دراسة تاثيرالسمك والتلدين على بعض المعلمات البصرية لاغشية ثنائي اوكسيد القصدير المشوب بالنحاس

م.م حاكم ترتيب كاظم — المعهد التقني – قسم الميكانيك / الديوانية
م.م لقاء غالب صبحي — كلية التربية – قسم الفيزياء /الجامعه المستنصرية
أ. خضيرعباس مشجل — كلية التربية– قسم الفيزياء /الجامعه المستنصرية
أ.د نادر فاضل حبوبي — كلية التربية– قسم الفيزياء /الجامعه المستنصرية

الخلاصة:

حضرت اغشية رقيقة من (SnO_2:5%Cu) على قواعد من زجاج السلايدات بتقنية التحلل الكيميائي الحراري .وتم دراسة الخواص البصرية باختلاف السمك وتم معاملتها بدرجات حرارة اعلى من درجة حرارة التحضير .

تم دراسة الثوابت البصريه بالاعتماد على اطياف الامتصاصية والنفاذية لهذه الاغشيه في مدى الاطوال الموجيه (350-900 nm) وتم حساب الثوابت البصريه الاتيه : معامل الامتصاص ,الانعكاسية ,معامل الخمود , معامل الانكسار وثابت العزل الكهربائي الحقيقي والخيالي والايصالية البصريه كداله لطاقة الفوتون.

Study of the Effect of Thickness and Annealing Process on Optical Properties of (SnO_2:5%Cu) Thin Films

M.Sc. Hakim T. Kadhim* M.Sc. Liqa Subhi Ghalb Prof. Khudheir A. Mishjil** Prof. Dr. N. F. Habubi****

***AL-Dewaniya Technical Institute / Department of Mechanics**

****AL-Mustansiriyah University/College of Education / Physics Department**

Abstract :-

Thin films of SnO_2:5%Cu have been prepared on slide glass using chemical spray pyrolysis technique. The optical constants were studied in accordance to the recording of the absorptance and transmittance spectra in range of wave-lengths (350-900) nm . The following optical constants have been calculated: (absorption coefficient , Reflectance, extinction coefficient,refractive index, dielectric constant in its two parts, and optical conductivity) as afunction of photon energy.

المقدمة:

إنّ أكاسيد التوصيل الشفافة والتي يطلق عليها اختصاراً (Transparent Conductive Oxides) (TCOs)، هي عبارة عن أشباه موصلات مركبة مكونة من معدن متحد مع الأوكسجين مثل SnO_2 ,In_2O_3 ,ZnO [1].

وتجمع هذه المواد بين ميزتين، إذ تتميز بارتفاع توصيليتها ونفاذيتها البصرية العالية (شفافة) فيمتد طيف النفاذية فيها ما بين [2] (400–1500 nm) ، ويعتمد ذلك على ظروف تحضير المادة وعلى الرغم من كبر فجوة طاقة هذه الاغشية فهناك امكانية تواجد الكترونات حرة في حزمة التوصيل[3].

ونتيجة لذلك نجد الدراسات الحديثة قد اتجهت الى الاهتمام باغشية (SnO_2) نظرا لاهميتها التكنولوجية ولما لها من تطبيقات عدة اذ تستخدم في النبائط الكهروبصرية وفي نبائط تحويل الطاقة المباشرة في (موصل–عازل–موصل) في المجمعات الشمسية[5,4].

ويعد ثنائي اوكسيد القصدير مادة حساسة لمختلف الغازات مما ادى الى اجراء الكثير من البحوث في مجال متحسسات الغاز (Gas Sensors)[6].وقد استخدم مؤخرا في تصميم الاجهزة الباعثة للضوء فوق البنفسجي (UV)، ودايود الليزر[7] .

وتوسعت تطبيقاته حتى شملت استخدامه كنوافذ موصلة في تكنولوجيا الخلية الضوئية، كما يمكن وضع طبقة من ثنائي اوكسيد القصدير كقطب معدني في تركيب (شبه موصل– معدن)، لذا اصبح من غير الضروري إستخدام شبكة جامعة (Collector Grid) [8].كما تستخدم كمرشحات في المدى تحت الحمراء وتبقى شفافة في المدى المرئي[9].

يهدف البحث الحالي الى دراسة تاثير التلدين على الخصائص البصرية لاغشية (SnO_2:5%Cu) المحضره باسماك مختلفه وبتقنية التحلل الكيميائي الحراري .

العمل التجريبي:

تحضيرالمحلول المستخدم في تحضير أغشية (SnO_2):

لتحضيرالمحلول المستخدم في تحضير أغشية (SnO_2) الرقيقة بطريقة التحلل الكيميائي الحراري فقد استخدمت مادة كلوريدات القصدير المائية (Stanic Cloride Hydrated) ورمزها الكيميائي ($SnCl_4.5H_2O$) وهي عبارة عن مسحوق أبيض اللون سريع الذوبان بالماء، وقد تم تحضير المحلول بتركيز مولاري (0.1 mol/L)، وذلك بإضافة (3.5058 g) منها في (100ml) من الماء المقطر.

ويخلط المحلول باستخدام خلاط مغناطيسي (Magnetic Stirrer) لمدة min(15-20)،وبعد إكمال عملية الإذابة يتم الحصول على محلول رائق عديم اللون.

لتحضير أغشية (SnO_2) المشوبة بالنحاس (Cu)، فقد استخدمت مادة كلوريد النحاس ($CuCl_2$)، وهي عبارة عن مسحوق أحمر سريع الذوبان في الماء، وزنه الجزيئي (134.466g/mol)،وتم تحضير المحلول بتركيز مولاري (0.1 mol/L)،إذ تم إذابة (1.3446 g) من كلوريد النحاس في (100 ml) ماء مقطر.

ويخلط المحلول باستخدام خلاط مغناطيسي (Magnetic Stirrer) لمدة min(15-20)، وبعد إكمال عملية الإذابة تم الحصول على محلول رائق عديم اللون. ثم يضاف الى محلول كلوريد القصدير وبنسبة حجميه مقدارها5% ، يهيأ المسخن الكهربائي لغرض ترسيب الأغشية حتى يصل إلى درجة الحرارة المطلوبة للتحلل وهي (500 °C). بعد ذلك يوضع جهاز التذريه بشكل عمودي باتجاه القواعد على بعد (32±1Cm). ثم يوضع المحلول المطلوب ترسيب الأغشية منه في خزان جهاز التذريه، وبمعدل ترسيب (10ml/min) وتغلق المضخه الهوائية للتوقف لمدة (3min) لضمان رجوع درجة حرارة القواعد التي انخفضت

بسبب الرذاذ البارد إلى قيمتها الأولى. وأثناء عملية التحلل يدور المسخن بشكل دائري لضمان الترسيب المتجانس. وبعد فترة التوقف تعاد العملية عدة مرات لحين الوصول إلى السمك المطلوب. وعند الانتهاء يترك الغشاء فوق السخان لمدة (5min) لكي تتم عملية الإنماء البلوري بشكل جيد.

تم تسجيل طيفي الامتصاصية والنفاذية باستخدام مطياف نوع (PU8800UV\VIS) في مدى الطيف (900– 350) nm، لعدد من الاسماك (0.2,0.4,0.6)µm.

