

ساخت فیلمهای بس لایه‌ای Ni-Cu/Cu تهیه شده به روش الکتروانباشت و مطالعه نانو ساختار آنها قبل و بعد از بازپخت

ایرج کاظمی نژاد و امیر براتی

دانشگاه شهید چمران اهواز، دانشکده علوم، گروه فیزیک
پست الکترونیکی: I.Kazeminezhad@scu.ac.ir

(دریافت مقاله: ۸۶/۶/۲۴ ؛ دریافت نسخه نهایی: ۸۷/۲/۸)

چکیده

در این تحقیق بس لایه‌های فلزی Ni-Cu/Cu با ضخامت زوج لایه متفاوت بر روی زیرلایه‌های Cu با بافت قوی (۱۰۰) به روش الکتروانباشت تهیه گردیدند. سپس ساختار این نمونه‌ها توسط دستگاه XRD و میکروسکپ SEM مورد مطالعه و بررسی قرار گرفت. قله‌های اقماری موجود در طیف XRD ساختار بس لایه‌ای و در نتیجه ابرشبه بودن فیلمها را مورد تأیید قرار داد. این طیف نشان داد که بس لایه‌ها نیز دارای یک بافت قوی (۱۰۰) و ساختار شبکه‌ای fcc همانند زیرلایه هستند که بیانگر یک رشد روآرآستی است. از آنالیز SEM نمونه‌ها مشخص شد که سطح نمونه‌ها از یکنواختی کاملی برخوردار نیست. از کاهش درصد وزنی اتمهای Ni تعیین شده توسط آنالیز EDX نسبت به مقدار اسمی آن ملاحظه گردید این اختلاف به دلیل احیاء یونهای هیدروژن به هنگام رشد و در نتیجه غیر صدمه بودن بهره جریان اتفاق می‌افتد. در بخش دوم ساختار برخی از نمونه‌ها پس از بازپخت در دماها و زمانهای مختلف مورد مطالعه واقع گردیدند. طیف XRD نمونه‌ها بعد از بازپخت نشان داد که با افزایش دما و زمان پخت، شدت قله‌های مربوط به بس لایه‌ها و قله‌های اقماری کاهش می‌یابند و تیزی فصل مشترک بین لایه‌ها با افزایش این دو پارامتر ضعیفتر شده و ساختار نمونه‌ها به سمت ساختار آلیاژی متمایل می‌شود. همچنین از تصویر SEM نمونه‌ها بعد از بازپخت مشخص گردید که با افزایش دما و زمان پخت شکل و اندازه دانه‌ها به دلیل پخش آنها در یکدیگر تغییر کرده و ریخت شناسی سطح به‌طور کامل دگرگون شده و به سمت یک سطح یکنواخت‌تر متمایل می‌شود.

واژه‌های کلیدی: الکتروانباشت، بس لایه Ni-Cu/Cu، فیلم فوق نازک، بازپخت

۱. مقدمه

پرتو ملکولی^۵ که بر پایه تکنیک خلاء هستند، ارجحیت دارد. در روش الکتروانباشت یک فلز نسبتاً خالص یا آلیاژی از دو یا چند فلز روی زیر لایه انباشته می‌شود. الکتروانباشت ابرشبه‌ها با اعمال دو مقدار مناسب چگالی جریان و یا اختلاف پتانسیل که بین دو الکترود نظیر کاتد و آند غوطه‌ور در الکترولیتی که شامل تمام یونهای فلزی است، انجام می‌گیرد [۴ و ۵]. در این تحقیق تهیه فیلمهای نازک بس لایه‌ای Ni-Cu/Cu بر روی Cu بس بلوری^۶ با بافت قوی (۱۰۰) از طریق الکتروانباشت تک

الکتروانباشت^۱ یک روش چند منظوره برای ساخت فیلمهای فلزی تک عنصری، آلیاژی و بس لایه‌ای فوق نازک و همچنین روشی برای ایجاد مواد نانوبلورین^۲ فلزی مانند نانوذرات و نانو سیمهاست [۱، ۲ و ۳]. این روش به دلیل ارزانی و سادگی و همچنین انجام در شرایط متعارفی بر روشهایی مانند کندوپاش^۳، رسوب بخار شیمیایی^۴، تبخیر حرارتی و روآرآستی

۱. Electrodeposition

۲. Nanocrystalline

۳. Sputtering

۴. Chemical vapor deposition

۵. Molecular beam epitaxy

۶. Polycrystalline

جدول ۱. مواد به کار رفته جهت تهیه الکترولیت مورد استفاده در این تحقیق [۶].

