مجلة الدراسات التربوية والعلمية - كلية التربية - الجامعة العراقية
العدد السادس والعشرون - المجلد الأول - علوم الفيزياء - أيلول 2025 م
doi.org/10.52866/esj.2025.01.26.05

دراسة تأثير المعالجة الحرارية المتكررة بعد الترسيب على خصائص السليكون المسامي المنمش بأزمنة مختلفة والمطعم بأوكسيد البزموث بطريقة الليزر النبضي

ابتسام مظفر جاسم ، أ. م. د أمجد حسين جاسم
قسم الفيزياء/ كلية العلوم/ جامعة تكريت

مستخلص:

تم تحضير اغشية السليكون المسامي المطعم بأوكسيد البزموث باستخدام الليزر النبضي. تلدين الشرائح واجراء الفحوصات التركيبية والطبوغرافية والبصرية، إعادة التلدين واجراء الفحوصات عليها لمعرفة التغيرات التي طرأت عليها. بين فحص (XRD) بقاء الطور البلوري للسليكون الأساسي دون تغيير كبير وطور نماء (201) مرتبطة بأوكسيد البزموث الطور الرباعي. التلدين أدى الى إعادة ترتيب الذرات وتحسين التبلور في العينات وتقليل العيوب البلورية. أظهرت نتائج تحليل (AFM) ان الخشونة الجذرية والحجم السطحي تزداد مع زيادة زمن التنميش وتقليل قيمة الانحرافات المتوسطة وحصول إعادة ترتيب للسطح. اظهر فحص (PL) ان زمن التنميش القصير يحافظ على المسامية العالية للسليكون ويسمح بتوزيع موضعي جيد لذرات البزموث، شدة القمم أصبحت أكبر عند التلدين الثاني باتجاه اطوال موجية أطول.

الكلمات المفتاحية: السليكون المسامي، الليزر النبضي، أوكسيد البزموث.

Effect of Repeated Annealing After Sedimentation on the Structural and Topographical Properties of Metal Oxides (Bi_2O_3)

Ibtisam M. jassim [1*] ، **Amjad H. Jassim** [2*]
[1]Corresponding author Email: Muddaffar@st.tu.edu.iq
[2]Email Adress: Amjad@tu.edu.iq

Abstract:

Bismuth oxide-inlaid porous silicon membranes are prepared using pulsed lasers. Annealing of the slides, conducting structural, topographic and visual examinations, re-annealing and conducting tests on them to see the changes that have occurred in them. XRD examination showed that the crystal phase of the basic silicon remained largely unchanged and the growth phase (201) associated with quaternary phase bismuth oxide. Annealing led to the rearrangement of atoms, improved crystallization in samples and reduced crystalline defects. The results of the AFM analysis showed that the root roughness and surface size increase with increasing the drilling time, reducing the value of the average deviations and obtaining a rearrangement of the surface. PL testing showed that the short retouching time maintains the high porosity of silicon and allows for a good localized distribution of bismuth atoms, the intensity of the peaks became greater at the second annealing towards longer wavelengths.

Keywords: porous silicon, pulsed leaser, Bismuth oxide.

1 - المقدمة :

الأغشية الرقيقة لأكاسيد المعادن Materi-al Oxid Thin Films (MOTF) مركبات مهمة بين أشباه الموصلات التي تمت دراستها على نطاق واسع نظرًا لخصائصها المميزة، فقد حثت الباحثين على استخدامها في الإلكترونيات، والإلكترونيات الضوئية إما للطلاء الرقيق أو السميك في الدوائر الإلكترونية والأجهزة المختلفة.

السليكون المسامي النانوي يعتبر مادة مهمة في التطبيقات الالكترونية والبصرية مثل أجهزة الاستشعار والخلايا الشمسية، ويتميز بخصائص فريدة مثل المسامية العالية ومساحة السطح الكبيرة.

تناولت هذه الدراسة تحضير اغشية رقيقة من السليكون المسامي وتطعيمه بثنائي أوكسيد القصدير وأوكسيد البزموث بطريقة الليزر النبضي وتلدينه بدرجة حرارة (250^0C) ودراسة خصائصها الفيزيائية (التركيبية والطبوغرافية والبصرية) للأغشية المحضرة وتكرار التلدين وفحص الاغشية وملاحظة التغيرات التي طرأت على الاغشية نتيجة لتكرار التلدين.

2 - الجانب العملي :

المواد المستخدمة في عملية التطعيم بالليزر النبضي هي شرائح السليكون البلوري والمنمش بأزمنة مختلفة للحصول على السليكون المسامي وأوكسيد البزموث. تم تحضير شرائح السليكون البلوري بأبعاد ($2\times2cm^2$) وتنظيفها، وتم تحضير شرائح السليكون المسامي بطريقة التفاعل الكهروكيمياوي عن طريق امرار تيار كهربائي (10 mA) في محلول الكتروليتي مكون من حامض الهيدروفلوريك المخفف بالكحول بنسبة (5:3) وبأزمنة مختلفة min (10،20،30) للحصول على السليكون المسامي (المنمش). تم كبس (1.2 gm) من اوكسيد البزموث تحت المكبس (5 ton) ولمدة (10 min) لتحضير القرص المخصص لعملية الترسيب. تم تثبيت شرائح السليكون المسامي على ارتفاع (1.5 cm) عن قرص الهدف في جهاز الليزر النبضي وكانت مسافة المسدد (15cm) وبزاوية (45º) للحصول على أفضل زاوية للترذيذ. تم تلدين الشرائح عند درجة حرارة (250°C) ولمدة (30 min) واجراء الفحوصات التركيبية والطبوغرافية والبصرية، وتكرار التلدين وتحت نفس الظروف واجراء فحوصات طبوغرافية وبصرية لنفس الاغشية المحضرة.

