



Study the Optical Properties of Undoped and Antimony Doped Tin Oxide Films Prepared by APCVD Technique

Qusay Abd Alhameed Alyas

Sanaa Mahmood Al-Delaimy

Department of Physics / College of Education for Pure Science
University of Mosul

alahmedqusay@gmail.com

sanaa.aldelaimy@gmail.com

DOI: [10.33899/edusj.2019.162957](https://doi.org/10.33899/edusj.2019.162957)

Received
21 / 11 / 2018

Accepted
09 / 01 / 2019

Abstract:

In the present study, antimony doped tin oxide (SnO₂:Sb) thin films are prepared by atmospheric pressure chemical vapor deposition (APCVD) technique by varying the doping concentration in very small range, 1- 1.4 wt.% at a constant substrate temperature of 480 °C. The effect of Sb-doping concentration on the optical behavior of SnO₂ film deposited on glass substrates are analyzed and discussed. Optical measurements showed that the average optical transmittance decreased with increased Sb concentration, and each of absorbance, absorption coefficient and extinction factor were increased in same way and regularly with increasing the concentration of Sb. However the optical reflectance and the refractive index were irregularly increased in same way with increasing the concentration of Sb. A little decrease of energy gap from 3.96 to 4.015 eV with increasing Sb concentration is observed.

Keywords: SnO₂:Sb; Optical Properties; APCVD; Thin Films.

دراسة الخصائص البصرية لأغشية أكسيد القصدير غير المطعمة والمطعمة بالأنثيمون المحضرة بتقنية APCVD

د. سناء محمود الدليمي

قصي عبد الحميد ألياس

قسم الفيزياء / كلية التربية للعلوم الصرفة

جامعة الموصل

sanaa.aldelaimy@gmail.com

alahmedqusav@gmail.com

DOI: [10.33899/edusj.2019.162957](https://doi.org/10.33899/edusj.2019.162957)

القبول

الاستلام

2019 / 01 / 09

2018 / 11 / 21

الخلاصة:

تم في هذا البحث تحضير أغشية أكسيد القصدير SnO_2 غير المطعم والمطعم بالأنثيمون $(\text{SnO}_2:\text{Sb})$ بتقنية الترسيب البخاري الكيميائي تحت الضغط الجوي الاعتيادي (APCVD) بتركيز مختلفة من الأنثيمون ضمن مدى صغير جدا 1-1.4 wt.% عند درجة حرارة ترسيب ثابتة للأرضيات 480°C . تمت دراسة تأثير تطعيم الأنثيمون على الخصائص البصرية لأغشية SnO_2 المحضرة على أرضيات زجاجية. أظهر التحليل الطيفي بأن معدل النفاذية ينخفض بشكل منظم مع زيادة تركيز الأنثيمون Sb , وأن كل من الامتصاصية, معامل الامتصاص و معامل الخمود يزداد على نحو متشابه ومنظم مع زيادة تركيز Sb . أما الانعكاسية و معامل الانكسار فيزدادان على نحو متشابه ولكن بشكل غير منظم مع زيادة تركيز Sb . قيمة فجوة الطاقة تغيرت بشكل طفيف من 3.96 إلى 4.015 eV مع زيادة تركيز Sb .

الكلمات المفتاحية: $\text{SnO}_2:\text{Sb}$; الخصائص البصرية؛ APCVD؛ أغشية رقيقة.

1. مقدمة

يقصد بالأغشية الرقيقة طبقة أو عدة طبقات من الذرات ذات سمك يتراوح من النانومتر إلى عدة ميكرونات. يتم تحضير هذه الأغشية بتقنيات مختلفة تعتمد على نوع مادة الغشاء و الغرض من استعماله [1] كتقنية التحلل الحراري الكيميائي (Chemical Spray Pyrolysis) [2], الترسيب البخاري الكيميائي (Chemical Vapor Deposition CVD) [3], تقنية التريز (Sputtering Method) [4], تقنيات الترسيب بالمحلول الجلاتيني (Sol-Gel Deposition Methods) [5] وتقنيات أخرى, وبسبب رقة سمكها فإنه يتم ترسيب هذه الأغشية على أرضيات (Substrates). إن أبرز أصناف هذه الأغشية هي أغشية الأكاسيد الموصلة الشفافة (Transparent Conducting Oxides) ويرمز لها اختصارا (TCO) كأغشية (SnO_2 , ZnO , In_2O_3). إن أهم ما يميز أغشية (TCO) هي نفاذيتها العالية للضوء المرئي وتوصيليتها الكهربائية الجيدة وهذا ما يؤهلها لاستغلالها في تطبيقات كثيرة منها في صناعة الخلايا الشمسية, المقاومات, الترانزستورات (Transistors), الثنائيات الضوئية (Light Diodes), الدوائر المتكاملة (Integrated Circuits), طلاء النوافذ لانعكاسيتها العالية للأشعة تحت الحمراء, في صناعة المتحسسات (Sensors) الحرارية و الغازية و الضوئية و غيرها من التطبيقات الأخرى [6].

