تحضير غشاء المتراكب $(CdTe)_{1-x}Se_x$ / ZnS ودراسة تأثير التركيز على بعض خواصه الكهربائية

حسن جمعه عبد* أروى غازي ناجي* محمد عبيد كاظم*
حيدر عبد الزهرة كاظم*

استلام البحث 20، كانون الاول، 2012
قبول النشر 11، اذار، 2014

الخلاصة :

تم تحضير الغشاء المتراكب $(CdTe)_{1-x}$ Se_x/ ZnS بتراكيزمختلفة (X=0.1, 0.3, 0.5) عند درجة حرارة لقاعدة الغشاء (T_s=80 ^{0}C) باستخدام منظومة التبخير الحراري بالفراغ Thermal Vacuum Evaporation System ، بينت فحوصات حيود الاشعة السينية (XRD) ان المركبات CdTe و ZnS و $(CdTe)_{1-x}$ Se_x والغشاء المتراكب $(CdTe)_{1-x}Se_x$ / ZnS ذات تركيب بلوري متعدد (polycrystalline structure)، كما بينت فحوصات خصائص السعة ـ جهد تناقص السعة مع زيادة نسبة التركيز (x) عند ارتفاع الفولتية بالانحياز العكسي، بينما بينت فحوصات التيار ـ جهد أن تيار الظلام يزداد بزيادة الفولتية في حالة الانحياز العكسي والامامي وبزيادة نسبة التركيز (x)، بينما يزداد التيار الضوئي باتجاه الانحياز العكسي بزيادة نسبة التركيز (x) وان قيم التيار الضوئي أكبر من قيم تيار الظلام لجميع التراكيز.

الكلمات المفتاحية: منظومة التبخير الحراري بالفراغ ، الأغشية الرقيقة و كادميوم تليراید سيلينيوم/كبريتد الزنك.

المقدمة :

يعد مركب تيلراید الكادميوم (CdTe) وهو مسحوق بلوري أسود أحد المركبات شبه الموصلة للمجموعة (الثانية-السادسة) (II-VI) فهو ينتمي إلى مجموعة مركبات الجالكوجينات. يتميز هذا المركب البلوري بامتلاكه أكبر معدل عدد ذري من بين مركبات مجموعته، حيث يقع كل من (Cd) و(Te) في الصف الرابع من الجدول الدوري وبعدد ذري (52,48) على التوالي. ويتميز مركب CdTe أيضا بامتلاكه أعلى ثابت شبيكة من بين مركبات المجموعة ذاتها، كما يمتلك هذا المركب فجوة طاقة مباشرة. ويعد مركب CdTe من بين مركبات المجموعة CdTe (II-VI) الذي يمتلك نوعي التوصيلية الكهربائية الموجبة والسالبة، حسب نوع الشائبة المضافة، والجدول (1) يبين بعض الصفات الفيزيائية للمركب (CdTe) . [1]

أما بالنسبة للمركب (ZnS compound) ZnSفهو مسحوق ابيض شفاف ويتشكل بتركيبين بلوريين هما (α Wurtizte) و (β zincblend) يتغير الى طور α عند (1293K) عند الضغط الجوي الاعتيادي ، وينحل في الحوامض ولاينحل في الماء كما انه قليل السمية، يستخدم في الصناعة وعلى مدى واسع حيث يستخدم في صناعة الاصباغ والزجاج الابيض غير الشفاف، كما أنه مبيد للفطريات لذا فهويستخدم في صناعة المراهم الطبية الخاصة بذلك كما هو مبين في جدول(1) . [2]

جدول (1) بعض الخصائص الفيزيائية للمركب CdTe

Symbol	CdTe	ZnS	Se
Molecular Weight	240.02gm/mol	97.474 gm\mol	78.96 gm\mol
Lattice Constant at (300K)	0.648 nm	0.541 nm	4.360
Direct Band Gap at (300K)	1.56 eV	3.68 eV,	----
Thermal Conductivity at (293K)	6.2 $W.m^{-1}.K^{-1}$	27.2 (W m -1 K-1)	0.519(W m -1 K-1)
Refractive Index at (580nm)	2.84	2.368	2.79
Solubility	Very Low in Water	Insoluble in water , organic and unessential in acid	insoluble in water, alcohol; slightly soluble in CS_2; soluble in ether

*وزارة العلوم والتكنولوجيا / دائرة بحوث المواد

المواد وطرائق العمل:

لغرض تحضير الغشاء المتراكب $(CdTe)_{1-x}$ Se_x/ ZnS تم استخدام مواد عالية النقاوة 99,99% من تيليرايد الكادميوم Cadmium (CdTe) والسيلنيوم Selenium (Se) وكبريتيد الزنك ZnS وهي من شركة England (GCC)، حيث تم وزنها باستخدام ميزان الكتروني electrical balance حساسيته (0.0001gm)، اعتماداً على الوزن الذري Atomic Weight لكل عنصر وكما مبين بالجدول (2)، كما تم أستخدام فرن كهربائي من شركة Carbolate - (1200^0 C) ومسيطر الكتروني لقياس حرارة الفرن وقنينة لغاز الآركون النقي 99.99% ، ومنظومة التبخير الحراري بالفراغ Thermal Vacuum Evaporation System نوع tli- thermionics laboratory, inc.

جدول (2) بعض الخصائص الفيزيائية للمواد المستخدمة

Material	Atomic number	Atomic weight	Melting point K	Density gm \cm^3
Al	13	26.98	660	2.7
Se	34	78.96	440	4.79
CdTe	…..	240.01	1365	6.2
ZnS	……	97.474	1293	4.102

طريقة تحضير النماذج:

لكي نحضر الغشاء المتراكب $(CdTe)_{1-x}$ Se_x/ZnS بنسب (x= 0.1, 0.3, 0.5) لابد من تحضيرالسبيكة $(CdTe)_{1-x}$ Se_x أولاً [3] حيث تم خلط نسب معينة من المركب CdTe والعنصر Se أعتماداً على الأوزان الذرية لكل عنصر، يتم تحضير السبيكة $(Cd\ Te)_{1-x}Se_x$ بأستخدام منظومة التبخير الحراري والتي تتكون من فرن انبوبي يُغلق من احد طرفيه (مع ترك ثقب صغير لاستمرارية حركة الغاز) ويُربط الطرف الآخر بقنينة لغاز الآركون (Ar) ومسيطر حراري الكتروني حيث تم تسخين المواد لمدة (120 min) وبدرجة (200^0 C) وتترك الى ان تبرد تدريجيا تم تسخين المواد لمدة (120 min) وبدرجة (500^0 C) وتترك الى ان تبرد تدريجيا ثم بعد ذلك تم التسخين لمدة (180 min) وبدرجة (1100^0 C) بوجود غاز الأركون Ar. تم تحضير ثلاث عينات من المركب $(CdTe)_{1-x}Se_x$ بالنسب (x= 0.1,0.3,0.5) وكما مبين بالجدول (3)

جدول(3) نسبة x في المركب $(CdTe)_{1-x}$ Se_x

Sample	Concentration of X	Formula
A1	0.1	$(CdTe)_{0.9}Se_{0.1}$
A2	0.3	$(CdTe)_{0.7}Se_{0.3}$
A3	0.5	$(CdTe)_{0.5}Se_{0.5}$

وتم فحص النماذج (A1,A2, and A3) بجهاز حيود الأشعة السينية XRD لمعرفة التركيب البلوري ونوع الطور لكل عينة. أما عملية تحضير الأغشية $(CdTe)_{1-x}$ Se_x / ZnS فقد تمت بأستخدام منظومة التبخير الحراري بالفراغ Thermal Vacuum Evaporation System. حيث يتم وزن نسبة من المادة المراد تبخيرها اعتماداً على العلاقة (1) للحصول على سمك الغشاء المطلوب.

$$t = m / 2\pi r^2 \rho \quad \ldots\ldots\ldots (1)$$

حيث:

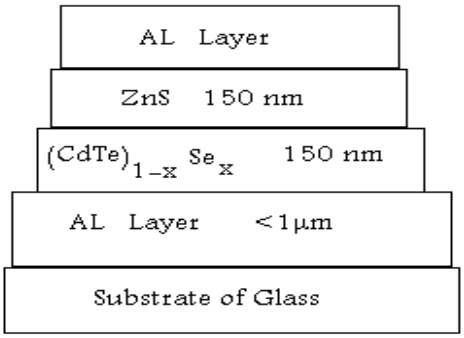
m :كتلة المادة المتبخرة (.gm)

r : المسافة بين حويض التبخير والقاعدة (cm)

ρ: كثافة المادة المراد قياس سمكها ($gm./cm^3$)

