

دراسة تأثير التلدين الحراري على بعض الخواص البصرية لغشاء ZnSe

رحمان إسماعيل مهدي

قسم علوم الفيزياء ، كلية العلوم ، جامعة تكريت ، تكريت ، العراق

(تاريخ الاستلام: ١٠ / ١٠ / ٢٠٠٩ ---- تاريخ القبول: ١٧ / ٥ / ٢٠١٠)

الملخص

تم دراسة تأثير التلدين الحراري على الخواص البصرية لغشاء ZnSe المحضرة بطريقة التبخير الحراري بسمك (1μm)، حيث تم التلدين بدرجات حرارة 350,250°C ولمدة 15 دقيقة بجو مفرغ ، ومن خلال ملاحظة نتائج الخواص البصرية بعد اجراء المعاملة الحرارية للغشاء وجد ان عملية التلدين ادت الى نقصان امتصاصية الغشاء وزيادة النفاذية ، وكذلك أدت الى نقصان معامل الامتصاص وزيادة في فجوة الطاقة البصرية ويعزى ذلك الى ان التلدين أدى الى تقليل المستويات الموضعية وبالتالي تقليل العيوب البلورية في الغشاء وهذا بدوره يؤثر على الخواص البصرية لغشاء ZnSe.

المقدمة:-

١٠٠، حيث درست العلاقة بين معامل الامتصاص وطاقة الفوتون قبل وبعد عملية التلدين للغشاء وكذلك درست الانعكاسية والثوابت البصرية (معامل الانكسار (n)، معامل الخمود (k) وثابت العزل الكهربائي)، حيث وجدت ان فجوة الطاقة للغشاء تزداد بعد اجراء عملية التلدين ونفس الشيء يحصل لبقيّة الثوابت البصرية الاخرى. كما قام الباحث [14] Zulfiqar Ali بتصنيع ودراسة الخواص التركيبية البصرية والكهربائية لغشاء ZnSe حيث قام بتشويب الغشاء مرة بال نحاس (Cu) ومرة اخرى بالفضة (Ag) حيث لاحظ حدوث نقصان في المقاومة الكهربائية لهذه الأغشية بعد تشويبه كما لاحظ حدوث تغير في كل من الخواص البصرية والتركيبية حيث تراوحت قيمة فجوة الطاقة بين 2.38-2.66 eV أما معامل الانكسار فتراوح بين 2.43-