ومن أجل زيادة كفاءة خصائص هذه الأغشية فعادة ما يتم تطعيمها بذرات مواد معينة اعتمادا على طبيعة تركيب المادة [7], فمثلا غشاء ثنائي اوكسيد القصدير (SnO_2) يعتبر شبه موصل من النوع n-type, فعادة ما يتم تطعيمه بذرات مواد مثل الفلور (F), الكلور (Cl), النيوبيوم (Nb), الانتيومون (Sb) و الإنديوم (In) [8], إذ ينتج عن التطعيم الكترولونات حرة و بالتالي ارتفاع مستوى فيرمي (Fermi level) باتجاه حزمة التوصيل داخل فجوة الطاقة. تم في هذه الدراسة تحضير أغشية ثنائي أوكسيد القصدير المطعمة بالانتيومون ($\text{SnO}_2:\text{Sb}$) والتي يرمز لها اختصارا بـ (ATO), ودراسة تأثير تطعيم Sb على الخصائص البصرية لغشاء SnO_2 . إن أهم ما يميز أغشية (ATO) أنها أفضل من ناحية الكلفة قياسا بأغشية SnO_2 المطعمة بمواد أخرى غير الأنتيومون [9], كذلك تطبيقاتها الواسعة في صناعة شاشات العرض المسطحة [10], بناطئ المتحسسات البايوكيميائية, تستعمل كطبقات حماية كزجاج البناء و نوافذ السيارات [11], وكذلك في صناعة أقطاب بطاريات الرصاص الحامضية [12], وذلك لما تمتاز به من مقاومتها لدرجات الحرارة العالية, توصيلية كهربائية جيدة, ونفاذيتها للضوء المرئي وانعكاسيتها العالية للأشعة تحت الحمراء.

