دراسة الخصائص التركيبية لاغشية SnO_2 باعتماد طريقة Modified Reiteveled Method

الباحث وفاء مهدي صالح الباحث اسيل مصطفى عبدالمجيد

Received: 15/3/2022 Accepted: 21/4/2022 Published: 2022

دراسة الخصائص التركيبية لاغشية SnO_2 باعتماد طريقة Modified Reiteveled Method

الباحث وفاء مهدي صالح الباحث اسيل مصطفى عبدالمجيد
الجامعة المستنصرية، كلية العلوم ، قسم الفيزياء
07721419430 07704535662
wafaamahdi1971@uomustansiriyah.edu.iq aseelalaziz@uomustansiriyah.edu.iq

مستخلص البحث:
تم في هذا البحث تحديد بعض الخواص التركيبية ككثافة العيوب الموضعية Dislocation density، الحجم الحبيبي Grain size، معامل التشكيل Shape factor ومعامل الخشونة Texture coefficient باعتماد طريقة Modified Reiteveled Method من خلال تحليل طيف حيود الاشعة السينية وهذه الطريقة تسمى Line Profile Analysis، لاغشية SnO_2 المحضرة بطريقة الرش الكيميائي الحراري والمرسبة على قواعد زجاجية عند درجة حرارة 250^oC ذات التركيب متعدد التبلور. حيث اشارت النتائج ان كثافة العيوب الموضعية تزداد مع زيادة عرض قمة المنحني لطيف حيود الاشعة السينية للمركب وهذا ناتج عن زيادة كل من التشاكه الاتلافي الذي يحصل داخل حبيبات المادة Coherent Domain Size وزيادة المطاوعة المايكروية Micro strain، اما الحجم الحبيبي فكان مرتبط بالشدة حيث كانت اعلى شدة تقابلها اوطئ قيمة للحجم الحبيبي وايضا معامل الخشونة يرتبط بقيمة كل من الشدة المقاسة عملياً والشدة المقاسة من بطاقة ASTM ويكون معامل التشكيل للمركب اعلى ما يمكن عندما يكون عرض القمة للمستوى اقل ما يمكن.

الكلمات المفتاحية: الخصائص التركيبية، SnO_2، طريقة MRM، الحجم الحبيبي، الرش الكيميائي الحراري، العيوب الموضعية

المقدمة:

ان لطريقة تحضير الاغشية الرقيقة اهمية كبيرة لما تمتلكه من تاثير كبير على الصفات الفيزيائية للغشاء [1]، وعلى مر السنين اكتشف وطور العلماء طرائق عديدة لتحضير الاغشية الرقيقة وبذلك تعددت طرائق تحضيرها واصبح لكل طريقة مميزاتها لتؤدي الغرض الذي وجدت من اجله وان اختيار الطريقة المناسبة لتحضير الغشاء تعتمد على خواص عدة منها طبيعة التطبيق ونوعه وكلفة التحضير وسهولته وسرعته بالاضافة الى نوع المواد الستخدمة في التحضير[2]. وتعتبر طريقة التبخير الحراري في الفراغ هي الاكثر شيوعا لتحضير الاغشية الرقيقة ولكن هناك مساويء مثبتة على هذه الطريقة مثل الكلفة العالية واحتمالية تفكك المركبات التي يراد تحضير الغشاء منها ومشاكل اخرى [3]، وتعتبر طريقة الرش الكيميائي من الطرق السهلة والرخيصة الثمن والتي يمكن تحضير اغشية رقيقة بواسطتها تنافس في بعض التطبيقات الاغشية المحضرة بالطرق الاخرى [4]، وقد وجد الباحث Sader[5] ان اغشية SnO_2 المحضرة بطريقة الرش الكيميائي الحراري هي افضل من تلك المحضرة بطريقة التبخير الحراري في الفراغ، لان مادة SnO_2 لها درجة انصهار عالية تصل الى 1063^oC مما يجعلها صعبة التحضير، ويحضر ثاني اوكسيد القصدير اما بتسخين القصدير بوجود الاوكسجين او بتسخين الاوكسيد المائي الناتج من تفاعل القصدير الفلزي مع حامض النتريك

