



الترقيم الدولي: 0380-1812-SN

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي  
الجامعة المستنصرية  
كلية التربية

# مجلة كلية التربية

المؤتمر العلمي التخصصي الحادي والعشرون  
لكلية التربية ٢٢-٢٣ نيسان ٢٠١٥  
(تخصص الفيزياء)

مجلة  
علمية  
محكمة

عدد خاص - المجلد الثاني - ٢٠١٥

مجلة كلية التربية

عدد خاص - المجلد الثاني - ٢٠١٥

College Of Education Journal



دراسة الخواص البصرية لأغشية (Sn<sub>1-x</sub>V<sub>x</sub>O<sub>2</sub>) المحضرة بطريقة التحلل الكيميائي الحراري

زياد طارق خضير<sup>1</sup> نبيل علي بكر<sup>1</sup> عدنان علي محمد<sup>2</sup>  
<sup>1</sup> قسم الفيزياء/ كلية العلوم/ جامعة ديالى، <sup>2</sup> المديرية العامة لتربية ديالى

## المستخلص

تم في هذا البحث تحضير أغشية (Sn<sub>1-x</sub>V<sub>x</sub>O<sub>2</sub>) باستخدام طريقة التحلل الكيميائي الحراري وينسب تطعيم (x=2,4,6,8%) والمرسبة على قواعد زجاجية درجة حرارتها (400 °C)، وكان سمك الأغشية المحضرة هو (400±10)nm. ولدراسة الخواص البصرية للأغشية المحضرة تم تسجيل طيفي الامتصاصية والنفاذية وتبين من الفحص أن النفاذية للأغشية تقل عند زيادة نسب التطعيم. تم حساب معامل الامتصاص لجميع الأغشية المحضرة وتبين انه يزداد مع زيادة نسبة التطعيم، وكذلك تم حساب فجوة الطاقة البصرية للانتقال الإلكتروني المباشر المسموح وقد وجد انها تقل بزيادة نسبة التطعيم وتتراوح قيمتها بين (3.89-3.59 eV) اما فجوة الطاقة البصرية للانتقال المباشر الممنوع فانها تقل ايضا بزيادة نسبة التطعيم وقيمها اقل من قيم فجوة الطاقة للانتقال المباشر المسموح، وقد وجد ايضا أن طاقة اورباخ تزداد بزيادة نسبة التطعيم فكانت تتراوح بين (263 – 364) meV.

الكلمات المفتاحية: الخواص البصرية، اوكسيد القصدير، الفناديوم، التطعيم

### Study of the Optical Properties of ( Sn<sub>1-x</sub>V<sub>x</sub>O<sub>2</sub> )Thin Films Prepared by Spray Pyrolysis Technique

Ziad. T.Khodair<sup>1</sup> Nabeel A. Bakr<sup>1</sup> Adnan. A. Mohammed<sup>1,2</sup>

<sup>2</sup> Directorate-General for Education Diyala· University of Diyala· <sup>1</sup> College of Science

## Abstract

In this paper, (Sn<sub>1-x</sub>V<sub>x</sub>O<sub>2</sub>) thin films, where (x = 0, 4, 6 and 8 %) have been deposited on glass substrates by chemical spray pyrolysis (CSP) technique at substrate temperature of (400 °C) and thickness of about 400±10 nm. The study of optical properties, included the recording of absorbance and transmittance spectra for the films within the range (300-900nm). The effect of doping of these films were studied and the results showed a decrease in transmittance. The optical energy gap for allowed direct electronic transition was calculated and it was found that the band gap decreases when the doping increases and the band gap values range (3.89-3.59 eV). The Urbach energy increases when the doping increases and the values range between 263meV and 364 meV.

