

دراسة تأثير التلدين على بعض الخواص البصرية لأغشية $\text{CuIn}(\text{Se}_x\text{Te}_{1-x})_2$ الرقيقة

افتخار محمود علي

قسم الفيزياء - كلية العلوم - جامعة بغداد

المفتاح	الخلاصة
الخواص البصرية	تم دراسة الخواص البصرية لأغشية $\text{CuIn}(\text{Se}_x\text{Te}_{1-x})_2$ الرقيقة والمحضرة بطريقة التبخير الحراري في الفراغ وبسمك $(250 \pm 5 \text{nm})$ من خلال تسجيل طيف الامتصاصية (A) والنفاذية (T) لهذه الاغشية ضمن مدى الاطوال الموجية $(400-900 \text{nm})$. خضعت بعض العينات الى عملية التلدين (Annealing) عند درجات حرارة $(473\text{K}, 373\text{K})$ لمدة ساعة بوجود الفراغ. تم ايجاد فجوة الطاقة البصرية (E_g^{opt}) مع حساب قيمة الثابت (B). ومن خلال دراسة العلاقة بين معامل الامتصاص وطاقة الفوتون تم حساب عرض ذبول المستويات الموضعية (E_t) داخل فجوة الطاقة البصرية. وعلى اساس نموذج Davis و Mott تم اقتراح نماذج كثافة الحالات $N(E)$ كدالة للطاقة (E).
$\text{CuIn}(\text{Se}_x\text{Te}_{1-x})_2$	
معلومات البحث	
استلم: آذار 2004	
قبل للنشر: نيسان 2005	
نشر: كانون الثاني 2011	

Study of annealing effect on some Optical Properties of $\text{CuIn}(\text{Se}_x\text{Te}_{1-x})_2$ Thin Films

Iftikhar M. Ali

Department of Physics – College of Science – University of Baghdad

Abstract

The optical properties for the components $\text{CuIn}(\text{Se}_x\text{Te}_{1-x})_2$ thin films with both values of selenium content (x) [0.4 and 0.6] are studied. The films have been prepared by the vacuum thermal evaporation method with thickness of $(250 \pm 5 \text{nm})$ on glass substrates. From the transmittance and absorbance spectra within the range of wavelength $(400-900) \text{nm}$, we determined the forbidden optical energy gap (E_g^{opt}) and the constant (B). From the studying the relation between absorption coefficient (α) photon energy, we determined the tails width inside the energy gap.

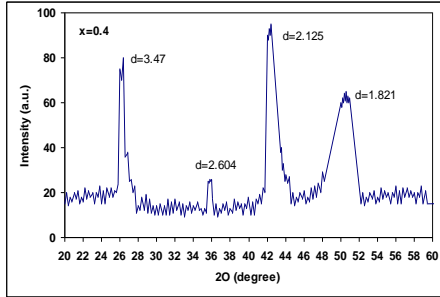
The results showed that the optical transition is direct; we also found that the optical energy gap increases with annealing temperature and selenium content (x). However, the width of localized tails states in the gap is found to decrease with increasing both of annealing temperature and selenium content (x). According to Mott-Davis models, we discussed our results by supposing a model for density of states $N(E)$ as a function of energy (E).

المقدمة

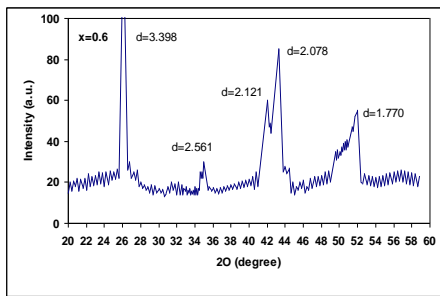
ان المركب $\text{CuIn}(\text{Se}_x\text{Te}_{1-x})_2$ هو احد مركبات المجموعة I-III-VI₂ الشبه موصلة. وهو من المركبات المتبلورة على هيئة تركيب الجالكوبيرايت (Chalcopyrite) [1]. تعتبر الاغشية المحضرة من المركب $\text{CuIn}(\text{Se}_x\text{Te}_{1-x})_2$ ذات اهمية كبيرة لمانئمة خواصها البصرية لحقل الخلايا الشمسية حيث استخدمت بشكل مكثف في مجال ابحاث الخلايا الشمسية [2] (Heterojunction photovoltaic cells) بالاضافة الى ذلك تستخدم هذه الاغشية في تطبيقات الالكترونيات

