

ANEXO 4

A4.1. Descripción detallada del equipo de FIB

El equipo empleado en los experimentos ha sido un Crossbeam 1560 XB comercializado por Carl Zeiss (Fig. A4-1), propiedad del Centro Nacional de Microelectrónica (IMB-CNM), situado en el entorno de la universidad Autónoma de Bellaterra. Se trata de un equipo actual, del tipo denominado “*Dual Beam Instrument*” que incorpora una columna de FIB y una de SEM (junto con dispositivos de micromanipulación) que, gracias a los avances técnicos de los últimos años en lentes electroestáticas, pueden ser usados al mismo tiempo. Esto permite emplear la técnica de obtención de lamelas para TEM denominada *in situ lift-out* o INLO, y que se explica más adelante.

El equipo constaba de numerosos componentes, aunque sólo unos cuantos fueron de interés para el proyecto.



Fig. A4-1. Equipo Crossbeam 1560 XB empleado para el proyecto en la sala blanca para el FIB del CNM. Extraído de [1].



Los componentes del equipo son:

- Unidades de visualización y trabajo
 - *Columna de FIB* de iones de Ga⁺
 - *Columna de SEM FE (Field Emission)*
 - *Sistema GIS (Gas Injection System)* que permite la deposición de metales tipo Pt o W (combinado con la columna de FIB o con la de SEM), así como la deposición de aislantes eléctricos o ataques con reactivos.
 - Unidad de litografía Raith (sin interés para este estudio)
- Unidad de micromanipulación
 - *Conjunto de tres micromanipuladores*
 - *Equipo de control de la unidad, con joypad para un dominio más preciso del micromanipulador.*
- Unidad de posicionamiento
 - *Stage portamuestras de amplio rango de movimientos*
 - *Dos cámaras internas con imagen a tiempo real para facilitar el posicionamiento de la muestra*
- Unidad de acondicionamiento
 - *Pre-cámara de vacío*
 - *Cámara de vacío*

A4.1.1. Pre-cámara para la colocación rápida de muestras

Muelles de amortiguamiento de vibraciones, instalados en el suelo de la máquina, permiten reducir al máximo posible los defectos generados por las vibraciones, de un modo similar a lo que sucedía en el caso del nanoindentador con la mesa anti-vibraciones.

A4.1.2. Unidad de control general

Equipo informático con el software necesario para el control de los equipos anteriores, que permite operar y también programar procesos de un modo automático. El sistema de control gobierna el FIB, el SEM y el GIS.

A4.1.3. La unidad de control

El equipo informático controla el FIB, el SEM y el GIS, y para ello dispone del software *Smart SEM* junto con el *FIB Server*, que permite tanto la manipulación por parte del usuario como la programación de tareas de modo automático sin la presencia del técnico.



A4.1.4. La pre-cámara y cámara de vacío

El bajo nivel de impurezas en la atmósfera que requiere el sistema obliga a incluir estas unidades en el interior de una cámara de vacío que asegura un mínimo nivel de partículas en el aire. Este es un parámetro muy importante a controlar y que se revisa en cada momento antes de iniciar cualquier proceso.

El equipo consta también de una pre-cámara que facilita la introducción de muestras, puesto que evita tener que abrir la cámara de vacío para la colocación de éstas, de modo que se mantiene el vacío en el interior de dicha cámara.

La cámara cuenta con dos bombas de vacío y su aireación se realiza mediante Nitrógeno. La primera bomba es de tipo rotatorio y puede trabajar desde presión atmosférica hasta valores entre 10^{-3} y 10^{-4} mbar. La segunda es una bomba turbo que trabaja desde los límites de la anterior hasta 10^{-6} y 10^{-7} mbar.

A4.1.5. La columna de FIB

El principio de funcionamiento para la columna del FIB ha sido explicado en detalle en el apartado anterior. Esta columna se sitúa dentro de la cámara de vacío, a 54° respecto a la columna del SEM, es decir, a 36° respecto a la horizontal.

El equipo *Crossbeam 1560XB*, dispone de 7 oberturas de las lentes electroestáticas que permiten trabajar con 15 valores diferentes de corriente de haz, valores que van desde 1pA a 20nA. Por otra parte, los iones pueden ser acelerados con valores entre 3keV y 30keV.

