#### Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP Instituto de Física Gleb Wataghin - IFGW

Tese de Doutorado

# Nanomanipulação e caracterização de nano-objetos individuais por experimentos in situ de microscopia eletrônica

Denise Basso Nakabayashi

Orientador: Daniel Ugarte

#### FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA DO IFGW - UNICAMP

N145n

Nakabayashi, Denise Basso

Nanomanipulação e caracterização de nano-objetos individuais por experimentos *in situ* de microscopia eletrônica / Denise Basso Nakabayashi. -- Campinas, SP: [s.n.], 2007.

Orientador: Daniel Mário Ugarte. Tese (doutorado) - Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Física "Gleb Wataghin".

Nanomanipulação.
 Nanoobjetos.
 Experimentos in situ.
 Microscopia eletrônica.
 Ugarte, Daniel Mário.
 Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Física "Gleb Wataghin".
 Título.

(vsv/ifgw)

- **Título em inglês:** Nanomanipulation and characterization of individual nano-objects by in situ experiments of electron microscopy
- Palavras-chave em inglês (Keywords):
  - 1. Nanomanipulation
  - 2. Nanoobjects
  - 3. In situ experiments
  - 4. Electron microscopy
- Área de concentração: Física da Matéria Condensada
- Titulação: Doutora em Ciências
- Banca examinadora:
  - Prof. Daniel Mário Ugarte.
  - Prof. Edson Roberto Leite
  - Prof. Gilberto Medeiros Ribeiro
  - Prof. Fernando likawa
  - Prof. Leandro Russovski Tessler
- Data da defesa: 23.03.2007
- Programa de Pós Graduação em: Física



Secretaria de Pós-Graduação - Tel: (19) 3521-5305 - FAX: (19) 3521-4142

MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA TESE DE DOUTORADO DE **DENISE BASSO NAKABAYASHI - RA 992775,** APRESENTADA E APROVADA AO INSTITUTO DE FÍSICA "GLEB WATAGHIN" DA UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS, EM 23/03/2007.

#### COMISSÃO JULGADORA:

| Prof. Dr. Daniel Mário Ugarte (Orientador da Candidata)<br>DFA/IFGW/UNICAMP |
|---|
| Prof. Dr. Edson Robert Library AFRICA OLIMICA (UESCAR)                      |
| Prof. Dr. Edson Roberto Leite – DEPTO. QUÍMICA/UFSCAR                       |
| Prof. De Gilberto de Medeiros Ribeiro - LNLS                                |
| Prof. Dr. Fernando Iikawa – DFMC/IFGW/UNICAMP                               |

# Agradecimentos

A todos os grupos do LNLS que me ajudaram a realizar este projeto, principalmente ao Laboratório de Microscopia Eletrônica (LME), que me aceitou e tornou este trabalho possível.

Ao Prof. Daniel Ugarte, pela orientação.

Ao grupo da Prof. <sup>a</sup> Mônica Cotta (LPD/ DFA/ IFGW/ UNICAMP) e ao Prof. Fernando Iikawa, pela colaboração.

À minha família, meus pais Dirceu e Marta e meus irmãos Livia e Lucas, que estiveram ao meu lado, me apoiando. Em especial, ao meu amado marido Carlos, sem o qual este projeto não poderia ser concluído.

Ao apoio financeiro das instituições FAPESP, CNPq e LNLS.

Ao meu amor, Carlos.

"He represents the unique, the very special and always significant and remarkable point at which the world's phenomena intersect, only once in this way and never again."

- Demian, Hermann Hesse -

## Resumo

Há grandes expectativas de que, no futuro, componentes de alta tecnologia sejam baseados em novas e inesperadas propriedades físicas e químicas de objetos nanométricos. Muitas aplicações exigem que nano-objetos sejam posicionados precisamente em áreas bem definidas de um componente. Entretanto, os métodos estabelecidos de manipulação física usados na escala macroscópica não são aplicáveis na escala nanométrica. Muitas questões continuam em aberto e os avanços no estudo de nanossistemas são lentos. Muitos experimentos têm explorado a manipulação física usando microscopias de força atômica (AFM) e de tunelamento (STM), mas, nestes métodos, manipulação e observação não podem ser realizadas simultaneamente. Os microscópios eletrônicos de varredura (SEM) e de transmissão (TEM) são equipamentos essenciais no estudo de nano-objetos devido à sua alta resolução e à possibilidade de observar os movimentos realizados *in situ* em tempo real. Unindo esta técnica ao uso de nanomanipuladores, obtemos uma ferramenta poderosa para manipular e caracterizar nano-objetos. Existem diversos nanomanipuladores comerciais que operam em SEMs. Entretanto, o custo destes instrumentos é elevado, e os mesmos ficam restritos a grandes centros de pesquisa.

Nesta tese, descrevemos o desenho, construção e aplicação de nanomanipuladores com uma ou duas pontas de prova, cujos sistemas são baseados em mecânica simples e materiais de baixo custo. Estes sistemas operam dentro de um SEM equipado com um canhão por emissão de campo (FEG-SEM, JSM-6330F, resolução nominal 1.5 nm a 25 kV). Os movimentos grosseiros são baseados em um sistema elásticos (um eixo de movimento) e em uma modificação inovadora deste sistema. Em tal modificação, dois sistemas elásticos são acoplados, o que gera movimentos em dois eixos. Quanto aos movimentos finos, um conjunto de elementos piezoelétricos é responsável pelo deslocamento preciso em três eixos independentes de cada ponta de prova. O porta-amostra possui um grande deslocamento (15 mm), o que nos permite trabalhar com várias amostras em um mesmo experimento. Os instrumentos desenvolvidos permitem uma grande variedade de experimentos de nanomanipulação e nanocaracterização, incluindo a medição de correntes e a aplicação de voltagens.

Os sistemas foram usados em diversos experimentos, tais como: a) fabricação de pontas de AFM de alta razão de aspecto baseadas em nanotubos de carbono multi-camadas; b) coletar, mover e posicionar nanofios semicondutores (100 - 300 nm de diâmetro, microns de comprimento) em contatos elétricos pré-definidos ou em áreas específicas de uma amostra; c) fabricação e caracterização elétrica de dispositivo eletrônico baseado em nanofios semicondutores; d) caracterização das propriedades mecânicas de nano-objetos unidimensionais, como nanotubos de carbono e nanofios; etc. Finalmente, nossos resultados de manipulação demonstram que existem muitas oportunidades para a aplicação de manipulação física no método "bottom-up" em nanotecnologia.

## Abstract

It is expected that, in the future, high-technology devices should be based on new and unexpected physical and chemical properties of nanometric objects. Many applications require nano-objects to be selectively positioned at well-defined positions of a device. However, the well-established methods of physical manipulation used in the macroscopic scale are not applicable in nanoscale. Here, there are lots of open questions and the progress is still rather slow. Several experiments have exploited physical manipulation using atomic force microscopy (AFM) and scanning tunnelling microscopy (STM), but, in these techniques, manipulation and observation can not be performed simultaneously. The scanning (SEM) and transmission (TEM) electron microscopes are essential equipments for studying nano-objects due to their high resolution and to the possibility of observing performed movements in real time. Those techniques, together with the use of nanomanipulators, are powerful tools to manipulate and characterize nano-objects. There are several commercial nanomanipulators for SEMs. However, the price of these instruments is reasonably high, and they become restricted to a few research groups.

In this work, we report the development and applications of home-made nanomanipulators (with one or two probe tips) whose systems are based on simple mechanics and on low-cost materials. They operate inside a FEG-SEM (JSM-6330F, 1.5 nm nominal resolution at 25 kV). The coarse movements rely on parallel guiding spring based mechanics (one axis of movement) and on two overlapped parallel guiding spring based mechanics (two axes of movement). The precise movements are due to an ensemble of piezoelectric elements that has three independent axes of movement for each probe tip. The sample support has a large range (15 mm) on one axis, which allows working with several samples during the same experiment. The instruments are suitable for a wide spectrum of nanomanipulation and nanocharacterization experiments, including measuring currents and applying voltages.

The systems have been used for a variety of applications, such as: a) fabricating high aspect-ratio AFM tips based on multi-walled carbon nanotubes; b) collecting, moving, and positioning semiconductor nanowires (100 - 300 nm in diameter, microns in length) on predefined electrical contacts or special sample sites; c) fabrication and electrical characterization of an electronic device based on semiconductor nanowires; d) characterization of mechanical properties of one-dimensional nano-objects, as carbon nanotubes and nanowires; etc. Briefly, our manipulation results demonstrate that there are plenty of opportunities for applications of physical manipulation in the bottom-up approach to nanotechnology.

# Conteúdo

| 1        | Introdução   |   |    |  |  |  |
|----------|--------------|---|----|--|--|--|
| <b>2</b> | Ma           | Materiais e Métodos   |    |  |  |  |
|          | 2.1          | Sistema Elástico de Movimentação  | 4  |  |  |  |
|          | 2.2          | Sistema Elástico Acoplado   | ļ  |  |  |  |
|          | 2.3          | Trilho de Cerâmica  | Ę  |  |  |  |
|          | 2.4          | Piezos  | (  |  |  |  |
|          | 2.5          | Eletrônica e Fontes de Alimentação  | Ì  |  |  |  |
|          | 2.6          | Pontas de Prova   | (  |  |  |  |
|          | 2.7          | Especificações  | 1( |  |  |  |
| <b>3</b> | Mar          | nipuladores   | 11 |  |  |  |
| J        | 3.1          | Nanomanipulador com uma Ponta   | 11 |  |  |  |
|          | $3.1 \\ 3.2$ | Nanomanipulador com duas Pontas   | 13 |  |  |  |
|          | ე.∠          | Nanomampulador com duas romas   | 1, |  |  |  |
| 4        | Exe          | Exemplos de Nanomanipulação 1   |    |  |  |  |
|          | 4.1          | Manipulação de Nano-objetos   | 18 |  |  |  |
|          | 4.2          | Fabricação de Pontas de AFM de Alta Resolução                             | 22 |  |  |  |
|          | 4.3          | Caracterização Mecânica de Nano-objetos Unidimensionais                   | 25 |  |  |  |
|          | 4.4          | Fabricação e Caracterização Elétrica de Dispositivos Baseados em Nanofios |    |  |  |  |
|          |              | Semicondutores  | 29 |  |  |  |
| 5        | Disc         | cussão  | 32 |  |  |  |
|          | 5.1          | Performance   | 32 |  |  |  |
|          | 5.2          | Implementações Futuras  | 34 |  |  |  |
|          | • • •        | 5.2.1 Otimização das Pontas de STM  | 34 |  |  |  |
|          |              | 5.2.2 Pontas de Prova: Forças Envolvidas na Manipulação de Nano-objetos   | 3! |  |  |  |
|          |              | 5.2.3 Vácuo e Contaminação  | 3' |  |  |  |
|          | 5.3          | Sumário   | 39 |  |  |  |
|          | 0.0          | Summio  | 93 |  |  |  |
| 6        | Conclusão    |   |    |  |  |  |

# Capítulo 1

# Introdução

Nano-objetos atraem grande interesse devido às suas novas e inesperadas propriedades físicas e químicas [1, 2] que podem permitir o desenvolvimento de tecnologias inovadoras. Quando trabalhamos no mundo nanométrico, o atrito gerado por forças de van der Waals, forças eletrostáticas e de tensão de superfície tornam-se dominantes. Então, as tarefas de manipulação bem compreendidas no mundo macroscópico tornam-se muito difíceis e extremamente trabalhosas. O desenvolvimento de novos instrumentos e metodologias para conseguir manipular, transportar e caracterizar estes pequenos objetos é fundamental para o crescimento da nanociência.

Em trabalhos anteriores, tentaram reproduzir os métodos de manipulação do mundo macroscópico para escalas menores. Em [3], conseguiram desenvolver uma "micro-mão" robotizada baseada em cerâmicas piezoelétricas. Esta mão robotizada permite pegar e arrastar bolinhas de vidro de 100  $\mu$ m. Como é uma ferramenta baseada em sistemas mecânicos de movimentação, a precisão de movimento é limitada convencionalmente à escala micrométrica. Portanto, não podemos utilizar este sistema na manipulação de nano-objetos.

Uma nanopinça já foi fabricada colando-se nanotubos de carbono (CNTs) em contatos independentes em uma micropipeta de vidro [4]. Aplicando uma diferença de tensão, os nanotubos se unem formando uma pinça. Tal nanopinça foi utilizada para manipular partículas de látex de  $0.5~\mu$ m. A limitação deste experimento é o fato de o instrumento estar operando em um microscópio óptico, cuja resolução é da ordem do comprimento de onda da luz.

Microscópios de força atômica (AFM) e de tunelamento (STM) são equipamentos muito importantes no estudo de objetos nanométricos, pois possuem resolução suficiente para observar e caracterizar os nano-objetos. Alguns grupos utilizam o AFM e o STM para mover e observar nanotubos [5, 6], nanopartículas [7, 8, 9] e até mesmo átomos individuais [10]. Mas um fato limitante para estes sistemas é a impossibilidade de se visualizar e manipular um objeto simultaneamente.

Os microscópios eletrônicos de varredura (SEM) e transmissão (TEM) são equipamentos essenciais no estudo de nano-objetos devido à sua alta resolução. Uma das vantagens de se utilizar um nanomanipulador em um SEM (ou TEM) é que podemos observar em tempo real os movimentos realizados, obtendo uma ferramenta poderosa para manipular e caracterizar nano-objetos.

Alguns grupos desenvolveram seus próprios nanomanipuladores, baseados em peças e componentes facilmente encontrados comercialmente. Um dos primeiros nanomanipuladores para SEM a surgir foi desenvolvido pelo grupo de Ruoff [11]. Possuía três eixos lineares e um de rotação. Com este nanomanipulador, o grupo de Ruoff conseguiu manipular e realizar ensaios mecânicos em CNTs entre duas pontas de AFM e fabricar pontas de AFM baseadas em CNTs. Outro exemplo está no trabalho de Song et al [12], que desenvolveu um nanomanipulador com três eixos de movimentos lineares e um rotacional, dividido em dois suportes, cuja aplicação facilitou a fixação de CNTs em pontas de AFM com grande controle sobre o ângulo de fixação.

Atualmente, existem nanomanipuladores e posionadores comerciais para SEM de diversas companias do mundo. Um exemplo de aplicação destes nanomanipuladores é de Kim et al [13, 14], que usando dois nanomanipuladores comerciais (Klocke Nanotechnik) instalados como dois braços, conseguiu manipular CNTs entre as duas pontas dos nanomanipuladores, posicioná-los entre trilhas de ouro e realizar medidas elétricas nestes CNTs. Também foi possível a fabricação de pontas de AFM baseadas em CNTs. Outro exemplo de experimento usando nanomanipuladores comerciais está no trabalho de Bell et al [15], onde utiliza-se um nanomanipulador Kleindiek (MM3A) e uma ponta de AFM em experimentos de caracterização mecânica de nano-molas de InGaAs/GaAs.

Comparados sozinhos, AFMs e sistemas de nanomanipulação representam uma melhora significativa para os usuários que trabalham com nano-objetos, mas ainda há a necessidade de um SEM para a visualização da manipulação e dos demais procedimentos do nano-mundo em tempo real. O acoplamento destas duas técnicas gera muitas vantagens, permitindo a combinação da informação química na nano-escala e a imagem de cristalografia (via interações de elétrons com a matéria) com a informação das interações entre ponta e amostra, como topografia ou imagem da força eletrostática ou magnética. Um exemplo deste acoplamento pode ser visto em Hoffmann et al [16], onde nanofios (NWs) de Si são submetidos à testes de curvatura para a determinação de suas propriedades mecânicas. Em um outro exemplo, propriedades mecânicas de agregados em cadeia de nanopartículas (NPs) de carbono são medidas usando um combinado AFM-SEM [17].

Todavia, estes sistemas de manipulação comerciais, tanto os nanomanipuladores quanto os combinados AFM-SEM, possuem um custo muito elevado, o que restrige o uso de tais instrumentos somente aos grandes centros de pesquisas.

Neste projeto mostramos que é possível desenvolver e construir sistemas de manipulação versáteis para um SEM com precisão nanométrica utilizando peças de fácil usinagem e materiais de custo razoavelmente baixo. Isto torna os sistemas simples e muito mais acessíveis do que aqueles comerciais. As aplicações destes sistemas vão desde a fabricação de pontas de AFM baseadas em CNTs até a caracterização mecânica e a manipulação de NWs de InP.

# Capítulo 2

## Materiais e Métodos

A idéia principal deste projeto é construir um sistema de manipulação com precisão de poucos nanômetros que opere dentro de um microscópio eletrônico de varredura (SEM). O microscópio utilizado é equipado com um canhão por emissão de campo (FEG-SEM, JEOL, JSM-6330F), cuja resolução é 1.5 nm a 25 kV, e está instalado no Laboratório de Microscopia Eletrônica (LME)/ LNLS. A escolha deste microscópio se deve aos seguintes fatos: sua resolução permite a observação de objetos de dimensões em torno de 10 - 40 nm e há um grande espaço interno na câmara de amostras para comportar o sistema de manipulação ( $\sim$ 530 cm³).

A primeira preocupação que se deve ter ao desenvolver um nanomanipulador para um microscópio é a de se utilizar materiais compatíveis com o vácuo do equipamento. Muitas vezes é necessário realizar testes isolados para verificar se o sistema montado é compatível com o vácuo. Outra preocupação é a de se eliminar ruídos que possam perturbar o sistema de formação da imagem do microscópio, tais como fontes de campos elétricos e magnéticos. Um ruído mínimo é necessário, pois precisamos de imagens de alta resolução para trabalhar com nano-objetos de dezenas de nanômetros de diâmetro. Por isso, a maioria dos materiais utilizados devem ser não-magnéticos. Por exemplo, aço-inox pode ser substituído por alumínio, parafusos de aço por parafusos de latão e aço-mola por Cu(Be).

A fim de ser versátil, o nanomanipulador precisa permitir grandes deslocamentos (milímetros a centímetros) com alta precisão (da ordem de nanômetros). Para satisfazer estes requisitos, sistemas de movimentação com diferentes deslocamento e precisão foram sobrepostos, permitindo movimentos grosseiros e movimentos finos. Os movimentos chamados grosseiros são baseados principalmente em sistemas elásticos e em um trilho de cerâmica. Já os movimentos finos são baseados em elementos piezoelétricos. Todos estes sistemas serão descritos em detalhes a seguir. Também serão descritas a eletrônica de controle dos elementos piezoelétricos e as pontas de prova utilizadas.

## 2.1 Sistema Elástico de Movimentação

Um sistema elástico de movimentação, ou, como é conhecido em mecânica, um mecanismo de guias paralelos de lâminas-molas (parallel-guiding plate-spring mechanism - PSM) [18], é um sistema que possui dois suportes fixos (laterais, ver Fig. 2.1 a, peças mais escuras) e duas mesas móveis (centrais e sobrepostas, peças mais claras na Fig. 2.1 a). As mesas são interligadas por lâminas-molas. A mesa inferior também é conectada aos suportes fixos por lâminas-molas. Ao movermos a mesa superior, as molas realizam uma resistência e movem a mesa inferior para cima, aproximando-a da outra mesa (Fig. 2.1 b). A vantagem deste sistema é que o deslocamento da mesa superior se mantém paralelo ao plano inicial, não havendo desvios laterais ou na altura, ou seja, o movimento se dá somente na direção e sentido da força aplicada (um eixo). Este sistema é movido por um picomotor comercial compatível com o vácuo (New Focus, modelo 8321-V), cujo deslocamento total é de 15 mm com passos de 30 nm. Para efetuar o movimento no outro sentido, usamos uma mola presa na mesa e no picomotor, o que também ajuda a manter o sistema estável (o sistema vibra quando não está tensionado).

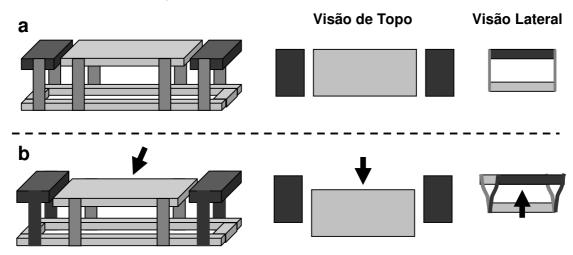


Figura 2.1: Esquema do sistema elástico de movimentação, com visão de topo e lateral. A mesa central se movimenta sem desvios laterais ou na altura. Isto se deve às lâminas-molas, que se curvam para compensar a força aplicada, deslocando a mesa inferior para cima.

O sistema elástico é uma ótima escolha para se trabalhar com movimentação de precisão em vácuo pois, além de possuir um movimento paralelo e preciso, tem uma configuração simples e de baixo custo, que não utiliza graxa e pode ser construída com materiais compatíveis com o vácuo. É um sistema bastante robusto, o suficiente para suportar o peso de um pequeno motor, o que nos permite implementar outro eixo de movimento sobre o sistema elástico. Outra vantagem é a possibilidade de construí-lo utilizando materiais não-magnéticos como, por exemplo, alumínio e molas de Cu(Be).

## 2.2 Sistema Elástico Acoplado

Devido ao limitado espaço no interior da câmara de amostras, foi necessário encontrar uma maneira de obter dois eixos de movimentos em um mesmo sistema. As características do sistema elástico e seu ótimo desempenho nos levaram a desenvolver dois sistemas elásticos acoplados. Um pequeno sistema elástico girado 90° (Fig. 2.2, peças mais escuras), com movimentos ao longo do eixo Z, foi fixado sobre um outro sistema com movimentos ao longo do eixo X (ou Y) (Fig. 2.2, peças mais claras).

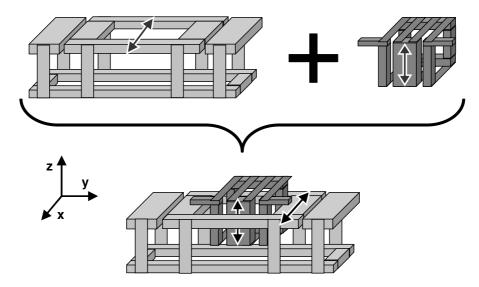


Figura 2.2: Esquema do acoplamento de sistemas elásticos. Uma mesa maior com movimentos ao longo do eixo X (ou Y) é utilizada como suporte para outra menor (girada 90°) com movimentos na altura. O resultado é um sistema com movimentos em dois eixos independentes.

Cada sistema é movido por um picomotor comercial, já descrito na seção anterior. A limitação de espaço na câmara de amostra não permite o posicionamento do picomotor na vertical para efetuar o movimento em Z. Logo, foi necessário desenvolver um sistema que convertesse o movimento horizontal em vertical. Isto foi feito utilizando uma lâmina-mola, que ao ser empurrada, move a mesa superior do sistema elástico.

Este sistema acoplado se mostrou estável e satisfatório para ser utilizado na movimentação grosseira do nanomanipulador. O design do sistema elástico acoplado foi desenvolvido durante este projeto.

#### 2.3 Trilho de Cerâmica

Também é possível utilizar sistemas simples como um trilho de cerâmica para realizar os movimentos grosseiros do sistema de manipulação. O trilho é fabricado com lâminas de cerâmica coladas de modo a se obter um guia, que lembra muito um guia do tipo rabo-de-andorinha (Fig. 2.3). Este trilho é movido por um picomotor do mesmo modelo utilizado

nos sistemas elásticos. Como o trilho é confeccionado manualmente, há um pequeno comprometimento da precisão do movimento (~300 nm), mas alcançamos nosso objetivo que é o de obter um longo deslocamento total de 15 mm (limite do picomotor). Assim, se fixamos as amostras sobre este trilho, poderemos trabalhar com várias amostras em um mesmo experimento, evitando a remoção do nanomanipulador da câmara para trocar de amostra.

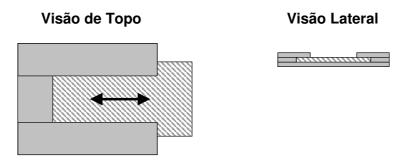


Figura 2.3: Esquema do trilho cerâmico. Note que a peça central (com listras) se movimenta livremente na direção indicada pela seta.

#### 2.4 Piezos

Elementos piezoelétricos são materiais cerâmicos (PZT) que se expandem ou contraem, quando submedito uma voltagem. Discos piezoelétricos fixos em um disco de metal são facilmente encontrados em campainhas de telefones ou em cartões musicais. Tais discos podem ser cortados em lâminas com uma serra de fio de diamante, por exemplo. Aplicandose uma tensão contínua entre a cerâmica piezoelétrica e o metal da lâmina, ela se curvará para cima ou para baixo, dependendo da polaridade da tensão aplicada. O deslocamento total destas lâminas depende do seu comprimento e largura. Por exemplo, o deslocamento de uma lâmina de 11 mm de comprimento por 3 mm de largura é aproximadamente 17  $\mu$ m aplicandose uma tensão de  $\sim 100$  V, que é a voltagem máxima que a lâmina suporta. Aplicando-se uma voltagem maior que a máxima permitida, a cerâmica piezoelétrica se despolariza. O passo da deformação da lâmina é definido pelo passo da fonte de tensão utilizada.

