

روشی نوین برای مطالعه واجذب اکسیژن در لایه‌نشانی لیزر پالسی اکسید تنگستن به وسیله داده‌برداری

دامنه زمانی از افت‌وخیزهای مقاومت لایه در خلاء

رنجبر، مهدی<sup>۱</sup>؛ ایرجی‌زاد، اعظم<sup>۱،۲</sup>؛ مهدوی، سید محمد<sup>۱</sup>

<sup>۱</sup>دانشکده فیزیک <sup>۲</sup>پژوهشکده نانو دانشگاه صنعتی شریف، تهران خیابان آزادی

mranjbar@physics.sharif.edu

چکیده

لایه‌های اکسید تنگستن به روش لایه‌نشانی لیزر پالسی در محیط اکسیژن و همچنین در خلا ساخته شدند. با استفاده از XPS معلوم شد نمونه اول حالت  $W^{6+}$   $O/w=1$   $W^{4+}>W^{5+}>W^{6+}>W^0$   $O/w=3$

## 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, Mehdi<sup>1</sup>; Irajizad, Azam<sup>1,2</sup>; Mahdavi, Seyyed Mohammad<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Physics Department, <sup>2</sup>Institute of Nanoscience and Nanotechnology Sharif University of Technology, Tehran

### Abstract

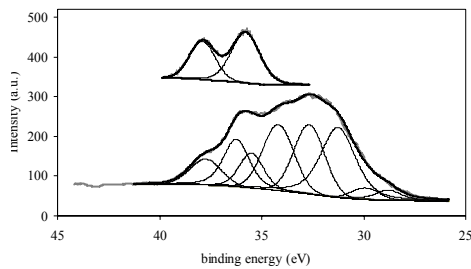
$WO_x$  films were deposited by laser ablation of  $WO_3$  targets at  $250^\circ C$  temperature, 100 mTorr oxygen partial pressure and  $1 \times 10^{-5}$  Torr vacuum. Surface chemical states of deposits were determined by X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS). Results showed that deposits in oxygen partial pressure contains  $W^{6+}$  with  $x \sim 3.1$ , while vacuum deposits have different W states percentage distribution as  $W^{4+} > W^{5+} > W^{6+} > W^0$ , and  $x \sim 1$ . We used electrical resistance measurements to study the sub-stoichiometry 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

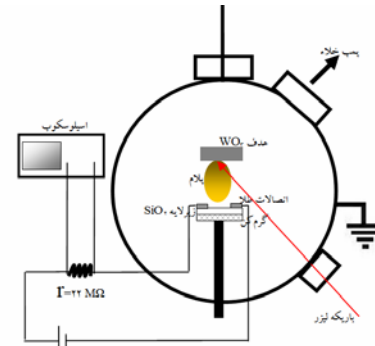
اما تحقیقات ما نشان می‌دهد اندازه‌گیری مقاومت در بازه‌های زمانی بسیار کوتاه پدیده‌هایی را آشکار می‌کند که شبیه فرایندهای پلاسمایی است و در لایه‌نشانی لیزر پالسی معمولاً با اسپکتروسکوپی نوری، اسپکتروسکوپی جرمی و روش‌های پروب صورت مشاهده می‌شوند [۱]. این پروب می‌تواند الکترودهایی باشد که به طور مستقیم وارد پلازما شده‌اند. یک منبع تغذیه، ولتاژ بایاسی را به دو سر الکتروده اعمال می‌کند و جریان عبوری از الکتروده بر روی اسپلوسکوپ نمایش داده می‌شود. در اینجا ما روش پروب را برای مطالعه رشد لایه اکسیدی به کار می‌بریم با این تفاوت که به جای الکتروده یک زیرلایه عایق قرار می‌دهیم. در این صورت جریان الکتریکی اثرات مربوط به رشد لایه را نیز منتقل خواهد کرد. در دو انتهای زیرلایه  $SiO_2$  دو الکتروده از جنس طلا به روش تبخیر حرارتی لایه‌نشانی شده‌اند. این مجموعه مطابق شماتیک شکل (۱) به طور عمود بر راستای پلام در داخل محفظه

