مجلة الدراسات التربوية والعلمية - كلية التربية - الجامعة العراقية
العدد الثالث والعشرون - المجلد السادس - علوم الفيزياء - نيسان 2024م
doi.org/10.52866/esj.2023.06.23.01

دراسة تأثير التشويب بـ (SnO_2) على اغشية (In_2O_3) وتأثيره على الخصائص البصرية والتركيبية

حسين مدحت ابراهيم , حنان رضا عبد
hussainmedhit@gmail.com
جامعة تكريت , كلية التربية للعلوم الصرفة , قسم الفيزياء

مستخلص:

تحضير اغشية (In_2O_3) الرقيقة وتشويبها بتراكيز مختلفة (1٪، 3٪) من (SnO_2) وترسيبها على قواعد زجاجية بدرجة حرارة (380C°) باستخدام طريقة الرش الكيميائي الحراري وبمولارية (0.1M) القياسات البصرية على الاغشية التي تم تحضيرها ضمن المدى (1100-300 nm). دراسة تأثير التشويب (SnO_2) على غشاء (In_2O_3) فوجد زيادة في قيم كل من الامتصاصية ومعامل الامتصاص عند زيادة التطعيم بأوكسيد القصدير ، وان نوع الانتقالات الالكترونية بين حزم الطاقة هي من النوع الانتقالات الالكترونية المباشرة . اما بالنسبة لطيف النفاذية فقد وجد تناقص في طيف النفاذية عند زيادة التشويب بأوكسيد القصدير ، وأيضاً تناقص في قيمة فجوة الطاقة. تم قياس الخواص التركيبية للعينات المحضرة بواسطة حيود الاشعة السينية (تشير نتائج (XRD) التي تم الحصول عليها الى تبلور عالي وبنظام بلوري مكعب (Cubic) وان الاتجاه السائد هو (211) في حالة الاغشية النقية والمطعمة. كذلك فأن تأثير التشويب بأوكسيد القصدير أدى الى زيادة في التبلور وزيادة في حجم البلورات عند التطعيم بالنسب (1٪، 3٪). كما أظهرت نتائج الفحص المجهري بجهاز (AFM) ان سطح الاغشية ناعمة وتناقص في قيمة الجذر التربيعي لمربع متوسط الخشونة عند زيادة التطعيم .

الكلمات المفتاحية : SnO_2 ، In_2O_3 ، مكعب .

Study of the effect of doping with (SnO2) on (In2O3) films and its effect on the optical and structural properties

Hussein Medhat Ibrahim, Hanan Reda Abd
hussainmedhit@gmail.com
Tikrit University, College of Education for Pure Sciences, Department of Physics

Abstract:

Thin films (In_2O_3) are prepared and impregnated with different concentrations (1%, 3%) of (SnO_2) and deposited on glass substrates at a temperature of (380 ^{0}C) using the thermochemical spray method and with a molarity of (0.1M). Optical measurements on the films that were prepared within the range (1100 - 300) nm. Studying the effect of doping (SnO_2) on the In_2O_3 membrane, we found an increase in the values of both absorbance and absorption coefficient when doping with tin oxide was increased, and the type of electronic transfers between the energy beams is of the direct type of electronic transfers. As for the transmittance spectrum There was a decrease in the transmittance spectrum when doping with tin oxide was increased, and also a decrease in the value of the energy gap. The structural properties of the free samples were measured by the predominant one is (211) in the case of pure and grafted membranes. Also, the effect of doping with tin oxide led to an increase in crystallization and an increase in the size of the crystals when grafted in proportions (1%, 3%). The results of AFM microscopic examination also showed that the surface of the membranes is smooth and the root mean square roughness value decreases when grafting increases.

المقدمة

تعتبر اكاسيد اشباه الموصلات ذات أهمية واساسية لكثير من التطبيقات العملية وتكمن هذه الأهمية من خلال تغير او تعديل الخواص البصرية والمغناطيسية والكيميائية ، وهذا يزيد من إمكانية تصنيع مختلف الأجهزة الالكترونية [1]. ومن بين اشباه الموصلات (In_2O_3) الذي يعتبر من ضمن الاكاسيد الشفافة الذي حضي باهتمام واسع لامتلاكه فجوة طاقة واسعة مباشرة (3.6 eV)، حيث ساهم استخدامه في الكثير من التطبيقات العملية. وبشكل عام فأن أوكسيد الانديوم يستخدم كطبقة نافذة مضادة لعملية الانعكاس على اسطح الخلايا الشمسية وكنوافذ عاكسة للحرارة [2،3] كما تتميز الاغشية الرقيقة لـ (In_2O_3) بخصائص فيزيائية وكيميائية متميزة ،منها النعومة ولالتصاقيه العالية [4]. اما طرق الحصول على الاغشية الرقيقة تتم باستخدام عدة تقنيات منها الترسيب بالليزر النبضي، وطريقة (Sol-gel) ، وطريقة الرش الكيميائي الحراري [5] وهي الطريقة التي تم استخدامها في دراستنا الحالية ،والتي تعتبر هذه الطريقة منافسا للطرق الأخرى وذلك لما تمتاز به من مميزات منها الحصول على معدلات ترسيب عالية ، كذلك من الممكن وبسهوله التحكم بالسمك، ومع ذلك فأن الحصول على غشاء رقيق وذو نوعية جيدة لا تتم الا برفع درجة حرارة القاعدة التي يتم عليها ترسيب المادة المكونة للغشاء .

