

دراسة أثر التلدين على الخواص الكهربائية لأغشية (TiO₂)

ونام سامي مالك

جامعة القادسية – كلية التربية – قسم الفيزياء

Email: Mayser80@ Yahoo. Com

الخلاصة:-

تم في هذه الدراسة تحضير أغشية رقيقة من مادة (TiO₂) النقي والمشوب بماده القصدير باستخدام طريقة الرش الكيميائي الحراري وذلك بترسيب الغشاء على قواعد زجاجية وبأبعاد (7.6 * 2.6 * 1) cm وبدرجه حراره الغرفه ، حيث تم قياس بعض الخواص الكهربائيه مثل التوصيليه الكهربائيه ، وبما أن درجه الحراره تعتبر واحده من أهم المعلمات التي تؤثر في الخواص الفيزيائيه لأشباه الموصلات فقد تم دراسه اثر التلدين على تلك الخواص وكذلك تم بيان نوعيه حاملات الشحنة من خلال دراسه علاقته التيار والفولتية باستخدام تجربه هول.

1 – المقدمة:-

إن الماده عندما تكون بشكل غشاء رقيق تمتلك خصائص فيزيائيه تختلف عن خصائص المواد المكونه لها وهي في حالتها الحجميه فحقيقه سمكها المتناهي وكبر نسبه السطح الى الحجم منحتها تركيب فيزيائي يضاهي تركيب احاديه البلوره مما يجعلها مناسبه للعديد من التطبيقات المختلفه⁽¹⁾ وتعتبر ماده ثنائي اوكسيد التيتانيوم TiO₂ واحده من المعادن التي لها اهميه كبيره في تلك التطبيقات لامتلاكها العديد من الخواص الكهربائيه والبصريه المناسبه لتلك التطبيقات كالتوصيليه العاليه وفجوه الطاقه الكبير^(2,3) اضافه لكون الاغشية المصنعه من هذه الاكاسيد ذات متانه عاليه وذات معامل انكسار عالي لذا هي مناسبه لتطبيقات الطلاءات العاكسه وفي الدوائر الكهربائيه المتكامله والحاسبه⁽⁴⁾

