مجلة تكريت للعلوم الصرفة، 21 (4) 2016
ISSN: 1813 – 1662 (Print)
E-ISSN: 2415 – 1726 (On Line)

تأثير التلدين على الخصائص الكهربائية لأغشية SnO_2 المحضرة بطريقة الترسيب البخاري الكيميائي

هاني هادي احمد[1] ، أسماء عزاوي ذياب[2]

[1] قسم العلوم العامة ، كلية التربية الاساسية ، جامعة تكريت ، الشرقاط ، العراق

[2] قسم تربية الشرقاط ، مديرية تربية صلاح الدين ، وزارة التربية ، الشرقاط ، العراق

الملخص

تم في هذا البحث دراسة تأثير التلدين عند مدى درجات الحرارة (Room Temp.,100,150,200,250°C) ولمدة 60 min على الخصائص الكهربائية لأغشية SnO_2 المحضرة بطريقة الترسيب البخاري الكيميائي على أرضيات زجاجية , حيث أجريت قياسات التيار – الفولتية لتلك النماذج الملدنة وغير الملدنة في درجة حرارة الغرفة بأستخدام تقنية المجسات الأربعة , وتمت دراسة تأثير درجات حرارة التلدين على كل من مقاومة الصفيحة والتوصيلية الكهربائية لتلك الأغشية ووجد بأن مقاومة الصفيحة تزداد بينما التوصيلية الكهربائية تقل مع ارتفاع درجة حرارة التلدين

المقدمة

تعد الأكاسيد الموصلة الشفافة (TCOs) من المواد المميزة , أذ أنها تمتلك توصيلية كهربائية عالية ونفاذية عالية في منطقة الطيف المرئي والانعكاسية العالية في المنطقة تحت الحمراء [1,2]. ومن أهم تطبيقات SnO_2 , ترسيب أغشية TCOs على زجاج نوافذ البنايات لتأمين الأنبعاثية الواطئة (Low-Emissivity) للزجاج , وتستخدم في الخلايا الشمسية [3] كنوافذ (Windows) لتحديد أطوال موجية معينة , وكطلاء مانع للأنعكاس (Antireflection Coating) للأشعة الساقطة , وتستخدم في لوحات العرض المسطحة Flat-Panel Displays (FPDs) الملونة منها وغير الملونة , وكذلك في ألواح المسيطرات اللمسية (Touch-Panel Controls) , وبعضها يدخل في صناعة متحسسات الغازات (Gas Sensor) [4]. وان التوصيلية الكهربائية للأغشية الموصلة الشفافة TCOs تعتمد على حاملات الشحنة التي تنشأ في تلك الأغشية اثناء تصنيعها , وبالنسبة لأغشية SnO_2 فأن حاملات الشحنة تتمثل بفجوات الأوكسجين وبعض جزيئات الكلور المتبقية أو ايونات القصدير غير كاملة التأكسد المحشورة داخل التركيب البلوري للأغشية , ان عملية تلدين تلك الأغشية في الهواء يؤدي إلى أكسدة ايونات القصدير وملىء فراغات الأوكسجين وطرد جزيئات الكلور بالتدريج وكلما ازدادت درجة حرارة التلدين تزداد هذه التفاعلات الكيميائية ومن المتوقع الحصول على غشاء عازل عند درجة حرارة تلدين معينة حيث عندها لم يبقى أي نوع من حاملات الشحنة الثلاث المذكورة سابقا [5].

