

# Mikroskopie und Modifikation von Nanostrukturen mit Helium-Ionen

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades Doktor der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)  
der Fakultät für Physik  
der Universität Bielefeld

Oktober 2019

1. Gutachter: Prof. Dr. Armin Gölzhäuser  
2. Gutachter: Prof. Dr. Andreas Hütten  
vorgelegt von: Daniel Alexander Emmrich

# Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis .....	II
Abkürzungsverzeichnis .....	IV
1 Einleitung .....	1
2 Theoretische Grundlagen und Methoden .....	3
2.1 Das Helium-Ionen-Mikroskop .....	3
2.1.1 Ein Überblick .....	3
2.1.2 Die Gas-Feldionisationsquelle .....	4
2.1.3 Ionenoptik und Auflösungsvermögen .....	9
2.1.4 Strahl-Proben-Interaktion und Signale .....	11
2.1.5 Ladungskompensation .....	17
2.1.6 Materialbearbeitung mit Ionenstrahlen .....	18
2.2 Das Transmissionselektronenmikroskop .....	21
2.2.1 TEM/STEM .....	21
2.2.2 Schichtdickenbestimmung mit EFTEM .....	23
2.3 Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie .....	25
2.3.1 Grundlagen .....	25
2.3.2 Schichtdickenbestimmung mit XPS .....	27
2.4 Raman Spektroskopie .....	28
2.5 Kohlenstoff-Nanomembranen .....	30
2.6 Graphen .....	32
2.7 Austauschverschiebungseffekt .....	33
2.8 Ionenbeschuss-induzierter Austauschverschiebungseffekt .....	34
2.9 Magnetkraftmikroskopie .....	36
2.10 Kerr-Mikroskopie .....	37
3 Transmissionsionenmikroskopie zur Abbildung und Schichtdickenbestimmung dünner Membranen .....	38
3.1 Einleitung .....	38
3.2 Hellfeld-Transmission .....	41
3.3 Dunkelfeld-Transmission .....	46
3.4 Schichtdickenbestimmung mit Dunkelfeld-STIM .....	50
3.5 Schichtdicken im Vergleich mit XPS und EFTEM .....	58
3.6 Fazit .....	67
4 Erzeugung von Nanoporen .....	68
4.1 Einleitung .....	68
4.2 Einfluss von verschiedenen Schreibstrategien .....	70
4.3 Berechnung des Strahlprofils aus dem Nanoporenwachstum .....	76
4.4 Fazit .....	81

---

5	Magnetische Strukturierung von EB-Systemen mit Helium-Ionen .....	82
5.1	Einleitung .....	82
5.2	Strukturierung und Parameter .....	84
5.3	Minimale Strukturgrößen .....	87
5.4	Strukturierung von komplexen Vortex-Strukturen .....	90
5.5	Fazit.....	93
6	Zusammenfassung und Ausblick .....	94
	Anhang .....	98
A	Methoden .....	98
B	Liste der Veröffentlichungen .....	100
	Danksagung .....	103
	Literaturverzeichnis .....	105
	Eidesstattliche Erklärung .....	115

## Abkürzungsverzeichnis

<b>AF</b>	Antiferromagnet
<b>AFM</b>	Atomic Force Microscope
<b>BIV</b>	Best Imaging Voltage
<b>CNM</b>	Carbon Nanomembrane
<b>CVD</b>	Chemical Vapor Deposition
<b>EB</b>	Exchange Bias
<b>EFTEM</b>	Energy Filtered Transmission Electron Microscope
<b>ET</b>	Everhard-Thornley
<b>FIB</b>	Focused Ion Beam
<b>FIM</b>	Field Ion Microscope
<b>FM</b>	Ferromagnet
<b>FWHM</b>	Full Width at Half Maximum
<b>GFIS</b>	Gas Field Ionization Source
<b>HAADF</b>	High Angle Annular Dark Field
<b>HIM</b>	Helium Ion Microscope
<b>LMIS</b>	Liquid Metal Ion Source
<b>MCP</b>	Micro Channel Plate
<b>MFM</b>	Magnetic Force Microscope
<b>MOKE</b>	Magneto Optical Kerr Effect
<b>PSF</b>	Point Spread Function
<b>RBI</b>	Rutherford Backscattered Ion
<b>SAM</b>	Self-Assembled Monolayer
<b>SE</b>	Secondary Electrons
<b>SEM</b>	Scanning Electron Microscope
<b>SPL</b>	Scanning Probe Lithography
<b>STEM</b>	Scanning Transmission Electron Microscopy
<b>STIM</b>	Scanning Transmission Ion Microscopy
<b>SY</b>	Sputter Yield
<b>UHV</b>	Ultra High Vacuum
<b>XPS</b>	X-ray Photoelectron Spectroscopy
<b>ZLP</b>	Zero Loss Peak





# 1 Einleitung

Die Entwicklung der ersten Elektronenmikroskope in den 1930er Jahren von Forschern wie Ernst Ruska, Max Knoll oder Manfred von Ardenne war getrieben vom Überwinden der Auflösungsbegrenzung der damaligen Lichtmikroskope (Knoll und Ruska 1932; Ardenne 1938). Mit der Entwicklung von Mikroschaltkreisen in den späten 1940er Jahren wurde das Elektronenmikroskop zu einem wichtigen Instrument in der noch jungen Halbleiterindustrie. Über Jahrzehnte verhalfen neue Instrumente und Verfahren dazu, dass die Strukturbreite dieser Schaltkreise heutzutage im Nanometerbereich liegt und Computer mit ihnen immer leistungsfähiger und gleichzeitig kostensparender werden.

Eine dieser Techniken ist der fokussierte Ionenstrahl (engl. Focussed Ion Beam, FIB), der zur Analyse (Sekundärionenmassenspektroskopie), Materialmodifikation (Sputtering, Deposition) und Probenherstellung (TEM-Lamellen) weit über die Halbleiterindustrie hinaus eingesetzt wird. Hier ist die Flüssigmetall-Ionenquelle (engl. Liquid Metal Ion Source, LMIS), entwickelt in den frühen 1970er Jahren, die dominierende Ionenquelle. Ihr Siegeszug in den Labors der Wissenschaft und Industrie hat die Erforschung von anderen Ionenquellen in den Hintergrund gedrängt. Die Einführung des Helium-Ionen-Mikroskops (HIM) und sein Erfolg, hat zu einer Renaissance in der Erforschung neuer Ionenquellen wie lasergekühlten Ionenfallen und Flüssigmetall-Legierungsquellen geführt (Steele et al. 2017; Gardner et al. 2019; Bischoff et al. 2016).

Das HIM ist ein Gerät, das sowohl zur Mikroskopie als auch zur Nanofabrikation eingesetzt wird (Economou et al. 2012). Es bietet eine höhere Auflösung bei gleichzeitig größerer Tiefenschärfe und Oberflächensensitivität als ein SEM. In der Nanofabrikation übertrifft es Gallium-FIBs bezüglich der Auflösung durch die Kombination aus besseren Quelleneigenschaften und Strahl-Probe-Interaktion (Hawkes 2012).

In dieser Arbeit wird auf die vielseitigen Anwendungen der Helium-Ionen-Mikroskopie eingegangen. Kapitel 3 beschäftigt sich mit der Transmissionmikroskopie im HIM an Kohlenstoff-Nanomembranen (CNM). Dieses Signal bietet auf nanometerdünnen und isolierenden Membranen wie der CNM einen hohen Kontrast und große Signalstärke. Das Kontrastverhalten des Dunkelfeld-Signals wird intensiv diskutiert. Im Anschluss wird daraus eine Methode abgeleitet, mit der am HIM die Dicke von Membranen bestimmt werden kann.

Das Kapitel 4 beschäftigt sich mit der Fabrikation von Nanoporen in Membranen. Dabei wird auf einigen Membranen das Transmissionssignal aus dem Kapitel 3 genutzt, um die erzeugten Proben zu analysieren. Es werden zwei unterschiedliche Methoden zur Erzeugung von Nanoporen verwendet und mit jeder Methode das Auflösungslimit getestet. Für Punktbestrahlungen wird das Nanoporenwachstum analysiert und eine einfache und auf alle FIB anwendbare Methode vorgestellt, mit der das Ionenstrahlprofil vermessen werden kann.

Im Kapitel 5 wird das Helium-Ionen-Mikroskop zum Schreiben von magnetischen Domänen in Exchange-Bias-Schichtsystemen verwendet. Mit der hohen Auflösung des HIM können Domänen unterhalb der Stabilitätsgrenze geschrieben werden, sodass sie im Schichtsystem keine stabilen Domänen ausbilden können. Hier werden der ein- und zweidimensionale Fall an einem exemplarischen Schichtsystem untersucht und die minimale Größe stabiler Domänen ermittelt. Anschließend wird das HIM verwendet, um komplexe magnetische Strukturen mit vier unterschiedlichen Magnetisierungsrichtungen zu schreiben.

## 2 Theoretische Grundlagen und Methoden

### 2.1 Das Helium-Ionen-Mikroskop

#### 2.1.1 Ein Überblick

Das Helium-Ionen-Mikroskop (HIM) ist ein Abbildungssystem zur Analyse von Oberflächen und dünnen Proben im Vakuum. Es nutzt einen fokussierten Strahl aus Helium-Ionen, der über eine Probe gerastert wird, und ähnelt damit in der Funktionsweise einem Rasterelektronenmikroskop (engl. Scanning Electron Microscope, SEM). Die dabei von der Probe ausgesendeten Signale werden durch Detektoren erfasst und in ein Bild umgesetzt.

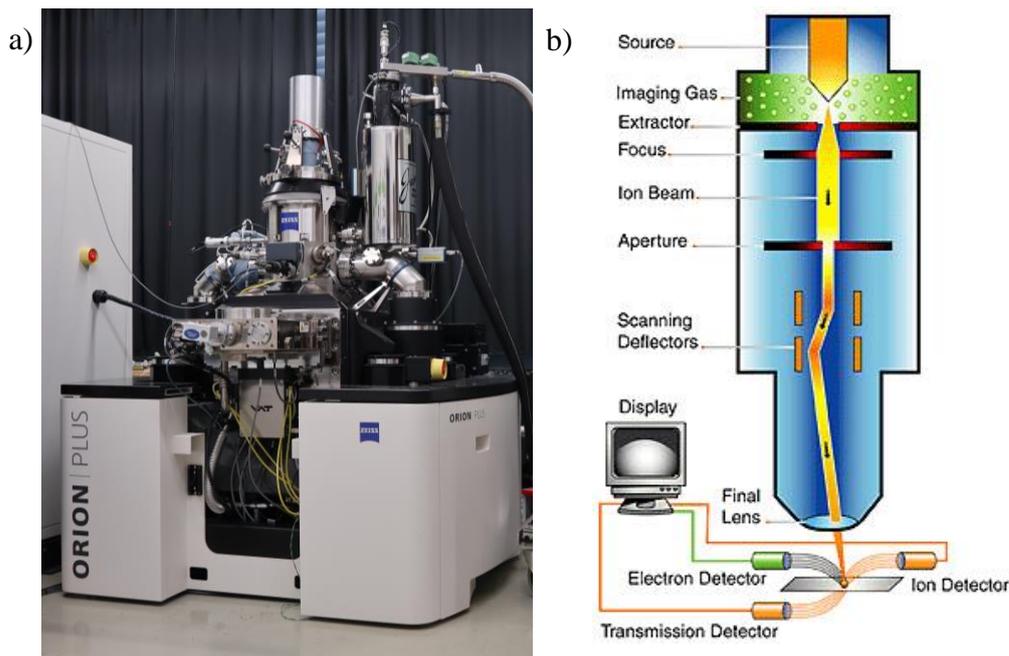


Abbildung 2-1: a) Foto des Helium-Ionen-Mikroskops und b) schematischer Aufbau mit wichtigen Komponenten (aus Morgan et al. 2006)

Abbildung 2-1 a) zeigt das für diese Arbeit verwendete Gerät, ein Zeiss Orion Plus Helium-Ionen-Mikroskop, das für Strukturierungsaufgaben mit einem Raith ELPHY Multi-Beam Pattern Generator ausgestattet ist. Abbildung 2-1 b) gibt einen Überblick über den optischen Aufbau des Mikroskops mit seinen wichtigsten Komponenten. Die Gasfeldionisationsquelle (engl. Gas Field Ionization Source, GFIS) emittiert Strahlen von Helium-

Ionen, aus denen in der Ionenoptik ein Teil der Quellenemission über eine Blende selektiert und für die Fokussierung auf der Probe verwendet wird. In der Probenkammer können typischerweise Sekundärelektronen (SE), rückgestreute Ionen (Rutherford Backscattered Ions, RBI) und bei hinreichend dünnen Proben transmittierte Ionen detektiert werden. Für letztere sind zum aktuellen Zeitpunkt keine dedizierten Transmissionsdetektoren über den Hersteller erhältlich.

### 2.1.2 Die Gas-Feldionisationsquelle

Das HIM ist das erste kommerzielle Mikroskop, in dem eine Gasfeldionisationsquelle verwendet wird und mit dem es möglich ist, diese Quelle wartungsarm zu verwenden. Die Quelle in dem in dieser Arbeit verwendeten HIM ist seit 2010 in Betrieb. Sie ist Grundlage für das hohe Auflösungsvermögen des Mikroskops und hat die Verwendung von Helium-Ionen für die Mikroskopie erst möglich gemacht.

Die Gasfeldionisationsquelle (GFIS) basiert auf dem Prinzip des Feldionenmikroskops (FIM). Dieses wurde in den 1950er Jahren entwickelt und ist das älteste Verfahren zur direkten Abbildung von Oberflächenatomen (Henzler und Göpel 1994). Es besteht aus einer scharf geätzten, kryogen-gekühlten Metallnadel vor einem Leuchtschirm im Vakuum. Über ein eingeleitetes Bildgas, das an der Spitze ionisiert, wird ein Abbild der Spitze auf dem Leuchtschirm erzeugt. Die Nadel wird gegenüber dem Leuchtschirm positiv geladen, während ein Edelgas als Bildgas in die Kammer bei einem Druck von  $10^{-3}$  bis  $10^{-2}$  Pa eingeleitet wird. Eine Potentialdifferenz im Kilovoltbereich zwischen Nadel und Schirm führt zu hohen Feldstärken am unmittelbaren Ende der Spitze. Die Feldstärken sind ausreichend, um die neutralen Gasatome an der Spitzenspitzenoberfläche zu ionisieren. Sie werden auf den Leuchtschirm beschleunigt und bilden auf diesem ein Bild der Spitzenspitzenoberfläche (vgl. Abbildung 2-2 a und b). Das elektrische Feld ist auf einer monokristallinen Spitze besonders an atomaren Stufen erhöht und erreicht hier Werte von 3-5 V/Å. Solche Feldstärken verändern das Potential eines im Gasatom gebundenen Elektrons so stark, dass dieses die nun endliche Tunnelbarriere überwinden kann und in das Leitungsband Spitze übergeht (siehe Abbildung 2-2 c). Dieser Vorgang wird Feldionisation genannt. Die Ionisationswahrscheinlichkeit ist abstandsabhängig. Ist der Abstand des Gasatoms zur Spitze zu gering, liegen die Energieniveaus im Atom unterhalb der Fermikante des Festkörpers und ein Tunneln in einen unbesetzten Zustand ist nicht mehr möglich

(Henzler und Göpel 1994). Vergrößert sich der Abstand, sinkt die Tunnelwahrscheinlichkeit exponentiell. Beide Beschränkungen sorgen dafür, dass die Ionenemission stark auf exponierte Atome lokalisiert ist und sich auf Volumina mit einem Durchmesser unterhalb der Gitterkonstante und einer Dicke von  $0,3 \text{ \AA}$  beschränken (Morgan et al. 2006). So können in einem FIM-Bild einzelne Atome voneinander unterschieden werden. Die geringe Dicke dieser Ionisationsscheibe hat Einfluss auf die Energieverteilung, mit der Ionen emittiert werden. Ionen, die in größerem Abstand zur Spitze ionisiert werden, haben eine geringere Energie. Das Tunnelverhalten und der abrupte Einbruch an der Fermikante lassen sich in der Energieverteilung der Ionen wiederfinden und führt zu einer sehr geringen Energiebandbreite von  $1 \text{ eV}$  (vgl. Abbildung 2-2 d).

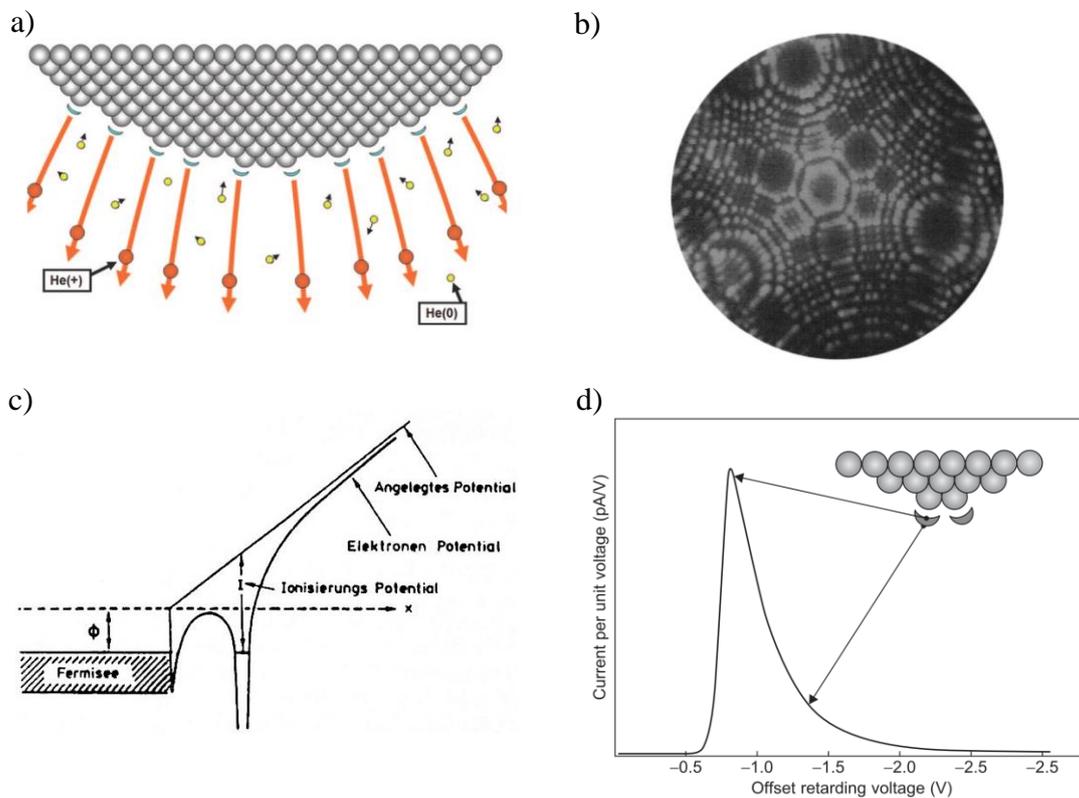


Abbildung 2-2: a) Darstellung des Ionisationsprozesses in einem FIM: Neutrale Helium-Atome (gelb) geben im hohen elektrischen Feld der Ionisationsscheiben (blau) ein Elektron an die Spitze ab und werden als Ionen (rot) von der Spitze wegbeschleunigt (Ward et al. 2006). b) Emissionsmuster auf dem Leuchtschirm eines FIM (Ward et al. 2006) c) Potentiellandschaft für ein Elektron aus einem Atom bei Abstand mit höchster Ionisationswahrscheinlichkeit (aus Henzler und Göpel 1994) d) Energieverteilung von Helium-Ionen, resultierend aus der Dicke der Ionisationsscheibe (Hawkes 2012)

Die Wahl des Spitzenmaterials fällt meist auf Wolfram, da dieses bei den benötigten, hohen Feldstärken stabil bleibt und erst ab einer Feldstärke von  $5 \text{ V/\AA}$  zur Feldverdamp-

fung neigt. Für den FIM-Betrieb ist es notwendig, dass die Feldverdampfung des Spitzenmaterials später einsetzt als die Feldionisation des Bildgases. Feldverdampfung wird genutzt, um die Spitzenform Atom für Atom zu manipulieren, indem geeignete Spannungspulse angelegt werden. Hierbei werden ein oder mehrere Spitzenatome durch das hohe Feld ionisiert und von der Spitze weg beschleunigt und somit die Spitze in eine gewünschte Form gebracht.

Die Betrachtung des FIM hat gezeigt, dass Ionenstrahlen mit sehr guter Monochromatizität erzeugt werden können, deren Quellregionen stark lokalisiert sind. Dies sind wünschenswerte Eigenschaften einer Quelle für Ionenmikroskopie und führte schon früh zu Überlegungen, das FIM als Feldionisationsquelle zu nutzen, um nicht mehr die Spitze selbst, sondern mit einem fokussierten Ionenstrahl andere Proben zu untersuchen (Müller 1960).

Im Gegensatz zum FIM möchte man bei einer Gasfeldionisationsquelle die Helium-Ionen über eine Ionenoptik von einer einzigen Ionisationsscheibe beziehen. Um den Strahlstrom zu erhöhen, muss die Anzahl der Ionisationsscheiben verringert werden, da das vorhandene Bildgas unter allen Ionisationsscheiben aufgeteilt wird. Die optimale Spitzengeometrie besteht aus einer Spitze, die nicht mehr rund ist, sondern eine dreiseitige Pyramide mit drei Atomen an der unmittelbaren Spitze, dem Trimer, bildet (vgl. Abbildung 2-3).

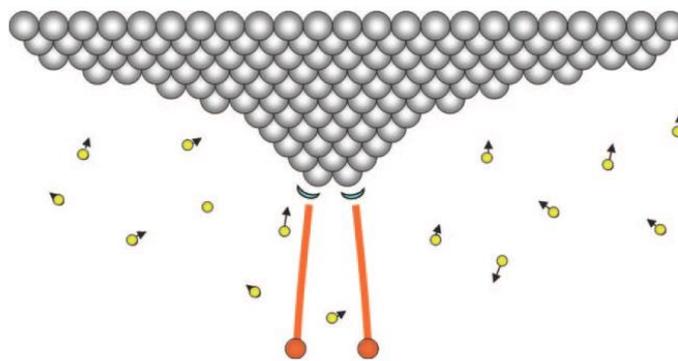


Abbildung 2-3: Optimierte Spitzengeometrie für eine GFIS (Ward et al. 2006)

Die Entwicklung eines Spitzenformungsprozesses, der ohne erweiterte FIM-Kenntnisse des Benutzers auskommt und routinemäßig, softwaregesteuert durchgeführt werden kann, war ein Durchbruch für eine kommerzielle Gasfeldionisationsquelle.

Da eine solche Quelle über einen langen Zeitraum stabil betrieben werden muss, darf keine Kontamination an der Spitze auftreten. Adsorbierte Fremdatome können die Emission oder die Form der Spitze verändern, sodass ein Erreichen der Quellregion unterbunden werden muss. Helium besitzt mit 24,6 eV die größte Ionisationsenergie im Periodensystem und ist daher das bevorzugte Bildgas für den Betrieb einer Gasfeldionisationsquelle (Hlawacek und Götzhäuser 2016, S. 40). Zur Ionisation muss die Feldstärke am Trimer  $4,4 \text{ V/\AA}$  betragen, so dass Verunreinigungen im Vakuum bereits vor dem Erreichen des Trimers ionisiert werden (Müller und Young 1961). Vergleicht man die Ionisationsenergien aller bekannten Elemente im Periodensystem (siehe Abbildung 2-4), so fällt auf, dass Helium und Neon die höchsten Energien haben – beide Gase sind in Feldionisationsquellen bereits zur Marktreife gebracht worden (Livengood et al. 2011). Angetrieben durch den Erfolg des HIM gibt es jüngste Bestrebungen andere Gase in Ionenquellen zu verwenden, dazu zählen Wasserstoff (Matsubara et al. 2016), aber auch Stickstoff, Argon, Krypton und Xenon (Lai et al. 2017; Shichi et al. 2019).

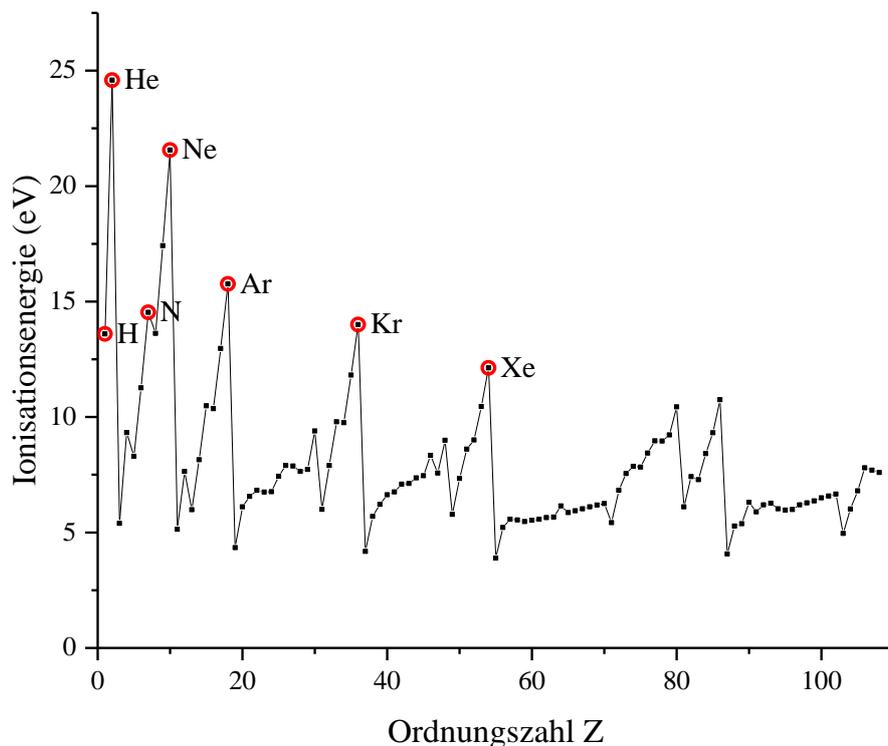


Abbildung 2-4: Ionisationsenergien der Elemente im Periodensystem: Gase, die bereits in einer GFIS verwendet wurden, sind rot markiert (Daten für Plot entnommen aus Kramida und Ralchenko 1999).

Hier bietet sich Wasserstoff als leichtes Ion zur Benutzung der Quelle als Mikroskop an, während besonders die schweren Elemente für Materialbearbeitung wie Sputtering geeignet wären. Diese Quellen erfordern je nach Bildgas niedrigere Feldstärken, sodass die Reinheit und damit die Langzeitstabilität der Quelle herausfordernder werden.

Beim Betrieb einer Gasfeldionisationsquelle hat die Spannung zwischen Extraktor und Nadel Einfluss auf den Strahlstrom einer Ionisationsscheibe des Trimers (vgl. Abbildung 2-5). Bei niedriger Spannung findet keine Ionisation am Trimer statt, da die elektrische Feldstärke nicht ausreichend ist. Mit steigendem Potential beginnt die Emission am Trimer und erreicht ein Maximum, da mit weiter steigender Spannung die umliegenden Atome an der Spitze ebenfalls Ionisationsscheiben ausbilden und sich das Bildgas auf eine wachsende Anzahl an Ionisationsscheiben aufteilt. Wird die Spannung weiter erhöht, beginnt die Ionisation auch zwischen den Atomen und die Ionisationsscheiben weichen einem undeutlich werdenden Bild. Bei stärkeren elektrischen Feldern setzt schließlich die Feldverdampfung der Spitzenatome ein. Für den Betrieb einer Quelle wird die Spannung auf die maximale Emission des Trimers optimiert, diese Spannung wird Best Imaging Voltage (BIV) genannt. Sie variiert, sobald die FIM-Nadel durch den Spitzenformungsprozess neu facettiert wird. Die BIV hängt von der genauen Spitzegeometrie ab. Die in dieser Arbeit verwendete Quelle zeigt das Maximum typischerweise bei 35 kV. Dabei kann die BIV durch den Spitzenformungsprozess um bis zu 5 kV schwanken.

Die Kühlung der Spitze hat einen weiteren Einfluss auf den Strahlstrom. Die Bildgasatome kollidieren inelastisch mit der Spitze und verlieren dabei kinetische Energie. Spontan polarisierte Gasatome werden durch den elektrischen Feldgradienten zum Trimer hin beschleunigt. Polarisation und das Abkühlen des Gases an der Spitze führen zu einer erhöhten Gaskonzentration am Trimer. Wenn das Gas eine geringere kinetische Energie hat, ist die Verweildauer eines Gasatoms im Bereich einer Ionisationsscheibe länger und die Ionisationswahrscheinlichkeit durch den Tunneleffekt größer. Die Kühlung der Spitze erfolgt durch festen Stickstoff in einem vakuumgepumpten Dewar-Gefäß am Mikroskop und kühlt die Spitze auf etwa 74 K (Hlawacek und Götzhäuser 2016, S. 6).

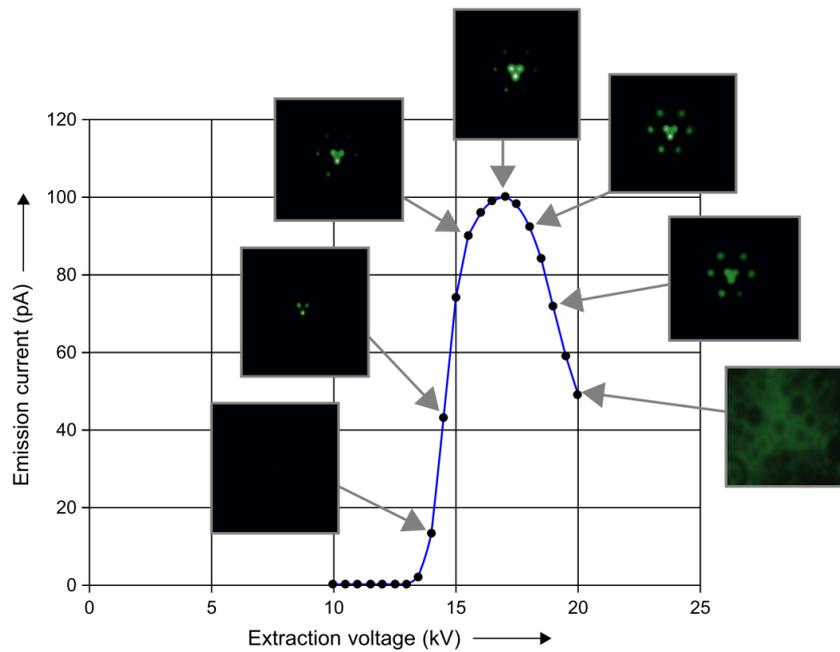


Abbildung 2-5: Die Emission eines Trimers variiert mit der Spannung am Extraktor und besitzt ein Maximum auf das die Quelle für den Betrieb eingestellt wird (aus Hawkes 2012).

### 2.1.3 Ionenoptik und Auflösungsvermögen

Der größte Unterschied zwischen Elektronen und Helium-Ionen liegt in der um den Faktor 7300 größeren Masse der Ionen. Diese führt bei typischen Energien (SEM 1-30 keV, HIM 15-40 keV) zu einer kleineren De-Broglie-Wellenlänge der Helium-Ionen (vgl. Abbildung 2-6). Die geringere Wellenlänge bewirkt, dass Beugungsfehler in der Ionenoptik eine untergeordnete Rolle spielen und verschiebt unter Berücksichtigung aller Aberrationen den Punkt des optimalen Fokus zu einem geringeren bildseitigen Öffnungswinkel auf der Probe (siehe Abbildung 2-7). Die minimale Spot-Größe beträgt 0,3 nm und liegt bei 0,4 mrad halbem Öffnungswinkel. Die sich daraus ergebende Tiefenschärfe

$$DOF = \delta / \alpha_i \quad (1)$$

mit  $\delta$  der erzielten Auflösung und  $\alpha_i$  dem bildseitigen Öffnungswinkel, ist im skizzierten Fall um den Faktor 5 größer als bei einem SEM bei 2 keV und optimalen Fokusbedingungen (Hawkes 2012). Das verwendete optische Design in Kombination mit den Eigenschaften der Gasfeldionisationsquelle führt jedoch auch dazu, dass die Optik die Heliumquelle auf der Probe vergrößert abbildet. Beispielsweise werden Schwingungen an der Quelle ebenfalls vergrößert. Daher ist das HIM für akustische und mechanische Störungen besonders empfindlich (Hawkes 2012).

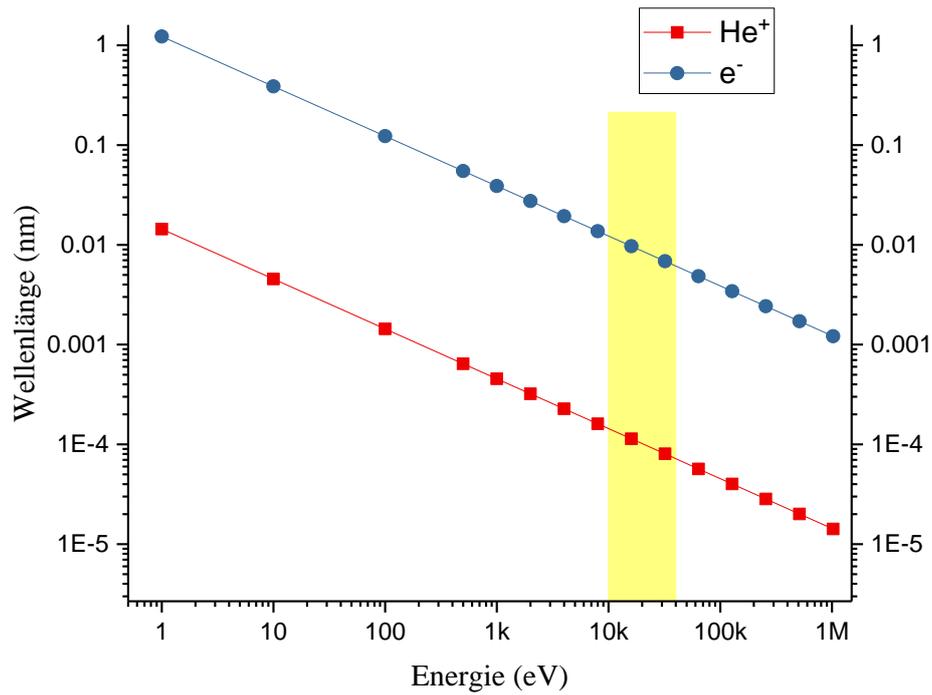


Abbildung 2-6: De-Broglie-Wellenlänge von Helium-Ionen und Elektronen. Auch bei nur noch mit hohem technischen Aufwand zugänglichen Elektronenenergien von 1 MeV ist die Wellenlänge von Helium-Ionen im Arbeitsfenster des HIM (gelb, 10-40 keV) kleiner.

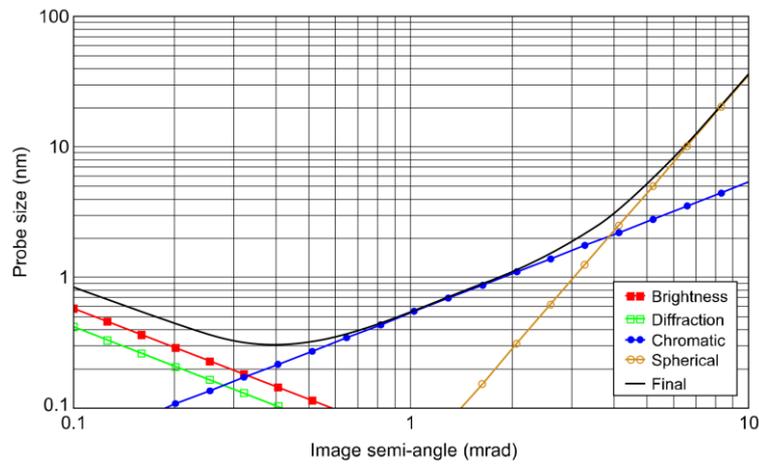


Abbildung 2-7: Auftragung des Strahldurchmessers gegenüber dem halben, bildseitigen Öffnungswinkel bei einer He-Energie von 35 keV, 4 mm Arbeitsabstand und 0,25 pA Strahlstrom (aus Hawkes 2012)

### 2.1.4 Strahl-Proben-Interaktion und Signale

Die Auflösung eines Ionen-Mikroskops oder SEM wird nicht nur durch den Fokus des jeweiligen Strahls bestimmt, sondern auch durch dessen Streuung in der Probe (Streubirne). Der Durchmesser der Streubirne beeinflusst gemeinsam mit der Informationstiefe des Bildsignals die finale Auflösung. Die Abbildung 2-8 zeigt simulierte Streubirnen von Gallium- und Helium-Ionen bei 30 keV und einen Elektronenstrahl bei 1 keV, die den typischen Energien für hohe Auflösung und hohe Oberflächensensitivität entsprechen. In allen Fällen wird ein idealer Fokus angenommen, d.h. die einzeln simulierten Projektile starten stets an derselben Koordinate. Elektronen und Gallium-Ionen haben eine breite, halbkugelförmige Streubirne, während der Helium-Strahl in Oberflächennähe kollimiert bleibt. Dies liegt an der unterschiedlichen Masse und Energie der Projektile.

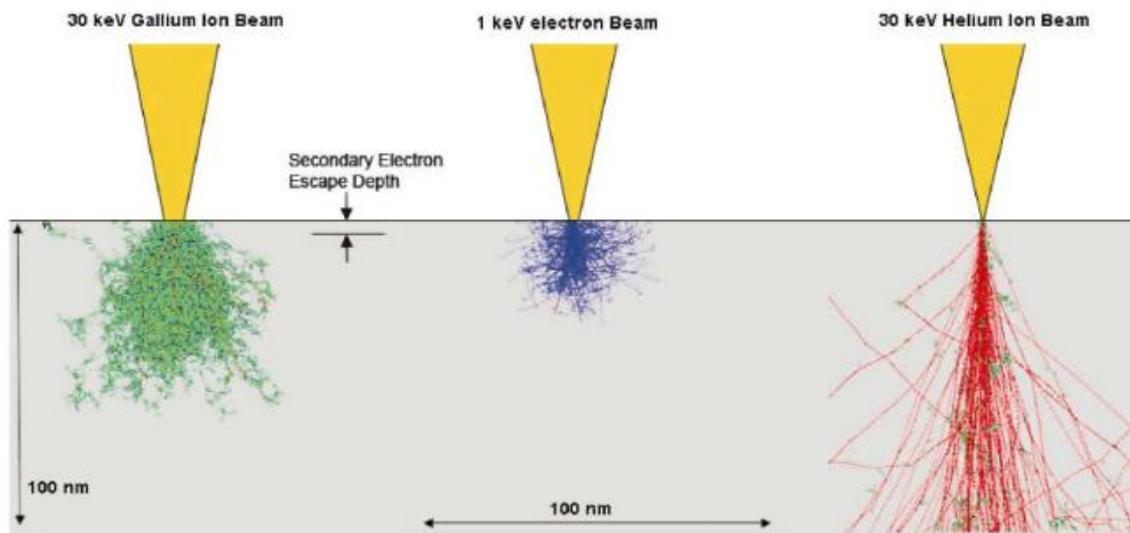


Abbildung 2-8: Vergleich von Streubirnen in Silizium aus Monte-Carlo-Simulationen. Ionentrajektorien sind rot, Trajektorien gesputterter Probenatome grün und Elektronentrajektorien blau dargestellt. (Notte et al. 2007)

Auftreffende Elektronen werden elastisch an den Atomrümpfen gestreut und so aufgrund des Massenunterschieds um große Winkel abgelenkt. Die Energieverluste erfolgen durch inelastische Stöße mit Probenelektronen. Eine Verbreiterung des Strahls und eine hohe Rückstreurrate der Elektronen sind die Folge (Notte 2012).

Der Gallium-Strahl verbreitert sich bereits bei Eintritt in die Probe, da bei diesen Energien Kollisionen mit Probenatomen dominieren. Ein Helium-Ion hingegen verliert bei 30 keV besonders Energie an Elektronen (elektronisches Bremsvermögen) und erfährt wenig Richtungsänderung. Bei verminderter Energie dominieren dann Kollisionen mit Atomrümpfen (nukleares Bremsvermögen), bei denen größere Streuwinkel wahrscheinlicher sind. Das elektronische Bremsvermögen ist bei Energien  $<1$  MeV proportional zur Geschwindigkeit des Projektils, sodass dieses bei 30 keV Helium-Ionen eine dominantere Rolle spielt als bei 30 keV Gallium-Ionen (Ramachandra et al. 2009).

Das meist verwendete Signal an Ionen-Mikroskopen oder SEM ist das Sekundärelektronen (SE) Signal. Diese Elektronen werden aus den äußeren Probenatomorbitalen durch den Elektronen- oder Ionenstrahl gelöst und sind ein Dissipationsweg des elektronischen Bremsvermögens. Sie zeichnen sich durch eine geringe kinetische Energie von weniger als 50 eV aus. Sie können daher nur aus der Probe austreten, wenn sie oberflächennah entstanden sind (Scipioni et al. 2009). Die Informationstiefe beträgt, abhängig vom Probenmaterial, weniger als 10 nm und ist in Abbildung 2-8 schematisch eingezeichnet. Die Auflösung wird vom Durchmesser der Streubirne bis zu dieser Informationstiefe bestimmt. Hier hat Helium aufgrund der geringen Rückstreurrate gegenüber Elektronen und Gallium-Ionen einen kleineren Durchmesser, der zur hohen Auflösung dieser Technik führt.

Die geringe Rückstreurrate von Helium-Ionen wirkt sich positiv auf die Oberflächensensitivität des SE-Signals aus. Rückgestreute Projektile können an der Probenoberfläche wiederum SE (Typ II) auslösen. Da die SE Typ II Tiefeninformationen enthalten, verschlechtern sie die Oberflächensensitivität des SE-Signals. Das SE-Signal ist im SEM daher zusätzlich zur diskutierten größeren Ausdehnung auch weniger oberflächensensitiv als das eines HIM.

Gallium-Ionen werden aufgrund der hohen Sputterrate seltener zur Mikroskopie und vielmehr zur Materialbearbeitung verwendet (vgl. Kap.2.1.6 Materialbearbeitung mit Ionenstrahlen). Das SE-Bild dient häufig nur zur Fokussierung des Strahls. Die Rückstreurrate von Gallium-Ionen spielt bei vielen Materialien eine untergeordnete Rolle (Notte 2012). Da jedoch gesputterte Probenatome ebenfalls SE auslösen, führt dies zu einer ähnlichen Verbreiterung und Tiefenbeitrag im Signal wie beim SEM.

Der Massenunterschied macht es möglich, dass Ionenmikroskope mehr SE aus der Probe herauslösen als ein SEM. So können Helium-Ionen nur einen geringen Teil ihrer Energie auf ein Probenelektron übertragen, da die Impuls- und Energieerhaltung einen größeren Energieübertrag auf das Elektron nicht erlaubt (Hlawacek et al. 2014). Ein Helium-Ion hat bei einer Energie von 30 keV eine SE-Ausbeute, die je nach Material 2 bis 5 SE beträgt (Hawkes 2012). Beim SEM variiert dieser Wert zwischen 0,5 und 1,55 (Haynes und Lide 2010, S. 12.115). Die höhere SE Ausbeute ermöglicht es dem HIM den Strahlstrom zu verringern und die Signalqualität beizubehalten.

