Effect of Fe Doping on Structural and Electrical Properties of CdO Thin Films Prepared by Chemical Bath Deposition Technique

Khalid Hamdi Rzayg
University of Tikrit, College of Education for Pure Sciences, Physics Department, Salahuddin, Iraq.
Kalidhar1953@gmail.com
Hani Hadi Ahmed
University of Tikrit , Faculty of Applied Engineering, Al-Sharqat, Salah al-Din, Iraq.
hanind85@tu.edu.iq
Hassan Hamada Ali
University of Tikrit, College of Education for Pure Sciences, Physics Department, Salahuddin, Iraq.
Hasan.h.ali89@gmail.com

ARTICLE INFO
Submission date: 12/ 8 / 2018
Acceptance date: 1 / 10/ 2018
Publication date: 31/ 12 / 2019

Abstract

Pure CdO thin films have been prepared on glass substrates by chemical bath deposition technique , films has Fe doping at ratio (0, 2,4,6,8)% to study effect of Fe doping on structural ,electrical properties of prepared films, structural properties has studies by (XRD),(AFM), electrical properties has such a direct electrical conductivity and Hall effect. XRD results showed that all prepared films has polycrystalline structural cubic type and higher crystal at plane (111) with decrease in grain size with doping increase. AFM results showed that the films has good smooth and homogeneous surface and decrease average roughness with doping increase, electrical results showed that electrical conductivity increasing with doping decreasing with two values of activation energy, Hall effect measurements showed that all prepared films has electrical conductivity n-type and increasing in carrier concentration number with doping increasing.

Keywords: Fe-doping, CdO Thin films, surface roughness, electrical properties

© Journal of University of Babylon for Pure and Applied Sciences (JUBPAS) by University of Babylon is licensed under a Creative Commons Attribution 4. 0 International License, 2019.

تأثير التشويب بالحديد على الخصائص التركيبية والكهربائية لأغشية أوكسيد الكادميوم المحضرة بتقنية الترسيب بالحمام الكيميائي

هاني هادي احمد

جامعة تكريت، كلية التربية للعلوم الصرفة، قسم الفيزياء ,صلاح الدين, العراق

خالد حمدي رزيج

جامعة تكريت، كلية الهندسة التطبيقية، الشرقاط، صلاح الدين ,العراق

حسن حماده علي

جامعة تكريت، كلية التربية للعلوم الصرفة، قسم الفيزياء ,صلاح الدين, العراق

الخلاصة

تم تحضير أغشية رقيقة لمادة أوكسيد الكادميوم النقية بتقنية الترسيب بالحمام الكيميائي على قواعد زجاجية ,تم تشويب الأغشية بالحديد بنسب وزنية مختلفة %(0,2,4,6,8) لدراسة تأثير التشويب بالحديد على الخصائص التركيبية والكهربائية للأغشية المحضرة ,تمّت دراسة الخصائص التركيبية بوساطة حيود الأشعة السينية ومجهر القوة الذرية، كما درست الخصائص الكهربائية كالتوصيلية الكهربائية المستمرة وتأثير هول، نتائج حيود الأشعة السينية أظهرت أن الأغشية المحضرة جميعها تمتلك تركيب بلوري متعدد من النوع المكعب وأفضلية إتجاهية للنمو عند المستوى (111) ونقصان في الحجم الحبيبي مع زيادة نسب التشويب, بينت نتائج مجهر القوة الذرية أنَّ الأغشية تمتلك سطوحاً منتظمة وذات تجانساً عالياً وزيادة خشونة السطح مع زيادة نسب التشويب, نتائج الخصائص الكهربائية أظهرت إن التوصيلية الكهربائية للأغشية تزداد بزيادة نسب التشويب مع وجود قيمتين لطاقات التنشيط ،كما أظهرت قياسات تأثير هول أنَّ الأغشية المحضرة جميعها تمتلك توصيلية كهربائية من النوع السالب وزيادة عدد حاملات الشحنة مع زيادة نسب التشويب.

