

MIKROSTRUKTURNA KARAKTERIZACIJA TANKIH PLASTI

Peter Panjan in Djordje Mandrino, *Institut Jožef Stefan*

1. UVOD

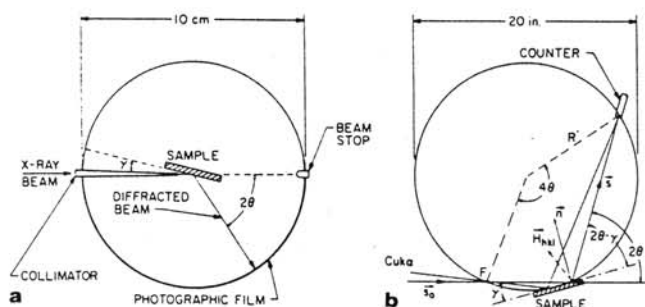
Za strukturno karakterizacijo tankih plasti se v praksi uporabljata rentgen in presevni elektronski mikroskop. Iz meritev dobimo informacije o kristalni strukturi, fazi, mrežnem parametru, velikosti kristalnih zrn, morfologiji, gostoti defektov (dislokacij, zložitvenih napak, dvojčkov, itd.), napetostih v plasti itd. Naštete parametre potrebujemo pri interpretaciji meritev fizikalnih lastnosti, kot so npr. specifična električna upornost, trdota itd. V nadaljevanju bo podrobneje opisana uporaba rentgena in presevnega elektronskega mikroskopa za analizo tankih plasti.

Rentgenska analiza je najprimernejša metoda za analizo tankih plasti, ki so debelejšje od 100nm. Če je vpadni kot rentgenske svetlobe glede na podlago majhen, je volumen, ki ga analiziramo relativno velik. S tako geometrijo merilnega sistema izboljšamo intenziteto reflektov plasti in zmanjšamo ali celo izločimo reflekse podlage. Če je vpadni kot rentgenske svetlobe npr. 6.4° , potem je pot rentgenske svetlobe skozi plast enaka devetkratni debelini plasti.

Kotna ločljivost rentgenskih naprav je veliko boljša kot pri elektronskem mikroskopu, zato dobimo iz rentgenskih uklonskih spektrov veliko bolj natančne podatke o strukturi, kot iz elektronskih uklonskih spektrov. Prednost elektronskega uklona pa je v tem, da lahko z elektronskim mikroskopom analiziramo majhno področje vzorca, ki si ga sami izberemo (za sodobne mikroskope je premer takega področja lahko $<5\text{nm}$).

2. RENTGENSKA UKLONSKA ANALIZA TANKIH PLASTI

Za analizo tankih plasti (100nm) se uporabljata difraktometra s Seemann-Bohlinovo konfiguracijo (sl.1b) ali Read kamera (sl.1a). Pri obeh konfiguracijah je vpadni



Slika 1: Shematski prikaz geometrije Read kamere (a) in Seeman-Bohlinove konfiguracije (b).

kot rentgenskega curka fiksen in je običajno med 6 in 14° glede na podlago. Pri Seemann-Bohlinovi konfiguraciji je vpadni curek fokusiran tako, da fokusa vpadne in uklonjene svetlobe ležita na oboju uklonskega kroga (glej sliko), po katerem se giblje detektor. Pri Read kameri vpadni curek kolimiramo z dvema režama, uklonski spekter pa posnamemo na film, ki je nameščen okrog vzorca na radiju 5cm.

Ker je vpadni kot monokromatske rentgenske svetlobe fiksen, z difraktometrom s Seemann-Bohlinovo konfiguracijo ne moremo analizirati tankih plasti, ki so zrastle epitaksijsko. Pri interpretaciji uklonskih spektrov polikristalnih tankih plasti ne smemo pozabiti, da pripadajo različni refleksi kristalnim zrnom z različno orientacijo, kar velja seveda tudi za uklon na vzporednih kristalnih ravninah z različnimi Müllerjevimi indeksi, kot npr. refleksi (111), (222), (333), ...

