

Study some of Structural and Optical Properties for $\text{Cd}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}$ Thin Films Prepared by Chemical Bath Deposition

Khalid Hamdi Rzayg^a

Hani Hadi Ahmed^b

Hassan Hamada Ali^c

^{a,c}University of Tikrit, College of Education for Pure Sciences, Physics Department, Salahuddin, Iraq.

^bUniversity of Tikrit, Faculty of Applied Engineering, Al-Sharqat, Salah al-Din, Iraq.

Kalidhar1953@gmail.com

Submission date:- 12/5/2018

Acceptance date:- 24/7/2018

Publication date:- 11/12/2018

Keywords: Thin Films, Chemical Bath, CdO, Dopping.

Abstract

CdO thin Films Pure and doping by Fe (2,4,6)% was prepared by Chemical bath deposition (CBD) technique on glass substrates. Thin Films prepared was heated at (300)°C for 1 h in air. Structural and Optical properties of thin Films had been investigated, (XRD) results Showed that all thin Films have a polycrystalline Structural (FCC) and the higher crystal plane (111), Optical properties results showed that the transmittance of thin Films was decreased with increasing the doping. optical band gab was 2.62 eV at X=0, and 1.89 eV at X= 6%. The results also Showed that the Absorbance of thin Films increase with increasing the doping with high Absorption coefficient in the visible region of electromagnetic spectral.

دراسة بعض الخواص التركيبية والبصرية لأغشية $\text{Cd}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}$ المحضرة بتقنية الترسيب بالحمام الكيميائي

حسن حماده علي^٢

هاني هادي احمد^١

خالد حمدي رزيق^١

^{١,٢} جامعة تكريت، كلية التربية للعلوم الصرفة، قسم الفيزياء، صلاح الدين، العراق

^٢ جامعة تكريت، كلية الهندسة التطبيقية، الشرفاء، صلاح الدين، العراق

Kalidhar1953@gmail.com

الخلاصة

حضرت أغشية رقيقة من أوكسيد الكاديوم النقية والمشوبة بالحديد بنسب وزنية مختلفة (2,4,6)% على أرضيات زجاجية بطريقة الترسيب بالحمام الكيميائي. تمت أكسدة الأغشية المحضرة بدرجة حرارة (300) درجة سليزية لمدة ساعة بالهواء درست الخصائص التركيبية والبصرية للأغشية المحضرة، حيود الأشعة السينية للأغشية أظهر أن الأغشية المحضرة جميعها ذات تركيب متعدد التبلور من النوع المكعب مع أفضلية نمو بالاتجاه (111)، أظهرت نتائج الفحوصات البصرية أن $X=0\%$ عند (2.62 eV) الأغشية تقل بصورة ملحوظة بزيادة نسب التشويب، وتراوحت قيمة فجوة الطاقة بين نفاذية كما أظهرت النتائج أن الإمتصاصية للأغشية تزداد بزيادة نسب التشويب مع معامل $X=6\%$ عند (1.89eV) و إمتصاص عالٍ في المنطقة المرئية من الطيف الكهرومغناطيسي.

الكلمات الدالة: الأغشية الرقيقة، الحمام الكيميائي، أوكسيد الكاديوم، التشويب.

١- المقدمة:

يعد أكسيد الكاديوم مادة شبه موصلة وينتمي إلى المجموعة (الثانية، السادسة) من الجدول الدوري وهو ذو تركيب يتفاوت لون أكسيد الكاديوم [1] بلوري مكعب ووحدة خلية متركزة الأوجة وهذا يشابه بلورات كلوريد الصوديوم ويمكن الحصول عليه بالتسخين الشديد لعنصر الكاديوم ويعتبر من [2] بين البني الغامق والأخضر المصفر [3],[4],[5] الأكاسيد شبه الموصلة الشفافة التي تمتاز بخصائص مميزة كفجوة طاقة كبيرة نسبياً بحدود (2.7) وشفافية عالية في المنطقة المرئية وتحت الحمراء والقريبة وإنعكاسيتها العالية في المنطقة الحمراء من الطيف خصائص [7] وتوصيلية كهربائية عالية مقارنةً بتوصيلية أشباه الموصلات من النوع السالب [6] الكهرومغناطيسي [8] تألق مطلوبة مما يجعلها ذات تطبيقات واسعة في النماذج الكهروإلكترونية والفوتوفولطائية وأجهزة العرض ويمتلك أكسيد الكاديوم مقاومة كهربائية واطنة ناتجة عن وجود ذرات الكاديوم في مواقع تعويضية أو بسبب وجود فراغات الأوكسجين، كما يمتاز أكسيد الكاديوم بمعامل إمتصاص عالٍ لذلك فهو يستعمل في المنظومات. ان علم الإلكترونيات الحديث يقوم الآن على المادة [9,10] الشمسية لزيادة كفاءتها في الخلايا الضوئية، ولزيادة [11] يشكل أغشية رقيقة وخاصة في الدوائر الكهربائية المتكاملة والحاسبة وفي الخلايا الشمسية والضوئية كفاءة الخلايا الضوئية بأغشية رقيقة من مواد شبه موصلة ذات مواصفات معينة من أجل إمتصاصها جزءاً من الطاقة الساقطة وعكسها الجزء الآخر وهذه الخاصية تعتمد كثيراً على مقدار فجوة الطاقة الممنوعة ولما كانت أشعة الشمس تقع ضمن الجزء المرئي من طيف الأشعة الكهرومغناطيسية ولأجل التحكم بمقدار ما يمتص من الطاقة أو ما ينعكس منها يجب أن نختار مواد شبيهة. من خلال البحث لم [12] موصلة تقارن فجوة طاقتها الممنوعة بطاقة الفوتونات ضمن الجزء المرئي من الطيف نجد تطرق إلى موضوع الدراسة في دراسات وبحوث سابقة في هذه البحث تم تحضير أغشية أكسيد الكاديوم النقية والمشوبة بالحديد بنسب مختلفة ودراسة مدى تأثير التشويب بالحديد على الخصائص التركيبية والبصرية لأغشية أكسيد الكاديوم لتحديد إمكانية إستعمالها في التطبيقات الإلكترونية والنماذج الإلكترونية المختلفة.

٢- طريقة العمل:

تعد طريقة الترسيب بالحمام الكيميائي إحدى التقنيات المستعملة لتحضير الأغشية الرقيقة وتعتمد هذه التقنية على عدد، والأرضية (pH) من المعلمات منها التركيب الكيميائي للمادة المستعملة ودرجة حرارة المحلول وتركيز المحلول وعامل بنسبة نقاوة ٩٩.٩٩% مجهزة من شركة $(\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O})$ المستعملة للترسيب، أستعملت مادة نترات الكاديوم المائية بنسبة نقاوة ٩٩.٩٩% كمصدر لأيونات الحديد، كما أستعمل $(\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O})$ وأستعملت نترات الحديد المائية (Fluka) كمصدر لأيونات الهيدروكسيد، أستعملت سلايدات زجاجية كأرضيات ترسيب حيث تم تنظيفها بالكحول (NH_4OH) ١٠٠ ماء مقطر ml والماء المقطر وتجفيفها لتصبح جاهزة للإستعمال تمت إذابة الكمية المطلوبة من نترات الكاديوم المائية في ثم تمت إضافة محلول (0.03M) بوساطة الخلاط المغناطيسي لمدة ١٥ دقيقة للحصول على محلول شفاف بتركيز هيدروكسيد الأمونيوم تدريجياً يتحول المحلول للون الحليبي وتستمر الإضافة للحصول على المحلول الشفاف مرة أخرى عند درجة حرارة ٥٠ درجة سيليزية. $\text{pH}=10.5$ قيمة الدالة الحامضية للمحلول المحضر بحدود تم إيقاف الخلاط المغناطيسي وتغطيس القواعد عمودية داخل المحلول من دون تأثيرات مغناطيسية وترك القواعد مغطسة داخل المحلول لمدة ٢٤ ساعة عند درجة حرارة الغرفة كما تم تحضير محلول نترات الكاديوم المشوبة بالحديد بنسب وزنية مختلفة % (٢،٤،٦) حيث تم حساب النسب الوزنية للمواد المستعملة من خلال المعادلة التالية:

$$W_{(g)} = \frac{V(ml) \times M \times N}{1000} \quad (1)$$

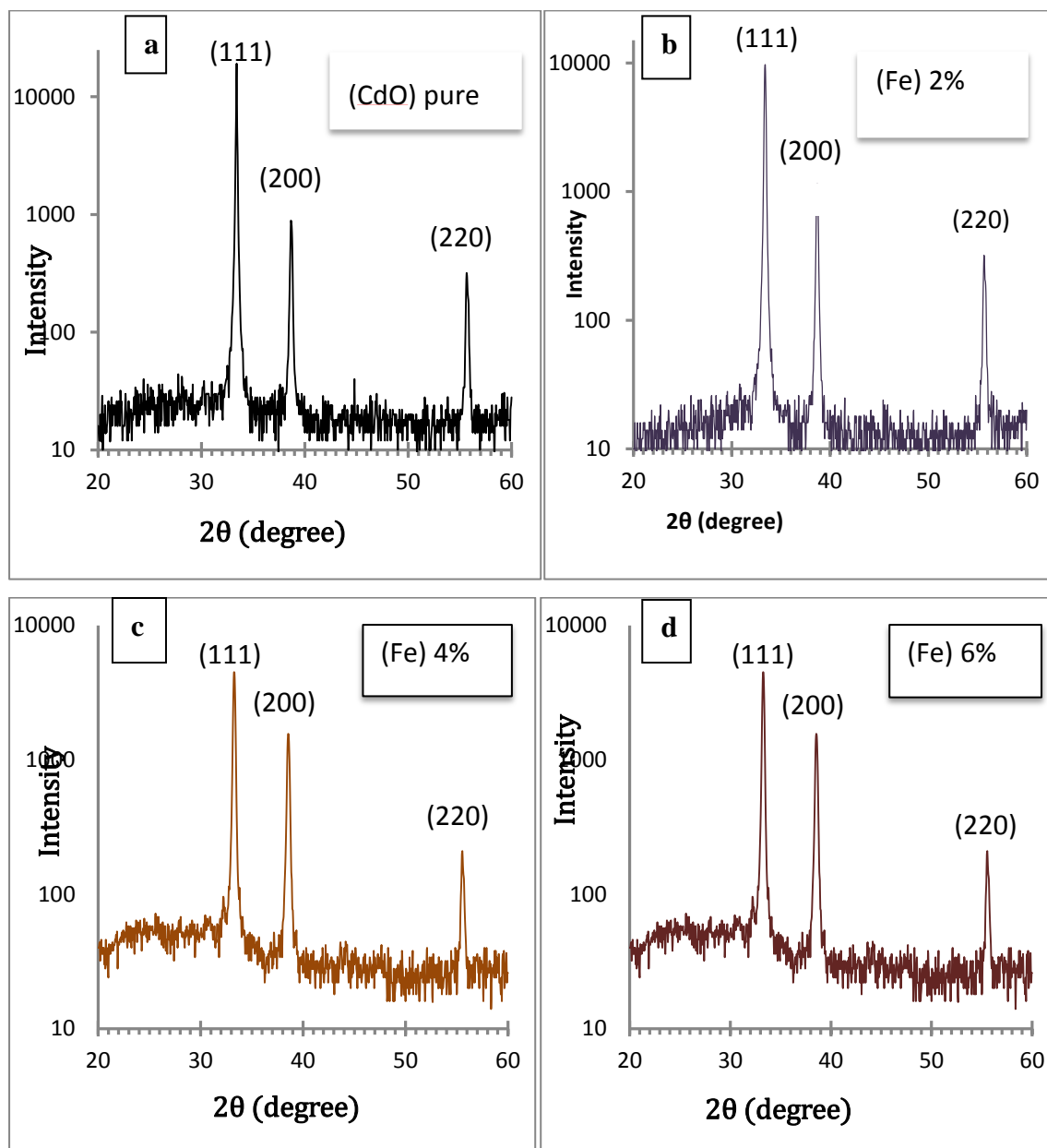
الوزن الجزيئي للمادة المستعملة: N، المولارية للمحلول: M، حجم المحلول المحضر، $V_{(ml)}$: الوزن بالغرام، $W_{(g)}$: حيث أن تتم إضافة الكمية المطلوبة من نترات الحديد المائية في محلول نترات الكاديوم النقي بوساطة الخلاط المغناطيسي ليتم تجانس المحلول، ويتم تغطيس الأرضيات في المحلول المشوب بصورة عمودية من دون تأثيرات مغناطيسية لمدة ٤٨ ساعة، بعدها تم رفع العينات (النقية والمشوبة) وتجفيفها ثم تمت عملية الأكسدة الحرارية عند درجة حرارة (٣٠٠) درجة سيليزية لمدة ساعة لتصبح العينات جاهزة للفحوصات البصرية والتركيبية. إذ تمت دراسة حيود الأشعة، ودرست الخواص الخواص السينية بوساطة مطياف ياباني الصنع من نوع Shimadzu XRD-6000 الخواص البصرية بوساطة مطياف ياباني الصنع من نوع UV-VIS-Spectrophoto Meter UV-1800، إذ تم حساب طيف النفاذية والإمتصاصية وفجوة الطاقة البصرية ومعامل الإمتصاص للأغشية المحضرة (النقية والمشوبة) لمعرفة مدى إمكانية إستعمالها في التطبيقات الإلكترونية والبصرية.

