بررسی جدایش و انباشت سطحی مس در لایه های نانومتری (Ni/Cu/Si(100) حین لایه نشانی و عملیات حرارتی

رضا رسولی، محمد مهدی احدیان و اعظم ایرجی زاد دانشکاره فیزیک، دانشگاه صنعتی شریف پژوهشکاره علوم و فناوری نانو، دانشگاه صنعتی شریف

چکیدہ

در این مقاله انباشت سطح ی زیرلایه مس حین لایه نشانی نیکل و نیز در حین عملیات حرارتی در سیستم (Ni/Cu/Si(100 مورد بررسی قرار گرفته است. به منظور بررسی سطح در مقیاس نانومتری از روش طیف نگاری XPS استفاده گردید. با استفاده از میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM) کیفیت لایهها و زبری سطح بررسی شرد و با اندازه گیری زاویه تماسی قطرات میکرولیتری آب، انرژی سطحی نمونه ها مقایسه گردیدند. نتایج نشان می دهد انباشت سطحی مس حین لایه نشانی با افزایش ضخامت لایه نیکل در محدوده ۳m ۲-۲ کاهش یافته و در ضخامت بیش از ۳m ۴، مس بر روی سطح مشاهده نمی گردد. تحلیل نتایج به روش Tougaard و همچنین استفاده از شدت نسبی قله ها نشان می دهد که مس انباشته شده به صورت یکنواختی با ضخامت تک لایه اتمی بر روی سطح قرار گرفته است. آزمایش زاویه تماسی مشخص می نماید که با کاهش ضخامت لایه نیکل، انرژی سطحی نمونه ها کاهش یافته و به انرژی سطحی مس نزدیک می شود. تحلیل Tougaard مشخص می نماید که با کاهش ضخامت لایه نیکل، انرژی سطحی نمونه ها مس انباشته شده افزایش یافته و به صورت جزایر سه بعدی درمی آید که این پدیده با نتایج AFM همخوانی دارد.

کلمات کارچی: انباشت سطحی، عمالجات حرار ری، مس، انکل، لا تیاهای نانومتری

Investigation of surface segregation in Ni/Cu/Si(100) nanometer layer during deposition and heat treatment of ultra thin Ni deposit

R. Rasuli, M. M. Ahadian and A. Iraji Zad

Department of Physics, Sharif University of Technology, Institute for Nanoscience and Nanotechnology (INST), Sharif University of Technology

Abstract: Surface segregation, whereby one species tend to preferentially move to free surface, is a hindrance phenomenon in obtaining sharp interfaces in nanometer multilayer. In this work, we studied Cu surface segregation during Ni deposition onto Cu substrate by electron beam evaporation in ultra high vacuum (UHV) and also during heat treatment. X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), Auger electron spectroscopy (AES) and Atomic Force Microscopy (AFM) were used to study the surface in nanometer scale. XPS analysis revealed that the accumulated Cu is uniform over the surface with thickness of one monolayer. By increasing the thickness of Ni deposit, surface segregation decreased and was prevented in thickness of higher than 4 nm. Linear increase of the accumulated Cu was observed by in-situ measurements during heat treatment which is different behavior from micrometer layers. However, when the first accumulated Cu monolayer was completed, the rate of segregation was reduced. In addition, surface energy and surface concentration were computed by measurement of contact angle. Surface energy measurements showed that as the thickness of Ni decreased, surface energy reduced down to the surface energy of Cu.

Keywords: Surface segregation; Heat treatment; Copper; Nickel; Nanometer layer **E-mail of corresponding author (s):** rezarasuli@sharif.ir

