

بررسی اثر پالس بر خواص ساختاری و اپتیکی لایه‌های نازک اکسید مولیبدن در لایه‌نشانی به روش کندوپاش مغناطیسی پالس قدرت بالا

حامد نجفی آشتیانی

دانشکده علوم پایه، دانشگاه ولایت، ایرانشهر

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

(دریافت مقاله: ۱۳۹۶/۱۱/۰۴؛ دریافت نسخه نهایی: ۱۳۹۶/۱۲/۱۳)

چکیده

در این تحقیق لایه‌های نازک اکسید مولیبدن به روش کندوپاش مغناطیسی پالس قدرت بالا در پالس‌های مختلف با طول ۶۰، ۹۰، ۱۲۰، ۱۵۰ و ۱۸۰ میکروثانیه بر روی زیرلایه‌های شیشه‌ای در ترکیبی از گازهای واکنشی و غیرواکنشی با نسبت $O_2/Ar = 0.66$ لایه‌نشانی شده‌اند و مورد مطالعه ساختاری و اپتیکی قرار گرفته‌اند. ترکیب شیمیایی این اکسیدهای فلزی با آنالیز طیف‌سنجی فوتوالکترون پرتوی ایکس (XPS) تعیین و به صورت MoO_x با x ‌های مختلف مشخص شدند. با بررسی خواص اپتیکی مشخص گردید که نقصان اکسیژن در پالس‌های طولانی‌تر موجب کاهش متوسط عبور اپتیکی و همچنین کاهش گاف نوار اپتیکی لایه‌ها می‌شود.

واژه‌های کلیدی: کندوپاش مغناطیسی، لایه نازک، اکسید مولیبدن، خواص اپتیکی

۱. مقدمه

است [۲]. علاوه بر این، استفاده از روش HiPIMS برای لایه‌نشانی واکنشی در لایه‌های ترکیبی از قبیل اکسیدها و نیتربدها با استوکیومتری‌های دلخواه هنوز مورد توجه پژوهشگران می‌باشد [۳]. اکسیدهای فلزی شفاف لایه‌نشانی شده توسط روش HiPIMS ویژگی‌های متمایزی در قیاس با دیگر روش‌های لایه‌نشانی بر پایه کندوپاش مغناطیسی از خود نشان داده‌اند. از آن جمله می‌توان به لایه‌های نازک ترموکرومیک VO_2 بلوری لایه‌نشانی شده با HiPIMS در دماهای پایین‌تر برای زیرلایه اشاره داشت [۴]. علاوه بر این، فرایند HiPIMS منجر به افزایش یونش ماده مورد نظر شده و

روش کندوپاش مغناطیسی پالس قدرت بالا (HiPIMS) یک روش لایه‌نشانی نوین با بهره‌گیری از پلاسما یونی بر پایه لایه‌نشانی تبخیر فیزیکی است [۱]. توسعه لایه‌نشانی به روش HiPIMS در دهه گذشته به دلیل افزایش تقاضا برای تولید لایه‌های ضد خوردگی با کیفیت بالا در هواپیما، صنعت خودرو و دیگر بخش‌های صنعت بوده است. اما امروزه این روش به واسطه پالس‌های با قدرت بالا که امکان لایه‌نشانی‌های یکنواخت و مستحکم را بر روی انواع متنوعی از زیرلایه‌ها فراهم می‌سازد، مورد توجه بیشتری قرار گرفته

علاوه بر ممانعت از سمی شدن هدف‌ها باعث ختشی شدن پدیده پسماند نیز می‌شود [۱۶]. پدیده پسماند هنگامی اتفاق می‌افتد که مقدار شارش گاز واکنشی درون محفظه لایه‌نشانی، خروجی کندوپاشی ثابتی را موجب نشود و در نتیجه برای داشتن خروجی کندوپاشی ثابت می‌بایست شار گاز واکنشی و یا توان ورودی را به صورت دائمی برای حفظ شرایط مطلوب تغییر داد. چنین فرایندی موجب بهم خوردن استوکیومتری مورد انتظار در فرایند لایه‌نشانی اکسیدهای فلزی نظیر مولیبدن اکساید (MoO_3)، تنگستن اکساید (WO_3)، هافنیوم اکساید (HfO_2) و وانادیوم اکساید (VO_2) می‌شود که به طور قطع امری غیرقابل قبول است. اما در روش HiPIMS هنگامی که در هر دوره پالس اعمال نمی‌شود، فرصت برای شکل‌گیری ترکیب با استوکیومتری مطلوب در سطح هدف با گاز واکنشی وجود دارد که این امر باعث لایه‌برداری‌های با استوکیومتری مشابه در زمان‌هایی که پالس قدرت بالا اعمال می‌شود، می‌شود [۱۷ و ۱۸]. از سوی دیگر ترکیب شیمیایی در بروز خواص فیزیکی اکسیدهای فلزی نقش بسزایی دارد و تهیه و لایه‌نشانی یکنواخت این اکسیدهای فلزی برای کاربردهای خاص آنها بسیار مورد اهمیت است.