ان عملية تعريض الغشاء لدرجة حراريه معينه ولفتره زمنيه محدده تدعى بالمعامله الحراريه وقد تجرى هذه العمليه بالفراغ او بوجود الغازات او الهواء وتؤثر عملية التلدين على التركيب البلوري والانتقالات الالكترونيه وتؤدي الى تقليل المستويات الموضعيه في المواد اللابلوريه . اما في المواد البلوريه فانها تقلل من العيوب البلوريه حيث اما انها تمنح الذرات الطاقه الحركيه اللازمه لاعادة ترتيب نفسها في الشبيكه البلوريه واستعمل لهذا الغرض فرنا كهربائيا من نوع (L7C-Manfredi) ايطالي المنشأ وتصل درجة حرارته اكثر من $800^{O}C$ بوجود الهواء الجوي وقد تم تلدين الغشاء بدرجات حراريه ^{O}C (600)ولمدة ساعتين ثم يترك الغشاء داخل الفرن الى ان يبرد و تم تسجيل طيفي الامتصاصية والنفاذية باستخدام مطياف لمدى الطيف (350-900 nm) قبل التلدين وبعده .

النتائج والمناقشة:

يمكن ايجاد العديد من الثوابت البصرية من خلال دراسة طيف الامتصاصية لمديات واسعة من الاطوال الموجيه حيث تتأثر امتصاصية المواد بعوامل عده مثل السمك ، وطول موجة الاشعاع الساقط ولون المادة .

والشكل (1) يمثل تغيير طيف الامتصاصية كدالة لطول الموجي باختلاف السمك وقد بينت النتائج ان الامتصاصية تقل مع زيادة الطول الموجي للاغشية كافه ويعني هذا فيزيائياً ان الفوتون الساقط لم يستطع ان يهيج الإلكترون وينقله من حزمة التكافؤ إلى حزمة التوصيل لان طاقة الفوتون الساقط اقل من قيمة فجوة الطاقة لشبه الموصل ولهذا أصبحت الامتصاصية تقل حيث نلاحظ ان الغشاء المحضر يمتاز بامتصاصية عاليه في الاطوال الموجية القصيرة وان طيف الامتصاصية يقع ضمن المنطقة المرئية وبعدها نلاحظ نقصانه في الامتصاصيه بزيادة الطول الموجي بعد هذه المنطقه ومن الشكل يظهر ان الاغشية تزداد امتصاصيتها مع زيادة سمك الغشاء

والشكل (2) يمثل تغيير طيف الامتصاصية كدالة لطول الموجي باختلاف درجة حرارة التلدين حيث ان الامتصاصية تقل بزيادة درجة حرارة التلدين وتم اخذ الغشاء ذوسمك (0.2µm) لعملية التلدين ودراسة الخواص البصريه عليه .

يظهر منحنى النفاذية كمافي الشكل (3) اذ يبدي زيادة مفاجئة وقوية عند الطول الموجي (450 nm) مما يدل على ان هذه الاغشية تصلح كنافذة بصرية (Window Gap) للخلايا الشمسية لان المنطقة الطيفية الفعالة في الخلايا الشمسية تقع في المنطقة المرئية من الطيف الكهرومغناطيسي ونلاحظ نقصان النفاذية بزيادة سمك الغشاء.

واما الشكل (4) يوضح النفاذية كدالة لطول الموجي قبل وبعد التلدين حيث تزداد النفاذية بزيادة درجة الحرارة.

وقد تم حساب معامل الامتصاص (Absorption Coefficient -α-) في منطقه الامتصاص الاساسيه باستخدام العلاقه الاتيه [10]:

$$\alpha = 2.303\ A/\ t \qquad \ldots(1)$$

اذ تمثل A:امتصاصيه الغشاء t : سمك الغشاء

يبين الشكل (5) تغير معامل الامتصاص كدالة لطاقة الفوتون الساقط بأختلاف السمك وكانت قيم معامل الامتصاص α ($>10^4 cm^{-1}$) مما يرجح حدوث انتقلات الكترونيه مباشره وان الطاقات العالية التي حسبت عندها هذه القيم هي فجوة الطاقة , ان معامل الامتصاص يكون قليل عند الطاقات الفوتونية الواطئة وفيها تكون احتمالية الانتقالات الالكترونية قليلة وتزداد قيم معامل الامتصاص عند حافة الامتصاص بأتجاه الطاقات العالية ويتاثر معامل الامتصاص بزيادة السمك.

اما بعد اجراء التلدين لاحظنا ان معامل الامتصاص يقل بزيادة درجات الحراره مما يدل على تقليل العيوب البلوري وهذا مايوضحه الشكل(6)

وتم حساب الانعكاسية (R) من العلاقة :[11]

$$A+T+R=1 \qquad \ldots\ldots\ldots\ldots(2)$$

والشكل (7) يبين تغير الانعكاسية (R) كدالة لطاقة الفوتون باختلاف الاسماك اذ نلاحظ ان الانعكاسية تزداد بزيادة طاقة الفوتون وان اختلاف السمك ادى الى تغيير قيم الانعكاسيه

وقد بينت النتائج ان الانعكاسية تقل بزيادة سمك الغشاء اذان اختلاف السمك اثر في التركيب البلوري لمادة الغشاء وغير طبيعة سطوح الاغشية وكذلك بزيادة درجات حرارة التلدين وهذا موضح بالشكل(8)

وتم حساب معامل الخمود (K_o) للاغشية المحضرة من المعادلة الاتية :[12]

$$K_o = \alpha\lambda/4\pi \qquad \ldots\ldots\ldots\ldots(3)$$

حيث ان λ الطول الموجي للشعاع الساقط والشكل (9) يبين تغير معامل الخمود مع طاقة الفوتون لجميع الاسماك وجد ان معامل الخمود يزداد بزيادة طاقة الفوتون ونستطيع ملاحظ التشابه في طبيعة منحني معامل الخمود مع منحني معامل الامتصاص اذ ان التشابة ناتج عن اعتماد قيم معامل الخمود على قيم معامل الامتصاص ويتاثر معامل الخمود بزيادة سمك الغشاء .

بينمانلاحظ ان معامل الخمود يقل بزيادة درجة حرارة التلدين وهذا مانلاحظه في الشكل (10)

تم حساب معامل الانكسار (n_o) وفق المعادلة [13]

$$n_o=\{(1+R)^2/(1-R)^2-(K_o^2+1)\}^{1/2}+(1+R)/(1-R) \qquad \ldots.(4)$$

الشكل (11) يبين تغير معامل الانكسار مع طاقة الفوتون يزداد معامل الانكسار بصورة تدريجية تبعا لزيادة طاقة الفوتون ان طبيعة منحني معامل الانكسار مشابهة لطبيعة منحني الانعكاسية وذلك لارتباط الانعكاسية مع معامل الانكسار وان اعلى قيمة تكون مقاربة لفجوة الطاقه ونلاحظ نقصان قيم معامل الانكسار بزيادة السمك وكذلك بزيادة درجات حرارة التلدين كما في الشكل (12) ويعزى ذلك الى نقصان قيم الانعكاسية.

