krümmung weniger von Bedeutung zu sein und es kommt nicht zur deutlichen Verjüngung (zweite lange Nadel im linken Bild von 4.9). Methoden zur Vermessung der Dicke bzw. Höhe werden in Kapitel 4.3.1 auf Seite 47 besprochen.

4.2.3 Zusammenhängende Linien

Die Bilder in 4.10 auf der nächsten Seite stammen aus der Versuchsreihe, möglichst stufenfreie und zusammenhängende Strukturen zu kontaminiieren. Es wurden verschiedene Linienarten durchprobiert (wie in 2.4.2 "Erstellen von Kontaminationsvorgaben", S. 20 angesprochen). Die besten Resultate brachten sehr große Bilder mit 1000x1000 Pixel und normalen Linien¹¹⁾. Aufgrund der vielen Pixel und um Driftverzerrungen zu vermeiden, wurden nur einfache Gebilde gewählt, die eine Ausführungsduer von 15 min

¹¹⁾Linien erstellt mit Tangenten-Algorithmus oder Bresenham-Algorithmus

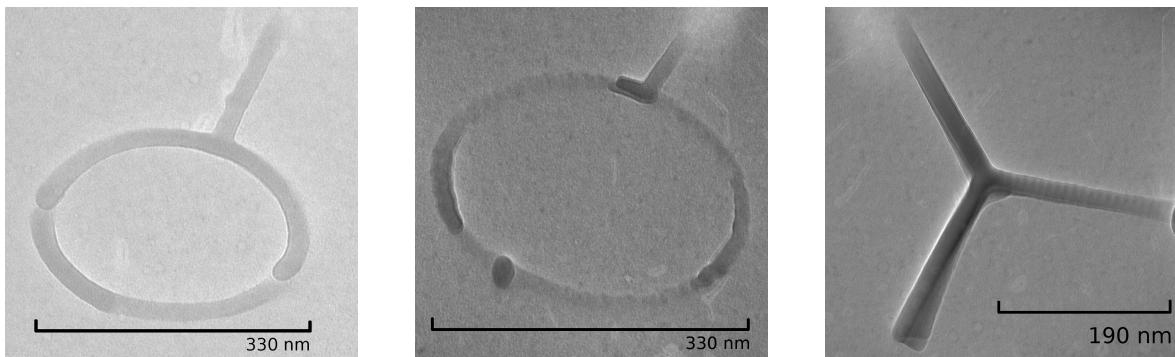


Abbildung 4.10: Kleinste Strukturen

- Links: Die erkennbare Ungleichmäßigkeit kam vermutlich durch eine Erschütterung des Halters zustande; die Rasterung war kleiner als 1 nm; IGP 27; Spz 11; C₂ 3; cm30ktm -i o03.pgm -t 1 -o; Kontaminationsbreite 26 nm; Vorgabe: ca. 500x800 Pixel, Linienbreite 1 Pixel
- Mitte: Der Ursprung der Unregelmäßigkeiten hier ist unklar. Aufgrund der Asymmetrie wohl nicht durch Drift oder Erschütterungen der Probe; die Rasterung betrug ca. 6 nm; IGP 31; Spz 11; C₂ 3; cm30ktm -i o01.pgm -t 5; Kontaminationsbreite 19 nm; Vorgabe: ca. 50x70 Pixel, Linienbreite 1 Pixel
- Rechts: Der Arm links unten scheint geneigt zu sein; die Rasterung betrug ca. 6 nm; IGP 30; Spz 11; C₂ 3; cm30ktm -i y02.pgm -t 10; Kontaminationsbreite 25 nm; Vorgabe: ca. 50x60 Pixel, Linienbreite 1 Pixel

bis 30 min haben. Die Kontaminationslinien sind um die 20 nm breit. Im rechten Bild von Abbildung 4.9 und in der Abbildung des Kapitels "Messung der Leitfähigkeit" (4.20 auf Seite 57) ist zu erkennen, dass die aneinander gereihten Nadeln eine Art Mauer bilden. Kommt es während des Kontaminationsvorgangs zu einer Erschütterung des Probenhalters, kann dies zu symmetrischen Ungleichmäßigkeiten in der Kontamination führen, wie sie im linken Bild (4.10) zu sehen sind.

Bild 4.11 zeigt über die Kante von Kohlelochfolie ragende Kontamination.

Über eine Lochkante von Kohlefolie ins Vakuum ragende Kontamination. Die Ellipse ist nicht geschlossen wie im linken Bild von Abbildung 4.10, obwohl genauso angesteuert wurde. Dies liegt vermutlich daran, dass unregelmäßige Drift oder Erschütterungen den Abstand zwischen Strahl und bereits abgelagerter Kontamination vergrößert haben (gleicher Grund, wie der für die Ungleichmäßigkeit im linken Bild von Abbildung 4.10) und die weiteren Kontaminationspartikel sich nicht mehr anlagern konnten um die Ellipse zu schließen.

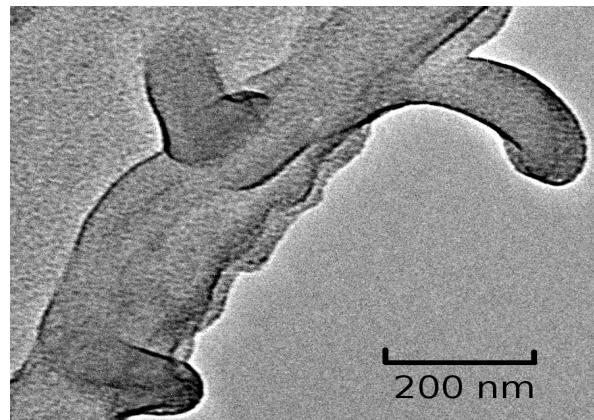


Abbildung 4.11: Überstehende Kontamination

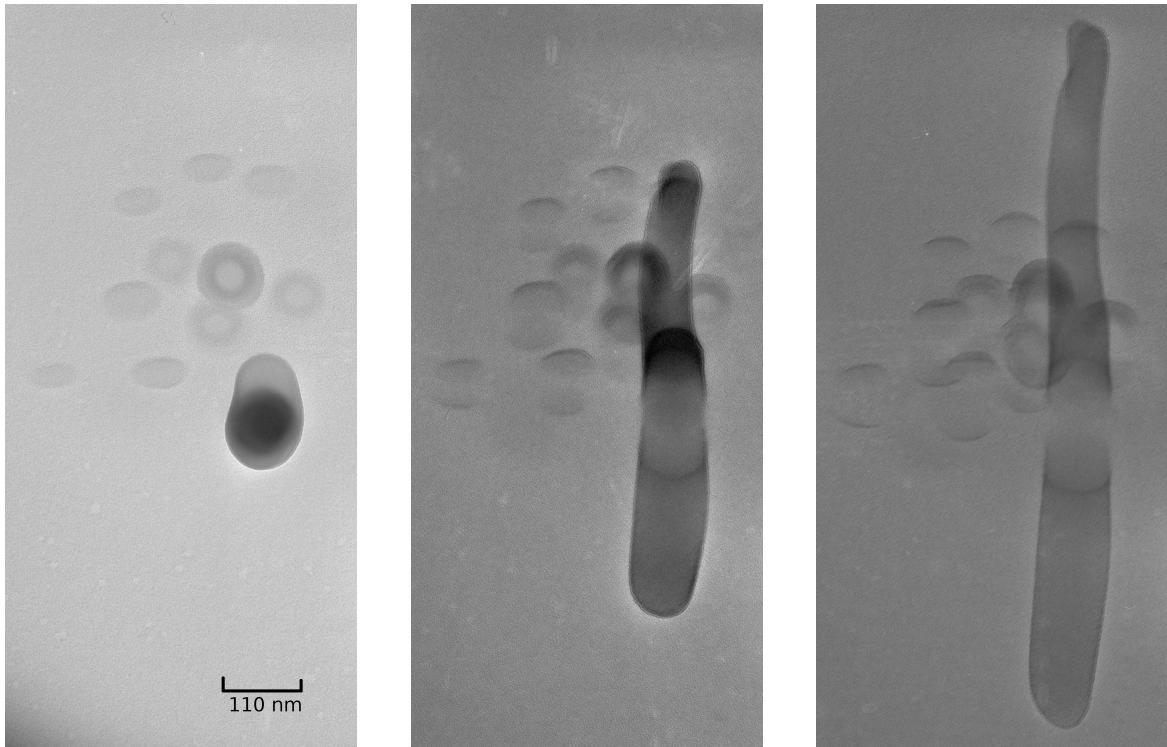


Abbildung 4.12: Kippbilder eines Flecks aus dem TEM-Modus

Die linke Aufnahme, in der die Projektion des Flecks die geringste Fläche hat, definiert den Kippwinkel $\alpha = 0^\circ$. Im mittleren Bild beträgt $\alpha = 25^\circ$ und rechts ist $\alpha = 45^\circ$ (waagerechte Kippachse). Es wurde jedes mal die Membran direkt neben dem Fuß der Nadel fokussiert. Die Fotos sind so geschnitten, dass die Schnittebene der Membran durch die Nadel jeweils auf der selben Höhe liegt wie der Fleck im linken Bild. Der schmälere, längere Nadelabschnitt ist oberhalb der Membran, der breitere unterhalb.

4.3 Charakterisierung der erstellten Kontaminationen

Im Folgenden werden die erstellten Kontaminationen auf die Form, die Wachstumsrate, die elementare Zusammensetzung, die Magnetisierbarkeit und Leitfähigkeit untersucht.

4.3.1 Vermessung der Fleckhöhen

Um einen Eindruck der Dicke (Höhe entlang des Kontaminationsstrahls) der Kontamination zu bekommen, wurden Bilder von der gekippten Probe gemacht. Über den Kippwinkel und die Breite der Projektion lässt sich die Dicke bestimmen.

In Abbildung 4.12 sind Bilder mit verschiedenen Kippwinkeln von einem 90 min belichteten Fleck aus dem TEM-Modus zu sehen, der eher einer Nadel ähnelt. Die Kontamination wurde mit Spotsize 6, C₂ 100 µm und einem Druck von $6 \cdot 10^{-5}$ Pa durchgeführt. Die gesamte Dicke bzw. Länge der Nadel, ermittelt über die Breite der Projektion, beträgt

$(1,4 \pm 0,1)$ μm . Der Abschnitt oberhalb der Membran errechnet sich zu $(0,9 \pm 0,2)$ μm und unterhalb zu $(0,5 \pm 0,2)$ μm . Die Fehler sind bei diesen beiden Werten größer, da die Position der Unterteilung durch die Membran nicht genau erkennbar ist. Der unter der Membran befindliche Teil ist dicker, da beim Durchdringen der Membran zusätzlich Sekundärelektronen entstehen, die stärker gestreut werden.

Eine andere Methode zur Bestimmung der Dicken ist über die Angaben des Defokus vom Mikroskop möglich, in dem erst die Membran am Ansatz der Nadel fokussiert wird und dann nacheinander die beiden Spitzen. Die Differenzen, verrechnet mit ihren verschiedenen Kippwinkeln, ergeben eine Gesamtlänge von $(2,2 \pm 0,7)$ μm , oberhalb $(1,6 \pm 0,5)$ μm und unterhalb $(0,7 \pm 0,2)$ μm . Diese Methode hat den Nachteil, dass beim Fokussieren der äußeren Ränder der gekippten Nadel die Ungewissheit besteht, ob dies tatsächlich auch die entferntesten Punkte von der Membran sind. Sehr komplexe, dreidimensionale Strukturen und Untersuchungen zu Kontamination ober- und unterhalb des Substrats befinden sich in [Liu u. a. 2005]

4.3.2 Abschätzung der Dosis

Die Dicke der Kontamination und die Stromdichte während des Kontaminationsvorgangs erlauben zusammen eine Abschätzung der Dosis, die für das Wachsen einer bestimmten Höhe von Nöten ist.

Die Stromdichte des 90 min belichteten Flecks errechnet sich zu $J = (42 \pm 6) \cdot 10^3 \text{ Am}^{-2}$ und die Dosis zu $(227 \pm 32) \cdot 10^6 \text{ Cm}^{-2} = 364 \pm 51 \frac{e^-}{\text{nm}^2}$. Ist der Konvergenzwinkel des Strahls sehr klein, kann man annehmen, die Dosis pro gewachsenem Nanometer an Höhe sei konstant und man erhält $(252 \pm 90) \cdot 10^3 \text{ Cm}^{-2}/\text{nm} = 252 \pm 90 \cdot 10^{12} \text{ Cm}^{-3} = 0,4 \pm 0,14 \frac{e^-}{\text{nm}^3}$. Das heißt, dass ein Primärelektron (über die in Kapitel 2.2.1 auf Seite 11 beschriebenen Vorgänge) zu ca. $2,5 \text{ nm}^3$ Kontamination führt.

Im Falle eines nicht nahezu parallel einfallenden Strahls vergrößert sich der Strahl durchmesser mit wachsendem Abstand vom Fokus und damit sinkt die Stromdichte, so dass keine konstante Wachstumsgeschwindigkeit mehr zu erwarten ist. Die Vermutung legt nahe, dass, bei einem auf die Membran fokussierten Strahl, sich der Durchmesser der Nadelenden mit zunehmenden Abstand von der Membran vergrößert. Da aber die Konvergenzwinkel im TEM klein sind, wurde dies bisher bei keiner Nadel beobachtet. Dies rechtfertigt die obige Annahme, die Dosis pro gewachsenem Nanometer an Höhe sei konstant.

Die in den Aufnahmen von 4.13 auf der nächsten Seite sichtbaren fraktalähnlichen Auswüchse lassen vermuten, dass das Wachstum in Stärke und Richtung durch die elektrischen Felder an den Nadelspitzen lokal stark variiert und die obige Abschätzung der Dosis hier keine Gültigkeit hat. Ähnliche Beobachtungen wurden von Xie u. a. [2006] gemacht.

