

دراسة تأثير درجة حرارة التلدين على الانتقالات الالكترونية لأغشية SnO_2
المشوب بـ (Ag_2O) المحضرة بطريقة الترسيب
الكيميائي الحراري

أ.م.آمال أحمد خلف
الجامعة المستنصرية-كلية التربية

الخلاصة

حضرت أغشية SnO_2 وأغشية SnO_2 المشوية بـ Ag_2O الرقيقة وبالنسب الوزنية (3%، 5%) باستخدام طريقة الترسيب الكيميائي الحراري على قواعد من زجاج البوروسليكات عند درجة حرارة (500°C).
تمت دراسة نمط حيود الأشعة السينية للأغشية المحضرة وبدرجات حرارة تلمين $^\circ\text{C}$ (450، 580، 620). إذ أظهرت نتائج حيود الأشعة السينية أن الأغشية ذات تركيب بلوري متعدد التبلور.
اشتملت الدراسة تأثير درجة حرارة التلدين على فجوة الطاقة الممنوعة للانتقالات اللاكترونية المباشرة إذ تبين ان زيادة درجة حرارة التلدين تسببت في نقصان فجوة الطاقة الممنوعة.

Abstract:

Thin films of SnO_2 doped by silver oxide Ag_2O with ratio (3%, 5%) were prepared using chemical spray technique on borosilicate glass bases at temperature about (500°C).

The X-Ray diffraction technique used to examined the prepared thin films and for that annealed at the degree ($450, 580, 620^\circ\text{C}$), the X-ray results showed that all prepared films are polycrystalline.

The study showed that the annealing processes on the films at different temperature cause decrease in the direct energy gap.

المقدمة:

تعتبر تقنية الأغشية الرقيقة واحدة من أهم التقنيات التي ساهمت في تطور دراسة أشباه الموصلات واعطت فكرة واضحة عن العديد من خواصها الفيزيائية والكيميائية. لقد تم تحضير هذه الأغشية بطريقة الترسيب الكيميائي الحراري، وتمتاز هذه الطريقة بكونها رخيصة وسهلة التحضير. وتستخدم في تحضير أغشية لمواد ذات انصهار عالي قد يتعذر تحضيرها بالطرق الأخرى. وكذلك تمتاز هذه الأغشية المحضرة بهذه الطريقة بأنها تمتلك استقرارية عالية في صفاتها الفيزيائية [2,1]، فقد تستخدم في كثير من المجالات الصناعية العملية والعلمية إذ ساهمت بشكل واضح في تطور المجالات الالكترونية، إذ استعيض عن الكثير من أجزاء الدوائر الالكترونية بالأغشية الرقيقة لتحل محلها وتعطي صفات مماثلة بكفاءة اكبر كالمقاومات والمتسعات والمكثفات والمرشحات والكواشف.

ونظرا لما تقدم من أهمية الأغشية الرقيقة في الكثير من التطبيقات فقد تم دراسة تأثير درجة حرارة التلدين على الانتقالات الالكترونية لأغشية SnO_2 المشوب بـ (Ag_2O) .

التجربة:

لتحضير أغشية (SnO_2) الرقيقة استخدم محلول كلوريدات القصدير المائية $(\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O})$ وهي مادة صلبة ذات لون ابيض سريعة الذوبان بالماء. فقد تم تحضير المحلول بتركيز (0.1M) بإضافة (3.5043gm) منها في (100ml) من الماء المقطر، وبعد اذابته رش المحلول على قواعد مسخنة من الزجاج بدرجة حرارة (500°C) وكانت الاغشية ذات لون ابيض شفاف.

ولتحضير أغشية ثاني اوكسيد القصدير المشوبة باوكسيد الفضة تم استخدام مادة نترات الفضة (AgNO_3) ، وهي مادة بلورية سريعة الذوبان في الماء والكحول.

إذ تضاف مادة نترات الفضة بنسب وزنية (3%، 5%) الى نسب وزنية من مادة كلوريدات القصدير المائية وبعد اذابتها في 100ml من الماء المقطر. الجدول (1) يبين قيم النسب الوزنية محسوبة بالغرام، وبعد عملية التحضير أجريت عملية التلدين لأغشية SnO₂ وأغشية Ag₂O: SnO₂ باستخدام فرن نوع (Comek-Rdler-USA) ويتصل بالفرن انبوب لضخ النتروجين (N₂) الذي يعمل على طرد غاز الاوكسجين وتنقية الفرن من الشوائب مع استمرار عملية التسخين وقبل وضع الاغشية المحضرة، ويشعل الفرن لمدة ساعة للتخلص من غاز الاوكسجين والشوائب وللحصول على استقرارية في درجة الحرارة ثم يترك الفرن ليبرد لمدة نصف ساعة بعدها توضع العينات.