ترسيب الأغشية الرقيقة $(CdTe)_{1-x}$ Se_x / ZnS (Films Deposition)

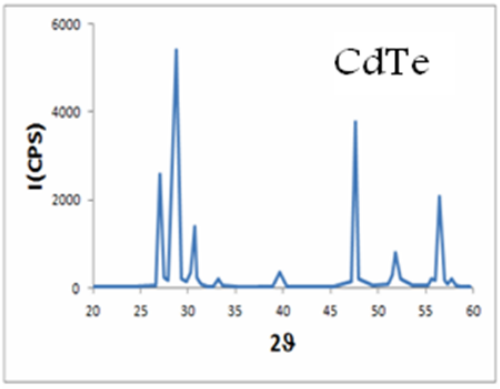
لترسيب أغشية $(CdTe)_{1-x}$ Se_x يؤخذ وزن مناسب من هذا المركب مع إضافة نسبة خطأ، وحسب قيمة (x) ويوزن في الميزان الحساس والذي تصل حساسيته الى (10^{-4}gm) للحصول على أغشـــية بسمك (150) nm ودرجة حرارة قاعـدة ($T_s= 80\ ^0C$) للعينات (A1, A2, and A3) وللتراكيز (X= 0.1, 0.3, 0.5) ويكون الترتيب كما في الشكل (1). وتم قياس خصـائص تيار- جهد I-V Characteristics Measurements وخصائص سعة - جهد C-V Characteristics Measurements لجميع العينات وبمختلف التراكيز. [4]



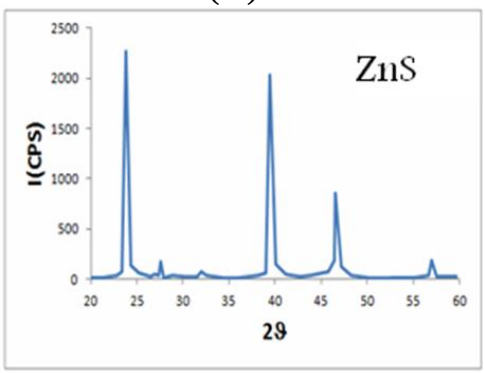
شكل (1) يوضح ترتيب الأغشية $(CdTe)_{1-x}$ Se_x / ZnS

النتائج والمناقشة :

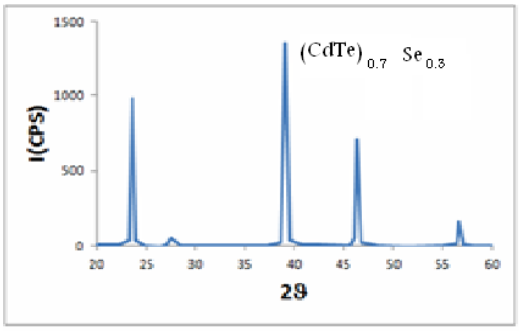
توضح الأشكال (2-a,b,c and d) نمط حيود الأشعة السينية X-Ray Diffraction (XRD) للمركب ZnS وللمركب CdTe والسبيكة $(CdTe)_{1-x}$ Se_x والغشاء المتراكب $(CdTe)_{1-x}$ Se_x / ZnS، أوضحت نتائج الفحص أن جميع المركبات تمتلك تراكيب متعددة التبلور (Polycrystalline structure) [6,5]



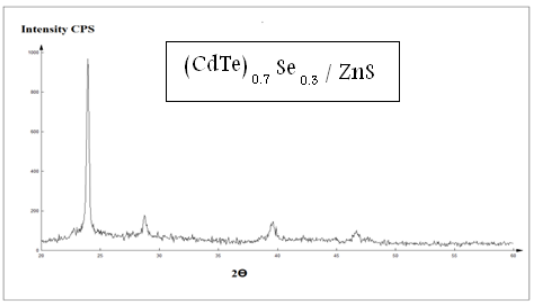
(A)



(B)



(C)



(D)

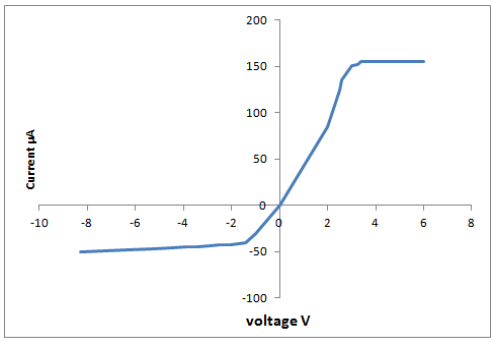
الشكل (2) حيود الاشعة السينية (XRD)

