بناء منظومة رش كيميائي حراري لتحضير المواد الصلبه على شكل اغشيه رقيقه ودراسة الخواص الفيزياويه للمواد المحضره.

عادل حبيب عمران صالح حسون عبود

كلية العلوم جامعة الكوفه

الخلاصه:

يتضمن المشروع بناء منظومة لتحضير الأغشية رقيقة thin films لمختلف المواد الصلبة وبطريقة الرش الكيميائي الحراري(Chemical spray pyrolysis) . هذه الأغشيه ذات استقرارية وثبات عاليين في الخصائص الفيزيائيه للمواد المحضره منها, لذلك تكون معتمدة النتائج لأغراض البحوث والدراسات. حيث تم تحضير اغشية اوكسيد النيكل NiO وأغشية كبريتيد الكادميوم CdS الرقيقه بهذه الطريقه . وتمت دراسة الخصائص البصريه للأغشيه المحضره في المنطقه المرئيه – فوق البنفسجيه UV- VIS من الطيف الكهرومغناطيسي من خلال تسجيل طيف الأمتصاصيه والنفاذيه للأغشيه المحضره في مدى الأطوال الموجيه nm (300-1100) . أطياف الأنعكاسيه للأغشيه المحضره درست أيضا في نفس المنطقه . الثوابت البصريه للأغشيه المحضره مثل معامل الأمتصاص ومعامل الخمود ومعامل الأنكسار حسبت من تلك الأطياف . الأغشيه المحضره وجدت أنها ذات فجوة طاقه مباشره وقيمة طاقة الفجوه الممنوعه لأغشية NiO هي 3.694 eV بينما قيمتها لأغشية CdS هي 2.471 eV .

Abstract:

The project includes building a system for the preparation of thin films various solids by chemical spray pyrolysis method.
These films stability and reliability of prohibitively high in the physical properties of materials prepared from them, to be supported by the results for the purposes of research and studies. Nickel oxide NiO and cadmium sulfide CdS thin films were prepared using this method. The optical properties of prepared films have been studied in the UV-VIS region of the electromagnetic spectrum by recording of absorbance and transmittance spectrum of the wavelengths range (300-1100) nm. Reflectivity spectra of the prepared prepared films in the films were also studied in the same region. Optical constants of the prepared films, such as absorption coefficient, extinction coefficient and refractive index calculated from these spectra. The prepared films were found to be of direct energy gap and the value of the forbidden energy gap of the NiO films is 3.694 eV while the value of the CdS films is 2.471eV.

المقدمة:

تعتبر طريقة الرش الكيميائي الحراري من الطرق المهمه والمعتمده في تحضير الأغشيه الرقيقه وخاصة في التطبيقات الفوتوفولتائيه التي تتطلب مساحات واسعه من أغشية المواد الرقيقه. وتمتاز هذه الطريقه عن الطرق الأخرى بأنها أقتصاديه لقلة التكاليف وبساطة الأجهزةالمستخدمة, ويمكن تحضير أغشيه وبمساحات أكبر مما توفره الطرق الأخرى وأن الأغشيه المحضره لها استقراريه عاليه في صفاتها الفيزياويه مع مرور الزمن . وتحضر بهذه الطريقه أغشيه رقيقه لمركبات ذات درجات انصهار عاليه قد يصعب تحضيرها بالطرق الأخرى , كما يمكن تحضير أغشيه من مزج مادتين أو أكثر لها درجات أنصهار مختلفه [1,2].

أوكسيد النيكل NiO ماده شبه موصله ذات فجوة طاقه عريضة ومباشره , ومهمة جدا بسبب أستقرارها الكيميائي الممتازبالأضافه الى ماتمتاز به من خصائص بصريه وكهربائيه ومغناطيسيه, حيث استخدمت كماده ضديدة الفيرومغناطيسيه , وهو من المواد التي يتغير لونها عند تسليط مجال كهربائي عليها (Electrochromic material) ويستخدم بشكل واسع في النوافذ الذكيه وفي مرايا السيارات الخلفيه (car rear-view mirrors) بالأضافه الى أستخدامه كورقه الكترونيه (e-paper) في أجهزة العرض المتحركه ذات الدِقه العاليه[3,4,5].

أما كبريتيد الكادميوم CdS فهو ماده شبه موصله ذات فجوة طاقه مباشره ايضا وتستخدم بشكل كبير في التطبيقات الكهروضوئيه(optoelectronic) كالكواشف الضوئيه والخلايا الشمسيه وفي ترانزستورات الأغشيه الرقيقه[6,7] .

