تأثير كمية الأمونيا على الخواص البصرية لغشاء (ZnS) النانوي المحضر بأستخدام تقنية الترسيب بالحمام الكيميائي(CBD)

عبدالمجيد عيادة إبراهيم* نوفل يوسف جميل تحسين علي أسود****

* قسم الفيزياء – كلية التربية للعلوم الصرفة– جامعة تكريت

** قسم الفيزياء– كلية العلوم– جامعة الموصل

الخلاصة

تضمن البحث دراسة تأثير كمية الأمونيا ml (2 , 5 and 8) على الخواص البصرية لغشاء كبريتيد الخارصين (ZnS) النانوي . الأغشية النانوية حضرت بأستخدام طريقة ترسيب الحمام الكيميائي . وقد تضمنت الخواص البصرية: النفاذية، الأمتصاصية، الأنعكاسية ، معامل الأمتصاص، معامل الأنكسار، معامل الخمود، فجوة الطاقة البصرية وثابت العزل الكهربائي بجزئيه الحقيقي والخيالي. وقد لوحظ أن زيادة كمية الأمونيا أدى الى زيادة قيم فجوة الطاقة الممنوعة ، وقد تم تحضير جميع النماذج بتركيز(0.05 M) ودرجة حرارة (70 ^{O}C) وزمن ترسيب (30 min) حيث كانت هذه الظروف هي الظروف المثلى للحصول على غشاء نانوي بطريقة (CBD). وكان لزيادة كمية الأمونيا تأثير واضح على سمك الغشاء حيث تم الحصول على الغشاء النانوي بسمك (100nm) عند كمية أمونيا (8ml) . كما لوحظ أن زيادة الأمونيا قد أثر وبشكل واضح على بقية الخواص البصرية .

الكلمات المفتاحية: الترسيب بالحمام الكيميائي،ZnS، اغشية رقيقة، الامونيا، الخواص البصرية.

Effect of amount of amonia on Optical Properties of Nano (ZnS) Film prepared by CBD Technique

Tahseen A. Aswad Abdul-Majeed E. Ibrahim* Nawfal Y. Jamil ****

* Physics department –College of Education for pure scinces – University of Tikrit

** Physics department –College of Science –University of Mosul .

Received 12 March 2014 ; Accepted 22 April 2014

Abstract

The research includes the study of the effect of the amount of ammonia (2, 5 and 8) ml on the optical properties of the membrane zinc sulfide (ZnS) nanoscale . Nanofilms attended using a chemical bath deposition method . The included optical properties: transmittance , absorbance , reflectivity , absorption coefficient , refractive index , extinction coefficient , the optical energy gap and the dielectric constant partially real and imaginary . It has been observed that increasing the amount of ammonia led to increased values of forbidden energy gap , has been prepared all models in concentration (0.05 M) and temperature (70 ^{O}C) and the time of deposition (30 min) where these conditions are optimal conditions for obtained on nanofilm by (CBD) . It was to increase the amount of ammonia , clear effect on the thickness of the film were obtained on nanofilm in thickness (100nm) when the amount of ammonia (8ml). Was also noted that increase of ammonia may change clearly the rest of the optical properties

Keywords: chemical bath deposition, ZnS, thin films, ammonia, optical properties.

تأثير كمية الأمونيا على الخواص البصرية لغشاء (ZnS) النانوي المحضر بأستخدام تقنية الترسيب بالحمام الكيمياني(CBD)

عبدالمجيد عيادة إبراهيم* نوفل يوسف جميل** تحسين علي أسود**

المقدمة

خلال العقدين الماضيين، أصبحت بحوث ما يسمى بالجسيمات الصغيرة ذو أهمية كبيرة في مختلف مجالات الكيمياء والفيزياء والعلوم المختلفة ، هذه الجسيمات الصغيرة نسميها الآن بالمواد ذات البنية النانوية وهي مواد مثيرة جداً للأهتمامات العلمية والتطبيقية [1] . أذ يعتمد مفهوم تقنية النانو على اعتبار أن الجسيمات التي تتراوح أبعادها بين (١-١٠٠) نانومتر تعطي للمادة التي تدخل في تركيبها خصائص جديدة تختلف تماما عن خصائص المادة الأصلية [2,3] . هذه المواد جذبت أنتباه الكثير من الباحثين خلال السنوات القليلة الماضية بسبب خصائصها المثالية والتي تعود بالاصل الى تأثيرات كمية [4]. يمكن تحضير التراكيب النانوية (Nanostructures) بأشكال مختلفة مثل الأقراص النانوية (Nanosheets) ، الأسلاك النانوية (Nanowires) [٥]، الأنابيب النانوية (Nanotubes) [٦] ، القضبان النانوية(Nanorods)[٧,٨] والصفائح النانوية (Nanobelts) [٩,٢,١٠] والكيبلات النانوية (Nanocables) [١١]

الجانب النظري:

تم دراسة الأمتصاصية والأنعكاسية ومعامل الامتصاص ومعامل الخمود ومعامل الأنكسار وفجوة الطاقة البصرية وثابت العزل الكهربائي بجزئيه الحقيقي والخيالي من العلاقات الاتية حسب التعاقب:-

$$A = Log_{10}(1/T) \quad \ldots\ldots(1)$$

$$R = 1 - (T+A) \quad \ldots\ldots(2)$$

$$\alpha = 2.3026\ A / t \quad \ldots\ldots(3)$$

$$k_0 = \alpha\ \lambda / 4\pi \quad \ldots\ldots(4)$$

$$n_o = [(4R/(R-1)^2) - k_0^2]^{1/2} - [(R+1)/(R-1)] \quad \ldots\ldots(5)$$

$$\alpha h\upsilon = k\ (h\upsilon - E_g)^{1/2} \quad \ldots\ldots(6)$$

$$\varepsilon_1 = n_0^2 - k_0^2 \quad \ldots\ldots(7)$$

$$\varepsilon_2 = 2n_0k_0 \quad \ldots\ldots(8)$$

حيث أن :

A: الأمتصاصية وهي النسبة بين الشدة الممتصة (I_A) والشدة الواصلة للنموذج (Io) [12] .

