

## تحضير ودراسة الخصائص التركيبية والبصرية لأغشية كبريتيد البزموت $\text{Bi}_2\text{S}_3$ المحضرة بطريقة التحلل الكيميائي الحراري

غفران زحام جبر

سعاد غفوري خليل

قسم الفيزياء، كلية العلوم للبنات، جامعه بغداد، بغداد، العراق.

استلام البحث 23/ 3/ 2016

قبول النشر 1/ 6/ 2016



This work is licensed under a [Creative Commons Attribution-Non Commercial-No Derivatives 4.0 International License](https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/)

### الخلاصة:

تم في هذا البحث تحضير اغشية كبريتيد البزموت  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  على قواعد زجاجية بطريقة التحلل الكيميائي الحراري، وعند درجة حرارة قاعدة (300 °C) وبتراكيز مولاري (0.015M). تمت دراسة الخواص التركيبية للأغشية بواسطة حيود الأشعة السينية (XRD)، أظهرت الفحوصات ان الاغشية متعددة التبلور (polycrystalline) وذات تركيب معيني قائم (Orthorhombic) وباتجاهية سائدة نحو المستوي (031)، اما الخواص البصرية فقد درست باستعمال طيفي النفاذية والامتصاصية للأغشية بمدى الطول الموجي (300-1100nm)، أظهرت الدراسة ان الاغشية تمتلك نفاذية عالية ضمن منطقة الطيف المرئي وتم حساب كل من معامل الامتصاص  $\alpha$  ومعامل الخمود  $k$  وفجوة الطاقة البصرية  $E_g$ ، وقد وجد ان الغشاء يمتلك فجوة طاقة مباشرة مساوية الى 2.8 eV.

الكلمات المفتاحية: كبريتيد البزموت، الخواص البصرية، التحلل الكيميائي الحراري، الخواص التركيبية.

### المقدمة:

مواصفات جيدة للدراسة ويمكن الاستفادة منها في تطبيقات عملية مهمة في مجالات متعددة [3] لذلك اختيرت في هذا البحث طريقة التحلل الكيميائي الحراري.

يعد كبريتيد البزموت من اهم مركبات اشباه الموصلات ضمن مجموعة الجالوجينات (V-VI) من الجدول الدوري [4]، ويمتلك فجوة طاقة مباشرة هي في المدى [5] 1.3-1.7 eV وهو من نوع n-type [6] ويمتلك معامل امتصاص عالي [7]، لذلك فهو المرشح المثالي للخلايا الشمسية واجهزة الاستشعار البصرية في المنطقة المرئية [8]. فضلاً

عن كونه متعددة التبلور (Polycrystalline) ويمتلك شبكية ذات نظام معيني قائم (Orthorhombic)، وقليل الكلفة وغير سام [9] كما يمكن تحضير كبريتيد البزموت من مصادر مختلفة مثل ثيوكبريتات الصوديوم (sodium thiosulphate)، الثيوريا (thiourea) [10].

يهدف هذا البحث الى تحضير غشاء كبريتيد البزموت  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  بطريقة التحلل الكيميائي الحراري (chemical spray pyrolysis)، ودراسة الخواص التركيبية والبصرية.

ان دراسة خواص اي مادة وهي على شكل اغشية رقيقة من المواضيع المهمة جداً، وقد حظيت دراسة هذه الاغشية باهتمام من الفيزيائيين منذ اكثر من قرن ونصف تقريباً ابتداء من عام (1983) اذ ان المادة عندما تكون بشكل غشاء رقيق فإنها تمتلك استعمالات وتطبيقات مختلفة [1]. ولقلة سمك هذه الاغشية وسهولة تشققها يتم ترسيبها على مواد اخرى تستعمل كقواعد ترسيب (Substrate) ويعتمد نوع القاعدة على طبيعة الاستعمال والدراسة مثل الزجاج، والكوارتز، والسليكون، والالمنيوم، وفلزات اخرى [2].

