

KARAKTERIZACIJA KERAMIČNIH TANKIH PLASTI Z VRSTIČNO ELEKTRONSKO MIKROSKOPIJO

CHARACTERIZATION OF CERAMIC THIN FILMS BY SCANNING ELECTRON MICROSCOPY

Zoran Samardžija, Miran Čeh, Laila Čakare, Barbara Malič

Institut "Jožef Stefan", Odsek za keramiko, Jamova 39, Ljubljana, Slovenija

Prejem rokopisa - received: 1999-09-24; sprejem za objavo - accepted for publication: 2000-05-23

V prispevku smo opisali postopek analize površin in prelomov keramičnih tankih plasti z vrstično elektronsko mikroskopijo (SEM). Pogoji dela z elektronskim mikroskopom so bili optimizirani za visoko ločljivost in povečave reda velikosti do 100000-krat. Tanke plasti $Pb(Zr,Ti)O_3$ in $PbZrO_3$ so bile sintetizirane po postopku sol-gel in nanesene na različne platinizirane Si-podlage z metodo vrtenja. V odvisnosti od podlage, števila nanosov in procesnih parametrov se je spreminjala debelina (0,3 do 2 nm), velikost zrn in morfologija površine nanesene plasti. Fotografije površin in prelomov vzorcev so bile posnete s sekundarnimi elektroni. Z ustreznim načinom fotografiranja smo zmanjšali vpliv kontaminacije površine vzorcev, ki je nastala zaradi lokalnega segrevanja majhnega področja opazovanja pri visokih povečavah in močno vplivala na kontrast in razmerje signal/šum na sliki. Pri visokih povečavah smo lahko opazovali na površini tankih plasti zrna velikosti nekaj deset nanometrov. Slike prelomov vzorcev so jasno pokazale večplastno strukturo in morfologijo zrn v posameznih plasteh.

Ključne besede: keramika, vrstična elektronska mikroskopija, tanke plasti

The analysis of ceramic thin-film surfaces and cross-sections was performed using scanning electron microscopy (SEM). The working conditions of the microscope were optimized for high-resolution imaging and magnifications up to 100000x. Ceramic thin films of $Pb(Zr,Ti)O_3$ and $PbZrO_3$ were prepared by the sol-gel method and spin-coated on to various platinized Si-substrates. The surface morphology, grain size and film thickness (0.3 to 2 nm) depend on process parameters such as annealing temperature and the choice of the sample surface. The cross-sections were imaged using secondary electrons. A special recording technique was applied to minimize the influence of surface contamination at high magnifications, this contamination influences the image contrast and the signal-to-noise ratio. At high magnifications it is possible to observe grains on a nanometer scale. The photographs of the cross-sections clearly showed a multiple-layer structure, as well as the grain morphology of the deposited films.

Key words: ceramics, scanning electron microscopy, thin films

1 UVOD

Za karakterizacijo keramičnih tankih plasti $Pb(Zr_{0,53}Ti_{0,47})O_3$ (PZT) in $PbZrO_3$ (PZ) uporabljamo različne komplementarne analitske metode, kot so rentgenska difrakcija (XRD), termična analiza (DTA, DSC), električne meritve, elektronska mikroskopija (SEM, TEM) in mikroanaliza (EDS, WDS). Z vrstično elektronsko mikroskopijo (SEM) lahko ocenimo debelino plasti in velikost zrn v plasteh in na površini vzorcev ter določimo število plasti v večplastnih strukturah. Debelina plasti je odvisna od števila nanosov in navadno meri od nekaj sto nanometrov do nekaj mikrometrov, medtem ko posamezna zrna v plasteh v povprečju merijo samo nekaj deset nanometrov. Takšne majhne strukturne dimenzije sicer lahko opazujemo s vrstičnim elektronskim mikroskopom s termoionsko volframovo katodo (konvencionalni SEM), vendar samo z optimiziranimi nastavitvami mikroskopa za visoko ločljivost in na ustrezno pripravljenih vzorcih. V prispevku smo pokazali fotografije površin in prelomov vzorcev keramičnih tankih plasti pri visokih povečavah, ki so bile posnete na konvencionalnem SEM-u.

