

## Effect of Copper Cu on the structure Properties of Zinc ferrite Films ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

### تأثير التشويب بالنحاس Cu على الخواص التركيبية لأغشية فرايت الخارصين ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

غفران جليل عبد السادة

د. سليم عزارة حسين

[ghafran.altiee88@gmail.com](mailto:ghafran.altiee88@gmail.com)

[saleem\\_az68@yahoo.com](mailto:saleem_az68@yahoo.com)

جامعة القادسية / كلية العلوم / قسم الفيزياء

#### الخلاصة:

تم في هذا البحث دراسة تأثير التشويب بالنحاس (Cu) على الخصائص التركيبية لفرايت الخارصين (ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) المرسبة على قواعد زجاجية من الكوارتز للنسب (0,0.1,0.3,0.5,0.7,0.9) باستخدام طريقة الرش الكيميائي الحراري ذات السمك (300±15)nm في درجة حرارة (400±10°C) وتلدين (520°C) لمدة (4h) ، تم تحديد البنية التركيبية للأغشية المحضرة باستخدام طيف حيود الأشعة السينية (X-R)D، ومن خلال نتائج تبين ان الأغشية المحضرة من نوع سبنل فرايت (spinal Ferrite) وبالاتجاه المفضل (311) ، كذلك وجد ان الحجم الحبيبي يتناقص بزيادة نسبة التشويب بينما تزداد نسبه كثافة البلورات وعدد البلورات وقيم ثابت الشبكة يزداد بزيادة نسبة التشويب.

#### Abstract:

In this study, the effect of ( Cu) on the structural properties of ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> on quartz glass substrate of ratio(0,0.1,0.3,0.5,0.7,0.9)by using chemical spray pyrolysis method of thickness (300 ± 15)nm At the temperature of 400 ± 10°C and annealing at( 520 °C) for 4h, the structure of the films prepared using( X-R)D was determined. The results showed that the films of the Spinal Ferrite type and the preferred direction (311) It was also found that the particle size decreases by increasing the rate of doping while increasing the proportion of the density of crystals number of crystals, and the Lattice constant increases.

#### المقدمة:

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

في درجة الصفر المطلق (0K) تكون المواد شبه الموصلة عازلة تماما للتوصيل الكهربائي وبزيادة درجة الحرارة تبدأ هذه المواد بزيادة قابليتها للتوصيل الكهربائي ومن أهم المجالات التي تستخدم فيها هذه المواد هي التطبيقات التكنولوجية وذلك لما تمتلكه من خواص مميزة [2]. تعد الأغشية الرقيقة احد فروع فيزياء الحالة الصلبة ويعد في الوقت الحاضر علما مستقلا بحد ذاته حيث ينحصر على المواد التي لايتجاوز فيها سمك النباط الناتج عنها (1µm) [3] ويعود الفضل في تطور دراسة أشباه الموصلات للأغشية الرقيقة.

حيث مرت الأغشية الرقيقة بعدة مراحل لتصل الى ماهي عليه وكانت أول بداية لها عندما قام العالمان ( Bunsen and Grove) في عام 1852 باستخدام تقنية التفاعل الكيميائي لإنتاج أغشية رقيقة وفي عام 1857 استخدمت تقنية التبخير الحراري من قبل العالم فرايادي للحصول على غشاء رقيق وفي سنة 1876 تم الحصول على أغشية رقيقة من السيلينيوم المرسبة على البلاتين من قبل العالم (Adams)، واستمر الاهتمام بتحضير ودراسة الأغشية الرقيقة من خلال قياسات كل من (Quinik) و (Fizeau) و(Jamin) والجانب النظري من قبل العالم (Drude) [3,4].

### الجانب النظري: حيود الأشعة السينية

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

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

إذ: n رتبة الحيود،  $\theta$  زاوية الحيود، d تمثل المسافة البينية بين المستويات البلورية.

