تأثير الإستطاعة RF على الخصائص الضوئية لشرائح نيتريد السيلسسيوم اللامتبلور المحضرة بطريقة الرش المهبطي

ع.عطاف[1]، ح.سعيدي[1]، م.ل.بن خذير[2]، م.ص.عيدة[3]

[1] قسم الفيزياء، كلية العلوم و علوم المهندس، جامعة محمد خيضر بسكرة، 07000 بسكرة، الجزائر.

[2] قسم الفيزياء، المركز الجامعي تبسة، 12000 تبسة، الجزائر.

[3] مخبر الشرائح الرقيقة و السطوح، كلية العلوم، جامعة منتوري، 25000 قسنطينة، الجزائر.

ملخص

تستعمل رقائق نيتريد السيليسيوم اللامتبلور ***(a-SiN)*** المحضرة تحت درجة حرارة منخفضة بكثرة في ميدان الإلكترونيات الدقيقة. طريقة الرش المهبطي المستعملة هي إحدى الطرق التي تحقق هذه الخاصية. ولملاحظة تأثير الإستطاعة ***RF*** على الخصائص الضوئية لرقائق نيتريد السيلسيوم، تم ترسيب مجموعة منها، تتراوح إستطاعة توضعها بين ***150W*** و ***400W***.

حيث سرعة التوضع تزايدت بزيادة الإستطاعة، بينما التحليل بواسطة الميطيافية تحت الحمراء و المطيافية الضوئية بين بأنه كل من الروابط ***Si-N*** تتناقص و الروابط ***Si-Si*** و الروابط المعلقة ***N°=*** و ***Si°=*** تتزايد بزيادة الإستطاعة ***RF***، كما لوحظ أيضا زيادة في العصابة الضوئية و معامل الإنكسار و عرض منطقة الذيل و نقصان في عصابة كثافة الحالات عند القيم المرتفعة للإستطاعة.

كلمات المفاتيح: نيتريد السيليسيوم، الخصائص الضوئية، الرش المهبطي، العوازل الرقيقة.

ABSTRACT

Recently great interest has been paid to amorphous silicon nitride thin films which have found a large range of application. Certain device processing requires a low temperature of film deposition, thus making sputtering a potentially useful fabrication technique. In order to investigate the influence of the radio frequency (RF) power on the optical properties of amorphous silicon nitride (a-Si_xN_y), films were deposited using powers between 150 and 400 W. The deposition rate is an increasing function of the power. Infrared spectroscopic analysis indicates that the concentration of Si-N bonds is reduced with increase in the RF power. However, the concentration of Si-Si bonds and =N° and =Si° dangling bonds are enhanced. A decrease in the optical gap and an increase in the gap state density, refractive index and valence band tail width are observed in films depositedat at high RF power.

Keywords: silicon nitride, optical properties, sputtering, dielectric thin films

1 المقدمة:

ركزت الأعمال في مجال الإلكترونيات الدقيقة أثناء السـنوات الأخيرة على رقائق نيتريد السيلسيوم اللامتبلور (a-SiN) و ذلك لما يمتلكه من خصائص، كاسـتقراره الكيميـائي و تطبيقاتـه الواسعة و المتمثلة في تغليف المركبات الإلكترونية و كطبقـات ضد إنعكاسية فوق الخلايا الشمسية [2,1] و عزل البوابة عـن السيليسيوم المهدرج (a-Si :H) عند ترنزيستورات تأثير المجال ذو البوابة المعزولة [4,3] و أقنعة الإنتشار. أضف إلـى ذلـك ضعف إنتشار الأيونات القواوية عند الرقائق التي ثخنها أقل من $1\mu m$ مقارنة برقائق أكسيد السيليسيوم (SiO_2) [6,5]

تتعلق خصائص نيتريد السيليسيوم اللامتبلور بطرق و وسائط التحضير، و لهذا الغرض استخدمت عدة طرق نذكر من بينها: النتردة المباشرة [8,7] و طريقة التوضع البخاري الكيميائي [10,9]، و طريقة الرش المهبطي بنوعيها (DC و AC) [14-11]، و بما أن درجة حرارة تحضير معظم المركبات الإلكترونية تكون منخفضة فإن طريقة الرش المهبطي استخدمت لهذا الغرض مقارنة بطريقة النتردة أو بالتبخير الكيميائي اللتان تتطلبان درجات حرارة مرتفعة محصورة بين 900°C و 1000°C.

