

دراسة تأثير التطعيم بالفضة على الخواص البصرية لغشاء ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> الرقيق

احمد خليل إبراهيم

جامعة الأنبار - كلية الطب

**الخلاصة:** تم في هذا البحث دراسة الخواص البصرية لغشاء المركب الثلاثي ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> المحضر بطريقة الرش الكيميائي الحراري بدرجة حرارة (360°C) وبسمك  $(0.05 - 0.17) \mu\text{m}$  والمرسب على قاعدة زجاجية ، ودراسة تأثير التطعيم بعنصر الفضة على الخواص البصرية للغشاء المحضر. من قياس طبقات الامتصاصية والنفذية لهذا الغشاء بحدى الأطوال الموجية (300 - 1000)nm تم حساب الثوابت البصرية ، وقد وجدنا إن جميع قيم معامل الامتصاص ( $\alpha$ ) اكبر من  $(104\text{cm}^{-1})$  أي أن الانتقالات الالكترونية من النوع المباشر المسموح، وان حافة الامتصاص تساوي  $(442.85\text{nm})$  للغشاء ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> ، أما عند تطعيم الغشاء بعنصر الفضة وبنسب (5 wt %) (1, 2, 3, 4 and 5) تبين أن حافة الامتصاص تراج نحو الأطوال الموجية الأعلى لتصل عند نسبة التطعيم (5 wt %) إلى  $(506.12\text{nm})$  مع بقاء الانتقالات مباشرة مسموحة. فجوة الطاقة البصرية للغشاء ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> تساوي  $(2.8\text{eV})$  تناقصت بشكل لا خطي عند التطعيم بعنصر الفضة لتصل قيمتها إلى  $(2.45\text{eV})$  عند نسبة (5 wt) . قيم معامل الخمود العليا (K) أزيحت نحو الأطوال الموجية الأكبر عند تطعيم الغشاء بالفضة، كذلك قيمة معامل الانكسار العليا تحركت نحو الأطوال الموجية الأكبر بزيادة نسبة التطعيم. أما ثابتا العزل الكهربائي الحقيقي ( $\epsilon_1$ ) والخيالي ( $\epsilon_2$ ) فسلوكهما مشابه لسلوك معامل الانكسار من حيث شكل المنحني وتحرك قيمهما العليا نحو الأطوال الموجية الأعلى عند زيادة نسبة التطعيم ، كذلك تم حساب عرض الذبول للمستويات الموضعية (Et) داخل فجوة الطاقة حيث زادت قيمة عرض الذبول بإضافة الفضة .

كلمات مفتاحية: التطعيم بالفضة ، الخواص البصرية ، غشاء ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> الرقيق

## المقدمة

المركب الثلاثي ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> هو إحدى مركبات أشباه الموصلات الجالوجينيد الثلاثية التي تتبع الصيغة  $\text{II-III}_2\text{-VI}_4$  [4] وهو من المركبات المتبلورة ويمتلك فجوة طاقة بصرية مباشرة  $(0.90 - 2.60\text{eV})$  ومعامل امتصاص أكبر من  $(104\text{cm}^{-1})$  ومعامل انكسار  $(2.20 - 2.50)$  [5] وثابت شبكية  $a = 3.702$  ،  $c = 0.385$  وثوابت بصرية جيدة [6]، ويمتلك توصيلية نوع (n-type) ومقاومة نوعية  $(0.8 - 10)\Omega\text{cm}$  [7] وهو من المركبات المهمة حيث يستخدم في الكثير من التطبيقات البصرية والكهربائية والكهروضوئية لامتلاكه فجوة طاقة ملائمة لهذه التطبيقات كونها تقع ضمن الطيف الشمسي إضافة إلى الخصائص التركيبية والكهربائية الجيدة [4,5]. أن دراسة تأثير التطعيم على الأغشية البصرية تعطي فكرة واضحة عن التغيرات التي تحدثها هذه الشوائب في الخواص الفيزيائية المختلفة للأغشية