الكلمات الدالة: التشويب بالحديد, أغشية أوكسيد الكادميوم, خشونة السطح, الخصائص الكهربائية.

المقدمة

إنَّ أهم أنواع أشباه الموصلات هي ما يسمّى بأكاسيد التوصيل الشفافة *Transparent Conductive Oxides* (*TCO*) هي عبارة عن مواد تتكوّن من اتحاد معدن مع الأوكسجين مثال عن ذلك *CdO,SnO_2,ZnO [8]* تتميز هذه المواد بعدد من الخصائص التركيبية والبصرية والكهربائية بتوصيليتها الكهربائية العالية, وتكون حزمة التوصيل فيها مليئة بالألكترونات بالرغم من كبر فجوة الطاقة الممنوعة، وذلك بسبب الشواغر الاوكسجينية *OxygenVacancies* الناتجة عن عدم التوافق الجزيئي [1,2]. ونظراً لما تتميز به هذه المواد فقد تم استعمالها في كثير من التطبيقات العملية منها : الترانزستورات, الحاسوب الرقمي, المقومات ,المتسعات, الخلايا الشمسية, أقطاب التوصيل الشفافة ,متحسسات الغاز, الصمامات الباعثة الضوء والمقاومات المتغيرة . كما يمكن إجراء تحسين على خصائص تلك الأغشية لتلائم التطبيق المطلوب من خلال إجراء عملية تشويب بمواد تمتلك الخصائص المطلوبة .ويُعد أوكسيد الكادميوم أحد المواد شبه الموصلة ويتميز بخصائص بصرية وكهربائية متعددة مثل النفاذية العالية وفجوة الطاقة البصرية الواسعة. نظراً لأهمية *TCO* كأغشية في العديد من التطبيقات العملية للعديد من هذه المواد لذا يتطلب إيجاد تقنيات تلائم خصائص تلك الأغشية ومجالات تطبيقها[3]. تعد تقنية الترسيب بالحمّام الكيميائي من أهم التقنيات المستعملة لتحضير الأغشية الرقيقة , تمتاز هذه التقنية

بالسيطرة على سمك الغشاء وعلى معدل الترسيب من خلال تغير الدالة الحامضية (*pH*) ودرجة الحرارة وكذلك بتغير تركيز المواد المتفاعلة . كما إنّ أهم مميزات هذه التقنية كونها تتماشى مع إمكانية ترسيب الأغشية على مساحات كبيرة بتكلفة قليلة علاوة على التجانس والتوازن الكيمياوي للمنتج [4]. من خلال البحث لم نجد تطرق إلى موضوع الدراسة في دراسات وبحوث سابقة, في هذه البحث تم تحضير أغشية أُوكسيد الكادميوم النقية والمشوبة بالحديد بنسب وزنية مختلفة لدراسة مدى تأثير التشويب بالحديد على الخصائص التركيبية والكهربائية لأغشية أُوكسيد الكادميوم لغرض تحديد إمكانية إستعمالها في التطبيقات الألكتروبصرية.

طريقة العمل

إستعملت أرضيات زجاجية المانية المنشأ بأبعاد cm(7.5*2.5*0.1) كقواعد لترسيب الأغشية ,تم تنظيفها بالماء المقطر مع مسحوق الغسيل ثم غسلها بحامض الهيدروكلوريك المخفف بنسبة % (40), ثم تم وضعها في كحول الإيثانول عالي النقاوه (99%) لمدة (15) دقيقة تم وضعت في الأسيتون لمدة (10) دقائق لإزالة بقايا الشوائب الزيتية تم تم تجفيفها داخل فرن حراري عند درجة حرارة (50) درجة سيليزية لمدة (15) دقيقة لتصبح جاهزة للإستعمال . إستعمل ملح نترات الكادميوم المائية ($Cd(NO_3)_2.2H_2O$)مجهز من شركة (Fluka) بنقاوة %(99.99) كمصدر لأيونات الكادميوم Cd^{+2} واستعمل ملح نترات الحديد المائية ($Fe(NO_3)_2.9H2O$) بدرجة نقاوة %(99.99) مجهز من شركة (Fluka) كمصدر لأيونات الحديد(Fluka) كما تم استعمال محلول هيدروكسيد الأمونيوم (NH_4OH) كمصدر لأيونات الهيدروكسيد (OH^{+2}) ,تم تحضير محلول نترات الكادميوم المائية بتركيز مولارى M(0.03) وحجم ml (100) من خلال المعادلة الآتية [4]:

$$W_t = \frac{M \times M_W \times V}{1000} \dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots (1)$$

إذ إنّ :W***t***. الوزن بالغرام،M.المولارية ***w،(Mol/l)*** M.الوزن الجزيئي لنترات الكادميوم المائية ويساوي (308.74 g/mol) ***V***. حجم المحلول المحضر ***(***ml***)***.

تمت تحضير المحلول بوساطة خلاط مغناطيسي بسرعة دوران rpm (35) لمدة 15 دقيقة اذ تم الحصول على محلول شفاف تمت الإضافة التدريجية لمحلول هيدروكسيد الأمونيوم يتحول المحلول لون الحليبي وتستمر الإضافة لحين الحصول على محلول شفاف مره أخرى والدالة الحامضية (pH) للمحلول تساوي (11.5) إذ تم إستعمال جهاز (pH–Meter)الماني نوع (Itrans Bp3001) لقياس الدالة الحامضية للمحلول. تمت تحضير محلول نترات الكادميوم المشوب بالحديد بنسب وزنية مختلفة بإستعمال المعادلة (1) إذ إنّ الوزن الجزيئي لنترات الحديد المائية تساوي (404.02 g/mol) [5]. تم تحضير المحلول عند درجة حرارة (50) درجة سليزية .تم ايقاف الخلاط المغناطيسي وتم تغطيس القواعد الزجاجية بصورة عمودية داخل المحلور من دون تأثيرات مغناطيسية لمدة (24) ساعة عند درجة حرارة الغرفة ثم تم رفعها وتجفيفها وتمت الأكسدة الحرارية للأغشية بوساطة فرن حراري عند درجة حرارة (300) درجة سيليزية لمدة (90) دقيقة حيث تم الحصول على الأغشية المطلوبة لإجراء الفحوصات التركيبية والكهربائية ,إذ تمت دراسة الخصائص التركيبية بوساطة جهاز حيود الأشعة السينية (XRD) نوع (Shimadzu XRD–6000) ياباني المنشأ ,تم حساب الحجم الحبيبي من خلال المعادلة الآتية [6]:

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta\cos\theta} \qquad \dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots (2)$$

إذ إنَّ: λ. الطول الموجي للأشعة السينية الساقطة.

D: معدل الحجم الحبيبي للمادة البلورية.

β:عرض المنحني عند منتصف الشدة (FWHM). θ: زاية الحيود عند منتصف الشدة.

