

طارق عبد الرضا الظاهر؛ سمير عطا مكي وحبيبة كاظم عاتي العتابي

تأثير التشعيع بأشعة γ على الثوابت البصرية للغشاء الرقيق Cr_2O_3

المحضر بطريقة الترسيب الكيميائي الحراري

طارق عبد الرضا الظاهر؛ سمير عطا مكي وحبيبة كاظم عاتي العتابي

قسم الفيزياء - كلية التربية ابن الهيثم – جامعة بغداد

الخلاصة

حضرت أغشية رقيقة من اوكسيد الكروم Cr_2O_3 بطريقة الترسيب بالتحلل الكيميائي الحراري عند درجة حرارة (450°C) وبسمك (245 nm). تم التعرف على التركيب البلوري للغشاء الرقيق باستخدام حيود الاشعة السينية. تمت دراسة الثوابت البصرية المتمثلة بمعامل الامتصاص و معامل الخمود و معامل الانكسار و ثابت العزل الكهربائي الحقيقي والخيالي. تمت دراسة تأثير التشعيع بأشعة كاما (Cs^{137}) على الثوابت البصرية وكان التأثير واضحاً عند مقارنته مع تلك للأغشية غير المشعة.

The effect of γ –Irradiations on the Optical Constants of Cr_2O_3 Thin Films Prepared by Chemical Spray Pyrolysis

T.A. Al-Dhahir , Samir Ata Maki and Habiba Kadhim Al-Attabi

Physics Department College of Education (Ibn Al-Haitham Bagdad University

Abstract:

Thin film of Cr_2O_3 are prepared by chemical spray pyrolysis at (450°C) of the thickness (245) nm. X-rays diffraction is used to identify its structure. Optical constants likes absorption coefficient; extinction coefficient exposure to the gamma radiation., refractive index, as well as the real and imaginary parts of dielectric constant are studied. Then, the effect of γ - radiation Cs^{137} on optical constant of the prepared films clear as it compared with that is not

1-المقدمة

يعد أوكسيد الكروم الثلاثي Cr_2O_3 من المواد المهمة تقنياً وذلك لدوره بتوفير حماية عالية للمواد ولكونه من اصلد الاكاسيد في تدرج المعادن 8.5 Mohs وفي تدرج الصلادة المايكروية لحد 29.5 Gpa وله معامل احتكاك واطئ حيث يستعمل لحماية فلز الانود الكهربائي في الخلايا الكهروكيميائية. وكممرشح ضوئي في منطقتي الطيف المرئي وتحت الحمراء وكذلك في تحضير مجمعات الطاقة الشمسية و كغشاء مطفاً للمعة في عارضات البلورات السائلة [1-2-3].

طارق عبد الرضا الظاهر؛ سمير عطا مكي وحبيرة كاظم عاتي العتابي

تصنف اكاسيد الكروم ضمن عائلة اكاسيد المعادن الانتقالية وتتراوح صفاتها بين القاعدية والامفوتيرية والحامضية تبعاً لتأكسد الحالة. وهناك عدة تحولات طورية حيث يأخذ Cr_2O_3 نظام الكورندم Al_2O_3 (السداسي المحكم الرص) و CrO_2 ضمن نظام الروتايل (الرباعي القائم)، يأخذ نفس الصياغة في ثلاثة اتجاهات. أما CrO_3 ، Cr_2O_5 لا يتصل بالسلسلة الرباعية CrO_4 لهذا فان الاوكسيد المستقر من اكاسيد الكروم هو أوكسيد الكروم الثلاثي Cr_2O_3 وهو مادة مغناطيسية عازلة وفيه ذرات الكروم تشغل ثلثي الفراغ البيئي لثمانى الاوجة بين الطبقتين حيث ذرات الكروم تكون طبقة شبيهة بتلك للكرافيت وتكون موازية لطبقة الاوكسجين حيث ان Cr_2O_3 يكون خلية بدائية وفيها ذرات الكروم تتناسق مع طبقتين من الاوكسجين لتكون CrO_6 مشوه وفيه CrO_2 (Metastable) في درجة حرارة الغرفة ويتفكك الى Cr_2O_3 عند تسخينه. ومن الصعوبة تصنيع والاحتفاظ باطوار CrO_2 لان أوكسيد الكروم المستقر فقط عندما يكون ضغط الاوكسجين عالي. اما بالنسبة للكروم تتكون عدد من الاكاسيد التنافسية مثل CrO_3 ، Cr_2O_5 ، Cr_8O_{21} واكثرها استقراراً Cr_2O_3 . وان الاوكسجين O يتصل بالالوجة والحافات او الزوايا للخلية وبطريقة ما تتصل كل ذرة أوكسجين بأربعة ذرات كروم .

تمت دراسة الخواص التركيبية والبصرية والكهربائية لأغشية أوكسيد الكروم Cr_2O_3 المحضرة بتقنيات ترسيب وقواعد وظروف ترسيب مختلفة [4-5-6-7]. وحسب علمنا لم يدرس أي من الباحثين تأثير الاشعاع على الغشاء الرقيق لأوكسيد الكروم لذا تم تحضير غشاء Cr_2O_3 ودراسة الخواص التركيبية والبصرية لحالة قبل التشعيع باشعة كاما (γ) وبعده.