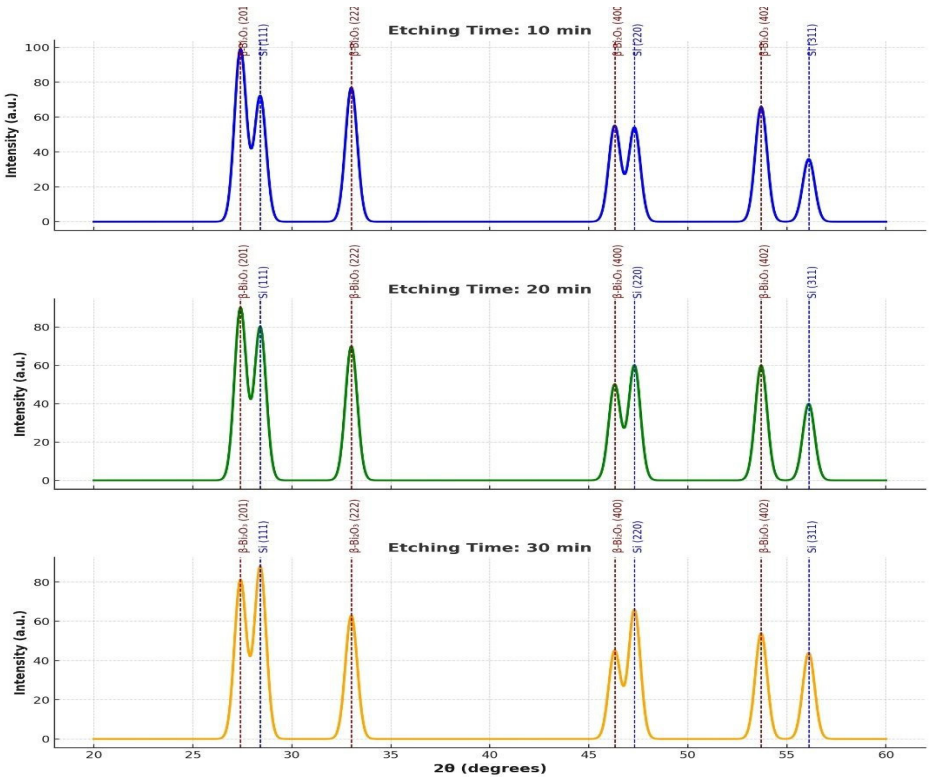
يعتبر أوكسيد البزموث مركب من مركبات المجموعة الخامسة من الجدول الدوري ذو لون اصفر صيغته الكيميائية (Bi_2O_3) وكتلته الجزيئية (456.94gm/mol) وجرى معالجة الاغشية المحضرة باستخدام فرن مغلق بدرجة حرارة (250°C) ولمدة (30 min) وتبريد العينات، وإعادة معالجتها حراريا تحت نفس درجة الحرارة مرة ثانية وبنفس الزمن وتبريدها واجراء الفحوصات التركيبية والطبوغرافية والبصرية عليها لمعرفة اذا كان مؤهلا لاستخدامه في صناعة الخلايا الشمسية.

3 - النتائج والمناقشة :

3-1) الخصائص التركيبية للمادة (حيود الاشعة السينية XRD):

أظهرت نتائج فحص حيود الاشعة السينية (XRD) لشرائح السليكون المسامي المنمش بأزمنة min(10و20و30) والمطعم بأوكسيد البزموث

(Bi_2O_3) بطريقة الليزر النبضي والتي تم تلدينها عند (250°C) ان زيادة زمن التنميش تؤدي الى زيادة عرض منطقة منتصف القمة في مخطط (XRD) مما يدل على تقليل الحجم البلوري للسليكون المسامي وتغير شدة القمم البلورية أي زيادة مسامية السطح وتغير التركيب البلوري للسليكون المسامي، وبسبب التطعيم بأوكسيد البزموث ظهرت اطوار بلورية جديدة مما يشير الى وجود تفاعلات بين أوكسيد البزموث والسليكون المسامي. ان عملية التلدين عند درجة (250°C) أدت الى إعادة ترتيب الذرات وتحسين التبلور في الاغشية المحضرة مما اظهر وضوح في القمم البلورية وتقليل العيوب البلورية. وظهرت لدينا المعلمات البلورية ان الطور لأوكسيد البزموث هو الطور الرباعي Tetragonal، القمم القريبة من (28.4º) تتطابق مع قمة (111) للسليكون (Si) ما يدل على بقاء الطور البلوري للسليكون الأساسي دون تغيير كبير والقمم الإضافية المطابقة حول (28.456º) وتتطابق مع القمة (201) مرتبطة بأوكسيد البزموث الشكل (1).