إن التطور الحاصل في مجال تحضير الأغشية الرقيقة أدى إلى تنوع البحوث الخاصة بدراسة الخواص الفيزيائية لهذه الأغشية، ولتحضير أغشية رقيقة ذات مواصفات على درجة عالية من النقاوة والدقة والسيطرة على سمك الغشاء و تجانسه فإن ذلك يتطلب منظومات وأجهزة دقيقة ومعقدة تحتاج إلى تكاليف باهضة كذلك أدى إلى البحث عن طرائق تكون فيها كلف التحضير منخفضة و بأجهزة أقل تعقيداً ومنها طريقة التحلل الكيميائي الحراري، التي باستعمالها يمكن الحصول على أغشية ذات

ثم يتم رش المحلول في جهاز الرش على قاعدة مسخنة بدرجة حرارة (300°C) وبدفعات متساوية وضمن اوقات زمنية محددة وعند وصول المحلول الى سطح القاعدة الساخنة فان المركب الصلب الناتج عن تبخر ماء قطرات المحلول يتفاعل بتأثير درجات الحرارة ليتحول الى مركب اخر وباستمرار عملية الرش تستمر التفاعلات الكيميائية لينتج غشاء (Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>) شديد الالتصاق بسطح القاعدة الزجاجية.

### النتائج والمناقشة:

\* الخواص التركيبية Structural properties  
حيود الأشعة السينية X-ray (XRD) diffraction

أجريت فحوصات حيود الأشعة السينية على الأغشية المحضرة على قواعد من الزجاج ، وأظهرت نتائج الأشعة السينية ان اغشية Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> ذات تركيب متعدد التبلور ولها تركيب بلوري معيني قائم (Orthorhombic) وان المستويات البلورية المتكونة هي (020) (012) (031) (121) (122) التي تقابل زوايا الحيود (° 31.85 ، ° 28.49 ، ° 24.99 ، ° 17.51 ، ° 15.64 = 2θ) على التوالي من خلال ( Joint Committee on Powder ) (Diffraction Standards JCPDS card no. (122) (031) (121) (122) 75-1306 وهذا يتفق مع البحوث السابقة [11]، لوحظ من نتائج تحليل (XRD) في الشكل (1) الذي يمثل طيف الأشعة السينية لغشاء Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> أن الشدة للمستوي (031) عند مولارية 0.015M أصبحت هي الأعلى أي حدوث ما يسمى ( Preferred Orientation) أي أصبح المستوي (031) هو السائد.

### 1- الجانب العملي

لقد قمنا في هذا البحث باستعمال قواعد زجاجية بإبعاد (7.6x2.5x0.1)cm<sup>3</sup> وبعدها تُقطع إلى شرائح صغيرة وبحجم (2.5x2.5x0.1)cm<sup>3</sup> . تم غسل القواعد الزجاجية بالماء المقطر للتخلص من الملوثات والشوائب الناتجة عن العوامل الجوية ثم تغمر القواعد بكحول عالي النقاوة وتوضع في جهاز الذبذبات فوق الصوتية (Ultrasonic bath) مدة (30min) لإزالة أي عوالق متبقية على سطحها وبعدها تحفف باستعمال ورق تجفيف خاص لا يترك أي شوائب على سطح القواعد الزجاجية .

تم تحضير المحلول لكبريتيد البزموت Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> وبتركيز مولاري 0.015 M من خلال خلط مادة نترات البزموت (Bi(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.5H<sub>2</sub>O) وهي مسحوق ابيض اللون ذات وزن جزيئي 485.07g/mol مع مسحوق الثيوربا (Cs(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>) ذات الوزن الجزيئي 76.11g/mol وقد استعمل ميزان حساس من نوع Sartorius لغرض وزن المادة المذابة و المستعملة في تحضير المحلول. إذ اذيبت المواد في الماء المقطر بحجم 50ml ثم توضع في الخلاط المغناطيسي Hot plate magnetic stirrer من نوع (L-18) الماني الصنع لمدة 15min، وذلك للتأكد من الإذابة التامة للمادة في الماء المقطر .