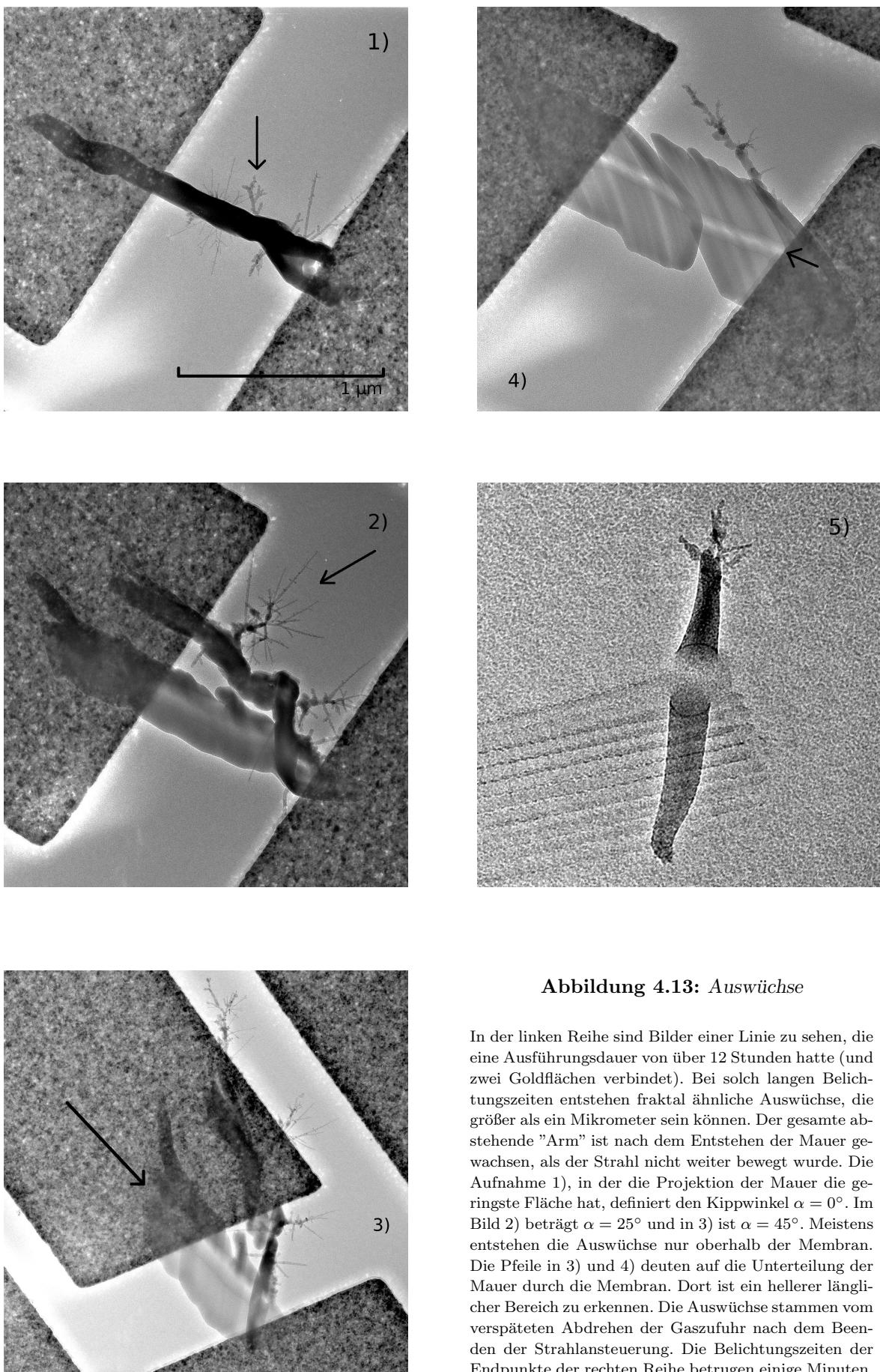


Abbildung 4.13: Auswüchse

In der linken Reihe sind Bilder einer Linie zu sehen, die eine Ausführungsduer von über 12 Stunden hatte (und zwei Goldflächen verbindet). Bei solch langen Belichtungszeiten entstehen fraktal ähnliche Auswüchse, die größer als ein Mikrometer sein können. Der gesamte abstehende "Arm" ist nach dem Entstehen der Mauer gewachsen, als der Strahl nicht weiter bewegt wurde. Die Aufnahme 1), in der die Projektion der Mauer die geringste Fläche hat, definiert den Kippwinkel $\alpha = 0^\circ$. Im Bild 2) beträgt $\alpha = 25^\circ$ und in 3) ist $\alpha = 45^\circ$. Meistens entstehen die Auswüchse nur oberhalb der Membran. Die Pfeile in 3) und 4) deuten auf die Unterteilung der Mauer durch die Membran. Dort ist ein hellerer länglicher Bereich zu erkennen. Die Auswüchse stammen vom verspäteten Abdrehen der Gaszufuhr nach dem Beenden der Strahlansteuerung. Die Belichtungszeiten der Endpunkte der rechten Reihe betrugen einige Minuten.

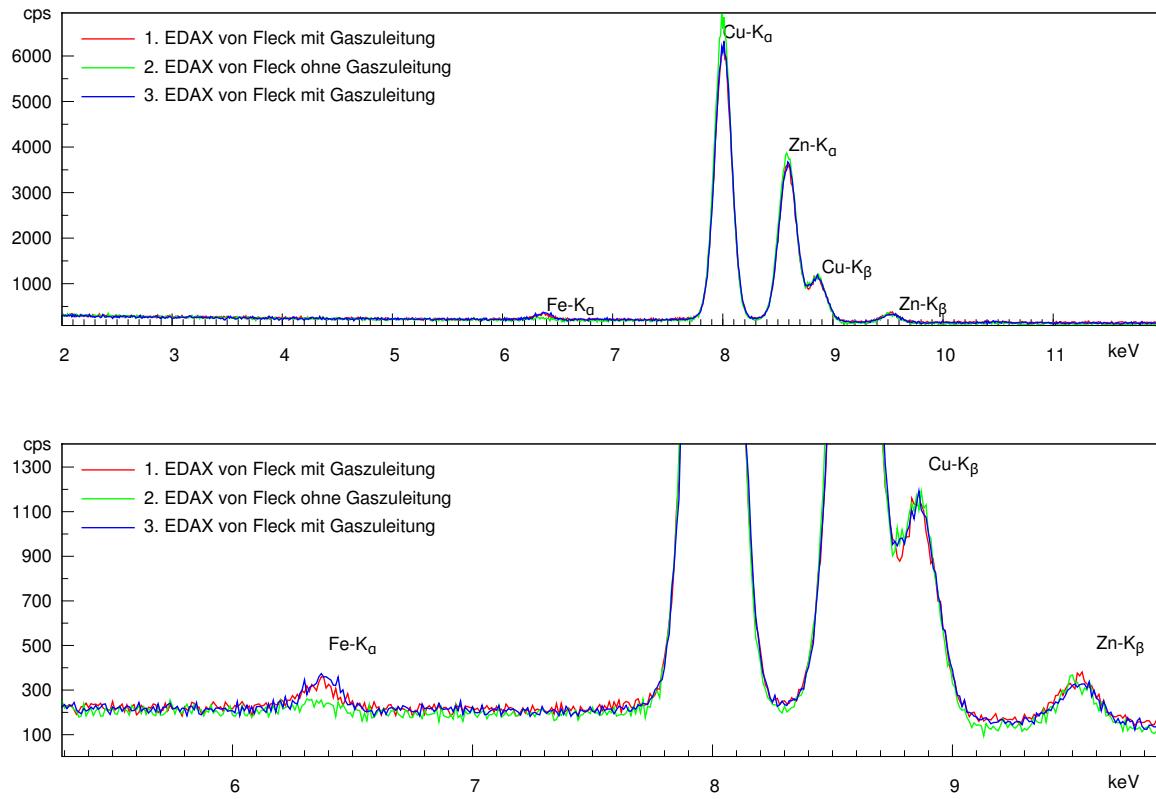


Abbildung 4.14: EDAX-Messungen von Flecken mit und ohne Gaszuleitung

Die untere Darstellung ist ein Ausschnitt aus der oberen und dient zur besseren Veranschaulichung der Unterschiede der drei Messungen im Bereich der Eisenkante (6,4 keV).

Die EDAX-Messungen 1) und 3) vom kristallinen Fleck liefen 10 min bei ca. 2300 cps.

Die Referenzmessung 2) (Fleck entstand bei abgesperrter Gaszufuhr) lieferte ca. 800 cps.

Zwischen der Messung 1) und 2) wurde eine Stunde ohne Gaszufuhr abgepumpt. Messung 3) entstand nach 2). Eine eisenhaltige Nachkontamination (die von den noch nicht abgepumpten, restlichen Molekülen hervorgerufen wird) durch die EDAX-Messung ist im Vergleich von 1) und 3) nicht erkennbar.

4.3.3 EDX-Auswertung

Zur Analyse der elementaren Zusammensetzung der Kontaminationsflecken wurden EDX-Messungen durchgeführt. Im TEM-Modus entstanden, geben sie nur Auskunft über die Elemente im gesamten während der Messung direkt und indirekt (von Streuelektronen) bestrahlten Bereich. Es sollte überprüft werden, ob die Kontamination mit Gaszufuhr Eisen enthält und Kontamination ohne Gaszufuhr dagegen keins. Dies wäre ein Nachweis dafür, dass tatsächlich Moleküle vom zugeleiteten Eisencarbonyl zur Kontamination beitragen.

Bild 4.14 zeigt die zum kristallinen Fleck (Abbildung 4.6 auf Seite 43) gehörige EDX-Messung vom EDAX und eine Referenzmessung eines Flecks, der bei abgesperrter Gaszufuhr entstand. Es ist zu sehen, dass ein deutlicher Unterschied im Energiebereich der

Eisenkante (6,4 keV) zwischen der Kontamination mit und ohne Gaszufuhr besteht. Weitere Messungen bestätigten dies und es kann davon ausgegangen werden, dass tatsächlich Moleküle vom zugeleiteten Eisencarbonyl zur Kontamination beitragen. Die hohen Maxima röhren vom Messing (Cu und Zn) des Halters her, die durch indirekte Bestrahlung durch gestreute Elektronen entstehen. (Dies lässt sich mit Halterköpfen aus Beryllium vermeiden, die aber sehr aufwendig und gefährlich in der Herstellung sind.) Das Eisenmaximum ist in etwa so hoch wie die K_{β} -Linie von Zn. Die gezählten Photonen pro Sekunde (cps, Counts Per Seconds) hängen ab vom Verhältnis des kontaminierten Bereichs zur gesamten ausgeleuchteten Fläche.¹²⁾ Wie in Kapitel über die Untersuchungsmethoden (2.1.3 auf Seite 8) beschrieben, ist es mit dem EDAX nicht möglich, den Kohlenstoffgehalt der Kontamination zu bestimmen und damit ein Verhältnis von Eisen zu Kohlenstoff zu ermitteln. Kohlenstoffkontamination ist zum einen von den in Kapitel "Ursprung der Kontamination" (2.2.1 auf Seite 11) angesprochenen Kohlenwasserstoffen zu erwarten, zum anderen aber vom Kohlenstoff des Eisencarbonyls selbst.

4.3.4 EELS-Auswertung

Die EDX-Messungen am CM30 geben keinen detaillierten Einblick in den Aufbau der Flecken, da kein stark fokussierter Strahl des STEM-Modus für die Untersuchung verwendet werden kann. Eine EDX-Messung im STEM-Modus trägt die Kontamination noch während der Verweilzeit (die Zeit, die der Strahl an einer Stelle bleibt), wieder ab und würde eine verfälschte Messung liefern (vergleiche Bild 4.15). Die Verweilzeit lässt sich nicht verkürzen, da aufgrund des geringen Eisenanteils die Zählrate so niedrig ist, dass ansonsten keine aussagekräftige Statistik zustande kommt.

Es wurden deshalb EELS (Electron Energy Loss Spectroscopy) Untersuchungen mit dem GIF des TECNAI gemacht (Beschreibung in Kapitel 2.1.3 auf Seite 8), die es in kürzerer Zeit ermöglichen, die

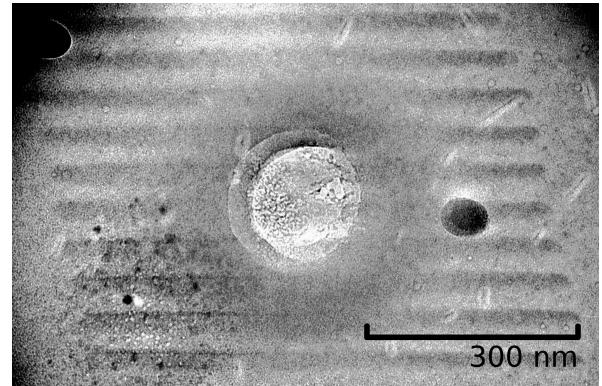


Abbildung 4.15: Abtragung von Kontamination
Im Bild ist zu sehen, wie zuvor erstellte Kontaminationslinien während einer EDX-Messung (ohne Gaszufuhr) vom Elektronenstrahl wieder abgetragen wurden. Außerhalb des Primärstrals aber noch im Bereich, in den Sekundärelektronen vordringen, hat sich weitere Kontamination gebildet (Linien dort nur noch verschwommen sichtbar). Da während der EDX-Messung kein EBID-Gas zugeleitet wurde, enthält diese Kontamination kein Eisen.

¹²⁾Entsprach das Verhältnis der Durchmesser von Fleck und ausgeleuchteter Fläche 2:7, so lag die Zählrate bei 800 cps, wogegen bei einem 1:1-Verhältnis 2300 cps erreicht wurden.

