

## TEHNIKE PRIPRAVE VZORCEV ZA PREISKAVE NA TEM (2. del) – Ionsko jedkanje vzorcev

Medeja Gec, Miran Čeh

Institut "Jožef Stefan", Jamova 39, 1000 Ljubljana

### POVZETEK

V prvem delu tega prispevka je bila opisana mehanska predpriprava vzorcev za preiskave s presevnim oziroma transmisijskim elektronskim mikroskopom (TEM). Podrobneje smo predstavili različne načine priprave in naprave, ki jih uporabljamo za tanjšanje vzorcev do ionskega jedkanja. V drugem delu opisujemo postopek tanjšanja vzorcev z ionskim jedkanjem. Poudarek je na opisu problemov jedkanja pri visokih energijah in možnostih jedkanja pri nizkih energijah.

### TEM Specimen Preparation Techniques – Ion beam thinning (Part 2)

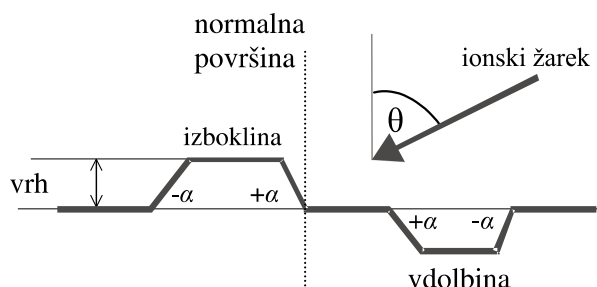
#### ABSTRACT

In the first part of this paper the conventional TEM specimen preparation techniques were described. Various TEM specimen preparation techniques and instruments using for specimen preparation were reviewed, up to ion beam thinning. In the second part the method of ion beam thinning for specimen preparation, the problems of the high-energy ion beam thinning and the possibilities and advantages of the low-energy ion beam thinning procedures, up to perforation of specimen are presented.

### 1 UVOD

Ionsko jedkanje (ion beam thinning) je tehnika, ki se najpogosteje uporablja za pripravo vzorcev za preiskave s presevno elektronsko mikroskopijo (TEM). Ionsko jedkamo materiale, ki smo jih predhodno mehansko pripravili tako, kot smo opisali v prvem delu prispevka. Pri ionskem jedkanju vzorec obstreljujemo z usmerjenim curkom ionov  $Ar^+$  iz plazme. Ionom lahko spreminjamo energijo in vpadni kot. Končni cilj ionskega jedkanja je, da pripravimo dovolj tanko folijo materiala, ki je presevna za visokoenergijske elektrone v TEM. To pa dosežemo tako, da mehansko predpripravljen vzorec z ioni perforiramo na sredini, kjer je najtanjši. Ker material praviloma jedkamo pod majhnim kotom ionskega curka, dosežemo na robu perforiranega dela dovolj majhne debeline vzorca (do nekaj 10 nm), ki so presevne za visokoenergijske elektrone (npr. 200 keV) in so primerno področje za preiskave v TEM.

Med ionskim jedkanjem se spremeni površinska topografija, pojavijo pa se tudi različni strukturni artefakti, ki jih je opisal z geometrijskim modelom Barna<sup>(1)</sup> (slika 1). Površina vzorca namreč ni ravna. Na njej je veliko izboklin in vdolbin, ki imajo različne nagibe stranskih ploskev ( $\alpha$ ). Na podlagi geometrijskega modela je Barna določil vpadni kot ionskega curka  $\theta$ , pri katerem je hitrost ionskega jedkanja vrtečega se vzorca optimalna, tj., da se zmanjša kot  $\alpha$ . Ugotovil je, da so najprimernejši koti ionskega jedkanja za večino materialov med  $6^\circ$  in  $12^\circ$ , če je uporabljena energija ionov  $Ar^+$  od 2 keV do 10 keV.



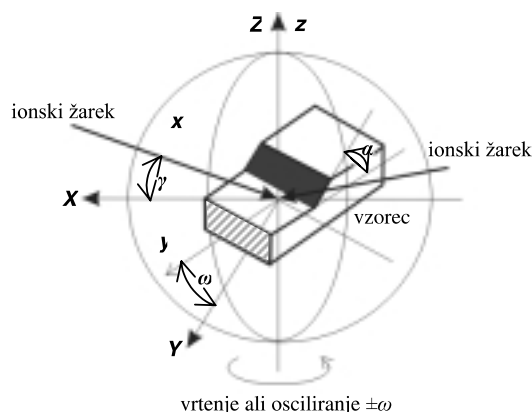
Slika 1: Osnovni površinski elementi geometrijskega modela so nagnjene "makrofacete", ki tvorijo izbokline in vdolbine z značilno višino in kotom  $\alpha$ .

