تحضير أغشية SiCN الرقيقة من تفاعل الطور الغازي المحتث بليزر $TEA\text{-}CO_2$ ودراسة خصائصها البصرية

ماجدة علي أمين * أنوار علي باقر * د.حمد رحيم العزاوي ** د.عدنان صالح محمد *
*جامعة بغداد – كلية العلوم للبنات
** هيئة التصنيع العسكري – شركة الرازي العامة

الخلاصـــة:

في هذا البحث ، تـم تحضير أغشية SiCN بطريقة التفكك الضوئي لغازي السيالين SiH_4 والاثلين C_2H_4 بوجـود غـاز الأمونـيا NH_3 وبعـــدم وجوده والذي يُمثلْ بقيمة العامل (X) الذي يأخذ القيم (0 ,0.13 ,0.33) والذي يمثل النسبة بين ضغط غاز NH_3 ومجموع ضغوط غازات (C_2H_4, SiH_4, NH_3) باسـتخدام ليـزر $TEA\text{-}CO_2$ ،تم ترسيب الأغشية على أرضيات من الزجاج بدرجة حرارة (375 °C) وبمعـدل ترسـيب تراوح بين (0.416-0.833) nm/pulse وسمك تراوح بين (1000-500) nm. تمـت دراسـة الخـواص البصرية من خلال نتائج طيف الامتصاصية والنفاذية في مدى الأطـوال الموجية (400-1100) nm ،وقد تبين من القياسات البصرية إن الانتقالات الإلكترونية هي انـتقالات غير مباشرة ،وان فجوة الطاقة البصرية لأغشية SiCN تزداد بزيادة المحتوى النتروجيني العامـل(X) للأغشـية المحضرة ،كما وجد أن الأغشية تميل إلى الشفافية عند الضغوط العالية لغاز الأمونيا.

In this paper , silicon carbonitried thin films were prepared by the method of photolysis of the silane (SiH_4) and ethylene (C_2H_4) gases , with and without ammonia gas (NH_3) , which is represented by the ratio between the (P_{NH3}) and ($P_{SiH4} + P_{C2H4} + P_{NH3}$) , (which assign by the letter X) , X has the values (0 , 0.13 , 0.33) . This method carried out by using $TEA\text{-}CO_2$ laser , on glass substrate at (375 °C) , deposition rate (0.416-0.833) nm/pulse thin film thickness of (500-1000) nm . The optical properties of the films were studied by using Absorbance and Transmittance spectrums in wavelength range of (400-1100) nm , the results showed that the electronic transitions is indirect and the energy gap for the SiCN films increase with increasing of nitrogen content (X parameter) , as the films tend to be transparent at higher ammonia gas pressures.

المقدمة:

بدأ الاهتمام بدراسة الأغشية الرقيقة قبل اكتشاف الليزر بكثير إذ تعد تقنية الأغشية الرقيقة واحدة من أهم التقنيات التي أسهمت في تطور دراسة أشباه الموصلات وأعطت فكرة واضحة عن العديد من خواصها الفيزيائية والكيميائية .ومن المعروف أن هنالك أنواعاً من الأغشية الرقيقة ولكل نوع استخداماته وطرق تحضيره إلا انه تم التركيز في السنوات الأخيرة على الأغشية المحضرة بطريقة الليزر الحاث على ترسيب البخار كيميائياً (Laser Induced Chemical Vapor Deposition (LICVD)) ،حيث تم استخدام هذه الطريقة لتحضير أغشية متنوعة مثل (SiN ,SiC) فضلاً عن أغشية Si [2,1] .

