



وقائع مؤتمرات جامعة سبها
Sebha University Conference Proceedings

Conference Proceeding homepage: <http://www.sebhau.edu.ly/journal/CAS>



الخواص التركيبية للأفلام الرقيقة لكبريتيد الزنك المطعم بالحديد والمرسبة بطريقة الحمام الكيميائي

محمد موسى الفيتوري^a، افضيمة ونيس الضبيع^{a*}، كارلس فازكيس^b، المبروك الكرايني^c

^a قسم الفيزياء، كلية العلوم، جامعة سبها، ليبيا

^b مختبر المغناطيسية وتكنولوجيا النانو، معهد البحوث التكنولوجية، جامعة سانتياغو دي كومبوستيلا، 15782 سانتياغو دي كومبوستيلا، إسبانيا

^c مختبر فيزياء المواد والمواد النانوية المطبقة في البيئة (La Phy MNE)، جامعة قابس، كلية العلوم في قابس، 6772 تونس.

الكلمات المفتاحية:

CBD
الخواص التركيبية
الأفلام الرقيقة
XRD
التطعيم

الملخص

حضرت الأفلام الرقيقة النقية والمطعمة بالحديد Zn_{1-x}Fe_xS بتراكيز x=0.0, 0.1 باستخدام تقنية الحمام الكيميائي (CBD). لدنت الأفلام عند درجة حرارة 400° C لمدة ساعة. الخواص التركيبية للأفلام المحضرة تم قياسها باستخدام جهاز حيود الأشعة السينية (XRD)، والمجهر الماسح لمجال انبعاث الإلكترون (FE-SEM) و مجهر القوى الذرية (AFM). أوضحت نتائج XRD ان للأفلام المحضرة لها التركيب المكعب. لوحظ انزياح في قمم الحيود ناحية اليسار عند زيادة تركيز Fe وذلك دليل على دخول Fe في تركيبة ZnS. نقص حجم التبلور من 3.4 إلى 1.1 nm بزيادة تركيز Fe يعود ذلك لتزايد الاجهاد في الأفلام نتيجة التطعيم. بزيادة تركيز Fe نقص حجم الحبيبات من 32 إلى 1 nm. ازدادات قيمة RMS إلى 5.9 nm بزيادة تركيز Fe إلى 0,1.

The Crystal Structure of Iron Doped Zinc Sulphide Prepared by the Chemical Bath Deposition Method

Mohamed Moussa^a, Ftema W. Aldbea^{a*}, C. Vázquez Vázquez^b, M. Kraini^c

^aPhysics Department, Faculty of Science, Sebha University, Sebha, Libya, <https://orcid.org/0000-0002-2357-6235>

^bLaboratory of Magnetism and Nanotechnology (NANOMAG), Department of Physical Chemistry, Institute of Materials (iMATUS), Universidade de Santiago de Compostela, 15782 Santiago de Compostela, Spain, <https://orcid.org/0000-0003-3689-4993>

^cLaboratory of Physics of Materials and Nanomaterials Applied at Environment, Gabes University, Gabes, Tunisia

Keywords:

CBD
Crystal structure
Thin films
XRD
Doping

ABSTRACT

Zinc sulphide doped Iron thin films (Zn_{1-x}Fe_xS; x=0.0 & 0.1) were prepared using the chemical bath deposition method (CBD). The films were annealed at 400° C for 1h. The crystal structural and morphological properties were characterized using the X-Ray diffractometer (XRD), the field emission scanning electron microscope (FE-SEM) and the atomic force microscope (AFM). The XRD results showed that the films have a cubic structure, The 2θ diffraction peaks were shifted to the left side due to the Fe ion intercalated in ZnS structure. The crystalline size of the films decreased from 3.4 to 1.1 nm with increasing Fe concentration. The grains size of the films was also observed to be decreased to 1nm with increased Fe concentration. The RMS of films showed a different behavior were it increased up to 5.9 nm with increasing of Fe concentration

1. المقدمة

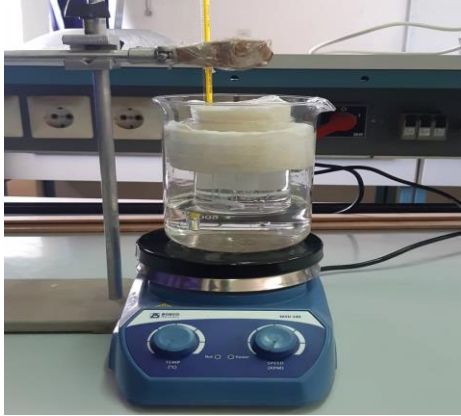
أجريت العديد من الأبحاث على أفلام ZnS لأجل تحسين خواصها التركيبية والضوئية والكهربائية وذلك بإضافة عناصر مختلفة للتركيب البلوري للفيلم الرقيق من أشهرها Mg, Ni, Cu, Fe, Co, Al, Mn, Ti... الخ [4]. تأثرت الخواص التركيبية للأفلام الرقيقة لمركب ZnS عند إضافة عنصر Fe بشكل واضح فعلى سبيل المثال، أوضح Mohamed وآخرون [4] انه عند إضافة Fe لفيلم ZnS حدث انخفاض في كلا من ثابت الشبكة وحجم التبلور للفيلم وبينوا

