

المعبد / 258
التاريخ 10 / 18 / 2017
رقم البحث (4365)



مجلة جامعة كربلاء العلمية
مجلة علمية محكمة
تصدر لأغراض الترقّيات العلمية



قبول النشر

إلى / د. سليم عزارة حسين المحترم
غفران جليل عبد المسادة المحترمة

تدارست هيئة التحرير البحث المقدم من قبلكم والموسوم:

تأثير التثويب بالتحامس Cu على الخواص التركيبية لأغشية فرايت الخارصين $ZnFe_2O_4$

بعد الاطلاع على آراء المقيمين تقرر قبول البحث وسيُنشر في الإصدار القادمة للمجلة.
علماً إن تاريخ الاستلام هو 30 / 7 / 2017

أ.د. عامر عبد الأمير محمد علي
مدير تحرير المجلة

2017 / 10 / 18

تأثير التشويب بالنحاس Cu على الخواص التركيبية لأغشية فرايت ZnFe₂O₄

The Effect of Copper Doping on the Synthesis Properties of ZnFe₂O₄ Zinc Ferrite films

غفران جليل عبد السادة

د. سليم عزارة حسين

07728789974

07801875186

University of Al-Qadisiyah

University of Al-Qadisiyah

College of Education/Dep. of Physics

College of Education/Dep. of
Physics

ghafran.altice88@gmail.com

saleem_az68@yahoo.com

الخلاصة:

تم في هذا البحث دراسة تأثير التشويب بالنحاس (Cu) على الخصائص التركيبية لفرايت ZnFe₂O₄ المرسبة على قواعد زجاجية من الكوارتز للنسب (0,0.1,0.3,0.5,0.7,0.9) باستخدام طريقة الرش الكيميائي الحراري ذات السمك (300±15)nm في درجة حرارة (400±10°C) وتلدين (520 °C) لمدة (4h) ، تم تحديد البنية التركيبية للأغشية المحضرة باستخدام طيف حيود الأشعة السينية (X-R)D، ومن خلال نتائج تبين ان الأغشية المحضرة من نوع سبنل فرايت (spinal Ferrite) وبالاتجاه المفضل (311) ، كذلك وجد ان الحجم الحبيبي يتناقص بزيادة نسبة التشويب بينما تزداد كثافة البلورات وعدد البلورات وقيم ثابت الشبكة يزداد بزيادة نسبة التشويب.

Abstract:

In this study, the effect of (Cu) on the structural properties of ZnFe₂O₄ on quartz glass substrate of ratio(0,0.1,0.3,0.5,0.7,0.9)by using chemical spray pyrolysis method of thickness (300 ± 15)nm At the temperature of 400 ± 10°C and annealing at(520 °C) for 4h, the structure of the films prepared using(X-R)D was determined. The results showed that the films of the Spinal Ferrite type and the preferred direction (311) It was also found that the particle size decreases by increasing the rate of doping while increasing the proportion of the density of crystals number of crystals, and the Lattice constant increases.

المقدمة:

أنصب اهتمام الباحثين في بداية القرن التاسع عشر بالتركيز في دراسة أشباه الموصلات وذلك لما تمتلكه تلك المواد من مميزات مثل تغير توصيليتها بالحرارة والضوء والمجال المغناطيسي وبسبب هذه الخواص كان للمواد شبه الموصلة أهمية بالغة في التطبيقات التكنولوجية [1]. حيث تقسم المواد البلورية الصلبة حسب قدرتها على التوصيل الكهربائي الى مواد موصلة (conductors) ومواد عازلة (Insulators) ومواد شبه موصلة (semiconductors) وهذا التصنيف بالاعتماد على حزمة الطاقة (energy band). في درجة الصفر المطلق (0K) تكون المواد شبه الموصلة عازلة تماما للتوصيل الكهربائي وبزيادة درجة الحرارة تبدأ هذه المواد بزيادة

قابليتها للتوصيل الكهربائي ومن أهم المجالات التي تستخدم فيها هذه المواد هي التطبيقات التكنولوجية وذلك لما تمتلكه من خواص مميزة [2]. تعد الأغشية الرقيقة أحد فروع فيزياء الحالة الصلبة ويعد في الوقت الحاضر علما مستقلا بحد ذاته حيث ينحصر على المواد التي لا يتجاوز فيها سمك النماط الناتجة عنها $(1\mu m)$ [3] ويعود الفضل في تطور دراسة أشباه الموصلات للأغشية الرقيقة. مرت الأغشية الرقيقة بعدة مراحل لتصل الى ما هي عليه وكانت أول بداية لها عندما قام العالمان (Bunsen and Grove) في عام 1852 باستخدام تقنية التفاعل الكيميائي لإنتاج أغشية رقيقة وفي عام 1857 استخدمت تقنية التبخير الحراري من قبل العالم فرادي للحصول على غشاء رقيق وفي سنة 1876 تم الحصول على أغشية رقيقة من السيلينوم المرسبة على البلاتين من قبل العالم (Adams)، واستمر الاهتمام بتحضير ودراسة الأغشية الرقيقة من خلال قياسات كل من (Qunik) و (Fizeau) و (Jamin) والجانب النظري من قبل العالم (Drude) [3,4].

