تأثير السُمك على بعض الثوابت البصرية لأغشية اوكسيد الرصاص المحضرة بطريقة التحلل الكيميائي الحراري

م.م.كامران ياسين قادر
الجامعة المستنصرية / كلية التربية / قسم الفيزياء

الخلاصة:

حُضرت اغشية اوكسيد الرصاص ذات السُمك nm (300 , 250 , 210) بطريقة التحلل الكيميائي الحراري على قواعد زجاجية من البورسليكات بدرجة حرارة ($400\ ^oC$).

دُرست الخواص البصرية بالاعتماد على أطياف الامتصاصية والنفاذية للأغشية المحضرة في مدى الأطوال الموجية nm(900-390) ، وجد إن الامتصاصية تزداد بينما تقل النفاذية عند زيادة سُمك الغشاء.

وحُسبت الثوابت البصرية الآتية : الانعكاسية ، معامل الانكسار ، وفجوة الطاقة الممنوعة للانتقال المباشر المسموح تقل بزيادة السُمك . بينما معامل الامتصاص ، ومعامل الخمود يزداد بزيادة سُمك الغشاء .

المقدمة :

أكسيد الرصاص الثنائي مركب كيميائي له الصيغة PbO ، ويكون على شكل بلورات حمراء أوصفراء وذلك حسب البنية البلورية . بنية أكسيد الرصاص الثنائي الأحمر لها بنية رباعية tetragonal وتعرف تحت اسم مرتك Litharge أوالمُرداسَنج [1] ، والأخير ذكره الخوارزمي في كتابه مفاتيح العلوم (الأسرب هو الرصاص) .بتسخين المركب إلى درجة حرارة تبلغ $488\ ^oC$ تتغير البنية ويحدث تحول في الشكل البنيوي إلى النظام البلوري المعيني المستقيم orthorhombic ويكون الناتج ذو لون أصفر يعرف باسم ماسيكوت Massicot [2] . يحدث هذا التحول بشكل بطيء عند درجات حرارة منخفضة لذلك فإن الشكل شبه المستقر من أكسيد الرصاص الثنائي هو الشكل الأصفر. كتلته المولية $223.2g/mol$ ،كثافته $9.53g/cm^3$ ،درجة انصهاره 888^oC ودرجة غليانه 1477^oC . يتفاعل أكسيد الرصاص الثنائي مع الأكسجين عند درجة حرارة تتراوح عند 500^oC حيث يحصل تفاعل ضم مشكلاً رابع أكسيد الرصاص (أحمر الرصاص). تجدر الإشارة إلى ضرورة إبقاء درجة الحرارة تحت 550^oC ، وإلا تفكك المركب الناتج إلى مكوناته ، وكذلك يحضر أكسيد الرصاص الثنائي من أكسدة

فلز الرصاص المصهور عند حوالي 600^oC ، ويحضر المركب بأسلوب آخر وذلك بالتفكك الحراري لمركب نترات الرصاص الثنائي أو كربونات الرصاص كما ينتج من تفاعل هيدروكسيد الرصاص مع هيدروكسيد الصوديوم.

تستعمل مادة PbO في العديد من التطبيقات التكنلوجية ، إذ كان يستعمل سابقاً كخضاب وحالياً يستعمل لتحضير مركبات الرصاص الأخرى ، يدخل مركب أكسيد الرصاص الثنائي ضمن المركبات المستعملة في فلكنة المطاط ، ويدخل أكسيد الرصاص الثنائي في بعض تفاعلات التكاثف في الاصطناع العضوي[3] ، وكون ثاني اوكسيد الرصاص مادة فعالة فأنه يستخدم في التطبيقات الكهروكيميائية والصناعية المختلفة، بضمنها كقطب موجب في البطاريات الحامضية [4-6] .

تعددت طرائق تحضير أغشية pbO منها على سبيل المثال تقنية الترسيب بالحمام الكيميائي chemical bath deposition technique [7] ، الترذيذ التفاعلي بتيار مستمر reactive DC magnetron sputtering [8] ، تقنية المحلول الجلاتيني sol-gel technique [9] ، الترسيب بالنبضة الليزرية pulsed laser deposition [10] ، التحلل الكيميائي الحراري chimecal spray pyrolysis [11] .

درس (Nwodo واخرون) تأثير التلدين على الخصائص البصرية والتركيبية لأغشية اوكسيد الرصاص الرقيقة المحضرة بطريقة الترسيب بالحمام المائي ، وقد وجد إن النفاذية في منطقة الضوء المرئي وتحت الحمراء القريبة تتراوح قيمتها بين (70-85%) ، وان قيمة فجوة الطاقة تتراوح قيمتها بين (2.6-2.8 eV) [12]. ودرس (Cruz واخرون) مدى فائدة استخدام أغشية اوكسيد الرصاص الرقيقة المحضرة بطريقة التحلل الكيميائي الحراري في البطاريات الحامضية وتبين مدى فعالية إضافة هذه المادة لخلايا البطاريات الحامضية [13].

