

تأثير سرعة الدوران على أغشية أكسيد الحديد المحضرة بطريقة الطلاء الدوراني

انس عبد عبدالله ، عايد نجم صالح

قسم الفيزياء ، كلية التربية ، جامعة تكريت ، تكريت ، العراق

(تاريخ الاستلام: 2012/10/14 ---- تاريخ القبول: 2012/12/9)

المخلص

رسبت أغشية أكسيد الحديد على قواعد زجاجية باستخدام طريقة الطلاء الدوراني . أوضحت قياسات XRD لأغشية Fe_2O_3 المحضرة بتركيز مولاري 0.3M بأن الأغشية متعددة التبلور ذات التركيب السداسي وبالاتجاه المفضل (104) عند الزاوية ($2\theta=33.1023^\circ$) . بينت نتائج AFM أن زيادة السرعة تقلل الحجم الحبيبي . من دراسة الخصائص البصرية بلغت النفاذية قيمة تتراوح بين (90-65) % لجميع السرع ضمن الطيف المرئي، اما معامل الامتصاص فيقل بزيادة السرعة ضمن الأطوال الموجية (300-600)nm . أما طاقة أوريخ فإن قيمتها تقل بزيادة السرعة الدورانية وفجوة الطاقة البصرية تزداد مع زيادة السرعة .

الكلمات المفتاحية : أكسيد الحديد ،الطلاء الدوراني ، طاقة اوريخ .

المقدمة

المطلوب، والخواص الأخرى ستعتمد على طبيعة المحلول (لزوجته ، نسبة

التخفيف ، مقدار المواد الصلبة ، الشد السطحي ، الخ) [10] .

الجانب العملي

تتألف منظومة الرش من الأجزاء التالية :

1- مجهز قدرة بفولتية دخول قدرها (220 V) للتحكم بسرعة الدوران عن طريق منظم السرعة .

2- محرك كهربائي يدور بسرعة دوران قصوى مقدارها تقريبا (13000 rpm) .

3- قرص يدور مع المحور الرئيسي للمحرك يستخدم لتثبيت العينات عليه أثناء الدوران .

4- قطارة السائل .
وضعت المنظومة داخل صندوق وذلك لتجنب تطاير المحلول أثناء عملية الرش عند دوران المنظومة .

تم في هذا البحث استخدام قواعد زجاجية بإبعاد (2.5x2.5)cm .

في البدء يتم تنظيف العينات المراد ترسيب المادة عليها كما يلي :

- غسل القواعد بالماء ومسحوق الغسيل وتوضع تحت الماء مدة (10min) .
- وضعها في كحول الإيثانول لمدة (5min) ، ثم تجفيفها .
- غمرها في الماء المقطر الفاتر لمدة (15min) .
- توضع في كحول الأسيتون ، ثم تركها لتجف . للتخلص من الشوائب والمواد العالقة عليها التي قد تؤدي إلى تغير أو تشويه تركيب الغشاء المحضر، وبالتالي يؤدي إلى تغير صفاته الفيزيائية .

لتحضير أغشية (Fe_2O_3) استخدمت مادة نترات الحديد المائية (Fe) و $(NO_3)_3.9H_2O$ ، وزنها الجزيئي (404g/mol) ، وحضر المحلول بمولارية (0.3M) ، وقد استخدم ميزان حساس من نوع SCALTEC الماني الصنع ذات حساسية 10^{-4} gm وأقصى قراءة له 200gm .

جذبت دراسة أغشية الأكاسيد الحديدية انتباه كبير في السنوات القليلة الماضية ، لما تمتلكه من خصائص مميزة تستعمل في كثير من التطبيقات الصناعية. وهناك تشكيلة كبيرة من الأكاسيد الحديدية التي تكون على شكل أيونات ثنائية (Fe^{2+}) أو أيونات ثلاثية (Fe^{3+}) ، وتكون ذات تركيب بلوري سداسي [1,2] . ومن أنواع الأكاسيد الحديدية هي :

(Goethite ,Maghemite ,Magnetite ,Hematite)

(Ferrihydrite ,Feroxyhite ,Lepidocrocite ,Wüstite

[3].

