

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ  
BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ  
ÚSTAV FYZIKÁLNÍHO INŽENÝRSTVÍ  
FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING  
INSTITUTE OF PHYSICAL ENGINEERING

# TVORBA KOBALTOVÝCH NANOTEČEK POMOCÍ EBID A OPTIMALIZACE JEJICH CHEMICKÉHO SLOŽENÍ A MORFOLOGIE

DEPOSITION OF COBALT NANODOTS USING EBID AND OPTIMIZATION OF THEIR  
CHEMICAL COMPOSITION AND MORPHOLOGY

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE  
BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE  
AUTHOR

ONDŘEJ VYROUBAL

VEDOUcí PRÁCE  
SUPERVISOR

Ing. MIROSLAV KOLÍBAL, Ph.D.



Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství

Ústav fyzikálního inženýrství

Akademický rok: 2013/2014

## **ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE**

student(ka): Ondřej Vyroubal

který/která studuje v **bakalářském studijním programu**

obor: **Fyzikální inženýrství a nanotechnologie (3901R043)**

Ředitel ústavu Vám v souladu se zákonem č.111/1998 o vysokých školách a se Studijním a zkušebním řádem VUT v Brně určuje následující téma bakalářské práce:

### **Tvorba kobaltových nanoteček pomocí EBID a optimalizace jejich chemického složení a morfologie**

v anglickém jazyce:

### **Deposition of Cobalt nanodots using EBID and optimization of their chemical composition and morphology**

Stručná charakteristika problematiky úkolu:

Neustále se stupňující požadavky na zmenšování paměťových bitů kladou nemalé nároky na přípravné techniky. Obsahem bakalářské práce bude příprava a analýza kobaltových nanočástic pomocí depozice asistujícím elektronovým svazkem a optimalizace jejich chemického složení (směřující k co největšímu obsahu kobaltu) a morfologie.

Cíle bakalářské práce:

1. Proved'te rešerši dané problematiky (depozice EBID).
2. Seznamte se s přístrojovým vybavením a vytvořte kobaltové nanostruktury.
3. Analyzujte připravené struktury (XPS,AFM,SEM) a optimalizujte proces depozice.

Seznam odborné literatury:

[1] Utke I. et al., Gas-assisted focused electron and ion beam processing and fabrication, J. Vac. Sci. Technol. B 26 (2008) 1197.

Vedoucí bakalářské práce: Ing. Miroslav Kolíbal, Ph.D.

Termín odevzdání bakalářské práce je stanoven časovým plánem akademického roku 2013/2014.

V Brně, dne 28.11.2013

L.S.

---

prof. RNDr. Tomáš Šikola, CSc.  
Ředitel ústavu

---

prof. RNDr. Miroslav Doupovec, CSc., dr. h. c.  
Děkan fakulty

## **Abstrakt**

Tato bakalářská práce se zabývá depozicí kovových nanostruktur pomocí metody EBID. V práci jsou popsány jednotlivé parametry depozice a ukázány jejich vlivy na celý proces. U kobaltových struktur bylo ověřeno jejich chemické složení pomocí rentgenové spektroskopie EDX. V práci jsou ukázány i optimalizované geometrie nanostruktur, které jsou vhodné pro další praktické využití.

## **Summary**

This bachelor's thesis deals with deposition of metal nanostructures by EBID. Several deposition parameters are described and it is shown how they influence the process of deposition. The atomic composition of cobalt structures was verified by EDX. Additionally, the optimized geometries of nanostructures for future practical applications are shown as well.

## **Klíčová slova**

kobalt, EBID, depozice, prekurzor, EDX

## **Keywords**

cobalt, EBID, deposition, precursor, EDX

VYROUBAL, O. *Tvorba kobaltových nanoteček pomocí EBID a optimalizace jejich chemického složení a morfologie*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2014. 20 s. Vedoucí Ing. Miroslav Kolíbal, Ph.D.



Prohlašuji, že jsem svou bakalářskou práci *Tvorba kobaltových nanoteček pomocí EBID a optimalizace jejich chemického složení a morfologie* vypracoval samostatně pod vedením Ing. Miroslava Kolíbala, Ph.D., s použitím odborné literatury a dalších informačních zdrojů, které jsou všechny citovány v práci a uvedeny v seznamu použité literatury na konci práce.

30.5.2014

Ondřej Vyroubal



Děkuji Ing. Miroslavu Kolíbalovi, Ph.D. za odborné vedení , cenné rady a čas, který mi věnoval při tvorbě této bakalářské práce. Také děkuji své rodině a přítelkyni za veškerou jejich podporu, kterou mi během mého studia poskytli. Dále děkuji všem, kteří se na této práci jakkoli podíleli.

Ondřej Vyroubal



# Obsah

<b>1 Úvod</b>	<b>3</b>
<b>2 Electron Beam Induced Deposition (EBID)</b>	<b>4</b>
2.1 Interakce elektronového svazku se substrátem . . . . .	5
2.2 Interakce prekursoru se substrátem a elektronovým svazkem . . . . .	7
2.3 Možnosti metody EBID . . . . .	8
<b>3 Experiment</b>	<b>9</b>
3.1 Technické parametry . . . . .	9
3.1.1 Rastrovací strategie . . . . .	9
3.1.2 Parametr Spacing . . . . .	10
3.1.3 Parametr Dwell Time . . . . .	11
3.1.4 Parametr Loop Time a počet opakování rastru . . . . .	12
3.1.5 Proud elektronového svazku . . . . .	13
3.2 Analýza chemického složení . . . . .	14
<b>4 Kobaltové struktury</b>	<b>16</b>
<b>5 Závěr</b>	<b>19</b>
<b>Literatura</b>	<b>20</b>



# 1. Úvod

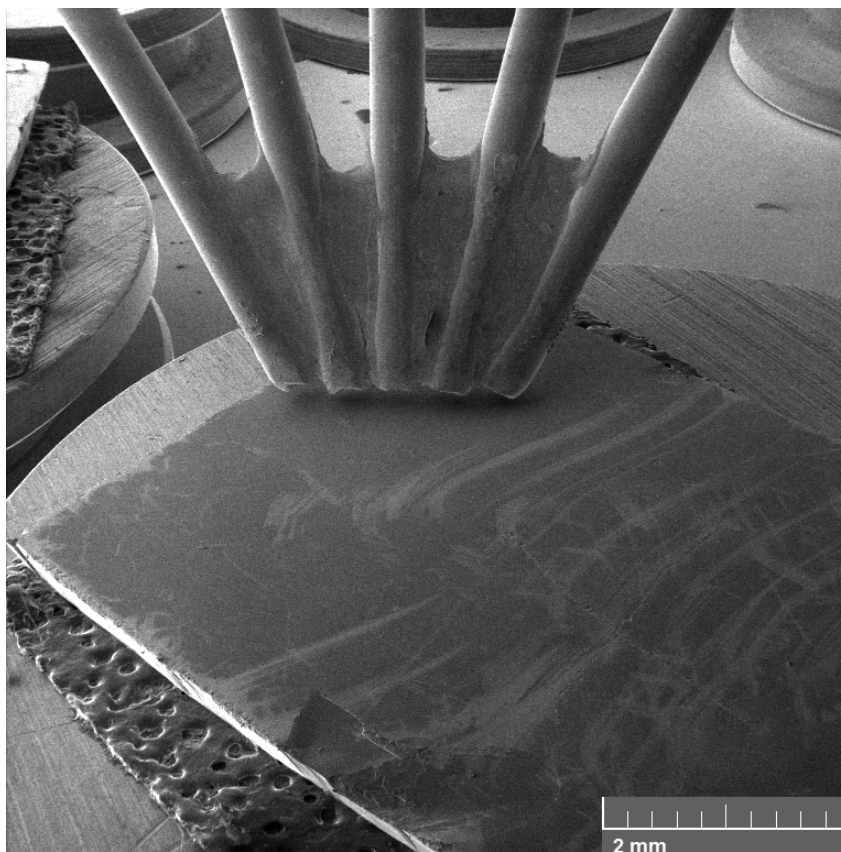
V současné době je neustále kladen důraz na zmenšování součástek a zlepšování technologií používaných v mikroelektronice. Jednotlivé součástky elektronických obvodů mají běžně nanometrové rozměry. Právě příprava a využití nových funkčních principů nanostruktur je aktuálním tématem, kterým se zabývá mnoho vědeckých pracovišť. Jedním z mnoha cílů v této oblasti je zaměření se na nové způsoby uchování paměťových bitů. Ukazuje se, že jednou z cest by mohlo být využití feromagnetických materiálů.

Důvodem k využití právě feromagnetik je jejich vnitřní struktura. Ta se uspořádává do tzv. magnetických domén, což jsou oblasti se stejně orientovanou magnetizací. Pokud vytvoříme z těchto materiálů dostatečně malé objekty, může dojít k vytvoření nových magnetických stavů. Takové nanostruktury pak mohou být tvořeny jedinou magnetickou doménou [1]. Ta může v závislosti na rozměrech struktury představovat tzv. magnetický vír [2, 3]. Uspořádání vírů může dosahovat až čtyř možných konfigurací, kterých by se dalo využít pro uchování informace v logických obvodech. A právě kobaltové nanostruktury určitých rozměrů by měly být vhodné pro udržení stabilních magnetických vírů.