تعد فيزياء الأغشية الرقيقة واحدة من الفروع المهمة في فيزياء الحالة الصلبة ويستخدم مصطلح الأغشية الرقيقة لوصف طبقة أو عدة طبقات من ذرات مادة معينة لا يتعدى سمها مايكرون واحد [1] ، إن المادة الصلبة تصبح غشاء رقيق عند تحضيرها على شكل طبقات رقيقة مرسبة على أساس صلب بالطرق الفيزيائية أو التفاعلات الكيميائية أو الكهروكيميائية [2]. إن للأغشية الرقيقة أهمية كبيرة لاستخدامها في عدد كبير من المجالات البصرية لتصنيع المرايا الاعتيادية وعالية الانعكاسية وكواشف الأشعة الكهرومغناطيسية وفي صناعة الدوائر المتكاملة والمقاومات والمتسعات والمفاتيح الكهربائية والتوصيلات الرقيقة كما أسهمت في التطور الحالي في مجال بناء الحاسبات الالكترونية الرقمية وفي أبحاث الفضاء ومن التطبيقات المهمة والشائعة هي استخدامهما في تصنيع الخلايا الشمسية [3,2].

## الجانب العملي

تم تحضير الغشاء الرقيق للمركب ZnIn2S4 بطريقة الرش الكيميائي الحراري بدرجة حرارة (360°C) من خلال تهيئة قواعد الترسيب و تحضير محاليل المركب والمكونة من محلول كلوريد الخارصين ZnCl2 والمجهز من شركة (BDH) chemical Ltd Poole England وبنقاوة 99.7% ،ومحلول كلوريد الانديوم InCl3 والمنتج من قبل شركة (Seeilz- (Riedal – dehaةAG) وبنقاوة 99.8% وبنقاوة 99.8% ومحلل التايوريا HANNOWER وبنقاوة 99.8% ومحلل التايوريا CS(NH2)2 ومجهز من شركة (BDH) chemicals Ltd Poole England وبنقاوة 99.6% ، وبنسب 1:2:4 ، كما تم تطعيم الغشاء المحضر بنسب (1% و 2% و 3% و 4% و 5%) من عنصر الفضة من محلول نترات الفضة AgNO3 والمنتج من قبل شركة (Fluka) (packed in switzerland) وبنقاوة 99.8% . قيست الامتصاصية والنفاذية البصرية للأغشية المحضرة بجهاز المطياف (UV-Vis- Spectrophotometer) نوع (6405 UV / Vis) ومنه حسبت المعلمات البصرية كما تم حساب سمك الأغشية المحضرة بالطريقة الوزنية باستخدام ميزان حساس تصل حساسيته إلى أربع مراتب عشرية من نوع (Sartorius BP 3015 Max 303gm) وقد وجد ان سمك الاغشية (0.17 0.05)µm .

## النتائج والمناقشة :

بعد قياس الامتصاصية والنفاذية البصرية للأغشية المحضرة وحساب سمكها في درجة حرارة الغرفة تم حساب 1- معامل الامتصاص البصري (α) :

تم حساب معامل الامتصاص البصري من طيف

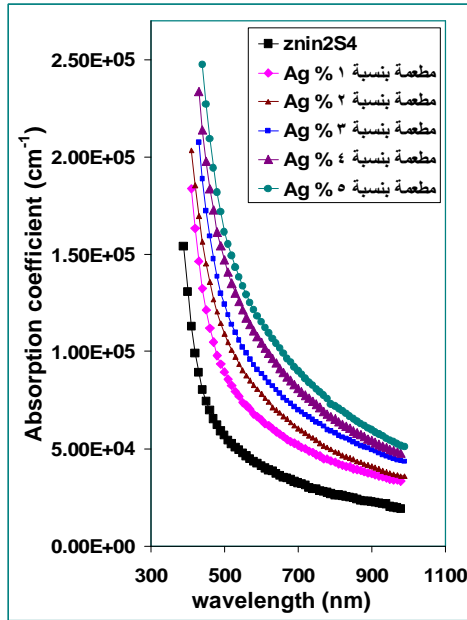
الامتصاصية للأغشية المحضرة باستخدام العلاقة [8]

$$\alpha = 2.303 (A/t) \dots\dots\dots(1)$$

حيث أن : (A) الامتصاصية , (t) سمك الغشاء

كانت جميع قيم معامل الامتصاص و لجميع الأغشية المحضرة اكبر من (104 cm-1) مما يعني أن الانتقالات كانت مباشرة ، تم رسم العلاقة بين معامل الامتصاص والطول الموجي وجميع الأغشية كما واضح في الشكل (1) , حيث نلاحظ تشابه سلوك المنحنى للغشاء غير المطعم مع سلوك منحنيات الأغشية المطعمة بالفضة إلا أن قيم معامل الامتصاص ازدادت بشكل واضح وتدرجي بزيادة نسبة الفضة في الغشاء كما وان حافة