Energieverlustspektren aufzunehmen und die Häufigkeit des Vorkommens eines Elements zu ermitteln. Die Häufigkeit eines gewählten Elements wird in den GIF-Bildern (elemental maps) um so heller dargestellt je größer sie ist. Die Abtragung der Kontamination ist auch schon nach kurzen Untersuchungen (einige Minuten) mit dem GIF bemerkbar, jedoch viel schwächer als bei EDX-Messungen (Dauer meist über 10 Minuten). Die Konturen des abgetragenen Bereichs sind nicht scharf, so dass diese Methode zur Korrektur von gezielter Kontamination (als "Radiergummi") nur bedingt einsetzbar ist.

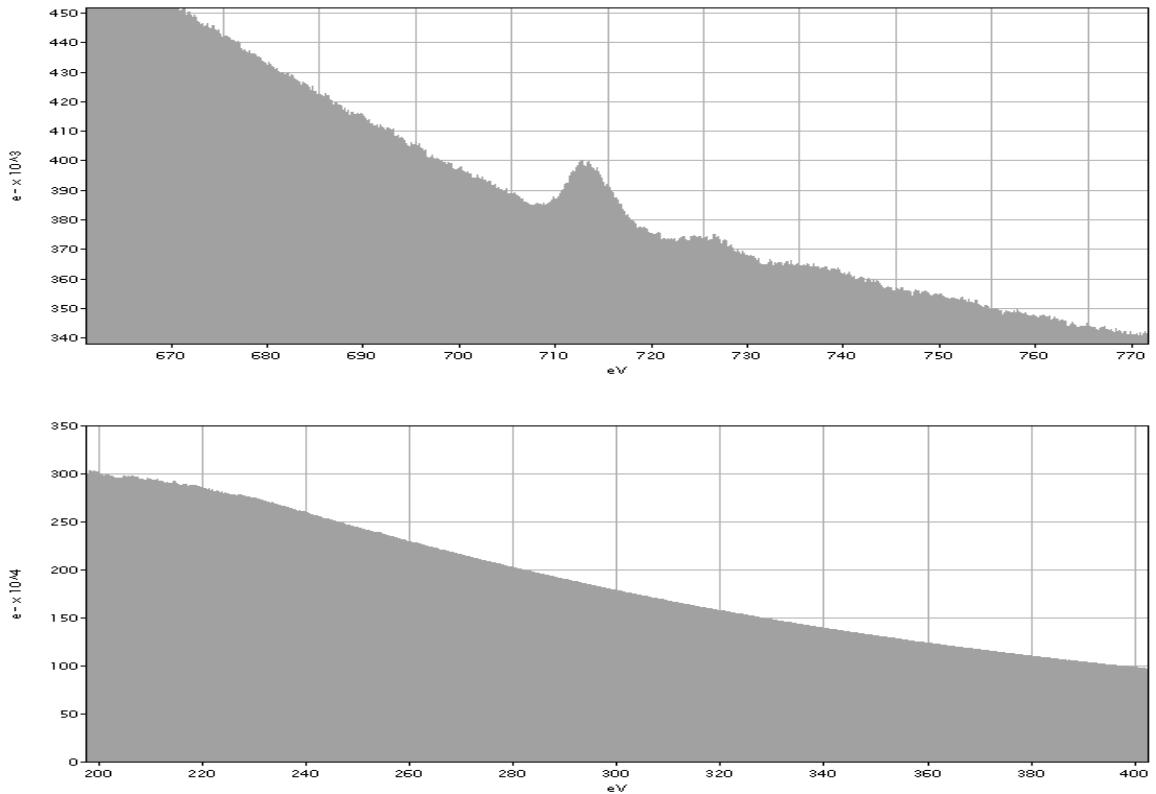
Der kristalline Fleck aus Bild 4.6 auf Seite 43 lässt vermuten, dass die Eisenatome unterschiedlich dicht im Fleck verteilt sind. In Bild 4.16 auf der nächsten Seite ist die höhere Eisenkonzentration im Kreiszentrum zu erkennen. Die Spektren dieses Flecks zeigen zudem, dass er Eisen enthält und keinen messbaren Anteil an Kohlenstoff. Der Fleck scheint nur aus kleinsten Eisenkristallen aufgebaut zu sein (vergleichbar mit denen im rechten Bild aus Abbildung 4.7 auf Seite 42). Diese führen zu deutlichen Bragg-Reflexen (siehe Abbildung 4.6). Ein möglicher Grund für den verschwindend geringen Kohlenstoffanteil in diesem Fleck könnten unterschiedliche Diffusionsgeschwindigkeiten von Eisencarbonyl- und Kohlenwasserstoffmolekülen sein, deren Beitrag zum Kontaminationsprozess vom Strahldurchmesser und der Stromdichte abhängt (siehe Kapitel 2.2.4 auf Seite 14).

Andere Flecken, wie die im Bild 4.8 auf Seite 44, weisen dagegen stärkere Schwärzung auf und keine deutlichen Bragg-Reflexe, was für amorphe Ablagerung spricht. Dies erschwert das Erkennen von möglicherweise in einer Kohlenstoffmatrix eingebetteten Kleinstkristallen [Bruk u. a. 2005], da sich mögliche Beugungsringe in Beugungsbildern nicht mehr genügend gegenüber der Hintergrundhelligkeit abheben.

Der kristalline Bereich von Fleck v) aus Abbildung 4.17 auf Seite 54 war zwar der erste mit Eisenkontamination, aber aufgrund des schwachen Kontrastes während der Kontamination (mit einem auf doppelten Durchmesser defokussierten Strahl), war er nicht erkennbar. Als der Strahl daraufhin fokussiert wurde, entstand dickere, schmalere Kontamination. In der Darstellung der Eisenverteilung ist zu sehen, dass der dicke Bereich Mehrfachstreuung hervorruft und deshalb nur der flachere kristalline Rand Helligkeit aufweist, obwohl eine Verteilung wie in 4.16 zu erwarten wäre aufgrund der ähnlichen Entstehung.

Der kleine Fleck w) am rechten Rand entstand, als die Kühlwanne noch gekühlt wurde. Man sieht in den Aufnahmen gut, dass darin kaum Eisen enthalten ist aber deutlich Kohlenstoff. Die Form kam durch Drift während der Kontamination zustande.

In den Abbildungen 4.18 auf Seite 55 und 4.19 sind die Flecken vom Bild 4.3 auf Seite 38 untersucht worden. Es ist kaum Eisen in diesen 28 s belichteten Flecken vorhanden. Die geringe Dicke ermöglicht eine unverfälschte Darstellung der Kohlenstoffverteilung.



- Oben: Darstellung der Anzahl von Elektronen, die im Fleck aus 4.6 einen bestimmten Energieverlust im Spektralbereich der deutlich erkennbaren Eisenkante ($L_{3,2}$ -Kante, Beginn bei 708 eV) erfahren haben.
- Mitte: Die Kohlenstoffkante (K-Kante, 284 eV) enthaltender Spektralbereich. Es ist keine Erhöhung, die auf Kohlenstoff im Fleck hinweist, erkennbar
- Unten: Darstellung der Eisenverteilung im Fleck. Helle Bereiche stellen dichteres Vorkommen dar.

Abbildung 4.16: Analyse des kristallinen Flecks

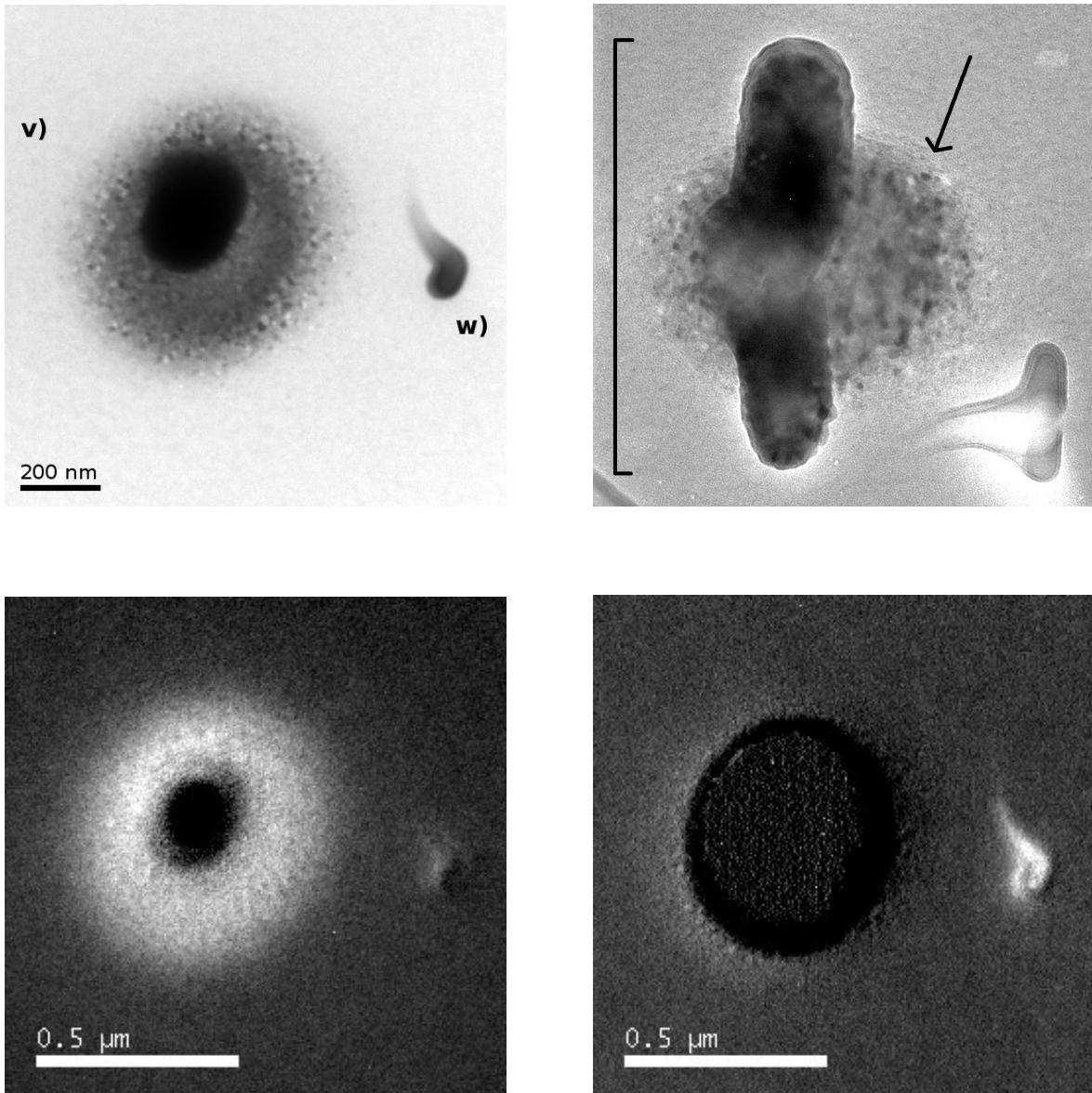


Abbildung 4.17: Analyse eines zweifach belichteten TEM-Flecks

Oben links: TEM-Aufnahme von zwei TEM-Flecken; Fleck v) ist zweifach belichtet und Fleck w) entstand, als die Kühlzelle noch gekühlt wurde

Oben rechts: Kippaufnahme, $\alpha = 45^\circ$; deutlich zu erkennen sind die zwei verschiedenen Dicken des zweifach belichteten Flecks (Dicke, die der Balken andeutet: 840 nm; der kristalline Bereich (Pfeil) hat eine dicke von ca. 200 nm)

Unten links: Energieverlustaufnahme über den Energiebereich der Eisenkante (L_3 -Kante, 708 eV). In Bereichen, in denen keine Mehrfachstreuung vorkommt, ist die Helligkeit der Konzentration der Eisenatome proportional. Das dickere Zentrum ist trotz zu erwartendem Eisen (von der ersten Kontamination) aufgrund Mehrfachstreuungen schwarz. Fleck w) weist kaum Eisen auf.

Unten rechts: Energieverlustaufnahme über den Energiebereich der Kohlenstoffkante (K-Kante, 284 eV). Im kristallinen Bereich von ca. 200 nm kommt es zu Mehrfachstreuung (vermutlich mit den Eisenatomen), was den Eindruck einer geringeren Kohlenstoffkonzentration als im nicht kontaminierten Substrat erweckt. Sehr hell dagegen ist der eisenarme Fleck w), obwohl er dicker als 200 nm ist.

