

## مطالعه‌ی بستگی زبری سطوح لایه های نازک Pt به چگالی جریان رشد به کمک میکروسکوپ نیروی اتمی

نیبونی غلامرضا\* و احمدی راد محمد

گروه فیزیک دانشگاه اراک

### چکیده

در این کار لایه‌ی نازک پلاتین به ضخامت  $500\text{ nm}$  به روش الکتروانباشت که روشی ارزان و در دسترس است روی زیرلایه طلا رشد داده شد. پارامتری که تأثیر آن بر روی ساختار سطح، بررسی شد، چگالی جریان انباشت (که متناظر با آهنگ انباشت است) می‌باشد. سپس ریشه‌ی میانگین مربعی زبری ( $w$ ) و همچنین مرتبه‌ی زبری ( $\alpha$ ) اندازه‌گیری و برای نمونه‌های مختلف مقایسه شد که به کمک آن چگونگی تغییر  $w$  و  $\alpha$  با تغییر آهنگ انباشت حاصل گردید. مشخص شد که  $w$  با افزایش آهنگ انباشت، افزایش می‌یابد؛ که نشان دهنده‌ی افزایش تغییرات ارتفاع نقاط مختلف نسبت به یک سطح مرجع و در نتیجه زبر شدن آن است. همچنین  $\alpha$  نیز با افزایش آهنگ انباشت افزایش می‌یابد که نشان دهنده‌ی "ملایم" شدن تغییرات ارتفاع برای نقاط همسایه و در نتیجه موجی شدن سطح است.

### Study of relation between surface roughening of Pt thin films and growth current density by AFM

G. Nabiyouni and M. Ahmadi-rad

Physics Department, Arak University, Arak

### Abstract

*In this research Pt thin film deposited on Au substrate by electrodeposition method in various current density (correspond to rate of deposition) to find its effect on layers surface topography. Layers thickness controlled to be 500 nm. The root mean square of roughness ( $w$ ) and the roughness exponent ( $\alpha$ ) are determined. The results show that increasing the current density leads to increase both  $w$  and  $\alpha$  as well. This result also shows the surface height fluctuation increases but height changes rather slowly. Consequently by increasing the current density the film surfaces become rough.*

PACS No. 79

این روش در ساخت الکترودهای مورد نیاز در واکنش‌های شیمیایی استفاده می‌شود. با توجه به اهمیت فراوان فلزات گروه پلاتین به صورت لایه‌های نازک روی زیرلایه‌های مختلف، و کاربردهای فراوان آنها، فلز پلاتین برای لایه نشانی در نظر گرفته شد.

### الکتروانباشت لایه های پلاتین

#### الف: آماده سازی زیرلایه

برای انباشت لایه های پلاتین از زیر لایه‌ی طلا استفاده شد. زیرلایه، یک لایه‌ی نازک طلا به ضخامت تقریبی  $25\text{ nm}$  است که به روش کندوپاش روی شیشه نشانه شده است. همچنین برای چسبندگی لایه‌ی طلا از یک لایه‌ی نازک کروم به ضخامت  $3\text{ nm}$  بین لایه‌ی طلا و شیشه استفاده شده است. سپس تمام قسمت‌های

### مقدمه

مطالعه‌ی زبری سطوح، هم به لحاظ مطالعه‌ی خواص فیزیکی لایه‌های نازک با ابعاد نانومتری و هم به لحاظ دستیابی به حالت‌های بهینه در موارد کاربردی حایز اهمیت است. با توجه به گسترش علاقه به مطالعه‌ی اجسام در ابعاد نانومتری، خواص سطحی در این ابعاد مورد توجه است. زیرا این سطوح هستند که در تماس و برهمکنش با مواد بیرونی قرار می‌گیرند و اگر لایه‌ی نازکی روی سطح ماده‌ی مورد مطالعه نشانه شود، سطح جدایی دو ماده و میزان زبری و صافی آن در تعیین خواص فیزیکی لایه‌ی نشانه شده و میزان چسبندگی آن به زیرلایه‌ی خود نقش اساسی ایفا می‌کند. با استفاده از پوشش‌های نازک فلزی بر روی زیرلایه‌های مختلف می‌توان از خواص فلز نشانه شده به راحتی بهره برد. از

