مجلة جامعة تشرين للدراسات و البحوث العلمية _ سلسلة العلوم الأساسية المجلد (20) العدد (7)1998
Tishreen University Journal for Studies and Scientific Research- Basic Science Series Vol (20) No (7) 1998

دراسة سطوح البلورتين HgSe و CDSe بواسطة مردود الإصدار الكهرضوئي PYS

الدكتور عمار صارم*

(قبل للنشر في 1997/5/3)

□ الملخّص □

استخدمت طريقة قياس مردود الاصدار الكهرضوئي (PYS)، لاختبار الصفات الالكترونية لسطوح البلورتين (110) HgSe و $(11\bar{2}0)$ CdSe المصقولة حديثاً في شروط الخلاء العالي (UHV) وتحت الضغط 5×10^{-9} Torr. وقد تم الحصول على المنحنيات الطيفية (PYS) في الخلاء العالي في مجال الاشعة فوق البنفسجية $(4 < h\nu < 10\ eV)$. وقد لوحظت تغيرات في أطياف (PYS) مع الزمن في درجة حرارة الغرفة. ووجد أن التغيرات في موضع حرف قطاع التكافؤ على السطح، والسويات الالكترونية المرتبطة بالسطح كانت واضحة على كلا البلورتين HgSe و CdSe.

*مدرس في قسم الفيزياء – كلية العلوم – جامعة تشرين –اللاذقية – سورية .

مجلة جامعة تشرين للدراسات و البحوث العلمية _ سلسلة العلوم الأساسية المجلد (20) العدد (7)1998
Tishreen University Journal for Studies and Scientific Research- Basic Science Series Vol (20) No (7) 1998

Study of HgSe and CDSe surface crystals by means of photoemission yield spectroscopy PYS

Dr.Ammar Sarem*

(Accepted 3/5/1997)

□ ABSTRACT □

Photoemission yield spectroscopy (PYS) was used to investigate the electronic properties of the HgSe (110) and CdSe $(11\bar{2}0)$ surfaces freshly cleaved in UHV chamber at a pressure of 5×10^{-9} Torr. The spectral photoemission yield curves were obtained in the vacuum-ultraviolet range $(4 < h\nu < 10\ eV)$. The changes in the spectra of a (PYS) with time were observed, at room temperature. It found that, the changes of the valence band edge position on the surface, and the surface related electronic states were revealed on both HgSe and CdSe crystals.

*Prof at physic department – faculty of sciences – Tishreen university – Lattakia- Syria.

١ – مقدمة (Introduction)

تنتمي البلورتان HgSe و CdSe إلى عائلة المركبات II-VI. وان صفات هذه البلورات لم تختبر، حتى الآن، بشكل جيد ومعمق، كما هي الحال في بلورة السيليكون (Si) والمركبات III-V. وقد تمت تنمية بلورات من مواد II-VI كطبقات عليا على قاعدة من مواد III-V أو من مواد II-VI، وتطبيقها في تقنية الأبار الكوانتية (quantum wells) وأجهزة الالكترونيات الضوئية (optoelectronic devices)، حيث يتطلب أن تكون البنية البلورية لهذه المواد خالية تماماً من العيوب [1,2,3]. مما جعل اختبار البنى السطحية لبلورات II-VI ضرورياً وهاماً لاستخدامها في مجال صناعة الكواشف والاجهزة الضوئية الأخرى.

إن كلا البلورتين المختبرتين هما من نوع الارتباط الكيميائي SP^3، ومع ذلك توجد فروق هامة بينهما:

- البلورة HgSe هي نصف ناقل ذو فجوة طاقية معدومة $\left(E_g = 0\right)$، متبلورة في بنية التوتياء (Zinc blende) من النوع المكعبي (Cubic).
- البلورة CdSe هي نصف ناقل ذو فجوة طاقية عريضة $\left(E_g = 1.74\ eV\right)$، متبلورة في بنية فورتسايت (Wurtzite) من النوع السداسي (Hexagonal).