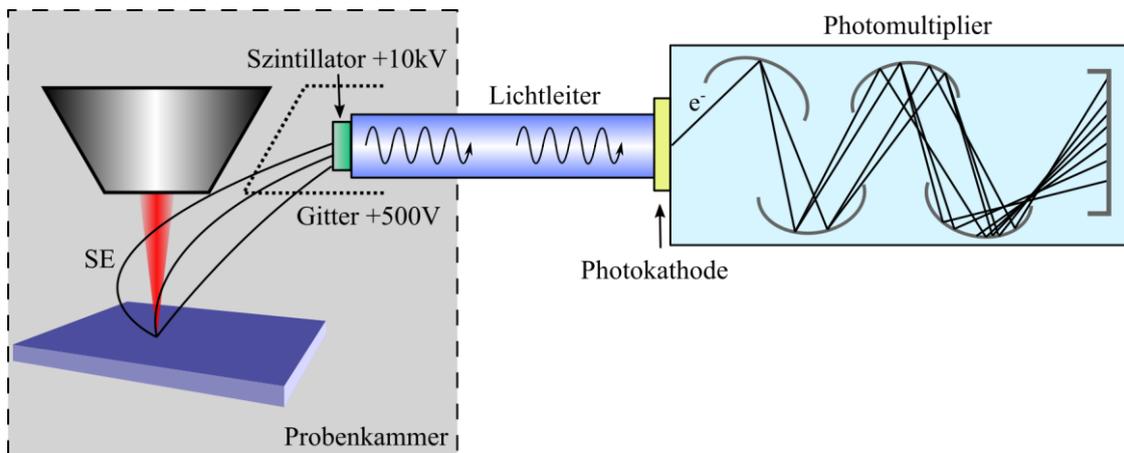


Abbildung 2-9: Aufbau eines Everhard-Thornley-Detektors

Die Detektion von SE erfolgt im HIM mit einem Everhard-Thornley (ET) Detektor, einem etablierten Detektortyp mit hoher Bandbreite und niedrigem Rauschen (Everhart und Thornley 1960). Im HIM werden SE auf ein mit 500 V positiv geladenes Gitter beschleunigt (siehe Abbildung 2-9). Innerhalb des Gitters befindet sich ein Szintillator auf einem Potential von typischerweise 10 kV, durch den SE über Kathodolumineszenz Photonen anregen. Diese werden über Lichtleiter aus der Vakuumkammer geleitet und in einem Photomultiplier detektiert. Der Lichtleiter entkoppelt den Photomultiplier elektrisch vom Rest des Mikroskops. Die gewählte Spannung am Szintillator dient der optimalen Ausbeute bei der Photonenerzeugung. Die Spannung am Gitter dient zum einen zur Bildung eines homogenen, elektrischen Feldes zwischen Probe und Gitter, zum anderen zur Abschirmung des hohen Potentials am Szintillator, um die Ablenkung des Ionenstrahls gering zu halten.

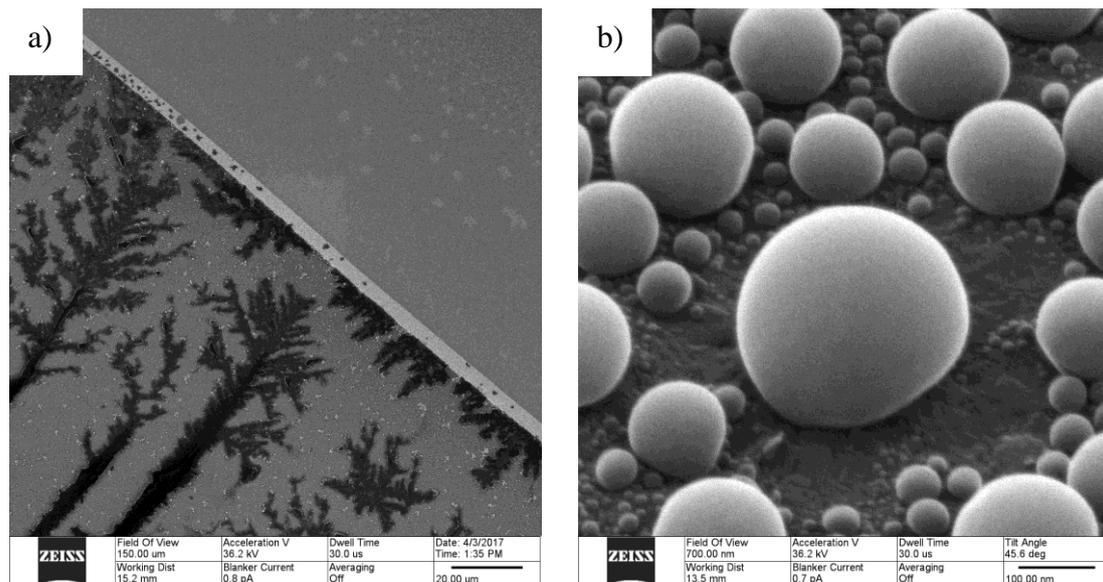


Abbildung 2-10: Beispiele für Kontrastbildung im SE-Signal: a) Aufladungskontrast zwischen einem Salz (Natriumcitrat) als Isolator und einem leitfähigem Siliziumsubstrat und b) Topographiekontrast an homogenen Zinnkugeln auf Graphit

Der Kontrast im SE-Signal kann durch chemische Elemente mit unterschiedlichen Sekundärelektronenausbeuten erzeugt werden, durch elektrostatische Aufladung oder durch die Topographie der Probe. Das Beispiel in Abbildung 2-10 a) zeigt eine eingetrocknete Salzlösung aus Natriumcitrat, die nichtleitende Kristalle auf einer Siliziumoberfläche gebildet hat. Die Kristalle sind deutlich als dunkle Strukturen zu erkennen. Die Abbildung 2-10 b) gibt ein Beispiel für den Topographiekontrast anhand von Zinn Kugeln, die sich auf einer Graphitoberfläche geformt haben. Proben topographie wird im HIM und SEM besonders plastisch dargestellt und ergibt ein für den Betrachter einfach zu interpretierendes Bild.

Der Topographiekontrast rührt aus der stärkeren SE Ausbeute einer gekippten Oberfläche. Der Kontrastverlauf kann mit dem Sekantengesetz näherungsweise beschrieben werden. Hier ist  $I$  die Intensität bei dem Verkippungswinkel  $\alpha$  und  $I_0$  die SE-Intensität bei null Grad Verkippungswinkel.

$$I(\alpha) = I_0 \cdot \frac{1}{\cos(\alpha)} \quad (2)$$

Dieses Gesetz basiert auf der groben Näherung, dass der Ionenstrahl im Material keine Streuung erfährt und dadurch als Gerade verläuft (vgl. Abbildung 2-11 a). Weiterhin nimmt man an, dass entlang dieser Geraden SE gleichmäßig erzeugt werden. Sämtliche

bis zur Informationstiefe  $r_0$  erzeugten SE verlassen die Probe und können detektiert werden. SE aus einer größeren Tiefe als  $r_0$  werden nicht detektiert. Unter diesen Annahmen ist die SE-Intensität direkt proportional zur Länge der Geraden bis zur Austrittstiefe  $r_0$  und über den Sekans proportional zum Winkel  $\alpha$ . In der Realität weichen Kontrastverläufe von der theoretischen Kurve ab (siehe Abbildung 2-11 b) und sind materialabhängig. Hier zeigt die materialspezifische Streubirne ihre Auswirkungen auf den realen Kontrast. Dennoch verläuft die Streubirne von Helium eher geradeförmig als die halbkugelförmigen Streubirnen von Gallium und Elektronen bei 1 keV (vgl. Abbildung 2-8). Sie erzeugt im Vergleich mit Gallium und Elektronen den stärksten Topographiekontrast (Castaldo et al. 2011).

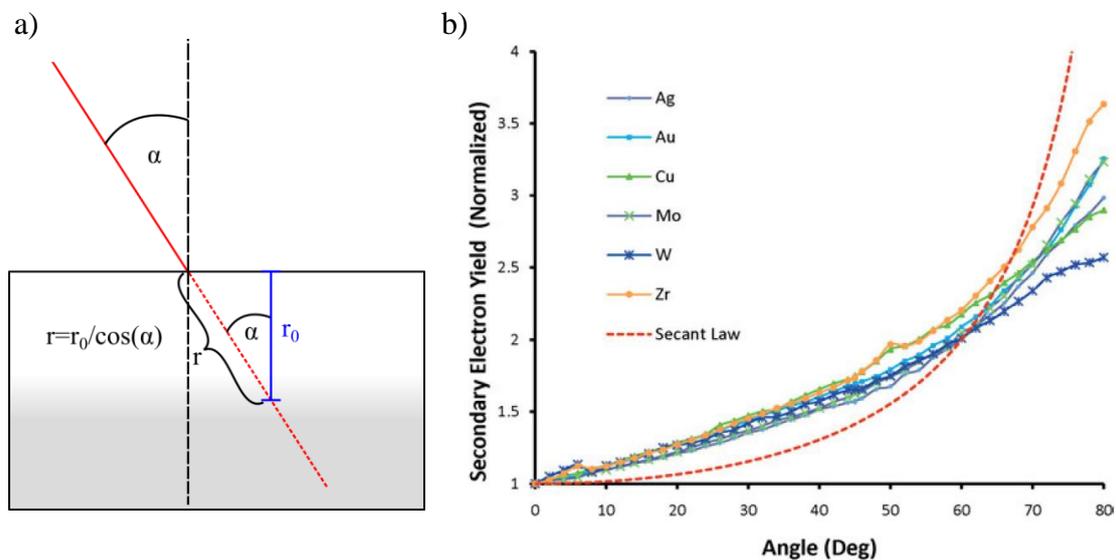


Abbildung 2-11: a) Skizze zum Sekantengesetz b) SE-Signalintensität in Abhängigkeit des Kippwinkels für verschiedene Materialien (aus Bell 2009)

Das HIM kann neben SE auch rückgestreute Helium-Ionen (engl. Rutherford Backscattered Ion, RBI) detektieren, um Materialkontraste sichtbar zu machen. RBI werden über eine ringförmige Multikanalplatte (engl. Multi Channel Plate, MCP) erfasst, die mit einem Stab unter die Objektivlinse des Mikroskops geschoben wird. Da die Rückstreurate für Helium-Ionen sehr gering ist (vgl. Abbildung 2-8), sind für RBI-Bilder hohe Ionen Dosen nötig, sodass strahlenempfindliche Proben für diese Art der Abbildung ungeeignet sind.

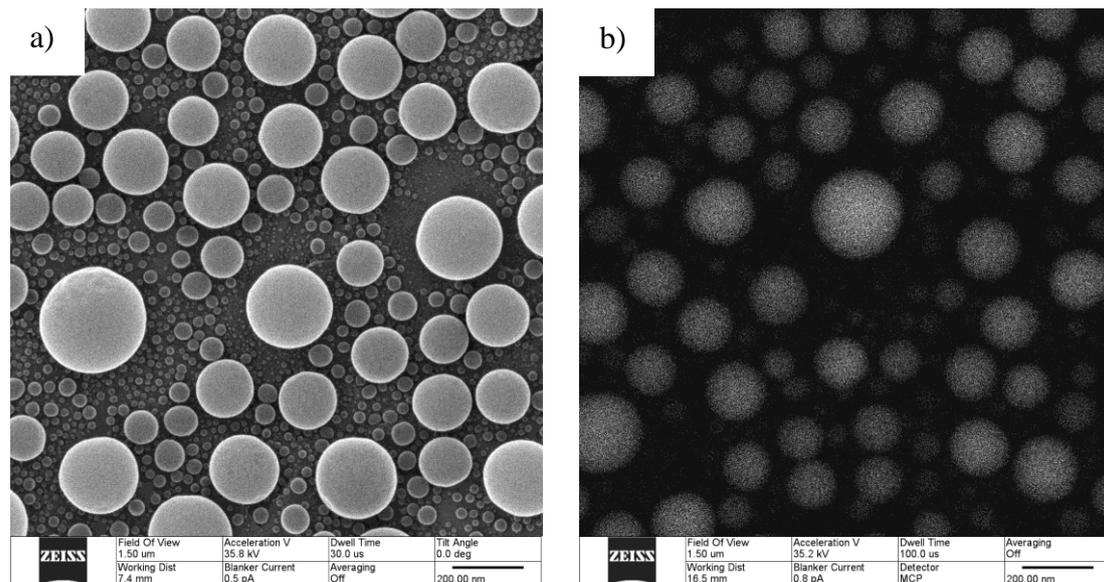


Abbildung 2-12: Im Gegensatz zum SE-Signal a) ist die RBI-Rate b) nicht von der Topographie abhängig, wie dieses Beispiel von Zinnkugeln auf Graphit zeigt.

Die Verwendung einer geringeren Ionenenergie von beispielsweise 15 keV erhöht die Rückstreurrate, da hiermit die Streubirne kleiner und damit oberflächennäher wird. Das RBI-Signal enthält wenig Oberflächeninformationen, sondern stammt, materialabhängig, aus einer Tiefe von einigen 10 bis 100 Nanometern (Hlawacek et al. 2014). Proben-topographie hat für dieses Signal einen geringen Beitrag, wie das Beispiel in Abbildung 2-12 anhand von Zinnkugel auf Graphit zeigt. Im Gegensatz zu rückgestreuten Elektronen, deren Ausbeute sich steigend monoton mit der Ordnungszahl verhält (Goldstein et al. 2003), steigt die RBI-Intensität zwar ebenfalls mit der Ordnungszahl, weist jedoch Oszillationen auf, die eine eindeutige Unterscheidung einiger Elemente verhindern können (Sijbrandij et al. 2008). Die Abbildung 2-13 zeigt dazu eine Messung, bei der lokale Maxima bei Ordnungszahlen von 30 und 50 zu erkennen sind, wie sie auch in der oben aufgeführten Literatur beschrieben wurden.

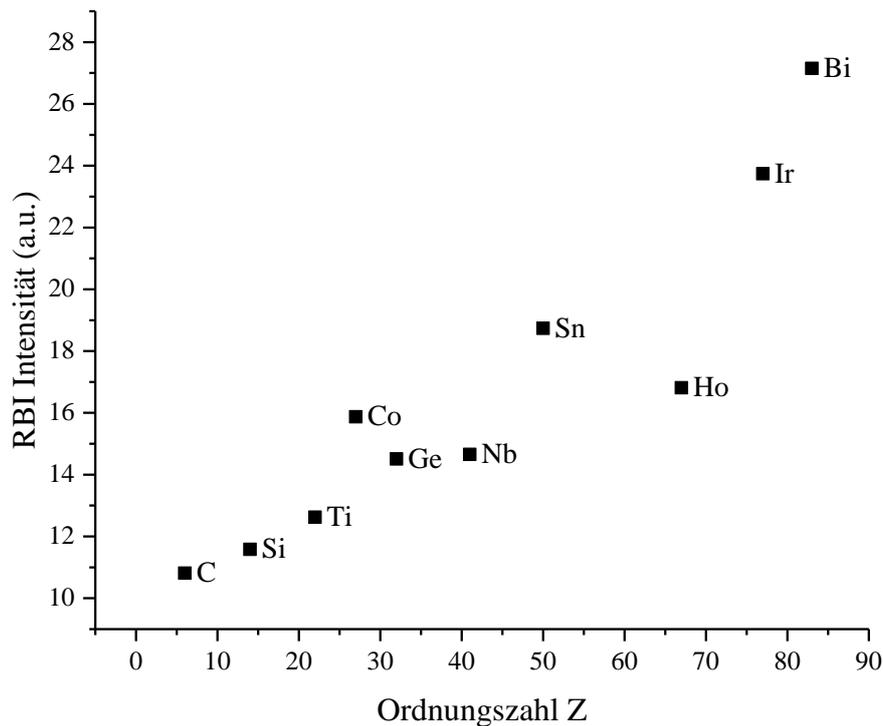


Abbildung 2-13: Rückstreureate mehrerer Elemente im Vergleich. Die Messung wurde bei einer Energie von 15 keV auf einer Kalibrationsprobe (PELCO XCS-10) durchgeführt.

### 2.1.5 Ladungskompensation

Die Abbildung mit SE setzt ein leitfähiges Probenmaterial voraus. SE haben nur eine geringe kinetische Energie, sodass beispielsweise eine positive Aufladung der Probe von wenigen Elektronenvolt ausreicht, um eine SE-Emission zu unterdrücken.

In einem SEM variiert die SE-Ausbeute je nach Material und Kippwinkel (siehe Topographie Kontrast) und die Probe wird für  $\delta < 1$  negativ und für  $\delta > 1$  positiv geladen, was eine Kompensation der Ladung nur durch einen erhöhten Druck in der Probenkammer gelingen lässt. Da Helium-Ionen nur positive Ladung in die Probe einbringen und durch SE-Emission die Probenoberfläche ebenfalls positiv laden, kann bei elektrischen Isolatoren eine Aufladung über eine Elektronen-Floodgun kompensiert werden.

Dazu wird abwechselnd mit dem Ionenstrahl eine Zeile oder ein Frame des Bildes mit hoher Scangeschwindigkeit (engl. Dwell Time) eingelesen und anschließend mit Elektronen großflächig auf die Probe gestrahlt. Die Kompensationswirkung wird dabei von der Dwell Time und der gescannten Fläche, sowie von den Einstellungen der Floodgun, wie

Elektronenenergie, Fokus und Kompensationsdauer beeinflusst. Bei der Verwendung ist zu beachten, dass die Floodgun im richtigen Winkel auf die Probe strahlt, da sonst ein Schattenwurf der Floodgun im Bild sichtbar wird. Dieser Schatten kann sowohl hell als auch dunkel ausfallen, wie Abbildung 2-14 anhand einer Metallklammer auf einem mit 300 nm SiO<sub>2</sub> beschichteten Silizium Wafer demonstriert. Diese Effekte treten auch bei deutlich kleineren Unebenheiten wie Mikrometergroßen Partikeln auf.

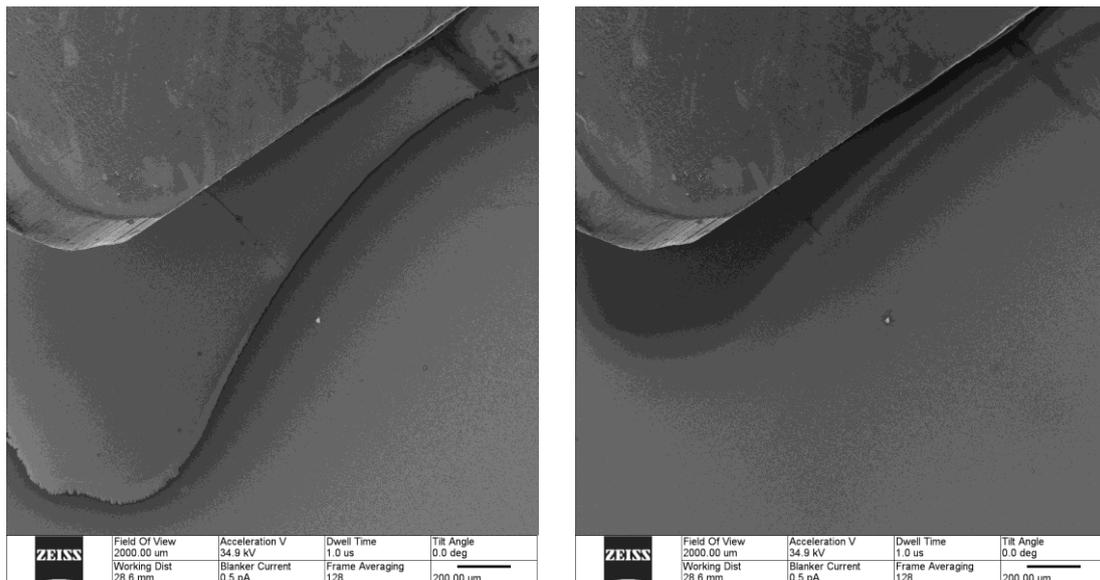


Abbildung 2-14: Abbildung eines Si Wafers mit 300 nm SiO<sub>2</sub> Beschichtung bei unterschiedlichen Floodgun-Parametern

### 2.1.6 Materialbearbeitung mit Ionenstrahlen

Ionen eignen sich im Gegensatz zu Elektronen zur Abtragung von Probenmaterial (engl. Sputtering), da sie aufgrund ihrer hohen Masse in der Lage sind, hinreichend Impuls auf ein Atom zu übertragen, sodass es die Oberflächenbindungsenergie überwinden kann. Abbildung 2-15 vergleicht verschiedene Ionenstrahlen mit simulierten Streubirnen bei 30 keV für amorphes Silizium und gibt die simulierte Abtragsrate (engl. Sputter Yield, SY) an. Bei den schweren Ionen ist die Ausdehnung der Streubirne oberflächennah, da diese Ionen bei gleicher Energie eine geringere Geschwindigkeit haben und das elektronische Bremsvermögen von der Geschwindigkeit des Projektils abhängt. Weil die Kollisionen mit den Probenatomen oberflächennah geschehen, erhöhen sie den Sputter Yield. Bei Helium, dem leichtesten Element in dieser Betrachtung, finden die Kollisionen tiefer im Substrat statt. Der Sputter Yield ist daher der geringste. Diese Simulationen weisen darauf hin, dass Helium zwar am ineffizientesten Material entfernen kann, es zeigt jedoch

auch, dass es die schmalste, oberflächennahe Streubirne hat und damit auch die höchste Auflösung beim Sputtern bietet.

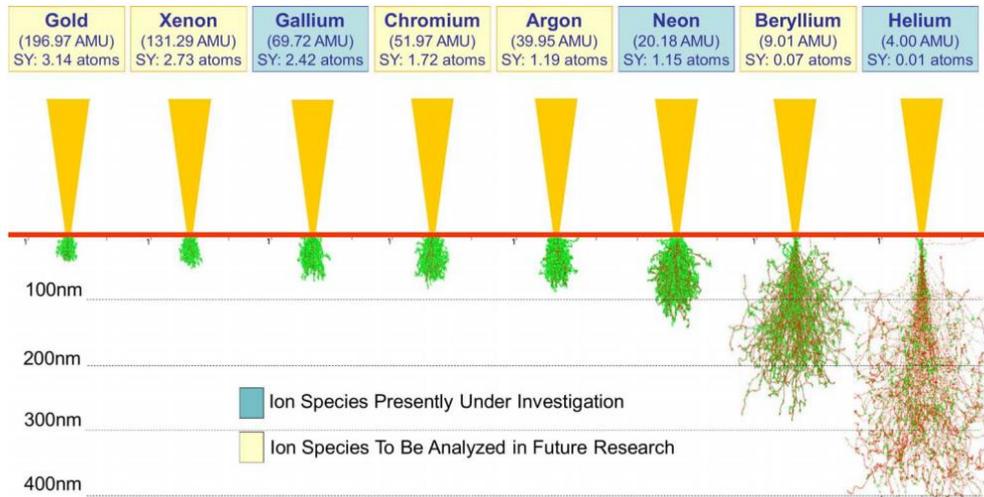


Abbildung 2-15: Simulierte Streubirnen ausgewählter Ionenquellen bei 30 keV in Siliziumsubstrat. Ionentrajektorien (rot) und Trajektorien von Probenatomen durch Kollision (grün) zeigen, dass leichte Ionen tiefer in das Substrat eindringen und erst dort mit Probenatomen kollidieren. Daraus ergibt sich eine hohe Auflösung und ein geringer Sputter Yield (SY) (aus Tan et al. 2010).

Betrachtet man den Sputter Yield in Abhängigkeit der Strahlenergie (vgl. Abbildung 2-16), so ist für Helium eine geringe Steigerung des Sputter Yield möglich, wenn kleinere Energien gewählt werden. Bei hohen Energien dringen leichte Ionen wie Helium so tief in die Probe ein, dass Probenatome nach einer Kollision zwar in der Probe verschoben werden können, jedoch nicht aus der Probe herausgeschlagen werden. Gegensätzliches Verhalten ist bei den schweren Ionen zu bemerken. Hier führt eine höhere Strahlenergie zu mehr Kollisionen und damit einem höheren Sputter Yield.

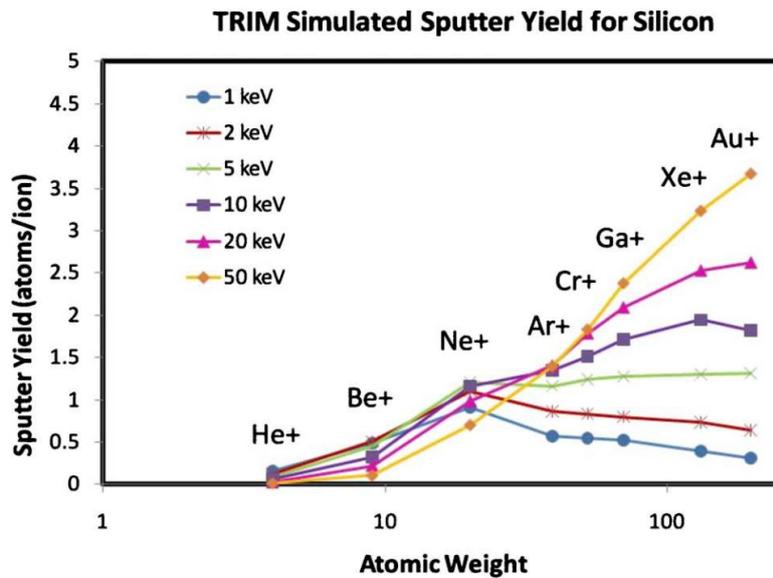


Abbildung 2-16: Energieabhängigkeit von simulierten Sputter Yields für schwere und leichte Ionen. Während leichte Ionen bei niedrigen Energien effizienter sputtern, erhöht sich bei schweren Ionen der Sputter Yield mit der Energie (aus Tan et al. 2010).

Da Helium beim Sputtern sehr ineffizient ist, bedarf es beim Schreiben von Strukturen einer hohen Ionendosis. Dies führt in Kombination mit der großen Eindringtiefe zu Schäden tief im Substrat. Viele Ionen verbleiben als Heliumgas in der Probe, können sich akkumulieren und Gasblasen einige 100 Nanometer tief im Substrat bilden. Abbildung 2-17 a zeigt dazu Querschnitte von Silizium, das mit Gallium- und Helium-Ionen bestrahlt wurde. Während Gallium in den ersten 20 nm im Silizium nachweisbar ist und das Silizium weitere 20 nm tief amorphisiert, reicht der Schaden durch Heliumbestrahlung bis zu einer Tiefe von etwa 280 nm. In diesem Bereich wurde die Ordnung des Kristalls durch den Ionenbeschuss gestört und ab einer Tiefe von etwa 100 nm haben sich durch die gestoppten Helium-Ionen Gasblasen gebildet.

Der Einsatz von Helium-Ionen ist im Einzelfall auf Probenkompatibilität zu prüfen. Die Mechanismen, die in der Bildgebung und beim Sputtern den leichten Ionen einen Vorteil in der Auflösung geben, führen zu Schäden im Substrat der Probe, der je nach Anwendungsfall nicht erwünscht ist. Zur Vermeidung von Probenschäden hilft eine Reduktion der Ionendosis (vgl. Abbildung 2-17 b), indem das Sputtering mit Helium nur auf kleine Strukturen beschränkt wird oder alternativ eine Verringerung der Strahlenergie. Auf diese Weise wird Helium oberflächennäher implantiert und kann bei geeignetem Substrat leicht-

ter aus der Probe herausdiffundieren (Veligura et al. 2013). Zusätzlich bestehen Konzepte, mit einem Laser in der Probenkammer die bearbeiteten Stellen lokal zu heizen, um die Diffusion zu verstärken und Kristalldefekte auszuheilen (Stanford et al. 2016).

Die ersten beiden in dieser Arbeit vorgestellten Projekte vermeiden eine Implantation, indem dünne Membranen verwendet werden. Auf diese Weise kann der Auflösungs-vorteil der Helium Quelle und Streubirne genutzt werden, ohne mit oben genannten Problemen konfrontiert zu sein. Das dritte Projekt arbeitet mit Dosen von  $10^{15}$  Ionen/cm<sup>2</sup> und nutzt die bei diesen Dosen auftretenden Störstellen vorteilhaft (vgl. Abbildung 2-17 b). Auf die genauen Vorzüge von Helium-Ionen wird in späteren Kapiteln vor jedem Projekt detaillierter eingegangen.

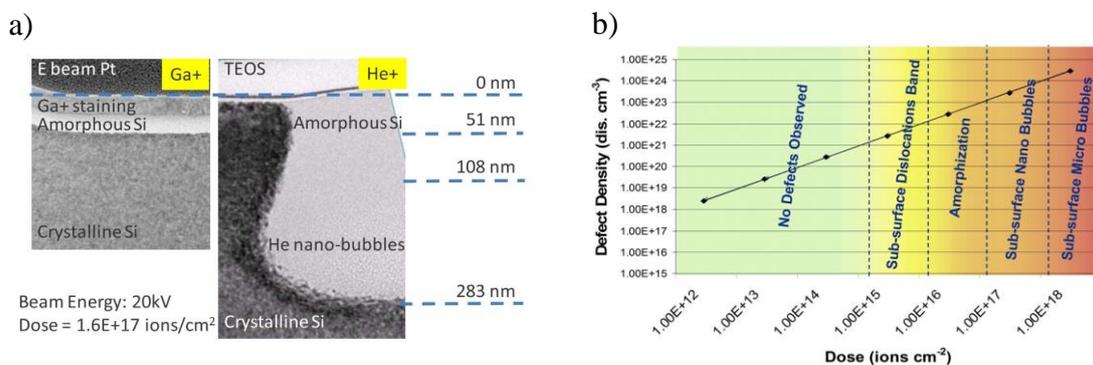


Abbildung 2-17: a) TEM-Lamellenquerschnitt zeigt Amorphisierung von kristallinem Silizium und Implantation für Helium- und Gallium-Ionen (aus Tan et al. 2010). b) Simulierte Defektdichte in Silizium, Unterteilung in Dosisregime aufgrund von TEM Beobachtungen (aus Livengood et al. 2009)

## 2.2 Das Transmissionselektronenmikroskop

### 2.2.1 TEM/STEM

In einem Transmissionselektronenmikroskop (TEM) wird die Probe von einem Elektronenstrahl durchstrahlt und das Bild, ähnlich der Durchlichtmikroskopie, hinter der Probe aufgenommen. Damit die Elektronen die Probe durchdringen können, muss diese besonders dünn sein, meist weniger als 100 nm, und es werden Strahlenergien von typischerweise 60 bis 300kV verwendet.

In einem TEM (siehe Abbildung 2-18 a) wird die Probe durch eine breite, parallele Beleuchtung über ein System aus Kondensorlinsen bestrahlt. Die Elektronen werden in der Probe gestreut und durch ein Objektivlinsensystem auf eine Kamera abgebildet. Mit dem

Einführen einer Objektivblende können gestreute Elektronen im Strahlengang blockiert werden. Die ungestreuten Elektronen (blau) bilden das Hellfeld-Bild (vgl. Abbildung 2-18 a).

Das Rastertransmissionselektronenmikroskop (engl. Scanning Transmission Electron Microscope, STEM) rastert einen fokussierten Elektronenstrahl über die Probe und erfasst an jedem Pixel die transmittierten Elektronen mit unterschiedlichen Detektoren (siehe Abbildung 2-18 b). Hier gibt es das Hellfeld (engl. Bright Field, BF), das Dunkel-feld (engl. Annular Dark Field, ADF) und häufig einen Detektor für stark gestreute Elektronen (engl. High Angle ADF, HAADF) mit mehr als 80 mrad Streuwinkel. Das HAADF Signal enthält nur Rutherford-gestrene Elektronen, d.h. solche, die an Atomkernen gestreut wurden. Die damit einhergehende Inkohärenz dieser Elektronen verhindert Interferenzen, die bei Bragg-gestreuten Elektronen im ADF auftreten können. Aufgrund der Monotonie lassen sich über das HAADF Signal daher Atome der Ordnungszahl nach auflösen oder verschiedene Schichtdicken unterscheiden.

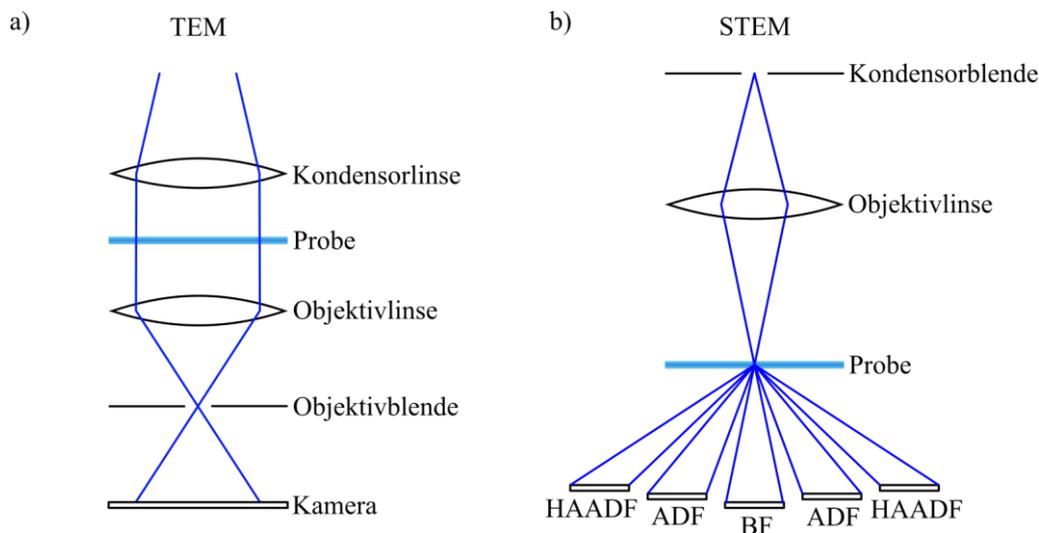


Abbildung 2-18: Schematischer Aufbau von a) TEM und b) STEM mit Detektoren für Bright-Field (BF), Annular Dark-Field (ADF) und High-Angle Annular Dark-Field (HAADF), Zeichnung nach Kirchenbuechler et al. 2015.

Die beim TEM und STEM eingesetzten Strahlenergien sind ausreichend, dass leichte Probenatome wie Kohlenstoff durch Kollisionen mit Elektronen aus der Probe herausschlagen werden können (Knock-On Damage). Für Graphen beträgt diese Energie 108 keV unter der Annahme eines Atomgitters ohne thermische Bewegung (Meyer et al. 2012). Betrachtet man zusätzlich die Bewegung der Gitteratome bei Raumtemperatur, so gelten erst Energien von 80 kV und weniger als unkritisch für eine schadlose Abbildung der Probe (Meyer et al. 2012). Dies wurde bei den TEM-Aufnahmen in dieser Arbeit berücksichtigt.

### 2.2.2 Schichtdickenbestimmung mit EFTEM

Wenn Elektronen im TEM die Probe passiert haben, können sie durch inelastische Stöße mit Probenatomen Energie abgegeben haben. Durch Einführen eines Energiefilters vor der Kamera kann ein gefiltertes und ein ungefiltertes Bild nacheinander mit den Intensitäten  $I_0$  und  $I_{total}$  aufgenommen werden. Das Bild  $I_0$  wird in einem Energiefenster um den Zero-Loss-Peak (ZLP) aufgenommen (vgl. Abbildung 2-19 c). Über das Lambert-Beer-Gesetz kann unter der Annahme einer mittleren freien Weglänge  $\lambda$  für inelastische Stöße (engl. Inelastic Mean Free Path, IMFP) die Dicke  $d$  der Probe berechnet werden:

$$\frac{d}{\lambda} = \ln \left( \frac{I_{total}}{I_0} \right) \quad (3)$$

Diese Operation wird für jeden Pixel mit beiden Bildern durchgeführt, sodass im Ergebnis ein Bild mit der ortsaufgelösten Schichtdicke relativ zum IMFP entsteht (vgl. Abbildung 2-19). Abbildung zeigt a) das ungefilterte Bild und b) das Bild in einem Energiebereich von 20 eV um den ZLP. Unter Kenntnis von  $\lambda$  kann aus dem Bild d) die Probendicke bestimmt werden.

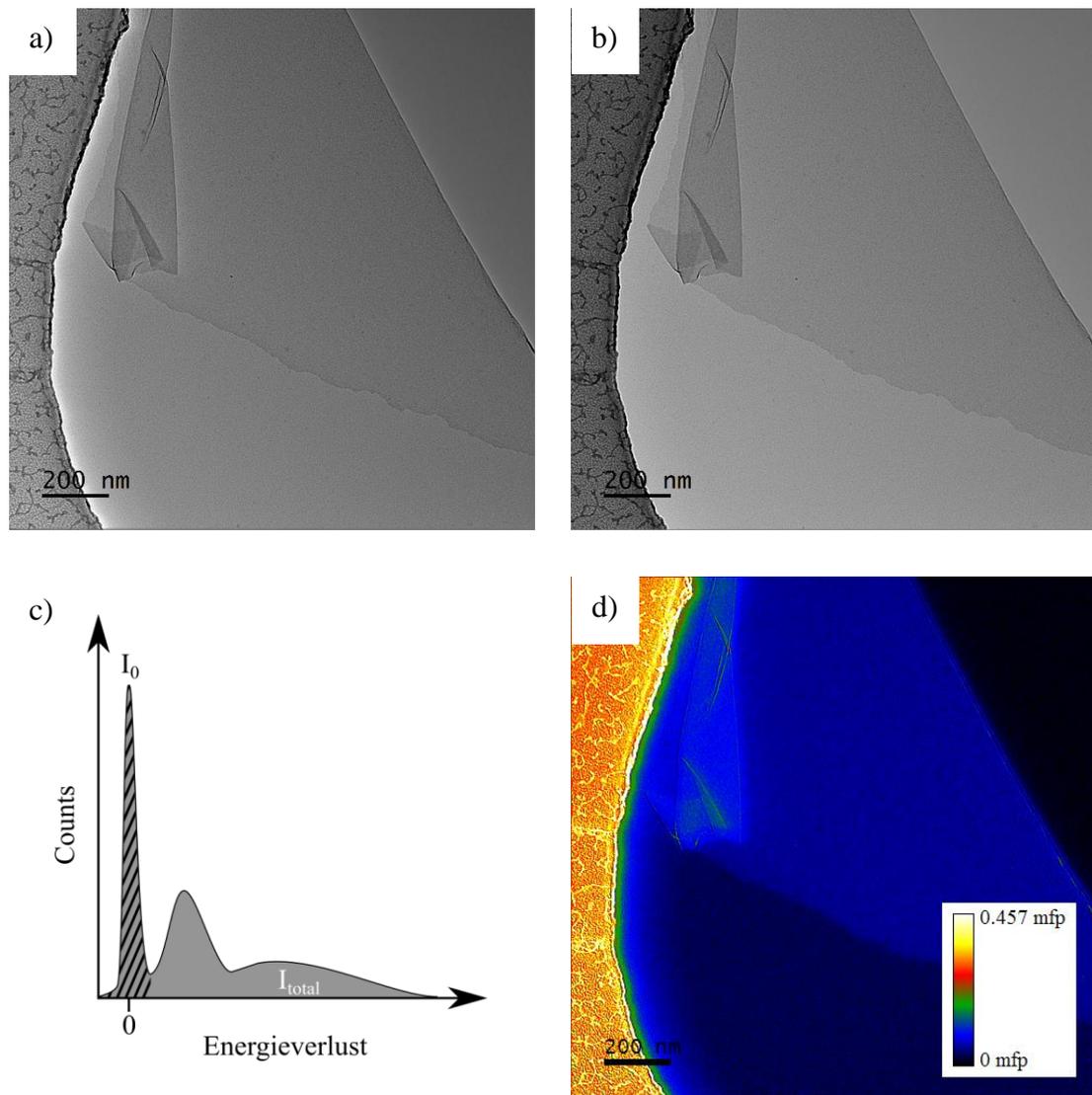


Abbildung 2-19: Experimentelle EFTEM Daten an einer TPT-CNM, a) ungefiltertes Hellfeld TEM ( $I_{\text{total}}$ ) und b) gefiltertes ( $I_0$ ) mit einem Energiefenster von 20 eV um den ZLP. c) Schematische Veranschaulichung der in a) und b) betrachteten Energiebereiche. d) Farbcodierte Darstellung der aus a) und b) errechneten Probendicke in Vielfachen des IMPF

## 2.3 Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie

### 2.3.1 Grundlagen

Die Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie (engl. X-Ray Photoelectron Spectroscopy, XPS) ist eine oberflächensensitive Analysetechnik zur Bestimmung chemischer Elemente und chemischer Verbindungen (Hofmann 2013).

In einem Atom besetzen Elektronen verschiedene Energiezustände, deren Bindungsenergien sich für jedes Element unterscheiden. Im Festkörper können sich durch chemische Bindungen die Energieniveaus von Valenzelektronen ändern während Rumpfelektronen nicht zu chemischen Reaktionen beitragen und ihre Bindungsenergien nahezu unverändert bleiben. Hier setzt das XPS an und benutzt Röntgenstrahlung, deren Energie ausreicht, um Kern-nahe Elektronen über den äußeren photoelektrischen Effekt ins Vakuumlevel anzuregen und deren Bindungsenergien zu bestimmen. Diese Bindungsenergien sind einerseits konstant genug, dass sie als Fingerabdruck dienen, andererseits können geringe Variationen in der Bindungsenergie gemessen werden, die auf die chemische Bindung des Elementes hinweisen.

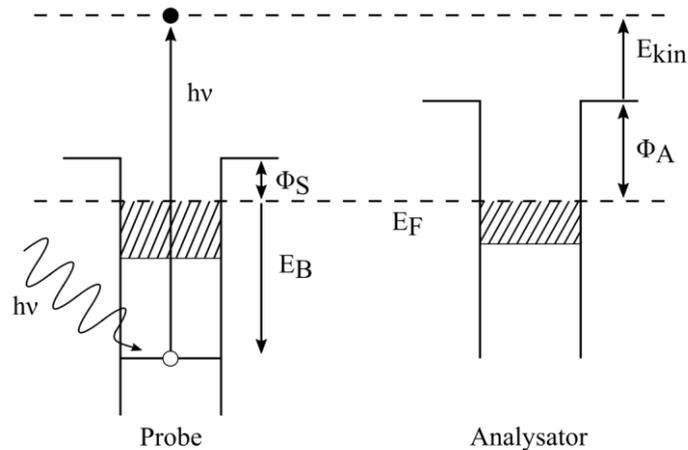


Abbildung 2-20: Energieniveaus bei dem Herauslösen eines Photoelektrons aus der Probe und seine Detektion (nach Hofmann 2013)

Regt ein Photon mit der Energie  $h\nu$  ein Elektron bis auf das Fermi-Niveau  $E_F$  an, so muss die Austrittsarbeit  $\Phi_S$  überwunden werden (vgl. Abbildung 2-20). Mit dem Koopmans-

Theorem wird angenommen, dass sich während des Ionisationsprozesses die elektronische Struktur nicht ändert und daher die restliche Energie in kinetische Energie übergeht. Diese kinetische Energie kann detektiert werden, wobei die Austrittsarbeit  $\Phi_A$  des Analysators die Messung beeinflusst. Sind Analysator und Probe elektrisch miteinander verbunden, gleichen sich die Fermi-Niveaus an und  $E_{kin}$  kann bestimmt werden:

$$E_{kin} = h\nu - E_B - \Phi_S - (\Phi_A - \Phi_S) = h\nu - E_B - \Phi_A \quad (4)$$

Dies hat den Vorteil, dass die Austrittsarbeit der Probe nicht bekannt sein muss. Die des Spektrometers kann anhand von Referenzproben bestimmt werden. Dies geschah für diese Arbeit an reinem Gold und dem  $Au4f_{7/2}$  Peak auf eine Bindungsenergie von 84 eV.

Für XPS werden typischerweise Röntgenröhren mit den Emissionslinien  $MgK\alpha$  ( $h\nu=1253,6$  eV) oder wie in dieser Arbeit  $AlK\alpha$  ( $h\nu=1486,6$  eV) verwendet. Die höchste spektrale Auflösung ermöglicht Synchrotronstrahlung. Die Energie der Quelle legt fest, mit welcher maximalen kinetische Energie die Photoelektronen aus der Probe austreten können. Der mögliche Energiebereich für  $E_{kin}$  von null bis ca. 1500 eV sorgt für die Oberflächensensitivität dieser Technik, da die inelastische mittlere freie Weglänge (engl. Inelastic Mean Free Path, IMFP) von Elektronen in diesem Energiebereich unter 3 nm liegt (siehe Abbildung 2-21). Photoelektronen aus dem Substrat verlieren dadurch an Energie und liefern keinen Beitrag zu den gemessenen Emissionslinien sondern nur noch zum Untergrundsignal.

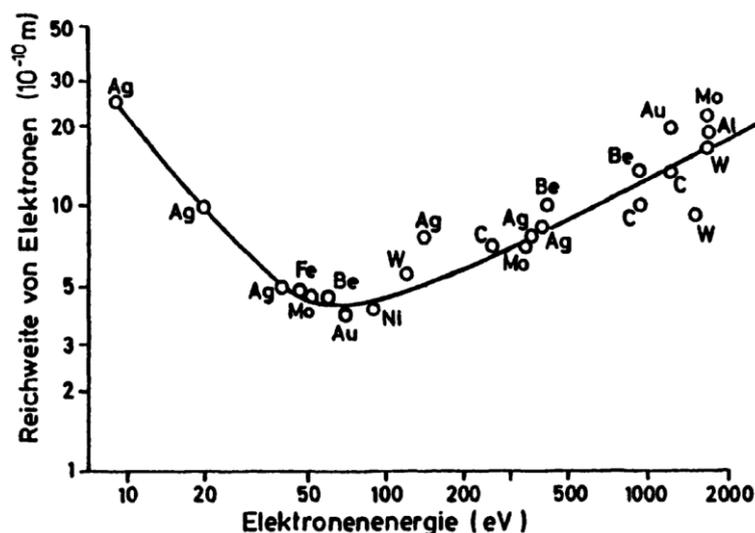


Abbildung 2-21: Reichweite von Elektronen in Festkörpern mit experimentellen Ergebnissen für Metalle (aus Henzler und Göpel 1994)

Bei genauer Betrachtung gilt das Koopmans-Theorem in der Praxis nicht. Stattdessen variiert die Energie des Photoelektrons mit dem Endzustand, in dem das Atom nach dem Ionisationsprozess zurückgelassen wird (Final State). Ein emittiertes Photoelektron lässt ein ungepaartes Elektron zurück, das über Spin-Bahn Kopplung zwei Möglichkeiten hat, mit dem Bahndrehimpuls  $l$  zu wechselwirken. Als mögliche Gesamtbahndrehimpulse im Final State ergeben sich über  $j = l \pm 1/2$  zwei unterschiedliche Final State Energien, die zu zwei möglichen kinetischen Energien des Photoelektrons führen. Man spricht von einem Doublett. Die Multiplizität  $2j + 1$  für jeden Zustand entspricht den Intensitätsverhältnissen beider Peaks. In Tabelle 1 sind die häufigsten Doubletts aufgelistet.