الضوئية (photoelectronics) كأستخدامها كدايودات باعثة للضوء (Light emission diodes) (L.E.D) [3,1]. لقد وجد [4] ان نوع التوصيل لأغشية المركب $\text{CuIn}(\text{Se}_x\text{Te}_{1-x})_2$ هو p-type وانه عند تلدين العينة الى 400°C ولمدة ساعة يتم تحول نوع التوصيل الى n-type، وقد وجدوا ان زيادة نسبة السلينيوم يكون لها تأثير مباشر على فجوة الطاقة. وقد تم البحث في خصائص مكونات وشروط انماء وتركيب اغشية رقيقة من المركب (Cu-In-Se-Te) بنسب مختلفة وعند تحليل معامل الامتصاص البصري

الاشعة السينية قمم متعددة عند زوايا معينة تتباين في شدتها لنفس الزوايا للمركبين المختلفين، في ايجاد المسافات البينية بين السطوح (d-value).



الشكل(1): طيف حيود الاشعة السينية للمركب $\text{CuIn}(\text{Se}_{0.4}\text{Te}_{0.6})_2$



الشكل(2): طيف حيود الاشعة السينية للمركب $\text{CuIn}(\text{Se}_{0.6}\text{Te}_{0.4})_2$

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 المركبات كانت متعددة التبلور في طبيعتها. في حين لم نحصل على اي قمة في تركيب أغشية تلك المركبات ويفسر ذلك بان الاغشية كانت عشوائية في تركيبها. يوضح الجدول (1) ملخص نتائج فحوصات حيود الاشعة السينية (XRD) لمسحوق وأغشية $\text{CuIn}(\text{Se}_x\text{Te}_{1-x})_2$ الرقيقة قبل وبعد اجراء عملية التلدين حيث يتضمن الجدول حساب قيم المسافات البينية للمستويات الذرية (d-value) باستخدام قانون براغ (Bragg law) الذي يعطى بالعلاقة $n\lambda = 2d\sin\theta$ حيث: $n \equiv$ عدد صحيح (1,2,3,...)، $\lambda \equiv$ الطول الموجي، $d \equiv$ المسافة بين سطحين متعاقبين، $\theta \equiv$ زاوية سقوط أو انعكاس حزمة الاشعاع لسطح ذري معين.

للاغشية ظهرت له قيم متعددة لفجوة الطاقة (0.86eV, 0.95eV, 1.2eV, 1.51eV, 1.71eV) المقاومة (resistivity) والحركية (mobility) تتغير بمديات ($0.2-28.6 \text{ cm}^2\text{v}^{-1} \text{ s}^{-1}$) و ($0^{-3}-8 \Omega.\text{cm}$) على التوالي حيث وجد انها تعتمد على النسب [4]. وقد تم تصنيع كاشف ضوئي من المركب $\text{CuIn}(\text{Se}_x\text{Te}_{1-x})_2$ بنسب ($x=0.2$ and 0.8) حيث وجد ان الربحية تزداد بزيادة درجة حرارة التلدين بسبب ازالة بعض المستويات الموضعية ومراكز الاستطارة والقنص مما ادى الى زيادة التيار الضوئي لهذه الاغشية بعد تلدينها [5].

الجانب العملي

تم تبخير اغشية $\text{CuIn}(\text{Se}_x\text{Te}_{1-x})_2$ الرقيقة عند قيم الفراغ حيث تم تبخير مسحوق المركب $\text{CuIn}(\text{Se}_x\text{Te}_{1-x})_2$ المتعدد التبلور باستخدام حويض موليبدينوم (Mo). لقد تم تحضير المسحوق بواسطة مزج نسب ذرية معينة من عناصر النحاس (Cu) والأنديموم (In) والسلينيوم (Se) اضافة الى التليريوم (Te) حيث كانت هذه العناصر نقية بدرجة (99.999%) وبموجب قيمة (x) أمكن تحديد وزن الخليط ومن ثم وزن كل من العناصر الأربعة أعلاه ثم 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 [2]، ثم تم تبريد الانبوبة الى درجة حرارة الغرفة (R. T).