2 - الجانب العملي

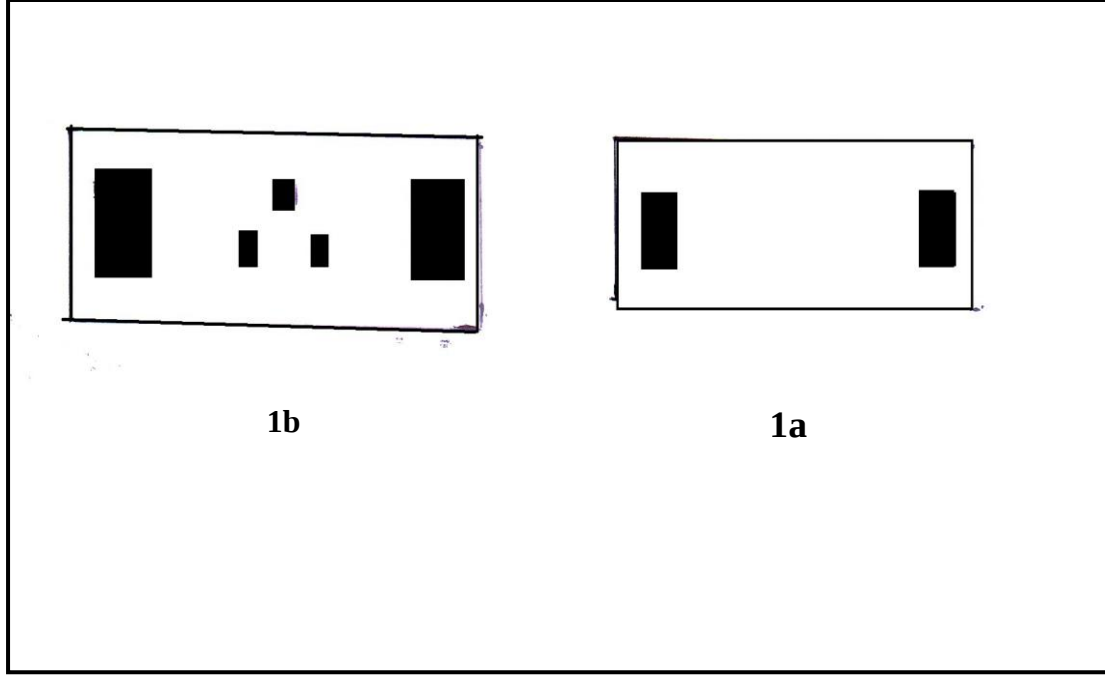
1 – تنظيف منظومه الرش

- يوضع رأس الرش و القواعد الزجاجيه في حوض زجاجي يحوي محلول مخفف من حامض الهيدروكلوريك (HCL) لفته من الزمن ليتم اذابه المواد العالقه فيه
- توضع المجموعه بعد ذلك في محلول ملون (15%) ماده زيتيه + 90% ماء مقطر) لمدته (15 min)
- توضع المجموعه في حوض مثقب القاعده وترش بتيار ماء جاري لمدته (15 min) للتخلص من رواسب المحلول الزيتي.
- تغمر المجموعه في ماء مقطر وترج لمدته (15min) .
- تجفف المجموعه باستخدام فرن حراري لمدته (30 min) وبدرجه (100C)
- توضع القواعد في حاويات بلاستيكيه وتحفظ لحين الاستخدام.

ب – تصميم الاقنعه المعدنيه

لدراسه التوصيليه الكهربائيه وقياسات هول قمنا بتصميم الاقنعه المعدنيه كما مبين في الشكل (1a , 1b) حيث استخدم الشكل (1a) لدراسه قياسات هول ويتكون القناع المصنع من خمس فتحات تستخدم للفتحتان الطرفيتان الكبيرتان

لتحضير الاقطاب المسؤولة عن امرار التيار الكهربائي في الغشاء بينما تستخدم الفتحتان المتجاورتان على جانب واحد من الغشاء والتي تفصل بينهما مسافة معينة ويبعدان بابعاد متساوية عن طرفي الغشاء لترسيب قطبين متجاورين يربط بينهما مجزء جهد يستخدم لتصغير جهد المقاس على جانبي النموذج عند زوال المجال المغناطيسي ولقياس التوصيلية الكهربائية تم استخدام الشكل (1b) حيث بالحصول على منحنيات (I/V) يمكننا قياسها مباشرة



شكل (1a) الاقنعه المصممه لدراسه قياسات هول
شكل (1b) الاقنعه المصممه لقياس التوصيليه الكهربائيه

ج - عمليه الرش

بعد اكمال تحضير القواعد الزجاجية والاقنعة المعدنية يتم تسخين القواعد لمدة (10min) قبل الرش للوصول الى الدرجة الحراريه المطلوبهالتي يتكون عليها الغشاء وفي هذا البحث وجد ان افضل درجة حرارة لتكون غشاء TiO_2 هي ضمن المدى $(420 - 440)^\circ C$ حيث تم قياس درجة حراره القواعد باستخدام المزودج الحراري وقد تم ضبط المسافة بين فوهة الانبوبة الشعرية والقاعدة الزجاجية بين $(30 - 33)Cm$ للحصول على غشاء اكثر تجانساً وفي هذا البحث تم استخدام المسافه $(30Cm)$ بين فوهه جهاز الرش والقاعده الزجاجيه $(1.5ml/min)$ كما تم تجنب رش المحلول دفعه واحده على القاعده لتفادي حدوث التبريد المفاجئ للقاعده وانخفاض درجة حرارتها وبالتالي عدم تصلب المحلول اما ضغط الهواء فيبقى ثابتاً عند $(3Kg/cm^2)$ وبعد الانتهاء من عمليه الرش يترك الغشاء لمدة $(1 - 2)min$ ثم يقطع التيار عن السخان ويبرد الغشاء خلال فتره اقل من دقيقتين لمنع حصول ابه عمليه تلدين غير مقصوده

د - المعامله الحراريه

تمت المعامله الحراريه بوضع النموذج داخل انبويه مفرغه لغايه $(5 - 10 Par)$ تتصل عبر صمام زجاجي بقنينه غاز الاركون فقبل البدء بعملية التسخين يسمح لغاز الاركون بالدخول الى الانبويه المفرغه ثم الخروج من الطرف الثاني

