



بررسی تأثیر مقدار نیتروژن بر خواص فیزیکی لایه‌های نازک نیتريدمس (Cu_3N) تهیه شده به روش کندوپاش مگنترونی واکنشی DC

عبدالرحمن درویش پور و علی قهرمانی

دانشکده علوم پایه، دانشگاه صنعتی سهند تبریز

چکیده - در این کار تجربی فیلم های نازک نیتريد مس به روش کندوپاش مگنترونی DC بر روی زیرلایه های شیشه ای در یک مخلوطی از گاز نیتروژن و آرگون نهشت داده شده اند. در حالی که شار کل گاز در داخل دستگاه کندوپاش ثابت نگه داشته می شود تأثیر محتوای نیتروژن بر روی جهت گیری بلوری، مورفولوژی سطح و خواص رسانندگی سطحی نمونه ها به ترتیب توسط پراکندگی پرتو ایکس (XRD)، میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM) و مقاومت سنج سطحی چهار سوزنی بررسی می شود.

کلید واژه - لایه نازک، نیتريدمس، کندوپاش مگنترونی DC، میکروسوپ نیروی اتمی، مقاومت سنج چهار سوزنی

The influence of nitrogen content on the physical properties Cu_3N thin films Produced by DC Magnetron Sputtering

A. Darvishpour and A. Ghahremani

Faculty of Basic Sciences , Sahand University of Technology

Abstract- In this experiment, the semiconducting Cu_3N films were deposited on glass substrates by reactive Direct Current Magnetron Sputtering in a mixture gas of Nitrogen and Argon. The influence of nitrogen content in a fixed total sputtering gas flow on the preferential crystalline orientation, the morphology, the conductivity properties of the copper nitride films were investigated by X-Ray Diffraction (XRD) , Atomic Force microscopy (AFM) and Four-point probe techniques respectively.

Keywords: Thin film, Cu_3N , DC magnetron sputtering, Four-point probe, Atomic Force Microscopy

۱- مقدمه

در طول دهه گذشته علاقه نسبت به مطالعه نیتريد فلزات افزایش چشمگیری یافته است. نیتريد فلزات گوناگون نقش مهمی را در صنعت، علوم و تکنولوژی برپایه خصوصیات جذاب و مفیدشان از جمله سختی فوق العاده، مقاومت در برابر خوردگی و سایش، خواص الکتریکی و اپتیکی، ایفا می کنند چگالی نیتريد مس در دمای 25°C و فشار یک اتمسفر برابر $5.84\text{cm}^3/\text{gr}$ و دارای وزن مولکولی 204.63 گرم و رنگ آن سبز تیره می باشد. نیتريد مس در دمای اتاق غیرسمی و پایدار می باشد. تحت شرایط محیطی رطوبت 95% و دمای 60°C برای ۱۵ ماه هیچ تغییری در خواص اپتیکی نیتريد مس مشاهده نشده است [۱]. به طور مشابه هیچ تغییری در آنالیز XRD آن برای یکسال مشاهده نشده است [۱]. دمای تجزیه فیلم های نازک Cu_3N بین 300 تا 470°C می باشد [۱-۶]. نیتريد مس دارای ساختار کریستال anti-ReO_3 با ثابت شبکه ($3.815 \text{ \AA}$) می باشد. در این ساختار کریستالی، اتم های Cu جایگاه های fcc صفحه (۱۱۱) را اشغال نمی کنند. بدین ترتیب ساختار کریستالی دارای تعداد زیادی از جایگاه های خالی می باشد. این واقعیت موجب می شود که با وارد کردن اتم های فلزی دیگر، این جایگاه ها اشغال شوند و به خصوصیات متمایزی از این ماده دست یافت. با ورود اتم های Cu اضافی، ثابت شبکه Cu_3N متحمل یک بسط کوچک 1.13% خواهد شد [۷، ۸]. نیتريد مس یک نیمه هادی با گاف انرژی غیرمستقیم 0.9eV است [۹]. گاف باند اپتیکی نیتريد مس با افزایش فشار نیتروژن از 0.25 تا 0.83 eV تغییر پیدا می کند [۱۰]. ضریب بازتابندگی آن برای طول موج های بین مرئی و فروسرخ ($\approx 780\text{ nm}$) خیلی کمتر از لایه های مس خالص می باشد بنابراین نیتريد مس دارای این استعداد می باشد که به عنوان یک محیط ضبط نوری عمل کند [۱۱، ۱۲]. از طرفی با توجه به دمای تجزیه پایین آن، می توان با استفاده از یک لیزر گرمایی موضعی، خال های کوچکی از مس را به دلیل تبخیر نیتروژن، در روی سطح نیتريد مس به وجود آورد که از این مورد نیز می توان برای ساخت محیط های ذخیره کننده نوری یکبار چاپ استفاده کرد [۱۳]. از نیتريد مس در مدارهای مجتمع با سرعت بالا استفاده می شود [۱۴].

