

# Improvement of Physical Properties of SnO<sub>2</sub> By Gamma Irradiation.

Abdul Hussein K.Elttayef<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Directorate of Materials Research, Ministry of Science & Technology,  
Baghdad –Iraq

تحسين مواصفات شبة الموصل SnO<sub>2</sub> عن طريق تشعيه بأشعة كاما

د. عبد الحسين خضير لطيف

<sup>1</sup>دائرة بحوث المواد - وزارة العلوم والتكنولوجيا - بغداد - العراق

## الخلاصة:

تم في هذا البحث دراسة الخصائص التركيبية والبصرية لأغشية (SnO<sub>2</sub>) الرقيقة المحضرة بطريقة الرش الكيميائي الحراري قبل وبعد التشعيع بأشعة كاما وحضرت الأغشية بدرجة حرارة قاعدة (400 °C) وبتركيز (0.1 M) وبسمكين مختلفين (175,300 nm). أظهرت فحوصات حيود الأشعة السينية أن جميع الأغشية ذات تركيب متعددة التبلور. وتم دراسة الخصائص البصرية ضمن منطقة الأطوال الموجية المرئية وتحت الحمراء القريبة وتضمنت قياسات النفاذية والامتصاصية والانعكاسية ومعامل الامتصاص وفجوة الطاقة. أظهرت قياسات الخصائص البصرية أن الأغشية ذات نفاذية عالية للأطوال الموجية في المنطقة الطيفية (600–850 nm). وان التشعيع بأشعة كاما يؤدي إلى زيادة قيم النفاذية و قيمة فجوة الطاقة البصرية.

## **Abstract:**

In this work, the structural and optical properties of (SnO<sub>2</sub>) thin films prepared by chemical spray pyrolysis technique have been studied before and after Irradiation by gamma ray .The films were prepared from mixture of Tin chloride hydrate SnCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O with molar concentration of (0.1 M) at substrate temperature (400)°C and thickness (175,300 nm). X-ray diffraction analysis indicated that all the prepared films have polycrystalline structure. The optical properties of the films were determined by studying the visible and near IR spectrum, which include transmittance, Absorbance, reflectance, absorption coefficient and energy gap before and after Irradiation by gamma ray .It was found that the irradiance caused increasing the value of transmittance and optical energy gap.

## 1 . المقدمة:

تعد فيزياء الأغشية الرقيقة واحدة من الفروع المهمة في فيزياء الحالة الصلبة التي تتعامل مع أنظمة ذات سمك قليل جداً يتراوح بين عشرات النانومترات وبضع من مايكرومتر وترسب على مواد صلبة تعرف بقواعد الأساس (Substrate) تعتمد على طبيعة الدراسة، ومن هذه المواد الزجاجية بأشكالها والسليكون وبعض الأملاح والمعادن والبوليمرات. إستعملت الأغشية الرقيقة في عملية التداخل المستخدمة في أجهزة الاستتساخ والتصوير الفوتوغرافي، كذلك استخدمت في طلاء العدسات والمرايا والمرشحات لبعض الأطوال الموجية للاستفادة منها في الخلايا الشمسية والكواشف<sup>1</sup>. لقد تم اختيار طريقة سهلة من حيث أجهزتها وكلفتها لتحضير أغشية رقيقة من مادة (SnO<sub>2</sub>) وهي طريقة الرش الكيميائي الحراري ( Chemical Spray Pyrolysis ). تمتاز هذه الطريقة بأنه يمكن بواسطتها تحضير أغشية مواد ذات درجات انصهار عالية وذات تجانس جيد وبمساحات كبيرة. يمكن استخدام هذه الطريقة في الظروف الجوية الاعتيادية كذلك فان من أهم الفوائد باستخدام هذه الطريقة هي تحضير أغشية رقيقة مكونة من مزيج من مادتين أو أكثر والتي يصعب الحصول عليها من الطرائق الأخرى. وتستخدم هذه الطريقة في تطبيقات عديدة والتي لا تحتاج إلى النقاوة العالية ولا تعتمد كثيراً على التجانس العالي في طبيعة الغشاء<sup>2</sup>.

### ثاني أكسيد القصدير (SnO<sub>2</sub>)

مركب (SnO<sub>2</sub>) هو من المركبات غير المتكافئة<sup>3</sup> وذلك بسبب وجود فراغات الأوكسجين بحيث إن صيغة الغشاء الرقيق لهذه المادة يكون (SnO<sub>2-x</sub>) حيث x هو الانحراف في المركب المتكافئ<sup>4</sup>.

درس الباحث (Habubi) سنة (2003)<sup>5</sup> تأثير أشعة كاما في أغشية (SnO<sub>2</sub>) غير المشوبة والمشوبة بالانديوم، أظهرت الدراسة ان التشعيع أدى إلى تحسين الخصائص التركيبية المتمثلة في زيادة التبلور. وقيمة حافة الامتصاص (2.1eV) للغشاء غير المشوب وتزداد إلى (2.42 eV) للغشاء المشوب (1%) ثم يبدأ بالنقصان كلما زادت نسبة التشويب، أما بعد التشعيع فقد سلكت السلوك نفسه ما عدا أن قيم حافة الامتصاص بعد التشعيع اقل من قيمتها قبل التشعيع. بينما ازدادت التوصيلية بعد التشعيع، وقلت قيم طاقتي التنشيط.

درس الباحثان (S.L.Sharma and T.K.Maity)<sup>6</sup> تأثير التشعيع بأشعة كاما على الخصائص البصرية لأغشية (TeO<sub>2</sub>)<sub>0.9</sub> (In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>0.1</sub> الرقيقة حيث حضرت الأغشية

بطريقة التبخير الحراري في الفراغ وبأسماك مختلفة . تبين إن قيمة فجوة الطاقة تعتمد على مقدار الجرعة الإشعاعية. درس الباحث (A.Abu EL-Fadla) وفريقه<sup>7</sup> التشعيع بأشعة كاما على الخصائص البصرية لأغشية (Cu<sub>10</sub>Se<sub>90</sub>) الرقيقة فتبين من خلال الدراسة أن التشعيع يؤدي إلى نقصان قيمة فجوة الطاقة وان زيادة الجرعة الإشعاعية تؤدي إلى تقليل قيمة فجوة الطاقة .

## 2 . الجزء النظري

### الخصائص البصرية (Optical Properties)

#### 1\_ النفاذية والامتصاصية (Absorbance and Transmittance)

عندما تكون طاقة الفوتون الساقط أقل من فجوة الطاقة فإن الفوتون سوف ينفذ وتعطي النفاذية للغشاء بالعلاقة<sup>8</sup> .

$$T = (1 - R_e)^2 e^{-\alpha t} \quad \dots(1)$$

حيث أن T : النفاذية .

R<sub>e</sub> : الانعكاسية .

T : سمك الغشاء (nm) .