Tato práce se zabývá přípravou kobaltových nanostruktur pomocí metody EBID (z anglického Electron Beam Induced Deposition). Ta je obecně charakterizována jako rychlá a přesná metoda pro přípravu nanometrových struktur. Jednou z jejích výhod je okamžitá analýza depozitů pomocí technologií instalovaných přímo v elektronovém mikroskopu (SEM, TEM, EDX, atd.). Potýká se však s obtížností celkového nastavení procesu a není vhodná k výrobě velkého počtu nanostruktur. V této práci je nejprve popsán princip, jakým nanostruktury vznikají za pomoci elektronového mikroskopu. Tento princip spočívá v interakcích, k nimž dochází během rastrování elektronového svazku po substrátu za přítomnosti plynného prekurzoru. Další kapitola se věnuje praktické tvorbě struktur na elektronovém mikroskopu Tescan LYRA3. Jsou zde popisovány jednotlivé parametry depozice a jejich vliv na růst struktur. Dále jsou zde prezentovány výsledky dosažené s použitým prekurzorem  $\text{Co}_2\text{CO}_8$ .

## 2. Electron Beam Induced Deposition (EBID)

”Electron Beam Induced Deposition” (EBID) je litografická metoda, která umožňuje přípravu struktur na substrátu pomocí fokusovaného elektronového svazku. Rastrováním elektronového svazku po vzorku za přítomnosti molekul plynu je struktura přímo definována a není nutné provádět mnoho kroků jako v případě elektronové litografie. Velikost takových struktur se nejčastěji pohybuje od mikrometrových rozměrů až po jednotky nanometrů. Kromě depozice materiálu je tato technologie vhodná i k lokálnímu leptání struktur. Průběh obou těchto procesů závisí z největší části na parametrech elektronového svazku, substrátu a použitém plynném prekurzoru. Prekurzory nejčastěji patří do skupin metalo-organických ( $C_5H_5Pt(CH_3)_3$  [4]) nebo anorganických sloučenin ( $Co_2CO_8$  [5]). Lokální přísun molekul plynu zajišťuje tzv. ”Gas Injection System” (GIS), jehož koncové trysky připravené nad substrátem jsou zobrazeny na obr. 2.1. Pomocí této technologie jsme schopni vytvářet nejrůznější struktury od tenkých vrstev a 0D struktur až po mikrometrové trojrozměrné objekty. Pokud chceme vysvětlit, jak jsou tyto struktury vytvářeny, musíme se nejprve zaměřit na interakce, které během depozice probíhají a vysvětlit, jakým způsobem tento proces ovlivňují.

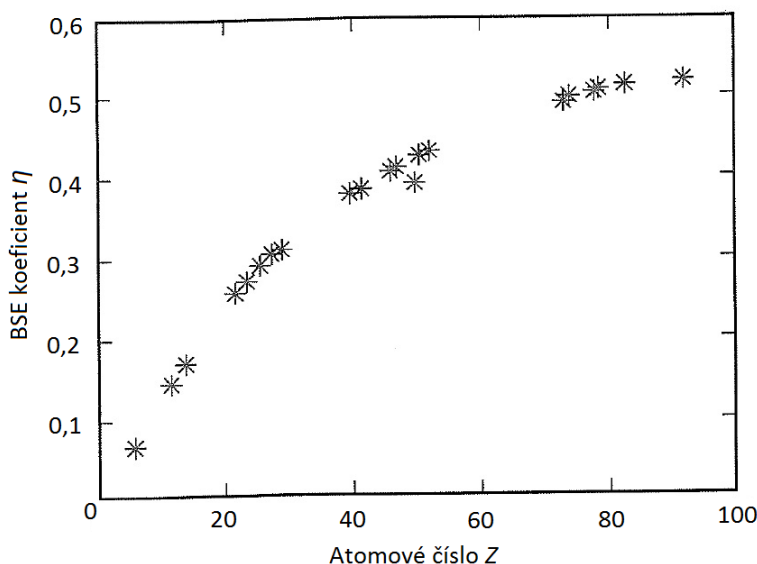


Obrázek 2.1: Trysky GIS, které jsou součástí elektronového mikroskopu Tescan LYRA3.

## 2.1. Interakce elektronového svazku se substrátem

Základem celého procesu je svazek elektronů emitovaný z katody v elektronovém mikroskopu a jejich následná interakce s použitým vzorkem. Primární elektrony, které dopadají na povrch vzorku, se chovají jako negativně nabitě částice interagující s elektrickými poli atomů substrátu. Kladné náboje protonů jsou soustředěny do jader atomů, zatímco záporné náboje elektronů jsou rozprostřeny do slupek kolem jádra [6]. Výsledkem vzájemného působení elektronů a atomů může být několik možných procesů.

Elektrony mohou být vychýleny ze své původní dráhy díky pružným srážkám s atomy, aniž by ztrácely kinetickou energii [6]. Série těchto pružných srážek může zapříčinit, že primární elektron je vychýlen natolik, že opustí vzorek jako zpětně odražený elektron ("backscattered electron", BSE). Obecně považujeme za zpětně odražené elektrony takové elektrony, které mají po opuštění substrátu energii větší než 50 eV [7]. Počet zpětně odražených elektronů závisí na atomovém čísle prvku, z něhož je substrát složen. Pružné srážky jsou tím četnější, čím větší je atomové číslo  $Z$  substrátu. Závislost výtěžku zpětně odražených elektronů na atomovém čísle je zobrazena na obr. 2.2. Tento rozdíl v počtu zpětně odražených elektronů v závislosti na atomovém čísle se ve výsledném obrazu projevuje jako změna kontrastu. Pomocí tohoto signálu jsme tudíž schopni rozlišit oblasti z různých materiálů.



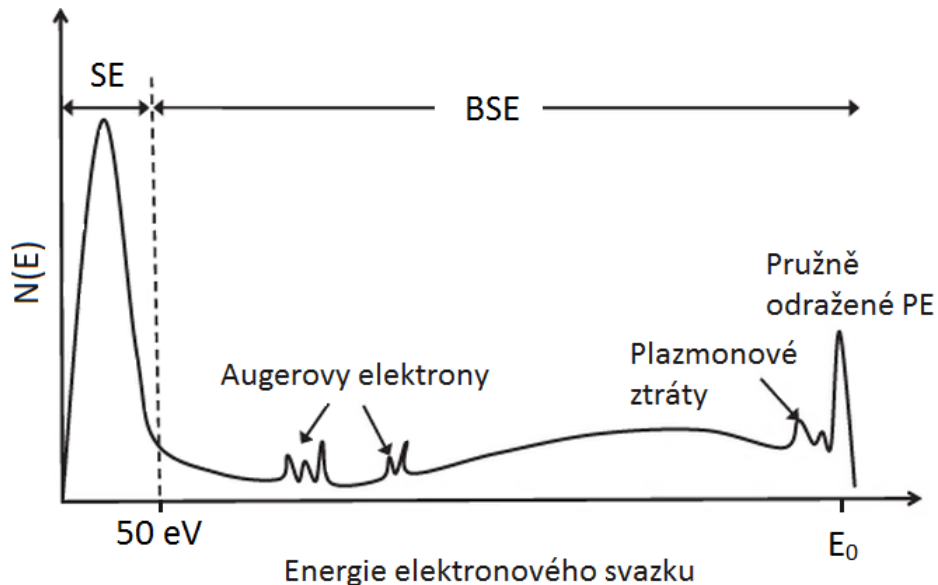
Obrázek 2.2: Závislost koeficientu zpětně odražených elektronů (BSE)  $\eta$  na atomovém čísle  $Z$ . Koeficient BSE  $\eta$  udává poměr počtu BSE k primárním elektronům. Převzato z [6].

Zároveň s pružnými srážkami dochází i k nepružným interakcím. Nepružnými srážkami primární elektron ztrácí postupně svou energii, která je předávána např. elektronům vázaným v atomech. Ve výsledku elektron projde několika atomovými vrstvami, než ztratí celou svou energii nebo je zpětně odražen. Důležitým produktem nepružných srážek jsou tzv. sekundární elektrony (SE), které opouštějí substrát s energií menší, než 50 eV [6]. V případě polovodičového substrátu se jedná o slabě vázané valenční elektrony. Energií pod 50 eV mohou mít i zpětně odražené elektrony, ale jejich zastoupení v tomto intervalu je zanedbatelné. Sekundární elektrony jsou generovány podél celé trajektorie primárních

## 2.1. INTERAKCE ELEKTRONOVÉHO SVAZKU SE SUBSTRÁTEM

elektronů, ale vzhledem k jejich malým energiím jich ze substrátu unikne jen omezené množství a pouze z omezené hloubky. Pokud bychom pracovali s kovovým substrátem, jednalo by se o elektrony z vodivostního pásu. Hloubka, ze které jsou sekundární elektrony vyráženy, závisí na počáteční energii předané nepružnou srážkou, materiálu substrátu a výstupní práci elektronu z daného materiálu [7]. U většiny materiálů platí, že 90 % sekundárních elektronů má energii ležící v intervalu od 0 eV do 10 eV [8], jak je znázorněno na obr. 2.3. Spektrum energií sekundárních elektronů je nezávislé na energii primárního svazku pro energie větší než 100 eV [8]. Avšak jejich počet se s energií primárních elektronů mění. Pokud vezmeme v úvahu vysokoenergetický svazek, primární elektrony procházejí hlouběji do substrátu a tím pádem je větší počet sekundárních elektronů pohlcen v substrátu. Naopak nízkoenergetické primární elektrony interagují s menším objemem substrátu a daleko více sekundárních elektronů je uvolněno blízko povrchu. Pro většinu materiálů platí, že maximum závislosti počtu sekundárních elektronů na energii svazku leží okolo 1 keV [8]. Výše zmíněné typy generovaných elektronů nejsou jedinými výsledky interakcí, které zde probíhají. Může docházet ke generaci fotonů, plazmonů a rentgenového záření, o kterém bude pojednáno v kapitole Analýza chemického složení.

