دراسة تأثير درجة الحرارة الترسيب على الخواص الكهربائية لأغشية المركب $CuGaS_2$ [+]

STUDY THE EFFECT OF SUBSTRATE TEMPERATURE ON THE ELECTRICAL PROPERTIES OF THIN FILM $CUGAS_2$ COMPOUND

مؤيد نور الدين فتح الله [*]

المستخلص:

تمت دراسة تأثير درجة حرارة الترسيب (Ts) على الخواص الكهربائية لأغشية المركب ($CuGaS_2$) المحضرة بطريقة التبخير الحراري خلال الفراغ على أرضيات زجاجية بدرجات حرارة ترسيب مختلفة . حضرت السبيكة في أبنوبة من الكوارتز مغلقة تحت ضغط فراغي ($3x10^{-2}$ m bar) . لقد أظهرت قياسات التوصيلية الكهربائية أن لهذه الأغشية طاقتي تنشيط خلال مدى درجات الحرارة { (120 °C -) – 25 °C } وكانت أعلى توصيلية في درجة حرارة الغرفة هي ($17.6\ \Omega^{-1}.cm^{-1}$) للأغشية المحضرة في درجة (150 °C) وأقل توصيلية ($1.6\ \Omega^{-1}.cm^{-1}$) للأغشية المحضرة في درجة حرارة (350 C°) ولوحظ أن كثافة الحالات الموضعية الناتجة عن التركيب غير النقي (nonstoichometric) تقل بزيادة درجة حرارة الترسيب . تم استنتاج نوع وتركيز حوامل الشحنات من خلال قياسات تأثير هول وتم حساب تحركية في درجة حرارة الغرفة . لقد كانت جميع الأغشية المحضرة ذات توصيلية من نوع -n . لقد هبط تركيز حاملات الشحنة ($9.1x\ 10^{18}\ cm^{-3}$) للأغشية المحضرة بدرجة (150 °C) الى ($1.65\ x\ 10^{18}\ cm^{-3}$) للأغشية المحضرة في درجة (350 °C) . أما أعلى تحركية فكانت ($36.45 cm^2/v.sec$) للأغشية المحضرة بدرجة (150 °C) وأقل تحركية ($6.08\ cm^2/v.sec$) للأغشية المحضرة بدرجة (350 °C) .

Abstract

In the Present study , $CuGaS_2$ alloys have been Prepared by mixing stochiometric weight of Cu, Ga and S , then melting them under vacuum of about (3×10^{-2} mbar) in a sealed quartz ampoule. The thin films have been prepared by depositing the alloy on soda glass substrate , heated at different temperatures and using the thermal evaporated technique under pressure of about (3×10^{-6} mbar). The electrical conductivity , was characterized by two activation energies in the temperature range {(-120 °C) to 25 °C}. The maximum room temperature conductivity was ($17.6\ \Omega^{-1}.cm^{-1}$). From the Hall effect measurements the type of the carriers , the carrier concentration , and that Hall mobility , at room temperature , have been deduced. The films were of n- type. The maximum value of the carrier concentration were ($9.1 \times 10^{18}\ cm^{-3}$) for films prepared at (150 °C) and the minimum value were ($1.65 \times 10^{18}\ cm^{-3}$) for films prepared at (350 °C) , while the Hall mobility had maximum value ($36.45 cm^2/v.sec$) for films prepared at (150 °C) and the minimum value was ($6.08\ cm^2/v.sec$) for films prepared at (350 °C).

[+] تاريخ استلام البحث ٢٠٠١/٨/١ ، تاريخ قبول النشر ٢٠٠٢/٢/٢ .

[*] استاذ مساعد/ الكلية التقنية / كركوك

المقدمة:

أن تحضير الأغشية الرقيقة للمواد الصلبة هي إحدى الطرق المهمة لدراسة الخواص الفيزيائية لهذه المواد [1]. للأغشية الرقيقة دور مهم في بحوث فيزياء الحالة الصلبة وكذلك في التطبيقات التقنية المتطورة ، وتدخل في تطبيقات التقنية الحديثة من خلال صناعة الدوائر المتكاملة في شكل متسعات ومقاومات وثنائيات ، ومن تطبيقات الأغشية الرقيقة المهمة والشائعة هي صناعة الخلايا الشمسية وذلك لرخص كلفة الطاقة التي تنتجها بالمقارنة مع مصادر الطاقة الأخرى وكذلك لرخص كلفة تحضيرها ، لقد تم صناعة خلايا ذات كفاءة عالية مثل (Cu $Ga\ Se_2$ / CdS , Cu_2S / CdS متعددة البلورات [2,3] .

