

PRIPRAVA TANKOPLASTNIH VZORCEV ZA PRESEVNO ELEKTRONSKO MIKROSKOPIJO

Miha Čekada, Peter Panjan, Institut "Jožef Stefan", Jamova 39, 1000 Ljubljana

Preparation of thin film samples for transmission electron microscopy

ABSTRACT

The procedure for specimen preparation for thin film analysis by transmission electron microscope is described. In the first part the mechanical procedure (thinning) is given for classical as well as cross-section transmission electron microscopy. In the second part an insight on ionic etching is given including a physical background of the parameters choice.

POVZETEK

Opisan je postopek priprave vzorcev za analizo tankih plasti s presevnim elektronskim mikroskopom. V prvem delu je opisana mehanska priprava vzorca (tanjšanje) tako za klasično kot tudi za presečno presevno elektronsko mikroskopijo. V drugem delu govorimo o ionskem jedkanju vzorcev z razlago fizikalnega ozadja izbire parametrov.

1 Uvod

Presevni elektronski mikroskop (TEM) je eno osnovnih orodij preiskave materialov. V osnovni izvedbi z njim preiskujemo mikrostrukturo in z uklonom kristalno strukturo, v novejših izvedbah pa imamo na voljo še vrstični način opazovanja (STEM), energijsko disperzijsko spektroskopijo (EDS), spektroskopijo izgub energije elektronov (EELS) itd. /1/.

Nasprotno od optične in vrstične elektronske mikroskopije moramo vzorec za TEM-analizo natančno pripraviti. Glavna zahteva je, da mora biti vzorec presojen za elektrone, kar pomeni, da opazovano področje ne sme biti debelejšje od nekaj 10 nm. Za lažjo orientacijo in začetno oblikovanje elektronskega snopa moramo pripraviti odprtino v vzorcu. Okoli odprtine je ob pravilni pripravi vzorca dovolj tanko homogeno področje, kjer lahko opazujemo mikrostrukturo, uklon itd. Naloga pri pripravi vzorca je torej naslednja: i) v sredini moramo odvzeti ves material, da nastane odprtina; ii) ob odprtini mora biti material stanjšane pod čim bolj ostrim kotom, da je za elektrone presojno področje dovolj široko; iii) robnih delov vzorca ni treba posebej stanjšati, še posebej zato, ker zagotavljajo mehansko oporo.

V prispevku bomo govorili o pripravi vzorcev za analizo tankih plasti. Zato plast predhodno nanesemo na primerno podlago (denimo silicijevo rezino). Pri pripravi masivnih vzorcev za TEM-analizo (kar presega okvir tega prispevka) moramo vzorec najprej razrezati na rezine, da sploh lahko začnemo tanjšanje. Le-tota poteka na dva načina: najprej mehansko in ko dosežemo določeno debelino, še z ionskim jedkanjem.

