

بررسی جدایش و انباشت سطحی مس در لایه‌های نانومتری Ni/Cu/Si(100)

حین لایه نشانی و عملیات حرارتی

رضا رسولی، محمد مهدی احدیان و اعظم ایرجی‌زاد

دانشکده فیزیک، دانشگاه صنعتی شریف

پژوهشکده علوم و فناوری نانو، دانشگاه صنعتی شریف

چکیده

در این مقاله انباشت سطحی 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 شد و با اندازه‌گیری زاویه تماسی قطرات میکرولیتری آب، انرژی سطحی نمونه‌ها مقایسه گردیدند. نتایج نشان می‌دهد انباشت سطحی مس حین لایه‌نشانی با افزایش ضخامت لایه نیکل در محدوده ۲-۴ nm کاهش یافته و در ضخامت بیش از ۴ nm، مس بر روی سطح مشاهده نمی‌گردد. تحلیل نتایج به روش Tougaard و همچنین استفاده از شدت نسبی قله‌ها نشان می‌دهد که مس انباشته شده به صورت یکنواختی با ضخامت تک لایه اتمی بر روی سطح قرار گرفته است. آزمایش زاویه تماسی مشخص می‌نماید که با کاهش ضخامت لایه نیکل، انرژی سطحی نمونه‌ها کاهش یافته و به انرژی سطحی مس نزدیک می‌شود. تحلیل Tougaard مشخص می‌کند که با انجام عملیات حرارتی در محدوده دمایی ۱۵۰-۱۸۵ °C، مس انباشته شده افزایش یافته و به صورت جزایر سه بعدی درمی‌آید که این پدیده با نتایج AFM همخوانی دارد.

کلمات کلیدی: انباشت سطحی، عملیات حرارتی، مس، نیکل، لایه‌های 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. Irajizad

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

حاضر، انباشت سطحی حین لایه نشانی و نیز حین عملیات حرارتی را با استفاده از طیف نگاری فوتوالکترونی اشعه ایکس^۴ (XPS) بررسی گردیده که امکان تحلیل دقیق‌تر سیستم را فراهم می‌کند. هدف از این مطالعه، مشاهده دقیق‌تر پدیده انباشت سطحی و اندازه‌گیری ضخامت لایه مس انباشته شده و درک ساختار آن است. به این منظور ابتدا لایه‌های نیکل با ضخامت ۶-۲ nm بر روی زیرلایه Cu(300Å)/Si در محفظه خلاء فرا زیاد^۵ (UHV) لایه‌نشانی گردید. در ادامه انباشت سطحی در حین لایه‌نشانی در دمای اتاق مشاهده و ضخامت لایه مس انباشته شده تعیین گردید. همچنین پس از عملیات حرارتی در محدوده دمایی ۱۸۵-۱۵۰ °C با استفاده از تحلیل طیف XPS و شبیه‌سازی نتایج، تغییرات مقدار مس سطح مورد بررسی قرار گرفت. از تصاویر میکروسکوپ نیروی اتمی^۶ (AFM) و اندازه‌گیری زاویه تماسی برای بررسی کامل‌تر پدیده استفاده گردید.

۲- روش تحقیق

برای لایه نشانی از زیرلایه سیلیکونی صیقل شده با برش (۱۰۰) و آلودگی p+ و مقاومت ویژه $0.16 \Omega \text{cm}$ با همواری در حد اتمی استفاده شد. این زیرلایه‌ها به ترتیب به مدت ده دقیقه در حلال‌های اتانول و استون در دستگاه اولتراسونیک قرار گرفت تا آلودگی‌های سطح به حداقل برسد [۹]. برای لایه‌نشانی از تبخیر به روش باریکه الکترونی استفاده گردید. سیستم لایه‌نشانی مورد استفاده با امکان جابجایی بوت‌ها، ساخت لایه‌های مس و نیکل را بدون نیاز به شکستن خلاء فراهم می‌نماید. فشار محفظه خلاء پیش از لایه‌نشانی 10^{-10} mbar و در حین لایه‌نشانی 10^{-7} mbar بود. در این شرایط ابتدا مس با ضخامت ۳۰ nm و نرخ 0.3 \AA/s و سپس لایه نیکل به ضخامت مورد نظر و با نرخ 0.1 \AA/s لایه نشانی گردید.