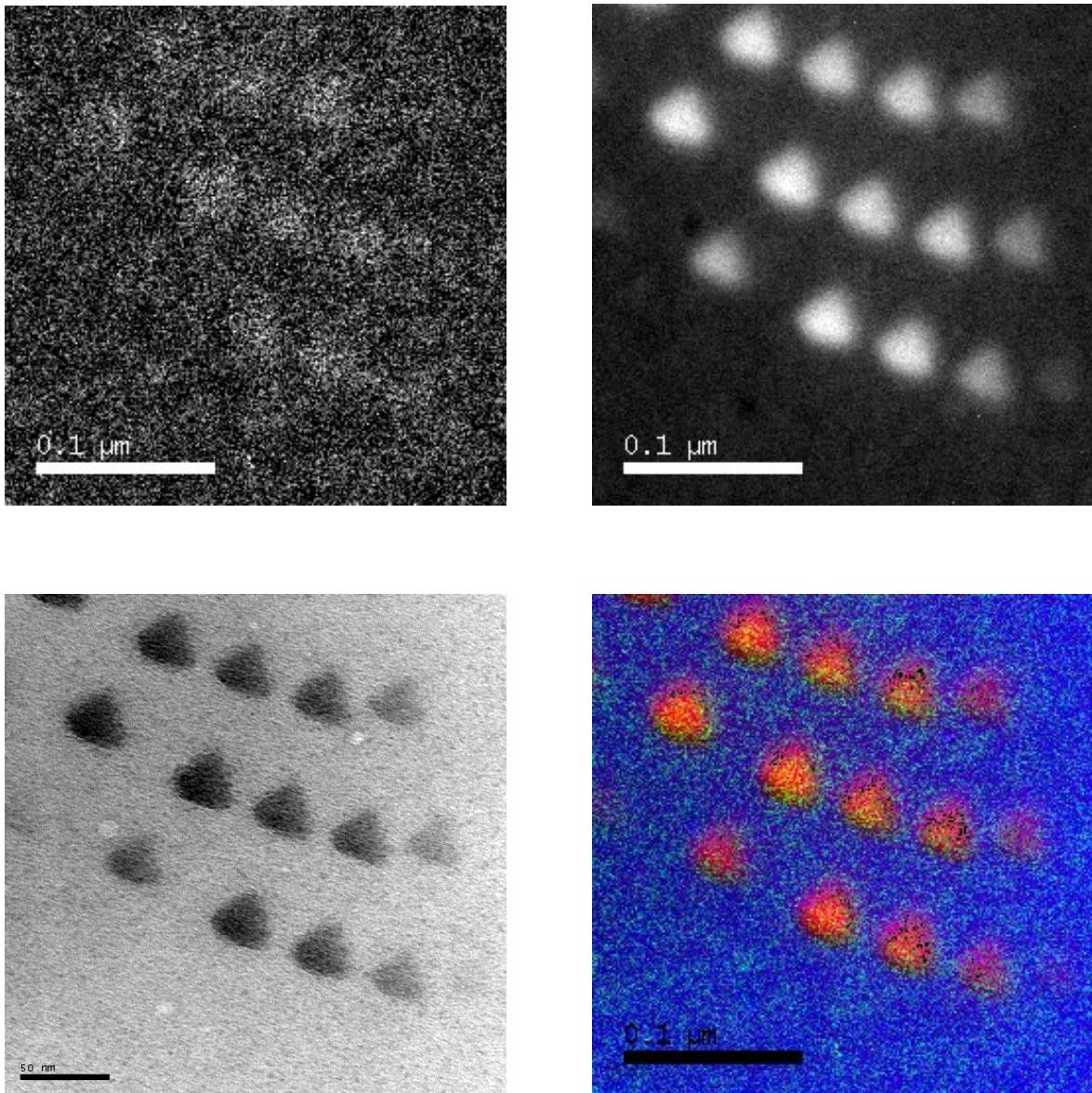


Abbildung 4.18: Analyse von STEM-Flecken

- Unten links: TEM-Aufnahme von einigen STEM-Flecken, die aus der Kontamination in 4.3 auf Seite 38 stammen. Den Flecken nach beurteilt, scheint der Strahl bei der Kontamination nicht optimal fokussiert gewesen zu sein, was zu der ungleichmäßigen Form und dem schwachen Kontrast gegenüber den STEM-Flecken in der Belichtungsreihe (4.4 auf Seite 40) geführt haben kann.
- Oben links: Energieverlustaufnahme über den Energiebereich der Eisenkante (L_3 -Kante, 708 eV). Die Helligkeit ist der Konzentration der Eisenatome proportional. Da der Kontrast schwach ist, ist der Eisengehalt gering.
- Oben rechts: Energieverlustaufnahme über den Energiebereich der Kohlenstoffkante (K-Kante, 284 eV). Die Kohlenstoffverteilung entspricht der Ausdehnung der Flecken in der TEM-Aufnahme und trägt darin hauptsächlich zum Kontrast bei. Aufgrund der geringen Dicke dieser Flecken kommt es nicht zu auffälliger Mehrfachstreuung.
- Unten rechts: Überlagerung der drei Bilder zum besseren Vergleich der Verteilungen zueinander. Eisen ist grün eingefärbt, Kohlenstoff rot und die TEM-Aufnahme blau.

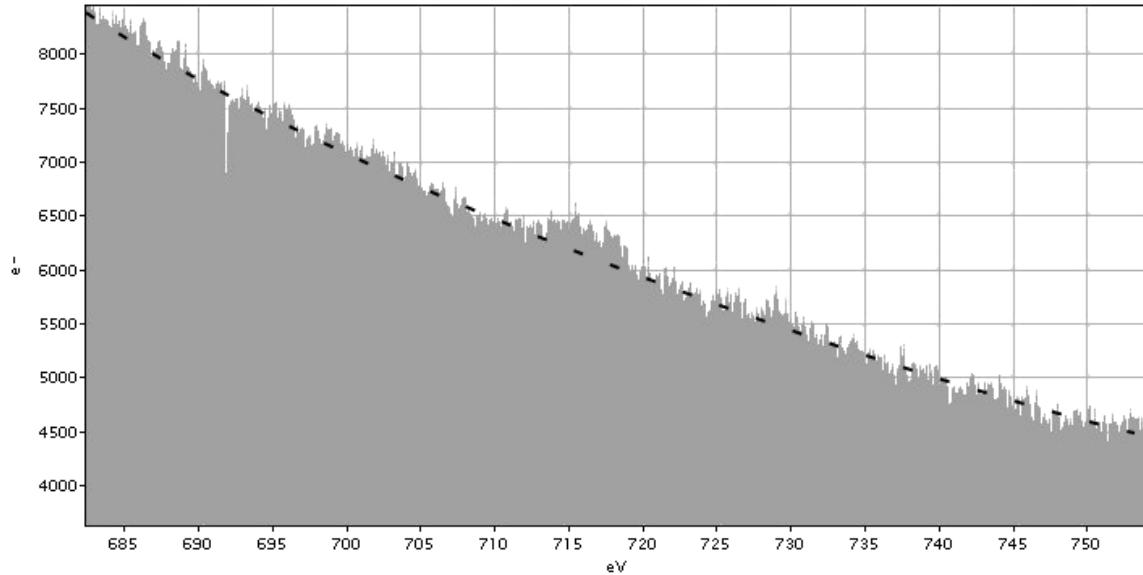


Abbildung 4.19: Energieverlustspektrum von STEM-Flecken

Darstellung der Anzahl von Elektronen, die einen bestimmten Energieverlust in einem der Flecken aus 4.18 auf der vorherigen Seite erfahren haben. Die Eisenkante (L₃-Kante, Beginn bei 708 eV) ist gerade noch erkennbar.

4.3.5 Untersuchung der Magnetisierbarkeit

Es wurde versucht, die kristallinen, stark eisenhaltigen Flecken aus dem TEM-Modus zu magnetisieren und dies mittels Lorentzmikroskopie nachzuweisen. Weder Fresnel-Lorentzmikroskopie noch die genauere Elektronenholographie konnten eine Magnetisierung bestätigen. Es waren weder Streufelder noch eine inneres Feld zu erkennen. Strukturen, die im STEM-Modus entstanden, müssen erst weiter verarbeitet werden (z. B. durch Tempern) um den Eisengehalt zu erhöhen, bevor sich eine Aussage über die Verwendbarkeit des Aufbaus zur Erstellung von Nanomagneten wie im Einführungsbild 1.1 auf Seite 2 machen lässt.

4.3.6 Messung der Leitfähigkeit

Um die Leitfähigkeit der Eisenkontamination zu bestimmen, wurden Si₃N₄-Membranen mittels Elektronenstrahllithographie (ESL) mit Kontaktflächen aus Gold versehen. Je zwei gegenüberliegende Flächen wurden dann im STEM-Modus mit einer Kontaminationslinie verbunden (Abbildung 4.20 auf der nächsten Seite). Es wurden dabei die Längen und die Stromdichten des Kontaminationsstrahls variiert und Durchmesser von 4 nm bis 400 nm verwendet. Eine ähnliche Messung wurde von [Bruk u. a. \[2005\]](#) durchgeführt.

Die mit Linien verbundenen Kontaktflächen wurden in weiteren ESL-Arbeitsschritten

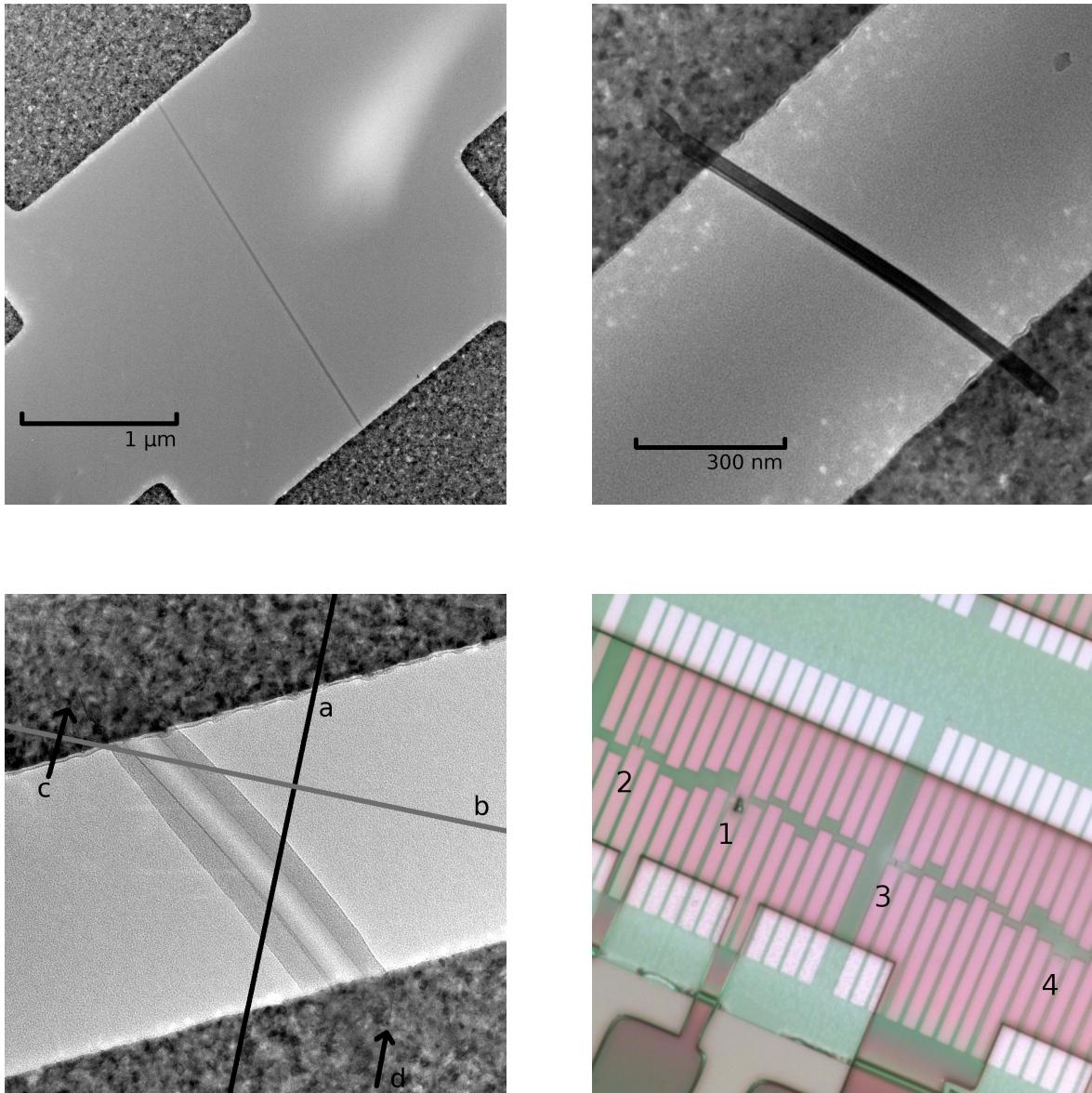


Abbildung 4.20: Leiterbahnen

- Oben links: TEM-Aufnahme von der schmalsten Leiterbahn (23 nm) entstanden im STEM-Modus (Länge 2,5 μm). An den Enden sind die 2 μm breiten Goldkontaktflächen zu sehen, die vor der Kontamination mit Elektronenlithographie gefertigt wurden.
- Oben rechts: TEM-Aufnahme von der Leiterbahn, mit der eine Leitfähigkeitsmessung möglich war (Länge 690 nm, Breite 38 nm). Gut zu sehen sind die Enden auf den Goldkontakte.
- Unten links: Aufnahme der 40° gekippten Leiterbahn vom Bild oben rechts. Die Kippachse verlief parallel zur grauen Linie b. Die Dicke der Leiterbahn kann senkrecht zur Kippachse (schwarze Linie a) bestimmt werden. Der helle Bereich zwischen den beiden Flanken ist die Membran. Die rechte Flanke der Leiterbahn ist oberhalb der Membran (110 nm). Dies ist an der Kante des Startpunkts zu erkennen (von Pfeil d angedeutet). Der Endpunkt der Kontamination liegt an der Spitze von Pfeil c.
- Unten rechts: Die Lichtmikroskop Aufnahme zeigt die Membran mit den Kontaktstreifen (pink) und den aufkontaminierten Leiterbahnen. Die Bereichen des entwickelten PMMA-Lacks für die weitere Kontaktierung sind heller und grünlich. Die bei 3) gegenüberliegenden Kontaktstreifen verbindet die Leiterbahn aus dem Bild oben rechts. Die Bahn aus dem Bild oben links liegt bei 4).

verlängert, vergrößert und schließlich kontaktiert, so dass der Spannungsabfall über die Anschlüsse bei $10 \mu\text{A}$ gemessen werden konnte. Nur eine der Kontaminationslinien zeigte Leitfähigkeit. Die übrigen vermessbaren Linien lieferten Spannungswerte wie die der Referenzmessung über nicht mit einer Kontaminationslinie verbundenen Kontaktflächen, die bei verschiedenen Strömen von $10 \mu\text{A}$ bis 1 mA Halbleitercharakter zeigten. Die Linien waren vermutlich unterbrochen (Bruchstellen waren zum Teil sichtbar) und die gemessenen Spannungen sind auf die geringere Leitfähigkeit der Membran zurückzuführen.