النتائج والمناقشة:

1. الخواص التركيبية:

يدرس التركيب البلوري لأغشية SnO₂ وأغشية المشوبة بـ Ag₂O الرقيقة عند درجة حرارة اساس 500°C من خلال دراسة نمط حيود الاشعة السينية، الشكل (1) يبين مخطط الاشعة السنية لأغشية SnO₂ وأغشية المشوبة قبل وبعد عملية التلدين وقد أظهرت النتائج أن الأغشية ذات تركيب متعدد التبلور، وان التلدين بدرجات حرارة مختلفة أدى الى زيادة ارتفاع القمم وزيادة حدتها أي أن التلدين أدى الى زيادة تبلور مادة الأغشية وهذا يعني أنها تسببت في تقليل العيوب البلورية وكذلك بمنح ذرات المادة الطاقة الكافية لاعادة ترتيب نفسها في الشبكة البلورية، وهذا يتفق مع نتائج الدراسة [3].

لقد تم حساب معامل الامتصاص (α) باستخدام العلاقة [4]:

$$\alpha = 2.303 \frac{A}{t} \dots\dots\dots(1)$$

حيث A تمثل الامتصاصية، و t سمك الغشاء المحضر.

الشكل (2-a) يبين تغير معامل الامتصاص (α) مع طاقة الفوتون لغشاء SnO_2 وأغشية $\text{Ag}_2\text{O}:\text{SnO}_2$ قبل التلدين. إذ نلاحظ أن قيمته اكبر من (10^4 cm^{-1}) لمدى الطاقات الفوتونية $(1.4 - 4.3) \text{ eV}$.

الشكل (2-b) يبين تغير معامل الامتصاص (α) مع طاقة الفوتون لغشاء SnO_2 وأغشية $\text{Ag}_2\text{O}:\text{SnO}_2$ بعد التلدين. إذ نلاحظ أن قيمته اكبر من (10^5 cm^{-1}) لمدى الطاقات الفوتونية $(1.4 - 4.3) \text{ eV}$. وهذا يساعد على حدوث انتقالات الكترونية مباشرة قبل وبعد التلدين ضمن الطاقات المذكورة أعلاه. حيث يكون التغير قليلا عند الطاقات الواطئة ثم يصبح التغير سريعا عند الطاقات العالية وهذه الزيادة في قيم معامل الامتصاص تساعدنا على التنبؤ بحافة الامتصاص الأساسية وحدث الانتقالات الالكترونية بين حزمة التكافؤ وحزمة التوصيل حيث يبين الشكل (2-b) تأثير التلدين في قيم معامل الامتصاص إذ يزداد بزيادة درجة الحرارة. ويمكن تفسيره أن التلدين تسبب في زيادة التبلور فهذا يعني ان حاملات الشحنة تزداد وبالتالي يؤدي الى نقصان فجوة الطاقة وكذلك ادى الى تكوين مستويات ثانوية مانحة بالقرب من حزمة التوصيل والتي ادت بدورها الى امتصاص الفوتونات ذات الطاقات الواطئة ومن ثم زيادة واضحة في معامل الامتصاص.

٢. حساب طاقة الفجوة الممنوعة للانتقال المباشر المسموح:

تم حساب طاقة الفجوة الممنوعة للانتقال المباشر المسموح وفق العلاقة الآتية [5]:

$$(ah\nu)^2 = B^2(h\nu - E_g) \dots\dots\dots(2)$$

حيث E_g طاقة الفجوة الممنوعة، $h\nu$ طاقة الفوتون (eV).

ولتحقيق ذلك نرسم العلاقة بين $(\alpha h\nu)^2$ وطلقة الفوتون $(h\nu)$ وثم نمذ الجزء المستقيم من المنحني ليقطع محور طاقة الفوتون عند النقطة $(\alpha h\nu)^2 = 0$ فنحصل على قيمة طاقة الفجوة الممنوعة للانتقال المباشر المسموح [6,7].

الشكل (3-a) يبين علاقة تغير $(\alpha h\nu)^2$ مع طاقة الفوتون قبل التلدين ولكافة الأغشية المحضرة. ولقد وجد أن طاقة الفجوة الممنوعة لغشاء SnO_2 تساوي (3.4eV) وهذا يتفق مع الدراسات [8,9]. وبزيادة درجة حرارة التلدين تقل قيم فجوة الطاقة الممنوعة للانتقال المباشر المسموح لتصل الى القيمة (2.3eV) عند 620°C لأغشية SnO_2 وهذا يتفق مع [10] وكذلك لنسب التشويب 3% و 5% كما موضح في الجدول (2) وهذا يعني أن زيادة درجة الحرارة ادت الى تكوين مستويات مانحة داخل فجوة الطاقة بالقرب من حزمة التوصيل التي عملت بدورها على إزاحة مستوي فيرمي نحو حزمة التوصيل ومن ثم امتصاص الفوتونات ذات الطاقات الواطئة.

