



جمهورية العراق
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
جامعة ديالى
كلية العلوم / قسم الفيزياء

تأثير درجة حرارة القاعدة والسمك على الخصائص التركيبية
والبصرية لأشباه أوكسيد الحديد (Fe₂O₃) الرقيقة المحضرة
بطريقة التحلل الكيميائي الحراري

رسالة قدّمها

أحمد نصيف جاسم

إلى

مجلس كلية العلوم - جامعة ديالى

وهي جزء من متطلبات نيل درجة ماجستير علوم في الفيزياء

بإشراف

أ. خضير عباس مشجل

أ. م أسعد أحمد كامل

م 2014

ـ 1435 هـ

Republic of Iraq
Ministry of Higher Education &
Scientific Research
Diyala University
College of Science



*The Effect of the Substrate Temperature and
Thickness on the Structural and Optical Properties
of Iron Oxide (Fe_2O_3) Thin Films Prepared by
Chemical Spray Pyrolysis Method*

*A Thesis
Submitted to the Council of College of Science
University of Diyala in Partial Fulfillment
of the Degree of M.Sc. in Physics*

By

Ahmed Nsaif Jasim

Supervised By

*Asad Ahmed Kamel
Assist. Professor*

*Khudheir Abass. Mishjil
Professor*

2014 A.D

1435 A.H

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

وَأَنْزَلْنَا الْحَدِيدَ فِيهِ بَاسٌ
شَدِيدٌ وَمَنَافِعُ لِلنَّاسِ

صدق الله العظيم

سورة الحديد الآية (25)



الإهداع

الى . . .
خير من نزل عليه الكتاب وأوتى الحكمة وفضل
الخطاب

سيدنا محمد صلى

الله عليه وآله وصحبه وسلم
الى . . .

منبع الطيبة والحنان وموطن السكينة والأمان ... الى
من أنار لي الـ درب وعلمني أبجدية الحياة

والـ دـي العـزيـز
الـ الى . . .

من كان دعاؤـها سـرـ نـجـاحـي وـحـنـانـها بـلـسـمـ جـراـحـي
وـتـحـمـلـتـ عـنـاءـ تـكـوـينـي...ـالـىـ منـ غـمـرـتـيـ بـحـبـهاـ وـأـنـتـرـتـ
هـذـاـ الـيـوـمـ بـفـارـغـ الصـبـرـ لـكـنـهاـ رـحـلـتـ قـبـلـ انـ تـرـاهـ
وـالـدـيـ الـحـبـيـةـ

(رحمـهـ اللهـ)
الـ الى . . .

من أـشـدـ بـهـمـ أـزـرـيـ لـأـنـهـمـ نـبـرـاسـ طـرـيقـيـ وـسـنـدـيـ فـيـ
هـذـهـ الـحـيـاـةـ وـمـثـالـ التـعـاوـنـ وـالـعـطـاءـ

أخـوـتـي

زوجتي وأطفالي

حياة المسنة المضيئه

حمد



اقرار الأساتذة المشرفين

نشهدُ ان إعداد الرسالة الموسومة (تأثير درجة حرارة القاعدة والسمك على الخصائص التركيبية والبصرية لاغشية أوكسيد الحديديك (Fe_2O_3) المحضرة بطريقة التحلل الكيميائي الحراري) للطالب (أحمد نصيف جاسم) قد جرى بإشرافنا في قسم الفيزياء / كلية العلوم / جامعة ديالى ، وهي جزء من متطلبات نيل درجة الماجستير في (علوم الفيزياء) .

التوقيع

الاسم : خضرير عباس مشجل
المرتبة العلمية : أستاذ
التاريخ : 2014 / /

التوقيع

الاسم : أسعد أحمد كامل
المرتبة العلمية : أستاذ مساعد
التاريخ : 2014 / /

توصية رئيس قسم الفيزياء

اشارة الى التوصية المقدمة من الاستاذين المشرفين أحيل هذه الرسالة الى لجنة المناقشة لبيان الرأي فيها .

التوقيع

الاسم : د. زياد طارق خضرير
المرتبة العلمية : مدرس
التاريخ : 2014 / /

إقرار المقوم اللغوي

أشهد أن تقويم رسالة الماجستير للطالب (أحمد نصيف جاسم) الموسومة (تأثير درجة حرارة القاعدة والسمك على الخصائص التركيبية والبصرية لأغشية أوكسيد الحديديك (Fe_2O_3) الرقيقة المحضرة بطريقة التحلل الكيميائي الحراري) لغوياً. قد جرى بإشرافي وهي جزء من متطلبات نيل درجة الماجستير في(علوم الفيزياء).

التوقيع :

الاسم : د.مازن عبد الرسول سلمان

المرتبة العلمية : أستاذ مساعد

العنوان : كلية التربية الابتدائية - جامعة ديالى

التاريخ : / 3 / 2014 م

إقرار المقوم العلمي

أشهد أن تقويم رسالة الماجستير للطالب (أحمد نصيف جاسم) الموسومة (تأثير درجة حرارة القاعدة والسمك على الخصائص التركيبية والبصرية لأغشية أوكسيد الحديديك (Fe_2O_3) الرقيقة المحضرة بطريقة التحلل الكيميائي الحراري) علمياً. قد جرى بإشرافي وهي جزء من متطلبات نيل درجة الماجستير في(علوم الفيزياء).

التوقيع :

الاسم : د. نادر فاضل حبوبى

المرتبة العلمية : أستاذ

العنوان : كلية التربية - الجامعة المستنصرية

التاريخ : / 3 / 2014 م

المحتويات

رقم الصفحة	العنوان	الفقرة
I	المحتويات	
IV	قائمة الاشكال	
VIII	قائمة الجداول	
IX	قائمة الرموز	
XII	قائمة المختصرات	
11-1	مقدمة عامة	الفصل الأول
1	المقدمة	1-1
1	تطبيقات الاغشية الرقيقة	2-1
2	العناصر الانتقالية	3-1
3	خصائص اوكسيد الحديد	4-1
4	التركيب البلوري لاوكسيد الحديد	5-1
5	تطبيقات اوكسيد الحديد	6-1
6	الدراسات السابقة	7-1
11	هدف البحث	8-1
39-12	الجزء النظري	الفصل الثاني
12	المقدمة	1-2
12	أشباء الموصلات	2-2
14	مراحل تكوين الاغشية الرقيقة	3-2
15	حيود الاشعة السينية	4-2
18	حزم الطاقة البصرية في أشباه الموصلات البلورية	5-2
18	الخصائص التركيبية	6-2
21	درجة الحرارة وفجوة الطاقة	7 -2

رقم الصفحة	العنوان	الفقرة
21	الخواص البصرية لأشباه الموصلات البلورية	8-2
37	المجهر الضوئي	9-2
38	مجهر القوة الذرية	10-2
51-40	الجانب العملي	الفصل الثالث
40	المقدمة	1-3
41	طرائق تحضير الأغشية الرقيقة	2-3
42	طريقة التحلل الكيميائي الحراري	3-3
42	منظومة الترسيب	4-3
45	تحضير الأغشية الرقيقة	5-3
46	العوامل المؤثرة على تجانس الأغشية المحضرة	6-3
47	ترسيب الأغشية الرقيقة	7-3
48	تشخيص الأغشية المحضرة	8-3
49	قياس سمك الأغشية الرقيقة	9-3
49	الخصائص التركيبية	10-3
49	تقنية حيود الأشعة السينية	1-10-3
50	مجهر القوى الذرية	2-10-3
51	القياسات البصرية	3-10-3
81-52	النتائج والمناقشة	الفصل الرابع
52	تأثير درجة حرارة القاعدة	1-4
52	القياسات التركيبية	1-1-4
52	نتائج الأشعة السينية	1-1-1-4
57	نتائج فحوصات مجهر القوة الذرية	2-1-1-4
59	نتائج القياسات البصرية لأغشية (Fe_2O_3)	2-1-4
66	تأثير تغير السمك	2-4

رقم الصفحة	العنوان	الفقرة
66	القياسات التركيبية	1-2-4
66	نتائج حيود الأشعة السينية	1-1-2-4
70	نتائج فحوصات مجهر القوة الذرية	2-1-2-4
72	الخواص البصرية	3-1-2-4
81	الاستنتاجات	3-4
81	مقترنات المشاريع المستقبلية	4-4

قائمة الأشكال

رقم الصفحة	العنوان	الرقم
11-1	مقدمة عامة	الفصل الأول
5	يوضح التركيب البلوري لأوكسيد الحديديك	1-1
39-12	الجزء النظري	الفصل الثاني
13	التركيب البلوري للمواد	1-2
14	حيود الأشعة السينية (XRD) لاغشية رقيقة	2-2
15	التخليص بالأشعة السينية	3-2
16	المستويات البلورية وحيود براك	4-2
17	حيود الأشعة السينية لاغشية أوكسيد الحديديك المرسبة على قواعد زجاجية غير مسخنة (a) وأخرى مسخنة (b) بطريقة التبخير التفاعلي	5-2
18	حيود الأشعة السينية لاغشية أوكسيد الحديديك المحضرة بز من ترسيب (15 min) بطريقة التحلل الكيميائي الحراري و عند درجات حرارة قاعدة مختلفة	6-2
19	تكوين حزم الطاقة في المواد البلورية	7-2
23	طيف النفاذية بوصفها دالة للطول الموجي لاغشية أوكسيد الحديديك لأسماك مختلفة	8-2
24	يوضح طيف النفاذية بوصفها دالة للطول الموجي لاغشية أوكسيد الحديديك المرسبة عند درجات حرارة مختلفة	9-2
25	تغير الانعكاسية بوصفها دالة لطاقة الفوتون لاغشية (Fe_2O_3) عند درجة حرارة تحضير (420 °C) و سماكة 2000 Å	10-2
26	حافة الامتصاص الاساسية في أشباه الموصلات	11-2
28	الامتصاصية بوصفها دالة للطول الموجي لاغشية أوكسيد الحديديك	12-2
29	أنواع الانتقالات الإلكترونية	13-2
31	معامل الامتصاص بوصفه دالة لطاقة الفوتون لاغشية أوكسيد الحديديك	14-2

رقم الصفحة	العنوان	الرقم
32	تغير معامل الانكسار بوصفه دالة لطاقة الفوتون لأغشية (Fe_2O_3) المختلفة السمك والمحضرة بطريقة التحلل الكيميائي الحراري عند درجة حرارة أساس $420^{\circ}C$	15-2
33	معامل الخمود بوصفه دالة للطول الموجي لأغشية أوكسيد الحديديك المحضرة بطريقة التبخير التفاعلي	16-2
35	تغير ثابت العزل الحقيقي بوصفه دالة لطاقة الفوتون لأغشية (Fe_2O_3) المختلفة السمك عند درجة حرارة أساس $420^{\circ}C$	17-2
36	تغير ثابت العزل الخيالي بوصفه دالة لطاقة الفوتون لأغشية (Fe_2O_3) المختلفة السمك عند درجة حرارة أساس $420^{\circ}C$	18-2
37	المجهر الضوئي	19-2
38	القوّة المتبدلة بين رأس مجس (AFM) وسطح العينة	20-2
39	تركيب مجهر القوّة الذريّة (AFM) وأالية فحص العينات	21-2
	الجانب العملي	الفصل الثالث
40	مخطط للخطوات المتّبعة في الجزء العملي	1-3
41	تقنيات تحضير الأغشية الرقيقة	2-3
43	منظومة الترسيب	3-3
44	مخطط توضيحي لجهاز الترذيز	4-3
50	جهاز حيود الاشعة السينية	5-3
50	مجهر القوّة الذريّة	6-3
51	المطياف	7-3
	النتائج والمناقشة	الفصل الرابع
53	يوضحان مخطط حيود الاشعة السينية لأغشية (Fe_2O_3) المحضرة عند درجة حرارة $400^{\circ}C$ وعند درجة حرارة $450^{\circ}C$	(1a-4) (1b-4)
54	مخطط حيود الاشعة السينية لأغشية (Fe_2O_3) المحضرة عند درجة حرارة $500^{\circ}C$	(1c-4)
58	صور تراكيب السطوح لأغشية أوكسيد الحديديك (Fe_2O_3) حسب قياس (AFM) بتغيير درجة حرارة القاعدة	2-4

رقم الصفحة	العنوان	الرقم
59	يوضح طيف النفاذية لأغشية (Fe_2O_3) المحضرة بدرجات حرارة قاعدة مختلفة	3-4
60	يوضح طيف الانعكاسية لأغشية (Fe_2O_3) المحضرة بدرجات حرارة قاعدة مختلفة	4-4
61	يوضح طيف الامتصاصية لأغشية (Fe_2O_3) المحضرة بدرجات حرارة قاعدة مختلفة	5-4
61	تغير معامل الامتصاص لأغشية (Fe_2O_3) المحضرة بدرجات حرارة قاعدة مختلفة	6-4
62	يوضح تغير فجوة الطاقة لأغشية (Fe_2O_3) المحضرة بدرجات حرارة قاعدة مختلفة	7-4
63	لوغاريتيم معامل الامتصاص كدالة لطاقة الفوتون الساقط لأغشية اوكسيد الحديديك وبدرجات حرارة قاعدة مختلفة	8-4
64	يوضح تغير معامل الخمود لأغشية (Fe_2O_3) المحضرة بدرجات حرارية مختلفة	9-4
65	يوضح تغير معامل الانكسار لأغشية (Fe_2O_3) المحضرة بدرجات حرارية مختلفة	10-4
65	الجزء الحقيقي لثابت العزل لأغشية (Fe_2O_3) المحضرة بدرجات حرارة قاعدة مختلفة	11-4
66	يوضح الجزء الخيالي لثابت العزل لأغشية (Fe_2O_3) المحضرة بدرجات حرارية مختلفة	12-4
67	الأشكال يوضحان مخطط حيود الاشعة السينية لأغشية (Fe_2O_3) المحضرة عند السمك 300 nm و السمك 400nm	(13a-4) (13b-4)
68	مخطط حيود الاشعة السينية لأغشية (Fe_2O_3) عند السمك 500 nm	(13c-4)
71	صور تراكيب السطوح لأغشية اوكسيد الحديديك (Fe_2O_3) حسب قياس (AFM) بتغير سمك الاغشية	14-4
72	النفاذية بوصفها دالة للطول الموجي لأغشية اوكسيد الحديديك مختلفة السمك	15-4
73	الانعكاسية بوصفها دالة للطول الموجي لأغشية اوكسيد الحديديك مختلفة السمك	16-4
74	الامتصاصية بوصفها دالة للطول الموجي لأغشية اوكسيد الحديديك لأنماك مختلفة	17-4

رقم الصفحة	العنوان	الرقم
75	معامل الامتصاص بوصفه دالة للطول الموجي لأغشية أوكسيد الحديديك مختلفة	18-4
76	قيم فجوة الطاقة البصرية لانتقال المباشر المسموح لأغشية اوكسيد الحديديك ولأسماك مختلفة	19-4
77	لوغاريم معامل الامتصاص بوصفه دالة لطاقة الفوتون الساقط لأغشية اوكسيد الحديديك ولأسماك مختلفة	20-4
78	معامل الخمود بوصفه دالة للطول الموجي لأغشية أوكسيد الحديديك مختلفة السمك	21-4
79	معامل الانكسار بوصفه دالة للطول الموجي لأغشية أوكسيد الحديديك مختلفة السمك	22-4
80	الجزء الحقيقي لثابت العزل بوصفه دالة للطول الموجي لأغشية أوكسيد الحديديك مختلفة السمك	23-4
80	الجزءخيالي لثابت العزل بوصفه دالة للطول الموجي لأغشية أوكسيد الحديديك مختلفة السمك	24-4

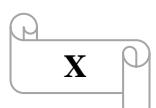
قائمة المداول

رقم الصفحة	العنوان	الرقم
	مقدمة عامة	الفصل الأول
2	مجموعة من العناصر الانتقالية	1-1
4	الخصائص الفيزيائية والكيميائية لمادة Fe_2O_3	2-1
	النتائج والمناقشة	الفصل الرابع
56	موقع القمم والمسافة البينية للمستويات في بطاقة Fe_2O_3 (JCPDS) لـ Fe_2O_3 والأغشية Fe_2O_3 (الرفيقة بدرجات حرارة قاعدة مختلفة)	1-4
56	نتائج حبيبات الأشعة السينية مع تغير درجة حرارة القاعدة للأغشية Fe_2O_3	2-4
57	قيم معدل خشونة السطوح وقيم الجذر التربيعي لمربع متوسط الخشونة حسب قياس AFM (AFM) بتغير درجة حرارة القاعدة	3-4
63	قيم فجوة الطاقة البصرية للانتقال المباشر المسموح وقيم طاقة ذيول اورباخ لجميع الأغشية المحضرة.	4-4
68	شدة وموقع القمم والمسافة البينية للمستويات في بطاقة Fe_2O_3 (JCPDS) لـ Fe_2O_3 والأغشية Fe_2O_3 (الرفيقة لأسماء مختلفة)	5-4
70	شدة ومواقع القمم والمسافة البينية والحجم الحبيبي وعامل التشكيل والمطاوعة وعدد البلوريات وثوابت الشبكة لأغشية Fe_2O_3 (الرفيقة عند اسماك مختلفة)	6-4
71	قيم معدل خشونة السطوح وقيم الجذر التربيعي لمربع متوسط الخشونة حسب قياس AFM (AFM) بتغير سمك الأغشية	7-4
77	قيم فجوة الطاقة البصرية وقيم طاقة ذيول اورباخ للأغشية او كسيد الحديديك ولأسماك مختلفة	8-4

قائمة الرموز

الوحدة	المعنى	الرمز
eV	طاقة مستوى التوصيل	E_c
eV	طاقة مستوى التكافؤ	E_v
--	عدد صحيح يسمى رتبة الحيود	n
degree	زاوية براك	θ
A°	الطول الموجي	λ
A°	المسافة بين مستويين بلوريين متجاورين	d_{hkl}
A°	ثابت الشبكة	a_o
A°	ثابت الشبكة	c_o
--	معاملات ميلر	hkl
nm	معدل الحجم الحبيبي	D_{av}
Radian	عرض المنحنى لمنتصف الشدة العظمى (FWHM)	B
--	عامل التشكيل	T_c
--	الشدة النسبية المقاسة للمستوى (hkl)	$I_{(hkl)}$
--	الشدة القياسية للمستوى (hkl) في بطاقة (JCPDS)	$I_{o(hkl)}$
--	المطاوعة المايكروية	S
A°	قيمة ثابت الشبكة (c_o) في البطاقة القياسية (JCPDS)	c_o (JCPDS)
A°	القيمة المحسوبة عملياً لثابت الشبكة (c_o)	c_o (XRD)
cm^{-2}	كثافة الإنخلاعات	δ
cm^{-2}	عدد البلوريات لوحدة المساحة	N_o
--	عدد الانعكاسات في نمط حيود الاشعة السينية	M
nm	سمك الغشاء	t

الوحدة	المعنى	الرمز
--	الامتصاصية	A
--	الانعكاسية	R
--	النفادية	T
$eV/m^2 \cdot s$	شدة الضوء الساقط	I_o
cm^{-1}	معامل الامتصاص	α
--	ثابت العزل	ϵ
J.s	ثابت بلانك	h
Hz	التردد	ν
eV	طاقة الفوتون	$h\nu$
eV	فجوة الطاقة للانتقال المباشر	E_g
--	ثابت يعتمد على نوع المادة للانتقال المباشر	P
--	معامل أُسي يعتمد على طبيعة الانتقال الإلكتروني	r
meV	طاقة ذيول اورياخ	ΔE_U
eV	الطاقة الابتدائية للألكترون	E_i
eV	الطاقة النهائية للألكترون	E_f
cm^{-1}	المتجه الموجي	k
cm^{-1}	المتجه الموجي الابتدائي للألكترون في حزمة التكافؤ	\vec{k}_i
cm^{-1}	المتجه الموجي النهائي للألكترون في حزمة التوصيل	\vec{k}_f
cm^{-1}	المتجه الموجي للفوتون الساقط	\vec{q}
--	ثابت يعتمد على نوع المادة للانتقال غير المباشر	P'
eV	طاقة الفونون	E_p
eV	فجوة الطاقة للانتقال غير المباشر	E'_g



الوحدة	المعنى	الرمز
--	معامل الخمود	k_o
--	معامل الانكسار	n_o
--	معامل الانكسار المعقّد	N
m/s	سرعة الضوء في الفراغ	c
mol/l	التركيز المولاري	M_o
g	وزن المادة	W_t
g/mol	الوزن الجزيئي للمادة	M_{Wt}
ml	الحجم	V
cm ²	مساحة الغشاء	S
g/cm ³	كثافة مادة الغشاء	ρ
g/cm ³	الكثافة الكلية للمواد المكونة الغشاء	ρ_{total}
nm	الجذر التربيعي لمربع متوسط الخشونة	RMS
--	معامل الخشونة	RS
--	المطاوعة المايكروية	S

قائمة المختصرات

الوحدة	المعنى	الرمز
--	Atomic Force Microscopy	AFM
--	Root mean square	RMS
--	Full width at half maximum	FWHM
--	Joint Committee on Powder Diffraction Standards	JCPDS
--	X-ray Diffraction	XRD
--	Transmission electron microscopy	TEM
--	Scanning electron microscope	SEM
--	Successive ionic layer adsorption and reaction	SILAR

شكر وامتنان

الحمد لله رب العالمين والصلوة والسلام على سيدنا محمد وعلى آله الطيبين الطاهرين أعلام الهدى ومصابيح الدجى وأئمة المسلمين واصحابه الغر الميامين.

أبدأ بشكر الله (جل جلاله) على عظيم فضله ونعمه وأسئلته التوفيق في كل ما أسعى إليه إنه نعم المولى ونعم النصير.

يسري وأنا أضع اللمسات الأخيرة على بحثي هذا أن أدون شكري وامتناني إلى عمادة كلية العلوم ورئيسة قسم الفيزياء في جامعة ديالى لإنجاحها الفرصة لي لإكمال مسيرتي العلمية.

كما أتقدم بجزيل شكري وفائق تقديرني واحترامي إلى من يعجز اللسان والقلب عن التعبير عن مدى الامتنان لعطائهما الكبير وتحمدهما المثابر الذي ليس له مثيل مشرفي الفاضلين الاستاذ المساعد (أسعد أحمد كامل) والاستاذ (خضير عباس مشجل) لاقتراهما موضوع البحث ولما أبدوه من رعاية واهتمام في توجيهي ومتبعتي طوال مدة الإشراف بكل ما اتسمت من روح علمية مخلصة ولو لا جهودهما لما خرجت الرسالة بهذه الصورة أسائل الله لهم دوام الصحة والعافية وأن يحفظهم خدمةً للعلم.

وأتوجه بالشكر والامتنان إلى عمادة كلية التربية ورئيسة قسم الفيزياء في الجامعة المستنصرية لما قدموه لي من عون في اتاحة الفرصة لي لإكمال الجانب العملي من البحث في مختبر الدراسات العليا ، والشكر موصول إلى السيد لقاء غالب لما قدمته لي من عون لأجراء قياسات الامتصاصية والنفاذية للأغشية كافة وأتقدمن بشكري وامتناني إلى وزارة العلوم والتكنولوجيا لما قدموه لي من عون لأجراء فحوصات ال XRD وفحوصات ال AFM .

كما أتقدم بالشكر والامتنان إلى جميع أساتذتي وزملائي المعدين في قسم الفيزياء- كلية العلوم - جامعة ديالى على جهودهم ومتبعتهم طوال مدة البحث .

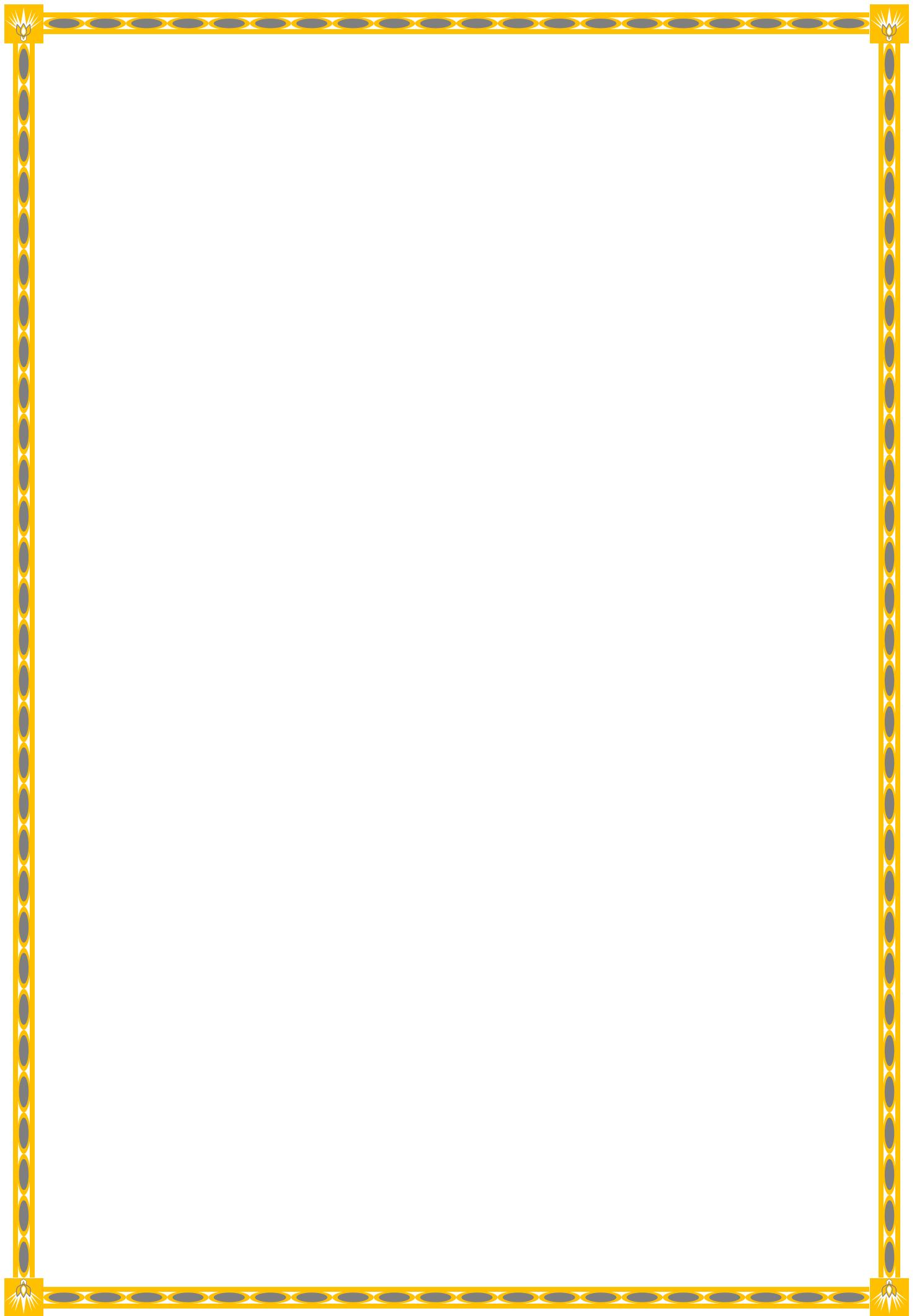
وأقدم خالص شكري وتقديرني إلى الاستاذ الفاضل الدكتور (نادر فاضل حبوي) التدريسي في كلية التربية الجامعة المستنصرية لما كان له من أثر كبير في توجيهي وتقديم النصيحة والمشورة العلمية السديدة طوال مدة البحث أسائل الله له دوام الصحة والعافية وأن يحفظه خدمةً للعلم .

ومن الذين لهم على حق الشكر والامتنان زملائي طلبة الدراسات العليا وأخص بالذكر الزميل أوس خوام محمد والزميل حيدر علي سلمان لما قدموه لي من تعاون ودعم بشتى أنواع المساعدة وفقهم الله.

وفي الختام أقدم شكري وعرفاني بالجميل لجميع أفراد أسرتي لما منحوني من رعاية وتشجيع طوال مدة الدراسة والبحث وواكبوا معي خطواته بدعائهم ومؤازرتهم . داعياً الله أن يمدّهم بدوام الصحة والسعادة والعافية.

وأخيراً اشكر كل من ساعدني ونصبني ولو بكلمة طيبة ... والله الموفق.

أحمد



الخلاصة

تم في هذا البحث دراسة تأثير كل من درجة حرارة القاعدة $^{\circ}\text{C}$ (500,450,400) والسمك (500,400,300)nm على الخصائص التركيبية والبصرية لاغشية (Fe_2O_3) المرسبة بطريقة التحلل الكيميائي الحراري على قواعد زجاجية بأبعاد $2.5 \times 2.5 \text{ cm}^2$. وأظهرت نتائج قياسات حيود الأشعة السينية أن أغشية (Fe_2O_3) المحضّرة عند درجات الحرارة (500,450,400) $^{\circ}\text{C}$ كانت ذات تركيب متعدد التبلور ومن النوع السادس ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) وأن الاتجاه السائد هو (104)، وقد وجد أن زيادة درجة الحرارة تؤدي إلى زيادة في حجم الحبيبات البلورية و تعمل على تحسين التركيب البلوري ، وأيضا تم حساب ثوابت الشبكة والمطاوعة وكثافة الانخلاءات و عدد البلوريات لوحدة المساحة فضلا عن ذلك فقد أوضحت نتائج مجهر القوة الذرية (AFM) زيادة في قيم الجذر التربيعي لمربع متوسط الخشونة (RMS) بزيادة درجة الحرارة.

تم دراسة الخصائص البصرية من خلال تسجيل طيف النفاذية والامتصاصية على مدى من (400-900)nm ، وبيّنت النتائج أن نفاذية الاغشية تقل بزيادة درجة الحرارة ، أما الانتقالات الالكترونية فهي انتقالات مباشرة مسموحة وبفتحة طاقة بصرية تتراوح بين (2.65-2.48)eV، كذلك تم حساب الثوابت البصرية الأخرى والمتمثلة بمعامل الخمود ومعامل الانكسار وثابت العزل. أما بالنسبة للأغشية المحضّرة عند اسماك مختلفة (500,400,300)nm فقد أظهرت نتائج قياسات حيود الأشعة السينية أن الأغشية كافة كانت ذات تركيب متعدد التبلور ومن النوع السادس وباتجاه سائد (104). وتم حساب الحجم الحبيبي ووجد انه يزداد بزيادة السمك ، وتم حساب ثوابت الشبكة والمطاوعة وكثافة الانخلاءات و عدد البلوريات لوحدة المساحة .

ومن دراسة نتائج مجهر القوة الذرية (AFM) نلاحظ زيادة في قيم (RMS) بزيادة السمك. أما بالنسبة للنتائج البصرية فقد تم تسجيل طيف النفاذية والامتصاصية لجميع الأغشية بوصفه دالة للطول الموجي وأوضحت النتائج نقصان في قيم النفاذية بزيادة السمك ، أما طبيعة الانتقالات فكانت انتقالات مباشرة مسموحة فقط وأن قيم فجوة الطاقة البصرية تقل بزيادة السمك (2.70-2.55 eV). كذلك تم حساب الثوابت البصرية الأخرى والمتمثلة بمعامل الخمود، معامل الانكسار وثابت العزل.

Abstract

In this study, the effects of substrate temperature (400,450,500) ° C and thickness (300,400,500)nm on the structural and optical properties of the (Fe_2O_3) thin films prepared by Chemical Spray Pyrolysis technique with glass substrates at the dimensions (2.5×2.5) cm².

The XRD results showed that the (Fe_2O_3) thin films prepared at temperatures (400,450,500) ° C have a hexagonal ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) polycrystalline structure with a preferred orientation along(104) plane, and we found that the increase of substrate temperature lead to increase the crystal grain size as well improve the crystal structure. The lattice constants, strain, Dislocation Density and Number of Crystals per unit area, were calculated . In addition the results of atomic force microscope (AFM) show that the root mean square of the surface roughness increases with the increasing of substrate temperature.

The optical properties were studied by recording the transmittance and absorbance spectrum in the range (400-900) nm . The results showed that the transmittance decreases with the increasing of substrate temperature, and the electronic transitions are direct allowed transitions and the energy band gap (2.65-2.48 eV) and the optical constants (Extinction coefficient, reflective index and dielectric constant) were calculated.

The XRD results of the prepared films at different thickness (500,400,300)nm showed that the films have a hexagonal ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) polycrystalline structure, and the Preferred direction is (104), and the grain size increases by the increasing of the films thickness .The lattice constants, strain, Dislocation Density and Number of Crystals per unit area, were calculated . The AFM results showed that the RMS increases with the increasing of the films thickness, and the optical properties were studied by recording the transmittance and absorbance spectrum for the films as a

function of wavelength. the results showed that the transmittance decreases with the increasing of films thickness, and the electronic transitions are direct allowed transitions and the energy band gap decreases with the increasing of films thickness (2.70-2.55 eV) and The optical constants (Extinction coefficient, reflective index and dielectric constant) were calculated.

Introduction**(1-1) مقدمة**

بدأت دراسة المواد شبه الموصلة في أوائل القرن التاسع عشر وتمت خلال السنوات اللاحقة دراسة كثير من أشباه الموصلات وأصبحت من مواد العصر البالغة الأهمية في التطبيقات الإلكترونية. وتكمّن أهمية هذه المواد في امكانية تغيير بعض خصائصها بسبب تأثيرها بالحرارة والضوء وال المجال المغناطيسي والكهربائي مما جعل هذه المواد تحتل المرتبة الأولى في الدراسة والتصنيع خصوصاً في التطبيقات أو الأنظمة التي تكون فيها أشباه الموصلات ذات سمك قليل جداً والتي تسمى بالأغشية الرقيقة (Thin Films) [1]. تعد أشباه الموصلات مواد عازلة عند درجة حرارة الصفر المطلق (0 K)، وتصبح جيدة التوصيل الكهربائي عند رفع درجة حرارتها، وتستخدم أشباه الموصلات بشكل واسع في الصناعات الإلكترونية وتطبيقاتها، وذلك لتوافرها بكميات كبيرة وتتأثر خواصها بالحرارة والضوء وال المجالات المغناطيسية [2]. يُعد فرع فيزياء الأغشية الرقيقة من الفروع المهمة لفيزياء الحالة الصلبة، إذ تحضر المادة الصلبة على شكل طبقات رقيقة (Thin Layers) قابلة للكسر، لذا ترسب على أساس صلب يسمى القاعدة (Substrate)، وان اختيار القاعدة المناسبة للترسيب يعتمد على طبيعة الدراسة والاستخدام ويعتبر الزجاج والکوارتز والسيليكون والألمانيوم أمثلة على ذلك [3]. يستعمل مصطلح الغشاء الرقيق (Thin film) لوصف طبقة أو عدة طبقات من ذرات مادة معينة لا يتعدى سمكها واحد مايكرون [4]. تعد تقنية الأغشية الرقيقة من أهم التقنيات التي اسهمت في تطور دراسة أشباه الموصلات وأعطت فكرة واضحة عن العديد من خواصها الفيزيائية والكيميائية التي تختلف عن خواص المادة المكونة لها وهي في حالتها المصمتة (Bulk) [5].

(2-1) تطبيقات الأغشية الرقيقة:

للأغشية الرقيقة تطبيقات كثيرة، منها:

1- تطبيقات الكترونية (Electronic Applications)

استخدمت الأغشية الرقيقة في أجهزة الذاكرة المغناطيسية (Magnetic Memory Devices) وفي صناعة المقاومات والمتسعات ودوائر الفتح والغلق والتوصيلات الدقيقة والدوائر المتكاملة (Integrated Circuits)، كذلك تم استخدامها في صناعة الترانزستورات (Transistors) والکواشف (Detectors) والخلايا الشمسية (Solar Cells). ونظرًا إلى صغر حجمها وخفتها وزنها

فقد أسهمت في التطور الحالي في مجال بناء الحاسوبات الالكترونية الرقمية (Digital Computers) فضلاً عن مجال تطوير أجهزة ابحاث الفضاء [6] .

2- تطبيقات بصرية (Optical Application)

تم استخدام الأغشية الرقيقة في تصنيع المرايا الاعتيادية والحرارية والمرشحات القطعية ذات الموصفات الخاصة التي بدورها تتضمن تصميم مضادات الانعكاس (Edge Filters) وطلاء العدسات والمرايا والألواح الحساسة للموجات الكهرومغناطيسية وعمليات التداخل (Interference) التي وظفت في عملية التصوير الفوتوغرافي وأجهزة الاستنساخ [5].

ونظراً إلى ما تم ذكره عن أهمية الأغشية الرقيقة في الكثير من التطبيقات وفي العديد من المجالات فقد ارتأينا دراسة تأثير درجة حرارة القاعدة والسمك في كل من الخواص البصرية والتركيبية لأغشية اوكسيد الحديد (Fe₂O₃) الرقيقة والمحضرة بطريقة التحلل الكيميائي الحراري.

(Transition Elements)

3-1_(العناصر الانتقالية)

يُطلق مصطلح عنصر إنتقال على العناصر التي تحوي أغلفة ثانوية من نوع "d" أو "f" مملوءة جزئياً بالاكترونات (Partially Filled)، وتظهر هذه العناصر في الدورات الرابعة والخامسة والسادسة من الجدول الدوري وتتوزع على ثلاثة سلاسل اعتماداً على رقم المستوى الفرعي (d)، ويعد الحديد أحد العناصر الانتقالية [7,8] والميبة بالجدول (1-1).

الجدول (1-1) مجموعة من العناصر الانتقالية [8]

4	²¹ Sc ^{44.9559} -3d ¹ 4s ²	²² Ti ^{47.9} -3d ² 4s ²	²³ V ^{50.941} -3d ³ 4s ²	²⁴ Cr ^{51.996} -3d ⁵ 4s ¹	²⁵ Mn ^{54.938} -3d ⁵ 4s ²	²⁶ Fe ^{55.847} -3d ⁶ 4s ²	²⁸ Co ^{58.933} -3d ⁸ 4s ²	²⁸ Ni ^{58.7} -3d ⁸ 4s ²
5	³⁹ Y ^{88.905} -4d ¹ 5s ²	⁴⁰ Zr ^{91.22} -4d ² 5s ²	⁴² Nb ^{92.906} -4d ⁴ 5s ¹	⁴² Mo ^{95.94} -4d ⁵ 5s ¹	⁴³ Tc ⁹⁸ -4d ⁵ 5s ²	⁴⁴ Ru ^{101.07} -4d ⁷ 5s ¹	⁴⁵ Rh ^{102.9} -4d ⁸ 5s ¹	⁴⁶ Pd ^{106.4} 4d ¹⁰
6	⁵⁷ Li ^{138.9} -5d ¹ 6s ²	⁷² Hf ^{178.49} -4f ¹⁴ 5d ² 6s ²	⁷³ Ta ^{180.94} -4f ¹⁴ 5d ³ 6s ²	⁷⁴ W ^{183.85} -4f ¹⁴ 5d ⁴ 6s ²	⁷⁶ Re ^{186.207} -4f ¹⁴ 5d ⁵ 6s ²	⁷⁶ Os ^{190.2} -4f ¹⁴ 5d ⁶ 6s ²	⁷⁷ Ir ^{192.22} -4f ¹⁴ 5d ⁷ 6s ²	⁷⁸ Pt ^{195.09} -4f ¹⁴ 5d ⁹ 6s ¹

وتتفرق العناصر الانتقالية بصفات تعطيها سلوكاً مميزاً عن سلوك أي نوع آخر من العناصر وإن امتلاكها لهذه الصفات يعطيها أهمية تقنية فريدة من نوعها ، نذكر من هذه الصفات ما يأتي [9,10]:

- جميعها فلزات وهي صلدة وقوية وتمتلك درجات انصهار وغليان عالية كما تمتاز بقابلية توصيل حراري وكهربائي عالٍ.

