

تحضير ودراسة الخصائص التركيبية والبصرية لأغشية أكسيد الكاديوم النقي والمطعم بأوكسيد الكالسيوم وتطبيقها كمتحسس غاز

صلاح شهاب حمد¹, عصمت رمزي عبد الغفور¹, عصام محمد ابراهيم²
¹جامعة الأنبار, كلية العلوم, قسم الفيزياء ²جامعة بغداد, كلية العلوم, قسم الفيزياء

الخلاصة:

جرى في هذا البحث مناقشة الخصائص التركيبية والبصرية والتحسسية لأغشية رقيقة من أكسيد الكاديوم النقية والمطعمة بأوكسيد الكالسيوم المرسبة على قواعد الزجاج والسيكون بتركيزات مختلفة من اوكسيد الكالسيوم (1,3,5,7)% بواسطة تقنية التحلل الكيميائي الحراري في درجة حرارة 300°C. أظهرت نتائج حيود الاشعة السينية (XRD) أن جميع الأغشية المحضرة تمتلك تركيب مكعبي (cubic) متعدد التبلور (polycrystalline) وان الاتجاه المفضل هو (111) لأوكسيد الكاديوم. درست طبوغرافية السطح من خلال مجهر القوة الذرية (AFM) وقد تبين أن الحجم الحبيبي للأغشية الرقيقة المحضرة حوالي (69.07-105.42)nm، مع خشونة السطح (0.901-3.32) nm وكان متوسط الجذر التربيعي (RMS) (1.05-3.97)nm لأغشية أكسيد الكاديوم، وقد تمت دراسة الخصائص البصرية بواسطة مطياف النفاذية للأشعة المرئية – فوق البنفسجية (UV-VIS) عند طول موجي (300 - 1100 nm), ولوحظ أن قيمة النفاذية تزداد عند التطعيم وان الأغشية تمتلك فجوة طاقة مباشرة تزداد بزيادة التطعيم (2.3-4) eV, الخصائص التحسسية لأغشية أكسيد الكاديوم المطعم بأوكسيد الكالسيوم والمرسبة على قواعد السيلكون اتجاه غاز NO₂ بدرجات حرارة مختلفة, وجد أن أغشية CdO المطعمة بأوكسيد الكالسيوم والمرسبة على قواعد السيلكون تمتلك تحسسية أكبر من الأغشية غير المطعمة اتجاه غاز NO₂ أي أن التطعيم أدى الى تحسين الخواص التحسسية لأغشية CdO..

الكلمات المفتاحية: الأغشية الرقيقة , أكسيد الكاديوم, أكسيد الكالسيوم, التحلل الكيميائي الحراري, XRD.

Preparation and Study of Cadmium Oxide Doped Gallium Oxide Thin Films and application of Gas Sensor

Salah sh.hamd¹, Asmiet Ramizy¹, Isam M. Ibrahim²

¹College Science, University of Anbar, College Science, ²University of Baghdad, Iraq

Abstract:

In this paper, the structure and optical properties of pure cadmium oxide films, and doped with gallium oxide have been achieved, the films were deposited on glass and silicon substrates, with different ratios (1,3,5,7)% via spray pyrolysis method, at the substrate temperature of 300°C. XRD results showed that all prepared films had a cubic polycrystalline structure, with preferred orientation of (111) for cadmium oxide. Surface morphology was studied using atomic force microscope (AFM), the grain size of the thin films was about 105.42-69.07 nm, with surface roughness is about (3.32-0.901) nm and root mean square

(RMS) (3.97-1.05) nm for cadmium oxide films. The optical properties were studied using UV-VIS spectroscopy at wavelength (300-1100 nm), It was observed that the value of transmittance increases when the gallium doping are increasing and the films have a direct energy gap about (2.3-4) eV that increases with the increase in gallium concentration. Sensitivity properties of pure cadmium oxide films, and doped with gallium oxide was deposited on silicon substrates of NO₂ gas at different operation temperatures was found that the films of CdO doped with Gallium oxide on silicon substrate has greater sensitivity than the films than the undoped and that the doping has improved the sensitivity of the membranes CdO.

Keywords: thin films, cadmium oxide, Gallium oxide, thermal chemical analysis, XRD.

فيها ما بين (400 – 1500 nm) ويعتمد ذلك على ظروف تحضير المادة وعلى الرغم من كبر فجوة طاقة لهذه الأغشية مقارنة مع باقي الموصلات إن حزمة التوصيل مليئة بالإلكترونات الحرة (ويظهر ذلك واضحاً من خلال التركيز العالي لحاملات الشحنة) ، لأجل ذلك اتجهت البحوث الحديثة الى حقل (TCOs) بسبب أهميته التكنولوجية [5]. واوكسيد الكاديوم من المواد شبه الموصله التي تمتلك توصيليه سالبه (n-typs) ويمتلك توصيليه عالية ناتجه عن وجود ذرات الكاديوم في مواقع تعويضية او فراغات بسبب ذرات الاوكسجين التي تعمل كمراكز مانحه في التركيب البلوري وهو ذو تركيب بلوري مكعب (cubic) متمركز الواجه (F.C.C) ويمتلك فجوة طاقه مباشره مقدارها 2.3ev ويمتلك نفاذيه عاليه في المنطقه المرئيه ولذلك يصنف ضمن مواد التوصيل الشفافة (TCOs) [6]

2. الجزء العملي EXPERIMENTAL

استخدمت المادة الكيميائيه كلوريد الكاديوم (CdCl₂H₂O) بنقاوه 99.9% وهي مصدر لأيونات الكاديوم (Cd) لتحضير أغشية أوكسيد الكاديوم النقيه بتركيز (0.1 M) وكذلك تم تحضير أغشية أوكسيد الكاديوم المطعم باوكسيد الكاليوم فقد حضرت من إضافة مادة اوكسيد الكاليوم (Ga₂O₃) وهي مسحوق ابيض يضاف بنسب (1,3,5,7)% من المجموع الكلي لخليط المحلول الى مادة كلوريد الكاديوم بعد إذابتها بالماء المقطر, وبالتالي حصلنا على محلول كلوريد الكاديوم ذي نسب محدده من عنصر التطعيم (أوكسيد الكاليوم) ومن ثم مزج الخليط مزجا جيدا باستخدام خلاط مغناطيسي لحين الوصول الى محلول متجانس رائق عديم اللون خالي من العوالق. وقد استخدمت قواعد