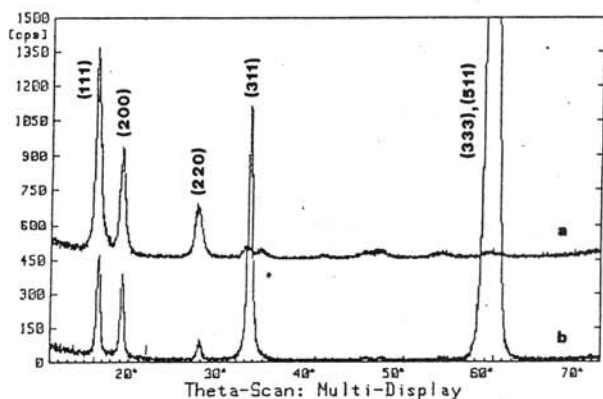
Iz rentgenskega uklonskega spektra lahko dobimo informacijo o strukturi in sestavi plasti (iz pozicije reflektov), o teksturi (iz relativne intenzitete posameznih reflektov), o velikosti in mikrodeformaciji kristalnih zrn (iz širine reflektov na polovični vičini), napetostih v plasti (iz premika vrhov) in debelini preiskovane plasti (iz integralne intenzitete posameznih reflektov).

Rentgenski spektrometer, ki ga uporabljamo na Institutu Jožef Stefan (Laboratorij za elektronsko mikroskopijo) je Guinierjevega tipa (G 600- Huber), s Seemann-Bohlinovo konfiguracijo. Vpadni kot monokromatske rentgenske svetlobe $\text{CuK}\alpha_1$ ($\lambda=0.01541\text{ nm}$) je 6° , širina vhodne reže števca 0.1 mm, intenzitete se merijo korakoma v intervalih 0.02° , čas štetja pri vsakem koraku pa je običajno 2 sekundi. Posnete spektre lahko računalniško obdelamo, pri čemer obsega obdelava korekcijo izmerjenih vrednosti medmrežnih razdalj s pomočjo meritev na standardu iz kalijevega klorida in prilagajanje profilov uklonskih vrhov Gaussovi, Lorentzovi ali parabolični funkciji. Ker pri difraktometrih Guinierovega tipa absolutna določitev difraktometerske ničle ni možna, ga moramo kalibrirati, ali pa uporabiti notranji standard. Za notranji standard lahko uporabimo fin prah kalijevega klorida, ki ga naneseemo na površino vzorca, v nekaterih primerih pa nam za standard lahko služijo tudi refleksi podlage.

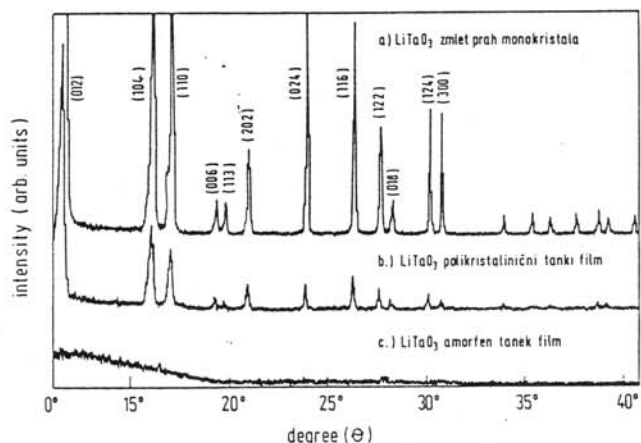
Uporabnost difraktometra s Seemann-Bohlinovo konfiguracijo bomo ilustrirali na nekaterih meritvah. Na sliki 2 sta prikazana uklonska spektra $1.2\ \mu\text{m}$ debelih ZrN tankih plasti, ki smo jih napršili v napravi Sputron na silicijeve rezine z orientacijo (100). Plasti sta bili napršeni sočasno pri temperaturi 250°C in 600°C . V spek-