الجانب النظري:

حيود الأشعة السينية

من التقنيات المستخدمة في الحصول على معلومات دقيقة عن البنية البلورية للمواد البلورية الصلبة هي تقنية حيود الأشعة السينية. حيث تستخدم هذه التقنية لمعرفة نوعية التركيب البلوري والاتجاه السائد لنمو البلورة وكذلك لحساب معدل الحجم الحبيبي للبلورة وكذلك يتم من خلالها معرفة الأطوار الرئيسية والاتجاه السائد للأغشية المحضرة. تمكن براك (W.L.Bragg) في عام 1913 من الحصول على صيغة رياضية مهمة لحساب المسافة البينية بين المستويات البلورية. وذلك بالاستعانة في عمله بالأشعة السينية بدلا من الضوء المرئي والعلاقة الرياضية للقانون هي: [5,6]

$$n \lambda = 2d \sin \theta \quad \dots\dots\dots (1)$$

إذ: n رتبة الحيود، θ زاوية الحيود، d تمثل المسافة البينية بين المستويات البلورية.

المعلومات التركيبية

ثابت الشبكة

لكي نستطيع تفسير الكثير من الخصائص الفيزيائية للمادة لابد من معرفة الخصائص التركيبية الخاصة بتلك المادة والتي تعتمد على طيف حيود الأشعة السينية ، ففي حالة التركيب المكعبي (Cubic) والذي يمثل النمط السائد لتراكيب الفريت (Ferrite)، فإن (a,b,c) تمثل ثوابت الشبكة وان (a=b=c)، وبذلك يمكن حساب ثابت الشبكة (a_0) باستخدام المعادلة الآتية (2) [7] .

$$a_o = d\sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \dots\dots\dots(2)$$

إذ أن:

d_{hkl} : المسافة بين مستويين بلوريين متوازيين (مستويات ميلر) hkl , معاملات ميلر.

معدل الحجم الحبيبي

ان معدل الحجم الحبيبي (D) لأغشية فرايت الزنك-نحاس ($Zn_{1-x}Cu_xFe_2O_4$) المغناطيسية تحسب بطريقتين :

a- باستخدام علاقة شيرر

يتم استخراج معدل الحجم الحبيبي من حيود الأشعة السينية (XRD) باستخدام معادلة شيرر الآتية (3)[8].

$$D_{av} = \frac{K \lambda}{\beta \cos \theta_{\beta}} \dots\dots\dots(3)$$

إذ أن

β : عرض المنحي عند منتصف القمة وهي مقاسه بالوحدات النصف قطرية (rad) .

K: ثابت وقيمة تساوي الى 0.94.

D_{av} : معدل الحجم الحبيبي للبلورات (nm).

λ : الطول الموجي للأشعة السينية المستخدمة في التجربة بـ (nm) .

θ_{β} : زاوية حيود براك في (XRD) بـ (Degree).

b- طريقة وليامسون-هول

وهذه الطريقة لا تعتمد على عرض منتصف القمة فقط كما في طريقة شيرر بل تعتمد على الإجهاد المسلط على البلورة بمعنى ان (FWHM) ناتج من الحجم الحبيبي زائدا الإجهاد (S) (Strain) [9] كما في المعادلة الآتية:

$$\beta_{hkl} = \beta_D + \beta_S \dots\dots\dots(4)$$

ومن الملاحظ ان علاقة شيرر تعتمد على $1/\cos\theta$ بينما علاقة (Williamson-Hall's) تعتمد على $4\sin\theta$ وبعد تعويض هذه العلاقات في معادله (4) تنتج:

$$\beta_{hkl} = \left(\frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \right) + 4\sin\theta \dots\dots\dots(5)$$

إذ أن S: تمثل المطاوعة المايكروية

عند ضرب طرفي المعادلة في ($\cos\theta$) نحصل على

$$\beta_{hkl} \cos\theta = \left(\frac{K\lambda}{D} \right) + 4S \sin\theta \dots\dots\dots(6).$$

