

ميكانيكية النمو لأغشية CdO المحضرة بتقنية ترسيب بالحمام الكيميائي

عبد المجيد عيادة السامرائي^١، رائد عبد الوهاب إسماعيل^٢، صبري جاسم محمد^١، هاني هادي احمد^٢

^١ قسم الفيزياء ، كلية التربية ، جامعة تكريت، تكريت ، العراق

^٢ فرع علوم أليزر، قسم العلوم التطبيقية ، الجامعة التكنولوجية ، بغداد ، العراق

^٣ قسم علوم الفيزياء ، كلية العلوم ، جامعة تكريت ، تكريت ، العراق

(تاريخ الاستلام: ٢٩ / ٥ / ٢٠١١ ---- تاريخ القبول: ٢٧ / ٩ / ٢٠١١)

المخلص:

في هذا البحث تم تحضير أغشية اوكسيد الكادميوم (CdO) بتقنية ترسيب بالحمام الكيميائي(CBD)، حيث استخدم ملح نترات الكادميوم ($(\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O})$) كمصدر لأيونات الكادميوم (Cd^{2+}) وهيدروكسيد الامونيوم (NH_4OH) كمصدر لأيونات الهيدروكسيد (OH^-)، تم دراسة تأثير مختلف ظروف الحمام مثل تركيز ايونات الكادميوم، درجة حرارة الترسيب، زمن الترسيب ، زمن الأكسدة الحرارية على معدل الترسيب والسمك النهائي للأغشية المحضرة. الأكسدة الحرارية للأغشية أجريت في الهواء عند درجة حرارة (673K) وفترات زمنية مختلفة. وتم اختيار أفضل زمن وهو (1.30h) الذي يتحول فيه هيدروكسيد الكادميوم الى اوكسيد الكادميوم . وتم إثبات تكون غشاء اوكسيد الكادميوم باستخدام تقنية حيود الأشعة السينية.

المقدمة Introduction

اقل من 90°C على شكل ايونات (موجبة و سالبة) تتولد ببطء في المحلول الكيميائي، ان قابلية الذوبان لمركبات المادة تساعد على إبقاء اتحاد العناصر ثابتة مع نسب الايونات الموجبة والسالبة. ونتيجة لهذه العمليات المتجانسة نحصل على المركب المطلوب. عموماً تتضمن العملية تطبيق تفاعل كيميائي ممكن السيطرة على ناتجة عند معدل يسمح فيه في محلول مائي يحوي تفاعلات مختلفة، وتغمس العينات في داخل المحلول . يمكن السيطرة على التفاعل من خلال تعديل قيمة القاعدة في المحلول pH، درجة الحرارة الترسيب ونسبة تركيز المحاليل في التفاعل [٢٣]. ان الحصول على غشاء رقيق بتقنية (CBD) يتطلب حدوث آليتان مختلفتين الأولى هي آلية النمو (Growth) التي تتضمن تفاعل الذرات على سطح العينة، وتتمثل ذرة بواسطة ذرة (Atom-by-Atom) وتدعى كذلك عملية ايون بواسطة ايون (Ion-by-Ion)، الآلية الثانية هي التي ترتبط بتكتل مواد غروية داخل المحلول وتسمى بعملية النمو عنقود بواسطة عنقود (Cluster-by-Cluster) او ميكانيكية الهيدروكسيد (Hydroxide). في الحالات العملية لكننا العمليتين تحدث تفاعلات تقود إلى الحصول على أغشية رقيقة تتضمن مواد غروية مع الإنماء. بعبارة أخرى فان تكون النوى في المحلول المائي يتضمن حدوث تنوي (Nucleation) متجانس (Homogeneous) وغير متجانس (Heterogeneous) وبالرغم من أن هناك طرق مختلفة للحمام الكيماوي يُمكنُ أَنْ تُحدَّث في تقنية (CBD) ، فان ميكانيكيات النمو يُمكنُ أَنْ تتفاوت على نحو واسع من ترسيب إلى آخر، بعبارة أخرى مِنْ غشاءٍ إلى آخر. ويمكن ان نأخذ الزمن مع الترسيب ، بعض الأغشية يُمكنُ أَنْ تتكامل في دقائق قليلة ، بينما أغشية أخرى تحتاج إلى عدة أيام لكي تكتمل في النمو. الترسيب يُشملُ مراحلٍ مختلفةٍ وهي [26]:

اوكسيد الكادميوم من مجموعة الاكاسيد شبه الموصله الشفافة التي تنتمي إلى صنف أشباه الموصلات من النوع السالب (n-type) من المجموعة (الثانية- السادسة) (II,VI) من الجدول الدوري، ذو تركيب بلوري مكعب (Cubic) ووحدة خلية متمركزة الأوجه (FCC) و يشابه تركيب بلورة كلوريد الصوديوم (NaCl) [4-1]. لاوكسيد الكادميوم خصائص مميزة كفجوة طاقة كبيرة ($2.2-2.7\text{ eV}$) و نفاذية عالية في المنطقة المرئية وتحت الحمراء القريبة وانعكاسية عالية في المنطقة الحمراء من الطيف الكهرومغناطيسي أيضا" تحريكه عالية لحاملات الشحنة، كما ويمتلك توصيلية كهربائية عالية ناتجة عن وجود ذرات الكادميوم في مواضع تعويضية (Interstitial) أو فراغات (Vacancies) بسبب الأوكسجين التي تعمل كمراكز واهبة في التركيب البلوري مقارنة لقيم توصيلية المعادن [9-5]. نظراً لما يتمتع به اوكسيد الكادميوم من خصائص ، فانه يستخدم في كثير من التطبيقات البصرية والإلكترونية مثل الخلايا الشمسية (Solar Cells) و كواشف الأشعة تحت الحمراء (IR-Detectors) و متحسسات الغاز (Gas Sensors) والترانزستورات الضوئية (Phototransistors) ، و صناعة الأقطاب الكهربائية الشفافة (Transparent Electrodes) و طلاءات مضادة للانعكاس (Anti Reflection Coatings) (15) وغيرها من التطبيقات [10-15].

العديد من الطرق والتقنيات استخدمت لتحضير أغشية CdO مثل الرش الكيميائي الحراري (CSP) ، والتبخير الحراري (CVD) والمحلل الجاليني (Sol-Gel) والترسيب بالليزر النبضي (PLD) وتقنية ترسيب بالحمام الكيماوي (CBD) وغيرها من التقنيات [9,16-20]. ترسيب الحمام الكيميائي (CBD) هي إحدى طرق ترسيب في المحلول الكيماوي (CSD) وهي احد أنواع الطرق الكيماوية المستخدمة لترسيب الأغشية الرقيقة على قاعدة صلبة مِنْ خلال تفاعل يحدث في داخل محلول كيميائي [21,22]. ويتم الترسيب فيها عند درجات حرارة واطئة

باستخدام (PH meter) رقمي نوع (Inolab pH720) ألماني الصنع، تغمر الشرائح بصورة عمودية في الحمام وبدون أثاره مغناطيسية، ويتم تغيير ظروف الحمام لدراسة تأثيرها على السمك النهائي كما موضح في الجدول (1). من هذه الظروف :

١. تركيز ايونات الكاديوم الموجبة $(Cd^{+2}) M$.
٢. درجة حرارة الترسيب $(T) C^0$.
٣. زمن ترسيب الحمام $(t) h$.
٤. الأكسدة الحرارية للأغشية $(T_a) K$.
٥. زمن الأكسدة الحرارية $(t_a) h$.

جدول رقم (1) يمثل ظروف الحمام الكيميائي المدروسة

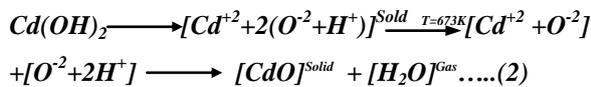
Bath	Bath-1		Bath-2	
$Cd(NO_3)_2 (M)$	0.03		0.1	
$NH_4OH(\%)$	٣٠		٣٠	
$T(C^0)$	Room.T	40,50	Room.T	40,50
$t(h)$	24-96	12-48	24-96	12-48
$T_a(K)$	673		673	
$t_a(h)$	(1/2-2)		(1/2-2)	
pH	12-12.5		12-12.5	

٣- ميكانيكية التفاعل Reaction Mechanism

أن تقنية ترسيب الحمام الكيميائي (CBD) تعتمد على تكون المواد الصلبة في داخل المحلول الكيميائي، التي تتضمن عمليتان الأولى التنبويه (Nucleation) والأخرى نمو الراسب (Particle Grown). في عملية التنبويه، العناقيد (Clusters) أو الجزيئات تمر بمرحلة تفسخ سريع ثم يعاد تجمعها ثانية وتنمو وتصبح أكبر حجماً وهذا يؤدي إلى زيادة السمك ، وذلك بالتفاعلات المتباينة (Heterogeneous) على سطح الأرضية [20]. في هذا العمل تم استخدام ملح نترات الكاديوم المائية $(Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O)$ كمصدر لأيونات الكاديوم (Cd^{+2}) ، عند إضافة محلول هيدروكسيد الامونيوم (NH_4OH) التي تستخدم كمصدر لأيونات الهيدروكسيد (OH^{-2}) ، سوف تتشكل رواسب بيضاء في داخل المحلول بسبب تحلل الامونيا (NH_3) ، ويكون ناتج التفاعل هو هيدروكسيد الكاديوم $Cd(OH)_2$ كما في التفاعل الآتي:



يكون لون الغشاء المرسب على الأرضية ابيض ، وعند تعريض الغشاء إلى الأكسدة الحرارية (Oxidation) عند درجة حرارة 673K باستخدام فرن حراري نوع (Yamato FM 27) ياباني الصنع ، ويوجد الأوكسجين سيكون ناتج التفاعل كالأتي:



١. التنبويه (Nucleation) والناتج (Induction): إن الخطوة الأولى عادة هي طاقة التنشيط العالية التي فيها مراكز تفاعلية التي تحفز التفاعل ، حيث لا يوجد نمو بشكل واضح .
٢. عملية النمو (Growth process): في هذه المرحلة يزداد معدل الترسيب ويكون منتظم وتكثف الذرات على سطح العينة مباشرة".
٣. خطوة الإنهاء (Termination)، التي فيها تستنفذ المادة المتفاعلة ويبدأ التفاعل بالتباطؤ ويتوقف الترسيب.

طريقة العمل Experiment Method

يتضمن هذا الجانب وصفاً لتقنية الترسيب بالحمام الكيميائي (CBD) المستخدمة في البحث بصورة عامة، والتغيرات التي أجريت على ظروف الحمام للحصول على أفضل شروط للترسيب وكذلك القياسات المطلوبة.

١- تحضير العينات Sample Preparation

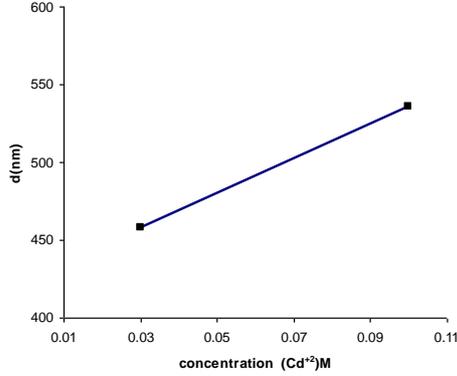
تم استخدام قواعد زجاجية بأبعاد $(7.5 \times 2.5 \times 0.1) cm$ في البدء تنظيف العينات المراد ترسيب المادة عليها وتشتمل طريقة التنظيف على:

- تنظيف بالماء الجاري ومسحوق الغسيل وتوضع تحت الماء الجاري مدة (10min).
- تغمر في الماء المقطر وتوضع في جهاز الأمواج فوق الصوتية (Ultrasonic) مدة (15min).
- تغمر بكحول عالي النقاوة وتوضع في جهاز (Ultrasonic) مدة (30min).
- تغسل بالماء المقطر وتجفف في الهواء الساخن.

٢- تحضير المحاليل Solution preparation

لتحضير أغشية اوكسيد الكاديوم (CdO) بطريقة ترسيب الحمام الكيميائي (CBD) استخدمت مادة نترات الكاديوم المائية $(Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O)$ ، بنقاوة (99%) المجهزة من قبل شركة (Fluka) وهي مادة صلبة ذات لون ابيض سريعة الذوبان في الماء، وزنها الجزيئي $(308.74 g/mol)$. حضر محلول نترات الكاديوم بتركيزين هما $(0.03M)$ و $(0.1M)$ وذلك بإذابة الوزن المطلوب من المادة في $(200ml)$ من الماء المقطر إذابة تدريجية باستخدام خلاط مغناطيسي (Magnetic Stirrer) في درجة حرارة الغرفة لمدة (10min) للتأكد من الإذابة التامة وصولاً إلى محلول نترات الكاديوم فنحصل على محلول رائق متجانس شفاف عديم اللون. وبعد الانتهاء من عملية الإذابة والحصول على المحلول المناسب تتم عملية الإضافة التدريجية (بالقطير) من محلول هيدروكسيد الامونيوم (NH_4OH) تركيز (30%) ثم يتغير لون المحلول إلى اللون الحليبي (Milky)، بعدها نستمر بإضافة محلول هيدروكسيد الامونيوم إلى ان نحصل على محلول رائق متجانس شفاف عديم اللون مرة ثانية. درجة القاعدية للمحلول تم قياسها

