روشي نوين براي مطالعه واجذب اكسيژن در لايهنشاني ليزر پالسي اكسيد تنگستن به وسيله دادهبرداري

دامنه زمانی از افتوخیزهای مقاومت لایه در خلاء رنجبر ، مهدی^۱ ؛ایرجیزاد، اعظم^{اد۲} ؛مهدوی، سید محمد^۱

· دانشکاره فیزیک ^۲ پژوهشکاره نانو دانشگاه صنعتی شریف، تهران خیابان آزادی

mranjbar@physics.sharif.edu

چکیدہ

 W^{6+} V subscription V^{6+} V subscription O/w=3

A new method for investigation of oxygen desorption in pulsed laser deposition of tungsten oxide by sampling the temporal film's resistance fluctuation in vacuum

Ranjbar, Mehdi¹; Irajizad, Azam^{1,2}; Mahdavi, Seyyed Mohammad^{1, 2}

¹Physics Department, ²Institute of Nanoscience and Nanotechnology Sharif University of Technology, Tehran

Abstract

 WO_x films were deposited by laser ablation of WO_3 targets at 250 °C temperature, 100 mTorr oxygen partial pressure and 1×10^5 Torr vacuum. Surface chemical states of deposits were determined by X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS). Results showed that deposits in oxygen partial pressure contains W^{6+} with x~3.1, while vacuum deposits have different W states percentage distribution as $W^{4+} > W^{5+} > W^{6+} > W^{0}$, and x~1. We used electrical resistance measurements to study the sub-stoichiomtry in vacuum deposition process. Fast measurement of film resistance in vacuum deposition revealed some microsecond fluctuations modulated on the time variation curve of electrical resistance.

PACS No. 68.48.Gh, 77.84.Bw, 68.43.Mn

اما تحقیقات ما نشان می دهد اندازه گیری مقاومت در بازههای زمانی بسیار کوتاه پدید.هایی را آشکار می کند که شبیه فرایندهای پلاسمایی است و در لایه نشانی لیزر پالسی معمولاً با سپکتروسکوپی نوری، اسپکتروسکوپی جرمی و روش های پروب صورت مشاهده می شوند[1]. این پروب می تواند الکترودهایی بایاسی را به دو سر الکترود اعمال می کند و جریان عبوری از الکترود بر روی اسیلوسکوپ نمایش داده می شود. در اینجا ما تفاوت که به جای الکترود یک زیرلایه عایق قرار می دهیم. در این مورت جریان الکتریکی اثرات مربوط به رشد لایه را نیز منتقل خواهد کرد. در دو انتهای زیرلایه 200 دو الکترود از جنس طلا به روش تبخیر حرارتی لایه نشانی شده اند. این مجموعه مطابق شماتیک شکل(۱) به طور عمود بر راستای پلام در داخل محفظه

لایهنشانی لیزر پالسی از توان لیزر برای تبخیر مواد استفاده می کند. در رشد اکسیدها معمولاً این روش با فشار جزیی اکسیژن همراه می شود که کمبود اکسیژن در لایه جبران شود. اما در لایهنشانی خلاء (کمتر از ۱۰۰ میلی تور) ترکیب شیمیایی لایه به علت نقصان اکسیژن زیر استوکیومتری است و لایه ها ماهیت فلزی دارند. کاهش پلام-زیرلایه اتفاق بیفتد. مقاومت لایه های اکسیدی به شدت به درجه اکسیداسیون و به نقصانهای آن بستگی دارد. برهمین اساس ما از این ویژگی استفاده و روش نوینی برای مطالعه تقلیل اکسیژن مقاومت لایه اکسیدی با افزایش ضخامت کاهش مییابد و هم به اثرات سطحی و هم اثرات توده بستگی دارد. این رفتار کلی را می توان در یک اندازه گیری دامنه زمانی از مرتبه دقیقه مشاهده کرد،