أن المركبات $Cu\ Ga\ Se_2$, $Cu\ Ga\ S_2$ لها أهمية تقنية كبيرة لأنها لها خواص كهربائية وبصرية جيدة لغرض استخدامها في صناعة الخلايا الشمسية ذات الكفاءة العالية [4] .

أن من أهم مركبات مجموعة I-III-VI هي $Cu\ Ga\ S_2$, $Cu\ Ga\ Se_2$, $Cu\ Al\ Se_2$, $Cu\ In\ Se_2$ وهذه مركبات ثلاثية التبلور على هيئة تركيب الجالكوبايرايت Chalcopyrite متعامد المحاور الذي يكون قريب من التركيب السفالرايت Sphalrite والذي يسمى (Zinc blande) [1، 5] . أن مواقع تركيب الجالكوبايرايت تتشابه مواقع ذرات تركيب الماس (Diamond) بحيث يشكل كل نوع شبكة مكعب متمركز الأوجه (Face centered cubic lattice) .

تعرف التوصيلة الكهربائية (electrical conductivity) (б) بأنها عامل التناسب بين كثافة التيار الكهربائي (J) والمجال الكهربائي (E) أي ($J = б * E$) .

يمكن حساب التوصيلية لبلورات المواد غير المعدنية وأشباه الموصلات من خلال معرفة تغيير طاقة التنشيط (Activation energy) للالكترونات مع درجة الحرارة . فعند (0K) تكون جميع الإلكترونات مرتبطة بالذرات التي تكون السبيكة البلورية لشبه الموصل ، وعند زيادة درجة الحرارة يمكن للبعض الإلكترونات أن تفلت من الأواصر التساهمية بسبب التغايير الحراري (thermal fluctuation) لأن طاقتها ستصبح أكبر من طاقة تنشيط شبه الموصل الذاتي (Intrinsic semiconductor) لذلك فان عدد الإلكترونات التي تتحرك وبحرية وبتأثير المجال ستزداد وبالتالي فأن توصيلية شبه الموصل ستزداد مع ازدياد درجة الحرارة .

إذا كان شبه الموصل يحتوي على شوائب مانحة أو قابلة فليس هنالك إلكترون أو فجوة (Hole) حرة تماماً في درجة (0K) وعند زيادة درجة الحرارة فأن إلكترونات الشوائب تكون أول من يفلت من الأواصر التساهمية لأن طاقة تنشيط إلكترونات ذرات الشوائب أقل من طاقة تنشيط إلكترونات ذرات شبه الموصل ، وذلك يؤدي الى تأين ذرات الشوائب [6] وبزيادة درجة الحرارة أكثر فأن التوصيلية الذاتية ستلعب دوراً مهما حيث أن إلكترونات حزمة التكافؤ ستأخذ كمية كافية من الطاقة الحرارية لعبور فجوة الطاقة إذ أن مراكز الشوائب ستنفذ أي تستطيع أن تزود حزمة التوصيل بالإلكترونات [7] .

يخضع تغير التوصيلية الكهربائية مع درجة الحرارة لأشباه الموصلات في معظم الحالات للعلاقة الآتية :

$$б = б_{\circ} \exp (- E_a/KT) \quad \text{---------- (1)}$$

حيث Ea طاقة التنشيط الحرارية للتوصيلية .

T درجة الحرارة بالكلفن و K ثابت بولتزمان .

$б_{\circ}$ تمثل قيمة التوصيلية عندما تكون درجة الحرارة كبيرة جداً [8] .

أما في الأغشية متعددة البلورات تزداد المسألة تعقيداً بسبب وجود حدود الحبيبات البلورية إذ يؤثر حجم الحبيبات وطبيعة حواجز الجهد التي تتولد عند حدود الحبيبات على حركة حاملات الشحنة خلال الغشاء . أن الأغشية متعددة البلورات تتأثر بشكل فعال بحواجز الجهد عند حدود الحبيبات ولذلك فأن التوصيلية لهذه الأغشية تمثل بالمعادلة الآتية:

$$б = en\mu_{\circ} \exp(-e\emptyset_b/KT) \quad (2)$$

حيث أن :

$\exp(-e\emptyset_b/KT)$ تمثل التحركية الفعالة effective mobility

$\mu_{\circ}$ تمثل تحركية البلورة الأحادية

$e\emptyset_b$ تمثل ارتفاع حاجز جهد الحبيبات [9] .