الجانب العملي:

أولاً: منظومة الرش الكيميائي الحراري:

تم بناء منظومة تحضير وترسيب الأغشيه الرقيقه وبتقنية الرش الكيميائي الحراري وهي من الطرق الكيميائيه لتحضير الأغشيه الرقيقه . وتتالف المنظومه من عدة اجهزه رتبت بحيث يتم الأستفاده منها في تحضير أغشيه رقيفه وعلى قواعد مختلفه. والشكل (1) يوضح المنظومه بكافة اجزاؤها . وتتكون المنظومه من الأجهزه الاتيه:

1 . جهاز الرش :

وهو جهاز مصنع من الزجاج الأعتيادي يحتوي على خزان يستوعب 300 ml توضع قيه المحاليل المراد رشها , متصل من اعلاه بأنبوبه في نهايتها أنبوبه شعريه قطرها 1 mm تقريبا محاطه بأنبوبه أخرى أكبر قطر منها بحيث تكون فتحتا الأنبوبتسن بمستوى أفقي واحد وبمركز واحد , وترتبط الأنبوبه الخارجيه بفتحه جانبيه يمر من خلالها هواء مضغوط ليخرج من فتخة الأنبوبه الخرجيه السفلى محيطا بجوانب فتحة الأنبوبه الشعريه .
والشكل(2) يوضح أجزاء جهاز الرش .

شكل (1) منظومة الرش الكيميائي الحراري بكافة أجزاؤها.

شكل (2) جهاز الرش الزجاجي .

2 . السخان الكهربائي

: لغرض رفع درجة حرارة القاعدة (التي يرسب عليها الغشاء الرقيق) يتم استخدام سخان كهربائي(Hot plate) تتراوح درجة حرارته بين ^{o}C(80-700) .

3 . الثرموميتر والمزوج الحراري :

لمعرفة درجة حرارة سطح القاعده يستخدم مزدوج حراري Thermocouple يتكون من مجس حراري حساس يوضععلى سطح القاعده ويتصل بعداد رقمي يؤشرمقدار درجة الحراره بالدرجات المؤيه أي ثرموميترThermometer . الشكل (3) يبين السخان الكهربائي والمزدوج الحراري . والشكل (4) يبين الثرموميتر والمسيطر الحراري .

شكل (3) السخان الكهربائي والمزدوج الحراري .

شكل (4) الثرموميتر والمسيطر الحراري .

4. مضخة الهواء:

تستخدم مضخة الهواء لدفع هواء مضغوط داخل الأنبوبه المحيطه بالأنبوبه الشعريه عن طريق الفتحه الجانبيه , بحيث يخرج تيار الهواء بضغط معين يؤدي الى سحب المحلول من خزان جهاز الرش عن طريق الأنبوبه الشعريه الى سطح القاعده الساخنه على هيئة رذاذ بشكل مخروط قاعته الى الأسفل ورأسه نهاية الأنبوبه الشعريه , وللمضخه منظما يتحكم بضغط الهواء الداخل بين انابيب جهاز الرش . والشكل (5) يبين مضخة الهواء .

شكل (5) مضخه الهواء المضغوط .

5. مضخة التفريغ : Rotary pump

لغرض الحفاظ على النماذج المحضره من التلف بسبب الشوائب المختلفه الموجوده في جو المختبر, توضع النماذج بعد التحضير في حاويه زجاجيه ذات غطاء محكم مرتبطه من الأعلى [انبوب مزود بصمام لغلق وفتح الحاويه والتحكم بتفريغ الحاويه من الهواء بواسطة مضخة التفريغ . والشكل (6) يبين مضخة التفريغ وحاوية النماذج .

والجدير بالذكر هنا انه يتم التحكم بعملية الرش للسائل الموجود داخل جهاز الرش من ناحيه زمن الرش وكذلك الفتره الزمنيه مابين رشه و أخرى , حيث زودت المنظومه بموقت الكتروني يتحكم بضخ وايقاف ضخ الهواء الى جهاز الرش . حيث نحتاج بعد كل رشه للمحلول على القاعده الساخنه الى فترة توقف لتستعيد القاعدة درجة حرارتها التي تنخفض بسبب رش المحلول البارد عليها .

شكل (6) مضخة التفريغ وحاوية النماذج .

