

دراسة تأثير السمك ودرجة حرارة الترسيب على أغشية SnO₂ و المحضرة بطريقة الرش الكيميائي الحراري

عبدالله مهند¹، صبري جاسم محمد²، فلاح إبراهيم مصطفى³

¹ قسم الفيزياء، كلية التربية للعلوم الصرفة، جامعة تكريت، تكريت، العراق

² دائرة الطاقات المتجددة، وزارة العلوم والتكنولوجيا، بغداد العراق

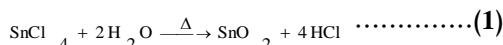
الملخص

حُضِرَت أغشية SnO₂ بطريقة الرش الكيميائي الحراري والمرسبة على القواعد الزجاجية وباسماك (100-150)nm وبدرجات حرارة 400-450°C (500) وتمت دراسة خصائصه التركيبية من خلال دراسة حيود الأشعة السينية (XRD) حيث تبين إن جميع الأغشية المحضرة متعددة التبلور polycrystalline كما انه يملك نظام بلوري رباعي قائم tetragonal. تم دراسة طيف النفاذية لإيجاد خواصه البصرية وكانت أعلى قيمة للنفاذية البصرية هي 76% عند طول موجي (800-900)nm، ثم تمت دراسة تأثير تغير السمك ودرجة الحرارة على هذه الخواص التركيبية والبصرية وتبين إن ارتفاع درجة الحرارة يؤدي إلى انتظام التركيب البلوري وزيادة السمك يؤدي إلى زيادة في الحجم الحبيبي، أما النفاذية البصرية تتناقص بزيادة السمك ولكنها تزداد مع ارتفاع درجة حرارة الترسيب.

المقدمة

تؤثر طريقة تحضير الأغشية الرقيقة بشكل كبير على الصفات الفيزيائية للغشاء [1]، وتعتبر طريقة الرش الكيميائي الحراري من الطرق السهلة والرخيصة والتي يمكن من خلالها تحضير أغشية رقيقة تنافس بعض الأغشية المحضرة بالطرق الأخرى [2,3]. إن لمادة SnO₂ درجة انصهار عالية تصل إلى 1063°C مما يجعلها صعبة التحضير، كما يعتبر مادة ثاني أكسيد القصدير مادة شبه موصلة من النوع السالب، يحضر إما بتسخين القصدير بوجود الأكسجين المائي الناتج من تفاعل القصدير الفلزي مع حامض النتريك المركز [4]، ومن خلال دراسة العديد من الباحثين خواص أغشية SnO₂ فقد قام [5] (Manifacier et al.) بدراسة أغشية SnO₂ بطريقتين هما التبخير الحراري في الفراغ والرش الكيميائي الحراري حيث وجد إن قيمة حافة الامتصاص والمقاومة النوعية للأغشية المصنعة بطريقة التبخير الحراري تختلف عما هي عليه في طريقة الرش الكيميائي الحراري، وسبب هذا الاختلاف في قيم المقاومة هو تبلور المادة حيث إن الأغشية المحضرة بالرش الكيميائي الحراري كانت متبلورة إما في التبخير الحراري فكانت الأغشية عشوائية [6]، وقد وجد إن غشاء SnO₂ والمحضرة بطريقة الرش الكيميائي الحراري وبدرجات حرارة مختلفة إن الغشاء يكون غير متبلور في درجات حرارة أقل من (220°C) ويكون متبلور في (300-500)°C [7].