2- تفاصيل العمل التجريبي

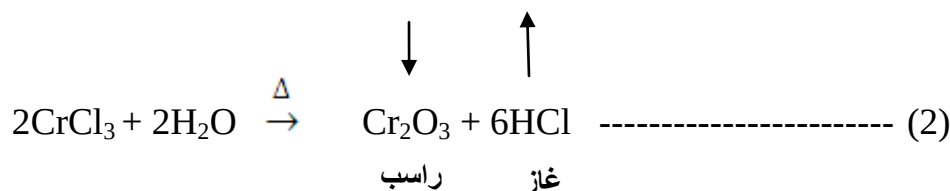
لتحضير غشاء أوكسيد الكروم Cr_2O_3 استعمل كلوريد الكروم المائي $[\text{CrCl}_3.6\text{H}_2\text{O}]$ وبنقاوة 97 % وهي مادة على شكل مسحوق ذي لون اخضر غامق، سريعة الذوبان في الماء، وزنها الجزيئي (158.35) ووزنها المكافئ (88.816) وحضر المحلول بعبارية (0.1N) بأذابة (0.8882gm) من كلوريد الكروم في (100ml) من الماء المقطر حيث تم ايجاد وزن المادة المطلوب اذابتها على وفق المعادلة الاتية :

$$N = (Wt / eq.Wt)(100/v_1) \text{ ----- (1)}$$

حيث:

N: العيارية . Wt: وزن المادة المطلوب اذابتها . eq.Wt: الوزن المكافئ للمادة المذابة . V_1 : حجم الماء المقطر.

لقد تمت اذابة مادة $(\text{CrCl}_3.6\text{H}_2\text{O})$ في الماء المقطر باستعمال خلاط مغناطيسي (magnetic Stirrer) لمدة (15 min) لضمان تجانس المحلول، و حفظ المحلول في قنينة حجمية وترك لمدة (24hr) للتأكد من عدم وجود راسب او عالق فيه وبذلك حصلنا على المحلول المطلوب لترسيب غشاء (Cr_2O_3) وعند ترسيب المحلول على القواعد الساخنة حدث تفاعل بين ذرات المادة بفعل الحرارة فترسبت مادة أوكسيد الكروم الثلاثي على سطح القاعدة وتحرر غاز كلوريد الهيدروجين (غاز سام) حسب التفاعل الاتي :



ان Δ درجة حرارة القواعد المناسبة لترسيب غشاء (Cr_2O_3) وكانت (450°C) ، وبضغط هواء (10^5 N/m^2) داخل الغرفة الهوائية الزجاجية في جهاز الرش وكان ارتفاع الجهاز $(30 \pm 1 \text{ cm})$ هو بمعدل ترسيب (5ml/min) . ويتم ترسيب المحلول لمدة (15Sec) تعقبها مدة توقف قدرها (2min) لضمان رجوع درجة حرارة القواعد التي انخفضت بسبب الرذاذ البارد الى قيمتها الاولى وكذلك ضمان حصول النمء البلوري للمادة المرسبة

طارق عبد الرضا الظاهر؛ سمير عطا مكي وحبيبة كاظم عاتي العتابي

وتتكرر هذه العملية بالتعاقب عدة مرات الى ان يتم الوصول الى السمك المطلوب ، فوجدنا ان الغشاء ذا لون اخضر شفاف ذو التركيب البلوري المتعدد كان متجانس وذا تلاصق جيد بالقاعدة الزجاجية. اما القياسات العملية فتمت باعتماد الطريقة الوزنية لقياس سمك الغشاء المرسب اذ توزن القاعدة الزجاجية قبل وبعد ترسيب الغشاء عليها باستعمال الميزان الالكتروني الحساس من نوع (Mettler AE-160) ذو حساسية (10^{-4} g) . التعرف على طبيعة التركيب البلوري لمادة الغشاء ومدى تأثير الاشعاع عليها كان من دراسة نمط حيود الاشعاع السيني باستعمال جهاز Siemens X-ray Diffractometer. ولاجراء القياسات البصرية أستعمل جهاز مطياف من نوع (UV-Spectrophotometer) (1700-1650) لمدى الاطوال الموجية (300-900)nm. استعمل المصدر المشع Cs^{137} ، لغرض تشعيع العينات المستعملة. حيث يطلق عنصر سيزيوم اشعة كاما بطاقة هي (0.611 MeV) ويجري تصحيح الفعالية بمرور الزمن اذ ان زمن عمر النصف للسيزيوم يساوي (30 Year) و كان معدل جرعة التعرض في الوقت الذي تم فيه التشعيع مساوياً الى (0.64 R/h). وشععت العينات لمدة (6) ساعات .

3-النتائج والمناقشة

1-3 الدراسة التركيبية :

اتضح من دراسة الاشعة السينية للاغشية المحضرة بدرجة حرارة $300,350^{\circ}\text{C}$ هي عشوائية للتركيب البلوري وعند درجة 400°C ظهرت قمة واحدة في 2θ (36.2). اما عند درجة 450°C فيبين الشكل (1) تركيب الاغشية المحضرة بدرجة حرارة 450°C ، حيث لاحظنا ظهور أربع قمم في طيف الحيود عند السطوح (012) و (104) و (110) و (006) وبذلك فقد حصلنا على غشاء متعدد التبلور وهذا يتفق مع المصدر [8] . وقد تم ايجاد قيمة d الذي يمثل المسافة بين مستويين متتاليين وكذلك الحجم الحبيبي لكل قمة وتمت مقارنة هذه النتائج مع بطاقة المؤسسة الاميركية لفحص المواد (ASTM) ،

(American standard for Testing Material) . (Cad Number 33) وكانت النتائج ذات تطابق جيد وكما مبين بالجدول (1).