### 2 OPIS SISTEMOV ZA IONSKO JEDKANJE

Ionsko jedkanje materialov izvajamo v različno zasnovanih napravah z enim ali dvema ionska izviroma. Energija ionov je od 100 eV do 10 keV, tok ionov 5 mA, vpadni kot med  $2^\circ$  in  $30^\circ$  (slika 2). Pri pripravi vzorca v obliki prečnega prereza le-ta oscilira od  $\pm 5^\circ$  do  $\pm 90^\circ$ . Tako zagotovimo, da se različni materiali z različnimi hitrostmi jedkanja enakomerno jedkajo. Ionski curek je v tem primeru pravokoten na stično ploskev. Med jedkanjem lahko vzorec opazujemo s stereomikroskopom ali CCD-kamero tako v presewni kot odbiti svetlobi.

Za kvalitetno pripravo vzorca je treba pri ionskem jedkanju izpolnjevati še naslednje dodatne pogoje:

- uporabiti moramo zelo čist argon ( $Q = 99,9999\%$ );
- potrebna je natančna prilagoditev vzorca in ionskih pušk;
- površina vzorca ne sme biti groba;
- izogniti se moramo toplotnim napetostim;
- da ni ponovnega odlaganja razpršenih atomov na stanjšano področje vzorca;
- da se vzorec vrti ali oscilira;



Slika 2: Geometrija ionskega mlina. Koordinatni sistem  $X, Y, Z$  se nanaša na ionsko puško,  $x, y, z$  pa na vzorec

- da je stanjšana površina celotnega vzorca širša ( $\approx 50$  nm);
- da se pravočasno konča jedkanje vzorca.

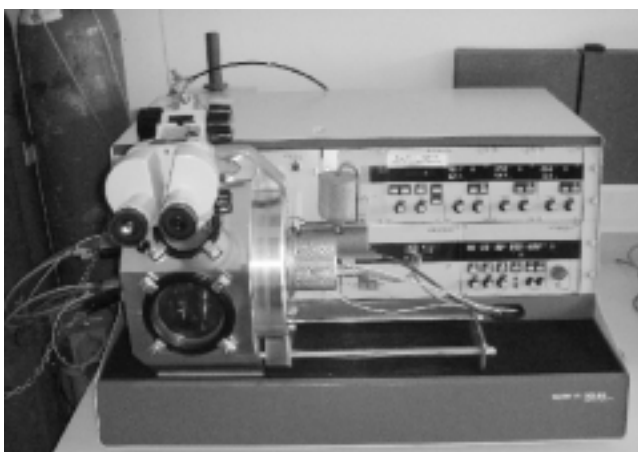
V nadaljevanju bomo opisali delovanje dveh naprav za ionsko jedkanje (Bal-Tec RES 010 in GENTLE MILL Ion Miller, Model IV5), ki omogočata ionsko jedkanje materialov tako pri visokih energijah (od 1 keV do 10 keV), kot tudi pri nizkih ( $< 1$  keV). Obe napravi se nahajata v Centru za elektronsko mikroskopijo (CEM) na Institutu "Jožef Stefan".

## 2.1 Ionsko jedkanje pri visokih energijah (1 keV – 10 keV)

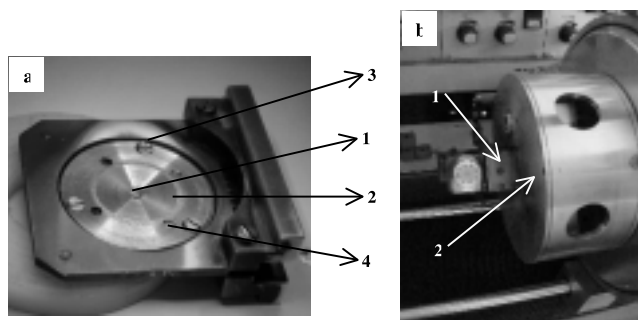
Za konvencionalno ionsko jedkanje vzorcev pri visokih energijah uporabljamo napravo Bal-Tec RES 010,<sup>(2)</sup> ki ima vgrajen Penningov ionski izvir, prikazan na sliki 3. To je ionski sistem, ki je narejen po patentu Madžara Á. Barne in v katerem lahko vzorec tudi oscilira. Naprava sestoji iz: komore, v kateri sta dve neodvisno prilagodljivi ionski puški, turbočrpalnega vakuumskega sistema, mehanizma za nastavitve vpadnega kota ionov v območju od  $0^\circ$  do  $45^\circ$ , mehanizma za vrtenje ali osciliranje vzorca, sistema za hlajenje nosilca vzorca s tekočim dušikom, sistema za avtomatično ustavitve jedkanja in stereomikroskopa za opazovanje vzorca med jedkanjem.

