Doping Effect on Structure, Optical, & Sensing Properties of Nanocrystalline (SnO_2) Thin Films Prepared by Chemical Bath Deposition (CBD) Technique

Dr. Selma M.H. AL-Jawad
Applied of Science Department, University of Technology/Bagdad.
Email: Salma-aljawad@yahoo.com
Amel S. Sabr
Ministry of Science and Technology/Baghdad
Email: amel.ss33@yahoo.com
Dr. Abdulhussain K. Elttayef
Ministry of Science and Technology/Baghdad

Received on:15/11/2015 & Accepted on:9/3/2016

ABSTRACT:

Thin films of Nanocrystalline Tin Oxide SnO_2 and SnO_2: Cu have been prepared on glass substrates using Chemical Bath Deposition (CBD) technique, The thickness of the deposited film was of the order of (300) nm . The films annealing in air at temperature 500°C for 60 min .Structural, optical and sensing properties were studied under different preparation conditions like Cu-doping concentration (2%, 4% and 6%). These prepared films are polycrystalline with a tetragonal & orthorhombic crystal structure. The crystallinity and the particle size of the prepared samples were analyzed by X-ray diffraction (XRD), the results indicated the particle size of the prepared samples decreased with the increase of Cu doping concentrations some of the structure properties are changed by the addition Cu concentrations as dopants. The films are preferentially oriented along the (110) direction. We have got some surface morphology by Scanning Electron Microscopy (SEM), the results show decreasing of particle size with increasing doping concentration. The films have moderate optical transmission from (65% up to 88% at 800 nm), and the transmittance, absorption coefficient and energy gap were measured and calculated with Cu doping concentration. The results show that the doping caused to decreased the transmittance and energy gap from (3.55 to 3.8) eV while it caused to increase the absorption coefficient. It has also been found that Cu doped nanocrystalline SnO_2 thin films gas sensing & recovery time material was presented a better sensitivity to CO gas compared to the pure SnO_2.

Keyword: Thin films SnO_2, Chemical Bath Deposition (CBD) technique, gas CO.

تأثير التشويب على الخواص التركيبية ,البصرية والتحسسية لأغشية ثنائي اوكسيد القصدير نانوية التبلور

الخلاصة:

في هذا البحث تم تحضير أغشيةSnO_2 غير المشوبة والمشوبة نانوية التبلور المرسبة على قواعد زجاجية بتقنية الترسيب بالحمام الكيميائي ، وان سمك الاغشية المحضرة بحدود (300) نانومتر,لدنت الاغشية بدرجة حرارة بحدود (500 °C) درجة مئوية في الهواء وبزمن ساعة واحدة. ودرست الخواص التركيبية والبصرية والتحسسية لاغشية ثنائي اوكسيد القصدير الغير مشوبة والمشوبة بالنحاس وبنسب تشويب (2,4,and 6)% . قد بينت نتائج فحوصات حيود الاشعة السينية ان جميع الاغشية المحضرة متعددة التبلور ومن الطور الرباعي والمعيني وباتجاهية سائدة باتجاه (110) , وان زيادة نسبة التشويب ادى الى انخفاض في قمم الحيود وزيادة عرضها .كما

https://doi.org/10.30684/etj.34.5B.20
2412-0758/University of Technology-Iraq, Baghdad, Iraq
This is an open access article under the CC BY 4.0 license http://creativecommons.org/licenses/by/4.0

واوضحت نتائج تحليل AFM وSEM ان متوسط الحجم الحبيبي قد تناقص بزيادة نسبة التشويب . سجل طيفا النفاذية والامتصاصية ضمن المدى (1000-300) نانومتر وقد تبين ان النفاذية وفجوة الطاقة البصرية انها تقل بزيادة نسبة التشويب حيث ان قلت من (3.55 to 3.8) eV بينما يزيادة معامل الامتصاص. وعند قياس تحسسية الاغشية لغاز اول اوكسيد الكاربون تبين قيم التحسسية وزمن الرجوع لغاز اول اوكسيد الكاربون تزداد بازدياد نسب التشوييمقارنه بالاغشية النقية.

الكلمات المفتاحية : اغشية SnO_2 ، تقنية الترسيب بالحمام الكيميائي ، غاز اول اوكسيد الكاربون

المقدمة

نتيجة اتساع أفق التطبيقات الصناعية والبحثية للأغشية الرقيقة وبروز أهمية الأغشية الموصلة كهربائياً والشفافة ضوئياً (اي يمتلك توصيلة كهربائية عالية، وشفاف ضوئيا لانه يمتلك نفاذية عالية في المنطقة المرئية) [1] , ادى الاهتمام بأغشية ثنائي اوكسيد القصدير (SnO_2)حيث انه يمتلك فجوة طاقة عريضة (3.6 eV) وكونه شبه الموصل من نوع (n-type) أي أن حاملات الشحنة الرئيسة هي الالكترونات [2], 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 ، وكذلك أمكانية وضع طبقة من ثنائي اوكسيد القصدير كقطب معدني في تركيب (شبه موصل – معدن) ولذا يصبح من غير الضروري أن تستخدم شبكة جامعة (Collector Grid) [3]. وتطبيقاته متعددة في صناعة النبائط الفولتائية الضوئية والحرارية الضوئية وفي الخلايا الشمسية [4،5] ويستخدم أيضاً كمرشحات في المدى تحت الحمراء وتبقى شفافة في المدى المرئي [6]. يستخدم في طلاء الزجاج خصوصاً نوافذ السيارات والطائرات(Aircrafts) وكذلك كطلاء شفاف للمرايا الساخنة المستخدمة في العمارات بسبب انبعاثها الحراري الواطئ [7]، وثنائي اوكسيد القصدير(SnO_2) له تطبيقات عديدة اذ يستخدم في النبائط الكهرو بصرية وفي نبائط تحويل الطاقة المباشرة في (موصل– عازل – موصل) في المجمعات الشمسية . ويعد ثنائي اوكسيد القصدير من اهم الاكاسيد التي تستخدم اساسا لتصنيع عناصر التحسس ضد الغازات والابخرة السامة وخاصة الغازات والابخرة المانحة مثل اول اوكسيد الكاربون, الاسيتون الايثانول, الميثان.. الخ[8،9]. هناك طرائق عدة تستعمل في تحضير أغشية (SnO_2) ومنها. الترذيذ بالتردد الراديوي ، الترذيذ بالتيار المستمر الماكنيتروني , الترسيب بالحزمة الالكترونية، الترسيب بالحزمة الأيونية , التبخير الحراري، التحلل الكيميائي الحراري, المحلول الغروي[10], الترسيب بالحمام الكيميائي[11] تم في هذا البحث تحضير أغشية ثنائي أوكسيد القصدير غير المشوبة والمشوبة بالنحاس بتقنية الترسيب بالحمام الكيميائي ((Chemical Bath Deposition(CBD)والتي تعتبر طريقه مناسبه لترسيب مساحات واسعه، ذات كلفة تحضير واطئة وأجهزتها غير معقدة، والاغشية المحضرة بهذه الطريقة تعد أغشية جيدة ولها تطبيقات مهمة، واستخدام عنصر النحاس للتشويب لزيادة التوصيلية الكهربائية وبالتالي زيادة درجة التحسس . وتم التركيز على استخدام المتحسس للكشف عن غاز اول اوكسيد الكاربون وذلك بسبب خطورة هذا الغاز على صحة الإنسان من أنه يتحد مع هيموكلوبين الدم مكوناً كربوكسيل الهيموكلوبين Carboxyhaemoglobin، الذي لا يستطيع نقل الأكسجين، فينتج عن ذلك تأثيرات صحية تتفاوت ما بين الصداع والإعياء والتهاب الشعب الهوائية، وعندما يصل تركيز هذا الغاز في الهواء إلى ألف جزء في المليون، فإنه يؤدي إلى موت محقق خلال دقائق معدودة .