الجزء العملي

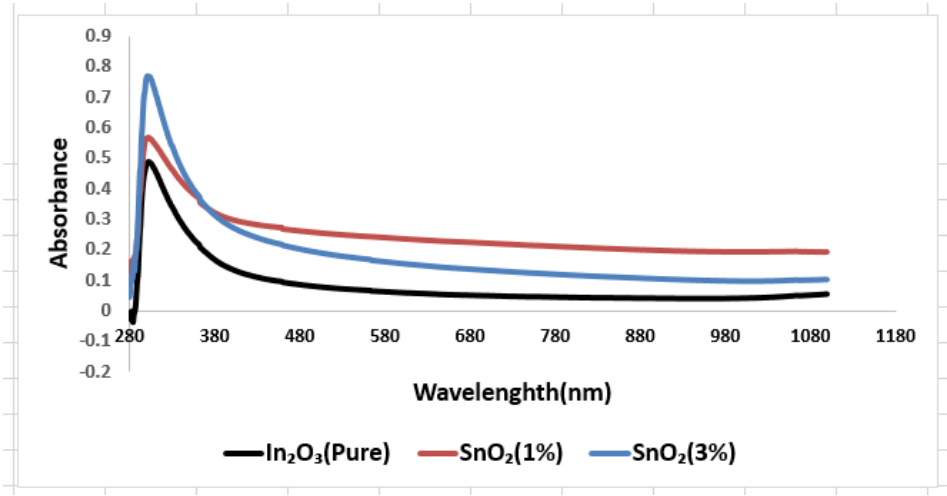
تم تحضير مادة الغشاء (In_2O_3) نقي ومطعم بأوكسيد القصدير باستخدام كلوريدات الانديوم ($Incl_3$) وبمولارية (M 0.1)، حيث تمت اذابة الكلوريدات في (mL100) من الماء المقطر. وقد تم تسخين القواعد الزجاجية التي رسب عليها المحلول الى درجة حرارة ($380\ c^o$) ، اما الحصول على محلول ثاني أوكسيد القصدير فتم باستخدام كلوريدات القصدير المائية ($Sncl_2.2H_2O$) الذي تم تحضيره بنفس الطريقة حيث تم اذابته في ml) 100) من الماء المقطر أيضا. وقد تم ترسيب كل من المحلولين بشكل نقي باستخدام جهاز الرش الكيميائي الحراري وبمسافة بين القاعدة وجهاز الرش مقدارها (∓ 29 cm) بعد تنظيف القواعد الزجاجية بمادة الايستون والايثانول والماء المقطر ومن ثم تجفيفها للحصول على قواعد خالية من الشوائب، ومن ثم رش المحلول وبمعدل (5sec) وتوقف لمدة (10sec). وللتطعيم بأوكسيد القصدير وبنسب (1٪،3٪) توضع هذه النسب التي تم اعداها وبالنسب المطلوبة في قنية جهاز الرش لترسيبها على القواعد الزجاجية التي تم تسخينها مسبقا الى درجة حرارة ($380C^o$) وبذلك يتم الحصول على الاغشية المطلوبة لكي يتم دراسة خواصها.

