

ویژگیهای الکتریکی، مکانیکی و اپتیکی فیلمهای نازک نیتريد مس با آلیش تیتانیوم

رحمتی، علی^{۱، ۲}

^۱ گروه فیزیک، دانشکده علوم پایه، دانشگاه ولی عصر رفسنجان

^۲ گروه فیزیک حالت جامد، دانشکده فیزیک، دانشگاه تبریز

چکیده

فیلمهای نازک نیتريد مس با آلیش $(Ti:Cu_3N)Ti$ به روش کندوپاش مگنترونی واکنشی DC با استفاده از یک هدف آلیاژی $Ti_{13}Cu_{87}$ در محیط نیتروژنی خالص بر روی زیرلایه‌های تک‌بلور سیلیکن (۱۱۱)، کوارتز، اسلاید شیشه‌ای و استیل تهیه شدند. این کار به نقش فشار نیتروژن در مشخصه‌های فیلمهای حاصل می‌پردازد. ویژگیهای ساختاری فیلمها با روش پراش پرتو X (XRD) تعیین شد فازهای مشاهده شده ساختار مکعبی Cu_3N با آلیش $(Ti:Cu_3N)Ti$ و ساختار fcc Cu هستند. مقاومت ویژه فیلمها که از اندازه‌گیری پروب چهار سوزنی حاصل شده، به شدت به ساختار و ترکیب شیمیایی فیلمها وابسته است. سختی فیلمها با تست میکروسختی و مرکز اندازه‌گیری شد که به شدت به ترکیب فازی فیلمها بستگی دارد. با استفاده از طیف عبور اپتیکی Vis-NIR به محاسبه ضریب شکست (n)، ضریب خاموشی (k) و ضخامت (d) فیلمها پرداخته شد. از روی طیف جذبی فیلمها در مورد فرایندهای گذارهای نیم رسانایی و مقدار گاف باندی بحث شده است. افزودن تیتانیوم و به دنبال آن نیتروژن افزوده میان شبکه‌ای نقش مهمی در افزایش ثابت شبکه نسبت به Cu_3N فاقد Ti و پهن‌شدگی گاف باندی اپتیکی دارد.

Electrical, Mechanical and Optical Properties of Ti Doped CuN_3 Thin Films

Ali, Rahmati^{1,2}

¹ Department of Physics, Vali-e-Asr University of Rafsanjan, Rafsanjan

² Department of Solid State Physics, Faculty of Physics, University of Tabriz, Tabriz

Abstract

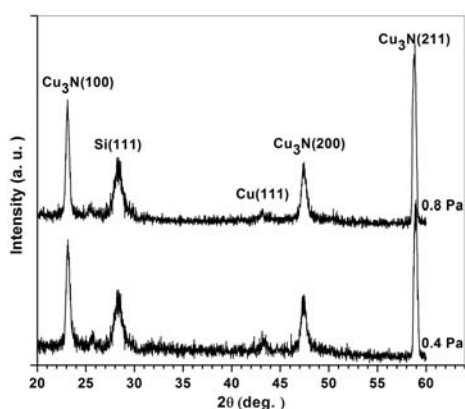
Ti doped Cu_3N ($Ti:Cu_3N$) thin films were deposited on Si(111), quartz, glass slide and stainless steel substrates using a binary $Ti_{13}Cu_{87}$ alloyed target by reactive DC magnetron sputtering at nitrogen ambient. This study provides insight into the importance of nitrogen pressure on the characteristic of the as-deposited $Ti:Cu_3N$ thin films. Structural property of these films is identified by X-ray diffraction (XRD) technique. The observed phases are; cubic structure of Ti doped Cu_3N ($Ti:Cu_3N$) and fcc structure of Cu. The electrical resistivity of the films, deduced from measurement using four-point probe, was depending on films' structure and chemical composition. Films' hardness, measured by Vickers' microhardness test, was strongly depending on films' composition. Refractive index (n), extinction coefficient (k) and Film thickness (d) are calculated using Vis-near IR transmittance. Semiconducting transition process and bandgap value are extracted from absorption coefficient. Ti addition and subsequent excess of interstitial nitrogen (N-rich) result in lattice constant expansion in comparison with Ti free Cu_3N and optical energy gap widening.

