مجلة جامعة الملك عبدالعزيز: العلوم، م٢٣ ع١، ص ص: ١٥١-١٦٣ (٢٠١١م/١٤٣٢هـ)
DOI: 10.4197 / Sci. 23-1.11

دراسة بعض الخواص التركيبية والكهربائية الانتقالية للأغشية الرقيقة من سيلينيد الرصاص

فرج الحازمي، وفاطمة باهبري[١]، ورقية العريني[١]، و مها العطاس [١]

كلية العلوم، قسم الفيزياء، جامعة الملك عبدالعزيز [١]

كلية العلوم للبنات، قسم الفيزياء، جامعة الملك عبدالعزيز

المستخلص: تمت دراسة التركيب البلوري للمركب الثنائي سيلينيد الرصاص PbSe ، في حالتيه كمسحوق Powder وكأغشية رقيقة Thin Films والتي تم تحضيرها بتقنية التبخير الحراري المعتاد في جو مفرغ ١٠$^{-٦}$ تور، باستخدام مبخر من الموليبدنيوم وعلى حاملات نظيفة، ومستوية من الزجاج، حيث تم دراسة البنية التركيبية لها باستخدام تقنية حيود الأشعة السينية عن سطوح هذه الأغشية الرقيقة. وقد أظهرت نماذج هدب الحيود بالأشعة السينية للمسحوق أنه يتبلور بنظام مكعبى Cubic system. وثوابت شبيكة بلورية: a = 6.1223 Å، وفي حالة العينات على هيئة أغشية رقيقة، فقد وجد أنها تكون أيضًا في حالة بلوريه بعد تحضيرها (قبل التلدين)، ولكن تزداد حالتها البلورية بعد تلدينها تحت تفريغ ١٠$^{-١}$ تور، وعند درجة حرارة ٤٧٣، ٣٧٣ كلفن، ولمدة ساعتين وأن لها تركيب بلوري من النظام المكعب Cubic، وثابت الشبيكة البلوريه لها a = 6.1223 Å وتم أيضًا قياس

المقاومة النوعية الكهربائية ρ للأغشية الرقيقة من هذا المركب، والمرسبة على حوامل زجاجية في حالة الإظلام، وأيضًا في درجة حرارة للعينات تتراوح من درجة حرارة الغرفة وحتى ٤٩٣ كلفن، وقد وجد اعتماد المقاومة النوعية الكهربائية لهذه الأغشية الرقيقة على سمك العينات، وعلى درجة حرارة المعالجة الحرارية لهذه العينات حيث تتناقص المقاومة النوعية الكهربائية مع زيادة السمك للأغشية الرقيقة من هذا المركب، وذلك بسبب تزايد الحجم الحبيبي للتبلورات مع زيادة السمك، أما بالنسبة لعلاقة المقاومة النوعية الكهربائية بدرجات الحرارة، فقد أوضحت العينات سلوكًا يوضح سلوك أشباه الموصلات العادية. ومن العلاقة بين المقاومة النوعية الكهربائية ρ، ودرجات الحرارة T، أوضحت النتائج سلوكًا لشبه الموصل بطاقتي تنشيط حراريتين، الأولى $\Delta E_2 = 0.058\,eV$ وتمثل سلوك شبه موصل غير ذاتي، أما طاقة التنشيط الثانية فإنها تمثل سلوكًا شبه موصل ذاتي وهي تساوي $\Delta E_1 = 0.141\ eV$، ومن هذه القيم تم استنتاج قيمة فجوة الطاقة $E_g = 0.28\ eV$.

المقدمة

تعتبر المركبات من النظام الثنائي من المجموعتين الثانية و السادسة (II-VI)، وكذلك المجموعتين الرابعة والسادسة (IV-VI) من أشباه الموصلات الواعدة في مجال صناعة الوصلات الثنائية (الدايودات)، والخلايا الشمسية، كما تستخدم كمولدات للطاقة الكهروحرارية، كذلك كمحولات للطاقة، وكأقطاب للتوصيلات الكهربائية، وفي التطبيقات الضوئية الحرارية، والضوئية الكهربائية، وفي التطبيقات الإلكترونية. وتمت دراسات عديدة للخصائص الحرارية، والكهربائية، والضوئية على مركبات الرصاص الشلكوجينية لقدرتها على امتصاص الإشعاعات الكهرومغنطيسية[١-٦]. تم قياس ثابت الشبيكة لبلورات أحادية من مركب سلينيد

