

بررسی اثر استوکیومتری بر خواص ساختاری و الکترواپتیکی لایه‌های نازک اکسید وانادیوم در لایه‌نشانی به روش کندوپاش مغناطیسی پالس توان بالا (HiPIMS)

حامد نجفی آشتیانی*، عادلہ وطن‌خواهان، و ملیحه آزادپرور

دانشکده علوم پایه، دانشگاه ولایت، ایرانشهر

پست الکترونیکی: h.najafi@velayat.ac.ir

(دریافت مقاله: ۱۴۰۳/۱۲/۱۲؛ دریافت نسخه نهایی: ۱۴۰۴/۰۲/۲۳)

چکیده:

در این تحقیق لایه‌های نازک اکسید وانادیوم به روش کندوپاش مغناطیسی پالس توان بالا (HiPIMS) در نسبت‌های مختلف گاز واکنشی اکسیژن به آرگون با درصدهای ۱، ۲.۵، ۵، ۱۰، ۱۵، ۲۰، ۲۵ و ۳۰ در پالس ۴۵ میکروثانیه و در فشار اولیه محفظه لایه‌نشانی 2×10^{-7} تور و فشار کاری ۵ میلی‌تور بر روی زیرلایه‌های شیشه‌ای لایه‌نشانی شده و به صورت ساختاری و الکترواپتیکی مطالعه شده‌اند. ترکیب شیمیایی این اکسیدهای فلزی با تحلیلگر طیف سنجی فوتوالکترون پرتو ایکس (XPS) تعیین شده و به صورت VO_x با مقادیر مختلف x مشخص شده است. با بررسی خواص الکترواپتیکی، میزان شفافیت، عبور اپتیکی لایه‌ها و همچنین خواص الکتروکرومیک آنها از طریق تحلیلگر ولتاژمتری چرخه‌ای تعیین شد. نتایج نشان داد که کمبود اکسیژن در پالس‌های طولانی‌تر موجب کاهش متوسط عبور اپتیکی و کاهش گاف نوار اپتیکی لایه‌ها می‌شود.

واژه‌های کلیدی: کندوپاش مغناطیسی پالس توان بالا؛ لایه نازک؛ اکسید وانادیوم؛ الکتروکرومیک

۱. مقدمه

در سال‌های اخیر، توسعه روش‌های لایه‌نشانی لایه‌های نازک اکسید فلزی به دلیل قابلیت تغییر استوکیومتری و ساختار این لایه‌ها، و در نتیجه امکان کنترل و تنظیم خواص اپتیکی و الکتریکی آنها، مورد توجه و تمرکز قرار گرفته است [۱، ۲]. در میان تمام روش‌های لایه‌نشانی شیمیایی و فیزیکی، روش تبخیر فیزیکی بر پایه گاز واکنشی، امکان کنترل استوکیومتری را در طی فرآیند لایه‌نشانی مهیا می‌کند. در دو دهه اخیر، تحقیقات زیادی بر فناوری کندوپاش مگنترون ضربه‌ای با توان بالا (HiPIMS) انجام شده است. این روش، که از پلاسما یونی بهره می‌برد، از چرخه کاری پائین (حدود ۱٪) و چگالی توان پالس بالا (در حد کیلووات بر سانتی‌مترمربع) برای لایه‌نشانی

در پلاسما متراکم با یونیزاسیون تقریباً کامل استفاده می‌کند. در نتیجه، شار یونی بالایی در پلاسما تولید شده و بر روی سطح بستر می‌نشیند. این ویژگی در مقایسه با کندوپاش مگنترون جریان مستقیم، نقش مهمی در بهبود خواص لایه‌های نازک دارد [۳]. به عبارت دیگر، شار یونی بالای تولید شده، به واسطه پالس‌های با توان چندین کیلووات بر سانتی‌متر مربع، نقص‌های فرآیند رشد بلور را برطرف کرده و تجمع همزمانی از ۴۰ تا ۸۰ درصد نانوذرات پراکنده شده از سطح هدف را فراهم می‌کند [۴، ۵]. چنین شرایطی امکان لایه‌نشانی لایه‌هایی با کیفیت بالا با ساختارهای فشرده و در عین حال صاف و همگن و دارای چسبندگی بالا به زیرلایه‌های مختلف را ممکن می‌سازد که از مزایای روش HiPIMS محسوب می‌شود [۶، ۷]. علت تراکم بالای لایه‌های حاصل از این روش لایه‌نشانی را

می‌توان نسبت قابل ملاحظه یون‌ها به ذرات خنثی در پلاسمای تولیدی توسط پالس‌های با توان بالا دانست [۸، ۹]. علاوه بر این، دستیابی به ساختارهای میکرو و نانومقیاس در این فرآیند، به دلیل افزایش نانوذرات یونیزه از ماده هدف و فراهم شدن بارگذاری شار و انرژی بالاتر بمباران یونیده بر روی زیر لایه‌ها را ممکن می‌سازد، از دیگر مزایای این روش محسوب می‌شود [۱۰]. همچنین، اعمال بایاس منفی به زیرلایه‌ها در فرآیند لایه‌نشانی، یک فرایند کنترلی مکمل ایجاد می‌کند که انرژی جنبشی ذرات یونیزه شده در شار لایه‌نشانی را تنظیم می‌نماید. این ذرات در مقایسه با سایر روش‌های لایه‌نشانی، به سطح زیرلایه نزدیک‌تر می‌شوند، که منجر به بهبود چسبندگی و تراکم لایه‌ها می‌گردد. علاوه بر این، این سازوکار کنترلی با تنظیم انرژی جنبشی شار منتقل شده به زیرلایه، دمای زیرلایه را کاهش داده و از طریق کنترل پتانسیل بایاس، امکان هدایت ساختار و حتی فاز لایه‌های لایه‌نشانی شده به سمت شرایط بهینه و مطلوب را فراهم می‌کند [۱۱-۱۳].

