

UNIVERZA V LJUBLJANI
FAKULTETA ZA MATEMATIKO IN FIZIKO
ODDELEK ZA FIZIKO

Tanke prevleke

Gregor Seljak

2. junij 2008

Mentor: dr. Primož Ziherl

1 Uvod

Veda o tankih plasteh in prevlekah je že zelo stara, a še vedno aktualna. Že v 14. stoletju pr.n.št. so egiptovski mojstri iz Luxorja kovali zlato v $0.3 \mu\text{m}$ debele lističe [1]. Današnji naziv za tanke plasti se uporablja le za plasti, ki jih dobimo z nanašanjem atoma na atom in ne s tanjšanjem nekega kosa snovi. Tehnike za tako nanašanje pa so iznašli že več kot pred 150 leti. Debelina tanke plasti varira od nekaj nm pa do nekaj μm . Najpogosteje se uporabljajo v optiki in za elektronske naprave, vse bolj pa so v uporabi tudi keramične prevleke, ki se uporabljajo za zaščito materialov proti koroziji, oksidaciji in obrabi. Metode za nanašanje tankih plasti so zelo različne, tako da je od metode odvisna sestava, debelina in mikrostruktura tanke plasti. Prav tako je pomembna priprava podlage, na katero nanašamo tanko plast, saj ta močno vpliva na lastnosti in kvaliteto tanke plasti. V tem seminarju bomo spoznali metode nanašanja in karakterizacije tankih prevlek ter nekaj primerov uporabe.

2 Nanašanje tankih prevlek

Procese nanašanja tankih prevlek lahko razdelimo v 2 glavni kategoriji [2]:

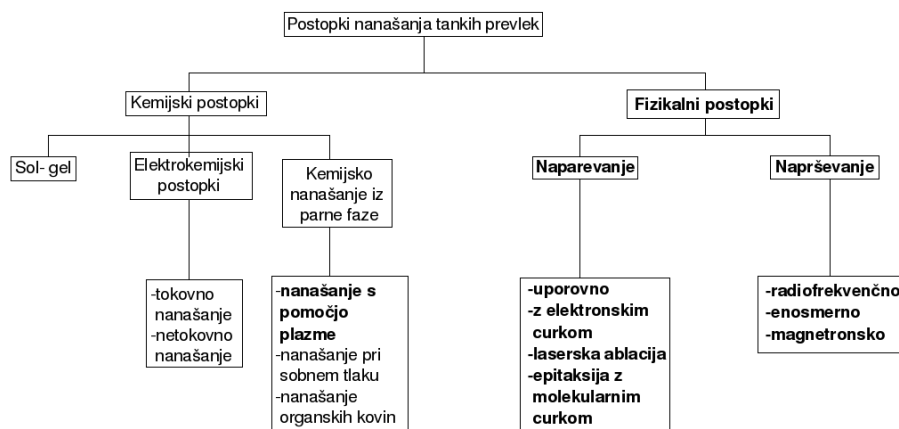
- fizikalne metode nanašanja in
- kemijske metode nanašanja.

Vsaka izmed teh dveh kategorij se nadalje deli v več podkategorij, kot prikazuje slika 1. Veliko tehnik nanašanja uporablja vakuum. V takih razmerah se poveča povprečna prosta pot atomov, odsotnost raznih plinov preprečuje kemijske reakcije z nanešenim materialom, zniža se parni tlak in s tem izparilna temperatura materialov, lažje ustvarimo plazmo, nenazadnje pa predstavlja čisto okolje [2].

Fizikalni postopek nanašanja iz parne faze

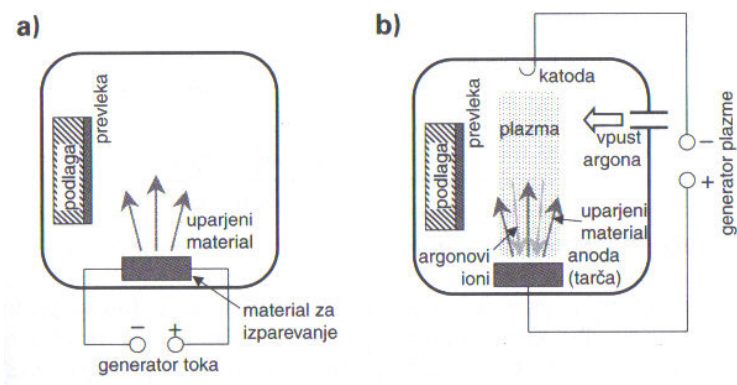
Vsem Fizikalnim postopkom nanašanja iz parne faze (Physical Vapour Deposition - PVD) postopkom je skupno, da poteka nanašanje v treh korakih:

- v izviru razgradimo tarčo na atome ali molekule,
- v obliki atomskih ali molekulskih curkov jih prenesemo skozi vakuum,
- kondenziramo jih na podlagi v obliki tanke plasti.



Slika 1: Shematski pregled klasifikacije postopkov nanašanja tankih prevlek. V odebelejenem tisku so tehnike, pri katerih uporabljamo vakuum. [3]

Osnovna delitev sloni na načinu uparitve tarče. Pri naparevanju, material segrejemo do takšne temperature, da parni tlak doseže približno 10^{-2} mbar, pri naprševanju pa material obstreljujemo z ioni in s tem razpršimo atome v prostor. Skici osnovnih izvedb prikazuje slika 2.

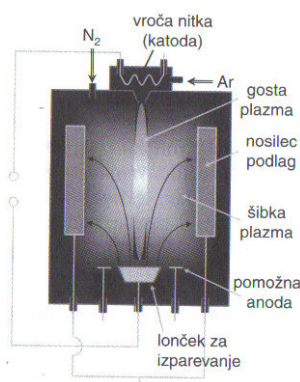


Slika 2: Prikaz osnovnih izvedb PVD nanašanja. Na levi je predstavljeno uporovno naparjevanje, na desni diodno naprševanje [4].

Naparevanje

Material iz izvira uparimo s segrevanjem. Atomi uparjenega materiala nato potujejo skozi vakuum do substrata¹, na katerem se kondenzirajo in tvorijo tanko plast. Z vakuumom med 10^{-5} in 10^{-9} mbar dosežemo zelo velike proste poti (od nekaj metrov do kilometra) in s tem preprečimo trke atomov med sabo [4].

Za segrevanje lahko uporabimo več načinov. Če so temperature, potrebne za naprevanje, pod 1500°C , potem material tarče v nosilcu, ki ima obliko žice, ladjice ali lončka, segrevamo uporovno [4]. Tak način omogoča enostavno spreminjanje temperature in s tem hitrost nanašanja. Pri temperaturah nad 1500°C za segrevanje uporabimo nizko- ali visokoenergijski elektronski curek, ki ga fokusiramo na površino tarče. Pri naparevanju z laserjem, moramo za vsak material posebej izbrati valovno dolžino svetlobe ter energijo in dolžino posameznega pulza [4].