يظهر تأثير التشويب في حيود الأشعة السينية أكثر من تأثير غيره من العوامل ، لانه يمكن ان يؤثر في حجم الشبيكة وبالتالي المسافة بين السطوح البلورية مما يتسبب في أزاحة مواقع القمم في محور زاوية الحيود (2θ) في منحني حيود الأشعة السينية الى قمم أكبر أو أقل اعتماداً على حجم أيون المادة الشائبة عند مقارنته مع حجم أيون المادة المضيفة في الشبيكة. [7]

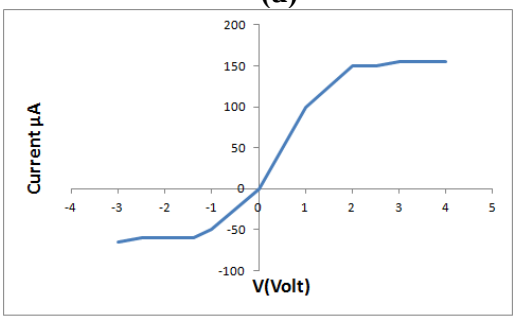
دراسة خصائص تيار– جهد للغشاء المتراكب I-V $(CdTe)_{1-x}$ Se_x / ZnS Characteristics

التيار يقاس كدالة للفولتية في حالتي الظلام والأضاءة للغشاء المتراكب $(CdTe)_{1-x}$ Se_x / ZnS ، حيث يبيـــن الشكل (3-a,b and c) العلاقة في حالة الظلام.

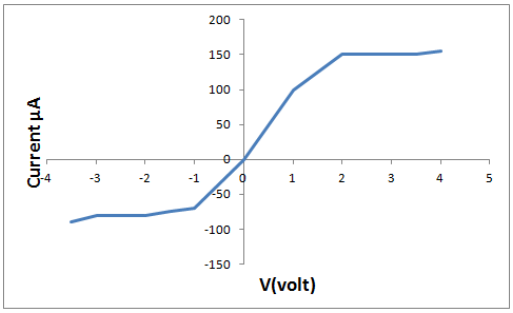
- **في الظلام At dark**



(a)



(b)

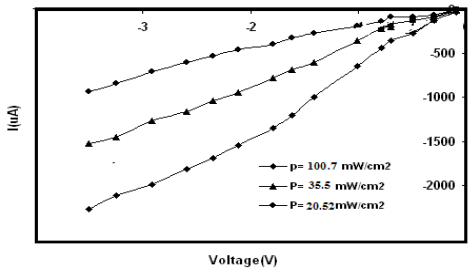


(c)

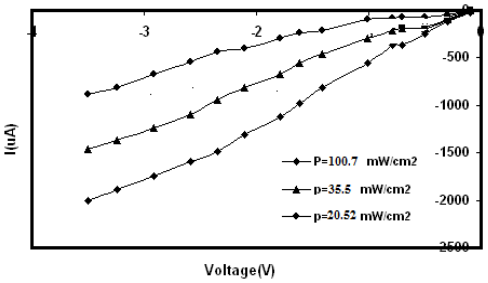
الشكل (3) خصائص تيار – جهد في الظلام بالاتجاه العكسي عندما تكون درجة حرارة القاعدة (T_s= 80 ^{0}C) للمتراكب $(CdTe)_{1-x}$ Se_x / ZnS (a) تركيز Se=0.1 (b) تركيز Se=0.3 (c) تركيز Se=0.5

درست خصائص ال I-V في حالة الانحياز العكسي والامامي وتبين ان تيار الظلام يزداد بزيادة الفولتية بسبب انخفاض المقاومة وكما مبين في الشكل (4-a,b and c). ويزداد تيار الظلام كلما زادت نسبة التركيز وذلك لأن إضافة الشوائب تؤدي الى اعادة ترتيب الشبيكة البلورية حيث تملا الفراغات وتؤدي الى التحسين في التركيب البلوري والتقليل من كثافة العيوب البلورية وبالتالي زيادة كثافة حاملات الشحنة الحرة حيث تملأ مراكز القنص ولا يصبح لها دور في التاثير على أنتقال حاملات الشحنة الحرة . [8,9]