در روش HiPIMS، معمولاً آرگون به عنوان گاز غیر واکنشی همراه با اکسیژن در غلظت‌های مختلف به عنوان گاز واکنشی وارد محفظه می‌شود، ترکیبات اکسیدی در معرض شارهای بسیار یونیزه و انرژی‌های افزایش یافته یون‌ها تشکیل می‌شوند. چگالی الکترونی بالا در این فرآیند، اکسیژن مولکولی موجود در محفظه رسوب را به صورت اکسیژن اتمی قابل واکنش، افزایش داده و متعاقباً واکنش پذیری را بهبود می‌بخشد، که این امر در نهایت منتهی به لایه‌هایی با استوکیومتری قابل کنترل می‌شود [۱۴، ۱۵]. استوکیومتری در ساختار اکسیدهای فلزی، یک پارامتر مهم محسوب می‌شود که به کمک روش HiPIMS می‌توان کنترل پذیری دقیق‌تری بر آن اعمال کرد. شاخص اکسیژن در این ساختارها، پارامتری توصیفی است که ویژگی‌های اپتیکی، الکتریکی، دی‌الکتریکی، الکتروکرومیک، گاف نوار انرژی و خواص دهنده یا گیرنده در نیم‌رساناها را تحت تاثیر خود قرار می‌دهد [۱۶، ۱۷]. بر پایه این ویژگی‌ها، اکسیدهای فلزی گستره وسیعی از کاربردها را در صنایع مختلف به خود اختصاص داده‌اند؛ این کاربردها شامل مواردی نظیر سلول‌های خورشیدی، سنسورها، قطعات الکتروکرومیک،

الکترودهای اپتیکی، ترانزیستورها، سامانه‌های ذخیره انرژی و مبدل‌های انرژی، دیودهای نور گسیل، باتری‌های لیتیومی و ... می‌شود. تاکنون تحقیقات گسترده‌ای با توجه به تنوع کاربردهای اکسید فلزی در صنایع نوین توسط محققان انجام شده است. در این میان می‌توان به اکسیدهای فلزی نظیر WO_3 ، Al_2O_3 ، ZnO ، MoO_3 ، NiO ، TiO_2 ، HfO_2 و V_2O_5 و ... اشاره کرد [۲۸-۱۸].

اکسیدهای والانس اختلاطی با ایجاد نقص در فضای خالی اکسیژن تشکیل می‌شوند. اگر تعداد جاهای خالی اکسیژن از مقدار معینی بیشتر شود، جای‌های خالی تمایل به هم‌بستگی دارند و صفحات برشی بلورشناسی را به وجود می‌آورند که می‌توانند با سازماندهی مجدد، واحدهای هماهنگی اکسیژن-وانادیوم حذف شوند. در نتیجه، مجموعه‌ای از اکسیدها با استوکیومتری وابسته شکل می‌گیرد، مانند فازهای مگنلی با فرمول $\text{V}_n\text{O}_{2n-1}$ و فازهای وادسلی با فرمول $\text{V}_{2n}\text{O}_{5n-2}$. اکسید وانادیوم یک ماده دارای خاصیت کروموزنیک است که استوکیومتری اکسیدهای مختلف آن دارای دو ویژگی ترموکرومیک (VO_2) و الکتروکرومیک (V_2O_5) است. در میان مواد دارای خاصیت الکتروکرومیک، اکسید وانادیوم تنها ماده‌ای است که دارای ویژگی دوگانه الکتروکرومیک کاتدی و آندی است. [۲۹]

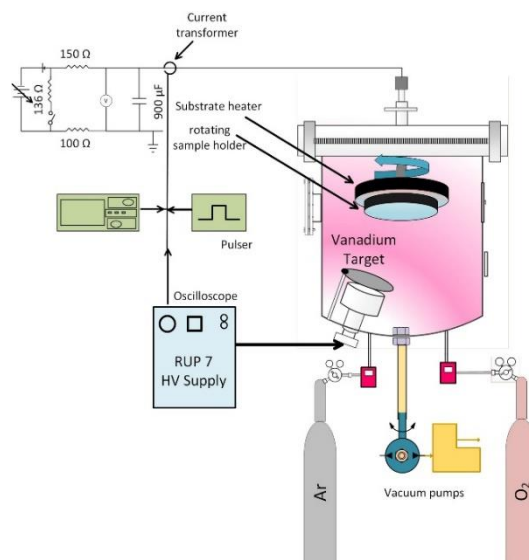
در این پژوهش، هدف ما بررسی تاثیر نسبت گاز واکنشی اکسیژن به آرگون بر خواص ساختاری و الکترواپتیکی لایه‌های نازک اکسید وانادیوم با استفاده از روش نوین لایه‌نشانی HiPIMS است. برای تحلیل ساختار و ترکیب لایه‌های نازک، از تحلیلگر طیف‌سنجی فوتوالکترون پرتو ایکس (XPS) بهره گرفته شده است. ضخامت لایه‌های نازک در این تحقیق با استفاده از دو روش مستقل الیپسومتری و پروفیلومتری مورد تخمین و ارزیابی قرار گرفته‌اند. علاوه بر این به منظور تعیین خواص اپتیکی لایه‌ها از دستگاه طیف سنج نور مرئی و برای بررسی خواص الکتروکرومیک از دستگاه ولتامتری چرخه‌ای استفاده شده است. گاف نواری اپتیکی این لایه‌های نازک از داده‌های جذب اپتیکی محاسبه شده‌اند.

مختلف جریان اکسیژن به آرگون متفاوت ۱٪، ۲/۵٪، ۵٪، ۱۰٪، ۱۵٪، ۲۰٪، ۲۵٪ و ۳۰٪ انجام شده است. در طول فرآیند لایه نشانی، هیچ گونه قوس مشاهده نشده است. زیر لایه ها در این پژوهش شیشه های با ابعاد $2 \times 2 \text{ cm}^2$ و ضخامت ۲/۵ هستند که پیش از لایه نشانی، تحت فرآیند شستشو در محلول های شوینده معمولی، اتانول، استون و آب دیونیزه را در حمام فراصوت به ترتیب به مدت ۱۰ دقیقه قرار گرفتند. سپس، این زیر لایه ها به مدت ۵ دقیقه در دمای 350°C در خلاء حرارت دهی شدند و پس از سرد شدن، لایه نشانی بر روی آن ها انجام گرفت.