### 2.1.1 Vstavitev vzorca v nosilec

Mehansko stanjšani vzorec previdno vstavimo med dve ploščici, ki sta izdelani iz titana in se prilegata mehanizmu nosilca vzorca, kot je prikazano na sliki 4. Na nosilec vzorca najprej postavimo ploščico in nato na odprtino ploščice vzorec (premer je 3 mm) s polirano stranjo navzgor. Vzorec nato pokrijemo z zgornjo, centrirno ploščico tako, da je stanjšani del vzorca pri jedkanju v centru. Če vzorec ni v centru, lahko spodnjo ploščico s pinceto rahlo premaknemo, tako da stanjšani del vzorca postavimo točno v center odprtine. Da se ploščici med jedkanjem ne premikata, ju previdno pritrdimo z vijaki. Drsni del nosilca nato potisnemo na majhno zobato kolesce, ki je nameščeno na mizici vrat komore. Pri zapiranju komore pazimo, da se nosilec vzorca ne dotika ene od obeh pušk.



Slika 3: Naprava za ionsko jedkanje Bal-Tec RES 010 (Balzers)



Slika 4: a) Nosilec vzorca: (1) center vzorca, (2) zgornja centrirna ploščica, (3) vijaki za pritržitev ploščice, (4) spodnja ploščica, ki jo lahko premikamo s pinceto, da postavimo transparentni del vzorca v center; b) (1) mizica z majhnim zobatim kolescem, (2) vrata komore

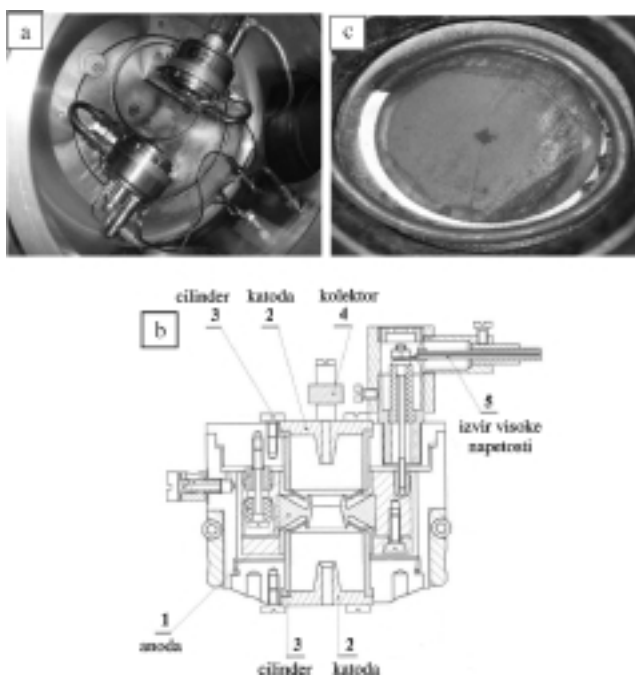
### 2.1.2 Princip delovanja ionskega jedkanja vzorca in ionski izvir

Po vstavitvi vzorca v komoro začnemo črpati. Po vzpostavitvi vakuuma vklopimo sistem po enotah. Ionski puški v notranjosti komore in shemo puške prikazuje slika 5. Ionska puška je sestavljena iz anode z odprtino med dvema hlajenima katodama, ki se nahajata v zrcalni legi. Inertni plin (argon) prihaja skozi odprtino katode na zgornjem delu puške v center. Pretok argona je avtomatsko reguliran in je v območju med  $0,4 \text{ cm}^3/\text{s}$  in  $1,0 \text{ cm}^3/\text{s}$ . Ionizacija argona nastane med anodo in katodo pri določeni napetosti in tlaku argona. Zaradi elektrostatskega polja se argonovi ioni odbijajo, večina jih niha med obema katodama, zato nastane velika gostota elektronov okoli osi anode. Elektroni proizvedejo ione, ki se pospešijo proti katodi na spodnjem delu puške in skozi odprtino na vzorec. Za učinkovito ionizacijo mora biti delovni tlak v komori vsaj  $3 \times 10^{-5}$  mbar. Ionski puški sta ves čas delovanja hlajeni z vodo. Med jedkanjem kontroliramo tako pretok argona kot vode.