إن هذه المميزات والفروق تؤثر بشكل واضح على صفات السطح، على الرغم من أن المركبات المختبرة لها بنية كيميائية متماثلة وسطوحها مترابطة (بغض النظر عن البنية البلورية المختلفة).

ان الهدف من هذا البحث هو المساهمة في الاختبارات التجريبية للبنية الالكترونية بالاضافة إلى دراسة عمليات الادمصاص (adsorption) للسطوح المصقولة النظيفة للبلورتين HgSe و CdSe.

٢ – الطريقة التجريبية ومردود الاصدار الكهرضوئي
Experimental method and photoemission yield spectroscopy

تشكل أطياف مردود الاصدار الكهرضوئي، طريقة مباشرة لاختبار البنية الالكترونية للبلورات. وقد كانت الحساسية العالية والقدرة الجيدة لتحليل سويات الطاقة، من الميزات الرئيسية لهذه الطريقة. لأنها تسمح بالحصول على معطيات دقيقة حول عتبة الاصدار

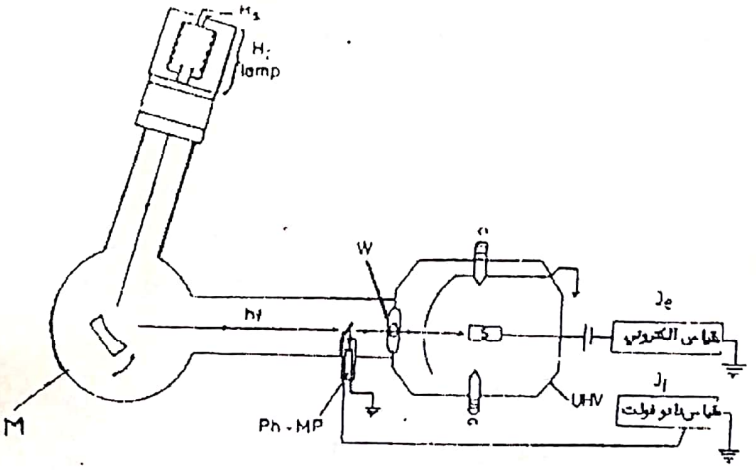
الكهرضوئي (طاقة التشرد، تابع العمل)، وأيضاً حول الطاقة بقرب العتبة. وقد قيس مردود الاصدار الكهرضوئي بوساطة المطياف الاحادي اللون في الخلاء العالي في مجال الاشعة فوق البنفسجية $(4 \le h\nu \le 12\ eV)$.

وتجدر الاشارة إلى أن قياسات مردود الاصدار الكهرضوئي، قد أنجزت على بلورات نقية أحادية (monocrystals)، مما يؤكد الجودة الفائقة والمطلوبة للعينات المدروسة، حيث حصل عليها بطريقة بريدجمان (Bridgman) في معهد الفيزياء في أكاديمية العلوم البولونية. وقد أخذت العينات شكل متوازي مستطيلات أبعاده $(4 \times 4 \times 12\ mm^3)$.

يمثل الشكل (1) مخطط جملة القياس التجريبية، حيث تتألف من قسمين رئيسيين:

أ- منبع ضوئي (المطياف الاحادي اللون حيث يعمل مع مصباح هيدروجيني تحت ضغط $P = 10^{-2}\ Torr$).

ب- حجرة الخلاء العالي (Ultra High Vacuum- UHV). ويتم الحصول على الخلاء العالي باستخدام نوعين من مضخات التفريغ، حيث نحصل أولاً على الخلاء البدائي $(P = 10^{-4}\ Torr)$ بوجود مضختين متتاليتين من نوع زيوليت (Zeolite)، وثانياً بمساعدة مضخة شاردية (Ionic pump) يتم الحصول على الخلاء العالي $(P \approx 10^{-9}\ Torr)$. وقد حصل على السطوح النظيفة من خلال صقل العينات، بمساعدة مقصات يمكن التحكم بها من خارج حجرة الخلاء العالي، حيث يتم القص عمودياً من أجل الحصول على سطح مستوي تكون شدة الحزمة الضوئية الواردة عليه عمودية.