تم استخدام قواعد من زجاج البايوركس (Pyrex) لترسيب أغشية $\text{CuIn}(\text{Se}_x\text{Te}_{1-x})_2$ وتم قياس سمك هذه الاغشية باستخدام الطريقة الوزنية. تم اجراء عملية التلدين (Annealing) لأغشية $\text{CuIn}(\text{Se}_x\text{Te}_{1-x})_2$ الرقيقة عند درجات الحرارة (373K) و (473K) لمدة ساعة بوجود الفراغ. تم قياس الامتصاصية (A) والنفاذية (T) باستخدام جهاز (Double-Beam Spectrophotometer UV-210) ضمن مدى الاطوال الموجية (400-900nm).

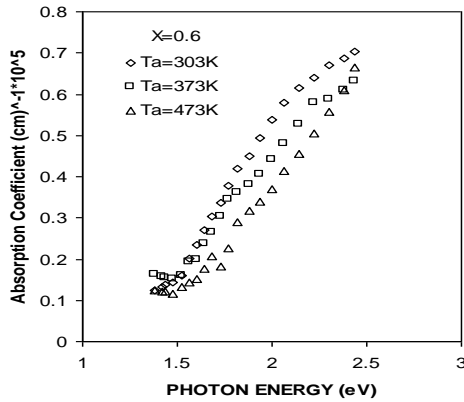
النتائج والمناقشة

(A) الفحوصات التركيبية (measurements) (Structural)

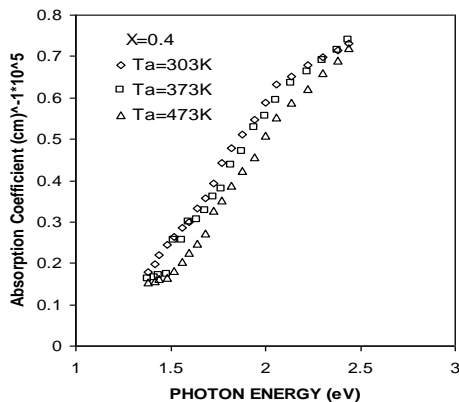
يبين الشكلين (1) و(2) طيف حيود الاشعة السينية لمسحوق مركبي $\text{CuIn}(\text{Se}_x\text{Te}_{1-x})_2$ عند قيم ($x=0.4, 0.6$) وقد أظهر التحليل الطيفي لجهاز حيود

جدول (1): نتائج حيود الاشعة السينية لمسحوق المركب $CuIn(Se_xTe_{1-x})_2$ والاعشبة المحضرة منه

Concentration	2θ (degree)	d-value Calculated (Å ⁰)
$CuIn(Se_{0.4}Te_{0.6})_2$	25.62	3.474
	34.40	2.604
	42.50	2.124
	50.02	1.821
$CuIn(Se_{0.6}Te_{0.4})_2$	26.20	3.398
	35.00	2.561
	42.58	2.121
	43.50	2.078
	51.58	1.770
$CuIn(Se_xTe_{1-x})_2$ thin films	No peaks-amorphous structure	



الشكل (3): تغير معامل الامتصاص مع طاقة الفوتون لغشاء $CuIn(Se_{0.6}Te_{0.4})_2$ الرقيق عند درجات تليدين مختلفة.