للانبوبة عبر صمام اخر وذلك لطرد الاوكسجين لكي لا تتأكسد الاغشية عند التلدين . يسخن النموذج بمعدل (15C/min) حتى الوصول الى درجة الحرارة المطلوبة ومن ثم تحفظ درجة الحرارة بنفس المعدل في حين يستمر مرور غاز الاركون طيله عملية التلدين حتى يبرد النموذج الى درجة حرارة المحيط وقد تمت المعاملة الحرارية للنماذج المدروسة بدرجات حرارة (200C) و (400C) ولمده (40min)

3 - القياسات الكهربائية

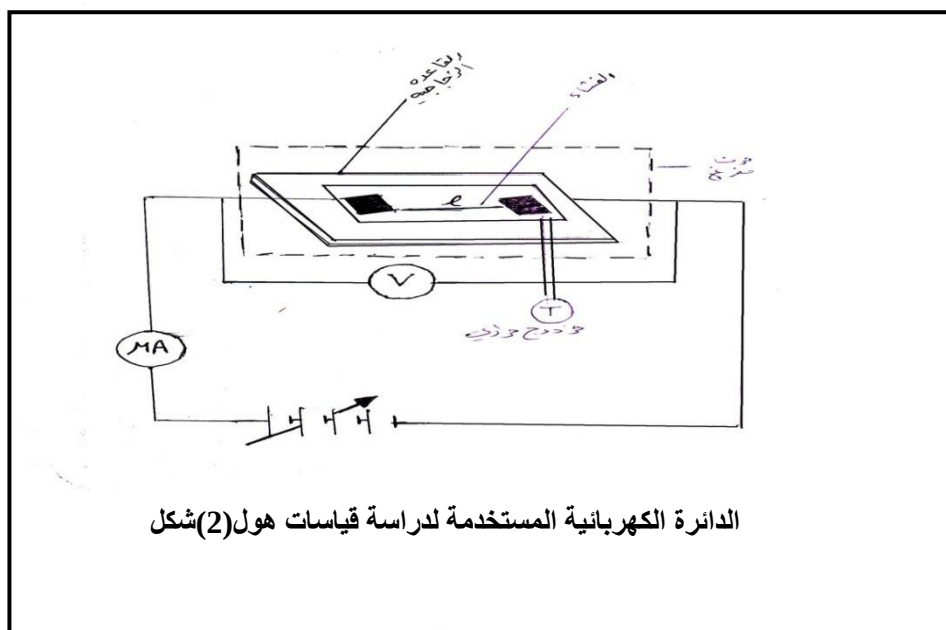
من القياسات الكهربائية المهمة في أشباه الموصلات تأثير هول وهو اختلاف توزيع التيار في شريحيه معدنيه أو شبه موصل بفعل مجال مغناطيسي خارج ولدراسة تلك القياسات اعتمدنا الدائرة المبينة في الشكل (2) حيث بامرار تيار كهربائي مستمر خلال الغشاء الذي سمكه (t) و بتسليط مجال مغناطيسي قدره (245). تسلا عمودي على سطح النموذج ويتغير التيار الكهربائي المار في النموذج يتولد على طرفي ذلك النموذج جهد مقداره (V_H) يدعى بجهد هول يتم قياسه بواسطة جهاز مقياس جهد رقمي وعند رسم العلاقة بينه وبين التيار الرئيسي المار في النموذج (I_x) ولاستفاده من ميل الخط المستقيم يتم حساب ثابت هول (R_H) من العلاقة التالية.

