دراسة تأثير التشويب بالفضة (Ag) على الخصائص التركيبية والبصرية لأغشية (Bi_2O_3) الرقيقة المحضرة بطريقة التبخير الحراري بالفراغ

أَنس أحمد محمود

مديرية التربية الرصافة الأولى

الخلاصة

يهدف هذا البحث دراسة تأثير التشويب بالفضة (Ag) بنسبة ٣ %على خصائص التركيبية والبصرية للأغشية (Bi_2O_3) الرقيقة النقية المحضرة بتقنية التبخير الحراري بالفراغ وبسمك (500 ± 20)nm والمرسبة على قواعد زجاجية المانية الصنع بدرجة حرارة الغرفة (300℃)،ومن النتائج تبين ان الاغشية المحضرة ذات تركيب متعدد التبلور وبطور رباعي وباتجاه سائد[220] وبشدة ١٠٠، وزداد الحجم البلوري بعد التشويب إذ بلغ nm(35.19,34.61) للأغشية النقية والمشوبة بالفضة بنسبة (٣%)على التوالي، كما لوحظ ان نفاذية الاغشية وفجوة الطاقة البصرية قلت بعد التشويب، إذ بلغت اعلى نفاذية بحدود (85%) للأغشية النقية عند طول موجي (660nm)ضمن منطقة الضوء المرئي، وبلغت قيمة فجوة الطاقة eV(٢.٧٥-٢.٦٥)للأغشية النقية والمشوبة بالفضة بنسبة (٣%)على التوالي.

الكلمات المفتاحية: أوكسيد البزموث، خصائص تركيبية، XRD ، خصائص بصرية، UV-VIS، متعدد التبلور، فجوة الطاقة

Abstract

In the present work, the bismuth Oxide (Bi_2O_3) thin films which have been prepared by thermal oxidation with thicknesses (500 ± 20) nm on glass substrates, X-Ray diffraction result show a polycrystalline in nature with tetragonal crystal structure with predominant orientation [220] with intensity 100, the crystalline size increase after doping these values(34.61-35.19)nm for pure and doping silver with ratio (3%)thin films respectively ,(UV-VIS) spectrophotometer discover the high values transparency (85%) at wavelength(660nm) in visible light for pure films, the direct allowed band gap ,and the energy band gap of these films were found to be in the range of (2.75,2.65)eV for pure and doping silver with ratio (3%)thin films respectively.

Keywords: bismuth oxide , optical properties, energy ap.

المقدمة:

يمتاز أوكسيد البزموث(Bi_2O_3) بان له فجوة طاقة كبيرة تتراوح eV(2-٣.٩٦) **[2,1]**، وبمعامل انكسار عالي، تحسسية او توصيلية ضوئية عالية **[4,3]**، سماحية عزل كهربائية ، وضيائيه عالية **[5,1]**، كما ان أوكسيد البزموث(Bi_2O_3) متعدد الاطوار حيث يمتلك (٥-٧)طور **[6,5]**،وكل طور له تركيب بلوري مختلف وخصائص بصرية وكهربائية وميكانيكية مختلفة **[7,1]** ، α- Bi_2O_3 monoclinic, β- Bi_2O_3 tetragonal, γ- Bi_2O_3 cubic(BCC), δ- Bi_2O_3 cubic(FCC),ε- Bi_2O_3 orthorhombic, ω- Bi_2O_3 triclinic **[8,6,2]**،حيث يكون طور α- Bi_2O_3 مستقراً في درجات الحرارة المنخفضة، β- Bi_2O_3 مستقراً في درجات الحرارة المرتفعة ،اما باقي الاطوار تكون شبة مستقرة في درجات الحرارة المرتفعة**[9,5]**، ويتحول α- Bi_2O_3 الى δ- Bi_2O_3 عند درجة حرارة 729°C، وعند التبريد يتحول δ- Bi_2O_3 الى β- Bi_2O_3 عند درجة حرارة 650°C ، او الى γ- Bi_2O_3 عند درجة حرارة 639°C ، ويكون δ- Bi_2O_3 مستقراً بين (825-729) °C ،والاطوار β، γ يمكن ان تكون مستقرة بدرجة حرارة الغرفة وذلك بتشويب الغشاء **[10,8]**، يستخدم أوكسيد البزموث(Bi_2O_3) في تطبيقات واسعة كأغطية بصرية، خلايا شمسية**[10,9]**

