انماء بلورة مفردة للمركب الرباعي $CuAl_{0.4}Ti_{0.6}Se_2$ شبه الموصل ودراسة الخواص التركيبية للسبيكة والأغشية الرقيقة المحضرة

ارشد حمود عبد الكاظم*، كاظم عبد الواحد عادم وغصون حميد محمد****
قسم الفيزياء--كلية العلوم-جامعة البصرة
*قسم الفيزياء- كلية العلوم-جامعة بغداد***

الخلاصة

حضر المركب الرباعي $CuAl_{0.4}Ti_{0.6}Se_2$ شبه الموصل من صهر عناصره الأولية عالية النقاوة في انبوبة من الكوارتز مفرغة الي ضغط منخفض يصل إلى10^{-2} mbarودرجة حرارة 1100^oC لمدة 24hr . تم أنماء بلورة مفردة من المركب اعلاه باستخدام طريقة التبريد البطى بمعدل يتراوح (1-2) $^oC/hr$كما حضرت اغشية رقيقة بتقنية التبخير الحراري في الفراغ10^{-6} mbar عند درجة حرارة الغرفة. تم دراسة الخواص التركيبة لمسحوق المركب$CuAl_{0.4}Ti_{0.6}Se_2$ باستخدام تقنية حيود الاشعة السينية(XRD). وجد ان المركب يمتلك تركيب الجالكوبارايت ذات وحدة خلية بنظام رباعي قائم وابعاد a=11.177 Aوc=5.5888 A. ووجد ان الاغشية الرقيقة كانت عشوائية التركيب , اما عند اجراء عملية التلدين للاغشية ضمن مدى من درجات الحرارة ^oC (150-300) وجد ان الأغشية قد تبلورت .

Crystal Growth of Semiconductor $CuAl_{0.4}Ti_{0.6}Se_2$ and studding the Structural Properties of its Alloy and Thin Film

Arshad H. Abdul-Kadom*, Kadhim A. Al-Hamdani and Ghuson H. Mohammed****
Department of Physics, College of Science, University of Al-Basrah, Al-Basrah -Iraq.
**** Department of Physics, College of Science, University of Baghdad. Baghdad-Iraq***

Abstract:

Tetragonal compound $CuAl_{0.4}Ti_{0.6}Se_2$ semiconductor has been prepared by melting the elementary elements of high purity in evacuated quartz tube under low pressure 10^{-2} mbar and temperature 1100 ^oC about 24 hr. Single crystal has been growth from this compound using slowly cooled average between (1-2) C/hr , also thin films have been prepared using thermal evaporation technique and vacuum 10^{-6} mbar at room temperature .The structural properties have been studied for the powder of compound of $CuAl_{0.4}Ti_{0.6}Se_{2u}$ using X-ray diffraction (XRD) . The structure of the compound showed chalcopyrite structure with unite cell of right tetragonal and dimensions of a=11.1776 A^o ,c=5.5888 A^o .The structure of thin films showed amorphous structure and the films have crystallized under annealing treatment in the range of temperature (150-300) ^oC.

المقدمة

أن المركبات الثلاثية في المجموعة ABC_2 معقدة وغير سهلة , وعلى الرغم من التعقيد الكبير في عمليات التكوين المركبات الثلاثية بصورة عامة ,الا أن لها الأفضلية من الناحية الاقتصادية وخاصة فيما يتعلق في نقطة انصهارها والتي تكون اقل بكثير مما هي عليه في المركبات الثنائية. إن هذه الخاصية جعلتها سهلة في التحضير وكذلك تتيح تقليل الشوائب خلال التكوين , وتشمل المركبات الثلاثية من فئة ABC_2 مجموعتين مميزتين هما [1,2] ($I\text{-}III\text{-}VI_2$) ($II\text{-}IV\text{-}V_2$) , والبحث الحالي يتضمن دراسة المركب الرباعي $CuAl_{0.4}Ti_{0.6}Se_2$شبه الموصل الناتج من مزج نسب وزنية مكافئة من المركب الثلاثي $CuAlSe_2$ شبه الموصل الأول والذي يقع ضمن المجموعة($I\text{-}III\text{-}VI_2$) يمتلك فجوة طاقة مباشرة (Direct Energy Gap) مساوية إلى 2.7 eV وهي قيمة ملائمة للامتصاص الضوئي[3]($\sim10^{-5}cm^{-1}$) ضمن المنطقة المرئية وتحت الحمراء وغالبا ما يستخدم كطلاء غير عاكس