1. مقدمة INTRODUCTION

تصنع الأغشية الرقيقة باستعمال عناصر مرسبة على قواعد (Substrates) ذات كلفة قليلة مثل المعدن (metal) أو الزجاج (glass) أو اللدائن (plastics) أو قواعد بوليمرية (polymer) [1]. ومن أهم ما يميز تقنيات الأغشية الرقيقة أنها أسهمت في انخفاض كبير في سمك مواد أشباه الموصلات بسبب قدرة بعض المواد على الاستيعاب العالي من ضوء الشمس الساقط في غضون بضع مايكروونات بالمقارنة مع عدة مئات من المايكروونات اللازمة في تكنولوجيا السليكون الحراري. زيادة على ذلك فإن هذه التقنيات تمتلك إمكانيات هائلة في اختزال الكلفة مستندة أساساً على جعل مساحات واسعة من القوى البينية بشكل متراص مع إجراء تصنيع أوتوماتيكي بالكامل, وبالتالي تم تحقيق تقدم سريع مع تقنيات خلايا الأغشية الرقيقة الفوتوفولتائية (PV) سواء أكان ذلك في المختبر أم في الصناعة [2]. تعد اليوم المواد المرسبة بشكل أغشية رقيقة إحدى الوسائل المناسبة لمعرفة العديد من خصائصها الفيزيائية والكيميائية التي يصعب الحصول على خواصها بشكلها الطبيعي, ويستخدم مصطلح الأغشية الرقيقة لوصف طبقة واحدة أو طبقات عديدة من ذرات المادة لا يتعدى سمكها مايكرونا واحداً [3,4]. وإن الموصلات التي تسمى بأكاسيد التوصيل الشفافة ويطلق عليها اختصاراً (TCOs) (Transparent Conductive Oxides)، هي عبارة عن أشباه موصلات مركبة مكونة من معدن متحد مع الأوكسجين مثل CdO, In₂O₃, ZnO, SnO₂، وتجمع هذه المواد بين ميزتين إذ تتميز بارتفاع توصيليتها الكهربائية ونفاذيتها البصرية العالية (شفافة) فيمتد طيف النفاذية

لأوكسيد الكاديوم عند $2\theta=66.6$ وبالأتجاه (311) مع بقاء القمم الاخرى وبقاء الأتجاه المفضل (111) لأوكسيد الكاديوم ونلاحظ ايضا إنخفاض في شدة القمم مع إزاحة قليلة جدا بإتجاه الزوايا الأكبر, وعند زيادة نسبة التطعيم الى 3% نلاحظ ظهور قمة جديدة عند $2\theta=24.59$ وبالأتجاه (110) وتبين أن هذه القمة تعود لأوكسيد الكاليوم (Ga_2O_3) ونلاحظ ايضا إنخفاض في شدة القمم الأخرى التي تعود لأوكسيد الكاديوم مع بقاء الإتجاه المفضل (111), وعند زيادة نسبة التطعيم الى 5% لم يحدث أي تغيير في التركيب البلوري مقارنة مع نسبة التطعيم الأقل وتبين أن هناك تغيير بسيط في زوايا قمم الحيود مع إنخفاض الشدة لجميع القمم وبقاء الأتجاه المفضل لأوكسيد الكاديوم, وعند زيادة نسبة التطعيم الى 7% نلاحظ ظهور قمة جديدة لأوكسيد الكاليوم (Ga_2O_3) بالأتجاه (222) عند $2\theta=40.6$ مع بقاء قمم الحيود الاخرى التي تعود لأوكسيد الكاديوم (CdO) وأوكسيد الكاليوم (Ga_2O_3) وبقاء الأتجاه المفضل (111) لأوكسيد الكاديوم. وقد تبين من خلال الدراسة إنخفاض في شدات قمم الحيود لجميع الاغشية المحضرة عند زيادة نسبة التطعيم وحدث تغيير بسيط جدا في زوايا الحيود بإتجاه زوايا الحيود الأكبر وأن التطعيم لم يؤد الى تغيير في الأتجاهية المفضلة (111) لأوكسيد الكاديوم قبل وبعد التطعيم وهذا يتفق مع الباحث Kesavan [8]. قورنت هذه النتائج مع البطاقات القياسية (JCPDS) وفق البطاقة رقم (6690-96-900). إن انخفاض في شدات قمم الحيود بعد زيادة نسبة التطعيم فإنه ناتج عن تشبع الأنوية الجديدة المتكونة بمادة التطعيم لتصبح مواد عشوائية على سطوح الأغشية وأن سبب إرتفاع شدة قمم الحيود عند نسب التطعيم الأقل من 7% يعزى الى ميل البلورة الى تشكيل مراكز تنوي (تكوين أنوية) جديدة بسبب دخول ذرات مادة التطعيم الى داخل التركيب البلوري للشبيكة الناتج عن إنخفاض حاجز الطاقة للأنوية [9]. حسبت المسافات البينية بين المستويات البلورية (d_{hkl}) لجميع الاغشية المحضرة, وقمنا بحساب معدل الحجم الحبيبي لكافة الاغشية المحضرة بإستخدام معادلة شرر [10].

$$D = \left(\frac{K\lambda}{w \cos \theta} \right) \text{-----(1)}$$

اذ إن w : تمثل عرض نصف القمة FWHM (Full Width at Half Maximum).

D: متوسط الحجم الحبيبي

$$D = \left(\frac{K\lambda}{w \cos \theta} \right)$$

الزجاج والسيلكون لترسيب الأغشية المحضرة, حيث جرى تنظيف القواعد الزجاجية من خلال غسلها بسائل التنظيف والماء المقطر الجاري للتخلص من أية بقعة زيتية أو بقايا عالقة ثم وضعت تحت الماء الجاري للتخلص من سائل التنظيف ثم ترتب القواعد في حوض يحتوي على الماء المقطر ووضعت في جهاز (Ultrasonic) لمدة (15min) ثم وضعت القواعد في حوض مع كحول الإيثانول ذي نقاوة (96%) في جهاز (Ultrasonic) لمدة (15min) بعد ذلك جففت بورق التنشيف باتجاه واحد وتوضع في فرن كهربائي لمدة (15min) بدرجة حرارة $60^\circ C$ وبعد ذلك تكون القواعد جاهزة للإستعمال. وحضرت قواعد السيلكون من خلال غمرها في الكحول ثم توضع في جهاز (Ultrasonic) لمدة (15min) وتجفف بنفس طريقة تجفيف القواعد الزجاجية. قمنا برش المحلول على دفعات للحفاظ على درجة حرارة القاعدة أثناء عملية الرش حيث تكون عملية الرش لمدة (5 sec) وبعدها توقف لمدة (10sec) وبمعدل رش (1ml / min) وكانت أفضل مساحة عمودية بين نهاية جهاز الرش والقواعد على سطح السخان الكهربائي هي (30cm) وقد اختيرت درجة الحرارة $300^\circ C$ في تحضير الاغشية المحضرة, وبعد الإنتهاء من عملية الترسيب تركت العينات لتبرد حتى تصل الى درجة حرارة الغرفة لاتمام عملية الإنماء البلوري, وبعد الإنتهاء من عملية الترسيب قمنا بقياس سمك الاغشية بإستخدام جهاز Filmetrics F20 في جامعة العلوم الماليزية- ماليزيا.