٣- النتائج والمناقشة:

٣.١ حيود الأشعة السينية

بينت نتائج حيود الأشعة السينية أن التركيب البلوري للأغشية المحضرة جميعها هو من النوع المكعب متعدد التبلور مع إتجاهية سائدة عند المستوى (١١١) كما أظهرت النتائج أن التشويب عند نسبة % (٢) قد أثر في طيف الأشعة السينية من خلال إنخفاض القيم مع أفضلية نمو بالإتجاه (١١١)، كما أدت نسب التشويب عند % (٤،٦) إلى نقصان في التبلور للمستوى (١١١) وزيادة في عرض منتصف القمة مما يشير إلى نقصان في الحجم الحبيبي مع بقاء الإتجاه السائد للنمو عند المستوى (١١١) وزحف القيم نحو الأطوال الصغيرة مقارنةً مع موقع القيم للأغشية النقية، كما ان سبب ذلك يرجع بينما القطر الأيوني (0.78 Å) (إلى الفرق بين حجم القطر الأيوني للحديد والكاديوم، حيث أن القطر الأيوني للحديد يساوي مما يؤهل ذرات الحديد على أخذ

مواقع بينية في التركيب البلوري تعمل على تقليل في ابعاد الحبيبة $(0.95)^\circ$ للكاديوم البلورية ونقصان في المسافة بين المستويات البلورية وبالتالي نقصان في الحجم الحبيبي يعمل على تغير مواقع قمم الحيود حيود الأشعة $(1-2, c, d)$ ، ويلاحظ عدم ظهور قمم أخرى وذلك يرجع إلى أن نسب التشويب كانت قليلة. ويبين الشكل (السينية للأغشية المحضرة النقية والمشوبة) إذ يظهر نقصان في شدة بعض قمم الحيود وزيادة في الشدة لقمم أخرى مع الزيادة في نسب التشويب.