أكسيد الحديد أحد مركبات الحديد ، يظهر سلوك امفوتيري (سلوك حامضي وقاعدي) بدرجة ضئيلة إذ انه يذوب في القاعدة ، وكذلك تظهر صفات فيرمغناطيسية عند درجات الحرارة الواطئة ، بينما يتصرف كمادة بارامغناطيسية عند درجات الحرارة العالية [4,5] . يوجد أكسيد الحديد في الطبيعة على شكل هيماتيت ويمكن الحصول عليه من تأكسد الحديد عند إضافة الفلويات إلى محلول الحديدوز وكذلك نحصل عليه من التسخين الشديد لكبريتات الحديدوز [6] . الهيماتيت (Hematite) (Fe_2O_3) أكسيد شبه موصل مستقر يمتلك فجوة طاقة بصرية (2eV) تقريبا [7,8] . أكسيد الحديد مركبا مستقرا عندما يكون متجانسا مع المحاليل الألكتروليتية ، لذا يمكن استعماله كقطب لإنتاج الهيدروجين في الخلايا الكيمائية ويستخدم في الخلايا الشمسية لزيادة كفاءتها لما يمتلكه من توصيلية عالية ، ومعامل امتصاص عال [6] . وكذلك يستعمل في أجهزة الرنين المغناطيسي وفي أنظمة التبريد المغناطيسي [9] . أن عملية الطلاء الدوراني استعملت في تحضير الأغشية الرقيقة، وذلك بالاستفادة من قوة الطرد المركزية . تتضمن عملية الطلاء إيداع قطرات صغيرة من المحلول في مركز القاعدة (الأساس) وبعد ذلك تدور الركيزة بسرعة عالية. التعجيل المركزي سيسبب انتشار المحلول إلى حافة القاعدة وفي النهاية تترك ليحفظ الغشاء والحصول على سمك الغشاء

في الاتجاهات (012) و (104) و (110) و (113) و (024) للسرعة (3000 , 4000) rpm . وكان أفضل اتجاه نمو عند الذروة (104) وهذا يتفق مع العديد من الباحثين [1,11,12,13,14]. أما عند السرعة (2000 rpm) نلاحظ ظهور ذروة في الاتجاهات (220) ومبين بالشكل (1-a)، أما عند السرعة (1000 rpm) يصبح التركيب البلوري عشوائي . وهذا يدل على أن زيادة السرعة تعطينا تركيب بلوري أفضل وكذلك يدل على أن الغشاء المحضر ذو جودة عالية بسبب الشدة العالية للاتجاه (104) وأن الاتجاه المفضل للنمو كان بالاتجاه الموازي للأحادي C مما يؤكد على أن التركيب هو سداسي. وقمنا بحساب الحجم الحبيبي من معادلة شيرر [15] :

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (1)$$

حيث β : عرض منتصف قمة الحيود وتقاس بالزوايا النصف قطرية. K: ثابت شرر ومقداره (0.9) للتركيب السداسي . لأغشية Fe_2O_3 ويسرع دوران مختلفة، فقد لاحظنا أن زيادة سرعة الدوران يقل الحجم الحبيبي وهذا يتفق مع الباحثين [16,11] وكذلك قمنا بحساب كثافة الأنخلاعات والتي تمثل كمية العيوب في الغشاء من المعادلة التالية [17] :

$$\delta = \frac{1}{D^2} \quad (2)$$

والنتائج التي حصلنا عليها تتفق مع الباحث [12] ، وكذلك قمنا بحساب الشد ϵ في الغشاء من المعادلة الآتية [18] :

$$\epsilon = \frac{\beta_{2\theta} \cot \theta}{\delta} \quad (3)$$

وقد لاحظنا أن الشد يزداد بزيادة السرعة الدورانية وكما موضح في الجدول (1) .

لغرض وزن المادة المذابة والمستخدمة في تحضير المحلول . إذ تم إذابة المادة في الماء المقطر بحجم معين ثم توضع على الخلاط المغناطيسي لمدة 30min ، وذلك للتأكد من الإذابة التامة للمادة في الماء المقطر وبذلك نحصل على محلول أوكسيد الحديد. وقد حضر المحلول بدرجة حرارة المختبر، وتم حفظه في قنينة حجميه وتترك لمدة 24 ساعة للتأكد من عدم وجود رواسب أو عالق فيه وضمان تجانس المحلول . تبدأ عملية الرش من نزول القطرات على القاعدة، ثم التدوير بالسرعة (1000, 2000, 3000, 4000) r.p.m لفترة زمنية (20 Sec) حتى يتبخر المحلول ، وبعد ذلك تأخذ العينة وتوضع في الفرن لتجفيف الغشاء بشكل تام عند درجة حرارة $300C^{\circ}$. وهكذا تكرر العملية لأربع مرات للحصول على السمك المطلوب ، ولدنت بدرجة حرارة $500C^{\circ}$ لمدة 60 min . وتم استخدام جهاز من نوع (XRD-6000) مجهز من قبل شركة (SHIMADZU) اليابانية بمواصفات :