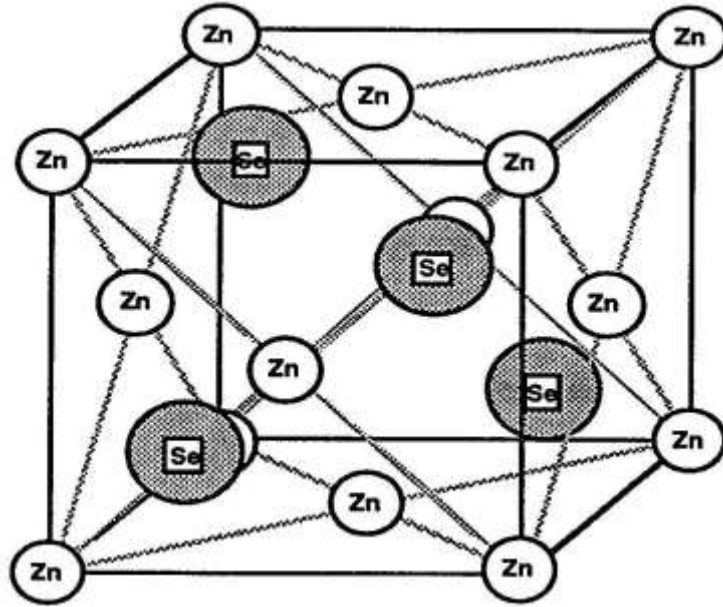
يستخدم مصطلح الغشاء الرقيق لوصف طبقة أو عدة طبقات من ذرات مادة لا يتجاوز سمكها ما يكرونا واحدا أو عدة نانومتترات ونظراً لأن طبقة الغشاء رقيقة فأنها ترسب على مواد مختلفة تعرف بقواعد الأساس مثل الزجاج والسليكون والمعادن [1,2]. تعتبر تقنية الأغشية الرقيقة واحدة من أهم التقنيات التي ساهمت في تطور دراسة أشباه الموصلات و أعطت فكرة واضحة عن العديد من خواصها ونظراً لخواص الأغشية الرقيقة المميزة وأهميتها الكبيرة ، فقد تعددت استخداماتها وتطبيقاتها العملية والصناعية في مجالات متعددة من الفيزياء ، الإلكترونيات ، والكيمياء ، وهناك مجالات أخرى متوقعة في المستقبل .يعتبر غشاء سلاتيد الخارصين (ZnSe) من اشباه الموصلات والذي ينتمي الى المجموعة (II-VI) من الجدول الدوري ، والذي يمتلك فجوة طاقة مقدارها ٢,٧ eV في درجة حرارة الغرفة [3,4] والتي تجعله ملائم جداً للعديد من التطبيقات وخصوصاً في مجال البصريات الالكترونية (Optoelectronic) في المنطقة الخضراء والزرقاء من الطيف المرئي مثل صناعة الدايودات الباعثة للضوء (LED)، ليزر اشباه الموصلات (Semiconductor Lasers) ، الترانزستورات الرقيقة (Thin film transistors)، صناعة الكواشف (Detectors) وفي صناعة الخلايا الشمسية (Solar cell) [5-8]. وبسبب كون غشاء ZnSe مادة منفذة للضوء (Transparent) فإنه يستخدم في صناعة العناصر البصرية مثل (النوافذ، العدسات، المرايا والمواشير وغيرها) [9,10] ، كما يستخدم غشاء ZnSe كنافذة للأشعة تحت الحمراء (IR Optical window) [11]. ولأهمية غشاء ZnSe وتطبيقاته الواسعة فقد كان الغشاء محط اهتمام الكثير من الباحثين وقامو بدراسة خواصه وهنا سوف نذكر بعض الدراسات التي قام بها الباحثون في هذا المجال، حيث قام الباحث [12] Salwan Al-Ani بدراسة بعض الخواص البصرية لغشاء ZnSe في درجة حرارة تراوحت بين 300-540) °C حيث وجد ان فجوة الطاقة لهذا الغشاء هي ٢,٧ eV كما قامت الباحثة خالدة [13] بدراسة الخواص التركيبية والبصرية لغشاء ZnSe بأسماء مختلفة تراوحت بين 2000-8000Å) على قواعد من الزجاج وبدرجة حرارة أساس ٢٠٠ °C

كما قام الباحث [15] F.I. Ezema بدراسة تأثير التلدين الحراري على كل من فجوة الطاقة والخواص البصرية لغشاء ZnSe بدرجة حرارة ٤٧٣K ولمدة ساعة واحدة حيث لاحظ بحدوث زيادة في فجوة الطاقة بمقدار 0.15 eV بعد اجراء عملية التلدين. وقام الباحث K.R. Murali et.al. [16] بدراسة الخواص الكهربائية، التركيبية والبصرية لغشاء ZnSe حيث تم ترسيب الغشاء بدرجات حرارية مختلفة تراوحت من 30-85 °C ، اظهرت فحوصات حيود الاشعة السينية (XRD) بأن فجوة الطاقة للغشاء كانت تتراوح بين 2.64-2.68) eV . كما قام الباحث N.J. Suthan [17] بدراسة تأثير درجة حرارة القاعدة على الخواص البصرية والتركيبية لغشاء ZnSe حيث تم تحضير الغشاء بدرجات حرارة مختلفة تراوحت بين (100-300°C) حيث لاحظ حدوث زيادة في الحجم الحبيبي للغشاء بزيادة درجة حرارة القاعدة اما فجوة الطاقة فقد وجد أنها نقل بزيادة درجة حرارة القاعدة.

الجانب النظري:-

كما ذكرنا سابقاً ان مركب سلتينيد الخارصين (ZnSe) يعتبر من المركبات شبه الموصلة التي تعود الى مركبات المجموعة (II-VI) من الجدول الدوري. وتتألف مركبات هذه المجموعة من اتحاد عنصرين من زمر الجدول الدوري احدهما من الزمرة الثانية وتضم

١- التركيب البلوري أما أن يكون من النوع الرباعي (Zinc blend) أو من النوع السداسي (Hexagonal Wurtzite) وفي كلا التركيبين تكون كل ذرة عنصر واقعة في مركز رباعي السطوح وتكون محاطة بذرات العنصر الآخر. وكما موضحة في الشكل (1) والذي يوضح التركيب البلوري لـ ZnSe.



