

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

رقم الترتيب:.....
رقم التسلسل:.....



جامعة الشهيد حمه لخضر بالوادي
كلية العلوم الدقيقة
قسم الفيزياء
مذكرة تخرج مقدمة لنيل شهادة



ماستر أكاديمي

مجال: علوم المادة
تخصص: فيزياء تطبيقية إشعاع و طاقة

من إعداد:
فطحيزة عماره كوثر
غمام علي سهام

الموضوع

دراسة أكسيد الحديد المطعم بالألمنيوم (Al)

نوقشت يوم: 2021/06/ 27

أمام لجنة المناقشة المكونة من الأساتذة:

رئيسا	أستاذ مساعد أ	الآرقت حنان.
مناقشا	أستاذ مساعد أ	بوراس ليلي
مؤطرا	أستاذ مساعد أ	بكار الضاوية

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

الإهداء

نهدي هذا العمل المتواضع.....

إلى الوالدين الكريمين.....

إلى أخواتنا.....

إلى أقاربنا وأصدقائنا.....

كوثر

سهام

تشكرات



نحمد الله و نشكره الذي بفضلہ وعمونه تم إنجاز هذا العمل



الحمد لله عز وجل حمدا طيبا مباركا ملاء السماوات والأرض وما بينهما على نعمه العظيمة
وعلى توفيقه لنا في إنجاز هذا العمل المتواضع الذي يعد من الفيض خيرة راجين من
المولى عز وجل التوفيق والسداد والنجاح لمن طرق أبوابه يطلب فيه علما لينير به أمتة .
نتوجه بديل الشكر والامتنان إلى كل من ساعدنا من قريب أو من بعيد على إنجاز هذا العمل
وفى تذليل ما واجهنا من صعوبات. ونخص بالذكر الأستاذة المشرفة **بكار الضاوية** التي لم تبخل
علينا بتوجيهاتها ونصائحها القيمة التي
كانت عوننا لنا في إتمام هذه المذكرة حفظها الله ورحمها.

كما نشكر أعضاء اللجنة المتكونة من الأساتذة: الأرقط حنان رئيسا، بوراس ليلي مناقشا
على قبولهم مناقشة وتقييم عملنا هذا.

كما نتقدم بالشكر والتقدير إلى من وقفوا معنا بخبرتهم القيمة ولم يبخلوا علينا بمد يد العون
وبالأخص دكتور بن حوى بوبكر والأستاذ محبوب محمد الصادق وإلى مسؤولي مخبر
VTRS بجامعة الشهيد حمه لخضر وإلى الأستاذ طليبة على مسؤول مخبر الكيمياء
وإلى طالبان الدكتور شيباني بوبكر وترجمة حفيفة على تعاونهما معنا في إتمام هذا العمل
وإلى كل من سقط من قلمي سهوا.

وفى الأخير لا أنسى أستاذة قسم الفيزياء فلمم جزيل الشكر على كل ما بذلوه من جهود خلال
مشوارنا الدراسي.

كوثر (R.R) سهام

الملخص:

تم في هذا العمل، تحضير شرائح رقيقة من أكسيد الحديد الثلاثي (الهيماتيت- α -Fe₂O₃) المطعم بالألمنيوم (Al) بطريقة الرش بالانحلال الكيميائي الحراري عند درجة حرارة (500°م) بتركيز 0.5 مولاري. الهدف من هذا العمل هو دراسة تأثير التطعيم على الخصائص الضوئية والبنوية لشرائح أكسيد الحديد، ومقارنة النتائج مع أعمال سابقة. تبين من خلال نتائج الأشعة السينية تشكل طور ألفا لأكسيد الحديد، وعدم تأثير البنية البلورية بعنصر الألمنيوم إلى غاية 1% من التطعيم. الحجم الحبيبي للشرائح الرقيقة يتراوح بين 47-68 نانومتر، هذه القيم تتعلق بطبيعة تعامل الشبكة البلورية المضيفة مع الذرات الشائبة. قيمة الفاصل الطاقى للعينات الغير مطعمة مقدرة بـ: 2.09 إيف، تزداد هذه القيمة إلى 2.13 إيف عند التطعيم بنسبة 0.85%، ثم تتناقص إلى 2.01 إيف عند التطعيم بنسبة 1%. النتائج المتحصل عليها خلال هذا العمل ذات أهمية علمية إذ أنها على توافق مع العديد من النشريات العلمية السابقة.

الكلمات المفتاحية: الرش بالانحلال الكيميائي، الأغشية الرقيقة، أكسيد الحديد، الهيماتيت، التطعيم.

Abstract

In this work, thin films of tri-iron oxide (hematite- α -Fe₂O₃), doped with Aluminium (Al), were prepared by spray pyrolysis technique at 500 ° C with concentration of 0.5 molar. The aim of this work is to study the effect of doping On the optical and structural properties of iron oxide samples, and comparing the results with previous works, it was shown through the X-ray results that the alpha phase of iron oxide formed, and that the crystal structure was not affected by aluminum until 1% of doping. The grain size of the thin films ranged between 47-68 nm, These values are related to the nature of the host crystal lattice's interaction with impurity atoms. The value of the gap energy of the undoped samples is estimated at: 2.09 eV., this value increases to 2.13 eV at 0.85% of doping, then decreases to 2.01 eV. when doped by %1. The results obtained during this work are of scientific importance as they are in agreement with many previous scientific publications

Key words: spray Pyrolysis, thin films , iron oxides, hematite, doping.

فهرس المحتويات

.....	الاهداء
.....	التشكرات
.....	الملخص
.....	فهرس المحتويات
.....	فهرس الجداول
.....	فهرس الأشكال
2	المقدمة العامة
4	مراجع المقدمة العامة
الفصل الأول: أكاسيد الحديد	
9	تمهيد:
9	I-1-1-أكاسيد المعدنية:
9	I-2-أكسيد الحديد:
10	I-3-أنواع أكاسيد الحديد:
10	I-3-1-الماغنتيت (Fe_3O_4):
11	I-3-2-أكسيد الحديد الثلاثي:
11	أ. النمط ألفا ($\alpha-Fe_2O_3$):
11	ب. النمط غاما ($\gamma-Fe_2O_3$):
12	ج. النمط بيتا ($\beta-Fe_2O_3$):
13	I-4-البنية البلورية للهماتيت ($\alpha-Fe_2O_3$):
13	I-5- الخصائص الفيزيائية والكيميائية للهماتيت ($\alpha-Fe_2O_3$):
14	من الرتبة ($10^{11}\Omega$)
14	I-6-الخصائص الضوئية للهماتيت ($\alpha-Fe_2O_3$):
14	I-7- استعمال أكسيد الحديد:
14	يستعمل أكسيد الحديد في عدة مجالات أهمها:
15	I-8- تطعيم الأكاسيد المعدنية:

16	1-8-I- التطعيم من نوع n :
16	2-8-I- التطعيم من نوع p :
17	9-I- الخصائص الفيزيائية و الكيميائية للألمنيوم (Al):
17	خصائص معدن الألمنيوم Al
19	الخلاصة:
20	قائمة المراجع الفصل الأول
الفصل الثاني: طرق ترسيب ومعاينة الأغشية الرقيقة	
24	تمهيد:
24	1-II- الأغشية الرقيقة:
24	1-1-II- مفهوم الأغشية الرقيقة:
24	2-1-II- مبدأ ترسيب الأغشية الرقيقة:
25	3-1-II- معايير اختيار تقنيات الترسيب:
26	4-1-II- آلية نمو الأغشية الرقيقة:
26	5-1-II- مراحل نمو الأغشية الرقيقة:
26	أ. مرحلة التتوي (توضع الذرات) (La nucléation):
27	ب. مرحلة الالتحام (La coalescence) :
28	6-1-II- أنماط نمو الأغشية الرقيقة:
28	2-II- طرق ترسيب الأغشية الرقيقة:
29	1-2-II- الطرق الفيزيائية للترسيب: (physical deposition)
29	2-2-II- الطرق الكيميائية لترسيب: (chemical deposition)
30	1-2-2-II- طريقة الرش بالانحلال الحراري Spray Pyrolyse:
32	3-II- طرق معاينة الأغشية الرقيقة:
32	1-3-II- الخصائص البنيوية:
32	1-1-3-II- حيود الأشعة السينية:
33	2-1-3-II- إنعراج الأشعة السينية: X-Ray Diffraction (XRD)
33	3-1-3-II- المستويات الشبكية:

34	4-1-3-II أهم طرق التحليل باستعمال الأشعة X:
34	● طريقة المسحوق:
34	● قانون براغ:
35	5-1-3-II جهاز إنعراج الأشعة السينية:
37	6-1-3-II المعاملات البنيوية:
37	7-1-3-II الأشعة تحت الحمراء:
38	8-1-3-II مبدأ مطيافية الأشعة تحت الحمراء:
41	2-3-II الخصائص الضوئية:
41	1-2-3-II التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية – المرئية:
43	2-2-3-II تحديد معامل الامتصاص (α):
43	3-2-3-II تحديد عرض الفاصل الطاقى:
44	4-2-3-II تحديد طاقة أورباخ (Urbach):
44	5-2-3-II تحديد سمك العينة d:
46	الخلاصة:
الفصل الثالث : التركيب التجريبي وتحليل النتائج	
52	تمهيد
52	1.III منظومة الرش بالانحلال الكيميائي الحراري (Chemical Spray Pyrolysis)
52	1.1.III ترسيب أغشية بتقنية الرش بالانحلال الحراري
52	2.1.III التركيب التجريبي للرش بالانحلال الحراري
53	3.1.III وصف ودور عناصر التركيب التجريبي
54	4.1.III الشروط التجريبية لتحضير شرائح أكسيد الحديد النقي والمطعم بالألمنيوم:
55	5.1.III العوامل المؤثرة على تحضير الأغشية الرقيقة:
55	● درجة حرارة القاعدة Substrate Température
55	● معدل التريز Spray Rate
55	● مدة الرش Period of Spray
55	● المسافة العمودية Vertical Distance

56	● ضغط الهواء Air Pressure
56	2.III تحضير الأغشية الرقيقة
56	1.2.III تحضير القواعد الزجاجية:
56	2.2.III : تحضير المحلول للعينات غير المطعمة
58	3.2.III تحضير المحلول للعينات المطعمة :
59	4.2.III الإجراءات المتبعة لترسيب شريحة من أكسيد الحديد المطعم بالألمنيوم:
59	5.2.III المعالجة الحرارية:
60	3.III تحديد خصائص الأغشية المحضرة:
60	1.3.III الخصائص البنيوية:
60	1.1.3.III طيف الأشعة السينية (XRD) :
61	2.1.3.III طريقة تحديد ثوابت الشبكة للبنية المدروسة:
63	3.1.3.III حساب الحجم الحبيبي:
64	2.3.III الخواص الضوئية :
64	1.2.3.III النفاذية (Transmittance) :
65	2.2.3.III الفاصل الطاقى:
67	III 3.3 مطيافية الأشعة تحت الحمراء:
68	الخلاصة
69	قائمة المراجع للفصل الثالث
72	الخاتمة العامة

فهرس الجداول

10	الجدول(1-I): أهم أكاسيد وهيدروكسيدات الحديد.....
13	الجدول(2-I): الخصائص الفيزيائية والكيميائية الهيماتيت.....
17	الجدول(3-I): الخصائص الفيزيائية والكيميائية للألمنيوم(Al).....
26	الجدول (1.II): مقارنة بين التقنيات المختلفة لترسيب الأغشية الرقيقة.....
38	الجدول (2 – II): مناطق الأشعة تحت الحمراء.....
52	الجدول (1-III): يحوي تسميات عناصر الشكل.....
54	الجدول(III- 2): جدول يبين الشروط المستعملة في العمل التجريبي.....
64	الجدول(III-3): النتائج المتحصل عليها من أطيف انعراج الأشعة السينية XRD:.....

فهرس الأشكال

11	الشكل (1-I): عينة من المغنتيت.....
11	الشكل (2-I): عينة من مسحوق الهيماتيت.....
12	الشكل (3-I): عينة من الماغميت.....
13	الشكل (5-I): خلية أساسية لمركب الهيماتيت.....
14	الشكل (6.I): منحى النفاذية لأكسيد الحديد.....
16	الشكل (7 -I): تمثيل تخطيطي لبنية العصابة في الحالة النقية (a) والحالة المطعمة (b).....
27	الشكل (1-II): رسم تخطيطي يوضح مرحلة توضع الذرات للطبقات الرقيقة. (أ): تدفق الذرات على الركيزة. (ب): تشكل الذرات على الركيزة.....
27	الشكل (2 – II): مخطط يوضح مرحلة الالتحام بين النوى.....
28	الشكل (3 – II): رسم تخطيطي يوضح مرحلة نمو الطبقات الرقيقة. (أ)الخطوة الأخيرة للالتحام.(ب) نمو الطبقة الرقيقة.....
30	الشكل (5– II): يوضح الطرق المختلفة لترسيب الأغشية الرقيقة.....
32	الشكل (6–II): رسم تخطيطي لمنظومة الرش المستعملة.....
33	الشكل (7– II): رسم تخطيطي يوضح المستويات الشبكية.....

35	الشكل (II-8): رسم توضيحي لقانون براغ يوضح المسافة بين مستويين متعاقبين.
36	الشكل (II-9): رسم تخطيطي يظهر انعراج الأشعة السينية (XRD).
36	الشكل (II-10): جهاز انعراج الأشعة السينية (XRD).
37	الشكل (II-11): رسم تخطيطي يبين كيفية تحديد العرض β عند منتصف الشدة العظمى.
39	الشكل (II-12): امتصاص الأشعة تحت الحمراء.
40	الشكل (II-13): جهاز مطيافية الأشعة تحت الحمراء و لواحقه.
40	الشكل (II-14): مخطط مطياف الأشعة تحت الحمراء وكيفية التحكم في الطول الموجي.
42	الشكل (II-15): جهاز تحليلي طيفي (UV-VIS).
42	الشكل (II-16): رسم تخطيطي لجهاز التحليل الطيفي ثنائي الحزمة.
53	الشكل (III-1): التركيب التجريبي لترسيب الأغشية الرقيقة " تقنية التحلل الكيميائي الحراري".
56	الشكل (III-2): الركائز الزجاجية المستخدمة.
57	الشكل (III-3): مادة كلوريد الحديد ($FeCl_3 \cdot 6H_2O$) المستعملة في العمل التجريبي.
57	الشكل (III-4): رسم توضحي يبين المحلول المستخدم.
58	الشكل (III-5): مادة نترات الألمنيوم ($Al(NO_3)_3$).
59	الشكل (III-6): شريحة رقيقة من أكسيد الحديد.
60	الشكل (III-7): رسم توضحي يبين جهاز المعالجة الحرارية (صنع محلي).
61	الشكل (III-8): طيف الأشعة X للشرائح الرقيقة بدلالة نسب التطعيم.
62	الشكل (III-9): تغيرات قيم ثوابت الشبكة البلورية للعينات بدلالة نسب التطعيم.
63	الشكل (II-10): تغيرات الحجم الحبيبي بدلالة نسب التطعيم.
65	الشكل (III-11): منحني تغيرات طيف النفاذية بدلالة نسب التطعيم.
66	الشكل (III-12): تغيرات قيم فجوة الطاقة لأغشية أكسيد الحديد بدلالة نسب التطعيم.
66	الشكل (III-13): رسم تخطيطي يوضح إزاحة (Burstein Moss) للفواصل الطاقية.
66	الشكل (III-14): مخطط يبين تناقص الفاصل الطاقية عند التطعيم بنسب معتبرة.
67	الشكل (III-13): رسم توضحي يبين مختلف الأطياف التابعة لأكسيد الحديد بدلالة نسب التطعيم.

المقدمة العامة

منذ تخطي الإنسان العصور الحجرية دخل في عصر الحديد، ولم يزل به الى يومنا هذا؛ اذ كان عنصر الحديد هاما للإنسان، ومازلت أهميته تتزايد يوميا بالرغم من وجود بدائل له، إلا أن هذه البدائل تستعمل في محيط محدود [1]. إن العوامل الجوية المحيطة تؤثر في الحديد الخام، فلا تكاد تجد الحديد الا وقد أصابته ما ندعوه بالأكسدة نتيجة تفاعله مع الأكسجين الجوي أو مع المياه. لأكاسيد الحديد ستة عشر نوعا معروفا إلى حد الآن.

للأكاسيد المعدنية مجالات متنوعة من التطبيقات العلمية، وعموما فهي تستخدم في المحفزات [2]، كعلاج للتربة [3,4,5]، وفي التطبيقات الطبية والبيولوجية إذ تستخدم كمضادات للبيكتيريا [6,7,8]، كما أظهرت دراسات سابقة أن الرمال المغلفة بأكاسيد الحديد لديها كفاءة عالية لإزالة الملوثات المختلفة من المياه /مياه الصرف الصحي [9,10,11]. إن الاستقرار الذي تتمتع به أكاسيد الحديد في الطبيعة جعلها مناسبة لعدة استخدامات صناعية كالطلاء والأصباغ [12,13,14]. أكاسيد الحديد الثلاثة الأكثر شيوعا في الطبيعة هي المغنيتيت (Fe_3O_4) الماغميت ($\gamma-Fe_2O_3$)، والهيماتيت ($\alpha-Fe_2O_3$) والتي تعتبر مهمة جدا من الناحية التكنولوجية، وخاصة تلك ذات البنية النانومترية إذ اكتسبت مؤخرا مزيدا من الاهتمام في استخداماتها البيئية العلاجية بسبب أحجامها الصغيرة، مساحة سطوحها الفعالة الكبيرة وخصائصها المغناطيسية [15,16]. هناك العديد من الطرق التي تستخدم في إنتاج المواد النانومترية لأكسيد الحديد وذلك عبر ترسيبها على ركائز مختلفة- كالزجاج مثلا- على هيئة شرائح رقيقة، ويمكن تصنيفها عموما الى طرق فيزيائية وكيميائية [17]. من أهم الطرق الفيزيائية: التبخير بالليزر [18]، والترسيب الفيزيائي للأبخرة [19]... الخ. أما الطرق الكيميائية فهي بسيطة وذات كفاءة عالية، حيث يمكن التحكم بحجم وتركيب، وحتى شكل الجسيمات النانومترية [20]، إذ يعتمد كل ذلك على نوع الملح المستخدم في عملية الترسيب على سبيل المثال الكلوريدات [21] والنترات [22] والكبريتات [23]؛ وكذا درجة الحموضة [17]. من بين الطرق الكيميائية هناك طريقة هلام - سائل [24]، طريقة الترسيب الكهربائي [25]، وطريقة الرش بالانحلال الحراري [26-29]. نلجأ في هذه الدراسة الى استخدام احدى الطرق الكيميائية في ترسيب شرائح من اكسيد الحديد الثلاثي وهي طريقة الرش بالانحلال الحراري مع اضافة عامل جديد على تلك الطريقة الكلاسيكية المعروفة، اذ تعاني تلك الاخيرة من طول وقت الترسيب لعينة واحدة -الذي يتجاوز الساعة- ففي محاولة لتجنب هذا، يستخدم رش مع فوهة تتحرك لاختزال زمن الترسيب وللحفاظ على حرارة ثابتة للركيزة.

الهدف من هذا العمل هو دراسة الخصائص الفيزيائية لأغشية رقيقة من أكسيد الحديد الثلاثي وبشكل خاص الطور الفا ($\alpha-Fe_2O_3$) المطعم بالألمنيوم باستخدام الطريقة المذكورة أعلاه في عملية الترسيب عند درجة حرارة 500°م، وكذا تأثير عملية التطعيم على خصائصها الفيزيائية. يتم انجاز هذا

المقدمة العامة

العمل على مستوى مخبر تنمية وتكنولوجيا الموارد الصحراوية (VTRS) بجامعة الشهيد حمه لخضر- الوادي.

تنقسم هذه المذكرة الى ثلاثة فصول:

الفصل الأول: يقدم عموميات ومفاهيم عامة حول الأكاسيد المعدنية وأكاسيد الحديد وأهم خصائص الطور ألفا لأكسيد الحديد (الهيماتيت) الذي هو محل الدراسة. وكذا التعرّيج على تطعيم الأكاسيد وأهم خصائص عنصر الألمنيوم.

الفصل الثاني: يتم الاهتمام فيه بذكر مختلف تقنيات الترسيب وذلك انطلاقاً من مفهوم الطبقات الرقيقة يليها مبدأ ترسيبها وآلية تشكلها، تركز الدراسة على تقنية التحلل الكيميائي الحراري والمبدأ العام لهذه التقنية التي ستعتمد في العمل التجريبي، كذلك يتم شرح أهم الطرق والأساليب المتبعة لدراسة خواص الشرائح المحضرة سواء البنيوية أو الضوئية، من بين هذه الطرق المتبعة المعاينة بالأشعة X، مطيافية الأشعة فوق البنفسجية والمرئية، وكذا المطيافية تحت الحمراء.

الفصل الثالث: أولاً سيقدم وصف مبسط للتركيب التجريبي المستخدم على مستوى مخبر (VTRS) تليها الدراسة التجريبية التي شملت تحضير طبقات رقيقة من أكسيد الحديد النقية والمطعمة بالألمنيوم بنسب متفاوتة (1% - 0.85%)، ومن ثم تحديد الخصائص البنيوية والضوئية وتحديد مختلف المعاملات الفيزيائية للشرائح المحضرة وتفسير تغيراتها بدلالة نسب التطعيم، كما ستتم مناقشة النتائج المتحصل عليها للشرائح المحضرة من خلال مقارنتها بنشريات علمية سابقة.

