

تأثير التلدين على فجوة الطاقة البصرية وبعض

الخصائص البصرية لأغشية  $(\text{SnO}_2)_{1-x}(\text{CO})_x$

محمد حميد عبد الله ، لقاء غالب صبحي ، هبة سعد رشيد ، وداد هنو عباس

## تأثير التلدين على فجوة الطاقة البصرية وبعض الخصائص البصرية لأغشية $(\text{SnO}_2)_{1-x}(\text{CO})_x$

محمد حميد عبد الله \* ، لقاء غالب صبحي \*\* ، هبة سعد رشيد \*\* ، وداد هنو عباس \*\*\*

\*جامعة ديالى - كلية العلوم- قسم الفيزياء \*\*الجامعة المستنصرية- كلية التربية- قسم الفيزياء

\*\*\*الجامعة المستنصرية- كلية التربية الأساسية- قسم العلوم

### الخلاصة

تم دراسة تأثير التلدين بدرجة حرارة  $(550,600)^\circ\text{C}$  على معامل الامتصاص، النفاذية البصرية، الانعكاسية، التوصيلية الضوئية وفجوة الطاقة البصرية لأغشية  $(\text{SnO}_2)_{1-x}(\text{CO})_x$  وبنسبة  $(X=0.01)$ ، المرسبة على قواعد زجاجية مسخنة لدرجة  $(500^\circ\text{C})$  والمحضرة بسمك  $(400\text{ nm})$  بطريقة التحلل الكيميائي الحراري. أظهرت هذه الأغشية فجوة طاقة مباشرة مسموحة متأثرة بالتلدين بدرجة حرارة  $(550,600)^\circ\text{C}$  ولمدة ساعتين. ومن تحليل طيف الامتصاصية والنفاذية في مدى الأطوال الموجية  $(350-900\text{nm})$ . أظهرت النتائج بأن كافة هذه المعلمات قد تغيرت بسبب التلدين.

### Annealing effect on the Optical Energy Gap and Some Optical properties of $(\text{SnO}_2)_{1-x}(\text{CO})_x$ films

- I. \* , Liqa' G. Subhy \*\* , Hiba S. Rasheed\*\* Muhammad H. Abdul-Allah  
II. Widad H. Abass \*\*\*

### Abstract

We have studied the effect of annealing at  $(550,600)^\circ\text{C}$  on absorption coefficient , optical transmission, Reflectance, optical conductivity and optical energy gap for  $(\text{SnO}_2)_{1-x}(\text{CO})_x$  with  $(x=0.01)$  deposited on preheated glass substrates at a temperature of  $(500^\circ\text{C})$  by chemical pyrolysis technique were performed . These films show direct allowed inter band transition that influenced by annealing at  $(550,600)^\circ\text{C}$  for two hours . From the analysis of the absorption and transmission spectra in the wavelength range  $(350-900\text{nm})$ . The results show that all these parameters were affected by annealing.

الكلمات المفتاحية: اوكسيد القصدير، التلدين، فجوة الطاقة، الخصائص البصرية الامتصاصية، أغشية رقيقة .