،أجهزة الكتروضوئية ، متسعات (موصل–عازل– شبة موصل) (MIS)، محفزات **[3,2,1]**،خلايا الوقود ، أجهزة التحسس ومتحسس الغاز، صناعة الزجاج **[10,9,5,4]**، كذلك استخدم في تخفيض نسبة التلوث بالمثالين البرتقالي (MO)والازرق كما أشار الية المصدر **[7]**، يصنع أوكسيد البزموث(Bi_2O_3) بأشكال تركيبية مختلفة (اسلاك نانوية ، نقاط نانوية، الياف نانوية، قضبان نانوية، احزمة نانوية)**[5]** ، تقسم تقنيات تحضير أوكسيد البزموث نسبة الى المادة المرسبه الى ١–تقنيات الطور السائل (المحلول) مثل المحلول الغروي، الرش الحراري، الحمام الكيميائي ٢–تقنيات طور البخار وتشمل طرق ترسيب فيزيائية (PVD)وطرق ترسيب كيميائية (CVD) وتتضمن تقنيات(PVD) تقنية الترسيب بالحزمة الالكترونية(EBPVD) ، التبخير الحراري ،تقنية الترسيب بالليزر النبضي(PlD) ، الترذيذ بالموجات الراديوية RF، ، طريقة الترسيب الكاثودي(CAD) **[6]** ،الاكسدة الانودية ، التبخير الوميضي**[4]**.

الجانب العملي

حضرت اغشية أوكسيد البزموث الرقيقة باستخدام تقنية التبخير الحراري بالفراغ بسمك nm(500 ± 20) على ارضيات زجاجية بمرحلتين.

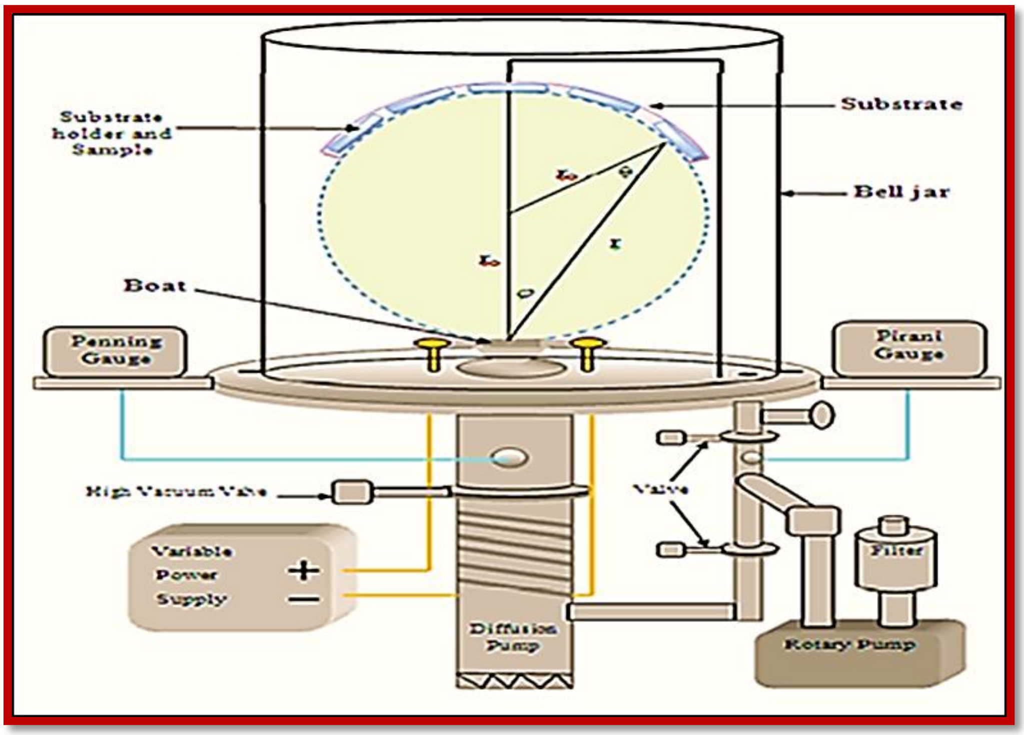
١– المرحلة الأولى:

تم قياس الوزن المكافئ لسمك الاغشية المطلوب تحضيرها باعتماد الطريقة الوزنية طبقا للمعادلة رقم (١)**[11]**

$$M = 4\pi\rho_w r^2 t \qquad (1)$$

بعد ان قطعت الارضيات الزجاجية بأبعاد cm^2 (2.5×2.5)تم غسلها بمياه معقمة وكحول داخل جهاز الموجات فوق الصوتية (Ultrasonic Cleaner) لتكون جاهزة لترسيب معدن البزموث النقي (٩٩.٩٩%) عليها ، بعد ان تم تنشيفها بورق نشاف و تغليفها بورق الالمنيوم وضعت داخل منظومة الطلاء من نوع (Edwards 306) والمصنعة محلياً بحجم

(200ml)وموضحه مكوناتها في الشكل(١)، وبضغط فراغ اوليmbar (2.5×10^{-5}) و بضغط فراغ نهائيmbar (6×10^{-5}) وبمعدل ترسيب $(2.37 \pm 0.2\mathrm{nm/sec})$ خلال زمن (35sec)حيث وضع الوزن المكافئ للسمك المطلوب في حويض الموليبديوم الذي يبعد مسافة (18cm) عن حاملة الارضيات بشكل نصف كروي دوار وبسرعة دوران(7rev/min)، بعد ذلك وضعت داخل فرن كهربائي المجهز من شركة (Vectoreen) كما في الشكل (٢)، لإجراء عملية الاكسدة عند درجة حرارة (573°K) والحصول على الاغشية (Bi_2O_3) الرقيقة لمدة ساعة واحدة وبوجود الهواء وبمعدل تدفق (2Litter/Sec)،كان لون الغشاء الناتج بلون اصفر ليموني يتوافق مع **[4]**كما في الشكل (3.a).

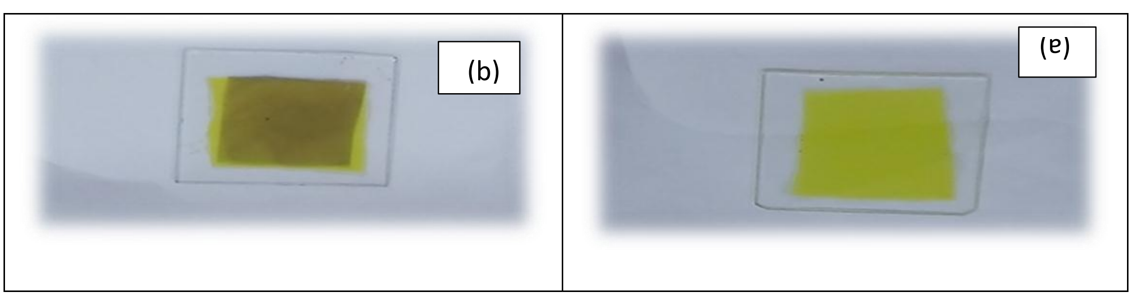


الشكل(١) رسم تخطيطي لمكونات منظومة التبخير الحراري بالفراغ المستخدمة في عملية الترسيب **[13]**.

الشكل (٢) الفرن الحراري نوع (Vectoreen)المستعمل في عملية الأكسدة

٢-المرحلة الثانية:

أعيدت الاغشية الى المنظومة لغرض اجراء عملية التطعيم بالفضة بعد ان تم وضع الوزن المكافئ لنسبة المئوية من معدن الفضة (٣%) ، بعدها وضعت في الفرن مرة ثانية بدون وجود الهواء لغرض اكمال عملية الانتشار لذرات الفضة داخل التركيب البلوري للغشاء كما في الشكل (3.b).



شكل (3.a) غشاء أوكسيد البزموث(Bi_2O_3) النقي ،(3.b)غشاء (Bi_2O_3)المشوب بالفضة Ag.

