

دراسة تأثير درجة حرارة التلدين على الخواص التركيبية والبصرية لأغشية ZnSe الرقيقة

عليه عبد المحسن شهاب

إيمان حميد خضير

فاضل بجاي معبيد

قسم الفيزياء / كلية التربية للعلوم الصرفة (ابن الهيثم) / جامعة بغداد

استلم في: 3 حزيران 2014 قبل في: 8 ايلول 2014

الخلاصة

درس تأثير التلدين الحراري في بعض الخواص التركيبية والبصرية لأغشية ZnSe الرقيقة المحضرة بطريقة التبخير الحراري بسلك (550 ± 20) nm والمعدنة بدرجات حرارة تتراوح $(373,473)$ K مدة ساعتين من خلال تقنية حيود الأشعة السينية درست الخواص التركيبية واطهرت بأن الاغشية تمتلك طبيعة بلورية (تركيب مكعب). وبعد اجراء المعاملة الحرارية للعشاء وجد ان عملية التلدين ادت الى نقصان في المقاس البلوري وزيادة في كثافة الانخلاعات اما الخواص البصرية فقد لاحظنا زيادة في الامتصاصية ونقصان النفاذية, ومن طيف الامتصاصية حسبت فجوة الطاقة البصرية التي تراوحت قيمتها $(2.50-2.68)$ eV ثم تناقصت قيمتها بعد اجراء المعاملة الحرارية .

الكلمات المفتاحية: اغشية ZnSe الرقيقة, التلدين, الخصائص التركيبية, الخصائص البصرية

المقدمة

تعد فيزياء الأغشية الرقيقة واحدة من الفروع المهمة في فيزياء الحالة الصلبة التي تتعامل مع أنظمة ذات سمك قليل جداً يتراوح بين عشرات النانومترات ويضع من مايكرومتر [1, 2] ولقطة سمك هذه الأغشية وسهولة تشققها فإنها ترسب على مواد أخرى تستخدم قواعد ترسيب ويعتمد نوع القاعدة على طبيعة الاستخدام والدراسة مثل الزجاج والكوارتز والسليكون والالمنيوم [3].

وقد أسهمت تقنية الأغشية الرقيقة إسهاماً كبيراً في دراسة أشباه الموصلات التي بدأ الاهتمام فيها منذ أوائل القرن التاسع عشر [4]. وأعطت فكرة واضحة عن عدد من خواصها الفيزيائية التي تختلف عن خواص المواد المكونة لها وهي في حالتها الحجمية (Bulk) [5].

استعملت الأغشية الرقيقة في عملية التداخل المستخدمة في أجهزة الاستنساخ والتصوير الفوتوغرافي، كذلك استخدمت في طلاء العدسات والمرشحات لبعض الأطوال الموجية ذات المواصفات الخاصة للاستفادة منها في الخلايا الضوئية (Photo cells)، والخلايا الشمسية (Solar cells)، والكواشف (Detectors)، بشكل عام [6]. غشاء سيلينيد الزنك (ZnSe) من أشباه الموصلات الذي ينتمي إلى المجموعة (II-VI) من الجدول الدوري، والذي يمتلك فجوة طاقة مقدارها (2.7eV) في درجة حرارة الغرفة [7]. ولأهمية أغشية ZnSe العملية في المجالات المتعددة فقد اهتم الباحثون بدراسة خواصها ونذكر هنا بعض الدراسات التي قام بها الباحثون في هذا المجال فقد درس الباحث (علوان) [8] الخواص البصرية والكهربائية لأغشية ZnSe الرقيقة المحضرة بطريقة التبخير الحراري في الفراغ فقد حصل على قيم أكبر من 10^4 cm^{-1} لمعامل الامتصاص وان قيم فجوة الطاقة الممنوعة تزداد بزيادة نسبة الخارصين وان التوصيلية الكهربائية تزداد بازدياد درجة الحرارة كما أثبت من خلال نتائج تجربة تأثير هول ان كثافة حاملات الشحنة تزداد بزيادة نسبة الخارصين اما الباحث (Garicia) [9] فبين تأثير التلدين في قيمة فجوة الطاقة لأغشية ZnSe التي لدنت في الهواء بدرجة (522,573)K لمدة 15 دقيقة ووجد زيادة في قيمة فجوة الطاقة. اما هدف البحث هو تحضير أغشية ZnSe الرقيقة ودراسة تأثير درجة حرارة التلدين في بعض الخصائص التركيبية كثابت الشبكة والمقاس البلوري وكثافة الانخلاعات وكذلك على الخصائص البصرية مثل معامل الامتصاص وفجوة الطاقة.

