

دراسة تأثير درجة حرارة القاعدة على الخصائص البصرية لأغشية أكسيد الحديد
(Fe₂O₃) المحضرة بطريقة التحلل الكيميائي الحراري

خضير عباس مشجل* أسعد احمد كامل** أحمد نصيف جاسم**

دراسة تأثير درجة حرارة القاعدة على الخصائص البصرية لأغشية أكسيد الحديد
(Fe₂O₃) المحضرة بطريقة التحلل الكيميائي الحراري

خضير عباس مشجل* أسعد احمد كامل** أحمد نصيف جاسم**

* الجامعة المستنصرية - كلية التربية - قسم الفيزياء ** جامعة ديالى - كلية العلوم - قسم الفيزياء

الخلاصة

حضرت أغشية أكسيد الحديد (Fe₂O₃) بطريقة التحلل الكيميائي الحراري على قواعد زجاجية بدرجات الحرارة (400, 450, 500 °C)، تمت دراسة الخصائص البصرية للأغشية من خلال تسجيل طيفي النفاذية والامتصاصية لمدى الأطوال الموجية (400-900) nm، وتم حساب الثوابت البصرية للأغشية المحضرة التي تتضمن (الانعكاسية، معامل الخمود، معامل الانكسار وثابت العزل بجزيئه الحقيقي والخيالي) بوصفها دالة للطول الموجي ووجد انها تأثرت بتغير درجة حرارة القاعدة. ووجد ان النفاذية وفجوة الطاقة البصرية للانتقال المباشر المسموح تقل بزيادة درجة حرارة القاعدة.

الكلمات المفتاحية: أغشية أكسيد الحديد (Fe₂O₃)، الخواص البصرية، التحلل الكيميائي الحراري

Studying the Effect of Substrate Temperature on the Optical Properties of Iron Oxide (Fe₂O₃) Thin Films prepared by Chemical Spray Pyrolysis technique

Khudheir Abass Mishjil* Asaad Ahmed Kamil Ahmed Nsaif Jasim****

*Al-Mustansiriyah University - College of Education - Physics Dept.

**University of Diyala - College of Science - Physics Dept.

Received 16 March 2014 ; Accepted 6 April 2014

Abstract

Iron Oxide (Fe₂O₃) thin films were prepared by Chemical Spray Pyrolysis technique, on glass substrates at temperatures (400, 450, 500 °C), The optical properties were studied by recording the absorption and transmission spectra in the range (400-900) nm, the optical constants such as (Reflectivity, extinction coefficient, refractive coefficient and Dielectric constant partially real and imaginary) were calculated for the films as a function of wave length, we found that the transmittance and the optical band gap for the direct allowed electronic transition decrease with the increasing of substrate temperature.

Keywords: Iron Oxide (Fe₂O₃) thin films, Optical Properties, Chemical Spray Pyrolysis.

المقدمة

يعد أكسيد الحديد (الهيماتيت) أحد أهم أكاسيد العناصر الانتقالية وأكثر أكاسيد الحديد استقراراً وهو طور ثرموديناميكي من أطوار الحديد واحد مركبات الحديد ثلاثية التكافؤ، والذي يمكن الحصول عليه من التسخين الشديد لكبريتات الحديدوز أو من تأكسد الحديدوز عند إضافة القلويات إلى محلول الحديدوز، كما أن أكسيد الحديد مادة شبه موصلة من النوع (n-type)، وتركيبه البلوري من النوع السداسي [1] وهذه المادة تتميز باستقرارية حرارية جيدة عند درجات الحرارة العالية، غير سمية، قليلة التكلفة، متوفرة، تمتلك فجوة طاقة (2.5eV) التي تقع ضمن المدى المرئي،

دراسة تأثير درجة حرارة القاعدة على الخصائص البصرية لأغشية أكسيد الحديد (Fe₂O₃) المحضرة بطريقة التحلل الكيميائي الحراري

خضير عباس مشجل* أسعد احمد كامل** أحمد نصيف جاسم**

لديه معامل انكسار عالي نسبياً، مقاومة عالية ضد التآكل، انخفاض كلفته، خواصه ملائمة للبيئة. يمتلك توصيلية جيدة فضلاً عن الامتصاص العالي في منطقة الطول الموجي القصير والاستقرار الكيميائي العالي. وتظهر مركبات الحديد صفات باراً مغناطيسية عالية، أي أن الإلكترونات تبقى غير مزدوجة [2]. تستخدم أغشية أكسيد الحديد كمرشحات للاشعاع في المنطقة المرئية وتحت الحمراء القريبة من الطيف المرئي، وتمتلك أغشية أكسيد الحديد الرقيقة كفاءة عالية لتحويل الطاقة الضوئية إلى طاقة كهربائية عند استعمالها قطباً ضوئياً وتستخدم أيضاً في المنظومات الشمسية [3]. يهدف البحث الحالي إلى معرفة تأثير درجة حرارة القاعدة على الخصائص البصرية لأغشية (Fe₂O₃).