تعتبر الأفلام الرقيقة لمركب ZnS احد اشباه الموصلات الشفافة التي نالت اهتمام كبير في العديد من المجالات مثل العلوم والتكنولوجيا، الزراعة، المصانع، في المجالات الطبية وغيرها [1][2] يرجع ذلك لاملاكها خواصا فيزيائية وكيميائية ممتازة [3]. تمتلك الأفلام الرقيقة للمركب تركيبين بلوريين وهما المكعب عندما تلدن الأفلام عند درجات حرارة منخفضة والتركيب السداسية (تلدن الأفلام عند درجات حرارة اعلى من 1000 C).

*Corresponding author:

E-mail addresses: fte.aldeba@sebhau.edu.ly, (M. Moussa) moh.hasn@sebhau.edu.ly

Article History : Received 01 January 2025 - Received in revised form 15 April 2025 - Accepted 24 May 2025

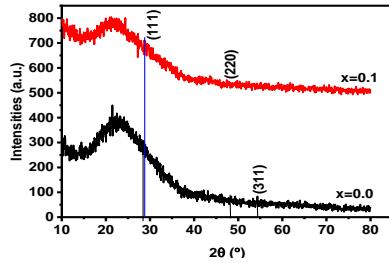


شكل 1: تحضير أفلام FeZnS بطريقة CBD

3. النتائج والمناقشة

3.1 قياسات XRD

الشكل 2. يمثل انماط XRD للعينات ZnS النقية والمطعمة بالحديد بتركيز 0.1 والمدونة عند C 400⁰. من الشكل نرى ان العينات (النقية والمطعمة) اظهرت قمم صغيرة ذات شدة ضعيفة ويعود ذلك لكون الطبقة المرسبة على الركيزة من المركب هي طبقة واحدة. إضافة الى ذلك، ان تقنية CBD تنتج تراكيب اما غير مكلسة او مكلسة بقمم ضعيفة الشدة [7]. من الشكل نرى أيضا ان العينات لها تركيبة مكعبة مقارنة بالبطاقة JCCD رقم-005-01 0566 المتعلقة بالتركيبة المكعبة. لوحظ انزياح في القمم ناحية اليمين (القيم الكبرى لزوايا الحيود 2θ) وذلك دليل على ان عنصر الحديد قد دخل في التركيبة البلورية لمركب ZnS وكذلك بسبب اختلاف قيمة القطر الايوني بين Fe, Zn [9] [4]. القمم الغير معرفة م الممكن ان تعود الى الركيزة الزجاجية



شكل 2: أنماط حيود XRD لأفلام ZnS المطعمة بعنصر Fe

حسب حجم التبلور باستخدام معادلة شرر الموضحة ادناه:

$$(1) \quad D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos\theta}$$

حيث D حجم التبلور 0.9 معامل التشكل، و λ الطول الموجي لانبوية الاشعة السينية المستخدمة β نصف العرض الكامل لارتفاع القمة (FWHM). قيمة الاجهاد الميكروي (ϵ) لمركب ZnS النقي والمطعم بالحديد حددت باستخدام المعادلة التالية:

$$(2) \quad \epsilon = \frac{\beta}{4 \tan\theta}$$

ادرجت القيم D و ϵ المحسوبة في الجدول 1.

لوحظ نقصان في D من 3.4 الى 1.1 نانومتر للعينات النقية والمطعمة بالحديد بتركيز 0.1، على التوالي. النقصان في D يؤكد دخول عنصر Fe في التركيبة البلورية لمركب ZnS الذي سبب انزياح القمم نحو اليسار كما وضح في نتائج XRD (شكل 1). أيضا، يرجع النقص الحادث في D الى ازدياد الاجهاد (ϵ) الواقع على المركب بسبب التطعيم. وهي نفس النتيجة التي تحصل عليها Akhtar et al. حيث لاحظو نقص في حجم التبلور لأفلام ZnS عند زيادة Fe