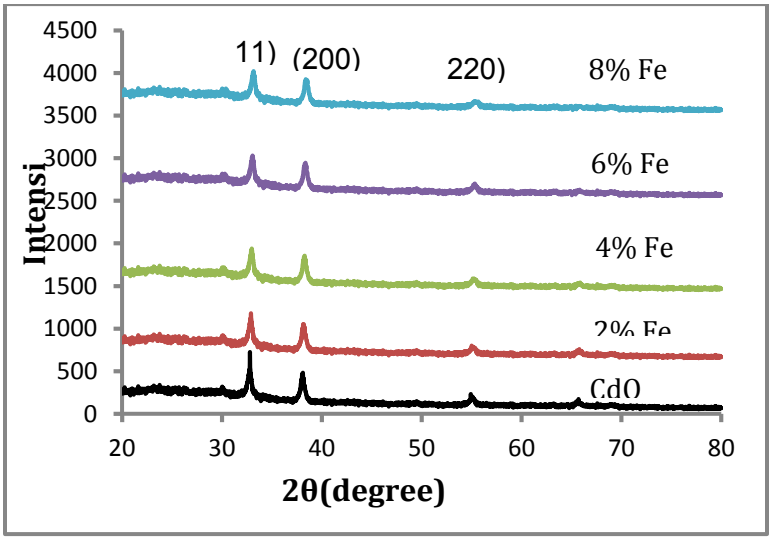
وإستعمل مجهر القوى الذرية (AFM) نوع (AA3000) الماني مجهز من شركة (Angstrom Advanced Inc) لدراسة الخصائص التركيبية السطحية للأغشية المحضرة ، كما تمت دراسة الخصائص الكهربائية للاغشية من خلال ترسيب الأقطاب على الأغشية وقياس التوصيلية الكهربائية المستمرة وقياس تأثير هول , لتحديد مدى تاثير التشويب بالحديد على تلك الخصائص للأغشية المحضرة ومعرفة مدى امكانية إستعمال الأغشية للإستعمال في تصنيع النبائط الإلكترونية .

النتائج والمناقشة

1-الخصائص التركيبية:

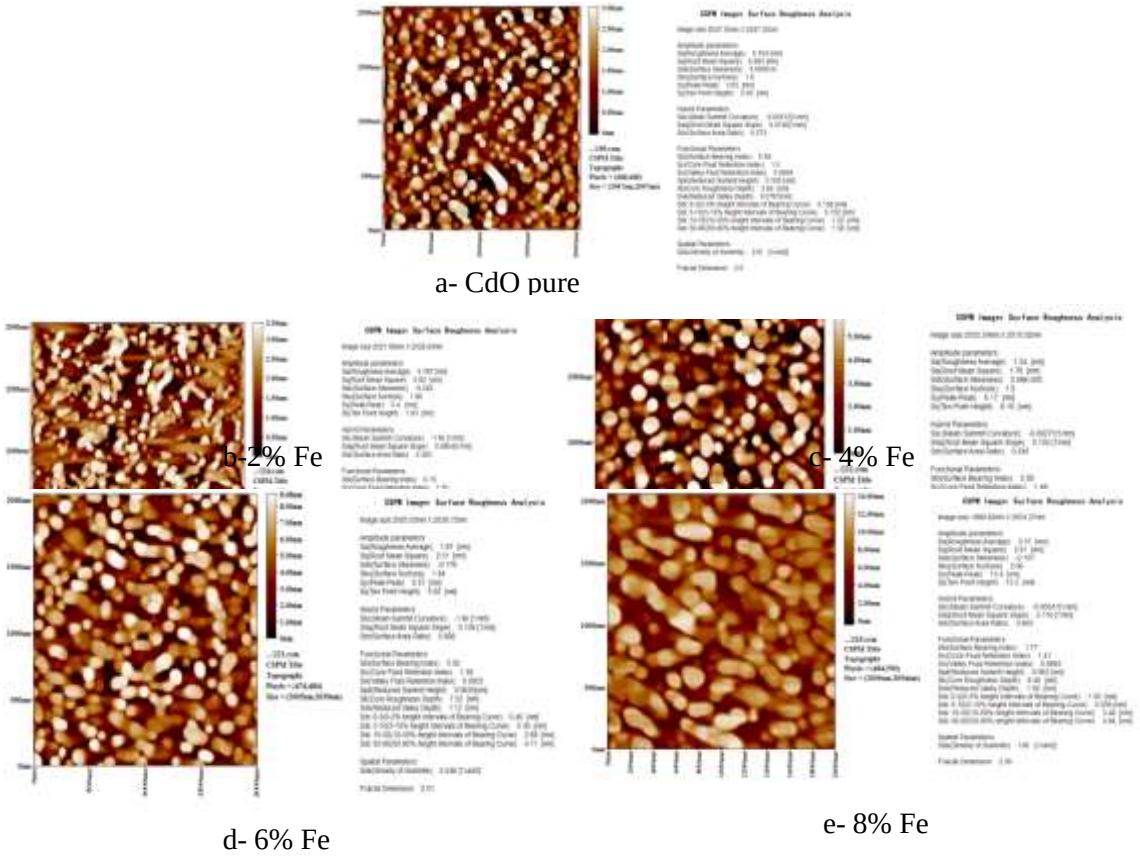
أظهرت نتائج حيود الاشعة السينية أن الأغشية المحضرة جميعها ذات تركيب بلوري متعدد من النوع المكعب(Cubic) وأفضلية نمو للأغشية المرسبة عند المستوى (111),كما موضح في الشكل(1) إذ بلاحظ أنّ زيادة التشويب تعمل على نقصان في شدة قمم الحيود والزحف القمم نحو قيم أصغر لزوايا الحيود (θ2) بالمقارنة مع غشاء اوكسيد الكادميوم النقي .ان تفسير ذلك يعزا إلى إحتلال ذرات الحديد مستويات إضافية داخل التركيب البلوري للغشاء إذ إنَّ القطر الأيوني لآيون للحديد Fe^{+2}يساوي (0.78 $^{\circ}$A)وهو مقارب للقطر الأيوني لأيون الكادميوم Cd^{+2} الذي يساوي (0.95°A) مما يزيد من إحتمالية إحتلال آيون الحديد مواقع بينية بدل داخل التركيب البلوري تعمل على تقليل المسافة الفاصلة بين المستوبات البلورية وازاحة قمم الحيود وبالتالي نقصان الحجم الحبيبي, تم حساب الحجم الحبيبي بإستعمال المعادلة (2) إذ وجد ان زيادة نسب التشويب بالحديد تعمل عند نسبة تشويب % (0) بينما (29.07) nmعلى نقصان الحجم الحبيبي للأغشية المحضرة إذ كانت قيمة الحجم الحبيبي