٣- المرحلة الثالثة:

درست الخواص التركيبية للأغشية بجهاز حيود الأشعة السينية (XRD) نوع (Shimadzu lab XRD6000) ياباني المنشأ ذو المواصفات، هدف من النحاس (Cu-kα) وبطول موجي($1.5406A^{\circ}$) وبفولطية (40kVolts) وتيار (30mA) وبزوايا (2θ) بين ($80^{\circ} - 30^{\circ}$) وسرعة (5 deg/min)، الذي يسجل الشدة كدالة لتغير قيم الزاوية (2θ)، كما في الشكل (٤).

شكل(٤) جهاز حيود الأشعة السينية (XRD) المستخدم في فحص الاغشية**[12]**.

ومن المعادلات التالية تم حساب الحجم البلوري (C.S) وكثافة الانخلاعات (δ) وعدد البلورات (N°)**[11]** :

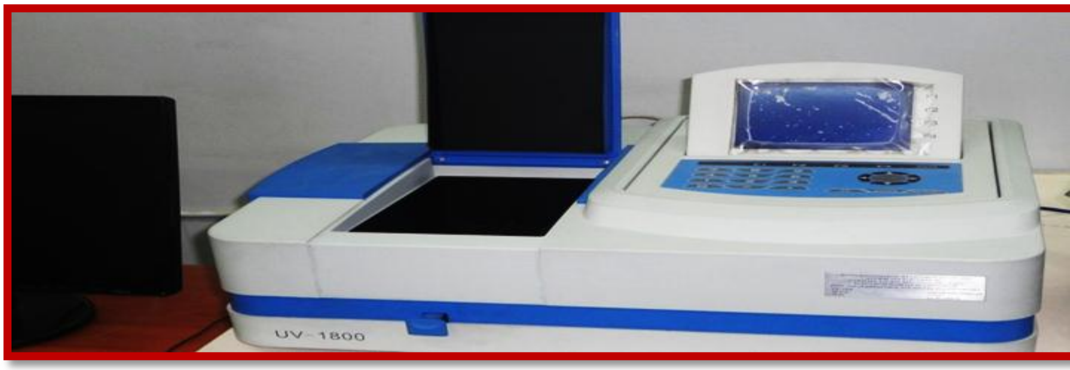
$$C.S = 0.9\lambda/\beta\cos\theta \qquad (2)$$

$$\delta = 1/(C.S)^2 \qquad (3)$$

حيث β: عرض المنحني عند منتصف الشدة.

كما فحصت الخواص البصرية بمطياف الاشعة المرئية وفوق البنفسجية (UV-VIS 1800 Spectra photometer) المجهز من قبل شركة (Biotech) الانكليزية الذي يقيس طيف النفاذية

(Transmittance) بوصفها دالة لتغير الطول الموجي للمدى من nm(1100-300) كما في الشكل (٥).



شكل (٥) مصياف الاشعة الفوق البنفسجية والمرئية (UV-VIS) المستخدم في فحص الاغشية**[12]**.

تم حساب النفاذية (T)، الامتصاصية (A)، الانعكاسية (R)،وفجوة الطاقة (Eg) من المعادلات الاتية:**[11,3]**