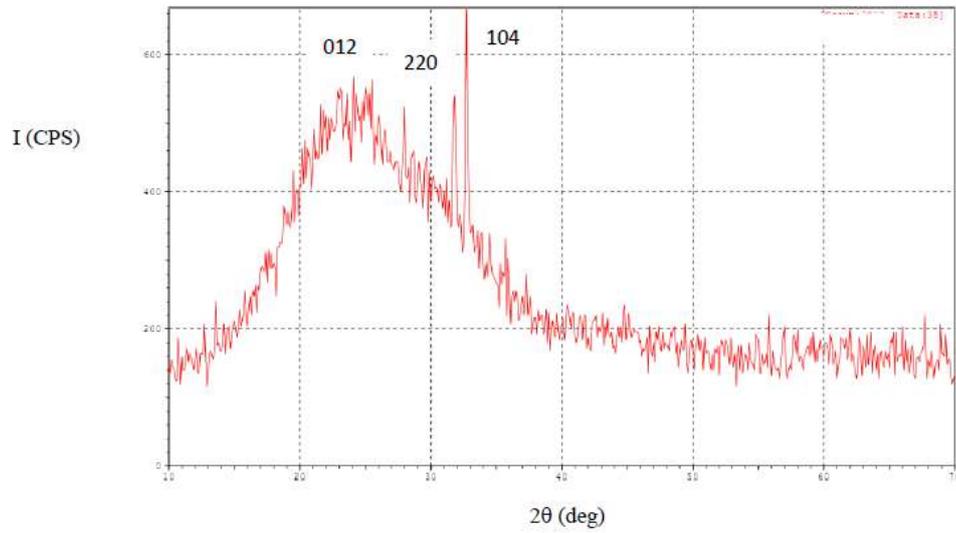
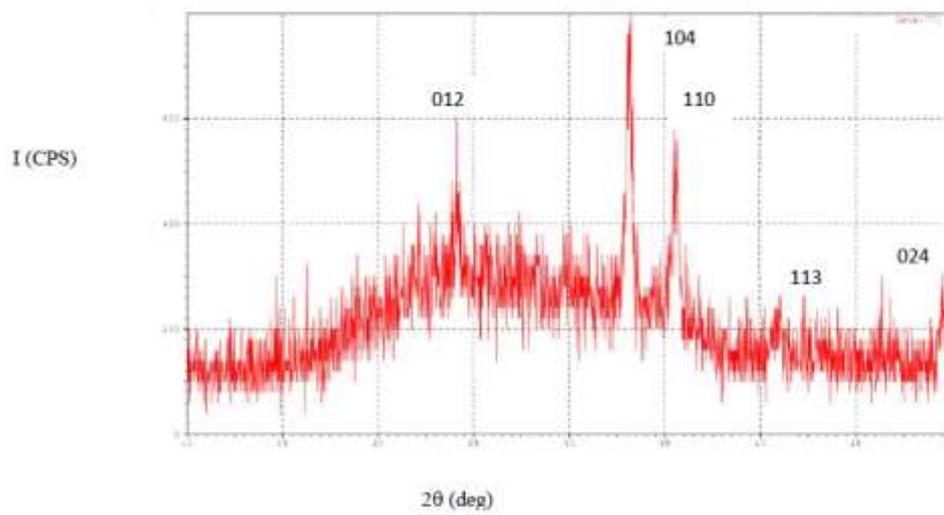
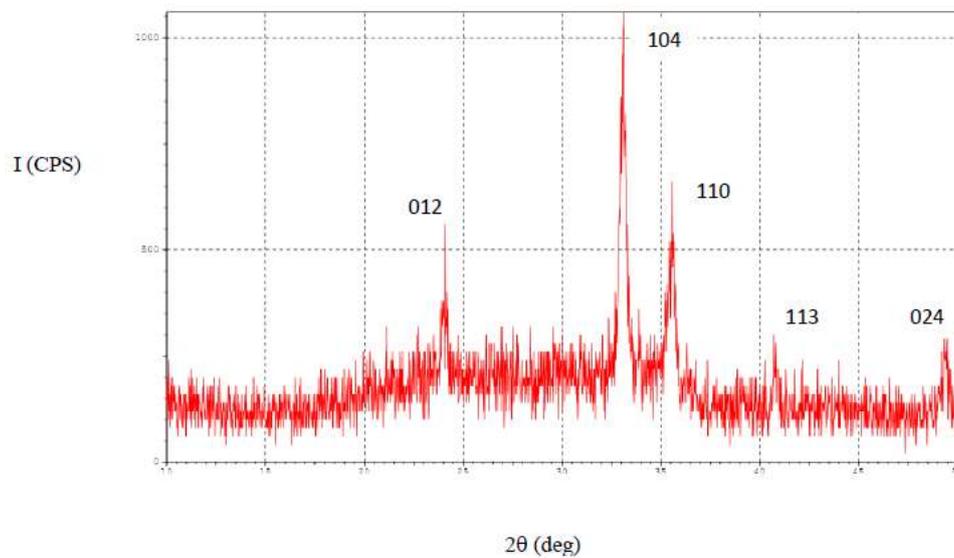
- المصدر Cu-K α = Source
- التيار 30 mA = Current
- الفولتية 40KV = Voltage
- الطول الموجي $1.541874 \text{ \AA} = \text{Wave length}$
- مدى الزوايا = 80-10