- لها قدرة كبيرة على الاتحاد وتكون سبائك مع بعضها البعض ومع الفلزات الأخرى.
- لها القابلية على تكوين بعض المركبات البارا مغناطيسية بسبب الامتداد الجزيئي لأوربيات الاغلفة
- .
- من الصفات المميزة للفلزات الانتقالية قابليتها على إظهار عدة حالات تأكسد ، إذ تعتمد درجة الاستقرار لحالات التأكسد المختلفة على طبيعة العناصر المتحدة مع هذه الفلزات وتظهر أعلى حالات التأكسد عندما يحصل التفاعل مع كل من الفلور والاوكسجين أو كليهما إذ إنهم أكثر العناصر سالبية كهربائية [9].

ولقد تم في هذه الدراسة اختيار عنصر من عناصر السلسلة الانتقالية الأولى هو عنصر الحديد حيث قمنا بدراسة الخواص التركيبية والبصرية لاوكسيد هذا العنصر نظراً إلى ما يمتاز به من تطبيقات واسعة سيأتي ذكرها في فقرة لاحقة.

تمتلك أكسيد العناصر الانتقالية خواص فيزيائية وكميائية مهمة فهي تستعمل بوصفها مواد كهروحرارية ، حيث تدخل في صناعة الأجهزة الحرارية والكهربائية وصناعة المقاومات الحرارية الحساسة [11] .

تمتلك هذه الأكسيدات توصيلية كهربائية من نوع (n) أو من نوع (p) اذ يمكن للايون الموجب اكتساب أو اعطاء الكترون [12] .

(4-1) خصائص أوكسيد الحديديك

يعد أوكسيد الحديديك (الهيمايت) أحد أهم أكسيد العناصر الانتقالية وأكثر أكسيد الحديد استقرارا [13] ، ويمكن ان يشكل عدة أكسيدات مختلفة وبأطوار بلورية وهذه الأكسيدات هي :



والهيمايت (α - Fe₂O₃) هو طور ثرموديناميكي مستقر من أطوار الحديد، وهو موضوع بحثاً الحالي ، وهذه المادة شبه موصلة تميز بإستقرارية حرارية جيدة عند درجات الحرارة العالية وغير سمية و قليلة التكلفة ومتوفرة وتمتلك فجوة طاقة (2.5eV) التي تقع ضمن المدى المرئي ولديها معامل انكسار عالي نسبيا [14,15] ومقاومة عالية ضد التآكل وانخفاض كلفتها و خواصها ملائمة للبيئة. [16] وتمتلك توصيلية جيدة فضلاً عن الامتصاص العالي في منطقة الطول الموجي القصير والاستقرار الكيميائي العالي [17]. وتظهر مركبات الحديديك صفات بارا مغناطيسية عالية ، أي ان الالكترونات تبقى غير مزدوجة [18] . يمكن الحصول على اوكسيد الحديد (Fe₂O₃) من التسخين الشديد لكبريتات الحديدوز أو من تأكسد الحديدوز عند اضافة الفلويات الى محلول الحديدوز أو من المركبات (Fe(NO₃)₃.9H₂O) أو (O₂) [19] .

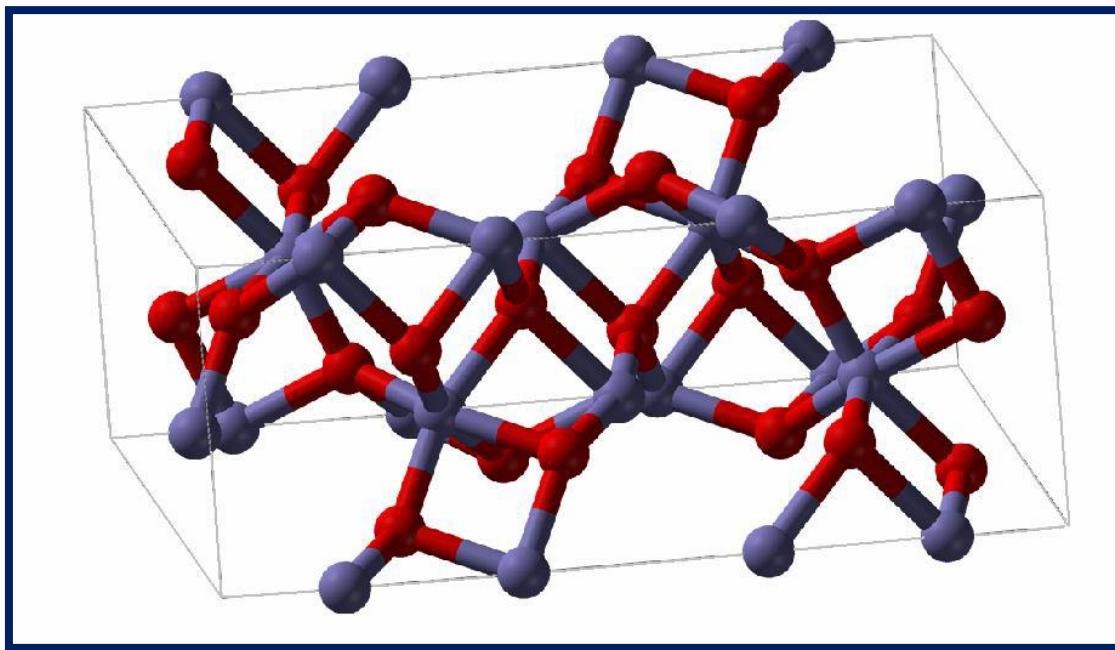
ويبين الجدول (1-2) الخصائص الفيزيائية والكيميائية لمادة Fe₂O₃ [20]

الجدول (1-2) الخصائص الفيزيائية والكيميائية لمادة Fe₂O₃ [20]

Molecular weight gm/mole	Density gm/cm ³	Colour	Crystalline formula	Melting point °C
159.69	5.24	Red-brown	Hexagonal	1565

(5-1) التركيب البلوري لاوكسيد الحديديك : (Fe₂O₃)

ان مادة اوكسيد الحديديك (Fe₂O₃) ذات تركيب بلوري سداسي (Hexagonal) ويعد اوكسيد الحديديك شبه موصل من النوع (n-type) [21] . والشكل (1-1) يبين تركيبه البلوري السداسي [22] .



الشكل (1-1) يوضح التركيب البلوري السادس لأوكسيد الحديد [22]

(6-1) تطبيقات أوكسيد الحديد (Fe₂O₃)

يعد أوكسيد الحديد (Fe₂O₃) مهماً بسب خواصه المغناطيسية والكهربائية والبصرية والكهروكيميائية ، وهو أحد المواد المهمة التي تستعمل في تشكيلة واسعة من التطبيقات التقنية مثل الاتصال ونظام الحاسوب والخلايا الشمسية والبطاريات القلوية . وتستعمل الأغشية الرقيقة لـ(Fe₂O₃) عازلاً في أجزاء الأجهزة الكهربائية المايكروية ، وهو مادة لها فجوة طاقة منخفضة نسبياً وجيدة الاستقرار الكيميائي ولها معامل انكسار عالي فضلاً عن الامتصاص العالي في منطقة طول الموجة القصيرة لذلك يكون مناسباً للاستعمال في التحفيز الضوئي ومرشحات التداخل والأكسدة الضوئية [23] وأجهزة استشعار الغاز [24] .

ويعتبر أوكسيد الحديد من بين المواد المغناطيسية الأكثر شهرة ويمتلك العديد من المزايا في التطبيقات التكنولوجية مثل تخزين الطاقة والتسجيل المغناطيسي وال المجالات الطبية [25] والطلاءات البصرية وكمادة كهربائية ، وهو أيضاً مكون رئيس من مكونات الغبار المتطاير في الغلاف الجوي [26] . ويستخدم بوصفه عالماً مخترلاً أو يختزل مع الكاربون لإنتاج الحديد ، ويمكن استعماله بوصفه قطباً لإنتاج الهيدروجين في الخلايا الكيميائية والضوئية والكهربائية [27] ، ويدخل

عنصر الحديد اليوم مجال تصنيع التراكيب النانوية ، وذلك عن طريق ترسيب ذراته بوصفها محفزا (Catalyst) في اغلب التراكيب التي تحتاج هذه الطريقة مثل أنابيب الكاربون النانوية وغيرها [28] ، كذلك يصنف أوكسيد الحديديك ضمن أشباه الموصلات ذات التركيب النانوي ويعود واحد (1D- semiconductor Nanostructure) مع توصيلية من النوع السالب (n-type) ، إذ تم تصنيعه بأسكال نانوية مختلفة مثلاً : حبيبات نانوية وقضبان نانوية وأسلاك نانوية وأنابيب نانوية ، وهذه بدورها دخلت بشكلها الجديد في تصنيع النباط الإلكتروني المختلفة أو بشكل ذرات شائبة كما في المتحسينات الغازية والكوافش الضوئية [29].

(7-1) الدراسات السابقة :

قام الباحثان (Khan and Akikusa) سنة (1999) بتحضير أغشية Fe_2O_3 الرقيقة بطريقة التحلل الكيميائي الحراري باستعمال مادة (FeCl_3) وبعيارية (0.1M) وبدرجة حرارة تحضير 350°C وكانت الأغشية المحضرة غير متبلورة وأظهرت النتائج أن Fe_2O_3 شبه موصل نوع -n، وكانت فجوة الطاقة (2.5eV) [30].

وتمكن (Yunyi Fu et al.) من الحصول على أسلاك نانوية من مادة أوكسيد الحديديك النقي (Fe_2O_3) وذلك من خلال التحكم بعالية بظروف التفاعل بما في ذلك جو التفاعل ودرجة الحرارة ووقت التفاعل ، وقد أثبتت نتائج حيود الأشعة السينية (XRD) والميكروскоп الإلكتروني الحصول على أسلاك نانوية ذات تركيب منشور سداسي منتظم ، وكانت قطرات هذه الأسلاك تتراوح بين nm (15-75) وأطوالها النموذجية بحدود μm (10-20) [31].

وقام الباحثان (Doh and Je) سنة (2002) بدراسة تأثير المعاملة الحرارية في التركيب البلوري لأغشية أوكسيد الحديديك (Fe_2O_3) المحضرة بطريقة الترذيز ، وتم تشخيص طبيعة تبلور مادة الأغشية بواسطة حيود الأشعة السينية وأظهرت النتائج بأن المعاملة الحرارية أدت إلى زيادة التبلور [32].

درس الباحثان (Aki and Alaa) سنة (2004) التركيب البلوري لأغشية (Fe_2O_3) المحضرة بطريقة التحلل الكيميائي الحراري وتأثير كل من درجة حرارة القاعدة وزمن الترسيب على ملامح التركيب (الحجم البلوري والتركيب البلوري) اذ اظهرت نتائج حيود الأشعة السينية أن زيادة درجة

حرارة القاعدة تعمل على تغير تركيب مادة الاغشية من العشوائية الى المتبلورة وبنفس زمن الترسيب [33] .

درس الباحث [Miller et al.] سنة (2004) تطوير عملية الترذيز الفاعلي بدرجات حرارة منخفضة لإنتاج الأغشية الرقيقة لـ Fe_2O_3 عالية الجودة حيث تم ترسيب أغشية (Fe_2O_3) الرقيقة بالترذيز وتحت شروط مختلفة من ضغط أوكسجين جزئي ودرجة حرارة تصل الى 200°C وقد أظهرت نتائج حيود الاشعة السينية ان جميع الاغشية المحضرة متعددة التبلور وذات تركيب منشور سداسي منتظم ، ووجد ان فجوة الطاقة البصرية للانتقال المباشر المسموح تقل بزيادة درجة الحرارة حيث كانت $1.79-2.01\text{ eV}$ عند درجة حرارة (100°C) وتساوي $1.79-1.96\text{ eV}$ عند درجة حرارة (200°C) ، ووجد ان معدل الحجم الحبيبي يزداد مع زيادة درجة حرارة الترسيب [34] .

وأقامت الباحثة (Abass) سنة (2005) بدراسة تأثير السمك على الخواص البصرية لأغشية (Fe_2O_3) والمحضرة بطريقة التحلل الكيميائي الحراري ورسبت الأغشية المحضرة على قواعد من الزجاج مسخنة الى درجة حرارة (420°C) وأظهرت نتائج حيود الاشعة السينية ان الأغشية المحضرة ذات تركيب متعدد التبلور. ومن القياسات البصرية وجد أن قيمة فجوة الطاقة الممنوعة للانتقال المباشر المسموح تقل بزيادة السمك من (2.55 eV) عند سمك (100 nm) الى (2.18 eV) عند سمك (900 nm) [35] .

وقام الباحث داود سنة (2006) بتحضير اغشية Fe_2O_3 بطريقة التحلل الكيميائي الحراري ودراسة الخصائص البصرية والتركيبية للأغشية المحضرة على قواعد من الزجاج بدرجة حرارة (350°C) وبتراكيز مختلفة ، وقد أظهرت نتائج حيود الاشعة السينية ان الأغشية المحضرة متعددة التبلور وذات تركيب سداسي (Hexagonal) وذات اتجاه سائد (104) وتم حساب (d) للمستوي (104) فكانت $(d=2.69\text{\AA})$ ، ووجد ان أعلى قيمة للفافية تقع ضمن المدى $(350-900\text{ nm})$ ، وتراوحت قيمة فجوة الطاقة لاوكسيد الحديد $(2.45-2.71\text{ eV})$ [36] .

وقام الباحث (Desai et al.) سنة (2006) بدراسة و تحضير أغشية Fe_2O_3 الرقيقة بطريقة التحلل الكيميائي الحراري وباستخدام محليل الميثانول والايثانول بنسبة 100% مع مادة FeCl_3 ، ورسبت الأغشية على قواعد زجاجية . ان الأغشية المرسبة باستخدام محلول الايثانول تم الحصول منها على أغشية Fe_2O_3 الرقيقة اما الأغشية المحضرة باستخدام محلول الميثانول فكانت تتالف من

(Fe₃O₄) magnetite ، كانت الأغشية نانوية التركيب وبحجم حبيبي (30-40)nm ، وكانت فجوة الطاقة البصرية للأغشية المرسبة باستخدام الايثanol (2.26 eV) وفجوة الطاقة باستخدام الميثanol (2.20 eV) [37].

وقامت الباحثة (Al-Maiyaly) سنة (2007) بدراسة الخواص البصرية للأغشية رقيقة من مادة أوكسيد الحديديك Fe₂O₃ النقية قبل التلدين وبعده [حيث اجريت عملية التلدين عند درجات حرارة مختلفة C° (500, 550, 600) ولمدة ساعة واحدة]، حضرت هذه الأغشية بسمك (200±25)nm على قواعد من الزجاج وبدرجة حرارة C° (400±20)، باستعمال تقنية التحلل الكيميائي الحراري. وبيّنت نتائج حيود الاشعة السينية ان لاغشية Fe₂O₃ تركيب عشوائي ، وان قيم معامل الامتصاص(α) لجميع العينات كانت ($\alpha > 10^5 \text{ cm}^{-1}$) مما يرجح حدوث انتقالات الكترونية مباشرة ، وتم حساب فجوة الطاقة البصرية للانتقال المباشر المسموح للأغشية Fe₂O₃ وكانت (2.75eV). كما وجد ان قيم الحجم الحبيبي لجميع للأغشية المحضرة تتراوح بين (28.88-18.76)nm [38].

ودرس الباحث (Ismail) سنة (2008) الخواص البصرية للأغشية (Fe₂O₃) المحضرة بتقنية التحلل الكيميائي الحراري وباستعمال محلول المائي لنترات الحديد المائية [(Fe(NO₃)₃.9H₂O)] ، إذ رسبت جميع الأغشية على الزجاج وبدرجة حرارة C° (300-450) . وبيّنت نتائج (XRD) ان الأغشية ذات تركيب عشوائي عند درجة حرارة C° (400) وأنها ذات تركيب متعدد التبلور عند درجة C° (450) مع اتجاهية (110) ، ووجد انها تمتلك فجوة طاقة مباشرة قيمتها eV (2.6) وغير مباشرة قيمتها eV (1.9) وإنها ذات معامل امتصاص أعلى من (10^4 cm^{-1}) [39] .

كما درس الباحث (Glasscock, et al.) سنة (2008) الخصائص التركيبية والبصرية للأغشية (Fe₂O₃) الرقيقة غير المشوبة والمتحدة التبلور بتقنية (Filtered arc deposition) وتم الحصول على (α-Fe₂O₃) عالي النقاوة وخالي من أكسيد الحديد الآخر ومن الشوائب ، وقد أظهرت الأغشية أفضل توجيه مع محور(c) للتركيب السادس العمودي على القاعدة ، وكان للأغشية فجوة طاقة مباشرة (2.7eV) وغير مباشرة (1.9 eV) [40] .

درس الباحث (Yousif) سنة (2009) تأثير أشعة كاما على الخواص البصرية للأغشية (Fe₂O₃) الرقيقة المحضرة بطريقة التحلل الكيميائي الحراري ، حيث رسبت الأغشية على قواعد زجاجية عند درجة حرارة C° (420) وقد أظهرت نتائج حيود الاشعة السينية ان الأغشية ذات

تركيب متعدد التبلور إلا ان التشيعي بأشعة كاما أدى الى تقليل درجة التبلور ، ووجد ان معامل الانكسار سلك سلوكا مشابها لمعامل الخمود ، وأظهرت الدراسة ان قيم الخواص البصرية قلت بعد التشيعي [41] .

وتمكن الباحث (Cha, et al.) سنة (2009) من دراسة خواص الاغشية الرقيقة لـ (Fe_2O_3) بطريقة الترسيب بالبخار الكيميائي لمعدن عضوي ، حيث تم تنمية هذه الاغشية على قواعد من السليكون ، وقد أظهرت نتائج حيود الاشعة السينية ان هذه الاغشية أحادية التبلور وذات تركيب منشور سداسي منتظم وذات اتجاه سائد [104] [42] .

ودرس (García-Lobato et al.) (2010) تأثير درجة حرارة القاعدة على الخصائص التركيبية والبصرية للأغشية (Fe_2O_3) الرقيقة والمرسبة على قواعد زجاجية باستخدام طريقة التحلل الكيميائي الحراري وبدرجات حرارة قاعدة مختلفة $^{\circ}\text{C}$ (200-400) وأظهرت نتائج حيود الاشعة السينية ان التركيب البلوري يكون عشوائيا للأغشية المحضرة عند درجة حرارة أقل من $^{\circ}\text{C}$ (350) بينما يكون متعدد التبلور عند درجات حرارة أعلى ، أما الخصائص البصرية فقد بيّنت ان معدل النفاذية يقل بزيادة درجة حرارة القاعدة [43] .

ودرس الباحث (Abdullah) سنة (2010) تأثير ليزر [Nd-YAG] النبضي (Q-switching) ذو الطاقة الواطئة (200 mj) والطول الموجي ($1.06 \mu\text{m}$) على بعض الخصائص البصرية للأغشية (Fe_2O_3) الرقيقة ، ووجد ان هذه الأغشية التي جرى معاملتها ليزريا قد حدث لها تغير في خواصها البصرية ، حيث ادى زيادة سمك الأغشية الى زيادة ملحوظة في الانعكاسية ، معامل الانكسار ، معامل الخمود ومعامل الامتصاص ، كما ادى التلدين الليزري (المعاملة الليزرية) الى نقصان في الانعكاسية ، معامل الانكسار ، معامل الخمود ، معامل الامتصاص وقيم ثابت العزل الحقيقي والخيالي [44] .

ودرست الباحثة (Kaleel, et al.) سنة (2011) تأثير اختلاف السمك على بعض الخصائص البصرية للأغشية (Fe_2O_3) الرقيقة المرسبة على قواعد زجاجية مسخنة عند درجة حرارة (420°C) بطريقة التحلل الكيميائي الحراري ، وقيس النفاذية البصرية عند مدى الأطوال الموجية (nm) (400-900) ، وقد اظهرت النتائج ان النفاذية البصرية (T) للأغشية Fe_2O_3 تتناقص بزيادة السمك ، وان هناك نقصاناً في عرض ذيول الطاقة بزيادة السمك ، [45] .

كما درس الباحث (Kulal, et al.) سنة (2011) التركيب الكيميائي لاغشية (Fe_2O_3) الرقيقة حيث تم تحضير هذه الأغشية بتقنية (Successive Ionic Layer Adsorption and SILAR)(reaction) وقد تم التعرف على الخصائص التركيبية والمورفولوجية والبصرية ودراسات الامتصاص البصرية . وبينت نتائج حيود الاشعة السينية ان أغشية Fe_2O_3 غير متبلورة ، اما الدراسات البصرية فقد بينت وجود فجوة طاقة مباشرة (2.2 eV) [46] .

درس الباحث (Kuhaili, et al.) سنة (2012) الخصائص التركيبية والبصرية لاغشية (Fe_2O_3) المرسبة بطريقة التبخير التفاعلي على قواعد زجاجية ساخنة وأخرى غير ساخنة وقد اظهرت نتائج حيود الاشعة السينية ان الاغشية المحضرة متعددة التبلور وذات تركيب نانوي ، وقد بينت فحوصات مجهر القوة الذرية ان سطوح الاغشية ناعمة وان الحجم الحبيبي قد زاد بشكل كبير عند تسخين القواعد ، اما الخواص البصرية للأغشية فقد تم حسابها من القياسات الطيفية ضمن مدى الاطوال الموجية (600-2000nm) وكان للأغشية المحضرة فجوة طاقة مباشرة (2.18eV) وفجوة طاقة غير مباشرة (1.96 – 1.82 eV) اعتمادا على درجة حرارة الفاعدة [47] .

وتمكن الباحث (Dawy, et al.) سنة (2012) من تحضير (α - Fe_2O_3) النانوي بنجاح باستخدام طريقة (hydrothermal) باستخدام ($FeCl_3$) و(Na_2SO_4) كمواد خام ، حيث تم تلدينها بدرجة (600°C) لمدة ساعتين ، وبينت دراسة حيود الاشعة السينية ان (α - Fe_2O_3) ذات تركيب سداسي وان معدل الحجم الحبيبي يساوي (12.76nm) [48] .

ودرس الباحث (Balouria et al.) سنة (2013) الخصائص البصرية لاغشية Fe_2O_3 الرقيقة حيث حضرت الاغشية على قواعد من (Al_2O_3) بطريقة التبخير بالحزمة الايونية والأكسدة الحرارية للحديد وبينت القياسات ان الاغشية المرسبة تمتلك فجوة طاقة بصرية 2.12eV حيث تم حسابها من طيف الامتصاصية وان لها تركيب نانوي (32nm) وأثبتت انها من النوع n-type ، وبينت الدراسة امكانية الاستفادة من خصائص هذه الاغشية في أجهزة استشعار الغاز لمجموعة من الغازات [49] .

كما درست الباحثة (Abd Al-Husain) سنة (2013) تأثير السمك في بعض الخواص البصرية لاغشية Fe_2O_3 الرقيقة المحضرة بطريقة التحلل الكيميائي الحراري حيث حضرت الاغشية على قواعد زجاجية وبدرجة حرارة C°(400) . وبسمك متغير nm (250,280,350) .

الخواص البصرية تم تحديدها باستخدام المطياف الخاص بدراسة الخواص البصرية وللمدى من (340-1100)nm وبينت النتائج ان الامتصاصية والانعكاسية تزداد بزيادة سمك الغشاء وان معامل الخمود وثابت العزل الحقيقي والخيالي يقل مع زيادة الطول الموجي والسمك [50].

Aim of Research

(8-1) هدف البحث

تهدف الدراسة الحالية إلى استخدام طريقة الترسيب بتقنية التحلل الكيميائي الحراري لتحضير أغشية رقيقة من مادة اوكسيد الحديديك (Fe_2O_3) النقيه ودراسة تأثير كل من درجة حرارة القاعدة (400, 450, 500°C) وتغير السمك (300, 400, 500)nm على الخصائص التركيبية للأغشية المحضرة والتي تشمل حساب المسافة بين المستويات البلورية وثوابت الشبكة وعامل التشكيل والمطاوعة المايكروية ومعدل الحجم الحبيبي وكثافة الإنخلاعات وعدد البلوريات لوحدة المساحة وخشورنة السطوح ، وعلى الخصائص البصرية والتي تشمل النفاذية والامتصاصية ومعامل الامتصاص ومعامل الخمود وحساب قيم فجوة الطاقة البصرية وطاقة اورباخ للأغشية المحضرة.

كما تهدف الدراسة أيضا الى مدى الاستفادة من الخصائص الجديدة للأغشية في الخلايا الشمسية والکواشف والتطبيقات المغناطيسية .

الفصل

الأول

Introduction

(1-2) المقدمة

يشمل هذا الفصل الجانب النظري لموضوع البحث ، إذ إن المفاهيم والنظريات الواردة فيه سواء أكانت علاقات رياضية أم إيضاحات علمية أم مخططات بيانية تسهم بصورة أو بأخرى في توضيح الجانب العملي من البحث.

٢-٢) أشباه الموصلات (Semiconductors)

تقسم أشباه الموصلات حسب تركيبها البلوري إلى :

١- أشباه الموصلات البلورية (Crystalline Semiconductors)

وتقسم إلى :

أ- أشباه الموصلات أحادية التبلور (Single Crystal Semiconductor)

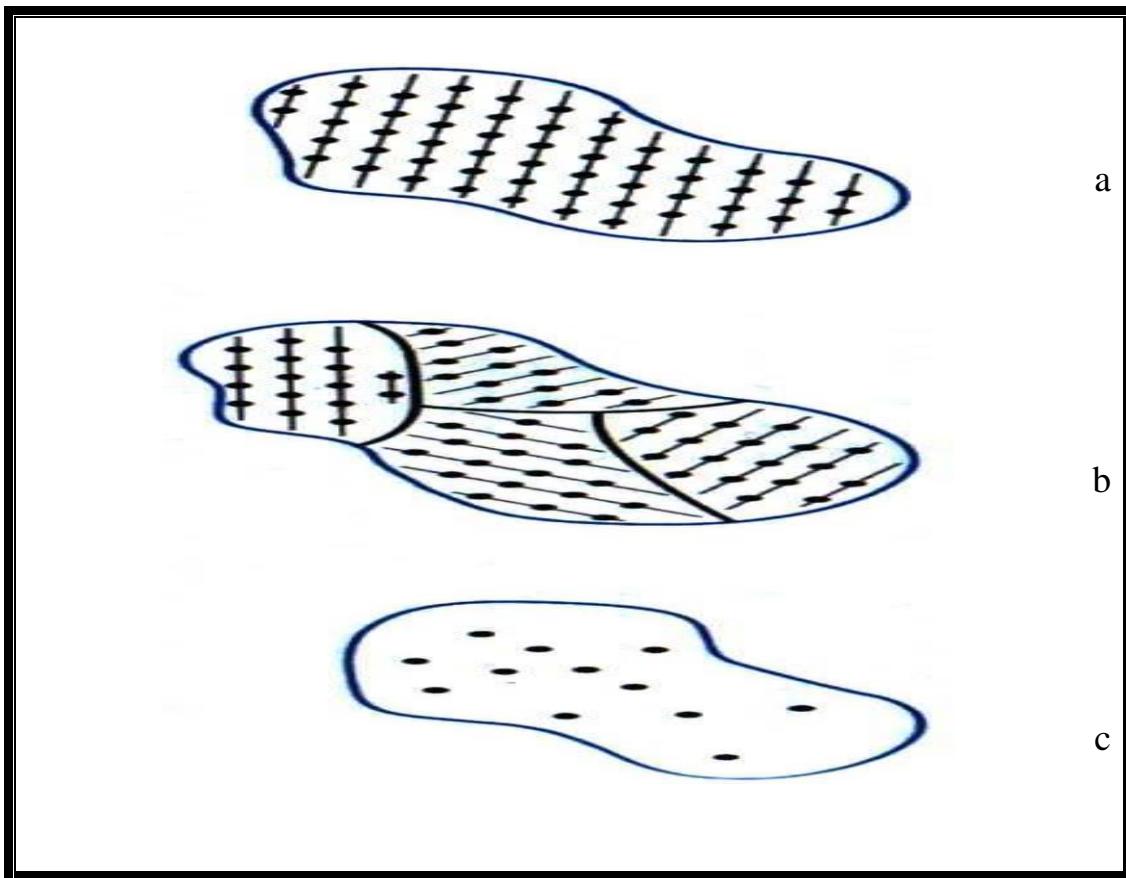
هي عبارة عن مجموعة من الذرات المتجمعة والمرتبة بشكل دوري مكونة لشكل بثلاثة ابعاد ولهذا فهي تمتلك نوعاً من التمايز (Symmetry), ويمكن عد تركيبها ناتجاً عن تكرار نموذج هندسي يدعى بوحدة الخلية (Unit Cell)، إذ يمتاز تركيبها بالترتيب المنتظم الدوري ذي المدى الطويل (Long range order) [51] كما موضح في الشكل (2-1a).

ب- أشباه الموصلات متعددة التبلور (Polycrystalline Semiconductors)

هي المواد التي لا يمتد فيها النمط الهندسي ليشغل كل أجزاء المادة بل يتوقف عند حدود داخل البلورة تدعى حدود الحبيبات، وهي تتكون من العديد من البلورات الصغيرة تسمى الحبيبات وكل حبيبة تتكون من آلاف من وحدات الخلية [52] كما موضح في الشكل (2-1b)

٢- أشباه الموصلات العشوائية (Amorphous Semiconductors)

هي عبارة عن مجموعة من الذرات تترتب بشكل عشوائي مكونة لشكل معقدة، إذ لا يمكن اعتبار تركيبها تكرارياً لأية وحدة خلية حيث لا تعيد الذرات ترتيب نفسها بنظام معين دوريًا بالأبعاد الثلاثة اي تمتلك ترتيب قصير المدى كما موضح في الشكل (2-1c) وتعد الحالة العشوائية حالة غير مستقرة ثرموديناميكياً اذ تتبلور المادة عند زوال اسباب تكوينها العشوائي او عندما تكون لها حرية فقدان الطاقة الزائدة التي تمتلكها وعندما تعود ذرات المادة الى حالة الاسترخاء والطاقة الصغرى [53].

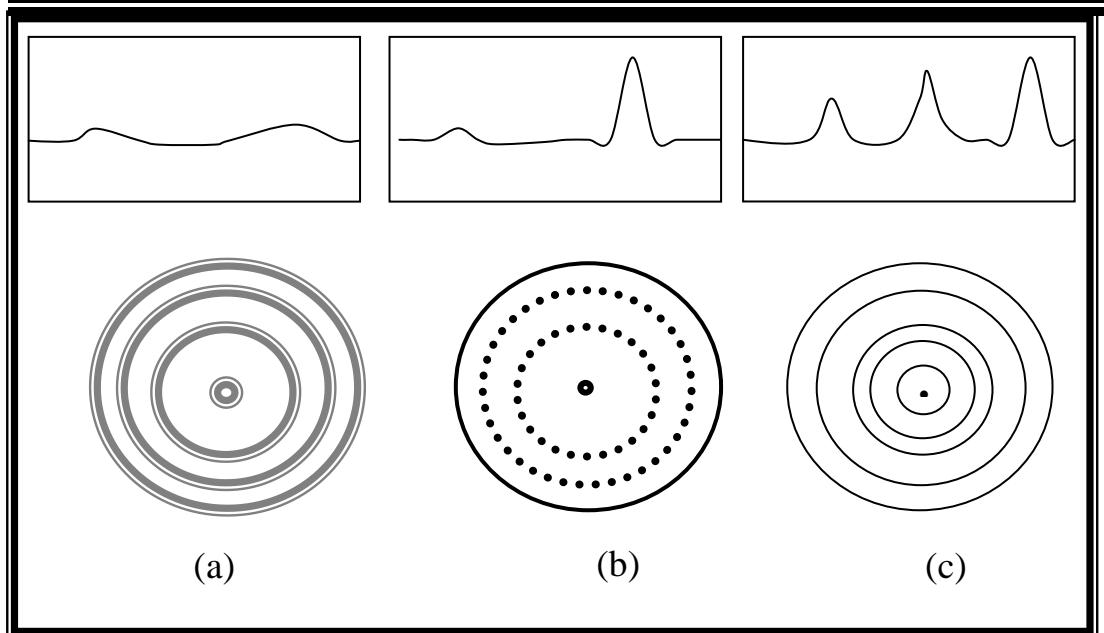


الشكل (1-2) التركيب البلوري للمواد.

a- أحادية التبلور. b- متعددة التبلور. c- العشوائية. [53]

إن الذي يميز المادة البلورية عن المادة غير البلورية هو ترتيب المدى الطويل إذ تتكرر دورياً هذا الترتيب في المواد البلورية ، ويفقد هذا التكرار في المواد العشوائية ، ولكنه في حالة وجوده فإنه يفقد على بعد مسافات أكبر من اثنين أو ثلاثة أضعاف اقطار ذرية .

من دراسة انماط الحيوانات الناتجة عن تشتت الاشعة السينية من المواد يمكن تحديد صفة التبلور أو العشوائية فإذا كانت مكونة على شكل حلقات عريضة وضعيفة الاضاءة ومتحدة المركز فإنها مواد عشوائية كما في الشكل(2a-2) وعلى شكل سلسلة من النقاط المضيئة الحادة فإنها مواد احادية التبلور كما في الشكل (2b-2) وعلى شكل حلقات رفيعة ذات اضاءة حادة متداخلة ومتحدة المركز فإنها مواد متعددة التبلور كما في الشكل (2c-2) [55,54] .



الشكل (2-2) حيود الأشعة السينية (XRD) لأغشية رقيقة :
a- عشوائية. b- أحادية التبلور. c- متعدد التبلور [56] .

(3-2) مراحل تكوين الأغشية الرقيقة

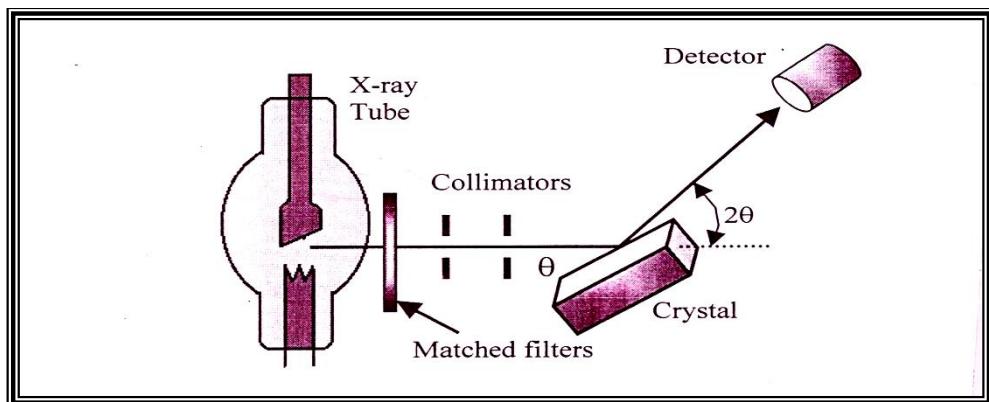
إن تحسين نوعية الأغشية الرقيقة واستخدامها الأمثل في التطبيقات العملية يتطلب دراسة وفحص الأغشية الرقيقة وفهم خواصها الفيزيائية. فضلاً عن دراسة العوامل المؤثرة في تكوين الأغشية الرقيقة. تتصف البنية التركيبية للأغشية الرقيقة بامتلاكها تركيباً ذا حجم حبيبي صغير ، وان الحدود الحبيبية تمثل عيوب بلورية فضلاً عن مناطق عدم الانتظام disorder . العوامل المؤثرة لتكوين الغشاء متعددة منها : درجة حرارة الأساس ، والضغط ، والبعد بين المصدر والأساس [57] .

إن عملية التنوية nucleation هي أولى مراحل تكوين الأغشية الرقيقة إذ إن الذرات الوابلة إلى الأساس تلتقط بها نتيجة لقوى الربط بينها والتي تشمل قوى فاندرفالز الناتجة عن استقطاب الذرات أو قوى الربط المعدني نتيجة لوجود الإلكترونات الحرة أو قوى الربط الكيميائي الناتج من تكوين الأواصر التساهمية أو الأيونية. تجتمع الذرات الملتصقة بالأساس فتكون النويات nuclei وتتميز بصغر حجمها. يكون نمو النويات إما بموازاة الأساس أو تكون عمودية عليها، إلا إن النمو بموازاة الأساس تكون أكثر من النمو العمودي بسبب الانتشار السطحي للذرات [58] .

مع استمرار الترسيب تتصل النويات بعضها مع بعض مكونة الجزر Island ثم تبدأ الجزر بالالتحام لتكوين الحدود الحبيبية في المواد متعددة البلورات او تلتحم لتكون بلورة أحادية. وتعتمد عملية تكون الجزر على درجة حرارة الأساس ومعدل الترسيب وتوافر مواقع التقوية channels وترتبط الجزر مع بعضها مكونة ما يسمى الفنووات nucleation sites مناطق ضيقة غير منتظمة الشكل. الشوائب والعيوب البلورية تستقر على سطح الغشاء بسبب الشد السطحي في أثناء نمو الجزر [59,58].

(4-2) حيود الأشعة السينية (X-Ray Diffraction)

عند تسلیط اشعة سینية ذات طول موجي احادي لمدى من الزوايا على سطح الغشاء سوف تظهر قم نتیجة لانعکاسات براک عن سطوح البلورة المتوازية والشكل (3-2) يوضح تشخیصا بالأشعة السینية.



الشكل (3-2) التشخیص بالأشعة السینية [60].

وقد تمكّن العالم الإنگلیزی (W. L. Bragg) من استنتاج قانونه المبني على أساس أن الفرق في المسار بين شعاعين يساوي مضاعفات الطول الموجي، ويبيّن الشكل (4-2) الانعکاس الذي يحدث نتیجة سقوط الاشعة السینية على البلورة، ويُكتب قانون براک في الصورة الآتیة: [61]

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

حيث ان:

θ_B : زاوية براک.