### المعلومات التركيبية ثابت الشبكة

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

$$a_0 = d\sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \quad \dots\dots\dots(2)$$

إذ ان:

$d_{hkl}$ : المسافة بين مستويين بلوريين متوازيين، hkl : معاملات ميلر

### معدل الحجم الحبيبي

ان معدل الحجم الحبيبي (D) لأغشية فريت الزنك-نحاس ( $Zn_{1-x}Cu_xFe_2O_4$ ) المغناطيسية تحسب بطريقتين :  
a- باستخدام علاقة شيرر  
يتم استخراج معدل الحجم الحبيبي من حيود الأشعة السينية (XRD) باستخدام معادلة شيرر الآتية (3) [8].

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

إذ ان

$\beta$ : عرض المنحي عند منتصف القمة وهي مقاسه بالوحدات النصف قطرية (rad) .

K: ثابت وقيمة تساوي الى 0.94.

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

$\lambda$ : الطول الموجي للأشعة السينية المستخدمة في التجربة بـ (nm) .

$\theta_{\beta}$ : زاوية حيود براك في (XRD) بـ (Degree).

### b- طريقة وليامسون- هول

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

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

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

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

إذ أن S: تمثل المطاوعة المايكروية عند ضرب طرفي المعادلة في  $(\cos\theta)$  نحصل على

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

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

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

$$D_{av} = \frac{k\lambda}{a} \dots\dots\dots (8)$$

### كثافة الانخلاع وعدد البلورات

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

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

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

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

إذ أن: (t) سمك الغشاء الرقيق .

### الجانب العملي طريقة التحضير

لتحضير المحاليل المستخدمة في تحضير أغشية فرايت الزنك-نحاس ( $Zn_{1-x}Cu_xFe_2O_4$ ) تم استخدام مادة كلوريد الزنك ( $ZnCl_2$ ) المجهزة من شركة (Himedia) الهندية وهي مادة بشكل مسحوق ابيض ذات وزن جزيئي (136.30) ونقاوة 97% ومادة نترات النحاس المائية ( $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ ) والمجهزة من شركة (Himedia) الهندية وهي مادة بشكل مسحوق ازرق ذات وزن جزيئي (241.60) ونقاوة 95% ومادة اوكلزلات الحديد الثنائي ( $Fe(C_2O_4) \cdot 2H_2O$ ) المجهزة من شركه (Purum) السويسرية وهي مادة بشكل مسحوق اصفر اللون ذات وزن جزيئي (179.90) ونقاوة 98% .  
تم تحضير هذا المحلول بإذابة كميات مناسبة من ( $Fe(C_2O_4) \cdot 2H_2O$ ) ، ( $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ ) ، ( $ZnCl_2$ ) في ( 100 ml) من الماء المقطر . جدول (3-4) يظهر تركيز المولاري ،المولارية والوزن لكل من  $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$  ،  $Fe(C_2O_4) \cdot 2H_2O$  وللحصول على الوزن المراد إذابته ضمن العيارات السابقة استخدمت العلاقة الآتية [117]:

$$M_o = (W_t / M_{wt}) \cdot (1000/V) \dots\dots\dots (1)$$

إذ أن :-

$M_o$ : التركيز المولاري (mol/l).

$W_t$ : الوزن المطلوب إذابته (g).

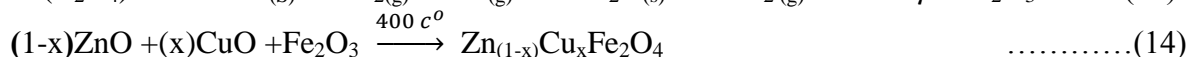
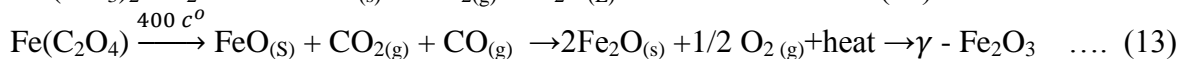
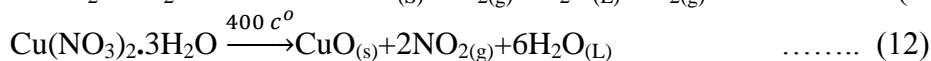
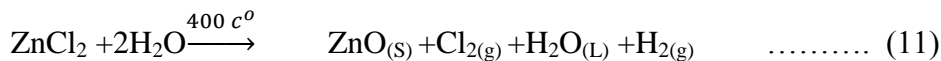
$M_{wt}$ : الوزن الجزيئي للمادة (g/mol).

