

## تأثير التطعيم بالحديد والقصدير على الخواص الفيزيائية لأغشية أوكسيد النيكل المحضرة بطريقة الطلاء الدوراني

حردان ذياب غانم ، عايد نجم صالح

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

### الملخص

حضرت اغشية اوكسيد النيكل النقي والمطعم بالحديد والمطعم بالقصدير والمطعم بالحديد والقصدير معاً على قواعد من الزجاج بطريقة الطلاء الدوراني. فأوضحت قياسات (XRD) للأغشية المحضرة بتركيز مولاري (0.3M) ودرجة تليدين (573K) انها ذات تركيب عشوائي ثم بفعل التليدين عند درجة (723K) تتحول الى تركيب متعدد التبلور. ومن الخصائص البصرية سجلت النفاذية قيم تتراوح % (72-87) لجميع الاغشية. اما فجوة الطاقة فتقل بزيادة نسبة التشويب وبالنسبة لطاقة أورياخ فأنها تزداد بزيادة نسبة التشويب. وأخيراً تم دراسة الخصائص الكهربائية لبعض للأغشية المحضرة من خلال دراسة تغير التوصيلية الكهربائية ( $\sigma$ ) مع تغير درجة الحرارة وللمدى الحراري (308-373K) فوجدنا انها تزداد بزيادة درجة الحرارة على عكس طاقة التنشيط (Ea) التي تقل بزيادة درجة الحرارة ، ومن تأثير هول تم معرفة نوع الحاملات فكانت لأوكسيد النيكل (p-type) واما نوع الحاملات في اوكسيد القصدير (n-type) لجميع الاغشية ويقل تركيز الحاملات وتزداد التحركية والمقاومية ومعامل هول بفعل التشويب.

### المقدمة

الحرارة العالية<sup>(11)</sup> ويكون ذو تركيب بلوري مكعب والاعشية الرقيقة المتكونة منة تكون شفافة ويستعمل اوكسيد النيكل الثنائي في اجهزة التلويين الكهربائي ومتحسسات للغاز وفي المحفزات.<sup>(12)</sup> وقد أضيفه الى المركبين السابقين مركب ثالث هو ثنائي اوكسيد القصدير اذ تعد مادة ثنائي اوكسيد القصدير من أشباه الموصلات ذات فجوة طاقة كبيرة تبلغ نحو (3.6eV)<sup>(13)</sup> وهي مادة ذات لون أبيض، وتركيز الالكترونات الحرة فيها هو ( $10^{16} \text{cm}^{-3}$ )<sup>(14)</sup>، فضلاً عن ذلك فإن ثنائي اوكسيد القصدير يمتلك طاقة ربط اكسيتون عالية (130meV)<sup>(15)</sup>. يؤكسد حامض النتريك المركز القصدير ليعطي اوكسيد القصدير المائي، إذ يكون جزء منه راسباً، والجزء الآخر بشكل غروي مع كمية صغيرة من نترات القصدير  $\text{Sn}(\text{NO}_3)_2$ . وتُعد أكاسيد القصدير أكاسيد أمفوتيرية أي أنها تتفاعل مع الحامض وتكون ملحاً وتتفاعل مع القاعدة وتكون ملحاً أيضاً.<sup>(16)</sup> وقد استعملنا طريقة الطلاء الدوراني لتحضير تلك الاغشية وهي طريقة مثالية لتحضير الأنابيب النانوية والمواد الخزفية والمساحيق والألياف والأغشية الرقيقة انطلاقاً من محاليل غروية حيث ان هذه المحاليل تعتمد على انشاء شبكة من الأكاسيد بواسطة بلورة المواد الأولية الجزيئية مثل الأملاح المعدنية و غيرها الى محلول شبة غروي، حيث تتحول المركبات المعدنية الى اكاسيد وذلك عن طريق اذابة المركبات في الكحول ثم التكاثر المتعدد اثناء وبعد الاتصال بالقاعدة الاساس. عموماً تتضمن هذه العملية تكون عالق من المواد الصلبة في السائل متبوعاً بإزالة السائل وفي النهاية تتحول إلى مادة صلبة وتدعى هذه العملية بعملية (Sol-gel) وهي من العمليات الحرارية الواطنة.<sup>(17)</sup>

### الجانب العملي

أستخدم جهاز الطلاء الدوراني نوع Vacuum Spin VTC-100 (Coater) والمصنع من قبل (MTI-Corporation).

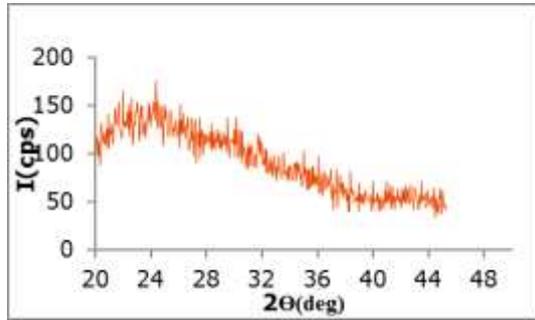
أسهمت تقنية الاغشية الرقيقة مساهمة كبيرة في دراسة اشباه الموصلات وتم تحديد العديد من الخواص الفيزيائية والكيميائية لها لأجل تحديد استخدامها في التطبيقات المختلفة<sup>(1)</sup> ويطلق مصطلح الغشاء الرقيق (thin film) على وصف طبقة واحدة او عدة طبقات من ذرات المادة لا يتعدى سمكها واحد مايكرو ( $1 \mu\text{m}$ )<sup>(2)</sup>.

ولقد تم في هذه الدراسة اختيار عنصرين من عناصر السلسلة الانتقالية الاولى هما عنصرا الحديد والنيكل حيث قمنا بدراسة الخواص الكهربائية والبصرية لا وكسيدي هذين العنصرين نظراً لما تمتاز به هذه العناصر من تطبيقات واسعة سيأتي ذكرها في فقرة لاحقة.