(Antireflection coating) للأشعة الساقطة ويمتلك تركيب الجالكوبارايت (Chalcopyrite) مع نسب وزنية مكافئة من المركب شبه الموصل والثاني يمتلك نقطة انصهار واطئة نسبيا 405^oC وفجوة طاقة مباشرة 0.65 eV وهذه القيمة تكون ملائمة للامتصاص الضوئي في المنطقة تحت الحمراء القريبة منها [4]. أما المركب الرباعي شبه الموصل الناتج $CuAl_{0.4}Ti_{0.6}Se_2$ يمتلك فجوة طاقة مباشرة 1.7eV وتركيب الجالكوبارايت يكون ذو لون رمادي داكن لماع , هذه الصفات تؤهله للاستخدام في مختلف التطبيقات الشمسية. وعلى ضوء التقدم التقني الحديث ازدادت أهمية هذه المركبات لما تشمل من تطبيقات في الخلايا الشمسية والتي بلغت كفاءتها 12% سواء كانت هذه المواد كبلورات أحادية أو بهيئة أغشية رقيقة متعددة البلورات[5,6] . حضر المركب $CuAl_{0.4}Ti_{0.6}Se_2$ ودرس باستخدام حيود الأشعة السينيةXRD من قبل الباحث[7](A.Shaukat et .al.) ويتصف هذا المركب بتركيب بلوري من النوع الجالكوبارايت ذات وحدة خلية رباعية ووجد الأبعاد البلورية لوحدة الخليةA a=5.617 وA c=10.92 و c/a = 1.94 , أما الباحث [8] (Grabato et.al.) حضر المركب $CuAlSe_2$ شبه الموصل ووجد الأبعاد البلورية له بواسطة حيود الأشعة السينية وكانت على التوالي a=5.85 A , c=11.6 A , c/a =1.99 .

التجربة

حضر المركب الرباعي $CuAl_{0.4}Ti_{0.6}Se_2$ شبه الموصل من عملية صهر عناصره الأولية عالية النقاوة (99.999%) بنسب وزنيه مكافئة وضعت هذه النسب الو زنيه من عناصر المركب في حاويه كوارتز بعد تفريغها إلى ضغط منخفض يصل إلى 10^{-6} torr تصهر العناصر تدريجيا مبتد ئين بعنصر السلينيوم Se الذي يمتلك أوطأ درجة انصهار صعودا إلى عنصر النحاس Cu والذي يمتلك أعلى درجة انصهار في العناصر الأربعة المكونة للمركب الرباعي شبه الموصل وتركه فترة زمنية مناسبة لاكتمال انصهارها حتى تصل 1100^oC كما يتم عملية رج المنظومة بأكملها باستمرار خلال فترة التسخين للتأكد من امتزاج وتفاعل مكونات المركب داخل حاوية للحصول على منصهر متجانس , بعد الانتهاء من عملية التسخين وصهر العناصر يترك الفرن والحاوية لمدة .48hr, عند درجة حرارة 1100^oC وذلك لا تمام التفاعل وتكوين التفاعل الرباعي شبه الموصل , بعد ذلك تتم عملية التبريد السريع إلى درجة حرارة 950^oC وذلك للتخلص من الأطوار غير المرغوب فيها وبعدها تقذف في حوض ماء بارد للحصول على كتل ذات لون رمادي داكن لماع . تم تشخيص المركب بواسطة جهاز حيود الأشعة السينية . نميت بلورة مفردة من المركب أعلاه بحاوية مفرغة إلي ضغط 10^{-6} torr وسخنت تدريجيا إلى درجة حرارة 1050^oC أعلى من درجة حرارة انصهار المركب لمدة24hr. , أجريت عملية التبريد البطيء بمعدل يتراوح .$^oC/hr$(1-2) . قطعت البلورة وصقلت بواسطة جهاز الصقل من نوع (Buehler) . كما حضرت أغشية رقيقة بطريقة التبخير الحراري في الفراغ 10^{-5} مرسبة على قواعد زجاجية نوع بايركس وعند درجة حرارة الغرفة وبسمك 1.81µm باستخدام منظومة التبخير نوع (Edward Vac.Speed) وحويض نوع تيتانيوم Ta .