و للحصول على الوزن المراد إذابته ضمن العيارية السابقة استعملت العلاقة الآتية:

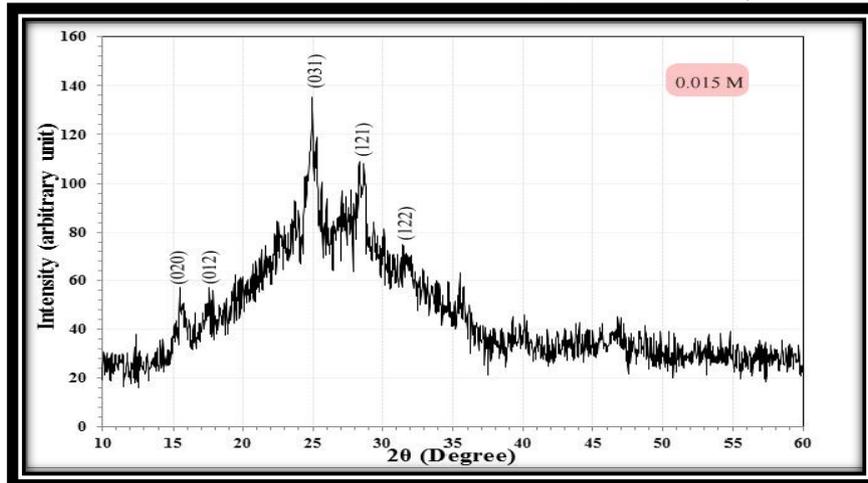
$$M = (W_t / M_{wt}) \cdot (1000/V) \dots (1)$$

إذ إن: M: التركيز المولاري (mol/l).

W<sub>t</sub>: الوزن المطلوب اذابته (g).

M<sub>wt</sub>: الوزن الجزيئي للمادة (g/mol).

V: حجم الماء المقطر الذي تمت فيه الاذابة (ml).

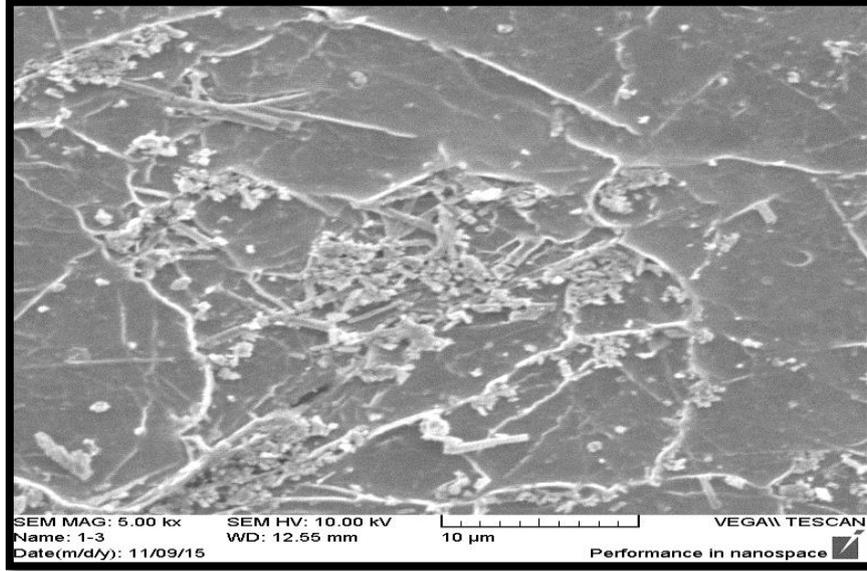


شكل (1) طيف حيود الاشعة السينية لغشاء Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>