A4.1.6. La columna de SEM

La columna de SEM del equipo está alineada en la vertical en la cámara de vacío. Los electrones se producen en una fuente de tipo Schottky FE (*Field Emission*) por temperatura, consistente en una punta cristalina de W orientado con un reservorio de ZrO que se calienta a unos 2000°C , produciendo un haz de iones disparado, guiado y acelerado columna abajo gracias a lentes electroestáticas y magnéticas. El SEM dispone de 6 oberturas para determinar la corriente emitida y la aceleración de los electrones en la columna, que puede tomar valores entre 100eV y 30keV. Cuando los electrones están llegando a la muestra, un campo eléctrico opuesto creado por una lente objetivo los frena para ajustar el potencial al seleccionado por el usuario del equipo.

El equipo permite la visualización mediante ambas columnas a la vez, o bien la visualización con el SEM a la vez que el FIB está trabajando. Esto se debe al uso de lentes electroestáticas tanto en el SEM como en el FIB



para la aceleración de las partículas, e implica la posibilidad de ver en tiempo real el estado de la lamela y el avance del proceso, permitiendo un mejor control.

Esto representa un gran avance y es el punto clave que ha permitido el desarrollo del método de extracción de lamelas INLO como ya se ha dicho anteriormente.

A4.1.7. El equipo de micromanipulación

Para que la lamela se pueda realizar mediante la técnica antes mencionada, es necesario disponer de un equipo de micromanipulación en el interior de la cámara de vacío que permita desplazar la lamela una vez extraída. Por ello el equipo cuenta con la unidad de micromanipulación *Kleindiek* que consta de tres componentes micromanipuladores conectados al exterior a través de un “pasamuros” (que permiten pasar señales eléctricas del interior al exterior y viceversa sin romper el vacío), gobernados por un *NanoControl Device*.

El micromanipulador consiste en un fino hilo de W que ejerce de punta o aguja para sostener la lamela “en suspensión”, o bien moverla en pequeños desplazamientos. Para ello el sistema dispone de seis marchas de movimiento, y también contiene una serie de piezoeléctricos, que traducen los impulsos eléctricos producidos por el *joypad* en desplazamientos nanométricos de la aguja o punta.

A4.1.8. La unidad de inyección de gases GIS

El equipo también consta de una unidad de inyección de gases o GIS. Esta unidad permite la deposición de metales como el Platino tanto para proteger las superficies de las muestras frente al daño que el haz puede inducirles, como para realizar soldaduras (entre la lamela y el *grid* portamuestras, por ejemplo). Pero también puede emplearse con gases reactivos para atacar las muestras, aunque esta aplicación no tiene interés para este estudio.

El sistema de deposición empleado se basa en un proceso CVD (*Chemical Vapor Deposition*) que consiste en la descomposición, por medio del haz de iones Ga^+ o del haz de electrones, de un gas orgánico “cargado” con Pt. El gas se inyecta en la cámara de vacío de forma controlada en la zona de interés, y es adsorbido por la superficie de la muestra de modo que el barrido del haz lo descompone, dejando caer el Pt con el que estaba cargado y produciendo la deposición de éste. El gas orgánico volatilizado es extraído por la bomba de vacío.

Si el haz que descompone el gas es de iones, se produce *sputtering* que puede dañar la muestra y también implantación de iones, sin embargo, la deposición es marcadamente más rápida, hasta el punto de preferir su utilización frente al haz de electrones, aunque este último no produce *sputtering* ni implantación.



A4.2. Problemática asociada al FIB

Se pueden dividir en dos grandes grupos. El primero se asocia con las condiciones ambientales (ambiente, vibraciones, limpieza...) y el segundo a las interacciones del haz con el sólido. Este segundo, a pesar de ser importante, no siempre se puede considerar una problemática relacionada con el uso del haz, puesto que en ocasiones aquello que para un proceso es un problema, para otro proceso puede ser el objetivo, como el problema de la implantación iónica para la preparación de muestras de TEM, resulta el objetivo principal para el dopaje de semiconductores en el campo de la electrónica.

A4.2.1. Problemas con las condiciones ambientales

El proceso del FIB requiere un alto nivel de limpieza del aire por lo que a partículas se refiere. Por ello, como ya se ha comentado anteriormente, el equipo dispone de una pre-cámara y una cámara de vacío. Sin embargo, para asegurar un nivel de contaminación mínimo, el equipo por completo está situado en una sala blanca.