2 MATERIALI IN METODE

Vzorci keramičnih tankih plasti smo analizirali na vrstičnem elektronskem mikroskopu JEOL JXA 840A z volframovo katodo. Pri vrstični elektronski mikroskopiji visoke ločljivosti (3-5 nm) je treba nastavitve mikroskopa optimizirati in določiti ustrezne eksperimentalne pogoje za opazovanje in fotografiranje površine vzorca. Za boljše razumevanje in optimizacijo dela na SEM-u nam pomagajo fizikalne zveze, ki opisujejo parametre elektronskega curka. Vir elektronov v konvencionalnem SEM je termoionska katoda v elektronski puški. Osnovni parameter, ki določa gostoto toka primarnega elektronskega curka, in je definiran s številom emitiranih elektronov po prostorskem kotu na določen premer elektronskega curka, je svetilnost katode (*brightness*), ki je podana z izrazom ¹:

$$\beta = 4i/\pi^2 d^2 \alpha^2 \quad [Acm^{-2}sr^{-1}] \quad (1)$$

kjer je β svetilnost katode, i je tok elektronov, d je premer elektronskega curka in α je kot konvergence elektronskega curka. Za termoionske emiterje pri visokih pospeševalnih napetostih velja Langmuirova enačba ²:

$$\beta_{max} = J_e e V_o / kT \quad [Acm^{-2}sr^{-1}] \quad (2)$$

v kateri je J_c podan z Dushman-Richardsonovo enačbo³:

$$J_c = A_c T^2 \exp(-E_w/kT) \quad [\text{Acm}^{-2}\text{sr}^{-1}] \quad (3)$$

V enačbah (2) in (3) je β_{max} maksimalna teoretična svetilnost katode, J_c je gostota toka elektronov na površini katode, $A_c=120 \text{ Acm}^{-2}\text{K}^{-2}$ je konstanta za termoionske emiterje, T je absolutna temperatura emiterja, E_w je izstopno delo elektronov za material katode, $k=1,38 \times 10^{-23} \text{ JK}^{-1}$ (Boltzmannova konstanta), $e=1,6 \times 10^{-19} \text{ C}$ in V_0 je pospeševalna napetost. Splošno je zaželeno čim višja svetilnost katode oziroma čim višja gostota primarnega elektronskega toka. Višja gostota toka omogoča, da se iz primarnega elektronskega curka, ki ima na začetku premer velikosti 25 do 100 μm , z elektronsko optiko končni curek zoži celo do nekaj deset nanometrov in obdrži še vedno dovolj visok tok elektronov za opazovanje vzorca. Visoko ločljivost dosežemo s čim ožjim elektronskim curkom, istočasno pa moramo zagotoviti zadostno število primarnih elektronov za nastanek kvalitetnega signala iz vzorca. Iz enačb (2) in (3) je razvidno, da z višjo pospeševalno napetostjo (V_0) dosežemo višjo β , medtem ko nižja temperatura katode znižuje β . Z višjo pospeševalno napetostjo, natančno nastavitvijo temperature saturacije emiterja (katode) in prednapetosti na elektronski puški lahko torej vplivamo na lastnosti primarnega elektronskega curka (premer, gostota toka) in s tem izboljšamo ločljivost mikroskopa. Za visoko ločljivost in opazovanje nanometerskih detajlov na vzorcu potrebujemo elektronski curek s premerom do 100 nm. Minimalen tok elektronov, ki je potreben da bi opazovano področje vzorca videli na sliki, lahko ocenimo iz naslednje relacije¹:

$$i_b \geq (4 \times 10^{-18}) n_{ie} / \epsilon C^2 t_f \quad [\text{A}] \quad (4)$$