الشكل رقم (1) نمط XRD للسليكون المسامي بأزمنة min (10،20،30) المطعم بأوكسيد البزموث عند درجة (250°C)

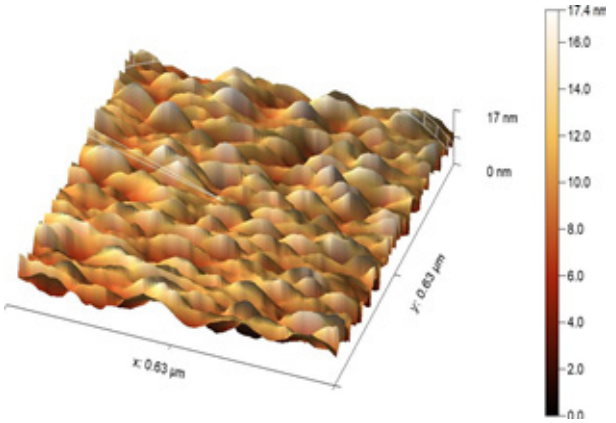
الجدول (1) يبين أفضل تطابق بالنسبة للقمم لأزمنة تنميش min (10،20،30) حيث حصل إعادة ترتيب للذرات مما قلل العيوب البلورية وبالتالي حصل نمو بلوري نتيجة اتحاد الحبيبات الصغيرة لتشكل بلورات أكبر والنظام البلوري أصبح أكثر استقرارا، حيث بلغ معدل الحجم البلوري nm (21.55824، 25.32307، 21.96341) على التوالي. والطور السائد للإنماء (111) و(201).

الجدول رقم (1) نتائج فحص الاشعة السينية لأغشية السليكون المسامي المنمش بأزمنة مختلفة والمطعم بأوكسيد البزموث والملدن عند درجة حرارة (250)

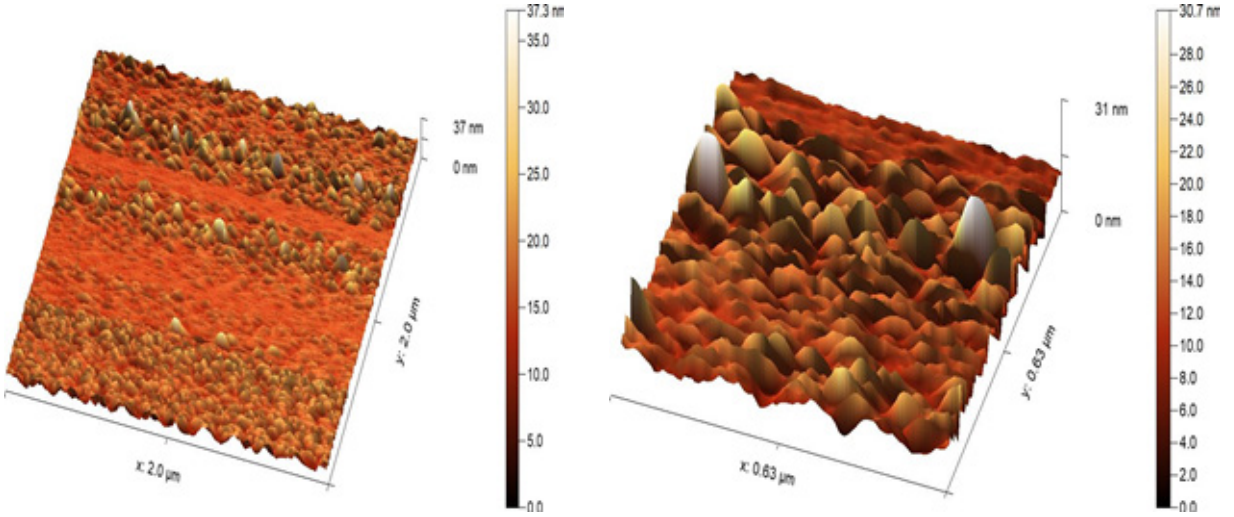
No.	[°2Th.]	FWHM [°2Th.]	d-spacing [Å]	Grain Size (nm)	
Sample1	28.5366	0.24	3.12542	31.72366	01-076-2478
	56.2311	0.48	1.63458	14.43542	01-076-2478
Sample2	28.3479	0.24	3.14579	18.13537	01-078-1793
	31.6559	0.24	2.8242	31.49233	01-078-1793
	32.688	0.24	2.73735	31.41064	01-078-1793
	37.9028	0.36	2.37186	20.63939	01-078-1793
	39.6525	0.48	2.27114	15.39658	01-078-1793
	46.1097	0.24	1.967	30.11901	01-078-1793
	46.9391	0.36	1.93415	20.01696	01-078-1793
	48.7457	0.48	1.8666	14.40809	01-078-1793
	54.1601	0.36	1.69209	19.42993	01-078-1793
	55.5237	0.48	1.65372	14.48276	01-078-1793
	57.7344	0.48	1.59554	14.333	01-078-1793
	62.1875	0.72	1.49156	9.34346	01-078-1793
	64.4713	0.6	1.4412	11.07517	01-078-1793
Sample3	28.4588	0.24	3.13378	31.72913	01-078-2478