من المعادلة رقم (1) وعلى اعتبار إن الانعكاسية قليلة فان<sup>8</sup> :

$$T = \exp(-\alpha t) \quad \dots (2)$$

أما الامتصاصية فإنها تساوي<sup>8</sup> :

$$A = \log_{10} (1/ T) \quad \dots(3)$$

يمكن حساب الانعكاسية من المعادلة الآتية

$$R+T+A = 1 \quad \dots (4)$$

#### 2\_ معامل الامتصاص ( $\alpha$ )

يعرف معامل الامتصاص Absorption Coefficient : بأنه نسبة النقصان في فيض طاقة الشعاع الساقط بالنسبة لوحد المسافة باتجاه انتشار الموجة داخل الوسط ويعتمد معامل الامتصاص على طاقة الفوتون الساقط (h $\nu$ ) وعلى خصائص شبه الموصل من حيث نوع الانتقالات الإلكترونية التي تحدث بين حزم طاقاته وفجوة الطاقة المحظورة له وقد تم حساب معامل الامتصاص من المعادلة الآتية<sup>8</sup> :

$$\alpha = 2.303 A/t \quad \dots(5)$$

وتم حساب قيم  $(\alpha)$  لكل نسبة تشويب وذلك من خلال إيجاد الطاقة للطول الموجي الأحادي للصوديوم (589.3 nm) باستخدام معادلة بلانك :

$$E = h c / \lambda \quad \dots (6)$$

حساب فجوة الطاقة المحظورة للانتقالات الإلكترونية المباشرة :

يمكن حساب فجوة الطاقة المحظورة للانتقال المباشر المسموح من المعادلة الآتية [8]:

$$(\alpha h\nu) = A (h\nu - E_g)^r \quad \dots (7)$$

حيث تكون  $r = 1/2$  للانتقال المباشر المسموح

$r = 3/2$  للانتقال المباشر الممنوع

ويرسم العلاقة بين  $(\alpha h\nu)^2$  وطاقة الفوتون  $(h\nu)$  وبمد الجزء المستقيم من المنحني ليقطع محور طاقة الفوتون عند  $[(\alpha h\nu)^2 = 0]$  وعند تحقق المعادلة (6) . وبمعنى آخر فإن  $(E_g = h\nu)$  أي إن نقطة القطع تمثل قيمة فجوة الطاقة المحظورة  $E_g$  للانتقال المباشر المسموح. كذلك عند رسم العلاقة بين  $(\alpha h\nu)^{2/3}$  وطاقة الفوتون  $(h\nu)$  وبنفس الطريقة نجد فجوة الطاقة المحظورة للانتقال المباشر الممنوع.

حساب فجوة الطاقة المحظورة للانتقالات الإلكترونية الغير مباشرة

تم حساب فجوة الطاقة المحظورة للانتقالات الإلكترونية الغير مباشرة من المعادلة الآتية

[8]:

$$\alpha h\nu = B(h\nu - E_g \pm E_{ph})^r \quad \dots (8)$$

حيث  $r = 2$  للانتقالات الإلكترونية غير المباشرة المسموحة

$r = 3$  للانتقالات الإلكترونية غير المباشرة الممنوعة

B ثابت يعتمد على نوع المادة

$E_{ph}$  طاقة الفونون المساعد

$\pm$  الإشارة الموجبة تعني امتصاص فونون والإشارة السالبة تعني انبعاث فونون فعند رسم العلاقة بين  $(\alpha h\nu)^{1/2}$  وبين طاقة الفوتون الساقط  $(h\nu)$  سوف يكون لدينا منحني يحوي على خطين مستقيمين أحدهما بعد قيمة حافة الامتصاص الأساسية ويقطع محور الطاقة عند  $(\alpha h\nu)^{1/2} = 0$  والآخر يقطعها عند قيمة اقل من قيمة حافة الامتصاص الأساسية والذي يمكن من خلاله حساب طاقة الفونون المساعد .

وبنفس الطريقة نجد فجوة الطاقة المحظورة للانتقالات الالكترونية غير المباشرة الممنوعة

عند رسم العلاقة بين  $(\alpha hv)^{1/3}$  وطاقة الفونون الساقط  $(hv)$  .

### 3. الجزء العملي (Practical part) :

#### ترسيب الأغشية الرقيقة (Thin Films Deposition) :-

بعد أن تمت عملية تنظيف القواعد بالماء المقطر وكحول الايثانول في جهاز فوق الأمواج الصوتية وتجفيفها توضع على المسخن (Heater) ، وبعدها تبدأ عملية التسخين للوصول إلى درجتى حرارة (400 °C) ويتم معرفة ذلك عن طريق المزدوج الحراري الذي يعطي قيم درجات الحرارة وبعد تثبيت جهاز الرش على الحامل المعدني وربط خرطوم المضخة الهوائية مع جهاز الرش وضبط المسافة بين نهاية جهاز الرش والقواعد التي تكون بحدود 30cm يتم بعد ذلك وضع محلول المادة المراد ترسيب الغشاء منها وهي مادة كلوريدات القصدير المائية ( $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ ) المذابة في الماء المقطر وبتركيز مولاري (0.1 M) في خزان جهاز الرش وتبدأ بالتحكم بكمية المحلول المناسب عبر الصمام الموجود في جهاز الرش حتى الوصول إلى الكمية المطلوبة (3.5ml/min). بعد ذلك يتم فتح المضخة الهوائية وفي الوقت نفسه يتم ضبط زمن الرش باستخدام ساعة توقيت وفي أثناء ذلك يزاح البكر جانباً فيتم ترسيب المحلول على القواعد وحسب الوقت المناسب الذي لا يؤثر على القواعد ثم يعاد البكر إلى أسفل جهاز الرش وتطفأ المضخة الهوائية لحين استعادة القواعد درجة الحرارة المطلوبة وتكرر العملية لحين الوصول إلى السمك المطلوب. وعند الانتهاء من عملية الترسيب يترك الغشاء على سطح المسخن بعد إطفائه حتى يبرد دون محاولة رفع الغشاء وذلك لضمان تأكسد الغشاء بشكل جيد ( اكتمال التفاعل الكيميائي) ولتجنب تكسر الغشاء عند محاولة رفعه بصورة مفاجئة من سطح المسخن نتيجة لاختلاف درجات الحرارة .

اعتمدت الطريقة الوزنية في حساب السمك إذ يتم وزن القواعد قبل ترسيب الغشاء عليها ، ويعاد الوزن بعد الترسيب ، وقد استعمل لهذا الغرض ميزان حساس من نوع ( Mettler H.K-160 ) ذو حساسية ( $10^{-4} gm$ ) ، ومن معرفة مساحة وكثافة المادة المرسبة يمكن حساب سمك الغشاء الرقيق من المعادلة التالية :

$$t = \Delta m / \rho A_r \dots (9)$$



إذ إن:  $t$ : سمك الغشاء ،  $\Delta m$  فرق وزن القاعدة ( وزن القاعدة بعد الترسيب - وزنها قبل الترسيب ) .  $p$ : كثافة الغشاء المرسب ،  $A_r$ : مساحة الغشاء .  
 تم تشييع الأغشية عبر تعريضها لمصدر (Cs173) ذو فعالية (0.635  $\mu$  ci) ومصدر (Co60) ذو فعالية (0.62  $\mu$  ci) حيث كان تعريض الأغشية للمصادر المشعة لمدة (14 day) للحصول على جرعة إشعاعية مناسبة .