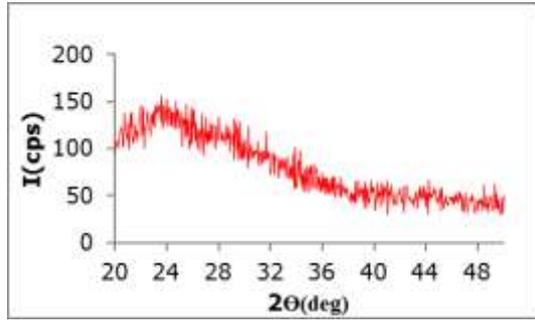
تمتلك اكاسيد العناصر الانتقالية خواص فيزيائية وكيميائية مهمة فبالإضافة الى تطبيقاتها الواسعة في المجالات التقنية فهي تدخل في انتاج المتسعات، والمقاومات وكذلك تستعمل هذه الاكاسيد كمواد كهروحرارية، اذ تدخل في صناعة الاجهزة الحرارية والكهربائية وصناعة المقاومات الحرارية الحساسة.<sup>(3,4)</sup>

للعديد حالات تأكسد II و III ونادراً VI، وان ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) قاعدي اساساً ولو انه يظهر سلوك أمفوتيري بدرجة ضئيلة حيث انه يذوب في القواعد، وتظهر مركبات الحديد صفات بارا مغناطيسية عالية، أي ان الالكترونات تبقى غير مزدوجة.<sup>(5,6)</sup> ومن الجدير بالذكر ان لهذا المركب مواصفات تؤهله للاستعمال بوصفه قطبا موجبا جامعاً للإلكترونات الضوئية.<sup>(7,8)</sup> ويمتلك توصيلية عالية ومعامل امتصاص عال لذا يمكن استعماله في المنظومات الشمسية لزيادة كفاءتها.<sup>(9)</sup> و ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) أوكسيد شبه موصل مستقر ويمتلك فجوة طاقة بصرية (2eV) تقريباً<sup>(10)</sup>. واما اوكسيد النيكل هو مادة صلبة ذات لون اخضر باهت تذوب في الكحول والمحاليل الاخرى فيصبح المحلول اخضر غامق يمتلك الغشاء فجوة طاقة بصرية (3.6eV) وله قابلية عالية على التوصيل الكهربائي، وكذلك يمتلك صفات فير ومغناطيسية عند درجات الحرارة الواطنة بينما يتصرف كمادة بارا مغناطيسية عند درجة

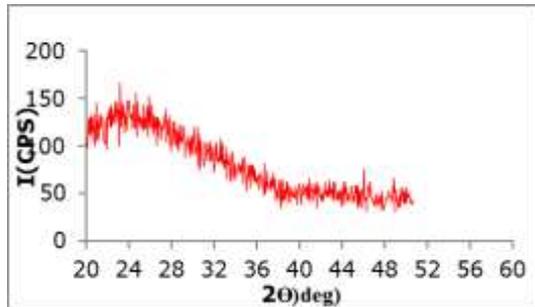
القطر لذرة الحديد مقداره (126pm) وهو اكبر من نصف قطر ذرة النيكل ومقداره (124pm) وهذا يسبب زيادة الزاوية أو يعود السبب الى انما نتيجة الشد في الغشاء.



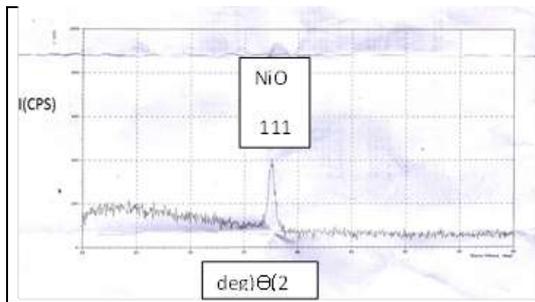
الشكل (1) الاشعة السينية لأغشية NiO



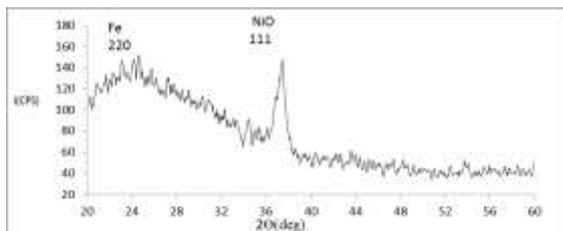
الشكل (2) الاشعة السينية لأغشية Fe<sub>0.4</sub>Ni<sub>0.6</sub>O



الشكل (3) الاشعة السينية لأغشية Fe<sub>0.02</sub>Sn<sub>0.02</sub>Ni<sub>0.96</sub>O



الشكل (4) الاشعة السينية لأغشية NiO بعد التلدين



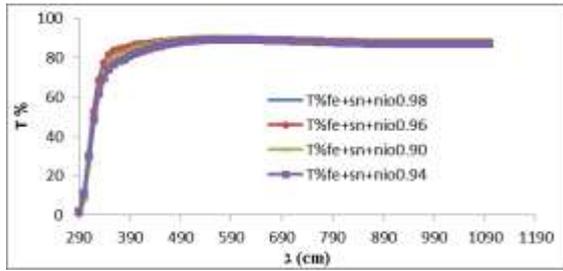
الشكل (5) الاشعة السينية لأغشية Fe<sub>0.4</sub>Ni<sub>0.6</sub>O بعد التلدين

- وللحصول على أغشية أكسيد النيكل النقية استخدمت مادة خلات النيكل المائية  $Ni(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$  ولقد حضر المحلول بتركيز مولاري (0.3M) وذلك بإذابتها في الخلات في اثنين ميثوكسي ايثانول ( $C_3H_8O_2$ ) ومونو ايثانول امين ( $C_2H_7ON$ ). ثم وُضعه على خلاط مغناطيسي لمدة (5) ساعات، وبدرجة حرارة (328K). ولتطعيم هذه الاغشية بالحديد ( $Fe_xNi_{1-x}O$ ) استعملت مادة نترات الحديد المائية  $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  وذلك بإذابتها في الماء المقطر ووضعها على الخلاط المغناطيسي لمدة (2) ساعة في درجة حرارة (323K) وكانت قيمة X والتي تمثل النسبة الحجمية تتراوح بين (0.5 - X=0). أما تطعيمها بالقصدير ( $Sn_yNi_{1-y}O$ ) فقد استعملت مادة كلوريد القصدير المائي  $SnCl_2 \cdot 2H_2O$  بإذابتها في الايثانول لمدة (3.5) ساعة في درجة حرارة (353K) ثم تحرك ساعة ونصف في درجة حرارة الغرفة وبشكل مستمر للتأكد من الإذابة التامة بنسب حجمية ( $y=0-0.5$ ) أما أغشية أكسيد النيكل المطعمة بالحديد والقصدير معا ( $Fe_x(Sn_yNi_{1-(x+y)})O$ ) فكانت نسبة (X=0.01 - 0.05 و y = 0.01 - 0.05).