$$R = 1 - T - A \qquad (4)$$

$$\alpha = 2.303\,\frac{A}{t} \qquad (5)$$

$$Eg^{opt} = 1240\,/\lambda nm \qquad (6)$$

$$(\alpha hv) = B(hv - Eg^{opt})^{r} \qquad (7)$$

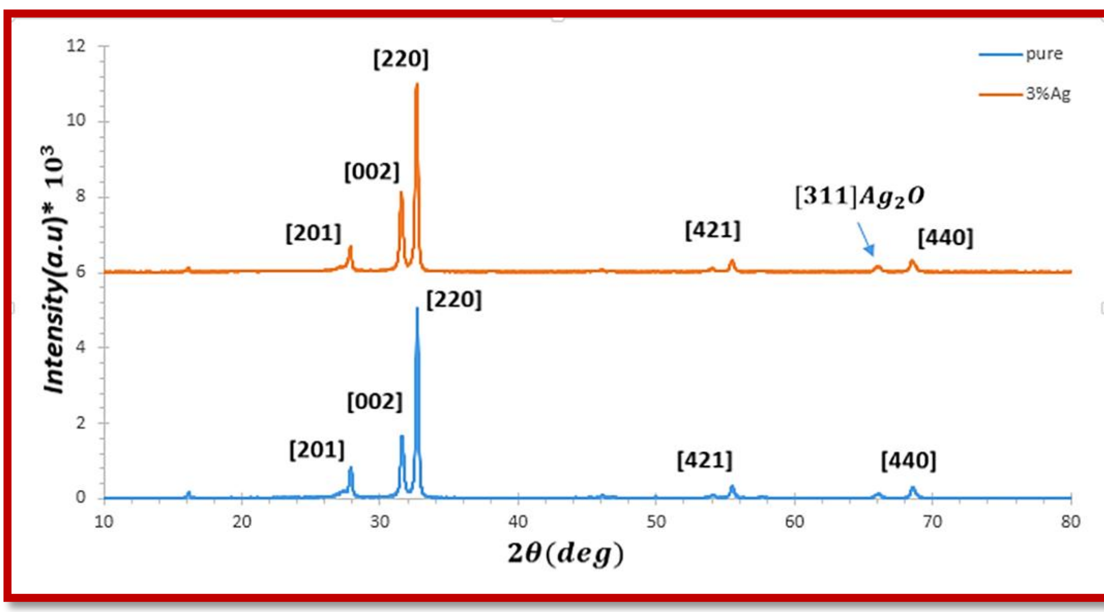
إذ r: ثابت يشير الى نوع الانتقال البصري ($\frac{1}{2}$، $\frac{2}{3}$)انتقال مباشر،(٣،٢) انتقال غير مباشر.

النتائج والمناقشة

١-جهاز حيود الاشعة السينية (XRD):

درست الخواص التركيبية بجهاز حيود الاشعة السينية (XRD) وقد اظهر الفحص ان الاغشية المحضرة متعددة التبلور وبطور رباعي وهذا يتوافق مع **[1]**،مع النمو الذري بثلاثة اتجاهات بلورية[201][002][220] وهذا يتوافق مع**[11]**،وباتجاه سائد[220] وبشدة عالية بلغت ١٠٠ للأغشية النقية والمشوبة بالفضة ،واظهر الفحص ان قيم زوايا الحيود(2θ) التي تقابل قمم الاغشية المحضرة والمسافة بين المستويات الذرية (d) تتطابق مع القيم الواردة في بطاقة(ICDD)المرقمة (027-0050)لمادة أوكسيد البزموث Bi_2O_3، وهذا يتوافق مع **[11]**، وقد ظهر طور (Ag_2O) عند الزاوية ($2\theta = 65.78$) بعد التشويب بنسبة (3%Ag) تتوافق مع بطاقة (ICDD) المرقمة (012-0793)لمادة أوكسيد الفضة (Ag_2O) وقد تم حساب الحجم البلوري وكثافة الانخلاعات وعدد البلورات موضحة بالجدول رقم ١.

الشكل (6) طيف الأشعة السينية للأغشية المحضرة بسمك (٥٠٠nm) النقية والمشوبة (3%Ag).



جدول (١) بيانات (XRD) للأغشية (Bi_2O_3) بسمك ٥٠٠nm النقية والمشوبة بالفضة (3%Ag) مقارنة مع بيانات (ICDD) المرقمة (٠٢٧-٠٠٥٠) للمادة (Bi_2O_3).

