مجلة ام سلمة للعلوم مجلد 6(1) 2009

دراســة الخواص التركيبية والكهربائية لاغشية الرقيقة $CuIn\ (Se_x\ Te_{1-x})_2$

*صباح نوري مزهر**

تاريخ قبول النشر 2008/6/29

الخلاصة:

تم في هذا البحث قياس المقاومية (Resistivity) لاغشية $CuIn\ (Se_x\ Te_{1-x})_2$ الرقيقة . حضــرت العينــات باســتخدام طريقــة التبخيــر الحــراري (Vacuum thermal evaporation) بســمك قــدرة (250+25nm) للعينات في منظومة كهربائية ذات مدى حراري (293^oK) الى(423^oK) ، كما تــم قيــاس المقاومية لنفس الاغشية المحضرة بعد تلدينها (Annealing) عند درجــات الحــرارة (373^oK) و(423^oK) لمدة ساعة بوجود الفراغ .

تم حساب طاقات التنشيط لهذا الاغشية قبل التلدين وبعده .وتم معرفة نوع حاملات الشحنة الاغلبيــة من خلال اجراء تجربة هول (Hall effect) ومن ثم حساب تركيز حاملات الشحنة وتحركيتها قبل التلــدين وبعده.

كلمات مفتاحية: الخواص التركيبية والكهربائية لاغشية $CuIn\ (Se_x\ Te_{1-x})_2$

المقدمة : Introduction

ان المركب $CuIn(Se_x\ Te_{1-x})_2$ هو احد مركبات المجموعة $I\text{-}III\text{-}VI_2$ الشبه موصلة .وهو من المركبات المتبلورة على هيئة تركيب الجالكوبايرايت (Chalcopyrita) [1]

تعتبر الاغشية الرقيقة المحضرة من المركب $CuIn(Se_x\ Te_{1-x})_2$ ذات اهمية كبيرة لملائمة خواصها البصرية والكهربائية لحقل الخلايا الشمسية اذ استخدمت بشكل مكثف في مجال ابحاث الخلايا الشمسية (Heterojunction photovoltaic cells) .

بالاضافة الى ذلك تستخدم هذه الاغشية في التطبيقات الالكترونيات الضوئية (photoelectronics) كأستخدامها كدايودات باعثة للضوء (Light emission diodes)(L.E.D) [1, 3] .

ان الهدف من البحث :

1- تحضــير المركــب $CuIn(Se_x\ Te_{1-x})_2$ مختبريا عند قيم $x = 0.4,0.6$.

2- بحث امكانية تصنيع أغشية رقيقة من المركب $CuIn(Se_x\ Te_{1-x})_2$ بطريقة التبخير الحــراري في الفراغ.

3- دراسة الخواص التركيبة للمركب $CuIn(Se_x\ Te_{1-x})_2$.

4- دراســة الخــواص الكهربائيــة للمركــب $CuIn(Se_x\ Te_{1-x})_2$ والتــي تضــمنت قيــاس التوصيلية الكهربائية المســتمرة كدالــة لدرجــة الحرارة لمعرفة قيم طاقات التنشيط ودراسة تأثير هول لمعرفة نوع حاملات الشحنة وكذلك ايجــاد معامل هول .

* جامعة بغداد/ كلية العلوم للبنات/ قسم الفيزياء.

ولحساب المقاومية (ρ) نستخدم العلاقة الاتية :

$$\rho = R(b \times t)/ L \quad \ldots\ldots\ldots (1)$$

L : المسافة بين قطبي الالمنيوم . b : عرض القطب t : سمك الغشاء .

ومن خلال حساب المقاومية يمكن حساب التوصيلية (Conductivity)

$$\sigma = 1/ \rho = (1/R). (L/ b \times t) \quad \ldots\ldots\ldots(2)$$

ولحساب طاقات التنشيط نستخدام المعادلة الاتية :

$$\sigma = \sigma o \exp (-E_a/K_BT) \quad \ldots\ldots(3)$$

حيث σ : التوصيلية (Conductivity) : σ_o :ثابت

E_a:طاقة التنشيط ,K_B: ثابت بولتزمان.

T:درجة الحرارة .

ولدراسة تأثير هول لمعرفة نوع حاملات الشحنة الاغلبية للاغشية كافة قبل التلدين وبعده نستخدام المعادلة الاتية [5,4].

$$\mathbf{R_H = (V_H / I) . (t / B)} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots(4)$$

حيث :

R_H: معامل هول.

V_H: فولتية هول.

I_H: تيار هول.

t : السمك.