ان السبب يرجع للقطر الايوني لعنصر Fe^{2+} (0.78 Å) اكبر من القطر الايوني لعنصر Zn^{2+} (0.74 Å). حضر Salem وآخرون أفلاما رقيقة من CdZnS تم تطعيم تلك الأفلام بعنصر Fe. لوحظ تغير ملحوظ في التركيبة البلورية والخواص البصرية لأفلام CdZnS عند زيادة تركيز Fe [5]. لذلك، يعد استخدام طريقة CBD شائعا في ترسيب العديد من أفلام لأنها طريقة بسيطة ورخيصة و يمكن استخدامها في ترسيب طبقة رقيقة على مساحة كبيرة. كما يستخدم في هذه الطريقة تفاعل كيميائي متوازن وبسيط لاجراء ترسيب الأفلام. أيضا، تتميز طريقة CBD بقدرتها على انتاج أفلام ذات بنية نانوية [6][3]. لذلك، استخدمت هذه الطريقة في هذا البحث من اجل تحضير أفلام رقيقة من مركب ZnS وتطعيمها بعنصر Fe والهدف منها دراسة خواصها التركيبية.

2. المواد وطرق العمل

حضرت عينة نقية من مركب ZnS باذابة 9.52 g من كلوريد الخارصين $ZnCl_2$ (CARLO ERBA) 3.806 g من الثيوريا ($NH_2.CS.NH_2$, BDH) و 15.015 g من اليوريا (CH_4N_2O): كلا على حدة في 50 mL من الماء القطر مع التحريك المستمر لمدة ثلاثة دقائق وذلك للحصول على محاليل شفافة. بعد ذلك، تم مزج المحاليل مع الاستمرار في التحريك عند درجة حرارة الغرفة. تضاف قطرات من حمض HCl لضبط pH للمحلول عند 3.6. وضع المحلول في حمام مائي مع التحريك عند درجة حرارة 80° C. توضع فيه الشريحة زجاجية بعد غسلها كالتالي: الماء المقطر - حمض HCl- ماء مقطر - اسيتون- ماء مقطر. تم تجفيف الشريحة بعد غسلها مباشرة. للتطعيم بعنصر Fe، تم إضافة كلوريد الحديدوز رباعي الهيدرات ($FeCl_2.4H_2O$, CARLO ERBA) لمحلول كلوريد الخارصين والثيوريا واليوريا بتركيز 0.1. واتبعت نفس الخطوات السابقة الذكر. لترسيب الأفلام، غمست الشريحة بعد تنظيفها في الكأس الموضوع في الحمام المائي وتركت فيه لمدة 30 دقيقة كما موضح بالشكل 1. اخرجت الشريحة المرسبة من المحلول بعد انخفاض درجة الحرارة الى درجة حرارة الغرفة لمدة 24h لتجف تماما. للحصول على الأفلام بصورتها النهائية، لدنت الافلام في الفرن عند درجة حرارة 90° c لمدة 15 min وذلك للتخلص من المواد العضوية والرطوبة. بعد ذلك، رفعت درجة الحرارة الى 400° C لمدة ساعة. تم تحليل البنية التركيبية والمورفولوجية باستخدام جهاز حيود الاشعة السينية

(XRD Bruker D8 Advance diffractometer) ذو انبوية Cu-K α طولها

الموجي 1.5406 Å. استخدم المجهر الماسح لانبعثات مجال الالكترن (Zeiss FESE Ultra PLUS) لتصوير سطح الأفلام وحدد حجم الحبيبات للأفلام المحضرة باستخدام برنامج ImageJ. قيست اسطح الأفلام المحضرة باستخدام مجهر القوى الذرية (AFM, XE-100 instrument Park Systems Corporation) باستخدام الطريقة الغير متصلة (CN-AFM).

شكل 4: صور NC-AFM لافلام FeZnS عند التطعيم بتراكيز

مختلفة من Fe

4. شكر وتقدير

يشكر الباحثان الموظفين في المخازن العلمية بجامعة سها على توفير المعدات والمواد الكيميائية.

