جامعة عين شمس
كلية التربية
قسم الفيزياء

دراسة بعض الخصائص الفيزيائية لمركب عضوي و تطبيقاته الفولتضوئية

رسالة مقدمة

للحصول على درجة دكتوراه الفلسفة لإعداد المعلم في العلوم (فيزياء)

من الطالبة

هند علي محمد علي

المدرس المساعد بقسم الفيزياء كلية التربية جامعة عين شمس

إشراف

ا.د. محمود محمد النحاس
ا.م.د. أشجان محمد فريد
ا.م.د. حاتم حسن عامر
ا.م.د. كرم فتحي عبد الرحمن

إلى

قسم الفيزياء- كلية التربية- جامعة عين شمس

٢٠٠٩

Ain Shams University
Faculty of Education
Physics Department

Study of Some Physical Properties of an Organic Compound and its Photovoltaic Applications

THESIS SUBMITED
For
The Degree of Doctor of Philosophy of Teacher's Preparation in Science (Physics)

By
Hend Ali Mohammed Ali
Assistant lecturer in Physics department
Faculty of Education, Ain Shams University

Supervisors

Prof. Dr. M.M. El-Nahass
Asst. Prof. Dr. A.M. Farid
Asst. Prof. Dr. H.H. Amer
Asst. Prof. Dr. K.F. Abd-El Rahman

To
Physics Department
Faculty of Education
Ain Shams University

2009

Acknowledgement

Before all and above all, thanks to Allah by the grace of whom the progress and finishing this research was possible.

I want to thank all people who contributed and helped me to make this research work possible.

Firstly, I wish to express my deepest thanks to **Prof. Dr. M.M. El-Nahass** for his brilliant scientific ideas, supervision, encouragement and support during this thesis. Also, for the fruitful discussions in the field of organic materials.

I am also introducing my great thanks to **Asst. Prof. Dr. A.M. Farid** for her support, guidance, fruitful comments and kind help through this work.

I would like to thank **Asst. Prof. Dr. H.H.Amer** for his valuable help and fruitful remarks through this work.

My deepest and gratitude thanks to **Asst. Prof. Dr. K. F. Abd-El Rahaman** for his valuable remarks, support and suggestions, which are inscribed in this work.

I am also pleased to express my deep thanks to **Prof. Dr. Suzan M. Salah**, the head of physics department.

My thanks are extended to my colleagues in the Thin Film laboratory. I would like also to thank my colleagues in physics department for kind help.

جامعة عين شمس
كلية التربية
قسم الفيزياء

صفحة العنوان

اسم الطالبة: هند علي محمد علي

الدرجة العلمية: دكتوراه الفلسفة لإعداد المعلم في العلوم

(فيزياء الجوامد)

القسم التابع له: الفيزياء

اسم الكلية: التربية

الجامعة: عين شمس

سنة التخرج : ١٩٩٩

سنة المنح : ٢٠٠٩

جامعة عين شمس
كلية التربية
قسم الفيزياء

رسالة دكتوراه

اسم الطالب: هند علي محمد علي

عنوان الرسالة: دراسة بعض الخصائص الفيزيائية لمركب عضوي و تطبيقات الفولتضوئية

اسم الدرجة : دكتوراه الفلسفة لإعداد المعلم في العلوم(فيزياء الجوامد)

المشرفون

أ.د./محمود محمد النحاس	**أستاذ فيزياء الجوامد- كلية التربية- جامعة عين شمس.**
أ.م.د./أشجان محمد فريد	**أستاذ الفيزياء المساعد- كلية التربية- جامعة عين شمس.**
أ.م.د./حاتم حسن عامر	**أستاذ الفيزياء المساعد – الهندسة الالكترونية هيئة الطاقة الذرية و تكنولوجيا الاشعاع .**
أ.م.د./كرم فتحي عبد الرحمن	**أستاذ الفيزياء المساعد- كلية التربية- جامعة عين شمس.**

الدراسات العليا

ختم الإجازة: أجيزت الرسالة بتاريخ

/ / ٢٠٠٩

موافقة مجلس الكلية موافقة مجلس الجامعة

/ /٢٠٠٩ / / ٢٠٠٩

Approval

Degree: Doctor of Philosophy of Teacher's Preparation in Science (Physics)

Title: Study of some physical properties of an organic compound and its photovoltaic applications.