أن دراسة تأثير هول هي أداة قياسية لدراسة تحركية الشحنات ونوعها في المواد من خلال قياس فرق جهد هول (V_H) ومعامل هول كما يبين في المعادلة الآتية : $e\emptyset_b$

$$R_H = \frac{V_H}{I}\frac{t}{B} \quad (3)$$

حيث أن :

t تمثل سمك الموصل و B المجال المغناطيسي المسلط

I التيار المار خلال الموصل .

تكون إشارة R_H في المعادلة (3) سالبة لشبه الموصل من نوع n وموجبة لنوع p [10].

أما تركيز حاملات الشحنة فيمكن التعبير عنها .

$$n = \frac{1}{R_H e} \quad (4)$$

أن تحركية هول تساوي حاصل ضرب معامل هول R_H مع التوصيلية

$$\mu_H = R_H б \quad (5)$$

المواد وطرائق العمل :

١. طريقة تحضير السبيكة $Cu\ Ga\ S_2$

حضرت السبيكة حسب الأوزان الذرية النقية Stoichiometeric للعناصر Cu:Ga:S= 1:2:3 ذات النقاوة العالية ، ووضع الخليط في أنبوبة كوارتز محكمة الغلق ، وتم تفريغها بواسطة مضخة ميكانيكية الى الضغط (3×10^{-2} mbar) ومن ثم نقطع أنبوبة الكوارتز تكون قد حصلنا على أنبوبة مفرغة (كبسولة) تحتوي على خليط العناصر الثلاثة ومغلقة بأحكام ، تسخن الأنبوبة تدريجياً وببطء في فرن حراري الى (1100 °C) وهي أعلى من درجة انصهار النحاس (Cu) (1080 °C) ، وتركت الأنبوبة لمدة خمس ساعات داخل الفرن بدرجة حرارة (1100 °C) ويتم خلال هذه الفترة رج الأنبوبة (الكبسولة) بصورة جيدة من حين لأخر وذلك لكي يتجانس الخليط المنصهر وبذلك تكون العناصر الثلاثة قد انصهرت تماماً . تبرد الكبسولة ببطء الى درجة حرارة الغرفة تدريجياً وبذلك تكون قد حصلنا على سبيكة $Cu\ GaS_2$ بطحن جزء من هذه السبيكة وتطحن وتفحص بجهاز الأشعة السينية للتأكد من الحصول على السبيكة المطلوبة.

٢. طريقة تحضير الغشاء الرقيق $Cu\ Ga\ S_2$

تم ترسيب الغشاء بطريقة التبخير الحراري في جهاز Balzaer قبل البدء بترسيب غشاء ($Cu\ Ga\ S_2$) باستخدام الحويض (boat) من المولبيدنام (Mo) ، وعند تخفيض الضغط (10^{-6} mbar) نبدأ عملية تسخين الحويض وذلك بإمرار تيار مستمر خلال الحويض تدريجياً ، وتبدأ المادة بالتبخير وبمعدل ثابت (2A°/Sec) . وبذلك تكون قد حصلنا على عملية تحضير الغشاء في درجة حرارة الغرفة ، يتم تسخين الأرضيات أثناء عملية الترسيب الى درجات حرارة مختلفة لكي نحصل على عملية تحضير الغشاء في درجة حرارة ترسيب مختلفة .

٣. قياسات وفحوصات سبيكة وأغشية ($Cu\ Ga\ S_2$)

بعد تحضير سبيكة $Cu\ Ga\ S_2$ على شكل قالب (Ingot) يطحن القالب جيداً للحصول على مسحوق السبيكة وذلك لاستخدام هذا المسحوق في جهاز الأشعة السينية (X – ray) لفحصه والتأكد من تركيبه . استخدمت جهاز (Philips X – ray diffractometer) ضمن المدى ($2\Theta = 15° - 70°$) وكذلك تم فحص الأغشية الرقيقة لنفس السبيكة بنفس الجهاز.

استخدمت طريقة التداخل الضوئي ومرقاب بلورة الكوارتز لقياس سمك الغشاء عند الترسيب [11] واستخدمت لفحوصات التوصيلية الكهربائية للأغشية الأجهزة التالية:

1) Philips DC. Power supply , 40 V , 1 A.
2) Digital electrometer .
3) electronic thermometer .
4) resistance box.
5) Cryostat (Leybold vacuum unit turbo and rotary pumps LTC 60, Germany) , which usually works at a vacuum of about 10^{-4} mbar in a closed cycle with liquid He as a cooling system.