المركز [6]. ويعتبر ثاني اوكسيد القصدير مادة شبه موصلة من النوع السالب (2) وذلك لنقص الاوكسجين في مادة SnO_2. اما في بحثنا هذا فقد تناولنا دراسة الخصائص التركيبية المايكروية لاغشية اوكسيد القصدير SnO_2 المحضرة بطريقة الرش الكيميائي الحراري وباعتماد طريقة Modified Reitveld Method (MRM) المعتمدة على مخطط حيود الاشعة السينية الموضح في الشكل (1). وتستند هذه الطريقة الى تحليل طيف حيود الاشعة السينية للمركب وطريقة التحليل هذه تسمى Line Profile Analysis من خلاله يتم حساب المساحة تحت المنحني لكل قمة peak باستخدام برنامج تم برمجته باستخدام برنامج ال Mathlab والذي يسمى Table curve 2DV5.01 يعطينا هذا البرنامج معلومات دقيقة ومفصلة عن المساحة ومعادلة الفتنك المستخدمة ، ومن ثم يتم حساب قيم الخصائص التركيبية اعتمادا على هذه المساحة. وهذه الدراسة مهمة لبيان الخصائص التركيبية لاي مركب حيث تعطي معلومات بصورة اكثر خصوصية عن المركب وعن كيفية تشكيله وتكوين الحجوم الحبيبية لاي مادة والتي على اساس هذه الدراسة التركيبية تم تحديد صلاحية هذا المركب او ذاك للتطبيقات الالكترونية او دراسة كيفية تحسين هذه الخواص التركيبية باستخدام طرق متعددة كالتلدين، التشعيع او الاشابة الى غير ذلك.

الدراسات السابقة:

قام العلماء M.R.Ebeid[7] عام 2000 بوضع الاسس النظرية لطريقة MRM وتصنيفها باعتماد عدد من النماذج منها Simulated Diffraction Pattern، Model of Amorphous، correlation form فيما تناول الباحثان T.Ungar و J. Guvicaze عام 2002 دراسة العيوب الموضعية والحجم الحبيبي باعتماد طريقة MRM المعتمدة على Line Profile Anaylsis [8]. وفي عام 2004 تناول الباحث P.Marsik [9] تقنية استعمال عدة طبقات من SnO_2 قبل وبعد التشويب بـ Sb^{+3} وايونات الفلوريد F^- وحضرت الطبقات المرسبة بالرش من مركبات $SbCl_3$، NH_4F، Sn كمشوبات، اما الخصائص التركيبية فتناولها J.Ghosh عام 2006 [10] حيث درس الخصائص التركيبية المايكروية للـ Sn باعتماد طريقة MRM وهي طريقة نظرية تستخدم لحساب الخصائص التركيبية للمادة بعد فحص حيود الاشعة السينية لها ومن نمط حيود الاشعة السينية وبأستحام برنامج (get data) لحساب المساحة تحت المنحني يتم حساب الخصائص التركيبية من ضمنها عرض الشدة عند منصف المنحني ,كثافة الانخلاعات والمستويات الموضعية وغيرها.

