

تحضير أفلام رقيقة من Y_2O_3 مرسبة على ركائز من السيلكون وتوصيفها

حيدر محمد ملحم⁽¹⁾

تاريخ الإيداع 2012/09/25

قبل للنشر في 2013/03/04

الملخص

حضرت أفلام رقيقة من Y_2O_3 بواسطة التبخير بالحزمة الإلكترونية على ركائز من السيلكون $Si(331)$ من النوع (P) وركائز من السيلكون $Si(111)$ من النوع (n) في الخلاء تحت الضغط (10^{-6} m bar) عند درجة حرارة الغرفة. درست البنية البلورية باستخدام جهاز انعراج الأشعة السينية (XRD). كانت الأفلام المرسبة على ركائز السيلكون $Si(331)$ من النوع (P) في بدء تبلورها عند درجة حرارة الغرفة بفجوات طاقة قرابة 5.4 eV ، عند تلدين هذه الأفلام لدرجات حرارة مختلفة $500-900 \text{ }^\circ\text{C}$ وجدنا تحسناً في عمليات التبلور، وتناقص الفجوة الطاقية نحو القيم الأدنى لتصل إلى 5 eV عند تلدينها لدرجة $900 \text{ }^\circ\text{C}$ الذي يمكن أن يعزى لتزايد العيوب في بنية أفلام Y_2O_3 . في حين كانت الأفلام المرسبة على ركائز من السيلكون $Si(111)$ من النوع (n) في بدء تبلورها عند درجة حرارة الغرفة، بفجوات طاقة 5 eV . عند تلدين هذه الأفلام لدرجات حرارة مختلفة، $600-900 \text{ }^\circ\text{C}$ وجدنا تحسناً في عمليات التبلور، وزيادة في الفجوة الطاقية نحو القيم العليا لتصل إلى 5.4 eV عند تلدينها لدرجة $900 \text{ }^\circ\text{C}$ الذي يمكن أن يعزى لتناقص العيوب في بنية أفلام Y_2O_3 .

الكلمات المفتاحية: الخصائص البنيوية لأفلام رقيقة من Y_2O_3 ، طيف انعراج الأشعة السينية، الفجوة الطاقية.

⁽¹⁾ مدرس في المركز الوطني للمتميزين، ماجستير في الفيزياء، حمص، سورية.

Preparation and characterization of Y_2O_3 thin films deposited on silicon substrates

H. M. Mlhm⁽¹⁾

Received 25/09/2012

Accepted 04/3/2013

ABSTRACT

Y_2O_3 thin films were prepared by electron-beam evaporation at room temperature on both p-type $Si(331)$ and n-type $Si(111)$ silicon (Si) substrates at a pressure of $\sim 10^{-6}$ mbar vacuum. The crystal structure has been studied by X-ray diffraction (XRD). All deposited thin films on p-type $Si(331)$ substrates are started to crystallize at room temperature with energy gap of around $(5.4)eV$. When these films are annealed at various temperatures 500-900 °C, an improvement in the crystallization process is observed. On increasing the annealing temperature the energy gap is shifted towards lower energy to reach $(5)eV$ at 900°C. This can be habited to an increase of defects in the structure of Y_2O_3 films. In comparisons, the deposited thin films on n-type $Si(111)$ substrates start crystallization at room temperature with the energy gap of around $(5)eV$. When these films are annealed at various temperatures 600-900 °C, an improvement in the crystallization process is observed. The energy gap is shifted towards higher energy to reach around $(5.4)eV$ at 900°C, which is may be due to the reduction of defects in the structure of Y_2O_3 films.

Key words: Y_2O_3 thin films, Structure properties, X-ray diffraction, Energy gap.

⁽¹⁾ Teacher In National Center For Distinguished, Master Of physics, Homs, Syria.

مقدمة

أثارت دراسة الأفلام الرقيقة من الأكاسيد اهتمام الباحثين كثيراً ، وخاصةً في السنوات القليلة الماضية لما تتميز به من مقاومة لدرجات الحرارة العالية وأداء جيد في الاستخدامات الضوئية، فضلاً عن ذلك تتمتع الأكاسيد بشكل عام بشبكات بلورية متشابهة، ولكنها مختلفة عن بعضها بعضاً بالخصائص الفيزيائية، كالناقلية الفائقة $superconductivity$ والكهربائية الإجهادية $piezoelectric$ ، و عفوية الاستقطاب في المواد العازلة $ferroelectric$ [1].

إن الخصائص الكيميائية والفيزيائية للأفلام الرقيقة من الأكاسيد المعدنية حساسة جداً لدرجة الحرارة ومعدل الترسيب والضغط، فضلاً عن العوامل الأساسية من تقنية الترسيب المستخدمة وطبيعة الركيزة المرسب عليها.

تتميز الأكاسيد وبشكل خاص الأكاسيد الثنائية بشبكتين بلوريتين فرعيتين، إذ تبدي كل من الأيونات السالبة والأيونات الموجبة سلوكاً خاصاً في شبكتها الفرعية الخاصة بها محدثةً عيوباً نقطية مختلفة، والعيوب المشحونة تخل بالتعاقد الكهربائي للمادة، وبكلمات أخرى العيوب غير المتوقعة التي لا يمكن السيطرة عليها يمكن أن تتحكم بسلوك الناقلية. إن إدخال العيوب في إحدى الشبكات البلورية الفرعية يمكنها أن تعدل بقوة العيوب البنيوية في الشبكة البلورية الفرعية الأخرى.

نتيجةً للأسباب السابقة، تجري عادةً تنمية الأفلام الرقيقة للأكاسيد بعمليات غير متوازنة ترموديناميكياً، الأمر الذي يزيد من عدم الاتحاد العنصري في الأكسيد، وفي هذه الحالة تنشأ عادةً التشوهات التي تزيد أو تنقص بحسب الحالة، وغالباً ما تعبر عن إجهاد في حدود الشبكة البلورية للأكسيد [1].

إن الإجهاد المتشكل في أثناء عملية الترسيب يمكن أن يؤثر تأثيراً واضحاً في الخصائص الفيزيائية للأفلام الرقيقة من الأكاسيد، ويمكن العمل على تخفيض هذا الإجهاد بالتلدين الحراري، ويظهر ذلك من خلال علاقة التأثير المتبادلة بين سلوك أكسيد الفلم الرقيق وردود أفعال السطح البيني مع الركيزة.

أجريت بحوث عديدة في السنوات الأخيرة عن استخدام الأكاسيد المعدنية ذات ثابت العازلية الكهربائية المرتفع الذي يجب أن يحقق بقوة الاحتياجات من كمون انهيار مرتفع وتيار تسرب منخفض واستقرار حراري مرتفع، من أهم هذه الأكاسيد المعدنية $HfO_2, Ta_2O_5, Al_2O_3, PrO_2, ZrO_2, CeO_2, Gd_2O_3, Y_2O_3$ ، التي بدأت تحقق نجاحاً في وقتنا الحالي والتي يمكن أن تكون بديلاً عن SiO_2 [1].

ولابد من الإشارة إلى أن خصائص الأفلام الرقيقة للأكاسيد الترابية النادرة تُدرس من خلال أفلام أكسيد الإيتريوم Y_2O_3 الرقيقة.

الهدف من البحث

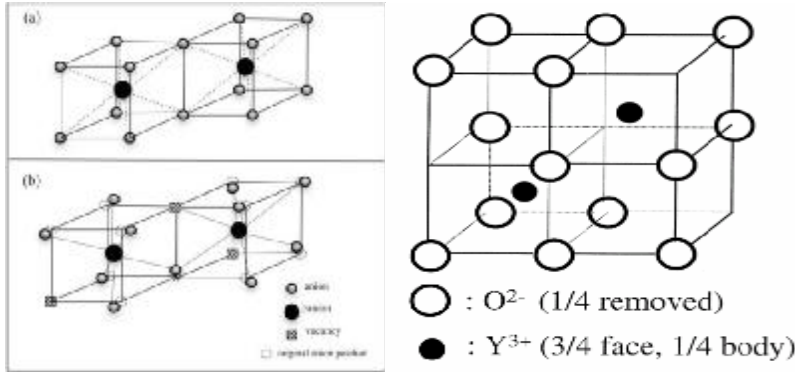
هدف البحث إلى تحضير أفلام رقيقة من أكسيد الإيتيريوم Y_2O_3 وتوصيفها، ويتحقق ذلك بالإجراءات الآتية:

- 1- ترسيب أفلام رقيقة من Y_2O_3 على ركائز من السيلكون $Si(331)$ ناقليته من نوع p (مشاب بعنصر ثلاثي التكافؤ مثل البور) وآخر من السيلكون $Si(111)$ ناقليته من نوع n (مشاب بعنصر خماسي التكافؤ مثل الفوسفور)، ودراسة البنية البلورية للأفلام المحضرة.
- 2- حساب الفجوة الطاقية ودراسة تغير أثر درجة حرارة التلدين فيها.