يهدف البحث الحالي إلى تحضير أغشية اوكسيد الرصاص الرقيقة بطريقة التحلل الكيميائي الحراري ومعرفة تأثير السُمك على بعض الثوابت البصرية .

العمل التجريبي:

حُضر محلول رائق من مادة أسيتات الرصاص المائية $Pb(CH3COO)_2.3H_2O$ المذاب بالماء المقطر بمولارية (0.1) ، لضمان الذوبان التام يستخدم خلاط مغناطيسي لخلط المحلول لمدة ساعة ، إن المحلول الناتج يكون رائق تماماً دون أي ترسبات ، بعدها يوضع المحلول في جهاز الرش الذي يتكون من خزان اسطواني الشكل ينتهي بأنبوبة شعرية ينزل منها المحلول تدريجياً وتحاط نهاية الأنبوبة الشعرية بانتفاخ زجاجي يخرج منه تيار هوائي بضغط عالي يتسبب بنزول المحلول من نهاية الأنبوبة الشعرية بشكل رذاذ على قواعد من الزجاج المسخن ، إذ يتبخر الماء ويبقى غشاء اوكسيد الرصاص.

والمعادلة الكيميائية الآتية توضح عملية التحلل لمركب المحلول المستخدم:

$$Pb(CH3COO)_2.3H_2O+H_2O \longrightarrow PbO + 2CH_3COOH + 3H_2O$$

يتم التحكم بظروف الرش للحصول على أغشية رقيقة بنوعية جيدة ، ومن ضمن هذه الظروف ارتفاع جهاز الرش عن القاعدة الزجاجية $(29\pm1)cm$ ، ضغط الهواء $(10^5\ N/m^2)$ ، معدل انسياب المحلول $(10\ cm^3/min)$ ، درجة حرارة القاعدة $(350)^oC$.

استخدمت الطريقة الوزنية باستخدام ميزان الكتروني حساس من نوع (Mettler AE-160) وحساسيته$(10^{-4}g)$ لقياس سُمك الأغشية الرقيقة واجري تصحيح للسُمك باستخدام طريقة أهداب فيزو ، وذلك بقياس وزن القواعد الزجاجية قبل وبعد عملية الترسيب .

سُجل طيفي النفاذية والامتصاصية لجميع الأغشية في مدى الأطوال الموجية nm(300-900) باستخدام مطياف من نوع (UV-1700-1650) .

النتائج والمناقشة:

1) قياس الامتصاصية

أجريت قياسات الامتصاصية ضمن مدى الأطوال الموجية nm(390-900) لجميع أغشية اوكسيد الرصاص مختلفة السُمك ، وقد بينت النتائج إن الامتصاصية تقل بصورة تدريجية تبعاً لزيادة الطول ألموجي ولجميع أغشية اوكسيد الرصاص بينما تزداد الامتصاصية بصورة تدريجية بزيادة سُمك الغشاء وكما موضح في الشكل (1).

2) قياس النفاذية

أجريت قياسات النفاذية ضمن مدى الأطوال الموجية nm(390-900) لجميع أغشية اوكسيد الرصاص مختلفة السُمك ، وقد بينت النتائج إن النفاذية تزداد بصورة تدريجية تبعاً لزيادة الطول ألموجي ولجميع أغشية اوكسيد الرصاص بينما تقل النفاذية بصورة تدريجية بزيادة سُمك الغشاء وكما موضح في الشكل (2) .

3) حساب الانعكاسية

حُسبت قيم الانعكاسية لجميع أغشية اوكسيد الرصاص مختلفة السُمك باستخدام المعادلة الاتية[14]:

$$R + T + A = 1$$

اذ ان:

R الانعكاسية

T النفاذية

A الامتصاصية

ورُسمت علاقة بيانية للانعكاسية كدالة للطول الموجي ، وقد بينت النتائج إن الانعكاسية تزداد سريعاً ثم تقل بصورة تدريجية تبعاً لزيادة الطول الموجي ولجميع أغشية اوكسيد الرصاص بينما تقل الانعكاسية بصورة تدريجية بزيادة سُمك الغشاء ، وكما موضح في الشكل(3) ، ويعزى السبب في ذلك إلى إن زيادة السُمك قد اثر في التركيب البلوري لمادة الغشاء وغير في طبيعة سطوح الأغشية .

4)معامل الامتصاص

حُسبت قيم معامل الامتصاص لجميع أغشية اوكسيد الرصاص مختلفة السُمك باستخدام العلاقة الآتية [15] :

$$\alpha = 2.303\frac{A}{t}$$

رُسمت علاقة بيانية لمعامل الامتصاص كدالة لطاقة الفوتون ، وقد بينت النتائج إن معامل الامتصاص يتغير تبعاً لتغير التردد ، فهو يعتمد على طاقة الفوتونات الساقطة ، ومن الملاحظ من خلال الشكل(4) إن قيم معامل الامتصاص اكبر من (10^4 cm^{-1}) عند الطاقات الفوتونية العالية مما يرجح حدوث الانتقالات الالكترونية المباشرة [16]، تزداد قيمة معامل الامتصاص بزيادة طاقة الفوتون ولجميع أغشية اوكسيد الرصاص، وتزداد قيمة معامل الامتصاص بزيادة سُمك الغشاء .