kjer je i_b minimalni tok, s katerim še lahko opazujemo nivo kontrasta C , n_{ie} je število elementov slike, ϵ je učinkovitost zbiranja signala sekundarnih elektronov v detektorju⁴ in t_f je čas za fotografiranje cele slike. V primeru mikroskopa JEOL JXA 840A je slika dimenzij 90x120 mm, čas fotografiranja pa $t_f=100\text{s}$. Če upoštevamo, da je ločljivost človeškega očesa 1/10 mm, za sliko dobre kvalitete potrebujemo najmanj 10 elementov slike na 1 mm oziroma 100 elementov slike na 1 mm^2 . Slika dimenzij 90x120 mm ima torej približno $n_{ie}=10^6$ elementov. Za sliko, ki je posneta s sekundarnimi elektroni, ki jih detektiramo s Everhart-Thornley detektorjem pri pozitivnem potencialu (+250V), in za vzorce, ki so napršeni z zlatom, je konstanta $\epsilon = 0,25$. V primeru razlike v kontrastu $C = 0,1$ (10%) dobimo iz relacije (4) minimalen tok, s katerim je še možno opazovati vzorec: $i_b \geq 1,6 \times 10^{-11} \text{ A}$ oziroma $i_b \geq 16 \text{ pA}$. Tok velikosti nekaj pA je teoretična in praktična meja delovanja vrstičnega elektronskega mikroskopa. Iz relacije (4) lahko za določen nivo kontrasta izračunamo mejo, pod katero slika ne nastane več. Če je tok elektronov manjši, ne ločimo več med signalom in

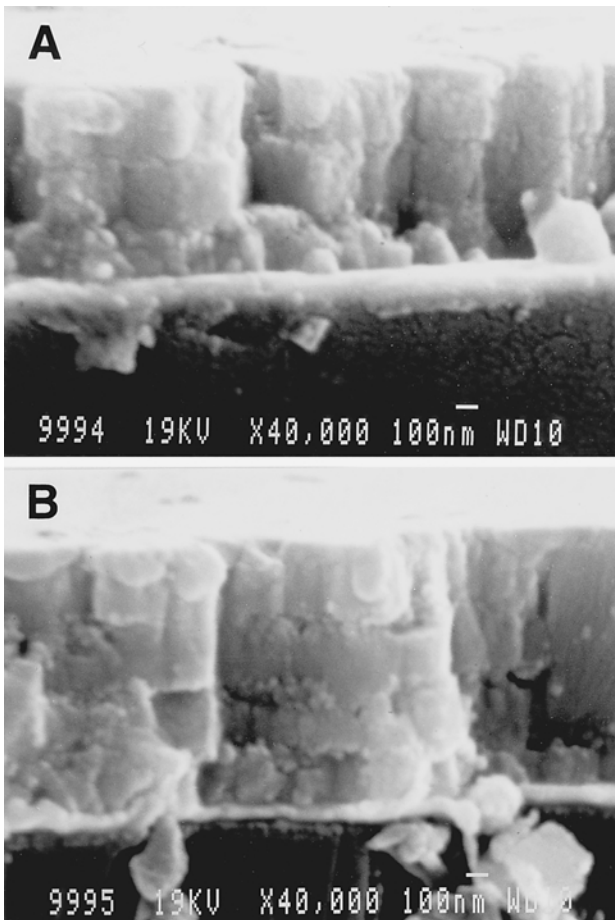
šumom na sliki. Zato je treba narediti kompromis med kvaliteto slike, ki je odvisna od razmerja signal/šum, in ločljivostjo, ki jo dosežemo z zmanjševanjem toka in premera elektronskega curka.

Keramične tanke plasti $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ in PbZrO_3 smo sintetizirali po postopku sol-gel in nanесли na različne platinizirane Si-podlage z metodo vrtenja^{5,6}. Površine in prelome vzorcev za SEM smo očistili ultrazvočno v acetonu, nanесли na nosilce, posušili v vakuumu in napršili s tanko plastjo zlata debeline $\sim 20 \text{ nm}$. Z nastavitvami višje pospeševalne napetosti in majhnega premera elektronskega curka smo v osnovi pripravili mikroskop za visoko ločljivost in visoke povečave. Ločljivost lahko izboljšamo še z manjšanjem delovne razdalje na račun manjše globinske ostrine, kar za motive na submikrometrskem nivoju večinoma ni problematično. Pri mikroskopiji vzorcev smo uporabili pospeševalne napetosti od 15 do 25 kV, tokove od 20 do 100 pA, delovne razdalje med 9 in 15 mm in povečave do 100000-krat. Z nagibom vzorca proti detektorju sekundarnih elektronov lažje opazujemo majhne topografske spremembe na površini navidezno gladkih vzorcev. Pri nagibu nastane na površini vzorcev večje število sekundarnih elektronov, kar izboljša razmerje signal/šum na sliki. Mikroskopija pri visokih povečavah zahteva pravilno izbiro in natančno centrirane objektivne zaslonke v koloni mikroskopa in natančno korekcijo astigmatizma. Astigmatizem je treba korigirati po vsaki spremembi pospeševalne napetosti, objektivnih zaslonk, delovne razdalje, toka elektronov in pozicije vzorca v mikroskopu (x , y , z , rotacija, nagib). Pri opazovanju in fotografiranju se je treba izogniti zunanjim motnjam, ki vplivajo na stabilnost mikroskopa, kot so: mehanske vibracije, zunanje elektromagnetne motnje in motnje, ki pridejo po električnem omrežju.