Prednosti tega ionskega izvira so minimalna poraba inertnega plina, velika gostota ionskega toka, dolga obstojnost puške in učinkovita ionizacija.<sup>(3)</sup> Maksimalna napetost na puški je 10 keV, maksimalni tok 5 mA, tok ionov na vzorec pa je  $200 \mu\text{A} - 250 \mu\text{A}$ . Da bi dobili

Tabela 1: Hitrosti ionskega jedkanja različnih materialov pri energiji argonovih ionov 500 eV, gostoti toka  $1 \text{ mA}/\text{cm}^2$  in pri vpadnem kotu ionov  $90^\circ$

material	hitrost jedkanja $v$ (nm/min)
C	5-7
$\text{Al}_2\text{O}_3$	9-11
Steklo (Ca, Na)	20-22
$\text{SiO}_2$	29-40
$\text{SiC}$ , $\text{Si}_3\text{N}_4$	31-34
$\text{LiNbO}_3$	38,5-42
Cu	45-87
GaAs	64-100
Pt	76-79
Au	100-150
GaP	150
Bi	800-900



**Slika 5:** a) Ionski puški v komori naprave za ionsko jedkanje; b) shema ionske puške v prerezu c) perforacija vzorca prečnega preseka

kvalitetno pripravljen vzorec, mora biti hitrost jedkanja optimalna. To pa je odvisno od pospeševalne napetosti (4 keV ali manj), vpadnega kota ionskega žarka (od  $6^\circ$  do  $10^\circ$ ), od vrste inertnega plina, vrste materiala vzorca in od gostote ionskega toka (od  $0,5 \text{ mA/cm}^2$  do  $2 \text{ mA/cm}^2$ ). V tabeli 1 so zbrane hitrosti jedkanja različnih materialov in hitrosti jedkanja v nanometrih na minuto.

### 2.1.3 Poškodbe vzorca zaradi ionskega jedkanja

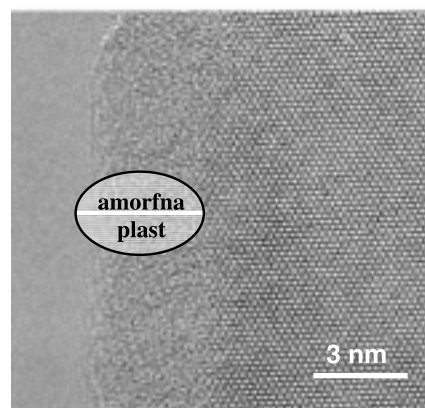
Med ionskim jedkanjem lahko nastanejo različne poškodbe, ki se lahko pojavijo v treh oblikah, in sicer kot:

- spremenjena topografija površine
- nastanek strukturnih artefaktov
- spremenjena kemijska sestava

Sprememba topografije na površini vzorca nastane zaradi redepozicije materiala iz nosilca oziroma samega vzorca. Hitrost jedkanja vzorca bo tem večja, čim manj atomov materiala iz okolice se bo nanašalo na vzorec. Prav tako nastane sprememba topografije zaradi prevelikega vpadnega kota ionskega žarka, različne kristalografske orientacije zrn v polikristaliničnih vzorcih in zaradi različnih faz, katerih hitrost jedkanja je različna.

Strukturni artefakti se pojavijo na površini vzorca predvsem v obliki amorfne plasti zaradi ionskega bombardiranja pri visoki energiji ionov, tj. več kot 4 keV, zato jo obravnavamo kot poškodbo<sup>(5)</sup> površine (slika 6). Debelina takšne amorfne plasti je torej odvisna od ionske energije, s katero vzorec bombardiramo, in je pri oksidnih materialih (npr. perovskitih) debela  $\approx 20 \text{ nm}$ .

Med ionskim jedkanjem pa lahko nastanejo tudi spremembe v kemijski sestavi posameznih faz v večfaznem vzorcu, in to predvsem v tekočih fazah na mejah med zrn, ki imajo praviloma nižje tališče in visok parni tlak. V določenih primerih lahko na vzorcu z ionskim jedkanjem



**Slika 6:** a) TEM-posnetek  $\text{CaTiO}_3$  po ionskem jedkanju pri napetosti 4 keV in ionskem toku 1,2 mA

takšne faze celo popolnoma odstranimo. V takem primeru dobimo s TEM napačno informacijo o vzorcu samem.