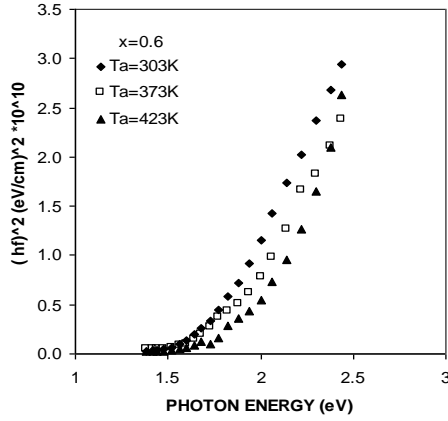


الشكل (4): تغير معامل الامتصاص مع طاقة الفوتون لغشاء $CuIn(Se_{0.4}Te_{0.6})_2$ الرقيق عند درجات تليدين مختلفة.

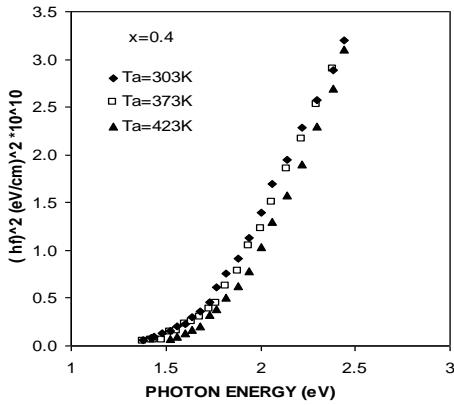
B) معامل الامتصاص (α) Absorption coefficient

تم حساب معامل الامتصاص باستخدام المعادلة $\alpha = 2.303(A/t)$ ، حيث $A \equiv$ الامتصاصية، $t \equiv$ سمك المادة او الغشاء (cm). يوضح الشكلين (3) و (4) تغير معامل الامتصاص مع طاقة الفوتون الساقط لأغشية $CuIn(Se_xTe_{1-x})_2$ الرقيقة قبل التليدين وبعده عند درجات الحرارة (373K) و (473K) لمدة ساعة. ان القيم العالية لمعامل الامتصاص اكبر من (10^4 cm) لهذه الاغشية تدل على الاحتمالية الكبيرة للانتقالات الالكترونية المباشرة.

ونلاحظ من خلال هذين الشكلين ايضا اندفاع حافة الامتصاص نحو الطاقات العالية والى نقصان معامل الامتصاص بزيادة درجة حرارة التليدين وقد يعود سبب ذلك الى ان عملية التليدين ادت الى التقليل من العيوب البلورية وكذلك تقليل المستويات الموضعية الموجودة داخل فجوة الطاقة البصرية. كما يوضح الشكلين بان معامل الامتصاص يقل بزيادة نسبة السلينيوم في الاغشية وهذا مطابق لما توصل اليه الباحث F.Rueda [3] حيث لاحظ ان درجة التبلور تكون اعلى عندما تزداد محتويات (Se)، حيث تم تحضير الاغشية بطريقة التبخير الوميضي. كما ان زيادة نسبة السلينيوم في الغشاء يكون على حساب نسبة التلريوم وبما ان التلريوم هو شبه موصل ذو فجوة طاقة مباشرة وبذلك تكون له قابلية عالية لامتصاص الفوتونات [5] وبذلك فان نقصان نسبة التلريوم في الاغشية قد يكون هو السبب في انخفاض قيم معامل الامتصاص [5,6].



الشكل (5): تغير فجوة الطاقة مع طاقة الفوتون لعشاء $\text{CuIn}(\text{Se}_{0.6}\text{Te}_{0.4})_2$ الرقيق قبل التلدين وبعده.



الشكل (6): تغير فجوة الطاقة مع طاقة الفوتون لعشاء $\text{CuIn}(\text{Se}_{0.4}\text{Te}_{0.6})_2$ الرقيق قبل التلدين وبعده.