الجزء النظري

النفاذية(Transmittance)

تعرف النفاذية على انها (النسبة بين شدة الاشعاع النافذ عبر المادة الى الشدة الابتدائية للاشعاع الساقط على المادة)وتعطى من خلال المعادلة التالية [12] :

$$T_\lambda = I_T / I_\circ \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots(1)$$

حيث ان : T_λ: النفاذية (%) ، I_T :شدة الشعاع النافذ، $I_\circ$،شدة الشعاع الساقط

يعتمد طيف النفاذية بشكل كبير على مقدار المستويات الطاقية الذي يرتبط بدوره بالتركيب الكيمياوي والبلوري للمادة , وكذلك يعتمد طيف النفاذية على عاملي السمك والتشويب.

معامل الامتصاص(Absorption Coefficient)

يعرف معامل الامتصاص (α) بانه نسبة النقصان في فيض طاقات الاشعاع بالنسبة لوحدة المسافة باتجاه انتشار الموجة داخل الوسط ويعتمد معامل الامتصاص على طاقة الفوتونات الساقطة وعلى خواص شبه الموصل (فجوة الطاقة (ونوع الانتقالات الالكترونية التي تحدث بين حزم الطاقة. يمكن حساب معامل الامتصاص من خلال المعادلة التالية[13]:

$$\alpha = (2.303 \times A) / t \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (2)$$

حيث ان: t: سمك الغشاء الرقيق (cm) ، A: الامتصاصية

فجوة الطاقة البصرية (Optical Energy Gap)

تعد فجوة الطاقة البصرية ذات اهمية كبيرة في تحديد امكانية استعمال الاغشية الرقيقة في صناعة الخلايا الشمسية والخلايا الضوئية وشاشات العرض والاستعمالات الاخرى ، إذ انها تعطي فكرة واضحة عن الامتصاص البصري ، إذ يكون الغشاء شفافاللاشعاع الذي تكون طاقته اقل من فجوة الطاقة ($h\upsilon < Eg$) وماصاللاشعاع الذي تكون طاقتها اكبر منها ($h\upsilon > Eg$)وهناك الكثير من العوامل التي تؤثر في فجوة الطاقة منها نوع مادة الغشاء المحضر وطريقة ترسيب الاغشية وكذلك تتأثر بشكل كبير بعمليتي الاشابة والتلدين ، فضلاعن ذلك تتأثر فجوة الطاقة بظروف التحضير للغشاء. ويمكن حساب فجوة الطاقة للانتقالات المباشرة المسموحة من خلال المعادلة الاتية [13,14]:

$$\alpha h\upsilon = A (h\upsilon - Eg^{opt})^{r} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (3)$$

حيث ان Eg^{opt}: فجوة الطاقة البصرية بوحدات (eV) ، $h\upsilon$: طاقة الفوتون الممتص بوحدات (eV) ، A : ثابت يعتمد على طبيعة المادة ، r : معامل أسي يحدد نوع الانتقال.

ا لجزء العملي

المواد الاولية الداخلة بالتفاعل

لغرض تحضير أغشيةثنائي أوكسيد القصديربطريقة الترسيب بالحمام الكيميائي يتطلب توفير ايونات القصدير (Sn^{+4}) و ايونات الاوكسجين (O^{-2}) في محلول التفاعل وتوفر هذه الايونات من خلال استخدام ملح كلوريدات القصدير المائية ($SnCl_2 . 2H_2O$) ونقاوته (99%) وهيدروكسيد الصوديوم (NaOH) ونقاوته (98%) كذلك يتطلب أن يكون المحلول ذا وسط قاعدي من خلال استخدام بولي فينول الكحول ونقاوته > (99%) وتراي ايثانول أمين ونقاوته (99.9%)، وتؤخذ هذه المواد بأوزان محددة لغرض تهيئة محلول التفاعل

تحضير محلول التفاعل

أن عملية تحضير محلول التفاعل تأخذ الخطوات التالية:-

يذوب بشكل منفصل كل من 5.64g من كلوريد القصدير المائية($SnCl_2 . 2H_2O$) في 25ml من الماء المقطر، و 1 g من من هيدروكسيد الصوديوم (NaOH) في 25ml من الماء المقطر،و بالتالي تكون التراكيز المولارية لهذه المركباتM(1,1) على التوالي ، أن هذه المركبات جميعها صلبة .

يضاف 5ml من كلوريد القصدير المائية ($SnCl_2 . 2H_2O$) مع 5ml من تراي ايثانول أمين (T.E.A) وتضاف هذه المركبات في بيكر زجاجي سعة 50ml ويوضع في جهاز الخلط المغناطيسي (magnetic stirrer) ونلاحظ تغير لون المحلول بسرعة الى اللون الأبيض. يضاف 2ml من هيدروكسيد الصوديوم(NaOH) الى المحلول ثم يضاف 3ml من بولي فينول الحول (PVA) وتكون الإضافة تدريجية ومتسلسلة مع استمرار الخلط) الى ان يتجانس الخليط و يصل PH الى 10 . هنا يتم رفع البيكر من (magnetic stirrer) . معادلات التحضير موضحة ادناه

$$SnCl_2 + TEA \longleftrightarrow [Sn(TEA)]^{2+} + 2Cl^- \quad \ldots\ldots\ldots\ldots (4)$$
$$[Sn(TEA)]^{2+} \longleftrightarrow Sn^{2+} + TEA \quad \ldots\ldots\ldots\ldots (5)$$
$$2NaOH + 4OH^- \longleftrightarrow 2Na + 3O^{2-} + 3H_2O \quad \ldots\ldots\ldots\ldots (6)$$
$$Sn^{4+} + O^{2-} \longleftrightarrow SnO_2 \quad \ldots\ldots\ldots\ldots (7)$$

تحضير المحلول المستخدم في التشويب:

لتحضير أغشية (SnO_2) المشوبة بالنحاس (Cu)، استخدمت مادة كلوريد النحاس المائية ($CuCl_2.2H_2O$)، وهي عبارة عن مسحوق ازرق سريع الذوبان في الماء، ,ونقاوته 99%)(، ولتحضير المحلول يتم إذابة (4.25 g) من كلوريد النحاس في (25 ml) ماء مقطر ومن ثم يضاف الى محلول كلوريد القصدير وبنسب حجمية مختلفة.

