

Producing CePowders By (LICVD)Process and Using TEA-Co₂ Laser

S. N. Mazher , G. S. Karim

Department of Physics ,Collage of Science for Women , University of Baghdad

Department of Physics , Collage of Education, AL-Mustansiriyah University

Abstract

In this research , Aprocess (LICVD) was used for producing silicon nitride powders with chemical compositon Si₃N₄ ,by using TEA-Co₂ Laser to induc reaction in the gas phase, NH₃ was used as on additive to SiH₄. Reactant gases that were vibrationaly heated by absorbing energy emitted from TEA-Co₂ Laser decomposes throug coillsion assisted multiple photon dissociation causing Si₃N₄ powders.

By the dependence of the LICVD process on varios parameters such as Laser intensity , total gas pressure, partial pressures of SiH₄ and NH₃ were investigated.

Dissociation rate as a function of Laser intensity and pressure was investigated.

The powders obtained exhibit various colors from brown which is rich in Si to white.This explains that LICVD SiN powders do not have a fixed stoichiometry but depend on the processing parameters, such as SiH₄/NH₃ ratio.

تكوين مساحيق سيراميكية Si_3N_4 بطريقة (LICVD) وبأستخدام ليزر TEA- CO_2

صباح نوري مزهر ، عادة صباح كرم

قسم الفيزياء ، كلية العلوم للبنات، جامعة بغداد

قسم الفيزياء ، كلية التربية، الجامعة المستنصرية

الخلاصة

تم في هذا البحث أستعمال طريقة (LICVD) لتكوين مساحيق سيراميكية وبتركيب كيميائي Si_3N_4 ، وذلك من خلال أستخدام TEA- CO_2 لحث التفاعل لغاز NH_3 عاملاً مضافاً لغاز SiH_4 وأن الغازات المتفاعلة والمسخنة بالاهتزاز عن طريق امتصاص الطاقة المنبعثة من الليزر تتفكك خلال التصادم وذلك بالانفصال المتعدد للفوتونات والمكون لمساحيق Si_3N_4 .

وبالاعتماد على طريقة (LICVD) تم حساب متغيرات مختلفة مثل شدة أشعة الليزر (كثافة الطاقة)، والضغط الكلي والضغط الجزئية للغازي SiH_4 و NH_3 . وحسبت نسبة الانفصال دالة لشدة أشعة الليزر والضغط. وأظهرت المساحيق الناتجة ألوان مختلفة تتراوح من اللون البني الذي يكون غني بالسليكون الى اللون الأبيض وهذا هو السبب الذي يفسر بأن مساحيق السليكون نتريد والمحضرة بطريقة LICVD لا تمتلك معيارية ثابتة وذلك بالاعتماد على متغيرات التحضير مثل نسبة $\text{SiH}_4 / \text{NH}_3$.

المقدمة

بعد السليكون نتريد من المواد السيراميكية التي ازداد الأهتمام بها في مجال التطبيقات الصناعية والتطبيقات الحرارية العالية نظراً للمزايا التي تمتلكها من صلابة عالية ومقاومة للحرارة (1400°C) وكثافة واطئة (-2- $3\text{mg}/\text{cm}^3$)، ومقاومة جيدة للتأكسد فضلاً عن صفات أخرى (1). ان البحوث الأولية التي أجريت لأنتاج مادة السليكون نتريد بدأت في عام (1967) بأجهاه تطوير اغشية سيراميكية عازلة لحل محل او ممتدة لأغشية أوكسيد السليكون (SiO) ذي أستعمالات متعددة في المجالات الصناعية (2,3).

