

دراسة تأثير التلدين على الخصائص التركيبية والكهربائية

لأغشية Fe_2O_3 المحضرة بتقنية الرش الكيميائي الحراري

حوراء خلف حسين¹ ، كوكب داود سالم²

1. قسم الفيزياء ، كلية التربية للعلوم الصرفة ، جامعة تكريت ، العراق

2. قسم الفيزياء ، كلية التربية للعلوم الصرفة ، جامعة تكريت ، العراق

البحث مستل من رسالة ماجستير الباحث الاول

E-mail²: kawkab_badri@tu.edu.iq ، E-mail¹: horaakhalalf@gmail.com

مستخلص:

تم تحضير أغشية (Fe_2O_3) الرقيقة بمولارية (0.1M) وترسيبها على قواعد زجاجية وبدرجة حرارة $350^\circ C$ باستخدام تقنية الرش الكيميائي الحراري. أظهرت نتائج حيود الأشعة السينية أن أغشية (Fe_2O_3) الرقيقة هي أغشية متعددة التبلور لظهور أكثر من قمة ، وهذه القيم تكونت عند الزوايا $2\theta = (24.25, 33.478, 35.822, 41.134, 49.869, 54.468, 57.841, 62.789, 64.348)$. والمقابلة للمستويات البلورية الآتية : (012), (104), (110), (113), (024), (116), (122), (214), (300) على الترتيب. كما أنها كانت ذات اتجاه سائد عند المستوي (104). كما وبينت نتائج تأثير هول أن حاملات الشحنة الاغلبية للأسماك (100,200) nm هي نوع (p)، أما السمك (300nm) كانت الحاملات الاغلبية هي من النوع (N). وتبين بأنها ذات توصيلية جيدة تبلغ حوالي $\sigma = 3.382 \times 10^{-6} (\Omega.cm)^{-1}$ للغشاء ذي السمك 300nm وبين $\sigma = 5.028 \times 10^{-6} (\Omega.cm)^{-1}$ للغشاء ذي السمك 100nm. الكلمات المفتاحية: التلدين، الرش الكيميائي الحراري، الأغشية الرقيقة، أكسيد الحديد.

The study of annealing effect on the structural and electrical properties of Fe_2O_3 films prepared by spray pyrolysis technique

Houraa Khalaf Husein¹ ، Kawab Daud Salim²

1. Department of physics, College of Education for Pure Sciences, University of Tikrit, Iraq.

2. Department of physics, College of Education for pure sciences, University of Tikrit, Iraq.

Abstract :

(Fe_2O_3) thin films were prepared with molarity of (0.1M) and deposited on glass substrates at a temperature of $350^\circ C$ using spray pyrolysis technique. the results of X-ray diffraction showed that Fe_2O_3 films thin films polycrystalline for the appearance of more than one peak , these values formed at the angles $2\theta = (24.25, 33.478, 35.822, 41.134, 49.869, 54.468, 57.841, 62.789, 64.348)$ corresponding to the crystalline levels (012), (104), (110), (300), (214), (122), (116), (024), (113) respectively . It was also trending at level (104) . The results of scanning electronic microscope (SEM), where the surface topography was studied, showed that the greater the thickness, the lower the gap between the crystals. As shown results the Hall effect showed that the majority of charge carriers of thicknesses (100,200) nm are of type (p), while the majority of carriers of thickness (300nm) are of type (N). It was found to be of good Conductivity of about $\sigma = 3.383 \times 10^{-6} (\Omega.cm)^{-1}$. For the 100nm thickness film and $\sigma = 5.028 \times 10^{-6} (\Omega.cm)^{-1}$ for the 300nm thickness film .

Keywords: Annealing , Spry pyrolysis, Thin Films , Iron Oxide .