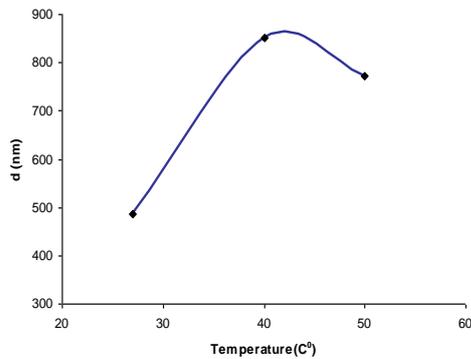
حرارة الغرفة وزمن ترسيب ثابت 48h . إذ يتضح بان زيادة تركيز ايونات الكادميوم تساعد على استمرار التفاعل في المحلول وإطلاق ايونات الكادميوم التي ستتحده مع ايونات الهيدروكسيد من مصادرها ووصولها إلى الأرضية الزجاجية، وبسبب ذلك استمرار زيادة سمك الغشاء الرقيق مع زيادة تركيز ايونات الكادميوم إلى التركيز 0.1M.



شكل(١) تأثير تركيز ايونات الكادميوم على سمك أغشية CdO.

٢- تأثير درجة حرارة الترسيب Temperature Deposition Effect

ان درجة حرارة الترسيب في تقنية ترسيب بالحمام الكيميائي (CBD) اقل من 90°C. ولدراسة سلوك درجة الحرارة مع سمك الغشاء تم اخذ ثلاث درجات حرارية وهي C°(40,50,Room .T) عند تركيز 0.03M مع زمن ترسيب ثابت هو ٤٨ ساعة. الشكل (٢) يوضح علاقة سمك الغشاء الرقيق مع درجة حرارة الترسيب لغشاء CdO ، حيث وجد ان سمك الغشاء يزداد مع زيادة درجة حرارة الترسيب 40°C ثم يبدأ معدل الزيادة في السمك بالتناقص حتى تصل حالة الاستقرار ، ويمكن ان يعزى ذلك إلى أن عدد الأيونات التي تتكثف على سطح الأرضية يكون أكثر فأكثر عندما تزداد درجة حرارة الترسيب، مما يزيد من عدد الذرات المترسبة على سطح الأرضية وعندما تزداد درجة حرارة الترسيب على 40°C تتناقص ايونات الكادميوم والهيدروكسيد الواسلة لسطح الأرضية الزجاجية ويقبل سمك الغشاء أثر ذلك بسبب تكون جسيمات Cd(OH)₂ داخل المحلول والتي تترسب في قعر الحمام.



شكل(٢) تأثير درجة حرارة الترسيب على سمك أغشية CdO.

سوف يتبخر الماء H₂O خلال الأكسدة الحرارية ونحصل على غشاء اسمر اللون (Brown) هو غشاء أكسيد الكاديوم (CdO).

٤- قياس السمك Thickness Measurement

لغرض حساب سمك الأغشية المحضرة استخدمت الطريقة الوزنية التقليدية حيث توزن الأرضيات قبل وبعد إجراء عملية الترسيب باستخدام ميزان إلكتروني حساس نوع (Mettler) ويتم استخدام العلاقة الآتية لحساب السمك [27]:

$$d(nm) = \frac{\Delta m}{\rho \cdot A} \dots\dots\dots(٣)$$

حيث ان:

d: سمك الغشاء المطلوب تحضيره بـ (nm)

Δm: الفرق في وزن الرضية قبل وبعد الترسيب (m₂ - m₁).

ρ: كثافة مادة (CdO) وهي (ρ=8.15 gm / cm³) ([٢٨]).

A: مساحة الغشاء (الطول × العرض).

وبهذه الطريقة أمكن الحصول على أغشية سمكها (327-996 ±5nm).

٥- حيود الأشعة السينية X-ray diffraction (XRD)

إن دراسة حيود الأشعة السينية تعطي معلومات عن التركيب البلوري،الاتجاهات البلورية، معدل الحجم الحبيبي والإجهاد في المادة. ويتم ذلك عمليا من خلال فحص المادة والمقارنة مع البطاقات القياسية للحيود لمسحوق المادة التي تنشر من قبل المركز الدولي لبيانات الحيود (ICDD) [20]. تم استخدام جهاز من نوع (X-ray 6000 ray) مجهز من قبل شركة (SHIMADZU) اليابانية بالمواصفات الآتية:

- ☑ المصدر Cu-Kα = Source
- ☑ التيار 30mA = Current
- ☑ الفولتية 40KV = Voltage
- ☑ الطول الموجي 1.541874 Å = Wave length
- ☑ مدى الزوايا = 10-80

النتائج والمناقشة Results and discussion

ميكانيكيات الإنماء Kinetics of Growth

إن تقنية ترسيب بالحمام الكيميائي (CBD) تتضمن تفاعل كيميائي يمكن السيطرة عليه من خلال التحكم في بعض معلمات الترسيب، حيث تتفاوت ميكانيكية النمو لأغشية المحضرة من ترسيب إلى آخر أو من غشاء إلى آخر . إن التحكم في تغير ظروف الحمام الكيميائي سيؤثر ذلك على السمك النهائي للغشاء المحضر . ولأهمية السمك في الدراسة الحالية سوف نناقش تأثير بعض ظروف الترسيب على سمك الأغشية المحضرة .