وصلت (20.80)nm عند *نسبة* تشويب %(8). كما يلاحظ عدم ظهور قمم حيود جديده وذلك لأن نسب التشويب كانت إلى قليلة وتتفق هذه النتيجة مع نتائج دراسات سابقة[7].



الشكل (1) حيود الأشعة السينية لأغشية أوكسيد الكادميوم النقية والمشوبة بالحديد بنسب مختلفة

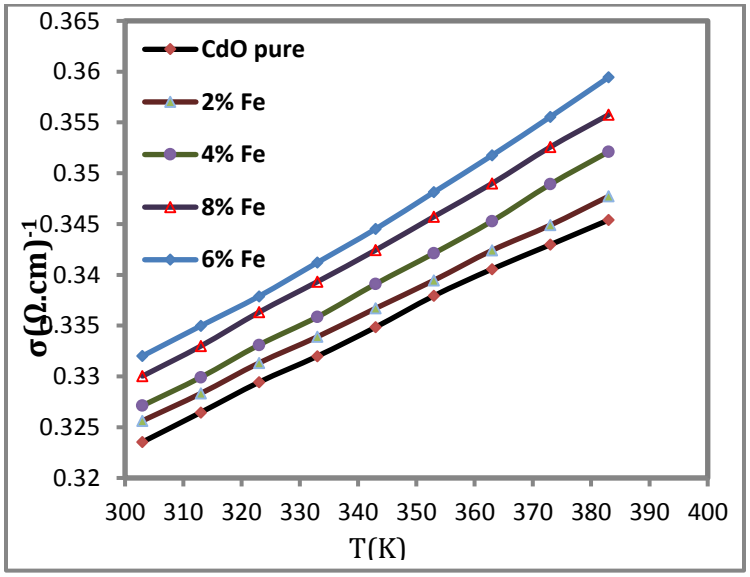
كما تمت دراسة الطبوغرافية السطحية للأغشية بوساطة مجهر القوة الذرية, أظهرت النتائج أنَّ الاغشية المحضرة تمتلك سطوحاً ذات تراكيب منتظمة ومتجانسة كما موضح في الشكل (2). إذ وجد أنَّ انتظام السطح والتجانس يزداد بزيادة نسب التشويب لغشاء أوكسيد الكادميوم النقي بينما يزداد بزيادة(0.764) nm يساوي (Average Roughness)كما إنَّ معدل