الشكل (1) مخطط الجملة التجريبية لقياس مردود الاصدار الكهرضوئي

M- المطياف احادي اللون، Ph-MP - مضخم ضوئي الكتروني، W- نافذة من بلورة LiF

UHV- حجرة الخلاء العالي، J_e- شدة تيار الاصدار الكهرضوئي، J_f- شدة الاشعاع الوارد على العينة

S- العينة

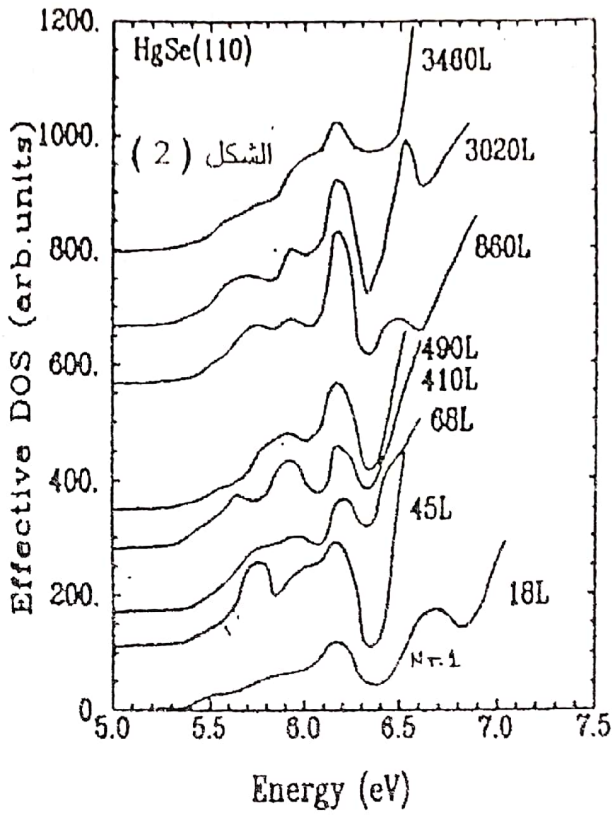
عند خروج الحزمة الضوئية من فتحة المطياف الاحادي اللون، فإنها تنقسم إلى قسمين بمساعدة صفيحة زجاجية مغطاة بمادة ساليسيلات الصوديوم ($NaC_7H_5O_3$) كمادة متفسفرة تصدر بعد الاثارة اشعاع فوق بنفسجي. يقاس قسم من شدة حزمة الاشعة الضوئية بوساطة المضخم الضوئي الالكتروني (Photomultiplier)، أما القسم الآخر فيرد مباشرة على العينة، حيث تكون العينة متصلة كهربائياً بوساطة سلك نحاسي ومادة فضة مع المقياس الالكتروني (Electrometer). ويسمح المقياس الالكتروني بقياس تيار الالكترونات الصادرة عن البلورة من خلال مجمع بحوالي 10^{-15} A وهذا يطابق اصدار 6250 الكترون بالثانية. إن المقياس الالكتروني يضمن قياس جميع الالكترونات الصادرة عن البلورة.

