

# Funktionelle Nanostrukturen mittels fokussierter Elektronenstrahlen

## Functional Nanostructures via Focused Electron Beams

Harald Plank



**Während funktionelle Nanostrukturen einen essenziellen Teil moderner Technologie darstellen, ist die Herstellung derartiger Strukturen eine immer größer werdende Herausforderung. Die Verwendung von fokussierten Elektronenstrahlen ist in diesem Kontext ein Spezialbereich, welcher gegenwärtig die Wege von der Grundlagenforschung hin zur Applikation durchlebt.**

**While functional nanostructures represent an essential part of modern technology, the fabrication of such structures is an increasing challenge. In this context, the application of focused electron beams is a special field which is currently undergoing a transition from fundamental research to applications.**

Seit der Einführung des ersten Rasterelektronenmikroskops („scanning electron microscope“, SEM) 1965 hat sich diese Technologie als essenzielles Analyseinstrument in Forschung und Entwicklung etabliert. Die Verwendung von Elektronen als untersuchende Partikel ermöglicht enorm hohe laterale Auflösungen bis hin in den Sub-Nanometer-Bereich. Obwohl die kontinuierliche Weiterentwicklung zu einer sehr hohen Evolutionsstufe geführt hat, behielten SEMs den Status einer analytischen Methode zur Charakterisierung von Oberflächen und deren Eigenschaften. Dies änderte sich durch die Einführung von sogenannten Zweistrahlmikroskopen („dual beam microscope“, DBM), welche über ein zusätzliches Ionenmikroskop verfügten. Die Verwendung eines fein fokussierten Ionenstrahls eröffnete eine Vielzahl neuer Möglichkeiten von der 3-D-Oberflächenstrukturierung über die analytische 3-D-Rekonstruktion bis hin zur Präparation von ultradünnen Lamellen für die Transmissionselektronenmikroskopie. Ursprünglich als notwendige Zusatzoption gedacht, wurden DBMs mit Gasinjektionssystemen ausgestattet, welche die Abscheidung von leitfähigen oder isolierenden Schichten ermöglichten (Schutzschichten, Lamellenfixierung, elektrische Verbindung bzw. Isolation). Im Zusammenspiel mit den massereichen und dadurch hochenergetischen Ionen ergeben sich jedoch massive Probleme hinsichtlich Materialabtrags, lokaler Temperaturen sowie Implan-

Since the introduction of the first scanning electron microscope (SEM) in 1965 this technology has been established as essential analytical instrument in science and technology. Using electrons as probing particles allows enormous lateral resolutions down to the sub-nm range. Although the continuous development led to a very high evolution state, the status of SEMs as analytical microscope for the characterization of surfaces and its properties remained the same. This changed with the introduction of so-called dual beam microscopes (DBM) providing an additional ion beam microscope. The use of a finely focused ion beam enabled a variety of new possibilities, such as 3D surface structuring, analytical 3D reconstruction and the preparation of ultrathin lamellas for transmission electron microscopy. Originally intended as required add-on, such DBMs have been equipped with gas injection systems, which allowed the deposition of conducting or insulating layers (protection layers, lamella fixation, electrical connections or insulation). Together with the high mass of the used ions and the entailed high-particle energy, crucial problems occurred regarding material removal, local temperatures and ion implantation. In contrast, electrons do not show any of these drawbacks but provide even higher lateral resolution which established the field of focused electron beam induced deposition (FEBID) about 10 years ago. This technique

Harald Plank ist Senior Scientist am Institut für Elektronenmikroskopie und Nanoanalytik, an welchem er die Arbeitsgruppe S<sup>3</sup> für fokussierte Ionenstrahlen (FIB) und Rasterkraftmikroskopie (AFM) leitet. Seine Forschungsinteressen liegen im Bereich der Grundlagenforschung und deren anwendungsorientierter Umsetzung in Hinblick auf elektronenstrahlinduzierte Abscheidung sowie der fokussierten Ionenstrahlprozessierung von weichen Materialien.

Harald Plank is a senior scientist at the Institute for Electron Microscopy and Nanoanalysis where he coordinates the workgroup S<sup>3</sup> for Focused Ion Beams (FIB) and Atomic Force Microscopy (AFM). His research interests are fundamental research and its application-oriented implementation concerning electron beam induced deposition and focused ion beam processing of soft materials.

