

تحديد عامل التأثير المتبادل للفونون -أكسيتون في بلورة AgBr المطعمة بالنحاس

الدكتور نزار شعبان^{*}

الدكتور صلاح الدين نور الدين **

تاريخ الإيداع 6 / 11 / 2018. قُبل للنشر في 29 / 1 / 2019

□ ملخص □

تمت في هذا العمل، دراسة تابعة حد الامتصاص الأساسي لبلورة AgBr المطعمة بالنحاس لدرجات الحرارة ضمن المجال (140 -490K) وضمن المجال الطاقى (2-3.5eV) ، وحساب عامل التأثير المتبادل للفونون - أكسيتون $\sigma(T)$ في البلورة المذكورة، ومقارنتها مع قيمة $\sigma(T)$ لبلورة AgBr النقية.

الكلمات المفتاحية: بروميد الفضة، أكسيتون، حد الامتصاص الأساسي.

^{*} مدرس - جامعة دمشق - المعهد العالي لبحوث الليزر وتطبيقاته
^{**} استاذ مساعد - جامعة طرطوس - كلية هندسة تكنولوجيا المعلومات والاتصالات.

Determining the mutual Interaction factor for Phonon-Exciton in AgBr crystal doped with copper

Dr. Nizar Shaaban*
Dr. Salahaldin Nouraldin**

(Received 6 / 11 / 2018. Accepted 29 / 1 /2019)

□ ABSTRACT □

The essential absorption edge of AgBr doped with copper is investigated and studied as a function of temperature, in the temperature range from 140 K to 490 K , and in the energy range from 2 eV to 3.5 eV. The mutual interaction factor $\sigma(T)$ for phonon- exciton in the crystal is calculated and compared the same factor of intrinsic AgBr .

Keywords: Silver promed, exciton, essential absorption edge.

*Assistant Professor, Higher Institute for Laser research and Application- Damascus University-Syria

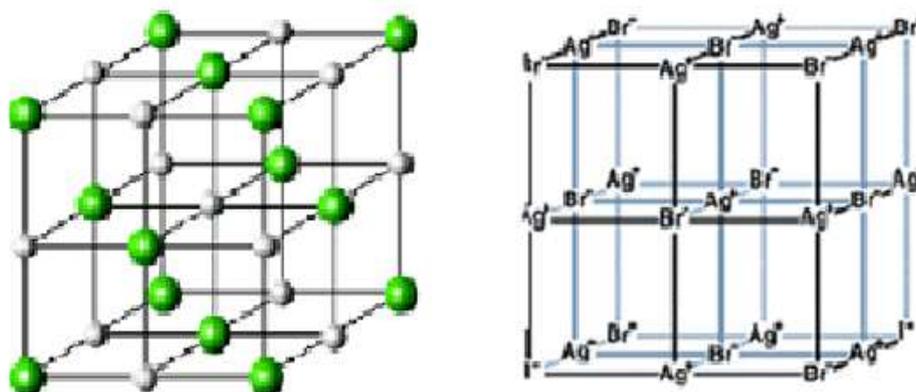
** Associate professor , Faculty of Technology Engineering of Information and Communication, Tartous University, Syria

مقدمة:

تملك هالوجينات الفضة $AgCl$ و $AgBr$ ومحاليلهما الصلبة مواصفات تؤهلها للدخول بشكل واسع في مختلف المجالات العلمية والتكنولوجية الهامة. حيث لبلوراتها نفوذية ضمن مجال طيفي واسع يمتد من $0.5 \mu m$ وحتى $20 \mu m$ ، يسمح بالحصول على عناصر بصرية بطريقة التشوه المرن كالألياف البصرية. إذ تعتبر الألياف البصرية المصنعة من هالوجينات الفضة غير سامة وغير ماصة للرطوبة، وتمتاز بمتانة ميكانيكية عالية خلافاً عن الألياف المصنعة من المواد الأخرى الشفافة في مجال ما تحت الأحمر [1].

