تأثير التراكيز على الخصائص البصرية لأغشية أوكسيد القصدير(SnO_2) الرقيقة

عبد المجيد عيادة ابراهيم[1] ، رائد عبد الوهاب إسماعيل [2] ، نوار يحيى عفتان نوار[3]

[1]قسم الفيزياء ، كلية التربية ، جامعة تكريت ، تكريت ، العراق.

[2]قسم العلوم التطبيقية ، الجامعة التكنلوجية ، بغداد ، العراق

الملخص

تم تحضير أغشية أوكسيد القصدير (SnO_2) الرقيقة بطريقة الرش الكيميائي الحراري على شرائح زجاجية من محلول ($SnCl_4:5H_2O$) بتركيز مولاري مختلف(0.2 , 0.15 , 0.1 , 0.05) وبدرجة حرارة (500C°) وبمعدل انسياب 4ml/min للمحلول من خلال جهاز الرش(Sprayer Nozzle) وبمسافة رش مقدارها (26 ± 1cm)،وكان سمك الأغشية المحضرة لا يزيد عن (1µm).

وقد تمت دراسة الخصائص البصرية للأغشية من خلال تسجيل طيف النفاذية ولمدى الأطو ال الموجية nm(900-290) وأوضحت القياسات ان النفاذية(T) والامتصاصية(A) والانعكاسية(R) وفجوة الطاقة(Eg) ومعامل الامتصاص(α) ومعامل الخمود(k) ومعامل الانكسار(n) والتوصيلية الضوئية(σ) تتغير تبعا لتغير التراكيز.

كلمات مفتاحية: التراكيز ، أوكسيد القصدير (SnO_2) ، الخواص البصرية ، الرش الكيميائي الحراري.

المقدمة

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 الزجاجية بأشكالها والسليكون وبعض الأملاح والمعادن والبوليمرات [3].

أسهمت تقنية الأغشية الرقيقة اسهاماً كبيراً في دراسة اشباه الموصلات والتي بدأ الاهتمام بها 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 [5].

كان الاهتمام بأغشية ثاني أوكسيد القصدير (SnO_2) ،أذ تتميز بانها تمتلك فجوة طاقة مباشرة وتعد اغشية (SnO_2) من ألأغشية الموصله الشفافه ومن النوع المانح (n-type) اي ان حاملات الشحنة الرئيسه هي الاكترونات[6] تعد طريقة التحلل الكيميائي الحراري من أكثر الطرائق شيوعاً وذلك لأنها ذات كلفة تحضير واطئة وأجهزتها اقل تعقيداً، والاغشية المحضرة بهذه الطريقة تعد أغشية جيدة ولها تطبيقات مهمة في مجالات عدة مثل :الدراسات العلمية ، وبعض التطبيقات التكنولوجية والصناعية [7]، وقد تم استخدام طريقة التحلل الكيميائي الحراري في دراستنا هذه لتحضير أغشية ثنائي اوكسيد القصدير وبتراكيز مختلفةودراسة تأثير ه على خواصها البصرية.

مفاهيم نظرية Theoretical concepts

تم حساب بعض الخواص البصرية:-

1 – النفاذية (T) (Transmittance) :-

هي النسبة بين شدة الشعاع النافذ عبر المادة الى الشدة الابتدائية لشعاع الساقط على المادة [8]. وتعطى من خلال المعادلة الاتية[9]

$$T_\lambda = I_T / I_\circ \quad \text{---------} \quad (1)$$

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

2 – الامتصاصية (A) (Absorptance) :-

هي النسبة بين الشدة الممتصة (I_A) والشدة الساقطة على النموذج $I_\circ$ [10]. ويتم حسابها من العلاقة مع النفاذية [11]:-

$$A=\log_{10}(1/T) \quad \text{--------} \quad (2)$$

3 – الانعكاسية (R) (Reflectance) :-

هي النسبة بين شدة الشعاع الساقط إلى الشعاع المنعكس عن الحد الفاصل بين وسطين. ويمكن حساب قيمة الانعكاسية من خلال توفر قيمة كل من النفاذية والامتصاصية ، وبموجب قانون حفظ الطاقة ومن العلاقة آلاتية[12]:

$$R+T+A=1 \quad \text{-------} \quad (3)$$

4 – فجوة الطاقة (Eg) (Energy gab):-

تعد فجوة الطاقة البصرية ذات اهمية كبيرة في تحديد امكانية استعمال الأغشية الرقيقة في صناعة الخلايا الشمسية والخلايا الضوئية وشاشات العرض والاستعمالات الاخرى ، إذ انها تعطي فكرة واضحة عن الامتصاص البصري ، إذ يكون الغشاء شفافا للاشعاع الذي تكون طاقته اقل من فجوة الطاقة ($Eg > h\upsilon$)، وماصا للاشعاع الذي تكون طاقتها اكبر منها ($Eg < h\upsilon$) هناك الكثير من العوامل التي تؤثرفي فجوة الطاقة منها نوع مادة الغشاء المحضر وطريقة ترسيب الاغشية وكذلك تتأثر بشكل كبير بعمليتي الاشابة والتلدين ، فضلا عن ذلك تتأثر فجوة الطاقة بظروف التحضير وطبيعة البنية التركيبية للاغشية المحضرة ومدى الانتظام البلوري للغشاء [18]. ويمكن حساب فجوة الطاقة للانتقالات المباشرة المسموحة: من خلال المعادلة الاتية [19]:

$$\alpha\, h\upsilon = A\,(h\upsilon - Eg)^r \quad \text{----------} \quad (4)$$

حيث:

Eg (eV) : فجوة الطاقة البصرية

hυ (eV) : طاقة الفوتون الممتص ، A: ثابت

r : معامل أسي يحدد طبيعة الانتقالات الالكترونية .

ISSN:1813 – 1662

الثوابت البصرية Optical Constants

1 – معامل الامتصاص(α) (Absorption Coefficient)

يعرف معامل الامتصاص بأنه نسبة التناقص في فيض طاقة الإشعاع الساقط بالنسبة لوحدة المسافة باتجاه انتشار الموجة داخل الوسط[17].

$$\alpha = 2.303 \frac{A}{t} \text{ ---------} \quad (5)$$

A :الامتصاصية ، t : سمك الغشاء(cm)

2– معامل الخمود(k_o) (Extinction Coefficient):-

يعرف معامل الخمود (k_o) على أنه مقدار التوهين الحاصل في شدة الأشعة الكهرومغناطيسية ، نتيجة تفاعل الأشعة الكهرومغناطيسية وجسيمات مادة الغشاء الرقيق. وهو الجزء الخيالي من معامل الانكسار المعقد، ومن الممكن حساب معامل الخمود من المعادلة الآتية[8].

$$k_o=\alpha\lambda/4\pi \text{ ----------} \quad (6)$$

إذ إن λ : الطول الموجي للأشعة الساقطة .

3 – معامل الانكسار(n_o)(Refractive Index) :-

هو النسبة بين سرعة الضوء في الفضاء الحر (c) إلى سرعته في الوسط (v)، وهو الجزء الحقيقي من معامل الانكسار المعقد[13] . ويحدد معامل الانكسار (n_o) للأغشية من العلاقة الآتية[14]:

$$n_o =[(1+R/1-R)^2 - (k_o^2+1)]^(1/2)+(1+R)/(1-R) \text{ ----} \quad (7)$$

3 – التوصيلية الضوئية(σ)(Optical Conductivity)

تعرف التوصيلية الضوئية أنها ظاهرة حصول زيادة في عدد حاملات الشحنة (الالكترونات أو الفجوات) نتيجة سقوط حزمة ضوئية على شبه الموصل [15] ، ويمكن حساب التوصيلية الضوئية وفق العلاقة الآتية [16].

$$\sigma = \frac{\alpha n_o c}{4\pi} \text{ ----------} \quad (8)$$

c: سرعة الضوء بالفراغ،ووحدات التوصيلية الضوئية هي (1/sec) .