الجانب العملي

لغرض تحضير أغشية (Fe₂O₃) تم استخدام مادة ثلاثي كلوريد الحديد والتي صيغتها الكيميائية (FeCl₃)، ووزنها الجزيئي (162.21 g/mol).

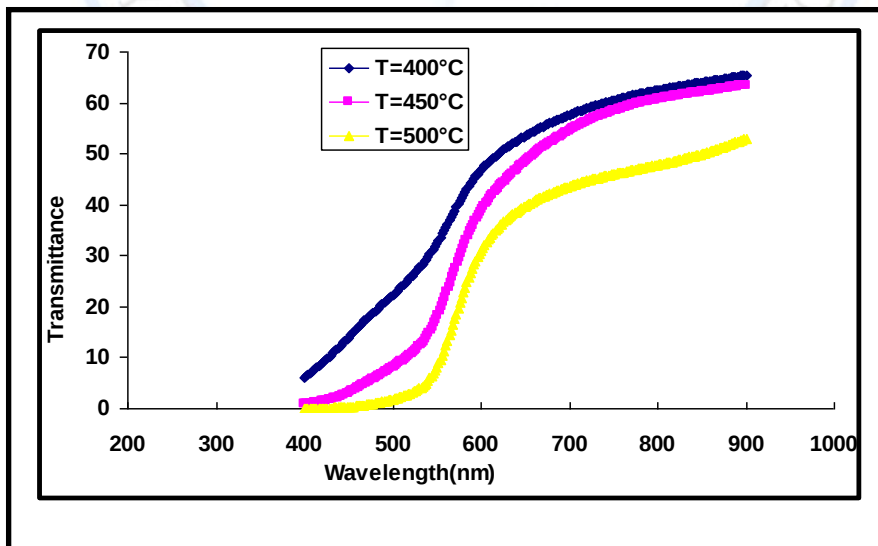
حضر المحلول بدرجة حرارة الغرفة بتركيز (0.1M) وذلك بإذابة (1.6221 g) من مادة ثلاثي كلوريد الحديد في (100 ml) ماء مقطر، ولضمان الذوبان التام يستخدم خلاط مغناطيسي (Magnetic Stirrer) ثم يترك المحلول لفترة زمنية مناسبة للتأكد من عدم وجود أي رواسب والتأكد من ذوبان المادة بالماء المقطر بشكل تام، بعدها تم ترديد المحلول على القواعد الزجاجية، لنحصل على الأغشية بعملية التحلل الكيميائي الحراري.

تم ترسيب أغشية (Fe₂O₃) إذ كانت الأغشية المحضرة ذات تجانس جيد. وكانت الظروف المثلى لتحضير هذه الأغشية هي:

(درجة حرارة القاعدة (400, 450, 500°C)، المسافة العمودية بين جهاز التريذ والقاعدة (29±1 cm)، معدل الترسيب (2.5 ml/min)، ضغط الهواء (10⁵ N/m²)، زمن التريذ (8 s)، مدة التوقف بعد كل رشّة (2 min)). تم استخدام الطريقة الوزنية لقياس سمك الأغشية المحضرة التي كانت بمقدار (400±5) nm. اشتملت القياسات البصرية قياس طيفي النفاذية (Transmittance) والامتصاصية (Absorbance) لمدى الأطوال الموجية 400- 900 nm باستخدام مطياف (UV-Visible- Spectrophotometer) المجهز من شركة (SHIMADZU) اليابانية.

النتائج والمناقشة

يوضح الشكل (1) طيف النفاذية كدالة للطول الموجي لأغشية (Fe₂O₃) 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، وربما يعود السبب في ذلك إلى زيادة الاستطارة نتيجة زيادة خشونة السطح مع زيادة درجة الحرارة أو قلة فجوة الطاقة.

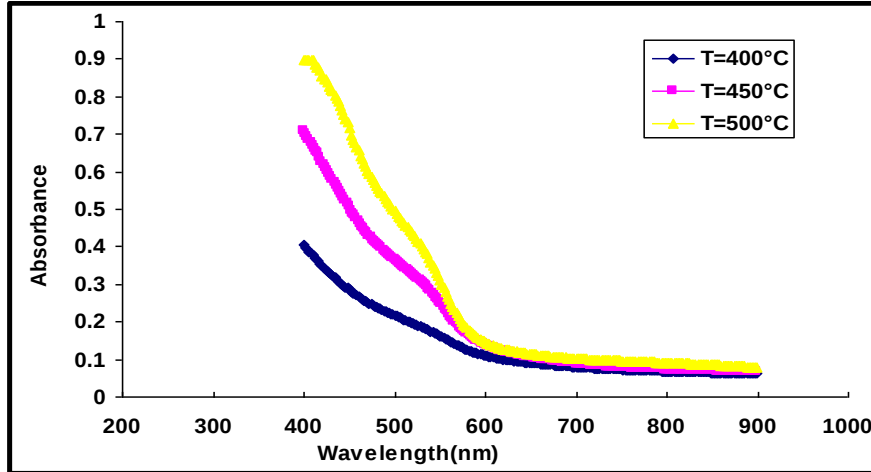


الشكل (1) يوضح طيف النفاذية لأغشية (Fe₂O₃) المحضرة بدرجات حرارة قاعدة مختلفة.