Candidate: Hend Ali Mohammed Ali

Supervisory committee

Prof. Dr. Mahamoud Mohammed El-Nahass
Professor of Physics, Faculty of Education
Ain Shams University

Asst. Prof. Dr. Ashgan Mohammed Farid
Assistant Professor of Physics, Faculty of Education
Ain Shams University

Asst. Prof. Dr. Hatem Hassan Amer
Assistant Professor of Physics, Electronic Engineering,
National Centre for Radiation Research & Technology
Atomic energy Astrology

Asst. Prof. Dr. Karm Fathy Abel-El-Rahman
Assistant Professor of Physics, Faculty of Education
Ain Shams University

Approved
Cairo, Egypt
Date: …./…./2009

Prof. Dr. Suzan M. Salah
Head of Physics Department
Faculty of Education
Ain Shams University

Acknowledgement

Before all and above all, thanks to Allah by the grace of whom the progress and finishing this research was possible.

I want to thank all people who contributed and helped me to make this research work possible.

Firstly, I wish to express my deepest thanks to **Prof. Dr. M.M. El-Nahass** for his brilliant scientific ideas, supervision, encouragement and support during this thesis. Also, for the fruitful discussions in the field of organic materials.

I am also introducing my great thanks to **Asst. Prof. Dr. A.M. Farid** for her support, guidance, fruitful comments and kind help through this work.

I would like to thank **Asst. Prof. Dr. H.H.Amer** for his valuable help and fruitful remarks through this work.

My deepest and gratitude thanks to **Asst. Prof. Dr. K. F. Abd-El Rahaman** for his valuable remarks, support and suggestions, which are inscribed in this work.

I am also pleased to express my deep thanks to Prof. Dr. Suzan M. Salah, the head of physics department.

My thanks are extended to my colleagues in the Thin Film laboratory. I would like also to thank my colleagues in physics department for kind help.

Conclusions

From the present work, the following conclusions can be obtained:

1. Careful evaluation of X-ray diffraction patterns (XRD) data of tin phthalocyanine dichloride, $SnPcCl_2$, in the powder form result in a monoclinic unit cell with lattice parameters: a = 20.816 Å, b = 9.487 Å, c= 14.142 Å and β_o = 97.9°. These results obtained by using CRYSFIR COMPUTER program. The values of Miller indices, *hkl*, and d spacing were determined by using CHECKCELL program.
2. XRD patterns of $SnPcCl_2$ thin films of different thicknesses showed a single peak around $2\theta = 26.5° \pm 0.2°$, which indicate a preferential orientation in the ($\bar{5}$03) plane.
3. The mean crystallite size of $SnPcCl_2$ increases with the increase in the film thickness. The dislocation density and the strain decrease with the increase in the film thickness.
4. Heat treatment for $SnPcCl_2$ films at 623 K for 2h led to increase in the crystalline degree of the films. Also, the mean crystallite size of $SnPcCl_2$ increases with the heat treatment process.
5. Transmission electron microscope, TEM, of $SnPcCl_2$ thin films showed that the films were made of homogenous small round nanoparticles with an average size of 20 nm. The annealing treatment process for films at 523 k for 2h led to a growth in the nanoparticles of $SnPcCl_2$ with an average size of 100 nm. Diffraction electron microscope, DEM, studies revealed that the annealing process improves the crystalline degree of the films from the amorphous nature

for the as-deposited film into pattern which consists of spotty rings, indicating that the annealed film of $SnPcCl_2$ has polycrystalline nature .

6. Scanning electron microscope, SEM, showed smooth growth in the morphology of $SnPcCl_2$ films which improved by the annealing process.
7. The similarity of the FTIR spectra of the powder and thin film forms of $SnPcCl_2$ indicates that the $SnPcCl_2$ has thermal and chemical stability by either thermal evaporation or by annealing process.
8. The optical properties of $SnPcCl_2$ thin films were studied using spectrophotometric measurements of transmittance, T, and reflectance, R, in the range 200-2500 nm at normal incident for different film thickness. Also, the absorption spectra were measured in the UV-VIS region for $SnPcCl_2$ films.
9. The absorption spectra of $SnPcCl_2$ show two absorption bands of the phthalocyanine molecule, the Soret B band and the Q- band which show its characteristic splitting to Q_x and Q_y. Some of the important spectral parameters such as electronic dipole strength (q^2) and oscillator strength (f) have been evaluated.
10. The refractive index and absorption index are independent on the film thickness. The dispersion curve of (n) shows normal dispersion at $\lambda > 1000$ nm, in which a single oscillator model can be applied.
11. The type of electronic transition responsible for the optical absorption is indirect allowed transition. The transport and optical energy gap are 2.72 and 1.42 eV.