النتائج والمناقشة

أولاً : الخصائص البصرية

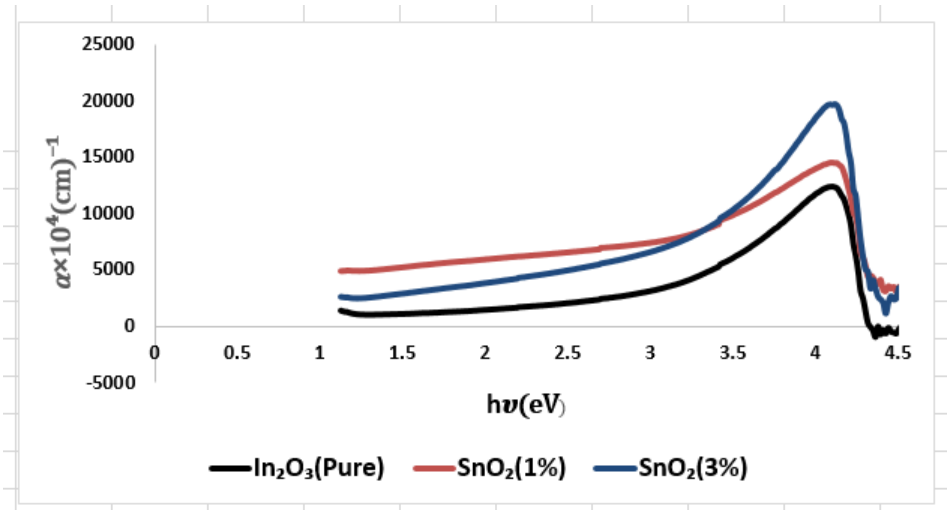
من خلال الشكل (1) تم عرض أطياف الامتصاص لـ In2O3 (ITO) المطعمة بأوكسيد القصدير SnO_2 وبنسب تطعيم (1٪،3٪) ، والمترسبة على القواعد الزجاجية وفي درجة حرارة (380 °C)، عند الاطوال الموجية من (300 – 1100) nm . أذ تكون الامتصاصية أعظم ما يمكن ++ تزايد الطول الموجي الى ان تصل الامتصاصية الى ادنى قيمة لها عند الطول الموجي (1100nm) ، مما يعني

ان الاغشية المحضرة تمتاز بامتصاصية عالية عند منطقة الضوء المرئي وهذا يجعلها مناسبة لتطبيقات الخلايا الشمسية، وتقل مع زيادة الطول الموجي مما يعني فيزيائيا أن الفوتون الساقط لم يتمكن من تهيج الالكترون ونقله من حزمة التكافؤ الى حزمة التوصيل ويعود السبب في ذلك ان طاقة الفوتون الساقط اقل من قيمة فجوة الطاقة لشبه الموصل [6]. وعند التطعيم بأوكسيد القصدير تبدا الامتصاصية بالزيادة إذ يلاحظ ان الامتصاصية تزداد بزيادة نسبة التشويب ولاسيما في مديات الاطوال الموجية الواقعة ضمن المنطقة المرئية (400-800) nm وهذا يعز و الى كثافة المستويات الموضعية (من الطيف الكهرومغناطيسي) التي كونتها ذرات المادة الشائبة في المادة المشابه ما بين حزمتي التكافؤ والتوصيل ، اذ تعمل هذه المستويات كمستويات مساعدة لانتقال الالكترونات الماصة للفوتونات ذات الطاقات الاقل من قيمة فجوة الطاقة البصرية للأغشية المحضرة ومن ثم حدوث الامتصاص [7].



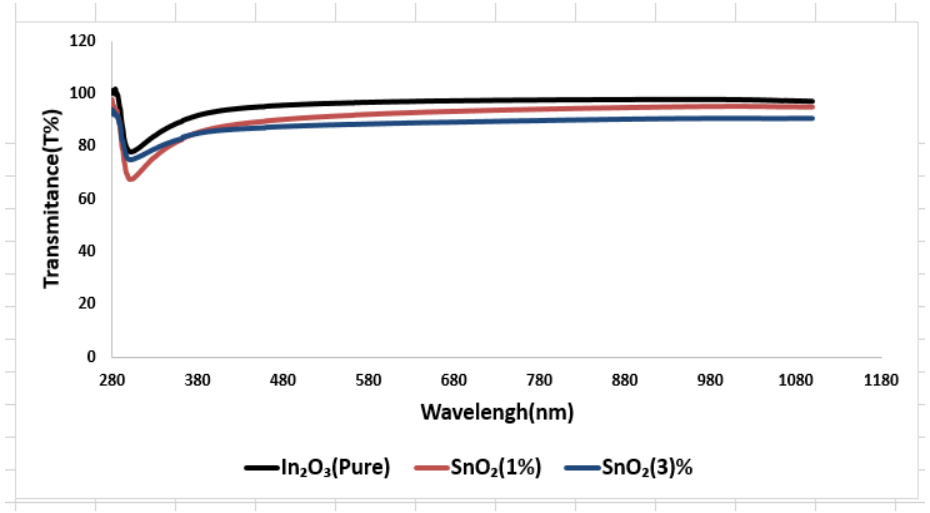
شكل (1)
الامتصاصية لأغشية In_2O3 النقية والمطعمة بأوكسيد القصدير (SnO2) بنسبة (1٪، 3٪)

اما التباين في معامل الامتصاص مقابل الطول الموجي للأغشية الرقيقة In2O3 النقية والمشوبة وكما في الشكل (2) إذ تظهر ارتفاعًا حادًا لجميع العينات بالقرب من حافة الامتصاص ولها قيمة في حدود (10^4) cm^{-1}، في المنطقة المرئية ، والتي تشير إلى الانتقال المباشر لجميع العينات [8].