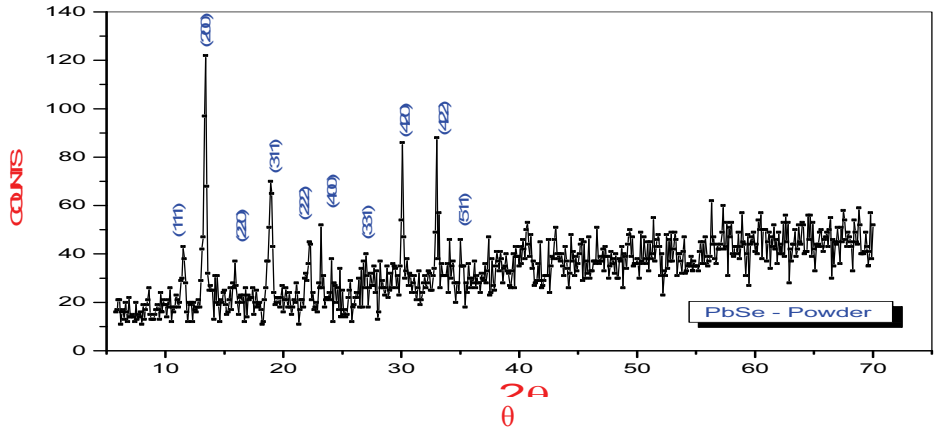
الرصاص PbSe بالقيمة[٧]: a = 6.1265 ± 0.0003 Å. وقد حضرت الأغشية الرقيقة مختلفة السمك من مركب سيلينيد الرصاص PbSe على حاملات substrate أمورفية "زجاجية" وتم ترسيبها في جو مفرغ، و كذلك على حاملات مصقولة من معدن صلب، عند درجة حرارة الغرفة. ودرس التركيب البلورى لها بواسطة حيود الالكترونات[٨]. ومن الجدير بالذكر أن مركب سيلينيد الرصاص PbSe شبه موصل ذو فجوة طاقة صغيرة يحضر في صورة بلورية كأغشية رقيقة بتقنية إنمائها بالترسيب الكيميائي[٩-١٢]. وكما درست الموصلية الكهربائية للأغشية الرقيقة المحضرة بالتبخير الحراري Thermal Evaporation في جو مفرغ. حيث تم القياس للعينات في وجود الهواء وأيضا"عند تفريغ الهواء، ووجد أن المقاومة النوعية الكهربائية في وجود الهواء، تزداد بحوالي مابين ضعفين إلى ثلاثة أضعاف عنها في حالة تفريغ الهواء (كما حضرت) وأن سلوك المقاومة النوعية الكهربائية مع درجة الحرارة للأغشية الرقيقة يكون مختلفًا في وجود الهواء عنه عند تفريغ الهواء. وهذا الاختلاف يعود إلى امتزاز جزيئات هواء (وغالبًا الأكسجين)، والذي بدوره يؤدي إلى نشوء العيوب "الانخلاعات" عند درجات الحرارة المرتفعة خلال عملية التسخين، مما يؤثر على الموصلية الكهربائية للأغشية الرقيقة في عدم وجود الهواء والتي تعتمد على سمك العينات، بينما في وجود الهواء فأنها لا تعتمد على سمك العينات[١٣]. كما اهتمت دراسات عديدة بمركبات الرصاص الشلكوجينية مثل: كبريتيد الرصاص PbS وتلوريد الرصاص PbTe وسيلينيد الرصاص PbSe وسبائكها. لأهميتها التكنولوجية والتطبيقية المتعددة مثل كواشف للأشعة تحت الحمراء، ودايودات الانبعاث الضوئي والمجسات البيولوجية[١٤-١٩]. وحضرت الأغشية الرقيقة من مركب PbSe والتي لها سمك يتراوح من ٢٠ إلى ١٧٠ نانومتر، على حوامل من الزجاج عند درجة حرارة الغرفة بواسطة طريقة التبخير الحراري عند ضغط ٥×١٠$^{-٥}$ تور[٢٠]. وتمت دراسة

البلورات النانوية من المركبين سيلينيد الرصاص PbSe، وكبريتيد الرصاص، PbS وحساب ثابت الشبيكة لخلية الوحدة، ووجد أنها من فصيلة المكعب Cubicلمركب سيلينيد الرصاص، وكذلك قمم الحيود المصاحبة للتحليل بحيود الأشعة السينية، واتضح منها أن الاتجاهات المفضلة للإنماء لهذا المركب[٢١] هي: (١١١)، و (٢٠٠)، و (٢٢٠)، و (٣١١)، و(٢٢٢).