۲- مواد و روش تحقیق

یک هدف مسی با شرایط خلوص 99.99% و قطر 10 cm را که قبلاً توسط سنباده جلا داده شده و توسط محلول های استون و اتانول تمیز شده است را بر روی کاتد دستگاه کندوپاش مگنترونی قرار می دهیم. زیر لایه های شیشه ای نیز به ابعاد $10 \times 25\text{ mm}$ و ضخامت 1 mm را که از قبل توسط محلول های استون و اتیل الکل و در نهایت آب مقطر از هر گونه چربی و آلودگی پاک شده اند را روی جایگاه آند دستگاه کندوپاش مگنترونی قرار می دهیم. آرگون تجاری با خلوص بالای 99% بعنوان گاز کاری و نیتروژن با خلوص بالای 99% بعنوان گاز واکنشی قرار گرفتند. فیلم های مورد نظر با شرایطی که در جدول ۱ بیان شده است تهیه شده اند. توان کندوپاش و دمای زیرلایه و فشار گاز آرگون ورودی و زمان نهشت برای همه نمونه ها ثابت و طبق شرایط ذکر شده در جدول ۱ می باشد.

جدول ۱: شرایط کاری دستگاه برای نمونه ها

نمونه	اول	دوم	سوم
شار آرگون (sccm)	۲۰	۲۰	۲۰
شار نیتروژن (sccm)	۵	۱۰	۱۵
توان اعمالی (وات)	۲۸۰	۲۸۰	۲۸۰
زمان نهشت (ثانیه)	۹۴۰	۹۴۰	۹۴۰
فشار کاری (mbar)	7.9×10^{-3}	7.9×10^{-3}	7.9×10^{-3}
فشار پایه (mbar)	1.8×10^{-5}	1.8×10^{-5}	1.8×10^{-5}

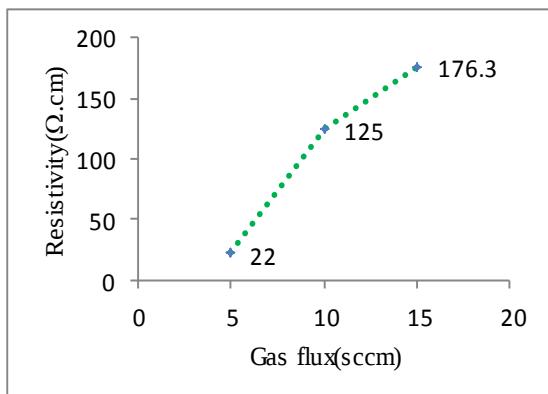
۳- یافته های تحقیق

۳-۱- بررسی ساختار نیتريد مس با استفاده از

تحلیل XRD

بررسی خواص ساختاری لایه های نازک نقش مهمی را در تعیین خواص این لایه ها، نوع فازها و ساختار بلورین مواد ایفا می کند. برای اندازه گیری این خصوصیات، روش های متعددی وجود دارد که ما در اینجا به روش پراش پرتو ایکس X-RD خواهیم پرداخت. شکل ۱ طیف های حاصله از پراکندگی پرتو ایکس برای نمونه های تولید شده در این رساله می باشند. همان طور که دیده می شود نیتريد مس تولیدی در تمام نمونه ها، دارای ماکزیمم پراکندگی در حوالی زاویه 2θ برابر 41 درجه می باشد که این قله

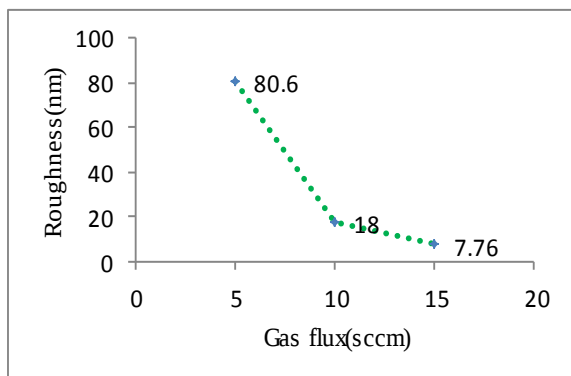
الکتریکی سطحی این مواد می باشد که برای اندازه گیری آن از یک مقاومت سنج چهار سوزنی استفاده می کنیم. همان طور که در نمودار ۱ مشاهده می شود مقاومت سطحی با افزایش شار نیتروژن ورودی در حال افزایش می باشد و این خود بیانگر این مطلب هست که لایه های نیتريد مس که خاصیت نیمه هادی دارند در حال شکل گرفتن و تکامل یافتن می باشند (مقاومت سطحی نیتريد مس از مس بیشتر می باشد).