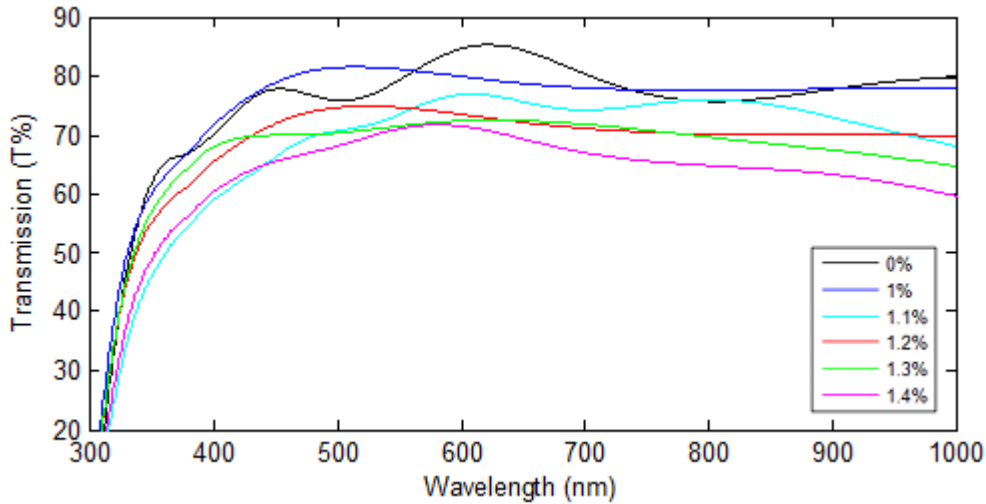
2. الجزء العملي

تم تحضير غشاء ثنائي اوكسيد القصدير (SnO_2) النقي باستعمال ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) tin(II) chloride dihydrate كمادة أولية, والمطعم بالانتيومون ($\text{SnO}_2:\text{Sb}$) باستعمال خليط من (SbCl_3) و Antimony trichloride ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) و (SbCl_3) / ما بين (1.4 wt% - 1 wt%). وبما أن الوزن الجزيئي للمادتين ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) (225.65 g/mol) و (SbCl_3) (228.11 g/mol) متقارب جدا لذا فإن النسبة الوزنية بين هاتين المادتين يمكن أن تمثل النسبة الذرية Sb/Sn بشكل مقبول ضمن إطار التطعيم. إن السبب وراء اختيار دراسة الخصائص البصرية ضمن هذا المدى الصغير من التشويب (1-1.4 wt.%) في هذا البحث, يعود إلى ما تتميز به الأغشية ضمن هذا المدى من كفاءة عالية, حيث النفاذية العالية والتوصيلية الكهربائية الجيدة [14,15,16]. رُسبت هذه الأغشية باستخدام تقنية الترسيب البخاري الكيميائي تحت الضغط الجوي (APCVD) المصنعة محليا [13], بدرجة حرارة ترسيب للأرضيات (480°C) ضمن زمن ترسيب 12 دقيقة على أرضيات زجاجية بأبعاد ($76.2 \times 25.4 \times 1$ mm) من نوع (CAT. NO. 7102). تم تنظيف هذه الأرضيات قبل استعمالها وذلك عن طريق معاملتها بالايثانول لمدة 15 دقيقة مع مسح سطحها بأداة دقيقة ذات ملمس ناعم بعدها تشطف بالماء اللا-أيوني ثم تعامل بالأسيتون لمدة 15 دقيقة ثم تغسل بوسائل الصابون وبعد ذلك تشطف بالماء اللا-أيوني ثم تترك لتجف لتكون جاهزة لترسيب الغشاء عليها. باستعمال مطياف (UV-VIS 1800 Spectrophotometer) المجهر من قبل شركة (Shimadzu) تم أخذ قياسات النفاذية (Transmission (T%)) و الامتصاصية (Absorption (A)) للعينات المحضرة ضمن مدى الأطوال الموجية (300-1000 nm).

3. النتائج و المناقشة

يمثل الشكل (1) طيف النفاذية لأغشية SnO_2 المطعمة بنسب مختلفة من مادة Sb وأن التذبذب الحاصل في طيف النفاذية يعود إلى تجانس الغشاء [17], يلاحظ من الشكل (1) بأن معدل النفاذية (T% = 80, 66, 69, 72, 74, 78) لنسبة تركيز الانتيومون (0, 1, 1.1, 1.2, 1.3, 1.4 wt% Sb) على التوالي ضمن مدى الأطوال الموجية (400-800 nm). نلاحظ بأن معدل النفاذية ينخفض بشكل منتظم من 80% للغشاء النقي (0 wt.%) ليصل إلى 66% عند نسبة التطعيم (1.4 wt.%). ويعود سبب هذا الانخفاض في النفاذية إلى وفرة الالكترولونات التي ينتجها الأيون Sb^{5+} عندما يحتل موضع أيون Sn^{4+} في بلورة SnO_2 والتي بدورها تمتص طاقة الفوتونات الساقطة على الغشاء, والجدير بالذكر هنا أن نصف قطر الايون Sb^{5+} (0.62 \AA) أقل

من نصف قطر الايون Sn^{4+} (0.69 \AA) وبهذا فمن السهولة أن يحتل الأيون Sb^{5+} موضع الأيون Sn^{4+} في شبكية SnO_2 [14]. أما ازدياد اسوداد الغشاء مع زيادة تركيز Sb فيعود إلى وجود خليط من حالات التأكسد Sb^{5+} و Sb^{3+} , إذ مع زيادة تركيز Sb تتناقص حالة التأكسد لبعض أيونات Sb^{5+} الموجودة في بلورة SnO_2 إلى حالة التأكسد Sb^{3+} والأخير ينتج فجوات موجبة مما يسبب زيادة في امتصاصية الغشاء للضوء [18, 19]. و على النقيض من معدل النفاذية ولأسباب نفسها, فإن معدل الامتصاصية يزداد بزيادة تركيز Sb كما موضح بالشكل (2). إذ يزداد معدل الامتصاصية من 0.07 للغشاء النقي (0 wt.%) إلى 0.14 عند نسبة تركيز (1.4 wt.%).

