



Técnicas Experimentais Para Fabricação De Nanoestruturas Via Deposição Induzida Por Feixe Focalizado De Elétrons

Vigência: fevereiro/2020 até agosto/2020

Orientadora: Prof.^a Dr.^a Fanny Béron

Co-orientador: Dr.^o Marcos V. P. dos Santos

Autor: Lucas Scaranari Palhares

Registro Acadêmico: 156409

Laboratório de Materiais e Baixas Temperaturas;
Departamento de Física da Matéria Condensada;
Instituto de Física Gleb Wataghin;
Universidade Estadual de Campinas.

Resumo De Atividades

1 Introdução

O autor começa o desenvolvimento desta apresentação textual dirigindo ao leitor seus votos para boa segurança e saúde, com a esperança de que estas palavras sejam lidas em um momento tranquilo, em casa.

Para se adaptar ao formato inédito do Congresso, este texto tem a finalidade de apresentar sucintamente o desenvolvimento das atividades associadas ao relacionado projeto de iniciação científica. O resumo começa introduzindo, na seção 1, uma breve descrição a respeito da técnica experimental. Em seguida, na seção 2, são discutidas as metas levantadas no projeto submetido, bem como a sua execução. Como aprofundamento, na seção 3, é feita uma descrição mais detalhada da instrumentação envolvida, relacionando a metodologia de operação do MEV com a técnica de deposição FEBID. Como finalização, na seção 4, é feito um breve comentário a respeito do desenvolvimento e aplicações desta rota de fabricação.

A deposição FEBID é uma técnica de escrita direta que permite a fabricação de nanoestruturas metálicas em geometrias complexas[1]. A metodologia consiste no uso de um material precursor, que são moléculas organometálicas ($\text{Co}_2(\text{CO})_8$, $\text{Fe}(\text{CO})_5$, $\text{W}(\text{CO})_6$, ...) que carregam o elemento metálico a ser depositado pelo processo FEBID. Quando este precursor é introduzido no sistema através de um sistema de injeção de gás (GIS, do inglês "gas injection system"), de modo que um fluxo direcional de moléculas de precursor seja estabelecido na superfície do substrato, ocorre a adsorção desta substância ao longo da superfície. Quando o feixe de elétrons

é ativado no microscópio e atinge o sistema substrato + adsorbato (precursor), a cascata de elétrons que emerge do interior do substrato é capaz de provocar a dissociação da molécula precursora, resultando em uma separação entre espécies metálicas, que ficam depositadas na superfície do substrato; e as voláteis espécies orgânicas, que são expelidas da câmara do MEV através do sistema de vácuo acoplado.

O resultado é um depósito misto, contendo átomos do metal e impurezas orgânicas, provenientes da dissociação parcial ou incompleta da molécula precursora. O termo escrita direta foi utilizado para definir a metodologia FEBID pois através desta rota, a fabricação de nanoestruturas pode ser feita em um único passo, contrapondo diretamente técnicas convencionais de fabricação de dispositivos micro-eletrônicos, como fotolitografia e litografia por varredura de feixe[2]. Estes métodos convencionais também possuem outro aspecto diferente da deposição FEBID, pois são metodologias classificadas como “*top-down*”, que as define como a fabricação de nanoestruturas a partir da redução de um sistema macroscópico; enquanto a técnica abordada neste projeto é classificada como “*bottom-up*”, pois realiza a produção de nanoestruturas a partir da nucleação e agrupamento de átomos e moléculas livres. A figura 1.1 abaixo ilustra a dinâmica de deposição na metodologia FEBID.

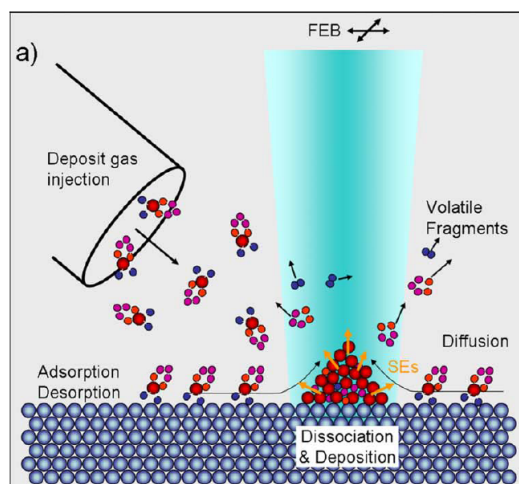


Figura 1.1: Dinâmica de deposição FEBID. O GIS estabelece um fluxo de moléculas precursoras sobre a superfície do substrato. Estas moléculas se adsorvem, desorvem e difundem na interface com o substrato. Os elétrons secundários que emergem do volume de espalhamento, criado na incidência do feixe eletrônico primário, interagem com o precursor adsorvido e causam a quebra das ligações químicas. Os componentes voláteis da molécula precursora são expulsos da câmara através do sistema de vácuo[3].