الامتصاص حصل لها إزاحة نحو الأطوال الموجية العالية بزيادة نسبة التطعيم حيث تحركت من (442.85nm) للغشاء غير المطعم ZnIn2S4 لتصل (506.1nm) للغشاء المطعم (Ag) 5% wt(ZnIn2S4) ، يمكن أن تعزى هذه الزيادة في قيم معامل الامتصاص إلى تكوين مستويات مانحة داخل فجوة الطاقة وبالقرب من حزمة التوصيل أدت بدورها إلى امتصاص الفوتونات ذات الطاقات الواطئة وبالتالي زيادة واضحة في قيم معامل الامتصاص وهذا أدى كذلك إلى تحرك حافة الامتصاص نحو الطاقات الواطئة .



شكل (1) يوضح تغير قيم معامل الامتصاص كدالة للطول الموجي للأغشية المحضرة

2- فجوة الطاقة البصرية (Eg)

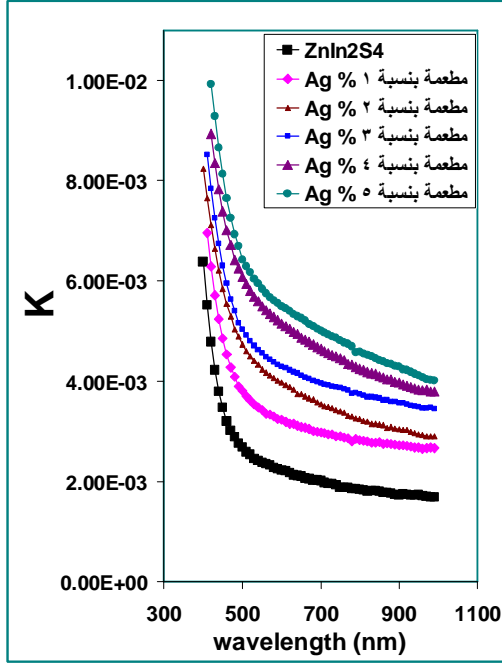
بعد التعرف على طبيعة الانتقالات من خلال قيم معامل الامتصاص تم حساب فجوة الطاقة البصرية المباشرة لجميع الأغشية المحضرة باستخدام العلاقة [8]

$$\alpha h\nu = \delta(h\nu - E_g) \dots\dots\dots(2)$$

حيث أن : (r) مرتبة الانتقال البصري , (hν) طاقة الفوتون الساقط (eV) , (δ) ثابت

تم حساب فجوة الطاقة البصرية المباشرة من رسم العلاقة البيانية بين طاقة الفوتون (hν) و (αhν)² كما في الشكل (2) ، كانت قيمة فجوة الطاقة للغشاء غير المطعم (2.80)eV وهذه القيمة مشابهة للقيمة التي وصلها الباحثون [10,9]، كما نلاحظ تناقص قيمة فجوة الطاقة وبشكل تدريجي بإضافة الفضة إلى المركب

الأعلى وهذا يتوافق مع سلوك معامل الامتصاص، هذا ناتج عن الارتباط الوثيق لقيم معامل الخمود بقيم معامل الامتصاص وحسب العلاقة (3) أي أن أي تأثير على قيم  $(\alpha)$  ينعكس كليا على قيم  $(K)$  .



شكل (3) يوضح تغير قيم معامل الخمود كدالة للطول الموجي للأغشية المحضرة

#### 4- معامل الانكسار

تم حساب قيم معامل الانكسار من العلاقة [8]

$$n = \left[ \left( \frac{1+R}{1-R} \right)^2 - (1+K^2) \right]^{1/2} + \frac{1+R}{1-R} \quad \text{..(4)}$$