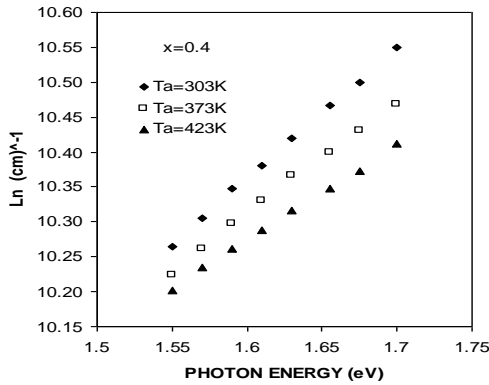
(C) فجوة الطاقة البصرية Optical Energy Gap (E_g^{opt})

تم حساب فجوة الطاقة البصرية للانتقال المباشر وفق المعادلة $\{ah\nu = B(h\nu - E_g^{\text{opt}})^r\}$ حيث α معامل الامتصاص، $h\nu$ طاقة الفوتون الساقط، B ثابت يعتمد على طبيعة المادة، E_g^{opt} فجوة الطاقة البصرية r ثابت اسي. حيث تعتمد قيمته على طبيعة الانتقالات الالكترونية من حيث كونها مباشرة او غير مباشرة. يوضح الشكلين (5,6) قيم فجوة الطاقة البصرية لاغشية $\text{CuIn}(\text{Se}_x\text{Te}_{1-x})_2$ الرقيقة قبل التلدين وبعده عند درجات الحرارة (373K) و (473K) لمدة ساعة. ان النتائج المستنبطة من هذه الاشكال والمدونة في الجدول (2) تبين لنا زيادة فجوة الطاقة البصرية بزيادة درجة حرارة التلدين. وقد يكون سبب ذلك الى ان عملية التلدين ادت الى التقليل من المستويات الموضعية قرب حزمة التكافؤ (V.B) وحزمة التوصيل (C.B). كما يتضح لنا زيادة قيم فجوة الطاقة البصرية بزيادة نسبة السلينيوم في الاغشية قبل التلدين وبعده وهذا مطابق لما توصل اليه Rueda [3] حيث لاحظ انه بزيادة نسبة السلينيوم تزداد فجوة الطاقة بسبب زيادة درجة التبلور على حساب المستويات الموضعية قرب حزمتي التكافؤ والتوصيل.

جدول (2): يوضح قيم فجوة الطاقة والثابت B وعرض ذبول المستويات الموضعي

Sample	T_a (K)	E_g^{opt} (eV)	$B(\text{cm}^{-1} \text{eV}^{1/2}) * 10^5$	E_t (eV)
--------	-----------	-------------------------	--	------------

CuIn(Se _{0.4} Te _{0.6}) ₂	303	1.668	1.285	0.427
	373	1.703	1.306	0.404
	473	1.803	1.370	0.383
CuIn(Se _{0.6} Te _{0.4}) ₂	303	1.718	1.429	0.334
	373	1.758	1.354	0.314
	473	1.979	1.730	0.273



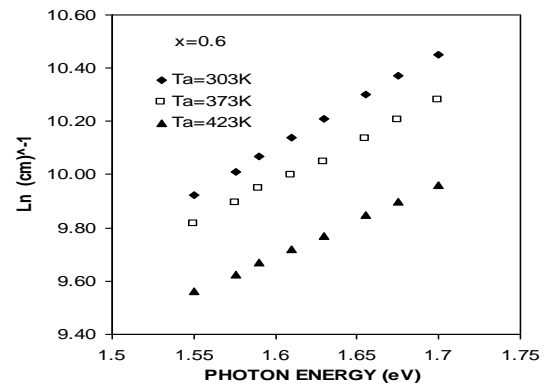
الشكل (8): تغيير عرض الذبول مع طاقة الفوتون لغشاء $CuIn(Se_{0.4}Te_{0.6})_2$ الرقيق قبل التلدين وبعده.

ومن خلال معرفتنا لفجوة الطاقة البصرية وكذلك عرض الذبول لاغشية $CuIn(Se_xTe_{1-x})_2$ الرقيقة عند قيم $(x=0.4, 0.6)$ قبل التلدين وبعده فقد تم رسم نموذج كثافة الحالات $N(E)$ كدالة للطاقة (E) اعتمادا على نموذج Mott & Davis لكل من النسبتين قبل التلدين وبعده والشكلان (9) و (10) يوضحان ذلك.

