

تأثير التشعيع على الثوابت البصرية لأغشية أكسيد الحديد Fe_2O_3 المحضرة بطريقة الترسيب الكيميائي الحراري

مدرس مساعد / كيلان اسعد كاظم - جامعة ديالى - كلية العلوم - قسم الفيزياء
٢٠٠٨

الملخص:

تم في هذا البحث دراسة تأثير التشعيع بأشعة كاما لمصدر (Cs^{137}) ولمدة (٢١) يوم على الثوابت البصرية المتمثلة بـ (الانعكاسية, معامل الخمود, معامل الانكسار وثابت العزل الكهربائي بجزئية الحقيقي والخيالي) لأغشية أكسيد الحديد Fe_2O_3 المحضرة بطريقة الترسيب الكيميائي الحراري و المرسبة على قواعد زجاجية بدرجة حرارة ($420^{\circ}C$) و للسكين مختلفين ($9000\text{\AA}$) و ($7000\text{\AA}$).

Abstract:

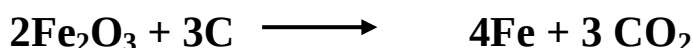
In this research, studying the effect of irradiation by gamma rays of source (Cs^{137}) for period time (21) days on the optical constants such as, (Reflectance ,Extinction coefficient, Refractive index and dielectric constant in its tow part real and imaginary) for thin films Fe_2O_3 prepared by the chemical spray pyrolysis and deposited on glass substrates heated to ($420^{\circ}C$) for two difference thickness $7000\text{\AA}$ and $9000\text{\AA}$.

أكسيد الحديد (Fe_2O_3) (Iron Oxide):

أكسيد الحديد أحد مركبات الحديد، قاعدي أساساً ولو انه يظهر سلوك امفوتيري بدرجة ضئيلة إذ انه يذوب في القاعدة، وكذلك فان مركبات الحديد تظهر صفات بارامغناطيسية عالية، أي ان الإلكترونات تبقى غير مزدوجة^[1].

يوجد أكسيد الحديد (Fe_2O_3) في الطبيعة على شكل هيماتيت (Haematite) ويمكن الحصول عليه بالتسخين الشديد لكبريتات الحديدوز وكذلك يمكن الحصول عليه من تأكسد الحديدوز عند إضافة القلويات إلى محلول الحديدوز. والجدولان (١) و(٢) يبينان بعض الخصائص الفيزيائية والكيميائية لهذه المادة.

أما من حيث التركيب البلوري فإن مادة اوكسيد الحديدك (Fe_2O_3) ذات تركيب بلوري سداسي (Hexagonal) كما يعد اوكسيد الحديدك شبه موصل من النوع (n-type)، ولم نعثر على مصدر يشير إلى الحصول على اوكسيد الحديدك من النوع الموجب^[2].
يعد اوكسيد الحديدك مركباً مستقراً عندما يكون متجانساً مع المحاليل الالكتروليّة تحت الإضاءة، ولهذا يمكن استعماله كقطب لانتاج الهيدروجين في الخلايا الكيميائية والضوئية والكهربائية. ويمتلك اوكسيد الحديدك توصيلية عالية، ومعامل امتصاص عال، لذا من الممكن استخدامه في المنظومات الشمسية لزيادة كفاءة الخلايا الضوئية. ويستخدم اوكسيد الحديدك في الكثير من العمليات الصناعية، إذ استخدم بوصفه عاملاً مختزلاً أو يختزل مع الكربون لانتاج الحديد، كما في المعادلة أدناه^[3,4].



الجانب العملي

تحضير الأغشية:-

لتحضير أغشية اوكسيد الحديدك (Fe_2O_3) الرقيقة بطريقة الرش الكيميائي الحراري، استخدمت مادة نترات الحديد المائية ($Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$) وهي مادة صلبة ذات لون ابيض إذا كانت جافة تماماً، وذات لون برتقالي فاتح عند ذوبانها بالماء، وهي مادة سريعة الذوبان بالماء، وزنها الجزيئي (404.02 g/mol)، وقد تم تحضير محلولها بتركيز مولاري (0.1 mol/L) وذلك بإضافة (4.0402 gm) منها في (100 ml) من الماء المقطر بصورة تدريجية وباستخدام خلاط مغناطيسي (Magnetic Stirrer)، وبعد إكمال عملية الإذابة والحصول على المحلول المناسب يرشح جيداً باستخدام ورق الترشيح للحصول على محلول رائق متجانس خال من العوالق. وأخيراً يوضع هذا المحلول في خزان جهاز الرش. واستخدمت العلاقة الآتية للحصول على الوزن المراد اذابته ضمن العيارية في أعلاه:

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

حيث:

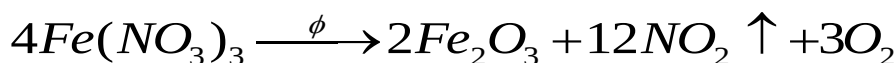
M : التركيز المولاري

W_t : حجم الماء المقطر

V : الوزن المطلوب اذابته

M_{wt} : الوزن الجزيئي لمادة ($Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$).