النتائج والحسابات

فحص مسحوق المركب الرباعي $CuAl_{0.4}Ti_{0.6}Se_2$ شبه الموصل وبلورته المفردة باستخدام حيود الأشعة السينية وكذلك فحصت الأغشية الرقيقة للمركب أعلاه قبل التلدين وبعده. يبين الشكل (1) نمط حيود الأشعة السينية لمسحوق المركب الرباعي المحضر بنسب وزنية مكافئة ,إذ يوضح طيف حيود الأشعة السينية بان المركب الرباعي $CuAl_{0.4}Ti_{0.6}Se_2$ يمتلك طورا أحاديا (Single Phase) ذات تركيب الجالكوبارايت والمستوي (115) يمتلك أعلى شدة . تم حساب قيم d_{hkl} وثوابت الشبيكة a و c لمسحوق المركب الرباعي ذا نظام رباعي (Tetragonal) باستخدام المعادلتين على التوالي [9] :

$$2d_{hkl}\,Sin\theta = 2\lambda \quad \ldots\ldots\ldots (1)$$

$$\left[\frac{1}{d_{hkl}}\right] = \left[\frac{h^2+k^2}{a^2}\right] + \left[\frac{l}{c}\right]^2 \quad \ldots\ldots\ldots (2)$$

اذ ان :

d_{hkl}: المسافة البينية للمستويات الذرية في التركيب البلوري.

hkl: معاملات مللر.

a, c: ثوابت الشبيكة لوحدة الخلية البلورية.

الجدول (1) يوضح ثوابت الشبيكة إذ تم مقارنتها مع قيم من البحوث السابقة , ومن ملاحظة نتائج الدراسة الحالية يتضح لنا أن قيم ثوابت الشبيكة a=11.1776A^o و c=5.5888A^o تقترب من قيم ثوابت الشبيكة للمركب $CuAlSe_2$ وهذا يعود إلى مكونات المزيج ونسبها التي أدت إلى تكون أواصر جديدة بين ذرات مادة المركب الرباعي إذ أن الذرات المكونة لمادة المركب تتباين في نسبها حسب النسب الوزنية المكافئة التي مزجت بها . لذا فان البنيات البلورية تتشكل من وحدات أساسية هي الذرات (

وتشمل الأيونات) فان نصف قطر الذرة لا يعتمد على طبيعة العنصر فقط بل على حالة التأين والطريقة التي يرتبط بها مع الذرات الأخرى . بما إن نصف قطر ذرة الألمنيوم Al اقل من نصف قطر ذرة الثاليوم Ti فان طول الاصرة بين ذرتين يعتمد بشكل مباشر على المسافة بين أنصاف أقطار الذرتين [11,12] . يبن الشكل (2) طيف حيود الاشعة السينية لبلورة المركب الرباعي المفردة $CuAl_{0.4}Ti_{0.6}Se_2$ شبه الموصل ظهور نمو بلوري عالي الشدة بالاتجاه (312) والذي يدل على اتجاه النمو للبلورة هو اتجاه المستوي البلوري (312) . يبن الشكل (3) طيف حيود الأشعة السينية للأغشية المركب الرباعي قبل التلدين, وقد تبين من نتائج الحيود في الشكل (3) قبل التلدين عدم وجود أي قمة (Peak) في تركيب تلك الأغشية ويعزى تفسير ذلك إن الأغشية كانت عشوائية التركيب . أما عند إجراء عملية التلدين للأغشية كافة ضمن مدى من درجات الحرارة C ^{o}(300-150) ولمدة ساعة واحدة فقط فنلاحظ من الشكل (4) ظهور عدد من القمم الحادة في طيف حيود الأشعة السينية لهذه الأغشية وان ظهور مثل هذه القمم يعني إن مادة الغشاء قد تبلورت عند هذا المدى الحراري متخذة تركيب الجالكوبارايت ذات وحدة خلية بنظام رباعي قائم وان المستوي (112) يمثل الاتجاه المفضل لنمو أغشية المركب ولكافة درجات حرارة التلدين , كما نلاحظ من الشكل (5) ظهور عدد من القمم الحادة التي تحتفظ بنفس المواقع عند زوايا ($2\theta^o$) ولكن بارتفاعات أعلى حيث نرى الارتفاع الحاصل في شدة المستوي (112) للغشاء الملدن بدرجة حرارة 300^oC والذي يمثل الاتجاه المفضل لنمو هذه الأغشية وبقية المستويات الأخرى ويعود السبب إلى زيادة درجة حرارة التلدين التي أدت إلى زيادة انتظام الحبيبات ثم اندماجها مع بعضها ومن ثم زيادة حجمها مما أدى إلى تحول المادة من شكلها العشوائي إلى متعددة البلورات (Polycrystalline) . حسب حجم الحبيبات البلورية من قياس عرض الحزمة عند منتصف الشدة للمستوي المفضل لنمو الأغشية الملدنة كافة باستخدام معادلة شرر (Scherrer) التالية [9,10] :

$$G = \frac{0.9\lambda}{BCos\theta} \quad \ldots\ldots\ldots (3)$$

إذ أن :-

λ : الطول الموجي للأشعة السينية .

