



ویژگیهای ساختاری، شیمیایی و ریختشناسی فیلمهای نانوبلوری نازک نیترید مس با افزودنی

تيتانيوم

**رحمتی ، علی <sup>۱۰۱</sup>** <sup>ا</sup>گروه فیزیک، دانشکاده علوم پایه، دانشگاه ولی عصر رفسنجان <sup>۲</sup>گروه فیزیک حالت جامد، دانشکاده فیزیک، دانشگاه تبریز

چکیدہ

فیلمهای نازک نیترید مس با افزودنی Ti:Cu<sub>3</sub>N Ti به روش کندوپاش مگترونی واکنشی DC با استفاده از یک هدف آلیاژی دوتایی Ti<sub>13</sub>Cu<sub>87</sub> به روش کندوپاش مگترونی واکنشی bC با استفاده از یک هدف آلیاژی دوتایی Ti<sub>13</sub>Cu<sub>87</sub> در محیط نیتروژنی خالص بر روی زیرلایه های تک بلور سیلیکن ((۱۱) تهیه شدند. این کار به نقش فشار نیتروژن بر مشخصه های فیلم های حاصل می پردازد. آنالیز فازی فیلمها با روش پراش پرتو X(DX) تعیین شد. با جایگزینی اتمهای UD و تهی جاهای آن در ساختار Cu<sub>3</sub>N با اتمهای Ti، فیلمها بلورینگی خوبی به نمایش می گذارند. مدلی بر اساس فرمولبندی های نیمه تجربی پدیده کندوپاش برای پیش بینی نسبت اتمی تیتانیوم به مس در فیلمها ارائه شده است. این نسبت در فیلم ها کمنر از مقدار آن در هدف اولیه است و به مشخصات تخلیه مگترونی بستگی دارد. افزودن تیتانیوم و به دنبال آن نیتروژن افزوده میان شبکه ی نقش مهمی در افزایش ثابت شبکه نسبت به هدف اولیه است و به مشخصات تخلیه مگترونی بستگی دارد. افزودن تیتانیوم و به دنبال آن نیتروژن افزوده میان شبکه ای نقش مهمی در افزایش ثابت شبکه نسبت به

### Structural, Chemical and Morphological Properties of Titanium inserted Copper Nitride Nano-crystalline Thin Films

Ali, Rahmati<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Department of Physics, Faculty of Sciences, Vali-e-Asr University of Rafsanjan, Rafsanjan <sup>r</sup> Department of Solid State Physics, Faculty of Physics, University of Tabriz, Tabriz

#### Abstract

Ti inserted Copper nitride (Ti:Cu<sub>3</sub>N) thin films were deposited on Si(111) substrates using a binary Ti<sub>13</sub>Cu<sub>87</sub> alloyed target by reactive DC magnetron sputtering at nitrogen ambient atmosphere. This study provides insight into the importance of nitrogen pressure on the characteristic of the as-deposited Ti:Cu<sub>3</sub>N thin films. Phase analysis of these films was identified by X-ray diffraction (XRD) technique. The films indicate good crystallinity with Ti substituted Cu sites and vacancies in the Cu<sub>3</sub>N structure. For atomic Ti:Cu ratio prediction in the films, a model has been introduced based on semi-empirical formulation of sputtering. The atomic Ti:Cu ratio is less than that of the original target and it depends on magnetron discharge characteristics. Ti addition and subsequent excess of interstitial nitrogen (N- rich), results in lattice constant expansion in comparison with Ti free Cu<sub>3</sub>N and grain growth suppression.

PACS No.