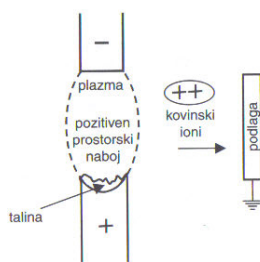
Slika 3: Naparevanje z nizkoenergijskim elektronskim curkom. S priključitvijo pozitivne napetosti na podlago, nanjo usmerimo elektrone, ki podlago segrejejo. Nato na podlago priključimo negativno napetost, ki privlači ione, kateri podlago očistijo. V zadnji fazi z elektroni obstreljujemo tarčo, tarča se upari, izparjeni material pa se odloži na podlagi [4].

Pri **naparevanju z nizkoenergijskim elektronskim curkom** (slika 3) med katodo in anodo ustvarimo curek plazme. Plazemski lok služi kot izvir elektronov za segrevanje podlag in uparevanje tarče ter izvor ionov za ionsko čiščenje podlag. V prvi fazi postopka na nosilce podlag priključimo pozitivno napetost. Med katodo in nosilcem podlag se oblikuje plazemski curek. Elektrone iz plazme uporabimo za segrevanje podlage. Nato na nosilce

¹Material, na katerega nanašamo tanko prevleko.

priključimo negativno napetost, na pomožne anode okoli lončka, v katerem je tarča, pa pozitivno. Ioni iz plazme se pospešijo na podlago in jo očistijo. V zadnji fazi anoda postane lonček, tako da elektroni segrevajo tarčo v njem in povzročijo uparevanje atomov, ki se nato kondenzirajo na podlagi.

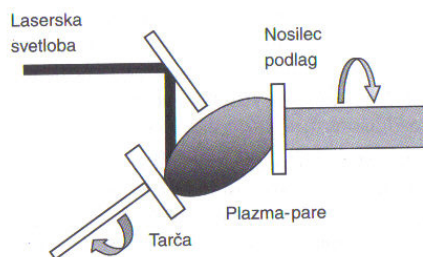
Postopek **naparevanja s katodnim lokom** (slika 4) temelji na segrevanju majhne površine tarče s plazemskim lokom, ki ga prižigamo med anodo in katodo-tarčo. V vakuumu se plazemski lok zbere na majni površini tarče (premer pege je od nekaj μm , do največ mm) in se pomika po njeni površini. Izparjeni material se pri trkih z elektroni ionizira. Zaradi majhne gibljivosti ionov, se ti zberejo v plazmi nad katodo, kjer oblikujejo področje pozitivnega naboja. Pozitivni ioni se zato pospešijo proč od tarče proti podlagi. Medtem pridobijo veliko energije, kar zagotovi zelo dobro adhezijo [4].



Slika 4: Naparevanje s katodnim lokom. Plazemski lok se zbere na majhni površini tarče in upari material na njeni površini. Nad tarčo se izoblikuje področje pozitivnega naboja, ki izparjene ione pospeši proti podlagi [4].

Pri **nanašanju s pomočjo laserja** (slika 5) s pulzi kratkovalovne laserske svetlobe uparevamo material tarče. Pulz svetlobe se na površini absorbira. To povzroči hitro segrevanje majhnega področja tarče in uparevanje materiala. Uparjeni material skozi vakuum potuje do podlag, kjer se kondenzira. Enakomerno porabo tarče in enakomerno nanašanje plasti dosežemo z vrtenjem tarče in podlage. Pulzi laserske svetlobe so dolgi 5 do 20 ns, energija pulza je približno 300 nJ [4].

Epitaksija z molekularnim curkom (Molecular Beam Epitaxy - MBE) je tehnika, kjer postopoma nanašamo kristalno strukturo s tarče na substrat s kemijskimi reakcijami med atomi tarče in segrete podlage. Hitrost nanašanja je nizka, zato potrebujemo zelo čisto okolje in visok vakuum ($6 \times 10^{-9}\text{Pa}$) [2]. Zaradi tega so sodobne naprave za MBE sestavljene iz več modulov, v katerih potekajo različne stopnje v pripravi prevlek (analiza nanosa, priprava substrata, nanašanje prevleke) (slika 6). Moduli so izdelani iz materialov, ki



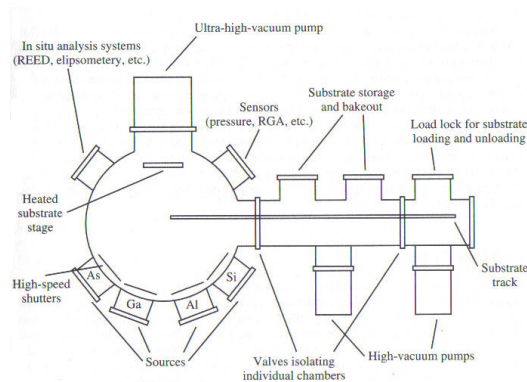
Slika 5: Pri uparevanju z laserjem, kratki laserki pulzi uparijo material, ki se odloži na podlago. Za bolj enakomerno obrabljanje tarče in bolj enakomerno nanešeno prevleko, tarčo in podlago vrtimo [4].

preprečujejo absorpcijo plinov in vlage v stene. Med sabo so povezani tako, da lahko lističi, na katere nanašamo prevleke, potujejo iz enega modula v drugega pod konstantno visokim vakuumom [2].

Prvi korak je izdelava lističev. Njihovo površino natančno očistimo in nanjo nanesemo zaščitno plast, ki preprečuje reakcije med atmosfero in površjem. Lističe nato vstavimo v vstopni modul, v katerem ustvarimo vakuum. Lističi se pogosto nahajajo v kasetah, ki jih lahko grejemo in s tem zmanjšamo vlažnost. Lističe segrejemo na 500°C do 900°C in s tem z njih odstranimo zaščitno plast [2]. Njihova površina je tako zelo čista in idealna za nanose. Nanašanje filma poteka v visokem vakuumu, kjer lističe namestimo na segreto stojalo. Uporabljamo več žarkovnih virov s hitrostjo nanašanja do $\mu\text{m/h}$ [2]. Pred vsako tarčo je nameščena zaslonka, s katero kontroliramo fluks žarka atomov. S pomočjo optičnih pirometrov in tehnologije RHEED (Reflection High Energy Electron Diffraction) lahko opazujemo rast plasti med samim postopkom nanašanja. Naprave za MBE imajo tudi poseben modul, v katerem preučimo prevleke že preden so izpostavljene atmosferi. S tem preverimo kvaliteto prevlek, ne da bi bile onesnažene zaradi izpostavljenosti zunanjim vplivom [2].

Z naprevanjem lahko nanšamo širok spekter prevlek:

- zrcala in antirefleksne prevleke,
- dekorativne prevleke (aluminij in zlato na umetnih masah),
- električno prevodne zlitine (npr. Ti-Au, Cr-Au, Ti-Ag),
- korozijska zaščita (aluminij na jeklo) [4].



Slika 6: Epitaksija z molekularnim curkom. Lističi, na katere nanašamo prevleke, potujejo od vstopnega modula (skrajno desno), prek modula v katerem lističe dokončno pripravimo za nanašanje, v komoro za naprševanje (skrajno levo). Za naprševanje lahko uporabimo več izvorov (tarč), kakovost podlage pa kontroliramo že med samim postopkom nanašanja [2].

