

دراسة إمكانية استخدام أفلام فلوريد الصوديوم كطبقات مانعة للانعكاس

نواف اسماعيل*، محمد بشير كرمان**، لمى الشب***

*طالب دراسات عليا (ماجستير)، قسم الفيزياء، كلية العلوم، جامعة حلب

**أستاذ، قسم الفيزياء، كلية العلوم، جامعة حلب

***أستاذ مساعد، قسم الفيزياء، كلية العلوم، جامعة حلب

الملخص

تم في هذا البحث ترسيب طبقة رقيقة من فلوريد الصوديوم على شريحة زجاجية بطريقة الغمس ودراسة بعض الخصائص المميزة لفلوريد الصوديوم كالامتصاصية وتحديد الفجوة الطاقية المباشرة وغير المباشرة، كما تم دراسة طيف الفلورة عند طول موجي للإثارة $\lambda_{exc}=325nm$

درسنا إمكانية استخدام فيلم فلوريد الصوديوم كطبقة مانعة للانعكاس في حين تم استخدام ضوء أزرق في المجال المرئي، وجدنا أن امتصاصية هذه الطبقة للضوء كان أعظماً والانعكاسية ضعيفة جداً .

تم ضغط قرص من مركب فلوريد الصوديوم ودراسة الأثر الحراري الصادر عنه نتيجة تعرضه لليزر نصف ناقل طوله الموجي في مجال تحت الأحمر القريب 808nm والتحقق من علاقة فن.

الكلمات المفتاحية : فلوريد الصوديوم، طيف الانعكاسية، الفلورة، ليزر نصف ناقل 808nm.

Study of the Possibility of Using Sodium Fluoride Films as an Anti-reflective Layer

Nawaf Ismail*, M. Bashir Karman, Lama Alchab*****

*Postgraduate Student (MSc), Dept. of Physics, Faculty of Science,
Aleppo University

**Prof., Dept. of Physics, Faculty of Science, Aleppo University

***Assistant Prof., Dept. of Physics, Faculty of Science, Aleppo University

Abstract

In this paper, a thin layer of sodium fluoride was deposited on a glass slide by dipping method, and some characteristics of sodium fluoride were studied, such as the absorbance and the determination of the direct and indirect energy gap, and the fluorescence spectrum at an excitation wavelength $\lambda_{exc}=325\text{nm}$.

We studied the possibility of using sodium fluoride film as an anti-reflection layer, where blue light was used in the visible field.

A disk of sodium fluoride was compressed, the thermal effect released by it as a result of exposure to a semiconductor laser of its wavelength in the near infrared field 808nm was studied, and the Wien's law was verified.

Keywords: Sodium fluoride, reflectivity spectrum, fluorescence, 808nm semiconductor laser.

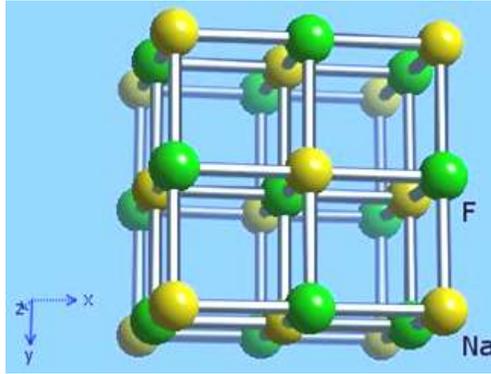
Received 31/5/2021

Accepted 1/9 /2021

1. مقدمة Introduction:

لعبت فلوريدات المعادن دوراً رئيسياً في تطبيقات هائلة في السنوات الأخيرة ويعود ذلك إلى وظائفها المتنوعة. ظهرت أبحاث كثيرة سلطت الضوء على جوانب محددة من كيمياء وعلم المواد للفلوريدات المعدنية [1]. يمكن ذكر بعض الأمثلة عن التطبيقات المحتملة للفلوريدات المعدنية في عدة مجالات منها: مكونات البطاريات الشمسية [2]، وسلاتف أو نظائر الليزر وتآلق السيراميك، ومنابع الضوء الأبيض، والمواد الطبية الحيوية [3-5]. لذلك اكتسبت فلوريدات المعادن أهمية هائلة كمادة فعالة ورئيسية في مجالات وتطبيقات مختلفة. تأتي أهمية هذه المركبات كونها تملك خصائص بصرية تعود إلى طاقة الارتباط القوية لأيونات الفلوريد، عادة ما يظهر في بنية فلوريدات المعادن عدد كبير من فراغات الذرات. ونتيجة لهذا الأمر، تملك العديد من الفلوريدات المعدنية قرينة انكسار أقل من الأكاسيد المعدنية. كما أن النافذة البصرية (والتي تتمثل بالامتصاصية والنفوذية الضوئية) للفلوريدات المعدنية أوسع بكثير بالمقارنة مع الأكاسيد المعدنية. هذه الفلوريدات المعدنية شفافة للأشعة فوق البنفسجية UV بشكل ثابت، وأيضاً بالنسبة للأشعة تحت الحمراء IR، وكنتيجة لانخفاض قرائن انكسار الفلوريدات المعدنية فقد أصبحت من المواد المرشحة للاستخدام في مجال أغشية المواد المضادة للانعكاس، كزجاج النوافذ، ونظارات العين [6-7].

يستخدم فلوريد الصوديوم على نطاق واسع كعامل مفلور في معاجين الأسنان، كما يستخدم كمانع للتآكل في الخشب، وكاشف كيميائي، ومبيد حشري ويستخدم في الصناعات المعدنية والزجاجية [8]، وهو عبارة عن نصف ناقل ذي بنية مكعبة متمركزة الوجوه FCC كما في الشكل (1). يتميز فلوريد الصوديوم بانخفاض التشتت الطيفي، ويعتبر عنصراً كيميائياً مميزاً لتغيرات الضغط ودرجة الحرارة وهو ذو نفوذية عالية ضمن المجال (130nm-13µm) وله قرينة انكسار منخفضة بالمقارنة مع العديد من المواد حيث إن قرينة انكساره 1.324 [9].



الشكل (1): البنية المعكبة لـ NaF

1.1. استخدام فلوريدات المعادن كطبقة مانعة للانعكاس

يتألف النظام البصري عادة من عدد من العناصر البصرية المنفذة للضوء، ويعكس كل سطح نحو 4% من الطاقة الواردة عليه، سواءً انتقل الضوء من الهواء إلى الزجاج أم من الزجاج إلى الهواء، وهذا يعني أن كل عنصر بصري سيعكس نحو 8% من الطاقة، وتزداد هذه القيمة مع زيادة قرينة انكسار هذا العنصر، لذلك فإن مثل هذه الخسارة غير مقبولة في الأنظمة الضوئية الحديثة بالإضافة إلى حدوث تشوه في الخيال الذي تشكله هذه الأنظمة بسبب الانعكاسات المضاعفة داخلها [10].

تهدف عملية ترسيب طبقة مانعة للانعكاس anti- reflection film على السطوح البصرية إلى تقليل الانعكاسية إلى الحد الأدنى ضمن مجال طيفي محدد، مما يؤدي إلى تحسين النفوذية وتحسين جودة الخيال المتشكل [10].

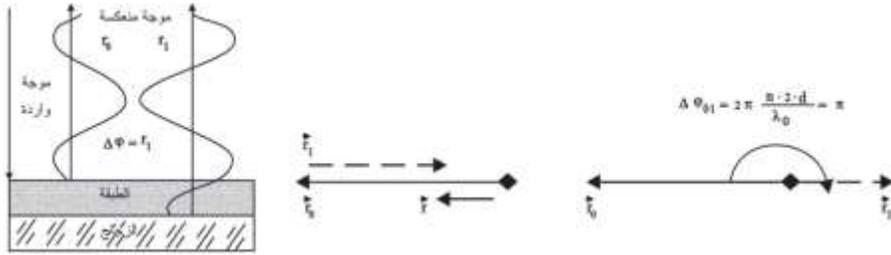
لدى انتقال موجة ضوئية من وسط قرينته n_0 إلى وسط آخر قرينته n_1 فإن الموجة، نتيجة لاستمرار الحقل الكهربائي، تنعكس بمعامل انعكاس للسعة يعطى بعلاقة فرينل Fresnel [11]:

$$\rho = \frac{E_0}{E_r} = \frac{n_0 - n_1}{n_0 + n_1} \quad (1)$$

وتكون نسبة الطاقة المنعكسة أو اختصاراً الانعكاسية: $R = |\rho|^2$

عندما تكون $n_0 > n_1$ فإن $\rho < 0$ أي أن الموجة المنعكسة تختلف في الطور بمقدار π عن الموجة الواردة. فمن أجل الانتقال من الهواء $n_0 = 1$ إلى الزجاج البصري BK7 حيث $n_g = 1.52$ فإن $\rho = -0.206$ بينما $R = 4.2\%$.

لدراسة إمكانية التخلص من الانعكاسية من أجل طول موجة وحيد λ_0 ، تُرسب طبقة رقيقة بشكل كاف، كي تكون الموجات المنعكسة مترابطة فيما بينها. هناك أولاً موجة منعكسة على السطح هواء- غشاء \vec{r}_0 ، ثم موجة ثانية منعكسة على السطح غشاء- زجاج \vec{r}_1 ، وتُهمل الانعكاسات المضاعفة التي تحصل داخل الطبقة. تتداخل هاتان الموجتان في وسط الورود الأساسي وليكن الهواء حيث يتم الجمع الجبري للموجتين المنعكستين، حيث إن العين البشرية أو أي حساس آخر لا يتأثر بكل موجة على حدة بل بمحصلة الموجتين \vec{r} ، ولكي يكون التداخل هداماً أي المحصلة معدومة يجب أن يتحقق أحد الشرطين [10]:



الشكل (2): رسم تخطيطي لموجة واردة وحالات انعكاسها.

(a) سعة الموجة الأولى المنعكسة عن السطح الفاصل هواء- غشاء تساوي سعة الموجة الثانية المنعكسة عن السطح الفاصل غشاء. زجاج، وباستخدام علاقة فريزل نجد:

$$n_f = \sqrt{n_0 \cdot n_g} \quad (2)$$

حيث: n_f قرينة انكسار الغشاء، n_g قرينة انكسار الزجاج، n_0 قرينة انكسار وسط الورود [10,11].

(b) فرق الطور بين الموجتين مقداره $\Delta\varphi = \pi$ ، وينشأ هذا الفرق نتيجة لمرور الضوء ذهاباً وإياباً عبر الغشاء، ومنه السماكة الضوئية للطبقة المرسبة تساوي ربع طول موجة أي $n_f d = \frac{\lambda_0}{4}$ حيث d السماكة الهندسية للطبقة، كما في الشكل (2) الذي يمثل الوضع النسبي للموجتين المنعكستين من أجل $\lambda = \lambda_0$. عندما تسقط موجة ضوئية ذات طول موجة في المجال المرئي مثل $\lambda_0 = 500\text{nm}$ من الهواء على الزجاج فمن الشرط الثاني يتبين أن $n_f d = 125\text{nm}$ ، ومن الشرط الأول يتبين أن

$n_f=1.23$ ، ولكن لا توجد في الطبيعة مادة بهذه القرينة الصغيرة جداً، وأصغر قرينة متوفرة هي قرائن فلوريدات المعادن حيث $n_{NaF} = 1.324$ [11] لذلك يُكتفى بتحقيق الشرط الثاني أي بسماكة ضوئية للطبقة المرسبة مقدارها $\frac{\lambda_0}{4}$ والتي تخفّض الانعكاسية إلى $R = 1.9\%$.

2. أهمية البحث وأهدافه:

دراسة بعض الخصائص المميزة لفلوريد الصوديوم وتطبيقاته كأغشية رقيقة مانعة للانعكاس حيث تم في هذا البحث ترسيب طبقة رقيقة من فلوريد الصوديوم على الزجاج ودراسة انعكاسية الطيف المرئي عن هذه الطبقة.