**Keywords:** Optical Properties, Tin oxide, Vanadium, Doping

## المقدمة

إن المواد التي تسمى بأكاسيد التوصيل الشفافة والتي يطلق عليها اختصاراً (TCOs) (Transparent Conductive Oxides)، هي عبارة عن أشباه موصلات مركبة مكونة من معدن متحد مع الأوكسجين مثل، SnO<sub>2</sub> ZnO, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [1]. وتكمن أهمية هذه المواد في إمكانية تغيير بعض خصائصها بسبب تأثيرها بالحرارة والضوء والمجال المغناطيسي والكهربائي مما جعل هذه المواد تحتل المرتبة الأولى في الدراسة والتصنيع خصوصاً في التطبيقات أو الأنظمة التي تكون فيها أشباه الموصلات ذات سمك قليل جداً والتي تسمى بالأغشية الرقيقة [2]. وتعتبر مادة ثنائي اوكسيد القصدير SnO<sub>2</sub> من اهم المواد شبه الموصلة التي تمتاز بنفاذية عالية في المنطقة المرئية وامتصاصية في المنطقة فوق البنفسجية وتوصيلية جيدة من النوع السالب (n -type)، وهي مادة ذات لون أبيض يميل الى الرمادي، ويمتاز اوكسيد القصدير بانه ذو تركيب بلوري رباعي [3]. تستعمل أغشية SnO<sub>2</sub> في الخلايا الشمسية والأجهزة الكهروبصرية، وأجهزة التحسس والكشف عن الغازات، وبسبب امتلاكه استقرارية حرارية عالية لذلك تطلى به الادوات الزجاجية ونوافذ السيارات والطائرات، ويستخدم ايضا في تصميم الاجهزة الباعثة للضوء فوق البنفسجي (UV) ودايود الليزر وتستخدم كمرشحات ضمن مدى الاشعة تحت الحمراء وتبقى شفافة في المدى المرئي [4-7]. وهناك عدة طرق لتحضير الأغشية الرقيقة منها التبخير الكيميائي الحراري [8]، المحلول-الجلاتيني [9]، التبخير بالليزر النبضي [10]، التريذ بالتردد الراديوي الماكنيتروني [11] والتحلل الكيميائي

الحراري [12]. وقد تم استخدام طريقة التحلل الكيميائي الحراري في بحثنا هذا لتحضير أغشية ثنائي أوكسيد القصدير النقية والمطعمة بالفناديوم.

### الجزء العملي

حضرت أغشية ثنائي أوكسيد القصدير غير المطعمة والمطعمة بالفناديوم وبنسب وزنية (2،4،6،8 %) باستخدام طريقة التحلل الكيميائي الحراري. لتحضير المحلول المستخدم في تحضير أغشية (SnO<sub>2</sub>) الرقيقة تم استخدام مادة كلوريدات القصدير المائية ورمزها الكيميائي (SnCl<sub>4</sub>.5H<sub>2</sub>O) وهي عبارة عن مسحوق أبيض سريعة الذوبان بالماء، وزنها الجزيئي (350.58g/mol) والمجهزة من شركة (Limited Poole-England-General Purpose Reagent BDH). إذ تم تحضير المحلول بتركيز مولاري 0.1 (M) وذلك بأضافة (3.5058g) منها في (100 ml) من الماء المقطر. ولتحضير أغشية ثنائي أوكسيد القصدير المطعمة بالفناديوم استخدمت مادة ثلاثي كلوريد الفناديوم (VCl<sub>3</sub>) ذات اللون الرمادي المزرق، ووزنها الجزيئي (157.30 g/mol)، إذ تم تحضير محلول ثلاثي كلوريد الفناديوم بتركيز (0.1M) بعد إذابته في (100 ml) من الماء المقطر. وقد خضعت عملية الرش للظروف الآتية: درجة حرارة القاعدة (400 °C)، معدل الرش (10 cm<sup>3</sup>/ min)، المسافة بين جهاز الرش والقاعدة (30cm)، وتم قياس سمك الأغشية باستخدام الطريقة الوزنية، وكانت بحدود (400±5)nm. اشتملت القياسات البصرية على قياس الأمتصاصية (Absorbance) والنفاذية (Transmittance) لمدى الأطوال الموجية (300-900) nm باستخدام مطياف UV-Visible UV-1800 (Recording Spectrophotometer) المجهز من شركة (Shimadzu) اليابانية.

### النتائج والمناقشة

#### القياسات البصرية

ان للخصائص البصرية أهمية كبيرة في دراسة سلوك المواد شبه الموصلة، فمن خلالها يمكن معرفة التطبيق العملي للملائم، كما يرتبط السلوك البصري بشكل وثيق مع التركيب البلوري للمادة وتركيب مستويات الطاقة، وقد تم دراسة الخصائص البصرية لأغشية ثنائي أوكسيد القصدير غير المطعم والمطعم بالفناديوم، وشملت إجراء قياسات الامتصاصية والنفاذية لجميع العينات ضمن مدى الأطوال الموجية (300-900nm) وتم حساب معامل الامتصاص، وفجوة الطاقة الممنوعة للانتقالات الالكترونية، وطاقة اورياخ.