القياسات المعملية والحسابية

تحضير ودراسة الخصائص الفيزيائية لأغشية رقيقة من سيلينيد الرصاص PbSe، تبدأ بتحضير الأغشية الرقيقة من سيلينيد الرصاص PbSe على حاملات زجاجية، بتقنية التبخير الحراري المعتاد في جو مفرغ Conventionl Thermal Evaporation، ولدراسة البنية البلورية لسيلينيد الرصاص PbSe في صورتيه كمسحوق، وكأغشية رقيقة، واستخدم في هذه الدراسة تقنية حيود الأشعة السينية XRD واتضح أن أشكال الحيود للأشعة السينية المنعكسة عن الأغشية الرقيقة من PbSe قبل تلدينها تكون في الحالة البلورية. وتحتفظ بهذه الحالة البلورية بالتلدين عند درجة حرارة ٦٧٣ كلفن، وقد أظهرت دراسات حيود الأشعة السينية عن الأغشية الرقيقة من PbSe، تطابقًا ملحوظًا بالمقارنة مع الكارت القياسي (١٩٠٣-٧٨)، والذي يتضح منه أن خلية الوحدة لهذا المركب لها تركيب بلوري من النوع المكعبى Cubic وبثابت شبيكة بلورية a = 6.1213 Å، وتم أولًا دراسة حيود الأشعة السينية عن مسحوق سيلينيد الرصاص PbSe، حيث يوضح شكل ١ نماذج حيود الأشعة السينية عن مسحوق PbSe، ويتضح أنه متعدد التبلور polycrystalline، ومن تحليل هذه النتائج عن طريق حساب قيم d_{hkl} لكل قمة حيود، وأيضًا شدتها النسبية، ثم مقارنة النتائج مع نتائج الكارت القياسي (١٩٠٣-٧٨) وقد تم استنتاج أن المادة في حالتها الحجمية تمثل طورًا وحيدًا لسيلينيد الرصاص متعدد التبلور،

في نظام بلوري مكعبى وبثابت شبيكة بلورية a = 6.1223 Å. ونتائج هذا التحليل للمسحوق مدونة بالجدول (١).



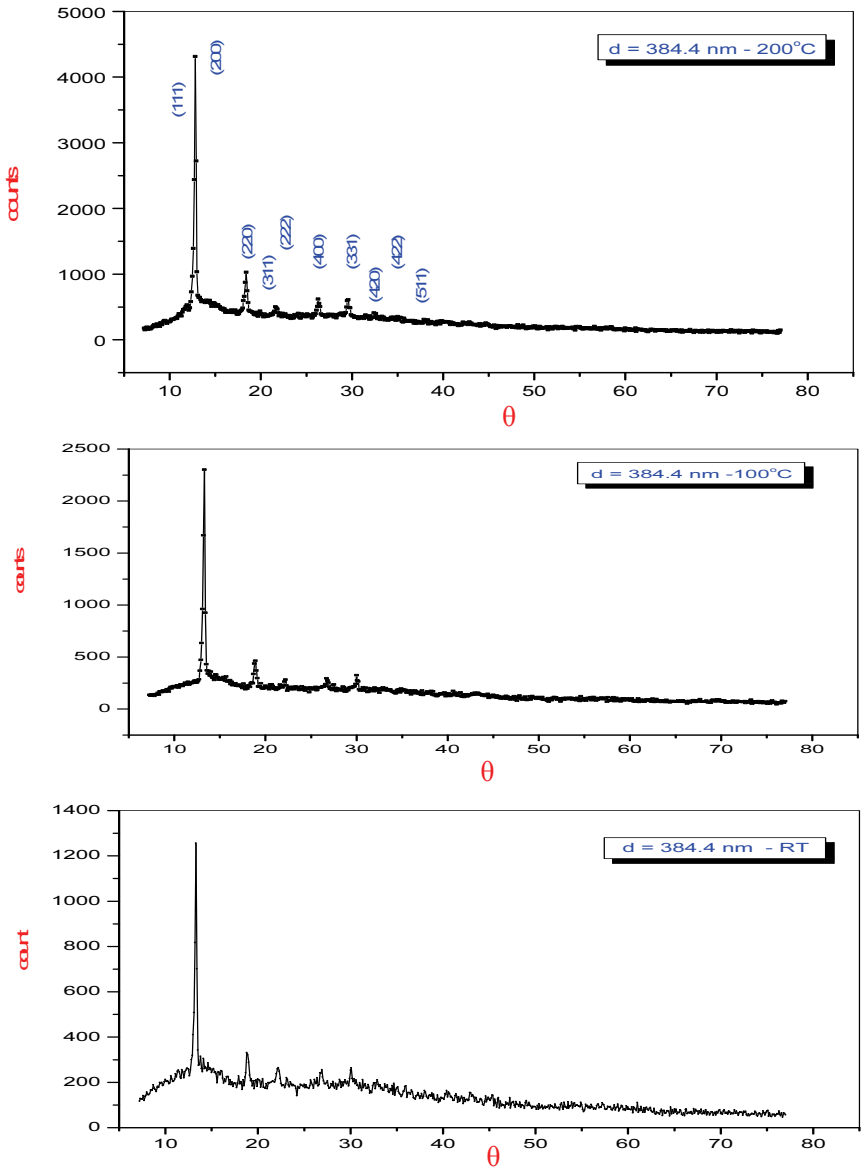
شكل ١. قمم حيود الأشعة السينية لمركب سيلينيد الرصاص في صورته كمسحوق.