5) الانتقالات الالكترونية

بينت الدراسة الحالية ، حدوث انتقالات الكترونية مباشرة مسموحة ، إذ أمكن من خلالها حساب قيمة فجوة الطاقة الممنوعة للانتقال المباشر المسموح لجميع أغشية اوكسيد الرصاص باستخدام المعادلة :

$$\alpha h\upsilon = P(h\upsilon - E_g)^r$$

والتي يمكن إعادة كتابتها عندما تكون قيمة الثابت $(r = 1/2)$ بالشكل الآتي:

$$\alpha h\upsilon = P(h\upsilon - E_g)^{1/2}$$

بتربيع الطرفين

$$(\alpha h\upsilon)^2 = (\alpha E)^2 = P^2(h\upsilon - E_g)$$

وعندما تكون $(\alpha h\upsilon)^2 = 0$ فأن $E_g = h\upsilon$

ولذلك ترسم علاقة بيانية بين $(\alpha h\upsilon)$ كدالة لطاقة الفوتون $(h\upsilon)$ ، ويرسم مماس للجزء المستقيم من المنحني ليقطع محور طاقة الفوتون عند النقطة $[(\alpha h\upsilon)^2 = 0]$ ، الذي يمثل قيمة فجوة الطاقة الممنوعة للانتقال المباشر المسموح [14] ، وكما موضح في الشكل (5) ، وجد ان قيم فجوة الطاقة الممنوعة للانتقال المباشر المسموح تقل بزيادة سُمك الغشاء المحضر ، وكما هو واضح في الجدول الآتي

، ويعزى السبب في ذلك إلى تركيز حاملات الشحنة الذي يتناقص بازدياد السُمك، لأن النقصان في تركيز الحاملات يتناسب طردياً مع معدل الحجم الحبيبي [17] . ومن المعلوم انه في مدى السُمك القليل تزداد العيوب مثل الفراغات الأوكسجينية والتي تمثل مصدر مهم لحاملات الشحنة ، وكلما ازداد الحجم الحبيبي فان الفراغات الأوكسجينية تتناقص وتؤدي إلى نقصان كثافة الحاملات [18].

قيم فجوة الطاقة الممنوعة للانتقال المباشر المسموح

Thickness (nm)	Eg(eV)
210	2.0
250	2.1
300	2.2

6)حساب معامل الانكسار

حسُبت قيم معامل الانكسار لجميع أغشية اوكسيد الرصاص مختلفة السُمك باستخدام المعادلة الآتية [19]:

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

إذ إن:

K_O معامل الخمود

رُسمت علاقة بيانية لمعامل الانكسار كدالة لطاقة الفوتون ، وقد بينت النتائج إن قيمة معامل الانكسار تقل بصورة تدريجية تبعاً لزيادة طاقة الفوتونات الساقطة وكذلك تقل قيمة معامل الانكسار بزيادة سُمك الغشاء وكما موضح في الشكل(6).

7) حساب معامل الخمود

حسُبت قيم معامل الخمود لجميع أغشية اوكسيد الرصاص مختلفة السُمك باستخدام المعادلة الآتية [20] :

$$k_o = \alpha\lambda / 4\pi$$

إذ إن:

α معامل الامتصاص

λ الطول الموجي للضوء الساقط

رُسمت علاقة بيانية لمعامل الخمود كدالة لطاقة الفوتون كما في الشكل(7) ، وجد إن معامل الخمود يزداد بزيادة سُمك الغشاء .