ماده	مقدار (بر حسب گرم)	جرم مولکولی (گرم بر مول)
نیکل سولفامات	۲۴۷٫۵۳	۳۲۲٫۸۲
سولفات مس (۲)	۴٫۵۸	۲۴۹٫۶
بوریک اسید	۱۰	۶۱٫۸۱
آب مقطر بدون یون	۱/۳ لیتر	۱۸
اسید سولفامیک	به مقدار مورد نیاز	۹۷

کنترل می‌گردید، استفاده شد. پتانسیل بهینه جهت انباشت اتمهای Cu و Ni بر روی WE به ترتیب $\Phi_{Cu} = -0.4V$ و $\Phi_{Ni} = -1.6V$ تعیین شدند. بارهای الکتریکی q_{Ni} و q_{Cu} متناظر با ضخامت‌های d_{Ni} و d_{Cu} مورد نظر زوج لایه‌ها، تعداد سیکل‌ها برای کنترل ضخامت کل فیلم، و همچنین پتانسیل‌های بهینه Φ_{Cu} و Φ_{Ni} به عنوان ورودی به نرم افزار داده شدند. در پتانسیل $-0.4V$ فقط اتمهای Cu انباشت می‌شوند و لایه خالص Cu را تشکیل می‌دهند. اما در پتانسیل $-1.6V$ علاوه بر اتمهای Ni اتمهای Cu نیز بر روی زیرلایه انباشت می‌شوند و آلیاژ Ni-Cu را تشکیل می‌دهند. بنابراین برای آن که میزان اتمهای Cu در لایه Ni-Cu کمتر شوند، باید غلظت یونهای Cu^{2+} در محلول به مراتب کمتر از غلظت یونهای Ni^{2+} در الکترولیت باشد. این نکته در دستور تهیه الکترولیت لحاظ گردیده است. در این تحقیق فیلمهای بس لایه‌ای با ضخامت زوج لایه‌های متفاوتی تهیه و مورد مطالعه ساختاری قرار گرفتند. همچنین از بین آنها فیلمی که بهترین پیکهای اقماری را از خود نشان داد انتخاب و چندین نمونه یکسان از آن تهیه و در دماها و زمانهای مختلف بازپخت و در نهایت مورد بررسی و مقایسه واقع شدند.

۳. بحث و نتایج

شکل ۱ منحنی جریان بر حسب زمان را برای چند زوج لایه اول ابرشبه‌ای شامل 130° زوج لایه $(20\text{\AA})/Cu(60\text{\AA})/Ni$ نشان می‌دهد. با توجه به این که ضخامت لایه $(20\text{\AA}) Cu$ نسبت به $(60\text{\AA}) Ni$ کمتر است اما مدت زمان انباشت لایه مس (در حدود $2.4Vs$) طولانیتر از زمان انباشت لایه نیکل (در حدود $0.39s$) است. زیرا غلظت کم یونهای مس موجود در الکترولیت

حمامی مورد مطالعه و بررسی قرار خواهد گرفت. سپس نانوساختار این بس لایه‌ها با استفاده از دستگاه پراش اشعه X میکروسکپ الکترونی روبشی (SEM) قبل و بعد از بازپخت مورد بررسی و تجزیه و تحلیل قرار می‌گیرند.