جدول ١. قمم حيود الأشعة السينية لمركب سيلينيد الرصاص في صورته كمسحوق.

المسحوق Powder		الكارت القياسي رقم 78-1903		
d_{hkl}(Å)	I/I_o	d_{hkl}(Å)	Int	(hkl)
3.547	43	3.536	368	(111)
3.068	**100**	**3.061**	**999**	**(200)**
2.164	70	2.164	663	(220)
1.852	45	1.846	145	(311)
1.767	52	1.767	208	(222)
1.530	40	1.530	86	(400)
1.404	54	1.404	49	(331)
1.368	86	1.368	211	(420)
1.249	88	1.249	141	(422)
1.178	46	1.178	30	(511)

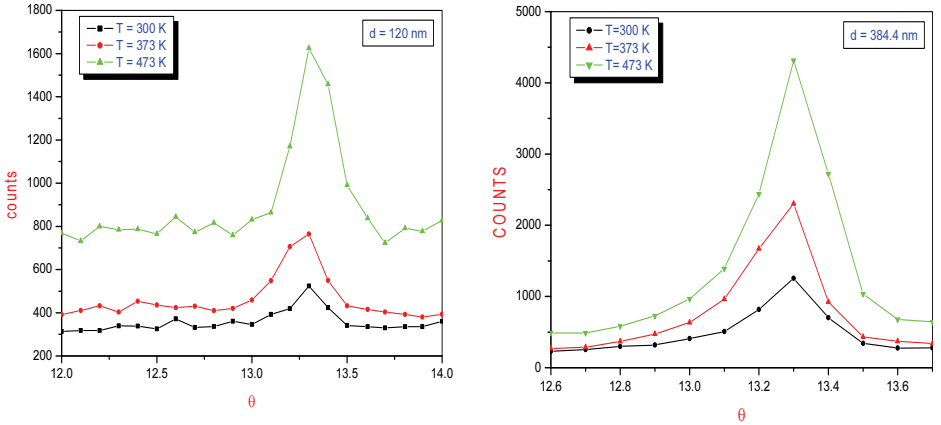
أما بالنسبة للأغشية الرقيقة فقد أظهرت نتائج طيف حيود الأشعة السينية إنها في حالة بلورية ويزداد درجة التبلور بالتلدين. وشكل (٢) يوضح نماذج هدب

الحيود عن غشاء رقيق من سيلينيد الرصاص بسمك قدره ٣٨٤,٤ نانومتر، قبل تلدينه (عند درجة حرارة الغرفة) وبعد التلدين لمدة ساعتين.