الشكل (2) يمثل طيف حيود الاشعة السينية لغشاء Cr_2O_3 بعد تشعيه فلاحظ زيادة ارتفاع القمم مقارنة مع شكلها قبل التشعيع ، عند المستويات (012) و (110) ، وتدل هذه الزيادة في ارتفاع القمم على زيادة درجة تبلور المادة ، وكذلك هناك زيادة في الحجم الحبيبي وكما مبين في الجدول (2)

تم حساب معدل الحجم الحبيبي باستعمال معادلة شرر [9]:

$$D_{hkl} = \frac{0.9\lambda}{B_{hkl} \cos \theta_B} \quad \text{-----} \quad (3)$$

-

إذ تمثل λ : الطول الموجي للأشعة السينية الساقط، B_{hkl} : عرض منحنى النصف للقمة. θ_B : زاوية حيود براك.

2-3 الثوابت البصرية :

تم حساب معامل الامتصاص لغشاء اوكسيد الكروم Cr_2O_3 قبل وبعد التشعيع من طيف الامتصاصية لهذا الغشاء باستعمال المعادلة التالية [10]:

$$\alpha = 2.303 \left(\frac{A}{t} \right) \quad \text{-----} \quad (4)$$

طارق عبد الرضا الظاهر؛ سمير عطا مكي وحبيبة كاظم عاتي العتابي

حيث :

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

يبين الشكل (3) تغير معامل الامتصاص كدالة لطاقة الفوتون الساقط لغشاء اوكسيد الكروم Cr_2O_3 قبل وبعد التشعيع فنلاحظ ان تتغير معامل الامتصاص قليلاً عند الطاقات الفوتونية الواطئة ثم تبدأ قيمة معامل الامتصاص بالزيادة السريعة بالقرب من حافة الامتصاص البصري عند مدى الطاقات $2.5-3.5$ eV مما يعكس وجود انتقالات الكترونية مباشرة ضمن هذا المدى من الطاقات الفوتونية وهذه النتيجة تتفق [6] ، وان طاقة الامتصاص لا تكون حادة وهذا يدل على ان الغشاء المرسب بهذه الطريقة ذو تركيب متعدد التبلور [13] ، وعند تشعيه لم يظهر اي تغير في سلوكية الغشاء الا ان قيم معامل الامتصاص قد قلت عن قيمته قبل التشعيع وان سبب تناقص قيمة معامل الامتصاص للغشاء بعد التشعيع قد يرجع الى زيادة انتظام الحبيبات البلورية وازدياد حجمها واعطى الفرصة للحبيبات الصغيرة كي تنمو وذلك بازالة الحواجز او الحدود الحبيبية بين هذه الحبيبات البلورية مما ادى الى ازالة الامتصاصية الاضافية الناتجة عن الحدود الحبيبية وبهذا يقل الامتصاص [6] .

تم حساب معامل الخمود (K) لغشاء اوكسيد الكروم Cr_2O_3 بدلالة الطول الموجي (λ) و معامل الامتصاص (α) من العلاقة الاتية [11] :

$$K = \frac{\alpha \lambda}{4\pi} \quad (5)$$

يبين الشكل (4) تغير معامل الخمود كدالة لطاقة الفوتون لغشاء اوكسيد الكروم Cr_2O_3 قبل وبعد التشعيع حيث نلاحظ وجود قمم صغيرة في المنحنيات وعند طاقات (2 eV) و (2.6 eV) وهذا التحذب (الارتفاع ثم الانخفاض) في قيم معامل الخمود ناتج عن زيادة الانتقالات الالكترونية عند تلك الطاقات بين حزمة التكافؤ والمستويات الموضعية داخل فجوة الطاقة [6]. ثم بعد ذلك تعود قيم معامل الخمود بالارتفاع عند الطاقات القريبة من حافة الامتصاص البصري. ومن الممكن ان تكون ناتجة عن زيادة معامل الخمود عند هذه الطاقات بسبب زيادة الامتصاصية في هذه المنطقة ونقصان النفاذية فيها، اما بعد التشعيع الغشاء نجد ان التشعيع ادى الى تقليل قيم معامل الخمود ويعزى السبب الى نقصان عدد تصادمات الفوتون مع المادة وبذلك سوف تقل امتصاصية المادة ومن ثم يقل معامل الخمود. ونلاحظ مدى تشابه هذه المنحنيات مع منحنيات معامل الامتصاص وتغيرهما مع طاقة الفوتون وان هذا التشابه ناتج عن اعتماد حساب قيم معامل الخمود على قيم معامل الامتصاص.

تم حساب معامل الانكسار خلال معرفة الانعكاسية (R) والتي ترتبط بالامتصاصية (A) والنفاذية (T) بالعلاقة الاتية :

$$A+R+T=1 \quad (6)$$

ويعطى معامل الانكسار بالعلاقة الاتية [12] :

$$n = \left\{ \frac{(1+R)^2}{(1-R)^2} - (K \cdot 2 + 1) \right\}^{1/2} + (1+R)/(1-R) \quad (7)$$

يمثل الشكل (5) تغير معامل الانكسار كدالة لطاقة الفوتون لغشاء اوكسيد الكروم Cr_2O_3 قبل وبعد التشعيع فنلاحظ ثبوت قيم معامل الانكسار عند الطاقات الفوتونية الواطئة وبحدود $1.4-1.8$ eV ثم التناقص القليل لمعامل الانكسار عند الطاقات الفوتونية $2.2-2.6$ eV وبعدها تأخذ قيم معامل الانكسار بالثبوت عند الطاقات $2.6-2.9$ eV ومن ثم تهبط بشكل سريع مع زيادة طاقة الفوتون ، وبعد التشعيع حيث لم يظهر اي تغير في سلوكية المنحني الا ان قيم معامل الانكسار تزداد عن قيمها قبل التشعيع وقد يعود السبب الى ان اجراء عملية التشعيع ادت

طارق عبد الرضا الظاهر؛ سمير عطا مكي وحبيرة كاظم عاتي العتابي

الى كبر متوسط قطر الحبيبات البلورية لمادة الغشاء مما يؤدي الى نقص في نفاذيتها للاشعة الساقطة عليها وبالتالي زيادة معامل انكسارها [6].