النتائج والمناقشة

أظهرت نتائج حيود الأشعة السينية للنماذج المرسبة أن أغشية Fe_2O_3 ذات تركيب متعدد التبلور ومن النوع السداسي والموضحة بالأشكال 1-(a,b,c) . وقد تبين ظهور ذروات لنمو الحبيبات البلورية

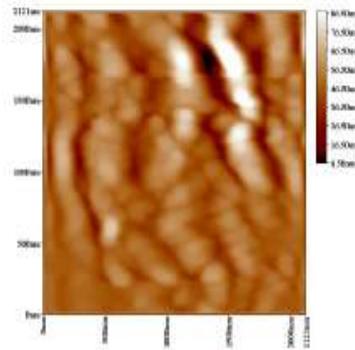
الجدول (1) : يبين قيم كثافة الأنخلاعات والشد وقيم D عند سرع مختلفة في اتجاه (104)

Films Fe_2O_3	β (Deg)	2θ (Deg)	D (nm)	$\times 10^{10} \square$ (cm) ⁻²	$\epsilon \times 10^{-3}$ (Rad)	a (A°)	c (A°)
2000 rpm	0.24	32.8200	34.74	8.3	3.55	3.156	5.453
3000 rpm	0.36	33.1697	23.03	18.84	5.27	3.124	5.398
4000 rpm	0.365	33.1023	22.71	19.38	5.35	3.131	5.409
المصدر 11	0.34	33.1023	22	20.66	—	3.131	5.409
المصدر 12	0.288	34.4601	25.65	15.42	—	3.02	5.204

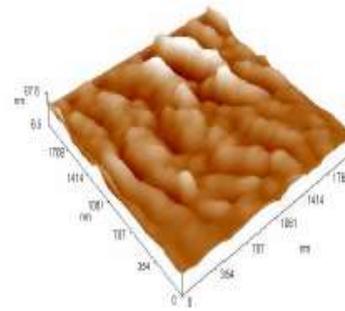
الشكل (1-ا) مخطط حيود الأشعة السينية لغشاء Fe_2O_3 عند السرعة 2000 rpmالشكل (1-ب) مخطط حيود الأشعة السينية لغشاء Fe_2O_3 عند السرعة 3000 rpmالشكل (1-ج) : مخطط حيود الأشعة السينية لغشاء Fe_2O_3 عند السرعة 4000 rpm

عند السرعة (2000, 3000, 4000) rpm . تم دراسة الخصائص البصرية لأغشية (Fe_2O_3) ، حيث تعد الخصائص البصرية لأي مادة شبه موصل من الخصائص المهمة الواجب معرفتها لكي نتمكن من استخدام هذه المادة في التطبيقات الصناعية حيث تشمل هذه الخصائص قياس الثوابت البصرية المختلفة وكذلك قياس فجوة الطاقة البصرية وطاقة أوريخ ، وفيما يأتي نتائج بعض هذه الفحوصات التي تم حسابها والخاصة بالأغشية (Fe_2O_3) .

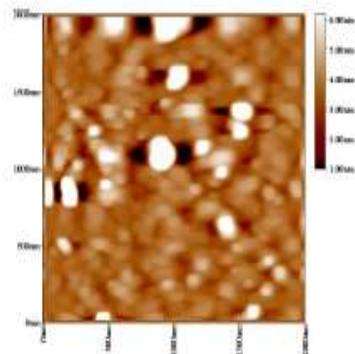
أظهرت نتائج قياس مجهر القوة الذرية (AFM) للنماذج المرسبة على أرضيات من الزجاج وبسرع مختلفة وبأبعاد (2000×2000) nm ويصور ثنائية وثلاثية الأبعاد تجانس سمك الغشاء وانتشار المادة المرسبة على الأرضيات بشكل متساو تقريبا وبحسب المقاييس الموجودة أسفل الصور إذ تبين أن زيادة السرعة تقلل من خشونة السطح وهذا يتفق مع ما جاء به الباحثون (17,11) . وتوضح الأشكال (2-(a,b,c)) صور ثنائية الأبعاد عند السرعة (2000, 3000, 4000) rpm . وتوضح الأشكال (3-(a,b,c)) صور ثلاثية الأبعاد



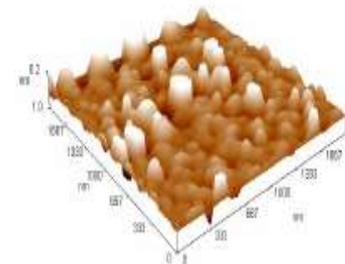
الشكل (2-أ): يوضح صورة ثنائية الأبعاد عند السرعة 2000 rpm