الجزء العملي

تم تحضير المحلول الخاص لتحضير اغشية SnO_2 الرقيقة بطريقة الرش الكيميائي الحراري باذابة مادة كلوريدات القصدير المائيي $(SnCl_4.5H_2O)$ ذات نقاوة 99.98 المجهز من شركة Sigma وتحضير الاغشية برش هذا المحلول على القواعد الزجاجية المنظفة جيدا بالماء المقطر والكحول ويتم التفاعل على القواعد حسب المعادلة التالية [2]:

$$SnCl_4+2H_2O \rightarrow SnO_2+4HCl \quad \ldots(1)$$

وتتم عملية الرش عبر جهاز رش خاص مصمم لهذا الغرض [11] ويبعد مسافة 30cm عن القواعد الزجاجية اما سمك الاغشية المحضرة فقد كان مقاربا (200nm) حيث اعتمدت الطريقة الوزنية لقياس سمك الغشاء (3،5). وبعد ان تم ترسيب هذه الاغشية تم اختيار افضلها من حيث التجانس وعدم وجود شقوق في الغشاء تم تشخيص تركيبها البلوري باستخدام طريقة حيود الاشعة السينية (CuKα,6000 X-ray diffraction) ذات سرعة انطلاق (5 deg./ min.) ،والانبوب مجهز بتيار 30 mA وفولتية 40 KV,اذ يمكن التعرف من خلالها على التركيب البلوري لاي مادة من خلال دراسة نمط حيود الاشعة السينية X-ray diffraction (XRD) لتلك المادة. ويوضح طيف

حيود الاشعة السينية لغشاء SnO_2 المبين بالشكل (1) بانه ذات تركيب متعدد التبلور، وقد جرى دراسة بعض الخصائص التركيبية المايكروية لهذا الغشاء ومن هذه الخصائص واهمها هو حساب كثافة العيوب الموضعية، الحجم الحبيبي ، معامل التشكيل، معامل الخشونة باعتماد طريقة (MRM)

النتائج والمناقشة

1. حساب كثافة العيوب الموضعية ρ Dislocation density

تعتبر كثافة العيوب الموضعية من الخصائص المهمة للمواد التي تعطي فكرة عن تقدير كمالية تركيب البلورة او المركب crystallite، وتمثل كثافة العيوب الموضعية طول العيوب الموضعية الموجودة نسبة الى الحجم (m/m^3). تم في هذا البحث حساب كثافة العيوب الموضعية لتاثيرها على الخصاص البصرية والكهربائية للمركب وذلك باعتماد المعادلة الاتية [12]:

$$\rho = (\rho_D - \rho_\varepsilon)^{1/2} \quad \ldots(2)$$

حيث ان:

ρ_D : تمثل كثافة تشاكه الحبيبات الموضعية Coherent domain size density

ρ_ε: تمثل كثافة المطاوعة المايكروية Micro strain density

والعامل الذي يلعب الدور الاساس في حساب كثافة العيوب الموضعية هو المساحة المقاسة تحت المنحني والتي تم حسابها باعتماد برنامج رياضي ممثل بطريقة (MRM) ومن خلال حساب المساحة A تحت المنحني تم استخراج قيمة الاتساع الملاحظ Observed Integral Breadth من خلال العلاقة [12]:

$$B = \frac{A}{I_o} \quad \ldots (3)$$

B: Observed Integer Breadth عرض الاتساع المحسوب

I_o: Intensity الشدة

A: Area المساحة

وبرسم العلاقة البيانية بين B^2 و tanθ كما في الشكل (2) اوضحت النتائج بان افضل تطابق (Best fitting) للنتائج تحققه المعادلة التالية

$$b^2 = u\,tan\theta + v\,tan\theta + w \quad \ldots(4)$$

b: Instrumental brooding الاتساع المقاس عمليا

وباعتماد [13] تم حساب القيم المصححة للاتساع β والملخصة نتائجه في الجدول (2) المعادلة ادناه

$$\beta = B + b^2/B \quad \ldots(5)$$

β: Correct integral breadth القيم المصححة للاتساع

بعدها تم حساب كثافة العيوب الموضعية الناتجة عن كل من المطاوعة المايكروية والتشاكه الموضعي ρ_D،ρ على التوالي برسم العلاقة البيانية بين $(\sin\theta/\lambda)^2$ و $(\beta\cos\theta/\lambda)^2$ كما في الشكل (3) استناداً الى المعادلة

$$(\frac{\beta cos\theta}{\lambda})^2 = (\frac{1}{D})^2 + 4\varepsilon(\frac{sin\theta}{\lambda})^2 \quad \ldots (6)$$