Die einzige Linie, die einen deutlich niedrigeren Widerstand ($(130 \pm 70) \text{ k}\Omega$) als die Referenzmessung (ca. $1,5 \text{ M}\Omega$) aufwies, wurde zur Bestimmung der Leitfähigkeit verwendet. Sie ist in 4.20 auf der vorherigen Seite zu sehen und hat eine Breite von $(38 \pm 4) \text{ nm}$, eine Länge von $(690 \pm 7) \text{ nm}$ und eine Dicke von $(110 \pm 18) \text{ nm}$.

Der spezifische Widerstand und die Leitfähigkeit errechnen sich damit zu:

$$\rho = (7 \pm 6) \cdot 10^{-4} \text{ }\Omega\text{m}$$

$$\sigma = 1400 \pm 1200 \text{ }\Omega^{-1}\text{m}^{-1}$$

53% des Fehlers stammt von den Widerstandswerten. Ein Grund für den großen Fehler im Widerstand kann der Halbleiterbeitrag der Membran sein, aber auch die in [Bruk u. a. 2005] erwähnten Veränderungen des Widerstandes in Abhängigkeit des umgebenden, zum Teil von der Kontamination aufgenommenen Gases (was auch Wasserdampf betrifft). Von der Größenordnung liegt der spezifische Widerstandswert im unteren Bereich von Halbleitern ($10^{-4} \text{ }\Omega\text{cm}$ bis $10^{12} \text{ }\Omega\text{cm}$) und in dem von [Bruk u. a. 2005] angegebenen ($4 \cdot 10^{-2} \text{ }\Omega\text{cm}$ bis $10^3 \text{ }\Omega\text{cm}$). Eisen dagegen hat einen spezifischen Widerstand von $10^{-7} \text{ }\Omega\text{m}$ bis $1,5 \cdot 10^{-7} \text{ }\Omega\text{m}$. Es ist daher zu vermuten, dass wie von [Bruk u. a. 2005] beschrieben, die Kontamination eine Art Kohlenstoffmatrix mit Eisenkristallen ist, deren Leitfähigkeit durch Tunneleffekte zwischen den Kristallen bestimmt wird.

Eine Verbesserung der Messmethode bedürfte eines Probenhalters, der neben der Gaszufuhr auch eine Kontaktierung der Kontaktflächen auf der Membran erlaubte, um die kontaminierten Linien direkt im Mikroskop auf ihren Widerstand hin untersuchen zu können. Die Konstruktion eines solchen Halters ist im Rahmen dieser Arbeit nicht durchgeführt worden.

Eine Erhöhung der Leitfähigkeit der eisenhaltigen Kontamination ließe sich vermutlich durch Tempern erreichen, da sich dabei der Kohlenstoff verflüchtigt und sich α -Eisen ausbildet [Shimojo u. a. 2004].

Kapitel 5

Zusammenfassung und Ausblick

Das Ziel der Diplomarbeit war es, einen Aufbau zu realisieren, der es erlaubt am Transmissionselektronenmikroskop CM30 gezielt Eisenkontamination auf Substrate aufzubringen, um leitende oder magnetische Nanostrukturen zu erstellen. Der dazu nötige Probenhalter mit Gaszufuhr wurde entwickelt, getestet und erprobt. Der Aufbau wurde zudem für einfache und schnelle Montage platzsparend ausgelegt. Es sind dafür keine baulichen Veränderung am TEM nötig, wie es bei den Aufbauten vieler anderer Gruppen der Fall ist.

Es ist nun möglich die Ablenkung des Elektronenstrahls vom Computer sehr genau (mit 16 Bit) steuern zu lassen, um gezielt Gebilde mit Eisengehalt zu erstellen. Die Ansteuerung des Mikroskops wurde für die bisher aufgetretenen Anforderungen (Ablenkgeschwindigkeit des Strahls und Kommunikation mit dem CM30) optimiert und für einen Hardwarewechsel so modular wie möglich gehalten. Mit diesem Aufbau ist es gelungen, Kontaminationsflecken von weniger als 10 nm zu erzeugen, was auch in anderen Arbeiten bei vergleichbaren Bedingungen als Minimum des Erreichbaren berichtet wird. Es wurden außerdem gleichmäßig zusammenhängende Strukturen erstellt und auf Zusammensetzung, Ausdehnung, Magnetisierbarkeit und Leitfähigkeit untersucht.

Es konnten viele Vorgehensweisen zum Umgang mit dem Aufbau erarbeitet werden, um für weitere Verwendungen die Zeit der Durchführung auf weniger als einen Tag zu reduzieren. $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ und $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ wurden als Chemikalien für die Gaszuleitung bisher verwendet und können für weitere Experimente empfohlen werden. Es ließ sich in allen mit $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ erstellten Flecken Eisen nachweisen und einige Beobachtungen andere Arbeitsgruppen bestätigen. Eine Magnetisierbarkeit konnte bisher nicht festgestellt werden. Der ermittelte spezifische Widerstandswert ($\rho = (7 \pm 6) \cdot 10^{-4} \Omega\text{m}$) liegt von der Größenordnung im unteren Bereich von Halbleitern ($10^{-4} \Omega\text{cm}$ bis $10^{12} \Omega\text{cm}$) und in dem von [Bruk u. a. 2005] angegebenen ($4 \cdot 10^{-2} \Omega\text{cm}$ bis $10^3 \Omega\text{cm}$). Diese Methode zur Erstellung von kleinsten Leiterbahnen ermöglicht nicht nur die Kontaktierung, sondern auch die Fertigung von kleinen Elektromagneten (einzelne Windungen wurden in der Arbeit bereits erfolgreich hergestellt).

Nach dem von mir eine Grundlage geschaffen wurde, die weitere Arbeiten zu EBID und zur Herstellung von kleinen Magneten oder Spulen ermöglicht, bieten sich unter anderem folgende weitere Untersuchungen an:

Es ist ungeklärt, wie sich der Eisengehalt auf die Kontamination oberhalb und unterhalb der Membran aufteilt. Das Verhältnis kann unterschiedlich sein, da das Gas nur oberhalb der Probe eingeleitet wird und die Form des Halterkopfes ein Verteilen der Moleküle auf die untere Seite nicht unterstützt aber auch nicht verhindert. Für Kontamination über einen Rand hinaus ist dies aber unbedeutend, da keine Trennung mehr vorliegt.

Die geäußerte Vermutung am Ende von [2.2.3](#) zur Bedeutung der Leitfähigkeit des Substrats auf das Erstellen von freistehenden Linien ist bisher ungeprüft.

Versuche zusammen mit den bildgebenden Verfahren des TECNAI würden es erlauben, genauere Parameter für die Erhöhung der Eisenkonzentration vor allem in kleinsten Flecken zu ermitteln. Auch die Verwendbarkeit eines höheren Strahlstroms durch eine FEG (Field Emission Gun) wäre für die Verbesserung der Kontamination interessant. Aus der Literatur ist bekannt, dass Temvern den Kohlenstoffgehalt in der Kontamination senkt [[Shimojo u. a. 2004](#)]. Dies würde die Leitfähigkeit und die Magnetisierbarkeit verbessern und weiterer Untersuchungen bedürfen.

Interessant wäre auch zu prüfen, welchen Einfluss ein gekühltes Substrat auf die Kontamination und die Wachstumsgeschwindigkeit hat. Experimente, bei denen die Probe gekühlt wird, sind allerdings nur mit einer separaten Gaszuleitung möglich, da sonst der Halter selbst als Kühlgefäß für die Gasmoleküle schon in der Gaszuleitung wirkt.

Die Ansteuerung des Elektronenstrahls ist auch für andere Zwecke interessant wie zum Beispiel bei der Belichtung belackter Proben der Elektronenstrahllithographie ([\[Ressier u. a. 2007\]](#) und [\[Djenizian u. Schmuki 2006\]](#)), da man dank höherer Beschleunigungsspannung zu kleineren Strukturen kommt.

Anhang A

Abschätzung des Ionisationsstroms

Das Prinzip eines Ionisationsvakuummeter besteht darin, dass die sich im Vakuum befindlichen Gasteilchen durch Elektronen ionisiert und die entstehenden positiven Ionen von einem negativen Ionenfänger gesammelt werden und so einen Strom I_I erzeugen. Um den zu erwartenden Strom I_I abzuschätzen, werden folgende Größen gebraucht¹⁾:

- N : Teilchenanzahl, N_I der positiven Ionen
 n : Teilchendichte²⁾
 I_e : Elektronenstrom
 I_I : Gasionenstrom
 J : Stromdichte
 p : Druck²⁾
 T : Temperatur²⁾
 A : Grundfläche der Kathode
 l : Abstand der Elektroden
 V : Volumen
 t : Zeit
 σ : Wirkungsquerschnitt eines Teilchens für Elektronenionisation
 W : Wirkungsgrad
 S : differentielle Ionisierung²⁾, abhängig von der Elektronenenergie
 ϵ : Vakuumeterkonstante, geometrieabhängig
 a : Richardson-Konstante
 W_A : Austrittsarbeit des Kathodenmaterials
 k_B : Boltzmann-Konstante ($1,381 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$)
 e : Elementarladung ($1,602 \cdot 10^{-12} \text{ C}$)

Nimmt man zur einfacheren Betrachtung einen Plattenkondensator mit Grundfläche A an, bei dem die Anode im Abstand l aus einem Gitter besteht, damit die Ionen

¹⁾ Eine ähnliche Betrachtung in [Wutz u. a. 2000, 11.5.1, S. 430]

²⁾ Subskript 0 für Größe bei Standardbedingungen

hindurch gelangen, so erhält man ein Ionisationsvolumen V .

Der gesamte Wirkungsquerschnitt von N Gasteilchen ist $N\sigma$. Ist $N\sigma \ll A$, so braucht man die Überlappungen der Wirkungsquerschnitte zweier Teilchen nicht zu berücksichtigen. Daraus lässt sich dann mit $pV = Nk_B T$ weiter ableiten:

$$W = \frac{N\sigma}{A} = \frac{pV\sigma}{k_B T A} = \frac{\sigma p l}{k_B T} = \frac{I_I}{I_e}$$

$$I_e W = \frac{Ne}{t} W = \frac{N_I e}{t} = I_I = I_e \frac{\sigma p l}{k_B T}$$

σ ist definiert über $\sigma = \frac{S}{n} = \frac{S_0}{n_0} = \sigma_0$, damit ist:

$$I_I = I_e \frac{S_0 p l}{n_0 k_B T} = I_e \frac{S_0 T_0 l}{p_0 T} p = I_e \epsilon p \quad (\text{A.1})$$

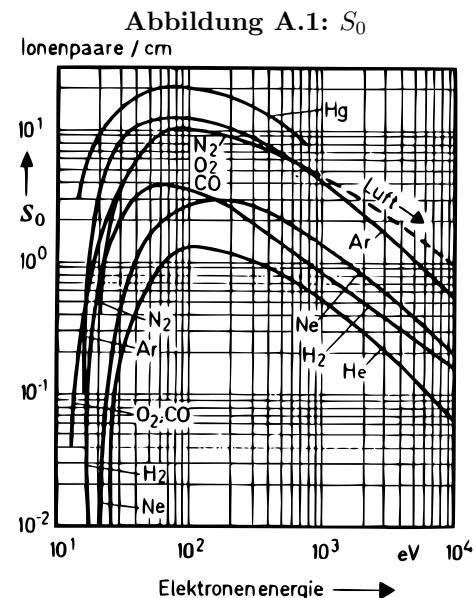
Man sieht, dass nur noch die durchlaufene Länge l von Bedeutung ist. Im Allgemeinen ist ϵ aber von der Geometrie abhängig und muss experimentell bestimmt werden.

Das Richardson-Gesetz [Kuchling 1996, S. 511] ermöglicht eine Abschätzung von I_e :

$$J = a T_K^2 \exp\left(-\frac{W_A}{k_B T_K}\right) = \frac{I_e}{A} \quad (\text{A.2})$$

Wird nun $l = 30$ mm angenommen, was in etwa der maximalen, verwendbaren Länge am Halterkopf entspricht und eine Wolframkathode mit $A = (6 \cdot 30)$ mm² sowie:

$$\begin{aligned} p &= 10^{-6} \text{ mbar} = 10^{-4} \text{ Pa} \\ T &= 300 \text{ K} \\ T_K &= 1500 \text{ K} \\ I_e &= 187 \text{ nA} \\ S_0 &= 20 \text{ cm}^{-1} = S_0(100 \text{ V})^3 \\ n_0 &= 3,54 \cdot 10^{22} \text{ m}^{-3} \\ l &= 30 \text{ mm} \\ A &= 1,80 \text{ cm}^2 \\ a^{(4)} &= 60 \frac{\text{A}}{\text{cm}^2 \text{K}^2} \\ W_A^{(4)} &= 4,5 \text{ eV} \end{aligned}$$



S_0 in Abhängigkeit von der Elektronenenergie in verschiedenen Gasen bei Standardbedingungen. Aus [Wutz u. a. 2000, Bild 11.31, S. 431]

³⁾ Messdaten zu Metallcarbylen konnten nicht gefunden werden, deshalb wurde das Maximum gewählt (siehe Bild A.1)

⁴⁾ Aus [Kuchling 1996, S. 511]

So erhält man $I_I \approx 7,65 \cdot 10^{-12}$ A. Da dieser Strom zu gering ist, um eine sinnvolle Messung durchzuführen, wurde eine zweite Abschätzung gemacht, bei der die Ionisation durch Thallium (Tl_{81}^{204} , β -Strahler) hervorgerufen werden soll. Thallium mit einer Aktivität A_{Th} von 925 kBq bei einer Energie von 0,76 MeV (wurde gewählt, da im Labor vorhanden) liefert — abgesehen von allen Schwierigkeiten — über $Ne/t = eA_{\text{Th}} = I_e = 1,48 \cdot 10^{-6}$ A und $S_0(760 \text{ KeV})^5) \approx 5 \text{ m}^{-1}$ einen Wert von $I_I \approx 1,52 \cdot 10^{-13}$ A.