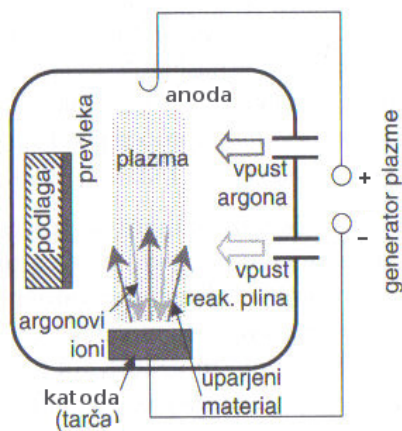
Naprševanje

Naprševanje je netermičen način uparevanja snovi, pri katerem tarčo obstreljujejo z visokoenergijskimi ioni iz plazme ali ionske puške. Med prodiranjem v površino ioni trkajo z atomi tarče. Začetna energija ionov se tako prenaša med atomi. Nekaj energije se prenese tudi do tarče na površini. Če je energija večja od vezavne, atomi zapustijo površino. [4]

Z naprševanjem lahko napršimo vse vrste materialov, tako da je uporabno na velikem številu področij, npr. za naprševanje

- kovinskih plasti (npr. Al, Ti, Mo, W),
- prevodnih plasti v obliki silicidov prehodnih kovin (MoSi_2 , WSi_2 , PtSi),
- kovinskih optične plasti (Al, Ag) in
- dielektričnih optičnih plasti (MgO , TiO_2) [4].

Diodni sistem je sestavljen iz anode, ki služi kot nosilec podlag, in katode v obliki tarče. Zaradi napetostne razlike med elektrodama se plin ionizira. Električno polje pospeši ione proti tarči. Ioni iz nje izbijajo atome, ki se odlagajo na podlago, in elektrone, ki vzdržujejo plazmo. Hitrost nanašanja je odvisna od gostote ionskega toka. Z večanjem tlaka plina lahko povečamo ionski tok, vendar pa zelo zmanjšamo povprečno prosto pot atomov (na nekaj cm), zato morata biti tarča in podlaga zelo blizu skupaj [4].



Slika 7: Pri diodnem naprševanju se med katodo in anodo ustvari plazme. S pomočjo ionov iz plazme iz tarče izbijemo atome, ki se odlagajo na podlago [4].

Ionizacijo in s tem hitrost nanašanja, lahko povečamo tako, da povečamo število elektronov. Pri **magnetronskem naprševanju** (slika 8) pod tarčo namestimo trajen magnet. Na delce v takem sistemu tako deluje sila

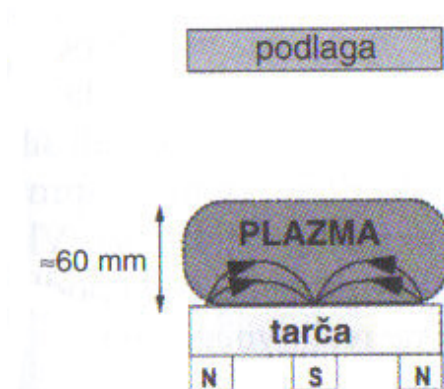
$$\mathbf{F} = e(\mathbf{E} + \mathbf{v} \times \mathbf{B}), \quad (1)$$

kjer je e naboj delca, $\mathbf{v}$ njegova hitrost, $\mathbf{B}$ gostota magnetnega polja in $\mathbf{E}$ jakost električnega polja. Električno polje povzroči pospeševanje delca, magnetno pa ukrivitev poti, katere krivinski radij r je podan z zvezo

$$r = \frac{mv_{\perp}}{eB}, \quad (2)$$

kjer $v_{\perp}$ predstavlja komponento hitrosti normalno na smer magnetnega polja in m maso delca. Na ta način lahko zadržimo elektrone ob površini tarče in tam povečamo ionizacijo. Poleg hitrejšega nanašanja, je prednost te metode še v zmanjšanem obstreljevanju podlage z elektroni. Velikost in geometrijo magnetronov lahko tudi prilagodimo svojim potrebam [2, 4].

Pri naprševanju oksidnih prevlek pride do kemijske reakcije tudi na tarči, kjer se lahko nabere plast neprevodne snovi, ki se nabije. To lahko pripelje do električnih prebojev. Temu se lahko izognemo s **pulznim magnetronskim naprševanjem**. Ko je tarča na negativni napetosti, privlači ione, ki iz nje izbijajo elektrone. Temu sledi pulz pozitivne napetosti, ki pritegne elektrone, ki povzročijo razelektritev električno neprevodnih področij. Zaradi veliko večje gibljivosti elektronov v primerjavi z ioni je negativni pulz daljši in močnejši od pozitivnega. [4]



Slika 8: Magnetronsko naprševanje. Z magnetnim poljem, ki ga ustvari magnet pod tarčo, zadržimo elektrone v bližini tarče ter tako povečamo ionizacijo. Večje število ionov iz tarče izbiije več atomov in tako pospeši hitrost naprševanja [4].

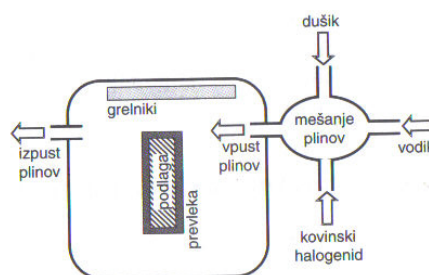
Kemijsko nanašanje iz parne faze

Osnova postopkov za kemijsko nanašanje iz parne faze (Chemical Vapour Deposition - CVD) je reakcija med izbranimi plini in vročo podlago. Reaktante s pomočjo nosilnega plina prenesemo v reakcijsko komoro. Energijo, potrebno za začetek reakcije, dovedemo s segrevanjem komore ali s plazmo. Kot produkt reakcije nastanejo prekursorji, ki jih tok plina prinese do podlage, kjer se kondenzirajo na površino. Na površini stečejo reakcije, ki tvorijo tanko plast, stranske produkte pa odstrani nosilni plin (slika 9). Stranski produkt reakcij so mnogokrat strupeni plini, zato se uporabljajo čistilci, ki odstranijo škodljive snovi, preden se plin vrne v atmosfero. Tlak v reaktorski posodi je lahko atmosferski, ponavadi pa ga nekoliko znižamo in s tem izboljšamo kakovost in enakomernost prevleke. Kakovost prevleke je odvisna tudi od čistosti površine podlage, kompatibilnosti podlage in prevleke in poteka same reakcije [2].

Zaradi potreb po doseganju specifičnih lastnosti prevlek, kot so boljša oprijemljivost, specifična struktura ali nižje temperature nanašanja je prišlo do razvoja različnih metod in izpeljank procesa kemijskega nanašanja iz parne faze. Najpogostejše so:

- Nanašanje metaloorganskih materialov (Metalorganic CVD, MOCVD). Reakcije potekajo v segreti komori, kot izvor pa se uporabljajo metaloorganski materiali. Tehnika v uporabi predvsem pri izdelavi polprevodniških naprav [2].

- Nanašanje s pomočjo plazme (Plasma-Enhanced CVD, PECVD). Energija za začetek reakcije je dobljena s pomočjo plazme, s čimer se temperatura, potrebna za potek kemijske reakcije zniža pod 500°C . Največ se uporablja za nanaos kristalnih prevlek, nanašajo pa se tudi silicijeve spojine [2].
- Nanašanje pri sobnem tlaku (Atmospheric Pressure CVD, APCVD). Postopek ne zahteva vakuumu. Substrati so naloženi na traku, ki jih vozi v reakcijsko komoro in iz nje. Uporablja se pri nanosu oksidov [2].