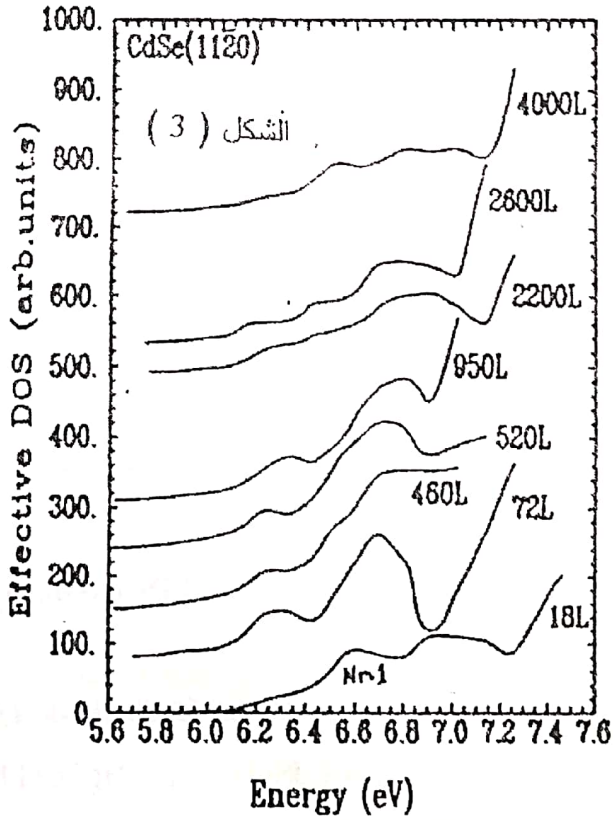
إن الجهاز التجريبي الموضح في الشكل (١)، يسمح لنا بقياس مردود الاصدار الكهرضوئي من أجل مجال طاقة عريض. وبما أن عملنا في هذا البحث قد خصص لاختبار السويات الالكترونية لمنطقة حرف طاقة التأين، فإن طريقة الوصف قد طبقت على قسم صغير نسبياً من الطيف التجريبي (حوالى 1.5 eV فوق حرف قطاع التكافؤ).

إن أطياف مردود الاصدار الكهرضوئي تتألف تجريبياً من المجموع الكلي لتيار الاصدار بدلالة الطاقة ($h\nu$)، لذلك فإن عدد الالكترونات المسجلة عند سوية طاقة معينة يحدد بشكل دقيق مساهمة كل الانتقالات من السويات المشغولة من سوية فرمي E_F إلى سوية $h\nu-\varphi$ أسفل E_F (φ تابع العمل للعينة). واذا افترضنا ان عناصر مصفوفة الانتقال (انتقال الالكترون المثار) وتابع الهروب للالكترونات لايعتمد على طاقة الضوء، فيمكننا ان نعتبر المشتق الأول لمردود الاصدار الكهرضوئي بالنسبة للطاقة $dY/d(h\nu)$ يساوي الكثافة الفعالة للسويات (Effective Density of States). فمن أجل مجال صغير من الطاقة يمكن اعتبار هذا الفرض صحيح. وإن الكثافة الفعالة للسويات هي عبارة عن مجموع كثافة السويات السطحية المحددة من خلال نوع الانتقالات الضوئية و كثافة السويات الحجمية المحددة من خلال الانتقالات الضوئية وعمق هروب الالكترونات من البلورة [2].

٣- النتائج والمناقشة (Results and Discussion)

يمثل الشكلان (2) و (3)، الكثافة الفعالة للسويات في المنطقة القريبة من حرف قطاع التكافؤ من أجل البلورتين، HgSe (110) و CdSe$(11\bar{2}0)$ على التوالي. وقد تم الحصول على السطح النظيف للبلورتين من خلال صقلهما "in situ" في شروط الخلاء العالي ($P = 5\times10^{-9}$ Torr) ويصف المنحني (Nr.1) في كلا الشكلين (2) و (3)، الكثافة الفعالة للسويات من السطح النظيف المصقول حديثاً، بينما المنحنيات المتتالية فإنها تخص السطح نفسه ولكنها تخضع





يمثل الشكلان (2 و 3) الكثافة الفعالة للسويات بدلالة الطاقة hν في منطقة حرف طاقة التشـــرد مـــن أجل البلورتين HgSe (110) و $CdSe(11\bar{2}0)$ على التوالي، المصقولتين حديثاً في شروط الخـــلاء العالي UHV والخاضعتين للتغـــير مـــع الزمـــن فـــي درجـــة حـــرارة الغرفـــة تحـــت الضغـــط $(P = 5\times10^{-9}\ Torr)$

لتغير مع الزمن في درجة حرارة الغرفة (annealing)، (توصف عملية التغير مع الزمن باستخدام وحدة الزمن "Langmuir" التي تحدد كمية الذرات التي تصل إلى سطح $1\ cm^2$ خلال ثانية واحدة وتحت ضغط 10^{-6} Torr، أي: $1L = 10^{-6}$ Torr .s) [2, 3] .