### مقدمه

لایه‌نشانی لیزر پالسی از توان لیزر برای تبخیر مواد استفاده می‌کند. در رشد اکسیدها معمولاً این روش با فشار جزئی اکسیژن همراه می‌شود که کمبود اکسیژن در لایه جبران شود. اما در لایه‌نشانی خلاء (کمتر از ۱۰۰ میلی‌تور) ترکیب شیمیایی لایه به علت نقصان اکسیژن زیر استوکیومتری است و لایه‌ها ماهیت فلزی دارند. کاهش اکسیژن می‌تواند هم در برهمکنش لیزر-هدف و هم در برهمکنش پلام-زیرلایه اتفاق بیفتد. مقاومت لایه‌های اکسیدی به شدت به درجه اکسیداسیون و به نقصان‌های آن بستگی دارد. بر همین اساس ما از این ویژگی استفاده و روش نوینی برای مطالعه تقلیل اکسیژن در حین لایه‌نشانی لیزر پالسی اکسید تنگستن ابداع کرده‌ایم. مقاومت لایه اکسیدی با افزایش ضخامت کاهش می‌یابد و هم به اثرات سطحی و هم اثرات توده بستگی دارد. این رفتار کلی را می‌توان در یک اندازه‌گیری دامنه زمانی از مرتبه دقیقه مشاهده کرد،



شکل (۲) مقایسه طیف‌های XPS لایه‌های تنگستن ساخته شده در خلاء و اکسیژن



شکل (۱) شکاتیک سامانه آزمایش

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  $W^{5+}$  و  $W^{4+}$  در طیف XPS ظاهر می‌شوند.

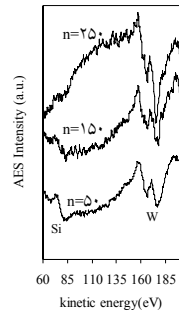
همانطور که در بالا هم پیشنهاد شد اندازه‌گیری مقاومت الکتریکی به عنوان ابزاری برای مطالعه رشد لایه (برای اولین بار) به کار برده می‌شود. داده‌های XPS نشان می‌دهند که لایه‌های ساخته شده در فشار جزئی اکسیژن دارای ترکیب استوکیومتری هستند و حالت اکسیدی  $W^{5+}$  در طیف XPS ظاهر می‌شود تراز فرمی  $WO_{3-x}$  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 پالسهای 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  $55 M\Omega$  می‌رسد. بنابراین در حین لایه‌نشانی حتی در حضور فشار جزئی اکسیژن، به میزان ۱۰۰ میلی‌تور، نمونه رسانندگی قابل اندازه‌گیری دارد. می‌توان دید وقتی پالس لیزر قطع می‌شود مقاومت الکتریکی افزایش می‌یابد، ولی پس از وصل مجدد مقاومت مجدداً کاهش می‌یابد. علاوه بر این وقتی محفظه تخلیه 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 می‌توان نتیجه گرفت که در لایه‌نشانی اکسید تنگستن به روش PLD واکنشی (در حضور اکسیژن)، اکسایش کامل پس از باقی‌ماندن نمونه در جو اکسیژن صورت می‌پذیرد و نه در حین رشد. ولی سوال این است که بخش اکسیژن به چه نحوی در لایه‌نشانی غیر واکنشی (در خلاء) در نمونه تقلیل می‌یابد. تحلیل طیف XPS نمونه ساخته شده در خلاء نشان داد ترکیب شیمیایی نمونه  $WO_{3-x}$  بوده و مخلوطی از حالت‌های اکسیدی و فلزی در لایه وجود دارند. بنابراین انتظار می‌رود که بتوان یک اندازه‌گیری خوب مقاومت از نمونه لایه‌نشانی شونده در خلاء به عمل آورد. در شکل (۳b) مقاومت نمونه،  $R$ ، و همچنین  $R \times n$  بر حسب  $n$

