دراسة تأثير التشويب بالنحاس على الخصائص البصرية والكهربائية لأغشية ثنائي اوكسيد القصدير (SnO2) الرقيقة

صبري جاسم محمد ، عامر مهدي صالح

قسم الفيزياء ، كلية التربية ، جامعة تكريت ، تكريت ، العراق

(تاريخ الاستلام:2013/6/10 ---- تاريخ القبول:2013/7/30)

الملخص

حضرت أغشية ثنائي أوكسيد القصدير (SnO_2) غير المشوبة والمشوبة بالنحاس بنسب التشويب الحجمية (1%,3%) بطريقة الرش الكيميائي الحراري، على قواعد زجاجية بدرجة حرارة (773K) ، وبمعدل رش(5ml/min) . تمت دراسة الخصائص البصرية للأغشية من خلال تسجيل طيفيّ النفاذية والامتصاصية، ولمدى الأطوال الموجية (nm 900-300) ، وقد وجد أن النفاذية تقل بزيادة التشويب بالنحاس ، في حين تقل فجوة الطاقة البصرية للانتقال المباشر المسموح بزيادة التشويب بالنحاس. واضهرت نتائج الفحوصات الكهربائية ان التوصيلية تقل بزيادة التشويب بالنحاس وكذلك تركيز الحاملات .

كلمات مفتاحية (keywords) : ثنائي أوكسيد القصدير (SnO_2) ، الخواص البصرية والكهربائية ، الرش الكيميائي الحراري .

الجانب النظري

تعد فيزياء الأغشية الرقيقة واحدة من الفروع المهمة في فيزياء الحالة الصلبة التي تتعامل مع انظمة ذات سمك قليل جداً يتراوح بين عشرات النانومترات وبضع من مايكرومتر[1،2] وترسب على مواد صلبة تعرف بقواعد الاساس (Substrate) تعتمد على طبيعة الدراسة ، ومن هذه المواد الزجاج والسليكون وبعض الأملاح والمعادن والبوليمرات[3]. أسهمت تقنية الأغشية الرقيقة اسهاماً كبيراً في دراسة اشباه الموصلات والتي بدأ الاهتمام فيها منذ أوائل القرن التاسع عشر[4] . واعطت فكرة واضحة عن العديد من خواصها الفيزيائية والكيميائية التي تختلف عن خواص المواد المكونة لها وهي في حالتها الحجمية (Bulk) [5] . تم استخدام الأغشية الرقيقة للاستعاضة عن كثير من اجزاء الدوائر الالكترونية التي تُعطي صفات مماثلة بكفاءة اكبر هي :

المقومات (Rectifiers) والمتسعات (Capacitors) والترانزستورات (Transistors) والحاسبات الرقمية (DigitalComput) ، استعملت الأغشية الرقيقة في عملية التداخل المستخدمة في اجهزة الاستنساخ والتصوير الفوتوغرافي ، كذلك استخدمت في طلاء العدسات والمرايا والمرشحات لبعض الاطوال الموجية ذات المواصفات الخاصة للاستفادة منها في الخلايا الضوئية (Photocells) والخلايا الشمسية (Solar cells) والكواشف (Detectors) بشكل عام [6]. ونتيجة اتساع أفق التطبيقات الصناعية والبحثية للأغشية الرقيقة وبروز أهمية الأغشية الموصلة كهربائياً والشفافة ضوئياً كان الاهتمام بأغشية ثنائي اوكسيد القصدير (SnO_2) ، إذ تتميز بأنها تمتلك فجوة طاقة مباشرة وتعد أغشية (SnO_2) من الأغشية الموصلة الشفافة وهي من النوع المانح (n-type) أي أن حاملات الشحنة الرئيسة هي الالكترونات [7]. وقد استطاع الباحث(Mcmasters) عام (1942) أن يحضر أغشية رقيقة من ثنائي اوكسيد القصدير للمرة الأولى، ولقد درس ثنائي اوكسيد القصدير بشكل واسع ، وتوسعت تطبيقاته حتى شملت استخدامه كنوافذ موصلة في تكنولوجيا الخلية الضوئية ، وثنائي اوكسيد القصدير (SnO_2) له تطبيقات عديدة اذ يستخدم في النبائط الكهروبصرية وفي نبائط تحويل الطاقة المباشرة في (موصل– عازل– موصل) في المجمعات الشمسية [8،9] . ويعد ثنائي اوكسيد القصدير مادة حساسة لمختلف الغازات مما أدى إلى أجراء الكثير من البحوث في مجال متحسسات الغاز (Sensers Gas) [10]. وقد أُستخدم مؤخراً في تصميم الأجهزة الباعثة للضوء فوق البنفسجي (UV) ودايود الليزر [11] .