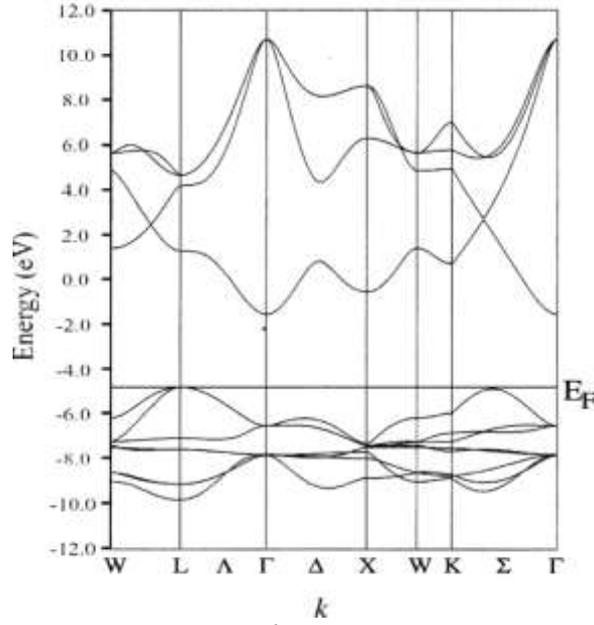
درست هالوجينات الفضة كثيراً بغرض تحسين وتطوير عمليات التصوير الضوئي، وحتى تاريخه لم يعثر على مواد منافسة لها في التصوير الضوئي، وفي البصريات ذات التغير الضوئي وفي الالكترونيات البصرية الصلبة. في السنوات العشر الماضية استخدمت هالوجينات الفضة بشكل واسع كمادة لتوليد أشعة الليزر في مجال تحت الأحمر المتوسط، الأمر الذي أعطى اندفاعاً إضافياً للاستمرار في هذه الدراسة، إضافة إلى أن تخفيض الحساسية الضوئية لـ $AgCl$ و $AgBr$ يتم عن طريق الدراسة المعمقة للبلورات، مما يساعد في تخفيض الضياع البصري في المجال الطيفي ما تحت الأحمر [2].

يملك بروميد الفضة شبكة مكعبية متمركزة الوجوه من نوع $NaCl$ [3]، كما في الشكل (1).



الشكل (1). البنية البلورية لبروميد الفضة.

حيث تتوضع أيونات البروم السالبة في رؤوس ومراكز وجوه المكعب، بينما تشغل أيونات الفضة الموجبة الفراغات بينها، وبالتالي كل أيون بروم يكون محاطاً بأقرب ستة أيونات فضة وبالعكس. حدد ثابت الشبكة البلورية لـ $AgBr$ بطريقة التحليل البنوي بالأشعة السينية [4]، فوجد أن قيمته تساوي $d = 5.7748 \text{ \AA}$. يوجد حالياً الكثير من المعلومات والمعطيات بخصوص حساب بنية قطاعات الطاقة لهالوجينات الفضة باستخدام طرق مختلفة. إحدى نتائج هذه الحسابات لبلورة $AgBr$ موضح في الشكل (2).



الشكل (2). بنية قطاعات الطاقة لبلورة AgBr وفقاً للحسابات النظرية المبينة في العمل [5].

تشير أهم استنتاجات الدراسة النظرية لبنية قطاعات الطاقة لبلورة AgBr أن الحد الأساسي للامتصاص في مجال الأمواج القصيرة سببه الانتقالات الأكسيتونية غير المباشرة والعائدة بشكل رئيس للكاثيونات (عند L من منطقة بريلوان).

يوافق طيف الامتصاص للأكسيتونات المباشرة عصابة ضيقة في حد الامتصاص الأساسي، أما في المواد ذات الانتقالات غير المباشرة والتي ينتمي إليها AgBr فمن الممكن حدوث انتقال أكسيتوني غير مباشر بمشاركة الفونونات وفقاً لقانون انحفاظ كمية الحركة.

يظهر الامتصاص العائد للانتقالات غير المباشرة في طيف الامتصاص كما هو الحال في حالة امتصاص او إصدار فونونات [6].

أهمية البحث وأهدافه:

تكمن أهمية البحث في قياس حد الامتصاص الأساسي لبلورة AgBr المطعمة بالنحاس، ودراسة تابعيته لدرجات الحرارة، ومن ثم حساب عامل التأثير المتبادل للفونون-أكسيتون $\sigma(T)$ في البلورة، ومقارنتها مع قيمة $\sigma(T)$ لبلورة AgBr النقية، وذلك لتخفيض الحساسية الضوئية ولما لبلورة بروميد الفضة من أهمية في التصوير الضوئي والإلكترونيات الضوئية وتوليد أشعة الليزر.

طرائق البحث ومواده:

تمت دراسة تابعة حد الامتصاص الأساسي لدرجات الحرارة، وذلك في مجال الامواج القصيرة لبلورتي AgBr النقية والمطعمة بالنحاس. العينة منمأة بطريقة تشكرالسكي (czochralski) من المواد الأولية بعد إخضاعها لعمليات تنقية مختلفة.