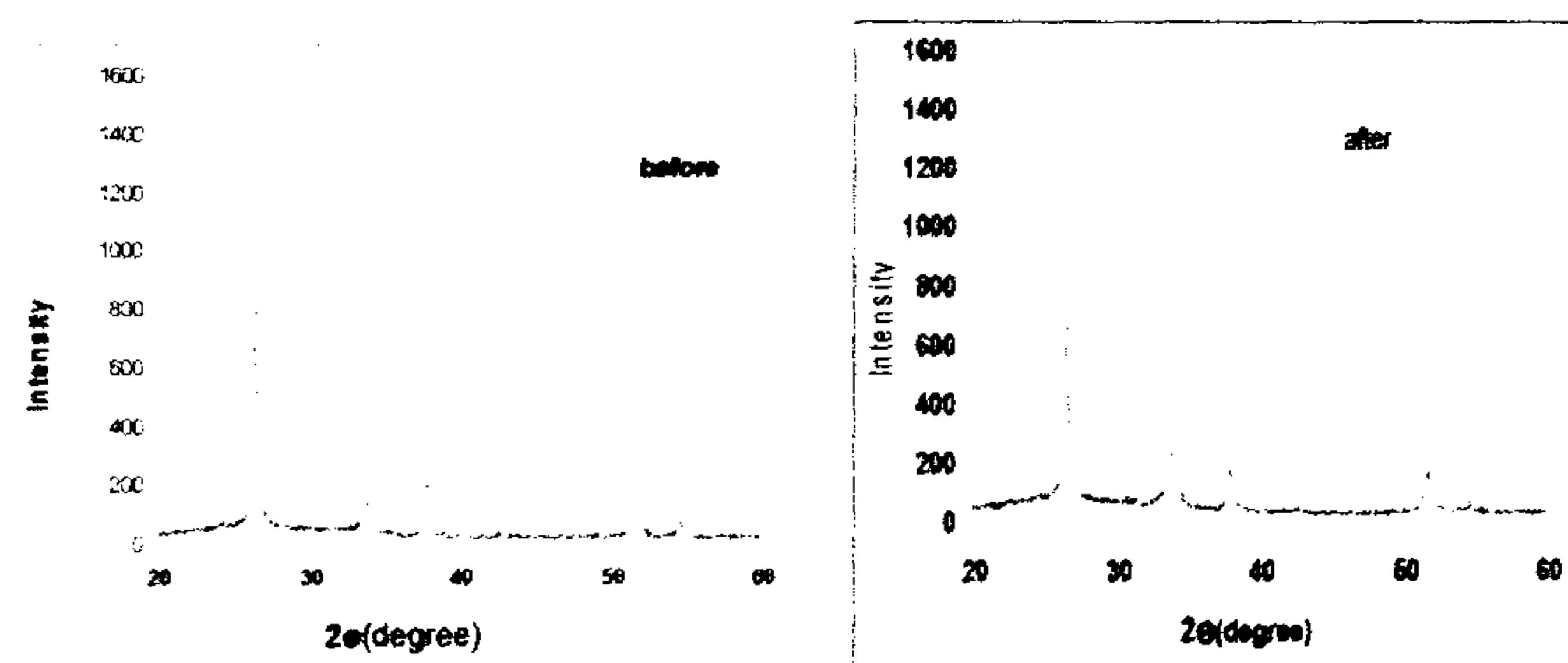
#### القياسات البصرية (Optical Measurements)

تعرفنا على الخصائص البصرية للأغشية الرقيقة من خلال دراسة طيف النفاذية والامتصاصية باستعمال مطياف من نوع ( 210A Double Beam Spectrophotometer UV-Visible ) ذو الحزمتين وضمن الطول الموجي (320-850)nm وللأغشية كافة المدروسة في هذا البحث.

#### 4 . النتائج والمناقشة (Results and Discussion) :-

##### نتائج دراسة الأشعة السينية (X-Ray-Diffraction)

تم دراسة تركيب الأغشية المحضرة قبل وبعد التشييع بأشعة كاما وحسب الشكل (1) ، حيث تبين بأن الأغشية متعددة التبلور وبتجاهية سائدة (110,200,211) وبعد عملية التشييع فإن هذه القمم أخذت بالتناقص بسبب إن درجة التبلور قلت مع التشييع حيث أثرت في عملية الامتصاص وقللت من الإلكترونات التي يمكن أن تصل إلى حزم التوصيل.



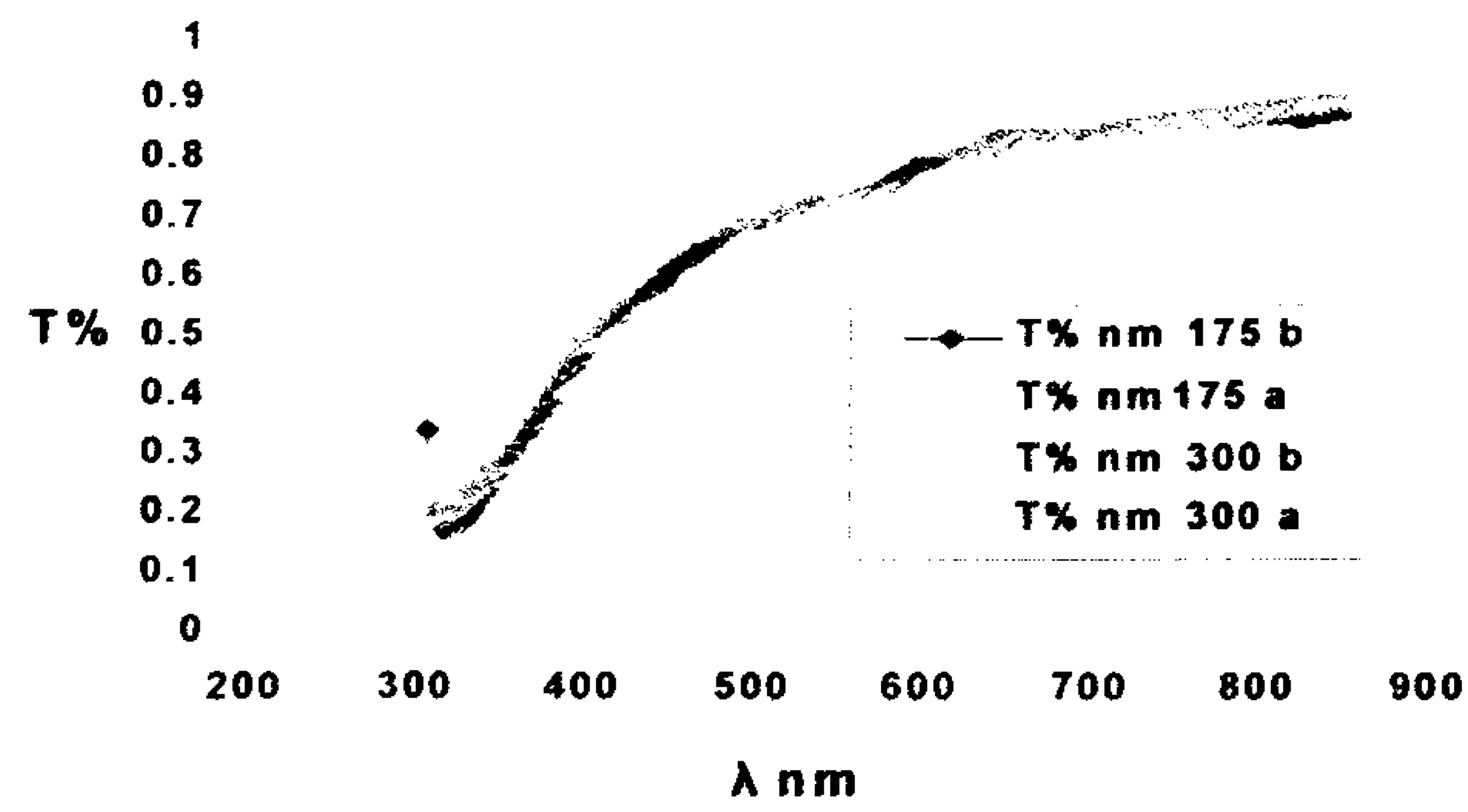
شكل رقم (1) يبين نتائج فحوصات الأشعة السينية لأغشية (SnO<sub>2</sub>) قبل وبعد التشييع

