تحضير و دراسة الخواص التركيبية لسبائك $Hg_{1-x}Cd_xTe$

*زياد طارق الدهان** *الاء نزار عبد الغفار*** *رائدة حميد عباس**

استلام البحث 16، تشرين الاول، 2008
قبول النشر 2، اب ، 2009

الخلاصة :
في هذا البحث تمت دراسة التأثير في زيادة نسبة (x) الداخلة بتحضير سبائك Hg1-xCdxTe في الخواص التركيبية (الفحص بالأشعة السينية ، الفحص بالامتصاص الذري) ضمن المدى1>X> 0 والاهتمام بجميع ظروف تحضيرها المتجانسة باستخدام الفرن الهزاز .

الكلمات المفتاحية: Characterization of $Hg_{1-x}Cd_xTe$, , $Hg_{1-x}Cd_xTe$ microstructure, phase diagram, heterostructure

المقدمة :

أن المركب شبه الموصل Hg1-xCdxTe يصنف ضمن مركبات المجموعة الثنائية ـ السداسية (II – VI) يقع العنصر الأول والثاني له ضمن المجموعة II والثالث ضمن المجموعة VI . ويرمز للمركب بالمختصر MCT، ويطلق عليه أيضا مصطلح الجالكوجيناد Chalcogenid الذي يمثل أي مركب يحتوي على عنصر أو اكثر من عناصر العمود السادس في الجدول الدوري مثل Te,S,Se .[1] المعظم مركبات المجموعة الثنائية ـ السداسية بلورية التركيب بشكل تركيب ركاز الزنك (Zinc blende) . ولهذا المركب استخدامات واسعة ومهمة في التطبيقات والتقنيات التكنولوجية الحديثة كافة ، أن أهم استخدام له هو في تصنيع كواشف الأشعة تحت الحمراء IR والاستخدام الشاملة له ضمن الأطوال الموجية المحصورة بين النافذتين الجويتين µm(3-5) و µm(8-14) من منطقة الطيف الكهرومغناطيسي [6-2] .

المواد وطرائق العمل:

تم تحضير سبائك Hg1-xCdxTe بنسبة تركيز (x) مختلفة من العناصر المفردة Hg,Cd,Te ذات النقاوة % 99.99 وعملية تحضير السبائك مرت بعدة مراحل نوجزها على النحو الأتي :-

1ــ تمت تهيئة الأوزان الملائمة لتحضير نسبة التركيز (x) بالمدى 1>X>0 فعند القيمة X= 0.1 لم ينجح التحضير لصعوبة السيطرة على الضغط الشديد المتولد على جدران أنبوبة الكوارتز بسبب زيادة نسبة الزئبق . ونجاح تحضير النسب من X =0.2 – 0.4 أما النسب 1>x> 0.4 فقد فشلت بالتحضير اذ ظهرت كتل مبعثرة تدل على عدم حدوث الخلط بتجانس للعناصر الثلاثة . ومن نسبة التركيز (x) الداخلة في التحضير يتم حساب النسبة المئوية لكل عنصر في السبيكة ثم حساب الوزن لكل عنصر من معرفة وزنه الذري وبذلك يمكن حساب الوزن الكلي للسبيكة المطلوبة .

فقد تم التحضير مختبريا لسبيكة MCT بوزن 5 gm باستخدام ميزان كهربائي حساس من نوع [Mettler AE 163] . أذ جرى تغيير في وزن السبيكة بالمدى gm(3-7) ، فعند التحضير بوزن 3gm نحصل على كمية قليلة للسبيكة غير كافية لغرض الفحص والدراسة لذلك فان 5gm كانت مناسبة . لكن عند المحاولة بتحضير 7gm لاختصار الوقت بالتحضير وبكلفة اقل من استهلاك المواد الاولية لم ينجح التحضير لعدم استيعاب طول الأنبوبة له .