B: عرض الحزمة عند منتصف الشدة (تقاس بالزوايا النصف قطرية).

θ: زاوية الحيود.

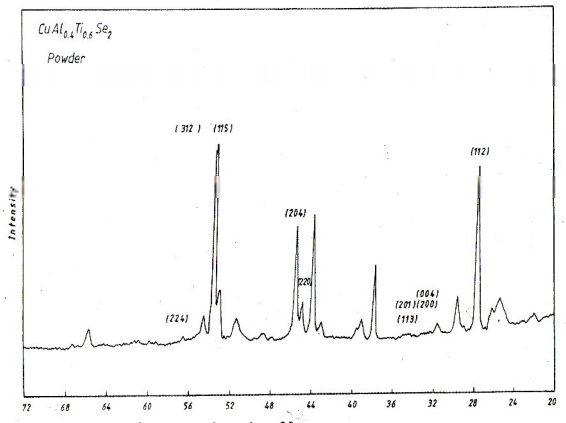
ومن خلال ملاحظة قيم G الموضحة بالجدول (2) نرى تأثير زيادة درجة حرارة التلدين في حجم الحبيبات البلورية يبدو واضحا وذلك من ملاحظة الزيادة الحاصلة بقيمة G مع درجة الحرارة.

الجدول (1) يوضح ثوابت الشبيكة لوحدة الخلية البلورية لمسحوق المركب الرباعي $CuAl_{0.4}Ti_{0.6}Se_2$.

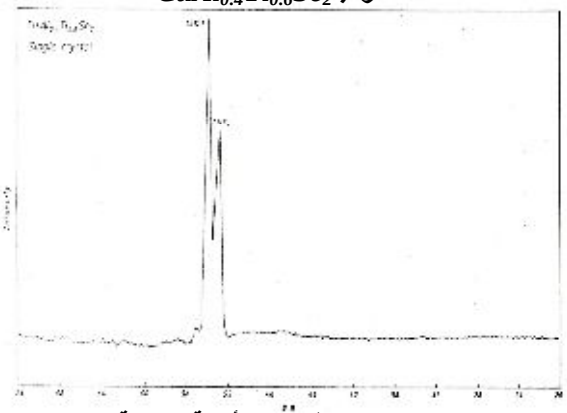
Compound	a ^{o}A	c ^{o} A	c/a	Referene
$CuAlSe_2$	5.617	10.920	1.94	[7]
	5.60	10.900	1.95	[10]
	5.60	10.860	1.94	[4]
$CuAl_{0.4}Ti_{0.6}Se_2$	5.5888	11.177	2.00	This work
$CuTiSe_2$	5.83	11.600	1.99	[8]

الجدول (2) يوضح ثوابت الشبيكة لوحدة الخلية البلورية لأغشية المركب الرباعي $CuAl_{0.4}Ti_{0.6}Se_2$ بعد التلدين.

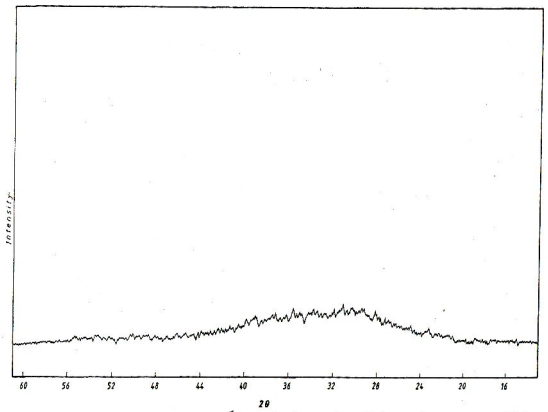
Compound	aA^o	cA^o	c/a	GA^o	V=a^{2}cA^{o3}
150	5.5872	11.1744	2.0	158.887	348.859
200	5.5216	11.0432	2.0	158.887	336.685
250	5.5888	11.1776	2.0	198.596	349.128
300	5.5888	11.1776	2.0	226.967	349.128



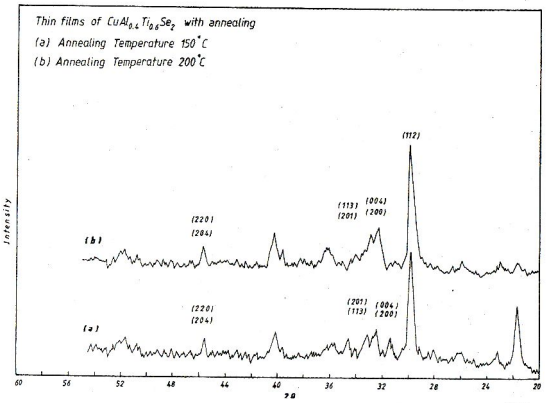
شكل (1) يوضح نمط حيودُ الأشعة السينية لمسحوق المركب $CuAl_{0.4}Ti_{0.6}Se_2$