خشونة السطح (Root mean square) عند نسبة تشويب (8%) كما إنَّ قيمة متوسط الجذر التربيعي (1.97) nmنسب التشويب بالحديد ليصل إلى التي تمثل (مجموع الارتفاعات والانخفاضات السطحية تربيع مقسومة على حاصل جمع عددهما الكل تحت الجذر التربيعي) هذا يعني إنَّ ازدياد كثافة حشو السطح وإمكانية إستعمال مثل هذا (0.883–2.31) nmتزداد بزيادة نسب التشويب إذ بلغت النوع من الأغشية في تطبيقات الكواشف الضوئية والخلايا الشمسية , وتتفق هذه النتيجة مع نتائج دراسات سابقة [7,8].



الشكل (2) صور مجهر القوة الذرية لأغشية أُوكسيد الكادميوم النقية والمشوبة بالحديد بنسب مختلفة

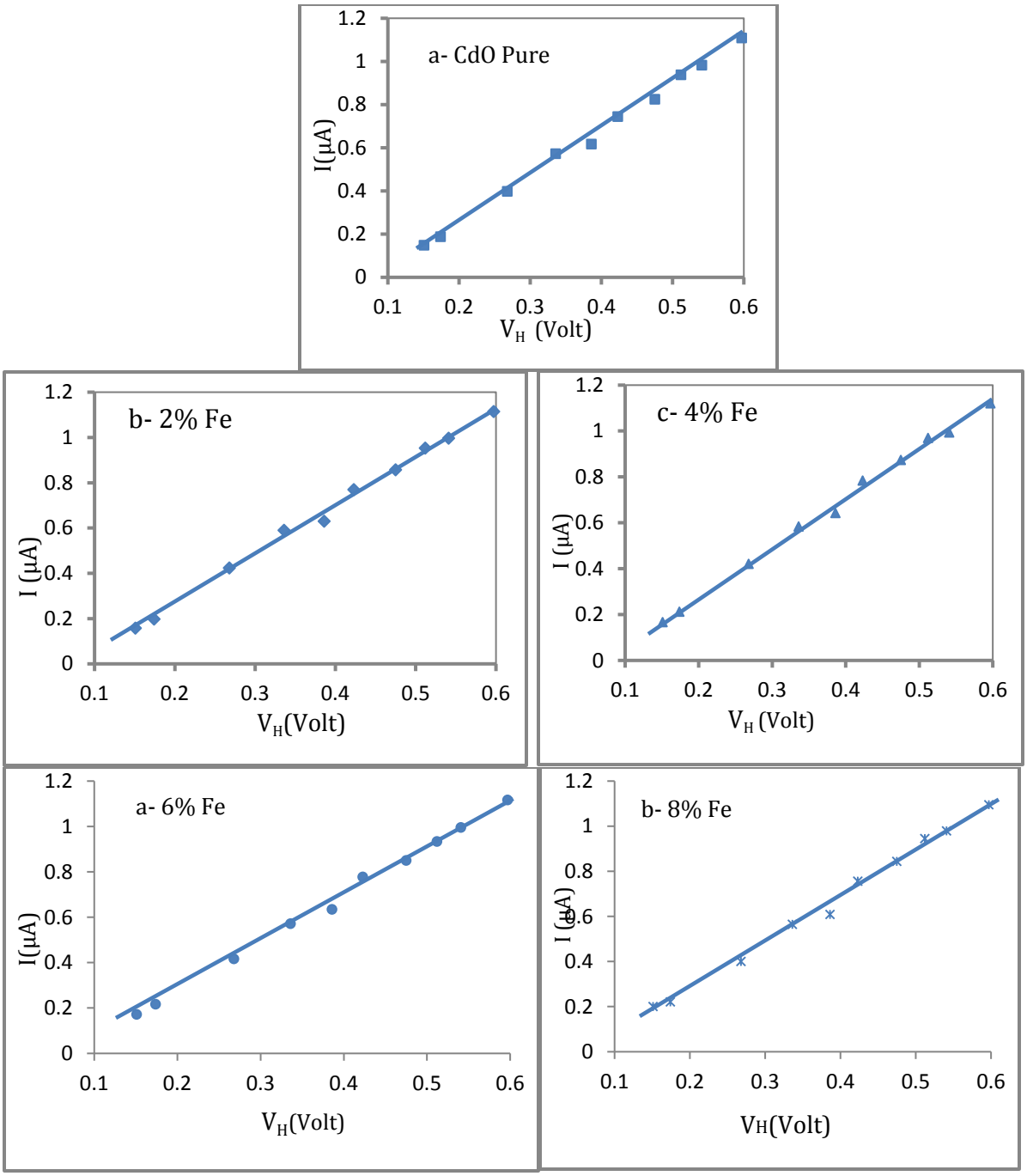
2- الخصائص الكهربائية:

أظهرت نتائج قياس التوصيلية الكهربائية المستمرة أنَّ غشاء أوكسيد الكادميوم يمتلك توصيلية جيدة وهذه ناتجة من وجود ذرات الكادميوم في مواقع تعويضية داخل التركيب البلوري أو بسبب وجود فراغات الأوكسجين, وتزداد التوصيلية مع زيادة نسب التشويب بالحديد لغاية 6% ويعزا ذلك إلى إنَّ التشويب عمل زيادة حاملات الشحنة من خلال تكوين مستويات إضافية بالقرب من حزمة التوصيل ,لذا فإن الطاقة التي يحتاجها الإلكترون لعبور فجوة الطاقة المحضورة والوصول إلى حزمة التوصيل تصبح أقل بزيادة نسب التشويب مما يعني نقصان طاقة التنشيط واقتراب مستوى فيرمي من حزمة التوصيل وبالتالي زيادة (196-)Ω التوصيلية حيث بلغت التوصيلية الكهربائية ($116.cm^{-1}$) عند نسب تشويب (6, 0)% على التوالي .بينما وجد إنَّه عند زيادة نسب التشويب أعلى من 6% يؤدي إلى نقصان التوصيلية إذ بلغت ($178)\Omega.cm^{-1}$, ويرجع ذلك إلى تأثير(برستن-موس) [9].الشكل الآتي بوضح علاقة التوصيلية مع درجة الحرارة لأغشية أوكسيد الكادميوم النقية والمشوبة بالحديد بنسب مختلفة.



الشكل(3) علاقة التوصيلية مع درجة الحرارة لأغشية CdO النقية والمشوبة بالحديد بنسب مختلفة