يمكن تحضير أغشية SnO_2 بعدة طرق منها طرق فيزيائية (الترذيذ ,التبخير , الترسيب بالليزر النبضي), وطرق كيميائية (الترسيب البخاري الكيميائي CVD, Sol-gel, ترسيب الحمام الكيميائي , الرش , الطلاء الكهربائي) [6-8] , وتعد طريقة الترسيب البخاري الكيميائي من أهم طرق الترسيب المستخدمة لتحضير أغشية SnO_2 حيث يمكن الحصول على نماذج ذات نقاوة عالية من خلال السيطرة على نقاوة الغازات المستخدمة والمواد الأساسية التي تدخل في التفاعل, ويكون الغشاء المرسب ذا تجانس عال وسمك منتظم عند اختيار الموقع المناسب في المفاعل, وبالإمكان تطعيم الغشاء بأية مادة أثناء الترسيب وحسب الخواص المراد الحصول عليها, ويمكن السيطرة على خواص الأغشية المرسبة من خلال السيطرة على العوامل المؤثرة على الترسيب, وتمتاز هذه التقنية بقلة التكاليف وسهولة الاستخدام وتوفر المواد الأولية, كما أن انجاز الترسيب بهذه التقنية يتم بوقت قصير ولا تحتاج إلى درجات حرارة عالية ولذلك فأنها توفر الوقت وهذا يجعلها جيدة من الناحية الإنتاجية [9].

يعد ثنائي أوكسيد القصدير SnO_2 من أهم المواد الموصلة الشفافة نظرا لتوفر أملاحه وإمكانية ترسيبه بطرق قليلة الكلفة وكذلك للعديد من خواصه التي يستفاد منها في التطبيقات العملية ومن تلك الخواص التي يتميز بها عن بقية الأكاسيد الموصلة الشفافة, بأنه يمتلك تحمليه كيميائية (Chemical Durability)عالية أكثر من جميع الأكاسيد الموصلة الشفافة ضد الحوامض والقواعد أو عوامل التآكل, ولذلك يعد من المواد صعبة الحفظ (Etching), وتقدر الصلابة الميكانيكية (Mechanical Hardness) له بـ(6.5 Mohs) وهي أعلى من صلابة الزجاج وبذلك يعد مقاوما للحك والخدش, وله استقرارية حرارية عالية وبذلك تطلى به الأدوات الزجاجية المراد تقسيتها بالتطبيع (Tempering) [10,11].

طريقة العمل

في هذا البحث استخدمت أرضيات من الزجاج نوع (Gloim Aitay (001003.II/Italy ذات أبعاد (1×76 ×25.4)mm وتم تنظيفها بوضعها في بيكر زجاجي وغمرها بمحلول تراي كلوروثيلين Trichloro Ethylene (TCE) لمدة 10 mins , ثم الأسيتون لمدة 5 mins ثم محلول يتكون من خليط حامض النتريك المخفف بالماء اللايوني لمدة 10 mins وتشطف الزجاجات جيدا بالماء اللأيوني بعد كل مادة وتجفف وتحفظ بعيدا عن اللمس والغبار، حيث رسبت أغشية SnO_2 بمنظومة الترسيب البخاري الكيميائي الموضحة في الشكل (1) على قواعد من الزجاج المهيأة لذلك باستخدام مادة كلوريد القصدير المائي ($SnCl_2.2H_2O$) ذات النقاوة (99.99%) والمجهزة من شركة (Fluka), وقد تم تجفيف هذه المادة بالتسخين البطيء لطرد جزيئات الماء العالقة بها والحصول على كلوريد

ISSN: 1813 – 1662 (Print)
E-ISSN: 2415 – 1726 (On Line)

القصدير الجاف الذي يعد العنصر الأساس في تحضير غشاء SnO_2 , ثم ترفع درجة الحرارة إلى درجة الذوبان ثم التبخر, كذلك استخدم الهواء بوصفه غاز حامل لبخار كلوريد القصدير لنقله إلى وحدة الترسيب وكمتفاعل في عملية الأكسدة داخل تلك الوحدة , تربط الدائرة الكهربائية الخاصة بتسخين وحدة الترسيب وترفع قيمة التيار بالتدريج فترتفع درجة الحرارة إلى الدرجة المطلوبة للأرضيات الموضوعة في داخلها وتساوي (450^oC) , يثبت معدل انسياب الهواء اللازم للترسيب عند (2.3lt/min) ويتم الترسيب لمدة (10min), تترك النماذج داخل المنظومة بعد الانتهاء من عملية الترسيب إلى أن تصل درجة حرارتها مقاربة لدرجة حرارة الغرفة.