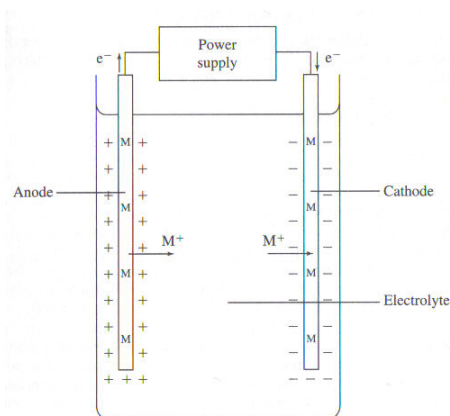
Slika 9: Shema naprave za nanašanje prevlek s postopkom CVD. Reaktante zmešamo z nosilnim plinom in jih uvedemo v komoro. Z grelci zagotovimo, temperaturo potrebno za začetek reakcije, katere končni produkt je prevleka na podlagi [4].

Prevleke nanešene s postopki CVD imajo zelo dobro adhezijo. Notranje napetosti so majhne, zato lahko pripravimo tudi debelejšje prevleke, ki so enakomerno debele po vsej površini. Prekrivamo lahko tudi večje površine, ki jih med postopkom ni potrebno vrteti. Prednost postopkov CVD je tudi preprosta reaktorska posoda in kontrola postopka. Glavna slabost je visoka temperatura nanašanja, ki omejuje izbiro podlag in omejena izbira kemijskih reakcij primernih za pripravo prevlek. Nekateri stranski produkti lahko poškodujejo podlage in so ekološko nesprejemljivi [4]. Postopke CVD uporabljamo za pripravo trdih zaščitnih prevlek in pripravo tankih plasti organskih in anorganskih snovi, kot je npr. plast amorfne silicija v sončnih celicah [4].

Elektrokemijski postopki

Pri tej tehniki nanašamo kovinske materiale s kemijskimi reakcijami. Poznamo tokovno in netokovno nanašanje. S tokovnim nanašanjem lahko nanašamo plasti le na prevodne materiale, debelina plasti pa lahko doseže tudi nekaj

mikrometrov [2]. Z netokovnim načinom lahko nanašamo plasti na prevodne in dielektrične substrate, debeline nanosov pa so mnogo manjše [2]. Tipična



Slika 10: Naprava za tokovno nanašanje. Elektroni z anode prek tokovnega vira tečejo na katodo, katera pritegne katione, ki nastanejo na anodi. Ti sprejmejo elektrone in se v obliki prevleke nanesejo na katodo [2].

naprava za tokovno nanašanje je prikazana na sliki 10. Sestoji iz anode, katode, elektrolita in tokovnega vira. Anoda je iz materiala ki ga želimo nanesti na katodo. Anoda in katoda sta potopljeni v raztopino elektrolita in povezani z virom enosmernega toka, ki povzroči tok elektronov z anode prek tokovnega vira proti katodi. Na anodi ostanejo pozitivno nabiti kationi, ki odplavajo proti katodi, kjer sprejmejo elektrone in se vrnejo v nevtralno stanje. Za vsak elektron, ki se veže na kation, se eden donira z anode in tako sklene električni krog [2].

Sestava in lastnosti prevlek so odvisne od več dejavnikov: gostote toka, količine nečistoč, lastnosti in temperature raztopine in kemijskih lastnosti površine substrata. Najpomembnejši sta gostota toka in čistoča elektrolitske raztopine. Kadar je koncentracija ionov v raztopini prenizka, so nepravilnosti na površini večje. Zato raztopini dodajamo železove ione, ki povečajo prevodnost raztopine in gladkost površine. Poleg napajanja z enosmernim tokom uporabljamo tudi tokovne pulze. Ti omogočajo visoke gostote toka, hkrati pa zagotovijo kvalitetno površino [2].

Netokovno nanašanja poteka brez uporabe električnega vira in temelji na kemijski redukciji. Poznamo več vrst netokovnega nanašanja:

- Nekatalitske reakcije lahko potekajo na vseh vrstah površin potopljenih v raztopino, za katero se ponavado uporablja srebrov nitrat. Na ta

način izdelujemo srebrna ogledala. Nanesemo lahko zelo debele plasti [5].

- Katalitske reakcije se največ uporabljamo za nikljeve prevleke. Lahko uporabimo aktivatorje, ki znižajo aktivacijsko energijo na določenem mestu in tako omogočijo nalaganje kovine na nekatalitske površine. Počasi rastejo otočki kovine, ki se kmalu razširijo čez celotno površino [5].

Za nanašanje na neprevodne površine moramo substrat najprej potopiti v sredstvo, ki omogoči potek reakcije na površini [5]. Primeri uporabe elektrokemijskih postopkov so

- zaščita orodij in strojnih elementov pred obrabo (krom, nikelj),
- dekorativni nameni (deli avtomobilov, okovje za pohištvo) in
- korozijska zaščita [4].

Sol-Gel

Sol-gel označuje pripravo keramičnih materialov z mokrimi kemijskimi postopki in vsebuje pripravo sola, gelacijo sola in odstranitev topila. Substrat pomočimo v koloidno raztopino (**solution**) 1-1000 nm velikih delcev v tekoči fazi [4]. Ob stiku, se raztopini močno poveča viskoznost in tvori se lepljiv **gel**. Gel sušimo na zraku pri temperaturah med 100 in 300°C, kar povtroči njegovo strjevanje [5]. Debelina nanosa je odvisna od metode nanašanja, giblje pa se med 50 nm in 1 mm. Sestava sola je odvisna od vrste materiala, ki ga želimo nanesti. Končen nanos je zelo čist in homogen. Slabost sta visoka cena in majhen spekter materialov, ki jih lahko nanašamo. Postopek uporabljamo za pripravo tankih plasti v optiki in elektroniki, ni pa primeren za nanašanje trdih prevlek [4, 5].

3 Merjenje lastnosti prevlek

Debelina

Debelina plasti je navadno eden pomembnejših parametrov, ki vpliva na večino lastnosti tankih plasti. Odvisna je od mnogih dejavnikov. Pri uparjanju je pomemben parni tlak uparjanega materiala pri dani temperaturi, pri naprševanju pa razpršitveni koeficient materiala tarče. Za merjenje debeline tankih plasti ni univerzalne metode. Zato poznamo več različnih metod

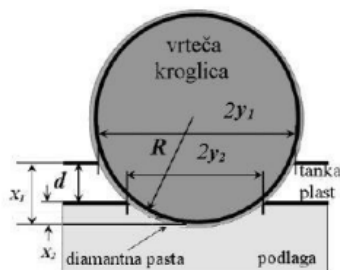
merjenja le-te: s krogelnim brusom, s profilometrom, z vrstičnim elektronskim mikroskopom, z mikrotehniko, z optično absorpcijo... Izbira metode je odvisna od danega vzorca, potrebne natančnosti meritve, enostavnosti uporabe in cene naprave, potrebne za merjenje [4].