العمل التجريبي Experimental

أستخدمت منظومة التحلل الكيميائي الحراري لترسيب أغشية ثنائي أوكسيد القصدير(SnO_2) من مادة رباعي كلوريد القصدير($SnCl_4:5H_2O$) عبارة عن مسحوق ابيض سريع الذوبان بالماء وزنها الجزيئي (350.58g/mol) بتراكيز مختلفة MoL/L(0.2 , 0.15 , 0.1 , 0.05) وذلك بأذابتها في الماء المقطرباحجام مختلفة، وبعد تكون المحلول يوضع في جهاز الرش ، ويرش على قواعد زجاجية مسخنة تصل درجة حرارتها الى 500c° وذلك لغرض الحصول على أغشية ذات تجانس كبير وضمن ظروف التحضير الاتية (المسافة بين القاعدة وجهاز الرش 26cm±1 ، مدة الرش 10 ثواني تعقبها فترة زمنية غير منتظمة حتى تستقر درجة حرارة القاعدة المطلوبة عند الرش،ضغط الغاز المسلط (الهواء) بحدود 1.5bar)، ومن الملاحظ عمليا ان محلول مادة كلوريد القصدير يتخثر في اي مرذاذ بلاستيكي بالقرب من اي درجة حرارة الى ان تعزل بالكامل عن الحرارة ، ولكن هذا لا يحدث مع المرذاذ الزجاجي او مرذاذ ستيل وبعد اتمام عملية الرش نترك العينات على القاعدة حتى تبرد، ثم يقاس سمك لأغشية وكان بحدود 1μm بأستخدام الطريقة الوزنية . ولقياس الخواص البصرية للأغشية استخدم جهاز المطياف للأشعة المرئية و الفوق البنفسج(UV-visible) ولمدى الاطوال الموجية من nm(900-290) .

النتائج والمناقشات

استند البحث على تثبيت اغلب معلمات الرش وملاحظة تاثير التراكيز المختلفة على الخصائص البصرية لاغشية أوكسيد القصدير(SnO2) والاشكال من (11 – 1) توضح ذلك :

الشكل (1) يوضح اختلاف طيف النفاذية للعينات المحضرة للاطوال الموجية من nm(900 – 290) ، وسجلت اعلى نفاذية للعينة ذات التركيز الاقل (0.05mol/L) بحدود 82.26% واقل نفاذية للعينة ذات التركيز الاعلى (0.2mol/L) بحدود 56% ،ان الاختلاف في النفاذية يعود الى الاختلاف في سمك الاغشية ووجود العيوب البلورية التي تمثل مناطق توهين للاشعة الكهرومغناطيسية المارة خلال الاغشية.

الشكل (2) يوضح تأثير طيف الأمتصاصية للعينات المحضرة بنفس المدى من الاطوال الموجية ، ومن المعلوم نظريا ان طيف النفاذية وطيف الامتصاصية بينهما علاقة عكسية وهذا واضح من خلال النتائج العملية التي سجلت وكانت اقل امتصاصية للعينة ذات النفاذية العالية ، اي ذات التركيز المولاري (0.05 mol/L) واعلى امتصاصية للعينة ذات النفاذية الاقل ، اي ذات التركيز (0.2 mol/L) .

الشكل(3) يوضح تأثير التراكيز المختلفة على طيف الانعكاسية حيث تزداد قيمتها بزيادة الاطوال الموجية لمسافة قصيرة ثم تتناقص بعد ذلك مع زيادة الطول الموجي لجميع العينات، وان اكبر انعكاسية كانت للعينة ذات التركيز العالي (0.2 mol/L) واقل انعكاسية كانت للعينة ذات التركيز الواطيء (0.05 mol/L) في اعلى طول موجي .

الشكل (4) يوضح تاثير التراكيز المختلفة على فجوة الطاقة البصرية واظهرت ان قيمتها تتراوح بين ev(4.2 – 3.9) وهذا يتفق مع الباحثون[20]،[21] وكانت اعلى قيمة لفجوة الطاقة لأقل تركيز مولاري والعكس صحيح ، ويعود هذا التغير الى تاثير التراكيز على سمك الاغشية كما موضح في الشكل (5)و الذي يؤثر على مقدار فجوة الطاقة البصرية كما في الشكل (6).

الشكل (7) يوضح تأثير التراكيز المختلفة على معامل الامتصاص البصري ، وسجلت اعلى قيمه له للعينة ذات التركيز الاعلى وأقل قيمة له للعينه ذات التركيز الاقل ، وهذا يدل على ان معامل الامتصاص يتناسب طرديا مع الامتصاصية حسب الشكل (8) وهذا يتفق نظريا مع المعادلة (8).