معدنی توجه زیادی را به خود معطوف کرده اند [5 -1]. Cu3N مادهای است که ترکیب شیمیایی آن به شدت تابع روش و شرایط نهشت می باشد. از طرفی ترکیب شیمیایی آن به روش مشخصه-یابی شیمیایی حساس است. این مادهی شبهپایدار در دمای بالاتر از

فیلمهای نیترید مس (Cu<sub>3</sub>N) بعنوان ماده جالبی در قطعات مختلفی مانند پیوند تونلی اسپینی، حافظههای اپتیکی با ظرفیت بالا، نقاط کوانتومی مس و سلولهای خورشیدی ترکیبی آلی-

www.SID.ir

مقدمه





<sup>°</sup>C <sup>°</sup>C و N و N و N و N تجزیه می گردد. در سالهای اخیر، رشد (Ti, (Pd, Cu)N مانند (Pd, Cu)N)، (Ti, Cu)N فیلمهای ترکیبی سهتایی بر پایه (Ag, Cu)N (Cu)N

در کار حاضر با استفاده از سیستم کندوپاش مگنترونی DC از یک هدف آلیاژی دوتایی Ti<sub>13</sub>Cu<sub>87</sub> در محیط نیتروژن فیلمهایی بر روی زیرلایههای تکبلور سیلیکن (۱۱۱)، کوارتز، اسلاید شیشهای و استیل در دو فشار نیتروژنی 0.4 و 0.8 Pa تهیه شدند. ویژگیهایی ساختاری و شیمیایی مورد مطالعه قرار خواهد گرفت.

## آزمایش و روشها

فیلمهای نازک نیترید مس با استفاده از کندوپاش مگنترونی واکنشی DC از یک هدف آلیاژی دوتایی  $Ti_{13}Cu_{87}$  بر روی زیرلایههای تکبلور سیلیکون (۱۱۱) در اتمسفر خالص نیتروژن و دو فشار 0.4 و R 80 نهشته میشوند. اتاقک سیستم کندوپاش از طریق پمپ های چرخنده و تربومولکولی تا فشار  $Pa^{\dagger}$  9 $^{-1}$  10 × ۲ × ۷ تخلیه می گردد. توان کندوپاشی، دمای زیرلایه و فاصله هدف- زیرلایه به ترتیب در 80 %  $3 \cdot C$  و 10.5 ش میشوند.

X مشخصهیابی ساختاری فیلمها بوسیله پراش سنج پرتو X مشخصهیابی ساختاری فیلمها بوسیله پراش سنج پرتو  $2\theta$  انجام  $\alpha_{\rm opt}$  در مد روبشی  $2\theta$  انجام می شود. بر اساس فرمولبندی های نیمه تجربی پدیده کندوپاش، نسبت اتمی تیتانیوم به مس در فیلم ها پیش بینی می شود. مقدار تراکم N در فیلمها با استفاده از مدلی بر اساس جذب شیمیایی محاسبه می شود.

### نتايج و بحث

شکل ۱ دیاگرامهای پراش پرتو X فیلمهای Cu<sub>3</sub>N با افزودنی Ti ( Ti:Cu<sub>3</sub>N ) نهشته شده بر روی زیرلایه سیلیکون (۱۱۱) در دو فشار نیتروزنی مختلف را نشان میدهد. در فیلمها فاز شبه- Cu<sub>3</sub>N و بازتاب از صفحههای (۱۰۰)، (۲۰۰) و (۲۱۱) متناظر با آن رخ میدهد. همینطور فاز مس نانیتریده و قلههای بازتاب (۱۱۱) آن بطور ضعیف دیده میشوند.

افزودن تیتانیوم به Cu<sub>3</sub>N افزایش در ثابت شبکه آنرا به همراه دارد. ساختار Cu<sub>3</sub>N در مرکز سلول واحد دارای جایگاه خالی است [4 -1]، اتمهای Ti نمیتوانند در مرکز سلول Cu<sub>3</sub>N دارای تناسبعنصری قرار گیرند، [6] تشکیل جایگاه های تهی از Cu در

شبکه Cu<sub>3</sub>N که با اتمهای Ti اشغال شدهاند افزایش در ثابت شبکه [۷] را بخوبی توجیه میکند. افزودن Ti در شبکه Cu<sub>3</sub>N بعنوان یک بافر عمل میکندو منجر به افزایش نیتروژن افزوده در فیلمها می گردد که در توافق با این است که تمامی فیلمها دارای فوق تناسبعنصری N هستند.