الاستنتاجات

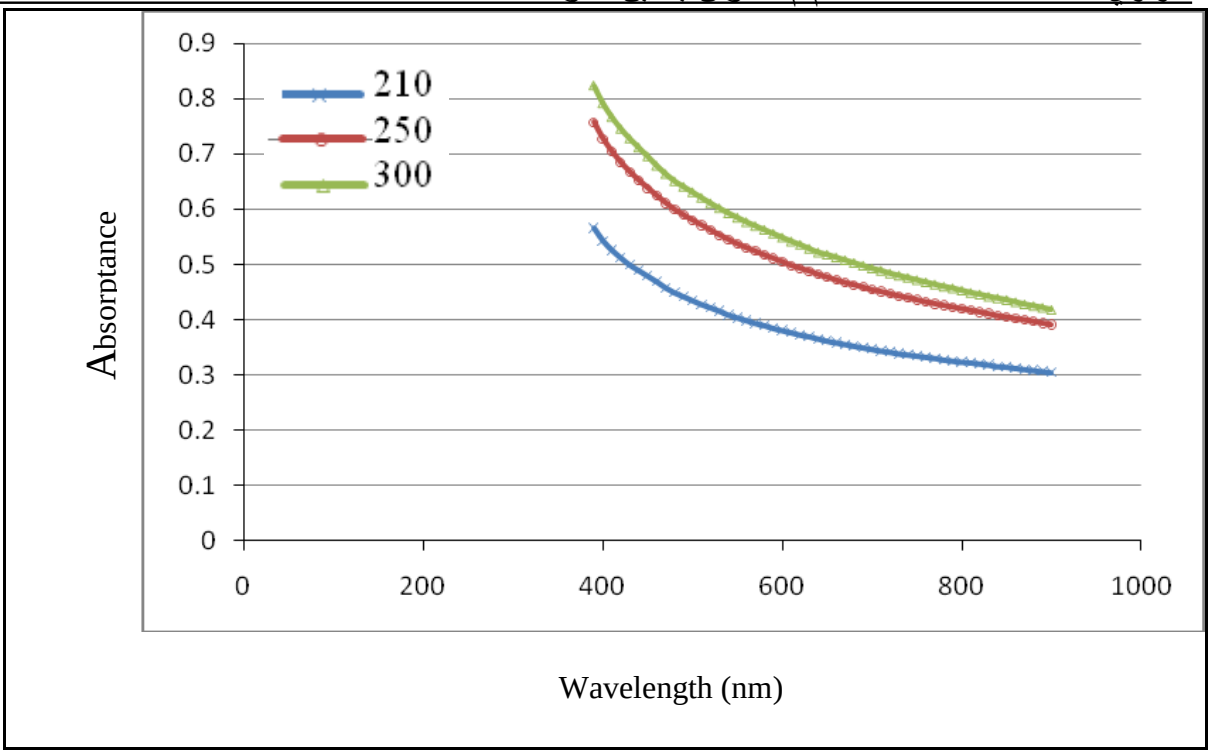
1/ بما إن زيادة معامل الامتصاص هي زيادة بطيئة عند الطاقات الفوتونية الواطئة ، إي انه بالإمكان استخدام اوكسيد الرصاص كطلاء مضاد للانعكاس ضمن الطاقات الفوتونية الواطئة.

2/ اظهرت النتائج إن الانتقالات الالكترونية من النوع المباشر فقط وان معامل الامتصاص يزداد بزيادة سمك الغشاء.

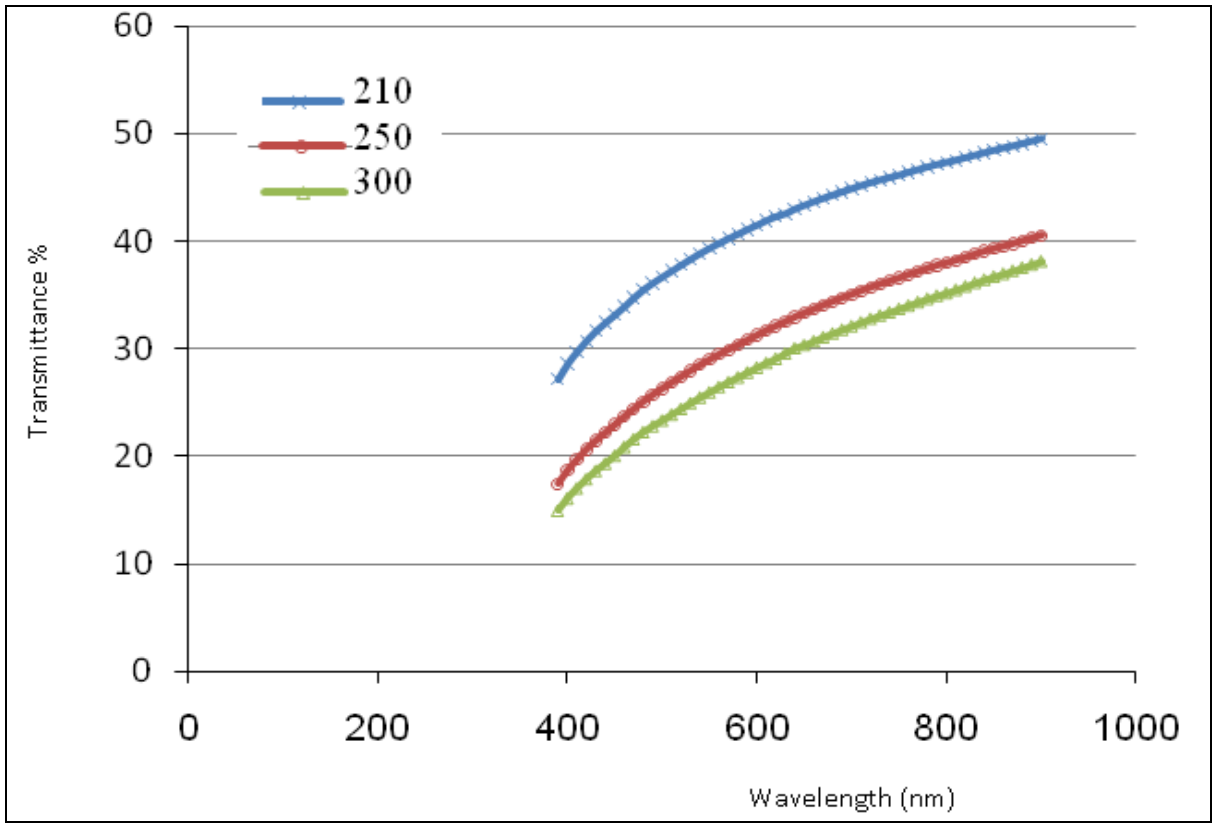
3/ بينت النتائج إن قيمة طاقة الفجوة الممنوعة (2.0−2.2) إذ انها تقل بزيادة سُمك الغشاء.