\* Email: g-nabiyouni@araku.ac.ir

می‌دهیم. برای الکتروود مرجع نیز از الکتروود حاوی محلول کالومل اشباع استفاده کردیم. سه الکتروود مذکور در حمام الکتروولیت مورد استفاده قرار می‌گیرند. باید دقت شود که الکتروود مرجع به الکتروود کار نزدیک تر باشد. زیرا به این طریق آفت پتانسیل اهمی بین این دو الکتروود، که به فاصله‌ی آنها وابسته است، به مقدار قابل توجهی کاهش یافته و کنترل پتانسیل الکتروود کار با دقت بیشتری انجام می‌گیرد. هرچند هندسه‌ی عناصر سلول الکتروشیمیایی مانند شکل و فاصله‌ی الکتروودها، نقش مهمی در کیفیت و یکنواختی لایه‌ی نشانده شده دارد، اما با وجود رعایت تمام اصول هندسی به علت واگرا بودن خطوط میدان الکتریکی در محلول، ضخامت لایه‌ی انباشته شده یکنواخت نیست و لبه‌ها ضخیم تر از قسمت‌های میانی است [۱]. پتانسیواستات (ساخت شرکت بهپژوه) را در مُد کرونوپتانسیومتری (CHP) قرار می‌دهیم. در این مُد، پارامترهای ورودی عبارتند از: جریان، زمان و تعداد چرخه‌ی تکرار. کامپیوتری که به دستگاه متصل است توسط نرم افزار BHP نمودار ولتاژ-زمان فرآیند انباشت را رسم می‌کند. پتانسیواستات تا زمانی جریان را اعمال می‌کند که یون‌های نشسته بر روی کاتد ضخامت مورد نظر را تأمین کند.

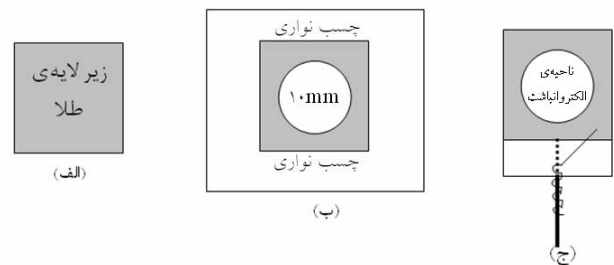
### محاسبه‌ی بار برای ضخامت‌های مورد نظر

برای ایجاد ضخامت مورد نظر، از قانون اول فارادی، بار الکتریکی لازم را تعیین می‌کنیم. با فرض اینکه بازده‌ی جریان ۱۰۰٪ باشد:

$$q = \frac{nF\rho\pi r^2 h}{M} \quad (1)$$

با استفاده از رابطه‌ی (۱) می‌توان بار  $q$  مورد نیاز برای انباشت یک لایه‌ی فلزی به ضخامت  $h$  را محاسبه کرد [۲]. برای بررسی وابستگی ساختار سطوح به چگالی جریان، نمونه‌هایی با چگالی جریان‌های  $0.175 \text{ mA/cm}^2$  و  $0.25$  و ضخامت  $500 \text{ nm}$  تهیه شد. با توجه به رابطه‌ی (۱) بار  $q$  مورد نظر برای هر نمونه بدست می‌آید. با قرار دادن پارامترهای لایه‌ی نشانی (ظرفیت و

قطعه‌ی مورد استفاده بجز ناحیه‌ی ای که الکتروانباشت صورت می‌گیرد، با ماده‌ی عایقی که با الکتروولیت واکنش نمی‌دهد، پوشانده می‌شود. نحوه‌ی آماده‌سازی زیرلایه در شکل ۱ آمده است. برای آماده‌سازی زیرلایه به عنوان الکتروود، یک تکه مفتول مسی در پشت آن قرار می‌دهیم ولی چون پشت نمونه شیشه است، برای ایجاد اتصال بین سیم مسی و لایه‌ی طلا از یک سیم نازک مسی استفاده کردیم؛ به این ترتیب که سیم نازک مسی را به یکی از گوشه‌های سطح طلا اندود شده اتصال می‌دهیم سپس سر دیگر آن را به سیم نگهدارنده‌ی زیرلایه وصل می‌کنیم (شکل ۱).