Estas lâminas são um meio barato de se obter um componente capaz de realizar deslocamentos com precisão nanométrica. Acoplando as lâminas com atuadores piezoelétricos comerciais podemos obter um sistema de deslocamento em três eixos. Um atuador comercial que usamos é o modelo 70037-2, Morgan Matroc, que possui um descolamento máximo de 3  $\mu$ m quando aplicada a tensão máxima de 300 V. Atuadores com um deslocamento maior foram testados, mas os resultados não foram satisfatórios.

Uma possível configuração das lâminas para se obter os movimentos nos três eixos é mostrada na Figura 2.4. Bloquinhos de cerâmica são utilizados para a fixação das lâminas e do atuador. O atuador (em preto) está fixo na base e realiza o movimento ao longo do eixo X. No extremo deste conjunto com movimento em X, temos uma lâmina colada em

paralelo ao atuador (em cinza) que se curva na direção Y. Uma segunda lâmina (em listras) está colada no extremo da lâmina Y e gera movimentos ao longo do eixo Z. Esse conjunto permite descolamentos da ponta de prova em três eixos independentes.

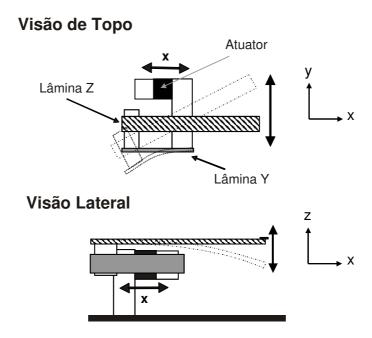


Figura 2.4: Esquema da configuração das lâminas e do atuador de modo a se obter movimentos em três eixos independentes.

## 2.5 Eletrônica e Fontes de Alimentação

Os elementos piezoelétricos exigem fontes de tensão de  $\pm 300$  V para os atuadores e de  $\pm 100$  V para as lâminas, com mínimo ruído (de modo a não prejudicar a estabilidade do movimento) e passos finos, que permitam um controle preciso do movimento. As fontes utilizadas para alimentar os piezos foram baseadas em miniconversores DC (EMCO Q04-12,  $\sim \$100,00$ ) com voltagem de entrada de [0, 12 V] e saída de [0, 400 V]. Foi necessário o uso de dois miniconversores para obter a polaridade positiva e negativa. A faixa de operação de cada miniconversor permite que a sobreposição de modo a não ter uma região morta em torno no zero. A voltagem de entrada é obtida de uma placa de computador (LOCO) desenvolvida no LNLS e possui uma fonte de voltagem de  $\pm 10$  V com passos de 5 mV, gerando uma tensão de saída de  $\pm 130$  V com passos de 55 mV. As fontes de alta tensão foram desenvolvidas por técnicos em eletrônica do LNLS. Um esquema do circuito das fontes pode ser visto na Figura 2.5. Um painel foi desenvolvido para controlar as fontes durante os experimentos no microscópio (Fig. 2.6 à direita).

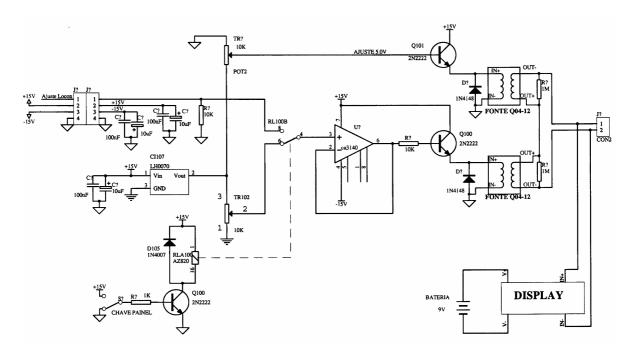


Figura 2.5: Esquema do circuito das fontes de alta tensão dos elementos piezoelétricos.

O controle dos picomotores é realizado usando-se interfaces comandadas por um joystick (New Focus, iPico Driver Kit, Modelo 8766-KIT) (Fig. 2.6 à esquerda). Com este sistema de controle é possível escolher entre duas velocidades de movimentos dos picomotores, obtendo-se uma movimentação precisa. Além disso, é possível movimentar dois eixos ao mesmo tempo.

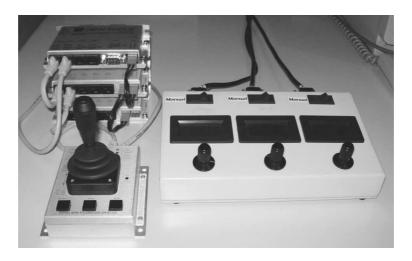


Figura 2.6: Foto do sistema de controle dos picomotores com joystick (à esquerda) e, ao lado, o painel que controla o conjunto de piezos.

#### 2.6 Pontas de Prova

As pontas de prova são uma peça essencial na manipulação de objetos. O tamanho da ponta define qual é o tamanho mínimo do objeto que podemos manipular. Testamos diversos tipos de pontas de prova, como nanotubos de carbono (CNTs), pontas de microscopia de força atômica (AFM), etc, mas as que melhor se adaptaram à tarefa de manipulação foram as pontas de microscopia de tunelamento (STM).

As pontas de STM podem facilmente ser fabricadas por etching eletroquímico, usando fios de tungstênio como o ânodo e um eletrodo em forma de anel como o cátodo, mergulhados em uma solução aquosa de NaOH (ou KOH) [19, 20, 21]. No processo, o NaOH em água forma íons de Na<sup>+</sup> e OH<sup>-</sup> na solução. Quando uma voltagem é aplicada entre o fio e o anel, os íons OH<sup>-</sup> migram para o ânodo e em contato com a superfície de W, formam-se H<sub>2</sub> (gasoso) e óxido de W, que precipita. O Na<sup>+</sup> forma um sal que também precipita. O formato da ponta é controlado principalmente pela concentração da solução e pela voltagem aplicada entre o fio e o anel. Este é um método simples e barato.

Para a fabricação das pontas de prova utilizadas no nanomanipulador, usamos como material inicial um fio de tungstênio de 250  $\mu$ m de diâmetro e, após alguns estudos (Vitor T. A. Oiko, Projeto de Iniciação Científica), a melhor configuração encontrada foi uma solução de 4 M de NaOH e voltagem de 3 V, através da qual obtivemos 61% das pontas com um diâmetro menor que 500 nm. Os melhores resultados com a solução de KOH foi com uma concentração de 4 M e uma voltagem de 4 - 4.5 V, onde 55% das pontas eram adequadas para a manipulação, resultado muito próximo ao obtido com NaOH.

O formato ideal de uma ponta para a manipulação dentro do SEM é longo e fino. A otimização do formato das pontas foi obtida levantando-se o fio de W durante o etching a cada 3 - 4 minutos. Com este procedimento obtivemos uma ponta muito mais longa e fina que a obtida pelo método convencional, onde o fio fica estático até a formação da ponta (Fig. 2.7).

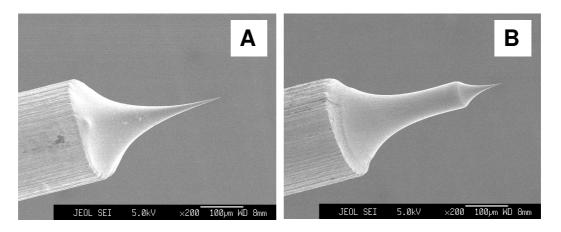


Figura 2.7: Exemplos de diferentes formatos de pontas de STM a) com a ponta parada durante o etching (método convencional) e b) levantando a ponta a cada 3 - 4 min.

# 2.7 Especificações

Os movimentos em cada eixo foi caracterizado e a tabela abaixo resume os resultados obtidos.

|                | Eixo X            | Eixo Y             | Eixo Z             |
|----------------|-------------------|--------------------|--------------------|
| Mov. Grosseiro | Sistema Elástico  | Trilho             | Sistema Elástico   |
| Passos         | 30 nm             | 300 nm             | -                  |
| Curso Total    | $5~\mathrm{mm}$   | 15 mm              | $5~\mathrm{mm}$    |
| Mov. Fino      | Atuador Piezoel.  | Lâmina Piezoel.    | Lâmina Piezoel.    |
| Passos         | 0.8 nm            | 5 nm               | 12 nm              |
| Curso Total    | $4~\mu\mathrm{m}$ | $17~\mu\mathrm{m}$ | $60~\mu\mathrm{m}$ |

## Capítulo 3

# **Manipuladores**

A principal dificuldade no desenvolvimento de estudos com nano-objetos é a falta de ferramentas bem estabelecidas para manipulá-los e caracterizá-los. Existem diversos experimentos de manipulação e caracterização realizados em microscópios de força atômica (AFM) [5, 7, 8, 9] e de tunelamento (STM) [10], mas estes métodos não nos permitem manipular e observar o que está acontecendo ao mesmo tempo, uma vez que a ponta utilizada para obter imagens é a mesma que manipula os objetos. A necessidade de acompanhar os procedimentos de manipulação em tempo real levou ao desenvolvimentos de sistemas de manipulação que operam dentro de microscópios eletrônicos de varredura (SEM). Existem alguns nanomanipuladores comerciais [11, 13, 14] mas, devido ao seu alto custo, estas ferramentas ficam restritas somente a grandes centros de pesquisa.

Neste capítulo apresentamos dois nanomanipuladores, desenvolvidos durante este projeto, que foram confeccionados usando mecânica simples e materiais de baixo custo. O primeiro sistema possui uma ponta prova com movimentos em três eixos lineares independentes em relação à amostra. O segundo modelo é mais completo e possui duas pontas de prova, sendo que cada uma possui movimentos em três eixos lineares independentes em relação à amostra.

## 3.1 Nanomanipulador com uma Ponta

A fim de facilitar o desenvolvimento dos sistemas de movimentação, o nanomanipulador é baseado em movimentos grosseiros e movimentos finos, já explicados no capítulo anterior. O sistema de manipulação é composto por dois suportes: a) um que possui movimentos grosseiros ao longo dos eixos X e Y e b) outro que possui movimentos grosseiros ao longo do eixo Z mais movimentos finos em três eixos independentes [22]. As direções dos eixos são mostradas na Figura 3.1. A amostra é colocada no suporte (a) enquanto a ponta de prova está localizada no suporte (b). A ponta de prova possui um contato elétrico independente que nos permite tanto fazer medidas elétricas como também aplicar voltagens nas amostras. O espaço disponível dentro da câmara é de um cilindro de 15 cm de diâmetro e altura máxima de 3 cm. Por segurança, todo o sistema foi montado em um disco de 13 cm de diâmetro, não ultrapassando a altura máxima.

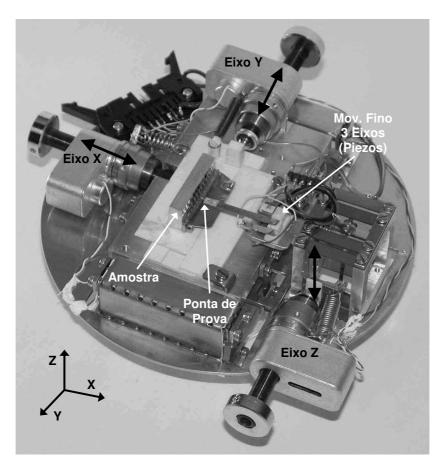


Figura 3.1: Nanomanipulador com uma ponta de prova. As setas em preto indicam a direção de deslocamento do mecanismo que cada picomotor movimenta.

O movimento grosseiro no eixo X é baseado em um sistema elástico movido por um picomotor compatível com o vácuo, descrito na Seção 2.1 do capítulo anterior. O sistema elástico possui alta precisão, conservando o passo mínimo dado pelo picomotor (30 nm). O deslocamento total deste eixo é de 5 mm. O sistema foi confeccionado usando alumínio como material para as mesas, aço-inox para os suportes e aço-mola para as lâminas-molas. Embora estes não sejam materiais ideais para se trabalhar em um SEM, usamos aço-inox e aço-mola devido ao fato deste sistema ser um primeiro protótipo para o desenvolvimento de outro sistema mais complexo (Seção 3.2) (há ainda a facilidade de confecção das peças na máquina de corte a laser).

O movimento grosseiro em Y é produzido por um trilho de cerâmica (Seção 2.3) movido por outro picomotor, e está localizado sobre o sistema elástico do eixo X. Durante os experimentos, o passo mínimo deste movimento foi de 300 nm, o que se mostrou suficiente para atuar como movimento grosseiro do sistema, uma vez que acompanhamos os movimentos em tempo real e podemos corrigir qualquer desvio com os movimentos dos outros eixos. As amostras são fixas sobre este trilho, o que nos permite usar várias amostras em um mesmo experimento, sem a necessidade de retirar o nanomanipulador da câmara (Fig. 3.2).

Para o movimento ao longo do eixo Z, foi projetado um pequeno sistema elástico rotacionado de 90°, dirigido por outro picomotor. Este sistema possui um deslocamento total de 5 mm. A precisão do sistema elástico em Z não foi avaliada quantitativamente devido à dificuldade de se trabalhar com a altura em um microscópio eletrônico de varredura, que possui uma grande profundidade focal. Tal profundidade não nos permite distinguir se dois objetos em foco estão na mesma altura ou não. Entretanto, pelos experimentos, podemos afirmar que o sistema elástico possui passos finos o suficiente para movimentação grosseira controlada no eixo Z.

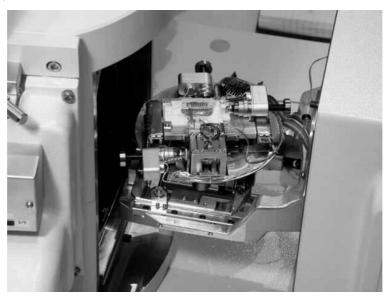


Figura 3.2: Introdução do nanomanipulador no FEG-SEM.

O sistema de movimentação fina é realizado por um conjunto de lâminas piezoelétricas e um atuador comercial, cuja configuração foi descrita anteriormente (Seção 2.4, Fig. 2.4). Este conjunto de lâminas está posicionado sobre o sistema elástico com movimento em Z e, no extremo da lâmina com deslocamento em Z (Fig. 2.4, em listras) é colocada a ponta de prova. Os movimentos do conjunto de piezos não são totalmente perpendiculares, mas são suficientemente precisos durante os experimentos *in situ* no SEM, onde podemos observar a posição da ponta de prova.

## 3.2 Nanomanipulador com duas Pontas

Este sistema de manipulação é um pouco mais completo por possuir duas pontas de provas com movimentos lineares independentes em três eixos cada uma. Aqui também dividimos os movimentos em grosseiros e finos. Para obter três eixos de movimento para cada ponta (6 eixos de movimento), os movimentos grosseiros foram divididos em três mesas, com movimentações em dois eixos cada uma. As direções dos eixos estão mostradas na Figura 3.3. Todo sistema foi construído em um disco de alumínio de 13 cm de diâmetro e a falta de espaço para a construção de tantos eixos foi superada com um sistema elástico acoplado

(Seção 2.2), movimentado por picomotores. Os movimentos realizados por este sistema se mostraram bastante satisfatórios, sendo que o movimento de um eixo não interferiu no de outro.

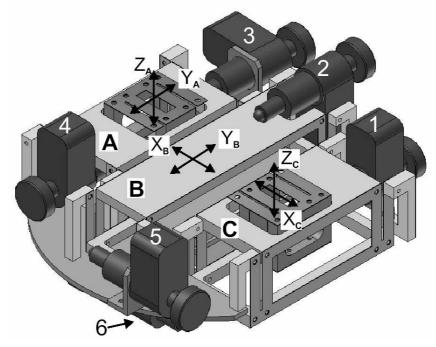


Figura 3.3: Esquema do sistema de movimentação grosseira do nanomanipulador com duas pontas. Os movimentos foram divididos em três mesas com dois movimentos cada. A Mesa A (movimentos em Y e Z) está localizada à esquerda na figura, a Mesa B (movimentos em X e Y) é a mesa do centro e a Mesa C (movimentos em X e Z) está à direita.

No nanomanipulador (Fig. 3.4), a Mesa A possui um sistema elástico acoplado com movimentos nas direções Y-Z. Sobre o sistema acoplado está um dos conjuntos de lâminas piezoelétricas (Seção 2.4), que é responsável pela movimentação fina, e em seu extremo encontra-se uma das pontas de prova. A Mesa C é similar à Mesa A, mas com movimentos em X-Z ao invés de Y-Z. Cada eixo do sistema elástico foi projetado para ter um curso de pelo menos 3 mm e passos de aproximadamente 30 nm (passo do picomotor).

A amostra está localizada na Mesa B, que consiste em um trilho de cerâmica (Seção 2.3) com movimentos em Y sobre um sistema elástico (Seção 2.1) com movimentos, em eixo X. Este trilho possui um curso muito grande, que permite a utilização de várias amostras durante um mesmo experimento, sem precisar retirar o nanomanipulador do microscópio (Fig. 3.4 b). Sob a amostra há um elemento piezoelétrico (Morgan Matroc, modelo 70037-2) para auxiliar no deslocamento vertical da amostra em relação às pontas. Como este piezo está localizado muito próximo da amostra, foi preciso blindá-lo para que o campo elétrico gerado pelo seu uso não interferisse na imagem do microscópio.

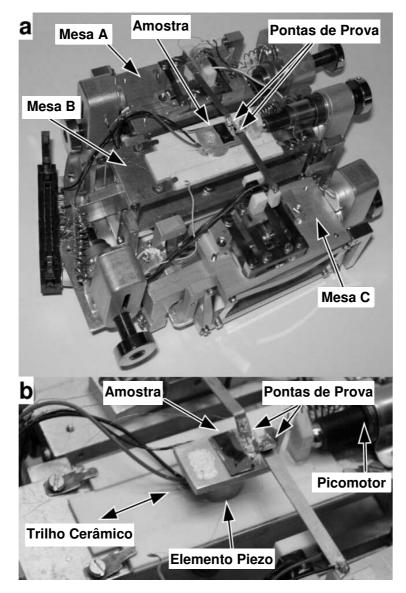


Figura 3.4: a) Foto do nanomanipulador com duas pontas de prova. É possível ver as três mesas e a amostra sobre o elemento piezoelétrico. b) Detalhe do trilho cerâmico. Sobre este trilho está localizado o elemento piezoelétrico e, sobre ele, a amostra. Também pode-se observar o picomotor responsável pelo movimento do trilho e as duas pontas de prova sobre a amostra.

Neste sistema de manipulação, como temos seis eixos independentes para o movimento grosseiro, precisamos colocar seis picomotores. Devido ao restrito espaço da base, um dos picomotores foi fixado na parte de baixo da base (Fig. 3.5). Os picomotores também foram distribuídos três em cada lado, de modo a haver um equilíbrio na distribuição do peso do sistema.

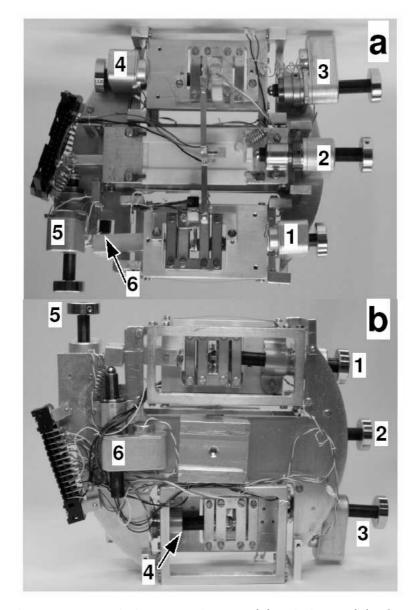


Figura 3.5: Foto do nanomanipulador visão do topo (a) e de baixo (b). Os números indicam a posição dos picomotores. Note em b) o picomotor posicionado embaixo da base (6).

Para controlar este nanomanipulador foi necessário trocar o passante elétrico da câmara de amostras do microscópio, que era de 20 pinos (CF40), por uma nova flange com um passante de 25 pinos (MDC, D25-C63) (Fig. 3.6). Este sistema utiliza quase todos os pinos, 12 para os picomotores (2 para cada um), 7 para os piezos, 2 para as pontas, 1 para a amostra e 1 para o terra, sobrando somente 2 pinos livres para novas modificações.

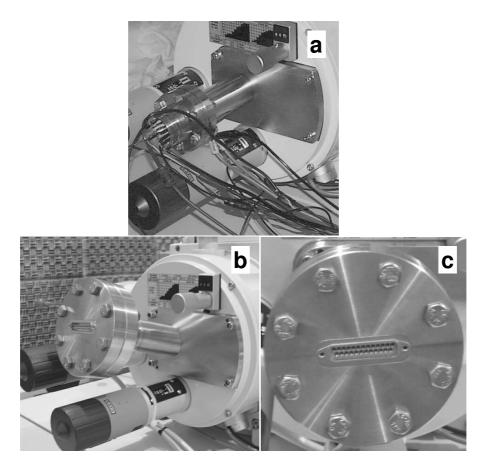


Figura 3.6: a) Foto do passante antigo com 20 pinos (CF40); b) foto da adaptação feita para acoplar a nova flange (CF63) no microscópio; c) nova flange (CF63) com um conector DB25, vista de frente.

# Capítulo 4

# Exemplos de Nanomanipulação

Uma das vantagens dos nanomanipuladores que desenvolvemos é a versatilidade. Podemos montar diversos experimentos somente trocando o porta-amostra e a ponta de prova. Devemos enfatizar que não há um protocolo estabelecido de como manipular objetos de dimensões nanométricas, pois as forças de atrito envolvidas ainda são desconhecidas. Portanto, os procedimentos utilizados são criados conforme a necessidade e as possibilidades durante a realização dos experimentos. Alguns exemplos de aplicações dos sistemas desenvolvidos neste trabalho serão descritos neste capítulo: a manipulação de nano-objetos, a fabricação de pontas de AFM baseadas em CNTs, a caracterização de sistemas nanoscópicos unidimensionais e a fabricação de um dispositivo eletrônico baseado em nanofios (NWs).

## 4.1 Manipulação de Nano-objetos

Durante os primeiros testes percebemos que a preparação da amostra era um fator muito importante para a manipulação. Amostras depositadas no substrato há muito tempo (uma semana, por exemplo) tinham suas partículas fixas no substrato, impossibilitando sua manipulação. Portanto, é fundamental o preparo das amostras pouco tempo antes de introduzir o nanomanipulador no microscópio.

A limpeza das amostras também contribui para sua fixação no substrato. As amostras contendo resíduos tinham suas partículas mais grudadas na superfície do susbtrato. Não só a contaminação da amostra é um problema, mas também o é a contaminação que ocorre dentro do microscópio por hidrocarbonos existentes no vácuo da câmara. Esta contaminação se deposita continuamente sobre a amostra quando estamos trabalhando a altas magnificações (> 100 000 X), formando um filme de carbono amorfo que fixa as partículas. Discutiremos a contaminação das amostras com mais detalhes no próximo capítulo.

Um dos primeiros testes foi realizado utilizando o nanomanipulador com uma ponta e amostras de partículas de látex de 1  $\mu$ m de diâmetro, cedidas pelo grupo da Dr.<sup>a</sup> Daniela Zanchet (LSQ/LNLS). Apesar das partículas possuírem dimensões bem maiores que as dimensões com que desejamos trabalhar, precisávamos testar a metodologia de manipulação em objetos que pudéssemos observar a baixa magnificação, a fim de evitar a contaminação.

Observamos que as partículas ficam melhor visualizadas (maior diferença de contraste entre a partícula e o substrato) se as colocamos em um substrato coberto por Au ou qualquer outro condutor. Quando elas se carregam com o feixe de elétrons, o Au transporta as cargas existentes na superfície das partículas para o porta-amostra aterrado. Utilizando o nanomanipulador com uma ponta de prova, conseguimos isolar uma única partícula de látex de um agrupamento e movê-la sobre o substrato na direção de um outro agrupamento (Fig. 4.1).

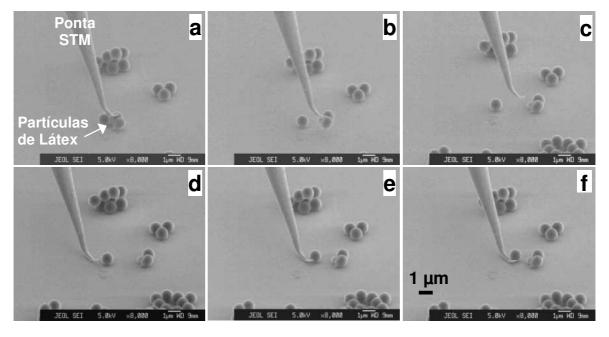


Figura 4.1: Manipulação de partículas de látex de 1  $\mu$ m de diâmetro. Na sequência, uma partícula foi isolada (a - c) e depois posicionada próxima de um grupo de partículas (d - f).

A próxima etapa, usando o mesmo nanomanipulador, foi tentar manipular objetos um poucos menores, como NWs de InP, que possuem dimensões típicas de 100 - 300 nm de diâmetro e 10 - 20  $\mu$ m de comprimento. Os NWs de InP foram crescidos pelo processo VLS (Vapor-Liquid-Solid) [23] em um sistema de Chemical Beam Epitaxy (CBE) pelo Dr. Juan C. González em colaboração com a Prof.<sup>a</sup> Mônica Cotta (LPD/ DFA/ IFGW/ UNICAMP). Estes NWs foram crescidos sobre de uma amostra de Si/SiO<sub>2</sub> com quadrados de Au de  $\sim$ 6  $\mu$ m de lado. Isto permitiu que os fios crescessem em todas as direções, o que facilita a sua observação e manipulação, uma vez que sempre haverá pelo menos um fio na direção desejada. Os quadrados de Au também servem como referência para uma melhor visualização da manipulação dos nanofios.