كذلك أجريت القياسات الكهربائية المتمثلة بقياسات التيار – الفولتية في درجة حرارة الغرفة لأغشية SnO_2 المرسبة بالظروف المذكورة أعلاه بدون إجراء عمليات التلدين, وكذلك لمجموعة أخرى من النماذج بعد تلدينها بدرجات حرارة (Room Temp.,,100,150,200,250 ^oC) ولمدة (60 min) , حيث استخدمت تقنية المجسات الأربعة (Four Point Probe), وتتكون الوحدة من أربعة مجسات نقطية يحتوي كل منها على نابض وتقع على استقامة واحدة تبعد أحداها عن الأخرى مسافة (1mm) مركبة على عتلة مايكرو مترية ترتفع وتنخفض بشكل عمودي عن قاعدة مستوية تثبت عليها النماذج المراد فحصها, وتم ربط المجسات الداخلية بجهاز فولتميتر نوع (Digital Multimeter ITW,My-64) والمجسات الخارجية بجهاز اميتر نوع (Digital Multimeter ITW,My-64) ومجهز قدره نوع (Farnel Stabilized Power Supply L30/2). ومنها تحسب مقاومة الصفيحة باستخدام العلاقة الآتية[12]:

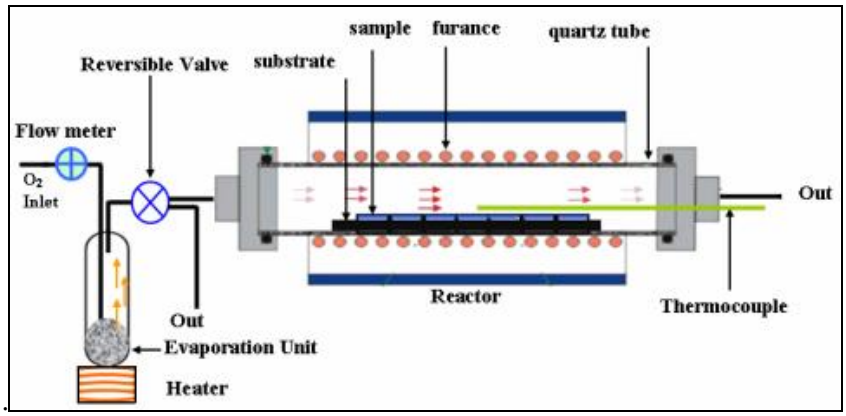
$$R_s = 4.532 \frac{V}{I} \quad \text{..... (1)}$$

حيث ان :Rs: مقاومة الصفيحة ، I: التيار المار في الصفيحة،V: الفولتية المسلطة.

وتم حساب طاقة التنشيط (Ea) باستخدام المعادلة التالية[13].

$$\sigma = \sigma_o \exp .(\frac{E_a}{K_B T}) \text{.....} (2)$$

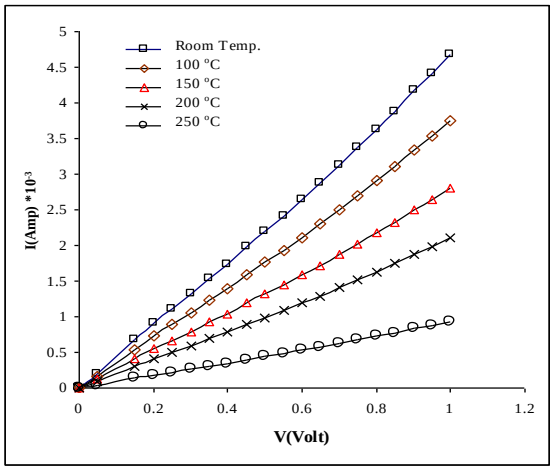
حيث ان: σ التوصيلية الكهربائية ، σ_o اقل توصيلية , K_B ثابت بولتزمان ،T: درجة الحرارة المطلقة.



شكل (1) منظومة ترسيب البخار الكيميائي (CVD).