2- فحص مجهر القوة الذرية (AFM) طبوغرافية السطح:

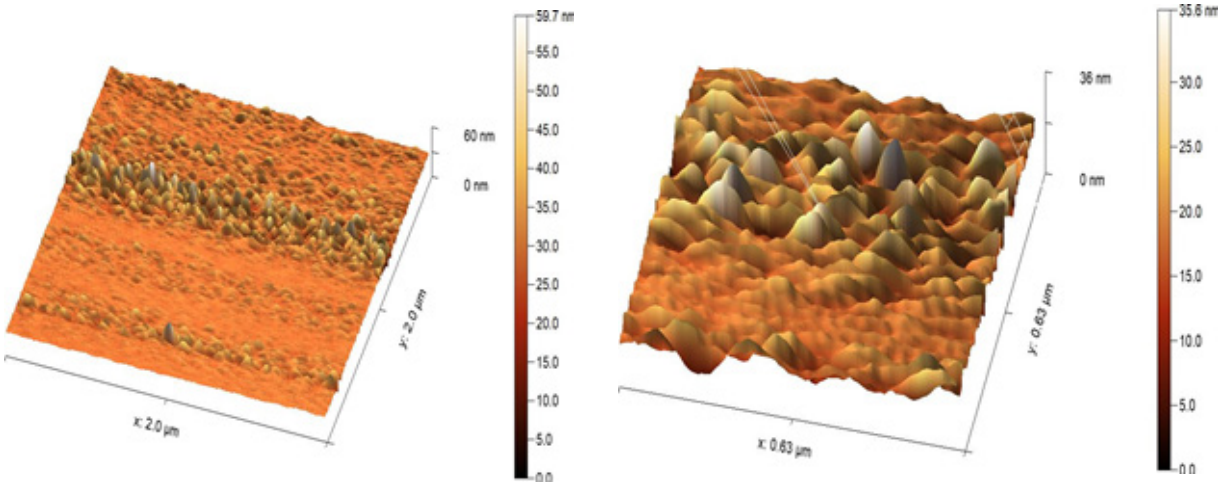
التلديـن الأول: أظهـرت نتائـج تحليـل الخشـونة الجذريـة (Sq) تطـورا تدريجيـا مـع زيـادة زمـن التنميش حيـث بلغـت القيـم nm (2.67، 3.13، 3.24) ممـا يـدل عـلى زيـادة في تفاوتـات السـطح بسـبب اتسـاع وعمـق المسـامات الناتجـة عـن التنميـش أي زيـادة نمـو المسـامات النانويـة عـلى السـطح ممـا يزيـد مـن التفـاوت في الارتفـاع عنـد زمـن تنميـش (10min)، الا ان الزيـادة بـين min (20&30) كانـت طفيفـة نسـبيا ممـا يـدل عـلى اقـتراب العينـة مـن مرحلـة اسـتقرار في البنيـة المسـامية. امـا بالنسـبة الى الحجـم السـطحي أظهـرت النتائـج زيـادة حـادة في الحجـم مـع زيـادة زمـن التنميـش، وتعـزى هـذه الزيـادة الى النمـو العمـودي المسـتمر للمسـامات ممـا يـؤدي الى زيـادة الحجـم الـكلي للتضاريـس السـطحية. امـا الخشـونة المتوسـطة (Sa) فإنهـا ترتفـع مـن min (10الى 20) نتيجـة نمـو المسـامات وتزايـد تفـاوت السـطح، ثـم تنخفـض عنـد (30min) الى قيمـة اقـل مـن القيمـة الابتدائيـة، هـذا السـلوك يبـين التغـير في طبيعـة التضاريـس السـطحية حيـث يحصـل تداخـل للمسـامات وانهيـار لجدرانهـا ممـا أدى الى تقليـل قيمـة الانحرافـات المتوسـطة أي حصـول إعـادة ترتيـب للسـطح. الاشـكال (2) و(3) و(4) تمثـل صـورة لفحـص (AFM) وتبـين الاختـلاف في خشـونة السـطح.



الشكل (2) فحص (AFM) لغشاء أوكسيد البزموث المرسب على السليكون المسامي عند زمن (10min) وتلدين بدرجة حرارة (250) لمدة (30min)



الشكل (3) فحص (AFM) لغشاء أوكسيد البزموث المرسب على السليكون ا لمسامي عند زمن (20min) وتلدين بدرجة حرارة (250) لمدة (30min)