دراسة تأثير درجة حرارة القاعدة على الخصائص البصرية لأغشية أكسيد الحديد
(Fe₂O₃) المحضرة بطريقة التحلل الكيميائي الحراري

خضير عباس مشجل* أسعد احمد كامل** أحمد نصيف جاسم**

يتضح من خلال طيف الامتصاصية كدالة للطول الموجي المبين بالشكل (2) لأغشية (Fe₂O₃) المحضرة بدرجات حرارة قاعدة مختلفة ، ان الامتصاصية تقل بزيادة الطول الموجي حيث ان الاغشية تمتلك أعلى قيمة للامتصاصية عند الأطوال الموجية القصيرة وسبب نقصان قيمة الامتصاصية بزيادة الطول الموجي هو قلة طاقات الفوتونات الساقطة وعدم قدرتها على رفع الالكترونات من حزمة التكافؤ الى حزمة التوصيل لأن طاقة الفوتونات الساقطة أقل من طاقة فجوة الطاقة البصرية بينما تزداد الامتصاصية بصورة تدريجية بزيادة درجة الحرارة وربما يعود السبب الى نقصان في فجوة الطاقة البصرية

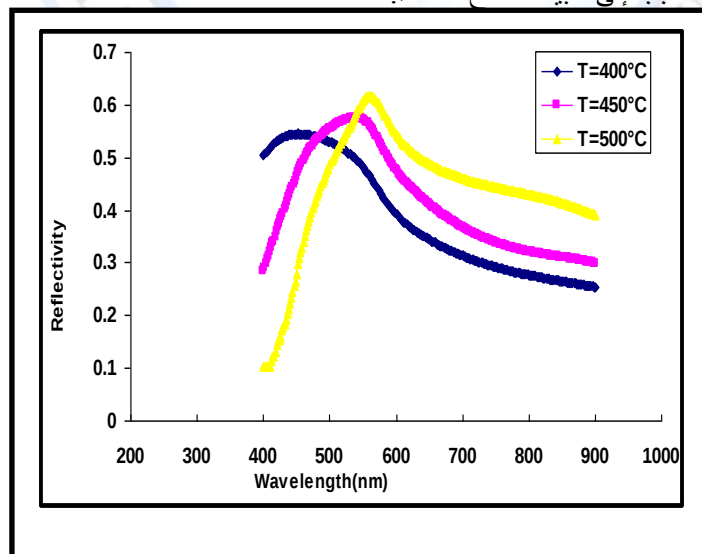


الشكل (2): يوضح طيف الامتصاصية لأغشية (Fe₂O₃) المحضرة بدرجات حرارة قاعدة مختلفة.

تم حساب الانعكاسية (R) بالاعتماد على طيف النفاذية (T) وطيف الامتصاصية (A) بموجب قانون حفظ الطاقة بحسب المعادلة التالية [4]:

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

ويوضح الشكل (3) الانعكاسية كدالة للطول الموجي لأغشية (Fe₂O₃) 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 الأغشية قليلة عند الأطوال الموجية القصيرة (الطاقات العالية) وتصبح انعكاسيتها عالية عند الأطوال الموجية العالية ، وربما يعود السبب إلى طبيعة سطح الغشاء.



الشكل (3) يوضح طيف الانعكاسية لأغشية (Fe₂O₃) المحضرة بدرجات حرارة قاعدة مختلفة.

دراسة تأثير درجة حرارة القاعدة على الخصائص البصرية لأغشية أكسيد الحديد
(Fe₂O₃) المحضرة بطريقة التحلل الكيميائي الحراري
خضير عباس مشجل* أسعد احمد كامل** أحمد نصيف جاسم**

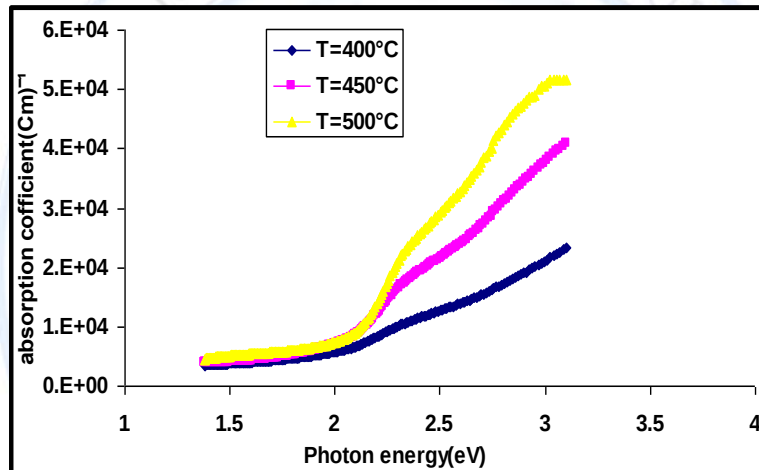
تم حساب معامل الامتصاص اعتماداً على المعادلة التالية [5]:

$$\alpha = 2.303 A/t \quad \dots\dots\dots (2)$$

اذ ان :