الجانب العملي

تم تحضير أغشية ثنائي اوكسيد القصدير (SnO_2) الرقيقة بطريقة الرش الكيميائي الحراري واستخدمت مادة كلوريدات القصدير المائية في تحضير أغشية (SnO2) النقية ورمزها الكيميائي ($SnCl_4.5H_2O$) بنقاوة (99.5%) وهي عبارة عن مسحوق أبيض سريع الذوبان في الماء ، وزنها الجزيئي (350.58g/mol) ، وقد تم تحضير المحلول بتركيز مولاري (0.1 mol/L) وذلك بإضافة (3.5058g) منها في (100ml) من الماء المقطر، وللحصول على الوزن المطلوب المراد إذابته ضمن المعيارية السابقة استعملت العلاقة الآتية [12] .

$$M = (W_t / M_{Wt}).(1000/V) \text{------- (1)}$$

إذ إن: M: التركيز المولاري (mol/L) .

W_t: الوزن المطلوب اذابته (g) .

M_{wt}: الوزن الجزيئي للمادة(g/mol) .

V: حجم الماء المقطر الذي تمت فيه الإذابة(mL) .

ويخلط المحلول باستخدام خلاط مغناطيسي (Magnetic Stirrer) لمدة min(10-5) ، وبعد إكمال عملية الإذابة تم الحصول على محلول رائق عديم اللون. وتم تحضير المحلول المستخدم في التشويب بنسب(1%,3%) من مادة كلوريد النحاس ($CuCl_2.2H2O$) ، وهي عبارة عن بلورات زرقاء مخضرة سريعة الذوبان في الماء ، وزنها الجزيئي (170,48g/mol) . وقد تم تحضيره بإذابة (1.7048g) من كلوريد النحاس في (100ml) ماء مقطر ومن ثم يضاف الى محلول

كلوريد القصدير وحسب نسب التشويب الحجمية (99–1) بالنسبة للتشويب الاول و(97–3) بالنسبة للتشويب الثاني ويرش المحلول على قواعد ساخنة من الزجاج وبدرجة حرارة (773K) ، وقد كان سمك الاغشية بحدود 0.5 µm . من الضروري وضع القواعد الزجاجية على المسخن الكهربائي لمدة لا تقل عن نصف ساعة للوصول إلى درجة الحرارة المطلوبة قبل البدء بعملية الرش ، ومن الضروري أيضاً أن تترك القواعد الزجاجية على المسخن الكهربائي لمدة ساعة بعد إكمال عملية الرش وذلك للسماح للأغشية المحضرة بإكمال عملية الأكسدة (Oxidation) والنماء البلوري .

النتائج والمناقشة

تم في هذا البحث دراسة الخواص البصرية والكهربائية لغشاء SnO2 النقي والمشوب بالنحاس وكما يأتي :

1– الخواص البصرية

أ– النفاذية

هي النسبة بين شدة الضوء النافذ (I_t) وشدة الضوء الساقطة على النموذج (I_o) [13].

$$T=I_t/I_o \text{----------(2)}$$

تم حساب قيم طيف النفاذية للاغشية المحضرة للاطوال الموجية من (900–300) نانومتر ،نلاحظ ان النفاذية للأغشية المحضرة تقل بزيادة التشويب بالنحاس وكما موضح في الشكل (1) ، وإن زيادة نسبة التشويب تؤدي إلى تكوّن مستويات موضعية جديدة أسفل حزمة التوصيل وهذه المستويات مهيأة لاستقبال الإلكترونات وتوليد ذيول في فجوة الطاقة البصرية وهذه الذيول تعمل باتجاه التقليل من فجوة الطاقة . وهي أحد العيوب البلورية .وهذا يتفق مع الباحث (Liu *et* al.) [14].