تم حساب ثابت العزل الحقيقي (ε_1)من المعادلة [14]

$$\varepsilon_1 = n_o^{\,2} - k_o^{\,2} \qquad \text{…………….. …………… (5)}$$

الشكل (13) يبين تغير ثابت العزل الكهربائي الحقيقي مع طاقة الفوتون اذ نلاحظ ان سلوك المنحني يشبه الى حد سلوك منحني معامل الانكسار ونلاحظ ان تاثير معامل الخمود قليل جدا مقارنة بتأثير معامل الانكسار ويمكن اهماله خاصة عند الطاقات الفوتونيه الواطئة اما عند زيادة السمك نلاحظ ان طبيعة منحني ثابت العزل الحقيقي بصورة عامه لم يتغير شكلا ويعزى ذلك الى ارتباط الجزء الحقيقي لثابت العزل الكهربائي بمعامل الانكسار .ونلاحظ ان ثابت العزل الحقيقي يقل بزيادة سمك الغشاء والشكل (14) يوضح ثابت العزل الكهربائي الحقيقي بعد عملية التلدين اذ تقل قيمه بزيادة درجة الحرارة .

تم حساب ثابت العزل الكهربائي الخيالي من المعادله [15]

$$\varepsilon_2 = 2\, n_o k_o \qquad \text{……………………….. … (6)}$$

يوضح الشكل (15) تغير ثابت العزل الكهربائي الخيالي مع طاقة الفوتون ونلاحظ تشابهه طبيعة تغيير الجزء الخيالي ومعامل الخمود حسب العلاقة التي بموجبها تم حساب قيم الجزء الخيالي لثابت العزل الكهربائي حيث يكون تاثير معامل الانكسار صغيرا جدا فيهمل .اذان قيمة ثابت العزل الخيالي تتاثر مع زيادة سمك الغشاء اما بالتلدين فان قيمه تقل بازدياد درجات الحرارة كما في الشكل (16) .

تم حساب التوصيلية البصرية وفقا للعلاقة [16]

$$\delta = \alpha n_o C / 4\pi \qquad \text{… (7)}$$

حيث C :سرعة الضوء في الفراغ .

الشكل (17) يبين تغير التوصيلية البصرية مع طاقة الفوتون ونلاحظ تاثر قيم التوصيلة بزيادة طاقة الفوتون باختلاف السمك لاعتمادها على معامل الامتصاص .وانها تقل بزيادة درجات الحرارة عند التلدين كما موضح بالشكل (18) .

الاستنتاجات:

1- تعد طريقة التحلل الكيمياوي الحراري من الطرق الناجحه لتحضير ثنائي اوكسيد القصدير وبالمساحات التي يمكن ان تغطي الكثير من التطبيقات

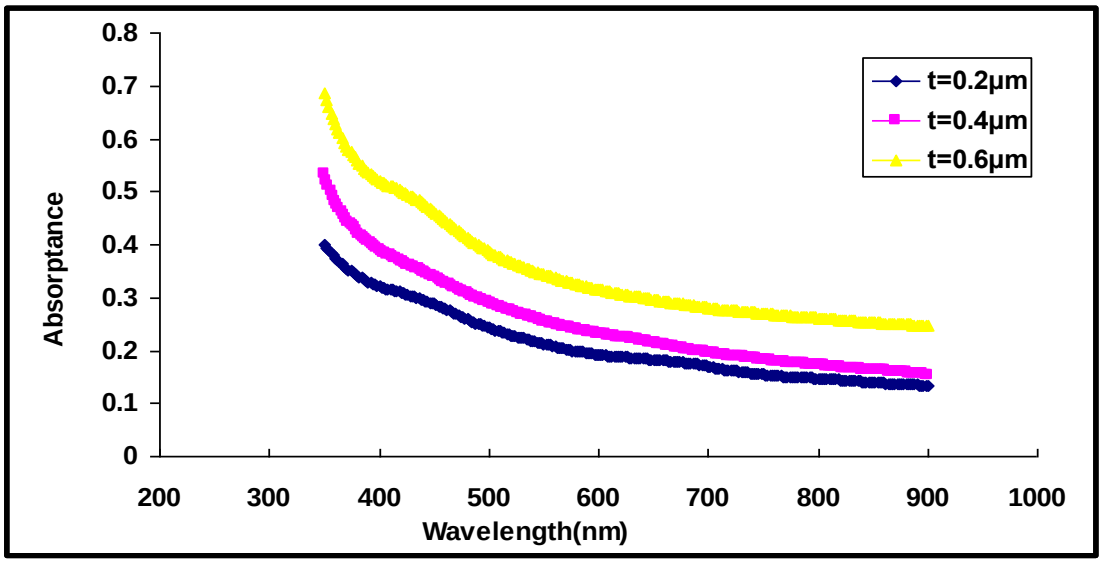
2- ان زيادة السمك ادى الى نقصان في قيم الانعكاسيه (R) ومعامل الانكسار (n_o) والجزء الحقيقي لثابت العزل الكهربائي.

3-ان التلدين ادى الى نقصان في قيم الانعكاسيه (R)ومعامل الانكسار (n_o)والجزء الحقيقي لثابت العزل الكهربائي(ε_1)

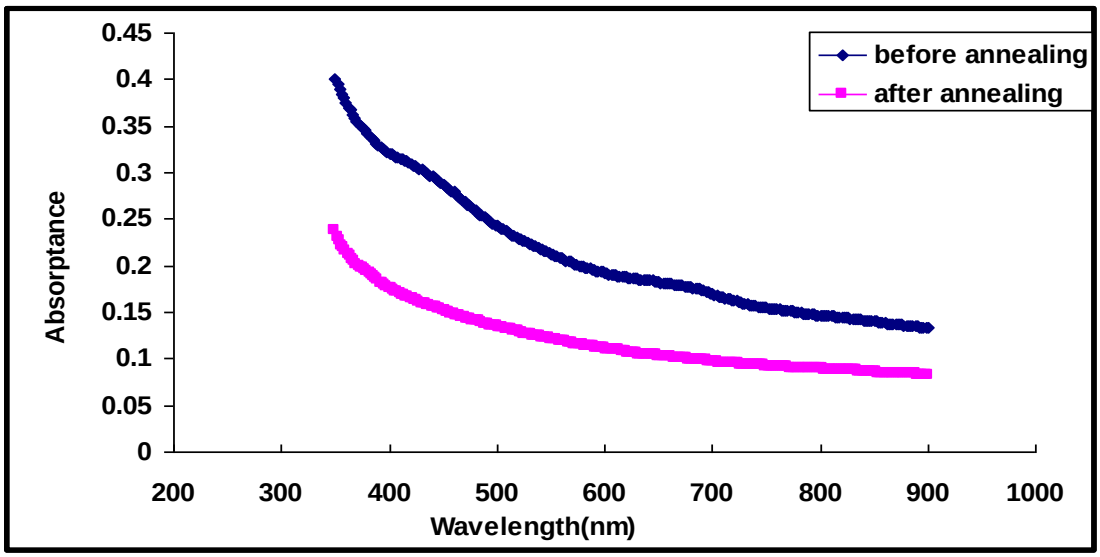
4-ادى التلدين الى نقصان في قيم معامل الخمود (k_o)والتوصيليه البصرية (σ)والجزء الخيالي لثابت العزل الكهربائي (ε_2).