من العوامل المهمة التي تؤثر على نوعية الغشاء هي نظافة القواعد الزجاجية المراد الترسيب عليها

١- تغسل القواعد الزجاجية بالمنظف و الماء.

٢- توضع القواعد الزجاجية في حامض النتريك لمدة (15-20) دقيقة.

٣- ترفع من الحامض وتغسل في الماء المقطر وتوضع في جهاز الموجات فوق الصوتية (ULTRASNIC) لمدة (15) دقيقة.

٤ - تجفف بفرن التجفيف *بدرجة 50 ºC*

بعد تحضير محلول التفاعل يتم وضع القواعد المراد الترسيب عليها في المحلول بصورة عمودية و يمكن وضع قاعدتين من الزجاج بنفس الوقت وتُثبت القواعد المراد ترسيب الغشاء عليها بواسطة ماسك، وتوضع في بيكر الحمام الكيمائي المعد للتجربة و بانتهاء زمن الترسيب ترفع العينات من محلول التفاعل و تغسل بالماء المقطر وتجفف بالهواء.

قياس سمك الأغشية الرقيقةThin Films Thickness Measurement

يُعدْ سمك الغشاء من العوامل المهمة لأنه يدخل في تحديد الخواص الفيزيائية للغشاء , تم قياس سمك الاغشية بطريقة التداخل الضوئي (Optical interference Methods) حيث استخدم فيها ليزر هليوم نيون (He-Ne) ذو الطول الموجي (0.632μm) ، ويحسب سمك الغشاء من خلال تداخل الاهداب المتكونة نتيجة انعكاس شعاع الليزر امام وخلف الغشاء وبتطبيق المعادلة التالية[15]:

$$d = \frac{\Delta X}{X} \cdot \frac{\lambda}{2} \quad \text{..... (8)}$$

حيث ان :d : سمك الغشاء، (X) : المسافة بين الاهداب، (ΔX): ازاحة الاهداب، (λ) : الطول الموجي لضوء الليزر.

النتائج والمناقشة (Result @ Dissection)

الخصائص التركيبية

حيود الأشعة السينية X-Ray Diffraction (XRD)

أظهرت نتائج التشخيص بتقنية حيود الأشعة السينية للأغشية المحضرة غير المشوبة والمشوبة بالنحاس (Cu) بنسب تشويب مختلفة%(2, 4,and6) ، أنها ذات تركيب متعدد التبلور (Polycrystalline) ومن الشكل (١) تمت ملاحظة خمس قمم حيود تناظر المستويات (110) و(101) و(200) و(211) و(220) تابعة للطور الرباعي (Tetragonal) مع هيمنة الاتجاه (110)، مع ظهور قمة (020) تابعة للطور المعيني (orthorhombic phase)في حالة الغشاء يكون نقيا وعند نسبة تشويب نحاس 2% . ونلاحظ أن الشدة للقمم تقل بزيادة التشويب بالنحاس مقارنةً بأغشية (SnO_2) غير المشوبة , وكلما زادت نسبة التشويب قلت الشدة للقمم حتى ان بعض القمم اختفت تماما .

تم حساب معدل الحجم البلوري (average crystalline size)(G) باستخدام علاقة شرر[2]:

$$(g.s) = K_{sch}\lambda / \beta\cos(\theta) \quad \text{.....(9)}$$

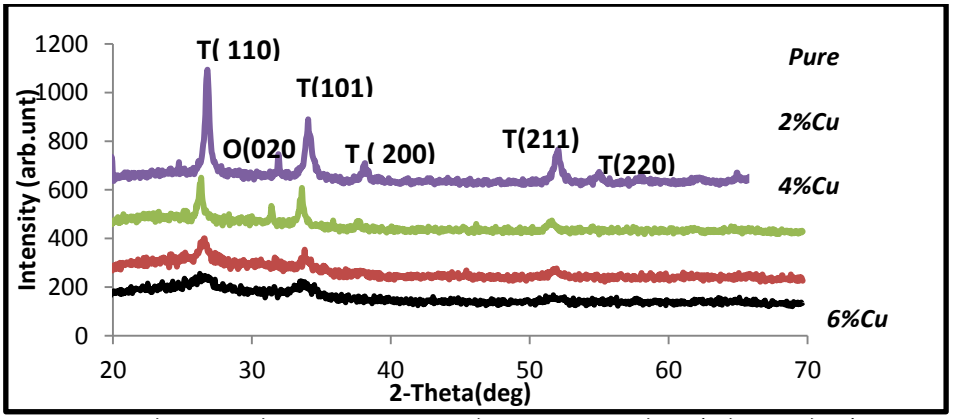
حيث أنّ: β : عرض المنحني (بالزاوية النصف قطرية radian) عند منتصف الذروة العظمى (FWHM) (Full Width at Half Maximum)).

θ : زاوية براك(بالدرجات Degree).

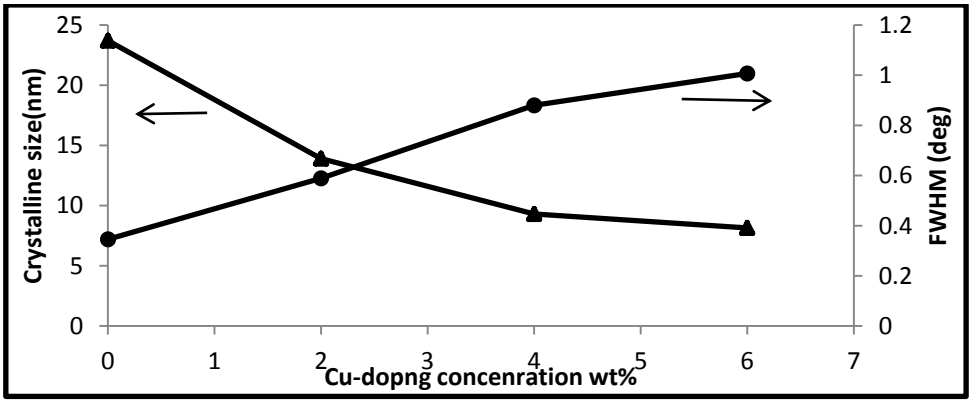
K_{sch} : ثابت عددي يسمى (Scherer's constant) وأن مقداره لثنائي اوكسيد القصدير يساوي [0.94= $[2(\ln 2/\pi)^{1/2}$[16]