2- تم وضع النسب المختلفة في أنابيب من الكوارتز (Quartz) ذات جدار سمكه (3mm) وقطر داخلي(6mm) وذات طول مناسب (11cm) ،لتجنب حدوث الانفجار للأنبوبة بسبب ضغط بخار العناصر Hg,Cd,Te الذي يتولد في إثناء انصهار مكونات السبيكة.فقد تغير طول أنبوبة الكوارتز بالمدى L= 9,11,13cm فكان الطول المناسب للتحضير وبالنسب كافة L= 11cm وفي الأطوال الأقل منه فشلت التجربة لصغر حيز التفاعل لمنصهر MCT. وفي الطول الأكثر منه فشلت التجربة لعدم تساوي التدرج الحراري على الكبسولة مما يعيق امتزاج العناصر لكونه مقاربا جدا لطول بودقة الكرافيت التي توضع بداخلها الكبسولة . وتكون الأنبوبة مخصرة من الوسط لتسهيل عمليتي القطع واللحيم .بعد أن يتم تنظيف الأنبوبة جيدا بمسحوق الغسيل والماء الجاري ثم بالماء المقطر تغسل بالكحول النقي وبعدها تجفف الأنبوبة بوضعها في أفران التجفيف.

3- يتم ربط الأنبوبة من طرفها المفتوح بمنظومة التفريغ باستخدام مفرغة ميكانيكية

*جامعة النهرين-كلية الهندسه-قسم هندسة اليزر
**جامعة بغداد- كلية العلوم للبنات-قسم الفيزياء

Mechanical Pump للحصول على فراغ عالي بحيث يصل الضغط داخل الأنبوبة إلى نحو ($2*10^{-4}$ mbar) باستخدام مقياس ضغط من النوع (Thermovac. TM 203) وبهذا نحصل على سبيكة بطور MCT فقط إذ أن الفراغ العالي يمنع تأكسد السبيكة داخل الأنبوبة خلال عملية التحضير .لكن نقصان التفريغ للأنبوبة يسبب الحصول على أطوار متعددة ومنها أطوار اكاسيد Hg,Te,Cd,TeO,CdO.ثم تقفل أنبوبة الكوارتز وهي مفرغة باستخدام مشعل يدوي من غازي الاستيلين (C_2H_2) والأوكسجين(O_2) أي شعلة ألاوكسي أستلين لقطعها ولحمها في آن واحد مع مراعاة عدم تسرب الهواء إلى الأنبوبة في أثناء عملية القطع واللحام مع ملاحظة ثبوت مؤشر مقياس الضغط وبذلك نحصل على كبسولة Ampoules مفرغة تحتوي على خليط من العناصر الثلاثة وجاهزة لتحضير سبيكة MCT.

وبسبب زيادة المشاكل التي تقف دون تحضير سبيكة MCT ومن أهمها ضغط بخار الزئبق العالي فوق المنصهر فضلا عن إلى اختلاف الكثافة ودرجة الانصهار والعدد الذري والضغط لكل عنصر من العناصر الثلاثة ، ومن جهة أخرى كما واضح من مخطط الطور في الشكل (1) لسبيكة MCT مبين وجود فضاء واسع بين خطي الجمود والسيولة فقد تم تحضير سبيكة MCT على مرحلتين لتجنب حالة انفجار الكبسولة والتلوث وكمايأتي :-

أ ـ توضع الكبسولة في فرن منظومة الإنماء البلوري نوع (ADL) بسبب قدرتها على ضخ غاز ألا ركون بمقدار (7 Bar) تقريبا وهو يكافئ جزء من الضغط المتولد داخل الكبسولة ، فضلا عن ذلك فهي توفر لنا الحماية من خطر التلوث والانفجارفي أثناء حدوثه لان المنظومة تحت تفريغ يصل تقريبا إلى(10^{-4}mbar) بحيث لها إمكانية الوقاية من التعرض المباشر لبخار العناصر عند الانفجار وهي مجهزة بمنظومة تفريغ ومزودة بمصائد لاقتناص بخار الزئبق وبهذا تمنع استنشاق بخار MCT لانه سام وخانق. وان عملية الانفجار تم التغلب عليها باتباع زيادة تدريجية بطيئة لدرجة الحرارة.