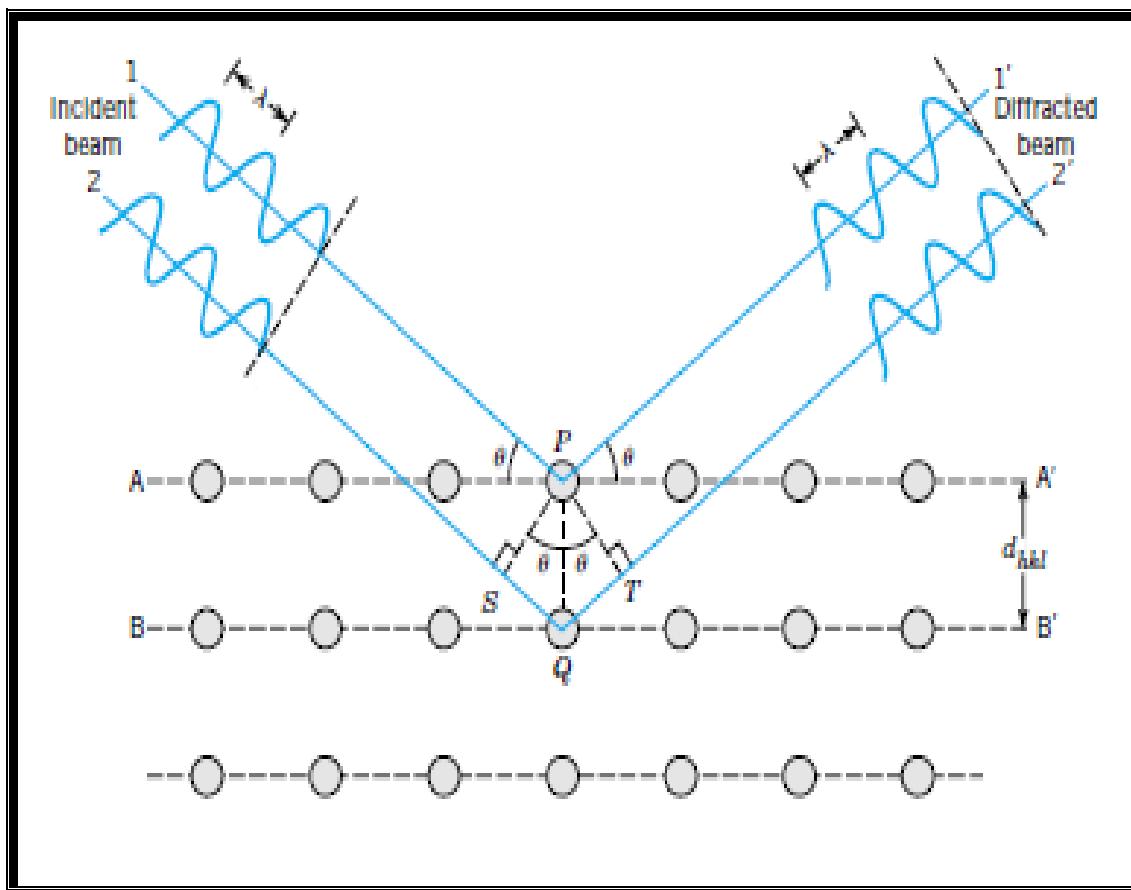
λ : الطول الموجي.

n : عدد صحيح يسمى رتبة الانعکاس ($n = 1, 2, 3, \dots$).

d_{hkl} : المسافة البینیة بین مستويین متجاورین.

يحدث انعكاس براك (Bragg's Reflection) فقط عندما يكون الطول الموجي (λ) للأشعة المستخدمة الساقطة والمنعكسة من مستوى ما له إحداثيات ميلر أصغر أو مساوٍ لضعف المسافة البينية (d_{hkl}) بين مستويين متعاقبين في البلورة ، أي أن شرط براك للانعكاس هو

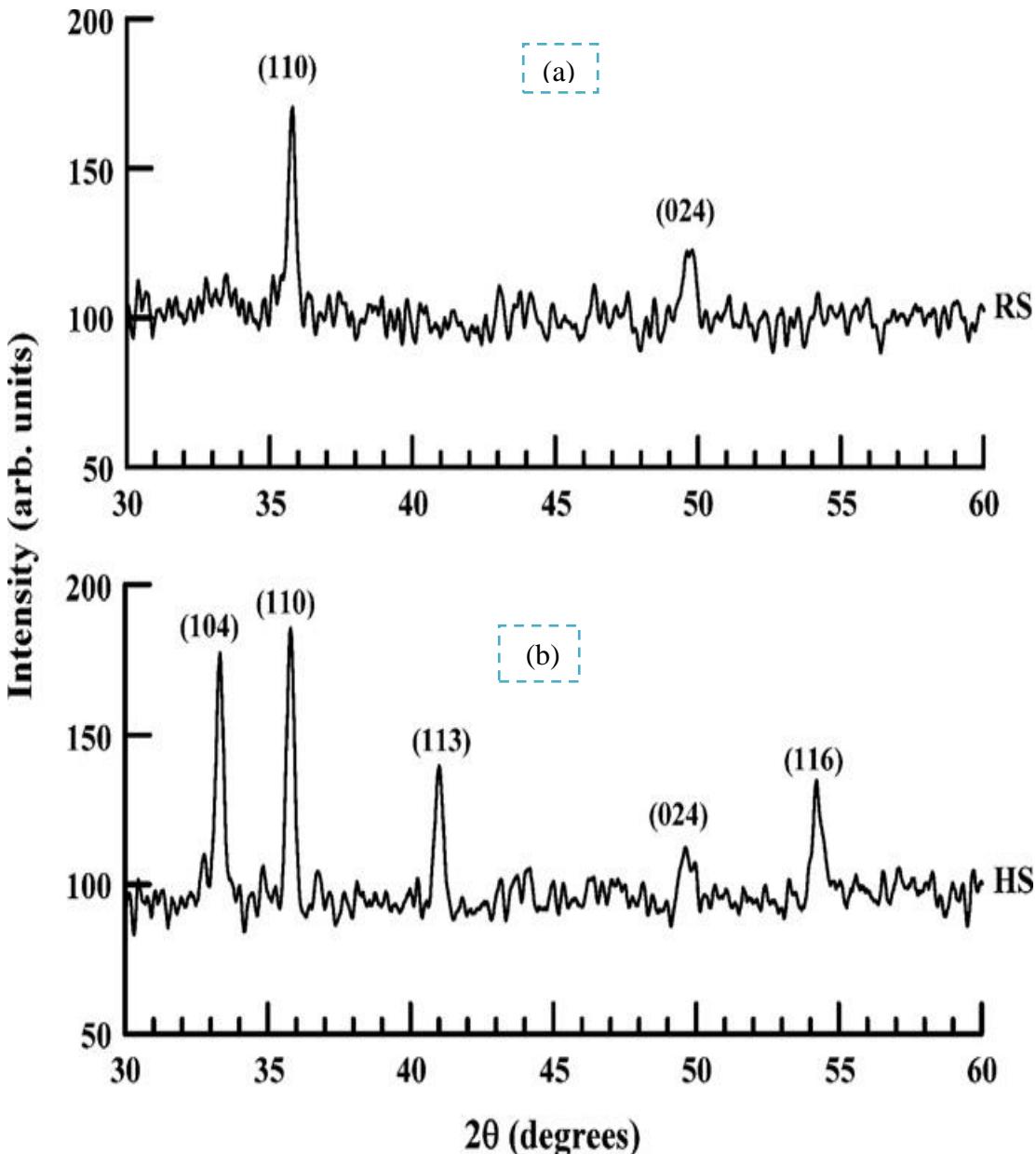
[62]:



الشكل (4-2) المستويات البلورية وحيود براك [63]

يبين الشكل (2-5) نمط حيود الأشعة السينية لاغشية أوكسيد الحديد المحضر على قواعد زجاجية (a) بدرجة حرارة الغرفة وأخرى (b) عند درجة حرارة 300°C باستعمال طريقة التبخير التفاعلي للحديد وفي جو أوكسجين ، ويلاحظ تأثير تسخين القاعدة على نمط حيود الأشعة السينية ، فعند الأغشية المحضرة على قواعد بدرجة حرارة الغرفة يكون التركيب

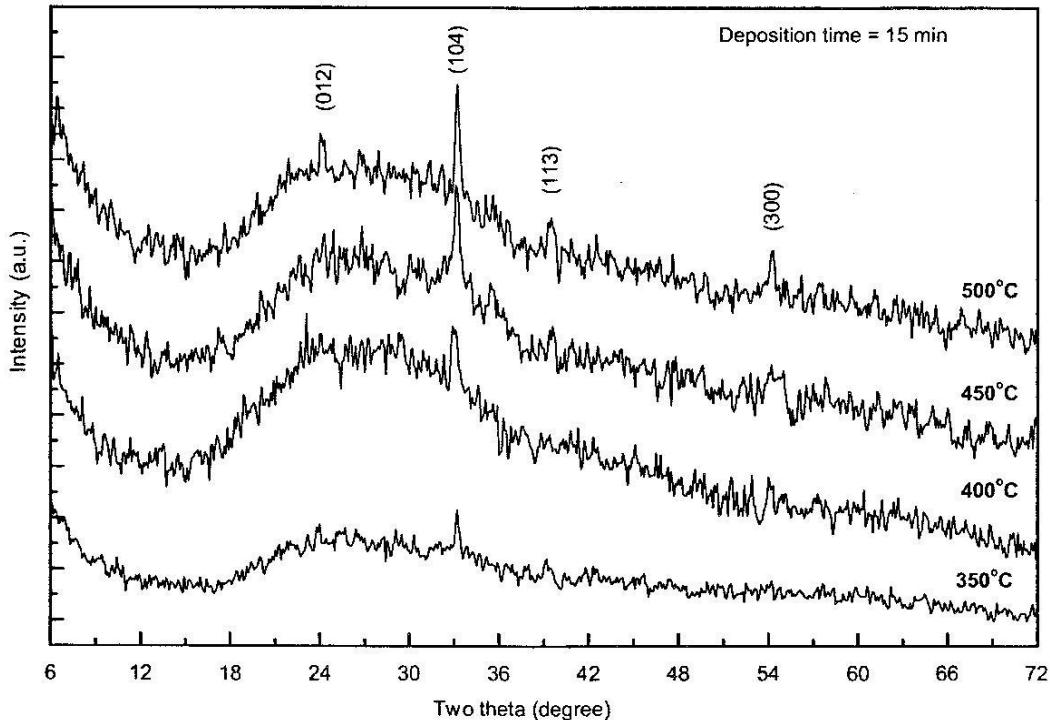
متبلورا ، وعند الاغشية المحضررة على قواعد مسخنة يكون التركيب أكثر تبلورا ويلاحظ ظهور قمم جديدة . [47]



الشكل (5-2) حيود الأشعة السينية لأغشية أوكسيد الحديديك المرسبة على قواعد زجاجية
(a) عند درجة حرارة الغرفة وأخرى مسخنة (b) بطريقة التبخير التفاعلي [47]

أما الشكل (2-6) فيبين نمط حيود الأشعة السينية لأغشية أوكسيد الحديديك المحضررة على قواعد زجاجية بطريقة التحلل الكيميائي الحراري وباستعمال محلول المائي لنترات الحديد المائي $[Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O]$ وبنزمن ترسيب (15 min) وعند درجات حرارة قاعدة مختلفة .

وتبين فحوصات (XRD) تأثير زيادة درجة حرارة القاعدة على تغير التركيب للأغشية من أحدى التبلور إلى متعدد التبلور عند نفس نسبة الترسيب.[33]

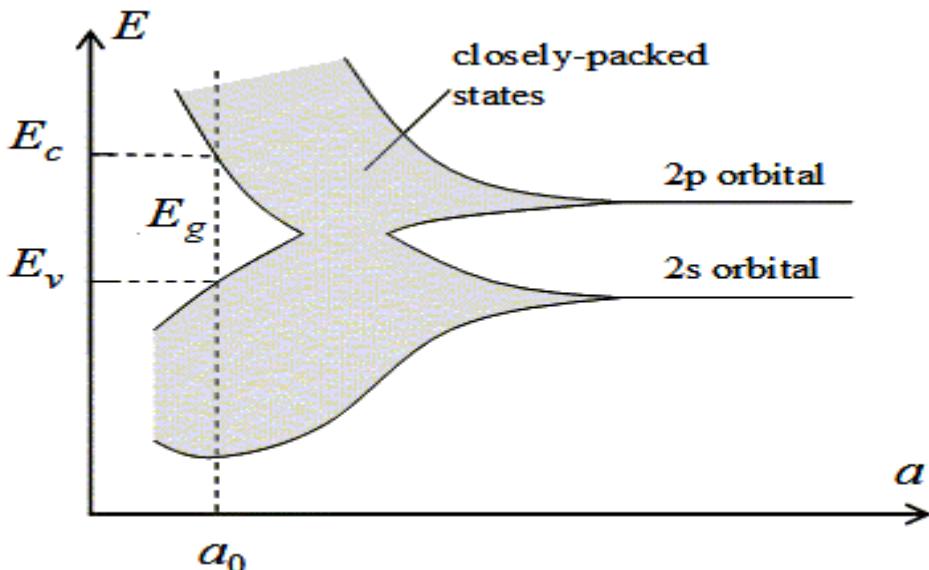


الشكل (6-2) حيود الأشعة السينية لاغشية أوكسيد الحديديك المحضرة بزمن ترسيب (15 min) بطريقة التحلل الكيميائي الحراري وعند درجات حرارة قاعدة مختلفة [33].

(5-2) حزم الطاقة البصرية في أشباه الموصلات البلورية (Energy optical bands in crystalline semiconductor)

لقد أمكن تفسير بنية الطاقة الحزمية للمواد الصلبة باستخدام ميكانيك الكم ، لنفترض وجود ذرات مرتبة بشكل دوري منتظم وكل ذرة تحتوي على أكثر من إلكترون، فإذا كانت الذرات بعيدة فإن الإلكترونات في الذرات المجاورة لا تتفاعل وسوف تشغل مستويات طاقة منفصلة ، أما إذا قربت الذرات سوية فإن الإلكترونات الأبعد سوف تتفاعل أولاً، لذلك فإن مستوى الطاقة المنفصل ينশطر إلى حزمة من الطاقات المسموحة ، وإذا استمرت الذرات بالاقتراب سوية فإن الإلكترونات المجاورة ستبدأ بالتفاعل وأيضاً تنشطر إلى حزمة من الطاقات المسموحة . وأخيراً إذا أصبحت الذرات قريبة بشكل كاف فان الإلكترونات الأعمق سوف تتفاعل إلى حد أن مستوى الطاقة ينশطر ليكون حزمة من الطاقات المسموحة، وعندما تصل الذرات إلى مسافة الاتزان

الذري عندها تتكون لدينا حزم من الطاقات المسموحة، والتي فيها الإلكترونات مشغولة بشكل منفصل بواسطة حزم من الطاقات الممنوعة ، هذا الانشطار لحزمة الطاقة وتكوين حزم مسموحة وممنوعة موضح في الشكل (7-2) [64].



الشكل (7-2) تكوين حزم الطاقة في المواد البلورية [65]

Structural properties : (6-2) الخصائص التركيبية :

1- المسافة بين المستويات البلورية (d_{hkl}) (Interplaner Spacing)

تحسب المسافة بين المستويات البلورية (d_{hkl}) باستخدام قانون براك بموجب العلاقة (1-2).

2- ثابت الشبكة (a_0, c_0) (Lattice Constants)

يحسب ثابت الشبكة بالنسبة للتركيب السادس بموجب العلاقة الآتية [66]:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} \left(\frac{h^2 + hk + k^2}{a_0^2} \right) + \frac{l^2}{c_0^2} \quad \dots \dots \dots \quad (3-2)$$

اذ ان (hkl): تمثل معاملات ميلر.

3- عامل التشكيل (T_c) (Texture Coefficient)

يمكن وصف الاتجاه السائد لمستوي البلورة hkl في الأغشية متعددة التبلور من

: [67] (Joseph and Manoj) علاقة

$$T_C = \frac{I / I_o}{\frac{1}{M} \sum I / I_o} \quad \dots \dots \dots \quad (4-2)$$

اُذ ان :

I : الشدة المقاسة .

I_0 : الشدة القياسية الموجودة في بطاقة (JCPDS).

M : تمثل عدد الانعكاسات في نمط حيود الأشعة السينية.

-4 مُعْدَل الحِجْم الْحَبِيْبِي (Average grain size) : (D_{av})

بحسب معدل الحجم الحبيبي، من علاقة شيرر [68]:

إذ إن B : هي عرض المنحنى لمنتصف الذروة العظمي (FWHM).

٢: يمثل الطول الموجي للحزمة الساقطة.

5 - المطابقة المايكروية (Micro Strain)

تنتج المطاوعة المايكروية عن الإجهادات المايكروية والشد المايكروي في الشبكة والتي

تسبّب انحراف ثابت الشبيكة (C_6) للتركيب السادس عن قيمته في البطاقة الفياسية (JCPDS)

: ويُحسب هذا الانحراف على وفق العلاقة الآتية [69]

اَذْ اِنْ :

$C_{o(JCPDS)}$: قيمة ثابت الشبكة (C_o) في البطاقة القياسية (JCPDS).

$C_{o(XRD)}$: القيمة المحسوبة لثابت الشبكية (C_o).

٦- كثافة الانخلاعات (Dislocation Density) : (δ)

يمثل كثافة الأنخلاء عدد خطوط الأنخلاء التي تقطع وحدة مساحة في تلك البلورة، وهي تمثل النسبة بين الطول الكلي لجميع خطوط الأنخلاء وحجم البلورة، وتحسب كثافة الأنخلاء باستخدام علاقة [70] (Williamson and Smallmans) :

7- عدد البلوريات لوحدة المساحة : (N) Number of crystals per unit area

يمكن حساب عدد البلوريات لوحدة المساحة من العلاقة الآتية [71]:

$$N = t/D_{av}^3 \quad \dots \dots \dots \quad (8-2)$$

إذ أن:

السمك: *t*

7-2) درجة الحرارة وفجوة الطاقة Temperature and Energy Gap

ان المعاملات الحرارية (Thermal Coefficients) لأشباه الموصلات لا تساوي صفرًا ولذا فان فجوة الطاقة فيها تعتمد على درجة الحرارة ، اذ تؤثر في الفراغ الذري (Atomic Space)، ومن ثم تغير في فجوة الطاقة كما ان فجوة الطاقة لشبكة الموصل الذاتي لا تكون خالية تماماً في الواقع اذ توجد فيها مستويات موضعية ناتجة عن العيوب التركيبية تزداد فجوة الطاقة في بعض اشباه الموصلات بزيادة درجة الحرارة بينما تقل في البعض الآخر ووجد تجريبياً ان فجوة الطاقة لمعظم اشباه الموصلات تميل الى الانخفاض عند ارتفاع درجة الحرارة وفقاً للعلاقة الآتية: [72]

$$E_g = E_g(0K) - \frac{\gamma T^2}{T + \beta} \quad \dots \quad (9-2)$$

إذ E_g فجوة الطاقة للمادة شبه الموصلة و β , γ معاملات تختلف قيمتها باختلاف المادة و درجة الحرارة.

(2-8) الخواص البصرية لأشباه الموصلات البلورية

(Optical Properties of Crystalline Semiconductors)

لدراسة الخصائص البصرية لأشباه الموصلات أهمية تقنية وتطبيقية كبيرة كونها تزودنا بالعديد من المعلومات عن نوعية الانتقالات الإلكترونية التي تحدث في المادة، فضلاً عن ذلك تركيب حزم الطاقة وكذلك إضافة الخواص المميزة التي تحدد تفاعل الضوء مع المادة [73]، وإن السمة المشتركة في طيف الامتصاصية لجميع المواد شبة الموصلة هي الزيادة السريعة الحاصلة في الامتصاص عندما تصبح طاقة الإشعاع الممتص متساوية تقريرياً إلى فجوة الطاقة التي تفصل حزمة التكافؤ عن حزمة التوصيل ، والتي تدعى بحافة الامتصاص الأساسية (Fundamental Absorption Edge) بالنسبة للمادة.[73]

تكون حزمة التكافؤ في شبه الموصل المثالي مملوقة تماماً وحزمة التوصيل فارغة تماماً ، والالكترونات لا تستطيع الانتقال إلى حزمة التوصيل من حزمة التكافؤ ذاتياً . وعند تسليط ضوء طاقة فوتوناته ($h\nu$) يستطيع ان يهيج الالكترونات وينقلها من حزمة التكافؤ (Valence Band) إلى حزمة التوصيل (C.B) (Conduction Band) ، وبعد امتصاصها لطاقة (V_B) الفوتونات الساقطة عليها محدثة بذلك توصيلاً ضوئياً . وان طاقة الفوتونات الساقطة يجب ان تكون متساوية او اكبر من فجوة الطاقة الممنوعة (E_g) أي ان ($E_g \geq h\nu$) وعندما تكون ($E_g = h\nu_0$) ، حيث يدعى (ν_0) بتردد العتبة ، اما عندما تكون طاقة الفوتون الممتص اكبر من فجوة الطاقة فان عملية الانتقال سوف تتم وتتعدد الطاقة الاضافية ($h\nu - E_g$) على شكل حرارة ، اما عندما تكون طاقة الفوتون الساقط اقل من فجوة الطاقة فان الفوتون لا يمتص بل ينفذ إلى شبه الموصل [74,75]. وتعتمد الخواص البصرية لأشباه الموصلات على طريقة وظروف التحضير ، من معدل ترسيب درجة حرارة أساس وتلدين وغيرها ، إذ إن أي تغيير في هذه الظروف يؤدي إلى انحراف حافة الامتصاص إلى طاقات أعلى أو أوسطاً [76].

- 1- النفاذية (T) Transmittance :

هي النسبة بين شدة الشعاع النافذ (I) وشدة الشعاع الساقط على السطح (I_0) [77]:

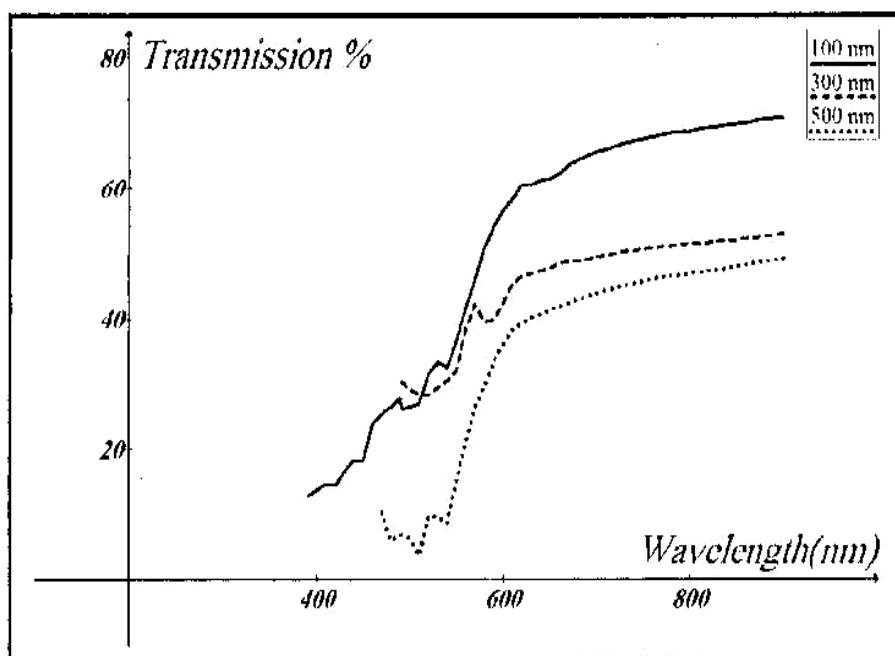
$$T = \frac{I}{I_0} \dots \dots \dots \quad (10-2)$$

ويرمز للنفاذية بالرمز (T) ، وترتبط بالانعكاسية والامتصاصية وفقاً لقانون حفظ الطاقة بالعلاقة الآتية : [78]

قام عدد من الباحثين بدراسة عوامل مختلفة من الممكن أن تؤثر في النفاذية ومن هذه العوامل :

(Film Thickness) سمك الأغشية -a

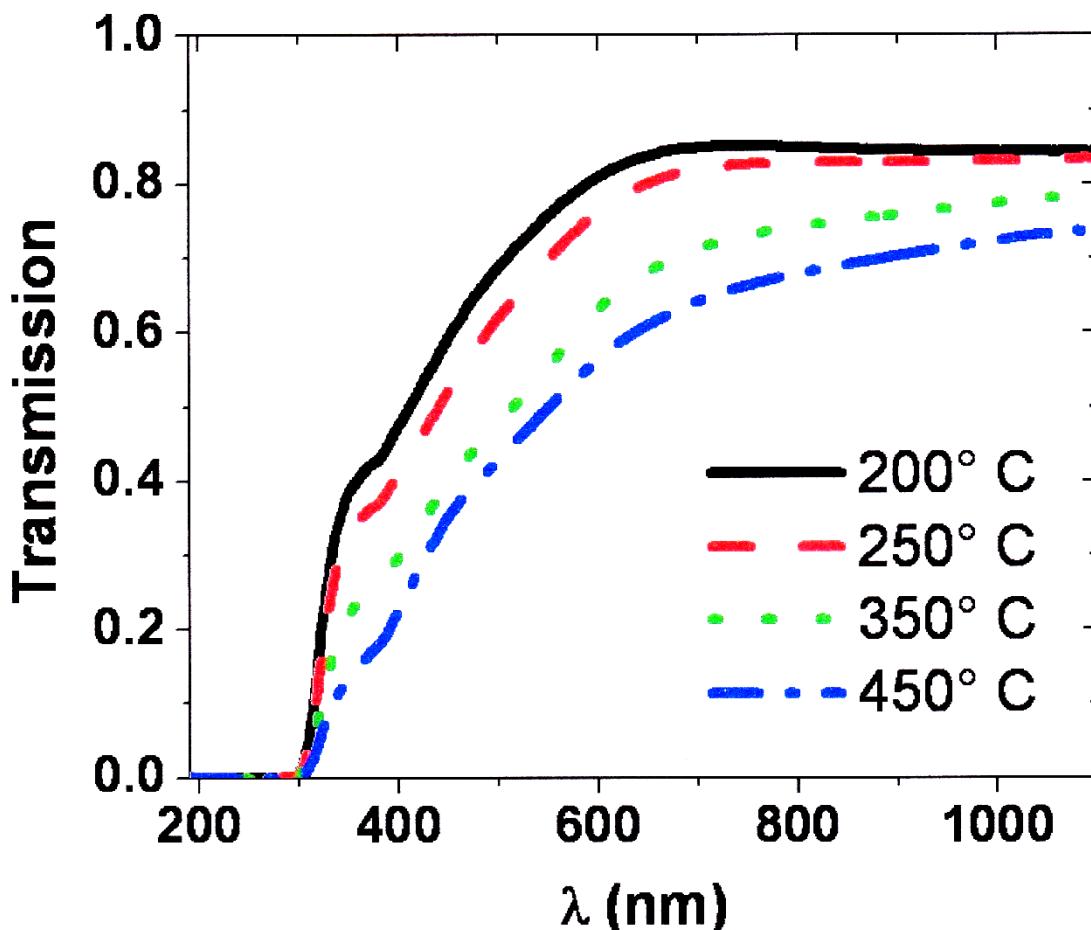
الشكل (2-8) يبين طيف النفاذية بوصفها دالة للطول الموجي لأشعة أوكسيد الحديديك مختلفة السمك والمحضرة بطريقة التحلل الكيميائي الحراري ، ويلاحظ بأن النفاذية للغشاء الاقل سماكة (100nm) تقترب من 70% في منطقة الطيف اعلى من (600nm) ، في حين ان النفاذية للسمكين (500nm) و(300nm) هي 50% و 45% على التوالي [45].



الشكل (2-8) طيف النفاذية بوصفها دالة للطول الموجي لأغشية أوكسيد الحديديك لأسماك مختلفة [45].

b- درجة حرارة القاعدة (Substrate temperature)

يوضح الشكل (9-2) طيف النفاذية بوصفها دالة للطول الموجي لأشغشية أوكسيد الحديديك المرسبة عند درجات حرارة مختلفة ، حيث يبين ان معدل النفاذية يقل بزيادة درجة حرارة القاعدة . [43].



الشكل (9-2) يوضح طيف النفاذية بوصفها دالة للطول الموجي لأشغشية أوكسيد الحديديك المرسبة عند درجات حرارة مختلفة [43]

2- الانعكاسية : (R) (Reflectance)

يمكن أن تعرف الانعكاسية بأنها النسبة بين شدة الشعاع المنعكس اثناء سقوط حزمة ضوئية ذي طول موجي معين على سطح ما إلى شدة الشعاع الساقط، وتحسب من العلاقة الآتية [79]:

$$R = \frac{(n_o - 1)^2 + k_o^2}{(n_o + 1)^2 + k_o^2}$$

..... (12-2)

اذ إن :

n_0 : معامل الانكسار

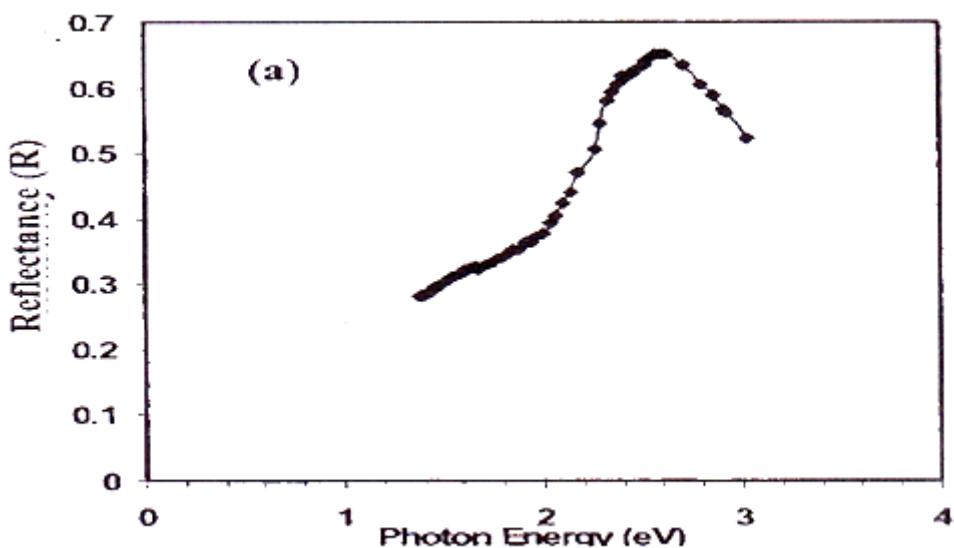
k_0 : معامل الخمود

ويمكن حساب قيمة الانعكاسية من خلال توفر قيمة كل من النفاذية والامتصاصية ، وبموجب قانون حفظ الطاقة وفق المعادلة (11-2) .

وتتمثل علاقة النفاذية بالانعكاسية من خلال المعادلة الآتية [80] :

$$T = (1-R)^2 e^{-at} \quad \dots \dots \dots (13-2)$$

والشكل (10-2) يوضح الانعكاسية دالة لطاقة الفوتون لأغشية أوكسيد الحديديك المحضرة بطريقة التحل الكيميائي الحراري ، اذ لوحظ أن الانعكاسية تزداد زيادة تدريجية في مدى الطاقات الواطئة بينما يحدث هبوط حاد في قيم الانعكاسية عند مدى الطاقات العالية [35]



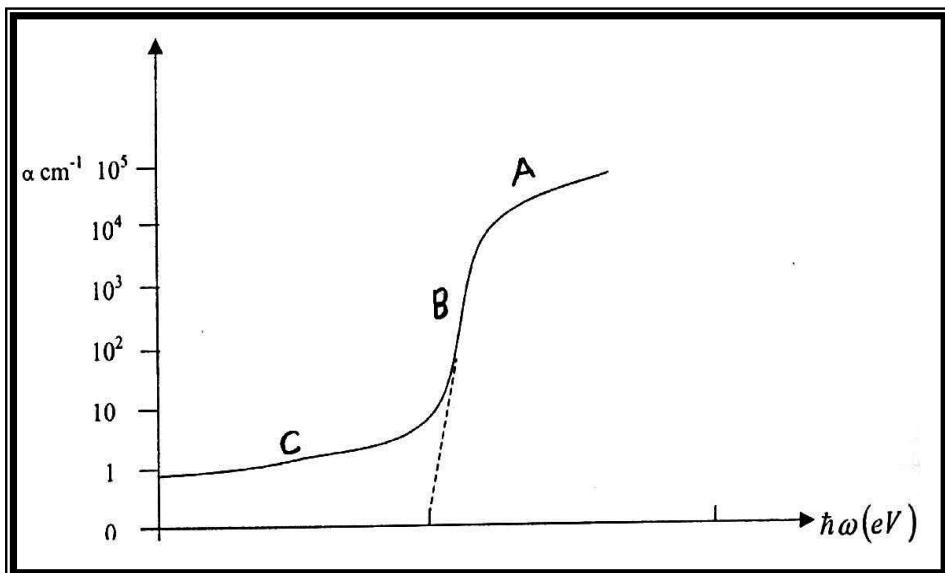
الشكل(10-2) تغير الانعكاسية بوصفها دالة لطاقة الفوتون لأغشية (Fe_2O_3) عند درجة حرارة تحضير ($420^{\circ}C$) وسمك 2000\AA .[35]

3 - حافة الامتصاص الأساسية (Fundamental Absorption Edge)

تعرف حافة الامتصاص الأساسية بأنها الزيادة السريعة الحاصلة في الامتصاص عندما تكون

طاقة الإشعاع الممتصة متساوية تقريباً لفجوة لطاقة ، وعليه فان حافة الامتصاص الأساسية تمثل أقل فرقاً في الطاقة بين أعلى نقطة في حزمة التكافؤ واطأ نقطة في حزمة التوصيل .[81,82]

ويمكن تقسيم مناطق الامتصاص إلى ثلاثة مناطق مميزة وكما في الشكل (11-2)،



الشكل(11-2) حافة الامتصاص الأساسية في أشباه الموصلات[82].

(A) منطقة الامتصاص العالي (B) منطقة الامتصاص الأسني (C) منطقة الامتصاص الواطي .
وهذه المناطق هي:

- منطقة الامتصاص العالي : (High Absorption Region)

في هذه المنطقة يكون ($\alpha \geq 10^4 \text{ cm}^{-1}$) ، وتحدث الانقلالات بين المستويات الممتدة في حزمة التكافؤ إلى المستويات الممتدة في حزمة التوصيل ، والمعادلة المستخدمة في هذه المنطقة هي [83].

$$\alpha h\nu = P(h\nu - E_g^{\text{opt}})^r \quad \dots \dots \dots \quad (14-2)$$

حيث :

P : ثابت يعتمد على طبيعة المادة .

$h\nu$: طاقة الفوتون بوحدات (eV).

E_g^{opt} : فجوة الطاقة البصرية بوحدات (eV).

r : معامل اسي يأخذ القيمة $(3,2,3/2,1/2)$ اعتماداً على نوع المادة ونوع الانتقال الالكتروني وكما بالجزء (A) من الشكل (11-2).

ويمكن إعادة كتابة المعادلة (14-2) عندما تكون قيمة الثابت $(r = 1/2)$ بالشكل الآتي:

$$\alpha h\nu = P(h\nu - E_g)^{1/2} \quad \dots \quad (15-2)$$

بتربيع الطرفين

$$(\alpha h\nu)^2 = (\alpha E)^2 = P^2(h\nu - E_g) \quad \dots \quad (16-2)$$

وعندما تكون

$$(\alpha h\nu)^2 = 0 \quad \dots \quad (17-2)$$

فأن

$$E_g = h\nu \quad \dots \quad (18-2)$$

B - منطقة الامتصاص الأسي : (Exponential Absorption Region)

تمثل منطقة الانتقال من المستويات الممتدة في حزمة التكافؤ إلى المستويات الموضعية في قعر حزمة التوصيل ، ومن المستويات الموضعية في قمة حزمة التكافؤ إلى المستويات الممتدة في حزمة التوصيل .

في هذه المنطقة تكون $\alpha < 10^4 \text{ cm}^{-1}$ اذا ان حافة الامتصاص تزداد أسيّاً ، وذلك نتيجة حدوث زيادة ترigoية في الامتصاص تمتد لبعض الكترون فولت ، وهذه الحافة تدعى بحافة أورباخ (Urbach edge) كما بالجزء (B) من الشكل (11-2) ، والمعادلة المستخدمة في هذه المنطقة هي:

$$\alpha = D \exp(h\nu / \Delta E_U) \quad \dots \quad (19-2)$$

اذا ان

ΔE_U : عرض الذيل للحالات الموضعية في منطقة الفجوة الممنوعة

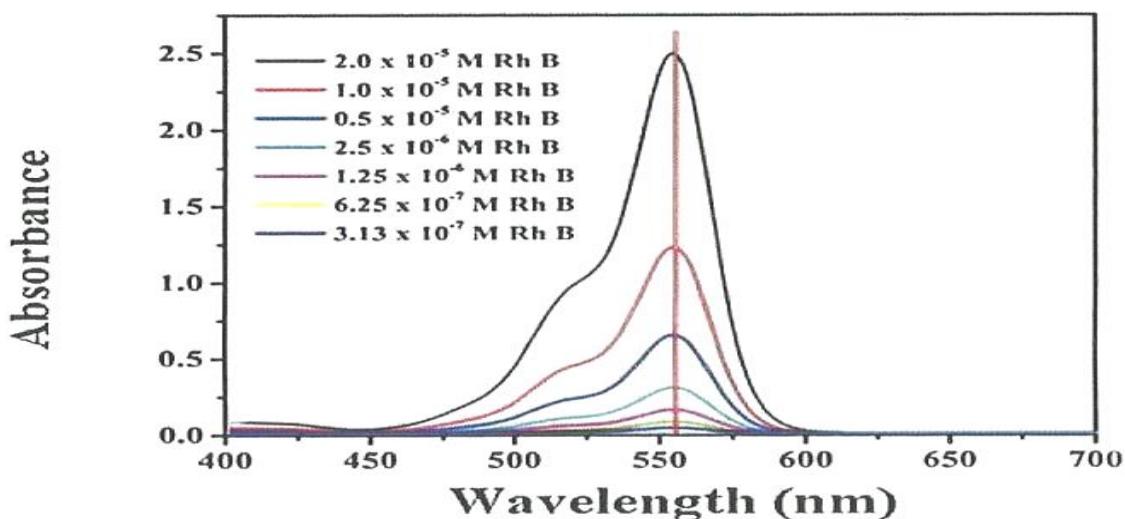
D : ثابت يعتمد على نوع المادة

وتعطى الطاقة ΔE_U بمقلوب ميل المستقيم $(\ln \alpha)$ مقابل طاقة الفوتون $(h\nu)$.