وتحريكه بواسطة جهاز الخلاط المغناطيسي (Hotplate stirrer) من نوع (TabTech) ولفترة زمنية (10-15)min، ويمكن الحصول على غشاء رقيق من مادة ثنائي أكسيد القصدير (SnO₂) برش المحلول على قواعد زجاجية باستخدام جاهر الرش الذي يبعد مسافة (29)cm عن القواعد الزجاجية وبواسطة التفاعلات الكيميائية الممثلة بالمعادلة الآتية [7]:



وتم تحضير أغشية بسمك (100-150) nm وبدرجات حرارة 400-450-500°C. حيث تم وضع القواعد الزجاجية على سخان الكهربي من نوع (Coursatr) لرفع درجة حرارتها لمدة لا تقل عن النصف ساعة قبل البدء بعملية الرش، وإن تترك لمدة لا تقل عن الساعة بعد إكمال عملية الرش وذلك حتى تكتمل عملية الأكسدة (Oxidation) والإنماء البلوري، وبعدها تم إجراء القياسات الآتية:

1- قياس سمك الأغشية المحضرة باستخدام المعادلة [8]:

$$t = \Delta m / \rho' \cdot A \quad \text{..... (2)}$$

إذ إن: t سمك الغشاء

Δm مقدار التغير في كتلة القاعدة الزجاجية قبل وبعد الترسيب

ρ' الكثافة الحجمية للمادة SnO₂

A مساحة القاعدة الزجاجية

إجراء الفحوصات التركيبية بواسطة حيود الأشعة السينية (XRD) باستخدام جهاز حيود الأشعة السينية من نوع (XRD-6000) المجهز من شركة (SHIMADZU) اليابانية الصنع ذو هدف (Target):

Cu وطول الموجي (Wavelength): (1.54Å) حيث تبين من خلال النتائج ان الغشاء متعدد التبلور polycrystalline وإن للغشاء تركيب رباعي قائم tetragonal و تم إيجاد الحجم الحبيبي (G.S) من خلال استخدام (علاقة شيرر) [9]:

الهدف من الدراسة: تحضير أغشية SnO₂ بطريقة الرش الكيميائي الحراري بأسماك متعددة ودرجات حرارة ترسيب مختلفة ودراسة تأثير السمك ودرجة الحرارة على خواصها التركيبية والبصرية.

الجزء العملي

تم تحضير غشاء (SnO₂) بطريقة الرش الكيميائي الحراري تم استخدام أملاح كلوريد القصدير المائية (SnCl₄.5H₂O) ذات الوزن الجزيئي (350.58g/mol) وبنقاوة (95%)، وقد تم تحضير محلول من هذه المادة بتركيز (0.1mol/L) وذلك بإضافة (1.732gm) من

(111)(211)(200). يمتلك الغشاء ذو سمك (100nm) بدرجة حرارة 400°C حجم حبيبي قدره (56.13nm) أما عندما كانت درجة حرارة الترسيب 500°C لنفس السمك للغشاء أصبح الحجم الحبيبي له (66.80nm) وكذلك الحال بالنسبة للغشاء بسمك (150nm) وهذه الزيادة في الحجم الحبيبي تعزى إلى زيادة انتظام الغشاء وتحسن الطور البلوري له، وبذلك يكون الغشاء المحضر بدرجة حرارة 500°C أفضل أنواع الأغشية المحضرة بسبب وضوح القمم في مخطط حيود الأشعة السينية، والجدول (1) يبين قيم الحجم الحبيبي والثابت الشبكي المأخوذة من قياسات الأشعة السينية للأغشية.

الخواص البصرية:

توضح الأشكال 3(a,b) أطيايف النفاذية للأغشية المرسبة على القواعد الزجاجية كدالة للطول الموجي عند سمك (100-150nm) وبدرجات حرارة 400°C (400-450-500nm)، حيث تم اخذ قياسات الطول الموجي ولمدى (300-900nm) حيث تظهر في هذا المدى أفضل قيم للنفاذية، من الإشكال يتضح إن قيم النفاذية تزداد مع زيادة درجات حرارة الترسيب وهذا يتفق مع البحوث المنشورة [10,11,12] حيث كانت أفضل درجة حرارة ترسيب هي 500°C أما عند زيادة السمك فعند مقارنة الشكلين (1,2) يظهر نقصان في قيم النفاذية للأغشية وذلك بسبب زيادة سمك الغشاء. وكما ملاحظ من الأشكال (1,2) فإن زيادة قيم النفاذية تكون بطول موجي (400-700nm) على الأغلب وهذا يتفق مع البحوث [13]. وقد كانت أعلى قيمة نفاذية في هذا البحث بمقدار (76%) بالطول الموجي (800-900nm) وهذا يتفق مع البحث [14]. الاستنتاج من هذه الدراسة هو إن ارتفاع درجة الحرارة يؤدي إلى انتظام التركيب البلوري وعند زيادة السمك يؤدي إلى زيادة في الحجم الحبيبي وان قيم النفاذية البصرية للأغشية تتناقص بزيادة السمك ولكنها تتزايد مع ارتفاع درجات حرارة الترسيب لهذه الأغشية.

$$G.S = \frac{0.9\lambda}{B \cos \theta} \dots \dots \dots (3)$$

إذ إن:

□ عرض المنحني (بالزاوية النصف قطرية radian) عند منتصف الذروة العظمى (FWHM): (Full Width at Half Maximum)
□ زاوية براك (بالدرجات Degree).

وكذلك معاملات ميلر (hkl) من خلال العلاقة [9]:

$$= \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \frac{1}{d^2} \dots \dots \dots (4)$$

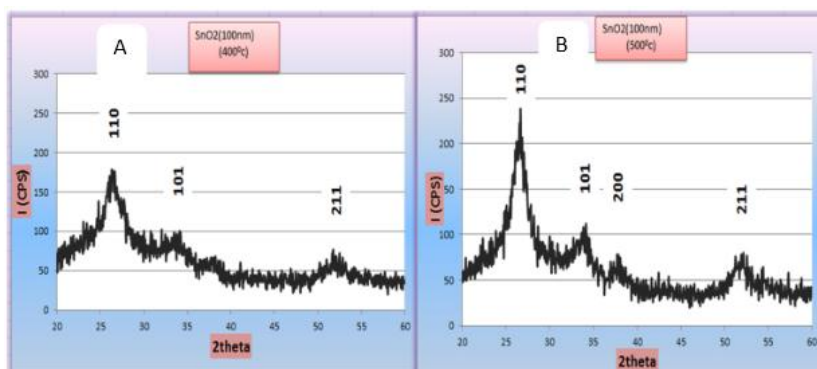
ومن ثم حساب الثوابت الشبكية (a,c) والنتائج موضحة بالجدول رقم (1).

2- تم قياس طيف النفاذية للغشاء باستخدام جهاز القياسات البصرية لمدى الأطوال الموجية (300 – 900nm) المعروف باسم (Lamda) انكليزي الصنع وهو عبارة عن جهاز ذي حزميتين-DOUBLE (BEAMSPECTROPHOTOMETER)UV -2601.

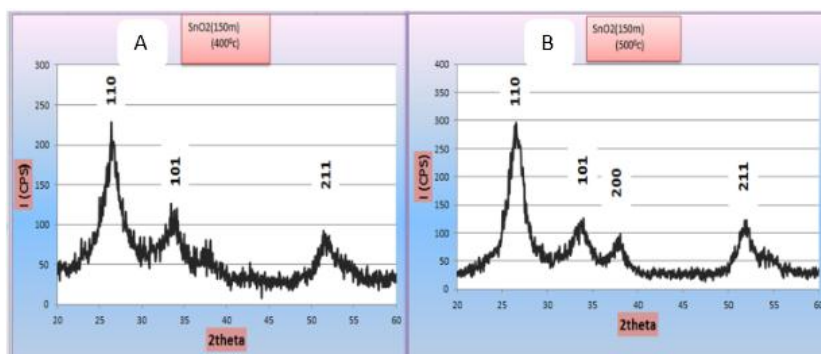
النتائج والمناقشة

الخواص التركيبية:

توضح الأشكال 2(a,b), 3(a,b) نتائج حيود الأشعة السينية لغشاء (SnO_2) والمحضرة بأسمك (100-150nm) وبدرجات حرارة 400°C (400-500nm) حيث كانت الأغشية الناتجة ذات تركيب متعددة التبلور polycrystalline من نوع رباعي قائم (Tetragonal Crystal system) كما إنها تمتلك المستويات البلورية (110) وهذا يتطابق مع البحوث المنشورة [8,9,10] و مع الجداول القياسية لـ ASTM بطاقة رقم 33-1374 (وعند ارتفاع درجة حرارة الترسيب نلاحظ ظهور مستوى جديد وهو (101) نتيجة ارتفاع درجة الحرارة بسبب زيادة انتظام التركيب البلوري وهذا يعني إن الغشاء (SnO_2) بدأ يتأثر عند هذه الدرجة الحرارية وهذا يتفق مع البحوث [8,15]. أما عند ازدياد السمك نلاحظ ازدياد قيمة الشدة المنعكسة للمستويات



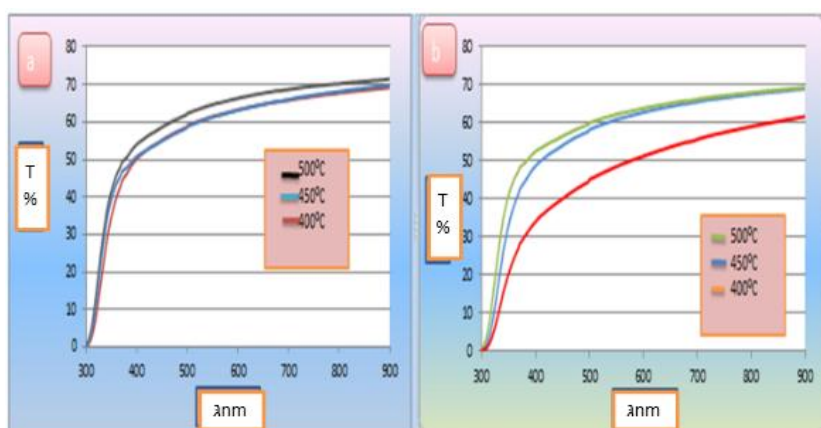
الشكل (1-a,b) نتائج حيود الأشعة السينية لغشاء SnO_2 بسمك (100nm) وبدرجة حرارة ترسيب 400°C (a) و 500°C (b)



الشكل (a,b-2) نتائج حيود الأشعة السينية لغطاء SnO_2 بسمك (150nm) وبدرجة حرارة ترسيب (400°C) (a) و(500°C) (b)

الجدول (1) يبين كل من الحجم الحبيبي والثابت الشبكي (a,c) لأغشية SnO_2 والمحضرة بسمك (100nm-150nm) بدرجات حرارة ترسيب $400-500^\circ\text{C}$

Lattice Plane (hkl)(110)	G.S (nm)	Lattice constants	
		a (Å)	c (Å)
Thick(100nm) 400°C	56.13	4.769	3.175
Thick(100nm) 500°C	66.80	4.744	3.161
Thick(150nm) 400°C	48.01	4.756	3.177
Thick(150nm) 500°C	52.51	4.741	3.170