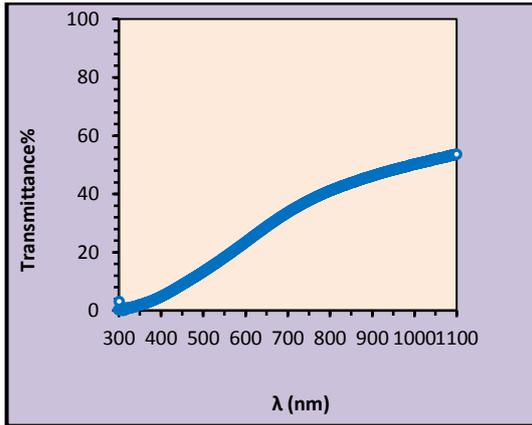
الإلكتروني (SEM). صور SEM التي اخذت لأغشية كبريتيد البزموت Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> والمحضرة على قواعد زجاجية وبتركيز مولاري (0.015 M) والمحضرة باستعمال طريقة التحلل الكيميائي المتمثلة

نتائج المجهر الإلكتروني الماسح Scanning Electron Microscope من أجل التأكد من التركيب الدقيق للعينات، تم الكشف عن التحليل الهيكلي للعينات بواسطة المجهر

بالشكل (2) و يلاحظ ان الحبيبات تتخذ شكلا طوليا وحدوث تكتلات في اثناء النمو البلوري علما بان معدل الحجم الحبيبي كان بنحو (25-140)nm



شكل (2) صورة المجهر الالكتروني الماسح SEM لغشاء  $Bi_2S_3$



شكل (3) طيف النفاذية لغشاء  $Bi_2S_3$  بدلالة الطول الموجي

## 2- معامل الخمود k

يعرف معامل الخمود (k) على انه مقدار التوهين الحاصل في شدة الاشعة الكهرومغناطيسية، نتيجة تفاعلها مع جسيمات مادة الغشاء، اي يمثل مقدار الطاقة الممتصة في الغشاء الرقيق [14]. ومن الممكن حساب معامل الخمود من خلال المعادلة الآتية :-

$$k = \lambda \alpha / 4\pi \dots \dots (3)$$

الشكل (4) يبين تغير معامل الخمود مع الطول الموجي لغشاء كبريتيد الزنك بتركيز مولاري (0.015M) وبدرجة حرارة قاعدة (300 C)، اذ لوحظ ان قيم معامل الخمود تقل بزيادة الطول الموجي ضمن المدى الطيفي (300-1100 nm) ويعزى هذا التناقص لقيم معامل الخمود (k) الى مقدار الاشعة التي يتم توهينها خلال الغشاء اذ ان قيم معامل الخمود العالية عند الاطوال الموجية القصيرة

## \*الخواص البصرية Optical Properties

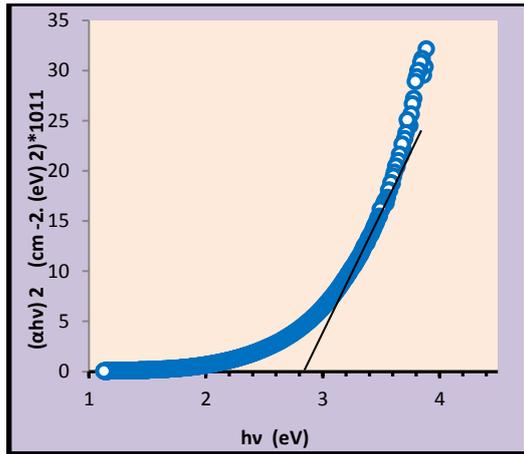
### 1- النفاذية T

تم قياس طيف النفاذية (Transmittance) لمدى الاطوال الموجية (300-1100)nm وذلك باستعمال جهاز (Union space international) Ltd نوع (UV1601). و لقد قيست الأغشية المحضرة وبتركيز مولاري 0.015M وعند درجة حرارة قاعدة (300°C). اذ تم حساب قيمة النفاذية من خلال المعادلة (2) [12].

$$T = \frac{I_T}{I_0} \dots \dots \dots (2)$$

إذ T: النفاذية % ،  $I_T$ : الشعاع النافذ ،  $I_0$ : الشعاع الساقط .

