

دراسة أطياف الانعكاسية لأغشية نتريد الكربون غير المتبلورة

المحضرة بطريقة التذرية الليزرية

كمال كايد (1)

المخلص

يعدُّ هذا البحث مكملاً لبحوث سابقة تهتم بدراسة الخصائص الفيزيائية والبنوية لأغشية نتريد الكربون غير المتبلور التي حضرت بواسطة تبخير أهداف من الغرافيت باستخدام ليزر Nd:YAG نبضي في جو من النيتروجين و بلازما النيتروجين بعد التوهج (NPA) Nitrogen Plasma After Glow. رسبت الأغشية الناتجة على ركازات من الزجاج والسليكون ذي التوجه البلوري (100). وصفت الأغشية الناتجة بواسطة تقنيات مطيافية الإلكترونات الضوئية المحتوشة بالأشعة السينية X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) وجهاز UV-Vis/NIR Spectrometer واستخدم المجهر الإلكتروني الماسح Scanning electron microscopy (SEM) لقياس سماكة الأغشية. دُرِس تأثير البلازما وضغط التوضع في أطياف الانعكاسية فضلاً عن تقصي ارتباط قرينة الانكسار بشروط التحضير وبالتركيب البنوي. دلت النتائج التي حصلنا عليها على أن التأثيرات البنوية للضغط والبلازما تنعكس انعكاساً كبيراً على الخصائص الضوئية المدروسة، إذ تتحكم بهذه الخصائص من خلال تحديد نسبة ذرات الكربون ذات التهجين sp^3 في الأغشية المحضرة. فضلاً عن ذلك وجدنا أن محتوى الغشاء من ذرات الكربون ذات التهجين sp^3 له دور كبير في تحديد القيمة العددية لقرينة الانكسار. الكلمات المفتاحية: أغشية رقيقة، التذرية، نتريد الكربون، انعكاسية، قرينة الانكسار.

(1) قسم فيزياء وتقانة الليزر - المعهد العالي لبحوث الليزر وتطبيقاته - جامعة دمشق.

Studying of Optical reflectivity in amorphous carbon nitride thin films prepared by laser ablation method

Kamal Kayed⁽¹⁾

ABSTRACT

Amorphous carbon nitride thin films were synthesized by Pulsed Laser Deposition (PLD) of graphite target by Nd:YAG -pulsed laser. The films were deposited onto unheated glass and silicon (100) substrates in nitrogen and Nitrogen Plasma After Glow(NPA). Films were analyzed by UV-Vis/NIR Spectrometer, XPS and scanning electron microscopy (SEM) in order to investigate the effect of nitrogen plasma afterglow and nitrogen pressure on both reflectivity spectrum and refractive index. The results have shown that structural effects of pressure and plasma affect on the optical properties by controlling the films content of C(sp³). In addition we found that the films content of C(sp³) have a significant role in determining the refractive index.

Keywords: Thin films, Ablation, Carbon nitride, Reflectivity, Reflective Index.

(1) Higher Institute for Laser Research and Application (HILRA), Damascus University, Damascus, Syria.

المقدمة

تعدّ تقنية التوضيع بواسطة الليزر النبضي (Pulsed laser deposition) إحدى التقنيات الواعدة والحديثة نسبياً مع نجاح تجربتها أول مرة في تصنيع أغشية رقيقة في عام 1965 باستخدام ليزر الياقوت النبضي إلا أن هذه التقنية لم تستغل وتوضع قيد التطبيق العملي إلا بعد نهاية الثمانينيات من القرن الماضي، إذ ساعدت على التوسع والتنوع في الحصول على بنى جديدة للأغشية الرقيقة المحضرة في درجات حرارة منخفضة نسبياً، وبدرجة عالية من التبلور ومستوى تلوث منخفض جداً مع الحفاظ على نسب التراكيز العنصرية (Stoichiometry) [1-4].