مواد البحث وطرقه

البنية:

يعدُّ الإيتيريوم واحداً من العناصر الترابية التي تمتلك أكاسيدها الصيغة العامة (Re_2O_3) وبنيتها مكعبة كما في الشكل (1-a)، يوجد الإيتيريوم في العمود 3B من الجدول الدوري للعناصر الكيميائية، يتميز أكسيده (Y_2O_3) باستقرار كيميائي جيد، وفي حالته المتبلورة يمتلك بنية مكعبة من النوع (C-type) وثابت شبكته ($A=10.604\text{\AA}$)، حيث يكون أيون الإيتيريوم متوضعا في مركز الخلية البلورية وذرتا أوكسجين من ثماني ذرات الأوكسجين الأقرب جواراً لها غير موجودة، وذرات الأوكسجين الست تنحرف قليلاً عن زوايا المكعب كما هو موضح في الشكل (1-b) [2].



الشكل (1) البنية البلورية للأكاسيد (a)، و (b) البنية البلورية لأكاسيد (Y_2O_3) من نوع (C-type) (Crystal structure of Y_2O_3)

الخصائص الفيزيائية لـ Y_2O_3 :

يعدُّ أكسيد Y_2O_3 من أكثر الأكاسيد أهمية لما يتمتع به من استخدامات متعددة؛ لذلك جذب اهتمام الباحثين، وأهم خصائصه الفيزيائية هي:

1. درجة انصهاره هي $2450\text{ }^\circ\text{C}$ [1,2,3,4,5]
2. صلابة ميكانيكية عالية، ناقليته الحرارية $0.33\text{Wcm}^{-1}\text{K}^{-1}$ [1,2].
3. ثابت العازل الكهربائي النسبي مرتفع يراوح بين (18-14) [1,3,5,6]
4. فجوته الطاقية بين (5.5-6)eV [1,2,3,4,5,6,7].
5. قرينة انكسار عالية، تقريباً $n=1.85$ [1,2,3,4,7].
6. مقاومته النوعية عالية، تقريباً $10^{14}\ \Omega.Cm$ [2,4,5].

استعمالات Y_2O_3 :

1- إن أفلام Y_2O_3 لها مكانة مهمة في التطبيقات الضوئية، إذ يستخدم كمضيف لذرات العناصر الترابية النادرة لصناعة الليزر في الحالة الصلبة لأن نصف قطر الأيون Y^{3+} قريب من نصف قطر أيونات العناصر الترابية؛ مما يسمح لها بالانتظام في شبكة Y_2O_3 حيث تأخذ مواقع أيونات Y^{3+} ، ووفقاً لهذه البنية المميزة الناتجة يعدُّ Y_2O_3 مناسباً جداً لأن يكون مضيفاً للمواد من أجل صناعة الفوسفورات وتطبيقات التضخيم، مثل عنصر Eu الذي يعدُّ مصدراً للضوء الأحمر، وكذلك عنصر Tb المصدر للضوء الأخضر [2,8].

2- إن ما يميّز به Y_2O_3 من ثباتية عالية في عازليته الكهربائية والحرارية وما يتمتع به من شفافية ضوئية تجعله مؤهلاً لأن يكون بديلاً عن SiO_2 في مجال صناعة الأفلام العازلة في الدارات الإلكترونية المستخدمة في كثير من تطبيقاته، ونظراً إلى أنّ عازليته ($e_r = 18$) تفوق عازلية SiO_2 ($e_r = 3.9$) بأربع مرات تقريباً فإنه يستخدم في تغطية الأجهزة المستخدمة في التوربينات [1,6]، فضلاً عن ذلك فإنّ التسرب الكهربائي لأفلام Y_2O_3 منخفض فهو أفضل بست مرات من SiO_2 وهذا يعطيه استقرارية حرارية عالية [5].

3- تستخدم أفلام Y_2O_3 في صناعة أجهزة التآلق الكهربائي وكطبقة حماية في الخلايا الشمسية، وحماية المرايا المغطاة بالفضة لأنها طبقة قاسية وغير متبلورة عادة وقابليتها للاتصاق على الزجاج عالية وعازليتها الكهربائية مرتفعة [3,6,7,8].

4- يُعدُّ Y_2O_3 من أكثر المواد الضوئية الواعدة المرشحة للاستخدام في التطبيقات الضوئية كأغشية مانعة للانعكاس، ويعزى ذلك إلى شفافيته في مجال واسع من الطيف فعندما تكون أفلام Y_2O_3 بسماكة (180nm) تبدي نفوذية (% 87-83) للأشعة فوق البنفسجية و(97-87%) في مجال الضوء المرئي [9,10].

وبنتيجة الدراسة المرجعية الأولية التي قمنا بها، وجدنا أنه من الممكن البحث في الخصائص الضوئية والبنوية لأفلام Y_2O_3 وإجراء التجارب والقياسات اللازمة في هذه الدراسة إذ تتوفر لدينا مستلزمات البحث كلها من أجهزة ومقاييس ومواد أولية لتحضير العينات المستخدمة للوصول إلى الهدف المنشود .

طرائق ترسيب أفلام Y_2O_3 :

- 1- طريقة المحلول (sol - gel) [2 , 3 , 6 , 7] .
- 2- التبخير بالحزمة الإلكترونية (electron-beam evaporation)، وهو المستخدم في هذا البحث [1, 2, 3, 7,8, 9] .
- 3- الرش بتردد راديوي (radio frequency sputtering) [1, 2, 3, 9, 10] .
- 4- ترسيب بالليزر النبضي (PLD) (pulsed laser deposition) [1,2,3,7,8] .
- 5- التحليل الحراري للبخ النبضي فوق الصوتي (pulse ultrasonic spray pyrolysis) [1, 2] .

تعدُّ طريقة التبخير بالحزمة الإلكترونية (electron-beam) من الطرائق التي تتميز فيها الأفلام المرسبة بكثافة كبيرة وسطوح ناعمة ومتجانسة مقارنة بطريقة المحلول (sol-gel) [7] . كما يمكن التحكم بسماكة الفلم و ضغط حجرة الترسيب سواء كان ذلك في الخلاء أو بوجود غاز الأوكسجين أو غاز الأرجون الذي يؤدي دوراً في خصائص الفلم المرسب .

الإجراءات التجريبية والقياسات

حضرت أفلام Y_2O_3 الأولية ودُرسَت بنيتها كما يأتي:

- 1- ترسيب أفلام رقيقة من Y_2O_3 النقي (99.99%) بطريقة التبخير بالحزمة الإلكترونية (electron-beam) في الخلاء بمنظومة تخلية نموذج (Edwards-Auto 306) على ركائز سيلكونية $Si(111)$ من النوع (n) وأخرى $Si(331)$ من النوع (P) نظفت من خلال معالجتها بحمض كلور الماء، ومن ثم غسلت جيداً بالماء المقطر لتمسح بعدها بالكحول للتخلص من أية بقايا دهنية على سطحها وذلك في درجة حرارة الغرفة، إذ تستخدم في عملية الترسيب بوتقة مخروطة توضع فيها كبسولة من مسحوق Y_2O_3 المضغوطة في مكبس خاص، يقوم بضغط هذا المسحوق لجعله على شكل كبسولة صغيرة. تسقط الحزمة الإلكترونية على كبسولة Y_2O_3 ، ويمكن زيادة شدة هذه الحزمة الإلكترونية بزيادة شدة التيار تدريجياً، عندها تبدأ المادة بالتصعد باتجاه الركائز المسخنة حتى الدرجة $190\text{ }^\circ\text{C}$ والمتوضعة على قرص يبعد عن بوتقة التبخير مسافة 14cm وقابل للدوران إذ يمكن أن يدور بسرعة ثابتة للحصول على عينات أكثر تجانساً، وجهاز

الترسيب المستخدم مزود بمقياس للسماكة يعتمد في عمله على اهتزاز بلورة الكوارتز، وتبلغ دقة قياسه للسماكة وفق المواصفات المرفقة بهذا الجهاز $0.1nm$ ، واعتماداً عليه أخذت قيمة السماكة ومعدل الترسيب للعينات المدروسة من اللوحة الإلكترونية لجهاز الترسيب وقد كان معدل ترسيب عيناتنا $(0.1A^{\circ}m/s)$.