حيث ان:

λ: Wavelength الطول الموجي المستخدم للجهاز CuKα=1.5405 A^o

D: Coherent Domain size التشاكه الموضعي

ε: Microstrain المطاوعة المايكروية

جدول (1) قيم الاتساع B للمستويات البلورية

المستويات البلورية	المساحة A(cm^2)	الشدة I_o	الاتساع $B=A/I_o$
(110)	2.384	5.69	0.4189
(101)	1.629	3.47	0.469
(200)	0.555	1.92	0.2890
(211)	0.671	3.29	0.2039

اما الجدول (2) يوضح قيم b^2 المقاسة من خلال رسم العلاقة البيانية بين كل من B^2 و tanθ من خلال حساب معادلة الفتنك

جدول (2) قيم b^2 للمستويات البلورية

المستويات البلورية	الزاوية θ	tanθ	الاتساع β^2	b^2
(110)	13.25	0.235	0.17577	0.33365
(101)	16.95	16.95	0.2203	0.368366
(200)	18.9	18.9	0.0835	0.3901755
(211)	25.85	25.85	0.0415	0.48858

ومن العلاقة البيانية بين $(\sin\theta/\lambda)^2$ و $(\beta\cos\theta/\lambda)^2$ يتم حساب كل من D التشاكه الموضعي (Coherent Domain Size) حيث ان Intercept $=1/D^2$ والمطاوعة المايكروية (Microstrain) slope$=16\varepsilon^2$ والموضحة نتائجه في الجدول (3) وعند ايجاد هذه القيم يتم حساب كل من ρ_D المطاوعة المايكروية و ρ_ε : تشاكه الحبيبات الموضعية من المعادلة ادناه : [12،14]

$$\rho_D = 3\Im/D^2 \qquad \Im = 1$$
$$\rho_\varepsilon = 2K\varepsilon_1^2/b^2 \qquad K=1 \qquad \ldots(7)$$

b: Burges vactor =1/3 (α)

جدول (3) قيم ρ_D المطاوعة المايكروية و ρ_ε تشاكه الحبيبات الموضعية

المستويات (hkl)	ρ_ε تشاكه الحبيبات الموضعية	ρ_D المطاوعة المايكروية	كثافة العيوب الموضعية $\rho = (\rho_D * \rho_\varepsilon)^{1/2}$
(110)	27.142896	0.90009	4.9277
(101)	24.5848	0.90009	4.7041034
(200)	23.210651	0.90009	4.5707412
(211)	18.535813	0.90009	4.084593

ونلاحظ من النتائج المبينة في الجدول اعلاه ان كثافة العيوب الموضعية للغشاء SnO_2 تزداد بزيادة العيوب الناتجة عن المطاوعة المايكروية ويقصد بها التغير في ثابت الشبيكة lattice constant . وان هذه العيوب هي اصلا ناتجة عن الاخطاء التي تنتج اثناء عملية الرص البلوري Stacking faults اي عملية تكوين الغشاء بما معناه العيوب الناتجة اثناء عملية النمو البلوري للغشاء. ونستنتج ايضا من خلال النتائج الموضحة في الجدول اعلاه ان اتساع عرض القمة Peak يشسير الى كثرة هذه العيوب البلورية وان حدة القمة Peak يشير الى النمو البلوري الصحيح للقمة.

