

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

رقم الترتيب:
رقم التسلسل:



جامعة الشهيد حمه لخضر - الوادي -

كلية العلوم الدقيقة

قسم الفيزياء

مذكرة تخرج لنيل شهادة

ماستر أكاديمي

مجال: علوم المادة

تخصص: فيزياء تطبيقية إشعاع و طاقة

من إعداد الطالبان : أنور بله باسي- عماد كمرشو

الموضوع



دراسة عامة لخصائص (Fe_2O_3)

نوقشت يوم: ... / ... / 2017

أمام لجنة المناقشة المكونة من الأساتذة:

رئيسا	جامعة الشهيد حمه لخضر - الوادي -	استاذ محاضر قسم - أ -	زروال صورية
مناقشا	جامعة الشهيد حمه لخضر - الوادي -	استاذ مساعد قسم - ب -	لعجايلية فاروق
مناقشا	جامعة الشهيد حمه لخضر - الوادي -	استاذ مساعد قسم - ب -	ميموني مراد
مؤطر	جامعة الشهيد حمه لخضر - الوادي -	استاذ مساعد قسم - ب -	بكار الضاوية

الموسم الجامعي 2016/2017

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ
الْحَمْدُ لِلَّهِ الَّذِي
خَلَقَ السَّمَوَاتِ وَالْأَرْضَ
وَالَّذِي جَعَلَ الْمَوْتَ
وَالْحَيَاةَ وَالَّذِي
يُحْيِي الْمَوْتَى
وَالَّذِي يُخْرِجُ
الْحَبَّ وَالذُّرَى
وَالَّذِي يُخْرِجُ
الْحَبَّ وَالذُّرَى
وَالَّذِي يُخْرِجُ
الْحَبَّ وَالذُّرَى



الله سراد



نهدي هذا العمل المتواضع.... ..

إلى الوالدين الكريمين

إلى اخواتنا

إلى أقاربنا وأصدقائنا.... ..

....أنور محمد عماد....

شكرات



نحمد الله ونشكره الذي بفضله وعونه تم إنجاز هذا العمل

الحمد لله عز وجل حمدا طيبا مباركا ملاً السماوات والأرض وما بينهما على نعمه العظيمة وعلى توفيقه لنا في إنجاز هذا العمل المتواضع الذي يعد من الفيض ذرة راجين من المولى عز وجل التوفيق والسداد والنجاح لمن طرق يوماً باباً يطلب فيه علماً لينير به أمته.

وما نقدمه اليوم لعله يكون إجابة على علامة استفهام صغيرة مما يثقل العقل الثاقب البصيرة، ونمضي به في أفياء الإحساس ببذل جهد متواضع لخير الإنسانية، ويكون لنا به بطاقة في أوردة الزمن، ونسكب به في أذن المستقبل علماً نافعا نتجاوز به درجة الزهو إلى ثواب المنعم المتفضل علينا جلّ جلاله بنفحة من الفتح والتيسير...



كل الشكر والتقدير إلى الأستاذة **بكار الضاوية** التي شرفت بقبول تأطيرنا والتي أمدتنا بالنصح والتوجيه بكل أمانة وإخلاص.

ونتوجه بخالص شكرنا وامتناننا إلى الأساتذة **بوبكر بن حوة**، **يوسف مفتاح**، **عثمان بن حوة**، **رحال عاشور**، **بقاص عزالدين**، اللذين عملوا على تحفيزنا ونصحونا كما منحونا الكثير من الوقت والجهد لإتمام وإخراج هذا العمل.

كما نشكر اصدقائنا المفضلين: **بليلة عبد القادر**، **حمروني نور الدين**، **بوصبيح ابراهيم عبد الرحمان**، **شيباني ابوبكر**، **طاهر مصباحي**، **عبد الله غرغوط**، **عبد الحي غمام اعمار**، **أيوب تامة**، **دقة عبد الله**، **عازب عثمان خليل**، **شويرف شعيب**، **تامة الجموعي**

نتوجه بالشكر الخالص لكل من بذل مجهوده الغزير بإسداء النصح والتوجيه أثناء إجراء هذا البحث. وخالص الشكر الجزيل ومن النوع الخاص جدا جدا إلى **دفعة التخرج 2017** لتخصص فيزياء، كما نقدم شكرنا الخالص إلى جميع أصدقاء من قريب أو بعيد، أنار الله طريقكم وجزاكم عنا خير الجزاء وأفره.

...أنور عماد...



الفهرس

VI.....	-قائمة الأشكال والصور
VIII.....	-قائمة الجداول
IX.....	-قائمة الرموز
1.....	المقدمة العامة
2.....	مراجع المقدمة العامة

الفصل الأول : الأكاسيد المعدنية

7.....	تمهيد
7.....	I - 2 أكسيد الحديد
8.....	I - 3 تطبيقات أكاسيد الحديد
9.....	I - 4 أطوار أكسيد الحديد
9.....	I - 4- أ المغنتيت $Fe_3 O_4$
9.....	I - 4- ب المغميت $\gamma-Fe_2O_3$
9.....	I - 4- ج الهيماتيت $\alpha-Fe_2O_3$
11.....	I-6- 1 البنية البلورية للهيماتيت ($\alpha-Fe_2O_3$)
11.....	I-6- 2 الخصائص الفيزيائية والكيميائية للهيماتيت ($\alpha-Fe_2O_3$)
12.....	I-6- 3 الخصائص الضوئية للهيماتيت ($\alpha-Fe_2O_3$)
13.....	I-6- 4 الخصائص المغناطيسية للهيماتيت ($\alpha-Fe_2O_3$)
13.....	I-7 طرق تشكل أكاسيد الحديد
16.....	مراجع الفصل الأول

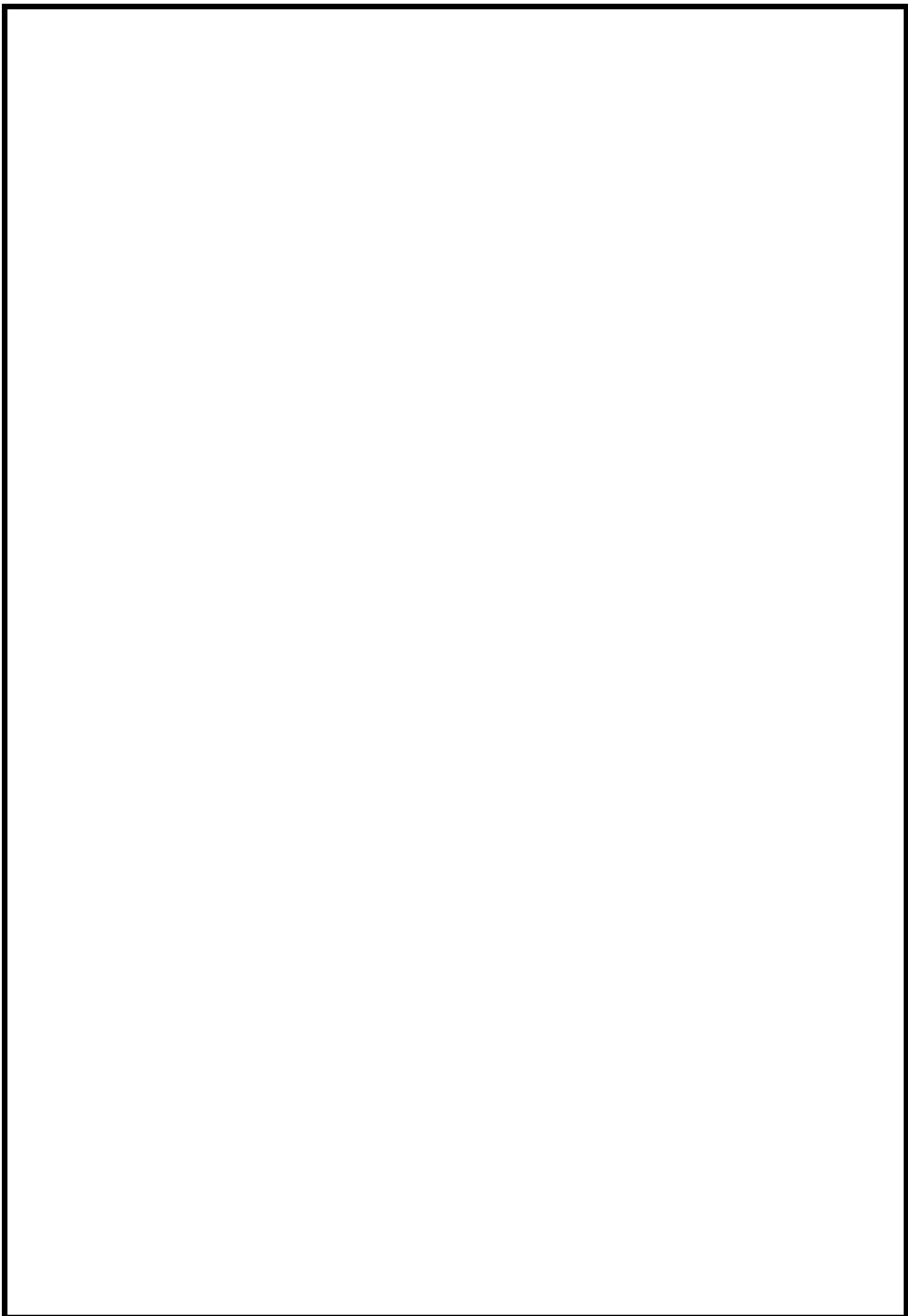
الفصل الثاني: الطبقات الرقيقة وطرق الترسيب

19.....	تمهيد
19.....	II-1 مفهوم الطبقات الرقيقة
19.....	II-2 مبدأ ترسيب الطبقات الرقيقة
19.....	II-3 آلية نمو الطبقات الرقيقة
20.....	II-4 مراحل نمو الطبقات الرقيقة
21.....	II-5 طرق ترسيب الطبقات الرقيقة
21.....	II-5-1 الطرق الفيزيائية
21.....	II-5-1-1 الترسيب الفيزيائي للأبخرة (PVD)

24.....	2-5-II الطرق الكيميائية
24.....	1-2-5-II الترسيب الكيميائي للبخار CVD
24.....	2-2-5-II تقنية هلام – سائل
25.....	3-2-5-II تقنية الرش بالموجات فوق الصوتية
26.....	4-2-5-II طريقة الرش بالانحلال الحراري
28.....	5-2-5-II معايير اختيار تقنية الترسيب المناسبة
29.....	مراجع الفصل الثاني
الفصل الثالث: طرق معاينة الطبقات الرقيقة	
33.....	تمهيد
33.....	1-III طرق تحديد الخصائص البنيوية
33.....	1-1-III انعراج الأشعة السينية
35.....	2-III طرق تحديد الخصائص الضوئية
35.....	1-2-III التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية
37.....	2-2-III تحديد معامل الامتصاص
38.....	3-2-III تحديد فجوة الطاقة الممنوعة
39.....	4-2-III تحديد طاقة اورياخ
39.....	5-2-III قياس سمك الطبقة الرقيقة
41.....	3-III تعين الخصائص الكهربائية
41.....	1-3-III تقنية المسابر الأربعة
42.....	4-III مطيافية الأشعة تحت الحمراء
43.....	1-4-III مبدأ مطيافية الأشعة تحت الحمراء
43.....	2-4-III كيفية عمل الجهاز
45.....	مراجع الفصل الثالث

الفصل الرابع: التركيب التجريبي وتحليل النتائج

48	تمهيد
48	1-IV منظومة التحلل الكيميائي الحراري
49	IV 2- الشروط التجريبية لتحضير طبقة رقيقة من أكسيد الحديد (Fe_2O_3)
49	IV 1-2- العوامل المؤثرة على تحضير الأغشية الرقيقة
50	IV 3- تحضير الأغشية الرقيقة
50	IV 1-3- طريقة تنظيف القواعد الزجاجية
51	IV 2- 3- اختيار المتفاعلات لتحضير المحلول للعينات للمدرسة
52	IV 4- الإجراءات المتبعة لترسيب شريحة من أكسيد الحديد (Fe_2O_3)
52	IV 5- المعالجة الحرارية
53	IV 6- تحديد خصائص الشرائح المرسبة
53	IV 1-6- الخصائص البنيوية
53	IV 1-1-6 أطيف الأشعة السينية
54	IV 2-1-6 طريقة تحديد ثوابت الشبكة للبنية المدروسة
56	IV 3-1-6 حساب الحجم الحبيبي
57	IV 2-6- الخواص الضوئية
61	IV 6-3- الأشعة تحت الحمراء
63	مراجع الفصل الرابع
65	الخاتمة العامة



قائمة الأشكال والصور

ترتيب الشكل	عنوان الشكل	رقم الصفحة
الفصل الأول		
(1-I)	الشكل العام لأطوار أكاسيد الحديد	10
(2-I)	خلية أساسية لمركب الهيماتيت	11
(3-I)	منحنيات النفاذ لأكسيد الحديد	13
(4-I)	مخطط لأهم أطوار وتحولات أكاسيد الحديد	14
الفصل الثاني		
(1-II)	رسم تخطيطي يوضح مرحلة توضع الذرات لطبقات الرقيقة	20
(2-II)	رسم تخطيطي يوضح مرحلة الالتحام	20
(3-II)	رسم تخطيطي يوضح مرحلة نمو الطبقات الرقيقة	21
(4-II)	رسم تخطيطي يوضح طريقة الترسيب عن طريق التبخير في الفراغ	22
(5-II)	رسم تخطيطي يوضح مبدأ عمل الانتزاع المهبطي	23
(6-II)	رسم تخطيطي يوضح عملية الترسيب بتقنية التفتيت بالليزر	23
(7-II)	رسم تخطيطي يوضح تقنية الترسيب بواسطة غمس ودوران الركيزة	25
(8-II)	رسم تخطيطي يوضح تقنية الرش بالموجات الفوق صوتية	26
(9-II)	رسم تخطيطي يوضح جهاز رذاذ الانحلال الحراري	27
الفصل الثالث		
(1-III)	رسم تخطيطي يوضح عائلة المستويات البلورية في شروط براغ	33
(2-III)	رسم تخطيطي يظهر إنعراج الأشعة السينية (XRD)	34
(3-III)	رسم تخطيطي بين كيفية تحديد العرض β عند منتصف الشدة العظمى	34
(4-III)	جهاز انعراج الأشعة السينية (XRD)	35
(5-III)	رسم توضيحي لجهاز التحليل الطيفي ثنائي الحزمة	36
(6-III)	طيف نموذجي للنفاذية لطبقة من Fe_2O_3 مرسبة بطريقة التحلل الكيميائي	36
(7-III)	جهاز التحليل الطيفي	37
(8-III)	منحنى تغيرات $(ah\nu)^2$ بدلالة $h\nu$ لشرائح أكسيد الحديد عند 500 درجة (عملنا)	38
(9-III)	منحنى تغيرات $\ln\alpha_0$ بدلالة $h\nu$ لشرائح أكسيد الحديد المحضر عند 500 درجة (عملنا)	39
(10-III)	رسم تخطيطي يوضح الثوابت الفيزيائية الخاصة بطبقة الرقيقة وكذلك الركيزة	40
(11-III)	منحنى بياني يمثل طريقة تداخل الأهداب لتحديد سمك طبقة رقيقة	41
Swanapoel		
(12-III)	رسم تخطيطي يوضح جهاز المسابر الأربعة	42

43	امتصاص الأشعة تحت الحمراء	(13-III)
44	يوضح مطياف الأشعة تحت الحمراء ولواحقه	(14-III)
44	مخطط مطياف الأشعة تحت الحمراء وكيفية التحكم في الطول الموجي	(15-III)
الفصل الرابع		
48	التركيب التجريبي لترسيب الأغشية الرقيقة " تقنية التحلل الكيميائي الحراري "	(1- IV)
51	الركائز الزجاجية المستخدمة	(2- IV)
51	رسم يوضح المادة المستعمل في العمل التجريبي	(3- IV)
52	رسم توضيحي يبين المحلول المستخدم وكيف وضعه على الخلاط المغناطيسي	(4- IV)
53	رسم توضيحي يبين جهاز المعالجة الحرارية (صنع محلي)	(5- IV)
54	رسم توضيحي يبين مختلف الأطياف التابعة لأكسيد الحديد بدلالة المعالجة الحرارية	(6- IV)
55	تغيرات قيم ثوابت الشبكة لبنية أكسيد الحديد الثنائي بدلالة المعالجة الحرارية	(7- IV)
56	تغيرات القيم المتوسطة لحجم الحبيبات بدلالة المعالجة الحرارية	(8- IV)
58	منحنى تغيرات طيف النفاذية بدلالة المعالجة الحرارية	(9- IV)
58	تغيرات القيم فجوة الطاقة للأغشية أكسيد الحديد الثنائي بدلالة المعالجة	(10- IV)
59	تغيرات القيم طاقة اوريباخ للأغشية أكسيد الحديد الثنائي بدلالة المعالجة الحرارية	(11- IV)
60	تغيرات القيم طاقة اوريباخ ومتوسط الحجم الحبيبي Fe_2O_3 بدلالة المعالجة الحرارية	(12- IV)
62	رسم توضيحي يبين مختلف الأطياف التابعة لأكسيد الحديد بدلالة المعالجة الحرارية	(13- IV)

قائمة الجداول

رقم الصفحة	عنوان الجدول	ترتيب الجدول
	الفصل الأول	
8	أهم أكاسيد وهيدروكسيدات الحديد	(1-I)
12	الخصائص الفيزيائية والكيميائية للهيماتيت	(2-I)
	الفصل الثاني	
28	مقارنة بين التقنيات المختلفة لترسيب الأغشية الرقيقة	(1 -II)
	الفصل الرابع	
49	جدول يبين الشروط المستعملة في العمل التجريبي	(1- IV)
57	النتائج المتحصل عليها من أطيف انعراج الأشعة السينية	(2- IV)
	XRD	
59	تغيرات القيم فجوة الطاقة للأغشية أكسيد الحديد الثاني بدلالة المعالجة الحرارية	(3- IV)
60	تغيرات القيم طاقة اورياخ للأغشية أكسيد الحديد الثاني بدلالة المعالجة الحرارية	(4- IV)
61	تغيرات القيم سمك أغشية أكسيد الحديد الثاني بدلالة المعالجة الحرارية	(5- IV)

قائمة الرموز

حروف اللاتينية

الفاصل الطاقى [eV].	E_g
المقاومة السطحية [Ω].	R_{Sh}
فرق الجهد [V].	V
التيار الكهربائي [I].	I
النفاذية [%].	T
الإمتصاصية [%].	A
طاقة اورباخ.	E_u
سرعة الضوء [m/s].	c
الحجم الحبيبي [nm].	D
المسافة البلورية [nm].	d_{hkl}
سمك العينة [cm].	d

حروف اليونانية

المقاومية [Ωcm].	ρ
معامل إمتصاص.	α
الطول الموجي.	λ
قيمة عرض منتصف الشدة العظمى.	β

حروف المؤشرات

معاملات ميلر.	hkl
السطحية.	sh

الإختصارات

الأكاسيد المعدنية.	MO _s
إنعراج الأشعة السينية.	XRD
الفوق بنفسجية.	UV
المرئية.	VIS

المقدمة العامة

مقدمة عامة

تعتبر أكاسيد وهيدروكسيدات الحديد من بين أكاسيد المعادن الأكثر شهرة ووفرة في الطبيعة، إذ يمكن تحضيرها بسهولة في المخابرة. هناك ستة عشر نوعاً من أكاسيد الحديد المعروفة التي يولفها هذا، هذه الفئة من المركبات لديها عدة تشكيلات لنسب الحديد إلى الأكسجين فضلاً عن العديد من الأطوار المختلفة لكل تكوين [1]. لأكاسيد الحديد فوائد ومجالات متنوعة من التطبيقات العلمية، وعموماً فهي تستخدم في المحفزات [2]، علاج التربة [3,4,5]، التطبيقات الطبية والبيولوجية إذ تستخدم كمضادات للبكتيريا [6,7,8]، وأظهرت الدراسات السابقة 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 [12,13] والأصباغ [14]. أكاسيد الحديد الثلاثة الأكثر شيوعاً في الطبيعة هي المغنيتيت (Fe_3O_4)، الماغميت ($\gamma-Fe_2O_3$) والهيماتيت ($\alpha-Fe_2O_3$) والتي تعتبر مهمة جداً من الناحية التكنولوجية، وخاصة تلك ذات البنية النانومترية إذ اكتسبت مؤخراً مزيداً 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 مثلاً - على هيئة شرائح رقيقة، ويمكن تصنيفها عموماً إلى طرق فيزيائية وكيميائية. الطرق الفيزيائية تبقى ليومنا هذا تعاني من عدم القدرة على التحكم في حجم الجسيمات في النطاق النانومتري [17]. ويمكن ترسيب شرائح رقيقة من أكسيد الحديد الثنائي Fe_2O_3 عبر عدة طرق فيزيائية من أهمها: 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] والكبريتات [22] والنترات [23] و ... الخ) وكذا درجة الحموضة، [17] من بين الطرق الكيميائية هناك طريقة هلام - سائل [24]، طريقة الترسيب الكهربائي [25]، وطريقة الرش بالانحلال الحراري [29-26].

وكما ذكر أعلاه لا تزال الطرق الفيزيائية تعاني من عدم القدرة على التحكم في حجم الجسيمات في النطاق النانومتري، نلجأ في هذه الدراسة إلى استخدام إحدى الطرق الكيميائية في ترسيب شرائح من أكسيد الحديد الثنائي وهي طريقة الرش بالانحلال الحراري مع إضافة عامل جديد على تلك الطريقة الكلاسيكية المعروفة إذ تعاني تلك الأخيرة 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 الثنائي وبشكل خاص الطور الفا ($\alpha-Fe_2O_3$) المرسبة بالطريقة المذكورة أعلاه وكذا تأثير عملية التلدين أو المعالجة الحرارية في 550 درجة مئوية وفي جو الغرفة على خصائصها. تم إنجاز هذا العمل على مستوى مخبر تنمية وتكنولوجيا الموارد الصحراوية (VTRS) بجامعة الشهيد حمه لخضر - الوادي.

تنقسم هذه الدراسة إلى أربعة فصول:

الفصل 1: حيث يقدم مفاهيم عامة حول الأكاسيد المعدنية، ومن ثم التعرّيج على أكسيد الحديد الذي هو محل الدراسة.

أما بالنسبة للفصل 2 : فسنتهم فيه بذكر مختلف تقنيات الترسيب وذلك انطلاقاً من مفهوم الطبقات الرقيقة يليها مبدأ ترسيبها وآلية تشكلها، وسنركز الدراسة على تقنية التحلل الكيميائي الحراري والمبدأ العام لهذه التقنية التي سنعتمدها في العمل التجريبي.

الفصل 3: والذي سنقوم فيه بشرح أهم الطرق والأساليب المتبعة لدراسة خواص الشرائح المحضرة سواء البنيوية أو الضوئية. ومن بين هذه الطرق المتبعة المعاينة بالأشعة X ، مطيافية الأشعة فوق البنفسجية والمرئية وكذا المطيافية تحت الحمراء.