شكل (2)
منحني معامل الامتصاص كدالة لطاقة الفوتون لأغشية In2O3 النقية والمشوبة بثاني أوكسيد القصدير (SnO2) بنسب تشويب (1٪، 3٪)

اما طيف النفاذية فهو معاكس بسلوكهِ لطيف الامتصاصية، حيث يوضح الشكل (3) طيف النفاذية كدالة للطول الموجي لأغشية In_2O_3 ا لنقية والمشوبة بـ SnO_2، وان النفاذية لأغشية In_2O النقية لها نفاذية حوالي (93٪) وكما في الشكل (3) و سرعان ما تبدأ بالتناقص التدريجي بزيادة نسب التشويب المأخوذة وهذا يعود بسبب ذرات الشوائب وما يرافقها من تكوين مستويات موضعية ضمن فجوة الطاقة المحظورة ما بين حزمتي التكافؤ والتوصيل وبالتالي زيادة الامتصاصية ونقصان في النفاذية .[7]. ويرجع سبب انخفاض النفاذية بزيادة التشويب الى زيادة معامل الامتصاص للأغشية [9] .



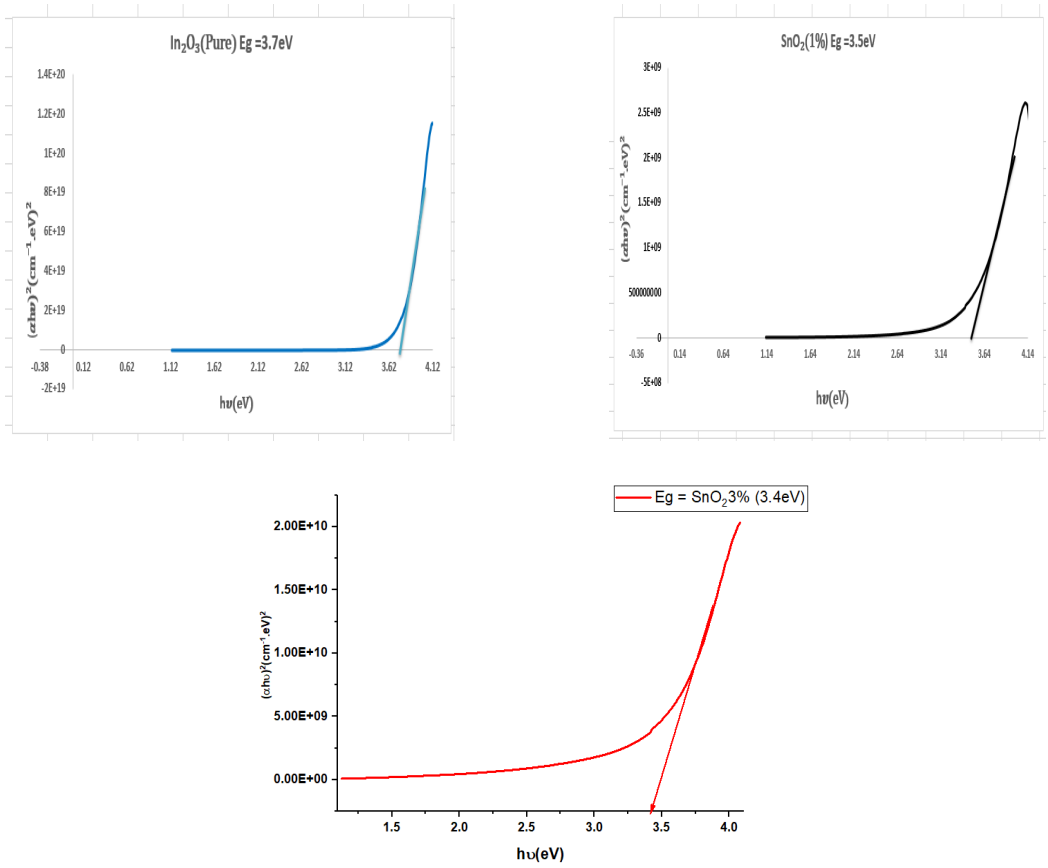
شكل (3)
طيف النفاذية للأغشية (In2O3) النقية والمشوبة بثاني أوكسيد القصدير (SnO2) بنسب (1٪، 3٪)