Por otra parte, es importante aislar el equipo de posibles vibraciones que puedan entorpecer los ensayos (a escala nanométrica, una pequeña vibración no es irrelevante). Por ello el equipo está en una planta sobre el suelo, en un laboratorio con control de temperatura y humedad (para que estos factores tampoco puedan influir en el resultado), situado sobre cuatro columnas amortiguadoras que evitan al máximo que, las vibraciones que pueda haber, se trasladen hasta la máquina.

A4.2.2. Problemas asociados a la interacción del haz de iones con el sólido

La principal desventaja del FIB es la propia naturaleza del haz, puesto que produce daños en las muestras que son difíciles de evitar o reparar. Por ello es importante una optimización de los procesos en cualquiera de los campos de uso de estos equipos, que aseguren un mínimo daño y una máxima eficacia.

Los iones del haz pueden chocar elástica o inelásticamente con el sólido o muestra. De ello dependerán los efectos de la interacción entre el haz y la muestra, pues las interacciones elásticas producen efectos como desplazamiento de la red atómica, contribución a la formación de defectos y *sputtering* de la superficie, mientras que las interacciones inelásticas producen otros efectos como la emisión de electrones secundarios (fácilmente detectables y que permiten la obtención de buenas imágenes), de rayos X o de fotones.



Sputtering

Se debe al choque elástico de los iones de Ga^+ con los átomos de la superficie o bien con aquellos átomos cercanos a ésta. La energía que pierden los iones al chocar se pasa a estos átomos colindantes, y si esta energía brindada resulta suficiente para sobreponer la energía de enlace, dichos átomos pueden salir despedidos, produciendo el efecto de *sputtering*. De esta forma se arranca el material en una zona localizada.

Implantación iónica

Si el proceso de *sputtering* se produce por la pérdida de energía de un ión de Ga^+ que penetra en el sólido provocando un efecto cascada, y que acaba perdiendo toda su energía en el interior de la muestra, se produce implantación iónica. Los iones se implantan y mezclan en la muestra como resultado de este proceso.

Existe la posibilidad de que las concentraciones locales de Ga^+ se traduzcan en una variación composicional de la aleación y esto pueda dar problemas de diferencias locales de las características del material (como puntos de fusión, por ejemplo), y de heterogeneidad de la muestra. Sin embargo, un estudio previo de los diagramas de fase de las correspondientes aleaciones puede ayudar a prevenir estos problemas.

Amorfización

Los iones con energía suficiente son capaces de penetrar en el sólido, de modo que causan dislocaciones internas dentro del material. Esto puede provocar amortización en sólidos cristalinos. En la literatura [1] se habla de efectos como el de una aceleración de 25 keV, con una corriente de 1000pA, en el que el haz de iones de Ga^+ puede producir una zona amorfizada de entre 20 y 100nm.

Pérdida de material

Como consecuencia del *sputtering*, la muestra pierde material siempre que se ve barrida por el haz, en mayor o menor grado dependiendo de la energía de la que disponen sus iones, por lo que se debe ir con cuidado al enfocar, puesto que el barrido puede provocar irreparables pérdidas de material en lamelas de TEM (extremadamente finas) si no se tiene suficiente precaución.

Para evitar que estos tres efectos dañen la zona de interés, generalmente se suelen depositar capas protectoras de otros materiales (como el Pt).



Redeposición

Parte de las partículas que salen despedidas por efecto del *sputtering* no son extraídas por la bomba de vacío de la cámara y tampoco tienen energía para seguir colisionando, de modo que se acumulan en otros puntos de la muestra, a menudo cercanos a su origen.

Este fenómeno de redeposición se puede observar muy a menudo en el *milling* (o excavación) de las trincheras, cuyas paredes acaban siendo en muchas ocasiones una superficie preferente para esta redeposición.

Hay que reconocer que existe cierta contaminación de la lamela debido a la suma de varios de estos efectos. Sin embargo, esta contaminación no ha dado indicios de ser problemática durante la realización del proyecto, por lo que se considera despreciable en este caso.

Emisión de electrones secundarios, fotones y rayos X

Se debe a los choques inelásticos de los iones de Ga⁺. Esto es lo que se emplea para la observación del material para SEM o FIB, por lo que no siempre puede ser considerado un problema, como se ha comentado anteriormente con otros casos. Sin embargo, no deja de ser un daño que se le está infringiendo al material de la muestra.

Drift

Los problemas de *beam shift* o *sample drift* están causados por la carga del material debido a una conductividad insuficiente cuando se “cavan” las trincheras.