شکل ۱: مراحل آماده‌سازی زیرلایه

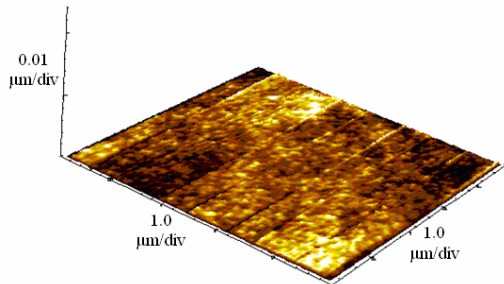
### ب-تهیه‌ی الکتروولیت

ماده‌ی به کار رفته برای تهیه‌ی الکتروولیت ترکیبی با نام تجاری هگزاکلوروپلاتینیک اسید شش آبه ( $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) می‌باشد. این ترکیب پایدار بوده و ۳۷٪ وزن مولکولی آن را پلاتین تشکیل می‌دهد.

الکتروولیت با غلظت ۰,۰۱ مولار تهیه گردیده دقت می‌کنیم هنگام کار با هگزاکلوروپلاتینیک اسید از مواد و ظروف فلزی استفاده نشود. چون در این صورت به سرعت با آن واکنش داده و باعث ایجاد ناخالصی در الکتروولیت و فیلم‌های تهیه شده می‌گردد.

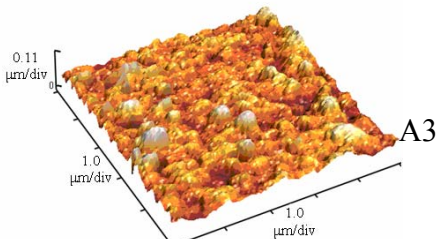
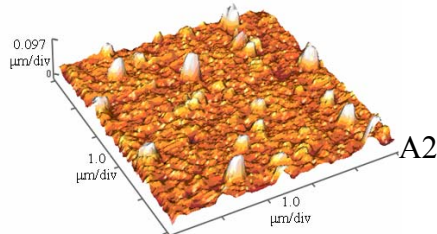
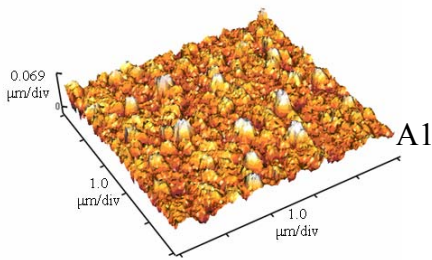
### ج- رشد لایه‌ی نازک پلاتین

سلول الکتروشیمیایی که برای لایه‌ی نشانی استفاده شده شامل سه الکتروود است که به دستگاه پتانسیواستات متصل می‌باشد. بدین ترتیب که از یک تیغه‌ی پلاتین به عنوان الکتروود معین (کاتر یا ثانویه) که در سلول نقش آند را بازی می‌کند، استفاده می‌کنیم. زیرلایه‌ی آماده شده را به عنوان الکتروود کار (کاتد) در سلول قرار



شکل ۲: تصویر سه بعدی AFM از سطح زیرلایه‌ی طلا

سپس تصاویر AFM مربوط هر نمونه در اندازه‌ی  $5\mu\text{m} \times 5\mu\text{m}$  به وسیله‌ی میکروسکوپ نیروی اتمی دانشگاه صنعتی شریف تهیه شد. در تهیه‌ی تصاویر دقت شد تا تقریباً از وسط نمونه تصویربرداری شود زیرا همان طور که گفته شد، کناره‌ها به علت ویژگی روش الکتروانباشت، دارای ضخامت و زبری بیشتر و غیر واقعی تری هستند.



شکل ۳: تصاویر AFM مربوط به نمونه های A1، A2 و A3

همچنین تصویر سه بعدی و فایل عددی شامل مختصات  $\alpha$ ،  $y$  و  $z$  نقاط سطح، به وسیله‌ی نرم افزار ProScan تهیه گردید. با

Pt را بدست می آورید.

