

دراسة الخصائص الضوئية لأفلام رقيقة من CdSe

* أ.د.رياض العبدالله، **أ.د. أيمن كسيبي، *** أنجيلا عوض

ملخص البحث

تم في هذا العمل ترسيب أفلام رقيقة من سيلينيد الكاديوم بطريقة التبخير الحراري (PVD) في الخلاء تحت ضغط 10^{-5} torr على ركيزة مسخنة عند الدرجة 145°C ثم لُذنت هذه الأفلام بالهواء عند درجات حرارة ($250, 300^{\circ}\text{C}$) لمدة 1h، وتم دراسة الخصائص البنيوية والضوئية للعينات المحضرة قبل وبعد التلدين. أظهر تحليل XRD أن هذه الأفلام متعددة التبلور لها بنية سداسية من النوع hexagonal (wurtzite) باتجاه مفضل (002). بيّنت صور المجهر الإلكتروني SEM أن الأفلام متجانسة بشكل كروي تقريباً، أشارت نتائج EDX إلى أن أفلام CdSe تشكلت من العنصرين Cd و Se بنسبة: $\frac{53.83\text{Cd}}{46.17\text{Se}}$. أظهرت نتائج تحليل السبيكتروفوتوميتر أن هذه الأفلام ذات نفوذية عالية قد تصل الى ~76% في المجال تحت الأحمر القريب من أجل الأفلام المدنة عند الدرجة (300°C) بينما كانت ~55% قبل التلدين. كما حُسب المجال المحظور (الفجوة الطاقية) حيث وجد أنه يزداد بزيادة درجة حرارة التلدين ويأخذ القيم (2.32, 2.44, 2.5eV) للأفلام المحضرة عند درجات الحرارة

($145, 250, 300^{\circ}\text{C}$) (حيث 145°C درجة حرارة الترسيب) على الترتيب. أيضاً تم حساب قرينة الانكسار (n) ومعامل التخامد (k) للعينات وكان سلوكها يتفق مع

كلمات مفتاحية: أفلام رقيقة من CdSe، التبخير الحراري في الخلاء، المجال المحظور.

(* أستاذ دكتور في قسم الفيزياء - كلية العلوم - جامعة البعث - حمص - سوريا.

(** أستاذ دكتور في قسم الفيزياء - كلية العلوم - جامعة البعث - حمص - سوريا.

(*** طالبة ماجستير في قسم الفيزياء - كلية العلوم - جامعة البعث - حمص - سوريا

Study of optical properties of CdSe thin films

Riad Alabdullah*, Ayman Ksiby **,Angela Awad ***

Abstract

In this work, CdSe thin films were deposited by thermal evaporation technique PVD under a pressure of 10^{-5} torr on the hot substrate at 145 °C the deposited CdSe thin films are annealed in the air atmosphere for 1h at 250 and 300 °C. The structural and optical properties for as-deposited and annealed samples were studied. X-ray diffraction analysis indicates that the films are polycrystalline, having hexagonal (wurtzite) structure with prefer orientation (002). The SEM analysis showed the films were homogenous and have spherical shape. EDX results indicated that the prepared CdSe thin films were formed from two components Cd and Se by a ratio of $(\frac{53.83\text{Cd}}{46.17\text{Se}})$. The spectrophotometer analysis of transmittance and reflectivity showed that these films has high transmittance ~76% in IR for annealed films at (300°C) while it was ~55% for un-annealing films. The optical energy band gap was increased with increasing annealing temperature and takes value (2.32-2.44- 2.5 eV) for (145-250-300 °C) (while 145 °C the as-deposition temperature). Also The relation of the extinction coefficient (K) and the refractive index (n) with wavelength have also been calculated and its behavior was consistent with

Keywords: CdSe thin film ,thermal evaporation technique ,band gap.

*) PHD student,

*) professor of physics, Department of physics -Faculty of science- AlBaath university Homs-Syria.

**) professor of physics, Department of physics -Faculty of science- AlBaath university *

***)Master Student Department of physical -Faculty of science-Albaath university Homs-Syria Homs-Syria.

1. مقدمة

بات معروفاً لدى معظم المهتمين في تصنيع الأدوات الإلكترونية أهمية الأفلام الرقيقة (Thin films) لما لها من استخدامات واسعة ومتنوعة في العديد من التطبيقات الإلكترونية وتعد تقنية الأفلام الرقيقة واحدة من أهم التقنيات التي ساهمت في تطوير دراسة أنصاف النواقل وأعطت فكرة واضحة عن العديد من الخصائص الفيزيائية لها [1]. تعرف الأفلام الرقيقة جداً بأنها طبقات رقيقة من المادة تقدر سماكتها بالنانومتر.

حظيت أفلام سيلينيد الكاديوم CdSe نصف الناقلية المحضرة من عناصر العمودين (II-VI) في الجدول الدوري على اهتمام كبير من الباحثين في السنوات الأخيرة [2].

وذلك بسبب خصائصها الفيزيائية الفريدة من نوعها حيث أن لديها نقطة انصهار مرتفعة (1541K) وناقلية حرارية منخفضة (0.09 w/cm.K) [3]. ومجال محظور مباشر (فجوة طاقة مباشرة) تختلف قيمته باختلاف طريقة التحضير حيث تتراوح قيمته من (1.39ev) [4] إلى 3.88ev [5] كما وأن هذه الأفلام شفافة في المجال تحت الأحمر حيث أنها تتميز بمعامل نفوذية عالي يصل إلى (~70%) [6]

إن صناعة الأفلام الرقيقة من السيلينيدات هي رخيصة وسهلة التحضير بالمقارنة مع غيرها من المركبات، بما في ذلك أفلام سيلينيد الكاديوم CdSe التي أصبحت مادة جذابة للدراسة وواعدة للإستثمار في العالم الإلكتروني والإلكتروصوتي [7] حيث استخدمت في تطوير تقنيات حديثة ومتنوعة من الأجهزة منخفضة التكلفة مثل:

التنائيات الضوئية - الخلايا الشمسية - التصوير الإلكتروني - الليزر - الترانزستورات الرقيقة ذات الكفاءة العالية - الكشف عن أشعة غاما وغيرها.... [8,9,10]

لوحظ اختلاف قيمة المجال المحظور باختلاف قيمة ال PH عند تحضير هذه الأفلام بطريقة الترسيب بالحمام الكيميائي (CBD) حيث تراوحت قيم E_g ضمن المجال (1.76-2.09ev)

الموافقة لقيم ال PH التي تتراوح قيمتها بين (7-10) وسماكة الفيلم اختلفت أيضاً باختلاف قيمة ال PH [7].

ومن الجدير ذكره أن هذا التفاوت اللافت في قيمة E_g باختلاف شروط تحضير أفلام المركب CdSe يسهل التحكم في مجال استخدامها في التحويل الفوتوفولطائي (P-V) وغيرها من التطبيقات الإلكترونية حيث يمكن التحكم في مجال امتصاص هذه الأفلام لطيف الأشعة الشمسية باعتبار أنه يمكن إزاحة حد الامتصاص من المجال فوق البنفسجي $\lambda \approx 320\text{nm}$ وصولاً للطيف تحت الأحمر القريب $\lambda \approx 900\text{nm}$ مروراً بكامل الطيف المرئي، وهذا أمر بالغ الأهمية.

وسنلاحظ في دراستنا أن عرض المجال المحظور في عيناتنا بحدود $E_g \approx 2.3\text{ev}$.

2 - الهدف من البحث:

تحضير أفلام رقيقة من سيلينيد الكاديوم ودراسة أهم خصائصها الضوئية

3 - مواد وطرق البحث:

❖ **تنظيف الركائز:** استخدمنا في تجاربنا شرائح زجاجية من النوع MICROSCOPE SLIDS أبعادها (25.4×76.2mm) تتراوح سماكتها من (1 - 1.2mm) كركائز لأفلام المركب CdSe، في البداية غُسلت الشرائح بالماء والصابون ثم وضعت بالمزيج الكرومي لمدة 24h ثم بحمض الفوسفور الممدد لمدة 1h وبحمض كلور الماء الممدد لمدة 1h ثم غُسلت جيداً بالماء والصابون ووضعت بجهاز الأمواج فوق الصوتية لمدة نصف ساعة ثم غُسلت بالماء المقطر وتُركت لتجف بالهواء.