3. النتائج والمناقشة RESULTS AND DISCUSSION

3-1 حيود الأشعة السينية X-Ray diffraction

يوضح الشكل (1) نتائج حيود الأشعة السينية لأغشية أوكسيد الكاديوم النانوي النقية والمطعمة بأوكسيد الكاليوم والمرسبة على قواعد الزجاج. وأصهرت النتائج ان الاغشية المحضرة جميعها متعددة التبلور (Polycrystalline) وذات تركيب مكعبي فعندما يكون الغشاء نقياً نجد أنه يمتلك عدة مستويات وهي (220), (200), (111) عند $2\theta=55.87^\circ$, (38.96, 33.34) وبالأتجاه المفضل (111) لأوكسيد الكاديوم وتبين أن جميع القمم تعود لأوكسيد الكاديوم وهذا يتفق مع ما توصل اليه الباحث Azhar وجماعته [7]. وعند التطعيم نلاحظ ظهور قمة جديدة تعود

(105.42nm) ووجد من خلال الصور التحليلية أن معدل الخشونة يساوي (3.32 nm) لغشاء أوكسيد الكاديوم النانوي وقيمة متوسط الجذر التربيعي (RMS) لاوكسيد الكاديوم (3.97) والذي يمثل مربع الارتفاعات والانخفاضات السطحية مقسومة على مجموع أعدادهم وبزيادة هذه القيمة يزداد معدل الخشونة السطحية للغشاء والعكس صحيح [12]. ويظهر الجدول (2) معلمات مجهر القوة الذرية المتمثلة بالحجم الحبيبي والخشونة ومتوسط الجذر التربيعي، ويتبين من خلال الجدول أن معدل الحجم الحبيبي لغشاء أوكسيد الكاديوم المطعم بأوكسيد الكاليوم (CdO,) (69.07nm) عند أعلى نسبة تطعيم 7% ويعزى ذلك الى حدوث إنماء بلوري للحبيبات بشكل عمودي على السطح وهذا يتفق مع الباحث Yahia وجماعته [13]. ويتبين من ذلك زيادة النمو البلوري نتيجة زيادة نسبة أوكسيد الكاليوم في المحلول ونقصان نسبة أوكسيد الكاديوم حيث تظهر الصور أن ذرات الغشاء قد توزعت على جميع أجزاء السطح لذلك يعد هذا الغشاء ذو طوبوغرافيا منتظمة. وكذلك تبين أن قيمة متوسط الجذر التربيعي لغشاء (CdO:Ga₂O₃) تتخفف بزيادة التطعيم بالمقارنة مع غشاء أوكسيد الكاديوم النقي حتى تصل الى (1.05 nm) عند أعلى نسبة تطعيم وهذا يتفق مع الباحث [14] Ramiz. ويبين الجدول إن هناك نقصان في معدل خشونة السطح لغشاء أوكسيد الكاديوم المطعم (CdO:Ga₂O₃) بالمقارنة مع غشاء أوكسيد الكاديوم النقي (CdO) حتى تصل الى (0.901nm) عند أعلى نسبة تطعيم مما يدل على أن الذرات المرسبة على سطح الغشاء قد تبلورت بشكل النانو [15].

الجدول (1): معلمات مجهر القوة الذرية (AFM) لأغشية

أوكسيد الكاديوم النقية (CdO) والمطعمة)

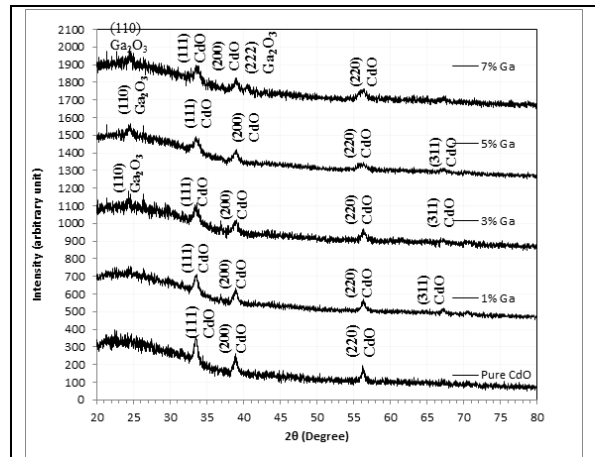
(CdO:Ga₂O₃) بنسب تطعيم مختلفة

Ga ₂ O ₃ %	Ave. diameter (nm)	Roughness average (nm)	Root mean square (nm)
0	105.42	3.32	3.97
1	92.66	3.23	3.86
3	83.82	1.52	1.81
5	79.11	2.13	2.53
7	69.07	0.901	1.05

K : معامل شكلي (Shape factor)

وقيمته 0.94 , θ : زاوية براك

وتبين أن الحجم الحبيبي لأوكسيد الكاديوم (CdO) يقل عند زيادة التطعيم بأوكسيد الكاليوم وهذا بدوره يرجح وجود حبيبات نانوية ضمن تركيب الأغشية المحضرة أي أن التشويب أدى الى استبدال ذرات Cd ويحل محلها ذرات Ga وتندمج في الهيكل البلوري للغشاء وينتج عن ذلك نقصان في الحجم الحبيبي وتبين أيضا من خلال الجدول (1) زيادة عرض المنحني عند منتصف النهاية العظمى (FWHM) عند زيادة نسب التطعيم وهذا يدل على ان التركيب يتجه باتجاه النانو وهذا يتفق مع الباحث Deokate وجماعته [11].