R: الأنعكاسية وهي النسبة بين الشدة المنعكسة (I_R) وتلك الواصلة للنموذج (Io) [13] .

α: معامل الأمتصاص وهو النقصان الحاصل في فيض طاقة الإشعاع أو الشدة بالنسبة لوحدة المساحة باتجاه انتشار الموجة داخل الوسط.

k_0: معامل الخمود وهو الخمود الحاصل للموجة الكهرومغناطيسية داخل المادة بمعنى كمية ما تمتصه الكترونات المادة من طاقة الفوتونات الساقطة [١٣] .

n_o: معامل الأنكسار وهو النسبة بين سرعة الموجة في الفراغ وسرعتها في الوسط .

ε_1: ثابت العزل الحقيقي ε_2: ثابت العزل الخيالي .

الجانب العملي والحسابات:

تم تحضير اغشية كبريتيد الخارصين (ZnS) بطريقة ترسيب الحمام الكيميائي على ارضيات (substates) زجاجية حيث استخدمت مادة كبريتات الخارصين المائية ($ZnSO_4.7H_2O$)، بنقاوة(99.5%) وهي مادة صلبة ذات لون ابيض سريعة الذوبان في الماء، وزنها الجزيئي (287.54g/mol) لتجهيز أيونات الخارصين بينما أستخدمت مادة الثايوريا ($CS(NH_2)_2$) لتجهيز أيونات الكبريت الى المحلول .وحضرت المحاليل بتركيز (0.05M) وزمن ترسيب (30min) ودرجة حرارة ($70C^O$) وذلك باذابة الوزن المطلوب من المادة في (20ml) من الماء المقطر اذابة تدريجية باستخدام خلاط مغناطيسي (Magnetic Stirrer) في درجة حرارة الغرفة لمدة (15min) للتأكد من الإذابة التامة ثم تجمع المحاليل معاً في دورق (75ml) وتخلط بأستخدام الخلاط المغناطيسي وصولاً إلى محلول كبريتيد الخارصين فنحصل على محلول رائق متجانس شفاف عديم اللون. وبعد الانتهاء من عملية الإذابة والحصول على المحلول المناسب تتم عملية الإضافة التدريجية (بالتقطير) من محلول هيدروكسيد الامونيوم(NH_4OH) كعامل مساعد للتفاعل بتركيز(30%) ثم يتغير لون المحلول الشفاف الى اللون المعتم لفترة قصيرة ، بعدها ونتيجة الأستمرار بالخلط بأستخدام الخلاط المغناطيسي يرجع المحلول الى محلول رائق متجانس شفاف عديم اللون مرة ثانية. وتغمر الشرائح الزجاجية بصورة مائلة قليلا" في الحمام وبدون اثارة مغناطيسية بعد تنظيفها بغسلها بالماء المقطر ومسحوق الغسيل أولا ثم كحول الايثانول ثم الاسيتون. تم فحص

تأثير كمية الأمونيا على الخواص البصرية لغشاء (ZnS) النانوي المحضر بأستخدام تقنية الترسيب بالحمام الكيميائي(CBD)

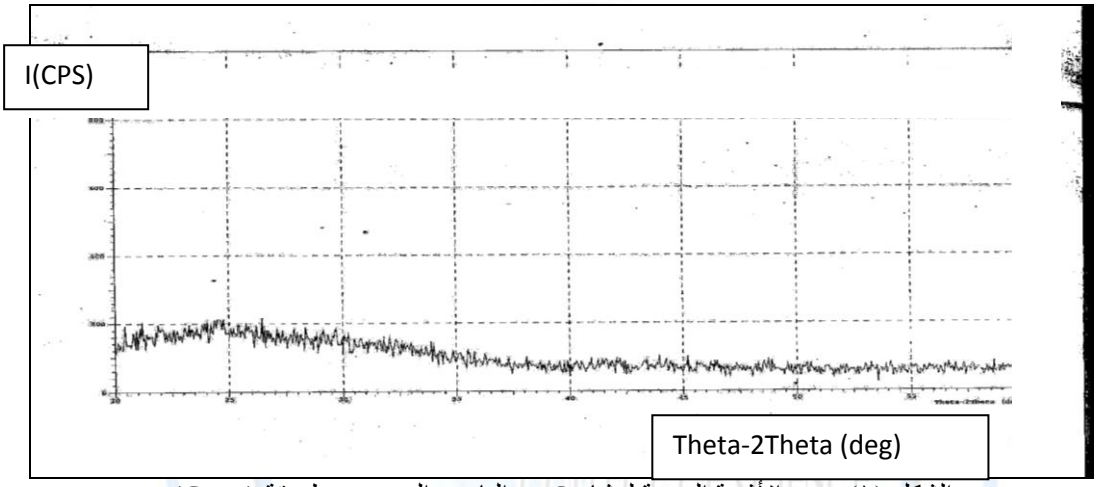
عبدالمجيد عيادة إبراهيم* نوفل يوسف جميل تحسين علي أسود****

الاغشية المحضرة بواسطة مجهر ضوئي من نوع (M20) مجهز من شركة phywe الألمانية للتعرف على طبيعة سطح الغشاء من حيث خلوه من الفراغات والثقوب الابرية، وقد تبين من نتيجة الفحص أنها خالية من العيوب. وبعد إتمام عملية تحضير الاغشية ، تم دراسة القياسات البصرية لمدى الاطوال الموجية nm (290-1100) من خلال قياس النفاذية (T) بأستخدام جهاز المطياف (UV-Visible spectrophotometer) الياباني الصنع نوع (Cintra5) .