چند لایه‌ای‌های نازک با ضخامت‌های نانومتری اهمیت و کاربرد گسترده‌ای در حوزه‌های مختلف دارند و در این میان سیستم چند لایه‌ای مرکب از دو تائی Ni/Cu طی دهه گذشته از مهم‌ترین سیستم‌های مغناطیسی مورد توجه بوده است [۱]. خواص مغناطیسی نیکل و غیرمغناطیسی مس، چند لایه‌ای‌های نیکل-مس را از لحاظ کاربردهای مغناطیسی در Spin Valve و Giant Magneto Resistance (GMR) حائز اهمیت می‌نماید [۲،۳]. در مطالعات اخیر دو لایه‌ای 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 ترابری الکترونی، پدیده‌هایی نظیر زبری در سطوح و فصل مشترک‌ها، نفوذ مواد در فصل مشترک و پدیده انباشت سطحی^۱ اهمیت می‌یابند. انباشت سطحی تغییر غلظت اجزا در چند لایه اتمی سطح است که می‌تواند منجر به تغییر خواص فیزیکی سطح گردد. بررسی نیکل بر روی سطح تک بلور (۱۱۱) Cu در دمای اتاق با استفاده از روش‌های پراکندگی الکترون‌های کم انرژی^۲ (LEED) و طیف سنجی الکترون اوژه^۳ (AES) نشان داده که انباشت سطحی مس در این سیستم رخ می‌دهد [۷-۱۵]. همچنین مطالعه انباشت سطحی مس روی نیکل حین عملیات حرارتی با استفاده از AES مشخص نموده که این پدیده با عملیات حرارتی تشدید می‌شود [۸]. در مطالعات قبلی انجام گرفته با استفاده از AES، به دلیل هم‌پوشانی قله‌های نیکل و مس دقت نتایج مطلوب نیست. همچنین مطالعات انجام گرفته برای عملیات حرارتی در دمای بالایی در حدود ۷۰۰K انجام گرفته که در این شرایط لایه‌ها در یکدیگر نفوذ کرده و انباشت سطحی فرایند اصلی مورد بررسی نیست. در مقاله

4 X-ray Photo Electron Spectroscopy

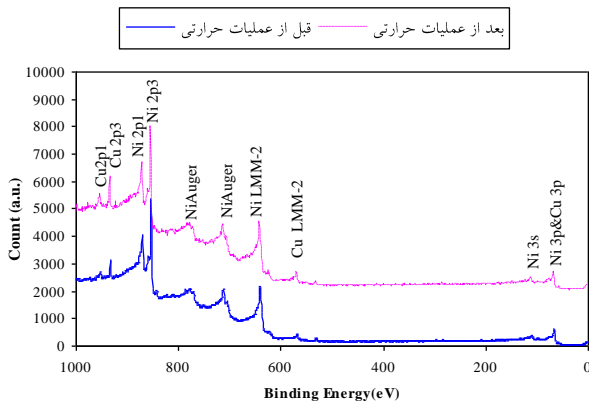
5 Ultra High Vacuum

6 Atomic Force Microscopy

1 Surface Segregation

2 Low Energy Electron Diffraction

3 Auger Electron Spectroscopy



شکل ۱- طیف XPS نمونه Ni(20Å)/Cu(300Å)/Si(100) بلافاصله پس از ساخت در دمای اتاق و بعد از عملیات حرارتی در دمای ۱۵۵ °C 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]:

$$d = \lambda_{cu} \cos \theta \ln(1 + R/R_0) \quad (۱) \text{ معادله}$$

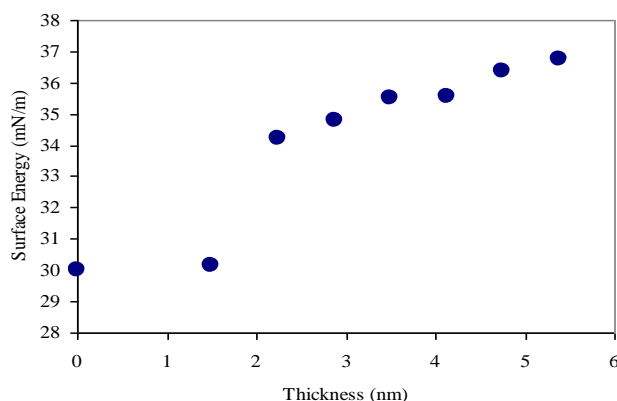
که: $R = I_{Cu}/I_{Ni}$ و $R_0 = I_{Cu}^{\infty}/I_{Ni}^{\infty}$ نشان‌دهنده شدت قله‌های XPS مورد بررسی است، λ میانگین پویش آزاد الکترون و θ زاویه خروج الکترون نسبت به خط عمود بر سطح است. به این منظور از قله‌هایی با انرژی پیوندی ۹۳۲ eV و ۹۵۳ eV برای مس و ۸۵۴ eV و ۸۷۰ eV برای نیکل استفاده گردید (شکل (۲)). با فرض λ برابر ۱۰ Å، ضخامت مس انباشته شده بر روی سطح لایه نیکل (با ضخامت ۲ nm) در حدود ۲ Å محاسبه می‌گردد. در روش دوم با بررسی الکترون‌های زمینه در انرژی بالاتر از قله XPS به روش Tougaard، توزیع عناصر بر حسب عمق مشخص گردید. اگر عمق گسیل فوتوالکترون زیاد باشد، احتمال برخورد ناکشسان بیشتر شده و فوتوالکترون‌های رسیده به سطح به احتمال بیشتری انرژی خود را از دست می‌دهند و در زمینه قله XPS قرار می‌گیرند [۱۲]. بنابراین اگر ماده‌ای فقط بر روی سطح باشد، قله مربوطه پس زمینه نخواهد داشت. ویژگی روش Tougaard قابلیت تعیین عناصر مورد نظر در نزدیکی

بلافاصله نمونه‌ها بدون اینکه در معرض هوا قرار گیرد از محفظه لایه نشانی به محل آنالیز منتقل و بر روی آنها طیف‌سنجی XPS انجام گرفت. برای اندازه‌گیری انرژی الکترون‌های ساطع شده از سطح از تحلیل‌گر CHA^۱ و برای اشعه ایکس از آند آلومینیوم استفاده شد. پس از ساخت و بررسی نمونه‌ها، عملیات حرارتی در داخل محفظه UHV در محدوده دمایی ۱۸۵-۱۵۰ °C با استفاده از بمباران الکترونی از پشت نمونه‌ها انجام گرفت و دمای نمونه‌ها در حین عملیات حرارتی با استفاده از ترموکوپل کروم-آلومل اندازه‌گیری شد. تغییرات عناصر موجود بر سطح با انجام آزمایش XPS به طور پیوسته در حین عملیات حرارتی بر حسب زمان اندازه‌گیری شد. برای تحلیل نتایج از نرم‌افزارهای SDP و Quases استفاده گردید. به منظور اندازه‌گیری ناهمواری سطح، آزمایش AFM بر روی نمونه‌های 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 یون با دستگاه شرکت Dataphysics مدل ACA50 اندازه‌گیری شد.

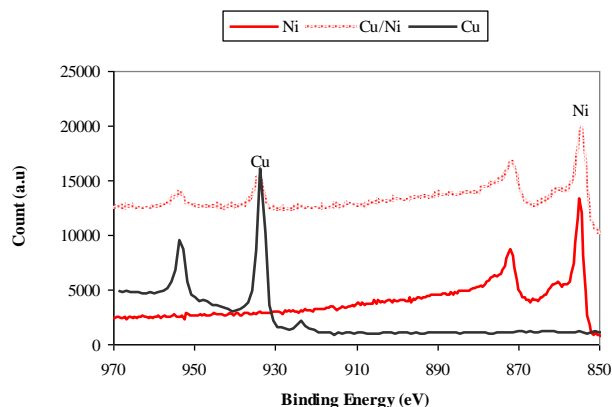
۳- نتایج و بحث

روش XPS اطلاعات ارزشمندی برای تعیین عناصر سطح تا ضخامت چند نانومتر می‌دهد. نتایج XPS نمونه Ni(20Å)/Cu(300Å)/Si(100) پس از لایه نشانی در دمای اتاق در شکل شماره (۱) نشان می‌دهد که نیکل به مقدار زیاد و مس به مقدار کم بر روی سطح وجود دارد. حضور مس بر سطح بیان‌گر احتمال انباشت سطحی در این سیستم است. برای درک این پدیده و میزان انباشت سطحی، مشخص نمودن نحوه قرارگیری عناصر بر سطح حائز اهمیت است. به منظور تحلیل اطلاعات XPS، روش‌های مختلفی قابل استفاده است که از دو روش قابل

