دراسة الاستجابة الضوئية لأفلام رقيقة من السيلينيوم (Se) والمحضرة بطريقة الحزمة الالكترونية

أ. د. أيمن كسيبي* أ.د. رياض العبد الله** عبد المعين العلص***

الملخص:

رُسّبت أفلام رقيقة من السيلينيوم النقي بسماكة ($t \approx 160$ nm) بطريقة الحزمة الإلكترونية وبدرجة حرارة الغرفة على ركائز زجاجية. انطلاقاً من قياس كلاً من النفاذية والانعكاسية الضوئية في المجال (2200–320) nm, تم حساب معامل الامتصاصα ، وتعيين الفجوة الطاقية الضوئية E_g باستخدام علاقة Tauc للانتقالات المباشرة المسموحة. أظهرت النتائج انخفاض عرض الفجوة الطاقية من (2.19eV)في الطور اللابلوري إلى (1.95 eV) بعد التلدين الحراري عند 135°C، وهو انزياح أحمر يُعزى إلى التحول البنيوي من الطور العشوائي إلى الطور البلوري السداسي. وبالاعتماد على علاقات كرامرز–كرونيغ تم حساب قرينة الانكسار(n) ، كذلك دُرست استجابة أفلام السيلينيوم الضوئية من خلال تابع العزل الكهربائي العقدي والناقلية الضوئية والتي أظهرت تحسناً ملحوظاً في الطور البلوري. تشير هذه النتائج إلى إمكانية استخدام أفلام السيلينيوم في تطبيقات الأجهزة الضوئية الإلكترونية ضمن المجال الطيفي المرئي.

كلمات مفتاحية: حزمة الكترونية، فيلم رقيق، الفجوة الطاقية، قرينة الانكسار، تابع العزل الكهربائي العقدي.

* أستاذ في قسم الفيزياء–كلية العلوم–جامعة حمص–فيزياء الخلايا الشمسية.
** أستاذ في قسم الفيزياء–كلية العلوم–جامعة حمص– الضوء الفيزيائي.
*** طالب دكتوراه –كلية العلوم–جامعة حمص- فيزياء المادة الكثيفة.

Photoresponse Study of Selenium (Se) Thin Films Prepared by the Electron Beam Method

Prof.Dr. Reiad Al-Abdallah

Prof.Dr.Ayman Ksibe

Abdalmoaen Alales

Abstract:

Thin films of pure selenium with a thickness of approximately ($t \approx 160nm$) were deposited via electron beam evaporation at room temperature onto glass substrates. Based on optical transmittance and reflectance measurements within the spectral range of ($320-2200nm$), the absorption coefficient (α) was calculated, and the optical bandgap E_g was determined using the Tauc relation for allowed direct transitions. The results revealed a reduction in the bandgap energy from (2.19 eV) in the amorphous phase to (1.95 eV) following thermal annealing at 135 °C a redshift attributed to the structural transformation from the disordered amorphous phase to the hexagonal crystalline phase. Employing the Kramers–Kronig relations, the refractive index n was computed. Furthermore, the photoresponse of the selenium films was investigated through analysis of the complex dielectric function and optical conductivity, both of which exhibited a marked enhancement in the crystalline phase. These findings suggest that selenium thin films hold promising potential for application in optoelectronic devices operating within the visible spectral range

Key words: Electron beam, thin film, energy gap, dielectric function.

1. مقدمة نظرية:

شهدت العقود الثلاثة الماضية اهتمامًا بحثيًا متسارعًا بدراسة مواد أنصاف النواقل نظرًا لدورها المحوري في الإلكترونيات الضوئية الحديثة. تتميز هذه المواد بخصائص كهربائية وضوئية فريدة تتوسط سلوك

النواقل والعوازل مما يجعلها مرشحة مثالية لتطبيقات متنوعة تشمل الخلايا الشمسية، الكواشف الضوئية، وأجهزة الاستشعار. من بين العوامل الحاسمة التي تحكم كفاءة هذه المواد: الفجوة الطاقية، معامل الامتصاص، الناقلية الضوئية والتي يمكن هندستها بدقة عبر التحكم في التركيب الكيميائي والبنية المجهرية للمادة [1]. وفي هذا الإطار تكتسب الأفلام الرقيقة لأنصاف النواقل غير العضوية أهمية استثنائية لقدرتها على الجمع بين الكفاءة العالية والاقتصاد في استهلاك المواد الخام وسهولة التكامل مع الدارات الميكروية كما تتيح تقنيات ترسيب الأفلام الرقيقة ضبطًا دقيقًا للخصائص الضوئية مثل معامل الامتصاص وقرينة الانكسار ومعامل التخامد عبر التحكم في سماكة الفيلم وشروط التحضير والبنية البلورية مما يوسع آفاق تطبيقاتها في الفوتونيات المتقدمة [2]. ومؤخرًا برزت مركبات الكالكوجينيدات (Chalcogenides) كفئة واعدة من أنصاف النواقل، نظرًا لفجواتها الطاقية القابلة للضبط واستقرارها الحراري وقدرتها على إظهار استجابات ضوئية غير خطية. تضم هذه العائلة مواد قائمة على السيلينيوم والكبريت والتيلوريوم والتي تُستخدم في تطبيقات مبتكرة مثل التخزين الهولوغرافي والذاكرة الضوئية [3]. يُعد السيلينيوم أحد أبرز عناصر هذه العائلة حيث يوجد بشكل رئيسي في طورين بنيويين :الطور اللابلوري والطور البلوري، يتميز الطور البلوري بفجوة طاقية مباشرة تبلغ حوالي 1.88) (eV في حين يتسم الطور اللابلوري بفجوة طاقية أوسع عادة (2–2.3eV) نتيجة لغياب الانتظام الشبكي طويل المدى. وتعتمد القيمة الدقيقة للفجوة الطاقية على عوامل متعددة تشمل البنية المجهرية، درجة النقاوة وشروط التحضير مما يتيح مجالاً لضبط الخصائص الضوئية لتحسين أداء الأجهزة –10] [4. علاوة على ذلك تبرز ظاهرة الحبس الكمومي (Quantum Confinement) كعامل مؤثر في الأفلام ذات السماكات النانوية حيث يؤدي تقييد حركة حاملات الشحنة إلى توسيع فجوة الطاقة بشكل يمكن التحكم فيه، مما يفتح آفاقًا لتصميم أجهزة فوتونية نانوية عالية الكفاءة [8]، [11]، [12]،.[13] على الرغم من كثرة الدراسات حول الخصائص الضوئية للسيلينيوم إلا أن معظمها اعتمد على التبخير الحراري مما يجعل بيانات تقنية الحزمة الإلكترونية محدودة، كما أن اختلاف شروط التحضير في الدراسات السابقة أثر على دقة المقارنة بين الأطوار. لذا يهدف هذا العمل إلى سد هذه الفجوة عبر دراسة مقارنة لأفلام السيلينيوم المحضرة بتقنية الحزمة الإلكترونية قبل وبعد التلدين الحراري لنفس العينة، لضمان عزو التغيرات للتحول البنيوي حصرياً وذلك من خلال تعيين الثوابت الضوئية(n, k) والفجوة الطاقية والناقلية الضوئية للطورين البلوري اللابلوري لتقديم مرجعية دقيقة لتطوير الأجهزة الضوئية.

2. أهداف البحث:

على الرغم من الأهمية التاريخية والتطبيقية للسيلينيوم في الخلايا الشمسية والأجهزة الكهروضوئية لا تزال هناك حاجة لفهم أعمق لتأثير المعالجات الحرارية على الخصـــائص الفيزيائية لأفلامه الرقيقة وبناءً على ذلك يهدف البحث إلى:

1. تحضـير وتوصـيف أفلام رقيقة من السـيلينيوم باسـتخدام تقنية الحزمة الإلكترونية، والتحقق من بنيتها البلورية والمورفولوجية عبر تقنيات XRDو SEMو EDXوAFM.
2. دراســـة تأثير المعالجة الحرارية على التحول الطوري من اللابلوري إلى البلوري عبر التلدين الحراري، وتحديد الشروط المثلى للتبلور.
3. تعيين الثوابت الضوئية (n, k) والفجوة الطاقية للأفلام قبل وبعد التلدين باستخدام نموذج Tauc وعلاقات كرامرز–كرونيغ.
4. تحليل الاســـتجابة الكهروضـــوئية عبر حســـاب تابع العزل الكهربائي العقدي $\varepsilon(\omega)$ والناقلية الضوئية(σ_{opt}) وتقييم ملاءمة الأطوار المحضرة للتطبيقات الضوئية.

3.الاجهزة والأدوات المستخدمة في البحث:

1. منظومة الترسيب بالحزمة الإلكترونية Electron–Beam System.
2. جهاز انعراج الأشعة السينية XRD.
3. مقياس الطيف الضوئي Spectrophotometer مزدوج الحزمة.
4. مجهر إلكتروني ماسح SEM.
5. جهاز التنظيف بالموجات فوق الصوتية.
6. ركائز زجاجية.
7. مواد كيميائية للتنظيف.