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

جدول ۱- مشخصات تخلیه مگنترونی ( پتانسیل هدف کاتدی ۷۵ و جریان تخلیه ۱۴ )، ثابت شبکه (**a**₀) و نسبت اتمی Ti:Cu در فیلمهای Ti:Cu<sub>3</sub>N در فشارهای نیتروژنی . . .

$P_{N2}\left(\mathbf{Pa} ight)$	V <sub>d</sub> (V)	I <sub>t</sub> (mA)	$\mathbf{a}_{0}(\overset{\circ}{A})$	
0.4	408	200	3.8303	
0.8	382	220	3.8362	

ترکیب شیمیایی

نسبت اتمی Ti:Cu بطور تقریبی بوسیله رابطه زیر داده می شود

$$Ti: Cu = \frac{c_b^{Ti}}{1 - c_b^{Ti}} \cdot \frac{Y_{Ti}^{N_2^+}}{Y_{Cu}^{N_2^+}} \left[ 1 - \left( R_N \frac{Y_{Ti}^{N}}{Y_{Cu}^{N}} + \frac{Y_{Ti}^{Ti} + Y_{Cu}^{Cu}}{Y_{Cu}^{Cu} + Y_{Cu}^{Ti}} \right) \frac{A^s}{A^t} \right]$$
(1)

جمله اول مربوط به کندوپاش از هدف و جمله دوم به بازکندوپاش از هدف در اثر ذرات نیتروژن بازتابی (rN) و اتمهای کندوپاشی  $Y_j^i$  رسیده به فیلم می باشد. Ti در سطح هدف است.  $N_j^i$  محصول کندوپاش عنصر آم در اثر بمباران ذرات پرانرژی i م و محصول کندوپاش عنصر آم در اثر بمباران ذرات پرانرژی i م و  $N_2^+$  به ترتیب سطح زیرلایه و هدف می باشد. بمباران با  $N_2^+$ معادل با بمباران با دو یون مجزای  $N^+$  با نصف انرژی در نظر گرفته می شود. محصول کندوپاش دارای وابستگی انرژی و زاویهای بصورت





 $Y(E,\theta) = Y(E).S(\theta)$ 

میباشد که E انرژی ذرات فرودی است. heta زاویه پرش اتم های کندوپاشی نسبت به خط عمود بر سطح هدف است. وابستگی انرژی بوسیله اکشتاین و همکاران [۸] بصورت زیر ارائه داده می شود

$$Y(E) = q s_n^{KrC}(\varepsilon) \frac{\left(\frac{E}{E_{th}} - 1\right)^{\mu}}{\lambda + \left(\frac{E}{E_{th}} - 1\right)^{\mu}} \tag{(7)}$$

که  $\mu$  ،  $E_{
m th}$  ، q و  $\lambda$  پارامترهای وابسته به ماده هدف و یون فرودی هستند که در جدول ۲ آورده شدهاند.  $E_{
m th}$  و  $(\mathcal{E})$  به ترتیب انرژی آستانه برای کندوپاش و توان توقف هستهای می باشند.

توزیع زاویهای اتمهای کندوپاشی بوسیله یامامیورا [۹] به صورت

 $S(\theta) = \cos \theta (1 + \beta \cos^2 \theta)$  (۴) پیشنهاد شد که  $\beta$  پارامتر برازش است. پارامتر برازش به جرم و انرژی بستگی ماده هدف، جرم و انرژی یون بستگی دارد و به صورت

$$\beta = B L n Q - B_{c}$$

$$Q = \frac{M_{c} E}{M_{g} E_{sb}}$$
( $\Delta$ )

بیان میگردد که  $M_g$   $M_t$  و  $E_{sb}$  به ترتیب جرم اتم کندوپاشی، جرم اتم گاز و انرژی بستگی اتم ماده کندوپاشی می باشند (جدول ۲). مقادیر  $B_c$  و  $B_c$  به ترتیب با ۱/۴۸۸ و ۲/۴۴ تقریب زده میشوند [۹]. نسبت اتمی Ti:Cu در وضعیت پرش عمود از معادله ۱ برای فشارهای نیتروژنی 0.4 و 0.8 Pa به ترتیب 0.0658 و 0.0652 محاسبه شده است.