مراجع المقدمة العامة

- [1] د" محمد فتحي عوض الله، "كتاب الإنسان والثروات المعدنية، الكويت _المجلس الوطني للثقافة والفنون والآداب (1980) .
- [2] Grigory Zelmanov, Raphael Semiat, " Iron(3) oxide-based nanoparticles as catalysts in advanced organic aqueous oxidation", Science Direct, vol.42, pp.492 416 - , (2008)
- [3] Shiyong He et al, " Different responses of soil microbial metabolic activity to silver and iron oxide nanoparticles ", Science Direct, vol.147, p.195-202 , (2016).
- [4] Shiyong He, Youzhi Feng, Hongxuan Ren, Yu Zhang, Ning Gu, Xiangui Lin, " The impact of iron oxide magnetic nanoparticles on the soil bacterial community", J. Soils Sediments, vol.11, p.1408 1417(2011)
- [5] Heather J. Shipley, Karen E. Engates, Allison M. Guettner" Study of iron oxide nanoparticles in soil for remediation of arsenic", J.Nanopart Res, vol.13, p.2387 2517 - , (2011)
- [6] A.U. Ubale, M.R. Belkhedkar, " Size Dependent Physical Properties of Nanostructured α -Fe₂O₃ Thin Films Grown by Successive Ionic Layer Adsorption and Reaction Method for Antibacterial Application ", Science Direct, vol.51, p.1- 9,(2015).
- [7] Yicheng Cheng et al, " Antibacterial activity and biological performance of a novel antibacterial coating containing a halogenated oxidized titanium ", International Journal of Nanomedicine, vol.10, p.727- 757, (2015).
- [8] C. L. Popa, A. M. Prodan, P. Chapon, C.Turculet and D. Predoi, " Inhibitory Effect Evaluation of Glycerol-Iron Oxide Thin Films on Methicillin-Resistant Staphylococcus aureus " , Journal of Nanomaterials, vol.10, Article ID 465034, 8 pages, (2015).
- [9] Hooshang Parham, Behroz Zargar, Monir Rezazadeh, " Removal, preconcentration and spectrophotometric determination of picric acid in water samples using modified magnetic iron oxide nanoparticles as an efficient adsorbent " , Materials Science and Engineering C, vol.52, p.2101 - 2114, (2012).

- [10] G. Zelmanov, R. Semiat, "Iron (Fe+3) oxide/hydroxide nanoparticles-based agglomerates suspension as adsorbent for chromium (Cr+6) removal from water and recovery ", Separation and Purification Technology, vol.80, p.330 - 337, (2011).
- [11] A.S.AL-Hobaib, Kh.M.AL-Sheetan, L.El Mir "Effect of iron oxide nanoparticles on the performance of polyamide membrane for ground water purification" , Materials Science in Semiconductor Processing, (2011).
- [12] Sebastian Schwarz et al, "Polyelectrolyte coating of iron oxide nanoparticles for MRI-based cell tracking", Nanotechnology, Biology, and Medicine, vol. 6 , p.862- 811, (2012).
- [13] Do Kyung Kim, Maria Mikhaylova, Yu Zhang, Mamoun Muhammed, " Protective Coating of Superparamagnetic Iron Oxide Nanoparticles, vol. 15, p.1817- 1827,(2003)
- [14] M. FONDELL, " Synthesis and Characterisation of Ultra Thin Film Oxides for Energy Applications", Science and Technology, pp.1186, (2014).
- [15] K.Woo et al, " Easy Synthesis and Magnetic Properties of Iron Oxide Nanoparticles", Science and Technology, vol. 16, pp.2814 - 2018, (2004).
- [16] Bashar Issa et al, " Magnetic Nanoparticles: Surface Effects and Properties Related to Biomedicine Applications, International Journal of Molecular Sciences, vol.14, pp.21226 - 21503, (2015).
- [17] Attarad Ali, Hira Zafar, Muhammad Zia Ihsan ul Haq, Abdul Rehman Phull, Joham Sarfraz Ali, Altaf Hussain, "Synthesis, characterization, applications, and iron oxide nanoparticles", Nanotechnology, Science and Applications, vol.9, p.49 - 67, (2016).
- [18] D. Yokoyam, K. Namiki, H. Fukasaw J. Miyazaki, K. Nomura, Y. Yamada, "Mössbauer study of films produced by laser deposition of iron oxides", Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemisty, vol.272, p.631 - 638, (2007).

- [19] Aaron M. Jubb and Heather C. Allen , " Vibrational Spectroscopic Characterization of Hematite, Maghemite, and Magnetite Thin Films Produced by Vapor Deposition ", APPLIED MATERIALS INTERFACES, vol.2, p.2804 - 2812, (2010).
- [20] Sophie Laurent et al, "Magnetic Iron Oxide Nanoparticles: Synthesis, Stabilization, Vectorization, Physicochemical Characterizations, and Biological Applications", Chemical Reviews,vol.108, p.2064 - 2110, (2008).
- [21] R.V. Todorovska, St. Groudeva-Zotova, D.S. Todorovsky, "Spray pyrolysis deposition of α -Fe₂O₃ thin films using iron (III) citric complexes", Materials Letters, vol.56, p.770 - 774, (2002).
- [22] S.S. Kulkarni, C.D. Lokhande, "Structural optical electrical and dielectrical properties of electro synthesized nanocrystalline iron oxide thin films", Materials Chemistry and Physics, vol.62, p.131 - 138, (2005).
- [23] Alaa A. Akl, "Microstructure and electrical properties of iron oxide thin films deposited by spray pyrolysis", Applied Surface Science, vol.221, pp.319 - 329, (2004).
- [24] Josef Krysa, Martin Zlamal, Stepan Kment, Michaela Brunclikova, Zdenek Hubicka, "TiO₂ and Fe₂O₃ Films for Photo electrochemical Water Splitting", Molecules, vol.20, pp.1048 - 1036, (2013).
- [25] Ricardo Schrebler et al, "An Electrochemical Deposition Route for Obtaining α -Fe₂O₃ Thin Films", The Electrochemical Society, vol.7, p.110 - 115, (2008).
- [26] R. Vijaya Kumar, Y. Diamant, A. Gedanken, "Sonochemical Synthesis and Characterization of Nanometer-Size Transition Metal Oxides from Metal Acetates", The Electrochemical Society,vol.12, p.2301 - 2305, (2000).
- [27] G. Binitha et al, "Electrospun α -Fe₂O₃ nanostructures for super capacitor applications", Journal of Materials Chemistry A, vol.1, p.11698 - 11704, (2013).

[28] S. S. Shinde, R. A. Bansode, C. H. Bhosale, and K. Y. Rajpure, " Physical properties of hematite α -Fe₂O₃ thin films: application to photo electrochemical solar cells", Journal of Semiconductors, vol.52, p.1- 6, (2012).

[29]Beril K.Ozcelika, Celaletdin Ergun, " Synthesis and characterization of iron oxide particles using spray pyrolysis technique", Science Direct, vol.41, p.1994- 2005, (2015).



الفصل الأول:
أكاسيد الحديد

تمهيد:

يعد الحديد من العناصر الأكثر انتشارا في الطبيعة فهو يشكل 4.2% من القشرة الأرضية وزنا ويتواجد في الطبيعة على شكل أكاسيد. سنقدم في هذا الفصل نبذة مختصرة عن أهم سمات أكسيد الحديد كالشكل، التركيب البلوري، طرق تشكل هذا المركب وأهميته البيئية والصناعية؛ من خلال دراسة بنيته البلورية وخصائصه العامة التي تميزه عن بقية الأكاسيد وسنخصص بالذكر أكسيد الحديد الثلاثي (Fe_2O_3)، وسنتطرق أيضا الى عملية تطعيم أكسيد الحديد بعنصر الألمنيوم (Al) وأثر هذه العملية على الخصائص العامة لأكسيد الحديد.

إذا فما هي الأكاسيد المعدنية وما هي أطوار وخصائص وأهم استعمالات أكسيد الحديد؟

I-1- الأكاسيد المعدنية:

الأكسيد هو أي مركب كيميائي يحتوي على ذرة أكسجين واحدة أو أكثر، المعادن هي مواد لها خصائص فريدة مثل الموصلية الكهربائية والحرارية الممتازة، انعكاسية الضوء، المرونة والليونة. أكاسيد المعادن عبارة عن مركبات صلبة بلورية، تحتوي على كاتيون معدني أنيون أكسيد. عدد أكسدة الأكسجين هو -2، وهو في الأساس أنيون حيث المعدن هو الكاتيون، يعتمد عدد ذرات الأكسجين التي ترتبط مع أيون المعدن على عدد أكسدة أيون المعدن [1]. تعد الأكاسيد المعدنية من بين المركبات الأكثر شيوعا وتواجدا في الطبيعة، لهذه المركبات خصائص أساسية وتطبيقات تكنولوجية هامة جعلتها ذات أهمية بالغة منذ اكتشافها في الحياة الصناعية، فلقد استخدمت قديما في صنع الفخاريات الخزفية، أما حديثا زاد الطلب عليها وذلك بظهور وتطور تقنية النانو التي طورت العديد من الخصائص الفيزيائية والكيميائية والبيولوجية، حيث استخدمت في مختلف الصناعات كتركيب الدوائر الإلكترونية، أجهزة الاستشعار، تدمير الخلايا السرطانية، مكافحة التلوث، خلايا الوقود، كواشف الغازات، وكذا في مجال الطاقة الشمسية [2,3]. لقد تم تطوير عدة طرق لمراقبة البنية النانو مترية للأكاسيد المعدنية وذلك بعد إجراء العديد من البحوث مؤخرا [4]. ومن أهم هذه الأكاسيد في الطبيعة: ثاني أكسيد التيتانيوم (TiO_2)، أكسيد الزنك (ZnO)، أكسيد البزموت (Bi_2O_3)، أكسيد النحاس الثنائي (Cu_2O_3)، وأكسيد الحديد الثلاثي (Fe_2O_3) [3-5].

I-2- أكسيد الحديد:

يعد الحديد من بين العناصر المعدنية المكتشفة منذ القدم والأكثر وفرة في القشرة الأرضية [6]. ومن حيث الوفرة فهو يحتل المركز الرابع بعد الأوكسجين والسليكون والألمنيوم، وغالبا ما يتواجد في الطبيعة على صورة أكسيد (ثنائي التكافؤ) [7]. يتميز عنصر الحديد (Fe) بنشاطه الكيميائي فلا يمكن أن نجده بشكل حر ولذلك يتحد مع العناصر من حوله كاتحاده مع عنصر الأوكسجين (O) مشكلا بذلك مركبات تدعى أكاسيد الحديد [8]. ولقد وجدت هذه المركبات في القشرة الأرضية (الصخور، الرواسب، الماء)، وفي الكائنات الحية البيولوجية (جسم الإنسان، الحيوانات، والنباتات) [9]. أما في حالته النقية فهو

يتميز بلون أبيض ذو بريق رمادي وهو ناقل جيد للحرارة والكهرباء، ويتميز بخواص مغناطيسية قوية، غالباً ما تتواجد مركبات أكسيد الحديد بعدة هيئات مختلفة بسبب التفاعل الكيميائي السريع لعنصر الحديد (Fe) مع الماء أو الأوكسجين، ويشكل عام تم اكتشاف ستة عشر نوعاً من أكاسيد الحديد إلى يومنا هذا بفئتين هما أكاسيد وهيدروكسيدات الحديد أكثرها أهمية مبينة في الجدول (1-1). كل أكاسيد وهيدروكسيدات الحديد تحدث عند تفاعل عنصر الحديد (Fe) والأوكسجين (O, OH)، وهي تختلف فيما بينها من حيث التكوين، تكافؤ عنصر الحديد، وعلى وجه الخصوص في التركيب البلوري [8]. تتمتع هذه الأكاسيد بخواص كهربائية ومغناطيسية نتيجة التوزيع الإلكتروني لعنصر الحديد ($[Ar].3d^64s^2$)، على عكس الحديد النقي الذي يعتبر من المعادن الموصلة فإن أكاسيد الحديد إما شبه موصلة تزداد ناقليتهم بزيادة درجة الحرارة أو عازلة. يعتبر الطور أو ما يسمى الهيماتيت الأكثر استقراراً في الطبيعة عند الظروف الطبيعية من درجة الحرارة والضغط [3]. وهو ما دعانا لدراسته بشكل خاص.

الجدول (1-1): أهم أكاسيد وهيدروكسيدات الحديد [10].

الهيدروكسيدات (OH)		الأكاسيد (O)	
الصيغة الكيميائية	العنصر	الصيغة الكيميائية	العنصر
$\alpha - FeOOH$	Goethite	$\gamma - Fe_2O_3$	Magnetite
$\beta - FeOOH$	Akaganeite	$Fe_5HO_8.4H_2O$	Ferrihydrite
$\gamma - FeOOH$	Lepidocrocite	$\alpha - Fe_2O_3$	Hematite
$\delta' - FeOOH$	Feroxyhyte	Fe_3O_4	Magnetite

I-3- أنواع أكاسيد الحديد:

لأكاسيد الحديد العديد من الأنواع (16 نوع) أهمها:

I-3-1- الماغنتيت (Fe_3O_4):

يعد هذا المعدن أحد أكاسيد الحديد الشائعة وأحد خامات الحديد الرئيسية، وعضو في مجموعة الإسبنيل التي لها نفس البنية وتختلف في التركيب الكيميائي كما هو موضح في الشكل (1-1)، وله بنية مكعبة الأوجه متمركزة [11]. ويختلف عن معظم أكاسيد الحديد الأخرى لأنه يحتوي على كلا من الحديد ثنائي التكافؤ وثلاثي التكافؤ، ويمكن استبدال الحديد ثنائي التكافؤ جزئياً أو كلياً بأيونات ثنائية التكافؤ أخرى (Co, Mn, Zn). وبالتالي، يمكن أن يكون Fe_3O_4 شبه موصل من النوع n و p. يملك الماغنتيت أدنى مقاومة بين أكاسيد الحديد بسبب فجوة الحزمة الصغيرة لديه (0.1eV) [12]. ويعتبر المثال النموذجي للمركب المغناطيسي القوي جداً، يملك مغنطة تشبع $(92-90) Am^2/kg$ [13]. يمكن للماغنتيت أن يتأكسد إلى ماغميت أو هيماتيت وذلك بهجرة ذرات الحديد Fe داخل البنية وإضافة ذرات O ليتغير من Fe_3O_4 إلى Fe_2O_3 [7].



الشكل (1-I): عينة من المغنتيت [14]

I-3-2- أكسيد الحديد الثلاثي:

أكسيد الحديد الثلاثي مركب كيميائي له الصيغة Fe_2O_3 ، ويكون على شكل مسحوق بلوري بني محمر وهو المكون الأساسي للصدأ، يتميز بأنماط مختلفة حسب العوامل المحيطة، أهم هذه الأنماط هي:
أ. النمط ألفا ($\alpha-Fe_2O_3$):

أكسيد الحديد الثلاثي $\alpha-Fe_2O_3$ بنية مشابهة للكورونوم ($\alpha-Al_2O_3$)، وهو النمط الأكثر شيوعاً. يوجد طبيعياً في معدن الهيماتيت الشكل (2-I). تتفاوت المغناطيسية الحديدية حسب درجة الحرارة. فعند درجات حرارة أقل من 260 كلفن يكون لا مغناطيسياً، في حين عند درجات حرارة بين 260 و950 كلفن تكون له خواص مغناطيسية. وهو النمط الأكثر شيوعاً [15]. أصل كلمة الهيماتيت لاتيني وهي بحد ذاتها من أصل إغريقي مشتقة من كلمة "الدم" وهذا راجع للون الأحمر الدموي للهيماتيت فهو أحمر داكن في الحبيبات الدقيقة لكنه يحتوي على لمعان فضي عند التبلور [13-16]. الهيماتيت عبارة عن شبه موصل من النوع n مع فجوة طاقة تبلغ (2.1eV) [12]. ينتشر بكثرة في الطبيعة ويعتبر أحد الخامات الرئيسية للحديد (70% حديد) [17].



الشكل (2-I): عينة من مسحوق الهيماتيت [1]

ب. النمط غاما ($\gamma-Fe_2O_3$):

وهو نمط مكعب، شبه مستقر، يتحول إلى النمط ألفا عند درجات الحرارة المرتفعة التي تتجاوز 250°C [18]، ويوجد طبيعياً في معدن الماغميت Maghemite (الشكل (I - 2)) يحتوي الماغميت على بنية إسبنيل مشابهة لتلك الموجودة في الماغنتيت ولكن تختلف باختلاف وجود الوظائف الشاغرة الموزعة في الشبكة الكاتونية (مواقع ثماني السطوح) [19]. ويعتبر الأكثر أكسدة من أكاسيد الحديد الأخرى، يمكن اعتبار الماغميت على أنه ماغنتيت مؤكسد بالكامل، وهو عبارة عن شبه موصل من النوع n ذو فجوة طاقة تبلغ (2.0 eV) [12]. للماغميت خواص مغناطيسية جيدة جعلت منه مادة كثيرة الاستعمال في الطب الحيوي [3]. وله مغنطة تشبع $(80-70)\text{Am}^2/\text{kg}$ [13]. ينتشر الماغميت بشكل واسع في تربة المناطق المدارية وشبه الاستوائية [7].



الشكل (I-3): عينة من الماغميت [10]

ج. النمط بيتا ($\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$):

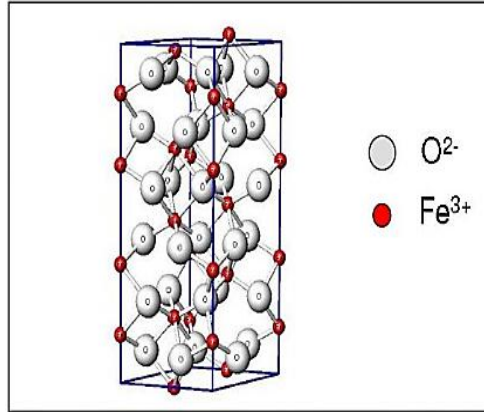
له بنية مكعبة مركزية الوجه، شبه مستقر، ويتحول إلى النمط ألفا عند درجات حرارة تتجاوز 500°C [20]. يحضر باختزال الهيماتيت بالكربون، أو بالتحلل الحراري لمحلول كلوريد الحديد الثلاثي، أو التفكك الحراري لمركب كبريتات الحديد الثلاثي [21].



الشكل (I-4): عينة من مسحوق $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [1]

I-4- البنية البلورية للهيماتيت ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$):

يتبلور الهيماتيت في نظام معين الأوجه بحيث تكون ثوابت الخلية $a=b=5,038\text{\AA}$ و $c=13,772\text{\AA}$ ، يتكون من أيونات الأكسجين O^{2-} وذرات الحديد ثلاثي ، وهو شبه موصل من نوع n يملك فاصل طاقي حوالي 2eV. البنية البلورية لخلية أساسية للهيماتيت مبينة في الشكل (I-5). ولقد حددت مواقع الذرات ومن ثم معاملات الشبكة البلورية بشكل دقيق من قبل R.L. Blake خلال عام 1966 [11].



الشكل (I-5): خلية أساسية لمركب الهيماتيت [22].

I-5- الخصائص الفيزيائية والكيميائية للهيماتيت ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$):

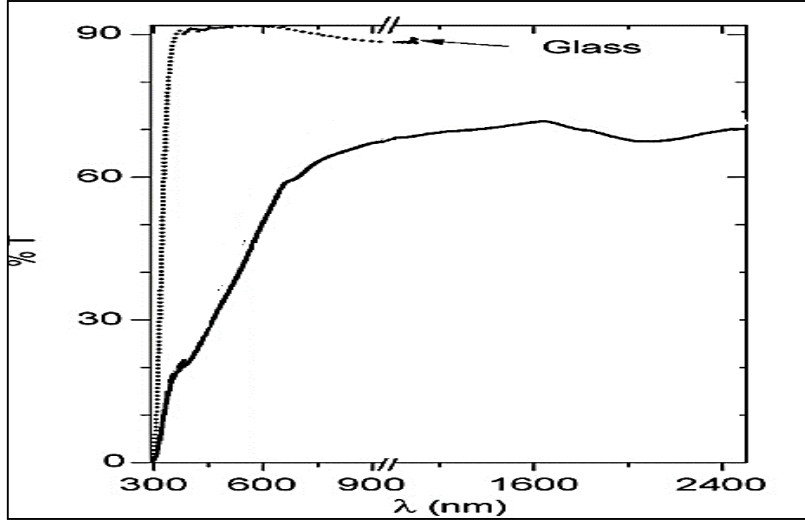
الهيماتيت أحد مركبات الحديد الأكثر استقراراً قاعدياً أساساً ولو أنه يظهر سلوكاً أمفوتيري بدرجة ضئيلة، وصفات باراً مغناطيسية عالية، يمكن تلخيص أهم خواصه الفيزيائية والكيميائية في الجدول (I-3).

الجدول (I-2): الخصائص الفيزيائية والكيميائية للهيماتيت [23-24].

الخصائص الفيزيائية والكيميائية للهيماتيت	
حجر الحديد	الاسم المعدني
$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	الصيغة الكيميائية
سداسية	البنية البلورية
R3C	الزمرة الفضائية
$a=b=5.038 \text{ \AA}$. $c=13.772 \text{ \AA}$	ثوابت الشبكة البلورية
159.79 g/mol	الكتلة المولية
صلب بلوري	المظهر
بنّي محمر	اللون
1565°C	درجة الانصهار
غير منحل في الماء	الذوبانية
2eV	الفاصل الطاقي
5.242g/cm ³	الكثافة

6-I- الخصائص الضوئية للهيماتيت ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$):

يتميز أكسيد الحديد (الهيماتيت) بامتصاص عالي في المجال فوق البنفسجي، إضافة إلى ذلك فهو يتميز بنفاذية عالية في المجال المرئي والأشعة تحت الحمراء القريبة تصل حوالي 70%. الشكل (6-I) يمثل منحنيات النفاذ لشريحة من أكسيد الحديد (الهيماتيت) ولشريحة زجاجية اتخذت كمرجع [16].



الشكل (6.I): منحنى النفاذية لأكسيد الحديد [25]

7-I- استعمالات أكسيد الحديد:

يستعمل أكسيد الحديد في عدة مجالات أهمها:

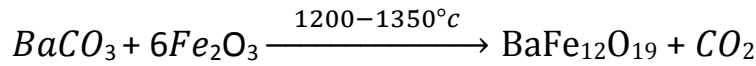
✓ **الكشف عن الغاز:** [26] وهي واحدة من أكثر الاستخدامات اتساعا في مجال رصد ومراقبة تلوث الهواء والكشف عن الغازات السامة. إن الناقلية الكهربائية للأفلام الرقيقة من أكسيد الحديد Fe_2O_3 تعتمد على تركيز الغازات القابلة للاشتعال؛ إذ تزداد الناقلية عند اتصالها مع الغازات والأبخرة وهذه الميزة تنسب إلى أشباه الموصلات من نوع n مما جعل منها مواد مرغوبة في هذا المجال [27].