المقدمة :

حظيت بحوث الأغشية الرقيقة المحضرة من مواد شبه موصلة في العقود الأخيرة باهتمام واسع ومتزايد نظراً لكونها العنصر الأساسي المستخدم في أغلب التطبيقات الكهربائية والالكترونية حيث استخدمت في التطبيقات والتبائط الفوتوفولطائية، والدوائر المتكاملة، والكواشف، والمقومات وأجهزة الذاكرة المغناطيسية، وأجهزة الحاسوب والهواتف النقالة. إضافة إلى التطبيقات البصرية مثل المرشحات البصرية والمرايا العاكسة. تكمن أهمية الأغشية الرقيقة في أنه يمكن تغيير خصائصها التركيبية والبصرية والكهربائية اعتماداً على طرق تحضيرها وظروفها، مثل اختلاف قواعد الترسيب مثل (الزجاج والسيلكون والكوارتز) وتغيير نوع المادة أو تغيير درجة الحرارة [1]. تنوعت البحوث الخاصة بدراسة خواص الأغشية الرقيقة وذلك لمواكبة التطورات الذي حدثت في مجالات تحضير الأغشية الرقيقة. وتحضير الأغشية الرقيقة التي تكون عالية النقاء وعالية الدقة والتحكم في سماكة الأغشية الرقيقة وتجانسها تتطلب أجهزة دقيقة ومعقدة وتحتاج إلى تكاليف باهظة الثمن، وهذا التعقيد أدى إلى البحث عن طرق تحضير أخرى بتكلفة منخفضة وأقل تعقيداً [2].

يعد اوكسيد الحديد (Fe_2O_3) احد مركبات الحديد [3]، ويوجد في الطبيعة على ثلاثة أشكال تعتبر الاشكال الرئيسية له وهي كل من المغنيتيت (Fe_2O_4)، والماغميت ($\gamma-Fe_2O_3$)، الهيماتيت ($\alpha-Fe_2O_3$)، ولأنه من الأكاسيد المعدنية فقد دخل في عمليات تحضير الأغشية الرقيقة بطرق عديدة منها طرق فيزيائية؛ مثل: الترديد، والترسيب بالليزر النبضي

[4] او طريقة التبخير الحراري بالفراغ. ومنها طرق كيميائية؛ مثل طريقة السائل الهلامي (Sol-Gel)، وطريقة الترسيب بالحمام الكيميائي، وأكسدة الأنود وطريقة الرش الكيميائي الحراري المستخدمة في هذا العمل الذي سبقه العديد من الباحثين على مدار السنوات الماضية فقد درسه كلا من فطحيزة عمارة كوثر وغمام علي سهام [5] وحصلا على نتائج متقاربة جداً مع النتائج التي تحصلت هنا فقد وجدوا من نتائج تحليل طيف الأشعة السينية أن القمم ظهرت عند الزوايا $2\theta = 24.17, 33.19, 35.70, 64.08$ وهي موافقة للمستويات البلورية (012) و (104) و (110) و (300) على الترتيب. كما حضره L.E. Mathevula وآخرون [6] بطريقة السائل الهلامي ووجدوا أن الحجم البلوري لهذا الغشاء يتناقص كلما ازداد تركيز تطعيمه بالهوليوم. بينما حضره كلا من Nadir Fadhil HabubiNoora J. Mohmmed [7] بطريقة الرش الكيميائي الحراري بعد تشويبه بأوكسيد النيكل وبينت نتائج حيود الأشعة السينية لهما بأن الأغشية كانت ذات بنية متعددة التبلور ومعينية الطور وذات اتجاه سائد في المستوي (104). وهكذا يمكن القول بأن هذه الطريقة منافسة للطرق الأخرى في تحضير الغشاء الرقيق، وذلك لما تمتاز به من مميزات منها الحصول على معدلات ترسيب عالية، كذلك من الممكن وبسهولة التحكم بالسُمْك، ومع ذلك فأن الحصول على غشاء رقيق وذو نوعية جيدة لا تتم إلا برفع درجة حرارة القاعدة التي يتم ترسيب المادة المكونة للغشاء عليها.