استخدمت تجربة هول لمعرفة نوع توصيلية الأغشية وحساب معامل هول ، تركيز حاملات الشحنة والتحركية .

النتائج والمناقشة :

بعد التأكد من تركيب السبيكة المحضرة بواسطة تحليل نتائج طيف الأشعة السينية ، من خلال انعكاسات براك لمسحوق السبيكة والأغشية المرسبة أنها تابعة للمركب ($Cu\ Ga\ S_2$) وذلك من مطابقتها لبطاقات (ASTM) [11] . يوضح الشكل (1) علاقة تغيير التوصيلية الكهربائية مع درجات الحرارة لأغشية الرقيقة ($Cu\ Ga\ S_2$) والمحضرة بدرجات حرارية مختلفة تراوحت بين (150 °C – 350 ° C) . لقد تغيرت التوصيلية في درجة حرارة الغرفة لهذه الأغشية من (17.6 $\Omega^{-1}. cm^{-1}$) للأغشية المحضرة في درجة (150 °C) الى (1.6 $\Omega^{-1}. cm^{-1}$) للأغشية المحضرة في درجة (350 °C) ويظهر من الشكل أن هذه المنحنيات تمتاز بطاقتي تنشيط وكما مبينة في الجدول (1) .

جدول (1) يبين قيم التوصيلية الكهربائية في درجة حرارة الغرفة مع طاقتي التنشيط عند كل درجة حرارة تحضير

درجة حرارة الأرضية Ts °C	التوصيلية في درجة حرارة الغرفة $\Omega^{-1}.cm^{-1}$	المقاومية في درجة حرارة الغرفة Ω .cm	طاقة التنشيط الأولى Ea_1 (eV)	مدى درجات الحرارة °C	طاقة التنشيط الثانية Ea_2 (eV)	مدى درجات الحرارة °C
150	17.6 ± 0.2	0.057	0.0184 ±0.002	-120 → -40	0.032± 0.001	-40 → 30
200	14.3 ± 0.15	0.07	0.0308 ± 0.002	-120 → -30	0.0577 ± 0.0015	-30→ 25
250	9.2 ± 0.1	0.108	0.0526 ± 0.0025	-110 → -35	0.09 ±0.002	-35→ 27
300	2.97 ± 0.09	0.36	0.0655 ± 0.003	-110 → -50	0.0938 ± 0.0014	-50→ 34
350	1.6 ± 1.0	0.625	0.076 ± 0.002	-62 → -10	0.097 ± 0.0025	-10→ 30

ويلاحظ من الجدول (1) أن طاقة التنشيط بزيادة درجة Ts خلال عملية تحضير الغشاء .

أما الشكل (2) يبين نقصان التوصيلية في درجة حرارة الغرفة لأغشية ($Cu\ Ga\ S_2$) مع زيادة درجة Ts أن قيم المقاومية لأغشية ($Cu\ Ga\ S_2$) التي تم حسابها أقل من التي حصل [12] لأغشية ($Cu\ Ga\ S_2$) التي حضرها بطريقة التبخير الآني للعناصر الثلاثة بواسطة القصف بحزمة الإلكترونات والتي كانت المدى (160 Ω cm - 0.5) وذلك تبعاً لتغيير نسبة Cu الى Ga في الغشاء وبدرجات Ts تراوحت °C (480 – 200) أما [13] الذي حضر أغشية ($Cu\ Ga\ S_2$) بطريقة التبخير الوميضي وبدرجة حرارة للترسيب °C (400 – 200) ، وجد أن مقاومية هذه الأغشية التي كانت من نوع n أقل من (10 Ω.cm) ، أن سبب اختلاف نتائجنا مع الباحثين المذكورين يمكن أن يعزى الى اختلاف ظروف تحضير الأغشية.