✓ **التحفيز الضوئي:** هي طريقة بديلة لمعالجة الملوثات العضوية في الماء [11]. ويعتبر أكسيد الحديد أحد الأدوات التي تستعمل في التحفيز من خلال إثارة أشباه الموصلات بواسطة إشعاع خفيف ذو طول موجي أقل من 385 nm المقابل لطاقة أكبر أو تساوي عرض الفاصل الطاقي والذي يوافق انتقال الكتروني من عصابة التكافؤ (BV) إلى نطاق التوصيل (BC) مما يساهم في تحفيز الخواص الكهربائية [28].

علاج السرطان: تستخدم أكاسيد الحديد على نطاق واسع في البيولوجيا الحيوية [28]. وكعوامل مضادة للجراثيم والبكتيريا [8-11].

✓ **الأصبغ:** تملك أكاسيد الحديد صفات محبوبة للغاية، فهي تبدي مجال من الألوان الفريدة والجمالية. والمستقرة كاللون الأحمر الهمايتيت إلى اللون البني والأسود للمغنيتيت [29]. وكذا عالية المقاومة للأحماض مما يجعلها قابلة للاستخدام كأصبغ للأبواب الخارجية والداخلية [30].

✓ **إنتاج المركبات الحديدية:** تستعمل الأكاسيد وهيدروكسيدات الحديد كمادة أولية في إنتاج المركبات الحديدية. فمثلا حديد الباريوم الصلب $BaFe_{12}O_{19}$ ينتج من خلال أكسيد الحديد وفق التفاعل التالي:



وحديد الباريوم ذو مظهر بني وذو خصائص مغناطيسية منتظمة تجعل منه مادة متعددة الاستخدامات؛ فهو يستعمل كمركبات مضادة للتزوير في الأشرطة المغناطيسية على بطاقات التعريف والصكوك البريدية. هنالك أيضا العديد من التطبيقات البيئية والحيوية للأكاسيد الحديدية لتحسين التربة الزراعية (الطين الأحمر) وتطوير أطعمة الحيوانات وإنتاج المخصبات [30].

8-I تطعيم الأكاسيد المعدنية:

هي إضافة نسبة قليلة ومحدودة من الشوائب (Impurities) إلى بلورة شبه الموصل وتدعى هذه العملية بالتطعيم (التشويب (Doping)) وتعرف كمية الشوائب المضافة بنسبة التطعيم. إن إضافة ذرات شائبة إلى أشباه الموصلات النقية بنسب قليلة تعمل على زيادة الناقلية لهذه المواد وكذلك تعطينا إمكانية التحكم في كثافة الإلكترونات الحرة الموجودة في شبه الموصل، أو كثافة الفجوات فيه وبصورة مستقلة أي ظهور نوع واحد من حاملات الشحنة وتضاؤل أو اختفاء النوع الآخر لهذا فإن شبه الموصل المطعم يصنف إلى نوعين رئيسيين هما شبه الموصل من النوع السالب (n-type) وشبه الموصل من النوع الموجب (p-type). أما عند زيادة التطعيم بأعلى من الحد المقرر عندها ستعمل الذرات الشائبة على إعاقة حركة حاملات الشحنة ومن ثم تقليل التوصيلية الكهربائية [31]. إن الأكاسيد المعدنية عموما تكون شبه ناقلة وتمتلك فاصل طاقي عريض، ويمكن أن يرمز لها بالرمز (MO) حيث تمثل M الذرة المعدنية و O ذرة الأكسجين. تم أول تطعيم للأكاسيد المعدنية (من نوع n) في 1947 من طرف العالم J.M.Mochel [32]، حيث عمد إلى تطعيم أكسيد القصدير (SnO2) بالأنتموا (Sb) تلتها في السنوات الأخيرة عدة دراسات حول التطعيم من نوع n وكذا من نوع p.

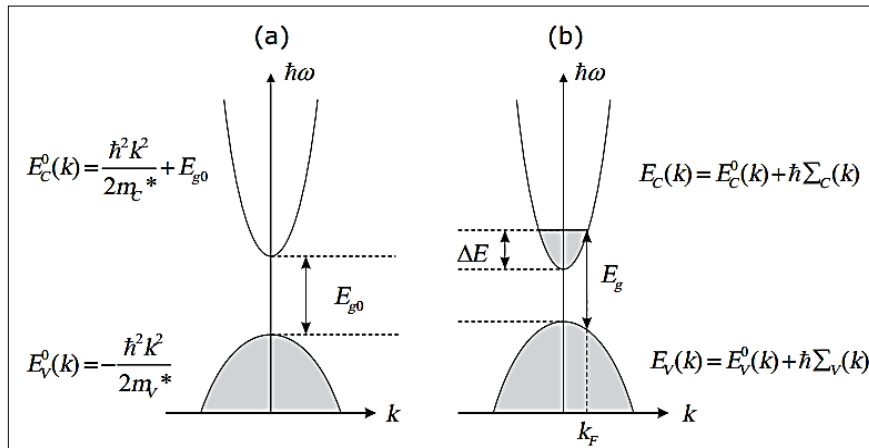
1-8-I - التطعيم من نوع n:

يعتمد هذا النوع من التطعيم على استبدال ذرات المعدن بذرات تفوقها في عدد الكترونات التكافؤ، ويعتمد ذلك على حجم التطعيم ومدى انحلاله وذوبانه في شبكة الأكاسيد المعدنية . كما وأنه يمكن تطعيم أكاسيد الحديد بالعناصر التالية: الفلور (F) ، الأنتيموان (Sb)، النيوبيوم (Nb)، التنتالوم (Ta)، وكذلك بعض المعادن والمتمثلة في: النحاس (Cu) ، الحديد (Fe) ، الكوبالت (Co) والنيكل (Ni) . حتى أكسيد الزنك الذي يطعم عموماً بالألمنيوم (Al) يمكن أن يطعم كذلك بالغالسيوم (Ga) والأندنيوم (In)^[31].

2-8-I - التطعيم من نوع p :

تكون الأكاسيد المعدنية في حالتها الأساسية من نوع (n) وبالتالي فإن تطعيم من نوع (p) للأكاسيد المعدنية بقي محل البحث والدراسة خلال السنوات الأخيرة. ويعتبر أكسيد الزنك (ZnO) المطعم بنوع (p) هو الشائع والأكثر دراسة. ويتم الحصول عليه باستبدال الأكسجين بواسطة ألنيوم الآزوت - (N - Al) وكذلك الآزوت [31].

الشكل (7-I) يبين البنية الموافقة لعصابات الأكاسيد المعدنية النقية والمطعمة فالجزء الرمادي يمثل الحالة المشغولة، أين تكون E_{g0} الفاصل الطاقي للمادة الأساسية و E_g تمثل قيمة الفاصل الطاقي بعد التطعيم^[33].



الشكل (7-I): تمثيل تخطيطي لبنية العصابة في الحالة النقية (a) والحالة المطعمة (b) [34].

حيث \hbar تمثل قيمه ثابت بلانك المختزلة ($\hbar = 2\pi\hbar$)، m^* : الكتلة الفعالة للإلكترون.

إن التغير في الفاصل الطاقي ناجم عن التطعيم، فالزيادة في القيمة الفاصل الطاقي نتيجة لتركيز حاملات الشحنة كما توضح من خلال المعادلة التالية:

$$\Delta E_g = E_g - E_g^0 \quad (1-I)$$

E_g^0 : الفاصل الطاقي الأصلي (يوافق المادة غير مطعمة) .

ΔE_g : مقدار الإزاحة في الفاصل الطاقي (مقدار موجب) ناتج عن فعل Burstein-Moss [33].

وتعطي قيمه ΔE_g وفق لنظرية Burstein-Moss كالتالي [33].

$$\Delta E_g = \Delta E = \frac{\hbar^2}{(2m_{vc}^*)(3n_e\pi^2)^{-2/3}} \quad (2-I)$$

خلال هذا العمل سيتم تطعيم أكسيد الحديد بعنصر الألمنيوم، وفيما يلي نبذة علمية مختصرة عنه.

I-9- الخصائص الفيزيائية و الكيميائية للألمنيوم (Al):

الألمنيوم معدن فلزي خفيف ذو لون ابيض فضي يتميز بصلابته العالية بالمقارنة مع الفولاذ وبانخفاض كثافته وبمقاومته للتآكل مما جعله محط اهتمام في مجال صناعة الطائرات، وهو قابل لسحب والطرق، وهو من أكثر الفلزات وفرة في القشرة الأرضية يأتي ترتيبه الثالث بعد الأكسجين والسيلكون حيث يشكل الألمنيوم حوالي 0.08 من كتلة سطح الأرض الصلب، وقد أكتشفه الكيميائي هانز كريستيان أورستد عام 1825 وأستخلصه من خاماته [35].

ولسبائك الألمنيوم دور فعال في الصناعة الفضائية وهي مهمة جدا في مجالات أخرى مثل النقل والبناء كما أن طبيعته التفاعلية جعلته مفيدا في مجال التحفيز الكيميائي، يتبلور الألمنيوم في بنية سداسية مدمجة مع ثابت شبكة يقدر بـ: $a=0.404\text{Å}$.

تشمل التطبيقات الرئيسية للألمنيوم كل من صناعة وسائل النقل المختلفة على أنواعها من الطائرات والعربات والسيارات والدراجات إلى غير ذلك بالإضافة إلى صناعة عبوات والرقائق للصناعات الغذائية وكذلك في الإنشاءات المعدنية لصناعة النوافذ والأبواب وفي الصناعات الميكانيكية والالكترونية [35].

الجدول (I-3): الخصائص الفيزيائية والكيميائية للألمنيوم (Al) [36]

خصائص معدن الامنيوم Al	
الاسم الكيميائي-الرمز الكيميائي-العدد الذري	الامنيوم- AL_{13} -(Z=13)
التوزيع الالكتروني	$[Ne]3s^23p^1$
تصنيف العنصر	فلزي
البنية البلورية	نظام بلوري مكعب مركزي الوجه
اللون	ابيض فضي
الكتلة المولية	26.981538g/mol
نصف القطر الذري	143pm

المظهر	صلب بلوري
درجة الانصهار	10.71 kJ mol ⁻¹
المقاومة الكهربائية	2.655u ohm. cm
الكثافة	(T=20°c) 2.699 g.cm ⁻³
السعة الحرارية المولية (عند T=25C°)	24.200 jol.mol ⁻¹ .k ⁻¹

الخلاصة:

تطرقنا في هذا الفصل إلى أهم أكاسيد الحديد المتوفرة بكثرة في الطبيعة، وذلك بالتعرف على مختلف خصائصها وأكثر هذه الأنواع استقرارا وهو الهيماتيت الذي يعتبر محل دراسة هذه المذكرة- من خلال دراسة خصائصه الفيزيائية والكهربائية وأهم تطبيقاته، وأيضا تم التطرق إلى التطعيم وأهم الخصائص الفيزيائية والكيميائية لعنصر الألمنيوم. في الفصل الموالي سيسلط الضوء على مختلف معايير تشكل الشرائح الرقيقة واهم التقنيات المتبعة في ترسيب ومعاينة الشرائح الرقيقة لأكسيد الحديد.

قائمة المراجع الفصل الأول

- [1] Zumdahl, Steven S., and Donald J. DeCoste. Basic chemistry. 5Cengage Learning, (2014).
- [2] Ali, Attarad, et al. "Synthesis, characterization, applications, and challenges of iron oxide nanoparticles." Nanotechnology, science and applications 9 (2016): 49.
- [3] Bezencenet, Odile. Propriétés et couplage d'échange dans le système modèle: Co/ α -Fe₂O₃ (0001). Diss. Paris 6, 2008.
- [4] Noor Al-Huda H. Abd Al –Husain, "Effect of thickness on some optical properties of Fe₂O₃ thin films prepared by chemical spray pyrolysis technique."University of Baghdad,(2013).
- [5] Puech, Laurent. Élaboration et caractérisations de couches minces de magnétite pour des applications microbolométriques. Diss. Université de Toulouse, Université Toulouse III-Paul Sabatier, 2009.
- [6] <https://ar.wikipedia.org/wiki/%D8%AD%D8%AF%D9%8A%D8%AF>
- [7] Arakha, Manoranjan, et al. "Antimicrobial activity of iron oxide nanoparticle upon modulation of nanoparticle-bacteria interface." Scientific reports 5.1 (2015): 1-12.
- [8] Dghoughi, L., et al. "Physico-chemical, optical and electrochemical properties of iron oxide thin films prepared by spray pyrolysis." Applied Surface Science 253.4 (2006): 1823-1829.
- [9] Kendouli, Souad. "Préparation et fonctionnalisation de quelques nanostructures sous forme de nanofibres." (2012).
- [10] Deer, William Alexander. An introduction to the rock-forming minerals. No. 04; QE364. 2. R6, D4.. 1966.
- [11]Bazine, Abdelmadjid, and Mohamed Salah Ferah. Elaboration par sol-gel et caractérisation d'oxyde métallique (type: α -Fe₂O₃) aux propriétés photocatalytiques. Diss. 2017، جامعة الإخوة منتوري قسنطينة.
- [12]Wu, Wei, et al. "Recent progress on magnetic iron oxide nanoparticles: synthesis, surface functional strategies and biomedical applications." Science and technology of advanced materials (2015).
- [13] http://fr.wikipedia.org/w/index.php?title=Oxyde_de_fer%28III%29&oldid=90384978.
- [14] Al-Saad, K. A., et al. "Iron oxide nanoparticles: applicability for heavy metal removal from contaminated water." Arab Journal of Nuclear Sciences and Applications 45.2 (2012): 335-346.
- [15] أنور بلة باسي، عماد كمرشو، "دراسة خصائص أكسيد الحديد" جامعة الوادي، (2017).

-
- [31] Rahal, Achour. "Elaboration des verres conducteurs par déposition de ZnO sur des verres ordinaires." UNIVERSITE D'ELOUED (2013).
- [32] Bally, Alain. Electronic properties of nano-crystalline titanium dioxide thin films. No. THESIS. EPFL, 1999.
- [33] Boussoum, Ouiza. Etude de l'effet d'une couche mince de TiO₂ sur les paramètres d'une cellule solaire au Silicium. Diss. Université Mouloud Mammeri, 2011.
- [34] Dekkers, Jan M. "Transparent conducting oxides on polymeric substrates by pulsed laser deposition." (2007).
- [35] "<https://ar.wikipedia.org/w/index.php?title=المونيوم&oldid=53146601>"
- [36] Greenwood, Norman Neill, and Alan Earnshaw. Chemistry of the Elements. Elsevier, 2012.

الفصل الثاني:

طرق ترسيب ومعاينة
الأغشية الرقيقة

تمهيد:

في الفصل الأول تطرقنا الى أهم أنواع وخصائص الأكاسيد المعدنية ومن بينها أكسيد الحديد الثلاثي بشكل خاص، في هذا الفصل سنتعرف على عنصر هام في هذه المذكرة وهو الأغشية (الطبقات) الرقيقة. تمتلك الأغشية الرقيقة خصائص ومميزات لا تكون متوفرة في تراكيب المواد الأخرى كما إن التطور الكبير الذي يشهده مجال الأغشية الرقيقة أدى إلى تنوع البحوث الخاصة بدراسة الخواص الفيزيائية لها بهدف تحضير أغشية رقيقة ذات مواصفات وخصائص على درجة كبيرة من النقاوة والدقة. يعرض هذا الفصل مفهوم الطبقات الرقيقة وطرق نموها ومبدأ ترسيبها وكذا أهم الطرق الفيزيائية والكيميائية المستعملة في صناعة أغشية رقيقة من أكسيد الحديد الثلاثي.

II-1- الأغشية الرقيقة:

II-1-1- مفهوم الأغشية الرقيقة:

تعد تقنية ترسيب الأغشية الرقيقة واحدة من أهم التقنيات التي ساهمت في تطوير دراسة أشباه الموصلات وأعطت فكرة واضحة عن العديد من الخصائص الفيزيائية، ويستعمل عادة مصطلح الأغشية الرقيقة لوصف طبقة أو عدة طبقات من ذرات المادة التي لا يتجاوز سمكها واحد ميكرومتر أو عدة نانومترات، إذ تمكن الطبقات الرقيقة من توفير خواص الحجم على سطوح رقيقة بالتالي تمكن من الاقتصاد في كمية المادة المستخدمة أثناء التصنيع، وذلك ناتج عن تكثيف الذرات أو الجزيئات، ولقد بدأ العمل بها في منتصف القرن التاسع عشر [1]؛ إذ تعتبر فيزياء الأغشية الرقيقة من الفروع المهمة لفيزياء الحالة الصلبة والذي تبلور عنها وأصبح فرعاً بحد ذاته، الفرق الجوهرى بين المادة في الحالة الصلبة وحالة الطبقات الرقيقة، يتمثل في أنه في الحالة الصلبة للمادة عموماً نهمل دور الحدود (السطوح) في الخصائص، بينما في حالة الطبقات الرقيقة على العكس من ذلك فإن تأثير السطوح على الخصائص يكون هو الغالب، حيث كلما زادا انخفاض السمك زاد تأثير السطوح في الخصائص العامة للمادة. أما الميزة الثانية والأساسية للطبقات الرقيقة فتكمن في الآلية المتبعة في تصنيعها، بحيث ترسب الطبقات الرقيقة دائماً على ركيزة تستند إليها، ووفقاً لهذا يجب الأخذ بعين الاعتبار هذه الحقيقة أثناء عملية الترسيب وهي أن طبيعة الركيزة لها أثر كبير على الخصائص البنوية للطبقة الرقيقة المرسبة عليها [2].

II-1-2- مبدأ ترسيب الأغشية الرقيقة:

تتم عملية تشكل الطبقات الرقيقة من مادة معينة بتموضع جسيمات هذه الأخيرة على الركيزة، وبفضل قوى van der waals تتماسك جسيمات هذه المادة على الركيزة أو تتفاعل كيميائياً مع الركيزة. حيث تكون هذه الجسيمات إما أيونات أو جزيئات وقد تكون ذرات [3]. أما بالنسبة لوسط النقل يكون سائل أو غازاً أو فراغاً

✓ حالة وسط النقل سائل: تمتاز هذه الطريقة بسهولة استخدامها، ويرجع ذلك لتنوع طرق الترسيب في هذه الحالة و كمثل على هذا نذكر طريقة "هلام سائل" (sol-gel).

✓ حالة وسط النقل الغازي أو الفراغ: وتتمثل هذه الطريقة في أساليب الترسيب بالأبخرة الكيميائية، هذا الوسط يعد الأكثر استخداما في مختلف طرق الترسيب، حيث يكمن الاختلاف الرئيسي بين الوسط الغازي والفراغ في متوسط المسار الحر للجزيئات (المسار بين تصادمين).

يمكن استخدام عدة طرق متنوعة لترسيب الطبقات الرقيقة لأنه لا توجد طريقة أساسية أو مرجعية، إضافة إلى ذلك فإن الحصول على شرائح جيدة يتطلب خطوة مهمة وهي تحضير الركيزة [4].

II-1-3- معايير اختيار تقنيات الترسيب:

اعتمدت الدراسة في الآونة الأخيرة بشكل واسع على استخدام عدة تقنيات لترسيب أغشية رقيقة من الأكاسيد المعدنية؛ فآلية النمو والتطور تلعب دورا مهما في التأثير على الخصائص المختلفة للأغشية الرقيقة وذلك لأن الترسيب لنفس المادة بتقنيتين مختلفتين يقدم نتائج مختلفة وعادة ما تكون مختلفة الخصائص الفيزيائية. ويعود ذلك حقيقة إلى كون الخصائص العامة لهذه الأغشية الرقيقة تعتمد بشكل كبير على البنية البلورية وكذلك طبيعة الشوائب الموجودة؛ وهو ما يعني انه يجب إجراء دراسة شاملة ومفصلة عن العلاقة القائمة بين خصائص الأغشية وتقنيات الترسيب المختلفة [5].

يتم اختيار طريقة الترسيب على أساس نوعية واستخدام الأغشية الرقيقة. كخطوة أولى، من الضروري التحقق من التقنية التي تتمكن من تجميع المادة التي يتم ترسيبها. العوامل التي تحدد اختيار تقنيات الترسيب هي [6]:

- طبيعة المواد التي سيتم ترسيبها .
- معدل الترسيب وسمك الطبقة المرغوبة.
- النسبة الجزيئية المطلوبة .
- مدى التصاق الطبقة بالركيزة (substrat).
- إمكانية إعادة الإنتاج وتكلفة التنفيذ.
- العيوب التي تحدثها الركيزة.

انطلاقا من معايير الترسيب المختلفة والخصائص التي تتمتع بها الأغشية الرقيقة للأكاسيد المعدنية تم تقديم مقارنة بين مختلف تقنيات الترسيب كما هو موضح في الجدول (1.II).

الجدول (1.II): مقارنة بين التقنيات المختلفة لترسيب الأغشية الرقيقة. [7]

التبخير (Evaporation)	الترسيب الكهربي (Plating)	الرش (Spray)	الترسيب الكيميائي للابخرة CVD	تقنيات الترسيب
مرتفعة	حرارة الغرفة	مرتفعة	مرتفعة	درجة حرارة الركيزة
مرتفع	منخفض	مرتفع	مرتفع	معدل النمو
معتدل	ممتاز	ضعيف	مرتفع	الانتظام
معتدل	ممتاز	معتدل	مرتفع	التكرار
معتدلة	مرتفعة	منخفضة	معتدلة	التكلفة
معتدلة-ممتازة	ممتازة	معتدلة-ممتازة	معتدلة-ممتازة	الناقلية الكهربائية
معتدلة	ممتازة	معتدلة-ممتازة	معتدلة-ممتازة	النفذية

II-1-4 آلية نمو الأغشية الرقيقة:

رغم تنوع وتعدد الطرق المستخدمة في ترسيب الطبقات الرقيقة إلا أنها تشترك عموماً في ثلاث مراحل أساسية كالتالي:

✓ إنتاج المواد المرسبة (أيونات، جزيئات).