وبعد اكمال عملية الاذابة والحصول على المحلول يترك لمدة زمنية مناسبة لضمان تيريده قبل الرش، ثم يوضع في جهاز الرش بعد رشه وترسبه على القواعد الزجاجية المحضرة مسبقاً بعد ان يتم تنظيف القواعد جيداً بالكحول والماء نحصل على اغشية ثاني اوكسيد الحديدك وحسب المعادلة الكيميائية الآتية :



أن درجة حرارة القواعد الزجاجية المناسبة لتكوين أغشية اوكسيد الحديدك (Fe_2O_3) كانت (420°C) وبضغط هواء مقداره (10^5 N/m^2) داخل الغرفة الزجاجية في جهاز الرش،

وكان معدل الترسيب الذي حصلنا منه على أغشية متجانسة هو ($10\text{cm}^3/\text{min}$) ، وكان ارتفاع جهاز الرش (30cm) تقريباً عن القواعد الزجاجية ، وبزمن ترسيب مقداره (15sec) لتجنب التبريد المفاجئ للقواعد الذي يؤدي إلى تشققات في القاعدة الزجاجية، ويعقب عملية الترسيب توقف لمدة (3 min) لضمان عودة الحرارة إلى القيمة الأصلية ولاتمام عملية الإنماء البلوري ، وأن الأغشية التي تم الحصول عليها ذات لون بني محمر شديدة الالتصاق بالقاعدة^[5]، أستخدمت الطريقة الوزنية لقياس سمك الأغشية المحضرة ، ولقد استخدم لهذا الغرض ميزان حساس من نوع (Mettler AE-160) ذي حساسية (10^{-4}g) ، وذلك بوزن القواعد قبل و بعد عملية الترسيب.

أن الأغشية التي تم تحضيرها كانت بسمك $7000\text{\AA}$ و $9000\text{\AA}$ وبعد فحصها باستخدام المجهر الضوئي (Optical microscope) تبين أنها متجانسة وشديدة الالتصاق بالزجاج و خالية من التشققات الدقيقة والثقوب الابرية. الشكل (١) يوضح مخطط لمنظومة الترسيب التي استعملت لتحضير اغشية اوكسيد الحديدك (Fe_2O_3)

لقياسات التركيبية:

باستخدام حيود الأشعة السينية تم تشخيص طبيعة تبلور الأغشية المحضرة. كما تم تسجيل جميع القياسات عند درجة حرارة الغرفة، وبعد إجراء الفحوصات التركيبية لكافة الأغشية المحضرة تبين أن هذه الأغشية ذات تركيب متعدد التبلور وكما في الشكل (٢).

القياسات البصرية :

تعتمد الخواص البصرية للأغشية الرقيقة على سمك الغشاء وتجانسه وتركيبه ومادة الغشاء وظروف تحضيره، وتعد هذه العوامل مسؤولة عن إظهار خواص اغشية أشباه الموصلات، كحافات الامتصاص الضوئي (Optical Absorption Edges) ومعامل الامتصاص الضوئي (Optical Absorption Coefficient)، إذ تعتمد هذه الخواص على امتصاص المادة للأشعة الساقطة ومقدار نفاذية الأشعة منها وانعكاسها عن السطح المادة.

أستخدم مطياف (UV-160A UV-Visible Recording Spectrophptometer)، المجهز من قبل شركة (France)، لإجراء القياسات البصرية لمدى الأطوال الموجية ($360-900\text{ nm}$) والجهاز من نوع ذي الحزمتين، إحداها تمر عبر الغشاء المراد إجراء القياس البصري له والأخرى تمر خلال الشريحة الزجاجية في شباك المرجع.

اشتملت القياسات البصرية على قياس الامتصاصية (Absorbance) والنفاذية (Transmittance) لمدى الأطوال المذكورة في أعلاه لأغشية اوكسيد الحديدك النقية والمحضرة عند درجة الحرارة أساس (420°C) وبسمك ($9000\text{\AA}$ و $7000\text{\AA}$) قبل وبعد التشعيع

النتائج والمناقشة

١- الانعكاسية (Reflectance (R)

تعرف الانعكاسية بأنها النسبة بين شدة الإشعاع المنعكس إلى شدة الإشعاع الساقط ، والتي تم حسابها من طيفي الامتصاصية والنفاذية بموجب قانون حفظ الطاقة^[6,7].

$$R + T + A = 1 \dots\dots\dots(2)$$

حيث أن :

R: انعكاسية الغشاء. T: نفاذية الغشاء. A: الامتصاصية.

يبين الشكل (٣) تغير الانعكاسية كدالة لطاقة الفوتون لغشاء (Fe_2O_3) ، ومن مقارنة منحنيات الانعكاسية قبل وبعد التشعيع نلاحظ أن أعلى قيمة تصلها الانعكاسية تكون متساوية أو نفس القيمة للسلكين ، كذلك نلاحظ أن ذروة المنحني زحفت نحو الطاقات الفوتونية الواطئة بعد التشعيع، وبعد هذه الذروة نلاحظ هناك انحدار سريع في قيمة الانعكاسية ، وتفسير ذلك أن الامتصاص يكون كبير جدا عند مدى الطاقة 1.8-2.6ev وكذلك هناك تزايد في قيم النفاذية أيضا ولكلا السلكين عند هذه المديات بحسب معادلة^[6,7,8] (٣).

2-معامل الخمود (K_0) Extinction Coefficient

يعرف معامل الخمود بأنه كمية الطاقة الممتصة في الغشاء الرقيق كما يمثل الجزء الخيالي من معامل الانكسار بموجب العلاقة الآتية^[8,6]:

$$N = \frac{c}{V} = n_0 - iK_0 \dots\dots\dots(3)$$

حيث أن:

c :سرعة الضوء في الفراغ. n_0 : الجزء الحقيقي من معامل الانكسار في الغشاء

v :سرعة الضوء في الغشاء.

كما ويرتبط معامل الخمود بمعامل الامتصاص (α) بموجب العلاقة الآتية^[2, 11]:

$$K_0 = \frac{\alpha\lambda}{4\pi} \dots\dots\dots(4)$$

حيث إن: λ : الطول الموجي

من خلال العلاقة (4) تم حساب معامل الخمود للأغشية المحضرة.