3. حساب طاقة الفجوة الممنوعة للانتقال المباشر الممنوع:

تم حساب طاقة الفجوة الممنوعة للانتقال المباشر الممنوع وفق العلاقة التالية [5]:

$$(\alpha h\nu)^{2/3} = B^{2/3}(h\nu - E'_g) \dots\dots\dots (3)$$

حيث E'_g هي طاقة الفجوة الممنوعة للانتقال المباشر الممنوع.

ولتحقيق ذلك نرسم العلاقة بين $(\alpha h\nu)^{2/3}$ وطاقة الفوتون ثم نمذ الجزء المستقيم من المنحني ليقطع محور طاقة الفوتون عند النقطة $(\alpha h\nu)^{2/3} = 0$ فنحصل على قيمة طاقة الفجوة الممنوعة للانتقال المباشر الممنوع [11].

الشكل (4-a) يبين قيم فجوة الطاقة للانتقال المباشر الممنوع للأغشية المحضرة قبل التلدين والتي كانت تساوي (3.3eV) لغشاء SnO_2 ، ويلاحظ أن قيم

فجوة الطاقة في هذا الانتقال اقل مما عليه في حالة الانتقال المباشر المسموح. ويعزى ذلك الى حقيقة أن الانتقال المباشر الممنوع قد حصل بين نقاط حزمة التكافؤ المجاور للقيمة $k=0$ ونقاط حزمة التوصيل الأقل طاقة مما عليه في الانتقال المباشر المسموح ضمن الشرط $\Delta k=0$ ، وبزيادة درجة حرارة التلدين، كما في الشكل (4-b) تقل قيم فجوة الطاقة الممنوعة للانتقال المباشر الممنوع لتصل الى القيمة (1.7eV) عند 620°C لأغشية SnO_2 وكذلك لنسب التشويب 3% و 5% ولجميع درجات الحرارة كما موضح في الجدول (3) وهذا يعني أن زيادة درجة الحرارة ادى الى إزاحة حافة الامتصاص نحو الطاقات الواطئة.

لم نحصل على قيم طاقة الفجوة الممنوعة للانتقال غير المباشر الممنوع والمسموح وهذا يتفق مع [9] وذلك لان النتائج أظهرت أن معامل الامتصاص لأغشية SnO_2 ولأغشية المشوبة بـ SnO_2 المشوبة قيما اكبر من (10^4cm^{-1}) قبل التلدين وقيما اكبر من (10^5cm^{-1}) بعد التلدين مما يرجح حصول انتقالات مباشرة ولكن لا يمنع حصول انتقالات غير مباشرة.

الاستنتاجات:

١. بعد إجراء الفحوصات التركيبية وجد أن أغشية SnO_2 وأغشية $\text{SnO}_2\text{Ag}_2\text{O}$

الرقيقة المحضرة بطريقة الترسيب الكيميائي الحراري ذات تركيب متعدد

التبلور.

٢. ادى التلدين بدرجات حرارية مختلفة الى زيادة في قيم معامل الامتصاص

وكان واضحا عند جميع درجات الحرارة.

٣. وجد أن قيم فجوة الطاقة الممنوعة للانتقالات الالكترونية المباشرة بعد تلدين

الأغشية قد تناقصت عما كانت عليه قبل التلدين لجميع درجات الحرارة.

الجدول (١): قيم النسب الوزنية لمحلول التشويب

النسب الوزنية للشائبة (%)	نترات الفضة AgNO ₃ (g)	كلوريدات القصدير المائية SnCl ₄ .5H ₂ O(g)
0	٠	3.5058
٣	0.0331	3.4004
٥	0.0552	3.3303

الجدول (٢): قيم فجوة الطاقة الممنوعة للانتقال المباشر المسموح لأغشية

SnO₂ وأغشية SnO₂:Ag₂O قبل وبعد التلدين

نسبة الشائبة	E _g (eV)			
	قبل	540°C	580°C	620°C
SnO ₂	3.40	2.70	2.40	2.30
SnO ₂ :Ag ₂ O(٣%)	2.92	2.50	2.20	2.10
SnO ₂ :Ag ₂ O(٥%)	2.2	2.18	2.00	1.90

الجدول (٣): قيم فجوة الطاقة الممنوعة للانتقال المباشر الممنوع لأغشية SnO₂ وأغشية SnO₂:Ag₂O قبل وبعد التلدين