أن وجود طاقتي تنشيط لغشاء ($Cu\ Ga\ S_2$) يعني أن هنالك نوعين من ميكانيكية انتقال الشحنات ، الأولى تكون عند درجات الحرارية التي تسبق الدرجة (-50 °C) ولها طاقة تتراوح بين eV (0.0184 – 0.076) ، أن تفسيرنا لذلك يعتمد على تفسير [14] للتوصيلية الكهربائية في المواد العشوائية وان كانت مادة أغشيتنا هذه غير عشوائية ، ولكن يبدو أن ميكانيكية التوصيل واحدة حيث أن طاقة التنشيط قليلة مقارنة بطاقة الفجوة وهذا يعني وجود مستويات طاقة مقيدة في الفجوة (Localized States) وعليه يمكننا القول أن طاقة التنشيط في درجة حرارة أقل من (-50 °C) نتيجة عملية تنطط (Hopping) بين مستويات الطاقة المقيدة القريبة من حافة الحركية .

أما طاقة التنشيط الثانية والتي تراوحت بين eV (0.32 – 0.097) لدرجات حرارة أعلى من (-50 °C) تتمثل الانتقال من مسافات أبعد عن حافة الحركية داخل الفجوة . أما هذه النتائج تتفق مع نتائج [15] الذي وجد ان هناك طاقتي تنشيط لبلورات أحادية من ($Cu\ Ga\ S_2$) .

أن التوصيلية الكهربائية تقل بزيادة درجة حرارة الترسيب ويعزي سبب ذلك الى تحول في التركيب يستمر الى درجة حرارة عالية ، فالتركيب قد يحوي نوعين من السبيكة ، واحدة من نوع الجالكوبايرايت والأخرى من نوع

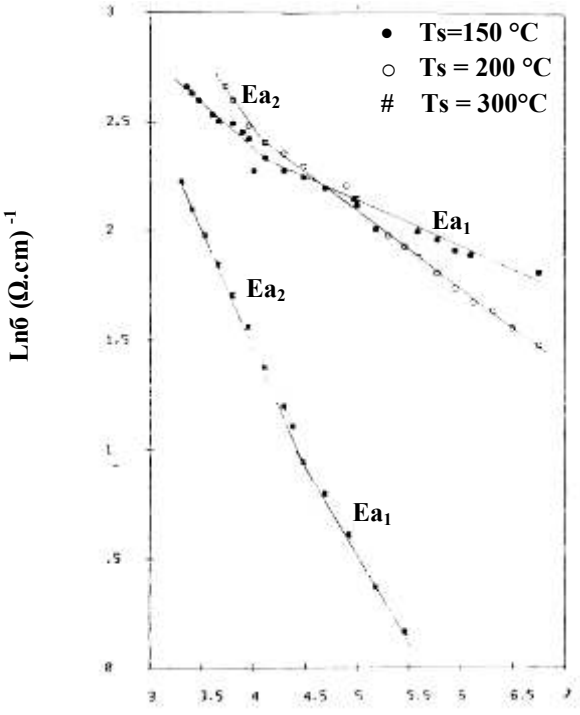
السفالرايت ، وقد يكون سبباً أخر أيضاً هو زوال العيوب التركيبية والحالات الموضعية للأغشية المحضرة عند درجات حرارة أساس عالية .

تم حساب كثافة الحالات الموضعية $N_{(E)}$ داخل فجوة الطاقة من خلال رسم علاقة تغير (Inσ) مع ($1/T^{1/4}$) عند درجات الحرارية الواطئة كما يبين في الشكل (3) .

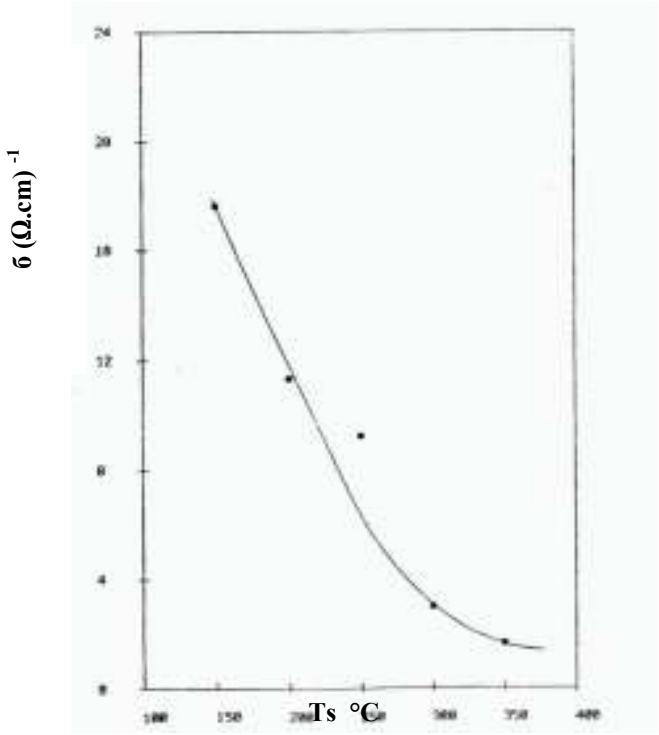
يوضح الشكل (4) علاقة تغيير كثافة الحالات الموضعية مع Ts أن الحالات الموضعية تقل بزيادة Ts وقد أشار [16] إلى أن ظهور الخواص الكهربائية لأغشية ($Cu\ Ga\ S_2$) تكون سبب العيوب (Negative Defects) التي تنشأ عن الانحراف من التركيب النقي .