فجوة الطاقة البصرية

ومن خلال رسم العلاقة الخطية بين $(\alpha h\nu)^2$ وبين $(h\nu)$ طاقة الفوتون وبمد الخط المستقيم من اعلى المنحني لكي يقطع المحور الافقي $((\alpha h\nu)^2=0)$ نحصل على مقدار لفجوة الطاقة للانتقالات المباشرة المسموحة كما في الشكل (4)، ومن الجدول (1) الذي يوضح قيم فجوة الطاقة للأغشية النقية والمشوبة بأوكسيد القصدير، حيث نلاحظ تناقص في قيم فجوة الطاقة عند زيادة التشويب، وقد أدى التشويب بالقصدير إلى تناقص قيم فجوة الطاقة، وان هذا التناقص أدى الى تكون مستويات موضعية جديدة أسفل حزمة التوصيل وهذه المستويات مهيأة لاستقبال الالكترونات وتوليد ذيول في فجوة الطاقة البصرية وبهذه الذيول تعمل باتجاه التقليل من فجوة الطاقة وهي من أحد العيوب البلورية [9].

الجدول (1) يوضح قيم فجوة الطاقة الممنوعة للانتقالات المباشرة لأغشية (In2O3) النقية والمطعمة بـ (SnO2) بنسب (1٪، 3٪)

Sample	In_2O_3 (Pure)	SnO_2(1%)	SnO_2(3%)
Eg (ev)	3.7	3.5	3.4



شكل (4) فجوة الطاقة لأغشية (In2O3) النقية والمطعمة بـ (SnO2) بنسب تطعيم (1٪، 3٪)

ثانياً: الخصائص التركيبية

1: حيود الاشعة السينية

لقد أظهرت نتائج التشخيص باستخدام تقنية حيود الاشعة السينية لأغشية ثاني أوكسيد الانديوم (In_2O_3) النقية التي تم تحضيرها بدرجة حرارة (380 °C)، حيث يظهر ومن خلال الشكل (5) بان طيف الاشعة السينية لأغشية (In_2O_3) بأنها ذات تركيب متعدد التبلور (Polycrystalline) ومن النوع المكعب (Cubic) وهو مشابه لما توصل اليه الباحث (10) حيث نلاحظ نمط الحيود الذي رسمه الغشاء في نطاق (20°–80°)، ومن معرفة مواقع القمم (Peaks) للأغشية المحضرة على قواعد زجاجية ، تبلورًا عالي مع ظهور قمم عند ^{o}(60.8، 51.01 ، 35.5 ، 30.7، 21.3 = 2θ) والتي تنتمي لمعاملات ملر (211، 222، 400، 440،622) المكعب، والذي يتطابق مع رقم البطاقة القياسي (01-071-2195).وكان الاتجاه السائد لأغشية In_2O_3 النقية هو (222) وهذا يتوافق مع دراسة الباحث (Shannon., R. D) [11] . وعند إضافة القصدير وبنسبة (1٪) نلاحظ ومن خلال الشكل (5) يبقى الاتجاه السائد عند (222) والذي يعود الى عنصر أوكسيد الانديوم بسبب نموذج الانجراف (بقاء الأسرع)، وحسب هذه الفرضية فأن عملية تكون النوى تأخذ عدة اتجاهات في المراحل الأولى من نمو الغشاء ثم تبدأ هذه الاتجاهات بالتنافس في اثناء نموها فتستمر النوى الأسرع في النمو بينما