النتائج والمناقشة

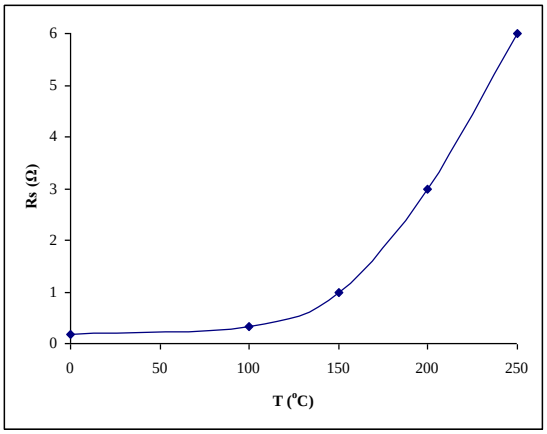
يبين الشكل (2) العلاقة بين التيار و الفولتية لأغشية SnO_2 غير الملدنة والملدنة بدرجات حرارة مختلفة للمدى (Room Temp.,100,150,200,250 ^oC) ويتضح من الشكل بأن العلاقة بين التيار والفولتية علاقة خطية (طردية) لجميع الأغشية أي أنها تخضع لقانون اوم , ويمكن أن نلاحظ عند تسليط نفس الفولتية على جميع النماذج أن قيم التيار تكون أقل للنماذج الملدنة بدرجات حرارة أعلى وهذا يدل على انه كلما ارتفعت درجة حرارة تلدين النموذج تقل نسبة حاملات الشحنة التي بدورها مسؤولة عن مرور التيار[14]. وهذه النتيجة تتوافق مع نتائج حصل عليها باحثون لأغشية SnO_2 محضرة بتقنيات مختلفة [15,16].



شكل(2) علاقة التيار – فولتية لأغشية SnO_2 غير الملدنة والملدنة بدرجات حرارة مختلفة

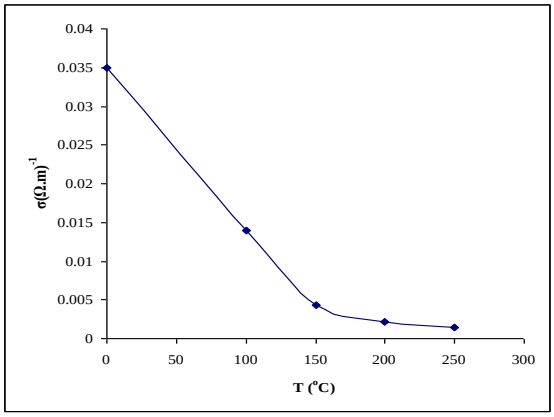
ISSN: 1813 – 1662 (Print)
E-ISSN: 2415 – 1726 (On Line)

وتم حساب مقاومة الصفيحة باستخدام ميل المماس للعلاقة بين التيار والفولتية في الشكل رقم (2) ومن المعادلة رقم(1) عند كل درجة حرارة تلدين. يبين الشكل (3) والذي يمثل مقاومة الصفيحة للأغشية كدالة لدرجة حرارة التلدين فأنه يشير إلى زيادة المقاومة مع ارتفاع درجة الحرارة بسبب نقصان تركيز حاملات الشحنة بسبب احتلال ذرات الأوكسجين الممتصة فراغات الأوكسجين في أغشية SnO_2 ويتضح من الرسم بأن العلاقة ليست علاقة خطية.



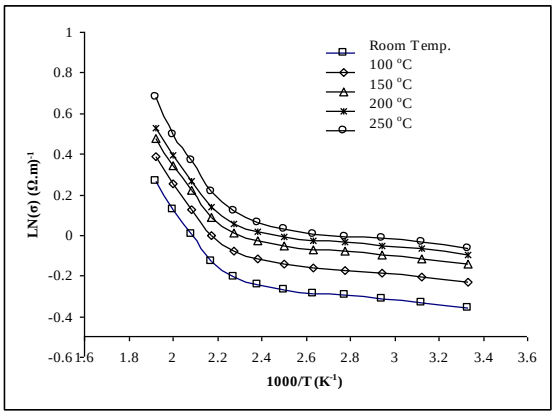
شكل (3) مقاومة الصفيحة كدالة لدرجة حرارة التلدين للأغشية SnO_2 المصنعة بطريقة CVD