## تأثير التلدين على فجوة الطاقة البصرية وبعض

### الخصائص البصرية لأغشية $(\text{SnO}_2)_{1-x}(\text{CO})_x$

محمد حميد عبد الله ، لقاء غالب صبحي ، هبة سعد رشيد ، وداد هنو عباس

## المقدمة

أن مادة ثنائي أكسيد القصدير من أشباه الموصلات ذات فجوة الطاقة الكبيرة <sup>[1]</sup> فضلا عن ذلك أنها تمتلك طاقة أكسيتون عالية (130MeV) <sup>[2]</sup> وهي مادة ذات لون أبيض تعد من الأكاسيد الأمفوتيرية <sup>[3]</sup> أن أهمية هذا الغشاء باعتباره من الأغشية الموصلة الشفافة أي حاملات الشحنة الرئيسية فيه هي الإلكترونات <sup>[4]</sup> ولقد درس هذا الغشاء بصورة واسعة وتوسعت تطبيقاته حتى شملت استخدامه كنوافذ موصله في الخلية الضوئية أو كقطب معدني في تركيب (شبه موصل- معدن) <sup>[5]</sup> ويمتاز هذا الغشاء بتوصيلية من نوع سالب <sup>[6]</sup> مما جعله يدخل في الكثير من التطبيقات كالأغشية الشمسية ، المحفزات الأقطاب الموصلة <sup>[7]</sup> وطلاء الزجاج خصوصا نوافذ السيارات والطائرات وطلاء شفاف للمرايا الحرارية في العمارات بسبب انبعاثها الحراري الواطئ، كما ويستخدم في النبائط الكهرومصرية ونبائط تحويل الطاقة المباشرة في المجمعات الشمسية وهو من المواد الحساسة لمختلف الغازات مما أدى إلى إجراء الكثير من البحوث في مجال الكواشف ، وقد استخدم مؤخرا في تصميم الأجهزة الباعثة للضوء فوق البنفسجي ودايود الليزر <sup>[8]</sup> ، أما عنصر الكوبلت فهو من العناصر الانتقالية ويعتبر من المواد الفيرومغناطيسية وعنصر نشط كيميائي يندمج بسهولة ويستخدم في أعداد السبائك شديدة الصلابة ومركباته تستخدم في إنتاج الأحبار والإصباغ <sup>[9]</sup> يهدف هذا البحث إلى دراسة تأثير التلدين على فجوة الطاقة البصرية لأغشية ثنائي أكسيد القصدير المشوبة بالكوبلت والمحضرة بطريقة التحلل الكيميائي الحراري .

## الجزء العملي

تحضير المحلول المستخدم في تحضير أغشية  $(\text{SnO}_2)$  الرقيقة بطريقة التحلل الكيميائي الحراري استخدم محلول مادة كلوريدات القصدير المائية (Stanic Chloride Hydrated) ورمزها الكيميائي  $(\text{SnCl}_4.5\text{H}_2\text{O})$  بنقاوة (97.5%) وهي عبارة عن مسحوق أبيض سريعة الذوبان بالماء، وزنها الجزيئي (350.58g/mol) مجهزة من شركة (Limited Poole-England-General Purpose Reagent BDH). وقد تم تحضير المحلول بتركيز مولاري (0.1 mol/L) وذلك بإضافة (3.5058 g) منها في (100ml) من الماء المقطر، وللحصول على الوزن المطلوب المراد إذابته ضمن العيارية السابقة استعملت العلاقة الآتية <sup>[10]</sup> .

$$M = (W_t / M_{wt}) \cdot (1000/V) \dots\dots\dots (1)$$

إذ إن: M: التركيز المولاري (mol/L) .

$W_t$ : الوزن المطلوب إذابته (g) .

$M_{wt}$ : الوزن الجزيئي للمادة (g/mol) .

V: حجم الماء المقطر الذي تمت فيه الإذابة (ml) .

ويخلط المحلول باستخدام خلاط مغناطيسي (Magnetic Stirrer) لمدة (5-10)min، وبعد إكمال عملية الإذابة تم الحصول على محلول رائق عديم اللون.

### تأثير التلدين على فجوة الطاقة البصرية وبعض

### الخصائص البصرية لأغشية $(\text{SnO}_2)_{1-x}(\text{CO})_x$

محمد حميد عبد الله ، لقاء غالب صبحي ، هبة سعد رشيد ، وداد هनु عباس

أما مادة كلوريد الكوبلت ( $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) وهو عبارة عن مسحوق احمر سريع الذوبان في الماء ، ولتحضير المحلول يتم إذابة (2.379) غم من الكلوريد في ( 100ml ) من الماء المقطر ثم يضاف إلى محلول كلوريد القصدير وبنسبة حجميه مقدارها 1 % .