الجانب العملي

حضرت أغشية ZnSe الرقيقة بطريقة التبخير الحراري بالفراغ وباستخدام منظومة التبخير (Coating Unit 306) من نوع (Edwards)، إذ رسبت الأغشية في حيز ذي فراغ يصل إلى (10⁻⁵ mbar) تقريباً عند درجة حرارة الغرفة ولسمك (550±20)nm وبمعدل ترسيب (2±0.01) nm /Sec تقريباً وبمسافة (9 cm) ما بين المصدر والأرضية وباستخدام حوض من مادة المولبدنيوم ذي الغطاء المثقب وقد استعملت الطريقة الوزنية التقريبية لقياس السمك المعتمدة في بحوث سابقة [6].

وقد تم تلدين أغشية ZnSe الرقيقة بدرجتي حرارة (373,473)K في الهواء مدة ساعتين وقد تمت الفحوصات التركيبية للغشاء باستخدام جهاز حيود الأشعة السينية من النوع (SHIMADZU) (Cu,α) XRD600 Japan وبطول موجي (1.5406Å)، اما القياسات البصرية قيس طيفي الامتصاصية (A) والنفاذية (T) لمدى الأطوال الموجية (400-1100)nm لجميع الأغشية المحضرة باستعمال مطياف نوع (UV - Visible 1800 Spectra Photometer).

النتائج والمناقشة

- الخواص التركيبية

من خلال فحوصات حيود الأشعة السينية لأغشية (ZnSe) الرقيقة وجد ان للأغشية طبيعة بلورية وبالاجاه الساند (111) وهذا يتفق مع النتائج التي حصل عليها [10]، إذ نلاحظ تناقص بالشدة للغشاء الملدن بدرجة حرارة (473) K مقارنة مع الأغشية غير الملدنة مع نقصان بالمقاس البلوري (G.s) كما في الشكل (1) ويدل النقصان الحاصل في قيم الشدة للاتجاه السائد على نقصان تبلور الغشاء في هذا الاتجاه، والابتعاد عن الحالة البلورية وهذا لا يتفق مع الباحث [11]

ثابت الشبكة (a):

حسب ثابت الشبكة (a) من خلال المعادلة (1) [12]

$$1/d^2 = (h^2 + k^2 + l^2) / a^2 \quad (1)$$

(h,k,l): معاملات ميلر ، d: المسافة بين المستويات

قد تم الحصول على ثابت شبكة مطابق لما هو موجود في بطاقة (ASTM) المرقمة (05-0552) [13]. والموضح في الجدول رقم (1)

معدل المقاس الحبيبي:

يمكن إيجاد معدل المقاس الحبيبي باعتماد علاقة شيرر (Scherer's formula) [14] والمبين في جدول رقم (1)

$$G.s = \frac{0.94\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (2)$$

إذ إن:

G.s: المقاس الحبيبي بـ (nm) طول موجة الأشعة السينية الساقطة.
 β : عرض منتصف الشدة (FWHM) مقياس بالزاوية نصف القطرية. θ : زاوية براك (بالدرجات).
كثافة الانخلاعات (δ):

كثافة الانخلاع هي عدد خطوط الانخلاع التي تقطع وحدة مساحة في تلك البلورة، وتتمثل بالنسبة بين الطول الكلي لجميع خطوط الانخلاع وحجم البلورة، وتحسب قيمتها باستخدام العلاقة الآتية [15]:

$$\delta = \frac{1}{(G.s)^2} \text{-----} (3)$$

$$N_0 = \frac{t}{(G.s)^3} \text{-----} (4)$$

N_0 . عدد البلورات المتكونة

يبين الجدول (2) قيم الحجم الحبيبي، وكثافة الانخلاعات (δ)، وعدد البلورات المتكونة N_0 . وقد لوحظ نقصان بالمقاس البلوري، وزيادة في كثافة الانخلاعات، وعدد البلورات المتكونة