الفصل 4 : حيث قمنا فيه أولاً بوصف مبسط للتركيب التجريبي المستخدم على مستوى مخبر (VTRS)، تليها الدراسة التجريبية التي شملت تحضير طبقات رقيقة من أكسيد الحديد عند تركيز ثابت ومعالجتها حرارياً في أزمنة مختلفة، ومن ثم استنباط أهم المقادير الفيزيائية المميزة لهذه الشرائح ومقارنتها بما قدمته الوثائق المرجعية ثم نخلص إلى استنتاج الظروف الملائمة لانجاز تلك العينات.

مراجع المقدمة العامة

- [1] Wei Wu, Zhaohui Wu, Taekyung Yu, Changzhong Jiang & Woo-Sik Kim, " Recent progress on magnetic iron oxide nano particles: synthesis, surface functional strategies and biomedical applications ", Science and Technology of Advanced Materials, (2015).
- [2] Grigory Zelmanov, Raphael Semiat, " Iron(3) oxide-based nanoparticles as catalysts in advanced organic aqueous oxidation", Science Direct, vol.42, pp.492-498, (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 -2397, (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.31, p.1- 9, (2015).
- [7] Yicheng Cheng et al, " Antibacterial activity and biological performance of a novel antibacterial coating containing a halogenated furanone compound loaded poly(L-lactic acid) nanoparticles on microarc-oxidized titanium ", International Journal of Nanomedicine, vol.10, p.727- 737, (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.32, p.2109 - 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.8 , p.682-691, (2012).
- [13] Do Kyung Kim, Maria Mikhaylova, Yu Zhang, Mamoun Muhammed, " Protective Coating of Superparamagnetic Iron Oxide Nanoparticles, vol. 15, p.1617- 1627,

- (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 - 21305, (2013).
- [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 Chemistry, 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.82, p.151 - 156, (2003).
- [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.1046 - 1058, (2015).
- [25] Ricardo Schrebler et al, "An Electrochemical Deposition Route for Obtaining α -Fe₂O₃ Thin Films", The Electrochemical Society, vol.7, p.110 - 113, (2006).
- [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.32, p.1- 8, (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

أكسيد الحديد

تمهيد

يهدف هذا الفصل إلى تقديم مقدمة موجزة لأهم ملامح أكسيد الحديد، كالشكل، التركيب البلوري، الخصائص الهامة، طرق تشكل هذا المركب وأهميته البيئية والصناعية، وسنسلط الضوء على الطور الفا لأكسيد الحديد الثنائي ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) والذي يدعى الهيماتيت- كونه موضوع المذكرة- من خلال دراسة بنيته البلورية وخصائصه العامة التي تميزه عن بقية الأكاسيد.

1-I الأكاسيد المعدنية








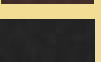
إن العناصر المعدنية في الطبيعة قادرة على تشكيل روابط كيميائية مع الأكسجين لتكوين مركبات مؤكسدة تسمى الأكاسيد المعدنية، يمكن لهذه المركبات أن تملك عدة هندسات بنيوية مختلفة التوزيع الإلكتروني مما يولد منها النواقل وأشباه النواقل وكذا العوازل^[1]. لهذه المواد دور هام منذ اكتشافها إذ كانت تستخدم لصنع الدوائر الإلكترونية الدقيقة، أجهزة الاستشعار، خلايا الوقود والمواد المحفزة، ومع تطور تكنولوجيا النانو زاد الطلب على هذه المواد بسبب تعزيز العديد من الخصائص الفيزيائية والكيميائية وكذلك ظهور عدة ظواهر مرتبطة بها ذات أهمية بالغة في الحياة الصناعية، كاستخدامها في بطاريات الليثيوم، الترانزستورات، الثنائيات الباعثة للضوء، الطاقة الشمسية ومكافحة التلوث والخلايا السرطانية^[2,3]. وقد تعددت البحوث التي أجريت مؤخرا متضمنة تطوير منهجيات مراقبة البنية المجهرية النانومترية للأكاسيد المعدنية^[4]. من أهم هذه الأكاسيد في الطبيعة: ثاني أكسيد التيتانيوم (TiO_2)، أكسيد الزنك (ZnO)، أكسيد البزموت (Bi_2O_3)، أكسيد النحاس الثنائي (CuO)، أكسيد الحديد الثلاثي (Fe_3O_4)، و أكسيد الحديد الثنائي (Fe_2O_3)^[3,5].

2-I أكسيد الحديد

يعتبر الحديد من الفلزات الانتقالية الأكثر وفرة في القشرة الأرضية، ويتميز في حالته النقية بلون ابيض ذو بريق رمادي وهو ناقل جيد للحرارة والكهرباء ويتميز بخواص مغناطيسية قوية، وبسبب تفاعلاته السريعة مع الماء والأكسجين غالبا ما يتواجد في شكل أكسيد حديد على هيئات مختلفة. هناك ستة عشر نوعا من أكاسيد الحديد المعروفة إلى يومنا هذا ضمن نوعين اثنين هما الأكاسيد والهيدروكسيدات، أكثرها أهمية مبيئة في الجدول (1-I). كل أكاسيد الحديد وهيدروكسيدات الحديد تتكون من عنصر الحديد Fe و الأكسجين (O أو OH)، وهي تختلف فيما بينها من حيث تكوينها، تكافؤ عنصر الحديد فيها وقبل كل شيء في التركيب البلوري^[6]. تتمتع هذه الأكاسيد بخواص كهربائية ومغناطيسية نتيجة التوزيع الإلكتروني لعنصر الحديد: ($[\text{Ar}]3d^64s^2$) وكذا البنية البلورية لمختلف أطوارها، وبصرف النظر عن أطوار الحديد النقي التي هي من المعادن الموصلة، فإن مختلف أكاسيد الحديد إما شبه موصلة تزداد ناقليةهم بزيادة درجة

الحرارة أو عازلة. يعتبر الطور $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ أو ما يسمى الهيماتيت محبذا عند ضغط الغلاف الجوي والأكثر استقرارا في الطبيعة [3]. وهو ما دعانا إلى دراسته بشكل خاص.

الجدول (1-I): أهم أكاسيد وهيدروكسيدات الحديد [13].

الهيدروكسيدات			الأكاسيد		
اللون	الصيغة الكيميائية	العنصر	اللون	الصيغة الكيميائية	العنصر
	$\alpha - \text{FeOOH}$	Goethite		$\text{Fe}_5\text{HO}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Ferrihydrite
	$\beta - \text{FeOOH}$	Akaganeite		$\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$	Hematite
	$\gamma - \text{FeOOH}$	Lepidocrocite		$\gamma - \text{Fe}_2\text{O}_3$	Maghemite
	$\delta' - \text{FeOOH}$	Feroxyhyte		Fe_3O_4	Magnetite

I-3 تطبيقات أكسيد الحديد

لأكاسيد الحديد أهمية بالغة في العديد من المجالات الطبيعية والتصنيعية نذكر فيما يلي أهم تطبيقاتها:

- ✓ كواشف الغازات [7].
- ✓ مضادات البكتيريا [10-8].
- ✓ معالجة المياه من التلوث [12,11].
- ✓ الأصباغ: تملك أكاسيد الحديد صفات محبوبة للغاية، فهي تبدي مجالا من الألوان الفريدة والجذابة والمستقرة إذ أنها مضادة للشحوب وكذا عالية المقاومة للأحماض مما يجعلها قابلة للاستخدام كأصباغ للأبواب الخارجية والداخلية [13].
- ✓ إنتاج المركبات الحديدية: تستعمل الأكاسيد وهيدروكسيدات الحديد كمادة أولية في إنتاج المركبات الحديدية. فمثلا حديد الباريوم الصلب $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ ينتج من خلال أكسيد الحديد وفق التفاعل التالي :



و حديد 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 لأكاسيد الحديد كتحسين التربة الزراعية (الطين الأحمر) وتطوير أطعمة الحيوانات وإنتاج المخصبات [13].

I-4 أطوار أكسيد الحديد

I-4-أ الماغنتيت: Fe_3O_4







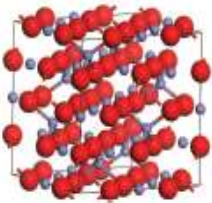
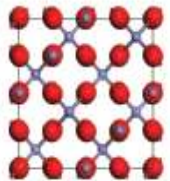
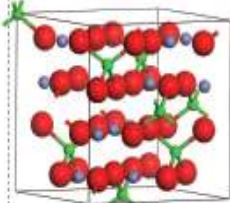
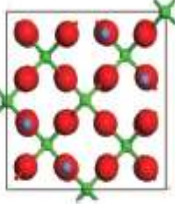
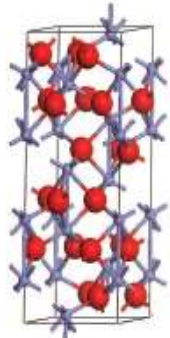
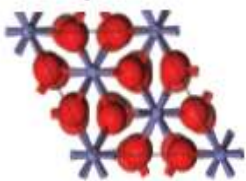
كما هو موضح في الشكل (I-1-ج) فإن الماغنتيت (Fe_3O_4) له بنية مكعبة ذات الأوجه المتمركزة، وهو يختلف عن أغلب الأكاسيد الأخرى من حيث أنه يحتوي كل من حديد ثنائي التكافؤ وثلاثي التكافؤ. ويمكن للحديد الثنائي أن يستبدل جزئيا أو كليا بشوارد ثنائية التكافؤ (Co, Mn, Zn) وهكذا فإن الماغنتيت يمكن أن يكون شبه موصل نوع n، أو شبه موصل نوع p [3].

I-4-ب الماغميت: $\gamma-Fe_2O_3$

يظهر من خلال الشكل (I-1-ب) ان بنية المركب مماثلة لبنية الماغنتيت ويختلف عنه في أن معظم ذرات الحديد فيه ثلاثية التكافؤ، للماغميت خواص مغناطيسية جيدة جعلت منه مادة كثيرة الاستعمال في الطب الحيوي [3].

I-4-ج الهيماتيت: $\alpha-Fe_2O_3$

يعتبر الهيماتيت المركب الأكثر استقرارا من بين مختلف اطوار أكاسيد الحديد وهو صديق للبيئة. أصل الكلمة هيماتيت لاتيني (haematites) وهي بحد ذاتها من أصل إغريقي مشتقة من كلمة " الدم" وهذا راجع للون الأحمر الدموي لمسحوق الهيماتيت الشكل (I-1-أ). لهذا المركب أهمية بالغة فهو يستعمل على نطاق واسع في التحفيز، تصفية المياه من المواد الملونة وأجهزة استشعار الغازات، وذلك راجع الى انخفاض تكلفته ومقاومته العالية للتآكل. يمكن أيضا أن يستعمل كمادة أولية لتكوين الماغنتيت والماغميت [3].

	Magnetite Fe_3O_4	Maghemite $\gamma - Fe_2O_3$	Hematite $\alpha - Fe_2O_3$
Mineral			
Thin Film			
Crystal structure	<p>Side view</p>  <p>Top view</p> 	 	 
	<p>● - oxygen ● - iron (both Fe^{2+} and Fe^{3+})</p>		

ج

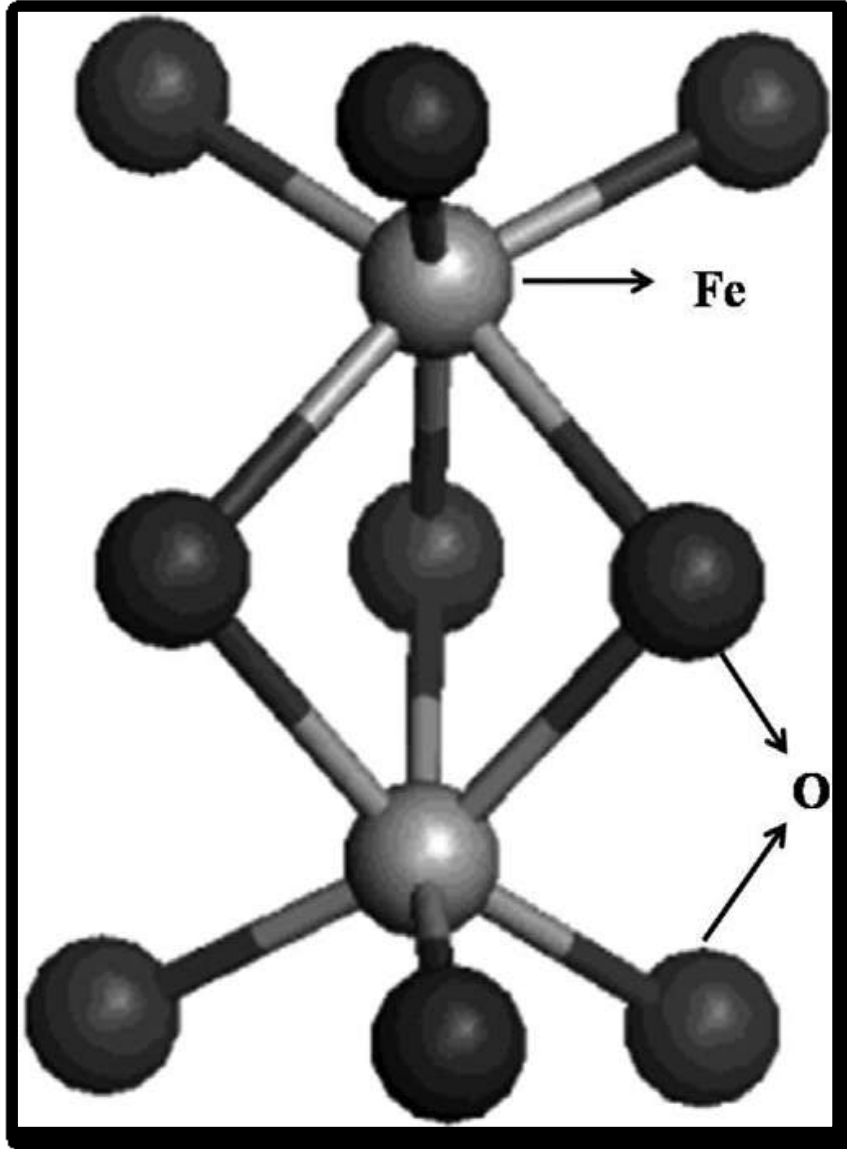
ب

أ

الشكل (1-1): الشكل العام لاطوار أكاسيد الحديد [13].

I - 5 البنية البلورية للهيماتيت

للهماتيت نفس البنية البلورية لأكسيد الألمنيوم، وهو شبه موصل من نوع n يملك فاصل طاقي حوالي $2eV^{[14]}$. البنية البلورية لخلية أساسية للهيماتيت مبينة في الشكل (I-2). ولقد حددت مواقع الذرات من ثم معاملات الشبكة البلورية بشكل دقيق من قبل R.L. Blake خلال عام 1966 حيث: $a=b=5.038 \text{ \AA}^\circ$ و $c=13.772 \text{ \AA}^\circ$ [3].



الشكل (I-2): خلية أساسية لمركب الهيماتيت [15].

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

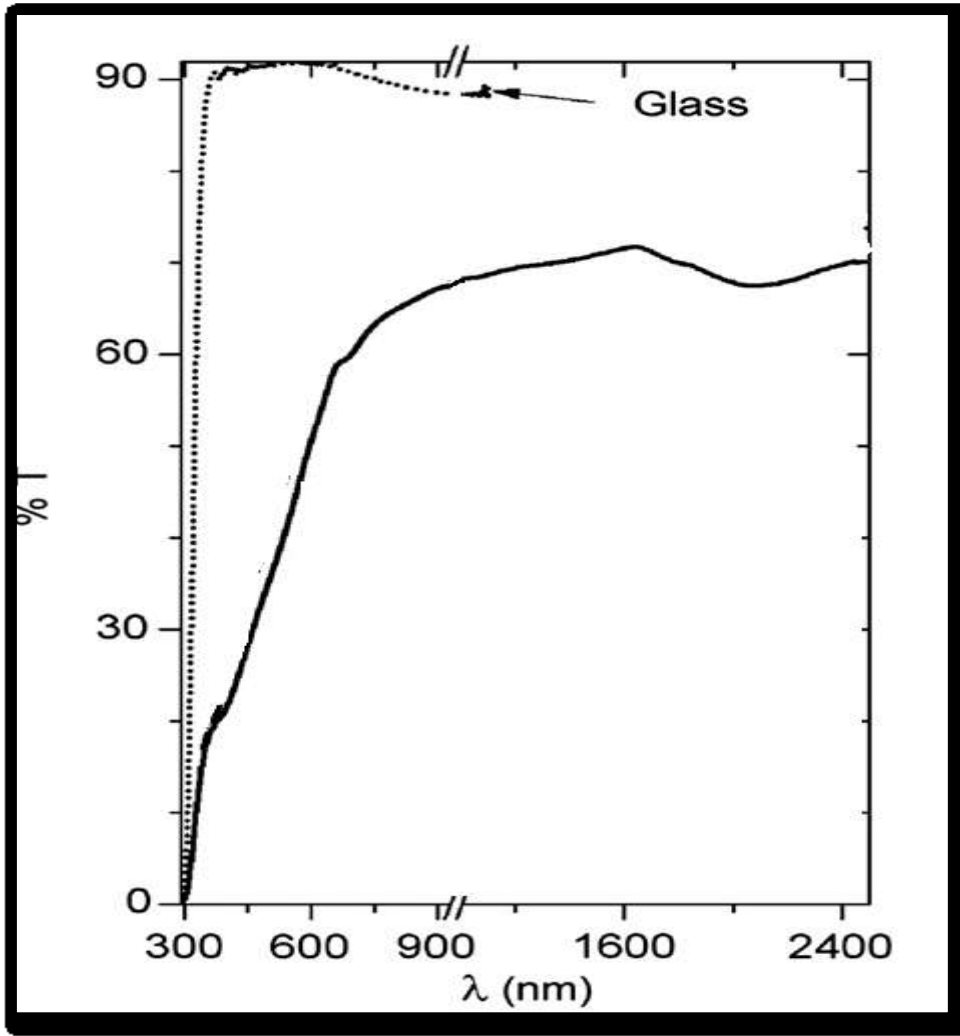
الهماتيت أحد مركبات الحديد الأكثر استقراراً قاعدياً أساساً ولو أنه يظهر سلوكاً امفوتيري بدرجة ضئيلة، وصفات بارامغناطيسية عالية، يمكن تلخيص أهم خواصه الفيزيائية والكيميائية في الجدول (I-2).

الجدول (2-I): الخصائص الفيزيائية والكيميائية للهيماتيت [17,16].

خصائص الهيماتيت ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$)	
حجر الحديد	الاسم المعدني
$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	الصيغة الكيميائية
سداسية	البنية البلورية
$R\bar{3}C$	الزمرة الفضائية
$a=b=5.038\text{\AA}$. $c=13.772\text{\AA}$	ثوابت الشبكة البلورية
g/mol 159.79	الكتلة المولية
صلب بلوري	المظهر
بني محمر	اللون
1565°C	درجة الانصهار
غير منحل في الماء	الذوبانية
2ev	الفصل الطاقى
g/cm^3 5.242	الكثافة

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

يتميز أكسيد الحديد (الهيماتيت) بامتصاص عالي في المجال فوق البنفسجي مما يدل على أن الانتقالات الالكترونية هي انتقالات مباشرة [18]. إضافة إلى ذلك فهو يتميز بشفافية عالية في المجال المرئي والأشعة تحت الحمراء القريبة تصل حوالي 70%. الشكل يمثل منحنيات النفاذ لشريحة من أكسيد الحديد (الهيماتيت) ولشريحة زجاجية اتخذت كمرجع [19].



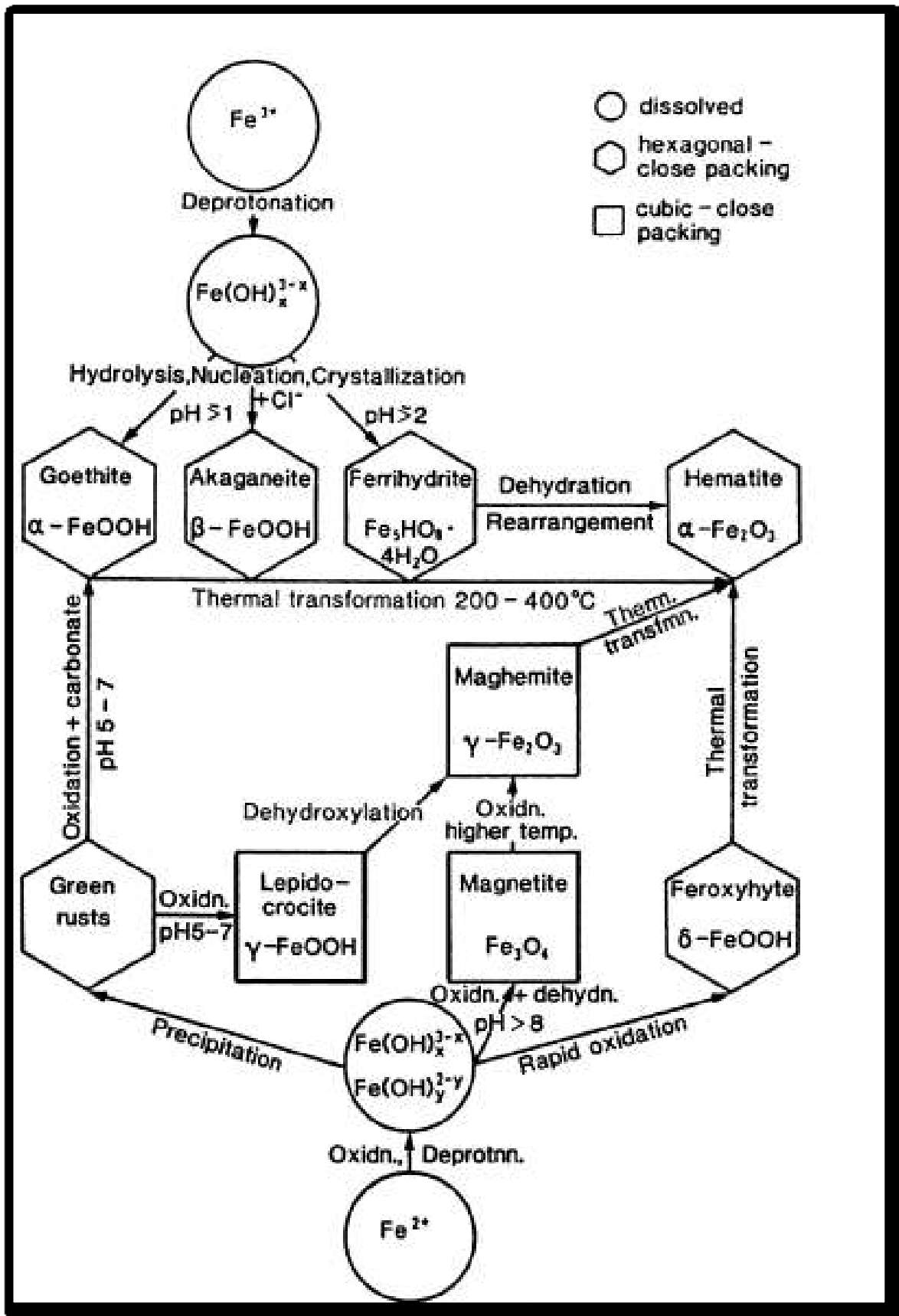
الشكل (I-3): منحنى النفاذية لأكسيد الحديد [19].