۳. تحلیل نتایج

۳.۱. HiPIMS

در فرآیند لایه نشانی HiPIMS، بررسی منحنی های جریان و ولتاژ هدف و همچنین جریان خالص شار به زیر لایه می تواند اطلاعات مفیدی ارائه دهد. از این رو، منحنی های جریان و ولتاژ در نسبت های مختلف جریان گاز واکنشی اکسیژن به آرگون در شکل ۲ نشان داده شده اند. شکل ۲ الف، رفتار منحنی جریان و پتانسیل را در پالس ثابت ۴۵ میکروثانیه، برای نسبت های جریان اکسیژن به آرگون شامل ۱٪، ۲/۵٪، ۵٪، ۱۰٪، ۱۵٪، ۲۰٪، ۲۵٪ و ۳۰٪ نشان می دهد. در تمام منحنی ها با شروع اعمال پتانسیل ثابت ۶۰۰ ولت، شاهد نوساناتی جزئی هستیم. با تثبیت پتانسیل و آغاز فرآیند تشکیل پلاسما، جریان اعمالی نیز شروع به افزایش می کند. همان طور که ملاحظه می شود، رشد منحنی جریان اعمالی برای درصدهای پایین تر جریان اکسیژن به آرگون (۱٪ تا ۱۰٪) دارای تقعر رو به پایین است، در حالی که برای درصدهای بالاتر (۱۵٪ تا ۳۰٪) منحنی دارای جهت تقعر رو به بالا است. از سوی دیگر، قله جریان اعمالی در انتهای زمان پالس برای درصدهای پایین تر (۱٪ تا ۱۰٪) به بیش از ۱۱۵ آمپر می رسد، در حالی که در نسبت های بالاتر اکسیژن به آرگون (۱۵٪ تا ۳۰٪) این میزان به ۱۰۰ آمپر کاهش پیدا می کند. در انتهای هر پالس نیز با شروع "پالس-خاموش" منحنی های جریان و ولتاژ بلافاصله افت کرده و به مقدار صفر می رسند. شکل ۲ ب، جریان خالص شار (الکترون و یون) به زیر لایه را



شکل ۱. نمایی از دستگاه لایه نشانی کندوپاش مغناطیسی پالس توان بالا (HiPIMS)

۲. فرآیند لایه نشانی به روش HiPIMS

در این پژوهش، سامانه کندوپاش مگنترون AJA برای لایه نشانی تمام پوشش ها استفاده شد که در شکل ۱ تشریح شده است. این سامانه مجهز به تفنگ های استاندارد مگنترون مسطح نامتعادلی است به گونه ای که قدرت میدان مغناطیسی آهنربای مرکزی تقریباً ۱۰٪ ضعیف تر از آهنرباهای بیرونی آن است. در این سامانه، هدف وانادیوم بر روی مگنترون درون یک محفظ فولادی ضد زنگ قرار می گیرد که با استفاده از یک پمپ توربومولکولی برای دستیابی به فشار پایه کمتر از 2×10^{-7} تور به خلاء رسانده می شود. لایه های اکسید وانادیوم در اتمسفر واکنشی شامل ترکیبی از دو گاز آرگون (۹۹.۹۹۹۷٪) و اکسیژن (۰.۹۹۹۵٪) لایه نشانی می شوند. لایه های VO_x با استفاده از بخش های نرخ جریان اکسیژن متغییر $[\text{O}_2/(\text{O}_2 + \text{Ar})]$ درصد انجام می شود. فشار گاز کار و ولتاژ بایاس اعمال شده به نگهدارنده زیر لایه برای تمام مراحل لایه نشانی به ترتیب در ۵ mTorr و منفی ۱۵۰ ولت ثابت نگه داشته می شود. تفنگ مگنترون با استفاده از منبع تغذیه پالس RUP7 (GBS Elektronik GmbH) با حداکثر ولتاژ و جریان به ترتیب ۶۰۰ ولت و ۱۲۵ آمپر تغذیه شد. طول پالس برای همه نمونه ها ثابت و برابر با طول ۴۵ میکروثانیه در بسامد ۲۰۰ هرتز تنظیم شده اند. لایه نشانی لایه های VO_x بر روی زیر لایه با نسبت های

$$P_{on} = \frac{1}{t_{on}A} \int_0^T V_T \cdot I_T dt \quad (2)$$

که در آن t_{on} مدت زمانی است که هم جریان و هم پتانسیل مقدار غیر صفر دارند [۸].

این نتایج نشان می‌دهند که اگرچه توان اوج از نظم منطقی در نسبت‌های مختلف اکسیژن به آرگون از یک الگوی منظم تبعیت نمی‌کند، اما در دو نسبت بالاترین درصد اکسیژن (۲۵ و ۳۰٪) کمترین مقدار را دارد. نتایج توان متوسط در پالس ثابت ۴۵ میکروثانیه نشان می‌دهد که با افزایش درصد اکسیژن به آرگون، مقدار توان متوسط کاهش می‌یابد. توان متوسط در طول "پالس-روشن" برای نسبت‌های گاز اکسیژن به آرگون بیشتر کاهش را نشان می‌دهد که نشان می‌دهد افت توان متوسط به دلیل تغییر ترکیب در پلاسما برای شامل شدن بیشتر اتم‌های پراکنده‌شده و خروج گاز توسط انتقال تکانه، گرمایش گاز و انبساط اتفاق می‌افتد.

۳. ۲. طیف‌سنجی فوتوالکترون پرتو ایکس (XPS)

به منظور بررسی ساختار و ترکیب شیمیایی لایه‌های نازک اکسید وانادیوم لایه‌نشانی شده در نسبت‌های مختلف اکسیژن به آرگون، از تحلیل گر طیف‌سنجی فوتوالکترون پرتو ایکس (XPS) استفاده شده است. براساس نتایج به دست آمده از طیف‌های بررسی XPS، شکل ۳ الف استوکیومتری شیمیایی لایه‌های VO_x را به صورت تابعی از نسبت جریان گاز اکسیژن به آرگون نشان می‌دهد. با افزایش نسبت جریان گاز اکسیژن به آرگون از ۱ به ۳۰ درصد، استوکیومتری شیمیایی از $VO_{0.8}$ به $VO_{2.5}$ افزایش می‌یابد. افزایش غلظت اکسیژن در لایه‌های VO_x که در نسبت‌های بالاتر گاز اکسیژن به آرگون لایه‌نشانی شده اند ناشی از دسترس‌پذیری بیشتر اتم‌های اکسیژن در اتمسفر گاز کاری HiPIMS است. طیف‌های وضوح بالای XPS نسبت سیگنال به نوفه بالاتری نسبت به طیف‌های بررسی ارائه می‌کند و بنابراین برای ارزیابی تغییرات جزئی در شیمی سطح، که در تصویربرداری‌های پیمایش قابل تشخیص نیستند، مناسب‌ترند.