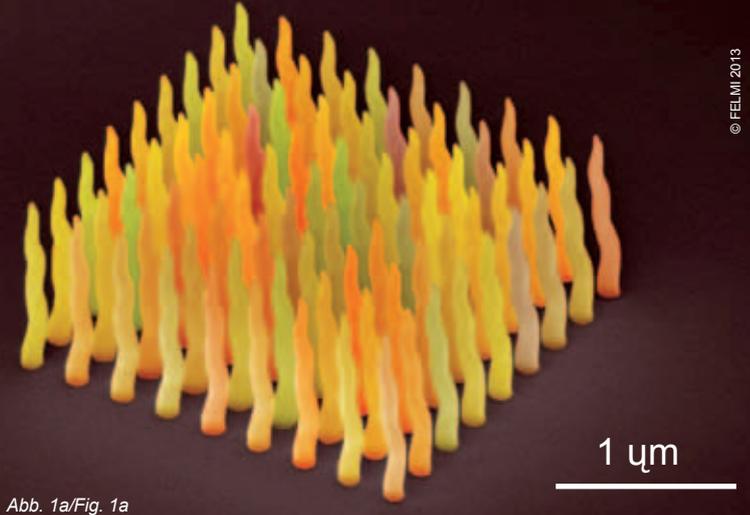


Abb. 1a/Fig. 1a

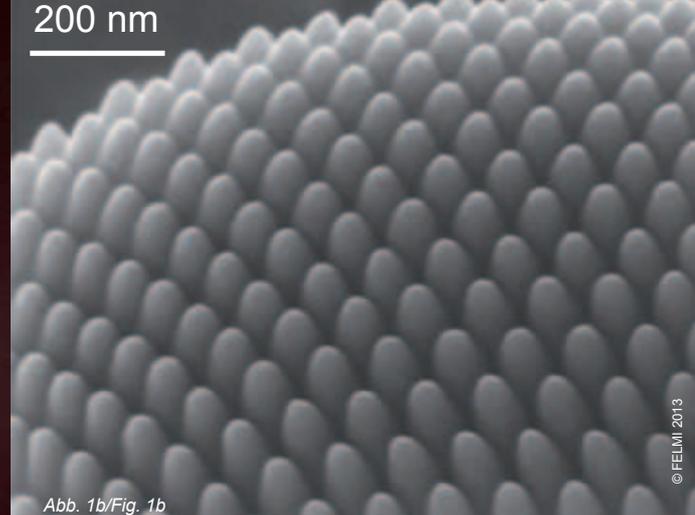


Abb. 1b/Fig. 1b

tation der verwendeten Ionen. Im Gegensatz dazu zeigen Elektronen keinen dieser Nachteile, weshalb vor etwas mehr als 10 Jahren die Methode „Abscheidung mittels fokussierter Elektronenstrahlen“ („focused electron beam induced deposition“, FEBID) entwickelt wurde. Bei dieser Technik werden funktionelle Moleküle in den Gaszustand gebracht und danach in die DBM-Probenkammer geleitet, wo sie an der Oberfläche adsorbieren, diffundieren und wieder desorbieren. Interagiert der Elektronenstrahl während der Diffusionsphase mit den Vorläufermolekülen (Precursor), werden diese in einen immobilisierten und einen flüchtigen Teil dissoziiert, welcher aus der Probenkammer abgepumpt wird. Durch die hochpräzise Kontrolle des Elektronenstrahls hinsichtlich Bewegung und lokaler Verweildauer ist es dadurch möglich, funktionelle 3-D-Strukturen selbst auf unebenen Oberflächen zu erzeugen (Abb. 1). Im Vergleich zu anderen Herstellungstechniken hat FEBID den Vorteil, dass weder eine Probenvorbereitung noch eine Nachprozessierung notwendig ist. Die Verwendung unterschiedlicher Precursor-Moleküle ermöglicht dabei die Herstellung von (halb-)leitenden, isolierenden oder magnetischen Strukturen mit Auflösungen im Sub-10-nm-Bereich. Durch die Fähigkeit, selbst komplexe Strukturen direkt zu „schreiben“ und gegebenenfalls sehr schnell auf notwendige Anpassungen der Prototypen zu reagieren, mutieren derartige Elektronenmikroskope zu Nanolaboren, in denen funktionelle Strukturen und sogar entsprechende Bauteile direkt erzeugt und charakterisiert werden können.