ب ـ يتم وضع الكبسولة الناتجة في الفرن الهزاز من اجل الحصول على سبيكة تامة التجانس.

وقد جرى تحضير سبائك MCT على مرحلتين كمايأتي :-

1- فرن الإنماء البلوري :- Crystal Growth Furnace

في هذا النوع من الأفران يتم وضع الكبسولة التي تحوي على مكونات سبيكة MCT بداخل بودقة مصنعة من الكرافيت ، وبوساطة ملف التسخين الحثي العمودي يتم صهر العناصر الثلاثة لتكوين سبيكة MCT ، عندها تتم تهيئة الظروف الملائمة لصهر خليط MCT وذلك بضخ غاز _ ألا ركون Ar الخامل بضغط (7 bar) وباستخدام مجهز القدرة ذي التردادات الراديوية RF (10KV,10A) لاغراض التسخين تبدأ الزيادة التدريجية للفولتية عبر جهازRF الى مقدار يعادل درجة الحرارة المطلوبة اذ بزيادة سرعة التسخين لم ينجح التحضير بسبب الانفجار السريع للكبسولة لذلك فقد نجح التحضير بزيادة تدريجية للفولتية وبمعدل (50 mv\30 min) الي حين الوصول إلى درجة الحرارة (400 C°) ، وعندها يبدأ تكون الطور السائل HgTe فيترك الخليط لمدة ساعتين بحالة مستقرة ليمتزج جيدا وزيادة زمن البقاء اكثر تسبب زيادة الطور السائل فيؤدي إلى تمدد وضغط اكثر على الأنبوبة مسببا انفجارا سريعا .

أما عند تقليل زمن الانصهار فيؤدي إلى عدم اكتمال عملية الصهر للعناصر الثلاثة . ثم نبدأ بعملية زيادة الفولتية ولكن بشكل بطئ جدا بمعدل (20 mV\ 30 min) الى حين الوصول إلى درجة حرارة 600 C° وعندها يبدأ تكون الطور Cd Te ولكي يتم امتزاجه يجب ان يكون زمن بقاء الخليط مستقرا لمدة ساعتين ، بعد ذلك نستمر بالزيادة التدريجية البطيئة الى ان تصل إلى درجة انصهار الخليط حسب مخطط الطور Phase Diagram [7] لهذه المادة وعند ذلك نترك الكبسولة مستقرة لمدة (12 h) ليتم مزج الطورين Cd Te ,Hg Te للحصول على طور MCT . لكن زيادة درجة الحرارة اكثر من نقطة الانصهار تؤدي إلى ظهور أطوار أخرى مثل طور Cd,Te,Hg ومن ثم نبدا بعملية الهبوط التدريجي للفولتية (عملية تبريد) وبمعدل الزيادة نفسه وصولا إلى درجة حرارة الغرفة (R.T) ، لكن بزيادة سرعة التبريد لم ينجح التحضير لزيادة الاجهادات الحرارية وتظهر التشققات اذ أن عملية التبريد لمنصهر MCT لاتكون مفاجئة لكي يعطي الزمن اللازم للتخلص من الاجهادات بذلك تأخذ الذرات وضعها الطبيعي في عملية الإنماء . وبتقليل زمن التبريد لم ينجح التحضير لعدم التجانس في انتشار العناصر الثلاثة فينفصل مركب Cd Te الصلب بلون غامق عن Hg Te الهش بلون فاتح . ثم تترك المنظومة لتبرد مدة ساعتين بعدها تستخرج الكبسولة ثم تغمر في حامض الهيدروفلوريك (HF) للحصول على السبيكة ومن ثم يتم غسلها بالماء المقطر وبعدها تجفف السبيكة .