نمودار ۱: روند تغییر مقاومت نمونه ها با افزایش شار نیتروژن

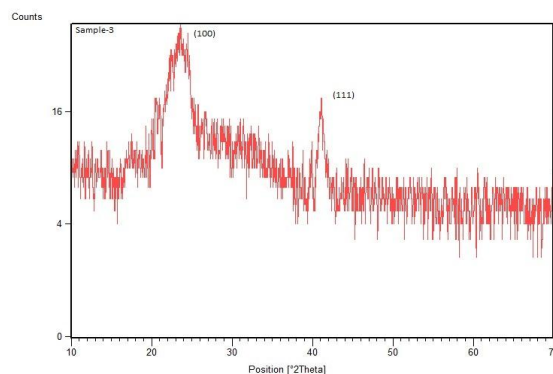
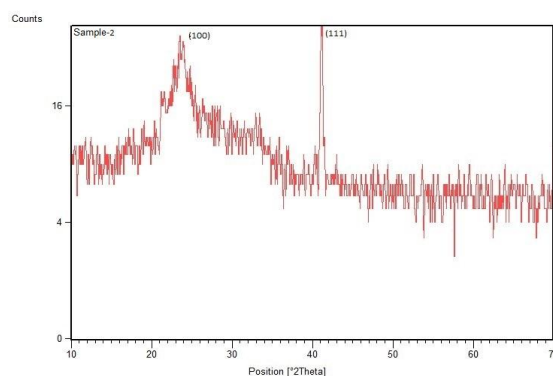
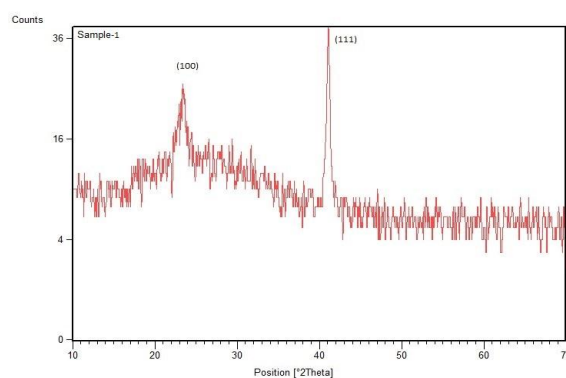
۳-۳- بررسی زبری سطح

یکی دیگر از خواص سطحی لایه های نازک، زبری می باشد که برای بررسی آن از دستگاه AFM (میکروسکوپ نیروی اتمی) استفاده می کنیم. عکس های سه بعدی از سطح این لایه ها در مقیاس ۲×۲ میکرومتری در شکل ۲ تهیه شده اند. این نقاط تاریک و روشن به ترتیب معرف فرورفتگی ها و برآمدگی ها روی سطوح این لایه ها می باشند. نتایج بدست آمده از این اشکال نشان می دهند که زبری سطح با افزایش شار نیتروژن ورودی نسبت عکس دارد (نمودار ۲).



نمودار ۲- روند تغییر زبری نمونه ها با افزایش شار نیتروژن ورودی

نشان دهنده صفحه با اندیس های میلر (۱ ۱ ۱) می باشد که با طیف پراکندگی حاصل از نیتريد مس در نمونه های کار شده تطابق دارد [۱۵]. با افزایش شار نیتروژن ورودی قله ها به سمت ۲۳ درجه در حرکت می باشند یعنی صفحات بلوری (۱ ۰ ۰) در حال شکل گیری هستند در نتیجه از شدت قله در ۴۱ درجه کاسته شده و در ۲۳ درجه قله بعدی ظاهر خواهد شد و این بدین معنی است که ساختار نیتريد مس رو به تکامل هست.



شکل ۱: طیف پراکندگی پرتو ایکس برای نمونه ها (به ترتیب افزایش شار نیتروژن از بالا به پایین)

۳-۲- بررسی مقاومت الکتریکی سطحی

یکی دیگر از خواص سطحی لایه های نازک، مقاومت

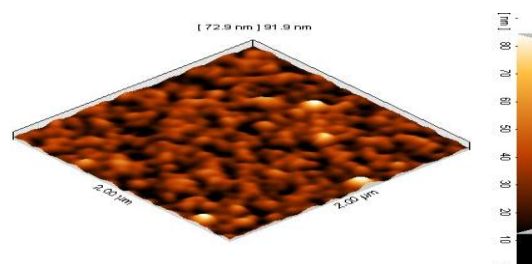
آمد که از زبری کمتری نسبت به حالت‌های با شار پایین‌تر برخوردار خواهد بود.

