

ریزساختار و خواص لایه‌های نازک اکسید وانادیم (VO_x) تهیه شده در دستگاه کند و پاش مغناطیسی واکنشی

سارا خمسه^۱، حسام الدین عراقی^۲، مهدی قهاری^۱، اکبر رفیعی^۱، محمد علی فقیهی ثانی^۲

^۱ گروه پژوهشی نانو مواد و نانو فناوری، موسسه پژوهشی علوم و فناوری رنگ و پوشش،
^۲ دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد علوم و تحقیقات

khamseh-sa@icrc.ac.ir

چکیده: لایه‌های نازک اکسید وانادیم (VO_x) در سیستم کند و پاش مغناطیسی جریان مستقیم تهیه شدند. به منظور دستیابی به فازهای مختلف از اکسید وانادیم، نمونه‌ها تحت دماها و اتمسفرهای مختلف آنیل شدند. در ابتدا لایه‌های نازک اکسید وانادیم (VO_x) بدست آمده در دو دمای مختلف ۴۵۰ و ۵۰۰°C آنیل شدند. هر دو لایه شامل ترکیبی از فازهای VO₂(M) و V₂O₅ بودند. فاز غالب در دمای ۴۵۰°C فاز VO₂(M) بود که در دمای ۵۰۰°C به فاز V₂O₅ تبدیل شد. در مرحله بعد لایه‌های نازک اکسید وانادیم (VO_x) در دو فشار ۲ و ۵ (torr) در دمای ۴۵۰°C آنیل شدند. نتایج حاصل نشان داد که فشار لایه نشانی تاثیر چندانی بر ساختار کریستالی پوشش نهایی ندارد در عوض لایه نازک اکسید وانادیم (VO_x) تهیه شده تحت فشار کند و پاش پایین‌تر دارای اندازه دانه کوچکتر و مقادیر سختی و مدول یانگ بالاتر بود. سپس اثرات اتمسفر آنیل بر ریزساختار و خواص لایه‌های نازک اکسید وانادیم (VO_x) تهیه شده در فشار کندوپاش ۲ (torr) و آنیل شده در دمای ۴۵۰°C مورد بررسی قرار گرفت. اتمسفر آنیل تاثیر چندانی بر ساختار کریستالی لایه‌ها نداشت و هر دو لایه شامل مخلوطی از فازهای VO₂(M) و V₂O₅ بودند. احتمال آن می‌رود که بخشی از فازهای شکل گرفته در سیستم به صورت آمورف باشند. لایه نازک اکسید وانادیم (VO_x) آنیل شده تحت اتمسفر اکسیژن دارای اندازه دانه کوچکتر و خواص مکانیکی بهتر بود. نتایج حاصل از مطالعه حاصل نشان داد که شرایط لایه نشانی و آنیل تاثیر به سزایی بر ریزساختار و خواص مکانیکی لایه‌های نازک اکسید وانادیم (VO_x) دارند

کلید واژه: کند و پاش مغناطیسی، اکسید وانادیم (VO_x)، دمای آنیل، فشار کندوپاش، اتمسفر آنیل، لایه نازک، ریزساختار

۱- مقدمه

در سال‌های اخیر وانادیم دی اکسید (VO₂) به علت خواص ویژه آن از قبیل خواص ترموکرومیک مورد توجه بسیاری از محققین قرار گرفته است. وانادیم دی اکسید (VO₂) بعنوان یک ماده هوشمند در سوئیچ‌ها و حافظه‌ها و حتی شیشه‌های هوشمند کاربرد دارد [۱]. در دمای ۶۸°C یک تغییر ناگهانی نیمه هادی-فلز (SMT) در وانادیم دی اکسید (VO₂) اتفاق می‌افتد که همراه با کاهش شدید مقاومت الکتریکی و عبور اشعه مادون قرمز است. از آنجاییکه تغییر فاز نیمه هادی-فلز (SMT) در اکسیدهای وانادیم باعث تغییر حجم ناگهانی می‌شود، نمونه‌های حجیم از این اکسیدها در اثر تغییر حجم از بین می‌روند. در حالیکه به علت ضخامت کم لایه‌های نازک تهیه شده از این ترکیبات، این تغییر حجم تاثیر چندانی بر آنها ندارد. بنابراین، تهیه لایه‌های نازک از این مواد در سال‌های اخیر بشدت مورد توجه قرار گرفته است.

روش‌های مختلفی از قبیل کند و پاش [۵]، تبخیر [۶]، سل-ژل [۷، ۸] و لیزر پالسی [۹، ۱۰] جهت تهیه لایه‌های نازک اکسید