مقدمه

چند لایه ای های نازک با ضخامت های نانومتری اهمیت و کاربرد گستردهای در حوزه های مختلف دارند و در این میان سیستم چند لایه ای مرکب از دو تائی Ni/Cu طی دهه گذشته از مهم ترین سیستم های مغناطیسی مورد توجه بوده است [۱]. خواص مغناطیسی نیکل و غیرمغناطیسی مس، چند لایه ای های نیکل- مس را از لحاظ کاربردهای مغناطیسی در Spin Valve و Giant Magneto Resistance (GMR) حائز اهميت می نماید [۳،۲]. در مطالعات اخیر دو لایه ای Ni/Cu، نشان داده شده است که مغناطش لایه نیکل بستگی زیادی به کیفیت سطح آن دارد [۴]. به دلیل نقش مهم فصل مشترک لایهها در خواص ترابر ی الکترونی، پدیدههای نظیر زبری در سطوح و فصل مشترکها، نفوذ مواد در فصل مشترک و پدیده انباشت سطحی (اهمیت می یابند. انباشت سطح ی تغییر غلظت اجزا در چند لایه اتمی سطح است که می تواند منجر به تغییر خواص فیزیکی سطح گردد. بررسی نیکل بر رو ی سطح تک بلور (۱۱۱) Cu در دمای اتاق با استفاده از روش های پراکندگی الکترون های کم انرژی^۱ (LEED) و طیف سنجی الکترون اوژه ^۳ (AES) نشان داده که انباشت سطحی مس در این سیستم رخ مىدهد [٧-١،٥]. همچنين مطالعه انباشت سطح ي مس روی نیکل حین عملیات حرارتی با استفادہ از AES مشخص نموده که این پدیده با عملیات حرارتی تشدید می شود [۸]. در مطالعات قبلی انجام گرفته با استفاده از AES، به دلیل همپوشانی قله های نیکل و مس دقت نتایج مطلوب نيست . همچنين مطالعات انجام گرفته براي عملیات حرارتی در دمای بالایی در حدود ۷۰۰K انجام گرفته که در این شرایط لایه ها در یکدیگر نفوذ کرده و انباشت سطحي فرايند اصلي مورد بررسي نيست . در مقاله

حاضر، انباشت سطحی حین لایه نشانی و نیز حین عملیات حرارینی را با استفاده از طیف نگار ی فوتوالکترونی اشعه ایکس^{*} (XPS) بررسی گردی، که امکان تحلیل دقیق تر سیستم را فراهم می کند. هدف از این مطالعه، مشاهده دقیق تر پدیده انباشت سطح ی و اندازه گیری ضخامت لایه مس انباشته شده و درک ساختار آن است . به این منظور ابتدا لایههای نیکل با ضخامت ۳m ۶–۲ بر روی زیرلایه (UHV)[°] در محفظه خلاء فرا زیاد Cu(300Å)/Si لايەنشانى گردىد . در ادامە انباشت سطحى در حين لايەنشانى در دما ى اتاق مشاھدە و ضخامت لايە مس انباشته شده تعیین گردید. همچنین پس از عملیات حرارتی در محدوده دمایی °C° ۱۸۵–۱۵۰ با استفاده ازتحلیل طیف XPS و شبیه سازی نتایج، تغییرات مقدار مس سطح مورد بررسی قرار گرفت. از تصاویر میکروسکوپ نیرو ی اتمی[°] (AFM) و اندازه گیری زاویه تماسی برای بررسی کامل تر پدیده استفاده گردید.

۲– روش تحقیق

برای لایه نشانی از زیرلایه سیلیکونی صیقل شده با برش (۱۰۰) و آلاییدگی +p و مقاومت ویژه Ωcm ۲۰۱۶ با همواری در حد اتمی استفاده شد . این زیرلایه ها به ترتیب به مدت ده دقیقه در حلال های اتانول و استون در دستگاه اولتراسونیک قرار گرفت تا آلودگی های سطح به حداقل برسد [۹]. برای لایه نشانی از تبخیر به روش باریکه الکترونی استفاده گردید . سیستم لایه نشانی مورد استفاده با مکان جابجایی بوته ها، ساخت لایه های مس و نیکل را بدون نیاز به شکستن خلاء فراهم می نماید. فشار محفظه نجلاء پیش از لایه نشانی آلاین شرایط ابتدا مس با نخامت ۳۰ مت و نرخ ^A/۶ ۳/۰ و سپس لایه نیکل به ضخامت مورد نظر و با نرخ ^A/۶ ۲/۰ لایه نشانی گرد ید.

⁴ X-ray Photo Electron Spectroscopy

⁵ Ultra High Vacuum

⁶ Atomic Force Microscopy

¹ Surface Segregation

² Low Energy Electron Diffraction

³ Auger Electron Spectroscopy



شکل۱− طیف XPS نمونه (XPS/Cu(300Å)/Si(100) شکل۱− طیف XPS بلافاصله پس از ساخت در دمای اتاق و بعد از عملیات حرارتی در دمای ℃ 100 به مدت ۲ ساعت.