B: شدة المجال المغناطيسي.

وتم ايضا حساب تركيز حاملات الشحنة (**p**) تحركيتها (μ_H) وفق المعادلات اناه.

$$\mathbf{P = 1 / R_H q} \quad \ldots\ldots\ldots(5)$$

حيث q : شحنة الالكترون.

$$\mu_H = \sigma R_H \quad \ldots\ldots\ldots(6)$$

حيث σ: التوصيلية الكهربائية.

المواد وطرائق العمل:

تم تبخير اغشية $CuIn (Se_x Te_{1-x})_2$ الرقيقة عند قيم ($x = 0.4, 0.6$) باستخدام طريقة التبخير الحراري في الفراغ (Vacuum thermal evaporation) حيث تم تبخير مسحوق المركب $CuIn(Se_x Te_{1-x})_2$ المتعدد التبلور باستخدام حويض مولبيدنوم (Mo) . لقد تم تحضير المسحوق بواسطة مزج نسب ذرية معينة من عناصر النحاس (Cu). والانديوم(In) والسلينيوم (Se) اضافة الى التليريوم (Te) حيث كانت هذه العناصر نقية بدرجة (99.999%) وبموجب قيمة (x) امكن تحديد وزن الخليط ومن ثم وزن كل من العناصر الاربعة اعلاه بعدها تم وضع هذه العناصر في انبوبة من زجاج الكوارتز (Quartz) مفرغة من الهواء . تم وضع هذه الانبوبة داخل فرن كهربائي انبوبي عند درجة حرارة (1373K) لمدة(24)ساعة ثم تم تبريد الانبوبة تدريجياً الى درجة حرارة الغرفة (R.T) [2]. تم استخدام قواعد من زجاج البايركس (Pyrex) لترسيب اغشية $CuIn_2$

(Se_xTe_{1-x}) وتم قياس سمك هذه الاغشية باستخدام الطريقة الوزنية.

تمت دراسة حيود الاشعة السينية للمركب $CuIn(Se_xTe_{1-x})_2$ بأستخدام جهاز حيود الاشعة السينية من نوع Philips (X-Ray diffraction) .

تم اجراء القياسات الكهربائية لاغشية $CuIn(Se_xTe_{1-x})_2$ الرقيقة والتي تتضمن تسجيل مقاومة الغشاء مباشرة من جهاز الالكتروميتر لكل 5 درجات حرارية أبتداء من درجة حرارة الغرفة (R.T) والى درجة حرارة 423^oK مع استمرار عملية التفريغ اثناء فترة تسجيل القراءات ومن خلال معرفة ابعاد الغشاء يتم حساب المقاومية (ρ) .

وتم حساب طاقات التنشيط للاغشية من خلال رسم العلاقة البيانية بين (Ln σ) كدالة لمقلوب درجة الحرارة (1000/T) اذ ان طاقة التنشيط (Ea) تساوي ميل المستقيم الذي نحصل علية من الرسم البياني مضروبا في ثابت بولتزمان (K_B) بوحدات (eV) .

النتائج والمناقشة : Results and discussion

يبين الشكلين (1) و(2) طيف حيود الاشعة السينية لمسحوق مركبي $CuIn(Se_xTe_{1-x})_2$ عند قيم ($x = 0.4,0.6$) الذي تم تحضيره مختبرياً ,حيث يتبين لنا من خلال ذلك وجود قمم متعددة عند زوايا معينة تتباين في شدتها لنفس الزوايا للمركبين المختلفين . ولعدم توفر بطاقات المؤسسة الامريكية لفحص المواد (ASTM)(American standard of Testing Materials) للمركب عند x=0.4,0.6 فقد اعتمدنا على نموذج التحليل الطيفي لجهاز حيود الاشعة السينية والذي اظهر قمم متعددة عند زوايا للمركبين المختلفين في ايجاد المسافات البينية (d-value) .اذ نلاحظ ان ارتفاع القمة يقل عند الزاوية 43^o بينما يزداد ارتفاع القمة عند الزاوية 26^o وهذا يشير الى ازدياد عدد الذرات التي تكون بهذا الاتجاه . ان هذا الاختلاف في قيم زوايا الانحراف وشدة القمم يعود الى اختلاف النسب الذرية لمكونات المركب , اذ ان وجود مثل هذه القمم يدل على تجانس المركبات المتكونة من عملية المزج وان المركب ذو طبيعة متعددة التبلور في طبيعتها.

