ISSN: 1991-8941

تحضير ودراسة بعض الخواص الكهربائية لأغشية SnO2 عند درجات حرارة ترسيب وتلدين مختلفة

رعد سعدون صبري سعيد نايف تركي
كلية العلوم / الجامعة المستنصرية
كلية التربية للعلوم الصرفة / جامعة الانبار

تاريخ الاستلام: 2008/10/10 تاريخ القبول: 2009/6/30

الخلاصة : في هذا البحث تم تحضير أغشية SnO2 الرقيقة بطريقة الرش الكيميائي الحراري والمرسبة على قواعد زجاجية وبدرجات حرارة قاعدة مختلفة (350,450,550 °C) ، وتلدين تلك الأغشية لمدة 30 min وبدرجات حرارة °C (300,400) ودرست التوصيلية الكهربائية المستمرة وحساب طاقة التنشيط لتلك الأغشية وقد وجد إن هناك ميكانيكيتان للتوصيل ولكافة الأغشية الأولى عند درجات الحرارة الواطئة والثانية عند درجات الحرارة العالية وان طاقة التنشيط تزداد مع زيادة درجة حرارة القاعدة وأنها تزداد بالتلدين بدرجة حرارة °C 200 وتنخفض عند التلدين بدرجة °C 300 .

كلمات مفتاحيه: خواص كهربائية ، لأغشية SnO2 ،ترسيب ، تلدين

المقدمة:

ان لطريقة تحضير الاغشية الرقيقة اهمية كبيرة لما تمتلكه من تاثير كبير على الصفات الفيزيائية للغشاء [1] ، وعلى مر السنين اكتشفت وطور العلماء طرائق عديدة لتحضير الأغشية 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 بالاضافه الى نوع المواد المستخدمه في التحضير [2] وتعتبر طريقة التبخير الحراري في الفراغ هي الاكثر شيوعا لتحضير الاغشية الرقيقة ولكن هناك مساوئ مثبته على هذه الطريقة مثل الكلفة العالية واحتمالية تفكك المركبات التي يراد تحضير الغشاء منها ومشاكل اخرى [3] ، وتعتبر طريقة الرش الكيميائي الحراري من الطرق السهلة والرخيصة الثمن والتي يمكن تحضير اغشية رقيقة بواسطتها تنافس في بعض الاغشية المحضرة بالطرق الاخرى [4] وقد وجد الباحث سدير [5] ان اغشية ثاني اوكسيد القصدير المحضرة بطريقة التبخير الحراري هي افضل من تلك الأغشية المحضرة بطريقة التبخيرالحراري في الفراغ . وان مادة SnO2 لها درجة انصهار عالية تصل الى °C 1063 مما يجعلها صعبة التحضير ، ويعتبر ثاني اوكسيد القصدير مادة شبه موصلة من النوع السالب [2] وذلك لنقص الاوكسجين في مادة SnO2، ويحضر ثاني اوكسيد القصدير اما بتسخين القصدير بوجود الاوكسجين او بتسخين الاوكسيد المائي الناتج من تفاعل القصدير الفلزي مع حامض النتريك المركز]6] .

وقد درس العديد من الباحثين خواص اغشية SnO2 فقد حضر [7] (Manifacier et .al) اغشية SnO2 بطريقتين هما التبخير الحراري في الفراغ والرش الكيميائي الحراري فان حافة الامتصاص (2.4 eV) والمقاومة النوعية (Ω .m 105 * 2) اما في طريقة الرش الكيميائي الحراري فان حافة الامتصاص (3.7eV) والمقاومة النوعية (5*105Ω.m) . ان

سبب هذا الاختلاف الكبير في قيم المقاومة النوعية يرجع الى تبلور المادة حيث انه في طريقة الرش كانت الاغشية متعددة التبلور اما في طريقة التبخير فكانت الاغشية عشوائية ، وقد درس (Jousse et .al.) [8] اغشية SnO2 المحضرة بطريقة الرش الكيميائي الحراري وبدرجات حرارة مختلفة وقد وجد ان الغشاء يكون غير متبلور(Amorphous) في درجات حرارة اقل من 220 °C ويتكون غشاء متعدد التبلور (Polycrystalline) ضمن مدى درجات الحرارة 300-500 °C وقد درس علاقة كل من التحركية (Mobilit) وتركيز الالكترونات بدرجات الحرارة المختلفة . ويهدف بحثنا الحالي الى تحضير اغشية SnO2 بدرجات حرارة مختلفة ودرجات تلدين مختلفة ودراسة التوصيلية المستمرة لتلك الاغشية.