2- باستخدام جهاز انعراج الأشعة السينية (X-Ray) نوع PW GENERTOR 1830 أخذت الأطياف XRD لتلك العينات وأجري المسح الطيفي من $(2\theta=20^{\circ})$ إلى $(2\theta=80^{\circ})$ وكُشف عن أنها متبلورة عندما رسبت على ركائز السيلكون.

3- باستخدام المطياف سيكتر فوتومتر Spectrophotometer من نوع (Jasco-570) طيف الانعكاسية (R) Reflectance على المجال nm (220-2200) للعينات المرسبة على ركائز السيلكون بنوعها غير الشفافة فقد قمنا بمسح طيف الانعكاس لأفلام Y_2O_3 المرسبة عليها في المجال الطيفي المذكور أعلاه، وذلك لتوصيف الخصائص الضوئية للأفلام المتبلورة. سنعرض تحليل نتائج هذه الإجراءات وتقييمها في فقرة لاحقة.

4- إجراء المعالجة الحرارية ما بعد الترسيب لكل من العينات الأولية المرسبة على كل من ركائز السيلكون، لدراسة الأثر الحراري في مركب Y_2O_3 ؛ وذلك باستخدام مرمدة نوع CARBOLITE CWF1200 إذ ضبطت المرمدة عند درجة الحرارة المطلوبة، ووضعت فيها العينة على صفيحة معدنية داخل حجرة المرمدة عند الضغط الجوي وأغلقت ثم أجريت عملية التلدين الحراري على مراحل منفصلة، وفي كل مرحلة حددت مدة التلدين ودرجة الحرارة ابتداءً من $500^{\circ}C$ وحتى $900^{\circ}C$ والمدة الزمنية من 10min. تركت الأفلام تبرد في المرمدة تدريجياً وهي مغلقة بعد إيقاف التسخين فيها، وجرى التحقق من البنية باستخدام انعراج الأشعة السينية (XRD) في كل تجربة من التجارب السابقة حتى تم الحصول على فلم واضح التبلور. وبعدئذ أجريت قياسات الانعكاسية R للأفلام المتبلورة لاستكمال التحقيقات الضوئية في توصيف هذه الأفلام، أمّا سماكة العينات المدلنة فقد حُدِّت بدقة باستخدام جهاز مقياس الاستقطابية الضوئية الإليبيومتر Ellipsometer.

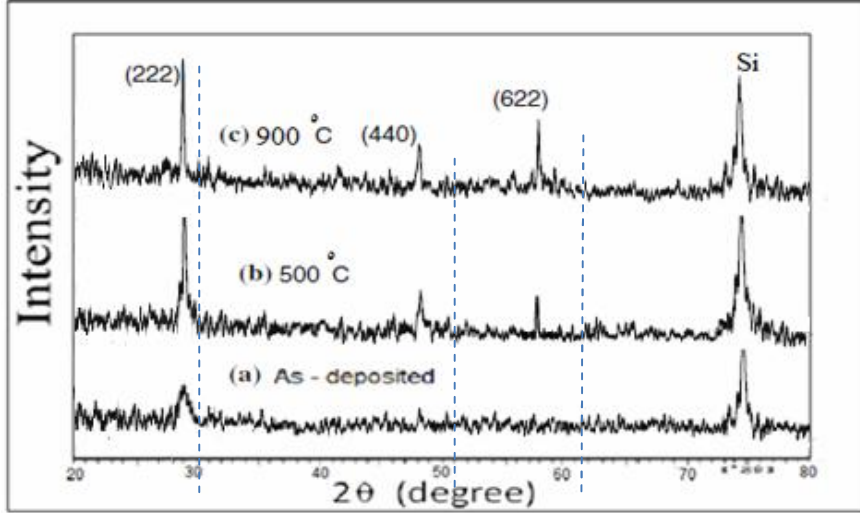
النتائج والمناقشة

1- تحديد البنية:

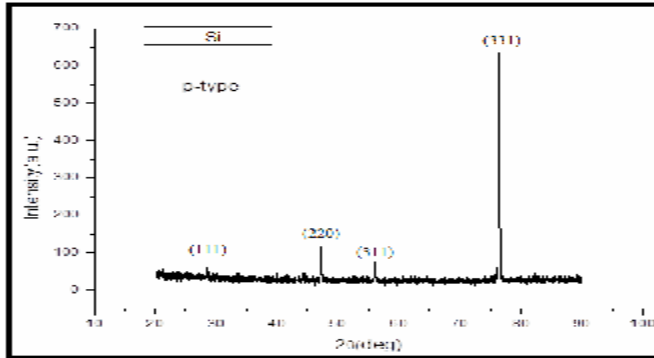
دراسة بنيوية للعينات المرسبة على ركائز السيلكون (Si(331) من النوع (P):

بينت دراستنا لأطياف انعراج الأشعة السينية (XRD) المتعلقة بأفلام Y_2O_3 الأولية المرسبة على ركائز من السيلكون (Si(331) من النوع (P) في درجة حرارة الغرفة، أنها تحوي على تبلور ضعيف بمختلف السماكات التي تراوح بين $120-160 nm$ كما هو موضح في الشكل (2-a) مع ظهور واضح لقمة السيلكون الرئيسية الموضحة في الشكل

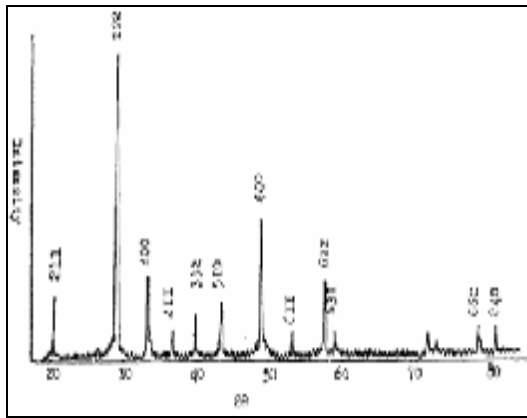
(3). ومن خلال دراستنا لأطياف (XRD) لأفلام Y_2O_3 الملدنة عند الدرجة $500\text{ }^\circ\text{C}$ ومدة تسخين 10min لوحظ تحسن في البنية البلورية كما في الشكل (2-b)، يوضح الشكل (2-c) صورة واضحة للتبلور بعد المعالجة الحرارية عند الدرجة $900\text{ }^\circ\text{C}$ لعينة سماكتها 130nm من خلال ملاحظة ارتفاع الشدات النسبية للقمم وتناقص في عرضها الذي يشير إلى تناقص في الإجهادات أو ازدياد أبعاد الحبيبات البلورية، وكانت القمم الناتجة مطابقة للبطاقة المرجعية و للأدبيات الشكل (4) والجدول المرافق [11].



الشكل (2) يوضح أطياف XRD لأفلام Y_2O_3 المرسبة على ركائز السيلكون $Si(331)$ من النوع (P) والمعالجة حرارياً بدرجات حرارة مختلفة



الشكل (3) يبيّن البنية البلورية لركيزة السيلكون $Si(331)$ التي أُجري الترسيب عليها.



