



Universiteit
Leiden
The Netherlands

eV-TEM: transmission electron microscopy with few-eV electrons
Geelen, D.

Citation

Geelen, D. (2018, May 31). *eV-TEM: transmission electron microscopy with few-eV electrons*. *Casimir PhD Series*. Retrieved from <https://hdl.handle.net/1887/63484>

Version: Not Applicable (or Unknown)

License: [Licence agreement concerning inclusion of doctoral thesis in the Institutional Repository of the University of Leiden](#)

Downloaded from: <https://hdl.handle.net/1887/63484>

Note: To cite this publication please use the final published version (if applicable).

Cover Page



Universiteit Leiden



The handle <http://hdl.handle.net/1887/63484> holds various files of this Leiden University dissertation.

Author: Geelen, D.

Title: eV-TEM: transmission electron microscopy with few-eV electrons

Issue Date: 2018-05-31

Samenvatting

IN DEZE DISSERTATIE wordt onderzoek beschreven naar de mogelijkheid om Transmissie-ElektronenMicroscopie (TEM) te verrichten in een energiegebied dat vijf ordes van grootte lager ligt dan in conventionele TEM. Hiertoe hebben wij een techniek ontwikkeld die wij eV-TEM noemen (elektron Volt TEM), vanwege de lage energie van de gebruikte elektronen (0-50 eV) in vergelijking met conventionele TEM (100-300keV).

In TEM gebruikt men elektronen die door het preparaat heen zijn gedrongen om afbeeldingen te vormen van een object. In conventionele TEM worden hiervoor hoge-energie elektronen gebruikt omdat deze gemakkelijk door het materiaal heen dringen. Anders gezegd, de vrije weglengte (**Mean Free Path**, MFP), een maat voor de transparantie of doordringbaarheid van het materiaal, is hier lang. Een nadeel is echter dat elektronen met een hoge energie schade kunnen berokkenen aan het te onderzoeken object. Dit kan soms zo ernstig zijn dat het object al vernietigd is voordat de eerste afbeelding gemaakt kan worden.

Een vuistregel voor de relatie tussen de elektronenenergie en de MFP is de zogenaamde universele curve. Deze laat zien dat de MFP niet alleen lang is bij hoge elektronenenergieën, maar ook bij zeer lage. Dit leek de mogelijkheid te bieden om TEM toe te passen in dit gebied. Dit is interessant omdat we verwachten dat bij deze energie weinig schade aan het materiaal wordt gedaan. Er is nog niet veel onderzoek gedaan naar de mechanismen die verantwoordelijk zijn voor de interactie tussen het materiaal en de lage-energie elektronen.

Om eV-TEM te realiseren hebben we de ESCHER lage-energie elektronen-microscop (Low-Energy Electron Microscope, LEEM) uitgebreid met een geminiaturiseerde lage-energie elektronenbron die achter het te bekijken object is geplaatst. Dit wordt in hoofdstuk 2 beschreven.

Om te onderzoeken of transmissie-elektronenmicroscopie überhaupt mogelijk is in het energiegebied van 0-50 eV, probeerden we eerst grafeen af te beelden met eV-TEM. Dit omdat grafeen atomair dun is, waardoor we een hoge elektrontransmissie verwachtten.

De eerste resultaten, gepresenteerd in hoofdstuk 3, waren boven verwachting goed. Ze laten zien dat de transmissie hoog genoeg is om hoge-resolutie afbeeldingen te maken (met een ruimtelijk onderscheidend vermogen van ongeveer 8 nm) en dat de elektronenbron goed genoeg is om zelfs elektroninterferentie-effecten waar te nemen (zowel in enkellaags- als in meerlaagsgrafeen). Na deze belangrijke eerste stap was het zaak om aan te tonen dat eV-TEM gebruikt kan worden om ook andere materialen af te beelden dan alleen grafeen. We hebben afbeeldingen gemaakt van goudnanodeeltjes op grafeen. Dit laat namelijk zien dat grafeen gebruikt kan worden als substraat voor nano-objecten. Vervolgens hebben we onderzocht of eV-TEM ook toe te passen is voor het afbeelden van biologische materialen. We verwachtten dat bij lage elektronenenergieën minder schade wordt toegebracht dan bij conventionele TEM. Als er wel schade wordt aangericht aan het materiaal, verwachten we dat we met eV-TEM de processen die hiervoor verantwoordelijk zijn, kunnen onderzoeken. Door in plaats van grafeen het hydrofiele grafeenoxide als substraat te gebruiken, zijn we er in geslaagd om DNA-origami af te beelden met eV-TEM.

In LEEM en eV-TEM kan de energie van de elektronen die worden gebruikt om het object te belichten, nauwkeurig ingesteld worden in een energiegebied tussen 0 en 100 eV. Dit betekent dat deze technieken niet alleen gebruikt kunnen worden om afbeeldingen te maken, maar ook om de energieafhankelijkheid van de elektrontransmissie en -reflectie te bepalen in de afbeeldingen. eV-TEM en LEEM zijn dus te gebruiken als spectroscopische afbeeldingstechnieken. Dit laten we in hoofdstuk 4 zien.