A primeira dificuldade em manipular os NWs está no fato de que eles são bastante flexíveis e difíceis de quebrar (Fig. 4.2). Para quebrá-los, tentamos curvá-los apoiando a ponta na sua base, mas quando os fios se desprendem, são atirados para longe e é muito difícil de encontrá-los no substrato. Precisávamos de uma técnica muito cuidadosa para que os fios se quebrassem e permanecessem próximos ao local onde estavam fixos. Foi necessário adquirir uma certa prática para efetuar esta operação com sucesso.

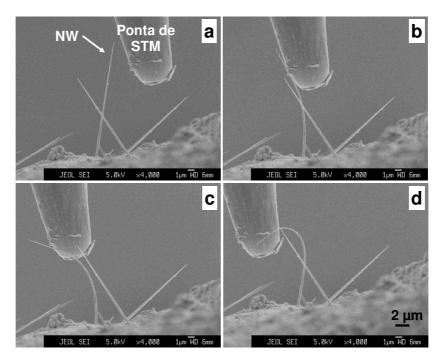


Figura 4.2: Nanofio curvando sob a ação da ponta de prova. Note como o NW é flexível e difícil de quebrar.

Para pegar os NWs livres sobre o substrato pressionamos a ponta de STM sobre o NW contra o substrato para aderí-lo na ponta, pois somente as forças de van der Waals não foram suficientes para atrair os NWs. Neste procedimento, a ponta de STM acaba se curvando e se tornando mais grossa, dificultando a continuação do trabalho.

Uma outra possibilidade para pegar NWs é aplicar uma voltagem entre a ponta e o NW. Após o estudo das forças envolvidas, comparando a força de Coulomb com a força de van der Waals, calculamos a tensão necessária para tal procedimento. Se o NW estiver a 1  $\mu$ m da ponta a tensão necessária para atraí-lo é muito alta ( $\sim 30$  V). Mas, quando o NW está em contato com a ponta, a tensão pode ser mais baixa. Na prática, conseguimos mover mais controladamente os NWs usando uma tensão de até 10 V. Para soltá-los da ponta, aplica-se uma tensão reversa. A imagem do microscópio se degrada um pouco com a aplicação de tensão na ponta, mas ainda é possível se trabalhar com os NWs.

Superadas estas primeiras dificuldades, conseguimos quebrar vários NWs controladamente, movê-los grandes distâncias e, então, manipulá-los. Em um dos primeiros ensaios, um NW foi quebrado (Fig. 4.3 a - c), transportado até dois quadrados de Au (Fig. 4.3 d) e colocado entre eles (Fig. 4.3 e e f). Neste caso não foi aplicada nenhuma tensão entre a ponta e os NWs. Nesta seqüência, podemos observar que a ponta de STM está começando a se curvar.

Em uma outra seqüência, dois NWs que estavam unidos pela base foram separados (Fig. 4.4 a), um deles foi transportado até a fila seguinte de quadrados (Fig. 4.4 b) e então posicionado paralelo ao outro fio (Fig. 4.4 c). Novamente, este fio foi manipulado e girado 90° (Fig. 4.4 d e e), passando a ficar perpendicular ao outro fio (formando uma letra T

invertida) (Fig. 4.4 f). Nesta seqüência, observamos que a ponta de STM já se encontra bastante curvada após algumas manipulações. Usando a habilidade adquirida durante os experimentos, outras configurações com NWs foram feitas, como por exemplo dois NWs formando uma cruz [24].

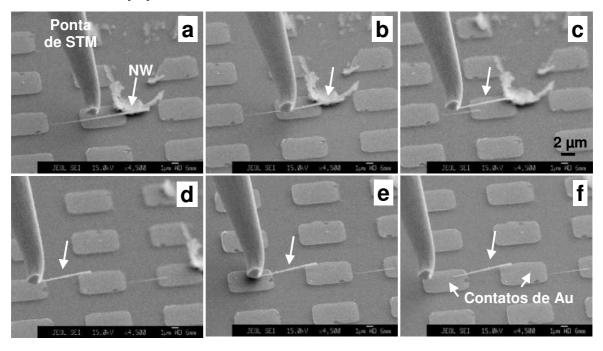


Figura 4.3: Manipulação de um NW de InP entre dois contatos de Au.

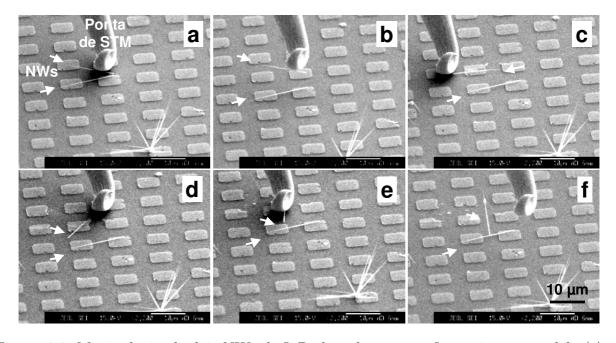


Figura 4.4: Manipulação de dois NWs de InP obtendo uma configuração em paralelo (c) e, em seguida, em T (f).

Também conseguimos transportar os NWs para um substrato diferente de onde ele cresceu. No próximo exemplo, usando o nanomanipulador com duas pontas de prova, transportamos um NW de InP do substrato com quadrados de Au para outro contendo transdutores piezoelétricos feitos por litografia (Fig. 4.5). Neste experimento, o grande desafio foi usar as duas pontas em colaboração para transportar os NWs, que foram posicionados perpendicularmente às linhas transdutoras. As duas pontas facilitaram o trabalho de deposição e o alinhamento dos NWs no susbtrato. A idéia deste experimento é estudar a propagação de ondas acústicas geradas pelo transdutor através do NW. Este experimento foi feito em colaboração com o Prof. Fernando Iikawa (DFMC/IFGW/UNICAMP).

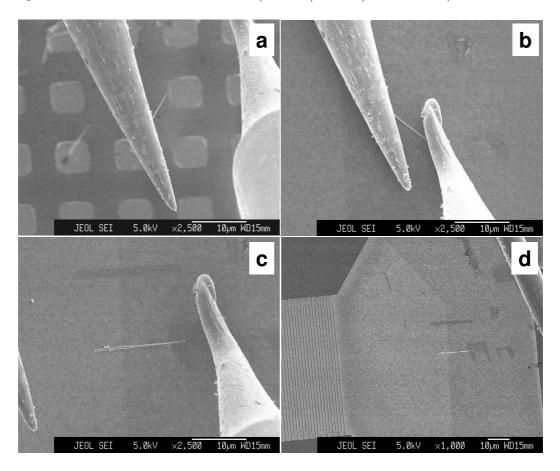


Figura 4.5: Transporte de um NW do substrato com quadrados de Au (a) para um substrato contendo transdutores piezoelétricos (linhas verticais em d). O NW foi alinhado perpendicularmente às linhas dos transdutores (b e c).

## 4.2 Fabricação de Pontas de AFM de Alta Resolução

Um fator limitante na obtenção de imagens de AFM de amostras que possuem uma variação muito grande na altura é o formato piramidal das pontas de AFM convencionais.

Colocando nanotubos de carbono multi-camadas (CNT) na extremidade desta ponta de AFM, o CNT será a nova ponta, com um formato de agulha e um diâmetro de dezenas de nanômetros, que nos permite obter uma imagem mais detalhada da mesma amostra [25].

Usando o nanomanipulador com uma ponta de prova, fabricamos pontas de AFM baseadas em CNTs. Para a realização deste experimento, na extremidade da ponta de prova foram fixados grãos de grafite contendo CNTs. Como porta-amostra, colocamos um suporte capaz de fixar 10 pontas de AFM, o que possibilita fabricar até 10 pontas em um mesmo experimento, aproveitando o tempo de uso do microscópio.

Neste processo, usando os movimentos do nanomanipulador, um CNT foi posicionado em frente à uma ponta de AFM de Si e aderiu à ponta devido às forças de van der Waals (Fig. 4.6). A área de contato do CNT na ponta de AFM é fortalecida pela deposição de um filme de carbono amorfo gerado pela irradiação de elétrons localizada, método similar ao de outros trabalhos na literatura [26, 27]. As fontes de carbono para este procedimento são hidrocarbonos da pressão parcial dos gases residuais na câmara de vácuo.

As pontas fabricadas possuem uma razão de aspecto maior que as pontas comerciais de AFM, o que nos permite melhorar muito a resolução lateral (de 185 Å para 119 Å) e o deslocamento vertical (de 20 Å para 70 Å) da imagem [28]. As imagens de AFM e suas análises foram feitas em colaboração com o grupo da Prof.<sup>a</sup> Mônica Cotta (LPD/ DFA/IFGW/ UNICAMP).

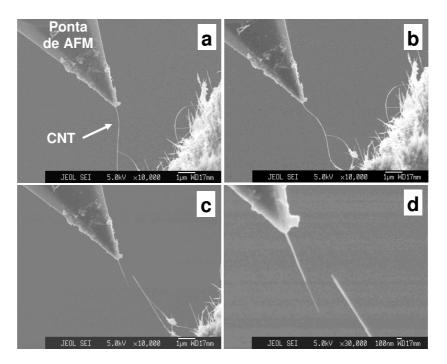


Figura 4.6: Seqüência de imagens para a colagem de um CNT em uma ponta de AFM. O CNT adere na ponta por van der Waals (a). Após a contaminção da área de contato, com um movimento ao longo do CNT (b) conseguimos quebrá-lo (c), obtendo uma ponta de AFM com um CNT (d).

A fabricação das pontas de AFM com CNTs é um processo razoavelmente controlado e reprodutível. Com este processo, podemos recuperar pontas de AFM usadas/quebradas a fim de obter imagens de alta qualidade.

Uma melhora significativa na fabricação de tais pontas foi realizada em colaboração com Alberto Moreau (tese de mestrado IFGW-UNICAMP, orientadora Prof.<sup>a</sup> Mônica Cotta), onde fabricamos as pontas de AFM com CNTs modificando o procedimento de fixação dos CNTs em três itens. Primeiro, aumentamos a área de contato do nanotubo com a ponta de AFM de centenas de nanômetros para 1 - 2  $\mu$ m. Segundo, fizemos uma contaminação de carbono ao longo de toda a área de contato do nanotubo com a ponta de AFM (Fig. 4.7 a), e não somente em um único ponto. Terceiro, também fizemos uma contaminação ao longo de quase todo o nanotubo, de modo que este fica revestido por uma capa de carbono amorfo que lhe dá muito mais resistência mecânica, restando somente uma pequena ponta sem esta capa (em detalhe na Fig. 4.7 b). Deste modo conseguimos controlar o comprimento do nanotubo em valores menores que 1  $\mu$ m. O procedimento de romper o feixe de nanotubos foi retirado do trabalho [29].

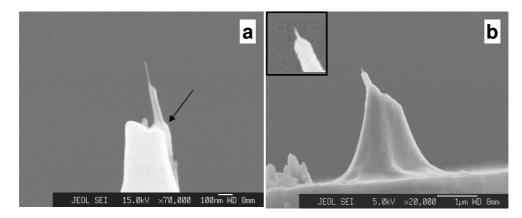


Figura 4.7: Imagens de pontas de AFM com CNT. Foi feita uma contaminação reforçada ao longo de todo o contato do nanotubo com a ponta, como mostra a seta. Esse reforço ao longo do nanotubo o torna mais resistente e aumenta o tempo de vida da ponta.

As pontas fabricadas foram testadas em amostras de pontos quânticos semicondutores. Comparando com a imagem de uma ponta padrão nova (Ultralever UL06), a imagem obtida com a ponta de CNT possui uma resolução similar à encontrada anteriormente [28]. Entretanto, usando uma ponta comercial de alta resolução nova, a imagem obtida possui a mesma resolução que a imagem com a ponta com CNT. Mas as imagens usando pontas comerciais perdem a alta resolução após 20 imagens. Já as pontas fabricadas com nanotubo obtiveram um ótimo resultado de durabilidade, sendo possível utilizar a mesma ponta para a obtenção de mais de 400 imagens sem perda da resolução. Um estudo mais detalhado destas pontas reforçadas pode ser visto em [30].

## 4.3 Caracterização Mecânica de Nano-objetos Unidimensionais

O sistema de manipulação também foi usado para a caracterização de nano-objetos unidimensionais, tais como nanofios de InP ou CNTs. As dimensões dos CNTs são 1 - 10  $\mu$ m de comprimento e aproximadamente 10 - 50 nm de diâmetro. Os NWs de InP são os mesmo já citados anteriormente (Seção 4.1).

Neste experimento, posicionamos a ponta de prova do nanomanipulador (1 ponta) em frente ao nano-objeto (CNT ou NW). Um campo elétrico AC é aplicado entre a ponta de prova e o nano-objeto e a freqüência é variada até obtermos a freqüência de ressonância de vibração (máxima amplitude de vibração). Para cada freqüência obtemos uma imagem do fio vibrando. A curva de ressonância é obtida medindo-se a amplitude projetada no plano da imagem no mesmo ponto do nano-objeto em cada uma destas imagens. Mesmo se a vibração do nano-objeto está inclidada em relação ao plano da imagem, a amplitude de ressonância (máxima) será na mesma freqüência. Através do estudo de vibrações de uma barra cilíndrica rígida, é possível relacionar a freqüência de ressonância com o módulo elástico E e o formato do objeto [31]:

$$E_{\text{cilindro}} = \frac{64 \,\pi^2 \,L^4 \,\rho \,f^2}{B^4 \,D^2},\tag{4.1}$$

onde L é o comprimento,  $\rho$  é a densidade, f é a freqüência de ressonância, B é a constante referente ao primeiro hamônico (1.875) e D é o diâmetro da barra .

Foi possível encontrar o primeiro e o segundo modos de ressonância de NWs (Fig. 4.8) e CNTs (Fig. 4.9). Uma curva de ressonância típica para os nanofios pode ser vista na Figura 4.10.

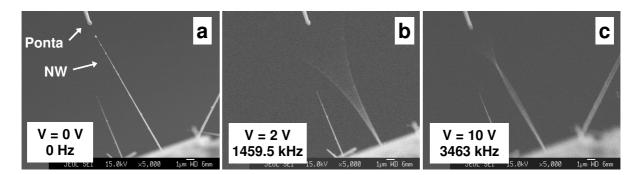


Figura 4.8: Imagens de um NW em repouso (a), no primeiro modo de vibração (b) e no segundo modo (c).

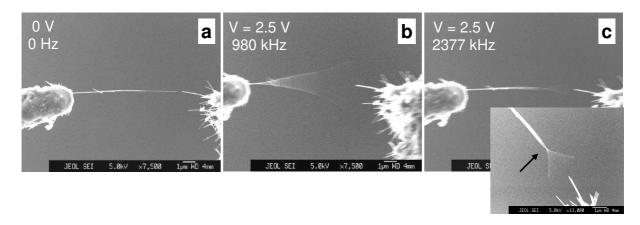


Figura 4.9: Imagens de um CNT em repouso (a), no primeiro modo (b) e segundo modo (c) de vibração. Detalhe do nó visto no segundo modo.

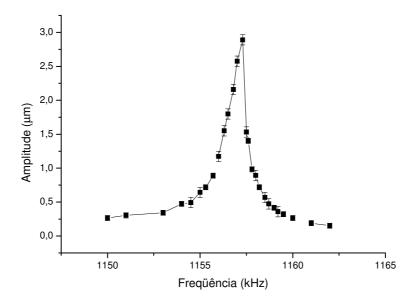


Figura 4.10: Curva de ressonância do primeiro modo de vibração de um NW de  $D_{m\text{\'e}dio} = 189 \text{ nm}$  e  $L = 17 \ \mu\text{m}$  com uma tensão aplicada de 4 V.

Como estamos trabalhando em um microscópio eletrônico, o feixe de elétrons sofre desvios para qualquer voltagem que aplicamos dentro do microscópio. Para medir uma curva de ressonância, precisamos aumentar a voltagem aplicada de modo que a amplitude varie o suficiente para obtermos uma quantidade razoável de pontos (~15 pontos). Mas se aumentar a voltagem, a imagem se degrada, e o erro da medida da amplitude aumenta. Para diminuir este erro, utilizamos outro método para induzir a freqüência de ressonância de vibração por acoplamento mecânico. A amostra foi colada em um elemento piezoelétrico de modo que o movimento do piezo fosse perpendicular tanto aos nanofios quanto à direção do feixe de elétrons do microscópio. Conseguimos observar uma amplitude muito maior de vibração do nanofio aplicando no piezo uma voltagem menor que a utilizada na outra montagem

(Fig. 4.11). Podemos observar que a amplitude medida na Figura 4.10 (indução elétrica) é menor que a medida na Figura 4.11 (indução mecânica) com uma tensão aplicada no piezo muito menor. Deste modo, as imagens de microscopia não foram muito degradadas pela voltagem aplicada e pudemos obter uma curva de ressonância com um erro muito menor nas medidas de amplitude (de 8% para 3%).

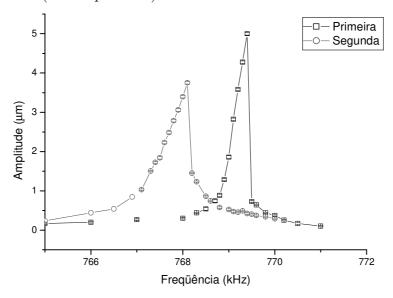


Figura 4.11: Curvas de ressonância do primeiro modo de vibração de um NW de D = 270 nm e L = 18  $\mu$ m com uma tensão aplicada ao piezo de 0.5 V. Uma curva foi obtida em seguida da outra.

Precisamos obter várias imagens para fazer uma curva de ressonância, e este processo é bastante demorado. Precisamos de cerca de 2.5 min para adquirir cada imagem e para cada curva usamos em média 15 imagens. Logo, precisamos de pelo menos 40 min para obter uma curva de ressonância, e durante este tempo o nano-objeto está sendo irradiado por elétrons e uma contaminação está constantemente sendo depositada. A questão da contaminação é tão séria que quando medimos a curva de ressonância de um NW duas vezes seguidas, a segunda curva sofre um deslocamento para frequências mais baixas, indicando que o diâmetro do NW aumentou. Um exemplo pode ser visto na Figura 4.11, onde temos duas curvas de ressonância medidas em seguida para o mesmo NW e para a mesma voltagem aplicada. Entretanto, este deslocamento da frequência de ressonância (1 kHz  $\sim 0.1\%$  do valor inicial) não é significativo no cálculo do módulo elástico. A maior incerteza está na medida dos diâmetros, que contribui muito no cálculo do erro do módulo elástico, além de ser uma variável elevada ao quadrado. Em um SEM, devido à sua resolução, o erro típico é de 3 - 5 nm em baixa voltagem (5 kV). Portanto, se medimos um diâmetro de 10 nm, o erro da medida está entre 30 - 50%. Outra dificuldade encontrada ao realizar este experimento é a necessidade de observar todo o nanoobjeto, desde a base até o extremo, para encontrar a frequência de ressonância. Precisa-se trabalhar a uma baixa magnificação, onde o diâmetro do nano-objeto é somente alguns pixels da imagem. Deste modo, o erro na medida do diâmetro torna-se muito grande (>50%).

Esta é uma medida com a qual se deve tomar muito cuidado, pois podemos obter erros no cálculo do módulo elástico muito elevados (maiores que 40%).

A situação se complica um pouco mais quando estamos medindo o segundo modo de vibração. Como podemos verificar pelas curvas de ressonância, a largura da curva é bastante estreita se comparada com a freqüência, portanto temos que usar passos bastante finos (~1 kHz) para conseguir encontrar a ressonância do segundo modo de vibração (1.7 - 3 MHz). Normalmente, temos em torno de 2000 pontos para verificar, o que demora em média 40 minutos. Somando-se este ao tempo para se obter uma curva de ressonância, temos o nano-objeto sendo contaminado por quase uma hora e meia. E se já medimos a curva de ressonância do primeiro modo, então são 2 horas de contaminação. Neste caso, o desvio sofrido pela freqüência de ressonância é bastante significativo e o cálculo do módulo elástico usando o segundo modo de vibração não pode ser considerado.

O módulo elástico calculado para CNTs usando uma aproximação de geometria cilíndrica (eq. 4.1) e a freqüência de ressonância do primeiro modo de vibração foi  $\sim 0.24\pm 0.05$  TPa. As dimensões do CNT utilizado são 8.6  $\mu$ m de comprimento (L) e aproximadamente 50 nm de diâmetro (D). Podemos notar que este valor para o módulo elástico é bastante alto se comparado com o diamante (1 TPa), indicando que os CNTs são muito duros. Em um experimento de 1999, Poncharal et al. [32] utiliza o mesmo método para calcular o módulo elástico de CNTs, mas em um TEM. Este valor (0.21 TPa) está contido no intervalo que obtemos, sendo nosso experimento, portanto, bastante confiável. Usando a freqüência do segundo modo de vibração para calcular o módulo elástico, o valor obtido é  $\sim 0.04$  TPa devido à contaminação do CNT pela exposição ao feixe de elétrons, como comentado anteriormente. Como podemos verificar, o valor do módulo elástico calculado pelo segundo modo de vibração não é consistente com os valores já obtidos e foi, portanto, desconsiderado.

No caso de NWs de InP, usando uma aproximação de geometria cilíndrica (eq. 4.1), o módulo elástico resultante foi  $\sim 0.5$  TPa, uma ordem de grandeza maior que o valor do material na escala macroscópica ( $\sim 0.06$  TPa). Foram medidos 16 NWs que tinham em média  $L=14~\mu \text{m}$  e  $D_{\text{médio}}=180~\text{nm}$ . É fácil observar pelas imagens de microscopia que os NWs não são exatamente cilíndricos, mas aproximadamente cones truncados. Em colaboração com Juan C. González foi calculado o módulo elástico para um barra cônica truncada [33]:

$$E_{\text{cone}} = \frac{16\pi^2 L^4 \rho f^2 R^2}{\beta^2 (R - r)^4},$$
4.2

onde L é o comprimento,  $\rho$  é a densidade, f é a freqüência de ressonância, R é o raio da base, r é o raio do extremo e  $\beta$  é a solução de um sistema envolvendo as funções de Bessel de RL/(R-r).

Usando tal aproximação, obtivemos um valor médio de 0.05 TPa, próximo ao valor do material macroscópico. Os NWs medidos possuíam o raio da base de  $\sim 150$  nm e o raio do extremo de 30 nm. Como os NWs são muito grandes (centenas de nm) para a escala nanométrica, era esperado que seu módulo elástico fosse próximo do valor do material sólido. O erro destas medidas é basicamente devido à incerteza na determinação do raio (10 - 20%), que neste caso está elevado à quarta potência.

## 4.4 Fabricação e Caracterização Elétrica de Dispositivos Baseados em Nanofios Semicondutores

As principais dificuldades para o controle da manipulação de nanofios foram superadas (Seção 4.1) e foi possível quebrar e pegar nanofios no substrato e transportá-los para outra região.

Com o intuito de fabricar um dispositivo eletrônico, nos propusemos a colocar nanofios de InP em contatos de ouro fabricados por processo de fotolitografia convencional (LPD/ DFA/ IFGW/ UNICAMP). Neste experimento usamos o nanomanipulador com duas pontas de prova para transportar os nanofios de um substrato para outro e posicioná-los entre contatos (pads) de Au separados por 6 e 2  $\mu$ m.

Um exemplo de manipulação usando o nanomanipulador de duas pontas pode ser visto na Figura 4.12, onde o NW foi quebrado do substrato onde cresceu (Fig. 4.12 a) e transportado até outro substrato contendo os pads de Au (Fig. 4.12 b). Depois o NW foi depositado no substrato e posicionado usando as duas pontas entre dois contatos (Fig. 4.12 c - f).

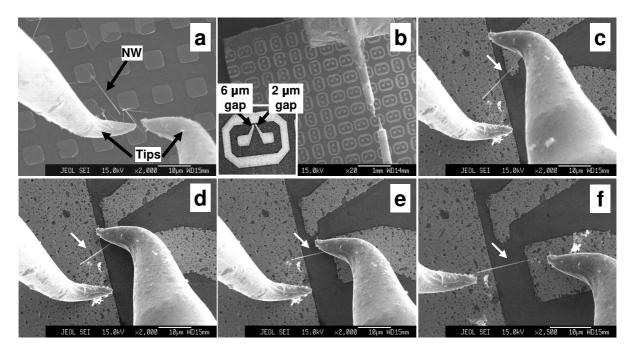


Figura 4.12: Seqüência de manipulação de NWs de InP. Um NW foi transportado (a) para um substrato com pads de Au (b) e posicionado entre dois contatos (c - f) usando as pontas do nanomanipulador.

Em colaboração com Leonardo Couto, do grupo da Prof.<sup>a</sup> Mônica Cotta (LPD/ DFA/ IFGW/ UNICAMP), realizamos experimentos de medidas elétricas *in situ* destes NWs de InP. Para verificar se o NW está em contato, posicionamos uma das pontas do nanomanipulador em um dos contatos de Au e verificamos se o outro contato muda de contraste (Fig. 4.13). Como os contatos de Au estão sobre um substrato de SiO<sub>2</sub> e, portanto, não estão

aterrados, ficam expostos ao feixe de elétrons, carregando-se negativamente. Ao encostar a ponta de prova aterrada em um dos contatos, aterramos o contato. A mudança de contraste do contato na outra extremidade do NW indica que o outro contato foi também aterrado, ou seja, o nanofio está realizando contato elétrico entre as duas regiões de Au.