Na procesu depozice se podílí oba typy elektronů, jak sekundární, tak zpětně odražené. Obecně se nedá říct, že by jeden nebo druhý typ převládal během disociačních procesů. V některých vědeckých pracích je dokonce hlavní podíl na disociaci přisuzován i primárním elektronům [10, 11]. Podíl některého typu elektronů na disociaci by tedy měl být ověřován případ od případu, jelikož závisí zejména na disociační energii molekul prekursoru. Ta se nejčastěji pohybuje okolo 100 eV [8].

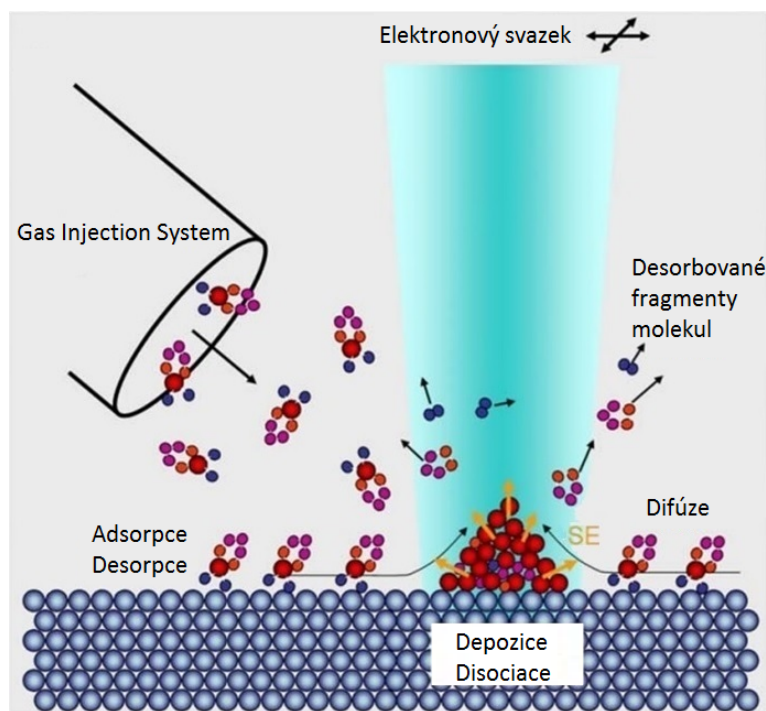


Obrázek 2.3: Spektrum energií SE a BSE. Jsou zde zvýrazněné energie SE, BSE, Augerových elektronů a plazmonových ztrát. Převzato z [9].

## 2.2. Interakce prekursoru se substrátem a elektronovým svazkem

Jak již bylo zmíněno výše, prekursor je dodáván na povrch substrátu pomocí trysek injekčního systému (GIS). Abychom zajistili efektivní přísun molekul, je důležité, aby trysky byly co nejbližší nad povrchem substrátu. Vzájemný úhel mezi tryskami a substrátem hraje také důležitou roli. Pro příliš malé úhly je prekursor rozprostřen na větší plochu a výsledkem je malý tok molekul. Velké úhly zase znemožňují přístup elektronového či iontového svazku do míst s ideálním přísunem plynu.

Molekuly se na povrchu hromadí účinkem vzájemných přitažlivých sil mezi molekulami a substrátem. Jedná se o fyzisorpci nebo chemisorpci. Fyzikální adsorpce je slabá přitažlivá interakce způsobená vlivem van der Waalových sil. Typické energie fyzikálně adsorbovaných molekul se pohybují do 0,5 eV [8]. Zatímco chemisorpce naznačuje vytvoření chemické vazby s povrchem, jejíž energie se pohybuje v jednotkách eV [8]. Pro depozici pomocí EBID je chemisorpce nevhodná, protože by k depozici materiálu docházelo nekontrolovatelně mimo oblasti ozařované elektronovým svazkem. O tom, o jaký typ adsorpce se jedná, rozhoduje kombinace prekursoru, substrátu a teploty.



Obrázek 2.4: Schéma procesů při depozici. Převzato z [8].

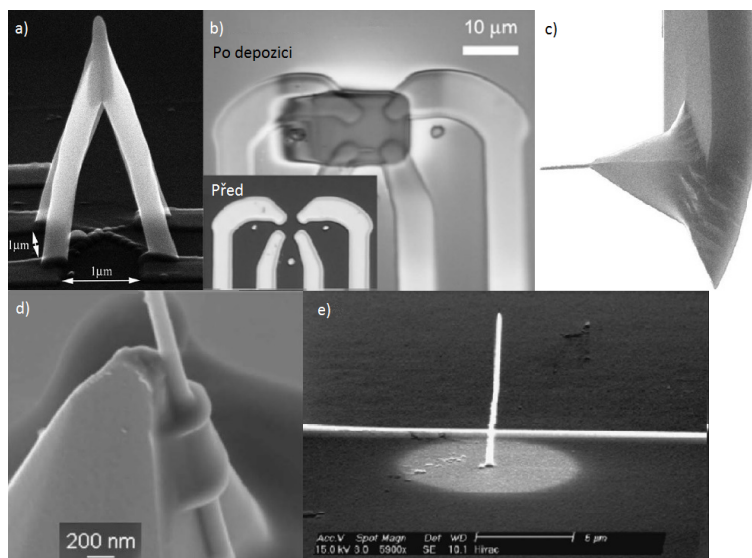
Dalším faktorem, který ovlivňuje průběh depozice, je relaxační doba molekul na povrchu, jinými slovy doba, kterou stráví na povrchu, než desorbují. Větší relaxační doba zvyšuje pravděpodobnost, že dojde k disociaci molekul pomocí primárních, sekundárních či zpětně odražených elektronů. Adsorbovaná molekula nemusí v zásadě setrvat na jednom místě povrchu. Může docházet i k difuzi molekul po povrchu. Tento proces je často srovnáván se samotnou desorpcí. Při desorpci je přerušena vazba mezi povrchem a substrátem, při difuzi tento proces nastává také, ale je okamžitě následován vytvořením nové vazby na přilehlém místě [8]. Sérií těchto procesů je molekula schopna migrovat po povrchu. Schéma depozičních procesů je znázorněno na obr. 2.4.

### 2.3. MOŽNOSTI METODY EBID

Takto chovající se molekuly jsou zároveň ovlivňovány dopadajícím elektronovým svazkem. Disociace je pro depozici nejdůležitější interakcí, avšak může docházet i k desorpci molekul vyvolané elektrony. Pravděpodobnost, že elektron způsobí štěpení molekul na menší fragmenty závisí na jeho energii. Tato pravděpodobnost je obecně vyjádřena jako účinný průřez  $\sigma(E)$ . S touto hodnotou roste i pravděpodobnost, že dojde k disociaci. Pravděpodobnost štěpení adsorbovaných molekul je složitou záležitostí, jelikož závisí na mnoha parametrech, mezi které patří energie vazeb v molekulách, prostředí, ve kterém proces probíhá, nebo i geometrie molekul adsorbovaných na povrch. Stanovení této pravděpodobnosti je spíše předmětem počítačových simulací.

### 2.3. Možnosti metody EBID

Z výše popsaných interakcí je zřejmé, že samotný proces depozice materiálu provází a ovlivňuje mnoho jevů. Jedná se o vlastnosti elektronového svazku, spektrum energií elektronů vyražených ze substrátu, pravděpodobnost disociace molekul elektrony, adsorpce molekul prekurzoru (chemisorpce, fyzisorpce), relaxační doba molekul na substrátu, difuze prekurzoru po povrchu substrátu, pozice injekčních trysek vůči místu depozice, tlak okolního prostředí atd. Všechny tyto faktory zasahují do celého procesu najednou. Navíc jsou tyto faktory na sobě závislé, a protože se během celého procesu mění tvar depositu, tak tato závislost není konstantní. Mnoho těchto faktorů je během experimentu neznámých nebo je nemůžeme kontrolovat a právě jejich souhra a kombinace může vést k nepřehlednému množství výsledků a jevů. Metoda EBID je vhodná k velkému množství aplikací. Příkladem uveďme výrobu 2D i 3D kontaktů v nano- a mikroelektronice, výrobu hrotů pro "Magnetic Force Microscopy" (MFM), výrobu mechanických struktur - uchycení hrotu AFM, výrobu nanodráťů a dále přípravu nanostruktur se zajímavými elektrickými či magnetickými vlastnostmi v závislosti na tvaru, čistotě a velikosti depositu. Několik příkladů je na obr. 2.5.