تعد دراسة التوصيلية الكهربائية كدالة لدرجة الحرارة خير معيار لتحديد سلوكية التوصيل الكهربائي في الأغشية الرقيقة من خلال تحديد قيم الطاقة المطلوبة لإحداث عمليات التوصيل ويبين الشكل (4) التوصيلية الكهربائية للأغشية كدالة لدرجة حرارة التلدين ، حيث نلاحظ أن التوصيلية الكهربائية تقل بزيادة درجة حرارة التلدين. بسبب ان المعاملة الحرارية (التلدين) أدت إلى حدوث استطارة لبعض ذرات مادة الغشاء سببت في نقصان تركيز حاملات الشحنة ما أدى إلى تناقص التوصيلية كما ان المعاملة الحرارية وزيادة درجة حرارة القاعدة الأساس أدت إلى زيادة انتظام الذرات في التركيب البلوري مما سبب في زيادة ترتيب المدى الطويل ويقلل من المستويات الموضعية عند حافات الحزم، وعليه فان حيز حركة الكترونات التوصيل يزداد بسبب ما يبدو وكأنه اتساع أو زيادة فجوة الطاقة[17,18] فيؤدي إلى زيادة الطاقة التي تحتاجها حاملات الشحنة للانتقال إلى حزمة التوصيل وبذلك تقل التوصيلية وتزداد طاقة التنشيط حسب المعادلة (1)، كما ان المعاملة الحرارية تؤدي إلى تكوين طبقة من الأوكسيد على الغشاء ما يزيد من مقاومة الغشاء ويقلل من التوصيلية بسبب نقصان تركيز حاملات الشحنة بسبب احتلال ذرات الأوكسجين الممتصة فراغات الأوكسجين في أغشية SnO_2 التي تمثل مستويات مانحة بالقرب من حزمة التوصيل وبنقصانها يقل تركيز حاملات الشحنة مما يؤدي إلى انخفاض في قيمة التوصيلية الكهربائية[19].



شكل (4)التوصيلية الكهربائية كدالة لدرجة حرارة التلدين لأغشية SnO_2 المصنعة بطريقة CVD

ويبين الشكل (5) التغير اللوغارتمي للتوصيلية الكهربائية ln(σ) مع مقلوب درجة حرارة المطلقة (1000/T) ضمن المدى K (300-520) لأغشية **SnO_2** المحضرة بطريقة CVD ولمختلف درجات حرارة التلدين. ومن خلال حساب ميل هذه العلاقة وضربها بثابت بولتزمان بوحدات (eV) تم حساب طاقة التنشيط Ea وحسب المعادلة (1) ومن خلال الشكل (5) نلاحظ ان هناك طاقتي تنشيط ولكافة الأغشية ويمكن تفسير حدوثهما حسب نموذج (Fetritz) [20] والمطور من قبل الباحث (Orten) [21] 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 Ea_1 والثانية Ea_2 نلاحظ ان طاقة التنشيط تزداد مع زيادة درجة حرارة التلدين ويمكن ان يعزى ذلك الى ان زيادة درجة حرارة التلدين 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.



شكل (5) التغير اللوغارتمي للتوصيلية الكهربائية (σ)ln مع مقلوب درجة حرارة المطلقة (1000/T) لأغشية SnO_2 المصنعة بطريقة CVD

جدول: (1) تغير قيم طاقات التنشيط بتغير درجة حرارة التلدين.

درجة حرارة التلدين (^oC)	طاقة التنشيط	
	Ea_1	Ea_2
Room .Temp	0.045	0.024
100	0.058	0.028
150	0.066	0.031
200	0.074	0.034
250	0.083	0.036

الاستنتاجات

نستنتج من هذا البحث انه عند تلدين نماذج معينة من أغشية SnO_2 الموصلة الشفافة والمصنعة بطريقة , انه كلما ارتفعت درجة حرارة تلدين النموذج تقل نسبة حاملات الشحنة التي بدورها مسؤولة عن مرور التيار , كما أن مقاومة الصفيحة للأغشية تزداد مع زيادة درجة حرارة التلدين بعكس التوصيلية الكهربائية والتي تقل بزيادة درجة الحرارة. وان ظهور طاقتي تنشيط في منحني لوغاريتم التوصيلية كدالة لدرجة الحرارة يؤكد كون ثنائي أوكسيد القصدير المحضر ضمن الظروف المثلى المنتخبة ذات تركيب متعدد التبلور.