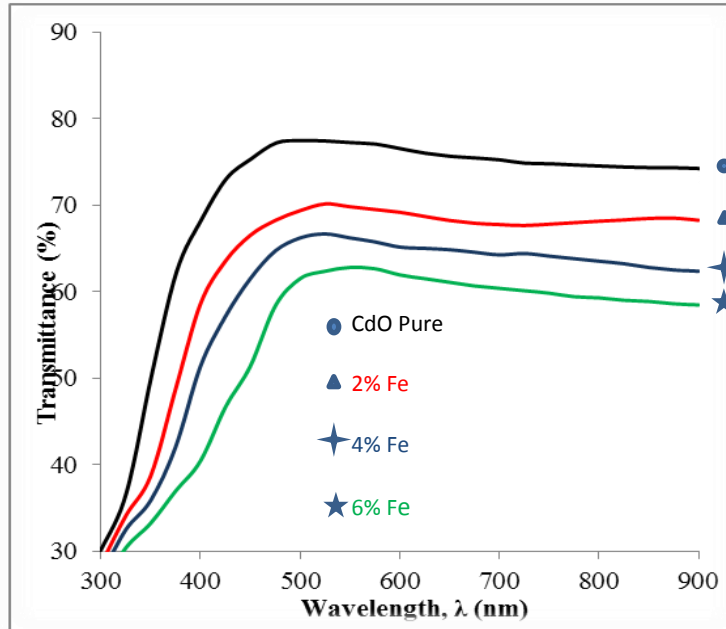


الشكل (١) حيود الأشعة السينية CdO النقية والمشوبة بالحديد بنسب مختلفة المحضرة بتقنية الترسيب بالحمام الكيميائي

٢- الخواص البصرية:

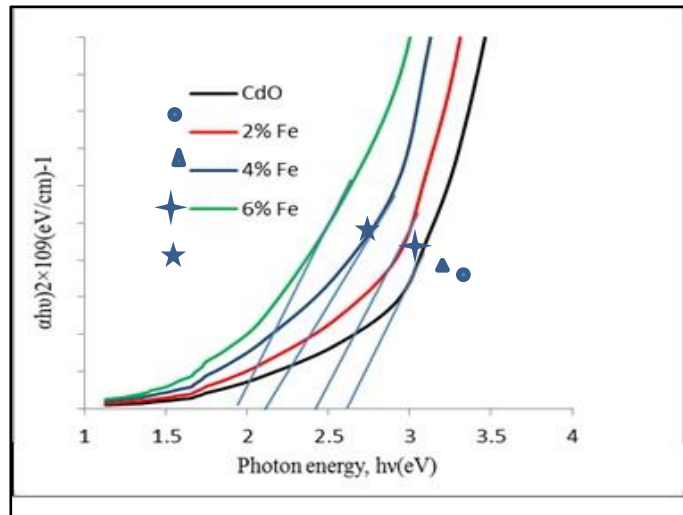
تعد دراسة الخصائص البصرية للأغشية الرقيقة مهمة جداً لتحديد الإستعمالات العملية والتطبيقية التي يمكن لمادة الغشاء أن تدخل فيها، يعتمد طيف الإمتصاصية للأغشية على طبيعة مادة الغشاء وطبيعة تركيبها البلوري وطاقة [12]. الفوتونات الساقطة عليها ويعتبر صفة مميزة للمادة. أظهرت النتائج إنَّ للأغشية جميعها (300-900nm) درس طيف النفاذية للأغشية المحضرة ضمن مدى الأطوال الموجية وجود زيادة حادة في طيف النفاذية عند المنطقة المرئية والمنطقة تحت الحمراء القريبة كما نلاحظ تغيراً نسبياً في حافة الإمتصاص الأساسية نحو الأطوال الموجية الطويلة لجميع نسب التشويب. كما أظهرت النتائج أنَّ النفاذية تقل بزيادة نسب التشويب حيث كانت النفاذية بحدود ٧٧ % بالنسبة لغشاء أكسيد الكاديوم النقي بينما إنخفضت النفاذية عند التشويب بالحديد لتصبح ٧١ % عند نسبة ٢% وإزداد الانخفاض في النفاذية مع زيادة نسبة التشويب لتصل إلى ٦٦% و ٦٢% عند

نسب التشويب ٤% و ٦% على التوالي ويرجع سبب نقصان النفاذية إلى أن التشويب يعمل على تكوين مستويات موزعية داخل التركيب البلوري فوق حزمة التكافؤ، إذ تعمل هذه المستويات على استقبال الإلكترونات وتوليد ذبول داخل فجوة. إن [13] الطاقة تعمل على تقليل فجوة الطاقة كما أن النفاذية تزداد مع زيادة الطول الموجي وهذا يتفق مع دراسات سابقة سبب نقصان النفاذية يرجع إلى زيادة سمك الغشاء مع زيادة التشويب كما إن الحديد أقل نفاذية من الكاديوم لذا فإن التشويب بالحديد يؤدي إلى نقصان في النفاذية كما موضح في الشكل (٢).