لقد انصب اهتمام الباحثين على دراسة الخواص البصرية لأغشية (SiCN) لما تمتلك من خصائص مهمة ،إذ تتميز أغشية (SiCN) بصلادتها وفجوة طاقتها العريضة كما وإنها تُظهر خواصاً ميكانيكية وألكتروبصرية ممتازة ،فهي من المواد المقاومة للعوامل المؤكسدة وللتآكل ،مما يجعلها ذات أهمية في كثير من التطبيقات ،إذ تستخدم في التطبيقات الألكتروبصرية في منطقتي الأشعة فوق البنفسجية (UV) والمرئية (Vis) (تحديداً عند الطول الموجي الأزرق) ،كما تستخدم أغشية (SiCN) كأغطية وقائية للـ (Hard Disk) وتكمن تطبيقاتها بصورة كبيرة في تقنيات الطلاء والألكترونيات الدقيقة [8-3](Microelectronics).

لقد استخدمنا في هذا البحث طريقة (LICVD) لتحضير أغشية كاربيد السليكون بوجود غاز الأمونيا (SiCN) وبعدم وجوده (SiC) ومن ثم دراسة خواصها البصرية .

الجزء العملي:

استخدمت منظومة الليزر الحاث على ترسيب البخار كيميائياً [الشكل (١)] لتحضير أغشية (SiCN) ،إذ تتألف هذه المنظومة من:-

جهاز ليزر $TEA\text{-}CO_2$ ،خلية الترسيب ،منظومة التفريغ ،مقياس الطاقة ،مقياس الضغط المطلق ،مسخن ،قناني الغازات المستخدمة.رسبت الأغشية على أرضيات من الزجاج بسمك تراوح بين (1000-500) nm [والذي تم قياسه باستخدام طريقة المجهر الإلكتروني الماسح (Scanning Electron Microscopy (SEM))] وبمعدل ترسيب تراوح بين (0.146-0.833) nm/pulse (تم قياس معدل الترسيب من حاصل قسمة سمك الغشاء على عدد نبضات الليزر التي استخدمت لترسيب الغشاء) والجدول (١) يوضح ظروف الترسيب المختارة .

جدول رقم (١)

درجة حرارة الأساس	375 °C
ضغط غازي SiH_4 ,C_2H_4	(75 ,65 , 50) mbar
ضغط غاز NH_3	(50 ,20 ,0) mbar
الضغط الكلي	150 mbar
عدد نبضات الليزر	1200نبضة
طاقة نبضة الليزر	1.5 J

وحُدد العامل (X) (الذي يمثل نسبة النتروجين في الأغشية) وفق العلاقة الآتية :-

$$X = \frac{P_{NH_3}}{P_{SiH_4} + P_{C_2H_4} + P_{NH_3}} \text{-----(1)}$$

حيث :

P_{NH3} :ضغط غاز الأمونيا NH_3

P_{SiH4} : ضغط غاز السيالين SiH_4

P_{C2H4} : ضغط غاز الاثلين C_2H_4

تـم اسـتخدام جهـاز (UV-Vis) ذو المدى الطيفي nm (1100-200) لدراسة الخواص البصرية .

النتائـج والمناقشـة:

أولاً:-أطياف الامتصاصية والنفاذية:-

تـم قياس أطياف الامتصاصية والنفاذية لأغشية SiC المحضـرة بوجـود غـاز الأمونيا أي عند قيم العامل X (0.13 , 0.33) وبعدم وجوده أي عند X=0 .

يوضـح الشـكل (2) و (3) تغير طيف الامتصاصية والـنفاذية للأغشية المحضرة وبالمواصفات المذكورة أعلاه مع الطول الموجي ضمن المدى الطيفي (1100-400) nm ،على التوالي ،إذ يتضح من هذين الشكلين تأثيـر النتـروجيـن فـي نقصـان الامتصاصية وزيـادة النفاذية بزيادة ضغط غاز الأمونيا ،ويمكن تفسير ذلك كالآتي:-