الشكل (1): حيود الأشعة السينية لأغشية أوكسيد الكاديوم النانوي المطعم بأوكسيد الكاليوم وبنسب تطعيم (1,3,5,7)% والمرسب على قواعد الزجاج.

2-3 مجهر القوة الذرية Atomic Force Microscopic

يبين الشكل (2) صور ثلاثية الأبعاد لمجهر القوة الذرية (AFM) وفيه نلاحظ الطوبوغرافية السطحية لأغشية أوكسيد الكاديوم النانوية النقية (CdO) والمطعمة بأوكسيد الكاليوم (CdO:Ga₂O₃) بنسب تطعيم (1,3,5,7)% المحضرة بتقنية التحليل الكيميائي الحراري والمرسبة على قواعد زجاجية بدرجة حرارة (300°C) ويوضح الرسم البياني لتوزيع المجاميع الحبيبية المنماة على سطح أغشية (CdO, CdO:Ga₂O₃) المرسبة، ووجد أن معدل الحجم الحبيبي لتوزيع المجاميع الحبيبية المنماة على سطح غشاء أوكسيد الكاديوم النانوي (CdO) يبلغ)

علاوة على أن الخشونة العالية للسطح تسبب زيادة تشتت الإشعاع الساقط [17]. جرى قياس معامل الإمتصاص البصري (α) لأغشية CdO النقية والمطعم CdO:Ga₂O₃ بتركيز مختلفة حسب العلاقة التالية [16]:

$$\alpha = 2.303 \frac{A_0}{t} \text{-----(3)}$$

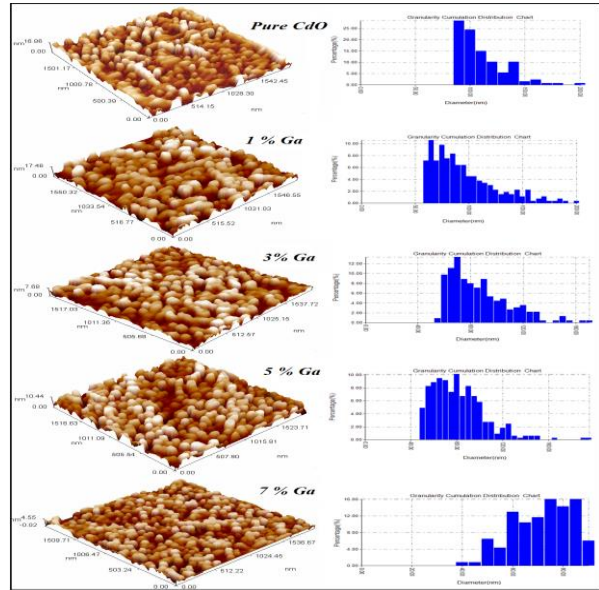
وجد أنه ذو قيمة أكبر 10^4cm^{-1} وبذلك فإن الأغشية تمتلك فجوة طاقة مباشرة. رسمت العلاقة البيانية بين معامل الإمتصاص αcm^{-1} كدالة للطول الموجي وكما موضح في الشكل (4) ضمن المدى الطيفي المحصور (300_1100)nm أذ يلاحظ من الشكل إنخفاض قيم معامل الإمتصاص بزيادة التطعيم ومن الملاحظ ان حافة الإمتصاص البصري تتجه باتجاه الأطوال الموجية العالية بينما يلاحظ إنخفاض في قيمة معامل الإمتصاص مع زيادة الطول الموجي ضمن المدى (300_1100)nm وهذا يعزى الى زيادة النفاذية الطيفية ضمن هذا المدى الطيفي ويقل معامل الإمتصاص عند الأطوال الموجية العالية لجميع الأغشية تقريبا, أي أن احتمالية الإنتقالات الألكترونية تكون قليلة ضمن هذه المنطقة الطيفية إلا أن قيمته تزداد عند حافة الإمتصاص ويعتمد ذلك على تركيب الغشاء ومكوناته وهذا يتفق مع الباحث Kumaravel [18]. حسبت فجوة الطاقة البصرية المباشرة (direct) للأغشية المحضرة باستعمال العلاقة التالية [19]:

$$\alpha h\nu = B_1 (h\nu - E_g^{opt})^r \text{.... (4)}$$

r : معامل أسّي يُحدد نوع الانتقال بوحدات cm^{-1}
 B_0 : ثابت يعتمد على نوع المادة.

$h\nu$: طاقة الفوتون بوحدات eV . E_g^{opt} : فجوة الطاقة البصرية بوحدات eV.

وتم تحديد فجوة الطاقة البصرية من رسم العلاقة البيانية بين طاقة الفوتون ($h\nu$) و $(\alpha h\nu)^2$. ويبين الشكل (5) قيم فجوة الطاقة البصرية لأغشية أكسيد الكاديوم النقية CdO والمطعمة باوكسيد الكاليوم CdO:Ga₂O₃ بنسب تطعيم (1,3,5,7)% وتبين أن قيم فجوة الطاقة تزداد مع زيادة نسب التطعيم ويتفق هذا و الدراسات السابقة [11,20] إذ كانت قيمة E_g تساوي (2.3 eV) لأغشية أكسيد الكاديوم النقية وان قيمة (E_g) تساوي (4 eV) لأغشية CdO:Ga₂O₃ عند أعلى نسبة تطعيم (7%). ويعزى ذلك الى زيادة تبلور المادة وتقليل العيوب وبالتالي تقليل المستويات



الشكل (2): صور AFM ثلاثية الأبعاد والرسم البياني لتوزيع المجاميع الحبيبية المنمأة على سطح أغشية CdO النقية والمطعمة (CdO:Ga₂O₃) بنسب تطعيم (1,3,5,7)%.