مقدمه

توجه زیادی را به خود معطوف کرده است [۱-۲]. Cu_3N ترکیبی است که ترکیب شیمیایی آن به شدت تابع روش و شرایط نهشت است. همینطور ترکیب شیمیایی آن به روش مشخصه‌یابی شیمیایی حساس است. این ماده‌ی شبه‌پایدار در دمای بالاتر از $250^\circ C$ به

فیلمهای نیتريد مس (Cu_3N) بعنوان ماده جالبی در قطعات مختلفی مانند پیوند تونلی اسپینی، حافظه‌های اپتیکی با ظرفیت بالا، نقاط کوانتومی مس و سلولهای خورشیدی ترکیبی آلی- معدنی

Cu_3N فاقد Ti (3.815 \AA ، [۳]) است. ساختار Cu_3N در مرکز سلول واحد دارای جایگاه خالی است [۱]، اتمهای Ti نمی‌توانند در مرکز سلول Cu_3N دارای تناسب‌عنصری قرار گیرند، [۷]. تشکیل جایگاههای تهی از Cu در شبکه Cu_3N که با اتمهای Ti اشغال شده‌اند افزایش در ثابت شبکه [۷] را بخوبی توجیه می‌کند. افزودن Ti در شبکه Cu_3N بعنوان یک بافر عمل می‌کند که منجر به افزایش نیتروژن افزوده در فیلم‌ها می‌گردد که در توافق با این است که تمامی فیلم‌ها دارای فوق تناسب‌عنصری N هستند، [۸]



شکل ۱ دیاگرام XRD لایه‌های Ti-Cu-N نهشتی بر روی زیرلایه Si (۱۱۱) در فشارهای نیتروژنی مختلف، [۷]

جدول ۱- مشخصات تخلیه مگنترونی (پتانسیل هدف کاتدی V_d و جریان تخلیه I_t)، ثابت شبکه (a_0)، و آهنگ نهشت (R) فیلم‌های Ti: Cu_3N در فشارهای نیتروژنی مختلف

P_{N_2} (Pa)	V_d (V)	I_t (mA)	a_0 (\AA)	ρ ($\mu\Omega \cdot \text{cm}$)	R ($\text{\AA}^2 \text{min}^{-1}$)
۰/۴	۴۰۸	۲۰۰	۳/۸۳۰۳	۱۱۰۰	۳/۳۰
۰/۸	۳۸۲	۲۲۰	۳/۸۳۶۲	۷۵۳	۳/۸۴

مقاومت ویژه فیلمها

مقاومت ویژه فیلمها در جدول ۱ آمده است. فیلمها از نظر الکتریکی رفتاری شبه-فلزی دارند. افزودن تیتانیوم به فیلمهای Cu_3N تغییر جدی در مقاومت ویژه آنها ایجاد نمی‌کند. افزودن تیتانیوم منجر به غنی‌شدگی N و تشکیل پیوندهای آویزان حول

Cu و N_2 تجزیه می‌گردد. در سالهای اخیر، رشد فیلم‌های ترکیبی سه‌تایی بر پایه Cu_3N مانند (Pd, Cu)N، (Ti, Cu)N، (Ag, Cu)N گزارش شده‌اند. [۳-۶]

آزمایش و روشها

فیلمهای نازک نیتريد مس با استفاده از کندوپاش مگنترونی واکنشی DC از یک هدف آلیاژی دوتایی $\text{Ti}_{13}\text{Cu}_{87}$ بر روی زیرلایه‌های تک‌بلور سیلیکن (۱۱۱)، کوارتز، اسلاید شیشه‌ای و استیل در اتمسفر خالص نیتروژن و دو فشار ۰/۴ Pa و ۰/۸ Pa نهشته می‌شوند. اتاقک سیستم کندوپاش از طریق پمپهای چرخنده و ترمومولکولی تا فشار 7×10^{-4} Pa تخلیه می‌گردد. توان کندوپاشی، دمای زیرفیلم و فاصله هدف-زیرفیلم به ترتیب در 80 W ، 150°C و $19/5 \text{ cm}$ ثابت می‌شوند.