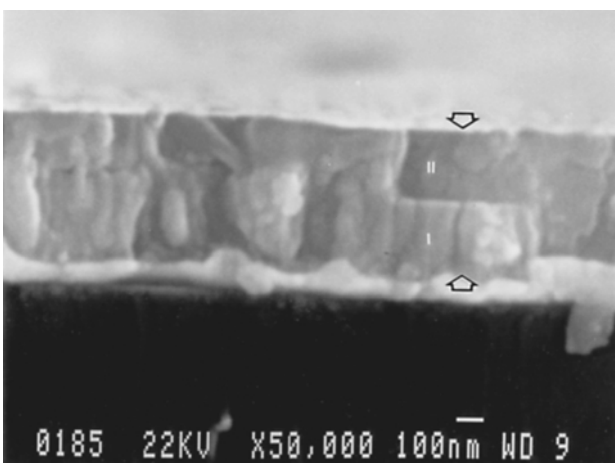
Zaradi majhnega področja opazovanja pri visokih povečavah in lokalnega segrevanja vzorca pod elektronskim curkom pride na površini vzorca do nastanka kontaminacijske plasti, ki močno zmanjša kontrast na sliki. Vzrok kontaminacije so adhezivno vezane molekule plinov na površini vzorcev in ostanki oljnih par iz vakuumskega sistema. Zato smo difuzijske črpalke vakuumskega sistema mikroskopa dodatno hladili s tekočim dušikom in s tem zmanjšali količino rezidualnih oljnih par v koloni mikroskopa. Pred začetkom dela smo vzorce v mikroskopu evakuirali 12 do 24 ur.

3 REZULTATI

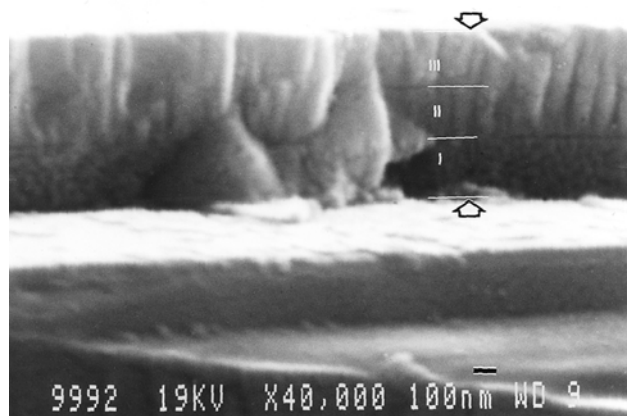
Površine tankih plasti PZT in PZ smo fotografirali pri nagibu vzorcev od 20° do 30°. Tako smo povečali signal sekundarnih elektronov in dobili boljše razmerje signal/šum na posnetkih. Nagib vzorcev je treba upoštevati pri interpretaciji fotografij in določanju velikosti zrn v plasteh. Slab topografski kontrast na navidezno gladkih površinah smo na slikah izboljšali z dodatnim analognim



Slika 1: Površina preloma PbZrO_3 plasti na podlagi $\text{TiO}_2/\text{Pt}/\text{TiO}_2/\text{SiO}_x/\text{Si}$: A - tri plasti, B - štiri plasti; pogoji žganja: prvi sloj žgan pri $650^\circ\text{C}/15$ min, vsak naslednji pa pri $650^\circ\text{C}/10$ min
Figure 1: Fracture surface of PbZrO_3 multilayer structures on $\text{TiO}_2/\text{Pt}/\text{TiO}_2/\text{SiO}_x/\text{Si}$ substrate: A - three layers, B - four layers; annealing conditions: first layer annealed at 650°C for 15 min, each additional layer annealed at 650°C for 10 min