عملية فقدان الطاقة بسبب التفاعل بين الضوء وشحنات الوسط وما ينتج عنه من استقطاب لشحنات ذلك الوسط وهذا الاستقطاب يوصف عادة بثابت العزل الكهربائي المعقد للوسط الذي يعبر عنه بالعلاقة الاتية [6]:

$$\epsilon = \epsilon_1 + i \epsilon_2 \text{ ----- (8)}$$

و تم حساب الجزء الحقيقي والخيالي لثابت العزل الكهربائي من المعادلتين الاتيتين (9) و (10) على التوالي [13]:

$$\epsilon_1 = n^2 - k^2 \text{ ----- (9)}$$

$$\epsilon_2 = 2nk \text{ ----- (10)}$$

حيث:

ϵ_1 : الجزء الحقيقي لثابت العزل الكهربائي.

ϵ_2 : الجزء لخيالي لثابت العزل الكهربائي.

يبين الشكل (6) تغير الجزء الحقيقي لثابت العزل الكهربائي كدالة لطاقة الفوتون الساقط قبل وبعد التشعيع وخلال هذه الشكل يمكن ملاحظة مدى التشابه بين منحنيات هذه ومنحنيات معامل الانكسار لهذه الأغشية ويعزى هذا التشابه الى اعتماد حساب قيم الجزء الحقيقي من ثابت (ϵ_1) على قيم معامل الانكسار اكثر من قيم معامل الخمود حسب المعادلة (5) وذلك لان قيم معامل الخمود قليلة جداً مقارنة مع قيم معامل الانكسار . ونلاحظ ان قيم (ϵ_1) قد زادت بعد التشعيع وهذا ناشئ عن الزيادة في قيم معامل الانكسار لأغشية Cr_2O_3 بعد التشعيع .

يبين الشكل (7) تغير الجزء الخيالي لثابت العزل الكهربائي كداله لطاقة الفوتون الساقط قبل وبعد التشعيع. ان الذروة عند القيم الواطئة للطاقات الفوتونية تمثل انقلاب جانب التحذب الموجود في منحنى معامل الخمود الذي سبق تفسيره وذلك لارتباط مفهوم الجزء الخيالي لثابت العزل بمفهوم معامل الخمود ، ومن اعتماد حساب قيم ϵ_2 على معامل الخمود حسب معادلة (6) ونلاحظ ان قيم ϵ_2 قد قل بعد التشعيع لمدة 6 ساعات قد تكون ناشئة عن نقصان قيمة معامل الخمود بعد التشعيع كما ذكر انفا .

4-الاستنتاجات:

اتضح ان الغشاء الرقيق المحضر هو Cr_2O_3 وعند تشعيهه باشعة كما اظهر تغير الخواص التركيبية حيث زيادة درجة تبلور المادة ، وكذلك هناك زيادة في الحجم الحبيبي و تغير الخواص البصرية حيث تغيرت قيمة معامل الامتصاص من 10^5 cm^{-1} الى $9 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ ومعامل الخمود من (0.3) الى (0.25) ومعامل الانكسار من (3.67) الى (3.75) و الجزء الحقيقي لثابت العزل (58.9) الى (60) و الجزء الخيالي لثابت العزل (2.1) الى (1.9).

طارق عبد الرضا الظاهر؛ سمير عطا مكي وحبوبة كاظم عاتي العتابي

5- References

1. Su, M.y, Simkovich, G : "Point defect structure of Cr_2O_3 ", Ph. D. thesis Pennsylvania State Univ., State Collge. Applied Research Lab, (1987).
2. F. Beck and H.Schutz,: Phys.Chem. **88** (1984) 155-163.
3. aSolidia, 75 (1983)
4. P.G.Ivanova ,S.M.watts, and D.M.Lind,: J. Appl. Phys.,**89**. (2001).1035.
5. ايمان محمد الجبوري، " الخواص الضوئية والانتقالات الالكترونية لأغشية Cr_2O_3 ، Fe_2O_3 ومزيجهما المحضرة بطريقة الترسيب الكيميائي " ،رسالة ماجستير ، جامعة البصرة (1988) .
6. ايناس سليمان المزبان ، " دراسة الخواص البصرية والكهربائية لأغشية أكسيد الكروم Cr_2O_3 و أكسيد الكوبلت Co_3O_4 الرقيقة ومزيجهما " ورسالة ماجستير ، جامعة بغداد ، (1997) .
7. P. Hones . F. Levy and N.X .Randall,:"Influence of deposition parameters on mechanical properties of Sputter-deposited Cr_2O_3 thin Films":J. Mat.Res **14** ;(1999),.3623.
8. T. Ivanova , K .Gesheva , A. Cziraki , A. Szekeres and E. Vlaikova ; Conférences Séries **113** (2008) .
9. سامي سلمان جواد " الخصائص البصرية والتركيبية لأغشية (SnO_2) المشوبة بالفلور والمشعة بأشعة كاما"، رسالة ماجستير – جامعة بغداد (2005) .
10. B. Sapoval and Hermann : "Physics of Semiconductors" Spring Erverlag, New York (1995).
11. E. I.Ugwn, and D.U. Onah , "Optical characteristics of chemical Bath Deposited Cds Thin film charactistics within Uv,visible,and NIR Radiation,**8(1)**.(May2007)..
12. William D.Callister, : "Materials Science and Engineering, Introduction" , 6th edition, John Wiley & Sons, Inc. (2003).
13. مصطفى عامر حسن " تأثير عمليتي الإشابة والتلدين في بعض الخصائص الفيزيائية لغشاء Cu_2S المحضر بطريقة الرش الكيميائي" رسالة ماجستير الجامعة التكنولوجية 2006.س