❖ **تنظيف حجرة التبخير:**

للحصول على أفلام ذات نقاوة عالية تنظف حجرة التبخير بمسحها بالكحول لإزالة جميع الشوائب العالقة بها.

❖ تحضير الأفلام: تم ترسيب الأفلام بطريقة التبخير الفيزيائي PVD بجهاز التبخير

الحراري في الخلاء، الموجود لدى هيئة الطاقة الذرية بدمشق والمصنع بالاستفادة من خدمات RD Mathis Company (وهي شركة أمريكية توفر أدوات ومصادر التبخير بمواصفات حسب الطلب) انطلاقاً من عنصره الأوليين Cd و Se حيث قمنا بعدة تجارب لخلط أوزان مختلفة من بودرة السيلينيوم مع بودرة الكاديوم وكانت نتائج التحليل العنصري EDX لهذا العينات كما يلي:

0.0375g بودرة Cd مع 0.0125g من بودرة Se كانت نسبة Cd الى Se: $\frac{61.3-Cd}{38.7-Se}$

ثم 0.0325g بودرة Cd مع 0.0175g من بودرة Se كانت نسبة Cd الى Se: $\frac{57.72-Cd}{42.28-Se}$

ولم ننجح بترسيب أفلام رقيقة من CdSe بنسبة تقترب من 1:1 إلا عندما خلطنا 0.03g من

بودرة Cd مع 0.02g من بودرة Se حيث كانت نسبة Cd الى Se: $\frac{53.83-Cd}{46.17-Se}$

وضعت البودرة في بوتقة التبخير (حيث تبعد البوتقة عن حامل الشرائح 15cm) وتم ضبط

الضغط داخل حجرة التبخير عند 10^{-5} torr ودرجة حرارة الركيزة عند $145^{\circ}C$ وذلك بضبط

الجهد عند 6V وشدة التيار عند 5.7A للحصول على هذه الدرجة (باستخدام وحدة تغذية

متغيرة الجهد والتيار 0..15VDC/0..50ADC) بينما كان الجهد المطبق على بوتقة التبخير

7V وشدة التيار 58.7A (وذلك باستخدام وحدة تغذية جهد متناوب قابل للتغيير Variable

(voltage Power Supply PWS010 0..150A-0..24V AC~

واستمرت هذه العملية حتى تمام التبخير حيث حصلنا على فيلم رقيق من CdSe سماكته

($d \approx 140nm$)

في الخطوة التالية قمنا بتلدين العينة المرسبة في الهواء عند الدرجة ($145^{\circ}C$) الى $250^{\circ}C$ و

$300^{\circ}C$ في مرمدة من النوع (Oven Dryer OD₂-L₁-F₂) ، ثم تم الكشف عن بنية

العينات باستخدام تقنية XRD و EDX وكذلك صور الماسح الإلكتروني SEM، وبعد ذلك

حصلنا على أطياف النفاذية و الإنعكاسية للأفلام المذكورة أعلاه لدراسة خصائصها الضوئية.

4 - النتائج والمناقشة:

1-4 نتائج تحليل XRD: تم استخدام تقنية انعراج الأشعة السينية لدراسة البنية البلورية

للعينات المحضرة (X-ray Diffraction) XRD

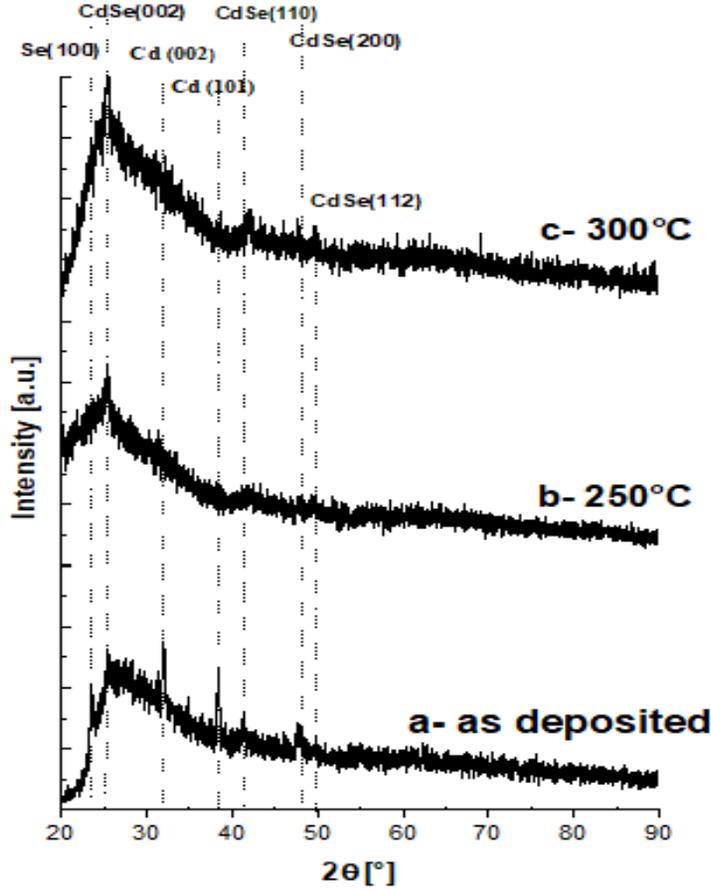
Wave length: 1.54Å - Target: Cu α - Type: Philips pw 1840

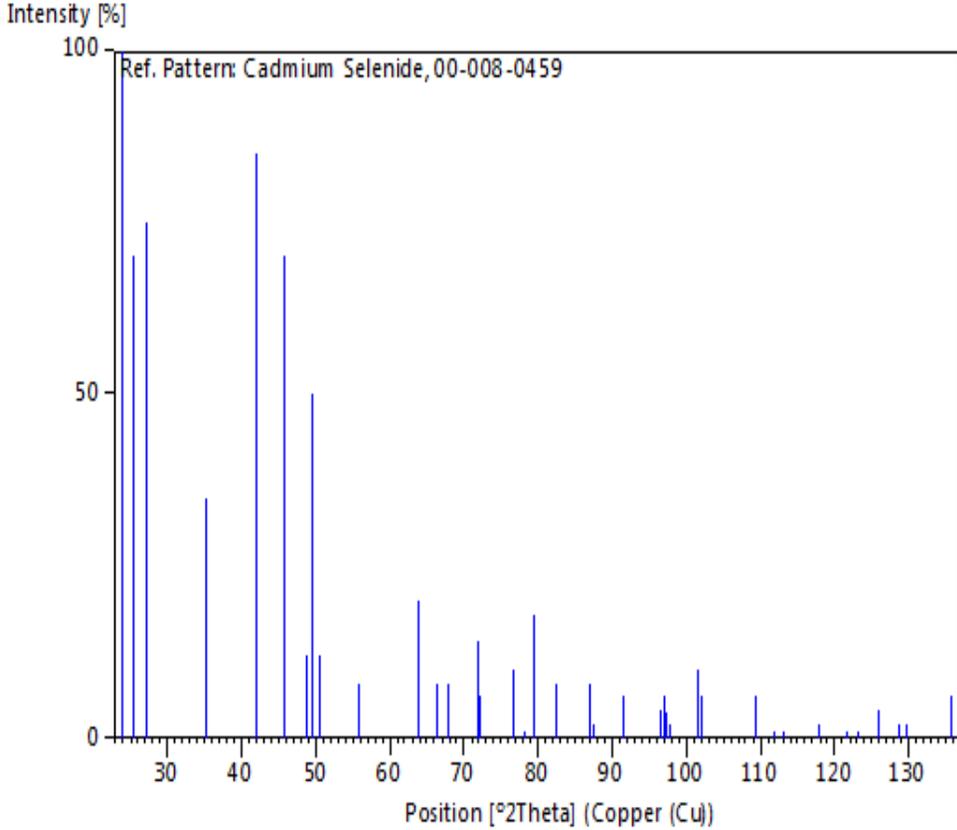
Rang (2 θ):20°- 80° -Current: 30mA - Voltage: 40kv - Speed : 5°/min