خلأ قرار می‌گیرد. در لحظات اولیه لایه‌نشانی زیرلایه مانند پروب لانگمایر عمل می‌کند زیرا فضای بین دو الکتروود کاملاً خالی است. به عبارت دیگر اطلاعات مربوط به نقطه آغاز لایه‌نشانی مربوط به مشخصه‌های فیزیکی پلام است تا لایه. اما با افزایش ضخامت می‌توان تغییرات مقاومت لایه را در هر مرحله مشاهده کرد. در روش لایه‌نشانی لیزر پالسی، بسته به آهنگ تکرار لیزر، یک فاصله زمانی بین هر پالس لیزر (یا بین هر مرحله لایه‌نشانی) وجود دارد که در آن زیرلایه هیچ ماده‌ای از هدف دریافت نمی‌کند. بنابراین پدیده‌هایی مانند جذب یا واجذب مولفه‌های سطحی می‌توانند در این فاصله زمانی غالب شوند. نتایج ما نشان می‌دهد مشاهده این‌گونه فرایندها به طور غیر مستقیم با اندازه‌گیری مقاومت نمونه در بازه‌های زمانی کوچک امکان‌پذیر است. این روش ابداعی جدید بوده و نسبت به سایر روش‌های اسپکتروسکوپی خلأ این مزیت را دارد که در عین سادگی روش در فشارهایی بیش از خلأ زیاد نیز قابل انجام است.

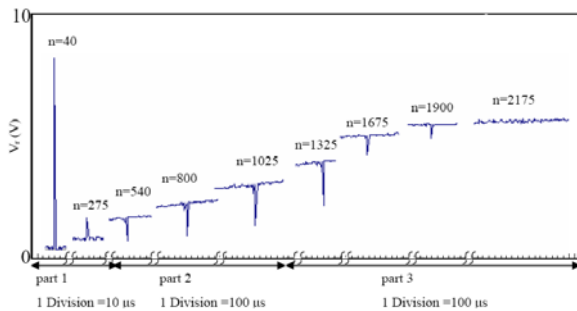
## نتایج و بحث

در ابتدا ترکیب شیمیایی نمونه‌های ساخته شده در خلأ و در فشار ۱۰۰ میلی‌تور اکسیژن را به روش XPS مقایسه می‌کنیم. ابتدا نمونه ساخته شده در خلأ را توصیف می‌کنیم (شکل (۲)). دو قله‌ایهای واقع در  $35.5eV$  و  $37.7eV$  به ترتیب به  $W_{4f/2}$  و  $W_{4f/2}$  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 بر  $W^{6+}$ ، دو قله واقع در  $34.2 eV$  و  $36.2 eV$  به حالت اکسیدی  $W^{5+}$  و دو قله واقع در انرژی‌های  $31.2 eV$  و  $32.7 eV$  به  $W^{4+}$  تعلق دارند. دو قله باقی‌مانده مرتبط به تنگستن فلزی هستند و نشان می‌دهد بخش کمی از لایه در حالت فلزی قرار دارد. درصد هر کدام از حالت‌های شیمیایی از مساحت زیر قله‌ها محاسبه و معلوم شد که ترتیب غلظت‌های سطحی به صورت  $W^0 > W^{6+} > W^{5+} > W^{4+}$  است. تحلیل‌های کمی با استفاده از  $O_{1s}$  و  $W_{5d}$  به ترتیب ترکیب‌های شیمیایی  $WO_{x-3.1}$  و  $WO_{x-1}$  را برای نمونه ساخته شده در اکسیژن و خلأ به دست می‌دهد. هر اتم تنگستن با شش اتم اکسیژن احاطه شده و به طور ایده‌آل

اولین ناپایداری که به شکل یک قله مثبت ظاهر شده است

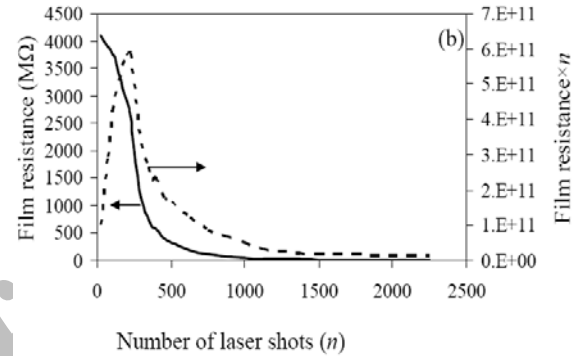
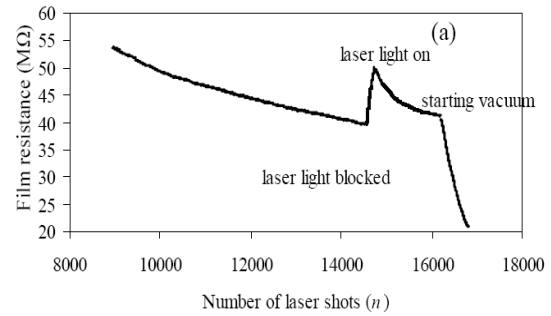