طارق عبد الرضا الظاهر؛ سمير عطا مكي وحبيبة كاظم عاتي العتابي

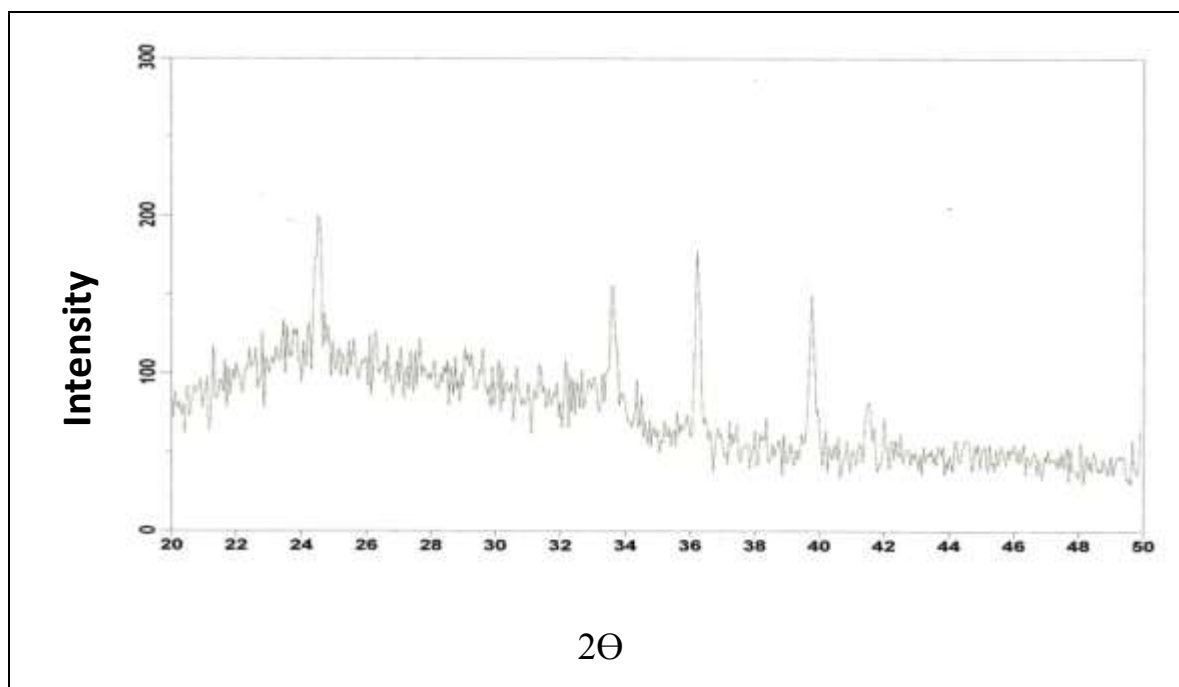
الجدول (1) قيم ASTM وXRD للغشاء المحضر لغشاء Cr2O3 .

XRD (2θ)	XRD this work (d) Å	ASTM (d) Å	ASTM (hkl)
24.54	3.62	3.63	(012)
33.61	2.66	2.66	(104)
36.23	2.47	2.47	(110)
39.76	2.26	2.26	(006)