يبين الشكل (1) نتائج XRD لثلاث عينات: a - as deposited - مرسبة على ركيزة ساخنة

في الخلاء درجة حرارتها 145°C، b - ملدنة عند الدرجة 250°C لمدة 1h، c - ملدنة

عند الدرجة 300°C لمدة 1h





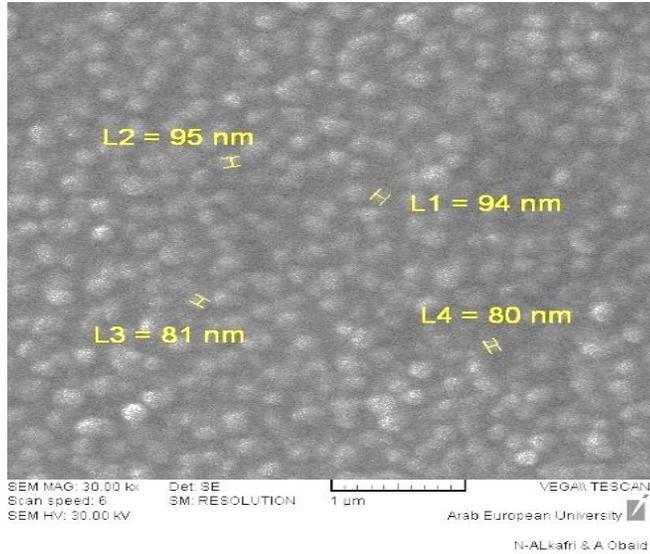
الشكل رقم 2- المخطط المرجعي لطيف XRD لأفلام CdSe ببنية سداسية من النوع hexagonal تشير نتائج XRD أن هذه الأفلام متعددة التبلور ببنية سداسية من النوع hexagonal مع وجود بقايا من Cd و Se ويتحسن التبلور بالتسخين إلى 300°C مع اختفاء لبقايا Cd و Se. يتبين من الشكل أن العينة (a) كانت تحتوي على قمم تخص الكاديوم والسيلينيوم قبل التلدين لكن بعد التلدين إلى 250°C و 300°C تلاشت هذه القمم مما يدل على زيادة معدل تفاعل السيلينيوم مع الكاديوم أثناء التسخين وتشكل المركب CdSe كما وأن أفضل تبلور كان عند الدرجة 300°C حيث يتوضح التوجه المفضل (002) الأمر الموافق للنتائج المقابلة في المرجع [6].

2-4 نتائج المجهر الالكتروني SEM : استخدم المجهر الماسح الالكتروني نموذج VIGA

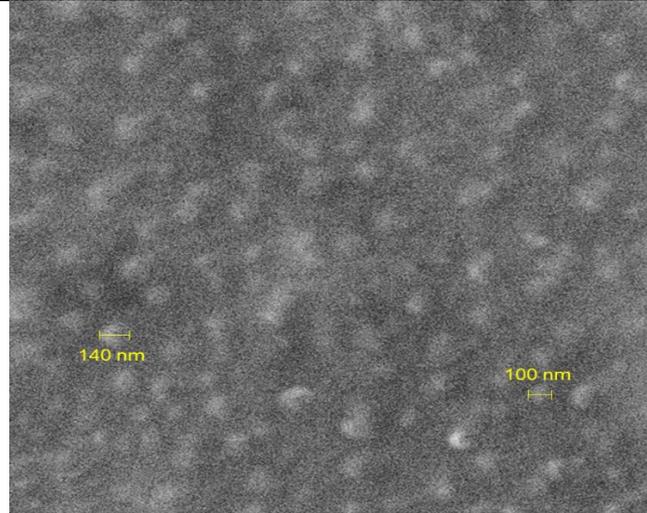
Tescan - 2 Xm (هذا الجهاز متواجد لدى هيئة الطاقة الذرية بدمشق)

يعرض الشكل (3) صور الكترو-ميكروسكوبية لعيناتنا: a - مرسبة في الخلاء على ركيزة درجة حرارتها 145°C ، b - بعد التلدين عند الدرجة 250°C لمدة 1h ، c - بعد التلدين عند الدرجة 300°C لمدة 1h

(a)



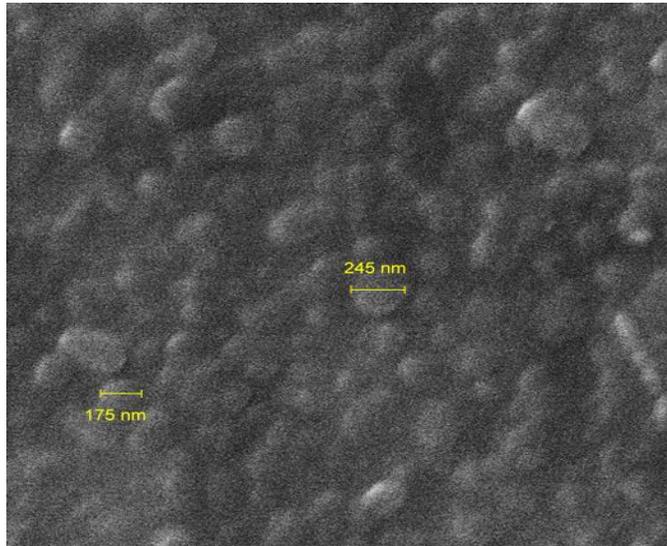
(b)



SEM MAG: 50.00 kx Det: SE
Scan speed: 7 SM: RESOLUTION 500 nm VEGA\\ TESCAN
SEM HV: 30.00 kV Arab European University

N-ALkafri & A Obaid

(c)



SEM MAG: 50.00 kx Det: SE
Scan speed: 7 SM: RESOLUTION 500 nm VEGA\\ TESCAN
SEM HV: 30.00 kV Arab European University

N-ALkafri & A Obaid

الشكل 3: تحليل SEM للأفلام المرسبة بطريقة PVD a - بدون تليدين (مرسبة على ركيزة مسخنة درجة حرارتها 145°C) b - ملدنة عند الدرجة 250°C c - ملدنة عند الدرجة 300°C

تشير هذه الصور على أن هذه الأفلام عبارة عن طبقة مكونة من حبيبات متجانسة تقريبا تميل في شكلها الى الشكل الكروي الأمر الذي يمكننا من تعيين سماكة الأفلام بتقريب جيد من حساب القيمة الوسطية لأبعاد هذه الحبيبات مباشرة من الصور الإلكترونيةميكروسكوبية يتبين من الشكل السابق أنه بزيادة درجة حرارة التلدين يزداد حجم الحبيبات حيث كانت أبعادها تتراوح بين 80 – 95 nm من أجل الأفلام المحضرة بالخلاء على ركيزة مسخنة الى 145°C ومن 100 – 145nm للأفلام المدنة عند 250°C ومن 175 – 245nm للأفلام المدنة عند 300°C وقد يعزى هذا التزايد في حجم الحبيبات الى تناقص كثافة الانخلاع والاجهاد الأمر الذي يزيد من نموها مع تزايد درجة الحرارة وذلك دليل على تحسن البنية البلورية حيث تلاشت بقايا Cd و Se وازدادت الشدة عند التوجه المفضل (002) كما هو موضح في طيف XRD للعينة المدنة عند الدرجة 300°C وهذا ما وجدناه موافقا للنتائج المدرجة في المرجع [6]