الجزء العملي:

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta} \quad \text{تقنية حيود الاشعة السينية (RD)}$$

D: معدل الحجم الحبيبي بوحدة (nm)، **k:** ثابت قيمته (0.94)، **λ:** الطول الموجي المستخدم وقيمته (0.154056nm)، **β:** أقصى عرض عند منتصف القمة (FWHM).

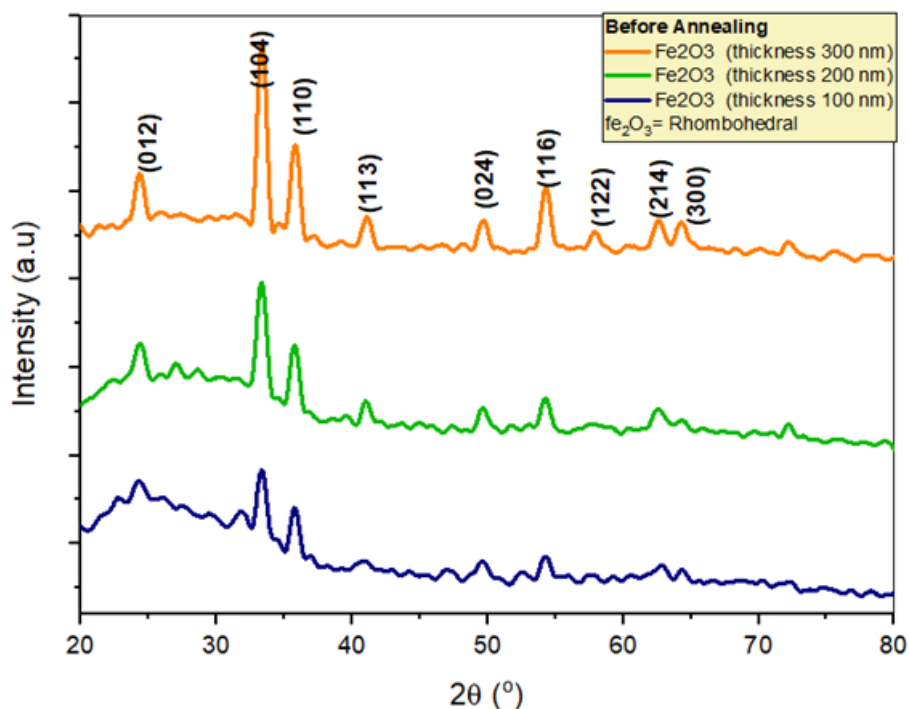
النتائج والمناقشة

الخصائص التركيبية

حيود الاشعة السينية (XRD)

اظهرت نتائج حيود الاشعة السينية لأغشية اوكسيد الحديد Fe_2O_3 والمحضرة بطريقة الرش الكيميائي الحراري وباسماك مختلفة (100,200,300) nm ان اغشية اوكسيد الحديد متعددة التبلور وذات نظام معيني السطوح، مثلما يوضحه الشكل 1 الذي أظهر نتائج حيود طيف الاشعة السينية قبل التلدين حيث كان لمادة اوكسيد الحديد أكثر من قمة، وهذه القيم تكونت عند الزوايا $2\theta = (24.25, 33.478, 35.822, 41.134, 49.869, 54.468, 57.841, 62.789, 64.348)$. والمقابلة للمستويات البلورية الآتية: (012), (104), (110), (113), (024), (116), (122), (214), (300) على الترتيب كما انها كنت ذات اتجاه سائد عند المستوى (104) وهو مطابق لما جاء في البطاقة المرقمة (0309-084-01) أما في الجدول 1 فقد لوحظ ان زيادة مقدار سمك الغشاء أدى الى تناقص الحجم البلوري [9].