جدول ۱: مشخصات نمونه های رشد داده شده

sampel	$J(\text{mA}/\text{cm}^2)$	$I(\text{mA})$	$Q(\text{C})$	$T(\text{sec})$	cycle	Thickness (nm)
A <sub>1</sub>	۰/۲۵	-۰/۱۹۶	۱/۷۴۸	۵۹/۳۵	۱۵۰	۵۰۰
A <sub>۲</sub>	۰/۵	-۰/۳۹۳	۱/۷۴۸	۵۹/۳۵	۷۵	۵۰۰
A <sub>۳</sub>	۰/۷۵	-۰/۵۸۹	۱/۷۴۸	۵۹/۳۷	۵۰	۵۰۰

## بررسی زبری سینتیک لایه های انباشته شده‌ی Pt به کمک AFM

در این مرحله به کمک میکروسکوپ نیروی اتمی توپولوژی سطح لایه‌های پلاتین بررسی شد. با توجه به رابطه‌ی (۲)، برای میانگین مربعی زبری سطح برنامه ای به زبان فرترن نوشته و از اطلاعات موجود مقدار عددی  $w$  برای هر نمونه بدست آمد.

$$w(l) = \sqrt{\langle (h - \langle h \rangle)^2 \rangle} \quad (2)$$
 که  $h$  ارتفاع سطح و  $l$  اندازه‌ی ناحیه ایست که  $w$  در آن اندازه گیری شده است [۳].

مقدار  $w$  را برای  $l$  های متفاوت بدست می آوریم. برای ضخامت ثابت  $t$ ، برای  $l$ های کمتر از  $l_c$ ،  $\log w(l)$  با  $\log l$  متناسب است و برای مقادیر بیشتر از  $l_c$  (طول همبستگی)، به اشباع می رسد  $(w_{Sat}(t))$  [۱].

$$w(l, t) \propto l^\alpha \quad l \ll l_c \quad (3)$$

اگر نمودار  $\log l - \log w(l)$  را رسم کنیم از رابطه‌ی (۳) مشاهده می شود که شیب نمودار برابر با  $\alpha$  است. نمای زبری ( $\alpha$ ) پارامتری است که نشان دهنده‌ی نحوه‌ی تغییرات ارتفاع در سطح مورد مطالعه است. به این ترتیب که هرچه  $\alpha$  بیشتر باشد تغییرات ارتفاع نقاط همسایه بر روی سطح با شدت کمتری صورت می گیرد. در واقع مقدار  $\alpha$  با میزان پراکندگی از یک سطح رابطه‌ی عکس دارد.

در ابتدا تصویر AFM مربوط به زیرلایه‌ی طلا بررسی شد. از آن جایی که با توجه به شکل ۲ زبری زیرلایه‌ی طلا در برابر زبری لایه های پلاتین بسیار ناچیز است، می توان نتیجه گرفت که توپولوژی زیرلایه، تأثیر چندانی بر ساختار لایه‌ی نشانده شده ندارد.

که به سمت زیرلایه‌ی طلا می‌روند به صورت اتفاقی روی آن قرار می‌گیرند؛ اما یون‌های بعدی تمایل دارند تا به سمت یون‌های انباشته شده‌ی پلاتین جهت ایجاد پیوند قوی تر بروند. این مسأله سبب ایجاد نقاط مرتفع در محل یون‌های اولیه می‌شود. این مورد تا زمانی که سطح زیرلایه به طور کامل با پلاتین پوشانده شود ادامه پیدا می‌کند. یون‌های بعدی با شانس یکسان در جاهای مختلف نمونه قرار می‌گیرند. با افزایش آهنگ انباشت، یون‌ها با سرعت بیشتری به سمت زیرلایه حرکت می‌کنند. این امر سبب ایجاد نقاط زیادی که دارای ارتفاع بلند تری نسبت به نقاط اطراف خود هستند می‌شود. در نتیجه  $w(l)$  افزایش می‌یابد. از طرفی این مسأله سبب می‌شود تا تغییر ارتفاع با افزایش آهنگ انباشت "نرم تر" شود و نقاط مختلف نسبت به نقاط همسایه‌ی خود با شدت کمتری تغییر ارتفاع بدهند که باعث افزایش  $\alpha$  می‌گردد. از آنجاییکه با افزایش چگالی جریان، افزایش ریشه‌ی میانگین مربعی زبری و نرمی سطح قابل توجه است، برای انباشت سطوح با مشخصات زبری مورد نظر به روش الکتروانباشت، پارامتر چگالی جریان نقش تعیین کننده‌ی دارد.