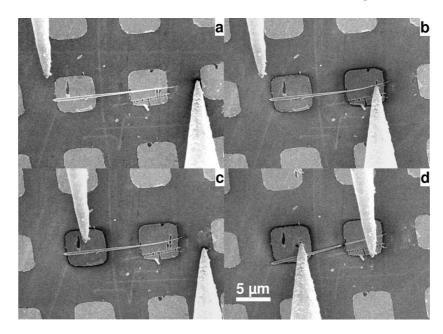


Figura 4.13: a) NW posicionado entre dois contatos de Au. b) Ao colocar uma das pontas de prova sobre o contato da direita, o contato da esquerda escurece, indicando que o NW está conduzindo. c) O mesmo acontece ao se colocar a outra ponta de prova sobre o contato da esquerda. d) Ao tentar realizar uma medida elétrica, o NW se rompeu próximo ao contato da direita, provavelmente em decorrência de um pico de tensão.

As medidas foram realizadas posicionando-se as duas pontas sobre os contatos de Au nas extremidades dos NWs. Foi utilizado um picoamperímetro com fonte de voltagem Keitley, modelo 6487, controlado por computador por uma placa GPIB. O programa de controle do picoamperímetro foi desenvolvido pelo grupo da Prof.<sup>a</sup> Mônica Cotta. Um exemplo de curva I x V obtida pode ser visto na Figura 4.14.

Uma dificuldade comum em se realizar medidas elétricas na escala nanométrica está em fazer contatos elétricos [34]. É muito complicado fazer uma solda nesta escala e, normalmente, somente posicionando os NWs sobre os pads de ouro o contato não é ôhmico. Para fazer um contato ôhmico em InP usa-se estanho e um tratamento térmico (diffusion bounding). No microscópio só podemos saber se o NW está em contato durante as medidas. Uma maneira de melhorar este contato é fazer uma contaminação de carbono amorfo sobre o NW e o pad [35]. O carbono amorfo é um bom condutor e esta técnica permite fazer uma 'solda' pontual. Entretanto, como trabalhamos em alto vácuo, a contaminação pode demorar muito se precisamos cobrir uma grande região.

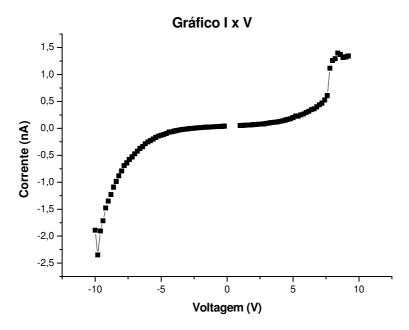


Figura 4.14: Exemplo de curva de corrente vs. voltagem de um NW de INP medida in situ.

Uma outra possibilidade é preparar este substrato para ser medido em bancada. Para garantir o contato do nanofio com o pad, um novo processo de fotolitografia pode ser feito sobre o anterior, depois que os fios já estão posicionados, utilizando-se a mesma máscara. O erro de alinhamento entre as duas fotolitografias é menor que  $0.5~\mu m$ . Após esta nova fotolitografia, um aquecimento (alloy) é feito para se formar um contato ôhmico entre os pads e o NW. Mas um problema enfrentado na fotolitografia convencional é que sobre o substrato precisa ser depositado o material fotoresiste, que quando removido pode retirar os NWs dos pads.

Em fase inicial de testes, amostras com NWs estão sendo medidas em uma bancada de quatro pontas em um microscópio óptico por Leonardo Couto. Este substrato com contatos de Au foi feito de modo a se ter um terceiro contato através do substrato (back-gate), e assim conseguir fabricar um transitor baseado em NWs. Em bancada pode ser aplicada tensão no back-gate e controlada a temperatura da amostra. Os primeiros resultados mostraram que alguns NWs possuem um comportamento dependente da tensão no back-gate. Neste caso, não foi feita uma segunda litografia sobre os contatos dos NWs. Este é um projeto que continua em andamento em colaboração com o grupo da Prof<sup>a</sup>. Mônica Cotta (LPD/ DFA/ IFGW/ UNICAMP).

### Capítulo 5

#### Discussão

#### 5.1 Performance

Os nanomanipuladores desenvolvidos durante esta tese permitem a realização de uma grande variedade de experimentos de manipulação de nano-objetos com uma grande confiabilidade. A configuração com duas pontas facilita a manipulação e o posicionamento de nano-objetos. Os movimentos da ponta são precisos e reprodutíveis. Há limitações que se devem à qualidade dos piezos utilizados, que possuem uma pequena histerese no movimento. No entanto, esta histerese não dificultou a realização de nenhum experimento até o momento. Provavelmente ela se tornará mais evidente quando trabalharmos com objetos menores.

Os sistemas elásticos acoplados mostraram uma ótima performance para movimentos grosseiros e, algumas vezes, são precisos o suficiente para fornecer o movimento principal na manipulação de pequenas partículas. A eletrônica e as fontes para os picomotores e elementos piezoelétricos não interferem no sistema óptico do microscópio, podendo permanecer ligados durante todo o experimento de manipulação e obtenção de imagens. Entretanto, para uma magnificação acima de 100 000 X, além da contaminação (Seção 5.2.3), podemos notar uma degradação da imagem do microscópio, aparentemente causada por vibrações mecânicas. Mas as magnificações utilizadas nos experimentos apresentados aqui estão entre 1 000 - 30 000 X, portanto ainda temos muitas possibilidades de experimentos com nano-objetos menores que os já trabalhados.

Outro problema que deve ser resolvido é o de conhecer a posição vertical exata da ponta de STM em relação à amostra. Uma das características da microscopia eletrônica é ter uma grande profundidade de foco e formar imagens bidimensionais; algumas vezes, a ponta e a amostra podem estar em foco sem estarem em contato. Esta falta de informação da distância entre ponta e substrato já é suficiente para encostar-se acidentalmente a ponta na amostra, curvando-a ou quebrando-a.

No nanomanipulador de uma ponta, para facilitar o acesso da ponta até a amostra, construímos um porta-amostra inclinado aproximadamente 45°, resolvendo parte do problema da grande profundidade de foco. O suporte da ponta também é inclinado aproximadamente 30°, deixando-a quase perpendicular em relação à amostra. Deste modo, somente uma pequena

região da amostra ficará em foco e a ponta só estará próxima se estiver em foco também.

Na versão do nanomanipulador com duas pontas de prova, o sistema de inclinar a amostra não se mostrou muito eficaz, pois não é possível mover significantemente a amostra quando as ponta estão alinhadas. Neste caso, usamos um porta-amostra plano com as pontas inclinadas, o que permite mover a amostra mantendo o alinhamento das pontas.

Outra dificuldade encontrada foi conseguir alinhar as duas pontas na mesma região da amostra. Cada eixo possui, além do movimento na direção desejada, deslocamentos em outras direções, como por exemplo o movimento em forma de arco da lâmina piezoelétrica. Quando se troca de amostra, varia-se a altura do porta-amostra e é necessário elevar as pontas para que estas não encostem na amostra. Modificando a altura das pontas, a região de encontro muda e precisamos alinhar as pontas novamente, o que é um procedimento bastante demorado.

Para facilitar a movimentação sobre a amostra, um piezoelétrico (Morgan Matroc, curso total 3  $\mu$ m à 300 V) foi colocado sob o porta-amostra. Deste modo, não precisamos mais subir as pontas para trocar de amostra, e sim, descer o porta-amostra. Logo, uma vez alinhadas as pontas, o ponto de encontro continuará praticamente o mesmo. Nos primeiros testes, tivemos uma influência muito grande do campo elétrico do piezo na imagem do microscópio, pois a voltagem aplicada no piezo é  $\sim$ 200 V. Mas uma blindagem elétrica em torno do piezo (Gaiola de Faraday) resolveu o problema.

Atualmente, existem nanomanipuladores comerciais com até quatro pontas (Zyvex e Omicron), que possui a configuração ideal para medidas elétricas de quatro pontas. No referente à manipulação, os experimentos realizados com estes instrumentos são de fabricação de pontas de AFM com CNTs e manipulação de CNTs entre duas pontas [11, 12, 13, 14, 36]. Uma aplicação de caracterização mecânica de NWs de boro está em [37] e de nano-molas em [15]. Usando um combinado AFM-SEM, há experimentos de medidas de propriedades mecânicas com NWs de Si [16] e agregados em cadeia de NPs de carbono [17].

Já a manipulação sobre um substrato é geralmente feita usando um AFM utilizando CNTs [5, 6] ou NPs [7, 8, 9] como amostras. Somente um exemplo foi encontrado de manipulação sobre um susbtrato usando um nanomanipulador dentro de um SEM [14], onde um CNT é posicionado entre trilhas de Au e medidas elétricas são realizadas. Em [13], as medidas elétricas de CNTs são realizadas somente entre duas pontas, e não sobre um substrato.

Os nanocircuitos e nanocomponentes já estudados até hoje são geralmente fabricados por microfluídica ou litografia por feixe de íons (ou elétrons). Usando a microfluídica para posicionar os NWs de n-GaN sobre um substrato de p-Si, o grupo de Lieber construiu nanotransistores por emissão de campo (FETs) com configurações de portas lógicas [38]. Já o trabalho de Bachtold *et al* [39], usa um AFM para posicionar CNTs dopados e litografia por feixe de elétrons para fazer os contatos e construir um FET.

Apesar do nosso sistema ser mais simples que os oferecidos comercialmente, somos capazes de realizar vários dos experimentos descritos acima, além de outros inéditos com nanomanipuladores em um SEM (como a manipulação de NWs em substrato).

#### 5.2 Implementações Futuras

Tentamos mover partículas de 10 - 20 nm de diâmetro sobre diferentes substratos, mas não obtivemos sucesso. Vários fatores contribuíram para dificultar estes tipos de experimentos. Primeiramente, para partículas pequenas, as observações precisam ser realizadas em altas magnificações, onde ocorre um depósito de carbono sobre a amostra. Esta contaminação não altera a qualidade da imagem, mas fixa as partículas sobre o substrato. Em segundo lugar, as pontas de W se curvam muito facilmente quando tentamos mover estes pequenos sistemas, devido às forças envolvidas e à contaminação de carbono. Estas e outras dificuldades encontradas serão discutidas nas seções seguintes.

#### 5.2.1 Otimização das Pontas de STM

Para a manipulação de objetos nanométricos precisamos de pontas finas e resistentes. Portanto temos duas dificuldades: fabricar pontas com diâmetro pequeno o suficiente comparado com os objetos a serem manipulados e com propriedades mecânicas (resistência, dureza, etc.) que satisfaçam as necessidades dos experimentos.

Modificando os parâmetros do etching na fabricação de pontas de STM (solução, concentração, voltagem aplicada) podemos otimizar o seu diâmetro (Seção 2.6). Uma razão de aspecto diferente também pode ser obtida puxando a ponta durante o etching (ver Fig. 2.6).

Outro meio para otimizar o diâmetro das pontas de STM é colar em seu extremo um objeto de alta razão de aspecto, como um NW por exemplo, e usá-lo como ponta. Um problema enfrentado está em conseguir posicionar a ponta de STM com o NW na direção certa (paralelos) após a soldagem do NW. Pode ocorrer do NW ficar muito inclinado e não tocar a amostra antes da ponta de STM. Devido à complexidade do procedimento, não conseguimos realizar nenhum teste para verificar se o NW colado na ponta de STM será resistente o suficiente para manipular as nanopartículas ou se irá descolar-se, quebrar-se ou curvar-se. Entretanto, pelos estudos realizados sobre as forças envolvidas na manipulação de nano-objetos (em detalhe na Seção 5.2.2), sabemos que o InP não possui as propriedades necessárias para ser utilizado como ponta de prova. Tentamos também utilizar CNTs como pontas, mas eles são muito flexíveis.

Uma solução para resolver a rigidez da ponta seria fazer um tratamento térmico (annealing), que cristaliza e endurece o tungstênio da ponta. Estamos estudamos o método de aquecimento (por feixe de elétrons, em forno convencional e em forno de lâmpadas) para aplicarmos às pontas de prova.

Outra maneira possível de otimizar tanto o diâmetro como a rigidez das pontas de STM é crescer uma ponta de carbono (diamond-like) no extremo da ponta com a contaminação de um SEM. No entanto, esta tentativa mostrou-se insatisfatória, pois o carbono crescido é muito quebradiço.

Na tentativa de entender melhor a manipulação de nano-objetos, estudamos as forças envolvidas durante o processo. Este assunto será tratado na próxima seção.

## 5.2.2 Pontas de Prova: Forças Envolvidas na Manipulação de Nano-objetos

Nosso sistema de manipulação utiliza uma ponta de prova para mover os nano-objetos portanto, para compreender melhor as forças envolvidas nos experimentos de manipulação, precisamos entender as forças atuantes entre a ponta e o objeto a ser manipulado. Esta informação já foi extensamente estudada em sistemas como os de microscopias de força atômica (AFM) e de tunelamento (STM), que possuem como base uma ponta varrendo a superfície da amostra e medindo a força (AFM) ou a corrente de tunelamento (STM) entre os átomos da ponta e da amostra. Estes microscópios são capazes de operar em meios líquidos, no ar ou em vácuo e as principais forças de interação entre a ponta e a amostra são: capilaridade e adesão, Coulomb, van der Waals e dupla camada [40, 41]. A capilaridade é uma força atrativa devido a uma fina camada de água que se condensa sobre a amostra no ar (menisco). A força de Coulomb é a interação eletrostática entre as cargas existentes no sistema. Força de van der Waals é uma força devido a uma interação entre dipolos. A dupla camada é uma força eletrostática que aparece em amostras em meios aquosos, onde a superfície é carregada e pode atrair íons de cargas opostas da solução, formando uma camada carregada na interface sólido - líquido.

No nosso caso, como o nanomanipulador opera dentro do microscópio eletrônico onde o vácuo é de  $10^{-4}$  Pa, não temos forças de capilaridade, adesão e dupla camada. O sistema está todo aterrado, ou seja, também não possui forças de Coulomb. Então, a única força que nos interessa é a força de van der Waals. Estas forças já foram intensamente analisadas e podem ser modeladas utilizando a aproximação de Hamaker [41]. Usando esta aproximação, a força de van de Waals devido à interação entre uma esfera e uma superfície pode ser escrita como

$$F_H = \frac{AR}{6D^2},\tag{5.1}$$

onde A é a constante de Hamaker ( $\sim 10^{-19}$  J) [41], D é a distância entre a esfera e a superfície e R é o raio da esfera. Considerando que a esfera está em contato com a superfície, é comum em cálculos de AFM tomar a distância D como  $\sim 0.2$  nm (distância média entre moléculas) [41]. Deste modo, a força de van der Waals torna-se

$$F[nN] = 0.42 R[nm]$$

$$5.2$$

Com o intuito de modelar a ponta usando uma aproximação simples, assumimos uma ponta com formato cilíndrico. Ao tentarmos manipular uma partícula com a ponta do nanomanipulador, a ponta encontrará uma resistência ao movimento da partícula e sofrerá uma tensão próxima a base fixada. Uma tensão de tração será sentida pela ponta no lado em contato com a partícula e uma de compressão do lado oposto. Este sistema é muito estudado em mecânica como flexão de uma barra cilíndrica de comprimento L [42], com um dos lados fixos e o outro livre. Para estudar a deformação e uma possível ruptura da barra pela tração

precisamos calcular a tensão máxima ( $\sigma_{max}$ ) sobre a barra devido à força F aplicada em sua extremidade [42].

$$\sigma_{max} = \frac{4FL}{R^3\pi},\tag{5.3}$$

onde F é a força aplicada sobre a barra e R é o raio do cilindro. Assumindo que a força de resistência para mover a partícula é somente sua interação com o substrato, podemos substituir a força de Hamaker (eq. 5.2) na eq. 5.3. Se considerarmos que o objeto que será movido é uma partícula esférica com o mesmo raio da barra cilíndrica, a tensão máxima que a barra suportará é

$$\sigma_{max}[MPa] = 0.53 \times 10^3 \frac{L[\mu m]}{R^2[nm]}$$
 5.4

Podemos usar a eq. 5.4 para encontrar materiais cujo limite de resistência, ou "tensile strength" (TS - tensão máxima que o material pode suportar antes de quebrar) seja compatível com os valores de tensões máximas que o material suporta, já calculadas. Deste modo, podemos definir melhor os materiais que mais se adaptam à confecção de pontas de prova para manipular partículas de diferentes tamanhos. A Figura 5.1 é um gráfico da tensão máxima aplicada à barra em função do seu comprimento (eq. 5.4), quando partículas de diferentes raios são manipuladas (1  $\mu$ m, 100 nm, 10 nm e 1 nm).

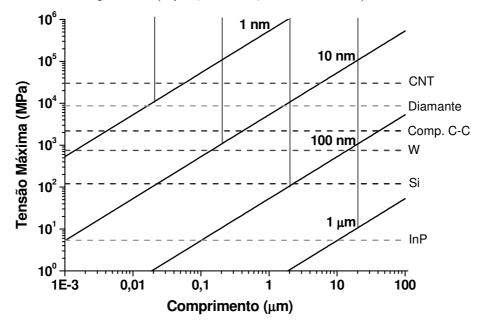


Figura 5.1: Gráfico da tensão máxima aplicada à barra em função do seu comprimento.

Uma análise da Figura 5.1 imediatamente mostra que quanto menor é a partícula que será manipulada, maior é a tensão máxima que o material constituindo a ponta deve suportar. Os possíveis materiais para a confecção das pontas precisam ter um TS acima da curva.

Para fins de comparação, indicamos pelas linhas horizontais pontilhadas no gráfico o TS de alguns materiais conhecidos e candidatos à fabricação de pontas de prova. O W foi escolhido, apesar de não ser comum em dimensões nanométricas, pois existem métodos para fabricação de pontas com diâmetro nesta escala, as quais já utilizamos normalmente em experimentos de manipulação. O InP e o Si são materiais que podem ser encontrados como nanofios, cujo formato e dimensões os classificam como possíveis pontas de prova. O CNT possui naturalmente o formato de agulhas em dimensões nanométricas e o diamante é uma referência como um material muito duro. O compósito de C-C que consideramos é uma ponta com nanotubo de carbono reforçada com carbono amorfo (Seção 4.2). Testes indicaram uma maior rigidez desta ponta em ensaios mecânicos [30].

Em experimentos de manipulação precisamos ter uma ponta em formato de agulha para observarmos o que ocorre ao mesmo tempo que manipulamos. Devido à este fato e às limitações na fabricação das pontas, definimos uma razão de aspecto (L/D) mínima de 10, ou seja, o comprimento da ponta precisa ser no mínimo 10 vezes maior que o diâmetro. Para indicar a razão de aspecto mínima de 10 para cada raio, foram colocadas linhas verticais na Figura 5.1. Portanto, precisamos analisar somente a curva de tensão à direita da linha vertical. Por exemplo, analisando a curva para partículas com raio de 1  $\mu$ m, temos o comprimento mínimo em 20  $\mu$ m, e vemos que quase todos materiais indicados na Figura 5.1 se encontram acima da curva de tensão a qual a ponta é submetida, exceto o InP. Uma situação análoga é encontrada para partículas de 100 nm de raio (comprimento mínimo de  $2 \mu m$ ). Em contraste, diminuindo o raio das partículas para 10 nm, poucos materiais (somente os mais resistentes) podem ser usados como materiais para a fabricação de pontas para manipulação. Finalmente, para partículas de raio de 1 nm, somente o CNT satisfaz às especificações requeridas para o material. Note que, quanto menor o raio da ponta, muito mais resistente deve ser a ponta e, portanto, menos materiais possuem propriedades mecânicas compatíveis. Somente os materiais mais resistentes na natureza, todos à base de carbono (C-C compósito, diamante e CNT) mostram um TS que preenche os requisitos das aplicações de nanomanipulação. Além da dificuldade de se encontrar o material apropriado, ainda precisamos encontrar métodos para fabricar nano-ferramentas a partir destes materiais. Estes fatores são algumas das grandes dificuldades enfrentadas ao se trabalhar com nanomanipulação.

#### 5.2.3 Vácuo e Contaminação

Entre as dificuldades para manipular nano-objetos em um FEG-SEM encontra-se a deposição de uma contaminação de carbono amorfo em trabalhos de alta magnificação (> 100 000 X). Este filme é depositado continuamente sobre os nano-objetos, que acabam grudados ao substrato. Esta contaminação pode ocorrer devido à baixa qualidade do vácuo e/ou à contaminação da própria amostra. Logo, uma boa limpeza da amostra é muito importante para evitar a contaminação.

As partículas de látex foram limpas por centrifugação e somente o material sobrenadante foi utilizado. Amostras de CNTs possuem muito contaminante, por isso é necessária uma limpeza cuidadosa. Submetemos algumas amostras de CNTs ao plasma de ozônio com e sem oxigênio para limpeza, mas o resultado não foi satisfatório. Então, outra solução foi tentar

melhorar o vácuo da câmara.

Nossa solução para melhorar o vácuo foi projetar e construir um anticontaminador resfriado a Ni líquido (Fig. 5.2). Esta etapa foi realizada pelo técnico Paulo C. Silva (LME/LNLS). Este sistema é composto por uma folha de cobre em torno da peça polar conectada a um "dewar" preenchido com Ni líquido. Deste modo, o vácuo próximo da amostra é melhorado pela adsorção de partículas pelo anticontaminador. Testes preliminares indicaram que a deposição de carbono amorfo em CNTs reduziu-se, comparada àquela do sistema sem a refrigeração, mas ainda não de modo suficiente.

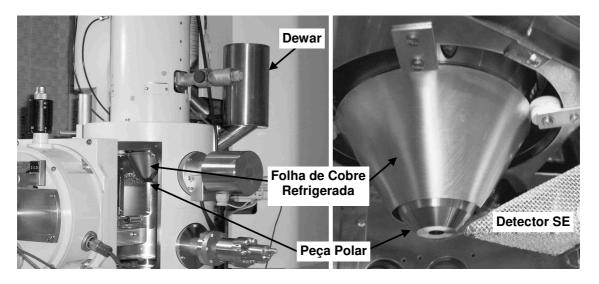


Figura 5.2: Anticontaminador refrigerado a N<sub>2</sub> líquido instalado no FEG-SEM.

Uma outra solução é a instalação de um sistema de limpeza dentro da própria câmara de amostra baseado na geração de plasma de oxigênio por radiofreqüência (RF) (Evactron) (Fig. 5.3). Neste sistema, o processo de limpeza se inicia com um plasma de RF de baixa potência que gera radicais de oxigênio a partir do ar. Os hidrocarbonos existentes na câmara de amostra reagem com os radicais de oxigênio e são oxidados em baixo vácuo para moléculas de H<sub>2</sub>O, CO e CO<sub>2</sub>. Estas moléculas são leves e fáceis de serem bombeadas pela bomba de vácuo do próprio microscópio, e portanto, retiradas da câmara de amostras. Um esquema do processo de limpeza pode ser visto na Figura 5.3. Os testes realizados mostraram que o sistema é eficaz para amostras sobre um porta-amostra convencional. Entretanto, quando utilizamos o nanomanipulador, devido a sua altura maior que a do porta-amostras convencional, o fluxo de radicais de oxigênio passa por baixo da amostra, não conseguindo limpá-la. Tentamos desviar o fluxo para cima, mas ainda não obtivemos a performance necessária.

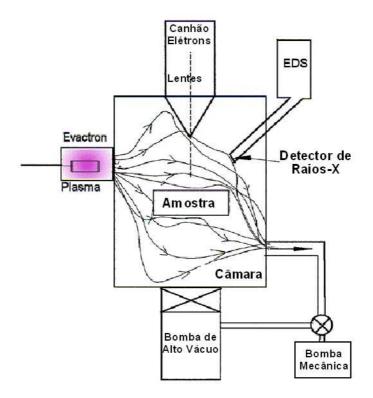


Figura 5.3: Esquema de funcionamento do anticontaminador Evactron.

#### 5.3 Sumário

Os sistemas desenvolvidos mostraram-se capazes de realizar com grande confiabilidade diversos experimentos de manipulação de nano-objetos. A configuração com duas pontas facilita a manipulação e posicionamento de nano-objetos; os movimentos das pontas são precisos e reproduzíveis. Os sistemas elásticos acoplados mostraram uma ótima performance, sendo usados, algumas vezes, como o movimento principal na manipulação de pequenas partículas.

O custo de sistema pode ser resumido aos picomotores (6 picomotores = \$5000,00), aos miniconversores da eletrônica (7 fontes, 2 miniconversores cada = \$1500,00), aos piezos (3 piezos = \$500,00) e eletrônica e interface (\$10000,00). O único material diferente utilizado são as lâminas de Cu(Be), o restante é de alumínio, aço-inox e parafusos de latão. O sistema também não contém nenhuma mecânica de precisão. Portanto, qualquer universidade que possua uma oficina simples é capaz de confeccionar a parte mecânica do sistema de manipulação que desenvolvemos.