بعد تحضير المحلول توضع الشريحة الزجاجية على جهاز الطلاء الدوراني وتسقط عليها عددا من قطرات المحلول المحضر ثم تدور بسرعة (3000rpm) لزمّن تدوير (30sec) ثم تؤخذ العينات وتوضع في الفرن الكهربائي لغرض تجفيف الغشاء وزيادة قوة تلاحقه وقد كانت درجة حرارة التجفيف (573K) ولمدة عشرون دقيقة وبعد ان اجرينا الفحوصات اللازمة قمنا بتلدين العينات بدرجة حرارة (523K) ولمدة زمنية قدرها ساعة ونصف ثم اجرينا الفحوصات مرة ثانية.

### النتائج والمناقشة

أظهرت نتائج حيود الأشعة السينية للنماذج المرسبة على قواعد زجاجية أن أغشية أكسيد النيكل النقي والمطعمة بالحديد والمطعمة بالحديد والقصدير معا، ذات تركيب عشوائي كما في الاشكال (1,2,3) وذلك بسبب عدم انتظام الحبيبات وقلة حجمها وللتخلص من التركيب العشوائي يجب رفع درجات الحرارة حيث تم اخذ العينات وتلدينها بدرجة حرارة (523K) ولمدة ساعة ونصف فنلاحظ ظهور قمم واضح كما في الاشكال (4,5)، اي أن المادة بدأت تتحول من شكلها العشوائي الى متعدد التبلور، وقد يعود السبب في ذلك الى أن درجة حرارة التلدين ادت الى زيادة انتظام الحبيبات (grains) واندماجها مع بعضها البعض وبالتالي زيادة حجمها والتقليل من العيوب البلورية مما اعطى لذرات المادة الطاقة الكافية لا عادة ترتيب نفسها في الشبكة البلورية<sup>(18)</sup> وان القمة التي ظهرت في الشكل (4) هي لغشاء أكسيد النيكل النقي (111) عند الزاوية (37.35) ولكن في الشكل (5) لغشاء  $Fe_{0.4}Ni_{0.6}O$  نلاحظ ظهور قمتان احدهما لأوكسيد النيكل (111) عند الزاوية (37.2) والاخرى لأوكسيد الحديد (220) عند الزاوية (24.5) ومن تلك القمم نلاحظ ازاحة الزاوية لأوكسيد النيكل من (37.37) الى (37.2) ويعود السبب في ذلك الى دخول الشوائب الى داخل التركيب البلوري وتحريكها لبعض الجزيئات عن موضعها الاصلي فأن نصف



الشكل(8)النفاذية كدالة للطول الموجي لأغشية  $Fe_x(Sn_yNi_{1-(x+y)})O$

#### – فجوة الطاقة البصرية

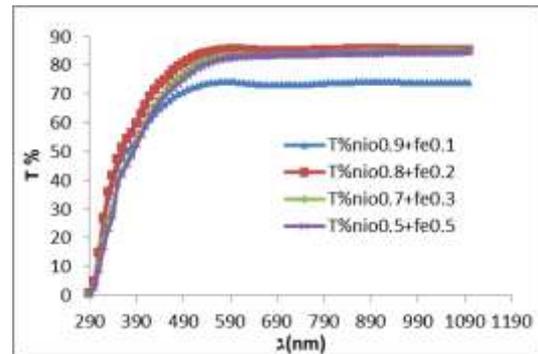
ان فجوة الطاقة تعطي فكرة واضحة عن الامتصاص البصري حيث يكون الغشاء شفافا للإشعاع الذي تكون طاقته اقل من فجوة الطاقة ( $h\nu < E_g$ ) وماصا للإشعاع الذي تكون طاقته اكبر منها ( $E_g < h\nu$ ) وهناك الكثير من العوامل التي تؤثر في فجوة الطاقة مثل نوع مادة الغشاء المحضر وطريقة ترسيب الاغشية وكذلك تتأثر بشكل كبير بعمليات الاشابة والتلدين والسبك والسرعة ، فضلا عن ذلك تتأثر فجوة الطاقة بظروف التحضير وطبيعة البنية التركيبية للأغشية المحضرة ومدى الانتظام البلوري للغشاء. ويمكن حساب فجوة الطاقة للانتقالات من خلال المعادلة الآتية:

$$\alpha h\nu = A (h\nu - E_g)^r \dots\dots(1)$$

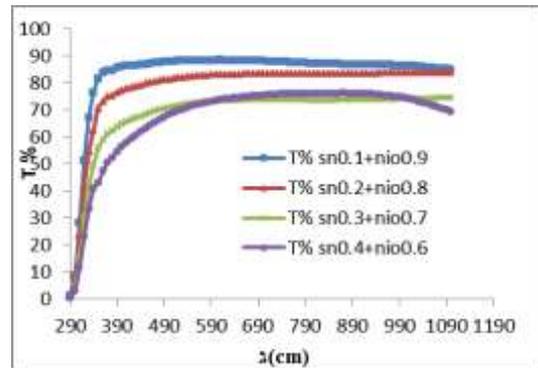
$E_g$  فجوة الطاقة البصرية (eV).  $h\nu$  طاقة الفوتون الممتص (eV).  
ثابت (A).  $r$  معامل أسي.  $\alpha$  معامل الامتصاص  $cm^{-1}$  ويمكن حساب فجوة الطاقة البصرية للانتقال المباشر المسموح من المعادلة (1) إذ تكون قيمة  $(r = \frac{1}{2})$  ، وذلك يرسم العلاقة الخطية بين  $(\alpha h\nu)^2$  مقابل طاقة الفوتون الساقط ( $h\nu$ ) وبمد الجزء المستقيم من المنحنى ليقطع محور طاقة الفوتون عند النقطة  $(\alpha h\nu)^2 = 0$ .  
وتم تشويب أوكسيد النيكل بالحديد والقصدير معا ونسب مختلفة حسب الصيغة  $Fe_x(Sn_yNi_{1-(x+y)})O$  وذلك بتغيير قيم X وقيم Y ونلاحظ من الاشكال (9,10,11) ان قيم فجوة الطاقة تقل كلما زادت نسبة التشويب وهذا يتفق مع الباحثين. <sup>(21,24,25)</sup> لان زيادة نسبة التشويب تؤدي إلى تكوّن مستويات موضعية جديدة أسفل حزمة التوصيل وهذه المستويات مهيأة لاستقبال الإلكترونات وتوليد ذبول في فجوة الطاقة البصرية وهذه الذبول تعمل باتجاه التقليل من فجوة الطاقة وهي أحد العيوب البلورية. <sup>(26,27)</sup> والشكل (9) يشير ان فجوة الطاقة البصرية تنحصر بين (4.045-4.06eV) واما في الشكل (10) فتكون فجوة الطاقة بين (4.06-4.08eV) وفي الشكل (11) فأن فجوة الطاقة البصرية تكون (3.96-4.08eV) ومن خلال تلك القيم لفجوة الطاقة نستطيع ان نقول ان افضل الاغشية هو عندما نأخذ نسب تشويب للنيلك مع الحديد والقصدير لأنها تمتلك اقل قيم لفجوة الطاقة البصرية ولها نفاذية عالية كما مر بنا سابقا، والشكل (12) يوضح العلاقة بين فجوة الطاقة البصرية ونسب التشويب وكيفية تناقص فجوة الطاقة بزيادة نسبة التشويب.

#### النفاذية

الاشكال (6,7,8) توضح نفاذية الاغشية المطعمة بالحديد والمطعمة بالقصدير والأغشية المطعمة بالحديد والقصدير معا ، نلاحظ من هذه الاشكال ان النفاذية تقل كلما زادت نسبة التشويب ولكنة تغير الشكل (8) يكون طفيفا وذلك لقلّة نسبة التطعيم فيه وهذا يتفق مع الباحث <sup>(20)</sup>. والسبب في قلة النفاذية لأن زيادة الشوائب ادت الى تكوين مستويات ماحة او قابلة داخل فجوة الطاقة عملت على ازاحة مستوى فيرمي ومن ثم امتصاص الفوتونات ذات الطاقة الواطئة وذلك بسبب زيادة كثافة الحاملات التي تتناسب بشكل عكسي مع النفاذية <sup>(21,22)</sup>. ونلاحظ شذوذ قيمة التشويب ( $Fe_{0.1}Ni_{0.9}O$ ) في الشكل (6) وقلّة النفاذية الى 72% عند مقارنتها مع نسب التشويب الاخرى لنفس الشكل والسبب في ذلك يعود الى قلة تركز الشوائب في فجوة الطاقة وكذلك تشبع الاواصر المتبدلية والفجوات وبالتالي حدوث نقصان في كثافة الحالات <sup>(18,23)</sup> وعنده معاينة الاشكال المذكورة سابقا نرى ان اقل قيمة للنفاذية هي 72% تكون عنده اغشية ( $Fe_{0.1}Ni_{0.9}O$ ) وان اكبر قيمة للنفاذية 87% وتكون عنده اغشية ( $Fe_{0.02}Sn_{0.02}Ni_{0.96}O$ ) وبهذا نستطيع القول ان افضل تلك الاغشية هي اوكسيد النيكل مطعم بالحديد والقصدير.

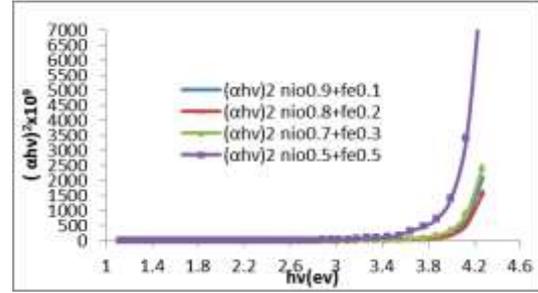


الشكل (6) النفاذية كدالة للطول الموجي لأغشية  $Fe_xNi_{1-x}O$

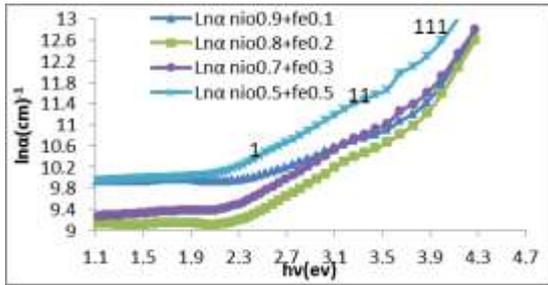


الشكل (7) النفاذية كدالة للطول الموجي لأغشية  $Sn_yNi_{1-y}O$

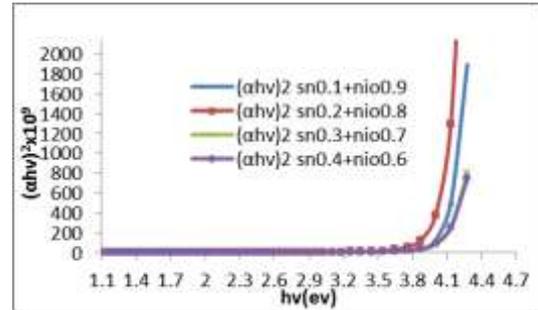
للأغشية المتكونة، وتبين الاشكال(13,14) ظهور ثلاث مناطق (1,11,111) حيث المنطقة الاولى والثانية والثالثة وتم حساب طاقة أورباخ حيث قيم طاقة أورباخ التي حصلنا عليها تزداد كلما زادت نسبة التطعيم<sup>(29)</sup> لأن ذلك يؤدي الى زيادة المستويات الموضعية عند حافات الحزمة وكذلك مستويات العيوب في الفجوة التي تنسب الى الاواصر المتدلية<sup>(28)</sup> كما ان طاقة أورباخ تتناسب بشكل عكسي مع فجوة الطاقة البصرية وان فجوة الطاقة تقل كلما زادت نسبة التطعيم وكما موضح بالشكل (15) وهذا يتفق مع الباحثين<sup>(28,29)</sup>.