ثانيا : تحضير الأغشيه الرقيقه :

1 . تحضير المحاليل:

أ. تحضير المحلول المستخدم في تحضير أغشية أوكسيد النيكل NiO :

لتحضير أغشية اوكسيد النيكل NiOاستخدمت مادة نترات النيكل المائيه $Ni(NO_3)_2.6H_2O$ وهي ماده صلبه على شكل مسحوق أسود اللون ذات وزن جزيئي (290.81) لتحضر محلول الماده بتركيز 0.05 M وذلك باذابة 1.8175 gm من نترات النيكل المائيه في 250 ml. من الماء المقطر بأستخدام خلاط زجاجي اولا ثم خلاط مغناطيسي لمدة 15 دقيقه لضمان التجانس , ثم يترك المحلول في قنيته حجميه لمدة 24 ساعه للتأكد من عدم وجود رواسب أو عوالق فيه وضمان تجانس المحلول تماما .

ب: تحضير المحلول المستخدم في تحضير أغشية كبريتيد الكادميوم CdS:

لتحضير أغشية كبريتيد الكادميوم CdS أستخدمت مادة نترات الكادميوم المائيه $Cd(NO_2).\ 4H_2O$ وهي ماده صلبه على شكل مسحوق أبيض اللون ذات وزن جزيئي 308.47 لتحضير محلول الماده وبتركيز 0.05 M وذلك بأذابة 3.8558 gr من نترات النيكل المائيه في 250 ml. من الماء المقطر بأستخدام الخلاط الزجاجي والخلاط المغناطيسي لمدة 15 دقيقه , وأستخدمت مادة الثايوريا $(NH_2)_2CS$ وهي ماده صلبة على شكل مسحوق ابيض اللون ذات وزن جزيئي 76.12 لتحضير محلول الماده بتركيز 0.05 M وذلك بأذابة 0.9515 gm من الثايوريا في 250 ml. من الماء المقطر بأستخدام الخلاط الزجاجي والخلاط المغناطيسي لمدة 15 دقيقه . ويترك المحلولين لمدة 24 ساعه لضمان التجانس للمحلولين والتأكد من عدم وجود الرواسب والعوالق . وبمزج نسب حجميه متساويه من الحلولين نحصل على المحلول الخاص لتحضير أغشية CdS .

2. ترسيب الأغشيه الرقيقه :

حضرت الأغشيه الرقيه لأوكسيد النيكل وكبريتيد الكادميوم على قواعد زجاجيه (cover glass) مصنوعه من زجاج البوروسليكيت لايتجاوز سمكها (0.1mm) , بعد ان تنظف بشكل جيد بعدة مراحل . حيث تغسل بالماء العادي موسحوق التنظيف لأزالة الأوساخ التقليديه , ثم تغسل بالماء المقطر (distilled water) , واخيرا تغمر في كأس يحتوي على الأيثانول (كحول الأثيل C_2H_5OH) لأزالة أي أثار دهنيه عالقه , بعدها تجفف جيدا بتيار هوائي ساخن بالمجفف الهوائي (Blower) .

ولتحضير أغشية NiO يرش محلول نترات النيكل المائيه بشكل رذاذ على القواعد الزجاجيه المسخنه بدرجة 225 ^oC يحدث تفاعل بين ذرات الماده على القاعده الزجاجيه الساخنه بفعل الحراره فتترسب مادة أوكسيد النيكل على سطح القاعده وفق التفاعل الكيميائي الأتي:

$$2Ni(NO_3)_2 \rightarrow 2\ NiO + 4\ NO_2 \uparrow + O_2\uparrow$$

كما حضرت أغشية CdS على نفس النوع من القواعد الزجاجيه المسخنه بدرجة حراره 350 ^oC برش مزيج محلول نترات لكادميوم المائيه ومحلول الثايوريا بشكل رذاذ على القاعده الزجاجيه الساخنه يحد التفاعل بفعل الحراره وتترسب مادة كبريتيد الكادميوم على سطح القاعده وفق التفاعل الكيميائي الأتي:

$$Cd(NO_3)_2 + (NH_2)_2\ CS \rightarrow\square\ CdS + 2NH_4NO_3 + CO_2$$

كانت الأغشيه المحضره لأوكسيد النيكل بسمك1451.8 انكسترو م وبلون غامق , اما أغشية كبريد الكادموم فكانت بسمك 1350 انكستروم ولون اصفر.