Door de energieafhankelijkheid van de reflectie en transmissie te bestuderen, leren we over de processen waarmee de elektronen interactie hebben met het materiaal. Wanneer we de energieafhankelijkheid van de reflectie van meerlaagsgrafeen bepalen, zien we dat de reflectiviteit in bepaalde energiegebieden

oscilleert tussen hoge en lage waarden. Dit kan verklaard worden met het golfkarakter van het elektron. Deze theorie voorspelt dat bij de energieën waarbij het gereflecteerde signaal laag is, het doorgelaten signaal hoog moet zijn. Met eV-TEM hebben wij dit voor het eerst ook daadwerkelijk aan kunnen tonen.

Normaal gesproken worden reflectiemetingen in LEEM gedaan met elektronen die loodrecht op het materiaal binnenkomen. Hierdoor zal vooral de gelaagde structuur van het grafeen bijdragen aan de reflectiviteit en doorlaatbaarheid. Om meer te weten te komen over het materiaal, is het belangrijk om ook de hoekafhankelijkheid te bestuderen. Dit doen we met de door ons ontwikkelde techniek ARRES (**A**nge **R**esolved **R**eflection **E**lectron **S**pectroscopy). Hierbij belichten we het materiaal vanuit verschillende hoeken en meten de reflectiviteit. Door de hoekafhankelijkheid van de reflectiviteit te meten, bepalen we indirect alle mogelijke manieren waarop een elektron door het materiaal heen kan dringen. Dit laatste is een direct gevolg van de onbezette bandenstructuur van het materiaal. We hebben onze resultaten op grafiet en meerlaagsgrafeen, gegroeid op siliciumcarbide, vergeleken met theoretische modellen. Deze komen goed overeen met onze observaties.

Niet al onze observaties kunnen worden verklaard met reflecties van golven van de verschillende grafeenlagen die met elkaar interfereren. Wanneer we de LEEM en eV-TEM metingen met elkaar vergelijken, zien we namelijk dat een deel van het signaal verdwijnt. Dit is het onderwerp van hoofdstuk 5. We meten minder elektronen in de doorgelaten en gereflecteerde signalen dan we gebruikten om het materiaal te belichten. Dit komt doordat we onze meetopstelling zo hebben ingesteld dat we alleen elektronen detecteren die het materiaal verlaten met dezelfde energie als waarmee ze het materiaal binnen zijn gekomen. Het feit dat we een deel van het signaal missen, betekent dat sommige elektronen energie doorgeven aan het materiaal. Dit is interessant omdat dit het hoofdmechanisme is waarmee lage-energie elektronen schade kunnen veroorzaken aan een materiaal.

Nu we in staat zijn de LEEM en eV-TEM te combineren, kunnen we uitspraken doen over de vrije weglengte van elektronen in grafeen. We laten zien dat de vrije weglengte in grafeen niet eenvoudig afhangt van de energie. Wanneer een materiaal over ruimtelijke periodiciteit beschikt (dat wil zeggen: een bepaalde structuur die steeds herhaald wordt), zien we dit terug in de energieafhankelijkheid van de vrije weglengte.

In het laatste hoofdstuk, hoofdstuk 6, van deze dissertatie onderzoeken we het effect van lage-energie elektronen op fotoresists. Deze worden gebruikt in fotolithografie, een belangrijke techniek voor het aanbrengen van de nanostructuren in computerchips. Op dit moment is het mogelijk om dit met een resolutie van ongeveer 15 nm te doen. De nieuwste lithografietechniek, die nu in één van de laatste stadia van ontwikkeling is, gebruikt extreem harde UV-straling (EUV). Wanneer de resist belicht wordt, worden er elektronen vrijgemaakt die een rol spelen in het proces die ook de resistmoleculen beschadigen. Om de techniek nu nog verder te verbeteren, is het belangrijk om te weten hoe deze elektronen zich in het materiaal gedragen en hoe de resist reageert op deze elektronen. Wij laten zien dat de LEEM hier een erg geschikt instrument voor is.

Voor dit onderzoek gebruikten wij **PolyMethylMethAcrylaat** (PMMA) als voorbeeldresist. We brachten een extreem dunne laag (20 nm) aan op een siliciumsubstraat. Deze laag belichtten we in de LEEM met een goed bepaalde elektronendosis en met een even goed gedefinieerde energie.

Wij detecteren pas veranderingen in het materiaal bij een veel hogere energie dan het verwachte energieniveau. We vinden dat dit te maken heeft met het feit dat PMMA een slechte elektrische geleider is, waardoor het oppervlak oplaadt tijdens de blootstelling aan elektronen. Een model dat alleen gebaseerd is op oplading geeft echter geen goede beschrijving van onze resultaten. We merken op dat er soms meer elektronen het materiaal verlaten dan waarmee het belicht wordt. Door ook rekening te houden met deze secundaire elektronen, kunnen we de observaties in detail beschrijven. Dit model stelt ons in staat om niet alleen te meten wat het effect is van de elektronen op de resist, maar zelfs hoe het materiaal verandert *tijdens* het belichtingsproces.