استخدمت قياسات تأثير هول لمعرفة نوع حوامل الشحنات في أغشية ($Cu\ Ga\ S_2$) المحضرة بدرجات حرارية مختلفة وتبين من الاشكال [8,7,6,5] أن التوصيلية هذه الأغشية من نوع -n ومن خلال هذه الأشكال تم حساب تراكيز ناقلات الشحنة وتحركية هول وذلك باستخدام المعادلة [4] و [5] . وكانت النتائج كما في الجدول (1) .

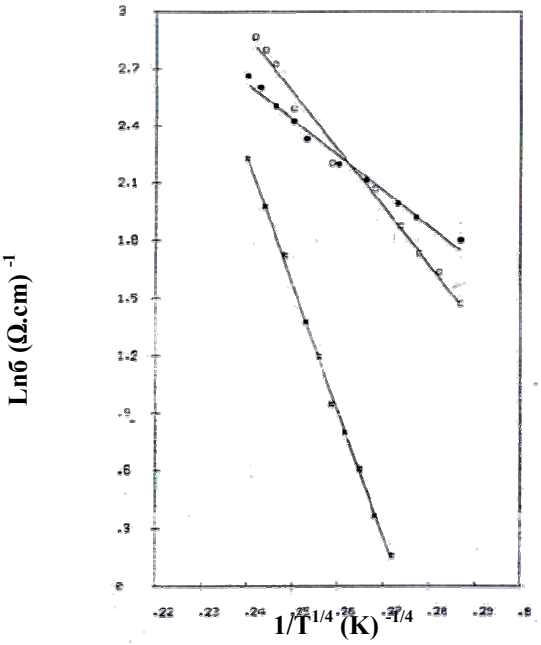
من خلال الجدول (1) تم تمثيل العلاقة بين كثافة ناقلات الشحنة (n) و Ts ويوضح الشكل (4) أن كثافة ناقلات الشحنة تهبط بزيادة درجة حرارة الترسيب. أن سبب كون أغشية ($Cu\ Ga\ S_2$) التي تم تحضيرها من نوع n هو أنها تعاني نقصاً بذرة S وأن الفراغ الذي يحصل نتيجة إزالة ذرة S سيترك إلكترونين ضعيفي الارتباط ولذلك سيصبح هذا الفراغ واهب مضاعف (Double donor). ويعزى سبب هبوط تركيز ناقلات الشحنات بزيادة Ts الى أن الحالات الموضعية داخل فجوة الطاقة تقل بزيادة Ts وتحول التركيب الذري ، وبذلك فأن طاقة الإلكترونات عند درجة حرارة الغرفة لا تكفي لكي يقفز الإلكترون الى حزمة التوصيل . أما التحركية فأنها هبطت أيضاً مع زيادة Ts عند التحضير ولنفس السبب أعلاه .



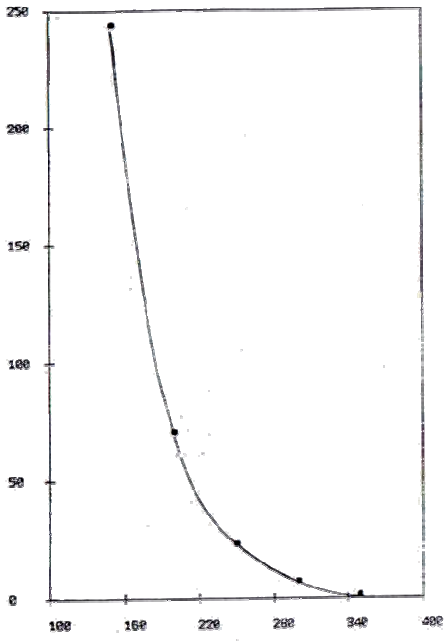
شكل (1) علاقة التوصيلية الكهربائية مع درجة الحرارة لأغشية ($Cu\ Ga\ S_2$) المحضرة بدرجات حرارة مختلفة