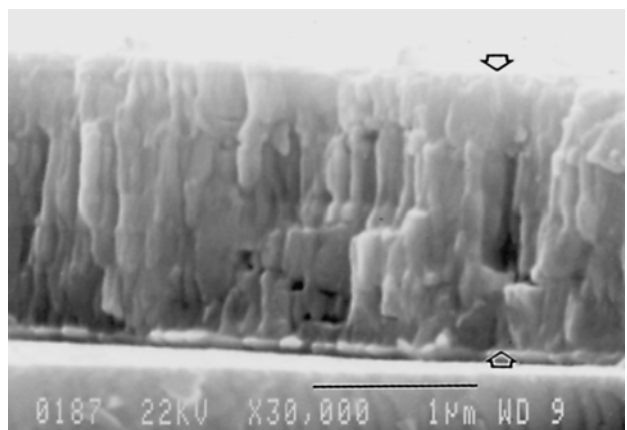
Slika 2: Površina preloma $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ tanke plasti na podlagi $\text{TiO}_2/\text{Pt}/\text{TiO}_2/\text{SiO}_x/\text{Si}$, sestavljene iz dveh slojev, prvi sloj žgan pri $600^\circ\text{C}/15$ min, drugi pri $600^\circ\text{C}/10$ min
Figure 2: Fracture surface of $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ thin film on $\text{TiO}_2/\text{Pt}/\text{TiO}_2/\text{SiO}_x/\text{Si}$ substrate, consisting of two layers, first layer annealed at 600°C for 15 min, second layer annealed at 600°C for 10 min



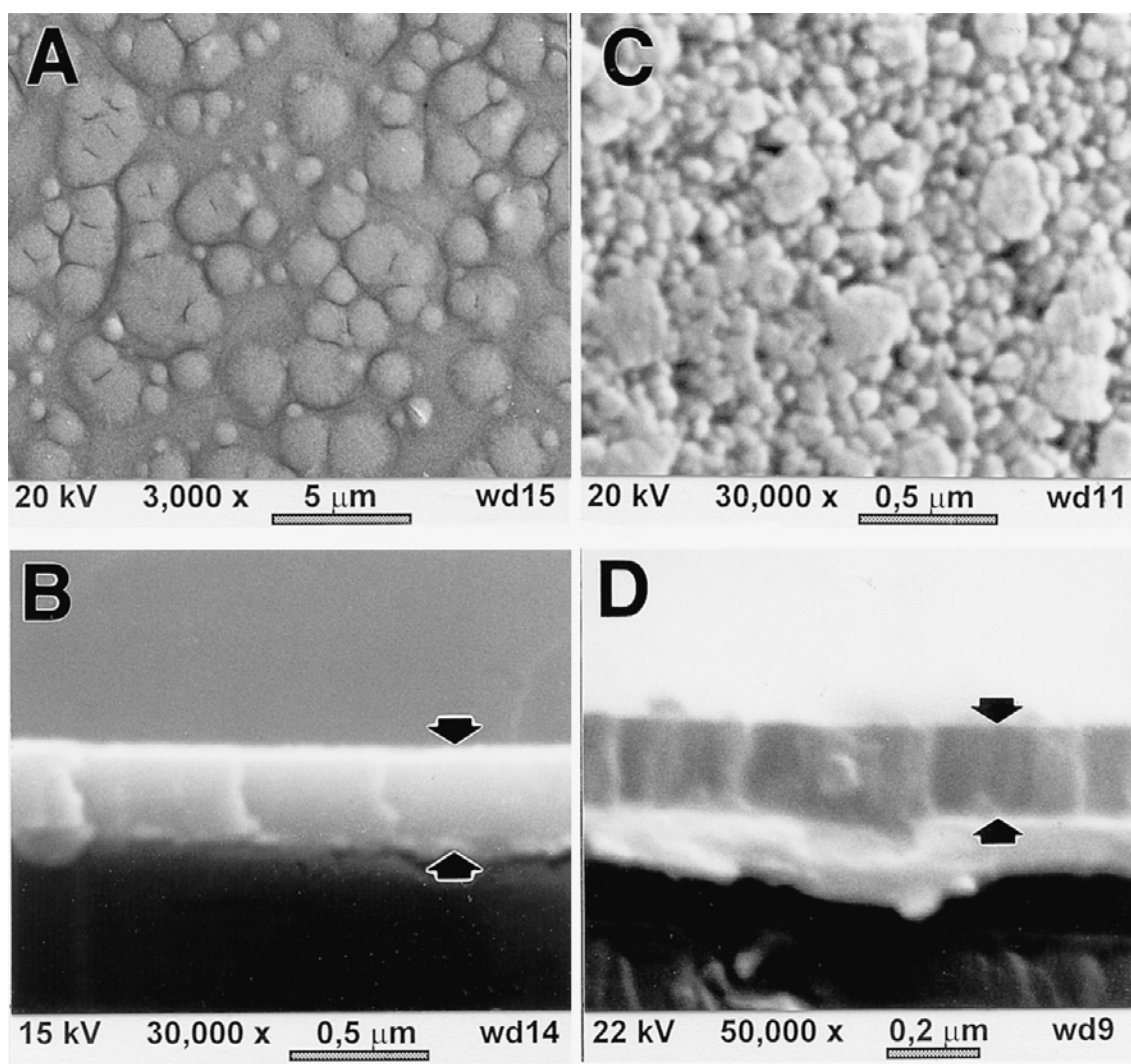
Slika 3: Površina preloma $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ plasti na $\text{Pt}/\text{TiO}_2/\text{Si}$ podlagi, sestavljene iz treh slojev: prvi sloj žgan pri $650^\circ\text{C}/15$ min, vsak naslednji pa pri $650^\circ\text{C}/10$ min
Figure 3: Fracture surface of $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ thin film on $\text{Pt}/\text{TiO}_2/\text{Si}$ substrate, consisting of three layers: first layer annealed at 650°C for 15 min, each additional layer annealed at 650°C for 10 min