عدت بحوث قدمت فيما يخص هذه الرقائق لكنها غير كافية مقارنة بالدراسات التي قدمت عن السيليسيوم اللامتبلور. خصائص نيتريد السيليسيوم اللامتبلور ($a\text{-}Si_{1-x}N_x$) تتعلق بالنسبة المولية (x=N/Si) التي يتحكم فيها عند طريقة التفريغ المتوهج عن طريق نسبة خليط الغازين NH_3 و SiH_4 و عند طريقة الرش المهبطي عن طريق تغيرات ضغط الآزوت داخل غرفة التحضير. و نظرا لكثرة الدراسة حول هذا الوسيط، سنقوم بدراسة تأثير وسيط الإستطاعة RF على الخصائص الضوئية لهذه الرقائق.

2 التفاصيل التجريبية

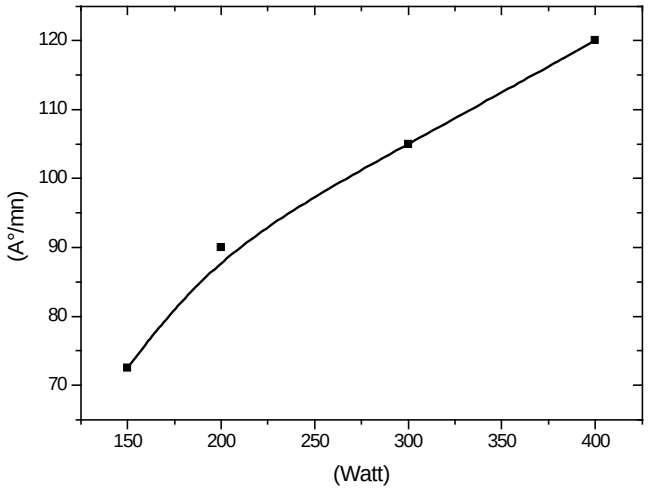
لترسيب رقائق نيتريد السيليسيوم اللامتبلور بطريقة الرش المهبطي استخدمنا جهاز (ALCATEL SM601) حيث تم خلط غازي الأرغون و الآزوت (Ar/N_2) حتى ضغط كلي مقداره (3.10^{-2} Torr)، و ضغط جزئي لغاز اللآزوت يساوي (6.10^{-2} Torr) اما الهدف و المتمثل في قرص من السيلسيوم أحادي البلورة و خالي تقريبا من الشوائب ذو قطر يساوي 15cm و على بعد 5cm من حامل المساند، درجة حرارة هذا الأخير ثبتت عند 200°C بينما غيرت الإستاعة RF بين 150W و 400W و لتفادي التلوث بالأكسجين تم تفريغ غرفة الرش حتى الضغط (10^{-6} Torr). للدراسة الضوئية أستخدمت مساند من الفليورين (CaF_2)، و من خلال تداخل الأهداب لطيف الأشعة فوق البنفسجية و المرئية و تحت الحمراء القريبة المأخوذة من طرف جهاز من نوع (PERKIN ELMER LAMBDA 9) مجال عمله محصور بين 185nm و 2000nm، تم حساب ثخن العينات و معامل الإنكسار. و باستخدام علاقة طوك [15]:

$$\alpha h\nu = B(h\nu - E_g)^2$$

تم حساب كل من العصابة الضوئية الممنوعة (E_g) و معامل طوك $\sqrt{B}$. أما الدراسة الفيزيوكيميائية فتمت من خلال الإمتصاصية بواسطة مطياف الأشعة تحت الحمراء مزود بتحليل فورييه من نوع (PERKIN ELMER 1750) وحيد الحزمة الضوئية مجال عمله محصور بين $450cm^{-1}$ و $4000cm^{-1}$ و قدرة الفصل $4cm^{-1}$، أما درجة حرارة القياسات فكانت عند 20°C، مع العلم أن الشريحة كانت موضعة فوق مساند من السيليسيوم وحيد البلورة.