2- الفرن الهزاز :- Rocking Furnace
يتطلب الحصول على سبائك MCT بتجانس تام استخدام فرن هزاز ، إذ توضع كبسولة MCT بعد إخراجها من فرن الإنماء البلوري مباشرة بداخل الفرن الهزاز . وبسبب عدم وجود هذا النوع من الأفران في القطر فقد تم تصميم قاعدة هزازة مع أجراء تجميع لبعض الأجزاء للحصول على تصميم مشابه لعمل الفرن الهزاز ، فهو عبارة عن فرن أنبوبي مزود بمسيطر حراري يتم بوساطته قياس درجة الحرارة اذ يعمل ضمن مدى حراري يتراوح بين $^{\circ}C$ (0 – 1200) وبطول 38.5 cm وقطره الخارجي 20.5 cm وبقطر داخلي 4 cm . ويتصل الفرن الأنبوبي بمجهز قدرة من نوع HEWLETT PACKARD لكي تتم السيطرة على عدد الهزات التي تحدث في الثانية الواحدة .وكذلك يحوي على قاعدة هزازة المصنعة من مادة Stainless Steel مثبتة على قاعدة خشبية مزودة بعتلات اذ تميل عن الأفق بزاوية مقدارها($\pm 10^{\circ}$) للحصول على خلط لمنصهر MCT بتجانس تام . فعند استخدام الفرن الهزاز توضع كبسولة MCT في بودقة من مادة Stainless Steel التي تمثل حاجز وقاية بين الكبسولة والجدار الداخلي للفرن الأنبوبي من اجل المحافظة على الفرن من أضرار الانفجار المحتملة . بعدها يتم غلق فتحتي الفرن بطابوق حراري ، ثم تبدأ عملية الهز قبل ان نبدأ بتسخين الفرن اذ يهتز الفرن بمعدل (30) مرة بالدقيقة الواحدة . ثم نبدأ بالزيادة التدريجية لدرجة الحرارة وبمعدل تسخين مقداره (30 min \ $20\ ^{\circ}C$) الى حين الوصول الى درجة حرارة $400\ ^{\circ}C$ فتبقى درجة الحرارة ثابتة لمدة ساعتين وعندها يبدأ تكون الطور السائل Hg Te ، بعد ذلك تصبح الزيادة تدريجية وبطيئة جدا لدرجة الحرارة وبمعدل زيادة مقداره (30 min \ $10\ ^{\circ}C$) لحين الوصول الى درجة حرارة $600\ ^{\circ}C$ عندها يبدأ تكون طور المركب Cd Teويستغرق زمن البقاء عندها ساعتين .

القياسات التركيبية :-
ان الغرض من أجراء القياسات التركيبية على سبائك MCT هو لمعرفة نوع التركيب الخاص بها بعد أن تم تحضيرها بنسبة تركيز (X) مختلفة لمعرفة مدى تأثير زيادة نسبة التركيز (X) في البنية التركيبية لهذه السبائك .

1-الفحص بالأشعة السينية (XRD) :-
بعد تحضير السبيكة تم فحص المسحوق [8] بجهاز الأشعة السينية للتأكد من الحصول على السبيكة (MCT)المطلوبة ، من خلال دراسة نمط حيود الأشعة السينية لها . فتم استخدام جهاز أشعة سينية من النوع (Diffraction Type Phillips X –Ray)

2-الفحص بمطياف الامتصاص الذري (AAS):-
لقد تم أجراء هذا الفحص للسبائك المحضرة باستخدام جهاز :
[Atomic Absorption \ Flame Emission AA – 670 Spectorphotometry]
الذي يسمى بمطياف الامتصاص الذري اللهيب والمجهز من شركة (Shimadzu) ، فقد استخدم فحص (AAS)لمعرفة النسبة المئوية للعناصر المكونة لسبيكة(MCT) ، بحيث يتم تحليل العناصر بوساطة هذا الجهاز . [9]

النتائج والمناقشة :