3. الدراسة التجريبية:

1-3 الأجهزة والأدوات المستخدمة:

- مطياف UV-VIS (Scinco UV- 2550).
- جهاز الفلورة photo-Luminance (PLFS20)
- فرن كهربائي
- خلاط مغناطيسي
- مطياف رقمي Digital Spectrometer (Ocean Optics USB2000) مزود بكاشف CCD يعطي تحليلاً طيفياً للضوء ضمن المجال 370-1068nm بدقة في الطول الموجي مقدارها 0,4 nm.
- ليزر نصف ناقل 808nm من شركة Lybold

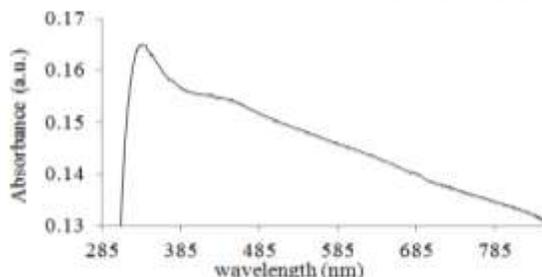
2-3 تحضير مركب NaF:

تم حل 1gr من فلوريد الصوديوم في 30ml من الماء المقطر المنزوع الشوارد باستخدام خلاط تحريك مغناطيسي ثم تم ترسيب المحلول على شريحة زجاجية (وذلك بعد تنظيف الشريحة جيداً بالإيثانول والماء المقطر ثم تجفيفها بتيار هوائي) بطريقة الغمس، ثم تجفيفها في فرن كهربائي عند درجة حرارة $50^\circ C$. كما تم ضغط 1gr من فلوريد الصوديوم باستخدام المكبس عند ضغط 5 طن من أجل الحصول على قرص واحد.

3-3- القياسات والمناقشة:

3-3-1 طيف الامتصاص UV:

باستخدام مطياف UV-VIS أخذ طيف الامتصاصية لشريحة NaF ضمن المجال الموجي 200- 800nm كما موضح في الشكل (3)، لوحظ وجود قمتي امتصاص موافقتين للطولين الموجيين $\lambda_{NaF} = 334 \text{ nm}$ & $\lambda_{NaF} = 421 \text{ nm}$.

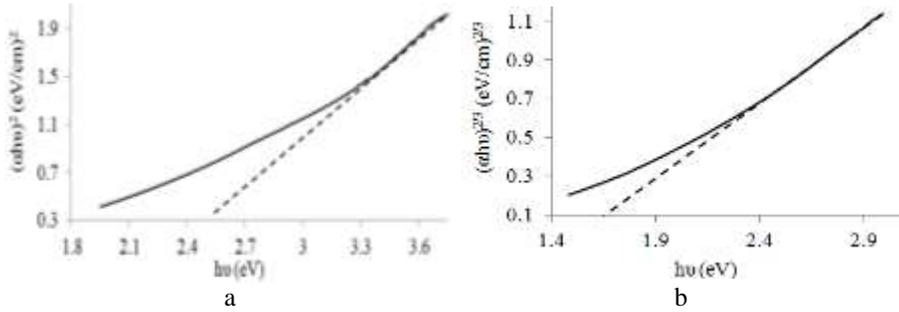


الشكل (3): طيف الامتصاص لشريحة فيلم رقيق من NaF.

يمكن استخدام علاقة Tauc من أجل حساب طاقة المجال المحظور، حيث وفقاً لهذه العلاقة يعطى معامل الامتصاص وفق الآتي [12]:

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^n$$

حيث E_g طاقة المجال المحظور، $h\nu$ طاقة الفوتون، A ثابت، n مقدار يشير لطبيعة الانتقال الالكتروني وفي حالة NaF يكون الانتقال الالكتروني مباشراً من أجل $n = \frac{1}{2}$ ، فالانتقال المباشر يمكن تحديده من علاقة Tauc برسم العلاقة $(\alpha h\nu)^2$ بدلالة $(h\nu)$ كما في الشكل (4-a) ضمن المجال 335-650 nm ومن تقاطع مماس القسم الخطي مع محور طاقة الفوتون نحصل على $E_g = 2.55 \text{ eV}$ ، أما الفجوة الطاقية غير المباشرة فتكون من أجل $n = \frac{3}{2}$ ووجد أن هناك سوية طاقية نتجت عن العيوب البلورية هي $E_g = 1.7 \text{ V}$.