يستحوذ تصنيع المواد السيراميكية اهتماماً كبيراً نظراً إلى خصائصها الفيزيائية والميكانيكية الفريدة، وبعد نتريد الكربون من أهم هذه المواد الواعدة. فمنذ الدراسة المقدمة من قبل Liu و Cohen [5] التي أفادت بإمكانية وجود النمط البلوري β -C₃N₄ لمركب نتريد الكربون الذي يمكن أن يملك خواص ميكانيكية فائقة مفترضين أن له قساوة تماثل أو تفوق تلك التي يتمتع بها الألماس، الأمر الذي حث العديد من الباحثين العاملين في مجال الأفلام الرقيقة على بذل جهود تجريبية كبيرة باستخدام العديد من التقنيات، نذكر منها على سبيل المثال لا الحصر التذرية الليزرية (laser ablation)، والتبخير بالحزم الإلكترونية (electron beam)، والتبخير بالرشاشة الكاثودية (sputtering) وتوضيع البخار الكيميائي (CVD) Chemical Vapor-Deposition. إن صعوبة الحصول على هذا الطور الجديد المتميز دفعت مجموعات بحثية عديدة إلى دراسة أغشية نتريد الكربون غير المتبلور a-CN_x التي تملك تطبيقات مهمة خصوصاً في مجال التقسية وحساسات الغاز وكواشف الأشعة تحت الحمراء [1-4].

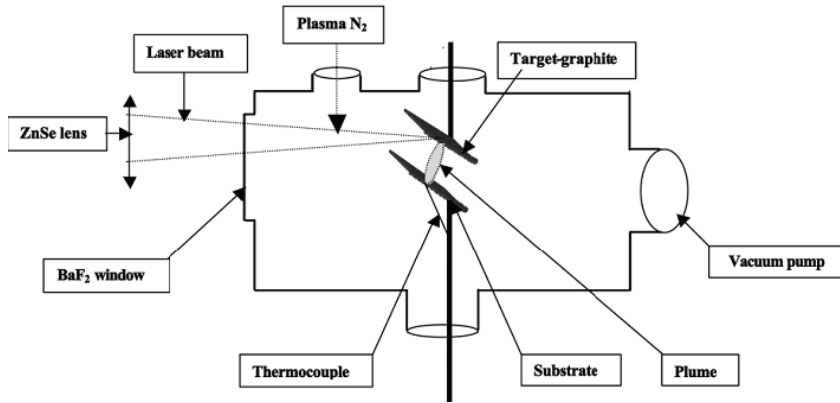
تقوم آلية تصنيع أغشية نتريد الكربون غير المتبلورة على دمج النيتروجين ضمن أنسجة سلاسل الكربون؛ ممّا يؤدي إلى تعديل الخصائص البنيوية والإلكترونية والضوئية والميكانيكية للأغشية [6]. يتأثر دور النيتروجين المدمج في الغشاء تأثيراً كبيراً بشروط التوضيع وأسالبيه، إذ يختلف تأثير ذرات النيتروجين المدمجة عندما تدخل العناقيد SP² بواسطة تعديل توزيع حالات الربط π عن حالة دخول الشبكة SP³، وما تزال طريقة تأثير اندماج النيتروجين في بنية الرابطة غير واضحة بشكل كامل [6]. يؤدي ضم النيتروجين إلى زيادة النسبة SP² من ذرات الكربون والتعقد للنمط SP²، فضلاً عن أن ذرات النيتروجين تشكل جسوراً بين عناقيد SP² في شبكة a-C، إذ يؤدي ضم النيتروجين إلى كسر الترتيب ذي

المجال الطويل لبنية الغرافيت [7]؛ ممّا يؤدي إلى ازدياد مقياس عقود الـ SP^2 ونسبة الربط SP^2 ، ومن ثمّ ازدياد الحيز الغرافيتي الذي ينتج زيادة في كثافة الحالات π الرابطة للعناقيد SP^2 . لذلك تتناقص قيمة فجوة الطاقة E_{tauc} وتزداد الناقلية الكهربائية، وترتفع قيمة معامل امتصاص الغشاء [8].