C - منطقة الامتصاص الواطي (Low Absorption Region)

تمثل هذه المنطقة الانتقالات الإلكترونية بين الذيول داخل فجوة الطاقة ، حيث يكون هناك امتصاص ضعيف بمقدار معامل الامتصاص صغير جداً ($\alpha < 1 \text{ cm}^{-1}$)، حيث تعتمد هذه المنطقة من مناطق الامتصاص على طبيعة المادة من ناحية الترسيب كما بالجزء (C) من الشكل (11-2).

والشكل (12-2) يوضح طيف الامتصاصية بوصفها دالة للطول الموجي لأغشية أوكسيد الحديديك المحضرة بطريقة الترسيب بالبخار الكيميائي لمعدن عضوي ولتراتكيرز مختلفة [42]



الشكل (12-2) يوضح الامتصاصية بوصفها دالة للطول الموجي لأغشية أوكسيد الحديديك [42]

4- الانتقالات الإلكترونية:

تقسم الانتقالات الإلكترونية إلى نوعين :

A- الانتقالات الإلكترونية المباشرة (Direct Transition)

يحدث هذا النوع من الانتقالات الإلكترونية في اشباه الموصلات عندما يكون قعر حزمة التوصيل في منحني (E.K) تماما فوق قمة حزمة التكافؤ ويجب ان يكون ($\Delta k=0$) كما في الشكل (13b-2)(13a-2)

ان اشباه الموصلات التي تميز هذا النوع تدعى باشباه الموصلات ذات فجوة الطاقة المباشرة وتعطى معادلة الامتصاص بشكل عام للانتقالات الإلكترونية وفقا للمعادلة (15-2) [84,85] .

فإذا كانت r تساوي $(\frac{1}{2})$ فالانتقالات مباشرة مسموحة (allowed) وإذا كانت تساوي $(\frac{3}{2})$ فالانتقالات مباشرة ممنوعة (forbidden) كما في الشكل (13-2).

B- الانتقالات الالكترونية غير المباشرة (Indirect Transitions)

في الانتقالات البصرية الالكترونية غير المباشرة يكون قعر حزمة التوصيل وقمة حزمة التكافؤ في مناطق مختلفة من الفضاء (E.K) وهذا النوع من الانتقالات يحدث بمساعدة كم طاقة هو الفونون من اجل حفظ الزخم الناتج عن تغيير متجه الموجة (Wave vector) للإلكترون وهناك نوعان من الانتقالات غير المباشرة فعندما تكون الانتقالات بين أعلى نقطة من حزمة التكافؤ وأوًطأ نقطة في حزمة التوصيل الموجودة في مناطق مختلفة لفضاء k فإنه يسمى بالانتقال غير المباشر المسموح [84,86,87].

اما اذا كان الانتقال بين نقاط مجاورة لأعلى وأوًطأ نقطة في حزمة التكافؤ وحزمة التوصيل على التوالي الموجودة في مناطق مختلفة لفضاء k فإنه يسمى بالانتقال غير المباشر الممنوع [88] كما في الشكل (13d-2)(13c-2) وتعطى معادلة امتصاص لهذا النوع من الانتقالات :

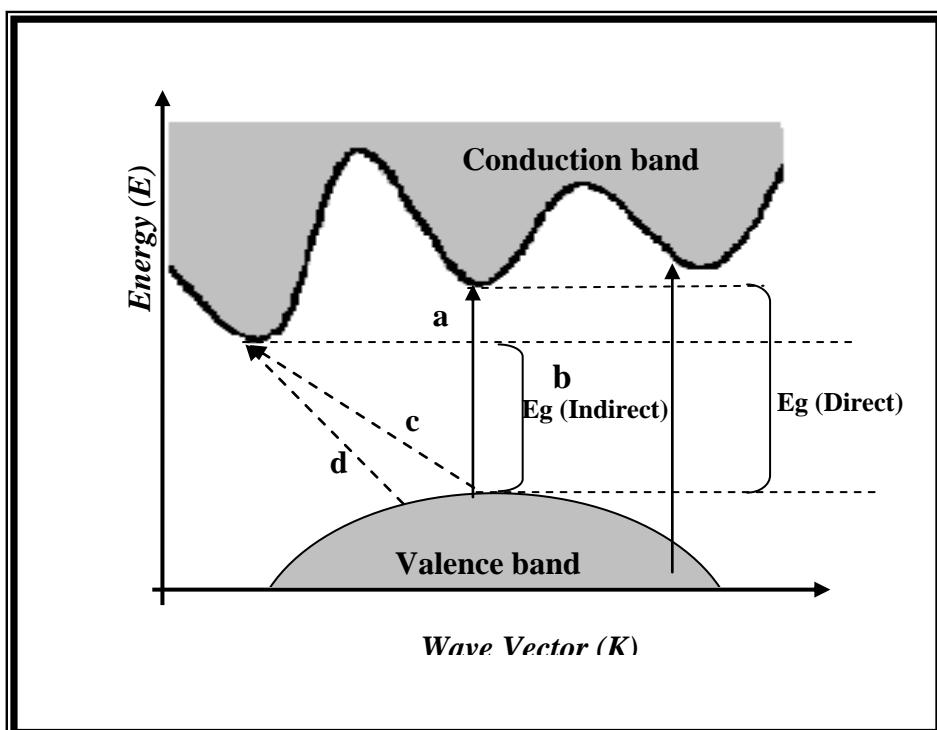
$$\alpha h\nu = B(h\nu - E_g \pm E_{ph})^r \quad \dots \dots \dots \quad (20-2)$$

اذ ان :

r :تساوي (2) في الانتقالات غير المباشرة المسموحة و r تساوي (3) في الانتقالات غير المباشرة الممنوعة.

E_{ph} : طاقة الفونون المساعد.

(-) : في حالة انباث الفونون ، (+) في حالة امتصاص الفونون.



الشكل (13-2): أنواع الانتقالات الإلكترونية [87]

- (a) انتقال مباشر مسموح
- (b) انتقال مباشر مننوع
- (c) انتقال غير مباشر مسموح
- (d) انتقال غير مباشر مننوع

5 - معامل الامتصاص (α) (Absorption Coefficient)

تعرف (α) بأنها العدد النسبي للفوتونات الممتصصة لوحدة المسافة أو الانتشار خلال شبه الموصل وتعطى بوحدات (cm^{-1}) ، وتعتمد (α) على طاقة الفوتون ($h\nu$) وفجوة الطاقة (E_g). عندما تسقط حزمة ضوئية شدتها(I_0) على غشاء فإن الشعاع النافذ تكون شدته(I) بحسب قانون : [87] Lambert

$$I = I_0 e^{-\alpha t} \quad \dots \dots \dots \quad (21-2)$$

ويمكن كتابة العلاقة (22-2) بالصيغة الآتية :

$$\ln \frac{I}{I_0} = -\alpha t \quad \dots \dots \dots \quad (22-2)$$

$$\alpha t = 2.303 \log \frac{I}{I_0} \quad \dots \dots \dots \quad (23-2)$$

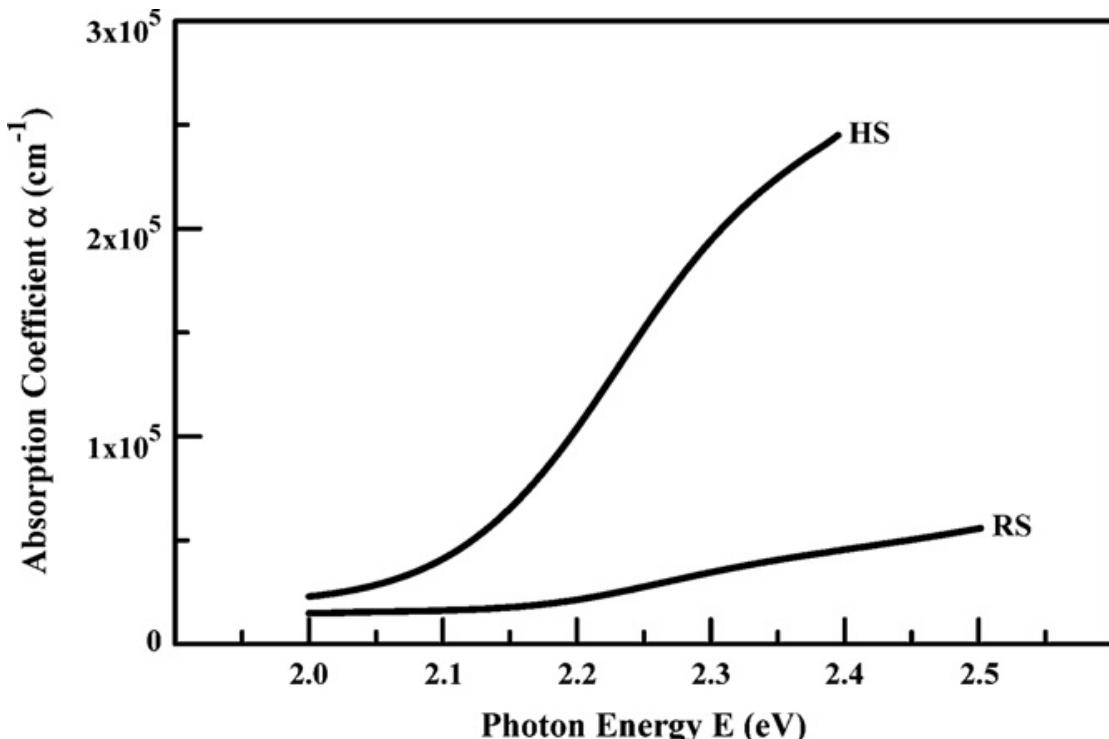
وبما أن المقدار ($\log I / I_0$) يمثل الامتصاصية (A) لمادة الغشاء فيمكن كتابة المعادلة : [88] (23-2) بالصيغة الآتية

$$\alpha = 2.303 \frac{A}{t} \quad \dots \dots \dots \quad (24-2)$$

ان معظم الفوتونات الممتصصة (63%) تحدث عند المسافة ($1/\alpha$) والتي تدعى عمق الاختراع (Penetration depth). إن تحديد قيمة معامل الامتصاص يساعد على معرفة طبيعة الانتقالات الإلكترونية فإذا كانت قيمة (α) عالية ، أي ان ($\alpha > 10^4 \text{ cm}^{-1}$) فذلك يعني احتمالية حدوث انتقال الكتروني مباشر ، في حين تدل قيمة (α) القليلة ، أي ($\alpha < 10^4 \text{ cm}^{-1}$) ، على احتمالية حدوث انتقال الكتروني غير مباشر [62].

والشكل(14-2) يوضح معامل الامتصاص بوصفه دالة لطاقة الفوتون لأغشية أوكسيد الحديديك المحضره بطريقة التبخير التفاعلي والمرسبة على قواعد غير مسخنة (RS) وأخرى

مسخنة (HS) عند درجة حرارة (300°C) ، اذ لوحظ أن قيمة معامل الامتصاص تقل كلما قلت طاقة الفوتون [47] .



الشكل(14-2) معامل الامتصاص بوصفه دالة لطاقة الفوتون لأغشية أوكسيد الحديديك [47].

6- معامل الانكسار (Refractive Index) :

يعرف بأنه النسبة بين سرعة الضوء في الفراغ الى سرعته في الوسط ويعطى بالعلاقة الآتية

:[89]

$$n_0 = c/v \quad \dots \dots \dots \quad (25-2)$$

ويعطى معامل الانكسار المعقد بالعلاقة[90]:

$$N = n_o - iK_o \quad \dots \dots \dots \quad (26-2)$$

حيث :

N : معامل الانكسار المعقد

n_o : معامل الانكسار الحقيقي

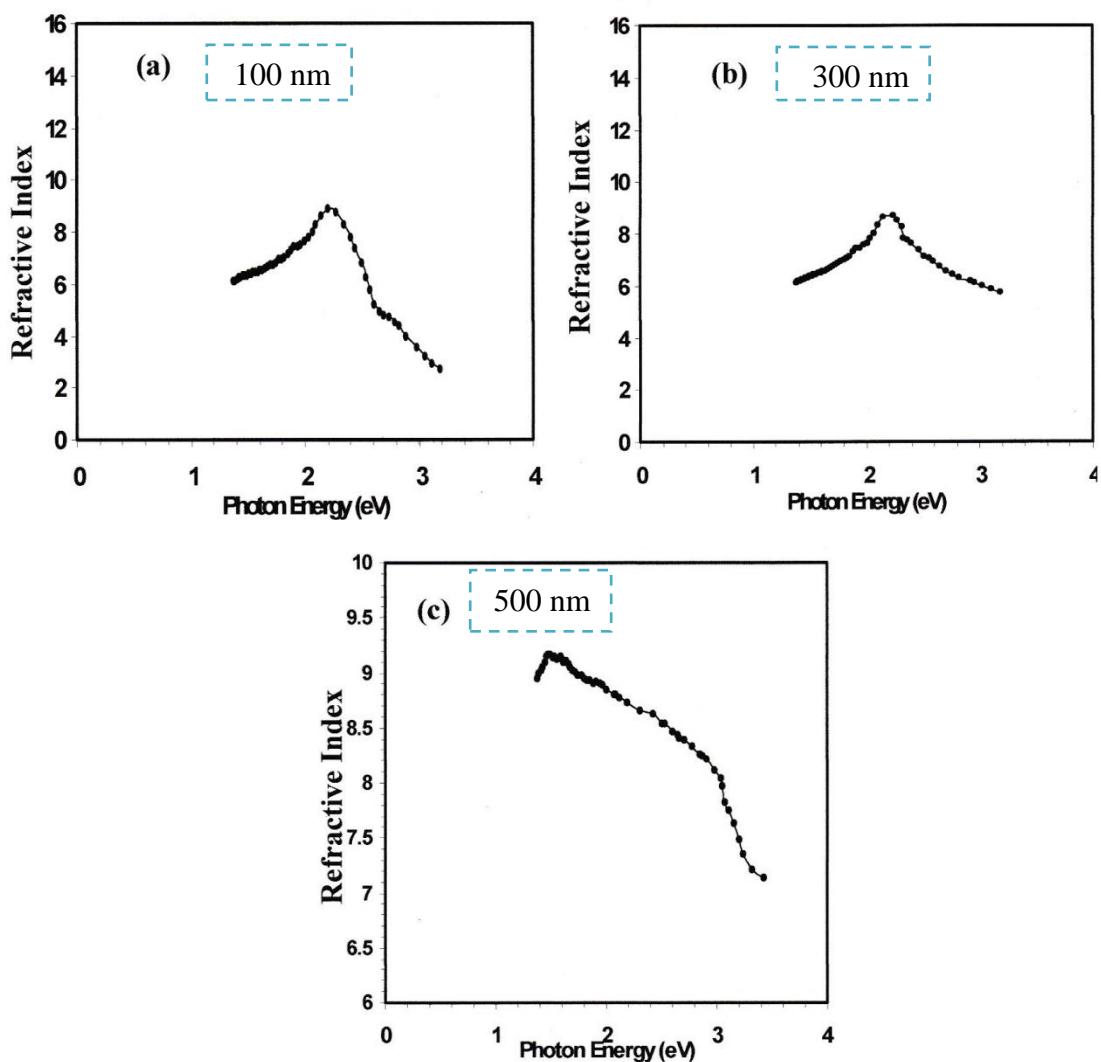
K_o : معامل الخمود

ويرتبط معامل الانكسار مع انعكاسية الغشاء وفقاً للعلاقة (12-2) .

ومن هذه المعادلة يمكن حساب معامل الانكسار على وفق الصيغة الآتية:

$$n_o = \left[\left(\frac{1+R}{1-R} \right)^2 - (K_o^2 + 1) \right]^{1/2} + \frac{1+R}{1-R} \dots \dots \dots \quad (27-2)$$

ويعتمد معامل الانكسار على عوامل عدة منها نوع المادة والتركيب البلوري لها ، إذ يتغير معامل الانكسار n_o تبعاً للتغير الحجم الحبيبي وإن كان التركيب البلوري نفسه للمادة [91] . أما الأشكال (15-2) فتبين تغير معامل الانكسار بوصفه دالة لطاقة الفوتون لأغشية أوكسيد الحديديك (Fe_2O_3) المختلفة السماك والمحضرة بطريقة التحلل الكيميائي الحراري ، إذ نلاحظ أن منحنيات معامل الانكسار تسلك تقريراً سلوك منحنيات الانعكاسية نفسه لارتباط معامل الانكسار مع الانعكاسية حسب المعادلة (2-12). [35]



الشكل (2-15): تغير معامل الانكسار بوصفه دالة لطاقة الفوتون لأغشية (Fe_2O_3) المختلفة
السمك والمحضرة بطريقة التحلل الكيميائي الحراري عند درجة حرارة
أساس $420^{\circ}C$ [35]

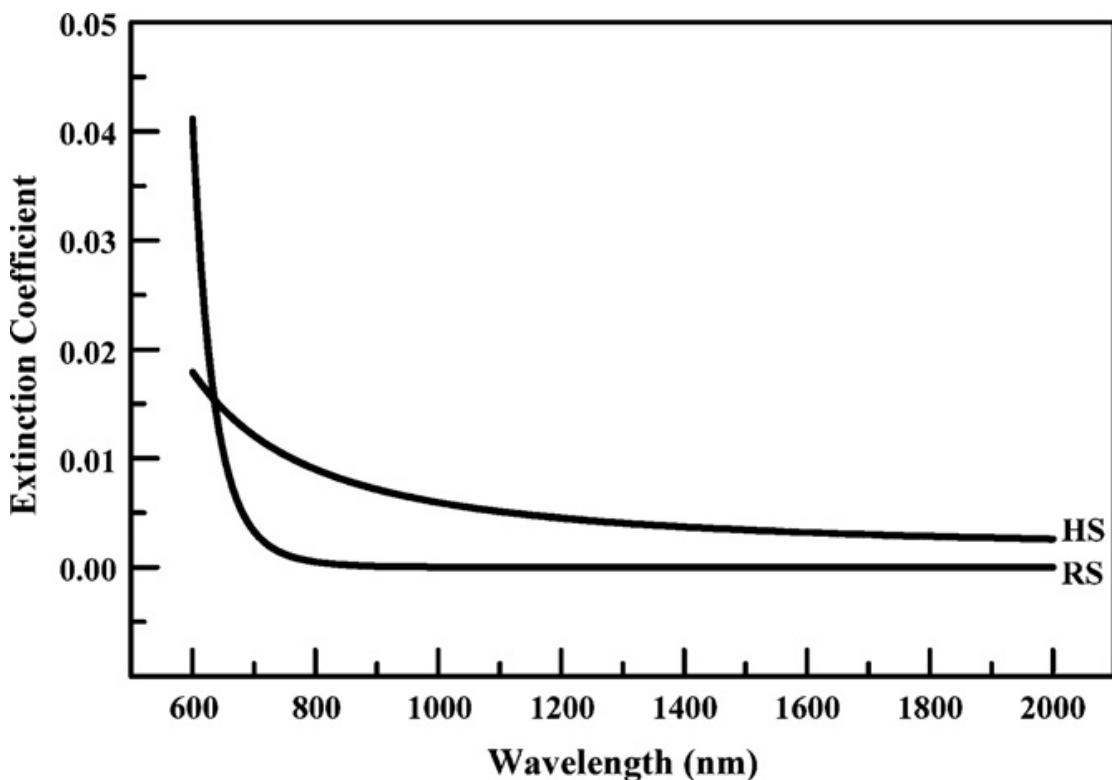
7- معامل الخمود : (k_o) (Extinction Coefficient)

يمثل معامل الخمود كمية الطاقة الممتصة في الغشاء الرقيق ، أو بتعبير أدق كمية ما تمتصه إلكترونات المادة من طاقة الفوتونات الساقطة ، أي إنه يمثل الخمود أو التوهين الحاصل للموجة الكهرومغناطيسية داخل المادة. ويعطى معامل الخمود بالعلاقة الآتية: [89,91].

$$k_o = \frac{\alpha\lambda}{4\pi}(28-2)$$

ويلاحظ ان معامل الخمود يعتمد بصورة أساسية على الطول الموجي الساقط ومعامل الامتصاص (α) الذي يعتمد على نوعية المادة.

والشكل(2-16) يبين العلاقة بين معامل الخمود والطول الموجي لأغشية محضرة بطريقة التبخير التفاعلي للحديد ، احدهما محضرة على قواعد غير مسخنة(RS) ، والأخرى محضرة على قواعد مسخنة(HS) عند درجة حرارة $(300^{\circ}C)$ ، اذ لوحظ أن معامل الخمود يتغير بتغير حرارة القاعدة[47].



الشكل (16-2) معامل الخمود بوصفه دالة للطول الموجي لأغشية أوكسيد الحديديك المحضرة بطريقة التبخير التفاعلي [47].

8- ثابت العزل (ϵ) (Dielectric Constant)

يحدث التفاعل بين الضوء وشحنة الوسط بسبب عملية امتصاص الطاقة في المادة وينتج عنه استقطاب لشحنة ذلك الوسط ، إن هذا الاستقطاب يوصف غالباً بثابت العزل المعدن للوسط (ϵ) ، الذي يعرف بالعلاقة الآتية [92] :

$$\epsilon = \epsilon_1 + i\epsilon_2 \quad \dots \quad (29-2)$$

إذ إن :

ϵ : ثابت العزل المعدن .

ϵ_1 : الجزء الحقيقي من ثابت العزل .

ϵ_2 : الجزءخيالي من ثابت العزل .

ويرتبط (ع) بمعامل الانكسار المعقد بالعلاقة الآتية:

$$\varepsilon = N^2 \quad \dots \quad (30-2)$$

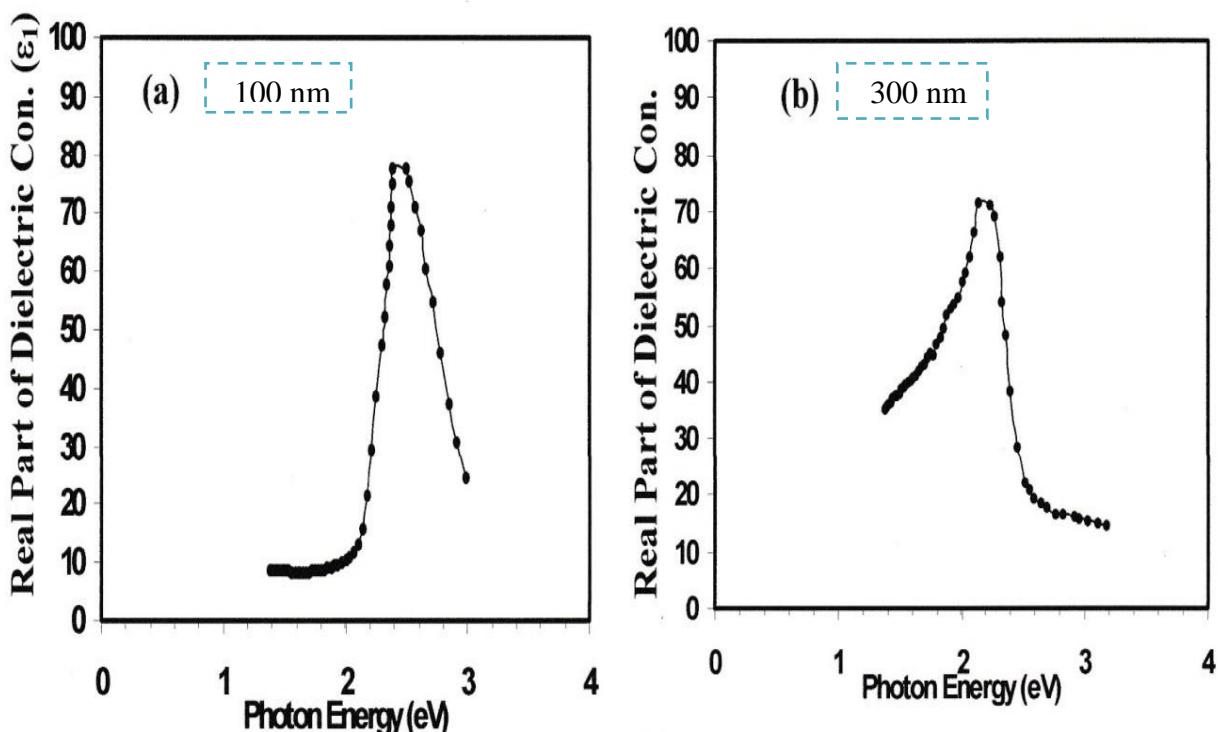
ويمكن كتابة الجزء الحقيقي والجزءخيالي لثابت العزل بالشكل الآتي :

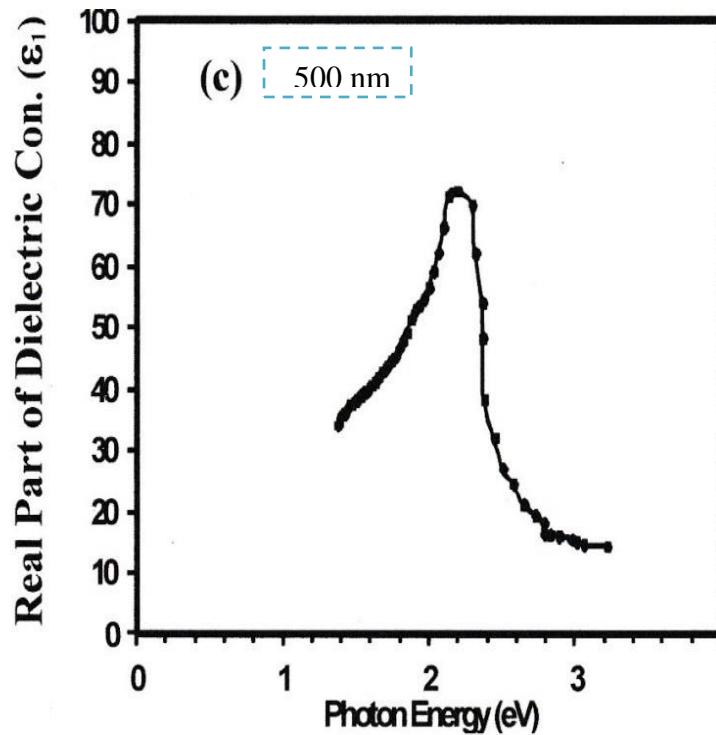
$$\varepsilon_1 = n_o^2 - k_o^2 \quad \dots \quad (31-2)$$

$$\varepsilon_2 = 2n_o k_o \quad \dots \quad (32-2)$$

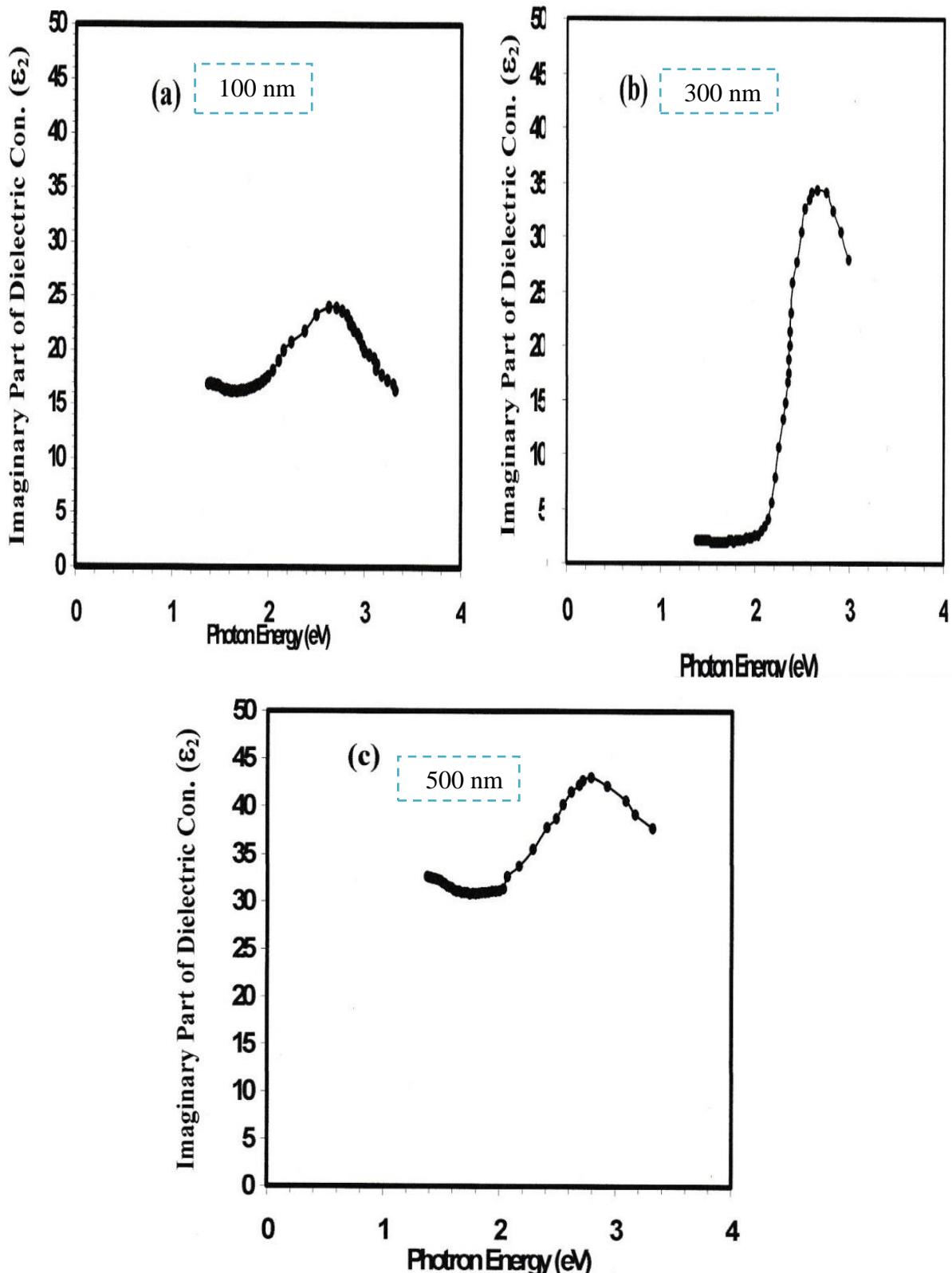
والشكل (2-17) يبين تغير الجزء الحقيقي لثابت العزل بوصفه دالة لطاقة الفوتون لأغشية اوكسيد الحديديك والمحضرة بطريقة التحلل الكيميائي الحراري وبأسماك مختلفة . اذ نلاحظ ان ثابت العزل الحقيقي يبدأ بزيادة تدريجية في مدى الطاقات الواطئة ثم يبدأ بهبوط حاد في مدى الطاقات العالية وان تغير ثابت العزل الحقيقي يعتمد على معامل الانكسار على وفق المعادلة (31-2)، إذ إن الحد الثاني (k_o) يكون صغيراً [35].

اما الشكل (18-2) فيبين ثابت العزل الخيالي بوصفه دالة لطاقة الفوتون لأغشية اوكسيد الحديديك والمحضرة بطريقة التحلل الكيميائي الحراري وبأسماك مختلفة. اذ نلاحظ أن هنالك تأثيراً واضحاً في قيمة ثابت العزل الخيالي ، إذ يزداد بزيادة السمك. والسبب في ذلك يعود إلى زيادة قيم معامل الخmod بزيادة السمك الناتج عن زيادة قيم معامل الامتصاص [35].





الشكل (17-2): تغير ثابت العزل الحقيقي بوصفه دالة لطاقة الفوتون لأغشية المختلفة السمك عند درجة حرارة أساس 420°C [35] (Fe_2O_3)



الشكل (2-18): تغير ثابت العزل الخيالي بوصفه دالة لطاقة الفوتون لأشباه (Fe_2O_3)
المختلفة السمك عند درجة حرارة أساس 420°C [35]

(9-2) المجهر الضوئي (Optical Microscope)

أن قوة تكبير المجهر الضوئي أقل بكثير من قوة تكبير المجهر الإلكتروني ، إلا انه يستعمل في دراسة طوبوغرافية سطوح الأغشية أو البلورات . يمكن دراسة التشققات والانخلاعات التي ترافق نمو الأغشية والتي تمثل عيوباً تركيبية ولها تأثير في خصائص الأغشية . كما أن مقدار التأثير يتناسب مع كثافة العيوب. تتم دراسة هذه العيوب من خلال صور المجهر الضوئي في تحديد الإشكال والاتجاهات لتلك العيوب الظاهرة على سطح العينة كذلك تعطي طوبوغرافية السطح معلومات عن وجود فراغات (ثقوب) أو أحياناً احتواه على قطرات تظهر بصرياً على سطح الغشاء . [93]

الشكل (2-19) يوضح المجهر الضوئي الذي استخدم في فحص عينات أغشية أوكسيد الحديديك .

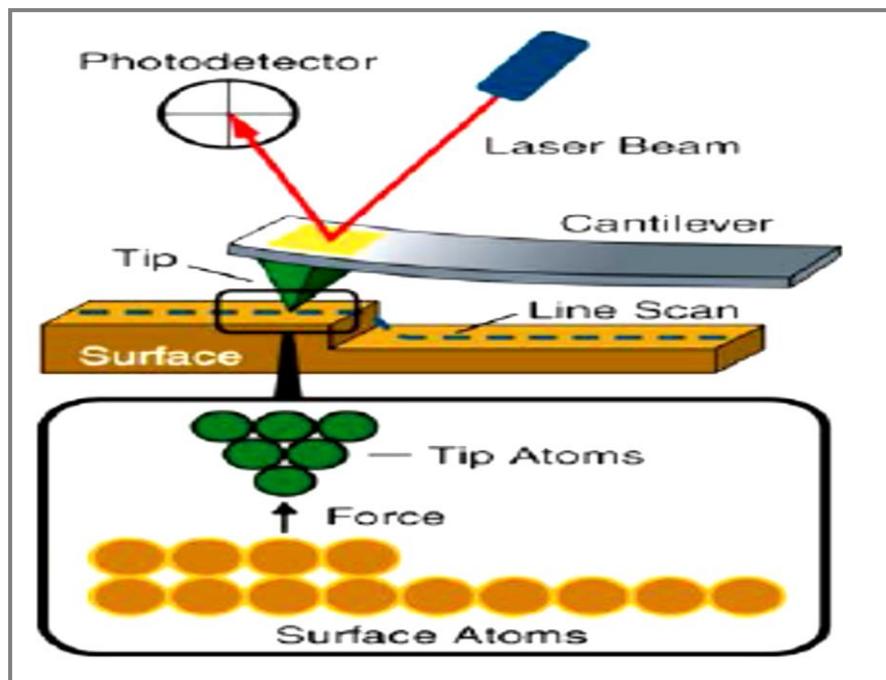


الشكل (19-2) المجهر الضوئي

:(AFM) مجهر القوة الذرية (10-2)

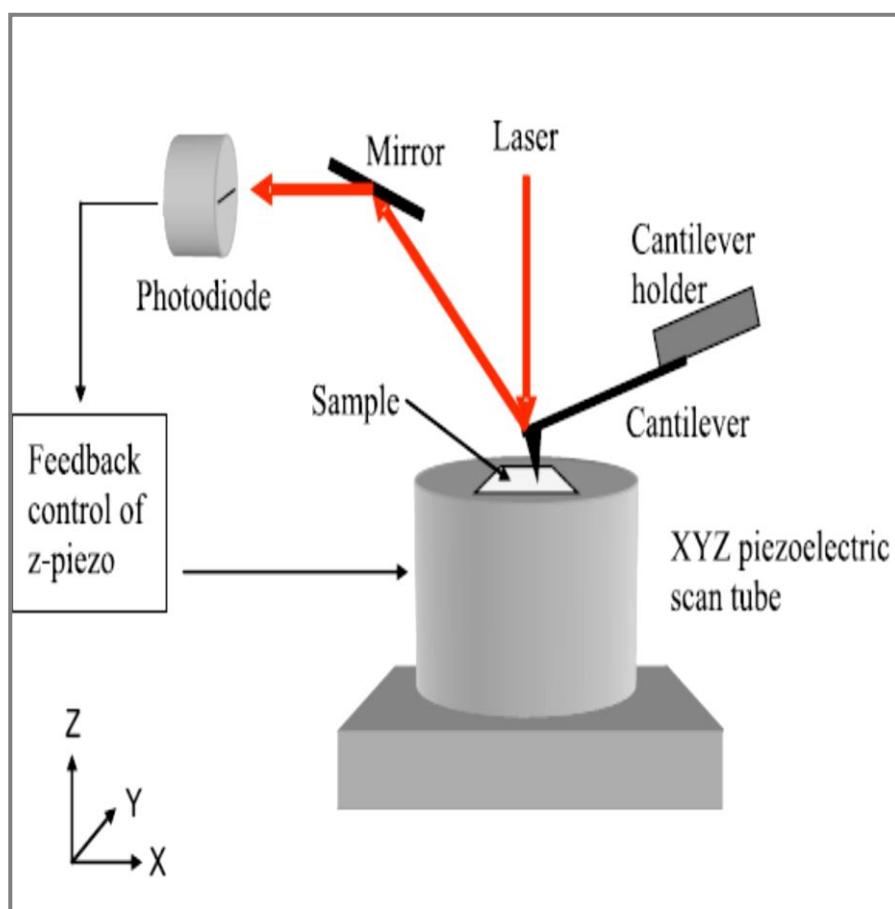
هو جهاز يستخدم في مجال تقنية تكنولوجيا النانو لمعرفة ورسم طوبوغرافية السطوح ذات الأبعاد النانوية والميكروية ، ويسمى كذلك بمجهر القوة الماسحة (SFM) ، وهو أحد أنواع مجاهر المحسات الماسحة والتي تمتاز بالقدرة التحليلية العالية، إذ تصل قدرة تحليل هذا المجهر إلى أجزاء من النانومتر وإنها تفوق قدرة تحليل المجهر الإلكتروني بأكثر من (1000) مرة ، ويعُد هذا المجهر أكثر تطوراً من المجهر النفقي الماسح (STM) [73].

يتكون مجهر القوة الذرية من ذراع (Cantilever) مكون من رأس حاد يعرف بالـ (Tip) يستخدم لمسح سطح العينة، تُصنع الذراع من السليكون أو نيتريد السليكون بنصف قطر في حدود بضع نانومترات ، وعندما يقترب رأس المحس من سطح العينة تتولد قوة متبادلة بين رأس المحس وسطح العينة تؤدي هذه القوة إلى انحراف الذراع بناءً على قوة هوك وقد تكون القوة المتبادلة قوة ميكانيكية أو قوة فاندرفال أو قوة كهروستاتيكية أو قوة مغناطيسية أو قوة رابطة كيميائية أو غيرها من أنواع القوى وحسب نوع السطح الذي تتم دراسته وكما في الشكل (20-2) [94].



الشكل (20-2): القوة المتبادلة بين رأس محس (AFM)
وسطح العينة [94].