Dieses Wissen wird beim Auswerten von Messdaten verwendet, indem z.B. das Au4f Doublett bei 84 eV für  $j = 7/2$  und 88 eV für  $j = 5/2$  im Intensitätsverhältnis 4:3 angefittet wird. Auf diese Weise kann das Fit Ergebnis verbessert werden, da zwei Peaks abhängig und gemeinsam ausgewertet werden.

Tabelle 1: Final State Effekte für unterschiedliche Spin-Bahn-Kopplungen

Unterschale	$l$	$s$	$j = l \pm s$	Intensitätsverhältnis
$s$	0	$1/2$	$1/2$	---
$p$	1	$1/2$	$1/2, 3/2$	1:2
$d$	2	$1/2$	$3/2, 5/2$	2:3
$f$	3	$1/2$	$5/2, 7/2$	3:4

### 2.3.2 Schichtdickenbestimmung mit XPS

Mit dem XPS lassen sich Dicken von homogenen Beschichtungen bestimmen, indem die Abschwächung der Substratphotoelektronen gemessen wird (vgl. Abbildung 2-22). Im Falle dieser Arbeit wird die Schichtdicke einer Kohlenstoff Nanomembran (CNM) auf einem Goldsubstrat gemessen. Zunächst wird eine gereinigte Referenzprobe gemessen, um die Intensität des Goldsignals ohne Beschichtung zu ermitteln. Anschließend wird das Goldsignal von einer Probe aufgenommen, die mit einer CNM bedeckt ist. Über das Lambert-Beer-Gesetz kann über die Abschwächung des Signals die Schichtdicke bestimmt werden.

$$I(d) = I_0 \cdot \exp\left(-\frac{d}{\lambda \cos(\alpha)}\right) \quad (5)$$

Es wird angenommen, dass die Beschichtung homogen und vollflächig im Bereich der Messung ist.  $I_0$  ist das Signal der Goldreferenz,  $d$  die Dicke der Beschichtung,  $\lambda$  die inelastische mittlere frei Weglänge (engl. Inelastic Mean Free Path, IMFP) und  $\alpha$  der Winkel zwischen der Oberflächennormalen und der Achse des Elektronenanalysators. Werte für den IMFP hängen von der kinetischen Energie der Photoelektronen und der Beschichtung ab, die durchquert werden muss.

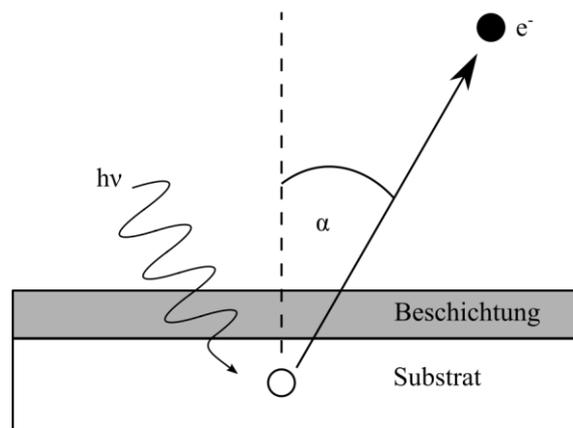


Abbildung 2-22: Darstellung des Winkels  $\alpha$  zur Dickenbestimmung im XPS

## 2.4 Raman Spektroskopie

In der Raman Spektroskopie werden mittels optischer Anregung der Probe Molekülschwingungen detektiert. Wird ein Photon an einem Molekül gestreut, tritt am häufigsten die Rayleigh-Streuung auf. Das Photon hebt das Energieniveau des Moleküls in einen virtuellen Zustand, der zwischen dem Grundzustand und dem ersten elektronischen Zustand liegt (vgl. Abbildung 2-23). Unter Aussendung eines Photons gleicher Energie kehrt das Molekül zu seinem ursprünglichen Zustand wieder zurück. In sehr wenigen Fällen (in einem von  $10^6$  bis  $10^8$  Fällen) kehrt das Molekül nicht in den Ursprungszustand zurück und emittiert Licht mit anderer Wellenlänge. Ist das Licht in Bezug zur Quelle rotverschoben, ist das Molekül nicht in den niedrigeren, ursprünglichen Vibrationszustand  $m$ , sondern in den höher gelegenen Zustand  $n$  übergegangen und man spricht von einem Stokes-Shift oder Stokes-Streuung. Befand sich das Molekül nicht im Vibrationsgrund-

zustand, kann es bei Relaxation in den Grundzustand zurückfallen. Das Licht ist blauverschoben und man spricht vom Anti-Stokes-Shift. Beide Shifts werden unter dem Begriff Raman-Streuung zusammen gefasst und werden in Spektren als Lichtverschiebung relativ zur Anregungsquelle in Wellenzahlen angeben.

In dieser Arbeit wird der Stokes-Shift beobachtet, da gemäß der Maxwell-Boltzmann-Verteilung bei Raumtemperatur und ohne vorangegangene Anregung die meisten Moleküle sich im Grundzustand befinden (Smith und Dent 2008).

Die Raman-Spektroskopie ist geeignet, um verschiedene Vorkommen von Kohlenstoff charakterisieren. Liegt Kohlenstoff in Form von Graphen vor, so ergeben sich durch das kristalline Gitter scharfe Emissionslinien, während amorpher Kohlenstoff breitere Banden aufweist (Ferrari und Basko 2013). Die typischen Emissionslinien sind die G-Bande bei  $1580\text{ cm}^{-1}$  und die 2D-Bande bei  $2700\text{ cm}^{-1}$  bei Graphen. Bei defekthaltigem Graphen und amorphem Kohlenstoff treten zusätzlich die D und die D' Bande bei  $1350\text{ cm}^{-1}$  und  $1620\text{ cm}^{-1}$  auf. Durch die Höhe und Breite des D und G Peaks lassen sich zudem an amorphem Kohlenstoff die Art der sp-Hybridisierung und somit zwischen Graphit- und Diamant-ähnlichem Kohlenstoff unterscheiden (Ferrari und Robertson 2001). Außerdem kann über die Photolumineszenz der Probe, die sich im Untergrund des Ramanspektrums äußert, auf den Wasserstoffanteil im Kohlenstoff zurückgeschlossen werden (Marchon et al. 1997).

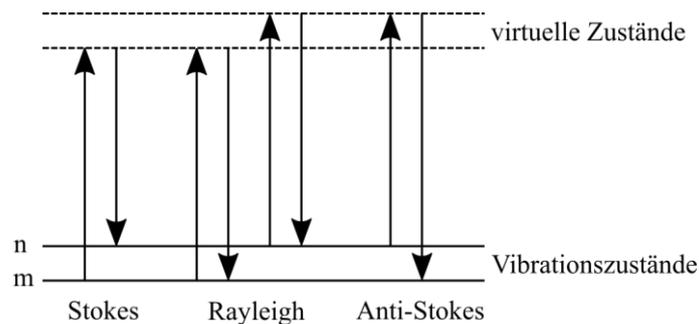


Abbildung 2-23: Mögliche Streuprozesse von Photonen an Molekülen

## 2.5 Kohlenstoff-Nanomembranen

Kohlenstoff-Nanomembranen (engl. Carbon Nanomembrane, CNM) sind Membranen, die aus aromatischen Vorläufermolekülen hergestellt wurden und deren Dicke durch die Moleküllänge variiert werden kann. Abbildung 2-24 zeigt das generelle Herstellungsschema einer CNM anhand des Moleküls 1,1'-Biphenyl-4-Thiol (BPT). Wird dieses Molekül in Lösung oder durch Vakuumverdampfung in Kontakt mit einer Goldoberfläche gebracht, bildet sich eine kovalente Bindung zwischen dieser und der Thiolgruppe (-SH) des Moleküls. Die Schwefel-Gold Bindungsenergie beträgt etwa 50 kcal/mol. Sie ist dabei so groß, dass diese Bindung Verunreinigungen auf dem Substrat verdrängen kann (Love et al. 2005). Binnen Minuten der Exposition entsteht eine fast vollständige Bedeckung der Oberfläche durch die Moleküle, deren Packungsdichte sich im Laufe der Zeit erhöht. Die Moleküle passivieren die Oberfläche für weitere Moleküle, sodass keine weitere Lage chemisorbierter Moleküle entstehen kann. Dieses Konzept ist als Self-Assembled-Monolayer (SAM) bekannt und erreicht eine kontrollierte Beschichtung der Oberfläche mit einer Moleküllage (Love et al. 2005).

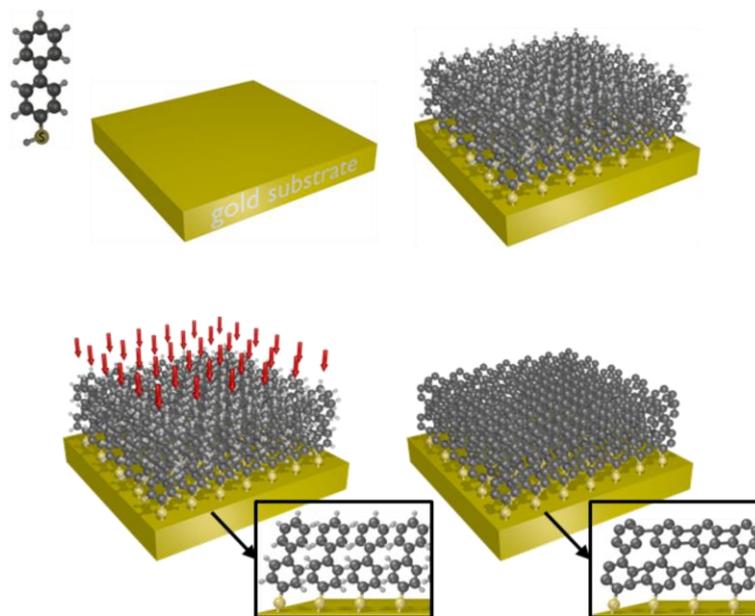


Abbildung 2-24: Bildung und Vernetzung eines SAM: Zunächst bildet sich eine Monolage (hier das Molekül BPT) an der Festkörperoberfläche aus, anschließend werden die einzelnen Moleküle durch Elektronenbeschuss untereinander vernetzt.

Haben die SAM-Moleküle eine aromatische Kohlenstoffstruktur, bewirkt eine Bestrahlung im Vakuum mit niederenergetischen Elektronen eine Vernetzung der einzelnen Moleküle zu einem zusammenhängenden Netzwerk (Geyer et al. 1999). Dieses Netzwerk ist

mechanisch stabil genug, um als freistehende Membran zu bestehen und dabei auch einen Druckunterschiede aushalten kann (Eck et al. 2005; Zhang et al. 2011). Die vernetzte Monolage wird CNM genannt und kann über einen Transferprozess auf ein neues, beliebiges Substrat gebracht werden (siehe Abbildung 2-25). Dazu wird per Spincoating eine zusätzliche Stabilisierungsschicht aus Polymethylmethacrylat (PMMA) auf die CNM aufgebracht und das Goldsubstrat anschließend durch Ätzen entfernt. Aus der Ätzlösung lassen sich die schwimmenden Membranen auf ein Wasserbad transferieren. Hier werden sie mit einem beliebigen Substrat gefischt und haften an dem neuen Substrat. Für diese Arbeit dienten TEM-Netzchen als Substrate. Anschließend wird die Schutzschicht aus PMMA in Aceton aufgelöst, während die CNM auf dem neuen Substrat verbleibt.

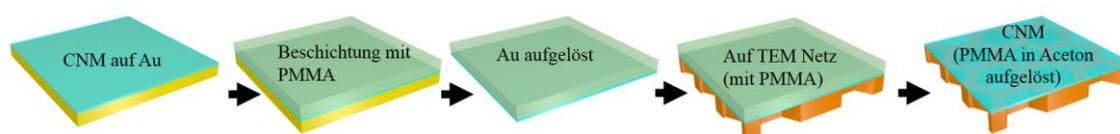


Abbildung 2-25: Transferprozess einer CNM mit Transferschicht aus Polymethylmethacrylat (PMMA)

In dieser Arbeit wurden verschiedene Vorläufermoleküle verwendet, um die Schichtdicke der Membran zu variieren. Abbildung 2-26 zeigt die Moleküle BPT, 1,1'-Terphenyl-4-Thiol (TPT) und 1,1'-Quarterphenyl-4-Thiol (QPT), die sich in der Anzahl der aromatischen Kohlenstoffringe unterscheiden.

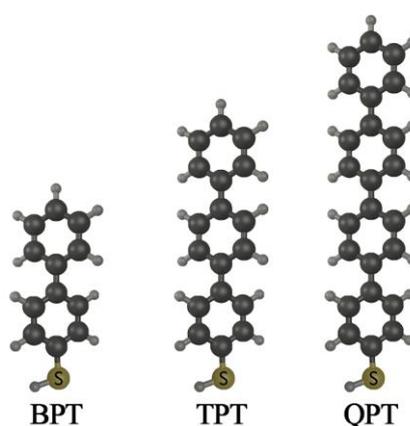


Abbildung 2-26: Molekülstruktur von 1,1'-Biphenyl-4-Thiol (BPT), 1,1'-Terphenyl-4-Thiol (TPT) und 1,1'-Quarterphenyl-4-Thiol (QPT) mit Wasserstoff (grau), Kohlenstoff (schwarz) und Schwefel (gelb)

## 2.6 Graphen

Graphen ist ein 2D-Material, das seine besonderen Eigenschaften durch die geringe Dicke erhält. Idealerweise besteht es aus einer monoatomaren Lage von Kohlenstoff in Form eines Einkristalls aus Benzolringen. Jedes Kohlenstoffatom besitzt drei Bindungspartner und ist sp<sup>2</sup>-hybridisiert mit einer Bindungslänge von 142 pm. Die weiteren Atomorbitale bilden ein delokalisiertes  $\pi$ -Elektronen-Bindungssystem. Die Dicke von Graphen wird mit 0,34 nm, dem Abstand zweier Atomlagen in Graphit, angegeben (Wolf 2016).

Graphen zeichnet sich unter anderem durch eine hohe mechanische Stabilität und eine hohe elektrische Leitfähigkeit aus. Seine Zugfestigkeit in der Ebene liegt mit  $1,25 \times 10^{11}$  Pa über der von Stahl, gleichzeitig ist es jedoch flexibel bei Verbiegungen gegen diese Ebene (Lee et al. 2008). Die Elektronenmobilität von Graphen übersteigt mit 200.000 cm<sup>2</sup>/Vs die von Silizium (Wolf 2016). Die geringe Dicke, die mechanische Stabilität und die Leitfähigkeit sind vorteilhaft für das Schreiben von Nanoporen in dieses Material, wie es in Kapitel 4 demonstriert wird. Durch die Leitfähigkeit kann das Material im HIM mit SE untersucht werden. Die geringe Dicke verhindert die Ausbildung einer Streubirne im Membranmaterial.

Graphen kann über verschiedene Verfahren hergestellt werden. Eines dieser Verfahren ist die chemische Gasabscheidung (engl. Chemical Vapor Deposition, CVD). Dieser Herstellungsprozess wird für diese Arbeit angewandt (Willunat 2012). Bei einer Temperatur von 1050°C wird eine polykristalline Kupferfolie einem Wasserstoff-Methan-Gasgemisch ausgesetzt. Das Methan zersetzt sich katalytisch an der Kupferoberfläche und gibt Kohlenstoff an das Kupfer ab. Bei einer abrupten Abkühlung der Probe kondensiert der im Kupfer mobile Kohlenstoff zu einer Monolage an der Folienoberfläche. Diese Form von Graphen lässt sich gut auf großen Flächen herstellen, ist jedoch nicht monokristallin.

Die im vorangegangenen Kapitel beschriebenen CNMs lassen sich durch Heizen ebenfalls in Graphen überführen (Turchanin et al. 2009a). Im ungeheizten Zustand besitzen CNMs eine geringe Leitfähigkeit. Ab einer Temperatur von 850 K sind Änderungen in der Leitfähigkeit zu messen. Bereits ab 730 K äußern sich die Strukturänderungen deutlich im Ramanspektrum (Turchanin et al. 2009a). In Kapitel 3 wird beschrieben, wie ungeheizte CNMs nach einer Bestrahlung im TEM graphitische oder Graphen-ähnliche Merkmale aufweisen.

## 2.7 Austauschverschiebungseffekt

Der Austauschverschiebungseffekt (engl. Exchange Bias, EB) wurde 1956 entdeckt (Meiklejohn und Bean 1956). Obwohl der EB in vielen industriellen Bereichen Verwendung findet, beispielsweise in den Leseköpfen aller modernen Festplatten, steht eine vollständige theoretische Beschreibung noch aus. Im Folgenden wird der EB phänomenologisch erklärt. Für eine umfangreiche Beschreibung dieses Effektes wird auf das Review von Nogués und Schuller verwiesen (Nogués und Schuller 1999).

Ferromagnete (FM) können in verschiedenen Raumachsen unterschiedlich schwer magnetisiert werden. Dies wird Anisotropie genannt. Sie kann vom Kristallgitter, der äußeren Form eines Festkörpers oder vom Oberflächen-Volumen-Verhältnis abhängen. All diese Anisotropien sind uniaxial und resultieren darin, dass die Magnetisierung in beide Richtungen entlang einer Achse mit einem geringen externen Magnetfeld (leichte Achse) und entlang einer anderen nur mit einem großen Feld (schwere Achse) ausgerichtet werden kann. Der EB ist eine unidirektionale Anisotropie, sodass sich die Magnetisierung des FM nur in eine Richtung entlang einer Achse einfach ausrichten lässt (leichte Anisotropierichtung). Ermöglicht wird dies über die Kopplung zwischen einem Antiferromagneten (AF) und einem FM.

Der gerichtete EB tritt bei dünnen Schichtsystemen auf, wenn ein FM und ein AF mit einer gemeinsamen Grenzfläche in einem externen Magnetfeld  $\vec{H}_{FC}$  abgekühlt werden (Feldkühlung). Beide Materialien sind so gewählt, dass die Ordnungstemperatur des AF (Néel-Temperatur,  $T_N$ ) unterhalb der Ordnungstemperatur des FM (Curie-Temperatur,  $T_C$ ) liegt. Da  $T_N$  sich auf Bulk-Materialien bezieht und die Ordnungstemperatur u.a. von der Schichtdicke des AF abhängt, wird diese durch die Blocking Temperatur  $T_B$  ersetzt.

Wird  $T_C$  unterschritten, richtet sich der FM am externen Magnetfeld aus (Abbildung 2-27 a). Wird  $T_B$  unterschritten, richten sich die Momente des AF an der lokalen Orientierung des FM aus und die Kopplung des FM an den AF findet über die Austauschwechselwirkung statt (Abbildung 2-27 b).

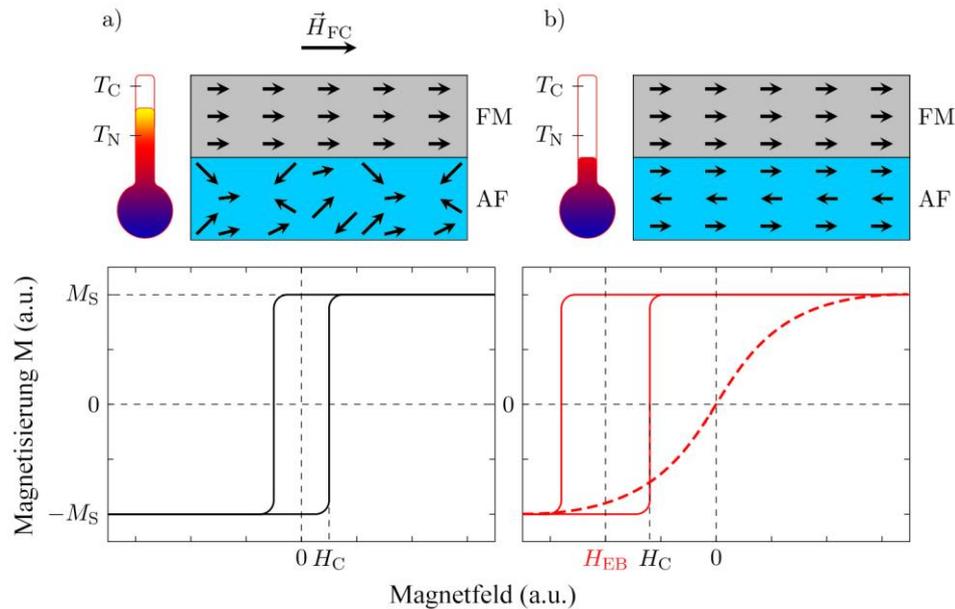


Abbildung 2-27: Feldkühlungsprozess eines magnetischen Schichtsystems: Oberhalb der Néel-Temperatur verhält sich die Probe ferromagnetisch, nach Abkühlung in  $\vec{H}_{FC}$  ist die unidirektionale Anisotropie des EB ausgebildet (Abbildung nach Holzinger 2015).

Dies hat Auswirkungen auf die Hysteresekurve des Schichtsystems. Während sich das System oberhalb von  $T_B$  wie ein Ferromagnet verhält, ist mit Kopplung zwischen FM und AF die Hysteresekurve mit ihrem Zentrum um den Exchange Bias  $H_{EB}$  von Null verschoben. In Abwesenheit eines externen Magnetfeldes richtet sich der FM in die Richtung des Magnetfeldes während der Feldkühlung aus und es wird ein externes Magnetfeld benötigt, um den FM in eine andere Richtung auszurichten. Verglichen mit einem FM gleicher Dicke, erhöht der EB häufig auch das Koerzitivfeld des Systems. Orthogonal zur leichten Anisotropieachse tritt keine Hysterese auf (Abbildung 2-27 b, rote, gestrichelte Linie).

## 2.8 Ionenbeschuss-induzierter Austauschverschiebungseffekt

Der EB lässt sich nicht nur durch Feldkühlung, sondern auch durch Ionenbeschuss hervorrufen. Es können die EB-Stärke über die Dosis und die Richtung des EB mit einem externen Magnetfeld eingestellt werden (Mewes et al. 2000; Mougín et al. 2001). Zur Bestrahlung eignen sich besonders leichte Ionen, wie Wasserstoff oder Helium (Kim et al. 2012; Mougín et al. 2001). Studien mit Gallium-Ionen zeigen auch einen EB, jedoch zerstört der hohe Sputter Yield bei hohen Dosen das Schichtsystem (Maat et al. 2001; McGrouther et al. 2004).

Nach aktuellem Erkenntnisstand verursachen die Ionen über das elektronische Bremsvermögen einen instantanen Temperaturanstieg (hyperthermisches Heizen, engl. Hyperthermal Heating) in der Probe, der zu einer Neuausrichtung des EB führt. Durch das nukleare Bremsvermögen werden Materialdefekte an der Grenzfläche von FM und AF erzeugt, die die Aktivierungsenergie zum Ändern der AF Ausrichtung senken. Gerade Letzteres führt zu einem Anstieg von  $H_{EB}$  mit der Lagerungszeit einer Probe und lässt einen EB zu, der größer ist, als er durch Feldkühlung erzeugt werden könnte (Ehresmann et al. 2005; Ehresmann et al. 2011).

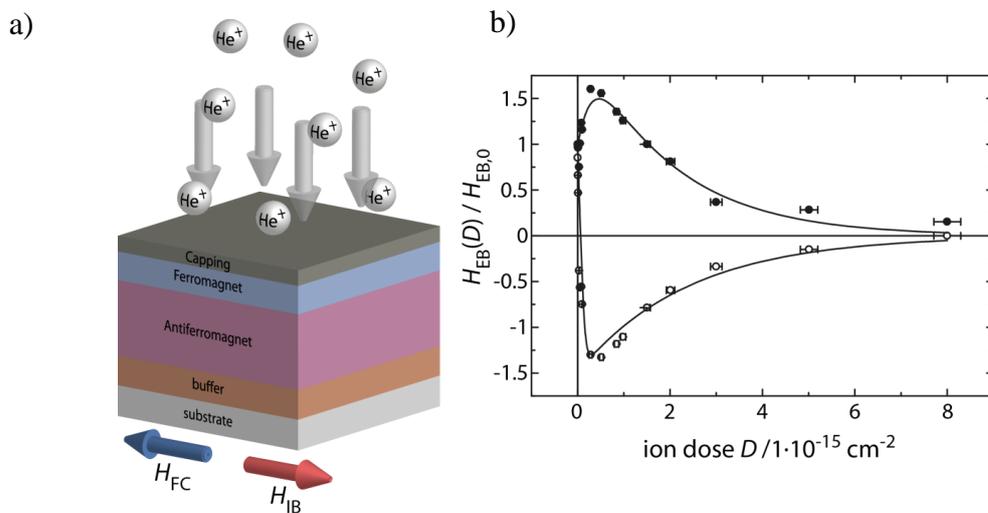


Abbildung 2-28: Verhalten einer feldgekühlten Probe unter Ionenbeschuss in einem magnetischen Feld. Offene Kreise stellen den in a) dargestellten Fall des antiparallelen Beschusses dar, die gefüllten Kreise einen zu  $H_{FC}$  parallelen Beschuss (aus Ehresmann et al. 2015)

Abbildung 2-28 zeigt ein Experiment, bei dem der EB zunächst durch Feldkühlung in Richtung  $H_{FC}$  erzeugt wurde. Anschließend wurde der EB durch Beschuss mit 10 keV Helium-Ionen parallel zu  $H_{FC}$  (gefüllte Kreise) und antiparallel (offene Kreise) modifiziert. Der Ionenbeschuss erzeugt in einem parallelem Feld eine Erhöhung des EB, in antiparalleler Ausrichtung ein Umkehren und eine Verstärkung des ursprünglichen EB. Das Maximum wird etwa bei einer Dosis von  $1 \times 10^{15}$  Ionen/cm<sup>2</sup> erreicht und fällt anschließend aufgrund starker Veränderung (z.B. durch Schichtvermischung) an der FM-AF-Grenzfläche wieder ab. Die in dieser Arbeit verwendeten Dosen orientieren sich an diesem Maximum und wurden auch für die verwendete Energie von 15 keV übernommen.

## 2.9 Magnetkraftmikroskopie

Die Magnetkraftmikroskopie (engl. Magnetic Force Microscopy, MFM) ist eine spezielle Art der Rasterkraftmikroskopie (engl. Atomic Force Microscopy, AFM). Beim AFM werden Kräfte bzw. Auslenkungen zwischen einer Tastspitze und einer Oberfläche gemessen. Die Tastspitze hat einen typischen Kurvenradius von wenigen zehn Nanometern bis hin zur Länge weniger Atome und befindet sich am Ende eines flexiblen Hebelarms, dem Cantilever. Während der Cantilever über die Probe gerastert wird, lenken die Kräfte zwischen Probe und Spitze den Cantilever aus. Statt die Auslenkung bei gleichem Abstand zur Probe aufzuzeichnen, wird häufig eine Regelelektronik genutzt, um die Auslenkung des Cantilevers konstant zu halten. Dies führt dazu, dass die Spitze in einem konstanten Abstand zur Oberfläche gehalten und die Probentopographie aufgezeichnet wird. Die Wechselwirkung zwischen Spitze und Probe ohne elektrische Aufladung kann das Lennard-Jones-Potential beschreiben. Dieses Potential hat zwei Regime: Bei einem Abstand bis zu einigen hundert Nanometern wirkt durch van-der-Waals-Wechselwirkungen eine attraktive Kraft auf den Cantilever, bei direktem Kontakt von Spitze und Probe aufgrund des Pauli-Prinzips eine repulsive Kraft. Mit dem AFM wird entweder im Contact Mode, im repulsiven Regime, gemessen oder im Non-Contact Mode im attraktiven Regime gemessen. Beim Contact Mode wird der Cantilever statisch ausgelenkt und konstant gehalten, im Non-Contact Mode wird der Cantilever auf einer Resonanzfrequenz angeregt und die Amplitude oder die Frequenzverschiebung der Schwingung als Regelparameter verwendet.

Beim MFM werden Tastspitzen mit einer ferromagnetischen Beschichtung verwendet, deren Magnetisierung mit dem Nordpol zur Probe hin ausgerichtet ist. Zusätzlich zur van-der-Waals-Wechselwirkungsenergie, die kurzreichweitig mit  $1/r^6$  abklingt, wird die magnetische gemessen, die mit  $1/r^3$  abfällt (Hopster und Oepen 2005). Das MFM ist nur sensitiv auf magnetische Felder, die senkrecht zur Oberfläche ausgerichtet sind. Um magnetische Kräfte von topographischen zu unterscheiden, wird jede Bildzeile zweimal gescannt. Die erste Aufnahme misst die Topographie in kurzer Distanz zur Probe. Danach wird dieselbe Zeile bei größerem Abstand (engl. Tip-Lift, typischerweise 5 bis 200 nm) unter Nachführung der ermittelten Probentopographie erneut vermessen. Dabei ist das topographische Signal bei genügendem Abstand konstant. Ein zu großer Abstand führt zu einem geringen Signal und verringert die Auflösung. Auch beim MFM kann mit statischem (DC Mode) und oszillierendem Cantilever (AC Mode) gemessen werden. In dieser

Arbeit wurde der AC Mode verwendet, der eine höhere Sensitivität als der DC Mode bietet. Als Messgröße wird das Phasensignal, die Phasenverschiebung zwischen Cantilever-Anregung und tatsächlicher Schwingung, gemessen.

## 2.10 Kerr-Mikroskopie

Mit einem Kerr-Mikroskop lassen sich magnetische Domänen mit einem lichtmikroskopischen Verfahren auflösen. Dazu wird der Magneto-Optische-Kerr-Effekt (MOKE) verwendet. Wenn linear polarisiertes Licht von einer magnetischen Oberfläche reflektiert wird, ändert sich die Polarisation gemäß der Ausrichtung der Magnetisierung. Abhängig von der Orientierung der Magnetisierung wird der MOKE in drei Formen unterschieden (Abbildung 4-8). Beim polaren MOKE steht die Magnetisierung senkrecht zur Oberfläche und ein linear polarisierter Strahl wird elliptisch polarisiert reflektiert. Beim longitudinalen MOKE bleibt das Licht linear polarisiert mit gedrehter Polarisationsachse. Der Drehwinkel liegt im Bereich von 0,01 Grad (Zvezdin und Kotov 2014). Der transversale MOKE beeinflusst die Intensität des reflektierten Lichtes, jedoch nicht die Polarisation. Er ist typischerweise um eine Größenordnung kleiner als der longitudinale MOKE. Bei der Kerr-Mikroskopie wird der longitudinale MOKE genutzt und ein linearer Polarisationsfilter vor der Kamera verwendet.

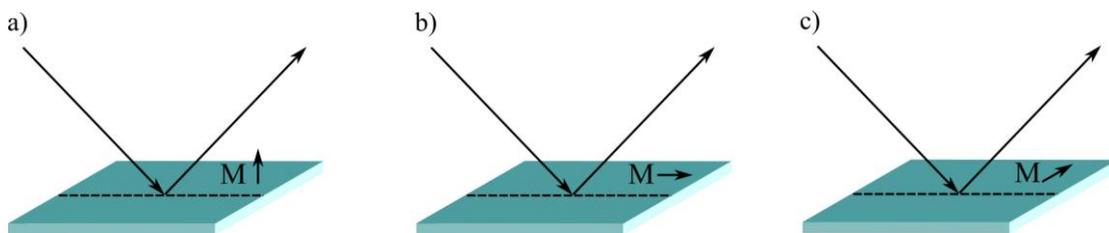


Abbildung 2-29: a) polarer, b) longitudinaler, c) transversaler MOKE

## 3 Transmissionionenmikroskopie zur Abbildung und Schichtdickenbestimmung dünner Membranen

### 3.1 Einleitung

Dieses Kapitel beschäftigt sich mit der Verwendung des Transmissionssignals am HIM. Diese Art der Mikroskopie wird Scanning Transmission Ion Microscopy (STIM) genannt. Zunächst wird ein Überblick über bisherige Arbeiten gegeben und anschließend auf STIM im Hell- und im Dunkelfeld eingegangen. Abschließend wird eine Messmethode vorgestellt, die im Dunkelfeld die Dickenbestimmung von CNM und ähnlichen, nanometer-dünnen Membranen ermöglicht.

Die Verwendung von Transmissionshaltern ist die instrumentell einfachste Art, im HIM ein Transmissionssignal aufzunehmen. Diese platzieren die Probe über einer Metallfläche. Transmittierte Ionen lösen SE aus, die vom ET-Detektor aufgezeichnet werden. In vielen Anwendungen sind die Proben so dünn, dass nahezu alle Ionen die Membran durchqueren. So beträgt die Transmissionsrate von Helium-Ionen durch 100 nm dickes Silizium nahezu 100 % (Bell et al. 2012). Durch die Verwendung von Blenden kann der Akzeptanzwinkel des Halters begrenzt werden und es können Hell- und Dunkelfeldbilder erzeugt werden.

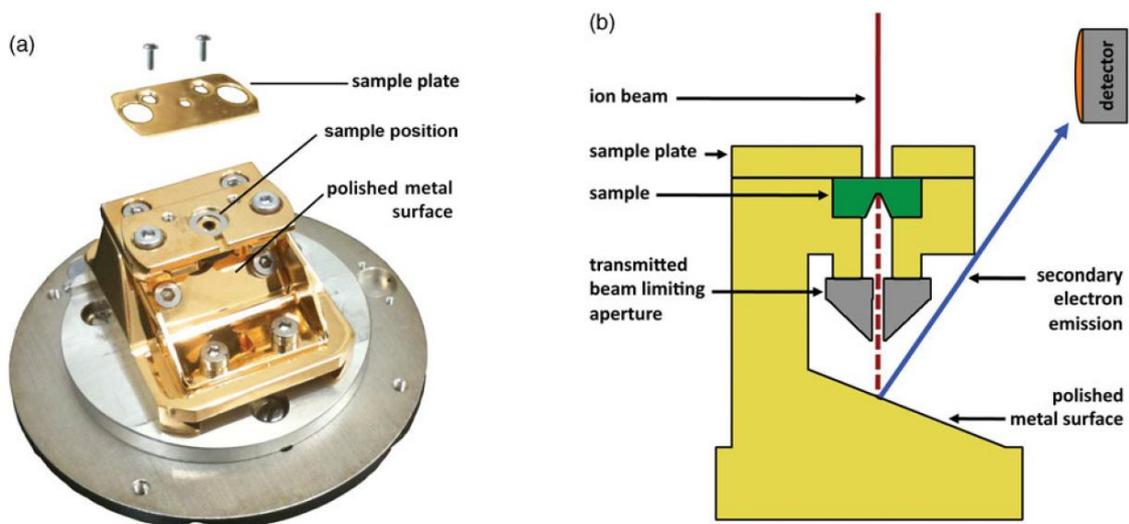


Abbildung 3-1: a) Transmissionshalter für Hellfeld-STIM, b) schematische Zeichnung (aus Hall 2013)

Ein solcher Halter für das Hellfeld ist in Abbildung 3-1 dargestellt. Der Ionenstrahl trifft auf die Probe und wird in dieser gestreut. Eine Blende unterhalb der Probe blockiert Ionen ab einem definierten Streuwinkel. Ionen, die entlang der optischen Achse verlaufen, passieren die Blende und erzeugen SE auf der Metallplatte. Hall et al. haben demonstriert, dass es mit diesem Halter möglich ist, quantitativ einen Milling-Prozess von Siliziumnitrid (SiN) Membranen zu überwachen. Eine dünnere Membran erscheint heller, da der Ionenstrahl weniger Material durchqueren muss und dabei seltener gestreut wird. Für SiN kann dieser Kontrastunterschied für Membranen bis zu einer Dicke von 5 nm verfolgt werden (vgl. Abbildung 3-2) (Hall 2013). Material, das dünner als 5 nm ist, verursacht eine so geringe Streuung des Strahls, dass alle transmittierten Ionen innerhalb des Akzeptanzwinkels liegen. Ein Akzeptanzwinkel wurde in dieser Veröffentlichung nicht angegeben. Eine Dickenbestimmung mit einer Kalibrationskurve (siehe Abbildung 3-2b) scheint möglich, wurde jedoch nicht demonstriert.

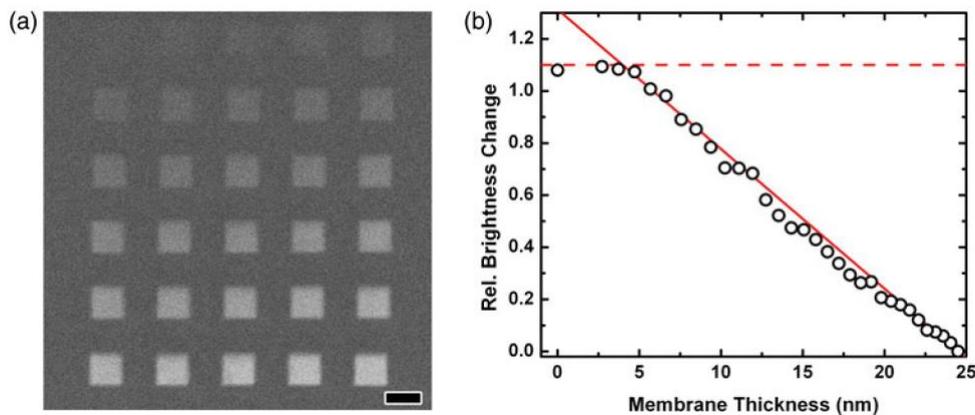


Abbildung 3-2: a) Siliziumnitrid-Membran, die durch den Helium-Ionenstrahl teilweise abgetragen und mit dem STIM-Halter aus Abbildung 3-1 abgebildet wurde. b) Korrelation der in a) gemessenen Signalstärke mit der Membrandicke aus einer AFM-Messung (aus Hall 2013)

Ein weiterer Transmissionshalter, der wechselweise im Hellfeld (Akzeptanzwinkel 0-10 mrad) und im Dunkelfeld (Akzeptanzwinkel 10-40 mrad) arbeiten kann, wurde von Notte et al. vorgestellt. An Einkristallen aus Magnesiumoxid konnte deren Schichtdicke durch die Sinusmodulation des Transmissionssignals über Bragg-Streuung bestimmt werden (Notte et al. 2010).

Woehl et al. verwendeten für Dunkelfeld-STIM eine ringförmige Mikro-Kanal-Platte (engl. Micro Channel Plate, MCP), die mit variablem Abstand unter der Probe montiert wurde. Sie konnten damit Ionen mit einem Mindeststreuwinkel von 125 mrad detektieren

und so an Silizium-beschichteten Goldnanopartikeln den Goldkern von der Hülle unterscheiden (Woehl et al. 2016).

Kavanagh et al. stellten einen siliziumbasierten Pixeldetektor für das HIM vor und benutzten die Vermessung der Streuung eines statischen Helium-Ionenstrahls durch Graphen als Endpunkterfassung für das Milling von Nanoporen (Kavanagh et al. 2017).

Dieser folgende Teil der vorliegenden Arbeit beschäftigt sich mit der Anwendung von STIM im Hell- und Dunkelfeld mit besonderem Fokus auf CNMs, die durch Kohlenstoff und die geringe Dicke nur sehr kleine Streuwinkel an Helium-Ionen verursachen.

### 3.2 Hellfeld-Transmission

Der in diesem Abschnitt verwendete Halter ist kommerziell erhältlich und ist identisch zu dem in Abbildung 3-1 gezeigten. Gegenüber dem Dunkelfeld-STIM-Halter in Kapitel 3.3 bietet dieser eine größere Flexibilität in der Probenaufnahme. Proben können mit einer Klammer oder mit leitfähigem Klebeband über der Blende befestigt werden.

Das Transmissionssignal bietet gegenüber dem SE-Signal mehrere Vorteile. Auf Membranen mit einer geringen elektrischen Leitfähigkeit wie Siliziumnitrid oder CNM lädt sich die Probe durch den Ionenstrahl auf und emittiert nur wenige SE. Zwar kann im HIM mit einer Elektronen-Floodgun eine Ladungskompensation erzielt werden (siehe Kapitel 2.1.5), Bilder mit Ladungskompensation weisen aber auf ebenen Proben häufig einen geringen Kontrast auf. Abbilden unter einem Kippwinkel erhöht den Kontrast (siehe Sekantengesetz Abbildung 2-11), ist jedoch bei Milling-Anwendungen selten möglich. Das Transmissionssignal wird hingegen durch die Aufladung der Probe nicht unterdrückt.

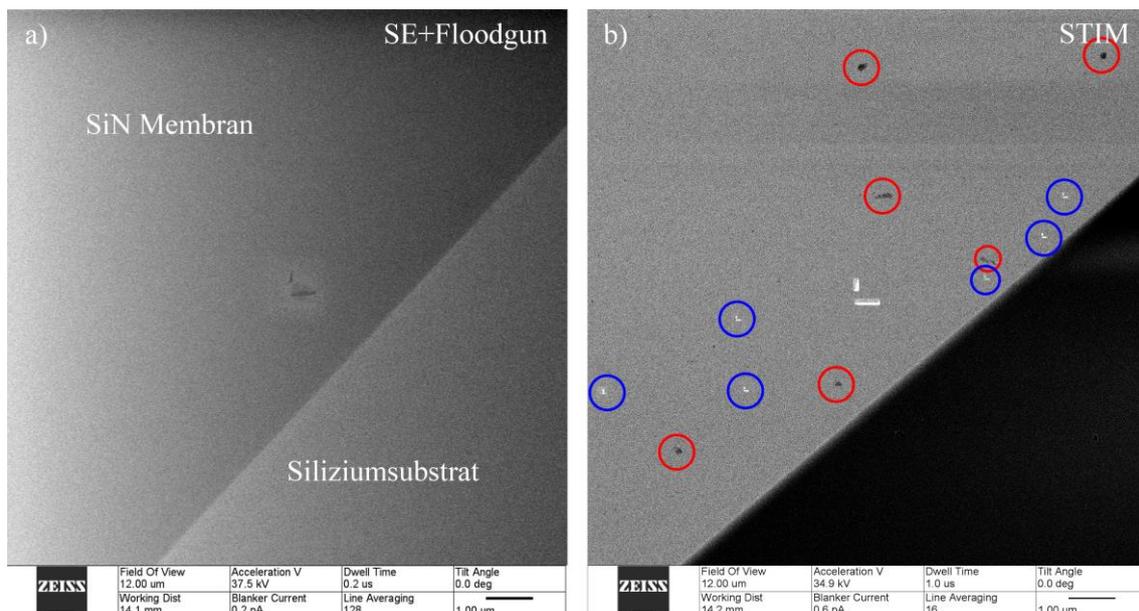


Abbildung 3-3: a) SE-Aufnahme einer 30 nm dicken Siliziumnitrid-Membran mit einer L-förmigen Nanopore als Marke (Bildmitte), b) Hellfeld-STIM-Aufnahme des selben Ausschnitts mit weiteren Öffnungen (blau) und Kontaminationen (rot), die im SE-Bild nicht detektiert werden.

Abbildung 3-3 a) zeigt ein SE-Bild von einer 30 nm dicken Siliziumnitrid-Membran, in die mit dem Ionenstrahl L-förmige Öffnungen geschrieben wurden. Während in a) nur die größte Struktur im Zentrum zu erkennen ist, löst das Hellfeld-STIM in b) noch deutlich kleinere Strukturen (blaue Kreise) und Partikelkontaminationen (rote Kreise) auf.

Trotz aufwendiger Optimierung der Floodgun in a) war es nicht möglich, die kleinen Strukturen aufzulösen. Es fehlte an ausreichendem Kontrast auf der Membran. Im Hellfeld-STIM b) sind diese ohne Ladungskompensation mit starkem Kontrast sichtbar.

In einer Detailaufnahme in Abbildung 3-4 zeigt sich ein weiterer Vorteil von STIM. Während das SE-Signal nur Oberflächeninformationen enthält, beinhaltet STIM die Information über die gesamte Probendicke. So sollte die abgebildete Struktur eine rechteckige Öffnung von  $250 \times 100 \text{ nm}^2$  sein, aber die Membran wurde aufgrund einer zu geringen Ionendosis nicht vollständig abgetragen. Das STIM-Bild in b) zeigt einen teilweisen Abtrag der Membran in der oberen linken Hälfte, der im SE-Bild nicht sichtbar ist.