نسبة الشائبة	E _g (eV)			
	قبل	540°C	580°C	620°C
SnO ₂	3.30	1.95	1.70	1.70
SnO ₂ :Ag ₂ O(٣%)	2.20	1.80	1.60	1.50
SnO ₂ :Ag ₂ O(٥%)	2.0	1.60	1.50	1.35

المصادر:

- [1] K. Abass, "Solar Energy Materials", No.17, p.375, (1988).
[2] A.K. Abass, Z, A, Ahmed and R. E. Tahir, Appl. Phys., No. 61, p. 2339, (1987).
[3] البصرية والتركيبية لاغشية (Fe₂O₃) النقية والمشوبة بالنحاس بطريقة الترسيب الكيميائي الحراري"، رسالة ماجستير، الجامعة المستنصرية، (1998).
[4] J.Mullerova and J.Mudron, Acat Physical Slovaca, vol. 50, No.4, p. 477, (2000).
[5] K.Abass, F.Y.M. Al-Eithan and R.H.Misho, Phys. Stat.Sol., No.89,p.255, (1985).

مؤيد جبرائيل يوسف، "فيزياء الحالة الصلبة"، مطبعة جامعة بغداد، الجزء الاول، [6] والجزء الثاني، (1987,1989).

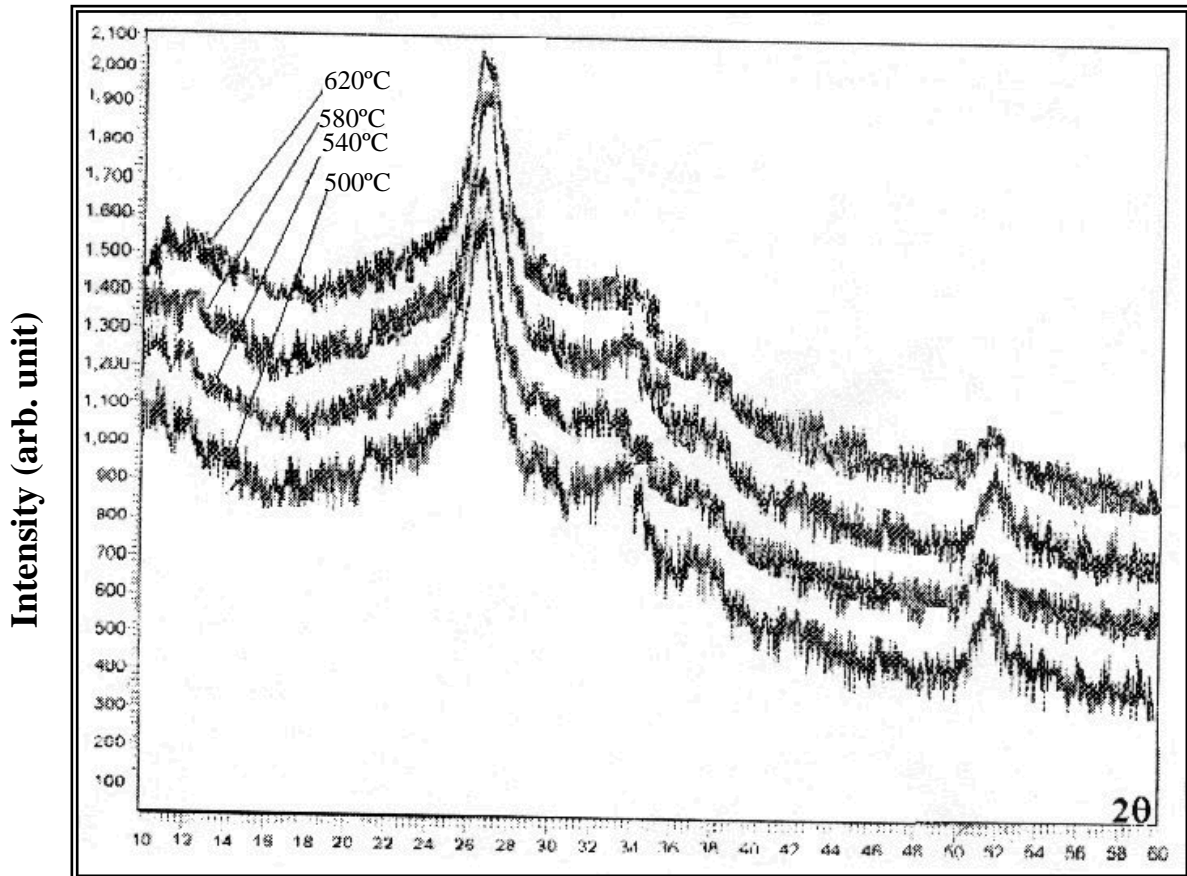
سعد عبد الباري توفيق، "الخواص البصرية والكهربائية لمادة اسيتات الكاديوم [7] المحضرة باستخدام طريق التبخير الثنائي"، رسالة دكتوراه، الجامعة المستنصرية، (1996).