يبين الشكل (٤) تغير معامل الخمود بوصفه كدالة لطاقة الفوتون لغشاء (Fe₂O₃) للسمكين المختلفين قبل وبعد التشعيع ، إذ نلاحظ أن معامل الخمود يقل لحالة ما بعد التشعيع، ويعزى هذا إلى نقصان معامل الامتصاص على وفق العلاقة (٤)، كذلك نلاحظ أن ذروة المنحني زحفت نحو الطاقات الفوتونية الواطئة وان أعلى قيمة لمعامل الخمود هي (1.022) عند السمك 7000Å بعد التشعيع في، حين كانت (11.6١٩) عند السمك 9000 Å قبل التشعيع.

3-معامل الانكسار n_0 (Refractive Index)

يرتبط معامل الانكسار مع انعكاسية الغشاء وفقا للعلاقة التالية^[5,7,9]:

$$n_0 = \left[\left(\frac{1+R}{1-R} \right)^2 - (K_0 + 1) \right]^{\frac{1}{2}} + \frac{1+R}{1-R} \dots\dots\dots (5)$$

ومن العلاقة (٥) تم حساب معامل الانكسار للأغشية المحضر.

يبين الشكل (٥) تغير معامل الانعكاس بوصفه كدالة لطاقة الفوتون لغشاء (Fe₂O₃) قبل وبعد التشعيع، إذ نلاحظ أن طبيعة منحني معامل الانكسار مشابه لطبيعة منحني الانعكاسية وذلك لارتباط الانعكاسية مع معامل الانكسار على وفق العلاقة (٥)، وأن أعلى قيمة يصلها منحني معامل لانكسار بعد التشعيع (8.66) عند السمك (9000Å) والتي تقابل الطاقة (1.425)eV، بينما قبل التشعيع كانت أعلى قيمة يصلها معامل الانكسار (8.99) والتي تقابل الطاقة (1.393)eV ، وكذلك نلاحظ أن قمة المنحنيات بعد التشعيع زحفت نحو الطاقات الواطئة يعقب ذلك تناقص سريع ناتج من تناقص الانعكاسية.

4- ثابت العزل الكهربائي بجزئية الحقيقي والخيالي:

أن التفاعل بين الضوء وشحنات الوسط يحدث بسبب عملية امتصاص الطاقة في المادة وبالتالي حصول استقطاب لشحنات ذلك الوسط ، أن هذا الاستقطاب يوصف عادة بثابت العزل الكهربائي المعقد للوسط (ϵ) والذي توصفه العلاقة التالية^[9,10,11,12]:

$$\epsilon = \epsilon_1 - i\epsilon_2 \dots\dots\dots (6)$$

إذ أن:

ϵ_1 : الجزء الحقيقي لثابت العزل الكهربائي (Real Part of The Dielectric Constant)

ϵ_2 : الجزء الخيالي لثابت العزل الكهربائي (Imaginary Part of The Dielectric Constant)

وباستخدام العلاقة (٣) نحصل على:

$$\varepsilon_1 - i\varepsilon_2 = (n_0 - ik_0)^2 \dots\dots\dots(7)$$

ومن هذه العلاقة الأخيرة أمكن حساب الجزء الحقيقي والخيالي لثابت العزل الكهربائي وكما يأتي

$$\varepsilon_1 = n_0^2 - k_0^2 \dots\dots\dots(8)$$

$$\varepsilon_2 = 2n_0k_0 \dots\dots\dots(9)$$

يبين الشكل (٦) تغير الجزء الحقيقي لثابت العزل الكهربائي بوصفه دالة لطاقة الفوتون لأغشية (Fe₂O₃) قبل وبعد التشعيع. اذ نلاحظ ان ثابت العزل الكهربائي الحقيقي يبدأ بزيادة تدريجية في مدى الطاقات الواطئة ثم يبدأ بالهبوط في مدى الطاقات العالية وان تغير ثابت العزل الكهربائي الحقيقي يعتمد على معامل الانكسار وفقاً للمعادلة (٨)، إذ إن الحد الثاني (معامل الخمود) يكون صغيراً لذلك ترتفع قمة المنحنيات كلما زاد السمك، هذا قبل التشعيع. أما بعد التشعيع فيبين لنا تغير واضح في سلوك منحنيات ثابت العزل الكهربائي الحقيقي ، اذ نلاحظ أن ذروة المنحني زحفت نحو الطاقات الواطئة يعقبها هبوط سريع جداً.

الشكل (٧) فيبين لنا تغير ثابت العزل الكهربائي الخيالي بوصفه دالة لطاقة الفوتون لأغشية (Fe₂O₃) المختلفة السمك قبل وبعد التشعيع. اذ نلاحظ أن قيم ثابت العزل الكهربائي الخيالي تزداد بزيادة السمك، ويعود السبب الى زيادة قيم معامل الخمود بزيادة السمك الناتج عن زيادة قيم معامل الامتصاص حيث أن أعلى قيمة يصلها (47) عند السمك 9000Å وعند مدى الطاقة (3.01)ev. أما بعد التشعيع فأن ثابت العزل الكهربائي الخيالي يقل بشكل ملحوظ اذ نلاحظ أن أعلى قيمة يصلها (11.26) عند السمك 7000Å وعند مدى الطاقة (1.3٧)ev يعقبها هبوط سريع.

الاستنتاجات

- 1 - أدى التشعيع بأشعة كاما إلى نقصان في الانعكاسية، معامل الخمود، معامل الانكسار، و قيمة ثابت العزل الكهربائي الحقيقي الخيالي .
- 2 - أدى التشعيع بأشعة كاما إلى زحف منحنيات الانعكاسية، معامل الخمود، معامل الانكسار، و قيم ثابت العزل الكهربائي الحقيقي و الخيالي نحو الطاقات الواطئة .