A introdução dos nanomanipuladores no microscópio não interferiram na qualidade do vácuo. A contaminação que observamos durante experimentos com magnificação acima de 100 000 X é comum para este tipo de microscópio (FEG-SEM). Nossas tentativas de melhorar o vácuo com anticontaminadores não foram suficientes, portanto, novos métodos precisam ser implementados. Acima de 100 000 X também podemos observar uma degradação da

imagem do microscópio, provavelmente devido a vibrações mecânicas. Este e outros fatores, como o movimento não paralelo das lâminas piezoelétricas precisam ser melhorados. As pontas de prova são essenciais para a manipulação de nano-objetos e para a obtenção uma ponta com poucos nanômetros de diâmetro. Somente materiais a base de carbono (CNTs ou diamante) são resistentes às forças envolvidas na manipulação. Além da dificuldade de encontrar materiais compatíveis com as necessidades da manipulação, conseguir um método para fazer pontas de prova a partir destes materiais é um grande desafio.

Como pode ser visto no relatório da National Nanotechnology Initiative [43], alguns dos desafios e barreiras em instrumentação e metrologia em nanomecânica são:

- Falta de modelos para descrever o complexo comportamento mecânico em nanoescala.
- Desconhecimento das forças de superfície e mecânica de contato na escala nanométrica.
- Desconhecimento da área de contato real.
- Falta de pontas bem caracterizadas em nanoescala.
- Habilidade em fabricar e caracterizar ferramentas de testes (pontas, grampos, pinças).
- Falta de metodologias rápidas para testes mecânicos.
- Não linearidade de atuadores/ sensores.
- Falta de padrões de calibração das forças laterais e verticais.
- Habilidade em fabricar e caracterizar amostras.
- Habilidade em posicionar e manipular amostras.
- Capacidade de medidas in situ em tempo real.

Portanto, as dificuldades que enfrentamos são as mesmas que todos enfrentam, pois são barreiras da área.

### Capítulo 6

#### Conclusão

Desenvolvemos sistemas de manipulação capazes de realizar movimentos de precisão nano- métrica, onde um dos nanomanipuladores possui uma única ponta de prova e o outro duas pontas, cada uma com movimentos em três eixos lineares independentes. Ambos os sistemas possuem contatos elétricos independentes entre as pontas e a amostra.

O nanomanipulador com uma ponta de prova foi aplicado para fabricar pontas de AFM de alta resolução com CNTs de modo controlado e reprodutível. Este método nos permite reaproveitar pontas de AFM usadas/quebradas. Outro procedimento utilizado tornou as pontas mais resistentes e com comprimento controlado. As pontas fabricadas tiveram um maior tempo de vida (400 imagens) sem perda de resolução das imagens.

Os sistemas nos permitem caracterizar as propriedades mecânicas (módulo elástico) de nano-objetos unidimensionais, como nanotubos de carbono e nanofios semicondutores, usando os modos de ressonância de vibração.

Usamos os nanomanipuladores para mover e pegar NWs de InP e arranjá-los em uma configuração pré-definida. Os NWs também foram colocados entre contatos de Au e medidas elétricas in situ foram realizadas. Este procedimento pode ser utilizado na caracterização individual destes NWs e também poderá ser o primeiro passo para a construção de nanocircuitos eletrônicos pela aproximação "botom-up".

Um estudo mais profundo sobre as pontas de prova e as forças envolvidas contribuiu para a escolha do material das pontas a serem utilizadas na manipulação de nano-objetos. Quanto menor for o diâmetro da ponta de prova, mais resistente precisa ser o material para confeccioná-la. Entretanto, existem poucos materiais na natureza (somente os baseados em carbono, como CNT e diamante) que satisfazem às condições necessárias para manipulação de partículas de poucos nanômetros.

De acordo com os experimentos realizados, verificamos que os sistemas de nanomanipulação desenvolvidos são muito versáteis e podem ser aplicados em uma grande variedade de experimentos, sendo uma ferramenta fundamental na caracterização e manipulação de nano-objetos *in situ*.

### Bibliografia

- [1] S. Iijima. Helical microtubules of graphitic carbon. Nature, 354:56, 1991.
- [2] Z. L. Wang, Y. Liu, and Z. Zhang. <u>Handbook of Nanophase and Nanostructured Materials</u>, volume I-IV. New York, US: Kluwer Academic Press and Tsinghuan University Press, 2002.
- [3] E. Jager, O. Inganas, and I. Lundstrom. *Microrobots for micrometer-size opjects in aqueous media: potential tools for single-cell manipulation*. <u>Science</u>, 288:2335, 2000.
- [4] P. Kim and C. M. Lieber. Nanotube nanotweezers. Science, 286:2148, 1999.
- [5] M. R. Falvo, G. J. Clary exand R. M. Taylor II, V. Chi, F. P. Brooks Jr, S. Washburn, and R. Superfine. *Bending and buckling of carbon nanotubes under large strain*. <u>Nature</u>, 389:582, 1997.
- [6] M. R. Falvo, G. Clary, A. Helser, S. Paulson, R. M. Taylor II, V. Chi, F. P. Brooks Jr, S. Washburn, and R. Superfine. Nanomanipulation experiments exploring frictional and mechanical properties of carbon nanotubes. Micros. Microanal., 4:504, 1999.
- [7] T. Junno, K. Deppert, L. Montelius, and L. Samuelson. Controlled manipulation of nanoparticles with an atomic force microscope. Appl. Phys. Lett., 66(26):3627, 1995.
- [8] T. Junno, S.-B. Carlsson, Hongqi Xu, L. Montelius, and L. Samuelson. Fabrication of quantum devices by Angstrom-level manipulation of nanoparticles with an atomic force microscope. Appl. Phys. Lett., 72(5):548, 1998.
- [9] M. Martin, L. Roschier, P. Hakonen, U. Parts, M. Paalanen, B. Schleicher, and E. I. Kauppinen. Manipulation of Ag nanoparticles utilizing noncontact atomic force microscopy. Appl. Phys. Lett., 73(11):1505, 1998.
- [10] D. M. Eigler and E. K. Schweizer. *Positioning single atoms with a scanning tunneling microscope*. Nature, 344:524, 1990.
- [11] M. Yu, M. J. Dyer, G. D. Skidmore, H. W. Rohrs, X. Lu, K. D. Ausman J. R. Von Ehr, and R. Ruoff. *Three-dimensional manipulation of carbon nanotubes under a scanning electron microscope.* Nanotechnology, 10:244, 1999.

- [12] W. Y. Song, K. Y. Jung, B.-H. O, and B. C. Park. Accuracy improvement of protusion angle of carbon nanotube tips by precision multiaxis nanomanipulator. Rev. Sci. Instrum., 76:025107, 2005.
- [13] K. S. Kim, S. C. Lim, I. B. Lee, K. H. An, D. J. Bae, S. Choi, J.-E. Yoo, and Y. H. Lee. In situ manipulation and characterizations using nanomanipulators inside a field emission-scanning electron microscope. Rev. Sci. Instrum., 74(9):4021, 2003.
- [14] S. C. Lim, K. S. Kim, I. B. Lee, S. Y. Jeong, S. Cho, J.-E. Yoo, and Y. H. Lee. Nanomanipulator-assisted fabrication and characterization of carbon nanotubes inside scanning electron microscope. Micron, 36:471, 2005.
- [15] D. J. Bell, L. Dong, B. J. Nelson, M. Golling, L. Zhang, and D. Grutzmacher. Fabrication and characterization of three-dimentional InGaAs/GaAs nanosprings. Nano Lett., 6(4):725, 2006.
- [16] S. Hoffmann, I. Utke, B. Moser, J. Michler, S. H. Christiansen, V. Schimidt, S. Senz, P. Werner, U. Gosele, and C. Ballif. Measurement of bending strength of vapor-liquidsolid grown silicon nanowires. Nano Lett., 6(4):622, 2006.
- [17] W. Rong and W. Ding, L. Madler, R. S. Ruoff, and S. K. Friedlander. *Mechanical properties of nanoparticle chain aggregates by combined AFM and SEM: isolates aggregates and networks.* Nano Lett., 6(12):2646, 2006.
- [18] L. L. Howell. Compliant Mechanisms. New York, US: Wiley-Interscience, 2001.
- [19] A. Melmed. The art and science and other aspects of making sharp tips. <u>J. Vac. Sci.</u> Technol. B, 9(2):601, 1991.
- [20] J. P. Ibe, P. P. Bey Jr, S. L. Brandow, R. A. Brizzolara, N. A. Burnham, D. P. DiLella, K. P. Lee, C. R. K. Marrian, and R. J. Colton. On the electrochemical etching of tips for scanning tunneling microscopy. J. Vac. Sci. Technol. A, 8(4):3570, 1990.
- [21] I. Ekvall, E. Wahlstrom, D. Claesson, H. Olin, and E. Olsson. *Preparation and characterization of electrochemically etched W tips for STM*. Meas. Sci. Technol., 10:11, 1999.
- [22] D. Nakabayashi, P. C. Silva, J. C. González, V. Rodrigues, and D. Ugarte. *Low-cost nanomanipulator for in situ experiments in a SEM*. Microsc.Microanal., 12:311, 2006.
- [23] Z. L. Wang. Nanowires and Nanobelts: Material, Properties and Devices (Metal and Semiconductor Nanowires), volume 1. Boston, US: Kluwer Academic Publishers, 2003.
- [24] D. Nakabayashi, P. C. Silva, and D. Ugarte. *Nanomanipulation and characterization of individual nano-objects inside a SEM*. In Press no Int. J. Nanotechnology.

- [25] H. Dai, J. H. Hafner, A. G. Rinzler, D. T. Colbert, and R. E. Smalley. *Nanotubes as nanoprobes in scanning probe microscopy*. Nature, 384:147, 1996.
- [26] H. Nishijima, S. Akita, and Y. Nakayama. Novel process for fabricating nanodevices consisting of carbon nanotubes. Jpn. J. Appl. Phys., 38:7247, 1999.
- [27] Y. Nakayama, H. Nishijima, S. Akita, K. I. Hohmura, S. H. Yoshimura, and K.Takeyasu. *Microprocess for fabricating carbon-nanotube probes of a scanning probe microscope*. <u>J.</u> Vac. Sci. Technol. B, 18:661, 2000.
- [28] H. R. Gutiérrez, D. Nakabayashi, P. C. Silva, J. R. R. Bortoleto, V. Rodrigues, J. H. Clerici, M. A. Cotta, and D. Ugarte. *Carbon nanotube probe resolution: a quantitative analysis using Fourier Transform.* Phys. Stat. Sol. (a), 201(5):888, 2004.
- [29] N. de Jonge, Y. Lamy, and M. Kaiser. Controlled mounting of individual multiwalled carbon nanotubes on support tips. Nano Lett., 3(12):1621, 2003.
- [30] D. Nakabayashi, A. L. D. Moreau, V. R. Coluci, D. S. Galvao, M. A. Cotta, and D. Ugarte. *Carbon nanotubes as R-bars of composite nanobeams and nanotools*. Empreparação.
- [31] L. Meirovich. Elements of Vibration Analysis. New York, US: McGraw-Hill, 2 edition, 1986.
- [32] P. Poncharal, Z. L. Wang, D. Ugarte, and W. A. Heer. *Electrostatic deflections and electromechanical resonances of carbon nanotubes*. Science, 283:1513, 1999.
- [33] H. D. Conway, E. C. H. Becker, and J. F. Dubil. Vibration frequencies of tapered bars and circular plates. J. Appl. Mech., 31:329, 1964.
- [34] L. Dong, X. Tao, L. Zhang, X. Zhang, and B. J. Nelson. Nanorobotic spot welding: controlled metal deposition with attogram precision from copper-filled carbon nanotubes. Nano Lett., 7(1):58, 2007.
- [35] Y. G. Wang, T. H. Wang, X. W. Lin, and V. P. Dravid. Ohmic contact junction of carbon nanotubes fabricated by in situ electron beam deposition. Nanotech., 17:6011, 2006.
- [36] St. Fahlbusch, S. Mazerolle J.-M Breguet, A. Steinecker, J. Agnus, R. Pérez, and J. Michler. *Nanomanipulation in a scanning electron microscope*. J. Mat. Proc. Technol., 167:371, 2005.
- [37] M.-F. Yu, G. J. Wagner, R. S. Ruoff, and M. J. Dyer. Realization of parametric resonances in a nanowire mechanical system with nanomanipulation inside a scanning electron microscope. Phys. Rev. B, 66:073406, 2002.

- [38] Y. Huang, X. Duan, Y. Cui, L. J. Lauhon, K.-H. Kim, and C. M. Lieber. *Logic gates and computation from assembled nanowire building blocks*. Science, 294:1313, 2001.
- [39] A. Bachtold, P. Hadley, T. Nakanishi, and C. Dekker. *Logic circuits with carbon nan-otubes circuits*. Science, 294:1317, 2001.
- [40] B. Cappela and G. Dietler. Force-distance curves by atomic force microscope. Surface Science Reports, 34:1, 1999.
- [41] J. N. Israelachvili. <u>Intermolecular and surface forces</u>. London, UK: Academic Press, 1989.
- [42] R. C. Hibbeler. Resistência dos materiais. São Paulo, BR: Prentice Hall, 2004.
- [43] Report of the National Nanotechnology Initiative Workshop. www.nni.com, 2006.

### Anexos: Publicações

- [1] H. R. Gutiérrez, D. Nakabayashi, P. C. Silva, J. R. R. Bortoleto, V. Rodrigues, J. H. Clerici, M. A. Cotta and D. Ugarte, *Carbon nanotube probe resolution: a quantitative analysis using Fourier Transform*, Phys. Stat. Sol. (a), 5, 888, 2004.
- [2] D. Nakabayashi, P. C. Silva, J. C. González, V. Rodrigues and D. Ugarte, *Low-cost nanomanipulator for in situ experiments*, Micros. Micronal., 12, 311, 2006.
- [3] D. Nakabayashi, P. C. Silva and D. Ugarte, Nanomanipulation and characterization of individual nano-objects inside a SEM, Int. J. Nanotech., In Press.
- [4] D. Nakabayashi, P. C. Silva and D. Ugarte, *Inexpensive two-tips nanomanipulator for a SEM*, Submetido à Appl. Surf. Sci.

# Carbon nanotube probe resolution: a quantitative analysis using Fourier Transform

H. R. Gutiérrez\*', D. Nakabayashi², P. C. Silva², J. R. R. Bortoleto', V. Rodrigues², J. H. Clerici', M. A. Cotta', and D. Ugarte\*\*2 Instituto de Física Gleb Wataghin, DFALPD, UNICAMP, CP 6165, 13081-970 Campinas-SP, Brazil Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), CP 6192, 13083-970 Campinas-SP, Brazil

Received 30 October 2003, accepted 31 January 2004 Published online 18 March 2004

PACS 61.46.+w, 68.37.Ps

A method to quantify the resolution of atomic force microscopy (AFM) probes using Fourier analysis of the AFM images is proved. The manatum detectable spatial frequency dualine from the power spectrum was used to estimate the lateral resolution. Carbon manatube tips were successfully used to study were semiconductor massuratures. In particular, accurate measurements of shallow facet angies were obtained, which are in perfect agreement with results obtained by two complementary techniques—High Resolution Transmission Electron Microscopy and Reflection High-Energy Electron Diff.

© 2004 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim

Carbon nanotube (CNT) tips for Atomic Force Microscopy (AFM) have been widely used in the last few years. Since the first successful fabrication of a cNT fip [1], many efforts have been made in order to ivpers. Since the first successful fabrication method and the image resolution [2–9]. This kind of probe has been used not only for surface imaging but also for nanoithogenaphy [10–13]. Striking results were obtained when imaging biological samples such as DNA chains [8, 9, 13, 14] and IgM macromolecules [2]. Recently, it has also been demonstrated that CMT tips are still stable after scanning – for long time periods – surfaces composed by SiM<sub>4</sub> grains [11] and SGG shands [16]. All these characteristics make CMT tips attractive for inspection and characterization in integrated circuit manufacturing.

An important parameter to be quantitatively analyzed in all microscopy techniques is the spatial reso-lution. AFM produce three-dimensional images of the surface topography and the resolution strongly depends on the tip geometry. In order to reduce the geometric convolution of the surface, tips with high aspect ratios and low effective radii are required. For this reason CNT tips produce good results imaging deep trenches fabricated by lithographic process [15, 16]. Recently, Snow et al [17] have shown that the image stability strongly depends on the length and the angle of the nanotubes with respect to the tip to which they are attached.

So far the quantitative evaluation of the resolution gain due to the use of CNT tips has been made in different ways. Wong et al. [14] imaged monodisperse spherical Au nanocrystals with a known radius; they estimated the tip radius by using standard deconvolution techniques assuming a spherical tip imag-ing a spherical feature. Other authors [16] have used surface roughness to evaluate changes in resolution. If the separation between surface features is very large compared to the tip radius, tip convolution affects properly reflected in surface roughness. On the contrary, if surface features are very close both the height and lateral size measurements will be affected. Thus, a procedure to quantify tip resolution including mainly the lateral size but not the height measurements. In this case changes in tip resolution are not

Present address. Dept. of Physics, Pennsylvania State University, University Park, PA 16802-6300, USA Corresponding author: e-mail: ugarte@inls.br

© 2004 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim

ohys. stat. sol. (a) 201, No. 5 (2004) / www.pss-a.com

both effects – height and aspect ratio changes along the surface – should be useful for morphology studies by AFM independent on the surface characteristics. The AFM characterization would be particularly improved for samples with technological applications such as polycrystalline materials and nanostruc-

pared with tip radius – can hinder the measurement of the actual lateral size, height and facet angles of these nanostructures. The best images were oblained using CNI figs, We show that the Fourier Transform (FT) can be useful to quantify the alteral resolution improvement. The maximum detectable spatial frequency obtained from the power spectrum (PS) was used to estimate the lateral resolution. We also tained by using CNT tips were compared with those from complementary techniques such as High Resolution Transmission Electron Microscopy (HRTEM) and Reflection High-Energy Electron Diffraction In this paper we analyzed surfaces with a high density of semiconductor nanostructures by using tips with different aspect ratios. For this kind of surface, the narrow space in between nanostructures - comshow the influence of the scan step (sampling) - used in the image - on this estimation. The results ob-(RHEED).

The sample chosen for this study contains both self-assembled InAs quantum-wires (QWr) and quantum-dots (QI) deposited on an Ihr B subratur. The QWr's are flightly anisotropic surface leatures while the regions where QD formation occurs seem to be spatially correlated. The surface was imaged using three AFM tips with different aspect ratios. The probes (shown at the bottom part of Fig. 1), a commercially available cortical Si tip (UL20), with appx angle of 1-12° and 31 suspect ratio, and two CNI tips with different diameters, estimated to be around 200 Å (CNT4) and 100 Å (CNT1), were used in non-contact mode. The tip radius was estimated from high resolution electron microscopy images of the probes; for the CNT tips a cylindrical shape was assumed and the radius was estimated from the nanoutbe diamiete. APM images were obtained in sair with an Attorbobe CI from ThermaMorey scopes. The CNY tips were fabricated to sell in a Seanning Electron Microscope (SEM) chamber. In this process a multi-walled CNY is attached to a previously used AFM Si th, Piczoelectric manipulators were adapted to a ISM-6330F SEM for positioning Si tip and CNY source [18]. The attachment between manouthe and Si tip was strengthened by depositing a carbon film on the junction, similarly to other works in literature [6, 7]. The carbon source was the residual hydrocarbon partial pressure in the SEM

the left top corner of each AFM image. For images made with the CNIT tip, the height scale is three times larger than for UL20. This result can be clearly observed in Fig. 2 that shows typical height profiles for the images in Fig. 1. A different offset was intentionally added to each profile in order to show The images in Fig. 1 clearly demonstrate the improvement in image quality when probes with higher aspect ratios and smaller diameters are used (CNT4 and CNT1). The height scale (grayscale) is shown at nominal cone angle of  $24^{\circ}$  and typical radius of curvature of 100 Å. If the aspect radio is higher but the radius remains approximately the same (CNT4), nanostructures (also spaced 300 Å) are well resolved (region enclosed by the circle in profile (b)). However, in this region the tip only measures approxi-mately half of the manostmenture average height Profile (c) in Fig. 2 shows that the best height measure-ment is obtained using CNII tip. This improvement in determining the nanostructure height is also re-ment is obtained using CNII tip. This improvement in determining the nanostructure height is also rethe variation of the nanostructure heights from one image to another. In profile (a) we can see that structures separated by less than 300 Å (region enclosed by the circle) can be resolved with the UL20 tip. However, the measured depth in between the nanostructures is smaller than the average. This probe has a flected in the roughness calculated for each image.

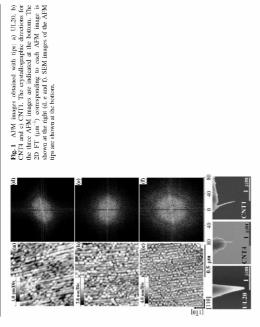
So far we have only analyzed the capability of each probe to correctly measure the surface feature height. In order to determine the smallest lateral size (SLS) that can be resolved by the tips (lateral resothe other had, Klapetek and Ohlidal [19] have shown theoretically that the power spectrum density func-tion obtained from FT's are influenced by the finite linear dimensions of the tip apex in the strongest way when compared to other statistical quantities like root mean square values of heights and slopes, as well as their correlation functions. This result also supports our use of FT and the corresponding power spectrum of the images as a suitable tool to analyze lateral tip resolution. lution) we have used FT, which transforms the data into frequency domain. FT has become a valuable tool for image processing, since it enables the utilization of most available filters, when necessary. On

© 2004 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim

H. R. Gutiérrez: Carbon nanotube probe resolution

890

891



In Fig. 1, the two-dimensional FI's are shown at the right of each image. Peaks (bright) in the 2D-FI represent the intensity of frequency components in the suitche fines, from  $-(2\Delta^{3-1} \cos \beta - 2\Delta^{3-1} \cos \beta - 2\Delta^{3$ 

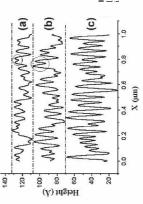


Fig. 2 Typical height profiles along the [110] direction, corresponding to AFM images shown in Fig. 1 (a), (b) and (c).

KGaA, Wein

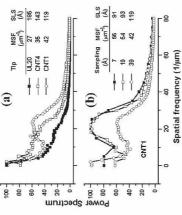


Fig. 3. Power spectra of AFM images: a) UL20, CNT4 and CNT1 tips with sampling interval of 39 Å (AFM images in Fig.1). b) CNT1 tip with different samplings. The inset in each figure shows the MSF and SLS values.

tures (mainly dots) are not well resolved, making the shapes more anisotropic than they actually are. For Fig. 1c the 2D-FT is more symmetric and the disk radius is a bit larger, indicating that higher spatial frequencies were measured and improved lateral resolution of the nanostructure shapes was obtained. The largest 2D-FT radius was observed for CNT1 in.

The power spectrum can be obtained from the angular integration of the 2D-FT. This integration was made dividing the total FT intensity – for each absolute frequency value – by the number of points corresponding to this frequency. The lateral resolution can be obtained from the maximum spatial frequency for the corresponding to the frequency. The lateral resolution can be obtained from the maximum spatial frequency (MSF) at which PS intensity deeps to 10% of the maximum intensity (considered as 100%). With this criticion we seeker frequencies corresponding to actual surface features from background noise. Figure 3a presents the PS's calculated from 2D-FT's shown in Fig. 1. Note that the spectrum expands for higher prover spectra. The relation between the MSF and the SLS is given by the expression SLS = (2 MSF) [19]. The SLS are also shown in Fig. 3a. The lateral resolution improvement due to the use of the CNTI in was accound 56%, when compared to UL2. However, this estimation may be slightly affected by the sampling, in Fig. 3b., power spectra obtained for different image samplings but the same tip (CNTI) are shown. If the sampling is reduced from 39 to 19 A the estimated resolution is still better, the SLS changes from 119 to 2A corresponding to a variation of 22%, Further reduction of the sampling (i.e. from 119 to 7 A) produces no significant changes in the resolution estimation (less than the lattice parameter, see inset in Fig. 3b.). Note that for all the samplings analyzed here, the calculated SLS is very close to the tip diameter. When an ideal tip (radius → 0 and aspect ratio → ∞) is used to image a rough orystaline surface, the MSF mash to equence theorems of the terminant sampling glee determined by the lattice parameter. However, in our case (considered to image a rough between the calculated SLS is very close to the tip diameter. However, in our case (considered to image a rough between the part of the parameter, which the MSF remains constant is determined by the increase of the properties of the

determined by the lattice parameter. However, in our case (non-ideal tips) the minimum sampling below which the MSF remains constant is determined by the tip resolution and not by the crystal periodicity. On the other hand, adjusting the contrast of 2D-FT in Fig. 1c to enhance frequencies with higher intensity, weak satellite-peaks with approximately sax-fold symmetry (not shown) can be observed. These peaks are reflected in the local maximum that appears in the PS's corresponding to the CNT1 tip (Fig. 3a

892

Fig. 4. a) AFM height profile of a typical InAs nanostructure (using the CNT1 tip). b) RHEED pattern showing the facet formation during powh, c) Consection RRTISM image in the same direction as (a). The facet angle measured by AFM using CNT1 is in perfect agreement with HRTEM and RHEED measured.

and b). For the other tips this effect is not clearly observed, only a weak shoulder appear in the PS graphic for the same frequency range. Since the QD's are formed from the wires, this result suggest that dot nucleation present a spatial correlation that could be missed by analyzing only the AFM topography or roughness values from the image.

shallow and the nanostructures are very close to each other. Figure 4 shows a comparison of the facets measured by AFM using CVIT and two complementary techniques (HHED) and HREBA). Faces (114) and (114) form along the [110] direction on the Inks nanostructures with an angle of 20° with respect to (001) plane. This facet angle was measured (in several nanostructures) by cross-section HREBA mongot the [110] direction (Fig. 44) and n sink HREBD measurements (Fig. 4b). For electron beam incidence along the [110] direction the arrow-head like patterns indicate facet formation [21]. The angle between RHEBD streaks in this case was 20°. For UL20 and CNT4 tips the facet angles measured A stringent ultimate test for CNT1 tip performance was made, on the study of facet formation in these nanostructures. Facet angle measurements using AFM are relatively easy in sharper nanostructures when the distance between them is large compared with the tip radius. However, in our case the facets are very by AFM were lower, around 10-12° and 14-16°, respectively. However, when CNT1 tip is used this

49

semiconductor nanosatrotures. In particular, accurate measurement of facet angels was obtained, since the values are in agreement with results obtained by two complementary techniques (HRTEM and RHEED). We also proposed a method to quantify the resolution using Fourter analysis of the AFM images. The lateral resolution values thus obtained are very close to the tip diameter. This procedure can be routinely used to quantify the resolution independently from the use of calibration samples to estimate tip value range between  $18-20^{\circ}$  (Fig. 4a). In summary, we have shown that CNT tips can be successfully used to study very dense arrays of cometry.