الشكل(9) يوضح تاثير التراكيز على معامل الخمود ونلاحظ انه يزداد تدريجيا مع زيادة طاقة الفوتونات الساقطة اي يقل بزيادة الطول الموجي ، وسجلت اعلى قيمه لمعامل الخمود للعينه ذات التركيز العالي (0.2 mol/L) واقل قيمة للعينه ذات التركيز الاقل (0.05

(mol/L ، ونلاحظ انه يعتمد على معامل الامتصاص ،وان مقدار الزيادة والنقصان في معامل الخمود يعود الى مقدار التوهين الحاصل في الاشعة الكهرومغناطيسية الساقطة على العينات واختلاف عدد ذرات مادة الغشاء لكل عينة واختلاف سماك الاغشية .

الشكل (10) يوضح تأثير التراكيز على معامل الانكسار الذي تكون فيه اعلى قيمة لمعامل الانكسار للعينة ذات التركيز الاقل ، واعلى قيمة للعينه ذات التركيز الاعلى ، وسلوكه مشابه لسلوك الانعكاسية بسبب اعتماده عليها حسب المعادلة (7) ، ونلاحظ ايضا انه يقل بزيادة الطول الموجي .

الشكل (11) يوضح تاثير التراكيز على التوصيلية الضوئية التي سجلت اعلى قيمه لها عند العينه ذات التركيز (0.05 mol/L) واقل قيمه للعينه ذات التركيز (0.2 mol/L) وسبب هذا حصول زيادة في عدد حاملات الشحنة(الكترونات او فجوات) نتيجة لسقوط الضوء على سطح الغشاء . ومن الملاحظ ايضا ان التوصيلية الضوئية تزداد تدريجيا مع زيادة طاقة الفوتون الساقط .

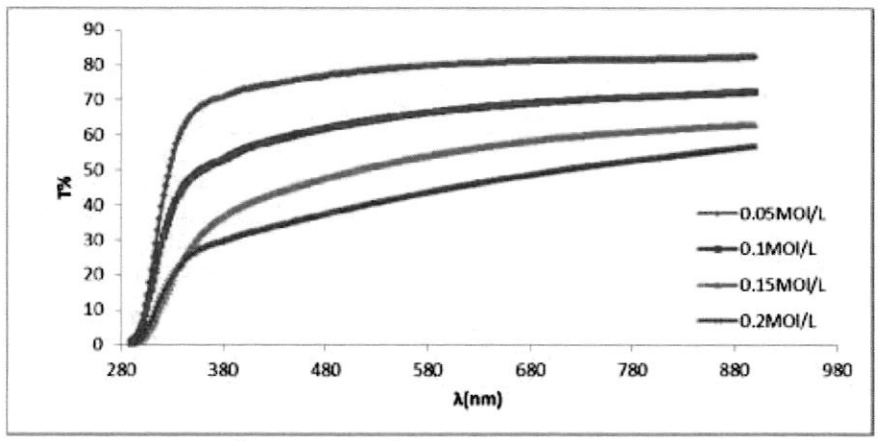
الاستنتاجات

1 – ان الاختلاف في التراكيز ادى الى توهين واخماد الاطوال الموجية الساقطة على الاغشية فأدى الى تغير جميع الخواص البصرية لأغشية اوكسيدالقصدير

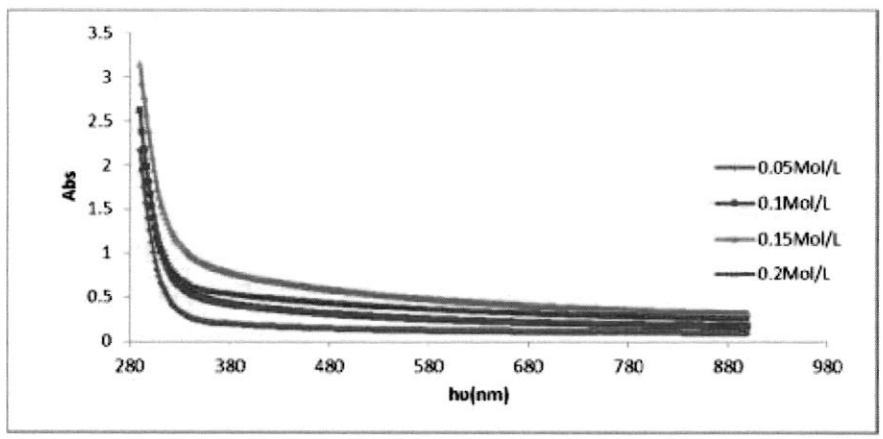
2 – ان الاختلاف في التراكيز يؤدي الى الاختلاف في سمك الاغشية مما يؤدي الى تغير جميع الخواص البصرية .