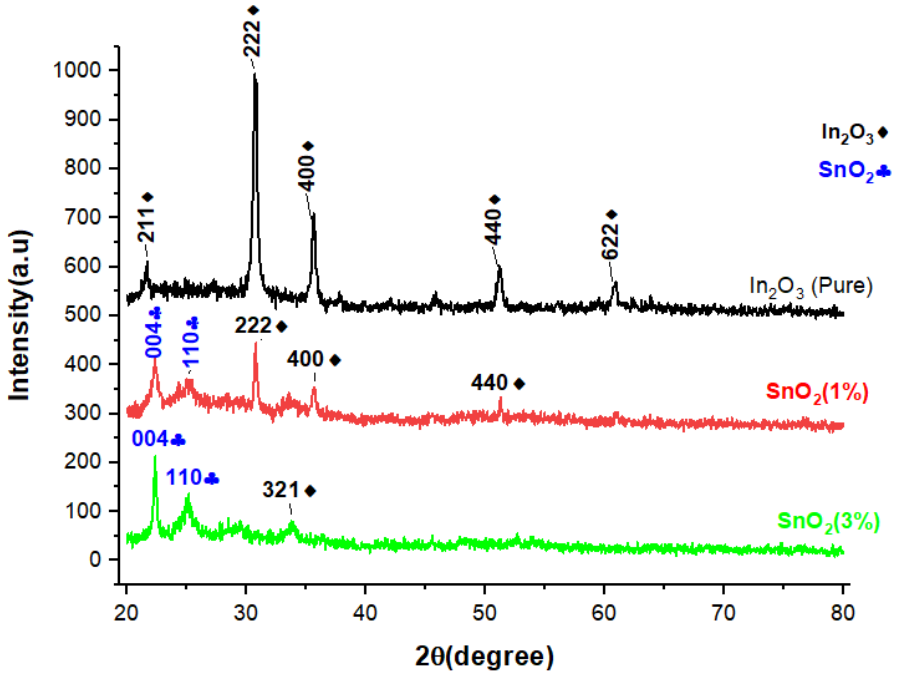
يتوقف نمو النوى الأخرى وهذا ما يفسر نمو اغشية (SnO2) باتجاه (004) أي يكون بأ تجاه عمودي على القاعدة [12] مع انخفاض في شدة الذروة الرئيسية، كما لوحظ ظهور بعض القمم تعود لأوكسيد القصدير وعند الزاويتين (22.37، 2θ = 24.36)، وعند الاستمرار بزيادة التشويب بنسبة (3) ٪ يصبح الاتجاه السائد هو المستوي (004) عند الزاوية (2θ = 22.37) والذي يعود لاوكسيد القصدير حسب البطاقة القياسية لمادة ثاني أوكسيد القصدير (SnO_2) والتي تحمل الرقم (01-078-1063). والجدول (2) يوضح قيم الزوايا ومعاملات ملر والمسافة البينية للأغشية (In2o3) النقية والمطعمة بـ(SnO2) بنسب تطعيم (1، 3) ٪.

الجدول (2) يوضح قيم الزوايا ومعاملات ملر والمسافة البينية للأغشية(In2o3) النقية والمطعمة بـ(SnO2) بنسب تطعيم (٪1، ٪3).

Sample	2θ	2θ (ICCD)	Hkl	d (A°)	d (A°) ICCD	Phase	Card N°
In_2O_3	30.75	30.58	222	2.90	2.92	In_2O_3	01-071-2195
	35.5	35.4	400	2.51	2.52	In_2O_3	01-071-2195
	51.01	35.4	440	1.78	1.78	In_2O_3	01-071-2195
	21.29	51.02	211	4.16	4.13	In_2O_3	01-071-2195
	60.8	21.4	622	1.52	1.52	In_2O_3	01-071-2195

Sample	2θ	2θ (ICCD)	Hkl	d (A°)	d (A°) ICCD	Phase	Card N°
SnO_2 (1%)	30.79	30.58	222	2.90	2.92	In_2O_3	01-071-2195
	22.37	22.39	004	3.96	3.96	SnO_2	01-078-1063
	24.36	24.39	110	3.65	3.64	SnO_2	01-078-1063
	35.67	35.4	400	2.51	2.52	In_2O_3	01-071-2195
	51.2	51.02	440	1.78	1.78	In_2O_3	01-071-2195

Sample	2θ	2θ (ICCD)	hkl	d (A°)	d (A°) ICCD	Phase	Card N°
SnO_2(3%)	22.39	22.39	004	3.96	3.96	SnO_2	01-078-1063
	24.69	24.87	220	3.60	3.57	In_2O_3	01-071-2195
	33.2	33.1	321	2.69	2.70	In_2O_3	01-071-2195



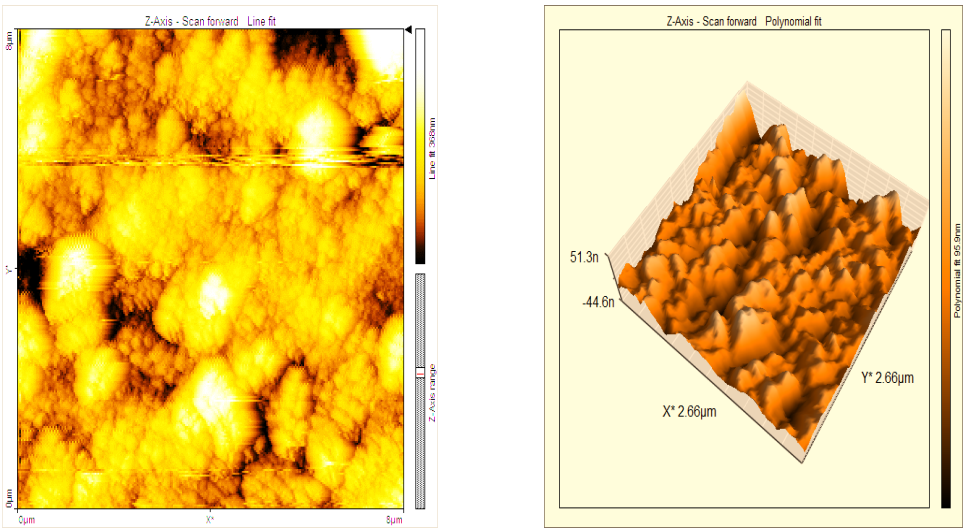
الشكل (5) حيود الاشعة السينية لأغشية (In_2O_3) النقية والمطعمة بـ (SnO_2) بنسب تشويب (1٪، 3٪)