ويقاس هذا الانحراف في ذراع مجهر القوة الذرية عن طريق عملية انعكاس شعاع ليزر عن مرآة مثبتة على ذراع المجهر، وإن شعاع الليزر المنعكس يرصد على مصفوفة خطية من الدايويدات الضوئية (Photodiodes)، ويتم استخدام تغذية عكسية للتحكم بالمسافة بين المجهر وسطح العينة لتجنب تلف المجهر نتيجة اصطدامه مع سطح العينة في أثناء عملية الفحص، وتتم عملية الفحص بثبيت العينة على قاعدة مصنوعة من مادة كهرواجهادية وتحرك العينة في الاتجاه (Z) للحفاظ على قيمة ثابتة للقوة المتبادلة بين المجهر وسطح العينة وكذلك يتم تحريك العينة في البعدين (X,Y)، وفي النهاية نحصل على صورة تمثل طوبوغرافية سطح العينة. والشكل (21-2) يوضح تركيب مجهر القوة الذرية . [95]



الشكل (21-2): تركيب مجهر القوة الذرية (AFM) [95]

الفصل

الثاني

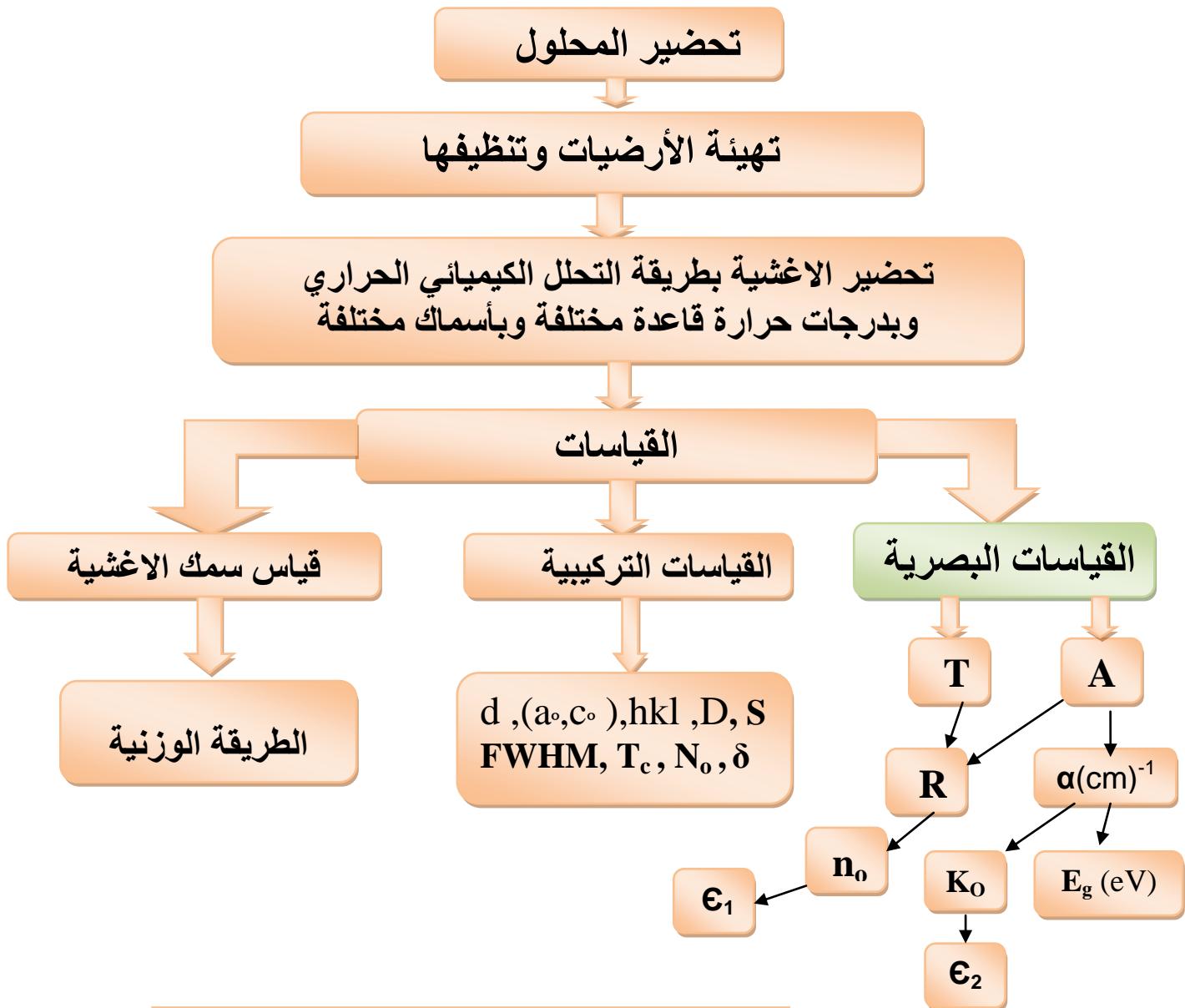
Theoretical

Part

Introduction

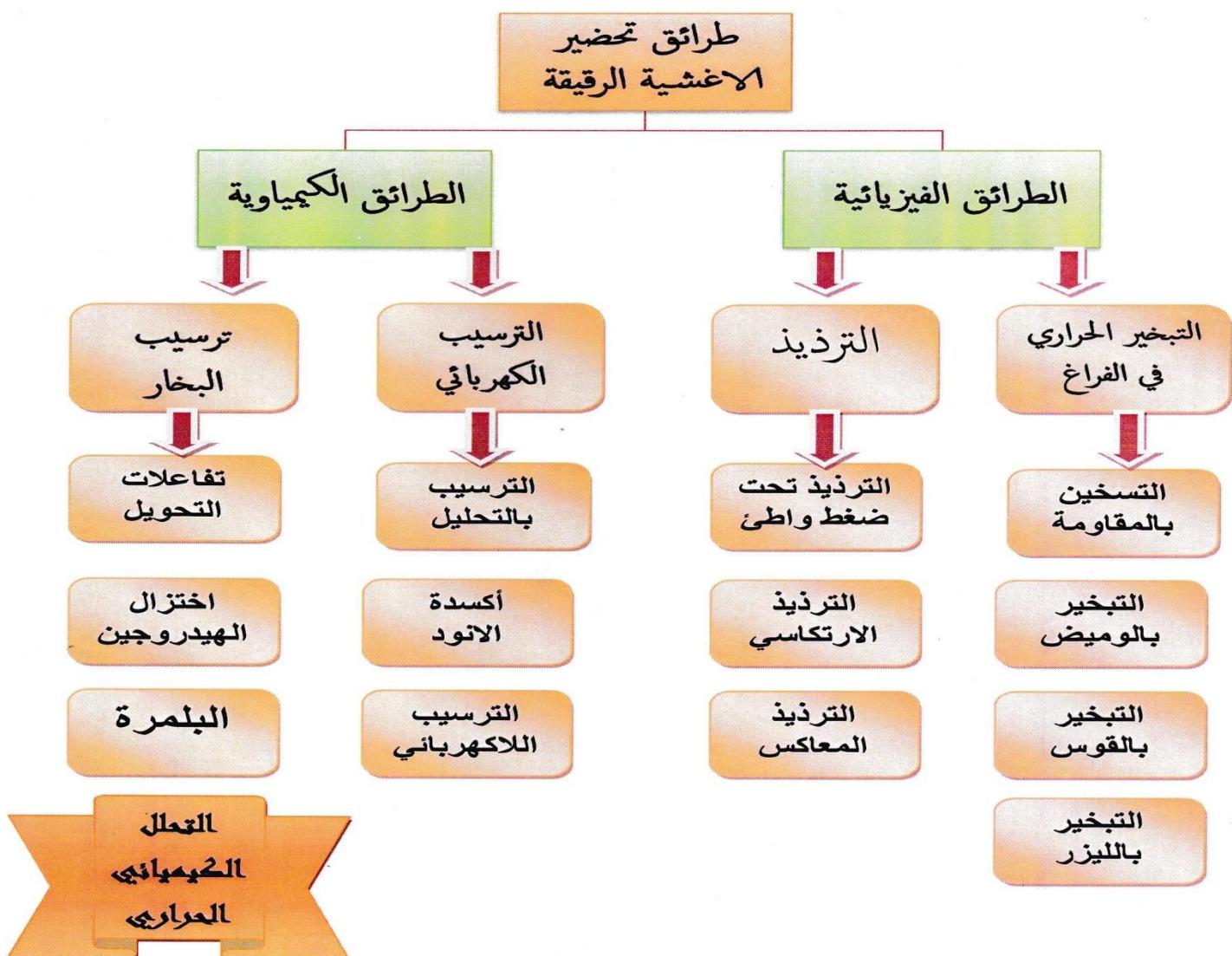
(1-3) المقدمة

يتضمن هذا الفصل وصفاً دقيقاً وشاملاً للخطوات المتّبعة في الجانب العملي واستعراض موجز لطريق تحضير الأغشية ب بصورة عامة والتركيز على طريقة التحلل الكيميائي الحراري المستعملة في هذه الدراسة ومميزاتها مع وصف لمنظومة الخاصة بالترسيب والتي استعملت في تحضير أغشية أوكسيد الحديديك والمتضمنة تحضير محلول واختيار القواعد وتنظيفها ومن ثم ترسيب الأغشية الرقيقة مع ذكر العوامل المؤثرة على تحضير تلك الأغشية بالطريقة أعلاه. كما تم التطرق إلى طريقة قياس سمك الأغشية والتعرف على الأجهزة والدوائر الكهربائية المستعملة في اجراء القياسات التركيبية والبصرية، ويوضح الشكل (1-3) مخططاً للخطوات المتّبعة في الجزء العملي .



(3-2) طرائق تحضير الأغشية الرقيقة

إن التوسعات الكبيرة في استعمالات الأغشية الرقيقة على اختلاف أنواع المواد ومواصفاتها أوجدت الحاجة الماسة إلى ظهور تقنيات تحضير جديدة تلائم خصائص الأغشية ومجالات تطبيقها. لذا شهدت تقنيات التحضير تطورات كبيرة هي الأخرى ، فاستحدثت العديد من التقنيات . يوضح الشكل (3-2) تصنيفات تحضير الأغشية الرقيقة إعتماداً على وسط الترسيب . إذ تعتمد بعض التقنيات على ترسيب الأغشية من الأوساط السائلة كما في تقنية التحلل الكيميائي الحراري وهي التقنية المعتمدة في الدراسة الحالية. وفي تقنيات أخرى يتم الترسيب من الأوساط الغازية (البخار) كما في تقنيات الترذيز أو التبخير الفراغي . يعتمد اختيار تقنية التحضير المناسبة على عوامل عديدة منها : نوع المواد الأولية ، الموصفات النهائية للغشاء ، نوع القاعدة ، و مجالات التطبيق علاوة على معدل الترسيب وكلف الانتاج .



الشكل (3-2) تقنيات تحضير الأغشية الرقيقة

ولقد تم في هذه الدراسة استعمال طريقة الترسيب بالتحلل الكيميائي الحراري ولذا سوف نتناولها بشيء من التفصيل.

(3-3) طريقة التحلل الكيميائي الحراري

Chemical Spray Pyrolysis Method

تعد هذه الطريقة من بين أكثر الطرق الكيميائية شيوعاً في تحضير الأغشية الرقيقة وتتلخص هذه الطريقة بترذيد محلول المادة المراد تحضير الغشاء منها على قواعد ساخنة من الزجاج أو الكوارتز وبدرجة حرارة معينة اعتماداً على نوع المادة المستعملة ، إذ يتكون الغشاء الرقيق بالتفاعل الكيميائي الحراري بين ذرات المادة والقاعدة الساخنة.

ومن مميزات طريقة التحلل الكيميائي الحراري :

- 1- تعد طريقة اقتصادية لقلة تكلفة الاجهزة المستعملة في تحضير الأغشية.
- 2- تستعمل في تحضير أغشية بمساحات واسعة اكثراً مما توفره الطرق الأخرى.
- 3- يمكن تحضير أغشية من مزج مادتين أو أكثر ، لها درجات انصهار مختلفة.
- 4- تعد طريقة ملائمة لتحضير اكسيد وكبريتات المواد.
- 5- تمتاز الأغشية المحضرة بالتصاقها القوي مع القاعدة عند توفر الظروف الملائمة.
- 6- يمكن تحضير أغشية تمتاز بإستقرارية عالية في صفاتها الفيزيائية مع مرور الزمن وتغير درجات الحرارة .

Deposition System

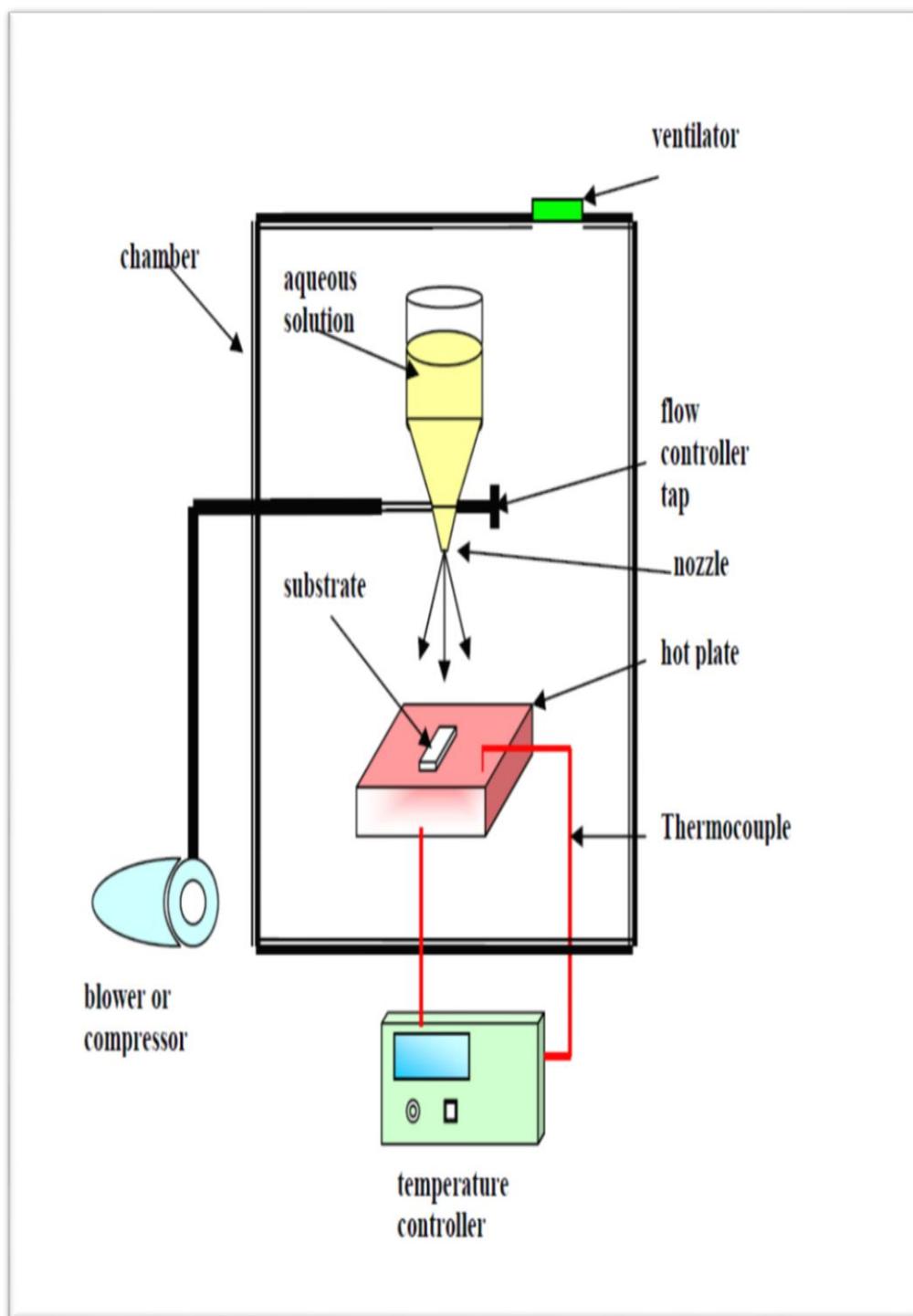
(4-3) منظومة الترسيب

تتكون منظومة الترسيب التي استعملت لتحضير الأغشية الرقيقة لاوكسيد الحديديك (Fe_2O_3) من الأجزاء الآتية :

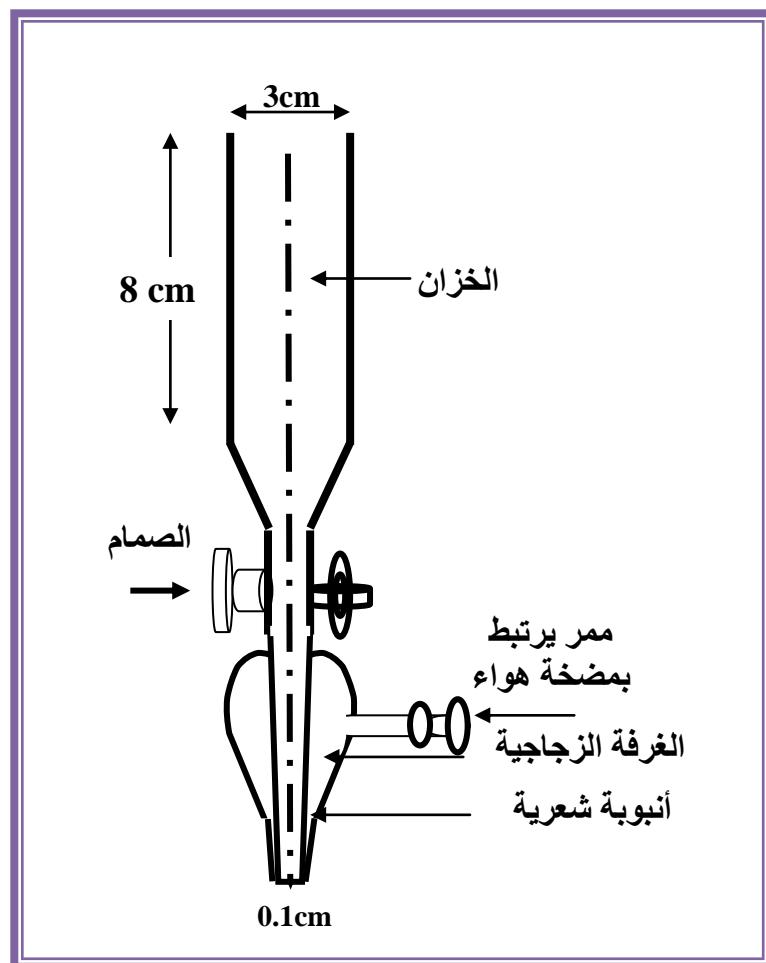
: (The Sprayer nozzle)

هو جهاز مصنوع محلياً من الزجاج الاعتيادي ، ويكون من خزان زجاجي بسعة (100 ml) مفتوح من الأعلى بفتحة نصف قطرها (1.5cm) وارتفاعه (8cm) توضع فيه المواد المراد رشها وهذا الخزان متصل من الأسفل بصمام الغرض منه التحكم بكمية المحلول النازل إلى أنبوبة شعرية قطرها (0.1cm) وطولها (6cm), تحيط هذه الأنبوة غرفة زجاجية منتفخة ذات شكل مخروطي مغلقة من جهة الصمام ومفتوحة من الأسفل تحيط بفتحة الأنبوة الشعرية وفتحي الأنبوة الشعرية والأنبوبة المنتفخة عند نفس المستوى ، وتحتوي الغرفة الزجاجية على فتحة جانبية تسمح بمرور الهواء المضغوط داخلها الذي يعمل على تخلخل الضغط داخل الغرفة

الزجاجية ومن ثم تحويل القطرة النازلة من الانبوبة الشعرية الى رذاذ مخروطي الشكل باتجاه القاعدة المراد ترسيب الأغشية عليها ، (الشكل 3-3) يبين مخططا توضيحيا لجهاز الترذيز ، ومن العوامل المهمة التي يجب مراعاتها في تصميم الجهاز ، الدقة في ان تكون نهاية الانبوبة الشعرية في منتصف نهاية الغرفة الزجاجية ، وكذلك يكون سطحها الداخلي خاليا من الخدوش والتكسرات .



الشكل (3-3) منظومة الترسيب



الشكل (4-3) مخطط توضيحي لجهاز الترذيز

2- المسخن الكهربائي (Electrical Heater)

تم استخدام المسخن الكهربائي (المصنوع محلياً) لغرض التحكم بدرجة حرارة القاعدة الزجاجية المراد ترسيب الغشاء عليها وذلك باستخدام جزئي جهد.

3- المزدوج الحراري (Thermocouple)

استخدم مزدوج حراري من نوع (Ni Cr -Ni) مجهز من شركة (phywe) الالمانية لقياس درجة حرارة السخان والقاعدة الزجاجية ، حيث يتكون المزدوج من محس حراري حساس

يوضع على سطح القاعدة ويتصل بعُدّاد رقمي (Digital Counter) يبين درجة حرارة السطح مقدرة بالتلريج المئوي.

4- مضخة الهواء (Air pump)

تم استخدام مضخة هواء للسيطرة على الهواء الداخل الى جهاز الترذيد من النوع (Geblase) مجهزة من شركة (Phywe) الالمانية , حيث يعمل بدفع هواء مضغوط داخل الغرفة الزجاجية عن طريق الفتحة الجانبية الموجودة في الغرفة الزجاجية , وذلك من خلال ارتباط المضخة مع جهاز الترذيد عن طريق انبوب مطاطي , مما يؤدي الى دفع المحلول النازل من الانبوبة الشعرية على سطح القاعدة الزجاجية بشكل رذاذ دقيق.

5- الميزان الالكتروني (Electronic Balance)

يستخدم الميزان الإلكتروني لمعرفة وزن القواعد قبل وبعد الترسيب، وتصل حساسية الميزان إلى 10^{-4} g وهو من نوع Mettler AE-160.

Preparation of thin films : تحضير الأغشية الرقيقة (5-3)

٥-٣) تحضير الأغشية الرقيقة:

القواعد الزجاجية المستخدمة مصنوعة من الزجاج ذات سمك (0.1cm) ومساحتها (2.5 x 2.5cm²) مجهزة من (China National Machinery), تمر عملية تنظيف القواعد الزجاجية بمراحل عدّة لضمان دقة التنظيف وما لذلك من اثر بالغ الاهمية في تركيب مادة الغشاء المحضر ؛ لأن وجود الشوائب على سطح القاعدة يؤثّر سلباً على دقة القياسات ، وهذه المراحل هي :

a- غسل القواعد الزجاجية بعد مسكتها بملقط خاص وغسلها بالماء العادي وباستخدام الحمام فوق الصوتي لتنظيف الزجاج.

b- غسل القواعد الزجاجية بالماء المقطر جيداً.

٤- تغمر القواعد الزجاجية في وعاء يحتوي على الاسيتون او الايثانول ذات نقاوة (99.99%) لإزالة اي آثار على القاعدة.

d- تجفف القواعد الزجاجية باستخدام الفرن الكهربائي وبدرجة (C 100°) ولمدة ساعتين (2h).

2- تحضير المحلول المستعمل في تحضير أغشية أوكسيد الحديديك (Fe_2O_3)

الجانب

استعملت مادة كلوريدات الحديد FeCl_3 المجهزة من شركة (HIMEDIA) الهندية لتحضير أغشية اوكسيد الحديديك (Fe_2O_3) وبنقاوة 99%، وبوزن جزيئي (162.21 gm/mol) وهي مادة صلبة بشكل مسحوقبني محمر اذا كانت جافة تماماً ، وذات لون برتقالي فاتح عند ذوبانها بالماء المقطر وهي مادة سريعة الذوبان بالماء.

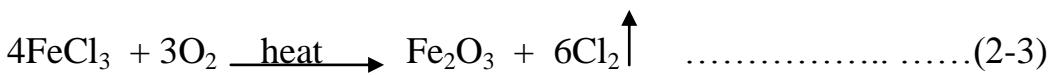
وقد حضر المحلول بتركيز مولاري ($0.1M$) وذلك باذابة (1.6221 gm) من المادة في (100ml) من الماء المقطر ، حيث تم ايجاد وزن المادة المطلوب اذابتها على وفق المعادلة الآتية :

$$M = (W_t / M_{wt}) \cdot (1000/V_1) \quad \dots \dots \dots \quad (1-3)$$

حيث تمثل M التركيز المولاري ، W_t وزن المادة المطلوب اذابتها، M_{wt} الوزن الجزيئي للمادة المذابة ، V_1 حجم الماء المقطر.

ولقد تمت اذابة مادة FeCl_3 في الماء المقطر باستعمال خلاط مغناطيسي (magnetic stirrer) لمدة (15min) لضمان تجانس محلول.

والحصول على اغشية (Fe_2O_3) يتم ترذيز المحلول على القواعد الساخنة فيحدث تفاعل بين ذرات المادة بفعل الحرارة ، فترسب مادة اوكسيد الحديد على سطح القاعدة حسب التفاعل الآتي:



هذا وقد تم استعمال الميزان الحساس لغرض وزن المواد المستعملة في تحضير المحاليل.

٦-٣) العوامل المؤثرة على تجانس الاغشية المحضرية

هناك عدة عوامل تؤثر في تجانس الاغشية المحضرية فيجب مراعاتها في اثناء عملية التحضير ، ومن أهمها :

- درجة حرارة القاعدة (Substrate Temperature): تعد درجة حرارة القاعدة من اهم العوامل التي تؤثر في تجانس الاغشية المحضررة وتماسكها وفي نوعية مادة العشاء المحضر إذ إن انخفاض أو ارتفاع درجة حرارة القاعدة يؤثر كثيراً في طبيعة التفاعل الكيميائي الحاصل عليها الذي يستمد حرارته منها وبالتالي فإنه يؤثر على طبيعة المادة الناتجة بعد التفاعل ، ولهذا تم دراسة تأثير درجة حرارة القواعد الزجاجية لثلاث درجات حرارية مختلفة وهي °C (400, 450, 500) وتم الحصول على أغشية متجانسة وذات تلاصق شديد مع القاعدة وكانت اغشية (Fe_2O_3) ذات لون بني محمر.

b- موقع القاعدة (Substrate Position): عند اختيارنا لموقع القاعدة الزجاجية على سطح السخان يجب ان تكون درجة حرارة المساحة التي توضع عليها القاعدة الزجاجية متساوية في جميع اجزائها.

c- المسافة العمودية (Vertical Distance): نقصد بها المسافة العمودية من نهاية الانبوبة الشعرية الى سطح السخان ، ولقد حصلنا على افضل غشاء متجلانس عند ارتفاع (29±1)cm إذ إن زيادة هذه المسافة يؤدي الى تطاير رذاذ محلول بعيداً عن سطح القاعدة ، أما تقليل هذه المسافة يؤدي الى تجمع رذاذ محلول في بقعة واحدة.

d- معدل الترذيز (Range Sprayer): يمثل معدل الترذيز انسياپ حجم معين من محلول في الدقيقة الواحدة ، ويمكن التحكم بكمية محلول المنساب بوساطة الصمام الموجود في جهاز الترذيز ، ولقد وجد أن افضل معدل في هذه الدراسة (2.5 ml/min).

e- زمن الترذيز (Sprayer Time) : ان عملية ترذيز محلول لا تتم دفعه واحدة وذلك منعاً للتبريد الزائد ولكي تعود القواعد الى درجة حرارتها الاصلية وبالتالي نضمن حصول إنماء بلوري للمادة المرسبة ، وفي هذه الدراسة تم ترذيز محلول لمدة sec(8) تعقبها مدة توقف قدرها (2)min.

f- ضغط الهواء (Air Pressure): لضمان ترذيز محلول ولكي يصل الى سطح القواعد الزجاجية على شكل رذاذ لا قطرات يتم تثبيت ضغط الهواء الداخل الى الغرفة الهوائية الزجاجية في اثناء عملية الترذيز ، حيث كان ضغط الهواء في هذه الدراسة (10^5 N/m^2).

7-3) ترسيب الأغشية الرقيقة Thin Films deposition

عند تحضير الأغشية الرقيقة يتم ارتداء الكفوف والكمامات الخاصة لأغراض الوقاية الصحية وتهوية المختبر جيداً في أثناء العمل ، لتجنب الاضرار الناتجة عن الغازات المتتصاعدة من عمليات التحلل المصاحبة لتكون الغشاء .ويتم تشغيل المحسن الكهربائي بعد تنظيف سطحه جيداً، ويترك لمدة ساعة على الاقل حتى يصل الى درجة الحرارة المطلوبة ، والتتأكد من ذلك باستخدام المزدوج الحراري . وبعد تحضير المحاليل وتهيئة القواعد الزجاجية يتم تنظيف جهاز الترذيز جيداً بالماء المقطر ، وفي بعض الاحيان يُستخدم حامض الهيدروكلوريك في عملية التنظيف بوضع بعض قطرات منه في خزانه وتركها تنساب خلال الأنبوبة الشعرية لإزالة المواد الملتصقة من الداخل . بعد الانتهاء من عملية تنظيف القواعد يتم وزنها g (W_1) ومن ثم وضعها على سطح السخان الكهربائي بعد تثبيت جهاز الترذيز على الحامل المعدني وربط خرطوم

المضخة الهوائية مع الجهاز بعدها يتم ضبط المسافة بين نهاية الجهاز والقواعد $cm (29 \pm 1)$ ، ثم تترك القواعد لمدة نصف ساعة قبل عملية الترسيب وذلك لضمان وصول درجة حرارة سطحها الى الدرجة الحرارية المطلوبة اذ تقامس عن طريق المزدوج الحراري.

بعد ذلك يتم فتح صمام نزول محلول في جهاز الترذيز والتحكم بكمية محلول المناسب منه وصولاً الى الكمية المطلوبة والتي يحسب منها معدل الترذيز، مع مراعاة وضع قدح زجاجي مقاوم للحرارة اسفل الجهاز لجمع محلول النازل ومنع سقوطه على القواعد بشكل قطرات كبيرة مما قد يؤدي الى تكسير القاعدة أو تشوه الغشاء ، بعد ذلك يتم فتح المضخة الهوائية وتحريك القدح الزجاجي الموجود تحت جهاز الترذيز جانباً وعندها تبدأ عملية الترسيب يرافقها ضبط لزمن الترذيز باستعمال ساعة توقيت. ثم تتوقف عملية الترذيز مدة من الزمن (2min) وذلك بإرجاع القدح الزجاجي تحت الجهاز وإطفاء المضخة الهوائية لحين استعادة القواعد درجة الحرارة المطلوبة، لنعاود بعدها عملية الترسيب وهكذا تكرر العملية بصورة دورية لحين الوصول الى السمك المطلوب، ويراعى في أثناء عملية الترسيب (الترذيز) تحريك السخان الكهربائي بأكمله والقواعد موضوعة عليه، إذ إن تحريك السخان والقاعدة عليه أفضل من تحريك القاعدة فوق سطح السخان وذلك لضمان عدم تشوه سطح القاعدة السفلي نتيجة احتكاكها بسطح السخان مما قد يؤثر على دراسة خواصها البصرية.

وعند الانتهاء من عملية الترسيب يترك الغشاء على سطح السخان بعد اطفائه حتى يبرد تجنبًا لتشقق الغشاء عند رفعه بصورة مفاجئة من سطح السخان ولضمان تأكسد الغشاء بشكل جيد. بعدها يتم وزن القاعدة الزجاجية بعد ترسيب الغشاء عليها $g (W_2)$ باستخدام الميزان الحساس ثم يؤخذ الفرق بين الوزنين $g (W_2)$ و $g (W_1)$ والذي يمثل كتلة مادة الغشاء (m) ويطبق في المعادلة (3-3) لغرض حساب سمك الغشاء (t).

Thin Films Examination (8-3) تشخيص الاغشية المحضرة

بعد اتمام عملية ترسيب الأغشية يتم اختيار افضل الاغشية المحضرة لدراسة خواصها البصرية والتركيبية ، والتي تمتاز بما يأتي :

- a تكون متGANSA لا تحتوي على مناطق داكنة وأخرى فاتحة .
- b تمتلك قوة تلاصق عال مع القاعدة الزجاجية ولا يمكن مسحها بسهولة .
- c ذات سطوح ملساء خالية من البقع والشقوق .

حيث استعملنا مجهاً ضوئياً من نوع (Olumpus CH 30) ذات قوة تكبير (40) مرة لفحص سطوح الأغشية الرقيقة.

(9-3) قياس سمك الأغشية الرقيقة

Thin Films Thickness Measurement

هناك طرق عديدة لقياس سمك الأغشية الرقيقة ، إذ يعد سمك الغشاء عاملاً مهماً في تحديد مدى صلاحية الغشاء لدراسة خواصه البصرية والتركيبية ولقد اعتمدنا في هذه الدراسة على الطريقة الوزنية .

الطريقة الوزنية Gravimetric Method

تم استعمال هذه الطريقة في قياس سمك الأغشية كافة باستعمال ميزان حساس ، وتنحصر هذه الطريقة في حساب السمك بأن نزن القاعدة الزجاجية قبل ترسيب الغشاء عليها لاستخراج كتلة القاعدة، ثم نزن القاعدة بعد ترسيب مادة الغشاء عليها لاستخراج كتلة القاعدة مع كتلة مادة الغشاء، وان الفرق بين الوزنين يمثل كتلة مادة الغشاء فقط ، وبقياس مساحة الغشاء (S) ومعرفة كثافة المادة المرسبة يمكن حساب السمك بتطبيق العلاقة الآتية :

$$t = \frac{m}{\ell \cdot w \cdot \rho} \quad \dots \dots \dots \quad (3-3)$$

حيث t : سمك الغشاء المحضر ، و m : كتلة مادة الغشاء ، و w , ℓ : عرض وطول الغشاء على التوالي ، $(S) = \ell \cdot w$ ، ρ : كثافة مادة الغشاء.

(10-3) الخصائص التركيبية Structural properties

1-10-3) تقنية حيود الأشعة السينية : X-Ray diffraction

تم التعرف على طبيعة التركيب البلوري للمادة والتأكد من نوعها باستخدام تقنية حيود الأشعة السينية (XRD).

وقد تم استخدام جهاز حيود الأشعة السينية والمبين في الشكل (5-3) وبالمواصفات الآتية :

Type : XRD-6000, SHIMADZU

Target : Cu

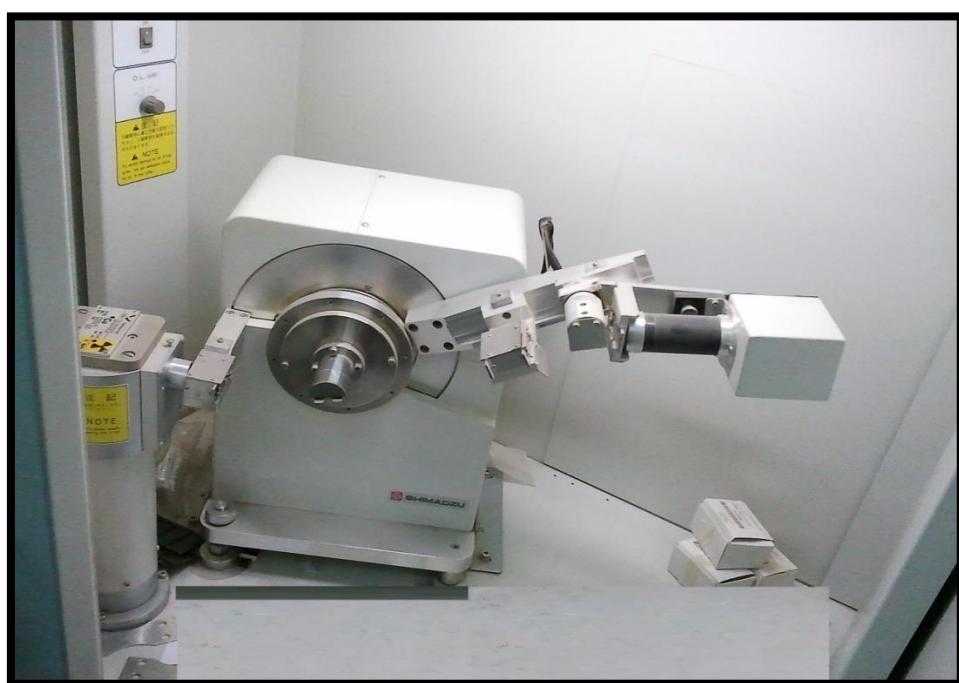
Wavelength : 1.5406 Å

Speed : 5 deg/min

Voltage : 40 kV

Current : 20 mA

Range (2θ) : (20 – 60) deg



الشكل (5-3) جهاز حيود الأشعة السينية

2-10-3 مجهر القوى الذرية (AFM)

تمت عملية فحص الأغشية المحضرة باستخدام مجهر القوة الذرية من النوع (AA3000) (Angstrom Advanced Inc.), حيث اجريت كافة الفحوصات في المجهز من شركة (Angstrom Advanced Inc.)، حيث اجريت كافة الفحوصات في ظروف المختبر الأعتيادية من ضغط ودرجة حرارة ، والشكل (6-3) يبين مجهر القوة الذرية .



الشكل (3-6) مجهر القوة الذرية

3-10-3 القياسات البصرية : Optical Measurements

اشتملت القياسات البصرية على قياس الامتصاصية (Absorbance) والنفاذية (Transmittance) لمدى الأطوال الموجية nm (400-900) باستخدام مطياف UV- (1650A UV-Visible Recording Spectrophotometer) المجهز من شركة Shimadzu اليابانية ، والمبين في الشكل (7-3) ، ولغرض اجراء القياسات أعلاه تم وضع قاعدة زجاجية نظيفة في شباك المرجع من نفس الزجاج المستخدم في تحضير الأغشية ، بعد ذلك وضعت القاعدة المرسّب عليها الغشاء في شباك المصدر وتثبت القاعدتان تثبيتاً جيداً في مكانها ومن ثم تصفيير الجهاز قبل البدء بقراءة الامتصاصية والنفاذية والتي تحصل عليها بعد رفع القاعدة من شباك المصدر ورفع الغشاء ، وفي الدراسة الحالية تم قياس جميع الأغشية المحضرة بدرجات حرارة قاعدة مختلفة °C (500,450,400) وبأسماك مختلفة nm (500,400,300)



الفصل

الثالث

Experimental

Part

المقدمة**Introduction**

يتناول هذا الفصل عرضاً شاملاً للنتائج التي تم الحصول عليها للأغشية أوكسيد الحديديك وتأثير درجة حرارة القاعدة والسمك على الخصائص التركيبية والبصرية للأغشية المحضرة وتحليل النتائج على ضوء التغيرات.