الشكلين (3)و(4) يوضحان اطياف حيود الاشعة السينية لاغشية $CuIn(Se_xTe_{1-x})_2$ الرقيقة قبل التلدين وبعده عند درجات الحرارة (373K) و (423K) لمدة ساعة .ويلاحظ من خلال هذين الشكلين بأن اغشية $CuIn(Se_xTe_{1-x})_2$ كانت عشوائية في تركيبها وللحالتين قبل التلدين وبعده مما يدل على ان عملية التلدين عند درجات الحرارة هذه لم تؤثر على طبيعة تركيب هذه الاغشية بشكل واضح.

توضح الاشكال من (5)الى (10) ميكانيكية الانتقال الالكتروني وطاقات التنشيط لاغشية $CuIn(Se_xTe_{1-x})_2$ الرقيقة قبل التلدين وبعده عند درجات الحرارة (373^oK) و(423^oK) لمدة ساعة .نلاحظ من خلال هذه الاشكال وجود اليتان للانتقال الالكتروني . الاولى هي عند درجات الحرارة الواطئة والتي عندها تم حساب طاقة التنشيط الاولى (E_{a1}) . حيث يكون التوصيل هنا بطريقة القفز او الانتفاق (Tunneling) بين المستويات الموضعية داخل فجوة الطاقة الممنوعة , واما آلية الانتقال الالكتروني الثانية فكانت عند درجات الحرارة العالية نسبياً والتي عندها تم حساب طاقة التنشيط الثانية (E_{a2}) يتم التوصيل هنا بين المستويات الموضعية فوق حزمة التكافؤ وتحت حزمة التوصيل او بين المستويات الموضعية والمستويات الممتدة [8,7,6] .

الجدول (1) يوضح ملخص قيم التوصيلية الكهربائية وطاقات التنشيط لاغشية $CuIn\ (Se_{0.6}\ Te_{0.4})_2$, $CuIn\ (Se_{0.4}\ Te_{0.6})_2$ الرقيقة قبل التلدين وبعده.

Sample	حرارة التلدين Annealing Temperature	توصيلية كهربائية D.C Electrical Conductivity At(R.T) $\sigma\ (\Omega\ cm)^{-1}$	توصيلية كهربائية D.C Electrical Conductivity At(423 K) $\sigma\ (\Omega\ cm)^{-1}$	طاقة التنشيط Activation Energy E_{a1} (eV)	طاقة التنشيط Activation Energy E_{a2} (eV)
$CuIn\ (Se_{0.4}\ Te_{0.6})_2$	B.A (R.T)	6.73×10^{-2}	3.05×10^{-2}	0.079	0.495
	A.A at (373K)	3.93×10^{-3}	2.67×10^{-2}	0.105	0.536
	A.A at (423K)	3.35×10^{-4}	2×10^{-2}	0.208	0.655
$CuIn\ (Se_{0.6}\ Te_{0.4})_2$	B.A (R.T)	3.3×10^{-5}	2.22×10^{-3}	0.072	0.580
	A.A at (373K)	1.67×10^{-5}	1.83×10^{-3}	0.151	0.721
	A.A at (423K)	6.1×10^{-6}	1.01×10^{-3}	0.171	0.858

B.A => Before annealing قبل التلدين

A.A => After annealing بعد التلدين

D.C => Direct current تيار مستمر

يتضح لنا من خلال الجدول نقصان التوصيلية الكهربائية لهذه الاغشية مع ازيادة طاقة التنشيط الاولى والثانية بزيادة درجة حرارة التلدين وقد يعزى سبب ذلك الى ان عملية التلدين تؤدي الى زيادة انتظام الذرات في التركيب البلوري بشكل او بأخر والذي بدوره قلل من المستويات الموضوعية عند حافة الحزم او زيادة فجوة الطاقة فيؤدي الى زيادة الطاقة التي تحتاجها حاملات الشحنة للانتقال الى حزمة التوصيل وبذلك تقل التوصيلية وتزداد طاقات التنشيط الاولى والثانية لاغشية $CuIn\ (Se_X\ Te_{1-X})_2$ الرقيقة بزيادة درجة حرارة التلدين [8] .

ونلاحظ ايضا من خلال الجدول السابق بان التوصيلة الكهربائية تقل بزيادة نسبة السلينيوم في الاغشية وللحالتين قبل التلدين وبعده ويتفق ذلك مع زيادة فجوة الطاقة البصرية الممنوعة بسبب نقصان كثافة المستويات او الحالات الموضعية داخل الفجوة, مما يؤدي الى حاجة حاملات الشحنة الموجودة في حزمة التكافؤ الى طاقة كبيرة لعبور فجوة الطاقة ووصولها الى حزمة التوصيل ولهذا فان قيم طاقات التنشيط الثانية تزداد بزيادة نسبة السلينيوم في الاغشية وللحالتين قبل التلدين وبعد [10, 9] .