$$R_H = (V_x / I_x) \cdot (t / B_z) \dots\dots\dots(2)$$

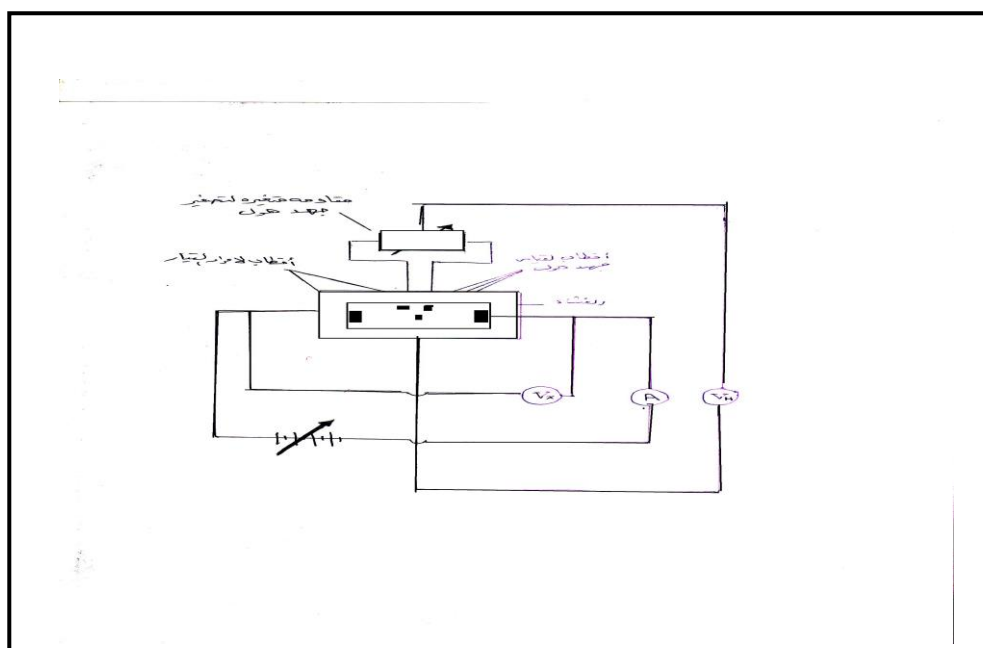
حيث t: سمك النموذج و B_z المجال المغناطيسي ولحساب حركيه هول نستخدم المعادلة التالية:

$$\mu_H = R_H \sigma \dots\dots\dots(3)$$

$$n = 1 / (R_H e) \dots\dots\dots(4) \quad \text{ومن ثم تم حساب تركيز الحاملات من المعادلة (4) (5).}$$



أما لدراسة التوصيلية تحت الضغط الجوي الاعتيادي اعتمدنا الدائره المبينه في الشكل (3)



شكل (3) الدائره الكهربائيه المستخدمه لقياس التوصيلية

حيث يمكن حساب التوصيلية من المعادله

$$\sigma = 1 / \rho = L / R \cdot A \dots \dots \dots (1)$$

حيث A و L مساحة وطول الغشاء بين القطبين المعدنيين.
 R مقاومه الغشاء وقد تم قياسها مباشره من منحنيات I / V لكل نموذج
 ρ المقاومه النوعيه لشبه الموصل

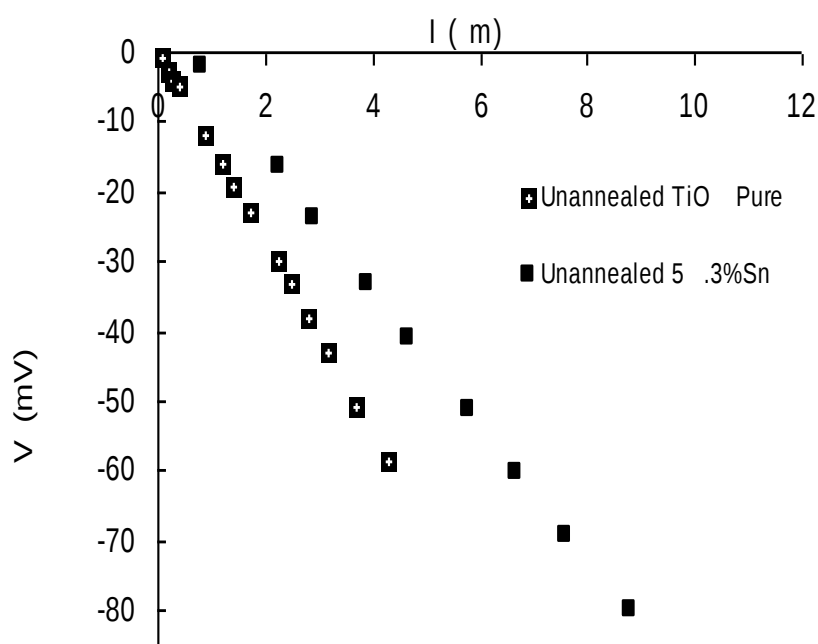
تتأثر التوصليه بعوامل عده منها الحراره حيث تتميز المواد شبه الموصله بوجود فجوه طاقه صغيره نسبياً بين قمه حزمه التكافؤ و حزمه التوصيل حيث تعمل الطاقه الحراريه على رفع بعض الالكترونات التكافؤ من حزمه التكافؤ الى حزمه التوصيل مخلفه عدد متساوي من الفجوات في حزمه التكافؤ الامر الذي يؤدي الى زياده التوصيليه الحراريه بارتفاع درجه الحراره بشكل ملحوظ حيث كلما تكرر قفز الالكترونات من حزمه التكافؤ الى حزمه التوصيل تكررت عملياته ظهور فجوه في حزم التكافؤ اي تكررت عملياته توليد الزوج الكترون – فجوه (6) .