41-1105
Y2O3

Yttrium Oxide

Rad: CuKα1 λ: 1.540568 Filter: Graph Mono d-type Diff.
Cut off: 15.0 Int: Diffract. I/beam: 9.1
Ref: Morin, K., Mifflerby, G., Kuroki, T. J. Appl. Phys.,
Fargo, North Dakota, USA, 1990 (abstract in J. Appl. Phys., 1990)

Str.: Cubic S.G.: Ia3 (206)

a: 10.6041(b) b: c: A: C:
β: γ: Z: 16 mp: 2440

De: 5.001 Dm: SS/PDM: F₅₀ = 1801.0660 (31)

Color: White
Peak height intensity. Sample obtained from Research
Chemicals, Phoenix, Arizona, USA, annealed for 48 hours at 1800 C.
Average relative standard deviation in intensity of the ten
strongest reflections for three specimens (repeats) = 2%. Validated by
a calculated pattern. Mn2 O3 type. Also called Yttrium Oxide
used as an internal stand. Single-crystal data used: DSC-1890.
To replace 35-1890, Met. Soc. 31, Volume[20], 1192-1193.

d(A)	Int	h	k	l	d(A)	Int	h	k	l
5.307	<1	2	0	0	1.3274	2	5	6	3
4.320	15	2	1	1	1.2486	1	5	0	0
3.051	100	2	2	2	1.2229	5	5	3	3
2.825	<1	3	2	1	1.2162	6	5	6	2
2.621	21	4	0	0	1.2007	<1	7	5	2
2.429	5	4	1	1	1.1856	4	5	4	0
2.217	1	4	2	0	1.1711	1	5	3	0
2.020	5	3	3	2	1.1570	1	5	4	2
1.845	1	4	3	2	1.1435	2	5	2	1
1.678	0	4	3	1	1.1305	<1	5	0	4
1.525	2	5	2	1	1.1179	2	5	5	1
1.374	39	4	1	0	1.1058	2	5	3	2
1.226	2	4	1	0	1.0921	4	5	4	4
1.082	<1	4	0	0	1.0772	2	5	4	1
1.000	5	4	1	1	1.0604	1	10	9	0
0.917	1	5	2	0	1.0500	1	10	1	1
0.834	4	5	4	1	1.0392	3	10	2	0
0.751	20	5	2	2	1.0280	1	8	2	3
0.668	5	6	3	1	1.0204	3	10	2	3
0.584	4	4	4	4	1.0111	2	10	0	1
0.499	2	5	4	3	0.9922	2	5	7	1
0.414	1	6	5	0	0.9745	2	10	4	0
0.329	0	7	2	1	0.9572	1	10	1	0
0.244	1	6	4	2	0.9400	2	10	4	2
0.159	2	6	5	1	0.9231	1	8	5	4
0.074	1	6	0	0	0.9064	2	11	2	1
0.039	0	6	1	1	0.8904	1	8	3	0
0.019	2	6	2	0	0.8744	1	10	4	4
0.009	2	6	2	0	0.8591	1	10	4	4

41-1105
Y2O3

d(A)	Int	h	k	l
5180	1	1	3	2
5020	1	10	5	0
5027	1	11	4	1
5088	2	10	0	2
5097	<1	9	8	5

© 2005 JCPDS-International Centre for Diffraction Data. All rights reserved.
PDFFAN v. 2.4

الشكل (4) الطيف المرجعي لأوكسيد الإيتريوم (Y_2O_3)

تعيين ثابت الشبكة البلورية والبعد بين المستويات البلورية للأفلام المرسبة على ركائز السيلكون Si(331) من النوع (P):

سوف نقوم بحساب (d) عن طريق طيف انعراج الأشعة السينية (x-ray diffraction)؛ وذلك لأجل زوايا انعراج (2θ) وباستخدام قانون براغ في الانعكاس الذي لأجله يتحقق الانعراج وهو:

$$n.\lambda=2.d.\sin\theta \quad (4 - 1)$$

حيث: θ : زاوية الانعراج، d : البعد بين المستويات البلورية، λ : طول موجة الضوء المستخدم ($\lambda=1.54056\text{\AA}$)، n : رتبة الانعراج. ولأجل البنية المكعبة تحسب (d) كما يأتي:

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{(h^2 + k^2 + l^2)}} \quad (4 - 2)$$

حيث: a هو عبارة عن ثابت الشبكة البلورية، hkl هي عبارة عن قرائن مللر. ومنه بحسب ثابت الشبكة البلورية من العلاقة:

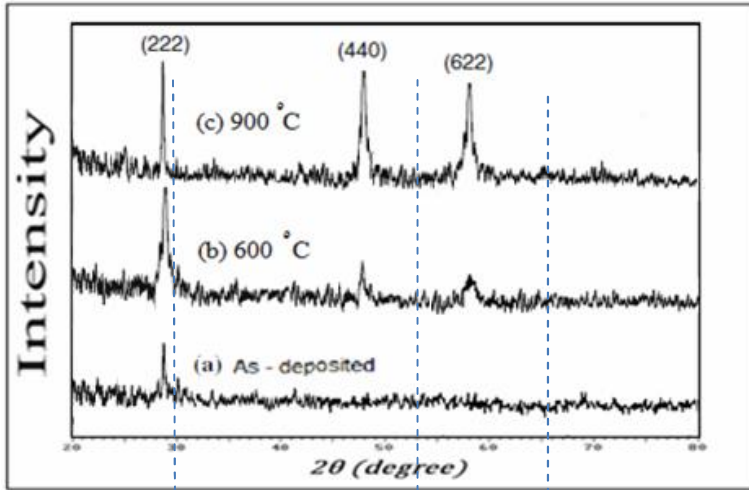
$$a = \frac{l\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}{2\sin\theta} \quad (4-3)$$

20 (الفيلم)	29.02	48.19	57.86
hkl	222	440	622
$a(\text{nm})$	1.0642	1.0673	1.0562
$d(\text{\AA})$ (التجريبية)	3.072	1.886	1.592
$d(\text{\AA})$ (النظرية)	3.061	1.874	1.598

وكنتيجة لتجربتنا هذه نستطيع الانتقال من فلم رقيق ذي تبلور ضعيف وفق التوجه المفضل له (222) على ركيزة من السيلكون إلى فلم رقيق ببنية بلورية نوع (C-type) بدءاً من درجات حرارة تليدين أعلى من 500°C ، وباختيار مناسب لمدة التسخين التي كانت (10min) في بحثنا. علماً أن ثابت الشبكة البلورية لأوكسيد الإيتيريوم ($a_0=1.0604\text{nm}$) وهو ضعفاً ثابت الشبكة البلورية لركيزة السيلكون ($2a_0=1.086\text{nm}$) يمكن لهذا التقارب أن يؤدي دوراً في تقليل تأثير الإجهادات بين الركيزة والفلم الذي بدوره يساعد على تبلور الفلم [1].

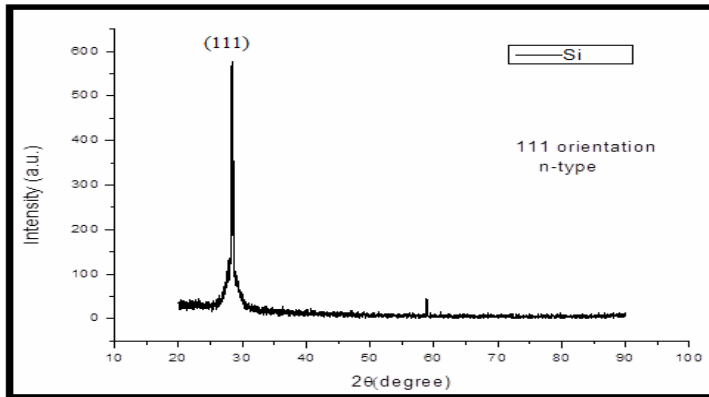
دراسة بنيوية للعينات المرسبة على ركيزة السيلكون $Si(111)$ من النوع n :

بيّنت دراستنا لأطياف انعراج الأشعة السينية (XRD) المتعلقة بأفلام Y_2O_3 الأولية المرسبة على ركائز سيلكونية $Si(111)$ في درجة حرارة الغرفة أنها ذات بنية بلورية نوع (C-type) الذي يعود إلى التقارب في البنية البلورية والتوجه المفضل لكل من الفلم والركيزة، وبعد التليدين الحراري لدرجات حرارة مختلفة نلاحظ ارتفاع الشدات النسبية للقمم مع زيادة درجة حرارة التليدين حتى الدرجة 900°C أي الانتقال إلى فلم متبلور، وكانت القمم الناتجة مطابقة للطاقتة المرجعية ولالأدبيات كما هو موضّح في الشكل (5) [12]:



الشكل (5) يوضح أطياف XRD لأفلام Y_2O_3 المرسبة على ركائز سيلكونية $Si(111)$ والمعالجة حرارياً بدرجات حرارة مختلفة، (a) بعد الترسيب قبل التلدين، (b) ملدنة عند الدرجة $600\text{ }^\circ\text{C}$ ، (c) ملدنة عند الدرجة $900\text{ }^\circ\text{C}$.