المصادر

- [1] جي، اي. وفي، "الكيمياء اللاعضوية العامة"، ترجمة د. حبيب عبد الاحد، جامعة الموصل، ١٩٨٦.
- [2] R. T. Sander Son in chemical periodicity Rein hold. New York, USA, 1960.
- [3] J. A. Dean, "*Lange's Hand Book of Chemistry*", 1978.
- [4] A. R. West, "*Basic Solid State Chemistry*", John Wiley and Sons, 1999.
- [5] وداد هنو عباس، "دراسة تاثير المعاملة الحرارية والسمك على الخواص البصرية الرقيقة المحضرة بطريقة الترسيب الكيميائي (Fe_2O_3) والتركيبية لأغشية الحراري"، رسالة ماجستير، قسم الفيزياء، كلية التربية، جامعة المستنصرية، (٢٠٠٥).
- [6] S. S. AL-Rawi, S. J. Shakir and y. M. Hassan, "*Solid state physics*", AL-Mousal Univ., 1990.
- [7] A. Tribble, "*Electrical Engineering Materials and Devices*", University of Iowa, 2002.
- [8] S. H. Jeong, J. W. Lee, S. B. Lee, J. H. Boo, *Thin solid films*, Vol. 425, 78 (2003).
- [9] H. G. Rashid," *Design and optimization of thin films optical filters with applications in the visible and infrared regions* ", Ph.D. thesis, Al-Mustansiriya University, 1996.
- [10] G. Hass and R. E. Thun, "*Physics of Thin Films*", Academic press, 1966.

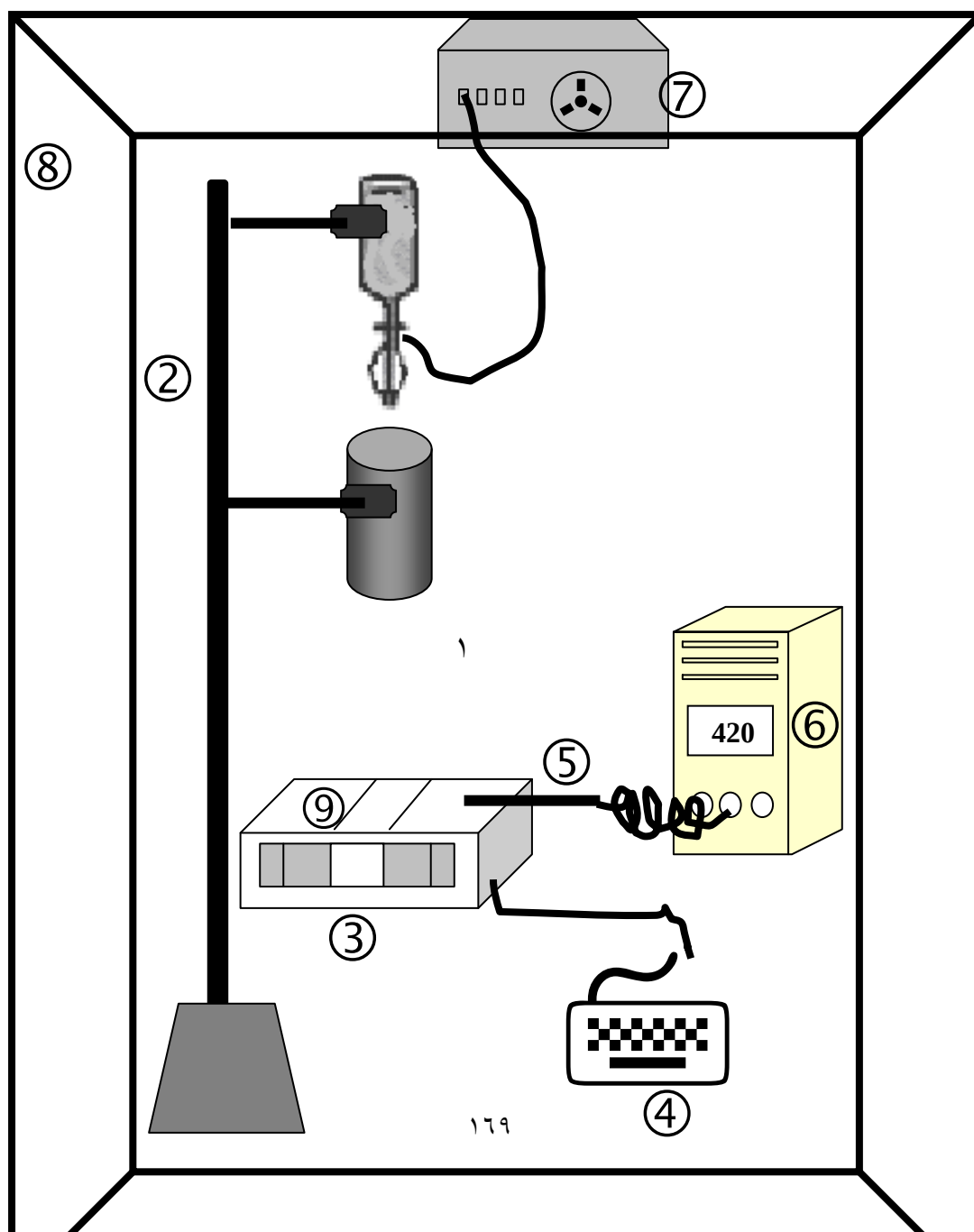
- [11] J.Mullerova, J.Mudron, Acta *Physica Slovaca*, 50, 477, (2000).
- [١٢] A. Abu El-Fadl, E. M. El-Maghraby, and G. A. Mohamad
“Influence of gamma radiation on the absorption spectra and optical energy gap of Li- doped ZnO thin films” Cryst. Res. Technol. 39, No. 2, 2004.