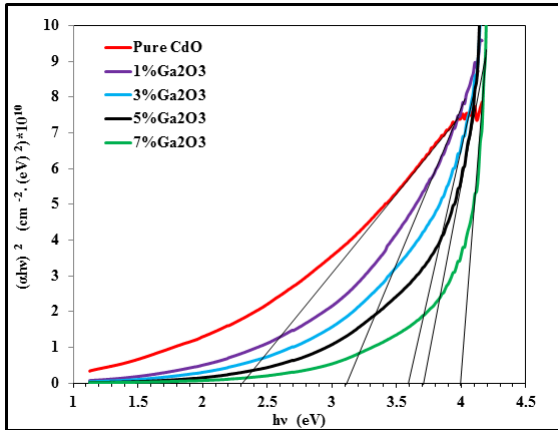
3-3 الخواص البصرية Optical properties

درست الخواص البصرية للأغشية المحضرة بقياس طيف الامتصاصية كونها دالة للطول الموجي للفوتونات الساقطة في المنطقة المحصورة بين (300-1100)nm ومن خلال هذه القياسات تم حساب فجوة الطاقة البصرية (E_g) والنفاذية (T) والامتصاصية (A) ومعامل الإمتصاص (α). حسبت النفاذية (T) للأغشية (CdO, CdO:Ga₂O₃) باستخدام العلاقة التالية [16].

$$T = I_T / I_o \text{-----(2)}$$

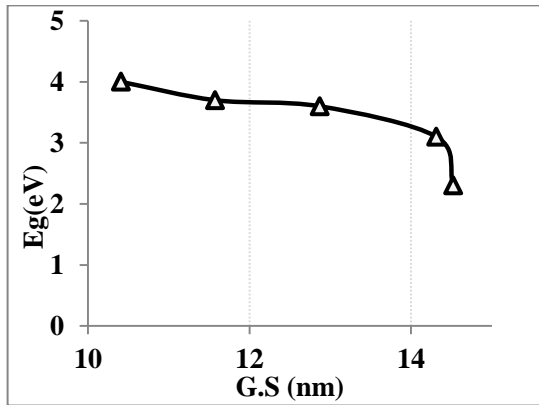
I_T : شدة الاشعاع النافذ , I_o : شدة الاشعاع الساقط .

إذ رسمت العلاقة البيانية بين النفاذية (T)، والطول الموجي (λ). كما في الشكل (3). لوحظ أن نفاذية غشاء أكسيد الكاديوم النقي (35.45%) وتزداد نفاذية الأغشية عند زيادة نسب التطعيم حتى تصل الى (84.4%) عند أعلى نسبة تطعيم (7%) وهذا يتفق مع الباحثين [7,11]. وان اختلاف قيم النفاذية قد يعود الى عامل السمك فالنفاذية تتناسب عكسيا مع سمك الاغشية حيث أن السمك العالي يسمح بتوفير فرصة أكبر لحصول عمليات الإمتصاص البصري المختلفة في الغشاء وبالتالي توهين جزء أكبر من الشعاع الساقط على الغشاء, كذلك وجود التضاريس والعيوب السطحية



الشكل (5): قيم فجوة الطاقة البصرية لأغشية أكسيد الكاديوم النقي والمطعم بنسب مختلفة من أكسيد الكالسيوم.

الشكل (6) يبين العلاقة بين فجوة الطاقة البصرية والحجم الحبيبي لأغشية أكسيد الكاديوم النقية والمطعمة بأوكسيد الكالسيوم, حيث تبين أن فجوة الطاقة البصرية تزداد عند نقصان الحجم الحبيبي للأغشية المحضرة.



الشكل (6): فجوة الطاقة كدالة للحجم الحبيبي لأغشية (CdO, CdO:Ga₂O₃).

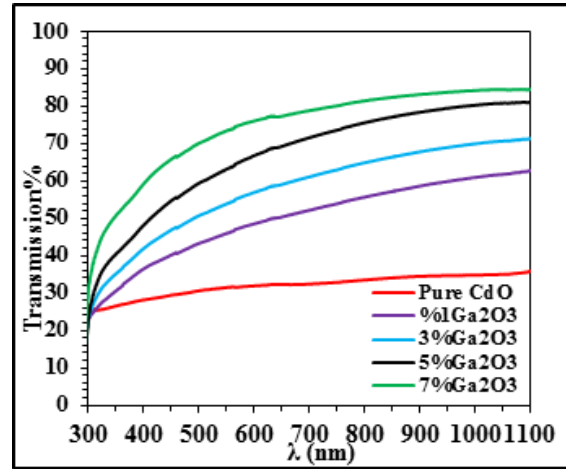
3-4 القياسات التحسسية

يتضمن هذا الجزء عرضاً تحليلياً للخصائص التحسسية والتي تتضمن قياسات تغير الحساسية مع نسب التطعيم وكذلك درجة الحرارة وزمن الاستجابة وزمن الاسترخاء لأغشية أكسيد الكاديوم النانوي النقية والمطعمة بأوكسيد الكالسيوم بنسب تطعيم 7% (land والمحضرة بطريقة التحليل الكيميائي الحراري والمرسبة على قواعد السيلكون

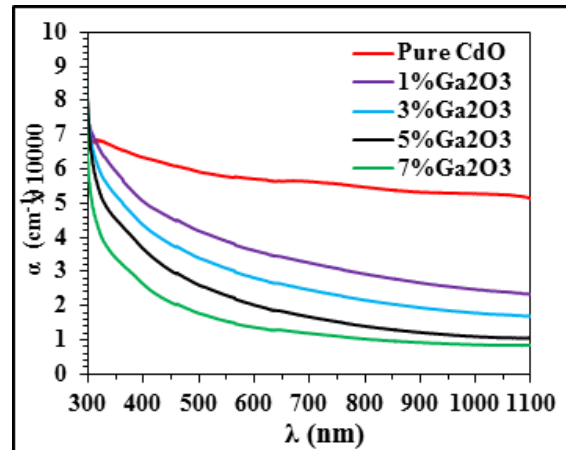
(CdO, CdO:Ga₂O₃/Si) . يبين الشكل (7)

تغير

الموضعية قرب حافة حزمتي التكافؤ والتوصيل مما أدى الى زيادة فجوة الطاقة, ومن ذلك نستنتج أن فجوة الطاقة البصرية يمكن التحكم بها من خلال السيطرة على نسب الشوائب المضافة.



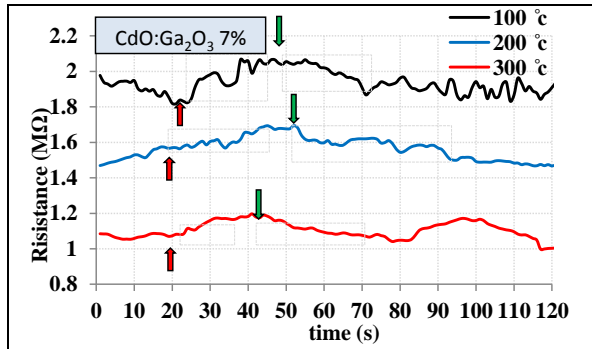
الشكل (3) طيف النفاذية لأغشية CdO, CdO:Ga₂O₃ المطعم بنسب مختلفة.