2 Experimental

Este projeto foi idealizado com a intenção de ser o passo inicial na adaptação de um MEV que se encontra disponível no Laboratório de Materiais e Baixas Temperaturas (LMBT), para que este se torne o primeiro sistema capaz de realizar deposição FEBID no Brasil. O equipamento disponível ao laboratório é um MEV JSM-5410 fabricado pela empresa japonesa JEOL. Portanto, as metas envolvidas neste projeto tinham o objetivo de averiguar a integridade do MEV. Foram elencados três principais aspectos para se abordar: em primeiro lugar, o sistema de vácuo do MEV deveria ser investigado; em segundo lugar, seria necessário estudar uma

maneira de acoplar um GIS no estágio de amostra do microscópio; e em último lugar, seria necessário fazer uma revisão da eletrônica de controle e integração com o sistema de vídeo da máquina.

No decorrer deste trabalho, foram abordados principalmente os dois primeiros. Como passo inicial, a câmara do microscópio foi aberta para a observação e medidas das dimensões que um protótipo de GIS poderia ter. Foi constatado que o acoplamento de tal sistema no microscópio JEOL seria possível, em um momento posterior. Foi idealizada uma montagem que consistia em fixar uma base no estágio de amostras, onde seria apoiado o reservatório de precursor, através de hastes piezoelétricas, que dariam ao sistema três graus de liberdade XYZ. Dessa forma seria possível ter um controle fino da posição do GIS durante a varredura do feixe.

Com esta informação, o grupo decidiu se voltar para os aspectos do sistema de vácuo, deixando a construção do GIS de fato, para um momento futuro. O microscópio JEOL conta com um sistema vácuo de fábrica que faz uso de uma bomba rotativa de palhetas e uma bomba difusora à óleo. Este sistema de fábrica possuía um circuito complicado de válvulas e a presença da bomba difusora impõe um grau de contaminação de óleo na câmara do MEV, o que não seria compatível com a metodologia de crescimento FEBID. Isso levou o grupo a tomar a decisão de realizar a compra de um novo sistema de vácuo para anexar ao microscópio.

Foi comprado um novo sistema de vácuo para implementação, que é mais simples por envolver menos componentes, porém consegue facilmente atingir as velocidades de bombeamento e pressões desejadas. A compra realizada consistia em uma estação de vácuo, modelo X1699-64033 "TPS-flexy turbo pumping system", da empresa Agilent Technologies. Tal estação é equipada com uma bomba turbomolecular modelo TwisTorr 304 FS; uma bomba mecânica seca para estabelecer o pré-vácuo, do tipo Scroll modelo IDP-7DE; e finalmente por um controlador eletrônico. Também foi adquirido um medidor de pressão modelo FRG700KF25, que possui um sensor do tipo Pening e também um sensor do tipo Pirani, sendo capaz então de aferir a pressão da câmara, em toda a escala relevante para esta aplicação.

Após a instalação realizada pela equipe de suporte técnico da Agilent, o equipamento foi selado e foram feitos testes de pressão. O novo sistema de vácuo foi capaz de manter uma pressão na câmara de 1×10^{-6} mBar, que é um regime de pressão compatível com o requerido pela metodologia FEBID. Portanto, tendo chegado o fim do período estipulado para a vigência do projeto, é importante declarar que as metas foram parcialmente atingidas, e também que os próximos passos seriam aplicar um teste de integridade para os outros componentes do microscópio (canhão de elétrons, lentes eletromagnéticas, sistema de imageamento, etc...); para então executar a construção e montagem do GIS, para assim testar a eficácia de um protocolo FEBID feito para este sistema.