#### الخصائص البصرية: (Optical Properties) :-

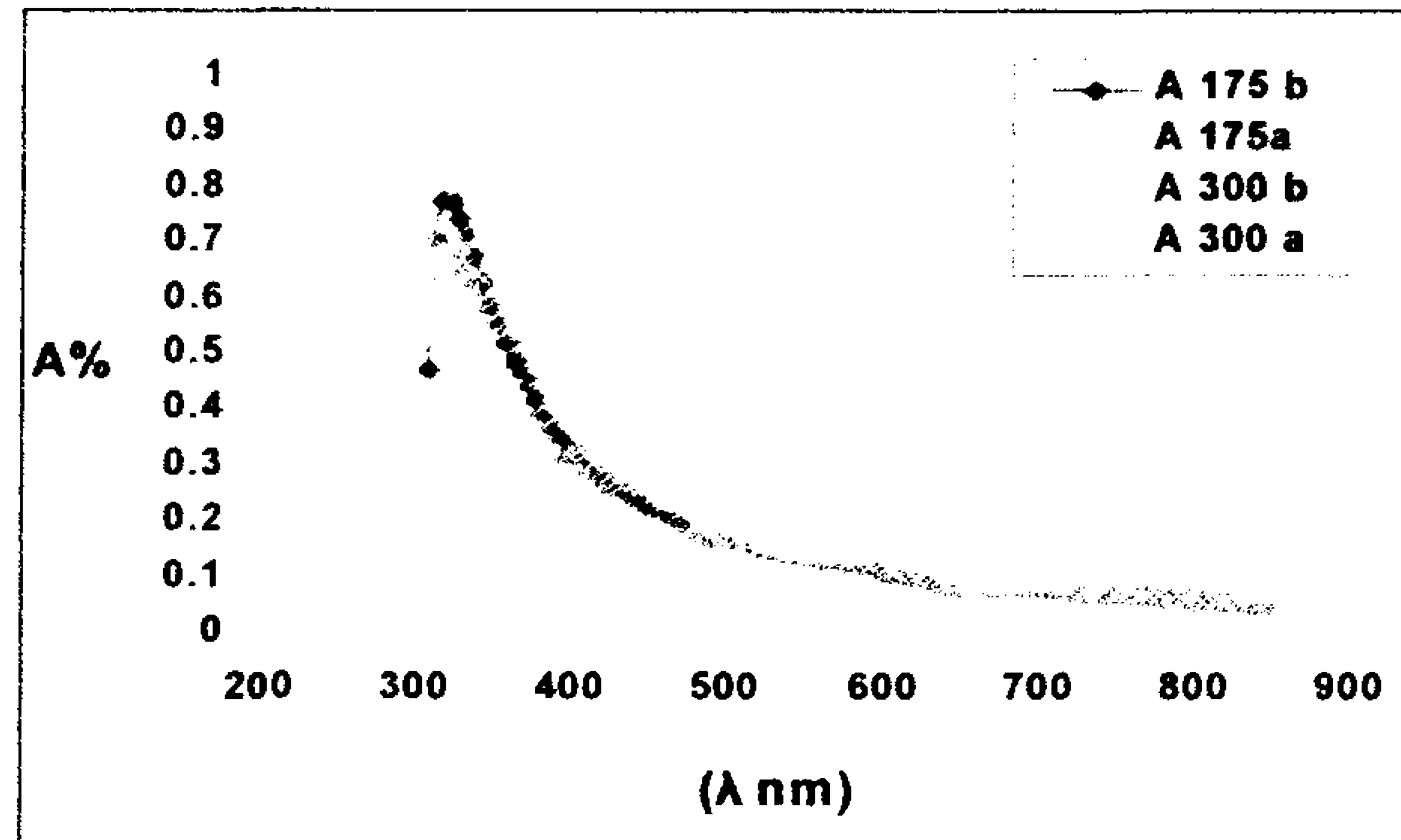
درست الخصائص البصرية لأغشية (SnO<sub>2</sub>) إذ تم قياس طيف النفاذية وحساب الامتصاصية والانعكاسية ومعامل الامتصاص ( $\alpha$ ) كدوال للطول الموجي في المنطقة الطيفية (320-850 nm) .