المصادر:

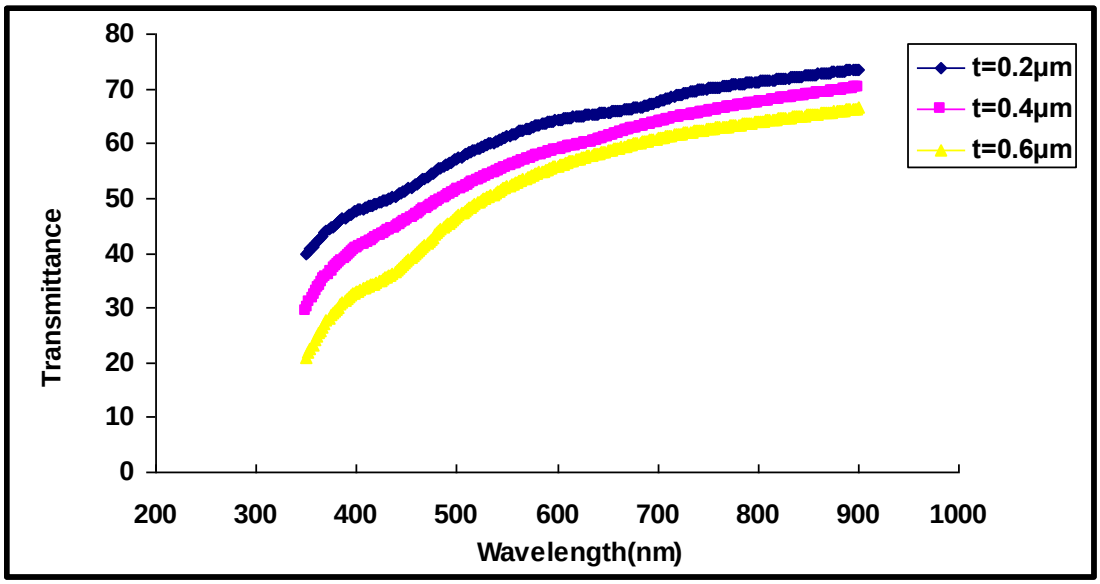
1. K. L. Chopra, (1969), "Thin Films phenomena", Mc Graw-Hill New York.
2. H. A. Macleod, 3rd Ed., (2001), "Thin Film Optical Filters".
3. Tribble, (2002), "Electrical Engineering materials And Devices" university of Lowa.
4. S. Shanthi, C. Subramanian, P. Ramasmy, Cryst. Res., Technol., (1999), Vol. 34, P. 1037.
5. K. Von Rottkay, M. Rubin, Mater., (1996), Res. Soc. Proc., Vol. 426, P.(449).
6. E. Elangovan, M. Singh, M. Dharaprakah, K. Ramamurthi, (2004), J. of Optoelectronics and Advanced Material, Vol. 6, No. 1, P.197.
7. M. Gaidi, A. Hajjaji, A. El Khakani. B. Chenevier, M. Labeau, and B. Bessa, (2009), Japanese Journal of Applied Physics, Vol.48 ,P.1.
8. J. C. Manifacier, M. DeMurcia and J. Fillard, (1977), Thin Solid Films, Vol. 41, P. 127.
9. A. Mohammed, M. Bagheri, D. Mohagheghi, M. Shokooh, Saremi, (2004), J. Phys. D. Appl. Phys., Vol. 37, P. 1248.
10. Willian C. Dickinson, Paul N. Cheremisionoff, (1980), "Solar Energy Technology", Handbook Part A, p. 498.
11. K.L.Chopra.S.Major and D.K.pandya, (1983),"Transparent Conductors-Astatus Review",Thin solid film, Vol.102, P.1.
12. S. O. Kasap, (2002), "Principles of Electronic Materials and Devices", 2nd Ed, McGraw-Hill, New York.
13. G.I.Pankove, (1971), Prentice-Hall, N.J.
14. M.A Khashau.A.M. EL-Nagger, (2000), optics communications, Vol174, p.445.
15. T.M.Kazykov , (1988)," Thin soild film " ,Vol.64, P.301.
16. S.Nakamura, A.Yamamoto, (2001), Sol. Energy mater. Sol. Cells, Vol.65, p.79.



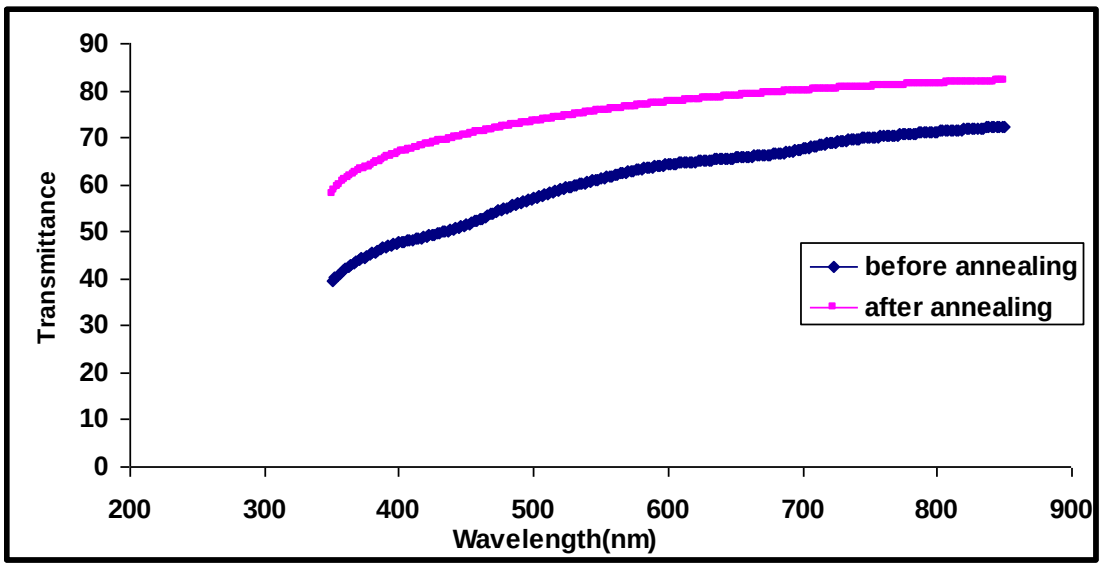
الشكل (1) طيف الامتصاصية كدالة لطول الموجي بتغير السمك



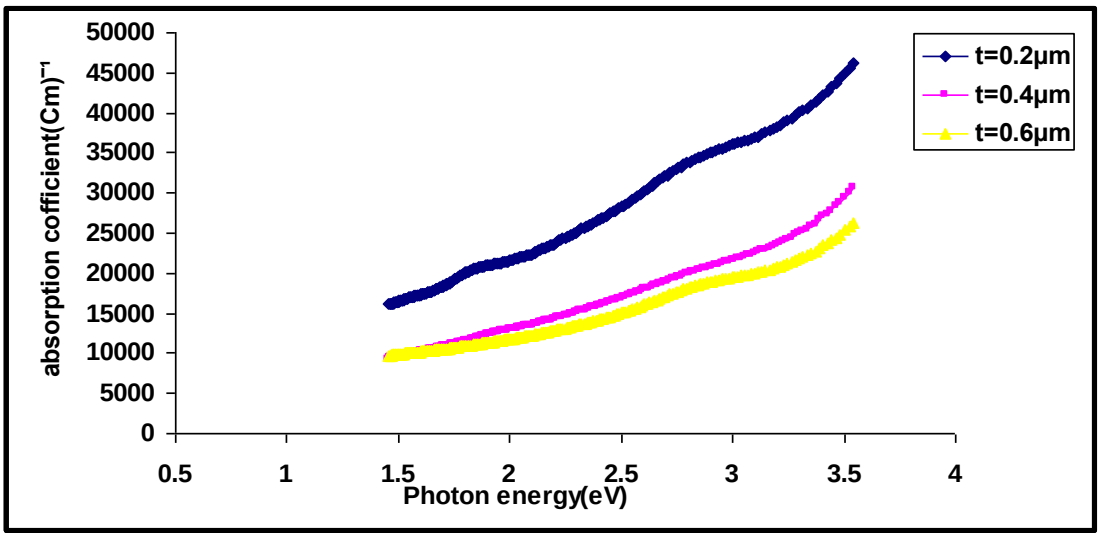
الشكل (2) طيف الامتصاصية كدالة لطول الموجي قبل وبعد التلدين