#### 1- النفاذية

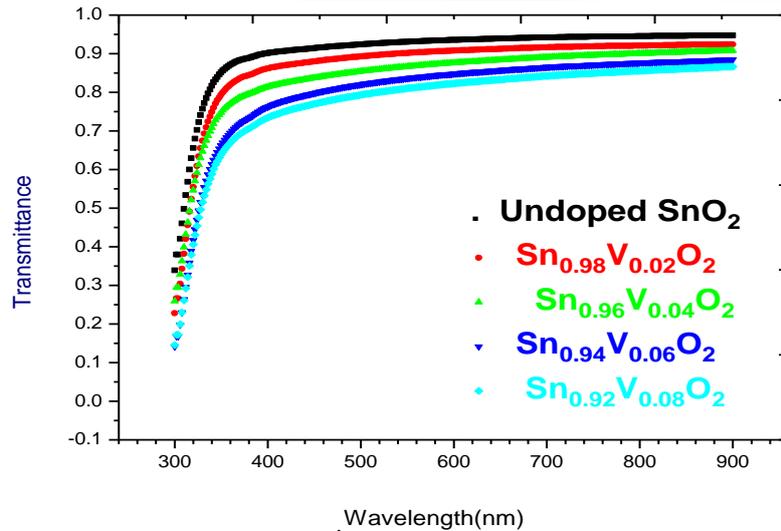
يبين الشكل (1) طيف النفاذية للأغشية المحضرة، إذ تقل قيم النفاذية بزيادة نسبة التطعيم، وتفسير ذلك إن زيادة نسبة التطعيم تؤدي إلى تكوّن مستويات موضعية جديدة أسفل حزمة التوصيل وهذه المستويات مهيأة لاستقبال الإلكترونات وتوليد ذيول في فجوة الطاقة البصرية تعمل باتجاه التقليل من فجوة الطاقة.

#### 2- الامتصاصية

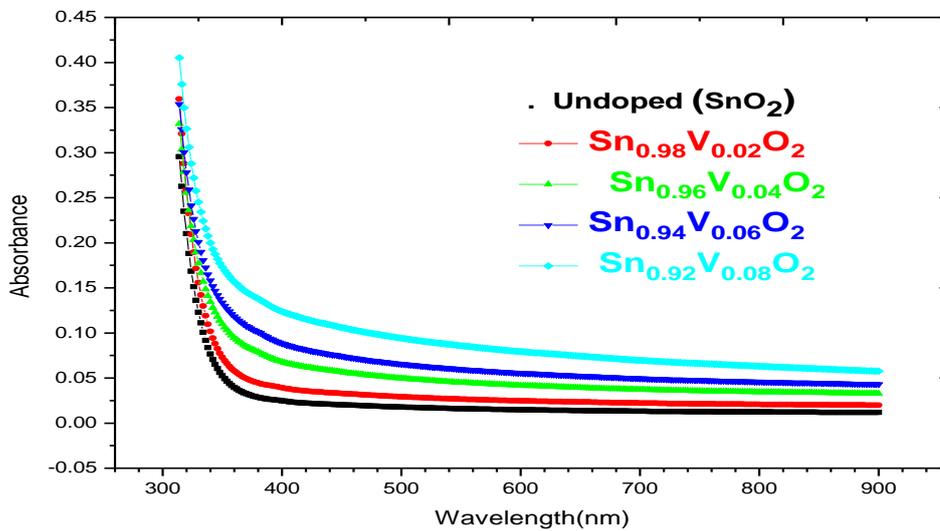
يبين الشكل (2) طيف الامتصاصية للأغشية المحضرة، إذ يتبين أن الامتصاصية تزداد مع زيادة نسبة التطعيم وهذا يؤكد دخول الفناديوم ضمن التركيب البلوري للغشاء المحضر وذلك بتكوين مستويات موضعية داخل فجوة الطاقة أدت بدورها إلى امتصاص الفوتونات ذات الطاقات الواطئة [13].