وانادیم مورد استفاده قرار گرفته‌اند. در اغلب موارد پس از تهیه نمونه‌ها یک فرآیند آنیل، به منظور دستیابی به اکسید وانادیم انجام می‌گیرد اما مشکل اصلی بدست آوردن اکسید خاصی از وانادیم است [۱۱]. به همین منظور تحقیقات زیادی برای یافتن شرایط آنیل بهینه جهت دستیابی به اکسیدهای مختلف وانادیم انجام گرفته است. وانگ و همکاران لایه‌های نازک اکسید وانادیم (VO_x) را تحت اتمسفر آرگون و اکسیژن با دمای زیر لایه $400^\circ C$ تهیه کرده و سپس در کوره تیوبی تحت اتمسفر اکسیژن آنیل کردند [۱۲]. لایه نازک بدست آمده قبل از آنیل دارای ساختار آمورف همراه با مقدار کمی از فاز V_2O_5 بود ولی با آنیل نمونه‌ها، ساختاری شامل پلی مورف‌های مختلف VO_2 بدست آمد. زو و همکاران لایه‌های نازک اکسید وانادیم (VO_x) را در سیستم کندو پاش تهیه و سپس در کوره و اتمسفر هوا آنیل کردند [۱۳]. بنابر گزارش این گروه فیلم آمورف اولیه، در یک زمان بهینه به ساختار VO_2 مونوکلینیک تبدیل شد و در زمان‌های آنیل بالاتر فاز غالب به ساختار V_2O_5 تبدیل گردید. همانطور که می‌دانیم شرایط تهیه لایه نازک اثرات مهمی بر ریزساختار و خواص آن دارد. از آنجایی که پدیده ترموکرومیک بواسطه‌ی وجود فاز VO_2 در سیستم اتفاق می‌افتد، شکل‌گیری VO_2 در حین فرآیند تهیه اکسیدهای وانادیم از اهمیت زیادی برخوردار است. از طرف دیگر در بین پلی مورف‌های مختلف VO_2 تنها تبدیل VO_2 (M) به VO_2 (R) برگشت پذیر بوده و منجر به رخداد پدیده ترموکرومیسم می‌گردد. اما مشکل، دستیابی به VO_2 (M) در حین فرآیند تهیه و یافتن شرایط بهینه است.

همانطور که می‌دانیم لایه‌های نازک در حین کاربرد، به علت تنش‌های مکانیکی، و شرایط سایشی باید دارای قابلیت تحمل بالا باشند. یکی از خصوصیات که باعث بهبود کارکرد این پوشش‌ها تحت تنش‌های مکانیکی و شرایط سایشی می‌شود خواص مکانیکی مناسب آنهاست. تحقیقات متعدد نشان داده است که لایه‌های نازک با سختی بالا دارای قابلیت تحمل تنش‌های مکانیکی بیشتر و مقاومت سایشی بالاتر هستند. این مهم در سیستم لایه‌های نازک اکسید وانادیم، کمتر مورد بررسی قرار گرفته است و نیاز به بررسی این بخش ضروری به نظر می‌رسد. از طرف دیگر سختی لایه‌های نازک بشدت تحت تاثیر ریزساختار آنهاست که براحتی در سیستم کندوپاش قابل کنترل است. هدف از مقاله حاضر بررسی اثرات شرایط لایه نشانی و آنیل بر ریز ساختار و خواص مکانیکی لایه‌های نازک اکسید وانادیم (VO_x) تهیه شده در سیستم کند و پاش مغناطیسی می‌باشد.

۲- بخش تجربی

قبل از لایه نشانی، زیر لایه‌های شیشه‌ای که دارای ضخامت ۱ mm و ابعاد $2 \times 5 \text{ cm}^2$ بودند طبق مراحل زیر تمیز شدند: در مرحله اول زیر لایه‌ها با استفاده از مایع ظرفشویی و آب و در مرحله دوم با آب دیونیزه مورد شستشو قرار گرفتند. سپس در حمام اولتراسونیک در طی دو مرحله و داخل محلول‌های الکل و استون، هر کدام به مدت ۱۰ دقیقه شسته شدند. پس از شستشو و خشک کردن، زیر لایه‌ها در داخل دستگاه کند و پاش قرار گرفتند. فشار محفظه قبل از لایه نشانی 5×10^{-5} (torr) بود که حین لایه نشانی به 6×10^{-3} (torr) رسید. لایه‌های نازک در یک سیستم کند و پاش مغناطیسی جریان مستقیم و از طریق یک تارگت وانادیم دایره‌ای شکل به قطر ۳" و با خلوص ۹۹/۹۹٪ در اتمسفر $Ar+O_2$ تهیه شدند. دمای زیر لایه‌ها دمای محیط بود. پس از خروج نمونه‌ها از محفظه لایه نشانی، نمونه‌ها در کوره تیوبی آنیل شدند. به منظور آنیل نمونه‌ها در اتمسفر اکسیژن، کوره به یک خلا نسبی رسید و سپس اکسیژن با فلوی مشخص وارد سیستم گردید.

ساختار کریستالی لایه‌ها بوسیله سیستم پراش اشعه ایکس (XRD) مدل Phillips PW-1800 در موقعیت ۲θ- تعیین گردید. طول موج بکار رفته اشعه Cu ka (۰/۱۵۴۰۶nm) بود. اندازه دانه لایه‌های نازک با استفاده از فرمول شرر محاسبه گردید:

$$\tau = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (1)$$

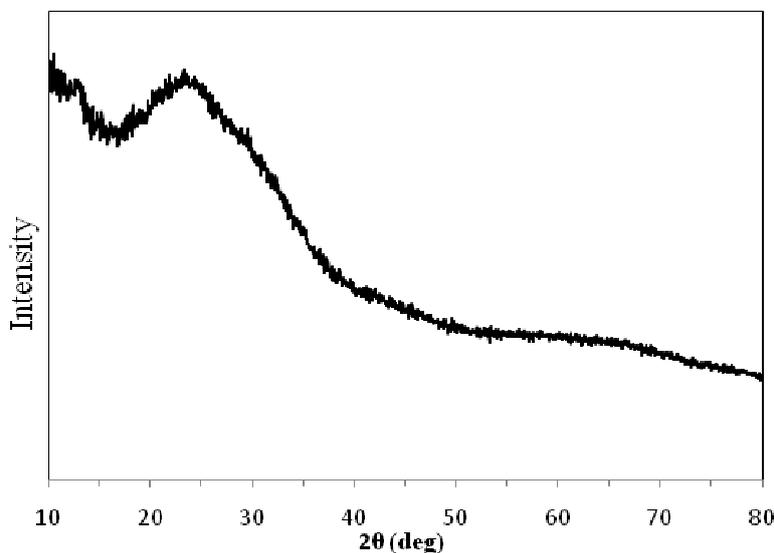
که در آن τ متوسط اندازه دانه، k فاکتور شکل می باشد که مقدار آن حدود یک است، λ طول موج اشعه ایکس، β مقدار پهنای کامل پیک پراش اشعه ایکس در نصف ارتفاع ماکزیمم و θ زاویه براگ می باشد.

مورفولوژی لایه‌ها بوسیله میکروسکوپ الکترونی روبشی (FE-SEM) مدل HIT 416002 مورد بررسی قرار گرفت. خواص مکانیکی نمونه‌ها بوسیله سیستم نانوسختی (Hysitroninc.Triboscop) تحت بار مکانیکی ۵mN اندازه‌گیری شد. به علت حذف اثرات زیرلایه بر خواص مکانیکی لایه‌های نازک، عمق نفوذ الماس در لایه در مقادیر کمتر از ۱۰٪ ضخامت آن ثابت شد.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- اثر دمای آنیل بر ریزساختار و خواص لایه‌های نازک اکسید وانادیم (VOx)

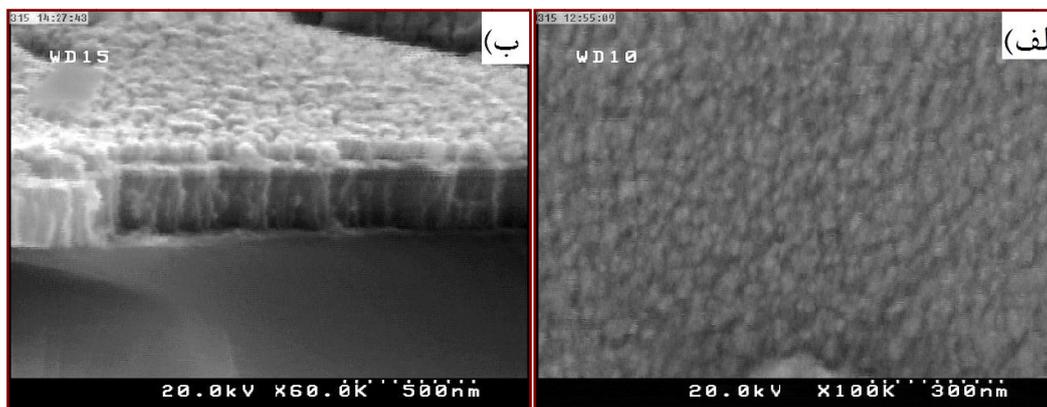
همانطور که در مقدمه ذکر شد به منظور دستیابی به پلی مورف‌های مختلف اکسید وانادیم، در اغلب موارد پس از تهیه نمونه‌ها، یک فرآیند آنیل انجام می‌گیرد [۱۱]. به این منظور در این مرحله لایه‌های نازک اکسید وانادیم (VOx) تهیه و سپس در دماهای مختلف آنیل شدند. شکل ۱ الگوی پراش لایه نازک وانادیومی بر روی شیشه سودالایم که تحت عملیات حرارتی قرار نگرفته است را نشان می‌دهد. لایه نازک مرجع، دارای ساختار آمورف استو هیچ پیکی در طرح پراش XRD آن وجود ندارد.



شکل ۱- طیف پراش اشعه ایکس مربوط به لایه نازک وانادیومی خالص بدون عملیات حرارتی.

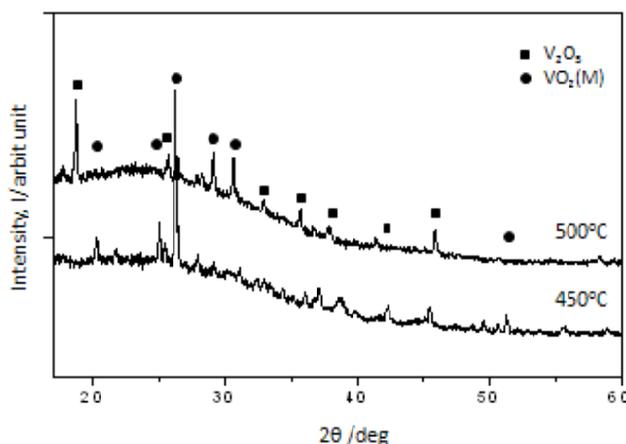
شکل ۲ تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از سطح لایه نازک وانادیوم خالص بدون عملیات حرارتی را نشان می‌دهد. هر چند میکروسکوپ الکترونی روبشی نمی‌تواند تصور دقیقی از اندازه بلورک بدست دهد اما می‌تواند تصویری از اندازه دانه لایه‌ها را

نشان دهد. همانطور که در شکل ۲ (الف) دیده می‌شود یک ساختار شدن ریزه‌ای^۱ ریزدانه در پوشش شکل گرفته است. تصویر سطح مقطع نمونه وانادیومی خالص بدون عملیات حرارتی در شکل ۲ (ب) نشان داده شده است. ضخامت لایه نازک در حدود ۲۵۰ nm بوده و ساختار ستونی در آن قابل مشاهده می‌باشد. لایه نازک وانادیوم به شکل ستونی عمود بر بستر لایه نشانی رشد کرده و همچنین یکنواختی ساختار در سراسر آن قابل مشاهده است.