النتائج والمناقشة

حيود الأشعة السينية

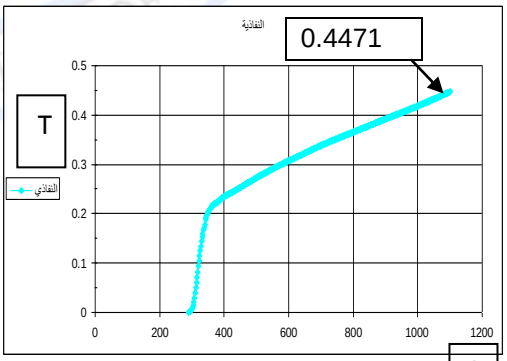
يبين الشكل(1) نتائج حيود الأشعة السينية (XRD) لغشاء ZnS النانوي المحضر بطريقة الحمام الكيميائي (CBD) ، حيث يظهر من طيف الأشعة السينية بان الغشاء ذو تركيب عشوائي (Amorphous) ولجميع الحالات وهذا يتفق مع نتائج الباحثين [14,15,16,17,18,19] وربما يرجع السبب في ذلك لكون الترسيب بهذه العملية يتم عند درجات حرارة منخفضة قريبة من درجة حرارة الغرفة .



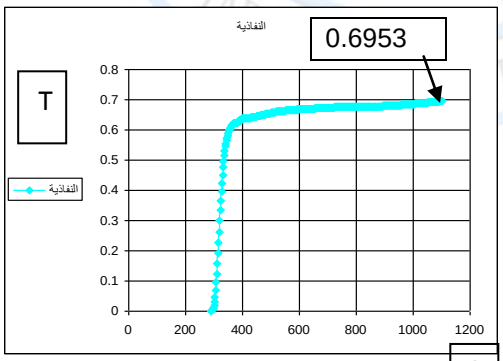
الشكل (١) حيود الأشعة السينية لغشاء ZnS النانوي المحضر بطريقة (CBD)

النفاذية :

تم قياس قيم النفاذية من خلال جهاز المطياف مباشرة وقد تم رسم جميع المنحنيات نسبة للطول الموجي كما موضح بالأشكال (2,3,and 4) حيث يلاحظ زيادة النفاذية بزيادة كمية الأمونيا نتيجة نقصان سمك الغشاء ويعزى سبب ذلك الى كون الأمونيا تعتبر كعامل مساعد للتفاعل الكيميائي مما يمنع تكون التجمعات الكبيرة (الرواسب) على سطح النموذج :



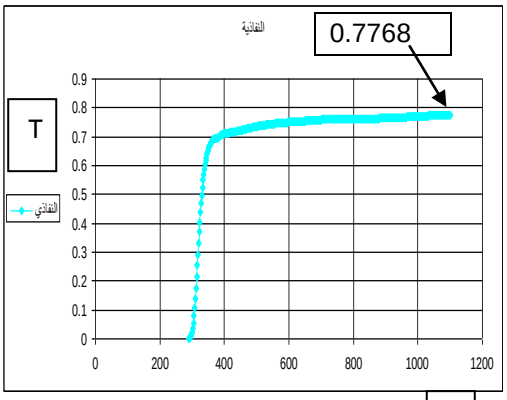
الشكل(٢) النفاذية عند PH=2 ml



الشكل(٣) النفاذية عند PH=5 ml

تأثير كمية الأمونيا على الخواص البصرية لغشاء (ZnS) النانوي المحضر بأستخدام تقنية الترسيب بالحمام الكيميائي(CBD)

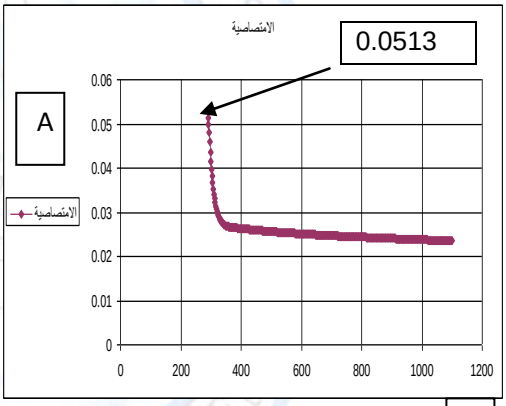
عبدالمجيد عيادة إبراهيم* نوفل يوسف جميل** تحسين علي أسود**



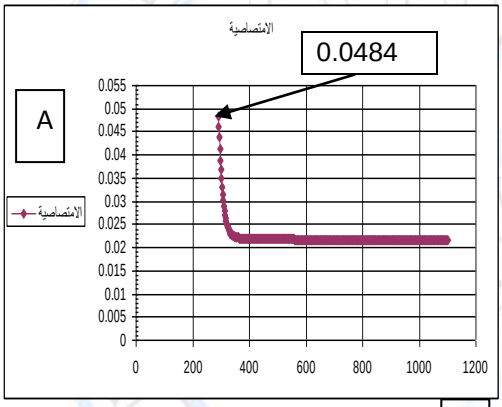
الشكل(٤) النفاذية عند PH=8 ml

الأمتصاصية :

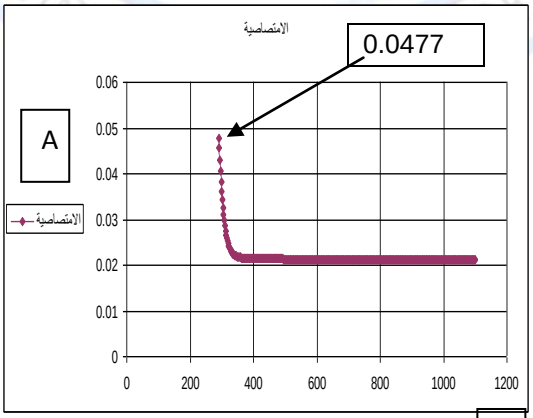
تم حساب الأمتصاصية بأستخدام المعادلة (1) وقد تم رسم جميع المنحنيات نسبة للطول الموجي ومن ملاحظة الاشكال (5,6,and 7) نلاحظ نقصان الأمتصاصية بزيادة كمية الأمونيا ويعزى ذلك الى أنه بزيادة كمية الأمونيا يقل السمك وبما أن الأمتصاصية تتناسب طرديا مع السمك لذلك تقل الأمتصاصية بزيادة الأمونيا:



الشكل(٥) الأمتصاصية عند PH=2 ml



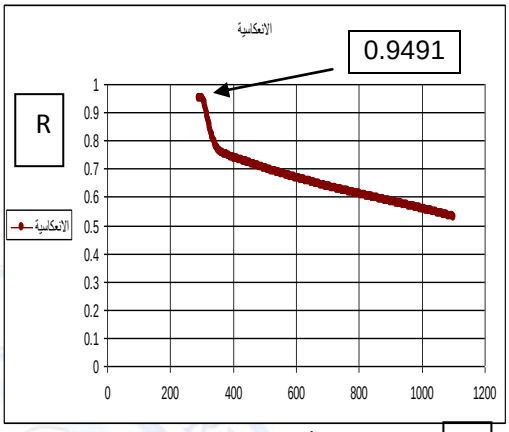
الشكل(٦) الأمتصاصية عند PH=5 ml



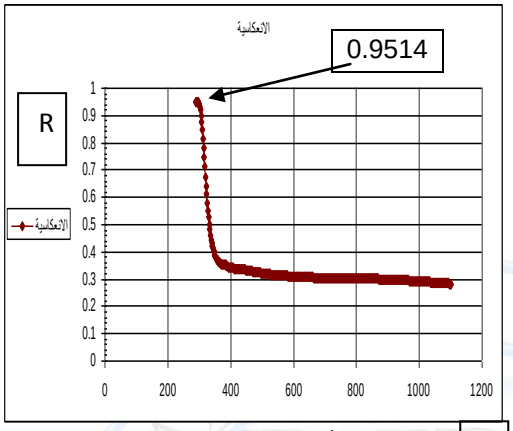
الشكل(٧) الأمتصاصية عند PH=8 ml

الأنعكاسية :

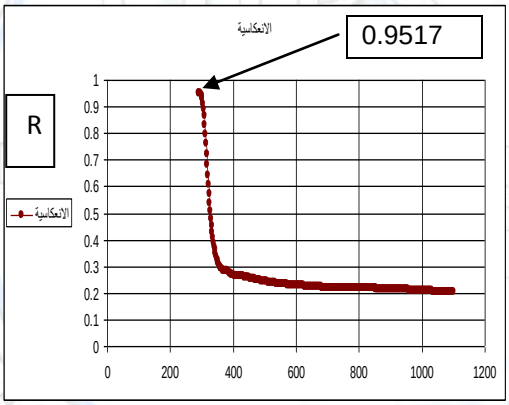
تم حساب الأنعكاسية بأستخدام المعادلة (2) وقد تم رسم جميع المنحنيات نسبة للطول الموجي ومن ملاحظة الاشكال(8,9,and10) نلاحظ زيادة الأنعكاسية بزيادة كمية الأمونيا أعتمادا على سلوك متغيرات المعادلة (٢) وهي النفاذية والأمتصاصية:



الشكل(٨) الأنعكاسية عند PH=2 ml ٨



الشكل(٩) الأنعكاسية عند PH=5 ml ٨



الشكل(١٠) الأنعكاسية عند PH=2 ml ٨

سمك الغشاء:

تم حساب سمك الأغشية المحضرة بأستخدام الطريقة الوزنية حيث أستعمل ميزان حساس لذلك، وقد لوحظ بأن سمك الغشاء يقل مع زيادة كمية الأمونيا كما موضح بالجدول(١) وهذا متوقع كون الأمونيا تستخدم كعامل مساعد للتفاعل مما تقلل من التكتلات الكبيرة نسبياً.

فجوة الطاقة (Eg) :

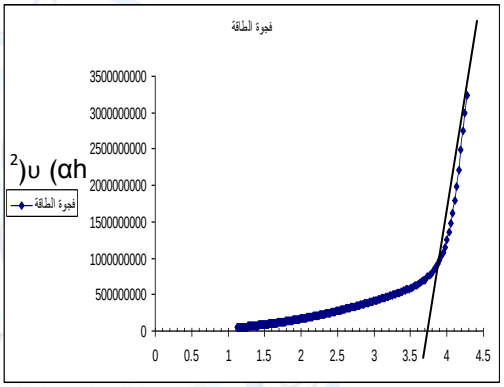
هي أقصر مسافة عمودية بين قعر حزمة التوصيل وقمة حزمة التكافؤ ، حيث يمكن إيجاد فجوة الطاقة المباشرة من خلال المعادلة (6). كما يمكن تقييم فجوة الطاقة (Eg) للأغشية بأسلوب قياسي من خلال رسم مخطط $(\alpha h\upsilon)^2$ بوصفه دالة لطاقة الأشعة الساقطة، إذ إن امتداد الجزء المستقيم من المنحني حتى يقطع محور الطاقة عند (α=o) يُعطينا قيمة فجوة الطاقة (Eg) كما في الأشكال (11,12, and 13) . ومن هذه الأشكال نجد أن فجوة الطاقة تزداد بزيادة كمية الأمونيا ، ولكون أن زيادة الأمونيا يقلل من سمك الغشاء فعليه تقل المستويات الموضعية بين حزمتي التكافؤ والتوصيل وبالتالي تزداد قيمة فجوة الطاقة [20] . والجدول (٢) يوضح قيم فجوة الطاقة للأغشية المحضرة ولجميع الحالات.