۲. مراحل تجربی

به منظور لایه نشانی بس لایه‌های Ni-Cu/Cu از الکترولیتی حاوی یونهای Cu^{2+} و Ni^{2+} استفاده گردید. مواد شیمیایی به کار رفته جهت تهیه این الکترولیت در جدول ۱ آمده است [۶].

pH این محلول توسط اسید سولفامیک به میزان 1 ± 0.2 کنترل گردید. سطح لایه نشانی به صورت دایره‌ای به شعاع 1cm و توسط یک ماسک روی زیر لایه مسی انتخاب گردید. به منظور افزایش کیفیت فیلم نازک، سطح زیرلایه در حد اتمی به روش الکتروشیمیایی تمیز و عاری از هر نوع ناخالصی گردید. این عمل با استفاده از اسید فسفریک 50% و اعمال پتانسیل مناسب ($3V-2V$) بین کاتد (میله‌های کربنی) و آند (زیر لایه مسی) انجام گرفت [۷].

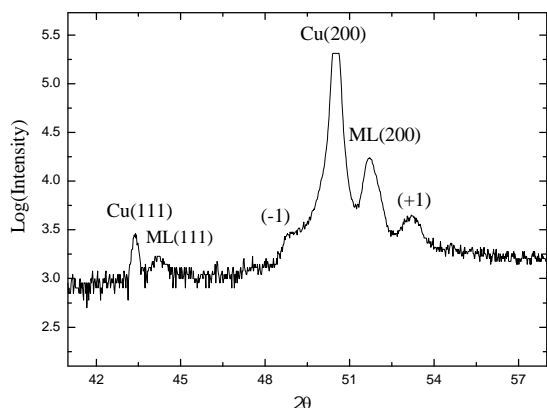
فیلمهای بس لایه‌ای Ni-Cu/Cu با اعمال دو مقدار مناسب پتانسیل جهت احیای یونهای Cu^{2+} و Ni^{2+} بین الکتروود کار (WE) و الکتروود مرجع (RE) تهیه شدند. از آنجایی که برای ضخامت‌های بسیار نازک زمان هر پالس فوق‌العاده کوچک است برای سوئیچ کردن سریع پتانسیل از یک سیستم پای پتانسیل^۴ که توسط یک کامپیوتر و با استفاده از یک نرم افزار مناسب

۱. Scanning electron microscope

۲. Working Electrode

۳. Reference Electrode

۴. Potentiostat



شکل ۲. طیف XRD بس لایه‌ای شامل $130 \times [\text{Ni-Cu}(60\text{\AA})/\text{Cu}(20\text{\AA})]$.

زیر به ضخامت واقعی زوج لایه‌ها مربوط می‌گردد:

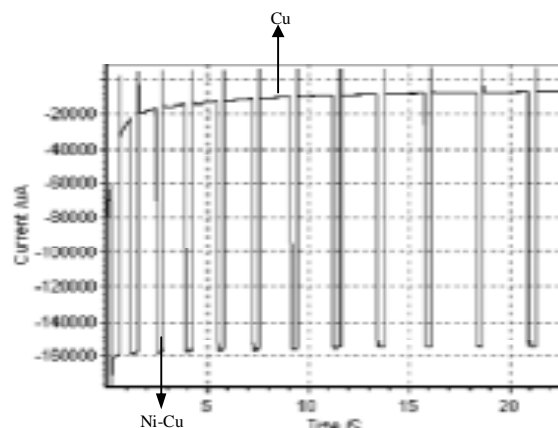
$$\Lambda = \frac{\lambda}{\sin \theta_{i+1} - \sin \theta_{i-1}}$$

θ_i زاویه مربوط به قله اصلی و θ_{i+1} و θ_{i-1} زوایای مربوط به قله‌های اقماری و Λ فاصله تکرار بس لایه‌ها می‌باشد [۱۱ و ۱۰].

با استفاده از مقادیر θ_{i+1} و θ_{i-1} مربوط به قله‌های اقماری موجود در این طیف $\Lambda = 58/8 \text{ \AA}$ محاسبه شد که این مقدار از میزان اسمی ضخامت زوج لایه (۸۰Å) کوچکتر است. این اختلاف ناشی از صد درصد نبودن بهره جریان (نسبت جریان ناشی از یونهای فلزی به جریان کل) هنگام لایه‌گذاری به دلیل احیای یونهای هیدروژن است.