وقد وُجد أن الحجم البلوري يقل بزيادة نسبة التشويب بالنحاس(Cu) كما موضح في الجدول (1)، ويمكن تفسير ذلك بسبب نصف قطر ايون المادة الشائبة للنحاس(Cu^{+2}) والذي يساوي (0.69Å) ، عند مقارنته مع نصف قطر ايون المادة المضيفة (Sn^{+4}) والذي يساوي (0.71Å) وحيث انهما متقاربان فإن ذلك يؤدي الى دخول شائبة

النحاس في بلورة (SnO_2) على شكل شائبة ابدالية(substitutional impurities) مما يؤدي الى تناقص الحجم البلوري وبالتالي زيادة عرض منتصف القمة العظمى (FWHM)[17]، و كما موضح في الجدول (1) ،إذ يتناسب الحجم البلوري(G) عكسياً مع عرض منتصف القمة (FWHM) كما مبين في الشكل(2) ، وهذا يتفق مع ما توصل إليه الباحث (Alinejada*et al.*)[18] ، والباحث (Liu *et al.*)[19].



الشكل(1) حيود الأشعة السينية لأغشية (SnO_2) نانوية التبلور غير المشوبة والمشوبة بالنحاس (Cu) بنسب مختلفة



الشكل(2) علاقة الحجم البلوري مع عرض القمة لمنتصف المنحني (FWHM) لاغشية (SnO_2) نانوية التبلور كدالة لنسب تشويب نحاس مختلفة.

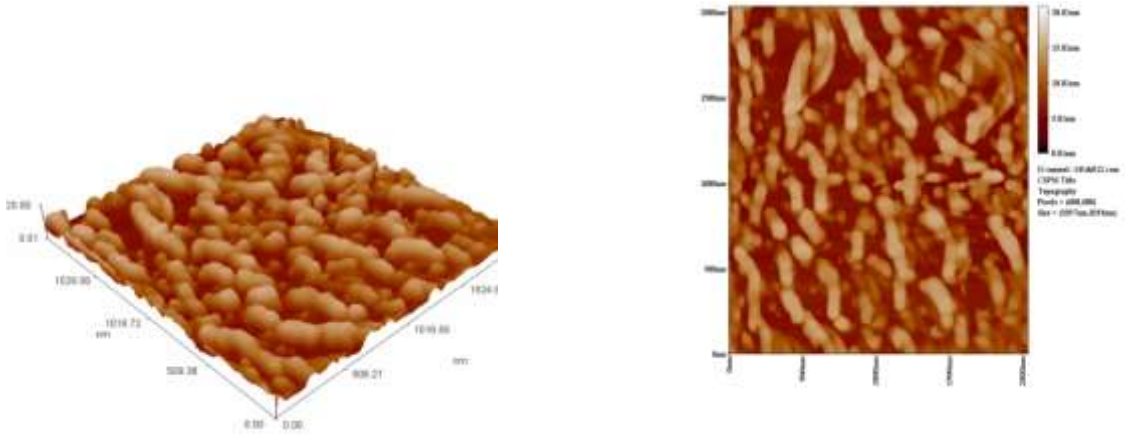
Doping concentration of Cu	dstan (110)	dcal (110)	a (Å)	c (Å)	Crystalline size(nm)	FWHM
pure	3.347	3.3562	4.743	3.3	23.7	0.3456
2%	3.347	3.3634	4.738	3.25	13.9	0.5891
4%	3.347	3.3527	4.73	3.22	9.3	0.8799

الجدول (١) يبين نتائج حيود الاشعة السينية

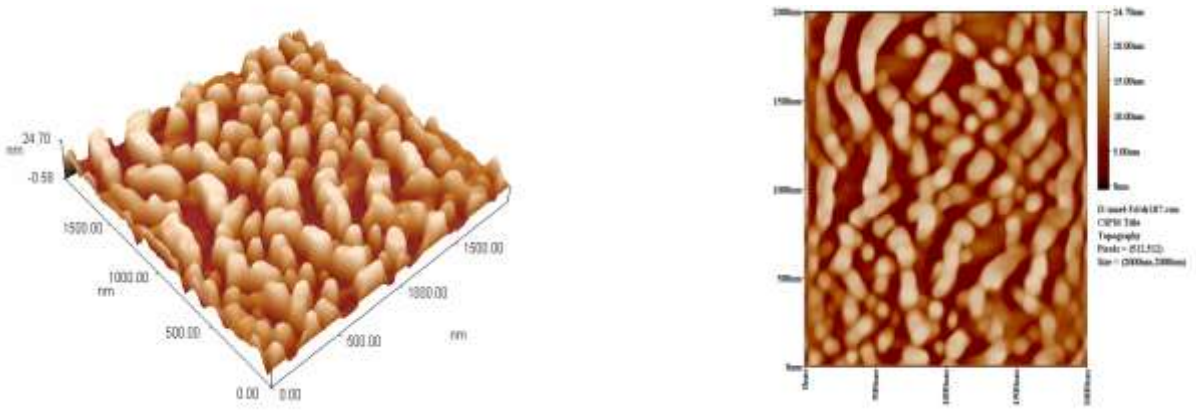
6%	3.347	3.3531	4.725	3.2	8.15	1.0068

قياسات(Atomic Force Microscope) (AFM)

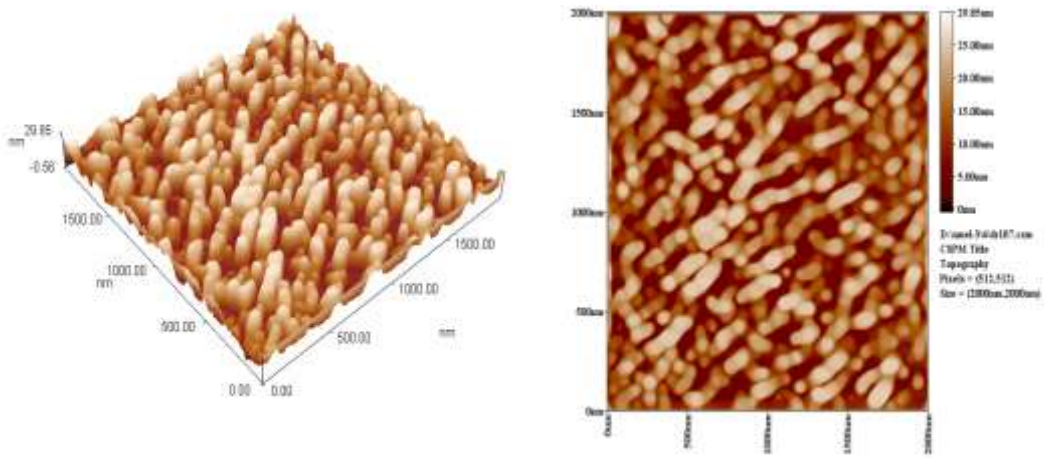
الشكل (3) يبين تقنية قياسات (AFM)باتجاهين وبثلاث اتجاهات لحساب معدل خشونة السطح ومعدل الحجم الحبيبي لسطح الاغشيةيمكننا من خلال الفحوصات أن° نلاحظ أنّخشونة السطح ومعدل الجذر الحرتزداد بزيادة نسبة التشويب حيث ازدادت الخشونة من (2.11)nm الى (5.66)nm كما نلاحظ ان الحجم الحبيبي يقل بزيادة نسب التشويب كما مبين في الجدول (2)، وهذا يتفق مع ما تم الحصول عليه من فحص حيود الاشعة السينية.