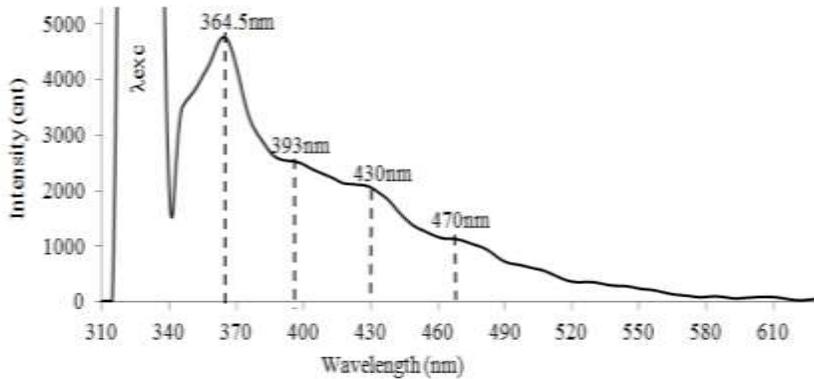


الشكل (4): (a) العلاقة $(\alpha h\nu)^2$ بدلالة $(h\nu)$ من أجل الفجوة الطاقية المباشرة، و (b) العلاقة بين $(\alpha h\nu)^2$ بدلالة $(h\nu)$ من أجل الفجوة الطاقية غير المباشرة.

يملك NaF فجوة طاقية عريضة قيمتها في المراجع [11] 11 eV، ولكن بسبب عيوب الشبكة البلورية (وهي خاصة مميزة لفلوريد الصوديوم والذي يملك خصائص تأين ويعتبر من البلورات الأيونية [13]) تنخفض قيمة الفجوة الطاقية المباشرة إلى 2.55eV وتتشكل فجوة طاقية غير مباشرة قيمتها 1.7eV.

3-3-2 طيف الفلورة PL لعينات (NaF) :

قيست طيوف الفلورة للشريحة المحضرة باستخدام جهاز الفلورة الضوئية PL ضمن الأطوال الموجية 200-900nm، وتم تكبير المجال كما موضح في الشكل (5) الذي يوضح التفاصيل المتعلقة بكل قمة فلورة لهذه العينة وذلك من أجل طول موجي للإثارة $\lambda_{exc}=325$.



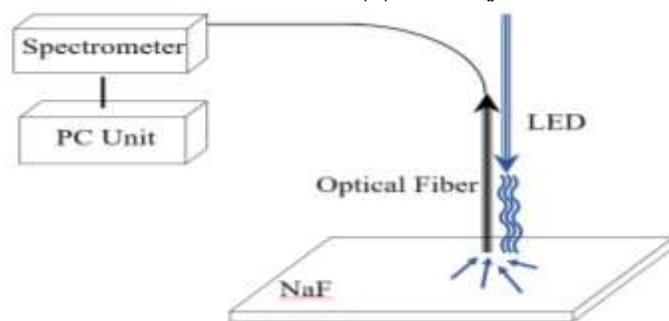
الشكل(5): طيف الفلورة لعينة NaF من أجل إثارة عند الطول الموجي $\lambda_{exc}=325$

لوحظ الإصدار عند عدة أطوال موجية أهمها 364.5nm و 393nm و 430nm و

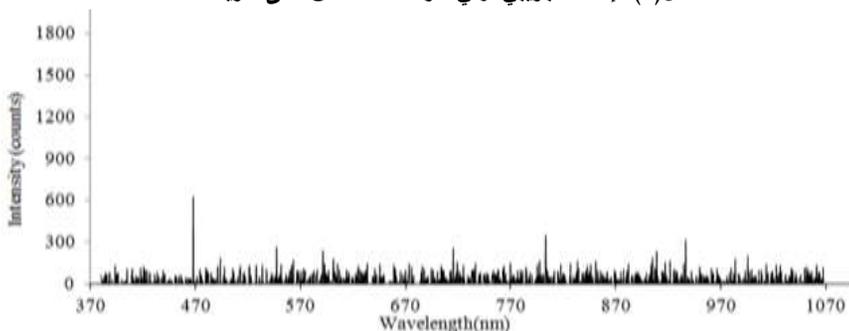
470nm ؛ وتعود هذه القمم نتيجة فراغات الذرات في الفيلم المحضر والتي تمثل عيوباً ذاتية.