Merjenje z vrtečo kroglico

Ta metoda je zelo primerna za merjenje debeline trdih prevlek. S to metodo s pomočjo vrteče kroglice in abrazivnega sredstva naredimo obrus skozi prevleko (slika 11). Za abrazivno sredstvo se izbere diamantno pasto, ki je lahko različnih zrnatosti [4]. Vrteča kroglica, ki je namazana s suspenzijo (diamantna pasta in etanol) se vrti in s tem pogloblja krater z okvirno hitrostjo $1 \mu\text{m}$ na minuto [4]. Ko je krater globlji od prevleke, z optičnim mikroskopom odčitamo premer celotnega obrusa y_1 in premer obrusa, kjer vidimo podlago y_2 . Iz tega dobimo debelino podlage

$$d = \frac{y_1^2 - y_2^2}{2R}, \quad (3)$$

kjer je R premer kroglice. Metoda je uporabna za merjenje debelin od $0.5 \mu\text{m}$ do $20 \mu\text{m}$. Kljub preprostosti meritve so rezultati razmeroma točni in je možno izmeriti tudi debelino posamezne plasti v večplastni strukturi [4].

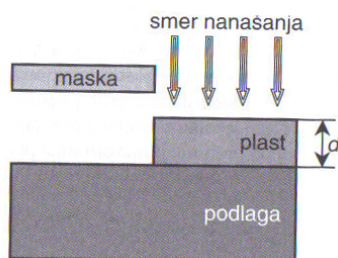


Slika 11: Merjenje debeline prevleke s pomočjo vrteče kroglice. Iz premera celotnega obrusa y_1 , premera obrusa, kjer vidimo podlago y_2 , in premera kroglice R lahko izračunamo debelino nanešene prevleke d [4].

Merjenje s profilometrom

Profilometer je naprava, ki z drsečo konico otipava obliko vzorca. Vzorec moramo posebej pripraviti: pred nanašanjem prevleke moramo del vzorca

prekriti z masko ali kako drugače omejiti nanos prevleke le na del površine (slika 12). Namesto tega lahko plast tudi odjedkamo. Tako na vzorcu dobimo stopnico, katere višino enostavno izmerimo. Meritev je preprosta, se pa težave pojavijo pri natančnosti, saj je stopnica lahko slabo izražena [4].



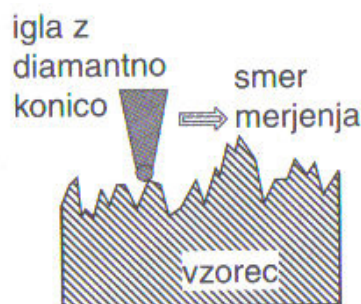
Slika 12: Pri merjenju debeline s profilometrom, del vzorca z masko zaščitimo pred nanosom prevleke. Debelino plasti določimo iz višine stopnice, ki jo otipamo s profilometrom. [4].

Merjenje z mikroskopom

Pri vzorcu, ki je prečno prelomljen, lahko pod mikroskopom izmerimo debeline plasti. Če je debelina plasti reda velikosti nekaj $10\ \mu\text{m}$, potem lahko uporabimo optični mikroskop, če pa so plasti tanjše, moramo uporabiti vrstični elektronski mikroskop. Pozorni moramo biti pri neenakomernih prelomih [4].

Povšina

Osnovno orodje za meritev topografije je profilometer (slika 13). Naprava s tipalom premeri relief površine vzorca. Tipalo je diamantna igla s polkrožnim profilom, ki drsi po vzorcu. Pri tem moramo biti previdni, da sila s katero igla deluje na površino ni prevelika, saj s tem lahko poškoduje površino. Sila igle na vzorec je reda velikosti nekaj mN [4]. Namesto profilometra lahko uporabimo tudi mikroskop na atomsko silo (Atomic Force Microscope, AFM). Za razliko od profilometra tu ni neposrednega stika med konico in podlago, temveč merimo le atomsko silo med njima. Meritev z AFM traja več časa, vendar lahko dosežemo tudi atomsko ločljivost. Optični profilometri merijo profil s časom potovanja laserkega žarka, njihova natančnost pa je omejena z valovno dolžino svetlobe [4].



Slika 13: Profilometer s konico potuje po površini vzorca in otipava njegovo obliko. Konica in površina sta v stalnem stiku, zato moramo paziti da med njima ne deluje prevelika sila, saj lahko poškodujemo površino [4].

Trdota

Pri vseh metodah se meri trdota z odtisom konice določene oblike v material. Trdota je definirana kot kvocient sile konice F in površine odtisa A

$$H = \frac{F}{A}. \quad (4)$$

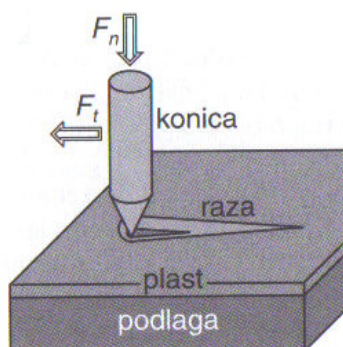
Pri vseh metodah naprava z določeno silo vtiskuje konico določene oblike določen čas v testni vzorec. Za merjenje trdote masivnih materialov se uporabljata Brinellova in Rockwelova metoda, za trde prevleke pa Vickersova, Knoopova in Berkovicheva [4]. Metode se med seboj razlikujejo po obliki in materialu konice. Vsaka metoda za določanje trdote uporablja svojo lestvico, zveze med lestvicami pa so le empirične [4].

Adhezija

Adhezija je definirana kot stanje, v katerem se dve površini držita skupaj zaradi kemijskih vezi ali mehanske prepletenosti. Mikroskopsko gledano predstavlja jakost kemijskih vezi med atomi prevleke in podlage. Dobra adhezija je pomemben parameter z vidika uporabe trdih prevlek, saj so lastnosti trde prevleke brez pomena, če se prevleka lušči s podlage. Adhezija prevleke se izboljša s primerno pripravo podlage in z ionskim obstreljevanjem med nanašanjem [4].

Za merjenje adhezije se v praksi najpogosteje uporablja preizkus razenja (slika 14). Pri meritvi linearno povečujemo obremenitev od 0 N do želene obremenitve (največ 200 N) in merimo akustično emisijo, koeficient razenja in silo razenja [4]. Akustična emisija se sprošča ob nastajanju mikrorazpok,

tako da je to prvi pokazatelj nastajanja defektov. Sila razenja je sila vzporedna s površino in je pri majhnih obremenitvah enaka sili trenja, koeficient razenja pa je kvocient sile razenja in obremenitve in je pri majhnih obremenitvah enak koeficientu trenja. Po končani meritvi raze pregledamo z optičnim mikroskopom, analiza pa sloni na določitvi kritičnih obremenitev za določeno vrsto poškodbe (pričetek akustične emisije, nenaden skok v sili razenja, luščenje prevleke na dnu raze...) [4].



Slika 14: Za določanje adhezije, uporabimo preizkus razenja. S konico razimo po površini in povečujemo silo konice na podlago (F_n). Po končanem razenju, z optičnim mikroskopom pregledamo raze in določimo poškodbe [4].