(pure)



(4% Cu)

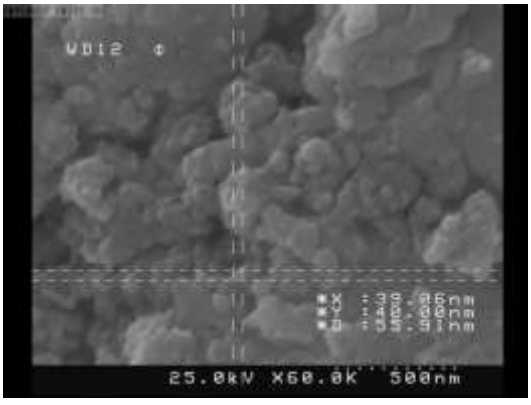


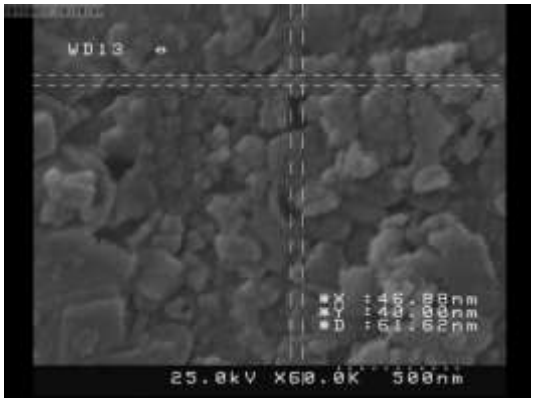
(6%Cu)

الشكل رقم (3) يبين صورة غشاء (SnO_2)غير المشوب والمشوب بـ(Cu) باستخدام طريقة (AFM) و لنسب تشويب نحاس مختلفة.

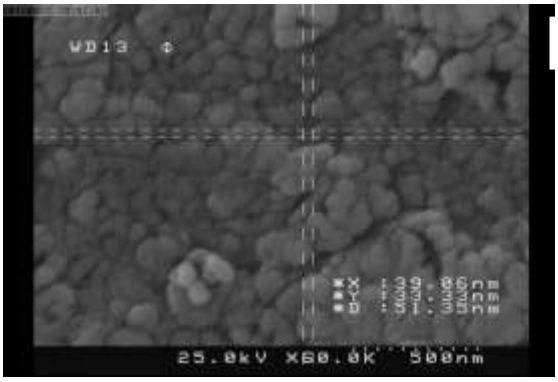
قياسات(SEM) (Scanning Electron Microscope)

تم استخدام تقنية قياسات(SEM) لمعرفة طبيعة سطح الأغشية وحساب الحجم الحبيبي إذ يمكننا من خلال الفحوصات أن° نلاحظ أنّ ُسطح الغشاء متجانس وكثيف وكما نلاحظ انه في الشكل(pure -4) ظهور اشكال مختلفة للحبيبات وهذا يتفق مع ما تم الحصول عليه في فحص حيود الاشعة السينية في حالة الغشاء النقي ظهور الطور الرباعي والمعيني .وتم حساب قيمة الحجم الحبيبي للغشاء كما موضح في الشكل(4) وكما مبين بالجدول (2). إذ نلاحظ من هذا الجدول أنّ ُزيادة نسبة التشويب أدى الى نقصان الحجم الحبيبي ونلاحظ كذلك وجود فرق بين قيم الحجم الحبيبي المستحصلة من خلال استخدام معادلة شرر(Scherrer) و المستحصلة من قياسات(SEM) , (AFM) وهذا الاختلاف طبيعي لانه في معادلة شرر نحصل على حجم البلوري لبلورة مفردة بينما في قياسات (SEM) , (AFM) نحصل على معل الحجم الحبيبي اي مجموعة من البلورات المتجمعة ولذلك تكون اكبر.





pure



4% Cu

6% Cu

الشكل رقم (4) يبين صورة غشاء (SnO_2) غيرالمشوب والمشوب بـ(Cu) باستخدام تقنية (SEM) و لنسب مختلفة

الجدول رقم (2) يبين الحجم الحبيبي لاغشيةSnO_2 المشوبة وغير المشوبة

Cu-doping concentration wt.%	Grain size (nm) AFM	Grain size (nm) SEM	Crystalline size (nm) XRD	Roughness (nm)	RMS (nm)
0	88.56	61.62	23.7	2.11	2.55
4	84.11	55.91	9.3	4.73	5.46
6	70.01	51.35	8.15	5.66	6.53

نتائج القياسات البصرية Optical Measurements

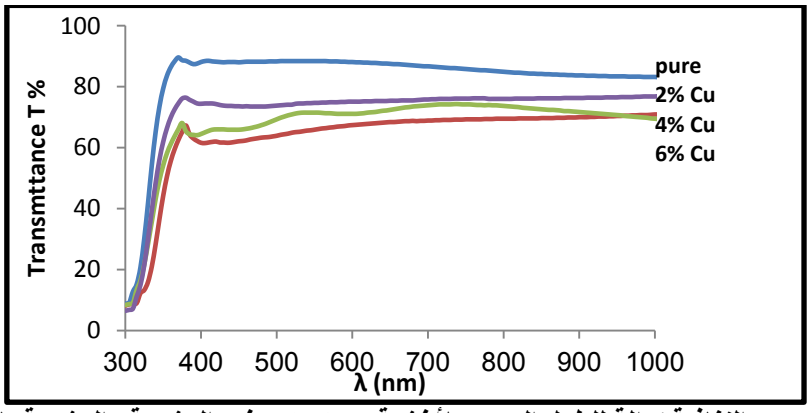
تمت دراسة الخصائص البصرية لأغشية ثنائي أوكسيد القصدير(SnO_2) غير المشوبة والمشوبة بالنحاس (SnO_2:Cu)من خلال دراسة طيفي النفاذية والامتصاصية باستعمال مطياف من نوع (1650PCDouble Beam Spectro Photometer 1800 UV) ذو الحزمتين مجهز من شركة (ShimadZu) اليابانية وضمن الطول الموجي (300-100 nm) كما مبين في الشكل (5).كما تضمنت هذه الخواص حساب الثوابت البصرية كمعامل الامتصاص وفجوة الطاقة البصرية