شکل ۲- تصویر SEM-FE از (الف) سطح و (ب) سطح مقطع لایه نازک وانادیوم خالص بدون عملیات حرارتی.

به منظور سنتز لایه‌های نازک حاوی اکسیدهای وانادیوم، لایه‌های اکسید وانادیم در دماهای ۴۵۰ و ۵۰۰°C تحت اتمسفر اکسیژن به مدت ۱ ساعت تحت عملیات حرارتی قرار گرفتند. طیف XRD مربوط به این دو نمونه در شکل ۳ آمده است. نتایج حاصل از پراش اشعه ایکس نمونه‌ها نشان می‌دهد که هر دو لایه شامل ترکیبی از فازهای $VO_2(M)$ و V_2O_5 هستند. در دمای ۴۵۰°C پیک اصلی فاز $VO_2(M)$ (JCPDS No:9-142) در زاویه حدود ۲۷° قابل مشاهده است. شدت این پیک در لایه نازک آنیل شده در دمای ۵۰۰°C به شدت کاهش یافته است و به جای آن پیک اصلی فاز V_2O_5 (JCPDS No:45-1074) در زاویه حدود ۱۸° قابل مشاهده است. نتایج حاصل از آنالیز فازی نمونه‌ها نشان می‌دهد که در دمای ۴۵۰°C فاز غالب $VO_2(M)$ است در حالیکه در دمای ۵۰۰°C فاز غالب V_2O_5 خواهد بود.

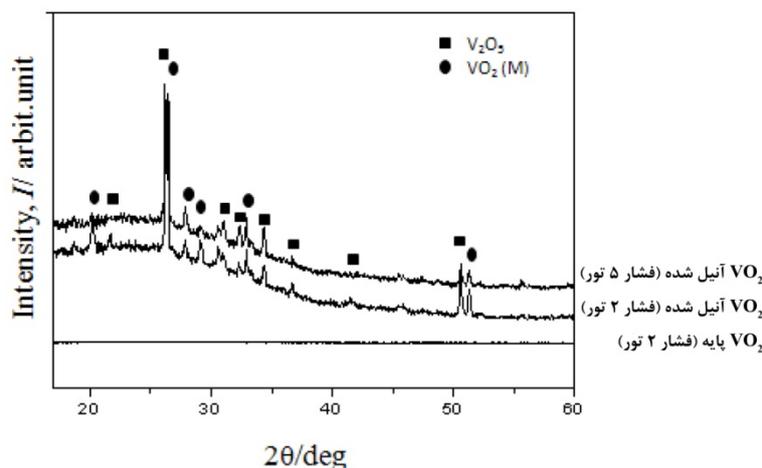


شکل ۳- الگوی XRD لایه‌های نازک اکسیدهای وانادیوم عملیات حرارتی شده در اتمسفر اکسیژن در دماهای ۴۵۰ و ۵۰۰°C.

^۱ Pebble-like

۳-۲- اثر فشار کندوپاش بر ریزساختار و خواص لایه‌های نازک اکسید وانادیم (VOx) آنیل شده در اکسیژن

به منظور بررسی اثرات فشار کندوپاش بر ریزساختار و خواص لایه‌های نازک اکسید وانادیم (VOx)، لایه‌ها تحت دو فشار واکنشی ۲ و ۵ (torr) تهیه شدند در حالیکه سایر پارامترهای لایه نشانی ثابت بود. سپس لایه‌های نازک از محفظه کند و پاش خارج و در کوره تیوبی تحت اتمسفر اکسیژن و در دمای 450°C آنیل شدند. نتایج آنالیز XRD نمونه‌ها در شکل ۴ نشان داده شده است. همانطور که در شکل ۴ مشاهده می‌شود لایه‌های نازک مرجع، دارای ساختار آمورف هستند و هیچ پیکی در طرح پراش XRD آنها وجود ندارد (بجهدت عدم تکرار ساختار آمورف، تنها پراش اشعه ایکس لایه نازک پایه که در فشار ۲ (torr) تهیه شده بود نشان داده شده است). در مقابل، لایه‌های نازک آنیل شده، شامل ترکیبی از فازهای VO_2 و V_2O_5 (M) می‌باشند. به نظر می‌رسد که تغییر فشار لایه نشانی تاثیر چندانی بر ساختار فازی پوشش های آنیل شده‌ی نهایی ندارد. نتایج حاصل از بررسی اندازه دانه (محاسبه شده از فرمول شرر) و خواص مکانیکی نمونه‌ها در جدول ۱ آمده است. همانطور که مشاهده می‌شود لایه نازک اکسید وانادیم (VOx)، که تحت فشار کند و پاش پایین تر (۲ torr) تهیه شده است، دارای اندازه دانه کوچکتر می‌باشد.