tru plasti, ki je bila napršena pri nižji temperaturi so najizrazitejši vrhovi (111), (200) in (220). Relativna intenziteta refleksov je takšna kot bi pričakovali po ASTM (American Society for Testing and Materials) karticah za masiven polikristalen vzoreček. V uklonskem spektru ZrN plasti, ki je zrasla na temperaturi 600°C, pa sta najmočnejša refleksa (333) pri uklonskem kotu $\vartheta_1 = 60.64^\circ$ in (311) pri $\vartheta_2 = 33.54^\circ$. Iz geometrije merilnega sistema se da pokazati, da je plast ZrN v tem primeru zrasla preferenčno in sicer tako, da so ravnine (100) v kristalnih zrnih, za katere je pri uklonskih kotih ϑ_1 in ϑ_2 izpolnjen Braggov pogoj, vzporedne z ravnino podlage. Na sliki 3 pa so prikazani rentgenski uklonski spektri tankih plasti LiTaO₃ po depoziciji (c), po pregrevanju toplotni obdelavi (b), ter za primerjavo spekter LiTaO₃ v praškasti obliki (a).

Parameter, ki ga lahko določimo iz rentgenskih spektrov, je mrežna konstanta. Ker so kristalna zrna v tankih plasteh majhna in ker je koncentracija defektov velika, so uklonski vrhovi pogosto zelo široki. Mrežno konstanto lahko določimo z natančnostjo $\cong 0.001$ nm, medtem ko je natančnost meritev na monokristalnih vzorčkih $\cong 10^{-5}$ nm. Natančnost 0.001 nm je v večini primerov dovolj



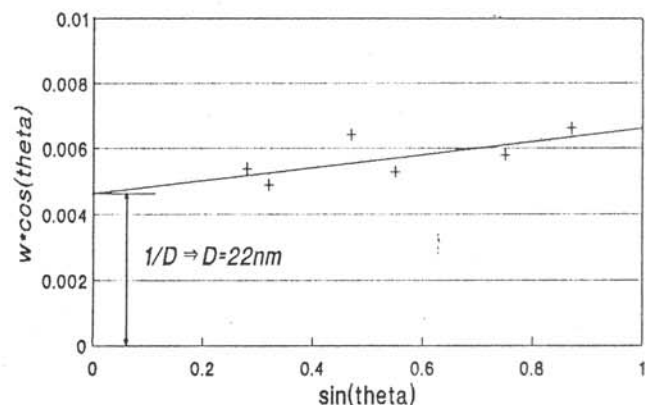
Slika 2: Rentgenski spekter tankih plasti ZrN na siliciju (100), ki sta bili sočasno napršeni v napravi Sputron pri temperaturi 250°C (a) in 600°C (b). Debelina plasti je bila = spektra 1.2 μm.



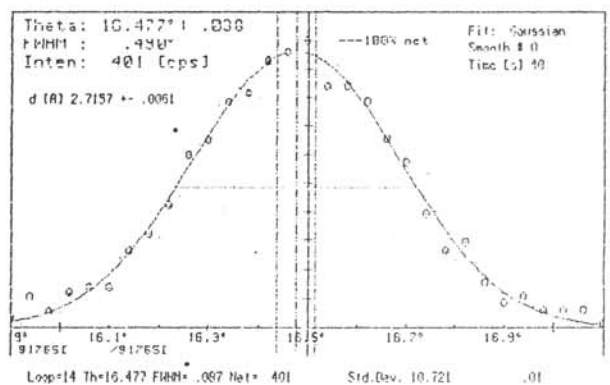
Slika 3: Rentgenski uklonski spekter napršene tanke plasti LiTaO po nanosu (a), po toplotni obdelavi (b) in za primerjavo spekter LiTaO v praškasti obliki (c) /3/.