شكل (1): التركيب البلوري لمادة ZnSe [20].

ظروف التحضير فضلاً عن امتصاصية المادة ونفاذيتها وانعكاساتها للأشعة الساقطة. ومن خلال البحوث المستمرة عن الخواص لأشباه الموصلات لوحظ أنها تعتمد على فجوة الطاقة البصرية المتنوعة وعلى حافتي حزمة التكافؤ والتوصيل باعتبارها من الثوابت البصرية المهمة في فيزياء أشباه الموصلات لذا فإن لأشباه الموصلات أهمية كبيرة في العلوم التطبيقية [٢١].

الجانب العملي:-

يتضمن هذا الجانب الخطوات العملية للأغشية التي تم تحضيرها والقياسات العملية للخواص البصرية المدروسة وهي:-

أولاً: عملية تحضير أغشية ZnSe

حضرت الأغشية الرقيقة للمركب ZnSe النقي بطريقة التبخير الحراري بالفراغ بواسطة وحدة التبخير (Edwards 306) باستخدام حويض واحد من مادة التانتاليوم (Tantalum). وقد تم ترسيب جميع الأغشية في حيز ذي فراغ عالي بحدود (10^{-6} mbar) على أساس ذي درجة حرارة مساوية لدرجة حرارة المختبر بسمك ($1\mu\text{m}$). حيث تم تقدير السمك باستخدام الطريقة الوزنية وهي من الطرائق التقريبية والمستخدم في تقدير وزن المواد اللازم تبخيرها، ولكي يتم تقدير السمك المطلوب للغشاء قبل ترسيبه، توزن المادة بواسطة الميزان الكهربائي الحساس من نوع (Mettler-HK-160) والذي يمتلك حساسية (10^{-4}gm)، وإذا وصفنا كتلة الغشاء (m) مساوية لوزن

العناصر [Zn, Cd, Hg, Be, Mg] والآخر من الزمرة السادسة وتمثل العناصر [O, S, Se, Te] ومنها على سبيل المثال [CdTe, ZnS, ZnSe, CdSe] وتمتاز مركبات المجموعة (II-VI) بجملة من الميزات منها [18,19,20]:

- ٢- الأصرة التي تربط الذرات هي أصرة تساهمية.
- ٣- لها نقاط أنصهار عالية نسبياً وضغط بخار واطئ.
- ٤- تمتلك فجوة طاقة كبيرة ومباشرة.

جدول (1): يوضح بعض خصائص مركب ZnSe

Semiconductor type	II-VI
Chemical formula	ZnSe
Color	Yellow
Energy gap at room temperature (eV)	2.7
Melting Temperature (C°)	1520
Lattice Constant (Å)	5.6693
Refraction index	2.4
Thermal conductivity (Wt/cm ³ C°)	0.18
Molecular weight (g/mole)	144.3
Density (g/cm ³)	5.42
Mobility 300K (cm ² V ⁻¹ S ⁻¹)	530
Transition range (μm)	0.5-20
Absorption Coefficient (cm ⁻¹)	0.005

تتميز مادة ZnSe بأنها لا تذوب في الماء أو المذيبات العضوية ويمكن إذابتها في الحوامض مثل HNO_3

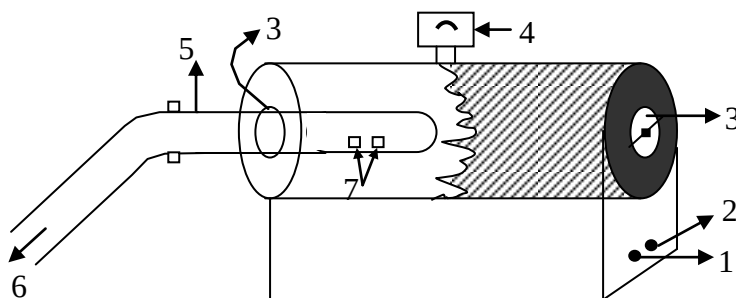
يعد معامل الامتصاص والنفاذية والانعكاسية ومعامل الانكسار من الثوابت البصرية، وهي من الخواص البصرية للأغشية الرقيقة، وتعتمد على نوع مادة الغشاء وتركيبه البلوري وسمك الغشاء

وبهذه الطريقة يمكن الحصول على أغشية سمكها بحدود (1 μm) تقريباً.