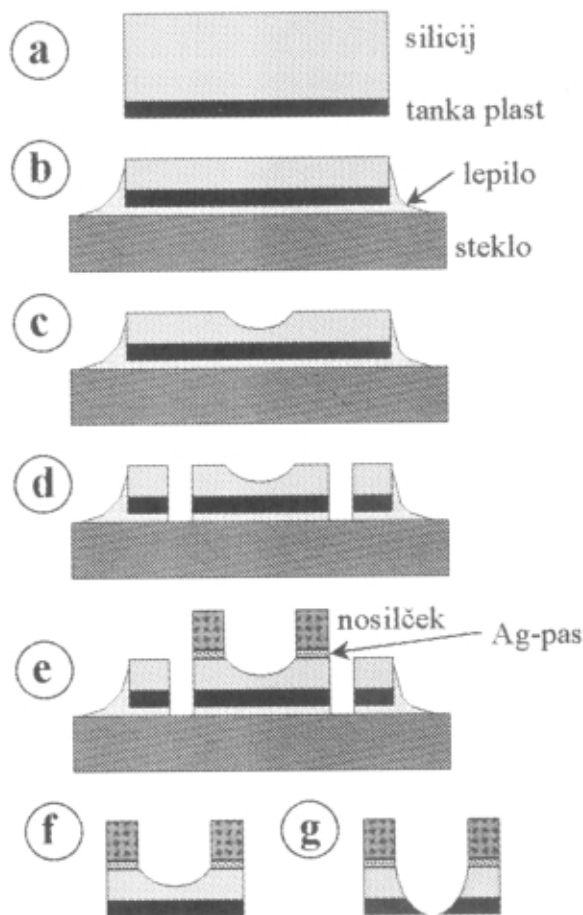
2 Mehansko tanjšanje

2.1 Postopek tanjšanja vzorca za klasično presevno elektronsko mikroskopijo

Velik problem pri mehanskem tanjšanju - predvsem to velja za keramične vzorce - je mehanska obstojnost

vzorca. Pri odzemanju materiala so strižne sile velike, površina vzorca tudi, debelina pa vse manjša. Zato moramo poskrbeti, da je obremenitev vzorca med tanjšanjem čim bolj enakomerna. Ko je vzorec vse tanjši, moramo uporabljati manj grobe metode.

Začnemo ponavadi z debelino vzorca nekaj desetink milimetra, značilna površina pa je okoli 1 cm². Na takšno dimenzijo našagamo masivni vzorec, za podlago pri nanosu tanke plasti pa uporabimo silicijevo rezino (debeline 0,3 ali 0,5 mm), ki jo nalomimo na manjše kose (slika 1a). Nato vzorec zaradi lažje manipulacije med nadaljnjo obdelavo prilepimo na primerno podlago (npr. z voskom na steklo, slika 1b). Če nas zanima površina vzorca ali tanka plast na njej, ga moramo nalepiti tako, da bo stran, ki jo želimo analizirati, obrnjena k podlagi.



Slika 1: Mehanska priprava vzorca (podrobnejša razlaga je v tekstu): a) začetni vzorec (v tem primeru tanka plast na siliciju); b) pritrnitev na podlago in brušenje; c) "dimplanje"; d) povrtanje profila; e) pritrnitev nosilčka; f) odstranitev podlage - vzorec je pripravljen za ionsko jedkanje; g) po ionskem jedkanju - vzorec je pripravljen za TEM-analizo.

Tako pripravljen vzorec začnemo tanjšati z brušenjem. Na trgu so naprave različnih proizvajalcev, ki omogočajo določitev hitrosti vrtenja brusne površine, sile na vzorec in časa brušenja. Namesto relativno drage naprave lahko uporabimo le vrtečo mizo za brusni papir, vzorec pa pritiskamo ročno. Toda na ta način bomo težje dosegli enakomerno tanjšanje, pa še veliko večja je nevarnost, da zaradi nenadnih sunkov vzorec razpade. V obeh primerih moramo postopno zmanjševati gradacijo brusnega papirja in vmes kontrolirati debelino vzorca. Zaželeno je, da na ta način vzorec stanjšamo na kakih 50 μm .

Priporočljivo je, še posebej, če nam zaradi krhkosti ni uspelo dovolj stanjšati vzorca, da bi ga lokalno poglobimo s t. i. "dimplanjem" (slika 1c). Zato uporabimo vrtečo se kroglico, tako, ki je primerna za merjenje debeline /2/, ali pa na vrteči se vzorec pritiskamo posebno krožno žago. Tudi tukaj moramo paziti na gradacijo in vrsto abraziva (npr. diamantna pasta).