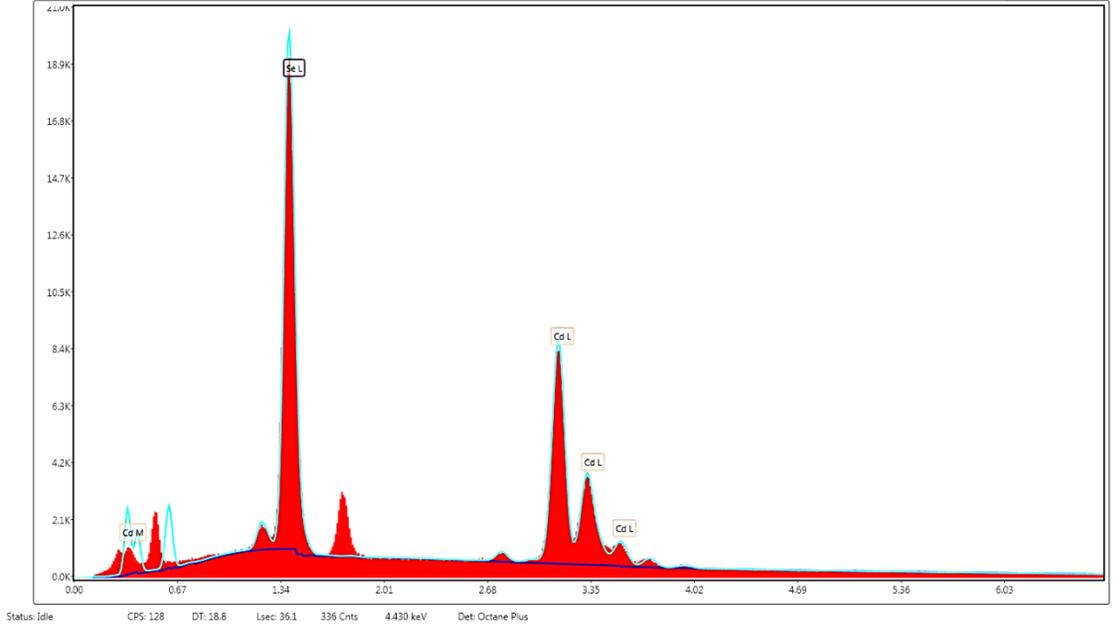
من هذه الدراسة نكون قد حددنا متوسط حجم الحبيبات للعينات المدروسة كما يلي: العينة a (t=87.5nm) العينة b (t=120nm) العينة c (t=250nm).

ومتوسط هذه الأبعاد متقارب من قيمة السماكة المعينة أثناء التحضير.

(ملاحظة: الحبيبات الظاهرة في صور SEM لا تعبر عن حجم الحبيبات البلورية وإنما هي عبارة عن تكتلات حجمية من الحبيبات البلورية التي تحسب من طيف XRD)

3-4 نتائج تحليل EDX: قمنا بدراسة التركيب الكيميائي للعينة المحضرة على ركيزة ساخنة بدرجة حرارة (145°C) باستخدام تقنية تحليل تبديد طاقة الأشعة السينية (EDX) وتسمح هذه التقنية بتحديد نسب العناصر الكيميائية التي يتألف منها المركب وهذه الوحدة مرفقة مع جهاز المجهر الإلكتروني

دراسة الخصائص الضوئية لأفلام رقيقة من CdSe



يعرض الشكل (4) نتائج تحليل EDX للعينة المحضرة على رقيقة بدرجة حرارة 145°C

Element	Weight %	Atomic %
Se L	37.59	46.17
Cd L	62.41	53.83

يتبين من الجدول أعلاه أن نسبة الكاديوم Cd كانت أكبر بقليل من نسبة السيلينيوم Se وهذا يدل على تشكل سويات مانحة داخل المجال المحظور تتوضع أسفل عصابة الناقلية، وهذا

يتوافق مع ما أوجده S. R. VISHWAKARMA وزملاءه [4]

4-4 الدراسة الضوئية:

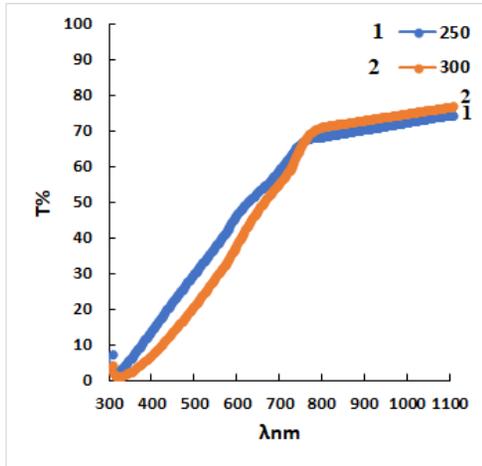
يكمن جوهر دراستنا الضوئية في تعيين معامل الامتصاص وبالتالي عرض المجال المحظور لأفلام CdSe وذلك من خلال كميات قابلة للقياس:

النفوذية الضوئية $T = \frac{I_T}{I_0}$ حيث I_T الشدة النافذة، I_0 الشدة الكلية الواردة) والانعكاسية $R = \frac{I_R}{I_0}$ حيث I_R الشدة المنعكسة ، I_0 الشدة الكلية الواردة)

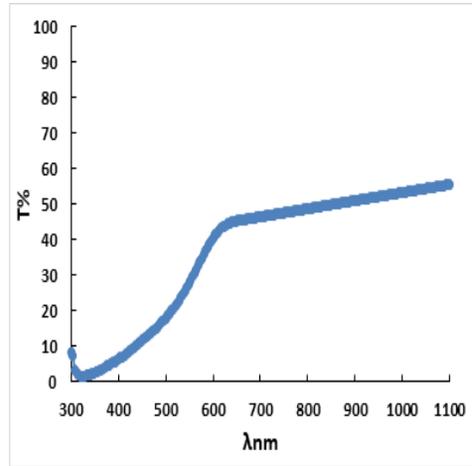
تمت دراسة النفوذية والانعكاسية في حالة الورود الناظمي بمقياس السبيكتروفوتوميتر الموجود في جامعة البعث نموذج Spectrophotometer JASCO (UV – 570) ثنائي الحزمة ويقيس في مجال الأطوال الموجية (190nm→2500nm)

1.4.4 أطيايف النفوذية: يعرض الشكل (5) أطيايف النفوذية لأفلام CdSe: a - الفيلم

المرسب في الخلاء على ركيزة زجاجية ساخنة (145°C) -b بعد تليدين الفيلم عند الدرجتين 300°C و 250°C



(b)



(a)

الشكل (5) أطيايف النفوذية لأفلام CdSe: a - الفيلم المرسب في الخلاء على ركيزة زجاجية ساخنة

-b (145°C) بعد تليدين الفيلم عند الدرجتين 1- 250°C و 2- 300°C

من أطيايف النفاذية للعينات المدروسة إن مجال امتصاص هذه العينات ينخفض بدءاً من الضوء الأحمر باتجاه الحافة الزرقاء لتشمل المجال المرئي.

بمقارنة طيف النفاذية للعيينة (a) مع طيف النفاذية للعينتين المدنتين في الشكل (4-b) نلاحظ تزايد النفاذية بعد التلدين لتصل العينة (c) الى حوالي 76% في المجال تحت الأحمر القريب. في حين كانت النفاذية في العينة (a) حوالي 55% في المجال تحت الأحمر القريب بالرغم من أن حجم حبيباتها أقل من حجم حبيبات العينات المدنة (بحسب تقييم الصور الميكروسكوبية) وتعليلنا لهذا التزايد في النفاذية للعينات المدنة كالتالي: عندما يسقط الضوء بشدة I_0 على عينة ما يحدث تناقص في الشدة النافذة وهذا يعود إلى الامتصاص والتبعثر في العينة.

في حالتنا هذه أظهرت أطيايف XRD أن العينة (a) لأفلام CdSe متعددة التبلور مع وجود بقايا من Cd و Se مغمورة في المركب CdSe الأمر الذي أدى الى نقصان الشدة الى 55% بسبب الامتصاص في المركب CdSe وبسبب التبعثر (Scattering) الذي تسببه بعض البقايا من Cd و Se. أما في الأفلام المدنة أشارت أطيايف XRD الى اختفاء بقايا Cd و Se الأمر الذي يؤدي إلى تقليل الضياع الناتج عن تبعثر الضوء بواسطة ذرات Cd وذرات Se وبالتالي ازدادت النفاذية في الشكل (4-b)

24.4. أطيايف الانعكاسية:

يعطى قانون انحفاظ الطاقة الضوئية بالعلاقة:

$$A+R+T=1 \quad (1)$$

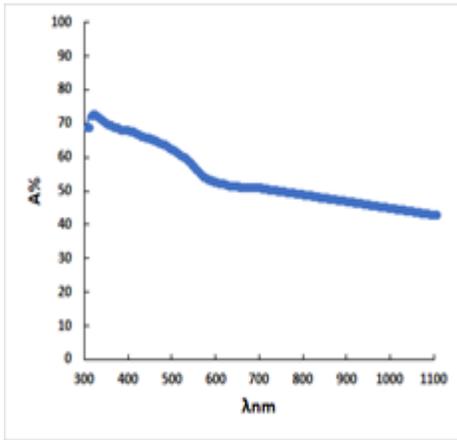
A: الامتصاصية (وهي فقد الطاقة الضوئية ضمن العينة قبل نفوذ الضوء منها)