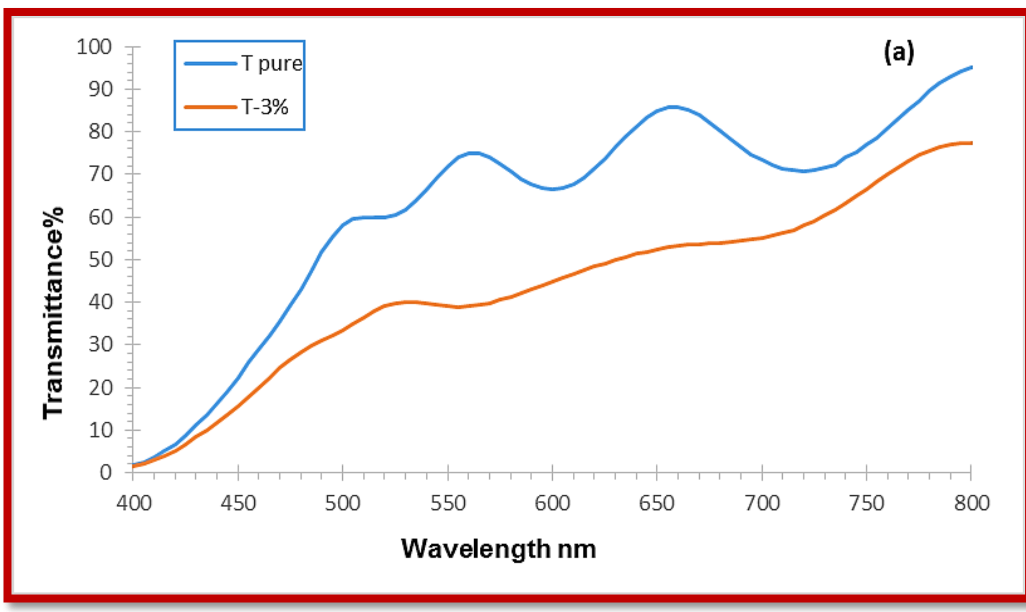
Thickness (nm)	2θ (deg)	2θ (deg) ICDD	FWHM (deg)	d (A°)	d(A°) ICDD	(hkl)
500-pure	27.8942	27.9463	0.2458	3.19592	3.19	(201)
	31.6152	31.7613	0.2528	2.82774	2.815	(002)
	32.7072	32.6914	0.2155	2.73579	2.737	(220)
500-3%Ag	27.8427	27.9463	0.2406	3.20172	3.19	(201)
	31.5599	31.7613	0.2427	2.83257	2.815	(002)
	32.6576	32.6914	0.2174	2.73983	2.737	(220)

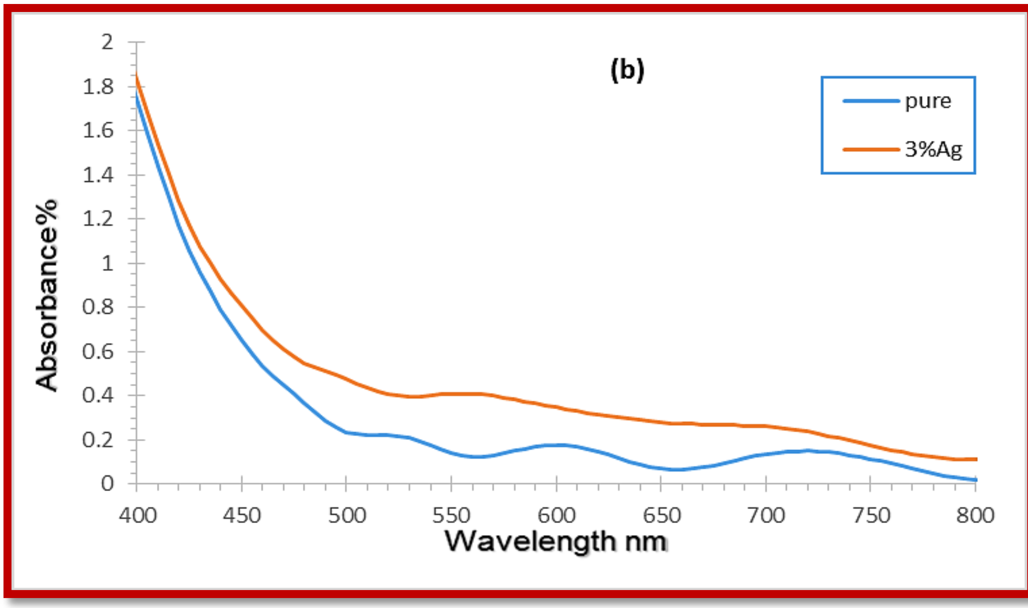
جدول (٢) نتائج حيود الاشعة السينية للأغشية (Bi_2O_3) المحضرة.