α : معامل الامتصاص، A : الامتصاصية، t : سمك الغشاء

ويوضح الشكل (4) تغير معامل الامتصاص كدالة لطاقة الفوتون لأغشية (Fe₂O₃) المحضرة بدرجات حرارة قاعدة 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 بدوره حدوث انتقالات الكترونية مباشرة وكذلك نلاحظ من الشكل أن زيادة درجة الحرارة قد أدت إلى زيادة في قيم معامل الامتصاص وبخاصة عند الطاقات العالية ويمكن السبب في ذلك إلى أن زيادة درجة الحرارة أدت إلى نقصان في فجوة الطاقة البصرية ما أدى إلى زيادة في قيم معامل الامتصاص .



الشكل (4) تغير معامل الامتصاص لأغشية (Fe₂O₃) المحضرة بدرجات حرارة قاعدة مختلفة.

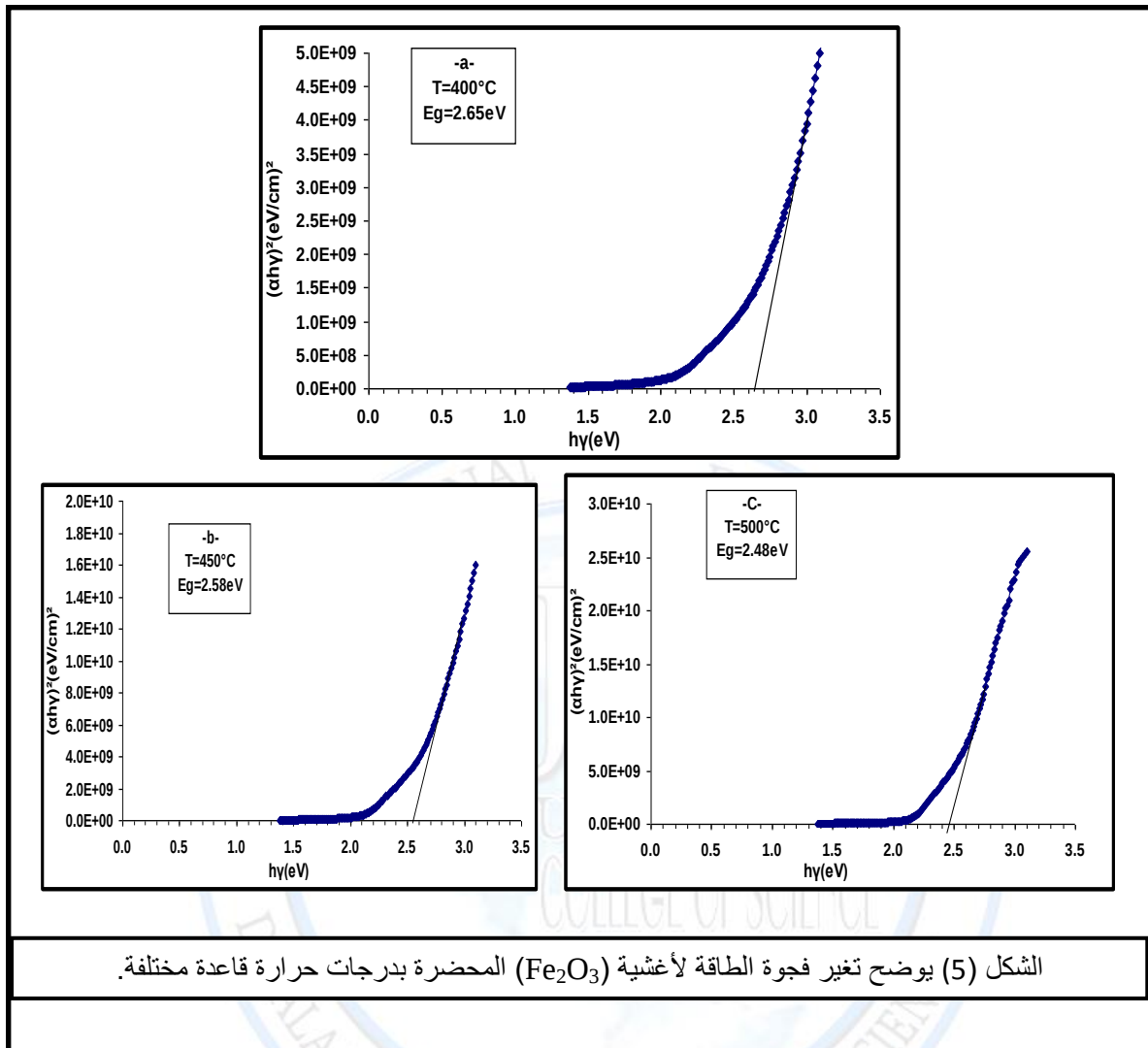
تم حساب قيمة فجوة الطاقة البصرية للانتقالات الالكترونية المباشرة المسموحة لأغشية (Fe₂O₃) باستخدام المعادلة [6]:

$$\alpha h \nu = P (h \nu - E_g)^r \quad \dots\dots\dots (3)$$

إذ إن :