Das Hellfeld-STIM-Signal bietet gerade für Milling-Anwendungen und auf Membranen mit geringer Leitfähigkeit Vorteile, die in größerem Detail bereits beschrieben wurden (Emmrich 2015). Bei genauer Betrachtung von Abbildung 3-4 b) fällt eine Anomalie im STIM-Signal auf, die in der bisherigen Fachliteratur noch nicht beschrieben wurde und in Emmrich 2015 mit dem damaligen Kenntnisstand nicht vollständig geklärt werden konnte. Im Folgenden wird das Problem thematisiert und eine Erklärung gegeben.

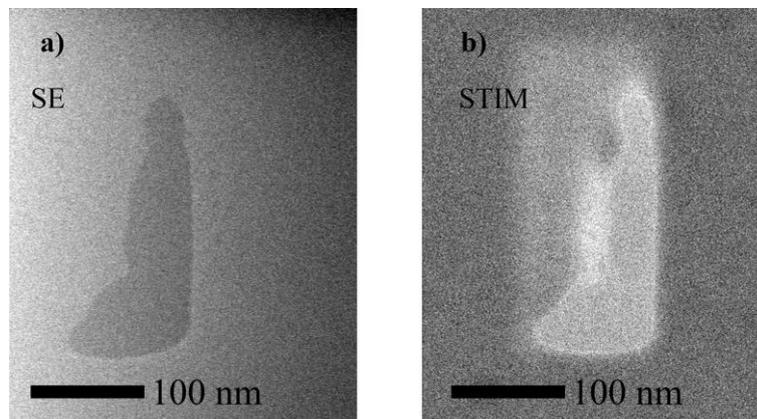


Abbildung 3-4: Aufnahmen einer Öffnung in einer 30 nm dicken Siliziumnitrid-Membran. a) SE-Signal mit Floodgun (Dosis  $1,3 \times 10^{16}$  Ionen/cm<sup>2</sup>) und b) Hellfeld-STIM (Dosis  $1,0 \times 10^{16}$  Ionen/cm<sup>2</sup>)

Gemäß der Funktionsweise des Hellfeld-STIM-Halters führt eine dicke Membran zu einem geringen Signal, da gestreute Ionen durch eine Blende aufgefangen werden. Nimmt die Membrandicke ab, steigt das STIM-Signal an, sodass das größte Signal an der Öffnung der Membran zu erwarten ist (vgl. Abbildung 3-2). In Abbildung 3-4 b) ist die Membran jedoch an ihrer dünnsten Stelle heller als die Öffnung (die genaue Form der Öffnung kann im SE-Bild nachvollzogen werden).

Das geringe Signal in einer Öffnung oder Pore ist nicht konstant. Abbildung 3-5 zeigt in zeigt drei Aufnahmen von einem Porenarray zu unterschiedlichen Zeitpunkten. Die Dosis, mit der die Poren geschrieben wurden, steigt von links nach rechts an, sodass die linken Poren nicht geöffnet sind und sich rechts offene Poren befinden. Aufnahme a) wurde als erstes Bild der Serie aufgenommen und der Kontrast an den offenen Poren ist nur schwer zu erkennen. Aufnahme b) entstand, nachdem das Porenarray einige Male schnell mit dem Ionenstrahl abgerastert wurde. Dabei dunkelten sich die Öffnungen mit jedem Bildframe ab. Die Aufnahme c) entstand nach einer Wartezeit von vier Minuten und zeigt wieder den ursprünglichen Kontrast wie in a). Das Abdunkeln von Bildbereichen während der Abbildung und Aufhellen nach einer Wartezeit spricht für einen aufladungsinduzierten Effekt.

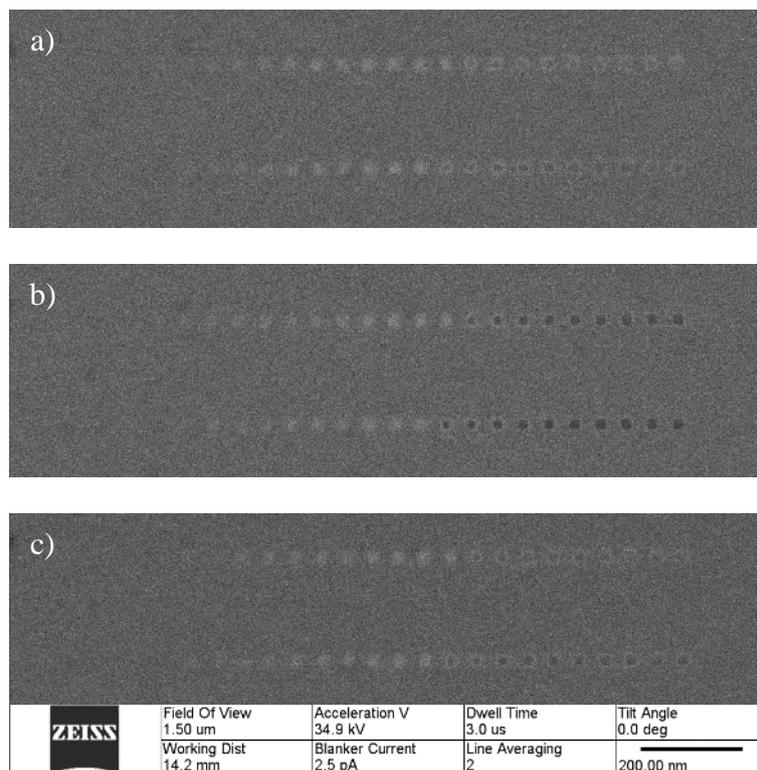


Abbildung 3-5: Abdunkelung von Nanoporen während des Abbildens. a) Erste Aufnahme der Serie, offene Poren auf der rechten Bildhälfte sind nur schwach zu erkennen. b) Durch weitere Scans sind die Öffnungen dunkel. c) Nach einer Wartezeit von 4 Minuten ist der Kontrast von a) wiederhergestellt (aus Emmrich 2015)

In Abbildung 3-6 a) tritt die Abdunkelung von Poren noch deutlicher auf. Die bisher gezeigten Aufnahmen wurden mit einem Halter gemacht, der an Raumluft gelagert wurde und dadurch mit Kohlenwasserstoffen kontaminiert war. Für die Abbildung b) wurde die

Metallplatte, die unterhalb der Probe transmittierte Ionen in messbare SE umwandelt, in einem 10 W Argonplasma für 30 Minuten von diesen Kontaminationen gereinigt. Nach der Plasmabehandlung verhält sich das STIM-Signal wie erwartet und das stärkste Signal wird an einer offenen Pore erzeugt.

Die Abbildung 3-6 demonstriert jedoch auch, dass ein an Raumluft gelagerter STIM-Halter Vorteile beim Abbilden bietet. Hall et al. haben gezeigt, dass sich Siliziumnitrid-Membranen im STIM-Signal nur bis zu einer Dicke von 5 nm unterscheiden lassen (siehe Abbildung 3-2). In Abbildung 3-6 a) kann man durch die Signalanomalie die offene Fläche einer Pore identifizieren, wohingegen dies mit einem gereinigten Halter in b) nicht möglich ist.

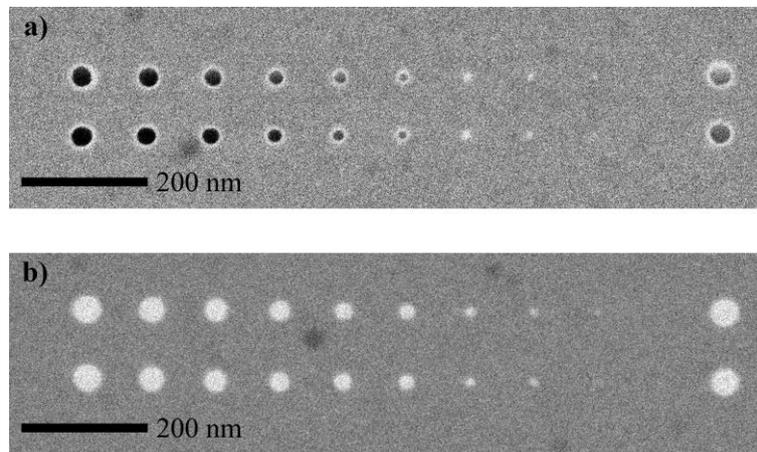


Abbildung 3-6: Hellfeld mit a) kontaminiertem und b) sauberem Halter mit jeweils offenen Poren in einer Siliziumnitrid-Membran (aus Emmrich et al. 2016)

Die bisherigen Beobachtungen zeigen, dass es sich bei der Kontrastanomalie um einen Aufladungseffekt handelt, der auf einem kontaminationsfreien Halter nicht auftritt. Für die Anomalie liefert Abbildung 3-7 eine Erklärung. Die Probe wurde aus dem Halter entfernt und anschließend wurde auf der für eine Probe typischen Fokusebene eine Aufnahme gemacht (Field of View:  $1,2 \mu\text{m}$ , Dosis  $3 \times 10^{16}$  Ionen/cm<sup>2</sup>).

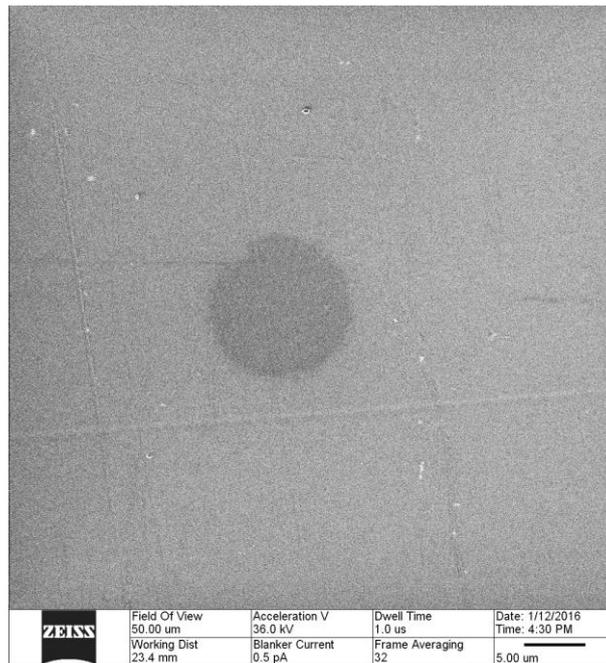


Abbildung 3-7: SE-Bild der Metallplatte, nachdem auf der Probenhöhe ein Bildscan durchgeführt wurde. Das Bild zeigt abgedunkelten Fleck auf dem STIM-Halter.

Dadurch trifft der Strahl gemäß seines Öffnungswinkels defokussiert auf die etwa 9 mm tiefer liegende Metalloberfläche des STIM-Halters. Die anschließende HIM-SE-Aufnahme von der Metalloberfläche (Abbildung 3-7) zeigt eine kreisförmige, dunkle Stelle auf dem STIM-Halter. Hier wurden während des Scans auf der Probenebene durch den Ionenstrahl Kohlenwasserstoffe auf der Metalloberfläche deponiert, die sich aufladen und die zum dunklen Fleck in Abbildung 3-7 führen.

Wird im Halter eine STIM-Aufnahme von einer Probe gemacht und trifft der fokussierte Strahl auf eine Öffnung, streut der Strahl beim Passieren nicht, sondern wird nur entsprechend des Öffnungswinkels aufgeweitet und trifft auf eine Stelle, die sich über die Dauer des Bildscans abdunkelt wie in Abbildung 3-7. Rastert der Strahl über eine Membran, wird er von der Probe gestreut und trifft auf eine größere Fläche des STIM-Halters.

Dieser Effekt kann auch hervorgerufen werden, indem im STIM-Halter statt einer Metalloberfläche ein Isolator wie ein Siliziumwafer mit 300 nm Siliziumdioxidbeschichtung verwendet wird (Abbildung 3-8).

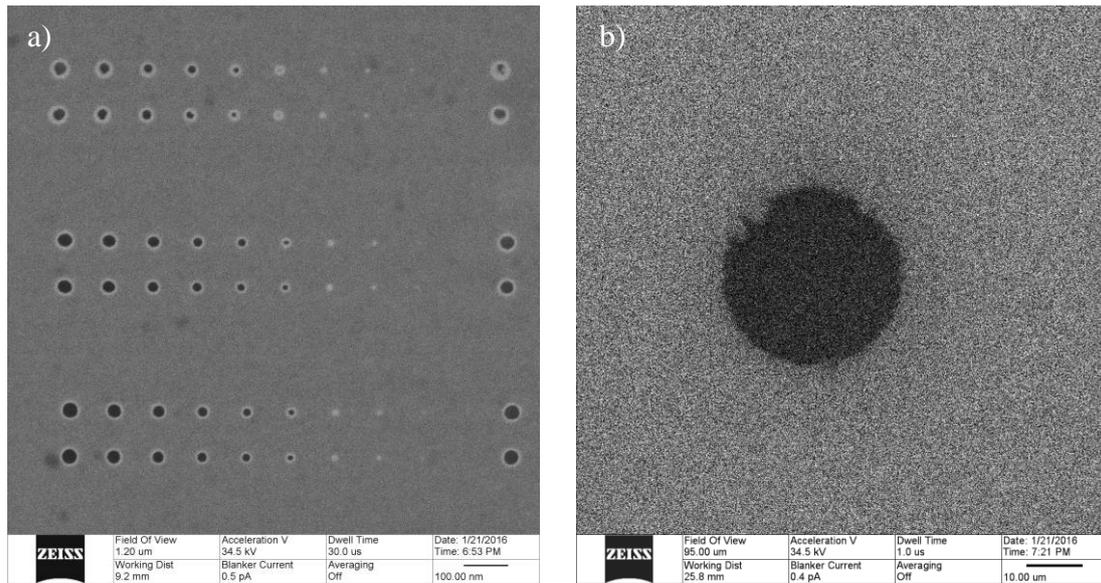


Abbildung 3-8: Erzeugung eines Aufladungseffekts auf dem Probenhalter, indem die Goldplatte durch einen Siliziumwafer mit 300 nm dicker  $\text{SiO}_2$  Schicht ersetzt wurde. a) Porenarray mit dunklen Pixeln an den Poren. b) SE-Aufnahme des Wafers nach einem Bildscan auf Probenhöhe analog zu Abbildung 3-7.

### 3.3 Dunkelfeld-Transmission

Dunkelfeld-STIM wurde mit einem in dieser Arbeit entwickelten Transmissionshalter durchgeführt. Der Halter ist in Abbildung 3-9 gezeigt und wird im Mikroskop mit Metallplatte zum Detektor ausgerichtet, sodass SE, die von transmittieren Ionen erzeugt werden, einen optimalen Detektionsgrad haben. Die Proben sind 2,5 mm tief im Halterblock montiert, wobei der gezeigte Halter 5 TEM-Netzchen aufnimmt. Die tiefe Position hilft, SE von der Probe zu unterdrücken, insbesondere, wenn der Halter nah an die Objektivlinse des Mikroskops herangefahren wird und der Abschattungseffekt der Ionensäule zum Detektor ausgenutzt wird. Auf der Grundplatte kann unter den fünf Probenpositionen ein Messingblech mit fünf Löchern montiert werden. Unter dem Blech befindet sich eine Aussparung, die durch den gesamten Halter bis auf die Probenstange reicht und damit einen zentimetertiefen Hohlraum schafft und einen Faraday-Cup bildet. Ionen, die in den Faraday-Cup fallen, lösen SE aus, die den Hohlraum nicht verlassen und damit nicht zum Bild beitragen. Auf diese Weise können ungestreute Ionen vom Bildsignal herausgefiltert und ein Dunkelfeld-Signal erzeugt werden.

Durch Austausch des Bleches kann die Lochgröße und damit der Akzeptanzwinkel des Detektors variiert werden. Es wurden an einer CNC-Fräse mit 8  $\mu\text{m}$  Positioniergenauigkeit verschiedene Bleche mit Lochdurchmessern von 100  $\mu\text{m}$  bis zu 3 mm gefertigt.

Der gefertigte Transmissionshalter unterscheidet sich von einem ringförmigen Detektor darin, dass er nur einen inneren Akzeptanzwinkel besitzt und darüber hinaus gestreuten Ionen detektiert. Es existiert damit kein äußerer Akzeptanzwinkel.

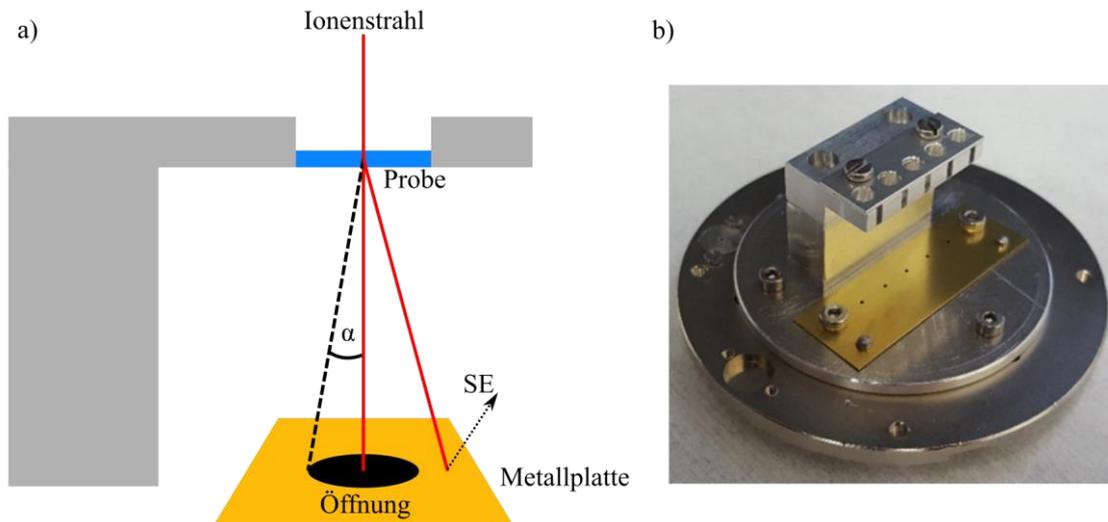


Abbildung 3-9: Dunkelfeld-STIM-Halter in a) schematischer Zeichnung und b) mit fünf Probenpositionen auf dem HIM Probenhalter montiert

Abbildung 3-10 zeigt unter Verwendung einer CNM auf einem TEM-Netzchen mit Quantifoil-Lochfilm die Effizienz die Unterdrückung von direkten SE, die von der Probe kommen und das STIM-Signal überlagern können. Nur wenn der SE-Anteil der Probe vernachlässigbar gering ist, kann das durch den ET-Detektor generierte Bild ausschließlich den transmittierten Ionen zugeordnet werden. Der Vergleich in Abbildung 3-10 fand unter identischen Einstellungen und Bedingungen statt. In a) wurde der Probenhalter so montiert, dass jegliche transmittierte Ionen im Hohlraum zwischen Probenhalter und Stage aufgefangen werden und ein reines SE-Bild entsteht. Abbildung b) zeigt denselben Bildausschnitt mit der Probe auf dem STIM-Halter.

In beiden Fällen wird der ET-Detektor für die Aufnahme verwendet. Der Vergleich zeigt, dass nur ein geringer Anteil der SE von der Probe selbst kommt und im STIM-Halter der Großteil des SE-Signals auf der Metallplatte des Halters durch transmittierte Ionen hervorgerufen wird. Direkte SE von der Probe werden durch die Geometrie des Halters und die Aufladung der CNM unterdrückt.

Für spätere Aufnahmen wurde der Probenstisch auf eine Spannung von +180 V (Sample Bias) gesetzt. Diese Vorgehensweise hat sich als vorteilhaft erwiesen, um den direkten SE-Anteil im Bild weiter zu reduzieren (Yang et al. 2011).

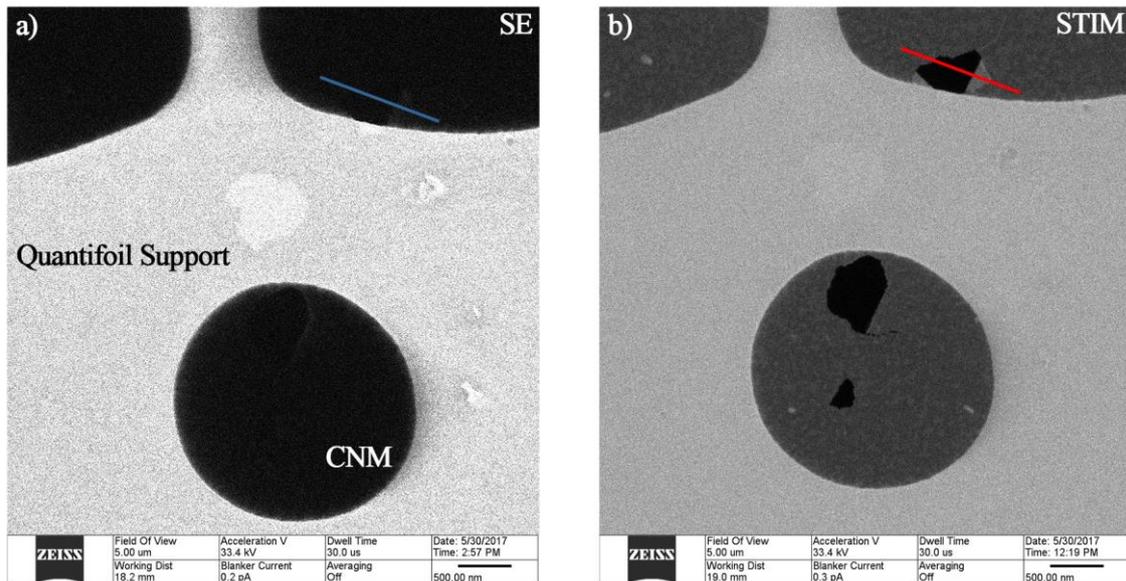


Abbildung 3-10: Vergleich von a) SE und b) STIM-Signalstärke bei einem Akzeptanzwinkel von 13 mrad. Beide Aufnahmen sind mit gleichen Detektoreinstellungen aufgenommen worden. Während auf dem leitfähigen Quantifoil-Support ein SE-Signal zu messen ist, ist das Bild auf der freistehenden TPT-CNM nahezu schwarz. Die Unterdrückung von SE wird durch die Aufladung der CNM und die versenkte Montage der Probe im Halter ermöglicht (vgl. Abbildung 3-9 b). Linienprofile entlang blauer und roter Linie in Abbildung 3-11.

Zur weiteren Verdeutlichung wurden Intensitätsprofile aus den beiden besprochenen Aufnahmen entlang der roten Linie in Abbildung 3-10 b) und an gleicher Position in a) extrahiert (siehe Abbildung 3-11). Beide Signale sind nicht verändert oder skaliert worden und entsprechen den aufgenommenen Intensitäten. Das STIM-Signal ist um den Faktor 20 größer als das SE-Signal. Während das STIM-Signal deutlich zwischen Loch, Einfachlage und umgeschlagener CNM unterscheiden kann, deutet sich im SE-Signal nur ein geringer Ausschlag am Beginn der Doppellage an. Bemerkenswert ist, dass das Rauschen des SE-Signals in dunklen Bereichen geringer ausfällt als im STIM-Signal. Zum einen weist die Membran im STIM-Signal Flecken auf, die im Graph eine Variation hervorrufen, zum anderen verringert die Signalverarbeitung des Detektors das Rauschverhalten bei geringem Signal, sodass das geringe SE-Signal geglättet erscheint. In dunklen Bildbereichen wird oft auf einem Pixel kein SE detektiert, weshalb das Signal sehr genau einem Grauwert zugewiesen werden kann (siehe Hlawacek und Götzhäuser 2016, S. 24).

Die Untersuchung zeigt, dass sich auf einer CNM unter den gewählten Bedingungen Aufnahmen mit dem STIM-Halter machen lassen, die das direkte SE-Signal von der Probe unterdrücken und das reine STIM-Signal wiedergeben. Dies gilt nur für elektrisch isolierende Materialien wie der CNM. Auf dem leitfähigen Quantifoil-Support gibt es immer noch eine Überlagerung von STIM und direktem SE-Signal. Die Analysen am STIM-Signal in dieser Arbeit beschränken sich daher auf Bildbereiche mit freistehender CNM.

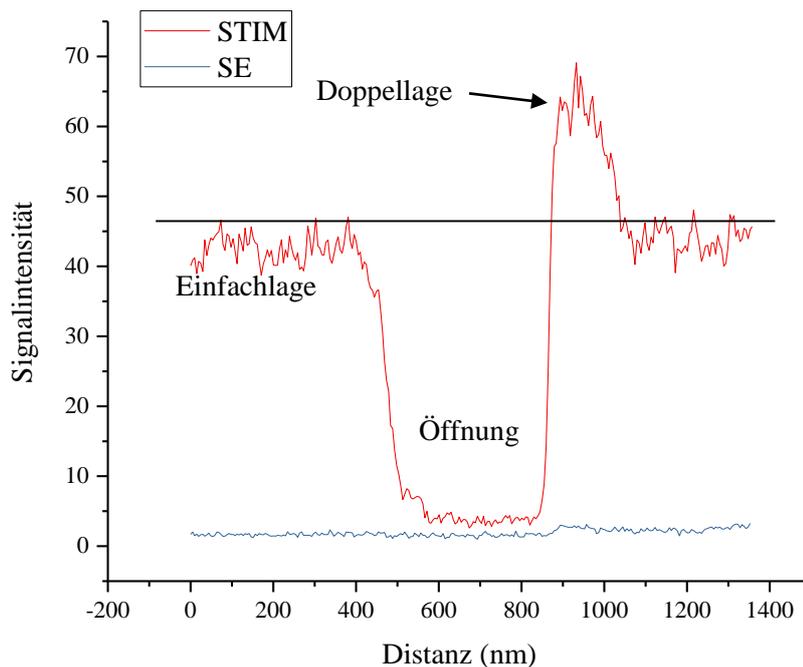


Abbildung 3-11: Signalintensität von SE und STIM-Bild entlang des in Abbildung 3-10 b) eingezeichneten Profils (rot)

Abbildung 3-12 zeigt eine an drei Stellen gerissene und umgeklappte CNM, die mit unterschiedlichen Akzeptanzwinkeln im STIM-Halter aufgenommen wurde. Abbildung a) zeigt eine STIM-Aufnahme bei kleinem Akzeptanzwinkel. Es tragen viele Ionen zum STIM-Signal bei, genauer alle, die um einen Winkel größer als 4 mrad gestreut wurden. Dies spiegelt sich auch im Grauwert der Membran wieder. Abbildung b) zeigt dieselbe Stelle auf der Probe bei einem Akzeptanzwinkel von 15 mrad. Hier ist das Gesamtsignal der CNM geringer.

Bei geringem Akzeptanzwinkel ergibt sich ein besonders hoher Kontrast zwischen der CNM und den offenen Flächen, in denen der Ionenstrahl ungestreut in den Faraday-Cup

des STIM-Halters fällt. Dort, wo die CNM umgeschlagen ist, lassen sich Doppel- von Einfachlagen unterscheiden. Beim größerem Akzeptanzwinkel sinkt zwar das STIM-Signal über die gesamte Fläche, allerdings ist eine klare Unterscheidung von Mehrfachlagen möglich. Je nach Anwendungsfall ist zum Abbilden daher ein großer oder kleiner Akzeptanzwinkel vorteilhaft. Während des Bohrens von Nanoporen führt ein kleiner Winkel beim Durchbrechen der Membran zu einer großen Signaländerung und wäre als ein Stopp-Signal für den Milling-Prozess ideal. Zur Analyse der Membran auf Kontaminationen oder Dickenvariation ist ein großer Akzeptanzwinkel geeignet.

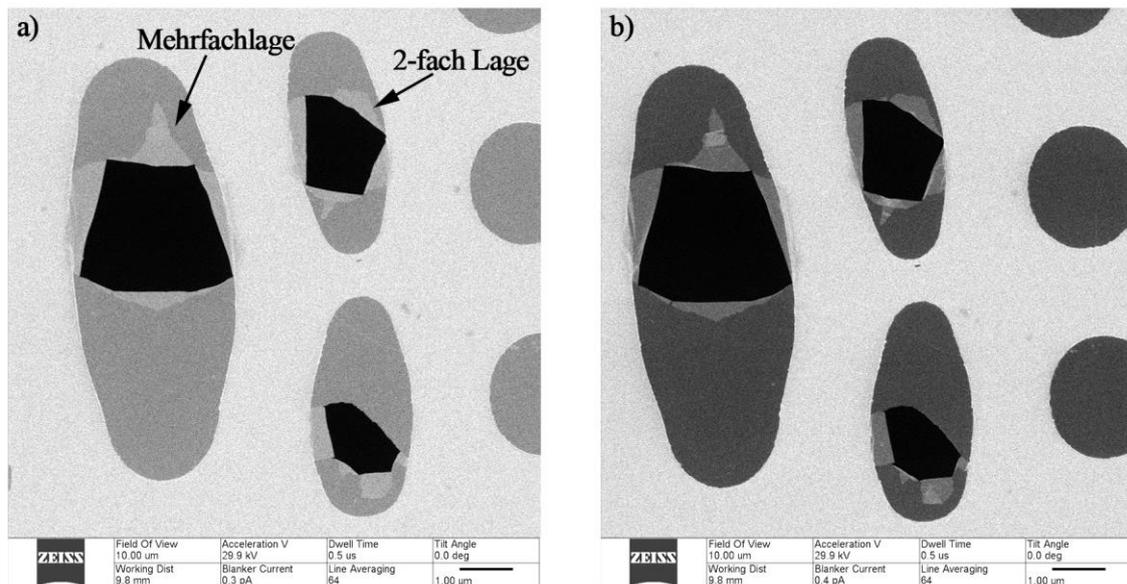


Abbildung 3-12: TPT-CNM in Dunkelfeld-STIM bei einem Akzeptanzwinkel von a) 4 mrad und b) 15 mrad. Bei größerem Akzeptanzwinkel lassen sich Mehrfachlagen von Zweifachlagen unterscheiden. Die Risse in der Membran wurden mit dem HIM bei hohem Strahlstrom erzeugt.

### 3.4 Schichtdickenbestimmung mit Dunkelfeld-STIM

In diesem Kapitel wird ein Verfahren vorgestellt, mit dem über Dunkelfeld-STIM die Schichtdicke von Membranen bestimmt werden kann. Dazu wird eine Membran an derselben Stelle unter verschiedenen Akzeptanzwinkeln abgebildet und der Kontrast in den Bildern mit simulierten Streuverteilungen der Ionen für unterschiedliche Membrandicken korreliert. Abschließend wird dieses Verfahren mit zwei etablierten Techniken zur Schichtdickenbestimmung, XPS und EFTEM, verglichen.

Zur Dickenbestimmung wird der Kontrast einer Doppellage mit einer Einfachlage CNM bei verschiedenen Akzeptanzwinkeln des Halters verglichen. Die beobachtete Stelle muss

zum einen zentral über dem Faraday-Cup des Halters liegen, zum anderen muss sichergestellt werden, dass die doppelte Lage CNM keine Interkalation beinhaltet und damit doppelt so dick wie eine Einfachlage ist. Daher wurde die CNM vor den Aufnahmen mit dem Ionenstrahl im Vakuum zerrissen und umgeklappt. Der Strahl wurde fokussiert auf die Mitte einer freistehenden Fläche positioniert und für 1-2 sec mit einem Strahlstrom von 1 pA bestrahlt. Der Ionenstrahl perforiert zum einen die CNM, zum anderen lädt er die Membran durch SE-Emission elektrisch auf. Beides führt dazu, dass die CNM reißt, wie in Abbildung 3-12 dargestellt. Dabei entstehen auf großen Flächen Doppellagen, die für die weitere Analyse verwendet werden können.

Abbildung 3-13 zeigt vergrößerte Bildausschnitte von einer TPT-Membran und einer 12 nm dicken CNM (bereitgestellt von CNM Technologies GmbH, Deutschland), wie sie von Zhang et al. bereits verwendet wurde (Zhang et al. 2018). Die Parameter der Aufnahmen sind in Tabelle 2 aufgelistet. Für die Bildparameter wurde ein Kompromiss zwischen geringer Ionendosis pro Bild und guten Signal-zu-Rausch-Verhältnis gewählt.

Beide Proben zeigen bei kleinen Winkeln zunächst einen geringen Kontrast zwischen der Doppel- und der Einfachlage bei hohem Gesamtsignal. Mit größer werdendem Akzeptanzwinkel steigt der Kontrast zwischen den beiden Flächen an, während die Signalstärke des Bildes abnimmt. Bei noch größeren Winkeln sinkt der Kontrast. Während für die TPT-Membran der maximale Kontrast bei einem Winkel von 11 mrad liegt, ist dieser Punkt für die dickere Membran zu einem Winkel von 52 mrad verschoben. Dies hängt mit der unterschiedlich starken Streuung der Ionen zusammen und soll im Folgenden durch Simulationen quantitativ untersucht werden.

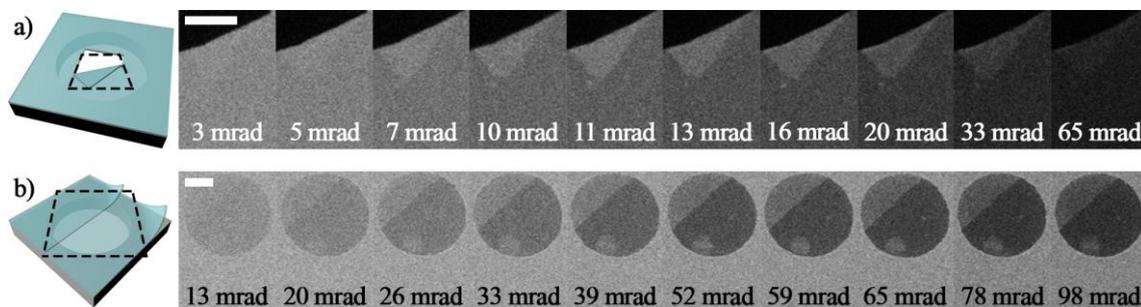


Abbildung 3-13: Dunkelfeld-STIM von a) einer dünnen und b) einer dicken CNM aufgenommen bei unterschiedlichen Akzeptanzwinkeln

Tabelle 2: Aufnahmeparameter für Dickenbestimmung mit Dunkelfeld-STIM

Aufnahmeparameter	Abbildung 3-13 a)	Abbildung 3-13 b)
Field of View	10 $\mu\text{m}$	15 $\mu\text{m}$
Accleration Voltage	30 kV	30 kV
Dwell Time	0,5 $\mu\text{s}$	0,5 $\mu\text{s}$
Averaging	Line, 64	Line, 64
Working Distance	9,8 mm	9,8 mm
Blanker Current	0,5 pA	0,3 pA
Sample Bias	+180 V	+180 V
Pixel	1024 $\times$ 1024	1024 $\times$ 1024
Ionendosis pro Bild	1,05 $\times$ 10 <sup>14</sup> Ionen/cm <sup>2</sup>	2,79 $\times$ 10 <sup>13</sup> Ionen/cm <sup>2</sup>

Die Streuverteilungen wurden mit der Monte-Carlo-Simulation SRIM/TRIM 2008 ermittelt (Ziegler et al. 2008). Dabei wurde der Modus „Surface Sputtering/Monolayer Collision Steps“ verwendet und eine Lage aus Kohlenstoff mit der Dichte von Graphit ( $\rho=2,253 \text{ g/cm}^3$ ) angenommen. Diese Dichte wurde nicht gewählt, um die tatsächliche Dichte einer CNM wiederzugeben, sondern um die STIM-Messungen zu späteren XPS und EFTEM Messungen vergleichbar zu halten, da Graphit ein für allen drei Techniken gut tabelliertes Material ist. Die Simulationstiefe beträgt mindestens 200 Å. Überschreitet die simulierte Lage diese Grenze, wurde die Tiefe an die Dicke angepasst. Die Anzahl der Ionen pro Simulation beträgt 50000. Der Simulationscode generiert eine Datei, in der alle transmittierten Ionen mit ihrer Energie, Position und Winkel beim Austreten aus der Probe vermerkt sind. Der Winkel  $z$  in  $\cos(z)$  beschreibt die Ablenkung des transmittierten Ions von der Strahlachse (vgl. Tabelle 3 mit Beispieldaten).

Tabelle 3: SRIM-Simulation, Auszug der Ergebnisdatei transmittierter Ionen für eine Kohlenstoffschichtdicke von 1,5 nm. Die Daten zu weiteren Verarbeitung befinden sich in der letzten Spalte (rot).

Ion	Atom	Energy	Depth	Lateral-Position Atom		Direction		
Numb	Numb	(eV)	X (Å)	Y (Å)	Z (Å)	Cos (X)	Cos (Y)	Cos (Z)
1	2	29740.52	16.54928	-0.03928	0.04049	0.99998	-0.00308	0.00503
2	2	29649.37	16.5492	0.04913	0.05695	0.99999	0.00343	0.00349
3	2	29676.35	16.54915	0.02866	-0.0674	0.99997	0.00243	-0.0067

Für Abbildung 3-14 a) wurde aus den Winkeln  $z$  ein Histogramm mit einer Bin-Size von 1 mrad erstellt. Es zeigt die Winkelverteilung transmittierter Ionen. Die simulierten Dicken von 1,5 nm und 3 nm sollen der Einfach- und Doppellage TPT-CNM im Experiment entsprechen. Die Verteilungen in a) zeigen das Signal, das für einen ringförmigen Detektor mit einer Akzeptanzbreite von 1 mrad zu erwarten wäre. Der in dieser Arbeit beschriebene STIM-Halter ist jedoch nicht ringförmig, sodass dieses Signal aus der Summe aller Ionen mit einem Winkel größer dem Akzeptanzwinkel gebildet wird. Diese Aufsummierung wurde in Abbildung 3-14 b) vorgenommen.

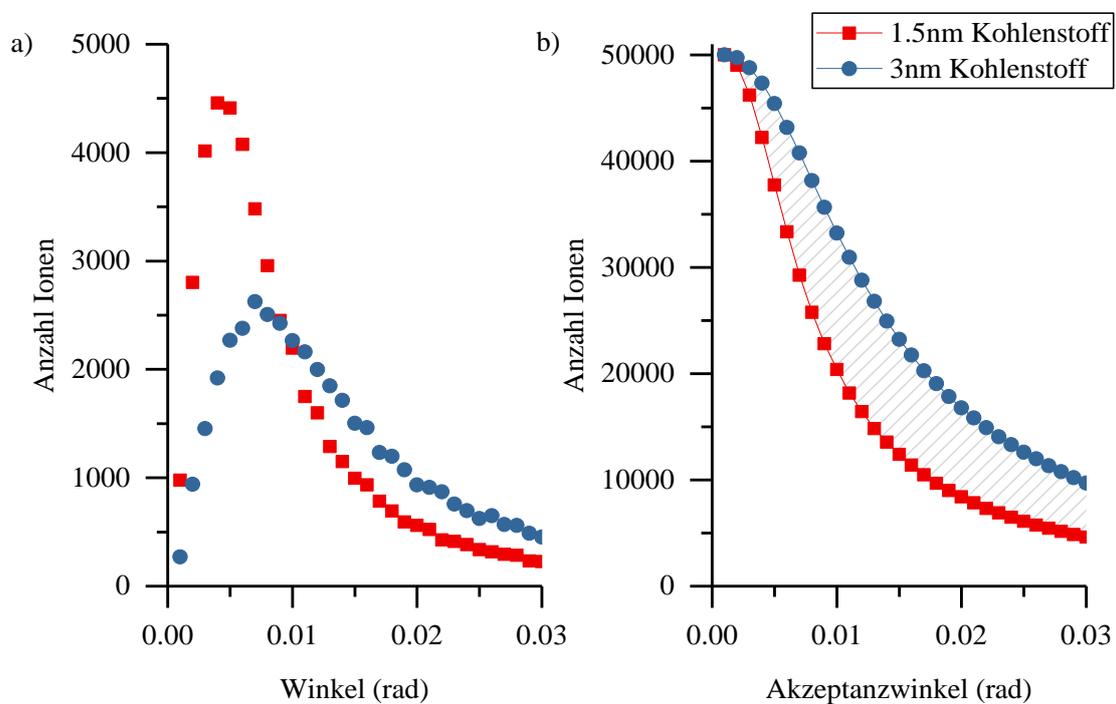


Abbildung 3-14: a) Streuverteilung von 30 keV Helium-Ionen aus einer SRIM-Simulation mit  $5 \times 10^4$  Ionen für Einfach- und Doppellage CNM. b) Kumulative Summe (von großen Winkeln zu kleinen) zur Nachbildung des Detektorverhaltens. Schon hier ist zu erkennen, dass sich die Differenz zwischen den Lagen (schraffierte Fläche) mit dem Akzeptanzwinkel ändert.

Bei geringen Membrandicken wie in dieser Arbeit ist zu erwarten, dass nahezu alle Ionen transmittiert werden. So werden beispielsweise bei Graphen mehr als 99 % von 30 keV Helium-Ionen transmittiert (Buchheim et al. 2016). Dies führt dazu, dass sich beide Kurven in b) der Anzahl aller simulierten Ionen ( $n=50000$ ) annähern. Abbildung 3-14 b) zeigt, dass sich die Differenz zwischen dem Signal einer Doppel- und einer Einfachlage

mit dem Akzeptanzwinkel des Detektors ändert (schraffierte Fläche). Dies wurde qualitativ bereits aus der Messung in Abbildung 3-13 gefolgert und wird durch diese Simulation bestätigt.

In Abbildung 3-15 wurde diese Differenz für das Beispiel in Abbildung 3-14 b) gebildet (graue Kreise). Ein Maximum ist bei 10 mrad sichtbar und stellt damit den besten Akzeptanzwinkel dar, um beide Lagen mit maximalem Kontrast in einer Aufnahme voneinander zu unterscheiden. Die hier beschriebenen Simulationen können für beliebige Dicken durchgeführt und ausgewertet werden. Beispielhaft sind in Abbildung 3-15 erwartete Signaldifferenzen für 1 nm, 1,5 nm und 2 nm Schichtdicke aufgetragen. Je dünner die Membran, desto stärker überlappen die Streuverteilungen der unterschiedlichen Lagen und das Maximum der Kurve tritt bei kleineren Akzeptanzwinkeln auf.

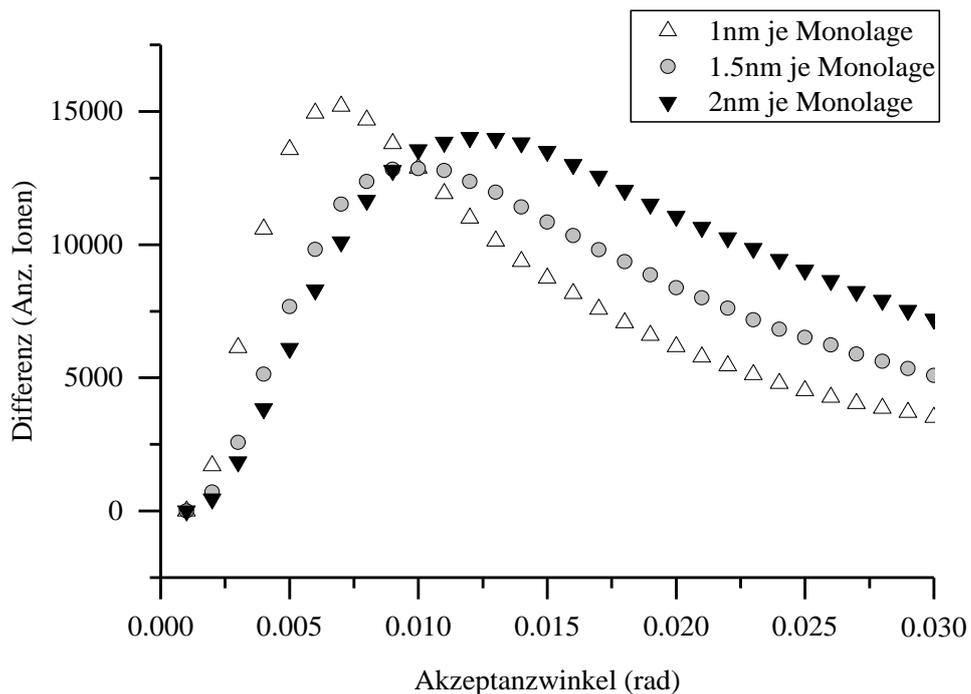


Abbildung 3-15: Signaldifferenz von Doppel- zu Einfachlage CNM für unterschiedliche Membrandicken. Das Maximum der Differenz liegt für dickere Membranen bei größeren Streuwinkeln.