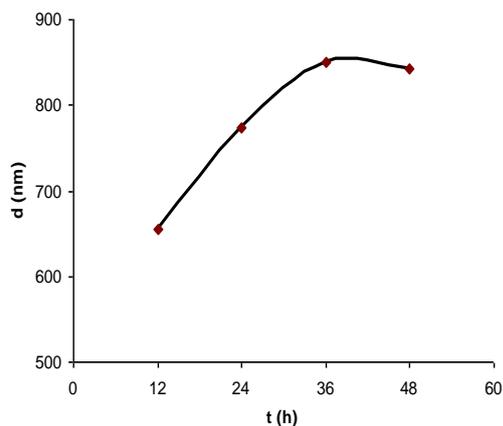
١ - تأثير تركيز ايونات الكاديوم

Cadmium Ion Concentration Effect

الشكل (١) يوضح تأثير تركيز ايونات الكاديوم (Cd²⁺) عند التراكيز المولارية (0.03,0.1,1M) على سمك اغشية CdO المحضرة عند درجة

٣- تأثير زمن الترسيب Deposition Time Effect

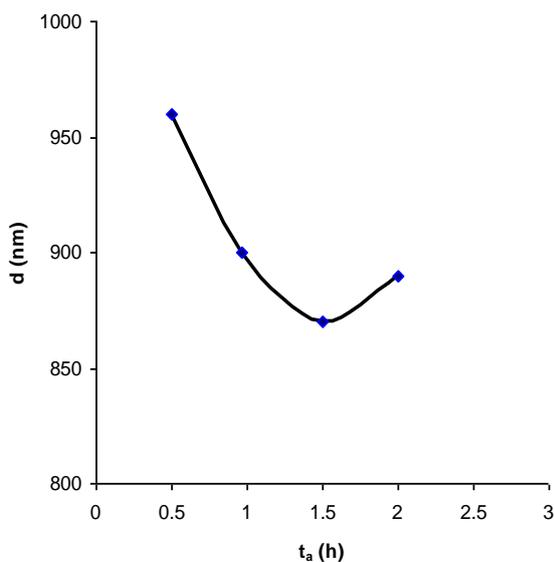
في تقنية ترسيب بالحمام الكيميائي (CBD) يكون لزمن الترسيب ارتباط قوي مع درجة حرارة الترسيب وتكون العلاقة بينهما عكسية فيمكن ان نحصل على أغشية في دقائق قليلة أو يتطلب الترسيب عدة ساعات او أيام اعتماداً على أليه التنويه والإتماء المرتبطة بظروف الحمام الكيميائي، لذلك عند دراسة سلوك زمن الترسيب مع سمك الغشاء مختلف بالنسبة لدرجة حرارة الغرفة مقارنة مع درجات حرارة أعلى من درجة حرارة الغرفة. الشكل (3) يوضح تأثير زمن الترسيب على سمك غشاء CdO محضر عند درجة حرارة الغرفة (Room.T) يحتاج إلى زمن ترسيب (24-96) ساعة لكي يحدث الترسيب، إذ يتضح بان زيادة زمن الترسيب تساعد على استمرار التفاعل في المحلول وتحرير ايونات الكاديوم والهيدروكسيد من مصادرها ووصولها إلى الأرضية الزجاجية، ويسبب ذلك استمرار زيادة سمك الغشاء الرقيق مع زيادة زمن الترسيب ، وعندما تزداد مدة الترسيب على ٧٢ ساعة تتناقص ايونات الكاديوم والهيدروكسيد الواسلة لسطح الأرضية الزجاجية ويقل سمك الغشاء.



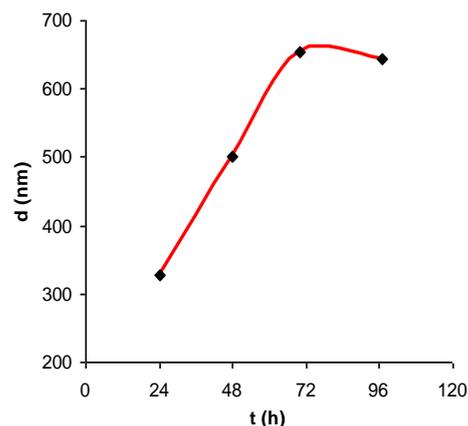
شكل(٤) تأثير زمن الترسيب على سمك أغشية CdO المحضر عند درجة حرارة 40 C°.