Obrázek 2.5: a) Spojení čtyř zlatých elektrod 3D kontaktem vytvořeným pomocí EBID [8], b) nakontaktování čtyř zlatých elektrod pomocí obdélníkového depositu [8], c) nadeponovaný hrot pro MFM přímo na cantilever AFM [8], d) nadeponované uchycení nanodráťu ke cantileveru AFM [8], e) ukázka přípravy nanodráťu pomocí EBID [7].

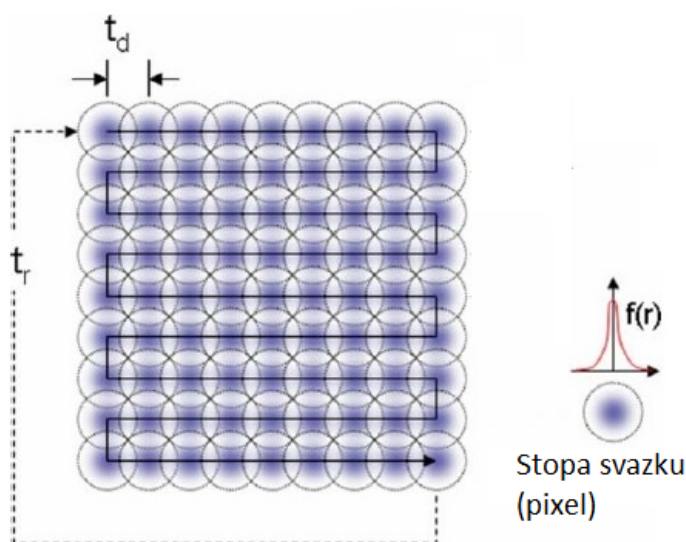
## 3. Experiment

### 3.1. Technické parametry

Tato kapitola se bude zabývat vlivem parametrů depozice na přípravu kovových struktur. Pro demonstraci parametrů poslouží platinové struktury, popřípadě struktury tvořené zbytkovým materiálem v komoře (kontaminací).

#### 3.1.1. Rastrovací strategie

Základní princip rastrování při depozici je totožný s tvorbou obrazu v rastrovacím elektronovém mikroskopu. Takový obraz je rastrován řádek po řádku, a každý je tvořen jednotlivými pixely. Elektronový svazek je při tomto procesu "umisťován" na jednotlivé pixely a těm je následně přiřazena informace o signálu sekundárních a zpětně odražených elektronů. O velikosti jednotlivých pixelů rozhoduje proud elektronového svazku. S růstem proudu se zvyšuje i nejmenší plocha (tzv. "spot size"), na kterou je optika mikroskopu schopná svazek zaostřit. Při vytváření struktur pomocí EBID je tento princip zachován s tím rozdílem, že v oblasti rastrování elektronovým svazkem je již přítomen plynný prekurzor. Dalším rozdílem navíc je možnost měnit způsob, jakým elektronový svazek rastruje v předem definovaném tvaru. Základním parametrem, avšak ne příliš důležitým pro depozici (jak bude ukázáno níže), je trajektorie během rastrování.

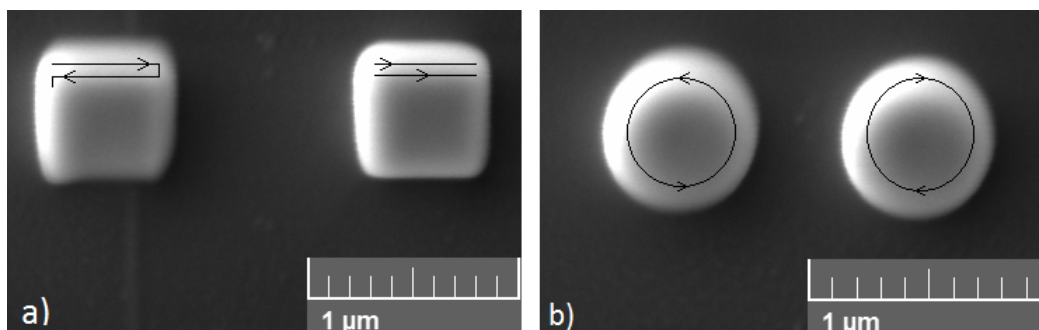


Obrázek 3.1: Teoretické schéma rastrování "zig-zag". Černá čára zobrazuje trajektorii, po které se pohybuje elektronový svazek během depozice. Na každém pixelu svazek setrvává po dobu  $t_d$ . Jednotlivé rastry odděluje čas  $t_r$ . U pixelů je nastaveno překrytí 25%. Převzato z [8].

Na obr. 3.1 je znázorněn tzv. "zig-zag" mód, kdy jsou sousedící řady pixelů skenovány v opačném směru, a celá trajektorie svazku je souvislá. V softwaru u použitého elektronového mikroskopu Tescan LYRA3 je u struktur se čtvercovým základem možnost použít i tzv. "flyback" mód. Ten se oproti způsobu "zig-zag" vyznačuje daleko větším časem depozice, protože jakmile svazek dokončí jednu řadu pixelů, přesune se zpět na začátek další řady. Obr. 3.2 ukazuje, jak se liší struktury nadeponované jednotlivými rastrovacími

### 3.1. TECHNICKÉ PARAMETRY

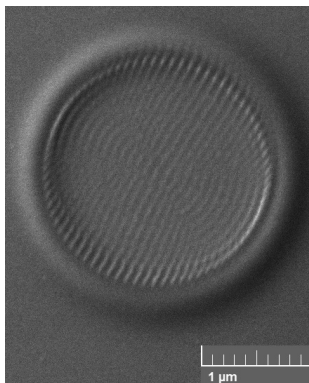
módy. Čtverec, u kterého byl použit "flyback" mód, se jeví ostřeji než struktura připravená "zig-zag" rastrováním. Možnost takového nastavení ovšem chybí u struktur s kruhovým tvarem. U takových struktur se svazek pohybuje po spirále od okraje do středu s možností pohybu ve směru i proti směru hodinových ručiček. Vliv směru rastrování na výsledný depozit u kruhových struktur nebyl během experimentu zaznamenán, jak je patrné z obr. 3.2b).



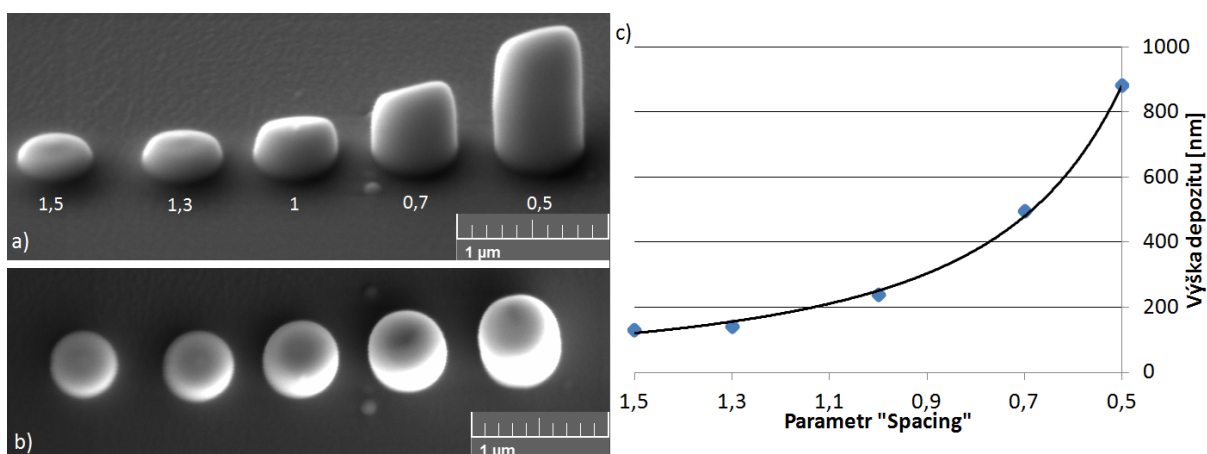
Obrázek 3.2: a) Experimentální porovnání rastrovacích módů "zig-zag" (nalevo) a "flyback" (napravo) u čtvercových struktur, b) Experimentální porovnání rastrovacích módů ve směru hodinových ručiček a proti směru hodinových ručiček. Při depozici byly použity tyto parametry: urychlovací napětí 5 kV, proud 790 pA, parametr "spacing": 0,7, parametr "dwell time": 0,5  $\mu$ s, 50 000 rastrů.