3 – ان الاختلاف في سمك الاغشية يؤدي الى الاختلاف فجوة الطاقة.

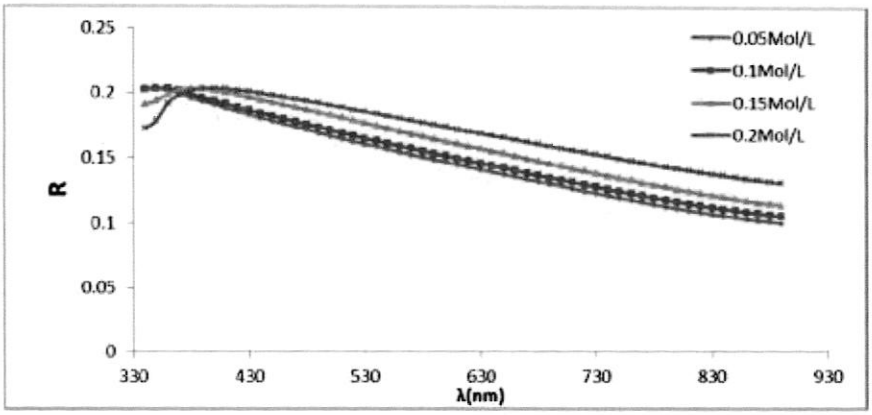
4 – ان مادة رباعي كلوريد القصدير ($SnCl_4:5H_2O$) الذي تم استخدامها لتحضير اغشية اوكسيد القصدير(SnO2) على قواعد زجاجية يجب ان لا تتعرض لاي درجة حرارة أثناء الذوبان او الترسيب لانه يتسبب في تخثرها وفي النهاية لا يمكن استخدامها في جهاز الرش الكيميائي الحراري.



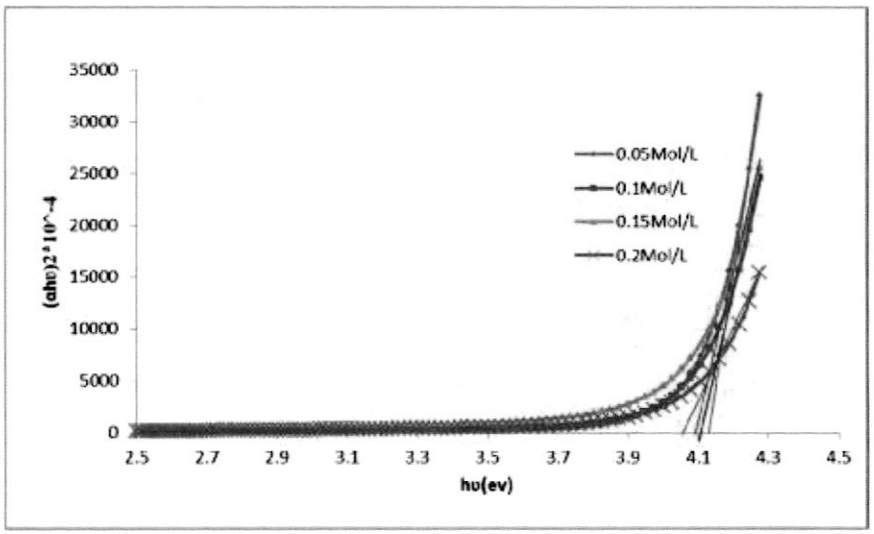
شكل(1) تاثير التراكيز المختلفة على طيف النفاذية