تم تحضير اغشية (Fe_2O_3) باستخدام كلوريدات الحديد المائية $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ المجهزة من شركة THOMAS BAKER وهي مادة بنية اللون، ووزنها الجزيئي 270.30g/mol، وذات مولارية (0.1M)، حيث تمت اذابة (1.35gm) من كلوريدات الحديد المائية في (50ml) من الماء المقطر. وقد تم تسخين القواعد الزجاجية التي رسب عليها المحلول الى درجة حرارة $350^\circ C$ حيث تم وضع القواعد الزجاجية على صفيحة التسخين والتي هي أحد أجزاء منظومة الرش الكيميائي الحراري المتكونة من الأجزاء الآتية: السخان الكهربائي، الترمومينر والمزدوج الحراري، مضخة الهواء، مضخة التفريغ، وأخيرًا جهاز الرش؛ حيث يوضع المحلول في خزان زجاجي يكون بشكل اسطواني وسعته تبلغ (100ml) مفتوح من الاعلى ذات نصف قطر (1.5cm) في هذا الخزان يضع المحلول المراد رشه وبمسافة بين القاعدة وجهاز الرش مقدارها $(25 \pm 1cm)$. بعد تنظيف القواعد الزجاجية بمادة الاسيتون والايثانول والماء المقطر ومن ثم تجفيفها للحصول على قواعد خالية من الشوائب ومن ثم رش المحلول وبمعدل (5s) وتوقف لمدة (20s). بعد ذلك تم قياس سمك الاغشية باستخدام طريقة التداخل البصري فوجد ان سمك الاغشية (100,200,300) nm وبعد الحصول على الاغشية المطلوبة تم تلدين الاغشية وذلك باستخدام فرن حراري كهربائي، حيث استمرت عملية التلدين لمدة 15 دقيقة وبدرجة حرارة $375^\circ C$. بعد ذلك تم التحقق من الخصائص الكهربائية والتركيبية واهمها حيود الاشعة السينية (XRD) حيث تم حساب الحجم الحبيبي من خلال

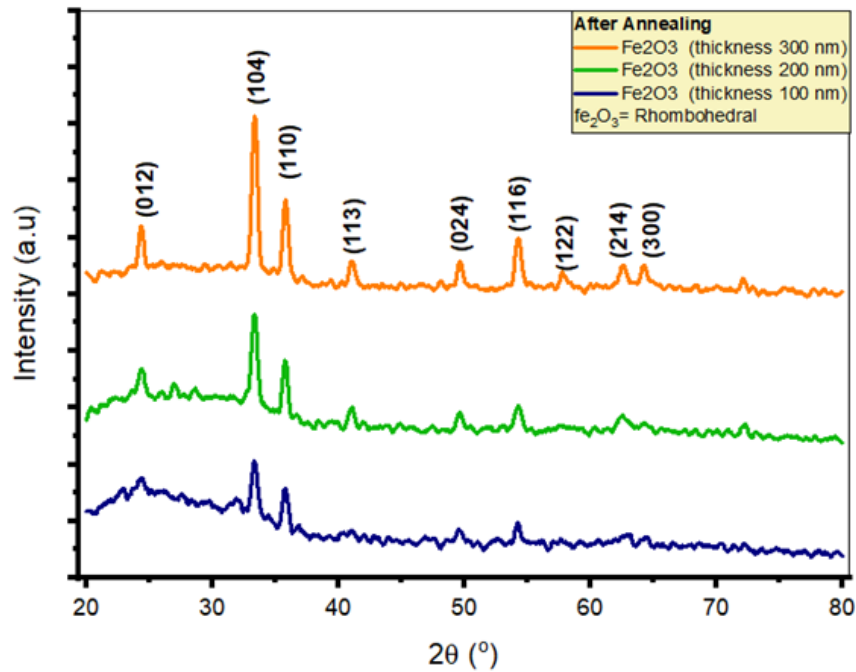
شكل 1: حيود طيف الاشعة السينية لأغشية Fe_2O_3 قبل التلدينجدول 1: يوضح نتائج حيود الاشعة لأغشية (Fe_2O_3) قبل التلدين