كما يؤثر الضغ على التوصيليه الكهربائيه حيث يؤدي تعرض شبه الموصل الى الضغط على تقارب ذرات ماده الداخلة في تركيبه وهذا التقارب او التشويه في ماده يؤدي الى تغيير حزمه الطاقه وتغير الفجوه وهذا التغير يؤدي الى تغيير التوصيليه نتيجة تغير كثافه الشحنات الحره (7)

ان حساسيه شبه الموصل تجاه هذه العوامل تجعله ماده بالغه الاهميه في التطبيقات الالكترونيه حيث يمكن استخدامها في اجهزه الذاكره المغناطيسيه وفي الدوائر المتكامله كما استخدمت في دوائر الفتح والغلق وفي صناعات المقومات والترانسسترات والمضخمات والثنائيات والخلايا الضوئيه والمحارر الاشعاعيه والكواشف كما استعملت في بناء الحاسبات الالكترونيه والمجاهر الالكترونيه (8) .

3 – النتائج والمناقشة:-

تم في هذا البحث معرفة نوع حاملات الشحنة وإمكانية حساب تركيزها وحركية هول من خلال قياسات هول في درجة حراره المختبر لأغشيه (TiO_2) النقيه والمشوبه بالقصدير (Sn) وكما مبين في الشكل (4a) الذي تبين علاقته جهد هول المتولد على طرفي النموذج مع التيار الرئيسي المار فيه بعد تسليط مجال مغناطيسي ثابت قدره (0.254) تسلا بصورة عموديه على سطح النموذج .