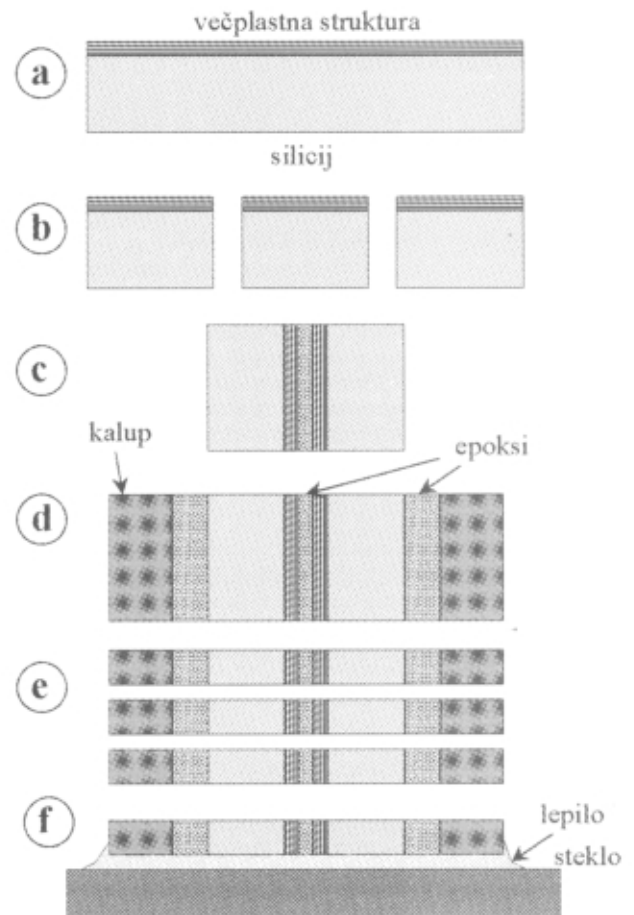
Po končanem tanjšanju moramo z vzorca začetnega preseka, denimo 1 cm^2 , izrezati okrogli profil premera 3 mm, ki ustreza standardnemu ležišču na nosilcu TEM-a (slika 1d). To naredimo z ultrazvočnim svedrom. Cenejša, a manj zanesljiva metoda, je ročno izrezovanje s skalpelom. Mehanska obdelava vzorca je tako končana, moramo ga še nalepiti na nosilec in odstraniti s podlage. Uporabljamo standardne bakrene nosilčke $\Phi=3$ mm z odprtino v sredini. Na vzorec ga prilepimo s srebrno pasto (slika 1e). Pri odstranjevanju vzorca s podlage moramo paziti, da topilo poleg lepila ne raztaplja tudi srebrne paste. Na koncu moramo vzorec očistiti - po možnosti v ultrazvočni kopeli -, da na njem ne ostanejo hlapne snovi (ostanki voska), ki kvarijo vakuum. Vzorec je pripravljen za ionsko jedkanje (slika 1f).

Vrstni red opisanih korakov ni nujno takšen, prilagodimo ga napravam, ki jih imamo na voljo, in materialu. Tako lahko vzorec izrežemo že na začetku ali pa šele potem, ko je nosilec že pritrjen nanj.

2.2 Postopek tanjšanja vzorca za presečno presevno elektronsko mikroskopijo (XTEM)

Pravkar opisani postopek je primeren za homogene vzorce oziroma za homogene tanke plasti. Vzorec namreč stanjšamo tako, da ga lahko analiziramo na neki določeni globini ali površini. Večkrat pa nas zanima, kako se mikrostruktura in druge lastnosti spreminjajo z globino. To še posebej velja za študij površin, večplastnih struktur in superstruktur. V tem primeru moramo vzorec stanjšati pravokotno na površino. Postopek priprave je zahtevnejši, pa tudi nevarnost, da nam vzorec razpade, je večja.