يجهأ المسخن الكهربائي لغرض ترسيب الأغشية حتى يصل إلى درجة الحرارة المطلوبة للتحلل وهي ( 500 °C ). بعد ذلك يوضع جهاز التحلل بشكل عمودي باتجاه القواعد على بعد (32±1cm). ثم يوضع المحلول المراد ترسيب الأغشية منه في خزان جهاز التحلل، وبمعدل ترسيب (10ml/min) وتغلق المضخة الهوائية للتوقف لمدة (3min) لضمان رجوع درجة حرارة القواعد التي انخفضت بسبب الرذاذ البارد إلى قيمتها الأولى. وعند الانتهاء يترك الغشاء فوق السخان لمدة (5min) لكي تتم عملية الإنماء البلوري بشكل جيد وكان سمك الأغشية المستخدمة (400 nm). أن عملية تعريض الغشاء لدرجة حرارة معينة ولفترة زمنية محددة تدعى بالمعاملة الحرارية وقد تجرى هذه العملية بالفراغ أو بوجود الغازات أو الهواء وتؤثر عملية التلدين على التركيب البلوري والانتقالات الالكترونية وتؤدي إلى تقليل المستويات الموضعية في المواد البلورية . أما في المواد البلورية فإنها تقلل من العيوب البلورية حيث أنها تمنح الذرات الطاقة الحركية اللازمة لإعادة ترتيب نفسها في الشبيكة البلورية ونحن استعملنا فرنا كهربائيا من نوع (L7C-Manfredi) ايطالي المنشأ وتصل درجة حرارته أكثر من ( 800 ° C ) بوجود الهواء الجوي وقد تم تلدين الغشاء بدرجات حرارية ° C (550,600) ولمدة ساعتين ثم يترك الغشاء داخل الفرن إلى أن يبرد. بعدها تم تسجيل طيفي الامتصاصية والنفاذية باستخدام مطياف نوع (PU8800UV\VIS) في مدى الطيف (350-900) nm قبل وبعد التلدين .

### النتائج والمناقشة

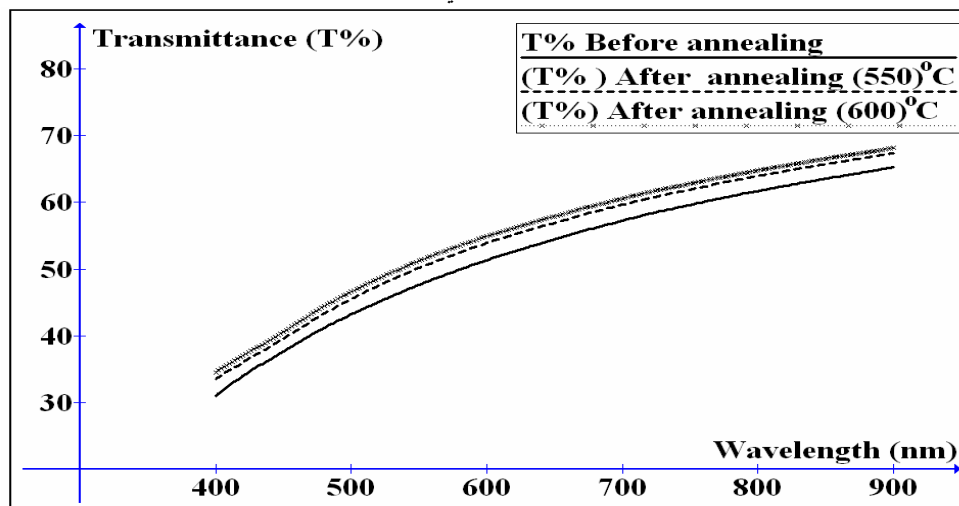
يوضح الشكل (١) النفاذية البصرية لأغشية  $(\text{SnO}_2)_{1-x}(\text{CO})_x$  المحضرة قبل وبعد عملية التلدين لدرجة حرارة °C (550,600) و لمدة ساعتين في مدى الأطوال الموجية (350-900) nm.

إذ نلاحظ أن منحنى النفاذية بعد عملية التلدين يسلك نفس السلوك قبل التلدين ولكن بشكل عام تزداد النفاذية بزيادة درجة حرارة التلدين حتى تصل لأعلى قيمة لها عند درجة حرارة التلدين (٦٠٠°C) أن زيادة قيم النفاذية في منطقة المرئية مما يشرح أن تكون هذه الأغشية نوافذ للخلايا الشمسية .