بعد السليكون نتريد من المكونات المهمة في التطبيقات الحرارية العالية ومن ثم فإن نوعيتها وكلفتها ذو تأثير كبير في هذه التطبيقات، وطرائق تصنيع هذه المادة تؤثر في تركيب المسحوق وصفاته. ويوجد العديد من الطرائق التقليدية المتبعة في انتاج هذا المسحوق (4,5). إلا إن طريقة الليزر الحاث على الترسيب بالبخار الكيميائي (LICVD) تعد من اكفا الطرائق المستعملة نظراً لما توفره من فرصة ممتازة لدراسة ميكانيكية التفاعل الكيميائي

وفهم الكيمياء الضوئية في منطقة (IR) وكيمياء السطوح نظراً للمواصفات التي تمتاز بها طريقة الترسيب بأشعة الليزر (8,7,6).

في هذا البحث تم ترسيب مسحوق السيلكون نثريد باستعمال الليزر الحاث للتفكك عن طريق الأمصاص متعدد الفوتونات لمزيج من غازي السيلان (SiH_4) والامونيا (NH_3) ونسب مختلفة. ان المبدأ الأساس لهذه العملية هو عند تطبيق خط انبعثات ليزر CO_2 مع حزمة امتصاص أساسية او مركبة في منطقة IR للجزيئية التي يراد فإن الجزيئية تنقسم عدداً من فوتونات الأشعة تحت الحمراء كافية لأحداث تفكك للجزيئية. ان التفكك الرنيني اللانصادمي تحت شدة استضاءة عالية اوجد طريقة جديدة لخلق توزيع غير مترن بشدة في الجزيئات بين المستويات الاهتزازية بليزر نبضي من دون الحاجة الى العمليات الحرارية.

الجزء العملي

حضرت مساحيق السيلكون نثريد باستعمال المنظومة المبينة في الشكل (1). استخدام في هذا البحث جهاز ليزر CO_2 -TEA نبضي من انتاج شركة (LUMONICS INC) نوع (920L) يزود بطاقة نبضية بحدود (3J) للنبضة عند خط الانبعثات (20) 10P.

وللحصول على مسحوق السيلكون نثريد تمت تهيئة الخلية ووضع المادة الأساس على بعد (3-4mm) من النافذة الامامية لدخول الليزر، وملئها بمزيج من غاز SiH_4 الذي يمتلك معامل امتصاص ($12.9 \text{ atm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)، وغاز الامونيا NH_3 الذي يمتلك معامل امتصاص واطئ لليزر

النبضي للخط (20) $\text{P} (0.3 \text{ atm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1})$. يتم تسليط اشعة الليزر على خلية التفاعل بطاقات مختلفة يتم التحكم بالطاقة المستعملة وذلك بامرار الحزمة من خلال خلية التوهين. يتم قياس طاقة الليزر باستخدام مقياس الطاقة. ان التفاعل الكيميائي بين غازي SiH_4 و NH_3 في الطور الغازي يؤدي الى تكوين راسب ابيض صلب وهو مسحوق السيلكون نثريد (Si_3N_4) ذي نعومة والتصاق عالية.

النتائج و المناقشة

أ- تأثير كثافة اشعة الليزر في تفكك جزيئات SiH_4 .

باستخدام كثافة طاقة واطئة (اقل من 0.1 J/cm^2) لاشعة الليزر لضغط ثابت لغاز السيلان (50mbar) لوحظ عدم حدوث زيادة محسوسة في ضغط الغاز (SiH_4) على الرغم من استخدام اعداد كبيرة من النبضات (1200 pulse). وباستعمال كثافات طاقة اعلى وصولاً الى (0.3 J/cm^2) لوحظ تغير محسوس في ضغط الغاز وهذا دليل على حدوث عملية التفكك متعددة الفوتونات بزيادة كثافة الطاقة فإن عدد الجزيئات المشتركة بالتفاعل يزداد، الشكل (2) اذا ان زيادة كثافة الطاقة تعني زيادة الأشعاع في المستويات بسبب المجال القوي للأشعة تحت الحمراء مما يؤدي الى تهيج عدد اكبر من الجزيئات ومن ثم زيادة عدد الجزيئات المتفككة مما يؤدي الى زيادة الضغط وهذا يتفق مع (9).

ب- تأثير الضغط في تفكك جزيئات SiH_4 .