Sample	2θ (Deg)	2θ ICDD	d(nm)	FWHM (rad)	G.S(nm)	D_{hkl} Exp(Å)	Card No	Hkl
100nm	24.254	24.298	3.6601	0.323	27.26555697	3.6226	01-084-0309	012
	33.478	33.389	2.681	0.431	22.3352366	2.643	01-084-0309	104
	35.822	35.833	2.593	0.546	18.13666337	2.554	01-084-0309	110
	41.134	41.117	2.193	0.675	15.79378183	2.154	01-084-0309	113
	49.869	49.784	1.830	0.712	17.49671955	1.792	01-084-0309	24
	54.468	54.457	1.683	0.832	16.60609556	1.645	01-084-0309	116
	57.841	57.901	1.593	0.898	16.79870938	1.553	01-084-0309	122
	62.789	62.845	1.477	0.914	19.21175764	1.434	01-084-0309	214
	64.348	64.395	1.445	0.967	19.18079593	1.405	01-084-0309	300

Sample	2 θ (Deg)	2 θ ICDD	d(nm)	FWHM (rad)	G.S(nm)	D _{hkl} Exp(Å)	Card No	Hkl
200nm	24.24	24.298	3.6601	0.354	24.87496196	3.5906	01-084-0309	012
	33.456	33.389	2.681	0.462	20.83126367	2.611	01-084-0309	104
	35.811	35.833	2.593	0.577	17.15987227	2.522	01-084-0309	110
	41.118	41.117	2.193	0.706	15.09660569	2.122	01-084-0309	113
	49.848	49.784	1.830	0.743	16.75942287	1.76	01-084-0309	24
	54.464	54.457	1.683	0.863	16.00801971	1.613	01-084-0309	116
	57.826	57.901	1.593	0.929	16.2313916	1.521	01-084-0309	122
	62.783	62.845	1.477	0.945	18.57774711	1.402	01-084-0309	214
	64.351	64.395	1.445	0.998	18.58702622	1.373	01-084-0309	300
300nm	24.23	25.395	3.6601	0.41	21.4760563	3.5296	01-075-2085	012
	33.321	42.070	2.681	0.518	18.55040499	2.55	01-075-2085	104
	35.772	49.782	2.593	0.633	15.63410471	2.461	01-075-2085	110
	41.012	24.298	2.193	0.762	13.96461597	2.061	01-075-2085	113
	49.748	33.389	1.830	0.799	15.55264289	1.699	01-075-2085	24
	54.419	35.833	1.683	0.919	15.01605083	1.552	01-075-2085	116
	57.786	41.117	1.593	0.985	15.29162581	1.46	01-075-2085	122
	62.783	49.784	1.477	1.001	17.53843258	1.341	01-075-2085	214
	64.351	54.457	1.445	1.054	17.59948023	1.312	01-075-2085	300

(104) وهو مطابق لما جاء في البطاقة المرقمة (01-084-0309) وكما في الجدول 2 حيث نلاحظ ان عملية التلدين ادت الى زيادة الحجم البلوري للغشاء وهذا يرجع الى المعاملة الحرارية التي ادت الى زيادة تكتل الجزيئات المكونة للغشاء مما ادى الى زيادة الحجم البلوري وان زيادة سمك الغشاء يؤدي الى زيادة شدة القمم وهذا يؤدي الى زيادة التبلور. [10]

ويوضح الشكل 2 نتائج حيود طيف الاشعة السينية بعد التلدين اذ اظهرت المادة لأوكسيد الحديد اكثر من قمة، وهذه القيم تكونت عند الزوايا (59.754 , 54.423 , 57.798 , 62.765 , 64.348) θ والمقابلة للمستويات البلورية الآتية : (012) , (104) , (110) , (113) , (024) , (116) , (122) , (214) , (300) على الترتيب كما انها كانت ذات اتجاه سائد عند المستوي