1. Centric Hemispherical Analyzer



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



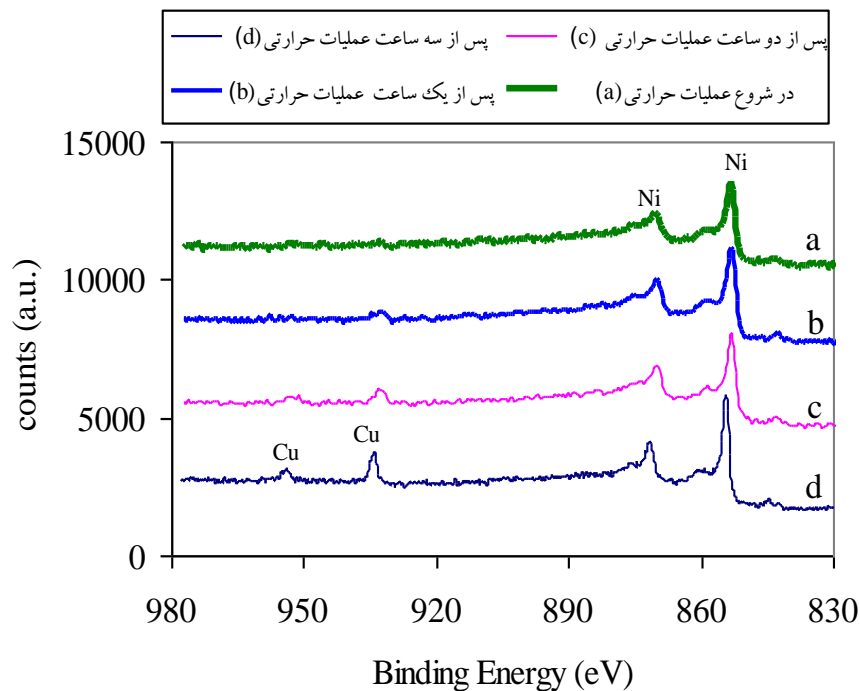
شکل ۲- طیف XPS نمونه Ni(20Å)/Cu(300Å)/Si(100) بلافاصله پس از ساخت که به روش Tougaard با استفاده از قله‌های مس خالص (در ۹۳۲eV و ۹۵۴ eV) و نیکل خالص (در ۸۷۰eV و ۸۵۴eV) مدل‌سازی شده است.

حرارتی نمونه Ni(20Å)/Cu(300Å)/Si در داخل محفظه UHV، انباشت مس بر روی نیکل افزایش می‌یابد. در نمونه Ni(60Å)/Cu/Si که ابتدا مس بر روی سطح وجود ندارد، عملیات حرارتی در دمای ۱۸۵ °C موجب می‌شود قله‌های مس در طیف ظاهر شده و شدت آن با ادامه عملیات حرارتی افزایش یابد (شکل ۴). در همه نمونه‌ها ابتدا میزان مس به صورت خطی افزایش یافته 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 می‌دهد و مشخص می‌کند که درصد مس از ۸٪ به حدود ۲۰٪ پس از عملیات حرارتی افزایش یافته است. مدل‌سازی نتایج به روش Tougaard نشان می‌دهد با عملیات حرارتی، شکل لایه مس انباشته شده تغییر کرده و به صورت جزایر سه بعدی در می‌آید. برای تأیید این مسئله به بررسی توپوگرافی لایه‌ها قبل و بعد از عملیات حرارتی انجام گرفت. شکل ۶(a) تصویر AFM نمونه پیش از عملیات حرارتی و شکل ۶(b) سطح Ni/Cu را پس از عملیات حرارتی نشان می‌دهند. نتایج AFM مشخص می‌کند با عملیات حرارتی زبری سطح افزایش می‌یابد.