dobra, da identificiramo fazo preiskovanega materiala. Izmerjena vrednost mrežne konstante je odvisna tudi od sestave, vendar moramo biti pri interpretaciji rezultatov zelo previdni, saj je mrežna konstanta zelo odvisna tudi od zunanjih in notranjih napetosti v plasti. Zunanje napetosti najpogosteje nastanejo zaradi razlik v termičnem koeficientu razteznosti podlage oz. plasti (te napetosti določimo iz premika refleksov), medtem ko so notranje napetosti posledica defektov v kristalni strukturi.

Iz širine refleksov na polovični višini, lahko določimo velikost kristalnih zrn, gostoto linijskih defektov, kot so dislokacije in dvojčki in mikrodeformacije. Po Scherrerjevi enačbi je širina refleksov na polovični višini (β) v



Slika 4: Po Schererjevi enačbi je širina refleksov pomnožena s kosinusom uklonskega kota, pre-mosorazmerna sinusu uklonskega kota. Iz strmine premice lahko določimo mikrodeformacijo kristalne strukture (e), medtem ko je razdalja od izhodišča do presečišča te premice z ordinatno osjo obratno sorazmerna z povprečno velikostjo kristalnih zrn (D). Kot vidimo iz slike zgoraj je povprečna velikost kristalnih zrn v tanki plasti ZrN, ki smo jo napršili na silicijevo podlago (100) pri temperaturi 600 C 22 nm, medtem ko je mikrodeformacija kristalne strukture 0.82×10^{-3}



Slika 5: Aproksimacija refleksa (111) v uklonskem spektru tanke plasti ZrN s Gaussovo funkcijo.

naslednji zvezi z velikostjo kristalnih zrn (D) in mikrodeformacijo kristalne strukture (e):

$$\frac{\beta \cos \vartheta}{\lambda} = \frac{1}{D} + \frac{4 \sin \vartheta}{\lambda}$$

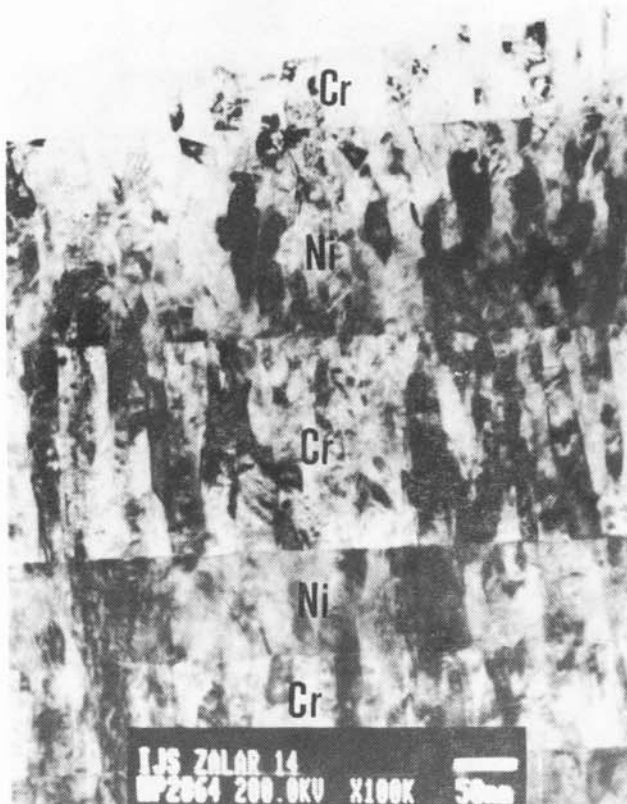
V diagramu, kjer na ordinato narišemo širino uklonske črte pomnoženo s $\cos \vartheta$, na absciso pa $\sin \vartheta$, strmina premice določa mikrodeformacijo kristalne strukture, medtem ko je razdalja od izhodišča do presečišča premice z ordinatno osjo $1/D$, kjer je D povprečna velikost kristalnih zrn (sl.4). Širino refleksov določimo tako, da njihovo obliko aproksimiramo z Gaussovo (sl.5), Lorentzovo ali parabolično funkcijo.