Analiza sestave

Kemijsko sestavo lahko določimo na več načinov, vse metode pa imajo skupna dva procesa: obstreljevanje površine vzorca z dobro definiranim curkom izbranih delcev in kasnejšo detekcijo delcev, ki izhajajo iz obstreljevanega mesta [4]. Vzorec lahko obstreljujemo z atomi, ioni, elektroni ali fotoni. Rezultat analize je spekter delcev po določenem parametru, največkrat energiji. Za analizo sestave se uporablja mnogo metod, najpogostejše pa so

- spektroskopija Augerjevih elektronov,
- rentgenska fotoelektronska spektroskopija,
- razelektritvena optična emisijska spektroskopija,
- Ramanska spektroskopija in
- uklon rentgenskih žarkov [4].

Kemijske lastnosti

Termična analiza je skupina tehnik, kjer merimo lastnosti vzorcev kot funkcijo temperature. Pri **termogravimetrični analizi** spremljamo maso kot funkcijo temperature. Pri tankih plasteh je klasična uporaba te tehnike merjenje oksidacijske obstojnosti. Tanko plast nanese na oksidno podlago in jo segrevamo. Sprememba mase po segrevanju je posledica oksidacije prevleke. S tehtanjem v rednih časovnih presledkih lahko spremljamo potek oksidacije. S tehtanjem lahko določimo tudi potek korozije. Vzorec potopimo v raztopino z dodanimi korozivnimi ioni in nato v določenih intervalih v daljšem časovnem obdobju merimo maso vzorca [4].

Optične lastnosti

Optičnih lastnosti nikoli ne merimo direktno. Namesto tega merimo obnašanja tanke prevleke in nato določimo lastnosti iz prej postavljenega modela. Za natančno določitev sta pomembna pravilna izbira modela in natančno merjenje [6].

Najpreprostejši je primer, ko svetloba vpada na prevleko debeline $\lambda/4$, v kateri ni disperzije in izgub. V takem primeru je odbojnost dana kot

$$R = \left(\frac{1 - n_p^2/n_s}{1 + n_p^2/n_s} \right)^2, \quad (5)$$

kjer je n_p lomni količnik prevleke, n_s lomni količnik substrata, za lomni količnik zraka pa smo vzeli 1. Lomni količnik prevleke dobimo s preureditvijo zgornje enačbe v

$$n_p = n_s^{1/2} \left(\frac{1 - R^{1/2}}{1 + R^{1/2}} \right)^{1/2}. \quad (6)$$

V praksi seveda nimamo nikoli opravka s takimi pogoji. Ostale metode za določanje optičnih konstant uporabljajo zapletenejša izračuna, vendar pa skoraj vse temeljijo na merjenju prepustnosti in odbojnosti [6].

4 Uporaba tankih prevlek

Zaščita orodij

Orodja za obdelavo materialov so med delom izpostavljena številnim mehaničnim, termičnim in kemičnim obremenitvam. Velik del cene izdelke predstavlja obraba orodja, zato je povečanje njihove obstojnosti ključnega pomena. Obstojnost je mogoče povečati z nanosom tanke prevleke materiala z

želenimi mehanskimi, kemijskimi in fizikalnimi lastnostmi [7]. Najpogosteje se uporablja nanos keramičnih materialov s postopki PVD. Uporaba prevlek ima tudi ekološki, zdravstveni in ekonomski pomen. Za reciklažo hladilnih maziv v Nemčiji porabijo 500 milijonov evrov letno [7]. Maziva tudi onesnažujejo okolje, reakcijski produkti, ki nastanejo med obdelovanjem, pa imajo slab vpliv na zdravje delavcev [7].

Pri suhi obdelavi funkcijo hladilno-mazalne tekočine prevzamejo trde zaščitne prevleke. Prevleka zmanjša trenje, poveča obrabno odpornost orodnega materiala in zmanjša ali prepreči nalepljanje materiala obdelovanca. Na površini prevleke niso zaželeni kemijske ali mehanske interakcije z obdelovancem. Trde prevleke zmanjšajo temperaturne fluktuacije tako, da preprečujejo prenos toplote iz rezalne cone v orodje. Delujejo torej kot toplotna pregrada, ker imajo precej manjšo toplotno prevodnost kot material obdelovanca oziroma orodja. Prekrita orodja zato absorbirajo manj toplote in tako prenesejo višje temperature. Da so termične napetosti v prevleki čim manjše, debelina le-teh ne sme biti prevelika [7].

Za nanašanje se uporablja postopek PVD, debeline prevlek pa so 2-3 μm [7]. Zaradi visokih temperatur pridejo v poštev stabilne prevleke, kot sta npr. AlN in TiN [7]. Sta oksidacijsko odporni, hkrati pa sta slaba toplotna prevodnika, tako da se večina toplote odvede v odrezek. Bolj kot enojne prevleke se uporabljajo kombinacije trde prevleke in tanke plasti trdega maziva, npr. a-C (amorfni ogljik) ali MoS₂ (molbidenov disulfid). Trda prevleka zaščiti orodje pred abrazijo in oksidacijo, trdo mazivo pa zmanjša trenje, prepreči lepljenje in zmanjša toplotno obremenitev orodja [7].

Optika

Antirefleksivne prevleke

So najbolj razširjen tip prevlek, uporabljenih v optiki. Uporabljamo jih za zmanjševanje odboja svetlobe od površin in tudi za povečanje prepustnosti, kar poveča kontrast slike. To je predvsem pomembno pri optičnih aparatih z mnogo lečami, saj bi bile v nasprotnem primeru povsem neuporabne. Prevleke so lahko enostavne enoplastne, ki imajo 100 % prepustnost le pri eni valovni dolžini, lahko pa uporabimo večslojne prevleke, s katerimi dožemo zelo majhno odbojnost na širokem spektralnem območju [6].

Za ničelni odboj v primeru enoplastne prevleke je njen lomni količnik dan s formulo

$$n_p = \sqrt{n_0 n_s}, \quad (7)$$

kjer je n_p lomni količnik prevleke, n_s lomni količnik substrata, n_0 pa lomni količnik medija, največkrat zraka [6]. Prevleka na kronske steklu z lomnim

količnikom 1.52, bi morala imeti lomni količnik 1.23, vendar taka prevleka ne obstaja. Najnižji lomni količnik, 1.38, ima MgF_2 . Če bi med prevleko in substrat nanegli še eno plast z visokim lomnim količnikom, bi se navidezni lomni količnik substrata povečal, tako da bi bila prevleka MgF_2 bolj učinkovita. To je ideja za izdelavo dvoplastne prevleke. Na ta način lahko resnično dobimo ničelno odbojnost za eno valovno dolžino. Za še boljše lastnosti uporabljamo večplastne nanose, ki nudijo majhno odbojnost na širšem spektralnem območju. Gre za izmenjujoče plasti z majhnim in visokim lomnim količnikom, ki povzročijo destruktivno interferenco odbite svetlobe in s tem manjši odboj. Razporeditev in debelina teh plasti pa sta odvisni predvsem od željenih lastnosti in tudi od samega substrata [6].