شکل ۴- طرح پراش اشعه ایکس لایه‌های نازک اکسید وانادیم (VOx) پایه و آنیل شده تحت اتمسفر اکسیژن در دمای 450°C .

جدول ۱- اندازه دانه و خواص مکانیکی لایه‌های نازک اکسید وانادیم (VOx) تهیه شده تحت فشارهای کندوپاش مختلف.

	اندازه دانه D (nm)	سختی پلاستیک H_{pl} (Gpa)	مدول یانگ EIT(Gpa)
VOx آنیل شده در O_2 (2 torr)	۸۰	$4/3 \pm 0/2$	$98/2 \pm 3/2$
VOx آنیل شده در O_2 (5 torr)	۱۵۰	$3/2 \pm 0/3$	$80/1 \pm 2/8$

پولاکووا و همکارانش [۱۴] نشان دادند که در تخلیه الکتریکی بدون برخورد، انرژی منتقل شده به پوشش از طریق ذرات کنده شده می‌تواند از طریق سه فاکتور ارزیابی شود: ۱- بایاس زیرلایه (Us)، ۲- دانسیته جریان زیرلایه (i_s)، و ۳- سرعت لایه نشانی (a_D). این انرژی بر طبق معادله ۱ محاسبه می‌شود:

$$E_{pi} = (i_s U_s / a_D) \exp\left(\frac{-L}{\lambda_i}\right)$$

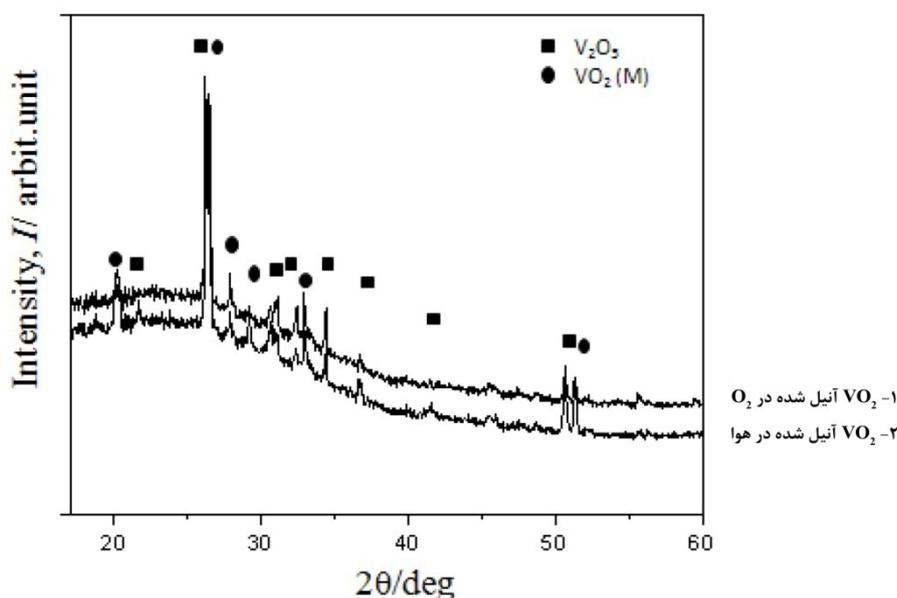
(وقتی دمای زیرلایه ثابت باشد)

L ضخامت پوشش و λ_i (mean free path) مسیر آزاد متوسطی است که یک یون پیش از برخورد و از دست دادن انرژی طی می‌کند. از آنجاییکه λ_i و a_D در طول کندوپاش بشدت وابسته به فشار کل هستند، E_{pi} در حین کندوپاش بشدت به فشار کل وابسته خواهد بود بطوریکه با کاهش فشار کل در حین کندوپاش، مسیر آزاد متوسط ذرات (mean free path) افزایش خواهد یافت در نتیجه باعث افزایش انرژی ذرات برخوردی با سطح خواهد شد [۱۵]. وقتی انرژی ذرات برخوردی با سطح، بالا است این ذرات تا یافتن مکان مناسب (از نظر انرژی) بر روی سطح زیرلایه حرکت خواهند کرد و در نتیجه فرآیند جوانه‌زنی بر فرآیند رشد دانه، پیشی خواهد گرفت که منجر به کاهش اندازه دانه نهایی خواهد شد.

با توجه به نتایج نشان داده شده در جدول ۱، لایه نازک اکسید وانادیم (VOx) که تحت فشار کند و پاش پایین‌تر (۲ toIF) تهیه شده است دارای مقادیر سختی پلاستیک و مدول یانگ بالاتر می‌باشد. گزارش شده است که پوشش‌های فوق سخت، تحت فشارهای کندوپاش پایتتر قابل دستیابی هستند به شرط آنکه انرژی ذرات برخوردی با سطح E_{pi} بیشتر از یک مقدار بحرانی باشد. اما حداقل انرژی تنها یکی از فاکتورهایی است که سبب افزایش سختی پوشش‌ها می‌شود شرط دوم برای افزایش سختی پوشش‌ها ریزساختار بهینه است [۱۴]. در مطالعه حاضر لایه نازک اکسید وانادیم (VOx) که تحت فشار کند و پاش پایین‌تر (۲ toIF) تهیه شده دارای اندازه دانه کوچکتر است که بر مبنای رابطه هال-پیچ این خود می‌تواند عاملی ریزساختاری برای بهبود خواص مکانیکی پوشش باشد.