عند تغير ضغط غاز SiH_4 لكل زمن تشعيع، اذ ثبتت طاقة اشعة الليزر على 2J (Φ كثافة طاقة 0.3 J/cm^2) لوحظ عند الضغوط الواطئة لغاز SiH_4 (1-25 mbar) شكل (3) لا يوجد زيادة محسوسة في ضغط الغاز بالرغم من استخدام عدد كبير من النبضات (1200pulse)، وبزيادة الضغط فوق (50mbar) لكثافة طاقة

ثابتة تبدأ الزيادة في الضغط الى ان تصل الى مرحلة الأشباع الشكل (4) اذ نلاحظ بعد تبريد الخليّة تكون راسب ذا لون بني (BROWN) على جدران ونوافذ خلية التفاعل مما يدل على حدوث عملية التكتك متعددة الفوتونات لغاز SiH_4 .

نستطيع الاستنتاج ان حدوث عملية التكتك تكون عند عتبة ضغط بحدود (50 mbar) اذا تم ملاحظة الزيادة في ضغط الغاز (شكل 5) دالة لعدد النبضات فوق عتبة تكتك ضغط غاز (SiH_4) فتتكاك الجزيئات الى سيلكون وهيدروجين (9) وتفسر عملية التكتك انه في خطوات التكتك الأولية يكون (SiH_2) السيلانين وجزيئات الهيدروجين الناتجة من جزيئات SiH_4 المنهجة اهتزازياً. ان تفاعل (SiH_2) في الحالة الارضية او المنهجة مع (SiH_4) ممكن ان تؤدي الى تكون (Higher Silanese) بكميات يمكن اهماله وهذا بعد من ايجابيات استخدام الليزر CO_2 النبضي على الليزر المستمر حيث يكون السيلانين العالي من كميات عالية في المراحل الأولى من التفاعل بنسبة تحويل اقل من 50% ثم نخفي (10, 11, 12).

ج- تأثير ضغط غاز SiH_4 في عدد الجزيئات المتفككة وعدد الفوتونات المستعملة لتفكيك الجزيئات.

بالامكان وصف عملية الامتصاص متعدد الفوتونات بمقدار الطاقة الممتصة من قبل الجزيئات جراء تأثير تفاعل مجال الأشعة او بمعدل الجزيئات المتفككة التي تساوي

$$\langle n \rangle = \frac{E_{abs}}{h\nu}$$

E_{abs} = الطاقة الممتصة.

$h\nu$ = طاقة الفوتون.

فمن حساب حجم خلية التفاعل وضغط غاز (SiH_4) و تطبيق العلاقة الآتية:

$$P = nkT$$

P = ضغط الغاز.

n = عدد الجزيئات في وحدة حجم التفاعل.

k = ثابت بولتزمان.

T = درجة حرارة الغرفة.

نضغط غاز (SiH_4) (25 mbar) وجد ان الجزيئات الموجودة في حجم التفاعل كانت بحدود (1×10^{20}) جزيئة، اما عدد الجزيئات المتفككة جراء تسليط نبضة واحدة من اشعة الليزر بطاقة (1.66J) في الخليّة فكانت بحدود (2.8×10^{15})، ومن معرفة طاقة الفوتون الواحد وطاقة النبضة فإن عدد الفوتونات المستعملة لتفكيك جزيئة واحدة من جزيئات (SiH_4) كانت تقريباً (2.7×10^3). فاذا علمنا ان الجزيئة الواحدة تحتاج الى (112) فوتون من فوتونات الأشعة تحت الحمراء لكي تتفكك فإن مقداره (2586) فوتون لم يتم امتصاصها بشكل فعلي وانما تحولت الى حرارة داخل الخليّة.