الجزء العملي :-

تم تحضير المحلول الخاص لتحضير اغشية SnO2 الرقيقة بطريقة الرش الكيميائي الحراري بأذابة مادة كلوريدات القصدير المائية (SnCl4.5H2O) وتحضير الاغشية برش هذا المحلول على القواعد الزجاجية المنظفة جيدا بالماء المقطر والكحول ويتم التفاعل على القواعد حسب المعادلة التالية [2] :

$$SnCl4 + 2H2O \dashrightarrow SnO2 + 4HCl \quad \ldots\ldots\ldots (1)$$

وتتم عملية الرش عبر جهاز رش خاص مصمم لهذا الغرض [9] ويبعد مسافة 30 cm عن القواعد الزجاجية وقد كان سمك الاغشية المحضرة 220 ±10 nm وقيس السمك بالطريقة الوزنية المعتمدة في بحوث سابقة [3,5] ، وتم تحضير الاغشية بدرجات حرارة قاعدة مختلفة (350,450,550 °C) ثم لدنت تلك الاغشية بدرجات حرارة (573,673) K باستخدام فرن خاص لهذا الغرض ، بعد ذلك تم ترسيب اقطاب الالمنيوم النقي 99.99% بطريقة التبخير الحراري في الفراغ باستخدام منظومة (Edward) وتحت ضغط 10^{-5} Torr وبسمك 200 nm ، وتم قياس تغير التوصيلية مع درجة الحرارة عن طريق قياس تغير المقاومة باستخدام جهاز (Kiethly electrometer -619) ومنها حساب المقاومية والتوصيلية وتم حساب طاقة التنشيط (Ea) باستخدام المعادلة التالية

$$\sigma = \sigma 0 \exp. Ea/KBT \quad \ldots\ldots (2) \quad [3]$$

حيث ان σ التوصيلية ، σ0 اقل توصيلية ، KB ثابت بولتزمان ، T درجة الحرارة المطلقة .

النتائج والمناقشة:-

تم حساب طاقة التنشيط من خلال رسم العلاقة بين ln σ و 1000/T ومن خلال حساب ميل هذه العلاقة وضربها بثابت بولتزمان بوحدات (eV) تم حساب طاقة التنشيط Ea وحسب المعادلة (2) . ومن خلال الاشكال (1,2) نلاحظ ان هناك طاقتي تنشيط ولكافة الاغشية ويمكن تفسير حدوثهما حسب نموذج (Fetritz) [11] والمطور من قبل الباحث (Orten et.al) [12] للتوصيل الكهربائي حيث ان ميكانيكية التوصيل عند درجات الحرارة الواطئة تكون بالتنطط (Hopping) أي ان حامل الشحنة يقفز من ذرة متعادلة الى اخرى موجودة عند نفس مستوى الطاقة ، وتحدث عملية التنطط عند الحدود الحبيبية حيث ان حاملات الشحنة لاتمتلك طاقة كافية لعبور حواجز الجهد في الحدود الحبيبية ، وان انتقال حاملات الشحنة عند درجات حرارة العالية يعزى الى التحفيز الحراري Thermal Excitation عبر الحدود الحبيبية . حيث نلاحظ ان ميكانيكية التوصيل عند درجات الحرارة الواطئة يقع ضمن المدى الحراري K (303-393) والثانية الحاصلة درجات الحرارة العالية هي ضمن المدى K (393,503) ، والجدول (1) يوضح قيم طاقات التنشيط للمنطقتين الاولى Ea1 والثانية (Ea2) حيث نلاحظ ان طاقة التنشيط تزداد مع زيادة درجة حرارة القاعدة ويمكن ان يعزى ذلك الى ان زيادة درجة حرارة القاعدة يؤدي الى زيادة التبلور وبالتالي تقليل العيوب البلورية والمستويات الموضعية عند حافة الحزم وعليه فان حيز حركة الكترونات التوصيل يزداد نتيجة اتساع او زيادة فجوة الطاقة الممنوعة مما يؤدي الى زيادة الطاقة التي تحتاجها حاملات الشحنة للانتقال الى حزمة التوصيل وبذلك تزداد طاقة التنشيط وكذلك الحال عند التلدين بدرجة حرارة 300 °C لمدة 30 min حيث ان التلدين سوف يعطي فرصة للذرات للترتيب مما يؤدي الى زيادة قيمة طاقة التنشيط ، اما عند التلدين بدرجة حرارة (673K) فنلاحظ من الجدول (1) ان قيم طاقات التنشيط تقل عما كانت عليه عند التلدين بدرجة (573K) وهذا يعزى الى ان الذرات قد يمكن ان تكون في مواقع وسطية قبل حدوث التبلور بصورة جيدة ، أي ان بوضعها الحالي لاتمتلك الطاقة الكافية للوصول الى