نستدل من هذه العلاقة على سلوك طيف الامتصاص من خلال الامتصاصية

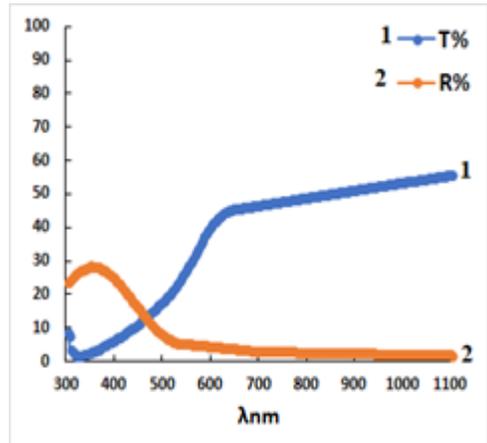
$$A = 1 - (R + T) \quad (2)$$

إن دراسة تغير المجموع (R+T) ، توضح لنا سلوك الامتصاص ومجال امتصاص الضوء في المركب CdSe . ولهذه الغاية نجري مقارنة بين العينات المحضرة:

1 - فيلم مرسب في الخلاء على ركيزة مسخنة للدرجة (145°C) والممثل بالعينه (a) التي تميزت بحسب تحليل XRD أنها تتضمن بقايا من Cd و Se ضمن المركب CdSe وأن نفاذيتها أقل من نفاذية الأفلام الملدنة بالرغم من أن حجم حبيباتها من حجم حبيبات العينات الملدنة.



(2)



(1)

الشكل (a-6): 1 - مخطط طيفا نفوذية (T) وانعكاسية (R) العينة المرسبة عند 145°C

2 - طيف امتصاصية (A) العينة المرسبة عند 145°C

لندرس تغيرات المجموع (R+T) وبالتالي A في المجالين الطيفيين: تحت الأحمر [700 – 1100nm] و λ المجال [300 – 700nm] نلاحظ في المجال تحت الأحمر القريب أن قيم (R+T) تتراوح ما بين 49% عند $\lambda = 700\text{nm}$ لتزداد الى حوالي 57% عند $\lambda = 1100\text{nm}$. وعليه فإن الجزء الضائع (A) في العينة يتناقص باتجاه الأطوال الموجية الأطول من 51% عند $\lambda = 700\text{nm}$ الى 43% عند $\lambda = 1100\text{nm}$.

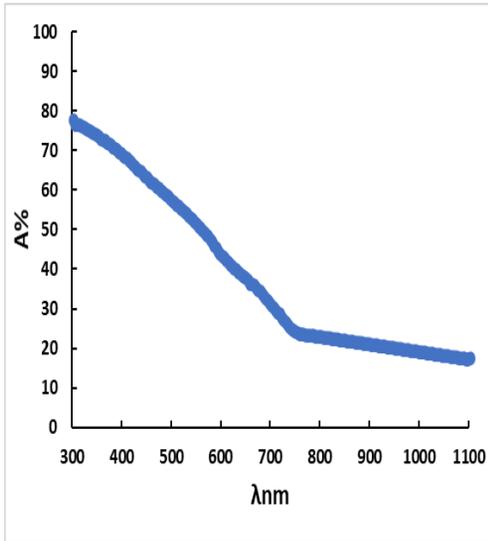
دراسة الخصائص الضوئية لأفلام رقيقة من CdSe

أما في المجال المرئي باتجاه الضوء البنفسجي نلاحظ أن (R+T) تتراوح ما بين 51% ($\lambda = 700\text{nm}$) لتصل بالتناقص الى القيمة 28% (عند $\lambda = 300\text{nm}$) وبذلك تتراوح قيم الامتصاصية في هذا المجال ما بين 49% عند $\lambda = 700\text{nm}$ متزايدة إلى 72% عند $\lambda = 300\text{nm}$.

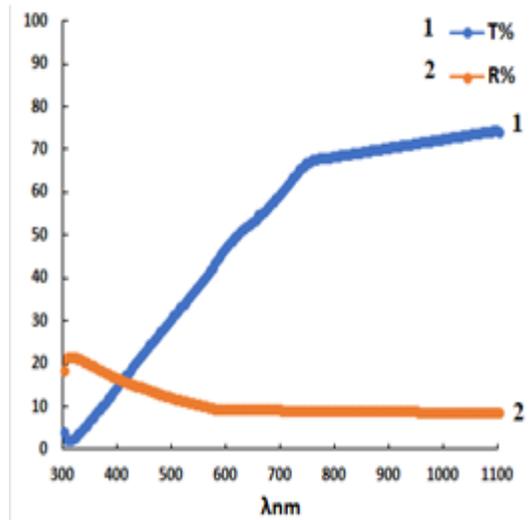
إن هذا الفقد (توهين الموجة الضوئية في الجسم الصلب) الذي قد يعود إلى عدة عوامل الامتصاص في المركب CdSe والتبعثر الناتج عن بقايا Cd و Se غير المتفاعلة.

2 - بالنسبة للعينة المدونة b (عند الدرجة 250°C لمدة 1h) يشير طيف XRD الى اضمحلال القمم الموافقة لبقايا Cd و Se أي أن العينة تتجه الى التفاعل التام وتشكل المركب CdSe.

يحصل زيادة في النفاذية بالرغم من زيادة سماكتها مقارنة مع العينة غير المدونة (a) نلاحظ من الشكل (6-b)



(2)



(1)

الشكل (6-b): 1- مخطط طيفا نفوذية (T) وانعكاسية (R) العينة المدونة عند 250°C

2 - طيف امتصاصية (A) العينة المدونة عند 250°C

في المجال تحت الأحمر القريب $[700 - 1100\text{nm}]$ ويزداد المجموع R+T من حوالي 70% (عند $\lambda=700\text{nm}$) الى 83% (عند $\lambda=1100\text{nm}$) وبالتالي تتناقص قيمة

الامتصاصية A

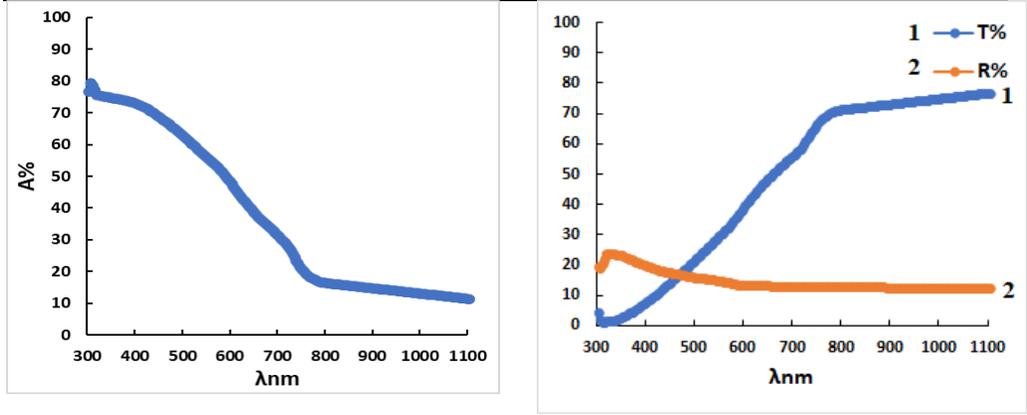
من 30% (عند $\lambda=700\text{nm}$) الى 17% (عند $\lambda=1100\text{nm}$)،

أما في المجال $[700 - 300\text{nm}]$ λ يتناقص المجموع من 70% ليصل إلى 23% (عند $\lambda=300\text{nm}$) وبذلك تزداد الامتصاصية من حوالي 30% (عند $\lambda=700\text{nm}$) إلى 77% باتجاه المجال فوق البنفسجي.

3 - أما بالنسبة للعينة الملدنة c (عند الدرجة 300°C لمدة 1h) حيث يشير طيف XRD الى اختفاء القمم الموافقة لبقايا Cd و Se تماما أي أن العنصرين Cd و Se في العينة تفاعلا بشكل تام وتشكل المركب CdSe.