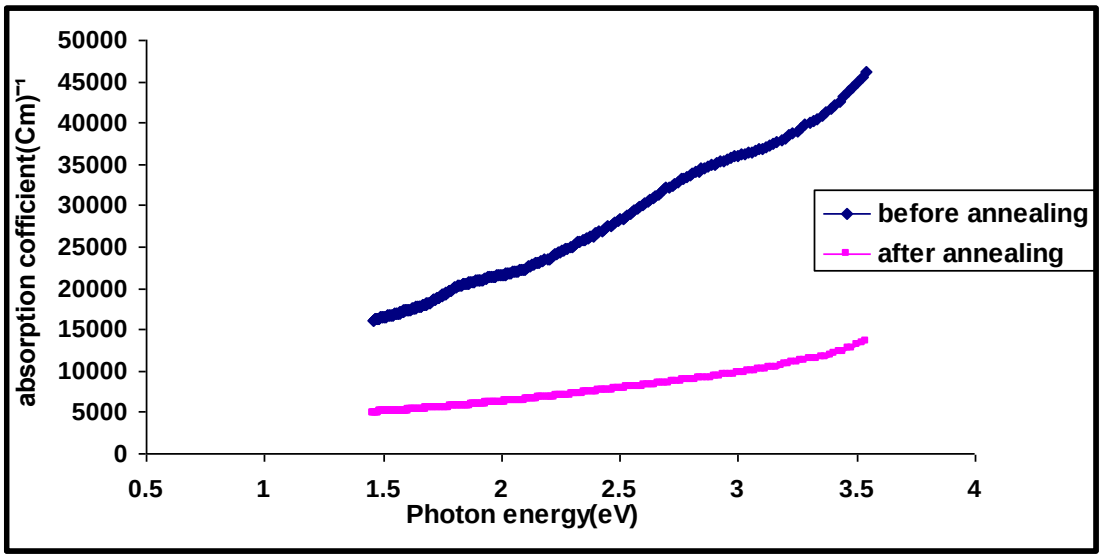
الشكل (3) طيف النفاذيه كدالة لطول الموجي بمختلف السمك



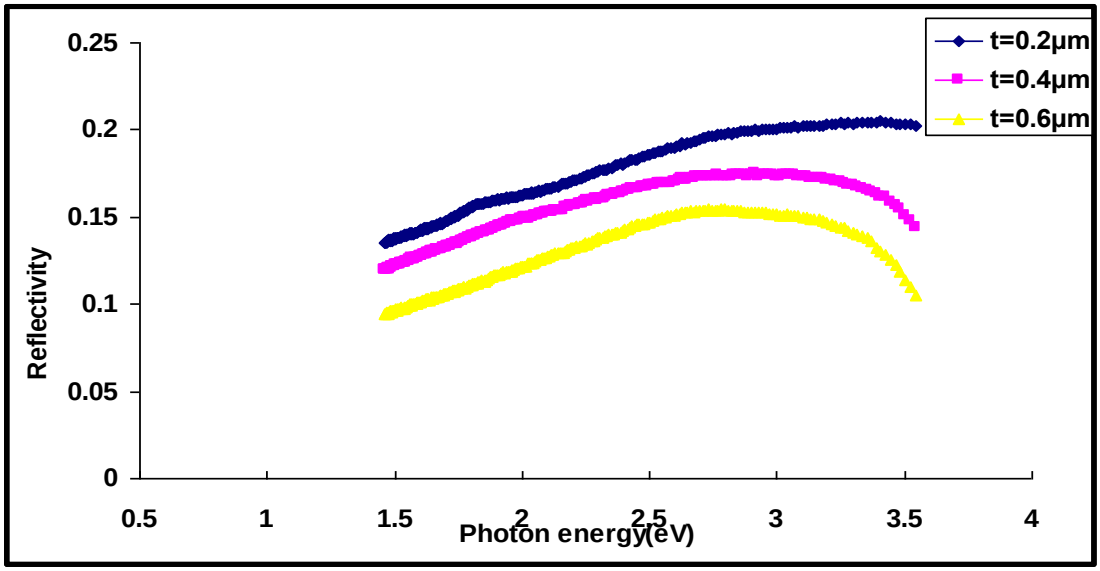
الشكل (4) طيف النفاذيه كدالة لطول الموجي قبل وبعد التلدين



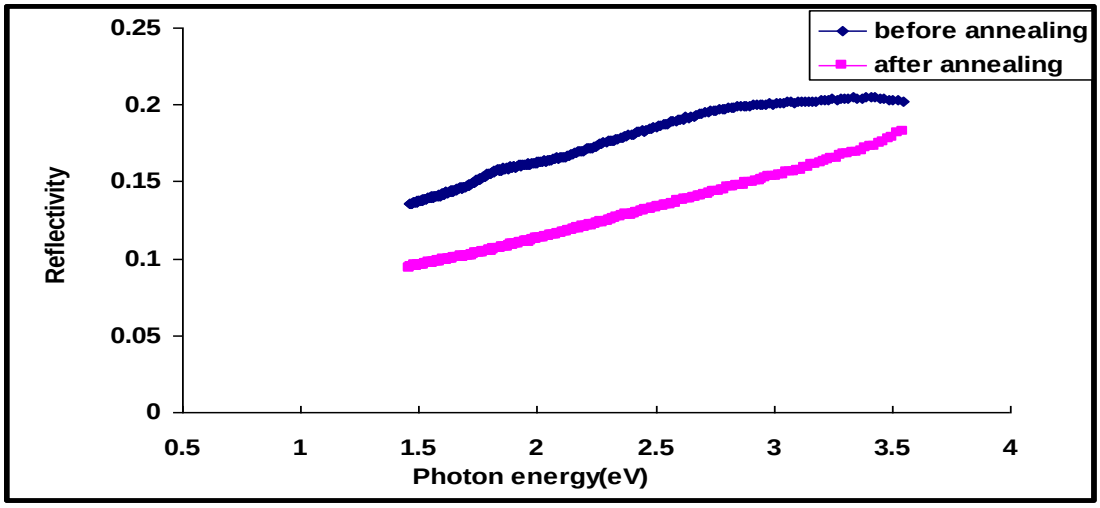
الشكل (5) معامل الامتصاص كدالة لطاقة الفوتون باختلاف السمك