Sam postopek tanjšanja je enak, drugačna pa je predpriprava. Denimo, da je naš vzorec silicijeva rezina, prekrita z neko večplastno strukturo (slika 2a). Rezino razžagamo na enako velike kose, npr. 1 cm x 1 cm (slika 2b), in jih zlepimo, tako da sta po dva kosa obrnjena eden proti drugemu (slika 2c). Tak "sendvič" vstavimo v kalup - kovinsko cevko in z maso (ponavadi epoksi) zalijemo špranje med vzorcem in steno cevke (slika 2d). Različni avtorji navajajo različne tipe in materiale, iz katerih je cevka, Barna /3,4/ npr. uporablja cevke iz titana ali aluminija. Šele sedaj smo prišli do



Slika 2: Mehanska predpriprava vzorca za presečno TEM (podrobnejša razlaga je v tekstu): a) začetni vzorec (v tem primeru večplastna struktura na siliciju); b) razrez na manjše kose; c) zlepljenje kosov vzporedno skupaj (na sliki sta zaradi jasnosti narisana le dva kosa); d) vstavitev v kalup; e) pravokotni razrez; f) pritrditev na podlago in tanjšanje - za nadaljnji postopek glej sliko 1

tiste točke, kjer se postopek pokrije z opisanim za klasično TEM. "Sendvič" razžagamo na rezine (ponavadi s cevko vred), in sicer pravokotno na smer prej zlepljenih rezin (slika 2e). Nato jih prilepimo na neko podlago in začnemo tanjšanje (slika 2f). Pri tem je potrebna še posebna previdnost, saj je tako pripravljen vzorec še bolj ranljiv od tistega pri klasični pripravi.

Na podoben način se za TEM-analizo pripravi praškaste vzorce. Prah vmešamo v lepilo in ga nalijemo v kalup - ponavadi kovinski valj. Ko se lepilo strdi, ga s kalupom vred narežemo na rezine, ki jih nato tanjšamo.

3 Tanjšanje z ionskim jedkanjem

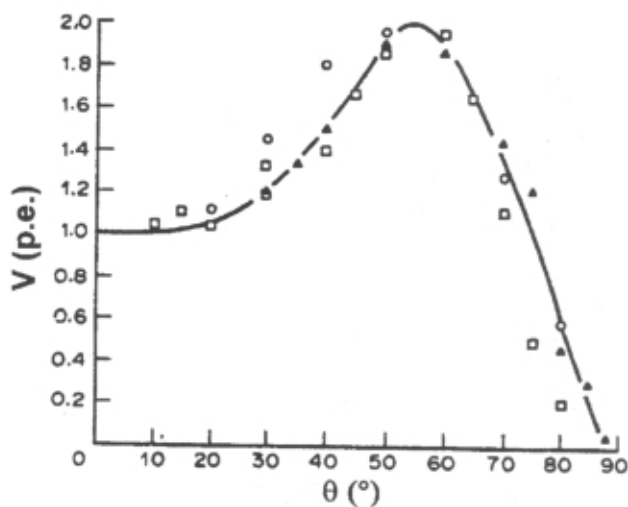
Osnova ionske erozije je razprševanje atomov s površine vzorca z ionskim curkom. Vzorec, ki smo ga mehansko stanjšali na nekaj deset mikrometrov, vstavimo v vakuumski sistem, ki ga izčrpamo do tlaka pod 10^{-5} mbar. Za delovni plin ponavadi uporabimo argon. V ionski puški s pospeševalno napetostjo 5 do 10 kV

oblikujemo ionski curek, ki ga usmerimo na vzorec (glej sliko 3). Vzorec opazujemo skozi optični mikroskop. Za vzorcem mora biti žarnica, tako da lahko opazimo, kdaj nastane odprtina v njem.