نیم رساناهای اکسید فلزی به علت ویژگی‌های نانوساختاری و پایداری شیمیایی و حرارتی مورد توجه خاص هستند [۱۹]. اکسید مولیبدن به عنوان یک اکسید فلزی شفاف با گاف نواری پهن، ماده‌ای مطلوب با خواص الکتریکی و اپتیکی ویژه‌ای است که کاربردهایی در زمینه‌های قطعات الکتروکرومیک، قطعات کلید نوری، حسگرهای گازی و قطعات اپتوالکترونیک دارد [۲۰-۲۳]. خواص اکسید مولیبدن از ظاهری غیرشفاف با جذب اپتیکی بالا و خواص رسانایی شبه‌فلزی در استوکیومتری MoO_3 تا ظاهری شفاف با عبور اپتیکی بالا و رسانایی الکتریکی پایین در استوکیومتری MoO_3 تغییر می‌کند [۲۴].

در این تحقیق بر آن هستیم تا با به کارگیری روش نوین لایه‌نشانی HiPIMS، اثر طول پالس را بر خواص ساختاری و اپتیکی لایه‌های نازک اکسید مولیبدن بررسی کنیم. ساختار و

فرصت خوبی را جهت بارگذاری شار و انرژی بمباران یونی بر روی زیرلایه فراهم می‌آورد. این امر باعث کنترل بهتر رشد لایه شده و در نهایت لایه‌های با ساختارهای میکرو و نانو را موجب می‌شود [۵]. این بدان علت است که چگالی بالای پالس‌های با قدرت چندین کیلووات منجر به از بین بردن نقص‌های رشد و تجمع همزمان نانوذرات پراکنده شده از سطح هدف می‌شود [۶]. همچنین تراکم ارتقا یافته لایه‌های به دست آمده از لایه‌نشانی به روش HiPIMS در قیاس با دیگر روش‌های متداول کندوپاش مغناطیسی به این علت است که نسبت یون‌ها به ذرات ختشی در پلاسما HiPIMS بسیار بالاتر است [۷]. چگالی الکترونی در لایه‌نشانی HiPIMS در حدود 10^4 مرتبه بزرگتر از مقدار آن در لایه‌نشانی به روش کندوپاش مغناطیسی جریان مستقیم کندوپاش^۱ است. از سوی دیگر مقایسه درصد یون‌های ماده پراکنده شده از هدف که به زیرلایه می‌رسند در روش HiPIMS حدود ۵۰ تا ۹۰ درصد است که در روش کندوپاش تنها برابر با ۱ تا ۵ درصد است [۸-۱۰]. حضور این حجم از یون‌ها بسیار مطلوب است، طوری که پتانسیل بایاس اعمالی به زیرلایه می‌تواند به منظور کنترل انرژی جنبشی شار لایه‌نشانی به کار گرفته شود؛ به علاوه چنین کنترلی ساختارهای میکرومقیاس با چسبندگی فوق‌العاده به زیرلایه را موجب می‌شود [۱۱ و ۱۲]. به عنوان مثال، تنظیم انرژی جنبشی با تغییر پتانسیل بایاس زیرلایه کنترل ساختار و فاز لایه‌ها را ساده‌تر کرده و همچنین انرژی جنبشی بهینه موجب کاهش دمای رشد لایه بر روی زیرلایه می‌شود [۱۳]. کنترل شار گاز واکنشی در این روش می‌تواند منجر به آهنگ لایه‌نشانی بالاتر و کنترل آسان‌تر استوکیومتری در فرایند لایه‌نشانی شود [۱۴ و ۱۵]. در روش‌های متداول کندوپاش مغناطیسی در اصطلاح سمی شدن^۲ هدف‌ها^۳ موجب تغییر فرایند آهنگ لایه‌نشانی و استوکیومتری لایه‌ها می‌شود در حالی که در روش HiPIMS با انتخاب مناسب طول مدت زمان پالس اعمالی، آهنگ بالای لایه‌برداری از سطح هدف‌ها

۱. DC sputtering

۲. Poisoning

۳. Targets

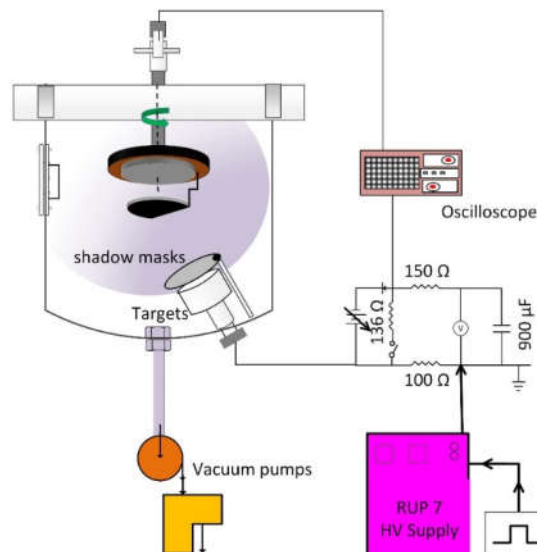
محفظه لایه‌نشانی این دستگاه توسط دو پمپ توربو^۶ و روتاری^۷ به خلاء از مرتبه 10^{-8} mTorr می‌رسد. برای حفظ خلاء محفظه و عدم ورود آلودگی زیرلایه‌ها به صورت غیرمستقیم از طریق یک دستگاه محفظه خلاء جانبی^۸ بارگذاری و وارد محفظه اصلی شده و در نگهدارنده ثابت می‌شوند. بدین صورت، فرایند انتقال زیرلایه‌ها بدون شکستن خلاء محفظه لایه‌نشانی انجام می‌پذیرد. در طول لایه‌نشانی فشار محفظه ۵ mTorr ثابت نگه داشته شده است که ترکیبی از گاز واکنشی اکسیژن با خلوص ۹۹٫۹۹۷٪ و گاز آرگون با خلوص ۹۹٫۹۹۷٪ و با آهنگ شارش با مقادیر ۸ sccm و ۱۲ sccm جریان داشته‌اند. در این تحقیق نمونه‌های لایه‌نشانی شده در پتانسیل ثابت ۸۰۰ V و بسامد ثابت ۱۵۰ Hz با طول‌های پالس ۶۰، ۹۰، ۱۲۰، ۱۵۰ و ۱۸۰ میکروتایه لایه‌نشانی شده‌اند. پتانسیل بایاس برای همه نمونه‌ها ثابت و برابر با ۵۰ V- بوده است. در فرایند لایه‌نشانی پلاسما ایجاد شده در محفظه از دریچه قابل رؤیت بوده و هیچ گونه قوس الکتریکی بین هدف و زیرلایه مشاهده نشده است.