المصادر

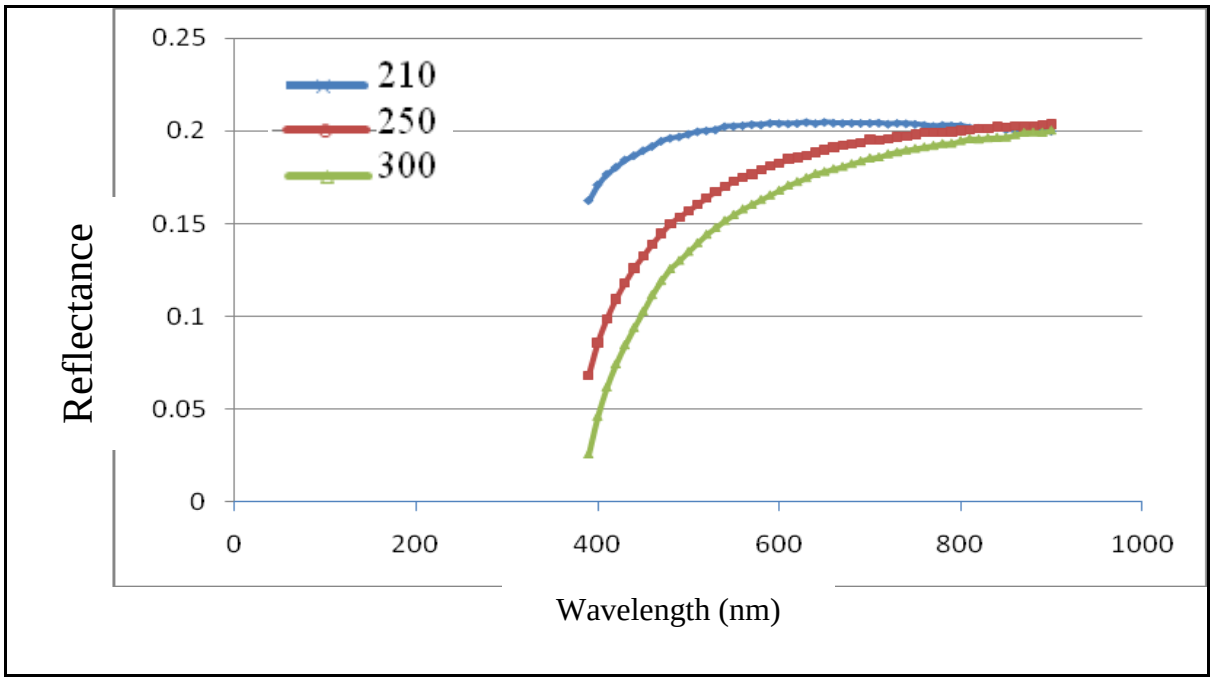
[1] Taschenbuch chemische , Substanzen , Willmes , Verlag ISBN 3-8171-, Harri Deutsch 1662-4.
[2] Holleman , Wiberg , anorganischen chemie , 1985.
[3] B. B. Corson ,Organic Syntheses, Coll. Vol. 2, (1943) P.229.
[4] I. Petersson , B. Berghult , E. Ahlberg , J. Power Source 74 (1998) 68.
[5] H. andesson , I. Petersson , E. Ahlberg , J. Appl. Electroche. 31 (2001).
[6] H. Karami , M. Shamsipur , S. Ghasemi , M. F. Mousavi , J. Power Source 164 (2007) 896.
[7] Eya , D. D. O. , A. J. Ekpunobi , and C. E. Okeke . 2005 . "Optical Properties and Applications of Lead Oxide Thin Film Prepared by Chemical Bath Deposition Technique" . Academic Open Internet Journal.14(5).
[8] Venkataraj. S. , et al. 2011."Structural and Optical Properties of Thin Lead Oxide Films Produced by Reactive Direct Current Magnetron Sputtering". Journal of Vacuum Science and Technology A. 19(6):2870-2878.
[9] B. Dinghua , G. Haohuang and K. Kuang , Thin Solid Films , 312 , 37 (1998).
[10] J. S. Kim Howtz , A. Pique , C. H. Gilmore and D. C. Christy , Applied Physics A69 , S447 (1999).
[11] Thangaraju , B. and P. kaliannam. 2000 . "Optical and Structural Studies on Spray Deposited α-PbO Thin Films". Semicond. Sci. Technol. 15:542-545.
[12] M. N. Nwodo , S. C. Ezugwu , F. l. Ezema , R. U. Osuji , P. U. Asogwa , Journal of Optoelectronics and Biomedical Materials , Vol. 3 Issue 4 , (2011) P. 95-100 .
[13] M. Cruz , L. Hernan , J. Morales , L. Sanchez , Journal of Power Sources 108 (2002) 35-40 .
[14] K. L. Chopra, " Thin Film Phenomena ", Mc. Graw-Hill, New York , (1985).
[15] Willian C. Dickinson , Paul N. Cheremisionoff , "Solar Energy Technology" , Handbook Part A , (1980) 498.
[16] G. Busch , H. Schade , "Lectures on Solid State Physics" , Pergaman Press , London , (1976).
[17] G. Xiao-Yong , Z. Jain-Tao , L. Yu-Fen , L. Qing-Geng , C. Yong-Sheng , G. Jin-Hua , Y. Shi-E and L. Jing-Xiao , Acta Physica Polonica A , Vol. 115 , No 3(2009) 738-741.
[18] G. J. Fang , D. Li , B. Yao , Thin Solid Films 418 (2002) 156-162.
[19] K. L. Chopra , " Thin Film Devices Applications " , Plenum press , New York (1983).
[20] J. R. Son , "Thin Films Technologies" , 2nd Ed. , (1986).



