

## دراسة تأثير التلدين والتشويب بـ Zn في الخواص التركيبية والبصرية لأغشية CdTe الرقيقة

علية عبد المحسن شهاب، سرمد مهدي علي

قسم الفيزياء ، كلية التربية ابن الهيثم ، جامعة بغداد

استلم البحث في : 21 نيسان 2011، قبل البحث في : 25 ايار 2011

### الخلاصة

حضرت أغشية CdTe النقية والمشوبة بـ Zn بنسب % (1، 2، 3، 4، 5) عند سمك  $(400 \pm 25)$  nm ومعدل ترسيب  $(2 \pm 0.1)$  nm المرسبة على قواعد زجاجية بطريقة التبخير الحراري بالفراغ عند R.T. للقاعدة المرسب عليها. وجرى تلدين النماذج عند درجة حرارة  $(673, 623, 573, 523)$  K مدة ساعة واحدة . وقد تمت دراسة الخصائص التركيبية للأغشية المحضرة المشوبة وغير المشوبة باعتماد حيود الاشعة السينية XRD. فوجد ان تركيب الاغشية كان متعدد البلورات وامتلاكها تركيباً مكعباً مع هيمنة الاتجاه [111] للأغشية غير المشوبة والمشوبة بنسبة ( 3,2 ) % من الخارصين مع ازاحة في زاوية الحيود عند التشويب. أما الأغشية المدنة عند درجة حرارة  $( 573 )$  K والمشوبة بـ 3% فيلاحظ تناقص بالشدة عند الاتجاه [111] مع ظهور قمم جديدة لـ ZnTe و Te. وسجل طيف النفاذية دالة للطول الموجي  $(1100-400)$  nm ولأغشية كافة لمعرفة فجوة الطاقة، وطبيعة الانتقال والثوابت البصرية دالة لطاقة الفوتون. وقد شملت الثوابت البصرية حساب معامل الامتصاص ، ومعامل الانكسار. ولقد وجد ان قيم فجوة الطاقة للانتقال المباشر المسموح نقل مع زيادة نسبة التشويب، اذ كانت قيمتها للانتقال المباشر المسموح  $(1.62)$  eV بالنسبة الى الأغشية غير المشوبة. وتبدأ بالنقصان الى  $(1.585)$  eV للأغشية المشوبة بـ 4%، اما التلدين فقد عمل على زيادة فجوة الطاقة.

الكلمات المفتاحية: أغشية CdTe النقية ، التبخير الفراغي ، حيود الاشعة السينية

### المقدمة

يُعدُّ تيلرايد الكاديوم من المركبات المعروفة لأكثر من مئة سنة [1] . وأول من حضر المركب CdTe الباحث (Frerichs-1947) من تفاعل الكاديوم وبخار التيلرايد في غاز الهيدروجين [2] . ويصنف CdTe كيميائياً تحت اسم مركبات الكاديوم (Cadmium Compounds)، وكذلك ينتمي إلى مجموعة مركبات الجالكوجينيدات (Chalcogenides) وهو ذو لون اسود ، كثيف ، لا يذوب بالماء " يتصلب الى مركباته تحت رطوبة الجو وعند درجة حرارة مرتفعة " ، وله وزن جزيئي 240 ، ويمتلك المركب اكبر معدل عدد ذري 50 من بين مركبات مجموعته مما جعله ذا كفاية كمية هي الاعلى

مقارنة بكاشفات الأشعة (X-ray,  $\gamma$ -ray) ذي القواعد السلوكية [2,3]. وتعد أغشية CdTe منافساً قوياً لارضية الخلايا الشمسية واطئة الكلفة بسبب امتلاكها فجوة طاقة مباشرة (Direct  $E_g$ ) بحدود 1.53 eV عند R.T. ، ومعامل امتصاص (Absorption Coefficient) عالياً ( $\alpha > 10^4 \text{cm}^{-1}$ ) عند الطيف المرئي [1,4].