شكل ٢. أنماط قمم الحيود للأشعة السينية لغشاء رقيق ذي السمك ٣٨٤,٤ نانومتر من سيلينيد الرصاص قبل وبعد التلدين.

في جو مفرغ ١٠$^{-١}$ تور عند درجة حرارة ٣٧٣ كلفن ودرجة حرارة T = 473 K ويتضح أنه عند تلدين الأغشية الرقيقة من سيلينيد الرصاص، فإنها تظهر نفس الطور البلورى التي تظهر في الحالة البلورية (متعددة التبلور) للمسحوق و بطور واحد في نظام مكعبى وبثابت للشبيكة البلورية a = 6.1213 Å، كما يتضح من الشكل ٣ لغشائين رقيقين لهما السمك ١٢٠,٥ و ٣٨٤,٤ نانومتر أن درجة التبلور تزداد بزيادة كل من درجة الحرارة والسمك، وهذه النتائج تتفق تمامًا مع البحث[٢٢].



الشكل ٣. يوضح ازدياد درجة التبلور مع درجة الحرارة والسمك لغشائين رقيقين لهما السمك ١٢٠,٥ و ٣٨٤,٤ نانومتر.

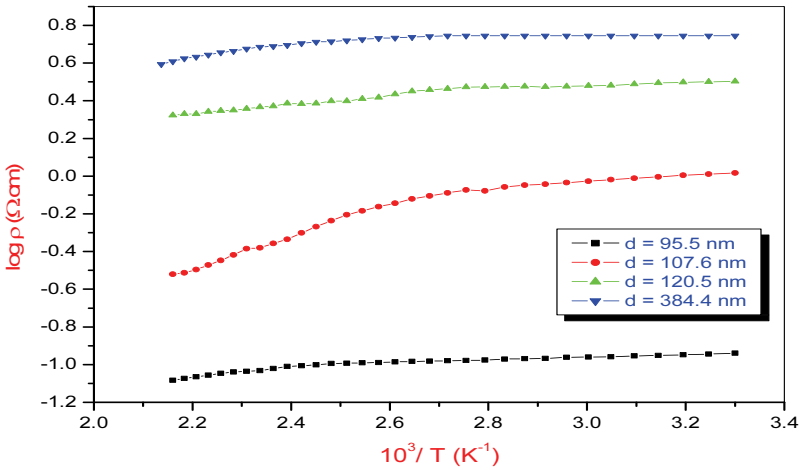
لدراسة الخصائص الكهربائية للأغشية الرقيقة من سيلنيد الرصاص PbSe والمحضرة بالتبخير الحرارى المعتاد على حاملات زجاجية أمورفية مستوية وبإلكترودين من الذهب مرسبين بالتبخير الحرارى المعتاد على طرفى العينة.

استخدم لهذه الدراسة عدد من العينات مختلفة السمك وتم اختيار العينات بالسمك ٩٥,٥ – ١٠٧,٦ – ١٢٠,٥ – ٣٨٤,٤ نانومتر على الترتيب، وبالنسبة لدراسة علاقة المقاومة النوعية الكهربائية ρ بدرجة الحرارة المطلقة T للعينات، فقد تم قياس المقاومة النوعية الكهربائية ρ للأغشية الرقيقة سابقة الذكر بطريقة

المجسين وفي محيط مظلم عند درجات حرارة مختلفة. ويوضح الشكل ٤ العلاقة بين $\log \rho$ ومقلوب درجة الحرارة المطلقة 1000/T للأغشية الرقيقة.

ويتضح من الشكل أن العلاقة خطية مما يعني أن سلوك المادة هو السلوك الطبيعي لأشباه الموصلات، كما يتضح من الأشكال وجود خطين مستقيمين مختلفين في الميل لكل سمك، وهذا يعني وجود قيمتين لطاقة التنشيط الحراري Thermal Activation Energy، في مدى درجات الحرارة من ٣٠٠ حتى ٤٧٣ كلفن، التى يمكن تطبيق معادلة أرهينيس على الصورة[٢٣]:

$$\rho_T = \rho_0 \exp\left[\left(\Delta E_1 + \Delta E_2\right)/k_B T\right] \qquad (1)$$



شكل ٤. العلاقة بين $\log \rho$ كدالة في 1000/T للأغشية الرقيقة مختلفة السمك.