ثانياً: عملية التلدين (المعاملة الحرارية)

يقصد بعملية التلدين أو المعاملة الحرارية هي تعريض النموذج أو الغشاء الرقيق إلى درجة حرارة معينة ولمدة زمنية محددة. وتجري عادة إما بالفراغ أو بوجود غاز معين أو بالهواء وحسب الحاجة. إن عملية التلدين قد تساعد على التقليل من العيوب التركيبية، إذ تعطي طاقة حركية لذرات المادة ومن ثم فإنها قد تسبب حالتين الأولى تكوين أو إزالة مستويات موضعية داخل فجوة الطاقة يؤدي إلى تقليل أو زيادة مقاومة الغشاء والثاني تعيد ترتيب ذراتها ضمن التركيب البلوري [13].

تمت عملية التلدين باستخدام فرن حراري لمدة (15) دقيقة للأغشية المستخدمة وكما موضح في الشكل (٢)، وتم التلدين بوجود تفريغ مستمر من الهواء. يستخدم التلدين لأن بعض الايونات المزروعة تكون غير مستقرة في مواقع ابدالية، ولتنشيط الايونات المزروعة واستعادة الحركية ومعالم المادة الأخرى فإنه يجب ان يتم تلدين شبه الموصل عند مزدوج ملائم من الزمن ودرجة الحرارة وقد تمت عملية التلدين في بدرجتي (350,250°C)



شكل (2) : يوضح جهاز التلدين للعينات المستخدمة

- (1) قابض التشغيل
- (2) منظم درجة الحرارة
- (3) بوابة الفرن الامامية والفتحة الخلفية للفرن
- (4) محرار لقياس درجة حرارة الفرن
- (5) انبوب زجاجي
- (6) مضخة التفريغ
- (7) العينات

ثالثاً: قياس الخواص البصرية

تم قياس الامتصاصية و النفاذية (T_r) (Transmission) كدالة للطول الموجي ضمن المدى (200-1100)nm باستخدام جهاز Spectrophotometer نوع CECIL (1000 SERIES) (England-1021) وباستخدام العلاقات الآتية :-

$$Tr = \frac{I}{I_0} = (1 - R^2) \exp(-\alpha t) \dots \dots \dots (2)$$

$$\text{حيث } T_r = \frac{I}{I_0} \text{ : نفاذية الغشاء}$$

α : معامل الامتصاص

T : سمك الغشاء

R : انعكاسية الغشاء

ويستخرج معامل الامتصاص من العلاقة الآتية [23] :

أولاً: الامتصاصية والنفاذية دالة للطول الموجي (Transition) Absorption &

تغير خصائص النفاذية والامتصاصية الطيفية للأغشية المرسبة تبعاً لظروف التحضير إذ تلعب درجة حرارة التلدين بعد الترسيب دوراً مؤثراً في الخصائص النهائية أجريت قياسات الامتصاصية والنفاذية للأغشية ZnSe الرقيقة ضمن مدى الأطوال الموجية (200-1200) nm والمرسبة عند درجة حرارة الغرفة والملدنة لدرجات الحرارة المختلفة (250,350) °C وكما موضح في الشكل (3)، (4) حيث نلاحظ تأثير المعاملة الحرارية في طيف النفاذية والامتصاصية ، إذ تزداد النسبة المئوية للنفاذية بزيادة درجة حرارة التلدين على الغشاء يقابلها نقصان في قيم الامتصاصية ، حيث نلاحظ ان عملية التلدين أدت الى نقصان امتصاصية الأغشية وزيادة نفاذيتها عما كانت عليه قبل التلدين ويعزى ذلك الى أن المعاملة الحرارية أدت الى تقليل العيوب البلورية (المستويات الموضعية) وزيادة الحجم الحبيبي وهذا يؤدي الى تحسين التركيب البلوري للغشاء [13,18] .