الحالة النهائية المستقرة ، مما يؤدي الى حدوث زيادة في المستويات الموضعية داخل فجوة الطاقة وبالتالي نقصان قيمة فجوة الطاقة ويرافقها نقصان في قيمة طاقة التنشيط .

ان اغشية SnO2 المحضرة بطريقة الرش الكيميائي الحراري تصلح لتطبيقات صناعية عديدة منها في مجال الخلايا الشمسية وان طاقة التنشيط تزداد مع زيادة درجة حرارة القاعدة مما يدل على تحسن التبلور للاغشية وان التلدين بدرجة 300 °C ادى الى زيادة قيمة طاقة التنشيط والتلدين بدرجة حرارة 400 °C ادى الى تقليل قيمة طاقة التنشيط عما كانت عليه عند التلدين بدرجة 300 °C .

المصادر

[1]- كاظم ، فريال ، "دراسة الصفات الضوئية والكهربائية لاغشية SnO2 الرقيقة المحضرة بطريقة التبخير والترسيب الحراري" ، اطروحة ماجستير ، كلية التربية ، الجامعة المستنصرية ، (2000) .

[2] - K.L.Chopra (1969), "Thin Films Phenomena" (Me Graw - Hill New York .

[3] - صبري ، رعد سعدون ، " دراسة الانتقالات الالكترونية للاغشية شبه الموصلة ZnxCd1-xS وتأثير التشويب والكلور والبروم عليها " ، كلية العلوم ، الجامعة الممستنصرية ، (2001) .

[4] - Reberts , Feigeison J., Appl., phy , 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 , 18 -20 ., (2000) .

[6] - Bell ,C.F.& Lett , K.A.K., "Modern Approach to inorganic chemistry " London Butter worth ,3rd ,ed ., (1972) .

[7] - Mainfacier ,J.C., Demurcia, M.&Fillard ,J.B, "Optical and electrical properties of SnO2 thin films " Thin solid films " Vol .41 ,pp .127 , (1977) .

[8] - Jousse,D.,Constantin ,C.& Chambouleyron ,I., "Highly conductive and Transparent Amorphous Tin Oxide " J.Appl.phys ., Vol .54,No.1,pp.431 , (1993) .

[9] - Misho ,R.A& Amurad ,W., " Solar energy and Solar cell " , Vol .27 ,pp . 335 -345 ,(1992)