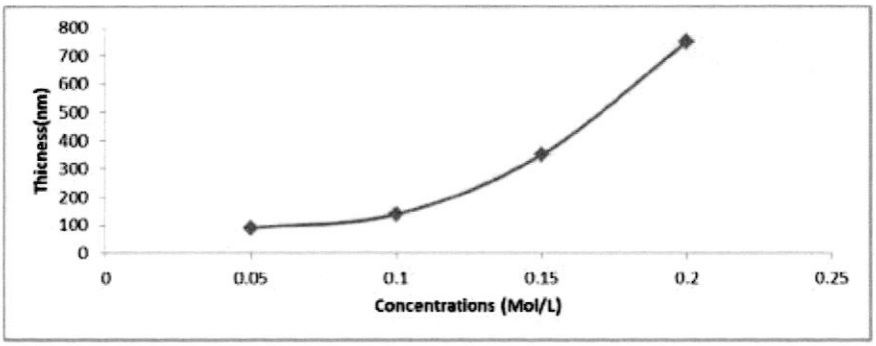
شكل (2) تاثير التراكيز على طيف الامتصاصية



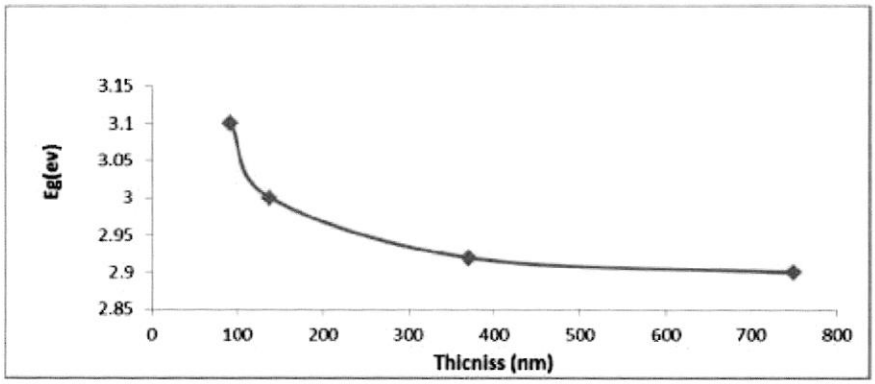
شكل (3) تاثير التراكيز على طيف الانعكاسية