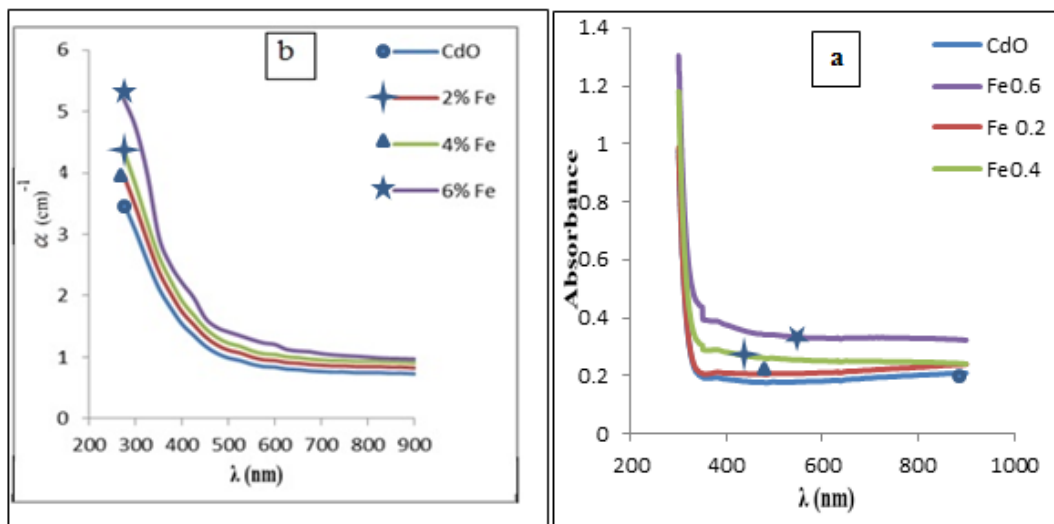
شكل (٢) طيف النفاذية لأغشية CdO النقية والمشوبة بالحديد

كما يبين الشكل (٣) تغير فجوة الطاقة المباشرة مع نسب التشويب إذ تم رسم العلاقة بين طاقة الفوتون ($h\nu$) و $(\alpha h\nu)^2$ عند $\alpha=0$. إذ تبين أن فجوة الطاقة تقل بزيادة نسب التشويب إذ كانت فجوة الطاقة $h\nu$ من خلال نقطة التقاطع مع 2.46 eV بينما إنخفضت قيمة فجوة الطاقة عند التشويب بنسبة ٢% لتصل 2.18 eV لغشاء أكسيد الكاديوم النقي $2.18 - 1.89$ عند نسب تشويب ٤% و ٦% على الترتيب، ويزداد الإنخفاض مع زيادة نسب التشويب بحدود السبب في نقصان قيمة فجوة الطاقة مع زيادة نسب التشويب إلى أن عملية التشويب تعمل على تكوين مستويات إضافية فوق حزمة التكافؤ تعمل على إحداث تغير في التركيب البلوري مما يؤدي إلى زيادة احتمالية حدوث الإنتقالات الإلكترونية المباشرة من حزمة التكافؤ إلى حزمة التوصيل وبالتالي تقليل عرض فجوة الطاقة المباشرة للأغشية المحضرة وهذا يتفق مع. وتعد فجوة الطاقة من أهم الثوابت البصرية التي تعتمد عليها فيزياء إشباه الموصلات في تصنيع [15], [14] دراسات سابقة النبائط الإلكترونية بصرية مثل الخلايا الشمسية والكواشف والتأثيرات الضوئية وغيرها، حيث يتم اختيار مواد ذات فجوة طاقة تقارب طاقة الفوتونات الساقطة ضمن جزء من الطيف الكهرومغناطيسي بحسب حاجة التطبيق المصنع للتحكم والسيطرة بكمية مايمتص أو ينفذ أو ينعكس من الفوتونات الساقطة على الغشاء [16].