V: حجم الماء المقطر الذي تمت فيه الإذابة (ml).

جدول (1): يظهر تركيز المولاري ،المولارية والوزن لكل من  $ZnCl_2$  ،  $Cu(NO_3)_2$  ،  $Fe(C_2O_4) \cdot 2H_2O$ .

x-value	Molarity of Zinc chloride	Weight of Zinc chloride(g)	Molarity of Copper nitrate(II)	Weight of Copper nitrate (g)	Molarity Ferrous oxalate(II)	Weight of Ferrous oxalate(II)
0	0.02	0.1363	0	0	0.04	0.3598
0.1	0.018	0.080962	0.002	0.015946	0.04	0.237
0.3	0.014	0.062971	0.006	0.047837	0.04	0.237
0.5	0.01	0.44979	0.01	0.079728	0.04	0.237
0.7	0.006	0.026987	0.014	0.111619	0.04	0.237
0.9	0.002	0.008996	0.018	0.14351	0.04	0.237

لضمان الذوبان التام للمحاليل يستخدم خلاط مغناطيسي (Magnetic Stirrer) ومجهز من شركة (LASSCO) الهندية ويترك كل محلول على حدة لمدة (50 minutes) على الخلاط إلى أن يتم الحصول على محاليل متجانسة وخالية من أي شوائب أو عوالق، حيث تم رش المحلول الناتج على قواعد من الكوارتز في درجة حرارة  $(400 \pm 10^\circ\text{C})$ ، وكانت الأغشية الناتجة ذات التصاقية جيدة مع السطح . وبفعل عملية التحلل الكيميائي نحصل على غشاء  $(\text{Zn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Fe}_2\text{O}_4)$  الرقيق وفق المعادلات الكيميائية الآتية :



### ترسيب الأغشية الرقيقة

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

### طريقة قياس السمك

يتم قياس السمك باستخدام الطريقة الوزنية توزن قاعدة الكوارتز النظيفة قبل عملية الرش بميزان كهربائي حساس من نوع (HR- 200A&D Company) ذي حساسية  $10^{-4}\text{g}$ . حيث يرمز للقاعدة الزجاجية (كوارتز) قبل الرش بالرمز  $(w_1)$  وبعد الرش بالرمز  $(w_2)$  ويكون فرق الوزن  $(\Delta w)$  هو وزن مادة الغشاء المترسبة على القاعدة ، حيث تم حساب سمك الغشاء الرقيق  $(t)$  بتطبيق العلاقة :

$$t = \Delta w / \rho \cdot \dot{S} \quad \dots\dots\dots(15)$$

إذ ان:

t: تمثل سمك الغشاء (cm).

$\Delta w$ : يمثل الفرق بين وزن الغشاء قبل وبعد الترسيب (g).

$\dot{S}$ : مساحة الغشاء ( $\text{cm}^2$ ).

$\rho$ : كثافة مادة الغشاء ( $\text{g}/\text{cm}^3$ ).