4–الأسس النظرية المعتمدة في بحثنا لتعيين البارامترات الضوئية لأفلام السيلينيوم الرقيقة.

تعطى علاقات كرامرز–كرونيغ Kramers–Kronig التي تربط الجزئين الحقيقي والتخيلي لتابع الاستجابة$\tilde{\varepsilon}(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega)$ تابع العزل الكهربائي العقدي بالشكل [14]:

$$\varepsilon_1(\omega_0) - 1 = \frac{2}{\pi}\int_0^{\infty} \frac{\omega\ \varepsilon_2(\omega) - \omega_0\varepsilon_2(\omega_0)}{\omega^2 - \omega_0^2}\, d\omega \qquad (1)$$

$$\varepsilon_2(\omega_0) = -\frac{2}{\pi}\int_0^{\infty} \frac{\omega\ \varepsilon_1(\omega) - \omega_0\varepsilon_1(\omega_0)}{\omega^2 - \omega_0^2}\, d\omega \qquad (2)$$

حيث أن ω_0 التردد الذاتي للمهتز المشارك بامتصاص الضوء وباعتبار أن:

$$\int_0^{\infty} \frac{\omega_0\varepsilon_2(\omega_0)}{\omega^2 - \omega_0^2}\, d\omega = \int_0^{\infty} \frac{const}{\omega^2 - \omega_0^2}\, d\omega = 0$$

عند ذلك تأخذ المعادلة (1) الشكل:

$$\varepsilon_1(\omega_0) - 1 = \frac{2}{\pi}\int_0^{\infty} \frac{\omega\ \varepsilon_2(\omega)}{\omega^2 - \omega_0^2}\, d\omega \qquad (3)$$

تربط معادلات كرامرز – كرونيغ بين ε_1 و ε_2 الامر الذي يؤدي إلى علاقات كرامرز – كرونيغ والتي تربط بين n و k .

باعتبار أن $\varepsilon_1 = n^2 - k^2$، $\varepsilon_2 = 2nk$ حيث أن n: تمثل قرينة الانكسار و k: معامل التخامد، يمكن من المعادلة (3) استنتاج قرينة الانكسار عند التردد ω_0 (حيث قمة الامتصاص) [14]:

$$n(\omega_0) - 1 = \frac{2}{\pi}\int_0^{\infty} \frac{\omega.k(\omega)}{\omega^2 - \omega_0^2}\, d\omega \qquad (4)$$

حيث أن $n(\omega_0)$ و$k(\omega_0)$ الجزئين الحقيقي والتخيلي لقرينة الانكسار العقدية والتي تكتب بالشكل$\tilde{N}(\omega) = n(\omega_0) + ik(\omega_0)$ من أجل التردد ω_0.

يرتبط معامل التخامد $k(\omega)$ بمعامل الامتصاص $\alpha(\omega)$ بالعلاقة التالية [1]:

$$\alpha(\omega) = \frac{2\omega k(\omega)}{c} \Rightarrow k(\omega) = \frac{\mathrm{c}.\alpha(\omega)}{2\omega} \qquad (5)$$

حيث أن c سرعة الضوء في الخلاء.

بتعويض العلاقة (5) في العلاقة (4) نجد:

$$n_{\omega_0} - 1 = \frac{1}{\pi}\int_0^{\infty} \frac{\mathrm{c}.\alpha(\omega)}{\omega^2 - \omega_0^2}\, d\omega \qquad (6)$$

من المناسب في كثير من الحالات الانتقال من التابعية للتردد ω إلى التابعية لطول الموجة λ حيث تتم القياسات الضوئية.

$$n(\lambda_0) - 1 = \frac{1}{2\pi^2}\int_0^{\infty} \frac{\alpha(\lambda)}{1-\frac{\lambda^2}{\lambda_0^2}}d\lambda \qquad (7)$$

وهي نتيجة متوافقة مع المرجع [15].

5. الترتيبات التجريبية:

5.1. تحضير العينات

5.1.1. تهيئة الركائز:

استُخدمت ركائز زجاجية شفافة من النوع Microscopic Slides لترسيب الأفلام الرقيقة عليها واجراء القياسات اللازمة. خضعت الركائز لتنظيف دقيق عبر الغسل بالماء المقطر، والمعالجة بالموجات فوق الصوتية في الأسيتون والكحول الإيتيلي، ثم شطفت مرة أخرى بالماء المقطر وجففت بغاز النيتروجين لضمان نقاوة السطح والتصاق الفيلم بسطح الركيزة.

5.1.2.عملية الترسيب:

تم ترسيب أفلام السيلينيوم الرقيقة باستخدام تقنية الحزمة الإلكترونية (Electron–Beam) المتوفرة في مختبرات هيئة الطاقة الذرية. قبل البدء بالترسيب، نُظّفت حجرة التخلية كيميائياً باستخدام محاليل قياسية (حمض كلور الماء الممدد، الأسيتون، الماء المقطر) وجُفّفت بغاز النيتروجين لضمان بيئة خالية من الملوثات. جُعلت بودرة السيلينيوم النقي (99.999%) على شكل أقراص مضغوطة باستخدام مكبس هيدروليكي، لمنع تطاير البودرة تحت تأثير الحزمة الإلكترونية عالية الطاقة. وُضعت الركائز على حامل دوار لضمان تجانس السماكة وتحسين التصاق الفيلم. أُجري الترسيب تحت فراغ عالٍ (5×10^{-6} mbar) مع رفع تدريجي لدرجة حرارة البوتقة حتى الوصول لدرجة انصهار السيلينيوم (~220 °C) ومع بدء التبخر، دُوّر الحامل الدوار للركائز لتوزيع المادة المتكاثفة بشكل منتظم على أسطح الركائز.

ندرج في الجدول التالي (1) بارامترات عملية الترسيب لأفلام السيلينيوم:

معدل الترسيب(nm/sec)	السماكة (nm)	زمن الترسيب (sec)
8	160	20

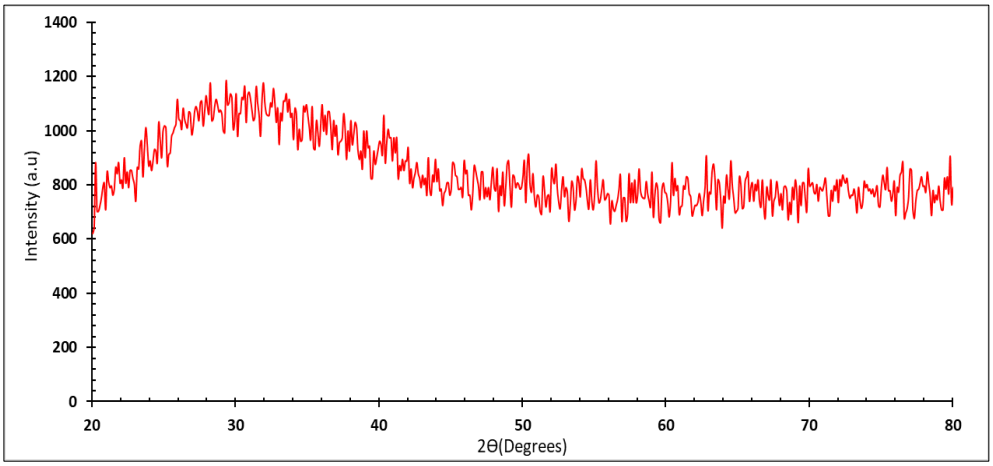
الجدول (1): يوضح بارامترات عملية الترسيب

5.2. التحقق من بنية الفيلم الرقيق:

تم التحقق من البنية البلورية وهوية الأطوار للأفلام المحضرة باستخدام جهاز انعراج الأشعة السينية (XRD)قبل الشروع في الدراسة الضوئية.

5.2.1. طيف انعراج الاشعة السينية (XRD) للعينة المحضرة دون معالجة حرارية (As-deposited):

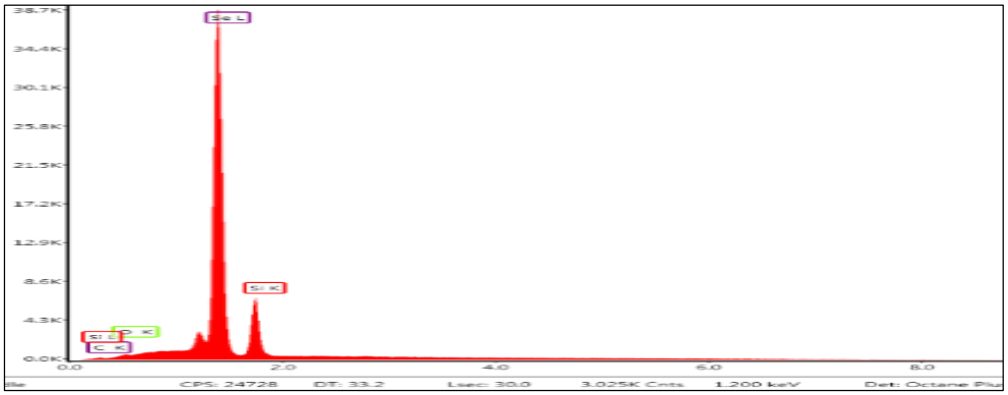
أظهر تحليل انعراج الأشعة السينية (XRD) للعينة المحضرة عند درجة حرارة الغرفة غياب قمم الانعراج الحادة، مما يؤكد طبيعتها غير المتبلورة، كما هو موضح في الشكل (1) وتتوافق هذه النتيجة مع الدراسات المرجعية وشروط الترسيب المعتمدة [1]، [3]



الشكل (1): طيف XRD لأحدى عيناتنا المحضرة قبل التلدين الحراري.