- الخواص البصرية الامتصاصية والنفاذية

يبين الشكل (2) تغير الامتصاصية والنفاذية دالة للطول الموجي ويلاحظ ان هناك تغيراً في كل من طيف الامتصاصية والنفاذية تبعاً لظروف التحضير إذ ان درجة حرارة التلدين تؤثر في الخصائص النهائية لاغشية ZnSe الرقيقة وضمن مدى الاطوال الموجية (400-1100)nm إذ يلاحظ زيادة النفاذية النسبية مع زيادة الطول الموجي ويقابلها نقصان في الامتصاصية النسبية مع زيادة الطول الموجي.

معامل الامتصاص (α)

يعرف معامل الامتصاص (α) بأنه نسبة النقصان في فيض طاقات الإشعاع الساقط بالنسبة إلى وحدة المسافة باتجاه انتشار الموجة داخل الوسط، ويعتمد معامل الامتصاص على طاقة الفوتونات الساقطة وعلى خواص شبه الموصل، ومن معرفة قيم معامل الامتصاص يمكن استنتاج طبيعة الانتقالات الالكترونية إن كانت مباشرة أو غير مباشرة [16]، ويمكن إيجادها من المعادلة الآتية [17].

$$\alpha = 2.303 \frac{A}{t} \text{-----} (5)$$

α : معامل الامتصاص (cm^{-1}). t السمك (nm). A الامتصاصية.

ويلاحظ من الشكل (3) أن قيم معامل الامتصاص لجميع الأغشية قبل التلدين وبعده كانت $\alpha \geq 10^4 \text{cm}^{-1}$ وهذا يدل على احتمالية كبيرة لحدوث انتقالات الكترونية مباشرة عند الطاقات العليا، وأن معظم المصادر تؤكد أن فجوة الطاقة الممنوعة لمركبات المجموعة (الثنائية - السداسية) هي فجوة طاقة مباشرة [18,19] اما تأثير التلدين فقد لوحظ من الشكل (3) ان معامل الامتصاص يزداد بعد التلدين، وتعزى هذه الزيادة في قيم معامل الامتصاص الى تكوين بعض المستويات الموضعية قريبة من حافة التوصيل. يستنتج من ذلك الغشاء الملدن بدرجة حرارة (473 k) فيلاحظ ان قيمة معامل الامتصاص تزداد في مديات الطاقة المقابلة للاطوال الموجية (485-535)nm وما بعد هذا المدى نقل قيمته عن الغشاء غير الملدن.

فجوة الطاقة

بعد حساب معامل الامتصاص من المعادلة (5) تبين أن نوع الانتقالات من النوع المباشر لأن قيمة معامل الامتصاص كانت ($\alpha \geq 10^4 \text{cm}^{-1}$) وعلى هذا الأساس حسبت فجوة الطاقة من المعادلة (6) [20].

$$\alpha h\nu = B(h\nu - E_g^{\text{opt}})^{1/2} \text{-----} (6)$$

$h\nu$: طاقة الفوتون الساقط E_g^{opt} : فجوة الطاقة البصرية (eV)

r : قيمة تعتمد على نوع الانتقال المباشر المسموح ($r=1/2$), (والانتقال المباشر الممنوع ($r=3/2$)).

B : ثابت يعتمد على خواص حزمتي التكافؤ والتوصيل.

ويرسم العلاقة البيانية بين $(\alpha h\nu)^2$ (محور الصادات) وطاقة الفوتون ($h\nu$) محور السينات ومد الخط المستقيم من المنحني وتقاطعه مع محور السينات ($h\nu$) عند $(\alpha h\nu)^2 = 0$) يعطي قيمة فجوة الطاقة البصرية للانتقال المباشر المسموح ويلاحظ من الشكل (4) تناقص في قيم فجوة الطاقة بعد اجراء المعاملة الحرارية إذ تراوحت قيمتهما (2.50-2.68) eV وهذا يتفق مع الباحث [21]. ويعزى ذلك الى ان التلدين ادى الى زيادة في كثافة المستويات الموضعية بين حزمتي التكافؤ والتوصيل.