الشكل رقم (5) يبين صورةمطياف قياس النفاذية والامتصاصية

النفاذية Transmittance

تبدي أغشية SnO_2 غير المشوب والمشوب شفافية عالية في المنطقة المرئية وفوق البنفسجية القريبة إذ تصل النفاذية إلى حوالي (88%) في بعض العينات وان الاختلاف في قيم النفاذية قد يكون بسبب عملية الأشابة حيث لم

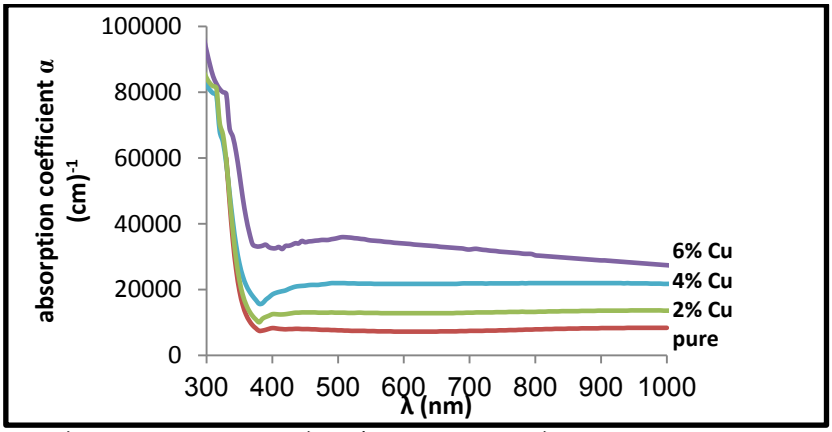
تظهر إي تغييرات في الشكل العام لمنحنى النفاذية، ولكن الاشابة بالنحاس قد تقلل قليلاً من قيمة النفاذية البصرية ، يظهر منحنى النفاذية لكافة العينات (غير المشوبة والمشوبة بالمنغنيز) سلوكاً بصرياً متشابهاً حيث يبدي زيادة مفاجئة وقوية عند الطول الموجي (370 nm) ثم يميل إلى الاستقرار على معدل امتصاص معين بعد الطول الموجي (450 nm) مما يدل على أن هذه الأغشية تصلح كنافذة بصرية للخلايا الشمسية حيث تقع في المنطقة المرئية.من خلال طيف النفاذية الشكل (6) نلاحظ تقل النفاذية للأغشية المحضرة بزيادة التشويب بالنحاس،وإن زيادة نسبة التشويبتؤدي 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.وهذه القيم تتفق مع الباحث (Liu *et* al.)[19].



الشكل رقم(6) يبين النفاذية كدالة للطول الموجي لأغشية (SnO_2) غير المشوبة والمشوبة بالنحاس(Cu) بنسب مختلفة

معامل الامتصاص Absorption Coefficient

لقد تم حساب معامل الامتصاص للأغشية غير المشوبة والمشوبة كافة من طيف الامتصاصية لهذه الاغشية، باستعمال معادلة (2).الشكل (7) يبين تغير معامل الامتصاص للأغشية قيد الدراسة بوصفه دالة للطول الموجي، ونلاحظ أن معامل الامتصاص يزداد بزيادة طاقة الفوتون، وكذلك يزداد بزيادة التشويب بالنحاس ، وتعزى الزيادة في معامل الامتصاص الى نقصان فجوة الطاقة البصرية، وحصول الانتقالات المباشرة . ويؤكد ذلك القيم الكبيرة لمعامل الامتصاص التي تكون $(\alpha>10^4 cm^{-1})$

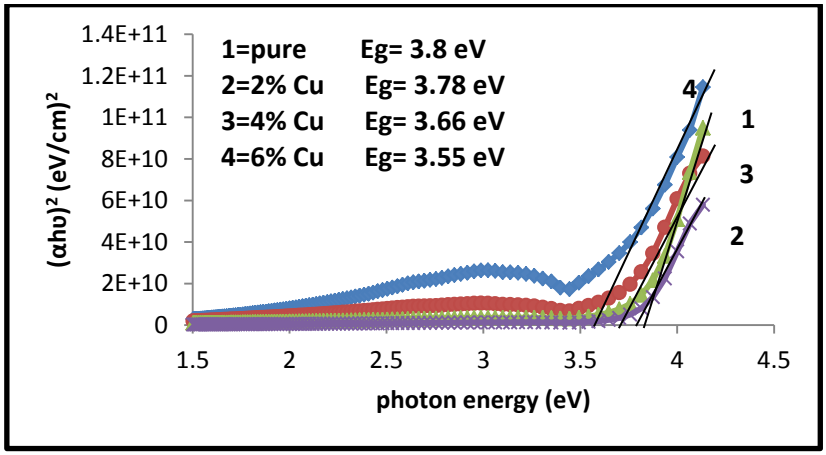


الشكل رقم(7)يبين معامل الامتصاص كدالة للطول الموجي لأغشية (SnO_2) غير المشوبة والمشوبة بالنحاس (Cu) بنسب مختلفة.

فجوة الطاقة البصرية Optical Band Gap

تم حساب فجوة الطاقة البصرية للانتقال المباشر المسموح من المعادلة *(3)*،اذ تكون قيمة (r=1/2) حيث يكون الانتقال مباشراً مسموحاً وذلك برسم العلاقة الخطية بين $(\alpha h\nu)^2$ وبين طاقة الفوتون الساقط($h\nu$) وبمد الجزء المستقيم من المنحني ليقطع محور طاقة الفوتون عند النقطة $(\alpha h\nu)^2 = 0$ وحيث تتحقق المعادلة (3) وبمعنى آخر

أن ($E_g = h\upsilon$) أي أن نقطة القطع تمثل قيمة فجوة الطاقة البصرية (E_g^{opt}) للانتقال المباشر المسموح. وكما هو موضح في الشكل (8) لأغشية (SnO_2) عند جميع نسب التشويب ويبين الجدول(3) قيم فجوة الطاقة البصرية للانتقالات المباشرة المسموحة لأغشية (SnO_2) عند نسب تشويب مختلفة. وقد وجد أنها تتناقص مع زيادة التشويب بالنحاس السبب أن زيادة نسبة التشويبتؤدي إلى تكوّن مستويات موضعية جديدة أسفل حزمة التوصيل وهذه المستويات مهيأة لاستقبال الإلكترونات وتوليد ذيول في فجوة الطاقة الممنوعة وهذه الذيول تعمل باتجاه التقليل من فجوة الطاقة [13].