تم الحصول على السماكة المطلوبة للعينة باستخدام حجرة خاصة، مكونة من صفيحتين من التيتانيوم لهما سطح مصقول بشكل جيد، حيث توضع العينة بينهما وتعرض للضغط حتى يتم الحصول على السماكة المطلوبة، ثم عولج سطحها بمحلول ثيوسلفات الصوديوم المائية ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) ثم غسلت بالماء وجففت، ليتم بذلك إعداد مختلف الأوساخ بما في ذلك المراكز الهالوجينية المتشكلة على السطح من جراء التحليل الضوئي لهلوجين الفضة، وفي النهاية، أدخلت العينة إلى فرن بدرجة حرارة 473 K لمدة ساعة واحدة.

تمت دراسة تابعة حد الامتصاص الأساسي في مجال الأمواج القصيرة بواسطة محطة مؤتمتة، ثم بردت العينة بواسطة الآزوت السائل، وجرى التسخين بواسطة ملف في حجرة درجة الخلاء فيها أقل من ($4 \times 10^{-3} \text{ Pa}$) مستخدمين لمبة ديتيريوم كمنبع إضاءة، يمر الضوء إلى العينة عبر موحد طول موجة سماحيته 0.005 eV قيست شدة الضوء الوارد إلى العينة (I_0) وشدة الضوء الخارج من العينة (I) أخذين بعين الاعتبار مقدار التشتت بواسطة مضاعف الكتروني ضوئي. كما قيست درجة الحرارة بواسطة مزدوجة سلك (نحاس - كنستنتان). تملك محطة القياس المواصفات الآتية :

1. دقة الفصل الطيفي 0.005 eV
 2. مجال درجات الحرارة من 140 – 600 K
 3. الخلاء بحدود $4 \times 10^{-3} \text{ Pa}$
 4. المجموعة تمكن من إعداد متشتت الضوء.
 5. التحكم بدرجة الحرارة بواسطة منظم حراري لفترة زمنية (تتجاوز 15 دقيقة) بدقة 0.5K.
- تطلب دراسة معامل امتصاص لبلورات هالوجينات الفضة تحضير عينات نظيفة ذات سطح بلوري وفق ما تم ذكره

أعلاه. من المعلوم أن معامل الامتصاص يحدد وفق قانون بوغير - لامبرت الآتي:

$$I = I_0 e^{-kd} \dots \dots (1)$$

حيث: $-I$ - شدة الضوء الخارج من العينة.

I_0 - شدة الضوء الوارد على العينة.

k - معامل الامتصاص.

d - سماكة العينة بمقداره (cm).

عند قياس معامل الامتصاص تم الأخذ بعين الاعتبار عامل التصحيح لتشتت الضوء وانعكاسه والخصائص المتعلقة بالعداد الالكتروني الضوئي وفق المعادلة الآتية:

$$k = \frac{1}{d} \ln \frac{(I_0 - I_{\text{dark}})}{(I - I_{\text{dark}})} \dots \dots (2)$$

حيث أن: I_{dark} - عدد النبضات المظلمة للعداد الفوتوني.

تم قياس طيف الامتصاص عند درجات حرارة مختلفة تقع ضمن المجال الحراري (140 – 490 K) وضمن

نطاق طاقي (طاقة الفوتون) ضمن المجال (2 – 3.5 eV)

حُسبت بارامترات قاعدة أربخا لأجل فوتون طاقته (E) أصغر من E_0 (بارامتر متعلق بالمادة المدروسة يحدد بيانيا من الدراسة التجريبية) بموجب العلاقة:

$$k = k_0 \exp \left[\frac{-\sigma (E_0 - E)}{KT} \right] \dots \dots (3)$$

حيث K - ثابت بولتزمان.

σ, k_0, E_0 - بارامترات تتعلق بالمادة المدروسة.

أظهرت نتيجة القياس بعد رسمها بالإحداثيات $\ln k = f(E)$ أن نقطة التقاء مجموعة الخطوط ممثلة بالإحداثيات (E_0, k_0) وتحدد بيانياً بدقة 0.05 eV ، كما هو مبين في الشكل لأجل العينة AgBr بسماكة 0.022 cm