وفضلاً على ذلك يمكن ترسيب أغشية CdTe بأكثر من تقنية ، ومنها: التبخير الفراغي ( Vacuum Evaporation)، والتبخير الوميضي ذو الجدار الحار (Evaporation Hot-Wall Flash)، والترسيب بلحزمة لجزئية (Molecular Beam Deposition)، والترسيب الكهربائي (Electrodeposition)، والترذيذ (Sputtering) [4]. ولقد قام الكثير من الباحثين بدراسة الخصائص التركيبية والبصرية لأغشية CdTe، إذ بين الباحث (Saha)

وجماعته أن قياسات حيود الأشعة السينية تظهر أن أغشية (CdTe) المرسبة على قواعد من الزجاج هي ذو تركيب (FCC) متعددة التبلور باتجاه الوجه [111] الموازي للأساس ، وإن ثابت الشبكة  $a_{\text{CdTe}} = 0.648 \text{ nm}$  [5].

وقامت الباحثة (Hanaa) بتحضير أغشية رقيقة من تيلوريد الكاديوم النقية والمطعمة بالخارصين Zn بنسب وزنية مختلفة مرسبة على ارضيات زجاجية عند  $T_s = 423 \text{ K}$  (بسمك 300 nm بمعدل ترسيب 0.5 nm/sec ، بتقنية التبخير الحراري بفراغ  $2 \times 10^{-5} \text{ torr}$  ، فظهرت النتائج أن كل الاغشية المحضرة هي تراكيب متعددة التبلور ومن النوع المكعبي باتجاه مفضل (111) إلا أن التشويب حسن التركيب البلوري. كذلك فإن الاغشية النقية ذو نفاذية واطئة عند الطاقات العالية من الطيف المرئي و IR القريبة ، وإن لها معامل امتصاص عالياً ( $\alpha > 10^4 \text{ cm}^{-1}$ ) وفجوة طاقة مباشرة تراح نحو الطاقات الواطئة عند التشويب. إذ نقل من 1.61 eV الى 1.48 eV للأغشية CdTe:Zn بنسبة 1.5% Zn [6].

اما الباحث (Babkair) فحضر أغشية CdTe الرقيقة بسمك 50 nm بتقنية PVD ، لتصنيع خلية شمسية CdTe/CdS ودرس الخواص البصرية باستعمال مطياف UV-VIS ، إذ رسم العلاقة بين معامل الامتصاص ( $\alpha$ ) وطاقة الفوتون  $h\nu$  وحصل منها على فجوة الطاقة 1.45 eV [7].

اما في بحثنا هذا قمنا بترسيب أغشية رقيقة من تيلوريد الكاديوم على قواعد زجاجية عند R.T. ، ودراسة تأثير التلدين والتشويب بعنصر الخارصين Zn بنسب وزنية مختلفة % (1, 2, 3, 4, 5) في الخواص التركيبية والبصرية عن طريق ايجاد معامل الامتصاص والثوابت البصرية، مثل (فجوة الطاقة ، ومعامل الانكسار)