3 النتائج و المناقشة

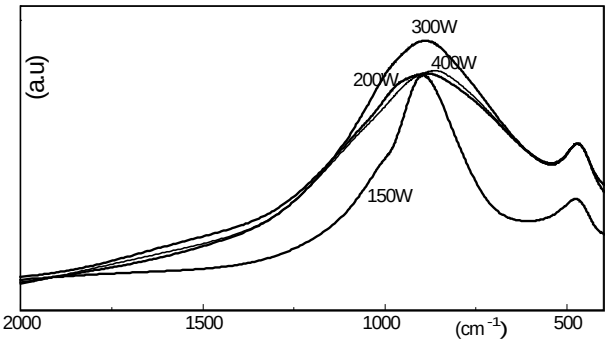
الشكل (1) يبين تغيرات سرعة نمو الرقائق مع الإستطاعة RF، حيث يلاحظ زيادة تتراوح بين (A°/mn)72 و (A°/mn)120، وهذا ما وجد في الأدبيات [12]، هذه الزيادة في سرعة النمو راجعة أساسا إلى زيادة طاقة شوارد الأرغون مع زيادة الإستطاعة مما يؤدي إلى زيادة إقتلاع ذرات السيليسيوم [16]. هذه السرعة ضعيفة مقارنة بمثيلتها عند طريقة التفريغ المتوهج التي تنحصر نتائجها تقريبا بين (A°/mn)350 و (A°/mn)600 [12].



الشكل (1):تغيرات سرعة التوضع مع الإستطاعة *RF*.

الشكل(2) يبين طيف إمتصاص العينات للأشعة تحت الحمراء، حيث يلاحظ قمتين إحداهما عريضة الشدة و تنحصر بين العددين الموجيين $915cm^{-1}$ و $947cm^{-1}$، و الثانية ضيقة و تتمركز عند $470cm^{-1}$. هذان القمتان يمثلان على التوالي

إهتزازة المط الغير المتناظرة للرابطة Si-N و إهتزازة الإنحناء المتناظرة للرابطة N-Si-N [18,17] . يلاحظ من الطيف أن إهتزازة المط ينزاح مركزها إلى الأعداد الموجية الكبيرة بزيادة الإستطاعة RF، بينما إهتزازة الإنحناء تبقى ثابتة، و هذا الإنزياح الحادث يرجع أساسا لتلوث العينات بذرات الأكسجين و شوائب أخرى [20,19]، و يربط هذا بأطياف إمتصاص الأشعة فوق البنفسجية و المرئية نستنتج أن كمية الأكسجين المشيبة قليلة. هذه الزيادة و الإنزياح في إهتزازة المط يرجعان للبنية العمودية و المسمات و الفجوات [21] الناتجة أساسا من إرتفاع الروابط المعلقة (=Si° / =N°) و الروابط (Si-Si) بزيادة الإستطاعة RF .

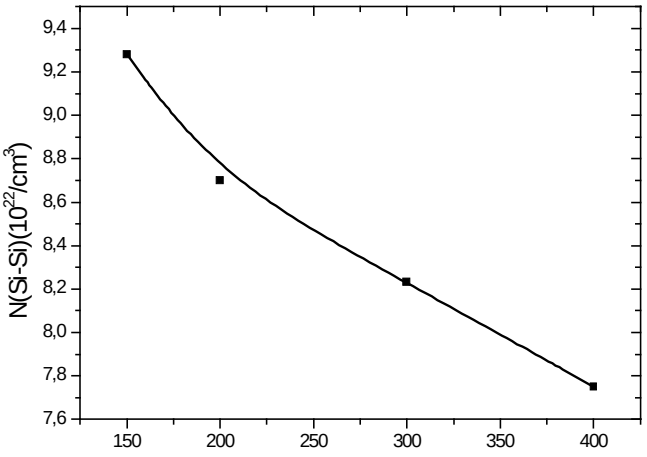


الشكل(2): تأثير الإستطاعة RF على أطياف إمتصاصية الأشعة تحت الحمراء.