الجدول (١): بعض الخصائص الفيزيائية والكيميائية لأكسيد الحديد (Fe_2O_3) ^[4].

<i>Shape</i>	<i>Color</i>	<i>Meting point (C°)</i>	<i>Density (gm/cm³)</i>	<i>Formula weight (gm)</i>
Solid	Red-brown	١٥٦٥	٥٢٥٠	١٥٩.٦٩

الجدول (٢): بعض الخصائص الكيميائية لأكسيد الحديد (Fe_2O_3) ^[2,3].

<i>Element %</i>	<i>Formal Oxidation state</i>	<i>Formal element Co figuration</i>
Fe: 69.94	3	[Ar]. 3d ⁵
O: 30.06	-2	[He]. 2S ² . 2p ⁶

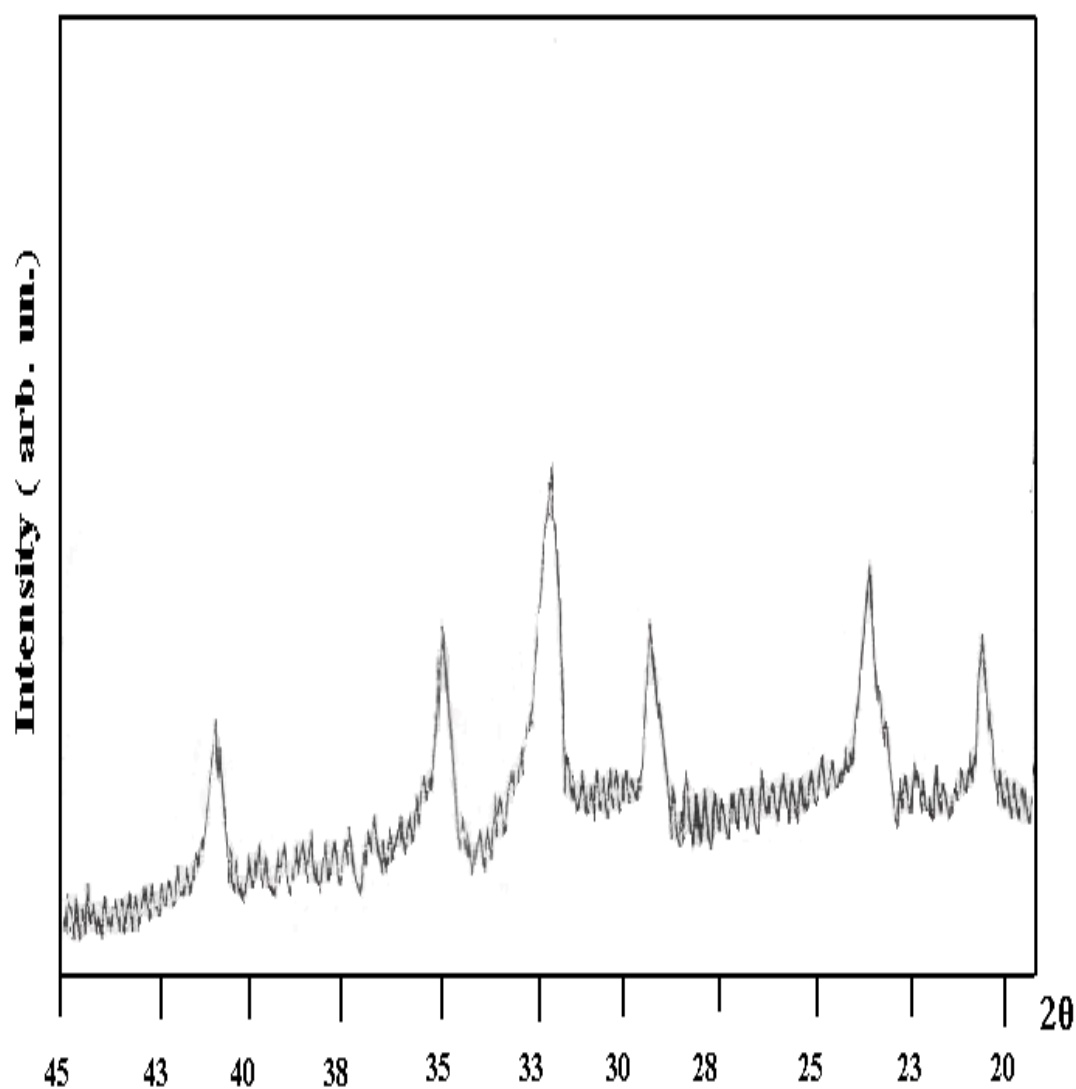


الشكل (١): مخطط لمنظومة الترسيب الكيميائي الحراري المستخدمة في العمل

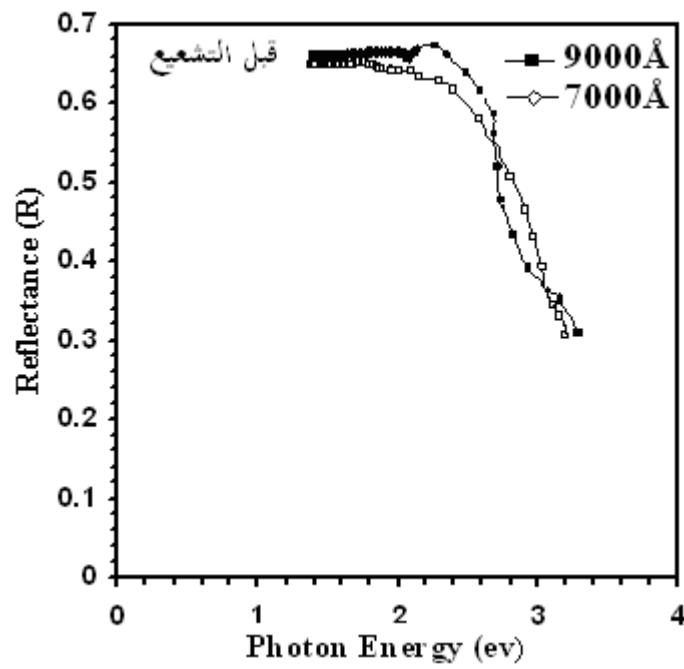
١. جهاز الرش ٢. حامل حديدي ٣. سخان كهربائي ٤. مجزئ جهد

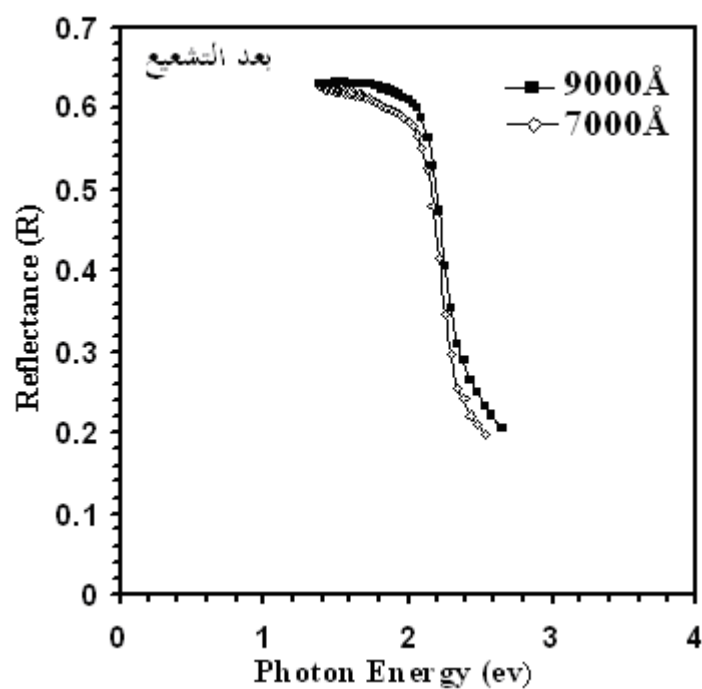
٥. مزدوج حراري ٦. عداد رقمي ٧. مضخة هواء ٨. غرفة التحضير

٩. لوح زجاجي

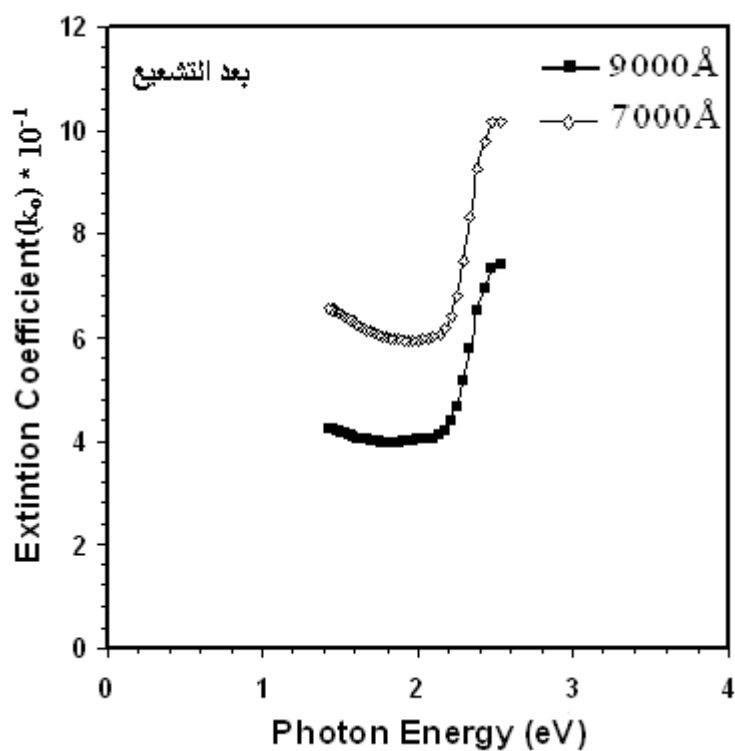
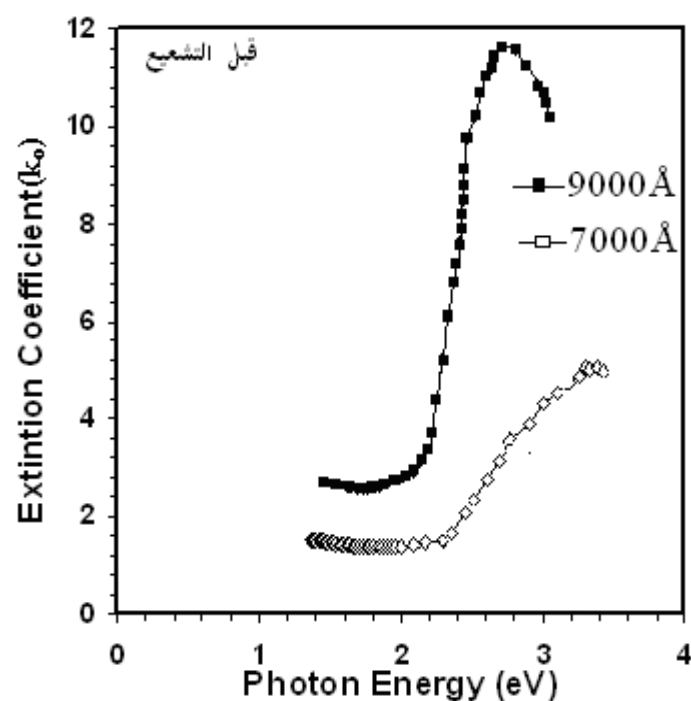