وعند ضغط (50 mbar) فإن عدد الجزيئات الموجودة في حجم التفاعل كانت بحدود (2.5×10^{20}) جزيئة، بينما عدد الجزيئات المتفككة بحدود (2.6×10^{17}) جزيئة، وعدد الفوتونات التي استعملت لتفكيك جزيئة واحدة فكانت بحدود (3×10^{20}) وان (180) فوتون لم يتم امتصاصها من الجزيئات وازيادة الضغط الى (150 mbar) كانت عدد الجزيئات الموجودة في حجم التفاعل بحدود (6.3×10^{20}) بينما عدد الجزيئات المتفككة (5.6×10^{17}) جزيئة، اما عدد

الفوتونات المستعملة لتفكيك جزيئة واحدة فكانت بحدود (1.56×10^2) فوتون وان ما مقداره (44) فوتون لم يتم امتصاصها وانما تحولت الى حرارة.

ولغرض تفسير النتائج المستحصلة، فعند تسليط اشعة الليزر تتهيج عدد من جزيئات الغاز نتيجة لامتصاص عدداً من فوتونات الأشعة تحت الحمراء ومن ثم وصولها الى حد التفكك وعند زيادة الضغط تزداد عدد الجزيئات الموجودة في حجم التفاعل مما يؤدي الى زيادة التصادم بين الجزيئات، اذ ان تصادم الجزيئات ذا التهييج العالي مع الجزيئات الأخرى يؤدي الى انتقال الطاقة من نوع (V - V) وهذا يعني تهيجها او امكانية وصولها الى المستويات شبه المستمرة بشكل كفوء. ومن ثم زيادة عدد الجزيئات المتهيجة مما يؤدي الى زيادة عدد الجزيئات المتفككة أي زيادة معدل التفكك وبزيادة عدد الجزيئات تقل عدد الفوتونات اللازمة لتفكيك جزيئة وبذلك يتم امتصاص شبه ثام لفوتونات الأشعة تحت الحمراء من الجزيئات الموجودة في حجم التفاعل (13).

د- تأثير ضغط الغازات في لون المسحوق المحضر

يفضل استعمال مزيج من غاز الأمونيا (NH_3) والسيالين (SiH_4) على الغازات الأخرى المستعملة مع غاز (SiH_4) وهذا يعود الى ان التفاعل بين غازي الأمونيا والسيالين لا يكون معقداً أوبحتاج الى طاقة اقل . عند اجراء تجربة ترسيب المسحوق نلاحظ عند تغيير ضغط غاز (SiH_4) من (25 mbar) الى (500 mbar) ولضغط ثابت لغاز (NH_3) (100 mbar) وكثافة طاقة ثابتة لأشعة الليزر (0.3J/cm) انه عند الضغوط القليلة لغاز (SiH_4) يتراوح لون المسحوق من الأبيض الى البرتقالي (White - to - Orange) اذ هذا اللون الى اللون البني لضغط غاز (SiH_4) فوق (100 mbar) ويعزى هذا التغير اللوني (Orange - to - Brown) الى ترسيب السليكون الحر خلال التفاعل مع الليزر (7) الجدول (1).

وعند تغيير نسب الغازات وذلك بتثبيت ضغط غاز (SiH_4) على (150 mbar) وتغيير غاز الأمونيا من (25 mbar) الى (450 mbar) لوحظ انه بزيادة غاز الأمونيا يتحول اللون البني الى البرتقالي ثم الى لون اسمر ضارب الى الصفرة (TAN) وعند ضغط غاز الأمونيا (NH_3) (150 mbar) يتحول اللون الى ابيض مصفر، اما عند ضغط (250 mbar) فقد تم الحصول على اللون الأبيض لمسحوق السليكون نريد. نلاحظ ان أي زيادة اضافية لغاز الأمونيا لا يؤثر في لون المنتج.

هـ- دراسة تأثير اضافة غاز النتروجين في غاز السيلالين.