Acknowledgements This work was supported by the Brazilian agencies FAPESP, CNPq and FINEP. H. R. Gutiërrez and J. R. R. Bortoleto acknowledge financial support from FAPESP. D. Nakabayashi acknowledges financial support from PIBIC-CNPq.

## References

- H. Dai, J. H. Hafner, A. G. Rinzler, D. T. Colbert, and R. E. Smalley, Nature 384, 147 (1996).
   J. H. Hafner, C. L. Cheung, and C. M. Lieber, Marine 398, 761 (1999).
   J. H. Hafner, C. L. Cheung, T. H. Ooserkamp, and C. M. Lieber, J. Phys. Chem. B 105, 743 (2001).
   H. Method for Sharpering Nanoubes Bundles, US Parent 60/H5, 427.

2004 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinhein

- R. Stevens, C. Ngayen, A. Cassell, L. Delzeit, M. Meyyappan, and J. Hun, Appl. Phys. Lett. 77, 3453 (2000).
   H. Nishijima, S. Akita, and Y. Nakayama, J. Du, J. Appl. Phys. 38, 7247 (1999).
   N. Nishijima, S. Akita, K. I. Hohmura, S. H. Yoshimura, and K. Takeyasa, J. Vac. Sci. Technol. B 18, 66(21200).
   R. H. Nishijima, S. Kamo, S. Akita, Y. Nakayama, K. I. Hohmura, S. H. Yoshimura, and K. Takeyasa, Appl. Phys. Lett. 74, 469 (1999).

- A. A. H. Mishijuan, Y. Nakayana, F. Tokamasu, and K. Takeyasu, J. Phys. D. Appl. Phys. 32, 1044 (1999).
   A. A. H. Mishijuan, Y. Nakayana, F. Tokamasu, and K. Takeyasu, J. Phys. D. Appl. Phys. 32, 1044 (1999).
   B. Cooper, S. R. Manalis, H. Fang, H. Dai, K. Matsumoto, S. C. Minne, T. Hunt, and C. F. Quate, Appl. Phys. 24, 2474 (2000).
   A. Okzadasi, S. Aktia, H. Nishijuan, and Y. Nakayama, Jpn. J. Appl. Phys. 39, 3744 (2000).
   T. Uchihashi, N. Choi, M. Tungawa, M. Ashino, Y. Sugawara, H. Nishijima, S. Aktia, Y. Nakayama, H. To-Kumoto, K. Yokoyama, S. Mooria, and M. Ishikawa, Jpn. J. Appl. Phys. 39, 1887 (2000).
   S. Wong, A. T. Woolley, T. W. Odom, J. L. Hanng, P. Kim, D. V. Verzenov, and C. M. Licher, Appl. Phys. Lett. 73, 3465 (1998).
   C. V. Nagwar, K. J. Chao, R. M. D. Stevens, L. Delzeit, A. Cassell, J. Han, and M. Meyyappan, Nanotechnology 12, 363 (2001).
   Latz, S. Q. Zou, P. W. M. D. Stevens, L. Delzeit, A. Cassell, J. Han, and M. Meyyappan, Nanotechnology, T. Larsen, K. Moloni, F. Flack, M. A. Eriksson, M. G. Lagally, and C. T. Black, Appl. Phys. Lett. 80, 1996
- (2002).
- [2002]
   [17] E. Show, P. M. Campbell, and J. P. Novak. Appl. Phys. Lett. 80, 2002 (2002).
   [18] D. Nakabayashi, P. C. Silva, V. Rodrigues, and D. Ugante, (unpublished).
   [19] P. Klaperek and I. Ohldal, Ultramicroscopy 94, 19 (2003).
   [20] W. H. Pross, S. A. Teukolsky, W. T. Vardering, and B. P. Flameney. Numerical Recipes in C. The art of scientificate outpuing, (Cambridge University Press, Second Edition, 1992) http://www.arcom.
   [21] H. R. Guiderez, M. A. Corda, and M. M. G. de Carvalho, Appl. Phys. Lett. 99, 3884 (2001).

312 Denise Nakabayashi et al.

# Low-Cost Nanomanipulator for In Situ Experiments in a SEM

Denise Nakabayashi, <sup>1,2</sup> Paulo C. Silva, Juan C. González, Varlei Rodrigues, <sup>1</sup> and Daniel Ugarte<sup>1,2</sup>\*

Univoratrio Macional de Lue Sincrotron, C.P. 6192, 13084-971, Campinas, SP, Brazil Pinstituto de Fisica Gleb Wataghin, Universidade Estadual de Campinas, C.P. 6165, 13081-970, Campinas, SP, Brazil

experiments in a field emission scanning electron microscope bused on a parallel-guiding plate-spring mechanism and bow cort attenties. Her system has been tested for a vide range on applications, such as collecting morning, and positioning particles, faircining attenties force microscopy tips bossed on carbon manualcose, and characterizing inducted namolective. The automatophation results demonstrate that there are many opportunists for the use of physical manpalation in the bottom-pa approach to labrication of Abstract: Here, we describe the development of an inexpensive and versatile manipulation system for in sim

words: nanomanipulator, scanning electron microscope, nanosystems

## INTRODUCTION

concert synthesis and cutantifaction to incure synthesis and this control may even reach the atomic level in many cases. However, some applications require that the nanobjects be located at well-defined positions of a device. In this sense, of the development of new tools and methodologies to manipulate these tiny objects is seemfal to the growth of in nanoscience. But, when we work in the nanoworld, the well-understood macroscopic manipulation concepts are out of the range of application because friction generated by Van der Walse, electrostatic, and surface tension forces become dominant. Nanometric objects attract great interest due to their new and unexpected physical and chemical properties, which could allow the development of new technological devices. Great progress has already been realized involving the controlled synthesis and characterization of nanosystems, and

microscopes have already been used to observe and move carbon amoubtes (CNS) (Tabove et al. 1997) nanoparticles (Junno et al. 1998), and even single atoms (Crommie et al., 1993). The main difficulty of these approaches is that the manipulation tool (i.e., the microscope they is also used for image acquisition, and it is not then possible to observe and Atomic force microscopes (AFM) and scanning tunneling microscopes (STM) are very important instruments for the study and manipulation of nanometric objects. These

Received May 14, 2005; accepted February 13, 2006. \*Corresponding author. E-mail: ugarte@lnls.br

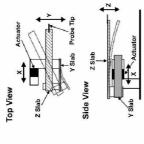
play high-resolution imaging capabilities and also the possi-bility of real three observation of it situ modification or movement of annobjects (Ohinshi et al., 1998; Poncharl et al., 1999; Cumings & Zettl, 2000; Vu et al., 2000). In particular, modern ESAs show monometric or submanomet-ric) resolution associated with a large volume specimen chamber, making them ideal candidates for the fabrication microscopy techniques based on electron beams (scanning [SEM] and transmission [TEM] electron microscopy) dismanipulate the objects at the same time. On the other hand,

of nanomanipulation instruments.

In this article, we describe the development of an inexpensive and versulie manipulation system for tit situ experiments in scanning electron microscopes based on a parallel-guiding plate-spring mechanism (FSM) and low cost materials.

# EXPERIMENTAL SETUP

or measure currents. The system has been rested inside a scanning electron microscope with a field-emission gun (IEOL, ISM-6390F), with a resolution of 1.5 mm at 25 kV. This microscope has been chosen because its resolution allows to reasily observe objects only a few nanometers in diameter and because it has a large free space inside the specimen chamber (about 30 cm.). Our manipulation system (Fig. 1) can be basically described as a test probe/tip that can be moved on three independent axes (X, X, Z) in relation to a sample and also apply voltages



of the test tip along three independent axes. The X and Y fine displacements are shown in the top view (linear motion for X actual and bending for Y slab). The side view shows how the bending of the Z slab generates vertical motion of the tip.

Figure 1. General view of nanomanipulator (base diameter is 13 cm) for *in situ* experiments in SEM. Black arrows indicate the coarse movement directions.

Probe Tip

To be versatile, a nanomanipulation system must allow movements with large range (millimeter to centimeter) and with high precision (approximately nanometer). To achieve

irement, we have superposed moving systems with

musical card bells. The total movement range of this kind of slab is quite large but depends on its length. Typical values are  $17~\mu m$  at 100 V for an 11-mm slab, with steps of  $\sim 5~mm$ . The fine movement along the X axis was based on a piezoelectric actuator (Morgan Matroc, model 70037-2), cutting the circular piezo elements from telephone and

different ranges and precisions, which we will call coarse and fine movements. The coarse movements were distrib-ured between the sample (located on a (X, Y) movement system) and the probe thy (located on a Z moving system) to

processents actual of rough a manage, money a money a rough, a clinical range of 3 mm at 300 V and steps of 0.8 mm.

The piezo system responsible for the fine movements is shown in Figure 2; this ensemble is located on the PSM responsible for the coarse Z movement. The actuator (in back in Fig. 2) is fixed on the base and produces the X motion. At the extreme of the pieces moving along X, we have glued a piezo slab at 90° (in gray in Fig. 2). The bending of this slab produces a displacement along the Y direction. A second slab featived slab in Fig. 2) glued at the extreme of the Y slab generates motion along the Z axis: the precise enough for in situ experiments in the SEM, where we can follow and observe the tip position. allows independent three-axes displacements of the test tip. The movements are not fully perpendicular, but they are est tip is fixed on the free end of the Z slab. This ensemble relative dosperential reserves the pato simple.

The coarse movements on the X and Z axes are based an on PSM (Hewler, 2001), with notal range of 5 mm, which relative been chosen because of their parallel and precise displacements, generated with an easy of edean and rather hopen systems, making them wery well suited for high vacious approach systems, making them very well suited for high vacioum applications. The PSM are edy to deen and rather hopen systems, making them very well suited for high vacioum applications. The PSM and editive by vacuum compatible pictures. The PSM are diven by vacuum compatible promotors (New Focus, model 8321-V, 15 mm range, esteps of 30 mm); the mechanisms have such high precision that, for example, the minimum step on the X axis is a defined by the picomotor step (30 mm). In addition, the International properties are so robust that they can support the weight of another picomotor, allowing us to montain tasted axis on one mechanism. For the Y coarse movement, we have closen a different approach and used a ceramic trail driver ply a picomotor mounted on the X-axis PSM. The trail has a the person of the properties of the properties of the properties. simplify the mechanical design and to reduce cost (see Fig. 1). In this way, we can obtain independent three-axis relative displacement between tip and sample.

The piezo control was performed with home-made power supplies. The piezo elements require high voltages of ±300 V for the actuator and ±100 V for the slabs, minimum noun noise, and fine voltage steps to obtain precise control of the movement. We have designed voltage sources based on DC miniconversors (EMCO Q04-12), with input voltage of [0, 12 V] and output voltage of [0, 400 V]. The input signal is obtained from an interface computer system, which provides ±10 V with steps of 5 mV, generating an output voltage of  $\pm$  130 V with steps of 55 mV. Table 1 summarizes some typical characteristics for the manipulator performance

> like guide. This trail displays a much lower movement precision (minimum step of 300 nm), but we can make a very large total range of 15 mm (limited by the picomotor specification). This large range is useful for studying several samples in a single experiment.
>
> The fine Y and Z motions have been implemented using the bending of piezoelectric slabs, easily obtained by

|                       | X axis   | Y axis | Z axis |
|-----------------------|----------|--------|--------|
| Coarse movement       | PSM      | Trail  | PSM    |
| Steps                 | 30 nm    | 300 nm | 1      |
| Total range           | 5 mm     | 15 mm  | 5 mm   |
| Fine movement (piezo) | Actuator | Slab   | Slab   |
| Steps                 | 0.8 nm   | 2 nm   | 12 nm  |
| Total Range           | 4 µm     | 17 µm  | 60 µm  |

Key points of the manipulator are the morphology and mechanical properties of the text tp. The experiments re-ported here were performed using STM tips, which were prepared by electrochemical etching using a 250-µm tung-sten wire as starting material (the et al., 1990; Melmed, 1991; Ekvall et al., 1999).

and the sample (crashes), generating the bending or rupture of the manipulator (ip. 76 ficalitate the assessment of the up-oposition, the sample holder was tilted 45° in relation to the electron microscope beam and the tip position was also caimined about 95°, generating a tip almost perpendicular to the sample surface and also providing good spatial information from four the nampulator operator. an objective of scanning electron microscopy imaging is to provide a two-dimensional projection (images) with a rather large depth of focus. In consequence, during the in situ experiments, it is often rather difficult to infer the exact vertical position of the probe tip in redation to the sample. This can induce unwanted strong connects between the tip. From a practical point of view, we must consider that

## APPLICATIONS

An advantage of the present nanomanipulator is its versatility. We can abuld several experiments by only changing the sample bolder and the test tip. Here, we discuss three different applications of the system: (a) physical manipulation of nature of the physical manipulation of nature of the physical manipulation of nature of the physical physical manipulation of nature of the physical physical or CNIs, and (c) characterization of individual one-dimensional

# Manipulation of Nanobjects

This field is quite challenging because, in fact, there are not established protocols for the physical pick-up, transport, and release of nanoscale objects. Neither the forces nor their

control are well understood. Thus, it is necessary to develop and test procedures for each experiment or material.

One of our first manipulation tests was performed using 1-µm latex spheres deposited on a flat silicon surface, because these objects can be observed in low magnification to avoid carbon contamination. Also, we verified that covering the silicon substrate with a gold thin layer improved the

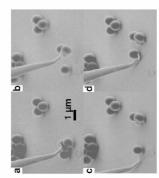


Figure 3. Manipulation of 1-µm lates spheres. a-c: The probe tip is used to isolate a particle by picking up neighboring ones, which are deposed some microns away dt. The previously isolated particle is being pushed by the tip and glides over the substrate.

SEM image quality without perturbing the manipulation experiment. The manipulation of individual particles is in fact rather easy and straightforward. Figure 3 shows a typical sequence, where we pick up some spheres and finally isolate one particle. Subsequently, we have been able to push this single particle on the substrate with the manipulator tip (note that the STM tip was curved by an unwanted crash

at the edge of the squares. The Au patches have been used also as a reference to visualize better the VM manipulation (see Fig. 4). The first difficulty in manipulating NWs was caused by the fact that they were very flexible and did not break enish; it is then very difficult to remove NWs from the growth position. To be able to break the NWs, it is necessary to push them with the tip very dose to their base on the substrate. However, when it is possible to bend and break the wires, they spring very far from the original position, and are rather hard to find again. We have needed to develop particular skills and careful technique to break the NWs in such a way that they remain dose to the growth position where they were fixed. The second complication arose when we waited to pick the fire NWs up from the substrate. We had so the STM tip to press the NW strongly against the substrate and the NW finally addresed to with the substrate during the experiment).
To increase the difficulty, we have tried to manipulate smaller objects, such as, for example, InP free-standing nanowires (KWs, −15 μm in length, −50-200 nm in dameter). These NWs were grown by the vapor-liquidsolid (VLS) method (Wang, 2003) on a silicon substrate containing 6-µm gold squares. The gold squares serve as catalyst for the NW formation and the groups of NWs grow

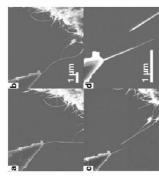


Figure 5. Ebrication of APM tip based on carbon nanotubes. a CTV burdle is moved door to the APM tip. The spontane-ously adheres on tip by Van der Walis forces. c. By pulling the nanotubes apart from the fip, we beek the bundle and obtain an APM tip with a CNT. de. Oloser view of APM tip with attached CNT. ac-state the same scale but.

experiments to characterize individual nanobjects. For example, it is possible to apply forces and induce deformation to apply voltages or measure electric currents from a precise position of the sample.

A very interesting application of the manipulator is measurement of the mechanical properties of one-dimensional nanojects or nanosystems showing a high aspect ratio. For these studies, it is necessary to get a fine-standing needle-like particle and position the manipulator probe very close to the object up. By applying an oscillating penetral to the probe, it is possible to induce vibrations. We then scan on the frequency of the oscillating potential and find the resonances (when the vibrations observed in the SEM image display the maximum ampli-tudies see Fig. 6, Using simple mechanics, it is possible to relate the resonance frequency with the elastic modulus (Meirorich, 1986). This procedure has already been used to study CNFs in sim in a conventional TEM (Ponchard et al., 1999). We have applied this approach using our nanoma-nipulator system in the SEM to study CNF (1-10, µm in length and ~10-50 µm in diameter) and lnb NWs (10-20 µm in length and 200-400 µm in diameter) grown by the

VLS process (Wang, 2003).

The typical procedure for this kind of experiment is to record one EM impage for each frequency. Then we directly measure the vibration amplitude from the micrograph and generate a resonance curve (amplitude ex frequency) where the resonance curve (amplitude ex frequency) where the resonance frequency is identified, usually with a quality

# 314 Denise Nakabayashi et al.

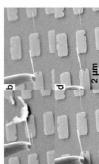


Figure 4. Positioning an Ith nanowire (8 µm in length, 300 mm in diameter) between gold contacts (6 µm² back) and Probe the used to transport the RW to the predefand position. eds. Depos-ing the wire on the pack in series with a second already positioned NW (right part of the figure).

the tip and could be lifted from the substrate. Using this procedure, the STM tip became increasingly thicker and bent, making subsequent work difficult. We were able to overcome these initial difficulties and perform actual manipulation of semiconductor NWs. Figure 4 displays an experiation of semiconductor NWs. that it is possible to use a bottom-up approach to produce devices based on NWs by physically positioning the wires iment in which two NWs have been transported and located in series between gold squares. This sequence demonstrates between metal contacts.

# Fabrication of AFM Tips Based on CNTs

and possible of the CNT adhered due to Van der Waals for creek (see Fig. 3). The contact are between the CNT and the AFM tip was subsequently strengthened by deposition of an amorphous carbon film generated by localized electron irradiation (Stilijima et al., 1999; Nakayana et al., 2000). Glung CNTs on to AFM tips is a reasonably controlled process and reproducible, allowing the excuperation of used/broken AFM tips. The CNT AFM tips prepared with our system showed significant improvements in the As another example of nanomanipulation, we describe the fabrication of APM tips based on electric-reperted multi-walled carbon nanotubes (tijima, 1991; Dai et al., 1996). In this process, a CNT was positioned in front of a Si AFM tip lateral (from 185 Å to 119 Å) and height (from 20 Å to 70 Å) image resolution (Gutiérrez et al., 2004). We have developed a special sample holder to exploit the large range of the Y movement, where we can fix up to 10 AFM tips to be fabricated in a single experiment (installed in the nanomanipulator in Fig. 1).

# Characterization of Individual Nanobjects

The association of the manipulation system with the high-esolution imaging capabilities of the SEM allows a series of

nanobjects induced by applying alternating voltage at the probe tip (indicated by the arrow). Als First and second obstation modes of a 10th annowire, 16 µm in length and 300 µm in diameter (2 V 1459.5 kHz and 10 V, 3463 kHz are the parameters of the applied popential, respectively), cdf. First and second obstation modes of a CXT, 8 µm in length and 50 µm in diameter (22, V, 590 kHz and 2.5 V, 2377 kHz are the parameters of the applied potential,

factor of 500–900. As shown in Figure 6, it is possible to nobserve the first and second resonance modes for both pystems studied. As we need to scan the frequencies very finely and also to obtain many images (or amplitude mea-a surements) for building a resonance curve, the process is rather long, in consequence, the anolyset starts to show a the formation of some carbon contamination that induces a softening of the modes, as expected for a thickening of the rodike particles. The calculated clastic modulus for CNTs was 0.24. TPa, in very good egreenent with previously reported values (Poncharal et al., 1999). In the case of the rather conteal In PN Ws, we have obtained a mean value for Young's modulus of 0.05 TPa, which is close to the macrosopic value (10.6 TPa).

## DISCUSSION

There are no established procedures to manipulate nanomet

rich vit to constantion procures or integrated and anomal of the particles, so each system requires a significant amount of work to optimize the different experimental conditions in (substrate, sample treatment, magnification, etc.) to reveal the limitations and actual possibilities.

Among different difficulties for its siru nanomanipulation in an SEM, the deposition of an amorphous carbon contamination layer at high magnification week (C>XIOOOO) was found to be the most important. The carbon film is deposited continuously on manobject during deservation, and it finally guess them to the substrate. Although this contamination film may be very thin with negligible effect. In on the lange quality, if these the particles to the substrate. The contamination may occur due to poor vacuum quality of mady the sample itself. Concerning the microscope speci-

necessary to minimize all possible sources, in particular during the sample or substrate preparation and handling. It is fundamental to prepare the sample just a short time before introducing the nanomarphalot into the microscope. Samples prepared some time before (e.g., days or a sund the particle second method for the microscope. Samples prepared some time before (e.g., days or a sund the particle second method on the microscope.) Samples prepared some time before (e.g., days or a sund the particular steriorist on cleamose of the sample their mampulation. During sample preparation, it is important on particular arteriorist on cleamose of the sample and used laboratory material such as tools solvents bickers, and so forth. For example, the latex particles shown in Figure 3 were first centrifigied and only the supernatural material was used. men chamber vacuum, we were able to improve the manip-ulation experiments by building a liquid nitrogen trap around the objective lens pole piece. For the sample, it is

represent the best choice if performance, geometry, price, and case of preparation are considered, thowever, they are not strong enough when prepared with a high sspect ratio and a sharp tip (note the tip curvature in Figs. 3 and 4). In a cy, we think that the nature of the test probe can still be optimized, and tests of different tip materials and configurations are in progress. Other essential points to manipulating nanobjects are the size and mechanical properties of the probe tips. We have tested different systems for example, CNS display a high spect ratio and can be a few nanometers in diameter. However, they are very flexible, hindering practical applica-tors such as manipulation tools for pushing or deforming nanobjects. In our experiments, tungsten STM tips pre-pared by chemical etching provided good performance and

## SUMMARY

as collecting, moving, and positioning particles and seem conductor manowires, first-facility, ABM, pis based on CNTs, and measuring the elastic modulus of high-aspect-ratio monobjects. The manipulation examples aboven above dem-onstrate that there are plenty of opportunities for applica-tions of physical manipulation in the bottom-up approach nanometric-precision movements on three independent axes. The system was used for a wide range of applications, such We have developed an inexpensive nanomanipulation system for in situ experiments in a SEM that is able to realize

# ACKNOWLEDGMENTS

D. Zanchet is acknowledged for the latex spheres sample and its preparation. We thank H.R. Guiferrez and M.A. Cotta for assistance during the APM tip and WW sample preparation. D.N. J.C.G., and V.R. acknowledge financial

316 Denise Nakabayashi et al.

support from FAPESP. This work was supported by LNLS, CNPq, and FAPESP.

## REFERENCES

of electrons to quantum corrals on a metal surface. Science 262, 218–220. CROMMIE, M.F., LUTZ, C.P. & EIGLER, D.M. (1993). Confinement

CUMINGS, J. & ZETTI, A. (2000). Low-friction nanoscale linear bearing realized from multiwall carbon nanotubes. Science 289, 602–604.

Dai, H., Hafner, J.H., Rinzler, A.G., Colbert, D.T. & Smaller, R. (1996). Nanotubes as nanoprobes in scanning probe micros-

An in, Hayash, H. Alazhar, A. Ca, Cuttent L. De a Sandrin, P. R. (1998). Rendulous as transpoise in scanning probe microscopy. Nature 384, 147–151.

Elevala, L. Wattstrook, E. Cakasow, D., Olay, H. & Olasows, E. Garkott, L. Wattstrook, E. Cakasow, D., Olay, H. & Olasows, E. Cakasow, D., Olay, P. (1994). Perpendion and characterization of electrochemically ectode W tips for STM. Alors & Televala, II. Chi, V. Brooses, F.P. Wastersey, S. & Serenster, E. (1997). Dending and bedding of ordroot nanoutles under large strain. Nature 389, 382–384.