الإستنتاجات

- ❖ أظهرت نتائج حيود الأشعة السينية لأغشية ZnSe الرقيقة ان الاغشية تمتلك طبيعة بلورية من النوع المكعب وان هنالك نقصان في ثابت الشبكة والمقاس البلوري وزيادة بكتافة الأنخلاعات وعدد البلوريات بعد اجراء عملية التلدين .
- ❖ أظهرت نتائج القياسات البصرية ان التلدين اثر في طيف النفاذية لأغشية ZnSe, إذ تقل النفاذية بزيادة درجة حرارة التلدين وتزداد الامتصاصية بزيادة درجة حرارة التلدين
- ❖ أظهرت نتائج القياسات البصرية بأن معامل الامتصاص يزداد بزيادة درجة حرارة التلدين
- ❖ نقصان فجوة الطاقة بزيادة درجة حرارة التلدين

المصادر

- 1 . Heavens, O.S. (1973) Thin Film Physics, John Wily and Sons Inc , New York.
- 2 . Ueda, R. and Millin, J. B. (1975) Crystal Growth and Characterization, Mc Graw-Hill , New York
- 3 . Simmons, J.G. (1971) Hand book of thin film Technology, Edited by IMissia L and Ging R. (Mc Graw-Hill New York)
4. Ali Sh,M. (1996)Theoretical study for the heterojunction (n-p amorphous c crystalline Silicon), M.Sc. Thesis, Science College, Al-Mustansiriya U University,
- 5 . Chopra, K.L. (1968) Thin film phenomena, Mc Grw-Hill, Inc. Company, New York.
- 6 . Eckortova, L. (1977) Physics of Thin Films, (plenum press), New York and London,
- 7 . Makhniy, V.P.; Slyotov, M. T.;Kachenko, I.; Sylotov, A.; Horley, P, Vorobiev Yu , Gonzalet J and Ukr Hernades.,(2009), J Phys. Opt, 10, 4,.206
8. علوان، (1997) دراسة الخواص البصرية لاغشية ZnSe_{1-x} الرقيقة المحضرة بطريقة التبخير الحراري في الفراغ ماجستير فيزياء -كلية العلوم-الجامعة المستنصرية
- 9 .Garscia, Vm.; Nair, M. T. S. and Nair, P. K. (1999) (Formation of a ZnSe:In₂O₃ heterstructure by air annealing ZnSe-In thin film).Semiconductors Science and Technology,.14,4
10. Khairnar, U.Behere, S. and Pawar, P.(2012), Optical properties of polycrystalline Zinc Selenide thin films, .Materials Sciences and Applications, .3. 36-40
11. Bacaksiz, E.; Aksu, S. ; Polat, I. ;Yilmaz ,S. and Altunbas, M. (2009) The hnfluence of substrate temperature on the morphology) Journal of alloys and compound 487 (280-285)
12. Ilican, S.;Caglar, M. and Yakuphanoglu, F.(2009) A study of Structural and Optical Properties of CdO Al Films Deposited by Sol-gel Process , Journal of Optoelectronics and Advanced Materials 3(2)135- 140.
13. ASTM-Card,(05-0522)
14. Pawlowski, L. (2007) The Science and Engineering of Thermal Spray Coatings, John Wiley and sons , 2nd. Edition, France .
- 15 Lalita, S.; Sathyamorthy, R.; Senthilarasu, S.; Subbarayan , A. and Natarajan, K.(2004). (Characterization of CdTe thin film—dependence of structural and optical properties on temperature and thickness) Sol. Energy Mater. Sol. Cells, 82, 187-199.
- 16 Al- Rawi, S.S . ; Shaker, S.J. and M.Husan, Y.(1999)Solid state physics , publishing of Mosel University Arabic version
- 17 Neamen ,D.A. (1992) Semiconductor Physics and Devices: Basic Principles, Richard D. Irwin, Inc., University of New Mexico
- 18 Erhaima, M.K.(2010.) Structural and Optical Properties of ZnO : Co (CZO) Thin Films Prepared by Chemical Spray Pyrolysis Method” , M. Sc. Thesis, University of Baghdad,
- 19 J. Singh, (2006) Optical properties of Condensed matter and Applications(Charles Darwin Univeersity,Darwin,Australia)