Para compensar este efecto, a la hora de programar el FIB se realizan unas marcas de reconocimiento que el software es capaz de detectar y controlar (generalmente tienen forma de cruz), y que aportan una referencia al sistema entre el haz y la zona que se está cortando en la muestra.



A4.3. Descripción de los métodos de obtención de lamelas por FIB

A4.3.1. El método H-bar

El proceso requiere una preparación previa de la muestra que es importante, puesto que implica la obtención de una fina lámina de $50\mu\text{m}$ de grosor y que no exceda los 3mm en ninguna de sus dimensiones. Esto se realiza mediante pulido (generalmente mecánico) muy apurado y no siempre fácil, que tiende a introducir defectos en el material. Esta pequeña “barra” de material es montada en un aro portamuestras de Cobre para TEM que ha sido parcialmente cortado para facilitar el acceso del haz a la muestra. Una vez conseguido esto, al conjunto se le realiza en *milling* de dos amplias trincheras rectangulares de entre 5 y $20\mu\text{m}$ de profundidad a cara y cara de la barra, como se muestra en la Fig. A4-2. La planta mostraría una zona delgada de menos de 100nm que se asemeja, con el material de los lados, a una “H”.

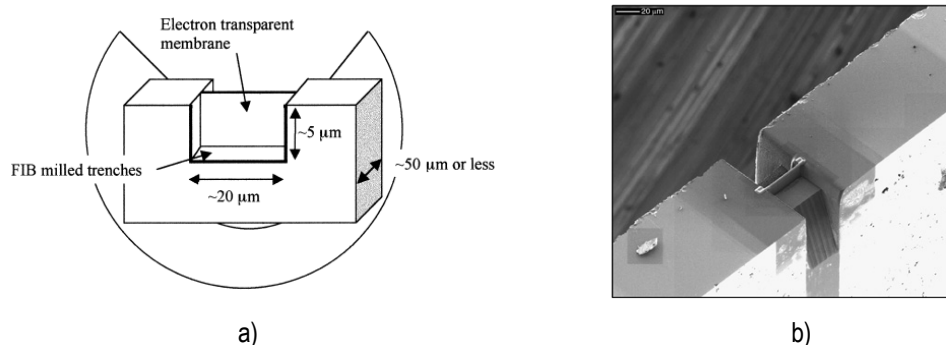


Fig. A4-2. a) Esquema de un montaje de H-bar. b) Imagen SEM de una lamela para TEM obtenida por el proceso H-bar. Extraídas de [2] y [3] respectivamente.

A4.3.2. El método ex situ lift-out (EXLO)

Esta técnica, al contrario de la anterior, no requiere preparación previa de la muestra. El proceso se inicia con la deposición de una capa protectora de Pt o W de pocas micras de grosor con el fin de evitar daños en las capas más superficiales de la muestra. Una amplia trinchera escalonada en profundidad es cortada a un lado de la zona de interés, y una estrecha y profunda trinchera es cortada al otro lado, tal y como se puede ver en la Fig. A4-3.



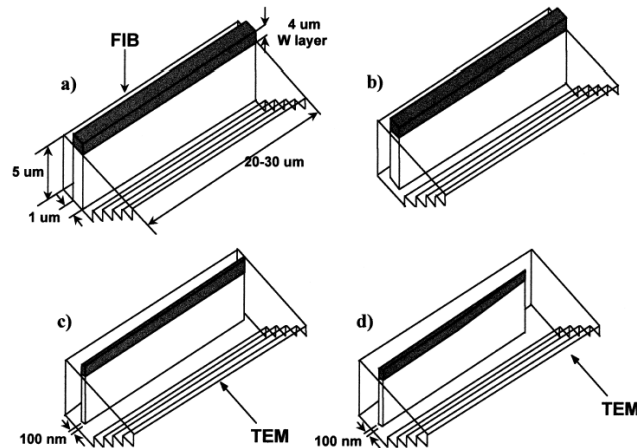


Fig. A4-3. Esquema del proceso ENLO. Extraído de [2].

Tras esto se cortan un lateral y la unión del fondo de la trinchera, de modo que la lamela queda prendida del otro lateral, únicamente. Tras este paso se afina la lamela a un espesor menor a 100nm y, por último, se corta el último lateral, de modo que la lamela queda en la cavidad de las trincheras. La muestra de material se extrae con cuidado de la cámara del FIB y, mediante un micromanipulador externo con visualización por microscopio óptico de larga distancia de trabajo, se extrae la lamela por simple adhesión electrostática a la aguja, y se deposita en una rejilla de Cu portamuestras para TEM.