مقدمه



خلاء قرار می گیرد. در لحظات اولیه لایه نشانی زیرلایه مانند پروب لانگمایر عمل می کند زیرا فضای بین دو الکترود کاملا خالی است. به عبارت دیگر اطلاعات مربوط به نقطه آغاز لایه شانی مربوط به مشخصه های فیزیکی پلام است تا لایه. اما با افزایش ضخامت می توان تغییرات مقاومت لایه را در هر مرحله مشاهده کرد. در زمانی بین هر پالس لیزر (یا بین هر مرحله لایه نشانی) وجود دارد که در آن زیرلایه هیچ ماده ای از هدف دریافت نمی کند. بنابراین پدیده هایی مانند جذب یا واجذب مولفه های سطحی می توانند در این قاصله زمانی غالب شوند. نتایج ما نشان می دهد مشاهده در بازه های زمانی کوچک امکان پذیر است. این روش ابداعی جدید بوده و نسبت به سایر روش های اسپکتروسکوپی خلاء این مزیت را دارد که در عین سادگی روش در فشارهایی بیش از خلاء زیاد نیز قابل انجام است.

نتايج و بحث

در ابتدا ترکیب شیمیایی نمونههای ساخته شده در خلاء و در فشار ۱۰۰ میلی تور اکسیژن را به روش XPS مقایسه می کنیم. ابتدا نمونه ساخته شده در خلاء را توصیف می کنیم (شکل(۲)). دوقلهایهای واقع در 35.5eV و 37.7eV به ترتیب به W_{4f5/2} و W_{4f7/2} تعلق دارند. موقعیت آنها نشان دهنده وجود حالتهای W^{6+} در لایه است[۲]. این طیف یک برهمنهی از قلههایی است که به حالتهای اکسیدی مختلفی تعلق دارند. علاوه W⁶⁺، دوقله واقع در eV 34.2 و 36.2 eV به حالت اکسیدی بر ۲۰۰۰ ورید رس ر W⁵⁺ و دو قله واقع در انرژیهای V⁵⁺ 31.2 و 32.7 v W⁴⁺ تعلق دارند. دو قله باقیمانده مربط به تنگستن فلزی هستند و نشان میدهد بخش کمی از لایه در حالت فلزی قرار دارد. درصد هر كدام از حالتهای شیمیایی از مساحت زیر قلهها محاسبه و معلوم شد که ترتیب غلظتهای سطحی به صورت است. تحليل هاى كمى با استفاده از $W^{4+}\!\!>\!\!W^{5+}\!\!>\!\!W^{6+}\!\!>\!\!W^0$ $\mathrm{WO}_{x\sim1}$ و $\mathrm{WO}_{x\sim3.1}$ و $\mathrm{WO}_{x\sim3.1}$ و O_{1s} را برای نمونه ساخته شده در اکسیژن و خلاء به دست می دهد. هر اتم تنگستن با شش اتم اکسیژن احاطه شده و به طور ایدهآل



شده در خلاء و اکسیژن

یک هشتوجهی تشکیل میدهد. با این حال در ترکیب زیر استوکیومتری برخی نقصانها، بیشتر به صورت تهیجای، وجود دارند و بنابراین حالتهای با درجه اکسیداسیون پایینتر مانند W⁵⁺ و W⁴⁺ در طیف XPS ظاهر میشوند.