8-I الخصائص المغناطيسية للهيماتيت

يتتركب الهيماتيت من وجهة نظر الكترونية من الشاردين Fe^{3+} و O^{2-} ، تملك الشاردة Fe^{3+} التشكيل الالكتروني: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5$ ، إن الكترونات التكافؤ $3d$ هي مصدر الخصائص الالكترونية، المغناطيسية وكذا بعض الخصائص الطيفية. يملك الهيماتيت خاصية فيرو مغناطيسية ضعيفة في درجة حرارة الغرفة مقارنة بكل من الماغنتيت والماغميت، تجدر الإشارة إلى أن معظم الخصائص بما فيها المغناطيسية تتغير حسب الهيئة التي تتواجد عليها المادة من حيث شكل وحجم جسيماتها المشكلة لها [14].

9-I طرق تشكل أكاسيد الحديد

يستند تشكيل وتحويل أكسيد الحديد من طور إلى آخر على العديد من العوامل والظروف الفيزيائية المحيطة كدرجة الحرارة والضغط والحموضة... الخ [13]. نبين في الشكل (4-I) ظروف تشكل أكاسيد الحديد وطرق الانتقال بين أطوارها.



الشكل (4-1): مخطط لأهم أطوار وتحولات أكاسيد الحديد [6]

تطرقنا في هذا الفصل إلى أهم أكاسيد الحديد المتوفرة بكثرة في الطبيعة، وذلك بالتعرف على مختلف خصائصها ثم عرجنا إلى أكثر هذه الأنواع استقراراً وهو الهيماتيت من خلال دراسة خصائصه الفيزيائية المميزة وأهم تطبيقاته وأخير طرق وظروف الحصول عليه في الطبيعة. في الفصل الموالي سنسلط الضوء على مختلف أساليب تشكل الطبقات الرقيقة وأهم التقنيات المتبعة في ترسيب الأغشية الرقيقة لهذه الأكاسيد.

- [1] Tariq jan, Javed iqbal, Muhammad ismail, Noor badshah, Qaisar mansoor, Aqsa arshad, Qazi m.ahkam, "synthesis physical properties and antibacterial activity of metal oxides nanostructures ", materials science in semiconductor processing, vol. 21,p. 154–160, (2014).
- [2] Attarad Ali, Hira Zafar, Muhammad zia, Ihsan ul Haq, Abdul Rehman phull, Joham Sarfraz Ali, Altaf Hussain," synthesis characterization applications and challenges of iron oxide nanoparticles", nanotechnology, science and applications, vol. 9, p. 49–67, (2016).
- [3] Odile bezencenet "propriétés et couplage d'échange dans le système modèle :co/ α -fe₂o₃ (0001) ", thèse docteur en science de l'université paris-vi, discipline science des matériaux, 10 septembre (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] Laurent puech, "élaboration et caractérisations de couches minces de magnétite pour des applications micro bolométriques ", thèse doctorat de l'université de toulouse, (2009).
- [6] L. Dghoughi, B. Elidrissi, C. Bernède, M. Addou, M. Alaoui lamrani, M. Regragui, H. Erguig, " physico-chemical, optical and electrochemical properties of iron oxide thin films prepared by spray pyrolysis", science sdirect vol. 253, p. 1823–1829, (2006).
- [7] Karel Siroky, Jana jiresova and lubomir Hudec, "iron oxide thin flim gas sensor", thin solid flims, vol. 245, p. 211–214, (1994).
- [8] Manoranjan Arakha, devyani Samantarrai, Tapan kumar panigrahi, Bairagi Mallick, "antimicrobial activity of iron oxide nano particle upon modulation of nanoparticle bacteria interface", scientific reports, (2015).
- [9] Marimuthu Margabandhu, Sechassalom Sendhilmathan, S. Maragathavalli, V. Karthikeyan & b. Annadura, "synthesis characterization and antibacterial activity of iron oxide nanoparticles", global journal of bio-science and bio technology, vol.4, p. 335–341, (2015).
- [10] Piao Xu , Guang ming zeng , dan lian huang, chong ling feng, shuang hu, Mei hua zhao cui lai, zhen wei, Chao Huang , geng xin xie, zhi feng liu, "use of iron oxide nanomaterials in Wastewater treatment", science of the total environment, vol.424 , p. 1–10, (2012).
- [11] K. A. Al-saad, M. A. Amr, D. T. Hadi, R. S. Arar, M. M. Al-sulaiti, T. A. Abdulmalik, N. M. Alsahamary, J. C. Kwak, "iron oxide nanoparticles: applicability for heavy metal removal from contaminated water", arab journal of nuclear sciences and applications, vol. 45, p. 335–346, (2012).
- [12] Dhermendr k.tiwari, J. Behari and prasenjit rnal, vol.3 , p. 417– 433, (2008).
sen," application of nanoparticles in waste water treatment", world applied sciences jou
- [13] R. M. Comell, U. Schwertmann, "the iron oxides ", technische universitat munchen institut bodenkunde 85354 freising germany, (2003).

- [14] Wei Wu, Zhaohui Wu, Taekyung yu, Changzhong Jiang and woo-sik kim, " recent progress on magnetic iron oxide nanoparticles: synthesis, surface functional strategies and biomedical applications", science and technology of advanced materials, vol.16 , (2015).
- [15] Bruno Mauvernay, " nanocomposites d'oxydes de fer en couches minces Etudes de leur elaboration et de leurs proprietes envue de leur utilisation comme materiaux sensibles pour la detection thermique", thèse doctorat de l'université de toulouse, science et génie des matériaux (2007).
- [16] Maneesha Mishra, doo-man chun," α -fe₂o₃ as a photocatalytic material: a review", science direct, vol.498 , p. 126–141, (2015).
- [17] A. R. West, " basic solid state chemistry ", john wiley and sons, (1999).
- [18] Mme nadour epouse hamidouche hassina," synthèse par co-précipitations dun oxyde mixte de fer et de chrome et caractèrisation physico-chimique", universite mouloud mammeri de Tizo-ouzou, (2012).
- [19] M.Garcia-lobato, Arturoi.martinez, M.castro-roman, C.falcony, l.escobaralarcon," correlation between structural and magnetic properties of sprayed iron oxide thin films", science direct, vol.406 , p. 1496 –1500, (2011).

الفصل الثاني

الطبقات الرقيقة وطرق

الترسيب

تمهيد

في الفصل الأول تناولنا بعض التعريفات والخصائص للاكا سيد المعدنية ومن بينها أكسيد الحديد الثنائي الذي هو محل دراستنا. وفي هذا الفصل سنتطرق فيه إلي مفهوم الطبقات الرقيقة وطرق نموها ومبدأ ترسيبها إضافة إلي بعض الطرق الفيزيائية والكيميائية لترسيب أكسيد الحديد الثنائي بشكل شرائح رقيقة.

II-1 مفهوم الطبقات الرقيقة

من حيث المبدأ الطبقة الرقيقة لمادة معينة عبارة عن ترتيب لعناصر هذه المادة في بعدين بحيث يكون البعد الثالث صغيرا جدا يعرف هذا البعد بالسمك، ويعبر عنه بالنانومتر هذا السمك يتغير من مادة لأخرى وهذا في الغالب يكون تبعا للخواص الفيزيائية لهذه المواد. الفرق الجوهرى بين المادة في الحالة الصلبة وفي الطبقات الرقيقة يتمثل في أنه: في الحالة الصلبة للمادة عموما نهمل دور السطوح في الخصائص ولكن في حالة الطبقات الرقيقة على العكس من ذلك تأثير السطوح على الخصائص يكون هو الغالب حيث كلما زاد انخفاض السمك زاد تأثير السطوح في الخصائص الفيزيائية، و الميزة الثانية للطبقة الرقيقة هي الآلية المتبعة في تصنيعها بحيث ترسب الطبقات الرقيقة دائما على الركيزة التي تسند إليها، ووفقا لهذا يجب الأخذ بعين الاعتبار هذه الحقيقة أثناء تصميم الشريحة وهي أن طبيعة الركيزة لها أثر كبير على الخصائص البنيوية للشريحة الرقيقة المرسبة عليها^[1].

II-2 مبدأ ترسيب الطبقات الرقيقة

تشكل الطبقات الرقيقة من مادة معينة تتمثل بنموضع جسيمات هذه الأخيرة على الركيزة، وبفضل قوى van der waals تتماسك جسيمات هذه المادة على الركيزة أو تتفاعل كيميائيا مع الركيزة. حيث تكون هذه الجسيمات إما أيونات أو جزئيات وقد تكون ذرات أما بالنسبة لوسط النقل يكون سائلا أو غازا أو فراغا.

II-1-2 حالة وسط سائل: تمتاز هذه الطريقة بسهولة استخدامها، ويرجع ذلك لتنوع طرق الترسيب في هذه الحالة مثل: طريقة المحلول الهلامي.

II-2-2 حالة وسط النقل غاز أو فراغ: هذا الوسط يعتبر الأكثر استخداما في مختلف طرق الترسيب مثل ترسيب بالأبخرة الكيميائية ويكمن الاختلاف الأساسي بين الوسط الغازي والفراغ في متوسط المسار الحر للجزئيات. مع العلم أنه لا توجد طريقة مرجعية لترسيب الطبقات الرقيقة حيث يمكن استخدام طرق متنوعة وعديدة إضافة إلى ذلك فان تحضير الركيزة خطوة مهمة للحصول على شرائح جيدة^[2].

II-3 آلية نمو الطبقات الرقيقة

تتضمن طرق الترسيب المستخدمة عموما ثلاث مراحل أساسية.

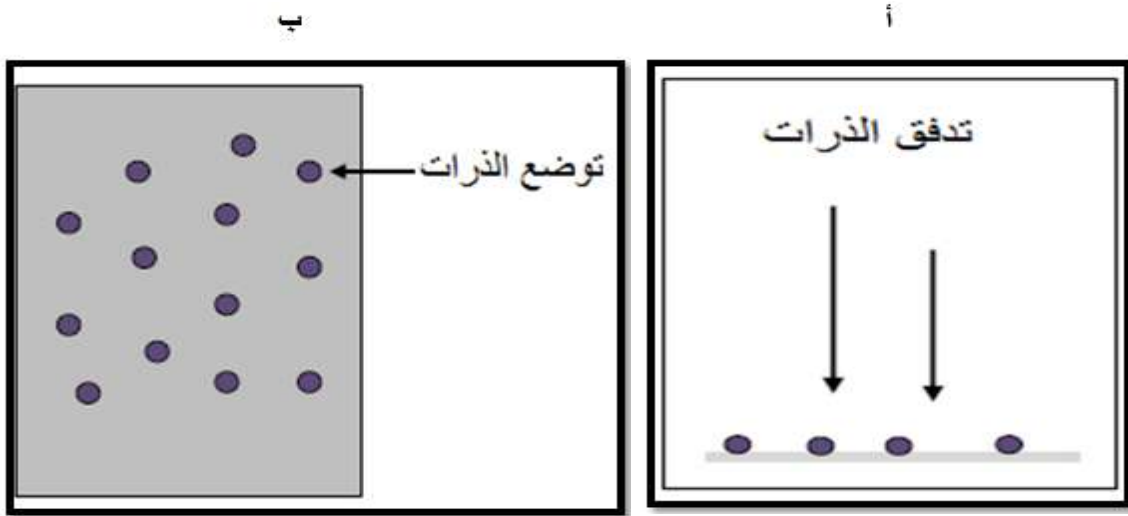
- ✓ إنتاج الأنواع الأيونية، الجزئية، الذرية.
- ✓ نقل هذه الأيونات، الجزئيات إلي الركيزة.
- ✓ يتم تكثيف هذه العناصر المنتجة على الركيزة لتشكيل الشرائح الصلبة.

4-II مراحل نمو الطبقات الرقيقة

يمر نمو الطبقات الرقيقة عبر ثلاث مراحل وهي التنوي، النمو والالتحام.

1-4-II مرحلة التنوي

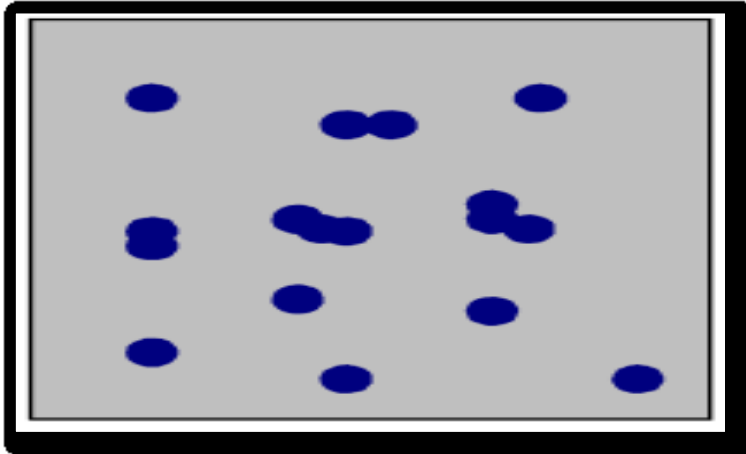
في هذه المرحلة يظهر على الواجهة العلوية للركيزة تجمعات عناصر صغيرة من المادة المترسبة ترافق هذه الظاهرة أو هذه المرحلة تغيرات تطراً على حالة المادة، بحيث تتفاعل ذرات هذه المادة مع الركيزة وتشكل ما يسمى بالتجمعات وتسمى أيضاً بالأنوية المنشأة^[2]. كما هو موضح في الشكل (1.II):



الشكل (1-II): رسم تخطيطي يوضح مرحلة توضع الذرات للطبقات الرقيقة. (أ): تدفق الذرات على الركيزة. (ب): تشكل الذرات على الركيزة^[3].

2-4-II مرحلة الالتحام

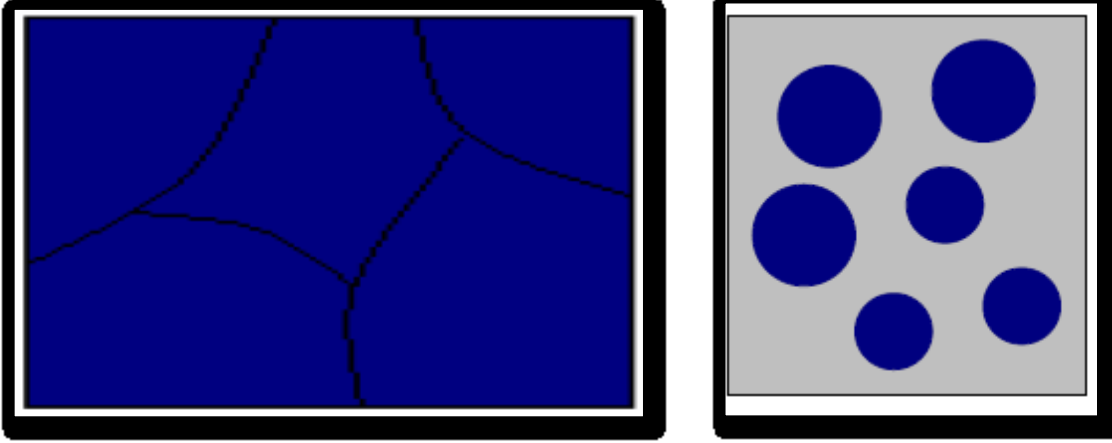
هذه المرحلة تتميز بالتحام المجموعات فيما بينها لتشكيل طبقة تغطي تدريجياً الركيزة ويوضح الشكل (2-II) هذه المرحلة.



الشكل (2-II): رسم تخطيطي يوضح مرحلة الالتحام^[3].

II-3-4 مرحلة النمو

تعد هذه المرحلة هي الأخيرة في عملية تركيب الطبقة الرقيقة كما تعد تكملة لعملية الالتحام بحيث يتم تشكيل طبقة مستمرة وذلك عن طريق ملئ الفجوات وذلك بزيادة درجة حرارة الركيزة والشكل (3.II) يوضح مرحلة النمو^[4].



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

II-5 طرق ترسيب الطبقات الرقيقة

تعددت الطرق و الأساليب في عمليات تحضير الطبقات الرقيقة وتصنف هذه الطرق إلي صنفين حسب طريقة الترسيب سواء كانت طرق فيزيائية أو طرق كيميائية كالتالي:

II-5-1 الطرق الفيزيائية

II-5-1-1 الترسيب الفيزيائي للأبخرة (PVD)

تملك تقنية الترسيب الفيزيائي للأبخرة مزايا أكثر من تقنية الترسيب الكيميائي للأبخرة (CVD) فهي تعد من التقنيات الغير ملوثة كما أن الطبقات المترسبة تكون كثيفة وسهلة المراقبة. ومن بين طرق الترسيب الفيزيائي للأبخرة الأكثر استعمالا نجد طريقة التبخر تحت الفراغ، الرش المهبطي، التفتيت بالليزر^[5].

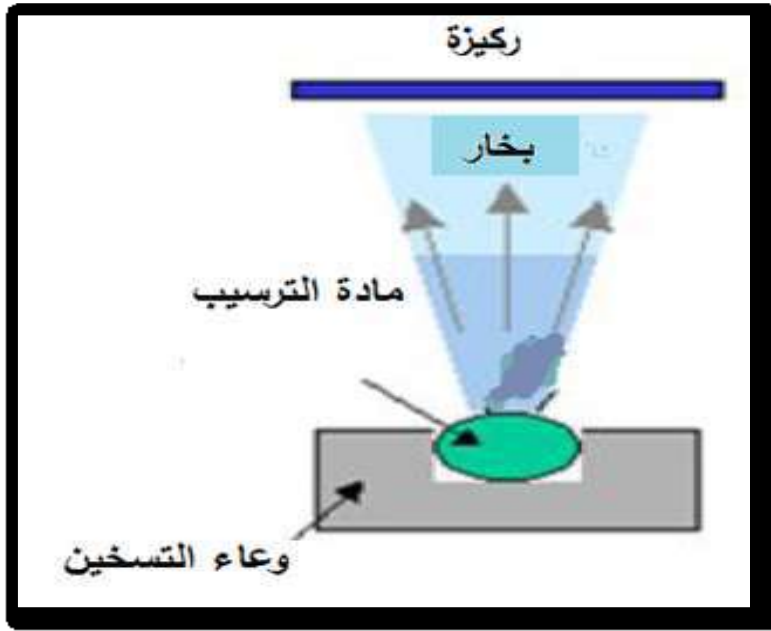
أ. التبخر تحت الفراغ

هذه التقنية تعتمد على تبخير أو تسامي المادة المراد ترسيبها وذلك بتسخينها تحت درجات حرارة عالية، الشكل (II - 4) وتتم هذه العملية داخل غرفة مفرقة من الهواء، المواد التي تبخرت تترسب على سطح الركيزة عن طريق عملية التكثيف، بحيث تختلف طرق التسخين منها التسخين باستخدام حزمة الكترونات مكثفة عالية الطاقة أو باستخدام فعل جول، حيث الطريقة الأولى تستخدم المواد المقاومة للحرارة أما الطريقة الثانية تستخدم مواد سهلة الذوبان.

عندما يكون الضغط ليس منخفضا فان الترسيب يكون قليل التماسك. أفضل النتائج يتم التحصل عليها عندما يكون السطح عمودي على تدفق البخار وعموما تعتمد سرعة الترسيب على درجة حرارة المصدر، والمسافة بين المادة المبخرة والركيزة [6]. لهذه التقنية عدة مشاكل منها:

- ✓ تفكك الأكسيد بسبب درجة الحرارة العالية للتبخير.
- ✓ التفاعلات الجانبية للمواد المبخرة التي تكون على اتصال فيما بينها.

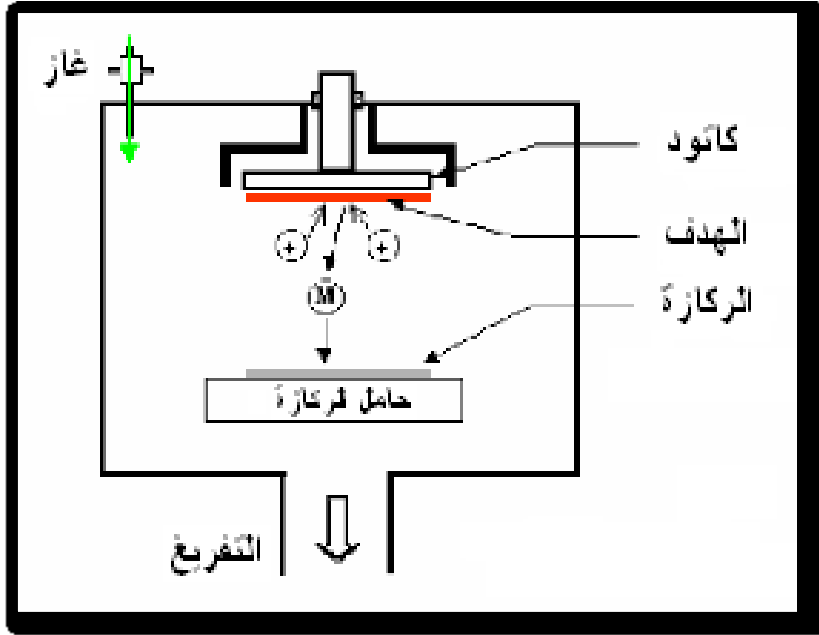
لكن تبقى تقنية التبخير التقنية المميزة والمفضلة خاصة في تطوير مواد عالية النقاوة [7].



الشكل (II-4): يوضح طريقة الترسيب عن طريق التبخير في الفراغ [7].

ب. الانتزاع المهبطي

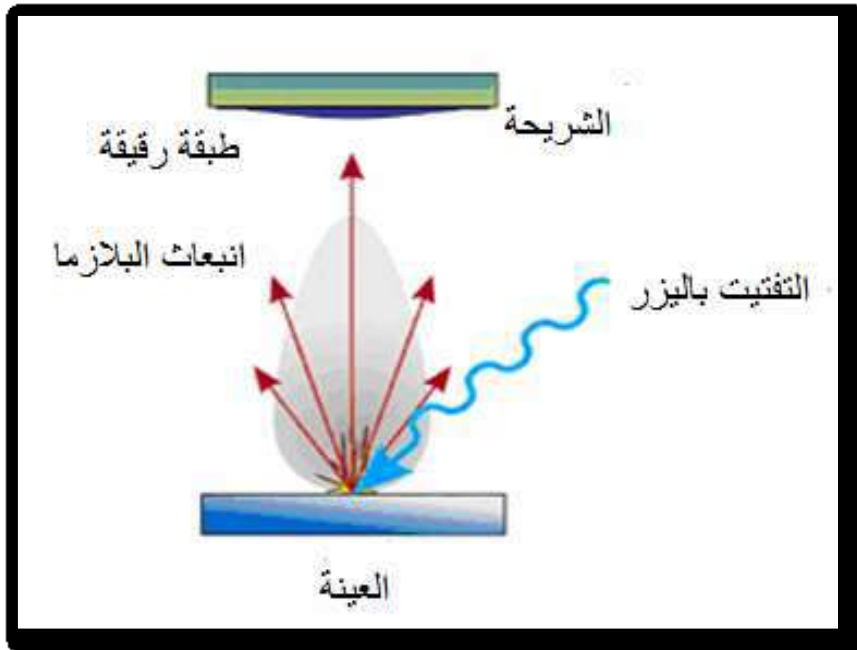
توضع الركيزة في هذه الطريقة داخل غرفة تحوي على غاز (عموما يكون غاز الأرجون) تحت ضغط منخفض، هذا الضغط المنخفض يسبب تفريغ شحني، هذا التفريغ يلعب دورا هاما في تأين ذرات الغاز، الأيونات الناتجة تسرع بفرق جهد لتصطدم بالكاثود بطاقة كبيرة (الكاثود يكون مكون من المادة المراد ترسيبها). تحت تأثير أيونات الغاز المسرعة المصطدمة بالكاثود تقتلع منه ذرات وتتوضع على سطح الركيزة، في بعض الحالات يتم إدخال غاز ثاني بالإضافة للأرجون بحيث يتفاعل كيميائيا مع الذرات المقتلعة لتشكل معها مركبات مرغوبة و تتوضع على الركيزة [8].