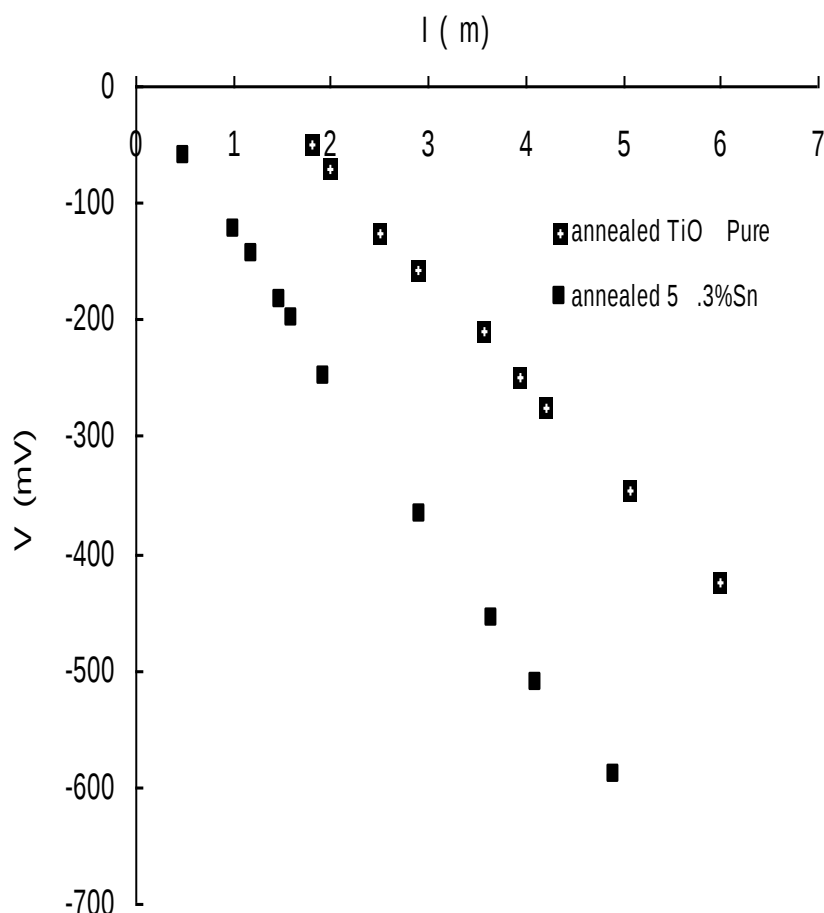


شكل (4a) علاقة جهد هول م التيار المار في غشاء TiO_2 النقي و المشوب وبدون تلدين

إذ يبين الشكل (4a) ان غشاء (TiO_2) النقي وغير الملدن هو من نوع (n – Type) لان ميل خط هول سالب ويعزى هذا إلى زياده نسبه (Ti) في الأغشيه النقيه، وكان تركيز حاملات الشحنة وحركية هول والتوصيليه لهذا الغشاء (0.02 $\Omega \cdot \text{cm}^{-1}$, $8.8 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$, $0.024 \text{cm}^2/\text{v.s}$) على التوالي، أما بالنسبه لأغشيه (TiO_2) المشوبه في نفس الشكل فتبين أنها من نوع (n – Type) ايضاً وهذا يعود الى تصرف ذرات القصدير كشوائب واهبه في أغشيه (TiO_2) لان

ذرات القصدير مثل المواقع الاستبدالية للثيتانيوم وتزداد حركيه هول مع التشويب لتبلغ أعلى قيمه لها (0. $7 \text{ cm}^2/\text{v.s}$ للنموذج الخامس)

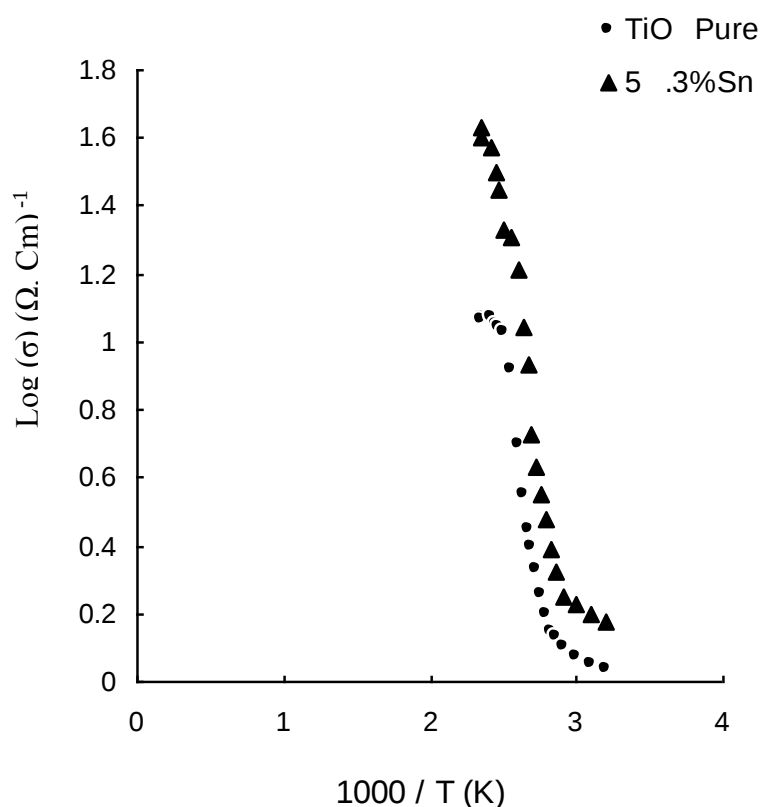
اما تأثير التلدين فيلاحظ من الشكل (4b) انخفاض تركيز حاملات الشحنة وزيادة حركيه هول للنماذج (1,5) حيث انخفض تركيز الحاملات من $(8.8 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3})$ الى $(5.6 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3})$ للنموذج الاول (الغشاء النقي) و من $(1.8 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3})$ إلى $(0.9 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3})$ للنموذج الخامس والمشوب بنسبه (0.3%Sn)