#### 3- معامل الامتصاص

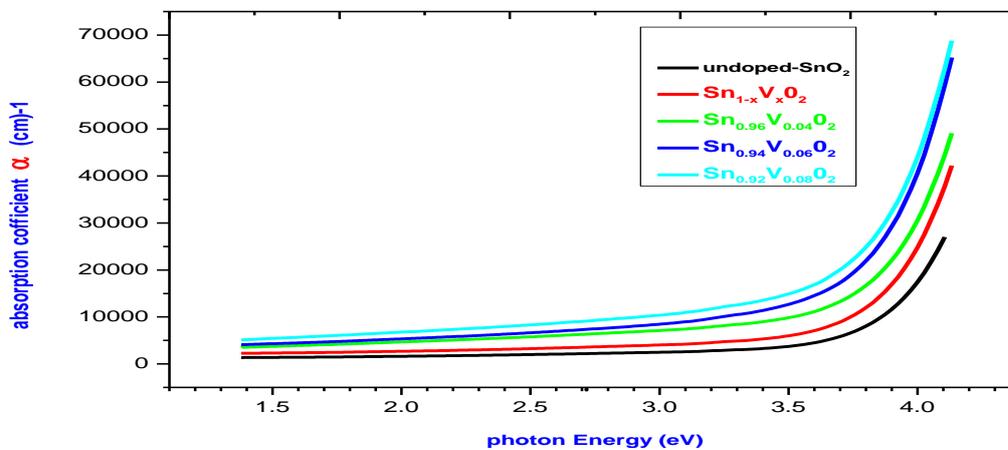
يُعرف معامل الامتصاص ( $\alpha$ ) بأنه نسبة النقصان في فيض طاقة الإشعاع بالنسبة إلى وحدة المسافة باتجاه انتشار الموجة داخل الوسط، ويعتمد معامل الامتصاص على طاقة الفوتونات الساقطة ( $h\nu$ ) وعلى خواص شبه الموصل من حيث فجوة الطاقة له ونوع الانتقالات الالكترونية التي تحدث بين حزم طاقاته في حساب معامل الامتصاص للأغشية [1]. والشكل (3) يبين تغيير معامل الامتصاص للأغشية قيد الدراسة بوصفه دالة لطاقة الفوتون، وأن معامل الامتصاص يزداد بزيادة طاقة الفوتون، كما يزداد بزيادة نسبة التطعيم، وتعزى الزيادة في معامل الامتصاص إلى نقصان فجوة الطاقة البصرية، وحصول الانتقالات المباشرة، ويؤكد ذلك القيم الكبيرة لمعامل الامتصاص التي تكون ( $\alpha > 10^4 \text{cm}^{-1}$ ).



الشكل (1) النفاذية كدالة للطول الموجي لأغشية ثنائي أوكسيد القصدير غير المطعمة والمطعمة بالفناديوم وبنسب مختلفة.



الشكل (2) الامتصاصية كدالة للطول الموجي لأغشية ثنائي أوكسيد القصدير غير المطعمة والمطعمة بالفناديوم وبنسب مختلفة.



الشكل (3) معامل الامتصاص كدالة لطاقة الفوتون لأغشية ثنائي أوكسيد القصدير غير المطعمة والمطعمة بالفناديوم وبنسب مختلفة.

#### 4 - فجوة الطاقة البصرية

تعد فجوة الطاقة من أهم الثوابت البصرية في فيزياء أشباه الموصلات، إذ يعتمد استخدام المواد شبه الموصلة في التطبيقات البصرية كالخلايا الشمسية، والخلايا الضوئية، والكواشف، والثنائيات الضوئية، وطلاء المجمعات الشمسية على تحديد هذا الثابت، إذ يتم اختيار مواد ذات فجوة طاقة تقارب طاقة الفوتونات ضمن جزء من الطيف الكهرومغناطيسي وبحسب الحاجة للسيطرة والتحكم بمقدار ما يمتص أو ما ينفذ أو ما ينعكس من الفوتونات الساقطة على الغشاء [13]. تم حساب فجوة الطاقة للانتقالات الالكترونية المباشرة المسموح للأغشية النقية والمطعمة بالفناديوم وذلك برسم العلاقة بين  $(\alpha hv)^2$  وبين طاقة الفوتون  $(hv)$  من امتداد الجزء المستقيم للمنحنى الذي يقطع محور طاقة الفوتون عند النقطة  $(\alpha hv)^2 = 0$ ، أي أن نقطة القطع تمثل قيمة فجوة الطاقة البصرية  $(E_g^{opt})$ ، للانتقال المباشر المسموح لأغشية  $(SnO_2)$  النقية والمطعمة. وقد تبين ان زيادة نسبة التطعيم تؤدي الى تناقص قيم  $(E_g^{opt})$ ، أن النقصان في طاقة الفجوة الممنوعة يمكن تفسيره بأن التطعيم أدى إلى تكوين مستويات مانحة داخل فجوة الطاقة بالقرب من حزمة التوصيل عملت بدورها على إزاحة مستوى فيرمي نحو حزمة التوصيل ومن ثم امتصاص الفوتونات ذات الطاقة الواطئة [14] والشكل (4) يبين فجوة الطاقة كدالة لطاقة الفوتون لأغشية ثنائي اوكسيد القصدير غير المطعمة والمطعمة بالفناديوم. وتم حساب طاقة الفجوة الممنوعة للانتقالات المباشرة الممنوعة وذلك برسم العلاقة بين  $(\alpha hv)^{2/3}$  وطاقة الفوتون  $(hv)$  ثم بمد الجزء المستقيم من المنحنى ليقطع محور طاقة الفوتون عند  $[(\alpha hv)^{2/3} = 0]$  ومنه نحصل على قيمة طاقة الفجوة الممنوعة للانتقال المباشر الممنوع. والشكل (5) يوضح قيم طاقة الفجوة الممنوعة للانتقال المباشر الممنوع لأغشية  $SnO_2$  غير المطعمة والمطعمة بالفناديوم، حيث نلاحظ أن قيم طاقة الفجوة الممنوعة  $(E_g)$  تتناقص مع زيادة نسبة التطعيم. ونلاحظ أن قيمة طاقة الفجوة الممنوعة في هذا الانتقال اقل مما هي عليه في حالة الانتقال المباشر المسموح ويعزى ذلك إلى حقيقة ان الانتقال المباشر الممنوع قد حصل بين نقاط حزمة التكافؤ المجاورة للقيمة  $(k=0)$  ونقاط حزمة التوصيل الأقل طاقة مما عليه في الانتقال المباشر المسموح ضمن الشرط  $(\Delta k=0)$ . والجدول (1) يمثل قيم طاقة الفجوة الممنوعة للانتقال المباشر المسموح والممنوع للأغشية المحضرة.