مشخصه‌یابی ساختاری فیلمها بوسیله پراش سنج پرتو X (Siemens D5000) با تابش $\text{CuK}\alpha$ در مد روبشی 2θ انجام می‌شود. مقاومت ویژه فیلمها از اندازه‌گیری پروب چهار سوزنی حاصل می‌شود. سختی فیلمها با تست میکروسختی ویکرز اندازه‌گیری می‌شود. مطالعه اپتیکی با اندازه‌گیری عبور در بازه طول موجی ۱۱۰۰-۳۰۰ nm با استفاده از طیف‌سنج نوری (Shimadzu, UV 1700 Pharma Spec) در دمای اتاق انجام می‌شود. با استفاده از یک روش مهندسی معکوس ضخامت، قسمت حقیقی و موهومی ضریب شکست فیلمها محاسبه می‌شود. از روی ضریب جذب نوع فرایند گذارهای نیم‌سانایی (مستقیم یا غیر مستقیم) و مقدار انرژی گاف‌باندی در آنها تعیین می‌شود.

نتایج و بحث

ویژگیهای ساختاری

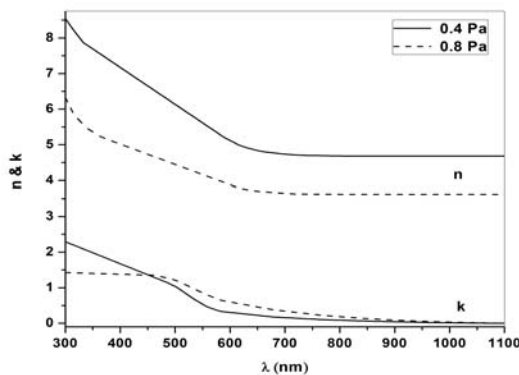
شکل ۱ دیاگرامهای پراش پرتو X فیلمهای Cu_3N با افزودنی Ti ($\text{Ti}:\text{Cu}_3\text{N}$) نهشته‌شده بر روی زیرفیلم سیلیکن (۱۱۱) در دو فشار نیتروژنی مختلف را نشان می‌دهد. فازهای شبه- Cu_3N و Cu ظاهر می‌گردند و هیچگونه بازتابهایی از فازهای تیتانیوم فلزی یا نیتريد تیتانیوم در دیاگرام XRD دیده نمی‌شود. افزودن تیتانیوم به Cu_3N ساختار بلوری فیلم آنرا تغییر نمی‌دهد. ثابت شبکه $\text{Ti}:\text{Cu}_3\text{N}$ (جدول ۱) بزرگتر از مقدار نظری آن برای

ویژگیهای اپتیکی

رهیافتی ساده برای تعیین ثابتهای اپتیکی، که تنها بر اساس اندازهگیری عبور اپتیکی است، وجود دارد. ضریب شکست (n) ، ضریب خاموشی (k) و ضخامت فیلمهای نازک Cu_3N با آرایش Ti بر روی زیرلایه ضخیم کوارتز از دادههای تجربی عبور T^{meas} با استفاده از کد PUMA که توسط بیرگین و همکاران [۱۱] ارائه شد، محاسبه می‌شوند. بیرگین و همکاران نشان دادند که از حل مسئله پیوسته کمترین مربعات زیر با برخی قیدهای فیزیکی

$$\text{Minimize} \int_{\lambda_{\min}}^{\lambda_{\max}} |T(\lambda, s(\lambda), d, n(\lambda), k(\lambda)) - T^{\text{meas}}(\lambda)|^2 d\lambda \quad (2)$$

می‌توان $n(\lambda)$ ، $k(\lambda)$ و d فیلمهای مزبور را بدست آورد. شکلهای ۲ پاشندگی ضریب شکست و ضریب خاموشی بر حسب طول موج در بازه ۱۱۰۰-۳۰۰ nm را نشان می‌دهد.



شکل ۲- پاشندگی ضریب شکست و ضریب خاموشی بر حسب طول موج در فیلمهای $\text{Ti}:\text{Cu}_3\text{N}$ تهیه شده در فشارهای نیتروژنی مختلف

ضریب جذب بصورت $\alpha = 4\pi k/\lambda$ با ضریب خاموشی در ارتباط است. در ناحیه جذب قوی، ضریب جذب با معادله [۱۲]

$$\alpha = A(E - E_g)^p / E \quad (3)$$

داده می‌شود که A ثابتی است که به احتمال گذار بستگی دارد، E_g گاف نواری و p ضریبی است که فرایند جذب اپتیکی را مشخص می‌کند و برای گذارهای مجاز مستقیم و غیرمستقیم به ترتیب ۰/۵ و ۲، برای گذارهای غیر مجاز مستقیم و غیرمستقیم به ترتیب ۱/۵ و ۳ می‌باشد. با انتخاب مقدار p مناسب و رسم منحنی

اتمهای Ti و اتمهای N میان شبکه‌ای می‌گردد که الکترونهای آزاد را به دام می‌اندازد و حفره‌های آزاد در نقش حامل جهش می‌کنند [۸].