الجدول(١) علاقة سمك الغشاء بتغير كمية الأمونيا الجدول(٢) علاقة فجوة الطاقة بتغير كمية الأمونيا

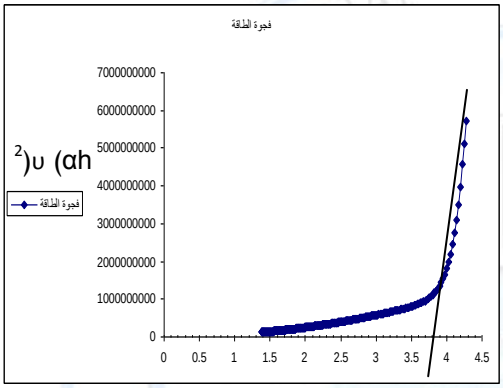
عبدالمجيد عيادة إبراهيم* نوفل يوسف جميل** تحسين علي أسود**

ZnS	كمية الأمونيا (ml)	سمك الغشاء (nm)
	2 ml	643
	5 ml	247
	8 ml	100

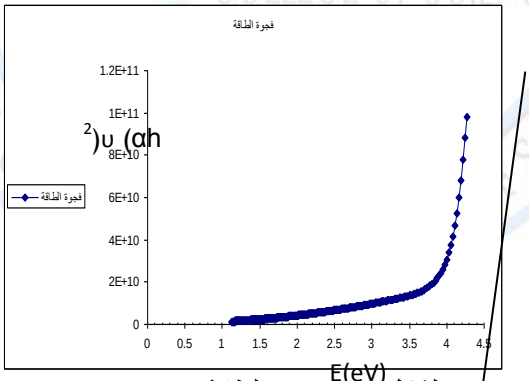
ZnS	كمية الأمونيا (ml)	فجوة الطاقة Eg(eV)
	2 ml	3.85
	5 ml	3.9
	8 ml	3.93



الشكل(١١) فجوة الطاقة عند PH=2 ml



الشكل(١٢) فجوة الطاقة عند PH=5 ml



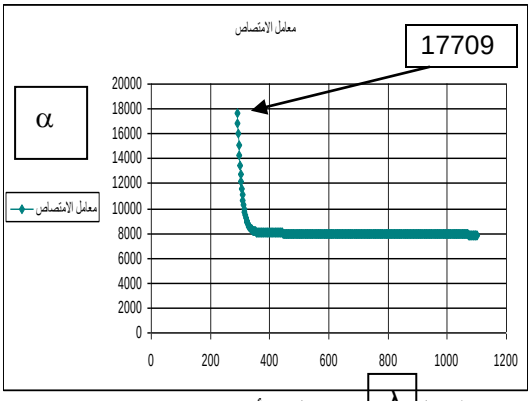
الشكل(١٣) فجوة الطاقة عند PH=8 ml

معامل الامتصاص:

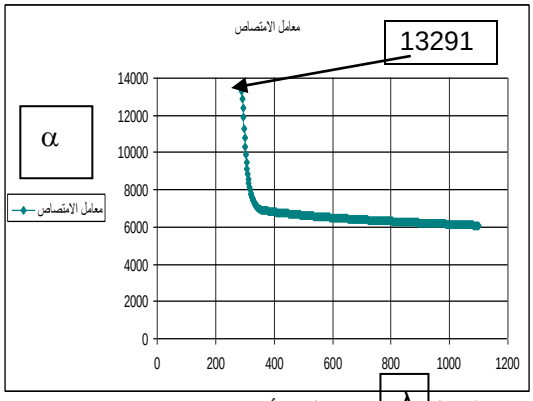
تم حساب قيم معامل الامتصاص بأستخدام المعادلة (3) وقد تم رسم جميع المنحنيات نسبة للطول الموجي ومن ملاحظة الاشكال(14,15,and 16) نلاحظ زيادة معامل الأمتصاص بزيادة كمية الأمونيا ويرجع السبب في ذلك الى أن معامل الأمتصاص يتناسب عكسيا مع سمك الغشاء وحسب المعادلة (٣) :

تأثير كمية الأمونيا على الخواص البصرية لغشاء (ZnS) النانوي المحضر بأستخدام تقنية الترسيب بالحمام الكيميائي(CBD)

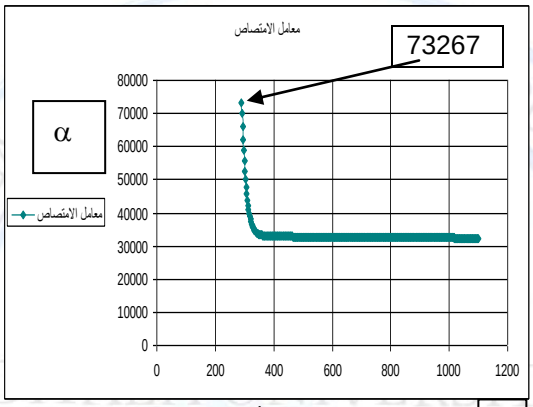
عبدالمجيد عيادة إبراهيم* نوفل يوسف جميل** تحسين علي أسود**



الشكل(١٥) معامل الأمتصاص عند PH=5 ml



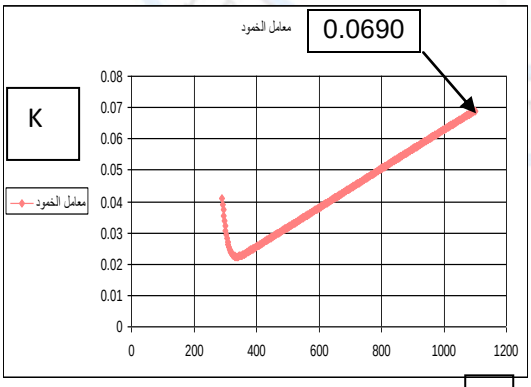
الشكل(١٤) معامل الأمتصاص عند PH=2 ml



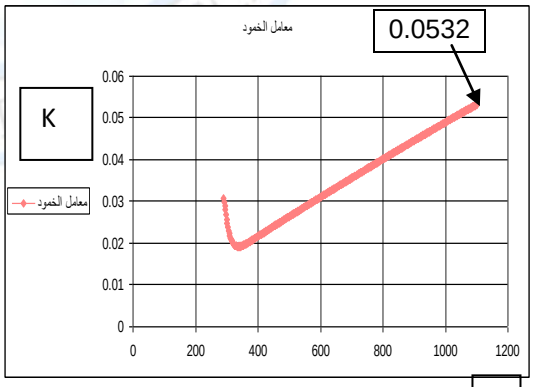
الشكل(١٦) معامل الأمتصاص عند PH=8 ml

معامل الخمود:

تم حساب قيم معامل الخمود بأستخدام المعادلة (4) وقد تم رسم جميع المنحنيات نسبة للطول الموجي ومن ملاحظة الاشكال (17,18,and19) نلاحظ زيادة معامل الخمود بزيادة كمية الأمونيا ويعزى ذلك الى تناسب معامل الخمود مع معامل الأمتصاص طرديا وحسب المعادلة (٤):



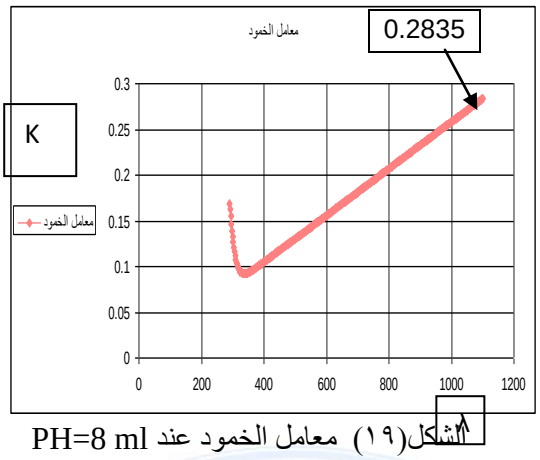
الشكل(١٨) معامل الخمود عند PH=5 ml



الشكل(١٧) معامل الخمود عند PH=2 ml

تأثير كمية الأمونيا على الخواص البصرية لغشاء (ZnS) النانوي المحضر بأستخدام تقنية الترسيب بالحمام الكيميائي(CBD)

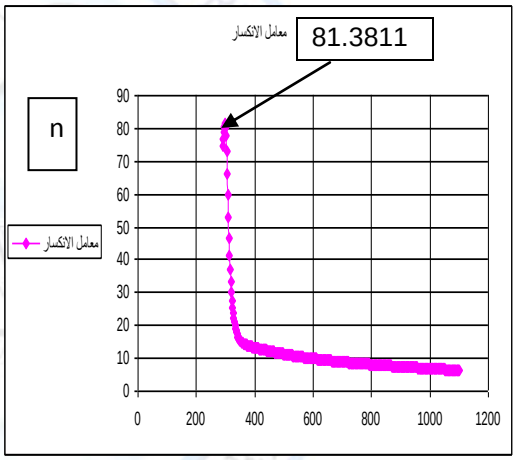
عبدالمجيد عيادة إبراهيم* نوفل يوسف جميل** تحسين علي أسود**



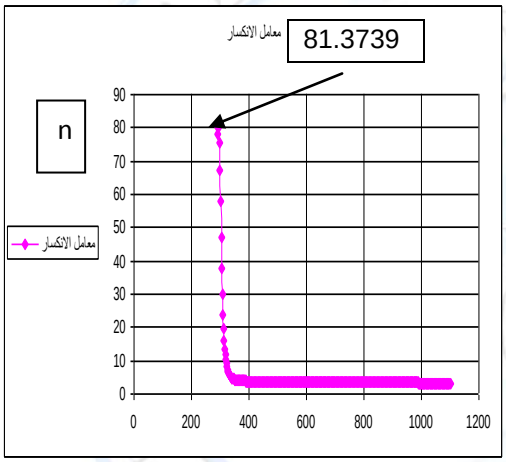
الشكل(١٩) معامل الخمود عند PH=8 ml

معامل الأنكسار :

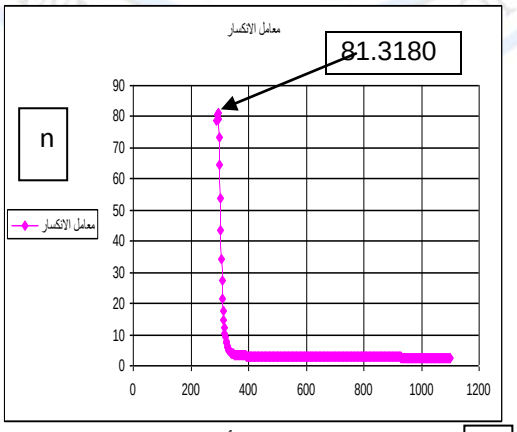
تم حساب معامل الأنكسار بأستخدام المعادلة (٥) وقد تم رسم جميع المنحنيات نسبة للطول الموجي ومن ملاحظة الاشكال (20,21,and 22) نلاحظ نقصان معامل الأنكسار بزيادة كمية الأمونيا أعتمادا على متغيرات المعادلة (٥) :