الشكل (4) معامل الامتصاص البصري لأغشية CdO, CdO:Ga₂O₃ المطعم بنسب مختلفة.

الجدول (3) يبين قيم فجوة الطاقة البصرية والنفاذية ومعامل الإمتصاص البصري لأغشية أكسيد الكاديوم النقية والمطعمة بأوكسيد الكالسيوم (CdO, CdO:Ga₂O₃) عند طول موجي 500 nm وبنسب تطعيم مختلفة:

Ga₂O₃%	T%	α (cm⁻¹)	Eg (eV)
0	30.58	59233	2.30
1	43.22	41938	3.10
3	50.65	34015	3.60
5	59.34	26093	3.70
7	70.01	17825	4.00



الشكل (7): تغير المقاومة مع الزمن بوجود غاز NO₂ لغشاء CdO النقي والمطعم CdO:Ga₂O₃ بنسب (1,7) % والمرسب على قواعد السيلكون عند درجة حرارة (300, 200, 100)°C.

حسبت قيم التحسسية وفق المعادلة التالية [23]:

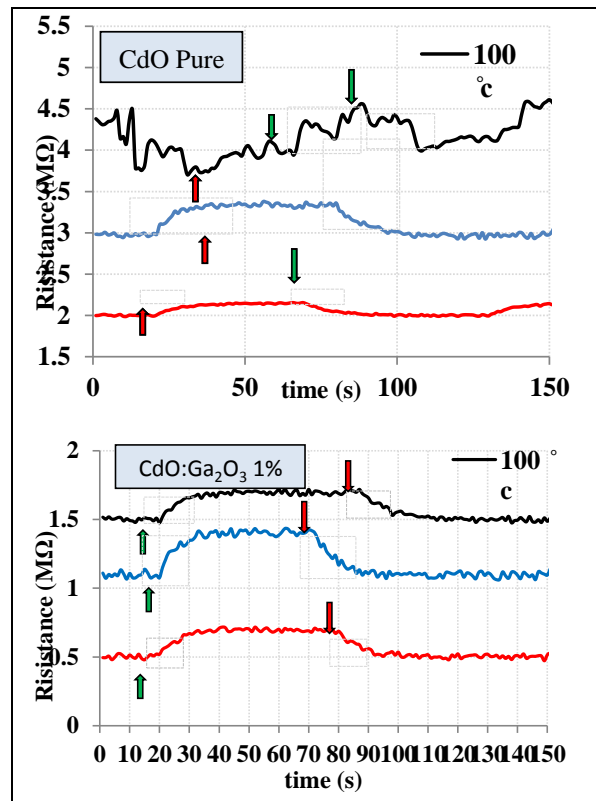
$$S = |(R_g - R_a) / R_a| \times 100\% \quad (5)$$

R_g: المقاومة الكهربائية للغشاء المتحسس بوجود الغاز.

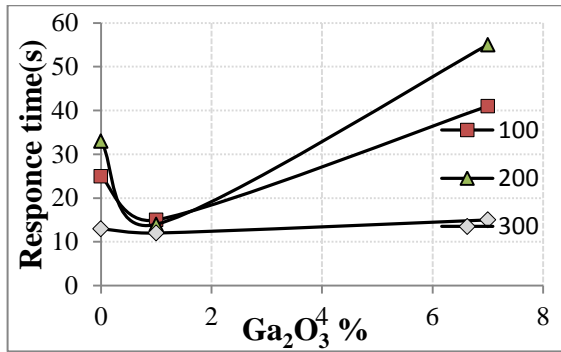
R_a: المقاومة الكهربائية للغشاء المتحسس في الهواء.

والشكل (8) يبين تغير الحساسية كدالة لنسب التطعيم لأغشية اوكسيد الكاديوم النانوي النقية والمطعمة بأوكسيد الكاديوم بنسب تطعيم (1,7) % عند درجات الحرارة (300, 200, 100)°C وتبين أن الحساسية للأغشية النقية عند درجة حرارة 100°C هي (12.5%) وأن هذه القيمة تزداد زيادة درجة الحرارة حتى تصل الى (22.2%) عند درجة حرارة 200°C وعند زيادة درجة الحرارة الى 300°C نلاحظ تناقص قيم الحساسية عما كانت عليه وهذا يعني زيادة المقاومة الكهربائية لسطح أوكسيد المعدن بسبب التفاعل الحاصل بين الاوكسجين والسطح, وعند التطعيم بأقل نسبة 1% تبين أن التحسسية تزداد عما هي عليه في الاغشية النقية فعند درجة حرارة 100°C تكون قيمة الحساسية (13.3%) وعند زيادة درجة الحرارة تزداد التحسسية حتى تصل الى (27.3%) عند درجة حرارة 200°C وتزداد أيضا عند ارتفاع درجة الحرارة حتى تصل الى أعلى قيمة للتحسسية للأغشية المحضرة على قواعد السيلكون (40%) عند درجة حرارة 300°C وسبب زيادة الحساسية بالتطعيم بهذا السلوك يمكن تفسيره على أن التطعيم بشكل عام يعطي مساحة سطحية أكبر للأغشية المطعمة ومسامية أكثر فضلا عن إختلاف التفاعل بين الغاز وذرات التطعيم لذلك جميع هذه العمليات تزيد من تفاعل الغاز مع الأوكسيد مما يزيد من قيمة الحساسية وهذا يتفق مع ما وجدته الباحثة Shath [24], وعند زيادة نسبة التطعيم الى 7% نلاحظ