استفاده برای این سیستم استفاده شد. در روش اول فرض شد لایه مس به صورت پیوسته بر روی نیکل قرار گرفته است. با این فرض برای ضخامت لایه مس انباشته شده [۱۰،۱۱]:

 $d = \lambda_{cu} \cos\theta \ln(1 + R/R_0)$ معادله (۱) که: $^{\infty}$ $R_{0}=$ I_{Cu}/I_{Ni} I_{Ni} که: $^{\infty}$ $R_{0}=$ I_{Cu}^{∞}/I_{Ni} شدت قله های XPS مورد بررسی است)، λ میانگین پويش آزاد الكترون و heta زاويه خروج الكترون نسبت به خط عمود بر سطح اس ت. به این منظور از قله هایی با انرژی پیوندی ۹۳۲ eV و ۹۵۳ eV برای مس و ۸۵۴ eV و ۸۷۰eV برای نیکل استفاده گردید (شکل(۲)). با فرض λ برابر ۸۰Å، ضخامت مس انباشته شده بر روی سطح لایه نیکل (با ضخامت ۲ m) در حدود ۸ ۲ محاسبه می گردد. در روش دوم با بررسی الکترون های زمینه در انرژی بالاتر از قله XPS به روش Tougaard، توزیع عناصر بر حسب عمق مشخص گردید. اگر عمق گسیل فوتوالکترون زياد باشد، احتمال برخورد ناكشسان بيشتر شده و فوتوالکترون های رسیده به سطح به احتمال بیشتری انرژی خود را از دست می دهند و در زمینه قله XPS قرار می گیرند [۱۲]. بنابراین اگر ماده ای فقط بر روی سطح باشد، قله مربوطه پس زمینه نخواهد داشت . ویژگی روش Tougaard قابلیت تعیین عناصر مورد نظر در نزدیکی

بلافاصله نمونه ها بدون اینکه در معرض هوا قرار گیرد از محفظه لایه نشانی به محل آنالیز منتقل و بر روی آنها طیفسنجی XPS انجام گرفت. برای اندازه گیری انرژی الکترونهای ساطع شده از سطح از تحلیل گر 'CHA و برای اشعه ایکس از آند آلومینیوم استفاده شد . پس از ساخت و بررسی نمونه ها، عملیات حرارتی در داخل محفظه UHV در محدوده دمایی C۱۸۵°- ۱۵۰ با استفاده از بمباران الکترونی از پشت نمونه ها انجام گرفت و دمای نمونهها در حین عملیات حرارتی با استفاده از ترموکوپل كرومل- ألومل اندازه گيري شد. تغييرات عناصر موجود بر سطح با انجام آزمایش XPS به طور پیوسته در حین عملیات حرارتی بر حسب زمان اندازه گیری شد . برای تحلیل نتایج از نرم افزارهای SDP و Quases استفاده گردید. به منظور اندازه گیری ناهمواری سطح، آزمایش AFM بر روی نمونه های خارج شده از محفظه UHV با دستگاه Veeco مدل CP Research در مد تماسی در اتمسفر هوا انجام گرفت . انرژی سطحی نیز به روش اندازهگیری زاویه تماسی قطرات یک میکرولیتری آب مقطر بدون يون با دستگاه شركت Dataphysics مدل ACA50 اندازهگیری شد.

۳- نتایج و بحث
روش XPS اطلاعات ارزشمندی برای تعیین عناصر سطح
تا ضخامت چند نانومتر م یدهد . نتایج XPS نمونه
تا ضخامت چند نانومتر م یدهد . نتایج XPS نمونه (100)/Cu(300Å)/Si(100)
دمای اتاق در شکل شماره (۱) نشان میدهد که نیکل به مقدار زیاد و مس به مقدار کم بر روی سطح وجود دارد .
مقدار زیاد و مس به مقدار کم بر روی سطح وجود دارد .
مقدار زیاد و مس به مقدار کم بر روی سطح وجود دارد .
مقدار زیاد و مس به مقدار کم بر روی سطح وجود دارد .
مقدار زیاد و مس به مقدار کم بر روی سطح وجود دارد .
مقدار زیاد و مس به مقدار کم بر روی سطح وجود دارد .
مقدار زیاد و مس به مقدار کم بر روی سطح وجود دارد .

^{1.}Centric Hemispherical Analyzer



شکل ۲- طیف XPS نمونه (100)/Si (300Å)/Si با استفاده از بلافاصله پس از ساخت که به روش Tougaard با استفاده از قلههای مس خالص (در ۹۳۲eV و ۹۵۴ eV) و نیکل خالص (در ۸۷۰eV و ۸۵۴eV) مدلسازی شده است.