شکل ۳ تصویر SEM مربوط به ریخت شناسی سطح و آنالیز EDX نمونه مذکور نشان می‌دهد. این تصویر نشان می‌دهد که فیلم نازک ساخته شده دارای سطحی غیر یکنواخت است و اندازه میانگین دانه‌ها در حدود ۳۰۰nm است. از طرفی آنالیز EDX این نمونه بیانگر این است که درصد وزنی اتمهای نیکل ۷۳/۹۴ و اتمهای مس برابر ۲۶/۰۶ است. اختلاف این مقادیر با مقادیر اسمی آن (۷۵٪ نیکل و ۲۵٪ مس) به دلیل صد درصد نبودن بهره جریان و همچنین وجود انباشت اتمهای Cu در زمان لایه‌گذاری Ni است.

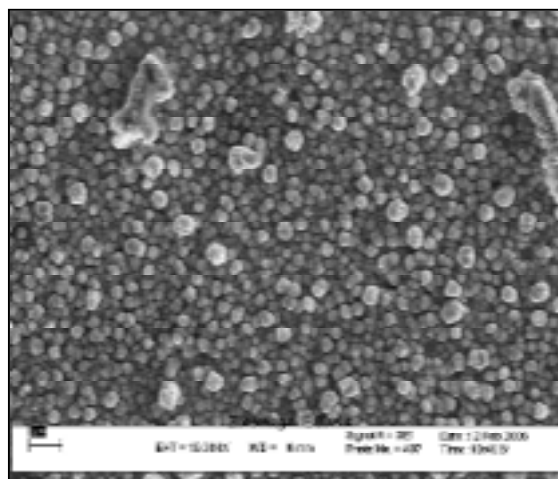
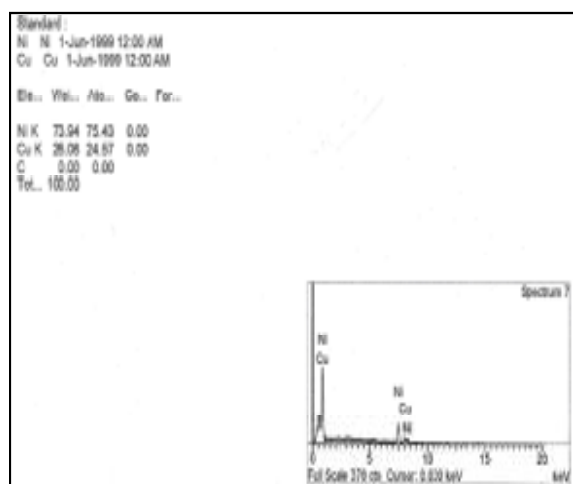
در بخش دوم این تحقیق نمونه‌های یکسانی شامل ۱۳۰



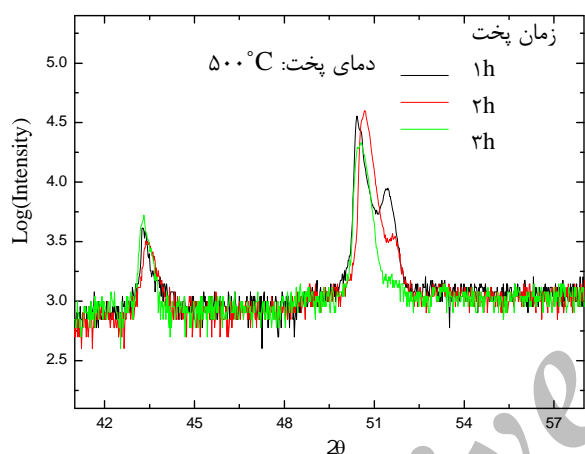
شکل ۱. نمودار جریان-زمان برای چند زوج لایه اول بس لایه‌ای شامل $130 \times [\text{Ni-Cu}(60\text{\AA})/\text{Cu}(20\text{\AA})]$.

باعث می‌شود جریان در هنگام انباشت لایه Ni-Cu بسیار بیشتر از جریان در هنگام انباشت لایه Cu شود. بنابراین برای رسیدن به بار مناسبی برای مس نیاز است که مدت زمان انباشت برای تشکیل لایه مس طولانیتر شود [۸].