Romatoures, V., Garster, H. Corra, M.-A. & Uckerre, D. Romatoures, V. Caraster, H. Corra, M.-A. & Uckerre, D. Romatoures, V. Caraster, H. Corra, M.-A. & Uckerre, D. Stonige Powier Transform. Phys Stat 504, 2014, 828–839.

Howert, L. L. (2001). Complaint Mechanisms. New York: Mile-Introceding.

Inst., P., Bury BP, Jr., Barzoonata, R.A., Burstand, M.-B., Bart, D. Manners, C.R. & Corrors, R. I. (1999). On the electrochemical ectoling of tips for scanning tumeling microscopy, J We & Technol. A 8, 5570–5575.

354, 56–58.

184, 80-80.
184, 80-80.
184, 80-80.
1854, 80-80.
1864, 80-80.
1864, 80-80.
1864, 80-80.
1864, 80-80.
1865, 80-80.
1865, 80-80.
1865, 80-80.
1865, 80-80.
1865, 80-80.
1865, 80-80.
1865, 80-80.
1865, 80-80.
1865, 80-80.
1865, 80-80.
1865, 80-80.
1865, 80-80.
1865, 80-80.
1865, 80-80.
1865, 80-80.
1865, 80-80.
1865, 80-80.
1865, 80-80.
1865, 80-80.
1865, 80-80.
1865, 80-80.
1865, 80-80.
1865, 80-80.
1865, 80-80.
1865, 80-80.
1865, 80-80.
1865, 80-80.
1865, 80-80.
1865, 80-80.
1865, 80-80.
1865, 80-80.
1865, 80-80.
1865, 80-80.
1865, 80-80.
1865, 80-80.
1865, 80-80.
1865, 80-80.
1865, 80-80.
1865, 80-80.
1865, 80-80.
1865, 80-80.
1865, 80-80.
1865, 80-80.
1865, 80-80.
1865, 80-80.
1865, 80-80.
1865, 80-80.
1865, 80-80.
1865, 80-80.
1865, 80-80.
1865, 80-80.
1865, 80-80.
1865, 80-80.
1865, 80-80.
1865, 80-80.
1865, 80-80.
1865, 80-80.
1865, 80-80.
1865, 80-80.
1865, 80-80.
1865, 80-80.
1865, 80-80.
1865, 80-80.
1865, 80-80.
1865, 80-80.
1865, 80-80.
1865, 80-80.
1865, 80-80.
1865, 80-80.
1865, 80-80.
1865, 80-80.
1865, 80-80.
1865, 80-80.
1865, 80-80.
1865, 80-80.
1865, 80-80.
1865, 80-80.
1865, 80-80.
1865, 80-80.
1865, 80-80.
1865, 80-80.
1865, 80-80.
1865, 80-80.
1865, 80-80.
1865, 80-80.
1865, 80-80.
1865, 80-80.
1865, 80-80.
1865, 80-80.
1865, 80-80.
1865, 80-80.
1865, 80-80.
1865, 80-80.
1865, 80-80.
1865, 80-80.
1865, 80-80.
1865, 80-80.
1865, 80-80.
1865, 80-80.
1865, 80-80.
1865, 80-80.
1865, 80-80.
1865, 80-80.
1865, 80-80.
1865, 80-80.
1865, 80-80.
1865, 80-80.
1865, 80-80.
1865, 80-80.
1865, 80-80.
1865, 80-80.
1865, 80-80.
1865, 80-80.
1865, 80-80.
1865, 80-80.
1865, 80-80.
1865, 80-80.
1865, 80-80.
1865, 80-80.
1865, 80-80.
1865, 80-80.
1865, 80-80.
1865, 80-80.
1865, 80-80.
1865, 80-80.
1865, 80-80.
1865, 80-80.
1865, 80-80.
1865, 80-80.
1865, 80-80.
1865, 80-80.
1865, 80-80.
1865, 80-80.
1865, 80-80.
1865, 80-80.
1865, 80-80.
1865, 80-80.
1865, 80-80.
1865, 80-80.
1865, 80-80.
1865, 80-80.
1865, 80-80.
1865, 80-80.
1865, 80-80.
1865, 80-80.
1865, 80-80.
1865, 80-80.
1865, 80-80.
1865, 80-80.
1865, 80

Int. J. Nanotechnology, Vol. x, No. x, xxxx

Nanomanipulation and characterization of individual

# nano-objects inside a SEM

Denise Nakabayashi<sup>1,2</sup>, Paulo C. Silva<sup>1</sup> Daniel Ugarte<sup>1,2,</sup> Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), Cx. P. 6193, 13084-

971 Campinas SP, Brazil

<sup>2</sup>Depto, Física Aplicada, Instituto de Física "Gleb Wataghin" Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP), Cx. P. 6165, 13083-

970 Campinas SP, Brazil

E-mail: denisebn@ifi.unicamp.br Fax: 55-19-3512 1004

psilva@Inls.br ugarte@Inls.br \*Corresponding author

Abstract: This paper describes the use of nanomanipulation for deforming, pekking up and postioning manochèpets in sit in a field emission scanning electron microscope using an in-house built mainpulant. Our experiments demovatrant that plysical manipulation can be useful a wide targe of different experiments and systems. The scope of possibilities is quite large, from mounting naned-vices to fabricating AFM tips based on CFM in addition to measuring mechanical and electrical properties of individual nanosystems. Nanomampulation has a large application potential in physics, chemistry, biology and engineering rendering possible the idealized bottom-up approach to nanotechnology.

Keywords: SEM, nanomanipulation, nanostructure

Reference for publisher use only

Biographical notes: Danies Nakabayashi finished her Bachelor in Physics in July 2005 from the University of Campinas, Bazil She stared her Phy. D. in Agust 2003 at the University of Campinas and the Electron Microscop, Laboratory at the Brazilian National Sprudentorn Light Source and on the topic of nanonampulation and characterization of nanologiests by means of in situ experiments in a SEM. Paulo C. Silva is a staff member at the Electron Microscopy Laboratory at the Brazilian National Synchrotron Light Source. He is in charge of the manineannees and operation of Low Vacuum and Field Emission Scanning Electron Microscopex.

Daniel Ugate is Professor of Physics at University of Campinas and Coordinator of the Electron Microscopy Laboratory at the Brazilian National Synchrotron Light Source, He has received several awards, including the Lassa Synchrotron Light Source, He has received several awards, including the Lassa Orgenoform Electrology Perhips of the San Source, and the Simple Source, and the San Source, and source, etc.) by electron manosystems (manoparticles, manowires, etc.) by electron

Copyright © 200x Inderscience Enterprises Ltd.

microscopy techniques.

## 1 Introduction

Nanoscience and nanotechnology aims at developing new devices and materials based on the novel properties of subjuying by Manometric systems. The progress of manomaterials synthesis has been associated with a huge progress of high spatial resolution techniques (different microscopies and spectroscopies), as well as efficient detection systems capable of processing the low signal evel usually generated by these tiny systems. At present, it is possible to control the synthesis of nanosystems almost at the atomic level, and also the materials can be characterized at that level. The natural progress of instrumentation is to develop new methods to modify and interact with individual nanosystems during real-time of in situ experiments. Typical examples include the use scanning probe microscopies (Scanning Tumeling Microscopy, STM. Atomic force Affect at the artificial atom armagements such a quantum cortal [1].

Several proposed devices and original applications require that individual nanocobjects (nanoparticles, nanowires, etc.) be located at predefined positions of a sample or subtraction where the solids, there are no comprehensive established methods to manipulate them, in this sense, the development of new tools and methodologies to move, they are propertied to the growth of nanoscience. AFM and STM have already been used for the growth of nanoscience. AFM and STM have already been used for the growth of nanoscience. AFM and STM have

However, the imaging device in these instruments fi.e. the microscope tip) has at in with adult function serving as a manipulation tool and an imaging servor. Bettorn microscopy techniques have the necessary high-resolution imaging capabilities to observe manoparticles in addition to the specimen chambers where manipulation of nanosystems can be performed in sitt during real time observation [5.7]. In particular, modern Field can be performed in sitt during real time observation [5.7]. In particular, modern Field can be performed in sitt during real time observation [5.7]. In particular, modern Field cash to a shocking a performed in the specimen chambers, making them it deal instruments for manomanipulation experiments. This paper addresses different studies of nano-objects involving the physical nanomanipulation in a samming electron microscope.

## 2 Experimental

Our manipulation system [8] can be basically described as a two test probe/tip, where each tip can be moved in three independent axes K. X. Z.) in relation to the sample. Both tips and the sample have independent electrical connections so they can be polarized, or used to apply voltages or measure currents from precise positions in the nanosystem. We must emphasize that our manipulation system was designed to be inexpensive and it is becard on simple methanism and low cost materials (19. Then tip movements have manometre precision and are based on piezoelectric salos and actualors. The reported experiments was carried out inside a scanning electron microscope with field emission generations and started out inside a scanning electron microscope with field emission ground (19. J.SM-6350F), with a resolution of 1.5 mm at 25 kV. This microscope was chosen due to its high resolution allowing us to easily observe objects only a few nanometers in diameter. Further, the microscope has a large free space inside the specimen channel of a large free space inside the

As SEM images represent a two-dimensional projection with a very large depth of focus, it is difficult to recognize precisely the tip vertical position in relation to the sample. To overcome this difficult, we developed a titled sample holder (30–43°) in relation to the electron beam. In this case, the tip was slightly titled (about 30° from the horizontal), to produce an almost perpendicular angle between tip and sample. In turn, this technique renders easy manipulation and operation of the experimental setting.

The manipulation experiments were performed using conventional tungsten STM tips, prepared by electrochemical etching of a 250 µm wire [10-12]. However, we must point out that the size, morphology and mechanical response of the used probe tip is a key aspect among the several different challenging aspects to perform nanomanipulation, which are discussed in more details in Section 4.

# 3 Manipulation Experiments

A wide range of experiments can be performed with a two tip nanomanipulator inside a nanometric resolution SEM. It is possible to push, move and even pick up nano-objects, and deposit them on a desired substrate position. However, there are not well established proctocols for pushing, picking up and, subsequently releasing nanoparticles. In this way, it is necessary to test different approaches for each studied system in order to develop

reproducible procedures.

Carbon nanoutbes (CNTs) [13] represent probably the nanosystem that concentrates the major effort in nanoscience and nanotechnology. Then it is not surprising that many reported nanomanipulation experiments address the positioning of these graphitic tubes when the nation of the nanomanipulation experiments address the positioning of these graphitic tubes which are several microns in length and 1-20 nm in diameter. Several reported experiment manipulated CNTs to study their deformation when hanging between manipulator probe tips [2, 3, 5, 9]. A mother frequently studied case is the lathrication of CNT-based high resolution AFM tips [14-16]. In these experiments CNTs are deposition on momphous carbon film produced by electron irradiation [17, 18]. The process of deposition is fairly controllable and reproducible, except for the control of the tube length protruding the tip, AFM tips based on CNTs have showed significant improvements in the lateral and height image resolution [14, 18]. CNTs are so thin and flexible that they bend spontaneously and attacts strongly to surfaces due to van der Walls forces [15]. However, it is not always possible to control precisely where the tubes whill contact the substrate. This explains why fewer studies involve the movement of tubes deposited on surfaces [3].

Our first attempts to manipulate particles on substrates have dealt with a rather simple case, mircon-sized latex spheres deposited on an flat silicious usbratus. This system has been chosen because it would not require high magnification operation of the SEM. In these conditions, the possible deposition of a carbon contamination would be minimized and manipulation can be easily performed. Fig. 1 shows a typical sequence where particles are pushed by the manipulation tip; we have also been able to pick up latex particles. By pressing slightly the probe tip on the spheres, they became attached to the tip, and after they could be released on selected positions of a substrate. We must point out that it is important to take particular attention to cleamers and quality of used ladoratory tools, solvent bickers, etc. This helps to reduce the effect of chemical residues that contribute to build carbon contamination on the particles, which may hinder the manipulation process. For example, latex spheres shown in Fig. 1 were firstly centrified and the supermatant material was metaly used. However it is possible to observe at the ecentre of Fig. 1 d a ring of residue around the original particle position.

Figure 1 Manipulation of 1 µm latex spheres. The spheres can be moved on a Si substrate by pushing them with the W Int (e.d.). Using the group of two latex particles as reference point, it is possible to see that firstly a latex particle is moved to the left (a, b); then it is moved upwards (c) and, in sequence, it is moved again to the left (d).

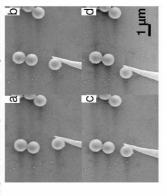
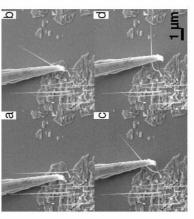


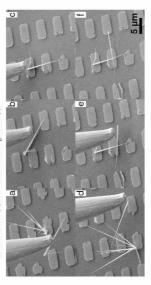
Figure 2 Deformation of InP NW using a probe tip from nanomanipulator (a-d), It is interesting to note the NW high flexibility, which can be severely bent without breaking (d).



Free-standing semiconductor nanowires (NWs) have been recently applied to generate electronic devices such as diodes, transistor, LEDs, etc. [19]. These quasa-mindimensional manostructures are also excellent candidates to apply nanomanipulation techniques because they must be located in precise places of nanodevices containing different

 $\mu m$  in length,  $\sim 50-200$  nm in diameter) grown by Chemical Beam Epitaxy on Si substrates employing gold as catalysts [20]. To move a NW, we must first detach it from the substrate. However, as the NWs were very flexible, they could not be easily broken (Fig. 2). In order to attain NW breakage, the tip must pash the NWs very close to the substrate surface. However, after rupture, they spring far from the original position, sometimes proving to be very difficult to find the broken NW. After some practice, the could be lifted from the substrate surface. Fig. 3 shows a case where two nanowires were positioned as a cross for junction) on gold pads or electrodes. These images demonstrate that nanodevices exploiting NWs properties can be generated by the bottom-up approach using physical manipulation in a SEM. electrodes and electrical contacts. We used the manipulator to position InP NWs (~ 15 manipulator operator can develop skills to break them, and the NWs could be picked up and deposited on selected places of the sample. To pick the NW up, the manipulator tip was pressed against the NW on the substrate, and finally the NW adhered to the tip and

Figure 3 Manipulation of free-standing InP NWs. A NW is removed from the gold patches used for their growth (4), and then transported and deposited in another area of the same substrate (b). Subsequently, the NW is turned to be positioned precisely between Au squares used as references (c). Another NW is removed (d), transported and deposited on the first NW (e) to form a cross configuration (f).



# Nanomanipulation Probe Tips and Tools

substrate. This aspect has already been intensively studied in AFM and STM microscopies, which are both based on tip scanning of samples. These microscopes are able to operate in liquid, air or vacuum environments. Further, the main interaction forces between tip and sample are: capillarity and adhesion, Coulomb, van der Waads and cheween tip and sample are: capillarity and adhesion, coulomb, van der Waads and workelb layer ones [21]. In ambient conditions, capillarity is an attractive force due a thin water layer that condenses on the sample thus forming a meniscus. Coulomb forces are As mentioned above, the properties of the manipulation tip represent an essential point for manipulating nanosystems. For our experiments, W tips fabricated by chemical etching represent the best compromise when we consider performance, size and cost though they curve easily during manipulation experiments. In order to select new materials for fabricating tips, we have analyzed the forces involved in a nanomanipulation experiments such as the interaction between a nano-object and

due to the electrostatic interaction between the system charges. Van der Waals forces are due to dipole interactions. Double layer forces are also due to electrostatics forces and appear in samples in liquid environments. In this case, the surface is charged and can attract ions of opposite charges from the solution; thus creating a charged layer on the solid-liquid interface.

chamber, we do not consider capillarity, adhesion or double layer forces. Further, as the system is grounded, we can neglect Coulomb forces. Hence, the force effects to be analyzed are due to van der Waals interactions. These forces have been already enensively studied, and it can be modelled using Hamaker approximation [21]. Using this approach, the van der Wasis force due to the interaction force  $(F_n)$  between a sphere and a surface can be written as: As the nanomanipulator operates under vacuum (~10<sup>-4</sup> Pa) conditions in the SEM

 $\exists$  $F_H = A R / (6 D^2)$ 

and, R is the sphere radius. Considering that the sphere is in contact with the surface, it is usual to take the distance D as  $\sim$ 0.2 nm in AFM calculations [21]. Then, van der Waals where A is the Hamaker constant ( $\sim 10^{-19}$  J), D is the distance between sphere and surface force becomes:

3 F [nN] = 0.42 R [nm]

morphology. When we try to push a spherical particle with the manipulator tip, we apply a bending force on the tip, in analogy to bending a bar. This system in conventionally at deficient in redomestionally suffect in medical mechanical engineering as the deflection of a cylindrical bar or beam of length L [22], where one side is fixed and the other is free. In order to study the deformation and possible rupture of the bar, it is very useful to calculate the maximum tension  $(\sigma_{max})$  generated on the bar due to a bending force F applied at the free extremity [22]: In order to model the tip, for the sake of simplicity, we assume a cylindrical

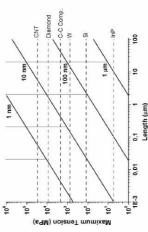
3  $\sigma_{max} = 4 F L / (R^3 \pi)$  where F if the force applied at the bar tip, R is the cylinder radius. Assuming that the resistance force to move the particle would be its interaction with the substrate, we can reptace Hamaker force (Eq. 2) in Eq. 3. If we consider that the object to be moved is a spherical particle with the same radius that the cylindrical bar and, the maximum tension that the bar must support is:

4  $\sigma_{max} \left[ \mathrm{MPa} \right] = 0.53 \, x \, I0^{\,3} \, L \, [\mu \, \mathrm{m}] \, / \, R^{\,2} \, [\mathrm{nm}]$ 

a material can support before breaking) is compatible with the calculated tension values. In this way, we can better define suitable materials to fabricate manipulation probe tips We can use Eq. 4 to find the materials whose tensile strength (maximum tension that for nanoparticles of different dimensions. Fig. 4 shows a plot of the tension generated by the bending of bars (Eq. 4) as a function of the bar length, when particles of different radius are manipulated (1 µm, 100 nm, 10 nm and 1 nm).

An analysis of Fig. 4 immediately reveals that the smaller the nanoparticle to be manipulated, the higher the tensile strength the tip material must display. We have also included a vertical line for each nanoparticle radius, that represents minimum aspect-ratio 10 for the bart (bagidameter) in order to be useful for nanomanipulation experiments. On the same graph, we plot (as horizontal lines) the tensile strengths of different materials. The materials fulfilling the mechanical property requirements with a suitable

resistant tips and, consequently, lesser materials show compatible mechanical properties. Just the strongest materials in nature, all carbon based (CC composite, diamond and carbon nanotubes) display the tensile strength suitable for nanomanipulation applications. geometry (minimal aspect ratio equal 10) are represented by the horizontal line. The right side of the vertical lines are associated with values higher than the maximal tension curve for the corresponding particle radius. For example, analyzing the curve for particles with um radius requires 20 um as minimum length. In this situation almost all materials are ound over the tension curve and can be used as a tip material, except InP. An analogous situation is found for particles of 100 nm in radius (tip length  $> 2 \mu m$ ). In contrast, decreasing the particle radius to 10 nm, few materials (the strongest ones) can be used as nanomanipulation tip materials, Finally, for 1 nm particles just CNT are able to satisfy the required material specifications. Hence, smaller the nanoparticles require high materials. These aspects represent some of the great challenges to manipulate particles at The next step would be to find methods to fabricate tips and tools from the suitable smaller size scales. Figure 4 Pot of the maximum tension applied on a cylindrical flexion bar as a function of its length for different radius (1 µm, 100 mm and 1 nm). For comparison, the horizontal lines indicate the tensile sterngth for selected materials. For each radius, the vertical lines indicate the minimal length of the bars in order to get aspect-tailors 10.



thin amorphous C contamination film may have negligible effects on the image quality, but it fixes the particles. Secondly, the W tip becomes curved very easily when we try to move very small systems, both due to the involved forces and carbon contamination deposition. From the sample point of view, extreme care must be taken during sample shortly before being introduced into the microscope chamber. Storing the samples for one or two weeks seems to develop a stronger particle-substrate interaction due to the formation of surface layer thus fring the nano-objects. In practice and taking all mentioned precautions, we have been able to perform manipulation experiments for experiments. Firstly, for smaller particles, observations must be performed at high nandling and processing. Our results reveal that it is essential to prepare samples very but we were unsuccessful. Several factors contributed to render difficult this kind of magnification and then carbon contamination deposits on the sample. For instance, a very We have tried to push metal particles 10-20 nm in diameter on different substrates nagnification up to 100.000X.

# 5 Conclusions

invest considerable amount of time to implement and optimize a reproducible procedure for each system. The experimental conditions related to substrate, sample treatment, magnification, tip and sample angles, etc. must be optimized in order to attain a reasonable manipulation performance. We have shown that a wide range of nanomanipulation tasks can be performed during in situ experiments in a SEM. The scope of possibilities is quite large, and our results show that it is possible to implement We have succeeded to manipulate different types of nano-objects. However, we must the bottom-up approach to build nanosystems.

# Acknowledgements

We thank D. Zanchet, J.C. González, V. Rodrígues for assistance during sample preparation and manipulator adjustments. We thank H.R. Gutiérrez and M.A. Cotta for assistance during the AFM tip work. D.N acknowledges financial support from FAPESP. This work was supported by LNLS, CNPq and, FAPESP.

## References

- Crommie, M.F., Lutz, C.P. and Eigler, D.M. (1993) 'Confinement of electrons to quantum corrals on a metal surface', Science, Vol. 262, No. 5131, pp. 218 220.
  - Cumings, J. and A. Zettl, A. (2000) 'Low-friction nanoscale linear bearing realized from multiwall carbon nanotubes', Science, Vol. 289, No. 5479, pp. 602-604.
- Faivo, M.R., Clary, G.J., Taylor II, R.M., Chi, V., Brooks Jr., F.P., Washburn, S. and Superfine, R. (1997). Bending and buckling of carbon nanoutless under large strain? *Nature*, Vol. 589, No. 651, pp. 582–584.
- Jumo, T., Cartsson, S.-B., Xu, H., Monelius, L. and Samuelson, L. (1998) 'Fabrication of quantum devices by Apparonical manipulation of manoparticles with an atomic force microscopy' Appl Phys. Lett., Vol. 72, No. 5, pp. 548-550.
- Yu, M.-F., Lourie, O., Dyer, M.J., Moloni, K., Kelly, T.F. and Ruoff, R.S. (2000) 'Strength and breaking mechanism of multiwalled carbon nanotubes under tensile load', Science, Vol. 2878, pp. 637–640.
  Poncharal, P. Vang, Z.L., Ugarte, D. and de Heer, W.A. (1999) 'Electrostatic deflections and electromechanical resonances of carbon nanotubes', Science, Vol. 283, No. 5407, pp. 1513-
- Ohnishi, H., Kondo, Y. and Takayanagi, K. (1998) 'Quantized conductance through individual rows of suspended gold atoms', *Nature*, Vol. 395, No. 6704, 780-783.
  - Nakabayashi, D., Silva, P.C. and Ugarte, D. (2006) 'Inexpensive two-tips nanomanipulator for a SEM', submitted.
- Nakabayashi, D., Silva, P.C., González, J.C., Rodrígues, V. and Ugarte, D. (2006) 'Low-Cost nanomanipulator for in situ experiments in a SEM', Microsc. Microanal, Vol. 12, No. 4, 311-316.
- Ekvall. I., Wahlström. E., Claesson, D., Olin, H. and Olsson, E. (1999) 'Preparation and characterization of electrochemically etched W tips for STM', Meas. Sci. Technol., Vol. 10, No. 1, pp. 11-18. 9
- Ibe., J.P., Bey Jr., P.P., Brandow, S.L., Brizzolara, R.A., Burnham, N.A., DiLella, D.P., Lee, K.P., Marrian, C.R.K. and Colton, R.J. (1990) 'On the electrochemical etching of tips for scanning tunneling microscopy', J. Vac. Sci Technol. A. Vol. 8, No. 4, pp. 3570-3575. Ξ

At omic scale design of carbon nascrabes

Meimed, A.J. (1991), "The art and exberg and other appears of making starp tipe", J. Vac. Sect. Technol. 8, Vol. 9, No. 2, pp. 611-058.
 Jillia, E. (1991) "Haitent infrattributes of graphitic curber", Neuwer, Vol. 234, No. 6348, pp. 56-88.
 Julia, H.J., Haifma, J.H., Repair, A.G., Colbert, D.T. and Simulay, R.B. (1996) "Nanother as intraported in straining prich intraceopy," Neuwer, Vol. 248, No. 6634, pp. 147-150.
 Gudfirme, H.R., Nicholyan, D., Sile, P.E. (Lorchen, J.R., K. Kozipper, V., Christ, J.H., Com. M.A. and Topine, D. (2004) "Carten materials probe restitation apartition analysis uning Ferral transform," Feb. 8s. Sec. (Lord, CAC), No. 8, Res. Sec. 39, No. 1000, "Carten analysis uning Ferral transform," Feb. 8s. Sec. (Lord, CAC), No. 85, Res. Sec. 39, No. 1000, "Carten analysis uning Ferral transform," Feb. 8s. Sec. (Lord, CA), No. 100, Sec. 39, No. 100, "Carten analysis of proper restination analysis in Carten information," A. Aspir, J. Res. 100, "No. 10, pp. 100, "Long Cartening International Property of Indiana, "No. 10, pp. 100, "No. 10, pp. 100, "Long Cartening International Property, "No. 12, pp. 1267, 222, pp. 1010, 37, 120, pp. 100, "No. 10, pp. 100, "No. 10, pp. 100, "No. 10, pp. 100, "No. 10

Wing, Z. L. (2020) Nanoviva and Nandwich: Material Proporties and Davicas Volume 1:
Maria and Semestrator of Nanoviva: Riport Analysis: Philiping BoSKI.
 Maria L. (1989) Juhawa-Reale and sepace forces. Actability Fisse, Luxion.
 Hibbita, R. C. (2024) Newtonious des Materials, Prontice Hill, Sico Pulla.