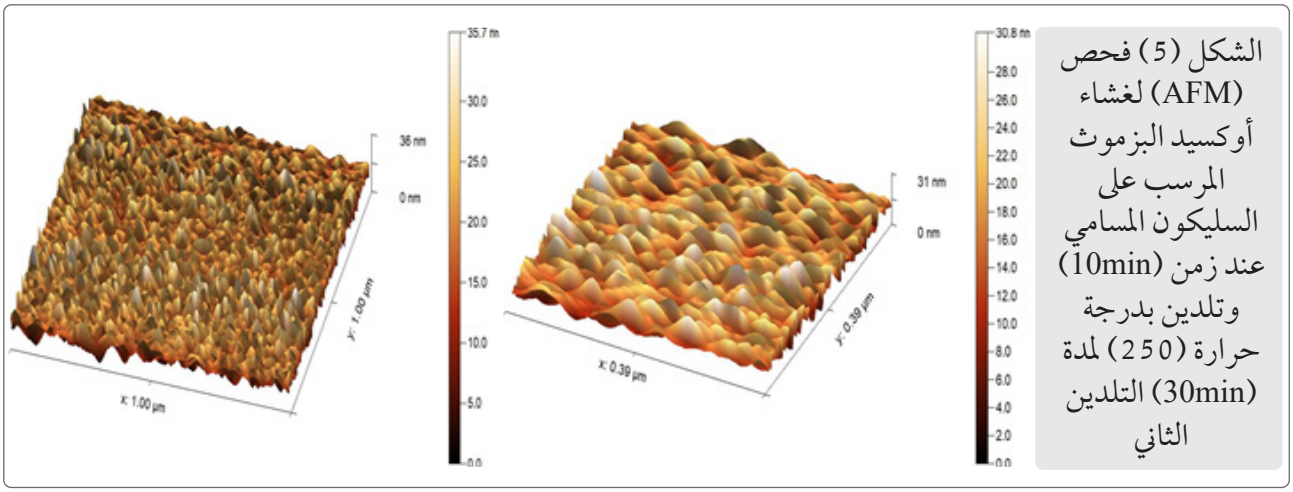
الشكل (4) فحص (AFM) لغشاء أوكسيد البزموث المرسب على السليكون المسامي عند زمن (30min) وتلدين بدرجة حرارة (250) لمدة (30min)

الجدول (2) نتائج فحص (AFM) لأغشية أوكسيد البزموث المرسب على السليكون المسامي بأزمنه min (10،20،30) والتلدين عند (250)

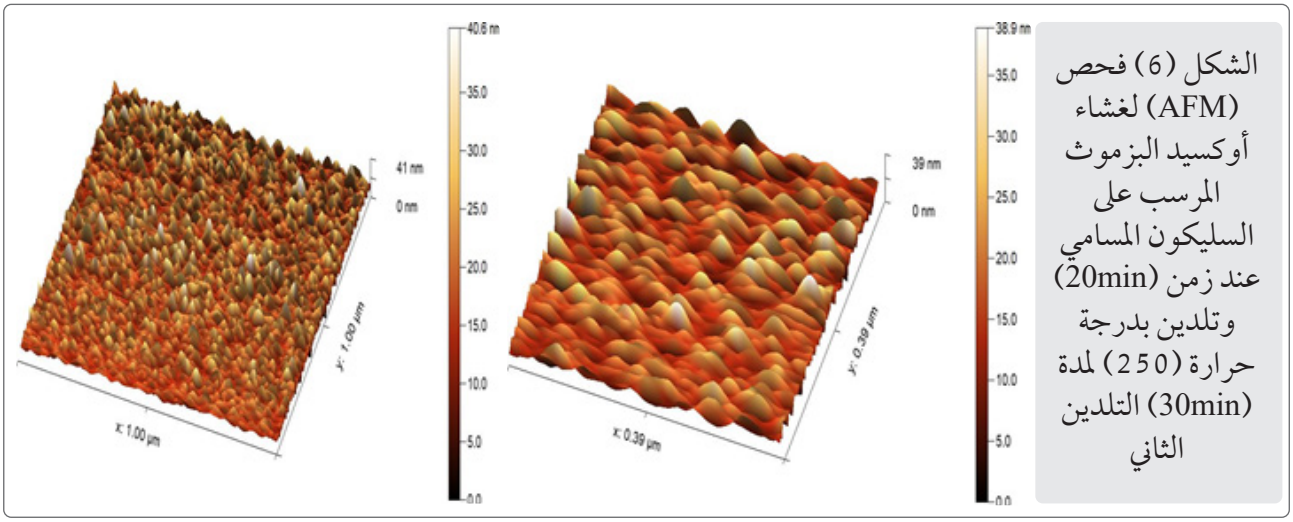
Time(min)	RMS Roughness (Sq) (nm)	Main roughness (Sa) (nm)	Volume $\times 10^{-21} m^3$
10	2.67298	2.17010	38.7121
20	3.12626	2.39574	60.7571
30	3.23539	2.15878	116.494

الجدول (2) يوضح الاختلاف في خشونة السطح والانحرافات المتوسطة والحجم الكلي للتضاريس السطحية مع تغير زمن التنميش عند التلدين الاول.