ریز ساختار فیلمهای بس لایه‌ای Ni-Cu/Cu رشد داده شده به وسیله دستگاه XRD مورد مطالعه قرار گرفت. در طیف پراش پرتو X همه نمونه‌ها هم قله اصلی و هم قله اقماری مشاهده شد. قله‌های اصلی متناظر با صفحات اتمی متوالی عناصر تشکیل دهنده بس لایه و قله‌های اقماری متناظر با ساختار دوره‌ای زوج لایه‌هاست. وجود قله‌های اقماری تاییدی بر ساختار ابر شبکه‌ای فیلم است. شکل ۲ طیف XRD مربوط به یکی از این نمونه‌ها شامل ۱۳۰ زوج لایه $130 \times [\text{Ni}(60\text{\AA})/\text{Cu}(20\text{\AA})]$ را نشان می‌دهد. در شکل قله‌های اصلی $\text{Cu}(111)$ و $\text{Cu}(200)$ ناشی از ساختار مکعبی مرکز وجهی (fcc) زیر لایه را نمایش می‌دهد. دو قله اصلی براگ مربوط به ساختار بس لایه‌ای نیز $\text{ML}(111)$ و $\text{ML}(200)$ می‌باشند به طوری که محل زاویه‌ای آنها متناظر با میانگین فاصله بین اتمهای تشکیل دهنده بس لایه‌ها هستند. این طیف همچنین نشان می‌دهد که بس لایه‌ها دارای یک بافت قوی (۱۰۰) با ساختار fcc شبیه زیر لایه هستند که بیان کننده رشد روآراستی است [۹ و ۴]. دو قله اقماری که با موقعیت (+۱) و (-۱) در اطراف پیک اصلی $\text{ML}(200)$ مشاهده می‌شوند، مکان زاویه‌ای این قله توسط رابطه براگ و به صورت



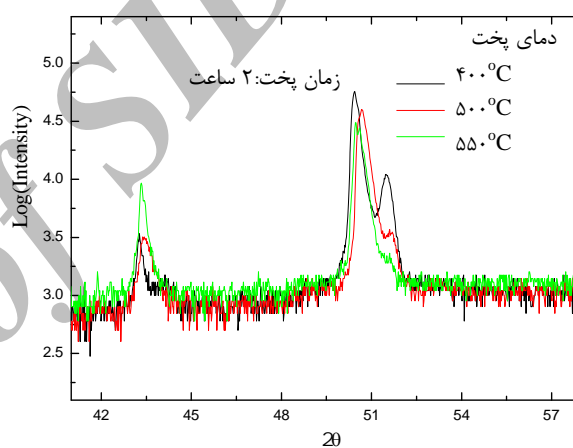
شکل ۳. تصویر SEM (راست) نمونه و آنالیز EDX (چپ) بس لایه‌ای شامل $[\text{Ni-Cu}(6\text{\AA})/\text{Cu}(2\text{\AA})]_{130}$.



شکل ۵. طیفهای XRD نمونه‌های باز پخت شده $[\text{Ni}(6\text{\AA})/\text{Cu}(2\text{\AA})]_{130}$ در دمای یکسان و زمان‌های متفاوت.