3-3-3- دراسة إمكانية استخدام فلوريد الصوديوم كطبقة مانعة للانعكاس:

تم استخدام ضوء أزرق لفحص إمكانية انعكاس هذا الضوء على شريحة رسب عليها فلوريد الصوديوم، حيث تم وضعه بشكل عمودي على الشريحة الزجاجية وبجواره ليف ضوئي متصل بمطياف رقمي وحاسب لاستقبال وتسجيل الإشارة المنعكسة عن الشريحة كما في الشكل (6).



الشكل(6): إعداد تجريبي أولي لدراسة الانعكاس على شريحة NaF

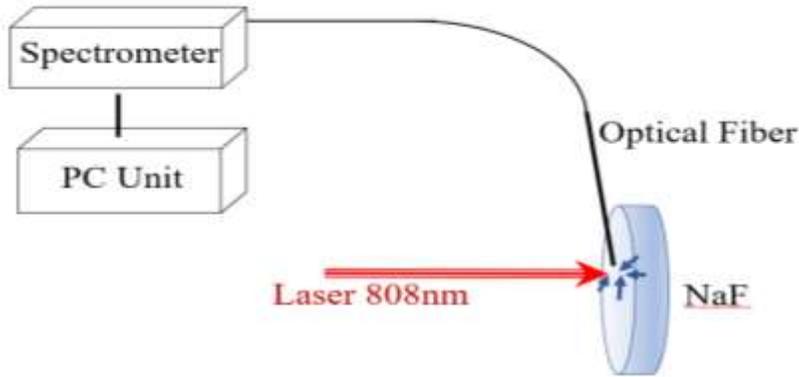


الشكل(7): طيف الانعكاس لشريحة NaF يبين ظهور تشويش فقط للظيف المرئي.

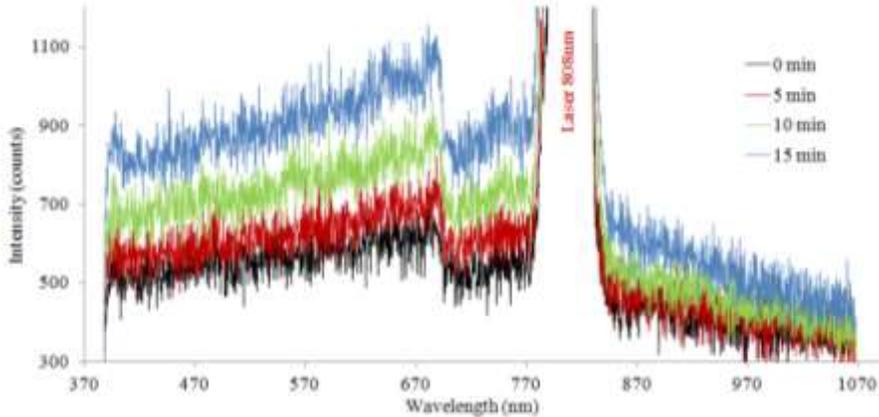
نلاحظ وجود تشويش فقط (الشكل (7)) ولا يوجد أي قمة انعكاس في المجال المرئي، وامتصاص هذه الطبقة للضوء الأزرق كان أعظماً وذلك بسبب طبيعة المادة التي تمتص الأطوال الموجية القصيرة ولأن سماكة طبقة فلوريد الصوديوم من مرتبة 100nm تقريباً وهو ربع طول موجة الضوء الأزرق المستخدم.

3-3-4- دراسة الأثر الحراري لليزر نصف الناقل على إشارة الإصدار لقرص فلوريد الصوديوم

تم تسليط الليزر نصف الناقل 808nm على قرص فلوريد الصوديوم، وذلك من أجل أزمنة مختلفة (0, 5, 10, 15)min وأخذت الإشارة الصادرة عن القرص بواسطة ليف ضوئي متصل مع المطياف الرقمي والحاسب كما في الشكل (8). مهمة الليف الضوئي جمع الإشارة الصادرة عن القرص نتيجة تعرضه لأشعة الليزر في مجال تحت الأحمر القريب.