زیرلایه‌ها در این تحقیق شیشه‌های با ابعاد $2\text{ cm} \times 2\text{ cm}$ و ضخامت ۲٫۵ mm هستند که قبل از لایه‌نشانی فرایند شستشو در محلول‌های شوینده معمولی، اتانول، استون و آب دیونیزه را در حمام فراصوت به ترتیب به مدت ۱۰ دقیقه گذرانده‌اند و به مدت ۵ دقیقه در دمای 350°C در خلاء حرارت‌دهی شده‌اند و پس از سرد شدن لایه‌نشانی بر روی آنها انجام شده است.

۳. تحلیل نتایج

۳.۱. HiPIMS

به منظور بررسی بهتر و دقیق‌تر شرایط لایه‌نشانی، منحنی‌های جریان و ولتاژ هدف و همچنین جریان خالص زیرلایه را همان طور که در شکل ۲ نشان داده شده‌اند، مورد ارزیابی قرار خواهیم داد. شکل ۲ (الف) منحنی‌های جریان هدف را به صورت تابعی از زمان برای پالس‌های مختلف



شکل ۱. (رنگی در نسخه الکترونیکی) نمای دستگاه لایه‌نشانی کندوپاش مغناطیسی پالس قدرت بالا (HiPIMS).

ترکیب لایه‌های نازک حاصل با استفاده از آنالیز طیف‌سنجی فوتوالکترون پرتوی ایکس (XPS) مورد بررسی قرار گرفته است. ضخامت لایه‌های نازک در این تحقیق با استفاده از دو روش مجزای بیضی‌سنجی و مقطع‌سنجی مورد تخمین و ارزیابی قرار گرفته‌اند. علاوه بر این به منظور تعیین خواص اپتیکی لایه‌ها از دستگاه طیف‌سنج نور مرئی و همچنین به جهت بررسی پارامتر ضریب شکست لایه از دستگاه بیضی‌سنجی استفاده گردیده است. همچنین گاف نواری اپتیکی این لایه‌های نازک از داده‌های جذب اپتیکی محاسبه شده‌اند.

۳.۲. فرایند لایه‌نشانی به روش HiPIMS

لایه‌های نازک مورد تحقیق در این مطالعه با استفاده از دستگاه لایه‌نشانی خلاء^۴ دارای محفظه استوانه‌ای استیل و مجهز به چهار تفنگ (Gun) مغناطیسی مجزا که در یکی از آنها هدف مولیبدنی با خلوص بسیار بالای ۹۹٫۹۹۵٪ به ضخامت ۵ میلی‌متر و قطر ۷۶ میلی‌متر^۵ بسته شده است، لایه‌نشانی شده‌اند. نمای این دستگاه لایه‌نشانی در شکل ۱ نشان داده شده است.