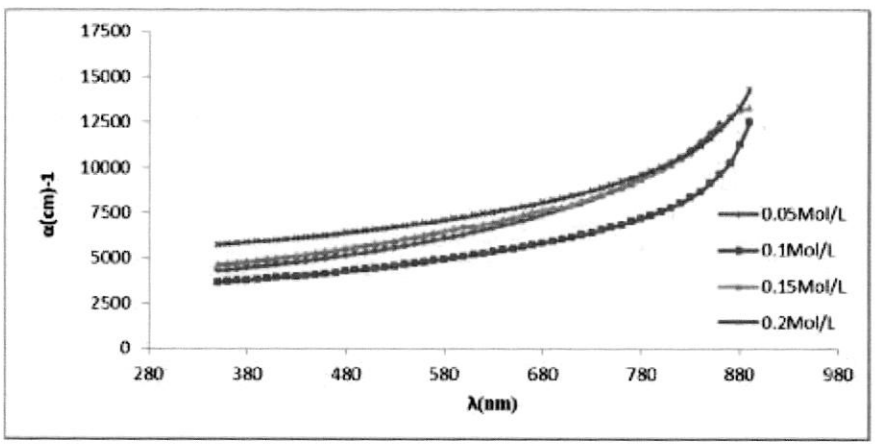
شكل (4) تاثير التراكيز على فجوة الطاقة



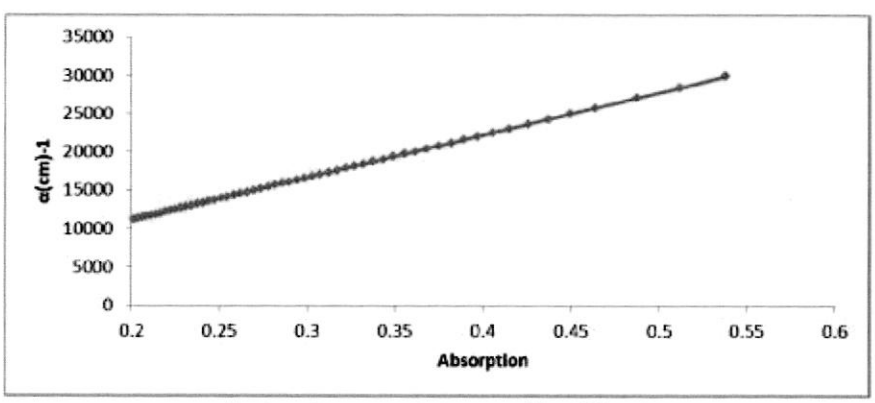
شكل (5) تاثير التراكيزعلى سمك الاغشية



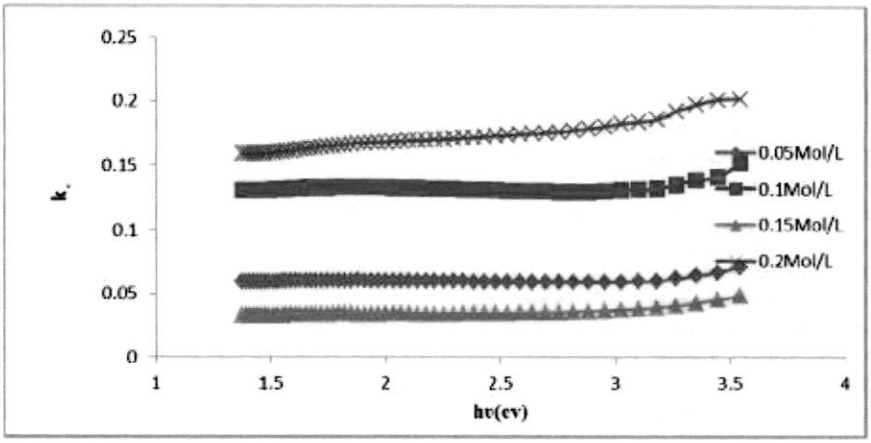
شكل (6) تاثير سمك الاغشية على فجوة الطاقة



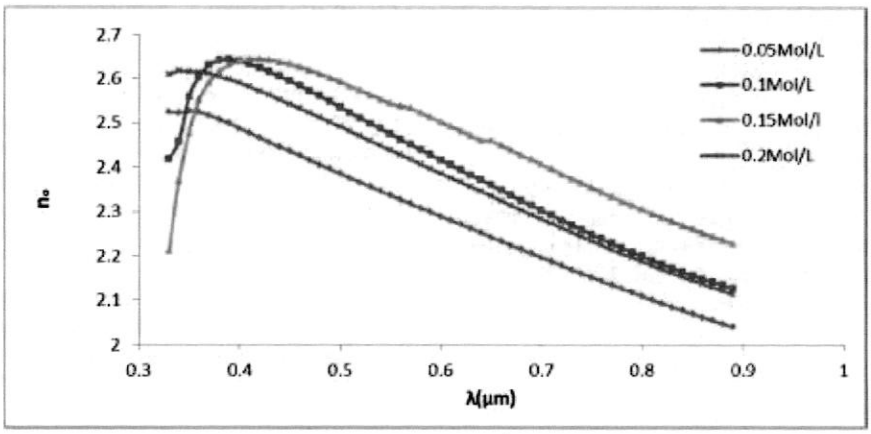
شكل(7) تاثير التراكيز على معامل الامتصاص



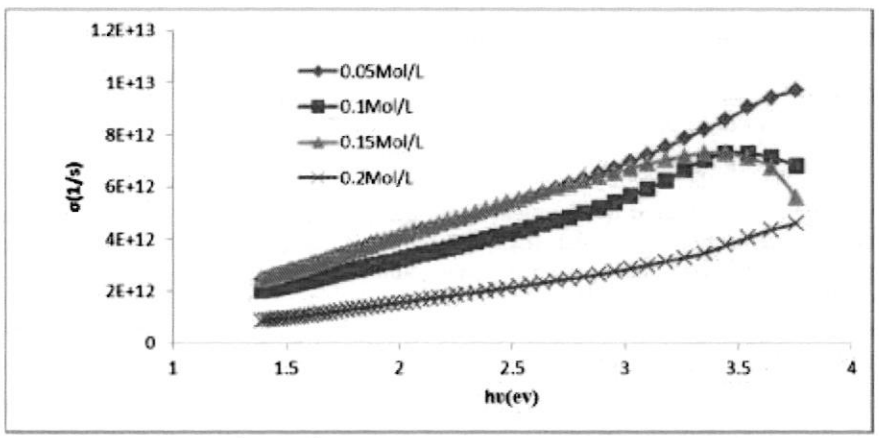
شكل (8)العلاقة بين معامل الامتصاص والامتصاصية



شكل (9) تاثير التراكيز على معامل الخمود



شكل (10) تاثير التراكيز على معامل الانكسار



الشكل (11) تاثير التراكيز على التوصيلية الضوئية

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, College of Science, Al-Mustansiriya University, (1998).