### النفاذية والامتصاصية والانعكاسية

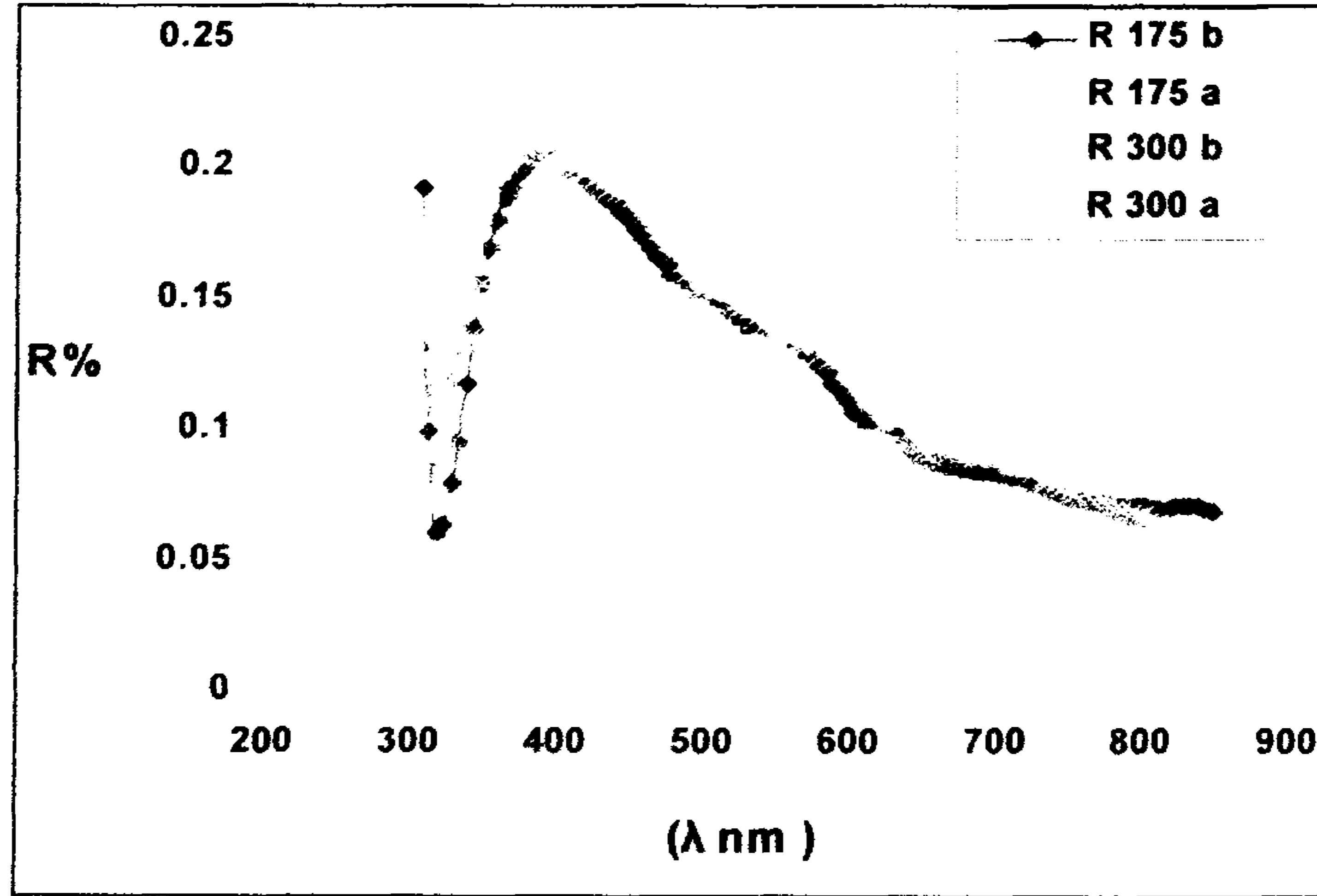
تم قياس النفاذية (T) وحساب الامتصاصية (A) والانعكاسية R عند سمكين (175,300 nm) ودرجة حرارة قاعدة °C (400) باستخدام جهاز المطياف ضمن المدى الطيفي (320-850) nm ومن خلال دراسة طيف النفاذية لأغشية SnO<sub>2</sub> الرقيقة كانت نفاذية الأغشية عالية عند الأطوال الموجية في المنطقة المرئية وأن سلوك منحنى الامتصاصية والانعكاسية يكون معاكساً لسلوك منحنى النفاذية والأشكال البيانية (2,3,4) توضح سلوك منحنيات النفاذية والامتصاصية والانعكاسية كدالة للطول الموجي عند سمكين (175,300 nm).



الشكل (2) يوضح سلوك منحنيات النفاذية لجميع الأغشية قبل وبعد التشعيع كدالة للطول الموجي



الشكل (3) يوضح سلوك منحنيات الامتصاصية لجميع الأغشية قبل وبعد التشعيع كدوال للطول الموجي

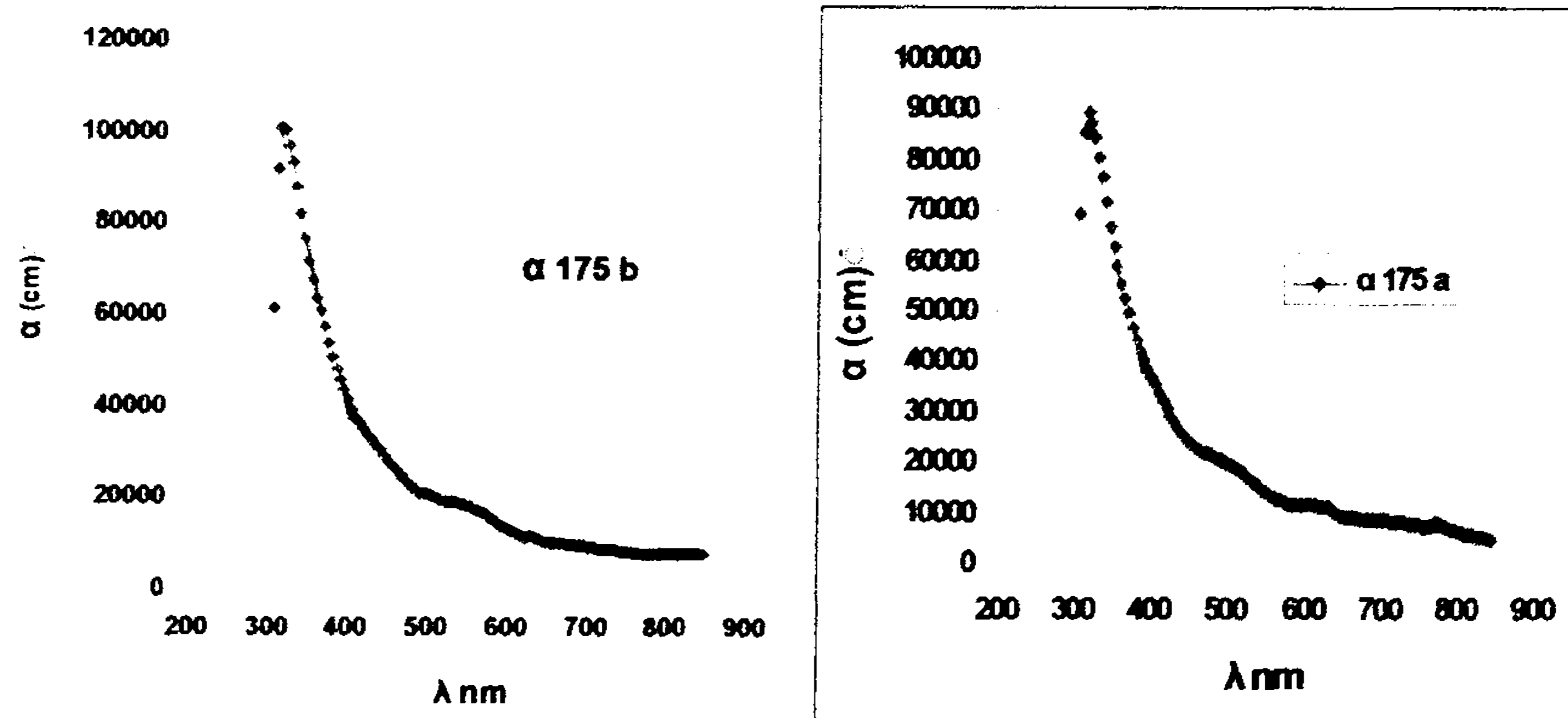


الشكل (4) يوضح سلوك منحنيات الانعكاسية لجميع الأغشية قبل وبعد التشعيع كدوال للطول الموجي