شكل (4b) علاقة جهد هول و التيار المار في غشاء TiO_2 النقي و المشوب و الملدن عند درجة (400C)

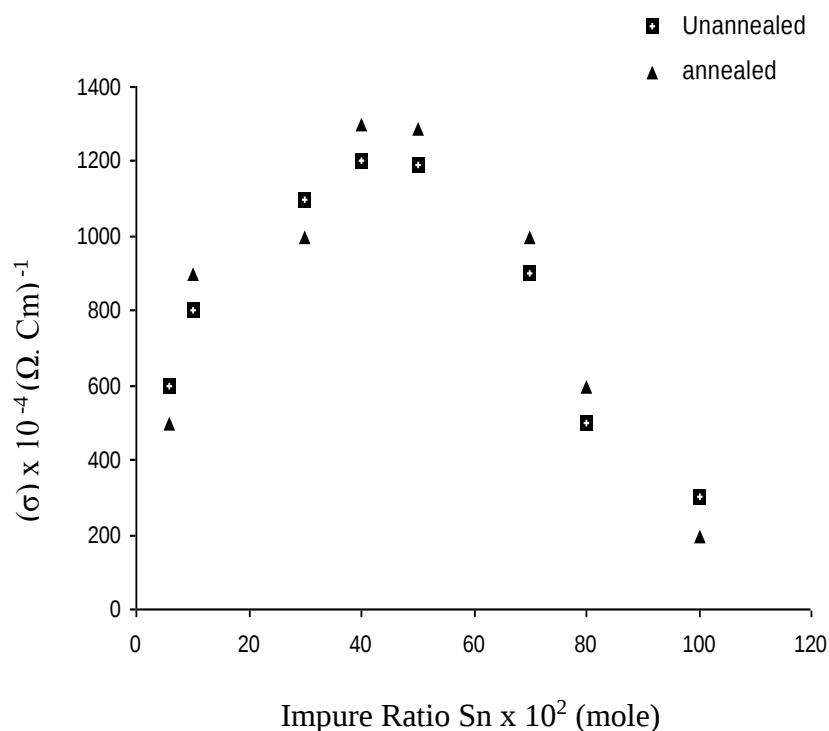
وكذلك درست علاقته التوصيلية مع درجه حراره الغشاء كما يبين ذلك الشكل (5) حيث يتبين من الشكل (5) ان لو غارتم التوصيلية يتغير عكسياً مع مقلوب درجه الحراره $(1/T)$ ويعتبر هذا السلوك ميزه اشباه الموصلات والتي تمتاز بمعامل حراري سالب للمقاوميه بعكس الموصلات وتعزى هذه الزيادة الى زياده حجم الحبيبات وزياده المسار الحر للالكترون وبالتالي تقليل التشتت وزياده التوصيلية.

و يبين الشكل (5) زياده التوصيلية بزياده درجه الحراره حتى بلوغ اقصى قيمه لها في المدى الحراري $(400 - 430)^\circ\text{C}$ للنماذج (5,1) يتبعها هبوط التوصيلية بزياده درجه الحراره وذلك نتيجة تشتت الالكترونات التوصيل بسبب اعاده ترتيب الذرات وتوسع مدى اهتزازها حول مواقع استقرارها في درجات الحراره العاليه



شكل (5) تغير التوصيلية مع درجة حرارة تتعدى درجة حرارة المختبر

كما تم في هذا البحث دراسة التوصيلية مع التشويب بدرجه حراره المختبر كما يبين ذلك الشكل (6) حيث يتبين من الشكل (6) ان التوصيلية تبلغ $(6 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ في نسبة التشويب (0.1 % Sn) وتزداد لاختطاً مع التشويب حتى تبلغ قيمه $(1.2 \times 10^{-1} \Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ في نسبة التشويب (0.3 % Sn) وتبدأ بعد ذلك بالهبوط لاختطاً لتصل قيمه $(3 \times 10^{-1} \Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ عند تشويب (1%Sn) ويعزى هذا السلوك اللاخطي الى انه في التشويب الواطئ ولغايه (0.3%Sn) توزيع ايونات Sn ايونات Ti ونتيجة لان تكافؤ الاول اعلى فان ذرات القصدير تحل محل ذرات التيتانيوم وهي بذلك تسلك سلوك ذرات عنصر واهب والذي بتايه يؤدي الى زياده حاملات الشحنة، اما بزياده التشويب اكثر من (0.3%Sn) فان Sn تسلك كمراكز تشتت ونظراً لصغر حجم ذره القصدير مقارنة بذره التيتانيوم فان هذه المراكز تؤدي الى انكماش الشبيكه وهذا يؤدي الى خلق مستويات عند سطح الغشاء وعند الحدود الحبيبيه ترتبط باواصر سائبه تقوم بقنص حاملات الشحنة المتولده من التشويب مكونه حواجز جهد مشحونه تعترض طريقها وتعمل على تشتتها مما يؤدي الى هبوط التوصيلية.