Aufgrund dieser geringen Ströme bei den gegebenen Randbedingungen bereitet eine vor-Ort-Druckmessung selbst mit anderen Kathodenmaterialien wie Bariumoxid-Paste so große Konstruktionsprobleme, dass sie verworfen wurde.

⁵⁾ Aus Bild A.1 auf der vorherigen Seite interpoliert

Anhang B

Die Vorgehensweise beim Schleusen

Das Ein- und Ausschleusen des Halters bedarf einer besonderen Vorgehensweise. Die Zuordnung der Ventile ist aus Bild 3.3 auf Seite 26 ersichtlich.

Zuerst muss sichergestellt sein, dass das Absperrventil S1 direkt am Halter geschlossen ist, wobei man generell aufpassen muss, die Ventile nicht zu überziehen. Dann wird der Halter mit dem flexiblen Schlauch und dem Adapterstück wie gewohnt eingeschleust. Nun muss die euzentrische Höhe eingestellt werden und erst dann die Rohrverschraubung mit dem Rest des Aufbaus verbunden werden. Als Trennglied sollte die Seite des Adapters gewählt werden, in der das steife Rohr steckt, da dies bei Abnutzung günstiger auszutauschen ist. Die Swagelok®-Rohrverschraubung soll von fingerfest noch 90° angezogen werden.

Dann müssen das Feindosierventil D und das Absperrventil S3 zur Pumpe hin voll geöffnet werden. Das Belüftungsventil und das Absperrventil S2 zum Behälter sollten geschlossen sein. Nun muss 30 Minuten vorevakuiert werden. Kurz vor dem Beenden des Abpumpens sollte für ca. eine Minute der Chemikalienbehälter ebenfalls abgesaugt (nicht zu lange, da dabei Material verloren geht) und wieder geschlossen werden. Dann wird das Absperrventil S3 zur Pumpe hin geschlossen und das Belüftungsventil vor dem Abschalten der Pumpe geöffnet. Dies verhindert, dass mit der Zeit Öl von der Pumpe in den Schlauch steigt.

Jetzt kann mit dem Evakuieren über die Säule des CM30 begonnen werden. Dazu schließt man das Dosierventil (es sperrt allerdings nicht ab und hat eine Überzugssicherung) und öffnet dann vorsichtig bei noch abgeschaltetem Strahl das Ventil S1 am Halter. Dadurch kann der IGP-Wert¹⁾ durchaus auf 50 ($5,5 \cdot 10^{-4}$ Pa) ansteigen, sollte aber innerhalb von fünf bis zehn Minuten wieder auf den ursprünglichen Wert abfallen (Genaueres dazu in 4.1.2, S. 36). Dann kann das Dosierventil langsam voll aufgedreht werden. Nun dauert es meist eine halbe Stunde, bis der Ursprungs-IGP-Wert in etwa wieder erreicht ist.

¹⁾ logarithmischer Druckwert, Umrechnung über Graph D.7, S. 73

Ist es so weit, wird das Dosierventil wieder ganz geschlossen und dafür das Ventil S2 zum Behälter langsam geöffnet. Dabei muss der IGP-Wert beobachtet und im Notfall das Absperrventil S1 am Halter geschlossen werden. Stellt man fest, dass der IGP-Wert wieder sinkt, kann man schrittweise das Dosierventil öffnen. Nun sollte man dem System Zeit geben, sich auf ein Flussgleichgewicht zwischen Pumpleistung und Gaszstrom einzustellen. Die Drücke der Gleichgewichte schwanken ohne Veränderung der Dosierventileinstellung über Tage beobachtet (bedingt durch Temperaturschwankungen des Labors) um bis zu 7 IGP-Werte. Die niedrigsten Werte mit Diisennonacarbonyl ($\text{Fe}_2(\text{CO})_9$) und einem ohne flüssigen Stickstoff gekühlten Kühlfinger sind ein Ursprungswert von 12 ($1,9 \cdot 10^{-5}$ Pa), ein Gleichgewicht im Bereich von 20 ($4,0 \cdot 10^{-5}$ Pa) bei voll geöffnetem Dosierventil und bei zugedrehtem um 15 ($2,5 \cdot 10^{-5}$ Pa). Hat man ein Gefühl für die Druckänderungen bekommen, kann man auch schon während des Öffnens des Dosiervents kontaminieren, muss dabei aber die Zuleitung nachregeln. Beim Ausschleusen geht man in umgekehrter Reihenfolge vor, wobei man darauf achten sollte, dass das Dosierventil voll und das Belüftungsventil zum Teil geöffnet sind.

Anhang C

Ansatz zur Bestimmung der Desorptionstemperatur von $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$

Zur groben Abschätzung des Temperaturbereichs, in dem $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ unter dem in der Probenkammer herrschenden Druck vom Kühlfinger desorbiert (oder beim Abkühlen adsorbiert) wird, wurden Druckverläufe aufgenommen.

Abbildung C.1 zeigt den Verlauf der IGP-Werte beim Abkühlen des Kühlfingers mit flüssigem Stickstoff und beim langsamen Erwärmen auf Raumtemperatur. Darin vorkommende Druckmaxima sind bedingt durch die von der steigenden Temperatur abhäng-

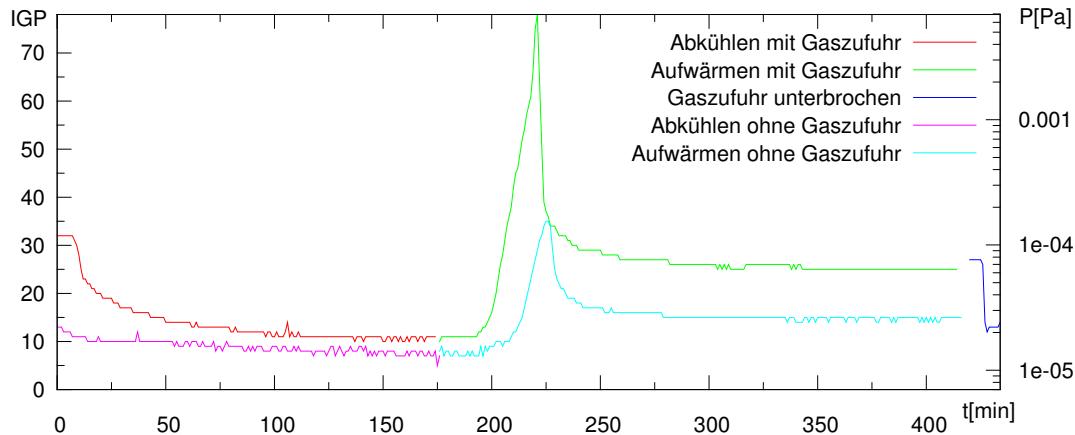


Abbildung C.1: Temperaturabhängige Druckverläufe

Druckverläufe vom Abkühlen mit flüssigem Stickstoff und anschließendem Aufwärmen auf Zimmertemperatur mit und ohne Gaszufuhr von $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$; Messintervall ca. 1 Minute. Bis die Gaszufuhr unterbrochen wurde, stieg über einige Stunden der Druck etwas an. Das führte zu dem Sprung (blauer Abschnitt)

gige Desorption verschiedener Gase vom Kühlfinger und anschließendem Druckabfall durch das Abpumpen des Gases. Wäre ein zusätzliches Druckmaximum zu erkennen, das $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ zu geschrieben werden kann, würde es Aufschluss darüber geben, in welchem Temperaturbereich (über das Verhältnis der Zeiten zu anderen Maxima bekannter Stoffe) $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ vom gekühlten Kühlfinger desorbiert wird. Da der Temperaturanstieg trotz bestehender Isolation des Stickstoffbehälters zu schnell geschieht, als dass das Vakuumsystem den überhöhten Druck wieder senkt bevor die Desorption eines anderen Stoffes einsetzt, um Druckmaxima voneinander zu trennen, kommt nur ein Maximum zustande. Eine Aussage über den Temperaturbereich der Desorption von $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ ist damit nicht machbar. Ein langsameres, kontrolliertes Aufwärmen ist nötig, um die Maxima voneinander zu trennen. Dazu bedarf es eines der Bedeutsamkeit unangemessenen hohen Aufwands und wurde deshalb nicht durchgeführt.

Anhang D

Bilder, Graphen

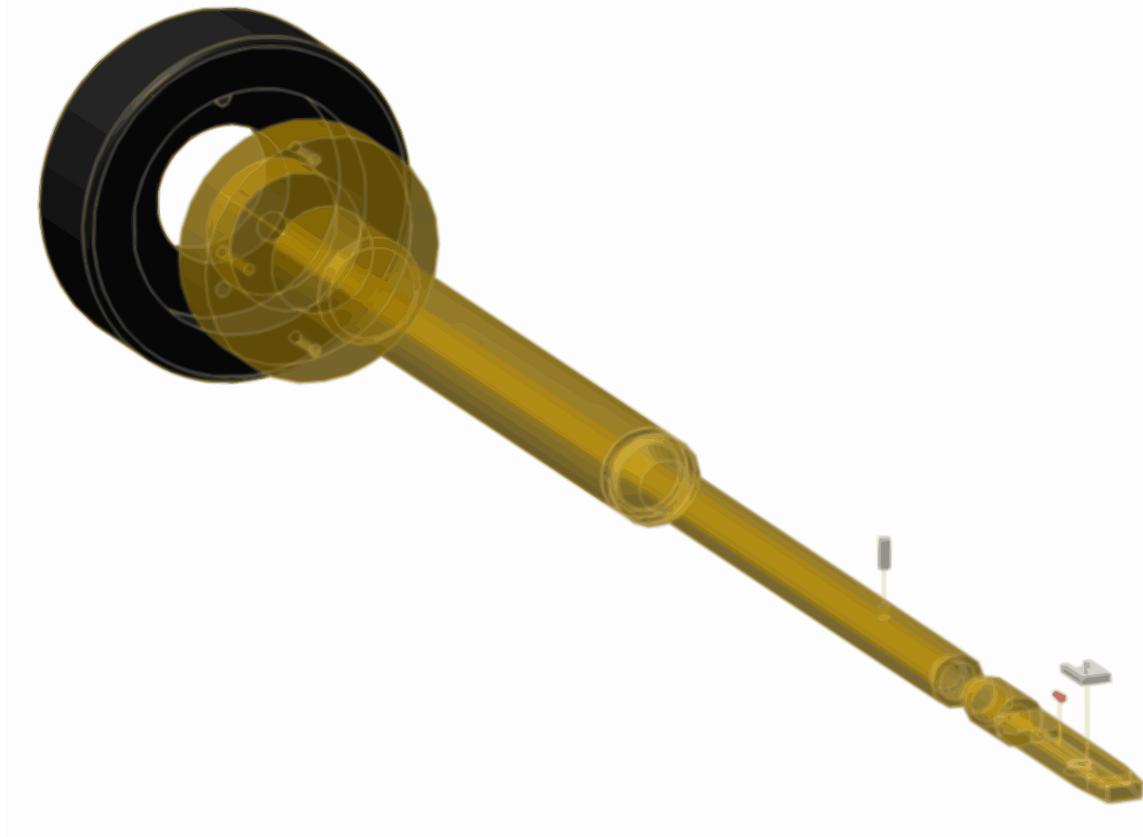


Abbildung D.1: Explosionsdarstellung des Probenthalters
Schematische Darstellung und Beschreibung in 3.1.2, S. 27; erstellt mit Inventor [Autodesk 9]

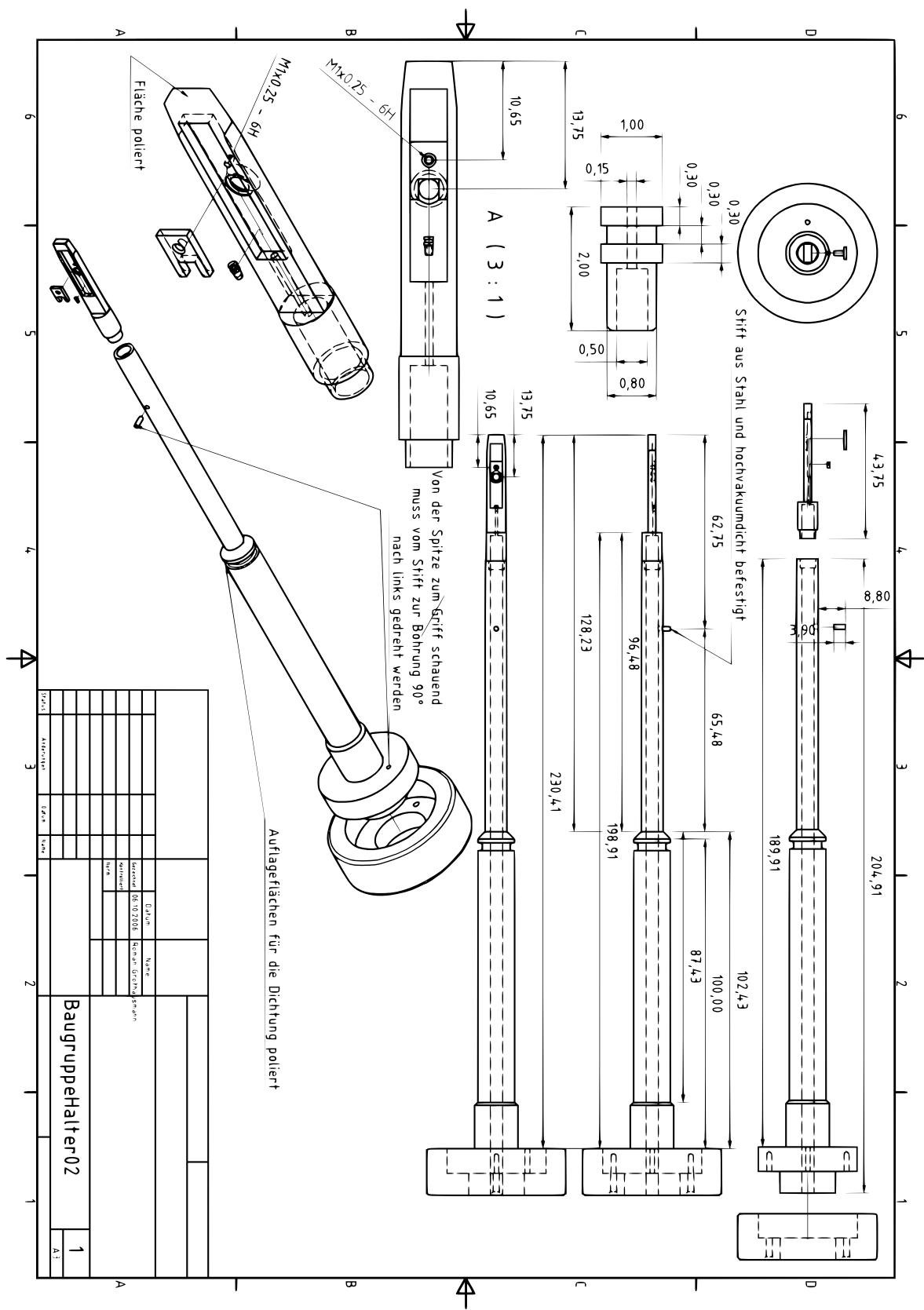


Abbildung D.2: Konstruktionszeichnung des Probenhalters I

Schematische Darstellung und Beschreibung in 3.1.2, S. 27; erstellt mit Inventor [Autodesk 9]