سطح و انتخاب مناسب‌ترین مدل برای نحوه قرارگیری عناصر نسبت به یکدیگر است. نتایج آنالیز داده‌های XPS به روش Tougaard نشان داد لایه‌ای از مس به ضخامت ۲Å بر روی نیکل (با ضخامت ۲ nm) انباشته شده است. شکل ۲) قله‌های مورد آنالیز نمونه و قله‌های عناصر مس و نیکل خالص را نشان می‌دهد. در مجموع تحلیل اطلاعات XPS به دو روش فوق نشان داد مس به صورت لایه یکنواختی بر روی سطح انباشته شده و ضخامت این لایه در حدود ۲ Å یعنی در حد یک تک لایه اتمی مس است. نتایج روش Tougaard با توجه به اینکه مدل‌های مختلف را مورد بررسی قرار می‌دهد، فرض مورد استفاده در روش اول را نیز تأیید می‌نماید. همچنین نتایج نشان داد با افزایش ضخامت لایه نیکل، میزان انباشت سطحی 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، اندازه‌گیری مستقیم آن در شناخت پدیده حائز اهمیت است. با اندازه‌گیری زاویه تماسی میکروقطرات آب، انرژی سطحی نمونه‌ها در ضخامت‌های مختلف نیکل با استفاده از رابطه یانگ محاسبه می‌گردد:



شکل ۴- طیف XPS نمونه Ni(60Å)/Cu(300Å)/Si(100) در حین عملیات حرارتی در دمای 185 °C در بازه‌های زمانی 60 دقیقه‌ای. در آغاز عملیات حرارتی (طیف (a)) سیگنال مس مشاهده نمی‌شود، اما با ادامه عملیات حرارتی در طیف‌های b, c و d این قله‌ها ظاهر شده و شدت می‌یابند.

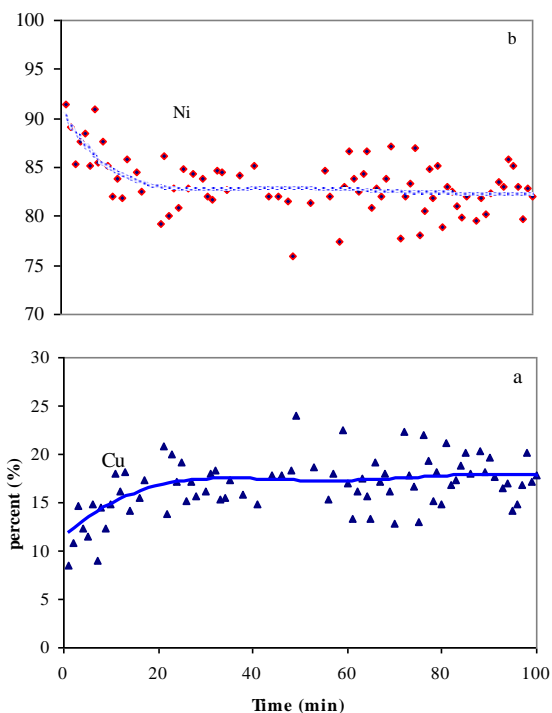
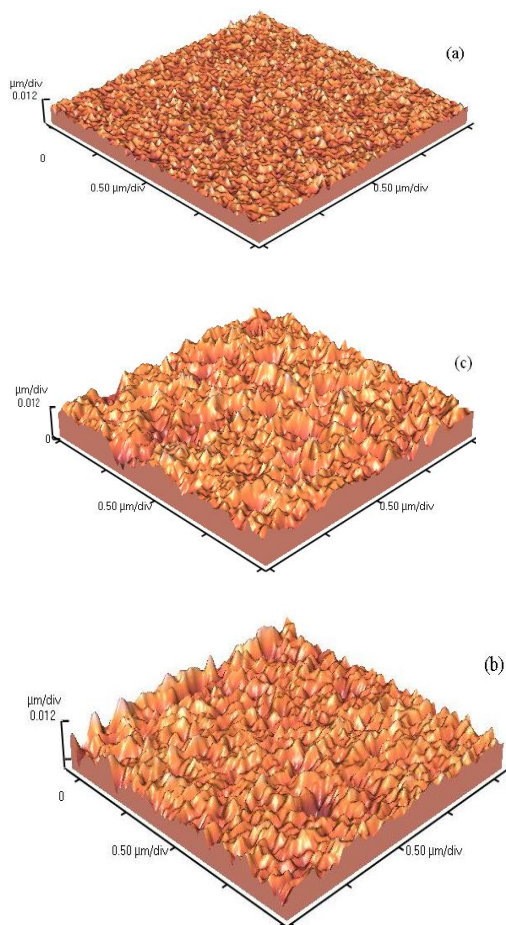
نشان می‌دهد که لایه‌نشانی نیکل زبری سطح را کاهش داده است. این نتیجه می‌تواند در توافق با رشد لایه به لایه نیکل باشد. این نحوه رشد اطمینان می‌دهد که لایه نیکل یکپارچه‌ای از مراحل ابتدایی رشد ایجاد می‌شود و مس مشاهده شده بر سطح ناشی از نواقص و ناکاملی‌های لایه نیکل نیست.