57

# Inexpensive two-tip nanomanipulator for a SEM

# D Nakabayashi<sup>1,2</sup>, P C Silva¹ and D Ugarte<sup>1,2</sup>\*

<sup>1</sup>Laboratório Nacional de Luz Síncrotron, C.P. 6192, 13084-971, Campinas, SP, Brazil. <sup>2</sup>Instituto de Física Gleb Wataghin, Universidade Estadual de Campinas, C.P. 6165, 13081-970, Campinas, SP, Brazil. Keywords: nanomanipulator, scanning electron microscope, SEM, nanomanipulation, nanowires, low-cost

# PACS: 85.40.Ux, 06.60.Sx, 07.78.+s, 85.30.Vw, 81.05.Ys

\*Contact Author: Laboratorio Nacional de Luz Sincrotron, C.P. 6192, 13084-971, Campinas, SP, Brazil. Phone: +55 19 3512-1175 Fax: +55 19 3512-1004

### Abstract

One of the major obstacles for nanotechnology progress is the lack of effective tools and processes to build, characterize and manipulate nanosystems. Here, we present the development of a low-cost nanonanipulator with two probe tips that operates inside a seaming electron microscope. This manipulation system is based on parallel-guiding-plate-spring mechanism and inexpensive materials. The movements are divided on coarse and fine displacements, which are based on picomotors and piezoelectric elements, respectively. The nanonanipulator was applied to transport and manipulate nanotubes and semiconductor nanowires. The probe tips have independent electrical contacts, so that electrical two point measurements can be performed in situ. The system is expected to be a valuable tool for research laboratories working with nanostructures.

e-mail: ugarte@InIs.br

## Introduction

There is a huge interest in the study and application of nanometric systems because they show new physical and chemical properties. The technological use of nanobjects (particles, utres) is seriously limited due to the fact that conventional laboratory tools cannot be easily applied in the nanometer size range. Further developments in this field require new revolutionary instruments and methodologies to characterize and move these tiny objects.

items and neuroconges to characterize and more these tiny objects. A way to observe and manipulate nanobjects is based on the use of Atomic Force- (AFMs) [1] and Scanning Tunneling Microscopes (STMs) [2], systems that are based on a probe tip that scans the sample while measuring forces or currents to obtain a topographic image. This probe tip can be used to observe and manipulate the nanometric objects, but the main drawback of this technique is the lack of visual feedback for the manipulation process in real-time.

The easiness of seeing and manipulating small systems at the same time has stimulated the development of manipulation tools integrated into Scanning Electron Microscopes (SEM). These instruments are probe tips that move on the sample inside a SEM for visual supervision, and are based on technologies from precision engineering, micro- and vacuum technology. Experimental studies have shown that it is possible to move, pick up and position nanobjects using just a single probe fip [3] in analogy to scanning probe microscopes, but it is necessary to have at least two-tips system to perform electrical measurements [4, 5]. Several SEM manomanipulator models are commercially available, however, there are usually very expensive, what renders them only accessible for the mayor of the research centers. In this paper, we describe the development of a low-cost two-tip nanomanipulator for in situ experiments in a SEM based on parallel-guiding plate-spring mechanism (SEM) and inexpensive materials.

# 2. Experimental Setup

The manipulation system reported in this work can be basically described as a two-probe-tip apparatus, where each tip can be moved in three independent axes (X, Y, Z) in relation to the sample. In addition, the probes have independent electrical contacts, then it is possible apply voltages and measure currents from specific sample positions. The system was designed, built and, finally tested inside a scanning electron microscope equipped with field emission gun (FEG) with a nominal resolution of 1.5 m at 25 kV for imaging using a conventional Everhart-Thornley secondary electron detector (JEDL, JSM-6330F). This kind of SEM has been chosen firstly, because its resolution allows us to easily obsever amometric objects. Secondy, it has a large free space inside the specimen chamber (about 530 cm³), hence it should be easier to fit a sample holder including the manipulation system. The nanomanipulator uses the conventional swallow-tail-guide fration system of the microscope sample stage, then it can moved as a whole using the microscope motorized movements (rotation and translation).

In general terms, it should be desired that a nanomanipulation system allows movements with large range (mm to cm) to cover a large sample area, but it must also be capable of positioning the probe tips with a high precision (-am) in order to be applied in the study of nanometric objects. To fulfill these requirements, we have associated two kind of translation systems displaying different ranges and precisions (coarse and fine movements).

The coarse linear movements are based on parallel-guiding-plate-spring mechanisms (PSMs) [6]. This system is mechanically simple, but yielde extremely precise linear displacements by means of the elastic deformation of planar springs. As a consequence, no high precision mechanical parts are required and, there are no mobile parts requiring lubrication. In fact, the materials are relatively inexpensive, brass or aluminum for most pieces and Cu(Be) for the springs [3]. From another point of view, PSM systems are easy to mount and clean, the whole assembly is a rather open structure very well suited for high-vacuum or even ultra-high-vacuum (UHV) applications. In our essign, the PSMs are driven by commercial vacuum compatible picomotors (New Focus, model 8221-V), which have a total range of 15 mm and steps of 30 mm. The PSMs generate a smooth and precise displacement with a total range on average of 5 mm; in most of the constructed devices, the

minimum step is limited by the picomotor specification (minimal step 30 mm). In addition, the basic mechanically strong, so they can support a reasonable weight without decreasing their performance. For example, they easily hold of another picomotor (the heaviest independent part of our system) on the moving part; this has allowed us to add a second degree of freedom on one mechanism. In this way, we have built 2-axis linear movement tables based exclusively of ports.

A total of 6 degrees of freedom are necessary to move the two independent tips. In order to simplify the mechanical design, the coarse movements are realized by means of three separate mechanisms, each one with two degrees of freedom (herinafter named Tables A,B,C). Figure 1 shows a schematic draw of the manipulator design: a) Table A contains one of the probe tips with displacements in Y and Z directions; b) Table B contains the sample-holder with displacements in X and Y directions and, c) Table C contains the second probe tip with displacements in X and X directions. The result of the superposition of the ensemble of two-axis tables is equivalent to three independent axes displacements for each ip and a fixed sample. In brief, the two probe tips can be positioned in any zone of the sample within a certain region limited by the movements range (usu-

The main component of Table A is a PSM used for the movement along the Y direction. On this device, a second and smaller PSM is mounted turned 90 degrees so that a second movement in produced along Z direction (smaller and darker part at the center of Table A, figure 1). Motor #1 is fixed on the manipulator base and drives the movement along Y, while a second motor #2) is fixed on the moving part of the Y movement and, it drives the small PSM along Z axis. One of the probe tips is closted on top of small PSM moving along X, so it can be moved in coarse Y-Z directions independently (see figure 2a). The configuration of Table C is quite similar, with a main PSM moving along X direction and a small PSM moving along Z axis (two axes coarse X-Z independent movements), supporting a second probe tip.

Table B is located at the center of the manipulator (figures 1,2) and, it supports the sample. Unlike A and C, Table B is based on a simple PSM moving along X axis movement; the second movement of this table (along Y) has been designed to allow a larger range, what is useful for sudding several samples in a single experiment. For this larger Y range displacement, we have implemented a ceramic swallow-rail-like-guide driven by a picomotor (figure 2b). This trail is built by gluing ceramic pieces forming a guide for a free central slab and, the moving slab slides smoothly without the need of lubricants, what is fundamental to keep a high vacuum quality at the specimen chanter. The trail assembly is made manually, what results in a lower precision for produced movements (initimum step of ~300 mn), but a very large total range of 15 mm (limited by the ptomotor specification). Summarizing, the coarse tip positioning system is based on 5 PSMs and a ceramic trail, what allows positioning independently both tips in a region of about 5 x 15 mm². We typically use samples of a few mm², then, 3-5 different samples/substrates can be easily mounted on the manipulator.

The fine movements of the tips have been implemented by means of piezoelectric elements. The fine movements of the tips have been implemented by means of piezoelectric elements. Each probe tip was fixed on an in-house-made 3-axes piezo displacement system, and finally fixed on the two small PSM moving along Z on Tables A and C. Two different kinds of piezo evantics were used, bending slabs and finer movement stacks. We have obtained the slabs by recycling disk-shaped piezoelectric-bell elements from telephones and musical cards; the disks were cut (using a diamond wire sav) into slabs of 3 mm width, in such a way that the piezo evarante deposed on the metallic support was preserved. The obtained total movement range is quite large but depends on slab length; typical values are 17 µm at 100 V for an 11 µm slab, with steps of approximately 5 µm. These slabs have been applied to make fine Y and Z tip movements, with out range of 3 µm at 300 V and steps of 0.8 mm; another piezoelectric actuator with larger range (Volica, SCMAP PO2, maximum voltage 60 V, total range 9 µm) has also been used to generate fine displacements of

a probe tip. The slabs and the actuator are glued in order to obtain three axes movements; the configuration of the prize osystem has been described in detail by Nakabayshi et al. [3]. As some fine movements are generated by slab bending, the tip displacements are not fully perpendicular, however they are precise enough for in situ experiments in the SEM, where we can in real-time observe the tip position. An additional piezo actuator was also used as a fine adjustment of sample height (see Fig. 2b). The piezo control and power supplies were based on in-house-made electronics. A high voltage feedthrough containing 25 pins was adapted on the microscope specimen chamber to comect the nanomanipulator. Almost all the 25 pins were used (12 for 6 picomotors; 7 for the seven piezo elements; 2 for the two probe tips; 1 for the sample; 1 for grounding; 2 pins remained free for others implementations).

The final assembly of the two-tip manipulator containing the necessary systems for had to fulfill stringent space limitations of the microscope specimen chamber, roughly speaking, the available free space to fit the manipulator is about 15 cm in diameter and 3 cm in height; on this basis, the manipulator base was chosen to be 13 cm in diameter. As we need a picomotor for the coarse movements of each degree of freedom, the system must fit o picomotors. We must also consider that the thinnest section of the motor is 16 mm, so it is not possible to overlap them directly. As a consequence, we were forced to distribute them around the base, what also contribute for equilibrating the weight, locating three picomotors of each half-side. The final configuration included 5 motors over- and one picomotor under the base in such a way that it did not interfere with the microscope sample holder movements (see top and bottom views in figure 3).

scope sample notes interesting (see top and contain were in righted). To avoid interference with the microscope vacuum system and magnetic optics, all pieces of the nanomanipulator have been made with vacuum compatible materials, also using no-magnetic metals such as aluminum and brass screws. The spring-slabs of PSM have been fabricated by electro-crosion using a Cu(Be) alloy with 0.25 mm in thickness.

## 3. Discussion

The developed nanomanipulator allows the realization of a wide variety of nanobject manipulation experiments with a very reliable operation. The configuration with two tips is easy to use in order to manipulate and position objects. The tip movements are precise, but concerning reproducibility, we must keep in mind that we have used low-cost piezo slabs, then some hysteresis in the translation should be expected. The two-axis Tables based on overlapped PSMs show a very good performance as coarse displacements and, in fact, sometimes they can be precise enough to be used as main movements for manipulation of small particles. The electronics and electrical supplies for picomotors and piezo-terments do not interfere with the microscope optical system; for example, they can be kept turned on during all the manipulation and imaging experiments. However, we must note that the system presents some troublesome points when used for high magnification (> 100,000 X), when the SEM image degrades apparently due to mechanic vibrations; further work in course to improve this aspect.

Among different experimental difficulties, the continuous deposition of carbon contamination during high megnification work reveated to be the main difficulty. This amorphous carbon deposit fixes the particles on the substrate hindering their manipulation; this problem must be solved if we pretend to manipulate annoparticles of 10-50 mm in diameter which requires magnification of about 300.000 X. To overcome this difficulty, a plasma cleaning system was attached to the SEM sample chamber (Evactron Anti-contaminator, model C. XEI Scientific). However, the available flange allows a gas flux rather localized at the bottom of the chamber (this also prevents damage to detectors and other actives parts of the microscope). The sample position is rather high and, also the manipulator parts hide the sample from the reactive gas flow, hindering proper sample cleaning.

As fine movements are based on piezo slab bending, the tips do not describe a pure vertical or horizontal displacement; in contrast the actual trajectory is an arc. This can render rather rireky the positioning of the two tips at same point on the sample. In consequence, the simultaneous use of both tips may become time-consuming, in particular when consider displacement along Z-axis.

Along this direction, the large field of focus of a SEM causes a great difficulty in the precise assessment of the lip height in relation to the sample. To overcoom inherent SEM difficulty, the better geometrical arrangement of sample and tips was found to have the sample flat on manipulator (perpendicular to the electron beam) and, use inclined tips (30° - 45° in relation to the sample surface). In this way, we were able to better follow the tip action during the experiments. In addition, we also added an independent fine sample beight control (figure 2b) to facilitate the tips X-Y positioning on the sample. With this additional movement, it is not necessary to change the tips height, just move the sample along Z axis. As this piezo is directly below the sample and microscope electron beam, it was necessary to electrically shield it carefully to avoid the deterioration of the microscope image ontains.

Besides mechanical and instrumental aspects of the nanomanipulator movements, we must keep in mind that an essential issue in this field is the size, shape and methanical properties of the probe tip. In our work, we have mostly used tungsten tips, which were prepared by electrochemical etching using a 250 µm Wwire as starting material [7]. To observe and manipulate the sample in the SEM, high aspect-ratio tips are best suited for SEM manipulation experiments; this kind of tips was prepared by periodically moving the wire out from the solution during the ectening. The best tips we have obtained are about 50-200 nm of diameter with an opening angle varying between 12 and 24 degrees. It is important to emphasize that, in this size range, tungsten tips are very soft and bent easily, rendering very difficult the manipulation of manobjects. The manipulation of very small particles in the 20-50 nm diameter range, requires at least tips diameter of similar size, what implies the development of new tips material and fabrication methods in order to fulfill much more stringent mechanical constrains [8] that can be achieved with frequently used electrochemically generated W probes. Replacing the metal probe tips by AFM cantilevers, the manipulator may be used to estimate analyze applied forces by just measuring the cantilever deflection directly from the SEM images [9].

Finally, we must mention that several commercial nanomanipulators can be operated inside a SEM. Even models including four probe tips have been developed and, very compact (small size) could be implemented by using all piezo motor based movements. Our system display somewhat analogous specifications and, it can be easily operated at a pressure less than 10° Torr and, it can be easily optimized to operate in UHV condition; however the user interface is yet not fully optimized.

# 4. Manipulation Examples

As mentioned above, several attempts to manipulate nanosystems have been performed. A wide variety of approaches have been reported from commercial specific manipulation, apparatus to AFM or STM systems. In particular it is frequent that Focussed Ion Beam (FIB) machines include an attached manipulator to modify samples in situ. Most of reported nanomanipulation examples involve carbon nanotubes, beacause of their technical relevance, morphology and physical (metonical and electrical) properties, in particular the fabrication of AFM tips based on nanotubes

As a manipulation example, we show the use of the two probe tips for the assembly of a nanodevice based on semiconductor nanowires. This involves the mechanical fracture of a nanowire from the substrate, picking it up, for subsequently deposing it on a selected position and, finally the use of two tips as electrical or haracterization. Free-standing InP nanowires (NWs., 15 µm in length, ~ 50-200 mm in diameter) grown by the VLS method [11] on a silicon substrate containing 6 µm gold squares have been manipulated. The gold-squares serve as catalyst for the NW formation and, groups of NWs grow at the metal square edges.

These IDS Was are regard to the recurse they are very flexible. We have noted that we could induce their rupture by pushing them with the tip very close to their attachment point on the substrate. However, after breaking they spring up and jump far from their original position; in fact, sometimes it is not possible to find them back. With some practice, we could break the NWs in a

more controlled way and, subsequently we could pick them up. To raise a NW, we have pressed strongly the W tip onto NW deposed on the substrate and, finally the wire adhered to the tip and could be lifted from the substrate. Using this procedure, the STM tip became increasingly bent, rendering more difficult subsequent work.

two probe tips. Initially, the NW is deposed on the right tip and behind the left tip. When we move the right tip, the NW glides and rotates (figure 4b). The left tip can be detached and positioned be-hind the NW (figure 4c,d) for further manipulations. In figure 4, we show an example, where the wire has been lifted and is hanging between the

growth substrate to another sample containing gold electrical contacts made by photolithography. Initially, the NW is deposited on the second substrate and, afterwards, the right tip is used to push case, the long range Y of the central Table B has been exploited to transport the NWs from the the NW to position it precisely between the gold contacts. The electrical transport properties of this Figure 5 shows an example of nanodevice fabrication by nanomanipulation assembly. In this device can be subsequently measured using a probe station attached to an optical microscope; or, even inside the electron microscope, using the two nanomanipulator tips to apply voltage and measure current, as in figure 5d.

ing layer (oxidized Si substrate), then they are not electrically grounded. These gold pads become negatively charged in the SEM and appear brighter in the electron microscope image. When the Positing the right tip on a gold square in the end of the NW, the square in opposite side of the NW becomes darker, indicating the NW is conducting (figure 6b). If the other tip is positioned on the 16ft square, the right square becomes darker (figure 6c). With this we can confirm that both sides of the NW are in electric contact with the gold squares. Afterwards, we have tired to apply a voltage between the tips, but unfortunately the NW broke near the right square (figure 6d). Maybe, this pads are in contact with the probe tips, they become grounded and, become darker (figure 6h,c). Initially both pads are simultaneously brighter and there is a NW between two of them (figure 6a). Finally, we present, in figure 6, an example of the use of the independent electrical probe of phasize that during SEM imaging work, the tips must be grounded in order to avoid charging that the tips to interact electrically with predefined regions of the sample. Firstly, it is important to emdegrades the images. In figure 6, the gold squares have been lithographically prepared on an insulatcould be happened due the high voltage (about 10 V DC) applied on the NW or due a possible voltage pulse when we plugged on the measurement equipment.

## 5. Conclusions

independents axes. This system was applied to manipulate free-standing semiconductor NWs between the two probe tips, to transport and locate the NWs between gold contacts. This instrument can be used with other samples together, for example, to build a nanocircuit with nanoutbes, manowires and nanopartices. Our results demonstrates that it is possible to use a bottom-up approach to produce and measure electronic devices based on NWs by physically positioning the cost materials and easy manufactured pieces. Each tip has nanometric accuracy movements in three We have designed and built a very versatile nanomanipulator with two probe tips, using low

## Acknowledgments

We thank J. C. González, H. Gutiérez and M. Cotta for the NWs samples, V. T. A. Oiko for the probe tips. DN. acknowledges financial support from FAPESP. This work was supported by LNLS, CNPq and, FAPESP.

1] Junno T, Deppert K, Montelius L and Samuelson L 1995 Controlled manipulation of nanoparticles with an atomic force microscope Appl. Phys. Lett. 66 3627-9.

Falvo M R, Clary GJ, Taylor R M, Chi V, Brooks F P, Washburn S and Superfine R 1997 Bend-

ing and buckling of carbon nanotubes under large strain *Nature* 389 582-4.

Junno T, Carlsson S B, Xu H Q, Montelius L and Samuelson L 1998 Fabrication of quantum devices by Angström-level manipulation of nanoparticles with an atomic force microscope *Appl.* 548-50. Phys. Lett. 72

Manipulation of Ag nanoparticles utilizing noncontact atomic force microscopy Appl. Phys. Lett. 73 1505-7. Martin M, Roschier L, Hakonen P, Parts Ü, Paalanen M, Schleicher B and Kauppien E I 1998

[2] Eigler D M and Schweizer E K 1990 Positioning single atoms with a scanning tunneling microscope Nature 344 524-6.

[3] Nakabayashi D, Silva P C, González J C, Rodrigues V and Ugarte D 2006 Low-cost nanoma-

nipulator for in situ experiments in a FEG-SEM Microsce. Microanal. 12 311-6 [4] Yu M F, Dyer M J, Skidnore G D, Rohrs H W, Lu X K, Ausman K D, Von Ehr J R and Rouff R S 1999 Three-dimensional manipulation of carbon nanotubes under a scanning electron micro-

nipulation and characterizations using nanomanipulators inside a field emission-scanning electron microscope Rev. Sci. Instrum. 74 4021-5. scope Nanotechnology 10 244-52. [5] Kim K S, Lim SC, Lee I B, An K H, Bae D J, Choi S, Yoo J-E and Lee Y H 2003 In situ ma-

Lim S C, Kim KS, Lee I B, Jeong SY, Cho S, Yoo J-E and Lee Y H 2005 Nanomanipulatorassisted fabrication and characterization of carbon nanotubes inside scanning electron microscope

Micron 36 471-6.

[6] Howell LL 2001 Compliant Mechanisms. New York, US: Wiley-Interscience. [7] Melmed A 1991 The art and science and other aspects of making sharp tips. J. Vac. Sci. Technol. B 9 601-8.

Ekvall I, Wahlström E, Claesson D, Olin H and Olsson E 1999 Preparation and characterization

of electrochemically etched W tips for STM Meas, Sci. Technol. 10 11-8. Ibe J P, Bey Jr PP, Brandow S L, Brizzolara R A, Burnham N A, DiLella D P, Lee K P, Marrian C R K and Colton R J 1990 On the electrochemical etching of tips for scanning tunneling microscopy J. Vac. Sci. Technol. A 8 3570-5.

[8] Nakabayashi D, Silva P C and Ugarte D 2006 Nanomanipulation and characterization of individual nano-objects inside a SEM Int. J. Nanotechnol., in press.
[9] Rong W, Ding W, Mädler L, Ruoff R S and Friedlander S X 2006 Mechanical Properties of Nanoparticle Chain Aggregates by Combined AFM and SEM: Isolated Aggregates and Networks

Nano Letters 6 2646-55

[10] Dai H J, Hafner J H, Rinzler A G, Colbert D T and Smalley R E 1996 Nanotubes as nanoprobes in scanning probe microscopy Nature 384 147-50.

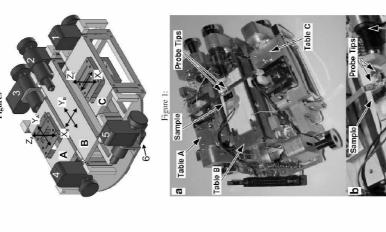
[11] Wang ZL. 2003 Nanowires and Nanobelts: Material, Properties and Devices, Volume 1: Metal and Semiconductor Nanowires. Boston: Kluwer Academic Publishers.

Cotta M A 2006 Structural and optical characterization of strained free-standing InP nanowires J. Gonzalez J C, da Silva M I N, Lozano X S, Zanchet D, Ugarte D, Ribeiro E, Gutierrez H R, Nanosci. Nanotechno. 6 2182-6.

Figures Captions
Figure i. Scheme of the nanomanipulator composed of three two-axis tables. Black narrows indifigure i. Scheme of the nanomanipulator composed of three two-axis tables. Black narrows indicate the movement directions of each table and the numbered darker pieces are picomotors responsible for these coarse displacements. Picomotor#6 is under the manipulator, so it can not be visualized from this perspective. Figure 2: a) Nanomanipulator with two probe tips. It is possible see the three tables and the sample on a piezoelectric element. b) Detail of the swallow-rail-like-guide ceramic trail. On this trail it is located a piezoelectric element below the sample. The picomotor responsible for the trail movement and the two probe tips on the sample can also be seen. Figure 3: Top (a) and bottom (b) view of the nanomanipulator. The numbers indicate the picomotors on the base. We can note that there are three picomotors for each half-base for the sake of equilibrating weight. Due to lack of available space, it was necessary to position a picomotor (#6) under the base.

Figure 4: Manipulation of a NW between the two-nanonanipulator tips. a) the NW is behind the left tip and on the right tip; b) moving the right tip induces a rotation of the NW; c) the left tip has been now positioned behind the wired; d) shifting the right tip upwards positions the NW in almost horizontal position. Figure 5: Manipulation of a NW on a substrate, a) A NW is deposited on a substrate with fabricated gold contacts. b) using the right tip to push, the NW is positioned between gold contacts (b, c and d). The tips are positioned on the gold contacts to perform an electric measurement.

Figure 6: a) NW positioned between two gold-square contacts. b) Positing the right tip on a gold pad, the square in opposite side of the NW changes its contrast (becomes darker), indicating the NW is conducting (see text for explanations). c) in analogy, if the other tip is positioned on the left square, the right square becomes darker, d) after applying a few volts between the tips the NW broke near the right square.



Ceramic

10