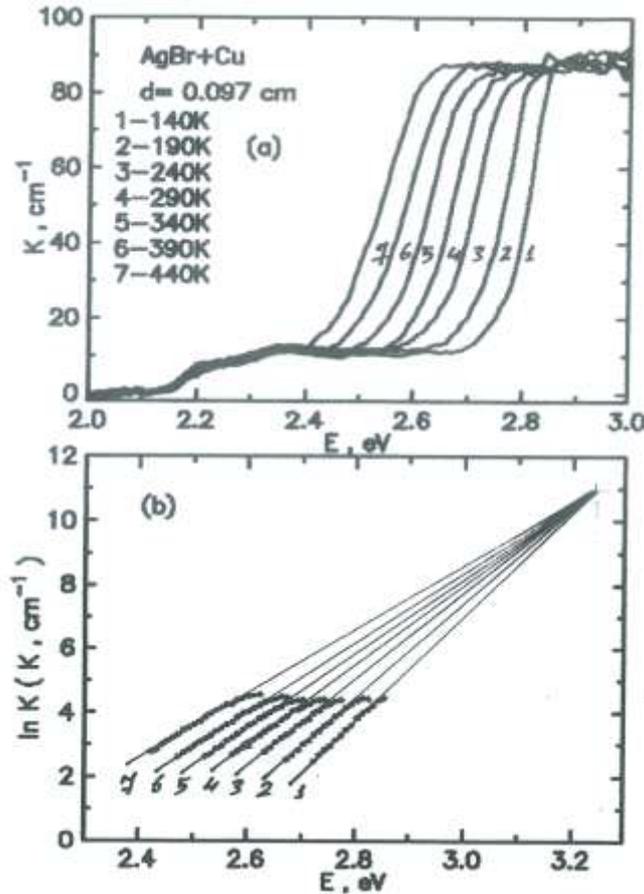
يحدد العامل (σ) ميل المنحنيات $\ln k = f(E)$ عند درجة الحرارة معينة وفق علاقة معقدة معبراً عن قيمة التأثير المتبادل للفونون - أكسيتون بموجب العلاقة الآتية:

$$\sigma = \frac{1}{(E - E_0)} KT \ln \frac{k}{k_0} \dots \dots \dots (4)$$

إن التقدير النهائي لخطأ قياس معامل الامتصاص (k) موضح في العمل [7] وفي دراستنا لا يتجاوز الخطأ 2% .

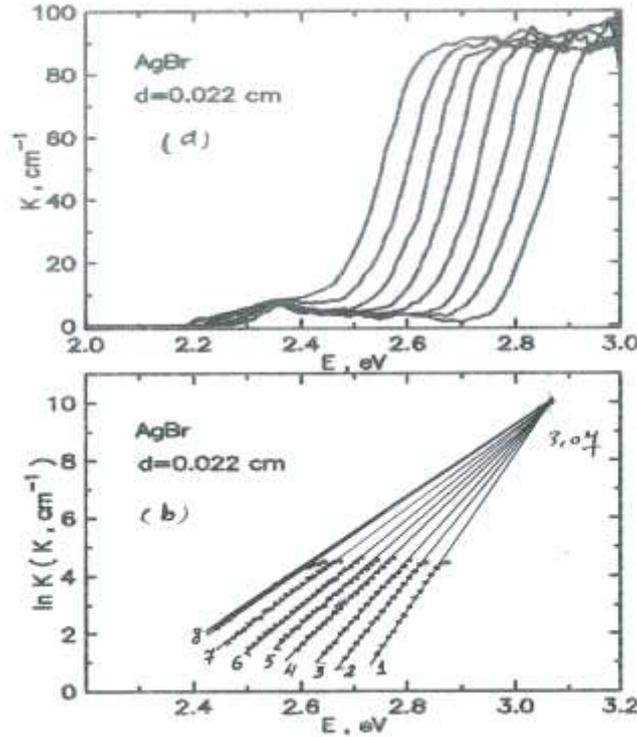
النتائج والمناقشة:

بعد دراسة حد الامتصاص الأساسي ضمن المجال الحراري $[140 - 490 \text{ K}]$ وضمن مجال الطاقة $[2 - 3.5 \text{ eV}]$ لعينة AgBr المطعمة بالنحاس بسماكة $d=0.097 \text{ cm}$ كما هو مبين في الشكل (3-a)، حيث تبين أن حد الامتصاص الأساسي ينزاح نحو الأمواج الطويلة بارتفاع درجة الحرارة، ولحساب بارامترات قاعدة أريخا تم اقتطاع الجزء المتعلق بحد الامتصاص الأساسي عند درجات الحرارة المبينة على الشكل (3-a) ورسمه بالإحداثيات $\ln k = f(E)$ كما هو مبين في الشكل (3-b)، حيث تلتقي هذه المستقيمات في نقطة واحدة إحداثياتها (E_0, k_0) [8].



الشكل (3). a- تابعة حد الامتصاص الأساس لـ AgBr المطعمة بالنحاس لدرجة الحرارة، b- اقتطاع الجزء المتعلق بحد الامتصاص الأساسي عند درجات الحرارة المختلفة المبينة في (a) ورسمها بالإحداثيات $\ln k = f(E)$.