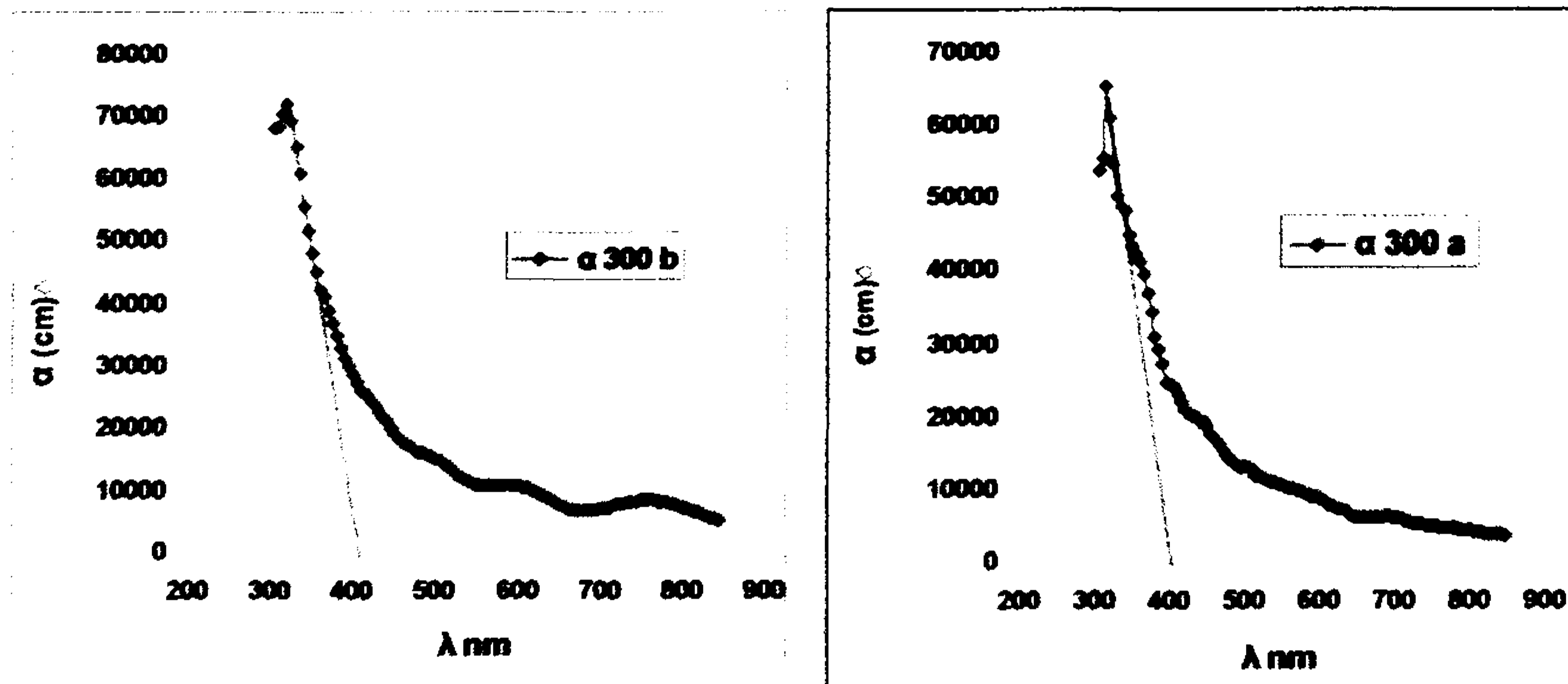
من الأشكال أعلاه يلاحظ إن العينات بعد التشعيع سلكت نفس السلوك قبل التشعيع فيما يخص علاقة النفاذية والامتصاصية كدالة للطول الموجي والفرق الوحيد هو إن قيم الامتصاصية بالنسبة للأغشية بعد التشعيع قد أصبحت أقل من قيمتها قبل التشعيع أما النفاذية فقد ازدادت بعد التشعيع .

#### 4- حسابات معامل الامتصاص :

لقد تم حساب معامل الامتصاص من المعادلة (4) كدالة لتغير طاقة الفوتون قبل وبعد التشعيع بأشعة كاما