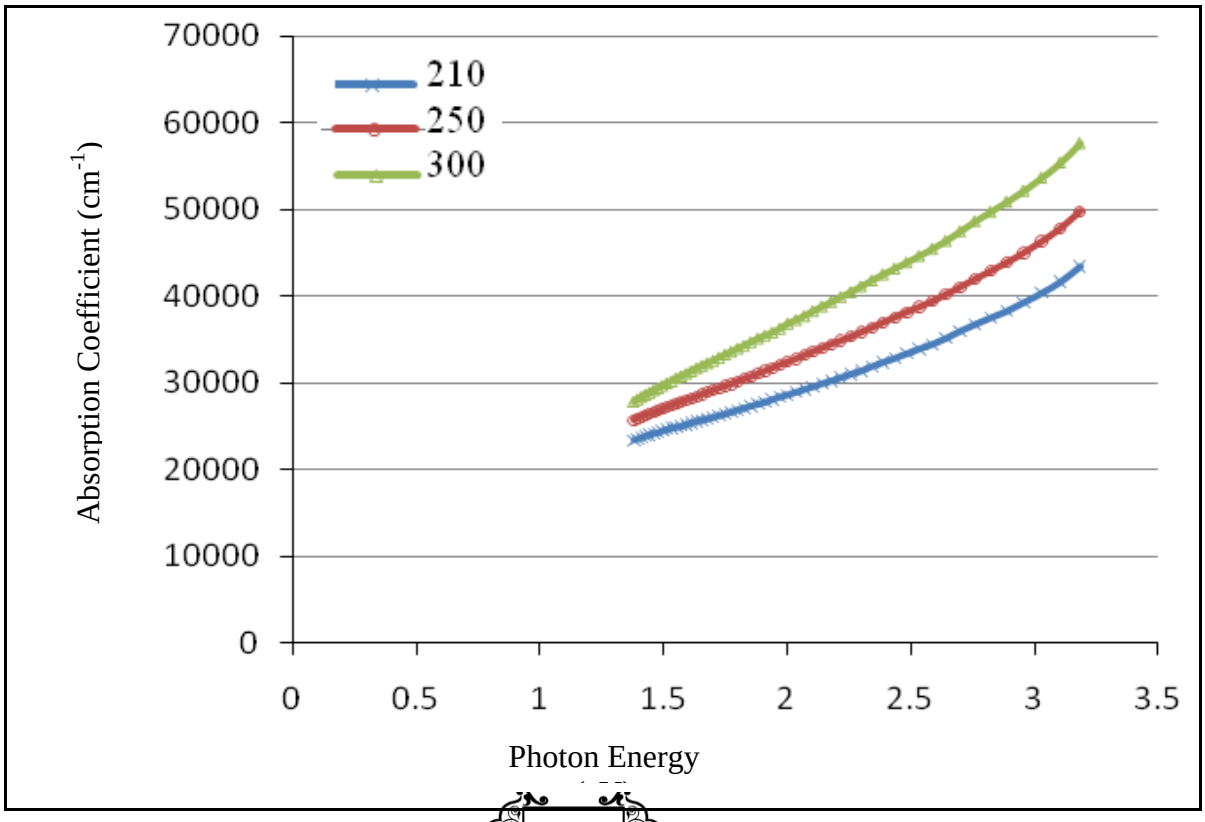
الشكل (1) الامتصاصية كدالة للطول الموجي لأغشية اوكسيد الرصاص