۵- جمع‌بندی

سیستم Ni/Cu/Si(100) با استفاده از روش‌های XPS, AFM و اندازه‌گیری زاویه تماسی مطالعه گردید. نتایج XPS نشان می‌دهد تا ضخامت 40 Å نیکل، مس بر روی سطح مشاهده می‌شود که ناشی از انباشت سطحی مس زیرلایه در حین لایه‌نشانی است. ضخامت لایه مس انباشته شده به دو روش ارزیابی گردید و مقدار آن برای لایه نیکل با ضخامت 2 nm در حد 2 Å به دست آمد که با افزایش ضخامت نیکل میزان مس انباشته شده کاهش می‌یابد. همچنین با عملیات حرارتی نمونه‌ها، انباشت سطحی مس

در مجموع با بررسی طیف XPS مشخص می‌گردد که یک تک لایه مس بر روی نیکل انباشته شده است. در حین لایه‌نشانی اتم‌های نیکل نشسته بر سطح دائم در ارتعاش هستند و در طی این ارتعاش دو اتم مجاور امکان تبادل با یکدیگر دارند. وقتی که تبادل با اتم مس صورت می‌گیرد کمتر بودن انرژی سطح مس موجب کاهش انرژی سطحی می‌شود و سیستم وضعیت پایدارتری به خود می‌گیرد [۱۳]. نتایج انرژی سطحی نیز نشان می‌دهد که انرژی سطحی نمونه بین انرژی سطحی نیکل و مس خالص است.

پس از عملیات حرارتی، مس انباشته شده افزایش یافته و به صورت جزیره‌ای درمی‌آید. نتایج قبلی نشان داده که رشد نیکل بر روی مس در دمای اتاق به صورت لایه به لایه صورت می‌گیرد [۸] و از آنجا که نرخ لایه‌نشانی در آزمایش ما 0.1 Å/s بوده، می‌توان گفت رشد لایه نیکل بر روی مس لایه به لایه است. مقایسه تصویر AFM نمونه Ni(60Å)/Cu(300Å)/Si(100) در شکل (a) ۶ با تصویر (c) ۶ مربوط به نمونه Cu(300Å)/Si(100)،



شکل ۵- نمودار درصد مس (a) و نیکل (b) برحسب زمان عملیات حرارتی در دمای 155°C برای نمونه $\text{Ni}(20\text{\AA})/\text{Cu}(300\text{\AA})/\text{Si}$ افزایش غلظت مس ابتدا به صورت خطی است و سپس به مقدار اشباع می‌رسد.

شکل ۶- (a) تصویر AFM سطح $\text{Ni}(60\text{\AA})/\text{Cu}(300\text{\AA})/\text{Si}(100)$ قبل از عملیات حرارتی، (b) تصویر AFM سطح نمونه بعد از عملیات حرارتی در دمای 165°C ، (c) تصویر AFM سطح $\text{Cu}(300\text{\AA})/\text{Si}(100)$.

افزایش یافته و میزان مس سطح به مقدار مشخصی می‌رسد. تحلیل XPS مشخص می‌کند که پیش از عملیات حرارتی، مس انباشته شده به صورت لایه یکنواختی بر روی سطح قرار می‌گیرد، در حالی که پس از عملیات حرارتی به صورت جزیره‌ای ظاهر می‌شود. نتایج AFM نیز نشان دهنده افزایش زبری سطح بر اثر عملیات حرارتی است. مقایسه انرژی سطحی نمونه‌ها نشان می‌دهد که با کاهش ضخامت نیکل، انرژی سطحی کم شده و به انرژی سطحی مس نزدیک می‌گردد.

مراجع

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

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

- 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
7. Za. Tokei, D.L. Beke, J. Bernardini, A. Rolland; *Def. Diff. Forum* 156(1998)129.
8. 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. A* 21 (2003) 345.
10. C. Vander Marel, M.A. Verheijen, Y. Tamminga. R.H.W. Pijnenburg, N.