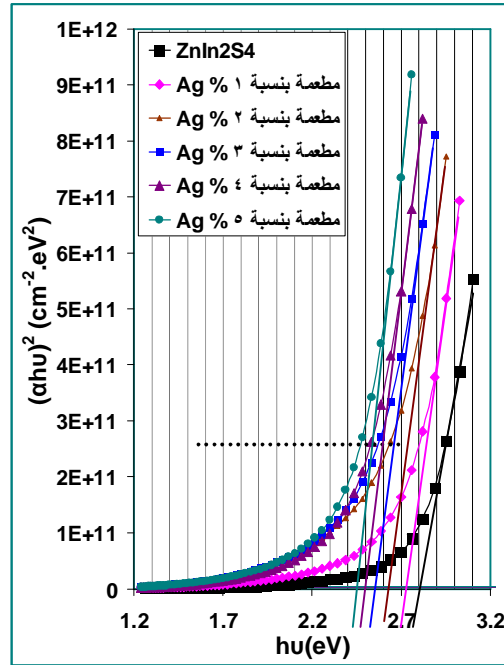
حيث أن  $(R)$  تساوي

$$R = 1 - T - A \quad \text{..... (5)}$$

$R$  : الانعكاسية  $T$  : النفاذية

الشكل (4) يبين علاقة معامل الانكسار مع الطول الموجي حيث نلاحظ القيم العليا لمعامل الانكسار تزداد مع الطول الموجي بزيادة نسبة التطعيم لتتحرك قيمته العليا (2.64) من الطول الموجي (590)nm للغشاء غير المطعم لتصل عند (980)nm للغشاء المطعم بنسبة 5% من الفضة ، كما نلاحظ بان أعلى قيمة لمعامل الانكسار للغشاء غير المطعم كانت عند (590)nm بعدها قيم معامل الانكسار تبدأ بالتناقص هذا يدل على نقصان انعكاسية الغشاء عند الأطوال الموجية الكبيرة هذا التناقص قل بشكل تدريجي عند الأطوال الموجية العالية بزيادة الفضة في الغشاء مما أدى إلى زيادة انعكاسية الغشاء .

وكما موضح في الجدول (1). هذا التناقص الحاصل في فجوة الطاقة بإضافة الفضة يمكن أن يعزى إلى زيادة قيم معامل الامتصاص بزيادة نسبة الفضة في الغشاء كما كان واضحا عند مناقشة سلوك قيم معامل الامتصاص ، كذلك يمكن أن يكون هذا التناقص ناتج عن اتساع عرض ذيول المستويات الموضوعية داخل فجوة الطاقة كما سيوضح بعد ذلك ، كما يمكن أن يفسر تناقص قيم فجوة الطاقة بإضافة الفضة إلى الغشاء أن الفضة أدت إلى تكوين مستويات مانتحة داخل فجوة الطاقة وبالقرب من حزمة التوصيل عملت بدورها على إزاحة مستوي فيرمي نحو حزمة التوصيل وبالتالي امتصاص الفوتونات ذات الطاقة الأقل من  $(2.80)eV$  . هذا التناقص بإضافة الفضة يتوافق مع ما وصل إليه الباحث [11]، وهذا يدل على اندماج ذرة الفضة في المركب مكونة مركب  $Ag_2S$  الذي يمتلك فجوة طاقة  $(1.2)eV$  [12].



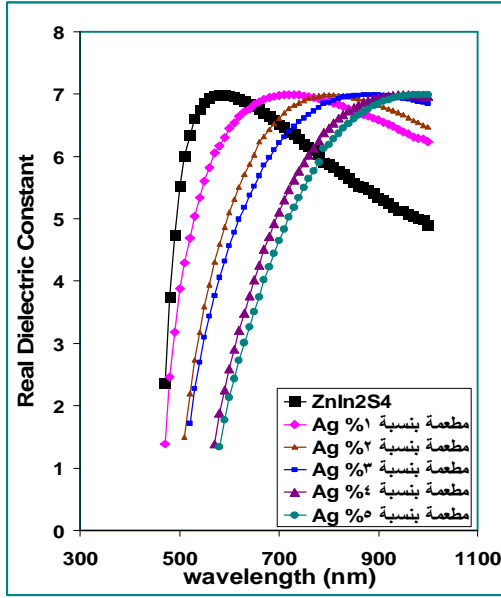
شكل (2) يوضح تغير قيمة فجوة الطاقة بتغير نسبة التطعيم

#### 3- معامل الخمود K

تم حساب قيم معامل الخمود من العلاقة [8]

$$K = \frac{\lambda \alpha}{4 \pi} \quad \text{..... (3)}$$

يبين الشكل (3) تغير قيم معامل الخمود كدالة للطول الموجي ونلاحظ من خلاله ازدياد قيم  $(K)$  تدريجيا بزيادة نسبة التطعيم وتحركها نحو الأطوال الموجية