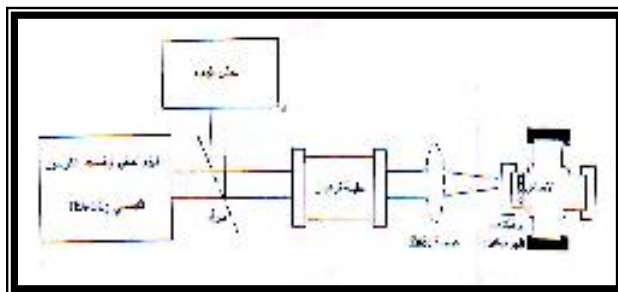
اجريت تجربة ترسيب المسحوق باستعمال نسب مختلفة لغاز النتروجين (N_2) مع غاز (SiH_4) بضغط (50 mbar). فعند ضغط غاز N_2 (75 mbar) لوحظ ترسيب مسحوق ذو لون بني على المادة الاساس مما يدل على حصول عملية التفكك الضوئي. وبأخذ نسب مختلفة من غاز (N_2) (100 - 150 mbar) لم يتغير لون المسحوق المترسب وهذا يدل على ان المسحوق المترسب نتيجة للتفكك الضوئي لغاز السيلالين جراء التعرض لأشعة الليزر وترسيب حبيبات السليكون الصلب على الأساس وجدران خلية التفاعل وان غاز النتروجين لم يعمل الا على نثره اعداد قليلة جداً من السليكون الحر، ولهذا فأن اضافة غاز N_2 لا يؤثر في غاز (SiH_4) نتيجة لعدم تفاعلها مع السليكون المتكون من تفكك غاز السيلالين عند استخدام اشعة ليزر CO_2 النبضي وهذا يتفق مع (10, 14).

References

1. Borsella,E; Caneve ,L; Fantoni,R. and Piccirillo,S. (1989) App. Surface Science, 36: 213-220.
2. Taft,E.A. (1971) J. Electrochem. Soc., 118(8): 1341-1346.
3. Jianqing,D. and Huang,Z.X.(2002) Journal of Spectroscopy laboratory. 18: 78-83 .
4. Julie, M. Schoenung, (1991) Ceramic Bulletin, 70(1): 112.
5. Yuehui,Yu. and Fang, Z. (1989) App. Surface science, 40: 145.
6. Ben – Shaul,A,Haas.Y,Kompa.K.L and Levine.R.D, (1981) (Leaser and Chemical Change): springer seris in Chemical physics 10.
7. Yoshimi, K. Izaki, and Toshio Kandori, (1985). Japan. J - App - phys., 24(7):800.
8. Besling, W. F.; Vander Put.P.J.J, and Schoonman.J. (1995) J.Phys.11(5): 195- 199.
9. Hanabusa,M. and Akira Namiki, (1979) . App. Phys. Lett, 35 (8):626 .
10. Bertolott, M.; Consalvo.D, Mele.A, (1989) App. Surface Science, 36: 89.
11. Wang,W.; Liu,S.H; Zhang,Y. and Mei,Y.B. (1996) Phys.B.V.225,Issues1-2:P137-141 .
12. Zhang, H;Wri.A, and Chen.K, 2001.,The solid films V.368.Issues.2.P.315- 318
13. Yang.Zhi-mei, and Yang. Wen-bin, 2004 .J.Vacuum science and Technology, V 122 .1232-1238.
14. Mo.C, Wang.T; Cai.S, and Xie.C, 1993, Phys. State.solid. V.136.Issues.2 P.291-300 .

جدول رقم (1) يبين تغير لون المسحوق مع ضغط غازي الامونيا والسيلين.