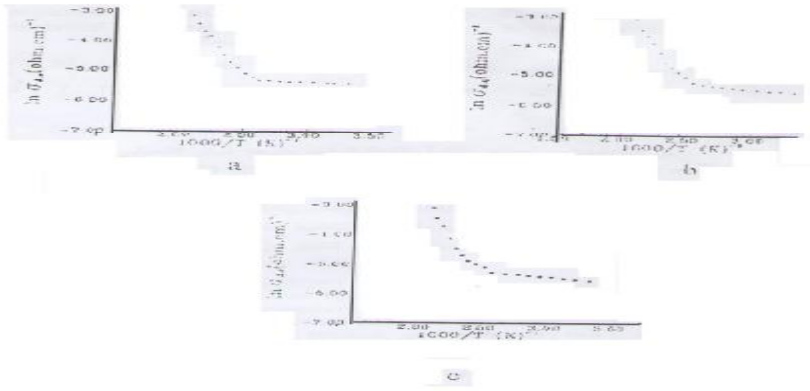
[10] - Uplan ,M.O., Lokhande ,C.D.,Bosal , C.H., Turky –J.Of physics , Vol. 20 ,pp.1093-1097 , (1996).

[11] - Lawereel Kazmerski , " Polyerystalline and Amorphous Thin films and Devices " , New York : Academic , (1980) .

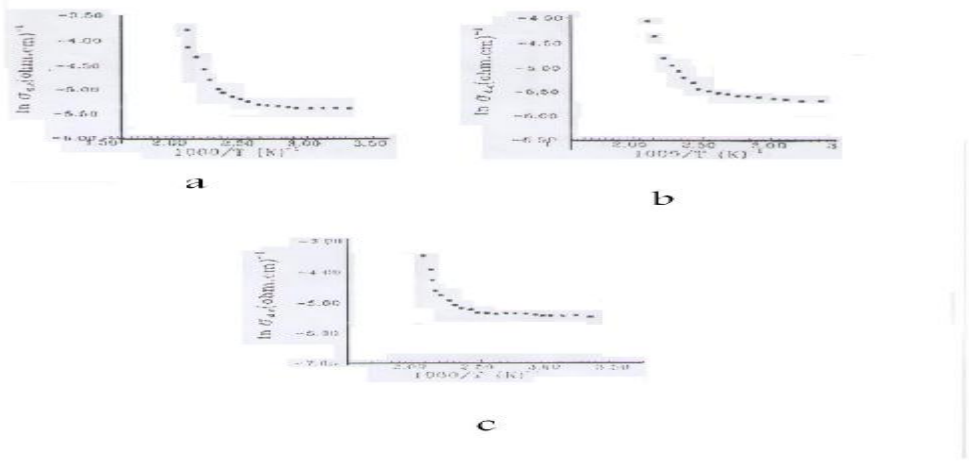
[12] - Orten , J.W., Gold ,B.J., Smith , J.Appl.phys., Vol .53, No.3, pp.1602-1614 , (1982) .

جدول (1) : تغير قيم طاقات التنشيط بتغير كل من درجة حرارة القاعدة والتلدين .

طاقة التنشيط (eV)					
بدون تلدين		ملدن بدرجة 573K		ملدن بدرجة 673K	
E_{a1}	E_{a2}	E_{a1}	E_{a2}	E_{a1}	E_{a2}
0.08	**0.22**	**0.01**	**0.32**	**0.003**	**0.32**
0.09	**0.24**	**0.02**	**0.33**	**0.04**	**0.22**
0,01	**0.25**	**0.03**	**0.36**	**0.03**	**0.31**



شكل (3): ln من مقلوب درجة الحرارة لدرجات حرارة قاعدة والمطلية بدرجة 300°C
a)350 C b)400 C c)450 C



شكل (1) ln من مقلوب درجة الحرارة لدرجات حرارة قاعدة
a)350 C b)400 C c)450 C

Preparation of SnO_2 thin films and study of some of their electrical properties at different substrate and annealing temperatures.

Raad S. Sabri **Saeed. N.Turkey**
E.mail: scianb@yahoo.com

Abstract: Thin film of SnO2 were prepared by thermal chemical spray deposition technique at different substrate temperatures (350 ,450 ,550) °C and prepared samples were annealed for 30 minutes at different annealing temperatures (300,400) °C . the D.C conductivity was studied , and there were two activation energies for the prepared films , and also two mechanisms of conductivity , first at low temperatures and the second at high temperatures. The activation energies looked to be increased at annealing temperature 200 °C and decreased at annealing temperature 300 °C.