### سپاسگزاری

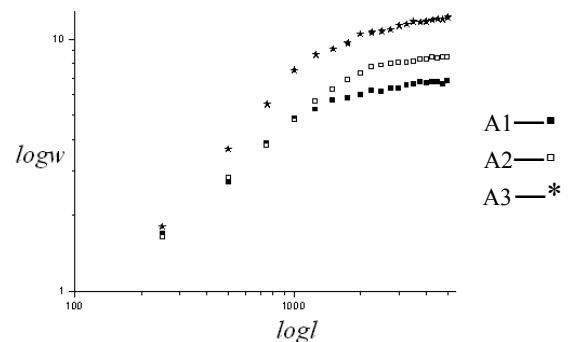
لازم است از آقای دکتر غلامرضا جعفری برای راهنمایی‌های ارزنده‌ی شان سپاسگزاری نمایم.

### مرجع‌ها

- [۱] W. Schwarzacher "Kinetic roughening of electrodeposited films", J. Phys.: Condens. Matter **Vol.16**, R859–R88, 2004.
- [۲] G. Nabyouni, "Giant Magnetoresistance in Electrodeposited multilayer", Ph.D. Thesis, Bristol University, 1997.
- [۳] G. R. Jafari, S. M. Fazeli, F. Ghasemi, S. M. Vaez Allaei, M. Reza Rahimi Tabar, A. Iraji zad, G. Kavei "Stochastic Analysis and Regeneration of Rough Surfaces", Phys. Rev. Lett., **Vol.91**, Num.22, Nov.28, 2003.

استفاده از اطلاعات عددی بدست آمده و با توجه به روابط (۳) و (۴)، برنامه‌ای به زبان فرترن نوشته شد که خروجی آن مقادیر مورد مطالعه بود. سپس نمودار مربوط به  $w(l)$  برحسب  $l$  رسم شد. با آنالیز تصاویر بدست آمده (شکل ۳) در اندازه‌های اسکن ( $l$ ) متفاوت و بدست آوردن  $w$  مربوط به هر مقدار  $l$  نمودار  $\log l - \log w(l)$  برای سه نمونه بدست می‌آید (شکل ۴).

شیب نمودار برای هر نمونه در محدوده‌ی  $l < l_c$  مقدار  $\alpha$  را نشان می‌دهد.



شکل ۴: نمودار  $\log w$  برحسب  $\log l$  مربوط به هر سه نمونه

مقادیر بدست آمده برای  $\alpha$  و  $w$  مربوط به سه نمونه‌ی مورد

مطالعه در زیر آمده است:

جدول ۲: مقادیر  $w$  و  $\alpha$  مربوط به نمونه‌ها

نمونه	مقدار $w$	مقدار $\alpha$
A1	$6/82nm$	$0/48 \pm 0/05$
A2	$8/51nm$	$0/50 \pm 0/01$
A3	$12/12nm$	$0/56 \pm 0/03$

### نتایج

همان‌طور که از شکل ۴ مشخص است با افزایش اندازه‌ی منطقه‌ی اسکن شده، میانگین مربعی زبری افزایش می‌یابد تا به یک مقدار اشباع که همان  $w_{Sat}$  می‌باشد، برسد. این اتفاق از مقیاس  $l_c$  روی می‌دهد.

با مقایسه‌ی میانگین مربعی زبری نمونه‌ها مشاهده می‌شود که با افزایش چگالی جریان یا افزایش آهنگ انباشت برای یک ضخامت ثابت، میانگین مربعی زبری سطح افزایش می‌یابد. از آنجاییکه طلا نسبت به پلاتین فلز کم اثر تری است، در نتیجه پیوند Pt-Pt قوی‌تر از پیوند Au-Pt است. یون‌های اولیه پلاتین