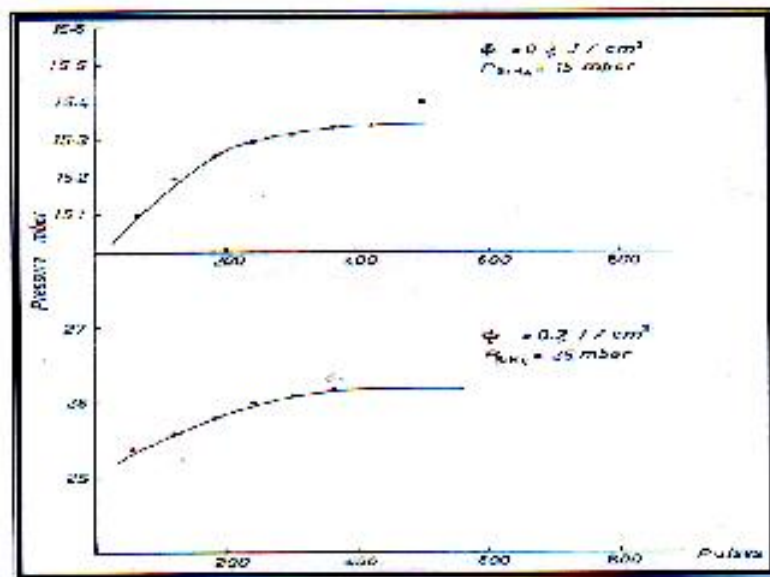
Run No.	Pressure		Color
	NH_3 mbar	SiH_4 mbar	SiN
1	100	25	White
2	100	50	White
3	100	100	Orange
4	100	150	Lt. Brown
5	100	250	Brown
6	100	350	Brown
7	100	500	Brown
1	25	150	Brown
2	75	150	Lt. Brown
3	100	150	Orange
4	125	150	Lt. Orange
5	150	150	Tan
6	200	150	White
7	300	150	White
8	450	150	White



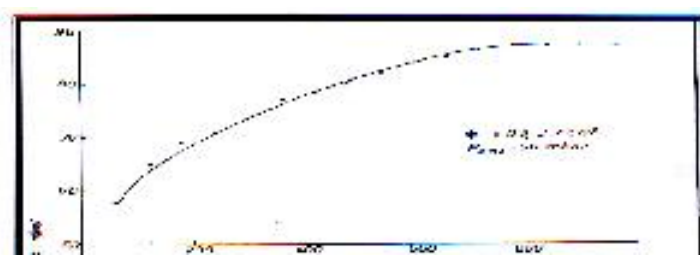
شكل رقم (1) يمثل مخطط للمنظومة المستخدمة



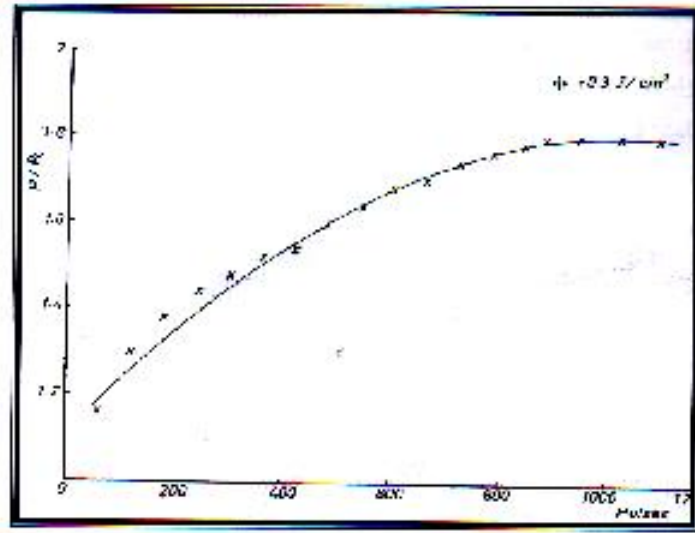
شكل رقم (2) يبين التغير في ضغط غاز SiH_4 مع عدد النبضات دالة لكثافة الطاقة



شكل رقم (3) يبين التغير في الضغط مع عدد النبضات دالة للضغط الابتدائي



شكل (4) يبين التغير في الضغط مع عدد النبضات دائرة للضغط الابتدائي.



شكل رقم (5) يبين النسبة بين الضغط الكلي النهائي الى الابتدائي دائرة لعدد

النبضات عند $P_0 = 50 \text{ mbar}$