$$\alpha = \frac{2.303}{t} A \dots\dots\dots (3)$$

حيث A : تمثل امتصاصية الغشاء وتعطى بالعلاقة الآتية :

$$A = \log \frac{1}{T_r} \dots\dots\dots (4)$$

يتم تحديد طاقة الفوتون الساقط (hv) حسب المعادلة الآتية:

$$hv(eV) = \frac{1.24}{\lambda (\mu m)} \dots\dots\dots (5)$$

حيث :

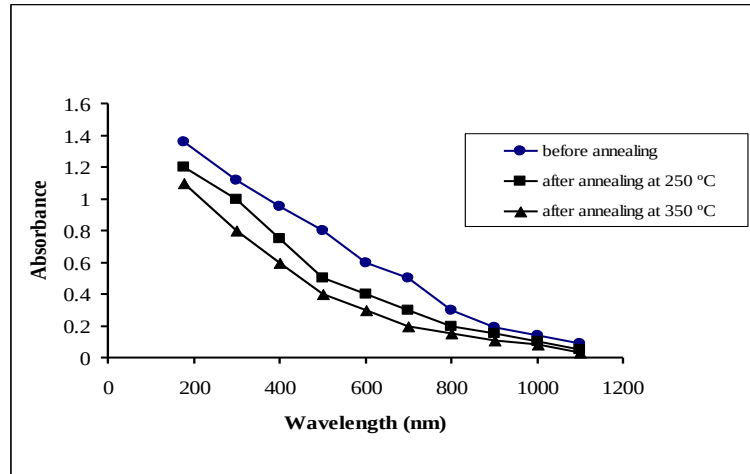
h : ثابت بلانك

v : تردد الفوتون الساقط

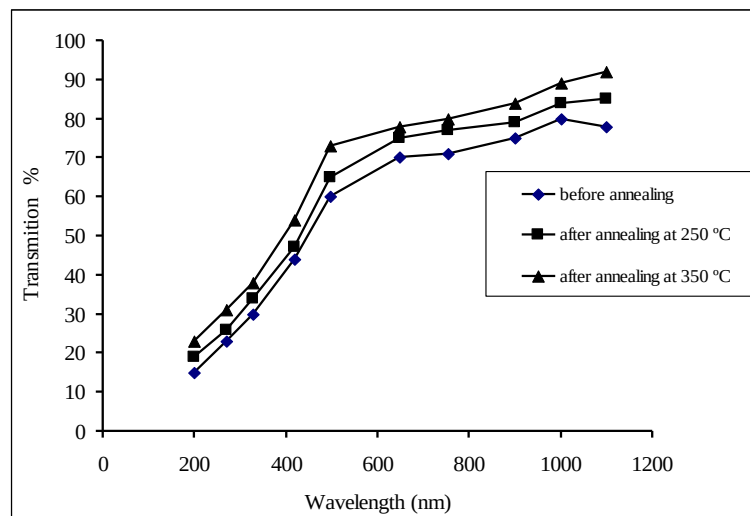
وتحسب فجوة الطاقة البصرية من رسم العلاقة بين $(\alpha hv)^2$ وطاقة

الفوتون الساقط.

النتائج والمناقشة :-



شكل (3): الامتصاصية دالة للطول الموجي لغشاء ZnSe قبل وبعد عملية التلدين.

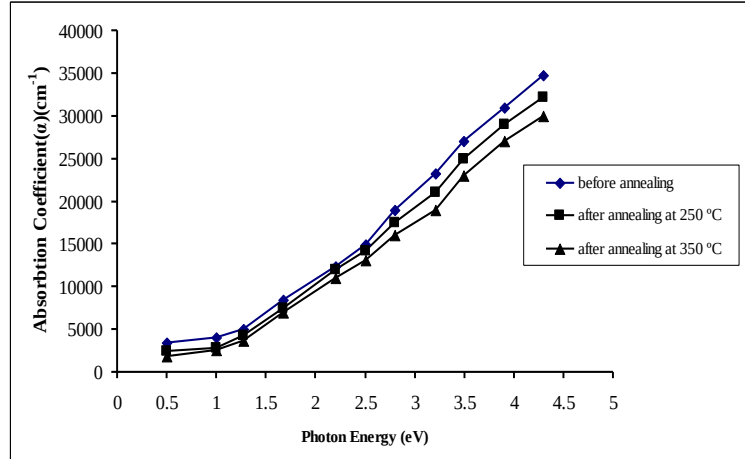


شكل (4): العلاقة بين النفاذية والطول الموجي لغشاء ZnSe قبل و بعد التلدين.