تزداد النفوذية في المجال تحت الأحمر القريب $[700 - 1100\text{nm}]$ λ ويزداد المجموع R+T من حوالي 69% (عند $\lambda=700\text{nm}$) الى 89% (عند $\lambda=1100\text{nm}$) وبالتالي تصبح A صغيرة وتتناقص من 31% (عند $\lambda=700\text{nm}$) الى 11% في المجال تحت الأحمر، وبهذا تعتبر العينة شفافة ويلاحظ زيادة فعلية في النفاذية مقارنة مع العينة غير الملدنة (a) أما في المجال $[700 - 300\text{nm}]$ λ يتناقص المجموع من 69% ليصل إلى 21% (عند $\lambda=300\text{nm}$) وبذلك تزداد الامتصاصية من حوالي 31% (عند $\lambda=700\text{nm}$) إلى 79% باتجاه الحافة الزرقاء.

دراسة الخصائص الضوئية لأفلام رقيقة من CdSe



(2)

(1)

الشكل (6-c)-1: مخطط طيفاً نفوذية (T) وانعكاسية (R) العينة الملدنة عند 300°C

2 - طيف امتصاصية (A) العينة الملدنة عند 300°C

وفي الخلاصة نستنتج أنه بالرغم من كون متوسط حجم حبيبات العينة (a) غير الملدنة أقل من متوسط حجم حبيبات العينتين الملدنتين كانت نفاذيتها أقل، ونعيد السبب في ذلك إلى التبعثر المتسبب من احتوائها على بقايا من Cd و Se، بالإضافة للامتصاص بالمركب CdSe [16,17].

في حين أن التزايد في الامتصاص في العينتين الملدنتين (b, c) يعود للشكل النموذجي للامتصاص في المركب CdSe بعد إتمام التفاعل وتحسن البنية البلورية بالتخلص من بقايا Cd و Se .

نتوقع أن هذه النتيجة سترى موقعا لها في تغير قيمة الفجوة الطاقية E_g ، بالنسبة للعينتين الملدنتين (b,c) مع العينة غير الملدنة (a)

3.4.4 تعيين المجال المحظور:

تعيين المجال المحظور E_g لأفلام CdSe المرسبة على الزجاج والملدنة عند 250°C و 300°C

استخدمت القياسات الطيفية النفوذية الضوئية T الموضحة في الأشكال السابقة لحساب معامل امتصاص الفيلم CdSe من العلاقات التالية

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln\left(\frac{1}{T}\right) \quad \text{or} \quad \alpha = \frac{2.303}{d} \log\left(\frac{1}{T}\right) \quad (3)$$

حيث $d=140\text{nm}$ سماكة الفيلم، وذلك انطلاقاً من قانون لامبرت المعرف بالعلاقة:

$$I_t = Ie^{-\alpha d} \quad (4)$$

حيث I شدة الضوء الساقط على العينة، I_t شدة الضوء النافذ منها ويمثل المقدار $\log\left(\frac{1}{T}\right)D$ ما يسمى بالكثافة الضوئية

إن عرض المجال المحظور لنصف الناقل CdSe ذو البنية السداسية من النوع hexagonal ينتج عن الانتقالات المسموحة المباشرة ويتم حساب E_g من العلاقة التالية: [11]

$$\alpha h\nu = B(h\nu - E_g)^{1/2} \quad (5)$$

حيث ν تردد الضوء الساقط، h ثابت بلانك، B ثابت

ثم أجرينا الحسابات اللازمة لرسم العلاقة البيانية ل $(\alpha h\nu)^2$ كتابع ل $h\nu$ من ثم عينا عرض المجال المحظور الموافق للانتقالات المباشرة بنتيجة امتصاص الضوء وذلك من تقاطع الجزء الخطي لمنحنيات الامتصاص $(\alpha h\nu)^2$ مع محور الطاقة $h\nu$

يعرض الشكل (7) المنحنيات البيانية لتغيرات $(\alpha h\nu)^2$ بدلالة $h\nu$ وقيم المجال المحظور E_g :
 a - الفيلم المرسب في الخلاء على ركيزة زجاجية ساخنة (145°C) - b بعد تلدين العينة a
 عند الدرجة 250°C - c بعد تلدين العينة a عند الدرجة 300°C لمدة 1h



2.8 3 3.2 3.4

الشكل 7 : المنحنيات البيانية لتغيرات $(\alpha h\nu)^2$ بدلالة $h\nu$ وقيم المجال المحظور Eg: a - الفيلم المرسب في الخلاء على ركيزة زجاجية ساخنة (145°C) b - بعد تليدين العينة a عند الدرجة 250°C c - بعد تليدين العينة a عند الدرجة 300°C

نلاحظ من الشكل (7) أن المجال المحظور يأخذ القيم التالية 2.32eV - 2.44 - 2.5 وذلك للأفلام المحضرة على ركائز زجاجية ساخنة عند الدرجة (145°C) والمعدنة عند 250°C و 300°C على الترتيب

ويعزى هذا التزايد في قيمة المجال المحظور الى أن وجود بقايا Se و Cd للعينة المحضرة عند الدرجة 145°C يؤدي الى تشكيل سويات مسموحة داخل المجال المحظور وبما أن تحليل EDX أظهر أن نسبة Cd كانت أكبر من نسبة Se فالسويات المتشكلة هي عبارة عن سويات مانحة تتوضع أسفل عصابة الناقلية تسهل انتقال الالكترونات من عصابة التكافؤ إلى هذه السويات عند امتصاص الضوء $h\nu \geq E_g = 2.32\text{eV}$ ، عند تليدين العينات تبدأ هذه السويات بالاضمحلال لتختفي تماماً عند الدرجة 300°C وذلك نتيجة زيادة معدل تفاعل Se مع Cd كما هو موضح في مخطط طيف XRD مما يؤدي الى زيادة عرض المجال المحظور مقارنة مع العينة a .

4.4.4 تحديد قرينة الانكسار ومعامل التخماد:

قرينة الانكسار: تعطى قرينة الانكسار العقدية بالعلاقة:

$$\tilde{n} = n(\lambda) + ik(\lambda) \quad (6)$$

حيث يمثل الجزء الحقيقي (n) قرينة الانكسار والجزء التخيلي (k) معامل التخماد (معامل التخماد هو مقدار طاقة الامتصاص في الوسط)

تعطى علاقة الانعكاسية (R) لنصف الناقل بحالة الورود الناظمي:

$$R = \frac{(n - 1)^2 + K^2}{(n + 1)^2 + K^2} \quad (7)$$

ونفيد هنا بأن هذه العلاقة قد تم اشتقاقها بالاتفاق مع شرط مهم وهو أن يكون الانعكاس على الوجه الداخلي للفيلم مهملاً. ومن هذه الناحية نجد أن عيناتنا رقيقة ولا يوجد فيها انعكاسات متعددة داخلية كما هو واضح من أطيف R و T لذا فإن الانعكاسية على السطح الداخلي للأفلام تكون مهملة.

بحل هذه المعادلة نتوصل الى علاقة قرينة الانكسار بالشكل التالي:

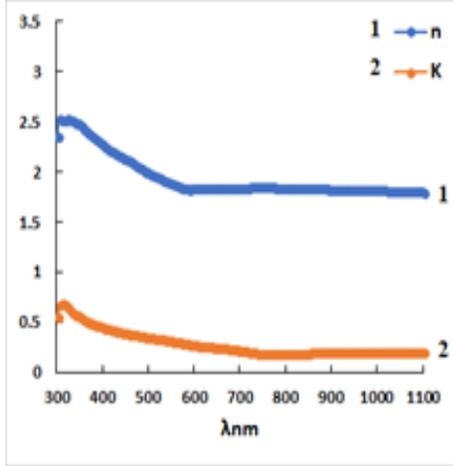
$$n = \left(\frac{1 + R}{1 - R} \right) + \sqrt{\frac{4R}{(1 - R)^2} - K^2} \quad (8)$$

وإننا بحسب رؤيتنا للمنطق النظري لاشتقاق هذه العلاقة نرى أنها قابلة للتطبيق على عيناتنا ونتوقع أن تعطي قيماً ل n صحيحة بتقريب جيد