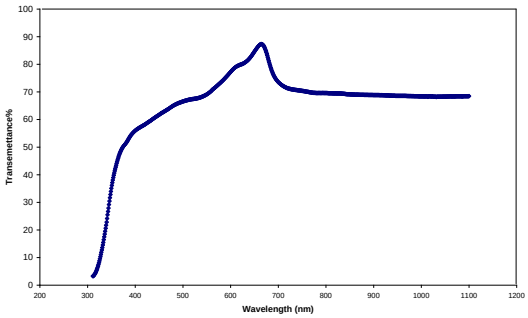
ثالثا: الفحوصات البصريه :

أطياف الأمتصاصيه والنفاذيه للأغشيه المحضره سجلت في المنطقه المرئيه – فوق البنفسجيه UV-VIS بأستخدام جهاز قياس الطيف من نوع shimadzu 157 UV-VIS spectrophotometer في مدى الأطوال الموجيه (300-1100)nm .

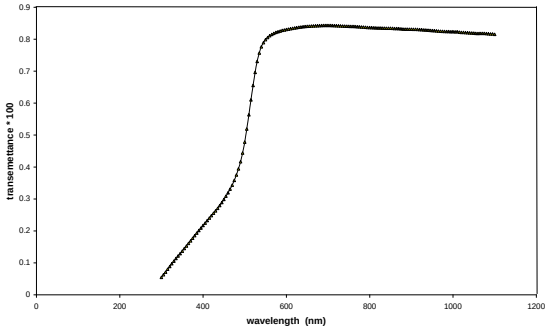
النتائج والمناقشه:

الأشكال (7,8) تبين أطياف النفاذيه لأغشية NiO و CdS على التوالي , ومن الشكل (7) نلاحظ ان نفاذية الغشاء أكبر من 40% عند الأطوال الموجيه الأكبر من 350 nm , ومن الشكل نلاحظ ان النفاذيه تزداد مع زيادة

الطول الموجي وهو سلوك مشابه لسلوك طيف النفاذيه لأغشيه NiO المحضره بتقنيات مختلفه والمسجله في دراسات سابقه [3,5] . ومن الشكل (8) نلاحظ ان نفاذية غشاء CdS هي أكبر من 50% عند الأطوال الموجيه الأكبر من 500 nm وانها تزداد بزيادة الطول الموجي وهذا السلوك يتطابق مع سلوك أغشية CdS المحضر بتقنيات أخرى [5,8] .

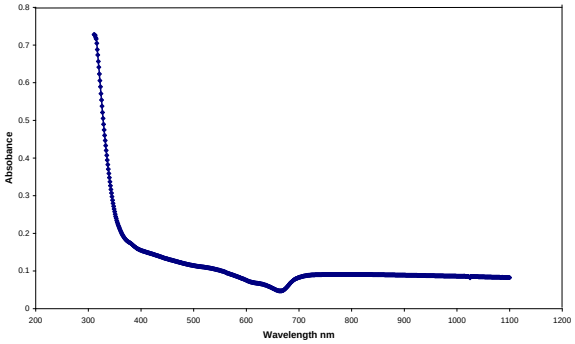


الشكل (7) طيف النفاذيه لغشاء NiO .

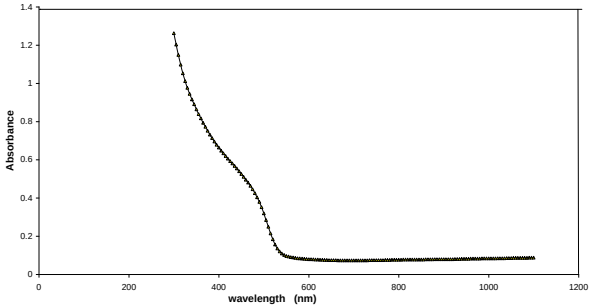


شكل (8) طيف النفاذيه لغشاء CdS .

أطياف النفاذيه لأغشية NiO و أغشية CdS المبينه بالأشكال (9,10) على التوالي تظهر ان أمتصاصية غشاء NiO منخفضه في المنطقه المرئيه وتحت الحمراء القريبه عند الأطوال الموجيه من nm(1100-400) في حين ان قيمها مرتفعه عند الأطوال الموجيه المرئيه القريبه من المنطقه فوق البنفسجيه. كما نلاحظ من الشكل (10) ان امتصاصية غشاء CdS منخفضه أيضا في المنطقه المرئيه وتحت الحمراء القريبه عند الأطوال الموجيه من nm(1100-500) في حين أنها مرتفعه في المنطقه فوق البنفسجيه .



شكل (9) طيف الأمتصاصيه لغشاء NiO .