همانطور که در بالا هم پیشنهاد شد اندازه گیری مقاومت الکتریکی به عنوان ابزاری برای مطالعه رشد لایه (برای اولین بار) به کار برده میشود. دادههای XPS نشان میدهند که لایههای ساخته شده در فشار جزیی اکسیژن دارای ترکیب استوکیومتری هستند و حالت اکسیدی ⁺⁵ W در طیف *XPS* ظاهر می شود تراز فرمی _{v-w}O3 وقتی که y از 0.2 تجاوز میکند به نوار رسانش کشیده میشود زیرا چگالی حالتها (DOS) در نوار والانس کاهش مییابد[۳]. پس انتظار میرود رسانش نمونه افزایش یابد. شکل(۳) مقاومت نمونه را بر حسب تابعی از تعداد یالسهای لیزر، n، نشان میدهد. قسمت (a) نشان میدهد در لایهنشانی اکسیژن، وقتی تعداد پالسهای لیزر از ۹۰۰۰ تا تجاوز کرده است مقاومت الکتریکی به کمتر از MΩ 55 میرسد. بنابراین در حین لایهنشانی حتى در حضور فشار جزيي اکسيژن، به ميزان ۱۰۰ ميلي تور، نمونه رسانندگی قابل اندازهگیری دارد. می توان دید وقتی پالس لیزر قطع می شود مقاومت الکتریکی افزایش می یابد، ولی پس از وصل مجدد مقاومت مجدداً كاهش مي يابد. علاوه بر اين وقتى محفظه تخليه میشود کاهش مقاومت نمونه با سرعت بیشتری صورت میپذیرد. این نتایج پیشنهاد میکنند که در لایهنشانی اکسید تنگستن یک رقابت بین لایهنشانی و اکسیداسیون وجود دارد، به عبارت دیگر در حین لایهنشانی رشد لایه بر اکسیداسیون غلبه میکند. همچنین مي توان نتيجه گرفت که در لايهنشاني اکسيد تنگستن به روش PLD واکنشی (در حضور اکسیژن)، اکسایش کامل پس از باقیماندن نمونه در جو اکسیژن صورت می پذیرد و نه در حین رشد. ولی سوال این است که بخش اکسیژن به چه نحوی در لايهنشاني غير واكنشي (در خلاء) در نمونه تقليل مي يابد. تحليل طیف XPS نمونه ساخته شده در خلاء نشان داد ترکیب شیمیایی نمونه _{v-WO3} بوده و مخلوطی از حالتهای اکسیدی و فلزی در لايه وجود دارند. بنابراين انتظار ميرود كه بتوان يك اندازهگيري خوب مقاومت از نمونه لایهنشانی شونده در خلاء به عمل آورد. n در شکل(rb) مقاومت نمونه، R و همچنین n imes R بر حسب









اندهنده كاهش لحظهاى مقاومت الكتريكي نمونه است. سپس ارتفاع قله كاهش مي يابد و يس از حدود ٢٧٥ يالس (بر اساس مشاهدات حین آزمایش) ارتفاع آن صفر شده و سپس قلههایی با ارتفاع کم و در جهت منفی ظاهر میشوند. اولین قله در حدود ۳۱۵ پالس مشاهده شد که با لایهنشانی بیشتر تا حدود ۱۰۲۵ پالس ارتفاع آن زیاد می شود و مجدداً کاهش یافته تا اینکه پس از حدود ۲۱۷۵ پالس مقدار آن صفر شده و دیگر قلهای مشاهده نمی شود. برای درک این رفتار فرایند را به سه مرحله تقسیم میکنیم. در مرحله اول (قلههای مثبت)، که شامل آستانه دانهبندی است، مواد موجود در پلام لیزر بر روی زیرلایه پاشیده می شوند و دانهبندی این جزایر اتفاق می افتد اما جزایر کاملاً به هم نمی پیوندند. در این مرحله قلههای مثبت ولتاژ مقاومت مرجع، Vr، بیشتر مربوط به افزایش رسانش ناشی از پلامی است که با سطح در تماس واقع می شود. در حقیقت قبل از تشکیل یک لایه کاملاً پیوسته، الکترودهای طلا مانند پروب لانگمایر عمل میکنند زیرا در این لحظه به مثابه دو الكترود باياس هستند كه در ميحط پلاسما قرار گرفتهاند. با پیشرفت روند لایهنشانی الکترودهای طلا با جزایر اکسید تنگستن پوشیده می شوند و بنابراین رسانندگی ناشی از پلام در محل نمونه كاهش مي يابد. انتظار ما يس از اين مرحله اين است که این قلههای افت و خیز صفر شده و دیگر ظاهر نشوند. ولی نتايج نشان ميدهند كه اين افتوخيزها مجدداً ظاهر شده با اين