5.2.2. المسح الضوئي باستخدام المجهر الالكتروني الماسح SEM:

"استُكمل التوصيف البنيوي للأفلام غير المتبلورة باستخدام المجهر الإلكتروني الماسح (SEM) المزود بتحليل EDX لدراسة مورفولوجيا السطح والتكوين العنصري. يوضح الشكل (2) طيف EDX للعينة المرسبة.



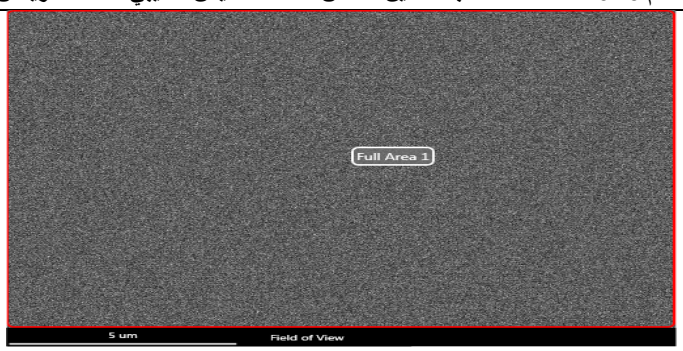
الشكل (2): طيف تحليل EDX لأحدى عيناتنا المرسبة

يوضح الشكل (2) طيف تحليل EDX للعينة، حيث تظهر قمة حادة لعنصر السيلينيوم (Se) وتبين النسب الموضحة في الجدول (2) هيمنة السيلينيوم كعنصر رئيسي (81.03%) بينما تعود نسب السيليكون (Si) والأكسجين (O) والكربون (C) إلى الركيزة، حيث أن طاقة الحزمة المستخدمة (20 kV) سمحت باختراق الفيلم والركيزة معاً.

الجدول (2) :النسب الوزنية والذرية للعناصر المكونة للعينة المحضر

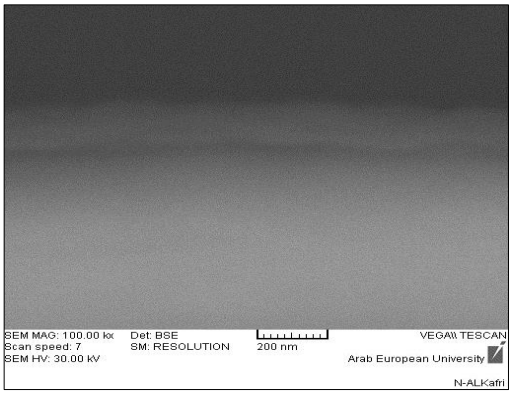
Element (العنصر)	Atomic (نسبة ذرية)	Weight (نسبة وزنية)	Error (نسبة الخطأ)
Se L	81.03	56.12	2.93
Si K	15.93	31.02	6.64
O K	0.84	2.86	13.71
C K	2.2	10	15.71

ولدراسة مورفولوجيا السطح، عُرضت صورة المجهر الإلكتروني الماسح SEM للفيلم في الشكل (3) .



الشكل (3): صورة لسطح العينة (2D Surface)

يكشف الشكل (3) عن مورفولوجيا السطح للفيلم الرقيق غير المتبلور، حيث يظهر كطبقة متجانسة ومستمرة من السيلينيوم اللابلوري (Se–a) ولا تظهر الصورة أي تضاريس سطحية واضحة أو حدود حبيبية مميزة، مما يستبعد وجود تكتلات أو مناطق متقطعة من السيلينيوم. ويتوافق هذا المظهر مع النتائج البنيوية التي يؤكدها انعراج الأشعة السينية (XRD) سابقاً حيث يُعد هذا الشكل النمطي المميز للأطوار اللابلورية كما هو موثق في الدراسات المرجعية [3]. نظراً لأن حساب الثوابت الضوئية (n, k) باستخدام علاقات كرامرز –كرونيغ يتطلب معرفة دقيقة لسماكة الفيلم(t) ، تم استخدام المجهر الإلكتروني الماسح (SEM) لتصوير المقطع العرضي للعينة. وقد أتاحت هذه التقنية قياس السماكة بدقة عالية، حيث أظهرت الصورة الموضحة في الشكل (4) للفيلم المرسب تجانساً جيداً في السماكة على امتداد سطح الفيلم، مما يدعم موثوقية القيم الضوئية المحسوبة".



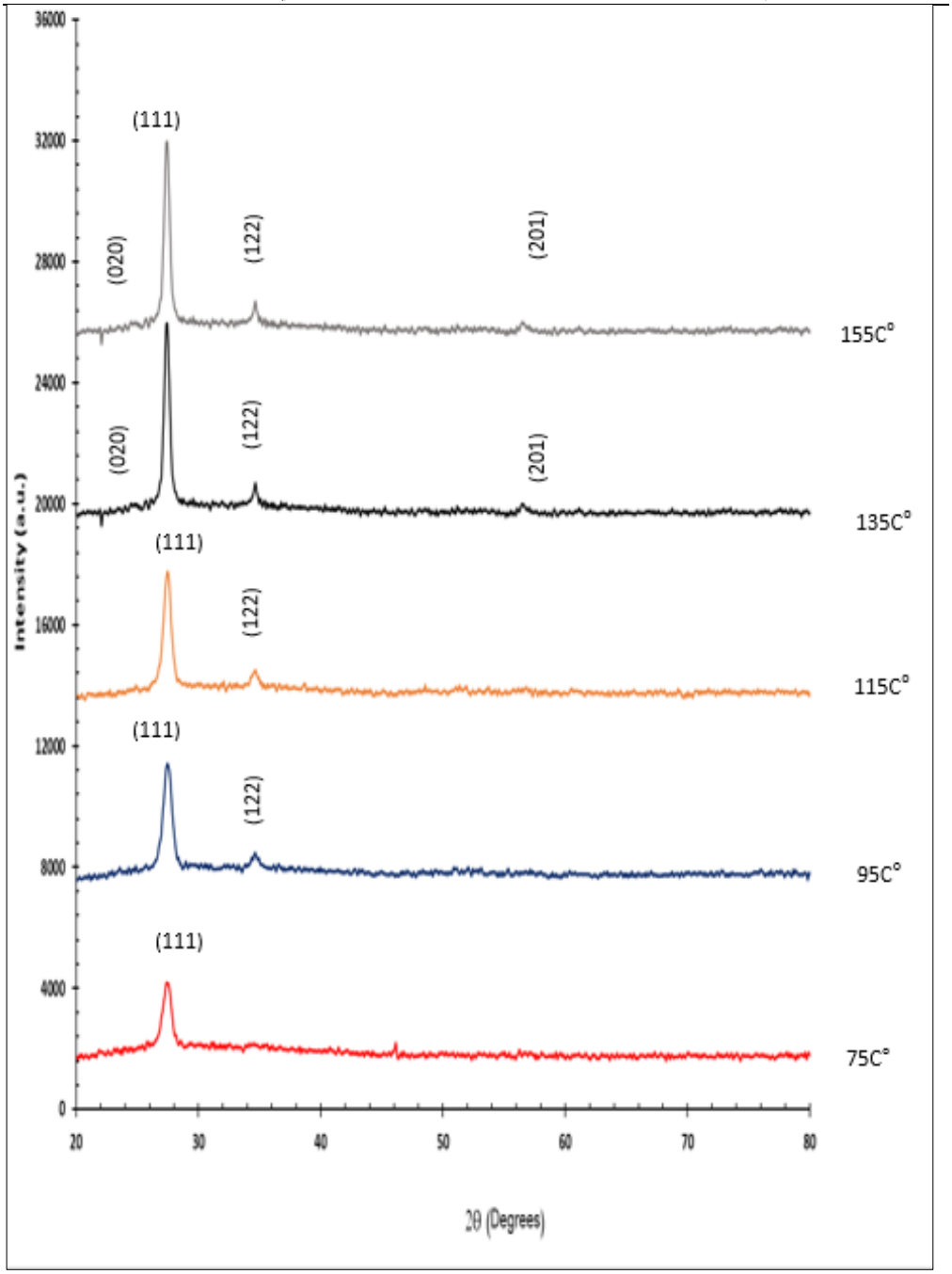
الشكل (4): صورة للمقطع العرضي

بلغت السماكة الوسطية للفيلم 160nm وهذه السماكة صغيرة بالمقارنة مع تلك السماكات في معظم الأبحاث والدراسات المرجعية والتي كانت فيها من مرتبة الميكروميتر وبلغت (1–2.68–1.58) µm للأعمال [7]، [12]، [16] على التوالي.