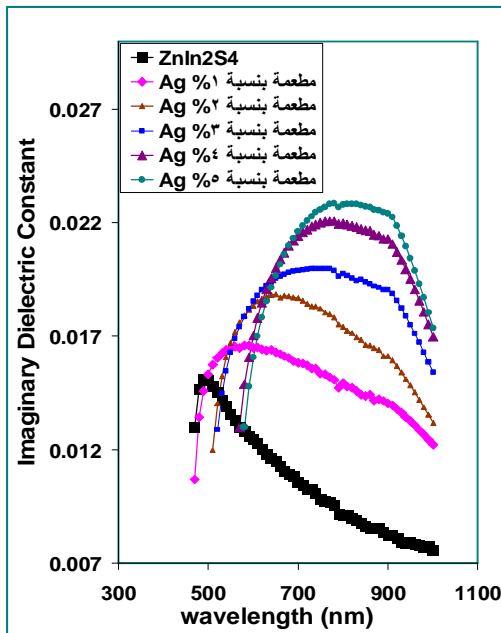


شكل (5) يوضح تغير قيم ثابت العزل الكهربائي الحقيقي كدالة للطول الموجي للأغشية المحضرة

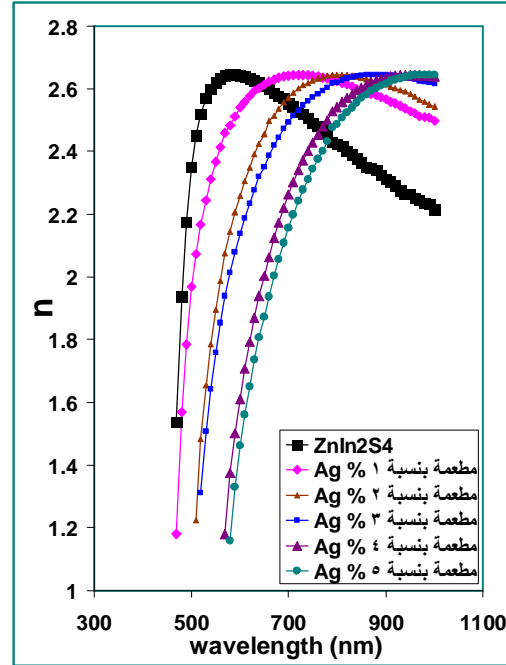
أما عند حساب الجزء الخيالي لثابت العزل الكهربائي من العلاقة [13]

$$\epsilon_2 = 2nK \dots\dots\dots(7)$$

ورسمه كدالة للطول الموجي كما في الشكل (6) نلاحظ أيضا تشابه منحنياته مع منحنيات معامل الانكسار وهذا أيضا ناتج عن الارتباط الوثيق وتأثره الكبير بقيم معامل الانكسار حيث تحركت قيمه العليا باتجاه مناطق الطاقات الواطئة وبشكل تدريجي بزيادة نسبة التطعيم .



Energy gap (eV)	Thin film
2.80	ZnIn <sub>2</sub> S <sub>4</sub>
2.72	ZnIn <sub>2</sub> S <sub>4</sub> : 1% wt(Ag )
2.63	ZnIn <sub>2</sub> S <sub>4</sub> : 2% wt(Ag )
2.55	ZnIn <sub>2</sub> S <sub>4</sub> : 3% wt(Ag )
2.50	ZnIn <sub>2</sub> S <sub>4</sub> : 4% wt(Ag )
2.45	ZnIn <sub>2</sub> S <sub>4</sub> : 5% wt(Ag )



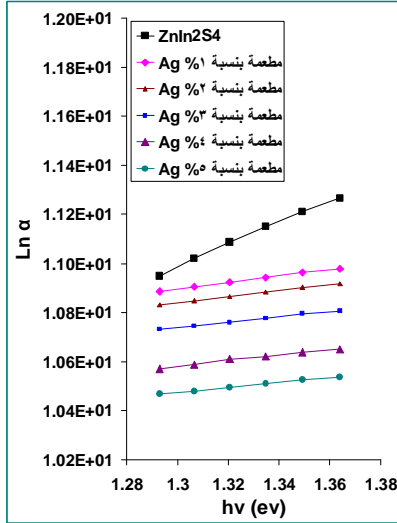
شكل (4) يوضح تغير قيم معامل الانكسار كدالة للطول الموجي للأغشية المحضرة