يعدّ هذا العمل متمماً لعمل سابق [3]، ويهدف إلى نقصي تأثير كل من ضغط التوضع والبلازما في الانعكاسية الضوئية لأغشية نتريد الكربون غير المتبلورة، وربط هذه التأثيرات بالتركيب البنيوي لهذه الأغشية.

مواد البحث

أجري العمل التجريبي في مخبر التذرية الليزرية والبلازما المكروية الموجود في قسم الفيزياء _ هيئة الطاقة الذرية، إذ أُجريت عملية التوضع في حجرة خلاء من البيركس (الشكل 1) عن طريق تذرية أهداف من الغرافيت ذات نقاوة عالية (99.95% مصنعة من قبل شركة Good fellow) بواسطة ليزر ND:YAG نبضي طراز RD-YG-300 طول موجته 1064nm وعرض نبضته 20ns. ضُبط معدل تكرار نبضة الليزر على القيمة 1Hz. وضُبطت زاوية ورود أشعة الليزر على الهدف على القيمة 45° بالنسبة إلى سطح الهدف. قبل إدخال النتروجين إلى الحجرة تم تخليتها حتى 10^{-4} pa بواسطة منظومة تخلية مؤلفة من مضخة دورانية، وأخرى انتشارية وقد أُجريت عمليات التوضع تحت ضغوط للنتروجين 10pa و 100pa و 300pa (المجموعة A)، وفي جو من بلازما النتروجين Nitrogen Plasma (NPA) باستطاعة 1000W مولدة بواسطة جهاز توليد الأمواج والبلازما المكروية ونقلها من شركة SAIREM الفرنسية ضمن الضغوط نفسها (المجموعة B). تؤدي بلازما النيتروجين إلى رفع درجة حرارة الحجرة لتصبح في المجال من 27 إلى 177 درجة مئوية حسب الضغط المطبق. وُضعت الأغشية المحضرة على ركازات من الزجاج ومن السليكون ذي النمط n والتوجه البلوري (100) وذو النقاوة العالية (99.9999). عرضت الركازات مع الهدف إلى بلازما النيتروجين NPA تحت ضغط 1000Pa مدة نصف ساعة من أجل التنظيف من الشوائب السطحية والمواد العضوية العالقة بها. يبيّن الشكل 1 رسماً تخطيطاً لحجرة التذرية الليزرية.



(الشكل 1) رسم تخطيطي للحجرة المستخدمة في عملية التبخير .

وصفت الأغشية الناتجة بواسطة تقنية X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) باستخدام منظومة Leybold LHS11 MCP . مُسِح كل مجال عشر مرات بخطوة 0.1eV من أجل الحصول على أطيف بدقة عالية. استخدمت معطيات هذه المطيافية الواردة في عمل سابق [2] (دُرس من خلاله تأثير بلازما النيتروجين الميكروية بعد التوهج في أغشية نتريد الكربون المحضرة بطريقة النثرية الليزرية) لحساب مقدار جديد، هو تركيز ذرات الكربون ذات التهجين sp^3 في الأغشية المحضرة؛ وذلك باستخدام العلاقة الآتية:

$$[C(sp^3)]=[C].D \quad (1)$$

أذ يعبر المقدار D عن نسبة عدد ذرات الكربون ذات التهجين sp^3 إلى العدد الكلي لذرات الكربون في الغشاء ويعبر المقدار [C] عن تركيز ذرات الكربون في الغشاء.

قيست سماكة معظم الأغشية المحضرة عن طريق التصوير العرضي للأغشية بواسطة المجهر الإلكتروني الماسح SEM من نوع JEOL-type JSM 6400F بمعاملات تكبير 30000 و 100000 مرة. راوحت سماكة العينات المحضرة بين 100 و 250 نانومتراً من أجل زمن تبخير 10 دقائق. أمّا معدل الترسيب فيراوح ما بين 10nm/minute و 25nm/minute.