شكل (6) تأثير نسبة التشويب على توصيله غشاء TiO_2 المحضر بدرجه حراره 420°C قبل وبعد التلدين بدرجه 400°C في غاز الركون

كما يبين الشكل (6) انخفاض التوصيلية بعد التلدين لبعض النماذج في نسب التشويب وبزى ذلك الى السمك القليل لها حيث ان التلدين يؤدي الى تكوين جزر منفصله للاغشيه ذات السمك القليل اما في الاغشيه ذات السمك المتوسط

والكبير فان التلدين سوف يعمل على زياده حجم الحبيبات البلوريه مما يزيد من المسار الحر للالكترونات فيقل بذلك التشتت وتزداد التوصيليه.

4 - الاستنتاجات

من خلال دراسه المقاوميه الكهربائيه لغشاء (TiO_2) النقي و المشوب تبين ان افضل درجه حراره تحضير هي $(420 - 440)^\circ\text{C}$ كما اظهرت دراسه الخواص الكهربائيه ان المعامله الحراريه للغشاء النقي و المشوب تعمل على زياده التوصيليه و هبوط المقاوميه . ومن خلال قياسات هول لكل حاله تشويب تم استنتاج ان جميع النماذج وبضمنها النقيه من نوع (س) وكان تركيز حاملات الشحنة وحركيه هول والتوصيليه لهذا الغشاء هي $(0.02 \text{ } \Omega.\text{Cm})^{-1}$ $8.7 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$, $1.024 \text{cm}^2/\text{v.s}$ على التوالي.

References:-

- 1-<http://chimie.utcluj.ro/~nascu>, 2000, "Thin Films: Structure and Properties".
- 2 - M. ANWAR, I. M. GHOURI, S. A. SIDDIQI, 2005" THE ELECTRICAL PROPERTIES OF AMORPHOUS THIN FILMS STRUCTURE DEPOSITED BY THERMAL EVAPORATION ", .
- 3 - Horib Jobi, 2005"Characterisation of TiO₂ Thin Films and Multilayer Antireflective Coatings",.
- 4 – D. Mardare and G. I. Rusu, 2002" Dielectric Constant of Fe Doped Tio₂ Thin Films".
- 5 - دراسة الخواص الكهربائية والضوئية لخلايا PbSe و KI ، اطروحة ماجستير مقدمه من قبل ابراهيم عبد الله عيود، جامعه بغداد ، 1988.
- 6 - S. S. AL - Rai, S.J. Shaker, Y. M. Hassan, 1990, Solid State Physics" Almosul University,.
- 7- د. وكاع فرمان محمد، د. مظفر انور النعمه، " فيزياء الالكترونيات " ، جامعه الموصل ، 2001.
- 8 - دراسة الخواص التركيبية و البصريه لغشاء ZnS و PbS ، اطروحة ماجستير مقدمه من قبل صابر جاسم محمد، جامعه تكريت، 2005.

*Study on Effect of Annealing On Electrical Properties
of TiO₂ thin Film*

We'am S. M.

Department of Physics, University of AL – Qadisiya
Email: Dhiasami@ Yahoo. Com

Abstract:-

Titanium dioxide (TiO₂) thin film was prepared by *Spray Pyrolysis Method (SPM)*. Glass substrates with (1 * 2.6 * 7.6) cm were used at (R.T)^{°C} and seems to be One of the more important parameters affecting the physical properties of the semiconductor. Electrical properties such as conductivity ,. Then the effect of annealing on the conductivity is study. Furthermore, By used relation between Voltage and Current in Hall – effect the type transportations Charge is shown.