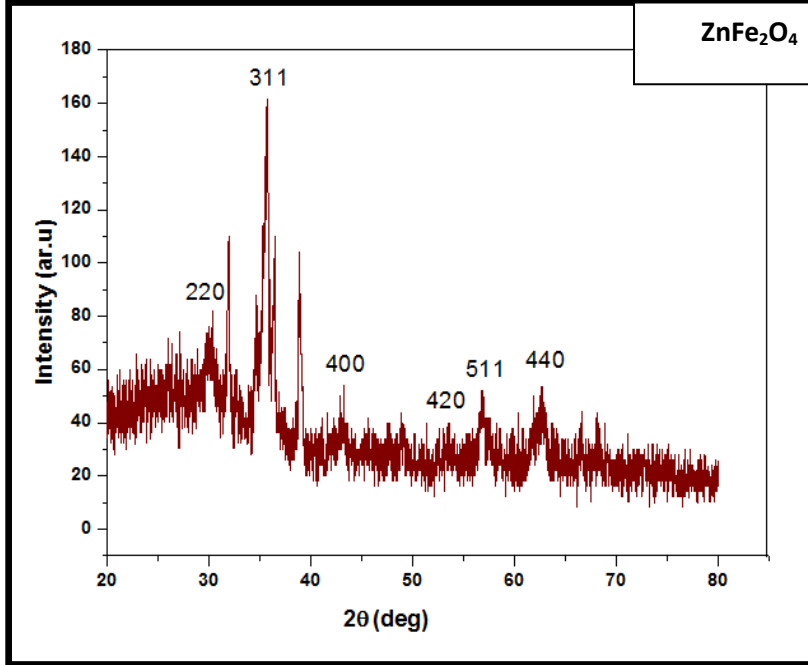
أما في حالة الأغشية المشوبة ف ( $\rho_{total}$ ) ان تمثل كثافة المواد الداخلة في تركيب الغشاء المشوب، وتحسب الكثافة الكلية للغشاء المشوب من العلاقة :

الكثافة الكلية  $\rho_{total}$  = كثافة المادة  $\text{ZnO}$  × نسبتها في المحلول المحضر + كثافة المادة  $\text{CuO}$  × نسبتها في المحلول المحضر + كثافة المادة  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  × نسبتها في المحلول المحضر.

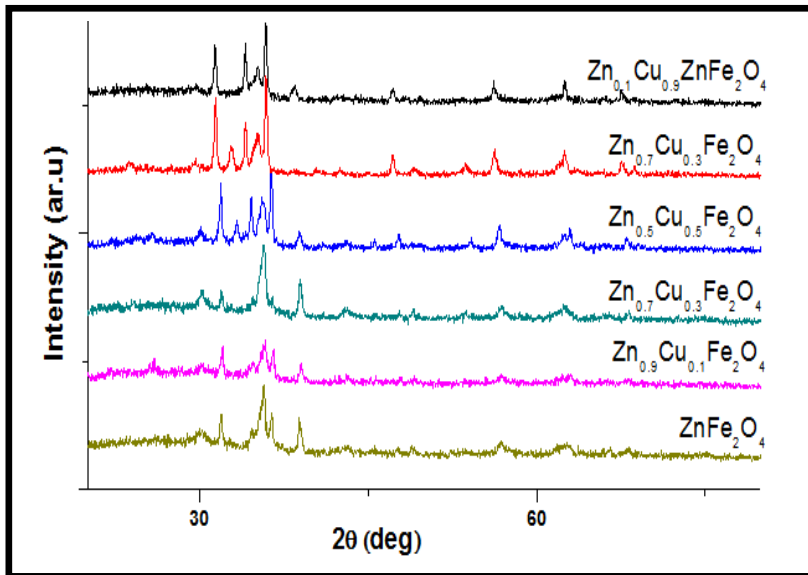
النتائج والمناقشة:

حيود الأشعة السينية

أظهرت نتائج حيود الأشعة السينية للمركب  $ZnFe_2O_4$  النقية والمشوبة بالنحاس بالنسب المختلفة (0,0.1,0.3,0.5,0.7, 0.9) بأنه متعدد التبلور وبالاجاه المفضل (311) ومن النوع المكعبي (Cubic) وكذلك ظهور اكاسيد اخرى مثل  $(Fe_2O_3, ZnO)$  إضافة الى المادة.