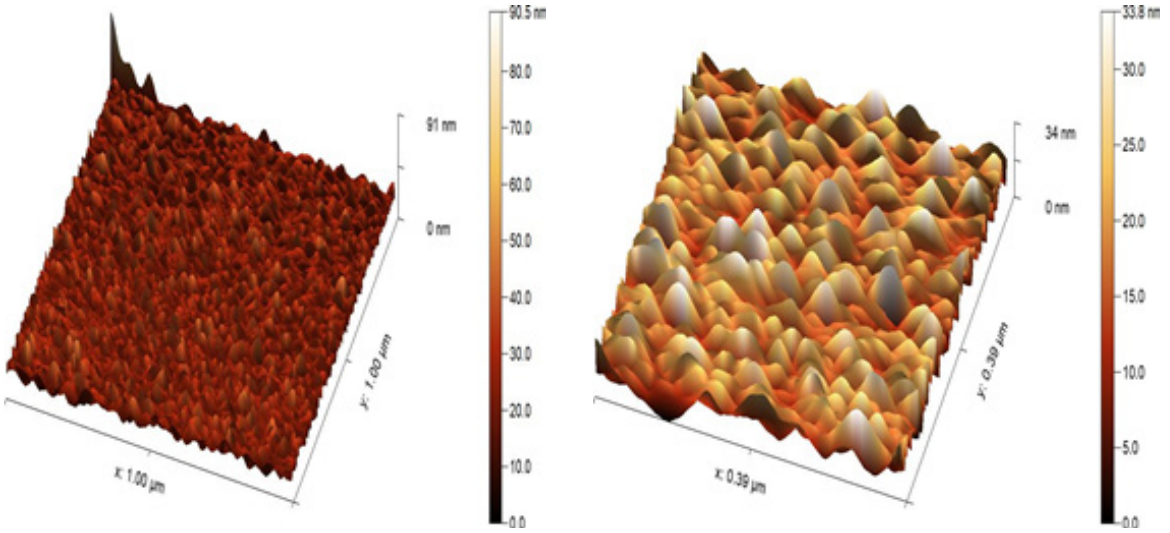
التلدين الثاني: عند إعادة التلدين أظهرت نتائج فحص (AFM) تغير ملحوظ في خصائص السطح مقارنة بالتلدين الأول حيث ارتفعت قيم (Sq، Sa) مما يدل على ان التلدين ساهم في تعزيز تفاوت السطح نتيجة إعادة ترتيب او تبلور مكونات أوكسيد البزموث على السطح، بينما الحجم السطحي انخفض كثيرا مما يعني حدوث تقلص او انهيار جزئي للمسامات وإعادة دمج في



الشكل (5) فحص (AFM) لغشاء أوكسيد البزموث المرسب على السليكون المسامي عند زمن (10min) وتلدين بدرجة حرارة (250) لمدة (30min) التلدين الثاني



الشكل (6) فحص (AFM) لغشاء أوكسيد البزموث المرسب على السليكون المسامي عند زمن (20min) وتلدين بدرجة حرارة (250) لمدة (30min) التلدين الثاني



الشكل (7) فحص (AFM) لغشاء أوكسيد البزموث المرسب على السليكون المسامي عند زمن (30min) وتلدين بدرجة حرارة (250) لمدة (30min) التلدين الثاني

الجدول (3) يبين الاختلاف في الخشونة الجذرية المتوسطة والخشونة المتوسطة والحجم السطحي بعد تكرار التلدين مرة أخرى.

Time(min)	RMS Roughness (Sq) (nm)	Main roughness (Sa) (nm)	Volume $\times 10^{-21} m^3$
10	4.44099	3.55461	15.0514
20	5.09887	4.04061	16.3201
30	5.30188	4.20428	23.9794

جدرانها أي بنية اقل حجما ولكن أكثر خشونة.

الجدول (3) نتائج فحص (AFM) لأغشية أوكسيد البزموث المرسب على السليكون المسامي عند زمن min (10,20,30) ودرجة حرارة تلدين (250) التلدين الثاني

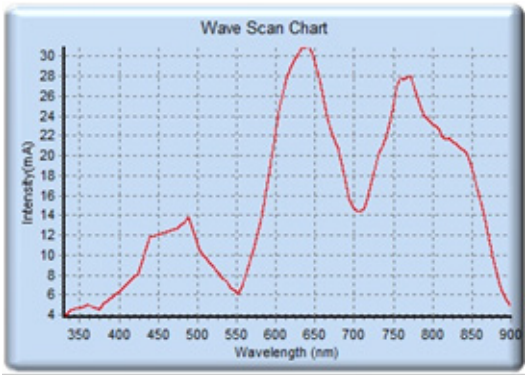
3-الخصائص الطيفية

(Spectroscopic properties PL) :

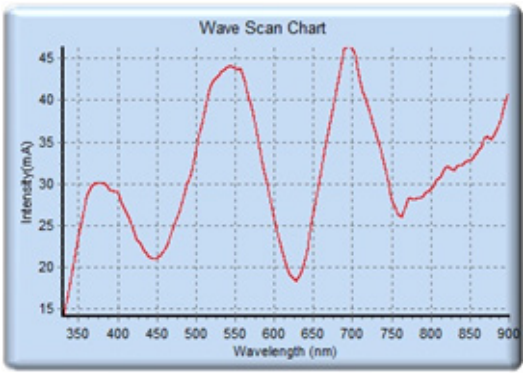
من خلال تحليل الخصائص الطيفية لعينات الاغشية الرقيقة الحضرة نلاحظ ما يلي : عند زمن تنميش (10min) ودرجة حرارة تلدين ($250C^o$) تظهر ثلاث قمم واضحة تقع القمة الأولى عند الطول الموجي (390nm) مما يدل على وجود انبعاث في منطقة الاشعة فوق البنفسجية وبطاقة حوالي (3.18eV) نتيجة العيوب السطحية لأوكسيد البزموث او الانبعاثات الناتجة عن الطور (Bi_2O_3-β) الذي يظهر عند درجات الحرارة المنخفضة بعد التلدين، القمة الثانية (540-550nm) و(2.3eV) انبعاث في المنطقة الخضراء وهو شائع في السليكون المسامي بسبب الحصر الكمي وممكن نتيجة التفاعل بين (PSI/Bi_2O_3) على السطح، القمة الثالثة (695.212nm) وطاقة (1.78eV) ضمن المنطقة