1- نتائج فحص حيود الأشعة السينية (XRD) :-
أوضحت نتائج XRD لمساحيق السبائك المختلفة المحضرة أنها تمتلك تركيبا متعدد البلورات Polycrystalline من النوع المكعب Cubic والمشابه لركاز الزنك Zinc-Blende وذلك من خلال ظهور قمم متعددة [كما هو واضح في الأشكال 2,3, 4 على التوالي] نتيجة تداخل البناء للأشعة السينية المنعكسة التي تحقق حيود براك. اذ اعتمدنا في تحليل النماذج على قانون براك .
كما يتضح من الاشكال (1,2,3)عند قيمةθ 2 واحدة تزداد شدة القمم مع زيادة نسبة التركيز (x) في السبائك. اذ نلاحظ في كل الأشكال الثلاثة السابقة ظهور قمة ذات شدة عالية وقياسية في طيف حيود الأشعة السينية التي تمثل الانعكاس عن المستوي (111) الذي يقطع المحاور البلورية الثلاثة (X,Y,Z) عند نقطة تبعد عن نقطة الاصل للمحاور بمقدار وحدة مسافة محورية واحدة في كل من الاتجاهات المحورية الثلاثة (X,Y,Z) . مما يدل على نجاح عملية التحضيير لسبائك MCT بنسبة تركيز (x) مختلفة . وكذلك فقد أثبتت نتائج الفحص لحيود X-Ray ان كل السبائك المحضرة ذات تجانس تام لعناصرها بنمو طور MCT فقط .

2- نتائج فحص مطياف الامتصاص الذري AAS:-
يوضح الجدول (2) الاتي نتائج التحليل بالامتصاص الذري لسبائك MCT المحضرة بالنسب المختلفة ، اذ تظهر توافقا للنسب المئوية للعناصر الثلاثة (Hg,Cd,Te) المكونة للسبائك Hg1-xCdxTe بعد ان تم تحضيرها مع النسب المئوية المستخدمة اصلا في تحضير السبائك . فقد أكدت نتائج هذا الفحص ان السبائك المحضرة

(MCT) ذات تجانس تام للعناصر الداخلة في تركيبها وهذا يدل على ان المادة المحضرة ذات تركيب تكافؤي تقريبا Stoichometry .

ألاستنتاجات :-

1- أظهرت فحوصات (XRD) لسبائك MCT المحضرة بنسب مختلفة زيادة ارتفاع (شدة) القمة بالاتجاه
[111] زيادة نسبة التركيز(X) عند زاوية حيود واحدة دلالة على نمو طور واحد فقط وهو طور (MCT)المطلوب .

2- أثبتت فحوصات التحليل بمطياف الامتصاص الذري (AAS) حدوث التجانس التام في تركيب سبيكة MCT المحضرة ولجميع النسب السابقة بحيث ان النسبة المئوية للعناصر الناتجة من هذا الفحص كانت متقاربة تقريبا للنسب المئوية المستخدمة أصلا بالتحضير ومما يؤكد حصول عملية الخلط للعناصر وبتجانس تام .

3- لكي يتم تحضير سبيكة MCT بنجاح يجب الانتباه الى ان رفع درجات الحرارة في أثناء عملية التسخين لخليط MCT بصورة تدريجية وبطيئة وصولا لدرجة الانصهار لحسب نسبة التركيز (x) اذ ان زيادة نسبة (x) تسبب زيادة درجة الانصهار للسبائك المحضرة مما يؤدي الى زيادة تبلور المادة أي تحسين خواصها التركيبية.وكذلك لمنع حدوث انفجار للكبسولة المحضرة بسبب زيادة ضغط بخار الزئبق .

4-ولاتمام نجاح تحضير سبائك MCT يجب الانتباه الى ان الانخفاض بدرجات الحرارة في اثناء عملية التبريد لمنصهر MCT يكون بشكل تدريجي وبطئ ولمعدل الزيادة لدرجة الحرارة نفسه وصولا لدرجة حرارة الغرفة ، لمنع حدوث التشققات والاجهادات الداخلية التي تتسبب بظهور اطوار اخرى غير طور MCT .