٤- تأثير زمن الأكسدة الحرارية Oxidation Time Effect

تم دراسة تأثير زمن الأكسدة الحرارية (أي الفترة الزمنية التي يحدث عندها التحول الكامل لجزيئات هيدروكسيد الكاديوم الى اوكسيد الكاديوم) عند درجة حرارة 673K وهي أفضل درجة حرارية نحصل عندها على تبخر جزيئات الماء H₂O من غشاء Cd(OH)₂ بصورة كاملة والحصول على غشاء CdO اسمر اللون (Brown) الشكل (5) يوضح تأثير زمن الأكسدة الحرارية على سمك غشاء CdO محضر عند درجة حرارة 40 C° مع زمن ترسيب ٤٨ ساعة، إذ يتضح بان زيادة زمن الأكسدة الحرارية الى 1.30 h تساعد على استمرار تبخر جزيئات الماء ويقل تبعاً لذلك سمك الغشاء. مع زيادة زمن الأكسدة الحرارية الى 2h نلاحظ زيادة في سمك الغشاء نتيجة تأثير تركيبة الغشاء يؤثر ويزداد الحجم الحبيبي وزيادة سمك الغشاء تبعاً لذلك.

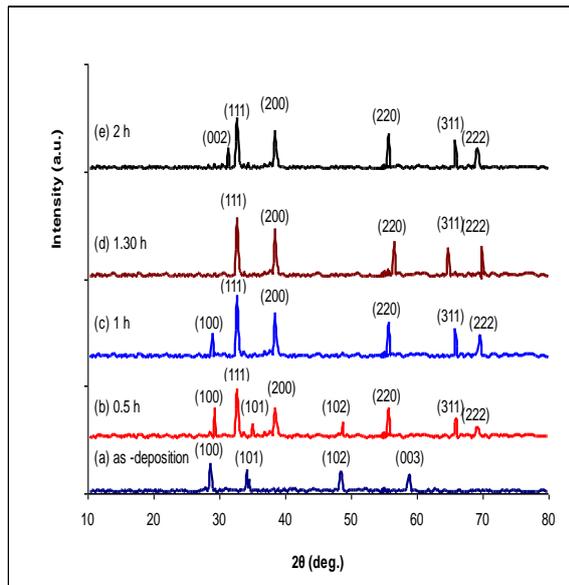


شكل(5) تأثير زمن الأكسدة الحرارية على سمك أغشية CdO.



شكل(3) تأثير زمن الترسيب على سمك أغشية CdO المحضر عند درجة حرارة الغرفة.

الشكل (4) يوضح علاقة سمك الغشاء الرقيق مع زمن الترسيب لغشاء CdO المحضر في درجة حرارة 40C°، إذ تبين ان الترسيب عند درجات حرارة اعلى من درجة حرارة الغرفة يحتاج إلى زمن ترسيب اقل و تم اعتماد زمن الترسيب عند بداية الترسيب من 12 ساعة ولغاية ٢٤ ساعة. وذلك لأنه وجد إن سمك الغشاء يزداد مع زيادة زمن الترسيب إلى حوالي ٣٦ ساعة ثم يبدأ معدل الزيادة في السمك بالتناقص حتى تصل حالة الاستقرار ، ويمكن ان يعزى ذلك إلى أن عدد الأيونات التي تتكثف على سطح الأرضية يكون أكثر فأكثر عندما يزداد زمن الترسيب إلى ٣٦ ساعة مما يظهر الزيادة في سمك الغشاء ، وعندما تزداد مدة الترسيب على ٣٦ ساعة تتناقص ايونات الكاديوم والهيدروكسيد الواسلة لسطح الأرضية الزجاجية ويقل سمك الغشاء. النتائج أعلاه لتأثير زمن الترسيب على سمك أغشية CdO تتوافق مع نتائج حصل عليها الباحثون [30,31].



شكل (٦) طيف الأشعة السينية (X-ray) لغشاء CdO مرسب على أرضيات زجاجية عند زمن أكسدة مختلفة.