و بين منحنى النفاذية في الشكل (3) حدوث زيادة بالنفاذية بزيادة الطول الموجي وان الغشاء ذو شفافية عالية في المنطقة المرئية والمنطقة القريبة من الأشعة تحت الحمراء اذ تبدأ النفاذية بالزيادة عند الطول الموجي (310nm) ثم يميل الى التثبيح بعد الطول الموجي (600nm) وكذلك تزداد النفاذية عند منطقة حافة الامتصاص مما يؤكد أن فجوة الطاقة للأغشية هي من النوع المباشر ( Direct Band gap) وهذا يتفق مع الدراسات [13] .

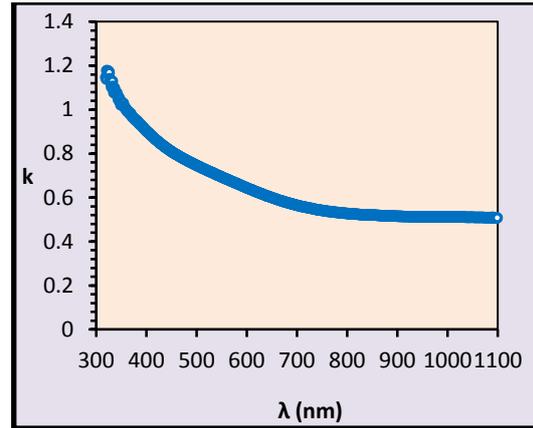


شكل (5) منحنى تغير  $(\alpha hv)^2$  مع طاقة الفوتون لغشاء  $Bi_2S_3$

#### المصادر:

- [1] Sze, S. M. 1990. Semiconductor Devices-Physics and technology. Second Edition, Wiley, America.
- [2] Berry, R. W. and Hall, P. M. 1979. Thin Films Technology, New York.
- [3] Bushra A. Hasan. 2014. Effect of Thickness on the Performance of  $Bi_2S_3$  Thin Film for Photovoltaic Devices, International journal of advanced scientific and technical research. 3 (4). ISSN 2249-9954.
- [4] Anayara Begum, Amir Hussain & Atowar Rahman, 2011. Optical and Electrical Properties of Doped and Undoped  $Bi_2S_3$ -PVA Films Prepared by Chemical Drop Method. Materials Sciences and Applications, 2, 163-168
- [5] Riley, D. J.; Waggett J. P. and Wijayantha, K. G. U.; November 2003. Colloidal Bismuth Sulfide Nanoparticles: A Photoelectrochemical Study of the Relationship between Bandgap and Particle Size. Journal of Materials Chemistry. 14:704-708
- [6] Balasubramanian, V.; Suriyanarayanan, N. and Prabakar, S. 2012. Thickness-dependent structural properties of chemically deposited  $Bi_2S_3$  thin films. Pelagia Research Library.
- [7] Cademartiri, L.; Malakooti, R.; O'Brien, P. G.; Migliori, A.; Petrov,

تحدث بسبب الخسارة في طاقة الموجه الساقطة بسبب عملية الامتصاص الاساسية ، اما القيم القليلة لمعامل الخمود عند الاطوال الموجية الطويلة فيمكن ارجاعها الى زيادة النفاذية عند تلك المنطقة الطيفية للغشاء المرسب [15]. ان تأثير معامل الخمود بعوامل الخسارة في طاقة الموجه الساقطة والذي يحدث بسبب عملية الامتصاص الاساسية هو سلوك مشابه لسلوك معامل الامتصاص  $(\alpha)$  وذلك للاعتماد الواضح لمعامل الخمود على معامل الامتصاص من خلال العلاقة (3).



شكل (4) معامل الخمود k لغشاء  $Bi_2S_3$  بدلالة الطول الموجي

#### 3- فجوة الطاقة البصرية $E_g$

تم حساب قيمة فجوة الطاقة البصرية لأغشية  $Bi_2S_3$  المحضرة بطريقة التحلل الكيميائي الحراري وبتكريز مولاري (0.015) الموضح بالشكل (5) باستعمال معادلة (Tauc):

$$\alpha hv = A(hv - E_g)^r \dots \dots \dots (4)$$

اذ  $E_g$  فجوة الطاقة البصرية

$hv$  طاقة الفوتون الممتص

$A$  ثابت يعتمد على طبيعة المادة

$r$  معامل اسي يعتمد على طبيعة الانتقالات ، و يساوي  $1/2$  للانتقال المباشر المسموح ويساوي  $3/2$  للانتقال المباشر الممنوع .