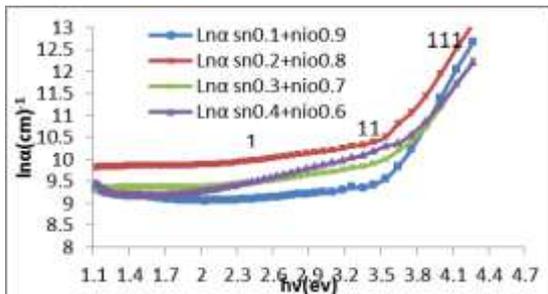
الشكل (9) فجوة الطاقة البصرية لأغشية  $Fe_xNi_{1-x}O$



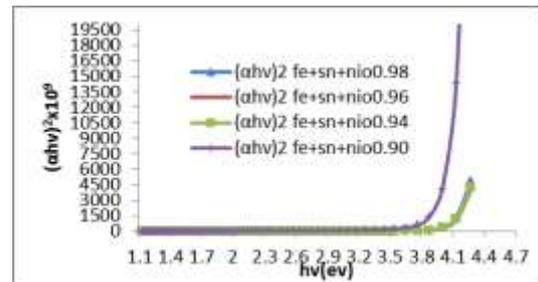
الشكل (13) كدالة طاقة الفوتون لأغشية  $Fe_xNi_{1-x}O$



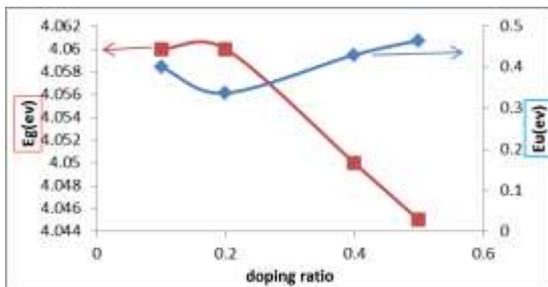
الشكل (10) فجوة الطاقة البصرية لأغشية  $Sn_yNi_{1-y}O$



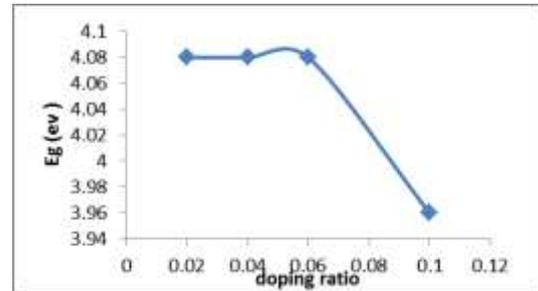
الشكل (14) كدالة طاقة الفوتون لأغشية  $Sn_yNi_{1-y}O$



الشكل (11) فجوة الطاقة لأغشية  $Fe_x(Sn_yNi_{1-(x+y)})O$



الشكل (15) فجوة الطاقة وطاقة أورباخ كدالة للتشويب لأغشية  $Fe_xNi_{1-x}O$



الشكل (12) فجوة الطاقة لأغشية  $Fe_x(Sn_yNi_{1-(x+y)})O$  كدالة للتشويب

#### الخواص الكهربائية

اجريت دراسة التوصيلية الكهربائية المستمرة ( $\sigma_{d.c}$ ) كدالة لدرجة الحرارة لأغشية اوكسيد النيكل النقي والمشوب بالقصدير والحديد بنسب اشابة مختلف وحسب الصيغة  $Fe_x(Sn_yNi_{1-(x+y)})O$  حيث تم تغيير قيم (y و x) , وبما ان توصيلية المواد شبه الموصله تزداد بزيادة درجة الحرارة لذلك فان لدرجة الحرارة تأثير كبير على المواد شبه الموصله مثل حركية حاملات الشحنة وتركيزها وانتقالها خلال الوسط، ومن اهم الخصائص التي تمت دراستها خلال هذا البحث هي سلوكية التوصيل الكهربائي عند درجات الحرارة المختلفة وقياس معامل هول لمعرفة تركيز حاملات شحنة الاغلبية وتحركيتها.

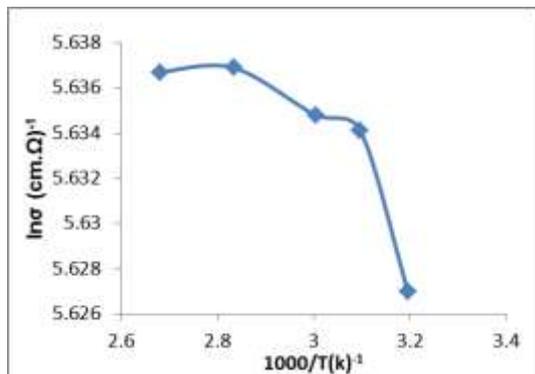
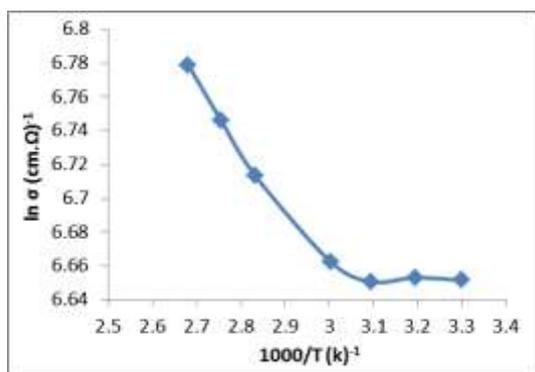
#### طاقة أورباخ