من الشكل نجد أن فلماً رقيقاً من أكسيد الإيتريوم يتوضع على السيلكون $Si(111)$ ببنية بلورية إذ يغلب فيها التوجه (222) وتزداد جودة التبلور بوضوح عند التلدين بدءاً من الدرجة $600\text{ }^\circ\text{C}$ وتزداد الشدات أكثر عند الدرجة $900\text{ }^\circ\text{C}$. من الواضح أن الحالة تبلور فلم رقيق من Y_2O_3 تعتمد على طبيعة الركيزة التي يجري الترسيب عليها، فتقارب البنية البلورية للسيلكون $Si(111)$ من البنية البلورية لـ Y_2O_3 مهد لتنمية فلم رقيق من Y_2O_3 حتى ما قبل التلدين الشكل (5-a)، ويتضح ذلك من توافق القمم التي تعود لـ Y_2O_3 في الشكل (4) مع القمة التي تعود للسيلكون $Si(111)$ الموضحة في الشكل (6).



الشكل (6) يبين البنية البلورية لركيزة السيلكون $Si(111)$ التي أُجري الترسيب عليها.

تعيين ثابت الشبكة البلورية والبعد بين المستويات البلورية للأفلام المرسبة على ركائز السيلكون $Si(111)$:

حُسب ثابت الشبكة البلورية لهذه الأفلام من العلاقة (3-4):

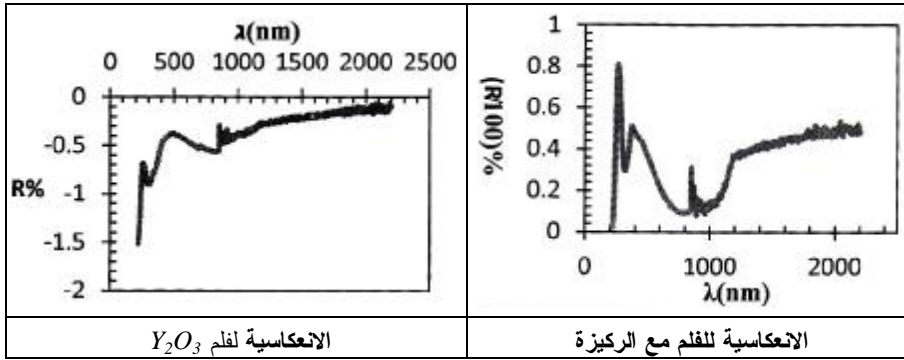
20 (لتفيلم)	28.97	47.92	58.07
hkl	222	440	622
$a(nm)$	1.0667	1.0729	1.0527
$d(\text{Å})$ (التجريبية)	3.0795	1.8967	1.5870
$d(\text{Å})$ (النظرية)	3.0861	1.8740	1.5984

السلوك الضوئي وتعيين الفجوة الطاقية

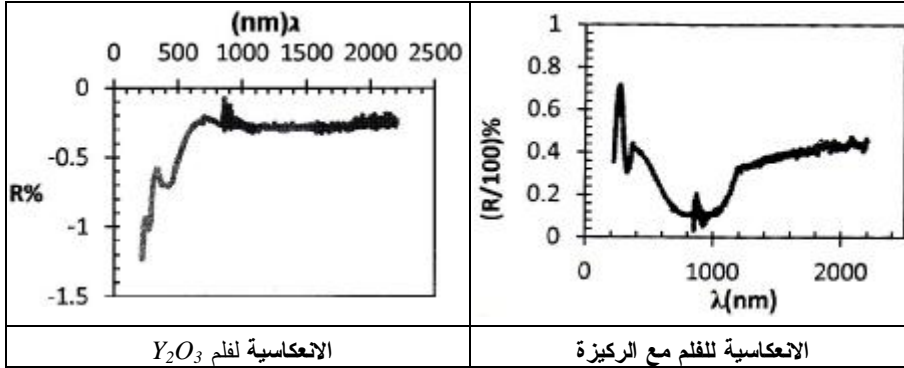
التحليل الطيفي:

1- أفلام Y_2O_3 على ركيزة من السيلكون $Si(331)$ من النوع (P):

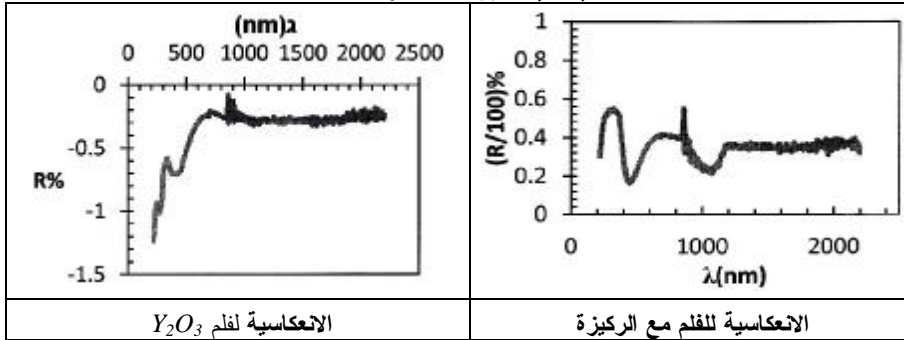
نظراً إلى أن فلم الأكسيد Y_2O_3 الشفاف يتوضع على ركيزة من السيلكون غير الشفافة في المجال الطيفي الذي نعمل عليه في توصيف عيناتنا فإن ظهور السلوك الضوئي لأفلام Y_2O_3 يبدأ من قياس طيف الانعكاسية R لأن نفوذته معدومة (بينما الأفلام المرسبة على ركائز شفافة يدرس حد الامتصاص لها من طيف النفوذية)، ومن المعروف أن تفاصيل طيف الانعكاسية في جوهرها إشارة إلى تفاصيل الامتصاص [13] بما في ذلك تحديد حد الامتصاص المرتبط بالفجوة الطاقية. يشير الشكل (7-a) والشكل (7-b) والشكل (7-c) إلى الانعكاسية R في فلم متبلور على ركيزة سيلكون وفلم ملدن في الدرجة $500\text{ }^\circ\text{C}$ مدة 10min، وآخر ملدن في الدرجة $900\text{ }^\circ\text{C}$ مدة 10min، والشكل (8) يبين انعكاسية ركيزة السيلكون $Si(331)$ من النوع (P) وهي صغيرة جداً وأكبر قيمة لها أقل من 1.5% ومع ذلك تتخفف عند ترسيب أكسيد الإيتريوم. توضح تلك الأشكال توافق التناقص الحاد لقمة الانعكاس مع حد الامتصاص الذي طرأ عليه انزياح باتجاه الأطوال الموجية الكبرى عند زيادة درجة حرارة التلدين الذي ينضح من مقياس الطيف مباشرة. ونتوقع أن هذا الانزياح يترافق بنقصان عرض الفجوة الطاقية التي سنراها في حساباتنا في الفقرة التالية، لذلك فإن تناقص الانعكاسية مع التلدين في أفلام Y_2O_3 البلورية يسمح لنا باستخدام هذه الأفلام كطبقات مانعة للانعكاس في الخلايا الشمسية.



الشكل (7-a) بدون تليدين

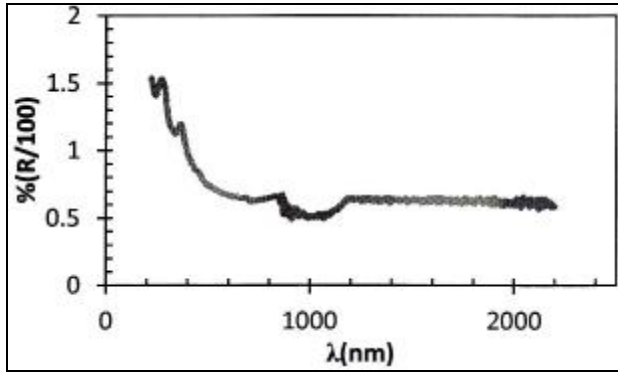


الشكل (7-b) تليدين عند الدرجة $500\text{ }^\circ\text{C}$



الشكل (7-c) تليدين عند الدرجة $900\text{ }^\circ\text{C}$

الشكل (7) يبين طيف الانعكاسية لأفلام Y_2O_3 المرسية على ركائز من السيلكون (Si(331) من النوع (P) عند التليدين لدرجات حرارة مختلفة وطيف الانعكاسية لأفلام Y_2O_3 بعد طرح طيف الركيزة فقط من طيف الركيزة مع الفلم.