procesiranjem video signala: uporabo *gamma*-korekcije in diferencialnega ojačanja majhnih razlik v kontrastu. Pri mikroskopiji s sekundarnimi elektroni so robovi prelomnih površin na slikah presvetli (*edge effect*), kar je posledica nekajkrat večje emisije sekundarnih elektronov z ostrih robov vzorca. Temu smo se delno izognili tako, da smo z ustrezno orientacijo vzorca proti detektorju in z uporabo določenega nivoja *gamma*-korekcije zmanjšali pretirane razlike v kontrastu med robovi in preostalimi deli prelomnih površin.

Debelina plasti, velikost zrn in morfologija površine je odvisna od procesnih parametrov, temperature žganja, izbire podlage in števila nanosov sola na podlago. Mikrostruktura prelomov PbZrO_3 plasti na podlagi $2\text{ nm TiO}_2 / 100\text{ nm Pt} / 20\text{ nm TiO}_2 / 1000\text{ nm SiO}_x / \text{Si}$ je



Slika 4: Površina preloma $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ plasti na $\text{TiO}_2/\text{Pt}/\text{TiO}_2/\text{SiO}_x/\text{Si}$ podlagi, sestavljene iz 6 nanosov: prvi sloj žgan pri $650^\circ\text{C}/15$ min, vsak naslednji pa pri $650^\circ\text{C}/10$ min
Figure 4: Fracture surface of $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ thin film on $\text{TiO}_2/\text{Pt}/\text{TiO}_2/\text{SiO}_x/\text{Si}$ substrate, consisting of 6 layers: first layer annealed at 650°C for 15 min, each additional layer annealed at 650°C for 10 min



Slika 5: Površina in prelom $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ tanke plasti: površina plasti (A) in prelom (B) na $\text{Pt}/\text{TiO}_2/\text{Si}$ podlagi, žgano pri $650\text{ }^\circ\text{C}/10\text{ min}$; površina plasti (C) in prelom (D) na $\text{TiO}_2/\text{Pt}/\text{TiO}_2/\text{SiO}_x/\text{Si}$ podlagi, žgano pri $650\text{ }^\circ\text{C}/15\text{ min}$