Slika 3: Poenostavljena shema sistema za ionsko jedkanje; prikazana je izvedba z dvema ionskima izviroma

Hitrost tanjšanja oz. razprševanja V je odvisna od razpršitvenega koeficienta materiala. Le-ta je definiran kot število atomov, ki jih izbije en ion, in je odvisen od vrste delovnega plina (tj. mase vpadlega iona) in pospeševalne napetosti (oz. energije vpadlega iona). Predvsem pa je pomembna izbira vpadnega kota θ (merimo ga od pravokotnice, torej je pri pravokotnem vpadu $\theta=0$). Hitrost razprševanja najprej počasi raste z vpadnim kotom, doseže pri približno 55° vrh, potem pa strmo pade (glej sliko 4). Pri vpadnem kotu $\theta=90^\circ$ je seveda enaka nič. Na prvi pogled bi bil torej optimalni vpadni kot pri ionski eroziji kar 55° .



Slika 4: Hitrost razprševanja oz. tanjšanja kot funkcija vpadnega kota

Toda kako je s stanjem površine? Ker je mehansko tanjšanje, gledano z atomskega nivoja, zelo grob proces, je na površini vzorca polno defektov (pragovi, mikrozpoke). Intuitivno lahko pričakujemo, da bo ionski curek pod ostrim kotom (θ blizu 90°) te neravnine zgladil, medtem ko bodo pri pravokotnem vpadu napake ostale. Če je že osnovni vzorec zelo hrapav, bo po končanem tanjšanju komaj še primeren za resno TEM-analizo. Zato hitrost jedkanja še zdaleč ni edini pomemben parameter.

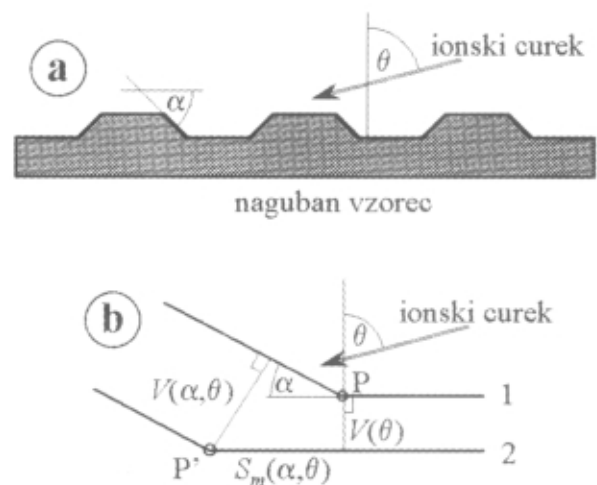
Poglejmo si dinamiko jedkanja površine nekoliko podrobneje. Hrapavost vzorca si lahko poenostavljeno predstavljamo tako, kot da je na vzorcu vrsta izboklin oz. vdolbin, vmes pa so pragovi (slika 5a). Na sliki 5b je skiciran spodnji del praga, α je naklon praga, točka P pa prevoj. V splošnem se hitrosti jedkanja na ravnini in na pragu razlikujeta, torej $V(\theta, \alpha) \neq V(\theta)$. V našem primeru se prag hitreje jedka od ravnine, zato se lega prevoja premika (iz P v P'). Odtod definiramo hitrost gibanja praga (slika 5b), ki jo lahko izrazimo iz obeh hitrosti:

$$S_m(\alpha, \theta) = \frac{V(\alpha, \theta) - V(\theta) \cos \alpha}{\sin \alpha}$$

Da dobimo brezdimenzijsko količino, relativno hitrost praga, gornji izraz delimo s hitrostjo jedkanja ravnine:

$$SR(\alpha, \theta) = \frac{S_m(\alpha, \theta)}{V(\theta)} = \frac{\frac{V(\alpha, \theta)}{V(\theta)} - \cos \alpha}{\sin \alpha}$$