3. PRESEVNA ELEKTRONSKA MIKROSKOPIJA TANKIH PLASTI

S sodobnim elektronskim mikroskopom, kakršen je tudi JEM-2000 FX firme JEOL, ki ga imamo na Institutu Jožef Stefan (Laboratorij za mikrostrukturno analizo, ki sodi v Oddelek za keramiko) lahko naredimo strukturno in elementarno analizo zelo majhnih področij (okrog 5nm). Z istega področja tanke plasti lahko dobimo informacijo o velikosti kristalnih zrn, morfologiji, gostoti defektov,

mrežni konstanti, stopnji preferenčne orientacije in sestave. Kontrast različnih strukturnih posebnosti lahko izboljšamo tako, da naredimo sliko v svetlem (iz neuklonjenega elektronskega curka) ali temnem polju (iz izbranega uklonjenega elektronskega curka). Na ta način lahko izberemo zrna z različno orientacijo. Vzorčke lahko pripravimo za t.i. "face-on" ali "edge-on" mikroskopijo. V prvem primeru opazujemo tanko plast pravokotno, v drugem pa vzporedno z ravnino plasti. Z "edge-on" mikroskopijo (cross-sectional TEM - XTEM) dobimo informacije po globini plasti. S to tehniko, ki jo bomo v nadaljevanju podrobneje opisal, lahko opazujemo mikrostrukturo plasti na meji s podlago in seveda po celotnem preseku.

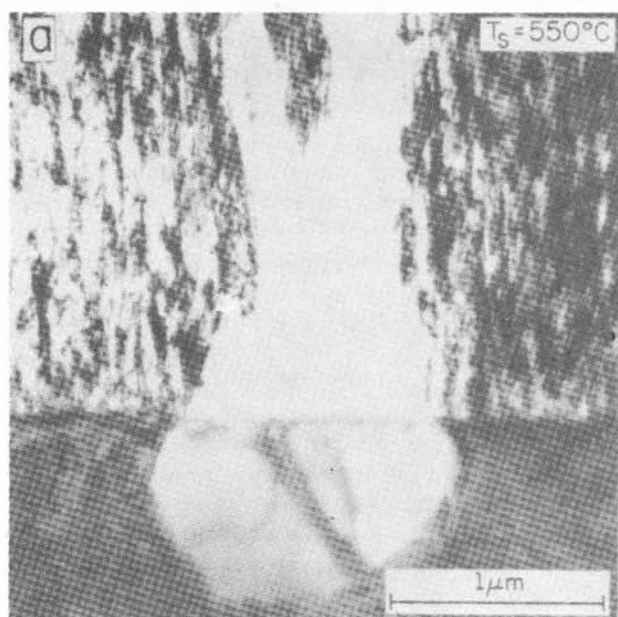
Glavna težava, ki je povezana s TEM, še bolj pa s XTEM analizo, je priprava vzorčkov. Vzorčki, ki jih analiziramo morajo biti za elektrone presevni. Debelina vzorčka je odvisna od vrste materiala in od energije elektronskega curka in je ponavadi med 50 in 300 nm. Priprava vzorčkov je zlasti zahtevna pri zelo trdih materialih. Vzorce za "face-on" mikroskopijo pripravimo tako, da na 200µm debele podlage, naneseemo izbrano tanko plast, iz vzorčkov z ultrazvočnim svodom izrežemo diske s premerom 3mm, sledi tanjšanje s t.i. dimplanjem (v vzorec naredimo obrus s posebnim kolutom, ki ga mažemo z



Slika 6: TEM posnetek preseka večplastne strukture Cr/Ni. Na sliki lepo vidimo meje med posameznimi plastmi in stebričasto mikrostrukturo kromovih in nikljevih plasti. Posnetek je bil narejen na Jeol-ovem elektronskem mikroskopu (avtor posnetka dr.V.Kraševac) /4/.