الشكل (II-5): رسم تخطيطي يوضح مبدأ عمل الانتزاع المهبطي [9].

ج. الاقتلاع بالليزر

تسمى أيضا التفتيت بالليزر هذه التقنية تتمثل في إرسال حزمة ليزر مكثفة على هدف كبير بالنسبة للحزمة (الهدف مصنوع من المادة المراد ترسيبها) بحيث تكون استطاعتها عالية بما فيه الكفاية لإخراج كمية من مادة الهدف لتشكيل سحابة من المادة المقتلعة التي تترسب على الركيزة الساخنة الموضوعة على التوازي مع الهدف [9]. كما هو موضح في الشكل (II-6).



الشكل (II-6): رسم تخطيطي يوضح عملية الترسيب بتقنية التفتيت بالليزر [8].

II-5-2 الطرق الكيميائية

II-5-2-1 الترسيب الكيميائي للبخار CVD

هذه الطريقة تستخدم في الكثير من المجالات نذكر منها الاستعمال الكبير في مجال أنصاف النواقل، حيث تمكن من تشكيل ترسب على الركيزة ناتج عن الغازات المتفاعلة والتي تتفاعل كيميائيا على سطح الركيزة من أجل تكوين طبقة رقيقة صلبة على سطح الركيزة المسخنة، تحت درجة حرارة أكبر من 500 حيث توفر هذه الأخيرة طاقة التنشيط اللازمة لبدأ التفاعل كذلك إن هذا الترسيب يتوقف على طبيعة ودرجة حرارة الركيزة [10,9]

تتطلب طريقة (CVD) درجة حرارة عالية لتلبية احتياجات التفاعل، بينما الاحتياجات الصناعية تفضل درجات الحرارة المنخفضة لهذا تحتاج هذه الطريقة بعض التحسينات لتخفيض درجة الحرارة نذكر منها:

✓ الترسيب الكيميائي للأبخرة وبالتالي بواسطة البلازما PACVD :

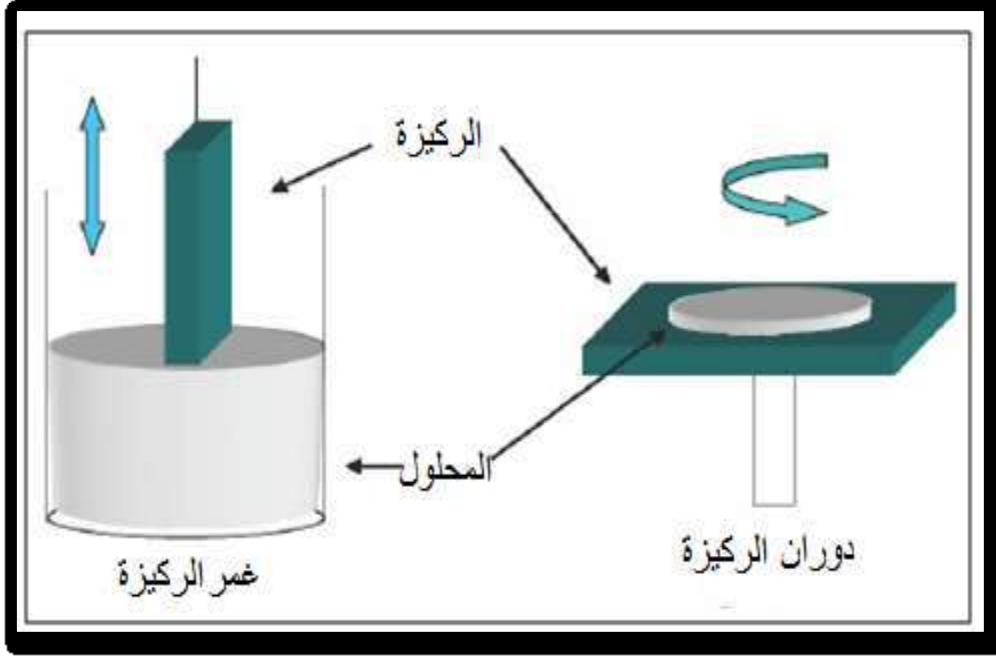
البلازما هي الوسيلة الوحيدة المتبعة لتنشيط التفاعل الكيميائي وهذا يسمح بترسيب في درجات حرارة منخفضة نسبيا (أقل من 300) تقل العيوب البلورية بسبب التبريد. من عيوب هذه الطريقة هو إمكانية تفاعل البلازما مع الركيزة [11].

✓ الترسيب الكيميائي للأبخرة تحت ضغط منخفض LPCVD: في هذه الطريقة تجرى التفاعلات الكيميائية تحت ضغط منخفض [12,11].

✓ الترسيب الكيميائي للأبخرة في الفراغ العالي UHV-CVD : في هذه الطريقة ترسيب الطبقات الرقيقة يكون تحت ضغط أقل من 10Pa [12,10].

II-5-2-2 تقنية هلام – سائل

عرفت تقنية المحلول الهلامي منذ أكثر من 150 عاما وذلك بفضل أعمال العالم Ebelmen [14]. تم تطوير هذه الطريقة بشكل كبير على مدى العقود الثلاثة الماضية، انطلاقا من محلول مكون من متفاعلات مذابة في كحول في أغلب الأحيان، يمكن استخدام أسلوبيين لتشكيل الطبقات الرقيقة: إما بواسطة الغمر أو عن طريق الطرد المركزي (دوران الركيزة)، حيث تعتمد الطريقة الأولى على غمر الركيزة في المحلول حتى تتولد طبقة رقيقة على سطحها. بحيث يتأثر سمك الطبقة الرقيقة بالسرعة العمودية لغمر الركيزة. وتنتج الطبقة الرقيقة في الطريقة الثانية جراء دوران الركيزة حيث يترسب المحلول، ويمكن التعديل في سمك الطبقة وذلك من خلال التحكم في سرعة الدوران، والتسارع وخصائص المحلول. في كلتا الحالتين، تبخر المذيب يكون سريع جدا والخطوة الأخيرة لكلا الطريقتين هي نفسها بحيث يتم المعالجة الحرارية للطبقة لضمان الإزالة الكاملة للمذيب.



الشكل (II-7): رسم تخطيطي يوضح تقنية الترسيب بواسطة غمس ودوران الركيزة [11].

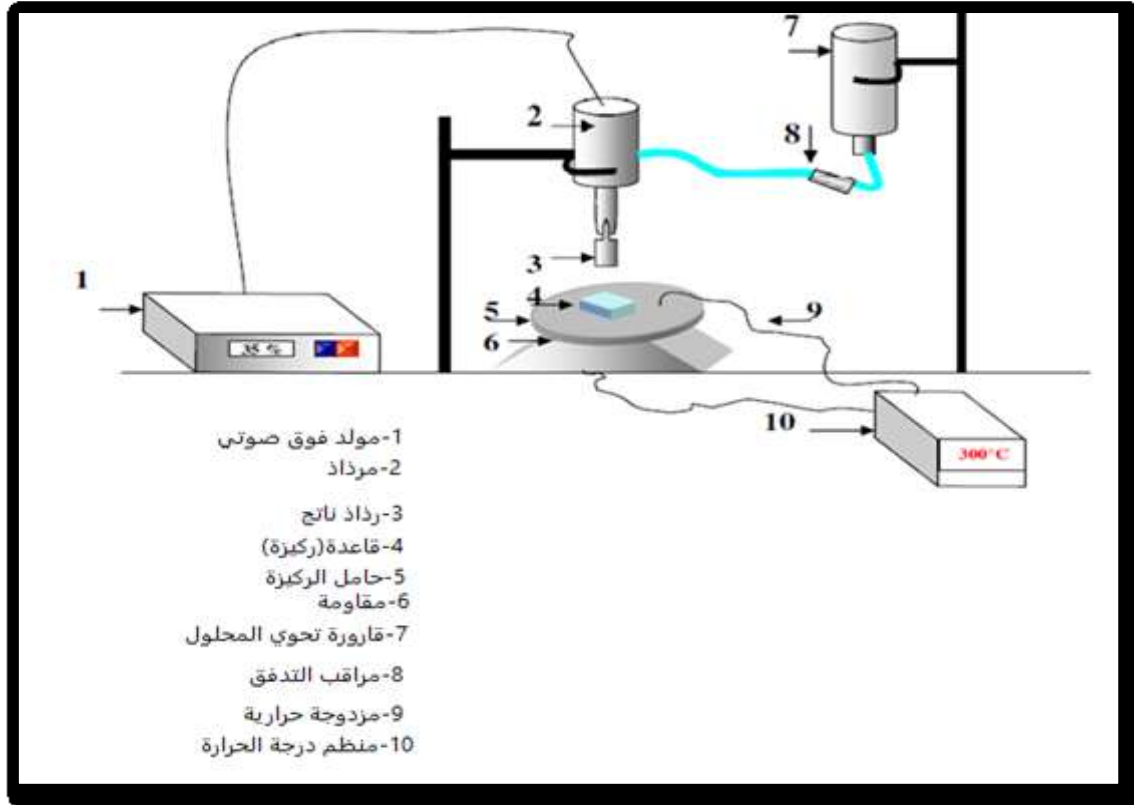
II-5-2-3 تقنية الرش بالموجات فوق الصوتية

طريقة الرش بالأموح فوق الصوتية يتركز مبدأ عملها على استغلال طاقة هذه الموجات عن طريق مولد يعمل بالموجات فوق الصوتية عالية التردد (40kHz) الذي يسمح بتحويل المحلول إلى حبيبات رقيقة جدا حيث قطر كل منها في حدود 40Mm بأحجام موحدة تخرج من صنوبر على شكل رذاذ يرش على مسخنة من أجل تنشيط التفاعل الكيميائي بين المركبات يمكن تحقيق هذه التقنية في غرفة تحت الفراغ [15].

وتتميز هذه التقنية بعدة مزايا وهي:

- ✓ تعتبر طريقة بسيطة لتحضير المحلول على شكل رذاذ.
- ✓ استهلاك منخفض جدا في الطاقة.
- ✓ القدرة على التحكم في رش المحلول بتدفقات صغيرة جدا.
- ✓ إمكانية ترسيب مجموعة واسعة من المواد.
- ✓ توزيع ضيق جدا لحجم القطرات.

ومن المشاكل المترتبة في هذه التقنية هو عدم التحكم على تبخر القطرات المتولدة .



الشكل (II- 8): رسم تخطيطي يوضح تقنية الرش بالموجات فوق صوتية [16].

II-5-2-4 طريقة الرش بالانحلال الحراري CSP :

وهي الطريقة المتبعة في بحثنا الحالي، وتعد من الطرائق الكيميائية، وقد تطورت كثيرا وذلك نظرا للحاجة الملحة لأنها أقل كلفة لتحضير الشرائح ذات المساحات الكبيرة في الصناعات الفوتوفولتائية. وأول من استخدم هذه الطريقة هما الباحثان (Auger & Hotle) وذلك عام (1959) حيث عمدا إلى القيام بتحضير غشاء من النحاس الأسود على قاعدة من الألمنيوم باستخدامه سطحا انتقائيا [17].

تتلخص تقنية (CSP) بكون القطرات الدقيقة من المحلول الحاوي على العناصر المهمة للمركب تكون على شكل أملاح مذابة تتحلل على قاعدة مسخنة إلى درجة التحلل الكيميائي للمادة باستخدام غاز معين ليبدأ التحلل الكيميائي على القاعدة.

وتمتاز هذه التقنية بعدة ايجابيات تتلخص فيما يلي:

- ✓ يمكن تحضير أغشية لمدى واسع من المواد ذات درجات الانصهار العالية التي يصعب تحضيرها.
- ✓ يمكن تغيير عوامل الترسيب بسهولة للحصول على أغشية بمواصفات منتقاة من حيث الخواص التركيبية والبصرية 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 مايلي:

- ✓ تستخدم فيها المحاليل الكيميائية فقط، أي لايمكننا ترسيب مسحوق المادة بشكل مباشر أو باستخدام السبائك.
- ✓ تتطلب الكثير من الجهد والكثير من الوقت للحصول على أغشية متجانسة.

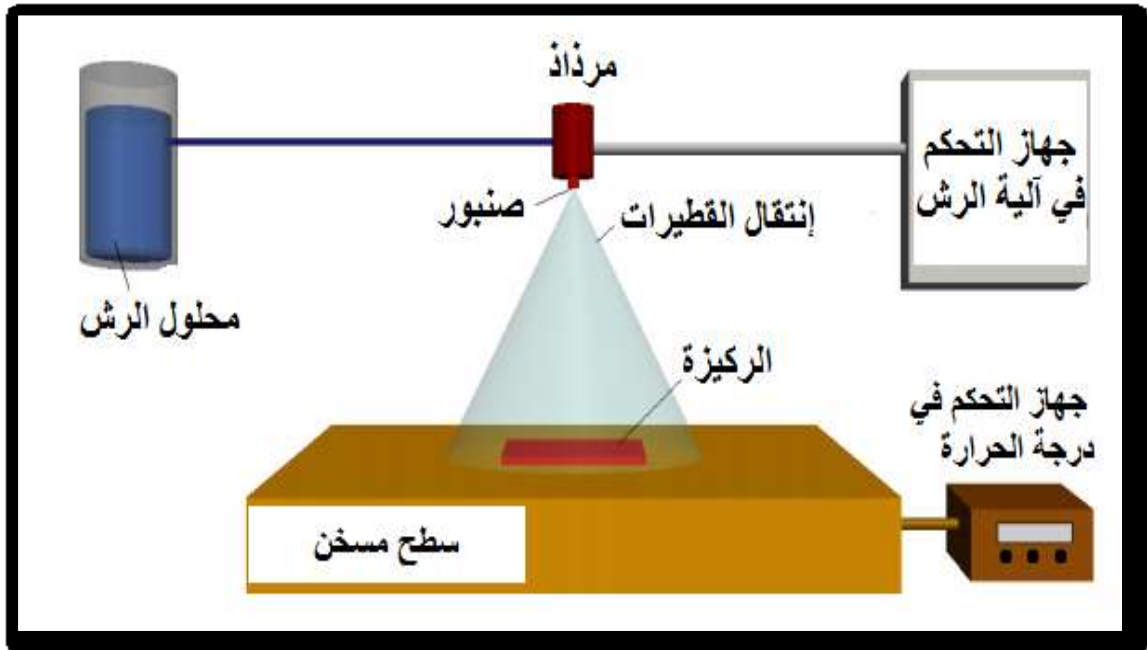
كما أن هذه التقنية تعتبر من التقنيات الأكثر شيوعا والتي تهدف إلى تحضير الأغشية الرقيقة ، وتعتمد هذه الطريقة على رش المادة المراد ترسيبها بشكل غشاء على قواعد ساخنة وذلك حسب نوع المادة المستخدمة، فيحدث تفاعل كيميائي حراري بين ذرات المادة والقاعدة الساخنة، وكنتيجة لهذا التفاعل يتشكل الغشاء الرقيق [2].

نسب الترسيب التي تسمح بتحديد سمك الغشاء يكمن التحكم فيها من خلال التحكم بظروف الترسيب المختلفة فعند توافر الظروف المثلى للترسيب فان الأغشية الرقيقة المحضرة تتميز بالتصاقها الشديد بالركيزة، وتكون ذات مواصفات جيدة حيث يمكن استخدامها في دراسة العديد من الخصائص الفيزيائية.

في السنوات الأخيرة لاقت تقنيات الترسيب المختلفة اهتماما كبيرا ويعود ذلك إلى الميزات العديدة لهذه التقنيات من بينها سهولة المعالجة والأخذ بعين الاعتبار التكلفة.

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 [1].



الشكل (II - 9): رسم تخطيطي يوضح جهاز رذاذ الانحلال الحراري [18].

تتم عملية الترسيب وفق الخطوات الآتية:

- ✓ انحلال القطرات الأولى.
- ✓ انتقال القطيرات في الهواء.
- ✓ ترسب وتحلل القطيرات على الركيزة للانطلاق في عملية نمو وتطور الغشاء الرقيق.

II-5-2-5-5 معايير اختيار تقنية الترسيب المناسبة:

إن استخدام التقنيات المختلفة لترسيب أغشية الأكاسيد المعدنية اعتمدت عليها الدراسة في الأونة الأخيرة بشكل واسع، فآلية النمو والتطور تلعب دوراً مهماً 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 إلى أن الخصائص الكهربائية والضوئية للأغشية الرقيقة تعتمد بشكل كبير على البنية والتشكل وطبيعة الشوائب الموجودة. وهو ما يتطلب إجراء دراسة شاملة ومفصلة عن العلاقة القائمة بين خصائص الأغشية وتقنيات الترسيب المختلفة فتتواجد العديد من التقنيات التي تساهم في نمو الأغشية الرقيقة للأكسيد المعدنية [19].

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

الجدول (II - 1): مقارنة بين التقنيات المختلفة لترسيب الأغشية الرقيقة [20].

تقنيات الترسيب	(CVD)	الرش	الرش بالطلي	الترسيب الكهربائي	التبخير
درجة حرارة الركيزة	مرتفعة	مرتفعة	منخفضة	حرارة الغرفة	مرتفعة
معدل النمو	مرتفع	مرتفع	منخفض	منخفض	مرتفع
الانتظام	مرتفع	ضعيف	ممتاز	ممتاز	معتدل
التكرار	مرتفع	معتدل	ممتاز	ممتاز	معتدل
التكلفة	معتدلة	منخفضة	مرتفعة	مرتفعة	معتدلة
الناقلية الكهربائية	معتدلة- ممتازة	معتدلة- ممتازة	ممتازة	ممتازة	معتدلة- ممتازة
النفذية	معتدلة- ممتازة	معتدلة- ممتازة	ممتازة	ممتازة	معتدلة

تم في هذا الفصل شرح مختلف طرق تشكل الطبقات الرقيقة من ناحية المفهوم وآليات النمو، وطرق الترسيب المختلفة مع ذكر مميزات كل تقنية مع ملاحظة الاختلاف الجوهرى بين الطرق المختلفة بحيث لا يمكن تفضيل طريقة على الأخرى فكل طريقة من هذه الطرق لها ايجابيات وسلبيات، يرجع استعمال واختيار اي طريقة على أساس الظروف المخبرية المتوفرة. في الفصل الموالى سنتطرق الى شرح مختلف طرق معاينة ومعالجة الشرائح المرسبة من اجل استنباط المقادير الفيزيائية المميزة للشرائح الرقيقة.

- [1] Technologie des couches minces«http://pero.wanadoo.fr/michel.Hubin/physique/couches/chap_cm1 ».
- [2] A. Rahal, "Elaboration des verres conducteurs par déposition de ZnO sur des verres ordinaires", thèse de magister, Université d'El oued, (2013).
- [3] O. Darafad, "Elaboration et Caractérisation des Couches Minces de Sulfure de Zinc Préparées par Spray Ultrasonique, thèse de magister", université de Constantine, (2010).
- [4] www.phys.polymtl.ca/Desjardins/Docs/Cristallo/Chapitre%2015%20opartie%20B.pdf
- [5] H.J. Mathieu, E. Bergmann, R. Gras, "Traité des matériaux4. Analyse et Technologie des surfaces, Presses polytechniques et universitaires romandes", Lausanne 1ère édition, (2003).
- [6] A. Benzagouta, "Effet de la stoechiométrie sur les propriétés structurales, dynamiques et électroniques des systèmes Si-C, étude par la dynamique moléculaire", Thèse de doctorat, Université de Constantine, (2004).
- [7] J. Jacques Bessot, S. Audisio, "Techniques de l'ingénieur traitement de surface M5", Vol. 4, P.1655-1660, (1989).
- [8] I. Guesmi, "Dépôt de couches minces de cuivre substrats polymère de formes complexes par pulvérisation cathodique magnétron avec ionisation de la vapeur", thèse de doctorat, Université Paris Sud – XI, (2003).
- [9] A. Moustaghfir, "Élaboration et caractérisation de couches minces d'oxyde de zinc", thèse de magister, Université Blaise Pascal. novembre, (2004).
- [10] A. Hafdallah, "Etude du Dopage des Couches Minces de ZnO Elaborées par Spray Ultrasonique", thème de magister, université de Constantine, (2007).
- [11] S. Menakh, "ontribution à l'Etude des Propriétés de Films ZnO", thèse de magister, université de Constantine, (2010).
- [12] L. B. Freund, S. Suresh, "Thin Film Matériaux: Stess, Defect Formation and Surface Evolution Cambridge University, (2003).
- [13] L. Bornstein, "Semi-conducteur quantum structures", Subvolume C; optical properties part 3, Vol 34. Springer .
- [14] J. Garnier, "Elaboration de Couches Minces d'Oxydes Transparents et Conducteurs par Spray CVD Assisté par Radiation Infrarouge pour Applications Photovoltaïques", thèse de doctorat, l'École Nationale Supérieure d'Arts et Métiers, (2009).
- [14] L. Baghriche, "Elaboration et Caractérisation des Couches Minces d'Oxyde de Zinc Obtenues par Pulvérisation Réactive et Spray Ultrasonique", Mémoire de magister, Université de Constantine, (2006).
- [15] M. BOUHENNI, "Structural and opto-electrical study of ZnO thin films elaborated by spray pyrolysis (home made)", Mémoire de Master, University of

- Echahid Hama Lakhdar- El-oued, (2015).
- [16] W. Hamd, "Elaboration par voie sol-gel et étude microstructurale de gels et de couches minces de SnO₂", thèse de doctorat, Université de limoges, (2009).
- [17] 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).
- [18] Fayssal Yineb, "Contribution à l'élaboration de couches minces d'Oxydes Transparents Conducteurs (TCO)", Presente Pour Obtenir Le Diplôme De Magister En Physique, Université Mentouri Constantine, (2010).
- [19] 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, P. 2868, (1994).
- [20] Mr. Said BENRAMACHE, "Elaboration et caractérisation des couches minces de ZnO dopées cobalt et indium", Mémoire de Doctorat, Sciences des matériaux Université de Constantine, (2012).

الفصل الثالث

طرق معاينة الطبقات

الرقيقة

تمهيد

بعد التعرف على مختلف أساسيات ترسيب الشرائح الرقيقة ومراحل تشكلها نعرض هنا على دراسة كيفية إيجاد الخصائص العامة لهذه الشرائح من خلال طرق معاينة الطبقات الرقيقة، سنحاول في هذا الفصل التعرف على أهمها وطرق استنباط المقادير الفيزيائية منها.