وبرسم العلاقة بين  $(\alpha hv)^2$  (محور الصادات) وطاقة الفوتون  $(hv)$  الساقط (محور السينات) نلاحظ ان جزءاً من المنحنى الناتج هو خط مستقيم يكون امتداده قاطعاً لمحور طاقة الفوتون عند  $(\alpha hv)^2 = 0$  ، وهذا يعني تحقيق المعادلة  $(E_g = hv)$  اي ان نقطة القطع تمثل قيمة فجوة الطاقة البصرية للانتقال المباشر المسموح اذ يلاحظ زيادة قيم  $(\alpha hv)^2$  مع زيادة طاقة الفوتون الساقط اذ امتلك الغشاء فجوة طاقة مساوية الى  $2.8eV$  وهذا المقدار يتفق مع البحوث المنشورة [6],[11].

- characteristics of  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  thin films deposited by a novel method. Chalcogenide Letters, 8(10): 683 – 687.
- [12] L.E, Chertora, 1983. Physics of thin film, Ludmia Eckertora.
- [13] N. Benramdane, M. Latreche, H. Tabet, M. Boukhalfa, Z. Kebbab, A. Bouzidi, 1999. Structural and optical properties of spray-pyrolised  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  thin Films", Materials Science and Engineering, B64 .pp :84–87
- [14] G. Busch and H. Schade, 1976. Lectures On Solid State Physics, Pergaman Press, London.
- [15] Al-Rawi, S. S.; Shakir, S. J. and Hasan, Y. 1988. Solid State physics, Al-Mousl University, Arabic Version.
- S.; Kherani, N. and Ozin, G. A. 2008. Large Scale Synthesis of Ultrathin  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  Necklace Nanowires. Angewandte Chemie International Edition, 20:3814-3817
- [8] Brindha, R. and Renuka Devi, K. B. 2014. Structural and optical properties of Chemical bath deposited  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  thin films. International Journal of Chem Tech Research 6(14):5632-5637.
- [9] Biljana Pejova, Ivan Gronzdanov, 2006. Mater. Chem. Phys. 99, 39.
- [10] Mane, R. S.; Desai, J. D.; Oh-Shim, Joo. and Sung-Hwan, Han. 2007. Surface Morphology and Optical Studies of Non-aqueous  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  Thin Films, Int. J. Electrochem. Sci., 2 :141 – 148.
- [11] Usha Rajalakshmi, P.; Oommen, R. and Sanjeeviraja, C. 2011.

## Preparation and study of the structural and optical properties of $\text{Bi}_2\text{S}_3$ thin films by Spray pyrolysis method

*Suad Khalil Ghafouri*

*Ghufran Zuham Jabor*

Physics Department, College of Science for Women, University of Baghdad, Baghdad, Iraq.

Received 23/3/2016

Accepted 1/6/2016

### Abstract:

In this research  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  thin films have been prepared on glass substrates using chemical spray pyrolysis method at substrate temperature (300°C) and molarity (0.015) mol.

Structural and optical properties of the thin films above have been studied; XRD analysis demonstrated that the  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  films are polycrystalline with (031) orientation and with Orthorhombic structure. The optical properties were studied using the spectral of the absorbance and transmission of films in wavelength ranging (300-1100) nm. The study showed that the films have high transmission within the range of the visible spectrum. Also absorption coefficient, extinction coefficient and the optical energy gap ( $E_g$ ) was calculated, found that the film have direct energy gap equal to 2.8 eV.

**Key words:** Bismuth sulfide, optical properties, chemical spray pyrolysis, Structural properties.