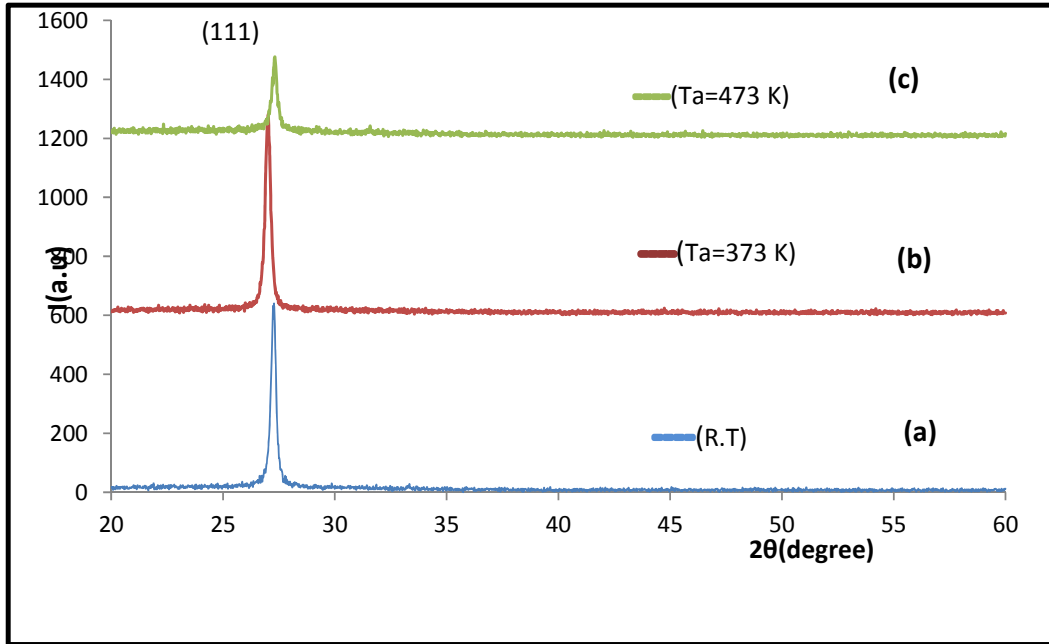
- 20 Kumar, V.; Sandhu, G. S.; Sharma, T. P. and Hussain, M. (2007) Growth and Characterization of Cd_{1-x}Zn_xTe-Sintered Films”, Research Letters in Materials Science .(Impact Fctor:0.5).
- 21 Kale, R.P. and Lokhande, C.D. (2005) Influence of air annealing on the structural, morphological, optical and electrical properties of chemical deposited ZnSe. Applied Surface Science. 252, 4, (929-938)

جدول رقم (1) بعض النتائج المستحصلة من حيود الاشعة السينية (XRD)

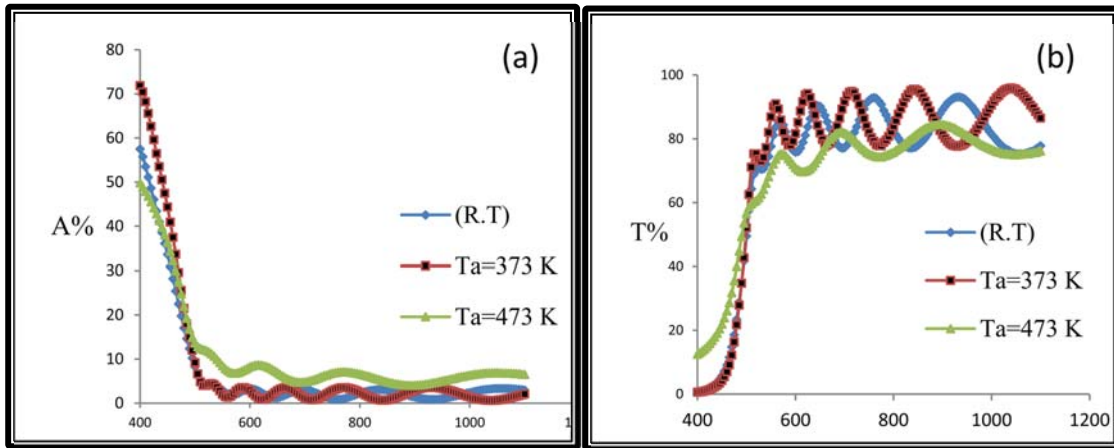
Ta (K)	2θ (ASTM)	2θ bserved	d (Å°) (ASTM)	d (Å°)	(hkl)	a (Å°) (ASTM)	a (Å°)
R.T	27.223	27.285	3.273	3.265	(111)	5.667	5.655
(373)	27.223	27.037	3.273	3.295	(111)	5.667	5.707
(473)	27.223	27.331	3.273	3.260	(111)	5.667	5.646