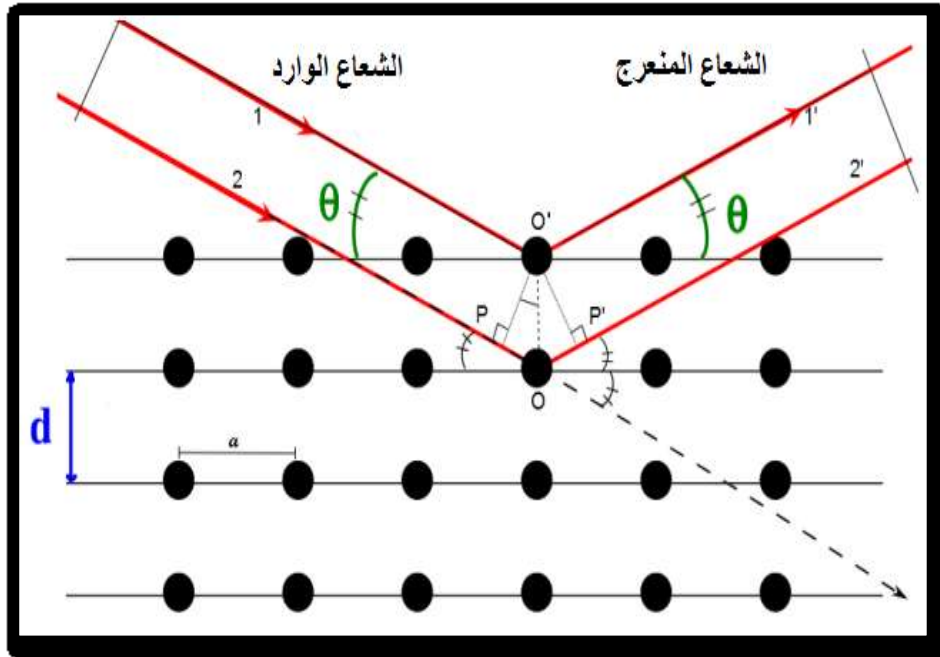
1-III طرق تحديد الخصائص البنوية

1-1-III انعراج الأشعة السينية XRD

عند تسليط أشعة سينية وحيدة الطول الموجي لمدى من الزوايا على سطح الغشاء الرقيق سوف تظهر قمم نتيجة لانعكاسات براغ عن سطوح البلورة المتوازية، اذ تهدف طريقة الانعراج للحصول على معلومات حول البنية مثل دراسة الإجهاد المطبق على الشرائح بالإضافة إلى البنية المجهرية مثل اتجاهات النمو البلوري للطبقة الرقيقة، قياس ثوابت الشبكة وتحديد الحجم الحبيبي للبلورة. و ذلك من خلال علاقة براغ المعطاة بالشكل التالي [1].

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

- λ : الطول الموجي للأشعة السينية.
- θ : زاوية انعراج الأشعة السينية.
- d_{hkl} : المسافة بين عائلات مستويات الشبكة البلورية التي تحدها قرائن ميلر (h,k,l).



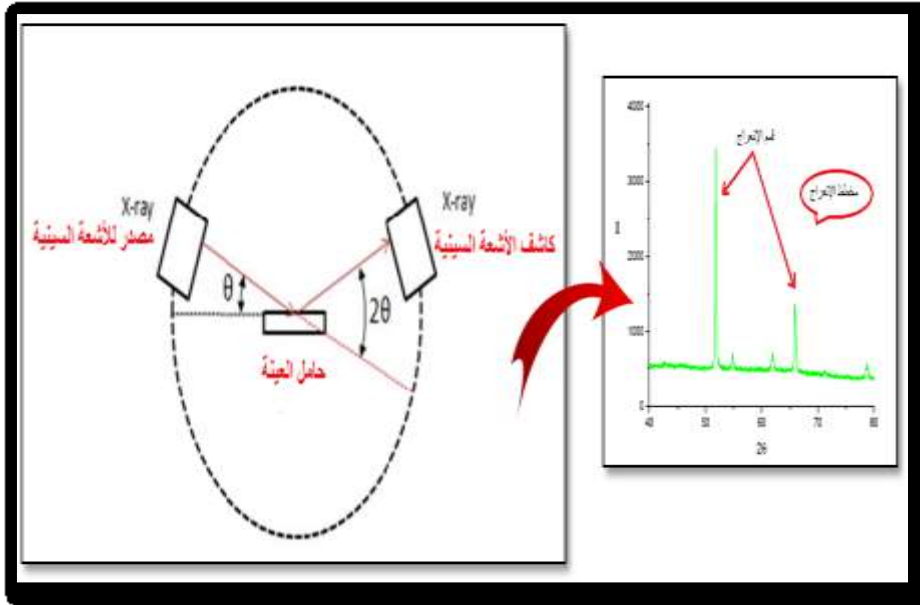
الشكل (1-III): رسم تخطيطي يوضح عائلة المستويات البلورية في شروط براغ [2].

إن الحجم الحبيبي للأغشية والذي يتعلق بكل من الخواص البنوية والميكانيكية للمادة يعبر عنه باستخدام عبارة شيرر التالية [3].

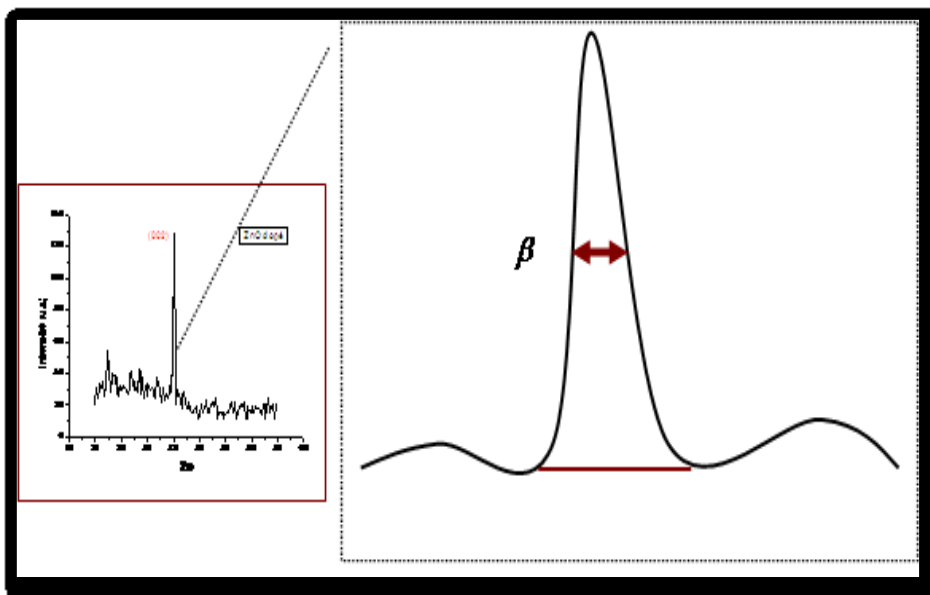
$$D = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta} \quad (2-III)$$

يأخذ k كثابت قيمته 0.9.

β : العرض عند نصف الشدة العظمى FWHM.



الشكل (2-III): رسم تخطيطي يظهر انعراج الأشعة السينية (XRD) [3].



الشكل (3-III): رسم تخطيطي بين كيفية تحديد العرض β عند منتصف الشدة العظمى [4].

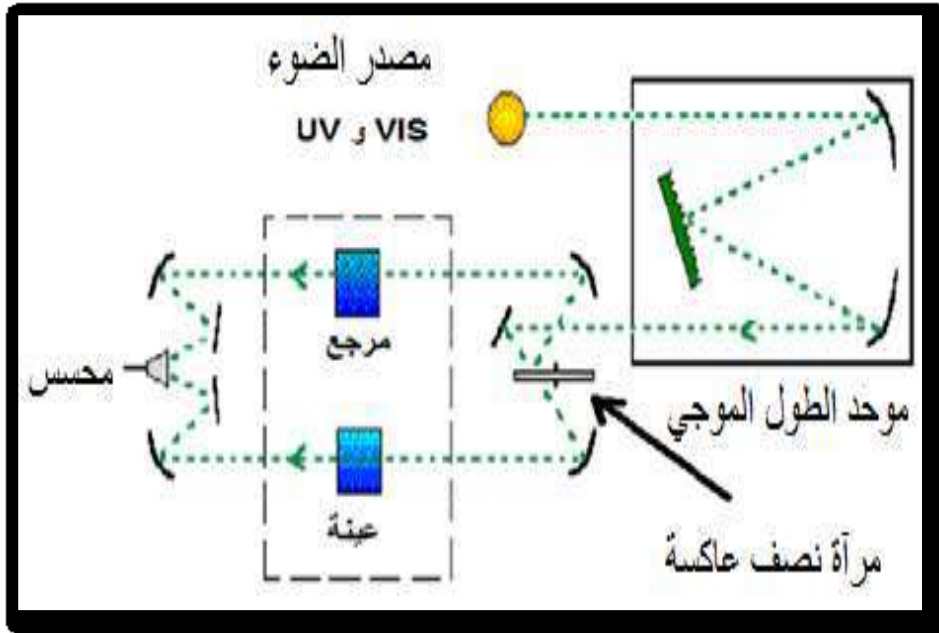


الشكل (III-3): جهاز انعراج الأشعة السينية (XRD) [4].

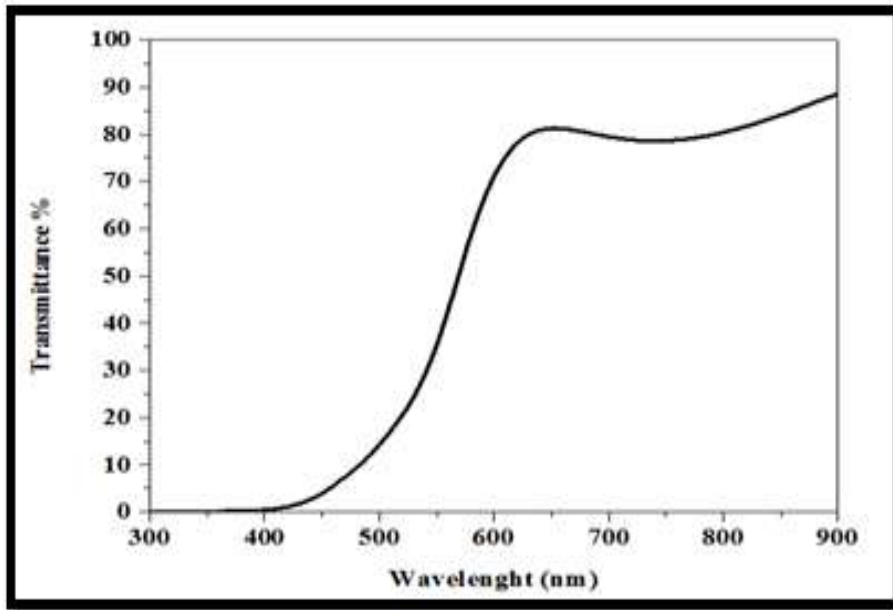
III-2 طرق تحديد الخصائص الضوئية

III-2-1 التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية والمرئية

قصد تحقيق دراسة الخصائص البصرية مثل الامتصاص والنفاذية الضوئية وتقدير فجوة الطاقة وسمك الشرائح للطبقة الرقيقة نستخدم تقنية قياس الطيف الضوئي في مجال الأشعة فوق البنفسجية والمرئية، بحيث تعتبر تقنية لتحديد الخصائص الضوئية، مبدأ عمل هذه التقنية موضح في الشكل (III-4) ويعتمد على تفاعل الضوء مع العينة المراد تحليلها بحيث تمتص العينة جزء من الشعاع الساقط أو ينفذ عبرها، عندما تمتص المادة الضوء في نطاق الأشعة البنفسجية (200-350nm) والمرئية (350-800nm) فان الطاقة الممتصة تسبب اضطرابات في البنية الالكترونية للذرات أو الأيونات أو الجزيئات، مما ينتج عنه انتقال للإلكترونات من مستوي طاقي أقل إلى مستوي طاقي أعلى [5-7]. تمر حزمة الضوء الناتجة عبر موحد للطول الموجي لتتم عملية معالجة الموجة فتنتج حزمة فوتونات في كل مرة لها طول موجي معين، توجه هذه الحزمة نحو مرآة نصف عاكسة لتقسم حزمة الفوتونات إلى حزمتين واحدة تمر عبر العينة والأخرى تمر عبر مرجع يكون عادة من الزجاج، بعد ذلك توجه الحزمتان نحو الكاشف لمقارنة النتائج ورسمها كما هو موضح في الشكل (III-5) حيث يعطى المنحنى الناتج تغيرات طيف النفاذية تبعاً للطول الموجي [9,10].



الشكل (III-4): رسم توضيحي لجهاز التحليل الطيفي ثنائي الحزمة [8].



الشكل (III-5): طيف نموذجي للنفاذية لطبقة رقيقة ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) مرسبة بطريقة منظومة التحلل الكيميائي.

لهذا الغرض نستخدم جهاز مطياف ضوئي (spectrophotometer) مزدوج الحزمة نوع UV-1800 الذي يمكننا من رسم منحنيات تغير النفاذية وفقا لطول الموجة في المجال فوق البنفسجي والمرئي .



الشكل (III-6): جهاز التحليل الطيفي [11].

III-2-2 تحديد معامل الامتصاص

يمكننا طيف النفاذية من تحديد معامل الامتصاص α وكذلك معامل الإخماد K للطبقات الرقيقة وذلك باستخدام علاقة Bouguer-Lambert-Beer والتي تعطى كالآتي [12].

$$T = \exp(-\alpha \cdot d) \quad (3\text{-III})$$

حيث :

- α : معامل الامتصاص.
- d : سمك الطبقة الرقيقة.

وبالتالي فإنه يمكن كتابة علاقة معامل الامتصاص كالآتي:

$$\alpha(\text{cm}^{-1}) = \left(\frac{1}{d}\right) \ln\left(\frac{100}{T}\right) \quad (4\text{-III})$$

أما معامل الإخماد يعطى بالعلاقة [12].

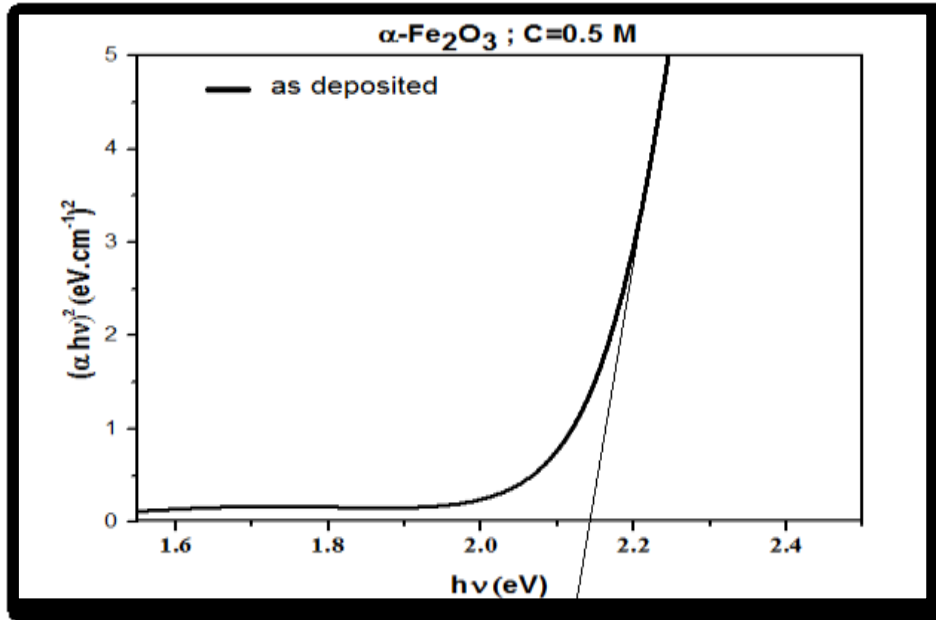
$$K = \frac{\alpha \lambda}{4\pi} \quad (5\text{-III})$$

إن العلاقات المعطاة سابقا هي علاقات تقريبية وذلك بإهمال تفاعلات الضوء (الانعكاس) عن الوجوه: الهواء والركيزة، الطبقة والركيزة.

من الملاحظ من العلاقتين السابقتين هناك علاقة بين سمك الشريحة ومعامل الامتصاص ونفاذية الغشاء، فبمعرفة سمك عينة يمكن تحديد معامل الامتصاص الخاص بها عند كل قيمة للنفاذية.

III-2-3 تحديد فجوة الطاقة الممنوعة

تعد فجوة الطاقة الممنوعة من أهم الثوابت الفيزيائية التي يعتمد عليها في صناعة المركبات الالكترونية. فبمعرفة قيمة النفاذية والتي توافق $(h\nu)$ عبر كامل الطول الموجي للجهاز عندها نستطيع رسم تغيرات $(\alpha h\nu)^2$ بدلالة الفوتون الساقط فنحصل على المنحنى المبين بالشكل (III-7).



الشكل (III-7): منحنى تغيرات $(\alpha h\nu)^2$ بدلالة $h\nu$ لشرائح أكسيد الحديد المحضر عند 500 درجة (عملنا).

بالاعتماد على الشكل السابق نستطيع حساب الفاصل الطاقي من خلال العلاقة التالية [10]:

$$\alpha h\nu = B(h\nu - E_g)^{1/2} \quad (6-III)$$

✓ $h\nu$: حيث طاقة الفوتون الساقط.

✓ E_g : فجوة الطاقة الممنوعة.

✓ B : ثابت يعتمد على طبيعة المادة ونوع الانتقال.

ويرسم العلاقة بين $(\alpha h\nu)^2$ وبين طاقة الفوتون $h\nu$ وبمد الجزء الذي يكون فيه التغير خطيا نرسم مستقيم ليقطع محور طاقة الفوتون عند النقطة $(\alpha h\nu)^2 = 0$ نحصل على قيمة فجوة الطاقة [13].

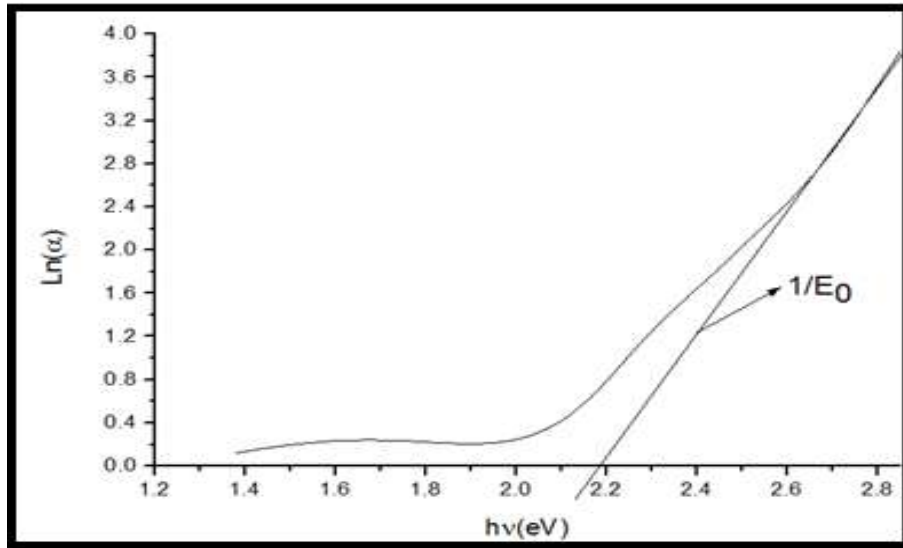
4-2-III تحديد طاقة اورياخ

تعد طاقة اورياخ من الثوابت المهمة التي تميز الخصائص البصرية للطبقة الرقيقة وبموجب قانونه فان العلاقة التي تربط بين طاقة اورياخ ومعامل الامتصاص يعبر عليها بالعلاقة التالية^[14]:

$$\alpha = \alpha_0 \exp(h\nu/E_u) \quad (7-III)$$

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

$$\ln \alpha = \ln \alpha_0 + (h\nu/E_u) \quad (8-III)$$



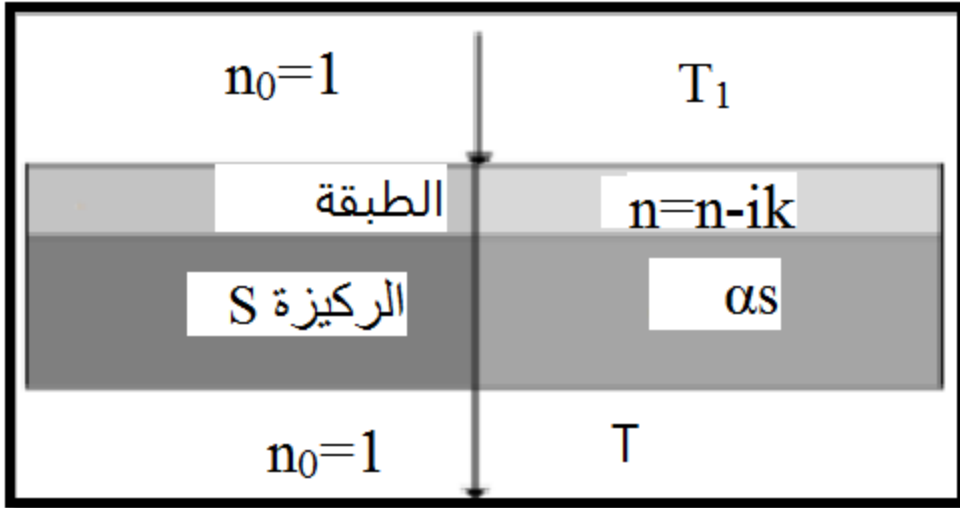
الشكل (8-III): منحنى تغيرات $\ln \alpha$ بدلالة $h\nu$ لشرائح أكسيد الحديد المحضر عند 500 درجة (عملنا).

حيث يتم تحديد قيمة طاقة اورياخ وذلك بحساب الميل الموافق لهذا المنحنى، ومن المعادلة السابقة يتضح أن قيمة طاقة اورياخ تمثل مقلوب الميل المحسوب آنفاً.

5-2-III قياس سمك الطبقة الرقيقة

لقياس سمك الطبقة الرقيقة نتبع طريقة تداخل الأمواج هذه الأخيرة تسمى أيضا بطريقة Swanapoel نسبة إلى العالم الذي اكتشفها. تعتمد هذه الطريقة على معرفة تداخل طيف النفاذية في المجال المرئي والأشعة القريبة من تحت الحمراء.

أما قياسات وتقنيات التحليل سنوضحها بعد التعريف بالثوابت الفيزيائية المستخدمة في حساب سمك الطبقة الرقيقة.



الشكل (III-9): رسم تخطيطي يوضح الثوابت الفيزيائية الخاصة بطبقة الرقيقة وكذلك الركيزة [16].

الثوابت الموضحة في الشكل (III-9) متمثلة في: α_s معامل امتصاص الركيزة، S قرينة انكسارها، n قرينة انكسار الطبقة الرقيقة، d يمثل سمك الطبقة الرقيقة، أما قرينة انكسار الهواء فهي $n_0=1$ ، T فهي تمثل النفاذية.