نشان می‌دهد. همان‌طور که در این نمودار مشاهده می‌شود، جریان خالص زیرلایه در مقیاس آمپر است که نشان دهنده آهنگ مناسب لایه‌نشانی است. همچنین با افزایش نسبت گاز اکسیژن به آرگون، کاهش جریان خالص زیرلایه مشاهده می‌شود. این روند به دلیل اکسید شدن بیشتر سطح هدف و کاهش آهنگ لایه‌نشانی رابطه مستقیم دارد. با توجه به ثابت بودن طول پالس ۴۵ میکروثانیه و بسامد ثابت ۲۰۰ هرتز و دوره تناوب ۵۰۰۰ میکروثانیه، تنها ۰/۹ درصد از توان اعمالی توسط HiPIMS در هر دوره تناوب به ماده هدف اعمال می‌شود.

به دلیل ماهیت پالسی تخلیه، سطح هدف به طور متناوب توسط یون‌های بمباران (در طول پالس HiPIMS) فرسایش می‌یابد. همچنین، بین پالس‌های HiPIMS، سطح هدف در معرض واکنش با اتمسفر کندوپاش و پلاسما پس از تابش قرار می‌گیرد. بنابراین سطح هدف در طول پالس اکسید می‌شود. برای تخمین میزان بهره‌وری فرآیند لایه‌نشانی در استوکیومتری‌های مختلف، میزان توان اتلافی در ماده هدف در لایه‌نشانی HiPIMS معیار مناسبی محسوب می‌شود. سه پارامتر توان در اوج، توان متوسط بر واحد سطح ماده هدف و توان متوسط بر واحد سطح ماده هدف در زمان اعمال پالس را می‌توان برای تخمین توان اتلافی مورد ارزیابی قرار داد که از داده‌های جریان و ولتاژ در لایه‌نشانی HiPIMS محاسبه می‌شوند. نتایج بدست آمده برای این عوامل در این تحقیق در جدول شماره ۱ نشان داده شده‌اند. توان در اوج، بیشینه توان اعمال داده شده به هدف است که به صورت حاصل ضرب جریان بیشینه در پتانسیل تعریف می‌شود. توان میانگین، مقدار متوسط توان اعمال شده به ماده هدف در یک دوره تناوب است که به شکل رابطه (۱) تعریف می‌شود.

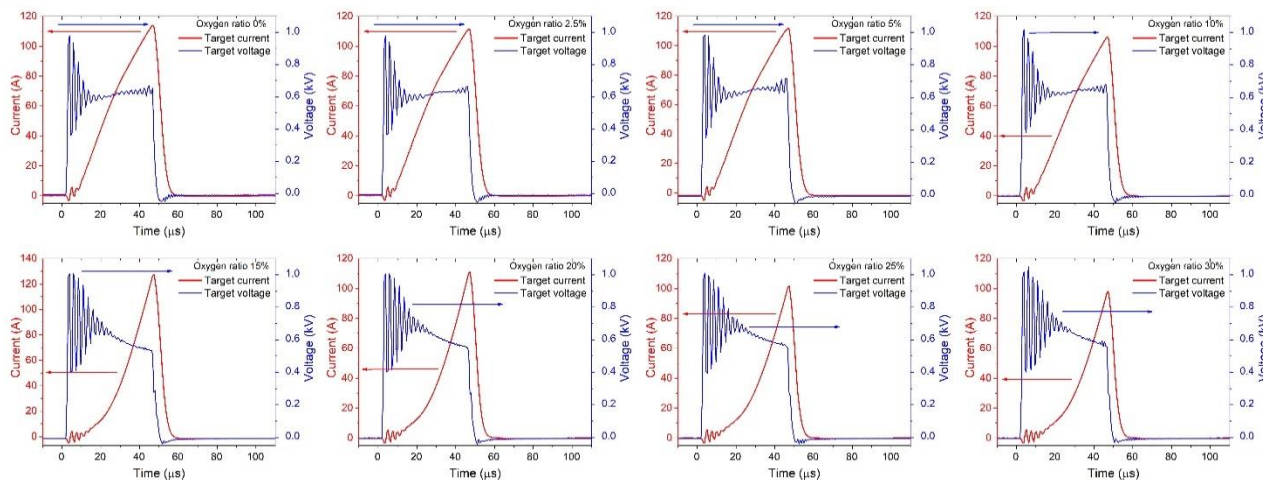
$$P_{AV} = \frac{1}{TA} \int_0^T V_T \cdot I_T dt \quad (1)$$

که در آن T دوره تناوب (۵۰۰۰ میکروثانیه) و A سطح مقطع ماده هدف و برابر با ۴۵/۶ سانتی متر مربع است. توان متوسط در طول مدت "پالس-روشن" نیز ویژگی سوم است که به صورت زیر بیان می‌شود:

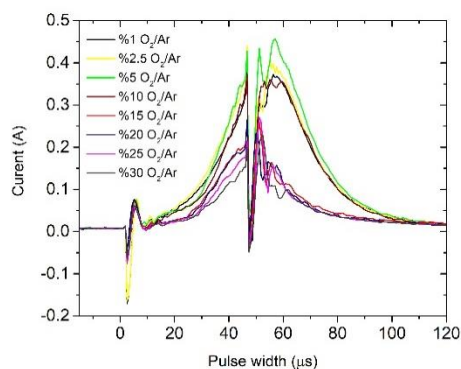
جدول ۱. نمایش سه گانه‌ی اتلاف توان به صورت تابعی از نسبت‌های متفاوت گاز اکسیژن به آرگون

نسبت گاز اکسیژن به آرگون	توان در اوج $P_{max} = I_{max}V$ (W)	توان متوسط بر واحد سطح ماده هدف P_{AV} (W cm ⁻²)	توان متوسط بر واحد سطح ماده هدف در زمان اعمال پالس P_{on} (W cm ⁻²)
٪۱۰	۶۴۶۸۰	۹۲/۱۹	۱۰۰۰۸
٪۲۰	۶۷۲۶۰	۹۴/۹۹	۱۰۳۱۳
٪۵۰	۶۶۸۶۰	۹۱/۷۱	۹۹۵۸
٪۱۰	۶۳۹۶۰	۸۲/۵۹	۸۹۶۷
٪۱۵	۷۶۵۰۰	۵۸/۰۲	۶۳۰۰
٪۲۰	۶۶۶۰۰	۵۲/۷۶	۵۷۲۸
٪۲۵	۶۰۴۲۰	۴۹/۰۷	۵۳۲۸
٪۳۰	۵۸۸۰۰	۴۶/۳۰	۵۰۲۶