2. حساب الحجم الحبيبي Grain Size

لقد تم تحديد الحجم الحبيبي للمستويات البلورية للغشاء من خلال العلاقة الاتية والملخصة نتائجه في الجدول (4) : [15]

$$G.Z = \frac{\lambda}{\Delta 2\theta cos2\theta} \quad \ldots(8)$$

λ: wavelength الطول الموجي المستخدم للجهاز CuKα=1.5405

Δ2θ : Full Width Half Maximum السمك النصفي

θ: Angle الزاوية

جدول (4) حساب الحجم الحبيبي Grain size

المستويات البلورية (hkl)	Δ2θ	Cos2θ	I_o	G.Z.(nm)
(110)	0.040112	0.973	5.69	39.470674
(101)	0.03488	0.9565	3.47	46.174293
(200)	0.027904	0.9460	1.92	58.358498
(211)	0.033136	0.8994	3.92	51.655802

3. حساب معامل التشكيل Shape factor

تم تعيين معامل التشكيل للتعرف على امكانية بلورة حبيبات هذا الغشاء تحت الظروف التجريبية المحضر بها الغشاء وهل ممكن اعتماد هذه الظروف كظروف قياسية مثالية للغشاء وتم حساب معامل التشكيل من المعادلة التالية : [12]

$$\phi = \Delta 2\theta / B \quad \ldots(9)$$

ويوضح الجدول (5) قيم معامل التشكيل لهذا الغشاء، اذ نلاحظ ان قيم معامل التشكيل تعتمد على قيمة B عرض القمة (Observed Integral Breadth) حيث يكون اقل قيمة لمعامل التشكيل عندما يكون عرض القمة للمستوي البلوري اعلى ما يمكن وهذا مطابق لما جاء في البحوث السابقة [14].

جدول (5) يبين قيم معامل التشكيل

معامل التشكيل ϕ	المستويات البلورية
0.095755	(110)
0.074371	(101)
0.0965536	(200)
0.162511	(211)

4. حساب معامل الخشونة Texture coefficient

تم حسب معامل الخشونة للاغشية المحضرة لبيان تاثير خشونة السطح على التركيب البلوري لهذا الغشاء وذلك من حلال المعادلة التالية (12-14)

$$T_c(hkl) = \frac{I(hkl)/I_o(hkl)}{N_r^{-1} \sum I(hkl)/I_o(hkl)} \quad \ldots(10)$$

حيث ان:

I(hkl): تمثل الشدة المقاسة

I_o(hkl): الشدة من بطاقة ASTM

ويبين الجدول (6) قيم معامل الخشونة للمستويات البلورية للغشاء، اذ يلاحظ ارتباط معامل الخشونة مع الشدة المقاسة لكل قيمة ويتغير بتغير قيم هذه الشدة.

جدول (6) قيم معامل الخشونة للمستويات البلورية

المستويات البلورية (hkl)	I_o(hkl) ASTM	I(hkl) XRD	T_c
(110)	100	100	0.796
(101)	80	63.4	0.773
(200)	25	38.4	1.499
(211)	65	49.95	0.750

الاستنتاجات

1. ان اغشية SnO_2 المحضرة بطريقة الرش الكيميائي الحراري ذات تركيب متعدد التبلور.
2. اعتماد طيف حيود الاشعة السينية للمركب لدراسة الخصائص التركيبية له باعتماد طريقة MRM والتي تعتبر طريقة دقيقة للحساب، والمعتمدة على التحليل الخطي للطيف Line Profile Analysis.
3. كثافة العيوب الموضعية تزداد مع زيادة عرض قمة المنحني لطيف حيود الاشعة السينية للمركب.
4. الحجم الحبيبي يتناسب عكسيا مع الشدة اذ كانت اعلى شدة تقابلها اوطيء قيمة للحجم الحبيبي.
5. معامل التشكيل للمركب يرتبط مع عرض قمة المستوي ويكون التناسب عكسي بينهما.
6. حساب كثافة العيوب الموضعية يعتمد بالدرجة الاساس على حساب المساحة تحت المنحني لطيف حيود الاشعة السينية.
7. ان استخدام برنامج (Table Curve 2D5.01) اعطى نتائج دقيقة لحسابات المساحة تحت المنحني. بالمقارنة مع دراسات سابقة[7,12] .