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

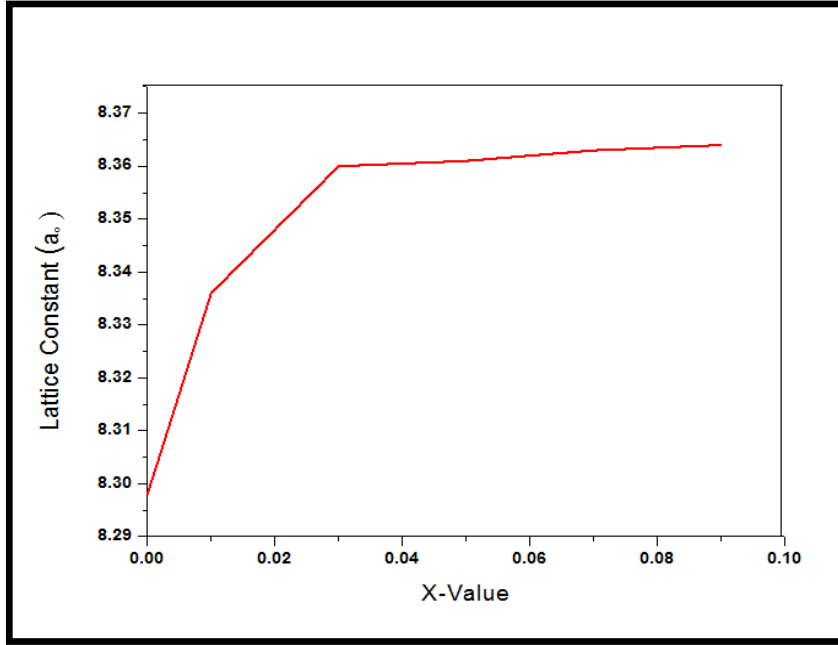


الشكل (2):يمثل طيف حيود الأشعة السينية لأغشية  $Zn_xCu_{1-x}Fe_2O_4$

المعلومات التركيبية

1- ثابت الشبكة

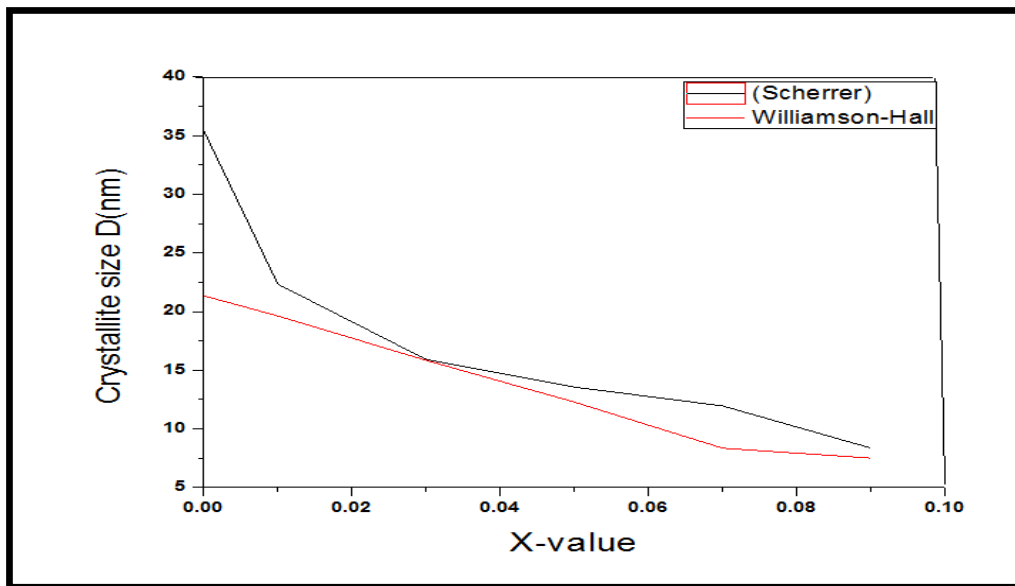
تم حساب ثابت الشبكة للأغشية ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> النقية والمشوبة بالنحاس بالاعتماد على العلاقة (2) وحسب النتائج المدرجة في الجدول (2) وجد ان قيمته تزداد بزيادة نسبة التشويب .