توضح الاشكال من (11) الى (16) نوع العلاقة الخطية بين (I) و (V_H) لاغشية $CuIn\ (Se_X\ Te_{1-X})_2$ الرقيقة قبل التلدين وبعده. حيث نلاحظ من خلال هذه الاشكال ان نوع العلاقة الخطية بين (I) و (V_H) هي علاقة طردية وان قيم معامل هول (R_H) موجبة مما يدل على ان توصيلية اغشية $CuIn\ (Se_X\ Te_{1-X})_2$ الرقيقة هي من نوع (P-type) اي ان الفجوات تمثل حاملات الشحنه الاغلبية وللحالتين قبل التلدين وبعده.

الجدول (2) يوضح ملخص قيم التوصيلية الكهربائية وطاقات التنشيط لاغشية $CuIn\ (Se_x\ Te_{1-x})_2$ الرقيقة قبل التلدين وبعده.

Sample	حرارة التلدين Annealing Temperature	معامل هول Hall Coefficient $R_H(cm^3/C)$	تركيز الحاملات Carriers Concentration $P(cm^3)$	توصيلية كهربائية Electrical Conductivity at (R.T) $\sigma_{d.c}(\Omega\ cm)^{-1}$	تحركية هول Hall Mobility μ_H $(cm^3N.s)$
$CuIn\ (Se_{0.4}\ Te_{0.6})_2$	B.A (R.T)	3.601×10^3	1.735×10^{15}	6.73×10^3	2.423×10^1
	A.A at (373K)	5.577×10^3	1.120×10^{15}	3.93×10^4	2.191
	A.A at (423K)	1.484×10^4	4.209×10^{14}	3.35×10^4	4.971
$CuIn\ (Se_{0.6}\ Te_{0.4})_2$	B.A (R.T)	9.867×10^3	6.0334×10^{14}	2.3×10^5	2.269×10^{-1}
	A.A at (373K)	2.62×10^4	2.385×10^{14}	1.67×10^5	4.375×10^{-1}
	A.A at (423K)	2.051×10^5	3.047×10^{13}	6.1×10^6	1.251

جدول (2)

B.A => Before annealing قبل التلدين

A.A => After annealing بعد التلدين

D.C => Direct current تيار مستمر

نلاحظ من خلال الجدول السابق أزدياد معامل (R_H) وانخفاض تركيز حاملات الشحنة يكون بزيادة درجة حرارة التلدين وهذا يدعم صحة النتائج حول نقصان التوصيلية الكربائية للاغشية كافة قبل التلدين وبعده.

كما نلاحظ ايضاً من خلال الجدول السابق إزدياد معامل هول بزيادة نسبة السلينيوم في الاغشية على حساب نسبة التليريوم وللحالتين قبل التلدين وبعده وذلك لان تركيز حاملات الشحنة الاغلبية (الفجوت) في التليريوم اعلى منها في السلينيوم [12] فعند انخفاض نسبة التليريوم في الاغشية سيؤدي الى انخفاض تركيز حاملات الشحنة(الفجوت) في الاغشية وعلية سيزداد معامل هول مما يؤدي الى نقصان تحريكية هذه الحاملات وانخفاض التوصيلة الكهربائية للاغشية وهذا يتفق مع قياساتنا للتوصيل الكهربائية والتي بينت انخفاض التوصيلة الكهربائية للاغشية بزيادة نسبة السلينيوم في الاغشية.