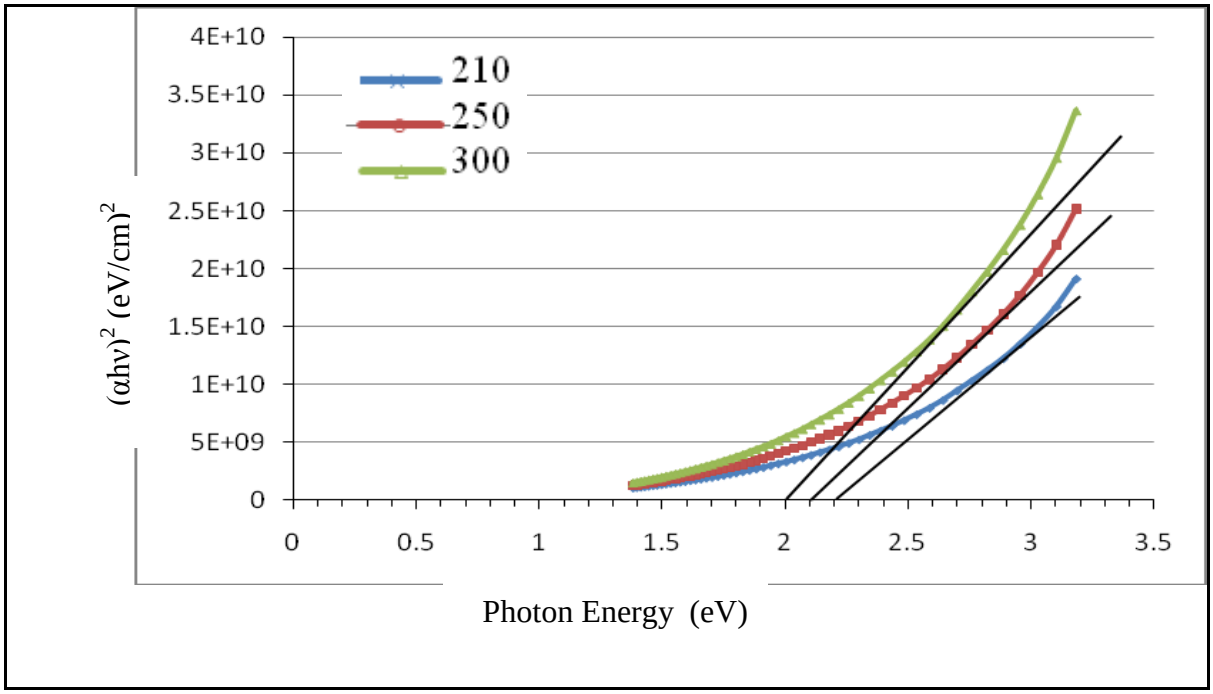
الشكل(2) النفاذية كدالة للطول الموجي لأغشية اوكسيد الرصاص



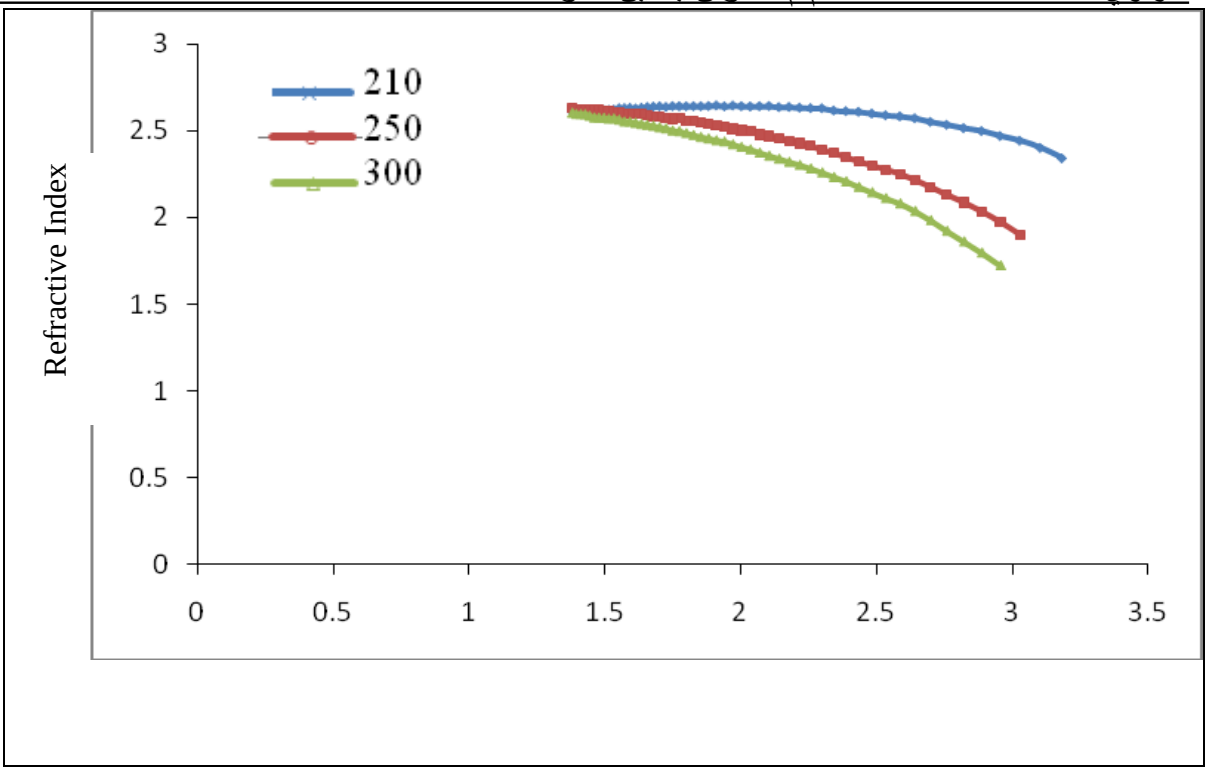
الشكل(3) الانعكاسية كدالة للطول الموجي لأغشية اوكسيد الرصاص