الشكل رقم(8) فجوة الطاقة البصرية كدالة لطاقة الفوتون لأغشية (SnO_2) غير المشوبة والمشوبة بالنحاس (Cu) بنسب مختلفة

الجدول رقم (3) يبين قيم فجوة الطاقة لاغشية (SnO_2) المشوبة وغير المشوبة

Cu-doping concentration wt.%	Energy Band Gap, Eg (eV)
pure	3.8
2% Cu	3.78
4% Cu	3.66
6% Cu	3.55

- الخواص التحسسية

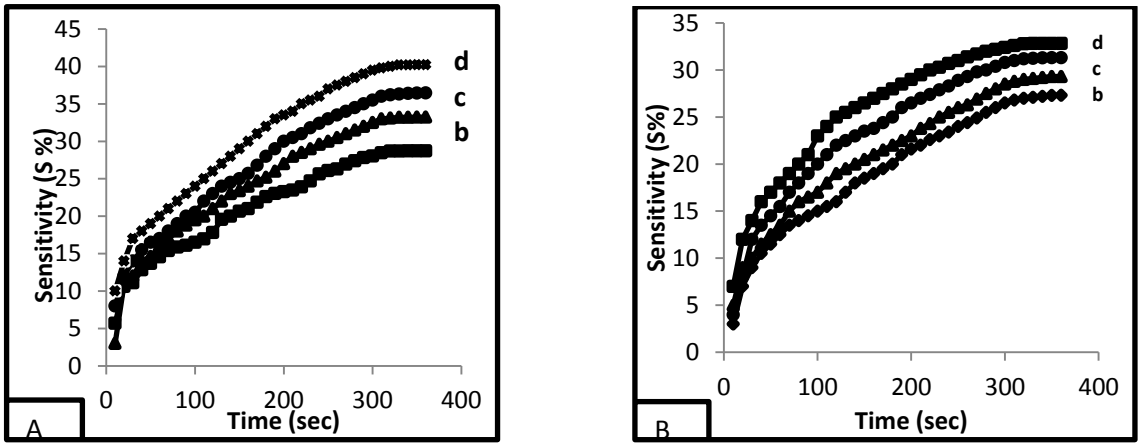
تم حساب التحسسية من المعادلة ادناه

$$S = \left|\frac{Rg - R_a}{Ra}\right| \times 100. \qquad \text{.....(10)}$$

حيث إنّ (Ra) و (Rg) المقاومة الكهربائية للمتحسّس في الهواء وبوجود الغاز على التوالي .
تمت دراسة الخواص التحسسية لغشاء (SnO_2) المشوبة وغير بالمشوبة بالنسبة لغاز CO اول اوكسيد الكاربون كدالة للزمن للأغشية الملدنه بدرجة حرارة (500 °C) وبسمك (300 nm) و تركيز الغاز (100 ppm) وقد حصلنا على النتائج الآتية

تأثير التشويب على التحسسية

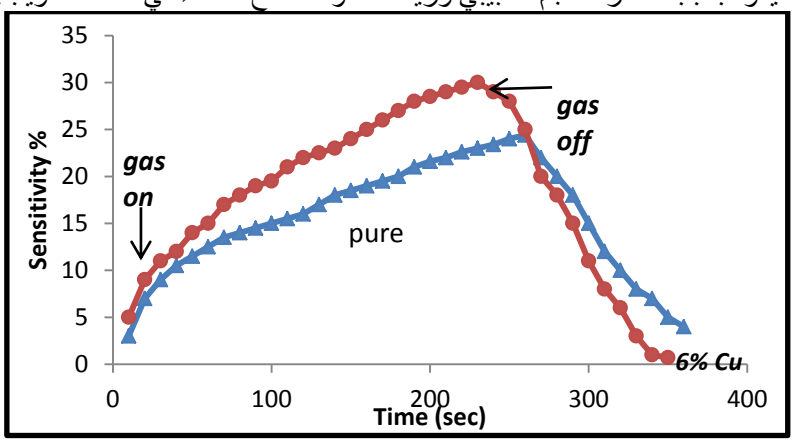
يبين الشكل(9) تحسسية اغشية(SnO_2)المشوبة وغير مشوبة كدالة للزمن للغاز CO بدرجات حرارة الغرفة ودرجة (50 °C) .حيث وجد أن التحسسية تزداد بزيادة درجة نسبة التشويب بالنحاس وهذا يعزى إلى صغر الحجم الحبيبي وبالتالي زيادة الحدود الحبيبية التي يحدث فيها التفاعل بين (الغازات) والأوكسجين لذلك سوف يزداد التفاعل وبالتالي تزداد التحسسية ، كما يعزي زيادة التحسسية بزيادة نسبة التشويب الى زيادة خشونة السطح حيث تزداد المساحة السطحية للغشاء وبالتالي يزيد الامتزاز على سطح الغشاء[20].
يوضح الجدول 4) زيادة التحسسية بنقصان الحجم الحبيبي (اي بزيادة نسبة التشويب) .



الشكل رقم (9) تيبين التحسسية لاغشية (SnO_2) نانوية التبلور كدالة للزمن لنسب تشويب نحاس مختلفة ((a) pure , b) 2% Cu , (c) 4% Cu , (d) 6% Cu , وبدرجة حرارة تشغيل (, (B)A)T= 50 °C درجة حرارة الغرفة ,

زمن الرجوع (Recovery Time)

إنّ زمن الرجوع يمثل الوقت المستغرق بين اعلى قيمة للتحسس ووقت انتهاء التفاعل ورجوع قيمة المتحسس الى قيمته الاصلية قبل تعرض الغشاء للغاز [21].من الشكل (10) نلاحظ الاختلاف الواضح في قيمة زمن الرجوع للغشاء المشوب بالنحاس بنسبة اشابة 6%والغشاء النقي بوجودغاز اول اوكسيد الكاربون,حيث نلاحظ ان زمن الرجوع في حالة الغشاء المشوب يكون اسرع وبحدود 70s بينما في حالة الغشاء النقي يكون زمن الرجوع اطول وبحدود 80s وهذا يعود بسبب صغر الحجم الحبيبي وزيادة خشونة سطح الغشاء في حالة التشويب.