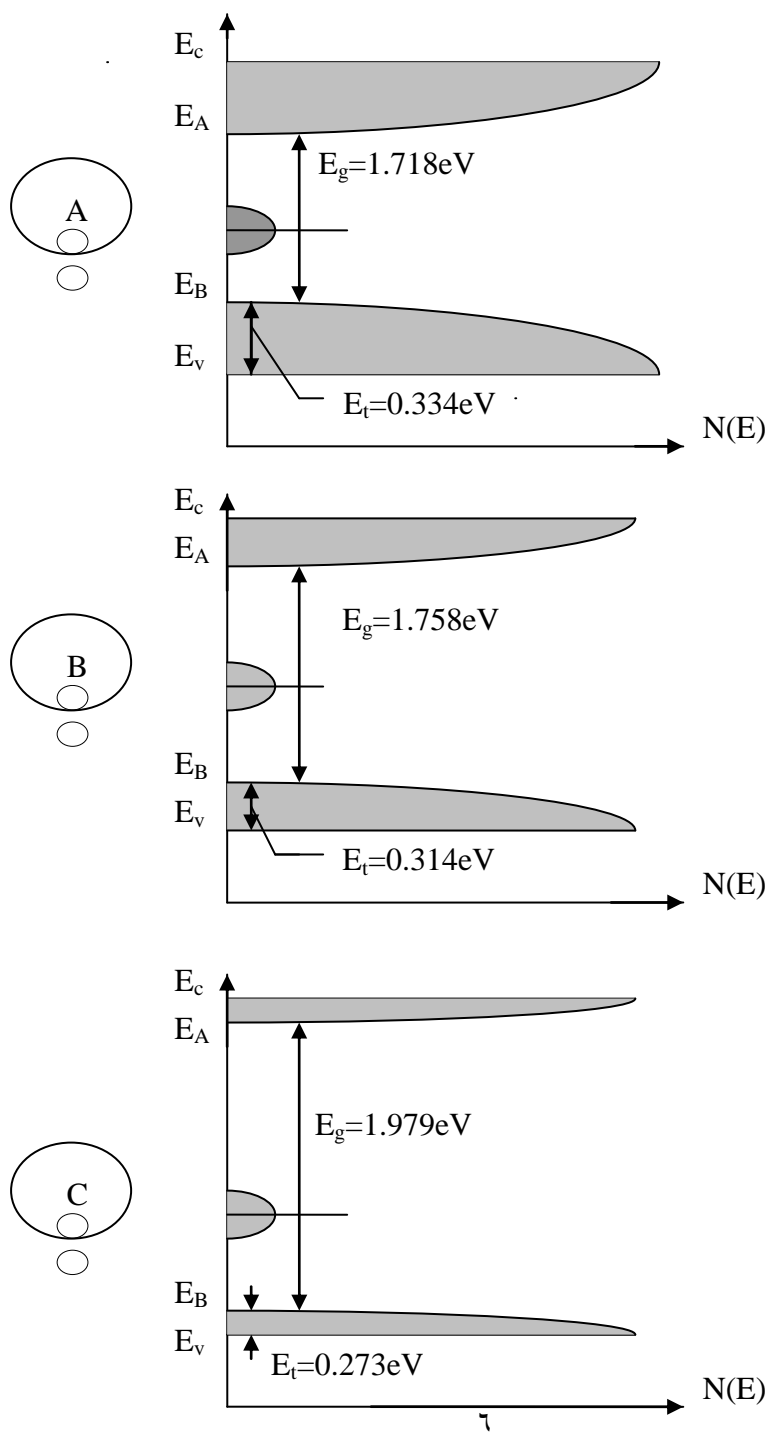
(D) عرض الذبول في المنطقة الاسية Exponential Absorption Edge (Et)

لحساب عرض الذبول للمستويات الموضعية داخل فجوة الطاقة الممنوعة والتي يطلق عليها ذبول اورباخ وقد استخدمت المعادلة $\alpha = \alpha_0 \exp(h\nu/E_t)$ حيث ان E_t تمثل عرض (width) ذيل المستويات الموضعية داخل فجوة الطاقة. لحساب عرض هذه الذبول في المنطقة الاسية لمنحنى الامتصاص (exponential region) الذي يكون عندها $1 < \alpha < 10^4 \text{ cm}^{-1}$ للاغشية كافة قبل التلدين وبعده.