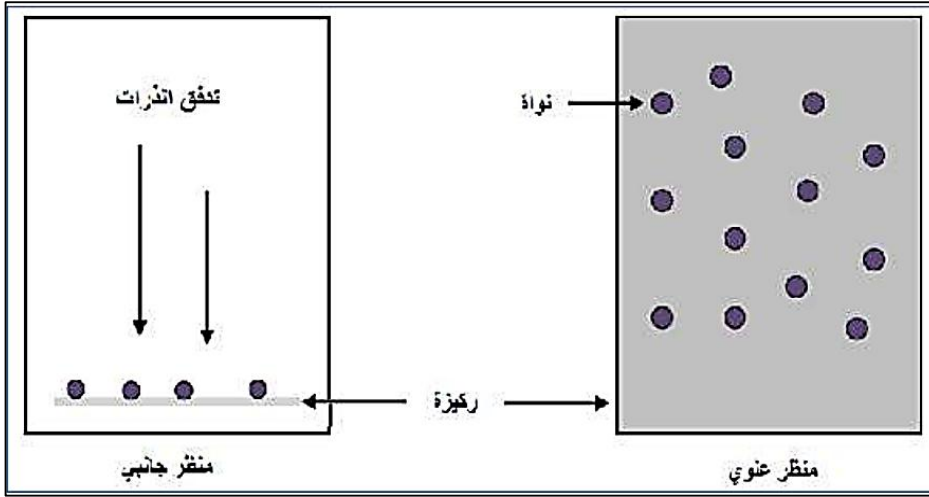
✓ نقل المواد المرسبة للركيزة.

✓ يتم تكثيف هذه المواد المرسبة على الركيزة لتشكيل الشرائح الصلبة [8].

II-1-5 - مراحل نمو الأغشية الرقيقة:

أ. مرحلة التئوي (توضع الذرات) (La nucléation):

ترافق هذه الظاهرة التغيرات التي تطرأ على حالة المادة، وتتمثل هذه التغيرات في نقطة التحول التي تطور حالة المادة إلى بنية فيزيائية وكيميائية جديدة. تحول هذه المواد إلى رذاذ وترش على الركيزة تشكل تجمعات تسمى نوى غير مستقرة وتكون نقاط لتجمع الذرات الأخرى لبداية نمو الطبقة كما هو موضح في الشكل (1.II) [9].

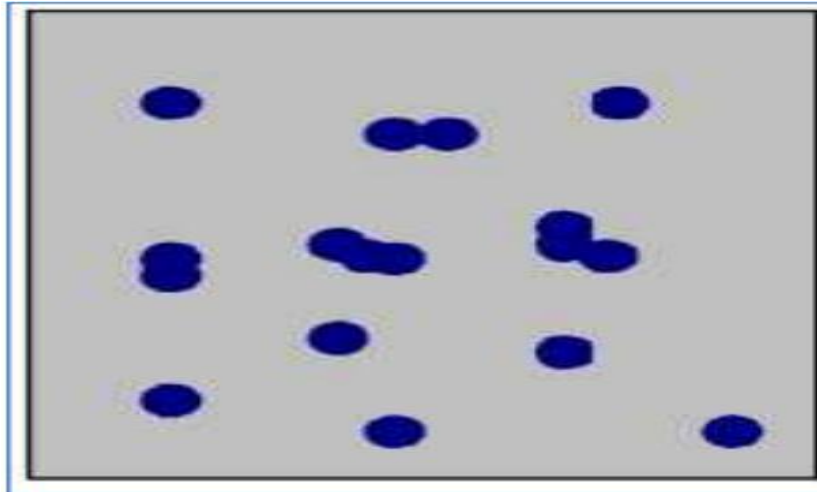


الشكل (II-1): رسم تخطيطي يوضح مرحلة توضع الذرات للطبقات الرقيقة. (أ): تدفق الذرات على

الركيزة. (ب): تشكل الذرات على الركيزة [10].

ب. مرحلة الالتحام (La coalescence) :

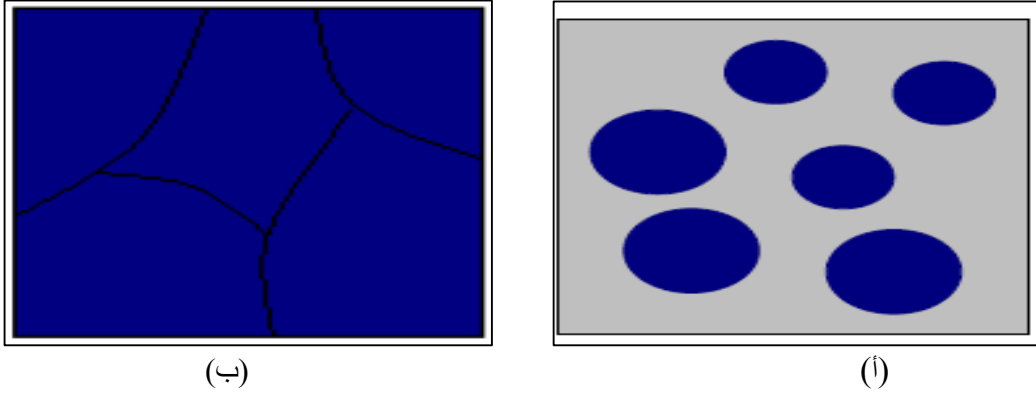
حجم الأنوية الفائض من المرحلة السابقة يلتحم ويقترب فيما بينه مشكلا بذلك جزرا على سطح الركيزة، بحيث تتميز هذه المرحلة بالالتحام المجموعات فيما بينها لتشكيل طبقة تغطي تدريجيا الركيزة [8]. كما هو موضح في الشكل (II-2):



الشكل (II - 2): مخطط يوضح مرحلة الالتحام بين النوى [10].

ج. مرحلة النمو: (La croissance)

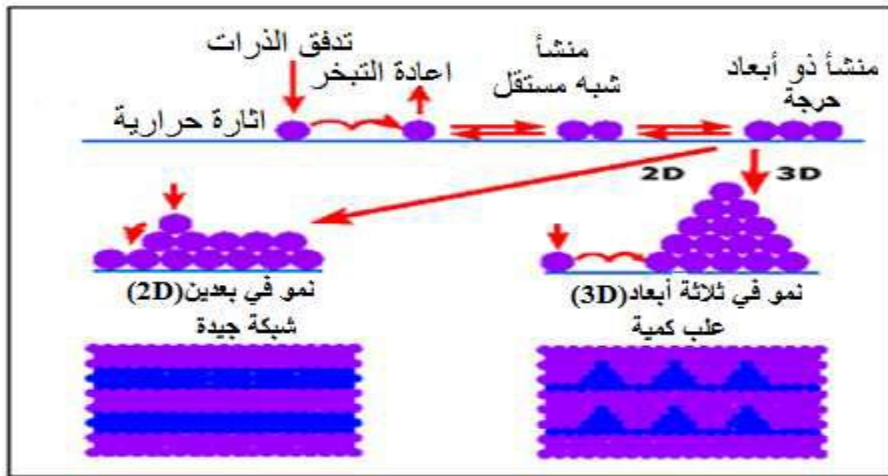
في هذه مرحلة تنتهي عملية تركيب الطبقة الرقيقة وهي تكملة لعملية التلاحم حيث يزداد حجم الجزر ويزداد اقترابها من بعضها لتلتحم مشكلة طبقة مستمرة وذلك عن طريق ملئ الفجوات وذلك بزيادة درجة حرارة الركيزة [11] والشكل (II-3) يوضح مرحلة النمو.



الشكل (3 - II): رسم تخطيطي يوضح مرحلة نمو الطبقات الرقيقة. (أ) الخطوة الأخيرة للالتحام. (ب) نمو الطبقة الرقيقة [10].

II-1-6- أنماط نمو الأغشية الرقيقة:

لوحظ تجريبياً وجود ثلاثة أنماط لنمو الطبقات الرقيقة: نمط نمو ثنائي الأبعاد (2D) حيث تنمو الطبقة بالتوازي مع الشريحة، وفي هذا النمط يتم ترسيب الذرات طبقة بعد طبقة على الركيزة و يدعى عادة بنمط (Frank-Vander-Merwe) ثم يليه نمط نمو ثلاثي الأبعاد (3D) و فيه تنمو الطبقات الرقيقة عمودياً على سطح الركيزة وهذا على شكل مجموعات و يسمى نمط (Stransk- Krastanov) وهو عبارة عن مزيج من النمطين السابقين [12.13]. كما يوضح الشكل (II-4).



الشكل (II - 4): مخطط لمختلف أنماط نمو الطبقات الرقيقة [4].

II-2 طرق ترسيب الأغشية الرقيقة:

إن التطبيقات الواسعة والمهمة في مجال الأغشية الرقيقة دفعت الباحثين إلى استحداث طرائق مختلفة لتحضيرها ونتيجة للتطور العلمي فقد تطورت طرائق تحضير الأغشية وأصبحت على درجة عالية من الدقة في تحديد سمك الغشاء وتجانسه.

إن اختيار الطريقة المناسبة واستخدام طريقة دون غيرها يعتمد على عدة عوامل أهمها:

- نوع المادة المستخدمة.

- مجال استخدام الأغشية المحضرة
- كلفة التحضير.

حيث تكون بعض الطرائق مناسبة لمواد معينة وغير مناسبة لمواد أخرى وبعضها تكون سهلة الاستعمال وبعضها الآخر يكون معقداً أو أقل توفراً [14].
يتم تحضير الطبقات الرقيقة عامة بواسطة تقنيتين:

II-2-1- الطرق الفيزيائية للترسيب: (physical deposition)

نجد عدة تقنيات من بينها:

✳ الترسيب الفيزيائي للأبخرة (Physical Vapor Deposition) (PVD) ومن بينها:

- التبخر تحت الفراغ.
- الانتزاع المهبطي.
- الاقتلاع (التفتيت) والترسيب بأشعة الليزر.
- ✳ طريقة الرش بالأمواج فوق الصوتية.

II-2-2- الطرق الكيميائية لترسيب: (chemical deposition)

تنقسم الطرق الكيميائية إلى نوعين منها ما يتم في درجة حرارة مرتفعة وطرق أخرى تتم في درجة حرارة منخفضة وهي تكمن في ترسيب أشكال معينة ومحددة نذكر منها

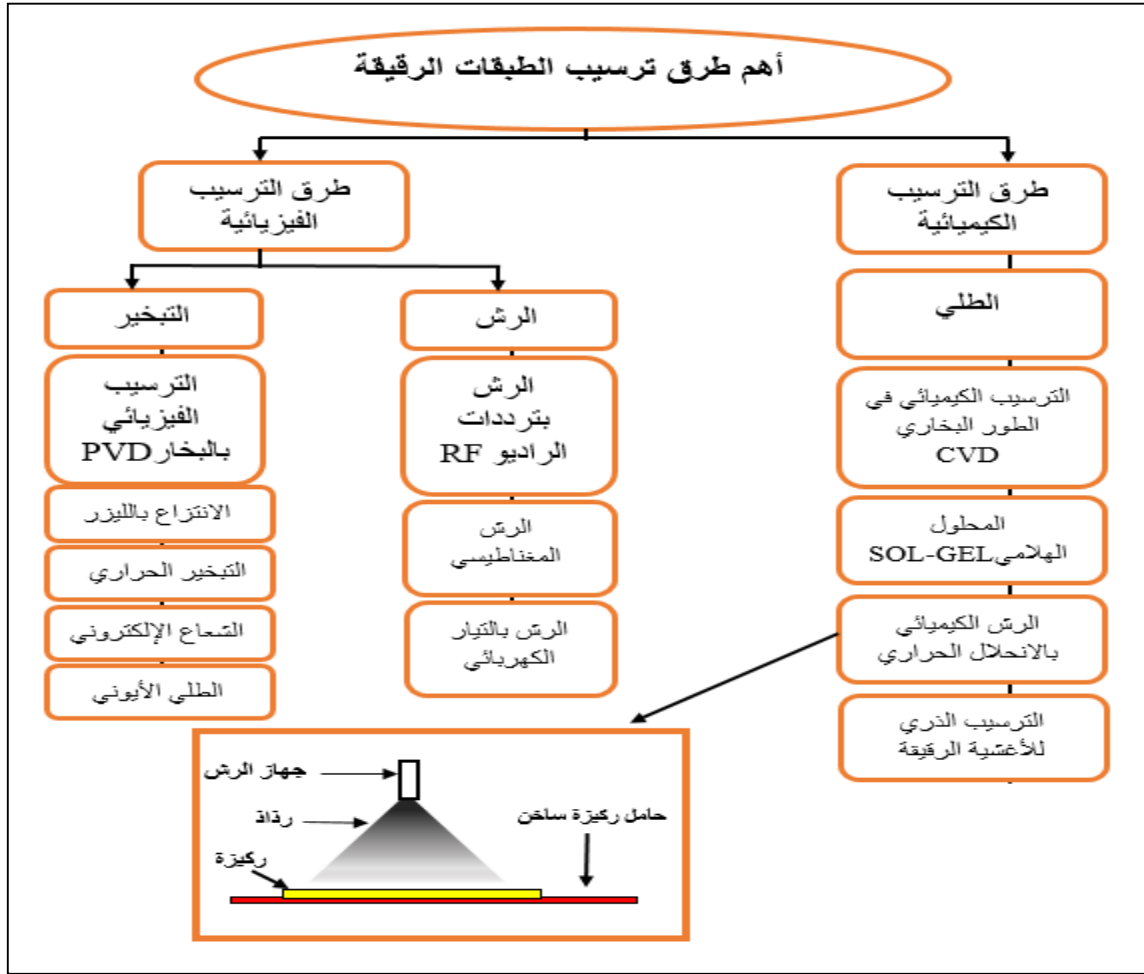
✳ الترسيب الكيميائي للأبخرة (Chemical Vapor Deposition) (CVD) ومن بينها:

- الترسيب الكيميائي للأبخرة بواسطة البلازما (Plasma Assisted) (PACVD).
- الترسيب الكيميائي للأبخرة تحت ضغط منخفض (Low Pressure) (LPCVD).
- الترسيب الكيميائي للأبخرة في الفراغ العالي (Ultra-High Vacuum).

✳ تقنية هلام - محلول سائل (Sol-Gel) وتتم عبر طريقتين:

- طريقة الغمس (غمس الركيزة).
- طريقة الدوران المركزي (دوران الركيزة) [15].

ويخلص الشكل (II-5) ترتيب جميع هذه الطرق. وفي بقية هذا الفصل سنقدم التقنية المستخدمة في بحثنا وهي طريقة الرش بالانحلال الحراري.



الشكل (II-5): يوضح الطرق المختلفة لترسيب الأغشية الرقيقة [15].

II-2-2-1 طريقة الرش بالانحلال الحراري Spray Pyrolyse:

وهي الطريقة المتبعة في بحثنا الحالي، وتعد من الطرائق الكيميائية، وقد تطورت كثيرا وذلك نظرا للحاجة الملحة إذ أنها أقل كلفة لتحضير الشرائح ذات المساحات الكبيرة في الصناعات الفوتوفولتائية. وأول من استخدم هذه الطريقة هما الباحثان (Hotle & Auger) وذلك عام (1959)، حيث عمدا إلى القيام بتحضير غشاء من النحاس الأسود على قاعدة من الألمنيوم باستخدامه سطحا انتقائيا [16].

* **Spray (الترديذ أو الرش)** وتشير إلى الرش السائل في شكل قطرات دقيقة تطلق من البخاخ.

* **Pyrolyse (الانحلال الحراري)** ويشير إلى تسخين الركيزة حتى توفر درجة حرارة الطاقة اللازمة وتدعى طاقة التنشيط ومنه تؤدي إلى تفاعل كيميائي بين المركبات، تتم هذه التجربة في وسط هوائي أو في الفراغ [17].

تعتمد هذه التقنية على رش المحلول الذي يحوي ذرات المادة المراد ترسيبها على هيئة طبقة رقيقة بالاستعانة بضغط الهواء على شكل رذاذ بحيث تتفاعل المواد الكيميائية مكونة طبقة صلبة على سطح الركيزة الساخنة الشكل (II-6). الطبقة المتحصل عليها بواسطة هذه الطريقة يمكن أن تكون عشوائية البنية، أو متعددة أو أحادية التبلور وهذا يعتمد على الخصائص التالية:

***الضغط:** ويساهم في سرعة ومقدار تدفق المحلول المستخدم.

***الركيزة:** نوعيتها، المعالجة التي خضعت لها قبل الترسيب لها أثر كبير على تطور عملية الترسيب.

***درجة الحرارة المستعملة أثناء عملية التحضير.**

تستخدم هذه التقنية لمعالجة السطوح وتستخدم أيضا في البحوث العلمية من أجل تحضير طبقات رقيقة متفاوتة السمك. وهي أيضا تمثل طريقة إنتاجية بسيطة وغير مكلفة [18]. وتمتاز هذه التقنية بعدة إيجابيات تتلخص فيما يلي:

➤ يمكن تحضير أغشية لمدى واسع من المواد ذات درجات الانصهار العالية والتي يصعب تحضيرها.

➤ يمكن تغيير عوامل الترسيب بسهولة للحصول على أغشية بمواصفات منتقاة من حيث الخواص التركيبية والضوئية والكهربائية.

➤ يمكن ترسيب الأغشية على مساحة واسعة إذ تكون الأغشية المحضرة ذات التصاقية جيدة وإستقرارية عالية في خواصها الفيزيائية مع مرور الزمن.

ومن سلبيات هذه التقنية نذكر ما يلي:

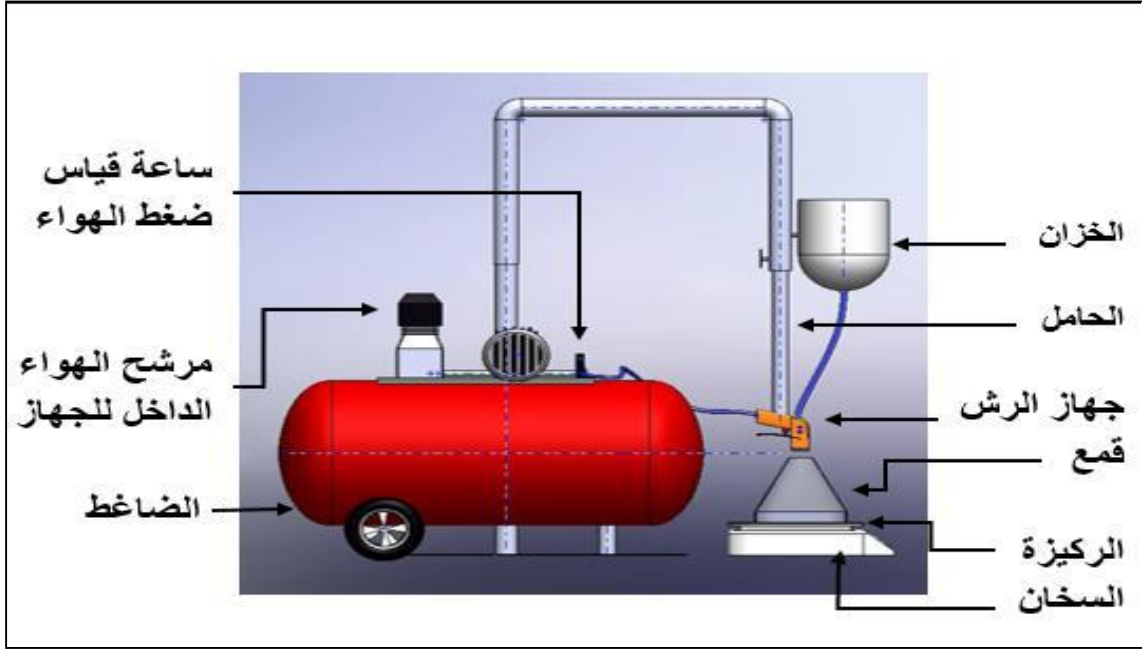
➤ تستخدم فيها المحاليل الكيميائية فقط، أي لا يمكننا ترسيب مسحوق المادة بشكل مباشر أو باستخدام السبائك.

➤ تتطلب الكثير من الجهد والكثير من الوقت للحصول على أغشية متجانسة

نسب الترسيب التي تسمح بتحديد سمك الغشاء يكمن التحكم فيها من خلال التحكم بظروف الترسيب المختلفة فعند توافر الظروف المثلى للترسيب فإن الأغشية الرقيقة المحضرة تتميز بالتصاقها الشديد بالركيزة وتكون ذات مواصفات جيدة حيث يمكن استخدامها في دراسة العديد من الخصائص الفيزيائية. إن لتقنية الرش بالانحلال الحراري عدة مزايا مهمة مقارنة بغيرها من التقنيات تتمثل في:

➤ لا تحتاج إلى درجات حرارة مرتفعة أثناء عملية الرش.

- عملية الترسيب تكون موحدة نسبيا وذات جودة عالية. .
- تمكن من الترسيب وطلاء الركائز ذات التركيبة المعقدة .
- يتم استخدام تقنية الرش بالانحلال الحراري لترسيب الأغشية الرقيقة على الزجاج.



الشكل (II-6): رسم تخطيطي لمنظومة الرش المستعملة [19]

II-3 طرق معاينة الأغشية الرقيقة:

الهدف من هذا الجزء هو التعرف على التقنيات المستخدمة في تشخيص الطبقات الرقيقة من أجل تحديد الخواص البنيوية والضوئية للشرائح المرسبة بتقنية الرش الكيميائي الحراري، ولهذا الغرض وضعت مجموعة مختلفة من الطرق لتحديد هذه الخصائص.

II-3-1 الخصائص البنيوية:

تساهم دراسة الخواص البنيوية للأغشية الرقيقة في تحديد طبيعة تركيب هذه الأغشية ونسب مواد التطعيم المتواجدة بها ومن ثم تحديد هوية الأغشية المتحصل عليها [20].

II-3-1-1 حيود الأشعة السينية:

اكتشف العالم رونجن (Rontgen) الأشعة السينية (x) سنة 1895، وهي موجات كهرومغناطيسية ذات أطوال موجية تقع بين الأشعة فوق بنفسجية وأشعة غاما؛ إذ أن أطوالها تتراوح بين (0.1-10) انغستروم، حيث ركزت أولى التطبيقات على دراسة البلورات وذلك لإظهار الذرات المكونة للجزيئات [20].

في سنة 1912 حدد العالم الفيزيائي لاوي (Laue) إنطلاقاً من شبكة بلورية طول موجة الأشعة (x)، وبالتالي أصبح من الممكن تحديد المسافة بين الذرات بواسطة هذه الأشعة.