E_g : فجوة الطاقة للانتقال المباشر ، $h \nu$: طاقة الفوتون الساقط ، P : ثابت يعتمد على طبيعة المادة وتكون قيمة الثابت ($r=1/2$) ويتم حساب فجوة الطاقة من خلال رسم العلاقة بين $(\alpha h \nu)^2$ وطاقة الفوتون الساقط ($h \nu$)، ويرسم مماس للجزء المستقيم من المنحنى ليقطع محور طاقة الفوتون عند النقطة $(\alpha h \nu)^2 = 0$ ، إذ تمثل نقطة التقاطع هذه قيمة فجوة الطاقة البصرية للانتقالات المباشرة المسموحة وكما هو موضح في الشكل (5).
ونلاحظ من الشكل نقصان في فجوة الطاقة بمقدار قليل مع زيادة درجة الحرارة (2.48, 2.58, 2.65) eV كما مبين في الجدول (1) والسبب في ذلك يعود إلى أن المعاملات الحرارية (Thermal Coefficients) لأشباه الموصلات لا تساوي صفراً ولذا فإن فجوة الطاقة فيها تعتمد على درجة الحرارة ، إذ تؤثر في الفراغ الذري (Atomic Space)، ومن ثم تغير في فجوة الطاقة كما أن فجوة الطاقة لشبه الموصل الذاتي لا تكون خالية تماماً من العيوب إذ توجد فيها مستويات موضعية ناتجة عن العيوب التركيبية.

دراسة تأثير درجة حرارة القاعدة على الخصائص البصرية لأغشية أكسيد الحديد
(Fe₂O₃) المحضرة بطريقة التحلل الكيميائي الحراري
خضير عباس مشجل* أسعد احمد كامل** أحمد نصيف جاسم**



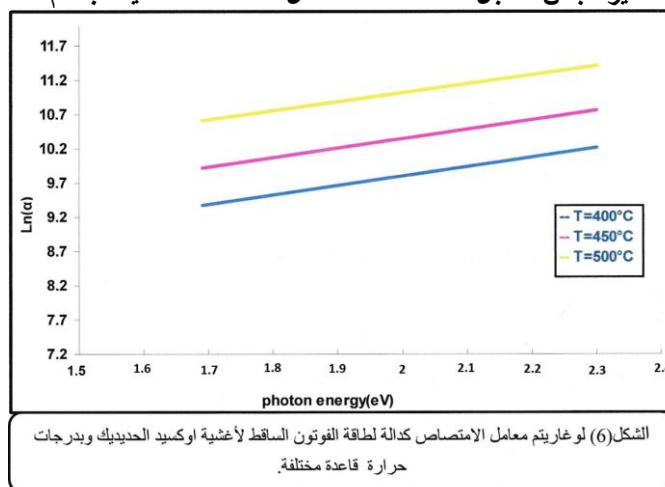
وتم حساب عرض الحالات الموضعية المسموحة داخل فجوة الطاقة البصرية أو ما يسمى بطاقة ذبول أورباخ، من المعادلة [7]:

$$\alpha = D \exp(h\nu/\Delta E_U) \dots\dots\dots (4)$$

إذ إن :

D : ثابت التناسب، ΔE_U : عرض الذبول للحالات الموضعية في منطقة فجوة الطاقة (طاقة ذبول أورباخ).
إذ تم حساب طاقة ذبول أورباخ (ΔE_U) لأغشية (Fe_2O_3) بأخذ مقلوب قيمة ميل الخط المستقيم للعلاقة البيانية الخطية المرسومة بين $(\ln \alpha)$ و $(h\nu)$ وكما مبين في الشكل (6) ، أذ وجد أن قيمة طاقة ذبول أورباخ تزداد بزيادة درجة الحرارة بخلاف قيم فجوة الطاقة البصرية ، ان زيادة طاقة ذبول أورباخ تدل على أن عرض المستويات الموضعية قد ازداد بزيادة درجة الحرارة. والجدول (1) يبين قيم طاقة ذبول أورباخ لجميع الأغشية المحضرة.