#### 3.1.2. Parametr Spacing

Teoretický model na obr. 3.1 předpokládá, že stopa elektronového svazku má gaussovské rozdělení intenzity. S tím je úzce spojená možnost nastavení překryvu jednotlivých pixelů, což se děje pomocí parametru "spacing". Tímto nastavením jsme schopni jednotlivým strukturám přisoudit jinou hustotu pixelů na plochu. Obr. 3.3 ukazuje plošné rozložení pixelů u depozitu vzniklého disociací zbytkových molekul v komoře elektronového mikroskopu. U této struktury byl použit dvojnásobný "spacing", jinými slovy, mezi jednotlivými pixely je mezera velikosti stopy svazku. Počet pixelů na plochu závisí kvadraticky na hodnotě parametru "spacing". Na obr. 3.4 je uvedeno, jak tento parametr ovlivňuje výšku depozitu, zatímco ostatní parametry byly ponechány stejné. U struktur s hodnotou parametru "spacing" větším než 1 je zmenšena celková plocha, na které může docházet k disociaci molekul prekursoru, což má za následek, že u takovýchto struktur je nadeponováno méně materiálu. V opačném případě se jednotlivé pixely překrývají a právě tato plocha překryvu je rastrována dvojnásobně. V důsledku toho jsou pak takové struktury daleko vyšší, narůstá u nich ovšem celkový depoziční čas. Pro zachování stejné doby je třeba upravit ostatní parametry. Naměřená závislost (obr. 3.4c)) ukázala, že výška depozitu nezávisí pouze na počtu pixelů (kvadratická závislost), ale do její hodnoty promlouvají i ostatní podmínky



Obrázek 3.3: Ukázka plošného rozložení pixelů u kruhové struktury. Hodnota parametru "spacing" je 2, tj. mezi jednotlivými pixely je mezera velikosti pixelu.

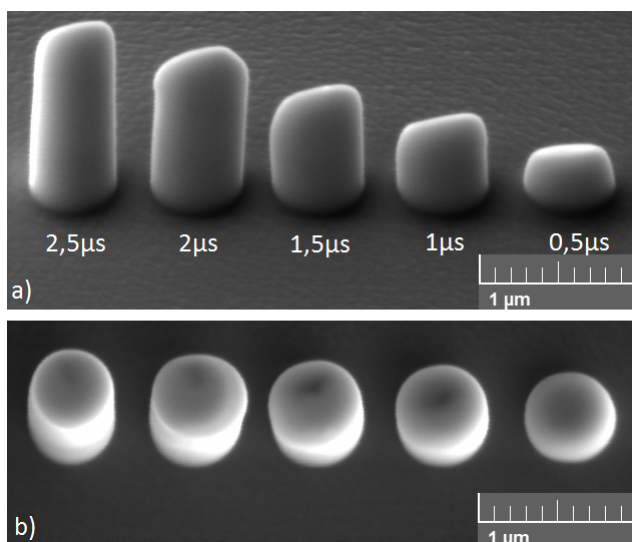


Obrázek 3.4: Experimentálně zjištěná závislost výšky depositu Pt na parametru "spacing". Pohled a) pod úhlem 55°, b) shora. c) Naměřená závislost výšky depositu na parametru "spacing" zanesená do grafu (modře). Závislost je proložena mocninou funkcí (černě) a klesá s počtem pixelů téměř kvadraticky ( $y = x^{-1,8}$ ). Použité parametry: urychlovací napětí 5 kV, proud 380 pA, 100 000 rastrů, "dwell time": 0,5  $\mu$ s, parametr "spacing": viz obr. 3.4a, parametr "loop time": 10  $\mu$ s.

### 3.1.3. Parametr Dwell Time

Dále jsme schopni nastavit čas, po jakou dobu elektronový svazek setrvá na každém pixelu. Tento čas nazýváme "dwell time" a s jeho zvětšováním roste i pravděpodobnost, že dojde disociaci molekul prekurzoru. Taková závislost je zachycena na obr. 3.5, kde byl měněn "dwell time" od 0,5  $\mu$ s do 2,5  $\mu$ s. Výška struktur roste s parametrem "dwell time" do doby, dokud nedojde k příliš velké spotřebě molekul prekurzoru a GIS nestačí plyn dodávat. V takovém případě přestane být závislost výšky depositu na parametru "dwell time" lineární. Ideální teoretická hodnota parametru "dwell time" je nižší než relaxační doba molekul na povrchu substrátu [7].

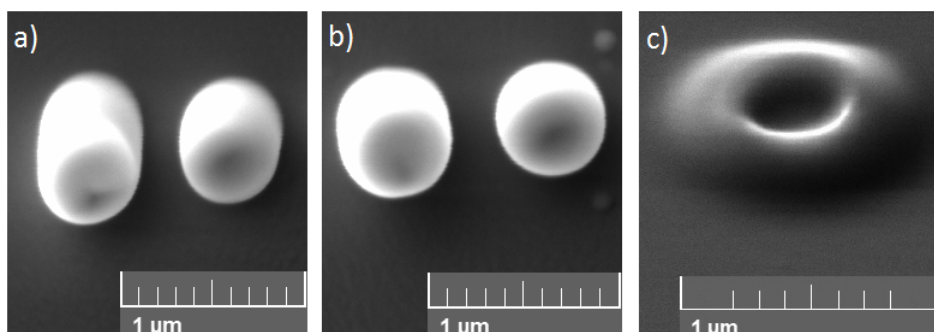
### 3.1. TECHNICKÉ PARAMETRY



Obrázek 3.5: Experimentálně zjištěná závislost výšky depositu na parametru "dwell time". Pohled a) pod úhlem 55°, b) shora. Použité parametry během depozice: urychlovací napětí 5 kV, proud 380 pA, "loop time": 200 μs, "spacing": 1, 100 000 rastrů, "dwell time": viz obr. 3.5a.

#### 3.1.4. Parametr Loop Time a počet opakování rastru

Další veličinou, která je úzce spojená s parametrem "dwell time", je tzv. "loop time". Ten udává čas, který odděluje jednotlivé skeny. Počet rastrů se u jedné struktury pohybuje většinou v řádu tisíců a sta tisíců a obecně platí, že čím více rastrů, tím vyšší struktura ve výsledku bude. Pokud pracujeme s velkým parametrem "dwell time" a struktura není ideálně zásobovaná molekulami prekursoru (nedochází k rovnoměrnému růstu), zvětšení parametru "loop time" způsobí, že molekuly mají dostatek času difundovat po celé ploše struktury. Obr. 3.6c) ukazuje strukturu, během jejíž depozice docházelo k velké spotřebě molekul a většina z nich byla rozložena nebo desorbována z povrchu již na okraji, tj. byla omezena difúze po povrchu struktury. Dalším pozorovaným jevem, spojeným s parametrem "loop time", byla korekce šikmého růstu struktur. Na obr. 3.4b) a 3.5b) je vidět, že vyšší struktury se během depozice odklonily od kolmého směru růstu. Ukázalo se, že zvětšením parametru "loop time" můžeme tento jev zmírnit nebo úplně odstranit, jak je viditelné na obr. 3.6.



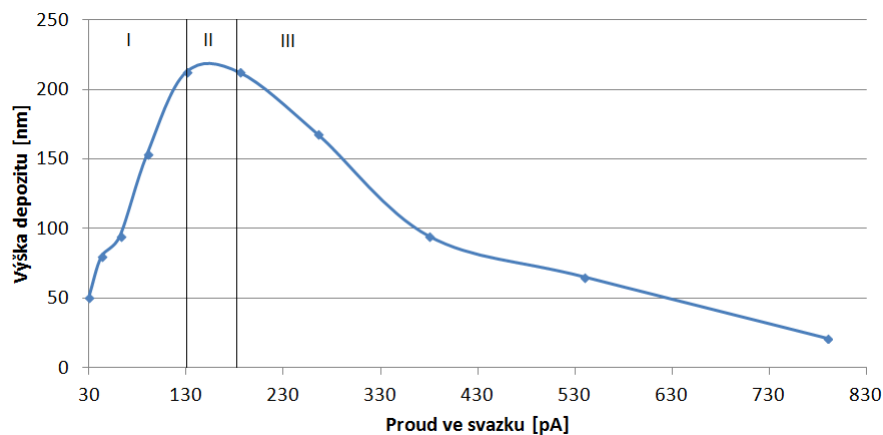
Obrázek 3.6: a) Struktury s viditelným odklonem růstu od kolmého směru. Parametr "spacing": 0,5 (nalevo) a 0,7 (napravo), parametr "loop time": 10 μs. b) Zmírnění šikmého růstu zvětšením parametru "loop time": 500 μs. c) Ukázka omezení difúze molekul po povrchu struktury. K depozici dochází pouze na okraji struktury.

### 3.1.5. Proud elektronového svazku

Nastavení velikosti proudu svazku souvisí se všemi výše zmíněnými parametry. Jeho hodnota udává velikost jednotlivých pixelů během rastrování a počet elektronů podílejících se na disociaci prekursoru. Proces depozice můžeme v závislosti na proudu charakterizovat třemi různými situacemi. U malých proudů bude docházet k pomalému růstu struktur, protože elektronů ve svazku je málo, což snižuje pravděpodobnost, že dojde k disociaci prekursoru. Taková depozice je tedy limitována počtem interakcí elektron-prekursor. Pokud budeme dále zvětšovat proud, dojde k saturaci, kdy dosáhneme optimální kombinace ostatních parametrů s použitým proudem. V takovém případě dochází k největší rychlosti depozice. Použitím většího proudu se ovšem začne spotřebovávat prekursor na povrchu rychleji, než jej GIS stačí dodávat. Rychlost depozice tedy opět klesá a je tentokrát limitována rychlostí difúze molekul po povrchu. Na obr. 3.7 byla ověřena závislost depozičních režimů na velikosti proudu.