سطح و انتخاب مناسب ترین مدل برای نحوه قرارگیری عناصر نسبت به یکدیگر است . نتایج آنالیز داده های XPS به روش Tougaard نشان داد لایه ای از مس به ضخامت ۲Å بر روی نیکل (با ضخامت ۲ m) انباشته شده است. شکل (۲) قلههای مورد آنالیز نمونه و قله های عناصر مس و نیکل خالص را نشان می دهد. در مجموع تحلیل اطلاعات XPS به دو روش فوق نشان داد مس به صورت لایه یکنواختی بر روی سطح انباشته شده و ضخامت این لايه در حدود Å ۲ يعني در حد يک تک لايه اتمي مس است. نتایج روش Tougaard با توجه به اینکه مدل های مختلف را مورد بررسی قرار می دهد، فرض مورد استفاده در روش اول را نیز تأیید می نماید. همچنین نتایج نشان داد با افزايش ضخامت لايه نيكل، ميزان انباشت سطحي مس کاهش یافته و در ضخامت نیکل بیش از ۴ nm دیگر مس بر روی سطح مشاهده نمیشود. با توجه به اینکه تفاوت انرژی سطحی مواد عامل اصلی پدیده انباشت سطحی است، اندازه گیری مستقیم آن در شناخت یدیده حائز اهمیت است . با اندازه گیری زاویه تماسی میکروقطرات آب، انرژی سطحی نمونه ها در ضخامتهای مختلف نیکل با استفاده از رابطه یانگ



شکل ۳– نمودار انرژی سطحی نمونه برحسب ضخامت لایه نیکل که با اندازهگیری زاویه تماسی محاسبه شده است.

در داخل Ni(20Å)/Cu(300Å)/Si حرارتي نمونه محفظه UHV، انباشت مس بر روی نیکل افزایش می یابد. در نمونه Ni(60Å)/Cu/Si که ابتدا مس بر روی سطح وجود ندارد، عملیات حرارتی در دمای [°]C ۱۸۵ موجب می شود قله های مس در طیف ظاهر شده و شدت آن با ادامه عملیات حرارتی افزایش یابد (شکل (۴)). در همه نمونهها ابتدا ميزا ن مس به صورت خطى افزايش يافته و سپس و سپس به حد اشباع رسید. شکل (۵) تغییر مس و نیکل سطح برحسب زمان را برای نمونه Ni(20Å)/Cu/Si نشان می دهد و مشخص می کند که درصد مس از ۸٪ به حدود ۲۰٪ پس از عملیات حرارتی افزایش یافته است ۲۰ مدلسازی نتایج به روش Tougaard نشان مىدهد با عمليات حرارتي، شكل لايه مس انباشته شده تغییر کرده و به صورت جزایر سه بعدی در می آید. برای تأیید این مسئله به بررسی توپوگرافی لايه ها قبل و بعد از عمليات حرارتي انجام گرفت . شكل (a) تصویر AFM نمونه پیش از عملیات حرارتی و شکل (b) مطح Ni/Cu را پس از عملیات حرارتی نشان مىدهند. نتايج AFM مشخص مىكند با عمليات حرارتى زبرى سطح افزايش مىيابد.

محاسبه می گردد:



شکل ۴- طیف XPS نمونه (Ni(60Å)/Cu(300Å)/Si(100 در حین عملیات حرارتی در دمای C ° 1۸۵ در بازه های زمانی ۶۰ دقیقهای. در آغاز عملیات حرارتی (طیف(a)) سیگنال مس مشاهده نمی شود، اما با ادامه عملیات حرارتی درطیف های c ،b و b این قلهها ظاهر شده و شدت می یابند.

۵- جمع بندی

در مجموع با بررسی طیف XPS مشخص می گردد که یک تک لایه مس بر روی نیکل انباشته شده است. در حین لایه نشانی اتم های نیکل نشسته بر سطح دائم در ار تعاش هستند و در طی این ارتعاش دو اتم مجاور امکان تبادل با یکدیگر دارند. وقتی که تبادل با اتم مس صورت می گیرد كمتر بودن انرژي سطح مس موجب كاهش انرژي سطحي می شود و سیستم وضعیت پایدارتری به خود می گیرد[۱۳]. نتایج انرژی سطحی نیز نشان می دهد که انرژی سطحی نمونه بین انرژی سطحی نیکل و مس خالص است. يس از عمليات حرارتي، مس انباشته شده افزايش يافته و به صورت جزیره ای درمی آید. نتایج قبلی نشان داده که رشد نیکل بر روی مس در دمای اتاق به صورت لایه به لايه صورت مي گيرد [٨] و از آنجا كه نرخ لايه نشاني در آزمایش ما Å/s . بوده، می توان گفت رشد لایه نیکل بر روى مس لايه به لايه است . مقايسه تصوير AFM نمونه Ni(60Å)/Cu(300Å)/Si(100) در شکل (a) ۶ با تصوير (C) مربوط به نمونه (Cu(300Å)/Si(100).

