مقاله نامه ششمین کنفرانس ملّی خلأ ایران
دانشگاه شهید چمران اهواز
۱۶ و ۱۷ بهمن ماه ۱۳۹۲

ویژگیهای ساختاری، شیمیایی و ریخت‌شناسی فیلمهای نانوبلوری نازک نیترید مس با افزودنی 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 نیترید مس با افزودنی Ti ($Ti:Cu_3N$) 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) تهیه شدند. این کار به نقش فشار نیتروژن بر مشخصه‌های فیلم های حاصل می‌پردازد. آنالیز فازی فیلمها با روش پراش پرتو X (XRD) تعیین شد. با جایگزینی اتمهای Cu و تهی‌جاهای آن در ساختار Cu_3N با اتمهای Ti، فیلمها بلورینگی خوبی به نمایش می‌گذارند. مدلی بر اساس فرمولبندی های نیمه‌تجربی پاشیده کندوپاش برای پیش‌بینی نسبت اتمی تیتانیوم به مس در فیلمها ارائه شده است. این نسبت در فیلم ها کمتر از مقدار آن در هدف اولیه است و به مشخصات تخلیه مگنترونی بستگی دارد. افزودن تیتانیوم و به دنبال آن نیتروژن افزوده میان‌شبکه‌ای نقش مهمی در افزایش ثابت شبکه نسبت به Cu_3N فاقد Ti و توقف رشد دانه‌ها دارد.

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

Ali, Rahmati[1]

[1] *Department of Physics, Faculty of Sciences, Vali-e-Asr University of Rafsanjan, Rafsanjan*
[۲] *Department of Solid State Physics, Faculty of Physics, University of Tabriz, Tabriz*

Abstract

Ti inserted Copper nitride ($Ti:Cu_3N$) thin films were deposited on Si(111) substrates using a binary $Ti_{13}Cu_{87}$ 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 $Ti:Cu_3N$ 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_3N 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_3N and grain growth suppression.

PACS No.

مقدمه

فیلمهای نیترید 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 توجه زیادی را به خود معطوف کرده اند [1- 5]. 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

Archive of SID
www.SID.ir

$^{\circ}C$ ۲۵۰ به 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. [9 -6].

در کار حاضر با استفاده از سیستم کندوپاش مگنترونی DC از یک هدف آلیاژی دوتایی $Ti_{13}Cu_{87}$ 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

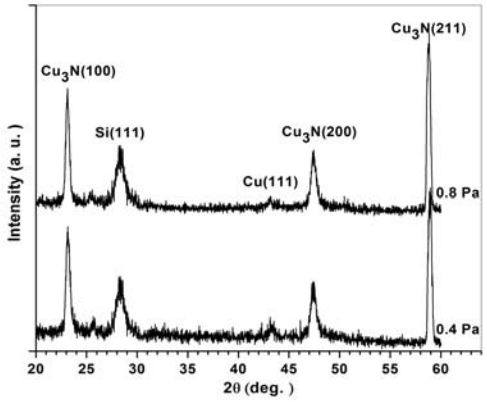
فیلمهای نازک نیترید مس با استفاده از کندوپاش مگنترونی واکنشی DC از یک هدف آلیاژی دوتایی $Ti_{13}Cu_{87}$ بر روی زیرلایه‌های تک‌بلور سیلیکون (۱۱۱) در اتمسفر خالص نیتروژن و دو فشار 0.4 و 0.8 Pa نهشته می‌شوند. اتاقک سیستم کندوپاش از طریق پمپ های چرخنده و تربومولکولی تا فشار $Pa^{-۴}$ ۱۰ × ۷ تخلیه می‌گردد. توان کندوپاشی، دمای زیرلایه و فاصله هدف- زیرلایه به ترتیب در 80 W ، $^{\circ}C$ ۱۵۰ و 19.5 cm ثابت می‌شوند.

مشخصه‌یابی ساختاری فیلمها بوسیله پراش‌سنج پرتو X (Siemens D5000) با تابش $CuK\alpha$ در مد روبشی 2θ انجام می‌شود. بر اساس فرمولبندی های نیمه‌تجربی پدیده کندوپاش، نسبت اتمی تیتانیوم به مس در فیلم ها پیش‌بینی می‌شود. مقدار تراکم N در فیلمها با استفاده از مدلی بر اساس جذب شیمیایی محاسبه می‌شود.