Slika 7: 485 nm debela plast titanovega disilicida, ki jo vidimo na TEM posnetku, je nastala po pregrevanju 200 nm debele plasti titana, ki smo jo napršili na silicijevo podlago (100). Posnetek je bil narejen na Jeol-ovem elektronskem mikroskopu (avtor posnetka dr.V.Kraševac) /5/.



Slika 8: TEM posnetek tanke plasti TiN, ki je zrasla na podlagi iz HSS. Lepo se vidi vpliv MC karbidnega vključka na mikrostrukturo plasti /6/.

diamantno pasto) in nazadnje tanjšanje z ionskim jedkanjem. Vzorčke za "edge-on" mikroskopijo pa pripravimo tako, da podlage na katere smo nanесли plast, zlepiamo z epoksi lepilom v sandvič. Z diamantno žago izrežemo iz sendviča tanke rezine, ki jih nato zbrusimo in spoliramo z obeh strani. 200 μm debele ploščice z voskom pritrdimo na steklene podlage in z ultrazvočnim svedrom izvrtamo 100 μm globoke luknje s premerom 3mm. Ploščice obrnemo in jih ponovno brusimo do globine do katere smo izvrtali luknje. Zadnja faza tanjšanja je ionsko jedkanje. Za ionsko jedkanje smo uporabili napravo, ki so jo razvili na Institutu za tehnično fiziko v Budimpešti (evropski patent 141272). Sestoji se iz dveh "TELETWIN" ionskih izvorov (Ar⁺, 5-10KV, 300 μA, premer curka 0.4 mm, divergenca curka 1° in delni tlak argona 2×10^{-3} Pa). Med jedkanjem podlage je vpadni kot ionov glede na normalo podlage 60 do 70°, kjer je hitrost razprševanja največja, in 85 do 87° (oz. 2 do 5° glede na površino podlage) med jedkanjem plasti;

z jedkanjem pod nizkim kotom se izognemo radiacijskim poškodbam plasti, hkrati pa dobimo zelo ravno površino.

V ilustracijo uporabnosti presevne elektronske mikroskopije presekov plasti so prikazane tri slike: presek Ni-Cr-Ni-Cr- ... večplastne strukture (sl.6), presek titan silicidne plasti, ki je zrasla na silicijevi rezini (sl.7) in presek titan nitridne plasti, ki je zrasla na podlagi iz jekla (sl.8).

4. ZAKLJUČEK

Razvoj in uporaba tankih plasti so tesno povezani z razumevanjem zveze med parametri rasti plasti, njihovo mikrostrukturo in sestavo, ter rezultirajočimi fizikalnimi lastnostmi plasti. Med standardne preiskovalne metode, s katerimi lahko naredimo podrobno kristalografsko in mikrostrukturno analizo tankih plasti, sodijo rentgenske naprave in presevni elektronski mikroskop. V prispevku so opisane prednosti in slabosti obeh tehnik, prikazani pa so tudi nekateri rezultati meritev.