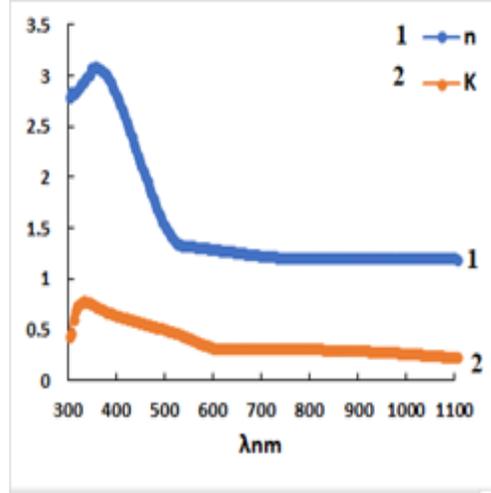
حيث:

$$K = \frac{\alpha\lambda}{4\pi} \quad (9)$$

يعرض الشكل (8) أطيف (1 - قرينة الانكسار 2 - معامل التخامد) للعينات المحضرة : a - الفيلم المرسب في الخلاء على ركيزة زجاجية ساخنة (145°C) b - بعد تليدين العينة a عند الدرجة 300°C c - بعد تليدين العينة a عند الدرجة 250°C

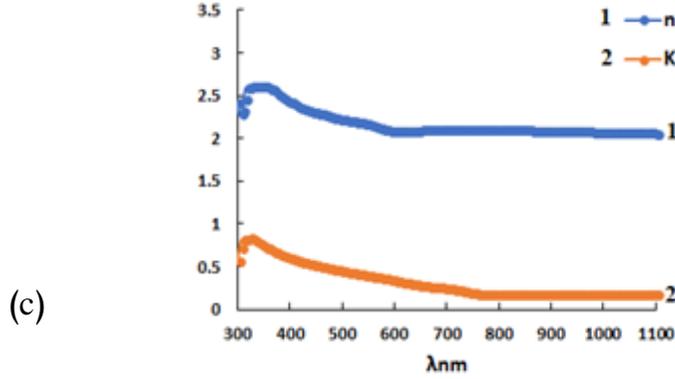


(b)



(a)

دراسة الخصائص الضوئية لأفلام رقيقة من CdSe



الشكل (8): مخطط أطراف قرينة الانكسار ومعامل التخماد للعينات : a - العينة المرسبة على ركيزة مسخنة درجة حرارتها 145°C b - ملدنة عند الدرجة 250°C c - ملدنة عند الدرجة 300°C

إن سلوك كل من n و k للعينتين b و c الملدنتين متماثل إلى حد كبير ومختلف قليلاً بالقيمة المطلقة مقارنة مع العينة (a) لاحتوائها على بقايا من Cd و Se. نلاحظ من b و c نتيجة التلدين تحسن التبلور نتيجة إتمام التفاعل وتشكل المركب CdSe واقتراب قيم وسلوك كل من n و k لهذه العينات من سلوك n و k للمركب CdSe(bulk) كما يشير المخطط المرجعي لهذا المركب [12].

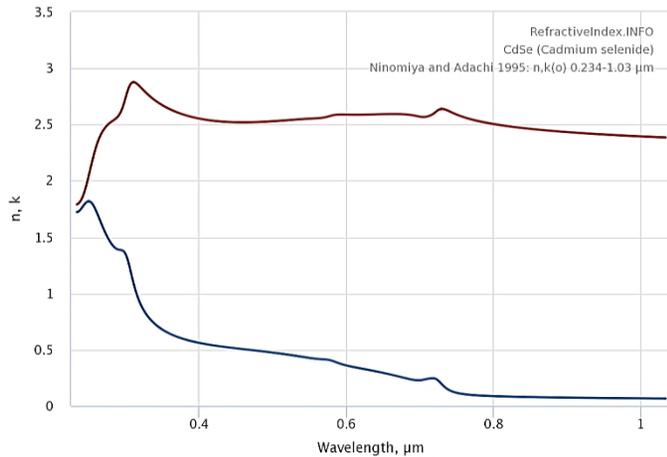
Refractive index

$$n = 2.5876$$

Extinction coefficient

$$k = 0.38340$$

(حيث $\lambda=578\text{nm}$)



الشكل (9): المخطط المرجعي لقرينة الانكسار ومعامل التخماد للمركب CdSe(bulk)

نلاحظ من الشكل (8) أن قرينة الانكسار ومعامل التخامد يسلكان سلوك شاذ في المجال فوق البنفسجي حيث تتزايد القيم مع زيادة طول الموجة ومن ثم تعود للتناقص في المجال المرئي مع تزايد الأطوال الموجية، الأمر الذي يتوافق مع حادثتي التبدد (التبدد الشاذ بالقرب من مجال الامتصاص والتبدد النظامي في مجال شفافية العينة). وتعطى قيم قرينة الانكسار ومعامل التخامد للعينات المحضرة في المجال تحت الأحمر القريب وفق الجدول التالي:

	n(700nm)	n(1100nm)	k(700nm)	k(1100nm)
as-deposited	1.265	1.173337	0.3047	0.219122
250°C	1.827727	1.782698	0.202416	0.187576
300°C	2.089054	2.043133	0.199116	0.16638

نلاحظ من الجدول أن قرينة الانكسار تتزايد ومعامل التخامد يتناقص مع زيادة درجة الحرارة ويعزى السبب في ذلك إلى زيادة حجم الحبيبات مع زيادة درجة الحرارة كما هو موضح في (الشكل (2) صور SEM) وتناقص مراكز الامتصاص حيث يوضح مخطط طيف XRD وجود قمم تعود للكاديوم والسيلينيوم قبل التلدين ومع زيادة درجة الحرارة تختفي هذه القمم مما يدل على حدوث التفاعل التام بين Cd و Se ويؤدي ذلك الى تناقص طاقة الامتصاص لذلك تتناقص قيم معامل التخامد وزيادة حجم الحبيبات تؤدي الى زيادة قرينة الانكسار وهذه النتيجة تتوافق مع ما ذكر في المرجع [13]

5.4.4 تابع العزل الكهربائي:

يعطى تابع العزل الكهربائي العقدي بالعلاقة:

$$\tilde{\epsilon} = \epsilon_1 + i\epsilon_2 = (n + ik)^2 = (n^2 - k^2) + i2nk \quad (10)$$

وبفصل الجزأين الحقيقي والتخيلي لثابت العزل الكهربائي نحصل على العلاقتين التاليتين:

[14,15]

الجزء الحقيقي:

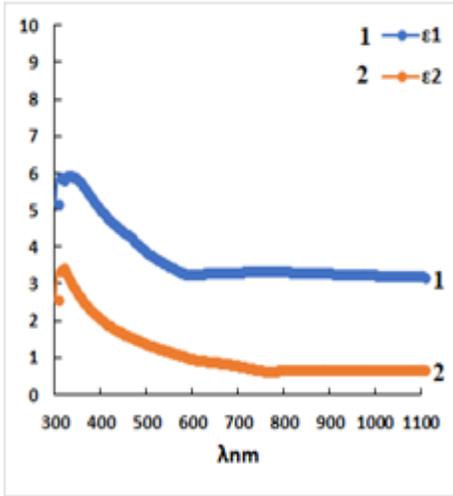
$$\varepsilon_1 = n^2 - k^2 \quad (11)$$

الجزء التخيلي:

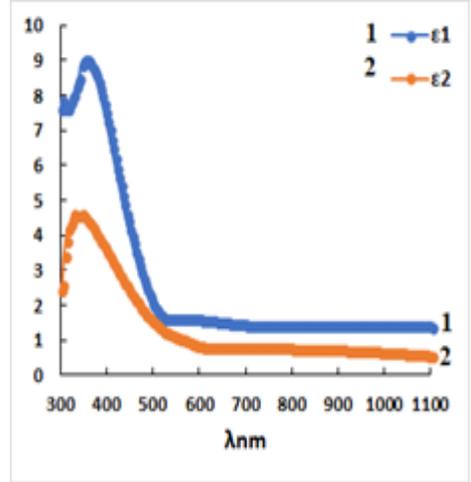
$$\varepsilon_2 = 2nk \quad (12)$$

وذلك اعتماداً على علاقة معامل الامتصاص (3)

ويعرض الشكل (10) أطيف ثوابت العزل (1 - الحقيقي 2 - التخيلي) للعينات المحضرة: a - العينة المرسبة على ركيزة مسخنة درجة حرارتها 145°C b - ملدنة عند الدرجة 250°C c - ملدنة عند الدرجة 300°C

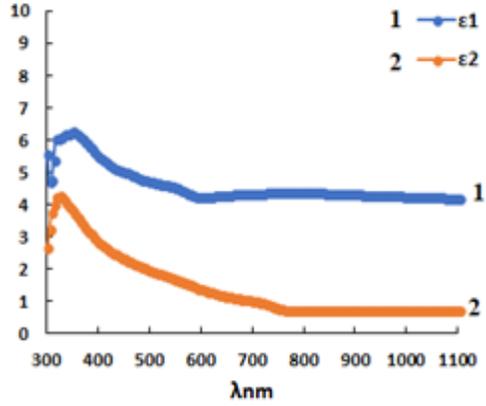


(b)



(a)

(c)



الشكل (10): مخطط أطيف ثابت العزل الكهربائي (1 - الحقيقي 2 - التخيلي) للعينات : a - العينة المرسبة على ركيزة مسخنة درجة حرارتها 145°C b - ملدنة عند الدرجة 250°C c - ملدنة عند الدرجة 300°C

نلاحظ من الشكل (10) كما هو متوقع توافق تغيرات ϵ_1 مع تغيرات n وتغيرات ϵ_2 مع تغيرات k .