شكل (10) طيف الأمتصاصيه لغشاءCdS

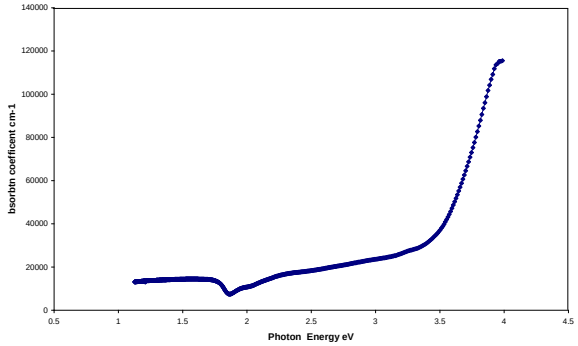
معامل الأمتصاص :

من معلومات أطياف الأمتصاصيه للأغشيه المحضره تم حساب معامل الأمتصاص في منطقة الأمتصاص الأساسيه بأستخدام قانون بير لامبرت [2,8] :

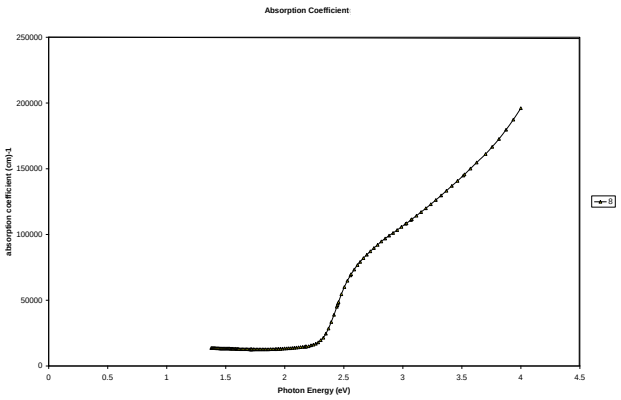
$$\ln(I_o / I) = 2.303A = \alpha d$$

$$\alpha = 2.303\frac{A}{d} \quad ----------(1)$$

حيث ان I_o و I هي شدة الأشعه الساقطه والنافذه على التوالي , A امتصاصية الغشاء وα هو معامل الأمتصاص و d هو سمك الغشاء . الأشكال (11,12) تبين تغير معامل الأمتصاص مع طاقة الفوتون الساقط لأغشية NiO و CdS على التوالي . الأشكال تبين التغير البطيء لمعامل الأمتصاص في مدى الطاقات المنخفضه ثم تزداد قيم معامل الأمتصاص بشكل سريع بالقرب من حافة الأمتصاص الأساسيه لكلا الغشائين. ويمكننا ان نلاحظ ان قيم معامل الأمتصاص لكلا الغشائين أكبر من $10^5 cm^{-1}$ وهذا يشير الى ان الأنتقالات الألكترونيه هي أنتقالات مباشره . وان الأغشيه ذات فجوة طاقه مباشره .



شكل(11) تغيير معامل الأمتصاص مع طاقة الفوتون لغشاء NiO .



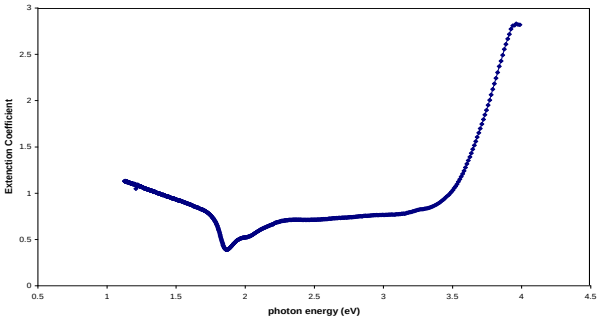
شكل (12) تغيير معامل الأمتصاص مع طاقة الفوتون لغشاء CdS .

معامل الخمود :

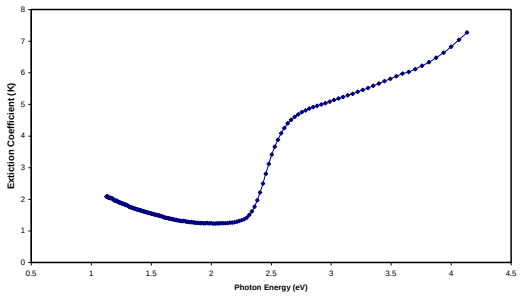
معامل الخمود k للأغشيه المحضره حسب بأستخدام العلاقه الأتيه[9,10]:

$$k = \frac{\alpha\lambda}{4\pi} \text{----------(2)}$$

حيث أن λ هو الطول الموجي للفوتون الساقط . تغيير معامل الخمود كداله لطاقة الفوتون لأغشيه NiO و CdS مبين بالأشكال (13,14) على التوالي, حيث أن معامل الخمود لأغشية NiO يمتلك قيم في المدى (0.395 – 2.829) , وقيم معامل الخمود لأغشية CdS هي في المدى (7.273 – 0.494) ونلاحظ ان سلوك معامل الخمود مشابه لسلوك معامل الأمتصاص لأعتماده بشكل كبير قيم معامل الأمتصاص كما مبين في المعادله (2) .