## الجانب العملي

تم في هذا البحث استعمال الارضيات الزجاجية ألمانية المنشأ، أبعادها  $(7.6 \times 2.6 \times 0.1) \text{ cm}^3$  إذ قطعت الى ثلاث قطع متساوية ، وذلك لترسيب أغشية CdTe النقية والمشوبة ب Zn بالنسب % (1,2,3,4,5)، وبمعدل ترسيب  $(2 \pm 0.1) \text{ nm/sec}$  باستعمال منظومة التفريغ من نوع (Edwarde- 320E) عند ضغط  $(3 \times 10^{-5}) \text{ mbar}$  إذ استعمل حويص من المولبدينيوم Mo ذو غطاء منقّب وعلى بعد 10 cm من حاملة الارضيات . اما بالنسبة الى الاغشية المشوبة فقد استعملت طريقة التبخير المزدوج وفي آن واحد Co-evaporation للتشويب بالخارصين وبأحد النسب المذكورة انفاً، في حين استعمل فرن كهربائي من نوع (Ammealing Oven 187) لتلدين الأغشية لمدة ساعة عند (K, 673 , 623 , 573) . وقد تم اجريت عمليات التنظيف للارضيات الزجاجية باستعمال الماء المقطر والكحول الايثيلي عالي النقاوة 99.99% وذلك باستعمال جهاز الموجات فوق الصوتية (Ultrasonic) . وتم الفحص التركيبي للأغشية المحضرة باستعمال جهاز حيود الأشعة السينية من نوع: (SHIMADZU Japan) XRD 600، والباعث للأشعة السينية من نوع Cu-  $K\alpha$  و طول موجي  $1.5405 \text{ \AA}$  . ولقد استعملت الطريقة الوزنية لقياس السمك للأغشية المرسبة.

ثم قيست الخواص البصرية التي تتضمن الامتصاصية (A) والنفاذية (T) للأغشية غير الملدنة والملدنة (K, 673 ,

523, 573, 623) مدة ساعة كاملة. باستعمال مطياف نوع (UV-Visible 1800 spectra photometer) إنجليزي

No.	1	Vol.	25	Year	2012	2012	السنة	25	المجلد	1	العدد
-----	---	------	----	------	------	------	-------	----	--------	---	-------

الصنع، ضمن مدى الطول الموجي (400-1100)nm ، ومن طيف الامتصاصية، حسب النفاذية ومعامل الامتصاص ودراسة نوع الانتقالات الحاصلة وحساب فجوة الطاقة ومعامل الانكسار.

## النتائج والمناقشة

يلاحظ من الشكل a (1) الذي يمثل نتائج حيود الاشعة السينية XRD لاغشية CdTe النقية قبل التلدين بانها تمتلك ثلاث قمم بالاتجاه [111] ، [220] ، [311] ، هذا يعني ان الاغشية النقية لها تركيب متعدد التبلور (Polycrystalline) من النوع المكعب (Cubic)، وبالاتجاه السائد [111]. وهذه النتيجة تتفق مع ما توصل اليه Shehab [8] , Hanaa [6] , Saha [5].

اما الشكل c,b (1) الذي يمثل اغشية CdTe المشوبة بـ (Zn) بنسبة (3,1) %، فيوضح ان لها ثلاث قمم بالاتجاه نفسه. ولكن مع انحراف ملحوظ في موقع القمم (2θ) للأغشية المشوبة نسبة الى قمم الاغشية النقية، وقد يُعزى ذلك إلى الإجهاد الميكانيكي المجهرى الناتج من ظروف مختلفة مثل الشوائب، والعيوب، والفراغات الكامنة في الغشاء، كذلك يشير طيف الحيود إلى ان ارتفاع القمة باتجاه [111] يتناقص بوجود شوائب Zn وهذا لا يتطابق مع البحوث السابقة [5,6]. ويتبين من الشكل c (1-4) - أيضاً- ظهور قمة جديدة عند الزاوية (2θ)  $27.525^\circ$  تعود الى عنصر التيلوريوم Te بالطور السداسي (Hexagonal-structure) باتجاه (101)، وهذا يتطابق مع البحث [9]، كذلك وجدت قمة ضعيفة جداً وبشدة 5% عند زاوية  $24.1527^\circ$  تعود للمركب ZnTe ، بحجم حبيبي nm (33.2) وهذا يدل على ان ذرات الشوائب اتخذت مواقع تعويضية في البناء التركيبي للاغشية المشوبة . يبين الشكل b,a (2) تأثير التلدين في الاغشية المشوبة بنسبة (3,2) % والملدنة بدرجة حرارة (573)K، إذ يُلاحظ بقاء القمم المميزة لاغشية CdTe مع تناقص بالشدة عند التوجة [111] للاغشية المشوبة بنسبة 3% عن الاغشية غير الملدنة وبنسبة التشويب نفسها مما يدل على ان التلدين يزيل العيوب التركيبية المتكونة عند التحضير . وهناك ظهور واضح أيضا لقمم المركب ZnTe والعنصر Te عند التوجه [101] نفسه مقارنة بالاغشية غير الملدنة.