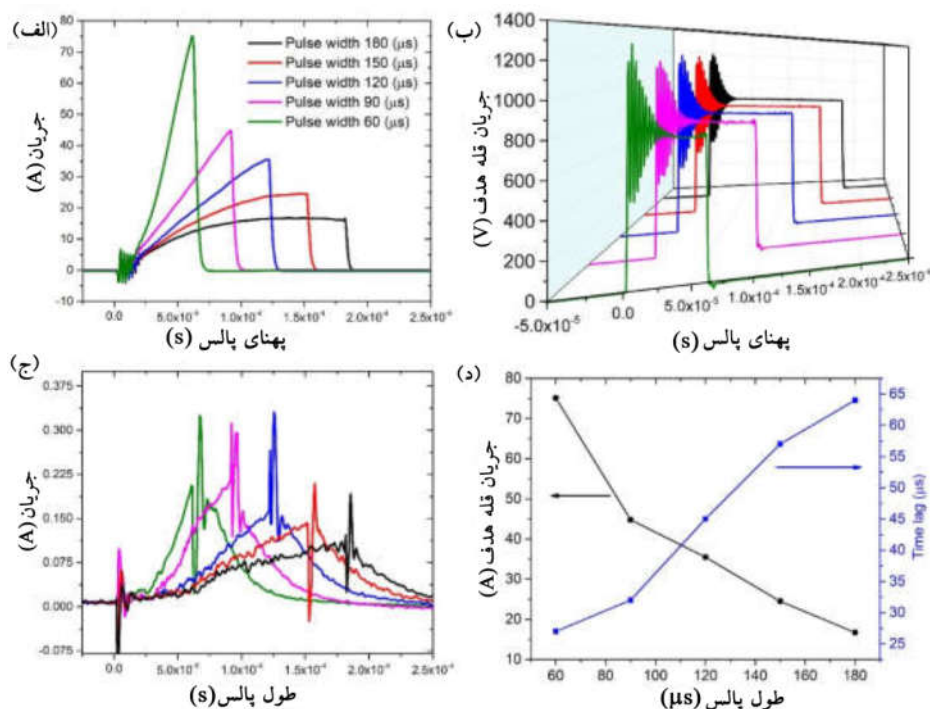
۳. 1003LM, Shimadzu

۴. Adixen 2005SD, Alcatel

۵. Load lock

۱. AJA International 1800F, USA

۲. Kurt J Lesker, USA



شکل ۲. (رنگی در نسخه الکترونیکی) (الف) منحنی‌های جریان و پتانسیل هدف و (ب) و منحنی جریان خالص زیرلایه. (ج) به صورت تابعی از پالس. (د) نمودار جریان پیشینه هدف و زمان تأخیر جریان خالص زیرلایه بر حسب پالس.

پالس‌های کوتاه‌تر تندتر است و در پالس‌های بلندتر افزایش جریان خالص ملایم‌تر است و بیشینه در جریان‌های کمتر واقع است. شکل ۲ (د) نمودار پیشینه جریان و زمان تأخیر را به صورت تابعی از پالس در بازه ۶۰ تا ۱۸۰ میکرو ثانیه را نشان می‌دهد. همان‌طور که ملاحظه گردید، در پالس‌های کوتاه‌تر زمان تأخیر بسیار جزئی و در عوض بیشینه جریان بالاترین مقدار است. بنابراین استنباط می‌شود که پالس‌های کوتاه‌تر برای لایه‌نشانی اکسید مولیبدن ارجحیت دارند. از طرفی پالس ۶۰ میکرو ثانیه، کوتاه‌ترین طول پالس عملی است که می‌توان از آن جریان تخلیه^۱ گرفت و در پالس‌های کوتاه‌تر امکان لایه‌نشانی وجود ندارد. از طرف دیگر در پالس‌های بلندتر از ۱۸۰ میکرو ثانیه نیز به علت مشاهده قوس الکتریکی امکان لایه‌نشانی برای اکسید مولیبدن در شرایط انتخاب شده وجود ندارد.

از آنجا که بسامد انتخابی برای همه پالس‌ها ثابت و

نشان می‌دهد. در همه پالس‌ها، جریان در شروع «پالس-روشن» دارای نوساناتی است که با نوسانات ولتاژ در شکل ۲ (ب) منطبق است. هنگامی که نوسانات ولتاژ قطع می‌شود (هدف روشن شده و پلاسما تشکیل می‌شود) جریان هدف شروع به افزایش می‌کند، در حالی که پتانسیل در مقدار خود تا انتهای «پالس-روشن» ثابت می‌ماند. در کوتاه‌ترین پالس یعنی ۶۰ میکرو ثانیه، بیشینه جریان در مقایسه با دیگر پالس‌ها دارای بیشترین مقدار است و با افزایش طول پالس بیشینه جریان کاهش می‌یابد. در انتهای هر پالس و با شروع «پالس-خاموش» منحنی‌های جریان و ولتاژ بی‌درنگ افت کرده و به مقدار صفر می‌رسند. شکل ۲ (ج) جریان خالص (الکترون و یون) مرتبط با زیرلایه را نشان می‌دهد. همان‌طور که در این شکل مشاهده می‌شود، تأخیر زمانی برای منحنی جریان در آغاز «پالس-روشن» مشاهده می‌شود که با افزایش طول پالس از ۶۰ تا ۱۸۰ میکروثانیه، این تأخیر زمانی نیز افزایش یافته است. از سوی دیگر شیب افزایش جریان خالص زیرلایه در

۱. Current discharge

جدول ۱. نمایش سه‌گانه اتلاف توان به صورت تابعی از طول پالس.

توان متوسط بر واحد سطح هدف در زمان اعمال پالس $P_{on} (W cm^{-2})$	توان متوسط بر واحد سطح هدف $P_{AV} (W cm^{-2})$	توان در اوج $P_{max} = I_{max}V (W)$	طول پالس (μs)
۳۸۴	۴,۵۵	۶۰۰۸۰	۶۰
۳۷۶	۵,۰۷	۳۵۸۴۰	۹۰
۳۲۸	۵,۹۳	۲۸۳۲۰	۱۲۰
۲۸۵	۶,۳۷	۱۹۶۰۰	۱۵۰
۲۲۷	۶,۱۳	۱۳۴۴۰	۱۸۰

مشاهده می‌شود در تطابق است. از سوی دیگر توان متوسط در هر دوره تناوب برای پالس‌های بلندتر، بیشینه است که این امر به علت طول پالس بلندتر و اعمال توان در مدت زمان پالس طولانی‌تر قابل توجیه است. اما توان متوسط در طول «پالس- روشن» برای پالس‌های کوتاه‌تر بیشینه است، که نشان می‌دهد پالس‌های کوتاه‌تر با قدرت بیشتر را تولید می‌کنند.