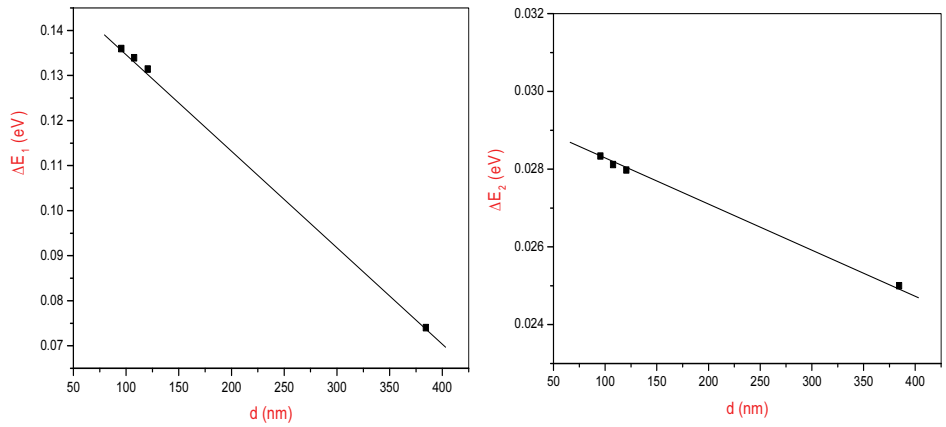
حيث: ρ_T المقاومة النوعية الكهربائية للغشاء الرقيق عند درجة حرارة T. ρ_0 العامل الذي يسبق الدالة الأسية ويعتمد على استطارة الفوتونات. k_B ثابت بولتزمان وΔE_1، ΔE_2 طاقتي التنشيط الحراريتين الأولى في مدى درجات الحرارة العالية والتي تشير إلى التوصيل بآلية التوصيل الذاتي والثانية في مدى درجات الحرارة المنخفضة، وتشير إلى آلية التوصيل غير ذاتي. ويمكن استنتاج قيمتي

ΔE_1، ΔE_2 بوحدة الإلكترون فولت من الميل للجزئين المستقيمين للعلاقة السابقة. وكذلك يمكن تعيين قيمة طاقة الفجوة (E_g) Energy Gap. حيث تعطى من علاقة المقاومة النوعية الكهربائية للأغشية الرقيقة كدالة في درجة الحرارة لآلية التوصيل الذاتي على الصورة [٢٣]:

$$\rho = \rho\, e^{Eg} / 2k_B T \qquad (2)$$

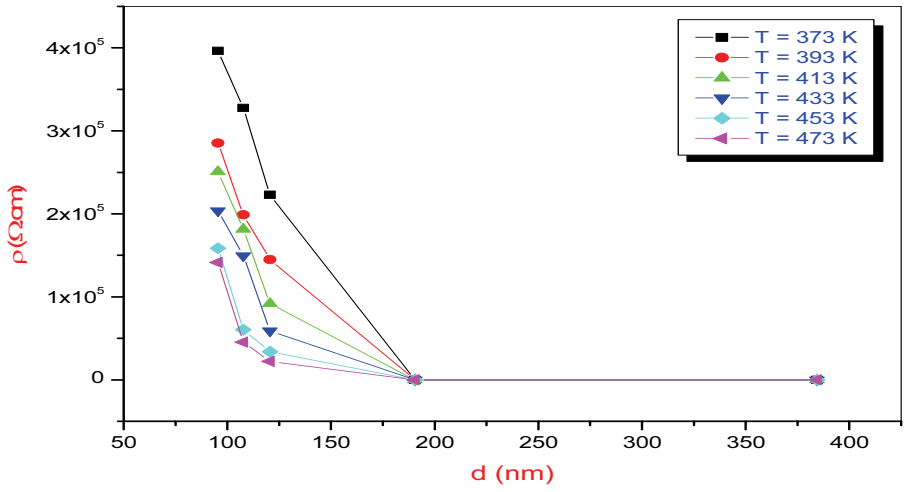
حيث: E_g فجوة الطاقة Energy gap، حيث العلاقة بين طاقة التنشيط للتوصيل الذاتي ΔE_1 وطاقة الفجوة $E_g = 2\Delta E_1$، وهي تعطي فجوة الطاقة للأغشية الرقيقة. ومنها أمكن إيجاد فجوة الطاقة الكهربائية E_g والتي تساوي ضعف طاقة التنشيط الحراري، والتي لها القيمتين E_{g1}= 0.237 eV.