Obrázek 3.7: Připravené 3D kvádry o rozměrech 400 nm x 400 nm. Použité parametry depozice: urychlovací napětí 5 kV, hodnoty proudu v obrázku, "dwell time": 0,5  $\mu$ s, parametr "spacing": 0,7, 30 000 rastrů, parametr "loop time": 10  $\mu$ s.



Obrázek 3.8: Závislost výšky Pt depozitů na proudu ve svazku. V oblasti I je závislost rostoucí a výška struktur roste s počtem interakcí elektron-prekursor. V oblasti II dochází k saturaci, tj. pro dané podmínky obdržíme největší rychlost depozice. V oblasti III dochází ke zpomalení růstu z důvodu velké spotřeby prekursoru v místě depozice.

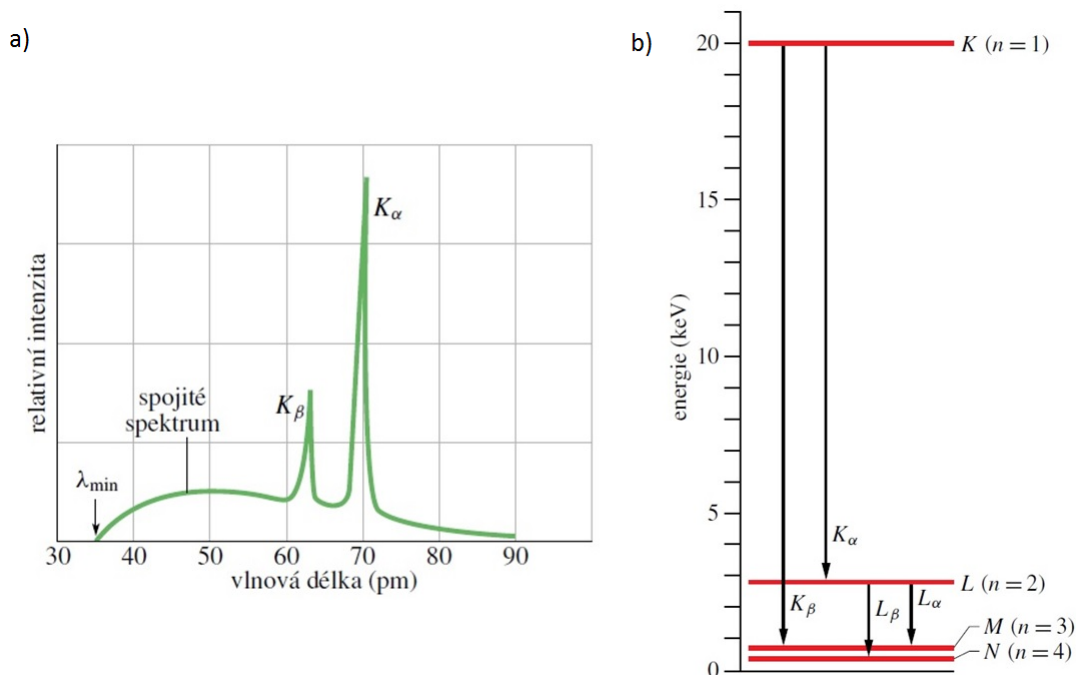
### 3.2. Analýza chemického složení

Nedílnou součástí vytváření struktur pomocí EBID je následná analýza chemického složení těchto struktur. Signál zpětně odražených elektronů nám sice umožňuje zobrazit oblasti s různým atomovým číslem, avšak taková informace je většinou nedostačující. Vytvořené struktury mohou mít různé procentuální zastoupení požadovaného prvku v závislosti na parametrech depozice. Často používanou metodou v elektronových mikroskopech je tzv. "Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy" (EDX, EDS). V principu se jedná o detekci rentgenového záření, které je generované dopadajícím vysokoenergetickým elektronovým svazkem.

V kap. 2.1 byl popsán princip, jakým jsou získávány sekundární elektrony. Ovšem nepružné interakce primárních elektronů mohou způsobit i zářivé přechody emitující světlo v oblasti rentgenových vlnových délek. Interakce primárních elektronů s elektrickými poli atomů vzorku způsobí, že primární elektrony jsou podél své trajektorie zpomalovány. Ztráta energie  $\Delta E$  během takového zpomalení je následně vyzářena jako foton. Energii tohoto fotonu vyjádříme jako:

$$\Delta E = hf, \quad (3.1)$$

kde  $h$  je Planckova konstanta a  $f$  frekvence elektromagnetického záření. Tyto interakce jsou náhodné a při každé srážce může primární elektron ztratit libovolnou energii. Výsledkem těchto událostí je spojité rentgenové spektrum zobrazené na Obr. 3.9. Toto spojité rentgenové spektrum je často označováno jako brzdné záření.



Obrázek 3.9: a) Spojité rentgenové spektrum s vyznačenými charakteristickými čarami atomu molybdenu. b) Schéma dovolených přechodů v atomu molybdenu. Převzato z [12].

Jeho významnou charakteristikou je existence minimální vlnové délky, která se ve spektru může objevit. Tato minimální vlnová délka odpovídá události, při které primární elektron ztratí celou svou počáteční energii najednou. Její hodnota závisí pouze na energii

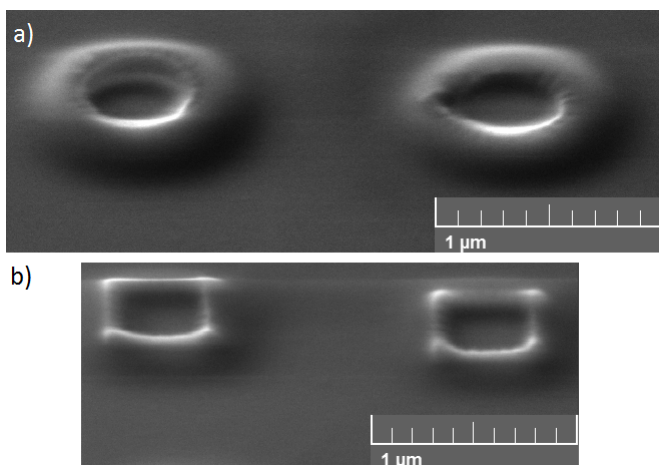
primárních elektronů. Pro její výpočet zaměníme ve vztahu 3.1 změnu energie elektronu za počáteční hodnotu primárních elektronů:

$$E_{PE} = hf = hc/\lambda_{\min}. \quad (3.2)$$

Na obr. 3.9 jsou viditelné i významné píky s větší intenzitou než brzdné záření. Jedná se o události, kdy primární elektron interaguje s elektrony z vnitřních slupek atomů vzorku. V takovém případě je vnitřní elektron z atomu vyražen a primární elektron ztrácí energii  $E_V$ , která odpovídá vazebné energii elektronu v atomu. Vyražený elektron opouští atom s kinetickou energií v rozmezí od eV do několika keV. Atom je mezitím ponechám ve vzbuzeném stavu s chybějícím vnitřním elektronem. Následně se atom vrátí do základního stavu skrze omezený počet povolených přechodů, kdy elektrony z vnějších slupek zaplní vzniklou díru. Energie přechodů elektronů mezi jednotlivými slupkami jsou ostře definovány a jejich charakteristické hodnoty odpovídají jednotlivým prvkům. Stejně tak jsou charakteristické i rozdíly energií mezi jednotlivými slupkami. Přebytek energie může být během relaxace do základního stavu uvolněn dvěma způsoby. V prvním případě je energie odpovídající danému přechodu předána jinému elektronu, který opustí atom se specifickou energií. V tomto případě se jedná o Augerův jev, resp. Augerovy elektrony. Tento jev je využíván v Augerově elektronové spektroskopii, nejčastěji k analýze povrchových vrstev. Druhým způsobem, jakým atom uvolní přebytečnou energii, je charakteristický rentgenový proces, kdy je energie uvolněna jako foton o vysoké energii. Významné píky v získaném rentgenovém spektru potom tvoří tzv. charakteristické rentgenové spektrum materiálu vzorku. Na Obr.5 jsou dva píky označeny symboly  $K_\alpha$  a  $K_\beta$ . Každý z nich odpovídá jinému energiovému přechodu. Primární elektron nejprve vyrazí elektron ze slupky s hlavním kvantovým číslem  $n = 1$  (K-slupka) a vytvoří zde díru. Pokud tuto vzniklou díru zaplní elektron ze slupky s  $n = 2$  (L-slupka), nazveme tento přechod  $K_\alpha$ . V případě, že je díra zaplněna elektronem ze slupky s  $n = 3$  (M-slupka), řekneme, že se jedná o přechod  $K_\beta$ . Ve skutečnosti je situace komplikovanější, protože vnější slupky L a M jsou dále rozděleny do podslupek s navzájem blízkými energiemi. Právě toto charakteristické záření se používá pro určení prvkového složení vzorku.