5- ثابتا العزل الكهربائي الحقيقي  $\epsilon_1$  والخيالي  $\epsilon_2$  تم حساب قيم ثابت العزل الكهربائي الحقيقي من

المعادلة [13]

$$\epsilon_1 = n^2 - K^2 \dots\dots\dots(6)$$

يبين الشكل (5) العلاقة بين ثابت العزل الكهربائي الحقيقي والطول الموجي حيث نلاحظ تشابه سلوكه مع سلوك معامل الانكسار من حيث شكل المنحني وتحرك قيمه العليا نحو الأطوال الموجية الأعلى وهذا ناتج من اعتماد قيم ثابت العزل الكهربائي الحقيقي على معامل الانكسار .



شكل (7)

يوضح تغير قيمة عرض الذبول للأغشية المحضرة بتغير نسبة التطعيم

أظهرت هذه الدراسة بان تطعيم الغشاء ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> بالفضة يؤدي إلى تغير في الخصائص البصرية للغشاء وكان هذا واضحا من خلال الثوابت البصرية حيث قلت قيمة فجوة الطاقة البصرية بزيادة نسبة التطعيم كما أزيحت حافة الامتصاص نحو مناطق الطاقات العالية وكذلك قيم معامل الخمود، وأخذت نفس السلوك القيم العليا لمعامل الانكسار وقيم ثابتا العزل الكهربائي الحقيقي والخيالي كما وأدى التطعيم إلى زيادة في العيوب البلورية للغشاء بينته زيادة قيم عرض الذبول بزيادة نسبة الفضة.

### المصادر

- 1- A.K.Abass and N.Ahmed , "J.Phys.Chem.Solids", Vol. 47, P. 143 (1986).
- 2- K.L.Chopra and L.Kour , " Thin Film Device Application " , Indian institute of technology , New Delhi, India, New York, (1983).
- 3- D.E.Carlson " Polycrystalline and Amorphous Thin Films and Devices" Ed .L.L. Kazmerask i , Acadimic Press, (1980).
- 4- Xinglong Gou , Fangyi Cheng , Yunhui Shi , Shengjie Peng and Panwen Shen, " Shape-Controlled Synthesis of Ternary Cgalcogenide ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> and CuIn(S,Se)<sub>2</sub> Nano-/Microstructures Via Facile Solution Route " , J.Am.Chem.Soc.,128(22), pp 7222 – 7229 ,(2006).
- 5- Shigeo Shionoya and Atsuko Ebina , " Fundamental Optecal of ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> Single Crystals " , The Institute For

شكل (6) يوضح تغير قيم ثابت العزل الكهربائي الخيالي كدالة للطول الموجي للأغشية المحضرة  
6- عرض ذبول المستويات الموضعية داخل فجوة الطاقة ( Et )

جدول (II) يوضح قيم عرض الذبول للأغشية المحضرة	
Tile width (eV)	Thin film
0.242	ZnIn <sub>2</sub> S <sub>4</sub>
0.397	ZnIn <sub>2</sub> S <sub>4</sub> : 1% wt(Ag )
0.486	ZnIn <sub>2</sub> S <sub>4</sub> : 2% wt(Ag )
0.571	ZnIn <sub>2</sub> S <sub>4</sub> : 3% wt(Ag )
0.669	ZnIn <sub>2</sub> S <sub>4</sub> : 4% wt(Ag )
0.771	ZnIn <sub>2</sub> S <sub>4</sub> : 5% wt(Ag )

تم حساب قيم عرض ذبول المستويات الموضعية داخل فجوة الطاقة من العلاقة [13]

$$\alpha = \alpha_0 \exp \left( - \frac{h\nu}{E_t} \right) \dots\dots\dots(8)$$

$$E_t = \frac{1}{\text{slope}} \quad \text{حيث ان :}$$

من رسم العلاقة بين (Ln α) و (hv) ومن حساب ميل الخط المستقيم الناتج تم حساب ( Et ) ، الشكل (7) يظهر شكل الخط المستقيم وقيمة ( Et ) مع تغير نسبة التطعيم والجدول ( II ) يوضح قيم ( Et ) لكل غشاء ، حيث نلاحظ زيادة عرض الذبول بزيادة نسبة التطعيم مما اثر وبشكل واضح على قيم معامل الامتصاص وقيم فجوة الطاقة ، هذه الزيادة في قيم عرض الذبول ناتجة عن ترايد العيوب البلورية في الغشاء بزيادة الفضة .