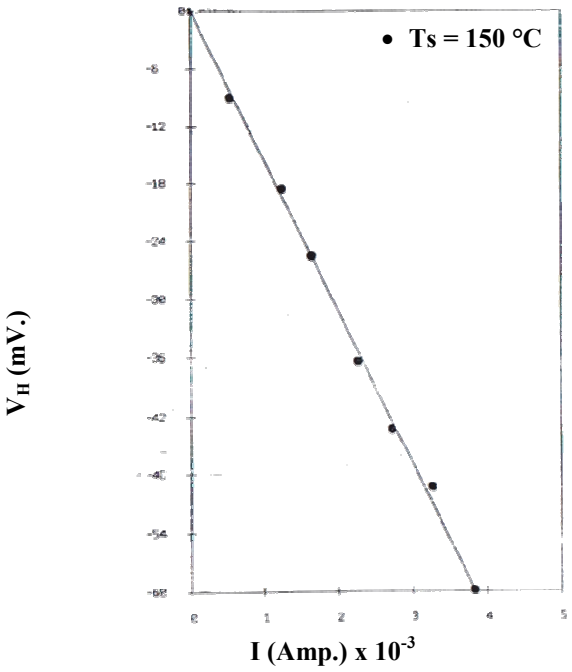
شكل (2) علاقة التوصيلية الكهربائية مع درجة حرارة الأرضية عند تحضير الأغشية ($Cu\ Ga\ S_2$)



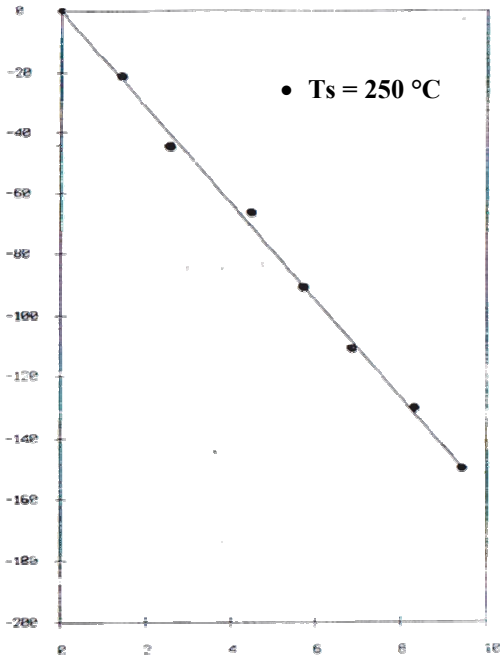
شكل (3) علاقة التوصيلية الكهربائية مع $1/T^{1/4}$ لأغشية ($Cu\ Ga\ S_2$) المحضرة بدرجات حرارة مختلفة



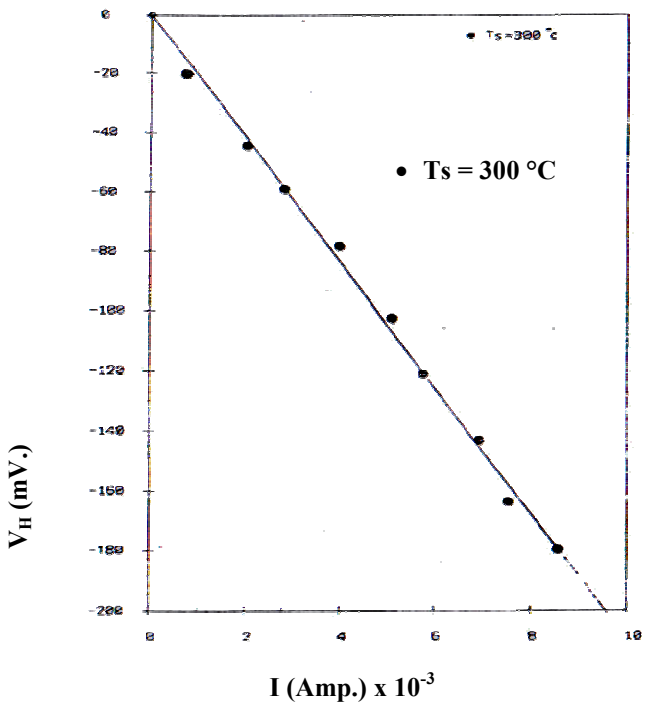
شكل (4) علاقة كثافة الحالات مع درجة حرارة تحضير أغشية ($Cu\ Ga\ S_2$)