التوصيات

دراسة الخصائص البصرية لأغشية SnO_2 بطريقة Line Profile مع تعديل cosh وايضا دراسة تأثير التشويب بالفضة او الالمنيوم على الخصائص التركيبية مثل الحجم الحبيبي وكثافة الانخلاعات, تحضير اغشية اوكسيد القصدير بطريقة التبخير الحراري بالفراغ او طريقة الترذيذ ومقارنة نتائج اختلاف طرق التحضير.

References:

[1] Ferial Kadhum, study the optical and electrical properties of SnO_2 thin films prepared by thermal evaporation method , Mc.S Thesis,Collage of education ,Mustansiriyah university,2000.
[2] K.L. Chopra (1969). Thin films phenomena, (McGraw-Hill New York.
[3] Raad Sadoon Sabri, Study the electronic transition for $Zn_xCd_{1-x}S$ semiconductor thin films and effect of Cl, Br doping on it, Mc.S thesis,Collage of science, Mustansiriyah university,2001
[4] Roberts, Feigeison, J. Appl., Vol.48, No.7, (1977).

[5] Sader, E., CdTe/CdS thin film solar cells. An overview, Fourth international conference on physics of condensed matter university Jordan, April, 18th -20 , (2000).
[6] Ball, C.F. & Lett, K.A.K., "Modern Approch to inorganic chemistry", London Butter worths, 3rd, ed., (1972).
[7] M.R. Ebeid, S.K. Abdelraheem, E.M. Abdel-Minem, "Verification of crystallite theory of glass modeling using rieteveled method" Egypt, J.J. Sol., Vol. (23), No. (1), (2000).
[8] T.Ungar and J.Gubicza, Grain Size, Size- Distribution and Dislocation Structure From Diffraction Peak Profile Analysis ",vol. 43, (2000).
[9] P. Marsik, J. Vondrak, S.Koten, M.Mclaik," Advanced Batteries and Accumulators ", ABGA. (2004).
[10] J.Ghosh, S.K. Chattopadhyay, A.K. Melkap, " Micro structural Studies on Variation Of Defect Parameters in Zr- Sn Alloys and their Transition with interchange of Solvent and Solute in Zr-Ti and Ti-Zr alloy systems by Modified Reietveld Method and Warren - Averbach Method",Bull.Matter. Sci. Vol.29, No.4, August 2006, PP.385-390, Indian Academy Of Science.
[11] Misho, R.A. & Amurad, W., " Solar Energy and Solar Cell", Vol. 27, PP. 335-345, (1992).
[12] X-ray Diffraction Line Profile Analysis for Defect Study in Zr -2.5% Nb Material.
[13] J. Ghosh, S.K. Chattopadhyay, A.K. Meikap, " Study Of Microstructure in Vanadium-Palladium Alloys by X-ray Diffraction Technique, Bull. Mater. Sci., Vol. 30, No. 5, October 2007, PP. 447-454, India Academy Of Sciences.
[14] Davor Balzar, Hassel Ledbetter, "Dislocation - Density Changes Upon Poling Of Polycrstalline BaTio;", Physical Review B, Vol. 59, No. 5, February (1999).
[15] Paper of internet " Crystallite size and Microstrain Analysis of Pyrolytic Carbon or Graphite Structures.