12. Effect of annealing at 623 for 2h and the effect of irradiation by gamma-rays on the optical properties For $SnPcCl_2$ films showed decreasing in the values of the determined parameters but the annealing showed higher decreasing than showed by the irradiation by gamma-rays.
13. The dark electrical DC was conductivity measured for $SnPcCl_2$ thin films in the temperature range between 303 and 473 K. It was found to increase with the increase in the film thickness.
14. The dependence of the dark electrical DC conductivity on the temperature showed the existence of two distinct linear regions with two activation energies, ΔE_1 and ΔE_2.
15. ΔE_1 is related to the intrinsic conduction. The obtained values of ΔE_1 decrease with the increase in the film thickness, with a mean value of 0.8 eV. ΔE_2 is associated to the impurity conduction and is about 0.1 eV.
16. The values of ΔE_1 and ΔE_2 were found to be 1.08 eV and 0.1 eV, respectively after annealing process for $SnPcCl_2$ thin films.
17. The AC conductivity measured for bulk $SnPcCl_2$ in the form of compressed disc in the frequency range 42 Hz – 5×10^6 Hz. At range of frequency (42–10^3 Hz), s was less than unity and decreases with increasing temperature. At range of frequency (2×10^3–5×10^6 Hz), s was found ≈1.09 and is temperature independent. The dominant mechanism is correlated barrier hopping mechanism (CBH).
18. The temperature dependence of σ_{ac} (ω) showed a linear increase with increasing temperature. The ac activation energy tends to decrease with

increasing frequency. This may indicate that the ac conductivity is a thermally activated process from different localized states in the gap.

19. The dielectric constant, ε_1, and dielectric loss, ε_2, decrease with increasing frequency and increase with increasing temperature.
20. The results of Cole-Cole diagram reveal that the optical dielectric constant, ε_∞, was found to increase with increasing temperature. The temperature dependence of τ is a thermally activated process. The activation energy for relaxation was found to be 0.299 eV.
21. The current density-voltage (J-V) characteristics for a compressed pellet of $SnPcCl_2$ sandwiched between two ohmic electrodes, Au/$SnPcCl_2$/Au device, showed ohmic conduction at low voltage range. At higher voltages SCLC characterized by an exponential distribution of trapping levels is the predominant conduction mechanism. The values of μ, N_t, P_o and p_o for the Au/$SnPcCl_2$/Au device were determined.
22. The dark current density-voltage (J-V) characteristics of $SnPcCl_2$/GaP, $SnPcCl_2$/GaAs and $SnPcCl_2$/InP hetrojunctions showed thermionic emission conduction at relatively low voltages followed by a space charge limited conduction (SCLC) mechanism at relatively high voltages.
23. The capacitance- voltage (C-V) characteristics indicated that the devices have abrupt nature. The built-in potential, V_d, decreases with the increase in temperature while the carrier concentration, N, increases with the increase in temperature.
24. The illuminated J-V curves for $SnPcCl_2$/GaP heterojunction showed photovoltaic

characteristics with short-circuit current density (J_{sc}) of 1.73×10^{-4} $mAcm^{-2}$, open-circuit voltage (V_{oc}) of 94 mV, fill factor (FF) of 0.31.

الملخص العربى

تعد أشباه الموصلات العضوية حجر الزاوية للتقدم و التطور التكنولوجي الذي يشهده العالم في الآونة الأخيرة .ولقد تزايد الاهتمام باستخدام الأغشية الرقيقة من أشباه الموصلات العضوية في كثير من التطبيقات المتمثلة في الأجهزة الضوئية و الالكترونية مثل الوصلات الثنائية الباعثة للضوء " light emitted diodes" و الترانزستورات ذات التأثير المجالى " field effect transistors" وكذلك استخدامها في تصنيع الخلايا الشمسية .

وتعتبر عائلة مركبات الفيثالوسيانين" **Phthalocyanines**" واحدة من أهم المركبات الواعدة لهذه الصناعات. حيث تتميز هذه المركبات بالعديد من الخصائص المميزة والتي تتمثل في الثبات الحراري و الكيميائي الذي يمكنها من التكوين على هيئه أغشية رقيقة إلي جانب فعاليتها الضوئية، لذا فهي تدخل في كثير من التطبيقات الفوتوالكترونية و الفولتضوئية . و لتحسين أداء هذه الأجهزة يجب التعرف على العديد من المعلومات عن الخصائص الفيزيائية لهذه المركبات. لذا تهدف هذه الرسالة إلى دراسة بعض الخصائص الفيزيائية لأحد مركبات الفيثالوسيانين و هو قصدير فيثالوسيانين ثنائي الكلوريد "**Tin Phthalocyanine Dichloride**". وتتناول هذه الدراسة الخصائص التركيبية و الخصائص الضوئية والخصائص الكهربية لأغشية رقيقة منه و كذلك في صورة أقراص مضغوطة. وكذلك دراسة خصائص (التيار- الجهد) للوصلات المتغايرة من قصدير فيثالوسيانين ثنائي الكلوريد المرسب على عدة أنواع مختلفة من بلورات أحادية شبه موصلة من مواد غير عضوية . وبناء على ذلك تمت الخطوات التالية لهذه الدراسة:-