۳.۲. طیف‌سنجی فوتوالکترون پرتوی ایکس

به منظور بررسی ساختار و ترکیب شیمیایی لایه‌های نازک اکسید مولیبدن لایه‌نشانی شده در پالس‌های مختلف از آنالیز طیف‌سنجی فوتوالکترون پرتوی ایکس استفاده کرده‌ایم. شکل ۳ (الف) تا ۳ (ه) طیف‌های با وضوح بالای قله‌های Mo $3d$ را برای پنج پالس مختلف نشان می‌دهد. هر طیف شامل دو قله است که مربوط به Mo $3d_{5/2}$ و Mo $3d_{3/2}$ در انرژی‌های ۲۳۲,۲ eV و ۲۳۵,۴ eV هستند. منحنی‌های برازش شده (ترکیبی از لورنتز و گاوس) برای این قله‌های دوگانه مطابق با استوکیومتری MoO $_3$ و MoO $_{3-x}$ می‌باشند که مرتبط با Mo $^{+6}$ و Mo $^{+5}$ هستند [۲۵ و ۲۶]. همان‌طور که ملاحظه می‌شود با افزایش مدت زمان پالس از ۶۰ به ۱۸۰ میکروثانیه منحنی‌های برازش شده مربوط به حالت‌های اکسیدی با نقصان اکسیژن، نمایان‌تر شده و درصد مساحت زیر منحنی بیشتری را به خود اختصاص می‌دهند. به عبارت دیگر با افزایش طول پالس حالت‌های با نقصان اکسیژن رشد بیشتری

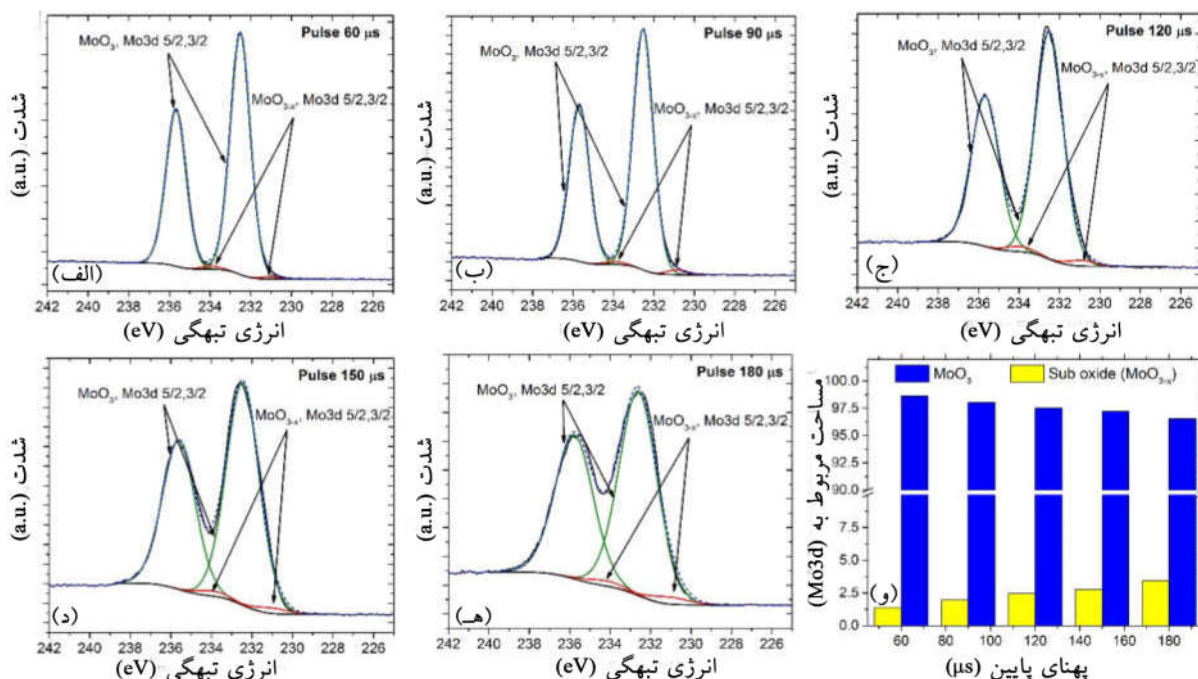
برابر با ۱۵۰ Hz است، دوره تناوب ($T = \frac{1}{f}$) برابر با ۶۶۶۶/۶ میکروثانیه خواهد بود. بنابراین در هر دوره تناوب ۰,۹، ۱,۳۵، ۱,۸، ۲,۲۵ و ۲,۷ درصد از هر دوره تناوب به ترتیب برای پالس‌های ۶۰، ۹۰، ۱۲۰، ۱۵۰ و ۱۸۰ میکروثانیه، توان به هدف اعمال می‌شود. میزان توان اتلافی در هدف در لایه‌نشانی HiPIMS معیار مناسبی جهت برآورد بهره‌وری در فرایند لایه‌نشانی است. به طور متداول سه پارامتر متفاوت برای توان اتلافی ارزیابی می‌شود که نتایج در جدول ۱ نشان داده شده‌اند. توان در اوج، بیشینه توان داده شده به هدف است که به صورت حاصل ضرب جریان بیشینه در پتانسیل تعریف می‌شود. توان میانگین نیز متوسط مقدار توان اعمال شده به هدف در 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 (۶۶۶۶/۶ میکروثانیه) و A سطح مقطع هدف و برابر با ۴۵/۶ سانتی‌متر مربع است. توان متوسط در طول مدت «پالس- روشن» نیز پارامتر دیگری است که به صورت زیر تعریف می‌شود