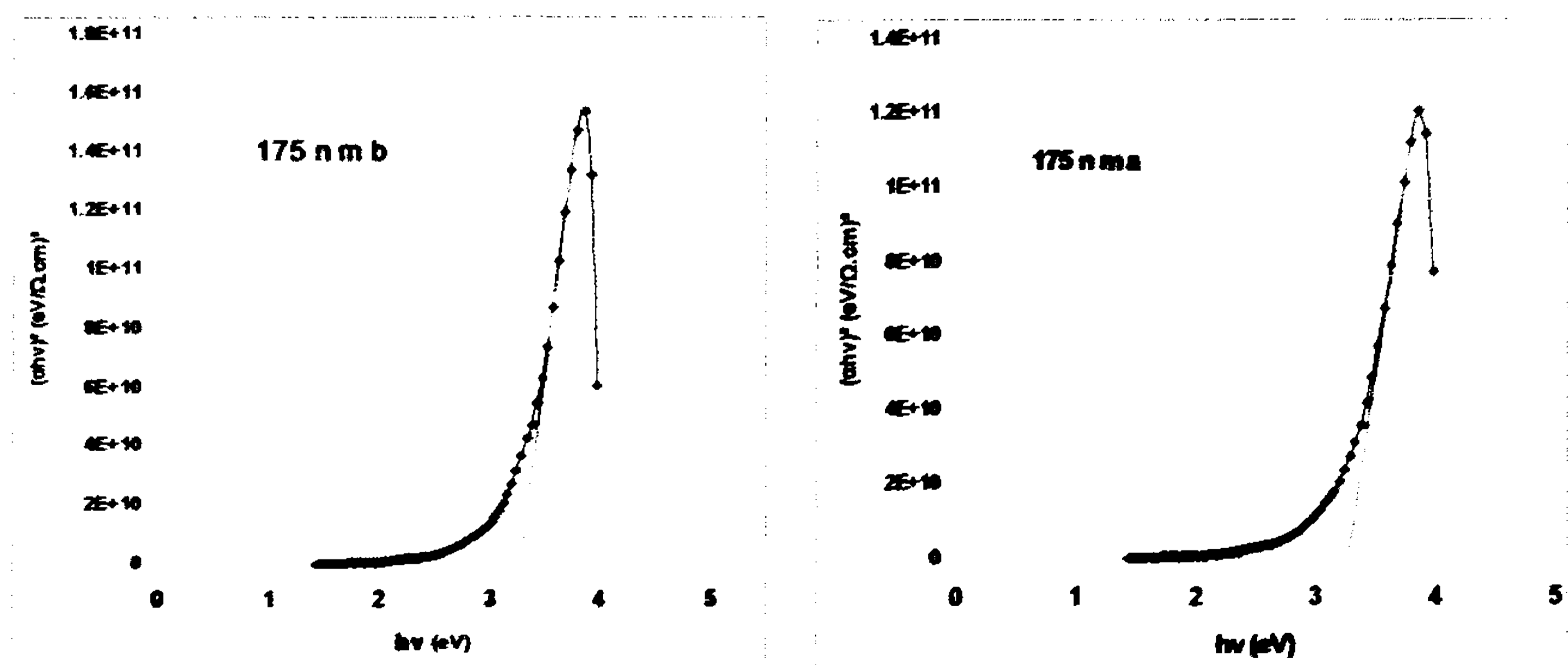


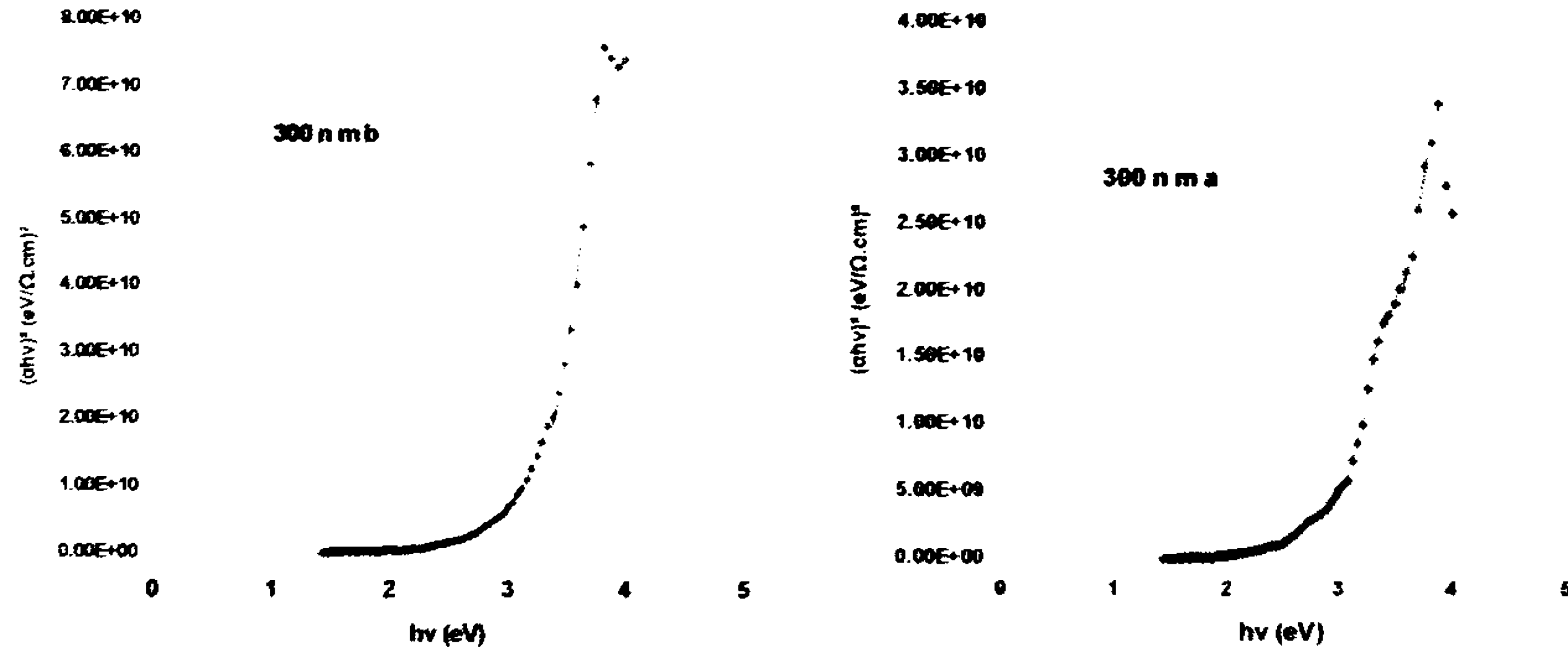


الشكل (5) معامل الامتصاص كدوال للطول الموجي لجميع الأغشية قبل وبعد التشعيع

ويلاحظ أن قيم معامل الامتصاص ( $\alpha$ ) لجميع النسب. هي بحدود ( $\alpha > 10^4 \text{ cm}^{-1}$ ) لأغشية  $\text{SnO}_2$  ويلاحظ من الشكل أعلاه وجود جزء من المنحني يكون فيه تغير معامل الامتصاص بطيئاً في منطقة الطاقات الواطئة وفيها تكون احتمالية الانتقالات الالكترونية قليلة والجزء الآخر من المنحني يمثل الامتصاص العالي ويدل على احتمالية كبيرة للانتقالات الالكترونية وهذه المنطقة تمثل حافة الامتصاص الأساسية.