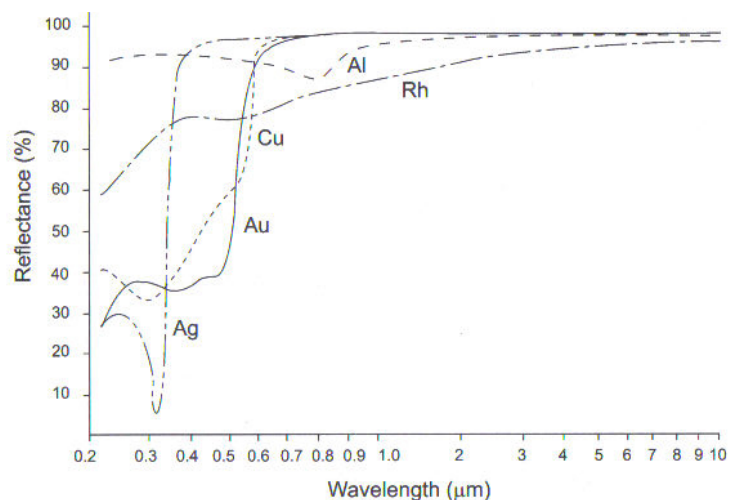
Prvo obliko antirefleksne prevleke je odkril že Rayleigh [6]. Opazil je, da stara očala, katerih stekla so postala motna, prepuščajo več svetlobe. Plast, ki je nastala na površini leče, je povzročila, da se je odbilo manj svetlobe. Še vedno so antirefleksijske prevleke največ uporabljene pri korekcijskih očalih (slika 15). Z zmanjšanim odbojem leče prepustijo več svetlobe, kar izboljša kontrast slike, oči pa se manj utrudijo. Običajno so nanešene tudi prevleke, ki odbijajo vodo in mast ter tako olajšajo čiščenje očal.



Slika 15: Primer korekcijskih očal brez antirefleksijske prevleke (levo) in z njo (desno) [8].

Zrcala

Na podoben način lahko dosežemo ravno nasproten efekt. Namesto destruktivne interference ustvarimo konstruktivno, kar poveča odboj svetlobe. Zrcalne optične elemente dobimo z naparevanjem ali naprševanjem zrcalnih plasti na izbrano podlago. Uporabljajo se predvsem 3 vrste: kovinske, izboljšane kovinske in dielektrične [9]. Spektralne porazdelitve odbojnosti



Slika 16: Odbojnost najpogostejših materialov, ki se uporabljajo za zrcalne prevleke. Na vodoravni je valovna dolina svetlobe v mikrometrih, na navpični pa odbojnost v odstotkih [6].

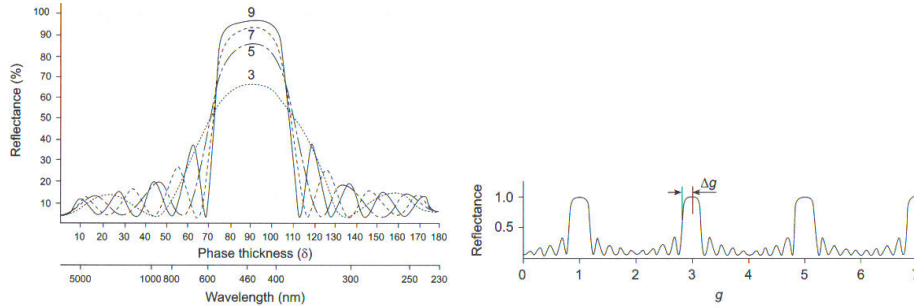
za najpogostejše uporabljene materiale vidimo na sliki 16. Aluminij je lahko nanašati in ima dobro odbojnost v UV, vidnem in IR delu spektra, poleg tega ima dobro adhezijo na velikem številu podlag, zato je najbolj uporabljen material. Kmalu po nanosu se tvori tanka plast oksida, ki varuje aluminij pred nadaljno korozijo, vendar kljub temu odbojnost s časom pade. K temu pripomoreta tudi umazanija in prah. Kjer je potrebno, površine redno na novo nanašamo (teleskopi). Pri velikih zrcalih, ki jih ni mogoče vrteti, se za naparjanje uporablja več virov. Srebro je bilo včasih najbolj uporabljeno, saj ga je izredno lahko nanašati. Sčasoma izgubi sijaj zaradi plasti srebrovega sulfida, ki se tvori na površini. Zlato je najboljše za IR območje in ni uporabno v območju pod 700 nm. Na steklu tvori mehko prevleko, mednju pa se napari še plast kroma, ki poveča oprejemljivost. Platina in rodij imata slabše lastnosti, vendar sta zelo odporna na korozijo in se dobro oprimetata na steklo [6].

Nanešene kovinske prevleke so mehke in se hitro poškodujejo. To je predvsem moteče pri zrcalih, ki jih je treba redno čistiti. Ena možnost je obnavljanje zrcala, lahko pa čez kovinsko prevleko nanešemo zaščitno plast dielektrika. To seveda spremeni lastnosti zrcala. Čim večji ko je lomni količnik, tem večja je sprememba. Za zaščito aluminija se pogosto uporablja silicijev oksid (SiO_2), ki pa absorbira veliko svetlobe v modrem spektru in povzroči padec v odbojnosti. Pogosto uporabljamo safir (Al_2O_3), ki ga nanesemo vakuumsko. Pri srebru in zlatu je težava v tem, da se materiali težko primejo nanju, zato

najprej naporimo plast AlO, nato pa še plast SiO [6].

Kadar želimo izboljšati lastnosti le v ožjem delu spektra, lahko to dosežemo z dodatnimi plastmi dielektrikov. Denimo da naneseemo 2 plasti $\lambda/4$ z lomnima količnikoma n_1 in n_2 , kjer je slednji na substratu. Povečanje odbojnosti dobimo v primeru, ko je $n_1/n_2 > 1$. Čim večje je razmerje, tem večje je povečanje. Na ta način lahko dosežemo odbojnosti do 99 %. Odbojnost tako povišamo le na ozkem območju, zunaj njega pa je lahko celo manjša, kot bi bila brez dielektrične prevleke. Odpornost povečamo s primerno izbiro materialov. Za prevleko z nizkim lomnim količnikom uporabimo MgF_2 , SiO_2 ali AlO in CeO_2 ter TiO za plasti z visokim lomnim količnikom. Za največjo odpornost moramo plasti nanesti pri visoki temperaturi [6].

V primerih, kjer potrebujemo visoko odbojnost in majhno absorpcijo, kot npr. v interferometrih, uporabimo same dielektrične prevleke. Taka zrcala dobro prepuščajo tisto svetlobo, ki je ne odbijejo. Z večanjem števila nanešenih plasti povečamo odbojnost, vendar ne spremenimo širine območja z veliko odbojnostjo (slika 17). Širina tega območja je odvisna le od lomnih količnikov materialov. Čim večja je razlika, tem širše je območje. Visokoodbojna območja dobimo za valovne dolžine, ki so recipročna vrednost lihih večkratnikov valovne dolžine z največjo odbojnostjo (Slika 17). Pri sodih večkratnikih dobimo odbojnost samega substrata. Za prevleko pogosto uporabljamo cinkov sulfid in kriolit. Brez težav dobimo absorpcijo nižjo od 0.5 %, z več truda pa tudi manjšo od 0.001 %. [6]



Slika 17: Lastnosti večplastnih zrcalnih prevlek. Na desni sliki je prikazana odbojnost v odvisnosti od števila nanešenih plasti. Vidimo da število ne vpliva na širino območja visoke odbojnosti, temveč le na količino odbite svetlobe. Desna slika prikazuje območja visoke odbojnosti. Ta območja imajo vrh pri recipročni vrednosti lihih večkratnikov ($g = \lambda_0/\lambda$) valovne dolžine svetlobe, za katero je odbojnost največja (λ_0). Fazna gostota (phase thickness) je definirana kot $\delta = 2\pi nd/\lambda$ [6].