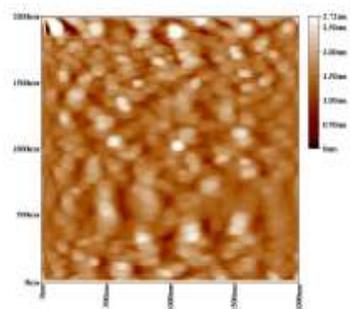
الشكل (3-أ): يوضح صور ثلاثية الأبعاد عند السرعة 2000rpm



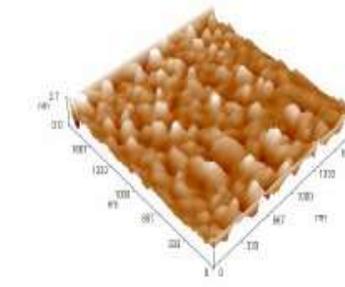
الشكل (2-ب): يوضح صورة ثنائية الأبعاد عند السرعة 3000rpm



الشكل (3-ب): يوضح صور ثلاثية الأبعاد عند السرعة 3000rpm



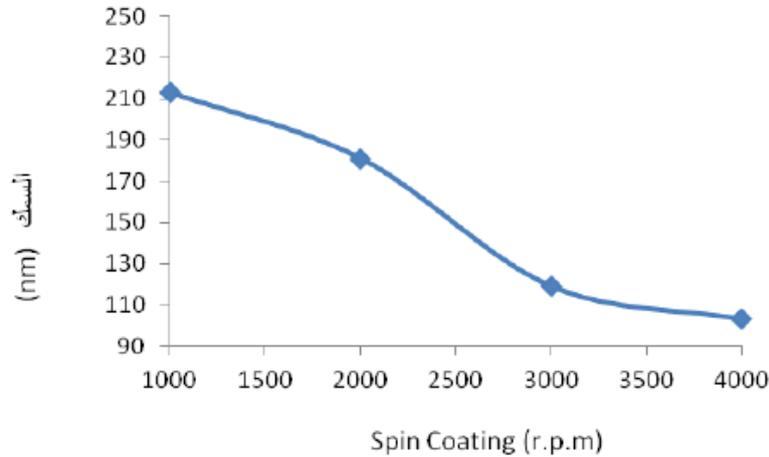
الشكل (2-ج): يوضح صورة ثنائية الأبعاد عند السرعة 4000rpm



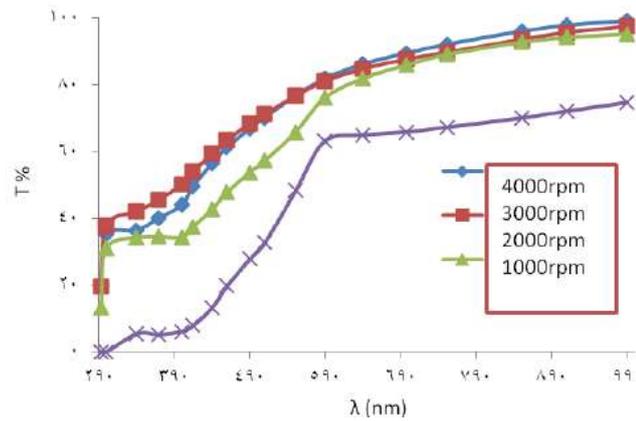
الشكل (3-ج): يوضح صور ثلاثية الأبعاد عند السرعة 4000rpm

سرعة الدوران حيث يتبين أن زيادة سرعة الدورانية تسبب في نقصان سمك الأغشية وذلك يؤدي إلى زيادة طيف النفاذية للأغشية وكما في الشكل (4) .

الشكل (5) يوضح تغير النفاذية مع الطول الموجي كدالة للسرعة حيث لوحظ أن جميع الأغشية نفاذة في مدى واسع من الطيف وأعلى نفاذية كانت عند الطول الموجي (590) nm فما فوق حيث تبدأ نفاذية جميع الأغشية تقريباً بالثبوت وكذلك يمكن ملاحظة ازدياد النفاذية مع زيادة



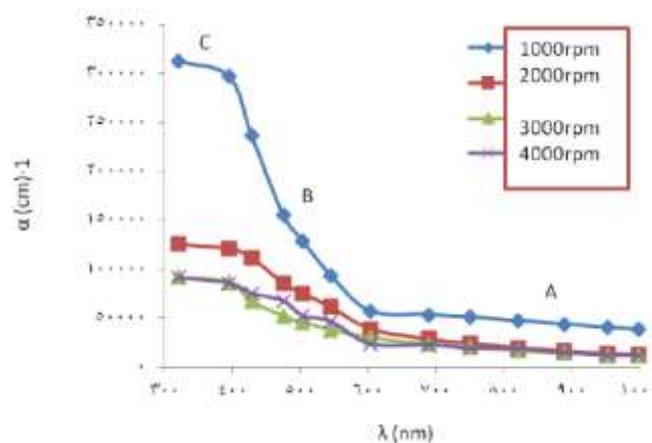
الشكل (4): يوضح العلاقة بين السرعة والدورانية



الشكل (5): يوضح العلاقة بين النفاذية والطول الموجي عند سرعة دورانية مختلفة لأغشية Fe₂O₃

الامتصاص بزيادة سرعة الدوران وهذا يعود إلى أن زيادة السرعة تؤدي إلى تقليل من سمك الغشاء .