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

که در آن t_{on} مدت زمانی است که هم جریان و هم پتانسیل مقدار غیر صفر دارند. این داده‌ها نشان می‌دهند که توان اوج در پالس‌های کوتاه‌تر بیشتر است که این مطلب با رنگ تابان‌تر هدف که در پالس‌های کوتاه‌تر در فرایند لایه‌نشانی



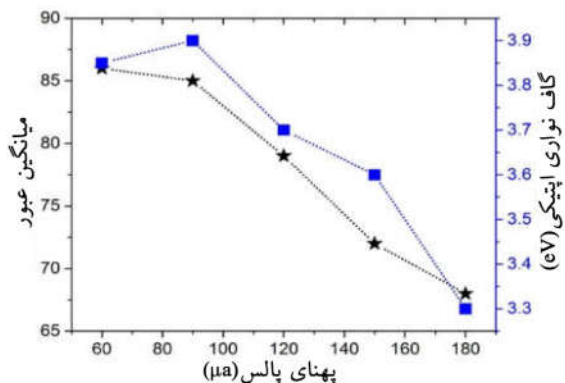
شکل ۳. (رنگی در نسخه الکترونیکی) طیف‌های طیف‌سنجی فوتوالکترون پرتوی ایکس و منحنی‌های برازش شده آنها در $\text{Mo}^{3d}_{5/2}$ و $\text{Mo}^{3d}_{3/2}$ در پالس‌های مختلف (الف) تا (ه). (و) نمودار درصد مساحت مربوط به هر حالت MoO_{3-x} و MoO_3 به تفکیک برای هر پالس.

قرار گرفتند. با افزایش طول مدت پالس، نقصان اکسیژن در نمونه‌ها افزایش یافته و مقدار x در ترکیب شیمیایی MoO_x برای پالس ۱۸۰ میکروثانیه به حدود ۱/۸۵ کاهش یافته است. از سوی دیگر پالس ۶۰ میکروثانیه به استوکیومتری MoO_3 بسیار نزدیک است و مقدار x به ۲/۹۶ رسیده است. بدون تردید خواص الکتریکی و اپتیکی این اکسیدهای فلزی به شدت وابسته ترکیب شیمیایی آنها می‌باشد. سازو کار تغییر استوکیومتری به صورت تابعی از تغییر طول پالس در شکل ۴ نشان داده شده است.

آهنگ لایه‌نشانی در کاربردهای عملی و تجاری قطعات اپتوالکترونیک نقش اساسی را ایفا می‌کند. به گونه‌ای که برای اهداف صنعتی پایین بودن آهنگ لایه‌نشانی به عنوان نقص تلقی می‌شود. اما از سوی دیگر افزایش آهنگ لایه‌نشانی می‌تواند در عملکرد این قطعات تأثیرگذار باشد و ساختار لایه‌ها را دستخوش تغییر سازد. از این رو به منظور برآورد آهنگ لایه‌نشانی در این روش برای پالس‌های مختلف، ضخامت لایه‌ها توسط دو روش بیضی‌سنجی و

می‌یابند. این بدان علت است که در شرایط انتخاب شده، سطح هدف فرصت کمتری را در زمان فرایند «پالس-خاموش» برای اکسید شدن دارد و افزایش زمان فرایند «پالس-روشن» باعث لایه برداری از سطح هدف در حالت‌های نقصان اکسیژن شده است. همچنین در پالس‌های ۶۰ و ۹۰ میکروثانیه قله‌های دوگانه $\text{Mo}^{3d}_{5/2}$ و $\text{Mo}^{3d}_{3/2}$ کاملاً تیز و مجزا هستند، در حالی‌که در پالس‌های ۱۵۰ و ۱۸۰ میکروثانیه این قله‌های دوگانه با یکدیگر همپوشانی دارند که نشان از استوکیومتری ترکیبی است. شکل ۳- و نمودار درصد‌های زیر منحنی را برای حالت‌های MoO_3 و MoO_{3-x} در پالس‌های مختلف نشان می‌دهد. کلیه طیف‌ها با طیف مربوط به کربن در انرژی ۲۸۵ eV که در تمام نمونه‌ها کمتر از ده درصد اتمی بوده است، کالیبره شده‌اند.