الشكل(3) يوضح تغيرات الروابط Si-N بدلالة الإستطاعة RF، محسوبة إنطلاقا من قمة الإمتصاص للأشعة تحت الحمراء المحصورة بين العددين الموجيين $915cm^{-1}$ و $947cm^{-1}$، و ذلك بالستخدام نموذج " لانفورد و راند" [22]. و هنا نشير إلى أن تأثير الإستطاعة RF أقل تأثير في نسبة تركيز الروابط Si-N مقارنة بتأثير الضغط الجزئي للآزوت داخل الغرفة [21]. و من الشكل نلاحظ أنه كلما زادت الإستطاعة RF نقص عدد الروابط Si-N و هذا يتعلق أساسا بتركيبة البلازما و مردود الرش الذي يتعلق هو بدوره بالإستطاعة RF، التي بزيادتها تزداد الروابط Si-Si و الروابط المعلقة =Si° و =N° داخل الغرفة على حساب الروابط Si-N [12]. و نستطيع فهم ما يجري من المعادلة التالية [23]:

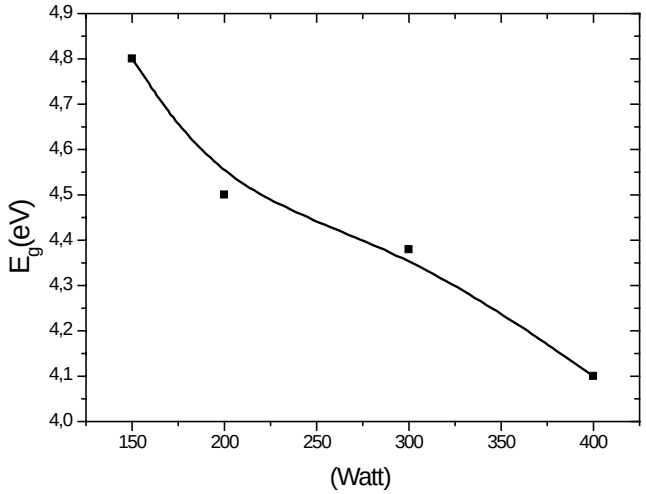
$$4N(Si)=N(Si-N)+2N(Si-Si)+N(=Si°)$$

حيث N تدل على عدد الروابط أما ما بين القوسين فيدل على نوعية الرابطة أو الذرة.



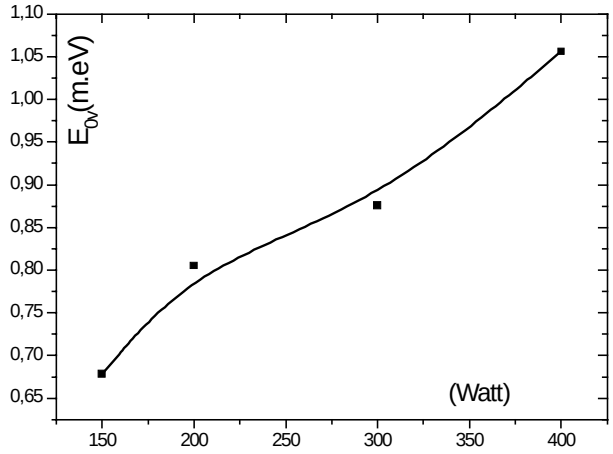
الشكل(3): تأثير الإستطاعة RF على تركيز الروابط Si-N.

الشكل(4) يبين إرتباط العصابة الضوئية الممنوعة (E_g) بالإستطاعة RF، حيث تناقصت بزيادتها من القيمة 4.8(eV) إلى القيمة 4.1(eV)، و هذا راجع لتناقص الروابط Si-N داخل الرقائق، و هذا مطابق تقريبا لما وجد عند شرائح من نيتريد السيليسيوم المهدرج و الغير المهدرج المدروسة بدلالة الضغط الجزئي للآزوت [7]، هذا التناقص يرجع كون أنه بزيادة الإستطاعة RF تزداد نسبة السيليسيوم في الرقائق، مما يؤدي إلى هروب المادة من نموذج الرابطة العشوائية إلى نموذج إختلاف الأطوار [19]، و بذلك تحدث الإمتصاصات عند هذا النوع من الذرات (Si) التي تملك طاقة عصابة أقل.