[8] J.C.Manificier, M. Demurcia and J.B.Fillard, " Optical and Electrical Properties of (SnO₂) Thin Films", Thin Solid Films, vol. 41, p.127, (1977).

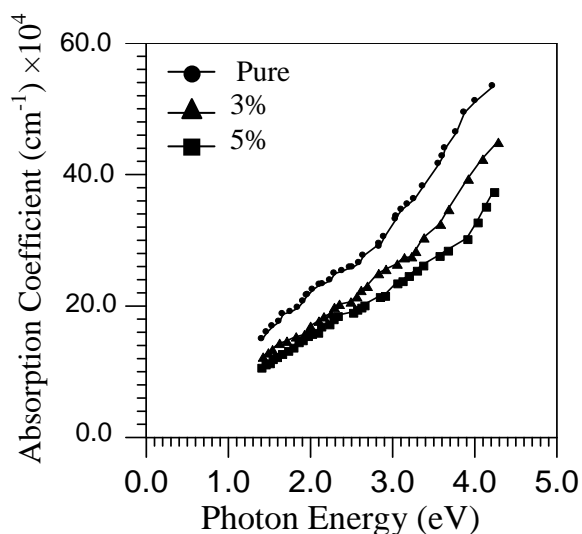
[9] شوقي خلف محمد، "الخواص البصرية لأغشية SnO₂ المشوبة بـ Ag₂O والمحضرة بطريقة الترسيب الكيميائي الحراري"، رسالة ماجستير، قسم الفيزياء - كلية التربية- الجامعة المستنصرية، (2006).

[10] فريال كاظم داود، "دراسة الصفات الضوئية والكهربائية بطريقتي التبخير والترسيب الحراري لأغشية SnO₂ الرقيقة"، رسالة ماجستير، الجامعة المستنصرية، (٢٠٠٠).

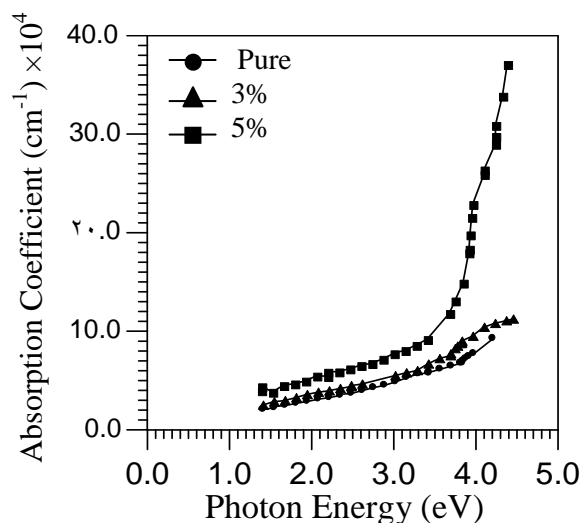
[11] C.Terrier, J.P.Chatelon, and J.A.Roger, Thin Solid Films, vol. 295, p. 95, (1997).



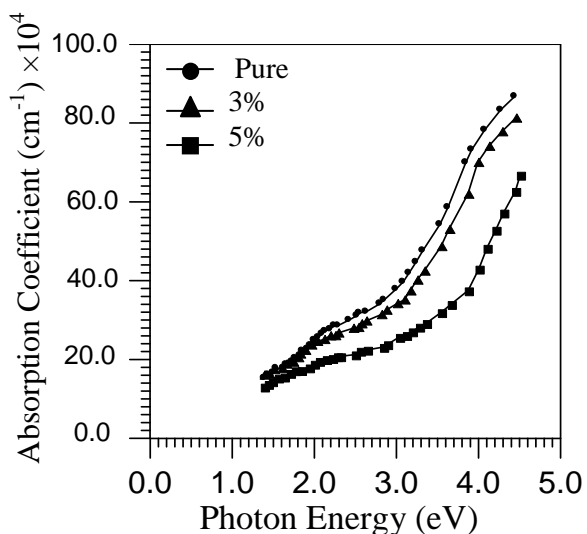
الشكل (١): مخطط الاشعة السينية لأغشية SnO₂ قبل وبعد التلدين بدرجات حرارية مختلفة.