الاستنتاجات Conclusions

في ضوء هذه الدراسة تم استنتاج النقاط التالية :

١. إمكانية تحضير أغشية أكسيد الكاديوم باستخدام تقنية ترسيب بالحمام الكيميائي.
 ٢. يزداد سمك الأغشية بزيادة تركيز ايونات الكاديوم.
 ٣. يزداد سمك الأغشية مع زيادة درجة حرارة الترسيب إلى درجة حرارة 50 C^0 بعدها يعود للنقصان.
 ٤. توجد علاقة عكسية بين درجة حرارة المحلول وزمن الترسيب حيث مع زيادة درجة حرارة الترسيب يقل زمن الترسيب.
 ٥. أفضل زمن أكسدة حرارية تم الحصول عليه هو 1.30 h عند 673 K .
 ٦. إن أغشية CdO ذات تركيب متعدد التبلور ومن النوع المكعب بأفضل اتجاهية بلورية (١١١).
- النتيجة تتوافق مع نتائج حصل عليها باحثون لأغشية CdO محضرة بتقنية ترسيب بالحمام الكيميائي (CBD) [33,34] وتقنيات أخرى [35,36].

References

- [1] A.Hosseinian, A. R. Mahjoub and M. Movahedi "Low temperature synthesis and characterization of nanocrystalline CdO film by using a solvothermal method without any additives", J. Applied Chemical Researches, Summer 2010, Vol. 4, No. 14. P.43-46
- [2] Zai-xing Yang . Wei Zhong . Yan-xue Yin . Xin Du .Yu Deng . Chaktong Au .You-wei Du," Controllable Synthesis of Single-Crystalline CdO and Cd(OH)₂ Nanowires by a Simple Hydrothermal Approach," J. Nanoscale Research Letters 2010, 5:961-965.
- [3] H.Karami ,A. Aminifar , H. Tavallali ,Z.Abedin Namdar," PVA-Based Sol–Gel Synthesis and Characterization of CdO–ZnO Nanocomposite," J. Clust Sci (2010) 21:1–9.
- [4] Tz-Jun Kuo and Michael H. Huang," Gold-Catalyzed Low-Temperature Growth of

حيود الأشعة السينية X-Ray Diffraction

ان ناتج التفاعل في تقنية ترسيب بالحمام الكيميائي (CBD) سوف يعطينا غشاء ابيض اللون هو غشاء هيدروكسيد الكاديوم Cd(OH)₂ وللحصول على غشاء اوكسيد الكاديوم نحتاج إلى أكسدة حرارية للأغشية بوجود الأوكسجين ولذلك تم تجريب عدد من درجات الحرارة وهي $573,623,673,723\text{ K}$. إن أفضل درجة أكسدة حرارية هي 673 K لذلك تم دراسة تأثير زمن الأكسدة الحرارية (أي الفترة الزمنية التي يحدث عندها التحول الكامل لجزيئات هيدروكسيد الكاديوم إلى اوكسيد الكاديوم) عند هذه الدرجة الحرارية التي نحصل عندها على تبخر جزيئات الماء H₂O من غشاء Cd(OH)₂ بصورة كاملة والحصول على غشاء CdO اسمر اللون (Brown). الشكل (10-4) يوضح تأثير مختلف زمن الأكسدة الحرارية على طيف حيود الأشعة السينية لغشاء CdO محضر عند درجة حرارة 40 C^0 مع زمن ترسيب 48 h وتركيز 0.03 M. نلاحظ في داخل الشكل من الطيف (a) طيف الأشعة السينية لغشاء هيدروكسيد الكاديوم Cd(OH)₂ المرسب (as-deposition) ذو تركيب متعدد التبلور (Polycrystalline) من النوع السداسي (Hexagonal) بأفضل اتجاهية بلورية (١٠٠) عند الزاوية $2\theta=29.3941$. بعد الأكسدة الحرارية الأطياف (b) و (c) في الشكل (٦) التي تمثل الأغشية المؤكسدة حرارياً عند زمن (1/2)h و (1)h على التوالي ، نلاحظ ان الشدة تقل وهناك طور مشترك للتركيب السداسي والمكعب لعدم التبخر الكامل لجزيئات الماء H₂O من غشاء Cd(OH)₂. اما في الطيف (d) الذي يمثل زمن الأكسدة الحرارية عند 1.30 h الذي يبين التحول من التركيب السداسي الى التركيب المكعب وتبخر جزيئات الماء H₂O من غشاء Cd(OH)₂ بصورة كاملة والحصول على غشاء CdO بأفضل اتجاهية بلورية عند المستوي (١١١) عند الزاوية $2\theta=33.79$ مع زيادة زمن الأكسدة الى 2h في الطيف (e) ، نلاحظ ان الشدة تقل مع ظهور طور للكاديوم (Cd) عند المستوي (٠٠٢) عند الزاوية $2\theta=31.42$. ان التغيير الصغير في قمم طيف الأشعة السينية نسبة إلى قمم المسحوق يكون بسبب الإجهاد الميكانيكي من مختلف العيوب مثل الشوائب وفراغات تستقر في الغشاء حتى بعد المعاملة الحرارية، يظهر ذلك في لاتجاه (١١١) [٣٢]. جميع النتائج لغشاء Cd(OH)₂ و CdO كانت مطابقة القمم مع بطاقة المركز الدولي لبيانات الحيود (JCPDS file no. 31-228, 01-1049) هذه.