الشكل(4): تأثير الإستطاعة RF على عرض العصابة الضوئية الممنوعة.

الشكل(5) يمثل التزايد الحادث عند منطقة الذيل مع الإستطاعة RF، حيث تعرف هذه المنطقة بعرض ذيـل عصـابة التكـافؤ (E_0)، هذا التزايد محصور بين القيمتين 676meV و 1056meV مع زيادة الإستطاعة RF و مقارنة بتقنية التفريغ المتوهج تعتبر هذه القيم كبيرة مما يسمح بالقول أن الشرائح المحضرة بطريقة الرش المهبطي تكون أكثر أمورفية أي أقل ترتيبا و تنظيمـا و هذا التزايد في عرض الذيل يرجع إلى كثافة الـروابط Si-Si و الروابط المعلقة °N= [12] التي تتموضع في هذه المنطقـة، و هذا مطابق لما وجد عند التحليل بالمطيافية تحت الحمراء.

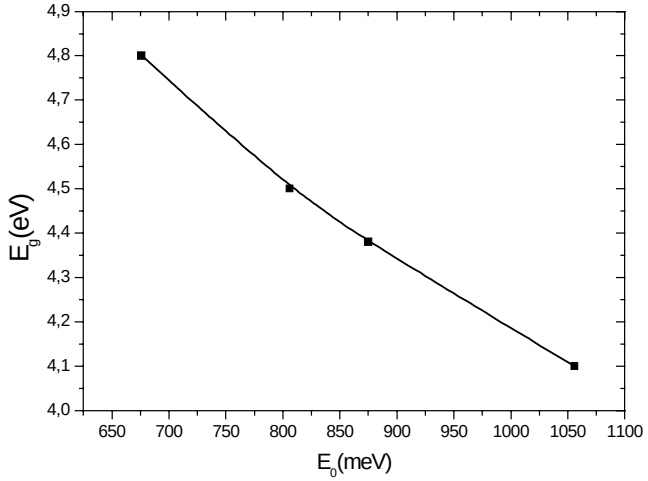


الشكل(5): تغيرات عرض ذيل عصابة التكافؤ مع الإستطاعة RF.

الشكل(6) يبين تغيرات العصابة الضوئية مع عـرض منطقـة الذيل، و هذا مماثل لما وجده " كودي " [5] فيما يخص رقـائق a-Si :H، حيث تركزت دراسته علـى الخصـائص الضـوئية للإمتصاص الحادث عند منطقة الذيل، فوجد علاقة خطية بـين العصابة الضوئية و قلة الترتيب الحادث عند شبكة السيليسـيوم اللابلوري المهدرج، و هذه العلاقة هي:

$$E_g = E_g^{\,0} - CE_0$$

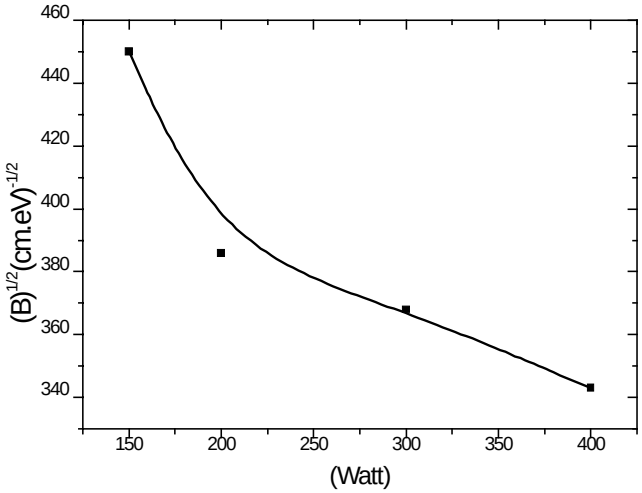
حيث $E_g^{\,0}$ العصابة الضوئية الممنوعة في غياب الفوضى فـي الشبكة البلورية و C عبارة عن ثابـت، و بالسـتخدام نتـائج الشكل(6) وجد أن C يساوي $1.9.10^{-3}$ و $E_g^{\,0}$ تساوي 6.1eV. و باعتبار أن عرض ذيل عصابة التكافؤ و الناقلية متساويان فإن تغيرات العصابة الحركية (E_c-E_v) مع الإستطاعة RF تتـراوح بين 6.15eV و 6.20eV و ذلك وفق العلاقـة $E_g+2^{E_0}$، و هـذا قريب جدا من القيمة 6.1eV ، و بـذلك نسـتنتج أن العصـابة الحركية الممنوعة تبقى دائما ثابتة مهما تغير عـرض منطقـة الذيل.