### Von den Grundlagen zur Applikation

Durch den Aufbau eines der weltweit ersten DBMs am Institut für Elektronenmikroskopie (FELMI) vor 10 Jahren entwickelte sich ein starker Fokus auf dem FEBID-Grundlagenaspekt. Im Detail versucht die Arbeitsgruppe S<sup>3</sup> Struktur,

uses functional molecules in the gaseous state which are injected into the DBM vacuum chamber where they adsorb, diffuse and desorb again from the surface. The interaction between electron beam and precursor molecules during the diffusion state leads to chemical dissociation into immobilized and volatile products which are pumped away from the chamber. Due to the highly precise control of the electron beam regarding movement and local dwell time it is possible to create functional 3D nanostructures even on non-flat surfaces (Fig. 1). Compared to other techniques FEBID has the advantage that the samples do not require pre- or post-treatments. The application of different precursor molecules allows the fabrication of (semi-)conducting, insulating or magnetic structures with resolutions in the sub-10 nm range. Due to the capability of “writing” even complex structures in a direct way together with the possibility to react to required adaptations rapidly gives such electron microscopes the status of nanolabs in which functional structures and even full devices can be fabricated and characterized.

### From fundamentals to applications

Due to the installation of one of the first DBMs at the Institute for Electron Microscopy (FELMI) 10 years ago, a strong focus on fundamental FEBID research has developed. In detail, the work group S<sup>3</sup> tries to understand structure, chemistry and functionality of the fabricated (nano)structures in order to manipulate them specifically afterwards. An essential detail is the incorporated carbon as the result of incompletely dissociated precursor molecules. While most scientific work groups tried to eliminate this carbon content, FELMI scientists developed an idea to use this carbon advantageously since e.g. FEBID-based Pt structures represent a defined metal-

Abb. 1a: Frei stehende Pt-C-Nanostrukturen mit Durchmessern unter 100 nm auf SiO<sub>2</sub> hergestellt mittels FEBID (nachkolorierte Rasterelektronenaufnahme in gekipptem Zustand).

Fig. 1a: Free-standing Pt-C nanostructures with diameters of less than 100 nm fabricated on SiO<sub>2</sub> via FEBID (post-coloured scanning electron microscopy image in tilted view).

Abb. 1b: 3-dimensionale Pt-C-Strukturen auf einer gekrümmten Oberfläche, welche mit alternativen Herstellungsmethoden nur sehr schwer realisierbar sind (Rasterelektronenaufnahme in gekipptem Zustand).

Fig. 1b: 3-dimensional Pt-C structures on a curved surface which is very complicated to achieve via alternative fabrication methods nm (scanning electron microscopy image in tilted view).

200 nm



Abb. 1c/Fig. 1c

Abb. 1c: Frei stehende, FEBID-basierte 3-D-Struktur, welche Durchmesser bis etwa 50 nm erlaubt (Rasterelektronenaufnahme in gekipptem Zustand).

Fig. 1c: Free-standing, FEBID-based 3-D structure allowing diameters down to about 50 nm (scanning electron microscopy image in tilted view).

Abb. 2: FEBID-basierter Gassensor auf Pt-Basis mit einer Schichtdicke von 20 nm (links, rasterkraftmikroskopische Aufnahme). Der große Vorteil der Herstellungsmethode ist die direkte Fabrikation einer definierten Metallmatrix-Struktur, welche aus rund 2 nm großen Pt-Kristallen besteht, die in einer isolierenden Kohlenstoffmatrix eingebettet sind (rechts, transmissionselektronenmikroskopische Aufnahme).

Fig. 2: FEBID-based gas sensor using Pt precursor with a layer thickness of 20 nm (left, atomic force microscopy image). The big advantage of this method is the direct write fabrication of a defined metal-matrix structure, consisting of ~ 2 nm Pt crystals which are embedded in an insulating carbon matrix (right, transmission electron microscopy image).