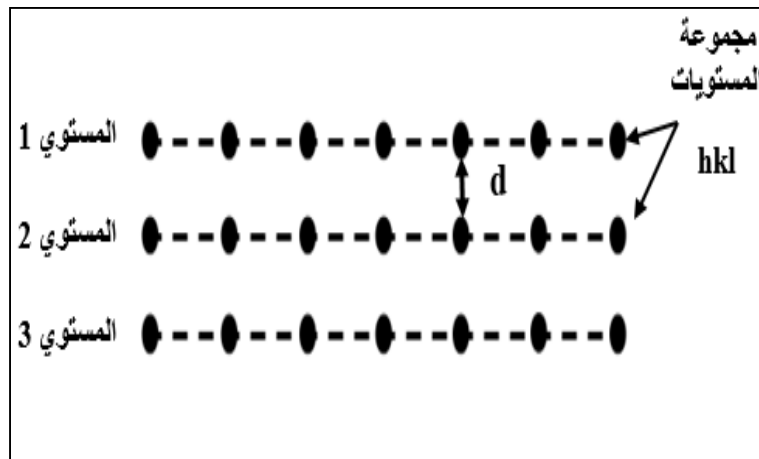
يعتبر حيود الأشعة السينية طريقة عالمية تستخدم لتحديد طبيعة التركيب البلوري والأطوار البلورية الرئيسية وبنية الأجسام المتبلورة بحيث لا تطبق هذه الطريقة إلا على الأوساط المتبلورة (معادن ، صخور ، البلورات ، الصبغات ...) [21].

II-3-1-2- إنعراج الأشعة السينية: X-Ray Diffraction (XRD)

تستخدم تقنية انعراج الأشعة السينية بشكل واسع في تحديد خواص الأجسام الصلبة كونها طريقة غير مدمرة للعينة؛ بحيث تتيح الحصول على معلومات حول البنية فعندما تتفاعل الأشعة السينية مع المادة البلورية النقية نحصل على نمط الانعراج الذي يمثل بصمة مميزة للمادة. عند تسليط أشعة سينية وحيدة الطول الموجي لمدى من الزوايا على سطح الغشاء الرقيق سوف تظهر قمم نتيجة لانعكاسات براغ عن سطوح البلورة المتوازية، إذ تهدف طريقة الانعراج للحصول على معلومات حول البنية مثل دراسة الإجهاد المطبق على الشرائح بالإضافة إلى البنية المهجرية مثل اتجاهات النمو البلوري للطبقة الرقيقة، قياس ثوابت الشبكة والأبعاد الشبكية (dhkl) وقرائن ميلر (hkl) وتحديد الحجم الحبيبي للبلورة. وذلك باستخدام قانون براغ المفسر لحيود الأشعة السينية من البلورات [22].

II-3-1-3 المستويات الشبكية:

تنتظم الذرات فضائياً في ثلاثة اتجاهات، ويطلق على هذا التنظيم الشبكة البلورية، يمكن وصف هذه الأخيرة على أنها توزيع منتظم للذرات أو الجزيئات أو الأيونات وتكون على شكل مستويات متوازية متباعدة بمسافة متساوية تسمى بالمستويات الشبكية [23].



الشكل (II-7): رسم تخطيطي يوضح المستويات الشبكية.

II-3-1-4 أهم طرق التحليل باستعمال الأشعة X:

● طريقة المسحوق:

يستعمل في طريقة المسحوق إشعاع سيني وحيد اللون وذو طول موجة $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$ [23]. توجد طريقتان أساسيتان باستعمال طيف الانعراج:

أ* الطريقة الأولى: تعرف بطريقة ديبيي شيرر ويتم فيها تسجيل الطيف على فلم حساس عبارة عن شريط يوضع داخل غرفة تعرف بغرفة ديبيي.

ب* الطريقة الثانية: تكون دقيقة في معلوماتها ويتم التسجيل فيها باستعمال عداد حيث يتم توصيل هذا الأخير بجهاز راسم يقوم برسم مخطط الانعراج، حيث تكون كمية الإشعاع بدلالة زاوية براغ (2θ) [24].

● قانون براغ:

تمكن العالم الإنجليزي براغ (Bragg) من اقتراح نموذج بسيط للتركيب البلوري يمكن بواسطته معرفة اتجاه حيود الأشعة السينية من البلور بعد سقوطها عليه، وينص هذا النموذج على أن المستويات المختلفة التي تتكون من ذرات البلورة يمكن أن تعكس الأشعة السينية كمرآة عاكسة [25]. والشكل (II-8) يوضح حيود الأشعة السينية عند سقوطها على سطح البلورة وقانون براغ يوصف بالعلاقة التالية [26].

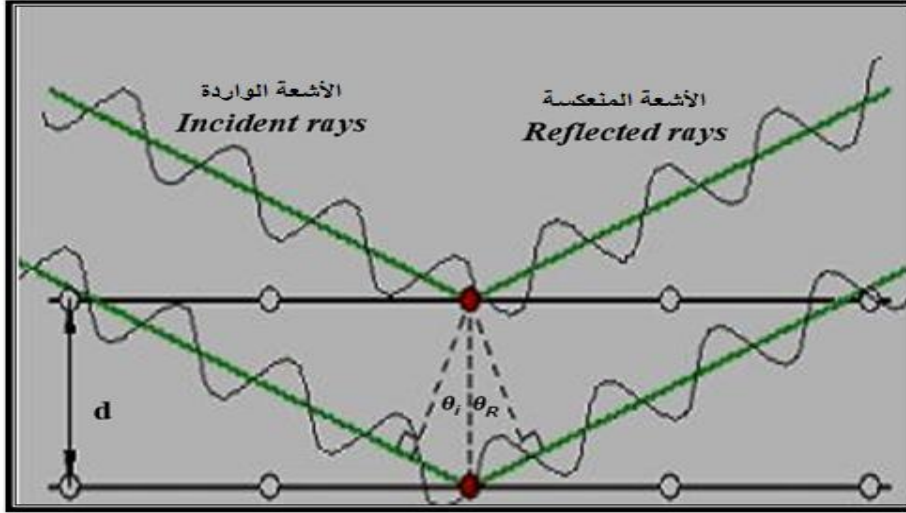
$$2d_{hkl} \sin\theta = n\lambda \quad (1. II)$$

λ : الطول الموجي للأشعة السينية.

n : عدد صحيح.

θ : زاوية انعراج الأشعة السينية.

d_{hkl} : المسافة بين عائلات مستويات الشبكة البلورية التي تحددها قرائن ميلر (h, k, l) .

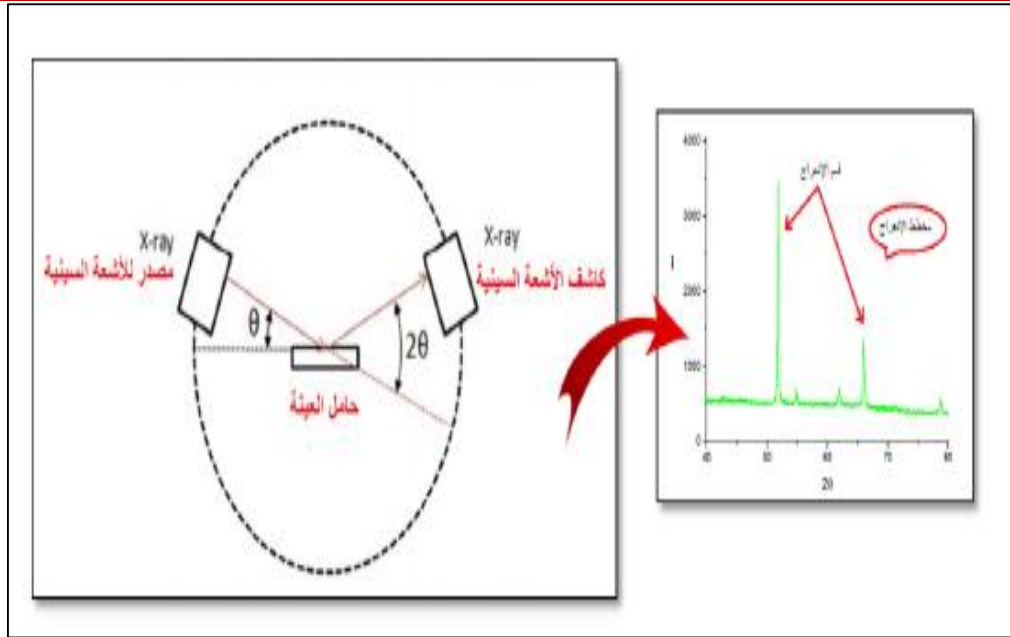


الشكل (II-8): رسم توضيحي لقانون براغ يوضح المسافة بين مستويين متعاقبين [27].

إن انعكاس براغ يمكن أن يحدث فقط عندما يكون الطول الموجي (λ) في المعادلة (II-1) أصغر أو مساوياً لضعف المسافة البينية (d) بين مستويين متعاقبين في البلورة، أي أن شرط براغ اللازم للانعكاس هو ($\lambda \leq 2dhkl$) [28].

II-3-1-5 جهاز إنعراج الأشعة السينية:

يمثل التركيب في الشكل (II-9) مخطط توضيحي لجهاز إنعراج الأشعة السينية الأحادية اللون، ويتكون من حامل العينة وكاشف الأشعة السينية، ومقياس الزاوية الذي يتحرك عليه الكاشف، تنعرج الأشعة السينية الواردة من المصدر عند مرورها بالعينة، فيقوم الكاشف بقياس شدة الإشعاع المنعرج بدلالة الزاوية (2θ) المتشكلة مع حزمة الأشعة النافذة حيث تعطى النتائج على شكل مخطط إنعراج يدعى (Diffractogramme) والذي يمثل شدة الفوتونات المنعرجة بدلالة (2θ)؛ وبمساعدة الجداول الموجودة في بنك المعطيات (A.S.T.M)، يمكننا الوصول إلى تحديد الطور ووسائط الخلية الموافقة لهذه المخططات [29]، حيث توجد طرق كثيرة لتحديد التركيب البلوري تعتمد على شكل العينة إن كانت بلورة أحادية أو مادة على شكل مسحوق وكذلك على نوع الأشعة المستخدمة إن كانت أشعة ذات طيف مستمر أو أشعة وحيدة الطول الموجي .



الشكل (II-9): رسم تخطيطي يظهر انعراج الأشعة السينية (XRD). [30]



الشكل (II-10): جهاز انعراج الأشعة السينية (XRD) [31].

II-3-1-6 المعاملات البنيوية:

إن معرفة المعاملات البنيوية الخاصة بأي مادة يعد أمراً مهماً في تفسير الكثير من الخصائص الفيزيائية للمادة، فمثلاً في حالة التركيب المكعبي (fc) الذي تكون فيه الأبعاد الشبكية (a.b.c) متساوية، يمكن حساب ثوابت الشبكة باستعمال طيف (XRD) باستعمال العلاقة التالية [20].

$$d_{hkl} = \frac{a_0}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (2. II)$$

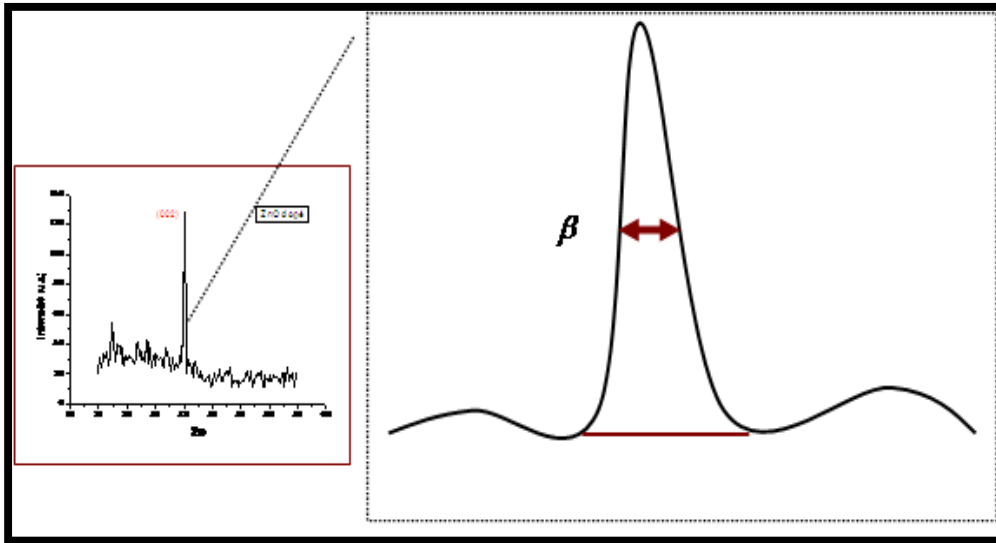
إن حجم الحبيبات D المشكلة للغشاء الرقيق والذي يتعلق بكل من الخواص البنيوية والميكانيكية للمادة يعبر عنه باستخدام عبارة شيرر (Scherrer) التالية [26].

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (3.II)$$

k : ثابت قيمته 0.9

β : العرض عند منتصف الشدة العظمى FWHM

λ : الطول الموجي للأشعة السينية المستعملة



الشكل (II-11): رسم تخطيطي بين كيفية تحديد العرض β عند منتصف الشدة العظمى [31].

II-3-1-7 الأشعة تحت الحمراء:

الأشعة تحت الحمراء هي أشعة حرارية تنبعث من كافة الأشياء من حولنا أو من الاحتكاك أو تسخين أي جسم، وهي الأشعة التي تصلنا من الشمس. طاقة الأشعة تحت الحمراء لا تكفي لإحداث إثارة الكترونية في معظم المواد؛ إلا أنها كافية لإحداث اهتزازات مطاطية و انتشاءات في الروابط داخل

البلورات. جميع أنواع الروابط تستجيب لهذا المقدار من الطاقة لتحديث فيها اهتزاز لذلك تمتص في منطقة تحت الحمراء بشرط أن يؤدي الامتصاص إلى تغيير في العزم القطبي، وهذه الاهتزازات مكممة وحدوثها يعني أن المركب يمتص طاقة في جزء معين من الطيف. طريقة التحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء تستخدم لدراسة أطراف امتصاص الأشعة تحت الحمراء، كما تسمح بتعيين العناصر الكيميائية للعينات من المادة المعدة للتصنيع [32]. وينقسم مجال الأشعة تحت الحمراء إلى ثلاث مناطق وهي :

الجدول (II - 2): مناطق الأشعة تحت الحمراء. [21]

العدد الموجي cm^{-1}	650-20 (الأشعة تحت الحمراء البعيدة)	4000-650 (الأشعة تحت الحمراء المتوسطة)	-4000 14000 (الأشعة تحت الحمراء القريبة)
الطول الموجي μm	15-500	2.5-15	0.73-2.5

حيث أن أغلب التحليلات تجرى في المنطقة تحت الحمراء الوسطى، لأن هذه المنطقة تحدث فيها أغلب الاهتزازات الجزيئية والباحث يجد فيها كفايته من المعلومات لتحديد البنية الجزيئية للمركبات المدروسة [21].

II-3-1-8 مبدأ مطيافية الأشعة تحت الحمراء:

يؤدي امتصاص الأشعة المرئية وفوق البنفسجية إلى حركة إلكترونية (إنتقال إلكتروني) بينما يؤدي امتصاص الأشعة تحت الحمراء إلى حركة إهتزازية للذرات المكونة للجزيئ ينشأ عن الحركة الإهتزازية للذرات بالنسبة لبعضها البعض تغير دوري في :

- طول الروابط الكيميائية .

- الزوايا بين هذه الروابط .

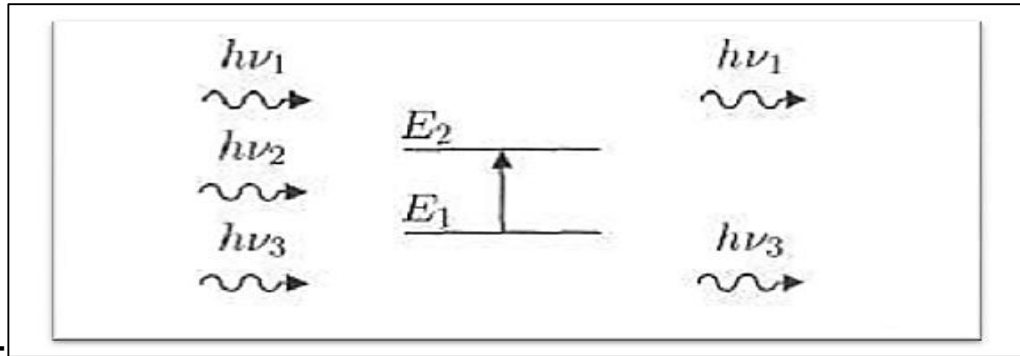
تتوقف طاقة الأشعة الممتصة لأي من الحركات الإهتزازية في الجزيئ على :

- نوع الذرات

- طبيعة الروابط الكيميائية المتضمنة في الحركة الاهتزازية.

وعلى ذلك فإنه بتحليل طيف الامتصاص للأشعة تحت الحمراء فإنه يمكن معرفة طاقة الامتصاص ومنها يمكن معرفة نوع الذرات والروابط الموجودة في الجزيء وعليه يعتبر طيف الأشعة تحت الحمراء أحد الوسائل المألوفة لتشخيص المجاميع الوظيفية. بمعرفة طول موجة الأشعة λ التي تمتصها مادة ما نقيس أطوال الأشعة تحت الحمراء ويعتبر الميكرون (μm) وحدة قياس الطول الموجي. كما يمكن قياس هذه الأطوال بواسطة وحدات التردد التي يعبر عنها عند دراسة الأشعة تحت الحمراء بالعدد الموجي cm^{-1} والعدد الموجي يعني عدد الموجات التي تقع في السنتيمتر الواحد [21].

تهتز الجزيئات طبيعياً تبعاً لجميع أنماط اهتزازها، ولكن بسعات ضعيفة جداً؛ مع ذلك يملك الفوتون مركبة كهربائية جيبية، إذا كان تواتر الفوتون يوافق تواتر اهتزاز الأنماط العادية للجزيء سوف يدخل في الرنين عندئذ بسعات كبيرة. بعبارة أخرى الفوتون الذي تكون طاقته مساوية للطاقة الضرورية للجزيء حتى يمر من حالة طاقة منخفضة إلى حالة مثارة يمتص و يحول طاقته إلى طاقة اهتزاز (الشكل في الأسفل يمثل مخطط هذه الظاهرة؛ حيث $E_2 - E_1 = h\nu_2$).



الشكل (II-12): امتصاص الأشعة تحت الحمراء [33].

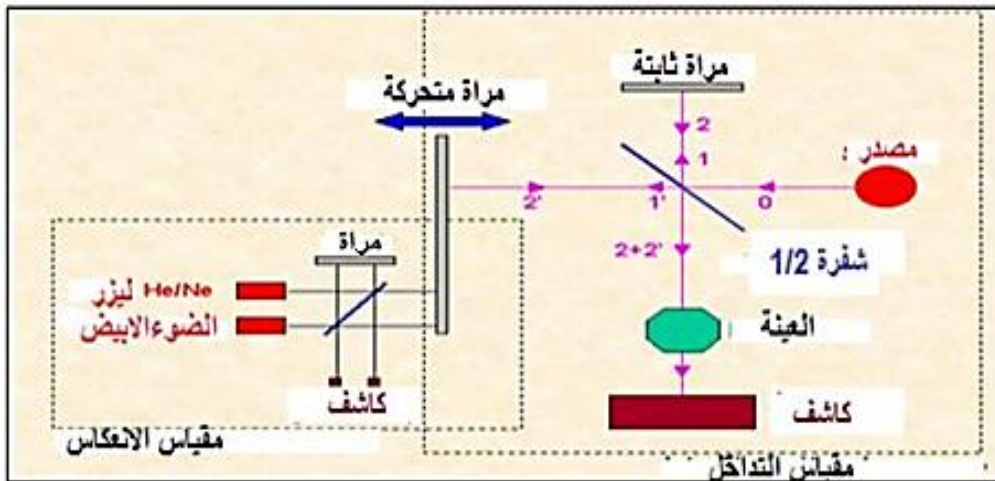
فقط الفوتون الذي طاقته مساوية لطاقة الانتقال $E_2 - E_1$ هو الذي يمتص؛ وبالتالي الفوتون الممتص يحدث خلافاً في الإشعاع المنبعث. يؤدي امتصاص بعض الفوتونات الواردة إلى خطوط توافق الفوتونات التي لم يتم انبعاثها في منحنى طيف ما تحت الحمراء للجزيء. يميز هذا الامتصاص الروابط بين الذرات، بما أن كل نمط اهتزاز يوافق حركة وحيدة للجزيء يوجد إذا توافق مباشر بين تواتر الإشعاع الممتص و بنية الجزيء [33].

II-3-1-9 كيفية عمل الجهاز:

يستعمل جهاز المطياف من أجل الحصول على طيف خاص بالعينة المدروسة وهو موضح بالشكل (II-13). يحتوي الجهاز على مصدر للضوء متعدد الألوان، تقسم الحزمة الضوئية إلى نصفين وتوجه كل حزمة باستخدام مرآيا عاكسة، يمكن لواحدة من بين المرآيا أن تتحرك حتى تسمح بالحصول على المنحني أي وجود فرق مسير الحزمة الضوئية. كذلك يحوي الجهاز كاشف (عادة يكون حراريا) يقوم بقياس شدة انتقال المرآة فتتوصل على إشارة رقمية، ثم يتم حساب تحويل فوريي للحصول على طيف الأشعة تحت الحمراء [33].



الشكل (II-13): جهاز مطيافية الأشعة تحت الحمراء و لوحته.



الشكل (II-14): مخطط مطياف الاشعة تحت الحمراء وكيفية التحكم في الطول الموجي [34].

II-3-2 الخصائص الضوئية:

تساهم دراسة التحليل الطيفي للخواص الضوئية للأغشية الرقيقة في تحديد عدد كبير من الثوابت الضوئية المميزة لها، وتمتاز الطرق الضوئية على الأساليب الكهربائية لكونها غير متلفة وحساسة، ولهذا تم اختيار الأساليب التي تعمل على تحليل الخصائص الضوئية للأغشية الرقيقة، ونذكر منها: النفاذية والانعكاسية، بحيث تسمح هذه القياسات الطيفية بتحديد معامل الامتصاص وسمك الغشاء الرقيق والفاصل الطاقى .