وعند رسم العلاقة بين $(4S\sin\theta)$ و $(\beta_{hkl}\cos\theta)$ ولجميع القيم لكل نموذج وبمقارنة المعادلة (5) مع المعادلة الحاسوبية $(y=a+b*x)$ والحصول على نقطة القطع (intercept) أي ان:

$$a = \frac{k\lambda}{D_{av}} \dots \dots \dots (7)$$

$$D_{av} = \frac{k\lambda}{a} \dots \dots \dots$$

كثافة الانخلاع وعدد البلورات

كثافة الانخلاع (δ) التي تمثل عدد خطوط الانخلاع التي تقطع وحدة مساحة في البلورة من خلال العلاقة الآتية [10]:

$$\delta = 1/D_{av}^2 (\text{line/cm}^2) \dots (9)$$

أما عدد البلورات لوحدة المساحة فيمكن حسابها من خلال العلاقة الآتية [10]:

$$N_o = t / D_{av}^3 \dots \dots \dots (10)$$

إذ أن: (t) سمك الغشاء الرقيق .

الجانب العملي

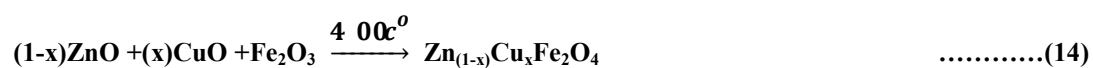
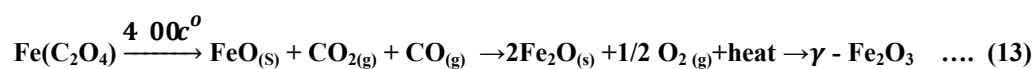
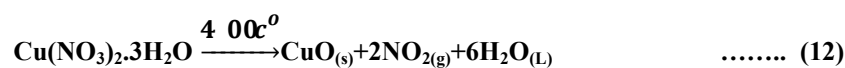
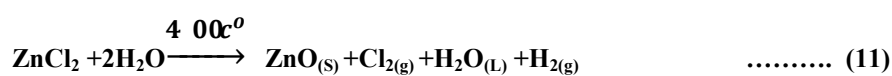
طريقة التحضير

لتحضير المحاليل المستخدمة في تحضير أغشية فرايت الزنك-نحاس $(Zn_{1-x}Cu_xFe_2O_4)$ تم استخدام مادة كلوريد الزنك $(ZnCl_2)$ والمجهزة من شركة (Himedia) الهندية وهي مادة بشكل مسحوق ابيض ذات وزن جزيئي (136.30) ونقاوة 97% ومادة نترات النحاس المائية $(Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O)$ المجهزة من شركة (Himedia) الهندية وهي مادة بشكل مسحوق ازرق ذات وزن جزيئي (241.60) ونقاوة 95% ومادة اوكلات الحديد الثنائي $(Fe(C_2O_4)_2 \cdot 2H_2O)$ والمجهزة من شركه (Purum) السويسرية وهي مادة بشكل مسحوق اصفر اللون ذات وزن جزيئي (179.90) ونقاوة 98% .

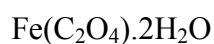
تم تحضير هذا المحلول بإذابة كميات مناسبة من $(Fe(C_2O_4)_2 \cdot 2H_2O)$ و $(Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O)$ و $(ZnCl_2)$ في الماء المقطر . جدول () يظهر تركيز المولاري، المولارية والوزن لكل من $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ ، $Fe(C_2O_4)_2 \cdot 2H_2O$. للنسب (0,1,3,5,7and9%) ولضمان الذوبان التام للمحاليل يستخدم خلاط مغناطيسي (Magnetic) Stirrer مجهز من شركة (LASSCO) الهندية ويترك كل محلول على حدة لمدة (50 minutes) على الخلاط إلى أن يتم الحصول على محاليل متجانسة وخالية من أي شوائب أو عوالق، حيث تم رش المحلول الناتج على قواعد من الكوارتز في درجة حرارة $(400 \pm 10^\circ C)$ ، وكانت الأغشية الناتجة ذات النفاذية جيدة مع السطح . وبفعل عملية التحلل الكيميائي نحصل على غشاء $(Zn_{1-x}Cu_xFe_2O_4)$ الرقيق وفق المعادلات الكيميائية الآتية

:

x-value	Molarity of Zinc chloride	Weight of Zinc chloride(g)	Molarity of Copper nitrate(II)	Weight of Copper nitrate (g)	Molarity Ferrous oxalate(II)	Weight of Ferrous oxalate(II)
0	0.02	0.1363	0	0	0.04	0.3598
0.1	0.018	0.080962	0.002	0.015946	0.04	0.237