دراسة تأثير درجة حرارة القاعدة على الخصائص البصرية لأغشية أكسيد الحديد
(Fe₂O₃) المحضرة بطريقة التحلل الكيميائي الحراري
خضير عباس مشجل* أسعد احمد كامل** أحمد نصيف جاسم**



الجدول (1) يبين فجوة الطاقة البصرية وطاقة ذبول اورباخ بدرجات حرارة قاعدة مختلفة

Sample	E _g (eV)	E _U (meV)
T=400°C	2.65	724
T=450°C	2.58	735
T=500°C	2.48	769

وتم حساب معامل الخمود لأغشية (Fe₂O₃) اعتماداً على العلاقة التالية [8]:

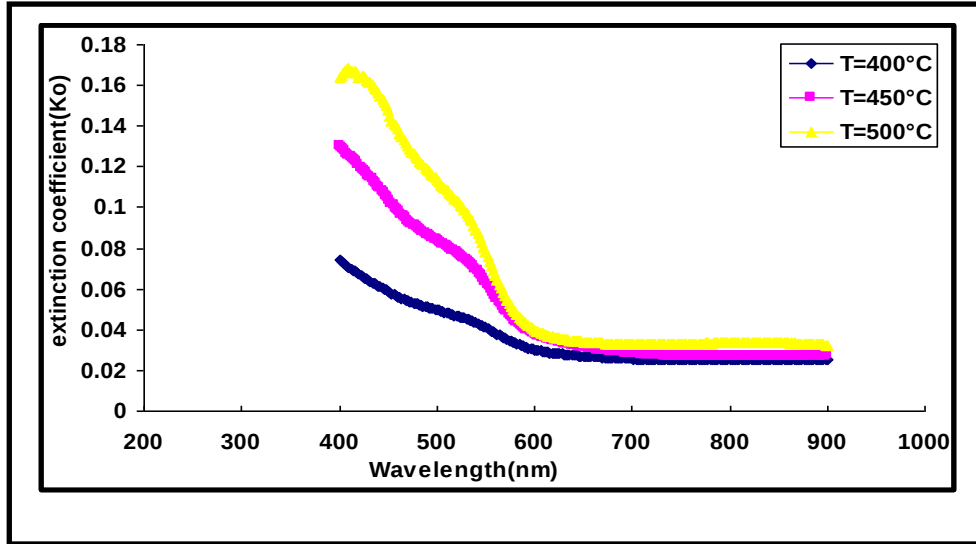
$$k_o = (\alpha \lambda / 4 \pi) \dots \dots \dots (5)$$

اذ ان :

k_o : معامل الخمود، λ : الطول الموجي للفوتون الساقط.

والشكل (7) يوضح تغير معامل الخمود كدالة للطول الموجي لأغشية (Fe₂O₃)، إذ نلاحظ أنه يسلك سلوكاً مشابهاً لمنحنى معامل الامتصاص بسبب ارتباطها بالعلاقة أعلاه ، ونلاحظ من الشكل ان معامل الخمود يكون ثابت في الطاقات الواطئة (أقل من حافة الامتصاص) وربما يعود السبب إلى الاستطارة 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 قيم معامل الخمود تزداد بزيادة درجة حرارة القاعدة ويعود السبب إلى زيادة معامل الامتصاص بزيادة درجة الحرارة ما أدى إلى زيادة معامل الخمود وحسب المعادلة أعلاه .

دراسة تأثير درجة حرارة القاعدة على الخصائص البصرية لأغشية أكسيد الحديد
(Fe₂O₃) المحضرة بطريقة التحلل الكيميائي الحراري
خضير عباس مشجل* أسعد احمد كامل** أحمد نصيف جاسم**



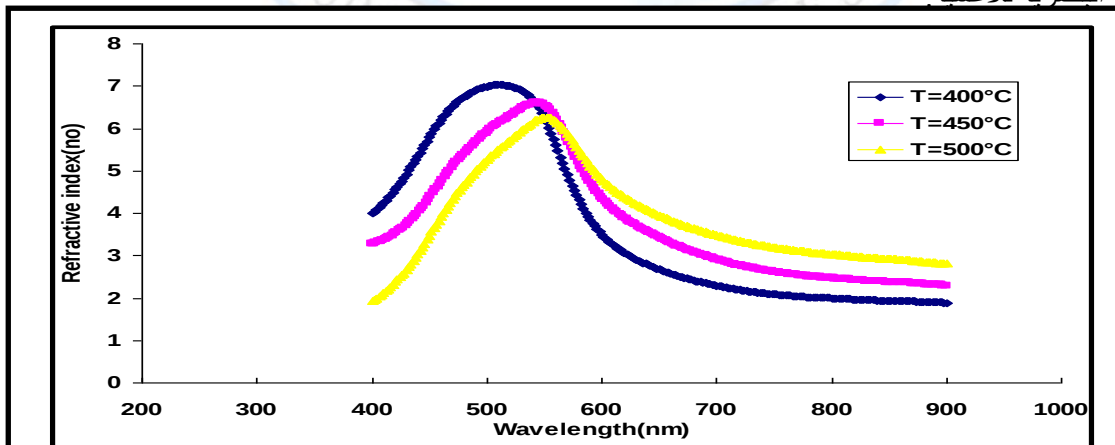
الشكل (7) يوضح تغير معامل الخمود لأغشية (Fe₂O₃) المحضرة بدرجات حرارية مختلفة.