الجدول (1) قيم طاقة الفجوة الممنوعة للانتقال المباشر المسموح والممنوع للأغشية المحضرة.

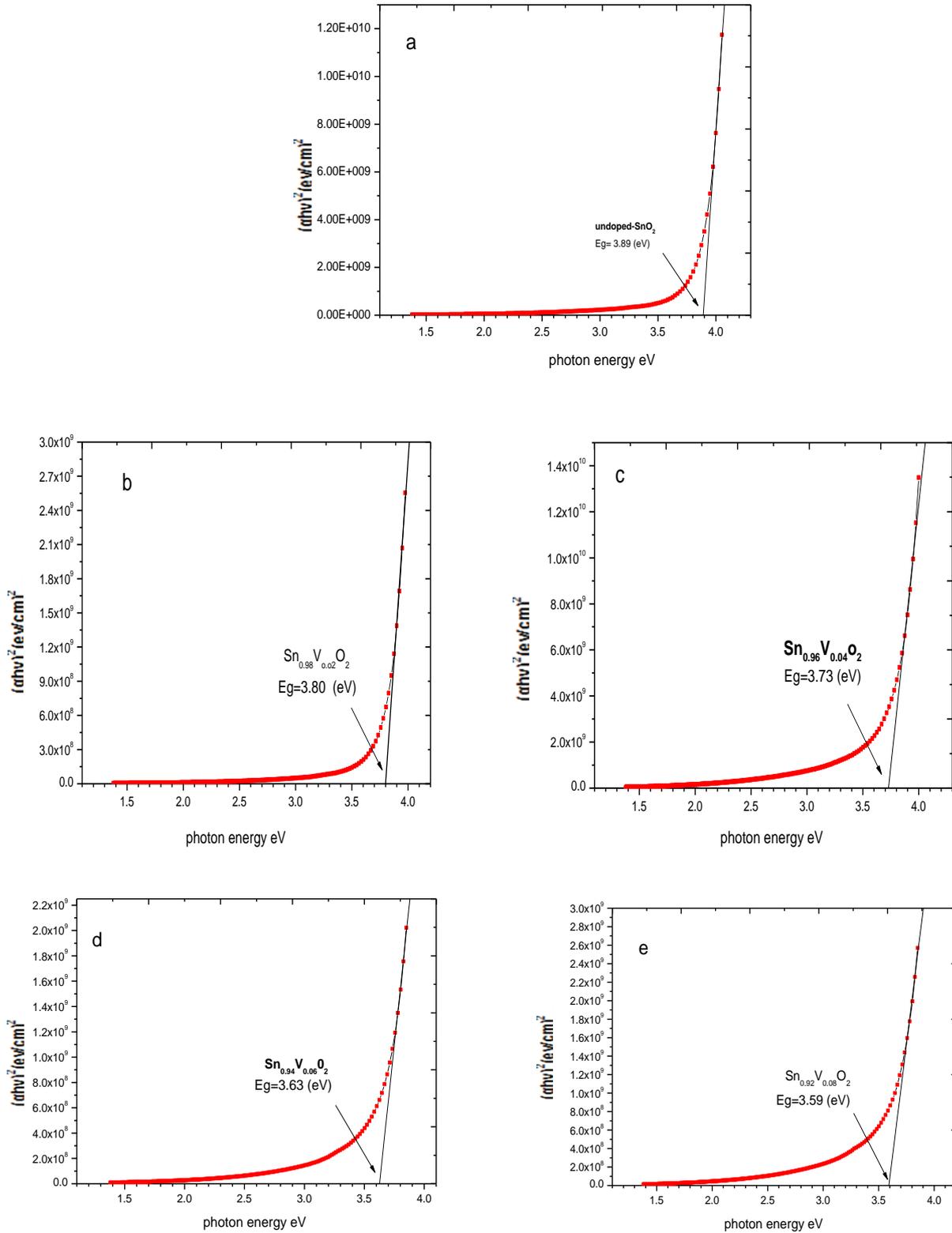
الغشاء ونسبة الشائبة	قيم طاقة الفجوة للانتقال المباشر المسموح $E_g(eV)$	قيم طاقة الفجوة للانتقال المباشر الممنوع $E_g(eV)$
Undoped- $SnO_2$	3.89	3.85
$Sn_{0.98}V_{0.02}O_2$	3.80	3.68
$Sn_{0.96}V_{0.04}O_2$	3.73	3.58
$Sn_{0.94}V_{0.06}O_2$	3.63	3.51
$Sn_{0.92}V_{0.08}O_2$	3.59	3.48