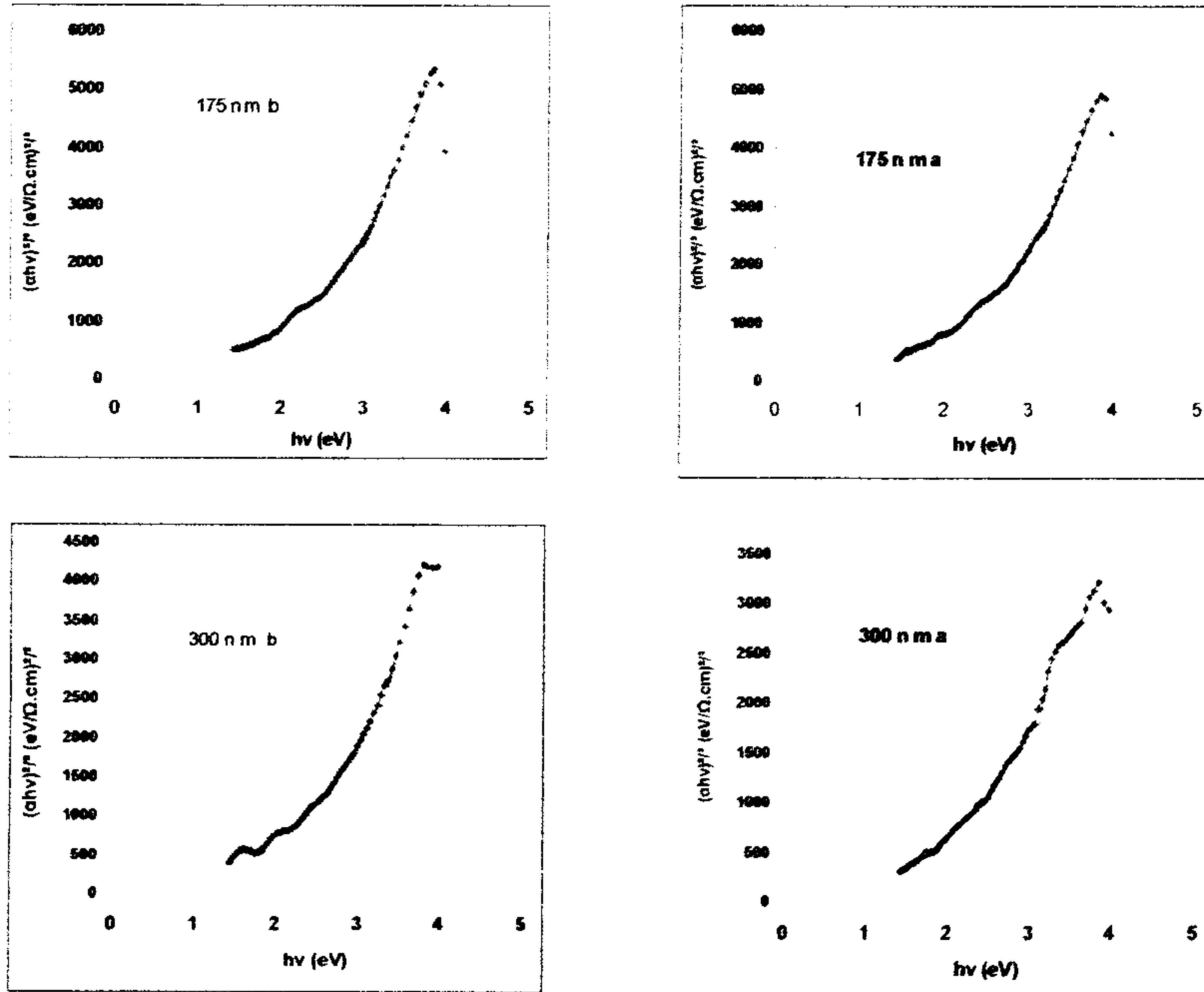
حساب فجوة الطاقة الممنوعة للانتقال المباشر المسموح يمكن حساب فجوة الطاقة البصرية للانتقال المباشر المسموح من المعادلة (7) حيث تكون قيمة ( $r = \frac{1}{2}$ ) وذلك برسم العلاقة الخطية بين  $(\alpha h\nu)^2$  وبين طاقة الفوتون الساقط  $(h\nu)$  وبمد الجزء المستقيم من المنحني ليقطع محور طاقة الفوتون عن النقطة  $(\alpha h\nu)^2 = 0$  وعندها تتحقق المعادلة (9) وبمعنى آخر أن  $(E_g = h\nu)$  أي أن نقطة القطع تمثل قيمة فجوة الطاقة الممنوعة ( $E_g$ ) للانتقال المباشر المسموح.





الشكل (6) فجوة الطاقة البصرية للانتقال المباشر المسموح لأغشية (SnO<sub>2</sub>) قبل وبعد التشعيع

كذلك عند رسم العلاقة بين  $(\alpha hv)^{2/3}$  وطاقة الفوتون  $(h\nu)$  وبنفس الطريقة نجد فجوة الطاقة المحظورة للانتقال المباشر الممنوع كما في الشكل رقم (7).



الشكل (7) فجوة الطاقة البصرية للانتقال المباشر الممنوع لأغشية (SnO<sub>2</sub>) قبل وبعد التشعيع

يتضح من الأشكال أعلاه إن قيم فجوة الطاقة للأغشية بعد التشعيع زادت زيادة طفيفة عن مثيلاتها قبل التشعيع علما بأن سلوك المنحنيات كانت مشابهة لسلوكها قبل التشعيع والجدول التالي يبين قيم فجوة الطاقة للانتقال المباشر المسموح قبل وبعد التشعيع .

السلك (nm) thickness	فجوة الطاقة البصرية $E_g$ (eV)	
	قبل التشعيع	بعد التشعيع
175 nm	3.4	3.6
300 nm	3.65	3.7

#### الاستنتاج :

1- تبين أن أغشية  $\text{SnO}_2$  ولكلا السمكين (175,300) كانت متعددة التبلور وان التشعيع يؤدي إلى تقليل درجة التبلور.

2- التشعيع أدى إلى زيادة النفاذية ولجميع الأغشية .

3- ان قيمة معامل الامتصاص كانت عالية أكبر من ( $10^4$ ) مما يدل على احتمالية كبيرة لحدوث الانتقالات الالكترونية وتصنف ضمن الانتقالات الالكترونية المباشرة .

4- التشعيع أدى إلى زيادة طفيفة في قيمة فجوة الطاقة .

#### المشاريع المستقبلية:

1- دراسة تأثير التشعيع لأغشية رقيقة من مواد مختلفة .

2- دراسة تأثير الفيض النيوتروني على الخصائص الفيزيائية لأغشية رقيقة مختلفة .

#### References

- [1] K.L chopra , "Thin Films phenomena " , Mc Graw Hill Inc, USA (1969) .
- [2] M.A. Green And A.W.Blakers," high efficiency crystalline Silicon solar cells Appl.Phys. Letl.,944,1163 (1978) .
- [3] T. W. Kim, D. U. Lee, J. H. Lee, D. C. Choo, M. Jung, and Y. S. Yoon, "Structural, electrical and optical properties of  $\text{SnO}_2$  noncrystalline Thin Films grow on p-InSb (111) substrates", J. Appl. Phys., vol. 90. No. 1, (2001).
- [4] M.-M. Bagheri - Mohagheghi, M. Shokooh - Saremi, "Investigations on the physical properties of  $\text{SnO}_2$ -ZnO transparent conducting binary-binary system deposited by spray pyrolysis technique", Thin Films, vol. 441, p. 238-242, (2003).

- [5] N. F. Habubi, "The Effect of Gamma ray on the physical properties of Doped and Undoped SnO<sub>2</sub>", Ph.D. Thesis, Science College, Al-Mustansiriya University, (2003).
- [6] S.L.Sharma and T.K.Maity "Effect of gamma radiation on electrical and optical properties of (TeO<sub>2</sub>)<sub>0.9</sub> (In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>0.1</sub> thin films" Bull. Mater. Sci., Vol. 34, No. 1, February 2011, pp. 61–69. \_c Indian Academy of Sciences.
- [7] A. Abu EL-Fadla , M. M. Hafiza, M. M. Wakaadb and A. S. Aashoura " Gamma Irradiation Induced Effect on the Optical Parameters of Cu<sub>10</sub>Se<sub>90</sub> Thin Films" VIII Radiation Physics & Protection Conference, 13-15 November 2006 , Beni Sueif-Fayoum, Egypt.
- [8] J.I. Pankove, " Optical Process in Semiconductors", Dover published, Inc., New York. (1971) .