حُسب معامل الانكسار للأغشية المحضرة كافة وبشكل تقريبي وذلك بالاعتماد على المعادلة التالية [9]:

$$n_o = \left[\left(\frac{1+R}{1-R} \right)^2 - (K_o^2 + 1) \right]^{1/2} + \frac{1+R}{1-R} \dots \dots \dots (6)$$

حيث ان : k_o : معامل الخمود، R : الانعكاسية.

الشكل (8) يوضح تغير معامل الانكسار كدالة للطول الموجي لأغشية (Fe₂O₃) 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 الى الذروة ثم يبدأ المنحني بالتناقص، كما نلاحظ إن معامل الانكسار يزداد مع زيادة درجة حرارة القاعدة عند الاطوال الموجية العالية ويقل عند الاطوال الموجية الواطنة ويمكن أن يعود السبب الى الانعكاسية وفجوة الطاقة البصرية للأغشية.



الشكل (8) يوضح تغير معامل الانكسار لأغشية (Fe₂O₃) المحضرة بدرجات حرارية مختلفة.

دراسة تأثير درجة حرارة القاعدة على الخصائص البصرية لأغشية أكسيد الحديد
(Fe_2O_3) المحضرة بطريقة التحلل الكيميائي الحراري

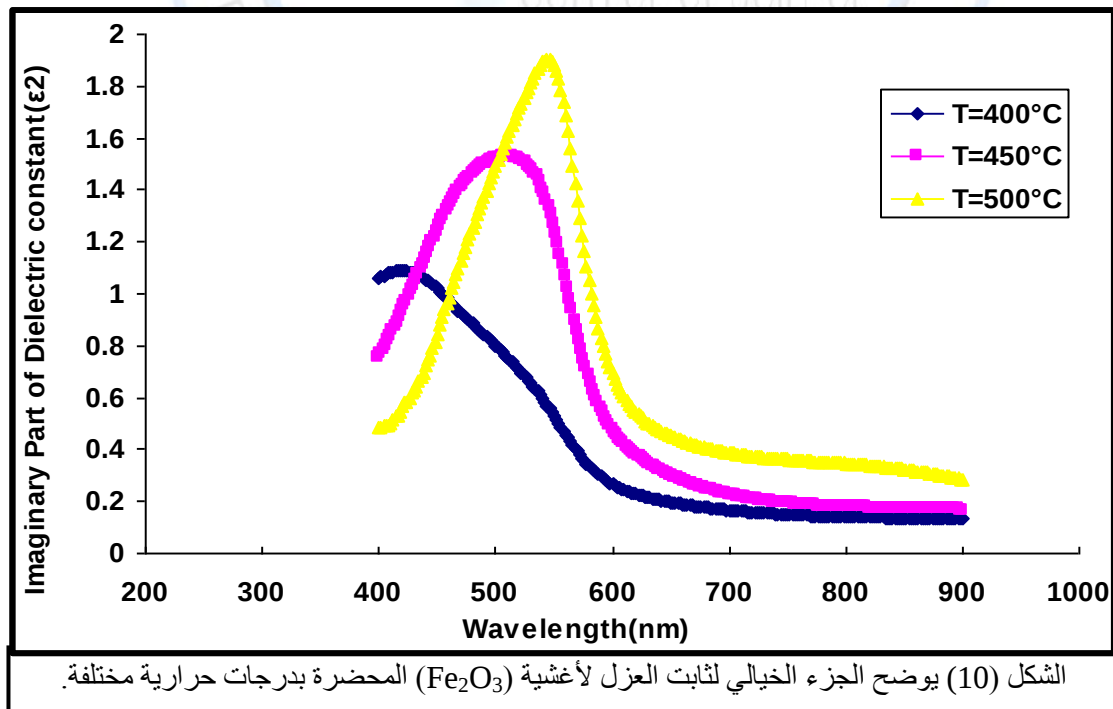
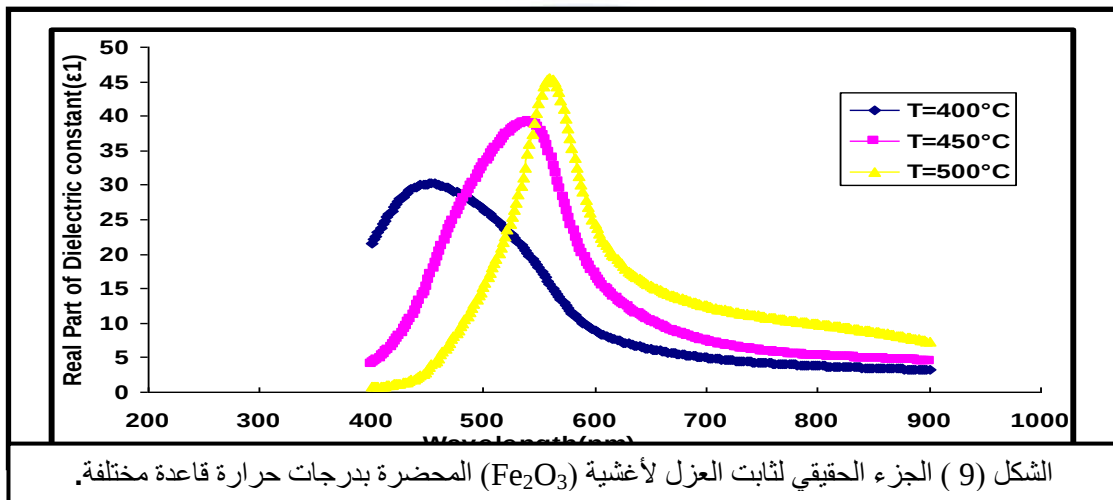
خضير عباس مشجل* أسعد احمد كامل** أحمد نصيف جاسم**