الاستنتاجات : Conclusions

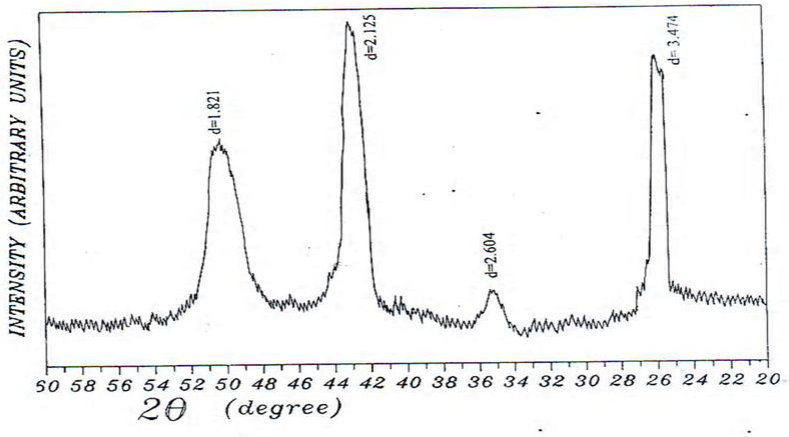
1. ان الاغشية الرقيقة التي تم تحضيرها من المركب $CuIn(Se_x\ Te_{1-x})_2$ أظهرت عشوائية في التركيب, وحافظت الاغشية التي تم تلدينها عند درجات الحرارة (372K) و (423K) لمدة ساعة على عشوائية التركيب.
2. ازدياد التوصيلية الكهربائية المستمرة لاغشية $CuIn(Se_x\ Te_{1-x})_2$ الرقيقة كافة بزيادة درجة الحرارة وهذه ميزة من مميزات اشباه الموصلات حيث يزداد تركيز حاملات الشحنة بازدياد درجة الحرارة.
3. لوحظ بوضوح وجود اليتين للانتقال الالكتروني احداهما عند درجات الحرارة الواطئة

نسبيا والاخرى عند درجات الحرارة العالية نسبيا للعينات التي لم تلدن وتلك التي تم تلدينها.

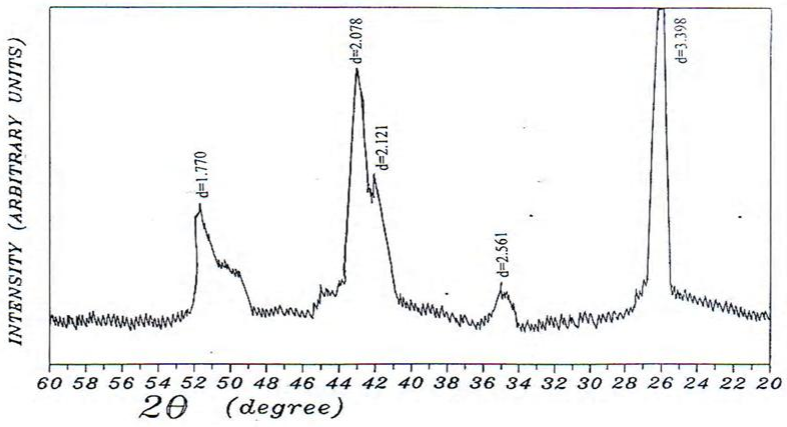
4. انخفاض التوصيلية الكهربائية للاغشية مصاحبا لذلك ازدياد طاقة التنشيط الثانية بزيادة نسبة السلينيوم في الاغشية وللحالتين قبل التلدين وبعده . بالاضافة الى انخفاض التوصيلية الكهربائية للاغشية كافة مصاحبا ذلك ازدياد طاقة التنشيط الاولى والثانية بزيادة درجة حرارة التلدين.

5. لوحظ ان العلاقة الخطية بين التيار وفولتية هول هي علاقة طردية وان قيم معامل هول موجبة مما يدل على ان توصيلية الاغشية هي من نوع (P-type) ولكافة العينات قبل التلدين وبعده.

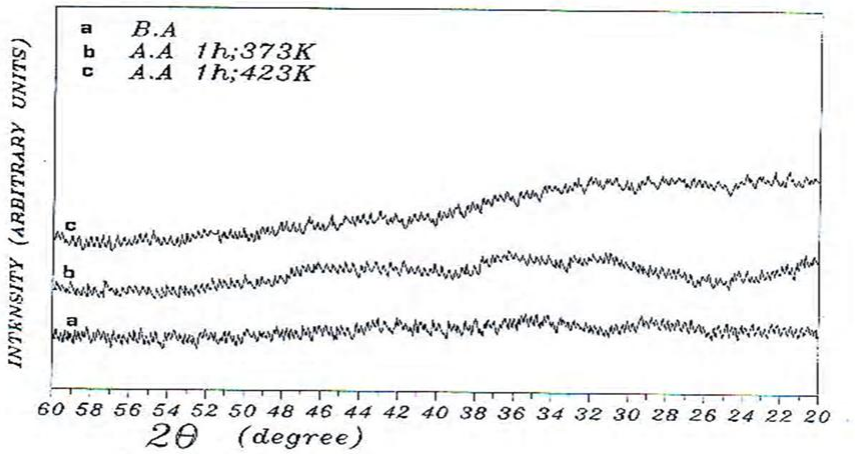
6. ازدياد معامل هول وبالتالي انخفاض تركيز حاملات الشحنة (الفجوات) لكافة العينات بزيادة درجة حرارة التلدين.