الشكل (٢): مخطط حيود الأشعة السينية لأغشية اوكسيد الحديد Fe_2O_3

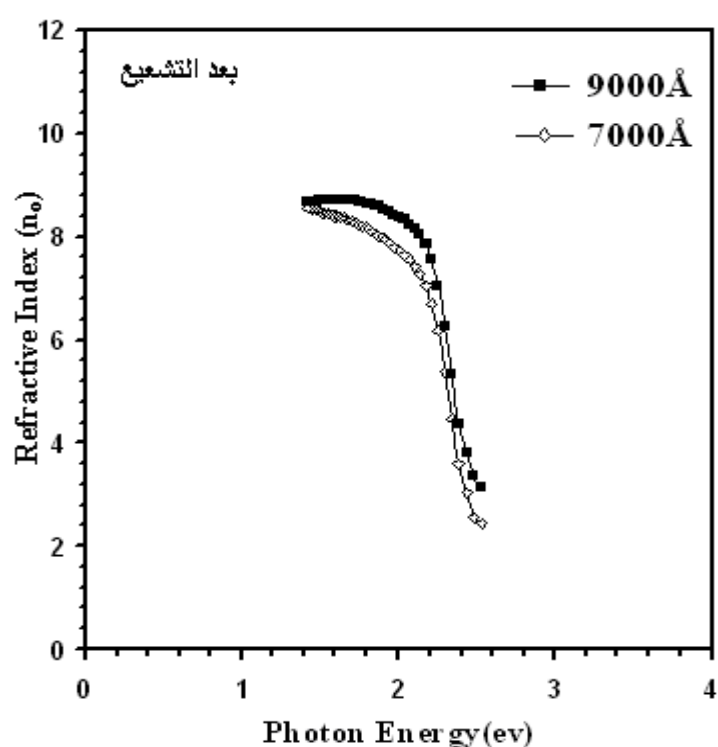
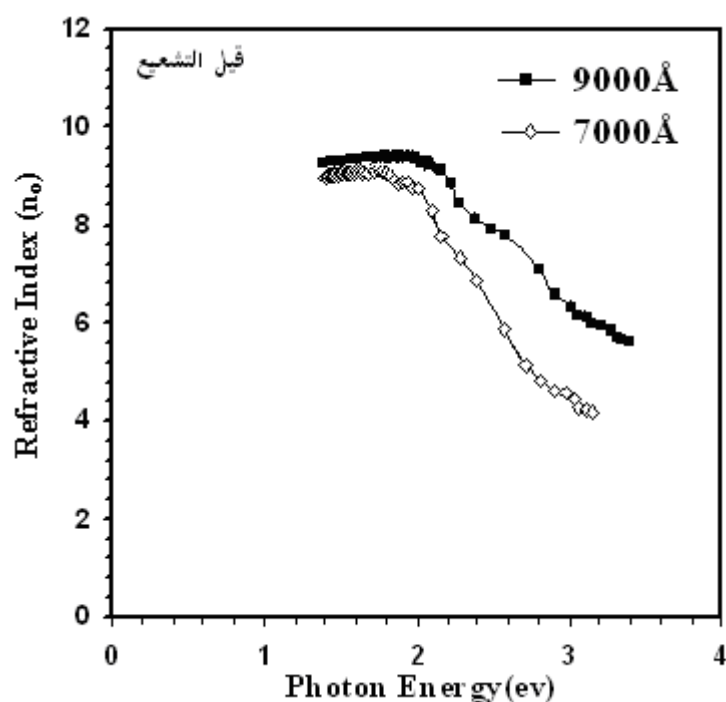