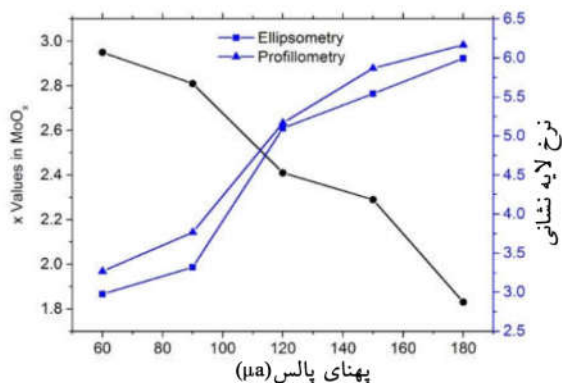
به منظور تعیین ترکیب شیمیایی لایه‌های نازک اکسید مولیبدن در پالس‌های مختلف، طیف‌های کلی (Survey) طیف‌سنجی فوتوالکترون پرتوی ایکس شامل عناصر مولیبدن، اکسیژن و کربن در پالس‌های مختلف مورد ارزیابی



شکل ۵. نمودار تغییرات متوسط عبور اپتیکی و گاف نوار اپتیکی به صورت تابعی از پالس‌های مختلف.

آنها به صورت تابعی از پالس نشان می‌دهد. همان طور که ملاحظه می‌شود افزایش پالس باعث کاهش عبور متوسط این لایه‌ها گردیده و در پالس ۱۸۰ میکروثانیه به کمتر از ۶۷٪ رسیده است. این مطلب نشان می‌دهد که افزایش نقصان اکسیژن در ترکیب‌های شیمیایی لایه‌های اکسیدهای فلزی شفاف با کاهش عبور اپتیکی آنها همراه است. از سوی دیگر گاف‌های نوری اپتیکی این لایه‌ها که از طیف‌های جذب اپتیکی استخراج شده‌اند نیز با افزایش نقصان اکسیژن با کاهش همراه هستند. این بدان علت است که با کاهش نقصان اکسیژن و یا به عبارتی با کاهش طول پالس، تعداد الکترون‌های اشغال شده در حالات الکترونی باند رسانش کاهش یافته و متعاقب آن منجر به نزول تراز فرمی به انرژی‌های پایین‌تر و در نتیجه افزایش گاف نوار اپتیکی می‌شود.

شکل ۶ منحنی‌های ضریب شکست لایه‌های MoO_x را در طول موج‌های از بازه ۲۰۰ تا ۱۰۰۰ نانومتر را برای لایه‌نشانی‌های در پالس‌های مختلف را نشان می‌دهد. در طول موج‌های بیشتر از ۳۰۰ نانومتر ضریب شکست با افزایش طول پالس کاهش می‌یابد. به عنوان مثال در طول موج ۶۳۳ نانومتر مقدار ضریب شکست از ۲٫۰۶ برای پالس ۶۰ میکروثانیه به مقدار ۱٫۸۵ برای پالس ۱۸۰ میکروثانیه کاهش یافته است. این تغییرات نیز همسو با تغییر ترکیب شیمیایی و نقصان اکسیژن در این لایه‌ها مرتبط است.



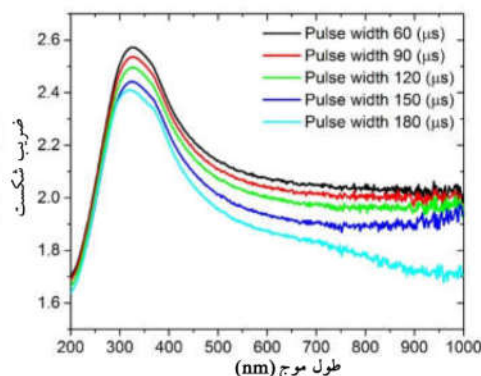
شکل ۴. ترکیب شیمیایی اکسید مولیبدن و آهنگ لایه‌نشانی به صورت تابعی از پالس‌های مختلف.

مقطع سنجی مورد ارزیابی قرار گرفتند که با توجه به زمان فرایند لایه‌نشانی که برای تمام نمونه‌ها ثابت در نظر گرفته شده است، آهنگ‌های لایه‌نشانی استخراج و در شکل ۴ گزارش شده‌اند. در هر دو روش آزمایش اندازه‌گیری ضخامت ۵ بار انجام گرفته شده است و مقادیر متوسط اندازه‌گیری‌ها به عنوان ضخامت لایه‌ها در نظر گرفته شده است. همان طور که ملاحظه می‌شود با افزایش طول پالس از ۶۰ به ۱۸۰ میکروثانیه، آهنگ لایه‌نشانی از ۳ به ۶ نانومتر بر دقیقه افزایش یافته است. این افزایش آهنگ لایه‌نشانی می‌تواند با افزایش طول مدت زمان «پالس-روشن» در پالس‌های بزرگ‌تر توجیه شود. همچنین این نتیجه با داده‌های توان متوسط بر واحد سطح هدف (جدول ۱) که از مقدار ۴٫۵۵ به ۶٫۱۳ وات بر سانتی‌متر مربع از پالس ۶۰ به ۱۸۰ میکروثانیه افزایش یافته‌اند نیز در تطابق است.