(1-4) تأثير درجة حرارة القاعدة

إن لدرجة حرارة القاعدة دور مهم في تحديد التركيب البلوري للأغشية ، كما ان لها الأهمية الكبرى في تجانس وتماسك الأغشية الرقيقة[96] ، لذلك تم تحضير عدة أغشية L (Fe_2O_3) بسمك (400nm) على قواعد من الزجاج بثلاث درجات حرارة للفقاعدة هي 500°C , 450°C , 400°C باستخدام طريقة التحلل الكيميائي الحراري ، وقد تم اختيار درجات الحرارة بما يتوافق مع أجزاء المنظومة الأخرى مع ثبوت كل من زمن الترسيب ومعدل الترذيز وضغط الهواء لدراسة تأثير درجة حرارة القاعدة على الخصائص الآتية:

Structural Measurements**(1-1-4) القياسات التركيبية**

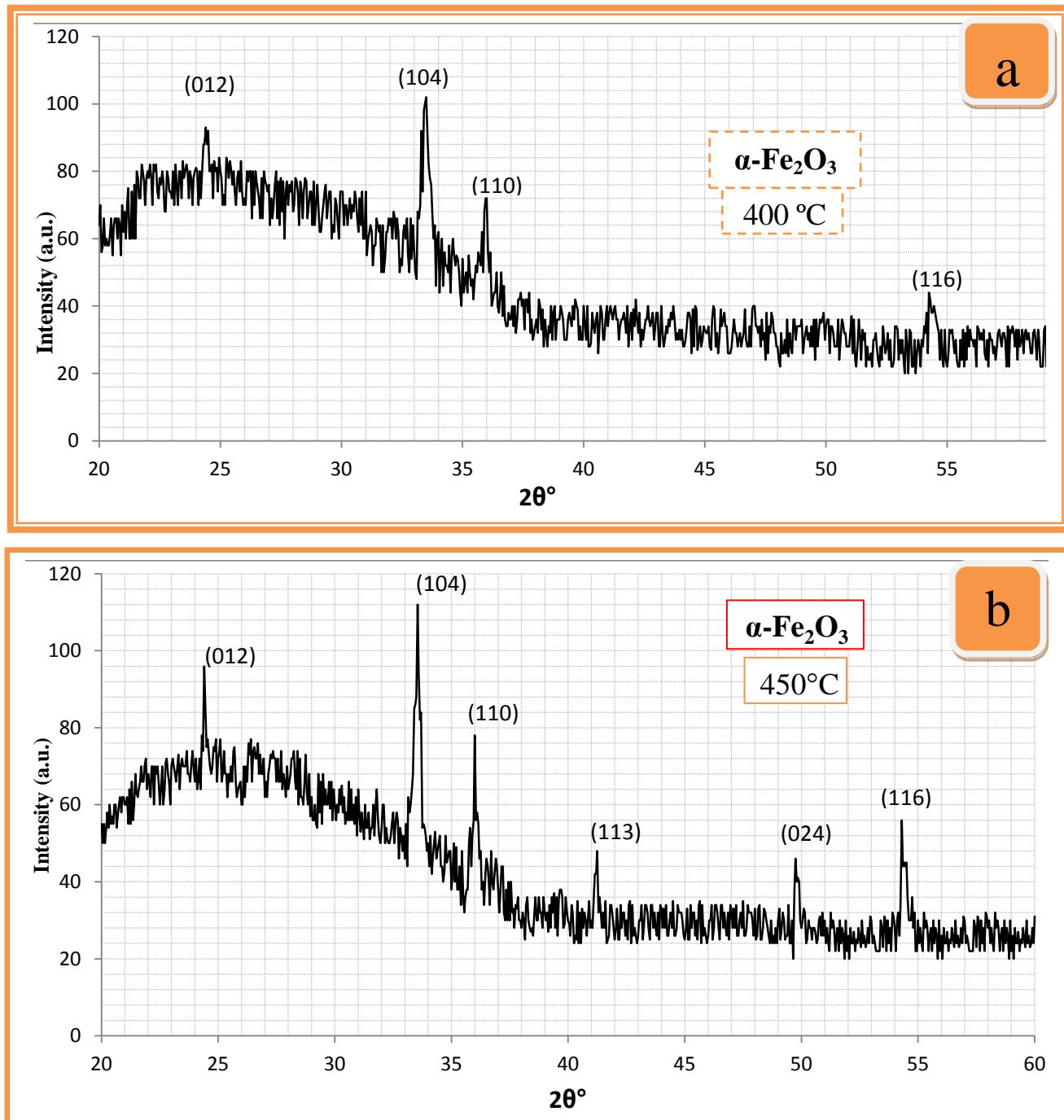
نظراً إلى أهمية هذه الفحوصات في اعطاء معلومات عن التركيب البلوري للمادة فضلاً عن التعرف على هوية المادة المرسبة من خلال استخدام حيود الأشعة السينية (XRD) ومجهر القوة الذرية (AFM) وكما يأتي:

Results of X-Ray Diffraction**(1-1-1-4) نتائج الأشعة السينية**

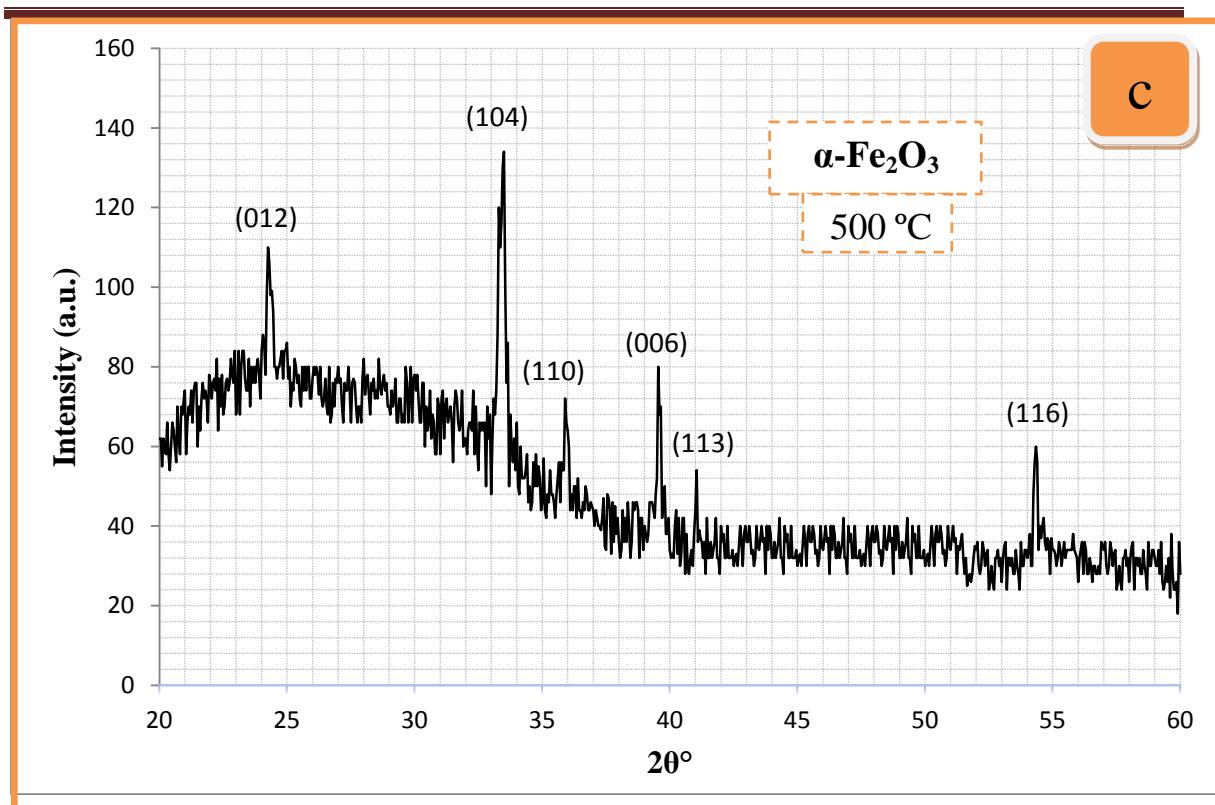
يوضح الشكل (1-4) مخطط حيود الأشعة السينية (XRD) للأغشية المرسبة بدرجات حرارة قاعدة 500°C , 450°C , 400°C ، تبين نتائج الحيود وجود عدة قمم مبنية ان طبيعة الأغشية متعددة التبلور (Polycrystalline) . عند تحضير الغشاء بدرجة حرارة 400°C وجد ان الغشاء يمتلك تركيب متعدد التبلور ومن النوع السادس (Hexagonal) وهذا يتواافق مع الدراسات [48,47,41,36] حيث بين مخطط حيود الأشعة السينية لغشاء Fe_2O_3 (غير المشوب) ظهور عدة قمم وعند مقارنة موقع وشدة القمم والمسافة البينية بين المستويات مع بطاقة (JCPDS) المرقمة (33-0664) نجد ان النتائج متقاربة الى حدٍ ما وكما موضحة بالجدولين (1-4) و(4-2).

ان تحضير الغشاء عند درجة الحرارة 450°C ادى الى ظهور قمم أخرى فضلاً عن القمم الموجودة عند درجة الحرارة 400°C وزاد ارتفاع القمم وحدتها. وعند مطابقة القمم الجديدة مع بطاقة (JCPDS) المرقمة (33-0664) وجد انها تعود إلى Fe_2O_3 , وذات طور سداسي(Hexagonal) ، وهذه النتيجة تتفق مع الباحثين [32,33] الذين وجدوا ان زيادة درجة الحرارة تؤدي الى زيادة تبلور مادة الغشاء ، وبزيادة درجة الحرارة إلى 500°C لوحظ زيادة ارتفاع القمم وحدتها بشكل اكبر

وتقسيير ذلك ان زيادة الحرارة أدت إلى نقصان قيمة (FWHM) وهذا بدوره ادى الى زيادة الحجم الحبيبي وبالتالي زيادة تبلور مادة الأغشية وهذا يعني أنها تسببت في تقليل العيوب البلورية وذلك بمنح ذرات المادة الطاقة الكافية لإعادة ترتيب نفسها في الشبكة البلورية ، وقد تم التأكيد من ان هذه القمم تعود الى (Fe_2O_3) وذلك بمقارنتها مع بطاقة (JCPDS) المرقمة (33-0664) . وكان الاتجاه السائد لجميع الأغشية المحضررة هو (104) وهذا يتوافق مع الدراسات السابقة [36,42].



الأشكال (4) و (1b-4) يوضحان مخطط حيود الأشعة السينية لأغشية (Fe_2O_3) المحضررة عند درجة حرارة 400°C وعند درجة حرارة 450°C



الشكل (4-1c) مخطط حيود الاشعة السينية لاغشية (Fe₂O₃) المحضرة عند درجة حرارة 500°C

وقد تم حساب بعض الخصائص التركيبية من حيود الاشعة السينية وكما يأتي:

(a) حساب المسافة بين المستويات البلورية (d) :

تم حساب المسافة بين المستويات البلورية (d) باستخدام قانون براك ومن العلاقة (1-2) أذ وجد أن المسافة بين المستويات الذرية لاغشية أوكسيد الحديديك والمبيبة في الجدول (2-4) تتفق الى حد ما مع مثيلاتها في بطاقة (JCPDS).

(b) ثوابت الشبكة : Lattice Constants

حسبت ثوابت الشبكة المتمثلة بـ a_0 و c_0 للطور (α-Fe₂O₃) باستخدام المعادلة (2-3)، دونت جميع النتائج في الجدول (2-4) حيث نلاحظ أن قيم ثوابت الشبكة (a_0) و (c_0) مقاربة لقيم (JCPDS) بالنسبة لجميع الأغشية المحضرة بدرجات حرارة 500, 450, 400 °C.

(c) عامل التشكيل (T_c) Texture Coefficient

باستخدام العلاقة (4-2) تم حساب عامل التشكيل كما مبين في الجدول (4-2)، إذ نجد أن قيمة (T_c) للأغشية المرسبة بدرجة حرارة $^{\circ}\text{C}$ (500, 450, 400) لل المستوى (104) أكبر من واحد وللمستويات الباقيه أقل من واحد ، هذا يعني إن المستوى (104) هو السائد لجميع الأغشية المرسبة عند هذه الدرجات الحرارية .

(d) الحجم الحبيبي (D_{av}) Grain size

تم حساب الحجم الحبيبي (D_{av}) باستخدام معادلة (Scherrer) (2-5) ووجد أن جميع الأغشية ذات حجم حبيبي يتراوح بين (16-24.5 nm) وهذا يتوافق مع الدراسات السابقة [38,48] ، كما في الجدول (4-2). حيث نلاحظ أن الحجم الحبيبي يزداد مع زيادة درجة الحرارة والسبب في ذلك يعود إلى الزيادة الواضحة في قيمة (d) عند الزاوية ($2\theta=24$) لجميع الدرجات الحرارية، لأنه من المعروف أن زيادة درجة الحرارة تؤدي إلى زيادة الطاقة الحركية للذرات المترسبة مما يسهل عليها إشغال مواقعها الصحيحة في الشبكة البلورية ومن ثم زيادة حجم الحبيبات وهذا يتوافق مع الدراسات السابقة [34,47,38]

(e) المطاوعة المايكروية (S (Micro Strain))

حسبت قيم المطاوعة المايكروية باستخدام المعادلة (6-2). أن المطاوعة المايكروية تقل مع زيادة درجة الحرارة بسبب نقصان الإجهاد (لأن الإجهاد هو الذي يسبب المطاوعة)، إذ إن زيادة درجة الحرارة يسبب نقصاناً في المطاوعة المايكروية كما مبين في الجدول (4-2) وبالتالي زيادة في الحجم الحبيبي حيث تم ملاحظة الزيادة في الحجم الحبيبي مع زيادة درجة الحرارة.

(f) كثافة الانخلاءات وعدد البلوريات لوحدة المساحة**Dislocation Density and Number of Crystals per unit area**

تم حساب كثافة الانخلاءات (8) وعدد البلوريات لوحدة المساحة (N_0) باستخدام المعادلتين (7-2) و(2-8) حيث نلاحظ إن كلاً من كثافة الانخلاءات وعدد البلوريات لوحدة المساحة تقل مع زيادة درجة الحرارة كما في الجدول (4-2) وتقل مع زيادة الحجم الحبيبي لأن العلاقة بينهما عكسية وهذا يعني تحسن التركيب البلوري.

الجدول (4-1) موضع القمم والمسافة البنية للمستويات في بطاقة (JCPDS) لـ (Fe_2O_3) ولأغشية (Fe_2O_3) الرقيقة بدرجات حرارة قاعدة مختلفة.

Sample	2θ (degree)	d _{hkl} (Å)	I	(hkl) Fe_2O_3
Fe_2O_3 (33-0664)	24.138	3.6840	30	012
	33.152	2.7000	100	104
	35.611	2.5190	70	110
	54.089	1.6941	45	116
T= 400 C°	24.6226	3.61265	90	012
	33.4858	2.67393	100	104
	35.9536	2.49585	70	110
	54.3014	1.68802	42	116
T= 450 C°	24.5872	3.61777	95	012
	33.5621	2.66803	110	104
	36.0307	2.49069	80	110
	54.4180	1.68468	59	116
T= 500 C°	24.3822	3.64772	110	012
	33.4301	2.67826	130	104
	35.9287	2.49753	70	110
	54.3639	1.68623	60	116

الجدول (4-2) نتائج حيود الأشعة السينية مع تغير درجة حرارة القاعدة لأغشية (Fe_2O_3)

Sample	T=400°C	T=450°C	T=500°C	JCPDS	(hkl)
2θ (deg)	33.4858	33.5621	33.4301	33.152	(104)
d _{hkl} (Å)	2.67393	2.66803	2.67826	2.7000	
FWHM(rad)	0.0088506	0.0065328	0.0059097		
(D _{av}) nm	16	22	24.5		(104)
δ × 10 ¹¹ cm ⁻²	3.7	2.0	1.6		
N _o × 10 ¹² cm ⁻²	7.67	3.08	2.07		
T _{c(hkl)}	1.01	1.12	1.11		
Micro Strain S%	1.16	0.94	0.72		
Lattice constant a _o	4.991	4.981	4.981	5.035	(104)
Lattice constant	13.61	13.58	13.64	13.74	(104)

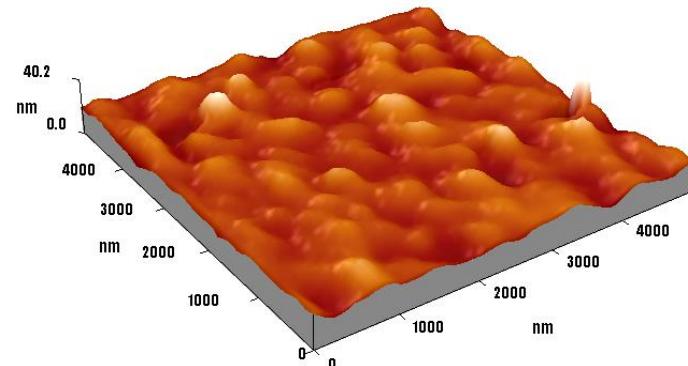
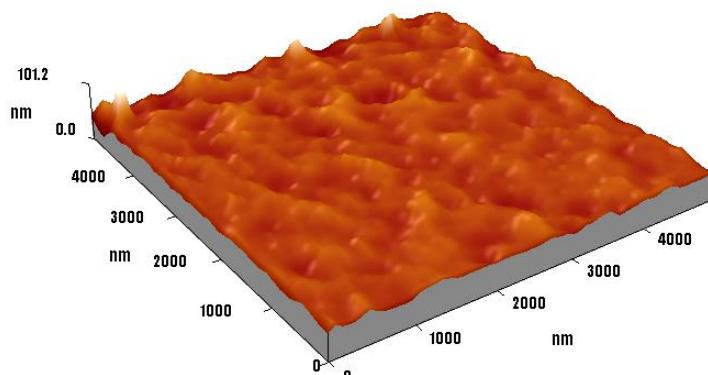
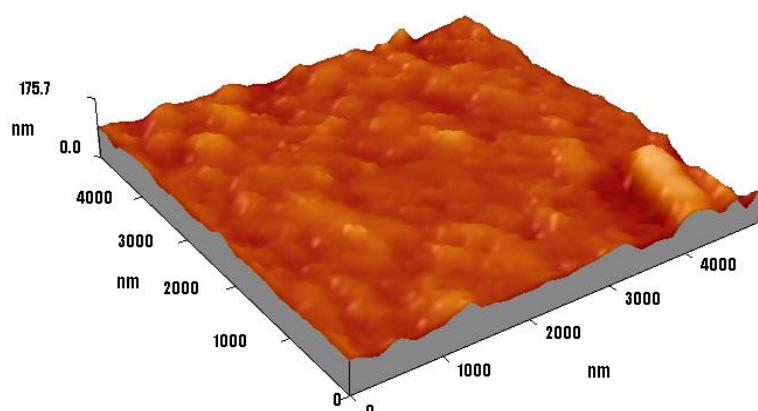
(AFM) نتائج فحوصات مجهر القوة الذرية (AFM)

Results of Atomic Force Microscopy (AFM)

لأجل دراسة طبغرافية سطوح المواد المرسبة ومدى تأثير تغير درجة حرارة القاعدة عليها عند نفس ظروف التحضير المتتبعة لكل درجة حرارية تم استعمال مجهر القوة الذرية (AFM) ذي القدرة على تصوير وتحليل هذه السطوح وإعطاء قيم إحصائية في غاية الدقة عن معدل حجم الحبيبات وتوزيعها ، وعن قيم خشونة السطح (Roughness) اعتماداً على الجذر التربيعي لمربع متوسط الخشونة (Root Mean Square-RMS) فضلاً عن تزويدنا بالكثير من المعلومات المهمة. وتبيّن صور (AFM) في الشكل (2a-4) تأثير درجة حرارة القاعدة عند (400°C) على تركيب السطح، وهذا ما تبيّنه نتائج قيم معدل الخشونة (RMS) المحسوبة على وفق برنامج (Imager4.62) الملحق مع جهاز (AFM)، وبذلك فإن صغر هذه القيم يدل على نعومة السطح مما يؤكّد صغر هذه الحبيبات فعلاً لأن صغرها معناه إن السطح ذو حشو كثيف (Densely Packed Grains)، أما عند درجة حرارة قاعدة (450°C) فقد بيّنت صور (AFM) زيادة قليلة في خشونة السطح المقاس وذلك من خلال قيمة (RMS) كما في الشكل (2b-4)، أما عند درجات الحرارة (500°C) فقد بيّنت صور (AFM) زيادة أكثر في خشونة السطح عما هي عليه عند الدرجات الأقل كما موضح في الشكل (2c-4)، ويبيّن الجدول (3-4) قيم (RMS) ومعدل خشونة السطح لجميع الأغشية المحضرة بدرجات حرارة قاعدة مختلفة. وبذلك فقد تبيّن من جميع الصور والتحليلات الخاصة بالسطح أن زيادة درجة حرارة القاعدة تزيد من معدل خشونة السطح مما يدل على زيادة حجم الحبيبات ونقصان الحدود الحبيبية وهذا يتّبّع مع ما حصلنا عليه من زيادة في الحجم مع زيادة درجة الحرارة . وهذه النتيجة تتفق مع الدراسة السابقة [47].

الجدول (3-4) قيم معدل خشونة السطوح وقيمة الجذر التربيعي لمربع متوسط الخشونة حسب قياس (AFM) بتغيير درجة حرارة القاعدة

Sample	Surface Roughness (nm)	RMS (nm)
Fe ₂ O ₃ (400°C)	2.37	3.12
Fe ₂ O ₃ (450°C)	3.58	4.88
Fe ₂ O ₃ (500°C)	6.82	9.55

(a) Fe_2O_3 (400°C)(b) Fe_2O_3 (450°C)(c) Fe_2O_3 (500°C)

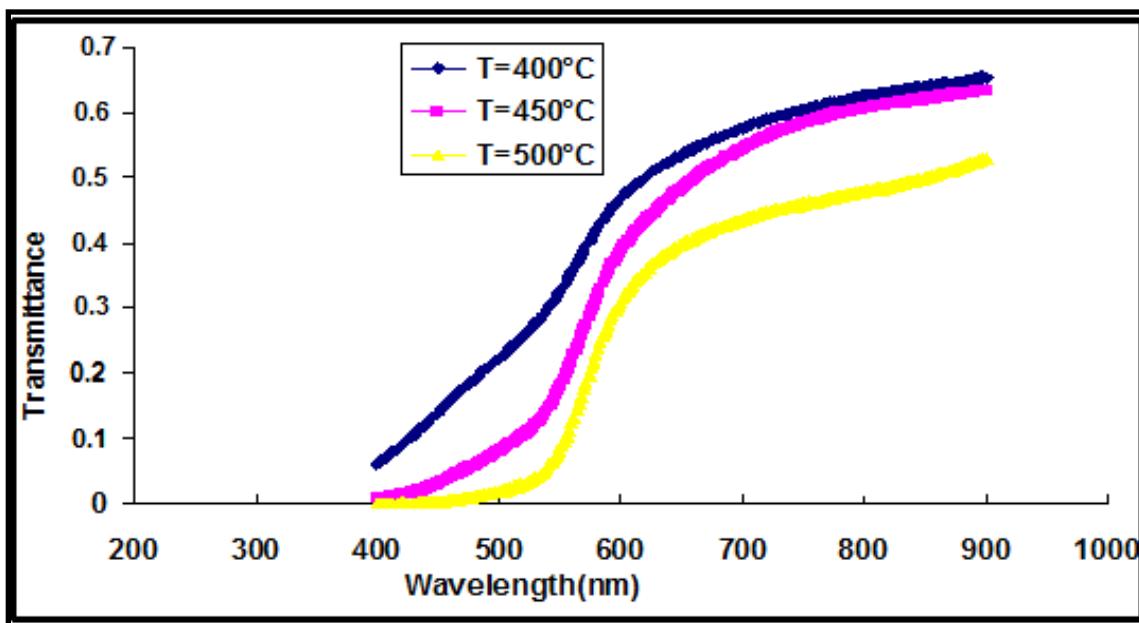
الشكل (2-4) صور تراكيب السطوح لأغشية أوكسيد الحديديك (Fe_2O_3) حسب قياس (AFM) بتغير درجة حرارة القاعدة

2-1-4) نتائج القياسات البصرية لأغشية (Fe_2O_3) Optical Measurements (Fe₂O₃)

تعد الخصائص البصرية واحدة من الخصائص المهمة التي يعول عليها في تحديد المدى الطيفي الذي تعمل به الأجهزة الكهربائية والذات الخلايا الشمسية والكواشف البصرية ، ولأجل تحديد الهوية البصرية لابد من دراسة طيف النفاذية والامتصاصية للأغشية المحضرة وكذلك حساب الانعكاسية والعديد من الثوابت البصرية (معامل الامتصاص ، قياس فجوة الطاقة البصرية ، معامل الانكسار ، معامل الخمود ، وثابت العزل بجزائه الحقيقي والخيالي).

Transmittance (a) النفاذية

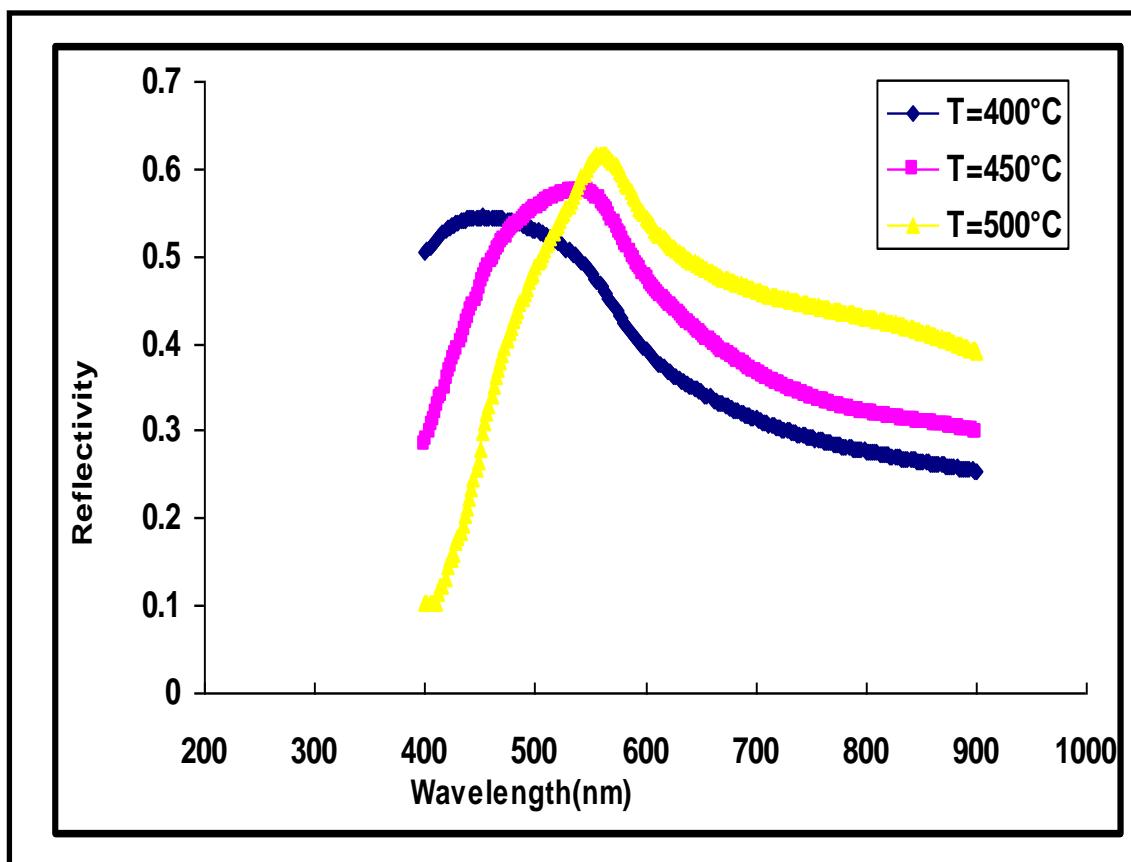
يوضح الشكل (3-4) طيف النفاذية بوصفها دالة للطول الموجي للأغشية (Fe_2O_3) المحضرة بدرجات حرارية مختلفة، نلاحظ من الشكل أن نفاذية الأغشية المحضرة تزداد مع زيادة الطول الموجي ، كما نلاحظ من الشكل أن النفاذية تقل مع زيادة درجة الحرارة [64]، وربما يعود السبب في ذلك إلى زيادة الاستطمار نتيجة زيادة خشونة السطح مع زيادة درجة الحرارة كما تم ملاحظته من (AFM). وهذه النتيجة تتفق مع الباحثين [97,98].



الشكل (3-4) يوضح طيف النفاذية للأغشية (Fe_2O_3) المحضرة بدرجات حرارة قاعدة مختلفة.

Reflectance (b) الانعكاسية

تم حساب الانعكاسية بالاعتماد على طيف النفاذية (T) وطيف الامتصاصية (A) بموجب قانون حفظ الطاقة بحسب المعادلة (4-11). ويوضح الشكل (4-4) الانعكاسية بوصفها دالة للطول الموجي لاغشية (Fe_2O_3) المحضرة بدرجات حرارة قاعدة مختلفة ، نلاحظ من الشكل أن الانعكاسية تزداد مع زيادة الطول الموجي وتقل مع زيادة درجة الحرارة للأطوال الموجية القصيرة ، أما بالنسبة للأطوال الموجية الطويلة فإن الانعكاسية تقل مع زيادة الطول الموجي وتزداد مع زيادة درجة الحرارة ، حيث تكون انعكاسية الاغشية قليلة عند الأطوال الموجية القصيرة (الطاقة العالية) وتصبح انعكاسيتها عالية عند الأطوال الموجية العالية ، وربما يعود السبب إلى طبيعة سطح الغشاء.

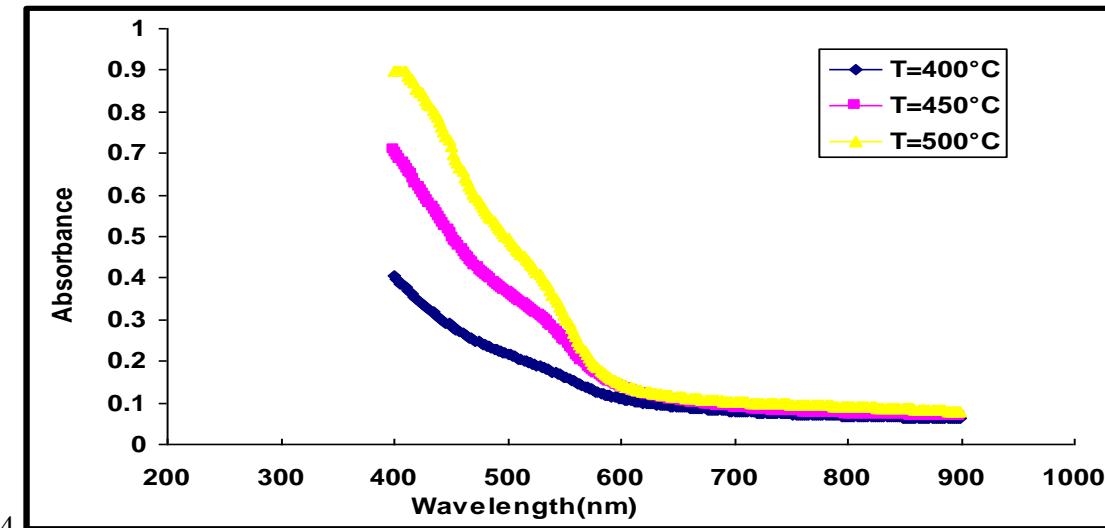


الشكل (4-4) يوضح طيف الانعكاسية لاغشية (Fe_2O_3) المحضرة بدرجات حرارة قاعدة مختلفة.

Absorbance (c) الامتصاصية

يتضح من خلال طيف الامتصاصية بوصفها دالة للطول الموجي المبين بالشكل (4-5) لاغشية (Fe_2O_3) المحضرة بدرجات حرارة قاعدة مختلفة ، ان الامتصاصية تقل بزيادة الطول الموجي إذ إن الاغشية تمتلك أعلى قيمة لامتصاصية عند الأطوال الموجية القصيرة وسبب نقصان قيمة الامتصاصية بزيادة الطول الموجي هو قلة طاقات الفوتونات الساقطة وعدم قدرتها على رفع

الإلكترونات من حزمة التكافؤ إلى حزمة التوصيل لأن طاقة الفوتونات الساقطة أقل من طاقة فجوة الطاقة البصرية [99] بينما تزداد الامتصاصية بصورة تدريجية بزيادة درجة الحرارة .

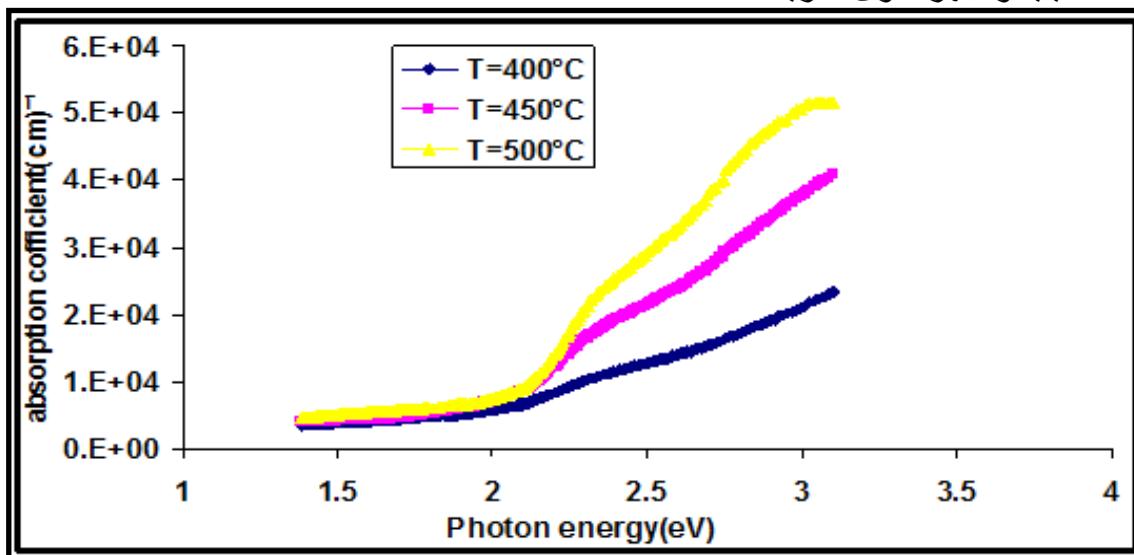


الشكل (5-4) طيف الامتصاصية لأغشية (Fe_2O_3) المحضرة بدرجات حرارة قاعدة مختلفة.

Absorption Coefficient

(c) حساب معامل الامتصاص (α)

استناداً إلى المعادلة (24-2) تم حساب معامل الامتصاص كدالة لطاقة الفوتون الساقط ، ويوضح الشكل (4-6) تغير معامل الامتصاص بوصفه دالة لطاقة الفوتون لأغشية (Fe_2O_3) المحضرة بدرجات حرارة قاعدة مختلفة، وقد أظهرت النتائج أن طيف الامتصاصية لجميع الأغشية المحضرة تتميز بوجود منطقتين من الامتصاص الأولى هي منطقة الامتصاص العالي إذ يكون معامل الامتصاص ($\alpha > 10^4 \text{ cm}^{-1}$) وأن هذه القيمة تتزايد مع زيادة طاقة الفوتون مما يرجح بدوره حدوث انتقالات الكترونية مباشرة وهذا يتفق مع الدراسات السابقة [38,39]. وكذلك نلاحظ من الشكل أن زيادة درجة الحرارة قد أدت إلى زيادة في قيم معامل الامتصاص وبخاصة عند الطاقات العالية ويكمي السبب في ذلك إلى ان زيادة درجة الحرارة ادت إلى زيادة الحجم الحبيبي وتقليل العيوب البلورية وزيادة في التجانس ما ادى إلى زيادة في قيم معامل الامتصاص والذي يتفق تماماً مع نتائج حيود الاشعة السينية ومجهر القوى الذرية.



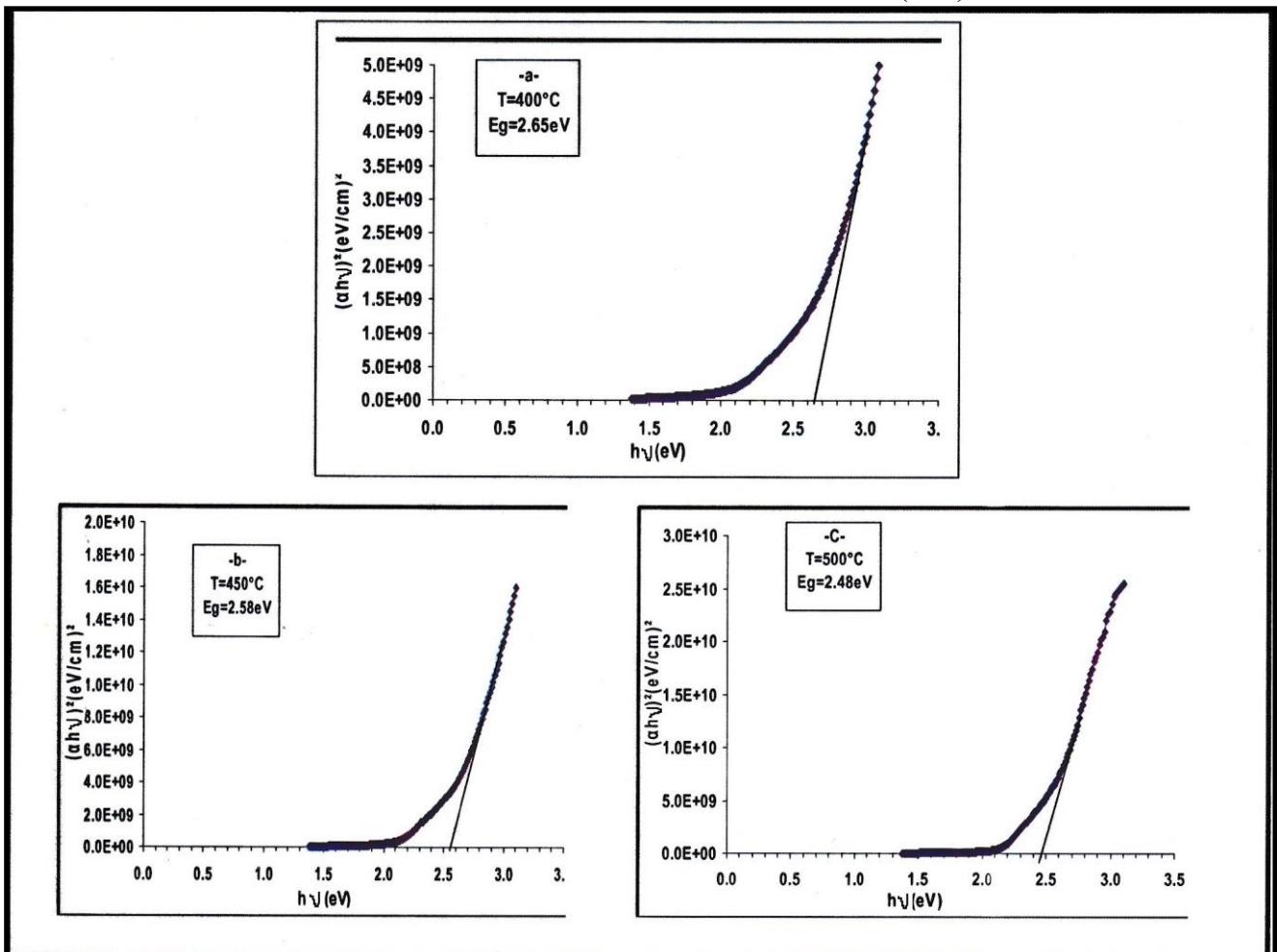
الشكل (4-6) تغير معامل الامتصاص لأغشية (Fe_2O_3) المحضرة بدرجات حرارة قاعدة مختلفة.