اما الشكل (3) فيوضح طيف النفاذية لأغشية CdTe و CdTe:Zn قبل التلدين لنسب تشويب % (5-4-3-2-1) المحضرة عند درجة حرارة الغرفة، إذ يبين الشكل زيادة في النفاذية مع زيادة الطول الموجي، إذ أظهرت اغشية CdTe:Zn المشوبة عند نسب % (4-3-2-1) نفاذية أقل من اغشية CdTe النقية والمشوبة عند النسبة (5%) مما يدل على زيادة في الامتصاصية ، ويمكن أن يُعزى نقصان طيف النفاذية للاغشية المشوبة ولا سيما عند نسبة 3% التي اظهرت اقل نفاذية (40%) بسبب امتصاص الاضاءة بوساطة مستويات العيوب المرافقة للخارصين . في حين يوضح الشكل (4) طيف النفاذية لأغشية CdTe و CdTe:Zn بعد التلدين K (673) و نسب التشويب السابقة نفسها . فيلاحظ ان هنالك انخفاضاً في طيف النفاذية لاغشية CdTe النقية والمشوبة والملدنة بدرجة K 673 للأطوال الموجية تحت الحمراء القريبة، فعند الطول الموجي (900)nm للاغشية المشوبة بنسبة 4% تكون النفاذية بحدود (40%) في حين تكون للاغشية غير الملدنة بحدود (55%) عند الطول الموجي نفسه. حسب معامل الامتصاص  $\alpha$  للأغشية المحضرة بسمك t من طيف الامتصاصية A من المعادلة الاتية: [10]

$$\alpha = 2.303 \frac{A}{t}$$

اما الشكل a(5) فيبين تغير معامل الامتصاص لاغشية CdTe النقية والمشوبة بنسبة (4%) عند الطول الموجي (725)nm دالة لدرجة حرارة التلدين K (673-623-573-523) مدة ساعة واحدة، وعند درجة حرارة 300K، يُلاحظ زيادة في  $\alpha$  للاغشية المشوبة بنسبة 4% عن الاغشية النقية، وان  $\alpha$  تتناقص تقريبا بزيادة درجة حرارة التلدين . اما

الشكل b (5) فيوضح تغير معامل الامتصاص لاغشية CdTe غير الملدنة والملدنة عند درجة حرارة 673K عند الطول الموجي nm (725) دالة لنسب الشوائب المضافة، فيلاحظ ان عند نسب تشويب (3,2,1)% تزداد قيم معامل الامتصاص وتنخفض بشدة عن نسبة 5% ، وهذا يدل على تردي الخصائص البصرية عند هذه النسبة. لقد حسبنا فجوة الطاقة  $E_g^{opt}$  استنادا الى المعادلة الاتية:[11]

$$\alpha h \nu = \beta (h \nu - E_g^{opt})^{1/2}$$

اذ يبين الشكل (6) تأثير التلدين بدرجات حرارية مختلفة في فجوة الطاقة البصرية لاغشية CdTe النقية والمشوبة ، إذ يلاحظ زيادة في الفجوة البصرية بزيادة درجة حرارة التلدين، وهذا يفسر ان التلدين يقلل من المستويات الموضعية، وكذلك يقلل من العيوب التركيبية مما يؤدي الى تقليص منطقة الذبول، ومن ثم توسع فجوة الطاقة. يلاحظ من الشكل أيضا ان هنالك نقصاناً واضحاً في قيمة فجوة الطاقة مع زيادة نسبة الشوائب المضافة عدا النسبة (5%) إذ عادت قيمة فجوة الطاقة بالزيادة ويمكن تفسيرها بأن الشوائب أدت إلى تكوين مستويات موضعية داخل الفجوة أسهمت في زيادة الانتقالات الإلكترونية ومن ثم نقصان فجوة الطاقة المحظورة . وهذا يتفق من نتائج الباحثين [8,6] ولقد حسب معامل الانكسار من المعادلة الاتية:[12]