الحمراء وهي انبعاثات مرتبطة بالعيوب البلورية . ان زمن التنميش القصير يحافظ على المسامية العالية للسليكون مما يعزز تأثير الحصر الكمي ويسمح بتوزيع موضعي جيد لذرات البزموث دون حدوث نمو كبير في البلورات، وشدة (PL) عند (550nm و700 nm) مرتفعة نسبيا مما يعني كفاءة اشعاعية جيدة ناتجة عن إعادة التركيب الاشعاعي مما يدل على تقليل العيوب غير المشعة بعد التلدين وتحسين جودة الطور لأوكسيد البزموث. ان زيادة زمن التنميش الى (20 min) أدى الى إعادة ترتيب البلورات ما يقلل من تأثير الحصر الكمي ويزيد العيوب غير المشعة ويزيد نمو بلورات أوكسيد البزموث الأكبر حجما لذلك تظهر قمة قوية واحدة. عند زمن تنميش (30min) أصبحت شدة القمم أكبر مما يعني زيادة عدد مراكز الانبعاث النشطة بصريا وتغير مواقع القمم باتجاه اطوال موجية أطول اي ان العيوب البلورية قلت وتمت إعادة ترتيب التركيب البلوري للمادة. وان الزيادة في الشدة تشير الى ان المادة أصبحت أكثر نقاء مع تقليل العيوب السطحية مما يعزز خصائصها الضوئية وتحسين الخصائص الالكترونية والبصرية.

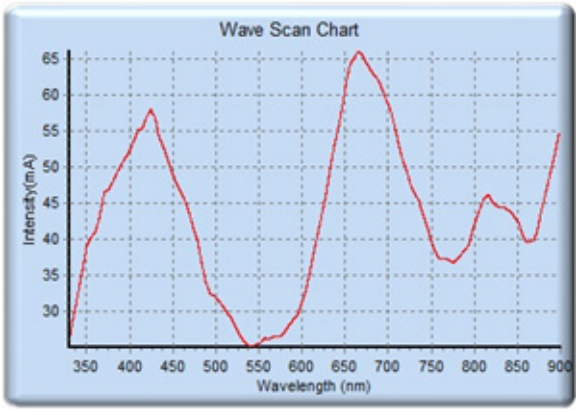
والشكل (8) يوضح العلاقة بين الاطوال الموجية والشدة عند درجة حرارة تلدين ($250C^o$) وزمن تنميش min (10،20،30) عند التلدين الاول.



(a)10min



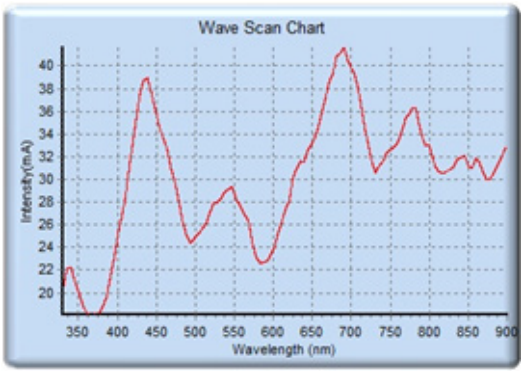
20min (b)



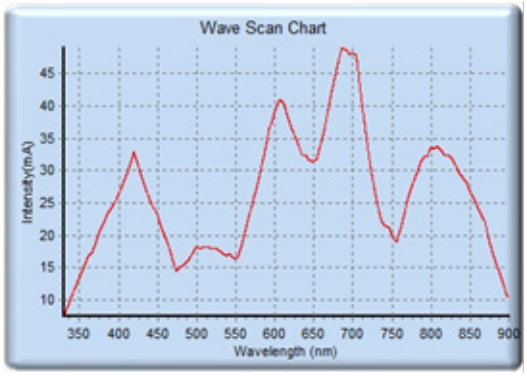
30min (c)

الشكل (9) فحص PL لعينات السليكون عند درجة حرارة تلدين ($250C^o$) وزمن تنميش min (10،20،30)