شكل (13) تغيير معامل الخمود مع طاقة الفوتون لغشاء NiO .



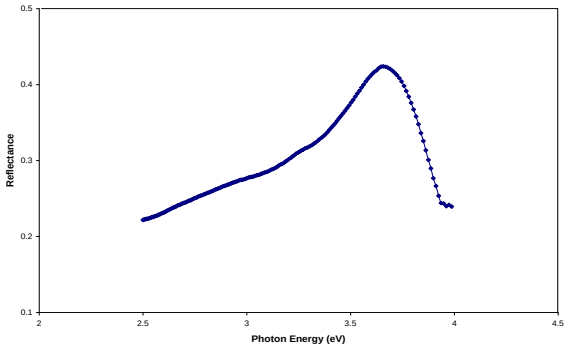
شكل (14) تغيير معامل الخمود مع طاقة الفوتون لغشاء CdS .

الأنعكاسيه :

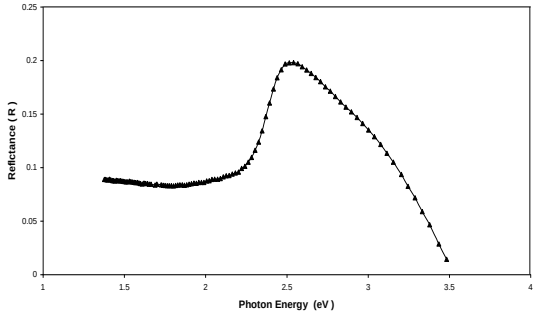
الأشكال (15,16) يبين أطياف الأنعكاسيه البصريه لأغشية NiO و CdS على التوالي . الأنعكاسيه وجدت بأستخدام العلاقة الأتيه:

$$R = 1-A-T \text{----------(3)}$$

ومن خلال الأشكال نلاحظ ان الأنعكاسيه تتزايد بشكل سريع عند الطاقات الواطئه و ثم تتكون ذروه (قمه) عند الطاقات المقابله لقيم طاقة الفجوه الممنوعه يليه أنخفاض في انعكاسية الأغشيه عند الطاقات الفوتونيه الأكبر من طاقة الفجوه الممنوعه . ويفسر ذلك على اساس ان الأمتصاص يكون مهملا او قليلا جدا عند الطاقات الفوتونيه الأصغر من طاقة الفجوه الممنوعه يصاحب ذلك زياده في الأنعكاس عن سطح الغشاء وحسب العلاقه السابقه , وعندما تصبح طاقة الفوتون أكبر أو تساوي طاقة الفجوه الممنوعه تظهر قيمه واضحه للأمتصاص وتتزايد مما يسبب انخفاضا ملحوظا في أنعكاسية الأغشيه[10,11].



شكل (15) تغير الأنعكاسيه مع طاقة الفوتون لغشاء NiO .



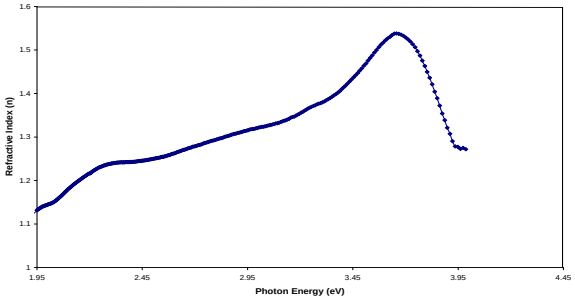
شكل (16) تغير الأنعكاسيه مع طاقة الفوتون لغشاء CdS .