والشكل (٥) يوضح علاقة طاقتي التنشيط الحراري مع تغير السمك، ويلاحظ من تلك النتائج أن قيم طاقتي التنشيط تتناقص مع زيادة سمك الأغشية، وهذا هو السلوك الطبيعي للأغشية الرقيقة من أشباه الموصلات مع تزايد السمك، حيث زيادة السمك يؤدي إلى اتصال أجزاء الشبيكة البلورية في مراحل الإنماء المتأخرة، مما يؤدي لنقص الطاقة اللازمة لتنشيط الإلكترونات المتحركة عبر الشبيكة البلورية.



شكل٥. يوضح العلاقة بين طاقة التنشيط الحراري ΔE_1 وΔE_2 مع سمك الأغشية الرقيقة d.

ويوضح الشكل (٦) علاقة المقاومة النوعية الكهربائية (ρ) مع سمك العينات (d) ويتضح من الشكل تناقص قيمة المقاومة النوعية الكهربائية بزيادة سمك الأغشية الرقيقة، حتى تثبت عند قيمة السمك العالي حوالي ٣٨٤,٤ نانومتر. وهذا السلوك لتناقص المقاومة النوعية الكهربائية مع تزايد سمك الأغشية، واستقرار المقاومة النوعية الكهربائية للحالة الحجمية، يمكن إرجاعه إلى العمليات الأولية للإنماء في الأغشية الرقيقة، حيث في مراحل السمك الصغير يكون التركيب منفصلًا على هيئة جزر وله مقاومة عالية جدًا، ومع تزايد السمك يتصل التركيب وتقل العيوب في التركيب البلوري وتزيد درجة التبلور ويتحسن توجيه البلورات ويتزايد الحجم الحبيبي للتبلورات Grain Size وهذه الحقيقة اتضحت في الشكل (٣)، وهذا العامل الأخير يلعب دورًا كبيرًا في نقص المقاومة الكهربائية مع زيادة السمك.



شكل ٦. يوضح العلاقة بين المقاومة النوعية الكهربائية ρ كدالة في سمك الأغشية الرقيقة d عند درجات حرارة مختلفة.

المناقشة والمستخلصات

١- أوضحت نماذج هدب الحيود بالأشعة السينية عن مسحوق سيلينيد الرصاصPbSe أنه متعدد التبلور polycrystalline في النظام المكعبى Cubic وبثابت للشبيكة البلورية: a = 6.1223 Å

٢- أوضحت نماذج هدب الحيود بالأشعة السينية عن الأغشية الرقيقة من سيلينيد الرصاص PbSe والمحضرة بتقنية التبخير الحراري المعتاد في جو مفرغ على حوامل من الزجاج الأمورفي، والمقاسة في درجة حرارة الغرفة أن المادة متبلورة في النظام المكعبى.

٣- بعد تلدين هذه الأغشية الرقيقة من سيلينيد الرصاص PbSe عند درجة حرارة ٣٧٣ و ٤٧٣ كلفن ولمدة ساعتين يتضح أن درجة التبلور تزداد.

٤- أوضحت قياسات المقاومة النوعية الكهربائية ρ في حالة الإظلام، اعتمادها على سمك الأغشية الرقيقة، حيث تتناقص المقاومة النوعية ρ بزيادة السمك في مدى للسمك ٥,٩٥-٤,٣٨٤ نانومتر.

٥- دراسة المقاومة النوعية الكهربائية ρ كدالة في مقلوب درجة الحرارة العينات، وقد أعطت خطين مستقيمين مختلفين في الميل، وهذا هو السلوك الطبيعي لأشباه الموصلات، ومن ميل هذه الخطوط المستقيمة، أمكن استنتاج طاقتي التنشيط الحراري $\Delta E_1, \Delta E_2$، وهذا مما يدل على أن هناك آليتين للتوصيل إحداهما ذاتية والأخرى غير ذاتية.

References

[1] **Gobrecht, H. Light** and **Richter, A.,** *J. Phys. Chem.. of Solids* **26**(12): 1889 (1965).
[2] **Boichot, S.J.,** *Phys. J. D:Appl. Phys*. **11**: 2553 (1978).
[3] **Hudsen, R.D.,** " Infrared System Engineering" , Wiley Inter Science, New York (1969).