$$n_o = \left[ \left( \frac{1+R}{1-R} \right)^2 - (K_o^2 + 1) \right]^{1/2} + \frac{1+R}{1-R}$$

اذ يمثل  $R$  الانعكاسية و  $K_o$  معامل الخمود المحسوبة من المعادلتين الاتيتين.[12]

$$R = 1 - T - A \quad K_o = \frac{\alpha \lambda}{4\pi}$$

يبين الشكل (7) تغير معامل الانكسار دالة لدرجة حرارة التلدين للاغشية النقية والمشوبة عند الطول الموجي (725) nm ومنه يلاحظ ان الاغشية المشوبة لنسب تشويب عالية (4%) يزداد معامل الانكسار بزيادة درجة حرارة التلدين، وان اقل قيمة ل  $(n_o)$  عند  $T_a=523$  K. اما الاغشية المشوبة بنسب واطئة (1-2-3)% فيكون السلوك مغايراً وقد يُعزى السبب الى ان التلدين يعمل على تحسين كثافة الرص (Packing density) للاغشية ذي التشويب العالي والى زيادة في تحسين التركيب البلوري وانتظام الذرات ، وقد سجلت الاغشية المشوبة بنسبة 4% اقل قيمة لمعامل الانكسار، اذ تكون لها قيمة 7.1 عند درجة تدين 523 K ، وهذه النتيجة مهمة في استعمال الاغشية خلايا شمسية، اذ تتطلب هذه الاغشية اقل فجوة طاقة ضمن المدى المرئي واقل معامل انكسار للاشعة الساقطة.

## الاستنتاجات

أظهرت نتائج فحوصات الأشعة السينية لأغشية CdTe النقية والمطعمة بالخارصين بنسب (4,3,2,1) % والمحضرة بدرجة حرارة الغرفة ذي سمك (400±25) nm أنها تمتلك تركيباً متعدد البلورات من نوع zinctblende ، وان اضافة الشوائب Zn عملت على تناقص شدة القمم ولا سيما باتجاه [111]. وكذلك ظهور قمم تعود للمركب ZnTe ، ولـ Te

No.	1	Vol.	25	Year	2012	2012	السنة	25	المجلد	1	العدد
-----	---	------	----	------	------	------	-------	----	--------	---	-------