عـند إدخال غاز الأمونيا وبالضغط 20 mbar ضمن عمليـة الترسـيب يؤدي إلى احتمالية زيادة المحتوى الهيدروجينـي للأغشـية المترسـبة أي زيـادة ذرات الهيدروجـين المـرتبطة بـذرات السـليكون Si-H والنتـروجين N-H والكـربون C-H مما يعمل على تقلـيل الأواصر المتدلية والذي يؤدي بدوره إلى تقليل المسـتويات الموضعية داخل فجوة الطاقة المحصورة بين حزمتي التكافؤ والتوصيل مما يقلل من امتصاصية الأغشـية وزيـادة نفاذيتها .أما عند زيادة ضغط غاز الأمونيا إلى 50 mbar فيؤدي هذا إلى زيادة المحتوى النتروجيني للأغشية المحضرة ،هذا يعني زيادة ذرات النتروجين المرتبطة بالسليكون Si-N والكربون C-N والذي يعني وجود تجمعـات من SiN و CN ضمن تـركيب الأغشـية واللذان يكونان بدورهما ذات نفاذية اكبر وامتصاصية اقل . وعليه يتبين لنا من هذه النتائج حـدوث تغييـر قليل في النفاذية والامتصاصية (زيادة ونقصـان علـى التوالي) عندما (X=0.13) وحدوث تغيير اكبر عندما (X=0.33) ،وهذا يعني ان الأغشية تمـيل الى الشفافية بزيادة المحتوى النتروجيني (زيادة ضغط غاز الأمونيا) .

ان هذه النتيجة تتفق مع Soto et al. [9] ،إذ حضّروا أغشية (SiC_xN_y, SiC) بطريقة التذرية (Ablation) باسـتخدام ليزر الأكسايمر (KrF) فوجدوا أن الأغشية تمـيل إلـى الشـفافية عـند الضغوط العالية من غاز النتـروجين .كمـا تتفق نتائجنا مع Machorro et al. [10] إذ وجـدوا أن الأغشـية تميل إلى الشفافية عند زيادة المحتوى النتروجيني .

ثانياً:-فجوة الطاقة البصرية:

تعتبـر فجـوة الطاقة البصرية عاملاً مهماً في تحديد أهمـية الكثير من النبائط الالكترونية كالخلايا الشمسية والكـوا شف .لحساب فجوة الطاقة البصرية E_g ،تم ا ستخدام العلاقـة(٢ (، حـيث تـم رسم العلاقة بين $(\alpha h\nu)^{1/2}$ وطاقـة الفوتـون ($h\nu$) ،إذ تمثل E_g نقطة تقاطـع امتداد الخط المستقيم المرسوم بصورة مماسية لمنحني الامتصاص مع محور طاقة الفوتون وتم اختيار قـيم مخـتلفة لـ r وكانت افضل قيمة (2) وهي تدل على حصول عملية الانتقال غير المباشر المسموح

$$(\alpha h\nu) = B(h\nu - E_g)^r \text{ -----(2)}$$

حيث:

α :معامل الامتصاص ،hν:طاقـة الفوتـون

B :ثـابت، E_g :فجوة الطاقة البصرية

r :معامل أسي يعتمد على نوع الانتقال

يوضح الشكل (4) تغير قيمة فجوة الطاقة البصرية E_g لأغشـية SiCN مع قيمة العامل X ومن ملاحظة هذا الشكل يتبين أن فجوة الطاقة البصرية تزداد وتزاح نحو الطاقـات العالية مع ازدياد قيمة العامل X ،إذ وجد أن فجـوة الطاقة البصرية للأغشية المحضرة بعدم وجود غـاز الأمونـيا (NH_3) أي عند قيمة العامل (SiC) X=0 تأخذ القيمة (1.6 eV) وتزداد لتأخذ القيم (1.8 , 1.7)eV للأغشية المحضرة بوجـود غـاز الأمونيا وبالضغوط 20 mbar و 50 mbar أي عند قيم العامل X (0.13, 0.33) علـى التوالـي ،وكمـا موضح في الشكل (5) .