ب: معامل الامتصاص (α)

لقد تم حساب معامل الامتصاص للأغشية غير المشوبة والمشوبة كافة من طيف الامتصاصية لهذه الاغشية، باستعمال العلاقة[15].

$$\alpha = 2.303 \frac{A}{t} \text{ ---------- (3)}$$

الشكل (2) يبين تغير معامل الامتصاص للأغشية بوصفه دالة لطاقة الفوتون، ونلاحظ أن معامل الامتصاص يزداد بزيادة طاقة الفوتون، وكذلك يزداد بزيادة التشويب بالنحاس ، وتعزى الزيادة في معامل الامتصاص الى قلة فجوة الطاقة البصرية ، وحصول الانتقالات المباشرة . ويؤكد ذلك القيم الكبيرة لمعامل الامتصاص التي تكون ($\alpha>10^4 cm^{-1}$) .

ج– فجوة الطاقة البصرية

لقد تم حساب فجوة الطاقة الممنوعة للأغشية النقية والمشوبة بالنحاس للإنتقالات الالكترونية المباشرة المسموحة من العلاقة [16].

$$\alpha h\nu = B_o (h\nu - E_g^{opt})^r \text{ ---------- (4)}$$

r: معامل أسي يحدد نوع الانتقال .

B_o: ثابت يعتمد على طبيعة المادة .

E_g^{opt}: تمثل فجوة الطاقة البصرية بوحدات (eV) .

$h\nu$: طاقة الفوتون بوحدات (eV) .

وذلك برسم العلاقة بين $(\alpha h\upsilon)^2$ وبين طاقة الفوتون $(h\upsilon)$ من امتداد الجزء المستقيم للمنحني الذي يقطع محور طاقة الفوتون عند النقطة $(\alpha h\upsilon)^2 = 0$ أي أن نقطة القطع تمثل قيمة فجوة الطاقة البصرية (E_g^{opt}) للانتقال المباشر المسموح لأغشية (SnO_2) النقية والمشوبة ، كما هو موضح في الشكل (3a,b,c) . ولقد أدى التشويب بالنحاس الى تناقص قيم (E_g^{opt}) مع زيادة نسب التشويب، ويعزى ذلك الى وجود تغييرات في التركيب بسبب وجود الشوائب .

2– القياسات الكهربائية

تتضمن القياسات الكهربائية دراسة تأثير هول الذي يعرف بأنه اختلاف توزيع التيار في شريحة موصلة أو شبه موصلة بفعل المجال المغناطيسي [17]. إذ يمكن من دراسة تأثير هول معرفة نوع شبه الموصل سواء أكان من نوع n أم من نوع p من معرفة قيمة معامل هول R_H فأذا كانت سالبة يعني ان شبه الموصل من نوع n واذا كانت موجبة يعني ان شبه الموصل من نوع P وأيضا إيجاد قيم الخواص الكهربائية كالتحركية وتركيز حاملات الشحنة الأغلبية والتوصيلية وحسب العلاقات ادناه[18] .