باستخدام الثوابت الفيزيائية المعروفة في الشكل (III-9) و الشكل (III-10) المتحصل عليها من طيف النفاذية تمكننا من تحديد سمك الطبقة الرقيقة وذلك على النحو التالي:

في حالة طبقة أكثر سمكا من جهة وملساء من ناحية الأخرى، فإن الانعكاسات المتعددة للضوء ما بين سطح طبقة السفلى المتصل بالركيزة و سطح العلوي للطبقة تؤدي الى تداخل الأمواج في طيف النفاذية كما لوحظ بالفعل أن القوى الدنيا والعظمى الممثلة في طيف النفاذية لها علاقة بالأطوال الموجية، فإذا كانت λ_1 و λ_2 أطوال موجية الموقفة لقمطين متتاليين T_{M1} و T_{M2} وكانت T_m قيمة النفاذية للقممة الدنيا الموجودة بين القمطين السابقين، وبالتالي فإن سمك الطبقة الرقيقة يعطى بالعلاقة التالية [18,17].

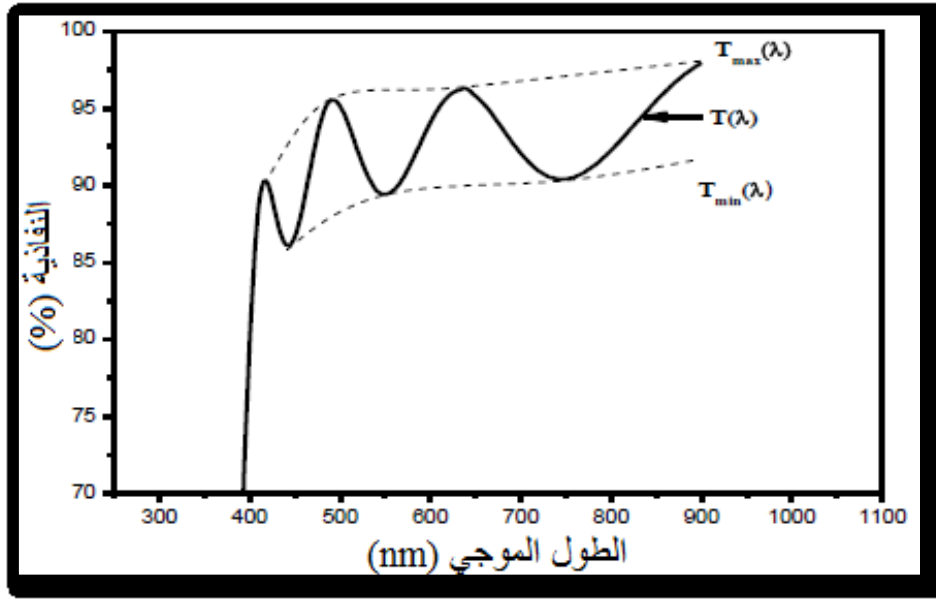
$$d = \frac{\lambda_1 \lambda_2}{2(\lambda_1 n_2 - \lambda_2 n_1)} \quad (9-III)$$

n_2 و n_1 يمثلان معامل انكسار الطبقة من أجل الأطوال الموجية λ_1 و λ_2 وتعطى عبارة n_1 و n_2 بالعلاقة التالية [16].

$$n_{12} = \sqrt{N_{12} + \sqrt{N_{1,2}^2 - S^2}} \quad (10-III)$$

كما تعطى N_{12} بالعلاقة التالية [16].

$$N_{12} = \frac{2S(T_M - T_m)}{T_M T_m} + \frac{(S^2 + 1)}{2} \quad (11-III)$$



الشكل (III-10): منحنى بياني يمثل طريقة تداخل الأهداب لتحديد سمك طبقة رقيقة Swanapoel [16].

III-3 تعيين الخصائص الكهربائية

إن دراسة الخصائص الكهربائية تسمح لنا بإعطاء الثوابت المميزة للطبقة الرقيقة ومن بين هذه الثوابت المقاومة الكهربائية.

III-3-1 تقنية المسابر الأربعة

إن تقنية المسابر الأربعة تهدف لمعرفة قيمة مقاومة الطبقة الرقيقة ومن ثم تحديد قيمة ناقليتها، بحيث يعتمد مبدأ هذه التقنية على توفير مصدر تيار I يمر عبر أربعة مسابر مصطفة على شكل خط مستقيم موضوعة على سطح الطبقة الرقيقة تفصلها مسافات متساوية كما هو موضح في الشكل (III-11)، بحيث يمر التيار بين المسابرين الخارجين، بينما يستخدم الاثنان الداخليان لقياس فرق الجهد U . ومن خاصية هذه التقنية أن المسافة a التي تفصل بين هذه المسابر أكبر بكثير من سمك الشريحة d ، من خلال هذه الاعتبارات يمكن تحديد قيمة المقاومة من خلال العلاقة التالية [16].

$$\frac{U}{I} = K \cdot \frac{\rho}{d} \quad (12-III)$$

حيث:

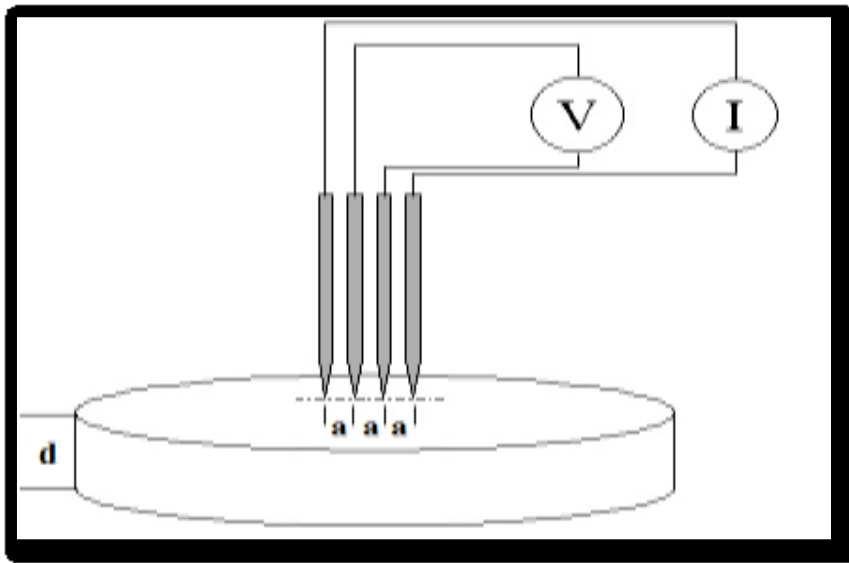
- ✓ ρ : مقاومة الطبقة الرقيقة.
- ✓ d : سمك الطبقة الرقيقة.

نظرا لاعتبارات تجريبية فان معامل التناسب K يأخذ القيمة $\frac{\ln 2}{\pi}$ ووفقا للعلاقة (12-III) وبتعويض قيمة K نجد علاقة حساب المقاومة بمعرفة السمك d .

(13-III)

حيث:

$$R_s = \frac{\pi}{\ln 2} \cdot \frac{U}{I} \quad (14-III)$$



الشكل (11-III): رسم تخطيطي يوضح جهاز المسابر الأربعة [20].

4-III مطيافية الأشعة تحت الحمراء IR

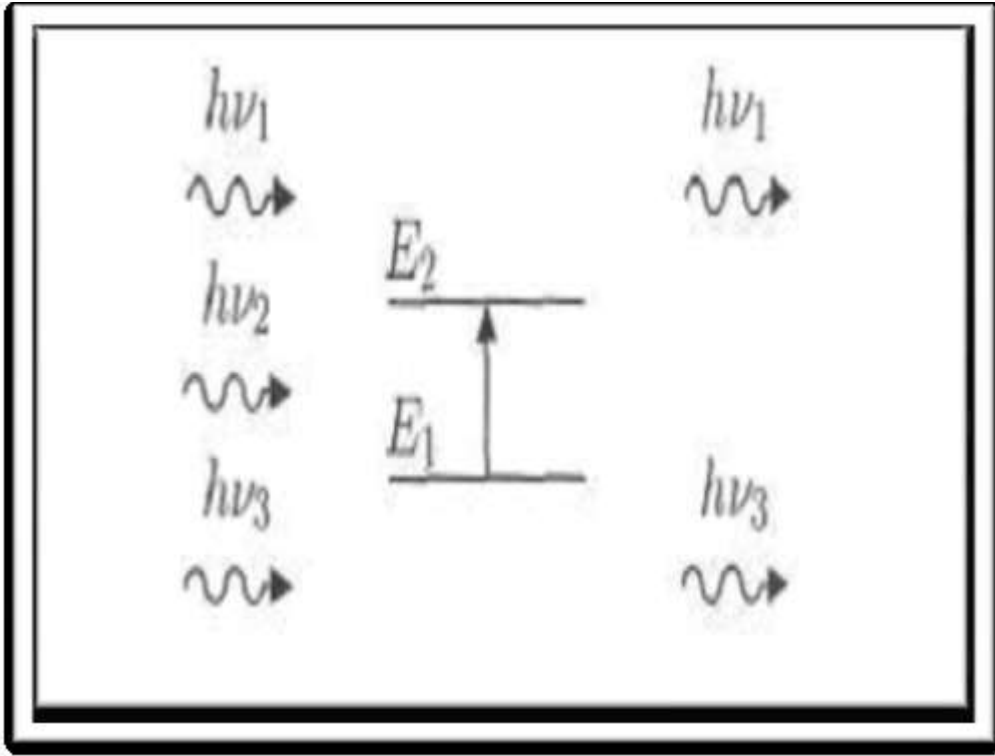
تعتبر الأشعة تحت الحمراء أشعة حرارية تنبعث من كافة الأشياء من حولنا أو من خلال الاحتكاك أو تسخين أي جسم، إن طاقة هذه الإشعاعات لا تكفي لإحداث إثارة الكترونية في معظم المواد، إلا أنها كافية لإحداث اهتزازات وانتشاءات في الروابط الكيميائية للمركبات، فجميع أنواع الروابط تستجيب لهذا المقدار من الطاقة لذلك تستخدم مطيافية الأشعة تحت الحمراء في معرفة الروابط الكيميائية المتوفرة في مركب معين. ينقسم مجال الأشعة تحت الحمراء إلى ثلاث مناطق وهي:

- الأشعة تحت الحمراء القريبة: $14000-4000 \text{ cm}^{-1}$
- الأشعة تحت الحمراء المتوسطة: $4000- 650 \text{ cm}^{-1}$
- الأشعة تحت الحمراء البعيدة: $650-20 \text{ cm}^{-1}$

حيث أن اغلب التحليلات الطيفية تجرى في المنطقة تحت الحمراء الوسطى لان هذه المنطقة تحدث فيها غالبية الاهتزازات الجزيئية والباحث يجد فيها كفايته من المعلومات لتحديد البنية الجزيئية للمركبات المدروسة [22].

III-4-1 مبدأ مطيافية الأشعة تحت الحمراء

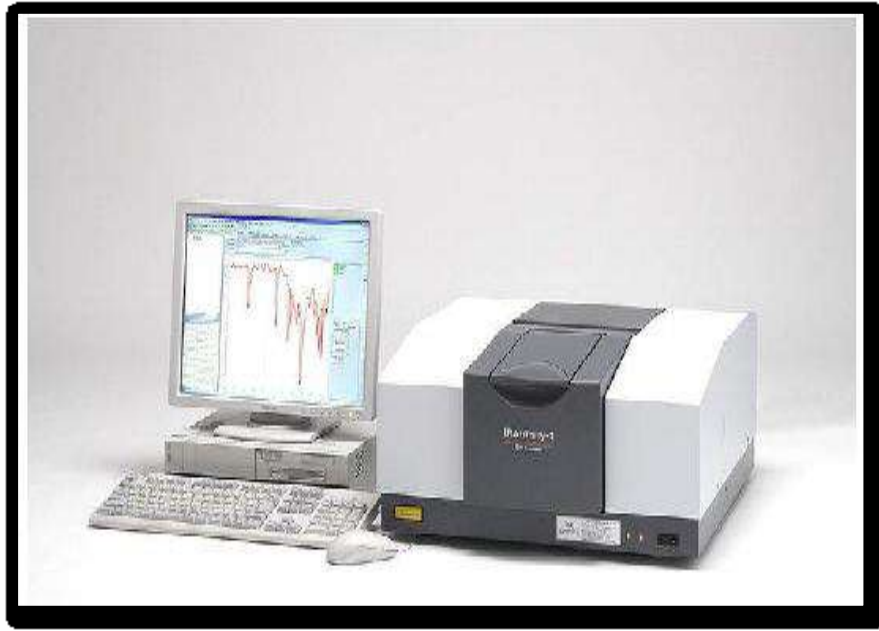
عندما ترد حزمة من الأطوال الموجية عبر العينة فإنه فقط الفوتونات التي طاقتها مساوية لطاقة نمط الاهتزاز في الجزي هي التي تمتص، وبالتالي الفوتونات الممتصة تحدث خلافاً في الإشعاع المنبعث. مما يؤدي إلى ظهور خطوط توافق الفوتونات التي لم يتم انبعاثها في طيف ما تحت الحمراء للجزي. يميز هذا الامتصاص الروابط بين الذرات، بما إن كل نمط اهتزاز يوافق حركة وحيدة للجزي يوجد إذا توافق مباشر بين تواتر الإشعاع الممتص وبنية الجزي^[21]. يمثل الشكل (III-12) مخطط الظاهرة.



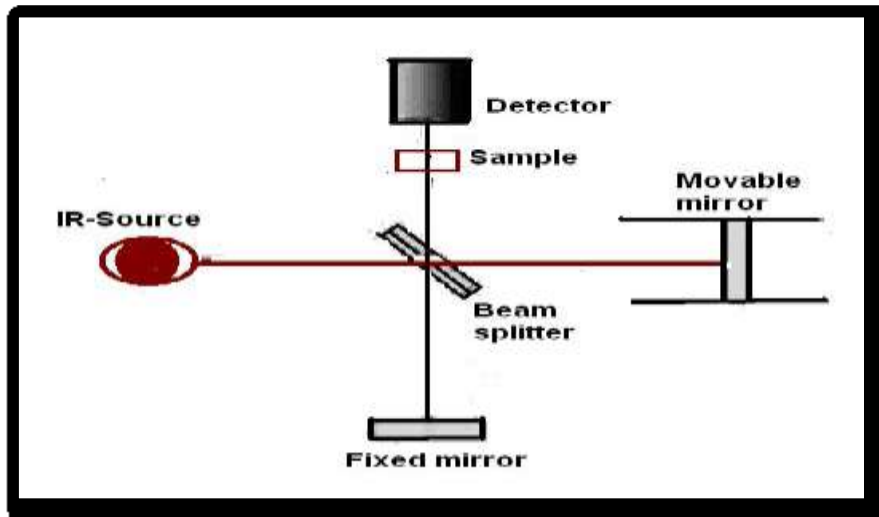
الشكل (III-12): امتصاص الأشعة تحت الحمراء^[21].

III-4-2 كيفية عمل جهاز مطيافية تحت الحمراء

يستعمل الجهاز للحصول على الطيف الخاص بالعينة المدروسة الشكل (III-13) يمثل صورة الجهاز و الشكل (III-14) يوضح مبدأ عمل الجهاز. يحتوي الجهاز على مصدر للضوء متعدد الألوان، تقسم الحزمة الضوئية إلى نصفين وتوجه كل حزمة باستخدام مرآة عاكسة، يمكن لواحدة من بين المرآة أن تتحرك حتى تسمح بالحصول على المنحني أي وجود فرق مسير الحزمة الضوئية. كذلك يحوي الجهاز كاشف (عادة يكون حرارياً) يقوم بقياس شدة انتقال المرآة فتتوصل على إشارة رقمية، ثم يتم حساب تحويل فوري للحصول على طيف الأشعة تحت الحمراء^[21].



الشكل (III-13): يوضح مطياف الأشعة تحت الحمراء ولواحقه [22].



الشكل (III-14): مخطط مطياف الأشعة تحت الحمراء وكيفية التحكم في الطول الموجي [22].

تطرقنا في هذا الفصل إلى معرفة طرق وأساليب استنباط المقادير الفيزيائية للشرائح الرقيقة من خلال التعرف على عدة تقنيات مخبرية متبعة، وسيكون هذا الفصل كمقدمة للفصل الأخير الذي سيعتمد على هذه الطرق بشكل مباشر في معاينة العينات المنجزة مخبرياً.

- [1] Pooja Dhiman, " Synthesis and Characterization of Fe and Fe-Ni co-doped ZnO Diluted Magnetic Semiconductor ", Department Of Physics, University Himachal Pradesh, SHIMLA-171005, (2012).
- [2] Salah YAHIAOUI, " L'effet de la molarité des différentes sources d'étain sur les propriétés des couches minces d'oxyde d'étain SnO₂ élaborées par Spray Ultrasonique", Mémoire pour obtenir le diplôme de Magister, Université Mohamed Khider – Biskra, (2014).
- [3] Cullity B.D, " Elements of X-raf Diffraction", Second Edition, Addition Wesley, London, (1978).
- [4] Brouker Advanced X-Ray Solutions, " Diffraction Solutions D8Advance", Bruker AXS, (2006).
- [5] H. Villavicencio Garcia, M. Hernandez Vélez, O. Sanchez Garrido, J. M. Martinez Duart, J.Jiménez, "CdS doped-MOR type zeolite characterization, Solid State Electronics", Vol. 43,N.6, p. 1171-1175, (1999).
- [6] M. Maâche, "Dépôt et Caractérisation de Couches Minces de ZnO par Spray Pyrolyse", thèse de doctorat, Université de Biskra, (2005).
- [7] G. Huertas, "Etude de Nouveaux Matériaux D'électrode Positive et d'électrolyte Solide Vitreux Sous Forme de Couches minces pour des Couches Minces Micro batteries au Lithium", Thèse de doctorat, université de Bordeaux, (2006).
- [8] F. HADJERSI, "Investigation des propriétés structurales, optiques et électriques des films ITO élaborés par pulvérisation cathodique RF; Effet du recuit", Université Ferhat Abbas de Sétif, (2011).
- [9] Frank A. Settle, Prentice Hall, "Handbook of instrumental techniques for analytical chemistry", U.S.A, (1997).
- [10] R. JURGEN, MEYER-ARENDET, "Introduction to Classical and Modern Optics, Fourth edition", Published by Prentice-Hall Inc, (1995).
- [11] <http://www.usinenouvelle.com>, (2016/04/25).
- [12] Abhijit A.Yadav et al, "Electrochemical super capacitive performance of Hematite thin films prepared by spray pyrolysis from non-aqueous medium", thin solid films, N.616, p.351-358, (2016).
- [13] R. JURGEN, MEYER-ARENDET, "Introduction to Classical and Modern Optics, Four thedition", Published by Prentice-Hall Inc, (1995).
- [14] F. Ynineb, "Contribution à l'élaboration de couches minces d'oxydes Transparents Conducteurs (TCO)", Thèse de doctorat, Université Constantine, (2010).
- [15] A. Taabouch, "Contribution à l'étude structurale et microstructurale de films ZnO obtenus par ablation laser, "thèse magister Université, Mentouri Constantine, (2010).
- [16] F. Ynineb, "Contribution à l'élaboration de couches minces d'oxydes Transparents Conducteurs (TCO)", Thèse de doctorat, Université Constantine, (2010).
- [17] M. Maâche, "Dépôt et Caractérisation de Couches Minces de ZnO par Spray Pyrolyse", thèse de doctorat, Université de Biskra, (2005).
- [18] G. HUERTAS, "Etude de Nouveaux Matériaux D'électrode Positive et D'électrolyte

Solide Vitreux Sous Forme de Couches minces pou des Couches Minces Micro batteries au Lithium", Thèse de doctorat, Université Bordeaux, (2006).

- [19] د. شريف أحمد خيرى، د. حسن حسين حسن، حسن حسين حسن، أشباه الموصلات دار الفكر، (2008).
- [20] Souad Laghrib, "Synthèse des films minces de : SnO₂, SnO₂: In par deux procédés physique et chimique et étude de leur caractérisation", thèse de magister, Université Ferhat Abbas- Setif.
- [21] Vincent Maget, " Développement de méthodes de traitement de signaux spectroscopiques: estimation de linge de base et du spectre de raie", Université Henri Poicré, (2005).
- [22] سميحة بوضياف، " دراسة التركيب الجزئي لرمال كثبان منطقة ورقلة باستخدام ميطيافية الامتصاص ما تحت الحمراء وحيود الأشعة السينية "، جامعة قاصدي مرباح ورقلة كلية العلوم التكنولوجيا وعلوم المادة قسم علوم المادة، (2011/2012).

الفصل الرابع

التركيب التجريبي وتحليل
النتائج

تمهيد

إن العوامل التي لها تأثير على خصائص الطبقات الرقيقة عديدة من بينها (المواد الأولية للتحضير- التقنية المستعملة – الشروط التجريبية). وعلى ضوء هذا سنقوم في هذا الفصل بشرح كيفية تحضير أغشية رقيقة من أكسيد الحديد الثنائي بواسطة منظومة التحلل الكيميائي الحراري، تحت شروط معينة، ثم دارستها بواسطة التقنيات المطروحة في الفصل السابق والتي ستمكننا من التعرف على خصائص هذه الشرائح.

1-IV منظومة التحلل الكيميائي الحراري (Chemical Spray Pyrolysis System)

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



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

وتتكون هذه المنظومة من:

✓ حامل الركيزة (slab support) : وهي عبارة عن صفيحة قطرها 8cm يتم تسخينها بفعل جول اذ يمكن التحكم بدرجة الحرارة من خلال منظم درجة الحرارة، الجدير بالذكر ان القاعدة الزجاجية يجب أن توضع على حامل الركيزة قبل تسخينه، إذ ان وضع القاعدة الزجاجية على حامل الركيزة وهو ساخن يؤدي إلى كسرها، ويعود السبب في ذلك إلى الفرق بين درجات الحرارة لكل من حامل الركيزة والقاعدة الزجاجية.

- ✓ مخزن المحلول (solution reservoir) : يحوي المحلول المراد ترسيبه على الركيزة .
- ✓ مضخة الهواء (Air Compressor) : يعمل على جعل قطرات المحلول المتدفق من الأنبوب بشكل رذاذ (قطيرات قطرها في حدود $5\mu\text{m}$).
- ✓ حامل جهاز الرش (Holder of Sprayer Nozzle) 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.

IV- 2- الشروط التجريبية لتحضير طبقة رقيقة من أكسيد الحديد Fe_2O_3

تعتمد نوعية وجودة الشرائح على الشروط التجريبية للتجربة ولقد اعتمدنا في هذا العمل على الشروط التالية:

الجدول (IV- 1) : جدول يبين الشروط المستعملة في العمل التجريبي.

4mm/s	سرعة الفوهه
5 cm	المسافة بين الركيزة والفوهه
0,7 ml / min	تدفق المحلول على الركيزة المسخنة
500 C^0	درجة حرارة الترسيب
8 min	مدة الترسيب
23.5 mm	قطر الفوهه
0.5 M	تركيز المحلول الابتدائي

IV- 1-2- 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 لأن ذلك يؤدي إلى تشوه الغشاء فضلا عن عدم اكتمال التفاعل الكيميائي بين المواد الأولية المكونة لمادة الغشاء^[1].

✓ 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، لذ فان هذا العامل يؤثر تأثيرا كبيرا في طبيعة بناء الأغشية وسرعة تكوينها [2].

✓ زمن الرش **Spraying Period**

يعتبر زمن 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 [3].