حيث أن كلاً من n و ϵ_1 يتناقصان بزيادة طول الموجة خارج عصابة الامتصاص المحددة في كل من k و ϵ_2 في المجال المرئي وتحت الأحمر وبتزايد طول الموجة في المجال فوق البنفسجي والمرئي ضمن عصابة الامتصاص أيضاً.

توصف الحالة الأولى بالتبدد النظامي وتوصف الحالة الثانية بالتبدد الشاذ والذي يحدث عادةً ضمن منطقة الامتصاص.

يعرض الجدول التالي قيم ثوابت العزل الحقيقي والتخيلي في المجال ما تحت الأحمر القريب:

	$\epsilon_1(700\text{nm})$	$\epsilon_1(1100\text{nm})$	$\epsilon_2(700\text{nm})$	$\epsilon_2(1100\text{nm})$
as-deposited	1.507804	1.328704	0.770992	0.514209
250°C	3.299481	3.142828	0.741115	0.668783
300°C	4.322157	4.146709	0.85616	0.679873

5 - الاستنتاجات:

تم ترسيب أفلام رقيقة من CdSe بطريقة التبخير الحراري:

1 - أظهر تحليل XRD أن الأفلام المرسبة بهذه الطريقة تتبلور ببنية سداسية من النوع hexagonal

2 - أظهر تحليل SEM أن حبيبات CdSe المحضرة ذات شكل كروي وأن حجم الحبيبات يزداد بازدياد درجة الحرارة بينما تناقصت كثافة الانخلاع والاجهاد بازدياد درجة الحرارة

3 - أظهر تحليل EDX أن نسبة Cd الى Se في الأفلام المرسبة كانت قريبة جداً من 1:1

4 - قمنا بحساب المجال المحظور من طيف الامتصاصية وتبين أنه يزداد بازدياد درجة حرارة التلدين وذلك بزيادة معدل التفاعل بين Cd و Se وبالتالي تحسن البنية البلورية للفيلم وتراوحت القيم $2.32\text{eV} - 2.44 - 2.5$ وذلك للأفلام المحضرة على ركائز زجاجية ساخنة عند الدرجة (145°C) والملدنة عند 250°C و 300°C على الترتيب

5 - تم حساب قرينة الانكسار ومعامل التخماد ووجد أن قرينة الانكسار تتزايد بينما تناقص معامل التخماد مع زيادة درجة الحرارة وأعطت الأفلام المحضرة قيماً قريبة من قيمة CdSe(bulk)

6 - تم حساب تابع العزل الكهربائي الحقيقي والتخيلي واستنتجنا أن تابع العزل الحقيقي يسلك سلوك قرينة الانكسار وتابع العزل التخيلي يسلك سلوك معامل التخماد

6 - التوصيات:

نوصي بدراسة الخصائص الضوئية والبنية لأفلام الرقيقة CdSe عند درجات حرارة أعلى من 300°C

7 - المراجع:

- 1- Usama A.A. Dakhel (2008) Electrical, Thermal, and Optical Properties Study for CdSe Thin Film, Al- Mustansiriya J. Sci, Vol. 20, No 1, 2009
- 2 - A.A. Yadav*, Barote, E.U. Masumdar , M.A, (2009) Studies on cadmium selenide (CdSe) thin films deposited by spray pyrolysis, Materials Chemistry and Physics, 121 (2010) 53–57
- 3 - TAN Jia-Jin, CHENG Yan, ZHU Wen-Jun, and GOU Qing-Quan (2007) Elastic and Thermodynamic Properties of CdSe from First-Principles Calculations, Commun. Theor. Phys. (Beijing, China) 50 pp. 220–226 Chinese Physical Society, Vol. 50, No. 1, July 15, 2008
- 4- S. R. VISHWAKARMA, ANIL KUMAR, SANT PRASADA, R. S. N. TRIPATHI (2013) SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF n-CdSe THIN FILMS DEPOSITED AT DIFFERENT SUBSTRATE TEMPERATURES, Chalcogenide Letters ,Vol. 10, No. 10, October 2013, p. 393 - 402
- 5- Nader Ghobadi, Parisa Sohrabi and Hamid Reza Hatami, (2020) Thin Films with Optical Band Gap and Urbach Energy, Journal Pre-proofs , S0301-0104(19)31523-X
- 6 - N.J. Suthan Kissinger, J. Suthagar, B. Saravana Kumar, T. Balasubramaniam and K Perumal,(2010) Effect of Substrate Temperature on the Structural and Optical Properties of Nanocrystalline Cadmium Selenide Thin Films Prepared by Electron Beam Evaporation (2010) Technique, ACTA PHYSICA POLONICA A, Vol. 118
- 7 - İ. A. KARIPER,(2015) OPTICAL AND STRUCTURAL PROPERTIES OF CdSe THIN FILM PRODUCED BY CHEMICAL BATH DEPOSITION , Journal of Non-Oxide Glasses , Vol. 8, No.1, 2016, p. 1 - 9
- 8 - Harishchandra K. Sadekar ,Anil Vithal Ghule, Ramphal Sharma,(2015) Fabrication of CdSe Thin Film for Photosensor

Applications, International Journal of Innovations in Engineering and Technology(IJIET), ISSN:2319 – 1058 S

9 - D. TAKANOGLU, K. YILMAZ, Y. OZCAN, O. KARABULUT ,(2014) STRUCTURAL, ELECTRICAL AND OPTICAL PROPERTIES OF THERMALLY EVAPORATED CdSe AND In-DOPED CdSe THIN FILMS , Chalcogenide Letters, Vol. 12, No. 1, January 2015, p. 35 - 42

10 - Nitin T. Shelke^{1,4} · S. C. Karle² · B. R. Karche³(2020)

Photoresponse properties of CdSe thin film photodetector

11- Narayana Swamy T N, Pushpalatha H L, Ganesha R ,(2017) Synthesis of CdSe Thin Film by Chemical Bath Deposition and Characterization, International Journal of Engineering Science and Innovative Technology (IJESIT) , ISSN: 2319-5967

12 - Optical constants of CdSe (Cadmium selenide) Ninomiya and Adachi 1995: n,k(o) 0.234-1.03 μm

13 - Kriti Sharma, Alaa S. Al-Kabbi, G.S.S. Saini and S.K. Tripathi, (2012) Temperature Variation of Optical Parameters in nc-CdSe Thin, AIP Confersnce Proceedings, doi: 10.1063/1.4709962

14 - Mohamed Hassena,b, Rim Riahia, Fakher Laatara,c,□, Hatem Ezzaouiaa, (2020) Optical and surface properties of CdSe thin films prepared by sol-gel spin coating method, Surfaces and Interfaces, Surfaces and Interfaces 18 (2020) 100408

15 – John Wikey Sons, Inc (1996) Chichester, Brisbane, Toronto, Singapore Introduction to Solid State Physics, New York 673p

16 – S.O.Lipson, H.Lipson and D.S Tann Hauser, Optical physics. Third edition. Cambridge university press 1995.

17 – د. رياض العبدالله و د. شمس الدين علي -مقرر الضوء الفيزيائي - لطلاب السنة

الثالثة-قسم الفيزياء-كلية العلوم- جامعة البعث- مديرية الكتب والمطبوعات الجامعية 2011