The optical energy gap

(d) حساب فجوة الطاقة البصرية (E_g)

تم حساب فجوة الطاقة لجميع الأغشية المحضرة باستخدام المعادلة (2-14) وكانت أفضل قيمة عند ($r=1/2$) مما يدل على أن الانتقال هو انتقال مباشر مسموح، وتم رسم العلاقة بين $(\alpha h\nu)^2$ وطاقة الفوتون ($h\nu$) ورسم مماس من أفضل خط مستقيم تمر به معظم النقاط بعد حافة الامتصاص ثم نمد المستقيم ليقطع محور طاقة الفوتون عند $h\nu = 0$ فنحصل على قيمة فجوة الطاقة المسموحة للانتقال المباشر المسموح كما موضح في الشكل (4-7). ونلاحظ من الشكل نقصان في فجوة الطاقة بمقدار قليل مع زيادة درجة الحرارة eV (2.48, 2.58, 2.65) وهذا يتفق مع الدراسة [34] كما مبين في الجدول (4-4) والسبب في ذلك يعود إلى أن المعاملات الحرارية (Thermal Coefficients) للأشباه الموصلات لا تساوي صفرًا ولذا فإن فجوة الطاقة فيها تعتمد على درجة الحرارة ، اذ تؤثر في الفراغ الذري (Atomic Space)، ومن ثم تغير في فجوة الطاقة كما ان فجوة الطاقة لشبكة الموصل الذاتي لا تكون خالية تماماً في الواقع اذ توجد فيها مستويات موضعية ناتجة عن العيوب التركيبية. ووجد تجريبياً ان فجوة الطاقة لمعظم أشباه الموصلات تميل الى الانخفاض عند ارتفاع درجة الحرارة

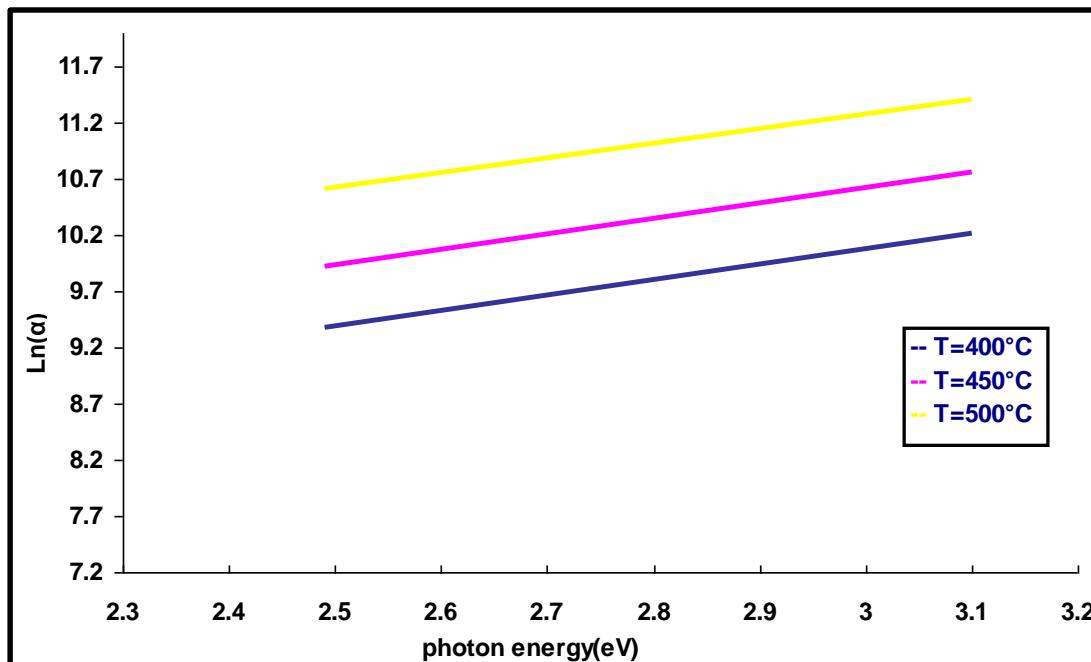
[71] وفقاً للعلاقة (9-2).



الشكل (7-4) يوضح تغير فجوة الطاقة لأغشية Fe_2O_3 المحضرة بدرجات حرارة قاعدة مختلفة.

(e) حساب قيم طاقة ذيول اورباخ :

تم حساب طاقة ذيول اورباخ والتي تمثل عرض الحالات الموضعية المسمومة داخل فجوة الطاقة البصرية من مقلوب ميل الخطوط الموجودة في الشكل (4-8)، اذ وجد أن قيمة طاقة ذيول اورباخ تزداد بزيادة درجة الحرارة بخلاف قيم فجوة الطاقة البصرية ، ان زيادة طاقة ذيول اورباخ تدل على أن عرض المستويات الموضعية قد ازداد بزيادة درجة الحرارة. والجدول (4-4) يبين قيم طاقة ذيول اورباخ لجميع الأغشية المحضر.

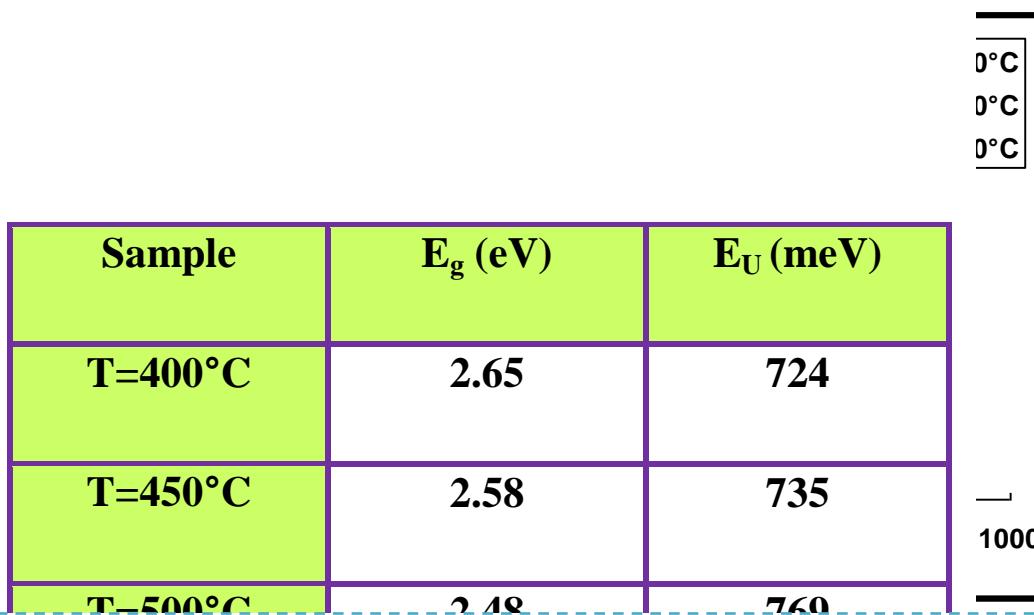


الشكل(4-8) لوغاريتmic معامل الامتصاص بوصفها دالة لطاقة الفوتون الساقط لأغشية اوكسيد الحديديك وبدرجات حرارة قاعدة مختلفة.

الجدول (4-4) قيم فجوة الطاقة البصرية للانتقال المباشر المسموم وقيم طاقة ذيول اورباخ لجميع الأغشية المحضر.

Extinction Coefficient (f) حساب معامل الخمود

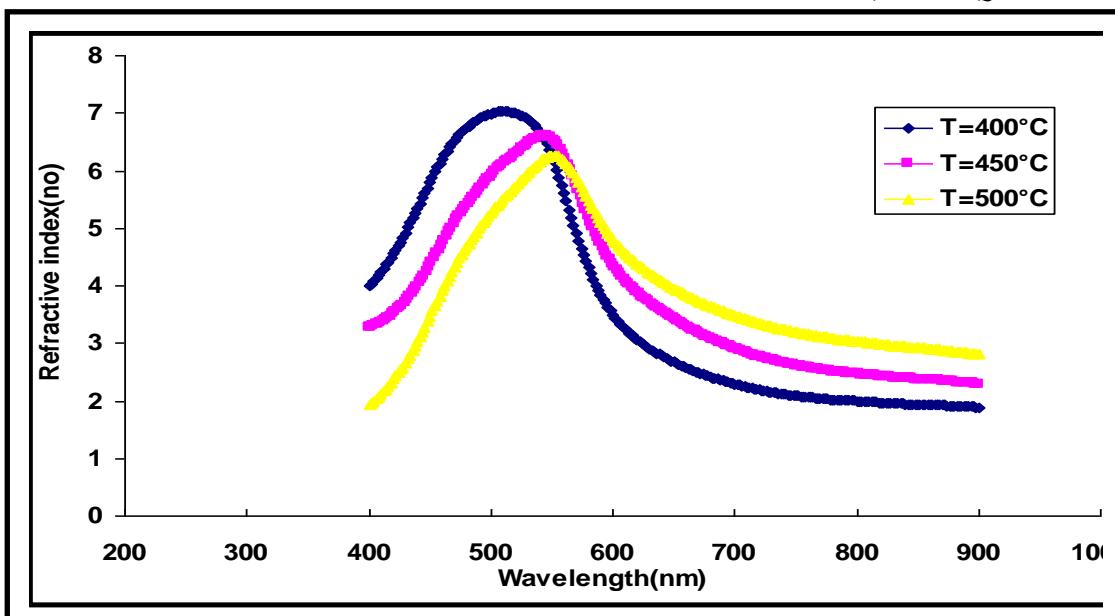
تم حساب معامل الخمود من المعادلة (28-2) إذ أن معامل الخمود دالة لكل من الاستطرارة والامتصاصية ، والشكل (9-4) يوضح تغير معامل الخمود بوصفه دالة للطول الموجي لأشعة (Fe_2O_3)، إذ نلاحظ أنه يسلك سلوكاً مشابهاً لمنحنى معامل الامتصاص بسبب ارتباطها بالعلاقة أعلاه ، ونلاحظ من الشكل أن معامل الخمود يكاد يكون ثابت في الطاقات الواطئة (أقل من حافة الامتصاص) وربما يعود السبب إلى الاستطرارة الناتجة من خشونة السطح ، أما بالنسبة للطاقات العالية نلاحظ زيادة في معامل الخمود وزيادة حادة عند حافة الامتصاص وربما يعود السبب إلى زيادة الامتصاصية . كذلك نلاحظ من الشكل أن قيمة معامل الخمود تزداد بزيادة درجة حرارة القاعدة عند الأطوال الموجية القصيرة ويعود السبب إلى زيادة معامل الامتصاص عند هذه الأطوال الموجية وبالتالي زيادة معامل الخمود بسبب زيادة الاستطرارة بسبب زيادة معامل الخشونة (RS). [100]



الشكل (9-4) يوضح تغير معامل الخمود لأشعة (Fe_2O_3) المحضرة بدرجات حرارية مختلفة.

Refractive Index (n_o)**(g) معامل الانكسار**

حسب معامل الانكسار للأغشية المحضرة كافة وبشكل تقريري وذلك بالاعتماد على المعادلة (27-2). الشكل (10-4) يوضح تغير معامل الانكسار بوصفه دالة للطول الموجي للأغشية المحضرة بدرجات حرارة قاعدة مختلفة ، ومن ملاحظتنا للشكل نجد أن سلوك المنحنيات يشبه سلوك الانعكاسية إذ إن معامل الانكسار يتزايد مع زيادة الطول الموجي ليصل إلى الذروة ثم يبدأ المنحني بالتناقص ، كما نلاحظ إن معامل الانكسار يزداد مع زيادة درجة حرارة القاعدة عند الأطوال الموجية العالية ويقل عند الأطوال الموجية الواطئة ويمكن أن يعود السبب إلى الانعكاسية وفجوة الطاقة البصرية للأغشية.

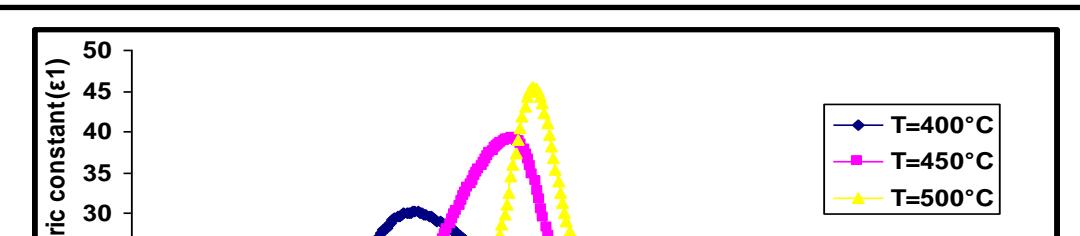


الشكل (10-4) يوضح تغير معامل الانكسار للأغشية (Fe_2O_3) المحضرة بدرجات حرارية مختلفة.

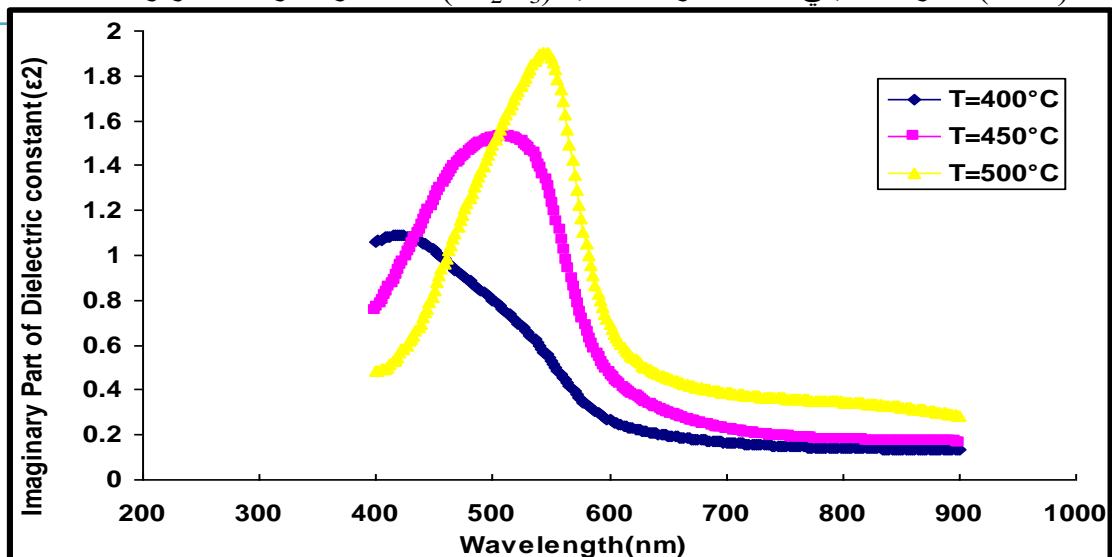
Dielectric Constant**(h) ثابت العزل**

تم حساب الجزء الحقيقي (ϵ_1) والخيالي (ϵ_2) لثابت العزل للأغشية المحضرة من المعادلين (31-2) و(32-2) على التوالي، ويبين الشكل (11-4) تغير الجزء الحقيقي لثابت العزل بوصفه دالة للطول الموجي للأغشية (Fe_2O_3) المحضرة بدرجات حرارة قاعدة مختلفة. حيث يتبيّن من الشكل أن منحنيات الجزء الحقيقي من ثابت العزل ذات طبيعة مشابهة تقريباً لمنحنيات معامل الانكسار، بسبب طبيعة الارتباط بينهما بالعلاقة (31-2) والتي يكون فيها تأثير معامل الخmod ضعيفاً.

أما بالنسبة لثابت العزل الخيالي (ϵ_2) الذي يمثل مقدار الطاقة المفقودة نتيجة حركة ثنايات القطب عند تسليط مجال خارجي فيوضحه الشكل (12-4)، إذ نلاحظ أن قيمة (ϵ_2) تزداد مع زيادة درجة الحرارة لكن قيمتها تكون أقل من قيمة الجزء الحقيقي ، أي أن $\epsilon_2 < \epsilon_1$.



الشكل (11-4) الجزء الحقيقي لثابت العزل للأغشية (Fe_2O_3) المحضرة بدرجات حرارة قاعدة مختلفة.



الشكل (12-4) يوضح الجزء الخالي لثابت العزل للأغشية (Fe_2O_3) المحضرة بدرجات حرارية مختلفة.

Influence of verifying thickness

2-4) تأثير تغير السمك

Structural Measurements

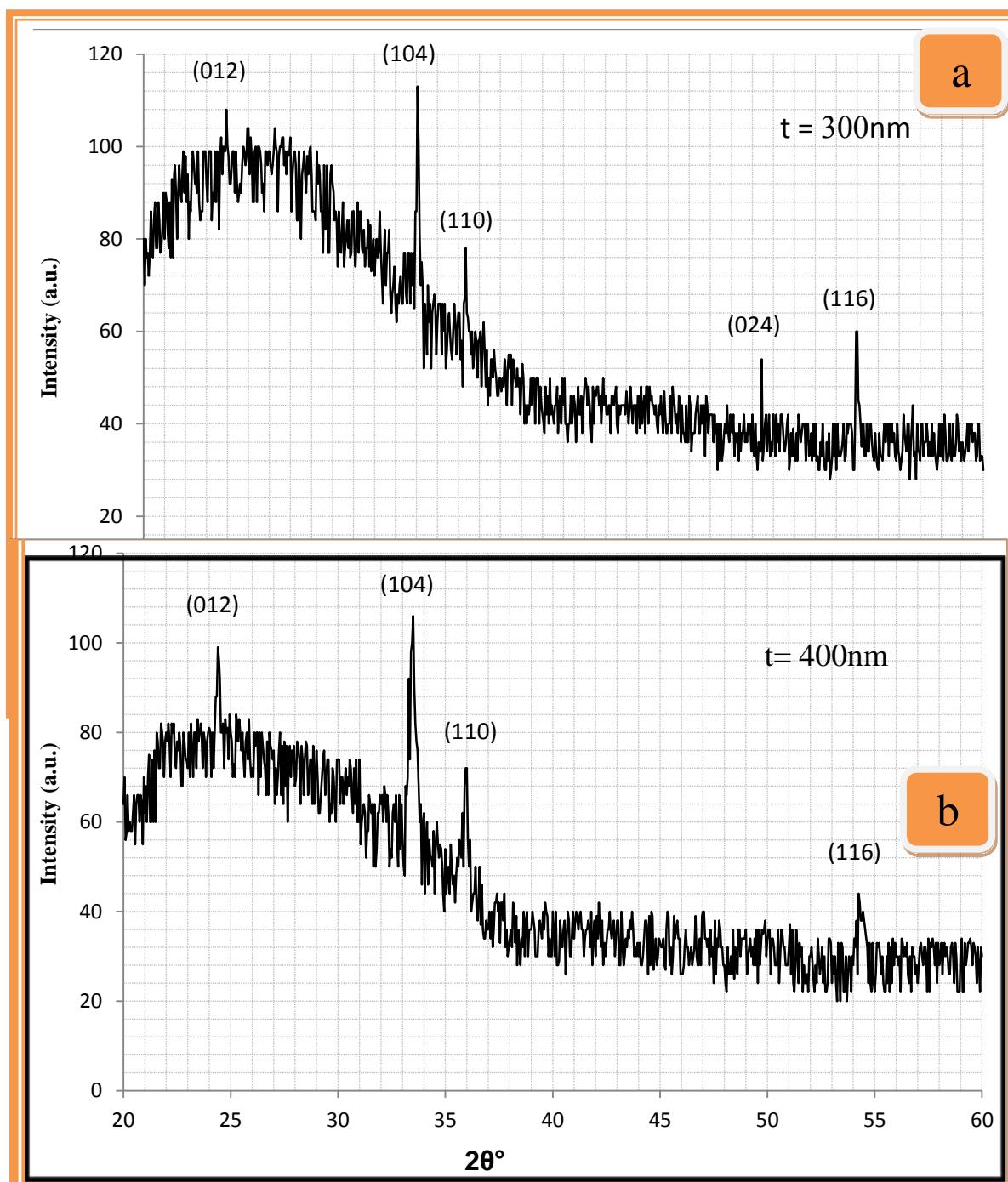
1-2-4) القياسات التركيبية

نظراً إلى أهمية هذه الفحوصات في اعطاء معلومات عن التركيب البلوري للمادة فضلاً عن التعرف على هوية المادة المرسبة من خلال استخدام حيود الأشعة السينية (XRD)، ومجهر القوة الذرية (AFM) وكما يأتي:

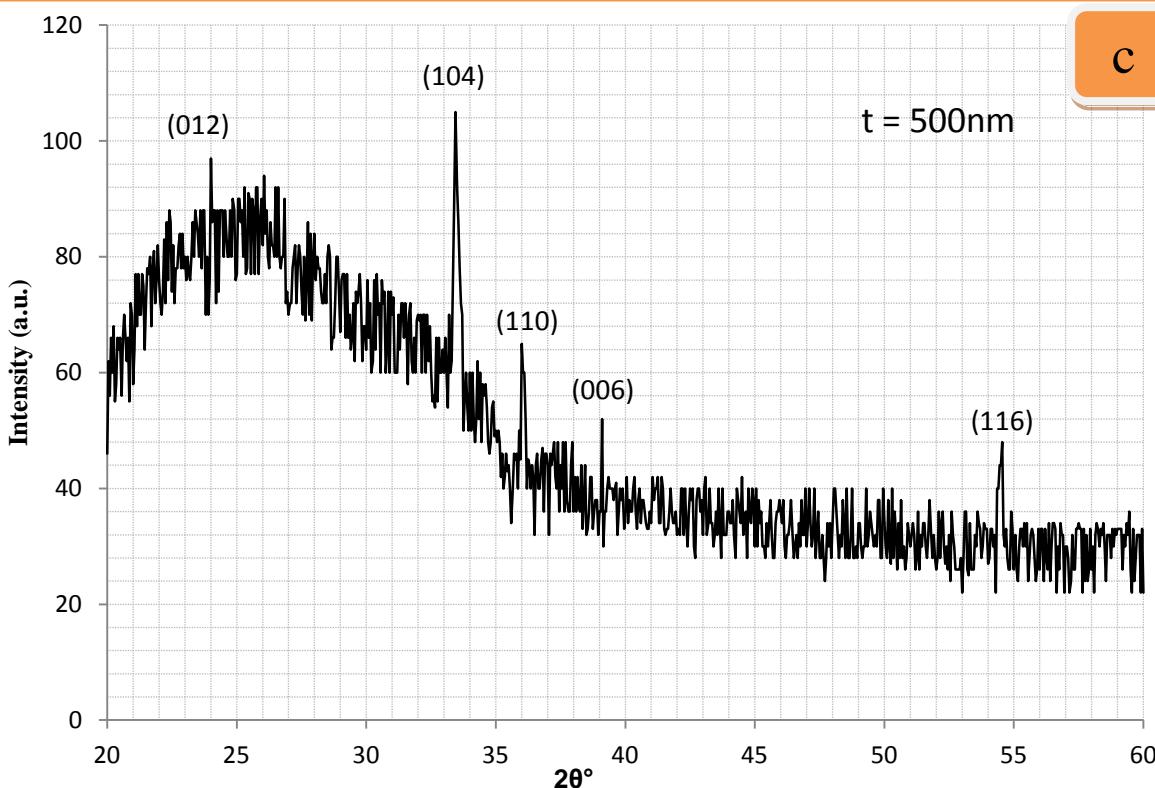
Results of X-Ray Diffraction

1-1-2-4) نتائج حيود الأشعة السينية

أظهرت نتائج حيود الاشعة السينية لاغشية (Fe_2O_3) المحضرة بدرجة حرارة (400°C) وبثلاثة اسماك مختلفة (300,400,500nm) باستخدام طريقة التحلل الكيميائي الحراري ، والموضحة بالشكل (4-13) ان الاغشية تمتلك تركيباً متعدد التبلور (Polycrystalline) ومن النوع السادس (Hexagonal) ، وهذا يتواافق مع الدراسات السابقة [43, 41, 39] ، وكان الاتجاه السائد لجميع الاغشية المحضرة هو (104) ، اذ يبين مخطط حيود الاشعة السينية لغشاء (Fe_2O_3) ظهور عدة قمم وعند مقارنة موقع وشدة القمم والمسافة البنية بين المستويات مع بطاقة (JCPDS) المرقمة (0664-33) نجد ان النتائج متقاربة الى حدٍ ما وكما موضحة بالجدول (5-4) .



c



الشكل (13c-4) مخطط حيود الأشعة السينية لأغشية (Fe_2O_3) عند السمك 500 nm

الجدول (5-4) : شدة وموقع القمم والمسافة البينية للمستويات في بطاقة (Fe_2O_3) لـ JCPDS وأغشية (Fe_2O_3) الرقيقة لأسماء مختلفة .

Sample	2θ (degree)	d_{hkl} (\AA)	I	hkl
Fe_2O_3 (33-0664)	24.138	3.6840	30	012
	33.152	2.7000	100	104
	35.611	2.5190	70	110
	54.089	1.6941	45	116
THICKNESS $t = 300\text{nm}$	23.9946	3.70702	110	012
	32.9432	2.82258	115	104
	35.5624	2.60065	78	110
	53.9765	2.54490	59	116
$t = 400\text{nm}$	24.6226	3.61265	95	012
	33.4858	2.67393	110	104
	35.9536	2.49585	70	110
	54.3014	1.68802	44	116
$t = 500\text{nm}$	24.1443	3.68312	95	012
	33.4881	2.67375	108	104
	36.0120	2.49194	65	110
	54.5200	1.68177	48	116

وقد تم حساب بعض الخصائص التركيبية من حيود الاشعة السينية وكما يأتي:

(a) حساب المسافة بين المستويات البلورية (d):

باستخدام قانون براك ومن العلاقة (2-1) تم حساب المسافة بين المستويات البلورية (d) أذ وجد أن المسافة بين المستويات الذرية لأشغية أوكسيد الحديديك والمبينة في الجدول (6-4) تتفق الى حد ما مع مثيلاتها في بطاقة (JCPDS).

(b) ثوابت الشبكة : Lattice Constants

حسبت ثوابت الشبكة المتمثلة بـ a_0 و c_0 للطور (α -Fe₂O₃) باستخدام المعادلة (3-2), دونت جميع النتائج في الجدول (6-4) حيث نلاحظ أن قيمة ثوابت الشبكة (a_0) و (c_0) مقاربة لقيم (JCPDS) بالنسبة لجميع الأشغية المحضرة بأسماء مختلفة.

(c) عامل التشكيل (T_c) Texture Coefficient

تم حساب عامل التشكيل (T_c) للأشغية المحضرة باستخدام العلاقة (2-4)، وبينت النتائج أن قيمة عامل التشكيل تتغير بتغيير سمك الغشاء ، إذ نلاحظ أن قيمة عامل التشكيل للاتجاه السائد (104) لا تقل عن الواحد وهذا يعني أن الأشغية ذات اتجاه سائد واحد وهو (104) وذلك يتفق مع الدراسات السابقة [36,42] ولا يوجد تغيير في الاتجاه السائد مع تغيير السمك ، وكما موضح في الجدول(4-6).

(d) الحجم الحبيبي (D_{av}) Grain size

باستخدام معادلة (5-2) تم حساب الحجم الحبيبي (D_{av}) ووجد أن جميع الأشغية ذات حجم حبيبي يتراوح بين 10.7-25.7 nm كما في الجدول (6-4). وقد وجد أن معدل الحجم الحبيبي يزداد بزيادة سمك العشاء ما يدل على ازدياد نسبة التبلور وبالتالي قلة العيوب البلورية المتمثلة بالحدود الحبيبية نتيجة أشغال الذرات لمواضعها الصحيحة مما يسبب نقصان في قيمة FWHM (ومن ثم زيادة حجم الحبيبات).

(e) المطاوعة المايكروية (S) (Micro Strain)

حسبت قيمة المطاوعة المايكروية باستخدام المعادلة (2-6). أن المطاوعة المايكروية تقل مع زيادة السمك بسبب نقصان الإجهاد (لأن الإجهاد هو الذي يسبب المطاوعة)، إذ إن زيادة السمك يسبب نقصاناً في المطاوعة المايكروية وبالتالي زيادة في الحجم الحبيبي حيث تم ملاحظة الزيادة في الحجم الحبيبي مع زيادة السمك كما مبين في الجدول (4-6).

(f) كثافة الانخلاءات وعدد البلوريات لوحدة المساحة**Dislocation Density and Number of Crystals per unit area**

تم حساب كثافة الانخلاءات (δ) وعدد البلوريات لوحدة المساحة (N_0) باستخدام المعادلتين (7-2) و(7-8) حيث نلاحظ إن كلاً من كثافة الانخلاءات وعدد البلوريات لوحدة المساحة تقل مع زيادة السمك مما يدل على زيادة التجانس ويؤكد على أن نسبة التبلور قد زادت نتيجة لقلة كثافة الانخلاءات كما في الجدول (6-4) وتقل مع زيادة الحجم الحبيبي لأن العلاقة بينهما عكسية وهذا يعني تحسن التركيب البلوري .

الجدول (6-4) شدة وموضع القمم والمسافة البينية والحجم الحبيبي وعامل التشكيل والمطاوعة وعدد البلوريات وثوابت الشبكة لأغشية (Fe_2O_3) الرقيقة عند اسمك مختلفة .

Sample	THICKNESS at 400 C°			JCPDS	hkl
	300nm	400nm	500nm		
2θ (deg)	32.9432	33.4858	33.4881	33.152	104
d (Å)	2.71672	2.67393	2.67375	2.7000	
FWHM(rad)	0.01349	0.00885	0.00562		
(D _{av}) nm	10.7	16.3	25.7		
δ × 10 ¹¹ cm ⁻²	8.7	3.7	1.5		
N ₀ × 10 ¹² cm ⁻²	19.8	7.6	2.8		
T _{c(hkl)}	1.20	1.0	1.12		
Micro Strain S%	0.99	0.84	0.77		
Lattice constant a°	5.044	4.991	4.983	5.035	104
Lattice constant C°	13.87	13.61	13.62	13.74	104

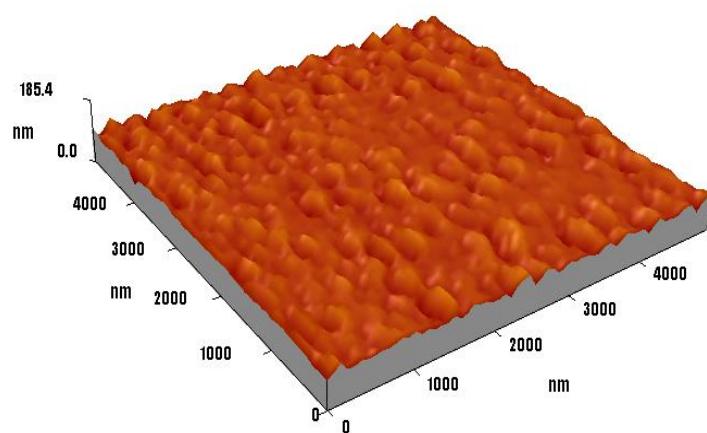
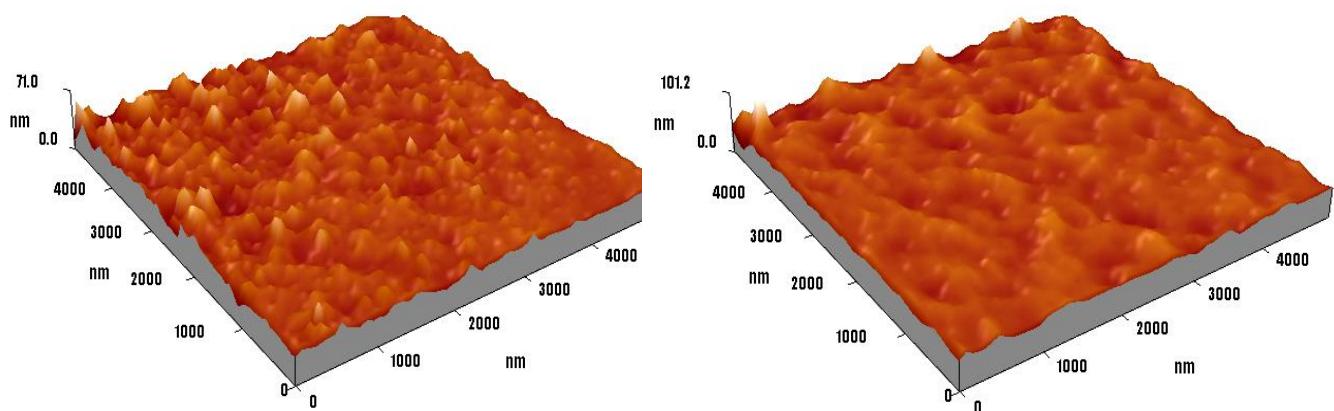
(2-1-1-4) نتائج فحوصات مجهر القوة الذرية (AFM)

أظهرت نتائج الفحص بمجهر القوة الذرية (AFM) أن معدل خشونة السطوح للأغشية المحضرة يزداد مع زيادة السمك كما وأن قيم جذر مربع المعدل (RMS) تزداد بزيادة السمك أيضا، وبما أن قيم معدل الجذر التربيعي تتناسب طرديا مع قيم معدل الحجم الحبيبي مما يدل على أن نتائج مجهر القوى الذرية تتفق مع نتائج حيود الأشعة السينية ، وكما موضح في الجدول (7-4). والشكل (4-14) يبين

صور تراكيب السطوح لأشباه أوكسيد الحديد (Fe₂O₃) حسب قياس (AFM) بتغيير سمك الأغشية.

الجدول (7-4) قيم معدل خسونة السطوح وقيم الجذر التربيعي لمربع متوسط الخسونة حسب قياس (AFM) بتغيير سمك الأغشية.

Sample	Surface Roughness (nm)	RMS (nm)
Fe ₂ O ₃ (300nm)	3.22	4.37
Fe ₂ O ₃ (400nm)	3.58	4.88
Fe ₂ O ₃ (500nm)	6.02	7.90



الشكل(14-4) صور تراكيب السطوح لاغشية اوكسيد الحديديك (Fe_2O_3) حسب قياس (AFM) بتغير سمك الاغشية .

(3)

Optical properties

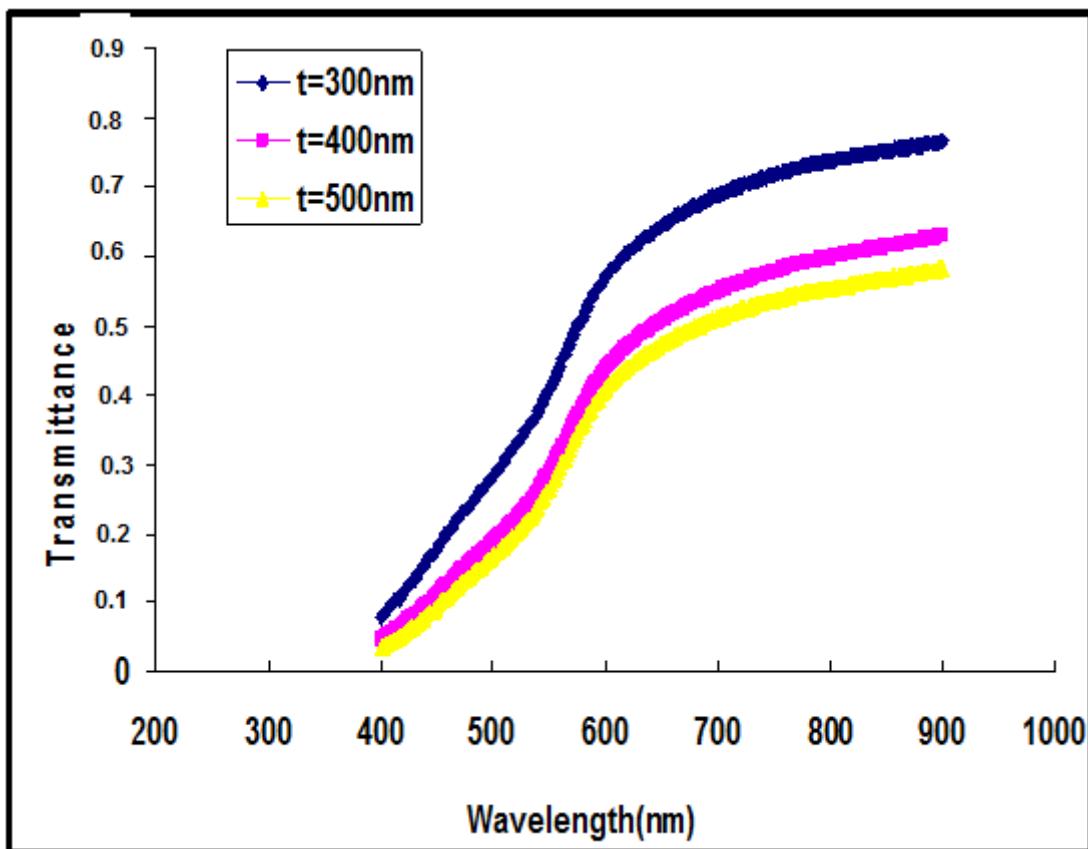
1-2-4. الخواص البصرية:

تضمنت دراسة الخواص البصرية لاغشية اوكسيد الحديديك ذات السمك المختلف ، اذ حسبت قيم النفاذية ، الانعكاسية والامتصاصية بوصفها دالة للطول الموجي وكذلك تم حساب فجوة الطاقة الممنوعة للانتقال الالكتروني المباشر المسموح بوصفها دالة لطاقة الفوتون ، كما تم حساب قيم الثوابت البصرية مثل : معامل الانكسار ومعامل الخمود ومعامل الامتصاص وثابت العزل بجزئيه الحقيقي والخيالي.

Transmittance

1-3-1-2-4) (T) النفاذية :

تم اجراء قياسات النفاذية ضمن مدى الأطوال الموجية (400-900 nm) لجميع أغشية اوكسيد الحديديك مختلفة السمك ، ورسمت علاقة بيانية لنفاذية بوصفها دالة للطول الموجي كما في الشكل (15-4) .