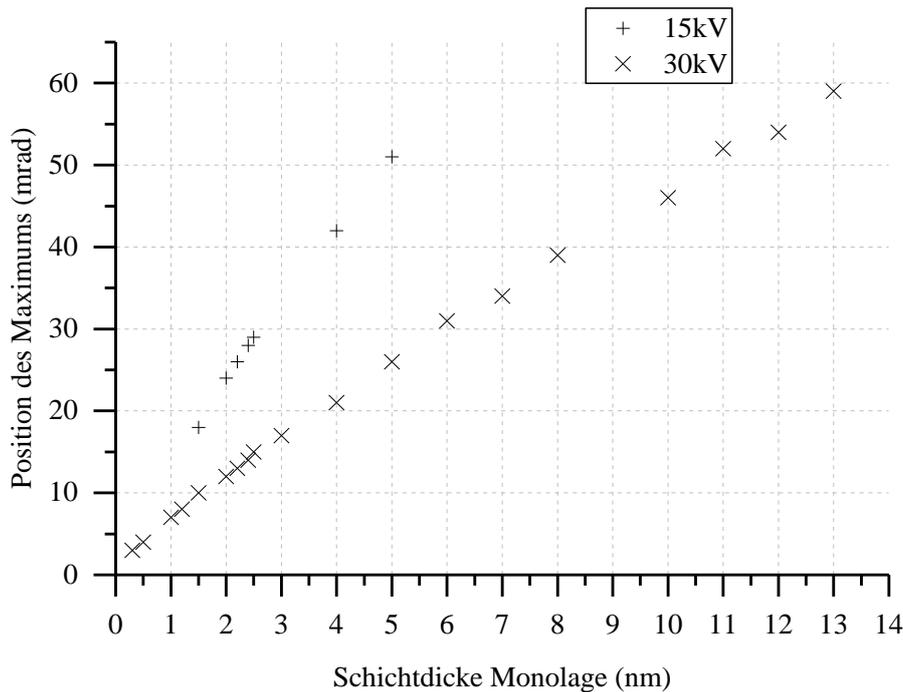


Abbildung 3-16: Auftragung der Position der maximalen Signaldifferenz gegenüber der Membrandicke

Abbildung 3-16 reduziert jede Differenzkurve auf einen Punkt, indem dort nur die Position des Maximums in Abhängigkeit der Schichtdicke aufgetragen ist. Wieder wird die Signaldifferenz von Doppel- und Einfachlage untersucht. Jeder Punkt basiert auf zwei Simulationen mit je 50000 Ionen für Doppel- und Einfachlage. Es wurden 15 keV und 30 keV Ionen simuliert. Beide Energien können im HIM durch Verwendung eines Abbremspotentials im HIM eingestellt werden und sind unabhängig von der genauen Kon- dition der Quelle wie der BIV verfügbar. Es ist bemerkenswert, dass sich im untersuchten Bereich die Position des Maximums linear zur Schichtdicke zu verhalten scheint. Die Simulationen an Kohlenstoff sind bis zu einer Dicke von 0,3 nm in Schritten von 0,1 nm möglich, bei geringeren Dicken kann SRIM keine Membran simulieren, da der minimale Abstand zwischen zwei Atomlagen unterschritten wird und in der Simulation keine Membran mit dieser Dicke existieren kann.

Im Folgenden soll nun untersucht werden, wie sich eine qualitative Auswertung von experimentellen Daten zur Simulation verhält. Dazu ist in Abbildung 3-17 die gemessene Signaldifferenz von beiden Membranen aus Abbildung 3-13 aufgetragen. Mit dem Bildanalyseprogramm ImageJ wurde der Grauwert von jeder Lage ermittelt und diese Grauwerte voneinander abgezogen (Rueden et al. 2017). Der Vergleich mit der Simulation zeigt, dass die TPT-CNM durch eine simulierte Dicke von 2 nm am besten nachgebildet werden kann, während der Abgleich für die dickere CNM eine Dicke von 12 nm ergibt.

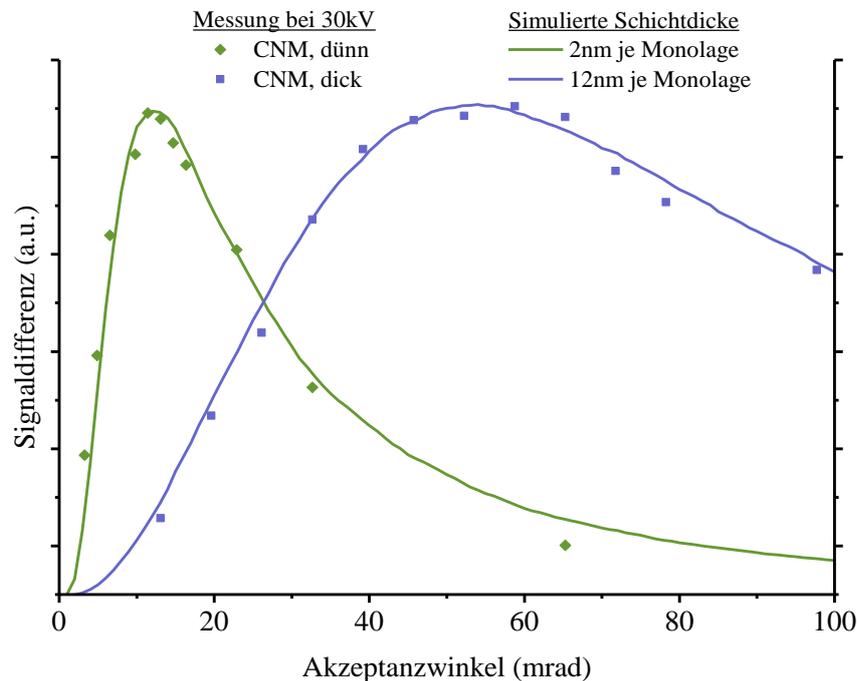


Abbildung 3-17: Messungen der Signaldifferenz bei unterschiedlicher Dicke von CNMs (Daten sind aus den Einzelbildern der Abbildung 3-13 entnommen) und SRIM-Simulationen, die den Signalverlauf bestmöglich beschreiben

Die gemessenen Punkte sind bisher ohne Fehlerdiskussion geplottet worden. Abgesehen von Fehlern der Simulation, deren Diskussion über den Rahmen dieser Arbeit hinausgeht, treten auch Fehler im Experiment auf. Es wurde bereits anhand von Abbildung 3-11 diskutiert, dass das Rauschen in einem HIM-Bild ungleich verteilt ist. So weisen dunkle Bildpartien ein geringeres Rauschen auf als hellere, was auf die Signalverarbeitung in der Detektionskette zurückgeführt wurde. Dies macht eine zuverlässige Fehlerabschätzung über das Bildrauschen, wie z.B. über die Standardabweichung, nicht möglich.

Eine weitere Fehlerquelle entsteht, wenn der abgebildete Probenbereich nicht exakt über dem Zentrum des Faraday-Cups liegt. Liegt die Probenposition mit einem Versatz über dem Faraday-Cup, so würde sich der effektive Durchmesser verringern und mit einem effektiv geringeren Akzeptanzwinkel gemessen werden.

Als Fehlerabschätzung wird daher dieselbe Membran mit zwei unterschiedlichen Energien abgebildet und die Dicken anschließend verglichen. Abbildung 3-18 zeigt die Signaldifferenz einer TPT-CNM, die bei 15 keV und an anderer Stelle bei 30 keV abgebildet wurde. Der Vergleich mit den simulierten Dicken zeigt, dass bei 30 keV eine Dicke von 2 nm und bei 15 keV eine Dicke von 2,4 nm die Messwerte am besten beschreibt. Eine Dicke von 2,2 nm bildet hier einen Kompromiss, der beide Kurven mit einem Versatz zu jedem gemessenen Maximum beschreibt.

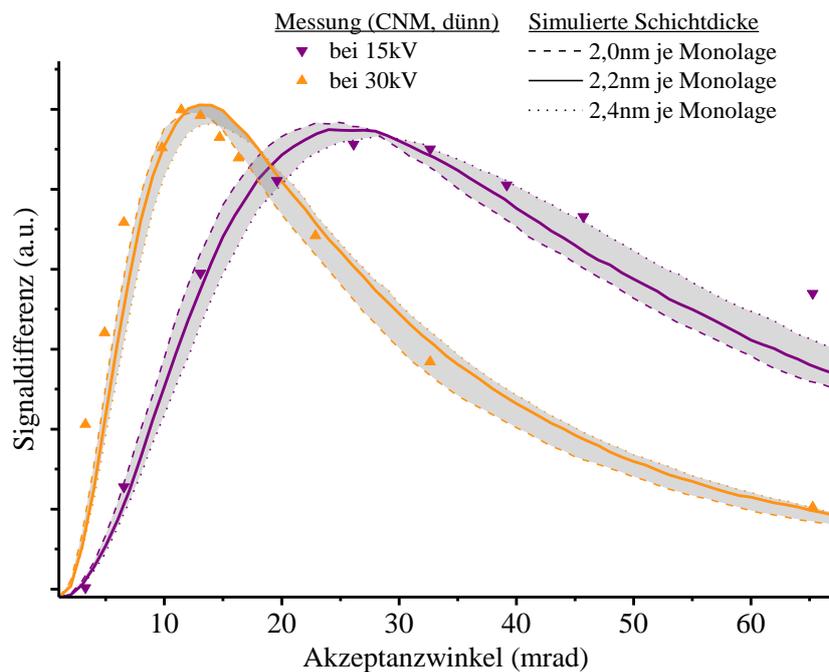


Abbildung 3-18: Messungen derselben Probe (TPT) bei Energien von 15 keV und 30 keV

### 3.5 Schichtdicken im Vergleich mit XPS und EFTEM

Um die STIM-Daten zu validieren, werden diese im Folgenden mit XPS- und EFTEM-Daten verglichen. Das hier verwendete XPS misst die Probe auf einer quadratmillimetergroßen Fläche und enthält daher nicht die lokale Information, die Dunkelfeld-STIM ermöglicht. Auch muss die Probe auf einem soliden Substrat untersucht werden und kann nicht freistehend vermessen werden. Es wurde bereits in mehreren Veröffentlichungen die Dicke von einer TPT-CNM mit dem XPS vermessen: 12 Å (Penner et al. 2014), 12 Å (Angelova et al. 2013; Yang et al. 2018), 15 Å (Zhang et al. 2018) jeweils mit einem IMFP von 32 Å und eine Dicke von 15 Å (Yildirim et al. 2016) mit 31 Å als IMFP. Obwohl sich all diese Werte auf vernetzte Moleküle beziehen, unterscheiden sich die resultierenden CNM in ihrer Dicke. Mögliche Erklärungen liegen hierfür in den exakten Präparationsbedingungen, etwa ob die Probe nach der Elektronenbestrahlung und vor der XPS-Messung Raumluft ausgesetzt war oder im Vakuum gehalten wurde. Die Streuung der Werte gibt Anlass, eine eigene Messung durchzuführen, die die Präparationsbedingungen für die STIM Proben widerspiegelt. Die zitierten Dicken wurden zwar nach der Vernetzung, jedoch vor dem Transfer auf ein neues Substrat bestimmt. Daher wurde eine TPT-CNM auf Gold hergestellt und der Transferprozess mit dem Kritisch-Punkt-Trockner durchgeführt, der im Anhang dieser Arbeit beschrieben ist (siehe auch Weber 2014, S. 41; Winter 2015, S. 41). Das PMMA wurde dabei 60 Minuten in Aceton aufgelöst und anschließend 20 Minuten mit flüssigem CO<sub>2</sub> ausgetauscht. Dieser Austausch ist für Proben auf einem soliden Substrat nicht notwendig, führt jedoch bei TEM Grids zu einer größeren, intakten Fläche und spiegelt damit die Präparationsbedingungen der STIM-Proben wieder. Als Zielsubstrat für die XPS Messungen diente 100 nm Gold auf Silizium mit 9 nm dicker Titanschicht als Haftvermittler.

Die über XPS ermittelten Schichtdicken sind in Tabelle 4 zusammengefasst. Die Schichtdickenbestimmung wurde anhand von Formel (5) mit einem IMFP von 27 Å berechnet. Der IMFP entspricht nicht den Werten, die bisher für eine CNM verwendet wurden und deren Wert aus einer Abschätzung der Moleküldichte vor dem Vernetzen der Membran abgeleitet wurde (siehe Supporting Information in Turchanin et al. 2009b).

Die hier verwendeten  $27 \text{ \AA}$  entsprechen dem IMFP in Graphit und wurden gewählt, um eine Vergleichbarkeit zwischen den drei Methoden STIM, XPS und EFTEM zu erreichen, da Graphit ein gut charakterisiertes Material für EFTEM ist. Zusätzlich werden die Berechnungen mit einem IMFP von  $32 \text{ \AA}$  durchgeführt, um die eigenen Werte mit den Literaturwerten zu vergleichen.

Tabelle 4: Schichtdicken von XPS im Vergleich mit STIM

	CNM, dünn	CNM, dick
STIM	2,2 nm	12,0 nm
XPS ( $\lambda_{\text{IMFP}}=27 \text{ \AA}$ )	2,1 nm	12,4 nm

Die Schichten sind deutlich dicker, als in der Literatur berichtet. Hier zeigt sich der Einfluss des Transfers auf die CNM. Abbildung 3-19 zeigt beispielhaft das  $\text{Au}4f$ -Signal der dünnen CNM (TPT) vor und nach dem Transfer. Vor dem Transfer betrug die Schichtdicke  $1,1 \text{ nm}$  ( $1,3 \text{ nm}$  mit  $32 \text{ \AA}$  IMFP) und nach dem Transfer  $2,1 \text{ nm}$  ( $2,5 \text{ nm}$  mit  $32 \text{ \AA}$  IMFP). Der  $\text{C}1s$ -Peak in Abbildung 3-20 zeigt, dass nach dem Transfer der Hauptpeak zu größeren Bindungsenergien verschoben ist und sich daher der Anteil von  $\text{sp}^3$ -hybridisiertem Kohlenstoff erhöht hat. Weiterhin taucht bei  $288 \text{ eV}$  ein Peak für eine Ester-Gruppe auf. Ebenso ist ein Anstieg im  $\text{O}1s$ -Signal zu beobachten, ein Anstieg im  $\text{C-O}$ -Signal bei  $532 \text{ eV}$  und ein Auftreten einer neuen Spezies  $\text{C=O}$  bei  $533 \text{ eV}$ . All dies deutet auf PMMA Reste auf der CNM hin, die nach dem Transfer nicht vollständig entfernt werden konnten. PMMA hat sowohl Ester Gruppen, als auch  $\text{sp}^3$ -hybridisierten Kohlenstoff und kann einen Beitrag zum zusätzlichen Sauerstoff liefern. Gerade bei Benutzung des Kritisch-Punkt-Trockners, wo bedingt durch das kleine Volumen der Druckkammer das PMMA nur mit mengenmäßig wenig Aceton aufgelöst werden kann, sind diese Verunreinigungen deutlich. Die XPS Ergebnisse erscheinen plausibel und bekräftigen die durch Dunkelfeld-STIM ermittelten Schichtdicken.

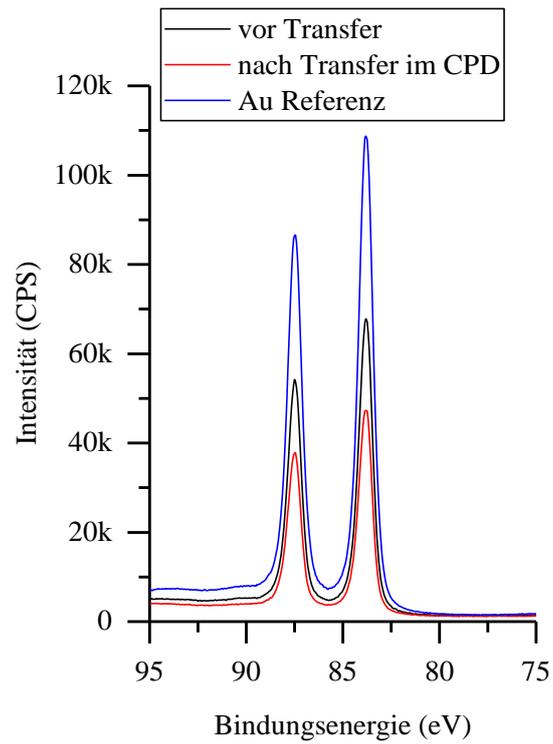


Abbildung 3-19: XPS Spektrum Au4f von TPT-CNM vor und nach dem Transfer im Kritisch Punkt Trockner (CPD)

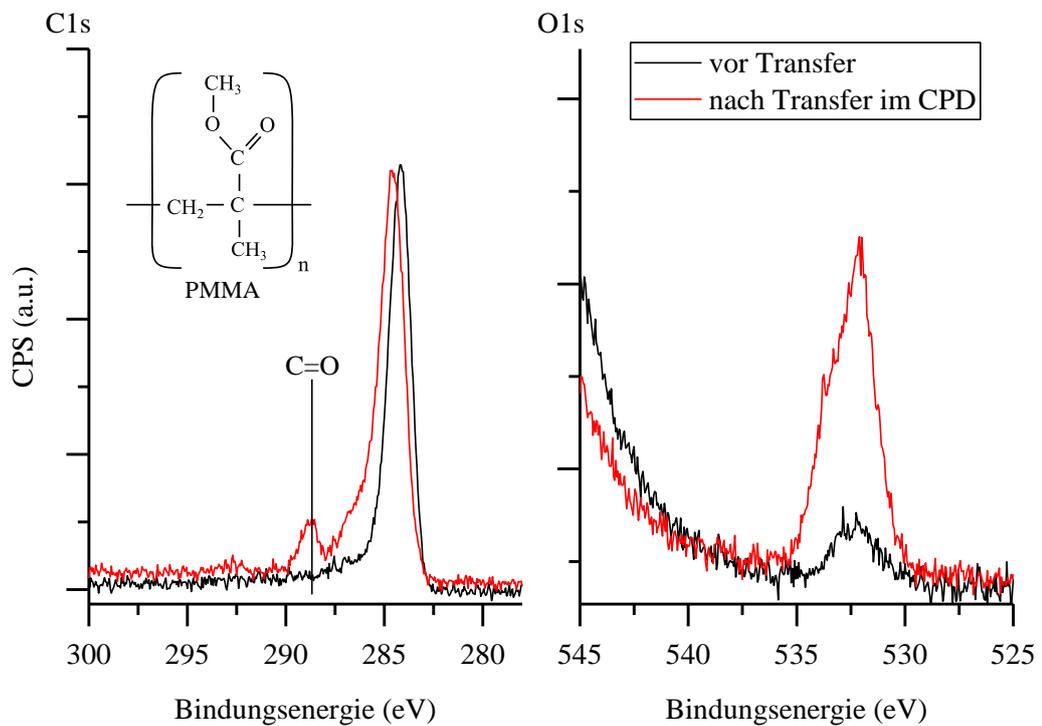


Abbildung 3-20: XPS Spektrum von TPT vor und nach dem Transfer im Kritisch-Punkt-Trockner (CPD).

Für einen weiteren Vergleich wurden CNM sowohl im HIM als auch in einem TEM auf ihre Schichtdicke untersucht. Dazu wurde über EFTEM ein Bild generiert, das farbcodiert die Dicke in Vielfachen des IMFP darstellt (vgl. Abbildung 3-21 a). Der IMFP wurde mit der Iakoubowskii-Methode berechnet (Iakoubovskii et al. 2008). Bei der Berechnung der Werte in Tabelle 5 wurde berücksichtigt, dass der Energiefilter für EFTEM die Beschleunigungsspannung um 3 kV verringert. Während die Differenz zwischen den IMFP bei hohen Energien gering ausfällt, wird die Berücksichtigung der 3 kV bei geringen Energien wichtig.

Tabelle 5: IMFP für EFTEM

Beschleunigungsspannung [kV]	IMFP nach Iakoubovskii et al. 2008 [nm]
200	150,3
197	149,2
80	88,3
77	86,1
60	73,0
57	70,5

Die EFTEM-Messungen wurden bei unterschiedlichen Energien durchgeführt, um sensitiv auf Inkonsistenzen bei der Berechnung der IMFPs oder energieabhängige Fehler im EELS-Spektrometer zu sein. Bei Kohlenstoffmembranen besteht zusätzlich die Gefahr, dass die Elektronen Probenatome herausschlagen. Für Graphen ist bei Energien unter 80 keV dieser Knock-On-Schaden nicht zu beobachten (Meyer et al. 2012, siehe auch Kapitel 2.2.1).

Die mit EFTEM bestimmten Schichtdicken in Tabelle 6 fallen bei allen Energien geringer als die STIM-Werte aus. Bei 200 kV könnte dies noch durch Knock-On-Schaden zu erklären sein, jedoch liegt selbst die Dicke bei 60 kV unterhalb des STIM-Wertes. Dies könnte an einer falschen Annahme der IMFP liegen. Unabhängig vom Knock-On-Schaden besteht zusätzlich die Möglichkeit, dass der Elektronenstrahl die CNM lokal stark erhitzt.

Nach der TEM-Untersuchung wurden daher die Proben noch einmal im HIM abgebildet. Abbildung 3-21 b) zeigt eine SE-Aufnahme der TPT-CNM an der Stelle, die im TEM

untersucht wurde. Es sind helle, kreisrunde Bereiche an den untersuchten TEM-Stellen zu erkennen (eine STIM-Aufnahme derselben Stelle vor der TEM-Untersuchung ist in Abbildung 3-12 zu finden). Die SE-Aufnahme zeigt, dass die CNM an den im TEM bestrahlten Stellen leitfähig geworden ist. CNM wandeln sich bei Temperaturen von über 850 K zu graphitähnlichen Strukturen um und schließlich zu nanokristallinem Graphen (Turchanin et al. 2009a). Jedoch können bei einem Probenkammerdruck von  $10^{-7}$  mBar auch Kohlenwasserstoffe deponiert werden (Utke et al. 2012, S. 4), die aufgrund der geringeren Leitfähigkeit der CNM hell erscheinen.

Tabelle 6: Schichtdicken von EFTEM bei verschiedenen Energien im Vergleich mit STIM

	CNM, dünn	CNM, dick
STIM	2,2 nm	12,0 nm
EFTEM 60 kV	1,8 nm	10,5 nm
EFTEM 80 kV	1,7 nm	11,0 nm
EFTEM 200 kV	---	9,6 nm

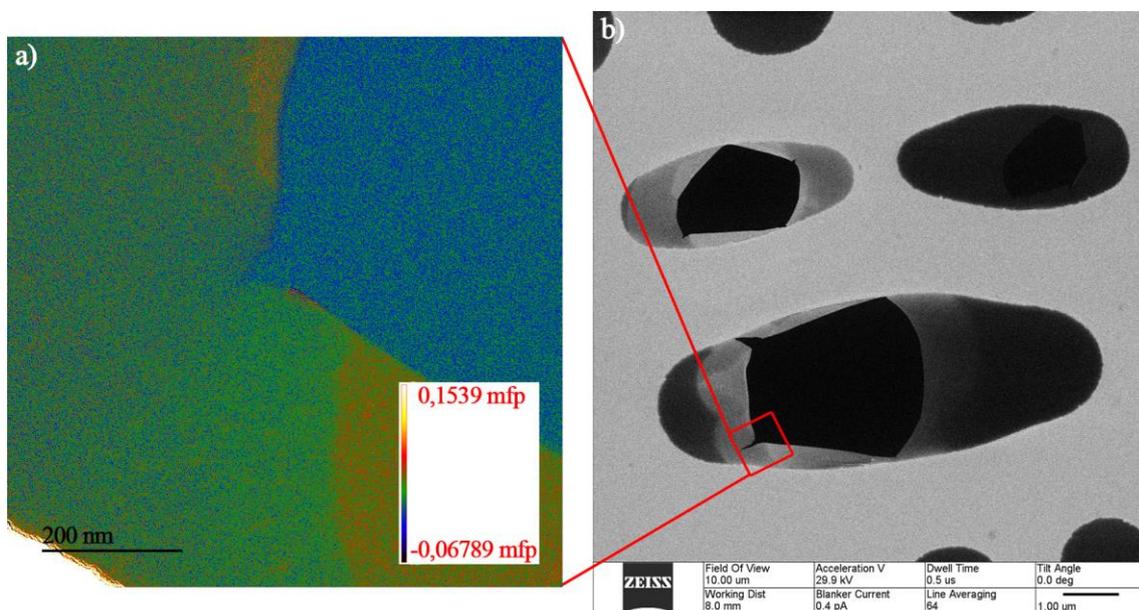


Abbildung 3-21: a) EFTEM-Dickenmessung von einer TPT-CNM bei 80 kV, b) SE-Aufnahme derselben Probe nach der TEM-Untersuchung mit leitfähigen Flächen an den Orten der TEM-Bestrahlung. STIM-Aufnahmen vor der TEM-Untersuchung zeigen keine Auffälligkeiten (vgl. Abbildung 3-12).

Um festzustellen, welcher Effekt den Anstieg der Leitfähigkeit verursacht, wurde im TEM bei 60 kV eine dicke CNM für eine Stunde bestrahlt, die Stelle über diese Dauer mehrfach mit EFTEM abgebildet und anschließend die Dicke im zeitlichen Verlauf bestimmt (siehe Abbildung 3-22). Die Schichtdicke der CNM nimmt kontinuierlich ab, weshalb eine Deposition als Ursache für die erhöhte Leitfähigkeit ausgeschlossen werden kann. Wie schnell die CNM leitfähig wird, zeigt die SE-Aufnahme in Abbildung 3-23 a) an eine Stelle, die 3 Minuten im TEM bestrahlt wurde (zwei Bilder mit leichtem Versatz zueinander). Abbildung 3-23 b) zeigt die Stelle, die für eine Stunde bestrahlt wurde.

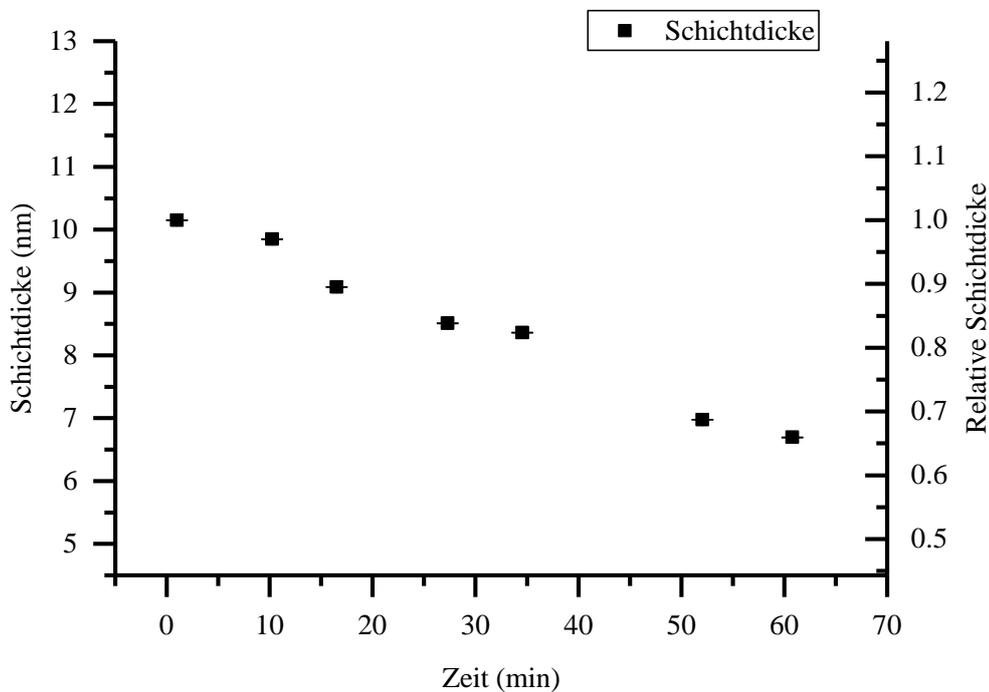


Abbildung 3-22: Schichtdicke aus EFTEM-Bildern bei 60 kV von dicker CNM (vgl. Abbildung 3-23 b), Fehler durch Standardfehler des Mittelwertes angegeben, Fehlerbalken sind kleiner als die Symbolgröße.

Die relative Schichtdicke ist auf die Anfangsschichtdicke normiert.

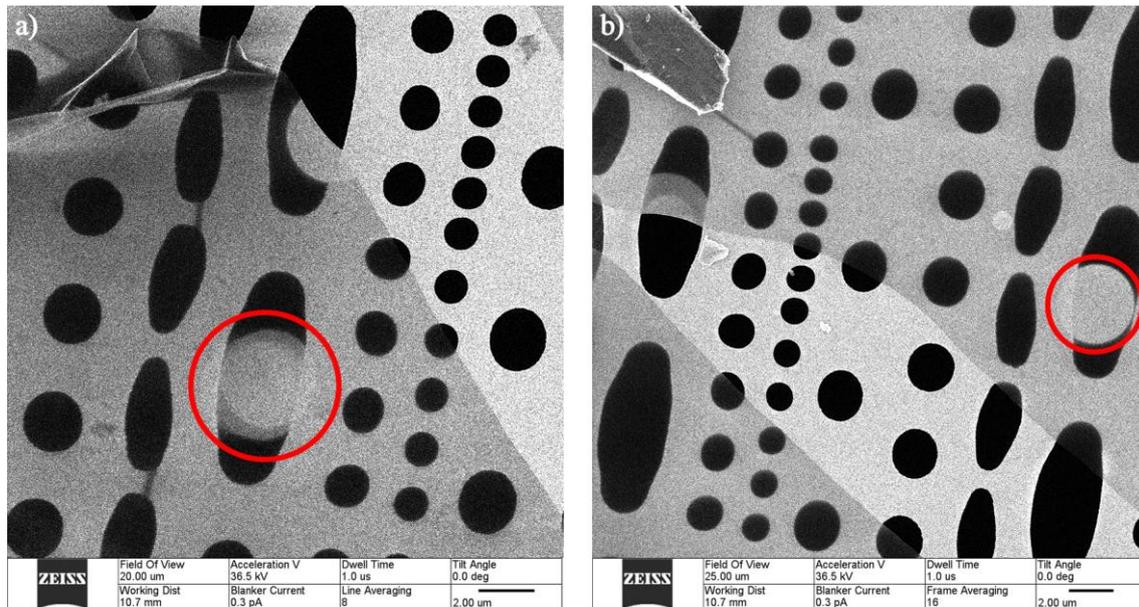


Abbildung 3-23: SE-Messungen von dicker CNM nach TEM-Messung bei 60 kV Beschleunigungsspannung. Strahlenexposition im TEM an den markierten Stellen für a) 3 Minuten, b) 60 Minuten, Ramanspektren in Abbildung 3-24

Um weitere Aufklärung über die Strukturveränderung der Membran zu erhalten, wurden an beiden Stellen Raman-Spektren aufgenommen. Die Raman-Spektren wurden mit einem Helium-Neon-Laser mit 633 nm Wellenlänge (Abbildung 3-24 a) und einem Diodenlaser mit 473 nm Wellenlänge (Abbildung 3-24 b) aufgenommen. Die TEM-Bestrahlung wirkt sich auf das Raman-Spektrum aus. Vor der TEM-Aufnahme ist in Abbildung 3-24 vornehmlich ein photolumineszenter Untergrund zu messen, der in der Literatur für wasserstoffdotierte Kohlenstofffilme bekannt ist und mit der Wasserstoffkonzentration skaliert (Marchon et al. 1997; Chu und Li 2006). Da der Raman-Shift relativ zur Anregungswellenlänge gemessen wird, das Fluoreszenzspektrum jedoch unabhängig von der Anregung emittiert, kann sich der Untergrund bei Wechsel der Laserwellenlänge unterschiedlich mit dem Raman Spektrum überlagern. Bei 473 nm Anregungswellenlänge steigt er an, während er bei 633 nm sein Maximum erreicht. Trägt man statt des Raman-Shifts die absolute Photonenenergie für die Spektren beider Laser auf (siehe Abbildung 3-25), so liegt das Maximum der Photolumineszenz bei 1,7 eV, welches auch in der Literatur für wasserstoffdotierte Kohlenstofffilme beobachtet wurde (Marchon et al. 1997). Nach der TEM-Bestrahlung ist dieser Untergrund nicht mehr zu beobachten und der D- und der G-Peak treten deutlich hervor und weisen auf einen graphitischen Kohlenstofffilm mit geringer Ordnung hin (Chu und Li 2006). Wie auch im SE-Bild zeigen die Daten keinen signifikanten Unterschied zwischen der kurzen und der langen Bestrahlungsdauer.

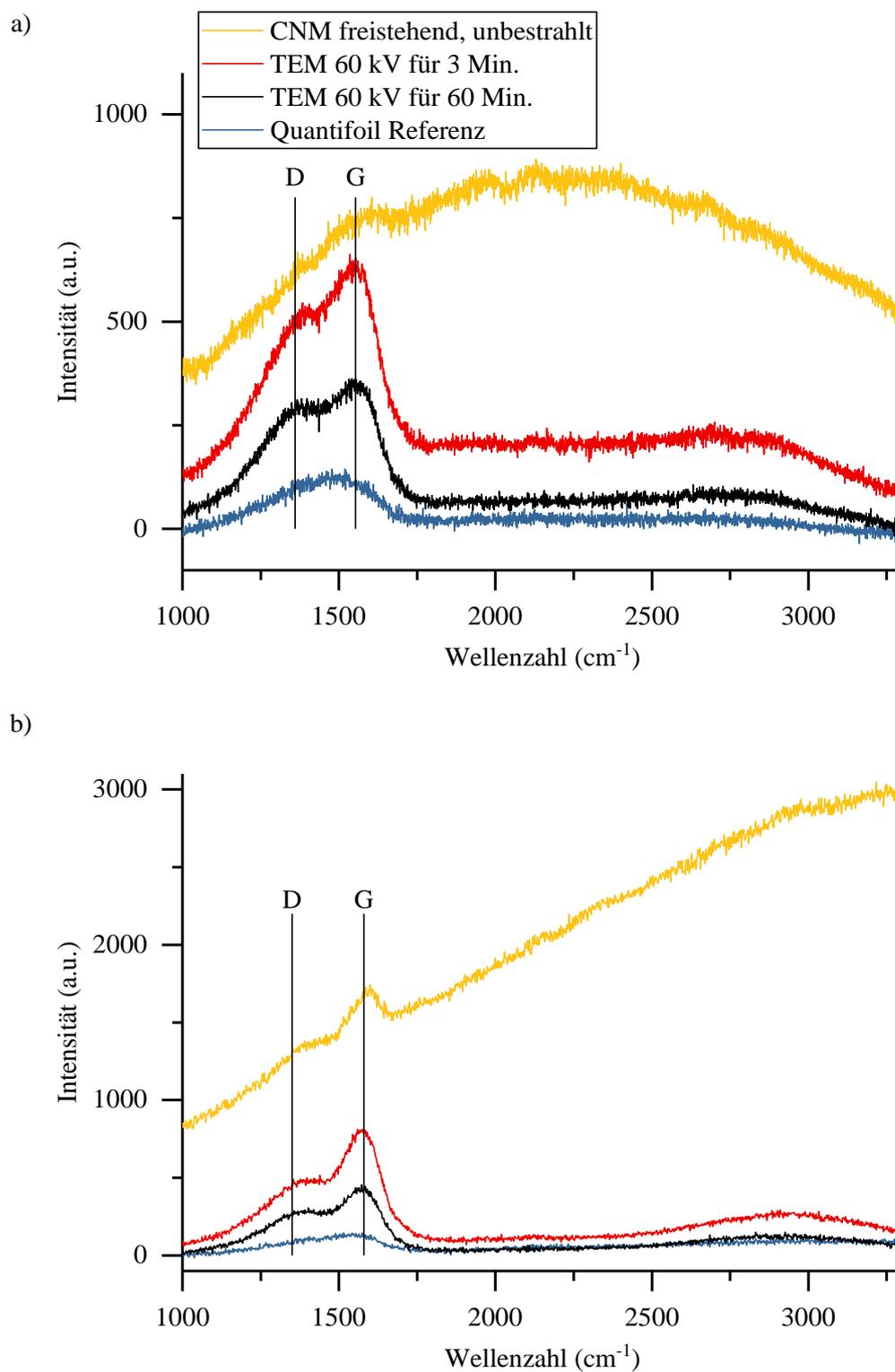


Abbildung 3-24: Raman-Messungen mit einer Anregungswellenlänge von a)  $\lambda=633$  nm und b) 473 nm. Um auszuschließen, dass die Quantifoil-Membran einen Beitrag zum freistehenden Signal liefert, wurde eine Referenz mit der CNM auf der Quantifoil aufgenommen. Die Ausprägung von D- und G-Peak ist von der Anregungswellenlänge abhängig und unterscheidet sich daher zwischen a) und b) (Ferrari und Robertson 2001).

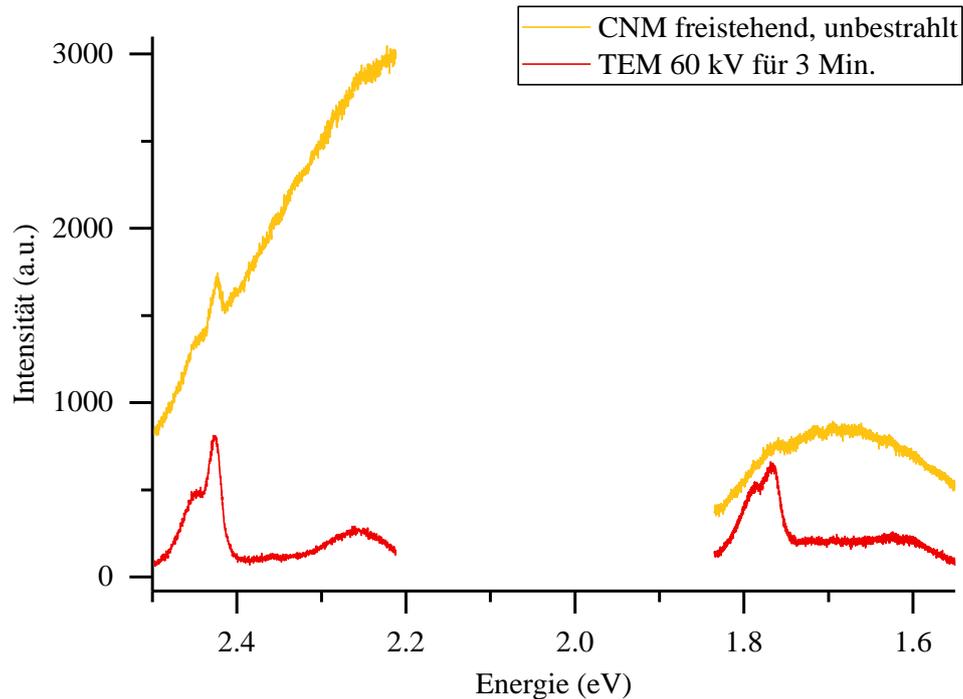


Abbildung 3-25: Die Raman-Messungen in Energieauftragung zeigt auf den Verlauf des photolumineszenten Hintergrundes für die unbestrahlte CNM (gelb) und sein Verschwinden nach der TEM-Bestrahlung (rot).

Die kombinierten Analysen zeigen, dass das TEM die CNM während der Messung stark verändert. Die Ergebnisse deuten darauf hin, dass die mit dem Elektronenstrahl eingebrachte thermische Energie die Ursache für diese Änderung ist. CNMs können grundsätzlich durch Pyrolyse in Graphen überführt werden. Während dieser Pyrolyse wurde auch beim Heizen im UHV an vollständig vernetzten CNM eine Abnahme des Kohlenstoffs beobachtet (Turchanin et al. 2007). Eine Abnahme der CNM-Schichtdicke wurde auch in der vorliegenden Arbeit festgestellt. Der Anstieg der Leitfähigkeit und die Ausbildung Graphen-ähnlicher Strukturen im Raman-Signal konnte in dieser Arbeit ebenfalls nachgewiesen werden und entspricht den Beobachtungen, die in der Literatur an geheizten CNM gemacht wurden (Turchanin et al. 2009a).

Experimente an kommerziell erhältlichen Kohlenstofffilmen mit einer Dicke von 20 nm haben bei 80 keV Elektronenenergie ebenfalls gezeigt, dass eine Bestrahlung im TEM genügend thermische Energie in die Probe einbringen kann, um diese zu Graphen zu heizen (Börrnert et al. 2012).

### 3.6 Fazit

Die Untersuchung des Transmissionssignals hat die Vorteile gegenüber dem SE-Signal hervorgehoben. Dies gilt insbesondere auf elektrisch isolierenden Membranen wie aus Siliziumnitrid und CNM.

Im Hellfeld-STIM wurde eine Kontrastanomalie festgestellt, die durch eine Kontamination des Halters hervorgerufen wird. Hier ist eine Kontamination durch Kohlenwasserstoffe, wie sie durch Lagerung des Halters an Raumluft geschieht, ausreichend. Diese Anomalie kann vorteilhaft eingesetzt werden, um besonders dünne Membranen zu messen, die auf einem gereinigten Halter nicht zu detektieren sind.

Im Anschluss wurde ein Dunkelfeld-STIM-Halter vorgestellt, mit dem Membranen bei unterschiedlichen Akzeptanzwinkeln abgebildet werden können. Der Kontrast zwischen verschiedenen Lagen der Membran lässt sich durch die Wahl des Akzeptanzwinkels verändern und auf die Anforderungen der Probe anpassen. So kann für das Schreiben von Nanoporen eine optimierte Kontrasteinstellung gefunden werden, ebenso für die Untersuchung einer Membran auf Kontaminationen.

Das Kontrastverhalten von Dunkelfeld-STIM wurde über Monte-Carlo-Simulationen quantitativ analysiert. Mit mehreren Aufnahmen einer Probenstelle bei unterschiedlichen Akzeptanzwinkeln ist es möglich, die Dicke einer Membran zu bestimmen. Dies wurde anhand von zwei unterschiedlichen Ionenenergien und Membrandicken demonstriert. Im Anschluss wurden die Ergebnisse mit etablierten Methoden zur Schichtdickenmessung verglichen. Dabei konnten die STIM-Ergebnisse bestätigt werden. Die STIM-Untersuchung ist im Gegensatz zum XPS eine lokale Methode und hinterließ im Gegensatz zum TEM keine nachweisbaren Schäden an der CNM. Da im HIM ein kleinerer Strahlstrom und ein größeres Field-of-View als im TEM verwendet wurde, wird die Probe einer geringeren Dosis ausgesetzt und Schäden werden vermieden.

Die Erkenntnisse des Hellfeld-STIM wurden in Kapitel 4 bei der Erzeugung von Nanoporen angewandt und publiziert (Emmrich et al. 2016). Hell- und Dunkelfeld-STIM wurden in zwei weiteren Publikation, ebenfalls beim Milling von Nanoporen, verwendet (Yang et al. 2018; Dementyev et al. 2019).

## 4 Erzeugung von Nanoporen

### 4.1 Einleitung

In der Natur sind Biomembranen von nanoskopischen Kanälen durchsetzt, die einen selektiven Stoffaustausch zwischen den Kompartimenten einer Zelle und deren Umgebung ermöglichen. Die Forschung an der technisch-kontrollierten Herstellung von Poren ähnlicher Größe im Nanometer- und Subnanometerbereich verspricht ein breites Anwendungsgebiet.

Nanoporen haben das Potential zur Biomolekülanalyse wie der DNA-Sequenzierung (Dekker 2007; Yang et al. 2011) und es existieren nanoporenbasierte Batteriekonzepte (Braun und Nuzzo 2014; Liu et al. 2014).

Im Bereich der Gas- und Flüssigkeitstrennung reichen die Einsatzgebiete von industriellen Anwendungen wie Meerwasserentsalzungsanlagen bis hin zu Consumer Produkten wie Funktionsbekleidung (Buonomenna 2013). Besonders dünne Membranen versprechen eine höhere Effizienz dieser Prozesse. So wurden bereits an intrinsischen Poren (Bottom-Up) in CNMs und an mit FIB-erzeugten Poren (Top-Down) in Graphen sehr hohe Permeanzen beobachtet (Yang et al. 2018; Celebi et al. 2014).

Das Top-Down-Prinzip bietet eine große Kontrolle über die Anordnung und die finale Porengröße und eignet sich zum Herstellen von Prototypenmembranen. So wurden mit dem TEM Porengrößen von 2 nm in Siliziumnitrid und Graphen erreicht (Kim et al. 2006; Garaj et al. 2010). Weitere Kontrolle bietet das Schrumpfen von Poren in Siliziumnitrid-Membranen durch flächige Elektronenexposition im TEM (Storm et al. 2003). Die Herstellung von Poren im TEM ist ein aufwendiger und langwieriger Prozess, da Elektronen selbst bei hohen Energien nur geringe Sputterausbeuten haben. Bei optimierten Parametern benötigt das Bohren einer Pore im TEM 30 Sekunden (Kim et al. 2006).