5.2.3. معالجة الأفلام بالتلدين الحراري:

تشير الدراسات المرجعية إلى سهولة تبلور أفلام السيلينيوم الرقيقة عند درجات حرارة منخفضة نسبياً [16] وهو ما تم تأكديه تجريبياً في هذا العمل. خضعت الأفلام لعملية تلدين حراري في وسط هوائي خارج الخلاء باستخدام فرن تلدين حيث رُفعت درجة الحرارة تدريجياً بخطوات مقدارها 20 C° مع التثبيت لمدة 30 دقيقة، ثم أُبردت العينة ببطء داخل الفرن حتى درجة حرارة الغرفة قبل إجراء تحليل انعراج الأشعة السينية. شملت الدراسة درجات التلدين C° (75، 95، 115، 155,135)، أظهرت أطياف XRDالشكل (5) بدء التبلور عند 75C° بظهور نوى بلورية صغيرة ومتناثرة، مما يفسر ضعف شدة قمم الانعراج عند هذه الدرجة ومع ارتفاع درجة الحرارة تزداد الطاقة الحرارية المتاحة مما يعزز إعادة ترتيب الذرات في مواقع شبكية منتظمة ونمو الحبيبات الأكبر على حساب الأصغر، يتجلى ذلك في زيادة مطردة لشدة القمة الرئيسية وتناقص عرضها عند منتصف الارتفاع (FWHM) وهو ما يتوافق مع معادلة شيرر ويشير إلى زيادة متوسط حجم البلورات وتحسن الانتظام البلوري.

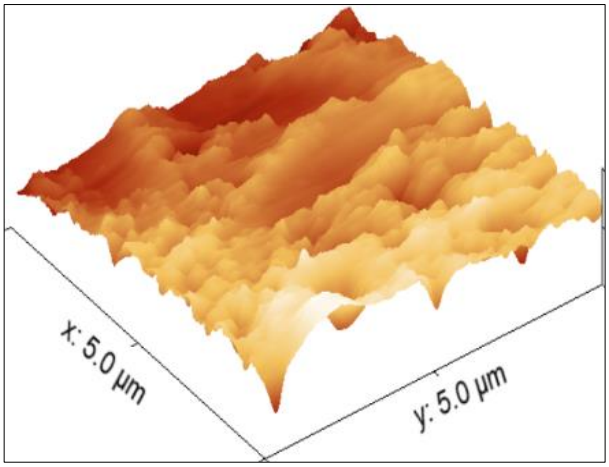
اتضح أن البنية المتكونة من النوع السداسي(Hexagonal) مع اتجاه نمو مفضل (Preferred Orientation)على طول المستوى البلوري (111) ذي الكثافة الذرية الأعلى والطاقة السطحية الأقل، تتوافق هذه النتيجة التي حصلنا عليها مع البطاقة المرجعية القياسية–00 .No Card JCPDS) .(001–0853 وعند تجاوز الدرجة 135 C° يظهر المستوى البلوري (201) بوضوح مما يدل على اكتمال التحول الطوري وتمام تشكل البنية البلورية نتيجة توفر طاقة حرارية كافية لتفعيل مستويات انعراج إضافية ذات معامل بنية أقل، وقد سجلت درجة حرارة التلدين عند 135C° أعلى درجة من التبلور بينما أدى التلدين عند 155C° إلى تدهور في خصائص العينة وخروجها عن النطاق المناسب للدراسات الضوئية. مما يؤكد أن الدرجة 135C° تمثل درجة التلدين المثلى لتحقيق بنية بلورية سداسية متوجهة ومكتملة كما وارد في الأعمال السابقة [2]، [16].



الشكل (5): مراحل الحصول على درجة التبلور المثلى

5.2.4. التعرف على طبوغرافية السطح المتبلور:

بعد إجراء التلدين الحراري وتحديد الشروط المثلى للتبلور، تم إجراء مسح لسطح العينة الملدنة باستخدام مجهر القوى الذرية (AFM) بغية التعرف على طبوغرافية السطح وطبيعة الحبيبات المتشكلة، كما هو موضح في الشكل (6).



الشكل (6): صورة AFM للعينة بعد التبلور

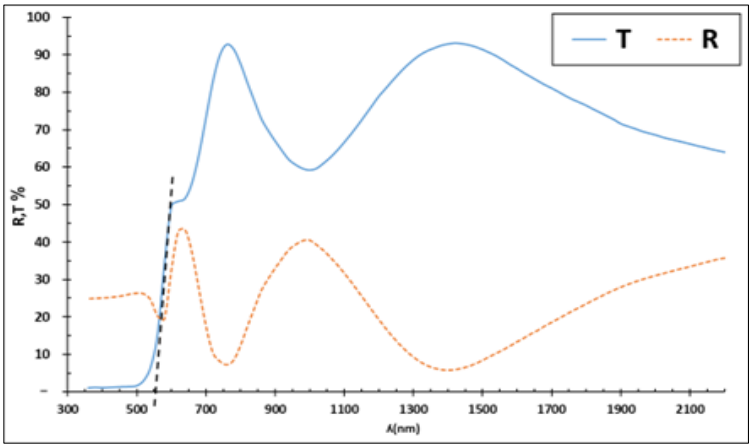
يُظهر الشكل (6) صورة مجهر القوى الذرية (AFM) ثلاثية الأبعاد لسطح فيلم السيلينيوم بعد التلدين الحراري عند درجة الحرارة المثلى (135°C) على مساحة مسح قدرها µm² (5×5). تكشف الصورة عن وجود بنية سطحية ذات خشونة واضحة، حيث تظهر الحبيبات البلورية بشكل بارز مع تباين ملحوظ في الارتفاعات السطحية (كما يُستدل من التدرج اللوني من الأصفر الفاتح إلى البرتقالي والأحمر الداكن). تبدو الحبيبات مترابطة ومتلاصقة مع بعضها البعض مشكلة طبقة مستمرة ومتجانسة دون وجود فراغات كبيرة أو جزر متباعدة. يتوافق هذا المظهر المورفولوجي مع التحول الطوري من الحالة اللابلورية إلى البلورية الذي أكدته نتائج انعراج الأشعة السينية(XRD) ، حيث يعكس نمو الحبيبات البلورية وزيادة حجمها نتيجة المعالجة الحرارية. إن توزع الحبيبات بشكل متجانس على السطح وترابطها الوثيق يدل على جودة عالية للفيلم المحضر بطريقة الحزمة الإلكترونية، مما يدعم الخصائص الضوئية المحسنة التي تم رصدها في الأطوار البلورية، حيث يسهل هذا الترابط من حركة حاملات الشحنة ويزيد من كفاءة الامتصاص الضوئي.

5.3. القياسات الضوئية:

تم قياس كل من النفاذية الضوئية T والانعكاسية R لفيلم رقيق من السيلينيوم سماكته 160nm باستخدام مقياس الطيف في المجال الطيفي nm (320–2200).

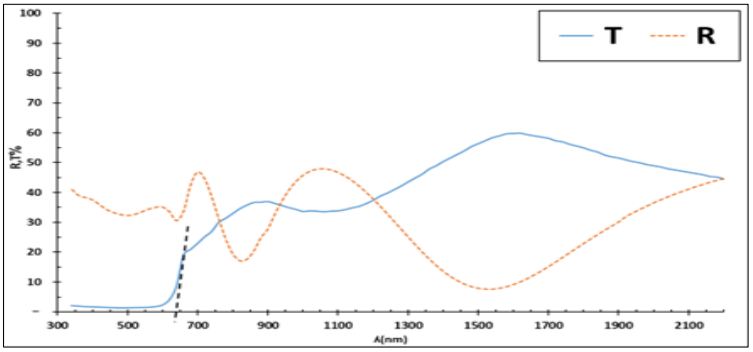
5.3.1. النفاذية والانعكاسية الضوئية لفيلم رقيق من السيلينيوم اللابلوري Se–a:

يعرض الشكل (7) النفاذية والانعكاسية الضوئية.



الشكل (7): طيفا النفاذية والانعكاسية للفيلم اللابلوري Se–a

5.3.2. النفاذية والانعكاسية الضوئية لنفس الفيلم الرقيق عند تبلوره بعد التلدين:



الشكل (8): طيفا النفاذية والانعكاسية للفيلم البلوري

نلاحظ من الخط البياني لـT قبل التبلور وبعده أنه يحدث انخفاض حاد باتجاه الأمواج القصيرة، الامر الذي يشير إلى بدء الامتصاص وانتقال الالكترونات ما بين المنطقتين التكافؤ(V) والناقلية (c). من الواضح أن نفاذية الفيلم بعد التبلور تتناقص قيمها الأمر الذي يشير إلى زيادة امتصاص الضوء كما أننا نلاحظ أن هناك قد حدث انزياح لنفاذية الفيلم المتبلور قليلا نحو الاطوال الموجية الأطول مما ينبئ بانزياح حافة الامتصاص نحو الطاقات الأدنى وبالتالي تتغير E_g ، وللتحديد الأولي لحافة الامتصاص نلاحظ أن امتصاصا حاداً يبدأ عند طول موجة $\lambda = 550nm$ تقريبا في الفيلم اللابلوري الموافقة لطاقة فوتون $\hbar\omega = 2.254eV$ والذي يدلنا مبدئيا على عرض الفجوة الطاقية للفيلم اللابلوري، أما في الفيلم البلوري تنزاح حافة الامتصاص نحو الطول الموجي $\lambda = 635\text{nm}$ تقريبا والموافق لطاقة الفوتون

$\hbar\omega = 1.952eV$ والتي تجعلنا نتوقع قيمة عرض الفجوة الطاقية.