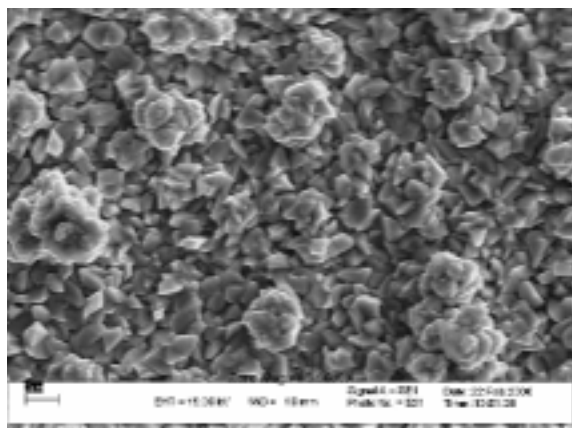
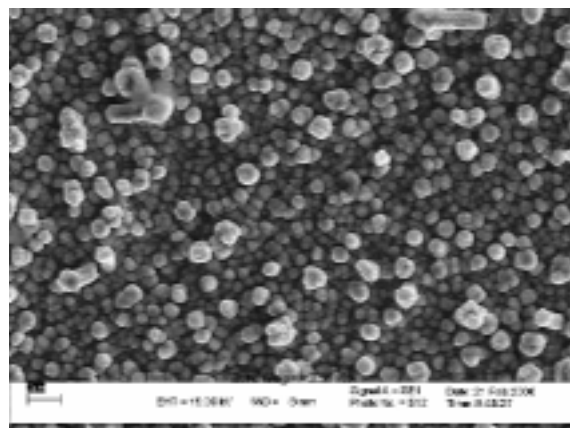
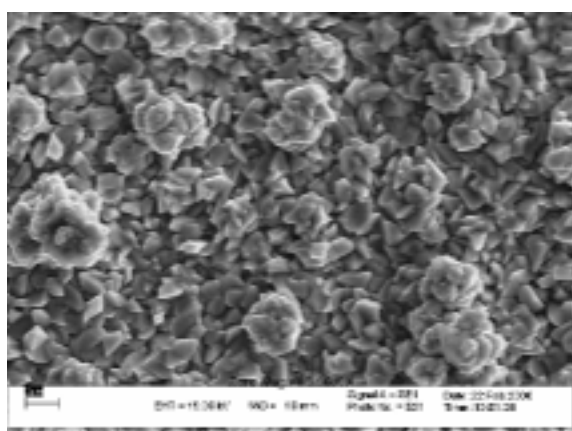
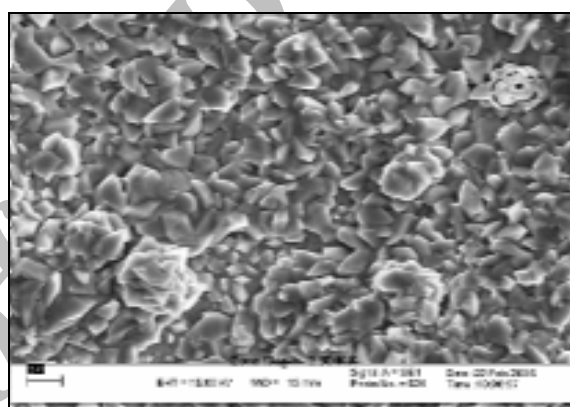
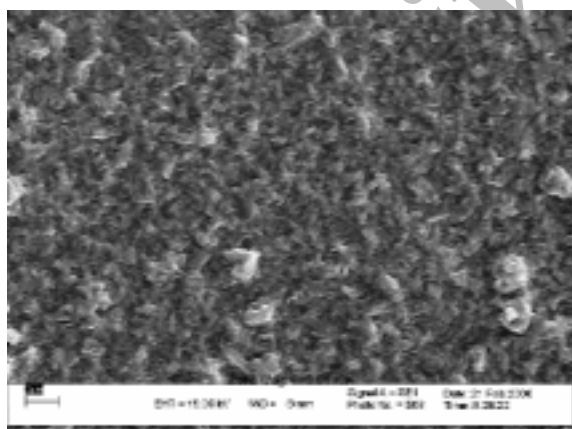
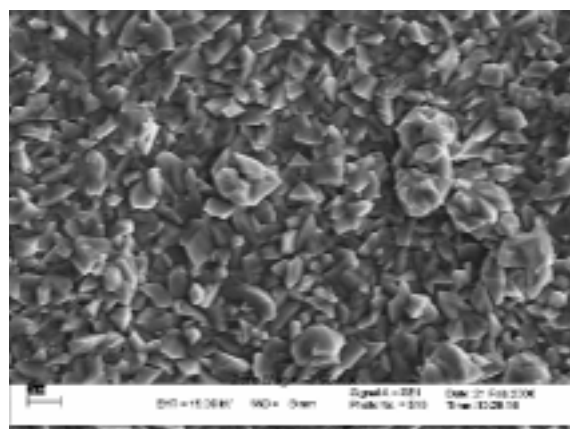
بین لایه‌های مذکور کاهش یافته و ساختار بس لایه‌ای به ساختار آلیاژی متمایل می‌شود. بر اساس نمودارهای شکل ۴ در مدت زمان ثابت دو ساعت، حداقل دمای بازپخت که طی آن ساختار بس لایه‌ای به ساختار آلیاژی تبدیل می‌گردد 550°C است. از طرفی با افزایش زمان پخت فرصت بیشتری در اختیار فرایند پخش قرار می‌گیرد، در نتیجه تمایل سیستم برای رسیدن به ساختار آلیاژی بیشتر می‌گردد. این موضوع در نمودارهای شکل ۵ نشان می‌دهند که اگر بازپخت در دمای ثابت 500°C به مدت ۳ ساعت انجام پذیرد ساختار بس لایه مذکور به ساختار آلیاژی نزدیک می‌شود.