سختی

در جدول ۱ قطر لوزی حاصل از اثر فرورونده میکروسختی ویکرز در زیرلایه و زیرلایه به همراه فیلم تحت بارهای مختلف آمده است. برای استخراج میکروسختی ویکرز مربوط به فیلم از رهیافت یونسون و هوگمارک [۹] استفاده می‌شود که از یک مدل سختی ترکیبی، عبارت

$$H_c = H_s + [2c(\frac{t}{d}) - c^2(\frac{t}{d})^2](H_f - H_s) \quad (1)$$

برای سختی فیلم و زیرفیلم (H_c) معرفی می‌شود که H_f و H_s به ترتیب سختی زیرفیلم و فیلم بطور مجزا هستند. t ضخامت فیلم، d قطر لوزی اثر فرورونده و C ثابتی است که به شکل فرورونده بستگی دارد. در کار حاضر، $H_c - H_s$ را برحسب t/d رسم کرده و از برازش منحنی درجه دوم کمیت‌های C و H_f را بدست می‌آوریم که مقادیر H_f در جدول ۱ برای فیلمهای مختلف آورده شده‌اند. میکروسختی فیلمهای Cu و Cu_3N ، به ترتیب در حدود ۱/۷ و ۳/۵ GPa است [۱۰].

جدول ۴ - مشخصات نهشت، ضخامت فیلم، قطر اثر فرورونده، سختی فیلم + زیرفیلم و فیلم به تنهایی

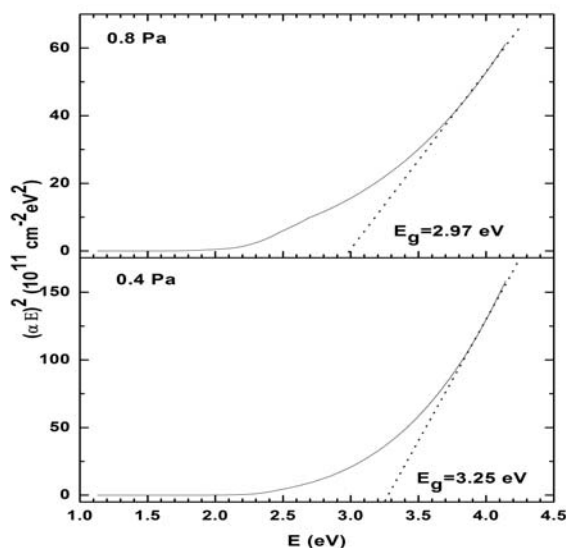
سختی (GPa)	سختی فیلم و زیرلایه (GPa)			قطر اثر d (μm)			ضخامت فیلم (nm)	
	50g	25g	10g	50g	25g	10g		
۲/۵۳	۲/۳۸	۲/۳۴	۲/۸۶	۱۹/۷	۱۴/۱	۸/۱	۰	زیرلایه
۳/۳۱	۳/۸۹	۲/۳۵	۲/۱۳	۱۵/۴۵	۱۴/۰۵	۹/۴۳	۷۹	۰/۴ Pa
۲/۵۸	۲/۵۱	۲/۳۵	۲/۶۵	۱۹/۲۵	۱۴/۱	۸/۴	۹۲	۰/۸ Pa

فیلمهای نازک Ti-Cu-N به روش کندوپاش مگنترونی واکنشی DC با استفاده از یک هدف آلیاژی دوتایی $Ti_{13}Cu_{87}$ در محیط نیتروژنی خالص بر روی زیرلایه‌های تک‌بلور سیلیکن (۱۱۱)، کوارتز، اسلاید شیشه‌ای و استیل تهیه شدند. با جایگزینی آنها Cu و تهی‌جای آن در ساختار Cu_3N با اتمهای Ti، فیلمها بلورینگی خوبی به نمایش می‌گذارند. مقاومت ویژه فیلمها به شدت به ساختار و ترکیب شیمیایی فیلمها وابسته است. سختی فیلمها به ترکیب فازی فیلمها بستگی دارد. ضریب شکست (n)، ضریب خاموشی (k) و ضخامت (d) فیلمها محاسبه شد. از روی طیف جذبی فیلمها در مورد فرایند گذارهای نیم‌رسانایی و مقدار گاف‌باندی بحث شده است. افزودن تیتانیوم منجر به نیتروژن افزوده میان‌شبه‌کامی می‌گردد که نقش مهمی در افزایش ثابت شبکه نسبت به Cu_3N فاقد Ti، توقف رشد دانه‌ها و پهن‌شدگی گاف‌باندی اپتیکی دارد.