✓ ضغط الهواء **Air Pressure**

يجب أن يكون الهواء المضغوط داخل الغرفة الزجاجية بشكل يجعل المحلول يخرج من الأنبوبة الشعرية على شكل رذاذ دقيق حتى لايتسبب في برودة القاعدة الزجاجية وتكسرها. فضلا عن ذلك فان 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 [4].

3- IV تحضير الأغشية الرقيقة

1-3- IV طريقة تنظيف القواعد الزجاجية

القواعد المستخدمة مصنوعة من الزجاج من نوع (R217102 Microscopic Slides) أبعادها (75×25×1.1mm³)، ان عملية تنظيف القواعد الزجاجية لها اثر بالغ الأهمية في نوعية الغشاء المحضر، لان وجود الشوائب على سطح القاعدة يؤثر سلبا على جودة الغشاء الذي تم ترسيبه لذلك يجب تنظيف الشرائح بشكل جيد قبل عملية الترسيب.



الشكل (IV-2): الركائز الزجاجية المستخدمة.

IV-3-2 اختيار المتفاعلات لتحضير المحلول للعينات للمدرسة

لتحضير أغشية رقيقة من أكسيد الحديد الثنائي (Fe_2O_3) بطريقة التحلل الكيميائي الحراري، تم استخدام كلوريد الحديد ($FeCl_3$) كمادة أولية وهو ذو لون اسود إذا كان جافا تماما الشكل (IV-3) وبرتقالي عند ذوبانه في الماء. وزنه الجزيئي $162.2g/mol$. لتحضير محلول بتركيز $0.5 M$ تتم إذابة كمية من مادة كلوريد الحديد ($FeCl_3$) في مزيج من الميثانول $CH_3 - OH$ والماء المقطر بنسبة (1:1). وتحسب كتلة كلوريد الحديد ($FeCl_3$) اللازمة للحصول على هذا التركيز انطلاقا من العلاقة الآتية:

$$m_{FeCl_3} = M_{FeCl_3} \cdot C_M \cdot V \quad (1-IV)$$

وبعد التعويض بالثوابت الموضوعية في التجربة في العلاقة السابقة نجد :

$$m_{FeCl_3} = 1.62g$$

حيث تم تقسيم الحجم المستعمل بالشكل الآتي :

$$V = (10 ml)H_2O + (10 ml)CH_3 - OH \quad (2-IV)$$



الشكل (IV-3): مادة كلوريد الحديد المستعملة في العمل التجريبي.

ولضمان الذوبان التام يستخدم خلاط مغناطيسي لخلط المحلول لمدة يوم كامل للتأكد من عدم وجود رواسب ومن ثم نحصل على المحلول المطلوب.



الشكل (IV-4): رسم توضيحي بين المحلول المستخدم على اليسار و على اليمين كيفية وضع المحلول فوق الخلاط المغناطيسي

4-IV الإجراءات المتبعة لترسيب شريحة من أكسيد الحديد Fe_2O_3

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 $500^{\circ}C$. ثم نقوم بوضع المحلول الذي تم تحضيره سابقا في خزان جهاز الرش وبفعل ضغط الهواء الذي يمر عبر الغرفة الزجاجية يتدفق المحلول بسرعة ليتحول إلى رذاذ، وعند سقوطه على القاعدة الزجاجية يتبخر الماء وترسب مادة أكسيد الحديد وتكون ذات لون بني محمر وذات قوة التصاق عالية، وبعد انتهاء عملية الرش يغلق السخان الكهربائي وتترك القواعد الزجاجية فوقه حتى تصل إلى درجة حرارة الغرفة للسماح للأغشية المحضرة إكمال عملية الأكسدة والنمو البلوري وعدم تكسر القواعد الزجاجية بسبب اختلاف درجة الحرارة [4].

5- IV المعالجة الحرارية

نظر 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 (5-IV) حيث كانت درجة حرارة التليدين $550^{\circ}C$ ، تمت هذه العملية في أزمنة مختلفة تتراوح بين ساعة إلى غاية ثلاث ساعات. حيث وضعت عينة كمرجع. الهدف الرئيسي من عملية المعالجة الحرارية هو الحصول على بنية بلورية منتظمة ومتماسكة [5-1].



الشكل (IV - 5): رسم توضيحي يبين جهاز المعالجة الحرارية (صنع محلي).

IV-6 تحديد خصائص الشرائح المرسبة

IV-6-1 الخصائص البنيوية

IV-6-1-1 أطيف الأشعة السينية :

لقد تمت معالجة العينات المرسبة و المعالجة حراريا بواسطة جهاز انعراج الأشعة السينية: X-ray diffractometer model PW-1710 ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ for Cu-K α radiation)

وذلك لمعرفة طبيعة البنية البلورية لهذه الشرائح من خلال ثوابت الشبكة البلورية وأيضا تعيين الاتجاهات المفضلة للبلور من خلال قمم الانعراج في طيف الأشعة السينية و عددها.

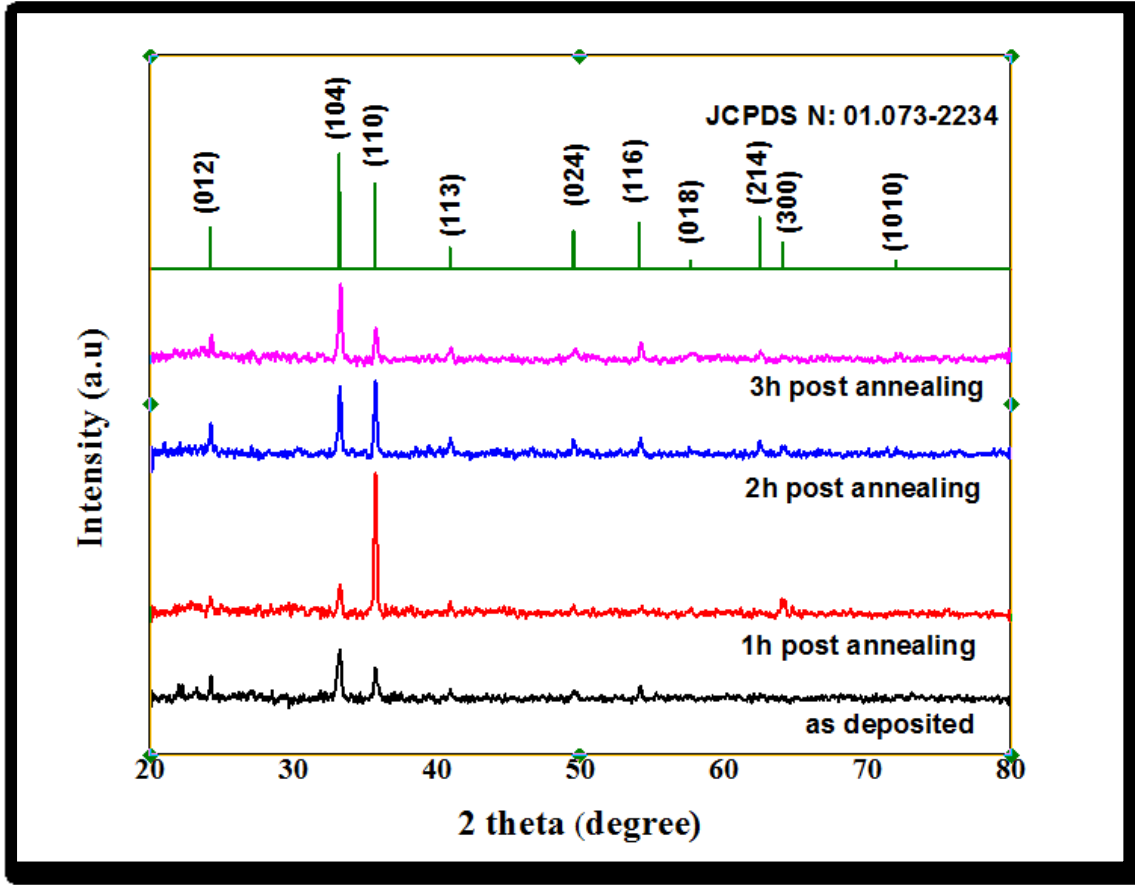
يمثل الشكل (IV-6) طيف الأشعة السينية للعينات المرسبة حسب مدة المعالجة الحرارية.

من خلال تحليل المنحنيات تم تحديد مواقع القمم التي تظهر بشكل حاد عند تسليط حزم من الأشعة السينية بزوايا مختلفة على الأغشية بحيث يتاح لها بأن تتداخل تداخلاً بناءً عند توفر شرط براغ:

$2d_{hkl} \sin\theta = n\lambda$ تظهر القمم عند الزوايا 2θ : 24.23°, 33.24°, 35.70°, 40.95°, 49.54°, 54.18°, 62.50° و 64.17° وهي موافقة للمستويات البلورية (012)، (104)، (110)، (113)، (024)، (116)، (214)، (300) على الترتيب. هذه القمم تؤكد أن العينات المحضرة لها بنية بلورية rhombohedral (معين متوازي السطوح) وهو ما يوافق نتائج اللجنة الدولية للحيود الخاصة بمساحيق المركبات:

(JCPDS No: 01.073-2234 :Joint committee of Powder Diffraction System)

والتي تؤكد أن الشرائح المحضرة هي شرائح أكسيد الحديد الثنائي ذو الطور ألفا ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) أو الهيماتيت.



الشكل (IV-6): رسم توضيحي بين مختلف الأطياف التابعة لأكسيد الحديد الثنائي بدلالة المعالجة الحرارية.

يظهر جليا أن توجه التبلور غير مستقر عند تغير مدة المعالجة الحرارية:

- بالنسبة للعينات الغير خاضعة للتلدين تكون البنية البلورية متعددة الاتجاهات إذ نلاحظ ذلك من خلال ضعف شدة القمم وتقاربها خاصة وفق الاتجاهات (012)، (104) و(110).
- عند معالجة الشرائح حراريا لساعة واحدة نلاحظ زيادة شدة القمة وفق الاتجاه (110) بشكل كبير مما يستدعي القول إن البلور له توجه عال وفق المستوي البلوري المذكور.
- بعد ساعتين من المعالجة الحرارية تزداد شدة القمة التابعة للمستوي البلوري (104) لتتقارب مع تلك التابعة للمستوي (110) ليصبح للبلور اتجاهين مفضلين وفق المستويين المذكورين.
- عند الوصول إلى نهاية المعالجة الحرارية (ثلاث ساعات) تتناقص شدة القمة التابعة للمستوي البلوري (110) فيما تطفئ شدة القمة التابعة للمستوي (104) ليصبح للبلور اتجاه مفضل وفق المستوي الأخير.

2-1-6-IV طريقة تحديد ثوابت الشبكة للبنية المدروسة

اعتمدنا في تحديد ثوابت الشبكة (c) و (a) لبنية أكسيد الحديد الثاني (Fe_2O_3) المعالج حراريا في فترات زمنية مختلفة على العلاقة الآتية [4]:

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

تحسب ثوابت الشبكة البلورية (c, a=b) لهذه الشرائح من خلال علاقة براغ (1-III) وكذا العلاقة (3-IV). القيم مدونة على الجدول (2-V) ومبينة على الشكل (7-IV). الجدير بالذكر أن القيم القريبة من قيم الملف القياسي:

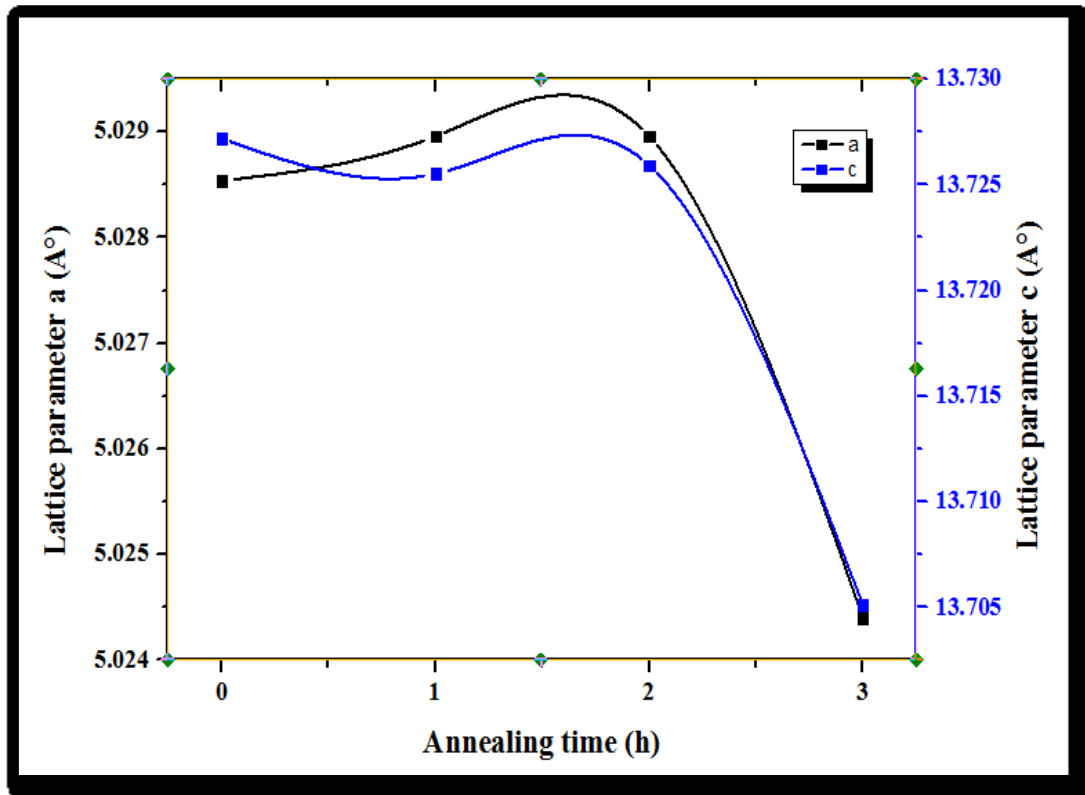
$$JCPDS(a = b = 5.0325 \text{ \AA}, c = 13.7404 \text{ \AA})$$

هي القيم التابعة للمعالجة الحرارية عند ساعتين والمقدرة بالقيم:

$$(a = b = 5.02896 \text{ \AA}, c = 13.7259 \text{ \AA})$$

هذا يعطي إشارة إلى أن مدة المعالجة المثالية للحصول على الطور ألفا لأكسيد الحديد الثنائي هو ساعتين.

والشكل (7- IV) يبين تغيير قيم ثوابت الشبكة لأغشية المحضرة بدلالة المعالجة الحرارية.



الشكل (7- IV): تغيرات قيم ثوابت الشبكة لبنية أكسيد الحديد الثنائي بدلالة المعالجة الحرارية.

3-1-6-IV حساب الحجم الحبيبي:

يمكن حساب متوسط حجم الحبيبات المدروسة بالعلاقة الآتية^[1]:

$$D = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta} \quad (4- IV)$$

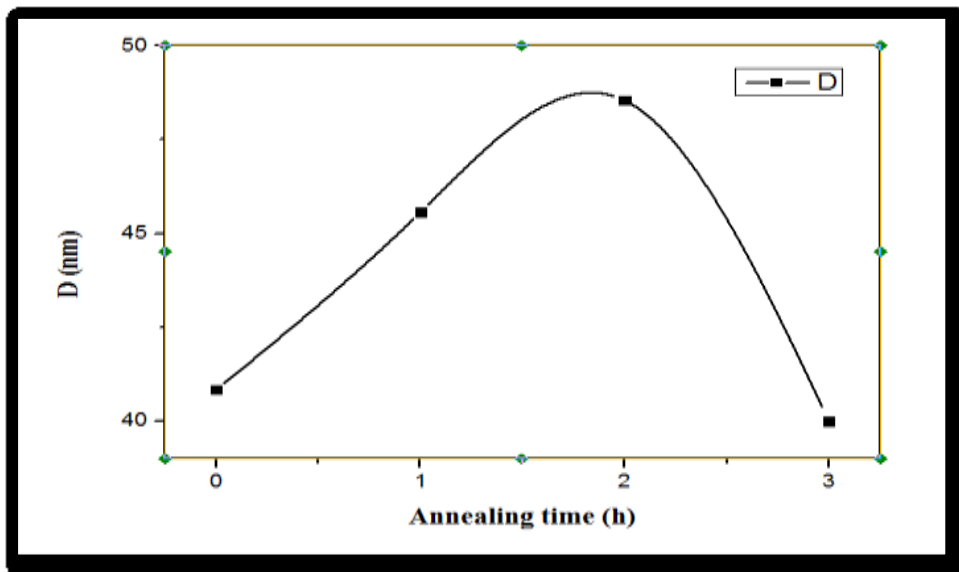
يأخذ k كثابت قيمته 0.9.

- λ : الطول الموجي للأشعة السينية $\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$.
- β : قيمة عرض منتصف أعلى قمة FWHM ويحسب بالراديان.

بالأخذ بعين الاعتبار أن الزاوية θ أيضا تؤخذ بالراديان.

الحجم الحبيبي للأغشية المحضرة يحسب من خلال العلاقة (4- IV) والقيم موضحة في الجدول (2- IV) يلاحظ أن متوسط الحجم الحبيبي يتزايد بزيادة مدة المعالجة الحرارية ابتداء بالقيمة 40.84 nm بالنسبة للأغشية الغير خاضعة للتلدين الى القيمة 45.56nm بالنسبة للأغشية المعالجة لمدة ساعة واحدة حتى الوصول الى القيمة 48.54nm للأغشية التي خضعت الى ساعتين، ومن ثم يتناقص متوسط الحجم الحبيبي الى القيمة 40.00 nm بعد ثلاث ساعات من المعالجة الحرارية، هذه القيم موضحة على البيان في الشكل (8- IV) و الجدول (2- IV).

يعود سبب زيادة الحجم الحبيبي لكون الطاقة الناتجة عن المعالجة الحرارية يتم استغلالها في التحام الانوية التي تعتبر الوحدات الاساسية في بناء الاغشية الرقيقة ومن ثم نموها بزيادة مدة المعالجة الحرارية الى غاية الساعتين اما نقصان الحجم الحبيبي عند بلوغ ثلاث ساعات فيمكن ان نعزوه الى تشوه البلور وتفكك الانوية من جديد.



الشكل (8- IV): تغيرات القيم المتوسطة لحجم الحبيبات بدلالة المعالجة الحرارية.

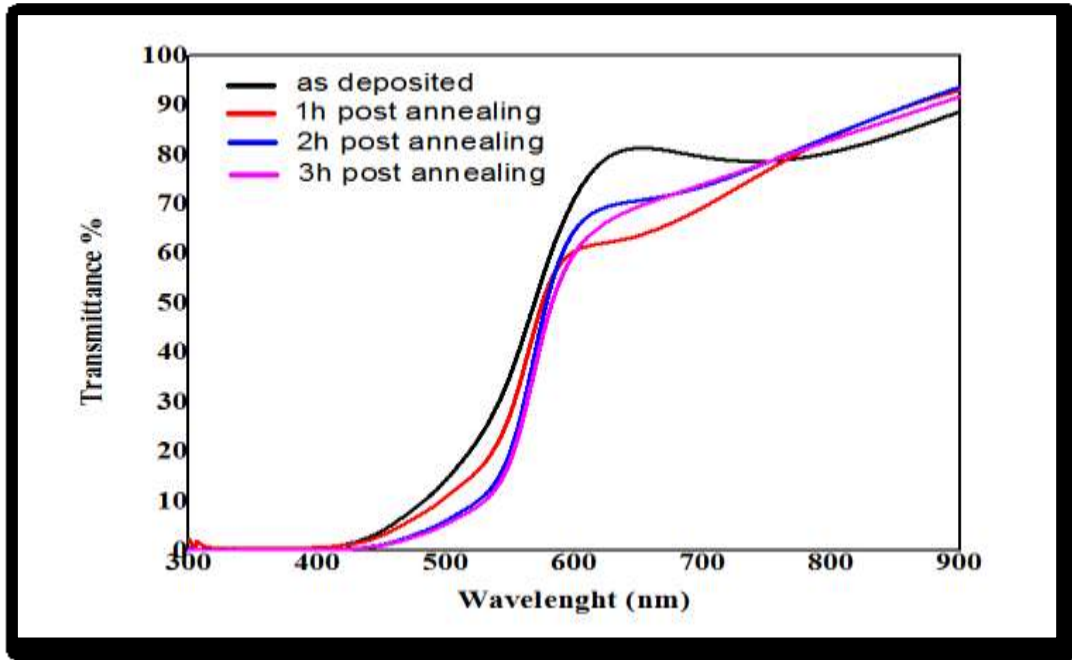
الجدول (2-IV): النتائج المتحصل عليها من أطيف انعراج الأشعة السينية XRD.

$D_{moy}(nm)$	$D(nm)$	FWHM $\beta(rad)$	$C(A^\circ)$	$a(A^\circ)$	hkl	$d_{hkl}(A^\circ)$	2θ	العينة
40.84234	60.66670431	0.002337556	13.7272	5.02854	(012)	3.67178	24.24	0h
	49.66747752	0.002913222			(104)	2.69545	33.239	
	55.29784646	0.002634111			(110)	2.51472	35.705	
	21.15735969	0.006995222			(113)	2.20325	40.963	
	21.83138192	0.006995222			(024)	1.83847	49.585	
	36.43603195	0.004273889			(116)	1.69165	54.184	
45.5688	60.66511478	0.002337556	13.7255	5.02842	(012)	3.67392	24.226	1h
	54.93068541	0.002634111			(104)	2.69523	33.242	
	41.54309648	0.003506333			(110)	2.51421	35.713	
	72.49976748	0.002041			(113)	2.20632	40.904	
	32.65602032	0.004675111			(024)	1.84103	49.512	
	11.11828475	0.14007889			(116)	1.69197	54.213	
48.54382	60.6656883	0.002337556	13.7259	5.02896	(012)	3.67329	24.23	2h
	54.93039953	0.002634111			(104)	2.69537	33.24	
	62.31394476	0.002337556			(110)	2.51448	35.709	
	31.65668188	0.004675111			(113)	2.20347	40.959	
	43.54748927	0.003506333			(024)	1.83981	49.547	
	38.14883687	0.004082			(116)	1.69280	54.184	
40.00260	48.68250398	0.002913222	13.7051	5.02444	(012)	3.66563	24.282	3h
	54.93669347	0.002634111			(104)	2.69192	33.284	
	38.48314643	0.003785444			(110)	2.51222	35.742	
	31.65843445	0.004675111			(113)	2.20262	40.976	
	21.83384417	0.006995222			(024)	1.83751	49.613	
	44.42099588	0.003506333			(116)	1.69151	52.229	

2-6-IV الخواص الضوئية

خضعت الشرائح المرسبة إلى معالجة ضوئية بالأشعة فوق بنفسجية والمرئية نتج عنها طيف النفاذية الموضح في الشكل (IV - 9) يظهر من خلاله إن لشرائح أكسيد الحديد الثنائي نفاذية مقدره بحوالي % 65 في المجال المرئي، تتناقص بزيادة مدة التلدين وهو راجع إلى تراص البنية البلورية للشرائح مع المعالجة

الحرارية. يمكن ملاحظة أن أطيف الشرائح المعالجة حرارياً مدة ساعتين وثلاث ساعات منطبقان إلى حد بعيد مما يدعو للقول أنه ليس هناك من داع لبلوغ ثلاثة ساعات من التلدين.