نتایج و بحث

شکل ۱ دیاگرامهای پراش پرتو X فیلم‌های Cu_3N با افزودنی Ti ($Ti:Cu_3N$) نهشته شده بر روی زیرلایه سیلیکون (۱۱۱) در دو فشار نیتروزنی مختلف را نشان می‌دهد. در فیلمها فاز شبه- Cu_3N 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_3N افزایش در ثابت شبکه آنرا به همراه دارد. ساختار Cu_3N در مرکز سلول واحد دارای جایگاه خالی است [4 -1]، اتمهای Ti نمی‌توانند در مرکز سلول Cu_3N دارای تناسب‌عنصری قرار گیرند، [6] تشکیل جایگاه های 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 می‌کندو منجر به افزایش نیتروژن افزوده در فیلم‌ها می‌گردد 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 V_d و جریان تخلیه I_t)، ثابت شبکه (a_0) و نسبت اتمی Ti:Cu در فیلمهای $Ti:Cu_3N$ در فشارهای نیتروژنی مختلف

P_{N2} (Pa)	V_d (V)	I_t (mA)	a_0 ($\mathring{A}$)
0.4	408	200	3.8303
0.8	382	220	3.8362

ترکیب شیمیایی

نسبت اتمی Ti:Cu بطور تقریبی بوسیله رابطه زیر داده می‌شود

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

جمله اول مربوط به کندوپاش از هدف و جمله دوم به بازکندوپاش از هدف در اثر ذرات نیتروژن بازتابی (rN) و اتمهای کندوپاشی رسیده به فیلم می باشد. c_b^{Ti} غلظت Ti در سطح هدف است. Y_j^i محصول کندوپاش عنصر jام در اثر بمباران ذرات پرانرژی i ام و A^s و A^t به ترتیب سطح زیرلایه و هدف می باشد. بمباران با N_2^+ معادل با بمباران با دو یون مجزای N^+ با نصف انرژی در نظرگرفته می شود. محصول کندوپاش دارای وابستگی انرژی و زاویه‌ای بصورت

Archive of SID
www.SID.ir

$$Y(E,\theta) = Y(E).S(\theta) \quad (2)$$

می‌باشد که E انرژی ذرات فرودی است. θ 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

$$Y(E) = qs_n^{KrC}(\varepsilon)\frac{(\frac{E}{E_{th}}-1)^{\mu}}{\lambda+(\frac{E}{E_{th}}-1)^{\mu}} \quad (۳)$$

که q، E_{th} ، μ و λ پارامترهای وابسته به ماده هدف و یون فرودی هستند که در جدول ۲ آورده شده‌اند. E_{th} و $s_n^{KrC}(\varepsilon)$ به ترتیب انرژی آستانه برای کندوپاش و توان توقف هسته‌ای می باشند.

توزیع زاویه‌ای اتمهای کندوپاشی بوسیله یامامیورا [۹] به صورت

$$S(\theta) = Cos\theta(1+\beta Cos^2\theta) \quad (۴)$$

پیشنهاد شد که β پارامتر برازش است. پارامتر برازش به جرم و انرژی بستگی ماده هدف، جرم و انرژی یون بستگی دارد و به صورت

$$\beta = BLnQ - B_c \qquad Q = \frac{M_t E}{M_g E_{sb}} \quad (۵)$$

بیان می‌گردد که M_t، M_g و E_{sb} به ترتیب جرم اتم کندوپاشی، جرم اتم گاز و انرژی بستگی اتم ماده کندوپاشی می باشند (جدول ۲). مقادیر B و B_c به ترتیب با ۰/۴۸۸ 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.