### 2.2 Ionsko jedkanje pri nizkih energijah (100 eV – 2 keV)

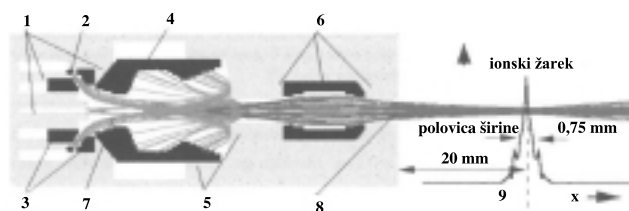
Za končno poliranje vzorcev pri nizkih energijah uporabljamo Gentle Mill Model IV5, Technoorg-Linda<sup>(6)</sup>, ki je prikazan na sliki 7. Naprava je osnovana na nizkoenergijski ionski puški in deluje pri napetosti med 100 eV in 2 keV. Z vzorca lahko v nekaj minutah odstranimo amorfnoplast, in sicer pri majhnem vpadnem kotu in nizki energiji. Prav tako je uporabna tudi za hitro tanjšanje jamičasto stanjšanih vzorcev. Bistveni sestavni deli te naprave so: zaprt vakuumski sistem, predkomora, v katero z bajonetom postavimo vzorec (vakuum v glavni komori ostane pri tem nespremenjen), CCD-kamera za opazovanje vzorca in računalnik, ki omogoča kontrolo vseh operacij med ionskim jedkanjem. Z njim nastavimo vse parametre ionskega jedkanja, na zaslonu pa opazujemo tanjšanje.

Zahteve za delovanje nizkoenergijske ionske puške so:

- zelo dober vakuum ( $< 5 \times 10^{-6}$  mbar, slab vakuum zmanjša obstojnost vroče katode);
- vodno hlajena past, ki hladi obroč okoli vroče katode; le-ta je občutljiv za kisik in vodo;



**Slika 7:** Naprava za ionsko jedkanje Gentle Mill Model IV5 (Technoorg-Linda)



**Slika 8:** Shema nizkoenergijske ionske puške: (1) sistem zadnje strani hladne katode, (2) obroč vroče katode, (3) usmerjevalna elektroda, (4) anoda, (5) sistem sprednje strani hladne katode, (6) sistem usmerjevalnih leč, (7) pot elektronov, (8) pot ionov, (9) gostota porazdelitve ionskega toka

- delovni vakuum argona v puški je  $10^{-5}$  mbar.

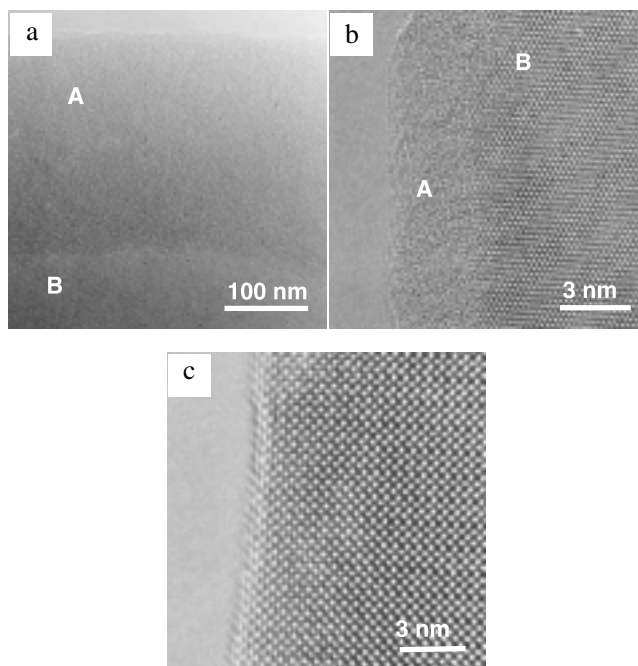
Princip delovanja nizkoenergijske ionske puške (delovanje puške je 500–1000 h v dobrem vakuumu) je prikazan na sliki 8. Shema prikazuje nizkoenergijsko ionsko puško z računalniškim izračunom poti ionov. Elektroni začnejo svojo pot iz obroča vroče katode in se usmerijo v os anode. Nekaj se jih odbije, večina pa jih niha med obema katodama zaradi elektrostatskega odbojnega polja. Rezultat tega je visoka zgoščenost elektronov okrog anodne osi, kjer pride do ionizacije. Ioni, ki so usmerjeni proti hladni katodi, le-to obstreljujejo, pri tem proizvedejo sekundarne elektrone, ki povečajo gostoto elektronov in ionov. Sistem leč pa usmerja zbrane ione na vzorec.