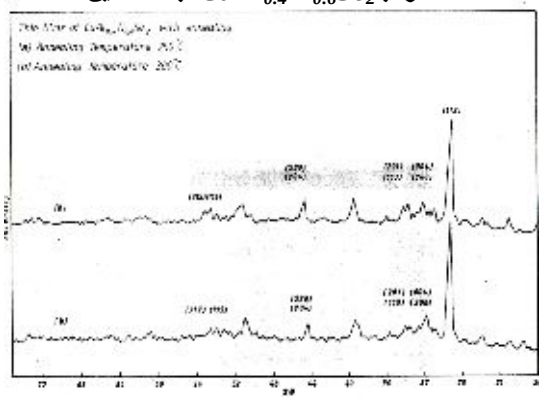
شكل (2) يوضح نمط حيود الأشعة السينية لبلورة المركب $CuAl_{0.4}Ti_{0.6}Se_2$ المفردة



شكل (3) يوضح نمط حيود الأشعة السينية لأغشية المركب $CuAl_{0.4}Ti_{0.6}Se_2$ قبل التلدين



شكل (4) يوضح نمط حيود الأشعة السينية لأغشية المركب $CuAl_{0.4}Ti_{0.6}Se_2$ بعد التلدين



شكل (5) يوضح نمط حيود الأشعة السينية لأغشية المركب $CuAl_{0.4}Ti_{0.6}Se_2$ بعد التلدين

الاستنتاجات

1- إمكانية الحصول على المركب الرباعي $CuAl_{0.4}Ti_{0.6}Se_2$ بشكل كتل متعددة البلورات وبهيئة بلورة مفردة.

2-أعطت فحوصات الأشعة السينية لمسحوق المركب بأنه ذو تركيب الجالكوبارايت بوحدة خلية رباعية قائمة وكذلك البلورة المفردة .

3-إمكانية الحصول علي أغشية رقيقة من المركب أعلاه بتركيب عشوائي .

4- أعطت نتائج عملية التدين إمكانية تبلور هذه الأغشية وتحولها إلى تركيب متعدد البلورات ونمو حجم الحبيبات البلورية .

المصادر

[1] S.Chichibu and H. Nakanishi ,"Appl.Phys.Lett." , 71 (41) , 28 (1997) , 533.

[2] J.E.Jaff and Alex Zunger, "Physical Review B" , 28 , 10 , (1983)

[3] R.Shukal ,"India Journal of Pure and Appl Phys." , 31 , (1993) ,894.

[4] J.L. Shay and J.H.Wernik ,"Ternary Chacopyrite Semiconductors Growth , Electronic Properties ,and Applications " Pergamon Press , 1975 Bell Telephone Laboratories .

[5] L.L.Kazmerski and Y.J.Juang ,"J.Vac.Sci. Tech." , 14, (1997) , 769.

[6] S.Wagner , J.L.Shay , P.Migliorate and H.M.Kasper ,"Appl.Phys.Lett." , 25 , (1974) ,434 .

[7] A.Shaukat ,and R.D.Singh , "J.Phys. Chem. Solid " , 39, (1978) , 269.

[8] L.Garbato , F.Ledda and A.Rucci ," Prog. Crystal Growth and Charact ." , 15 , (1987) ,1.

[9] B.D.Cullity ," Elements of X-Ray Diffraction " , (1967).

[10] .N.Honeyman ," J.Phys.Chem.Solids" , 30 , (1969) 1935

[11] Y.N.Al.Gammal , "Solid State Physics " , Press 2000 Mousle.

[12] A.H.Abdul Kaadom , K.S.Majdi and W.A.Taha , " Crystal Growth and Thin Films Preparation of The Compounds Bi_2S_3 , Sb_2S_3 and The mixture $Bi_{2x}Sb_{2\,(1-x)}\,S_3$ and Study Structure , Optical and Electrical Properties " , MSc. University of Basrah (Basrah – Iraq) 2001 .

[13] Sabeeha M.A. , "Optical and Electrical Properties of $AgInS_2$, $Cu_xAg_{1-x}\ InS_2$ Films Prepared by Spraypyrolysis Technique ", Thesis ,M.Sc. University of Basrah (Basrah –Iraq) 1992.