(b) محيط خلاء

نمایش داده شده است. مقدار $R{ imes}n$ اطلاعاتی درباره آستانه دانهبندی به ما میدهد. در مراحل اولیه لایهنشانی، جزایر کوچک بر روی سطح شکل میگیرند ولی به طور قوی به هم نچسبیدهاند، به عبارت دیگر اتصال الکتریکی کامل ندارند. در این مرحله R imes Rبر حسب تعداد پالس ها افزایش می یابد، اما در آستانه دانهبندی این کمیت به یک مقدار ماکزیمم میرسد که در آن جزایر کوچک به هم پیوسته و یک شبکه رسانا از جزایر تشکیل می شود. پس از این مرحله با افزایش تعداد پالسها کمیت فوق مجدداً کاهش می یابد. در آزمایشات انجام شده در اینجا، نشان می دهد که آستانه R imes nدانهبندی در 225~n واقع شده است. برای ارایه تاییدی بر این نتیجه از اسپکتروسکوپی الکترون اوژه استفاده کردیم. در شکل(۴) طیفهای اوژه به ازای تعداد پالس ۵۵، ۱۵۰ و ۲۵۰ نمایش داده شدهاند. با افزایش تعداد پالسهای لیزر، شدت اوژه اتمهای تنگستن كاهش مىيابد و همزمان شدت قله سيليكون كاهش يافته و پس از تقریباً ۲۵۰ پالس به صفر میرسد. این موضوع نتیجه به دست آمده در قسمت قبل را تایید میکند که در آن آستانه دانه بندی در 225~n به دست آمد.در شکل(۵) داده های ثبت شده از مقاومتسنجی گذرا مجموعهای از نایایداریهایی را نشان میدهد که بر روی زمینه منحنی مقاومت سوار بودهاند. منحنی زمینه افزایش رسانندگی بر حسب تابعی از زمان رشد لایه است. در ابتدای رشد پس از هر پالس یک افتوخیز در مقاومت مشاهده می شد که در شکل(۵) برخی از ناپایداری ها نشان داده شدهاند.

تفاوت که جهت آنها رو به پایین است. رو به پایین بودن قلهها به معنی افزایش لحظهای مقاومت نمونه است. به منظور مطالعه اثر رسانندگی ناشی از پلام و تخمین پهنای زمانی آن یک آزمایش دیگر بر روی دو الکترود طلا با مشخصات مشابه (بدون زیرلایه) انجام شد. سیگنال ولتاژ ثبتشده که پهنایی حدود کلا ۱۰ دارد در شکل(۶۹) نشان داده شده است. برای برآورد زمان تماس پلام با الکترود از رابطه(۲) استفاده میکنیم که مبتنی بر انتقال انرژی حرارتی به انرژی جنبشی در حین انبساط بی درو پلام در خلاء است:

$$V = \left(\frac{2}{\gamma-1}\right) \left(\frac{\gamma kT}{m}\right)^{1/2} \tag{1}$$