2: نتائج فحوصات مجهر القوة الذرية

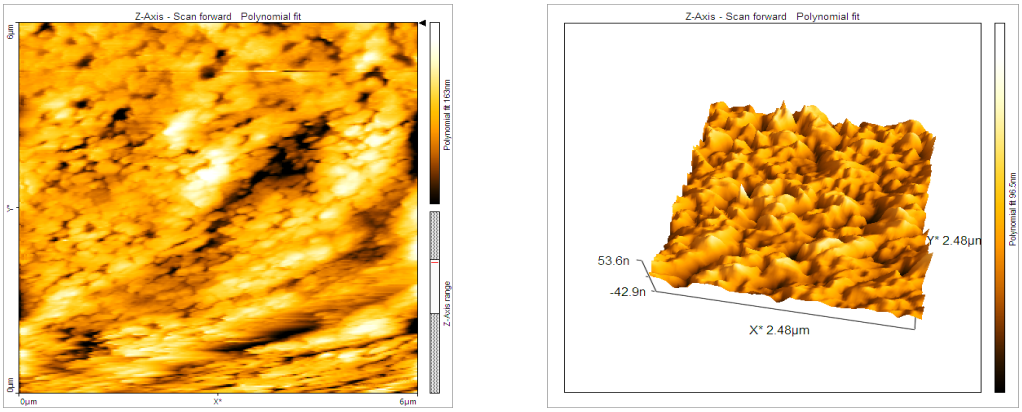
تم فحص التشكيل السطحي للأغشية الرقيقة (ITO) النقية والمطعمة بالقصدير وبالنسب (1٪،3٪) والتي حضرت على قواعد زجاجية وبدرجة حرارة (380C°) بواسطة مجهر القوة الذرية (AFM) حيث تم العرض الطبوغرافي في بعد واحد وثلاثة ابعاد موضحة في الاشكال (a,b,6c)، حيث تظهر الاغشية الرقيقة سطحاً خارجيا متجانساً وتم مسح العينات بالأبعاد (2×2 μm^2) ، ويتضح من خلال الاشكال (a،b،c -6) للصور الثلاثية الابعاد والاحادية الابعاد تزايد في قيم كل من خشونة السطح (Surface Roughness) والجذر التربيعي لمربع متوسط الخشونة (RMS) مع تزايد في الحجم الحبيبي لجميع الاغشية المحضرة عند زيادة نسب التطعيم وهذا يدل على خشونة السطح وكبر الحبيبات.

الجدول (3) يوضح قيم خشونة السطح ومتوسط الجذر التربيعي (RMS)
والحجم الحبيبي للأغشية (In2O3) النقية والمشوبة بنسب (1، 3) ٪ من SnO2