## 4. Kobaltové struktury

Tato kapitola se bude zabývat přípravou, optimalizací tvaru a analýzou chemického složení kobaltových struktur. K tomu byl do elektronového mikroskopu Tescan LYRA3 nainstalován prekursor  $\text{Co}_2\text{CO}_8$ . Během testování depozice kobaltu ovšem nedocházelo k pozitivním výsledkům. Růst kobaltových struktur byl velmi pomalý a nedařilo se zajistit, aby byly struktury deponovány rovnoměrně. Obr. 4.1 znázorňuje, jaké struktury byly vytvářeny během testování. K depozici docházelo pouze na okrajích struktur a zároveň výšky depozitů byly, vzhledem k velkým depozičním časům, velmi malé.

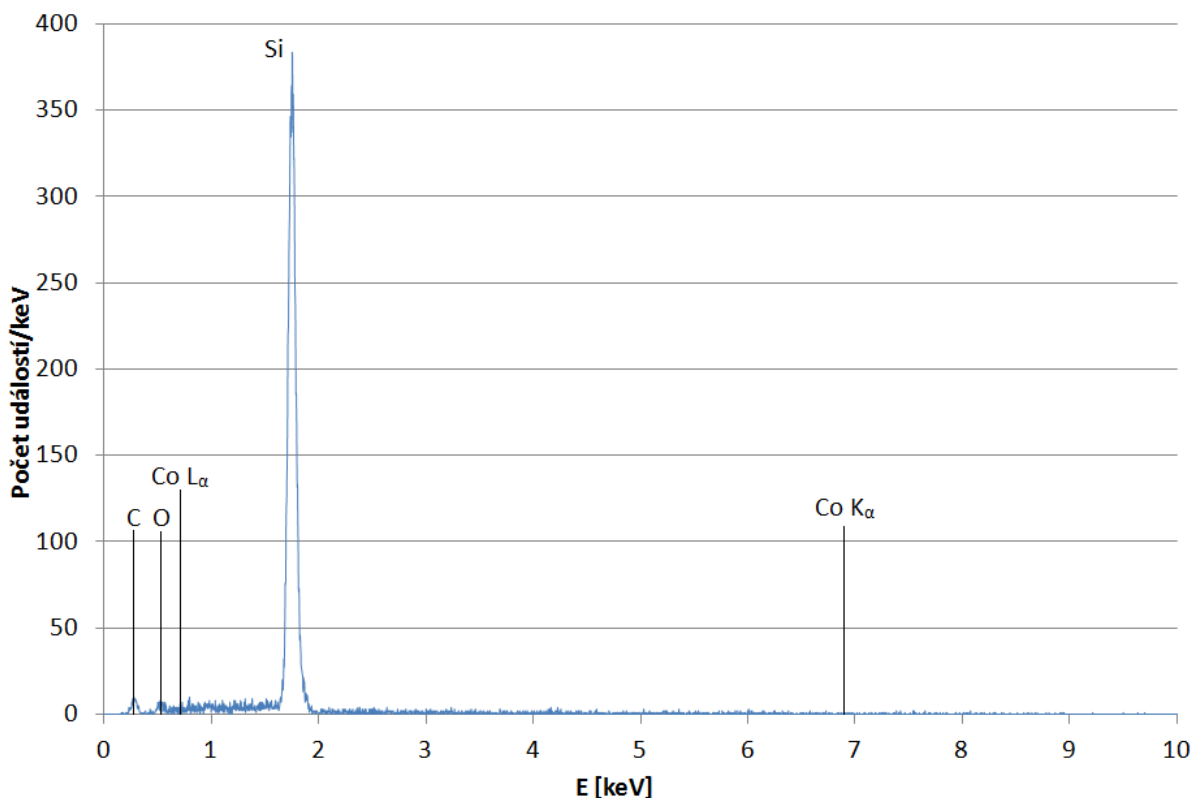


Obrázek 4.1: a) Kruhové struktury nadeponované během testování kobaltového prekursoru, b) čtvercové struktury připravené během testování kobaltového prekursoru. V obou případech bylo následně zjištěno, že nadeponovaný materiál je převážně uhlík ze zbytkových plynů v komoře.

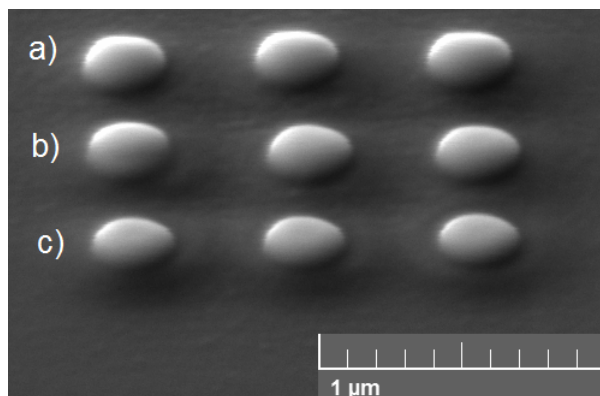
Již krátce po instalaci bylo navíc zaznamenáno, že při otevření trysek GIS nedochází k růstu tlaku v komoře elektronové mikroskopu. Takový jev naznačuje, že z rezervoáru proudí do komory jen velmi malé nebo žádné množství prekursoru. Pro ověření byly připravené struktury podrobeny analýze EDX, která potvrdila, že se v připravených strukturách kobalt nevyskytuje. Na Obr. 4.2 je naměřené spektrum energií během analýzy EDX se zvýrazněnými pozicemi charakteristických čar kobaltu  $K_\alpha$  a  $L_\alpha$ . Nadeponované struktury byly ve výsledku tvořeny depozitem ze zbytkové atmosféry v komoře elektronového mikroskopu, převážně tedy uhlíkem. Možným důvodem této technické závady mohlo být zahřívání jednotlivých částí GIS, které by vedlo k ucpání některé z trysek následkem depozice prekursoru.

Kobaltové struktury tedy nebylo možné během experimentu připravit. Nicméně díky znalostem získaným během studia jednotlivých parametrů depozice byly připraveny platinové struktury s požadovanou geometrií. Cílem bylo vytvořit disky o průměrech v řádu stovek nanometrů. Dále pak optimalizovat proces depozice tak, aby struktury měly tvar kulového vrchlíku. Obr. 4.3 ukazuje nadeponované platinové struktury s různě zaoblenými povrchy. Přesný tvar depozitu by bylo vhodné ověřit např. metodou AFM, což se ale z časových důvodů nepodařilo. Dále na obr. 4.4 a obr. 4.5 jsou nadeponované platinové disky o průměrech 200 nm, resp. 600 nm. Tyto disky byly nadeponovány pomocí urychlovacího napětí 5 kV a proudu 380 pA. Dále byl použit malý parametr "dwell time" (0,5 µs) spolu s hodnotou parametru "spacing": 0,7, která odpovídá 30% překrytí pixelů. Zároveň byl

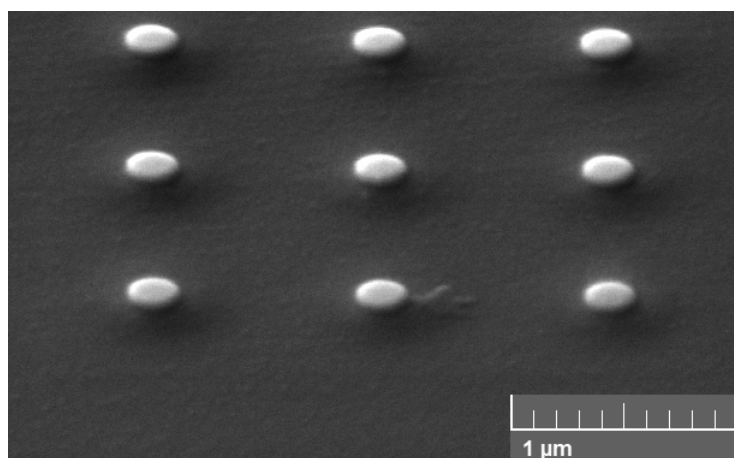
zvýšen parametr "loop time", aby nedocházelo k rozmazání struktur. Různá výška disků byla regulována pomocí počtu rastrů.



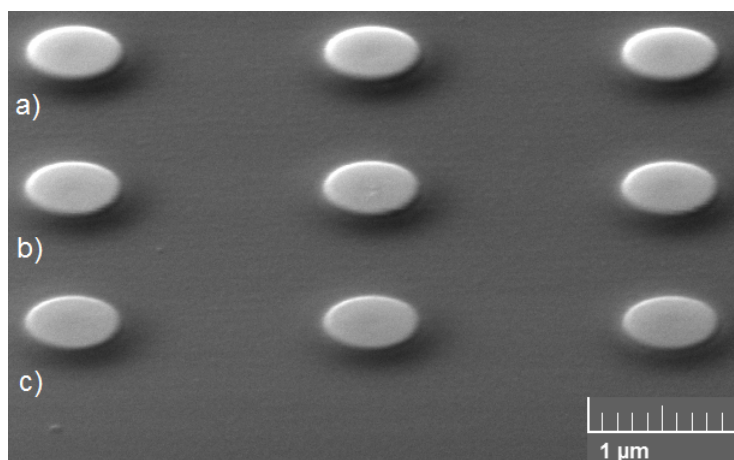
Obrázek 4.2: Analýza EDX provedená u struktur na Obr. 4. Depozity byly tvořeny převážně uhlíkem a kyslíkem. Nejvíce signálu pochází ze substrátu (pík křemíku). Je vidět, že na místech, kde byly očekávány píky Co, nebyl naměřen žádný signál.