الشكل(٢٠) معامل الأنكسار عندPH=2 ml



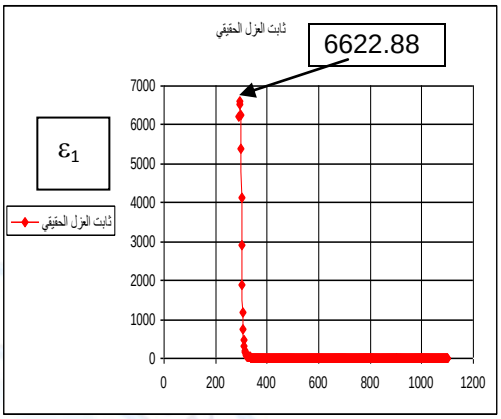
الشكل(٢١) معامل الأنكسار عندPH=5 ml



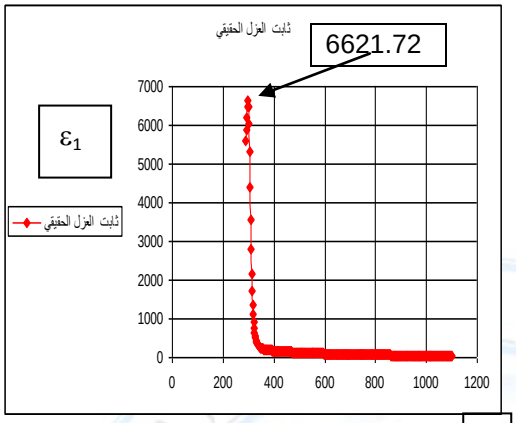
الشكل(٢٢) معامل الأنكسار عند PH=8 ml

ثابت العزل الحقيقي :

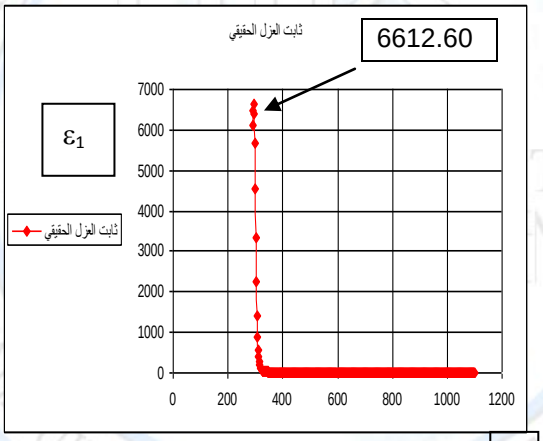
تم حساب ثابت العزل الحقيقي بأستخدام المعادلة (٧) وقد تم رسم جميع المنحنيات نسبة للطول الموجي ومن ملاحظة الاشكال (23,24,and 25) نلاحظ نقصان ثابت العزل الحقيقي بزيادة كمية الأمونيا أعتمادا على متغيرات المعادلة (٧) حيث يتناسب ثابت العزل الحقيقي طرديا مع معامل الأنكسار وعكسيا مع معامل الخمود:



الشكل(٢٣) ثابت العزل الحقيقي عند PH=2ml λ



الشكل(٢٤) ثابت العزل الحقيقي عند PH=5ml λ

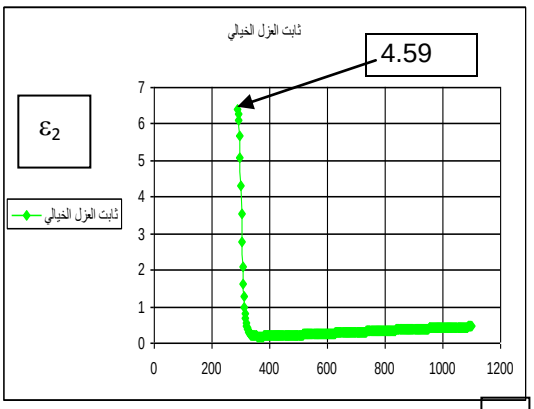


الشكل(٢٥) ثابت العزل الحقيقي عند PH=8ml λ

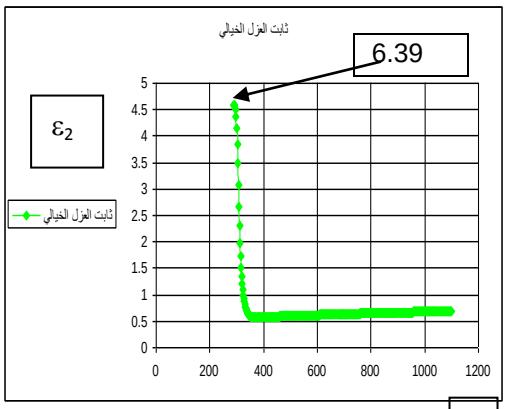
ثابت العزل الخيالي :

تم حساب ثابت العزل الخيالي بأستخدام المعادلة (٨) وقد تم رسم جميع المنحنيات نسبة للطول الموجي ومن ملاحظة الاشكال (26,27,and28) نلاحظ زيادة ثابت العزل الخيالي بزيادة كمية الأمونيا أعتمادا على متغيرات المعادلة (٨) حيث أن الزيادة في معامل الخمود أكبر قليلا من النقصان في معامل الأنكسار:

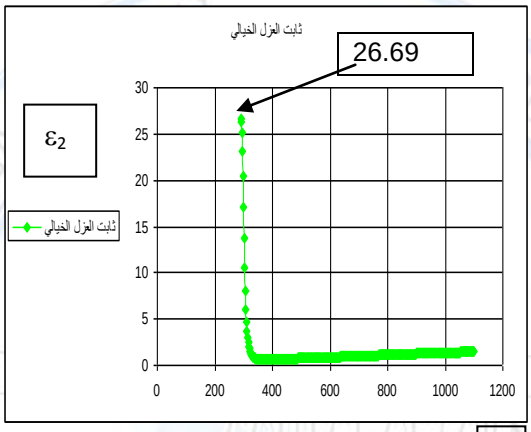
عبدالمجيد عيادة إبراهيم* نوفل يوسف جميل** تحسين علي أسود**



الشكل(٢٦) ثابت العزل الخيالي عند PH=2ml ٨



الشكل(٢٧) ثابت العزل الخيالي عند PH=5ml ٨



الشكل(٢٨) ثابت العزل الخيالي عندPH=8ml ٨

الاستنتاجات :