شكل 2: حيود طيف الاشعة السينية لأغشية Fe_2O_3 بعد التلدين

جدول 2: يوضح نتائج حيود الاشعة السينية لأغشية Fe_2O_3 بعد التلدين

Sample	2θ(Deg)	2θ ICDD	d(nm)	FWHM (rad)	G.S(nm)	Dhkl Exp(A°)	Card No	Hkl
100nm	24.262	24.298	3.6601	0.291	30.26573556	3.6656	01-084-0309	012
	33.345	33.389	2.681	0.399	24.08961764	2.686	01-084-0309	104
	35.783	35.833	2.593	0.514	19.25633764	2.597	01-084-0309	110
	41.034	41.117	2.193	0.643	16.55457641	2.197	01-084-0309	113
	49.754	49.784	1.830	0.68	18.27661615	1.835	01-084-0309	24
	54.423	54.457	1.683	0.8	17.25137186	1.688	01-084-0309	116
	57.798	57.901	1.593	0.866	17.39868381	1.596	01-084-0309	122
	62.765	62.845	1.477	0.882	19.8925788	1.477	01-084-0309	214
	64.345	64.395	1.445	0.935	19.83508839	1.448	01-084-0309	300

Sample	2 θ (Deg)	2 θ ICDD	d(nm)	FWHM (rad)	G.S(nm)	Dhkl Exp(A°)	Card No	Hkl
200nm	24.247	24.298	3.6601	0.291	30.26216572	3.6166	01-084-0309	012
	33.483	33.389	2.681	0.399	24.12792634	2.637	01-084-0309	104
	35.829	35.833	2.593	0.514	19.26749342	2.548	01-084-0309	110
	41.139	41.117	2.193	0.643	16.58105037	2.148	01-084-0309	113
	49.874	49.784	1.830	0.68	18.32199132	1.786	01-084-0309	24
	54.473	54.457	1.683	0.8	17.27245012	1.639	01-084-0309	116
	57.846	57.901	1.593	0.866	17.42186508	1.547	01-084-0309	122
	62.793	62.845	1.477	0.882	19.91148644	1.428	01-084-0309	214
	64.353	64.395	1.445	0.935	19.84085644	1.399	01-084-0309	300
300nm	24.243	25.395	3.6601	0.386	22.81350608	3.5726	01-075-2085	012
	33.461	42.070	2.681	0.494	19.48299361	2.593	01-075-2085	104
	35.813	49.782	2.593	0.609	16.2586136	2.504	01-075-2085	110
	41.124	24.298	2.193	0.738	14.44333068	2.104	01-075-2085	113
	49.853	33.389	1.830	0.775	16.06908316	1.742	01-075-2085	24
	54.469	35.833	1.683	0.895	15.43755216	1.595	01-075-2085	116
	57.831	41.117	1.593	0.961	15.69308517	1.503	01-075-2085	122
	62.789	49.784	1.477	0.977	17.97292373	1.384	01-075-2085	214
	64.357	54.457	1.445	1.03	18.01349384	1.355	01-075-2085	300

جدول 3: قيم المحاور ثوابت الشبكة a , b , c قبل التلدين

Thickness (nm)	a (A°)	b (A°)	c (A°)
100	5.421	5.421	33.523
200	5.413	5.413	34.612
300	5.301	5.301	35.454

جدول 4: قيم المحاور ثوابت الشبكة a , b , c بعد التلدين

Thickness (nm)	a (A°)	b (A°)	c (A°)
100	5.442	5.468	35.452
200	5.401	5.401	35.536
300	5.321	5.321	35.587