جدول (1): يظهر تركيز المولاري، المولارية والوزن لكل من ZnCl_2 ، $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ،



0.3	0.014	0.062971	0.006	0.047837	0.04	0.237
0.5	0.01	0.44979	0.01	0.079728	0.04	0.237
0.7	0.006	0.026987	0.014	0.111619	0.04	0.237
0.9	0.002	0.008996	0.018	0.14351	0.04	0.237

ترسيب الأغشية الرقيقة

يتم وضع قواعد الكوارتز على المسخن الكهربائي في المنتصف تقريبا، بحيث تكون مناسبة من ناحية التوزيع الحراري للمسخن ومن ناحية بعد سطح القاعدة عن فوهة جهاز الرش، بحيث تضمن من ان المحلول يسقط بصورة عمودية على جميع أجزاء هذه القواعد. ويتم التحكم في كمية المحلول عن طريق فتح صمام نزول المحلول من جهاز الرش وصولا الى الكمية المطلوبة والتي يحسب منها معدل التريز. تترك الأرضية لفترة مناسبة من (10-15min) بل البدء بعملية الترسيب لضمان وصول سطح الأرضيات الى درجة الحرارة التي يتحقق عندها التجانس الحراري بين الأرضية و سطح المسخن ،وعند الوصول الى درجة الحرارة المطلوبة ($400 \pm 10^\circ\text{C}$) من خلال ملاحظة العداد الرقمي (Digital) ، تبدأ عملية رش المحلول المحضر ب تقنية جهاز الرش والتي سعتها (20ml) عن طريق فتح صمام الرش ، ويتم التحكم بضغط الهواء عن طريق مسيطر قياس الضغط في مضخة الهواء (Air Pump) ، ان ضغط الهواء المستخدم في بحثنا هو (1bar)، ومن الضروري ان تترك الأرضيات على المسخن الكهربائي الى ان تصل الى درجة حرارة الغرفة بعد إكمال عملية الرش وذلك للسماح للأغشية بإكمال عملية الأكسدة Oxidation والإنماء البلوري ولتجنب تكسر الغشاء عند محاولة رفع العينة بصورة مفاجئة عن سطح المسخن نتيجة اختلاف درجات الحرارة.

النتائج والمناقشة:

حيود الأشعة السينية

أظهرت نتائج حيود الأشعة السينية للمركب ZnFe_2O_4 النقية والمشوبة بالنحاس بالنسب المختلفة (0, 0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 0.9) بأنه متعددة التبلور وبالاتجاه المفضل (311) ومن النوع المكعبي (Cubic) وكذلك ظهور أكاسيد أخرى مثل ($\text{Fe}_2\text{O}_3, \text{ZnO}$) إضافة الى المادة.

المعلومات التركيبية

1- ثابت الشبيكة

تم حساب ثابت الشبيكة للأغشية $ZnFe_2O_4$ النقية والمشوبة بالنحاس بالاعتماد على العلاقة (2) وقد وجد ان قيمته تزداد بزيادة نسبة التشويب .

2- معدل الحجم الحبيبي

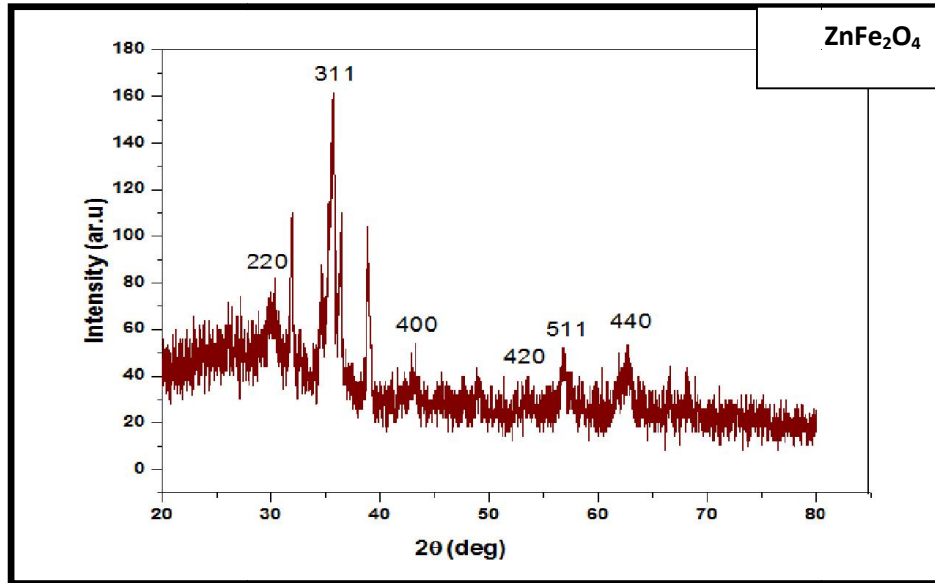
تم حساب معدل الحجم الحبيبي لأغشية فرايت الخارصين النقية والمشوبة بالنحاس حسب علاقة شيرر كما في معادلة (3) وحسب وليامسون- هول كما في المعادلة (6) وقد وجد ان الحجم الحبيبي يقل مع نسبة التشويب في كلتا الطريقتين وذلك بسبب ان نصف قطر الذرة الأيوني للنحاس اصغر من نصف قطر الذرة الأيوني الخارصين مما يؤدي الى انكماش البلورة وبالتالي تقليل الحجم الحبيبي. الشكل (4) يبين العلاقة بين الحجم الحبيبي ونسب التشويب المختلف والشكل (5) يبين العلاقة بين المتغيرات المستخدمة لاستخراج معدل الحجم الحبيبي باستخدام طريقة وليامسون - هول .