FIBs bieten hier eine höhere Sputterrate und sind zudem flexibler in der Probengröße und Beschaffenheit. Hier wurden mit Gallium-Ionen Poren in Siliziumcarbid mit einem minimalen Durchmesser von 3 nm und Schreibzeiten von weniger als 100 ms pro Pore geschrieben (Gierak et al. 2009). Sollen diese perforierten Membranen schließlich für Permeation verwendet werden, müssen bis zu  $10^6$  Poren geschrieben werden, eine Aufgabe, die im TEM zu lange dauert, um praktikabel zu sein (Celebi et al. 2014). Aufgrund der

geringeren Streuung in Oberflächennähe verspricht die Verwendung von Helium-Ionen eine bessere Auflösung als Gallium-Ionen (vgl. Abbildung 2-15). Sind die Membranen zudem dünner als die Reichweite von Helium-Ionen im entsprechenden Material, wird die Implantation von Helium umgangen, da die Ionen auf der Rückseite wieder austreten (Tan et al. 2010). Dadurch dass die Ionen sowohl auf der Vorderseite als auch auf der Rückseite der Membran Probenatome herausschlagen können, erhöht sich der Sputteryield im Vergleich zu einer Bulk-Probe. Für 140 nm dicke Siliziummembranen ist der Sputterprozess auf der Rückseite sogar dominierend gegenüber dem auf der Vorderseite (Tan et al. 2014).

Dieses Kapitel beschäftigt sich mit der Erzeugung von Nanoporenarrays. Dabei werden zwei unterschiedliche Ansätze gewählt: Das Schreiben von kreisrunden Flächen und die Punktbelichtung. Es wird demonstriert, dass sich aus dem Wachstum der punktbelichteten Poren das Ionen-Strahlprofil zurückrechnen lässt. Zur Abbildung der Proben wird das HIM mit dem SE- als auch mit dem STIM-Signal verwendet. Zum Vergleich und zum Auflösen der kleinsten Poren wurde ein UHV STEM benutzt. Die Ergebnisse sind bereits publiziert (Emmrich et al. 2016).

## 4.2 Einfluss von verschiedenen Schreibstrategien

Im Folgenden werden Poren untersucht, die nicht mit einem fest stehenden Strahl geschrieben wurden, sondern mit einem Strahl, der auf einer kreisförmigen Fläche bewegt wurde. Diese Schreibstrategie hat den Vorteil, dass runde Poren unabhängig vom Astigmatismus des Strahls oder der Variation in der Probendicke erzeugt werden können. Weiterhin besteht so die Möglichkeit, das Aspektverhältnis einer Pore, das Verhältnis von Durchmesser zur Randdicke, zu modifizieren.

Abbildung 4-1 zeigt das Design, das zum Milling der Nanoporen verwendet wurde. Kreisförmige Flächen werden mit Durchmessern von 40 nm bis 2 nm Durchmesser geschrieben. Das Ende jeder Zeile wird mit einem ein 40 nm Kreis beendet. Die Strukturen werden bei gleicher Dosis mit zwei unterschiedlichen Schreibstrategien direkt untereinander geschrieben: In der oberen Reihe eines Zeilenpaares werden die Kreise konzentrisch von außen nach innen geschrieben, in der unteren konzentrisch von innen nach außen. Die Gesamtdosis wird nicht auf einmal geschrieben, sondern auf Loops verteilt. Das bedeutet, dass die gesamte Struktur zunächst mit einer Teildosis von  $1 \times 10^{17}$  Ionen/cm<sup>2</sup> geschrieben und als Ganzes wiederholt wird, bis die Gesamtdosis erreicht ist.

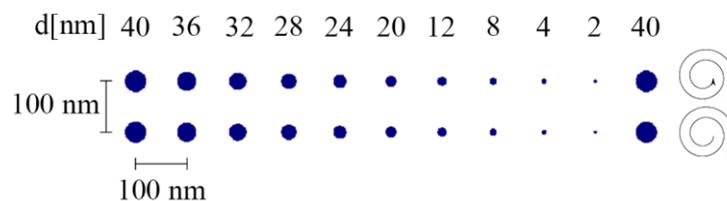


Abbildung 4-1: Schreibmuster zum Erstellen der Nanoporen

Das Ergebnis eines solchen Schreibprozesses ist in Abbildung 4-2 dargestellt. Die Abbildungen wurden im BF-STIM gemacht, sodass eine dünnere Membran ein höheres Signal hervorruft, ein offenes Loch in einem schwarzen Pixel resultiert (vgl. Kap. 3.2 Hellfeld-Transmission). Da die Linien im Schreibmuster näher als ein Ionenstrahldurchmesser aneinander liegen, fällt die Dosis im Zentrum der Kreise höher aus als am Rand. In Abbildung a) reichen die Dosen nicht aus, um die gesamte Fläche zu entfernen, sodass beispielsweise eine 40 nm Kreisfläche im Design bei einer Dosis von  $2,6 \times 10^{18}$  Ionen/cm<sup>2</sup> in einer 30 nm Pore auf der Probe resultiert (vgl. Abbildung 4-2 c). Das Ziel ist es, die

Membran so weit abzutragen, bis im Zentrum einer Kreisfläche sich eine Nanopore, bedingt durch die Dosiserhöhung in der Mitte, öffnet.

Abbildung a) und b) zeigen identische Schreibmuster, dennoch variiert das Ergebnis stark. Während viele Poren in a) in der Schreibrichtung „konzentrisch, außen nach innen“ geschlossen sind, sind die Poren in gegensätzlicher Schreibrichtung gleichmäßig geöffnet. Im Gegensatz dazu zeigen in b) beide Schreibrichtungen vergleichbare Resultate.

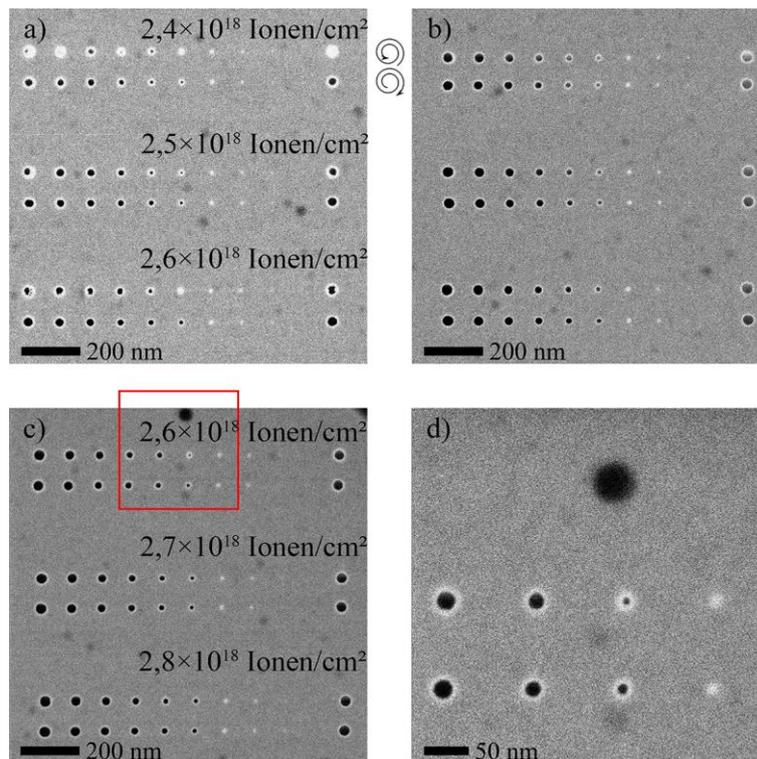


Abbildung 4-2: Hellfeld-STIM-Aufnahmen: a) Probe mit Kontaminationen führt zu Unterschieden in der Schreibrichtung, b) gereinigte Probe, c) Porenarray mit der kleinsten, vermessenen Pore, d) Detailaufnahme (vgl. roter Kasten in c)

Die Unterschiede zwischen a) und b) sind im unterschiedlichen Grad der Kontamination auf den Proben und in der daraus folgenden Deposition von Kohlenwasserstoffen begründet. Während a) mit einem Luftplasma (RF Plasma Radical Source, Evactron Zephyr 40, Druck  $10^{-1}$  mbar, Leistung 10 W) nur für 8 Minuten in der Ladeschleuse des Mikroskops gereinigt wurde, betrug die Zeit bei Probe b) 23 Minuten und wurde zusätzlich 12 Stunden im Vakuum gelagert.

Ist der Grad der Kontamination hoch und startet der Schreibprozess im Kreiszentrum, können die Kohlenwasserstoffe nicht in das Kreiszentrum diffundieren, während sich der Strahl nach außen bewegt. Dies hält das Zentrum frei von Kontaminationen, sodass die

Deposition von Kohlenstoff nicht der Sputterrate entgegenwirkt. Bei umgekehrter Schreibrichtung können Kohlenwasserstoffe mit dem Strahl von außen ins Zentrum diffundieren, die Depositionsrate ist höher und die Öffnung der Pore wird verhindert.

Abbildung 4-2 c) und d) zeigen auf einer wie in b) gereinigten Probe das Pattern mit der kleinsten, gemessenen Pore von 5 nm Durchmesser. Diese liegt bei  $2,6 \times 10^{18}$  Ionen/cm<sup>2</sup> und einem Durchmesser im Design von 16 nm. Wird die Gesamtdosis erhöht, vergrößern sich alle Poren und neue Poren öffnen an Stellen, die bisher geschlossen waren. Die tatsächliche, minimale Porengröße kann unter 5 nm liegen, jedoch ist ein Abbilden nicht möglich, ohne die Poren in der ausgedünnten Membran dabei aufzuweiten.

Poren durch flächiges Schreiben zu erzeugen, ist ein zuverlässiger Weg, runde Poren in unterschiedlichen Durchmessern zu erhalten. Für viele Anwendungsbereiche ist es jedoch vorteilhaft, ein großes Aspektverhältnis zu erzeugen. Dies gelingt nur mit einer Punktbelichtung. Auf besonders dünnen Membranen wie Graphen oder CNM sind die Wände einer Pore fast nicht vorhanden und die Kontrolle über die Struktur der Wände wird somit hinfällig. Daher befasst sich der folgende Abschnitt mit der Entstehung von Nanoporen durch Punktbelichtung, bei der der Durchmesser durch die Bestrahlungszeit kontrolliert wird.

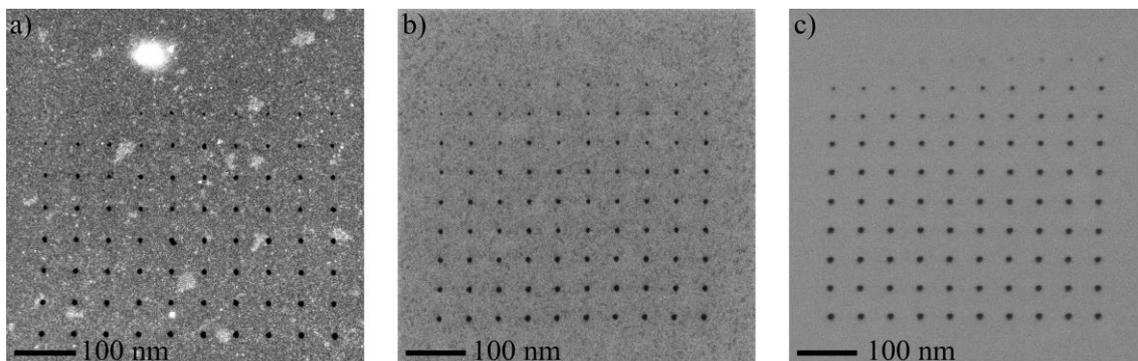


Abbildung 4-3: Dosisarrays durch Punktbestrahlung, abgebildet mit der jeweils optimalen Methode.  
a) STEM-HAADF-Aufnahme von CNM, b) SE HIM-Aufnahme von Graphen, c) Hellfeld-STIM-Aufnahme von Siliziumnitrid

Für die oben erwähnten Anwendungen in der Filtertechnologie sind möglichst kleine Porenöffnungen von besonderem Interesse. Die Abbildung 4-3 zeigt Dosis-Arrays in verschiedenen Membranen, bei denen 100 Poren mit ansteigender Bestrahlungszeit in CNM, Graphen und Siliziumnitrid geschrieben wurden. Abbildung 4-4 zeigt eine Vergröße-

nungsserie einer CNM, die nach dem HIM-Milling in einem UHV STEM (Nion UltraSTEM 100) bei 60 keV im HAADF abgebildet wurde. An dieser Probe wurde mit 1,3 nm Durchmesser die kleinste Pore dieser Arbeit gemessen. Dabei wurde bei einem Ionenstrahlstrom von 1,5 pA die Bestrahlungszeit in 5 ms-Schritten von 5 ms auf 500 ms erhöht. Die STEM-Aufnahmen zeigen, dass gerade für die kleinsten Poren die genaue Durchbruchsdosis nicht exakt festgelegt werden kann. Im HAADF ergibt eine dicke Membran stets ein helleres Signal (Williams und Carter 2008). So zeigen die STEM-Aufnahmen, dass die CNM nicht homogen dick ist und die Öffnung einer Pore von der lokalen Beschaffenheit abhängt. Die Membran ist um die Nanopore in Abbildung 4-4 c) sehr dünn. Aufgrund einer nicht vollständigen Abtragung durch den Ionenstrahl, entsteht die Pore an einem Punkt, wo eine hohe Ionendosis eine dünne Membran trifft. Die kleinste Pore ist daher auch nicht rund sondern elliptisch, obwohl Poren mit längerer Bestrahlungszeit auf ein kreisrundes Strahlprofil hinweisen (vgl. Poren am unteren Bildrand in Abbildung 4-4 b).

Die Erzeugung einer kleinstmöglichen Pore hängt davon ab, wie gering der Strahlstrom während des Milling gewählt werden kann. Bei Membranen, an denen aufgrund von Kontamination viel Kohlenstoffdeposition stattfindet, muss ein höherer Strahlstrom verwendet werden. Die Deposition ist durch die Diffusionsrate der Kohlenwasserstoffe auf der Probe limitiert (Utke et al. 2012). Bei einer Erhöhung des Strahlstroms treffen mehr Ionen auf die Probe als Verunreinigungen zum Strahl diffundieren können und die Abtragsrate steigt bei stagnierender Depositionsrate (vgl. Abbildung 4-5 Graphen bei 0,5 pA und 6,2 pA). Ist am HIM ein hoher Strahlstrom erforderlich, geschieht dies über das Hinzunehmen achsferner Ionen oder über einen höheren Heliumgasdruck an der Quelle. Beides verschlechtert die Auflösung des Strahls (Hawkes 2012).

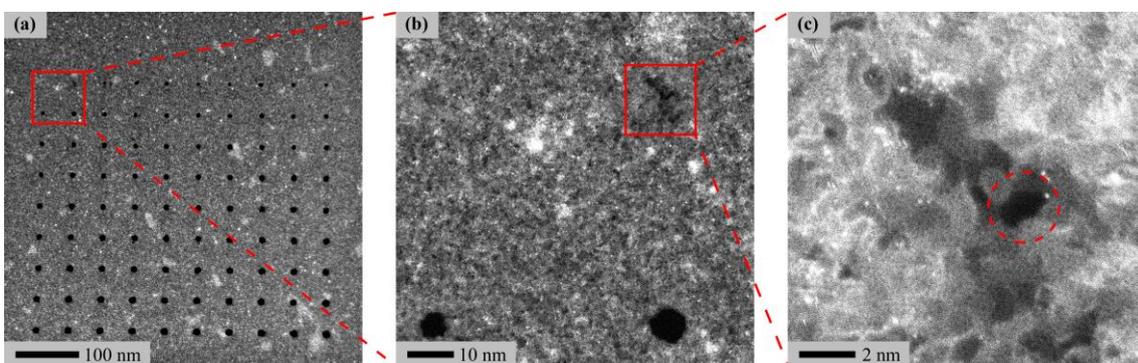


Abbildung 4-4: STEM-HAADF-Aufnahmen von CNM. a) Übersicht über ein  $10 \times 10$  Porenarray, b) kleinste Pore bei der Durchbruchsdosis (obere Zeile) und kreisrunde Poren (untere Zeile), c) Detailaufnahme der kleinsten Pore mit einem Durchmesser von 0,8 nm (kurze Achse) und 1,6 nm (lange Achse)

Der Aspekt des Sputter Yield an Membranen wird in Abbildung 4-5 tiefer erörtert. Der berechnete Sputter Yield ist hier von allen Poren der Dosisreihen aus Abbildung 4-3 gegenüber ihrem Durchmesser aufgetragen. Dazu wird über die durchschnittliche Membrandicke, die Dichte des Materials und dem Porendurchmesser die Anzahl der entfernten Atome berechnet und zur Ionendosis ins Verhältnis gesetzt. Während der Sputter Yield auf soliden Substraten klar zu berechnen ist, ist eine korrekte Abschätzung des Sputter Yield auf einer Membran schwieriger. Bricht die erste Pore in einer Dosisreihe auf, so entsteht das Loch durch den Zentralbereich des Ionenstrahls und weniger durch die Außenbereiche (Beam Tails). Die Beam Tails mögen die umliegenden Bereiche teilweise abtragen, werden jedoch durch den Porendurchmesser nicht erfasst. Somit wird bei den kleinsten Poren der Sputter Yield zu klein berechnet. Bei sehr langen Bestrahlungszeiten wiederum werden die Beam Tails berücksichtigt, jedoch nicht alle Ionen in der Strahlmitte, da diese ab der Durchbruchdosis die bereits geöffnete Pore ohne Interaktion mit der Membran passieren. So ist bei der Auftragung in Abbildung 4-5 zu sehen, dass der berechnete Sputter Yield auf 1 nm dünnen Membranen wie Graphen und CNM zunächst mit der Porengröße ansteigt und nach einem Bereich der Stagnation wieder abfällt. Die Siliziumnitrid-Membran zeigt dieses Verhalten nicht, was durch die größere Dicke von 30 nm und die damit einhergehende stärkere Streuung in der Membran erklärt werden kann.

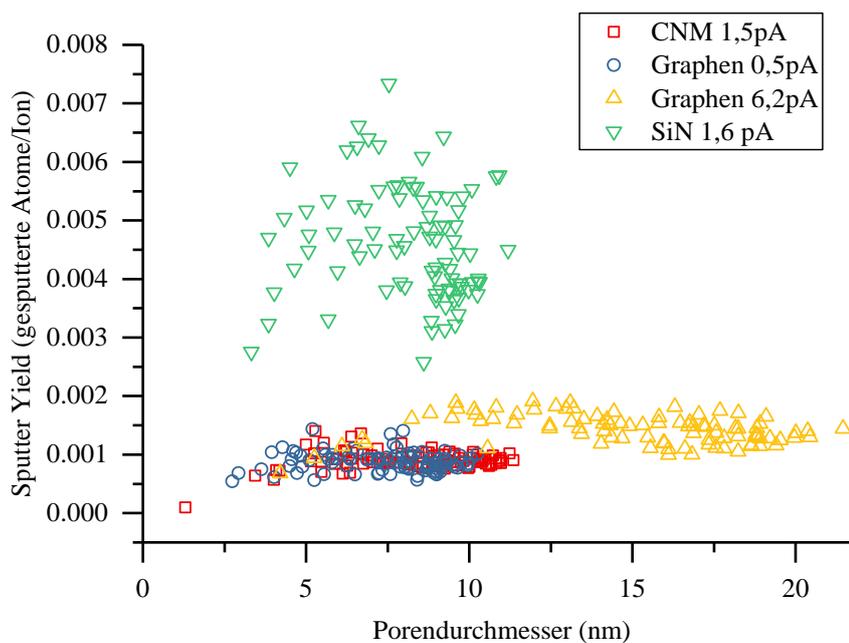


Abbildung 4-5: Berechneter Sputter Yield gegenüber dem Porendurchmesser

Die Daten für Graphen zeigen, dass ein größerer Strahlstrom zu einem höheren Sputter Yield führt. Dies steht im Einklang mit den zuvor diskutierten konkurrierenden Prozessen von Kohlenstoffdeposition und Abtragung. Für die Daten in Tabelle 7 wurde der Sputter Yield über den konstanten Bereich gemittelt. Im Falle von Graphen ist dies für den geringen Strahlstrom geschehen, bei der auch die kleinste Nanopore in diesem Material erzeugt wurde.

Tabelle 7: Zusammenfassung der kleinsten Nanoporen in den verwendeten Materialien

Membran	Strahlstrom	Minimaler Durchmesser	Durchbruchsdosis	Sputter Yield
Siliziumnitrid	1,6 pA	3,8 nm	$1,1 \times 10^6$ Ionen/Punkt	0,005
CNM	1,5 pA	1,3 nm	$4,5 \times 10^5$ Ionen/Punkt	0,001
Graphen	0,5 pA	2,9 nm	$3,7 \times 10^5$ Ionen/Punkt	0,001

Die Ergebnisse aus den Punktbestrahlungen sind in Tabelle 7 zusammengefasst. In allen Membranen wurden Poren mit weniger als 4 nm Durchmesser erzeugt und detektiert. Während mit dem HIM lediglich Poren bis zu einer Größe von 3 nm detektiert werden, ermöglicht das STEM Nanoporen mit atomarer Auflösung und damit unterhalb von 3 nm zu vermessen. Die Durchbruchdosis korreliert mit der Membrandicke, der Sputter Yield verhält sich jedoch gegensätzlich.

Für dicke Membranen wie Siliziumnitrid ist der Sputter Yield größer als für CNM bei nahezu gleichem Strahlstrom. Hier erhöht sich mit steigender Membrandicke die Wahrscheinlichkeit einer Kollision zwischen Ion und Probenatom. Graphen und CNM als kohlenstoffbasierte Membranen weisen einen ähnlichen Sputter Yield auf. Diese Daten wurden bei senkrecht auftreffendem Ionenstrahl produziert. Molekulardynamik-Simulationen deuten darauf hin, dass der Sputter Yield und der Amorphisierungsgrad von dünnen Membranen wie Graphen durch den Einfallswinkel der Ionen stark variiert werden kann (Lehtinen et al. 2011).

### 4.3 Berechnung des Strahlprofils aus dem Nanoporenwachstum

Die Charakterisierung der Auflösung eines Ionenstrahlsystems ist nicht standardisiert und stellt Benutzer wie Hersteller vor das Problem der Vergleichbarkeit von verschiedenen Systemen oder auch nur von der Tagesverfassung des gleichen Gerätes (Vladar et al. 2009). Die am häufigsten verwendete Methode ist die sog. Knife-Edge-Methode, mit der u.a. die Auflösung des HIM von Hersteller spezifiziert wird (Scipioni et al. 2009). Dabei wird der Strahl über eine scharfe Kante mit starker Änderung im SE-Signal gescannt und aus der Kantenunschärfe die Auflösung bestimmt. Diese Methode ist für Ionenstrahlgeräte jedoch nur geeignet, um den stärksten Abfall im Strahlprofil (engl. Point Spread Function, PSF) zu vermessen und damit den zentralen Bereich der PSF, der die Bildauflösung beeinflusst. Um die deutlich schwächeren Beam Tails und die Auflösung beim Sputtern oder bei Gasprozessen zu vermessen, wäre eine sehr langsame Scangeschwindigkeit notwendig, die bei einem Ionenstrahl zu einem Sputtern der Probe und damit zu einer Veränderung der Kante führen würde (Tan et al. 2012).

Daher wurde für Ionenstrahlssysteme die Tear-Drop-Methode entwickelt. Die Ionenbestrahlung von einkristallinen Materialien wie Galliumarsenid oder Silizium führt zu einer Amorphisierung der Kristallstruktur und kann im Querschnittsprofil als TEM-Lamelle vermessen werden. Anschließend muss die PSF aus der Faltung mit einer simulierten Streubirne errechnet werden (Assayag 1993; Tan et al. 2012). Diese Methode ist aufwendig und erfordert mehrere TEM-Lamellen bei unterschiedlichen Dosen, wird jedoch in der Halbleiterindustrie intensiv untersucht und optimiert (Chang et al. 2016; Drezner et al. 2017).

Eine weitere Methode ist die Verwendung von Punktbestrahlungen in Photoresist auf einem soliden Substrat. Der Strahl kann mit den Beam Tails charakterisiert werden, jedoch wird der Resist hauptsächlich durch SE modifiziert. In der Folge wird nicht die reine PSF vermessen, sondern die PSF überlagert mit der Streuung der Ionen im Substrat, erweitert um die Reichweite der SE im Resist (Winston et al. 2012).

Hier werden Nanoporen zur Berechnung der PSF verwendet. Auf sehr dünnen Membranen wie CNM und Graphen existiert keine Streubirne. Sie muss daher im Gegensatz zur Tear-Drop- und Photoresist-Methode nicht berücksichtigt werden. Da am Milling-Prozess ebenfalls keine SE beteiligt sind, müssen diese nicht wie in der Photoresist-Methode

berücksichtigt werden. Im Folgenden wird zunächst auf die bisherige Interpretation von Nanoporenwachstum in der Literatur Stellung genommen und anschließend die neue Methode zur Strahlprofilbestimmung vorgestellt.

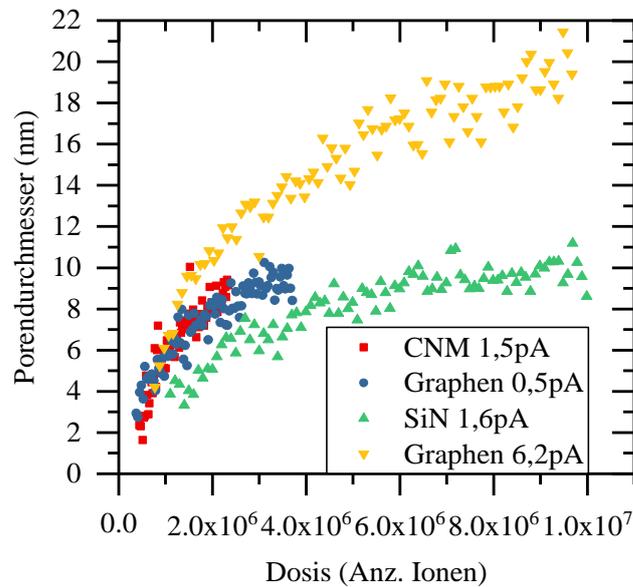


Abbildung 4-6: Wachstumsverhalten von Nanoporen bei ansteigender Dosis, lineare Auftragung

Bei einer Punktbestrahlung führt eine längere Bestrahlungsdauer zu einer größeren Pore, wie Abbildung 4-6 zeigt. Die Daten stammen aus den Aufnahmen, die bereits in Abbildung 4-3 gezeigt wurden und deren Sputter Yield bereits untersucht wurde. Die Kurven zeigen einen steilen Anstieg der Porengröße, der sich mit wachsender Dosis abschwächt. In der Literatur wurden solche Daten bisher doppelt logarithmisch aufgetragen (Tseng 2005; Yang et al. 2011). Dabei bildeten sich bei Yang et al. zwei unterschiedliche Wachstumsregime mit einem abrupten Übergang (siehe Abbildung 4-7). Dieser Übergang wurde an Siliziumnitrid-Membranen festgestellt und einer unterschiedlichen Form der Porenwände und damit einem sich ändernden Sputter Yield zugeschrieben.

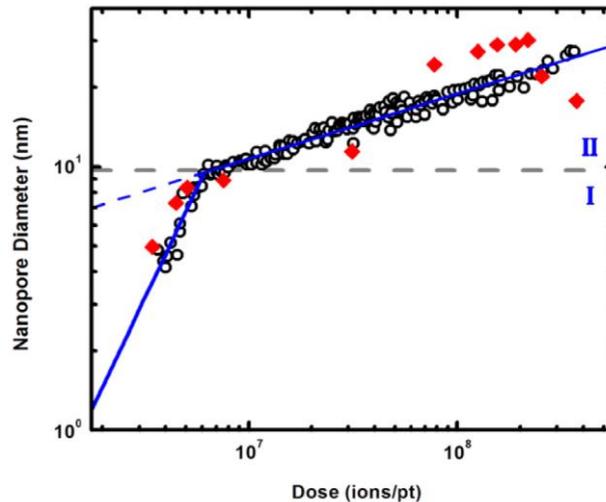


Abbildung 4-7: Doppelt logarithmische Auftragung der Ionendosis gegenüber dem Nanoporendurchmesser ergibt zwei Wachstumsregime I und II. Daten aus TEM Messungen (Kreise) und Ionenleitfähigkeitsmessungen in Elektrolytlösung (Rauten) (nach Yang et al. 2011).

Von den eigenen Proben zeigt in der doppelt logarithmischen Auftragung nur das Array auf Graphen bei einem Strahlstrom von 6,2 pA einen Übergang, wie von Yang et al. ebenfalls beobachtet (Abbildung 4-8). Gerade auf Graphen können Substrateffekte beim Wachstum ausgeschlossen werden, da auf diesen Membranen keine Streubirne existiert und Seitenwände in 2D Materialien nicht in der Form existieren wie für dickere Membranen. Im Folgenden wird gezeigt, dass das Wachstumsverhalten von Nanoporen auf das Ionenstrahlprofil zurückgeführt werden kann.

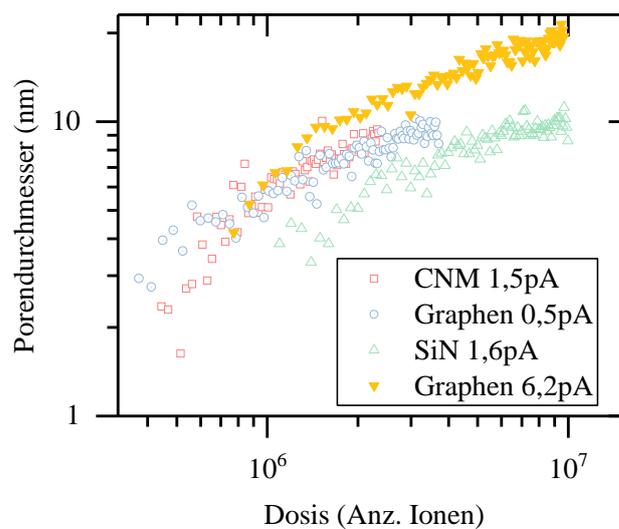


Abbildung 4-8: Doppelt-logarithmische Auftragung eigener Daten aus Abbildung 4-6 zeigt nur für Graphen bei 6,2 pA zwei Wachstumsregime.

In der Resist-basierten Photo- und Ionenstrahlolithographie wurden bereits Strahlprofile aus Punktbelichtungsreihen hergeleitet (Menon et al. 2006; Winston et al. 2009). Dieses Konzept wird nun auf das Nanoporenwachstum übertragen.

Für jede Membran existiert eine Durchbruchsdosis  $T_H$ , ab der die Ionen ein Loch in der Membran erzeugen. Eine PSF gibt eine räumliche Verteilung der Ionen pro Zeit an. Wird die Membran bestrahlt, so ergibt eine Integration der PSF über die Bestrahlungszeit die Flächendosis, die eine Membran erfahren hat (vgl. Abbildung 4-9). Wird die Durchbruchsdosis überschritten, entsteht eine Pore mit dem Durchmesser  $r_n$ , der einem Punkt der PSF zugeordnet ist. Für jeden Punkt  $r_n$  der PSF existiert eine Zeit  $t_n$ , bei der die Durchbruchsdosis getroffen wird:

$$PSF(r_n) \cdot t_n = T_H \quad (6)$$

Daher kann die PSF über einfaches Umstellen erhalten werden:

$$PSF(r_n) = T_H/t_n \quad (7)$$

Die PSF ergibt sich aus der reziproken Bestrahlungszeit, die gegenüber den Porenradien aufgetragen wird. In Abbildung 4-10 wurden die hier beschriebenen vier Bestrahlungsreihen ausgewertet, wobei die reziproken Dosen normiert auf das gemeinsame Maximum gegenüber den Radien der Poren aufgetragen sind. Diese Profile wurden durch eine Gauß Verteilung angenähert.

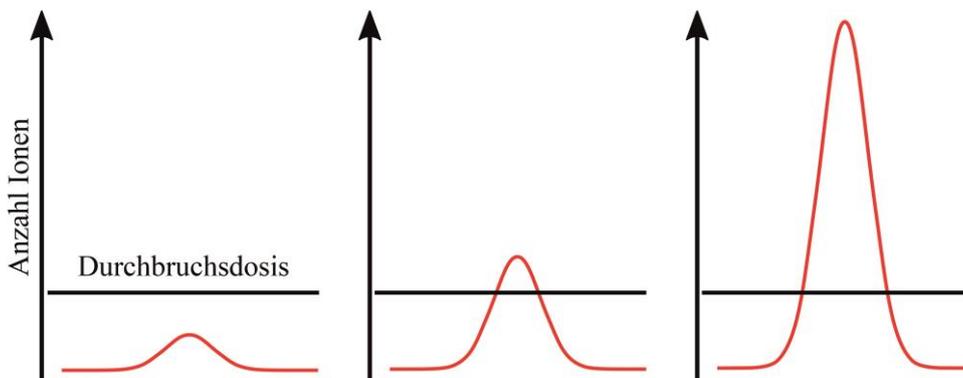


Abbildung 4-9: Veranschaulichung des Zusammenhangs von Ionenstrahlprofil und Nanoporendurchmesser

Abbildung 4-10 a) zeigt das Strahlprofil ermittelt an einer CNM und einer Siliziumnitrid-Membran bei vergleichbarem Strahlstrom. Beide führen zu einer gleichen Strahlbreite, die mit der Halbwertsbreite (FWHM) des Gauß-Fits charakterisiert wird. Von einer gleich präparierten Quelle ist bei gleich großen Strahlströmen ein ähnliches Strahlprofil zu erwarten. Die Messungen führen trotz unterschiedlicher Membranen zu einem gleichen Ergebnis und unterstützen damit das angewandte Modell. Es wurden unterschiedliche Bildgebungsverfahren (STEM für CNM, HIM für Siliziumnitrid) verwendet und dennoch besitzen beide Profile die gleiche FWHM. Die Abbildungsdosis im HIM war daher hinreichend gering gewählt und hat nicht zu einer messbaren Veränderung auf der Siliziumnitrid-Membran geführt.

Der Einfluss von unterschiedlichen Strahlströmen bei gleicher Membran ist in Abbildung 4-10 b) gezeigt. Hier wurde der Strahlstrom über die Linsenspannung des Kondensors variiert, was typischerweise zu größeren Strömen mit einer schlechteren Strahlqualität führt. Dies spiegelt auch die Auswertung der Poren Arrays wieder. Der niedrigste Strahlstrom der betrachteten Fälle hat die kleinste Halbwertsbreite, während der höchste Strahlstrom die größte Halbwertsbreite aufweist.

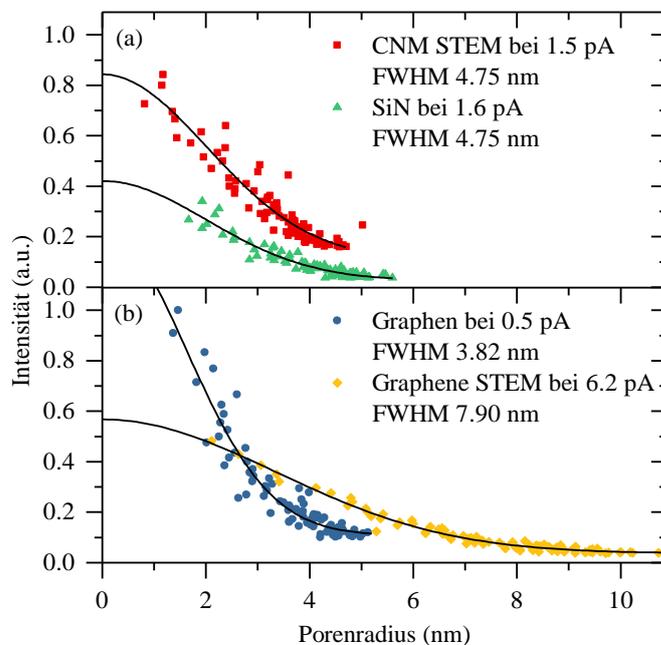


Abbildung 4-10: Strahlprofile aus Porenarrays von verschiedenen Substraten mit eingezeichneter Normalverteilung, a) gleiche Strahleinstellungen am HIM führen auf unterschiedlichen Substraten und Analysemethoden zu gleichem FWHM, b) Beispiel wie ein hoher Strahlstrom das Strahlprofil verbreitert

## 4.4 Fazit

In diesem Abschnitt wurden zwei Verfahren zur Nanoporenherstellung demonstriert. Auf Siliziumnitrid wurde gezeigt, dass ein kreisförmiges Bewegen des Ionenstrahls zu runden Poren mit flachem Porenrand führt. Die kleinsten Strukturen, die in dieser Arbeit auf diese Weise erzeugt und abgebildet werden konnten, liegen unter 5 nm. Mit Punktbestrahlungen sind auf Membranen wie CNMs Poren mit Durchmessern von 1,3 nm zu erzielen. Für Siliziumnitrid, CNM und Graphen wurden der Sputter Yield und die Durchbruchdosen bestimmt.

Es wurde eine Methode vorgestellt, mit der das Ionen-Strahlprofil aus dem Nanoporenwachstum errechnet werden kann. Mit dieser Methode bietet sich eine weitere Möglichkeit, Ionen-Strahlprofile zu vermessen. In der jüngeren Literatur finden sich Beispiele, wie diese Methode zur Strahlcharakterisierung angewandt wird (Shorubalko et al. 2017).

## 5 Magnetische Strukturierung von EB-Systemen mit Helium-Ionen

### 5.1 Einleitung

Bedingt durch ihren geringen Sputter Yield sind Helium-Ionen ideal zum Strukturieren von Materialien abseits der Proben topografie. So können durch Beschuss im HIM Nanomagnete erzeugt werden oder die Leitfähigkeit von supraleitenden Materialien verändert werden (Röder et al. 2015; Cybart et al. 2015).

Durch Ionenbeschuss lassen sich, wie bereits in Abschnitt 2.8 diskutiert, ebenfalls der Exchange Bias (EB) in Schichtsystemen induzieren. Mit der Ionenbestrahlung von EB-Systemen lassen sich Sensoren herstellen (Fassbender et al. 2003; Ehresmann et al. 2015), magnetische Landschaften aufbauen (Ahrend et al. 2015; Zingsem et al. 2017) und diese Landschaften als Transportsysteme für Lab-on-a-Chip-Konzepte nutzen (Donolato et al. 2010; Rapoport und Beach 2012; Sarella et al. 2014).

Bei diesen Konzepten werden Strukturen aus magnetischen Streufeldern entworfen, die von Domänenwänden in dünnen magnetischen Schichtsystemen ausgehen. Diese werden zum Einfangen von Biomolekülen genutzt, die mit paramagnetischen Nanopartikeln markiert sind. Mit der Miniaturisierung der magnetischen Domänen und damit einer Erhöhung der Domänenwanddichte beschäftigt sich dieses Kapitel.

Bisher wurden durch Ionenbeschuss strukturierte EB-Systeme mit einem durch eine Maske strukturierten Photoresist auf der Probe und einer großflächigen Bestrahlung erzeugt (Schmidt et al. 2014). Damit die Ionen nicht den Lack durchdringen und die Probe bestrahlen, sind Dicken von 700 nm notwendig. Das maximal mögliche Aspekt-Verhältnis des Lacks begrenzt bei dieser Dicke kleinste Strukturen (Holzinger et al. 2013). Die höchste Auflösung konnte mit 400 nm breiten Streifen durch Nano-Imprint-Lithographie realisiert werden (Schmidt et al. 2014). Die Degenerierung des Photolackes an seinen Kanten durch den Ionenbeschuss sorgt für ungleichmäßige Verläufe der Domänenwände. Zusätzlich beeinflusst der Ionenbeschuss die Lackqualität, sodass sich die Lackstrukturen nach der Bestrahlung schlecht von der Probe lösen lassen und zu Verunreinigungen führen. Dieser Effekt akkumuliert sich, wenn Domänen unterschiedlicher

Ausrichtung geschrieben werden müssen und für jede Ausrichtung eine neue Lackschicht benötigt wird.

Eine lackfreie Strukturierung ist mit Scanning Probe Lithographie (SPL) möglich. Hierbei wird eine geheizte AFM-Spitze in einem externen Magnetfeld zur lokalen Feldkühlung der Probe verwendet (Albisetti et al. 2016). Da die thermische Energie auf der Probenoberfläche erzeugt wird, muss die FM/AF-Grenzschicht nah an der Probenoberfläche sein. Dies schließt einige EB-Schichtsysteme aus. Zusätzlich sorgt lateraler Wärmetransport für eine Verschlechterung der Auflösung.

Die in diesem Kapitel vorgestellte Strukturierung eines EB-Systems mit dem fokussierten Ionenstrahl des HIM bietet viele Vorteile gegenüber den vorgestellten Methoden. Anders als die ebenfalls maskenlose SPL bietet das HIM bei der Strukturierung eine größere Flexibilität in der Schichtanordnung, da die Ionen ihre Energie auch tief im Material abgeben. Gegenüber dem flächigen Ionenbeschuss wird beim HIM auf einen Photoresist verzichtet und damit eine Verunreinigung der Probe umgangen. Durch die hohe Auflösung von unter einem Nanometer ermöglicht das HIM hinreichend kleine Schreibflächen, um die Stabilität von Domänen in einem Schichtsystem zu ermitteln.

Im Folgenden wird anhand von zwei Beispielen die minimale Größe ermittelt, bei der die magnetischen Domänen in dem Schichtsystem noch stabil sind. Dazu werden sowohl periodische Strichmuster als auch separierte Flächen mit unterschiedlicher Form untersucht. Abschließend wird das Schreiben von Domänen mit unterschiedlicher Ausrichtung durch mehrfaches Anwenden einer Schreibmaske bei unterschiedlich ausgerichteten, externen magnetischen Feldern demonstriert. Die Ergebnisse aus diesem Kapitel entstanden im Rahmen einer Kollaboration mit der Arbeitsgruppe Ehresmann aus der Universität Kassel und sind bereits publiziert worden (Gaul et al. 2018).

## 5.2 Strukturierung und Parameter

Zur Strukturierung wurde ein Halter verwendet, auf dem zwei Magnete ein homogenes Magnetfeld mit einer Feldstärke von 95 kA/m erzeugen. In diesem Magnetfeld wurde die Probe mit leitfähigem Kohlenstoffklebeband zentral befestigt (Abbildung 5-1 a-c). Mit diesem Aufbau ist es trotz der Magnete als Barriere zwischen Probe und Detektor und trotz des Magnetfeldes möglich, ein ausreichendes SE-Bild von der Probe zu messen und den Strahl über die Größe eines Schreibfeldes von 500  $\mu\text{m}$  kreisrund zu fokussieren. Die Strahlform wurde überprüft, indem der Strahl statisch in den Ecken des Schreibfeldes die Probe bestrahlt und ein Loch entsprechend der Strahlform bohrt (siehe Abbildung 5-1 d). Die Aufnahme in Abbildung 5-1 d) wurde bei 20 mm Arbeitsabstand (engl. Working Distance), einem Strahlstrom von 7,6 pA und einer Dwelltime von 3  $\mu\text{s}$  aufgenommen und bietet genügend Signal für Fokussierung und Schreibfeldplatzierung.

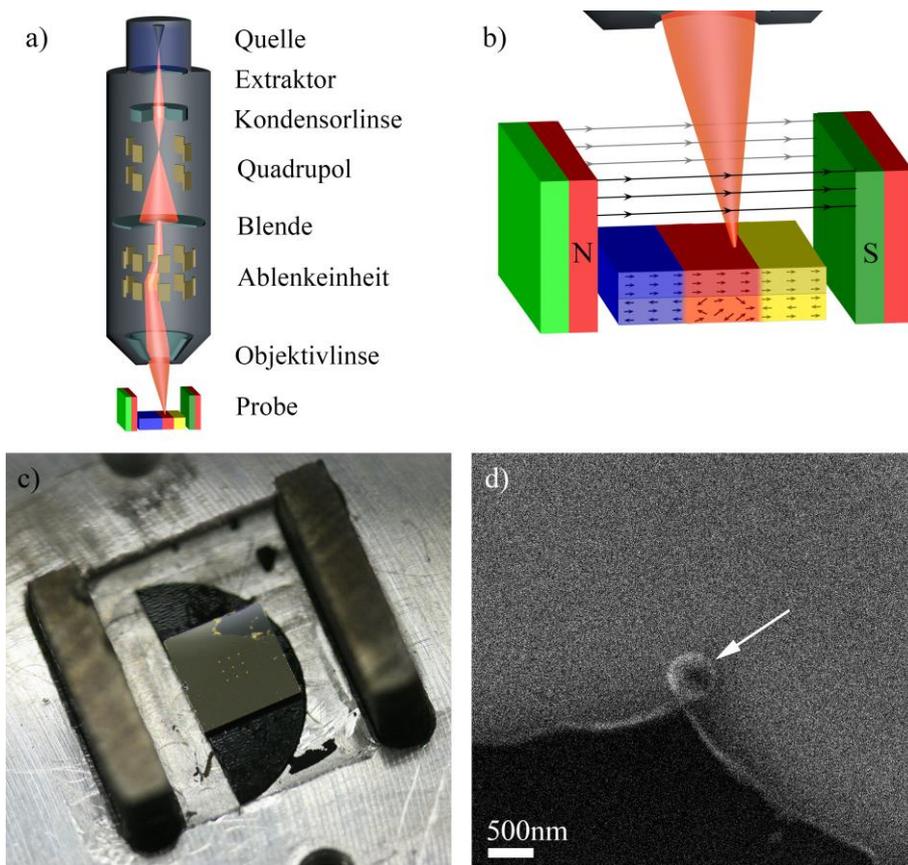


Abbildung 5-1: a) Schematische Darstellung des HIM mit magnetischem Probenhalter, b) Darstellung mit magnetischem Feld und Probe vor (blau), während (rot) und nach (gelb) der Bestrahlung, c) Foto von Probenhalter mit aufgeklebter Probe, d) Aufnahme von einer Punktbestrahlung (Pfeil) zeigt Strahl ohne Astigmatismus.