تأثير التلدين على فجوة الطاقة البصرية وبعض

الخصائص البصرية لأغشية  $(\text{SnO}_2)_{1-x}(\text{CO})_x$

محمد حميد عبد الله ، لقاء غالب صبحي ، هبة سعد رشيد ، و داد هنو عباس

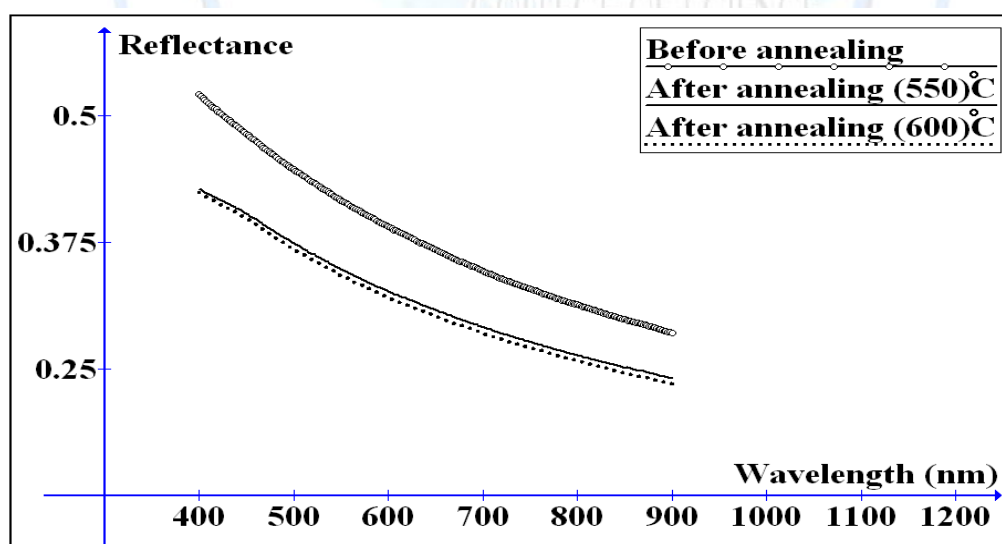


الشكل (١): يبين النفاذية كدالة للطول الموجي للأغشية المحضرة.

تم حساب الانعكاسية من طيفي الامتصاصية والنفاذية ، وبموجب قانون حفظ الطاقة <sup>[11]</sup> :

$$R+T+A=1 \text{-----} (2)$$

من خلال الشكل (2) ، نلاحظ أن منحنى الانعكاسية يصل إلى قيمته القصوى عند (٣٥٠ nm) تقريباً للغشاء المحضر قبل التلدين ، ومن ثم تبدأ بالانخفاض التدريجي ، ويعود السبب في ذلك أن الامتصاص يكون قليلاً جداً عند الطاقات الفوتونية الأقل عند المدى (٢.٦)eV ، وهذا ناتج عن زيادة الانعكاس من سطح الغشاء ، أما بعد عملية التلدين فإن منحنى



الانعكاسية يبدأ بالنقصان بزيادة درجة حرارة التلدين.

الشكل (٢) الانعكاسية كدالة للطول الموجي للأغشية المحضرة قبل وبعد التلدين.