إن تفسير ذلك يعود إلى ما ذكرناه سابقاً ،إذ إن زيادة ذرات الهيدروجين المرتبطة بذرات C,N,Si (والمتأتية من دخول غاز الأمونيا وبالضغط 20 mbar ضمن عملية الترسيب) تعمل على تقليل الأواصر المتدلية التي تؤدي بدورها إلى تقليل المستويات الموضعية داخل فجوة الطاقة البصرية مما يعمل على زيادة قيمتها وعند زيادة المحتوى النتروجيني للأغشية والناتج من زيادة ضغط غاز الأمونيا إلى 50 mbar يؤدي إلى تكون تجمعات من SiN و CN التي تكون ذات فجوة طاقة اكبر من فجوة الطاقة لـ SiC . كانت نتائجنا متوافقة مع ما توصل اليه Machorro et al. [10] ،إذ استخدموا طريقة التذرية وباستعمال ليزر (KrF) في تحضير أغشية SiC_xN_y وعندها وجدوا أن فجوة الطاقة البصرية للأغشية المحضرة بالفراغ تأخذ القيمة (1.6 eV) وتزداد لتأخذ القيم (2.3,1.85)eV عند تحضير الأغشية في جو من غاز النتروجين وعند الضغوط (80,10)m torr على التوالي .

الاستنتاجات :

يمكن تلخيص النتائج التي تم التوصل اليها بالآتي :-

١-حدوث تغير قليل في نفاذية وامتصاصية -زيادة ونقصان على التوالي - أغشية SiCN عند الضغوط الواطئة لغاز الأمونيا (20 mbar) وحدوث تغير أكبر عند الضغوط العالية للغاز (50mbar) .

٢-تميل أغشية SiCN إلى الشفافية بزيادة المحتوى النتروجيني .

٣-زيادة فجوة الطاقة البصرية بزيادة ضغط غاز الأمونيا (العامل X) .

References

[1] I.R. Herman , " Chem. Rev. " , 89(1989) .1323-1357

[2] V.Drinek , J.Pola , " Ceramics-Silikaty " , 38 (1994) .37-43

[3] R.Machorro , E.C.Samano , G.Soto & L.Cota , "Appl. Surf. Sci. " , 127-129 (1998).564

[4] K.H.Chen , J.-J.Wu , C.Y.Wen , L.C.Chen , C.W.Fan , P.F.Kuo , Y.F.Chen & Y.S.Huang , " Thin Solid Films " , 355-356 (1999).205

[5] X.-C.Xiao , Y.-W.Li , L.X.Song , X.-F.Peng & X.F.Hu , " Appl. Surf. Sci. " , 156 (2000).155

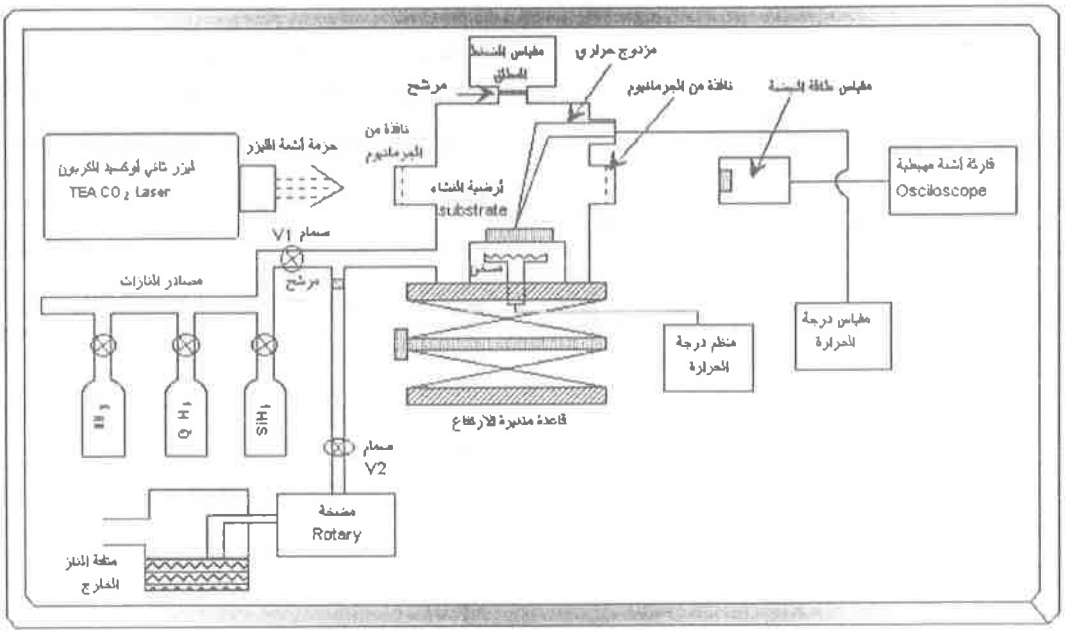
[6] C.H.Hsieh , Y.S.Huang , K.Ktiong , C.W.Fan , Y.F.Chen , L.C.Chen , J.J.Wu & K.H.Chen , " J. Appl. Phys. " , 87 (2000).280