Es wurden mit dem Pattern Generator (Raith Elphy MultiBeam) Strukturen auf einem Schreibfeld von  $500 \times 500 \mu\text{m}^2$  geschrieben. Diese Größe wird benötigt, um nachfolgende Analysen mit MFM und Kerr-Mikroskopie zuverlässig durchzuführen. Bei 16 Bit lateraler Auflösung des Pattern Generator ergibt sich damit abzüglich der Pixel für Schreibfeldkorrekturen bei diesem Schreibfeld eine Pixelgröße von 7,8 nm. Der Strahl wurde daher auf 8 nm Bildauflösung defokussiert. Die Strukturierungsparameter sind in Tabelle 8 zusammengefasst.

Tabelle 8: Parameter zur Strukturierung

Parameter	
Energie	15 keV
Working Distance	20 mm
Strahlstrom	7-20 pA
Ionendosis	$1 \times 10^{15}$ Ionen/cm <sup>2</sup>
Schreibfeldgröße	$500 \times 500 \mu\text{m}^2$
Schrittweite Pattern Generator	7,8 nm

Der Strahlstrom, abhängig von der täglichen Performance der HIM-Quelle, wurde unter Einhaltung der 8 nm Bildauflösung maximal gewählt. Dazu wurden die Kondensorlinienspannung und der Heliumgasdruck an der Quelle variiert. Ein großer Strahlstrom ist erforderlich, damit die großen Schreibflächen innerhalb weniger Stunden geschrieben werden können. Ein stabiler Betrieb der Quelle ist über Nacht nicht möglich, da zweimal pro Tag flüssiger Stickstoff zur Kühlung der Quelle nachgefüllt wird. Das Nachfüllen hat eine Temperaturänderung von etwa 20 K mit Schwankungen in Strahlstrom und Auflösung zur Folge und ermöglicht in den 12 Stunden zwischen den Füllvorgängen ein Arbeitsfenster von etwa 7 Stunden mit akzeptabel stabiler Temperatur (siehe Abbildung 5-2).

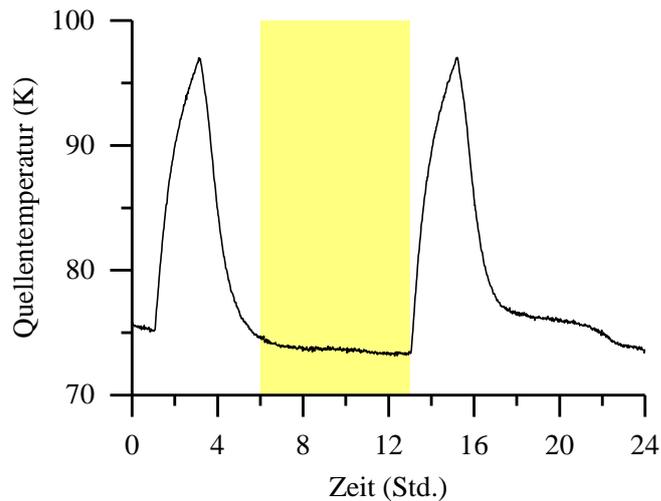


Abbildung 5-2: Zeitlicher Verlauf der HIM-Quellentemperatur. Die Schwankungen entstehen durch das automatische Nachfüllen von flüssigem Stickstoff im 12-Stunden-Intervall.

Bei Ionenbeschuss eines EB-Systems ist der Energieübertrag der Ionen (hyperthermisches Heizen) in der AF-Schicht entscheidend. Daher wird die Auflösung der Strukturierung nicht nur durch den Strahldurchmesser an der Oberfläche, sondern auch durch die Streuung des Strahls in der Probe bestimmt. Der Aufbau der in dieser Arbeit strukturierten Proben ist in Tabelle 9 aufgelistet. Die Helium-Ionen müssen den Oxidationsschutz und die FM-Schicht durchqueren, bevor sie auf die AF-Schicht treffen. Um den Strahldurchmesser tiefenabhängig zu ermitteln, wurden von den Kollaborationspartnern SRIM-Simulationen durchgeführt und die Ionenverteilung bei jeder Tiefe  $z$  mit einer Normalverteilung angefüttet. Der Durchmesser  $d_b$  in Abbildung 5-3 wurde aus dem  $\pm 2\sigma$  Intervall gebildet. Der Durchmesser eines idealen Strahls ohne Ausdehnung an der Probenoberfläche beträgt damit an der FM/AF-Grenzfläche 27 nm und an der AF/Puffer-Grenzfläche 92 nm.

Tabelle 9: Aufbau des EB-Schichtsystems

Material	Schichtdicke	Funktion
Ta	10 nm	Oxidationsschutz
Co <sub>70</sub> Fe <sub>30</sub>	10 nm	Ferromagnet
Ir <sub>17</sub> Mn <sub>83</sub>	30 nm	Antiferromagnet
Cu	5 nm	Pufferschicht
SiO <sub>2</sub>	2 nm	Natürliche Oxidschicht
Si <100>	Substrat	Glattes Substrat

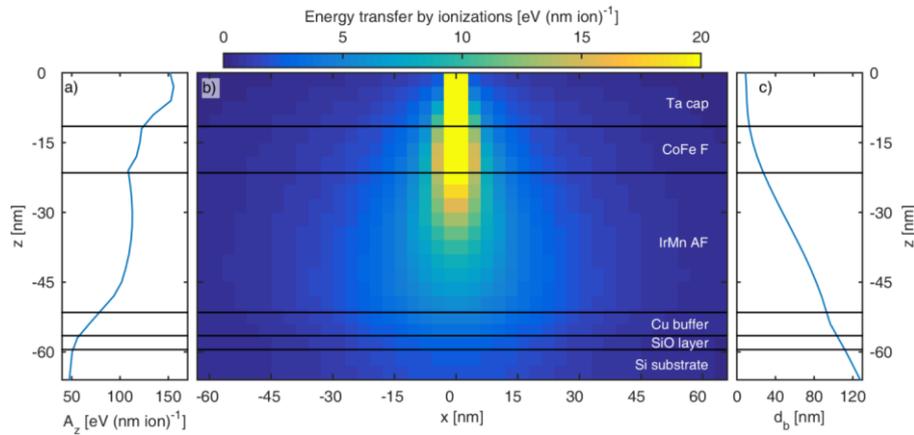


Abbildung 5-3: Auswertung einer SRIM-Simulation mit Energietransfer und Strahldurchmesser in den unterschiedlichen Probenschichten (aus Gaul et al. 2018)

### 5.3 Minimale Strukturgrößen

Um die Auflösung am in Tabelle 9 beschriebenen Schichtsystem für Head-to-Head und Tail-to-Tail Domänenwände zu testen, wurde eine Strichstruktur mit mehrfachen Wiederholungen geschrieben. Dazu wurden auf eine Probe über Ionenbeschuss Domänen in antiparalleler Ausrichtung zur feldgekühlten leichten Anisotropieausrichtung geschrieben. Abbildung 5-4 a) zeigt die Struktur, die im Pattern Generator entworfen wurde. Bei den Strukturen bis  $0,5 \mu\text{m}$  Strichbreite wurden fünf aufeinanderfolgende Einheiten geschrieben, bei den kleineren Strukturen 10 Einheiten. In der Abbildung sind unter  $\leq 0,1 \mu\text{m}$  die Strichbreiten von 100 nm, 50 nm, 20 nm und 10 nm zusammengefasst. Die unterschiedlichen Farben in a) dienen lediglich der besseren Unterscheidung der verschiedenen Einheiten.

Die Abbildung 5-4 b) zeigt eine MFM-Messung an der geschriebenen Struktur. Die Messung wurden an der Universität Kassel mit einem SIS UltraObjective AFM und einem PPP-MFMR Kantilever im Non-Contact Modus gemessen (weitere Details finden sich in Gaul et al. 2018).

Bei  $5 \mu\text{m}$  Breite sind die magnetischen Domänen mit ihren Ausläufern klar im MFM-Profil zu erkennen. Dabei erzeugen Head-to-Head Domänenwände eine positive Phasenverschiebung, Tail-toTail eine negative. Die Domänen rufen ein konstantes Signal im MFM hervor und sind als Plateaus im Signal erkennbar. Bei den  $2 \mu\text{m}$  breiten Strukturen

ist ein kontinuierlicher Übergang von einer Domänenwand zur anderen zu beobachten und es treten keine Plateaus auf, was auf eine partielle Überlappung beider Domänenwände hindeutet. Bei weiterer Verkleinerung der Domänen nimmt diese Überlappung zu und der Phasenkontrast des MFM nimmt ab. Die kleinste erzielte Domänenbreite beträgt 500 nm. Die nächstkleineren Strukturen mit 200 nm Breite bilden keine stabilen Domänen.

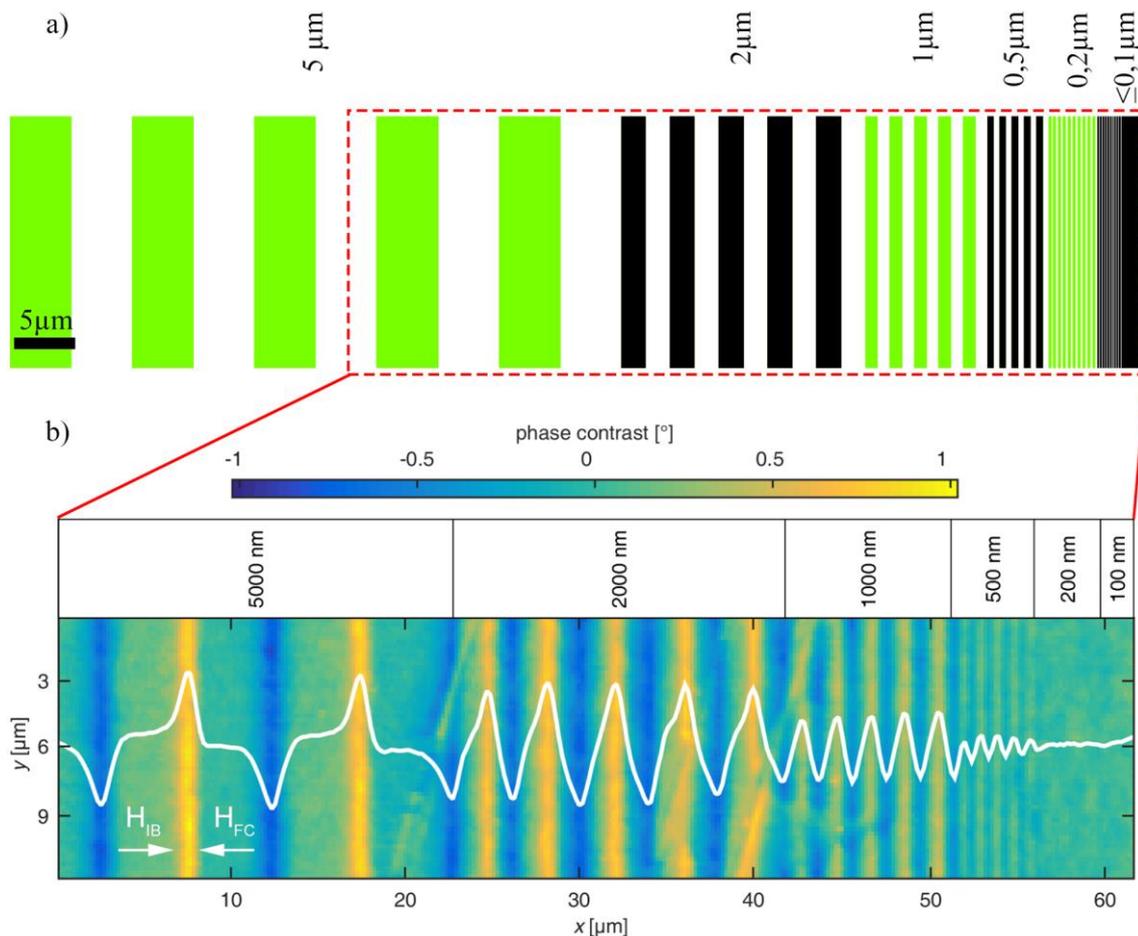


Abbildung 5-4: a) Strichstruktur, unterschiedliche Farben dienen der Unterscheidung der Strichbreiten  
b) Phasenkontrast aus dem MFM mit überlagertem Linienprofil (weiß) (aus Gaul et al. 2018)

Abbildung 5-5 zeigt magnetische Domänen in unterschiedlicher Form und Größe, die in ein feldgekühltes EB-System geschrieben wurden. Bei diesen Strukturen handelt es sich um voneinander separierte Flächen, sodass eine gegenseitige Beeinflussung der Domänen nicht stattfindet. Die Abbildung zeigt Quadrate, Kreise und Dreiecke mit einer Kantenlänge bzw. Durchmesser von 10  $\mu\text{m}$ , 7,5  $\mu\text{m}$ , 5  $\mu\text{m}$ , 2,5  $\mu\text{m}$  und 2  $\mu\text{m}$ .

Im Gegensatz zur Strichstruktur sind diese Domänen von mehreren Seiten durch Domänenwände begrenzt und tragen zur Instabilität einer Domäne bei. Die quadratischen Domänen sind bis zu einer Kantenlänge von  $2\ \mu\text{m}$  stabil und sind damit größer als die kleinstmöglichen Strichstrukturen. Bei den quadratischen Domänen überlagern sich Head-to-Head, Tail-to-Tail und zwei Side-by-Side Domänenwände, sodass die kleinste Domäne bereits nicht mehr in ihrer quadratischen Form zu erkennen ist. Auch die kreisrunden Domänen bleiben bis  $2\ \mu\text{m}$  Durchmesser stabil, weisen jedoch auch bei dieser Größe ebenfalls eine Abweichung von ihrer Struktur in der Maske auf.

Dreieckig geformte Domänen in c) und d) bleiben nur bis zu einer Kantenlänge von  $5\ \mu\text{m}$  stabil und verlieren darunter ihre Form. Diese Domänen sind auf zwei Seiten von Wänden begrenzt, an denen der Winkel zwischen der Ausrichtung der Magnetisierung außerhalb zu der innerhalb  $30^\circ$  bzw.  $60^\circ$  beträgt. Solche Wände haben eine größere Ausdehnung in die Domäne und führen bei einer Verkleinerung der Domänengröße schneller zu einer Instabilität der Domäne (Gaul et al. 2018).

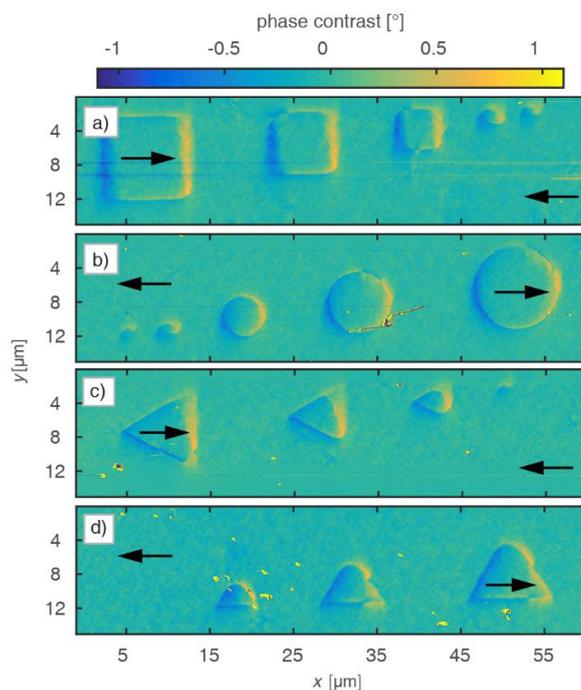


Abbildung 5-5: MFM-Phasenkontrast bei 80 nm Tip-Lift von zweidimensionalen Strukturen mit Kantenlänge von  $10\ \mu\text{m}$ ,  $7,5\ \mu\text{m}$ ,  $5\ \mu\text{m}$ ,  $2,5\ \mu\text{m}$  und  $2\ \mu\text{m}$ . Die Domänen in a) und b) sind bis  $2\ \mu\text{m}$  stabil, in c) und d) bis  $5\ \mu\text{m}$  in ihrer Form ausgeprägt (aus Gaul et al. 2018).

## 5.4 Strukturierung von komplexen Vortex-Strukturen

In diesem Abschnitt wird das sequenzielle Schreiben von Domänen unterschiedlicher Ausrichtung vorgestellt. Die konkrete, gezeigte Struktur dient zusätzlich zur Demonstration einer magnetischen, chiralen Struktur und ist eine Vorstufe zu magnetischen Vortices (Gaul 2018). Ein magnetischer Vortex ist ein Bereich, in dem sich die Magnetisierung in der Probenebene um ein Zentrum dreht und sich im Zentrum ein etwa 10 nm großer Bereich mit aus der Ebene herauszeigender Magnetisierung befindet. Das Zentrum eines Vortex zeichnet sich durch eine hohe Stabilität gegenüber externen Magnetfeldern aus und ist in der Diskussion für zukünftige Speichertechnologien wie MRAM (van Waeyenberge et al. 2006; Bhatti et al. 2017).

Abbildung 5-6 a) zeigt eine Probe zwischen den Magneten auf dem Halter montiert. Die Abbildung b) zeigt die Struktur (blau), die mit dem Pattern Generator viermal hintereinander auf die Probe geschrieben wird. Nach jedem Ionenbeschuss wird die Probe ausgeschleust, händisch um 90 Grad gedreht und erneut aufgeklebt. In den Ecken des 500 µm großen Schreibfeldes befinden sich Bildscanbereiche, um mit dem Pattern Generator anhand von Markenerkennung eine Ausrichtung des Schreibfeldes durchführen zu können. Auf einigen Proben waren zuvor über Elektronenstrahlolithographie Markenstrukturen aus Gold geschrieben worden, bei anderen Proben wurden diese Marken mit dem HIM in Form von 200 nm großen Marken durch Punktbestrahlungen geschrieben.

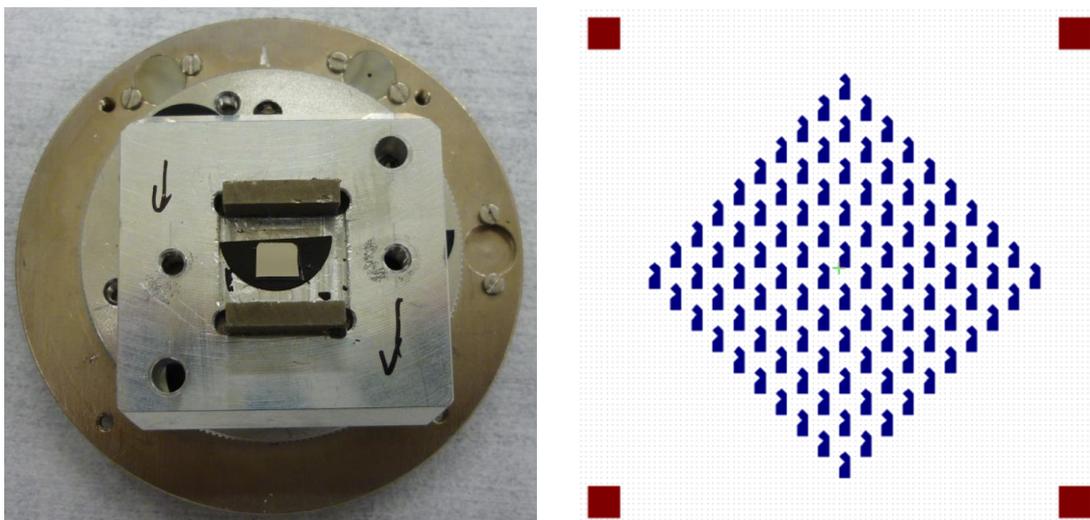


Abbildung 5-6: a) Foto von Probenteller mit aufgeklebter Probe, Pfeile zeigen die Ausrichtung des Magnetfeldes, b) Bestrahlungsmaske (blau) im Pattern Generator mit passender Ausrichtung zu a), Bildscans zur Markenerkennung (braun)

Die strukturierte Probe wurde mit einem Kerr-Mikroskop in einem variablen, externen Magnetfeld abgebildet. Die Mikroskopaufnahmen wurden von Alexander Gaul aus der Gruppe Ehresmann in der Gruppe McCord an der Universität Kiel angefertigt. Sie sind Teil einer Videosequenz, bei der die Grauwerte aus Teilbereichen der Bilder extrahiert und gegenüber der magnetischen Feldstärke aufgetragen wurden. Auf diese Weise können die Magnetisierungskurven für vier unterschiedlich ausgerichtete Domänen und einen unstrukturierten Referenzbereich aufgezeichnet werden. Im Gegensatz zu den bisher diskutierten Strukturen, wurde hier nicht eine feldgekühlte Probe verwendet.

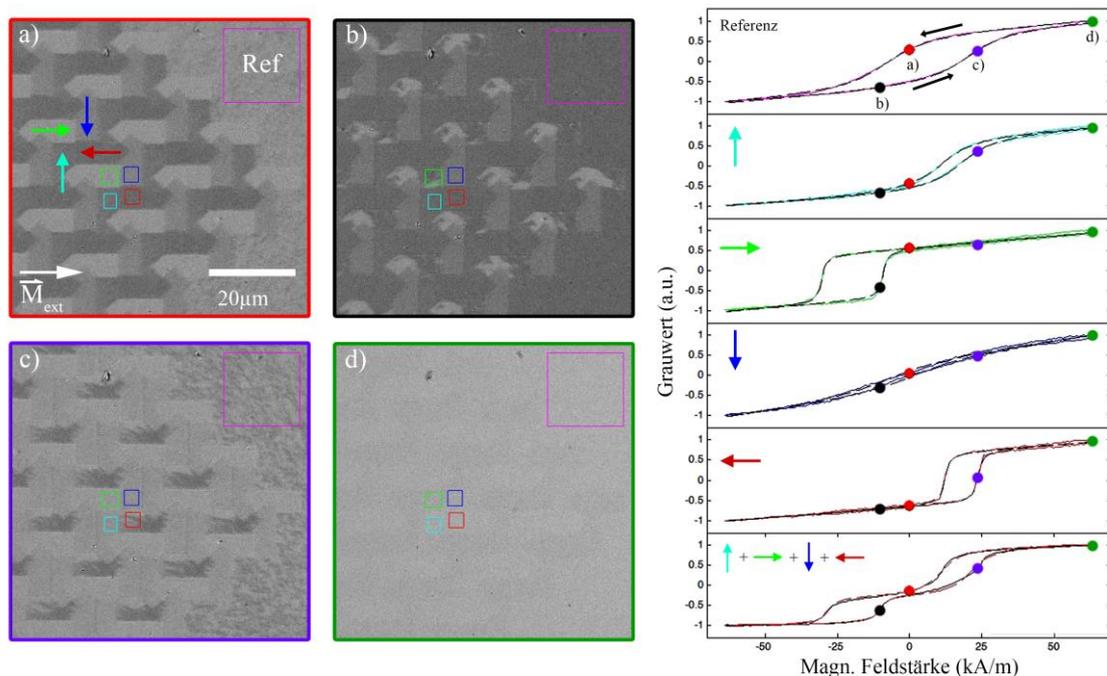


Abbildung 5-7: Kerr-Mikroskopaufnahmen in externem Magnetfeld, Hysteresekurven aus dem Graustufenverlauf einer Videosequenz generiert. a) Probe ohne Magnetfeld, b) nach rechts ausgerichtete Domäne (grün) klappt wieder in Ursprungsrichtung um, c) nach links ausgerichtete Domäne (rot) klappt in Richtung des Magnetfeldes um, d) nahezu verschwindender Kontrast zwischen Domänen bei hoher Feldstärke

Die Abbildung 5-7 a) zeigt die Probe ohne externes Magnetfeld. Die Domänen mit ihren vier leichten Anisotropierichtungen sind klar voneinander zu unterscheiden und mit Pfeilen gekennzeichnet.

Abbildungen b) und c) zeigen Domänen während eines Ummagnetisierungsprozesses im externen Magnetfeld. Im Fall a) wird die Hysteresekurve von negativer zu positiver Feldstärke durchfahren. Dabei verringert sich die Feldstärke soweit, bis sich die im Signal helle, grün markierte Domäne entlang ihrer leichten Anisotropierichtung ausrichtet und

nicht mehr dem externen Magnetfeld folgt. In Abbildung c) ist der entgegengesetzte Fall beschrieben, hier richtet sich die rote Domäne mit ihrer leichten Anisotropierichtung nach links im externen Feld nach rechts aus. Abbildung d) ist bei einer Feldstärke von 63 kA/m aufgenommen worden. Unter dieser Bedingung sind alle Domänen entlang des externen Feldes ausgerichtet und der Kontrast zwischen den Domänen ist fast verschwunden.

Die Hysteresekurven, die aus der Videosequenz extrahiert wurden, zeigen ein für EB-Systeme typisches Verhalten, wie sie bereits unter Kapitel 2.7 in Abbildung 2-27 beschrieben wurde. Das externe Magnetfeld zeigt in der Abbildung 5-7 nach rechts, sodass es parallel zu den rot und grün markierten Domänen verläuft. An diesen Bereichen sind die Zentren der Hysteresekurven von Null verschoben. Die Kurven für die zum Magnetfeld orthogonal ausgerichteten Domänen Blau und Türkis weisen eine geringe Hysterese auf, die bei einer idealen Kurve nicht vorhanden ist. Da die Probe während des Ionenbeschusses händisch um  $90^\circ$  gedreht wurde, sind die vier unterschiedlichen Domänen nicht exakt zueinander ausgerichtet, sodass alle Domänen nicht exakt senkrecht oder parallel zum externen Magnetfeld stehen.

## 5.5 Fazit

In diesem Kapitel wurde die magnetische Strukturierung von EB-Systemen mit dem HIM demonstriert. Mit einem auf 8 nm defokussierten Strahl an der Probenoberfläche und einem Strahldurchmesser von 40 nm an der FM/AF-Grenzschicht liegt diese Technik in ihrer Auflösung weit unter den bisher verfügbaren Bestrahlungsquellen für leichte Ionen. Die Auflösung ermöglicht das Schreiben von Strukturen kleiner als die minimale, stabile Domänengröße. Mit einer Strichstruktur wurde der eindimensionale, periodische Fall mit Head-to-Head und Tail-to-Tail-Domänenwänden geprüft. Hier lag die minimale Domänengröße bei 500 nm Breite. Im zweidimensionalen Fall hängt die minimale, stabile Domänengröße von der Form der Domäne ab. Quadratische und runde Domänen sind bis zu einer Kantenlänge bzw. einem Durchmesser von 2  $\mu\text{m}$  stabil, dreieckige Formen nur bis 5  $\mu\text{m}$  Kantenlänge. Dies ist ein Resultat aus der unterschiedlichen Ausdehnung von Domänenwänden, die vom Winkel der Magnetisierung abhängt. Abschließend wurde das Schreiben einer komplexen Struktur mit vier unterschiedlich ausgerichteten Domänen demonstriert. Hier wurde der Ummagnetisierungsprozess in einem externen Magnetfeld beobachtet und Magnetisierungskurven aufgenommen.

## 6 Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Arbeit wurde das HIM zur Mikroskopie und Nanofabrikation verwendet. Dabei wurden die Grenzen dieser Technik ausgelotet und erweitert.

- Das Transmissionssignal wurde verwendet, um auf dünnen, isolierenden Membranen wie der Kohlenstoff-Nanomembran das Bildsignal zu optimieren.
- Unter Einbeziehung des Transmissionssignals und nach Optimierung des Milling-Prozesses wurden die kleinsten, bisher mit dem HIM erzielten Nanoporen gefertigt.
- Kleinste magnetische Domänen wurden geschrieben, um die Stabilität dieser zu überprüfen.

Weiterhin wurden zwei neue Methoden entwickelt:

- Mit Dunkelfeld-Ionen-Transmission wurde die Dicke von Membranen im Nanometerbereich bestimmt.
- Über die Auswertung von Nanoporengrößen wurde das zum Schreiben verwendete Ionenstrahlprofil rekonstruiert.

Die Untersuchung des Transmissionssignals in Kapitel 3 hat gezeigt, dass dieses auf Membranen mit geringer Leitfähigkeit wie Siliziumnitrid und CNM ein höheres Signal und einen stärkeren Kontrast liefert als Sekundärelektronen mit Ladungskompensation. Dadurch kann die Ionendosis, die für ein Bild benötigt wird, reduziert werden. Es wurde eine Kontrastanomalie im Hellfeld-Signal untersucht. Das Dunkelfeld-Signal konnte durch Monte-Carlo-Simulationen qualitativ nachvollzogen werden. Die Analyse des Signalverhaltens bei unterschiedlichen Akzeptanzwinkeln wurde verwendet, um über Simulationen der Ionenstreuung die Dicke einer Membran zu bestimmen. Dazu wurde ein Transmissionshalter entwickelt, mit dem diese Messungen durchgeführt werden können. Die Ergebnisse an CNMs wurden mit Schichtdickenmessungen durch EFTEM und XPS belegt. Dabei stellte sich heraus, dass das EFTEM im Gegensatz zum HIM und XPS die Membran messbar modifiziert: Die Schichtdicke nimmt ab und die Leitfähigkeit der CNM steigt.

Auch bei einer Abbildung ohne Dickenbestimmung lässt sich mit STIM eine Reduzierung der Dosis gegenüber dem Sekundärelektronen-Signal erreichen. Der Einfluss von der Abbildungsdosis und deren Verringerung ist Inhalt aktueller Publikationen, sodass diese Arbeit einen Beitrag zur aktuellen Diskussion liefern kann (Aramesh et al. 2018; Peng et al. 2019).

Für zukünftige Untersuchungen von CNMs bietet STIM besonders im Dunkelfeld kontrastreiche Aufnahmen. Bisherige erfolgreiche Studien über die Permeation an freistehenden CNMs benötigen ein kontrastreiches Bildgebungsverfahren, um die CNMs routinemäßig zu überprüfen (Yang et al. 2018; Dementyev et al. 2019). Hier kann ein angepasster Dunkelfeld-STIM-Halter zur Qualitätskontrolle in Bezug auf Risse oder Kontamination eingesetzt werden.

Zum Schreiben von Nanoporen wurden zwei Strategien untersucht. Das flächige Schreiben eignet sich zum Erzeugen von Nanoporen mit unterschiedlichem Aspektverhältnis. Hier wurden minimale Poren mit einem Durchmesser von 5 nm in Siliziumnitrid mit einer Dicke von 30 nm hergestellt. Mit Punktbestrahlungen liegt die minimale Porengröße in den untersuchten Materialien unter 4 nm: 3,8 nm in Siliziumnitrid, 2,9 nm in Graphen und 1,3 nm CNM. Mit 1,3 nm ist diese Pore die kleinste, die bisher mit einem HIM in eine Membran geschrieben werden konnte. Über das Verhältnis von Dosis zu Porendurchmesser wurde eine Methode entwickelt, mit der sich das Strahlprofil einer FIB ermitteln lässt. Es wurde demonstriert, dass sich damit die Strahlqualität bei unterschiedlichen Strahlströmen charakterisieren lässt.

Mittlerweile wurde diese Methode von Shorubalko et al. mit dem HIM und einer Gallium-FIB bei verschiedenen Strahlströmen ebenfalls angewandt (Shorubalko et al. 2017). Nachdem in dieser Arbeit der Fokus auf den kleinstmöglichen Poren lag, beschäftigen sich aktuelle Arbeiten mit dem zuverlässigen Schreiben von kleinen Poren in großen Arrays (Schmidt et al. 2018; Xia et al. 2018). Da Membranen aus Kohlenstoff wie CNM lokale Dickenvariationen aufweisen, wäre ein Milling-Prozess ideal, der beim Öffnen der Pore beendet wird. Hier wäre Dunkelfeld-STIM ein gut geeignetes Signal, das auf einer geschlossenen Membran ein großes Signal und beim Öffnen der Pore einen Signalabfall ergibt.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde das HIM zum ersten Mal für das Schreiben von magnetischen Domänen in Exchange-Bias-Schichtsystemen eingesetzt. Die hohe Auflösung des HIM ermöglicht es, kleinere Domänen zu schreiben als diese im Schichtsystem stabil bestehen können. Da die Stabilität von der Domänenform und den Domänenwänden abhängt, wurden mit einer Strichstruktur der eindimensionale Fall und mit separierten Domänen in Quadrat-, Kreis-, und Dreiecksform der zweidimensionale Fall untersucht. Abschließend wurde das Schreiben von Domänen mit unterschiedlicher Ausrichtung demonstriert.

Die Arbeiten an Exchange-Bias-Systemen bieten eine Basis, auf der weitere Schichtsysteme auf ihre minimal erreichbare Domänengröße untersucht werden können. So optimierte und miniaturisierte Domänen können für magnetische Lab-on-a-Chip-Konzepte genutzt werden (Ehresmann et al. 2015; Jarosz et al. 2016).



# Anhang

## A Methoden

### Präparation von CNMs

Die SAMs wurden auf Goldsubstraten, 300 nm Gold auf Glimmer (engl. Mica, bezogen von Georg Albert PVD, Silz) hergestellt. Diese Substrate wurden in einem Ozonreiniger (UVOH 105 LAB von FHR) drei Minuten gereinigt und für 20 Minuten in Ethanol gelagert. Zur Bildung des SAMs wurden die Substrate in einer Lösung aus 10 mmol des entsprechenden Moleküls und N,N-Dimethylformamid (DMF, p.a. Qualität, erworben von VWR, getrocknet in einem 0,4 nm Molekularsieb) für 72 Stunden bei Raumtemperatur (im Fall von 1,1'-Biphenyl-4-Thiol, BPT) und für 24 Stunden bei 70°C (in den Fällen für 1,1'-Terphenyl-4-Thiol, TPT und 1,1'-Quarterphenyl-4-Thiol, QPT) eingelegt. Anschließend wurden die Substrate mit DMF und Ethanol gespült und mit Stickstoff getrocknet.

Zur Vernetzung wurden die SAMs bei einem Druck von weniger als  $5 \times 10^{-8}$  mBar mit 100 eV Elektronen (Floodgun, Specs FG 20) mit einer Dosis von 50 mC/cm<sup>2</sup> bestrahlt.

Zum Transfer der CNMs wird eine Lage von 4-prozentigem 50K Polymethylmethacrylat (PMMA) gelöst in Ethylactat (Hersteller Allresist) bei 2000 rpm für 30 Sekunden aufgeschleudert (Spincoater: Laurell WS-400A-6NPP/LITE). Nachdem der Lack bei 90°C für 5 Minuten auf einer Heizplatte ausgehärtet wurde, wird ein 4-prozentiger 950K PMMA-Lack bei 4000 rpm für 30 Sekunden aufgebracht und ebenfalls ausgehärtet.

Anschließend wird das Goldsubstrat in einer Iod-Kaliumiodid-Lösung aufgelöst, sodass noch SAM und PMMA nach einer Reinigung in einem Wasserbad auf TEM-Grids (Quantifoil MultiA) transferiert werden können. Anschließend wird das PMMA in Aceton aufgelöst und in einem Kritisch-Punkt-Trockner (Tousimis Autosamdri 815) getrocknet.

## Raman

Die Ramanspektren wurden in dieser Arbeit mit einem LabRAM Aramis von Horiba Jobin Yvon in der Arbeitsgruppe Molekül- und Oberflächenphysik an der Universität Bielefeld aufgenommen. Dieses ist mit einem Helium Neon Laser mit einer Wellenlänge von 633 nm und einem Diodenlaser mit einer Wellenlänge von 473 nm ausgestattet. Das Gerät wurde auf den Siliziumpeak bei  $520,5 \text{ cm}^{-1}$  kalibriert. Die Messungen wurden mit dem 100× Objektiv mit einem D1 oder D2 Filter und einem Gitter mit 1200 Linien/mm durchgeführt. Die Spektren wurden durch die Software aus Teilspektren zusammengesetzt.

## STEM

Für die STEM-Aufnahmen wurde ein  $C_s$ -korrigiertes Nion UltraSTEM 100 bei einer Energie von 60 keV mit einer spezifizierten Auflösung von  $1,1 \text{ \AA}$  verwendet. Der Probenkammerdruck betrug weniger als  $1 \times 10^{-10}$  mBar. Die Aufnahmen wurden mit dem HAADF Detektor angefertigt.

## TEM

Die EFTEM-Aufnahmen wurden mit einem  $C_s$ -korrigierten JEOL JEM-ARM200F in der Arbeitsgruppe Lindner an der Universität Paderborn aufgenommen. Es wurden Energien von 60, 80 und 200 keV mit einer Energieauflösung von 0,3 eV (FWHM, ZLP) benutzt. Im EFTEM Betrieb wurde ein Post-Column Filter (Gatan GIF Quantum ER) mit einer Schlitzbreite von 20 eV und eine 2k CCD Kamera (Gatan Ultra Scan) verwendet. Der Probenkammerdruck betrug etwa  $1 \times 10^{-7}$  mBar.

## XPS

Die XPS Messungen wurden in einem UHV System der Firma Omicron bei einem Druck von  $2 \times 10^{-10}$  mBar durchgeführt. Die Al  $K\alpha$  Röntgenquelle (XM 1000 Mk II) wurde mit einer Leistung von 225 W und einem Monochromator betrieben. Sie emittiert bei einer Energie von 1486,7 eV mit einem FWHM von 300 meV. Elektronen werden über einen Halbkugelanalysator (Sphera) im Constant Energy Analyzer Modus bei einer Pass Energy von 12,5 eV bei einem Analysatorwinkel von 13 Grad detektiert. Die Daten wurden mit der Software Casa XPS (Version 2.3.16 PR 1.6) analysiert. Beim Au4f Peak wurde ein Shirley Hintergrund abgezogen und Voigtfunktionen angefitet.

## B Liste der Veröffentlichungen

### Veröffentlichungen in Fachzeitschriften

- 2019 Rohdenburg, Markus; Martinovic, Petra; Ahlenhoff, Kai; Koch, Sascha; Emmrich, Daniel; Goelzhaeuser, Armin; Swiderek, Petra (2019): Cisplatin as Potential Pt FEBID Precursor. NH 3 Ligands Enhance the Electron-Induced Removal of Chlorine. In: *J. Phys. Chem. C*. DOI: 10.1021/acs.jpcc.9b05756.
- Dementyev, Petr; Wilke, Timo; Naberezhnyi, Daniil; Emmrich, Daniel; Gölzhäuser, Armin (2019): Vapour permeation measurements with free-standing nanomembranes. In: *Physical chemistry chemical physics : PCCP* 21 (28), S. 15471–15477. DOI: 10.1039/c9cp03038g.
- Ahlenhoff, Kai; Koch, Sascha; Emmrich, Daniel; Dalpke, Raphael; Gölzhäuser, Armin; Swiderek, Petra (2019): Electron-induced chemistry of surface-grown coordination polymers with different linker anions. In: *Physical chemistry chemical physics : PCCP* 21 (5), S. 2351–2364.
- 2018 Gaul, Alexander; Emmrich, Daniel; Ueltzhöffer, Timo; Huckfeldt, Henning; Doğanay, Hatice; Hackl, Johanna et al. (2018): Size limits of magnetic-domain engineering in continuous in-plane exchange-bias prototype films. In: *Beilstein J. Nanotechnol.* 9, S. 2968–2979.
- Wrede, Oliver; Reimann, Yvonne; Lülldorf, Stefan; Emmrich, Daniel; Schneider, Kristina; Schmid, Andreas Josef et al. (2018): Volume phase transition kinetics of smart N-n-propylacrylamide microgels studied by time-resolved pressure jump small angle neutron scattering. In: *Scientific reports* 8 (1), S. 13781.
- Yang, Yang; Dementyev, Petr; Biere, Niklas; Emmrich, Daniel; Stohmann, Patrick; Korzetz, Riko et al. (2018): Rapid Water Permeation Through Carbon Nanomembranes with Sub-Nanometer Channels. In: *ACS Nano* 12 (5), S. 4695–4701.
- 2017 Betrancourt, Christopher; Liu, Fengshan; Desgroux, Pascale; Mercier, Xavier; Faccinetto, Alessandro; Salamanca, Maurin; Emmrich, Daniel et al. (2017): Investigation of the size of the incandescent incipient soot particles in premixed sooting and nucleation flames of n -butane using LII, HIM, and 1 nm-SMPS. In: *Aerosol Science and Technology* 51 (8), S. 916–935.
- Huckfeldt, Henning; Gaul, Alexander; David Mücklich, Nicolas; Holzinger, Dennis; Nissen, Dennis; Albrecht, Manfred et al. (2017): Modification of the saturation magnetization of exchange bias thin film systems upon light-ion bombardment. In: *Journal of physics. Condensed matter : an Institute of Physics journal* 29 (12), S. 125801.

- Koch, Sascha; Kaiser, Christopher D.; Penner, Paul; Barclay, Michael; Frommeyer, Lena; Emmrich, Daniel et al. (2017): Amplified cross-linking efficiency of self-assembled monolayers through targeted dissociative electron attachment for the production of carbon nanomembranes. In: *Beilstein journal of nanotechnology* 8, S. 2562–2571.
- 2016 Emmrich, Daniel; Beyer, André; Nadzeyka, Achim; Bauerdick, Sven; Meyer, Jan-nik C.; Kotakoski, Jani; Götzhäuser, Armin (2016): Nanopore fabrication and characterization by helium ion microscopy. In: *Appl. Phys. Lett.* 108 (16), S. 163103.
- 2015 Zheng, Zhikun; Zhang, Xianghui; Neumann, Christof; Emmrich, Daniel; Winter, Andreas; Vieker, Henning et al. (2015): Hybrid van der Waals heterostructures of zero-dimensional and two-dimensional materials. In: *Nanoscale* 7 (32), S. 13393–13397.

### Konferenzbeiträge

- 2019 Emmrich, Daniel; Wolff, Annalena, Meyerbröker, Nikolaus; Lindner, Jörg K.; Beyer, André; Götzhäuser, Armin (März 2019): Thickness Determination on Molecular Thick Carbon Nanomembranes by HIM, XPS and EFTEM. *DPG Frühjahrstagung der SKM*, Regensburg.
- 2018 Beyer, André; Emmrich, Daniel; Wolff, Annalena; Götzhäuser, Armin (Juni 2018): Scanning Transmission Helium Ion Microscopy on 1nm Thick Carbon Nanomembranes. *HeFIB 2018*, Dresden.
- Emmrich, Daniel; Gaul, Alexander; Holzinger, Dennis; Ehresmann, Arno; Karimian, Farzaneh; Klug, Matic; McCord, Jeffrey; Beyer, André; Götzhäuser, Armin (Juni 2018): Writing Magnetic Domains with a Helium Ion Microscope. *HeFIB 2018*, Dresden.
- Emmrich, Daniel; Wolff, Annalena, Beyer, André; Götzhäuser, Armin (Mai 2018): Scanning Transmission Helium Ion Microscopy on 1nm Thick Carbon Nanomembranes. *EIPBN 2018*, Rio Grande, PR, USA.
- Emmrich, Daniel; Wolff, Annalena, Beyer, André; Götzhäuser, Armin (März 2018): Scanning Transmission Helium Ion Microscopy on 1nm Thick Carbon Nanomembranes. *DPG Frühjahrstagung der SKM*, Berlin.
- Emmrich, Daniel; Gaul, Alexander; Holzinger, Dennis; Ehresmann, Arno; Karimian, Farzaneh; Klug, Matic; McCord, Jeffrey; Beyer, André; Götzhäuser, Armin (Januar 2018): Writing Magnetic Domains with a Helium Ion Microscope. *Pico-FIB 2018*, Dresden.