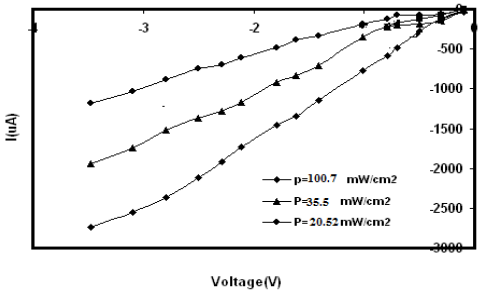
- **في الاضاءة At illumination**



(a)



(b)



(c)

الشكل (4) خصائص تيار –جهد في الضوء بالاتجاه العكسي عندما تكون درجة حرارة القاعدة (T_s= 80 ^{0}C) للمتراكب $(CdTe)_{1-x}$ Se_x / ZnS (a) تركيز Se=0.1 (b) تركيز Se=0.3 (c) تركيز Se=0.5

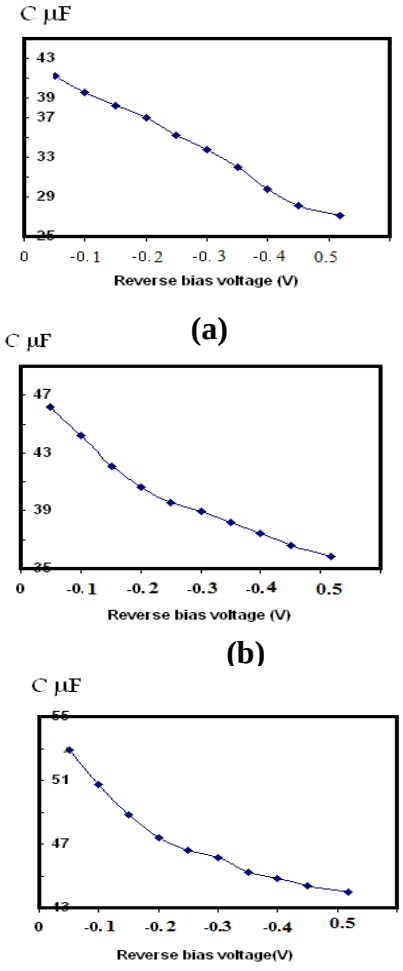
التيار الضوئي photocurrent باتجاه الانحياز العكسي يزداد بزيادة عرض منطقة النضوب ، الزيادة بفولتية الانحياز العكسي تؤدي الى زيادة المجال الكهربائي الداخلي والذي يؤدي الى زيادة احتمالية انفصال الازواج electron-hole . إن قيم التيار الضوئي تزداد مع زيادة نسب (x) المضافة وذلك نتيجة لاتخاذ الشوائب مستويات معينة داخل فجوة الطاقة والتي تعد مراكز حساسة للتوليد واعادة الاتحاد (generation and recombination centers) وان زيادة كثافة هذه المستويات تزداد مع زيادة تركيز الشوائب المضافة فيحصل تحسين في التركيب البلوري مما يؤدي الى التقليل من كثافة العيوب البلورية وزيادة

تركيز حاملات الشحنة الحرة حيث يصبح تركيزها اعلى من تركيز مراكز القنص واعادة الاتحاد بكثير مما يؤدي الى زيادة التيار الضوئي مع زيادة نسب التشويب . [10]

ومن مقارنة الرسوم في الشكل (3) والشكل (4) نرى ان قيم تيار الضوء تكون اكبر من قيم تيار الظلام ولجميع التراكيز نتيجة للتعرض للأضاءة التي تعمل على زيادة تحركية وتركيز حاملات الشحنة ونقصان زمن عبورها عما كان عليه في حالة الظلام .

دراسة خصائص السعة ـ جهد للغشاء المتراكب C - V $(CdTe)_{1-x}$ Se_x / ZnS Characteristics

التغير بالسعة كدالة لفولتية الانحياز العكسي للمدى (0-0.5) فولت تم دراستها لقيم مختلفة من التراكيز (X= 0.1, 0.3, 0.5) ، وكما مبين في الشكل (5- a,b and c) .