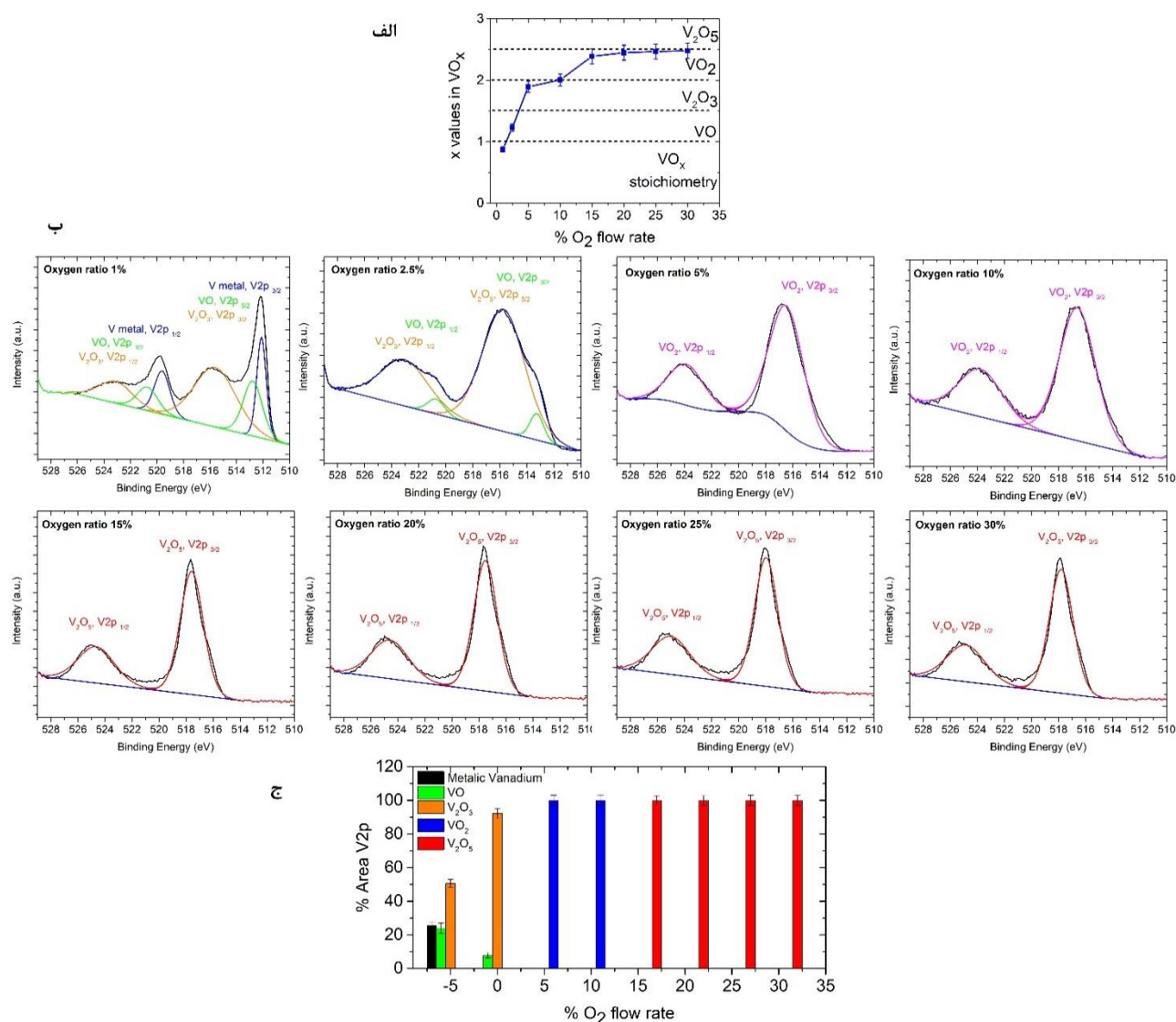
الف



ب



شکل ۲. منحنی‌های جریان و پتانسیل هدف (الف) و منحنی جریان خالص زیرلایه (ب) به صورت تابعی از پالس.



شکل ۳. (الف) استوکیومتری شیمیایی برای فیلم‌های VO_x به عنوان تابعی از نسبت O_2/Ar به دست آمده از طیف‌های بررسی XPS، (ب) طیف وضوح بالای V_{2p} از لایه‌های VO_x که در نسبت‌های مختلف O_2/Ar لایه‌نشانی شده‌اند (ج) درصد مساحت اجزای وانادیوم فلزی (مشکی)، اکسیدهای فرعی VO (سبز)، V_2O_3 (نارنجی)، VO_2 (آبی) و V_2O_5 (قرمز) در طیف‌های وضوح بالا V_{2p} به عنوان تابعی از نسبت O_2/Ar

می باشند که مرتبط با V^{+2} ، V^{+3} ، V^{+4} ، V^{+5} هستند. همان‌طور که مشاهده می‌شود، در شرایط کمبود اکسیژن و نسبت گاز اکسیژن به آرگون ۱/۱، قله $V_{2p_{3/2}}$ در حالت فلزی در انرژی $512/70$ eV قرار دارد که با افزایش نرخ جریان اکسیژن، این قله حذف می‌شود. همچنین استوکیومتری VO_2 در نسبت‌های ۵٪ و ۱۰٪ گاز اکسیژن به آرگون مشاهده می‌شود، در حالی که استوکیومتری V_2O_5 در درصدهای ۲۵ و ۳۰٪ ظاهر می‌شود. شکل ۳. ج، درصد مساحت اجزای نصب شده در طیف‌های با وضوح بالای V_{2p} را برای نسبت‌های مختلف نرخ جریان اکسیژن نشان می‌دهد.

شکل ۳. ب، طیف‌های وضوح بالای قله‌های V_{2p} را نشان می‌دهد که اطلاعات عمیق‌تری در مورد شیمی لایه‌های VO_x ارائه می‌کنند. این طیف‌ها برای هشت ترکیب مختلف با نسبت‌های گاز اکسیژن به آرگون به تصویر کشیده شده‌اند. هر طیف شامل دو قله است که مربوط به $V_{2p_{3/2}}$ و $V_{2p_{1/2}}$ است و بسته به استوکیومتری VO_x به ترتیب از انرژی‌های $512/70$ eV تا $517/20$ eV و از $520/10$ eV تا $524/65$ eV هستند [۳۰-۳۲].