5. LITERATURA

- /1/ J.Sundgren, A.Rockett, J.E.Greene and U.Helmerson, J.Vac.Sci. Technol., A4(6), (1986) 2770
- /2/ L.C.Feldman and J.W.Mayer, Fundamentals of Surface and Thin Film Analysis, North-Holland, New York (1986)
- /3/ A.Kandušar, Dj.Mandrino, M.Kosec, B.Navinšek in B.B.Lavrenčič, Zbornik predavanj o elektronskih sestavnih delih (v tisku), Radenci 1990, str. 315
- /4/ A.Zalar, A.Barna, P.B.Barna, P.Panjan and S.Hofmann, Vacuum (v tisku)
- /5/ P.Panjan, A.Žabkar, B.Navinšek, V.Kraševcevec, V.Marinkovič, D.Mandrino, M.Godec, M.Maček and A.Zalar, Vacuum, Vol. 41, 4-6, (1990) 1278
- /6/ Physics and Chemistry of Protective Coatings, American Institute of Physics Conference Proceedings N 149, New York 1986, Ed. by W.D.Sproul, J.E.Green and J.A.Thornton

XI. JUGOSLOVANSKI VAKUUMSKI KONGRES - GOZD MARTULJEK 1990

XI. jugoslovanski vakuumski kongres je bil organiziran pod pokroviteljstvom Izvršnega sveta skupščine Slovenije od 17. do 20. aprila 1990 v prostorih hotela Špik v Gozd Martuljku. Zveza društev za vakuumsko tehniko Jugoslavije JUVAK, je izvedbo kongresa zaupala Društvu za vakuumsko tehniko Slovenije, ki ga je v sodelovanju z Inštitutom za elektroniko in vakuumsko tehniko in z Metalurškim inštitutom organiziralo in tudi uspešno izpeljalo.

Sorazmerno nizka kotizacija za udeležbo na kongresu je zahtevala pridobitev sredstev za organizacijo tudi iz drugih virov. Največ pomoči je organizator dobil od Inštituta za elektroniko in vakuumsko tehniko, Metalurškega inštituta in nekaj tudi od Republiškega komiteja za raziskovalno dejavnost in tehnologijo Slovenije. Del sredstev smo pridobili še od tujih tvrdk, ki so med kongresom v mali dvorani hotela Špik razstavljale manjše vakuumske komponente, instrumente in prospektni

material. Razstavljalci so bili: Balzers, Comef, Elvak, IEVT, Leybold, Mikroiks - Mipot, Plasma und vakuum Technik, Uniexport - Vacuum Generators in Varian.

Uvodni govor na otvoritvi je imela predsednica organizacijskega odbora kongresa M. Jenko, pozdravne besede pa so nato izrekli še predsednik JUVAK-a A. Zalar, član IS skupščine Slovenije E. Vrenko, direktor IEVT S. Jurca in predstavnik Metalurškega inštituta V. Prešern.

Znanstveni program je bil razdeljen na vabljenega predavanja, govorne prispevke in dve poster sekciji.

Vabljeni predavatelji so predstavili najnovejše tuje in domače dosežke iz področja vakuumske znanosti, tankih plasti, znanosti površin, elektronskih materialov in vakuumske metalurgije.

Prof. J.H. Leck iz Velike Britanije je imel otvoritveno predavanje s področja vakuumske znanosti: Recent development of total and partial pressure in vacuum systems.

Naš rojak dr. Bogdan Zega z "Battelle Institute" iz Švice je zastopal področje vakuumskih tankih plasti. Naslov njegovega predavanja je bil: Trde prevleke - Trendi in razvoj nove opreme. Sledila sta mu dva domača predavatelja z Inštituta Jožef Stefan prof. B. Navinšek (Vpliv podlage na kvaliteto trdih prevlek TiN- PVD) in prof. J. Gasperič (Visokotemperaturne superprevodne tanke plasti).

Področje "Površine trdnih snovi in preiskovalne metode" je zastopal prof. Milorad Milun z Inštituta za fiziku Sveučilišta u Zagrebu z zanimivim predavanjem: Spectroscopic investigation of the initial stages of oxidation of mono and poly-crystalline metal surfaces.

Materiale za elektroniko sta predstavila dva ugledna vzhodnoevropska znanstvenika, prof. R. Harman iz Tehnične Univerze v Bratislavi (New physical effects in heterostructures, superlattices and quantum wells) in prof. W. Wlosinsky iz Univerze v Varšavi (Ceramic-metal joints and the Vacuum technology).