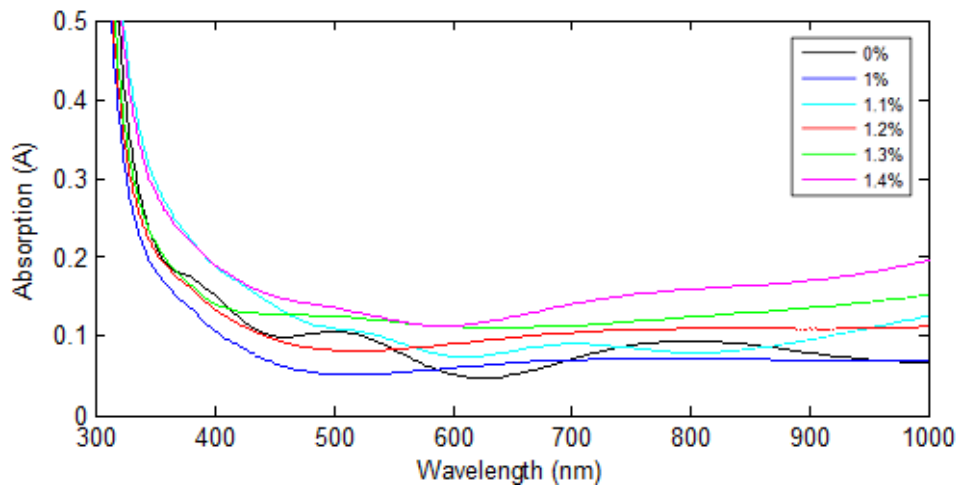


شكل (1): طيف النفاذية لأغشية أكسيد القصدير غير المطعمة و المطعمة بالانتيمون

أما الانعكاسية (Reflectance (R)) فقد تم إيجادها بالاعتماد على طيفي النفاذية والامتصاصية من خلال العلاقة الآتية [20]:

$$R=1-T-A \quad (1)$$

إذ R الانعكاسية, T النفاذية, A الامتصاصية .



شكل (2): طيف الامتصاصية لأغشية أكسيد القصدير غير المطعمة و المطعمة بالانتيمون

يلاحظ من الشكل (3) بأن الانعكاسية تزداد بشكل عام عند زيادة تطعيم غشاء SnO_2 بـ Sb [20,21] ولكن بشكل غير منتظم كما هو الحال مع الامتصاصية، على الأغلب قد يعود ذلك إلى اختلاف درجة خشونة سطح الغشاء لكل عينة [22]. الأمر نفسه أيضا بالنسبة لمعامل الانكسار (Refractive index (n)) كما في الشكل (4) والذي تم حسابه من العلاقة الآتية [23]:

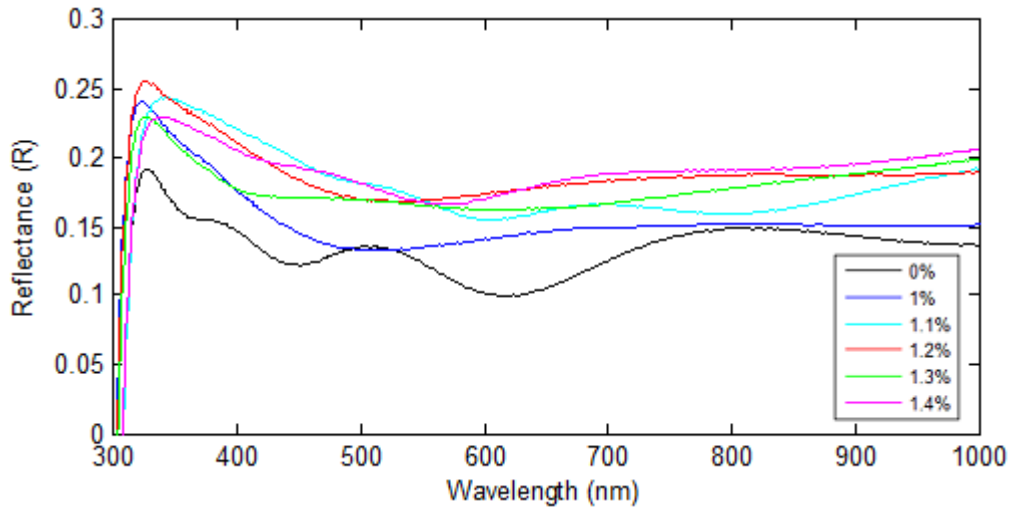
$$n = \frac{1+\sqrt{R}}{1-\sqrt{R}} \quad (2)$$

إذ n معامل الانكسار، R الانعكاسية .