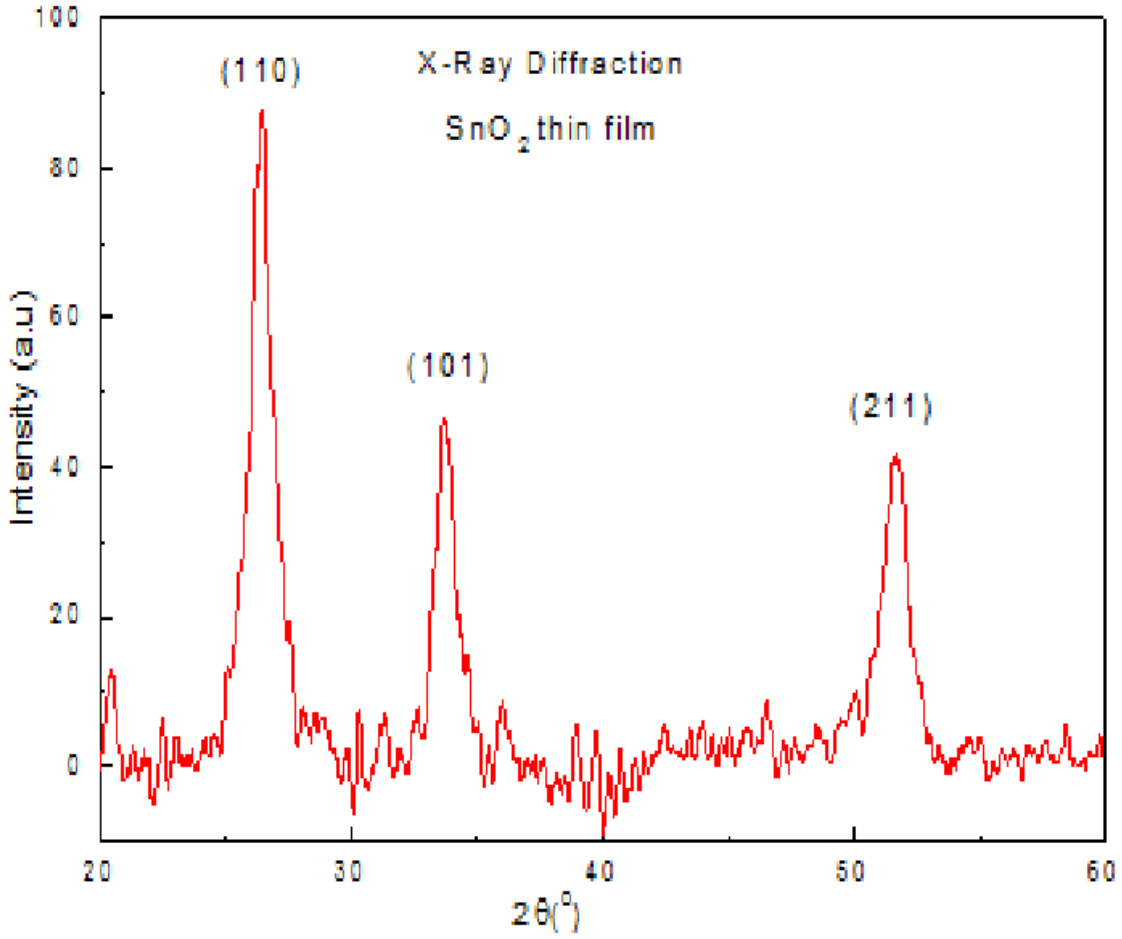
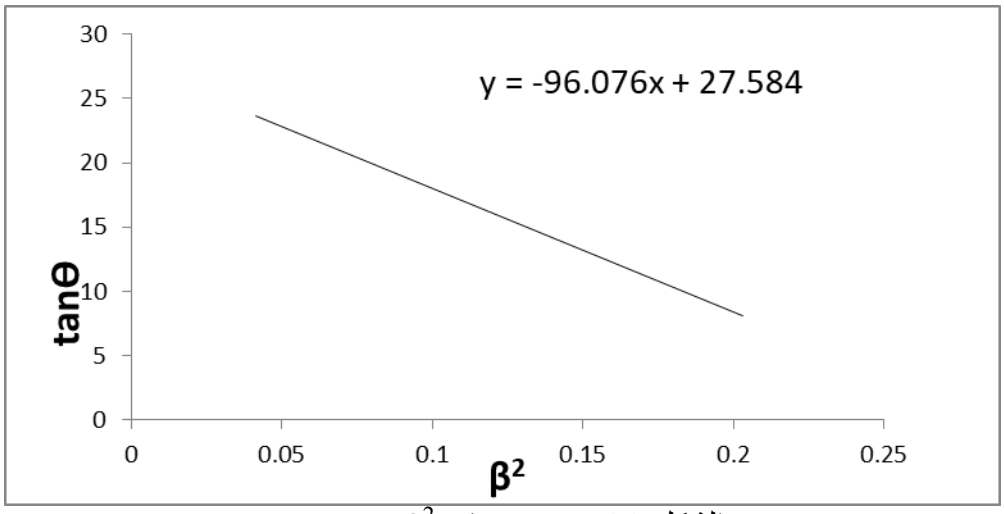
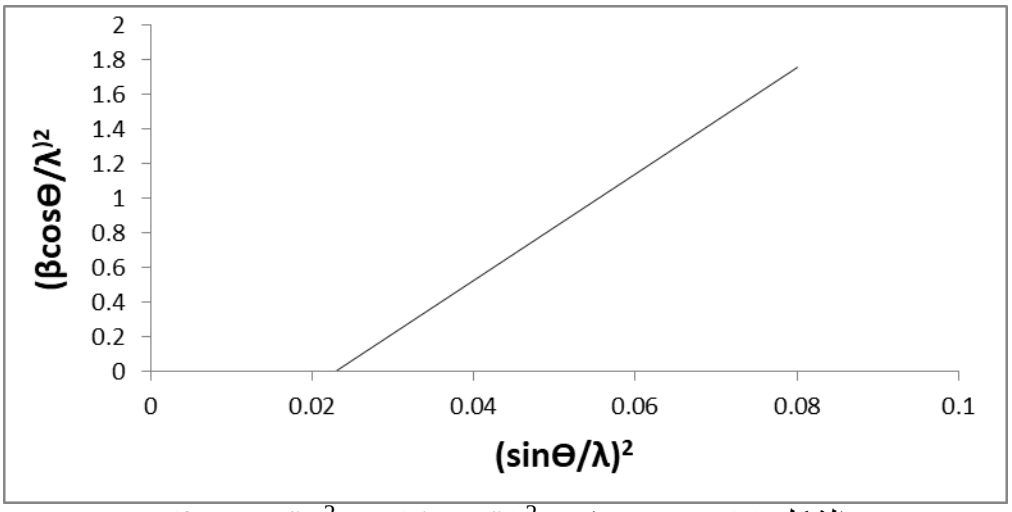