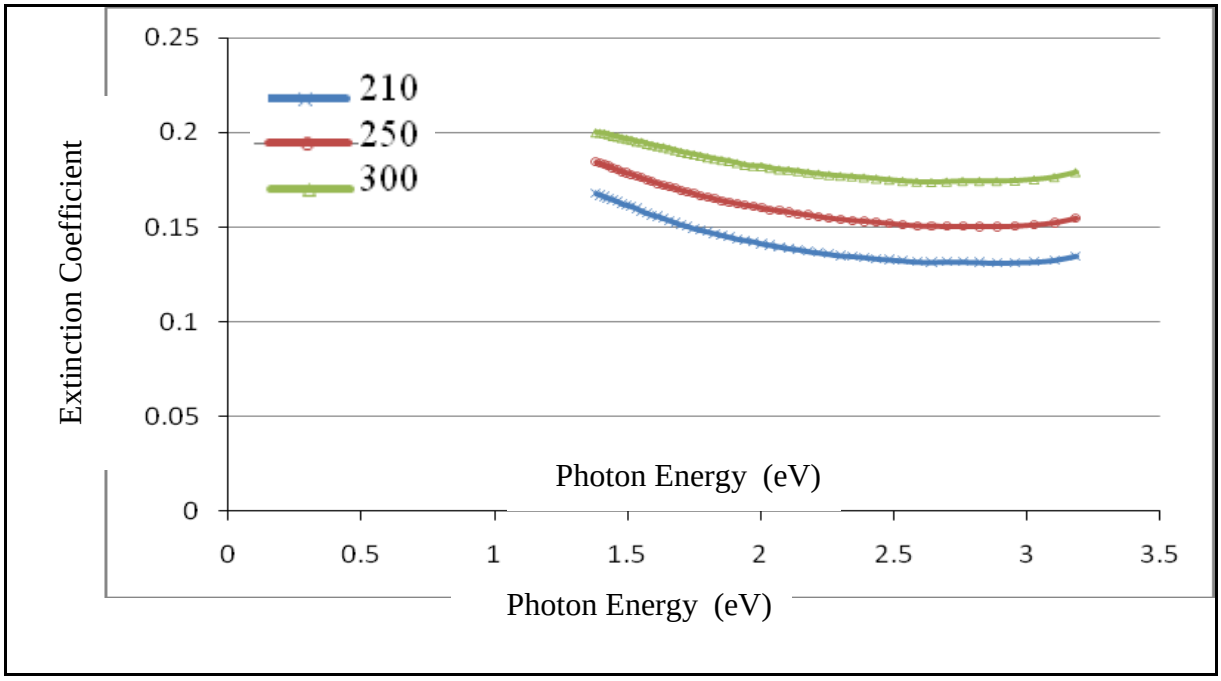
الشكل (4) معامل الامتصاص كدالة لطاقة الفوتون لأغشية اوكسيد الرصاص



الشكل (5) الانتقالات الالكترونية المباشرة المسموحة



الشكل(6) معامل الانكسار كدالة لطاقة الفوتون لأغشية اوكسيد الرصاص



الشكل (7) معامل الخمود كدالة لطاقة الفوتون لأغشية اوكسيد الرصاص

Abstract:

Thin films of (PbO) by suitable thickness (210 , 250 , 300)nm have been prepared on a borosilicate glass at a temperature of (400)^{o}C using chemical spray pyrolysis technique .

The optical properties of the thin films of the prepared samples are calculated using the transmission and absorption spectra in the wavelength range of (390-900)nm , were found that the absorbance increases while the transmittance decreases as the thickness is increased.

The optical properties are calculated : reflectance , refractive index and the energy gap decreases as the thickness is increased . while absorption coefficient and extinction coefficient increases as the thickness is increased .