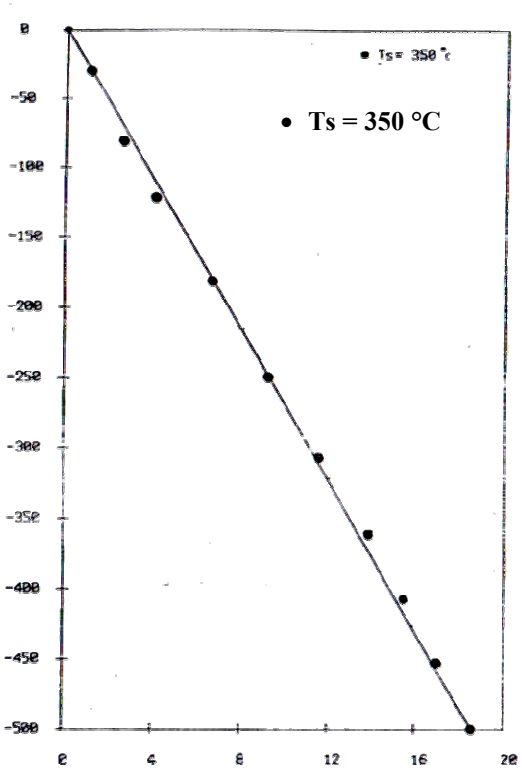
شكل (5) علاقة فولتية هول (V_H) مع التيار للغشاء المحضر بدرجة حرارة 150 °C



شكل (6) علاقة فولتية هول (V_H) مع التيار للغشاء المحضر بدرجة حرارة 250 °C



شكل (7) علاقة فولتية هول (V_H) مع التيار للغشاء المحضر بدرجة حرارة 300 °C



شكل (8) علاقة فولتية هول (V_H) مع التيار للغشاء المحضر بدرجة حرارة 350 °C

Reference:

1. Strongin M. and Miller D. , *Encyclopedia of physics* ,Trigger press, Wesley, 1981.
2. Carlson D.E. , *Polycrstaline and amorphous thin films and devices* , Kacmeraski. L.L. , Acadimic press , New York, 1980 .
3. Rincon C., Sanche G. " Vacuum deposition of thin films " *Journal of solar cells*, vol.22, No.24 , pp. 11-17 , 1988.
4. Floyd T.L., *Electronic devices* , Merrill publishing , Columbus , 1993.
5. Marsillacs., Berichouk .K., "Cu Al Se_2 Thin film obtained by chalcogenzation " *Journal Physics* , vol. 3 , No.7 , pp.2165 – 2169 , 1997 .
6. Bruk V.A. , Garshenin V.V., *semiconductor Technology* , Mir publishers , Moscow , 1969.
7. Yepifanov G.I., and Moma Y.A., *Introduction to solid state Electronics* , Mir publishers, Moscow , 1984.
8. Volger J. " Optical properties of thin film solids " *Journal of physical review* , vol.20 , No.9 , p.1023 , 1982.

9. Emin D., *Pollycrstallin and amorphous thin films and devices* , Kazmeraski press, New York, 1980.
10. Daniel D. , Harry E. " deposition of Cu In Al Se_2 films" *Apply physics lett*, vol.80,No.7,pp.137-143 , 1997.
11. Fat – hula M.N. and Fat – hi S.J. , " Effect of Ts on optical properties " *Journal of science*, vol.2, No.10 , p.80 , 1999.
12. Sheer R., Diesner and Lewerenz H.J., "Experiments on the microstructure of evaporated $CuInSe_2$ thin films" , *Thin solid films* , 268,130,1995.
13. Shirakata S. , Chichibu S., "Low pressure metalorganic chemical vapor deposition of Cu Al Se_2" , *Jpn. J . Appl . phys*.,32, L 167 , 1993.
14. Mott N.F and Davis E.A. *Electronic processes in non- crystalline materials* Clarendon press, Oxford, 1979.
15. Endo S. and Irie T. , " Vacuum deposition of thin films" . *J. of solar cells* , vol.24, No.16 , p.1 , 1989.
16. Noufi R. , Ramanathan V. , "Electronic structure composition and local surface photovoltage effects of Cu In Ga Se_2 thin film " *J. of solar cells*, vol.24 , No.17, pp. 80-86 , 1989.