الشكل (a,b-3) يبين مخطط النفاذية لأغشية SnO_2 بسمك a-100nm, b-150nm

المصادر

1. صيري , رعد سعدون, "دراسة الصفات الضوئية والكهربائية لأغشية اوكسيد القصدير الرقيقة والمحضرة بطريقة التبخير والترسيب الحراري", رسالة ماجستير, كلية التربية, الجامعة المستنصرية, (2000).
2. K.L. Chopra, "Thin Films Phenomena", (Mc Graw - Hill New York), (1969) .
3. Sader, E, "CdTe/CdS thin film solar cells-An Overview", Fourth international conference on physics of condensed matter university Jordan , April (2000) .
4. Bell ,C.F.&Lett , K.A.K., "Modern Approach to inorganic chemistry", London Butter worth, 3rd. ed., (1972).
5. Mainfacier, J.C., Demurcia, M.& Fillard, J.B, "Optical and electrical properties of SnO_2 thin films, Thin solid films, Vol .41 , pp .127 , (1977) .
6. Jousse, D., Constantin, C. & Chambouleyron , I., "Highly conductive and Transparent Amorphous Tin Oxide " J. Appl.phys ., Vol .54,No.1,pp.431 , (1993) .
7. رعد سعدون صبر, سعيد نايف تركي "تحضير ودراسة بعض الخواص الكهربائية لأغشية ثاني اوكسيد القصدير عند درجات حرارة ترسيب وتلدين مختلفة", مجلة جامعة الانبار للعلوم الصرفة , Vol .1 No.3 PP.2 .(2009).
8. Ganesh E Patil, D D Kajale , D N Charan ,V B Gaikwad , and G H Jain , "Synthesis, characterization and gas sensing performance of SnO_2 thin films

- Vol.1 No.3. PP240-246., Universiti Malaysia Sabah, (2013).
12. Rana Osamah Mahdi, "Optical Properties of Tin Oxide Nanostructure Thin Films Prepared by Simple and Classical Method", University of Technology, Baghdad, Tech. Journal, Vol.30 No.20, (2012).
13. H.U. Igwe, O.E. Ekpe and E.I.Ugwu," Effects of thermal annealing on optical properties of titanium oxide thin films prepared by chemical bath deposition techniques", Research Journal of Applied Science, Engineering and Technology Vol.2 No.5:447-451, (2010).
14. Adel H.Al-khayatt, Shymaa K. Hussian, 'Structural and Optical characterization of Nanocrystalline SnO₂ thin film prepared by spray pyrolysis technique', Journal of KUFA–physics Vol.5 No.1, (2013) .
- prepared by spray pyrolysis", Vol. 34, No. 1, pp. 1–9. K.T.H.M college , Nashik , India(2011).
9. Dr. Alaa A. Abdul -Hamead , "study of some properties of SnO₂Thin Films", University of Technology, Baghdad, Eng. & Tech. Journal, Vol. 31, Part(A),No.12 (2013).
10. Syed Mansoor Ali• Jan Muhammad• Syed Tajammul Hussain• Syed Danish Ali• Naeem Ur Rehman• Muhammad Hammad Aziz, Annealing effect on structural, optical and electrical properties of pure and Mg doped tin oxide thin films", Vol.24: PP4925–4931, New York, (2013) .
11. Saturi Baco, Abdullah Chik, and Fauziah Md. Yassin,"Study on Optical Properties of Tin Oxide Thin Film at Different Annealing Temperature",

Study on effect of thickness and temperature of SnO₂ thin film prepared by spray pyrolysis technique

Abdullah M. Lateef¹, Sabri J. Mohameed², Falah A. Mostafah³

¹ Department of Physics , College of Education Sciences University of Tikrit , Tikrit , Iraq

² Department of renewable energies, the Ministry of Science and Technology , Baghdad, Iraq

Abstract

Tin Oxide SnO₂ thin films was prepared by using spray pyrolysis deposition technique, They have been deposited on glass substrates with thickness (100-150)nm and in the range of temperatures (400-450-500)⁰C were studied structure characteristics by using X-ray diffraction (XRD). It was found that all Thin films prepared was polycrystalline in the form tetragonal crystalline quadrant based system .The Optical properties has been studied using transmission spectra and it well found the highest value of optical transmission was 76% in rang (800-900)nm, Then study the effect of change thickness thin films and substrate temperature on the structural and optical properties. Show that the high temperature leads to the regularity of the crystal structure and increase thickness leads to an increase in the particle size, the visual permeability decreases up thickness but increases with high temperature deposition temperature.