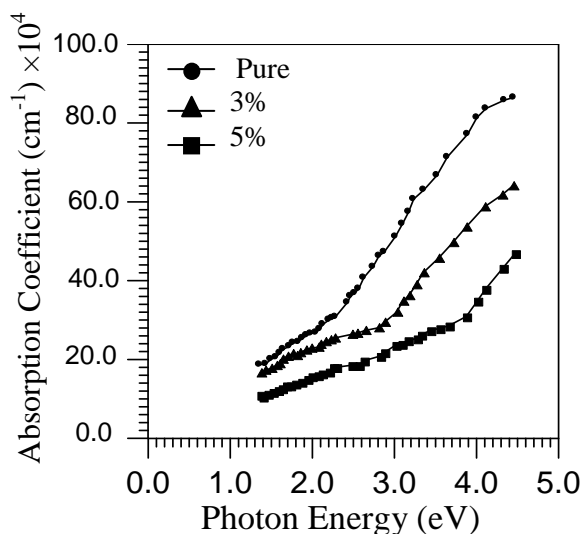
الشكل (2-b): تغير معامل الامتصاص كدالة لطاقة الفوتون لأغشية SnO₂ والمشوبة بـ Ag₂O بعد التلدين بدرجة حرارة (540°C) لنسب مختلفة 3%, 5% Pure



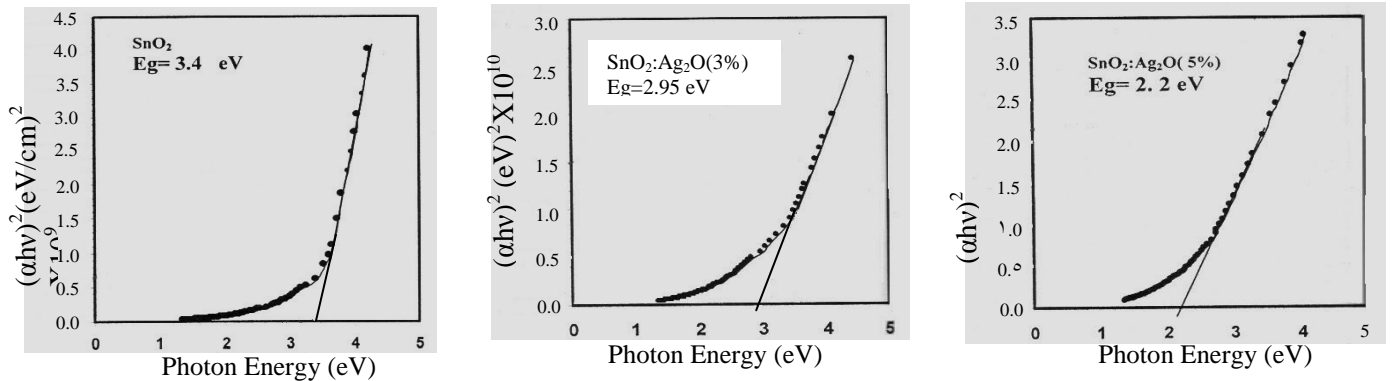
الشكل (2-a): تغير معامل الامتصاص كدالة لطاقة الفوتون لأغشية SnO₂ والمشوبة بـ Ag₂O قبل التلدين لنسب مختلفة Pure, 3%, 5%



الشكل (2-d): تغير معامل الامتصاص كدالة لطاقة الفوتون لأغشية SnO₂ والمشوبة بـ Ag₂O بعد التلدين بدرجة حرارة (620°C) لنسب مختلفة 3%, 5% Pure