Ti:Cu نسبتهای Ti:Cu به طور کلی کمتر از نسبت Ti:Cu هدف Ti<sub>13</sub>Cu<sub>87</sub> یعنی ۱/۱۵ است. برای تمامی توان های کندوپاشی از معادله ۲ نسبت محصول کندوپاش Ti به Cu به طور تقریبی ۲/۰ محاسبه میشود. همین طور وقتی که Ti در اتمسفر N<sub>2</sub> کندوپاش میشود، محصول کندوپاش کاهش مییابد زیرا بخش Ti از سطح هدف نیتریده میشود. این اثر برای Cu ضعیف تر است زیرا نیتریده کردن Cu به علت پیوند ضعیف تر N -Cu از نیتریده کردن Ti مشکل تر است. بعد از گذشت زمانی از شروع کندوپاش نسبت اتمی Ti:Cu بر سطح هدف به یک مقدار تعادلی می سد به نحوی که محصول کندوپاش دو ماده کمتر از نسبت آنها در هدف اولیه می گردد. بنابراین، اختلاف در ترکیب شیمیایی هدف و فیلم-های حاصل ناشی از اختلاف در فاصله پرواز، سینیتیک نیتریده

شدن، توزیع زاویهای مؤلفههای کندوپاشی و آهنگهای جذب متفاوت برسطح فیلم است.

جدول ۲ پارامترهای وابسته به عنصر هدف در اثر بمباران ذرات پرانرژی N و

		درات بازتابی					
Incident ion or atom	Target atom	λ	q	μ	E <sub>th</sub> (eV)	E <sub>sb</sub> (eV)	
Ν	Ti	0.2321	1.8168	2.0297	16.5403	4.89	
Ν	Cu	0.1595	3.4102	2.1567	15.6567	3.52	
Ti	Ti	0.3217	4.9010	1.6929	24.356	4.89	
Cu	Cu	2.6044	14.5469	2.5577	10.7777	3.52	
Ti	Cu	-	-	-	34.12	3.52	
Cu	Ti	-	-	-	17.29	4.89	

در فیلمهای نهشتی Ti،Ti:Cu<sub>3</sub>N میتواند اتمهای N را با تشکیل مستقیم پیوند شیمیایی Ti - N و یا با افزایش حل پذیری N در شبکه Cu<sub>3</sub>N جذب کند. ما در اینجا تنها حالت اول را در نظر می-گیریم. مقدار N جذب شده با تشکیل پیوند شیمیایی به صورت [6]

$$= c \sum_{i} k_{i} x_{i}$$

فرض میشود که Cu<sub>3</sub>N عداد نسبی اتمهای Cu در شبکه Cu<sub>3</sub>N و برابر V(3) است. Cu, Ti و i و i ثابت بدون بعدی است که بیانگر تعداد متوسط اتمهای N است که بطور شیمیایی به هراتم i مقید شدهاند. x کسر مولی اتم i است. در شبکه Cu<sub>3</sub>N به ازای هر اتم شدهاند. x کسر مولی اتم i است. در شبکه Cu<sub>3</sub>N به ازای هر اتم N تعداد ۳ اتم Cu وجود دارد یعنی  $\frac{1}{3}$  =  $k_{Cu}$ . یک اتم Ti سه اتم N را جذب می کند (ظرفیت سه گانه). جایگزینی یک اتم N افزوده یک اتم Ti در شبکه Cu<sub>3</sub>N منجر به همراهی سه اتم N افزوده می گردد. تراکم نسبی N در بلورک های ۳۷,۳۴ درصد با این فشارهای ۶٫۰ و A Pa به ترتیب ۳۷,۳۴ و ۳۷,۳۴ درصد با این مدل ساده برآورد می شود در حالی که تراکم N در فیلمهای نازک دارای تناسب عنصری Cu<sub>3</sub>N عاری از Ti، ۲۵ درصد است. این برآورد ساده نشان می دهد این فیلم ها از نظر تراکم N دارای فوق تناسب عنصری هستند.