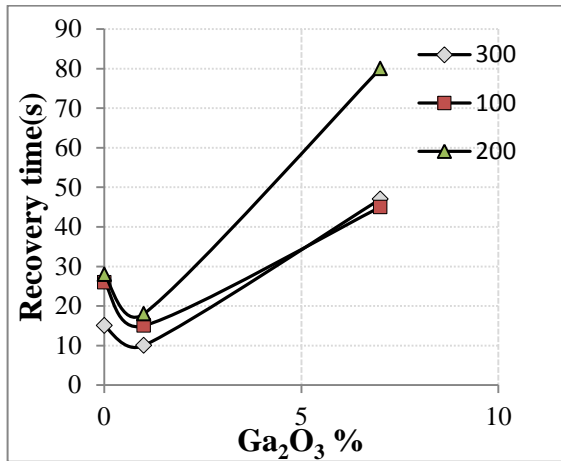
المقاومة كدالة للزمن عند درجات الحرارة (300, 200, 100)°C لأغشية CdO النقية والمطعمة CdO:Ga₂O₃ بنسب تطعيم (1,7) % بإستعمال غاز ثاني أوكسيد النيتروجين (NO₂). وتبين من خلال الشكل أيضا أن مقاومة أغشية CdO النقية والمطعمة CdO:Ga₂O₃ تزداد عند تعرض الغشاء للغاز وبعد ذلك تعود المقاومة الى المستوى الأول قبل إستجابة غاز (NO₂) وهذا نتيجة تفاعل غاز (NO₂) مع سطح CdO [21], وكذلك نتيجة إندماج ذرات الكاديوم في غشاء CdO والتي تعطي مستويات قابلة وبالتالي يتم قنص الألكترونات من حزمة التوصيل كما وأن تفاعل غاز NO₂ مع المتحسس يحصل له أكسدة وبذلك تزداد مقاومة الغشاء لأن غاز NO₂ يقنص الالكترونات من الأوكسجين الممتز O₂⁻ ومن ثم يبتز على شكل غاز NO وعلى النحو الآتي [22]:



يحدث التفاعل بين الغاز والأوكسجين الممتص وبالتالي تحدث الأكسدة السريعة للغاز [27]:



الشكل (9): تغير زمن الإستجابة مع نسب التطعيم لأغشية CdO النقية والمطعمة بأوكسيد الكالسيوم بنسب (1,7)% عن درجة حرارة °C (100,200,300) اتجاه غاز NO₂

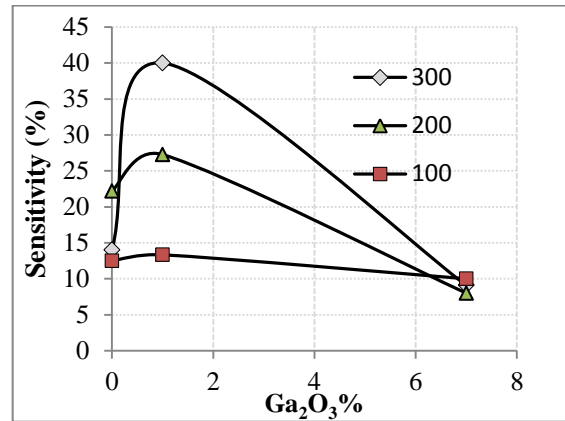


الشكل (10): تغير زمن الإسترجاع مع نسب التطعيم لأغشية CdO النقية والمطعمة بأوكسيد الكالسيوم بنسب (1,7)% عن درجة حرارة °C (100,200,300) اتجاه غاز NO₂

4. الاستنتاجات Conclusion

أظهرت نتائج حيود الأشعة السينية ان أغشية اوكسيد الكاديوم النقية والمطعمة بأوكسيد الكالسيوم المحضرة جميعها ذات تركيب متعدد التبلور (Polycrystalline) ومن النوع المكعب وان التطعيم أدى الى ظهور قمم جديدة تعود لأوكسيد الكالسيوم وكذلك أدى الى نقصان الحجم الحبيبي. وأظهرت نتائج صور AFM أن معدل الحجم الحبيبي يقل عند التطعيم بأوكسيد الكالسيوم لجميع نسب التطعيم وكذلك خشونة السطح. أوضحت دراسة الخصائص البصرية بأن أغشية Cdo:Ga₂O₃ الرقيقة تمتلك فجوة طاقة مباشرة

إنخفاض قيم الحساسية عما كانت عليه في الأغشية المطعمة بنسبة 1% والأغشية النقية وتنخفض ايضا بزيادة درجات الحرارة وقد يعود السبب لإحتواء هذه العينة على كمية كبيرة من الشوائب لذلك نلاحظ عدم استقراريتها, وقد يكون السبب ايضا أن السطح لن يكون قادرا على أكسدة الغاز بشكل مكثف جدا وغاز NO₂ قد إحترق قبل الوصول الى سطح الغشاء وبالتالي فإن الحساسية تنخفض مع زيادة درجة الحرارة [25].



الشكل (8): تغير الحساسية كدالة لنسب التطعيم لأغشية CdO النقية والمطعمة بأوكسيد الكالسيوم بنسب (1,7)% عند درجات الحرارة °C (300, 200, 100) باستخدام غاز NO₂.

ايضاً قمنا بحساب زمن الاستجابة وزمن الاسترجاع وفق المعادلات التالية [26]:

$$\text{Response time} = \left| t_{\text{gas(on)}} - t_{\text{gas(off)}} \right| \times 0.9 \quad (6)$$

$$\text{Recovery time} = \left| t_{\text{gas(off)}} - t_{\text{gas(recovery)}} \right| \times 0.9 \quad (7)$$

شكل (9) و(10) يبين العلاقة بين زمن الإستجابة وزمن الإسترجاع كدالة لنسب التطعيم عند درجات الحرارة °C (100,200,300) لأغشية CdO النقية والمطعمة بأوكسيد الكالسيوم بنسب تطعيم (1,7)% والمرسبة على قواعد السيلكون اتجاه غاز NO₂ بنسبة 3%. وتبين أن زمن الإستجابة وزمن الإسترجاع يقل عند التطعيم بأقل نسبة 1% ويزداد عند التطعيم بنسبة 7% لجميع الأغشية وأن أفضل تحسسيه حصلنا عليها 40% عند زمن استجابة (12s) وزمن استرجاع (45s) عند درجة حرارة 300°C وأن هذه الإستجابة السريعة للمتحمس قد يعزى الى صغر الحجم الحبيبي الذي يؤدي الى كبر الحدود الحبيبية التي عندها