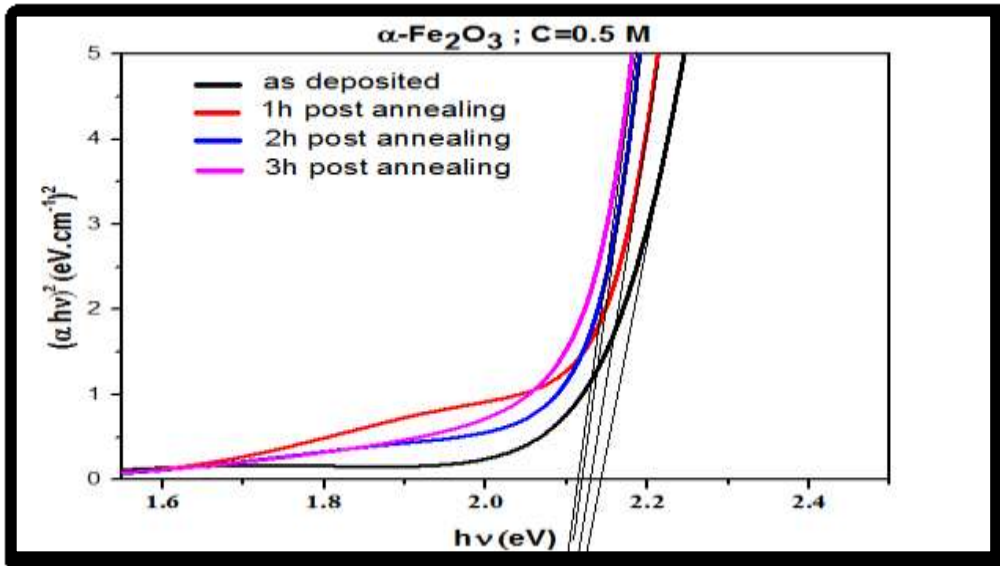


الشكل (IV-9): منحنى تغيرات طيف النفاذية بدلالة المعالجة الحرارية.

1. تحديد الفاصل الطاقي

تحدد قيمة الفاصل الطاقي أو العصابة الممنوعة من خلال العلاقة (III-6) وبالاعتماد على بيانات المنحنى الطيفي للنفاذية في الشكل (IV-10). القيم المتحصل عليها مدونة في الجدول (IV-3).

الجدير بالملاحظ أن قيمة الفاصل الطاقي تتناقص بزيادة مدة المعالجة الحرارية إلى غاية ساعتين بداية بالقيمة 2.124 eV ومن ثم تثبت هذه القيمة عند 2.111 eV مع زيادة المدة إلى ثلاث ساعات. وهذه إشارة إلى أنه ليس من داع لبلوغ ثلاثة ساعات للمعالجة الحرارية بسبب استقرار هذه المعاملات.



الشكل (IV-10): تغيرات قيم فجوة الطاقة للأغشية أكسيد الحديد الثنائي بدلالة المعالجة الحرارية.

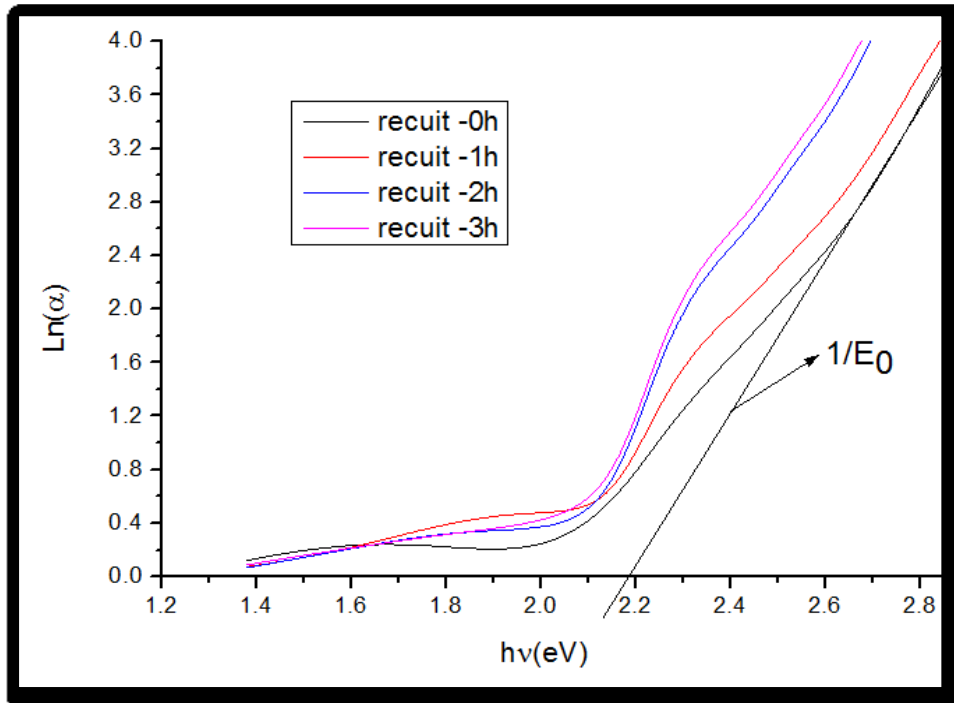
وقيم الفاصل الطاقى المتحصل كالاتي:

الجدول (IV-3): تغيرات القيم فجوة الطاقة للأغشية أكسيد الحديد الثنائي بدلالة المعالجة الحرارية.

الفاصل الطاقى (eV)	مدة المعالجة الحرارية بالساعة
2.135	0
2.124	1
2.116	2
2.111	3

2. تحديد طاقة اوريباخ

تم حساب طاقة اوريباخ اعتمادا على العلاقة (III – 8) : والنتائج موضح في الجدول (IV-4).



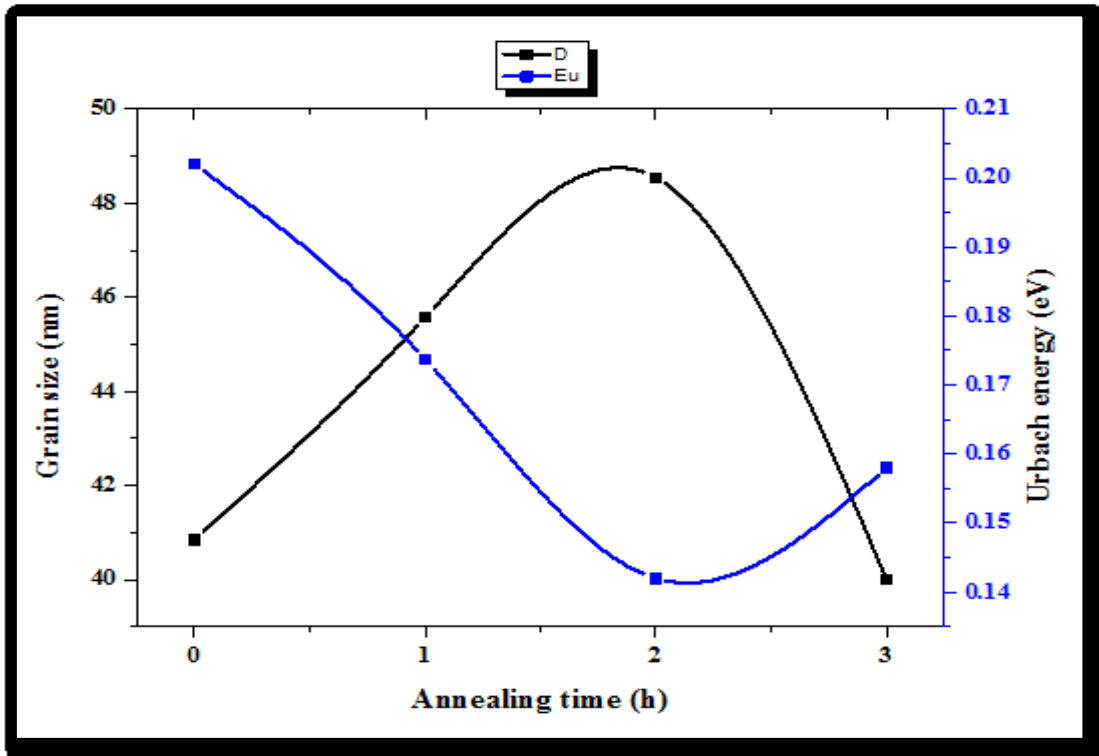
الشكل (IV-11): تغيرات قيم طاقة اوريباخ للأغشية أكسيد الحديد الثنائي بدلالة المعالجة الحرارية.

الجدول (IV - 4): تغيرات قيم طاقة اورباخ لأغشية أكسيد الحديد الثنائي بدلالة المعالجة الحرارية.

طاقة اورباخ (meV)	مدة المعالجة الحرارية بالساعة
202	0
173	1
142	2
145	3

نلاحظ أن طاقة اورباخ تتناقص بدلالة المعالجة الحرارية الى غاية 2 ساعة ثم تزداد تزايد طفيفا عند 3 ساعة.

تعتبر طاقة اورباخ مقياس لمدى وجود العيوب البلورية في الغشاء فنقصانه يعطي اشارة الى ان البنية البلورية للغشاء الرقيق خالية الى حد ما من العيوب. كذلك هناك علاقة عكسية بين طاقة اورباخ والحجم الحبيبي وهذا متوافق مع النتائج المحصل عليها كما يبين الشكل (IV-12) اذ ان نقصان طاقة اورباخ التي تقابلها زيادة الحجم الحبيبي يدل على ان البنية البلورية متجانسة وخالية من العيوب وهذا واضح في البيان اذ يظهر جليا ان معالجة الشرائح لمدة ساعتين تقريبا يعطي نقطة يمكن ان نعتبرها مثالية تكون فيها البنية البلورية ذات اعظم حجم حبيبي واقل طاقة اورباخ.



الشكل (IV-12): تغيرات قيم طاقة اوريباخ ومتوسط الحجم الحبيبي لأكسيد الحديد الثنائي بدلالة المعالجة الحرارية.

3. تحديد السمك

لقد تعددت طرق حساب سمك الشرائح الرقيقة على أساس نوع الشرائح حيث تم حساب سمك العينات المحضرة بواسطة برنامج محاكاة (Hebal Optics) انطلاقاً من معامل النفاذية لكل عينة ويفسر زيادة ونقص السمك الى حجم الخلايا الاولية والقيم المتحصل عليها موضحة في الجدول (IV-5).

الجدول (IV-5): تغيرات القيم سمك أغشية أكسيد الحديد الثنائي بدلالة المعالجة الحرارية.

سمك الشريحة (nm)	مدة المعالجة الحرارية بالساعة
271	0
260.27	1
255.55	2
272.12	3

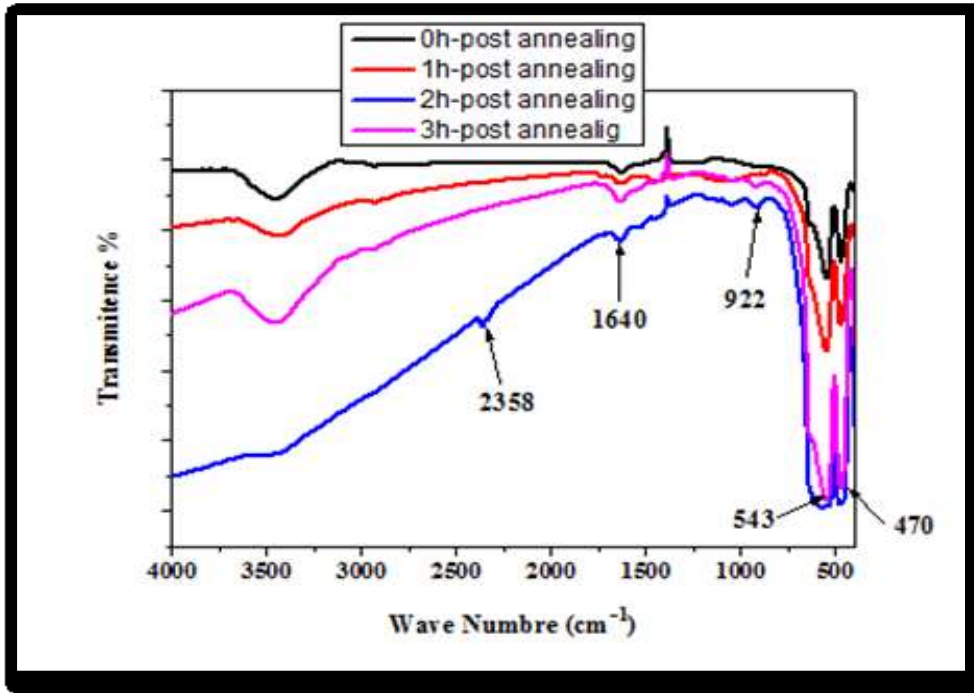
IV- 3-6 الأشعة تحت الحمراء

تم مسح مجال الترددات ($4000-400 \text{ cm}^{-1}$) 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 (IV-13) طيف الأشعة تحت الحمراء للشرائح المرسبة عند ازمدة تلدين مختلفة، حيث ان هناك علاقة طردية بين شدة الامتصاص ومدة المعالجة الحرارية، اذ 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 شكل الجسيمات وهي نتيجة توافق ما تم ايجاده بهذه الدراسة. القمم المتواجدة عند 470 و 543 سم⁻¹ ترجع الى اهتزاز الرابطة Fe-O في بلور الهيماتيت^[7]، اما القمة الملحوظة عند 2358 سم⁻¹ فترجع الى وجود جزيئات غاز ثاني اكسيد الكربون وهو ما قد تلتقطه العينات من الغلاف الجوي عند عملية المعالجة بالأشعة تحت الحمراء^[8].

القمة عند 922 سم⁻¹ تشير الى وجود رابطة Fe-OH^[9]، مع ملاحظة ان اتساع عرض القمم الخاصة بالرابطة Fe-O يزداد بزيادة مدة المعالجة الحرارية الى غاية 2 ساعة، اضافة الى ذلك نلاحظ انكماش عرض القمم الخاصة بالرابطة Fe-O مع ظهور واضح وجلي لقمة الرابطة O-H أي انه هناك استبدال للأوكسجين

من الرابطة Fe-O الى الرابطة O-H نظر لتوفر الطاقة من اجل 3 ساعات، ولا تظهر قمم اخرى في الطيف مما يدل على نقاوة البنية البلورية للأغشية الرقيقة.



الشكل (IV-13): رسم توضيحي يبين مختلف الأطياف التابعة لأكسيد الحديد بدلالة المعالجة الحرارية

في هذا الفصل قمنا أولاً بالتعرف على التركيب التجريبي والشروط المناسبة لتحضير شرائح من أكسيد الحديد ومعالجتها حرارياً وذلك عند تركيز ثابت، ثم قمنا بتحديد الخصائص المختلفة للشرائح المحضرة والتي من خلالها يمكن القول ان الشرائح التي خضعت لمعالجة حرارية مدة ساعتين تعتبر شرائح من الهيماتيت ذات بنية بلورية متجانسة الى حد بعيد، وذلك من خلال قيم ثوابت الشبكة البلورية التي توافق تلك الموجودة في وثيقة اللجنة الدولية للحبيد الخاصة بمسحوق الهيماتيت.

- [1] Wei Wu, Zhaohui Wu, Taekyung Yu, Changzhong Jiang & Woo-Sik Kim, " Recent progress on magnetic iron oxide nano particles: synthesis, surface functional strategies and biomedical applications", Science and Technology of Advanced Materials, (2015).
- [2] ردينة صديق عبد الستار الدليمي، " دراسة الخصائص التركيبية والبصرية لأغشية $Ni(1-x) Zn_x O$ المحضرة بطريقة التحلل الكيميائي الحراري"، مجلة كلية العلوم، مذكرة ماجستير، جامعة ديالى بالعراق، (2013).
- [3] عادل حبيب عمران، صالح حسون عبود، " بناء منظومة رش كيميائي حراري لتحضير المود الصلبة على شكل اغشية رقيقة ودراسة الخوص الفيزيائية للمواد المحضره"، كلية العلوم جامعة الكوفة، العداد الثاني، (2010).
- [4] فاتن شكور زين العابدين، "دراسة تأثير عامل السمك على الخواص البصرية لأغشية اوكسيد الرقيقة"، مجلة كلية التربية الاساسية العدد الثامن والأربعون، (2006).
- [5] M.R. Belkhedkar et al, " Size Dependent Physical Properties of Nano structured α -Fe₂O₃ Thin Films Grown by Successive Ionic Layer Adsorption and Reaction Method for Antibacterial Application", Sciver Science Direct, Vol.31.p.1-9, (2014).
- [6] L. YOUSSEF, "Elaboration et caractérisation des couches minces conductrices et transparentes pour les cellules solaire de type TCO/ZnS/CIS", mémoire de Magister, Université des Sciences et de la Technologie d'Oran, (2010/2011).
- [7] J. L. Rendon and C. J. Serna, " IR spectra of powder hematite: effects of particle size and shape", Clay Minerals, vol. 16, p. 375–382, (1981).
- [8] Beril K.Ozcelika, Celaletdin Ergun, " Synthesis and characterization of iron oxide particles using spray pyrolysis technique", Science Direct, vol.41, p.1994 - 2005, (2015).
- [9] M. R. Belkhedkar, A. U. Ubale, " Preparation and Characterization of Nanocrystalline α -Fe₂O₃ Thin Films Grown by Successive Ionic Layer Adsorption and Reaction Method", Materials and Chemistry, vol.5, p.109- 116, (2014).

الخاتمة العامة

الخاتمة العامة

تم في هذا العمل تحضير شرائح من أكسيد الحديد الثنائي (الهيماتيت- $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) بواسطة تقنية الرش بالتحلل الكيميائي الحراري عند درجة حرارة الترسيب 500°C وتركيز 0.5 مول ثم معالجتها حرارياً تحت حرارة 550°C في فترات مختلفة، وبعد معاينتها بواسطة مطيافية الأشعة المرئية وفوق البنفسجية والحرارة وكذا الأشعة X خلصنا إلى جملة من النتائج نلخصها في الفقرات الموالية.

بينت الدراسة أن تقنية الرش بالتحلل الكيميائي الحراري على بساطتها وقلة تكلفتها هي تقنية ناجحة في تحضير أغشية من أكسيد الحديد الثنائي ذات مواصفات جيدة، حيث أظهرت نتائج حيود الأشعة السينية أن أغشية أكسيد الحديد المرسبة بهذه الطريقة على قواعد زجاجية، والمعالجة حرارياً ذات بنية سداسية تتمتع بثوابت شبكة قريبة جداً من تلك التي أظهرتها وثيقة اللجنة الدولية للحيود الخاصة بمركب الهيماتيت. لقد ابدت الأغشية المعالجة حرارياً تبايناً في تبلورها وتوجهها بعدما كانت متعددة التبلور قبل عملية التلدين، ويرجع السبب في ذلك إلى كمية الطاقة المقدمة للبلورة والتي تساهم بشكل كبير في تشكل و ترتيب بنية العينات المدروسة. كذلك لوحظ أن المعالجة الحرارية تؤثر على ثوابت الشبكة تأثيراً طفيفاً خاصة عند ثلاث ساعات، إضافة إلى ذلك فإن حجم الحبيبات يكون أعظمي عند بلوغ ساعتين من عملية التلدين.

قدمت نتائج مطيافية الأشعة تحت الحمراء طيفاً مسانداً لما قدمه انعراج الأشعة السينية إذ تبين أن نسبة الروابط التي تميز مركب الهيماتيت موجودة بنسبة عالية تبلغ ذروتها بعد ساعتين من عملية التلدين، مع وجود نسب ضئيلة لبعض الروابط التي لا تشيب البنية البلورية.

بالنسبة للخصائص الضوئية تبين أن نفاذية الأغشية المحضرة في حدود 65% في المجال المرئي إذ تتناقص بزيادة مدة المعالجة الحرارية. قدرت قيمة الفاصل الطاقى ضمن المجال (2.13 eV- 2.11)، أما طاقة أورباخ فبلغت أقل قيمة لها بعد ساعتين من عملية التلدين وهي إشارة إلى نقص العيوب البلورية بشكل كبير.

حسب ما توصلنا إليه من معطيات، يمكن أن نستنتج أن المدة المثالية للتلدين هي ساعتين فقط دون الحاجة إلى بلوغ ثلاث ساعات. إذ أنه لا يمكننا أن نتوقع دائماً أن بزيادة المعالجة الحرارية تتحسن البنية البلورية للأغشية الرقيقة.

بعد إتمام هذه الدراسة فإننا نسجل الآفاق المستقبلية لتكون مجال بحث ودراسة في المستقبل وتدعيم النتائج المتحصل عليها:

- ✓ دراسة تأثير تطعيم بعض المواد على الخصائص البنيوية و الضوئية لأغشية أكسيد الحديد والمحضر بطريقة التحلل الكيميائي.
- ✓ دراسة خصائص أغشية أكسيد الحديد بواسطة تقنيات أخرى مثل مجهر القوة الذرية (AFM)، والمجهر الإلكتروني الماسح (MEB).

الملخص:

في هذا العمل، حضرنا شرائح رقيقة من أكسيد الحديد الثنائي (الهيماتيت- α -Fe₂O₃) بطريقة الرش بالتحلل الكيميائي الحراري عند درجة حرارة 500°م، وذلك باستعمال كلوريد الحديد FeCl₃ كمركب بتركيز 0.5 مولاري، ثم تعالج هذه العينات حرارياً في أزمنة مختلفة عند درجة حرارة 550 °م. الهدف من عملنا هو دراسة الخصائص الضوئية والبنوية للشرائح المحضرة كدالة لزمان التلدين. بين انعراج الأشعة السينية أن الشرائح المرسبة لها بنية سداسية تغير تبلورها وتوجهها حسب مدة المعالجة الحرارية. أما بالنسبة للخصائص الضوئية فقد وجد أن النفاذية في حدود 65% لجميع الشرائح في المجال المرئي، وعرض الفاصل الطاقوي يتراوح بين (2.13-2.11 eV) وهي قيم على توافق كبير مع عدة أعمال سابقة. اعطت مطيافية الأشعة تحت الحمراء نتائج مرضية ومتوافقة مع نتائج طيف الأشعة X وكذا ملف اللجنة الدولية لليود، وهو ما يدعو للقول ان الشرائح المحضرة لها فعلاً بنية المركب α -Fe₂O₃.

الكلمات المفتاحية: الرش بالتحلل الكيميائي، الشرائح الرقيقة، أكسيد الحديد، المعالجة الحرارية، الهيماتيت.

Abstract

In this work, iron oxide thin films (hematite- α -Fe₂O₃) were synthesized via spray Pyrolysis method at 500 ° C using FeCl₃ as a precursor with 0.5 molar. These samples are then thermally treated (annealing) in different time at Temperature of 550 ° C. The objective of our work is to study the optical and structural characteristics of the samples prepared as a function of annealing time. The X-ray diffraction shows that the slides have a hexagonal structure that change their crystallization and orientation according to the annealing time. For the optical characterization, all samples have Transmittance about 65% in the visible interval, and gap energy in the range (2.11-2.13eV) this values are in good agreement with a lot of previous works. The infrared spectrometer gave satisfying results and in accord with the results of the X-ray spectrum as well as the Joint committee of Powder Diffraction System, which is to say that the slides already prepared have really the structure of hematite α -Fe₂O₃.

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