يبين الشكل (6-a) تغير معامل الامتصاص مع الطول الموجي لأغشية (Fe₂O₃) عند سرعة مختلفة ، إذ يتضح من الشكل تأثير سرعة الدوران على قيم معامل الامتصاص ، إذ يقل معامل



الشكل (6-a): يوضح تغير معامل الامتصاص كدالة للطول الموجي عند سرعة مختلفة لأغشية Fe₂O₃

حيث α_0 مقدار ثابت و E_U طاقة أوربخ (Urbach energy). طاقة أوربخ تمثل عرض ذبول الحالات المتمركزة والتي ترافق الحالة غير المتبلورة في الفجوة المحظورة ويمكن إيجاد طاقة أوربخ من رسم العلاقة بين $(\ln\alpha)$ وطاقة الفوتون ($h\nu$) ويقترح بأن زيادة سمك الغشاء يزيد طاقة أوربخ وذلك يرجع إلى عرض ذيل الحزمة وهذا سببه الاضطرابات التركيبية في النماذج [20]. في المنطقة (C) يكون معامل الامتصاص البصري مسيطر عليه بالانتقالات من الممتدة إلى

الممتدة، ويتبع علاقة تاوك (Tauc) وكما في المعادلة [19]:

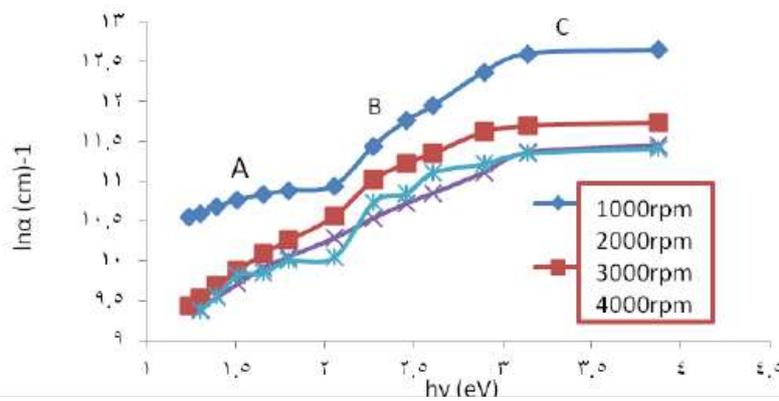
حيث يمكن حساب فجوة الطاقة من المعادلة (6). أما الشكل (6-c) يوضح العلاقة بين طاقة أوربخ والسرعة الدورانية إذ نلاحظ من الشكل أن طاقة أوربخ تقل بزيادة سرعة الدوران وهذا يتفق مع الباحث [21]، وهذا يعود إلى أن زيادة السرعة تؤدي إلى تقليل الحجم الحبيبي ونقصان سمك الغشاء مما يؤدي زيادة فجوة الطاقة.

ويبين الشكل (6-b) تغير $\ln\alpha$ مع $h\nu$ عند سرع دورانية مختلفة ونلاحظ من الشكل ظهور ثلاثة مناطق واضحة. في المنطقة (A) يكون معامل الامتصاص البصري صغير (يسمى ذيل الامتصاص الضعيف (WTA)). الامتصاص البصري مسيطر بين ذيل-ذيل وحالات الذيل المتمركزة في المواد العشوائية تزداد مع العيوب ويرتبط معامل الامتصاص مع الطاقة بالعلاقة التالية [19]:

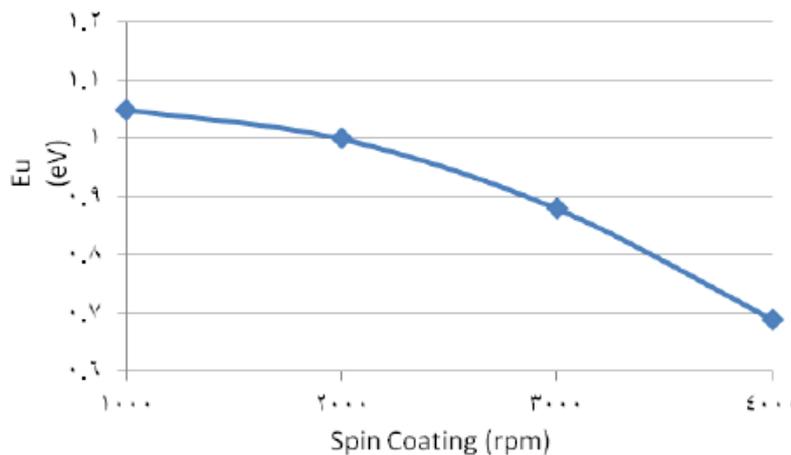
$$\alpha = C \exp\left(\frac{h\nu}{E_d}\right) \quad (4)$$