$$R_H = -1/ne \text{ --------- (5)}$$

حيث ne : تركيز الالكترونات

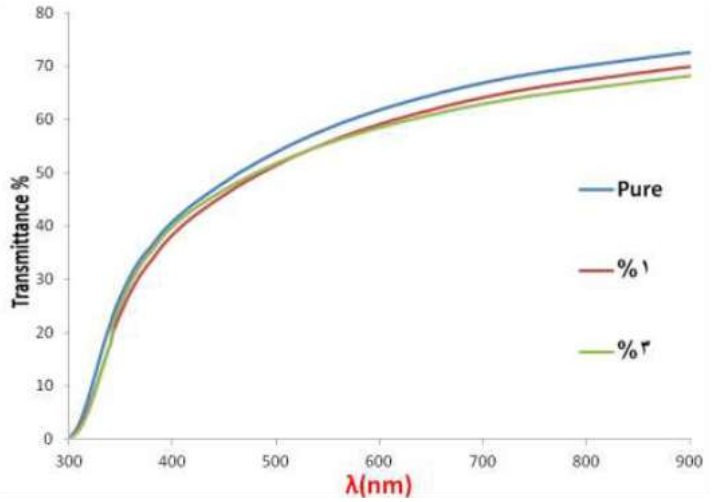
$$\sigma=1/\rho \text{----------(6)}$$

حيث ρ : تمثل المقاومية

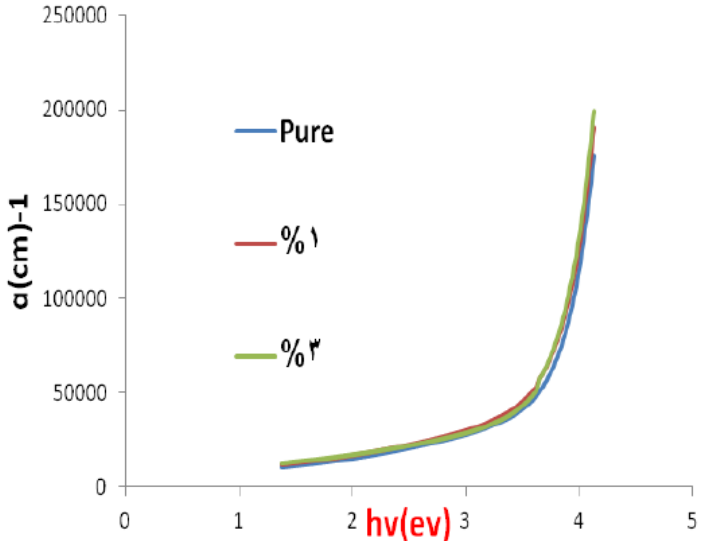
$$\mu= R_H \sigma \text{----------(7)}$$

حيث µ: تمثل تحركية الالكترونات

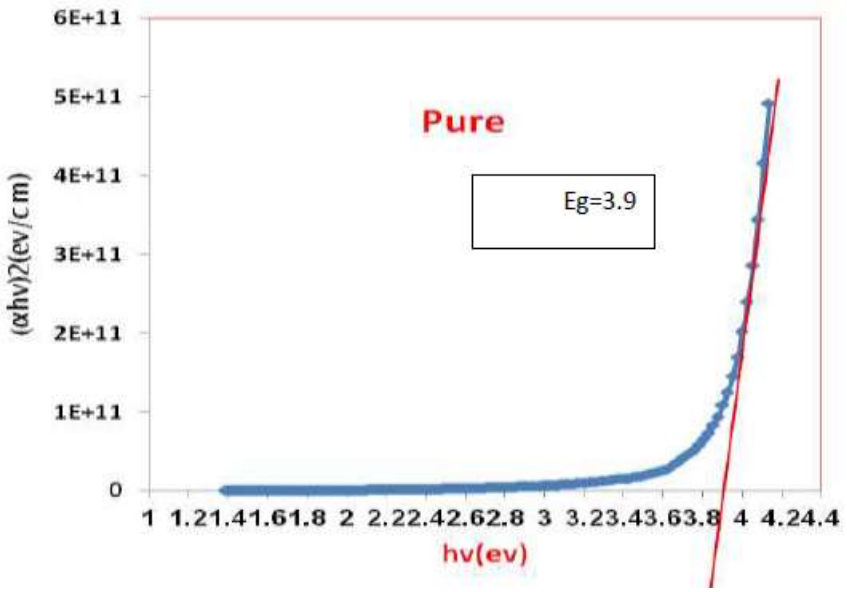
ومن خلال قياسات تأثير هول لأغشية SnO_2 تم التعرف على نوع حاملات الشحنة وتركيزها وقيمة معامل هول والتوصيلية الكهربائية والتحركية للاغشية عند درجة حرارة الغرفة ،ووجد انها جميعاً من النوع السالب (n-type) من قيمة معامل هول R_H السالبة وهذا يتفق مع ماتوصل اليه الباحث A.A.Alsac [19].والجدول رقم (1) يمثل حساب عامل هول وتركيز الحاملات والتوصيلية والتحركية للأغشية المحضرة .