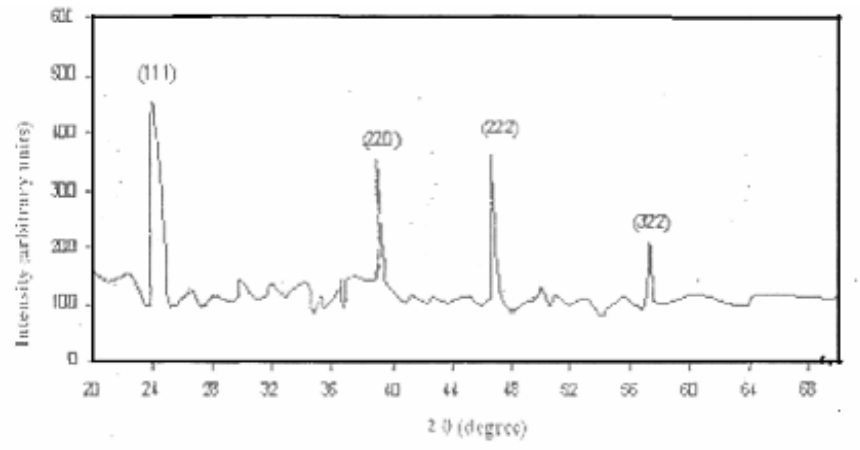
5- من اجل الحصول على سبيكة(MCT) المتجانسة بطور واحدة يجب استخدام فرن هزاز ، لاعطاء فرصة كبيرة لتجانس عملية الخلط لمكونات السبيكة أي ضمان خلط لعناصرها الثلاثة Te,Cd ,Hg في اثناء عملية الصهر بتجانس تام (باستخدام الفرن الهزاز) بحيث يعمل على صهر ومزج للخليط بحركته الاهتزازية .

جدول (1) يوضح المسافات البينية بين السطوح الذرية ومعاملات ميلر التي ترافقها لسبائك Hg1-xCdxTe بنسب (x) مختلفة

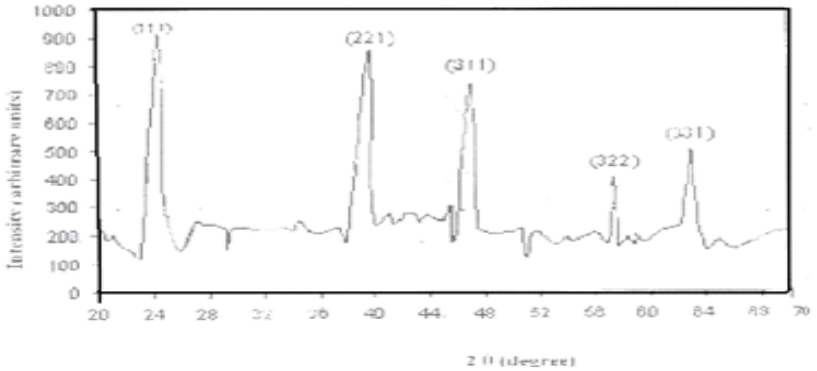
Alloy	2 θ (degree)	d-Value (A°) calculate	(hkl)
$Hg_{0.8}Cd_{0.2}Te$	34	3.7151	111
	39	2.3139	220
	46.6	1.9529	222
	57	1.6187	322
$Hg_{0.7}Cd_{0.3}Te$	24.4	3.6554	111
	39.8	2.2693	221
	47	1.9372	311
	57.4	1.6084	322
	63	1.4783	331
$Hg_{0.6}Cd_{0.4}Te$	23.8	3.7458	111
	39	2.3139	300
	46.8	1.9450	311
	57	1.6187	322
	62.8	1.4825	331

جدول (2) يوضح نتائج فحص (AAS) للنسب المئوية لعناصر السبيكة الثلاثية Hg1-xCdxTe.