جدول رقم (2) الثوابت التركيبية لاغشية الـ (ZnSe)

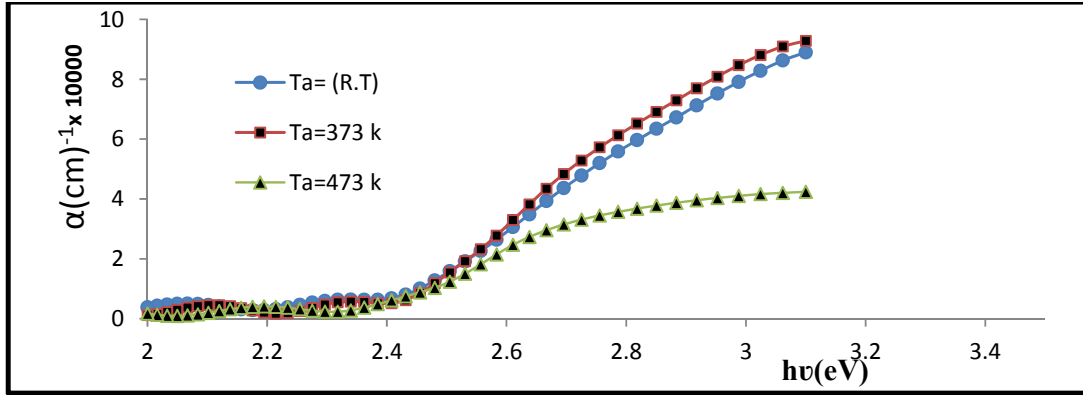
Ta(K)	(hkl)	FWHM (deg.)	G.s(nm)	$\delta * 10^{15} m^{-2}$	$N_o * 10^{15} m^{-2}$
R.T	(111)	0.260	32.8	0.9	15.56
(373)	(111)	0.286	29.8	1.12	20.70
(473)	(111)	0.273	31.19	1.02	18.11