الشكل رقم (10) يبين التحسسية وزمن الرجوع لاغشية (SnO_2) نانوية التبلور كدالة للزمن وبدرجة حرارة الغرفة

الجدول رقم (4) يبين قيم التحسسية وزمن الرجوع لاغشية SnO_2 المشوبة وغير المشوبة

Cu-doping concentration wt.%	Sensitivity (S)% at 50 °C	Sensitivity (S)% Roomtemperature	Recovery Time(sec) atRoom temperature
Pure	28.72	27.31	80
2%Cu	33.22	29.3	
4%Cu	36.45	31.32	
6%Cu	40.22	32.83	70

الاستنتاجات (conclusion)

١- تم تحضير اغشية ثنائي اوكسيد القصدير نانوية التبلور(SnO_2)غير المشوبة والمشوبة بعنصر النحاس و المرسبة على قواعد زجاجية بطريقة الترسيب بالحمام الكيميائي

٢-اظهرت نتائج الفحوصات التركيبية ان أغشية (SnO_2) غير المشوبة والمشوبة بالنحاس(Cu) هي ذات تركيب متعدد التبلور, وقد ادى التشويب بالنحاس الى زيادة عرض المنحني لمنتصف القمة العظمى مما يعني نقصان الحجم البلوري بزيادة نسبة التشويب.

٣- كما وجد ان النفاذية وقيمة فجوة الطاقة تقل بزيادة نسبة التشويب على العكس من ذلك حيث زادت قيم معامل الامتصاص للاغشية المحضرة وان قيمته كانت اكبر من ($10^4 cm^{-1}$) مما يؤدي الى حصول انتقالات الكترونية مباشرة.

٤- كما وجد ان قيم التحسسية وزمن الرجوع للاغشية المحضرة تزداد بزيادة نسبة التشويب وبدرجات حرارة تشغيل،درجة حرارة الغرفة ودرجة حرارة 50 ºC ، وبذلك نستنتج ان اغشية SnO_2 تعد من الاغشية المهمة التي يمكن استخدامها بشكل ممتاز كعناصر تحسس لمتحسسات الكشف عن الغازات السامة مثل غازاول اوكسيد الكاربون وبدرجات حرارة تشغيل (ما بين درجة حرارة الغرفة ودرجة 50 ºCفقط)

REFERENCES

[1] R.Thomas Jacob, J. Thomas, R.George, M.Kumaran, and Govardhan," Comparative Study On Ammonia Sensing Properties Of Sno_2Nanocomposites Fabricated Via Electro spinning And Sol - Gel Processes" , International Journal of Research in Engineering and Technology, Vol .38, No.9, (2014), PP. (599-604).

[2] 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), PP. (1020 – 1026).

[3] Nathera A.A. Al-Tememee Ȧ, Mohammed A. Hmeed Ȧ and Fuad T. Ibrahim ,"Crystalline Structure and Surface Morphology of Tin Oxide Films Grown by DC- Reactive Sputtering", International Journal of Current Engineering and Technology, Vol.4,No.2, (2014), PP.(616-517).

[4] I. H. Kadhim and H. Abu Hassan, " Effects of Annealing Temperature on the Characteristics of Nanocrystalline Tin Dioxide Thin Film"", Journal of Applied Science and Agriculture, Vol.10, No.5, (2015),PP.(159-164).

[5] A. F. Khan, M. Mehmooda, , M. Aslam, and M Ashraf " Characteristics of electron beam evaporated nanocrystalline SnO_2 thin films annealed in air", Applied Surface Science Vol.256,(2010) PP. (2252–2258).

[6] R. O. Mahdi , " Optical Properties of Tin Oxide Nanostructure Thin Films Prepared by Simple and Classical Method" Eng. & Tech. Journal, Vol.30, No.20, (2012), PP.(3565-3572).

[7]19- N. M. Khusayfan and M.M. El-Nahass,"Study of Structure and Electro-Optical Characteristics of Indium Tin Oxide Thin Films ", Condensed Matter Physics, Vol. 40, (2013), PP.(20-26).

[8] X. CAO, Y.SHU, Yo.Neng, ,and C. LIU, "Integrated process of large-scale and size-controlled SnO_2 nanoparticles by hydrothermal method", Trans. Nonferrous Met. Soc., Vol.23, (2013), PP. (725-730).

[9] Y.FengSun ,S.Bo Liu, Fan-Li Meng, Jin-Yun Liu ,and Z. Jin,"Metal Oxide Nanostructures and Their Gas Sensing Properties: A Review", Sensors,Vol.12,(2012), PP.(2610-2630).

[10] A.Guptaa, M.C. Bhatnagarb, and P. Rajaram, "Preparation of Undoped and Sb Doped Tin Oxide Films by Spray Pyrolysis for Gas Sensing Studies",American International Journal of Research in Formal, Applied & Natural Sciences, Vol.15, No. 138, (2015), PP.(46-50).

[11] H.U. Igwe, and E. I. Ugwu"Optical Characteristics of Nanocrystalline Thermal Annealed Tin Oxide (SnO_2)Thin Film Samples Prepared by Chemical Bath Deposition Technique", Advances in Applied Science Research, Vol. 1, No.3, (2010),PP.(240-246).

[12]. J.I.Pankove ," Optical processes in semiconductors " by Prentice – Hall , Inc , (1971) .

[13] C. Kettle , "Introduction to Solid State Physics", 5th Ed., Willy, New York. (1981).

[14]S. Abdullahi, A. U. Moreh, B. Hamza, M. A. Wara, H. Kamaluddeen, M. A. Kebbe, and U. F. Monsuorat " Optical Characterization of Fluorine Doped Tin Oxide Deposited By Spray Pyrolysis Technique and Annealed In Open Air " International Journal of Recent Research in Physics and Chemical Sciences,Vol.1, No. 2, (2015),PP. (1-7).

[15] M. Hernández, "Interferometric Thickness Determination of Thin Metallic Films", Superficies, 9, 283-285, (1999) .

[16]I. H. Kadhim and H. Abu Hassan," Effects of Annealing Temperature on the Characteristics of Nanocrystalline Tin Dioxide Thin Films" Journal of Applied Science and Agriculture, Vol.10, No.(5) (2015), PP.(159-164).

[17] R. R. Kasar, S. R. Gosavi, A.Ghosh, N.G. Deshpande, and A.P.Sharma " Influence of Cr Doping On Structural, Morphological and Optical Properties of SnO_2 Thin Film Prepared By Spray Pyrolysis Technique ", Journal of Applied Physics, Vol. 7, (2015), PP.(21–26).

[18] M.A. Batal, G.Nashed, and F. H.Jneed, " Conductivity and thermoelectric properties of nanostructure tin oxide thin films"Journal of the Association of Arab Universities for Basic and Applied SciencesVol.15, (2014),PP(15-20).

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

[20] S. I. Hasan., A. Na. Naje. and Q. G Al-zaidi,"Enhanced Hydrogen Sensing Parameters of MWCNT – SnO_2 Thin Film "International Journal of Current Engineering and Technology, Vol.4, No.6, (2014), PP.(3954-3960).

[21] A. D. Garje and S. N. Sadakale, " LPG sensing properties of platinum doped nanocrystalline SnO_2 with effect of dipping time and sintering temperature " Advanced Materials Letters, Vol.4, No,1, (2013), PP.(58-63).