3- كثافة الانخلاعات وعدد البلورات

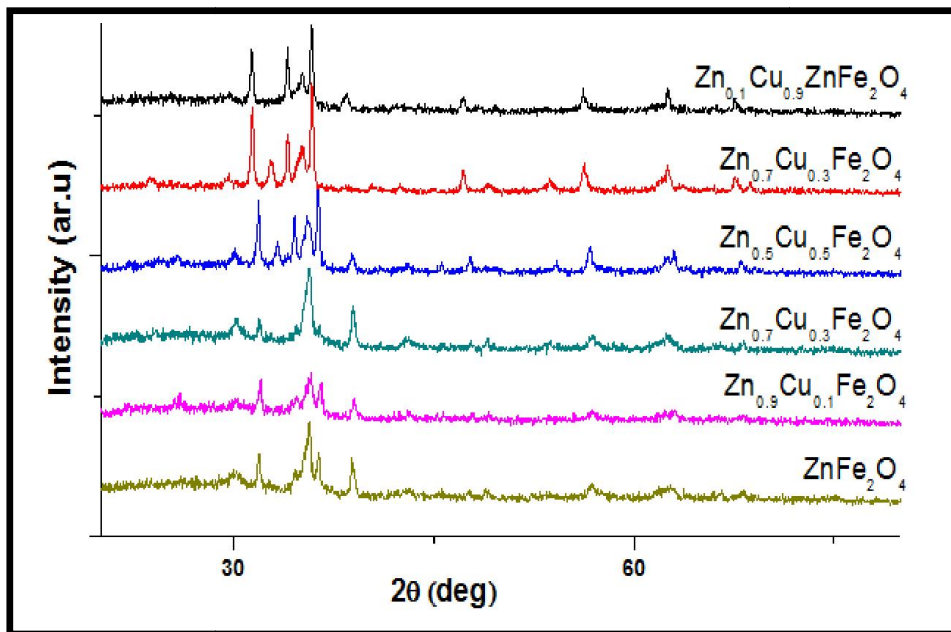
تم حساب كثافة الانخلاعات وعدد البلورات لأغشية فرايت الخارصين النقية والمشوبة بالنسب المختلفة حسب العلاقتين (9) و(10) على التوالي، وقد وجد ان كل من كثافة الانخلاعات وعدد البلورات تزداد بزيادة نسبة التشويب وذلك لأنهما يتناسبان عكسيا مع معدل الحجم الحبيبي، وهذا يعني زيادة في العيوب البلورية، كذلك الحال بالنسبة لعدد البلورات نجد هناك زيادة في عدد البلورات لأنها تتناسب عكسيا مع معدل الحجم الحبيبي كما هو موضح في الشكلين (7)، (6) على التوالي.