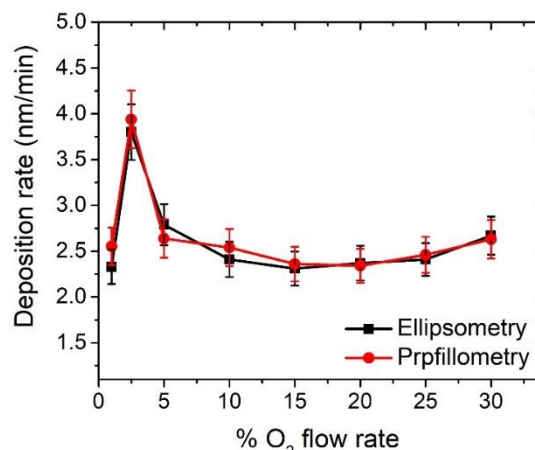
منحنی‌های منطبق شده (ترکیبی از لورنتس و گاوس) برای این قله‌های دوگانه مطابق با استوکیومتری VO_x با $0/8 < x < 2/5$

لایه‌نشانی به صورت تابعی از جریان O_2/Ar در شکل ۴ گزارش شده است. در هر دو روش آزمایش اندازه‌گیری ضخامت، ۳ بار تکرار شده است و مقادیر متوسط اندازه‌گیری‌ها به عنوان ضخامت لایه‌ها در نظر گرفته شده است. نتایج به دست آمده از هر دو روش تطابق بالایی با یکدیگر دارند. نشان می‌دهند، در نمونه‌ای با نسبت گاز اکسیژن به آرگون برابر با ۱٪ است، وانادیوم فلزی و اکسیدهای وانادیوم با استوکیومتری کم اکسیژن تشکیل شده‌اند.

نرخ آهنگ لایه‌نشانی با افزایش درصد گاز اکسیژن به آرگون از ۲٪/۵ تا ۱۵٪ کاهش می‌یابد و از ۳/۹ نانومتر بر دقیقه به ۲/۳ نانومتر بر دقیقه می‌رسد. با ادامه افزایش درصد گاز اکسیژن از ۱۵٪ تا ۳۰٪ که در این محدوده تشکیل فاز استوکیومتری V_2O_5 امکان‌پذیر می‌شود، روند نرخ لایه‌نشانی مجدداً افزایش یافته و در نهایت به ۲/۶۵ نانومتر بر دقیقه می‌رسد.

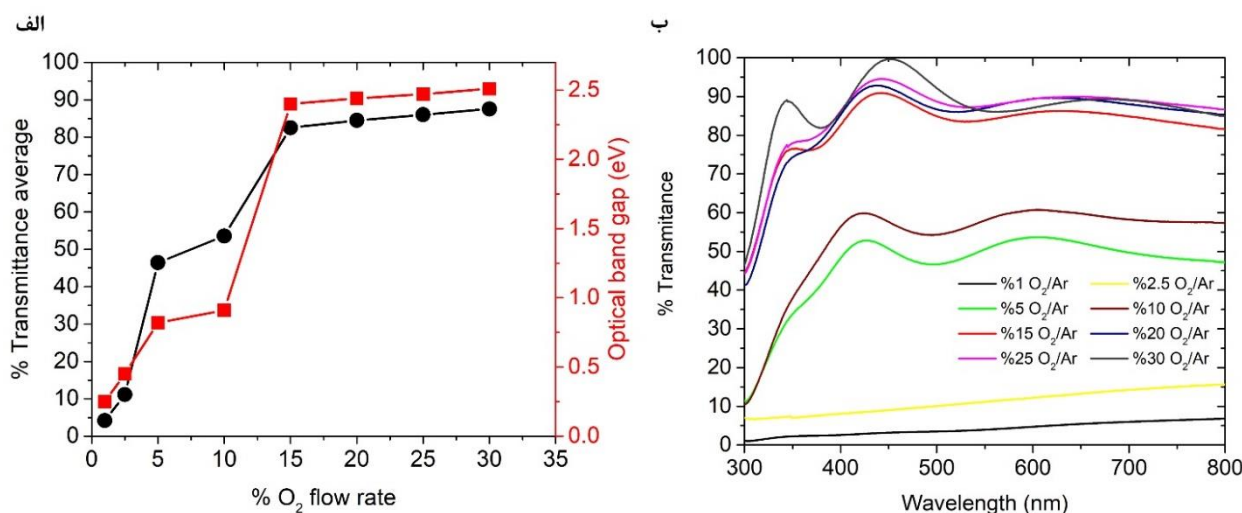
۳.۳. بررسی خواص الکتروپیتیکی

اکسیدهای فلزی به دلیل ویژگی‌های منحصربه‌فردشان، کاربرد گسترده‌ای در صنایع اپتوالکترونیک دارند. روش‌های لایه‌نشانی، ساختار حالت جامد، استوکیومتری، ریخت‌شناسی سطح و دانه‌بندی ذرات، همگی تأثیر مستقیمی بر خواص این مواد دارند. [۳۳] در این پژوهش، به منظور بررسی تغییرات خواص اپتیکی و الکتریکی لایه‌های نازک اکسید وانادیوم با ترکیب‌های شیمیایی متفاوت (ناشی از تغییر نسبت گاز اکسیژن به آرگون در فرآیند لایه‌نشانی به روش HiPIMS)، طیف‌های عبور اپتیکی، گاف نوار اپتیکی و ولتاژتری چرخه‌ای این لایه‌ها مورد مطالعه قرار گرفتند. در شکل ۵ الف تغییرات شاخص متوسط عبور اپتیکی این لایه‌ها را در محدوده طول موج مرئی (۳۰۰ تا ۸۰۰ نانومتر)، همراه با تغییرات گاف نوار اپتیکی آنها را بر حسب نسبت جریان گاز اکسیژن به آرگون در استوکیومتری‌های متفاوت نمایش داده شده است. نتایج نشان می‌دهند: (۱) در استوکیومتری V_2O_5 ، که در نسبت‌های اکسیژن ۱۵ تا ۳۰٪ تشکیل می‌شود و دارای ویژگی الکتروکرومیکی است، میزان عبور اپتیکی بالای ۸۰٪ ثبت شده است.



شکل ۴. آهنگ لایه‌نشانی اکسید وانادیوم به صورت تابعی از جریان O_2/Ar .