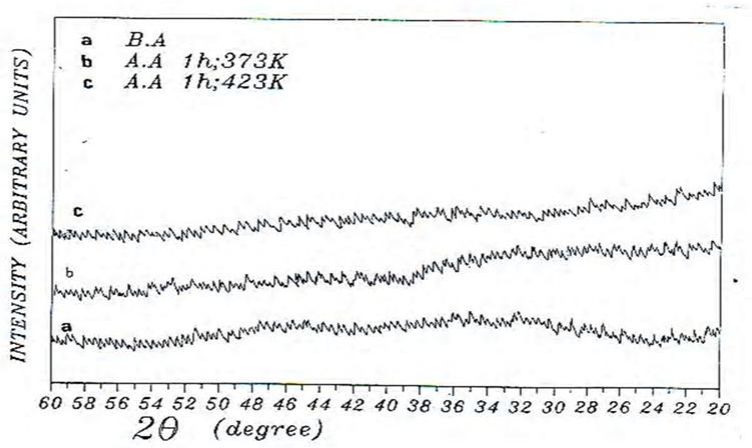
شكل(1) طيف حيود الاشعة السينية للمركب $CuIn(Se_{0.4}\ Te_{0.6})_2$



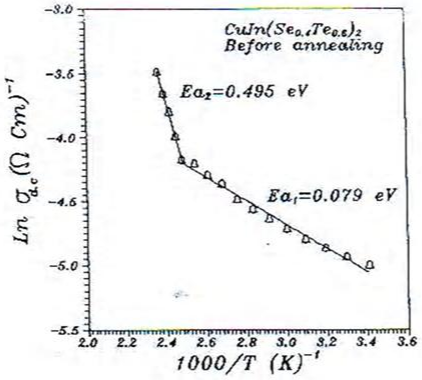
شكل(2) طيف حيود الاشعة السينية للمركب $CuIn(Se_{0.6}\ Te_{0.4})_2$



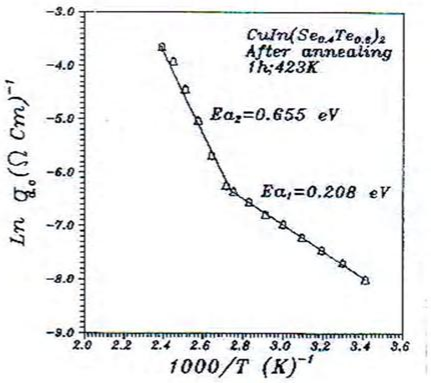
شكل (3) طيف حيود الأشعة السينية للغشاء $CuIn(Se_{0.4}Te_{0.6})_2$ الرقيق قبل التلدين وبعده عند درجات الحرارة (373K) و (423K) لمدة ساعة.



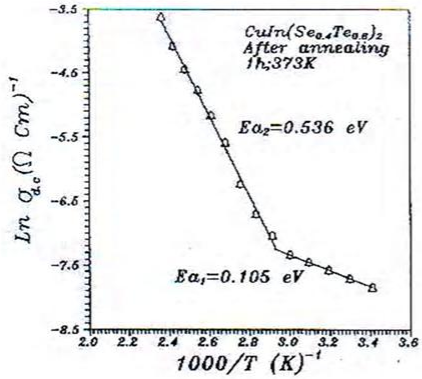
شكل (4) طيف حيود الأشعة السينية للغشاء $CuIn(Se_{0.6}Te_{0.4})_2$ الرقيق قبل التلدين وبعده عند درجات الحرارة (373K) و (423K) لمدة ساعة.



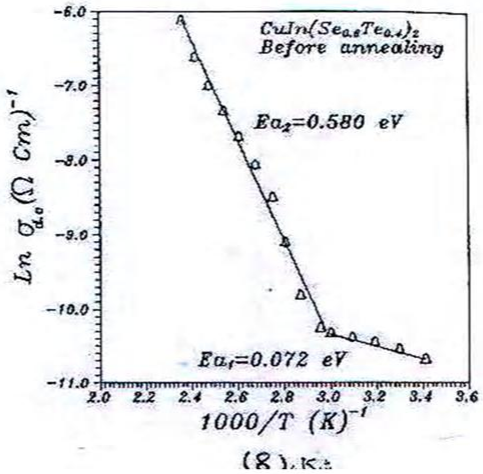
شكل رقم (5)العلاقة بينσ Ln و1000/T لغشاء $CuIn(Se_{0.4}Te_{0.6})_2$ الرقيق قبل التلدين