كما تم إجراء قياسات تأثير هول للأغشية المحضرة لتحديد نوع حاملات الشحنة , أظهرت النتائج ان الأغشية المحضرة جميعها تمتلك توصيلية من النوع السالب (p-type) مما يعني أنَّ الإلكترونات هي حاملات الشحنة الأغلبية, كما وجد أنَّ زيادة نسبة التشويب بالحديد تعمل على زيادة حاملات الشحنة وتفسير ذلك أنَّ الشوائب تعمل على زيادة عدد حاملات الشحنة التي تؤدي إلى زيادة التوصيلية إذ بلغ عدد حاملات الشحنة لوحدة الحجم ($9.878-14.578)x10^{+17}cm^{-3}$ بينما بلغت حوالي ($13.534)x10^{+17}cm^{-3}$,(8%) عند نسبة تشويب تتفق هذه النتيجة مع نتائج دراسات سابقة [10,11].الشكل الآتي يوضح العلاقة بين جهد هول (V_H) والتيار الكهربائي (I) لأغشية CdO النقية والمشوبة بالحديد بنسب مختلفة.



الشكل(4) العلاقة بين جهد هول (V_H) والتيار الكهربائي (I) لأغشية CdO النقية والمشوبة بالحديد بنسب مختلفة

الإستنتاجات:

1- إنَّ الأغشية المحضرة جميعها (النقية والمشوبة) لها تركيب بلوري متعدد من النوع المكعب وأفضلية نمو عند المستوى (111) وعمل التشويب بالحديد على نقصان شدة قمم الحيود ونقصان في الحجم الحبيبي للأغشية المحضرة.

2- أدّت عملية التشويب بالحديد إلى تحسين الطبوغرافية السطحية لأغشية أُوكسيد الكادميوم.

3- إنَّ التشويب بالحديد يعمل على زيادة التوصيلية الكهربائية المستمرة لأغشية أُوكسيد الكادميوم وتحسين الخصائص الكهربائية لها من دون تغير نوع التوصيلية.

4- إمكانية إستعمال أغشية أُوكسيد الكادميوم المشوبة بالحديد في تصنيع الكواشف الضوئية والخلايا الشمسية.

Conflict of Interests.
There are non-conflicts of interest

المصادر

[1] A.Madan R.Schropp,J.AppI.Phys.,Vol.66, No.5, ,P.2027, (1989)

[2] J. Eboth, A. Hichoui and M. Addam ," Flow rate and interface roughness of zinc oxide thin films deposited by spray pyrolysis technique", J. Appl. Phys., Vol. 93, No. 1 ,P. 632, (2003).

[3] S. Ilican,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.3, No.2, PP.135-140, (2009).

[4] F.Yakuphanoglu,M. Caglar, Y.Caglar and S. Ilican," Electrical characterization of nanocluster n-CdO/p-Si heterojunction diode", J. Alloys ,(2010). Vol.506, No.1 , PP. 188-193

[5] R.C.Weast and M. J. Astle,."Hand Book of Chemistry and Physics",CRC Press, (1979).

[6]A.A.Salih "Fabrication and study of Photodetector Properties from CdO:Al/Si Heterojunction" , Ph.D Thesis, Baghdad University, (2015).

[7] A.A.Dakhel, optical, Structural and electrical properties of $Cd_{1-x}Gd_xO$ nanocomposite thin films , Alloys and Compounds,Vol. 504, PP.7-11, (2010).

[8] R.A.Munef," Preparing of ZnO nano thin film by two methods and its use in solar cells applications"Ph.D. Thesis,University of Tikrit, (2012).

[9] Y.Coglar,S. Ilican, M. Caglar, B. Demirci "Polycrystalline indium-doped ZnO thin films preparation and characterization" Journal of Optoelectronics and Advanced Materals,Vol.10, No.10, PP. 2592-2598, (2008).

[10] Z.W. Tawfik, M. Esmat, S. I. El-Dek" Drastic improvement in magnetization of CdO nanoparticles by Fe doping", Cross Mark,Vol.7,PP.863-870, (2017).

[11] M.K. Khan, A. F. Faizullah, M. Mozibur Rahman. ***"Pyrolized growth of (Al, N) dual doped CdO thin study of structural ,surface morphology and opto -electrical properties"***., International Journal of Materials Science and Applications, Vol.2, No.4, PP. 124-127, (2013).