نشان میدهد که لایهنشانی نیکل زبری سطح را کاهش داده است. این نتیجه می تواند در توافق با رشد لایه به لایه نیکل باشد. این نحوه رشد اطمینان می دهد که لایه نیکل یکپارچهای از مراحل ابتدایی رشد ایجاد می شود و مس مشاهده شده بر سطح ناشی از نواقص و ناکاملی های لایه نیکل نیست.

سیستم (۱۰۰، Ni/Cu/Si با استفاده از روش های XPS AFM و اندازه گیری زاویه تماسی مطالعه گردید . نتایج XPS نشان می دهد تا ضخامت ۴۰Å نیکل، مس بر روی سطح مشاهده می شود که ناشی از انباشت سطحی مس زیرلایه در حین لایه نشانی است. ضخامت لایه مس انباشته شده به دو روش ارزیابی گردید و مقدار آن برای لایه نیکل با ضخامت سطح میزان مس انباشته شده کاهش می یابد. همچنین با عملیات حرارتی نمونه ها، انباشت سطحی مس



شکل ۵- نمودار درصد مس (a) و نیکل (b) برحسب زمان عملیات حرارتی در د مای C° ۱۵۵ برای نمونه Ni(20Å)/Cu(300Å)/Si. افزایش غلظت مس ابتدا به صورت خطی است و سپس به مقدار اشباع می رسد.

افزایش یافته و میزان مس سطح به مقدار مشخصی میرسد. تحلیل XPS مشخص می کند که پیش از عملیات حرارتی، مس انباشته شده به صورت لایه یکنواختی بر روی سطح قرار می گیرد، در حالی که پس از عملیات حرارتی به صورت جزیره ای ظاهر می شود. نتایج AFM نیز نشان دهنده افزایش زبری سطح بر اثر عملیات حرارتی است. مقایسه انرژی سطحی نمونه ها نشان می دهد که با کاهش ضخامت نیکل، انرژی سطحی کم شده و به انرژی سطحی مس نزدیک می گردد.

مراجع

- 1. Meunier, B. Gilles, M. Verider; *Applied Surf. Sci.* 212–213 (2003) 171.
- B.K. Kuanr, S. Gokhale, M. Vedpathak, A.V. Kuanrk, G. Nimtz; *Appl. Phys.* 33 (2000) 34.



شکل ۶- (a) تصویر AFM سطح AFM (300Å)/Si (100) مسلح نمونه بعد از قبل از عملیات حرارتی، (b) تصویر AFM سطح نمونه بعد از عملیات حرارتی در دمای °C (c) تصویر AFM سطح .Cu(300Å)/Si (100)

- T.H. Westmore, J.E.E. Baglin, V.R. Deline, A.J. Kellock, M.A. Parker, R. Beyers, E.L. Allen; *Material Research Society Sympsium Proceedings* 517 (1998) 13.
- L.V. Pourovskii, N.V. Skorodumova, Yu.Kh. Vekilov, B. Johansson, I.A. *Abrokosov; Surf. Sci.* 439 (1999) 111.
- Ch. Girardeaux, Zs. Tokei, G. Clugnet, A. Rolland; *Applied Surf. Sci.* 162– 163(2000) 208.
- Zs. Tokei, D.L. Beke, J. Bernardini, A. Rolland, *Scripta. Mather*. 39(1998)1127.

b

а

100

Tombros, F. Cubaynes, J. Vac. Sci. Technol. A 22 (2004) 572.

- 11. D. Briggs, M.P. Seah (Eds.); "Practical Surface Analyzing"; John Wiley & Sons; England; 1980 p.185.
- 12. S. Tougaard; J. Vac. Sci. Technol. A 21(2003)1081.
- 13. B.Arnold and J.Aziz; , *Phys. Rev.* B 72 (2005) 195419

CIUN

- Za. Tokei, D.L. Beke, J. Bernardini, A. Rolland; Def. Diff. Forum 156(1998)129.
- Z. Erdelyi, Ch. Girardeaux, Zs. Tokei, D.L. Beke, Cs. Cserhati, A. Rolland, *Surf. Sci.* 496(2002)129.
- 9. M.P. Seah and S.J. Spencer; J. Vac. Sci. *Technol.* A21 (2003) 345.
- 10. C. Vander Marel, M.A. Verheijen, Y. Tamminga. R.H.W. Pijnenburg, N.

www.SID.ir