- تحضير مجموعة من الأغشية الرقيقة من قصدير فيثالوسيانين ثنائي الكلوريد بسمك يتراوح ما بين 70-615 نانومتر بتقنية التبخير الحراري في جو مفرغ يصل إلي 10^{-4}باسكال و بمعدل تبخير عند 2.5 نانومتر في الثانية مع الاحتفاظ بدرجة حرارة حوامل الأغشية عند درجة حرارة الغرفة أثناء عملية التبخير.
- تم ترسيب الأغشية سابقة الذكر على أنواع مختلفة من الحوامل: حيث استخدم الزجاج كحوامل لدراسة الخصائص التركيبية و الكهربية و استخدمت حوامل من الكوارتز لدراسة الخصائص الضوئية بينما استخدمت بلورات أحادية من مواد غير عضوية والتي تتمثل فى :- فوسفيد الجاليوم و زرنيخ الجاليوم و فوسفيد انديوم ذوات الموصلية السالبة (n-type)لتحضير وصلات ثنائية متغايرة من قصدير فيثالوسيانين ثنائي الكلوريد/البلورات المختلفة و دراسة خصائص (التيار - الجهد) و خصائص (السعة - الجهد) لهذه الوصلات و كذا الخصائص الفولتضوئية.
- تحضير الأقراص المضغوطة من قصدير فيثالوسيانين ثنائي الكلوريد على هيئة ساندوتش بين الكترودين اوميين من الذهب وذلك عن طريق كبس المسحوق منه. وقد تم الحصول على قرص بقطر 1.1×10^{-2}متر وبسمك 0.71×10^{-3} متر.
- دراسة التركيب البلوري لقصدير فيثالوسيانين ثنائي الكلوريد في حالتيه كمسحوق و كأغشية رقيقة باستخدام تقنيات حيود الأشعة السينية و تقنية المجهر الالكتروني النافذ و الماسح و حيود الالكترونات وكذلك بأطياف الامتصاص للأشعة تحت الحمراء بتحويلات فوريير. و قد أوضحت نماذج الحيود بالأشعة السينية أن التركيب البلوري للمسحوق ينتمي إلي الطور α من النظام

البلوري أحادى الميل بثوابت شبيكة بلورية: a=20.816 انجستروم، b = 9.487 انجستروم ، c = 14.142 انجستروم ، $\beta_{\circ}$=97.9° درجة. وقد تم تعين هذه الثوابت باستخدام " CRYSFIR computer program " ثم تم حساب معاملات ميللر " *hkl* " باستخدام " CHECKCELL program ".وقد أوضحت نماذج الحيود بالأشعة السينية للأغشية الرقيقة أن التركيب البلوري لها أحادى الميل في اتجاه مفضل للإنماء في المستوى ($\bar{5}03$).كما تم دراسة تأثير سمك الأغشية على كل من الحجم الحبيبي للبلورات و كثافة الإنخلاعات و الانفعالات للأغشية الرقيقة من قصدير فيثالوسيانين ثنائي الكلوريد. وقد أظهرت النتائج تزايد الحجم الحبيبي للبلورات ونقص كلا من كثافة الانخلاع و الانفعالات مع زيادة سمك الأغشية . كما تم أيضا دراسة تأثير عملية التلدين عند درجة حرارة 623 كلفن لمدة ساعتين لأحدى الأغشية بسمك 373 نانومتر فأوضحت النتائج تزايد الحجم الحبيبي للبلورات ونقص كلا من كثافة الانخلاع و الانفعالات بعد عملية التلدين .

- ❖ وقد أظهرت دراسة المجهر الالكتروني النافذ أن الأغشية الرقيقة المحضرة عند درجة حرارة الغرفة تتكون من جسيمات صغيرة " nanoparticles " دائرية الشكل يبلغ حجمها 20 نانومتر وتتحول هذه الجسيمات الصغيرة من دائرية الشكل إلى جسيمات صغيرة قضيبية الشكل يبلغ حجمها 100 نانومتر بعد تلدين الأغشية عند درجة حرارة 523 كلفن لمدة ساعتين. كما أوضحت تقنية حيود الالكترونات تحسن الشكل البلوري بعد تلدين الأغشية.