1. يمتلك كبريتيد الخارصين فجوة طاقة مباشرة تتراوح بين (3.85-3.93) eV حسب كمية الأمونيا المضافة وهي تقع ضمن مدى قيم فجوة الطاقة لأشباه الموصلات.
2. يؤدي زيادة كمية الأمونيا إلى زيادة قيمة فجوة الطاقة الممنوعة للانتقال المباشر المسموح (حيث أن القيم العالية لمعامل الأمتصاص $\alpha > ١٠^{٤}$ تساعد على أستنتاج بأن نوع الأنتقال مباشر ولذلك تم دراسة هذا النوع فقط) .
3. نقصان سمك الغشاء بزيادة كمية الأمونيا المضافة ، ويمكن تفسير ذلك الى كون الأمونيا عامل مساعد للتفاعل مما تقلل من التكتلات الكبيرة نسبياً التي ربما تزيد من السمك .
٤. زيادة كمية الأمونيا لها تأثير واضح على بقية الثوابت البصرية حيث يلاحظ بأن (النفاذية ، الأنعكاسية ، معامل الأمتصاص ، معامل الخمود وثابت العزل الخيالي) تزداد بزيادة كمية الأمونيا بينما (الأمتصاصية معامل الأنكسار وثابت العزل الحقيقي) تقل بزيادة كمية الأمونيا .
٥. فجوة الطاقة البصرية تقل بزيادة سمك الغشاء .

المصادر :

[1] A.Rahdar, V.Arbabi, and H. Ghanbari 'Study of Electro-Optical Properties of ZnS Nanoparticles Prepared by Colloidal Particles Method ', Vol. 61,p.657 .Zabol-Iran . (2012).

[2] Xiaosheng Fang , Tianyou Zhai , Ujjal K. Gautam , Liang Li , Limin Wu, Yoshio Bando, Dmitri Golberg'ZnS nanostructures:From synthesis to applications ', Vol. 56, p.177.China . (2011).

[3] Yu-Bin Chen 'Introduction to Nanotechnology -History, Definition , Methodology, Applications , and Challenges', p.10. Nanoscale Engineering Radiation Lab (2012).

[4] Abdul Kareem Thottoli, Anu Kaliani Achuthan Unni 'Effect of polyvinyl alcohol concentration on the ZnS nanoparticles and wet chemical synthesis of wurtzite ZnS nanoparticles',p1- India. (2013).

[5] Xu, C, Xue, L., Yin, C. and Wang, G 'Formation and photoluminescence properties of AlN nanowires', Phys. Stat. Sol. A, Vol. 198, p.329 (2003).

[6] J Wang. and Li, Y. 'Rational synthesis of metal nanotubes and nanowires from lamellar structures', Adv. Mater., Vol. 15, p.445 (2003).

[7] L.S. ,Li, and A.P. , Alivisatos, 'Semiconductor nanorod liquid crystals and their assembly on a substrate', Adv. Mater., Vol. 15, p.408 (2003).

[8] Qian Guixiang 'Controlled Fabrication, Characterization and Properties of One – dimensional Semiconductor Nanostructures from and on Metal Substrates', p(i) : abstract Hong Kong. (2009).

[9] C. Ma, D. Moore, Y. Ding, J. Li and Z.L.Wang," Nanobelt and nanosaw structures of II-VI semiconductors", Int. J. Nanotechnology, Vol. 1, No. 4, (2004).

[10] Neslihan Üzar and Mcetin Arikan 'Synthesis and investigation of optical properties of ZnS nanostructures', Vol. 34, No. 2, p.287, Turkey (2010).

[11] Sagadevan Suresh, 'Synthesis structural and dielectric properties of zinc sulfide nanoparticles', Vol. 8(21), p.1121, India (2013).

[12] O. Stenzel, "The Physics of Thin Film Optical Spectra", An Introduction ,Winzerlaer Str. 10, 07745 Jena, Germany , (2005).

[13] D.D.O.Eya,A.J.Ekpunobi, C.E. Okeke " Structural and Optical Properties and Applications of Zinc Oxide Thin Films Prepared by Chemical Bath Deposition Technique "The Pacific Journal Of Science And Technology,Vol , 6 , No.1(2005).

[14] Tor Ingve Aamodt 'Characterization of ZnS:Cr films for Intermediate Band Solar Cells', Teacher Education with Master of Science, Norwegian University of Science and Technology. (2011).

[15] Saafie Salleh, M. N. Dalimin, and H. N. Rutt 'Structural and Surface Characterization of Cold Deposited Zinc Sulfide Thin Films', 3rd International Conference on Solid State Science & Technology , Malaysia. (2010).

[16] Huda Abdullah, Norhabibi Saadah and Sahbuddin Shaari 'Effect of Deposition Time on ZnS Thin Films Properties by Chemical Bath Deposition (CBD) Techinique', p.1088. Malaysia. (2012).

[17] A. Divya[1], B.K. Reddy[1], S. Sambasivam[2], P. Sreedhara Reddy[1] 'Photolumine-scence and EPR studies of ZnS Nanoparticles Co-Doped with Mn and Te', Vol. 3, No.1, P. 639. India. (2011).

[18] Runshen Xu,[1] Jun Huang,[2] Sid Ghosh[2] and Christos G. Takoudis[1,3] 'Deposition and Characterization of Atomic Layer Deposited ZnS Thin Films on p-type GaSb(100) Using Diethylzinc Precursor and Hydrogen Sulfide', Chicago,. (2011).

[19] كريم خلف محمد وراضي شبيب كاند وضفاف يحيى صالح " دراسة تأثير أشعة كاما المؤينة على الخواص التركيبية والبصرية لأغشية كبريتيد الخارصين ZnS المحضرة بطريقة التبخير الحراري في الفراغ " ، المؤتمر العلمي الهندسي الأول - كلية الهندسة - جامعة ديالى٢٢-٢٣ كانون الأول ٢٠١٠ .

[20] محمد شياع مرعي" دراسة تاثير السمك والتلدين على الخواص التركيبية والبصرية لاغشية كبريتيد الكادميوم" رسالة ماجستير، جامعة تكريت، ٢٠٠٦ .