- 2017 Emmrich, Daniel; Salamanca, Maurin; Ruwe, Lena; Vieker, Henning; Beyer, André; Kohse-Höinghaus, Katharina; Götzhäuser, Armin (November 2017): Analysis of Nascent Soot Particles from Flames by Helium Ion Microscopy. *FIBiB 2017*, Berlin.
- Emmrich, Daniel; Gaul, Alexander; Holzinger, Dennis; Ehresmann, Arno; Karimian, Farzaneh; Klug, Matic; McCord, Jeffrey; Beyer, André; Götzhäuser, Armin (November 2017): Writing Magnetic Domains with a Helium Ion Microscope. *AVS 64th International Symposium and Exhibition*, Tampa, FL, USA.
- Emmrich, Daniel; Salamanca, Maurin; Ruwe, Lena; Vieker, Henning; Beyer, André; Kohse-Höinghaus, Katharina; Götzhäuser, Armin (März 2017): Metrology on Nascent Soot Particles from Flames by Helium Ion Microscopy. *DPG Frühjahrstagung der SKM*, Dresden.
- 2016 Emmrich, Daniel; Beyer, André; Nadzeyka, Achim; Bauerdick, Sven; Meyer, Jannik C.; Kotakoski, Jani; Götzhäuser, Armin (Juni 2016): Nanopore Fabrication and Characterization by Helium Ion Microscopy. *HeFIB 2016*, Luxemburg, Luxemburg.
- Emmrich, Daniel; Kotakoski, Jani; Nadzeyka, Achim; Beyer, André; Götzhäuser, Armin (Mai 2016): Nanopores in Silicon Nitride Membranes, Graphene and CNM: Milling and Imaging Techniques at the Helium Ion Microscope. *EIPBN 2016*, Pittsburgh, PA, USA.
- Emmrich, Daniel; Marschewski, Emanuel; Kotakoski, Jani; Nadzeyka, Achim; Nouvertné, Frank; Meyer, Jannik C.; Beyer, André; Götzhäuser, Armin (März 2016): Milling and imaging techniques at the helium ion microscope for sub 2 nm nanopore fabrication. *DPG Frühjahrstagung der SKM*, Regensburg.
- 2015 Emmrich, Daniel; Marschewski, Emanuel; Nadzeyka, Achim; Nouvertné, Frank; Götzhäuser, Armin; Beyer, André (Oktober 2015): Nanopores in Silicon Nitride Membranes, Graphene and CNM: Milling and Imaging Techniques at the Helium Ion Microscope. *AVS 62nd International Symposium and Exhibition*, San José, CA, USA.
- Emmrich, Daniel; Marschewski, Emanuel; Nadzeyka, Achim; Nouvertné, Frank; Götzhäuser, Armin; Beyer, André (März 2015): Nanopores in Silicon Nitride Membranes, Graphene and CNM: Milling and Imaging Techniques at the Helium Ion Microscope. *DPG Frühjahrstagung der SKM*, Berlin.

## Danksagung

Die vorliegende Dissertation entstand im Zeitraum von 2015 bis 2019 in der Arbeitsgruppe Physik Supramolekularer Systeme und Oberflächen an der Fakultät für Physik der Universität Bielefeld unter der Leitung von Prof. Dr. Armin Gölzhäuser. Ich möchte zum Abschluss all jenen danken, die zu den Ergebnissen dieser Arbeit beigetragen haben und die mich maßgeblich unterstützt haben.

Zunächst gilt mein Dank Prof. Dr. Armin Gölzhäuser für die Förderung und das Vertrauen während all der Jahre in der Arbeitsgruppe. Ich hatte die Möglichkeit, an vielen spannenden Projekten zu arbeiten, meine Arbeiten auf Konferenzen vorzustellen und international Kontakte zu knüpfen. Danken möchte ich auch Prof. Dr. Andreas Hütten für die Anfertigung eines Zweitgutachtens.

Ich danke Dr. André Beyer, für die zahlreichen Diskussionen über unsere Daten und dafür, dass er sich stets für mich Zeit genommen hat. Ich danke Dr. Berthold Völkel, der immer zur Stelle war, wenn es technische Probleme am Mikroskop gab und ohne den die Experimente nicht so reibungslos gelaufen wären.

Ferner möchte ich Prof. Dr. Jörg Lindner von der Universität Paderborn danken, für die tollen, gemeinsamen Messungen am dortigen TEM, die teils auch bis in den späten Abend gingen. Ich danke Dr. Annalena Wolff, die mich während ihres vierwöchigen Forschungsaufenthaltes in Bielefeld und darüber hinaus beim STIM-Projekt unterstützt hat. Vielen Dank für die Einführung in SRIM, die Diskussionen und die schöne Zeit! Ich danke Dr. Nikolaus Meyerbröker und Dr. Albert Schnieders von CNM Technologies GmbH für die Bereitstellung von CNMs für dieses Projekt. Vielen Dank an die Gruppe Molekül- und Oberflächenphysik der Universität Bielefeld für die Möglichkeit, Messungen am dortigen Raman-Mikroskop durchführen zu können.

Weiter danke ich Dr. Sven Bauerdick, Dr. Achim Nadzeyka und Dr. Frank Nouvertné für die erfolgreiche Zusammenarbeit mit der Raith GmbH im Nanoporen-Projekt. Zudem gilt mein Dank Prof. Dr. Jani Kotakoski und Prof. Dr. Jannik Meyer für die Mess-Kampagne am STEM an der Universität Wien im Zuge des Projektes.

Vielen Dank auch an Dr. Alexander Gaul aus der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Ehresmann und allen weiteren Beteiligten für die schöne Zusammenarbeit im Bereich der magnetischen Strukturierung.

Ich möchte auch Dr. John Notte und Dr. Lewis Stern von der Carl Zeiss Microscopy LLC für die unbürokratische Hilfe bei technischen Problemen danken. Ebenfalls geht großer Dank an Dr. Gregor Hlawacek, Dr. Nico Klingner und Eduardo Serralta vom HZDR für den regen Austausch über wissenschaftliche und technische Aspekte des HIM.

Darüber hinaus möchte ich auch Prof. Dr. Katharina Kohse-Höinghaus aus der Fakultät für Chemie der Universität Bielefeld, Dr. Lena Ruwe und Dr. Maurin Salamanca für die Zusammenarbeit während des Ruß-Projektes danken.

Ebenfalls vielen Dank geht an Prof. Dr. Jürgen Brugger von der EPFL und Dr. Yuliya Lisunova, die mich sehr bei meiner Mess-Kampagne in Lausanne unterstützt haben und mit denen ich Scanning-Probe-Lithographie an CNMs testen konnte.

Schließlich möchte ich der gesamten Arbeitsgruppe D0 für die schöne Zeit dort danken. Besonders danke ich Raphael Dalpke für das Korrigieren dieser Dissertation. Michael Westphal danke ich ebenfalls für die Korrekturen an dieser Arbeit und die tolle Zusammenarbeit am Mikroskop. Ich danke Riko Korzetz für seine Analysen und die vielen, guten Diskussionen.

Der größte Dank gilt jedoch meinen Eltern für die bedingungslose Unterstützung während der gesamten Zeit und meinen Freunden, die immer für mich da waren.

## Literaturverzeichnis

- Ahrend, F.; Holzinger, D.; Fohler, M.; Pofahl, S.; Wolff, U.; DeKieviet, M. et al. (2015): Stray fields above artificial magnetic in-plane domains. In: *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 381, S. 292–296. DOI: 10.1016/j.jmmm.2015.01.003.
- Albisetti, E.; Petti, D.; Pancaldi, M.; Madami, M.; Tacchi, S.; Curtis, J. et al. (2016): Nanopatterning reconfigurable magnetic landscapes via thermally assisted scanning probe lithography. In: *Nature nanotechnology* 11 (6), S. 545–551. DOI: 10.1038/nnano.2016.25.
- Angelova, Polina; Vieker, Henning; Weber, Nils-Eike; Matei, Dan; Reimer, Oliver; Meier, Isabella et al. (2013): A Universal Scheme to Convert Aromatic Molecular Monolayers into Functional Carbon Nanomembranes. In: *ACS Nano* 7 (8), S. 6489–6497. DOI: 10.1021/nn402652f.
- Aramesh, Morteza; Mayamei, Yashar; Wolff, Annalena; Ostrikov, Kostya Ken (2018): Superplastic nanoscale pore shaping by ion irradiation. In: *Nature communications* 9 (1), S. 835. DOI: 10.1038/s41467-018-03316-7.
- Ardenne, Manfred von (1938): Das Elektronen-Rastermikroskop. In: *Z. Physik* 109 (9–10), S. 553–572. DOI: 10.1007/BF01341584.
- Assayag, G. Ben (1993): New characterization method of ion current-density profile based on damage distribution of Ga<sup>+</sup> focused-ion beam implantation in GaAs. In: *J. Vac. Sci. Technol. B* 11 (6), S. 2420. DOI: 10.1116/1.586998.
- Bell, David C. (2009): Contrast mechanisms and image formation in helium ion microscopy. In: *Microscopy and microanalysis : the official journal of Microscopy Society of America, Microbeam Analysis Society, Microscopical Society of Canada* 15 (2), S. 147–153. DOI: 10.1017/S1431927609090138.
- Bell, David C.; Marshall, Michael M.; Yang, Jijin; Hall, Adam R. (2012): Direct and Transmission Milling of Suspended Silicon Nitride Membranes With a Focused Helium Ion Beam. In: *Scanning* 34 (2), S. 101–106. DOI: 10.1002/sca.21003.
- Bhatti, Sabpreet; Sbiaa, Rachid; Hirohata, Atsufumi; Ohno, Hideo; Fukami, Shunsuke; Piramanayagam, S. N. (2017): Spintronics based random access memory. A review. In: *Materials Today* 20 (9), S. 530–548. DOI: 10.1016/j.mattod.2017.07.007.
- Bischoff, Lothar; Mazarov, Paul; Bruchhaus, Lars; Gierak, Jacques (2016): Liquid metal alloy ion sources—An alternative for focussed ion beam technology. In: *Appl. Phys. Rev.* 3 (2), S. 21101. DOI: 10.1063/1.4947095.
- Börnert, Felix; Avdoshenko, Stanislav M.; Bachmatiuk, Alicja; Ibrahim, Imad; Büchner, Bernd; Cuniberti, Gianaurelio; Rummeli, Mark H. (2012): Amorphous carbon under 80 kV electron irradiation. A means to make or break graphene. In: *Advanced materials (Deerfield Beach, Fla.)* 24 (41), S. 5630–5635. DOI: 10.1002/adma.201202173.
- Braun, Paul V.; Nuzzo, Ralph G. (2014): Batteries. Knowing when small is better. In: *Nature nanotechnology* 9 (12), S. 962–963. DOI: 10.1038/nnano.2014.263.
- Buchheim, Jakob; Wyss, Roman M.; Shorubalko, Ivan; Park, Hyung Gyu (2016): Understanding the interaction between energetic ions and freestanding graphene towards practical 2D perforation. In: *Nanoscale* 8 (15), S. 8345–8354. DOI: 10.1039/c6nr00154h.

- Buonomenna, Maria Giovanna (2013): Membrane processes for a sustainable industrial growth. In: *RSC Adv.* 3 (17), S. 5694. DOI: 10.1039/c2ra22580h.
- Castaldo, Vincenzo; Withagen, Josephus; Hagen, Cornelius; Kruit, Pieter; van Veldhoven, Emile (2011): Angular dependence of the ion-induced secondary electron emission for He<sup>+</sup> and Ga<sup>+</sup> beams. In: *Microscopy and microanalysis : the official journal of Microscopy Society of America, Microbeam Analysis Society, Microscopical Society of Canada* 17 (4), S. 624–636. DOI: 10.1017/S1431927611000225.
- Celebi, Kemal; Buchheim, Jakob; Wyss, Roman M.; Droudian, Amirhossein; Gasser, Patrick; Shorubalko, Ivan et al. (2014): Ultimate permeation across atomically thin porous graphene. In: *Science (New York, N.Y.)* 344 (6181), S. 289–292. DOI: 10.1126/science.1249097.
- Chang, Eddie; Toula, Kevin; Ray, Valery (2016): Reconstructing focused ion beam current density profile by iterative simulation methodology. In: *Journal of Vacuum Science & Technology B, Nanotechnology and Microelectronics: Materials, Processing, Measurement, and Phenomena* 34 (6), 06KO01. DOI: 10.1116/1.4968537.
- Chu, Paul K.; Li, Liuhe (2006): Characterization of amorphous and nanocrystalline carbon films. In: *Materials Chemistry and Physics* 96 (2-3), S. 253–277. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2005.07.048.
- Cybart, Shane A.; Cho, E. Y.; Wong, T. J.; Wehlin, Björn H.; Ma, Meng K.; Huynh, Chuong; Dynes, R. C. (2015): Nano Josephson superconducting tunnel junctions in YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O(7- $\delta$ ) directly patterned with a focused helium ion beam. In: *Nature nanotechnology* 10 (7), S. 598–602. DOI: 10.1038/nnano.2015.76.
- Dekker, Cees (2007): Solid-state nanopores. In: *Nature nanotechnology* 2 (4), S. 209–215. DOI: 10.1038/nnano.2007.27.
- Dementyev, Petr; Wilke, Timo; Naberezhnyi, Daniil; Emmrich, Daniel; Götzhäuser, Armin (2019): Vapour permeation measurements with free-standing nanomembranes. In: *Physical chemistry chemical physics : PCCP* 21 (28), S. 15471–15477. DOI: 10.1039/c9cp03038g.
- Donolato, Marco; Vavassori, Paolo; Gobbi, Marco; Deryabina, Maria; Hansen, Mikkel F.; Metlushko, Vitali et al. (2010): On-chip manipulation of protein-coated magnetic beads via domain-wall conduits. In: *Advanced materials (Deerfield Beach, Fla.)* 22 (24), S. 2706–2710. DOI: 10.1002/adma.201000146.
- Drezner, Yariv; Greenzweig, Yuval; Tan, Shida; Livengood, Richard H.; Raveh, Amir (2017): High resolution TEM analysis of focused ion beam amorphized regions in single crystal silicon—A complementary materials analysis of the teardrop method. In: *Journal of Vacuum Science & Technology B, Nanotechnology and Microelectronics: Materials, Processing, Measurement, and Phenomena* 35 (1), S. 11801. DOI: 10.1116/1.4972050.
- Eck, W.; Küller, A.; Grunze, M.; Völkel, B.; Götzhäuser, A. (2005): Freestanding Nanosheets from Crosslinked Biphenyl Self-Assembled Monolayers. In: *Adv. Mater.* 17 (21), S. 2583–2587. DOI: 10.1002/adma.200500900.
- Economou, Nicholas P.; Notte, John A.; Thompson, William B. (2012): The history and development of the helium ion microscope. In: *Scanning* 34 (2), S. 83–89. DOI: 10.1002/sca.20239.

- Ehresmann, A.; Junk, D.; Engel, D.; Paetzold, A.; Röhl, K. (2005): On the origin of ion bombardment induced exchange bias modifications in polycrystalline layers. In: *J. Phys. D: Appl. Phys.* 38 (6), S. 801–806. DOI: 10.1088/0022-3727/38/6/001.
- Ehresmann, Arno; Koch, Iris; Holzinger, Dennis (2015): Manipulation of Superparamagnetic Beads on Patterned Exchange-Bias Layer Systems for Biosensing Applications. In: *Sensors (Basel, Switzerland)* 15 (11), S. 28854–28888. DOI: 10.3390/s151128854.
- Ehresmann, Arno; Schmidt, Christoph; Weis, Tanja; Engel, Dieter (2011): Thermal exchange bias field drift in field cooled Mn<sub>83</sub>Ir<sub>17</sub>/Co<sub>70</sub>Fe<sub>30</sub> thin films after 10 keV He ion bombardment. In: *Journal of Applied Physics* 109 (2), S. 23910. DOI: 10.1063/1.3532046.
- Emmrich, D.; Beyer, A.; Nadzeyka, A.; Bauerdick, S.; Meyer, J. C.; Kotakoski, J.; Götzhäuser, A. (2016): Nanopore fabrication and characterization by helium ion microscopy. In: *Appl. Phys. Lett.* 108 (16), S. 163103. DOI: 10.1063/1.4947277.
- Emmrich, Daniel (2015): Erzeugung von Nanoporen mit fokussierten Ionenstrahlen. Masterarbeit. Universität Bielefeld, Bielefeld. Fakultät für Physik.
- Everhart, T. E.; Thornley, R. F. M. (1960): Wide-band detector for micro-microampere low-energy electron currents. In: *J. Sci. Instrum.* 37 (7), S. 246–248. DOI: 10.1088/0950-7671/37/7/307.
- Fassbender, J.; Poppe, S.; Mewes, T.; Juraszek, J.; Hillebrands, B.; Barholz, K.-U. et al. (2003): Ion irradiation of exchange bias systems for magnetic sensor applications. In: *Applied Physics A: Materials Science & Processing* 77 (1), S. 51–56. DOI: 10.1007/s00339-002-2064-6.
- Ferrari, A. C.; Robertson, J. (2001): Resonant Raman spectroscopy of disordered, amorphous, and diamondlike carbon. In: *Phys. Rev. B* 64 (7), S. 199. DOI: 10.1103/PhysRevB.64.075414.
- Ferrari, Andrea C.; Basko, Denis M. (2013): Raman spectroscopy as a versatile tool for studying the properties of graphene. In: *Nature nanotechnology* 8 (4), S. 235–246. DOI: 10.1038/nnano.2013.46.
- Garaj, S.; Hubbard, W.; Reina, A.; Kong, J.; Branton, D.; Golovchenko, J. A. (2010): Graphene as a subnanometre trans-electrode membrane. In: *Nature* 467 (7312), S. 190–193. DOI: 10.1038/nature09379.
- Gardner, J. R.; McGehee, W. R.; McClelland, J. J. (2019): Characterization of a high-brightness, laser-cooled Li<sup>+</sup> ion source. In: *Journal of Applied Physics* 125. DOI: 10.1063/1.5085068.
- Gaul, Alexander; Emmrich, Daniel; Ueltzhöffer, Timo; Huckfeldt, Henning; Doğanay, Hatice; Hackl, Johanna et al. (2018): Size limits of magnetic-domain engineering in continuous in-plane exchange-bias prototype films. In: *Beilstein J. Nanotechnol.* 9, S. 2968–2979. DOI: 10.3762/bjnano.9.276.
- Gaul, Alexander M. (2018): Erzeugung remanent stabiler Domänenmuster in austauschverschobenen Dünnschichtsystemen mittels Heliumionenmikroskopie. Dissertation. Universität Kassel, Kassel. Online verfügbar unter <http://www.urn.fi/urn:nbn:de:hebis:34-2018041155298>.
- Geyer, W.; Stadler, V.; Eck, W.; Zharnikov, M.; Götzhäuser, A.; Grunze, M. (1999): Electron-induced crosslinking of aromatic self-assembled monolayers: Negative resists for nanolithography. In: *Appl. Phys. Lett.* 75 (16), S. 2401. DOI: 10.1063/1.125027.

Gierak, J.; Bourhis, E.; Faini, G.; Patriarche, G.; Madouri, A.; Jede, R. et al. (2009): Exploration of the ultimate patterning potential achievable with focused ion beams. In: *Ultramicroscopy* 109 (5), S. 457–462. DOI: 10.1016/j.ultramic.2008.09.007.

Goldstein, Joseph I.; Newbury, Dale E.; Echlin, Patrick; Joy, David C.; Lyman, Charles E.; Lifshin, Eric et al. (2003): *Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis*. Boston, MA: Springer US.

Hall, Adam R. (2013): In Situ Thickness Assessment During Ion Milling of a Free-Standing Membrane Using Transmission Helium Ion Microscopy. In: *Microsc Microanal* 19 (03), S. 740–744. DOI: 10.1017/S1431927613000500.

Hawkes, P. W. (2012): *Advances in imaging and electron physics*. Volume 170. 1. Aufl. Amsterdam: Elsevier/Academic Press (*Advances in imaging and electron physics*, 170). Online verfügbar unter <http://site.ebrary.com/lib/alltitles/docDetail.action?docID=10525037>.

Haynes, William M.; Lide, David R. (Hg.) (2010): *CRC handbook of chemistry and physics*. A ready-reference book of chemical and physical data. CRC Press. 91. ed., 2010 - 2011. Boca Raton, Fla.: CRC Press.

Henzler, Martin; Göpel, Wolfgang (1994): *Oberflächenphysik des Festkörpers*. Wiesbaden: Vieweg+Teubner Verlag.

Hlawacek, Gregor; Götzhäuser, Armin (Hg.) (2016): *Helium Ion Microscopy*. Switzerland: Springer International Publishing (NanoScience and technology).

Hlawacek, Gregor; Veligura, Vasilisa; van Gastel, Raoul; Poelsema, Bene (2014): Helium ion microscopy. In: *J. Vac. Sci. Technol. B* 32 (2), S. 20801. DOI: 10.1116/1.4863676.

Hofmann, Siegfried (2013): *Auger- and X-Ray Photoelectron Spectroscopy in Materials Science. A User-Oriented Guide*. Berlin, Heidelberg: Springer (Springer Series in Surface Sciences, 49).

Holzinger, Dennis (2015): *Transport magnetischer Partikel durch maßgeschneiderte magnetische Feldlandschaften zur Anwendung in mikrofluidischen Mischprozessen*. Dissertation. Universität Kassel, Kassel. Online verfügbar unter <http://www.urn.fi/urn:nbn:de:hebis:34-2016032150052>.

Holzinger, Dennis; Zingsem, Norbert; Koch, Iris; Gaul, Alexander; Fohler, Manuel; Schmidt, Christoph; Ehresmann, Arno (2013): Tailored domain wall charges by individually set in-plane magnetic domains for magnetic field landscape design. In: *Journal of Applied Physics* 114 (1), S. 13908. DOI: 10.1063/1.4812576.

Hopster, Herbert; Oepen, Hans Peter (Hg.) (2005): *Magnetic Microscopy of Nanostructures*. Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag Berlin Heidelberg (NanoScience and technology).

Iakoubovskii, K.; Mitsuishi, K.; Nakayama, Y.; Furuya, K. (2008): Thickness measurements with electron energy loss spectroscopy. In: *Microscopy research and technique* 71 (8), S. 626–631. DOI: 10.1002/jemt.20597.

Jarosz, A.; Holzinger, D.; Urbaniak, M.; Ehresmann, A.; Stobiecki, F. (2016): Manipulation of superparamagnetic beads on patterned Au/Co/Au multilayers with perpendicular magnetic anisotropy. In: *Journal of Applied Physics* 120 (8), S. 84506. DOI: 10.1063/1.4961496.

- Kavanagh, Karen L.; Herrmann, Christoph; Notte, John A. (2017): Camera for transmission He + ion microscopy. In: *Journal of Vacuum Science & Technology B, Nanotechnology and Microelectronics: Materials, Processing, Measurement, and Phenomena* 35 (6), 06G902. DOI: 10.1116/1.4991898.
- Kim, M. J.; Wanunu, M.; Bell, D. C.; Meller, A. (2006): Rapid Fabrication of Uniformly Sized Nanopores and Nanopore Arrays for Parallel DNA Analysis. In: *Adv. Mater.* 18 (23), S. 3149–3153. DOI: 10.1002/adma.200601191.
- Kim, Sanghoon; Lee, Soogil; Ko, Jungho; Son, Jangyup; Kim, Minseok; Kang, Shinill; Hong, Jongill (2012): Nanoscale patterning of complex magnetic nanostructures by reduction with low-energy protons. In: *Nature nanotechnology* 7 (9), S. 567–571. DOI: 10.1038/nnano.2012.125.
- Kirchenbuechler, David; Mutsafi, Yael; Horowitz, Ben; Levin-Zaidman, Smadar; Fass, Deborah; G. Wolf, Sharon; Elbaum, Michael (2015): Cryo-STEM Tomography of Intact Vitrified Fibroblasts. In: *AIMS Biophysics* 2 (3), S. 259–273. DOI: 10.3934/biophy.2015.3.259.
- Knoll, M.; Ruska, E. (1932): Das Elektronenmikroskop. In: *Z. Physik* 78 (5-6), S. 318–339. DOI: 10.1007/BF01342199.
- Kramida, Alexander; Ralchenko, Yuri (1999): NIST Atomic Spectra Database, NIST Standard Reference Database 78.
- Lai, Wei-Chiao; Lin, Chun-Yueh; Chang, Wei-Tse; Li, Po-Chang; Fu, Tsu-Yi; Chang, Chia-Seng et al. (2017): Xenon gas field ion source from a single-atom tip. In: *Nanotechnology* 28 (25), S. 255301. DOI: 10.1088/1361-6528/aa6ed3.
- Lee, Changgu; Wei, Xiaoding; Kysar, Jeffrey W.; Hone, James (2008): Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene. In: *Science (New York, N.Y.)* 321 (5887), S. 385–388. DOI: 10.1126/science.1157996.
- Lehtinen, O.; Kotakoski, J.; Krasheninnikov, A. V.; Keinonen, J. (2011): Cutting and controlled modification of graphene with ion beams. In: *Nanotechnology* 22 (17), S. 175306. DOI: 10.1088/0957-4484/22/17/175306.
- Liu, Chanyuan; Gillette, Eleanor I.; Chen, Xinyi; Pearse, Alexander J.; Kozen, Alexander C.; Schroeder, Marshall A. et al. (2014): An all-in-one nanopore battery array. In: *Nature nanotechnology* 9 (12), S. 1031–1039. DOI: 10.1038/nnano.2014.247.
- Livengood, Richard; Tan, Shida; Greenzweig, Yuval; Notte, John; McVey, Shawn (2009): Subsurface damage from helium ions as a function of dose, beam energy, and dose rate. In: *J. Vac. Sci. Technol. B* 27 (6), S. 3244. DOI: 10.1116/1.3237101.
- Livengood, Richard H.; Tan, Shida; Hallstein, Roy; Notte, John; McVey, Shawn; Faridur Rahman, F.H.M. (2011): The neon gas field ion source—a first characterization of neon nanomachining properties. In: *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment* 645 (1), S. 136–140. DOI: 10.1016/j.nima.2010.12.220.
- Love, J. Christopher; Estroff, Lara A.; Kriebel, Jennah K.; Nuzzo, Ralph G.; Whitesides, George M. (2005): Self-Assembled Monolayers of Thiolates on Metals as a Form of Nanotechnology. In: *Chem. Rev* 105 (4), S. 1103–1170. DOI: 10.1021/cr0300789.
- Maat, S.; Takano, K.; Parkin, S. S.; Fullerton, E. E. (2001): Perpendicular exchange bias of Co/Pt multilayers. In: *Physical review letters* 87 (8), S. 87202. DOI: 10.1103/PhysRevLett.87.087202.

- Marchon, B.; Gui, Jing; Grannen, K.; Rauch, G. C.; Ager, J. W.; Silva, S.R.P.; Robertson, J. (1997): Photoluminescence and Raman spectroscopy in hydrogenated carbon films. In: *IEEE Trans. Magn.* 33 (5), S. 3148–3150. DOI: 10.1109/20.617873.
- Matsubara, Shinichi; Shichi, Hiroyasu; Kawanami, Yoshimi; Hashizume, Tomihiro (2016): Novel Scanning Ion Microscope with H<sub>3</sub><sup>+</sup> Gas Field Ionization Source. In: *Microsc Microanal* 22 (S3), S. 614–615. DOI: 10.1017/S1431927616003925.
- McGrouther, D.; Chapman, J. N.; Vanhelfmont, F. W. M. (2004): Effect of Ga<sup>+</sup> ion irradiation on the structural and magnetic properties of CoFe/IrMn exchange biased bilayers. In: *Journal of Applied Physics* 95 (12), S. 7772–7778. DOI: 10.1063/1.1745120.
- Meiklejohn, W. H.; Bean, C. P. (1956): New Magnetic Anisotropy. In: *Phys. Rev.* 102 (5), S. 1413–1414. DOI: 10.1103/PhysRev.102.1413.
- Menon, Rajesh; Gil, Dario; Smith, Henry I. (2006): Experimental characterization of focusing by high-numerical-aperture zone plates. In: *J. Opt. Soc. Am. A* 23 (3), S. 567. DOI: 10.1364/JOSAA.23.000567.
- Mewes, T.; Lopusnik, R.; Fassbender, J.; Hillebrands, B.; Jung, M.; Engel, D. et al. (2000): Suppression of exchange bias by ion irradiation. In: *Appl. Phys. Lett.* 76 (8), S. 1057–1059. DOI: 10.1063/1.125937.
- Meyer, Jannik C.; Eder, Franz; Kurasch, Simon; Skakalova, Viera; Kotakoski, Jani; Park, Hye Jin et al. (2012): Accurate Measurement of Electron Beam Induced Displacement Cross Sections for Single-Layer Graphene. In: *Phys. Rev. Lett.* 108 (19). DOI: 10.1103/PhysRevLett.108.196102.
- Morgan, John; Notte, John; Hill, Raymond; Ward, Bill (2006): An Introduction to the Helium Ion Microscope. In: *Microsc. Today* 14 (4), S. 24–31. DOI: 10.1017/S1551929500050240.
- Mougin, A.; Mewes, T.; Jung, M.; Engel, D.; Ehresmann, A.; Schmoranzer, H. et al. (2001): Local manipulation and reversal of the exchange bias field by ion irradiation in FeNi/FeMn double layers. In: *Phys. Rev. B* 63 (6), S. 203. DOI: 10.1103/PhysRevB.63.060409.
- Müller, Erwin W. (1960): Field Ionization and Field Ion Microscopy. In: *Advances in Electronics and Electron Physics Volume 13, Bd. 13: Elsevier (Advances in Electronics and Electron Physics)*, S. 83–179.
- Müller, Erwin W.; Young, Russell D. (1961): Determination of Field Strength for Field Evaporation and Ionization in the Field Ion Microscope. In: *Journal of Applied Physics* 32 (11), S. 2425–2428. DOI: 10.1063/1.1777085.
- Nogués, J.; Schuller, Ivan K. (1999): Exchange bias. In: *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 192 (2), S. 203–232. DOI: 10.1016/S0304-8853(98)00266-2.
- Notte, John; Hill, Raymond; McVey, Sean M.; Ramachandra, Ranjan; Griffin, Brendan; Joy, David (2010): Diffraction Imaging in a He<sup>+</sup> Ion Beam Scanning Transmission Microscope. In: *Microsc Microanal* 16 (05), S. 599–603. DOI: 10.1017/S1431927610093682.
- Notte, John; Ward, Bill; Economou, Nick; Hill, Ray; Percival, Randy; Farkas, Lou et al. (2007): An Introduction to the Helium Ion Microscope 931, S. 489–496. DOI: 10.1063/1.2799423.
- Notte, John A. (2012): Charged Particle Microscopy. Why Mass Matters. In: *Microsc. Today* 20 (05), S. 16–22. DOI: 10.1017/S1551929512000715.

- Peng, Minxu; Murray-Bruce, John; Berggren, Karl K.; Goyal, Vivek K. (2019): Source Shot Noise Mitigation in Focused Ion Beam Microscopy by Time-Resolved Measurement. Online verfügbar unter <http://arxiv.org/pdf/1906.03285v1>.
- Penner, Paul; Zhang, Xianghui; Marschewski, Emanuel; Behler, Florian; Angelova, Polina; Beyer, André et al. (2014): Charge Transport through Carbon Nanomembranes. In: *J. Phys. Chem. C* 118 (37), S. 21687–21694. DOI: 10.1021/jp506689n.
- Ramachandra, Ranjan; Griffin, Brendan; Joy, David (2009): A model of secondary electron imaging in the helium ion scanning microscope. In: *Ultramicroscopy* 109 (6), S. 748–757. DOI: 10.1016/j.ultramic.2009.01.013.
- Rapoport, Elizabeth; Beach, Geoffrey S. D. (2012): Dynamics of superparamagnetic microbead transport along magnetic nanotracks by magnetic domain walls. In: *Appl. Phys. Lett.* 100 (8), S. 82401. DOI: 10.1063/1.3684972.
- Röder, Falk; Hlawacek, Gregor; Wintz, Sebastian; Hübner, René; Bischoff, Lothar; Lichte, Hannes et al. (2015): Direct Depth- and Lateral- Imaging of Nanoscale Magnets Generated by Ion Impact. In: *Scientific reports* 5, S. 16786. DOI: 10.1038/srep16786.
- Rueden, Curtis T.; Schindelin, Johannes; Hiner, Mark C.; DeZonia, Barry E.; Walter, Alison E.; Arena, Ellen T.; Eliceiri, Kevin W. (2017): ImageJ2. ImageJ for the next generation of scientific image data. In: *BMC bioinformatics* 18 (1), S. 529. DOI: 10.1186/s12859-017-1934-z.
- Sarella, Anandakumar; Torti, Andrea; Donolato, Marco; Pancaldi, Matteo; Vavassori, Paolo (2014): Two-dimensional programmable manipulation of magnetic nanoparticles on-chip. In: *Advanced materials (Deerfield Beach, Fla.)* 26 (15), S. 2384–2390. DOI: 10.1002/adma.201304240.
- Schmidt, Christoph; Smolarczyk, Marek; Gomer, Ludmilla; Hillmer, Hartmut; Ehresmann, Arno (2014): Artificial sub- $\mu\text{m}$  magnetic patterning by He<sup>+</sup> ion bombardment through a mask fabricated by Ultraviolet NanoImprint Lithography (UV-NIL). In: *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* 322, S. 59–62. DOI: 10.1016/j.nimb.2014.01.005.
- Schmidt, Marek Edward; Iwasaki, Takuya; Muruganathan, Manoharan; Haque, Mayeesha; van Ngoc, Huynh; Ogawa, Shinichi; Mizuta, Hiroshi (2018): Structurally Controlled Large-Area 10 nm Pitch Graphene Nanomesh by Focused Helium Ion Beam Milling. In: *ACS applied materials & interfaces* 10 (12), S. 10362–10368. DOI: 10.1021/acsami.8b00427.
- Scipioni, Larry; Sanford, Colin A.; Notte, John; Thompson, Bill; McVey, Shawn (2009): Understanding imaging modes in the helium ion microscope. In: *J. Vac. Sci. Technol. B* 27 (6), S. 3250. DOI: 10.1116/1.3258634.
- Shichi, Hiroyasu; Matsubara, Shinichi; Hashizume, Tomihiro (2019): Characteristics Comparison of Neon, Argon, and Krypton Ion Emissions from Gas Field Ionization Sources with a Single-Atom Tip. In: *Microscopy and microanalysis : the official journal of Microscopy Society of America, Microbeam Analysis Society, Microscopical Society of Canada*, S. 1–10. DOI: 10.1017/S1431927618016227.
- Shorubalko, Ivan; Choi, Kyoungjun; Stiefel, Michael; Park, Hyung Gyu (2017): Ion beam profiling from the interaction with a freestanding 2D layer. In: *Beilstein journal of nanotechnology* 8, S. 682–687. DOI: 10.3762/bjnano.8.73.

- Sijbrandij, Sybren; Thompson, Bill; Notte, John; Ward, Bill W.; Economou, Nicholas P. (2008): Elemental analysis with the helium ion microscope. In: *J. Vac. Sci. Technol. B* 26 (6), S. 2103–2106. DOI: 10.1116/1.2993262.
- Smith, Ewen; Dent, Geoffrey (2008): *Modern raman spectroscopy. A practical approach*. Reprinted. Chichester: Wiley.
- Stanford, Michael G.; Mahady, Kyle; Lewis, Brett B.; Fowlkes, Jason D.; Tan, Shida; Livengood, Richard et al. (2016): Laser-Assisted Focused He<sup>+</sup> Ion Beam Induced Etching with and without XeF<sub>2</sub> Gas Assist. In: *ACS applied materials & interfaces* 8 (42), S. 29155–29162. DOI: 10.1021/acsami.6b09758.
- Steele, A. V.; Schwarzkopf, A.; McClelland, J. J.; Knuffman, B. (2017): High-brightness Cs focused ion beam from a cold-atomic-beam ion source. In: *Nano futures* 1 (1), S. 15005. DOI: 10.1088/2399-1984/aa6a48.
- Storm, A. J.; Chen, J. H.; Ling, X. S.; Zandbergen, H. W.; Dekker, C. (2003): Fabrication of solid-state nanopores with single-nanometre precision. In: *Nature materials* 2 (8), S. 537–540. DOI: 10.1038/nmat941.
- Tan, Shida; Klein, Kate; Shima, Darryl; Livengood, Rick; Mutunga, Eva; Vladár, András (2014): Mechanism and applications of helium transmission milling in thin membranes. In: *J. Vac. Sci. Technol. B* 32 (6), S. 6. DOI: 10.1116/1.4900728.
- Tan, Shida; Livengood, Richard; Greenzweig, Yuval; Drezner, Yariv; Shima, Darryl (2012): Probe current distribution characterization technique for focused ion beam. In: *J. Vac. Sci. Technol. B* 30 (6), S. 6. DOI: 10.1116/1.4766882.
- Tan, Shida; Livengood, Richard; Shima, Darryl; Notte, John; McVey, Shawn (2010): Gas field ion source and liquid metal ion source charged particle material interaction study for semiconductor nanomachining applications. In: *J. Vac. Sci. Technol. B* 28 (6), S. C6F15. DOI: 10.1116/1.3511509.
- Tseng, Ampere A. (2005): Recent Developments in Nanofabrication Using Focused Ion Beams. In: *Small* 1 (10), S. 924–939. DOI: 10.1002/sml.200500113.
- Turchanin, A.; El-Desawy, M.; Götzhäuser, A. (2007): High thermal stability of cross-linked aromatic self-assembled monolayers. Nanopatterning via selective thermal desorption. In: *Appl. Phys. Lett.* 90 (5), S. 53102. DOI: 10.1063/1.2437091.
- Turchanin, Andrey; Beyer, André; Nottbohm, Christoph T.; Zhang, Xianghui; Stosch, Rainer; Sologubenko, Alla et al. (2009a): One Nanometer Thin Carbon Nanosheets with Tunable Conductivity and Stiffness. In: *Adv. Mater.* 21 (12), S. 1233–1237. DOI: 10.1002/adma.200803078.
- Turchanin, Andrey; Käfer, Daniel; El-Desawy, Mohamed; Wöll, Christof; Witte, Gregor; Götzhäuser, Armin (2009b): Molecular mechanisms of electron-induced cross-linking in aromatic SAMs. In: *Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids* 25 (13), S. 7342–7352. DOI: 10.1021/la803538z.
- Utke, Ivo; Moshkalev, Stanislav; Russell, Phillip (2012): *Nanofabrication Using Focused Ion and Electron Beams. Principles and Applications*. Oxford: Oxford University Press USA (Oxford Series in Nanomanufacturing). Online verfügbar unter <http://gbv.ebib.com/patron/FullRecord.aspx?p=886626>.
- van Waeyenberge, B.; Puzic, A.; Stoll, H.; Chou, K. W.; Tyliszczak, T.; Hertel, R. et al. (2006): Magnetic vortex core reversal by excitation with short bursts of an alternating field. In: *Nature* 444 (7118), S. 461–464. DOI: 10.1038/nature05240.

- Veligura, Vasilisa; Hlawacek, Gregor; Berkelaar, Robin P.; van Gastel, Raoul; Zandvliet, Harold J W; Poelsema, Bene (2013): Digging gold: keV He(+) ion interaction with Au. In: *Beilstein journal of nanotechnology* 4, S. 453–460. DOI: 10.3762/bjnano.4.53.
- Vladar, A. E.; Postek, M. T.; Ming, B. (2009): On the Sub-Nanometer Resolution of Scanning Electron and Helium Ion Microscopes. In: *Microscopy Today*, S. 6–13.
- Ward, B. W.; Notte, John A.; Economou, N. P. (2006): Helium ion microscope: A new tool for nanoscale microscopy and metrology. In: *J. Vac. Sci. Technol. B* 24 (6), S. 2871. DOI: 10.1116/1.2357967.
- Weber, Nils-Eike (2014): Präparation und Charakterisierung von Graphen basierend auf selbst-organisierten Monolagen. Bielefeld: Universitätsbibliothek.
- Williams, David B.; Carter, C. Barry (2008): Transmission electron microscopy. A textbook for materials science. 2nd ed. New York: Springer.
- Willunat, A. (2012): Herstellung und Charakterisierung von Graphen durch Niederdruck-CVD von Methan auf Kupfer. Masterarbeit. Universität Bielefeld, Bielefeld.
- Winston, D.; Cord, B. M.; Ming, B.; Bell, D. C.; DiNatale, W. F.; Stern, L. A. et al. (2009): Scanning-helium-ion-beam lithography with hydrogen silsesquioxane resist. In: *J. Vac. Sci. Technol. B* 27 (6), S. 2702. DOI: 10.1116/1.3250204.
- Winston, Donald; Ferrera, J.; Battistella, L.; Vladár, A. E.; Berggren, K. K. (2012): Modeling the Point-Spread Function in Helium-Ion Lithography. In: *Scanning* 34 (2), S. 121–128. DOI: 10.1002/sca.20290.
- Winter, Andreas (2015): Nanostrukturen und Heterostrukturen zweidimensionaler Kohlenstoffmaterialien. Dissertation. Universität Bielefeld, Bielefeld.
- Woehl, Taylor J.; White, Ryan M.; Keller, Robert R. (2016): Dark-Field Scanning Transmission Ion Microscopy via Detection of Forward-Scattered Helium Ions with a Microchannel Plate. In: *Microscopy and microanalysis : the official journal of Microscopy Society of America, Microbeam Analysis Society, Microscopical Society of Canada* 22 (3), S. 544–550. DOI: 10.1017/S1431927616000775.
- Wolf, E. L. (2016): Graphene. A new paradigm in condensed matter and device physics. Oxford: Oxford University Press.
- Xia, Deying; Huynh, Chuong; McVey, Shawn; Kobler, Aaron; Stern, Lewis; Yuan, Zhishan; Ling, Xinsheng Sean (2018): Rapid fabrication of solid-state nanopores with high reproducibility over a large area using a helium ion microscope. In: *Nanoscale* 10 (11), S. 5198–5204. DOI: 10.1039/c7nr08406d.
- Yang, Jijin; Ferranti, David C.; Stern, Lewis A.; Sanford, Colin A.; Huang, Jason; Ren, Zheng et al. (2011): Rapid and precise scanning helium ion microscope milling of solid-state nanopores for biomolecule detection. In: *Nanotechnology* 22 (28), S. 285310. DOI: 10.1088/0957-4484/22/28/285310.
- Yang, Yang; Dementyev, Petr; Biere, Niklas; Emmrich, Daniel; Stohmann, Patrick; Korzetz, Riko et al. (2018): Rapid Water Permeation Through Carbon Nanomembranes with Sub-Nanometer Channels. In: *ACS Nano* 12 (5), S. 4695–4701. DOI: 10.1021/acsnano.8b01266.
- Yildirim, Can; Füser, Matthias; Terfort, Andreas; Zharnikov, Michael (2016): Modification of Aromatic Self-Assembled Monolayers by Electron Irradiation. Basic Processes

and Related Applications. In: *J. Phys. Chem. C* 121 (1), S. 567–576. DOI: 10.1021/acs.jpcc.6b11269.

Zhang, Xianghui; Beyer, André; Götzhäuser, Armin (2011): Mechanical characterization of carbon nanomembranes from self-assembled monolayers. In: *Beilstein J. Nanotechnol.* 2, S. 826–833. DOI: 10.3762/bjnano.2.92.

Zhang, Xianghui; Marschewski, Emanuel; Penner, Paul; Weimann, Thomas; Hinze, Peter; Beyer, André; Götzhäuser, Armin (2018): Large-Area All-Carbon Nanocapacitors from Graphene and Carbon Nanomembranes. In: *ACS Nano* 12 (10), S. 10301–10309. DOI: 10.1021/acsnano.8b05490.

Ziegler, James F.; Biersack, Jochen P.; Ziegler, Matthias D. (2008): SRIM. The stopping and range of ions in matter. Chester, Md.: SRIM Co.

Zingsem, Norbert; Ahrend, Florian; Vock, Silvia; Gottlob, Daniel; Krug, Ingo; Doganay, Hatice et al. (2017): Magnetic charge distribution and stray field landscape of asymmetric néel walls in a magnetically patterned exchange bias layer system. In: *J. Phys. D: Appl. Phys.* 50 (49), S. 495006. DOI: 10.1088/1361-6463/aa94e1.

Zvezdin, Anatolij K.; Kotov, Vjačeslav A. (2014): Modern magneto-optics and magneto-optical materials. Repr. New York: Taylor & Francis (Studies in condensed matter physics).

## Eidesstattliche Erklärung

Hiermit erkläre ich an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig verfasst habe. Es wurden keine anderen als die angegebenen Quellen verwendet.

---

Bielefeld im Oktober 2019, Daniel Emmrich