5. قائمة المراجع

- [1] S. Afsheen, H. Naseer, T. Iqbal, M. Abrar, A. Bashir, M. Ijaz, Synthesis and characterization of metal sulphide nanoparticles to investigate the effect of nanoparticles on germination of soybean and wheat seeds, Mater. Chem. Phys. 252 (2020) 123216. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2020.123216>.
- [2] A. Goktas, I.H. Mutlu, Structural, Optical, and Magnetic Properties of Solution-Processed Co-Doped ZnS Thin Films, J. Electron. Mater. 45 (2016) 5709–5720. <https://doi.org/10.1007/s11664-016-4771-3>.
- [3] Z. Ahmed, T. Rahman, K.M.A. Hussain, M.T. Khatun, M.S.S. Chowdhury, T. Faruqe, F.T.Z. Toma, Y. Ahmed, M.N.I. Khan, M.M. Alam, Characterization and optimization of ZnS thin film properties synthesis via chemical bath deposition method for solar cell buffer layer, Main Gr. Chem. 22 (2023) 79–91. <https://doi.org/10.3233/MGC-210127>.
- [4] M.B. Mohamed, Effect of doping and changing of the annealing temperature on the structural and optical properties of ZnS, Int. J. Appl. Ceram. Technol. 17 (2020) 823–831. <https://doi.org/10.1111/ijac.13336>.
- [5] K.H. Salem, K.A. Mohammed, D.A. Shumaran, S. Algburi, M.A. Alkhafaji, R.S. Zabibah, F.H. Alsultany, S. Sharma, D. Kozak, M. Abbas, J. Lozanovic, Deposition of Fe-CdZnS doped chalcogenide based thin films employing chemical bath deposition method: studies on microstructural morphology, optical, and electrical, properties for photovoltaic applications, Appl. Phys. A. 130 (2024) 549. <https://doi.org/10.1007/s00339-024-07595-4>.
- [6] A. Jrad, M. Naouai, S. Ammar, N. Turki-Kamoun, Chemical composition, structural, morphological, optical and luminescence properties of chemical bath deposited Fe:ZnS thin films, Opt. Mater. (Amst). 123 (2022) 111851. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.optmat.2021.111851>.
- [7] K.H. Maria, P. Sultana, M.B. Asfia, Chemical bath deposition of aluminum doped zinc sulfide thin films using non-toxic complexing agent: Effect of aluminum doping on optical and electrical properties, AIP Adv. 10 (2020). <https://doi.org/10.1063/5.0011191>.
- [8] M.S. Akhtar, M.A. Malik, Y.G. Alghamdi, K.S. Ahmad, S. Riaz, S. Naseem, Chemical bath deposition of Fe-doped ZnS thin films: Investigations of their ferromagnetic and half-metallic properties, Mater. Sci. Semicond. Process. 39 (2015) 283–291. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2015.05.017>.
- [9] Z. Mohayman, J.U. Ahamed, F.T.Z. Toma, M.M. Tresa, K.M.A. Hussain, M.N.I. Khan, Exploring the influence of iron doping on structural, morphological and optical properties of chemical bath deposited cadmium selenide thin films for optoelectronic applications, Heliyon. 10 (2024).

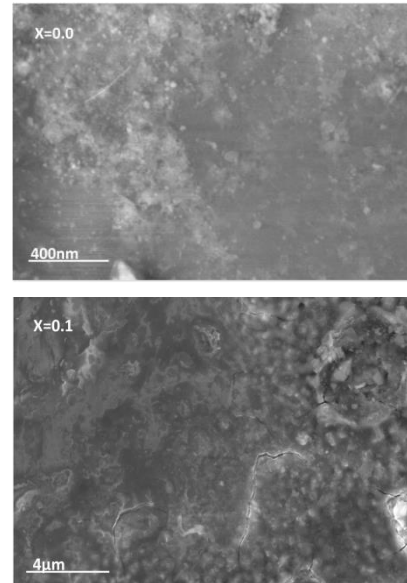
واكدوا ان السبب في النقصان يعود لانخفاض في فجوة الطاقة للمركب [8] من ناحية أخرى، ازدادت كثافة الانحلاعات ($\delta=1/D^2$) عند العينة المطعمة يرجع ذلك للتشوه الحادث في التركيبة البلورية عند التطعيم .

الجدول 1 قيم δ , D , ϵ عند تراكيز مختلفة

التركيز (x)	D(nm)	$\delta(\text{nm}^2)$	% ϵ
0	3.4	0.0865	0.0187
0.1	1.1	0.8264	0.2319

3.2 قياسات جهاز FE-SEM

الشكل 3 يوضح الصورة المورفولوجية لقياس FE SEM لعينات مركب ZnS النقية والمطعمة بالحديد (x=0, 0.1) من الشكل نرى، العينة النقية (x=0) تحتوي على حبيبات متوسط الحجم لها حوالي 32 nm . عند x=0.1 ، احتوى سطح العينة على تشققات والذي من المرجح ان تكون نتيجة للاجهاد الحادث نتيجة التطعيم بعنصر Fe وهذا سبب في نقص حجم الحبيبات الى 1nm .



شكل 3: صور FE-SEM للمركب FeZnS

3.3 قياس جهاز AFM

الشكل 4 يوضح صور NC-AFM لافلام الرقيقة لمركب ZnS النقي والمطعم بالحديد (x=0.0, 0.1). الصور وضحت ان الافلام المحضرة تأثرت بإضافة عنصر Fe وان الأفلام مغطاة بالكامل ومتجانسة وعالية التكتيف. قيمة مربع متوسط الجذر (RMS) ازدادت من 4.2 الى 5.9 nm بزيادة التطعيم بعنصر Fe.

