

Jakub Mateusz Jurczyk

Katedra Fizyki Ciała Stałego

## Streszczenie pracy doktorskiej pt. „Study of novel precursors for Focused Electron Beam Induced Deposition of Metal Nanowires”

Współczesny rozwój nanotechnologii stworzył potrzebę wprowadzenia godnych zaufania i powtarzalnych metod tworzenia struktur w nanoskali. Depozycja zogniskowaną wiązką elektronów (ang. Focused electron beam induced deposition – FEBID) to metoda nanostrukturyzacji pozwalająca na bezmaskową depozycję trójwymiarowych struktur z rozdzielczością poniżej 20 nm, sięgającą nawet pojedynczych nanometrów. Prosta idea i wszechstronność to główne zalety FEBIDu, dzięki którym znalazł on zastosowanie na wielu różnych polach, włączając w to nanomagnetyzm, plazmonikę, budowę nanoczuJNIków lub końcówek do próbników w mikroskopach ze skanującą sondą oraz do naprawy masek używanych w fotolitografii. Pomimo jej zalet i wielu zastosowań stawia ona wciąż wiele wyzwań związanych z depozycją zogniskowaną wiązką elektronów. Do najważniejszych problemów do rozwiązania należą niska czystość depozytów, mająca swoje źródło w używaniu metaloorganicznych (lub organometalicznych) związków do depozycji metali, oraz tzw. proximity effects (efekty bliskości), obniżające rozdzielczość z jaką można nakładać depozyty.

Ta praca doktorska próbuje odpowiedzieć na wyzwania FEBIDu przez pokazanie rezultatów systematycznych badań różnych związków metaloorganicznych jako potencjalnych prekursorów do depozycji wiązką elektronów. Pochodzą one z trzech grup kompleksów: karboksylanów srebra  $\text{Ag}_2(\mu\text{-O}_2\text{CC}(\text{Me})_2\text{Et})_2$ ,  $\text{Ag}_2(\mu\text{-O}_2\text{C}^t\text{Bu})_2$ ,  $\text{Ag}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCF}_3)_2$ ,  $\text{Ag}_2(\mu\text{-O}_2\text{CC}_2\text{F}_5)_2$ ,  $\text{Ag}_2(\mu\text{-O}_2\text{CC}_3\text{F}_7)_2$ , heteroleptycznych kompleksów rutenowych  $\text{C}_3\text{H}_5(\text{CO})_3\text{Br}$ ,  $\text{Ru}(\text{CO})_4\text{Br}_2$  oraz halogenowanych N-heterocyklicznych karbenów złota  $\text{Au}(\text{NHC})\text{Me}_2\text{Cl}$ ,  $\text{Au}(\text{NHC})\text{Et}_2\text{Cl}$ . Skład chemiczny depozytów wytworzonych przy pomocy karboksylanów srebra zawiera się pomiędzy 34 at.% dla  $\text{Ag}_2(\mu\text{-O}_2\text{CC}_3\text{F}_7)_2$  aż do 76 at.% dla  $\text{Ag}_2(\mu\text{-O}_2\text{CC}_2\text{F}_5)_2$ . FEBID przy użyciu kompleksów rutenowych skutkowało powstaniem depozytów z około 23 at.% metalu, a przy użyciu związków złota z nie więcej niż 16 at.% metalu. Pomiary TEM potwierdziły, że zarówno w przypadku srebra jak i rutenu, wiązania chemiczne pomiędzy atomami metalu a ligandami zostały zerwane. Procentowa zawartość metalu w depozycie zawierającym ruten została później zwiększona za pomocą metody oczyszczania bazującej na

użyciu gazu formującego, co pozwoliło na uzyskanie nawet 83at.% rutenu bez utraty ciągłości strukturalnej depozytu.

Ważną częścią tej rozprawy były metody charakteryzacji własności depozytu: analiza WDS (Wavelength Dispersive X-ray Spectroscopy – spektroskopia rentgenowska z dyspersją długości fali) użyta łącznie z EDS-em (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy – spektroskopia rentgenowska z dyspersją energii) do badania składu chemicznego, TEM (Transmission Electron Microscopy – transmisyjna mikroskopia elektronowa) do badania struktury krystalicznej, AFM (Atomic Force Microscopy – mikroskopia sił atomowych) do badania grubości depozytów oraz metoda czteropunktowa pomiaru oporności elektrycznej struktur. Ta praca przedstawia pierwsze użycie termogravimetrii próżniowej (VTGA Vacuum Thermo-Gravimetric Analysis) jako metody pre-selekcji nisko-lotnych związków srebra pod kątem ich własności termicznych. Ponadto, został zaprezentowany opis nowatorskiej metody badania lotnych, naładowanych elektrycznie fragmentów prekursora opuszczających powierzchnię próbki dzięki napromieniowaniu go wiązką elektronów: spektrometrii masowej indukowanej zogniskowaną wiązką elektronów (ang. Focused Electron Beam Induced Mass Spectrometry – FEBiMS). Metoda ta została zastosowana do zbadania trzech związków w stanie stałym:  $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ ,  $\text{Ag}_2(\mu\text{-O}_2\text{CC}_2\text{F}_5)_2$ ,  $\text{Cu}_2(\mu\text{-O}_2\text{CC}_2\text{F}_5)_4$  oraz jednego związku adsorbowanego na powierzchni próbki z fazy gazowej z ciągłą dostawą nowych molekuł gazu:  $\text{W}(\text{CO})_6$ . Obie metody (VTGA i FEBiMS) są nowe w dziedzinie FEBIDu i dostarczają ważnych informacji zarówno o termicznych właściwościach prekursorów, jak i o interakcjach pomiędzy fizysoorbowanymi cząsteczkami prekursorów, a wiązką elektronów.

Ostatnia część rozprawy doktorskiej skupia się na rozwoju matematycznego modelowania FEBIDu. Zawiera ona dwie części, z których pierwsza, to rozszerzenie map charakterystycznych częstości poprzez dodanie tzw. parametru rozdzielczości oraz częstości dyfuzji. Druga część analizuje modelowanie ko-depozycji ligandów oraz jej wpływu na procentową zawartość metalu w depozycie. Ten model został skonfrontowany z danymi eksperymentalnymi pokazując jakościową zgodność pomiędzy obliczeniami, a eksperymentem.

Kraków 07.07.2021