پس از عملیات بازپخت در دماها و زمانهای مختلف



شکل ۴. طیفهای XRD نمونه‌های باز پخت شده $[\text{Ni}(6\text{\AA})/\text{Cu}(2\text{\AA})]_{130}$ در زمان یکسان و دماهای متفاوت.

زوج لایه $[\text{Ni}(6\text{\AA})/\text{Cu}(2\text{\AA})]$ با شرایط مشابه رشد داده شدند و سپس تعدادی از آنها در دمای یکسان و زمانهای متفاوت و تعدادی دیگر در زمان یکسان و دماهای مختلف مورد بازپخت قرار گرفتند. شکل‌های ۴ و ۵ طیفهای XRD مربوط به این نمونه‌ها را نشان می‌دهند. از مقایسه این منحنیها نتیجه می‌شود که وقتی دما و زمان پخت بس لایه بالا می‌رود پیکهای اقماری و همچنین پیکهای بس لایه‌ای $\text{ML}(111)$ و $\text{ML}(200)$ رفته رفته حذف می‌گردند و ساختار آلیاژی جایگزین ساختار بس لایه‌ای می‌گردد. زیرا با بالا رفتن دما جنب و جوش اتمها زیادتر شده و در نتیجه اتمهای Ni به سمت لایه مس و اتمهای Cu به سمت لایه نیکل پخش می‌شوند. بنابراین تیزی فصل مشترک

شکل ۷. تصویر SEM نمونه بعد از بازپخت ($t=1h$ و $\theta=50^\circ C$).شکل ۶. تصویر SEM نمونه بعد از بازپخت ($t=1h$ و $\theta=40^\circ C$).شکل ۹. تصویر SEM نمونه بعد از بازپخت ($t=1h$ و $\theta=50^\circ C$).شکل ۸. تصویر SEM نمونه بعد از بازپخت ($t=1h$ و $\theta=55^\circ C$).شکل ۱۱. تصویر SEM نمونه بعد از بازپخت ($t=3h$ و $\theta=50^\circ C$).شکل ۱۰. تصویر SEM نمونه بعد از بازپخت ($t=2h$ و $\theta=50^\circ C$).

با افزایش دما در هم‌رفتگی دانه‌ها بیشتر، اندازه دانه‌ها بزرگتر و مرز دانه‌ها افزایش چشمگیری می‌یابند که در نتیجه آن سطح فیلم یکنواختتر می‌شود.

همچنین شکلهای ۹، ۱۰ و ۱۱ تصاویر SEM مربوط به

ریخت‌شناسی سطح این نمونه‌ها نیز توسط SEM مورد مطالعه قرار گرفت. شکلهای ۶، ۷ و ۸ تصاویر SEM مربوط به نمونه‌هایی که در زمان یکسان (یک ساعت) و دماهای متفاوت بازپخت شده‌اند را نشان می‌دهند. این تصاویر نشان می‌دهند که

بازپخت توسط SEM مشخص شد که سطح نمونه‌ها از یکنواختی کاملی برخوردار نیست و متوسط اندازه دانه‌ها 300nm تعیین گردید. از نتایج آنالیز EDX نمونه‌ها مشخص گردید که در صد وزنی اتمهای Ni و Cu موجود در زوج لایه‌ها نسبت به مقدار اسمی آنها کمتر است. این اختلاف با توجه به صد در صد نبودن بهره جریان قابل انتظار بود.