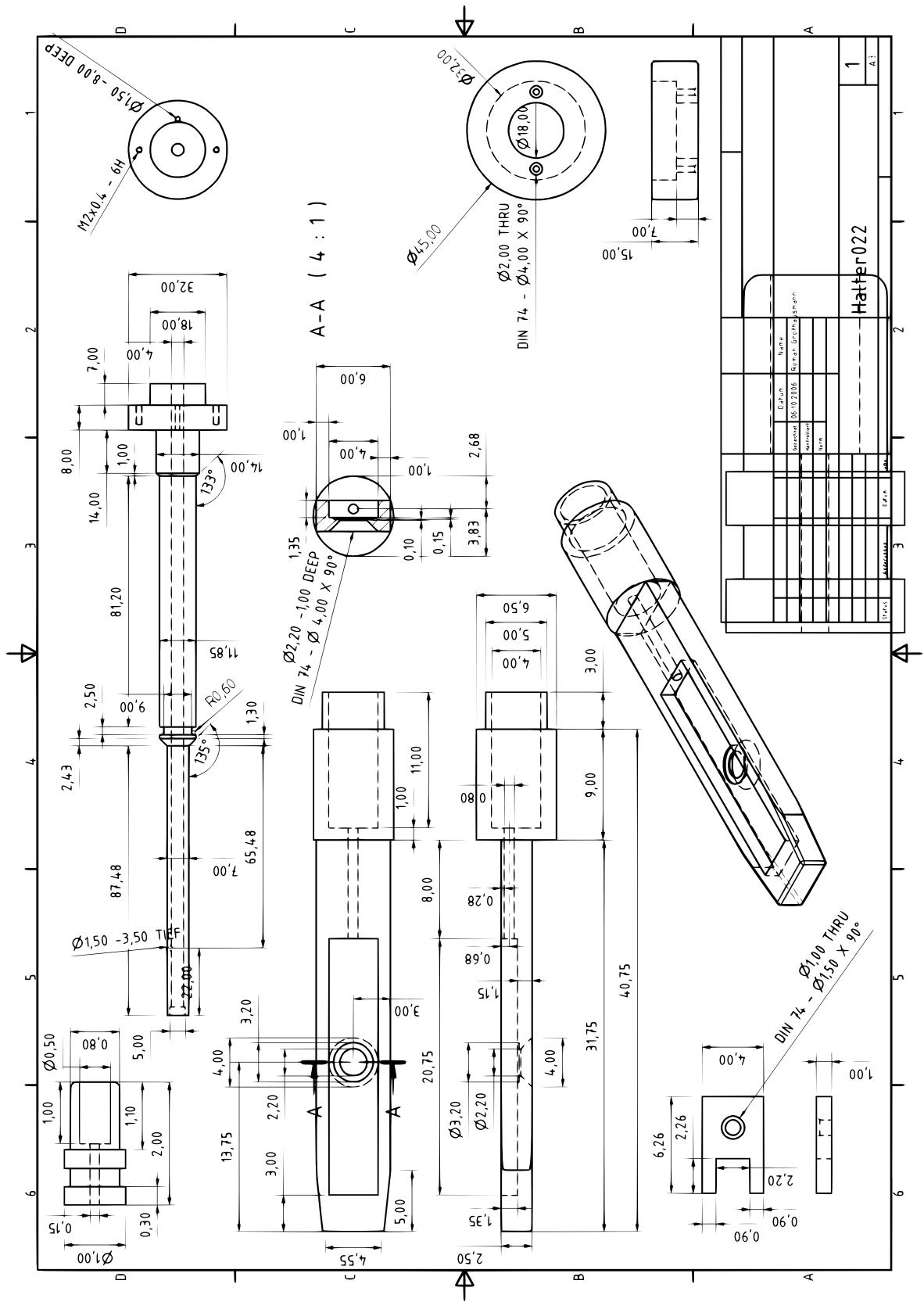
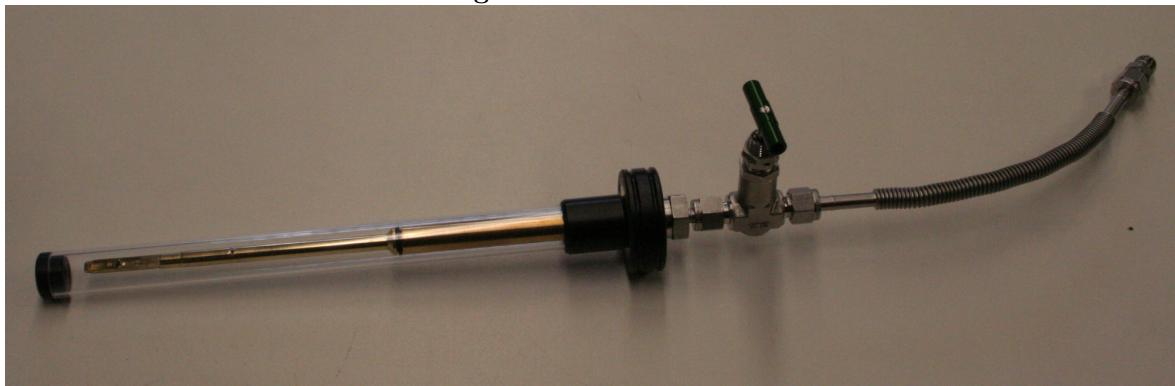


Abbildung D.3: Konstruktionszeichnung des Probenhalters II

Schematische Darstellung und Beschreibung in 3.1.2, S. 27; erstellt mit Inventor [Autodesk 9]

Abbildung D.4: Foto des Versuchsaufbaus

Schematische Darstellung in 3.1 auf Seite 23 zu sehen.

Abbildung D.5: Foto des Probenhalters

Schematische Darstellung in 3.2 auf Seite 24 zu sehen.

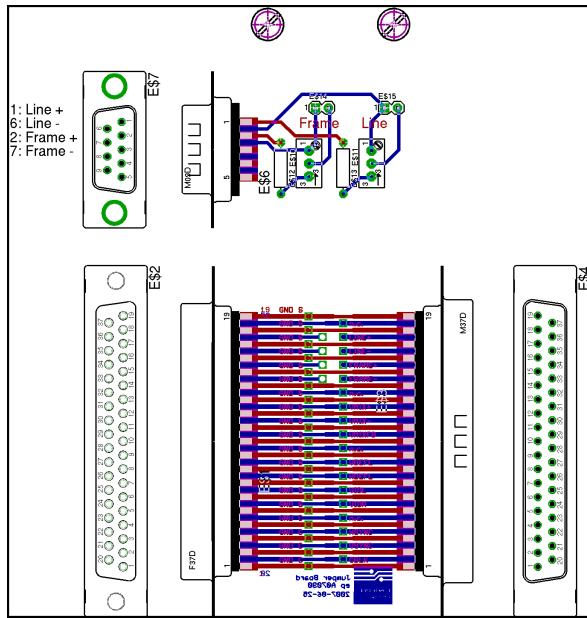


Abbildung D.6: EDAX-Anschlussadapter

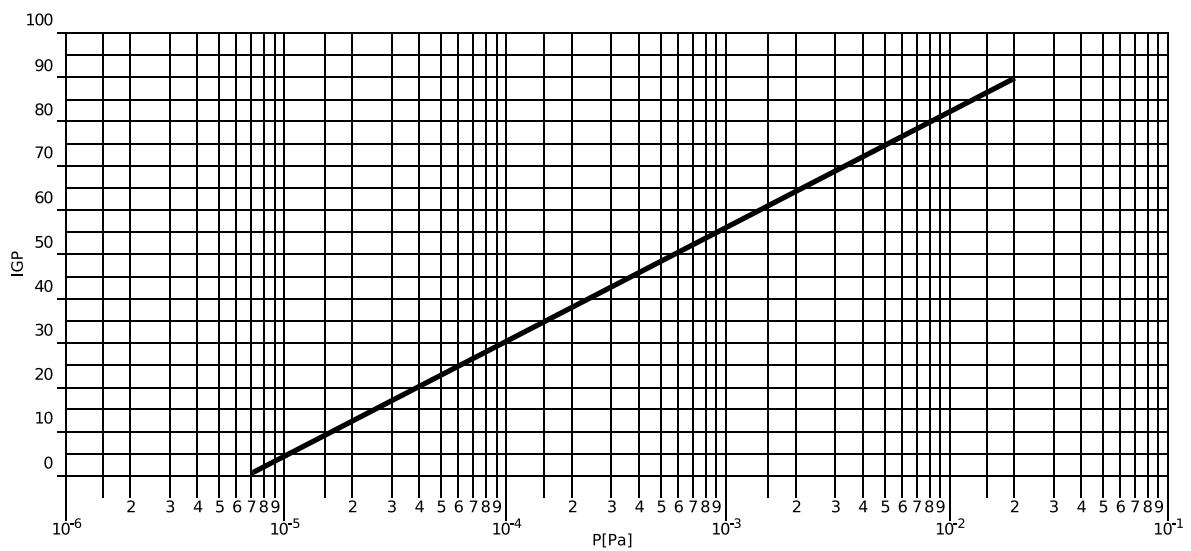


Abbildung D.7: IGP-Werte (P_4) zu Pascal

Aus [Philips Analytical 2006, S. 12-100], nachbearbeitet mit inkscape [Inkscape-Team 045d]

Quellen

- [Acros Organics 2000] ACROS ORGANICS: *Dieisennonacarbonyl Sicherheitsdatenblatt.* [http://www.acros.com/DesktopModules/Acros_Search_Results/Acros_Search_Results.aspx?search_type=MSDS2&tg=29&search=\(field29.9=1020664+or+field29.4=15321514\)+and+Field29.8=EN&for=acro2&sup=AcrosEU&lang=EN](http://www.acros.com/DesktopModules/Acros_Search_Results/Acros_Search_Results.aspx?search_type=MSDS2&tg=29&search=(field29.9=1020664+or+field29.4=15321514)+and+Field29.8=EN&for=acro2&sup=AcrosEU&lang=EN). Version: 2000
- [Acros Organics 2004] ACROS ORGANICS: *Triisendodecacarbonyl Sicherheitsdatenblatt.* [http://www.acros.com/DesktopModules/Acros_Search_Results/Acros_Search_Results.aspx?search_type=MSDS2&tg=29&search=\(field29.9=1037729+or+field29.4=17685528\)+and+Field29.8=EN&for=acro2&sup=AcrosEU&lang=EN](http://www.acros.com/DesktopModules/Acros_Search_Results/Acros_Search_Results.aspx?search_type=MSDS2&tg=29&search=(field29.9=1037729+or+field29.4=17685528)+and+Field29.8=EN&for=acro2&sup=AcrosEU&lang=EN). Version: 2004
- [Alfa-Aesar 2006] ALFA-AESAR: *Dieisennonacarbonyl Sicherheitsdatenblatt.* [http://www.alfa-chemcat.com/daten_msds/D/13062_-_Nonacarbonyldiiron_\(D\).pdf](http://www.alfa-chemcat.com/daten_msds/D/13062_-_Nonacarbonyldiiron_(D).pdf). Version: 2006
- [Alfa-Aesar 2007] ALFA-AESAR: *Triisendodecacarbonyl Sicherheitsdatenblatt.* <http://www.alfa.com/MSDSPDF/English/13059.pdf>. Version: 2007
- [Balzers AG 1988] BALZERS AG: *MED-010 Betriebsanweisung.* 3. Fürstentum Liechtenstein, 6 1988
- [Bruk u. a. 2005] BRUK, M. A.; ZHIKAREV, E. N.; GRIGOR'EV, E. I.; SPIRIN, A. V.; KAL'NOV, V. A.; KARDASH, I. E.: Focused electron beam-induced deposition of iron- and carbon-containing nanostructures from triiron dodecacarbonyl vapor. In: *High Energy Chemistry* 39 (2005), März, Nr. 2, S. 65–68. <http://dx.doi.org/10.1007/s10733-005-0015-4> – DOI 10.1007/s10733-005-0015-4
- [DECHEMA 2007] DECHEMA, Gesellschaft für Chemische Technik und Biotechnologie e.V.: *DETERM, numerische Datenbank mit thermophysikalischen Stoffdaten*, 2007. <http://i-systems.dechema.de/detherm/mixture.php>
- [Djenizian u. Schmuki 2006] DJENIZIAN, T.; SCHMUKI, P.: Electron beam lithographic techniques and electrochemical reactions for the micro- and nanostructuring

of surfaces under extreme conditions. In: *Journal of Electroceramics* 16 (2006), Februar, Nr. 1, S. 9–14. <http://dx.doi.org/10.1007/s10832-006-0902-1>. – DOI 10.1007/s10832-006-0902-1