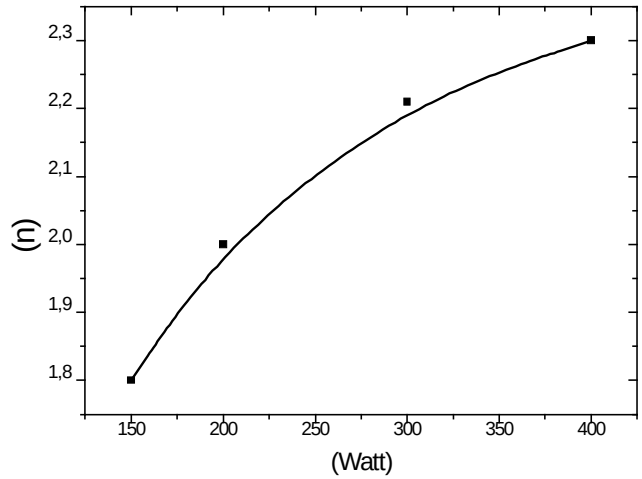
الشكل(6): العلاقة بين العصابة الضوئية و عرض منطقة الذيل.

الشكل(7) يمثل تغيرات ثابت "طوك" ($\sqrt{B}$) مع الإسـتطاعة RF، حيـث يتنـاقص مـن القيمـة $500(cm.eV)^{-1/2}$ إلـى $343(cm.eV)^{-1/2}$، و كما هو معلوم هذا الثابت يبين درجـة التجانس التركيبي عند العينات [25,24]، حيث كلما كانت قيمته صغيرة كانت الرقائق أكثر تجـانس تركيبـي. و مـن القـيم المتحصل عليها يستنتج أن العينات المحضرة عند الإستطاعات المرتفعة تكون بنيتها التركيبية أقل تجانسا من تلك المحضـرة عند الإستطاعات الضعيفة، و بما أن الرقائق التي لها ثابـت " طوك " كبير تكون نسبة الآزوت بهـا مرتفعـة [26]، و منـه يستنتج بأن نسبة هذا الأخير تكـون مرتفعـة لـدى العينـات المحضرة عند الإستطاعات المنخفضة، و من قيم ثابت " طوك "نستطيع القول أن الشرائح تميل إلى نموذج إخـتلاف الأطـوار [27].

الشكل (8) يبدي تزايدا خطيا لمعامل الإنكسار من القيمـة 1.8 إلى القيمة 2.40 مع الإستطاعة RF، وهذا راجع إلـى تنـاقص الروابط Si-N و زيادة الروابط Si-Si [7] و ذلك راجـع إلـى البنية التركيبية للرقائق [21].



الشكل (7): تغيرات ثابت " طوك " مع الإستطاعة RF.



الشكل (8): تغيرات معامل الإنكسار مع الإستطاعة RF.