۴- نتیجه گیری

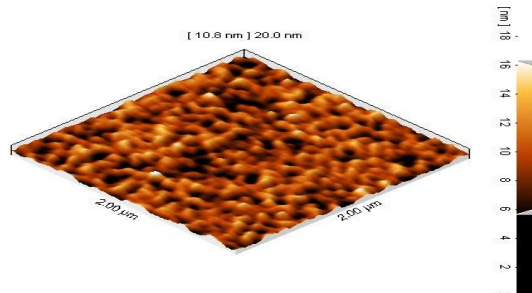
با بررسی نمونه‌های تهیه شده در این آزمایش مشاهده کردیم که مقدار نیتروژن ورودی می‌تواند روی اکثر خواص فیزیکی ماده تأثیر مستقیم داشته باشد به گونه‌ای که با افزایش شار نیتروژن ورودی مقدار مقاومت سطحی ماده افزایش خواهد یافت. همچنین میزان زبری ماده بطور منظم یک روند نزولی را در پیش خواهد گرفت به این معنی که با افزایش شار نیتروژن ورودی، میزان زبری ماده کاهش و نمونه‌های تولید شده از سطوح هموارتری برخوردار خواهند بود. بنابراین میزان زبری ماده، رابطه عکس با مقدار شار نیتروژن ورودی خواهد داشت.

مراجع

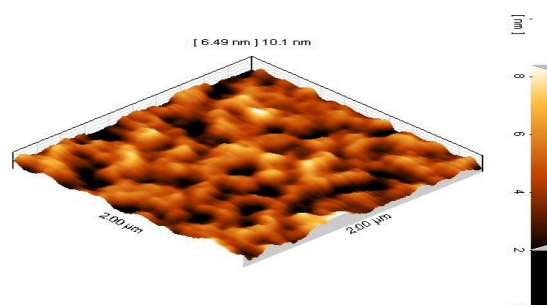
- [1] M. Asano, K. Umeda, A. Tasaki, Jpn. J. Appl. Phys 29 (1990) 1985.
- [2] D.Y. Wang, N. Nakamine, Y. Hayashi, J. Vac. Sci. Technol., A, Vac. Surf. Films 16 (1998) 2084.
- [3] T. Maruyama, T. Morishita, Appl. Phys. Lett. 69 (1996) 890.
- [4] Z.Q. Liu, W.J. Wang, T.M. Wang, S.K. Zheng, Thin Solid Films 325(1998) 55.
- [5] T. Nosaka, M. Yoshitake, A. Okamoto, S. Ogawa, Y. Nakayama, Appl. Surf. Sci. 169 (2001) 358.
- [6] L. Maya, Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 282 (1993) 203.
- [7] J. Blucher, K. Bang, Mater. Sci. Eng. A 117 (1989) L1.
- [8] T. Maruyama, T. Morishita, J. Appl. Phys. 78 (1995) 4104.
- [9] U. Hahn, W. Weber, Phys. Rev. B 53 (1996) 12684.
- [10] J.F. Pierson, Vacuum 66 (2002) 59.
- [11] K.J. Kim, J.H. Kim, J.H. Kang, J. Cryst. Growth 222 (2001) 767.
- [12] D.M. Borsa, S. Grachev, C. Presura, D.O. Boerma, Appl. Phys. Lett. 80 (10) (2002) 1823.
- [13] D.M. Borsa, D.O. Boerma, Surf. Sci. 548 (2004) 95.
- [14] N. Benjemaa, R. El. Abdi, E. Carvou, Eur. Phys. J. Appl. Phys., 49 (2010) 22906.
- [15] X. M. Yuan, P. X. Yan, J. Z. Liu, Matter. Lett., 60 (2006) 1809.



نمونه اول



نمونه دوم



نمونه سوم

شکل ۲: تصاویر گرفته شده از نمونه‌ها توسط دستگاه AFM

علت آن را می‌توان به این گونه توجیه کرد که در ابتدا چون شار ورودی کم است و تعداد اتم‌های مس که به زیر لایه می‌رسند بیشتر از اتم‌های نیتروژن فرودی می‌باشند هر یک از اتم‌های مس فرودی بر روی زیرلایه، بیشتر تمایل دارند که بصورت جداگانه رشد بکنند یعنی تمایل کمتری برای هسته سازی داشته و بصورت کپه‌ای رشد پیدا کرده و در نتیجه باعث ایجاد زبری و ناهمواری بیشتری در ساختار لایه خواهند شد ولی با افزایش شار ورودی نیتروژن، پیوندهای بیشتری بین اتم‌های نیتروژن و مس بوجود آمده و در نتیجه فرآیند هسته سازی بر فرآیند رشد غالب خواهد بود. با گسترش این هسته‌ها بر روی زیرلایه و در نتیجه به هم پیوستگی این هسته‌ها، جزیره‌ها شکل گرفته و با ادامه دادن این فرآیند یک لایه بوجود خواهد