الاستنتاجات:

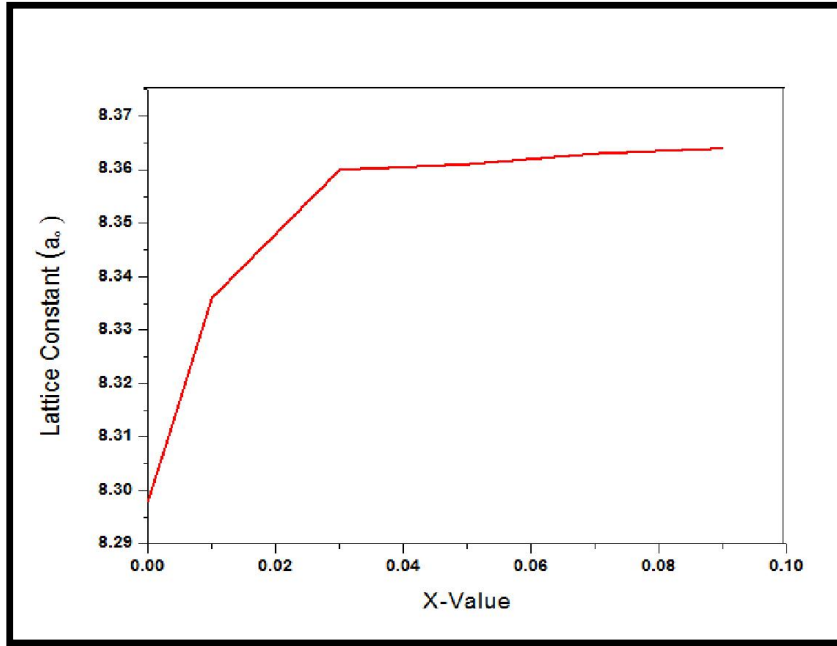
من خلال النتائج التي تم التوصل اليها بالامكان تحضير أغشية فرايت الخارصين المشوبة بالنحاس بطريقة الرش الكيميائي الحراري ومن خلال طيف حيود الأشعة السينية تبين انها من نوع سبيل فرايت وكان للتشويب بالنحاس اثر كبير في تقليل الحجم البلوري وزيادة كل من ثابت الشبيكة، كثافة الانخلاعات وعدد البلورات.



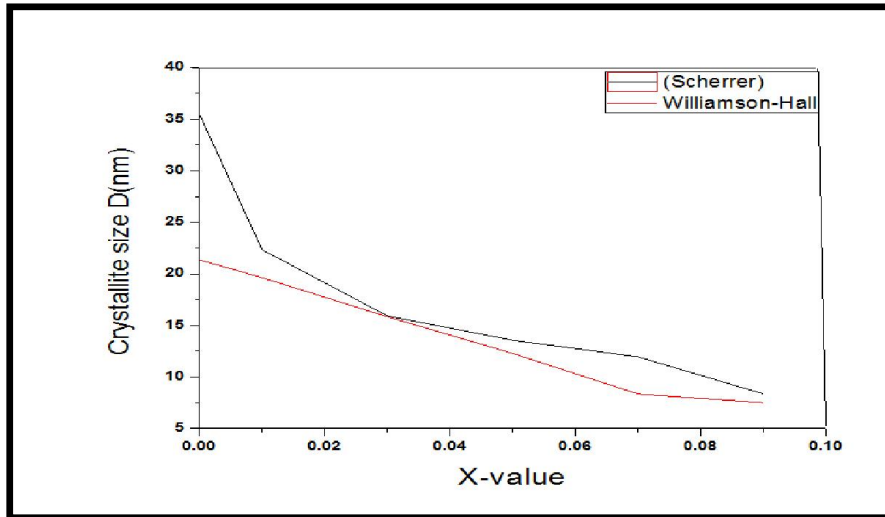
الشكل (1): يمثل طيف حيود الأشعة السينية لأغشية فرايت-الخارصين.