Figure 5: Photographs of the surface and fracture of $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ single layer: surface (A) and fracture (B) on $\text{Pt}/\text{TiO}_2/\text{Si}$ substrate, annealed at $650\text{ }^\circ\text{C}$ for 10 min; surface (C) and fracture (D) on $\text{TiO}_2/\text{Pt}/\text{TiO}_2/\text{SiO}_x/\text{Si}$ substrate, annealed at $650\text{ }^\circ\text{C}$ for 15 min

prikazana na **sliki 1**. Plast, sestavljena iz treh slojev (**slika 1A**), je debela $0,9\text{ }\mu\text{m}$. Plast, sestavljena iz štirih slojev (**slika 1B**), je debela $1,2\text{ }\mu\text{m}$. Posamezni sloji so debeli od 250 do 300 nm . Na slikah so prikazana tudi drobna zrna, ki so reda velikosti $20\text{-}50\text{ nm}$ in večja kolumnarna zrna velikosti nad 100 nm . **Slika 2** prikazuje tanko plast $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ debeline 500 nm , sestavljeno iz dveh slojev, na podlagi $2\text{ nm TiO}_2 / 100\text{ nm Pt} / 20\text{ nm TiO}_2 / 1000\text{ nm SiO}_x / \text{Si}$. Zrna rastejo kolumnarno od podlage. Na **sliki 3** je prikazana 750 nm debela plast $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ na podlagi $150\text{ nm Pt}/50\text{ nm TiO}_2/\text{Si}$. Prvi sloj v plasti je sestavljen iz drobnih okroglih zrn, velikosti okrog 20 nm . V drugem in tretjem sloju zrna rastejo kolumnarno. Plast $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ na $2\text{ nm TiO}_2/100\text{ nm Pt}/20\text{ nm TiO}_2/1000\text{ nm SiO}_x/\text{Si}$ podlagi, ki je

sestavljena iz 6 slojev, je prikazana na **sliki 4**. Plast je debela $1,6\text{ }\mu\text{m}$. Izrazita je kolumnarna rast zrn od podlage navzgor, kar je značilno za PZT-plasti nanesene na platinizirane podlage z nukleacijsko plastjo TiO_2 . Na **sliki 5** (A,B,C,D) so posnetki površin in prelomov tanke plasti PZT na podlagah $\text{Pt}/\text{TiO}_2/\text{Si}$ in $\text{TiO}_2/\text{Pt}/\text{TiO}_2/\text{SiO}_x/\text{Si}$. Na Pt-podlagi (A) je površina plasti nehomogena z velikimi rozetami perovskitne faze, med katerimi so področja faze piroklornega tipa. Debelina plasti na prelomu (B) je 300 nm . Na prelomni površini ne vidimo zrn, saj so ta premajhna in pod ločljivostjo mikroskopa. Površina PZT-plasti na TiO_2 podlagi (C) je drugačna in kaže dobrozrnatost strukturo. Velikost zrn je od 30 nm (majhna zrna) do 250 nm (večja zrna), debelina plasti na prelomu (D) je 200 nm , zrna rastejo kolumnarno.

4 SKLEPI

S konvencionalnim vrstičnim elektronskim mikroskopom s termoionsko volframovo katodo in ustrezno optimizacijo delovnih parametrov mikroskopa je možno opazovati nanostrukturne elemente, kar smo pokazali na posnetkih površin in prelomov keramičnih tankih plasti $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ in PbZrO_3 . Površine vzorcev smo opazovali s sekundarnimi elektroni pri povečavah do 100000-krat. Iz posnetkov vzorcev smo ocenili debelino tankih plasti, velikost zrn, njihovo obliko in vpliv podlage na kristalizacijo in rast zrn. Debelina plasti je bila od 0,2 do 1,6 μm , medtem ko so zrna v strukturi površin in prelomov velika od 20 do 200 nm.

5 LITERATURA

- ¹ J. I. Goldstein, D. E. Newbury, P. Echlin, D. C. Joy, A. D. Romig, C. E. Lyman, C. Fiori, E. Lifshin, *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*, 2.ed., Plenum Press, New York, 1992
- ² D. B. Langmuir, *Proc. IRE* **25** (1937), 977
- ³ I. Supek, *Teorijska fizika i struktura materije II*, Školska knjiga, Zagreb, 1977
- ⁴ C. W. Oatley, *The Scanning Electron Microscope, Part 1, The Instrument*, Cambridge University Press, Cambridge, 1972
- ⁵ L. Čakare, B. Malič, M. Kosec, *Proc. 34th International Conference on Microelectronics, Devices and Materials*, Rogaška Slatina, Slovenia, (1998), 349
- ⁶ L. Čakare, B. Malič, M. Kosec, A. Sternberg, accepted in *Ferroelectrics*