[4] **Melngailis, I., Mooradian, A., Jacobs, S., Sargent, M., Scully, M.** and **Scott, J.,** "*Laser Application to Optics and Spectroscopy*", Addision Wesly, Reading, Mater. Appl. 533 (1975).
[5] **Baddiley, C.J.** and **Ring, J.,** *Infrared Phys*. **17**: 405 (1977).
[6] **Harris, R.E.,** *Laser Focus Electro-Opt. Mag*. **19**: 87 (1983).
[7] **Johanson, T.H.,** *Proc. SPIE, Int. Soc. Opt. Eng*. **60**: 443 (1984).
[8] **Nair, P.K.** and **Nair, M.T.,** *Phys. J. D: Appl. Phys*. **23**: 150 (1990).
[9] **Sedeek, K., Adama, A., Wahab, L.A.** and **Hafez, F.M.**, Mater. Chem. Phys. **20**: 85 (2004).
[10] **Kale, R.B., Sartale, S.D., Ganesan, V., Lokhande, C.D., Yi-Feng, Lin** and **Shih-Yuan, Lu,** *Applied Surface Science,* **253**: 930 (2006).
[11] **Nairm G.** and **Bawendi, M.G.,** *Phys. Rev*. **B 76**: 081304(R) (2007).
[12] **Sung Jin Kim, Won Jin Kim, Yudhisthira Sahoo, Alexander, N., Cartwright** and **Paras, N. Parasad,** *Appl. Phys.Lett*. **92**: 031107 (2008).
[13] **Das, V.D.** and **Bhat, K.S.,** *Mater J. Sci*. **1**: 169 (1990).
[14] **Nasu, H., Kubodera, K., Kobayashi, M., Nakamura, M.** and **Kamiya, K.,** *Am J. Chem. Soc*. **73**: 424 (1990).
[15] **Vogel, E.M., Weber, M.J.** and **Krol, D.M.,** *Phys. Chem. Glasses,* **32**: 231 (1991).
[16] **Asobe, M.,** *Opt. Fiber Technol*. **3**: 142 (1997).
[17] **Liu, Q.M., Gan, F.X., Zhao, X.J., Tanaka, K., Narazaki, A.** and **Hirao, K.,** *Opt. Lett*. **26**: 1347 (2001).
[18] **Zakery, A., Elliott, S.R.** and **Non, J.,** *Cryst. Solids,* **1**: 330 (2003).
[19] **Das Damodara** and **Seetharama Bhat,** *Journal of Materials Science, Materials in Electronics,* **1**(4): 245 (1990).
[20] **Ujjal, Gautam K.** and **Seshadri, R.,** *Materials Research Bulletin* **39**: 669 (2004).
[21] **Schaller, R.** and **Klimov, V.,** *Phys. Rev. Lett*. **92**: 186601 (2004).
[22] **Schopper, H.,** *Physik*. **131**: 215 (1952).

Study of some Structural and Transport Electrical Properties of Lead Selenide (PbSe) Thin Films

F. S. Alhazmi , F.S. Bahabri[1] , R.H.Orainy[1] and M. H. Alattas[1]

Physics Department, Faculty of Science and Physics Department, Science College for Girls, King Abdul Aziz University- KSA

Abstract: In this paper, the crystal structural and electrical transport properties of Lead Selenide thin films Were studied. For this purpose, high purity PbSe is thermally evaporated from molybdenum boat in vacuum of 10^{-6} Torr, onto glass substrates for structural and electrical transport measurements. X-ray diffraction patterns of powder PbSe showed polycrystalline structure of Cubic phase with lattice constants of: a = 6.1223 Å. X-ray diffraction patterns of PbSe thin films showed the crystal structure of Cubic system. It was found that annealing increases the degree of crystallininty.The transport electrical properties such as electrical resistivity ρ was studied for deposited films of different thicknesses. It was found that for PbSe films the electrical conductivity is strongly affected by sample temperature, heat treatment and film thickness. PbSe films showed semi conducting behaviour. The dependence of electrical resistivity on film thickness showed that the electrical resistivity decreases as the film thickness increases. The activation energy ΔE_1, ΔE_2 of the free charge for PbSe samples was calculated using the electrical resistivity data at different temperatures for different thickness and was found to decrease as the film thicknesses increases.