الشكل (8) يبيّن طيف الانعكاسية لركيزة من السيلكون $Si(331)$ من النوع (P)

2- تعيين الفجوة الطاقية E_g لفلم Y_2O_3 مرسب على ركيزة من السيلكون $Si(331)$ من النوع (P):

استخدمت القياسات الطيفية R للانعكاسية الضوئية، لحساب معامل امتصاص الفلم Y_2O_3 من العلاقة الآتية [14]:

$$\alpha = \frac{2.303}{t} \text{Log} \left(\frac{1-R}{T} \right) \quad (1)$$

t سمك الفلم، T النفاذية الضوئية، كان ذلك انطلاقاً من قانون لامبرت المعرف بالعلاقة:

$$I_t = (1 - R)I_0 e^{-\alpha t} \quad (2)$$

I شدة الضوء الساقط على العينة و I_t شدة الضوء النافذ منها.

إن الفجوة الطاقية لفلم Y_2O_3 ذات البنية المكعبة نوع (C-type) تنتج عن الانتقالات المسموحة المباشرة [15] وتحسب E_g من العلاقة الآتية:

$$ahu = B(hu - E_g)^{\frac{1}{2}} \quad (3)$$

ν تردد الضوء الساقط، h- ثابت بلانك، B- ثابت.

يمكن أن ننطلق من العلاقة الآتية المعبرة عن قانون حفظ الطاقة في الأفلام الرقيقة:

$$A = 1 - T - R \quad (4)$$

من أجل ركيزة من السيلكون نفوذيتها معدومة، تصبح العلاقة من الشكل:

$$A=1-R \quad (5)$$

الأمر الذي يوضح أن القدرة على الامتصاص المرتبطة مع النفوذية (T)، هي نفسها ترتبط مع (R) .

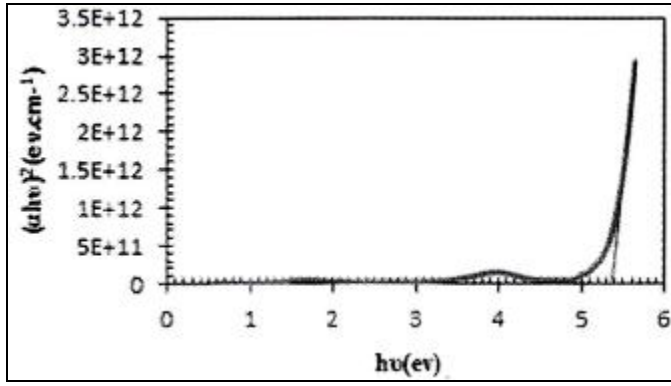
في التطبيقات العملية في مثل حالتنا، عندما يرسم الفلم الشفاف على ركيزة غير شفافة كالسيلكون ستكون الكمية الغالبة في الأهمية للتعبير عن طيف الانعكاسية هي الامتصاصية (القدرة على الامتصاص)، ومن هذا نستنتج أن المقادير المتعلقة بها كلها مثل E_g التي تحسب من النفوذية يمكن أن تحسب من الانعكاسية. وعليه يمكن حساب الامتصاص من العلاقة الآتية، كما ورد في المرجع [13]:

$$A = -\log \frac{R}{R_0} \Rightarrow A = \log \left(\frac{R_0}{R} \right) \quad (6)$$

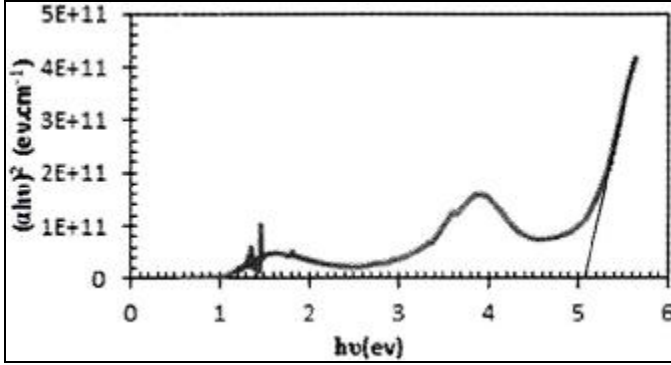
إذ: R الانعكاسية الناتجة عن ركيزة السيلكون مرسب عليها فلم من R_0, Y_2O_3 الانعكاسية الناتجة عن ركيزة السيلكون وتصبح العلاقة (1) من الشكل :

$$a = \frac{2.303}{t} \log \left(\frac{R_0}{R} \right) \quad (7)$$

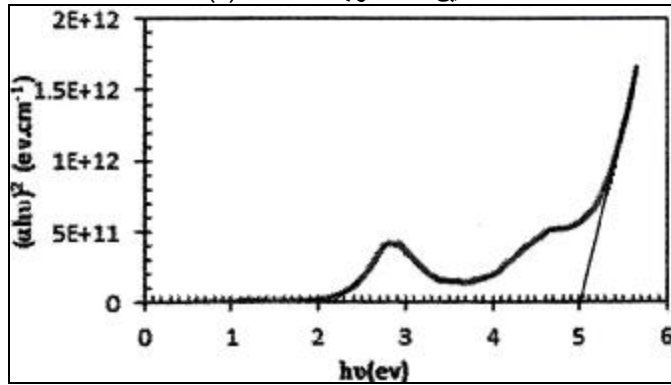
استخدمنا قيمة α لحساب عرض الفجوة الطاقية كما في السابق، إذ أجرينا الحسابات اللازمة لرسم العلاقة البيانية $(ahu)^2$ كتابع لـ hu ، ومن ثم عينا عرض الفجوة الطاقية الموافق للانتقالات المباشرة بنتيجة امتصاص الضوء؛ وذلك من تقاطع الجزء الخطي لمنحنيات الامتصاص $(ahu)^2$ مع محور الطاقة hu . والجدير ذكره هنا أن زيادة تبلور أفلام Y_2O_3 وتشكل الحبيبات البلورية يؤدي إلى نقصان في قيمة الفجوة الطاقية من $5.4eV$ عند درجة حرارة الغرفة، إلى $5.1eV$ عند الدرجة $500^\circ C$ ، وعند الدرجة $900^\circ C$ تصبح $5eV$. وتبين لنا نقصان الفجوة الطاقية تدريجياً بالتلدين، ويمكن أن يعزى هذا التناقص في الفجوة الطاقية E_g لأفلام Y_2O_3 المرسبة على ركائز من السيلكون $Si(331)$ من النوع (P) لطبيعة هذا النوع من السيلكون، إذ تزداد سماكة طبقة سيلكيدات الإيتريوم (Y_2O_3/Si) [15] المشكّلة بين الركيزة والفلم الذي ينتج عنه زيادة في الحالات المتوضعة في الفجوة الطاقية إذ تبدي كل من الأيونات السالبة والأيونات الموجبة سلوكاً خاصاً في شبكتها الفرعية الخاصة بها محدثةً عيوباً نقطية مختلفة، وهذه العيوب المشحونة تخل بالتعاقد الكهربائي للمادة التي تؤدي الركيزة فيها دوراً مهماً، وهذه العيوب غير المتوقعة لا يمكن السيطرة عليها، كما أنه نتيجة التبلور تتموضع الذرات داخل البلورة بشكل منتظم وهذا يؤدي إلى انتقال أسهل للإلكترونات من منطقة التكافؤ إلى منطقة الناقلية، وتظهر هذه النتيجة من خلال تناقص قيمة الفجوة الطاقية [1,16]. كما هو موضح في الشكل (9):



(a) من دون تـلدين



(b) تـلدين عند الدرجة 500 °C

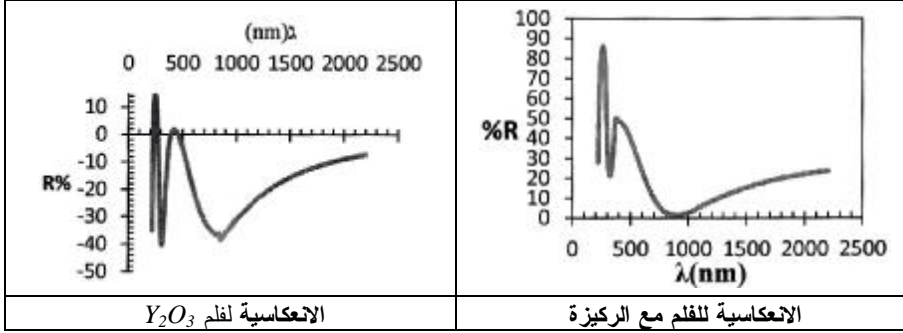


(c) تـلدين عند الدرجة 900 °C

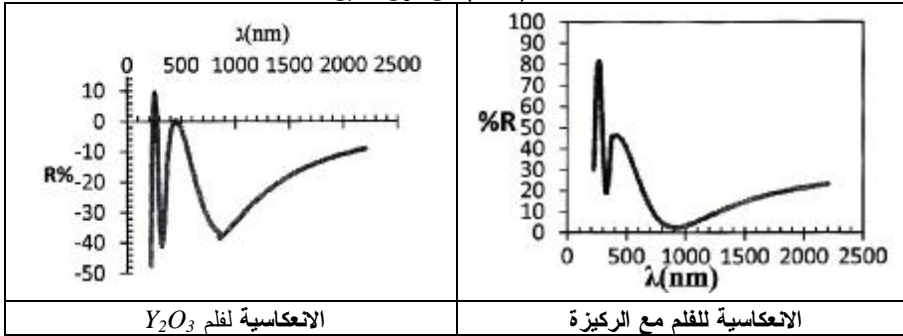
الشكل (9) يوضّح قيمة الفجوة الطاقية على ركيزة السيلكون $Si(331)$ من النوع (P) بدرجات حرارة مختلفة.