[7] C.H.Hsieh , Y.S.Huang , P.F.Kuo , Y.F.Chen , L.C.Chen , J.-J.Wu , K.H.Chen & K.K.Tiong , " Appl. Phys. Lett. " , 76 (2000).2044

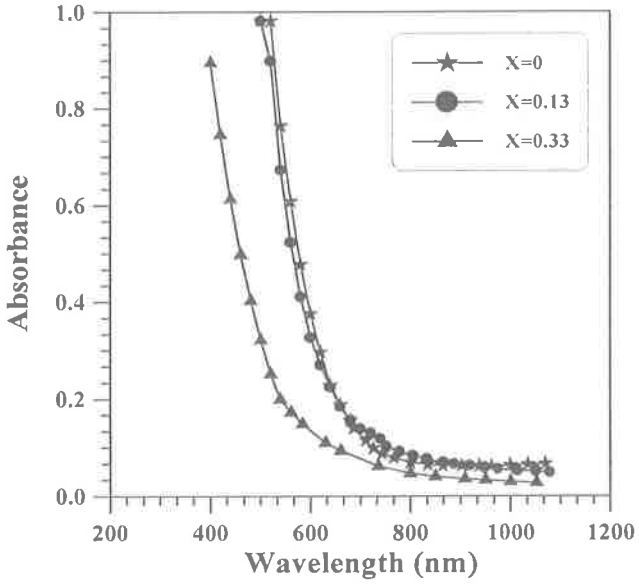
[8] J.-J.Wu , C.-T.Wu , X.-C.Liao , T.-R.Lu , L.C.Chen , K.H.Chen , L.-G.Hwa , C.-T.Kuo & K.-J.Ling , " Thin Solid Films " , 355-356 (1999).417

[9] G.Soto , E.C.Samano , R.Machorro & L.Cota , "J. Vac. Sci. Technol. A " , 16 (1998).1311

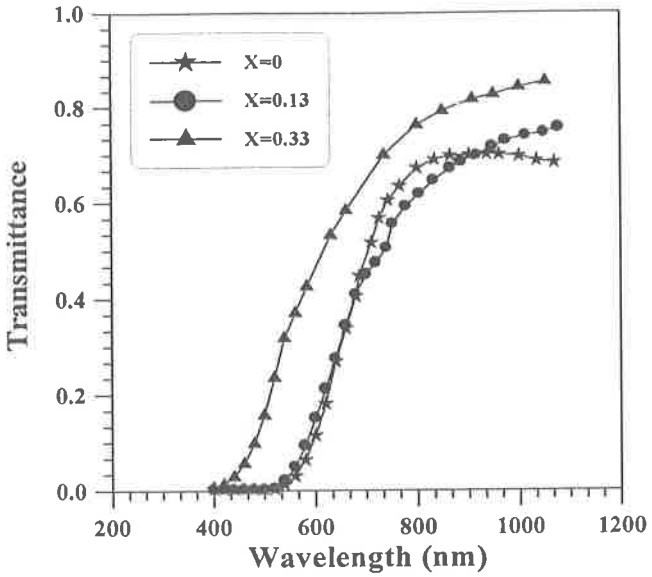
[10] R.Machorro , E.C.Samano , G.Soto & L.Cota , "Appl. Surf. Sci. " , 127-129 (1998).565