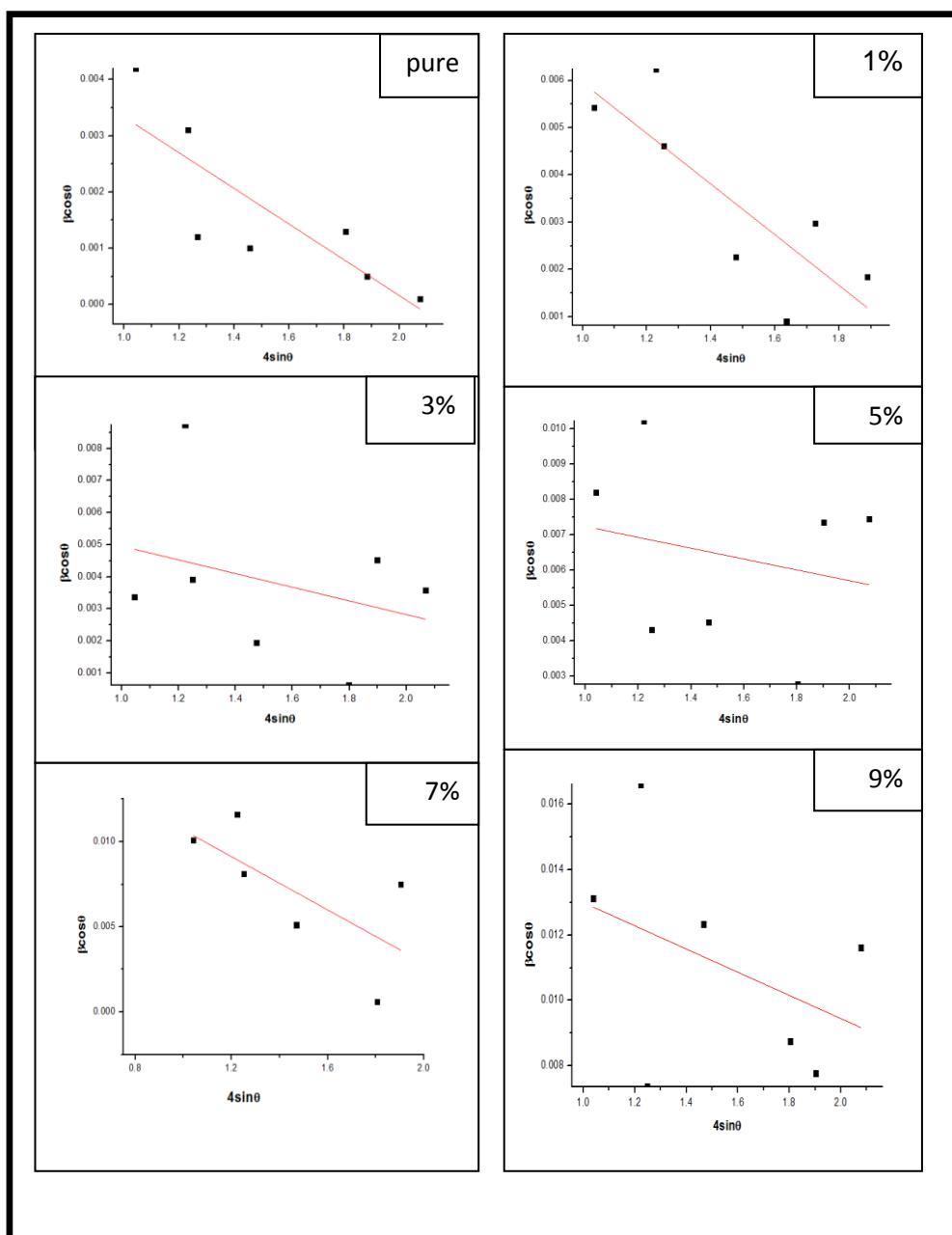
الشكل (3): العلاقة بين ثابت الشبكة كدالة لنسب التشويب.