Obrázek 4.3: Připravené platinové struktury s různou mírou zakřivení povrchu. Průměr struktur je 200 nm. Parametry depozice: urychlovací napětí 5 kV, proud 380 pA, parametr "spacing": 0,7, parametr "dwell time": 0,5  $\mu$ s, parametr "loop time": 300  $\mu$ s, počet rastrů v řadě a) 35 000, b) 30 000, c) 25 000.



Obrázek 4.4: Připravené platinové disky s průměrem 200 nm. Parametry depozice: urychlovací napětí 5 kV, proud 380 pA, parametr "spacing": 0,7, parametr "dwell time": 0,5  $\mu$ s, parametr "loop time": 300  $\mu$ s, počet rastrů 9 000.



Obrázek 4.5: Připravené platinové disky s průměrem 600 nm. Parametry depozice: urychlovací napětí 5 kV, proud 790 pA, parametr "spacing": 0,7, parametr "dwell time": 0,5  $\mu$ s, parametr "loop time": 500  $\mu$ s, počet rastrů v řadě a) 11 000, b) 9 000, c) 7 000.

## 5. Závěr

Tato bakalářská práce se zabývala depozicí kovových nanostruktur metodou EBID. Motivací k vytvoření kobaltových nanostruktur je modernizace technologie uchování paměťových bitů v počítačích. Konkrétní princip spočívá v udržení stabilních magnetických vírů ve vytvořených nanostrukturách. Cílem bylo se seznámit s touto technologií přípravy nanostruktur, zjistit, které parametry ovlivňují depozici a vytvořit kobaltové struktury o předem dané geometrii.

V práci byly vysvětleny jevy, které během depozice nastávají. Nejprve byly popsány interakce elektronového svazku se substrátem. Produkty těchto interakcí, sekundární a zpětně odražené elektrony, se následně podílí na depozici materiálu z plynného prekursoru. Dále bylo popsáno chování prekursoru na substrátu a jeho interakce s elektronovým svazkem. Ve třetí kapitole jsou popsány jednotlivé parametry depozice a ukázán jejich vliv na tvorbu depozitů. Základem celého procesu je způsob rastrování elektronového svazku po substrátu. Existuje několik možných trajektorií elektronového svazku ("zig-zag", "fly-back", spirálovitý pohyb) během rastrování, jejich vliv však nebyl pro tvorbu struktur zásadní. Samotné rastry se ovšem skládají z jednotlivých pixelů, u kterých jsme schopni nastavovat jejich vzájemné překrytí (parametr "spacing"). Na daném rozměru jsme tedy schopni měnit hustotu pixelů. Bylo zjištěno, že se zvětšováním počtu pixelů na plochu roste výška depozitu téměř kvadraticky. Podobný vliv na růst struktur měl čas, který elektronový svazek setrvá na jediném pixelu (parametr "dwell time"). S jeho zvětšováním roste i pravděpodobnost, že dojde k disociaci prekursoru a následné depozici. U něj se závislost jevila spíše lineární, tj. výška depozitu rostla úměrně s parametrem "dwell time". Každý proces depozice, během kterého je struktura vytvářena, se běžně sestává z několika tisíc opakování jednotlivých rastrů. S tím je spojena možnost nastavení doby mezi jednotlivými rastry (parametr "loop time"). Bylo zjištěno, že jeho pomocí jsme schopni téměř eliminovat šikmý růst depozitu. Dalším důležitým faktorem je proud elektronového svazku. Na různých hodnotách proudu byly ukázány jednotlivé režimy depozice. V prvním jsou používány malé proudy a depozice je omezena počtem interakcí SE a BSE s molekulami prekursoru. Následně dochází k saturaci, tj. optimální kombinaci parametrů, a rychlost růstu je největší. Další zvětšování proudu začne snižovat přísun molekul pomocí difúze po povrchu a rychlost depozice začíná opět klesat. Veškeré experimenty v této kapitole byly prováděny s prekurzorem vhodným pro depozici platiny. Na závěr třetí kapitoly byl vysvětlen způsob jakým probíhá analýza rentgenovou spektroskopií EDX.

Čtvrtá kapitola se zabývala hlavním cílem práce, tedy vytvořením a optimalizací kobaltových struktur. Tento cíl se z technických důvodů nepodařilo naplnit. Již během testování Co prekursoru docházelo k velmi pomalému růstu depozitů. Zároveň nedocházelo k nárůstu tlaku v komoře při otevření trysek GIS. Depozity vytvořené během testování byly analyzovány pomocí EDX a zjistilo se, že jsou tvořeny převážně uhlíkem. Ve výsledku tedy nejpravděpodobněji došlo k ucpání některé z trysek GIS vlivem depozice materiálu. V závěru byly za pomoci platiny vytvořeny disky, jejichž geometrie by u kobaltu měla být vhodná k udržení stabilních magnetických vírů. Další postup v experimentu bude spočívat ve zprovoznění přísunu Co prekursoru do elektronového mikroskopu a vytvoření kobaltových nanostruktur s požadovanou geometrií. U těchto struktur bude zjištěn vliv výše popsaných parametrů na procentuální zastoupení kobaltu. Dále proběhne měření výskytu magnetických domén v připravených strukturách pomocí MFM (Magnetic Force Microscopy).

# Literatura

- [1] URBÁNEK, Michal a Jiří SPOUSTA: Magnetické víry přicházejí: umíme počítat do dvou, naučíme se počítat do čtyř?: Magnetic vortices are coming: we know how to count to two, shall we learn to count to four? *Československý časopis pro fyziku*, 2013, roč. 2013, č. 4, s. 211-213.
- [2] STREUBEL, Robert, Volodymyr P. KRAVCHUK, Denis D. SHEKA, Denys MAKAROV, Florian KRONAST, Oliver G. SCHMIDT a Yuri GAIDIDEI: Equilibrium magnetic states in individual hemispherical permalloy caps. *Applied Physics Letters*, 2012, vol. 101, no. 13, s. 132419. ISSN 0003-6951.
- [3] CHUNG, S.-H., R. D. MCMICHAEL, D. T. PIERCE a J. UNGURIS: Phase diagram of magnetic nanodisks measured by scanning electron microscopy with polarization analysis. *Physical Review B*, 2010, vol. 81, no. 2, s. 024410. ISSN 1098-0121.
- [4] BEAULIEU, D., et al.: Influence of process variables on electron beam chemical vapor deposition of platinum. *Journal of Vacuum Science and Technology B*, 2005, vol. 23, no. 5, s. 2151-2159. ISSN 0734-211X.
- [5] FERNÁNDEZ-PACHECO, A., et al.: Magnetotransport properties of high-quality cobalt nanowires grown by focused-electron-beam-induced deposition. *Journal of Physics D: Applied Physics*, January 2006, vol. 42, no. 5, s. 055005. ISSN 0022-3727.
- [6] GOLDSTEIN, Joseph I., Charles E. LYMAN, Dale E. NEWBURY, Eric LIFSHIN, Patrick ECHLIN, Linda SAWYER, David C. JOY, Joseph R. MICHAEL: *Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis*. 3rd ed. New York: Kluwer, 2003. ISBN 0-306-47292-9.
- [7] VAN DORP, W. F. a C. W. HAGEN: A critical literature review of focused electron beam induced deposition. *Journal of Applied Physics*, October 2008, vol. 104, no. 8, s. 081301. ISSN 0021-8979.
- [8] UTKE, I., et al.: Gas-assisted focused electron beam and ion beam processing and fabrication. *Journal of Vacuum Science and Technology B*, Jul/Aug 2008, vol. 26, no. 4, s. 1197-1276. ISSN 1071-1023.
- [9] BELL, David C. a Natasha. ERDMAN: *Low voltage electron microscopy: principles and application*. Chichester: John Wiley Sons Ltd, 2013. ISBN 978-1-119-97111-5.
- [10] FOWLKES, J. D., S. J. RANDOLPH a P. D. RACK: Growth and simulation of high nanopillars by primary and secondary electron-induced deposition. *Journal of Vacuum Science and Technology B*, 2005, vol. 23, no. 6, s. 2825. ISSN 2166-2746.
- [11] FISCHER, M., et al.: Direct-write deposition with a focused electron beam. *Microelectronic Engineering*, April-September 2006, vol. 83, no. 4-9, s. 784-787. ISSN 0167-9317.
- [12] HALLIDAY, David, Robert RESNICK, Jearl WALKER: *Fyzika: vysokoškolská učebnice obecné fyziky*. 1. české vyd. V Brně: Prometheus, 2006. Překlady vysokoškolských učebnic (VUTIUM). ISBN 80-214-1868-0.