۳-۳- اثر اتمسفر آنیل بر ریزساختار و خواص لایه‌های نازک اکسید وانادیم (VOx)

با توجه به نتایج بدست آمده از قسمت قبل، نمونه VOx که تحت فشار کندوپاش پایین‌تر (۲ toIF) تهیه شده بود بعنوان نمونه مرجع انتخاب گردید و داخل کوره لوله‌ای در هوا و تحت اتمسفر اکسیژن آنیل شد. نتایج آنالیز XRD نمونه‌ها در شکل ۵ نشان داده شده است. ساختار کریستالی هر دو لایه شامل مخلوطی از فازهای V_2O_5 و VO_2 می‌باشد. انتظار می‌رود که فازهای شکل گرفته در سیستم با تغییر اتمسفر آنیل تغییر کنند. زمانیکه نمونه در هوا آنیل می‌شود امکان تشکیل فازهای دیگر علاوه بر فاز اکسیدی وجود دارد ولی وقتی از اتمسفر اکسیژن استفاده می‌شود احتمال تشکیل فاز اکسیدی بیشتر می‌شود. از آنجائیکه ترکیبات اکسید فلزات واسطه معمولاً در حالت غیر کریستالی یا آمورف شکل می‌گیرند، احتمال می‌رود که بخشی از فاز اکسیدی شکل گرفته در نمونه‌ای که تحت اتمسفر اکسیژن آنیل شده، حالت بی‌شکل (آمورف) داشته باشد [۱۶، ۱۷]. از طرف دیگر در شرایط آنیل در هوا به جهت واکنش پذیری بالاتر اکسیژن نسبت به سایر گازهای واکنشی نظیر نیتروژن، به احتمال زیاد فازهای دیگر به مقدار بسیار کمی شکل گرفته‌اند بطوریکه در پراش اشعه ایکس قابل شناسایی نبوده‌اند.

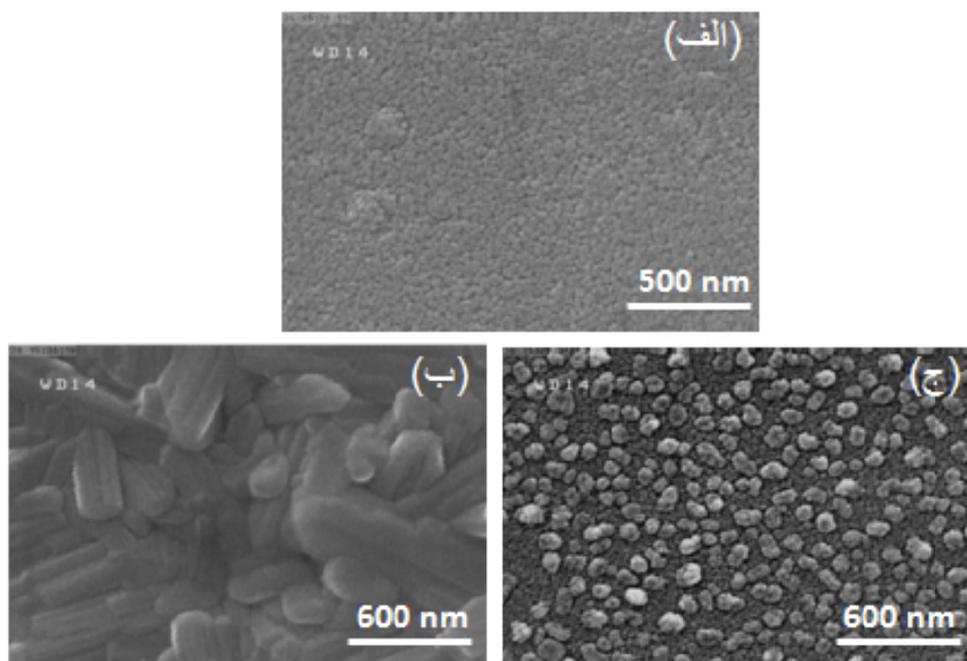


شکل ۵- طرح پراش اشعه ایکس لایه‌های نازک اکسید وانادیم (VOx) آنیل شده در هوا و تحت اتمسفر اکسیژن.