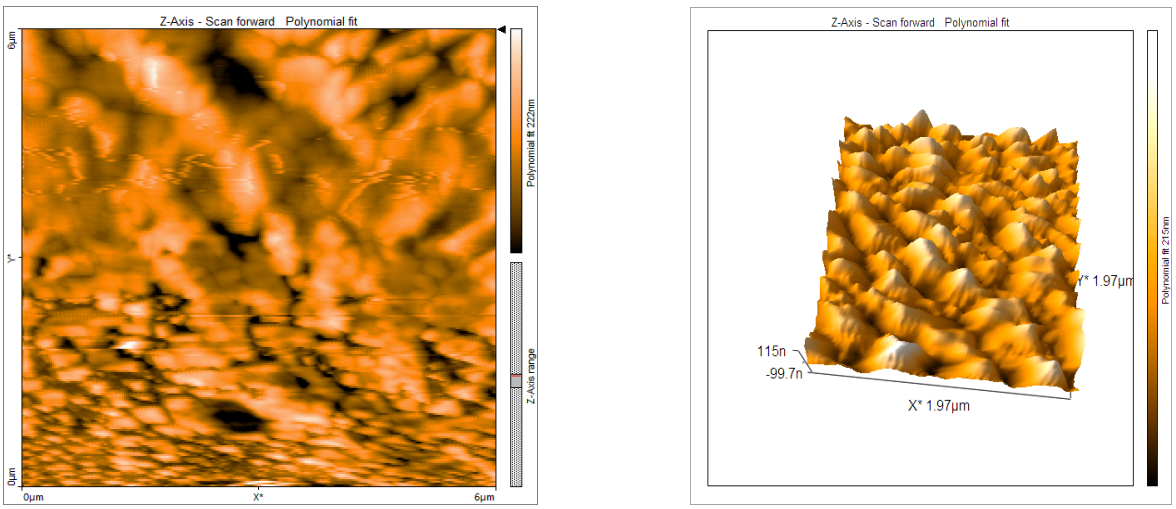
Sampel	Height Avg(nm)	Roughness(nm)	RMS	D_{av}(nm)
In_2O_3(Pure)	482.9	56.87	70.75	25
SnO_2(1%)	2005	141.6	197.1	75
SnO_2(3%)	490	55.83	67.76	80



الشكل (6 – a) لأغشية In_2O_3 النقية



الشكل (6 – b) اغشية In2O3 المطعمة بـ SnO2 بنسبة (٪1)



الشكل (6 – c) أغشية In_2O_3 المطعمة بـ SnO_2 بنسبة (٪3)

الاستنتاجات

1. من نتائج الخواص البصرية يتبين ان الامتصاصية للأغشية المحضرة تزداد بزيادة نسب التشويب اما النفاذية فتقل بزيادة نسب التشويب.
2. لمعامل الامتصاصية قيمة (10^4 cm^{-1}) وهذا يعني ان الانتقالات الالكترونية من النوع الانتقالات المباشرة .
3. فجوة الطاقة تتناقص مع زيادة التشويب .
4. ومن نتائج الخواص التركيبية لحيود الاشعة السينية نحصل شكل متعدد التبلور (مكعب).
5. نتائج (AFM) توضح تزايد قيم خشونة السطح والجذر التربيعي مع تزايد الحجم الحبيبي .

المصادر

1- Z.R.Dai,Z.W.Pan.Z.l,Wang,Novel nanostructures of functional oxides synthesized by thermal evaporation Adv.Funct. Mater 13 (2003).

2- "AZO Journal of materials on line " Azom Tm .com pty . Ltd copy right © 2000 – 2008 .

3 - HARTNAGEL H.L., DAWAR A.L., JAIN A.K., JAGADISH C., Semiconducting Transparent Thin Films ,Institute of Physics Publ., Bristol, UK,1995.

-FRANK G. KAUER E., KOSTLIN H., Thin Solid Films, 77 (1991), 107

5-H.L.Kwok and W.C.Siv Carrier Concentration and Mobility in Chemically Sprayed Cadmium Sulphide "Thin solid films, Vol.61 (1969), pp.249-257

6- B. L. Theraja, "Modern Physics", S. Chandand Company .(PVY) , New (1987) , P 170.

7. عباس حيدر حسين ، «دراسة الخواص التركيبية والبصرية لاغشية CdSe:Al ، الرقيقة كدالة لنسب التشويب ودرجة حرارة التلدين»ماجستير جامعة بغداد ، 2015 .

8- G. E. Patil et al., —Synthesis , characterization and gas sensing performance of SnO 2 thin films prepared by spray pyrolysis,‖ Bull. Mater. Sci. Indian Acad. Sci., vol. 34, no. 1, pp. 1–9, [2011].

9- Iftikhar M.Ali, Maisam A.AI-Jenabi," Structural and Optical Properties of In2O3 and Indium Tin Oxide Thin Films" J. of University of Anbar for pure science : Vol.11:NO.1: 2017, 39 ISSN: 1991-8941.

10- S. Marikkannu, C. Sanjeeviraja, S. Piraman and A. Ayeshamariam,'' Studies on The structural, Optical, and Electrical Properties of Jet-Nebulized Spray Pyrolysis ITO Thin Films'', Materials in Electronics , Vol. 26, No.4., pp. 2531-2537 (2015).

11- Shannon R. D., "Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides". Acta Crystallogr A.(1976) 32: 751–767.

12- Kachkanov V., Leung B., Song J., Zhang Y., Tsai C., Yuan G., Han J. and O,Donnell K.,"Structural Dynamics of GaN Microcrystals in Evolutionary Selection Selective Area Growth probed by X-ray Microdiffraction", Scientific Reports (2014) 4, Article number: 4651.