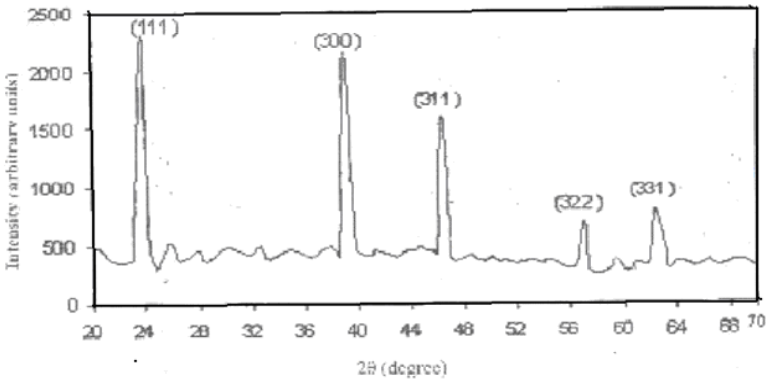
Alloy	Theoretical Concentration Of elements %			Experimental Concentration Of elements %		
	Hg %	Cd %	Te %	Hg %	Cd %	Te %
$Hg_{0.8}Cd_{0.2}Te$	40	10	50	38.1	9.3	48.5
$Hg_{0.7}Cd_{0.3}Te$	35	15	50	33.3	14.2	48.7
$Hg_{0.6}Cd_{0.4}Te$	30	20	50	29	18.9	49.1



شكل 1:تمثل طيف وحيود الاشعة السينية لنموذج سبيكة $Hg_{1-x}Cd_xTe$ عند قيمة x=0.2



شكل 2:تمثل طيف وحيود الاشعة السينية لنموذج سبيكة $Hg_{1-x}Cd_xTe$ عند قيمة x=0.3



شكل 3:تمثل طيف وحيود الاشعة السينية لنموذج سبيكة $Hg_{1-x}Cd_xTe$ عند قيمة x=0.4

المصادر:

1.Brosky, M. H. 1979. Topics in Applied Physic Amorphous Semiconductors. Springer_Verlag, ed. 3., New york ,pp 360.

2.Willardson, R. K. 1970. Semiconductors and Semimetals. Imfsored Detectors. Academic Press,US, pp 350.

3.Mikhailov,N.N.Smironv ,R.N.and Dvoretsky .S. A. 2006. Groth of Hg1-xCdxTe Nanostructures by Molecular Beam with Ellipsometric Control, J. Nantechnology. 3(1):120-130.

4.Joachim,P. 2003. Semiconductor Optoelectronic Devices.Academic Press, US, pp 279 .

5.Benson, J.D. and Martinka, M. 2008. Modeling of the structural properties of Hg1-xCdxTe, Electronic Materials. 37 (9): 1166-1170

6.Sehmit, J.L.1983 .Growth Properties and Application of HgCdTe, J.Cryst. Growth. 65(3):249-261 .

7.Willardson, R.K .1981. Semiconductors and Semimetals, Mercury Cadmium Telluride, Academic Press,INC,pp 315.

8.Cullity,B.D.and Stock,S.R. 2001. Elements of X-Ray Diffraction. Prentic Hall,ed.2.,New Jersey, pp 664.

9.Dai, N. and Chang .Y. 2002. Photo-electronic phenomena in narrow gap $Hg_{1-}Cd_xTe$, Current Applied Physics. 5 (2): 365-371.

Study the structure of $Hg_{1-x}Cd_xTe$ alloy

*Ziad T. AL-Dahan** *Alaa N. Abdalgaffar*** *Ruda H. Abbas**

*Laser and Optoelectronic Dept., Nahrain University.
** College of science for women, Baghdad University.

Abstract:

A study carried out to prepare $Hg_{1-x}Cd_xTe$ compound and to see the effect on increasing the percentage of x on the compound structure by using x-ray diffraction and atomic absorption for $0<x<1$ and noticing all environment preparation by using moveable furnace.