الجدول (2) قيم d و2θ والحجم الحبيبي وسطوح حيود الأشعة السينية

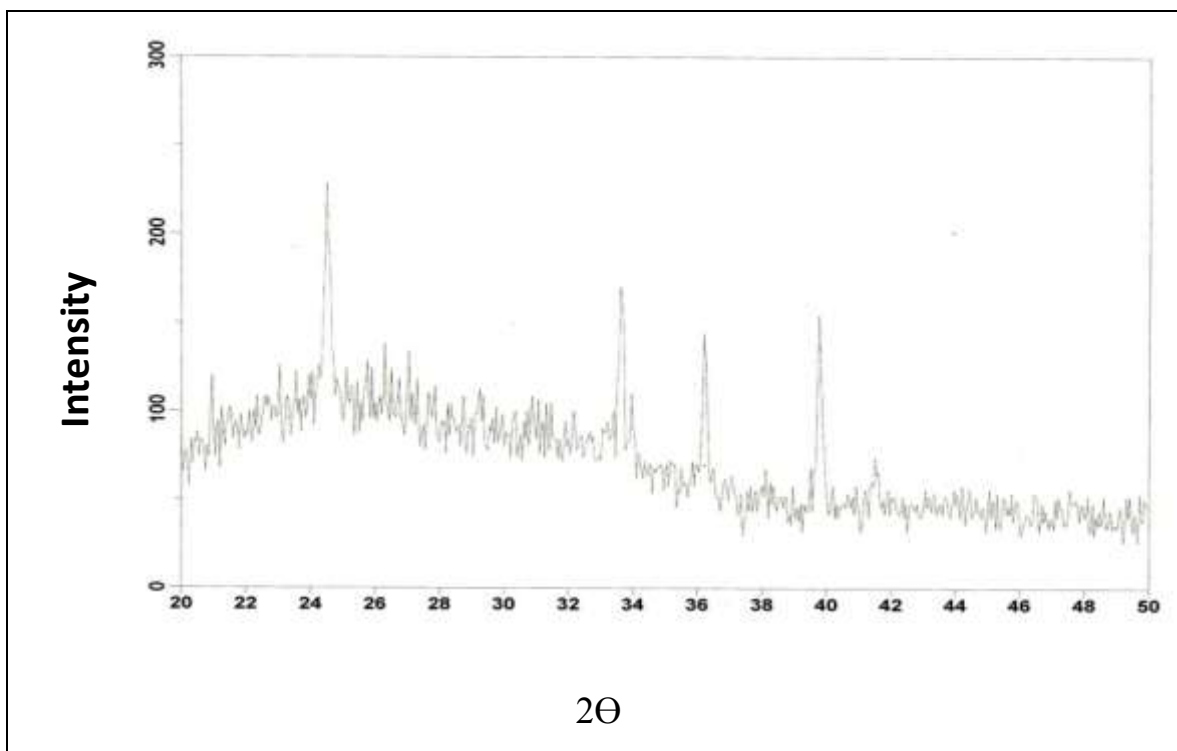
الحجم nm الحبيبي	2θ	d _{hkl} (Å)	المستوي	الحالة
20.69	24.54	3.6242	(012)	قبل التشعيع
20.57	33.61	2.663	(104)	
23.11	36.23	2.4772	(110)	
22.88	39.76	2.265	(006)	
28.52	24.54	3.6244	(012)	بعد التشعيع
33.78	33.62	2.663	(104)	
34.54	36.23	2.4774	(110)	
33.22	39.77	2.265	(006)	

طارق عبد الرضا الظاهر؛ سمير عطا مكي وحبيبة كاظم عاتي العتابي
للغشاء المحضر Cr_2O_3 قبل وبعد التشعيع.

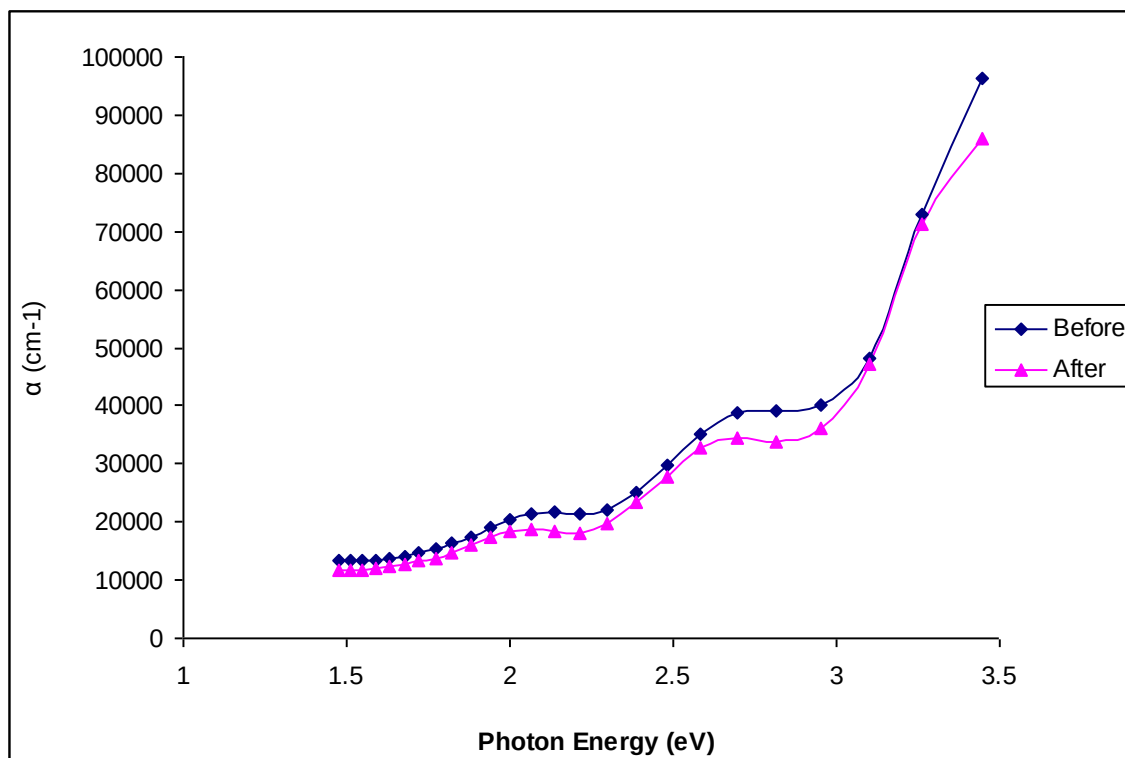


الشكل (1) مخطط حيود الاشعة السينية لغشاء لغشاء Cr_2O_3 قبل التشعيع.