با افزایش اولیه نرخ جریان O_2 از ۱ به ۲٪/۵، غلظت وانادیوم در حالت فلزی از ۲۵٪/۵ به صفر کاهش می‌یابد، در حالی که غلظت VO_2 و V_2O_3 به ترتیب از ۲۴٪ و ۵۰٪/۵ به ۷٪/۸ و ۹۲٪/۲ تغییر می‌کنند. با افزایش بیشتر نرخ جریان O_2 به مقادیر ۵٪ و ۱۰٪، استوکیومتری غالب VO مشاهده می‌شود که تنها در این دو نسبت گاز اکسیژن به آرگون ظاهر می‌گردد. در ادامه با افزایش نرخ جریان O_2 از ۱۵٪ تا ۳۰٪ و فراهم شدن اکسیژن بیشتر برای هر اتم وانادیوم پراکنده شده، تشکیل ساختار استوکیومتری V_2O_3 رخ می‌دهد. تمامی طیف‌ها با طیف مربوط به کربن در انرژی ۲۸۵ eV هم‌سنجی شده‌اند که در تمام نمونه‌ها مقدار آن کمتر از ۱۰٪ اتمی بوده است. نرخ آهنگ لایه‌نشانی در فرآیندهای ساخت قطعات لایه نازک دارای رویکرد دوگانه است. از یک سو، برای اهداف صنعتی و تجاری‌سازی پایین بودن آهنگ لایه‌نشانی به عنوان نقص تلقی محسوب می‌شود، در حالی که از سوی دیگر افزایش بیش از حد آن می‌تواند ساختار لایه‌های نازک را تغییر داده و ویژگی‌های فیزیکی آن‌ها را تحت تأثیر قرار دهد. در این تحقیق نرخ آهنگ لایه‌نشانی لایه‌های نازک اکسید وانادیوم در نسبت جریان گاز اکسیژن به آرگون در درصدهای متفاوت در روش HiPIMS مورد بررسی قرار گرفته است. در فرآیند لایه‌نشانی، زمان لایه‌نشانی برای تمام نمونه‌ها ثابت در نظر گرفته شد و برای تعیین نرخ آن، ضخامت لایه‌ها به دو روش الیپسومتری و پروفیلومتری اندازه‌گیری و تخمین زده شد. نرخ آهنگ



شکل ۵. نمودار تغییرات متوسط عبور اپتیکی و گاف نوار اپتیکی به صورت تابعی از نسبت جریان اکسیژن به آرگون (الف) و طیف عبور اپتیکی بر حسب طول موج (ب).

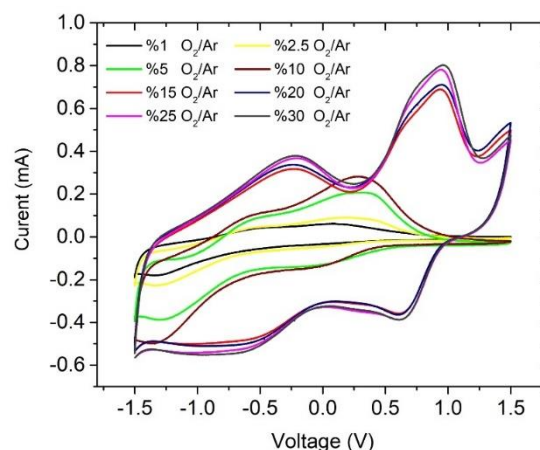
است. شکل ۵. ب، طیف عبور اپتیکی لایه‌ها را در محدوده نور مرئی بر حسب طول موج نمایش می‌دهد. در استوکیومتری V_2O_5 قله‌هایی در ۳۵۰ و ۴۵۰ نانومتر و یک قله پهن در ۶۵۰ نانومتر مشاهده می‌شود. این قله‌ها تحت تأثیر تفاوت در نرخ لایه‌نشانی و ضخامت لایه‌ها دچار جابجایی جزئی شده‌اند. به منظور ارزیابی ویژگی الکتروکرومیک لایه‌های نازک اکسید وانادیوم، چرخه ولتامتری قطعات با مساحت موثر برابر ۱ سانتی‌متر مربع در محلولی حاوی یونهای مثبت لیتیوم (محلول ۱ مولار $LiClO_4$ در پروپیلن کربنات) مورد بررسی قرار گرفت. تا رفتار فرآیندهای اکسایش و کاهش را آشکار سازد. اندازه‌گیری‌های چرخه ولتامتری در ناحیه پتانسیل ۱/۵- تا ۱/۵+ ولت و با سرعت اسکن 100 mVs^{-1} انجام شد که در شکل ۶ نمایش داده شده است.

نتایج نشان دادند که در استوکیومتری V_2O_5 (تشکیل شده در نسبت اکسیژن ۱۵ تا ۳۰٪) دو قله اکسایش در ۰/۲۵- و ۰/۹۵+ ولت مشاهده می‌شود. این قله‌ها به وضوح در منحنی‌های ولتامتری نمونه‌های دارای نرخ‌های جریان اکسیژن پایین‌تر قابل تفکیک هستند. در نیم چرخه احیا نیز دو قله کاهشی در ۰/۶۵+ و ۰/۶۵- ولت دیده می‌شود. همچنین در استوکیومتری VO_2 (تشکیل شده در نسبت‌های اکسیژن ۵ و ۱۰٪) دو قله اکسایش در ۰/۶۵- و ۰/۳۰+ ولت مشاهده می‌شود، در مقابل، قله‌های کاهشی در صفر ولت و ۱/۳- ولت ظاهر شده‌اند.

این مقدار برای کاربردهای الکتروکرومیک ضروری است. (۲) در استوکیومتری VO_2 ، که در نسبت‌های اکسیژن ۵٪ و ۱۰٪ ایجاد می‌شود و دارای ویژگی ترموکرومیک است، میانگین عبور اپتیکی حدود ۵۰٪ اندازه‌گیری شده است. (۳) در نسبت‌های اکسیژن پایین‌تر (۱٪ و ۲/۵٪)، به دلیل افزایش سهم وانادیوم فلزی، میزان عبور اپتیکی به حدود ۱۰٪ کاهش یافته است. این کاهش نشان دهنده تشدید کمبود اکسیژن در ترکیب‌های شیمیایی لایه‌های اکسیدی و افت شفافیت اپتیکی آن‌ها است. (۴) بررسی گاف‌های نوار اپتیکی، که از طیف‌های جذب اپتیکی استخراج شده‌اند، نشان می‌دهد که با افزایش درصد اکسیژن در استوکیومتری لایه‌ها، مقدار گاف نوار اپتیکی نیز افزایش می‌یابد.