Figure (1): X-Ray diffraction of SnO_2 thin film



الشكل (2) يبين تغير قيم β^2 مع tanΘ



الشكل (3) يبين تغير قيم $(\sin \Theta/\lambda)^2$ مع $(\beta \cos\Theta/\lambda)^2$

Studying structural properties and dislocation density of SnO_2 thin film by using the Modified Reiteveled Method

Wafaa Mahdi SAlih[1] Aseel Mustafa Abd Almajeed[1]
[1]Mustansiriyah university,College of Science ,Physics department
07721419430 07704535662
wafaamahdi1971@uomustansiriyah.edu.iq
aseelalaziz@uomustansiriyah.edu.iq

Abstract

In this research, we determine some of structural properties for example dislocation density, grain size, shape factor and texture coefficient by using Modified Reiteveled Method by analysis the spectrum of x-ray diffraction and this operation called line profile analysis, for thin film of SnO_2 were prepared by thermal chemical spray deposition technique at substrate temperature (250^oC), SnO_2 deposited on glass substrate are of polycrystalline nature. The results indicate that the dislocation density increase with increasing brooding the peak of the spectrum x-ray diffraction and this result of increasing coherent domain size and microstrain, but the grain size decreasing with increasing intensity and texture coefficient connect with intensity calculate experimentally and intensity of ASTM, where shape factor reach at maximum value at least of the brooding beak.

Keywords: Structure properties, SnO2,MRM Method, Grain size, Chemical spray method and dislocation density.