Thickness (nm)	Crystallite Size (nm)	$\delta \times 10^{15}$ $(lines.m^{-2})$	$N_{\circ} \times 10^{15}$ $(Crystal.m^{-2})$
500-pure	34.61	0.8476	12.427
500-3%Ag	35.19	0.8144	11.668

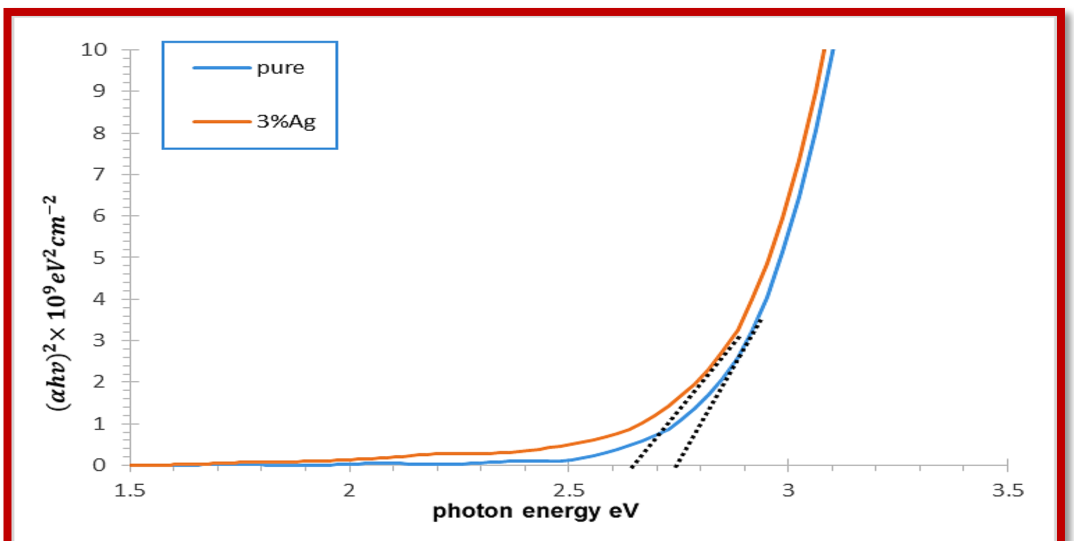
٢- مطياف (UV-VIS):

فحصت الاغشية المحضرة النقية والمشوبة بمطياف (UV-Visible 1800 spectrophotometer) الذي يقيس النفاذية كدالة لطول الموجي ضمن المدى nm(٣٠٠-١١٠٠) من الشكل (٧.a) تبين ان الاغشية المحضرة النقية تمتلك قيم متذبذبة واعلى نفاذية بلغت (85%) عند طول موجي (660nm)ضمن منطقة الضوء المرئي، في حين النفاذية قليله عند منطقة الاطوال الموجية القصيرة (منطقة الطاقات العالية) وان النفاذية قلت بعد التشويب بالفضة (٣%) ،ومن الشكل (7.b) يتبين ان طيف الامتصاصية عكس النفاذية حيث بلغت الامتصاصية نسبة اعلى في منطقة الاطوال الموجية القصيرة (منطقة الطاقات العالية) وزادت الامتصاصية بعد التشويب ، ومن الشكل (٨) إذ بلغت قيمة فجوة الطاقة للأغشية (Bi_2O_3) النقية بحدود (2.75eV) وقد قلت قيمة فجوة الطاقة بعد التشويب بنسبة (3%Ag) حيث بلغت (2.6 5eV)وهذا يتوافق مع **[11]** من حيث سلوك النقصان.





شكل (٧) يبين منحني طيف (a) النفاذية، (b)الامتصاصية كدالة لطول الموجي للأغشية (Bi_2O_3) الرقيقة النقية والمشوبة (3%Ag).



شكل (٨) يبين قيم فجوة الطاقة للأغشية (Bi_2O_3) الرقيقة النقية والمشوبة (3%Ag).

الاستنتاجات التي توصل اليها الباحث:-

١- ان الاغشية المحضرة كانت ذات تركيب متعددة التبلور وبطور رباعي وباتجاه سائد [220].

٢- ان التشويب لم يغير من التركيب البلوري، وان الحجم البلوري ازداد بعد التشويب.

٣- ان كلا من نفاذية الاغشية في منطقة الطيف المرئي وفجوة الطاقة قلت بعد التشويب، في حين ازدادت الامتصاصية بعد التشويب، ومن قيم فجوة الطاقة يتبين ان الاغشية المحضرة مناسبة للتطبيقات الخلايا الفولطائية.