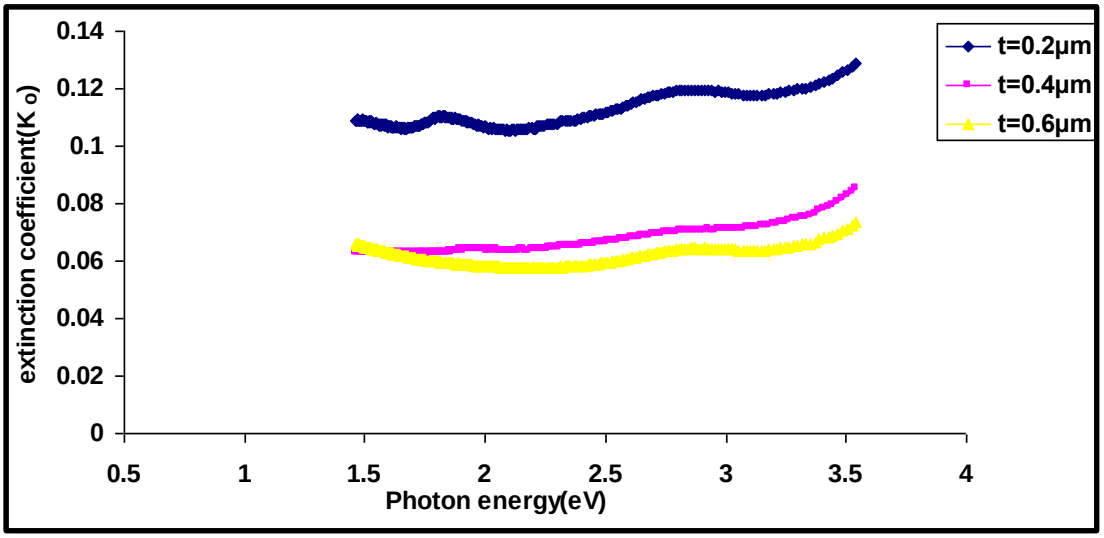
الشكل (6) معامل الامتصاص كدالة لطاقة الفوتون قبل وبعد التلدين



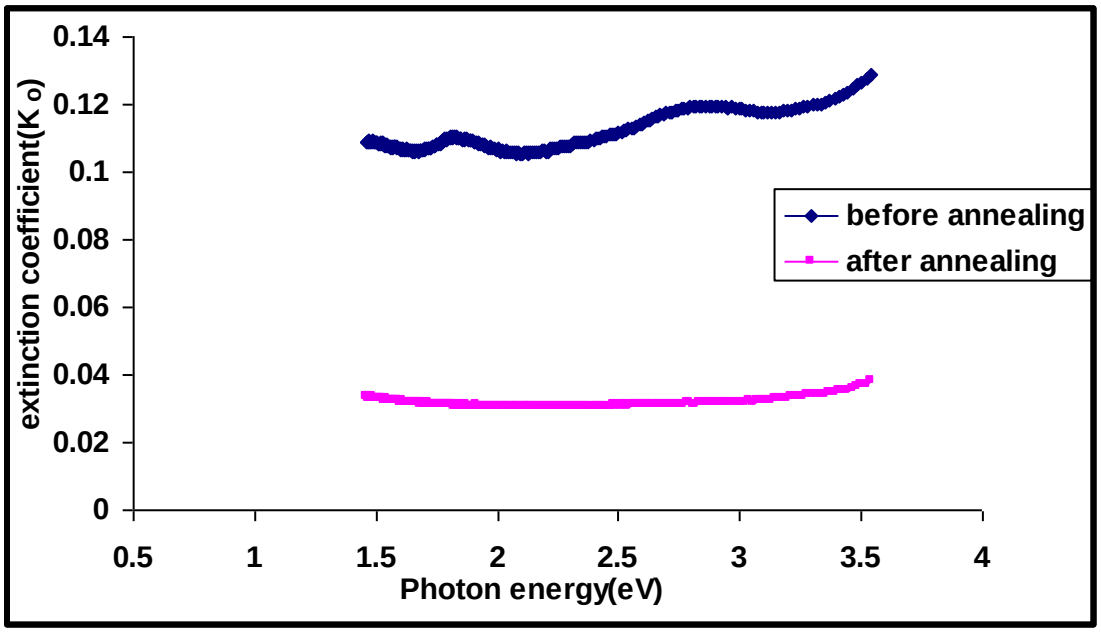
الشكل (7) الانعكاسيه كدالة لطاقة الفوتون باختلاف السمك



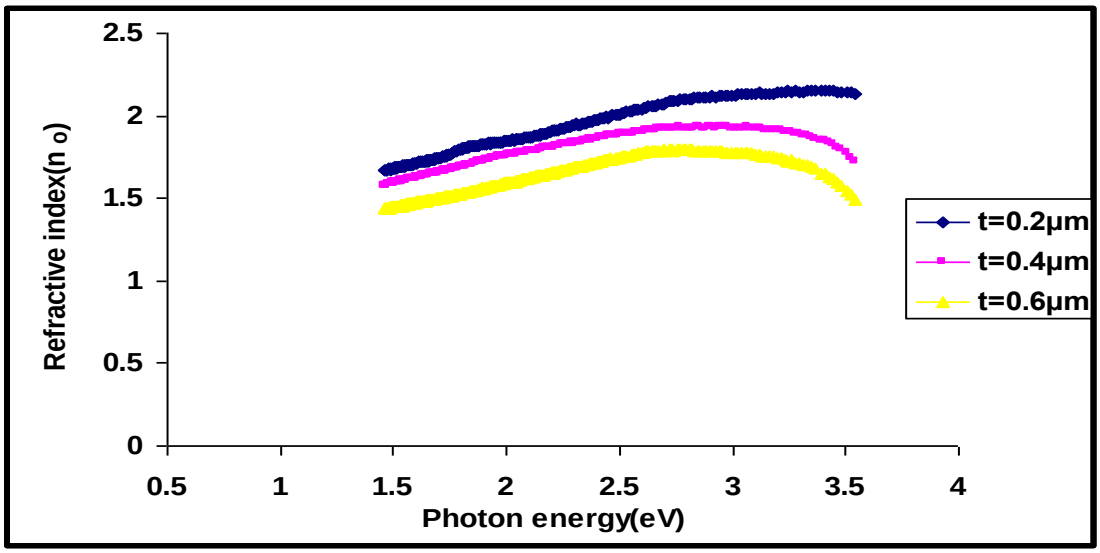
الشكل (8) الانعكاسيه كدالة لطاقة الفوتون قبل وبعد التلدين



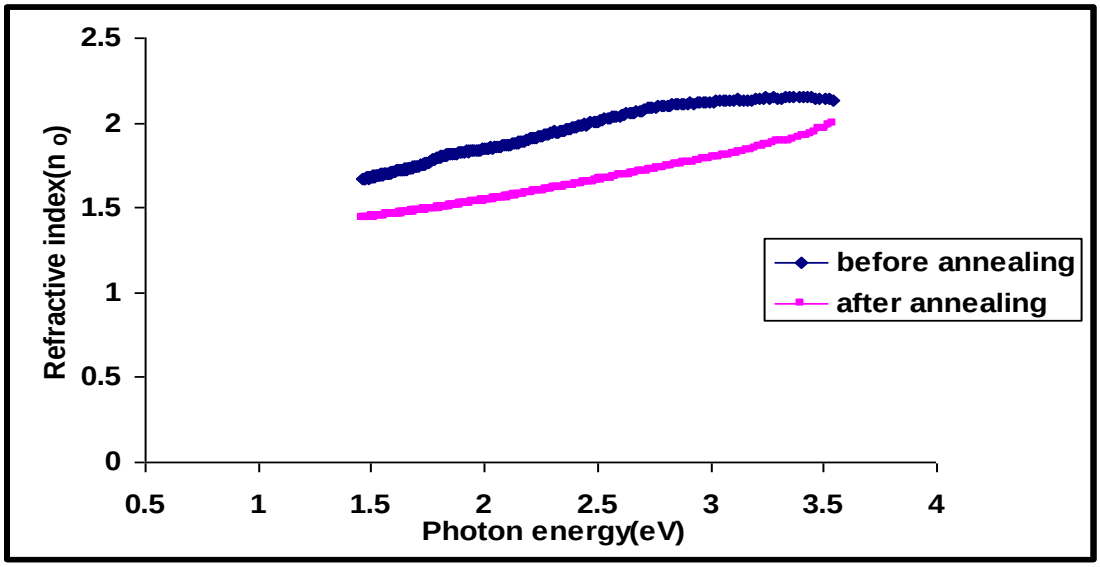
الشكل (9) معامل الخمود كدالة لطاقة الفوتون باختلاف السمك