2- معدل الحجم الحبيبي

تم حساب معدل الحجم الحبيبي لأغشيه فرايت الخارصين النقية والمشوبة بالنحاس حسب علاقة شيرر كما في معادلة (3) وحسب وليامسون- هول كما في المعادلة (6) وقد وجد ان الحجم الحبيبي يقل مع زيادة نسبة التشويب في كلتا الطريقتين و حسب النتائج المدرجة في الجدول رقم (2) وذلك بسبب ان نصف قطر الذرة الأيوني للنحاس اصغر من نصف قطر الذرة الأيوني للزنك مما يؤدي الى انكماش البلورة وبالتالي تقليل الحجم الحبيبي. الشكل (4) يبين العلاقة بين الحجم الحبيبي ونسب التشويب المختلفة والشكل (5) يبين العلاقة بين المتغيرات التي تم من خلالها حساب معدل الحجم الحبيبي بطريقة (Williamson-Hall) .



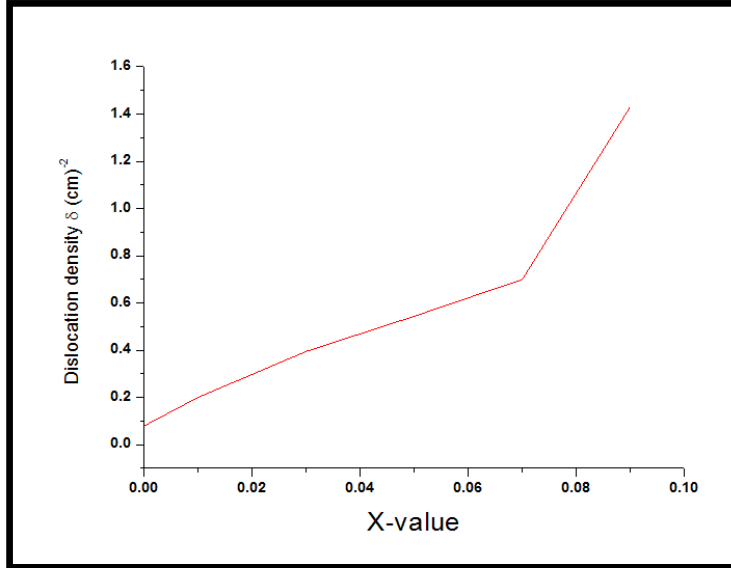
الشكل (4): العلاقة بين الحجم الحبيبي كدالة لنسب التشويب المختلفة.



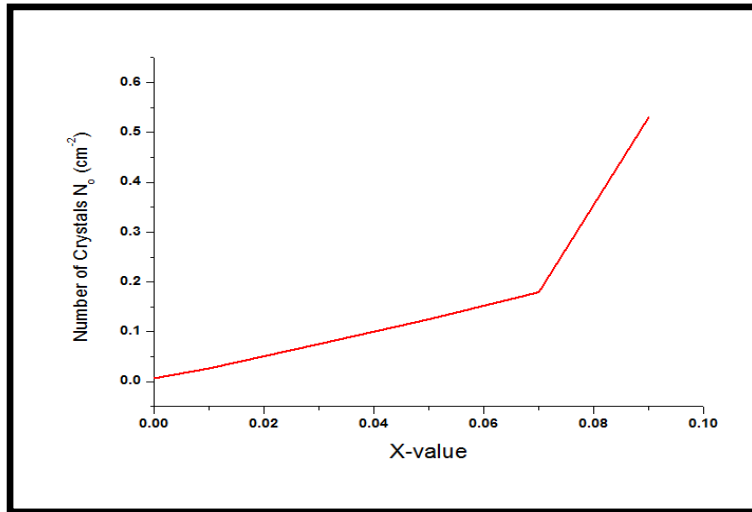
الشكل (5): العلاقة بين المتغيرات التي تم من خلالها حساب معدل الحجم الحبيبي بطريقة (Williamson-Hall) لأغشية فرايت-الزنك غير المشوبة والمشوبة بالنحاس.