3- أفلام Y_2O_3 على ركيزة السيلكون $Si(111)$ من النوع (n):

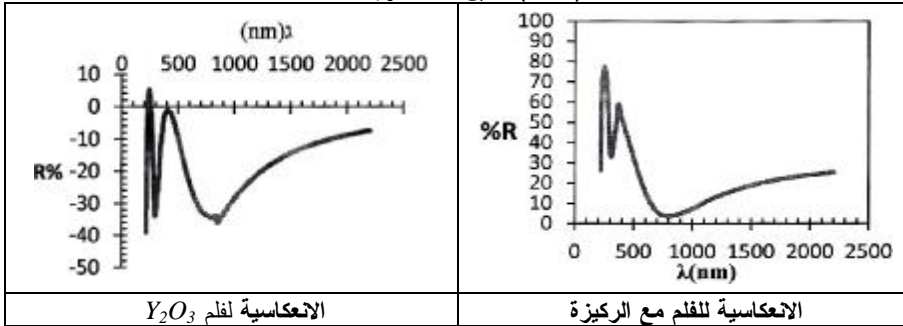
نظراً إلى أن فلم الأكسيد Y_2O_3 الشفاف يتوضع على ركيزة من السيلكون $Si(111)$ غير الشفافة في المجال الطيفي الذي نعمل عليه في توصيف عيناتنا فإن ظهور السلوك الضوئي لأفلام Y_2O_3 يبدأ من قياس طيف الانعكاسية R.



الشكل (10-a) من دون تليدين



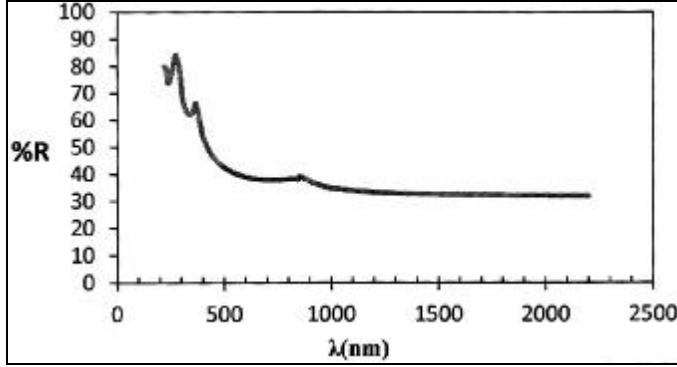
الشكل (10-b) تليدين عند الدرجة $600^\circ C$



الشكل (10-c) تليدين عند الدرجة $900^\circ C$

الشكل (10) يبين طيف الانعكاسية لأفلام Y_2O_3 المرسبة على ركائز من السيلكون $Si(111)$ عند التليدين لدرجات حرارة مختلفة وطيف الانعكاسية لأفلام Y_2O_3 بعد طرح طيف الركيزة فقط من طيف الركيزة مع الفلم.

يشير الشكل (10-a) والشكل (10-b) والشكل (10-c) إلى الانعكاسية R في فلم متبلور على ركيزة سيلكون Si(111) وفلم ملدن في الدرجة $600\text{ }^\circ\text{C}$ وآخر ملدن في الدرجة $900\text{ }^\circ\text{C}$ مدة 10min، يبين الشكل (11) الانعكاسية العالية لهذا النوع من السيلكون الذي سطحه مصقول مثل المرآة. توضح تلك الأشكال توافق قمة الانعكاس مع حد الامتصاص الذي طرأ عليه انزياح باتجاه الأطوال الموجية الأقصر عند زيادة درجة حرارة التلدين الذي يتضح من مقياس الطيف مباشرة. ونتوقع أن هذا الانزياح يترافق بزيادة عرض الفجوة الطاقية التي سنراها في حساباتنا في الفقرة التالية، لذلك فإن تناقص الانعكاسية مع التلدين في أفلام Y_2O_3 البلورية يسمح لنا باستخدام هذه الأفلام كطبقات مانعة للانعكاس في الخلايا الشمسية.

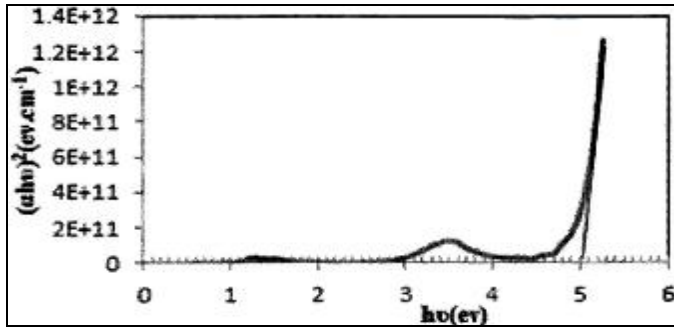


الشكل (11) يبين طيف الانعكاسية لركائز من السيلكون Si(111)

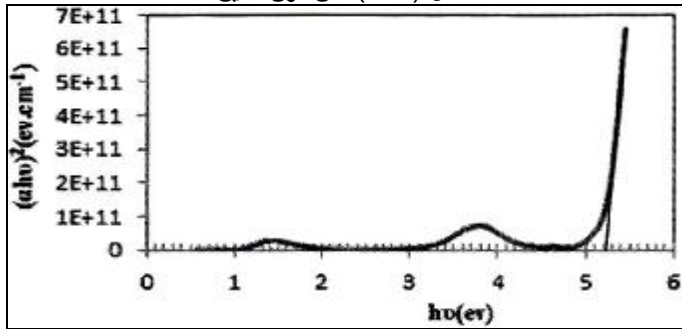
4- تعيين الفجوة الطاقية E_g لأفلام Y_2O_3 على ركيزة سيلكون Si(111) من النوع:

استخدمنا قيمة α لحساب عرض الفجوة الطاقية كما في السابق، إذ أجرينا الحسابات اللازمة لرسم العلاقة البيانية $(\alpha hu)^2$ كتابع لـ hu ، ومن ثم عينا عرض الفجوة الطاقية الموافق للانتقالات المباشرة بنتيجة امتصاص الضوء؛ وذلك من تقاطع الجزء الخطي لمنحنيات الامتصاص $(\alpha hu)^2$ مع محور الطاقة hu . والجدير ذكره هنا أن زيادة تبلور أفلام Y_2O_3 وتشكل الحبيبات البلورية يؤدي إلى زيادة قيمة الفجوة الطاقية من 5 eV عند درجة حرارة الغرفة، إلى 5.2 eV عند الدرجة $600\text{ }^\circ\text{C}$ ، وعند الدرجة $900\text{ }^\circ\text{C}$ تصبح 5.4 eV . وتبين لنا زيادة الفجوة الطاقية تدريجياً بالتلدين، ونرى أن سبب ذلك يعود إلى إمكانية وجود العيوب والعشوائية والفوضى في الفلم عند ترسيبه (بدء التبلور على السيلكون) التي سوف ينتج عنها حالات متموضعة في الفجوة الطاقية مسؤولة عن القيمة المنخفضة لعرض الفجوة الطاقية، عند التلدين يتحرر الأوكسجين فنقل العيوب والفوضى في الفلم الأمر الذي ينتج عنه نقصان الحالات المتموضعة في الفجوة الطاقية مما يزيد من الفجوة الطاقية للفلم [16]، وهذا ما نتصف به الأكاسيد المعدنية عموماً، من جهة أخرى إذ يكون