طارق عبد الرضا الظاهر؛ سمير عطا مكي وحبيرة كاظم عاتي العنابي

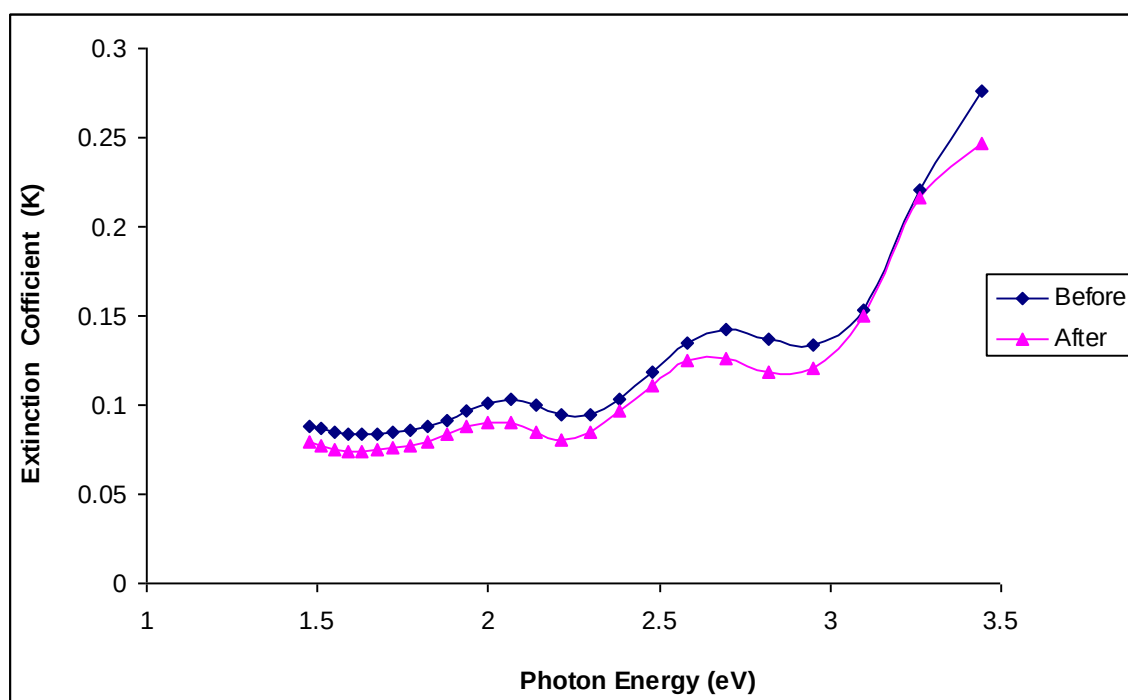


الشكل (2) مخطط حيود الاشعة السينية لغشاء Cr_2O_3 بعد تشعيع.

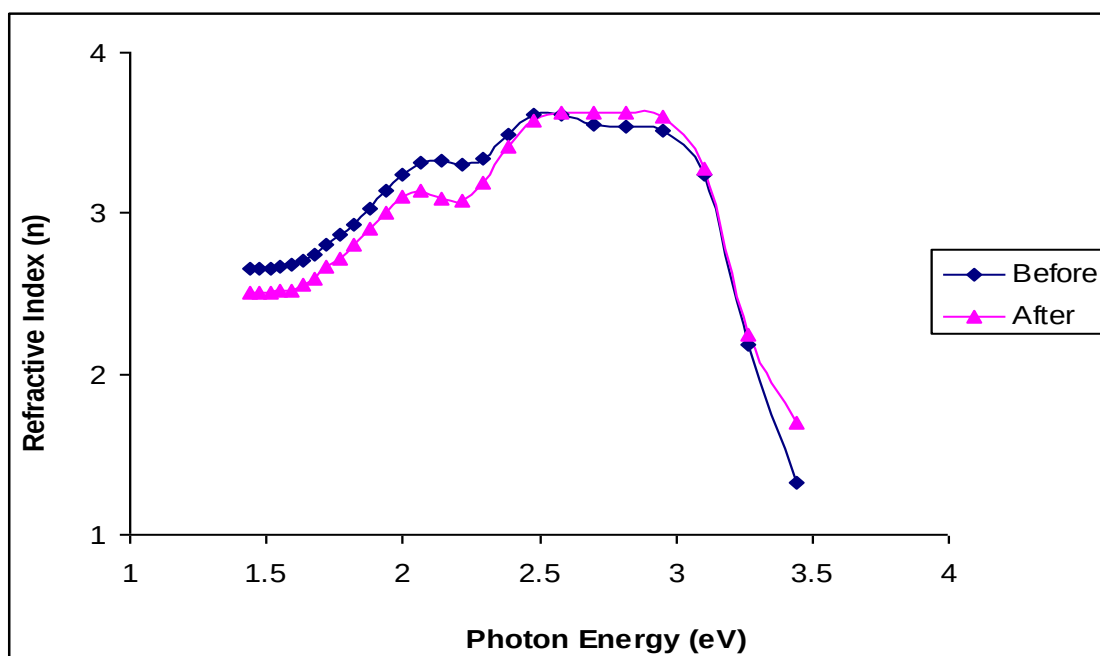


طارق عبد الرضا الظاهر؛ سمير عطا مكي وحبيبة كاظم عاتي العتابي

الشكل (3) معامل الامتصاص كدالة لطاقة الفوتون لغشاء Cr_2O_3 قبل وبعد التشعيع .