معامل الامتصاص دالة لطاقة الفوتون الساقط للاغشية المحضرة قبل وبعد عملية التلدين حيث نلاحظ حدوث نقصان في معامل الامتصاص بزيادة درجة حرارة التلدين، ويعزى ذلك لزيادة تبلور المادة التي بدورها تقلل العيوب البلورية، وكذلك تسبب تقليل المستويات الموضعية الموجودة داخل فجوة الطاقة الممنوعة التي تنتج عن وجود خلل أو عيوب في التركيب البلوري [14].

ثانياً: معامل الامتصاص (Absorption coefficient)

يُعرف معامل الامتصاصية (α) بأنه نسبة النقصان في فيض طاقة الإشعاع بالنسبة لوحدة المسافة باتجاه انتشار الموجة داخل الوسط، ويعتمد على طاقة الفوتونات الساقطة، الطول الموجي، طبيعة سطح الغشاء، فجوة الطاقة لشبه الموصل ونوع الانتقالات الإلكترونية التي تحدث بين حزم الطاقة [24,25]. تم حساب معامل الامتصاص من طيف الامتصاصية وباستخدام المعادلة (3). يوضح الشكل (٥)



شكل (٥): معامل الامتصاص دالة لطاقة الفوتون لغشاء ZnSe قبل وبعد التلدين

ويرسم العلاقة البيانية بين $(\alpha h\nu)^2$ (محور الصادات) وطاقة الفوتون ($h\nu$) لكل طول موجي ساقط (محور السينات) نلاحظ ان جزء من المنحني الناتج هو عبارة عن خط مستقيم يكون امتداده قاطعاً لمحور طاقة الفوتون عند $(\alpha h\nu)^2 = 0$ أي ان نقطة القطع تمثل فجوة الطاقة البصرية للانتقال المباشر المسموح. نلاحظ في الشكل (٦) ان فجوة الطاقة قبل التلدين كانت تقريباً بحدود ٢,٧١ eV، أما بعد اجراء عملية التلدين بدرجة حرارة {250, 350 °C} و الشكل (٧) و الشكل (٨) حيث نلاحظ حدوث زيادة في قيمة فجوة الطاقة واصبحت تقريباً ٢,٨٣ eV عند درجة حرارة 250 °C وبحدود ٢,٨٦ eV عند درجة حرارة 350 °C ويمكن تفسير هذه الزيادة إلى ان زيادة درجة حرارة التلدين يؤدي الى زيادة تبلور المادة وهذا يؤدي الى تقليل العيوب البلورية وبالتالي تقليل المستويات الموضعية الموجودة قرب حزمة التكافؤ أو قرب حزمة التوصيل مما أدى إلى زيادة فجوة الطاقة الممنوعة [15].

ثالثاً: فجوة الطاقة (Energy gap)

تم حساب فجوة الطاقة الممنوعة (E_g) للانتقال المباشر المسموح لأغشية ZnSe باستخدام المعادلة الآتية [22].

$$\alpha h\nu = B(h\nu - E_g)^r \quad \dots\dots\dots (6)$$

حيث :-

B : ثابت يعتمد على خواص حزمتي التكافؤ والتوصيل.

E_g : طاقة الفجوة الممنوعة

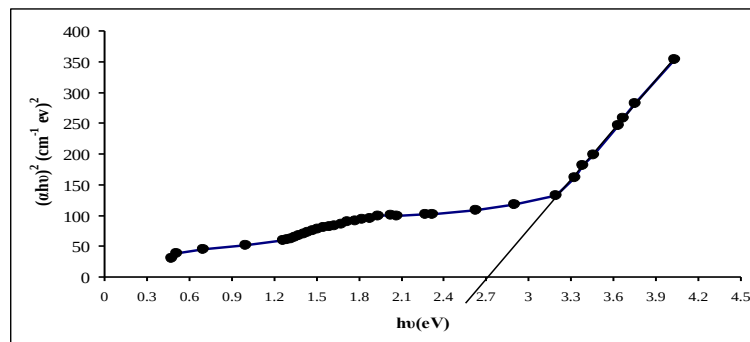
$h\nu$: طاقة الفوتون الممنوع.