الشكل (5) خصائص سعة- جهد بالاتجاه العكسي عندما تكون درجة حرارة القاعدة (T_s= 80 ^{0}C) للمتراكب $(CdTe)_{1-x}$ Se_x / ZnS تركيز (a) Se=0.1 تركيز (b) Se=0.3 تركيز (c) Se=0.5

من الشكل (5-a,b and c) تم ملاحظة ان السعة تتناقص مع زيادة الانحياز العكسي ولكن ليس بشكل خطي لأن السعة تصبح تقريبا ثابتة عند ارتفاع الفولتية. هذا السلوك يسبب زيادة عرض منطقة الأستنزاف أو النضوب ، نلاحظ أن السعة تتناقص بزيادة التركيز (x) ويفسر ذلك بسبب نقصان المستويات السطحية التي تؤدي الى زيادة طبقة الأستنزاف وبالتالي نقصان السعة . [11]

الاستنتاجات:

1- بينت فحوصات XRD للأغشية $(CdTe)_{1-x}Se_x$/ZnS بانها ذات تركيب بلوري متعدد (polycrystalline structure)
2- بينت فحوصات سعة –جهد (C-V) بالأنحياز العكسي أن السعة تتناقص ولكن بشكل ليس خطي لأن السعة تصبح ثابتة عند أرتفاع الفولتية وزيادة التركيز (x).
3- بينت خصائص تيار-فولتية (I-V) في الظلام بالأتجاه العكسي والأمامي أن تيار الظلام يزداد بزيادة الفولتية وزيادة نسبة التركيز (x).

المصادر:

1. Bayhan,M. (1998). "Structural and Optical Characterization of Vacuum Deposited CdTe Thin Films",Tr. J. Phys. 22. 929.

2- Soumendu, D.; Tanusri, S. D., and Sarma , D. D. (2011), "Relative stability of zincblende and wurtzite structure in CdX(X = S, Se, Te) series - A NMTO study " Arxiv:1106.0995v1 [cond-mat .mes-hall] 6 Jun.

3- Raad, Mohamad Saleh ;Hussain, Kazal Rasheed and Raheem, Kaeed Kathom (2007), "Studying the Structual , electrical and optical properties of Heterojunction (Te) $Cd(Te_{1-x}Se_x)/ZnS$", university of Baghdad.

4- P. P. Gladyshev; S. V. Filin; A I Puzynin andI .A. Tanachev,(2011) "Thin film solar cells based on CdTe and Cu(In,Ga)Se2 (CIGS) compounds" J. Phys., ConferenceSeries 291 , 012049.

5- Ben,S. (1990). " Solid State Electronic Devices" , Hall International, Inc, U. S. A.,

9- Yousif, M. G. (1990) "Solid State Physics", Baghdad University Press, 2, Arabic Version,
10- Yoon Soo Park (1989)., " Journal of the Korean Physical Society" , 32, 3 , 443-451.
11-Seong-Hun Kim, Ju-Young Lee, Wone-Keun Han, Jae-Ho Lee, (2010) " Electrochemical deposition of CdSe/CdTe multilayer nanorods for hybrid solar cell" Thin Solid Films 518 7222–7224.
6- Blakmore, J. S. (1986." Solid State Physics", Cambridge Press, 2nd edition.
7- Jeong, S. H. ; B.N. S.B Lee and J.H. Boo, (2005) "structural and optical properties of Silver-doped zinc oxide sputtered films " , surface and coatings technology 193 ,340-344
8- Tewksbury,S. K. (1995) "Semiconductors Materials", West Virginia University,

Preparation of superposed thin film $(CdTe)_{1-x}Se_x$ / ZnS and Studying the Effect of Concentration on Some its Electrical Properties.

Hassan J. Abd ***Arwa G. Nagee*** ***Mohammad U. kadim*** ***Hydar A. Kathum****

*Materials Research Directorate/Ministry of Science and Technology /Iraq.

Abstract:

Preparation of superposed thin film $(CdTe)_{1-x}Se_x$ / ZnS) with concentration of (x= 0.1, 0.3, 0.5) at a temperature of substrate (T_s= 80 ^{0}C) by using Thermal Vacuum Evaporation System. The measurement of X-ray diffraction shows that the compounds CdTe, ZnS, $(CdTe)_{1-x}Se_x$ and $(CdTe)_{1-x}Se_x$ / ZnS have a polycrystalline structure, the C-V characteristic shows that the capacitance degrease by increasing the concentration (x) in reverse bias, while the I-V characteristic shows the current dark (I_d) increase in forward and reverse bias by increasing (x) and the photocurrent (I_{ph}) increase in reverse bias by increasing the concentration (x), the values of photocurrent are greater than from the values of the dark current for all concentrations.