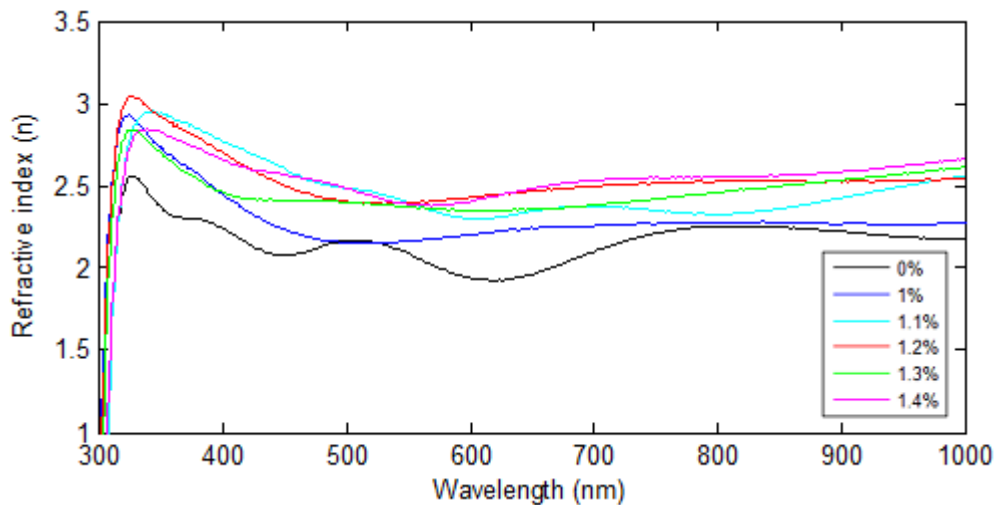
تراوح سمك الغشاء لجميع العينات المحضرة بحدود (400-450 nm) والذي تم إيجاده بالاعتماد على طيف النفاذية من خلال العلاقة الآتية [17]:

$$t = \frac{\lambda_1 \lambda_2}{2(\lambda_1 n_2 - \lambda_2 n_1)} \quad (3)$$

إذ t سمك الغشاء، λ_1 و λ_2 الطول الموجي عند قمتين متعاقبتين في طيف النفاذية، n_1 و n_2 قيمة معامل الانكسار عند الطول الموجي λ_1 و λ_2 على التوالي.



شكل (3): طيف الانعكاسية لأغشية أكسيد القصدير غير المطعمة و المطعمة بالانتيمون



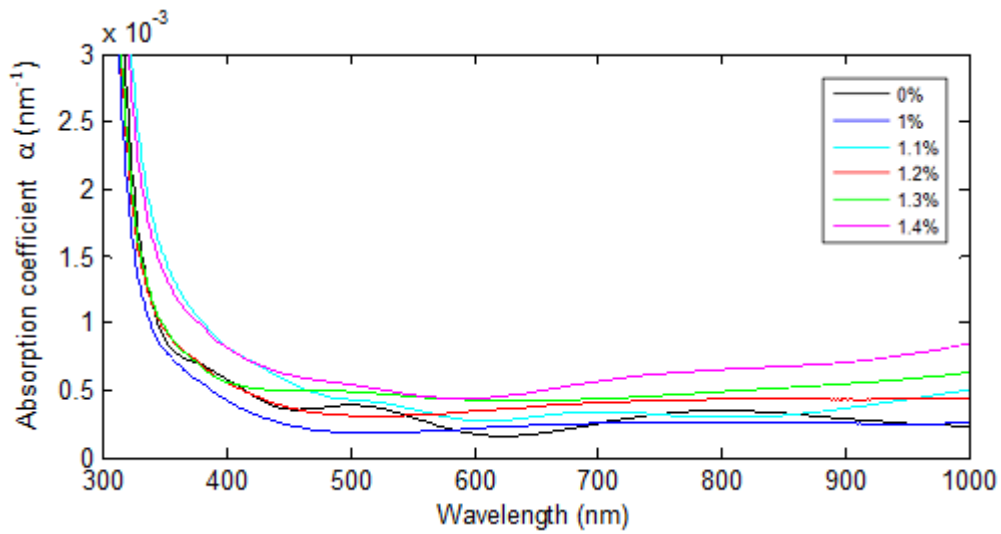
شكل (4): معامل الانكسار لأغشية أكسيد القصدير غير المطعمة و المطعمة بالانتيمون

أما علاقة معامل الامتصاص (Absorption coefficient (α)) و معامل الخمود (Extinction) (factor (k) مع الطول الموجي كما موضح في الشكل (5) و (6) على الترتيب فكلهما لديهما التصرف نفسه لتصرف طيف الامتصاصية مع الطول الموجي , وقد تم حسابهما من العلاقتين (4) [24] و (5) [25] على التوالي:

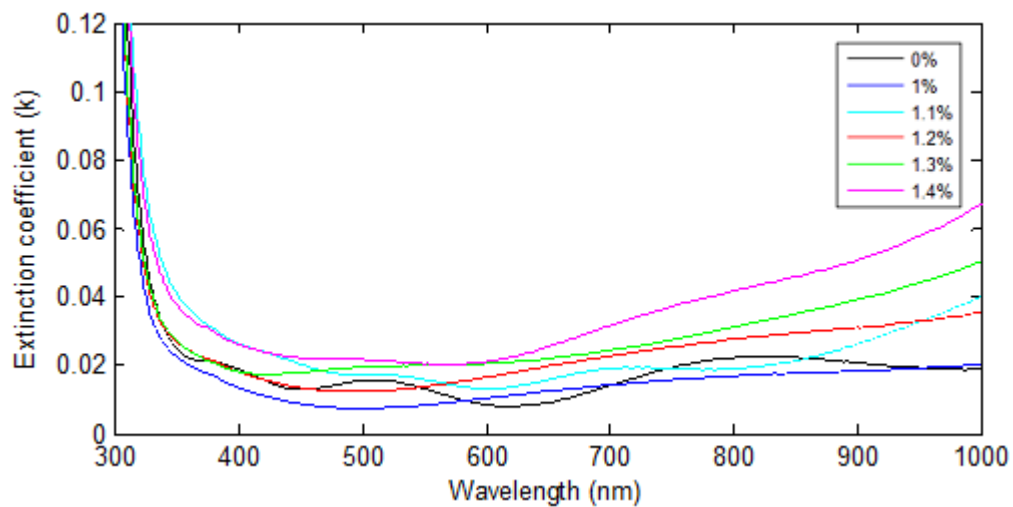
$$T = (1-R)e^{-\alpha t} \quad (4)$$

$$k = \frac{\alpha \lambda}{4\pi} \quad (5)$$

إذ T النفاذية, R الانعكاسية, α معامل الامتصاص, t سمك الغشاء, λ الطول الموجي, k معامل الخمود.



شكل (5): معامل الامتصاص لأغشية أكسيد القصدير غير المطعمة و المطعمة بالأنثيمون



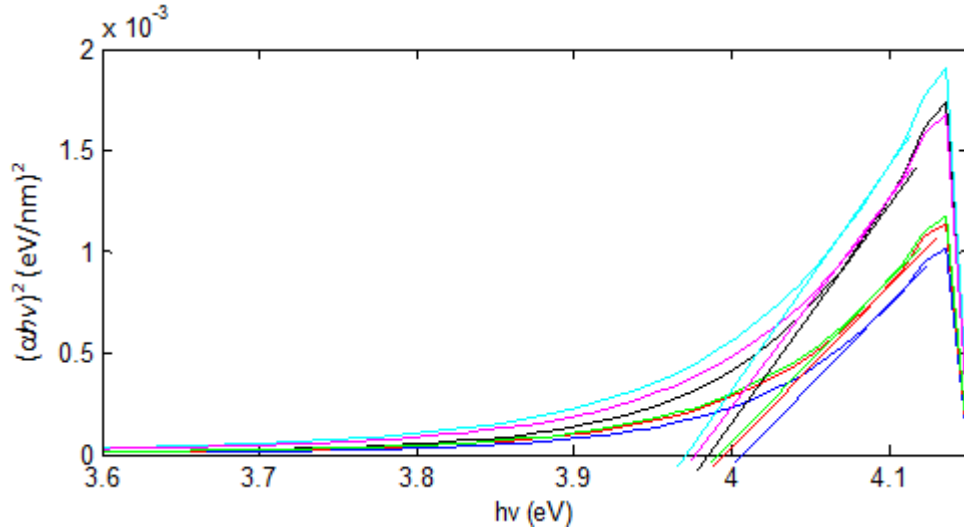
شكل (6): معامل الخمود لأغشية أكسيد القصدير غير المطعمة و المطعمة بالأنثيمون

أما فجوة الطاقة المباشرة (Energy gab (E_g)) فتم إيجادها من خلال العلاقة الآتية [26]:

$$(ahv)^2 = B^2(hv - E_g) \quad (6)$$

إذ B ثابت, h ثابت بلانك, ν تردد الفوتون الساقط, α معامل الامتصاص و E_g فجوة الطاقة. وبرسم العلاقة بين $(ahv)^2$ و (hv) نحصل على قيمة فجوة الطاقة عند نقطة تقاطع امتداد المماس للمنحني عند الطاقات العالية للضوء الساقط (عند حافة الامتصاص) مع محور الطاقة (hv) كما في الشكل (7). يلاحظ من الجدول (1) بأن التغير في فجوة الطاقة طفيف جدا ولكنه غير منتظم, إذ قيمة فجوة الطاقة لغشاء SnO_2 النقي (0 wt.%) كانت (3.985 eV) و أعلى قيمة لها (4.015 eV) عند نسبة التطعيم (1 wt.%) وأقل قيمة لها (3.96 eV) عند نسبة التطعيم (1.1 wt.%). إن النقصان في قيمة فجوة الطاقة بطبيعة الحال يعزى إلى وفرة الإلكترونات التي تنتجها ذرات المطعمة Sb وبالتالي ارتفاع مستوى فيرمي باتجاه حزمة التوصيل. أما الزيادة في فجوة الطاقة عند نسب تطعيم معينة فيعزى إلى هيمنة تأثير (Moss-Burstein effect)^[8], إذ يرتفع مستوى فيرمي إلى داخل حزمة التوصيل وبالتالي زيادة فجوة الطاقة البصرية.