تأثير التلدين على فجوة الطاقة البصرية وبعض

الخصائص البصرية لأغشية  $(\text{SnO}_2)_{1-x}(\text{CO})_x$

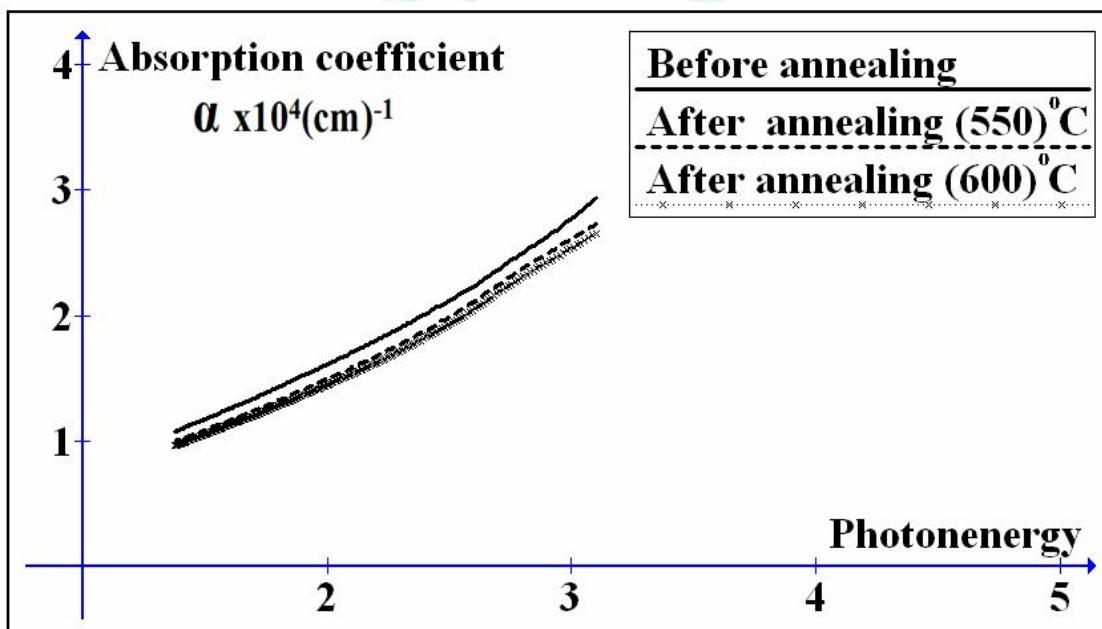
محمد حميد عبد الله ، لقاء غالب صبحي ، هبة سعد رشيد ، وداد هنو عباس

وتم حساب معامل الامتصاص من المعادلة [12]:

$$\alpha = 2.303 A / t \quad (3)$$

إذ تمثل A: امتصاصية الغشاء ، t: سمك الغشاء .

وبين الشكل (٣) تغير معامل الامتصاص كدالة لطاقة الفوتون الساقط قبل وبعد التلدين ، وكانت قيم معامل الامتصاص  $\alpha > 10^4 \text{ cm}^{-1}$  كما يرجح حدوث الانتقالات الإلكترونية المباشرة ، أن معامل الامتصاص يكون قليل عند الطاقات الفوتونية الواطئة وفيها تكون احتمالية الانتقالات الإلكترونية قليلة وتزداد قيم معامل الامتصاص عند حافة الامتصاص باتجاه الطاقات العالية والشكل يبين تأثير درجة الحرارة على قيم معامل الامتصاص إذ نلاحظ أن زيادة درجة الحرارة تقلل من قيم معامل الامتصاص.



الشكل (٣) تغيير معامل الامتصاص كدالة لطاقة الفوتون قبل وبعد التلدين

تم حساب فجوة الطاقة الممنوعة للانتقالات الإلكترونية المباشرة المسموحة ( $E_g$ ) باستخدام المعادلة [12]:

$$ahf = B(h\nu - E_g)^{1/2} \quad (4)$$

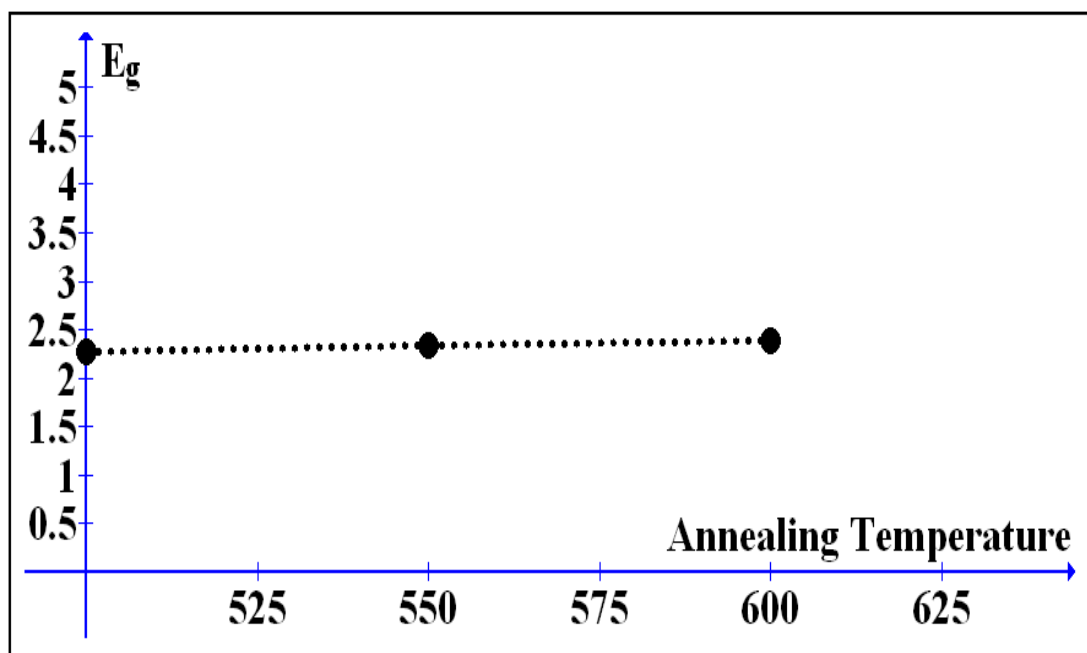
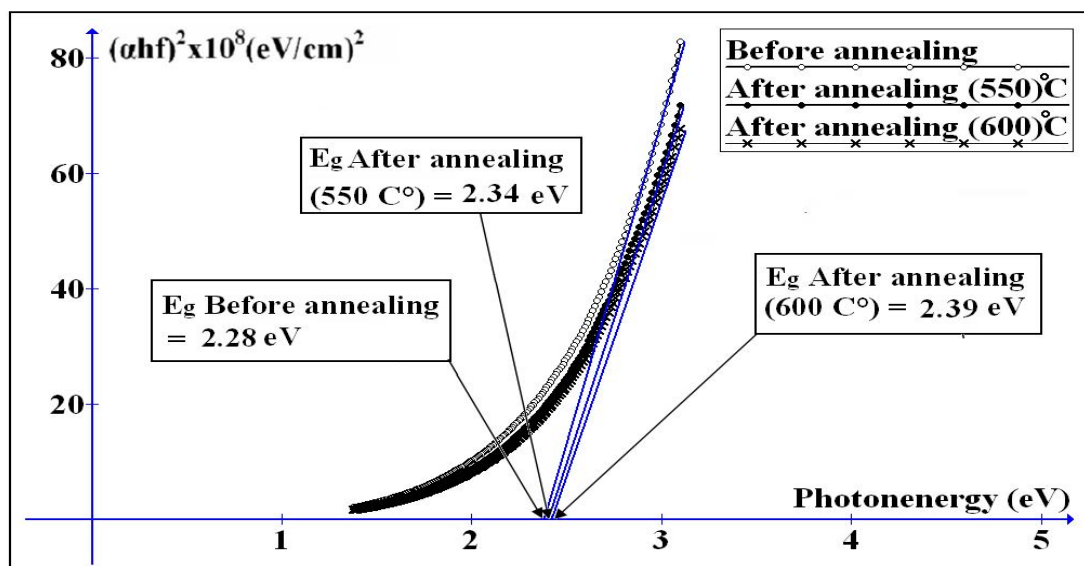
حيث B: ثابت

الشكل (4) يمثل المنحني المرسوم بين  $(ahf)^2$  وطاقة الفوتون لأغشية بدرجة حرارة التلدين وبمد الجزء المستقيم من المنحني ليقطع محور طاقة الفوتون عند النقطة  $((ahf)^2 = 0)$  نحصل على قيمه فجوة الطاقة البصرية للانتقال المباشر المسموح ونلاحظ أن قيم ( $E_g$ ) تزداد بازدياد درجات حرارة التلدين وذلك لان التلدين قلل من العيوب البلورية. والشكل (٥) يبين تغير فجوة الطاقة مع درجة حرارة التلدين.