Uvodni predavanji s področja vakuumske metalurgije sta imela D. Dietrich s sodelavci iz Leybolda (Recent achievements in vacuum melting and casting and in the production of high purity powders) in prof. B. Koroušič z Metalurškega inštituta v Ljubljani (Uporaba vakuumov v sodobnih jeklarskih procesih).

V prvi poster sekciji so bili predstavljeni prispevki vakuumske znanosti in tankih plasti. Istočasno je bila tudi zakuska. V prijetnem vzdušju in strokovni diskusiji, so udeleženci vztrajali pozno v noč.

Druga poster sekcija je bila zadnji dan kongresa. Predstavljeni postri so bili z naslednjih področij: znanost površin, materiali za elektroniko in vakuumska metalurgija. Za strokovno diskusijo in izmenjavo mnenj je bilo

kar premalo časa, nekateri udeleženci so se že odpravljali domov.

Vse prispevke je pregledal znanstveni odbor. Vabljenega predavanja in vsa sprejeta prijavljena dela smo objavili v Zborniku predavanj - Bilten JUVAK 24, ki je bil natisnjen pred pričetkom kongresa in razdeljen udeležencem ob prihodu.

DVT Slovenije je na kongresu predstavilo še eno publikacijo: knjižico pokojnega prof. E. Kanskega: Nastajanje in rast vakuumskih tankih plasti, ki jo je izdalo v samozaložbi.

V spomin na priznanega strokovnjaka, neumornega učitelja in častnega člana JUVAK prof. E. Kanskega je bila na XI. jugoslovanskem vakuumskem kongresu prvič podeljena tudi Kanskyjeva nagrada. Posebna komisija je izbrala dve najboljši na kongresu predstavljeni deli. Kanskyjevo nagrado za leto 1990 si delita: Hrvoje Zorc z Inštituta Rudjer Bošković, Zagreb za delo: Efekt optičke bistabilnosti u tankim slojevima cink selenida i cink sulfida in Peter Panjan z Inštituta Jožef Stefan, Ljubljana, za delo: Karakterizacija TiN in ZrN tankih plasti.

Problematika proizvodnje in uporabe vakuumske opreme v Jugoslaviji je bila obravnavana za okroglo mizo. Zanimanje predstavnikov za to problematiko je bilo veliko, debate so bile dolgotrajne, kakšni pa bodo rezultati dogovorov, pa bo pokazal čas.

Častni člani Zveze društev za vakuumsko tehniko Jugoslavije - JUVAK so postali: na predlog DVT Srbije prof. Branka Čobić in prof. Milan Kurepa ter na predlog DVT Slovenije prof. Jože Gasperič. Častnim članom bodo vročene spominske plakete na XII. jugoslovanskem vakuumskem kongresu, ki ga bo organiziralo Društvo za vakuumsko tehniko Hrvatske leta 1993.

In še nekaj statističnih podatkov XI. jugoslovanskega vakuumskega kongresa. Predstavljenih je bilo 82 del: največ jih je bilo s področja vakuumskih tankih plasti 27, nato vakuumske metalurgije 17, vakuumske znanosti 17, znanosti površin 14 in elektronskih materialov 7.

Glede na število aktivnih udeležencev (101) lahko sklepamo, da je zanimanje za vakuumsko tehniko in njej sorodnih področij razmeroma veliko, čeprav se povsod čuti poleg zaskrbljujoče politične tudi težka ekonomska situacija raziskovalnih institucij in industrije.

Po mnenju mnogih udeležencev je XI. jugoslovanski vakuumski kongres v celoti uspel, za kar gre zasluga požrtvovalni ekipi organizatorjev.

Na koncu se iskreno zahvaljujem vsem posameznikom in organizacijam, ki so kakorkoli pripomogli k realizaciji kongresa.

M. Jenko