II-3-2-1 التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية - المرئية:

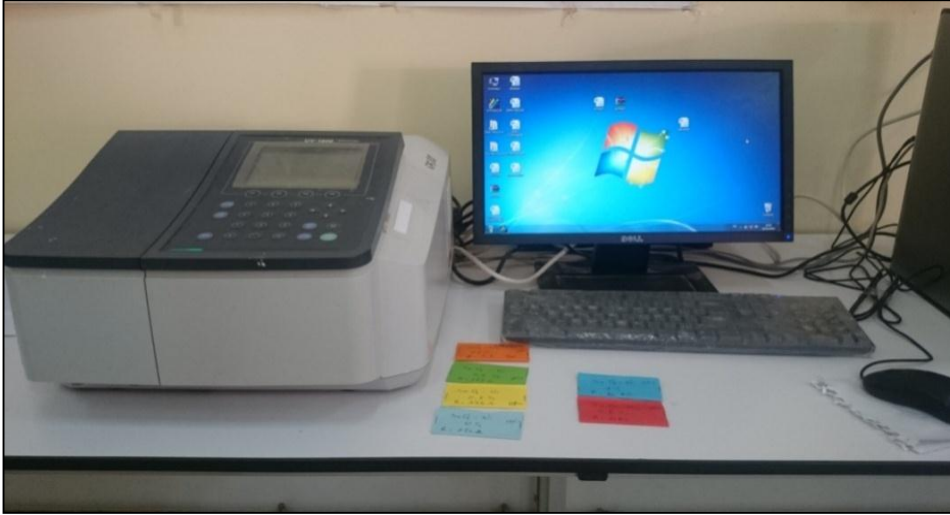
تعتبر هذه التقنية أداة لتحديد الخصائص الضوئية مثل الامتصاص، النفاذية الضوئية، تقدير عرض الفاصل الطاقى و سمك الشرائح. ويعتمد مبدأ هذه التقنية على تفاعل الضوء مع العينة المراد تحليلها، عندما تمتص المادة الضوء في نطاق الأشعة فوق البنفسجية والمرئية فإن جزء من الأشعاع الساقط يمتص أو ينفذ عبر العينة؛ الطاقة الممتصة تسبب اضطرابات في البنية الإلكترونية للأغشية الرقيقة مما ينتج عنها انتقال للإلكترونات من مستوي طاقي أقل إلى مستوي طاقي أعلى [23,8].

ولهذه التقنية عدة إيجابيات نذكر منها:

* غير مدمرة للمادة (العينة).

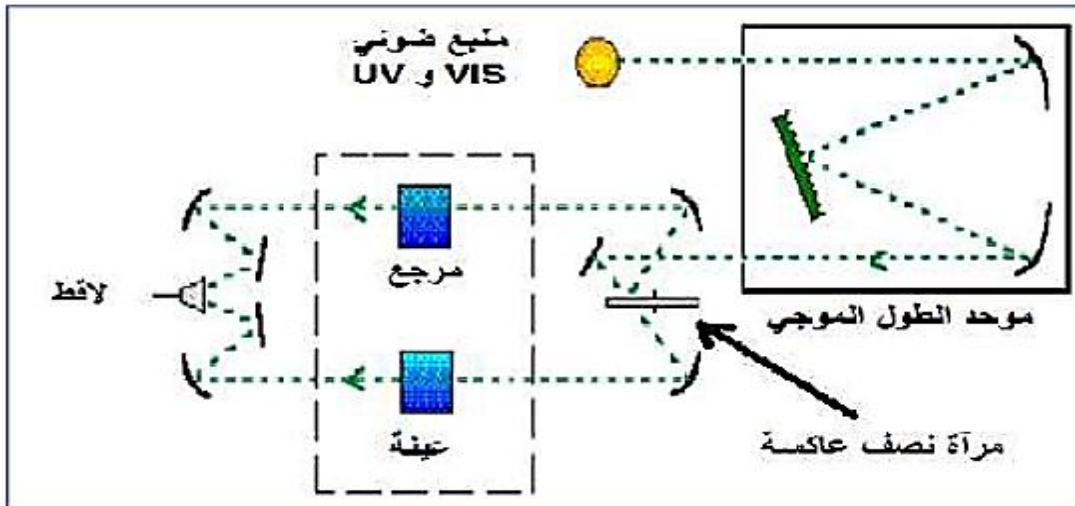
* يمكن أن تعمل على كميات صغيرة للمادة.

لهذا الغرض نستخدم جهاز مطياف ضوئي (spectrophotometer) مزدوج الحزمة نوع (UV-1800) مبدأ عمله يعتمد على مصدر ضوء مكون من مصباحين (التنغستين-الديتريوم)- الشكل (15.II)- الذي يمكننا من رسم منحنيات تغير النفاذية وفقا لطول الموجة في المجال فوق البنفسجي والمرئي [35].



الشكل (II- 15): جهاز تحليلي طيفي (UV-VIS).

والشكل (II- 16) يوضح رسم تخطيطي لجهاز التحليل الضوئي ثنائي الحزمة، حيث تمر حزمة الضوء من خلال موحد للطول الموجي لتحديد الطول الموجي، بعد عملية معالجة الموجة بموحد الطول الموجي تنتج حزمة من الفتونات في كل مرة لها طول موجي موحد، حيث توجه هذه الحزمة نحو مرآة نصف عاكسة لتقسم الحزمة إلى حزمتين الأولى تمر عبر العينة (زجاج مرسب عليه المادة المراد دراستها)، والأخرى تمر عبر مرجع من الزجاج، ومن ثم توجه الحزمتين نحو لاقط من أجل مقارنة النتائج ورسمها [28,4].



الشكل (II- 16): رسم تخطيطي لجهاز التحليل الطيفي ثنائي الحزمة [35].

من خلال نتائج التحليل الطيفي للأغشية الرقيقة تمكنا من رسم المنحنيات التي تمثل تغيرات النفاذية بدلالة الطول الموجي في مجال الأشعة فوق البنفسجية والمرئية، حيث يمكن استغلال هذه المنحنيات لحساب بعض الخصائص الضوئية أهمها معامل الامتصاص وقيمة الفاصل الطاقى.

II-3-2-2 تحديد معامل الامتصاص (α):

يمكننا طيف النفاذية من تحديد معامل الامتصاص α وكذلك معامل الإخماد K للطبقة الرقيقة وذلك باستخدام علاقة Bouguer-Lambert-Beer أو ما يطلق عليه بقانون Beer والذي يكتب كالتالي [35]:

$$T = \exp(-\alpha d) \quad (4.II)$$

d : سمك الطبقة الرقيقة .

أما معامل الإخماد يعطى بالعلاقة التالية:

$$K = (\alpha \cdot \lambda) / 4\pi \quad (5.II)$$

و بموجب عبارة النفاذية فان معامل الامتصاص يكون بالعلاقة التالية [35]:

$$\alpha (cm^{-1}) = \frac{1}{d} \ln \frac{100}{(T (\%))} \quad (6.II)$$

II-3-2-3 تحديد عرض الفاصل الطاقى:

تعد فجوة الطاقة الممنوعة واحدة من أهم الثوابت الفيزيائية التي يعتمد عليها في صناعة المركبات الالكترونية. فمن خلال طيف النفاذية والذي يوافق قيم $(h\nu)$ عبر كامل الطول الموجي للجهاز عندها نستطيع رسم تغيرات $(\alpha h\nu)^2$ بدلالة طاقة الفوتون الساقط فنحصل على منحنى يمكن من حساب قيمة الفاصل الطاقى من خلال العلاقة التالية [35]:

$$\alpha h\nu = B(h\nu - E_g)^{1/2} \quad (7.II)$$

حيث :

$h\nu$: طاقة الفوتون الساقط.

E_g : فجوة الطاقة الممنوعة.

B: ثابت يعتمد على طبيعة المادة ونوع الانتقال.

II-3-2-4 تحديد طاقة أورباخ (Urbach):

تعد طاقة Urbach من الثوابت المهمة التي تميز الخصائص الضوئية للطبقة الرقيقة و بموجب قانونه فان العلاقة التي تربط بين علاقة أورباخ و معامل الامتصاص يعبر عليها بالعلاقة التالية[4]:

$$\alpha = \alpha_0 \exp\left(\frac{h\nu}{E_u}\right) \quad (8.II)$$

كما يمكن أيضا التعبير عن طاقة أورباخ وفقا لمعامل الامتصاص بالعلاقة التالية :

$$\ln\alpha = \ln\alpha_0 + \left(\frac{h\nu}{E_u}\right) \quad (9.II)$$

حيث :

α_0 : معامل الإمتصاص الذي من أجله تكون قيمة الامتصاص دنيا.

E_u : طاقة أورباخ.

و يمكننا إيجاد طاقة أورباخ بأخذ مقلوب الميلمن المعادلة السابقة.

II-3-2-5 تحديد سمك العينة d

تعددت الأساليب المستعملة في قياس سمك الطبقة الرقيقة وهذا لما له من أهمية كبيرة لتحديد بعض الثوابت الأساسية ومن هذه التقنيات نذكر :

الطريقة الوزنية :

تعد هذه التقنية غير دقيقة نوعا ما إذ تعتمد على وزن الركيزة وهذا باستعمال ميزان حساس قبل الترسيب وبعد الترسيب وحساب الفرق^[32]، ونستطيع حساب السمك بالعلاقة:

$$d = \frac{\Delta m}{\rho \cdot A} \quad (10.II)$$

حيث :

Δm : الفرق في وزن الركيزة.

ρ : كثافة الطبقة الرقيقة (g/cm^3).

A : مساحة الركيزة أو الغشاء.

أو باستخدام برامج تسمح بتحديد سمك العينة ومعامل الانكسار وهي الطريقة المستخدمة بكثرة وهذا نظرا لدقتها وسهولتها وسرعتها.

الخلاصة :

درسنا في هذا الفصل الأغشية الرقيقة من حيث مفهومها، آليات نموها وكذلك مع ذكر مختلف طرق ترسيبها؛ يرجع استخدام هذه الطرق إلى إمكانية توفيرها وتوفير شروط مناسبة لعملها. تم كذلك عرض طرق معاينة الأغشية الرقيقة المحضرة من خلال مطيافية الأشعة السينية DRX وكذلك UV-VIS و التي تمكن من اكتشاف الخواص البنوية والضوئية على التوالي. في الفصل الموالي سوف نعرض العمل التجريبي المتمثل في تحضير أغشية رقيقة لأكسيد الحديد المطعم بالألومنيوم بتقنية الرش الكيميائي الحراري ودراسة خصائص هذه الأغشية بكافة الطرق المعروضة.

قائمة المراجع للفصل الثالث

- [1] جاسم محمد، محمد أمين، إبراهيم خليل "دراسة تأثير التشويب بالكوبالت على الخصائص التركيبية لأغشية ZnS الرقيقة"، مجلة جامعة الأنبار للعلوم الصرفة، المجلد السادس، العدد الأول، (2012).
- [2] F. J. YUSTA, M. L. HITCHMAN and S. H. SHAMLIAN, "CVD preparation and characterization of tin dioxide films for electro-chemical applications", *J. Mater*
- [3] A. Benzagouta, These De Doctorat, Effet De La Stoechiometrie Sur Les Proprietes Structurelles, Dynamiques Et Electroniques Des Systemes Si-C, Etude Par La Dynamique Moleculaire . Universite De Constantine, (2004).
- [4] A. Rahal, "Elaboration Des Verres Conducteurs Par Deposition De ZnO Sur Des Verres Ordinaires". Universite D'el Oued. (2013).
- [5] Fayssal Yineb, "Contribution A L'elaboration De Couches Minces D'oxydes Transparents Conducteurs (Tco)", Presente Pour Obtenir Le Diplome De Magister En Physique, Universite Mentouri Constantine, (2010).
- [6] K. Ellmer. *J. App. Phys*, 33 (2000) 17-32.
- [7] T. Maruyama, And T. Kanagawa, " Electrochromic Properties Of Niobium Oxide Thin Films Prepared By Chemical Vapor Deposition", *Journal Of The Electrochemical Society*, Vol. 141, No. 10, Pp. 2868, (1994).
- [8] حريز بلقاسم منال "دراسة الخصائص البنيوية والضوئية والكهربائية لأكسيد القصدير المطعم بالفلور المتواضع بتقنية الامواج فوق الصوتية" مذكرة ماستر، فرع فيزياء، جامعة الوادي 2012.
- [9] A. Rahal, Elaboration des verres conducteurs par déposition de ZnO sur des verres ordinaires. Université d'El oued. 2013.
- [10] «<http://Pero.Wanadoo.Fr/Michel.Hubin /Physique/> Technologie Des Couches Minces Couches/Chap_Cm1 »
- [11] H.J. Mathieu, E. Bergmann, R. Gras, "Traite Des Materiaux 4. Analyse Et Technologie Des Surfaces, Presses Polytechniques Et Universitaires Romandes". Lausanne 1ere Edition, (2003).

- [12] T. Gungor, H. Tolunay. Drift Mobility Measurements In A-Sinx:H .Journal Of Noncrystalline Solids.Vol 282, 197-202, 2001
- [13] M. Guth," Proprietes De Transport De Jonction Tunnels Magnetique Utilisant Un Compose livi De Zns Comme Barriere Tunnel ", These De Doctorat, Universite Louis Pasteur De Strasbourg,(2003).
- [14] Pere Roca i Cabarrocas, Thèse de Doctorat, Paris V11 (1988).
- [15] خ،قنجرأوي،أسليمان،دراسة الخصائص الضوئية لأفلام SnO_2 وحساب عرض المجال المحضور للانتقالات الإلكترونية لها، مجلة جامعة تشرين للبحوث والدراسات العلمية،المجلد 36،العدد 5، 2014.
- [16] G. Blandenet, M. Court, and Y. Lagarde, "Thin layers deposited by the pyrosol process", Thin Solid Films , vol. 77, no. 1–3, p. 81–90, (1981)
- [17] N. BOUHSSIRA, Elaboration et Caractérisation des Couches Minces d'Oxyde de Zinc, . doctorat, Université de Constantine, 2009 .thèse
- [18] Duart, H. Villavicencio Garcia, M. Hernandez Vélez, O. Sanchez Garrido, J. M. Martinez Electronics", 43 ,Solid State J.Jiménez, "CdS doped-MOR type zeolite characterization (1999)1171
- [19] ع، ح عمران، ص،حسون عبود، بناء منظومة رش كيميائي حراري لتحضير المواد الصلبة على شكل أغشية رقيقة ودراسة الخواص الفيزيائية للمواد المحضرة، مقال 2، رقم 2. مجلة كلية العلوم، جامعة الكوفة، العراق، 2010.
- [20] ر. الدليمي، دراسة الخصائص التركيبية والبصرية لأغشية $Ni(1-x) Zn_x O$ المحضرة بطريقة التحلل الكيميائي الحراري، رسالة ماجستير، جامعة ديالى، العراق، 2011
- [21] سميحة بوضياف، " دراسة التركيب الجزئي لرمال كثنان منطقة ورقلة باستخدام ميطيافية الامتصاص ما تحت الحمراء الحمراء وحيود الأشعة السينية "، جامعة قاصدي مرباح ورقلة كلية العلوم التكنولوجيا وعلوم المادة قسم علوم المادة، (2011/2012).
- [22] PoojaDhiman , " Synthesis And Characterization Of Fe And Fe-Ni Co-Doped Zno Diluted Magnetic Semiconductor", Department Of Physics , Himachal Pradesh University,

- [23] ع. دقة، ا. مصباحي، تحديد بعض خصائص أغشية أكسيد النيكل (NiO) المطعم بالحديد (Fe) مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة الوادي، 2017 ،
- [24] سراج إسمهان، "مذكرة شهادة الماجستير"، جامعة قسنطينة 1، (2013)
- [25] Structural and Optical A. Khawwam Mohammed, Studying the effect of Annealing on the by Chemical Spray Pyrolysis Method, Properties of (Zn_{1-x}Fe_xO) Thin Films Prepared Thesis the Degree of M.Sc, Diyala University, Iraq, 2014.
- [26] م. ع منصور، دراسة الخواص التركيبية والبصرية لأغشية (ZnO: Cu) المحضر بطريقة APCVD المجلد 5، العدد 2، 2012.
- [27] نجلاء إبراهيم الجريد، "أطروحة الدكتوراه"، جامعة الملك عبد العزيز جدة-المملكة العربية السعودية ، (2011).
- [28] ن. حمروني ع . بليلة الدراسة البنيوية والضوئية والكهربائية لشرائح أكسيد القصدير المطعم بالنحاس، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة الوادي 2017.
- [29] L. Baghriche, "Elaboration Et Caracterisation Des Couches Minces D'oxyde De Zinc Obtenues Par Pulverisation Reactive Et Spray Ultrasonique", Memoire De Magister, Universite De Constantine, (2006).
- [30] Cullity B.D, " Elements Of X-Raf Diffraction", Second Edition, Addition Wesley, ondon, 1978.
- [31] Brouker Advanced X-Ray Solutions, " Diffraction Solutions D8advance", Bruker Axs, (2006).
- [32] م. بن خالد، دراسة بعض الخواص البصرية للأغشية لكبريتيد الرصاص المحضر بطريقة التحلل الكيميائي الحراري، مجلة الهندسة والتكنولوجيا، المجلد 30، العدد 6، 2012.
- [33] Vincent Maget, " Developpement De Methodes De Traitement De Signaux Spectroscopiques: Estimation De Linge De Base Et Du Spectre De Raie", Univ Henri Poicre, (2005).

[34] J. B. Chevrier, Thèse de doctorat, Univ.Paris (1993).

[35] R. Jurgen, Meyer-Arendt, "Introduction To Classical And Modern Optics, Fourth edition",
Published By Prentice-Hall Inc, (1995).

الفصل الثالث:

**التركيب التجريبي
وتحليل النتائج**

تمهيد

يتضمن هذا الفصل العمل التجريبي المتمثل في ترسيب شرائح رقيقة من أكسيد الحديد الثلاثي النقي والمطعم بالألمنيوم بنسب مختلفة، بواسطة طريقة الرش بالانحلال الكيميائي الحراري تحت شروط معينة، سيتم التطرق إلى وصف التجربة وأهم المراحل والتفاصيل التي تمر بها العملية حتى الحصول على أغشية رقيقة ذات خصائص مميزة، ومعاينتها بواسطة التقنيات المطروحة في الفصل السابق، و من ثم معرفة تأثير عنصر الألمنيوم على الخصائص العامة للعينات المدروسة.

1.III منظومة الرش بالانحلال الكيميائي الحراري (Chemical Spray Pyrolysis)

1.1.III ترسيب أغشية بتقنية الرش بالانحلال الحراري

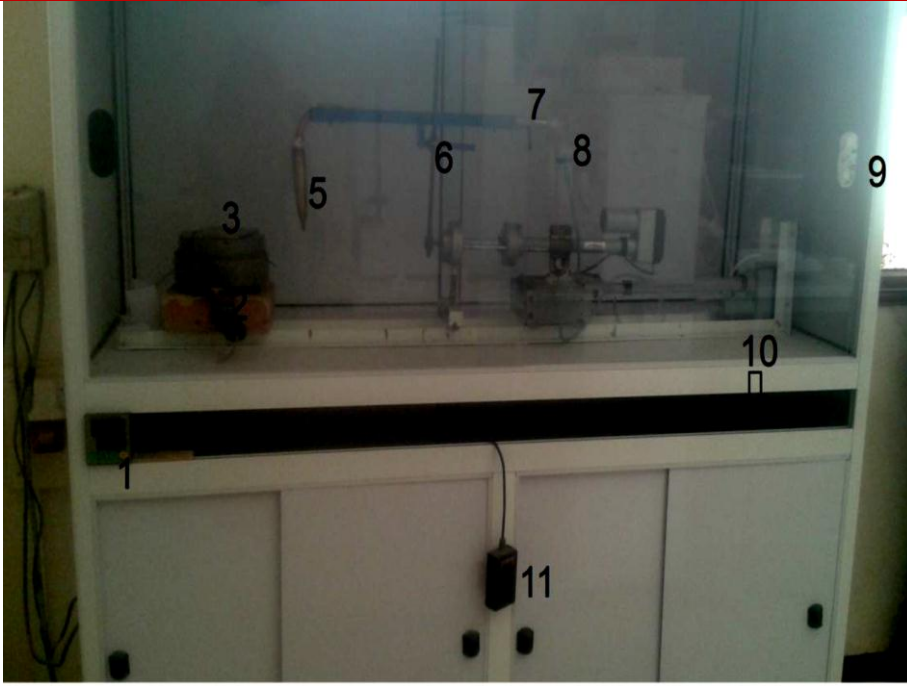
يتم ترسيب أغشية رقيقة لأكسيد الحديد الثلاثي النقي والمطعم بالألمنيوم على ركائز زجاجية باستخدام منظومة الرش بالانحلال الكيميائي الحراري، حيث نستعمل كلوريد الحديد كمصدر لذرات الحديد، و نترات الألمنيوم كمصدر لذرات الألمنيوم. إن الآلية التي تستند عليها هذه الطريقة لتشكيل الأغشية الرقيقة على سطح القاعدة الزجاجية هي ارتباط شوارد المادة المراد ترسيبها مع شوارد الأوكسجين الموجودة في الهواء لتترسب على سطح الركيزة المسخنة مسبقا عند درجة حرارة مائة لهذه العملية.

2.1.III التركيب التجريبي للرش بالانحلال الحراري

المنظومة التي قمنا من خلالها بتحضير أغشية أكسيد الحديد الثلاثي (Fe_2O_3) تم إنجازها بجامعة الشهيد حمه لخضر - الوادي (VTRS) على مستوى مخبر تنمية وتكنولوجيا الموارد الصحراوية حيث تتكون هذه المنظومة من عدة أجهزة مصنوعة محليا، كما هو موضح من خلال الشكل (III-1) .

الجدول (III-1): يحوي تسميات عناصر الشكل

الرقم	تسمية العنصر	الرقم	تسمية العنصر
1	آلة تحكم في درجة الحرارة	6	حامل جهاز الرش
2	سخان كهربائي	7	أنبوبة كوارتز
3	ركيزة مسخنة	8	حامل المحلول
4	مزدوجة حرارية	9	غرفة الترسيب (غرفة التفاعل)
5	جهاز الرش (بخاخة)	10	مضخة هوائية
11	آلة التحكم في المضخة		



الشكل (III - 1): التركيب التجريبي لترسيب الأغشية الرقيقة " تقنية التحلل الكيميائي الحراري".

III.3.1. وصف ودور عناصر التركيب التجريبي

في هذه الفقرة سنتعرف على عناصر المنظومة المستخدمة.