معامل الأنكسار:

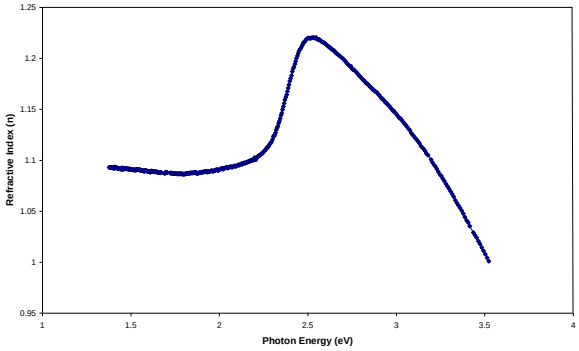
تم حساب معامل الأنكسار للأغشيه المحضره بأستخدام العلاقه الأتيه[12,13]:

$$n = \frac{1+\sqrt{R}}{1-\sqrt{R}} \text{ ----------(4)}$$

وتبين الأشكال (17,18) تغير معامل الأنكسار مع طاقة الفوتون لأغشية NiO وCdS على التوالي , ومن خلال الأشكال نلاحظ التشابه الكبير في طبيعة هذه المنحنيات مع منحنيات الأنعكاسيه وتغيرهما مع طاقة الفوتون . ان هذا التشابه قد يكون ناتج عن اعتماد حساب قيم معامل الأنكسار بالدرجه الأساس على قيم الأنعكاسيه وحسب المعادله (4) . كما نلاحظ وجود الذروه (القمه) في منحنيات معامل الأنكسار عند الطاقات المقابله لطاقة الفجوه الممنوعه لكلا الغشائين .



شكل (17) تغير معمل الأنكسار مع طاقة الفوتون لغشاء NiO .



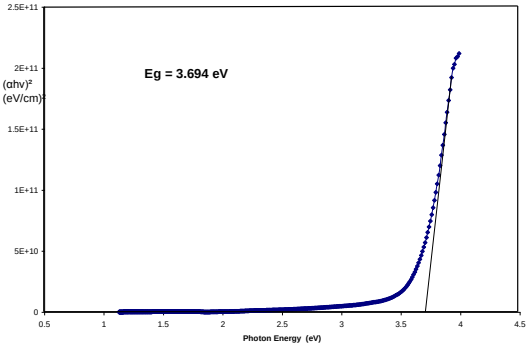
شكل (18) تغير معامل الأنكسار مع طاقة الفوتون لغشاء CdS .

طاقة الفجوه الممنوعه :

ان دراسة الأمتصاص البصري للمواد وحافة الأمتصاص الأساسيه لها يوفر لنا طريقه بسيطه للتعرف على بعض ميزات تركيب حزم الطاقه لتلك المواد. في هذا البحث تمت دراسة الأمتصاص البصري لأغشية NiO وCdS (الأشكال 9,10) في مدى الأطوال اموجيه (300-1100)nm . تم التعرف على طبيعة الأنتقالات الألكترونيه (مباشره او غير مباشره) من خلال أستخدام العلاقه الأتيه[11,12]:

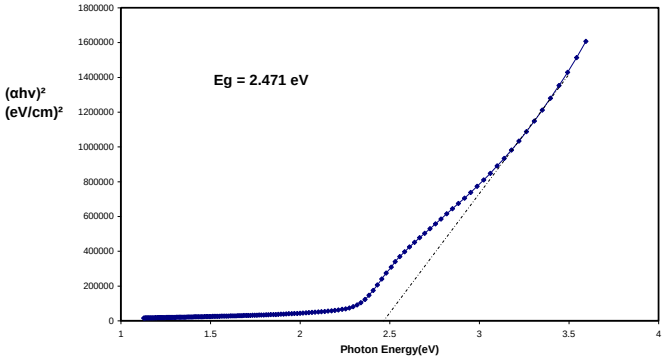
$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^n \text{ ----------(3)}$$

حيث ان hυ هي طاقة الفوتون وEg هي طاقة الفجوه الممنوعه , A و n ثوابت . n تساوي 1/2 للأنتقال المباشر المسموح وتساوي 2 للأنتقال غير المباشر المسموح . الأشكال (19,20) تبين رسم العلاقه بين $(\alpha h\upsilon)^2$ وطاقة الفوتون hυ لأغشية NiO و CdS على التوالي . نلاحظ من الأشكال ان جزء من المنحني هو خط مستقيم أمتداده يقطع محور طاقة الفوتون عندما $(\alpha h\upsilon)^2$ يساوي صفر أي أن نقطة القطع تمثل قيمة طاقة الفجوه الممنوعه للأنتقال المباشر المسموح . فمن الشكل (19) وجدت طاقة الفجوه الممنوعه لغشاء NiO تساوي (3.694 eV) وهي تتفق بشكل جيد مع قيمها للأغشيه المحضره بتقنيات مختلفه في المصادر[4,5] .