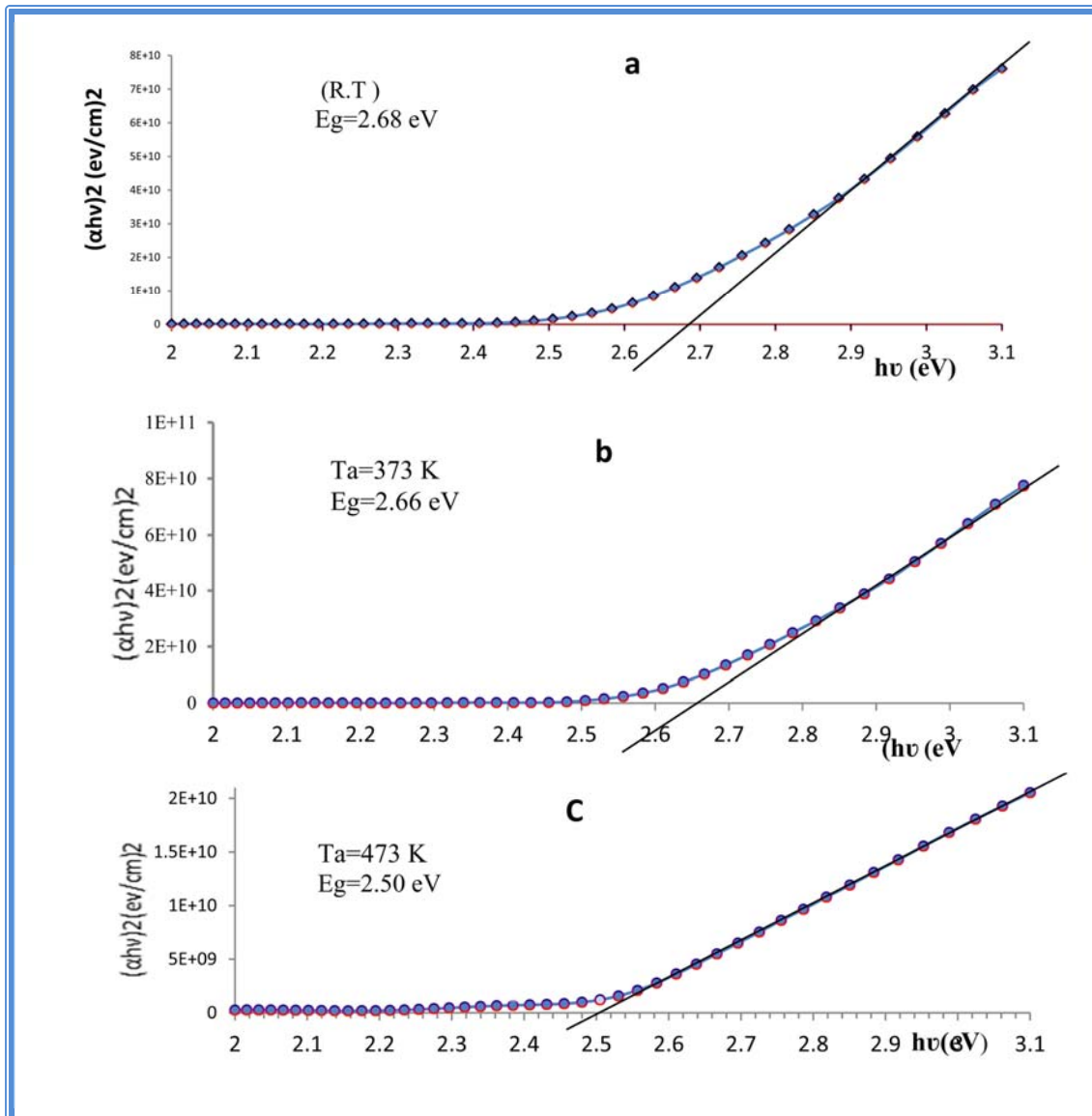
شكل رقم (1): رحيود الاشعة السينية لاغشية ZnSe الرقيقة قبل التلدين وبعده (a) R.T (b) Ta=373 K (c) Ta=473 K



شكل رقم (2): الامتصاصية والنفاذية كدالة للطول الموجي
(a) طيف الامتصاصية لاغشية ZnSe الرقيقة لدرجات حرارة تلدين مختلفة
(b) طيف النفاذية لاغشية ZnSe الرقيقة لدرجات حرارة تلدين مختلفة



شكل رقم (3) : معامل الامتصاص (α) دالة لطاقة الفوتون (hv) قبل التلدين وبعده



شكل رقم (4): تغير $(\alpha hv)^2$ مع طاقة الفوتون (hv) لاغشية ZnSe (a) R.T (b) Ta=373 K . (c) Ta=473



Studying the Effect of Annealing Temperature on Structural and Optical Properties of ZnSe Thin Films

Allia A. Shehab
Iman H. Kudayer
Fadhil B. Muebed

Dept. of Physics/ College of Education For Pure Science (Ibn Al-Hatham)/
University of Baghdad

Received in :3June 2014 Accepted in:8 September 2014

Abstract

The effect of thermal annealing on some structural and optical properties of ZnSe thin films was studied which prepared by thermal evaporation method with (550 ± 20) nm thickness and annealing at $(373, 473)$ K for (2h), By using X-ray diffraction technique structural properties studied and showed that the films are crystalline nature and have (cubic structure) .From the observed results after heating treatment, We found that the annealing to perform decreases in grain size and increases in dislocation and observed the optical properties increase in absorption and decrease in transmission. From absorption spectra optical energy gap calculated about $(2.66, 2.68)$ eV which decreases value after heating treatment.

Keywords: ZnSe thin films ,Annealing, structural properties, optical properties.