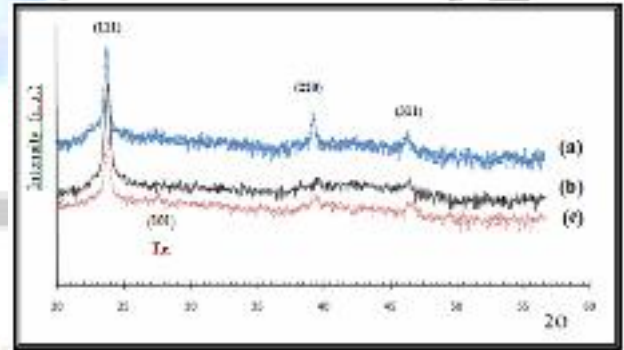
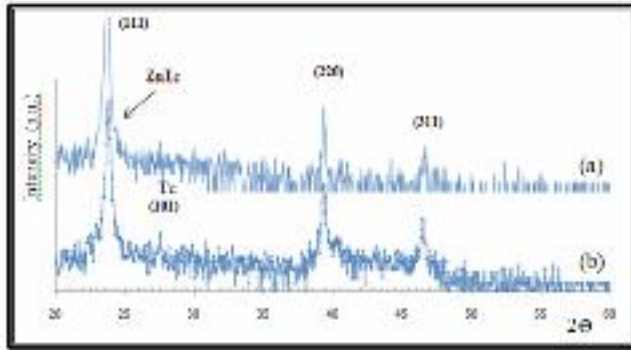
وأيضاً عند نسبة تشويب 3% تزداد شدتها عند التلدين بدرجة 673 K. ولوحظ ان لاغشية CdTe النقية والمطعمة نفاذية واطنة اقل من (40%) ضمن المدى المرئي مما يجعلها ملائمة لتصنيع الخلايا الشمسية. كذلك فان معامل الإمتصاص للاغشية النقية والمشوبة تمتلك قيمة عالية ( $\alpha > 10^4 \text{cm}^{-1}$ ) ، وان هذه القيم تزداد بزيادة التشويب عدا النسبة 4% التي كانت اقل من اغشية 3%. وان التلدين قلل قيم ( $\alpha$ ). وان الاغشية النقية والمشوبة بالسلك المنتخب تمتلك فجوة طاقة بصرية للانتقالات الالكترونية المباشرة المسموحة ايضاً " ، وتتناقص فجوة الطاقة وتزداد بتأثير كل من التشويب والتلدين على التوالي. وان اقل قيمة لـ n عند طول موجي 725 nm ودرجة حرارة تلدين 523K للاغشية المشوبة بنسبة 4%.

## المصادر

1. Naseem , S. (1991), Chinese Phys. LETT, " Preparation and porperties of Evaporated CdTe and All Thin Film CdTe/CdS Solar Cells", 8(5):255.
2. Frerichs , R. ( 1947) , Phys. Rev. , " The photo-conductivity of incomplete phosphors , 72(7): 594-601.
3. Krinitsyn , P. G. ( 2000) , Chemistry for Sustainable Development, Study of the conditions of CdTe Crysta growth , 8:167-170.
4. Kolosov, S. A.; Klevkov, Yu. V. and Plotnikov, A. F. (2004) , Semiconductors , "Electrical Properties of Fine-Grained Polycrystalline CdTe", 38(4) :455–460.
5. Saha S. ; Pal U. ; Sanataray, B. K. and Chanduri, A. K. (1988) , Thin solid films ,The effects of annealing in CdTe thin film , 164(4):544-551 .
6. هناء ابراهيم محمد (2008) ، "الخواص الالكترو بصرية لاغشية CdTe الرقيقة المشوبة بـ Zn " رسالة ماجستير ، كلية التربية / ابن الهيثم ، جامعة بغداد.
7. Babkair, S.S. (2010) , Charge Transport Mechanisms and Device Parameters of CdS/CdTe Solar Cells Fabricated by Thermal Evaporation, Sciences , 22 (1) : 21-33.
8. Shehab, A. A. M. (1985) , CdTe Solar Cells , M. Sc. Thesis , College of Science , University of Baghdad.
9. Chaure, N.B.; Samantilleke, A. P. ;Dharmadasa, I.M. (2003), Solar Energy Materials & Solar Cells , The effects of inclusion of iodine in CdTe thin film on material and solar cell performance, 77: 303–317
10. Pankove ,J. I. (1971), Optical Processes in Semiconductors, Prentice-Hall, New Jersey,book.
- 11.Li Jin ; Yang Linyu ; Jian Jikang ; Zou Hua , and Sun Yanfei , (2008) , Journal of Semiconductors , Effects of Sn-doping on morphology and optical properties Of CdTe polycrystalline films, 30:11.
12. Dresselhaus, M. S. (1998) , Optical Properties of Solids, Part II , book .