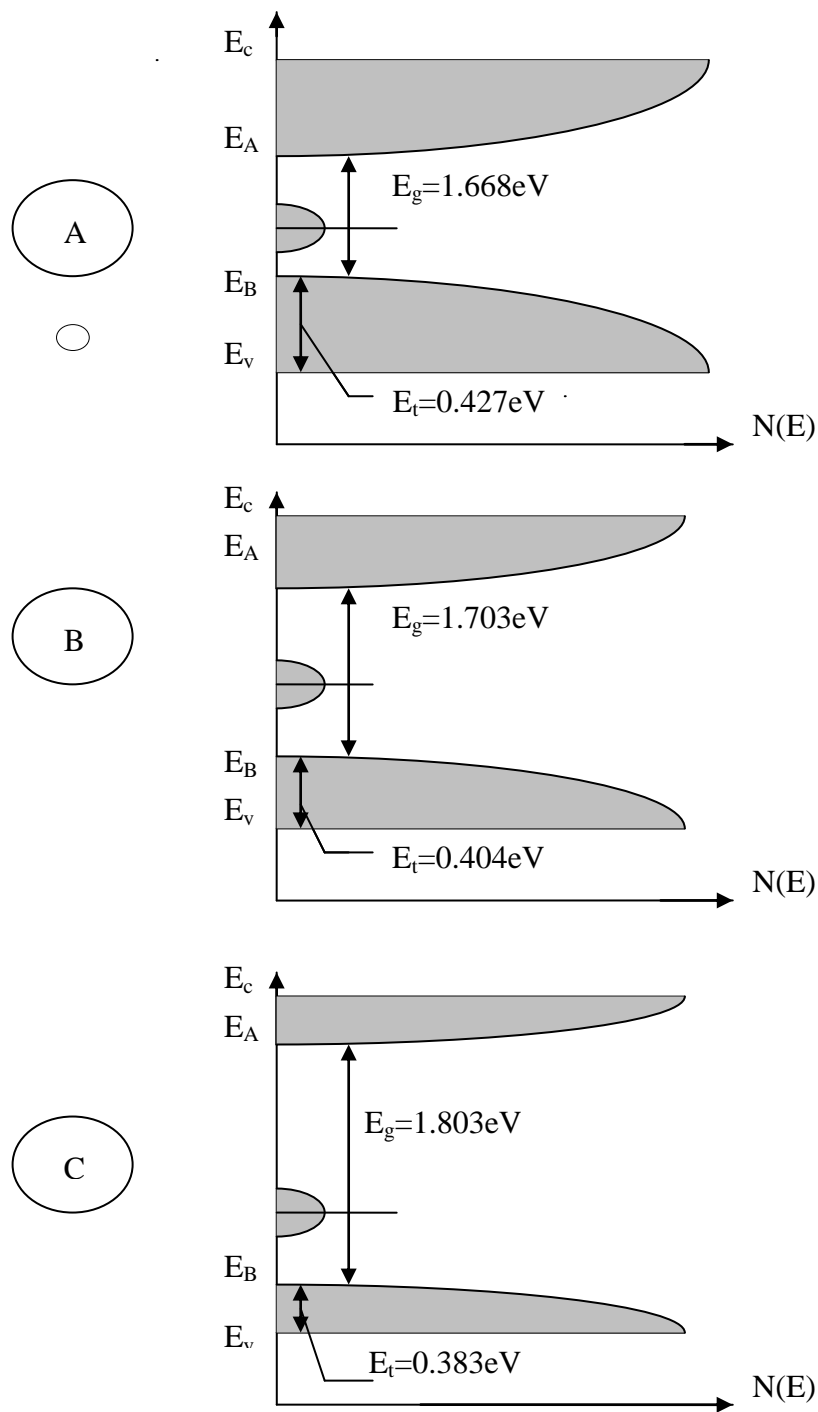
يوضح الشكلين (7) و (8) قيم عرض ذبول المستويات الموضعية لاغشية $CuIn(Se_xTe_{1-x})_2$ الرقيقة قبل التلدين وبعده. ان النتائج المستنبطة من هذه الاشكال والمدونة في الجدول (2) تبين لنا نقصان عرض ذبول المستويات الموضعية داخل فجوة الطاقة بزيادة درجة حرارة التلدين ويعود سبب ذلك الى ان عملية التلدين تعمل على التقليل من العيوب البلورية وبذلك سيتم التخلص من بعض مستويات الطاقة الموضعية داخل فجوة الطاقة كما تبين لنا نقصان عرض ذبول المستويات الموضعية بزيادة نسبة السلينيوم في الاغشية [6,7].