از طیف XRD نمونه‌ها بعد از بازپخت مشخص شد که اگر بس لایه‌ها در دمای 550°C و در مدت ۲ ساعت و یا در دمای 500°C به مدت ۳ ساعت باز پخت شوند، شدت پیکهای اقماری و بس لایه‌ای تقریباً از بین می‌رود و ساختار بس لایه‌ای به ساختار آلیاژی تبدیل می‌شود. از بررسی سطح نمونه‌ها بعد از بازپخت توسط SEM مشاهده شد که در دمای ثابت با افزایش زمان بازپخت و همچنین در زمان ثابت با افزایش دما در هم‌رفتگی دانه‌ها افزایش قابل توجهی می‌یابد و در نتیجه سطح فیلمها یکنواختتر می‌شود.

سطح همین نمونه را بعد از بازپخت در دمای یکسان (500°C) و زمانهای مختلف نشان می‌دهند. از مقایسه این تصاویر با یکدیگر نیز همان گونه که انتظار می‌رفت در دمای ثابت با افزایش زمان بازپخت نیز در هم‌رفتگی دانه‌ها افزایش قابل توجهی یافته و مرزدانه‌ها تقریباً از بین رفته و در نتیجه سطح فیلم از یکنواختی بهتری برخوردار خواهد شد.

۴. نتیجه‌گیری

بس لایه‌های فلزی Ni-Cu/Cu بر روی زیرلایه‌های Cu با بافت قوی (100) به روش الکتروانباشت تهیه گردیدند. نانساختار این نمونه‌ها قبل و بعد از بازپخت توسط دستگاه XRD و میکروسکپ SEM مورد مطالعه و بررسی قرار گرفت. قله‌های اقماری در طیف XRD نمونه‌ها قبل از بازپخت ساختار ابرشبه‌ای فیلمها تأیید نمود. تبعیت ساختار این بس لایه‌ها از ساختار شبکه‌ای (100) fcc زیر لایه خود رشد روآرستی فیلمها را بیان نمود. از بررسی ریخت شناسی سطح نمونه‌ها قبل از

مراجع

1. W Schwarzacher, D S Lashmore, *IEEE Trans. Magn.*, **32** (1996)3133.
2. R Mishra and R Balasubramaniam, *Corrosion Science*, **46** (2004)3019.
3. M Paunovic and M Schlesinger, *Fundamentals of Electrochemical Deposition*, Wiley, New York, (1998).
4. M Alper, K Attenborough, R Hart, S J Lane, D S Lashmore, C Younes, W Schwarzacher, *Appl. Phys. Lett.*, **63** (1993)2144.
5. S Roy, M Matlosz, D Landlot, *J. Electrochem. Soc.*, **141** (1994)1509.
6. D S Lashmore, M P Dariel, *J. Electrochem. Soc.*, **135** (1988)1218.
7. D S Lashmore, R R Oberle, L H Bennet, L J Swartzendruber, U Atzmony, M P Dariel, L Romankiw, *Proc. Symp. Magnetic Mats., Processes and Divices*, Electrochem. Soc., **90-8** (1990) 347.
8. I Kazeminezhad, H B Blythe, W Schwarzacher, *Appl. Phys. Lett.*, **78** (2001)1014.
9. J P Srivastava, *Elements of Solid State Physics*, New Delhi, (2001) 11001.
10. A Cziraki, I Gerocs, B Fogarassy, B Arnold, M Reibold, K Wetzig, E Tothkadar, I Bakonyi, *Zeitschrift Fur Metallkunde*, **88(10)** (1997)781.
11. Lifshin E edit., *X-ray Characterization of Materials*, Wiley-VCH (1999).