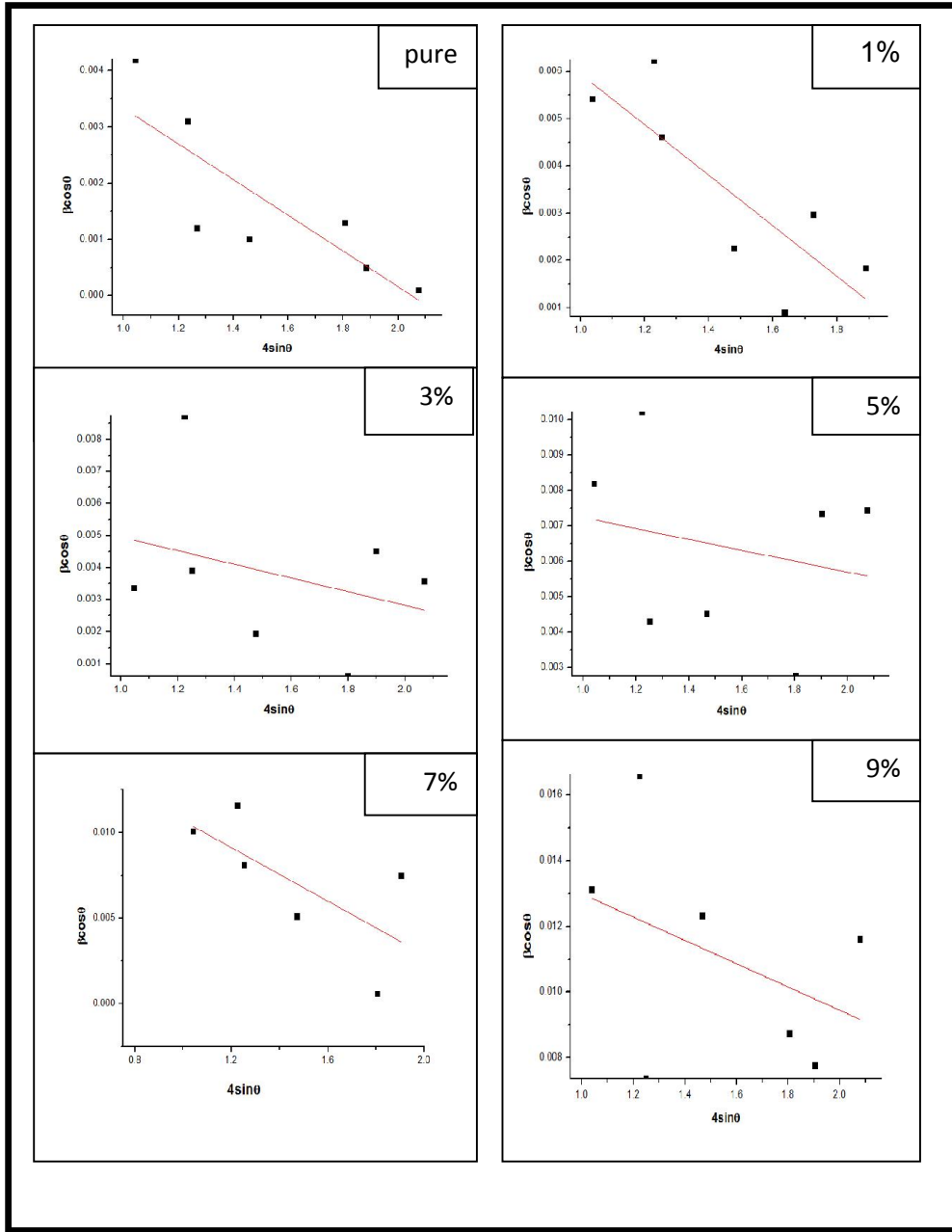
الشكل (2): يمثل طيف حيود الأشعة السينية لأغشية Zn_xCu_{1-x}Fe₂O₄.



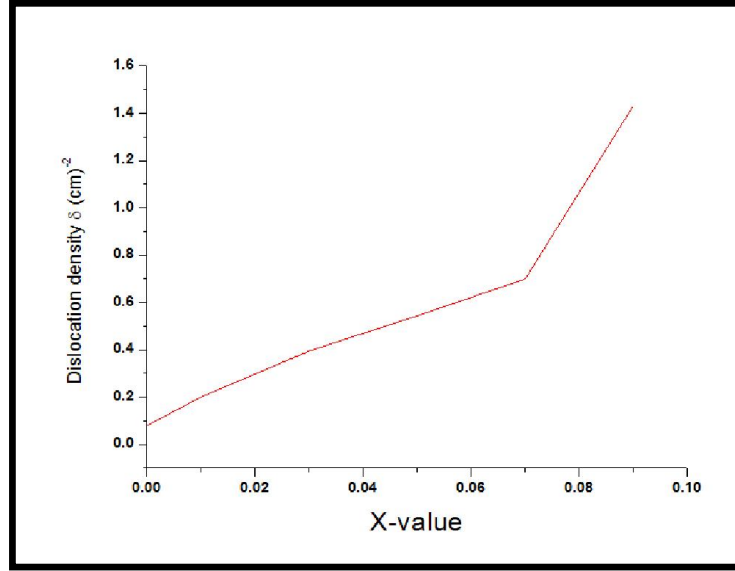
الشكل (3): يبين العلاقة بين ثابت الشبكية ونسب التشويب.