حسبت القيم العددية للانعكاسية الضوئية باستخدام العلاقة الآتية الخاصة بالأغشية المرسبة على ركازات ذات نفوذية عالية [9]:

$$n_f = \frac{1 + R + \sqrt{R}}{1 - R} \quad (2)$$

إذ تُعبر R عن الانعكاسية، و n_f عن قرينة الانكسار للغشاء. حُسِبَت قرينة الانكسار لكل عينة عند كل طول موجي في طيف الانعكاسية.

النتائج والمناقشة

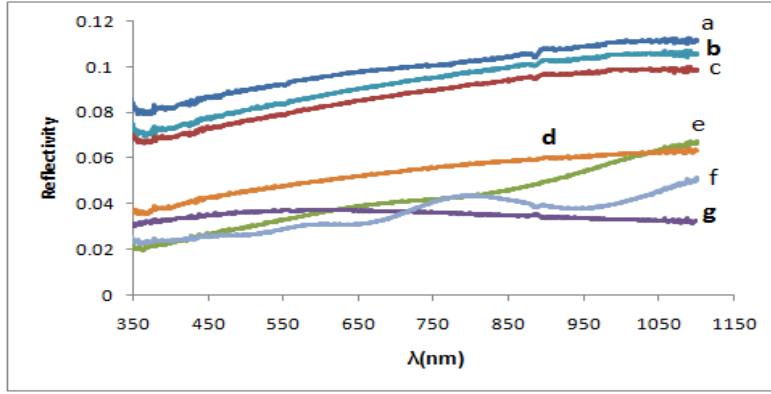
يحتوي الجدول 1 على رموز العينات المحضرة وشروط تحضيرها فضلاً عن السماكة، وقرينة الانكسار ونسبة الروابط ذات التهجين sp^3 في الغشاء.

الجدول 1. شروط تحضير العينات وبعض خصائصها الفيزيائية.

رمز العينة	الضغط (Pa)	الوسط	قرينة الانكسار (n)	السماكة (nm)	[C(sp ³)] %
a	10 ⁻⁴	خلاء	-	-	-
b	10	بلازما النيتروجين	1.512	167.8	2.208
c	10	نيتروجين جزيئي	1.489	-	2.461
d	100	بلازما النيتروجين	1.338	129.9	8.662
e	100	نيتروجين جزيئي	1.2685	188.8	11.124
f	300	نيتروجين جزيئي	1.277	102.4	10.350
g	300	بلازما النيتروجين	1.244	250	11.862

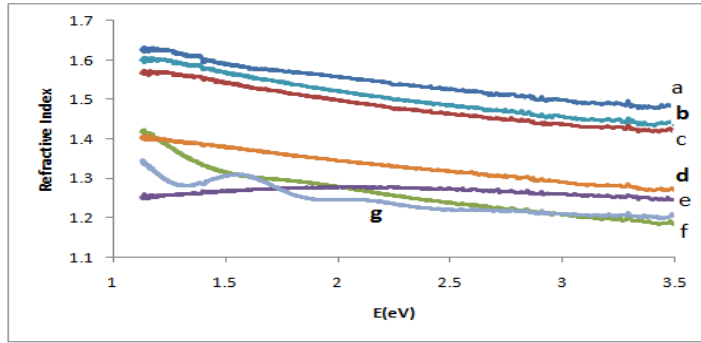
ملاحظة: العينة المحضرة في الخلاء هي عبارة عن عينة غرافيت، ومن ثَمَّ فهي تملك تركيباً بنيوياً مختلفاً عن باقي العينات التي هي عبارة عن عينات نتريد كربون غير متبلور.