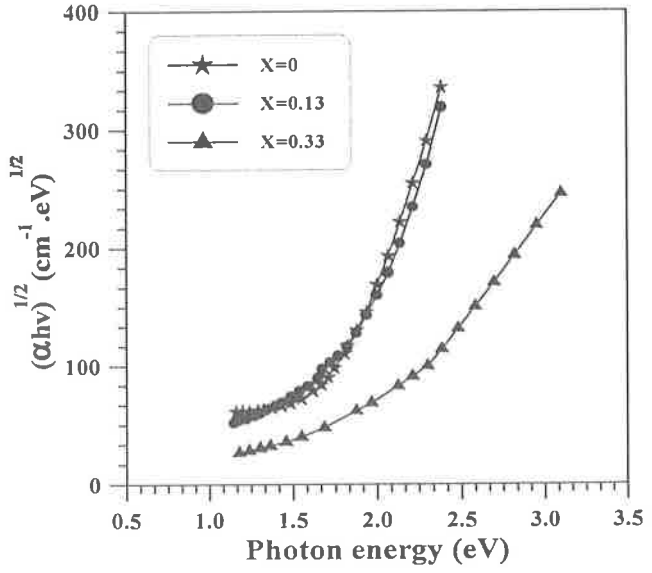
الشكل (1) مخطط توضيحي لمنظومة الترسيب



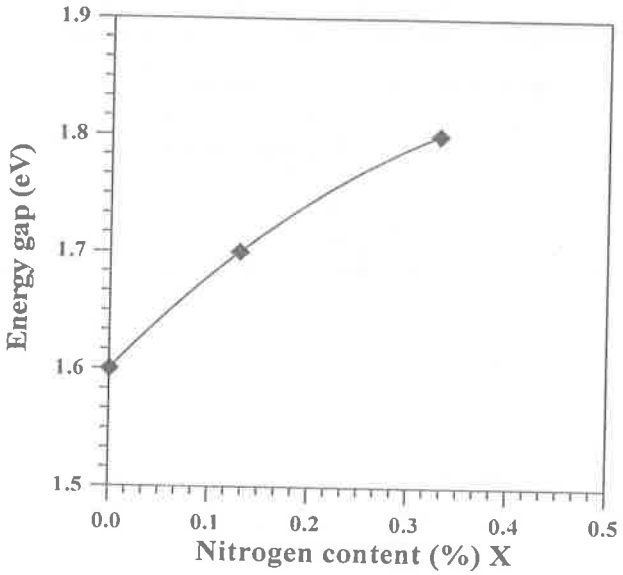
الشكل (٢) : يوضح طيف الامتصاصية كدالة للطول الموجي
لأغشية SiCN (المحضرة عند قيمX (0 , 0.13 , 0.33))



الشكل (٣) : يوضح طيف النفاذية كدالة للطول الموجي
لأغشية SiCN (المحضرة عند قيم X(0 , 0.13 , 0.33))



الشكل (٤) : يوضح تغير $(\alpha h\nu)^{1/2}$ كدالة لطاقة الفوتون
لأغشية SiCN (المحضرة عند قيم X (0 , 0.13 , 0.33))



الشكل (٥) : يوضح تغير قيمة فجوة الطاقة
كدالة للمحتوى النتروجيني لأغشية SiCN