قيمة فجوة الطاقة (E_g), معدل قيم النفاذية (T), الامتصاصية (A), الانعكاسية (R), معامل الانكسار (n), معامل الامتصاص (α) و معامل الخمود (k) تم عرضها في الجدول (1).



شكل (7): فجوة الطاقة لأغشية أكسيد القصدير غير المطعمة و المطعمة بالأنتيمون

الجدول (1): قيم فجوة الطاقة ومعدل قيمة $T\%$, A , R , α , n و k عند نسب تشويب مختلفة لعنصر الأنتيمون

Sb wt%	E_g (eV)	T%	A	R	n	$(\text{nm}^{-1}) \alpha$	K
0	3.985	80	0.07	0.12	2.1	0.2	0.014
1	4.015	78	0.07	0.15	2.2	0.2	0.014
1.1	3.96	74	0.09	0.16	2.3	0.3	0.016
1.2	4.009	72	0.11	0.18	2.5	0.4	0.019
1.3	3.995	69	0.12	0.17	2.4	0.45	0.022
1.4	3.97	66	0.14	0.185	2.55	0.6	0.028

4. الاستنتاجات

تراوح سمك الأغشية المحضرة بحدود (400-450 nm). معدل النفاذية ينخفض بشكل منظم مع زيادة تركيز ذرات Sb وهذا يعود إلى وفرة الإلكترونات الحرة التي ينتجها الأيون Sb^{5+} , و أن اسوداد الغشاء مع زيادة تركيز Sb يعود إلى وجود خليط من حالات التأكسد Sb^{3+} و Sb^{5+} . أما كل من الامتصاصية, معامل الامتصاص ومعامل الخمود ذات سلوك على نحو متشابه و معاكس لسلوك النفاذية, حيث تزداد القيمة كلما زاد تركيز Sb بشكل منتظم. أما الانعكاسية ومعامل الانكسار فهما أيضا ذات سلوك مشابه, حيث تنخفض القيمة بشكل عام عند تطعيم الغشاء بذرات Sb ولكن بشكل غير منتظم مع زيادة تركيز Sb, هذا قد يعود إلى اختلاف خشونة سطح الغشاء للعينات المحضرة. أما قيمة فجوة الطاقة فشهدت تغيرا طفيفا وغير منتظم عند تطعيم الغشاء, والزيادة في قيمة فجوة الطاقة عند نسب تطعيم معينة يعزى إلى تأثير (Moss-Burstein effect).

شكر و تقدير

شكر خاص إلى د. سناء محمود الدليمي, قسم الفيزياء - كلية التربية للعلوم الصرفة - جامعة الموصل, على دعمها العلمي و المعنوي, كذلك جزيل الشكر إلى دكتور عمر موسى, قسم الكيمياء - كلية التربية للعلوم الصرفة - جامعة الموصل, على تقديمه بعض المساعدة المختبرية.