الخصائص الكهربائية

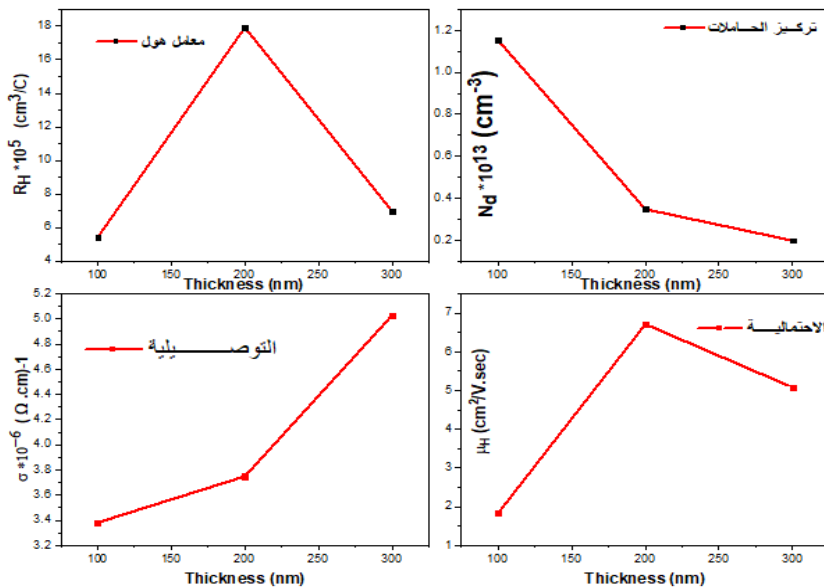
تأثير هول

من خلال قياسات تأثير هول يمكننا معرفة حاملات الشحنة والمعاملات الأخرى لهول. حيث يوضح جدول 3 النتائج التي تم الحصول لقيم (R_H) تبين ان حاملات الشحنة الاغلبية للأسلاك $nm(100,200)$ هي نوع (p) [11]. اما السمك $(300nm)$ كانت الحاملات الاغلبية فيه من النوع (N) وذلك ربما يعود لزيادة سمك المادة الذي أدى إلى زيادة في عدد إلكترونات التوصيل [12]، هذا يعني ان حاملات الشحنة تتأثر بالسمك اي ان اقل قيم لتنتائج هول عند السمك $(100nm)$ واعلى القيم عند السمك $(200nm)$ وكما موضح في الشكل 3.

يبين جدول (3) قيم ثوابت الشبكة قبل التلدين حيث نلاحظ نقصان قيم كل من a و b كلما زاد السمك ($a=b$)، اما بالنسبة لثابت الشبكة c نلاحظ زيادة قيمته بزيادة السمك. اما جدول 4 يبين قيم ثوابت الشبكة بعد التلدين حيث نلاحظ ايضا نقصان قيم ثوابت الشبكة لكل من a و b و c كلما زاد السمك. اما بالنسبة لعملية التلدين نلاحظ ان عملية التلدين ادت الى زيادة قيم ثوابت الشبكة لكل من a و b و c.

جدول 3: يوضح نتائج حسابات تأثير هول لأغشية Fe_2O_3

Sample	$R_H \times 10^5$ (cm^3/C)	Type of Carrier	$10^{13} \times Nd$ (cm^{-3})	$10^{-6} \times \sigma$ ($\Omega \cdot cm$) ⁻¹	Hall Mobility $\mu_H (cm^2/V \cdot sec)$
(100 nm) Thickness	5.415	P	1.153	3.382	1.831
(200 nm) Thickness	17.91	P	0.348	3.749	6.713
(300 nm) Thickness	6.97-	N	0.198	5.028	5.08

شكل 3: يوضح تغير مقدار معاملات هول مع تغير السمك لأغشية (Fe_2O_3)