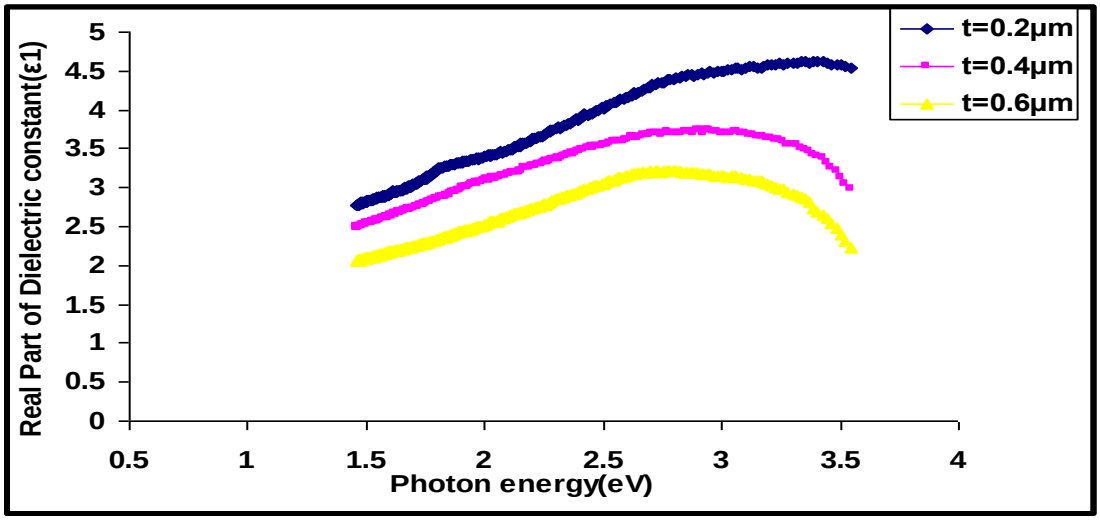
الشكل (10) معامل الخمود مع طاقه الفوتون قبل وبعد التلدين



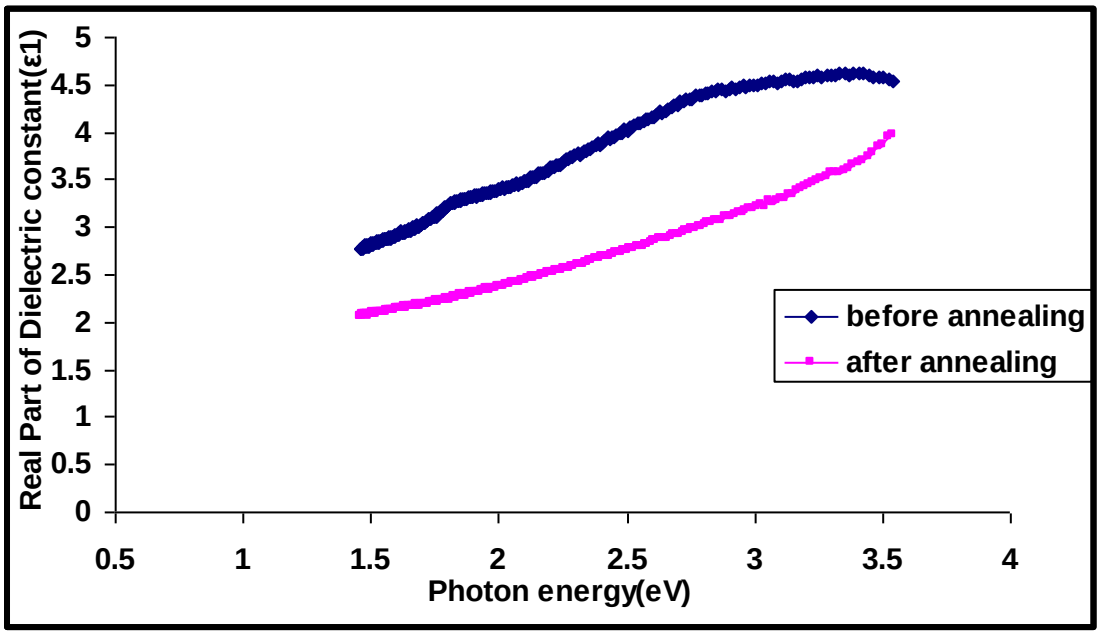
الشكل (11) معامل الانكسار مع طاقة الفوتون باختلاف السمك



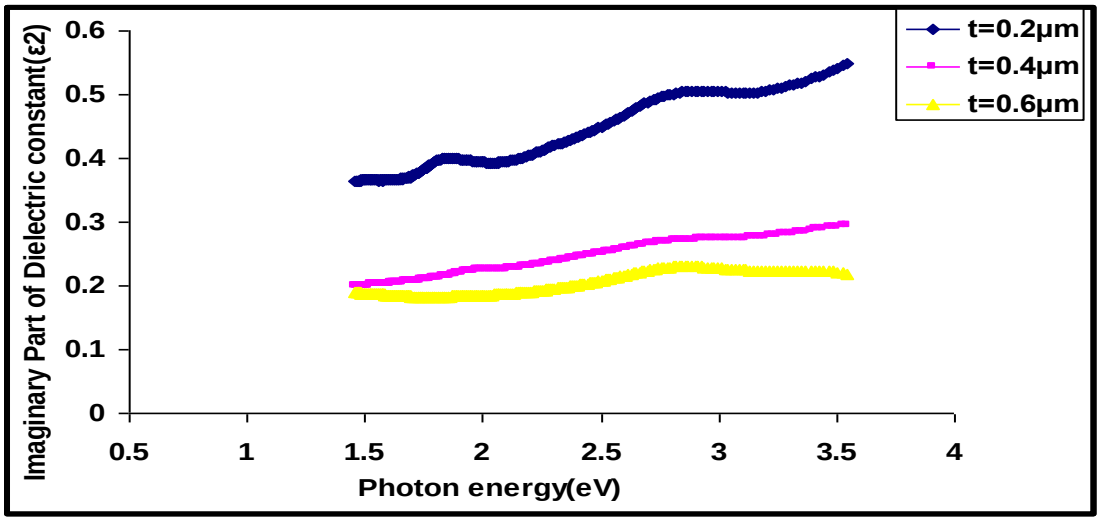
الشكل (12) معامل الانكسار مع طاقة الفوتون قبل وبعد التلدين