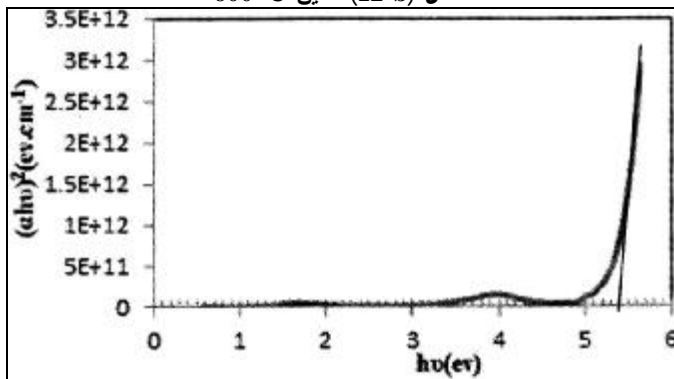
للبنية البلورية أثر كبير في الفجوة الطاقية في الأكاسيد، فقد تبين أن الأكاسيد المتبلورة يمكن أن تمتلك فجوة طاقية كبيرة [16]، يتوضح هذا التسلسل المنطقي لزيادة الفجوة الطاقية بتحسين التبلور بزيادة درجة حرارة التسخين، كما هو موضح في الشكل (12):



الشكل (12-a) من دون تليدين



الشكل (12-b) تليدين 600 °C



الشكل (12-c) تليدين 900 °C

الشكل (12) يوضح قيمة الفجوة الطاقية لأفلام رقيقة من Y_2O_3 على ركيزة السيلكون $Si(111)$ بدرجات حرارة مختلفة.

الاستنتاجات

تشير الدراسة البنيوية باستخدام (XRD) الحقائق الآتية:

- ترسب الأفلام الرقيقة من Y_2O_3 بتقنية الحزمة الإلكترونية (electron-beam).
- يتشكل الفلم الرقيق من Y_2O_3 على ركائز من السيلكون $Si(331)$ من النوع P والسيلكون $Si(111)$ من نوع n في درجة حرارة الغرفة مع ظهور ضعيف لتبلور ببنية بلورية مكعبة نوع C-type.
- تتحسن البنية البلورية بزيادة درجة حرارة التلدين إذ تزداد شدة القمم وأفضل تبلور للأفلام الرقيقة من Y_2O_3 على ركائز من السيلكون بنوعيه عند التسخين للدرجة $900\text{ }^\circ\text{C}$ مدة (10) دقائق.

نستنتج من دراسة السلوك الضوئي لأفلام Y_2O_3 ما يأتي:

- إن الأفلام الرقيقة من Y_2O_3 المرسبة على ركائز السيلكون $Si(331)$ من النوع (P) والسيلكون $Si(111)$ من نوع n هي شفافة في المجال المرئي وتحت الأحمر ويبدأ الامتصاص في المجال فوق البنفسجي نحو 5eV وأكثر .
- يدل حساب الفجوة الطاقية الضوئية على أنها تكون كبيرة للأفلام المرسبة على ركائز السيلكون $Si(331)$ من النوع (P) وتبلغ 5.4eV ، ولكنها تتناقص تدريجياً بالتسخين لتقترب من قيمة 5eV ويمكن أن يعود ذلك إلى توقع وجود عيوب بلورية قد يشكلها الأوكسجين عند ترسيب أفلام Y_2O_3 ، وتكون هذه العيوب على شكل سويات متموضعة في الفجوة الطاقية، وعند زيادة هذه الحالات الطاقية المتموضعة بالتلدين الحراري الذي يظهر في الحسابات كنقصان للفجوة الطاقية .
- الفجوة الطاقية للأفلام المتبلورة المرسبة على ركائز من السيلكون $Si(111)$ من النوع (n) عند بدء التبلور قريبة من 5eV ، لتزداد بزيادة التسخين وتحسين التبلور لتصل إلى 5.4eV عند الدرجة $900\text{ }^\circ\text{C}$ ، ويعود ذلك إلى توقع وجود عيوب بلورية قد يشكلها الأوكسجين عند ترسيب أفلام Y_2O_3 ، وتكون هذه العيوب على شكل سويات متموضعة في الفجوة الطاقية وعند إزالة هذه الحالات الطاقية المتموضعة بالتلدين الحراري تزداد الفجوة الطاقية التي يجتازها الإلكترون عند إثارته من عصابة التكافؤ إلى عصابة الناقلية.

REFERENCES

- [1] Gaboriaud, R. J. Paumier, F. J. Pacaud, Doctorant: Jublot, M. (2007). Thin film oxides: Growth - stress - stoichiometry – interfaces, Laboratoire Métallurgie Physique-Réalisation Com'Média.
- [2] Christian, M. Michel, M. Jean, M. Claude, M. Jacques. (2005). Guides d'onde planaires de Y_2O_3 , $Y_2O_3: Tb^{3+}$ et de YAG élaborés par voie sol-gel: analyse - structurale et optique. N° d'ordre: 39.
- [3] Cheng, X. Zeming, Qi. Zhang, G. Zhou, H. Zhang and Min Yin, W. (2008). Growth and characterization of Y2O3 thin films, University of Science and Technology of China, Hefei, Anhui, 230026, Physica B.
- [4] Alarco'n-Flores, G. Aguilar-Frutis, M. Garc'a-Hipolito, M. Guzmán-Mendoza, J. Canseco, M. A. Falcony, C. (2008). Optical and structural characteristics of Y_2O_3 thin films synthesized from yttrium acetylacetonate J, Mater Sci-43:3582–3588.
- [5] Ming-hua, T. Yi-chun, Z. Zhi, Z. Chuan-pin, C. Zhi, YE. Zeng-shun, H U. (2006). Characterization of ultra-thin Y2O3 films as insulator of MFISFET structure. Nonferrous Met. SOC. China 16-s63-s66.
- [6] Jennifer, A. Nelson and Michael, J. Wagner, H. (2002). Yttrium Oxide Nanoparticles Prepared by Alkalide Reduction, Chem. Mater. 14, 915-917
- [7] Lou^a, L. Zhang^a, W. Brioude^b, A. Le Luyer^c, C. Mugnier, J. (2001). Preparation and characterization of sol-gel Y_2O_3 planar waveguides Optical Materials 18 -331-336 .
- [8] Horng^a, H. Wu^a, D. S. Yu^a, J. W. Kung^b, C. Y. (1996). Effects of rapid thermal process on structural and electrical characteristics of Y_2O_3 thin films by r.f.-magnetron sputtering, Thin Solid Films-289-234-237.
- [9] Nishide, T. Shibata, M. (2001). Orientation and Surface Properties of Sol-Gel Derived Y2O3 Films, Journal of Sol-Gel Science and Technology 21,189–193.
- [10] Céline Marchand (10/2004). Determination of the Refractive Index of Y_2O_3 on Glass and Pre-evaporated Substrates by Spectroscopic Ellipsometry, Application Scientist - Thin Film–Optical Coatings Uvisel-Printed in France.
- [11] Tadashi Tsutsumi, J. (1970). Dielectric Properties of Y_2O_3 Thin Films Prepared by Vacuum Evaporation apanese Journal of Applied Physics, Vol. 9, No.7.
- [12]-Jan Hudner, (1995). Growth and characterization of yttrium oxide thin layers on silicon deposited by yttrium evaporation atomic oxygen. Department of Solid State Electronics, Royal Institute of Technology, E229, S- 164 - 40- Kista - Stockholm, Sweden, Vacuum / volume – 46 / numbers 8 – IO / pages 967 to 970.

- [13] Tolstoy, V. Chernyshova, A. Skryshevsky, K. (2003). Handbook Of Infrared Spectroscopy Of Ultrathin Films, Copyright&Sons, Inc. All rights reserved. Published by John Wiley & Sons, Inc, Hoboken, New Jersey. Published simultaneously in Canada,.
- [14] Kireev, P. S. (1977). Semiconductor physics, Moscow.
- [15] Sung-Kwan Kang, Dae-Hong Ko, Eun-Ha Kim, Man Ho Cho, C. N. Whang. (1999). Interfacial reactions in the thin film Y_2O_3 on chemically oxidized Si(100) substrate systems, Yonsei University, Thin Solid Films 353.
- [16] Wang, X. J. Zhang, L. D. Zhang, J. P. He, G. Liu, M. Zhu, L. Q. (2008). Effectsof post-deposition annealing on the structure and optical properties of Y_2O_3 thin films, Materials Letters 62 4235–4237.