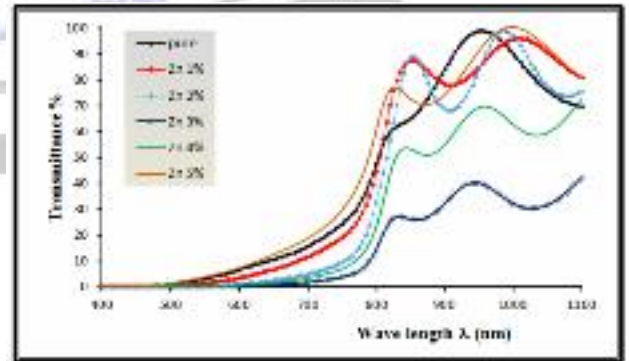
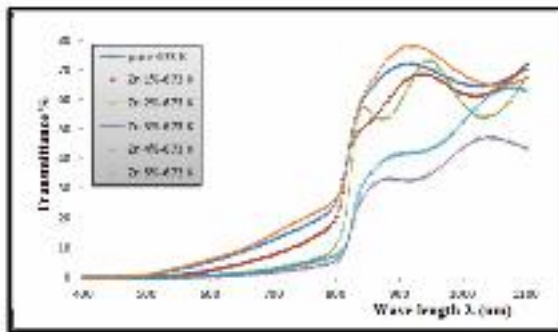
جدول (1): يبين قيم فجوة الطاقة لأغشية CdTe و CdTe:Zn

T <sub>a</sub> (K)	Pure	Zn1%	Zn2%	Zn3%	Zn4%	Zn5%
300	1.62	1.61	1.595	1.59	1.585	1.59
523	1.625	1.615	1.605	1.6	1.59	1.61
573	1.635	1.625	1.61	1.605	1.595	1.624
623	1.64	1.63	1.62	1.615	1.605	1.63
673	1.645	1.64	1.625	1.62	1.615	1.64



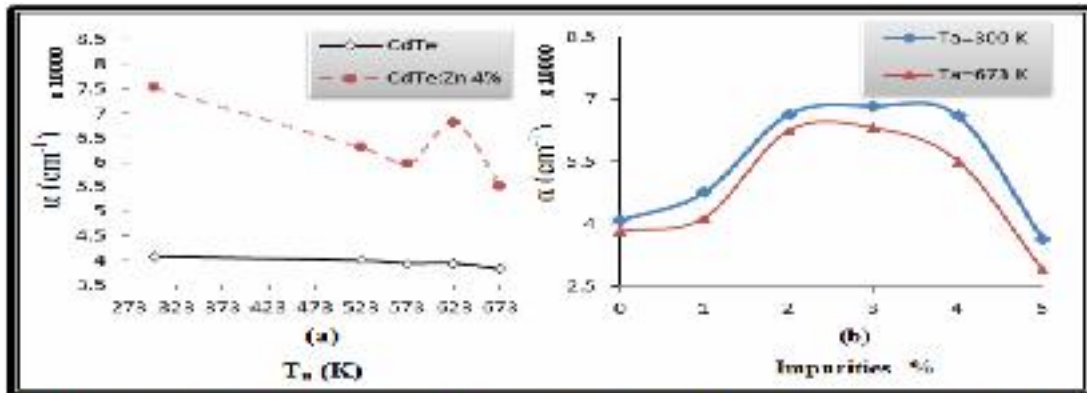
شكل ( 2 ) :أطياف حيود الأشعة السينية لأغشية CdTe المدونة عند 573 K  
(a) المشوبة Zn 2% (b) المشوبة Zn 3%

شكل ( 1 ) : أطياف حيود الأشعة السينية قبل التلدين (a) لأغشية CdTe النقية (b) المشوبة Zn% (c) المشوبة Zn3%