6.النتائج والمناقشة للدراسة الضوئية:

انطلقنا في دراستنا النظرية لدراسة استجابة نصف الناقل من خلال تابع العزل الكهربائي العقدي $\tilde{\varepsilon}(\omega)$ ولهذه الغاية نبدأ في تعيين طيفي الثابتين الضوئيين معامل التخامد $k(\omega)$ وقرينة الانكسار $n(\omega)$.

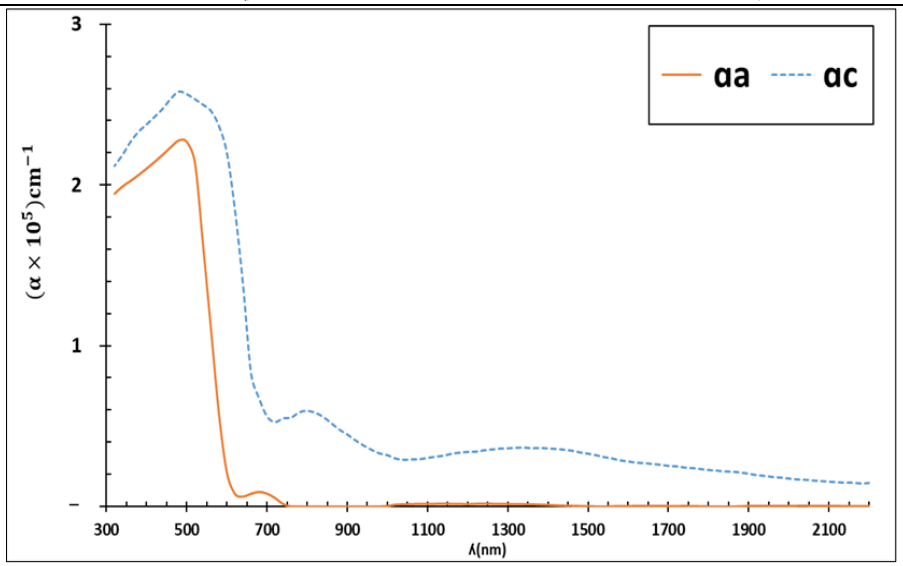
6.1. حساب معامل الامتصاص $a(\omega)$:

استخدمنا طيفي النفاذية والانعكاسية لحساب معامل الامتصاص بالعلاقة (8) [17]:

$$a_{abs}(\omega) = \frac{1}{t} Ln\left(\frac{1-R}{T}\right) \qquad (8)$$

تم اختيار هذه العلاقة لوجود تأثير واضح للانعكاس على السطح الثاني للعينة من الداخل كما هو واضح في كل من طيفي النفاذية والانعكاسية حيث تظهر أهداب التداخل متعددة الانعكاس ضمن فيلم السيلينيوم.

يشير الشكل (9) إلى معامل الامتصاص للفيلم اللابلوري($\mathbf{a_a}$) والفيلم البلوري ($\mathbf{a_c}$).



الشكل (9): معامل الامتصاص للفيلم اللابلوري والبلوري

لهما ذات السلوك ولكن الامتصاص في المجال تحت الاحمر للسيلينيوم المتبلور أعلى منه بالنسبة للفيلم اللابلوري.

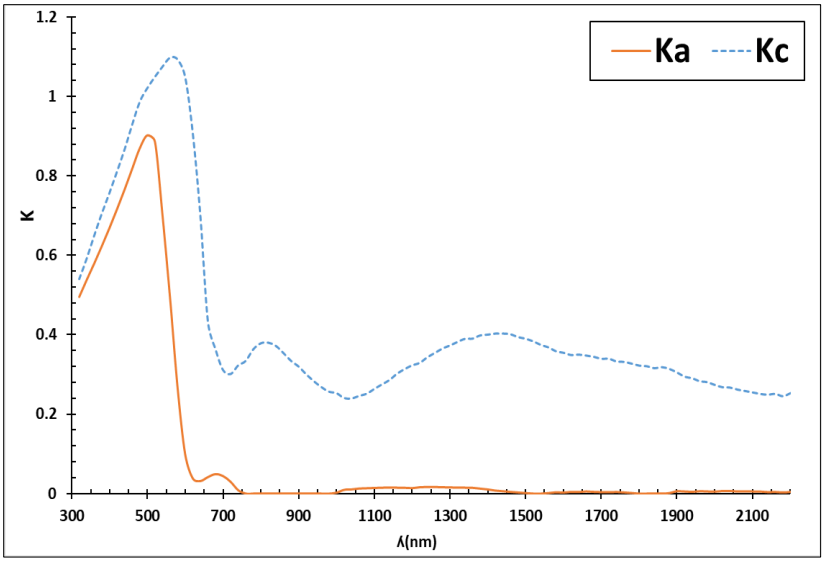
يتضح من الشكل (9) إن قمة الامتصاص لفيلم السيلينيوم تقع في المجال المرئي، وإن قمة الامتصاص في السيلينيوم البلوري تنزاح نحو الاطوال الموجية الأطول بالنسبة للسيلينيوم اللابلوري الأمر الذي يجعلنا نتوقع انزياح الفجوة الطاقية بحيث تصبح بعد التبلور أصغر منه بالنسبة للسيلينيوم اللابلوري، كما أن بدء الامتصاص يتوافق مع الانحدار الحاد لطيفي النفاذية.

6.2. حساب معامل التخامد $k(\omega)$:

بعد أن حسبنا معامل الامتصاص $\alpha(\omega)$ كما بينا في الفقرة السابقة يمكننا الان بكل سهولة حساب معامل التخامد من خلال العلاقة التالية [1]:

$$k(\omega) = \frac{c a_{abs}(\omega)}{2\omega} \quad \text{أو} \quad k(\lambda) = \frac{\lambda a_{abs}(\lambda)}{4\pi}$$

يوضح الشكل (10) معامل التخامد للفيلم اللابلوري (K_a) والبلوري (K_c)



الشكل (10): معامل التخامد للفيلم اللابلوري

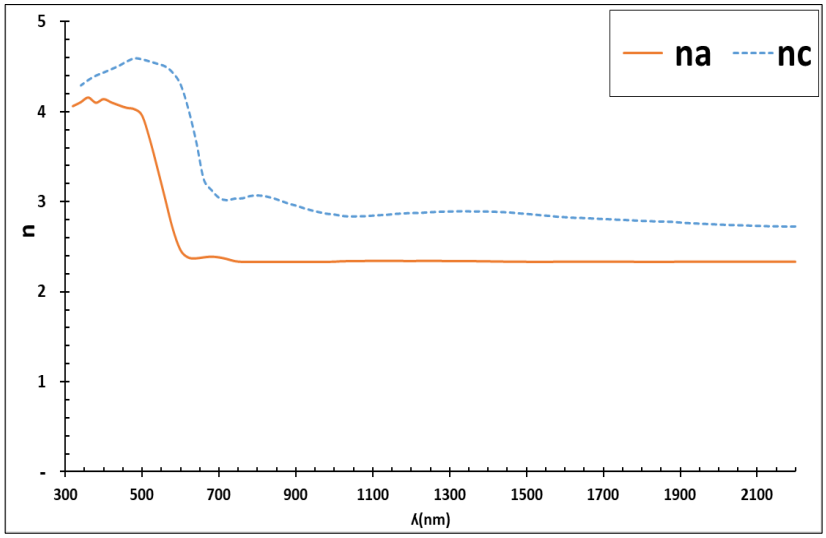
من الملاحظ أن تخامد الموجة الضوئية يزداد في الفيلم البلوري وخاصة في المجال تحت الاحمر وتنزاح حافة التخامد نحو الأطوال الموجية الأطول ويعزى ذلك إلى أنه عند التلدين الحراري للوصول إلى الطور المتبلور تبدأ نوى (مراكز) التبلور بالظهور داخل المصفوفة اللابلورية وتأخذ مواقعها في شبكة بلورية محددة وتتنامى إلا أن تتشكل بلورات بحجم أكبر فيساهم الانتظام الشبكي في تعزيز كثافة احتمال الانتقالات الالكترونية بمساهمة أكبر لفوتونات المجال تحت الأحمر بين المنطقتين التكافؤ والناقلية وبالتالي زيادة كثافة امتصاص الالكترونات للضوء الذي ينعكس على كلٍ من معامل الامتصاص ومعامل التخامد وبهذه الحالة تنزاح حافة الامتصاص باتجاه المجال تحت الأحمر قليلا مما يفسر أيضا نقصان الفجوة الطاقية E_g.