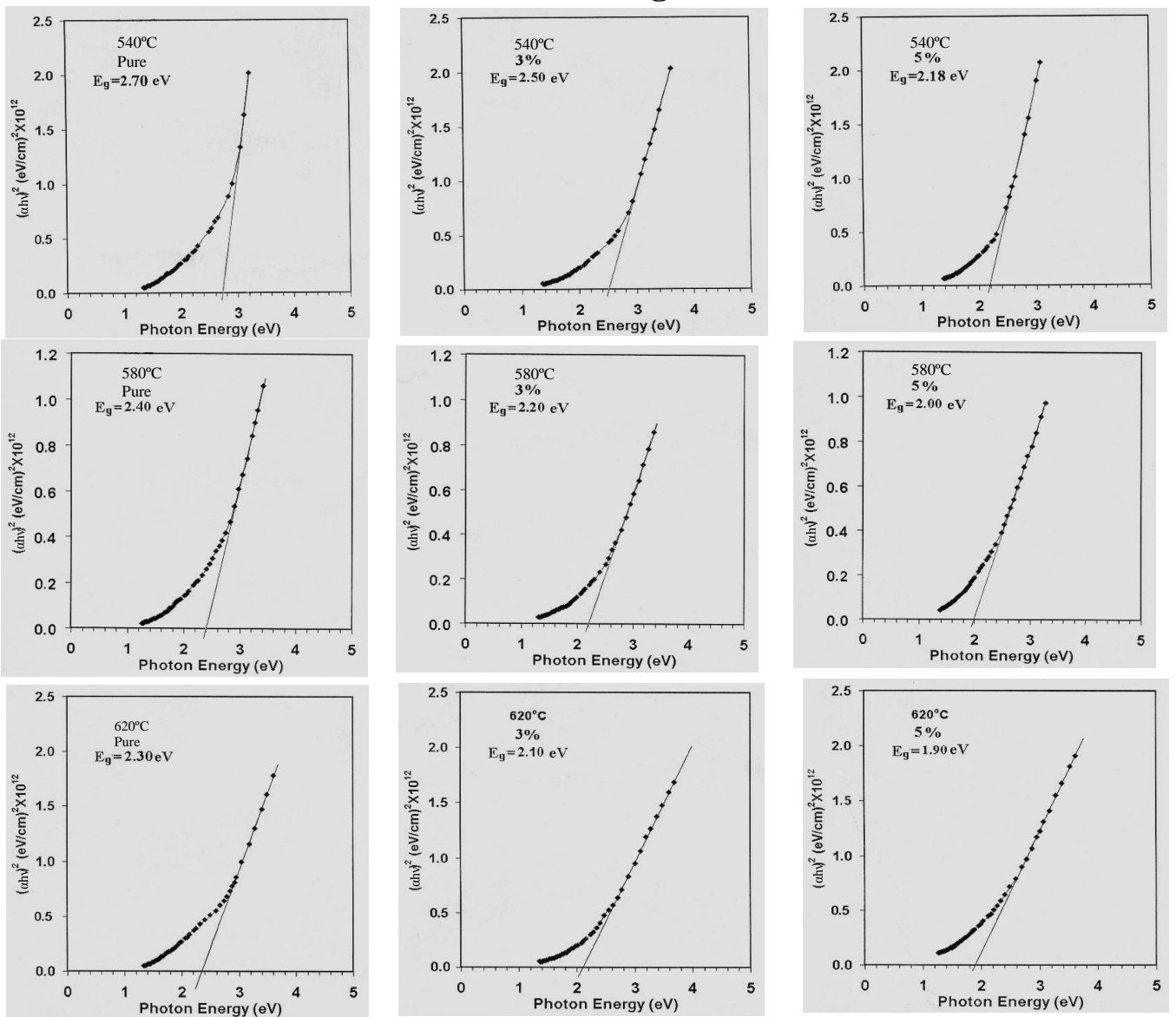


الشكل (2-c): تغير معامل الامتصاص كدالة لطاقة الفوتون لأغشية SnO₂ والمشوبة بـ Ag₂O بعد التلدين بدرجة حرارة (580°C) لنسب مختلفة 3%, 5% Pure



الشكل (3-a): طاقة الفجوة الممنوعة للانتقال المباشر المسموح لأغشية

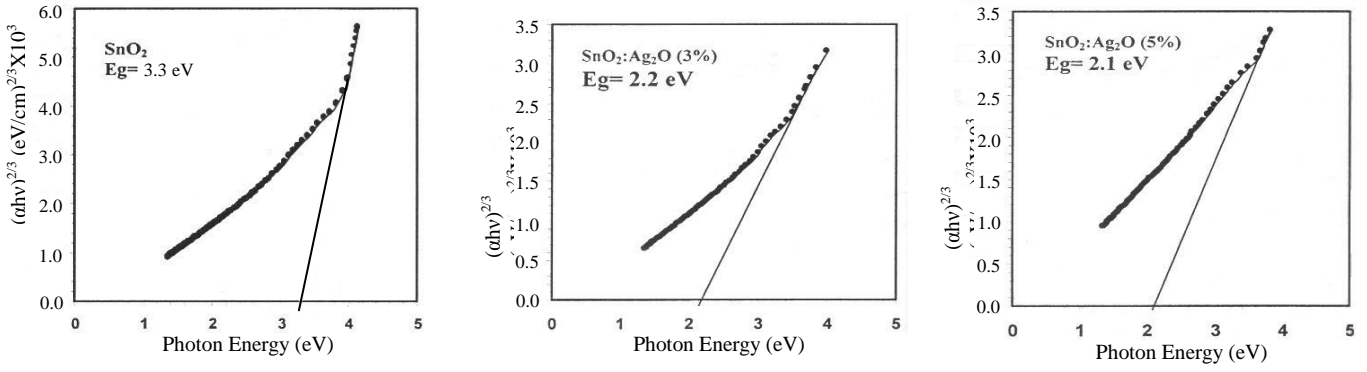
SnO₂ والمشوبة بـ Ag₂O قبل التلدين ولنسب مختلفة