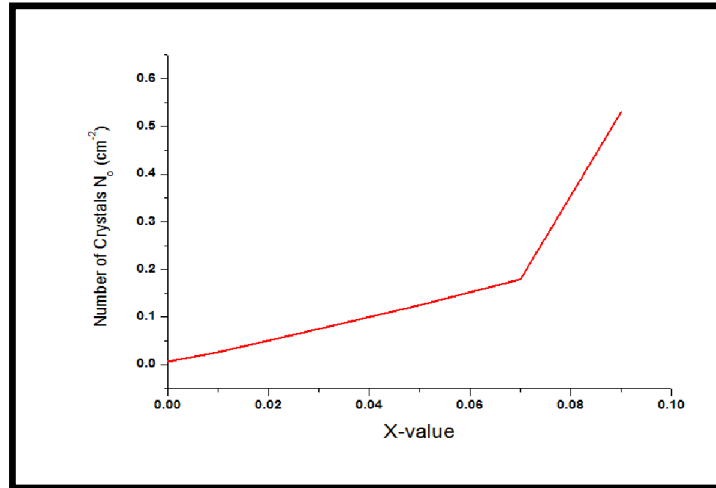
الشكل (4): يبين العلاقة بين الحجم الحبيبي ونسب التشويب المختلفة.



الشكل (5): يبين لعلاقة بين المتغيرات التي تم من خلالها حساب معدل الحجم الحبيبي بطريقة (Williamson-Hall) لأغشية فرايت-الخاصين غير المشوبة والمشوبة بالنحاس.



الشكل (6): يمثل كثافة الانخلاعات كدالة للنسب المختلفة.



الشكل (7): يمثل عدد البلورات كدالة للنسب المختلفة.

الجدول(2):قيم المعلمات التركيبية لأغشية فرايت الزنك التقيية والمشوبة بالنحاس.

$Zn_{(1-x)}Cu_{(x)}Fe_2O_4$							
X		0	0.01	0.03	0.05	0.07	0.09
2θ (deg)		35.860	35.8721	35.5844	35.5854	35.6573	35.5707
Hkl		311	311	311	311	311	311
(FWHM) (deg)		0.23630	0.37500	0.52600	0.61600	0.70000	0.65330
D (nm)	Scherrer	35.45	22.32	15.90	13.56	11.96	8.36
	W-H	21.351	19.632	15.849	12.290	8.35	7.509
Lattice Constants (Å)		8.299	8.350	8.360	8.361	8.363	8.364
Tc		1.49	2.190	0.3970	1.008	2.294	0.5311
$\delta * 10^{12} \text{ cm}^{-2}$	Scherrer	0.0795	0.2004	0.3946	0.5438	0.6993	1.431
	No	0.00673	0.02669	0.07559	0.12513	0.17945	0.530572
Micro strain S $* 10^{-3}$		0.01608	0.00998	0.00884	0.00871	0.008447	0.008321
N_L		8.463	13.97	18.84	23.23	25.50	36.84

المصادر:

- [1] عامر عباس إبراهيم، هناء مكي عبد الأحد، "الكترونييات أشباه الموصلات"، مطبعة جامعة المستنصرية، ج 1، (1990).
- [2] صبحي سعيد الراوي، شاكرك جابر شاكرك، يوسف مولود حسن، "فيزياء الحالة الصلبة"، جامعة الموصل، (1990).
- [3] S. M. Sze "Semiconductors Devices, Physics and Technology", John Wiley and Sons, New York, (1985).
- [4] K.D.Leaver, : "Thin Films", Wykeham Publications London (L.T.D) London, (1971).
- [5] محمد أمين سلمان، احمد فؤاد باشا وشريف احمد خيرى، "فيزياء الجوامد"، مطبعة الفكر

- [6] B. Li, K. Tao, X. Liu, W. Miao and J. Luo, "Direct structure depthProfiling of polycrystalline thin films by x-ray diffraction and its application", Thin Solid Films, Vol. 353, pp. 56-61, (1999).
- [7] P. Mitra and Khan, "Materials chemistry and physics", (2008).
- [8] M. Caglar, S. Ilcan and Y. Caglar, "Influnce of Substrate Tempratur on Structural and Electrical Properties of ZnO Films", Trakya Univ. J Sci, Vol. 7, No. 2, pp.153-158, (2006).
- [9] B. Joseph, P. K. Manoj and V. K. Vaidyan, "Study on Preparation and characterization of indium doped zinc film by chemical spray drposition" , Bull Mater. Sci. , Vol. 28, No. 5, pp. 487-491, (2005).
- [10] S. Ilcan, Y. Caglar, M. Caglar, and F. Yakuphanoglu, "Structural, optical and electrical properties of Fe-doped ZnO nanorod semiconductor thin films deposited by sol-gel process", Applied Surface Science, Vol. 255, pp. 2353-2357, (2008).