تأثير التلدين على فجوة الطاقة البصرية وبعض

الخصائص البصرية لأغشية  $(\text{SnO}_2)_{1-x}(\text{CO})_x$

محمد حميد عبد الله ، لقاء غالب صبحي ، هبة سعد رشيد ، وداد هنيو عباس



الشكل (٤) يبين العلاقة بين  $(\alpha hf)^2$  وطاقة الفوتون الساقط للأغشية المحضرة قبل وبعد التلدين

الشكل (٥) يبين العلاقة بين  $E_g$  ودرجة حرارة التلدين للأغشية المحضرة

تأثير التلدين على فجوة الطاقة البصرية وبعض

الخصائص البصرية لأغشية  $(\text{SnO}_2)_{1-x}(\text{CO})_x$

محمد حميد عبد الله ، لقاء غالب صبحي ، هبة سعد رشيد ، وداد هنو عباس

بالاعتماد على طيفي الامتصاصية والنفاذية للأغشية المحضرة قبل وبعد عملية التلدين تم حساب التوصيلية الضوئية وفقا للعلاقة [13] :

$$\sigma = \epsilon_2 \omega \epsilon_0 \quad (5)$$

إذ تمثل :

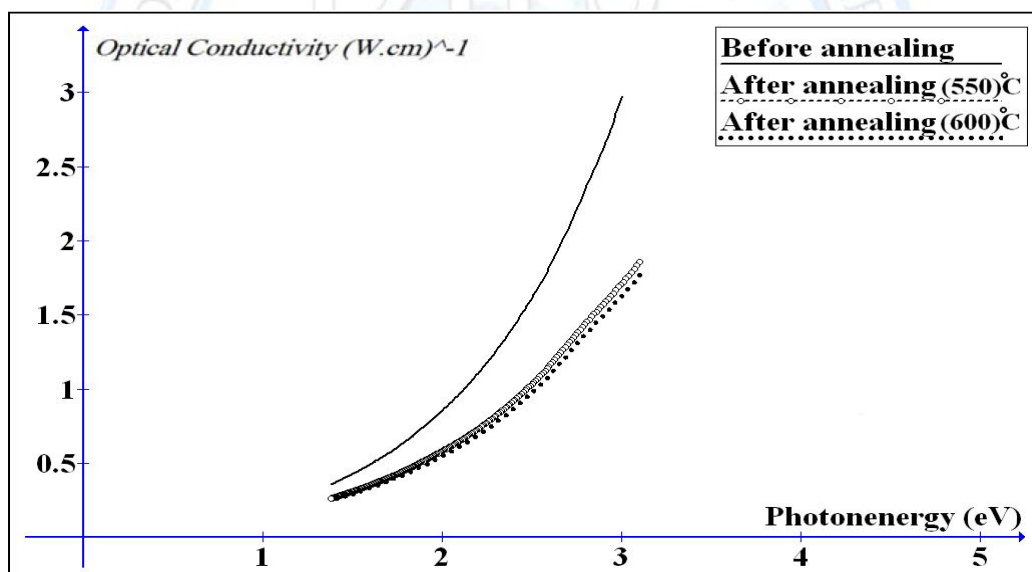
$\sigma$  : التوصيلية الضوئية .

$\epsilon_2$  : الجزء الخيالي لثابت العزل الكهربائي .

$\omega$  : التردد الزاوي.

$\epsilon_0$  : سماحية الفراغ.

وعند دراسة نتائج تغير التوصيلية الضوئية كدالة لطاقة الفوتون للأغشية المحضرة نلاحظ أنها تزداد بزيادة طاقة الفوتون ، وأن قيم التوصيلية الضوئية تقل بزيادة درجة حرارة التلدين ، كما في الشكل (٦) ، ومن هذا نستنتج أن زيادة نسب التلدين أدت إلى زيادة في قيمة فجوة الطاقة [16] ، وبالتالي تقل احتمالية وصول أكبر عدد من الإلكترونات من حزمة التكافؤ إلى حزمة التوصيل .