الشكل (8): إعداد تجريبي أولي لدراسة الأثر الحراري المنبعث من قرص فلوريد الصوديوم.



الشكل (9) الأثر الحراري لليزر 808nm على قرص فلوريد الصوديوم.

لوحظ ازدياد شدة الإشارة الصادرة عن القرص بزيادة زمن التعرض لليزر مع انزياح طفيف في الطول الموجي للإصدار نحو الأطوال الموجية الأقصر محققاً علاقة فين كما في الشكل (9).

4. الاستنتاجات

تم تحضير فيلم رقيق من فلوريد الصوديوم بطريقة الغمس على شريحة زجاجية ودراسة الخصائص الضوئية كالامتصاصية والفلورة للفيلم الناتج كما تم تحديد الفجوة الطاقية المباشرة وهي 2.55eV وغير المباشرة وقيمتها 1.7eV . المباشرة وغير المباشرة .

درسنا إمكانية استخدام فيلم فلوريد الصوديوم كطبقة مانعة للانعكاس في المجال المرئي حيث تم استخدام ضوء أزرق. لاحظنا أن امتصاص هذه الطبقة للضوء كان أعظماً والانعكاسية ضعيفة جداً وذلك لأن سماكة طبقة فلوريد الصوديوم من مرتبة 100nm تقريباً وهو ربع طول موجة الضوء الأزرق المستخدم.

كما تم ضغط قرص من مركب فلوريد الصوديوم ودراسة الأثر الحراري الصادر عنه عن طريق ليف ضوئي متصل بمطياف رقمي وذلك نتيجة تعرضه لليزر نصف ناقل طوله الموجي في مجال تحت الأحمر القريب 808nm .

المراجع :

1. G.E. Dieter, Mechanical Metallurgy, 3rd Ed. McGraw-Hill 1986, **Series in Materials Science and Engineering**” New York,theses70-105 .
2. E.F. El Agammy, H. Doweida. r, K. El-Egili, 2020, **Structure of NaF–TeO₂ glasses and glass-ceramics**. Ceramics International,.
3. Zhang X , Liu X , He M , et al. 2020, **A molecular dynamics simulation study of KF and NaF ion pairs in hydrothermal fluids**. Fluid Phase Equilibria, 518:112625.
4. Guo H , Li J , Zhang H , et al. 2020, **Study on micro-structure and transport properties of KF-NaF-AlF₃-Al₂O₃ system by first-principles molecular dynamics simulation**. Journal of Fluorine Chemistry, 235:109546.

5. Dirciane, Perpétuo, Reis, et al. 2019, **Remineralizing potential of dental composites containing silanized silica-hydroxyapatite (Si-HAp) nanoporous particles charged with sodium fluoride (NaF)**. Journal of dentistry, 90:103211-103211.
6. Keshri S R , Bodewad V V , Jagtap A A , et al. 2020, **Influence of NaF on the ionic conductivity of sodium aluminophosphate glass electrolytes**. Materials Letters, , 271:127763.
7. Zhang J , Yang X , Yu S , et al. 2018, **Roughening of hollow glass microspheres by NaF for Ni electroless plating**. Surface and Coatings Technology:
8. Neina V , Pabst W 2020, **Highly dense spinel ceramics with completely suppressed grain growth prepared via SPS with NaF as a sintering additive**. Journal of the European Ceramic Society:
9. M. Efimov, L. B. Glebov, V. I. Smirnov, 2004, **High efficiency volume diffractive elements in photo-thermo-refractive glass**, Patent No. US 6,673,497 B2.
10. H.A. Macleod, 1986. **Thin Film Optical Filters** Second edition, (Macmillan, New York).
11. ROLAND R. WILLEY, 1996 **Practical Design and Production of Optical Thin Films** Marcel Dekker, Inc, New York Basel, Hong Kong.
12. G.E. Dieter, 1986, **Mechanical Metallurgy**, McGraw-Hill Series in Materials Science and Engineering” New York, theses70-105 .
13. Y.Wasada-Tsutsui1, H.Tatewaki 2002. **Electronic band structure of crystalline NaF:ionization threshold and excited states related to lattice defects** Surface Science 513 127–139