سجلت أطياف الانعكاسية باستخدام جهاز قياس الخصائص الضوئية UV-Vis/NIR Spectrometer. يبيّن الشكل 2 أطياف الانعكاسية للعينات المحضرة، نلاحظ توزع الأطياف في مجموعتين منفصلتين، تضم الأولى: أطياف العينات المحضرة في الخلاء عند الضغط 10Pa، وتضم المجموعة الثانية الأطياف الخاصة بباقي العينات. نلاحظ أن الانعكاسية تزداد بازدياد الطول الموجي، وأن العينة المحضرة في الخلاء تملك أعلى قيمة للانعكاسية. كذلك نلاحظ أن الانعكاسية تتناقص مع ازدياد الضغط إذ من أجل كل ضغط تكون الانعكاسية للعينة المحضرة في جو من البلازما أعلى من الانعكاسية للعينة المحضرة في جو من النيتروجين الجزيئي، مع وجود تداخلات بين المنحنيين الخاصين بالضغط 300Pa.



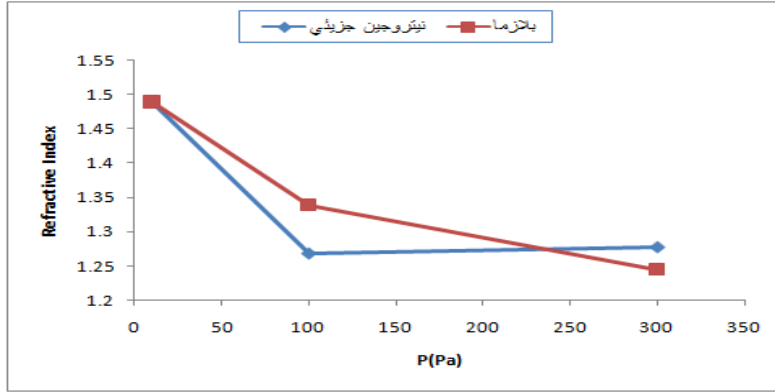
(الشكل 2) أطيف الانعكاسية لأغشية نتريد الكربون (الدليل الغامق يدل على أن التحضير أُجْرِي باستخدام بلازما النيتروجين) (a) خلاء (b) 10Pa (c) 10Pa (d) 100Pa (e) 100Pa (f) 300Pa (g) 300Pa

من أجل الحصول على مزيد من المعلومات حُسِبَتْ قرينة الانكسار لكل العينات، وعند الأطوال الموجية جميعها، ومن ثم رُسمت تحولات قرينة الانكسار بدلالة طاقة الفوتونات (الشكل 3). نلاحظ أن قرينة الانكسار تتناقص مع ازدياد طاقة الفوتون، وهذه خاصية مميزة لأنصاف النواقل غير المتبلورة [10]. إن سمة عدم التبلور المستنتجة من الشكل 3 تؤكدنا النتائج التي توصلنا إليها في بحث سابق [2] الذي أُثْبِت فيه خاصية عدم التبلور باستخدام مطيافية انعراج الأشعة السينية.



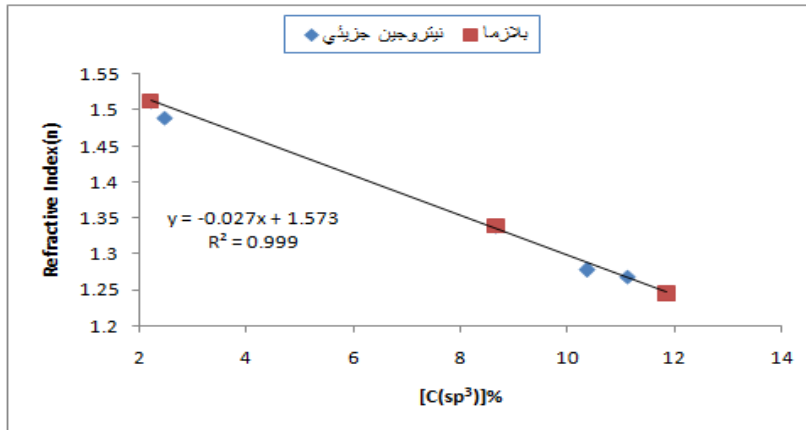
(الشكل 3) تغيرات قرينة الانكسار بدلالة طاقة الفوتون لأغشية نتريد الكربون: (الدليل الغامق يدل على أن التحضير أُجْرِي باستخدام بلازما النيتروجين) (a) خلاء (b) 10Pa (c) 10Pa (d) 100Pa (e) 100Pa (f) 300Pa (g) 300Pa