- [7] Dr.Azhar I. Hassan, Khawla S. khashan, Aseel A. Hadi"Optical and Structural Properties of Cdo Thin Film"Eng. &Tech. Journal .Vol31,Part (B), No. 5 ,(2013).
- [8] K. Kesavan, V. Manivannan, S. Krishnaraj R. Ashok Kumar" Structural and Optical Characterization of Nanostructured CdO:Sn Thin films prepared by Chemical Spray Pyrolysis Technique "International Journal of Research in Pure and Applied Physics. Vol.4,pp. 20-26, (2014)
- [9] Gang Li., " Doping and annealing effects on ZnO:Cd thin films by sol–gel method ", J. of Alloys and Compounds, 509,pp. 4816–4823, (2011) .
- [10] J He, L. Sun, K. Zhang, W Wang, J. Jiang, Y. Chen,P. Yang and J. Chu " Effect of post-sulfurization on the composition, structure an optical Properties of Cu₂ZnSnS₄ thin films deposited by sputtering from a single quaternary target" Appl. Surf. Sci. Vol.264, (2013) pp.133– 138.
- [11] R.J. Deokate , S.V. Salunkhe , G.L. Agawane , B.S. Pawar , S.M. Pawar , K.Y. Rajpure , A.V. Moholkar , J.H. Kim " Structural, optical and electrical properties of chemically sprayed nanosized gallium doped CdO thin films" Journal of Alloys and Compounds,vol. 496,(2010),pp. 357-363
- [12] Abubakr.S.Mohammed"Fabrication and Characterization of Cu₂Zn_{1-x}Cd_xSn S₄ Thin Film as absorber Layer" University of Anbar, MSc, (2014).
- مندرجة تتغير قيمها بين (2.3-4 eV) بالاعتماد على التطعيم أي يمكن التحكم بفجوة الطاقة البصرية عن طريق التطعيم ويستفاد من هذه الصفة في الحصول على أغشية أكثر جودة وأفضل أسئعمالاً في التطبيقات العملية وكذلك تبين أن نفاذية الأغشية تزداد عند زيادة نسبة التطعيم. وجد أن أغشية CdO المطعمة باوكسيدالكاليوم والمرسبة على قواعد السيلكون تمتلك تحسسية أكبر من الأغشية غير المطعمة أي أن التطعيم أدى الى تحسين الخواص التحسسية لأغشية CdO وتبين أن التطعيم باوكسيد الكاليوم لم يغير نوع التوصيلية وبقيت على حالتها n-type.
5. المصادر
- [1] L.Palmisano, and G. dimarco ” Thin film Photovoltaics 2011”International Journal of Photo energy Volume.1, PP,(2012).
- [2] R. L. Mishra, A.k. Sharma and S.G. Prakash“ Gas Sensitivity and Characterization of Cadmium Oxide (CdO) Semiconducting Thinfilm Deposited by Spray Pyrolysis Technique” Vol. 4,pp.511-518, (2009).
- [3] O. S. Heavens, "The Film physics", Methuen Young Co. Ltd.,(1970).
- [4] R. Ueda and J. B. Millin, "Crystal Growth and Characterization", Mc Graw-Hill, (1975).
- [5] B. K. Mohammed, "Study of Some Optical Properties of ZnO Thin Films Deposited by Chemical Spray Pyrolysis Method,"Jour. Engin. Tech, vol.30(6), pp.135-145, (2012).
- [6] Samir A. Maki and Zaynab S. AbdulRidha" Study The Properties of Structural And Optical of Cadmium Oxide Films Prepared In A Thermal Evaporation In A Vacuum" Ibn Al-Haitham Jour. for Pure & Appl. Sci, Vol. 26 (2),(2013).

- "Characterization of spray pyrolytically deposited high mobility praseodymium doped CdO thin films" *Ceramics International*, (2016).
- [21] Sharmah, K. , R. Sarma and H. L. Das , "Correlative assessment of structural And photoelectrical properties of thermally evaporated CdSe thin films", *J. Non-Oxide Glas.*, vol. 1, no. 2, pp. 143–156, (2009).
- [22] Rakesh kumar Sonker, Anjali Sharma, Md. Shahabuddin, Monika Tomar and Vinay Gupta" Low temperature sensing of NO₂ gas using SnO₂- ZnO nanocomposite sensor" *Advanced Materials Letters*, (2012).
- [23] L. A. Patil, A. R. Bari, M. D. Shinde, V. V. Deo, and D. P. Amalnerkar, "Synthesis of ZnO nanocrystalline powder from ultrasonic atomization technique, characterization, and its application in gas sensing," *IEEE Sens. J.*, vol. 11, pp. 939–946, (2011).
- [24] Dr .Shatha Shammon Batros" Investigation of pyrolysis method for preparing CdO:In₂O₃ thin films gas sensor for NO₂ gas" *Eng. & Tech. Journal*, Vol.33, Part (B), No.6, (2015).
- [25] S. A. Garde," LPG and NH₃ Sensing Properties of SnO₂ Thick Film Resistors Prepared by Screen Printing Technique", *Sensors & Transducers Journal*, vol. 122, no. 11, pp. 128-142, (2010).
- [26] L. L. Yang, "Synthesis and Optical Properties of ZnO Nanostructures," *Linköping University, Sweden*, p. 32, (2008).
- [27] Q. Liang, D. Li, S. Gao, D. Jiang, J. Zhao , " Room-temperature NH₃ sensors with high sensitivity and short
- [13] I.S. Yahia, G.F. Salem, M.S. Abd El-sadek, F. Yakuphanoglu" Optical properties of Al-CdO nano-clusters thinfilms" *Superlattices and Microstructures*, vol.64, pp. 178–184, (2013).
- [14] Ramiz Ahmed Al-Ansari " Structural, Morphological and Optical Properties of CDO: Al Thin Films Prepared by Chemical Spray Pyrolysis Methode" *Journal of Applied Physics (IOSR-JAP)*, vol.8, pp. 06-15, (2016).
- [15] K.Sankarasubramanian, P.Soundarrajan, K.Sethuraman, K.Ramamurthi "Chemical spray pyrolysis deposition of transparent and conducting Fe doped CdO thin films for ethanol sensor" *Materials Science in Semiconductor Processing*. vol.40, PP. 879_884, (2015).
- [16] Greenaway D. L. and Harbeke G. "Optical Properties and Band Structure of Semiconductors" *Pergamon Press, Oxford* (1970).
- [17] Jamal M. R. R. Al-Obeadi" Studying The Effect of Thickness on the Structural and Optical Properties for Zinc Oxide impured by Cd" *University of Anbar, MSc*, (2012).
- [18] R. Kumaravel , K.Ramamurthi , V.Krishnakumar" Effect of indium doping in CdO thin films prepared by spray pyrolysis technique" *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol.71, (2010), pp . 1545–1549
- [19] S.M.Sze " *Semiconductor Devices Physics and Technology*" Translated by F.G.Hayaty and H.A.Ahmed , *University of Mosul* ,(1990).
- [20] P. Velusamy, R. Ramesh Babu, K. Ramamurthi, E.Elangovan, M.S. Dahlem, M. Arivanandhan

response /recovery times", Chin. Sci. Bull. Vol.59(4), pp.447-451, China, (2014).