شكل (٣) فجوة الطاقة البصرية المباشرة لأغشية أكسيد الكاديوم النقية والمشوبة

أظهرت النتائج إنَّ الإمتصاصية للأغشية المحضرة تزداد بزيادة نسب التشويب بالحديد كما مبين في الشكل (٤). إنَّ زيادة التشويب تؤدي إلى تكوين طبقة معتمدة على سطح الأرضية وبوصف الحديد مادة أقل شفافية من أكسيد الكاديوم لذلك فإنَّ إضافة الشوائب تؤدي إلى تكوين مستويات إضافية بالقرب من حزمة التوصيل تعمل على زيادة احتمالية إمتصاص الفوتونات ذات الطاقات القليلة مما يزيد من احتمالية الإنتقالات الإلكترونية بين حزمة التكافؤ وحزمة التوصيل طيف الإمتصاصية كدالة للطول الموجي للأغشية المحضرة , إنَّ يظهر أنَّ الزيادة في نسبة التشويب (4-a) ويبين الشكل تعمل على تكوين مستويات إضافية داخل المنطقة المحصورة تعمل على إمتصاص الفوتونات ذات الطاقات الواطئة. تتغير معامل الإمتصاص للأغشية النقية والمشوبة إنَّ يلحظ إنَّ قيمة معامل الإمتصاص (4-b) كما يلحظ من الشكل تزداد بزيادة نسب التشويب مما يدل على نقصان فجوة الطاقة للأغشية , من خلال هذه الزيادة يمكن التعرف على حافة الإمتصاص الأساسية و حدوث الإنتقالات الإلكترونية بين حزمتي التكافؤ والتوصيل وطبيعة هذه الإنتقالات , إنَّه في حالة كون معامل الإمتصاص عالٍ, فإنَّ ذلك يعني حدوث إنتقالات إلكترونية مباشرة [17], وهذا يعزى إلى أنَّ التشويب يعمل على زيادة المستويات المانحة بالقرب من حزمة التوصيل مما يزيد من إمكانية إمتصاص الفوتونات الواطئة, ومن المعروف أنَّ تغير معامل الإمتصاص في أشباه الموصلات يعطينا حرية إختيار الغشاء المناسب لحجب الكمية المرغوبة من الطيف الكهرومغناطيسي في حالة تصنيع الخلايا الشمسية والكواشف الضوئية والنبائط الإلكترونية بصرية.



الشكل (٤) a. طيف الإمتصاصية كدالة للطول الموجي للأغشية النقية والمشوبة

b . معامل الامتصاص للأغشية النقية والمشوبة

٣- الإستنتاجات

١. إنَّ عملية التشويب لم تؤثر كثيراً على التركيب البلوري للغشاء فقد بقي من النوع متعدد التبلور وبقاء الإتجاه السائد للنمو عند المستوى (١١١) مع انخفاض في شدة القمم وحدوث تغير بسيط في مواقعها وتحسن في التركيب البلوري.
٢. نقصان فجوة الطاقة مع زيادة نسبة التشويب بسبب تكوين مستويات موضعية فوق حزمة التكافؤ عملت على تقليص عرض فجوة الطاقة.
٣. تمتلك الأغشية المحضرة جميعها نفاذية عالية عند الأطوال الموجية المرئية مما يجعلها مناسبة للإستعمال كنوافذ في التطبيقات الفوتوفولتائية.
٥. تزداد الإمتصاصية للأغشية المحضرة بصورة ملحوظة مع زيادة التشويب، كما يزداد معامل الإمتصاص مع زيادة نسبة التشويب للأغشية جميعها كما إنَّ حافة الإمتصاص غير حادة وهذا يؤكد إنَّ التركيب متعدد التبلور ويعطي إحتمالية كبيرة لحدوث الإنتقالات الإلكترونية المباشرة.