إن التفاعل مع الوسط المحيط ($P = 5 \times 10^{-9}$ Torr)، هو الظاهرة التي سمحت بملاحظة الميزات المرتبطة بالسطح على الطيف التجريبي. وقد تبين أن جزيئات CO, N_2, O_2، H_2O, CO_2، تحدث على السطح الحقيقي للمركبات II-VI [4]. وهذه المجموعة من الغازات والأبخرة تطابق جيداً الجو المحيط المنخفض في حجرة UHV. ولذلك يمكن ان نتوقع ان ادمصاص هذه الغازات يحصل مع الزمن في درجة حرارة الغرفة للعينة المصقولة تحت الضغط $P = 5 \times 10^{-9}$ Torr. هذه التوقعات بالاضافة إلى البنية الالكترونية لسطوح البلورات، تحدد شكل الأطياف التجريبية المبينة على الشكلين (2) و (3).

فمن أجل البلورة HgSe (110)، فقد لوحظ تغير في شكل الأطياف التجريبية. وقد سمحت هذه التغيرات بتمييز منطقتين مختلفتين بسبب ادمصاص الغازات. المنطقة الأولى وتتألف من أربع قمم (6.15 eV , 5.95 , 5.8 - 5.7 , 5.6 – 5.5). وإن ارتفاعات هذه القمم حساسة لحالة السطح ولكن مواضعها كانت ثابتة بشكل تقريبي. في حين، أمكن في المنطقة الثانية (7 eV – 6.4) ملاحظة حرف قطاع التكافؤ، وإن موضعه يتغير وفقاً لارتفاع القمم المبينة تماماً فوق الحرف. هذا التدرج أمكن تمييزه على ثلاث مراحل: (45 L – 18) و(490L – 68) و (3460L – 860).

وفقاً لهذه الملاحظات، يمكن أن نستنتج، بأن المجموعة الأولى من السويات مرتبطة مع سطح البلورة. وإن التشابه مع السويات الملاحظة في اختبارات مردود الاصدار الكهرضوئي لبلورة السيليكون Si [1]، والتوافق مع نتائج ARUPS [5] يدعم هذا الاستنتاج. وإن البنية الغنية لهذا القطاع يمكن ان يرتبط بوجود العيوب على السطح المصقول. وأيضاً عيوب أخرى قادت إلى تشكل سويات الكترونية مع طاقات ارتباط مختلفة. وقد لوحظ هذا من أجل بلورات أخرى [3].

وإن الارتفاع النسبي لهذه القمم يعتمد على حالة السطح الذي يمكن تغييره بادمصاص الغازات [3,4].

إن التغيرات التي لوحظت في منطقة حرف قطاع التكافؤ، هي على الارجح نتيجة التغير في الطبقة بالقرب من السطح اكثر منها في السويات السطحية، وإن شدة الاصدار الملاحظة في هذه المنطقة يمكن ان تقارن مع شدة الاصدار نفسها الناتجة عن السويات الحجمية في قطاع التكافؤ.