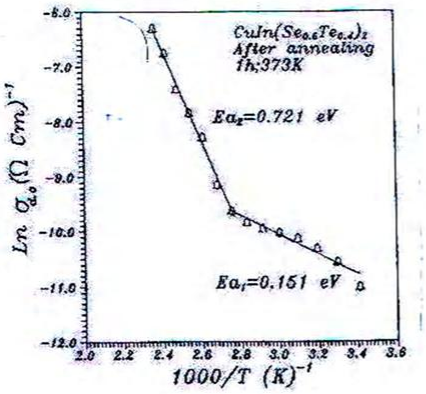
شكل رقم (7)العلاقة بينσ Ln و1000/T لغشاء $CuIn(Se_{0.4}Te_{0.6})_2$ الرقيق بعدالتلدين عند درجة حرارة 423K



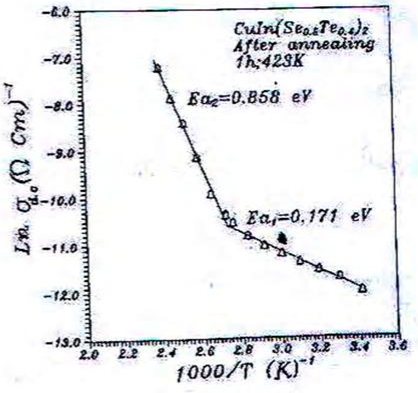
شكل رقم (6)العلاقة بينσ Ln و1000/T لغشاء $CuIn(Se_{0.4}Te_{0.6})_2$ الرقيق بعدالتلدين عنددرجة حرارة 373K



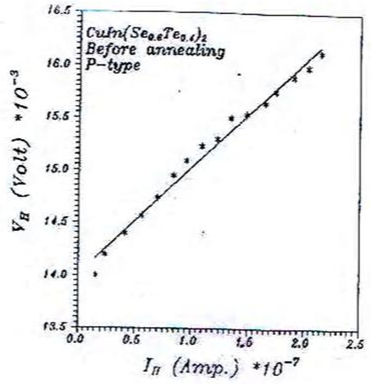
شكل رقم (8)العلاقة بين Ln σ و 1000/T لغشاء $CuIn(Se_{0.6}Te_{0.4})_2$ الرقيق قبل التلدين



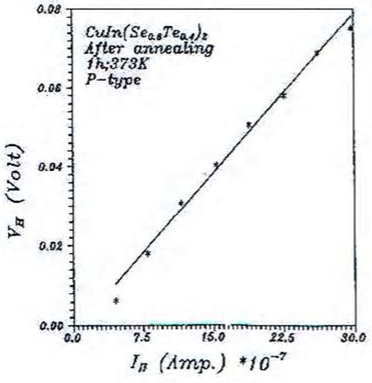
شكل رقم (9)العلاقة بين Ln σ و 1000/T لغشاء $CuIn(Se_{0.6}Te_{0.4})_2$ الرقيق بعدالتلدين عند درجة حرارة 373K



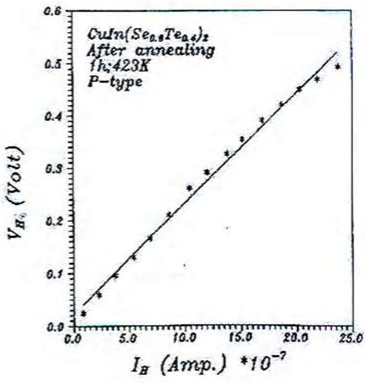
شكل رقم (10)العلاقة بين Ln σ و 1000/T لغشاء $CuIn(Se_{0.6}Te_{0.4})_2$ الرقيق بعدالتلدين عند درجة حرارة 423K



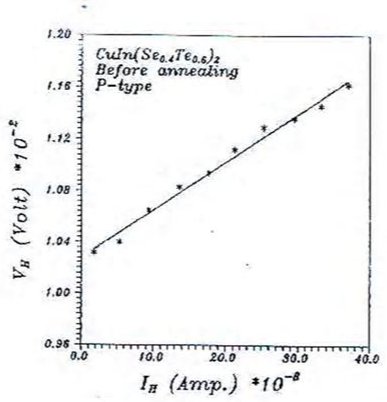
شكل (11) تغير فولتيه هول مع التيار لغشاء $CuIn(Se_{0.4}Te_{0.6})_2$ قبل التلدين