الشكل (7): تغيير عرض الذبول مع طاقة الفوتون لغشاء $CuIn(Se_{0.6}Te_{0.4})_2$ الرقيق قبل التلدين وبعده.



الشكل (9): مخطط كثافة الحالات لغشاء $\text{CuIn}(\text{Se}_{0.4}\text{Te}_{0.6})_2$ الرقيق قبل التلدين.



شكل (10) مخطط كثافة الحالات لعشاء $CuIn(Se_{0.6}Te_{0.4})_2$ الرقيق
 (A) قبل التلدين .
 (B) بعد التلدين عند درجة حرارة (373K) ولمدة ساعة .
 (C) بعد التلدين عند درجة حرارة (423K) ولمدة ساعة .

- Florence, Italy, 9-13 May, 2, (1988)1075.
- [3] F. Rueda "Composition effects in flash evaporated of $\text{CuIn}(\text{Se}_x\text{Te}_{1-x})_2$ thin films" J. Vac. Sci. Technol., A12(6) (1994)3082.
- [4] R. Dias "Characterization of Cu-In-Se-Te system in thin films grown by thermal evaporation" J. Vac. Sci. Technol., A10(2), (1991)295.
- [5] A.M.Al-Sharbatee, I.R.Agol and I.M.Ibrahim "A study of some optical properties of $\text{CuIn}(\text{Se}_x\text{Te}_{1-x})_2$ thin films at ($x=0.2, 0.8$) and annealing effect", J. of Education College, Al-Mustanseriya University, no.(4), (2001)332-347.
- [6] N. F. Mott and E. A. Davis "Electronic processes in non-crystalline materials", (Clarendon press, Oxford), (1971).
- [7] I.M. Ibrahim, M.Sc. Thesis "Preparation and Study of some semiconducting properties of $\text{CuIn}(\text{Se}_{0.2}\text{Te}_{0.8})_2$ and $\text{CuIn}(\text{Se}_{0.8}\text{Te}_{0.2})_2$ thin films", Al-Mustansireyah University, (2000).

الاستنتاجات

1. اظهرت فحوصات حيود الاشعة السينية ان مسحوق المركبين ذو تركيب متعدد التبلور (Polycrystalline structure) وان الاغشية ذات تركيب عشوائي (amorphous structure).
2. انخفاض قيم معامل الامتصاص للعينات كافة بزيادة درجة حرارة التلدين وكذلك عند زيادة نسبة السلينيوم في الاغشية قبل التلدين وبعده، وكان الانتقال من النوع المباشر المسموح.
3. ازدياد فجوة الطاقة البصرية مصاحباً لذلك انخفاض عرض ذبول المستويات الموضوعية للعينات كافة بزيادة درجة حرارة التلدين وكذلك عند زيادة نسبة السلينيوم في الاغشية قبل التلدين وبعده. ومن خلال هذه المعاملات رسمت نماذج لكثافة الحالات كدالة للطاقة.

References

- [1] M. Lion "Preparation and some semiconducting properties of $\text{CuIn}(\text{Se}_x\text{Te}_{1-x})_2$ thin films grown by triode sputtering" Eighth E. C. photovoltaic conference, held at Florence, Italy, 9-13 May, 2, (1988) 1077.
- [2] R. Dias "Preparation and some semiconducting properties of $\text{CuIn}(\text{Se}_x\text{Te}_{1-x})_2$ thin films grown by thermal evaporation," Eighth E. C. photovoltaic conference, held at