إن بنية الأطياف المبينة في الشكل (3) لبلورة CdSe $(11\bar{2}0)$، أضعف من تلك الموجودة في اطياف سطح البلورة HgSe (110). فقد لوحظ، من أجل السطح المصقول حديثاً (المنحني Nr.1 – الشكل 3)، ان حرف قطاع التكافؤ مع طاقة التأين حوالي (7 eV) وقطاع السويات

حساسة إلى ادمصاص الغازات (انظر المنحنيات المتتالية في الشكل 3). إن البلورة $(11\bar{2}0)$ CdSe قد اختبرت بوساطة طرق تجريبية وطرق نظرية [6]. ولم يكشف عن وجود سويات سطحية في فجوة الطاقة المحظورة (E_g). ولذلك، فإن القطاع العريض من توزع كثافة السويات الملاحظ في منطقة قطاع الطاقة من 6.1 إلى 7.2 eV (المنحني Nr.1)، يجب ان يتعلق بشكل رئيسي مع العيوب الناجمة عن السويات السطحية. وإن تأثير الجو المحيط يؤدي بسهولة (من أجل 72L-18) إلى انزياح الطيف نحو طاقات منخفضة. وقد لوحظ أيضاً تغير في الارتفاع النسبي للقمم. إن هذا الانزياح يعتبر ميزة لتشكل طبقة ثنائي الاقطاب (Dipole) أكثر منها انحناء القطاع، لأن هذا الاخير لايمكن ان يؤدي إلى تغير في طاقة ارتباط السويات السطحية. بالاضافة إلى ذلك، فإن ادمصاص الغازات يسبب تغيرات مستقلة في موضع حرف قطاع التكافؤ بالمقارنة مع السويات الاخرى. ففي البلورات ذات الفجوة العريضة، يمكن أن نحصل على انحناء القطاع بتغيير شحنة الارتباط على السطح.

وقد لوحظ هذا الانزياح في حرف قطاع التكافؤ، بينما تبقى مواضع السويات السطحية ثابتة. وإن تأثير الادمصاص على قطاع السويات المرتبطة بالسطح يؤكد الصفة المعقدة للقطاع، وإنها مكونة من مشاركات متعلقة على الارجح بعيوب مختلفة تشكلت على السطح. ان التفاعل المديد (prolonged) للجو المحيط يقلل من عدد السويات الملاحظة في التجربة (انظر المنحني الاخير في الشكل 3) ويوازن جزئياً طبقة ثنائي الاقطاب (Dipole) المتشكلة في المرحلة الاولى من الادمصاص (قارن المنحنيين الأخرين في الشكل 3).

٤- الخلاصة

إن قياسات مردود الاصدار الكهرضوئي (PYS)، تسمح لنا بملاحظة شكل سطوح البلورات HgSe (110) و $(11\bar{2}0)$ CdSe المصقولة في شروط الخلاء العالي (UHV). ومن ثم تتغير مع الزمن في درجة حرارة الغرفة وتحت الضغط 5×10^{-9} Torr.وقد كشفت السويات الالكترونية المشغولة على كلا البلورتين HgSe و CdSe. وإن هذه السويات حساسه لادمصاص الغازات على السطوح وقد تشكلت على الارجح من العيوب المتشكلة على السطوح المصقولة. كما لوحظت تغيرات في وضع حرف قطاع التكافؤ على السطح خلال عملية الادمصاص.

نتوقع ان تجارب كثيرة باستخدام تقنيات أخرى، سوف تساعدنا في معرفة أشمل حول الصفات والميزات المختلفة للسطوح. لذلك فإن المناقشة المتعلقة بتشكل السويات المرتبطة بالسطح على السطوح المصقولة للبلورات المدروسة سوف تكون اكثر قابلية للمقارنة مع النتائج المستقبلية.

المراجع:

.....

1- C. A. Se'benne, D. Bolmont, G. Guichar and M. Balkanski, Phys. Rev. B Vol 12 Nr. 8, 3280 (1975).
2- C. A. Se'benne, II Nuovo Cemento 39 B, 768 (1977).
3- I. Andriamanantenasoa, J. P. Lacharme and C. H. Se'benne. J. Vac. Sci. Technol A5 (4), 902, (1987).
4- Kirovskaya, Inorg. Mater, 25, 1246 (1989).
5- B. A. Orlowski, J. Bonnet, C.Hricovini, R.Pinchaux, Proc. ECOSS-12, Stockholm, Sweden, 1991.
6- Y. R. Wang, et all. Surface Science 206 L817 (1988).