#### 5- طاقة اورباخ (Urbach energy) (Eu)

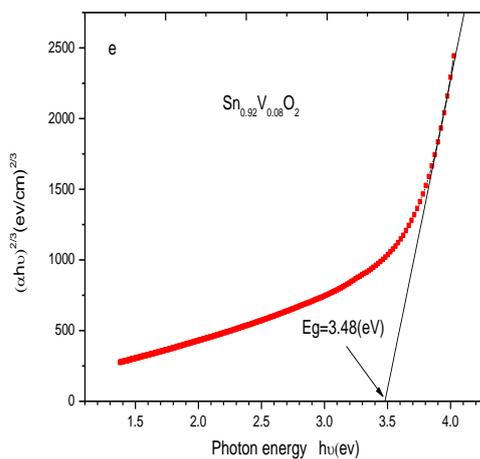
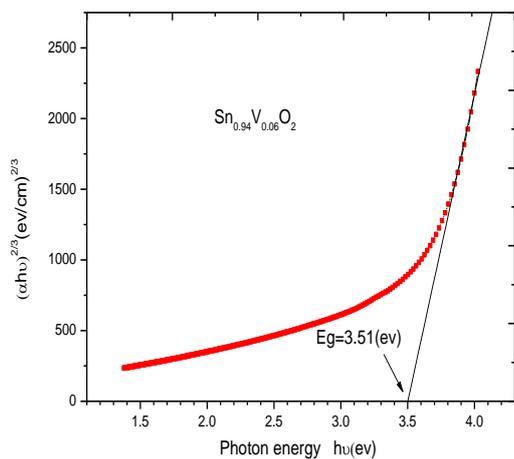
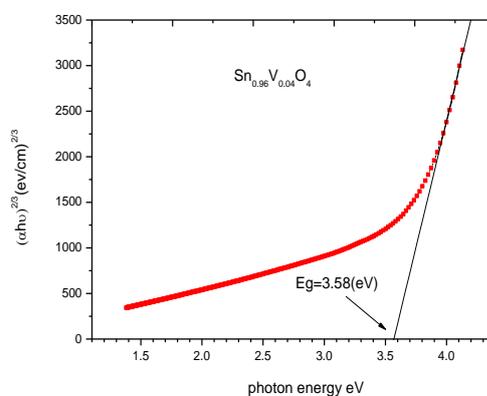
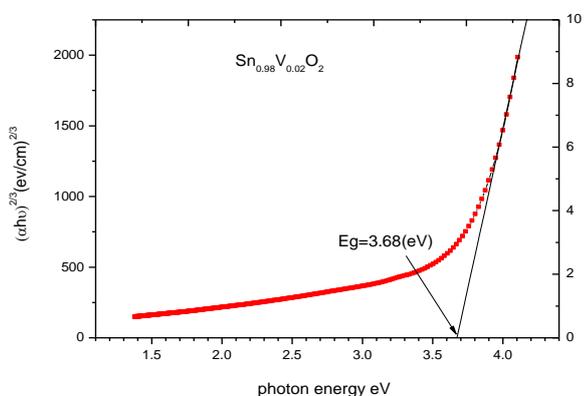
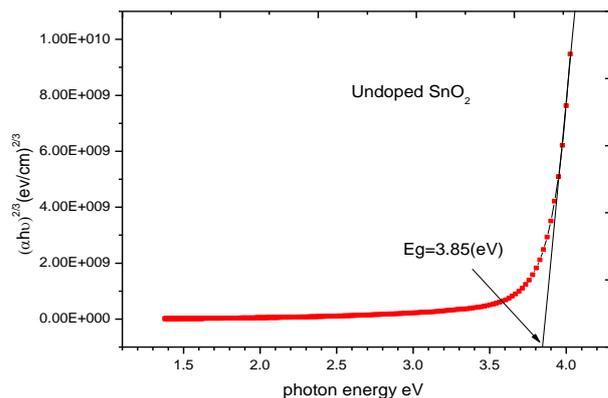
تم حساب طاقة اورباخ لأغشية ثنائي اوكسيد القصدير غير المطعمة والمطعمة بالفناديوم وبين الشكل (6a,b,c,d,e) إن قيمتها تزداد بزيادة نسبة التطعيم وذلك لان عدد مستويات الطاقة الموضعية في فجوة الطاقة البصرية تزداد وبذلك يزداد عدد ذبول اورباخ وهذا يؤدي الى نقصان فجوة الطاقة البصرية، وهذا يعني ان السلوك البصري لقيمة طاقة ذبول اورباخ معاكسا للسلوك البصري لقيمة فجوة الطاقة البصرية. [15] والجدول (2) يبين قيم طاقة اورباخ لجميع الأغشية المحضرة.