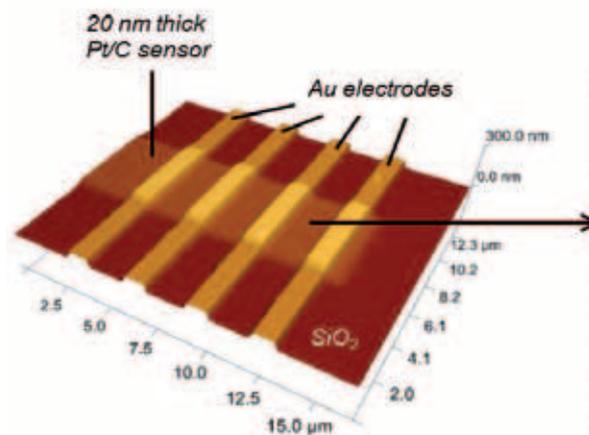
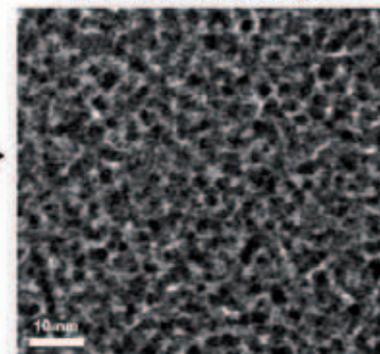


Abb. 2/Fig. 2

Chemie und Funktionalität der hergestellten (Nano-)Strukturen zu verstehen, um sie danach gezielt zu verändern. Ein wesentlicher Punkt ist der implantierte Kohlenstoff, welcher sich teils über unvollständig dissoziierte Precursor-Moleküle in den Abscheidungen einbindet. Während die meisten Forschungsgruppen versuchten, diesen Kohlenstoff zu eliminieren, hat sich am FELMI die Idee entwickelt, diesen Kohlenstoff als Vorteil zu nutzen, da beispielsweise FEBID-basierte Platin-Strukturen ein definiertes Metallmatrix-System darstellen, in welchem rund 2 Nanometer Pt-Kristalle in einer isolierenden Kohlenstoff-Matrix dicht eingebettet sind (Abb. 2). Basierend auf der vorangegangenen Grundlagenforschung war es dadurch möglich, ein Konzept zu erarbeiten, welches die Kohlenstoffmatrix als Vermittler zwischen makroskopischer elektrischer Leitfähigkeit und oberflächenabsorbierten Molekülen verwendet. Dadurch erhält man einen schnellen, reversiblen und quantitativen Sensor für polare Gasmoleküle. Durch den FEBID-Ansatz reicht ein einzelner Fabrikationsschritt ohne jegliche Vor- oder Nachprozessierung. Durch erneute Investitionen zu Beginn des Jahres 2013, welche wie schon vor 10 Jahren durch die TU Graz unterstützt wurden, sind gegenwärtig weitere sensorische Konzepte in Entwicklung, welche versuchen, eine innovative Brücke zwischen Grundlagenforschung und Applikation zu schlagen. ■

sensor nanostructure:  
2 nm Pt grains (dark) embedded  
in a carbon matrix (bright)



© FELMI 2013

matrix system in which ~ 2 nm Pt crystals are densely embedded in a carbon matrix (Fig. 2). Based on previous fundamental research it was possible to develop a concept in which the carbon matrix acts as transducer between macroscopic electrical conductivity and surface-adsorbed molecules. By that one obtains a fast, reversible and quantitative sensor for polar molecules. Due to the advantages of FEBID only a single fabrication step is needed without any pre- or post-treatment. Based on further investigations, again supported by Graz University of Technology at the beginning of 2013, new sensing concepts are currently in development ranging from fundamental research to application. ■

#### Literatur/References:

H. Plank, D. A. Smith, T. Haber, P. D. Rack, F. Hofer, *Fundamental Proximity Effects in Focused Electron Beam Induced Deposition*. ACS Nano, 6, 1, 286, 2012.

H. Plank, G. Kothleitner, F. Hofer, S. G. Michelitsch, C. Gspan, A. Hohenau, J. Krenn, J. Vac, *Optimization of postgrowth electron-beam curing for focused electron-beam-induced Pt deposits*. Sci. Tech. B, 29, 051801, 2011.

H. Plank, T. Haber, C. Gspan, G. Kothleitner, F. Hofer, *Chemical tuning of PtC nanostructures fabricated via focused electron beam induced deposition*. Nanotechnology, 24, 1753052013, 2013.

F. Kolb, K. Schmoltner, M. Huth, A. Hohenau, J. Krenn, A. Klug, E. J. W. List, H. Plank, *Variable tunneling barriers in FEBID based PtC metal-matrix nanocomposites as transducing element for humidity sensing*. Nanotechnology, 24, 305501, 2013.