- **السخان الكهربائي:** يستخدم السخان الكهربائي لرفع درجة حرارة الركيزة الزجاجية إلى درجة حرارية معينة، السخان المستخدم هو من صنع محلي ويمكن التحكم بدرجة حرارته عن طريق منظومة إلكترونية، الجدير بالذكر أن الركيزة الزجاجية يجب أن توضع على السخان الكهربائي قبل تشغيله، إذ إن وضعت على السخان الكهربائي وهو ساخن يؤدي إلى كسرها، ويعود السبب في ذلك إلى الفرق بين درجات الحرارة لكل من السخان الكهربائي والركيزة الزجاجية [1].
- **مضخة الهواء:** وهي تحتوي على منظم التحكم بضغط الهواء المندفع إلى الغرفة الزجاجية لجهاز الرش الذي يكون متصلاً بها بواسطة أنبوبة مطاطية عن طريق فتحتها الجانبية، إذ أن ضغط الهواء المندفع إلى الغرفة الزجاجية والذي يخرج من الفتحة السفلى التي تحيط بفتحة الأنبوبة الشعرية يعمل على جعل قطرات المحلول المتدفق من الأنبوبة الشعرية بشكل رذاذ (قطيرات قطرها في حدود $(5\mu\text{m})$) [1].

- **المزدوجة الحرارية:** وهي تكون موضوعة على سطح سخان كهربائي ومتصلة من الجهة الأخرى بمنظومة إلكترونية ذات عداد رقمي يبين درجة حرارة السخان الكهربائي مقدرة بالدرجة المئوية وتتحكم المنظومة الإلكترونية بدرجة حرارة السخان الكهربائي عند درجة الحرارة المطلوبة [1].
- **جهاز الرش:** وهو عبارة عن جهاز يكون مفتوح من الأسفل بفتحة قطرها (20mm) وبالإمكان التحكم في المسافة بين فوهته والركيزة الزجاجية، ويكون موصول بأنبوبة كوارتز التي توصل له محلول المادة المراد رشها.
- **حامل جهاز الرش:** يستخدم الحامل المعدني لتثبيت جهاز الرش بواسطة ماسك قابل الحركة صعودا ونزولا وكذلك يمينا ويسارا، والذي يساعد على وضع جهاز الرش بصورة عمودية وبارتفاع معين عن السطح الحامل للركيزة.
- **غرفة الترسيب:** يوضع داخلها المسخن وجهاز الرش، ويحافظ على حماية التفاعل أثناء الترسيب بالإضافة إلى حماية المخبري من خلال إخراج الأبخرة المتطايرة نحو الخارج.
- **آلة التحكم في درجة الحرارة:** تعمل على الحفاظ على درجة الحرارة المختارة على سطح الركيزة.
- **مخزن المحلول:** يحوي المحلول المراد ترسيبه على الركيزة الزجاجية.

III.4.1. الشروط التجريبية لتحضير شرائح أكسيد الحديد النقي والمطعم بالألمنيوم:

تعتمد نوعية وجودة الشرائح على الشروط التجريبية للتجربة، وبعد عدة تجارب مخبرية يتم فيها تغيير عدة شروط للحصول على عينات ذات مظهر متجانس، تم اعتماد الشروط التالية في هذا العمل:

الجدول (III-2): جدول يبين الشروط المستعملة في العمل التجريبي.

4mm/s	سرعة الفوهة المتحركة
5 cm	المسافة بين الركيزة والفوهة
0,7 ml / min	تدفق المحلول على الركيزة المسخنة
500 C ⁰	درجة حرارة الترسيب
8 min	مدة الترسيب
20mm	قطر الفوهة
0.5M	تركيز المحلول الابتدائي
1%، 0.85%	نسبة التطعيم

5.1.iii. العوامل المؤثرة على تحضير الأغشية الرقيقة :

هناك عدة عوامل يجب مراعاتها أثناء تحضير الأغشية هي:

● درجة حرارة القاعدة Substrate Temperature

تعد درجة الحرارة من العوامل المهمة التي لها الأثر الكبير في تحديد آلية التفاعل الكيميائي ومن ثم تحديد نوع نواتج التفاعل وكمياتها؛ كما تؤثر في تجانس الأغشية المحضرة والتصاقيتها بالقواعد الزجاجية لذلك يراعى في درجة الحرارة أن تبقى ثابتة تقريبا طوال مدة الترسيب من دون محاولة تقليلها أو زيادتها لان ذلك يؤدي إلى تشوه الغشاء فضلا عن عدم اكتمال التفاعل الكيميائي بين المواد الأولية المكونة لمادة الغشاء [2].

● معدل التريذ Spray Rate

يؤثر معدل التريذ في تجانس الغشاء لذلك يجب أن يكون ثابتا طوال مدة الترسيب لان الزيادة أو النقصان في المعدل يؤدي إلى تشوه الغشاء المتكون، ويتم التحكم بهذا المعدل عن طريق الصمام الموجود في جهاز الرش إذ يحسب معدل التريذ بانسياب حجم معين من المحلول خلال دقيقة واحدة، لذا فان هذا العامل يؤثر تأثيرا كبيرا في طبيعة بناء الأغشية وسرعة تكوينها [2].

● مدة الرش Period of Spray

هي المدة التي تستغرقها الشريحة وهي تحت عملية الترسيب، وتعتبر مدة الرش من العوامل الأساسية في عملية ترسيب الأغشية من ناحية وفرة الجزئيات من قلتها.

● المسافة العمودية Vertical Distance

للحصول على أفضل النتائج المطلوبة للأغشية يكون الارتفاع العمودي بين القاعدة الزجاجية الموضوع على سطح المسخن الكهربائي ونهاية الأنبوبة الشعرية في جهاز الرش على مسافة مدروسة، إذ أن زيادة المسافة تسبب تطاير رذاذ المحلول بعيدا عن القاعدة الزجاجية وتؤدي الى تبخر السائل ومن ثم ترسب الأغشية على سطح القاعدة بشكل كتل وهذا يؤثر في التصاقية الأغشية وتجانسها، أما نقصان المسافة فيسبب الحصول على كثافة رش عالية ضمن منطقة صغيرة مما يؤدي إلى تبريد القواعد بشكل كبير والابتعاد عن درجة حرارة الترسيب المناسبة وتوزيع الرش بشكل غير متجانس ومن ثم التباين في سمك الغشاء المحضر من منطقة إلى أخرى [2].

● ضغط الهواء Air Pressure

يجب أن يكون الهواء المضغوط داخل الغرفة الزجاجية بشكل يجعل المحلول يخرج من الأنبوبة الشعرية على شكل رذاذ دقيق حتى لا يتسبب في برودة القاعدة الزجاجية وتكسرها. فضلا عن ذلك فإن معدل الانسياب الحجمي للهواء يجب أن يكون ثابتا خلال عملية الرش لأنه يؤثر في تجانس الأغشية المحضرة والذي يقصد به معدل جريان حجم معين من الهواء خلال دقيقة واحدة [2].

2.III. تحضير الأغشية الرقيقة

1.2.III. تحضير القواعد الزجاجية:

استعملت قواعد زجاجية من نوع (R7101 Microscopic Glas) ، الشكل (III-2) أبعادها $(75 \times 25 \times 1.1 \text{ mm}^3)$. الجدير بالذكر ضرورة الانتباه عند تحضير الركائز الزجاجية من خلال تنظيفها من الشوائب، لان وجود الشوائب على سطح القاعدة يؤثر سلبا على جودة الغشاء الذي تم ترسيبه.



الشكل (III-2): الركائز الزجاجية المستخدمة

2.2.III : تحضير المحلول للعينات غير المطعمة

تم تحضير أغشية رقيقة من أكسيد الحديد (Fe_2O_3) بطريقة التحلل الكيميائي الحراري، وذلك انطلاقا من استخدام كلوريد الحديد الثلاثي (FeCl_3) كمادة أولية وهو مركب ذو لون اسود إذا كان جافا تماما الشكل (III-3) ، وبرتقالي عند ذوبانه في الماء. وزنه الجزيئي $162,2 \text{ g/mol}$.

لتحضير محلول بتركيز مولي ($C=0.5 \text{ mol/l}$) تتم إذابة كمية من مادة كلوريد الحديد (FeCl_3) في مزيج من الميثانول $\text{CH}_3 - \text{OH}$ والماء المقطر بنسبة (1:1). حجمه ($v= 40 \text{ ml}$) يتم تقسيمه بالشكل الآتي:

$$V = (20\text{ml})_{\text{H}_2\text{O}} + (20\text{ml})_{\text{CH}_3\text{-OH}} \quad (1. \text{III})$$

وتحسب كتلة كلوريد الحديد (FeCl_3) اللازمة للحصول على هذا التركيز انطلاقاً من العلاقة الآتية :

$$m_{\text{FeCl}_3} = M_{\text{FeCl}_3} \cdot C_M \cdot V \quad (2. \text{III})$$

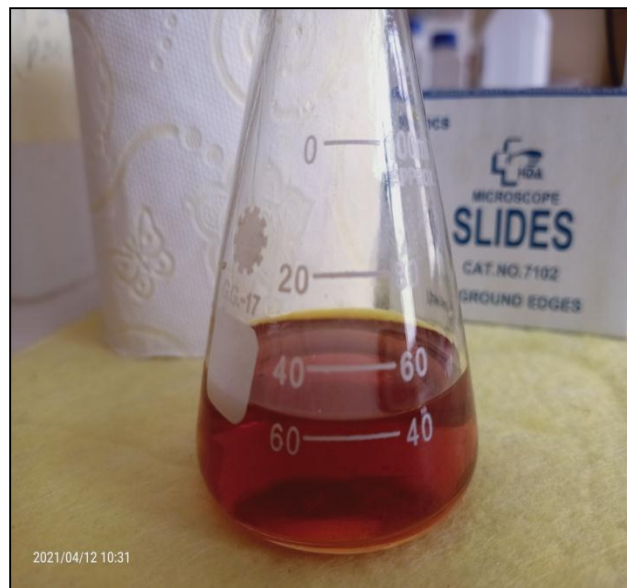
وبعد التعويض بالثوابت الموضوعية في التجربة في العلاقة السابقة نجد :

$$m_{\text{FeCl}_3} = 3.244\text{g}$$

وبهذه الطريقة نحصل على محلول شاردى، ولضمان الذوبان التام يستخدم خلاط مغناطيسي لخلط المحلول لساعة على الأقل للتأكد من عدم وجود رواسب ومن ثم نحصل على المحلول المطلوب.



الشكل (III-3): مادة كلوريد الحديد ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) المستعملة في العمل التجريبي.



الشكل (III-4): رسم توضيحي يبين المحلول المستخدم.

III.3.2. تحضير المحلول للعينات المطعمة :

تتعدد الذرات المستخدمة في تطعيم أكسيد الحديد ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) والتي من بينها الألمنيوم (Al)، الكوبالت (Co) والنيكل (Ni) حيث أكدت العديد من الدراسات أن التطعيم يساهم في تحسين الحديد من الخصائص الفيزيائية [3-4] وهو الأمر الذي دفع إلى استعمال الألمنيوم (Al) كمادة مطعمة لمعرفة التأثير الذي يحدثه على أغشية أكسيد الحديد الثلاثي ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$).



الشكل (III - 5): مادة نترات الألمنيوم ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3$)

نعتمد في تحديد النسب الوزنية اللازمة من الألمنيوم على العلاقة التالية:

$$\frac{m_{Al}}{m_{Fe}} = wt \% \quad (3. \text{III})$$

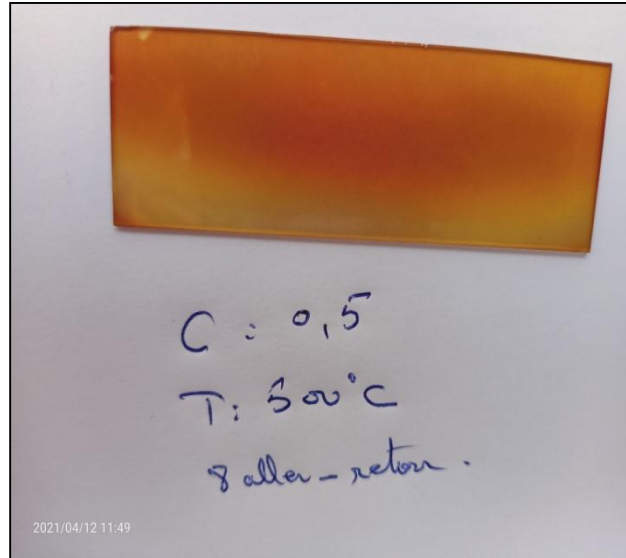
يمكن إيجاد كتلة نترات الألمنيوم ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3$) اللازمة من خلال العلاقة :

$$\frac{m_{Al}}{M_{Al}} = \frac{m_{\text{Al}(\text{NO}_3)_3}}{M_{\text{Al}(\text{NO}_3)_3}} \quad (4. \text{III})$$

بعد الحصول على الكتل الوزنية لنترات الألمنيوم تذاب كل كتلة على حدى في 10 ملل من محلول كلوريد الحديد الغير مطعم فنحصل على محلول ذو تركيز 0.5 مول/ل وبنسبة تطعيم معينة.

III.4.2. الإجراء المتبعة لترسيب شريحة من أكسيد الحديد المطعم بالألمنيوم:

أولا نضع القاعدة الزجاجية المراد ترسيب المحلول عليها فوق الصفيحة التي يتم تسخينها بواسطة فعل جول وبواسطة منظم حراري يمكننا ضبط قيمة درجة الحرارة عند 500°. ثم نقوم بوضع المحلول الذي تم تحضيره سابقا في خزان جهاز الرش ونضغط على زر تشغيل المضخة؛ وبفعل ضغط الهواء الذي يمر عبر الغرفة الزجاجية يتدفق المحلول بسرعة ليتحول إلى رذاذ، وعند سقوطه على القاعدة الزجاجية يتبخر الماء وتترسب مادة أكسيد الحديد وتكون ذات لون بني محمر وذات قوة التصاق عالية الشكل (III-6) وبعد انتهاء زمن الرش نضغط على زر الإطفاء وتترك القواعد الزجاجية فوق السخان الكهربائي حتى تصل إلى درجة حرارة الغرفة؛ للسماح للأغشية المحضرة إكمال عملية الأكسدة والنمو البلوري وعدم تكسر القواعد الزجاجية بسبب اختلاف درجة الحرارة [5].



الشكل (III-6): شريحة رقيقة من أكسيد الحديد .

III.5.2. المعالجة الحرارية:

نظرا لكون درجة الحرارة لها تأثير كبير كما ذكرنا سابقا، قمنا في هذا العمل بعملية تليدين الشرائح المحضرة بواسطة فرن خاص صنع محليا كما يوضح الشكل (III-7) حيث كانت درجة حرارة التليدين 500°م، تمت هذه العملية خلال ساعة واحدة. الهدف الرئيسي من عملية المعالجة الحرارية هو الحصول على بنية بلورية منتظمة ومتماسكة [6].



الشكل (III-7): رسم توضحي بين جهاز المعالجة الحرارية (صنع محلي).

3.III تحديد خصائص الأغشية المحضرة:

1.3.III الخصائص البنيوية:

1.1.3.III طيف الأشعة السينية (XRD) :

تم استخدام جهاز انعراج الأشعة السينية: ذو طول موجي: $\lambda = 1.540593 \text{ \AA}$ لمعرفة طبيعة البنية البلورية لهذه الشرائح من خلال ثوابت الشبكة البلورية وأيضاً تعيين الاتجاهات المفضلة للبلور من خلال قمم الانعراج في طيف الأشعة السينية و عددها. يمثل الشكل (III-8) طيف الأشعة السينية للعينات المرسبة حسب نسب التطعيم المختلفة .

من خلال تحليل المنحنيات تم تحديد مواقع القمم التي تظهر عند تسليط حزم من الأشعة السينية

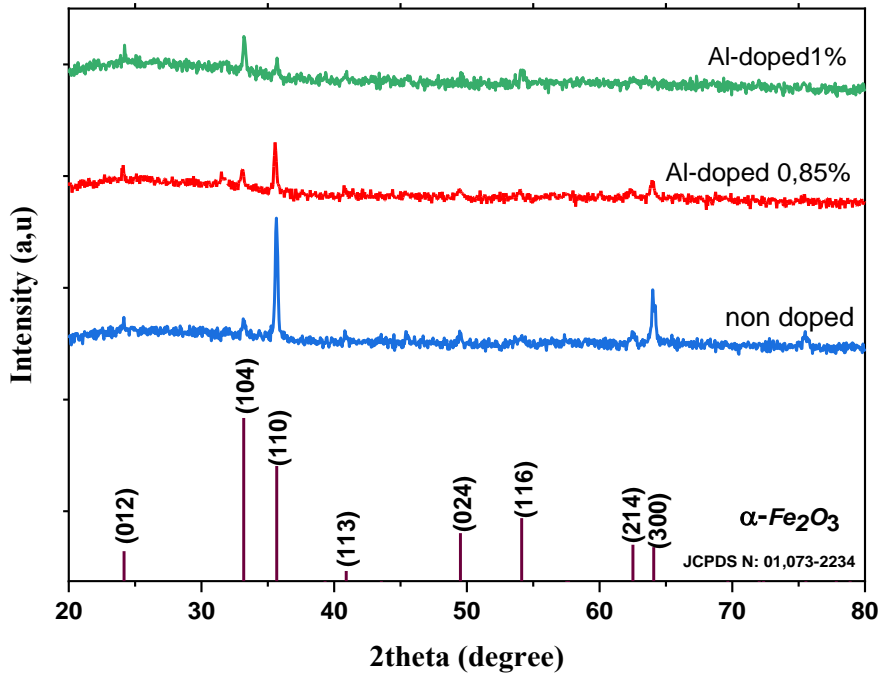
بزوايا مختلفة على الأغشية بحيث يتاح لها بأن تتداخل تداخلاً بناءً عند توفر شرط براغ:

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin\theta$$

بالنسبة لجميع الشرائح (النقية و المطعمة) تظهر قمم عند الزوايا 2θ : 24,17 ، 33.19° و 35.70° ، 64,08 وهي موافقة للمستويات البلورية (012)، (104)، (110)، و (300) على الترتيب. هذه القمم تؤكد أن الشرائح المحضرة هي شرائح أكسيد الحديد الثلاثي ذو الطور ألفا ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) أو الهيماتيت؛ وهو ما يوافق نتائج اللجنة الدولية للحيود الخاصة بمساحيق المركبات: (Joint committee

.(JCPDS No: 01.073-2234 :of Powder Diffraction System

إن عملية التطعيم لم تؤثر على بنية الشبكة البلورية للشرائح المحضرة؛ إذ لم تظهر أي إشارة في طيف الأشعة السينية تدل على تشكل مركبات جديدة لها علاقة بعنصر الألمنيوم، إن هذه النتيجة هي دليل واضح على أن ذرات الألمنيوم نجحت في الولوج إلى الشبكة البلورية المضيفة، هذه النتائج موافقة لما توصلت إليه النشرة^[4]. الجدير بالملاحظة أن هناك تغير في توجه البلور بزيادة نسب التطعيم (من خلال تغير في شدة القمم)، يعزى سبب ذلك إلى أن ذرات الألمنيوم أحدثت تغييراً في تبلور الجسيمات النانوية للشرائح المطعمة، إذ يكون هناك احتمال لاستبدال ذرات الحديد بذرات ألمنيوم أو نتيجة لتوضع ذرات الألمنيوم على حدود الحبيبات وهو ما يظهر جلياً في زيادة الحجم الحبيبي D.



الشكل (III - 8): طيف الأشعة X للشرائح الرقيقة بدلالة نسب التطعيم

III.2.1.3. طريقة تحديد ثوابت الشبكة للبنية المدروسة:

اعتمدنا في تحديد ثوابت الشبكة (a) و (c) لبنية السداسية لأوكسيد الحديد المطعم بالألمنيوم بنسب مختلفة على العلاقة الآتية^[5]:

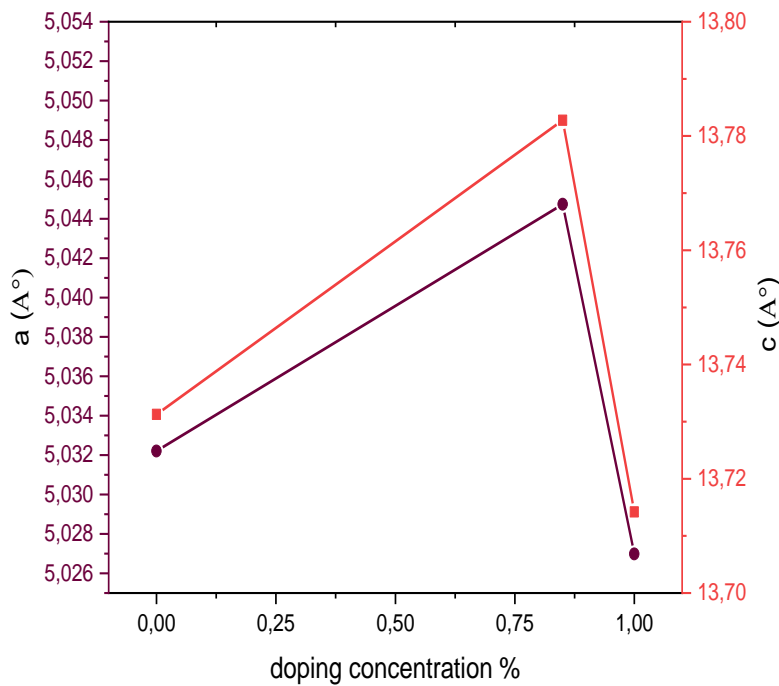
$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4}{3a^2} (h^2 + k^2 + hk) + \frac{l^2}{c^2} \quad (5. III)$$

تحسب ثوابت الشبكة البلورية ($a=b,c$) لهذه الشرائح من خلال علاقة براغ (II. 1) وكذا العلاقة (5.III): القيم مدونة على الجدول (III. 3).

الجدير بالذكر أن قيم الملف القياسي لأكسيد الحديد طور الفا او الهيماتيت هي:

$$\text{JCPDS}(a = b = 5.0325\text{Å}, c = 13.7404\text{Å})$$

والشكل (III. 9) بين تغيير قيم ثوابت الشبكة للأغشية المحضرة بدلالة نسب التطعيم.



الشكل (III-9): تغيرات قيم ثوابت الشبكة البلورية للعينات بدلالة نسب التطعيم.