### ریختشناسی (مورفولوژی)

تصاویر SEM فیلمهای Ti:Cu<sub>3</sub>N در شکل ۳ آمده است. فیلم ها دارای ساختار دانهای با مرزهای مشخص هستند. فیلم ها متراکم و دارای سطح زبری هستند. میتوان گفت با افزایش فشار نیتروژن

دانهبندی فیلم ریزتر می گردد زیرا رسوب آن در اطراف دانهها رشد انها را متوقف می کند.





مرجعها

[1] D. O. Borsa, S. Grachev, D. O. Boerma, *IEEE Trans. Magn.* **38** (2002) 2709

[2]M. Asano, K. Umeda, A. Tasaki, Japan. J. Appl. Phys. 29 (1990) 1985

[3]T. Maruyama, T. Morishita, Appl. Phys. Lett. 69 (1996) 890

[4]T. Nosaka, M. Yoshitake, A. Okamoto, S. Ogawa, Y. Nakayama, *Appl. Surf. Sci.* **169** (2001) 358

[5]C. Navio, M. J. Capitan, J. Alvarez, F. Yndurain, R. Miranda, *Phys. Rev. B* **76** (2007) 085105

[6]A. Rahmati, H. Bidadi, K. Ahmadi, F. Hadian, J. Coat. Tech. Res 8 (2) (2011) 289

[۷]رحمتی، علی؛ " رشد فیلمهای نازک نیترید مس با آلایش تیتانیوم با

کندوپاش مگنترونی واکنشی: مشخصهیابی ساختاری و پیوندهای شیمیایی»

نوزدهمین همایش بلورشناسی و کانیشناسی ایران، دانشگاه گلستان (گرگان)، ۱۶ و ۱۷ شهریور ۱۳۹۰

[8]R. Behrisch, W. Eckstein, "Sputtering by Particle Bombardment, Experiments and Computer Calculations from Threshold to MeV Energies", Spriger 2007

[9]Y. Yamamura, T. Takiguchi, M. Ishida, Radiat. Eff. Defects Solids 118 (1991) 237





شکل ۳- ریخت فیلمهای Ti:Cu<sub>3</sub>N در فشارهای نیتروژنی (a) 0.4 و (b ، ۸ Pa (b)



#### نتيجهگيرى

فیلمهای نازک Cu<sub>3</sub>N با آلایش Ti (Cu<sub>3</sub>N) به روش کندوپاش مگنترونی واکنشی DC با استفاده از یک هدف آلیاژی دوتایی Ti<sub>13</sub>Cu<sub>87</sub> در محیط نیتروژنی خالص بر روی زیرلایههای تکبلور سیلیکون (۱۱۱) تهیه شدند. این کار به نقش فشار نیتروژن در مشخصههای فیلمهای حاصل میپردازد.

با جایگزینی اتمها Cu و تهیجاهای آن در ساختار Cu با اتمهای Ti، فیلمها بلورینگی خوبی به نمایش میگذارند. نسبت اتمی تیتانیوم به مس در فیلمها کمتر از مقدار آن در هدف اولیه است و به مشخصات تخلیه مگنترونی بستگی دارد. افزودن Ti باعث افزایش حضور نیتروژن در فیلمها و توقف رشد دانهها می-گردد.