يحتوي الشكل 4 على تحولات قرينة الانكسار الموافقة للطول الموجي العياري $\lambda=589\text{nm}$ (الجدول 1) بدلالة ضغط التوضع. نلاحظ أنه مع ازدياد قيمة ضغط التوضع تتناقص القيمة العددية لقرينة الانكسار؛ وذلك من أجل نوعي العينات (العينات المحضرة في جو من النيتروجين الجزيئي؛ والعينات المحضرة في جو من بلازما النيتروجين). كما نلاحظ أنه باستثناء العينات المحضرة عند ضغط التوضع 100Pa يوجد تقارب في القيم العددية لقرائن الانكسار للعينات المحضرة عند الضغط نفسه.



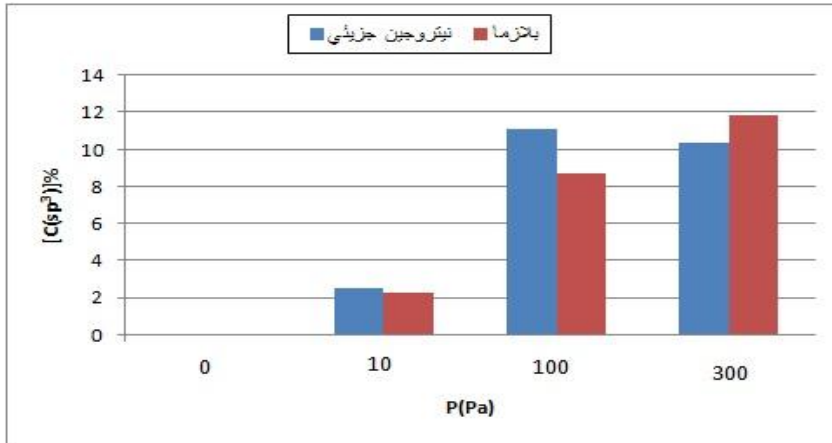
(الشكل 4) تابعة قرينة الانكسار لضغط التوضع.

دُرِسَ تأثير التركيب البنوي في قرينة الانكسار من خلال تقصي العلاقة بين قرينة الانكسار وتركيز الروابط الكيميائية في الغشاء، إذ وجدنا خطية عالية في العلاقة بين قرينة الانكسار وتركيز ذرات الكربون المرتبطة بذرات النيتروجين وفق التهجين sp^3 (الشكل 5).



(الشكل 5) تابعة قرينة الانكسار لمحتوى الغشاء من الروابط $C(sp^3)N$.

يتضح من الشكل 5 أن قرينة الانكسار تتناقص تناقصاً خطياً مع ارتفاع محتوى الغشاء من ذرات الكربون ذات التهجين sp^3 ، فضلاً عن ذلك نلاحظ أن النقاط جميعها قد انتظمت في علاقة خطية واحدة حيث إنَّ المستقيم الناتج يحتوي على النقاط التجريبية جميعها بغض النظر عن طريقة التحضير؛ ممَّا يدل على أن قرينة الانكسار لا تتعلق بطريقة التحضير، وإنما تتعلق بتركيز ذرات الكربون ذات التهجين sp^3 . مع ذلك يظهر التأثير غير المباشر للبلازما في العلاقة بين قرينة الانكسار وتركيز ذرات الكربون ذات التهجين sp^3 من خلال تأثيرها في نسبة هذه الروابط في الغشاء (الشكل 6)، إذ نلاحظ أن استخدام البلازما يؤدي إلى خفض تركيز ذرات الكربون ذات التهجين sp^3 من أجل العينة المحضرة عند الضغط 10Pa والعينة المحضرة عند الضغط 100Pa وزيادة تركيز هذه الذرات في العينة المحضرة عند الضغط 300Pa.