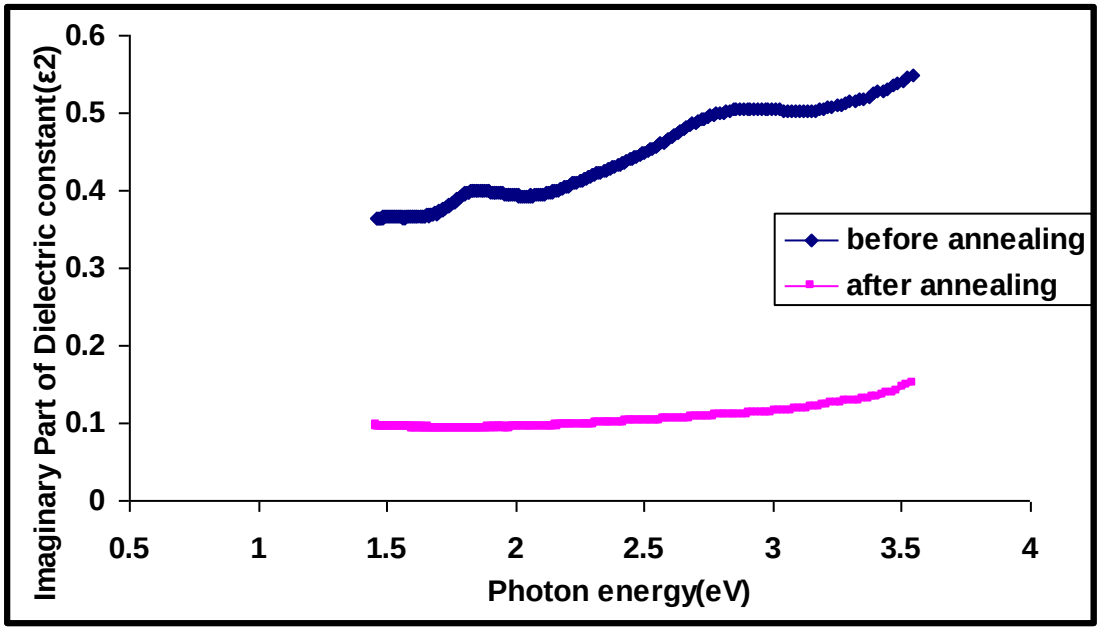
الشكل (13) ثابت العزل الكهربائي الحقيقي مع طاقة الفوتون باختلاف السمك



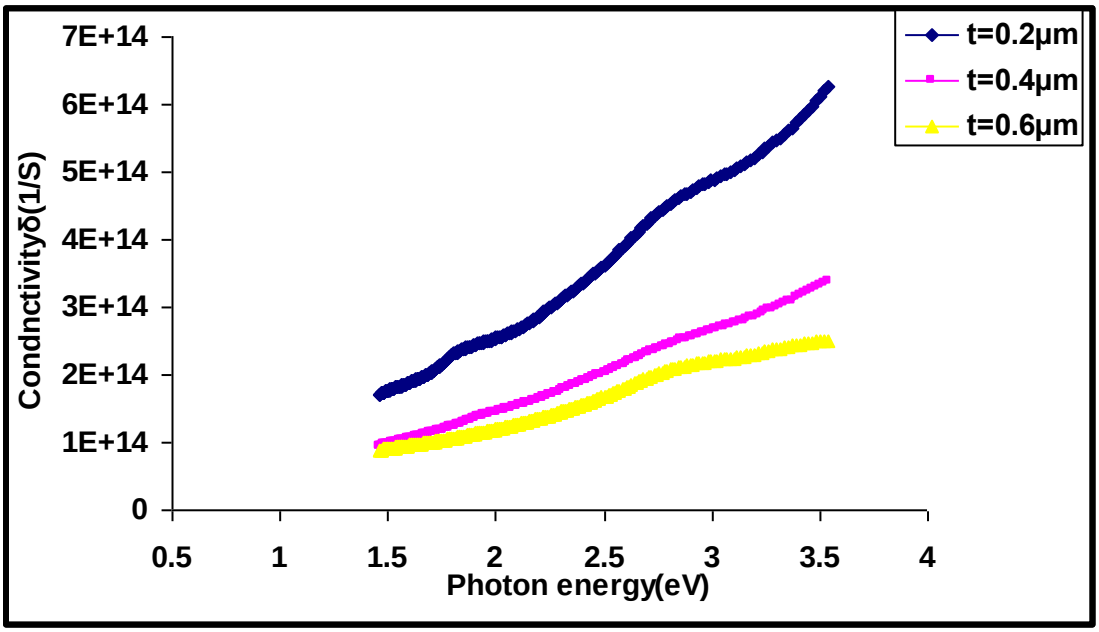
الشكل (14) ثابت العزل الكهربائي الحقيقي مع طاقة الفوتون قبل وبعد التلدين



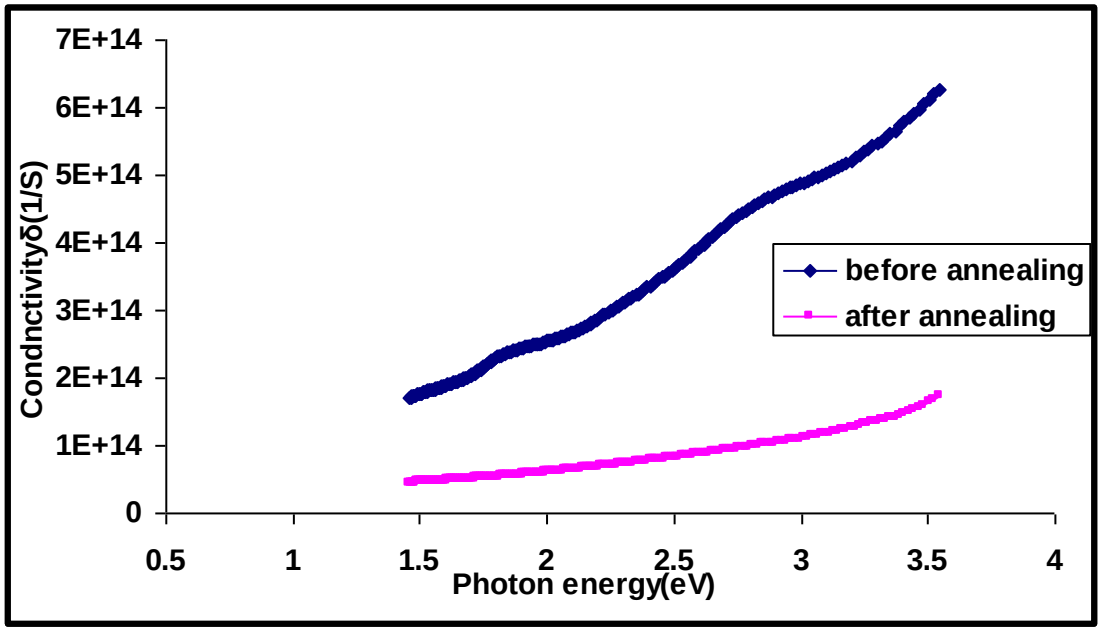
الشكل (15) ثابت العزل الكهربائي الخيالي مع طاقة الفوتون بمختلف الاسماك



الشكل (16) ثابت العزل الكهربائي الخيالي مع طاقة الفوتون قبل وبعد التلدين



الشكل (17) التوصيلية البصرية مع طاقة الفوتون باختلاف السمك



الشكل (18) التوصيلية البصرية مع طاقة الفوتون قبل وبعد التلدين