4 الخلاصة

كان للإستطاعة RF تأثيرا واضحا و حساسا على الخصـائص الضوئية لرقائق نيتريد السيليسيوم اللامتبلور المحضرة بطريقة الرش المهبطي. حيث الزيادة في الإستطاعة تؤدي إلى تزايـد كل من سرعة التوضع، و الوابط Si-Si و الروابط المعلقة °N= و °Si=، مما يؤدي هذا إلى زيادة عرض منطقة الذيل لعصـابة التكافؤ أي من 678m.eV إلـى 1056m.eV، ومنـه تتنـاقص العصابة الضوئية الممنوعة مـن 4.1eV إلـى 4.80eV نتيجـة لتناقص كثافة الروابط Si-N، مما أدى إلى تغير البنية التركيبية و إنزيلحها إلى نموذج إختلاف الأطوار، و هذا موضـح مـن نتائج ثابت " طوك " المحصـورة بـين $343(cm.eV)^{-1/2}$ و $500(cm.eV)^{-1/2}$.

VI- المراجع:

[1] T.E.Burgess, J.C.Baum,F.M. Fowkes, R.Holmstron, and G.A. Shirn, J.Electrochem.Soc,116 (1968)1005.
[2] J.R.Elmiger, R.Schieck, and M.Kusnt, J.Vac.Sci. Technol. A15 (1997)2418.
[3] T.L.Chu, C.H.Lee, and G.A.Gruber, J.Electrochem. Soc, 114(1967)717.
[4] M.Modreanu, N.Tomozeiu, P.Cosmin, and M.Gartner, Thin Solid Films, 337(1999)82.
[5] G.D.Cody, T.Tiedje, B.Ables, B.Brooks, and Y.Goldstein, Phys. Rev.Lett, 20(1981)1480.
[6] D.G.Park, D.Li, A.E.Botchkarev, Z.Fan, Z.Wang, S.N.Mohammad, A.Rockett, J.R.Abelson, M.Morkoç, A.R.Heyd, and S.A.Alterovitz, J.Vac.Sci.Technol. B14 (1996)2674.
[7] E.A.Davis, N.Piggins, and S.C.Bayliss, J.Pyys.C.20 (1987)4415.
[8] H.Matsumura, Jpn.J.Phys.28(1989)2157.
[9] M.T.Duffy, and W.Kern, RCA Rev,31(1972)742.
[10] M.C.Hugon, J.Vac.Sci.Technol.17(1999)1430.
[11] H.Dun, P.Pan, F.R.White, and R.W.Douse, J.Electrochem. Soc,128 (1981) 1555.
[12] L.Gier, A.Scharmann, and D.Schalch, Phys.stat. Sol.a98(1986)605.
[13] C.Ye, Z.Ning, M.Shen, H.Wang, and Z.Gan, Appl.phys. Lett.71(1997)272.
[14] J.J.Tauc, Amorphous and Liquid Semiconducyor, 1976 New York:Plenum.
[15] P.Sigmund, Phys.Rev, 184 (1969)383.
[16] Z.Yin, and W.Smith, Phys.Rev,B42 (1990)3666/
[17] N.Banerji, J.Serra, B.Leon, and M.Pérez-Amor, App.Surf.Sci,168(2000)52.
[18] S.K.Ghosh, and T.K.Hatwar, Thin Solid Films, 166(1988)359.
[19] M.Vila, C.Prieto, P.Miranzo, M.I.Osendi, and R.Ramirez, Surf&Coa.Tech, 151-152(2002)67-71.
[20] T.Serikawa, and A.Okamoto, J.Electrochem. Soc,131(1984) 2928.
[21] W.A.Landford, and M.J.Rand, J.App.Phys, 49(1978)2473.
[22] M.M.Guraya, H.Ascoloni, C.Zampieri, J.I.Ciseros, J.H.Dias Da Silva, and M.P.Cantao, Phys.Rev. B,42(1990)5677.
[23] N.F.Mott, and E.A.Davis, ElectronicProcesses in Non-Crystalline Materials, (1979) (Oxford: Oxford University Press).
[24] F.L.Martinez, I.Martil, G.Gonzalez-Diaz, A.M.Bernal-Oliva, J.M.Gonzalez-Leal, and E.Marquez,Thin Solid Films, 343-344(1999)433-436.
[25] J.Robertson, Phil.mag. B,63(1991)47.
[26] A.L.Shabalov, M.S.Fieldman, and M.Z.Bachirov, Phys.stat.sol. B,145(1988)71.