الشكل (3-b): طاقة الفجوة الممنوعة للانتقال المباشر المسموح

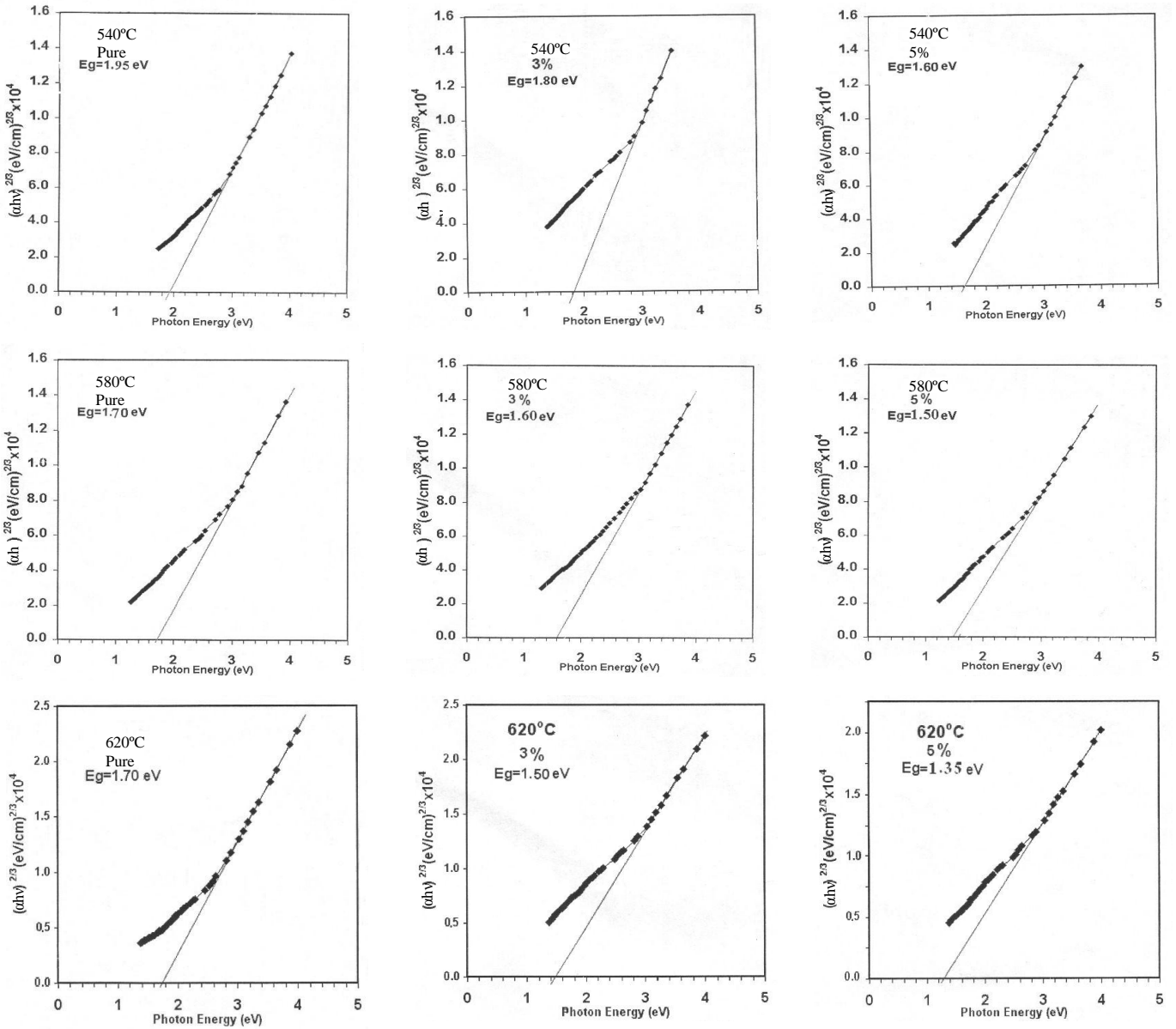
لأغشية SnO₂ والمشوبة بـ Ag₂O بعد التلدين ولنسب مختلفة

دراسة تأثير درجة التلدين على الانتقالات الالكترونية..... أ.م.آمال أحمد خلف



الشكل (4-a): طاقة الفجوة الممنوعة للانتقال المباشر الممنوع لأغشية SnO₂

والمشوبة بـ Ag₂O قبل التلدين ولنسب مختلفة



الشكل (4-b): طاقة الفجوة الممنوعة للانتقال المباشر الممنوع لأغشية

SnO₂ والمشوبة بـ Ag₂O بعد التلدين ولنسب مختلفة