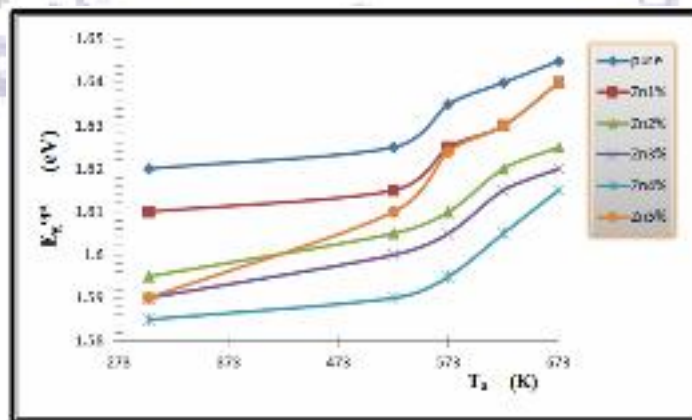


شكل ( 4 ) : طيف النفاذية لأغشية CdTe النقية والمشوبة بعد التلدين

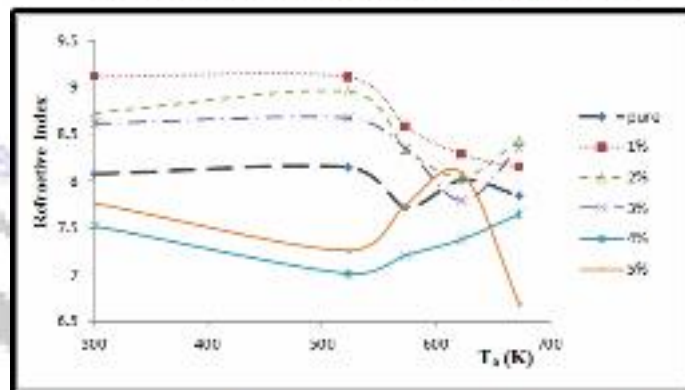
شكل ( 3 ) : طيف النفاذية لأغشية CdTe النقية والمشوبة قبل التلدين



الشكل (5) تغير معامل الامتصاص لأكسيد CdTe النقية والمشوبة بنسبة ( 4% ) عند الطول الموجي 725 nm (a) كدالة (a) لدرجة التلدين (b) نسبة الشوائب



الشكل (6) تغير فجوة الطاقة البصرية كدالة لدرجة حرارة التلدين لنسب Zn مختلفة



الشكل (7) تغير معامل الانكسار كدالة لدرجة حرارة التلدين عند الطول الموجي 725 nm ولمختلف نسب الشوائب

## The Study of Annealing and Dopping Effect of Zn on Structural and Optical Properties for CdTe Thin Films

A. A.Shehab, S. M.Ali

Department of Physics , College of Education Ibn Al-Haitham, University of Baghdad

Received in: 21April2011,Accepted in: 25 May 2011

### Abstract

In this research thin films of (CdTe) have been prepared as pure and doped by Zn with different ratios (1,2,3,4,5)% at thickness (400+25)nm with deposition rate ( $2\pm 0.1$ )nm , deposited on glass substrate at R.T. by using thermal evaporation in vacuum . All samples were annealed at temperature (523,573,623,673)K at 1h.

The structural properties of all prepared thin films, doped and undoped have been studied by using XRD. The analysis reveals that the structures of the films were polycrystalline and typed cubic with a preferred orientation along (111) plane for the undoped films with (2,3)% of zinc , and shifting ( $2\theta$ ) for doped films . The annealing films at temperature 573 K and Zn:3% show decreasing in intensity at orientation along (111) with appearing new peaks for ZnTe & Te.

Transmittance spectra recorded a function of wavelength (400-1100) nm for all films in order to calculate (know) the energy gap, kind of transitions and optical constants like absorption coefficient, refractive index as a function of photon energy.

It is found that the energy gap for the allowed direct transition decreases as the doping percentage increase, such that its value for allowed direct transition was (1.62) eV for pure thin films , it decreased to (1.585) eV when it doped with 4% . It is found that the annealing process increases the energy gap.

**Keywords:** CdTe thin films , Vacuum Evaporation , XRD