شکل (۴) طیف الکترون اوژه از نمونه ساخته شده در خلاء در مراحل مختلف رشد



شکل (۵) ناپایداری مقاومتی در حین لایه‌نشانی در خلاء

نشان‌دهنده کاهش لحظه‌ای مقاومت الکتریکی نمونه است. سپس ارتفاع قله کاهش می‌یابد و پس از حدود ۲۷۵ پالس (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 می‌شود و مجدداً کاهش یافته تا اینکه پس از حدود ۲۱۷۵ پالس مقدار آن صفر شده و دیگر قله‌ای مشاهده نمی‌شود. 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 می‌شوند و دانه‌بندی این جزایر اتفاق می‌افتد اما جزایر کاملاً به هم نمی‌پیوندند. در این مرحله قله‌های مثبت ولتاژ مقاومت مرجع،  $V_r$ ، بیشتر مربوط به افزایش رسانش ناشی از پلامی است که با سطح در تماس واقع می‌شود. در حقیقت قبل از تشکیل یک لایه کاملاً پیوسته، الکترودهای طلا مانند پروب لانگمیر عمل می‌کنند زیرا در این لحظه به مثابه دو الکتروده بایاس هستند که در محیط پلاسما قرار گرفته‌اند. با پیشرفت روند لایه‌نشانی الکترودهای طلا با جزایر اکسید تنگستن پوشیده می‌شوند و بنابراین رسانندگی ناشی از پلام در محل نمونه کاهش می‌یابد. انتظار ما پس از این مرحله این است که این قله‌های افت و خیز صفر شده و دیگر ظاهر نشوند. ولی نتایج نشان می‌دهند که این افت‌وخیزها مجدداً ظاهر شده با این

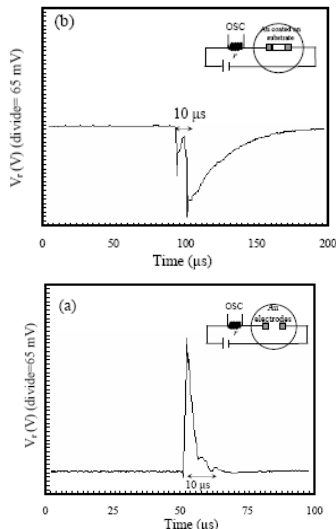


شکل (۳) مقاومت نمونه‌ها بر حسب زمان تعداد پالس (a) محیط اکسیژن و

(b) محیط خلاء

نمایش داده شده است. مقدار  $R \times n$  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  $R \times n$  بر حسب تعداد پالس‌ها افزایش می‌یابد، 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 می‌شود. پس از این مرحله با افزایش تعداد پالس‌ها کمیت فوق مجدداً کاهش می‌یابد. در آزمایشات انجام شده در اینجا، نشان می‌دهد که آستانه دانه‌بندی در  $n \sim 225$  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 کاهش می‌یابد و همزمان شدت قله سیلیکون کاهش یافته 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 دانه‌بندی در  $n \sim 225$  به دست آمد. در شکل (۵) داده‌های ثبت شده از مقاومت‌سنجی گذرا مجموعه‌ای از ناپایداریهایی 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 می‌شد که در شکل (۵) برخی از ناپایداری‌ها نشان داده شده‌اند.