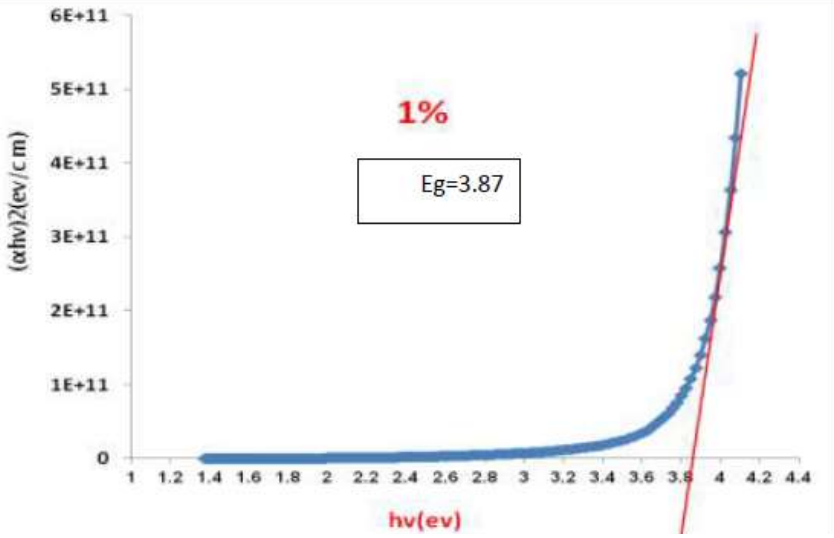
شكل (1) النفاذية لأغشية SnO2 النقية والمشوبة



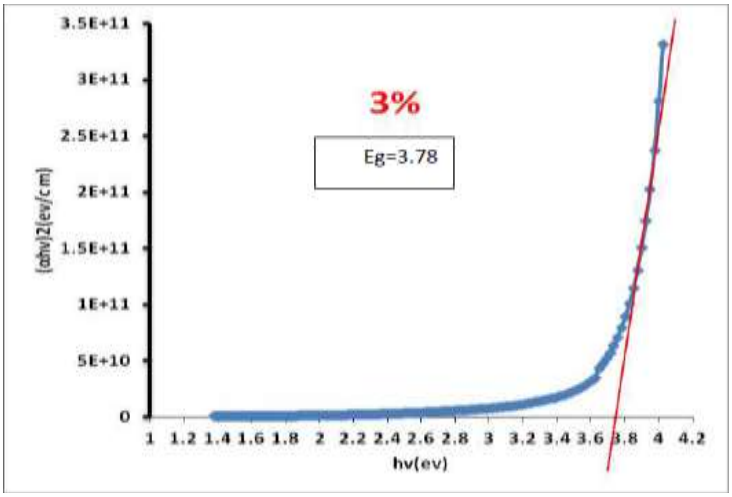
شكل (2) معامل الامتصاص لأغشية SnO2 النقية والمشوبة بالنحاس



شكل (3a) فجوة الطاقة لغشاء SnO2 النقي



شكل (3b) فجوة الطاقة لغشاء SnO2 المشوب بالنحاس بنسبة (1%)



شكل(3c) فجوة الطاقة لغشاء SnO2المشوبة بالنحاس بنسبة (3%)

جدول (1) يمثل قيم التوصيلية الكهربائية ومعامل هول والتحركية وتركيز الحاملات

النسب	R_H (cm^3 / c)	σ $(\Omega.Cm)^{-1}$	نوع شبه الموصل	μ (Cm^2/ V.s)	N_d (1 / cm^3)
PURE	**$-1.08x10^2$**	**$3.18x10^{-1}$**	**n-type**	**$3.45x10^1$**	$-5.75x10^{17}$
1%	**$-2.73x10^3$**	**$2.44x10^{-2}$**	**n-type**	**$6.68x10^1$**	$-2.28x10^{17}$
3%	**$-5.22x10^3$**	**$8.97x10^{-3}$**	**n-type**	**$4.68x10^1$**	$-1.19x10^{15}$

الاستنتاجات

1. دلت نتائج القياسات البصرية على أن طبيعة الانتقالات الالكترونية كانت انتقالات الكترونية مباشرة مسموحة.
2. دلت نتائج القياسات البصرية أن فجوة الطاقة البصرية للأنتقالات المباشرة المسموحة تقل بزيادة نسبة التشويب بالنحاس.
3. إن زيادة التشويب بالنحاس تؤدي الى زيادة الامتصاصية، وكذلك زيادة معامل الامتصاص ، ولذلك يمكن استعمال الأغشية المحضرة في تصنيع الخلايا الشمسية.
4. اضهرت نتائج القياسات الكهربائية ان شبه الموصل هو من نوع n-type وهذا واضح من خلال قيمة معامل هول.
5. قيمة التوصيلية الكهربائية تقل بزيادة التشويب بالنحاس .

المصادر

[1] O. S. Heavens, "*Thin Film physics*", John Wiley and Sons Inc., New York, (1973) .