- 8- Abdul Majeed E.Ibrahim , " Optical Properties of (ZnO) Thin Films as Function of Thickness and Annealing ", proc.4th international conference on physics of condensed matter , Jordan, PP.117 – 124, (2000).
- 9- D. Crandles and E. Fortin , " Investigating recombination kinetics in ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> extrinsically excited photoconductivity and photoluminescence ", J. Phys. D: Appl. Phys. 19 1751-1758 .(1986).
- Structure of Ag<sub>2</sub>S ,band calculation and photoelectron spectroscopy ", Solid State Ionic 158, pp.167 – 175 ,(2003).
- 13- عامر عباس إبراهيم ، حاتم عبد الرزاق طه و غازي ياسين ناصر "دراسة الخواص البصرية لأغشية (CuO) الرقيقة" ، المجلة العلمية لمنظمة الطاقة الذرية ، العراقية ، المجلد. (2) ، العدد. (2) ، ص.(9-13) ،(2000).
- 6- A.Anagnostopoulos ,K.Kambas and B.Ploss," Optical Measurement and Temperature Dependence of the Energy Gap in ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> Layered Compound ",phys. Stat. sol.(b)123,K155.(1984).
- 7- O.Vigil,O.Calzado, D.Seuret ,J.Vidal and F.Leccabue," ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> as a Window in heterojunction solar cells", Solar Energy Materials, 10, pp.139-143 , (1984).
- 10- Mostefa Golea , " AB<sub>2</sub>C<sub>4</sub> Semiconducting Compounds Crystal Growth, Intrinsic Defects And Optical Properties ", M.Sc.Thesis, University of Ottawa,(1988).
- 11- Ahmed K. Al-rawi "Studying the Optical Properties of Quaternary Compound Thin Films Cu<sub>1-x</sub>Ag<sub>x</sub>AlS<sub>2</sub> and Effect of Doping by (Cd) and (Pb) on the Optical Properties", M.Sc .Thesis, Anbar University, (2008).
- 12- S.Kashida ,N.Watanabe ,T.Hasegawa,H.Iida, M.Mori, S.Savrasov ," Electronic

## STUDYING THE EFFECT OF DOPING BY SILVER ON THE OPTICAL PROPERTIES OF ZNIN<sub>2</sub>S<sub>4</sub> THIN FILM

AHMED KH. IBRAHEEM

E.mail: [scianb@yahoo.com](mailto:scianb@yahoo.com)

**ABSTRACT:** In this research the optical properties of ternary ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> compound thin film of thickness (0.17 0.05)μm , which deposited on glass slides by chemical spray pyrolysis at 360oC were studied, Also studied the effect of doping by Ag element on the optical properties of the prepared thin films . From the absorption and transmission spectrum of the prepared thin films in the range (300 – 1000) nm, the optical constants were calculated. The absorption coefficient (α) was found to be greater than( 104)cm<sup>-1</sup> for all films , this means that the electronic transitions of allowed direct type and the absorption edge is (442.85)nm for thin film ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> but when this thin film was doped by Ag element with amount of (1, 2, 3, 4 and 5)wt% the absorption edge was shifted toward the greater wavelength and arrive to (506.12)nm at 5%wt(Ag) without change in the electronic transitions type. The value of optical energy gap (E<sub>g</sub>) for thin film ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> was (2.80)eV decreased non linearly with increases Ag element and arrive (2.45)eV at 5%wt(Ag).The higher value of extinction coefficient (K) were shifted toward the larger wavelength when the thin film ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> was doped by Ag .Also the higher values of refractive index (n) were shifted toward the larger wavelength with increases in doping ratio. The behavior of real dielectric constant (ε<sub>1</sub>)and imaginary dielectric constant (ε<sub>2</sub>) is similar to refractive index, and higher values shifted toward greater wavelength with increases in doping ratio . The tail width of the local states in the energy gap were calculated which was increased by adding the silver to the deposited film.