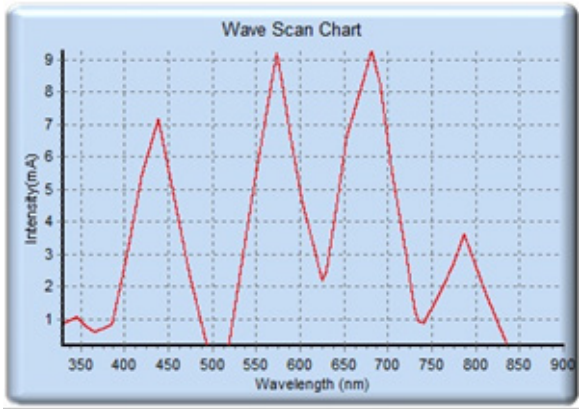
توزيع متناسق للأطوال الموجية المنبعثة مع وجود قمم رئيسية عند اطوال موجية مختلفة وقيمة فجوة الطاقة. عند التلدين مرة ثانية تحت نفس الظروف نجد ان المادة لا تزال تحتوي على بعض العيوب والتشوهات والتي تؤدي بدورها الى انبعاثات غير متجانسة وان الشدة ليست في اعلى مستوياتها مما يعني ان التركيب البلوري لا يزال في مرحلة إعادة التنظيم.



(a) 10min



20min (b)



30min (c)

الشكل (10) فحص PL للاغشية المحضرة بزمن تنميش min (10،20،30) (التلدين الثاني)

عند زمن تنميش (20min) ظهر تغير واضح حيث هناك زيادة واضحة في شدة الاشعاع عند اطوال موجية معينة أي هناك تحسن في التبلور او تقليل للعيوب البلورية، يظهر الطيف وجود قمتين رئيستين أي وجود مستويات طاقة إضافية بسبب إعادة توزيع الذرات داخل الشبكة البلورية.

4) الاستنتاجات:

1- ان عملية التلدين أدت الى إعادة ترتيب الذرات وتحسين التبلور في العينة مما اظهر وضوح في القمم البلورية وتقليل العيوب البلورية من خلال فحص الاشعة السينية.

2- زيادة الحجم البلوري بزيادة زمن التنميش

حيث حصل إعادة ترتيب للذرات مما قلل العيوب البلورية وبالتالي حصل نمو بلوري نتيجة اتحاد الحبيبات الصغيرة لتشكل بلورات أكبر والنظام البلوري أصبح أكثر استقرارا.

3- زيادة زمن التنميش تؤدي الى تحسن تدريجي في استقرار ونقاء الاغشية الرقيقة مما يعزز من خصائصها الضوئية، وزيادة شدة الانبعاث نتيجة تحسن البنية البلورية وتقليل العيوب.

يمكن الاستفادة من هذه النتائج في تحسين كفاءة المواد المستخدمة في التطبيقات البصرية مثل الخلايا الشمسية وأجهزة التحسس الضوئي.

المصادر References

1. Callister Jr, W. D., & Rethwisch, D. G. Materials science and engineering: an introduction. John wiley & sons. (2020).

2. Nuaman, R. T., & Ali, H. S. Study of the structural and optical properties of Bi2O3: Cu thin films as a function of different doped ratios. Mathematical Statistician and Engineering Applications, 71(3s2), 1306-1315. (2022).

3. Harrington, G. F., & Santiso, J. (2021). Back-to-Basics tutorial: X-ray diffraction of thin films. Journal of Electroceramics, 47(4), 141-163.

4. Gadalla, A. S., Al-Shamiri, H. A., Alshahrani, S. M., Khalil, H. F., El Nahas, M. M., & Khedr, M. A. Epitaxial growth and optical properties of laser deposited CdS thin films. Coatings, 12(1), 87. (2022).

5. Talib, O. M., & Mahmoud, K. H. تأثير درجة حرارة التلدين على الخصائص التركيبية والبصرية والكهربائية لأغشية أوكسيد الزنك النانوية المترسبة بتقنية الليزر النبضي. Samarra Journal of Pure and Applied Science, 5(3), 167-177.(2023) .

6. Machado, N. G. P., Genezini, F. A., & Raele, M. P. Development of a pulsed laser deposition system suitable for radioactive thin films growth. Brazilian Journal of Radiation Sciences, 12(1), e2331-e2331. (2024).

7. Belaid, W., Gezgin, S. Y., Basyooni-M. Kabatas, M. A., Eker, Y. R., & Kiliç, H. Ş. Utilizing Gold Nanoparticle Decoration for Enhanced UV Photodetection in CdS Thin Films Fabricated by Pulsed Laser Deposition: Exploiting Plasmon-Induced Effects. Nanomaterials, 14(5), 416. (2024).

8. Oke, J. A., & Jen, T. C. Atomic layer deposition and other thin film deposition techniques: from principles to film properties. Journal of Materials Research and Technology, 21, 2481-2514. (2022) .

9. Shepelin, N. A., Tehrani, Z. P., Ohannessian, N., Schneider, C. W., Pergolesi, D., & Lippert, T. A practical guide to pulsed laser deposition. Chemical Society Reviews, 52(7), 2294-2321. (2023).

10. Mostafa, A. M. Preparation and study of nonlinear response of embedding ZnO nanoparticles in PVA thin film by pulsed laser ablation. Journal of Molecular Structure, 1223, 129007. (2021).

11. Gbashi, K. R., Salih, A. T., Najim, A. A., & Muhi, M. A. Nanostructure characteristics of Bi2O3: Al2O3 thin films and the annealing temperature effect on morphological, optical, and mechanical properties. Superlattices and Microstructures, 146, 106656. (2020) .