که در آن V سرعت ذرات پلام است، γ نسبت گرماهای ویژه است (C_p/C_v) ، *k* ثابت بولتزمن، *T* دما و *m* جرم ذرات است[۱]. با استفاده از مقادیر γ=1.4 برای T=1000 K ،WO₃ و فرض مولفههای O(16) و WO₃(232) به عنوان ذرات با کمترین و بیشترین جرم، سرعتهای به دست آمده به ترتیب 1.3×10⁶cm/s و 1.3×10⁶cm/s بەدست مى آيند. بنابراين با احتساب فاصله ۳cm بین هدف و زیر لایه، پهنای زمانی پلام **در** حدود 6.5 μs بهدست میآید که البته کمتر از مقدار اندازهگیری شده است. باید توجه داشت که نمونههایی با جرم سنگینتر در پلام وجود دارند که جرم آنها سنگینتر از جرم WO₃ است. به همین علت این ذرات دیرتر به زیرلایه میرسند که باعث پهن تر شدن پهنای زمانی سیگنال میشود.در قسمت سوم ارتفاع قلهٔها کم شده و بعد از ۲۱۷۵ پالس به صفر میرسد. جزییات یکی از این قلهها، که بعد از ۱۰۲۵ پالس ثبت شده است در شکل(۶b) نشان داده شده است. این شکل دو قله مجزا را نشان میدهد به این نحو که پهنای قله در حدود ۲۰ µs بوده و مقایسه با پهنای زمانی به دست آمده در قسمت قبل نشان میدهد از مرتبه زمانی برهمکنش پلام با سطح هدف است. اما بخش دوم شکل صعودی با پهنای زمانی حدود μs ۱۰۰ دارد و میتوان آن را به صورت تابع نمایی تصور کرد. برای توصیف آن یک مکانیزم ساده پیشنهاد میکنیم به این صورت که جذب ذراتی با حالت اکسیدی در حین برهمکنش پلام لیزر با سطح زیرلایه و به دنبال آن واجذب اتمهای اکسیژن از روی سطح اتفاق میافتد که فرایند دوم در مدت زمان بیشتری روی میدهد. XPS نشان داد در خلاء ترکیب لایه زیر استوكيومتري است. در حقيقت افزايش ارتفاع قله مربوط به كاهش رسانندگی نمونه (ناشی از رشد مولفه اکسیدی) و نیز رسانندگی ناشی از مسیر پلام-الکترود است. با این حال، با ادامه روند رشد لايه تاثير سطح لايه در مقاومت كل نمونه كاهش و در عوض توده سهم اصلی در رسانندگی را خواهد داشت به همین علت است که در مرحله سوم ارتفاع قلهها به تدريج كاهش يافته تا اينكه به صفر میرسند. بنابراین نتایج به نظر میرسد که واجذب اکسیژن در سطح لایه یک دلیل اصلی در زیراستوکیومتری بودن ترکیب لایه اکسیژن در لایهنشانی لیزر پالسی در خلاء است و مقاومتسنجی سریع در بازههای زمانی کوتاه این امکان را فراهم میکند تا چنین

فرایندهای را مشاهده کنیم. علاوه بر این توزیع نسبتهای اکسیدی



شکل(۶) (a) ثبت دامنه زمانی سیگنال در هنگام برخورد پلام (b) سیگنال

افتوخيز مقاومت لايه در حدود ۱۰۲۵ پالس

 $W^{4+} > W^{5+} > W^{6+} > W^{0}$ بهدست آمده از XPS به صورت پیشنهاد میکند که در شرایط خلاء واجذب اکسیژن در یک توالی به صورت $W^{6+} \to W^{5+} \to W^{6+}$ اتفاق میافتد که در نهایت به افزایش ⁺⁴ میانجامد. برهمکنش لیزر با هدف ممکن است یکی از عوامل تقليل اكسيژن در لايهنشاني ليزر يالسي باشد بنابراين ما با استفاده از SEM ،XPS و XRD به بررسی اثر لیزر-هدف پرداختیم. به طور خلاصه ترکیب شیمیایی سطح تغییر محسوس نمی کند و فقط ساختار کریستالی به طور اندک و موروفولوژی سطح به طور قابل ملاحظه تغيير ميكنند. همه اين توصيفات نشان میدهند که عمده کاهش اکسیژن در لایه در روی سطح آن اتفاق میافتد و برهکنش لیزر با هدف تاثیر قابل ملاحظهای ندارد. جمع بندى: روشی جدید برای ردیابی واجذب اکسیژن در حین لایهنشانی اکسید تنگستن به روش PLD در خلاء با مقاومتسنجي سريع ارايه و نتايج آن توصيف گرديد. مراجع:

1- D. B. Chrisey and G. K. Hubler: Pulsed Laser Deposition of Thin Films (John Wiley & Sons, INC. United States of America, 1994).

2- I. M Litas , P. Vinatier, A. Levasseur , J.C. Dupin , D. Gonbeau, F. Weill: Thin Solid Films 416, 1 (2002)

3- B. Ingham, S. C. Hendy, S. V. Chong, and J. L. Tallon: Physica Review B 72, 075109 (2005)