الجدول (2) قيم طاقة اورباخ لجميع الأغشية المحضرة.

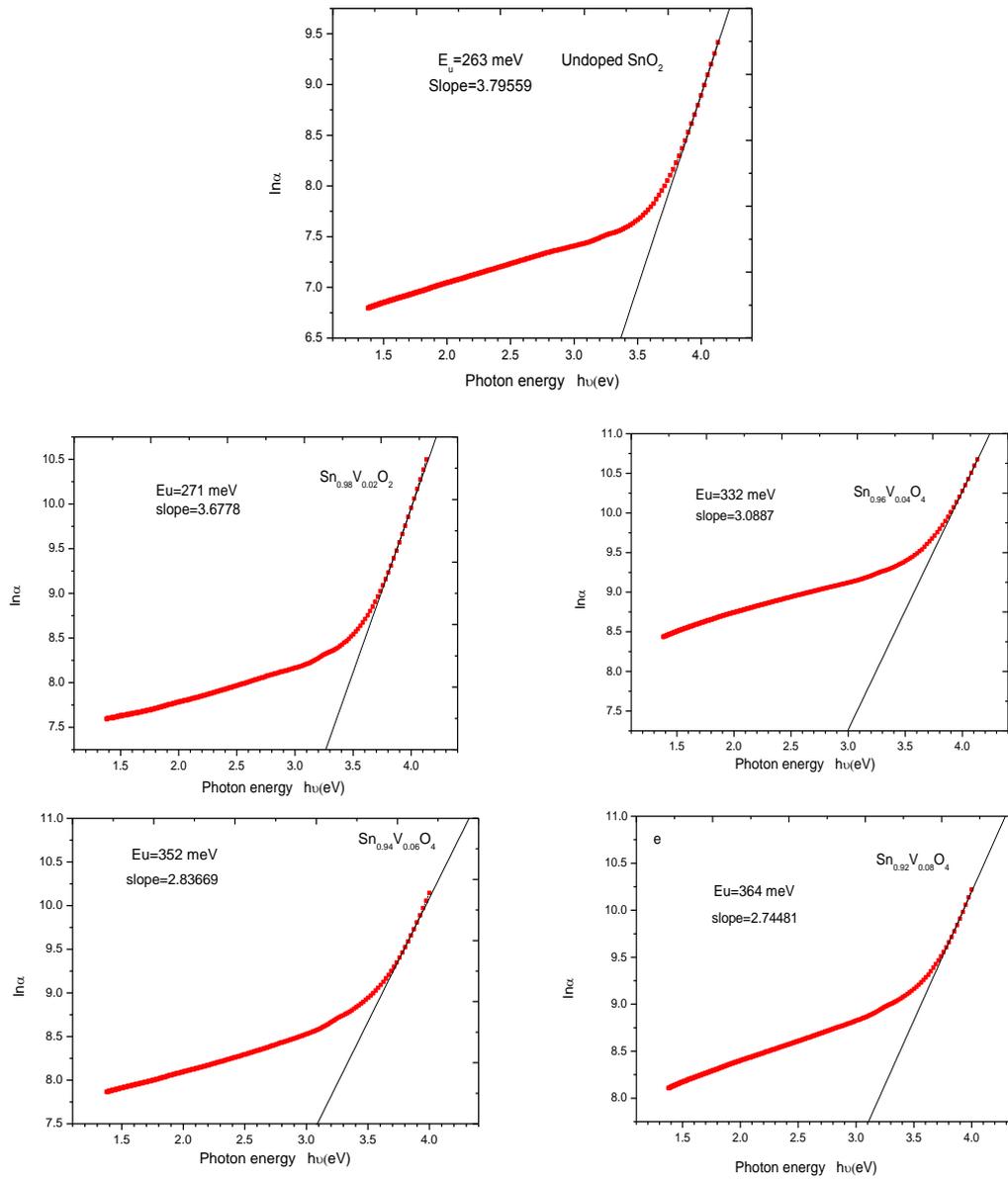
الغشاء ونسبة الشائبة	Slope	قيم طاقة اورباخ (Eu) (meV)
Undoped- $SnO_2$	3.79559	263
$Sn_{0.98}V_{0.02}O_2$	3.6778	271
$Sn_{0.96}V_{0.04}O_2$	3.00887	332
$Sn_{0.94}V_{0.06}O_2$	2.83669	352
$Sn_{0.92}V_{0.08}O_2$	2.74481	364



الشكل (4) قيم فجوة الطاقة للانتقالات الالكترونية المباشرة المسموحة للأغشية المحضرة.