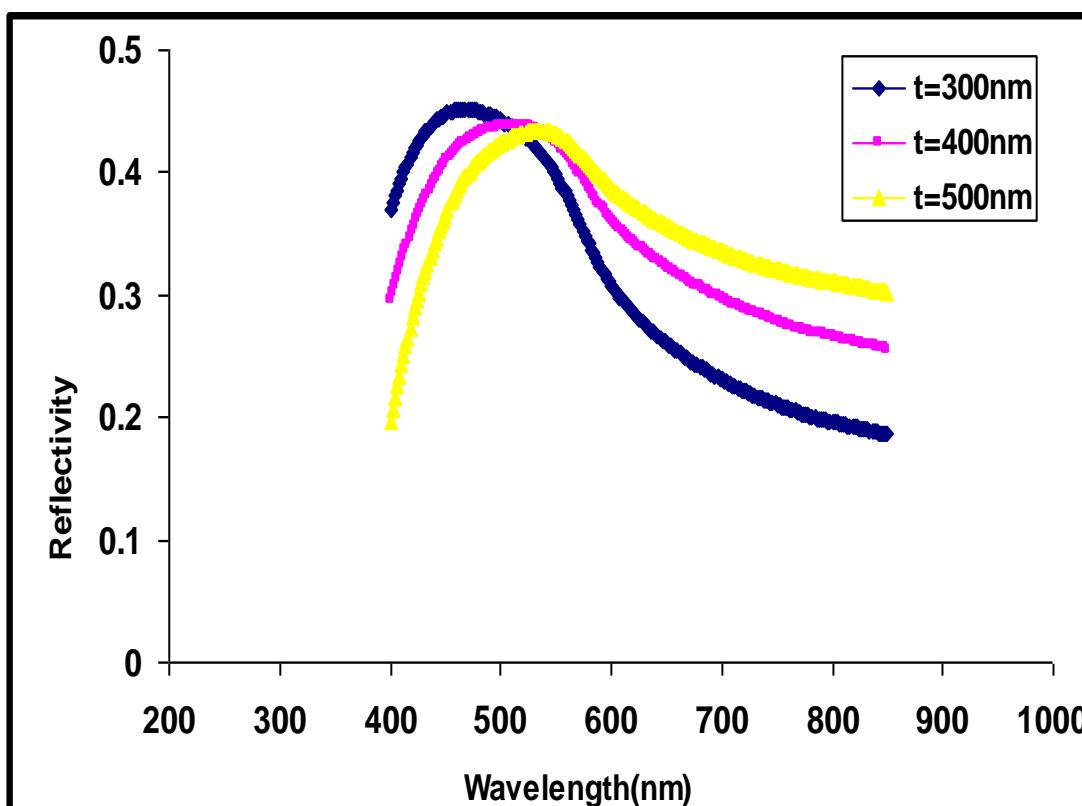
الشكل (15-4) النفاذية كدالة للطول الموجي لاغشية اوكسيد الحديديك مختلفة السمك .

وقد بينت النتائج ان النفاذية تزداد تدريجياً بزيادة الطول الموجي ولجميع أغشية اوكسيد الحديديك ، إذ تبين أن قيم النفاذية تكون أقل ما يمكن عند الطول الموجي (400 nm) لكافة الأغشية

المحضره وتبداً قيم النفاذية بالزيادة تدريجيا مع زيادة قيم الطول الموجي في المنطقة المرئية أي ضمن المدى (400-700 nm) ونلاحظ ثبوت قيم النفاذية تقريبا في المنطقة تحت الحمراء. بينما تقل النفاذية بزيادة سُمك الغشاء وهذا يتوافق مع الدراسات [45,50].

3-2 الانعكاسية (R) :

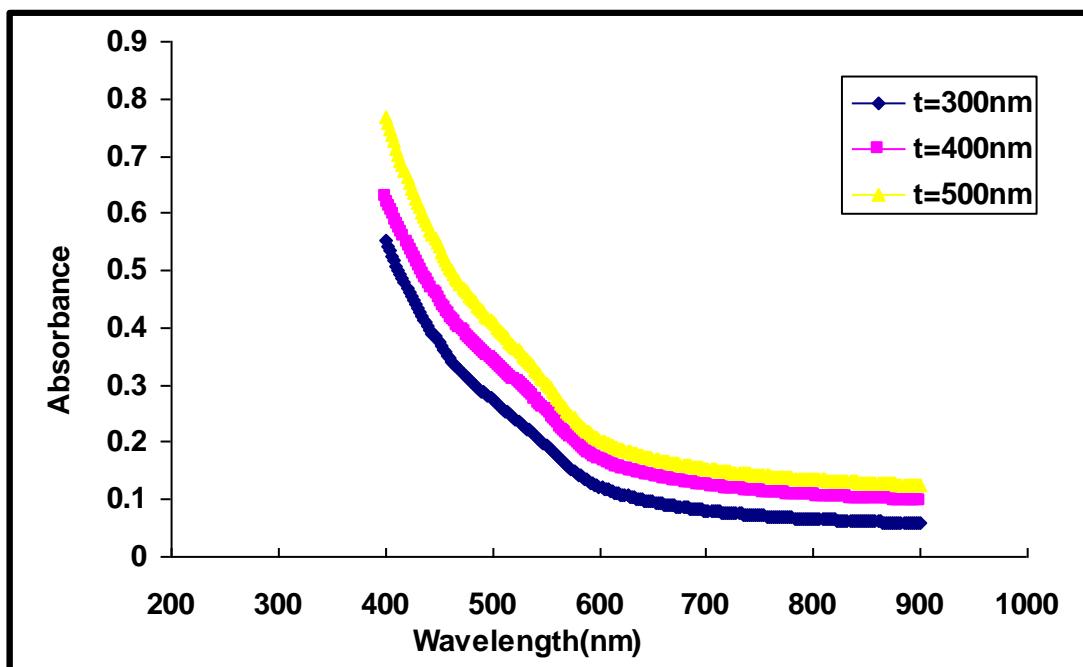
تم حساب الانعكاسية بالاعتماد على طيف النفاذية (T) وطيف الامتصاصية (A) بموجب قانون حفظ الطاقة بحسب المعادلة (11-2). ويوضح الشكل (16-4) الانعكاسية بوصفها دالة للطول الموجي للأغشية (Fe_2O_3) المحضرة بأسماك مختلفة ، نلاحظ من الشكل أن الانعكاسية تزداد مع زيادة الطول الموجي وتقل مع زيادة السمك للأطوال الموجية القصيرة ، أما بالنسبة للأطوال الموجية الطويلة فإن الانعكاسية تقل مع زيادة الطول الموجي وتزداد مع زيادة السمك وهذا يتوافق مع الدراسات [44,49]، وتفسير ذلك هو ان لزيادة السمك تأثيراً واضحأً في الانعكاسية، ففي مدى الطاقات الواطئة تكون الامتصاصية قليلة جداً ثم تزداد الامتصاصية نتيجة الانتقالات الإلكترونية بين حزمة التكافؤ وحزمة التوصيل مما يسبب هبوطاً حاداً في قيم الانعكاسية عند مدى الطاقات العالية. كما نلاحظ ان منحنيات الانعكاسية تسلك السلوك نفسه تقريباً مع اختلاف طيف ناتج عن طبيعة السطوح ، ويعود السبب في ذلك الى ان زيادة السمك قد اثر في طبيعة السطح لمادة الغشاء. وقد لوحظ تشابه منحنى الانعكاسية لكافة الأغشية المحضرة ، وأن الانعكاسية تكون أعظم ما يمكن عند قيم الأطوال الموجية المقابلة لحافة الامتصاص الأساسية التي تمثل فجوة الطاقة البصرية للأغشية المحضرة كافة .



الشكل (16-4) الانعكاسية بوصفها دالة للطول الموجي للأغشية أوكسيد الحديديك مختلفة السمك.

Absorpance**(c) الامتصاصية (A)**

تم أجراء قياسات الامتصاصية ضمن مدى الأطوال الموجية nm (400-900) لجميع أغشية أوكسيد الحديديك مختلفة السُّمك ، ورسمت علاقة بيانية للامتصاصية بوصفها دالة للطول الموجي كما في الشكل (17-4)، وقد أظهرت النتائج ان الامتصاصية تقل بصورة تدريجية تبعاً لزيادة الطول الموجي إذ إن الأغشية تمتلك أعلى قيمة للامتصاصية عند الأطوال الموجية القصيرة ولجميع أغشية أوكسيد الحديديك ، هذا يعني أن الفوتون الساقط لم يستطع أن يهيج الإلكترون وينقله من حزمة التكافؤ إلى حزمة التوصيل ، لأن طاقة الفوتون الساقط أقل من قيمة فجوة الطاقة البصرية لشبكة الموصل. بينما تزداد الامتصاصية بصورة تدريجية بزيادة سُمك الغشاء .

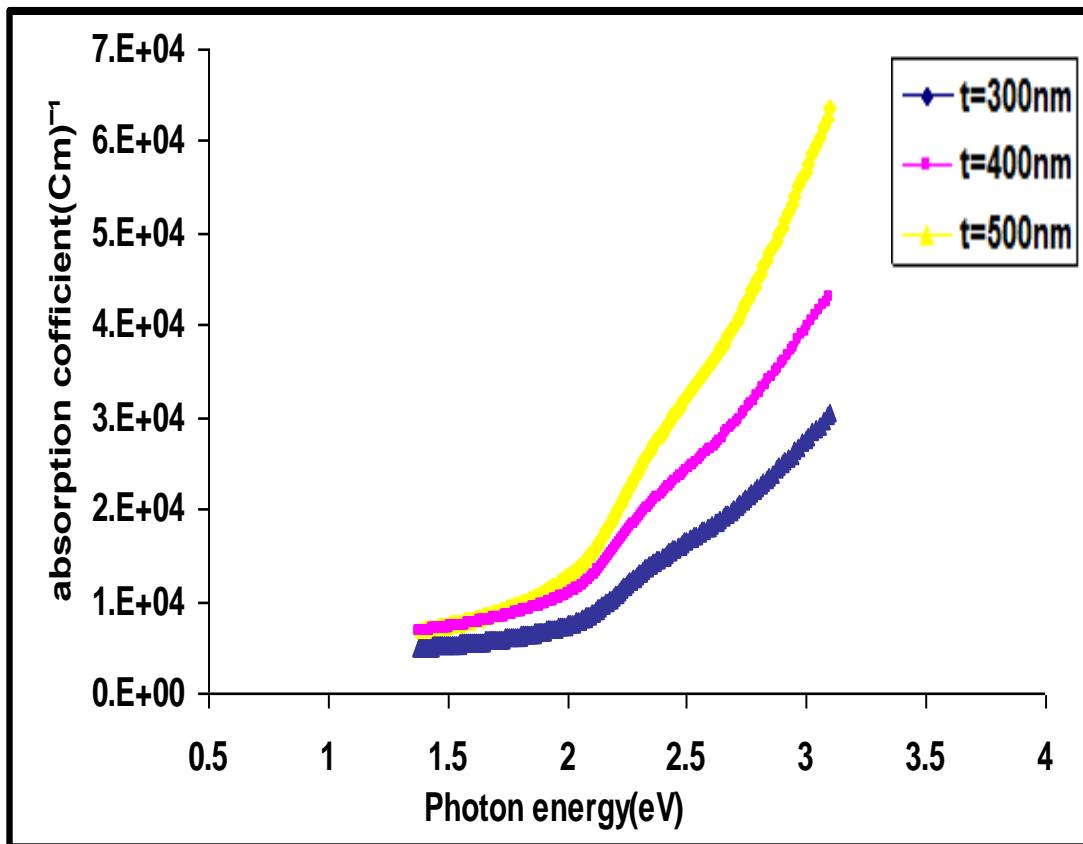


الشكل (17-4) الامتصاصية كدالة للطول الموجي لأغشية أوكسيد الحديديك لأسماك مختلفة .

Absorption Coefficient**(c) حساب معامل الامتصاص (α)**

استناداً إلى المعادلة (24-2) تم حساب معامل الامتصاص كدالة لطاقة الفوتون الساقط ، ويوضح الشكل (18-4) تغير معامل الامتصاص كدالة بوصفه دالة لأغشية Fe_2O_3 المحضرة بأسماك مختلفة، وقد أظهرت النتائج أن طيف الامتصاصية لجميع الأغشية تتميز بوجود منطقتين من الامتصاص الأولى هي منطقة الامتصاص العالي إذ يكون معامل الامتصاص ($\alpha > 10^4 \text{ cm}^{-1}$) وأن

هذه القيمة تتزايد مع زيادة طاقة الفوتون مما يرجح دوره على حدوث انتقالات الكترونية مباشرةً فـ هذا يتوافق مع الدراسات [39,40,44]. ونلاحظ أن قيم معامل الامتصاص تزداد بزيادة السمك وبخاصة عند الطاقات العالية ، كذلك نلاحظ أن تغير معامل الامتصاص مع طاقة الفوتون قليلاً عند الطاقات الواطئة ثم يصبح مقدار التغير أكبر ويزداد بصورة سريعة بالقرب من حافة الامتصاص البصري ، إذ تزحف حافة الامتصاص الأساسية باتجاه طاقة الفوتون الواطئة ويعزى ذلك إلى ان زيادة السمك أدت إلى تكوين (توليد) مستويات مانحة داخل فجوة الطاقة بالقرب من حزمة التوصيل أدت بدورها إلى امتصاص الفوتونات ذات الطاقات الواطئة وبالتالي زيادة واضحة في قيم معامل الامتصاص.

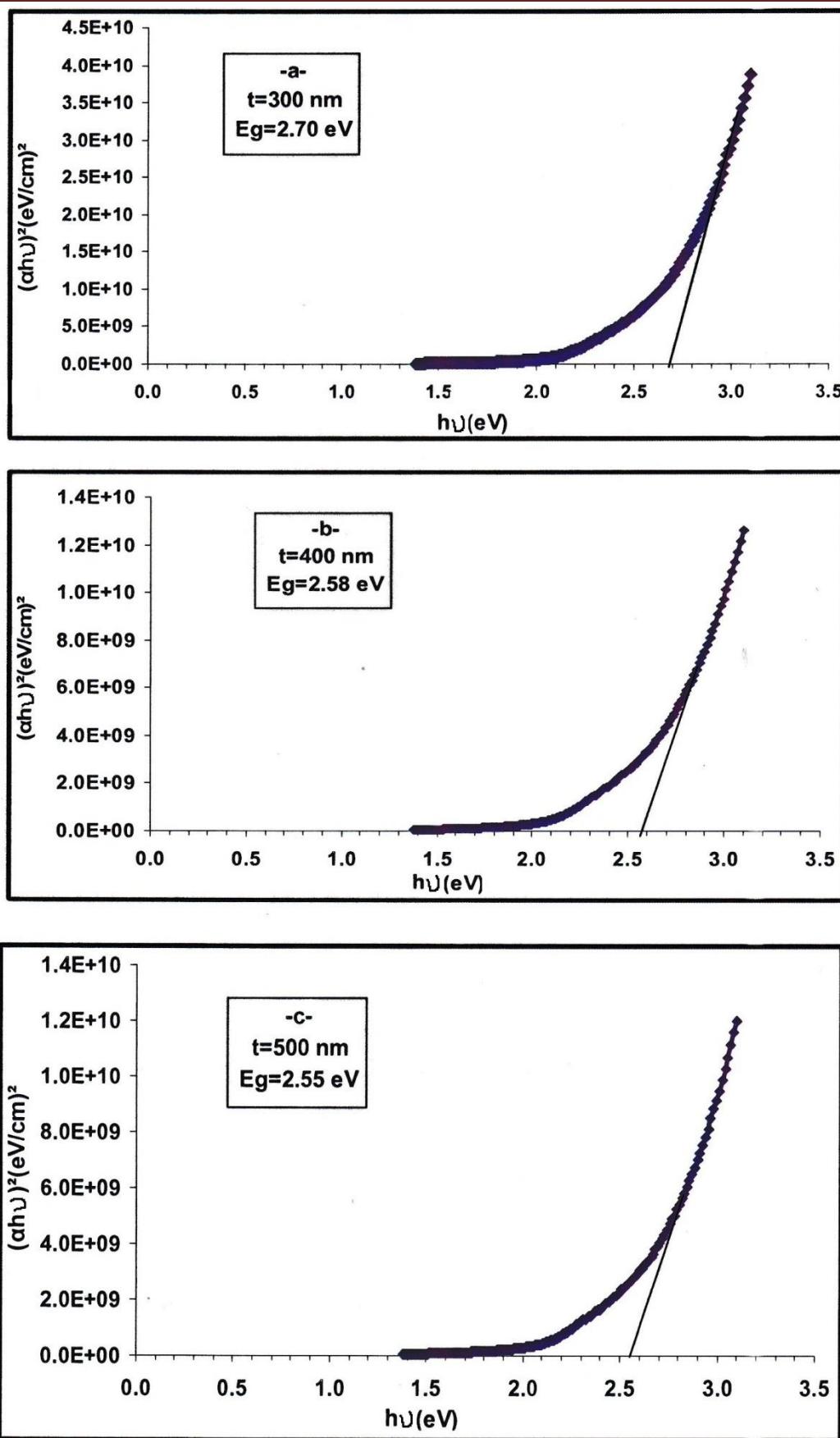


الشكل (4-18) معامل الامتصاص كدالة لطاقة الفوتون لأغشية أوكسيد الحديديك مختلفة

(d) حساب فجوة الطاقة البصرية (E_g)

نلاحظ من الشكل (19-4) نقصان في فجوة الطاقة بمقدار قليل مع زيادة السمك كما مبين في الجدول (4-8) وهذا النقصان يمكن تفسيره بأن زيادة السمك ادت إلى انحراف حافة الامتصاص نحو الطاقات الواطئة وهذا يؤدي بدوره إلى نقصان قيمة فجوة الطاقة ، وان زيادة السمك ايضا ادت إلى زيادة في عدد تصادمات الفوتون مع المادة وهذا يسبب زيادة عدد الالكترونات والفجوات مما يؤدي

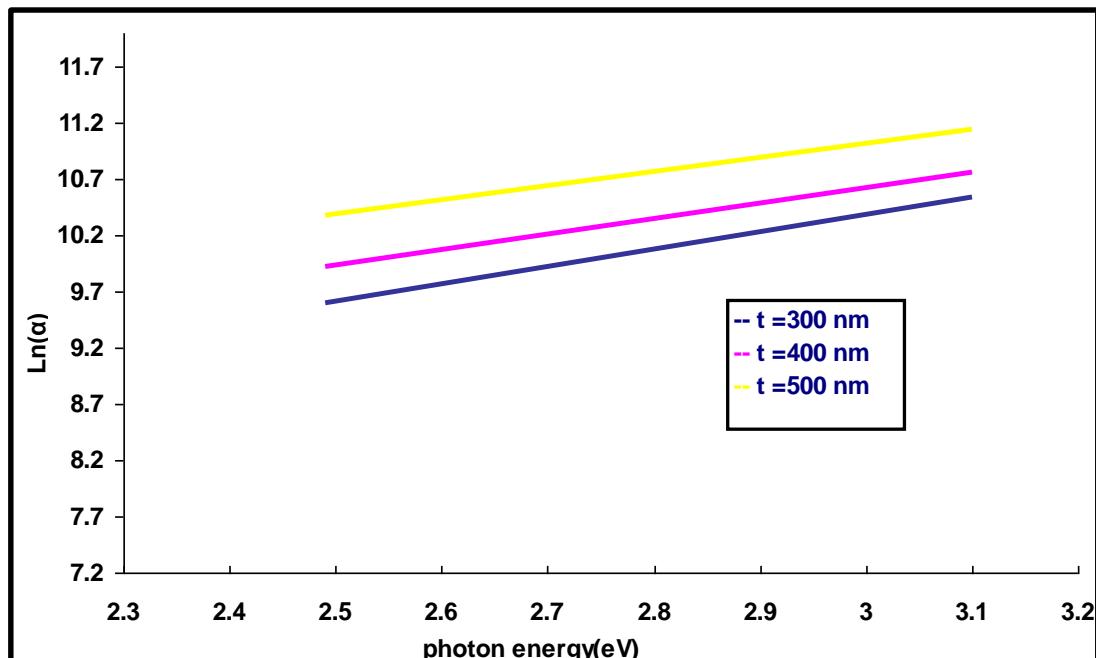
الى نقصان في فجوة الطاقة [43] . ان سبب نقصان قيمة فجوة الطاقة البصرية لأغشية اوكسيد الحديديك يعود الى ان معدل الحجم الحبيبي يزداد بزيادة السمك مما يدل على زيادة تبلور الأغشية وبالتالي زيادة تركيز الحاملات وبذلك تقل فجوة الطاقة البصرية.



الشكل (19-4) قيم فجوة الطاقة البصرية لانتقال المباشر المسموح لأغشية اوكسيد الحديديك ولأسماك مختلفة.

(e) حساب قيم طاقة ذيول اورباخ:

تم حساب طاقة ذيول اورباخ والتي تمثل عرض الحالات الموضعية المسموحة داخل فجوة الطاقة البصرية من مقلوب ميل الخطوط الموجودة في الشكل (20-4), إذ وجد أن قيمة طاقة ذيول اورباخ تزداد بزيادة السمك بخلاف قيم فجوة الطاقة البصرية، ان زيادة طاقة ذيول اورباخ تدل على أن عرض المستويات الموضعية قد ازداد بزيادة السمك، والجدول (8-4) يبين قيم طاقة ذيول اورباخ لجميع الأغشية المحضرة.



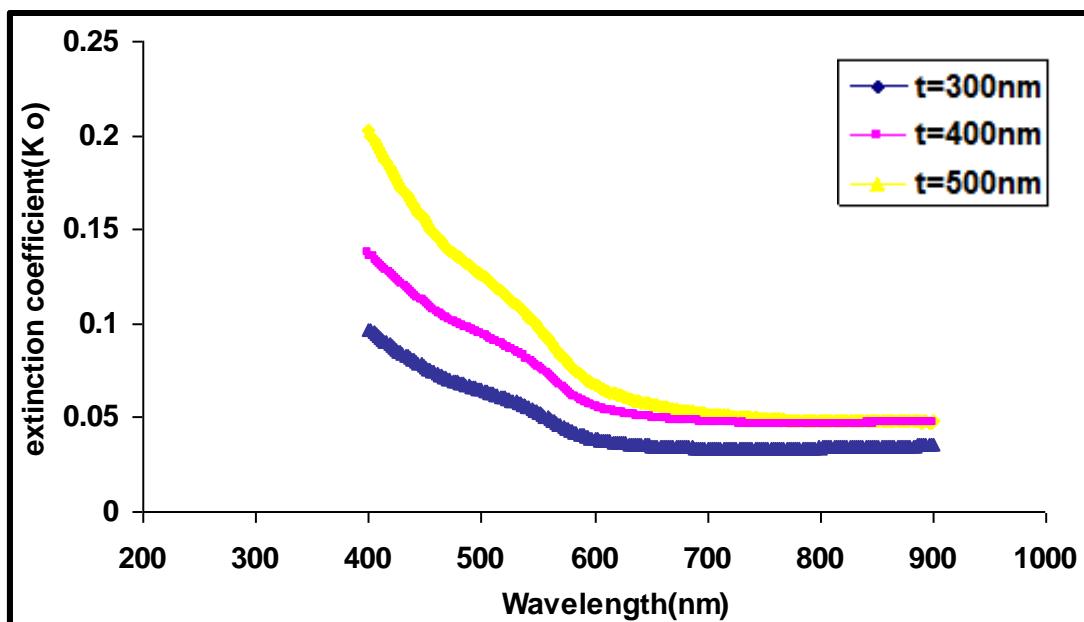
الشكل(20-4) لوغاربتم معامل الامتصاص كدالة لطاقة الفوتون الساقط لأغشية اوكسيد الحديديك ولأسماك مختلفة.

الجدول (8-4) قيم فجوة الطاقة البصرية وقيم طاقة ذيول اورباخ لأغشية اوكسيد الحديديك ولأسماك مختلفة.

Sample	E_g (eV)	E_U (meV)
$t = 300 \text{ nm}$	2.70	645
$t = 400 \text{ nm}$	2.58	735
$t = 500 \text{ nm}$	2.55	800

Extinction Coefficient (e) حساب معامل الخمود

تم حساب معامل الخمود من المعادلة (28-2) إذ إن معامل الخمود دالة لكل من الاستطرارة والامتصاصية ، والشكل (21-4) يوضح تغير معامل الخمود كدالة للطول الموجي لأغشية (Fe_2O_3) ، إذ نلاحظ أنه يسلك سلوكاً مشابهاً لمنحنى معامل الامتصاص بسبب ارتباطها بالعلاقة أعلاه ، ونلاحظ من الشكل أن معامل الخمود يكاد يكون ثابتاً في الطاقات الواطئة (أقل من حافة الامتصاص) وربما يعود السبب إلى الاستطرارة الناتجة عن خشونة السطح ، أما بالنسبة للطاقات العالية نلاحظ زيادة في معامل الخمود وزيادة حادة عند حافة الامتصاص وربما يعود السبب إلى زيادة الامتصاصية. كذلك نلاحظ من الشكل أن قيم معامل الخمود تزداد بزيادة السمك وهذا يتفق مع الدراسات السابقة [49,35]

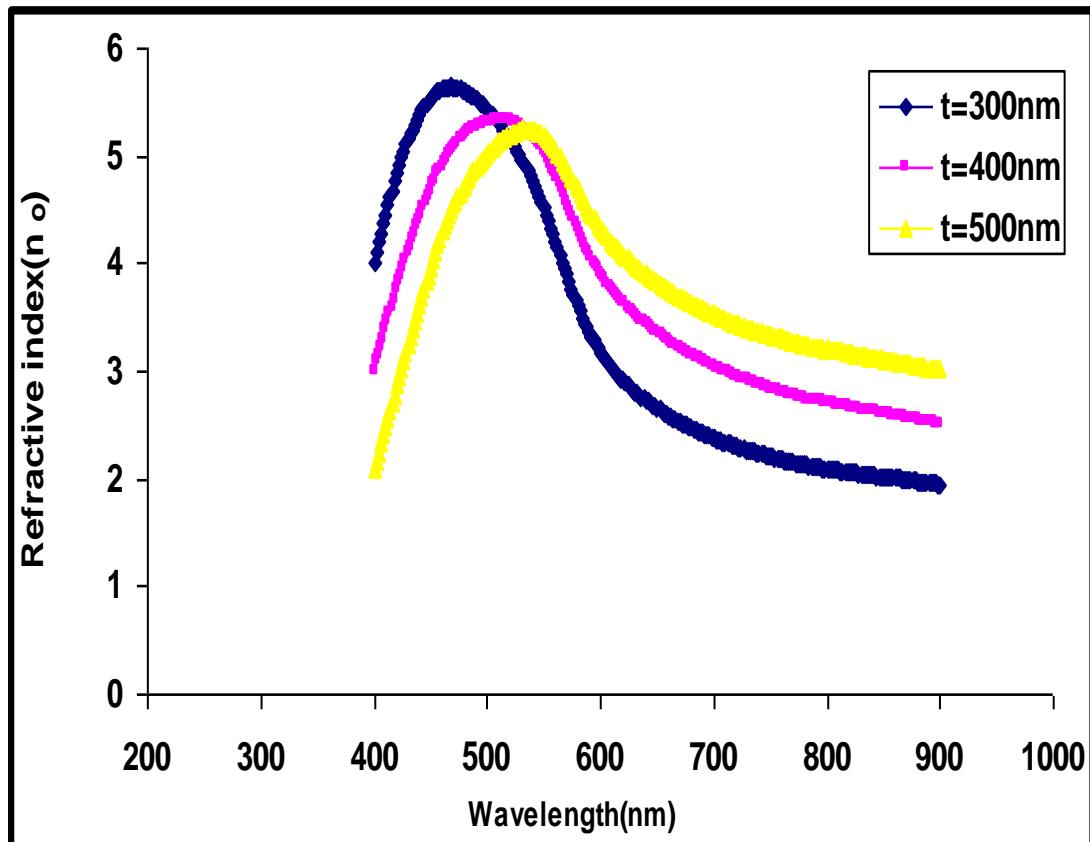


الشكل (21-4) معامل الخمود كدالة للطول الموجي لأغشية أوكسيد الحديديك مختلفة السمك.

Refractive Index (n_o) (f) معامل الانكسار

حسب معامل الانكسار للأغشية المحضرة كافة وذلك بالاعتماد على المعادلة (27-2). الشكل (22-4) يوضح تغير معامل الانكسار بوصفه دالة للطول الموجي لأغشية (Fe_2O_3) المحضرة بأسماك مختلفة ، ومن ملاحظتنا للشكل نجد أن سلوك المنحنيات يشبه سلوك الانعكاسية إذ إن معامل الانكسار يتزايد مع زيادة الطول الموجي ليصل إلى الذروة ثم يبدأ المنحني بالتناقص ، وبما إن معامل الانكسار هو مقياس للاستقطابية ، فكلما كان الاستقطاب كبيراً كان معامل الانكسار أكبر إذ إن مقدار الاستقطابية يعتمد على قوة ارتباط الالكترونات بالذرة ، فالالكترونات القريبة من النواة والتي ترتبط بقوة كبيرة يكون استقطابها ضعيف على العكس من الالكترونات الحرة والبعيدة والمرتبطة بشكل ضعيف إلى النواة يكون استقطابها كبير ومن ثم فإن من المتوقع أن تمتلك معامل انكسار أكبر، كما

نلاحظ إن معامل الانكسار يزداد مع زيادة السمك عند الأطوال الموجية العالية ويقل عند الأطوال الموجية الواطئة ويمكن أن يعود السبب إلى الانعكاسية وفجوة الطاقة البصرية للأغشية.



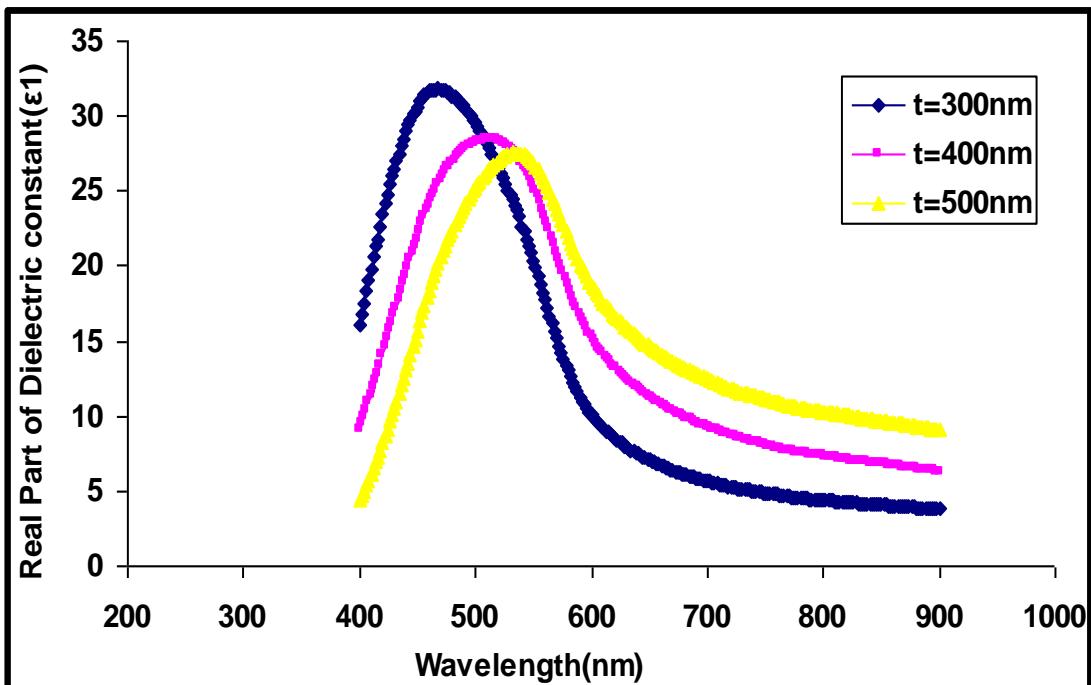
الشكل (22-4) معامل الانكسار كدالة للطول الموجي للأغشية أوكسيد الحديديك مختلف السمك.

Dielectric Constant

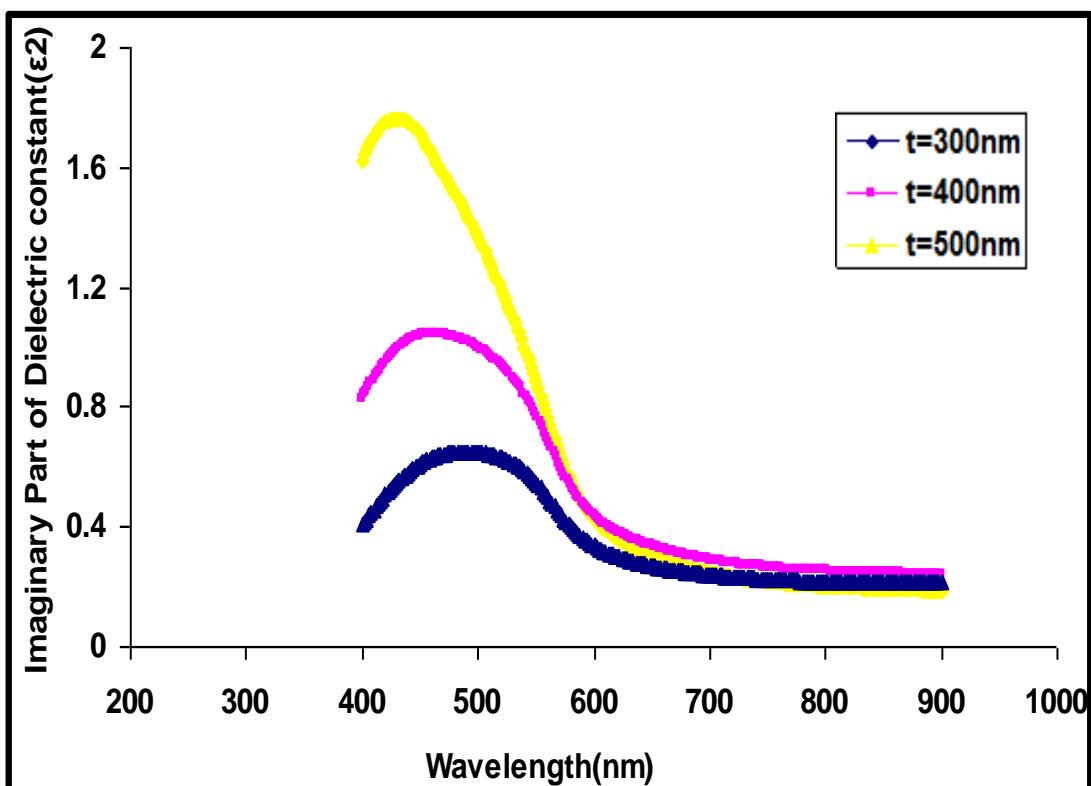
(g) ثابت العزل

تم حساب الجزء الحقيقي (ϵ_1) والخيالي (ϵ_2) لثابت العزل للأغشية المحضرة من المعادلين (31-2) و(32-2) على التوالي ، ويبين الشكل (4-23) تغير الجزء الحقيقي لثابت العزل بوصفه دالة للطول الموجي للأغشية (Fe_2O_3) المحضرة بأسماك مختلفة. حيث يتبيّن من الشكل أن منحنيات الجزء الحقيقي من ثابت العزل ذات طبيعة مشابهة تقريباً لمنحنيات معامل الانكسار بسبب طبيعة الارتباط بينهما بالعلاقة (2-31) والتي يكون فيها تأثير معامل الخمود ضعيفاً.

أما بالنسبة لثابت العزل الخيالي (ϵ_2) الذي يمثل مقدار الطاقة المفقودة نتيجة حركة ثنايات القطب عند تسلیط مجال خارجي فيوضحه الشكل (4-24)، إذ نلاحظ أن قيمة (ϵ_2) تزداد مع زيادة السمك عند الأطوال الموجية القصيرة بينما تكاد تكون قيمته ثابتة عند الأطوال الموجية الطويلة لكن قيمته تكون أقل من قيمة الجزء الحقيقي بسبب اعتماده على معامل الخمود ، أي أن $\epsilon_2 > \epsilon_1$.



الشكل (23-4) الجزء الحقيقي لثابت العزل بوصفه دالة للطول الموجي لأغشية أوكسيد الحديديك مختلفة السمك.



الشكل (24-4) الجزءخيالي لثابت العزل بوصفه دالة للطول الموجي لأغشية أوكسيد الحديديك مختلفة السمك.

Conclusions (3-4) الاستنتاجات

- 1- أثبتت الفحوصات التركيبية ان جميع الأغشية المحضرة بدرجة حرارة قاعدة (500,400,300)°C وكذلك المحضرة بسمك (500,400,300)nm بطريقة التحلل الكيميائي الحراري ذات تركيب متعدد التبلور ومن النوع السادس ذات اتجاه سائد (104).
- 2- زيادة درجة حرارة القاعدة والسمك أدت الى زيادة التبلور أي زيادة الحجم الحبيبي ونقصان كل من كثافة الانخلاءات وعدد البلوريات لوحدة المساحة.
- 3- بينت النتائج ان قيم الجذر التربيعي لمربع متوسط الخشونة تزداد بزيادة درجة حرارة القاعدة والسمك .
- 4- دلت نتائج القياسات البصرية إن نفاذية الأغشية تقل مع زيادة درجة الحرارة والسمك.
- 5- بينت النتائج بأن قيم معامل الامتصاص كانت اكبر من (10^4 cm^{-1}) مما يدل على حدوث انتقالات الكترونية مباشرة إذ إن قيم معامل الامتصاص تزداد بزيادة درجة حرارة القاعدة والسمك.
- 6- بينت النتائج ان فجوة الطاقة البصرية تقل مع زيادة درجة حرارة القاعدة eV (2.48- 2.65) وأيضا تقل بزيادة السمك eV (2.55-2.70).
- 7- ان الخصائص الجديدة للأغشية المحضرة لها فوائد وتطبيقات في مجالات عديدة منها الكواشف والخلايا الشمسية والدايودات الضوئية والاتصالات .

Future Work**(5-4) مقترحات المشاريع المستقبلية**

- 1- دراسة تأثير درجة حرارة القاعدة والسمك على الخصائص المغناطيسية للأغشية اوكسيد الحديديك والمحضرة بطريقة التبخير الحراري .
- 2- دراسة تأثير درجة حرارة القاعدة والسمك على الخصائص الكهربائية للأغشية اوكسيد الحديديك والمحضرة بطريقة التحلل الكيميائي الحراري .
- 3 - دراسة تأثير درجة حرارة القاعدة والسمك على الخصائص الكهربائية للأغشية اوكسيد الحديديك والمحضرة بطريقة التبخير الحراري في الفراغ .

الفصل

الرابع

Results and

Discussion

المصادر

References