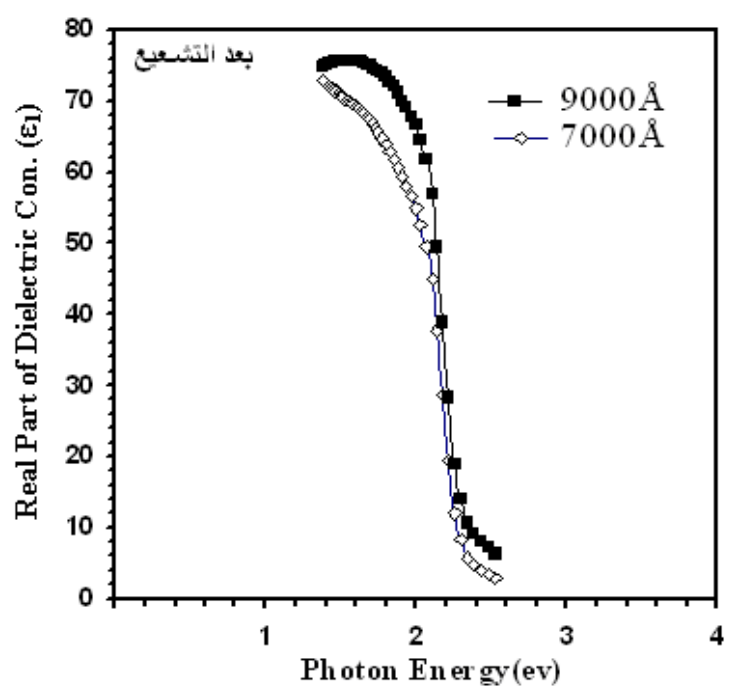
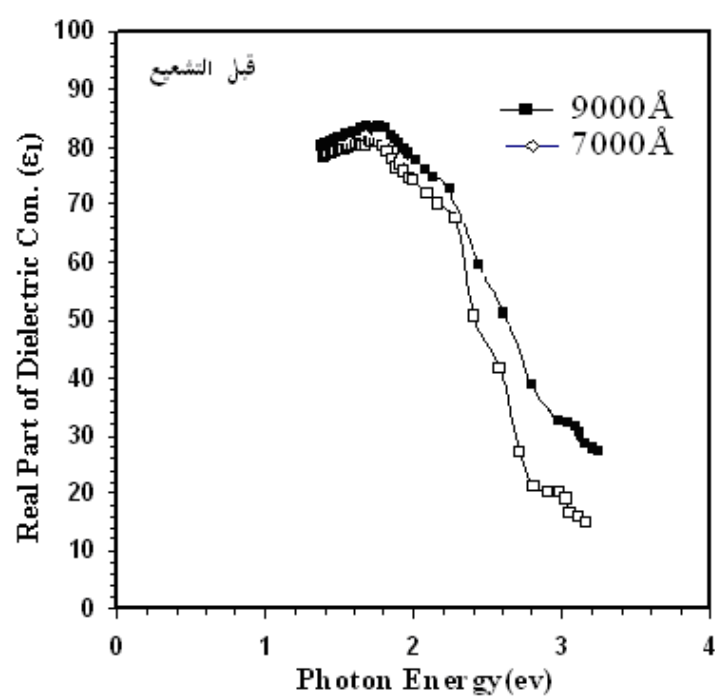
الشكل (3): الأنعكاسية كدالة لطاقة الفوتون لأغشية اوكسيد الحديدك Fe_2O_3 المحضرة قبل وبعد التشعيع.



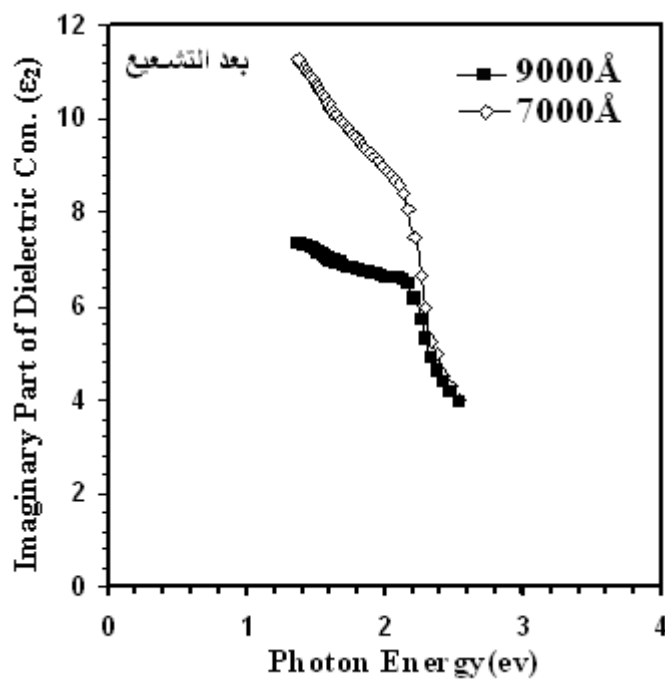
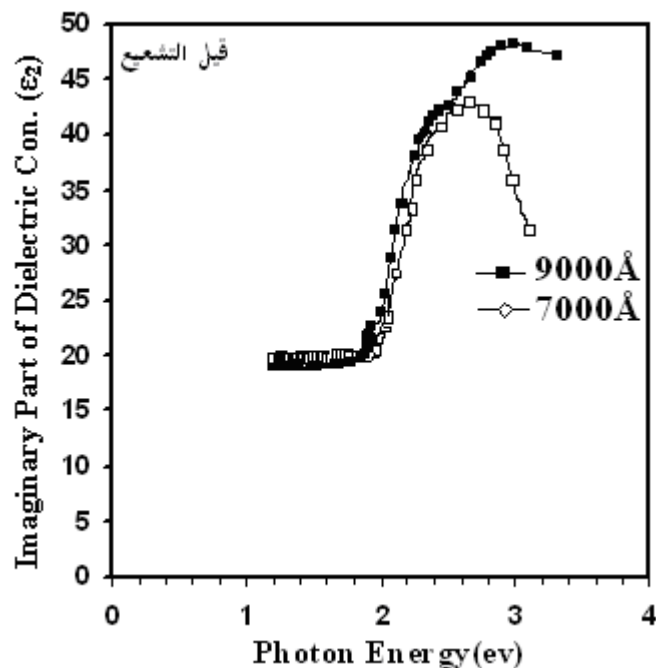
الشكل (4): معامل الخمود كدالة لطاقة الفوتون لأغشية أكسيد الحديد Fe_2O_3 المحضرة قبل وبعد التشعيع.



الشكل (٥): معامل الانكسار كدالة لطاقة الفوتون لأغشية اوكسيد الحديدك (Fe_2O_3) المحضرة قبل وبعد التشعيع.



الشكل (6): الجزء الحقيقي لثابت العزل الكهربائي كدالة لطاقة الفوتون لأغشية اوكسيد الحديد
 Fe_2O_3 المحضرة قبل وبعد التشعيع.



الشكل (7): الجزء الخيالي لثابت العزل الكهربائي كدالة لطاقة الفوتون لأغشية اوكسيد الحديد
 Fe_2O_3 المحضرة قبل وبعد التشعيع.