حُدثت قيم كل من E_0, k_0 بيانياً من الشكل (3-b) فوجد أن: $\ln k_0 = 11$ ، $E_0 = 3.25 \text{ eV}$ و حُسبت قيمة كل من $E, \ln K$ عند درجة حرارة الغرفة (290K) بيانياً فكانت 3 eV و 2.61 eV على الترتيب، وبعد ذلك حُسبت قيمة العامل σ (قيمة التأثير المتبادل للفونون-أكسيتون) من العلاقة (4) بعد التبديل كل رمز بقيمته فوجد أن قيمة هذا العامل تساوي 0.317. ولمعرفة التغيرات الطارئة على المواصفات البصرية وعملية التأثير المتبادل بين الفونون - أكسيتون من جراء إدخال عنصر النحاس في بلورة AgBr تم قياس تابعة حد الامتصاص الأساسي ضمن المجال الحراري الممتد من $140 - 490 \text{ K}$ وضمن المجال الطاقى من $2 - 3.5 \text{ eV}$ لعينة AgBr النقية بسماكة $d = 0.022 \text{ cm}$ وفق ما هو مبين في الشكل (4-a) حيث يلاحظ أيضاً انزياح حد الامتصاص الأساسي بارتفاع درجة الحرارة نحو الأمواج الطويلة كما هو الحال في بلورة AgBr المطعمة بالنحاس، ويظهر الاختلاف بين العينتين في ميل هذه المنحنيات، والذي يظهر جلياً عند رسمها بالإحداثيات $\ln k = f(E)$ كما هو مبين في الشكل (4-b).



الشكل (4). a- تابعة حد الامتصاص الأساسي لـ AgBr النقية لدرجة الحرارة، b- افتتاع الجزء المتعلق بحد الامتصاص الأساسي عند درجات الحرارة المختلفة المبينة في (a) ورسمها بالإحداثيات $\ln k = f(E)$.

يتبين من الشكل أن : $\ln k_0 = 10$, $E_0 = 3.07 \text{ eV}$ ، وأنه عند درجة حرارة الغرفة (290K) تكون قيم : $\ln k = 3$, $E = 2.68 \text{ eV}$ ، وبتبديل هذه القيم في العلاقة (4) نحصل على قيمة $\sigma = 0.431$ ، أي أن قيمة σ في بلورة AgBr النقية أعلى منها في بلورة AgBr المطعمة بالنحاس، الأمر الذي يشير إلى انخفاض قيمة التأثير المتبادل للفونون-أكسيتون عند إدخال عنصر النحاس في البلورة ويعود ذلك إلى التموضع التلقائي للاكستونات على الشوائب والعيوب البلورية .

الاستنتاجات والتوصيات:

في هذا العمل لاحظنا انزياح حد الامتصاص الأساسي نحو الأمواج الطويلة بارتفاع درجة الحرارة في بلورة AgBr المطعمة بالنحاس وفي البلورة النقية، وقد ظهر الاختلاف في درجة ميل المنحنيات ، الأمر الذي انعكس على قيمة عامل التأثير المتبادل للفونون-أكسيتون وذلك نحو الإنخفاض لجهة البلورات المشوبة بالنحاس. ونظراً لأهمية هذه الدراسة نرتأي استخدام هذه الطريقة للكشف عن العيوب البلورية في هالوجينات الفضة.

المراجع :

- [1] ARTJUSHENKO V.G., Infrared crystalline fibers, Proc. SPIE, Vol.1228, 12-25, (1990).
- [2] ARTJUSHENKO V.G., et al., Mechanism of optical losses in polycrystalline fibers, Proc. SPIE, Vol. 1591, 83-89.
- [3] GLAUS, S. & CALZAFERRI, G. (2003). "The band structures of the silver halides AgF, AgCl, and AgBr: A comparative study". Photochem. Photobiol. Sci. 2 (4): 398.
- [4] CHATEAN H., compt .Rend, 1959, v.248. 1950.
- [5] RATHOR, A. ,ARORA, G.a, and AHUJA, B.L. Band-structure calculations and electron momentum densities of AgCl and AgBr . Phys. Stat. Sol.(b) 245, N.8, 1563-1570 (2008).
- [6] MCLEANT, P., The absorption edge spectrum of semiconductors, In: progress in semiconductors ,Heywood and company, val.5, p.87, (1960).
- [7] MOSER, F. URBACH, F. , Optical absorption of pure silver holides , phys.Rev. 1956. V. 1202 , N.6. J.15.
- [8] KURIK, M.V., URBACH rule, Phys. Stat. Sol. (a) 1971, V.8, N.1, P.9-45.