در شکل ۶ تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) از لایه‌های نازک اکسید وانادیم (VOx) پایه و آنیل شده در هوا و تحت اتمسفر اکسیژن آمده است. با توجه به شکل ۶ افزایش اندازه دانه لایه‌های نازک اکسید وانادیم (VOx) آنیل شده، در مقایسه با لایه نازک اکسید وانادیم (VOx) پایه قابل مشاهده است. از طرف دیگر تفاوت مورفولوژی لایه‌های آنیل شده تحت اتمسفرهای مختلف به خوبی قابل مشاهده است. در لایه نازک اکسید وانادیم VOx آنیل شده در هوا ساختار میله‌ای شکل گرفته است در حالیکه در لایه نازک اکسید وانادیم VOx آنیل شده تحت اتمسفر اکسیژن، ساختار تپه‌ای شکل (hillock) را می‌توان دید. از طرف دیگر اندازه دانه لایه نازک اکسید وانادیم (VOx) آنیل شده تحت اتمسفر اکسیژن کوچکتر از لایه نازک اکسید وانادیم (VOx) آنیل شده در هوا است. همانطور که در بالا ذکر شد زمانیکه نمونه در هوا آنیل می‌شود امکان تشکیل فازهای دیگر علاوه بر فاز اکسیدی وجود دارد ولی وقتی از اتمسفر اکسیژن استفاده می‌شود احتمال تشکیل فاز اکسیدی بیشتر می‌شود. به جهت واکنش پذیری بالای اکسیژن، ترکیبات اکسیدی بسیار سریع‌تر از سایر ترکیبات شکل می‌گیرند که باعث عدم وجود زمان کافی برای دانه‌ها برای یافتن مکان‌های مناسب از نظر انرژی می‌گردد. بنابراین شکل‌گیری ساختارهای باز قابل انتظار است. همانطور که در شکل ۶ (ج) مشاهده می‌شود ساختار تپه‌ای^۱ در نمونه آنیل شده تحت اتمسفر اکسیژن شکل گرفته است.

مقادیر اندازه دانه (محاسبه شده از فرمول شرر) و خواص مکانیکی نمونه‌ها در جدول ۲ آمده است. لایه نازک اکسید وانادیم VOx آنیل شده تحت اتمسفر اکسیژن دارای اندازه دانه کوچکتر است که این امر تأکیدی بر تفاوت اندازه دانه بدست آمده از تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) است. بعلاوه لایه نازک اکسید وانادیم VOx آنیل شده تحت اتمسفر اکسیژن دارای مقادیر سختی و مدول یانگ بالاتر می‌باشد.

^۱ hillock



شکل ۶- تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) از لایه‌های نازک VOx (الف) پایه VOx (ب) آنیل شده در هوا (ج) VOx آنیل شده در اتمسفر اکسیژن.

جدول ۲- اندازه دانه و خواص مکانیکی لایه‌های نازک اکسید وانادیم (VOx) تهیه شده تحت اتمسفرهای آنیل مختلف.

مدول یانگ EIT(Gpa)	سختی پلاستیک H _{pl} (Gpa)	اندازه دانه D (nm)	
80/1 ± 2/8	2/8 ± 0/3		VOx
87/4 ± 4/1	3/1 ± 0/5	310	VOx آنیل شده در هوا 450°C
98/2 ± 3/2	4/3 ± 0/2	80	VOx آنیل شده در O ₂ 450°C

در نمونه‌های آنیل شده تحت اتمسفر اکسیژن، سیستم، در ابتدا تحت خلا قرار گرفته و سپس گاز اکسیژن با فلوی مشخص وارد سیستم شده است. در این شرایط مسافت آزاد میانگین^۱ ذرات برخوردی با سطح لایه افزایش می‌یابد که منجر به افزایش انرژی ذرات برخوردی با سطح لایه می‌گردد [۱۵]. در این شرایط انرژی بالاتر ذرات برخوردی با سطح لایه به علاوه‌ی اتمسفر اکسیژن، فرآیند جوانه زنی فاز اکسید را فعال کرده و منجر به رشد فاز اکسید با اندازه دانه کوچکتر می‌شوند. در مطالعه‌ی حاضر اندازه دانه کوچکتر لایه‌ی نازک اکسید وانادیم (VOx) که تحت اتمسفر اکسیژن تهیه شده می‌تواند عاملی برای بهبود خواص مکانیکی لایه بر مبنای رابطه هال-پیچ باشد.

¹ mean free path

۴ - نتیجه گیری

لایه‌های نازک اکسید وانادیم (VOx) در سیستم کند و پاش واکنشی تهیه و به منظور دستیابی به فازهای مختلف از اکسید وانادیم آنیل شدند. در ابتدا نمونه‌های VOx بدست آمده در دو دمای مختلف ۴۵۰ و ۵۰۰°C آنیل شدند. هر دو لایه شامل ترکیبی از فازهای VO₂(M) و V₂O₅ بودند بطوریکه فاز غالب در دمای ۴۵۰°C فاز VO₂(M) بود که با افزایش دما به فاز V₂O₅ تبدیل شد. نتایج حاصل نشان داد که تغییر دمای آنیل تاثیر به سزایی بر ساختار کریستالی لایه‌های نازک اکسید وانادیم (VOx) شکل گرفته دارد.

در مرحله‌ی بعد اثرات فشار کندوپاش بر ریزساختار و خواص لایه‌های نازک اکسید وانادیم (VOx) آنیل شده در دمای ۴۵۰°C بررسی شد. نمونه‌ها در دو فشار ۲ و ۵ (torr) تهیه شدند. هر دو لایه شامل مخلوطی از فازهای VO₂(M) و V₂O₅ بودند و فشار لایه نشانی تاثیر چندانی بر ساختار کریستالی پوشش نهایی نداشت. در عوض اندازه دانه و خواص مکانیکی پوشش‌ها تحت تاثیر فشار کندوپاش بود. لایه نازک تهیه شده تحت فشار کندو پاش پایین‌تر دارای اندازه دانه کوچکتر و مقادیر سختی و مدول یانگ بالاتر بود.