الشكل (5) قيم فجوة الطاقة للانتقالات الالكترونية المباشرة الممنوعة للأغشية المحضرة.



الشكل (6) قيم طاقة اورياخ للأغشية المحضرة.

#### الاستنتاجات

- 1- دلت نتائج القياسات البصرية إن زيادة نسبة التطعيم بالفناديوم تؤدي الى زيادة الامتصاصية ونقصان النفاذية.
- 2- بينت النتائج بأن قيم معامل الامتصاص كان اكبر من  $(10^4 \text{ cm}^{-1})$  مما يدل على حدوث انتقالات الكترونية مباشرة مسموحة.
- 3- بينت النتائج ان فجوة الطاقة البصرية تقل مع زيادة نسبة التطعيم بالفناديوم.
- 4- اثبتت النتائج ان السلوك البصري لقيمة طاقة اورياخ معاكسا للسلوك البصري لقيمة فجوة الطاقة البصرية.

المصادر

- [1] S. M. Sze, "Semiconductors Devices", John Wiley and Sons, Ins, (2002)
- [2] James E. House Kathleen A. House " Descriptive Inorganic Chemistry", Illinois Wesleyan University.
- [3] K. L. Chopra, "Thin Films phenomena", Mc Graw-Hill New York, (1969).
- [4] M. Batzill & U. Diebold, "The surface and Materials science of tin oxide", progress in surface science, V. 79, pp.147-154, (2005).
- [5] سناء محمود حسين الدليمي "دراسة الخواص الضوئية والكهربائية لأغشية  $\text{SnO}_2$  المحضرة بطريقة الترسيب البخاري الكيميائي", اطروحة دكتوراة جامعة الموصل, (2006).
- [6] M. Gaidi, A. Hajjaji, A. El Khakani. B. Chenevier, M. Labeau, and B. Bessa, (2009), Japanese Journal of Applied Physics, Vol.48,P.1.
- [7] A. Mohammed, M. Bagheri, D. Mohagheghi, M. Shokooh, Saremi, J. Phys. D. Appl Phys., Vol. 37, P. 1248., (2004)
- [8] R. Martins "Properties presented by ZnO thin films deposited by magnetron sputtering and spray pyrolysis", University of Lisbon,( 2000).
- [9] E. Novinrooz, A. bdoljavad, F.Sarabadani, Parvin, Garousi, Javad," Characterization of Pure and Antimony Doped  $\text{SnO}_2$  Thin Films Prepared by the Sol-Gel Technique" Iran. J. Chem. Eng, Vol. 25, No.2,pp. (31-38). (2006),
- [10] R. Brahma, M. Krishna, and A. Bhatnagar, "Optical, structural and electrical properties of Mn doped tin oxide thin films" Bull. Mater. Sci., Vol. 29, pp.( 317–322). (2006).
- [11] F. Khan, M. Mehmood, A. Rana, M. Bhatti " Effect of annealing on electrical resistivity of rf- magnetron sputtered nano structured  $\text{SnO}_2$  thin films" Applied Surface Science, Vol. 255, (2009) P.(8562–8565).
- [12] R. Martins "Properties presented by ZnO thin films deposited by magnetron sputtering and spray pyrolysis", University of Lisbon,( 2000).
- [13] N. Mahmood "A Study of the Structural and Optical Properties of  $\text{SnS}_2$ : Cu Thin Films Prepared by the Chemical Spray Pyrolysis" University of Baghdad, College of Science for Women, (2007).
- [14] علية عبد المحسن شهاب، "اعتماد الخواص الكهربائية والبصرية لأغشية  $\text{a-As}_2\text{Se}_3$  المطعمة بالفضة على درجات الحرارة ونسب التطعيم"، رسالة دكتوراه، جامعة بغداد، (1998).
- [15] F. Dagdelen, Z. Serbetci, R. K. Gupta, F. Yakuphanoglu. "Preparation of nanostructured Bi-doped CdO thin films by sol-gel spin coating method" Materials Letters. Vol.80, pp.127–130, (2012).
- [16] سفيان حواس حميدي "د راسة تأثير التشعيع على الخواص البصرية لغشاء  $\text{SnO}_2$ "، مجلة تكريت للعلوم الصرفة مجلد (16)، عدد (1)، (2011).