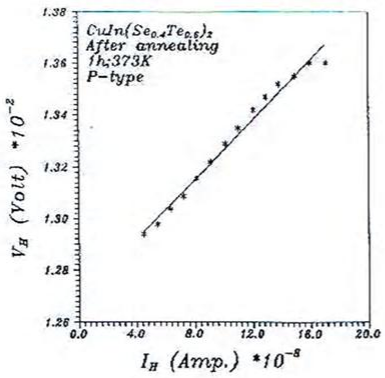
شكل (12) تغير فولتيه هول مع التيار لغشاء $CuIn(Se_{0.4}Te_{0.6})_2$ بعد التلدين عند درجة حرارة 373k



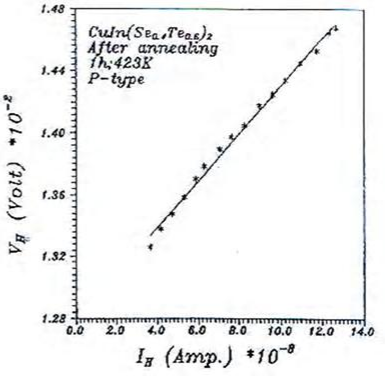
شكل (13) تغير فولتيه هول مع التيار لغشاء $CuIn(Se_{0.4}Te_{0.6})_2$ بعد التلدين عند درجة حرارة 423k



شكل (14) تغير فولتيه هول مع التيار لغشاء $CuIn(Se_{0.6}Te_{0.4})_2$ قبل التلدين



شكل (15) تغير فولتيه هول مع التيار لغشاء $CuIn(Se_{0.6}Te_{0.4})_2$ بعد التلدين عند درجة حرارة 373k



شكل (16) تغير فولتيه هول مع التيار لغشاء $CuIn(Se_{0.6}Te_{0.4})_2$ بعد التلدين عند درجة حرارة 423k

References

1. Lcon, M 1988 . Preparation and some semi conducting properties of CuIn(Se_x Te_{1-x})$_2$ thin films grown by triode sputtering Eighth B.C. photovoltaic solar energy conference. Proceedings of the conference, belt at Florence, Italy, 9-13 May,. 2 : 1077.
2. Diaz, R. 1988. Preparation and some semi conducting properties of CuIn(Se_x Te_{1-x})$_2$ thin films grown by thermal evaportion Eighth B.C. photovoltaic solar energy conference. Proceedings of the international conference, belt at Florence, Italy, 9-13 May, . 2:1075.
3. Rueda, F. 1994. Composition effects in flash evaporated of CuIn (Se_xTe_{1-x})$_2$ thin film J . Vac. Sci. Technol. A12(6) : 3082.
4. Omer, M.A. 1975 . Elementry solid state physics, principle and applications John Wiley,PP 445 USA .
5. Al-Jammal Y.N.1990 Solid state physics Mosual University,3th PP385 Iraq .
6. Mott, N.F. and Davis E.A. , 1971. Electronic processes in non-crystalline materials 2th (Clarendon press, Oxford) .
7. Kumar,D. 2004. Thermally Stimulated currents Amorphous Ch. Letters,1.(4) : 49-55.
8. Turcu,M. and Rau,U. 2002. Composition dependence of defect energies and band alignments in the CuIn(Se Te) J . Appl.Phys..91:1391.
9. Kareira, A.. 2001. Electrical and optical properties of the CuIn(Se_xTe_{1-x})$_2$ thin films J.Am. Ceram.Soc.71 (4) : 201-205 .
10. Yeh, Y.C.and Yseng T. 2000. Electrical Properties of CuIn(Se_xTe_{1-x})$_2$ thin films J. Mate.Sci . Lett.7 : 766-769 .
11. Kindyak,A.S and Latushko.K.I, 1998. Optical transition in thin CuIn(Se Te)$_2$ films near fundamental absorption edge Materials Letter , 34 .(3) : 237-240(4) .
12. Kittel, C. 1975. Introduction to solid state physics 5th John Wiley and Sons, Inc,PP 684. Canada.

A Study of structural and electrical properties of $CuIn (Se_x Te_{1-x})_2$ thin films

Sabah Noori mazher *

* Physics Dept./ College of Education for Women/ Univresity of Baghdad

Key Words: structural and electrical of $CuIn (Se_x Te_{1-x})_2$

Abstract

In this research, resistivity of $CuIn (Se_x Te_{1-x})_2$ thin films prepared by thermal evaporation of thickness (250+25nm) , was measured in an electrical measurement system in the temperature ranges (293°K - 423°K). Resistivity of the samples was also measured after annealing for one hour in vacuum for two temperatures (373°K and 423°K) .

Activation energies of these films were calculated before and after annealing, type of majority charge carrier was known by (Hall effect) and concentration of charge carrier and its mobility before and after annealing was also calculated.