A4.3.3. El método in situ lift-out (INLO)

Este método consiste en la extracción de la lamela mediante un micromanipulador en el interior de la cámara de vacío del FIB. Esta técnica prácticamente debe su existencia a los equipos *Dual Beam* puesto que resulta necesario observar la lamela con el TEM a medida que esta se desplaza en el interior de la cámara gracias al micromanipulador. Por tanto, estos equipos han permitido un uso extensivo de este método, debido a sus numerosas ventajas.

El proceso se inicia con la deposición de una capa protectora generalmente de Pt de aproximadamente $20 \times 3 \times 1 \mu\text{m}$ de grosor enmarcando la zona de interés de donde debe ser extraída la lamela. Tras esto se excavan dos trincheras rectangulares o trapezoidales en planta, pero escalonadas o en cuña en profundidad, a lado y lado de la zona de interés. Tras esto, como en el caso anterior, se cortan un lateral y la unión del fondo de la trinchera, de modo que la lamela queda sujeta de un único lateral. En este momento el micromanipulador se desplaza para ponerlo en contacto con la lamela, en una de las esquinas superiores, y se suelda a ella mediante el proceso de CVD de Pt explicado anteriormente. Después se corta el último lateral, y la lamela queda sujeta a la aguja del micromanipulador, permitiendo desplazarla hasta situarla en un *grid* o luna portamuestras de Cu, donde es



soldada al lateral de un saliente o en el valle de una muesca en forma de “M”. Una vez asegurada, se corta la punta del micromanipulador y se procede al adelgazamiento de la muestra hasta alcanzar un espesor menor a los 100nm.

La técnica plan view

Ésta es una modificación del método anterior para la observación de planos perpendiculares al haz de iones. Consiste en el corte de una cuña de material, su extracción mediante el micromanipulador, la soldadura de esta cuña al *grid* y adelgazamiento de esta una vez girada 90° respecto al plano del aro portamuestras, como se puede ver en la secuencia de imágenes de la Fig. A4-4.

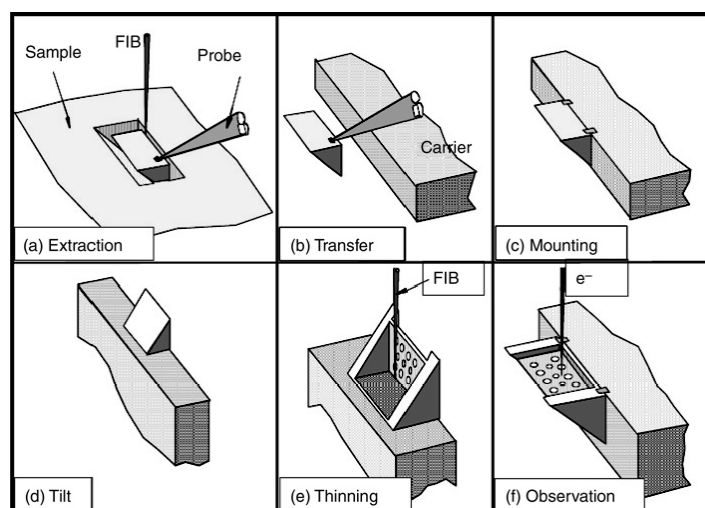


Fig. A4-4. Esquema del proceso plan view. Extraído de [3].

Referencias

- [1] J. LLOBET. “FIB, una eina per l’Enginyeria de Materials”. Universitat Autònoma de Barcelona, PFC Ingeniería de Materiales, Departamento de Materiales, (2007)
- [2] L.A. GIANNUZZI, F.A. STEVIE. “A review of focused ion beam milling techniques for TEM specimen preparation”. *Micron* 30, (1999), 197–204
- [3] J. MAYER, L.A. GIANNUZZI, T. KAMINO, J. MICHAEL. “TEM Sample Preparation and FIB-Induced Damage”. *MRS Bulletin*, Vol 32, (2007), 400–407.



Bibliografía complementaria

- R.M. LANGFORD, M. ROGERS. “*In situ lift-out: Steps to improve yield and a comparison with other FIB TEM sample preparation techniques*”. *Micron* 39, (2008), 1325–1330
- R. WIRTH. “*Focused Ion Beam (FIB) combined with SEM and TEM: Advanced analytical tools for studies of chemical composition, microstructure and crystal structure in geomaterials on a nanometre scale*”. *Chemical Geology*, (2008)