α : معامل الامتصاص

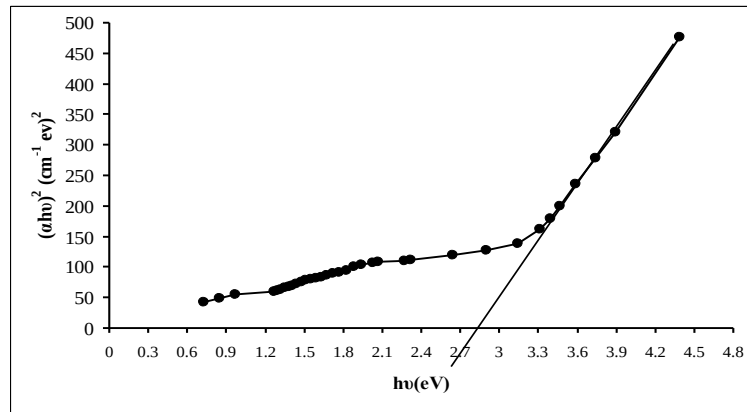
r : ثابت قيمته تعتمد على طبيعة الانتقالات ، ففي حالة الانتقال

المباشر المسموح تكون قيمة ($r = 1/2$)، وفي حالة الانتقال المباشر

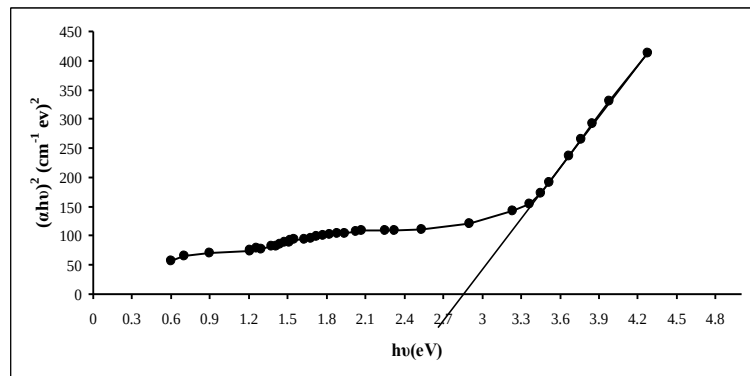
الممنوع تكون قيمته ($r = 2/3$) .



شكل (٦): فجوة الطاقة المباشرة لغشاء ZnSe قبل التلدين.



شكل (٧): فجوة الطاقة المباشرة لغشاء ZnSe بعد التلدين بدرجة حرارة ٢٥٠ °C.



شكل (٨): فجوة الطاقة المباشرة لغشاء ZnSe بعد التلدين بدرجة حرارة ٣٥٠ °C.

الاستنتاجات:-

❖ أظهرت نتائج القياسات البصرية أن معامل الامتصاص يتناقص بزيادة درجة حرارة التلدين وأيضاً بسبب زيادة فجوة الطاقة مع درجة حرارة التلدين.

❖ أظهرت نتائج قياسات فجوة الطاقة البصرية (E_g) ان الأغشية تمتلك انتقالات إلكترونية مباشرة، إذ إنها تزداد بزيادة درجة حرارة التلدين.

❖ أظهرت نتائج القياسات البصرية أن طيف النفاذية لغشاء ZnSe يتأثر بدرجة حرارة التلدين إذ تزداد نفاذية الغشاء بزيادة درجة حرارة التلدين وتقل الامتصاصية بزيادة درجة حرارة التلدين.