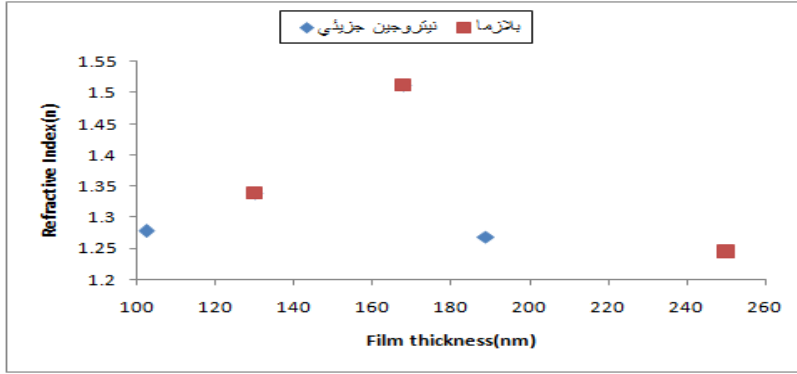


(الشكل 6) تأثير البلازما في محتوى الأغشية من الروابط $C(sp^3)N$.

يمكن تفسير تناقص القيم العددية لقرينة الانكسار مع ازدياد تركيز ذرات الكربون ذات التهجين sp^3 من خلال دراسة تأثير نسب هذه الذرات في التركيب البنوي للأغشية. من المعروف أن أغشية نتريد الكربون غير المتبلورة تتكون من سلاسل طويلة متفرعة من ذرات الكربون ذات التهجين sp^2 ، تقوم ذرات الكربون ذات التركيز sp^3 بالارتباط مع هذه السلاسل ممَّا يحد من نمو نسيج سلاسل الكربون؛ وهذا بدوره يؤدي إلى خفض كثافة الغشاء؛ ومن ثمَّ انخفاض قرينة الانكسار. يمكن الإفادة من هذه النتيجة في تفسير التباعد بين قيمتي قرينة الانكسار للعينة المحضرة عند الضغط 100Pa في الشكل 4 إذ يمكن إرجاع ذلك إلى الفارق الكبير في القيمة العددية لتركيز ذرات الكربون ذات التهجين sp^3 بين العينتين المحضرتين

عند هذا الضغط.

يمكن استخدام النتيجة السابقة أيضاً لتفسير تغير قرينة الانكسار عند ازدياد سمك الغشاء (الشكل 7). إذ نلاحظ أن قرينة الانكسار تزداد مع ازدياد السماكة مشكلة نهاية عظمى عند القيمة المقابلة للغشاء المحضر عند الضغط 100Pa في جو من البلازما. يمكن تفسير ظهور هذه النهاية العظمى بالعودة إلى الجدول 1، إذ نلاحظ أن هذا الغشاء يملك أعلى نسبة من الروابط ذات التركيز sp^3 . لذلك فإن التغير في قرينة الانكسار ينسب إلى تغير تركيز ذرات الكربون ذات التهجين sp^3 ، وكذلك يمكن أن ينسب أيضاً إلى تغير طبوغرافية السطح مع تغير الضغط المطبق عند التحضير المرتبط بدوره بتغير سماكة الغشاء.



(الشكل 7) تابعة قرينة الانكسار لسماكة الغشاء.