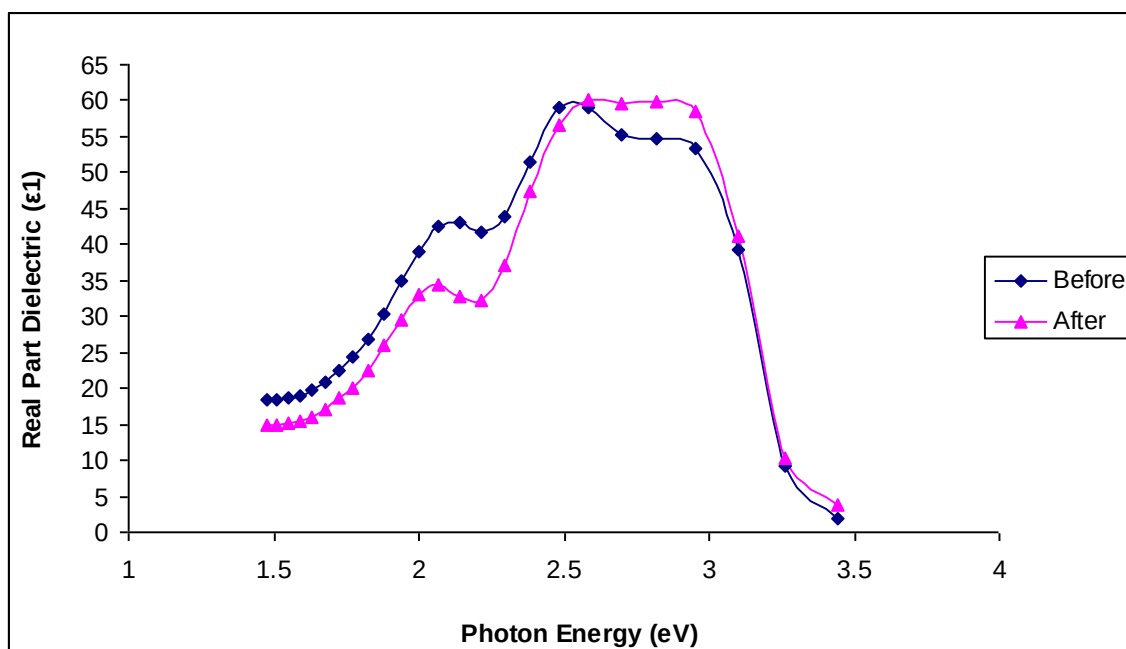


الشكل (4) تغير معامل الخمود كدالة لطاقة الفوتون لغشاء Cr_2O_3 قبل وبعد التشعيع.

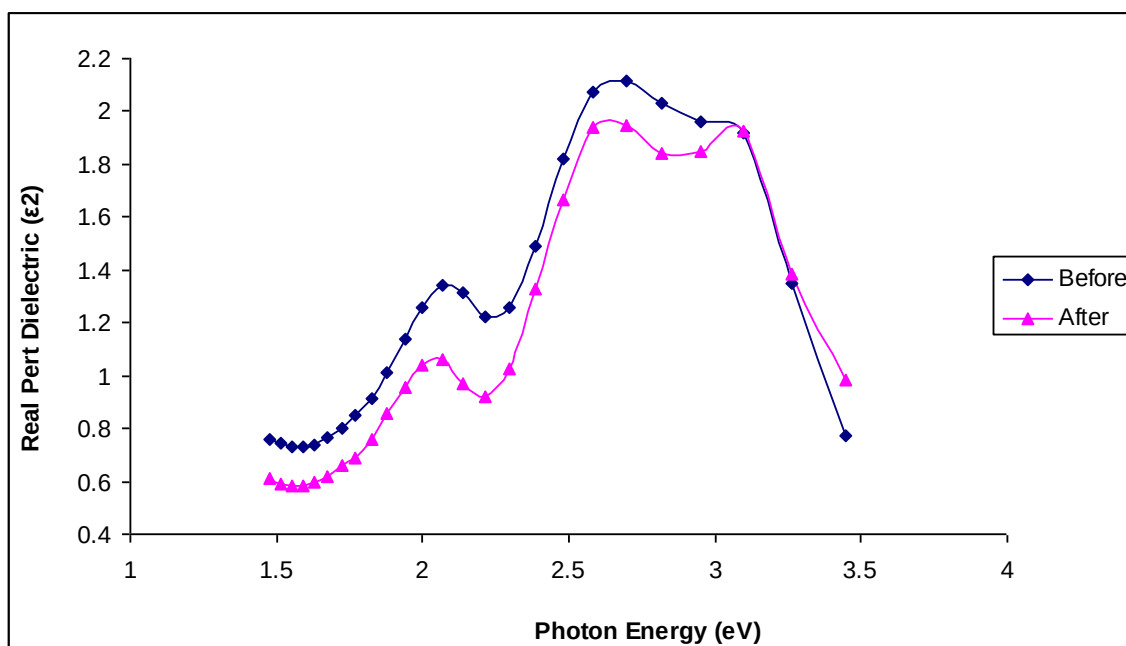


الشكل (5) تغير معامل الانكسار كدالة لطاقة الفوتون لغشاء Cr_2O_3 قبل وبعد التشعيع.

طارق عبد الرضا الظاهر؛ سمير عطا مكي وحبيرة كاظم عاتي العنابي



الشكل (6) قيم ثابت العزل الحقيقي كدالة لطاقة الفوتون لغشاء Cr_2O_3 قبل وبعد التشعيع.



الشكل (7) قيم ثابت العزل الخيالي كدالة لطاقة الفوتون لغشاء Cr_2O_3 قبل وبعد التشعيع.

طارق عبد الرضا الظاهر؛ سمير عطا مكي وحبیبة كاظم عاتى العتایى