نسبتهای Ti:Cu به طور کلی کمتر از نسبت Ti:Cu هدف $Ti_{13}Cu_{87}$ یعنی ۰/۱۵ است. برای تمامی توان های کندوپاشی از معادله ۲ نسبت محصول کندوپاش Ti به Cu به طور تقریبی ۰/۶ محاسبه می‌شود. همین طور وقتی که Ti در اتمسفر N_2 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 Cu- N 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 می‌رسد به نحوی که محصول کندوپاش دو ماده کمتر از نسبت آنها در هدف اولیه می‌گردد. 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 ذرات بازتابی

Incident ion or atom	Target atom	λ	q	μ	E_{th} (eV)	E_{sb}(eV)
N	Ti	0.2321	1.8168	2.0297	16.5403	4.89
N	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:Cu_3N، Ti می‌تواند اتمهای N را با تشکیل مستقیم پیوند شیمیایی Ti -N و یا با افزایش حل‌پذیری N در شبکه Cu_3N جذب کند. ما در اینجا تنها حالت اول را در نظر می-گیریم. مقدار N جذب‌شده با تشکیل پیوند شیمیایی به صورت [6]

$$y = c\sum_i k_i x_i \quad (۶)$$

فرض می‌شود که c تعداد نسبی اتمهای Cu در شبکه Cu_3N و برابر ۰/۷۵ است. i= Cu, Ti، و k_i ثابت بدون بعدی است که بیانگر تعداد متوسط اتمهای N است که بطور شیمیایی به هراتم i مقید شده‌اند. x_i کسر مولی اتم i است. در شبکه Cu_3N به ازای هر اتم N تعداد ۳ اتم Cu وجود دارد یعنی $k_{Cu}=\frac{1}{3}$. یک اتم Ti سه اتم N را جذب می‌کند (ظرفیت سه‌گانه). جایگزینی یک اتم Cu با یک اتم Ti در شبکه Cu_3N منجر به همراهی سه اتم N افزوده می‌گردد. تراکم نسبی N در بلورک های Ti:Cu_3N تهیه‌شده در فشارهای ۰،۴ و ۰،۸ Pa به ترتیب ۳۷،۳۴ و ۳۷،۲۴ درصد با این مدل ساده برآورد می‌شود در حالی که تراکم N در فیلم‌های نازک دارای تناسب عنصری Cu_3N عاری از Ti، ۲۵ درصد است. این برآورد ساده نشان می‌دهد این فیلم ها از نظر تراکم N دارای فوق تناسب عنصری هستند.

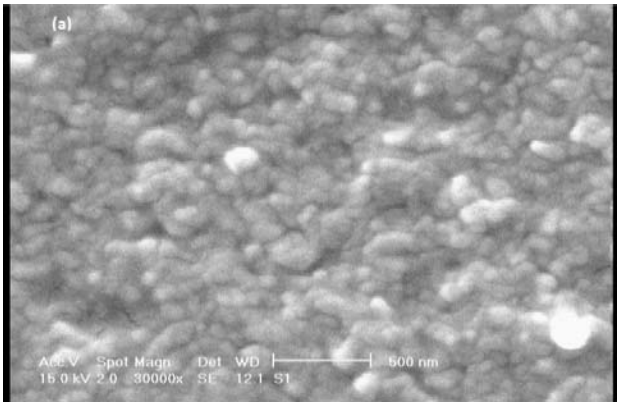
ریخت‌شناسی (مورفولوژی)

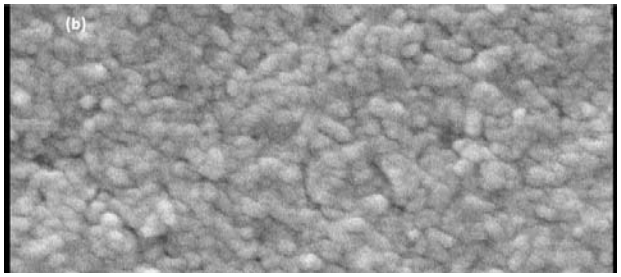
تصاویر SEM فیلمهای Ti:Cu_3N در شکل ۳ آمده است. فیلم ها دارای ساختار دانه‌ای با مرزهای مشخص هستند. فیلم ها متراکم و دارای سطح زبری هستند. می‌توان گفت با افزایش فشار نیتروژن

دانه‌بندی فیلم ریزتر می‌گردد زیرا رسوب آن در اطراف دانه‌ها رشد انها را متوقف می‌کند.

Archive of SID

www.SID.ir





شکل ۳- ریخت فیلمهای $Ti:Cu_3N$ در فشارهای نیتروژنی (a) 0.4 و (b) ۰٫۸ Pa

نتیجه‌گیری

فیلمهای نازک Cu_3N با آلایش Ti ($Ti:Cu_3N$) 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 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_3N 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 می‌گردد.

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

Archive
www.SID.ir