المصادر

[1] D.S. Ginley, C. Bright, Guest Editors, "Transparent Conducting Oxides", MRS, Bulletin, (2000) 15.
[2] R.G . Gordon , "Criteria for choosing transparent Conductors", MRS Bulletin – August, (2000) 52.
[3] K.Omura, P. Veluchamy, M. Tsuji, T. Nishio, D. Murojono, J. electrochemical Sone.,146 (1999), 2113.
[4] Y. choi, M. Yang, S. Hong, Sensors and Actuators B, 134,(2008), 117-121.
[5] A. F. Khan, M. Mehmooda, A.M. Rana, M.T. Bhatti, Appl. Surf.Sci., 255, (2009)8562–8565.
[6] N. H.Al-Hardan, M. J. Abdullah, A. Abdul Aziz, International journal of hydrogen energy,35(2010), 4428.
[7] M.M. Bagheri - Mohagheghi, N. Shahtahmasebi, M.R. Alinejad, A. Youssefi, M. Shokooh-Saremi, Physica B 403 (2008) 2431–2437.
[8] Y. Kim, S.W. lee, H. Chen, Thin Solid films, Vol. 405(2002) 256-262.
[9] A. F. Mohammed, Eng. &Tech. Journal, 30, (2012) 11: 1980-1986.
[10] E. Cetinorgu, S. Goldsmith, Y. Rosenberg, R. L. Boxmar, Journal of Non-Crystalline Solids, 353 (2007) 40:2595-2602.
[11] J. Joseph, V. Mathew, K. E. Abraham, Cryst. Res. Technol, 41(2006)1020-1026.
[12] K.L. Chopra, Thin film Phenomena, *Mc-Graw Hill, Inc*, New York, (1969).
[13] K. Mercouri, M. Konstantinos. Solid State Chemistry and Materials. Sci. of Thermoelect. Mat. 193(2012)162-166.
[14] M. Batzill , U. Diebold, Progress in Surface Science, 79(2005)47.
[15] M. M. Abdullah, M.H. Suhail, S. I. Abbas , Archives of Applied Science Research, 4(2012) 3:1279-1288.
[16] R. S. Sabri, S. N. Turkey, J. of university of Anbar for Pure Science,1(2009)3:1-4.
[17] G. Thutupall . S. G. Tomlin, J. Appl: D: J. Appl. Phys, 9 (1976)128.
[18] V. Garscia, Semiconductors Science and Technology, 14(1999) 4.
[19] H.Overhof ,P. Thomas, Electronic Transport in Hyelrogeante Amorphous Semiconductors, Springier-Verlage, 114(1989).
[20] L. Kazmerski, " Polyerystalline and Amorphous Thin films and Devices", New York: Academic, (1980) .
[21] J.W. Orten, B.J. Gold, Smith, J. Appl. phys., 53 (1982)3: 1602-1614.

ISSN: 1813 – 1662 (Print)
E-ISSN: 2415 – 1726 (On Line)
مجلة تكريت للعلوم الصرفة، 21 (4) 2016

The Effect of Annealing on the Electrical Characteristics of SnO_2 Films by a Chemical Steamy Deposition Method

Hani H. Ahmed[1], Asmaa A. Diyab[2]

[1] *General Science Department, College of Basic Education, University of Tikrit , Sharqit , Iraq*
[2] *Department of Education Sharqat , Directorate of Education Salahuddin , the Ministry of Education , Sharqat , Iraq*

Abstract

In this research, the effect of the annealing at (Room Temp.,100,150,200,250^{o}C) for 60 min on the electrical characteristics of SnO_2 films has been Studied in a chemical steamy deposition method on glassiness grounds. Then measurements of the Volt-Current have been made for colourful and uncolourful models in room temperature by using the fourth tentacles technique. A study of the annealing temperature effect has been made on the opposition of the Sheet and the electrical conduction of these films. It has been found that the opposing of the sheet goes up whereas the electrical conduction reduces with the height of annealing temperature with the scope of the studied temperatures.