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

[5] K. L. Chopra, "*Thin film phenomena*", Mc Graw-Hill, Inc. Company, New York, (1968).
[6] A. Mohammed , M. Bagheri , D. Mohagheghi, M. Shokooh , Saremi, "The influence of Al doping on the electrical, optical and structural properties of SnO_2 transparent conducting films deposited by the spray pyrolysis technique", J. Phys. D. Appl. Phys., Vol. 37, (2004), P. (1248-1253).
[7] E. Novinrooz, A.bdoljavad, F. Sarabadani, Parvin, Garousi, Javad,"Characterization of Pure and Antimony Doped SnO_2 Thin Films Prepared by the Sol-Gel Technique" Iran. J. Chem. Chem. Eng, Vol. 25, No.2, (2006).
[8] M.C. Graw –Hill" Thin Film Phenoment Chopra", 1969.,
[9] J.I. Pankove "Optical Processes in semiconductors" by prentice-Hill, Inc .1971
[10] K. B. Sundaram and G. K. Bhagavat, "Optical Absorption studies on Tin Oxid Films", J. Phys. D: Appl. Phys., Vol. 14, (1981), P (921-925).
[11] O. Stenz-el, "The Physics of Thin Film Optical Spectra", An Introduction, Winzerlaer Str. 10, 07745 Jena, Germany, (2005).
[12] A. Faheem Khan, M. Mehmooda, M. Aslam a, M. Ashraf "Characteristics of electron beam evaporated nanocrystalline SnO_2 thin films annealed in air" Applied Surface Science, Vol. 256, (2010), P. (2252–2258).
[13] د. صبحي سعيد الراوي، د. شاكر جابر شاكر، د. يوسف مولود حسن، "فيزياء الحالة الصلبة"، جامعة الموصل، (1990).
[14] 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).,
[15] F. A. Ibraheem, "Study of Some Structural and Electrical Properties of Doped With In of ZnSe Thin Films Prepared by Thermal Evaporation", M.Sc. Thesis, Baghdad University, (2007).
[16] I.C.Ndukwe,"Solution growth Characterization and applications of zinc sulphide Thin Films", Solar Energy Materials and Solar Cells, Vol.40, (1996), P. (123-131).
[17] A.n. Donald," Semiconductor Physics and Devices", Irwin, USA, (1992)
[18] J.I. Pankove," Optical processes in semiconductors " by prentice Hall, Inc. , 1971.
[19] M.H. Brodsky" Amorphous Semiconductors" Cambridge Univ.Press , New York 1978.
[20] R.L. MISHRA, SHEO. K. MISHRA, S.G. PRAKASH "Optical and gas sensing characteri- stics of tin oxide nano – crystalline thin film" University of Allahabad , (2009).
[21] Afrah.A.Hussain.J.AL-Obaidy "Prepartion and studying the properties of SnO2 detector"Colleg of Eduction-University of Baghdad , (2010).

Concentrations effect on tin oxide thin films (SnO2) optical properties

Abdul-Majeed E.Ibrahim[1] , Raid A.Ismail[2] , Nawar Y.Aftan[1]
[1] *Department of Physics , College of Education , University of Tikrit , Tikrit , Iraq*
[2] *School of Applied Sciences , University of Technology , Baghdad , Iraq*

Abstract
SnO2 thin films have been prepared by chemical spray pyrolysis on glass slides from a solution of (SnCl4: 5H2O) in different concentrations (0.05, 0.1, 0.15, 0.2)Mol/L at (500C°) and an average flow 4ml/min of the solution through a Sprayer Nozzl. And spray distance amount (26±1cm), and the films thickness was prepared no more than (1μm).
Optical properties of prepared films have been studied by recording spectrum transmittance and the extent wavelengths (290 - 900 nm) ,It is found that transmittance (T) , absorptance (A) , Reflectance(R) , energy gap (Eg) , absorption coefficient (α) , extinction coefficient ($k_\circ$) , Refractive Index ($n_\circ$) and Optical Conductivity (σ) vary according to the concentrations change.