[Egerton 1996] EGERTON, R. F.: *Electron Energy-Loss Spectroscopy in the Electron Microscope*. 2. New York: Plenum Press, 1996

[Grifoni u. a. 2004] GRIFONI, M. u. a.: *Seminar Quantum Computing*. WS 2004. – Fakultät Physik, Universität Regensburg

[Gründmayer 2004] GRÜNDMAYER, Jürgen: *Magnetfeldspulenprobenhalter*, 2004. – Konstruktionszeichnung

[Kuchling 1996] KUCHLING, Horst: *Taschen Buch der Physik*. 16. Leipzig: Fachbuchverlag Leipzig, 1996

[Liu u. a. 2005] LIU, Z.Q.; MITSUISHI, K.; FURUYA, K.: Three-dimensional nanofabrication by electron-beam-induced deposition using 200-keV electrons in scanning transmission electron microscope. In: *Springer Berlin / Heidelberg* 80 (2005), April, Nr. 7. <http://dx.doi.org/10.1007/s00339-004-2999-x>. – DOI 10.1007/s00339-004-2999-x

[Philips Analytical 1989] PHILIPS ANALYTICAL, Electron Optics: *Operating Instructions CM30*. 1 Auflage. Eindhoven, Netherlands, 1989

[Philips Analytical 1997] PHILIPS ANALYTICAL, Industrial & Electro-acoustic Systems: *Singel Tild Holder*. Eindhoven, Netherlands, 1997. – Konstruktionszeichnung

[Philips Analytical 2006] PHILIPS ANALYTICAL, Industrial & Electro-acoustic Systems: *CM Series Electronics Vol. 2*. Eindhoven, Netherlands, April 2006. – CM series electronics vol 2.pdf

[Reimer 1984] REIMER, Ludwig: *Transmission Electron Microscopy*. Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, 1984

[Ressier u. a. 2007] RESSIER, L.; GRISOLIA, J.; MARTIN, C.; PEYRADE, J.P.; VIALLET, B.; VIEU, C.: Fabrication of planar cobalt electrodes separated by a sub-10 nm gap using high resolution electron beam lithography with negative PMMA. In: *ultramicroscopy* 107 (2007), S. 985–988

[Scheer 2007] SCHEER, M.: (*Professor an der Fak. Chemie, Universität Regensburg*). 2007. – Mündliche Mittteilung

[Shimojo u. a. 2004] SHIMOJO, M.; TAKEGUCHI, M.; TANAKA, M.; MITSUISHI, K.; FURUYA, K.: Electron beam-induced deposition using iron carbonyl and the effects of heat treatment on nanostructure. In: *Applied Physics A: Materials Science &*

Processing 79 (2004), Dezember, Nr. 8, S. 1869–1872. <http://dx.doi.org/10.1007/s00339-004-2952-z> – DOI 10.1007/s00339-004-2952-z

[Silvis-Cividjian u. a. 2002] SILVIS-CIVIDJIAN, N.; HAGEN, C. W.; LEUNISSEN, L. H. A.; KRUIT, P.: The role of secondary electrons in electron-beam-induced-deposition spatial resolution. In: *Microelectronic Engineering* 61-62 (2002), S. 693–699. [http://dx.doi.org/10.1016/S0167-9317\(02\)00515-4](http://dx.doi.org/10.1016/S0167-9317(02)00515-4). – DOI 10.1016/S0167-9317(02)00515-4

[Stiller u. Combé 2005] STILLER, Olaf; COMBÉ, Nicolas: *Nanotechnologie - Die zweite industrielle Revolution*. April 2005. – Theodor Heuss Akademie, Gummersbach

[Takeguchi u. a. 2006a] TAKEGUCHI, M.; SHIMOJO, M.; K. FURUYA, R. C.: Fabrication of a nano-magnet on a piezo-driven tip in a TEM sample holder. In: *Journal of Materials Science* (2006), April. <http://dx.doi.org/10.1007/s10853-006-7825-8>. – DOI 10.1007/s10853-006-7825-8

[Takeguchi u. a. 2006b] TAKEGUCHI, M.; SHIMOJO, M.; MITSUISHI, K.; TANAKA, M.; CHI, R.; FURUYA, K.: Fabrication of nanostructures with different iron concentration by electron beam induced deposition with a mixture gas of iron carbonyl and ferrocene, and their magnetic properties. In: *Journal of Materials Science* 41 (2006), Juli, Nr. 14, S. 4532–4536. <http://dx.doi.org/10.1007/s10853-006-0091-y>. – DOI 10.1007/s10853-006-0091-y

[Takeguchi 2005] TAKEGUCHI, Masaki: Position and size controlled fabrication of nm-sized structures with intense focused electron beam (gas deposition with fe-stem/tem). Vortrag in Kasteel Vaalsbroek, Niederlande, 29. September 2005. – Fotos vom Vortrag von J. Zweck

[Tanaka u. a. 2004] TANAKA, M.; SHIMOJO, M.; MITSUISHI, K.; FURUYA, K.: The size dependence of the nano-dots formed by electron-beam-induced deposition on the partial pressure of the precursor. In: *Applied Physics A: Materials Science & Processing* 78 (2004), März, Nr. 4, S. 543–546. <http://dx.doi.org/10.1007/s00339-003-2394-z>. – DOI 10.1007/s00339-003-2394-z

[Wutz u. a. 2000] WUTZ, Max; ADAM, Hermann; WALCHER, Wilhelm; JOUSTEM, Karl: *Handbuch Vakuumtechnik*. Braunschweig/Wiesbaden: Vieweg, 2000

[Xie u. a. 2006] XIE, Guoqiang; SONG, Minghui; KAZUO FURUYA, Kazutaka M.: Characterization of nanometer-sized Pt-dendrite structures fabricated on insulator Al₂O₃ substrate by electron-beam-induced deposition. In: *Journal of Materials Science* 41 (2006), Mai, Nr. 9, S. 2567–2571. <http://dx.doi.org/10.1007/s10853-006-7769-z>. – DOI 10.1007/s10853-006-7769-z

[Zhang u. a. 2006] ZHANG, W.; SHIMOJO, M.; TAKEGUCHI, M.; FURUYA, K.: Electron beam-induced formation of nanosized α -Fe crystals. In: *Journal of Materials Science* 41 (2006), Mai, Nr. 9, S. 2577–2580. <http://dx.doi.org/10.1007/s00339-003-2394-z>. – DOI 10.1007/s00339-003-2394-z

[Zweck 1992] ZWECK, Josef: *Moderne elektronenmikroskopische Untersuchungsmethoden in der Festkörperphysik*. Regensburg, 1992. – Habilitationsschrift

Programmverzeichnis

- [Autodesk 9] AUTODESK: *Autodesk Inventor*. <http://www.autodesk.de/>. Version: 9.
– 3D CAD-Software
- [Bonzini u. a. 412] BONZINI, Paolo u. a.: *GNU sed*. <http://sed.sourceforge.net/>.
Version: 4.1.2. – sed ist ein "stream editor"
- [Borland 60] BORLAND: *Turbo Pascal*. <http://dn.codegear.com/article/20803>.
Version: 6.0. – TP ist eine integrierte Entwicklungsumgebung für Pascal
- [Freed u. a. 361] FREED, Les; GARBERS, Jeff u. a.: *xtalk (CROSSTALK - XVI)*. 3.61.
– xtalk ist ein Geräte-Kommunikationsprogramm für DOS.
- [FSF 412] FSF, (Free Software Foundation): *GNU Compiler Collection*. <http://gcc.gnu.org/>. Version: 4.1.2. – GCC beinhaltet einen C-Compiler
- [GIMP-Team 2215] GIMP-TEAM: *GNU Image Manipulation Program*. <http://www.gimp.org/>. Version: 2.2.15. – Programm zum Bearbeiten von Pixelgraphiken
- [Inkscape-Team 045d] INKSCAPE-TEAM: *Inkscape*. <http://www.inkscape.org/>.
Version: 0.45+devel. – Inkscape ist ein vektorbasiertes Grafikprogramm
- [Meilhaus 207] MEILHAUS: *ME-4000*. http://sourceforge.net/project/showfiles.php?group_id=18923&package_id=84182. Version: 2.0.7. – Dies ist
der DAC-Karten Treiber von sourceforge. Es gibt einen anderen: <http://www.meilhaus.de/fileadmin/upload/download/products/me-ids/meIDS.tar.bz2>
- [Philips Analytical 40] PHILIPS ANALYTICAL, Industrial & Electro-acoustic Systems:
CM Remote Control. 4.0. – CM Remote Control enthält Treiber und Programme
für die CM30-RS232-Schnittstelle
- [Torvalds u. a. 2621] TORVALDS, Linus; FREE SOFTWARE FOUNDATION u. a.: *GNU-Linux*. 2.6.21.5. – <http://www.kernel.org/> und <http://www.gnu.org/>
- [Williams u. a. 43] WILLIAMS, Thomas; KELLEY, Colin u. a.: *Gnuplot*. <http://www.gnuplot.info/index.html>. Version: 4.3. – Programm zum Darstellen von Gra-
phen und Messdaten

Abbildungsverzeichnis

1.1	Nanostabmagnet	2
1.2	Versuchsprinzip	3
2.1	TEM schematisch	7
2.2	Kontaminationsquerschnitte	13
2.3	Temperaturabhängigkeit der Kontaminationsrate	16
2.4	$\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ Strukturformel	17
2.5	$\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ Strukturformel	17
2.6	Probendriftproblem	19
2.7	Endpunktproblem	20
3.1	Versuchsaufbau, schematisch	23
3.2	Probenhalter, schematisch	24
3.3	Gaszuleitung, schematisch	26
3.4	Verkabelung	28
4.1	Dosierventilkennlinie	35
4.2	Druckverlauf beim Einschleusen	37
4.3	komplexes STEM-Bild	38
4.4	STEM-Modus Belichtungsreihen	40
4.5	Strom in Abhängigkeit zur Spotsize	41
4.7	SEM-Aufnahmen von kristallinen Flecken	42
4.6	Eisenhaltige Kontaminationsflecken	43
4.8	kleinste TEM-Flecken	44
4.9	SEM-Aufnahmen von dicker Kontamination	45

4.10 Kleinstre Strukturen	46
4.11 Überstehende Kontamination	46
4.12 Kippbilder eines Flecks aus dem TEM-Modus	47
4.13 Auswüchse	49
4.14 EDAX-Messungen von Flecken mit und ohne Gaszuleitung	50
4.15 Abtragung von Kontamination	51
4.16 Analyse des kristallinen Flecks	53
4.17 Analyse eines zweifach belichteten TEM-Flecks	54
4.18 Analyse von STEM-Flecken	55
4.19 Energieverlustspektrum von STEM-Flecken	56
4.20 Leiterbahnen	57
A.1 differentielle Ionisierung S_0	62
C.1 Temperaturabhängige Druckverläufe	67
D.1 Explosionsdarstellung des Probenhalters	69
D.2 Konstruktionszeichnung des Probenhalters I	70
D.3 Konstruktionszeichnung des Probenhalters II	71
D.4 Foto des Versuchsaufbaus	72
D.5 Foto des Probenhalters	72
D.6 EDAX-Anschlussadapter	73
D.7 IGP-Werte (P4) zu Pascal	73

Danksagung

Mein Dank gilt:

- Prof. Dr. J. Zweck für das gestellte Thema und für die Zuversicht, dass ich der Herausforderung gewachsen bin, seine Idee der Schaffung eines neuen Arbeitsbereichs im TEM-Labor zu verwirklichen. Zudem danke ich ihm für die direkte Betreuung und die geduldige Einführung in die Benutzung des CM30,
- Christian Dietrich für die Herstellung und weitere Verarbeitung der ESL-Proben, die Aufnahme der SEM-Bilder, die Hilfe bei der Bestimmung der Leitfähigkeit und für das Korrekturlesen meiner Arbeit,
- Jürgen Gründmayer, Christian Hurm, Martin Beer, Marcello Soda für die Hilfe und Unterstützung im Labor, die Anregungen zur Arbeit und für das Korrekturlesen der einzelnen Kapitel,
- Olga Ganitcheva für die Unterstützung und Einweisung im Labor,
- Prof. Dr. M. Scheer für die Beratung bezüglich der Metallcarbonyle,
- Dr. U. Vogel für die Abfüllung der Chemikalien,
- der Mechanikwerkstatt für die Hilfe bei der Konstruktion, die Fertigung des Halters, und die Einweisungen in den Gebrauch der Maschinen,
- der Elektronikwerkstatt für die Fertigung der Adapter und die Bereitstellung der Geräte und Bauteile,
- Martin Brunner für das Mitentwickeln der TEM-Fotos,
- Martin Utz für die Hinweise und Ratschläge zum Gebrauch des CM30,
- der gesamten Arbeitsgruppe für die äußerst anregende, heitere Arbeitsatmosphäre und die lehrreichen Stunden,
- der Bayer Studienstiftung und der Friedrich Naumann Stiftung für die Studienförderung,
- ganz besonders meinen Eltern, auf deren Unterstützung ich mich während des gesamten Studiums voll verlassen konnte.

Erklärung

Hiermit erkläre ich, dass ich die Diplomarbeit selbstständig angefertigt und keine Hilfsmittel außer den in der Arbeit angegebenen benutzt habe.

Reichenhall, den 11.11.2007

Roman Grothausmann