تم حساب طاقة أورباخ ( $E_U$ ) أو ما يسمى بذبول أورباخ (Urbach tails)، بتطبيق معادلة معامل الامتصاص ( $\alpha$ ) التالية

$$\alpha = \alpha_0 \exp (hv/E_U) \dots (2)$$

حيث ان  $\alpha_0$  قيمة ثابتة. فلما رسمنا العلاقة بين ( $\ln \alpha$ ) مقابل تغيير طاقة الفوتون للأغشية كافة كما في الاشكال(13,14)، فإن ( $E_U$ ) تمثل مقلوب ميل الجزء الخطي من المنحني للمنطقة الاقل من حافة الامتصاص وهي المنطقة الثانية ونلاحظ من الرسم ان طاقة أورباخ تزداد كلما زادت نسبة التطعيم لأن طاقة أورباخ تتناسب بشكل عكسي مع فجوة الطاقة وان فجوة الطاقة تقل كلما زادت نسبة التطعيم وذلك بسبب زيادة عدد حاملات الشحنة وزيادة الامتصاص وقلة النفاذية

بشكل عام وللأغشية كافة ان التوصيلية الكهربائية المستمرة ( $\sigma_{d.c}$ ) تزداد بزيادة نسبة الاشابة التي تعود الى زيادة تركيز حاملات الشحنة اذ اظهرت هذه الاغشية قيمتين لطاقة التنشيط كما موضح بالأشكال (18,19)، وبندل على وجود اليتين للتوصيل احدهما لمديات الحرارة الواطئة والاخرى لمديات الحرارة العالية وهذا يعني ان الزيادة في درجة الحرارة تؤدي الى زيادة التوصيلية وقلة طاقة التنشيط .

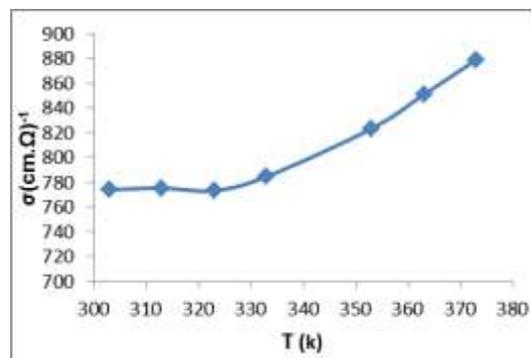
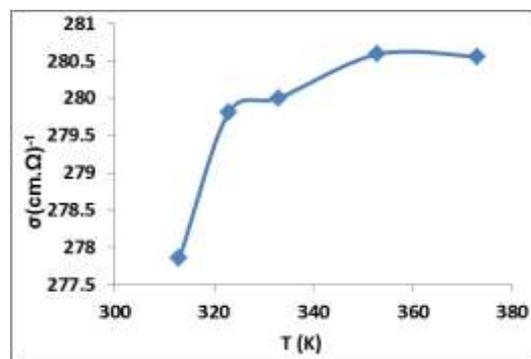
الشكل (18) كدالة ل ( $\ln \sigma$ ) لأغشية  $Fe_{0.3}Ni_{0.7}O$ الشكل (19) كدالة ل ( $\ln \sigma$ ) لأغشية  $Fe_{0.02}Sn_{0.02}Ni_{0.96}O$ 

اجريت قياسات تأثير هول في درجة حرارة الغرفة لأغشية اوكسيد النيكل النقية والمشوبة بالحديد بنسبة (10%، 20%، 30%)، باستعمال مجال مغناطيسي شدة (1 Tesla)، لمعرفة نوع وتركيز حاملات شحنة الاغلبية وتحريكها. وكان معامل هول  $R_H$  يمتلك اشارة موجبة لأوكسيد النيكل النقي والمشوب مما يشير الى ان الاغشية من النوع (p-type) اي ان الفجوات تمثل حاملات شحنة الاغلبية فيها، ولكن دخول الشوائب على الاغشية يؤثر احيانا على نوع حاملات الشحنة حيث نلاحظ غشاء  $Fe_{0.3}Ni_{0.7}O$  قد تغير من (p-type الى n-type) بفعل التشويب. ونلاحظ قلة تركيز حاملات الشحنة (الفجوات) بزيادة نسبة التشويب وزيادة تحريكها في بداية التشويب عند نسبة تشويب 10% ثم تبدأ التحركية تقل والأشكال (20,21) تبين كيفية تغير تركيز حاملات الشحنة وتحريكها والمقاومية ومعامل هول مع تغير نسب التشويب للأغشية كافة، اذ يلاحظ تناقص تركيز حاملات الشحنة وتحريكها للأغشية بزيادة نسب التشويب ويعزى تناقصها الى ان دخول الشوائب تعمل كمراكز قنص لصيد حاملات الشحنة (الفجوات) مما يؤدي الى تناقص تركيزها وتحريكها وهذا يتفق مع

تم تسجيل قراءة مقاومة الغشاء (R) لكل عشر درجات حرارية ابتداءً من درجة حرارة الغرفة (303K) الى درجة حرارة (373K)، ومن خلال معرفة ابعاد الغشاء حيث يتم حساب المقاومة ( $\rho$ ) باستخدام المعادلة التالية :

$$\rho = RA / L \dots (3)$$

حيث A تمثل المساحة بين اللوحين ، L تمثل طول المسافة بين اللوحين ، R المقاومة المسجل عند كل تغير بدرجة الحرارة ثم حساب التوصيلية المستمرة ( $\sigma_{d.c}$ ) وهي مقلوب المقاومة وقمنا برسم العلاقة بين التوصيلية الكهربائية ودرجة الحرارة وكما مبين بالأشكال (16,17) حيث نلاحظ ازدياد التوصيلية بزيادة درجة الحرارة ويعود السبب الى زيادة كثافة الحالات الموضعية داخل الفجوة، لهذا يكون انتقال حاملات الشحنة بين مستويات طاقة متقاربة داخل الفجوة مما يجعلها تحتاج الى طاقة اقل للانتقال واحداث التوصيل الكهربائي.