۳.۳. بررسی خواص اپتیکی

به منظور بررسی تغییر خواص اپتیکی لایه‌های اکسید مولیبدن با ترکیب‌های شیمیایی متفاوت حاصل از تغییر پالس در لایه‌نشانی به روش HiPIMS، جمله عبور اپتیکی، گاف نوار اپتیکی و همچنین ضریب شکست این لایه‌های نازک مورد بررسی قرار گرفتند. شکل ۵ نمودار تغییرات متوسط عبور اپتیکی این لایه‌ها را به همراه تغییرات گاف نوار اپتیکی

داد که اگر چه توان متوسط بر سطح هدف در پالس‌های کوتاه‌تر بیشتر است، اما آهنگ لایه‌نشانی به علت طول پالس کوتاه‌تر نیز کمترین مقدار است. هر چند آهنگ لایه‌نشانی ۳ نانومتر بر دقیقه برای لایه‌نشانی در پالس‌های کوتاه نظیر ۶۰ میکروثانیه تا مقادیر مطلوب صنعت فاصله دارد، اما کیفیت لایه‌نشانی، چگالی بالای لایه‌ها و چسبندگی بالای لایه‌ها در این نوع لایه‌نشانی به زیر لایه به علت یون‌های پر انرژی و نسبت یونی بزرگ‌تر در پلاسما حاصل، نمی‌تواند کاربردهای صنعتی از این روش لایه‌نشانی را تحریک نسازد. از طرف دیگر، انتخاب دقیق استوکیومتری مطلوب در این روش مزیتی دیگر محسوب می‌شود. در این مطالعه مشاهده گردید که با افزایش طول پالس و افزایش نقصان اکسیژن در ترکیب لایه‌ها خواص اپتیکی کاهش می‌یابند. به عنوان مثال عبور اپتیکی و ضریب شکست کاهش را نشان داده و گاف نوار اپتیکی نیز با کاهش روبرو است.



شکل ۶. (رنگی در نسخه الکترونیکی) نمودار ضریب شکست لایه‌های اکسید مولیبدن لایه‌نشانی شده در پالس‌های مختلف بر حسب طول موج.

۴. نتیجه‌گیری

آنچه که در این تحقیق به دست آمد نشان داد که لایه‌نشانی با روش HiPIMS با انتخاب آهنگ شارش گاز واکنشی اکسیژن برابر ۸ sccm و گاز غیرواکنشی آرگون برابر با ۱۲ sccm امکان انتخاب طول پالس را در بازه ۶۰ تا ۱۸۰ میکرومتر با پتانسیل اعمالی ۸۰۰ V ممکن می‌کند. نتایج HiPIMS نشان

مراجع

1. R Ganesan *et al.*, *Journal of Applied Physics* **121**, 17 (2017) 171909.
2. S Rtimi *et al.*, *Surface and Coatings Technology* **250** (2014) 14.
3. R Ganesan *et al.*, *Plasma Sources Science and Technology* **24** (2015) 3.
4. A Aijaz *et al.*, *Solar Energy Materials and Solar Cells* **149** (2016) 137.
5. S Loquai *et al.*, *Solar Energy Materials and Solar Cells* **155** (2016) 60.
6. J Lin *et al.*, *Surface and Coatings Technology* **204**, 14 (2010) 2230.
7. K Sarakinos, J Alami, and S Konstantinidis, *Surface and Coatings Technology* **204**, 11 (2010) 1661.
8. J Alami *et al.*, *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films* **23**, 2 (2005) 278.
9. A P Ehasarian, *Pure and Applied Chemistry* **82**, 6 (2010) 1247.
10. E Kusiak-Nejman *et al.*, *The Journal of Physical Chemistry C* **115**, 43 (2011) 21113.
11. M D Tucker *et al.*, *Journal of Applied Physics* **119**, 15 (2016) 155303.
12. M Mickan *et al.*, *Solar Energy Materials and Solar Cells* **157** (2016) 742.
13. M Aiempantakit *et al.*, *Surface and Coatings Technology* **205**, 20 (2011) 4828.
14. A Belosludtsev *et al.*, *Ceramics International* **43**, 7 (2017) 5661.
15. S Rtimi *et al.*, *Royal Society of Chemistry Advances* **3**, 32 (2013) 22739.
16. R Ganesan *et al.*, *Journal of Physics D: Applied Physics* **49**, 24 (2016) 245201.
17. T Kubart *et al.*, *Plasma Processes and Polymers* **4** (2007) S522.
18. M Hála *et al.*, *Journal of Physics D: Applied Physics* **45**, 5 (2012) 55204.
19. O Kamoun *et al.*, *Journal of Alloys and Compounds* **687** (2016) 595.
20. B Dasgupta *et al.*, *The Journal of Physical Chemistry C*: **119**, 19 (2015) 10592.
21. W Dong *et al.*, *American Chemical Society Appl.*

24. J M Pachlhofer *et al.*, *Vacuum* **13**, 1 (2016) 246.
25. P Delporte *et al.*, *Catalysis Today* **23** (1995) 251.
26. S Y Sun, J L Huang, and D F Lii, *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films* **22**, 4 (2004) 1235.
22. G H Jung *et al.*, *Advanced Energy Materials* **1**, 6 (2011) 1023.
23. A Hojabri, F Hajakbari, and A E Meibodi, *Journal of Theoretical and Applied Physics* **9**, 1 (2015) 67.
- Mater. Interfaces* **8**, 49 (2016) 33842.