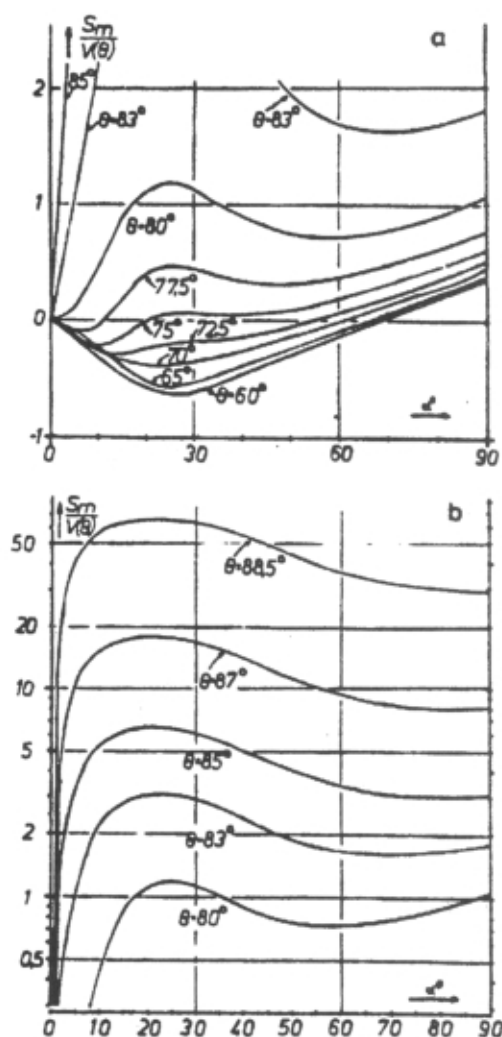
Če poznamo kotno odvisnost hitrosti jedkanja (slika 4), lahko izračunamo relativno hitrost praga kot funkcijo vpadnega kota ionskega curka in naklona praga. Če je SR velik, pomeni, da se prag hitro giblje oz. da se širina izboklin hitro zmanjšuje, širina vdolbin pa povečuje. Ko se izboklina in vdolbina enake višine srečata, pride do anihilacije. V idealnem primeru bi bila hitrost praga



Slika 5: a) Vzorec med ionskim jedkanjem, izbokline oz. vdolbine pomenijo hrapavost površine; b) detajl - premikanje praga med jedkanjem: 1 - površina v času t ; P - prevoj v času t ; 2 - površina v času $t + \Delta t$; P' - prevoj v času $t + \Delta t$

neodvisna od naklona praga, v praksi pa to ni res (glej sliko 6). Pri vpadnih kotih, manjših od približno 80° , je SR blizu 0. Gibljivost pragov je majhna, verjetnost za anihilacijo izboklin in vdolbin prav tako, zato se hrpa-vost površine ohranja. Nasprotno pa pri ostrih vpadnih kotih gibljivost pragov močno naraste, anihilacija izboklin in vdolbin je vedno bolj intenzivna, tako da ionski curek dejansko gladí površino. Jedkanje ima pri ostrih vpadnih kotih polirni efekt.

Poleg statične geometrije lahko pri danem vpadnem kotu vzorec premikamo. V uporabi sta dva načina, in sicer vrtenje vzorca (podobno kot gramofonska plošča) in oscilacija. V tem primeru vzorec vrtimo v določeni smeri do nekega kota ω , kjer smer vrtenja obrnemo do $-\omega$ in tako ponavljamo; še vedno pa je gibanje omejeno na ravnino vzorca. V obeh nestatičnih načinih dela se naklon praga θ med ciklom spreminja, zato je tudi povprečna hitrost praga drugačna kot v statičnem načinu. Pogosto uporabljamo dva ionska izvira, tako da vzorec obstreljujemo iz dveh nasprotnih smeri. Relativna hitrost praga je največja v stacionarnem primeru, sledi oscilacijski način, najmanjša pa je v vrtljivem načinu /4/. Toda v stacionarnem primeru se pragovi gibljejo le v eni smeri, kar pomeni manjšo verjetnost za anihilacijo.