المصادر

- [1] Z. N. Majeed, , (2018) "Preparation and diagnosis for SiO₂ (X) ZnO (1-X) thin films as a gas sensor ", PH. D. Thesis, College of Education for Pure Sciences, University of Tikrit.
- [2] Amer M. Salih , (2022) " Studying the effect of mixing nano graphene on some physical properties of TiO₂ nano films prepared by pulsed laser technology " , PH. D. Thesis, College of Education for Pure Sciences, University of Tikrit"
- [3] جي، اي، وفي، الكيمياء اللاعضوية العامة «، ترجمة د. حبيب عبد الواحد، جامعة الموصل، 1986.
- [4] Rasha H.Ahethod. (2021) . Optical Properties of Iron Oxide Thin Films Prepared by Pulsed Laser Ablation Method , M.Sc. thesis , Tikrit University , Tikrit, Iraq.
- [5] فطيحة عمارة كوثر، (2021) « دراسة اوكسيد الحديد المطعم بالألومنيوم AL»، رسالة ماجستير مقدمة الى جامعة الشهيد همه لخضر بالوادي ، كلية العلوم الدقيقة / قسم الفيزياء، الجزائر .
- [6] L.E.Mathevula and L.L.Note,B.M.Mothudi, M.S.Dhamin , (2017) "Structural and optical properties of σ -Fe₂O₃ nanoparticles, influence by holmium ions " Department of physics , University of South Africa , P.O.Box 392, Pretoria 003, South Africa.
- [7] Noora J.Mohammed, , Nadir F. Habubi, (2014) " Structural and Optical Properties of Fe₂O₃-Nio mixed Thin Films Prepared by Chemical Spray Pyrolysis " Department of Physics , College Of Education , University of Al-Mustansiriyah, Baghdad , Iraq .

الاستنتاجات

قمنا بدراسة تأثير التلدين على الخصائص الكهربائية والتركيبية لأغشية Fe₂O₃ وترسيبها على قواعد زجاجية وذلك باستخدام جهاز الرش الكيميائي الحراري، بعد ذلك قمنا بأجراء عملية التلدين وذلك بإدخال الأغشية بالفرن الحراري بدرجة حرارة 375°C لمدة 15 دقيقة، حيث أظهرت نتائج فحص الأشعة السينية قبل إجراء عملية التلدين وبعدها ان أغشية Fe₂O₃ تمتلك تركيباً متعدد البلورات (Polycrystalline) وذات نظام معيني السطوح (Rhomboherdra) ونلاحظ بأن عملية التلدين أدت الى زيادة الحجم البلوري. وظهرت النتائج الكهربائية من خلال فحوصات تأثير هول ان حاملات الشحنة تتأثر بالسلك اذ كانت اقل قيمة لنتائج هول عند السمك (100nm) واعلى قيم لمعامل هول وتأثير الحاملات والتوصيلية الكهربائية عند السمك (200nm).

- [8] Najat A.Dahham , Abdulsamee F.A. Al-bayati , Inteesar A. Hamed (2020). Study of the Influence of Annealing Temperature on the Structural Properties for (Ni_{1-x} Zn_x Fe₂O₃) Compounds, M.Sc. thesis, Tikrit University , Tikrit, Iraq.
- [9] Mishjil, K. A., Kamil, A. A., & Jasim, A. N. (2015). XRD and AFM Analysis of Iron Oxide (Fe₂O₃) Thin Films Prepared by Chemical Spray Pyrolysis Method: The Effect of Substrate Temperature. Diyala Journal For Pure Science, 11(3).
- [10] Ubale, A. U., & Ibrahim, S. G. (2011). Effect of acetic acid complex on physical properties of nanostructured spray deposited FeCdS₃ thin films. Journal of Alloys and Compounds, 509(5), 2364-2367.
- [11] Mohammadikish, M. (2014). Hydrothermal synthesis, characterization and optical properties of ellipsoid shape α-Fe₂O₃ nanocrystals. Ceramics International, 40(1), 1351-1358.
- [12] Abdullah M.Lateef Alany , ‘‘Effect of thickness and annealing on the structural and optical and electrical properties of Tin Oxide thin film (Sn₂) ‘’ College of Education , University of Tikrit , (2015)..