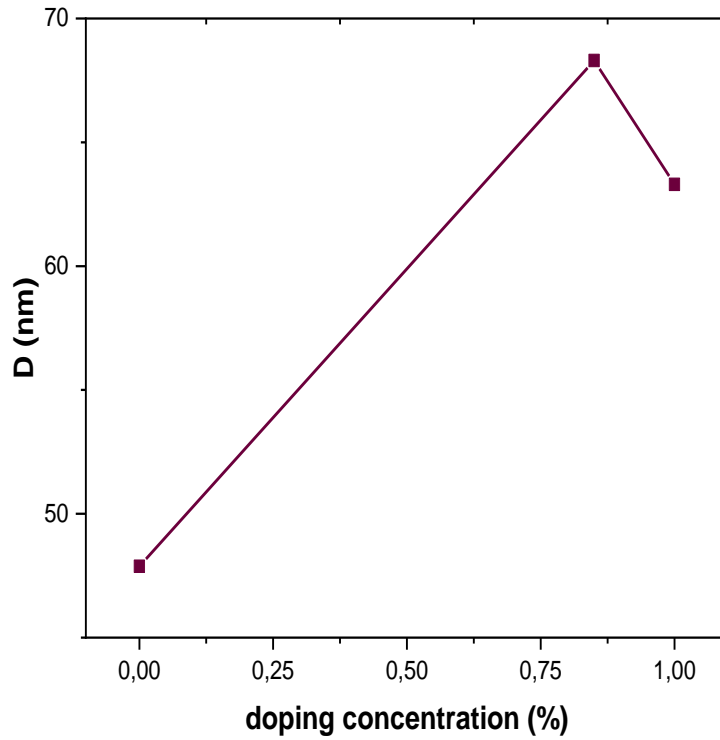
يظهر من خلال الشكل اعلاه ان قيم ثوابت الشبكة (a) و (c) تتغير عند التطعيم عن قيمهما للشرائح الغير مطعمة، اذ تزداد قيمتيهما عند بداية التطعيم بالنسبة 0.85% مسببة زيادة في حجم الخلية الأساسية. بزيادة التطعيم الى النسبة 1%، تتناقص ثوابت الشبكة البلورية، ان هذه النتيجة توافق ما توصلت اليه النشريات [7] ؛ اذ يعزى سبب هذا النقصان الى اختلاف الاقطار الأيونية لشوارد الألمنيوم ($Al^{3+} = 67.5\text{pm}$) والحديد ($Fe^{3+} = 74\text{pm}$) [4] ؛ اذ أن أيونات الألمنيوم أقل قطرا من أيونات الحديد وعند عملية الاستبدال بينهما يحدث انكماشاً في حجم الخلية الأساسية وهو ما وافق النشريات [7,4,3].

3.1.3.III. حساب الحجم الحبيبي:

يمكن حساب الحجم الحبيبي للعينات المدروسة بالعلاقة (3.II) حيث:

λ : الطول الموجي للأشعة السينية. $\lambda = 1.540593 \text{ \AA}$. بالأخذ بعين الاعتبار أن الزاوية θ تؤخذ

بالراديان فإن قيم الحجم الحبيبي موضحة في الشكل (III-10) و الجدول (III . 3).



الشكل (II-10): تغيرات الحجم الحبيبي بدلالة نسب التطعيم

يزداد حجم الحبيبات عند بداية التطعيم من 47.88 nm إلى 68.30 nm مما يؤكد أن الذرات المطعمة اندمجت كلياً في الشبكة البلورية عند نسبة التطعيم 0.85 %، هذه النتائج توافق النشريات [9,8,7]. عند رفع نسبة التطعيم إلى 1 % يتناقص حجم الحبيبات إلى 63.29 nm مما يؤكد أن هناك استبدال بين الذرات المطعمة وذرات الشبكة المضيفة.

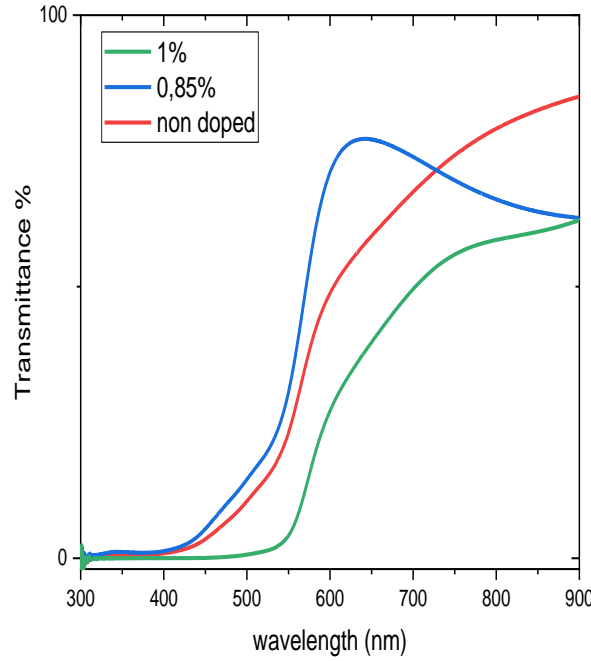
الجدول (III-3): النتائج المتحصل عليها من أطياف انعراج الأشعة السينية XRD:

Doping Concentration - (%)	2θ (°)	hkl	FWHM	$d(\text{Å})$	grain size (nm)	Lattice parameter a (Å)	Lattice parameter c (Å)	gap Eg(eV)
Non doped	33,19	104	0,33655	2,696681	43,27	5,032207	13,73126	2.098
	35,65	110	0,30418	2,516104	47,88			
	64,06	300	0,37501	1,452345	43,61			
0.85	33.08	104	0,25861	2,70549	55,92	5,044731	13,78275	2.137
	35.65	110	0,21318	2,522366	68,30			
1.00	333,2	104	0,22859	2,693541	63,29	5,026986	13,71419	2.016
	35,69	110	0,15239	2,513493	95,10			

III.2.3 الخواص الضوئية :

III.2.3.1 النفاذية (Transmittance) :

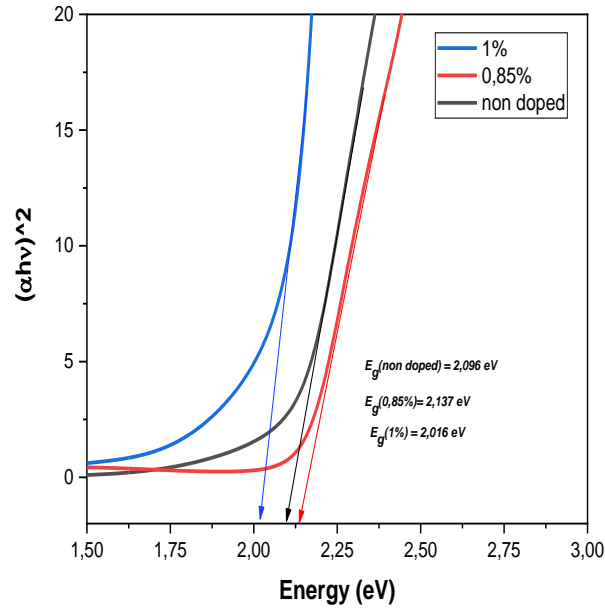
خضعت الشرائح المرسبة إلى معالجة ضوئية بالأشعة فوق البنفسجية والمرئية نتج عنها طيف النفاذية الموضح في الشكل (III.11) ضمن المجال nm (300-900) لأغشية أكسيد الحديد المطعم بالألومنيوم، يظهر من خلاله ان الشرائح الغير مطعمة تمتلك نفاذية في المجال المرئي يصل مقدارها (عند منتصف المجال المرئي: 600 nm) إلى 49% ، تزداد هذه النسبة عند التطعيم بـ 0.85% الى حوالي 72% ؛ متزامنة مع ازاحة للطيف جهة الاطوال الموجية الأقصر، ثم تتناقص النفاذية الى نسبة معتبرة قدرها : 27% عند نسبة التطعيم 1% مترافقة بانزياح للطيف جهة الاطوال الموجية الأطول. ان الازاحة في طيف النفاذية له علاقة مباشرة بقيمة الفاصل الطاقى للعينات المدروسة؛ وهو ما يوضحه الشكل: (III.12)



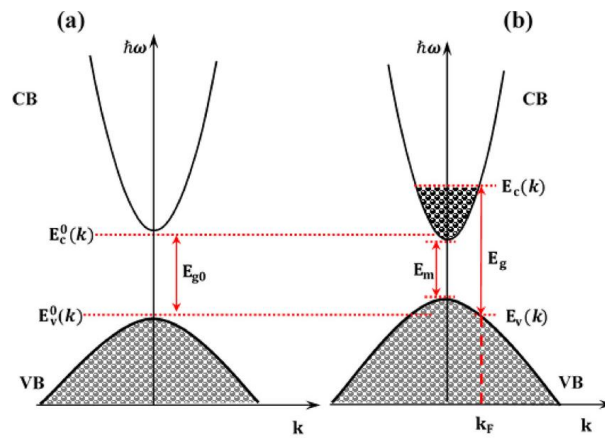
الشكل (III - 11): منحنى تغيرات طيف النفاذية بدلالة نسب التطعيم .

III.2.2.3 الفاصل الطاقي:

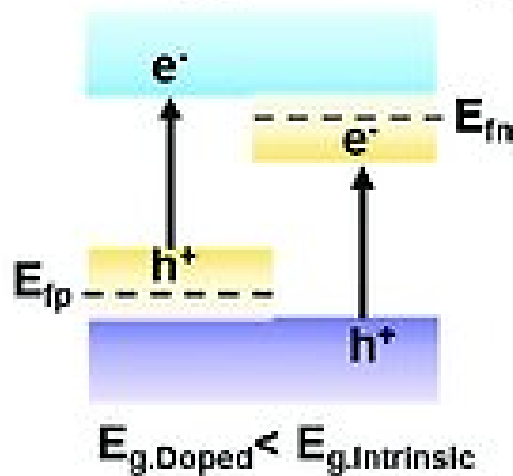
تحدد قيمة الفاصل الطاقي أو العصابة الممنوعة من خلال العلاقة (7.II) وبالاعتماد على بيانات المنحنى الطيفي للنفاذية في الشكل (III - 11) فإن القيم المتحصل عليها مدونة في الجدول (III - 3). تمتلك أغشية أكسيد الحديد الغير مطعمة فاصل طاقي قيمته 2.098 eV ، تزداد هذه القيمة الى 2.137 eV عند التطعيم بنسبة 0.85%. إن الزيادة في قيمة الفاصل الطاقي عند نسب التطعيم الصغيرة يمكن تفسيرها بأن الفاصل الطاقي إلى فعل انزياح Burstien-Moss (الشكل - 13 (III)) إذ أن المستويات القريبة من حافة حزمة التوصيل تكون ممثلة بالالكترونات التي يكون مصدرها الذرات الشائبة، مما يجعل الالكترونات في عصابة التكافؤ تحتاج لطاقة أكبر للانتقال الى عصابة النقل فيبدو وكأن الفاصل الطاقي يزداد [10]. هذه النتيجة توافق ما تم ايجاده في عدة بحوث علمية سابقة من بينها النشرية [11]. تأخذ قيمة الفاصل الطاقي اتجاها معاكسا عند زيادة التطعيم فتتقص الى القيمة 2.016 eV للنسبة 1% ، هذه النتيجة على توافق مع ما توصلت اليه النشريات [12,13] . النقصان في قيمة الفاصل الطاقي الذي يظهر عند التراكيز العالية يعود الى ان المستويات الطاقية للذرات الشائبة في هذه الحالة تتداخل مشكلة عصابة طاقية، وإذا كانت هذه العصابة قريبة جدا من حافة عصابة النقل (أو التكافؤ) فإن الفاصل الطاقي سوف يتناقص كما يوضح الشكل (III - 14).



الشكل (III-12): تغيرات قيم فجوة الطاقة لأغشية أكسيد الحديد بدلالة نسب التطعيم.



الشكل (III-13): رسم تخطيطي يوضح إزاحة (Burstein Moss) للفواصل الطاقية.

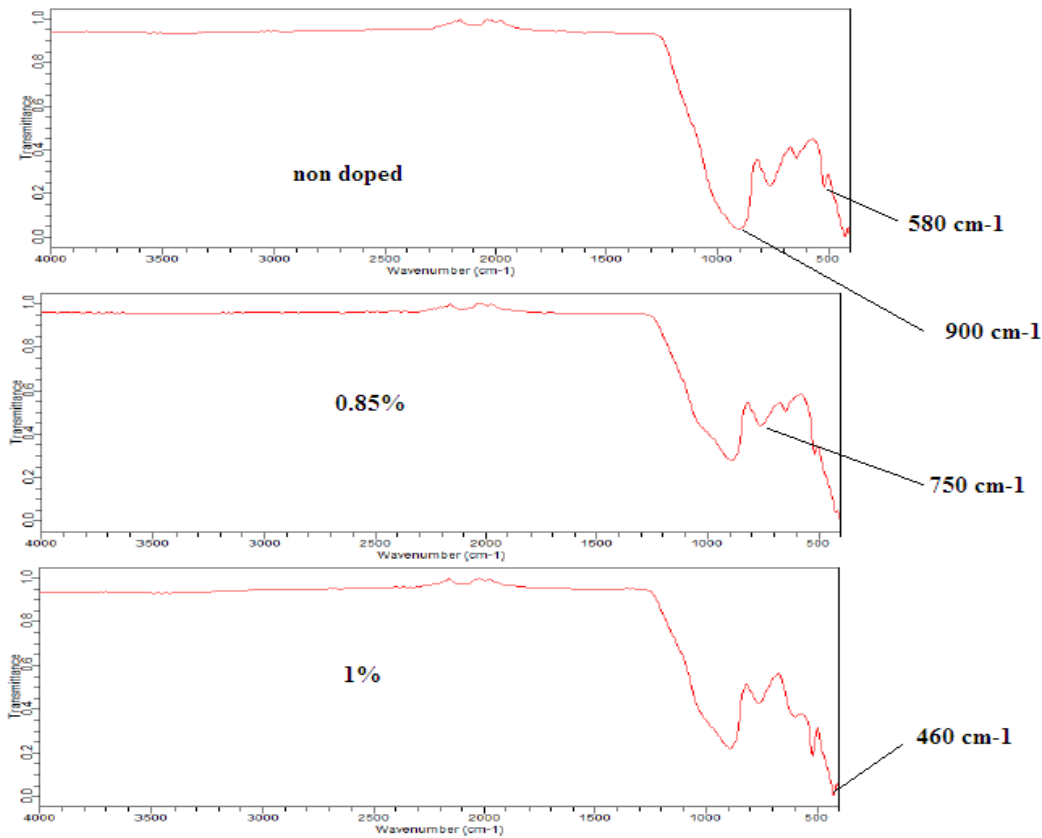


الشكل (III-14): مخطط يبين تناقص الفاصل الطاقية عند التطعيم بنسب معتبرة.

III. 3.3 مطيافية الأشعة تحت الحمراء:

تم مسح مجال الترددات (4000-400 cm⁻¹) بفضل جهاز (SHIMADZU Model IR Affinity1) وهذا في مخبر (VTRS) بجامعة الوادي. يتم تحديد الروابط الكيميائية من خلال مواقع اهتزازها في طيف الأشعة تحت الحمراء.

يظهر الشكل (13.III) طيف الأشعة تحت الحمراء للعينات من أكسيد الحديد المطعم بنسب متفاوتة من الألمنيوم؛ إذ يظهر جليا الاختلاف في شدة قمم الامتصاص من عينة الى اخرى وهذا يشير إلى النتيجة التي ذكرها كل من Rendon و Serna عام 1981 وكذا ما أقره Serna وآخرون عام 1982 وهي أن طيف الأشعة تحت الحمراء لمسحوق الهيماتيت يعتمد على طبيعة وتوجه البلور. القمم حول 460 سم⁻¹ و 580 سم⁻¹ ترجع الى روابط تمتد بين الحديد والاكسجين [13] ، مما يدل على تشكل الروابط الاساسية للمركب المدروس. القمم عند 750 سم⁻¹ و 900 سم⁻¹ موافقة لاهتزازات انحناء الرابطة C-H [14] . الجدير بالذكر انه لا يوجد قمم ذات شدات معتبرة لمركبات دخيلة على العينات مما يدل على نقاوة العينات بشكل حسن.



الشكل (III- 13): رسم توضحي بين مختلف الأطياف التابعة لأكسيد الحديد بدلالة نسب التطعيم

الخلاصة

تم خلال هذا الفصل عرض العمل التجريبي لتحضير شرائح رقيقة من أكسيد الحديد المطعم بالألمنيوم عبر تقنية الرش بالانحلال الحراري، وعرض مختلف الخصائص الفيزيائية للعينات ولإعطاء العمل قيمة علمية تم مقارنة النتائج العلمية المتحصل عليها بنشريات علمية محكمة.

قائمة المراجع للفصل الثالث

- [1] ص ردينة، "دراسة الخصائص التركيبية و البصرية لأغشية Ni(1-x)ZnxO المحضرة بطريقة التحلل الكيميائي الحراري"، شهادة ماجستير، جامعة ديالى العراق، ص. 56، (2011).
- [2] AtmaneBenhaoua , AchourRahal ,BoubakerBenhaoua ,MouhamedJalaci,"Effect of fluorine doping on the structural,optical and electrical properties of SnO2 thin films prepared by spray ultrasonic ",Superlattices and Microstructures 70 (2014)61-69.
- [3] Kleiman-Shwarscstein, Alan, et al. "Electrodeposited aluminum-doped α -Fe2O3 photoelectrodes: experiment and theory." Chemistry of Materials 22.2 (2010): 510-517.
- [4] Riaz, Saira, et al. "Influence of Aluminum Incorporation on Iron Oxide Nanoparticles for High Frequency Applications." The 2016 World Congress on Advance in Civil, Environmental and Materials Research (ACEM16). 2016.
- [5] Wei Wu, Zhaohui Wu, Taekyung Yu, Changzhong Jiang & Woo-Sik Kim, " Recent strategies progress on magnetic iron oxide nano particles: synthesis, surface functional Materials, and biomedical applications", Science and Technology of Advanced (2015)..
- [6] M.R. Belkhedkar et al, " Size Dependent Physical Properties of Nano structured - Fe2O3 Thin Films Grown by Successive Ionic Layer Adsorption and Reaction Method for Antibacterial Application", Sciver Science Direct, Vol.31.p.1-9, (2014).
- [7] Clays Clay Miner. Schwertmann, U.; Fitzpatrick, R. W.; Taylor, R. M.; Lewis, D. G. 1979, 27, 105.
- [8] Akbar, Aseya, et al. "Magnetic and magnetization properties of Co-doped Fe 2 O 3 thin films." IEEE Transactions on Magnetics 50.8 (2014): 1-4.
- [9] Ghodake, J. S., et al. "Magnetic and microwave absorbing properties of Co2+ substituted nickel–zinc ferrites with the emphasis on initial permeability studies." Journal of Magnetism and Magnetic Materials 401 (2016): 938-942.
- [10] M. K. Hudait, P. Modak, And S. B. Krupanidhi, "Si Incorporation And Burstein– Moss Shift In N-Type Gaas", Materials Science And Engineering, Vol.56,Pp.1-11,

- [11] Eman Alzahrani, Abeer Sharfalddin, Mohamad Alamodi, Microwave-Hydrothermal Synthesis Of Ferric Oxide Doped With Cobalt, *Advances In Nanoparticles*, 2015, 4, 53-60
- [12] R. Suresh Et Al. Facile Synthesis Of Cobalt Doped Hematite Nanospheres: Magnetic And Their Electrochemical Sensing Properties, *Materials Chemistry And Physics* 134 (2012) 590-596
- [13] R. Satheesh , K. Vignesh, A. Suganthi, M. Rajarajan ,Visible Light Responsive Photocatalytic Applications Of Transition Metal (M = Cu, Ni And Co) Doped A-Fe₂O₃ Nanoparticles , *Journal Of Environmental Chemical Engineering* 2 (2014) 1956–1968
- [14] Tamil Nadu, FTIR analysis of bacterial mediated chemical changes in Polystyrene foam
.,Scholars Research Library ISSN 0976-1233. India . . , 2016, 7 (5):55-61

الخاتمة العامة

تم في هذا العمل تحضير شرائح من أكسيد الحديد الثلاثي (الهيماتيت - $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) المطعم بعنصر الألمنيوم (Al) بواسطة تقنية الرش بالتحلل الكيميائي الحراري عند درجة حرارة الترسيب 500°C وتركيز 0.5 مول ثم معالجتها حراريا تحت حرارة 500°C لمدة ساعة، وبعد معاينتها بواسطة مطيافية الأشعة المرئية وفوق البنفسجية والحمراء وكذا الأشعة X توصلنا إلى جملة من النتائج نلخصها في الفقرات الموالية.

أكدت هذه الدراسة بأن تقنية الرش الكيميائي الحراري على بساطتها وقلة تكاليفها هي تقنية ناجحة في تحضير أغشية رقيقة لأكسيد الحديد تتصف بمواصفات ضوئية وبنوية جيدة.

أظهرت نتائج حيود الأشعة السينية أن عملية التطعيم لم تؤثر على طبيعة المادة المترسبة، إذ لم تظهر أي إشارة في طيف الأشعة السينية تدل على تشكل مركبات جديدة لها علاقة بعنصر الألمنيوم، هناك فقط تغير في توجه البلور عند تغيير نسب التطعيم، وتبين من خلال نتائج حساب الحجم الحبيبي أن نسبة التطعيم تلعب دورا أساسيا في تغيير هذا المعامل وذلك حسب طريقة تموضع الذرات المطعمة داخل الشبكة البلورية المضيئة. كذلك أظهرت نتائج التحليل الضوئي أن الإزاحة في طيف النفاذية له علاقة مباشرة بقيمة الفاصل الطاقى للعينات المدروسة، حيث تزداد قيمة الفاصل الطاقى عند بداية التطعيم بـ 0.85% بسبب فعل انزياح Burstien-Moss، ثم تتناقص عند زيادة نسبة التطعيم إلى 1% نظرا لنشوء عصابة طاقية - ناتجة عن تداخل المستويات الطاقية للذرات الشائبة - عند حافة عصابة النقل (أو التكافؤ) مسببة نقصان في عرض الفاصل الطاقى. أما بالنسبة لنتائج مطيافية الأشعة تحت الحمراء فيظهر جليا وجود الروابط الأساسية للمركب المدروس وأكدت النتائج بأنه لا وجود لقمم ذات شدات معتبرة لمركبات دخيلة على العينات مما يدل على نقاوة العينات المرسبة.

نأمل مستقبلا استعمال هذه الأغشية المحضرة في تنقية المياه الملوثة، وكذلك دراسة الخصائص

البنوية والضوئية عند التطعيم بنسب أعلى من 1%.