حيث C ثابت، E_d عرض حالات العيوب في المنطقة B الامتصاص البصري يرتبط بالانتقالات من حالات الذيل المتمركزة في أعلى حزمة التكافؤ إلى الممتدة في حزمة التوصيل أو من الحالات الممتدة في حزمة التكافؤ إلى حالات الذيل أسفل حزمة التوصيل. وغالبا يكون هذا السلوك يتبع بما يسمى بعلاقة أوربخ كما في المعادلة [19]:

$$\alpha = \alpha_0 \exp\left(\frac{h\nu}{E_U}\right) \quad (5)$$



الشكل (6-b) : يبين تغير $\ln\alpha$ مع $h\nu$ لأغشية (Fe_2O_3) عند سرع مختلفة



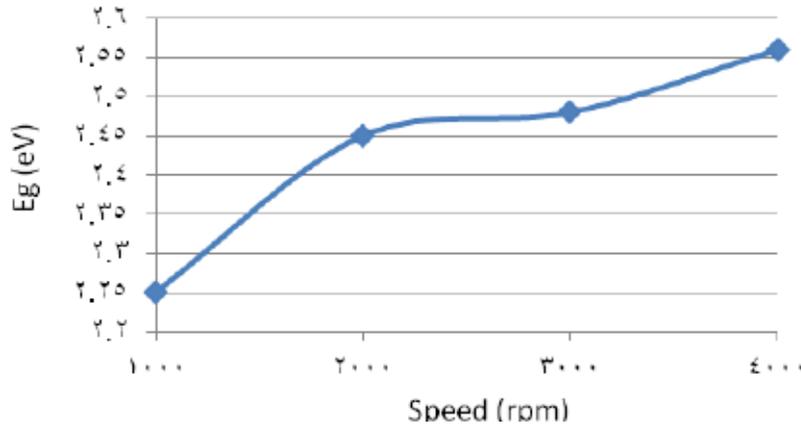
الشكل (6-c): يوضح العلاقة بين طاقة أوربخ والسرعة الدورانية

يوضح الشكل (7) العلاقة بين السرعة الدورانية وفجوة الطاقة. وبينت النتائج التي حصلنا عليها أن طبيعة قيمة فجوة الطاقة البصرية تتأثر مع زيادة سرعة الدوران أي تزداد بزيادة سرعة الدوران وهذا يتفق مع الباحثون [16,17,18,19]. وذلك لأن زيادة السرعة تؤدي إلى

النقصان في الحجم الحبيبي مما يؤدي إلى زيادة قيمة فجوة الطاقة. وتم الحصول على قيم مختلفة لفجوة طاقة من استخدام المعادلة (6) وذلك من رسم $2\alpha \square \nu$ مع $h\nu$ واخذ امتداد المنطقة الخطية وتقاطعها مع محور الطاقة وكما موضح في الجدول (2).

الجدول (2) يوضح قيم فجوة الطاقة لأغشية Fe₂O₃ عند سرع دورانية مختلفة

Fe ₂ O ₃	E _g (eV)	E _u (eV)
1000 rpm	2.25	1.05
2000 rpm	2.45	1
3000 rpm	2.48	0.88
4000 rpm	2.56	0.69



الشكل (7) يوضح العلاقة بين السرعة الدورانية وفجوة الطاقة

الحبيبي . ومن دراسة الخصائص البصرية لتأثير (السرعة الدورانية) ولمدى الطول الموجي (300-1000) nm سجلت النفاذية قيمة عالية تصل إلى 90% ، وتتغير قيمة معامل الامتصاص ضمن الأطوال الموجية (300-600) nm ويقل بزيادة السرعة وكذلك تقل طاقة أوريخ وسمك الغشاء بزيادة السرعة، أما فجوة الطاقة البصرية (Eg) فتزداد بزيادة السرعة ، والنتائج التي حصلنا عليها تتفق مع البحوث السابقة .