المصادر

10. P. K. Kalita. et al., J. Bull. Mater. Sci., V. 23, No. 4, , pp. 313, 2000.
11. Sabar D. Hutagalung and Siaw C. Loo." Zinc Selenide (ZnSe) Nanoparticles Prepared by Sol-Gel Method ", International Conference on Nanotechnology August 2 - 5, 2007, Hong Kong.
12. K.J. Salwan Al-Ani , J. Coll. Educ. for Women, Univ. of Baghdad,V.8,1997.
١٣. خالدة كاطع حسن "دراسة الخواص التركيبية والبصرية لاغشية ZnSe الرقيقة المحضرة بطريقة التبخير الحراري في الفراغ" اطروحة ماجستير، كلية التربية للبنات، جامعة بغداد، ٢٠٠٠ ..
14. Zulfiqar Ali, "Fabrication of II-VI semiconductor thin films and a study of structural, optical & electrical properties ", PhD thesis, Dep. Of physics, Quaid-i-Azam, University, Islamabad, Pakistan, 2005.

1. K. L. Chopra, "Thin film phenomena", Mc. Graw-Hill book company, New York, 1969.
2. J. M. Pawlikowski, "Thin solid film", Vol.127, pp.9-27, 1985.
3. V.P. Makhniy et.al. Ukr. J. Phys. Opt., V.10, No. 4,P.206, 2009
4. K. R. Murali. et.al , Chalcogenide Letters V. 5, No. 6, P. 111 ,2008.
5. Vipin Kumar et.al. ,J. Optoelectronic & Biomedical Materials ,V.1,No1,P.52,2009.
6. M.G.M. Choudhury et.al. J. acta physica slovac V. 54 No. 4, P. 417, 2004.
7. R. Chandramohan et al. J. New Mat. Electrochem. Systems, V.8, P. 2005.
8. Zhai et al., J. Phys. Chem. C, V. 111, No. 7,P. 2980, 2007.
9. K.Chopra and I. Kanr, "Thin film device and applications, chap.3, 1983.

21. C. J. Moore and D. E. Brodie, J. Appl. Phys, Lett, Vol.34, No.1,p.78, 1979.
٢٢. جاسم محمد عبد اللطيف "دراسة الخواص الكهربائية والبصرية لأغشية PbSe الرقيقة"، اطروحة ماجستير، جامعة بغداد، كلية التربية ابن الهيثم، ٢٠٠٤.
23. Okayama, Electronic Materials Physics laboratory, University Taushimnaka, Japan, 2001.
24. Jacques I. Ponkove , "Optical Processes in Semiconductors" Dove Publications Inc ., New York , (1975).
25. N.F. Molt and E.A Davis," Electrons Processes in Non Crystalline Materials", Clarandon Press-Oxford, (1971).
15. F. I. EZEMA et al., Turk J. Phys., V.30, pp. 157, 2006.
16. K.R.MURALI et al., Chalcogenide Letters V. 5, No. 11, pp. 277, 2008.
17. N. J. Suthan Kissinger et al., J. of the Korean Physical Society, V. 55, No. 4, pp. 1577, 2009.
١٨. نضال علي حسين "دراسة تأثير السمك ودرجات الحرارة المختلفة على الخواص الكهربائية والألكتروبصرية لأغشية ZnSe الرقيقة"، اطروحة ماجستير، جامعة بغداد، كلية العلوم للبنات، ٢٠٠٢.
19. M. Balkansls and R. F. Wallis, "Semiconductor Physics and Applications", University Press, Oxford, 2000.
20. Paul Matthew Gillespie. "Photoluminescence of nitrogen - doped zinc Selenide photo-assisted MOCVD" PhD. thesis, Rice University, USA, 1993.

Study the Effect of Heating Annealing on Some Optical Properties of ZnSe Thin Film

Rahman. I. Mahdi

Physics science department , College of science , University of Tikret , Tikret , Iraq

(Received: 1 / 10 / 2009 ---- Accepted: 17 / 5 / 2010)

Abstract:-

The effect of thermal annealing on optical properties of ZnSe thin film was studied which prepared by thermal evaporation method with (1 μ m) thickness ,where anneal was at 350,250°C temperatures for (15) minute in vacuum ,from the observed results of the optical properties after heating treatment found that the annealing to perform decreases in absorpotion of thin & increases in transmission, also it to perform decreases absorpotion coefficient and increases in optical energy gap which attribute to that the annealing lead to decreases from local stats which lead to decreases in crystalline defect for thin film and that effect on optical proprieties of ZnSe thin film.