الشكل (16) كدالة للحرارة لأغشية  $Fe_{0.3}Ni_{0.7}O$ الشكل (17) كدالة لدرجة الحرارة لأغشية  $Fe_{0.02}Sn_{0.02}Ni_{0.96}O$ 

أما بالنسبة لطاقة التنشيط ( $E_a$ ) فيتم حسابها باستخدام العلاقة التالية

$$\sigma = \sigma_0 \exp(E_a / K_B T) \dots (4)$$

حيث  $K_B$  ثابت بولتزمان، T درجة الحرارة،  $\sigma_0$  ثابت التوصيلية،  $\sigma$  التوصيلية الكهربائية

وإيجاد ميل العلاقة البيانية المرسومة بين ( $\ln \sigma$ ) ومقلوب درجة الحرارة ( $1000/T$ ) على وفق العلاقة الآتية:

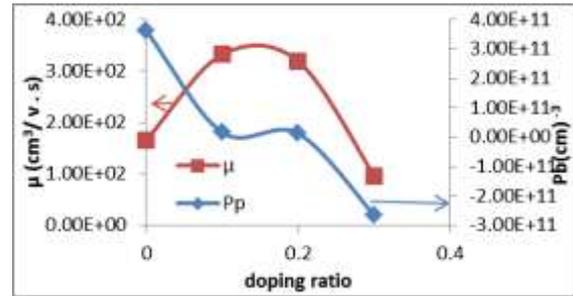
$$E_a (eV) = \text{Slope} * 0.08562 \dots (5)$$

وتبين الأشكال (18,19) تغير ( $\ln \sigma_{d.c}$ ) مع ( $1000/T$ ) للأغشية  $Fe_{0.02}Sn_{0.02}Ni_{0.96}O$ ،  $Fe_{0.3}Ni_{0.7}O$  الرقيقة المرسية عند درجة حرارة الغرفة والمعدنة عند درجات الحرارة (308 – 373K) وقد وجد

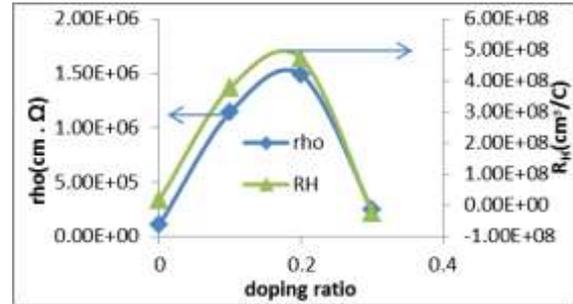
### الاستنتاجات

- 1- سجلت فحوصات الاشعة السينية فوجد ان جميع الاغشية ذات تركيب عشوائي بعد التجفيف في (573K) لزمن تجفيف عشرون دقيقة وبعد ذلك تم تلدينها بدرجة حرارة (523K) ولزمن تلدين ساعة ونصف فتحوّلت الى تركيب متعدد التبلور ووافق للقياسات العالمية.
- 2- ان النفاذية تزداد بزيادة الطول الموجي وقد سجلت اعلى نفاذية (87%) لأوكسيد النيكل مطعم بالحديد والقصدير واوطى نفاذية كانت (72%) وكان ذلك لأوكسيد النيكل المطعم بالقصدير وان زيادة التشويب تؤدي الى تقليل النفاذية.
- 3- ان زيادة التشويب تؤدي الى تقليل فجوة الطاقة وقد كانت فجوة الطاقة (3.96-4.08eV) لأوكسيد النيكل المشوب بالحديد ولقصدير.
- 4- ان زيادة التشويب تؤدي الى زيادة عرض ذبول أورباخ (طاقة أورباخ) وبذلك نستنتج العلاقة العكسية بين فجوة الطاقة وطاقة أورباخ.
- 5- حاملات الشحنة لأوكسيد النيكل النقي والمشوب للأغشية يكون نوع قابلة (p-type) ثم تتحول الى (n-type) عند تشويب أوكسيد النيكل بنسبة (30%) من الحديد.
- 6- تزداد التوصيلية بزيادة درجة الحرارة وهي من صفات المواد شبة الموصل.
- 7- يقل تركيز حاملات وتزداد التكرية والمقاومية ومعامل هول بزيادة التشويب.

تتناقص التوصيلية بزيادة نسب التشويب , كما نلاحظ زيادة تركيز حاملات عند 30% وكذلك زيادة التكرية في بداية التشويب عند 10% ويمكن تفسير تلك الزيادة على اساس زيادة مستويات الشوائب داخل فجوة الطاقة بزيادة نسب التشويب والتي بدورها تؤدي الى انخفاض في طاقة التنشيط للتوصيل الكهربائي مما يجعل حاملات الشحنة بحاجة الى طاقة اقل للانتقال بتأثير المجال المغناطيسي وهذا يؤدي الى زيادة تركيز حاملات الشحنة وتحركيتها، وتتفق هذه الزيادة مع زيادة التوصيلية الكهربائية عند زيادة نسب التشويب. واما بالنسبة لمعامل هول والمقاومية فأنهما يزدادان حتى 20% ثم يتناقصان.



الشكل (20) التكرية وتركيز حاملات كدالة لنسب التشويب



الشكل (21) المقاومة ومعامل هول كدالة لنسب التشويب

### المصادر

- 1-K.L.Chopra, "Thin films phenomena", Mc Graw-Hill(1969).
- 2-K.D.Lever, "Thin Fillms", London Wykeham (1972).
- 3-M. Horo, C. Corrales, P. Villares, E. Marquez, and R. Jimenez - Garay "Thermoelectric and Hall effect in amorphous alloy  $As_{0.20}Se_{0.40}Te_{0.40}$  ", Vo1.17, Issue5 Pp.263-267, (1993).
- 4-L. F. Mattheiss, " Electronic Structure of the 3d Transition-Metal Monoxides. II. Interpretation" Vol.5, No.2, Pp.306-315 (1972).
- 5- JA Dean Langes; A Hand Book of Chemistry, 12th ed., McGraw Hill, New York, 1979.
- 6-G.Kiriadis, N. Katsaraki, M. Bender, E. Gagaoudakis and V. Cimalla, "In OX THIN FILMS, CANDIDATES FOR NOVEL CHEMICAL AND OPTOELECTRONIC APPLICATIONS " Vo1.1, P.83-97, (2000).
- 7-F. G. Eotti, M. Guglielmi, P. Polato and G. D. Soraru, "Journal of Non. Crystalline Solids", Vo1.63, Pp.251-259, (1984).
- 8-K. Nomura, Y. Ujihira, K. Itoh, K. Honda, (Conversion electron mossbauer study of thin film