Glavni namen ionskega jedkanja pri nizkih energijah je odstranitev amorfne in kontaminacijske plasti s površine vzorca. Debelina amorfne plasti na površini vzorca, ki je posledica ionskega jedkanja pri višjih energijah, je različna za različne materiale. Kontaminacijska plast je veliko tanjša (vsebuje predvsem organske snovi, npr. ogljikovodike) in se pojavlja med ionskim jedkanjem na površini vzorca kot posledica nanosa oljnih par iz vakuumskega sistema.

Vzorci, ki imajo na površini amorfno plast, dodatno ionsko poliramo pri nižji ionski energiji (200 eV) in manjšem vpadnem kotu ( $6^\circ$ ). S tem občutno zmanjšamo debelino amorfne plasti, v nekaterih primerih pa jo lahko celo popolnoma odstranimo (slika 9). Vzorec mora med jedkanjem oscilirati pod določnim kotom ( $30^\circ$ ), saj bi se pri vrtenju delci ponovno nanašali na mesto, kjer želimo odstraniti amorfno plast. Odstranitev amorfne plasti na vzorcu je še posebej pomembna, kadar vzorec preiskujemo z vrstičnim transmisijskim elektronskim mikroskopom (STEM), saj lahko dobimo kvalitetne eksperimentalne posnetke samo pri vzorcih brez amorfne plasti.<sup>(7)</sup>

### 3 SKLEP

Ionsko jedkanje je učinkovita tehnika za pripravo različnih materialov za preiskave v TEM (tanke plasti na podlagi, trdi in mehki materiali, vlakna, prahovi in drugo). Kvaliteta priprave vzorcev za TEM je odvisna od njihove



**Slika 9:** a) TEM-posnetek amorfne plasti na  $\text{CaTiO}_3$  po jedkanju pri 4 keV; b) po dodatnem ionskem jedkanju pri 200 eV in času 30 min, ki zmanjša področje amorfnosti; c) nekatera zrna so brez amorfne pasti<sup>(8)</sup> (A – amorfna plast, B – kristaliničen material)

mehanske predpriprave, predvsem pa od parametrov ionskega jedkanja (npr. vrtenje/osciliranje, vpadni kot ionov, energije ionskega curka). Parametre ionskega jedkanja moramo določiti za vsak material posebej. Vsekakor pa za večino materialov velja, da je z ionskim jedkanjem pri nizkih energijah in majhnemu vpadnemu kotu mogoče izboljšati kvaliteto vzorca za TEM,<sup>(9)</sup> to je zmanjšati poškodbe na vzorcu, zmanjšati debelino amorfne plasti ter zmanjšati stopnjo kontaminacije.

### 4 LITERATURA

- <sup>1</sup>G. Radnóczy, Á. Barna, Surface and Coatings Technology 80 (1996), 89–95
- <sup>2</sup>Ion Beam Milling System RES 010, Operating Instructions, (1994)
- <sup>3</sup>P. E. Fischione, Materials Specimen Preparation for TEM [http://www.fischione.com/product\\_support/pdf/matpreplo.pdf](http://www.fischione.com/product_support/pdf/matpreplo.pdf)
- <sup>4</sup>Á. Barna, B. Pécz, M. Menyhard, Micron 30(3), (1999), 267–276
- <sup>5</sup>Zs. Czirány, J. Neidhardt, I. F. Brunell, L. Hutman; Ultramicroscopy 94,(3–4), (2003), 163–173
- <sup>6</sup>Gentle Mill Ion Miller, Technoorg Linda, Technical Manuel, (2001)
- <sup>7</sup>Á. Barna, B. Pécz, M. Menyhard, Ultramicroscopy 70 (1998), 161–171
- <sup>8</sup>M. Gec, M. Čeh, Multinational Congress on Microscopy, Proceedings (2003), 483–484
- <sup>9</sup>A. Strecker, J. Mayer, B. Baretzky, U. Eigenthaler, Th. Gemming, R. Schweinfest, M. Rühle, Journal of Electron Microscopy 48(3), (1999), 235–244