6.3. حساب قرينة الانكسار $n(\lambda)$:

بينا في فقرة (الأسس النظرية) أنه من علاقات كرامرز–كرونيغ تنبثق علاقة $n(\lambda)$ بدلالة معامل التخامد $k(\lambda)$ المعبر عنها بالعلاقة (7):

$$n(\lambda_0) - 1 = \frac{1}{2\pi^2}\int_0^{\infty} \frac{\alpha(\lambda)}{1-\frac{\lambda^2}{\lambda_0^2}}d\lambda$$

يوضح الشكل (11): قرينة الانكسار للفيلم اللابلوري (n_a) والبلوري (n_c)



الشكل (11): قرينة الانكسار للفيلم البلوري واللابلوري

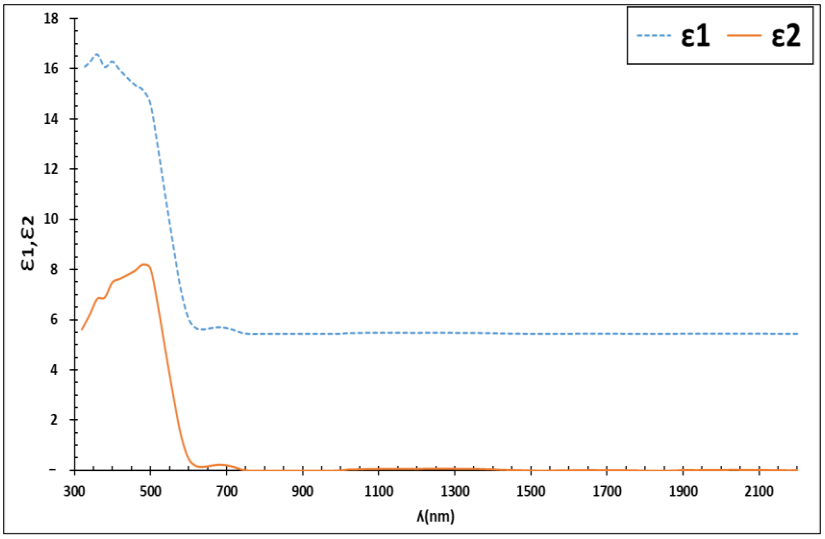
يشير الشكل (11) إلى التبدد $n(\lambda)$ في كلٍ من الفيلم اللابلوري والفيلم المتبلور. واضح من سلوك التبدد أن قرينة الانكسار في المجال المرئي وتحت الأحمر خارج منطقة الامتصاص تتناقص بزيادة طول الموجة مما يدل على التبدد النظامي في حين أنها تسلك سلوكا مغايرا في منطقة الامتصاص العالي حيث تزداد قرينة الانكسار n بزيادة طول الموجة والتبدد شاذاً.

6.4. الجزءان الحقيقي والتخيلي لتابع العزل الكهربائي العقدي $\tilde{\varepsilon}(\omega)$:

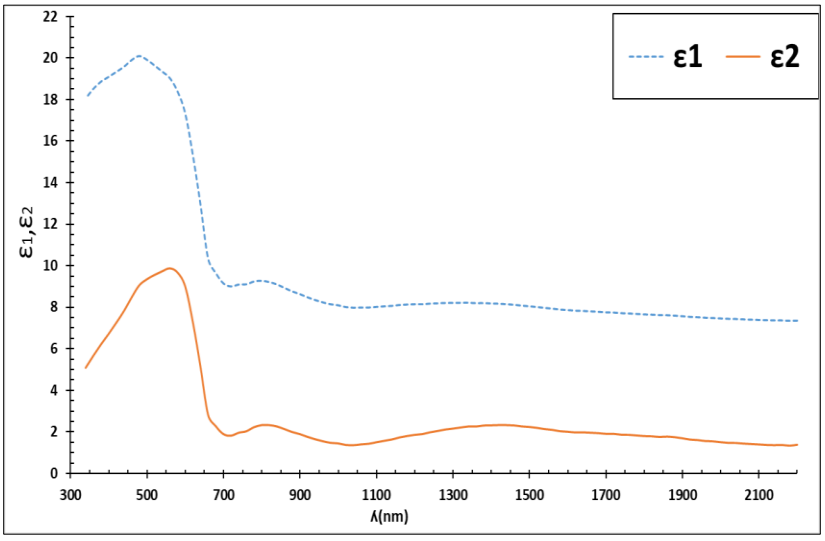
الجزءان الحقيقي والتخيلي لتابع العزل الكهربائي العقدي $\varepsilon_2 = 2nk$ و $\varepsilon_1 = n^2 - k^2$

$\tilde{\varepsilon} = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2$ يمكن إيجادهما من طيف كل من n و k.

ندرج نتائجنا لكل من ε_2 و ε_1 للسيلينيوم اللابلوري والسيلينيوم البلوري في الشكلين (12a) و(12b)



الشكل(12a) تابعا العزل الكهربائي للفيلم اللابلوري



الشكل(12b): تابعا العزل الكهربائي للفيلم البلوري

في الواقع أن تابع الاستجابة $\varepsilon(\omega)$ يصف استقطاب شحنات الوسط نتيجة تفاعلها مع الحقل الكهربائي للموجة الضوئية. نلاحظ أن الطاقة الضوئية قد امتصت في المجال ما بين (600−400) nm تقريباً حيث تقع قمتي ε_2 و ε_1.

يصف الجزء الحقيقي لتابع العزل الكهربائي العقدي ε_1 الطاقة المختزنة في الوسط أي جزء الطاقة الضوئية المبددة على تفاعل الشحنات المرتبطة مع الفوتونات الواردة. في حين يصف الجزء التخيلي ε_2 الطاقة الضوئية التي تبددت على انتقال الالكترونات ما بين المناطق وحركة الشحنات المتحررة التي تصرف على شكل حرارة [18]. على سبيل المثال إن قمة $\varepsilon_2(\omega)$ للفيلم اللابلوري تشير بوضوح إلى وجود نقطة خاصة حرجة عند طول موجة (550nm) يحدث عندها امتصاص حاد للطاقة الضوئية كما هو واضح أيضا من سلوك معامل الامتصاص شكل (9). يمكن تفسير ما نلاحظه في سلوك ε_2 اعتمادا على الانتقالات ما بين المناطق في ميكانيك الكم فمن العلاقة التالية يتبين أن $\varepsilon_2(\omega)$ تتناسب طردا مع $\alpha_{abs}(\omega)$ [14]، [19]، [20]:

$$\varepsilon_2(\omega) = \frac{n\mathrm{C}}{\omega}\alpha(\omega) \qquad (9)$$

اعتمادا على مبادئ ميكانيك الكم في حالة الانتقالات المباشرة ما بين المناطق يتبين أن معامل الامتصاص يتناسب مع كثافة احتمال انتقال الالكترونات من منطقة التكافؤ (V) إلى منطقة الناقلية (c) كما يلي [14]:

$$\underset{abs}{\alpha}(\omega) \sim \rho_{cv}(\hbar\omega) \sim \frac{m_0 E_g}{2}.\frac{m_0}{m^*} \qquad (10)$$

ρ_{cv} : كثافة احتمال انتقال الالكترونات بين المنطقتين (V) و(c)

E_g: عرض المجال المحظور، m_0: كتلة الالكترون الحر، m^*: الكتلة الفعالة.

أي أن $\varepsilon_2(\omega)$ تتناسب طردا مع ρ_{cv} وفق المعادلة (9) ويظهر ذلك بوضوح وفقا لميكانيك الكم كما في العلاقة التالية [14] :

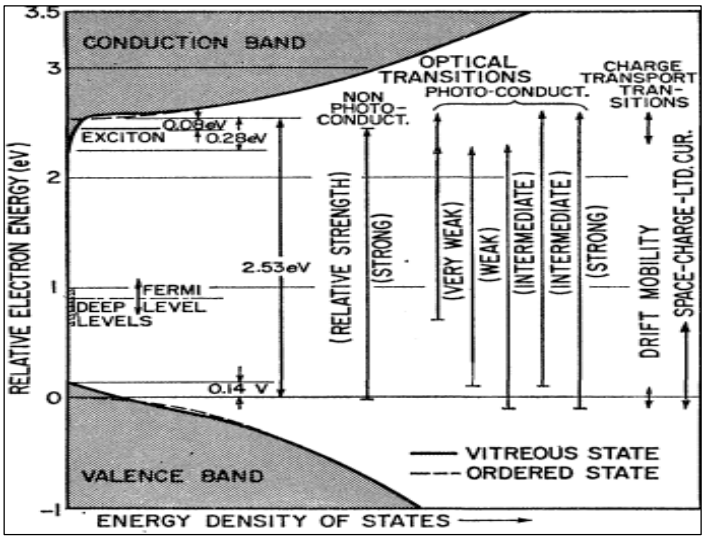
$$\varepsilon_2(\omega) = \left(\frac{8\pi^2 e^2 h}{m\omega}\right) f_{cv}\rho_{cv}(\hbar\omega) \qquad (11)$$

f_{cv}: كمية دون أبعاد تسمى قوة الهزاز وتمثل عدد الالكترونات المشاركة بالاهتزاز.
فإذن القيمة الأساسية المؤثرة في α و ε_2 هي كثافة اتصال الحالات:

$$\rho_{cv}(\hbar\omega) = \frac{2}{8\pi^3}\int_s \frac{ds}{\nabla_k(E_c - E_v)_{|E_c - E_v| = \hbar\omega}} \qquad (12)$$

يمثل المقام في التكامل السطحي تدرج الفرق $E_c - E_v$ عند طاقة الفونون $\hbar\omega$.