وتم حساب الجزء الحقيقي (ϵ_1) والخيالي (ϵ_2) لثابت العزل للأغشية المحضرة من المعادلتين على التوالي [10]:

$$\epsilon_1 = n_o^2 - k_o^2 \dots\dots\dots (7)$$

$$\epsilon_2 = 2n_o k_o \dots\dots\dots (8)$$

وبين الشكل (9) تغير الجزء الحقيقي لثابت العزل كدالة للطول الموجي لأغشية (Fe_2O_3) المحضرة بدرجات حرارة قاعدة مختلفة. حيث يتبين من الشكل أن منحنيات الجزء الحقيقي من ثابت العزل ذات طبيعة مشابهة تقريباً لمنحنيات معامل الانكسار، بسبب طبيعة الارتباط بينهما بالعلاقة (7) والتي يكون فيها تأثير معامل الخمود ضعيفاً. أما بالنسبة لثابت العزل الخيالي (ϵ_2) الذي يمثل مقدار الطاقة المفقودة نتيجة حركة ثنائيات القطب عند تسليط مجال خارجي فيوضحه الشكل (10)، إذ نلاحظ أن قيمة (ϵ_2) تزداد مع زيادة درجة الحرارة لكن قيمته تكون أقل من قيمة الجزء الحقيقي، أي أن $\epsilon_1 > \epsilon_2$.



دراسة تأثير درجة حرارة القاعدة على الخصائص البصرية لأغشية أكسيد الحديد
(Fe_2O_3) المحضرة بطريقة التحلل الكيميائي الحراري
خضير عباس مشجل* أسعد احمد كامل** أحمد نصيف جاسم**
الاستنتاجات

- 1- تحضير اغشية (Fe_2O_3) باستخدام طريقة التحلل الكيميائي الحراري وبدرجات حرارة مختلفة.
- 2- نفاذية الاغشية تقل بزيادة درجة حرارة القاعدة.
- 3- معامل الامتصاص يزداد بزيادة درجة حرارة القاعدة ، لذا يمكن استخدام هذه الاغشية في الخلايا الشمسية .
- 4- فجوة الطاقة البصرية للانتقال المباشر المسموح تقل بزيادة درجة حرارة القاعدة، اما قيمة طاقة اورباخ تزداد بزيادة درجة حرارة القاعدة.
- 5- ان زيادة درجة حرارة القاعدة اثرت في كل من معامل الخمود ومعامل الانكسار وثابت العزل بجزئيه الحقيقي والخيالي

References

- [1] H. G. Cha, C. W. Kim, Y. H. Kim, M. H. Jung, E. S. Ji, B. K. Das, J. C. Kim, Y. S. Kang, "Preparation and characterization of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ Nanorod-Thin Film by Metal-Organic Chemical Vapor Deposition" Thin Solid Films, 517, (2009), 1853.
- [2] M. Allen, D. Willits, J. Mosolf and M. Young, "Protein Cage Constrained Synthesis of Ferrimagnetic Iron Oxide Nanoparticles" Adv. Mater, 14, (2002) 1562.
- [3] F. G. Eotti, M. Guglielmi, P. Polato, G. D. Soraru, "Preparation and Characterization of Fe, Cr and Co Oxide Films on Flat Glass from Gels" Journal of Non Crystalline Solids, 63, (1984) 251.
- [4] J. Pankove, "Optical Processes in Semiconductors", Englewood Cliffs, N.J.P. Prentice-Hall, (1971).
- [5] G. Busch, H. Schade, "Lectures on Solid State Physics", Bergman Press, London, (1976).
- [6] A. R. West, "Basic Solid State Chemistry", John Wiley and Sons, (1999).
- [7] N. F. Mott, E. A. Davis, "Electronic Processes in non-Crystalline Materials", 2nd edition, Clarendon Press, (1979).
- [8] S. Goldsmith, "Filtered Vacuum arc Deposition of Undoped and Doped ZnO Thin Films: Electrical, Optical, and Structural Properties", Surface and Coatings Technology, 201, (2006), 3993.
- [9] M. Dresselhaus, "Optical Properties of Solids" Part II , (1998).
- [10] M. A. Khashau. A.M. EL-Naggar, "A new method of finding the optical constants of a solid from the reflectance and transmittance spectrograms of its slab", optics communications , 174, (2000) ,445 .