CONFLICT OF INTERESTS

There are no conflicts of interest.

المصادر

- [1] A.A. Dakhela, A.Y. Ali-Mohamed, "Structural, electrical, and optical absorption properties of $\text{La}_x\text{Cd}_{1-x}\text{O}$ solid solution films obtained by sol-gel method", *Materials Chemistry and Physics*, Vol,113,P,356-360. 2009.
- [2] C.H. Bhosale, A.V. Kambale, A.V. Kokate, K.Y. Rajpure, "Structural, optical and electrical properties of chemically sprayed CdO thin films", *Materials Science and Engineering B*, Vol, 122,P,67-71, 2005.
- [3] A.Tanusheveski&H.Osmani. CdS thin films Obtained by Chemical Bath Deposition in Presence Of fluorine and the efect Of annealing on their Properties. Chalcogenide Letters. Vol. 15, No. 2. p. 107 – 113. , 2018.
- [4] Y. Caglar, S. Ilcan, M. Caglar, "Single-oscillator model and determination of optical constants of spray pyrolyzed amorphous SnO_2 thin films", *Eur. Phys. B*, Vol,58,3:P,251-256, 2007.
- [5] S. Ilcan, M. Caglar, Y. Caglar, F. Yakuphanoglu, "CdO :Al films deposited by sol-gel process: a study on their structural and optical properties", *Optoelectronics and advanced materials-Rapid Communications*. Vol,32:P,135-140, 2009.
- [6] A. A. Dakhel, "Influence of hydrogenation on the electrical and optical properties of CdO :Tl thin films", *Thin Solid Films*, Vol, 517,P,886-890, 2008.
- [7] Y.Zhang ,J. Mu, "Preparation of CdO Thin Films by Annealing Cd^{+2} -Dithiol Self-Assembled Films", *Dispersion Science and Technology*, Vol,26,P,509-511, 2005.
- [8] A.A. Dakhel, A.Y. Ali-Mohamed, "Structural and optoelectrical properties of nanocrystalline Gd-doped CdO films prepared by sol gel method", *Sol-Gel Sci. Technol.*, Vol,55,P,348-353, 2010.
- [9] R.K.Gupta, K.Ghosh, R.Pate and P.K.Kahol, "Wide band gap $\text{Cd}_{0.83}\text{Mg}_{0.15}\text{Al}_{0.02}\text{O}$ thin films by pulsed laser deposition", *Applied Surface Science*, Vol,255,P,4466-4469, 2009.
- [10] P. Velusamy, R. R. Babu , K. Ramamurthi , "Structural, microstructural, optical and electrical properties of spray deposited rare- earth metal (Sm) ions doped CdO thin Films" *J Mater Sci: Mater Electron* . Vol. 26, P. 4152-4164, 2015.
- [12] Y.Sirotn and M.Shaskolskaya, *Fundamentals of Crystal physics*, Mir Publishers, Moscow 1992,
- [13] T -Steiner, *Semiconductor Nanostructures for Optoelectronic Applications*, Artech House, Inc, 2004.
- [14] M . G. Yousif, *Solid State Physics*, 2, Baghdad University, 1989.
- [15] E. T Al Waisy , and , M . S. Al Wazny , "Structural ,Surface Morphology and Optical Properties of Bi_2O_3 thin film Prepared By Reactive Pulse Laser Deposition " , university of Anbar for pure science , 2013.
- [16] R . S . Ali, "Structural and Optical Properties of nanostructured bismuth oxide, *International Letters of Chemistry*", *Physics and Astronomy* . Vol,34.P, 64 – 72, 2014.
- [17] S. P. Desai, M. P. Suryawanshi, *Investigations on the Thickness Dependent Structural, Morphological, and Optoelectronic Properties of Sprayed Cadmium based Transparent Conducting Oxide*, *Thin Solid Films*, 2017.