### 3- كثافة الانخلاعات وعدد البلورات

تم حساب كثافة الأنخلاعات وعدد البلورات لأغشية فرايت الخارصين النقية والمشوبه بالنسب المختلفة حسب العلاقتين (9,10) على التوالي ، وقد وجد من خلال النتائج المدرجة في الجدول رقم (2) ان كل من كثافة الانخلاعات وعدد البلورات تزداد بزيادة نسبة التشويب وذلك لأنها تتناسب عكسياً مع معدل الحجم الحبيبي ، وهذا يعني زيادة في العيوب البلورية ، كذلك الحال بالنسبة لعدد البلورات نجد هناك زيادة في عدد البلورات لانها تتناسب عكسياً مع معدل الحجم الحبيبي كما هو موضح في الشكلين (6,7) على التوالي.



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



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



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

Zn <sub>(1-x)</sub> Cu <sub>(x)</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>							
X		0	0.01	0.03	0.05	0.07	0.09
2θ (deg)		35.860	35.8721	35.5844	35.5854	35.6573	35.5707
Hkl		311	311	311	311	311	311
(FWHM) (deg)		0.23630	0.37500	0.52600	0.61600	0.70000	0.65330
D (nm)	Scherre r	35.45	22.32	15.90	13.56	11.96	8.36
	W-H	21.351	19.632	15.849	12.290	8.35	7.509
Lattice Constants (Å)		8.299	8.350	8.360	8.361	8.363	8.364
Tc		1.49	2.190	0.3970	1.008	2.294	0.5311
δ * 10 <sup>12</sup> cm <sup>-2</sup>	Scherre r	0.0795	0.2004	0.3946	0.5438	0.6993	1.431
No * 10 <sup>14</sup> cm <sup>-2</sup>	Scherre r	0.00673	0.02669	0.07559	0.12513	0.17945	0.530572
Micro strain S * 10 <sup>-3</sup>		0.01608	0.00998	0.00884	0.00871	0.008447	0.008321
N <sub>L</sub>		8.463	13.97	18.84	23.23	25.50	36.84

#### الاستنتاجات:

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

#### المصادر:

- [1] عامر عباس إبراهيم، هناء مكي عبد الأحد، "الالكترونيات أشباه الموصلات"، مطبعة جامعة المستنصرية، ج 1، (1990).
- [2] صبحي سعيد الراوي، شاكر جابر شاكر، يوسف مولود حسن، "فيزياء الحالة الصلبة"، جامعة الموصل، (1990).
- [3] S. M. Sze "Semiconductors Devices, Physics and Technology", John Wiley and Sons, New York, (1985).
- [4] K.D.Leaver, : "Thin Films", Wykeham Publications London (L.T.D) London, (1971).
- [5] محمد أمين سلمان، احمد فؤاد باشا وشريف احمد خيرى، "فيزياء الجوامد"، مطبعة الفكر العربي (2000).
- [6] B. Li, K. Tao, X. Liu, W. Miao and J. Luo, "Direct structure depth Profiling of polycrystalline thin films by x-ray diffraction and its application", Thin Solid Films, Vol. 353, pp. 56-61, (1999).
- [7] P. Mitra and Khan, "Materials chemistry and physics", (2008).
- [8] M. Caglar, S. Ilcan and Y. Caglar, "Influence of Substrate Temperatur on Structural and Electrical Properties of ZnO Films", Trakya Univ. J Sci, Vol. 7, No. 2, pp.153-158, (2006).
- [9] B. Joseph, P. K. Manoj and V. K. Vaidyan, "Study on Preparation and characterization of indium doped zinc film by chemical spray drposition", Bull Mater. Sci., Vol. 28, No. 5, pp. 487-491, (2005).
- [10] S. Ilcan, Y. Caglar, M. Caglar, and F. Yakuphanoglu, "Structural, optical and electrical properties of Fe-doped ZnO nanorod semiconductor thin films deposited by sol-gel process", Applied Surface Science, Vol. 255, pp. 2353-2357, (2008).