الخاتمة

نُقصي في هذا البحث تأثير تنوع ضغط التوضع واستخدام بلازما النيتروجين الميكروية بعد التوهج في أطياف الانعكاسية لأغشية نتريد الكربون غير المتبلورة. دلّت النتائج التي حصلنا عليها على أنه مقارنة بحالة عدم استخدام البلازما فإن استخدام البلازما يؤدي إلى زيادة الانعكاسية وقرينة الانكسار لمعظم العينات، وذلك ضمن مجال الأطوال الموجية المدروسة. كما أن زيادة ضغط التوضع يؤدي إلى خفض قيمة الانعكاسية وقرينة الانكسار. فضلاً عن ذلك وجدنا أن سلوك قرينة الانكسار عند تغيير طاقة الفوتون يدل على امتلاك الأغشية المحضرة لبنى غير متبلورة.

من النتائج المهمة التي تم الحصول عليها أن تحديد القيمة العددية لقرينة الانكسار للأغشية المحضرة يرتبط ارتباطاً كبيراً بالتركيب البنوي للغشاء، إذ وُجد أن قرينة الانكسار تتعلق بمحتوى الغشاء من ذرات الكربون ذات التهجين sp^3 . كذلك وجد أن تركيز ذرات الكربون ذات التهجين sp^3 وطبوغرافية السطح هي العوامل التي تحدد العلاقة غير المباشرة بين قرينة الانكسار وسماكة الغشاء.

References

- [1] Jama, C., Alkhawwam, A., Loir, A., Goudmand, P., Dessaux, O., Gengembre, L. and Grimblot, J., 2001. Structural and micro-mechanical studies of CN_x films deposited on silicon substrates in a remote nitrogen plasma, *Surf. Interface Anal.*, V. 31, PP. 815.
- [2] Alkhawwam, A., Abdallah, B., Kayed, K. and Alshoufi, k., 2011. Effect of Nitrogen Plasma Afterglow on Amorphous Carbon Nitride Thin Films Deposited by Laser Ablation, *acta physica polonica a*, v.120, No. 3.
- [3] Kayed, K., Al-Shoufi, k. and Al-Khawwam, A., 2009. Studying Of Optical Energy Gap In Amorphous Carbon Nitride Thin Films Prepared By Laser Ablation Method, *damascus university journal for the basic sciences*, V.25, PP. 209-221.
- [4] Nepijko, S., Chernenkaya, A., Medjanik, K., Chernov, S., Klimenkov, K., Vlasenko, O., Petrovskaya, S., Odnodvoretz, L., Zaulichnyy, Y. and Schönhense, G., 2015. Soft X-ray emission spectroscopy used for the characterization of a-C and CN_x thin films, *Thin Solid Films*, V. 577, PP. 109-113.
- [5] Liu, A and Cohen, M., 1989. prediction of new low compressibility solids, *Science*, V. 245, PP. 841.
- [6] Bouchet-Fabre, B., Marino, E., Lazar, G., Zellama, K., Clin, M., Ballutaud, D., Abel, F. and Godet, C., 2005. Nickel-incorporated amorphous carbon film deposited by femtosecond pulsed laser ablation, *Thin Solid Films*, V. 482, PP. 287-292.
- [7] Lejeune, M., Durand-Drouhin, O., Charvet, S., Grosman, A., Ortega, C. and Benlahsen, M., 2003. Correlation between plasma parameters, microstructure and optical properties of sputtering magnetron CN_x films, *Thin Solid Films*, V. 44, PP. 1-8.
- [8] Rodil, S., Muhl, S., Maca, S. and Ferrari, A., 2003 Optical gap in carbon nitride film, *Thin Solid Films*, V. 433, PP. 119-125.
- [9] Born, M. and Wolf, E., 2005. *Principles of Optics*, 7th Edition, Cambridge University Press.
- [10] Tsai, H. and Bogy, D., 1987. J. Vac. Sei, Characterization of Diamondlike Carbon films and their application as overcoats on thin film media for magnetic recording, *Technol. A*, V. 5, No. 6, PP. 3287.