مرجع‌ها

- [۱] D. O. Borsa, S. Grachev, D. O. Boerma, *IEEE Trans. Magn.*, **38** (2002) 2709.
- [۲] C. Navio, M. J. Capitan, J. Alvarez, F. Yndurain, R. Miranda, *Phys. Rev. B*, **76** (2007) 085105.
- [۳] A. Rahmati, H. Bidadi, K. Ahmadi, F. Hadian, *J. Coat. Tech. Res.*, **8** (2) (2011) 289.
- [۴] U. Hahn, W. Weber, *Phys. Rev. B*, **53** (1996) 12684
- [۵] X. Fan, Z. Wu, G. Zhang, C. Li, B. Geng, H. Li, P. Yan, *J. Alloys Compds.*, **440** (2006) 254
- [۶] J. F. Pierson, D. Horwat, *Scr. Mater.*, **58** (2008) 568
- [۷] رحمتی، علی؛ " رشد فیلمهای نازک نیتريد مس با آلیايش تیتانیوم با کندوپاش مگنترونی واکنشی: مشخصه‌یابی ساختاری و پیوندهای شیمیایی" نوزدهمین همایش بلورشناسی و کانی‌شناسی ایران، دانشگاه گلستان (گرگان)، ۱۶ و ۱۷ شهریور ۱۳۹۰
- [۸] A. Rahmati, *Vacuum*, **85** (2011) 853.
- [۹] A. M. Korsunsky, M. R. McGurk, S. J. Bull, T. F. Page, *Surface and Coating Technology*, **99** (1998) 171
- [۱۰] J. F. Pierson, *Vacuum* **66**: (2002) 59
- [۱۱] E. G. Birgin, I. Chambouleyron, J. M. Martinez, *J. Comput. Phys.*, 151 (1999) 862.
- [۱۲] J. Patterson, B. Bailey, "Solid-State Physics, Introduction to the theory", 2nd Edition, Springer, 2010.
- [۱۳] A. Peled " Photo-Excited Processes, Diagnostics and Applications Fundamentals and Advanced Topics" Kluwer Academic Publisher, 2003.
- [۱۴] J. Singh, "Optical Properties of Condensed Matter and Applications", John Wiley & Sons Ltd. 2006

$(E\alpha)^{1/p}$ می‌توان از محل تلاقی آن با محور E، انرژی گاف-باندی (E_g) مستقیم را تعیین کرد [۸]. از فرایند برازش بهترین نموداری که بازه وسیعی از داده‌ها را پوشش می‌دهد، نمودار $(\alpha E)^2 - E$ است (شکل ۳). نتایج نشان می‌دهد که گذارهای مجاز مستقیم در فیلم‌های نازک Ti-Cu-N غالب هستند. مقادیر انرژی گاف‌نواری بدست آمده برای Ti-Cu-N بطور قابل توجهی بزرگتر از مقادیر گزارش شده برای Cu_3N فاقد Ti، 1.2- 1.9 eV هستند [۸].



شکل ۱- محاسبه انرژی گاف‌باندی وابستگی آن به فشارهای نیتروژنی مختلف در فشارهای نیتروژنی مختلف

ثابت شبکه بلورکهای $Ti:Cu_3N$ (جدول ۱) و انرژی گاف-نواری آنها دارای مقادیر بزرگتری از مقادیر متناظر خود در فاقد Ti هستند. این رفتارها بطور همزمان بیانگر اثر غنی‌شدگی N در فرایند جذب را نشان می‌دهد که منجر به شکل‌گیری مراکز پذیرنده الکترونی مربوط به نیتروژن افزوده میان‌شبه‌کامی می‌گردد. انرژی گاف‌نواری در فیلم غنی از N بدلیل اثر پرشدگی حفره‌ای در نوار ظرفیت افزایش می‌یابد. این پدیده منجر به تهنگی در لبه نوار ظرفیت سهموی و پهن‌شدگی گاف‌نواری (جابجایی بورشتاین-موس) می‌گردد [۱۴، ۱۳].

نتیجه‌گیری