5. المراجع

- 1) Kern, Werner. *Thin film processes II*. Vol. 2. Elsevier, 2012.
- 2) Sabnis, S. M., Prakash A. Bhadane, and P. G. Kulkarni. "Process flow of spray pyrolysis technique." *Journal of Applied Physics* 4 (2013): 7-11.
- 3) Dobkin, Daniel Mark, and Michael K. Zuraw. *Principles of chemical vapor deposition*. Springer Science & Business Media, 2013.
- 4) Liljeholm, Lina. *Reactive sputter deposition of functional thin films*. Diss. Acta Universitatis Upsaliensis, 2012.
- 5) Aegerter, Michel Andre, and Martin Mennig, eds. *Sol-gel technologies for glass producers and users*. Springer Science & Business Media, 2013.
- 6) Afre, Rakesh A., et al. "Transparent Conducting Oxide Films For Various Application: a Review." *Reviews on Advanced Materials Science* 53.1 (2018): 79-89.
- 7) Fonstad, C. G., and R. H. Rediker. "Electrical properties of high-quality stannic oxide crystals." *Journal of applied physics* 42.7 (1971): 2911-2918.
- 8) Bätzill, Matthias, and Ulrike Diebold. "The surface and materials science of tin oxide". *Progress in surface science* 79.2-4 (2005): 47-154.
- 9) Zheng, Haoran, et al. "Preferential orientation, microstructure and functional properties of SnO₂: Sb thin film: The effects of post-growth annealing." *Applied Surface Science* 362 (2016): 230-236.
- 10) Sharma, Sudhanshu, et al. "Preparation and electrochemical properties of nanoporous transparent antimony-doped tin oxide (ATO) coatings." *Journal of Materials Chemistry A* 1.3 (2013): 699-706.
- 11) Ma, Jin, et al. "RF magnetron sputtering SnO₂: Sb films deposited on organic substrates." *Solid state communications* 121.6-7 (2002): 345-349.
- 12) Kurisawa, Isamu, et al. "Development of positive electrodes with an SnO₂ coating by applying a sputtering technique for lead-acid batteries." *Journal of power sources* 95.1-2 (2001): 125-129.

- 13) Al-Delaimy, Sanaa Mahmood, "Study of the Optical and Electrical Properties of Tin Oxide Films Prepared by Chemical Vapor Deposition Method (CVD)", PhD Thesis, Department of Physics, College of Education for Pure Science, University of Mosul, 2006.
- 14) Outemzabet, R., M. Douliche, and M. Trari. "Physical and photoelectrochemical properties of Sb-doped SnO₂ thin films deposited by chemical vapor deposition: application to chromate reduction under solar light". *Applied Physics A* 119.2 (2015): 589-596.
- 15) Assia, Smaali, Outemzabet Ratiba, and Kadi Mohamed. "Optical Reflectance of Pure and Doped Tin Oxide: From Thin Films to Poly-Crystalline Silicon/Thin Film Device." *World Academy of Science, Engineering and Technology, International Journal of Chemical, Molecular, Nuclear, Materials and Metallurgical Engineering* 2.8 (2008): 183-186.
- 16) Yadav, Abhijit A., et al. "Properties of (200) oriented, highly conductive SnO₂ thin films by chemical spray pyrolysis from non-aqueous medium: Effect of antimony doping." *Journal of Alloys and Compounds* 652 (2015): 145-152.
- 17) Swanepoel, R. "Determination of the thickness and optical constants of amorphous silicon." *Journal of Physics E: Scientific Instruments* 16.12 (1983): 1214.
- 18) Elangovan, E., and K. Ramamurthi. "Studies on optical properties of polycrystalline SnO₂: Sb thin films prepared using SnCl₂ precursor." *Crystal Research and Technology: Journal of Experimental and Industrial Crystallography* 38.9 (2003): 779-784.
- 19) Kojima, Masahiko, Hisao Kato, and Mitsuru Gatto. "Blackening of tin oxide thin films heavily doped with antimony." *Philosophical Magazine B* 68.2 (1993): 215-222.
- 20) Stenzel, Olaf. *The physics of thin film optical spectra*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2005.
- 21) Turgut, Güven, Demet Tatar, and Bahattin Düzgün. "Relationship Between the Doping Levels and Some Physical Properties of SnO₂: Sb Thin Films Spray-Deposited on Optical Glass." *Asian Journal of Chemistry* 25.1 (2013).
- 22) Yusnidar, M. N., et al. "The influence of Sb doping on the structural, optical and electrical properties of tin oxide thin film." *Journal of Physics: Conference Series*. Vol. 817. No. 1. IOP Publishing, 2017.6
- 23) Al-Sabayleh, M. "The Effect of substrate temperature on the optical properties of spray deposited ZnS thin films prepared from non-aqueous media." *Umm Al-Qura University Journal of Science-Medicine-Engineering* 20.1 (2008): 17-30.
- 24) Wang, Jinzhong, et al. "Influence of substrate temperature on N-doped ZnO films deposited by RF magnetron sputtering." *Thin Solid Films* 515.24 (2007): 8785-8788.
- 25) Hu, Xiulan, et al. "Synthesis of highly conductive and transparent ZnO nanowhisker films using aqueous solution." *Journal of the ceramic society of japan* 116.1351 (2008): 384-388.
- 26) Subramanyam, T. K., B. Srinivasulu Naidu, and S. Uthanna. "Physical properties of zinc oxide films prepared by dc reactive magnetron sputtering at different sputtering pressures". *Crystal Research and Technology: Journal of Experimental and Industrial Crystallography* 35.10 (2000): 1193-1202.