در استوکیومتری VO_x با مقدار $x = 2/5$ ، مقدار گاف نوار اپتیکی در محدوده ۲/۴ تا ۲/۵۱ الکترون ولت متغیر است. این مقدار در دسته گاف‌های نوار نیمه‌پهن قرار می‌گیرد. تغییرات مشاهده‌شده در گاف نوار، ناشی از تفاوت ضخامت لایه‌ها در شرایط زمان لایه‌نشانی ثابت و اختلاف اندک در آهنگ لایه‌نشانی است. به عبارت دیگر با کاهش کمبود اکسیژن، تعداد الکترون‌های اشغال شده در حالات الکترونی نوار رسانش کاهش می‌یابد. این پدیده منجر به کاهش تراز فرمی به انرژی‌های پایین‌تر شده و در نتیجه گاف نوار اپتیکی افزایش می‌یابد. اما در استوکیومتری VO_x با مقادیر $x = 1$ گاف نوار اپتیکی در محدوده ۰/۸۲ تا ۰/۹۱ الکترون ولت اندازه‌گیری شده

تور، در نسبت های گاز اکسیژن به آرگون ۱، ۲/۵، ۵، ۱۰، ۱۵، ۲۰، ۲۵ و ۳۰٪ امکان دستیابی به تمام زیراکسیدهای وانادیوم را فراهم می کند. داده های جریان و ولتاژ HiPIMS نشان دادند که با کاهش توان متوسط بر سطح ماده هدف در نسبت های بالاتر گاز اکسیژن، آهنگ لایه نشانی افزایش می یابد. در لایه نشانی HiPIMS تنها با اعمال ۹٪ درصد توان اعمالی در هر تناوب، نرخ آهنگ لایه نشانی ۲/۶۵ نانومتر بر دقیقه برای لایه نشانی اکسید وانادیوم با استوکیومتری V_2O_5 است که مطابق با آهنگ لایه نشانی دیگر اکسیدهای فلزی است. علی رغم این که آهنگ لایه نشانی با مقادیر صنعتی فاصله دارد، اما کیفیت لایه نشانی، چگالی بالای لایه ها و چسبندگی بالای لایه ها در این نوع لایه نشانی به زیر لایه به علت یون های پر انرژی و نسبت یونی بزرگتر در پلاسمای حاصل، می توان این روش لایه نشانی را برای کاربردهای صنعتی توصیه نمود. نتایج حاصل از عبور اپتیکی لایه ها تایید کننده شفافیت بالا (در حدود ۸۰٪) بوده و قابلیت استفاده از اکسید وانادیوم لایه نشانی شده توسط HiPIMS در صنایع اپتیکی را نشان می دهد. علاوه بر این، بررسی چرخه ولتاژمتری نیز بیانگر خصوصیت دوگانه آندی و کاتدی در اکسید وانادیوم لایه نشانی شده بوده که امکان بهره برداری از آن را در قطعات الکتروکرومیک و ترموکرومیک فراهم می کند.



شکل ۶. منحنی های چرخه ولتاژمتری اکسیدهای وانادیوم در استوکیومتری های متفاوت

ظهور دو قله مثبت و منفی در فرایند اکسایش و کاهش نشان دهنده عملکرد دوگانه آندی و کاتدی اکسید وانادیوم است که با نتایج گزارش شده توسط سایر محققان سازگاری دارد. از سوی دیگر، در نمونه های با کمبود بالای اکسیژن (مربوط به جریان گاز اکسیژن ۱ و ۲/۵٪)، فرایند اکسایش و احیا مشاهده نشد.

۴. نتیجه گیری

آنچه که در این تحقیق بدست آمد نشان داد که لایه نشانی به روش HiPIMS با انتخاب بسامد ۲۰۰ هرتز و طول پالس ۴۵ میکروثانیه و اختلاف پتانسیل ۶۰۰ ولت در فشار کار ۵ میلی

۵. مراجع

1. H Najafi-Ashtiani, et al., *ACS Applied Materials & Interfaces* **11** (2019) 14871.
2. R Ganesan, et al., *Journal of Applied Physics* **121** (2017) 17.
3. M Han, et al., *Surface and Coatings Technology* **405** (2021) 126518.
4. J Lin, et al., *Surface and Coatings Technology* **204** (2010) 2230.
5. R Ganesan, et al., *Plasma Sources Science and Technology* **24** (2015) 3.
6. R Ganesan, et al., *Surface and Coatings Technology* **454** (2023) 129199.
7. L Qin, et al., *Coatings* **10** (2020) 11.
8. H Najafi-Ashtiani, *Iranian Journal of Physics Research* **18** (2019) 427.
9. K Sarakinos, et al., *Surface and Coatings Technology* **204** (2010) 1661.
10. S Loquai, et al., *Solar Energy Materials and Solar Cells* **155** (2016) 60.
11. M D Tucker, et al., *Journal of Applied Physics* **119** (2016) 15.
12. M Mikan, et al., *Solar Energy Materials and Solar Cells* **157** (2016) 742.
13. M Aiempnakit, et al., *Surface and Coatings Technology* **205** (2011) 4828.
14. A Belosludtsev, et al., *Ceramics International* **43** (2017) 5661.
15. V Tiron, et al., *Thin Solid Films* **603** (2016) 255.
16. S Rtimi, et al., *RSC Advances* **3** (2013) 32.
17. H Najafi-Ashtiani, et al., *Solar Energy Materials and Solar Cells* **231** (2021) 111268.
18. H Najafi-Ashtiani, et al., *Journal of Electronic Materials* **50** (2021) 2496.
19. H Najafi-Ashtiani, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* **30** (2019) 12224.

20. H Najafi-Ashtiani, *et al.*, *Advanced Engineering Materials* **26** (2024) 2301378.
21. P Jin, *et al.*, *Ceramics International* **42** (2016) 6761.
22. S Y Lin, *et al.*, *Solid State Ionics* **212** (2012) 81.
23. S Touihri, *et al.*, *Applied Surface Science* **394** (2017) 414.
24. C Zhang, *et al.*, *Applied Surface Science* **388** (2016) 82.
25. G S R Mullapudi, *et al.*, *ACS Applied Electronic Materials* **1** (2019) 1003.
26. J Kim, *et al.*, *Thin Solid Films* **660** (2018) 814.
27. D Porwal, *et al.*, *RSC Advances* **5** (2015) 35737.
28. H Najafi-Ashtiani and A Bahari, *Synthetic Metals* **217** (2016) 19.
29. P Hu, *et al.*, *Chemical Reviews* **123** (2023) 4353.
30. E Hryha, *et al.*, *Surface and interface analysis* **44** (2012) 1022.
31. M Sathiya, *et al.*, *Journal of the American Chemical Society* **133** (2011) 16291.
32. F Ure~na-Begaraa, *et al.*, *Applied Surface Science* **403** (2017) 717.
33. H Najafi-Ashtiani, *et al.*, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* **29** (2018) 5820.