شكل (19) طاقة الفجوه الممنوعه للأنتقال المباشر المسموح لغشاء NiO .

ومن الشكل (20) تم ايجاد قيمة طاقة الفجوه الممنوعه للأنتقال الألكتروني المباشر المسموح لغشاء CdS وكانت تساوي (2.471eV) وهي تتفق بشكل جيد مع نتائج بحوث ودراسات عديده [6,7,14] .



شكل (20) طاقة الفجوه الممنوعه للأنتقال المباشر المسموح لأغشية CdS .

الأستنتاجات :

من خلال النتائج التي حصلناعليها للخواص البصريه لأغشية NiO و CdS وتطابقها مع نتائج بحوث ودراسات عديده نستنتج ان المنظومه التي تم بناؤها لتحضير الأغشيه الرقيقه للمواد الصلبه بتقنية الرش الكيميائي الحراري مفيده وناجحه ومعتمده لتحضير أغشيه رقيقه معتمدة النتائج لأغراض البحوث والدراسات وصالحة لأستحدامها في تطبيقات متعددة .

شكر وتقدير :
يسرنا ان نتقدم بالشكر والتقدير لدائرة البحث والتطوير قسم رعاية العلماء والمبدعين في وزارة التعليم العالي والبحث العلمي العراقية لدعمها وتمويلها البحث والدراسه وبناء المنظومه بكل تفاصيلها .

المصادر :

References

[1]K. wasa, M.Kitabatake, H.Adachi," Thin Film Material Technology", William Andrew, Inc., Japan , 2004 .

[2]. M.Y. Nadeem, W. Ahmed ," Optical Properties of ZnS Thin Films ", Turk J Phy, Vol.24, 651 – 659, 2000 .

[3.] Hao-Long Chena, Yang-Ming Lub, Weng-Sing Hwang, " Characterization of sputtered NiO thin films ", Surface & Coatings Technology, Vol. 198 ,138–142, ,2005 .

[4]. Sheng-Hui Lin , Fu-Rong Chen , Ji-Jung Kai , " Electrochromic properties of nano-structured nickel oxide thin film prepared by spray pyrolysis method " , Applied Surface Science , Vol. 254 , 2017–2022 , 2008 .

[5]. Romana Cerc Korošec and Peter Bukovec **,** " Sol-Gel Prepared NiO Thin Films for Electrochromic Applications " **,** Acta Chim. Slov.,Vol. 53, 136–147, 2006.

[6]. P. P. Sahay, R. K. Nath, and S. Tewari , " Optical properties of thermally evaporated CdS thin films " , Cryst. Res. Technol. Vol.42, No. 3, 275 – 280 , 2007 .

[7]. A. ASHOUR , " Physical Properties of Spray Pyrolysed CdS Thin Films " , Turk. J. Phys., Vol. 27, 551 – 558 , 2003.

8. A. Ounissi , N. Ouddai , and S. Achour, " Optical characterization of chemically deposition $Pb_{(1-x)}Cd_xS$ films and a $Pb_{1-x}Cd_xS(n)/Si(p)$ heterojunction ", Eur. Phys. J. Appl. Phys. **37**, 241-245, 2007.

[9.] A.H. Clark," Polycrystalline and amorphous thin films and devices ", Academic press,1980 .

[10]. E.I.Ugwu and D.U.Onah," Optical characteristics of chemical path deposited CdS thin film characteristics with in UV, VIS, and NIR radiation ", The pacific journal of sciences and technology , **8**, 1, 155-161, 2007.

[11]. A.U.Ubale, V.S. Sangawar and D.K. Kulkarni," Size dependent optical characteristics of chemically deposited nanostructured ZnS thin films", Bull. Mater. Sci., **30**, 2, 147–151, 2007.

[12]**.** M.A. Al-Sabayleh , " The Effect of substrate temperature on the optical properties of spray deposited ZnS thin films prepared from non-aqueous media." , Umm Al-Qura Univ. J. Sci. Med. Eng., Vol.20, No.1,17-30, 2008 .

[13.] Ndukwe, I.C., " Solution growth, characterization and applications of Zinc sulphide thin films ", Sol. Ener. Mater. Sol. Cells ,Vol. 40, No.123 , 1996 .

[14]. M.D. Archbold1, D.P. Halliday1, K. Durose1, T.P.A. Hase1, D. Smyth-Boyle2, K. Govender, " Characterization of thin film cadmium sulfide grown using a modified chemical bath deposition process " , Conference record of the thirty – first IEEE photovoltaic specialists conference – 2005.