- Iron Oxide photoelectrodes, "Thin Solid Films", Vo1.128, Pp.225-230, (1985).
- 9-L. A. Marusak, R. Messier and William B. White, (Optical absorption spectrum of Hematite Near IR to UV), "J. Phys. & Chem. Solids" Vo1.41, No.9, Pp.981-984, (1980).
- 10-H.G.Rashid, "design and optimization of thin films optical filters with applications in the visible and infraredregions", Ph.D.thesis Al - Mustansiriyah University, (1996).
- 11- Room Temperture Ferromagnetism of Ni-doping SnO2 System VoL,4, No,11; November (2010).
- 12- تاليف الدكتور ديفيد نيكلس "المعقدات لمجموعة العناصر الانتقالية" ترجمة الدكتور وسام ابراهيم عزيز, جامعة الموصل لسنة 1984.
- 13- R.Summitt, J.A Marley, N.F. Borrelli, "The ultraviolet absorption edge of Stannic oxide  $SO_2$ ", J. Phys. Chem. Solids, Vol. 25 ,No. 12, (1964) ,P.(1465-1469).
- 14-T.W.Kim, D.U. Lee, J.H. Lee, D.C. Choo, M.Jung, and Y.S. Yoon, " structural, electrical and

optical properties of SnO<sub>2</sub> nano crystalline Thin Films grow on p-Insb(111)substrates", J. Appl. phys., Vol. 90. No. 1, (2001).

15-M. M. Gaidi, A. Hajjaji, My Ali El Khakani. B. Chenevier, M. Labeau, and B. Bessar" **Optical Properties Tuning of SnO<sub>2</sub> Films by Metal Incorporation (Pt,Pd): Correlation with Microstructure Change**" Japanese Journal of Applied Physics, Vol.48, (2009), P.(1-5).

16- C.Chambers, A.K. Holliday, "Modern Inorganic Chemistry", Book, Translate by AL-Mousl university, (19).

17-. C.S. Friend, A. Biswas and P.N. Prasad "Optics of sol-gel Nano composites". Encyclopedia of materials :Science and technolog vol. 9, (2000) p. 2231-2239.

18- بشرى كاظم'دراسة تأثير التلدين والتشويب بالهالوجينات على الخصائص البصرية والكهربائية Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> و Co<sub>3</sub>O<sub>3</sub> ومزيجهما رسالة دكتوراه.

19-. L.E, chertora "Physics of thin film", Ludmia Eckertora , 1983.

20- E. Elangovan, K. Ramamurthi, "Studies on optical properties of polycrystalline SnO<sub>2</sub>:Sb Thin Films prepared using SnCl<sub>2</sub> precursor", Cryst. Res. Technol., vol. 38, No. 9, p. 779-784, (2003).

21 - سناء محمود حسين "دراسة الخصائص الضوئية والكهربائية لأغشية ثنائي اوكسيد القصدير المحضرة بطريقة الترسيب البخاري الكيميائي" رسالة دكتوراه, جامعة الموصل, (2006).

22 - شوقي خلف محمد "دراسة الخواص البصرية لأغشية (SnO<sub>2</sub>) المشوبة بـ(Ag<sub>2</sub>O) والمحضرة بطريقة الترسيب الكيميائي.

23 - تحديد الثوابت البصرية لأغشية اوكسيد الزنك الملمن والمطعمة بالكوبلت باستخدام طريقة الغشاء ,رسالة ماجستير, جامعة تكريت(2012) , مروة طارق احمد.

24- K. B. Sundaram and G. K. Bhagavat, "Optical Absorption studies on Tin oxide films", J. phys. D: App phys., vol.14, p. 921-5, (1981).

25- The influence of nickel dopant on the microstructure and optical properties of SnO<sub>2</sub> nano-powders. Vol.16 No 1, January 2007.

26-1X.Liu, Shaojun Chen, Ming Li, Xiaodong Wang" **Synthesis and characterization of ferromagnetic cobalt-doped tin dioxide thin films** " Thin Solid Films, Vol. 515, (2007), P. (6744–6748).

27-A. Abdullah, M.F. Jwad and Z.H. Hieat" **Studying the Optical Properties Cadmium Stunet Cd<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub> Thin Films Prepared by Spray Pyrolysis Technique**" J. Engineering and Technology, Vol.27, No.14, (2009), P. (445-456).

28- انس عبد عبد الله "دراسة الخواص الفيزيائية لأغشية اوكسيد الحديد المحضرة بطريقة الطلاء الدوراني", رسالة ماجستير , جامعة تكريت, 2012.

29-S. ILICAN\*, Y. CAGLAR, M. CAGLAR **Preparation and characterization of ZnO thin films deposited by sol-gel spin coating method** JOURNAL OF OPTOELECTRONICS AND ADVANCED MATERIALS Vol. 10, No10, October 2008, p. 2578 – 2583.

## The Effect of doping by Fe and Sn on the physical properties of Nickel oxide thin films prepared by Spin coating

Hardan Thyab Ghanem , Ayed Najem Saleh

Department of physics , College of education , University of Tikrit , Tikrit , Iraq

### Abstract

We have prepared pure nickel oxide films and those codoped Which are With iron and tin on glass substrate using spin coating . (XRD) measurement shows that the films prepared with Molars concentration (0.3M) and annealing temperature (573 k) were found to be Amorphous structure and annealing at (723k) temperature, change into polycrystalline. the optical properties show ,they transport records value as between (72-85)% for all films. The energy gap decreases with the increase of doping while Urbach energy increases with doping . The electrical properties were studied from variation of conductivity and increase with temperature range (308-373)<sup>0</sup>k, while the activation energy decrease with temperature. The type of majority carriers of films were found using Hall effect measurements. It has also been found that the Nickel oxide is P-type while the Tin oxide is N-type. The carries concentration decreases with the increase of doping while Mobility, coefficient Hall and resistance increases with doping