3 Instrumental

Para aprofundar alguns detalhes não especificados na descrição que foi dada a respeito da dinâmica envolvida no crescimento FEBID, nesta seção é apresentado o mecanismo de funcionamento da técnica. Um MEV produz e manipula o feixe de elétrons através de diferentes componentes presentes na coluna. Os elétrons são gerados em um canhão, que consiste basicamente de um filamento percorrido por corrente elétrica. Uma corrente elétrica intensa atravessa um filamento, que se aquece e começa a evaporar elétrons através do efeito termiônico. Estabelecendo uma intensa diferença de potencial entre o filamento e a saída do canhão, estes elétrons são acelerados em direção à coluna do microscópio.

Quando entram na coluna, os elétrons passam por uma região permeada por campo magnético, produzida por eletroímãs classificados como lentes condensadoras. O resultado que este efeito

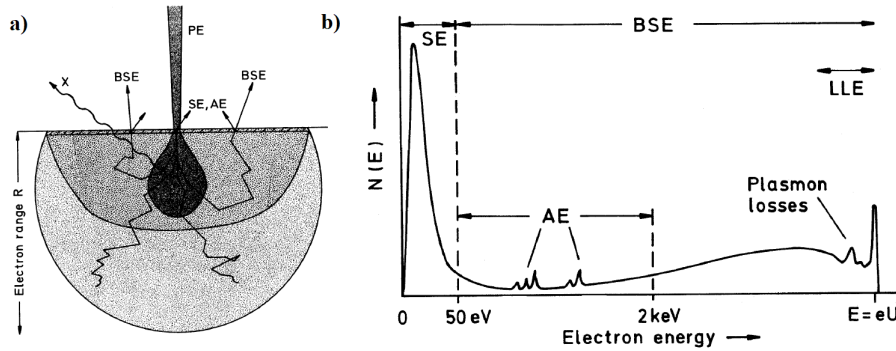


Figura 3.1: **a)** Diagrama ilustrando a incidência do feixe eletrônico na superfície de uma amostra. Os elétrons do feixe, ou primários (PE), excitam os elementos do material dentro de um volume de interação, desencadeando a emissão de elétrons retroespalhados (BSE), elétrons secundários (SE), elétrons Auger (AE) e fótons de raio X (X). **b)** Distribuição da população de elétrons emitidos pela amostra em função da sua energia cinética. É indicada a classificação atribuída a cada tipo de elétron.[5].

tem no feixe é que a partir deste ponto, os elétrons estão completamente colimados e portanto se propagam com altas velocidades paralelas. Após passar pelo conjunto de lentes condensadoras, o feixe passa por outra lente eletromagnética, conhecida como objetiva. Esta é responsável por focalizar o feixe colimado em uma pequena região da superfície da amostra, área que é conhecida como “*spot*”. Acoplada à saída da lente objetiva, ficam um terceiro conjunto de lentes eletromagnéticas chamadas de lentes de varredura. Estas induzem pequenas deflexões do feixe, movimentando o *spot* através de uma região da amostra, realizando assim o procedimento de varredura. Na câmara, é posicionado um coletor de elétrons composto de um sistema cintilador+fotomultiplicador, capaz de atribuir uma escala de cinza à cada pixel analisado. Assim é construída uma imagem cuja resolução atinge a casa de alguns nanômetros[4].

Na região onde o feixe incide sobre a amostra, os elétrons interagem com os átomos e moléculas do material, desencadeando uma série de sinais emitidos. Na região sob o *spot* do microscópio, no interior do material, é formado um volume de espalhamento, que produz sinais eletrônicos e luminosos distintos, provenientes dos diferentes tipos de interação que os elétrons do feixe (primários, ou SEs) podem ter com o material. Quando o elétron primário (PE) colide elásticamente com um núcleo ou elétron de caroço, este é defletido com pequena perda de energia, em ângulos próximos de 180° . Estes são definidos como elétrons retroespalhados (BSEs). Quando um PE colide com um elétron de caroço fortemente ligado ao núcleo na amostra, expulsando-o do átomo, um elétron de condução fracamente ligado pode decair ao estado de menor energia, emitindo fótons de comprimento de onda na ordem dos raios X. Quando ocorrem espalhamentos inelásticos entre os PEs e os elétrons na amostra, ocorre transferência de momento linear para o alvo, fazendo com que este elétron seja emitido dentro do material, desencadeando mais espalhamentos inelásticos. Esta cascata de espalhamentos inelásticos produz um sinal eletrônico de baixa energia sendo emitido da amostra, composto do que são chamados elétrons secundários (SEs). A figura 3.1 abaixo apresenta um diagrama que representa esta dinâmica associada ao MEV, bem como um gráfico que representa a população de elétrons no sinal coletado na câmara.