[2] R. Ueda and J. B. Millin, "*Crystal Growth and Characterization* ", Mc Graw-Hill (1975) .

[3] S. A. Salaman, "*Preparation and study of some semiconducting properties of CuI(Se_xT_{1-x}) Thin Films*", M.Sc. Thesis, Science College, Al-Mustaniriya University, (1998) .

[4]Sh. M .Ali, "*Theoretical study for the Heterojunction (n-amorphous/p crystalline Silicon)*", M.Sc. Thesis, Science College, Al-Mustansiriya University, (1996) .

[5] K. L. Chopra, "*Thin film phenomena*", Mc Graw-Hill, Inc. Company, New York, (1968) .

[6] L. Eckortova, "*Physics of Thin Films* ", (plenum press), (1977) .

[7] J. Joseph, V. Mathew, and K. E. Abraham "*Physical properties of Dy and La doped SnO_2 thin films prepared by a cost effective vapour deposition technique"* Cryst. Res. Technol, Vol.41, No. 10, (2006), P. (1020 – 1026) .

[8] S. Shanthi, C. Subramanian, P. Ramasmy Cryst. *"Investigation on the optical properties undoped fluorine doped and antimony doped tin oxide films*", Cryst. Res. Technol., Vol. 34, (1999), P. (1037-1046).

[9]K.Von Rottkay, M. Rubin, *"Optical indices of pyrolytic Tin-Oxide glass"*, Mater. Res. Soc. Proc., Vol. 426, (1996), P. 449 .

[10]E. Elangovan, M. P. Singh, M. S. Dharaprakah, K. Ramamurthi, *"Some physical properties of spray deposited SnO_2 Thin Films*", J. of Optoelectronics and Advanced Material, Vol. 6, No. 1, (2004), P. (197-203) .

[11] M. Gaidi, A. Hajjaji, My Ali El Khakani. B. Chenevier, M. Labeau, and B. Bessaı" *Optical Properties Tuning of SnO_2 Films by Metal Incorporation (Pt,Pd): Correlation with Microstructure Change*" Japanese Journal of Applied Physics,Vol.48, (2009) ,P.(1-5) .

[12] أ. ي. د " الكيمياء اللاعضوية العامة " ترجمة د.حبيب عبد الاحد ، مطبعة الموصل ، (1986) .

[13]O. Stenz-el, "The Physics of Thin Film Optical Spectra", An Introduction, Winzerlaer Str. 10, 07745 Jena, Germany, (2005).

[14]X.Liu, Shaojun Chen, Ming Li, Xiaodong Wang" Synthesis and characterization of ferromagnetic cobalt-doped tin dioxide thin films " Thin Solid Films,Vol. 515, (2007), P. (6744–6748) .

[15]G. Korotecenkov, V. Brinzari, Material Sensors and Engineering, Vol. C 19, pp. 73, (2002) .

[16]A. G. Nilens, "Deep unparity in Semiconductors", Wiley-Interscience publication, (1973) .

[17] مؤيد جبرائيل يوسف ،" فيزياء الحالة الصلبة "، مطبعة جامعة بغداد ، ج2 ، 1989 .

[18]S. M. Sze , " semiconductor s devices physics and technology", translated by Dr. F. Hayaty and Dr. H. A, Ahmed, Al-Mosual University, press, 1990.

[19] A. A. Alsac" Improved conductivity of Sb-doped SnO2 thin films " JOURNAL OF APPLIED PHYSICS 113, 063701 (2013) .

Study The Effect of Copper Dopping On The Optical and Electrical Properties Of SnO2 Thin Films

Sabri Jassim Mohammed , Amer Mehdi Saleh

Department of Physics , College of Education , University of Tikrit , Tikrit , Iraq

(Received: 10/6/2013 ---- Accepted: 30/7/2013)

Abstract

Undoped and Cu-doped SnO_2 with doping percentage of (1%,3%) have been prepared using chemical spray pyrolysis method on glass substrate at (773K), with spray rate (5 ml/min). The absorbance and transmittance spectra have been recorded in the wavelength range (300-900) nm. It was found that the transmittance decreased with doping, while the optical band gap decreased for allowed direct transition with increasing Cu concentration. Electrical Measurement showed that the conductivity decreased with cupper doping and Carrier concentration .