الاستنتاجات

جرى دراسة الخصائص التركيبية للأغشية المحضرة عند سرع دورانية مختلفة من خلال فحوصات (AFM) وحيود الأشعة السينية (XRD) حيث أظهرت أن الأغشية تمتلك تركيب متعدد التبلور (Polycrystalline) من النوع السداسي (Hexagonal Wurtzite Type) ذات اتجاه النمو المفضل (104) أضافه إلى ظهور بعض الذروات الأخرى ، وأن زيادة السرعة الدورانية أدت إلى تقليل الحجم

المصادر

- (1). N. Rajendra, D. avinder, K. Ashish, " Growth and characterization of iron oxide nanocrystalline thin films via low-cost ultrasonic spray pyrolysis", Materials Chemistry and Physics, vol.116 (2009) p. 638–644.
- (2). M.A. García-Lobato, et al, " Fe₂O₃ Thin Films Prepared by Ultrasonic Spray Pyrolysis", Materials Science Forum Vol. 644 (2010) p 105-108.
- (3). R. M. Cornll , U. Schwertmann, "The Iron Oxides: structure, properties, Reactions, Occurences and Uses", WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim ,2003.
- (4). جي، أي ، وفي ، "الكيمياء اللاعضوية العامة" ترجمة د. حبيب عبد الأحد ، جامعة الموصل ، 986 .
- (5). Muayyed G. Yousif, "Solid State Physics" Baghdad University (1989).
- (6). A. R. West, "Basic Solid State Chemistry", John Wiley and Sons (1999) .
- (7). P.E. Agbo, "Effect of Thermal Annealing on Optical and Band gap of chemically deposited Tio₂/Fe₂O₃ Core/shell Oxide Thin Films", Advances in Applied Science Research, vol.2 No.6 (2011) p.393-399.
- (8). J.D. Uribe , et al, " Physical properties in thin films of iron oxides" Microelectronics Journal, vol. 39 (2008) p. 1391–1393.
- (9). M. Chirita, I. Grozescu, " Fe₂O₃ – Nanoparticles, Physical Properties and Their Photochemical And Photoelectrochemical Applications", Chem. Bull. Vol 54(68) , (2009) , 1.
- (10). Spin coating theory ; Cost Effective Equipment Private communication .
- (11). Y. J.Park, K.M.A. Sobahan, Chang Kwon Hwangbo, " Optical and structural properties of Fe₂O₃ thin films prepared by ion-beam assisted deposition", Surface & Coatings Technology, vol. 203 (2009) .
- (12). Y. CAGLAR , M. CAGLAR , S. ILICAN , " Preparation and characterization of ZnO thin films deposited by sol-gel spin coating method", JOURNAL OF OPTOELECTRONICS AND ADVANCED MATERIALS Vol. 10, No. 10, 2008 .
- (13). J.Singh "Optical roperties of Condensed Matter and Applications Edited" by John wiley sons, (2006).
- (14). M. Caglar, S. Ilican Y .Caglar ,ETERMINATION AND ANALYSIS OF THE DISPERSIVE OPTICAL CONSTANTS OF THE NON-CRYSTALLINE ZnO THIN FILM", 56, (2006) , p. 49-55.

- (15). N. Shakti , " Structural and Optical Properties of Sol-gel Prepared ZnO Thin Film", Vol. 2, No. 1, May (2010) .
- (16). A. Avila-Garcia and G. Carbajal-Franco, "Fe₂O₃ thin films grown by Spin-on Sol-gel deposition method", REVISTA MEXICANA DE FISICA, vol.49, No. 3, (2003) p. 219-223.
- (17). D.Girata, J.D. Uribe, J. Osorio, C.A. Barrero and A.L. Morales, " Physical properties in thin films of iron oxides", Microelectronics Journal 39 (2008) p.1391–1393.
- (18). Flavio L. Souza, Edson R. Leite, Kirian P. Lopes and A.P. Nascente, " Nanostructured hematite thin films produced by spin-coating deposition", Solar Energy Materials & Solar Cells ,vol.93, (2009), P. 362–368 .
- (19). R. Aguilar, J. Ortiz, "Structural and Optical properties of Fe₂O₃ thin films prepared by Spin Coating", Anadolu University, 26470 (2011).
- (20). C.Hermann and Sapoval, "Physics of Semiconductors", Springer verlag, New York (1995) .
- (21). S. Dimitriev, "Understanding Semiconductor Devices", Griffth University, New York, Oxford, (2000) .

Effect of Rotation Rate on Iron Oxide Thin Films Prepared by Spin Coating

Anas A. Abdulla , Ayed N. Saleh

Department of Physics , Tikrit , Iraq Education Collage of Tikrit University

E. mail : ayedns@yahoo.com

(Received:14/10/2012 ---- Accepted:9/12/2012)

Abstract

Iron oxide thin films had been deposited on glass substrate by spin coating. Spectrum of x-ray diffraction for films of Fe₂O₃ prepared by concentration (0.3M) has been studied. Also the spectrum shows that the films are polycrystalline structure in the wurtzite phase and by orientation (104) at angle ($2\theta=33.1023^\circ$). The AFM measurements show that the increase in rotation velocity decreasing the grain size. From optical properties, the transparency of films reach 65-90 % for different velocities. The absorption coefficient and urbach energy decrease with increase velocity, while the energy gap decrease with velocity.

Keywords : Iron oxide , spin coating, urbach energy .