فرایندهای را مشاهده کنیم. علاوه بر این توزیع نسبت‌های اکسیدی



شکل (۶) (a) ثبت دامنه زمانی سیگنال در هنگام برخورد پلام (b) سیگنال افت‌وخیز مقاومت لایه در حدود ۱۰۲۵ پالس

به‌دست آمده از XPS به صورت  $W^{4+} > W^{5+} > W^{6+} > W^0$  پیشنهاد می‌کند که در شرایط خلاء واجذب اکسیژن در یک توالی به صورت  $W^{6+} \rightarrow W^{5+} \rightarrow W^{4+}$  اتفاق می‌افتد که در نهایت به افزایش  $W^{4+}$  می‌انجامد. برهمکنش لیزر با هدف ممکن است یکی از عوامل تقلیل اکسیژن در لایه‌نشانی لیزر پالسی باشد بنابراین ما با استفاده از XPS، SEM و XRD به بررسی اثر لیزر-هدف پرداختیم. به طور خلاصه ترکیب شیمیایی سطح تغییر محسوس نمی‌کند و فقط ساختار کریستالی به طور اندک و مورفولوژی سطح به طور قابل ملاحظه تغییر می‌کنند. همه این توصیفات نشان می‌دهند که عمده کاهش اکسیژن در لایه در روی سطح آن اتفاق می‌افتد و برهمکنش لیزر با هدف تاثیر قابل ملاحظه‌ای ندارد.

#### جمع‌بندی:

روشی جدید برای ردیابی واجذب اکسیژن در حین لایه‌نشانی اکسید تنگستن به روش PLD در خلاء با مقاومت‌سنجی سریع ارابه و نتایج آن توصیف گردید.

#### 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)

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 الکتروود طلا با مشخصات مشابه (بدون زیرلایه) انجام شد. سیگنال ولتاژ ثبت شده که پهنایی حدود  $10 \mu s$  دارد در شکل (۶a) نشان داده شده است. برای برآورد زمان تماس پلام با الکتروود از رابطه (۲) استفاده می‌کنیم که مبتنی بر انتقال انرژی حرارتی به انرژی جنبشی در حین انبساط بی‌درو پلام در خلاء است:

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

که در آن  $V$  سرعت ذرات پلام است،  $\gamma$  نسبت گرماهای ویژه است  $(C_p/C_v)$ ،  $k$  ثابت بولتزمن،  $T$  دما و  $m$  جرم ذرات است [۱]. با استفاده از مقادیر  $\gamma=1.4$  برای  $WO_3$ ،  $T=1000 K$  و فرض مولفه‌های  $O(16)$  و  $W(232)$  به عنوان ذرات با کمترین و بیشترین جرم، سرعت‌های به دست آمده به ترتیب  $1.3 \times 10^6 cm/s$  و  $0.34 \times 10^6 cm/s$  به‌دست می‌آیند. بنابراین با احتساب فاصله  $3 cm$  بین هدف و زیر لایه، پهنای زمانی پلام در حدود  $6.5 \mu s$  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  $WO_3$  است. به همین علت این ذرات دیرتر به زیرلایه می‌رسند که باعث پهن‌تر شدن پهنای زمانی سیگنال می‌شود. در قسمت سوم ارتفاع قله‌ها کم شده و بعد از  $2175$  پالس به صفر می‌رسد. جزئیات یکی از این قله‌ها، که بعد از  $1025$  پالس ثبت شده است در شکل (۶b) نشان داده شده است. این شکل دو قله مجزا را نشان می‌دهد که این نحو که پهنای قله در حدود  $10 \mu s$  بوده و مقایسه با پهنای زمانی به دست آمده در قسمت قبل نشان می‌دهد که مرتبه زمانی برهمکنش پلام با سطح هدف است. اما بخش دوم شکل صعودی با پهنای زمانی حدود  $100 \mu s$  دارد و می‌توان آن را به صورت تابع نمایی تصور کرد. برای توصیف آن یک مکانیزم ساده پیشنهاد می‌کنیم که 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 استوکیومتری است. در حقیقت افزایش ارتفاع قله مربوط به کاهش رسانندگی نمونه (ناشی از رشد مولفه اکسیدی) و نیز رسانندگی ناشی از مسیر پلام-الکتروود است. با این حال، با ادامه روند رشد لایه تاثیر سطح لایه در مقاومت کل نمونه کاهش و در عوض توده سهم اصلی در رسانندگی را خواهد داشت به همین علت است که در مرحله سوم ارتفاع قله‌ها به تدریج کاهش یافته تا اینکه 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