Slika 6: Relativna hitrost praga v odvisnosti od naklona praga α pri različnih vpadnih kotih θ (vrteči način dela): a) linearna skala, b) logaritemska skala za ostre vpadne kote

Doslej je bil govor le o jedkanju homogenega materiala. Vzorec za XTEM-analizo pa ponavadi vsebuje tri različne materiale: podlago, plast (tudi ta ima lahko več komponent) in lepilo. V splošnem imajo različne razpršitvene koeficiente, tako da tudi pri še tako skrbni izbiri parametrov dobimo neenakomerno debel vzorec. Delno se temu lahko izognemo z izbiro materialov, še posebej to velja za lepilo.

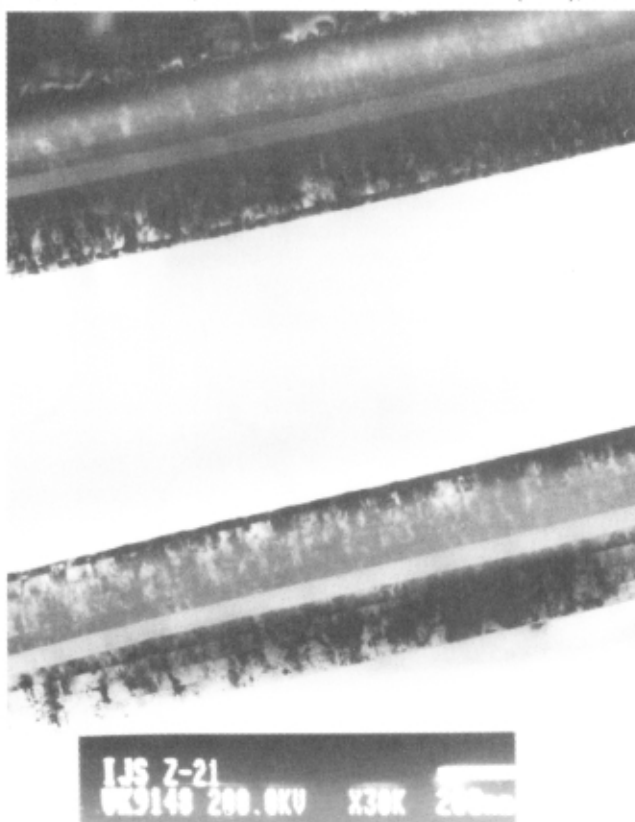
V konkretnem primeru tanjšanja nekega vzorca je treba prilagoditi parametre tanjšanja njegovi makro- in mikrostrukturi ter vrsti materiala. Poglobljeno analizo podajata Radnóczy in Barna /5/.

4 Sklep

Za pravilno pripravo tankoplastnih vzorcev za presevno elektronsko mikroskopijo potrebujemo sistem za mehansko tanjšanje (brušenje, "dimplanje", rezanje) ter vakuumski sistem z ionskim izvirom. Tako pri mehanskem kot pri ionskem tanjšanju bomo parametre postopka prilagodili danemu vzorcu. Zaradi občutljivosti vzorca, še posebej pri pripravi za presečno presevno elektronsko mikroskopijo, moramo biti pripravljeni na to, da se bo na neki točki vzorec uničil in bomo morali začeti znova.

Literatura

- /1/ M. Čeh, Vakuumist 20/2 (2000), 30
- /2/ M. Čekada, Vakuumist 20/1 (2000), 16
- /3/ Á. Barna, P.B. Barna, A. Zalar, Surf. Int. Anal. 12 (1988), 144
- /4/ Á. Barna, P.B. Barna, A. Zalar, Vacuum 40/1-2 (1990), 115
- /5/ G. Radnóczy, Á. Barna Surf. Coat. Technol. 80 (1996), 89



Slika 7: Primer posnetka s presečno presevno elektronsko mikroskopijo. Od spodaj navzgor si sledijo: silicij, večplastna struktura Ni/Cr/Cr₂O₃, epoksi-lepilo, večplastna struktura. Zaradi neenakomerne priprave se spodnji in zgornji vzorec razlikujeta.