Levando agora em consideração, quando se tem um sistema de injeção de gás (GIS) acoplado no microscópio, que nada mais é do que um pequeno cilindro metálico oco, acoplado à uma tampa em formato de agulha que expelle um dado precursor em seu reservatório, é esperado

que a deposição FEBID aconteça. Em primeiro lugar, com o estabelecimento de vácuo na câmara, a pressão de vapor do material precursor que preenche o reservatório, experimenta um gradiente de pressão ao longo da saída do precursor. É interessante notar que o fluxo de precursor é estabelecido unicamente pelo vácuo da câmara. Devido à sua alta pressão de vapor, o precursor é “sugado” para fora do reservatório, adquirindo velocidade em direção ao substrato.

Outro fator importantíssimo para a deposição FEBID é a energia de ligação da molécula precursora. É mostrado na literatura[6] que as seções de choque para a dissociação do precursor e quebra de ligações químicas, em função da energia do elétron, possui um valor razoavelmente alto para elétrons com energias entre 10^0 e 10^2 eV, que é justamente o valor de energia dos elétrons secundários, abundantes em população no sinal emitido pela amostra frente à incidência do feixe. Dessa forma, a discussão feita até aqui serve para fundamentar teoricamente a previsão de que a técnica FEBID seja um método de deposição eficiente e rápido.

4 Conclusões E Perspectivas

Neste breve resumo foram apresentadas as principais características experimentais associadas à técnica de deposição induzida por feixe de elétrons (FEBID). A técnica se mostra promissora na fabricação de nanoestruturas magnéticas, que possuem alta visibilidade no mercado da engenharia de computação. O estado atual da informática computacional se baseia em dois pilares: no armazenamento de informação em dispositivos magnéticos de memória; e no processamento de informação em dispositivos construídos a partir de silício. Com os avanços na área de nanotecnologia e nanomagnetismo, novas arquiteturas tecnológicas para o armazenamento de dados em memórias magnéticas foram propostas, como a memória pista de corrida[7].

A metodologia FEBID corrobora para o desenvolvimento de novas técnicas experimentais que permitam a fabricação e implementação de tais nanoestruturas. Existe um esforço em conjunto por parte da comunidade científica que atua no desenvolvimento e aplicação da técnica FEBID, em aprimorar e otimizar a metodologia para que no futuro ela possa substituir as técnicas de fabricação de múltiplas etapas, que utilizam máscaras, deposição e corrosão.

Referências

- [1] M. Huth, F. Porrati e O. V. Dobrovolskiy. “Focused electron beam induced deposition meets materials science”. Em: *Microelectronic Engineering* 185-186 (2018), pp. 9–28. ISSN: 01679317. DOI: 10.1016/j.mee.2017.10.012. arXiv: 1709.05835. URL: <https://doi.org/10.1016/j.mee.2017.10.012>.
- [2] Byron D. Gates et al. “New approaches to nanofabrication: Molding, printing, and other techniques”. Em: *Chemical Reviews* 105.4 (2005), pp. 1171–1196. ISSN: 00092665. DOI: 10.1021/cr030076o.
- [3] Ivo Utke, Patrik Hoffmann e John Melngailis. “Gas-assisted focused electron beam and ion beam processing and fabrication”. Em: *Journal of Vacuum Science and Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures* 26.4 (2008), pp. 1197–1276. ISSN: 10711023. DOI: 10.1116/1.2955728.
- [4] Weilie Zhou e Zhong Lin Wang. *Scanning microscopy for nanotechnology: Techniques and applications*. 2007, pp. 1–522. ISBN: 0387333258. DOI: 10.1007/978-0-387-39620-0.
- [5] Ludwig Reimer. *Scanning electron microscopy: physics of image formation and microanalysis*. 2000.
- [6] W. F. Van Dorp e C. W. Hagen. “A critical literature review of focused electron beam induced deposition”. Em: *Journal of Applied Physics* 104.8 (2008), pp. 1–42. ISSN: 00218979. DOI: 10.1063/1.2977587.
- [7] Stuart Parkin e See Hun Yang. “Memory on the racetrack”. Em: *Nature Nanotechnology* 10.3 (2015), pp. 195–198. ISSN: 17483395. DOI: 10.1038/nnano.2015.41.