أي أن تسايراً أكبر بين سويتي E_c و E_v يؤدي إلى تدرج لتغير الطاقة $E_c - E_v$ صغير جداً الامر الذي يؤدي إلى كثافة احتمال انتقال الالكترونات أعظمية ونحصل على قيمة أعظمية لـ$\varepsilon_2(\omega)$ عند طاقة محددة للفوتونات الواردة عند نقطة محددة من منطقة برنولي تسمى نقطة حرجة وهي كثيرا ما توافق طاقة مساوية لعرض الفجوة الطاقية.



الشكل (13): المخطط الطاقي للسيلينيوم

يشير الشكل السابق بوضوح إلى أن تسايراً كبيرا لسويات الطاقة في المنطقتين E_v وE_c في نقطة قريبة من قمة E_v وقاع E_c وهذا التساير (أي تدرج صغير) أدى إلى زيادة كبيرة في ρ_{cv} من أجل قيمة محددة $\hbar\omega$ وهي توافق إلى حد كبير E_g [21].

لكن من الشكل السابق أيضا نلاحظ كلما ابتعدنا نحو اليمين تتباعد السطوح E_v عن سطوح E_c وبالتالي تتدرج $(E_c - E_v)$ كبيرا وتتناقص ρ_{cv} أي أن انتقالا اقل للإلكترونات وانخفاضا في كل من قيمة الامتصاص وقيمة $\varepsilon_2(\omega)$ الموضحة من سلوك $a_{abs}(\omega)$ و $\varepsilon_2(\omega)$

6.5. الناقلية الضوئية في أفلام السيلينيوم Se–a اللابلوري والسيلينيوم البلوري:

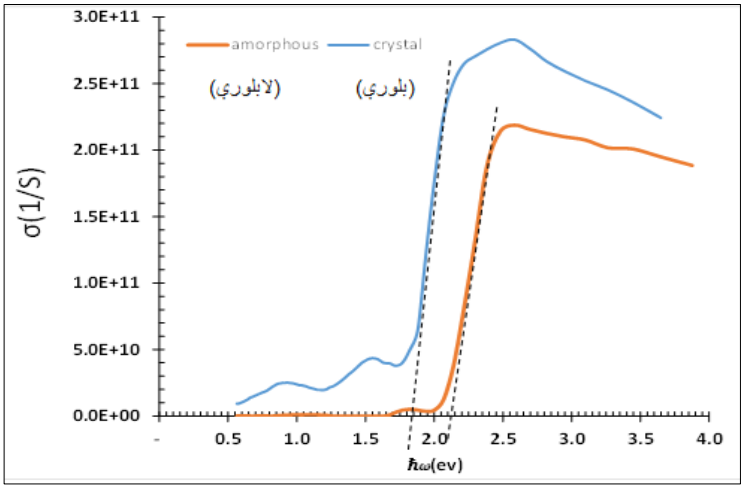
تشير الدراسات الضوئية النظرية إلى أمكانية الحصول على الناقلية الضوئية [14]،[19]:

$$\sigma(\omega)=\frac{\omega}{4\pi}\varepsilon_2(\omega)\,,\varepsilon_2(\omega)=\frac{nc}{\omega}\alpha_{abs}(\omega)$$

ومنه

$$\sigma(\omega)=\frac{nc}{4\pi}\alpha_{abs}(\omega) \qquad (13)$$

استخدمنا العلاقة (13) في تعيين الناقلية الضوئية $\sigma(\omega)$ كما هي موضحة في الشكل (14) لكل من السيلينيوم اللابلوري والبلوري.



الشكل (14): الناقلية الضوئية للفيلم اللابلوري والبلوري.

نلاحظ من الشكل السابق (14) أنه هناك قيمة خاصة لطاقة الفوتون وهي حوالي $E_g \approx 2.15eV$ تبدأ عندها الانتقالات الالكترونية وحيث بدء ظهور الناقلية الضوئية وذلك بالنسبة للفيلم اللابلوري. أما في الفيلم البلوري فتبدأ الناقلية بالظهور عند قيمة للطاقة تكافئ حوالي $E_g \approx 1.85eV$. إن النتيجة التجريبية المذكورة أعلاه متوافقة إلى حد كبير مع نتائج ميكانيك الكم في الفقرة 6.4 والتي تبين أنه يوجد طاقة محددة للفوتون تبدأ عندها الناقلية الضوئية نتيجة بدء الانتقالات الالكترونية بين المنطقتين E_v و E_c وهذه الطاقة يجب أن تساوي حافة الامتصاص أي عرض الفجوة الطاقية لنصف الناقل وهي $E_g \approx \hbar\omega$ [14], [22].

6.6. عرض الفجوة الطاقية (Band Gap):

يحسب عرض الفجوة الطاقية بحسب علاقة Tauc، استخدمت قياسات النفاذية والانعكاسية الضوئية المدرجة في الشكلين (5) و (6) لحساب معامل الامتصاص للفيلم بكلا حالتيه اللابلورية والبلورية انطلاقا من العلاقة (8) التالية:

$$a_{abs}(\omega) = \frac{1}{t} Ln\left(\frac{1-R}{T}\right)$$

إن عرض الفجوة الطاقية لنصف الناقل Se ينتج عن الانتقالات المباشرة المسموحة ويتم حساب E_g من علاقة Tauc:

$$\alpha h\nu = B(h\nu - E_g)^m \qquad (14)$$

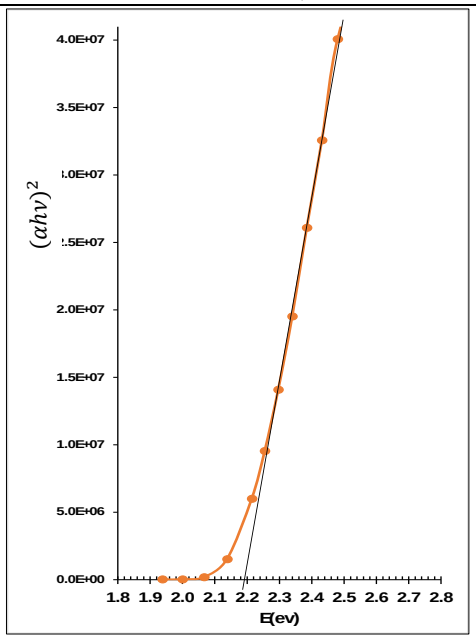
حيث m يأخذ عدة حالات منها:

m=1/2 انتقالات مباشرة مسموحة، m=2 انتقالات لا مباشرة مسموحة

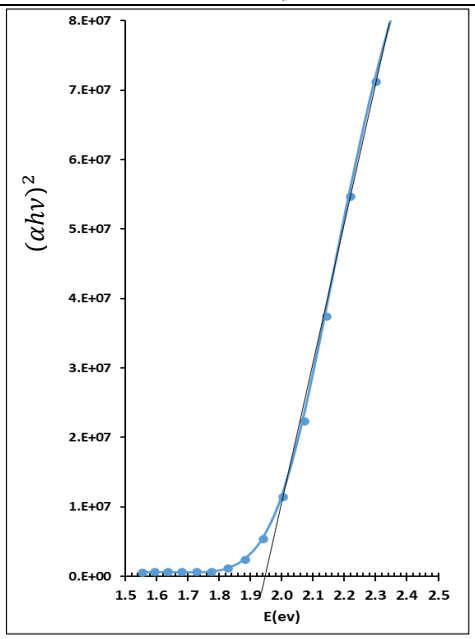
حيث ν هو تردد الضوء الساقط، و h ثابت بلانك، B: ثابت.

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

يعرض الشكلان (15a) و (15b) المنحنيات البيانية لتغيرات $(\alpha h\nu)^2$ بدلالة $(h\nu)$ وقيم الفجوة الطاقية E_g في كلا الحالتين البلورية واللابلورية.