الشكل (٦) التوصيلية الضوئية كدالة لطاقة الفوتون لأغشية المحضرة قبل وبعد التلدين

تأثير التلدين على فجوة الطاقة البصرية وبعض

الخصائص البصرية لأغشية  $(\text{SnO}_2)_{1-x}(\text{CO})_x$

محمد حميد عبد الله ، لقاء غالب صبحي ، هبة سعد رشيد ، وداد هنو عباس

الاستنتاجات

أغشية  $(\text{SnO}_2)_{1-x}(\text{CO})_x$  الملدنة بدرجة حرارة  $600^\circ\text{C}$  بينت أعلى قيمة للنفاذية. أدى التلدين إلى تغيير جميع الخصائص البصرية قيد الدراسة. الانعكاسية ومعامل الامتصاص والتوصيلية الضوئية قلت بعملية التلدين و زيادة في قيمة منحنى النفاذية وفجوة الطاقة من  $2.28 \text{ eV}$  قبل التلدين إلى  $2.34 \text{ eV}$  و  $2.39 \text{ eV}$  بعد عملية التلدين.

المصادر

- [1] R.Summitt, J.A.Marley, N.F.Borrelli, "The ultraviolet absorption edge of stannic oxide( $\text{SnO}_2$ ) ", J.Phys. Chem. Solids, Vol.25, No.12,(1964), P.(1465-1469).
- [2] M.Gaidi, A.Hajjaji, My Ali El Khakani. B.Chenevier, M.Labeau, and B.Bessai"Optical Properties Tuning of  $\text{SnO}_2$  Films by Metal Incorporation (Pt,Pd): Correlation with Microstructure Change " Japanese Journal of Applied Physics, Vol.48,(2009),p.(1-5).
- [3] C.Chambers, A.K.Holliday,"Mordern Inorganic Chemistry" ,Book, Translate by Al-Mousl university,(1982).
- [4] J.Joseph, V.Mathew, and K.E.Abraham "physical properties of Dy and La doped  $\text{SnO}_2$  thin films prepared by accost effective vapour deposition technique" cryst-Res. Technol, Vol.41, No.10, (2006), P(1020-1-26).
- [5] E.Elangovan , K.Ramamurthi , Applied surface science , vol. 249, (2005) , p. 183-196 .
- [6] Z.Wang, G.Chen, D.Yia, Journal of power sources, vol.184, (2008) , p. 432-436.
- [7] M.Okvya, S.Kaneko, K.Hiroshima, I.Yagi, K.Murakami, J.Eur. Ceram. Soe. Vol.21, (2001) p. 2099.
- [8] E.Elangovan, M.P.Singh, M.S.Dharaprakah, K.Ramamurthi, "Some physical properties of spray deposited  $\text{SnO}_2$  Thin films", J.of Optoelectronics and Advanced Material, Vol.6, NO.1, (2004),P.(196-203).
- [9] Y.Choi, M.Yang, S.Hong, Sensors and Actuators B, vol.134,(2008), p.117-121.
- [10] Jeung Hun Park, Hyuk K. Pak and Chae-Ryung Cho, (2006) , Journal of the Korean Physical Society , "Deposition-Temperature Effects on AZO Thin Films Prepared by RF





تأثير التلدين على فجوة الطاقة البصرية وبعض

الخصائص البصرية لأغشية  $(\text{SnO}_2)_{1-x}(\text{CO})_x$

محمد حميد عبد الله ، لقاء غالب صبحي ، هبة سعد رشيد ، وداد هنو عباس

Magnetron Sputtering and Their Physical Properties", 49, 584-588.

- [11] K. L. Chopra, "Thin Film Phenomena", Mc. Graw-New York,(1969).
- [12] Ballato J., Novel polymeric optical fibers amplifiers and lasers, National textile center research Briefs-Materials competency, (2003).
- [13] K. L. Chopra ; "Thin Film Phenomena", McGraw-Hill , New York , (1985)