Zanimiv primer uporabe zrcal so t.i. enosmerna zrcala (slika 18), ki z ene strani svetlobo prepuščajo, z druge pa odbijajo. V resnici gre za polprepustna zrcala, ki del svetlobe prepustijo, del pa odbijejo. Učinek enosmernosti dosežemo z različno osvetlitvijo na vsaki strani posebej. Na strani ki je bolj osvetljena, se od zrcala odbije več svetlobe, kot pa jo pride z manj osvetljene strani, zato v zrcalu vidimo odsev. Na manj osvetljeni strani, se odbije manj svetlobe, kot jo pride z druge strani, zato vidimo dogajanje na drugi strani.



Slika 18: Primer enosmernega zrcala. Ko je stran, kjer je deklica, močnejše osvetljena (desno), vidimo skozi zrcalo. V obratnem primeru (levo), v zrcalu vidimo odsev rože.

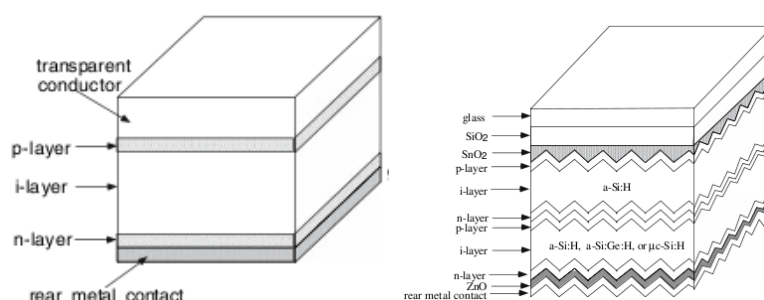
Sončne celice

Površina običajnih sončnih celic je narejena iz silicejvih lističev. Ti so dragi in lahko predstavljajo več kot 50 % končne cene. Namesto njih lahko uporabimo tanke prevleke iz dielektričnih materialov. Za prevleke uporabljamo materiale na osnovi amorfne silicija in halogenih elementov. Njihova učinkovitost je od 4 do 10 % [10].

Amorfni silicij je uporabljen v kalkulatorjih že skoraj 30 let, za večje sončne celice pa je v uporabi šele v zadnjem času. Amorfnemu siliciju pri nanašanju dodamo približno 10% vodika, ki se veže na proste vezi in s tem poveča prevodnost [11]. Posamezna celica je sestavljena kot PIN spoj, kjer se v I delu ustvari polje zaradi razlike vezavnih energij P in N spoja (slika 19, levo). Ker je silicij slab prevodnik, med njega in steklo vstavimo plast prevodnega oksida. Prednost te tehnologije je njena enostavnost, slabost pa je slabšanje kvalitete materiala s časom in dokaj nizek izkoristek (4-6 %) [10].

En način, da se izognemo problemu slabšanja kvalitete materiala, je z uporabo tanjših plasti. To seveda zmanjša absorpcijo svetlobe, zato uporabimo več plasti, nanešenih ena na drugo (slika 19, desno). Če je energijska

špranja spodnjih celic manjša kot od zgornjih, zgornja plast absorbira fotone z visoko energijo, tisti z nižjo pa se absorbirajo v spodnji plasti. Na tak način lahko še izboljšamo izkoristek. Špranjo lahko zmanjšamo s primesmi germanija, lahko pa za spodnjo celico uporabimo mešanico amorfne in mikrokristalnega silicija. S takimi celicami lahko dosežemo izkoristek 8-10 %. Z visoko temperaturo, lahko amorfni silicij pretvorimo v polikristalen. Take celice imajo lastnosti, ki so podobne navadnim sončnim celicam. Tak silicij je tudi bolj prevoden, zato ni potrebno dodati dodatne oksidne prevleke. Take celice so zelo odporne in imajo izkoristek 9-10 % [10]. Celice



Slika 19: Sestava eno- in dvoplastne sončne celice na osnovi amorfne silicija [10].

lahko izdelamo tudi iz halogenih elementov, kot sta kadmijev telur (CdTe) in baker indijev diselenid (CIS). Plast kadmijevega sulfida je nanešena na steklo, prekrito s prevodno plastjo kositrovega oksida. Na to nanesemo glavno plast kadmijevega telurja. Glavna težava je, da je kadmij strupen. Izkoristek CIS celic doseže 11 %, v laboratoriju pa jim je uspelo doseči izkoristek 19.2% [10]. Težava CIS celic je v majhnih zalogah indija. Če bi naredili sončne celice iz celotne trenutne zaloge, bi lahko proizvedli le toliko energije, kot je sedaj dobimo z vetrnimi generatorji [10].

5 Zaključek

V seminarju smo se spoznali z najpogostejšimi tehnikami nanašanja tankih prevlek, merjenjem njihovih lastnosti in nekaj primeri uporabe. Pri izbiri tehnike za nanašanje je predvsem pomembno, kaj od prevleke zahtevamo. Nam je pomembna gladka površina, hočemo debelo ali tanko prevleko, je potrebna dobra adhezija, velik pomen pa ima tudi velikost in oblika substrata (podlaga, orodje) na katerega prevleko nanašamo. Tanke prevleke so v industriji že razširjene, v prihodnosti pa lahko pričakujemo še širšo uporabo,

saj so primerne za izdelavo majhnih in hitrih naprav, k čemer strmi današnja tehnologija.

Literatura

- [1] S. Južnič, *Vakuumist* **15** (4), 18 (1995).
- [2] A. Elshabini-Riad in F. D. Barlow, *Thin film technology handbook* (McGraw-Hill, New York, 2001).
- [3] P. Panjan, *Vakuumist* **20** (2), 25 (2000).
- [4] P. Panjan in M. Čekada, *Zaščita orodij s trdimi PVD prevlekami* (Institut Jožef Stefan, Ljubljana, 2005).
- [5] L. I. Maissel in R. Glang, *Handbook of thin film technology* (McGraw-Hill, 1970).
- [6] H. A. Macleod, *Thin film optical filters* (Bristol: Institute of Physics, 2001).
- [7] P. Panjan, *Vakuumist*, **23** (2-3), 13 (2003).
- [8] <http://www.allaboutvision.com/lenses/coatings.htm>
- [9] M. Olenik in A. Dolžan, *Vakuumist*, **13** (3), 12 (1993).
- [10] M. A. Green, *J. Mater. Sci: Mater. Electron.* **18**, 15 (2007).
- [11] <http://www.azom.com/details.asp?ArticleID=1168>