الشكل(15a) الفجوة الطاقية للفيلم اللابلوري



الشكل(15b) الفجوة الطاقية للفيلم البلوري

نلاحظ من الشـــكلين الســـابقين (15a) و (15b) أن الفجوة الطاقية تأخذ قيمة توافق طاقة قدرها $E_g \approx 2.19eV$ من أجـل الفيلم اللابلوري أمـا بـالســـبـة للفيلم البلوري فتكون الفجوة الطـاقيـة $E_g \approx 1.95eV$، نلاحظ أنه عند تلدين الفيلم الرقيق وتحوله من الطور اللابلوري إلى الطور البلوري قد تناقصـــت الفجوة الطاقية من $2.2eV$ إلى $1.9eV$وهذا يتوافق مع المرجع [1] حيث تناقصـــت عنده الفجوة الطاقية من 2.38eV إلى 1.88eV ويتوافق مع المرجع [3]. ويعزى الســـبب في ذلك التناقص إلى أن التلدين يحســـن من جودة التركيب البلوري للأفلام الرقيقة من الســـيلينيوم عن طريق زيادة حجم الحبيبات وإعادة تموضـــعها وإعادة ترتيبها وتقليل العيوب البنيوية والاجهادات الداخلية وفي بعض الحالات تحفيز التحولات الطورية إلى أطوار أكثر استقرارا وذات فجوة طاقية أصغر.

ندرج في الجدول (3) مقارنة بين قيمنا وبعض المراجع العلمية.

المرجع Ref	Crystal (البلوري)	Amorphous (اللابلوري)
عملنا	1.95eV	2.19eV
[1]	1.88eV	2.38eV
[5]	1.995eV	2.05eV
[12]	1.95eV	2.05eV
[23]	1.5eV	2eV

الجدول (3): مقارنة بين قيم الفجوة الطاقية للبحث مع الاعمال العلمية

7.الاستنتاجات:

1. أثبتت تقنية الحزمة الإلكترونية (Electron–Beam) فعاليتها في تحضير أفلام سيلينيوم رقيقة (160 nm)متجانسة وملتصقة جيداً بالركائز عند درجة حرارة الغرفة، دون الحاجة لتسخين الركائز أثناء الترسيب.
2. أكد انعراج الأشعة السينية XRD والمجهر الإلكتروني SEM ومجهر القوى الذرية AFM أن الأفلام المحضرة ذات بنية لا بلورية (Amorphous)، وقد تحولت إلى بنية بلورية (Crystalline) بعد المعالجة الحرارية، حيث سُجلت أفضل درجة تبلور عند درجة حرارة 135 C°، بينما أدى تجاوز هذه الدرجة إلى تدهور في بنية الفيلم.
3. أظهرت الحسابات الضوئية انخفاضاً في عرض الفجوة الطاقية المباشرة عند الانتقال من الطور اللابلوري إلى البلوري، حيث تناقصت القيمة من (2.19 eV) في الحالة اللابلورية إلى (1.95 eV) في الحالة البلورية. وهذا يؤكد إمكانية ضبط الخصائص الضوئية للسيلينيوم عبر التحكم الحراري.
4. يؤكد تحليل تابع العزل الكهربائي العقدي وجود قمم امتصاص واضحة في المنطقة المرئية، مما يعكس كثافة احتمال عالية للانتقالات الالكترونية كما أظهرت الناقلية الضوئية (Optical Conductivity) زيادة ملحوظة في الأفلام المتبلورة مقارنة باللابلورية، مما يعكس تحسناً في حركة حاملات الشحنة.

5. تشير أطياف النفاذية والناقلية الضوئية في أفلام السيلينيوم إلى أن حافة الامتصاص تتوافق بتقريب جيد مع عرض الفجوة الطاقة E_g.
6. تظهر أطياف الاستجابة الضوئية أنه عند الانتقال من الطور اللابلوري إلى البلوري يحدث إزاحة حمراء (Red Shift) في حافة الامتصاص، مما يجعلها أكثر ملاءمة لتطبيقات الكشف الضوئي في الطيف المرئي.

8. التوصيات:

- إجراء قياسات كهربائية مباشرة (مثل قياسات أثر هول Hall Effect والناقلية الظلامية والضوئية كهربائياً) للتحقق من تطابق النتائج الضوئية مع السلوك الكهربائي الفعلي لحاملات الشحنة.
- دراسة تأثير أشابة أفلام السيلينيوم بعناصر أخرى (مثل التيلوريوم Te أو الكبريت S) لضبط الفجوة الطاقية بدقة أكبر لتناسب أطوال موجية محددة.
- استخدام أفلام السيلينيوم في تصنيع كواشف ضوئية (Photodetectors) بسيطة وقياس كفاءتها الكمومية (Quantum Efficiency).

المراجع

[1] OSANYINLUSI. O, 2019- Optical properties of amorphous selenium thin films prepared by thermal eVaporation. SEU Journal of Science and Engineering, Vol. 6, 29-35.

[2] ROY. R, CHOUDHARY. V. S, PATRA. M. K, and PANDYA. A, 2006- Effect of annealing temperature on the electrical and optical properties of nanocrystalline selenium thin films. JOURNAL OF OPTOELECTRONICS AND ADVANCED MATERIALS, Vol. 8, 1352-135

[3] SOLIEMAN. A, and ABU-SEHLY. A. A, 2010- Modelling of optical properties of amorphous selenium thin films. Physica B: Condensed Matter, Vol. 405, 1101-1107..

[4] KASAP. S, CHAND. A, JOHNSON. K, ROSENBERG. R, and GRIFFITH. B, 2007- Optical properties Vacuum deposited and chlorine doped a-Se thin films: aging effects. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, Vol. 18, 1-5.

[5] TAN. W. C, 2006- Optical properties of amorphous selenium films. M.Sc. Thesis, UniVersity of Saskatchewan, Saskatoon, Canada, 143.

[6] HABUBI. N. F, BAKR. N. A, and SALMAN. S. A, 2013- Optical parameters of amorphous selenium deposited by thermal eVaporation technique. Physical Chemistry: An Indian Journal, Vol. 8(2), 54-58.

[7] TASHTOUSH. N. M, and KASASBEH. O, 2013- Determining optical constants of selenium thin films using the enVelope method. American Journal of Applied Sciences, Vol. 10(2), 164-171.

[8] SINGH. S. C, MISHRA. S. K, SRIVASTAVA. R. K, and GOPAL. R, 2010- Optical properties of selenium quantum dots produced with laser irradiation of water suspended Se nanoparticles. The Journal of Physical Chemistry C, Vol. 114(41), 17374-17384.

[9] SALEH. M. H, JAFAR. M. M. A.-G, BULOS. B. N, and AL-DARAGHMEH. T. M, 2014- Determination of optical properties of undoped amorphous selenium (a-Se) films by dielectric modeling of

their normal-incidence transmittance spectra. Applied Physics Research, Vol. 6(6), 10-44.

[10] SOLIEMAN. A, 2020- Extracting the optical parameters of thermally eVaporated Se film by modelling of transmittance spectra: Effect of heat treatment. Journal of Taibah UniVersity for Science, Vol. 14(1), 470-478.

[11] RAJALAKSHMI. M, and ARORA. A. K, 1999- Optical properties of selenium nanoparticles dispersed in polymer. Solid State Communications, Vol. 110, 75-80.

[12] PAN. S. W, CHEN. S. Y, LI. C, HUANG. W, and LAI. H. K, 2011- Formation and optical properties of nanocrystalline selenium on Si substrate. Thin Solid Films, Vol. 519(18), 6102-6105.

[13] KAHALY. M. U, GHOSH. P, NARASIMHAN. S, and WAGHMARE. U. V, 2008- Size dependence of structural, electronic, elastic, and optical properties of selenium nanowires: A first-principles study. The Journal of Chemical Physics, Vol. 128(4), 044718.

[14] DRESSELHAUS. M. S, DRESSELHAUS. G, and EKLUND. P. C, 2002- Electrodynamics of solids: Optical properties of electrons in matter. Cambridge UniVersity Press, Cambridge, 464.

[15] VASKO. A, 1970- Optical constants of amorphous selenium from X-rays to the far infrared. Journal of Non-Crystalline Solids, Vol. 3, 225-233.

[16] AL ABDALLAH. R, DIAB. M, and ASSALEM. KH, 2011- The optical constants determination of amorphous selenium thin films. Journal of Homs UniVersity, (Accepted 13/10/2011).

[17] AL-ABDULLAH. R, KSIBE. A, ALISSA. H, 2020- Study of absorption coefficient α depending on reflectance Rm and transmittance Tm spectrums of a thin film of AlSb compound and determine its bandgap Eg. Journal of Homs UniVersity, Vol. 42(12), 145-170.

[18] LOOK. D. C, and LEACH. J. H, 2016- On the accurate determination of absorption coefficient from reflectance and transmittance measurements: Application to Fe-doped GaN. Journal of Vacuum Science & Technology B, Vol. 34, 04J105.

[19] KITTEL. C, 2005- Introduction to solid state physics, 8th ed. John Wiley, New York, 680.

[20] WOOTEN. F, 1972- Optical properties of solids. Academic Press, New York, 280

[21] HARTKE. J. L, and REGENSBURGER. P. J, 1965- Electronic states in Vitreous selenium. Physical ReView, Vol. 139(3A), A970-A980.

[22] HUSSEIN. A. H, 2015- Study structural and optical properties of CdSe:Al thin films as a function of doping ratio and annealing temperature. M.Sc. Thesis, UniVersity of Baghdad, Baghdad, Iraq,150.