التوصيات والمقترحات

١- دراسة تأثير التشويب بالفضة (Ag) على الخصائص الكهربائية والتحسسية لأغشية (Bi_2O_3) الرقيقة المحضرة بطريقة التبخير الحراري بالفراغ واستكمال نتائج هذه الدراسة.

٢- دراسة تأثير التشويب بالفضة (Ag) على اغشية (Bi_2O_3) الرقيقة المحضرة بطريقة الترسيب بالليزر النبضي ومقارنة نتائجها مع نتائج هذه الدراسة

٣- دراسة تأثير التشويب بمعادن مثل (الذهب ، النتيمون، الانديوم) على الخصائص التركيبية والبصرية لأغشية (Bi_2O_3) الرقيقة المحضرة بطريقة التبخير الحراري بالفراغ ومقارنة نتائجها مع نتائج هذه الدراسة.

المصادر:

1- Reem Sami Ali (Structural and Optical Properties of nanostructured bismuth oxide) International Letters of Chemistry, Physics and Astronomy, Vol. 15,2014,(64-72).

2- Evan TariqAlWaisy, Marwa Sabah. Al−Wazany, (Structural, Surface Morphology and Optical Properties of Bi_2O_3 Thin Film Prepared by Reactive Pulse Laser Deposition), Journal of university of Anbar for pure science, Vol 7,No.2,(2013).

3- Evan tariq Al Waisy, Marwa S. Al Wazny, (Synthesis of Bi and Bi_2O_3 Polymorphous Structure Using RPLD Method),Eng& Tech Journal,Vol.32,part (B),No.4.2014 .

4- HashimA.R Zalala, Basheer Y. Muhson and Muhnad A.Ahmed (Studing Optical and Electrical Properties of Bi_2O_3 Thin Film for Optoelectronic Applications), Journal of Al-Nahrain University, Vol 15, 1.march. 2012,pp(80-83).

5- Gopinath P and Chandiramouli R (Effect of Annealing on Spray Deposited Bi_2O_3 Thin Film) Research Journal of Pharmaceutical, Biological and Chemical Sciences, Vol 4, No.8, July-September-2013.

6- Simona Condurache-Bota(Bismuth Oxide Thin Films for Optoelectronic and Humidity Sensing Applications),2018.

7- Robert Kohler, Dominik Siebert, Leif Kochanneck, Gisela Ohms and Wolfgang Viol (Bismuth Oxide Faceted Structures as a Photocatalyst Produced Using an Atmospheric Pressure Plasma Jet), catalysts Journal, 9.2019.

8- A.J.Salazar-Perez, M. A. Camachol-lopez, R. A. Morales-Luckie, V. Sanchez-Mendieta,(Structural evolution of Bi_2O_3 prepared by thermal oxidation of bismuth nano-particles),Superficies y Vacio, 2005, pp(4-8).

9- L. Leontie, M. Caraman, M. Alexe, C. Harnagea (Structural and Optical characteristics of bismuth oxide thin films), Surface Science, 2002, pp(480-485).

10- A.ILINAS, S.BURINSKAS and J.DUDONIS, (Synthesis of Bismuth Oxide Thin Films Deposited by Reactive Magnetron Sputtering), The VIII International Conference, Vol. 120, No.1,(2011).

11- Bushra .K. Hasson, Nassr. I. Najm, (The Influence of Aluminum Doping on Structural and Optical Properties of Bi_2O_3 Thin Films),Ibn Al-Haitham journal for pure and application science,Vol.29,No.2,2016.

١٢- نصر عيسى نجم (تحضير ودراسة بعض الخصائص الفيزيائية لأغشية (Bi2O3 : Al) الرقيقة بطريقة التبخير الحراري في الفراغ)،رسالة ماجستير ،جامعة بغداد /كلية التربية ابن الهيثم للعلوم الصرفة،(٢٠١٧).

١٣- أنس احمد محمود (تحضير غشاء CuO المطعم بالفضة ودراسة خصائصه الفيزيائية واستخدامه كمتحسس لغاز (CO , CO_2))، رسالة ماجستير، جامعة بغداد /كلية التربية ابن الهيثم للعلوم الصرفة،(٢٠١٨).