اثرات اتمسفر آنیل بر ریزساختار و خواص لایه‌های نازک اکسید وانادیم (VOx) تهیه شده در فشار کندوپاش ۲ (torr) و آنیل شده در دمای ۴۵۰°C در آخر مورد بررسی قرار گرفت. در حالیکه انتظار بر تغییر ساختار کریستالی لایه‌ها با تغییر اتمسفر آنیل بود، اتمسفر آنیل تاثیر چندانی بر ساختار بلوری لایه‌ها نداشت و هر دو لایه شامل مخلوطی از فازهای VO₂(M) و V₂O₅ بودند. احتمال آن می‌رود که بخشی از فازهای شکل گرفته به صورت آمورف باشند. لایه نازک آنیل شده تحت اتمسفر اکسیژن دارای اندازه دانه کوچکتر و خواص مکانیکی بهتر بود. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) از نمونه‌های آنیل شده در هوا و تحت اتمسفر اکسیژن، شکل گیری دو مورفولوژی متفاوت را نشان داد. ساختار میله‌ای در لایه نازک اکسید وانادیم (VO_x) آنیل شده در هوا مشاهده شد. در مقابل یک ساختار تپه‌ای شکل در لایه نازک اکسید وانادیم (VO_x) آنیل شده تحت اتمسفر اکسیژن مشاهده شد. نتایج حاصل از مطالعه حاصل نشان داد که شرایط لایه نشانی و آنیل تاثیر به سزایی بر ریزساختار و خواص مکانیکی لایه‌های نازک اکسید وانادیم (VO_x) دارند.

مراجع

- [1] Driscoll T, Kim HT, Chae B. G, Kim B. J, Lee Y. W, Jokerst N. M, Palit S, Smith D. R, Ventra M.D, Basov D.N, Memory Metamaterials, Science 325, 2009, 1518.
- [2] Chain E. E, Optical properties of vanadium dioxide and vanadium pentoxide thin films, Applied Optics, 30, 1991, 2782.
- [3] Lim S. P, Long J. D, Xu S, Ostrikov k, Nanocrystalline vanadium oxide films synthesized by plasma-assisted reactive rf sputtering deposition, Journal of Physics D: Applied Physics, 40, 2007, 1085.
- [4] Liu Z. L, Fang G. J, Wang Y.Q, Bai Y. D, Yao K. L, Laser-induced colouration of V₂O₅, Journal of Physics D: Applied Physics, 33, 2000, 2327.
- [5] Atrei A, Cecconi T, Cortigiani B, Bardi U, Torrini M, Rovida G, Composition and structure of ultrathin vanadium oxide layers deposited on SnO₂ (1 1 0), Surface Science, 513, 2002, 149.
- [6] Negra M. D, Sambri M, Granozzi G, Electronic properties and structure of vanadia ultra-thin

- films grown on TiO₂(110) in a water vapour ambient, *Surface Science*, 494, 2001, 213.
- [7] Crnjak Z. O, Mušević I, Characterization of vanadium oxide and new V/Ce oxide films prepared by sol-gel process, *Nanostructured Materials* 12, 1999, 399.
- [8] Livage J, Beteille F, Roux C, Chatry M, Davidson P, Sol-gel synthesis of oxide materials, *Acta Materialia*, 46, 1998, 743.
- [9] Nagashima M, Wada H, Near infrared optical properties of laser ablated VO₂ thin films by ellipsometry, *Thin Solid Films*, 312, 1998, 61.
- [10] Ramana C. V, Smith R. J, Hussain O. M, Julien C.M, On the growth mechanism of pulsed-laser deposited vanadium oxide thin films, *Materials Science and Engineering: B*, 111, 2004, 218.
- [11] Valmalette J. C, Gavarrı J. R, Satre P, A new mechanism for the thermal decomposition of ammonium hexavanadate: formation of N₂O, *European Journal of Solid State and Inorganic Chemistry*, 32, 1995, 71.
- [12] Wang Y. L, Li M. C, Zhao L. C, The effects of vacuum annealing on the structure of VO₂ thin films, *Surface and Coatings Technology*, 201, 2007, 6772.
- [13] Xu X, Yin A, Du X, Wang J, Liu J, He X, Liu X, Huan Y, A novel sputtering oxidation coupling (SOC) method to fabricate VO₂ thin film, *Applied Surface Science*, 256, 2010, 2750.
- [14] Polakova H, Musil J, Vlček J, Allaart J, Mitterer C, Structure-hardness relations in sputtered Ti-Al-V-N films, *Thin Solid Films*, 444, 2003, 189.
- [15] Khamseh S, Nose M, Kawabata T, Matsuda K, Ikeno S, Influence of total gas pressure on the microstructure and properties of CrAlN films deposited by a pulsed DC balanced magnetron sputtering system, *Journal of Alloys and Compounds*, 503, 2010, 389–391.
- [16] Imai Y, Mukaida M, Watanabe A, Tsunoda T, Formation energies of two-dimensional nuclei randomly-generated on (001), (110), and (111) planes of a face-centered-cubic crystal, *Thin Solid Films*, 300, 1997, 305.
- [17] Vaza F, Cerqueira P, Rebouta L, Nascimento S. M. C, Alves E, Goudeau P, Rivie`re J. P, Pischow K, de Rijk J, Structural, optical and mechanical properties of coloured TiN_xO_y thin films, *Thin Solid Films*, 447–448, 2004, 449–454.