- Cadmium Oxide Nanowires by Vapor Transport," *J. Phys. Chem. B* 2006, 110, 13717-13721.
- [5] A.A. Dakhel Ali-Mohamed," Optical and transport phenomena in CdO:La films prepared by sol-gel method," *J. Sol-Gel Sci Technol* (2007) 44:241–247.
- [6] Yunyan Zhang and Jin Mu," Preparation of CdO Thin Films by Annealing Cd²⁺-Dithiol Self-Assembled Films",*J. Dispersion Science and Technology*, 26:509–511, 2005.
- [7] Yu. Yang, Shu .Jin, Julia. E. Medvedeva, John. R. Ireland, Andrew W. Metz, Jun Ni, Mark C. Hersam, Arthur J. Freeman, and Tobin J. Marks." CdO as the Archetypical Transparent Conducting Oxide Systematics of Dopant Ionic Radius and Electronic Structure Effects on Charge Transport and Band Structure," *J. AM. CHEM. SOC.* 2005, 127, 8796-8804.
- [8] M.M Islam, M.R Islam, J. Podder," Optical and Electrical Characteristics of CdO thin films deposited by Spray Pyrolysis Method," *J. Bangladesh Academy of Sciences*, Vol. 32, No. 1, 97-105, 2008.
- [9] Raid A. Ismail," Improved characteristics of sprayed CdO films by rapid thermal annealing," *J. Mater Sci: Mater Electron* (2009) 20:1219–1224.
- [10] I.M. Ocampo, P. J. Sebastian, J. Campos," Chemically deposited n-CdO thin films for solar cell applications," *J. physica status solidi* ,Volume 143, Issue 1, pages K29–K32, 16 May 1994.
- [11] M. Ortega, G. Santana, A. Morales-Acevedo," Optoelectronic properties of CdO/Si photodetectors ",*J. Solid State Electron.* 44 (2000) (1765-1769).
- [12] R. R. Salunkhe, C. D. Lokhande, *Sensors and Actuators B* 129, 345 (2008).
- [13] M. Ghosh , C.N.R. Rao," Solvothermal synthesis of CdO and CuO nanocrystals,"*J. Chemical Physics Letters* 393 (2004) 493–497.
- [14] Shiori Jpn. Patent No. 7 (1997) 909.
- [15] J. Lokhande, P. S. Patil and M. D. Uplan, "Studies on cadmium oxide sprayed thin films deposited through non-aqueous medium", *J. Materials Chemistry and Physics* , Volume 84, Issues 2-3, 2004, P. 238-242.
- [16] R.J. Deokate, S.M. Pawar, A.V. Moholkar, V.S. Sawant, C.A. Pawar, C.H. Bhosale," Spray deposition of highly transparent fluorine doped cadmium oxide thin films",*J. Applied Surface Science*, Volume 254, Issue 7, 2008, P. 2187-2195.
- [17] A.A. Dakhel " Effect of thermal annealing in different gas atmospheres on the structural, optical, and electrical properties of Li-doped CdO nanocrystalline films", *J. Solid State Sciences*, Volume 13, Issue 5, 2011, P. 1000-1005.
- [18] F. Yakuphanoglu, M. Caglar, Y. Caglar and S. Ilican," Electrical characterization of nanocluster n-CdO/p-Si heterojunction diode",*J. Alloys and Compounds* Volume 506, Issue 1, 10 September 2010, Pages 188-193.
- [19] R.K. Gupta, K. Ghosh, R. Pateand, P.K. Kahol," Wide band gap Cd_{0.83}Mg_{0.15}Al_{0.02}O thin films by pulsed laser deposition,"*J. Applied Surface Science*, Volume 255, Issue 8, 2009, P.4466-4469.
- [20] Dhawale, D.S., More, A.M., Lathe, S.S., Rajpure, K.Y., Lokhande, C.D," Room Temperature Synthesis and Characterization of CdO Nanowires by Chemical Bath Deposition (CBD) Method," *J. Applied Surface Science*, 254:3269-3273, 2008.
- [21] M. Ocampo, A. M. Ferandez, P. J. Sabastian, *Semicond. Sci. Technol.* 8, 750 (1993).
- [22] G. Hodes, "Chemical Solution Deposition of Semiconductor Films", Marcel Dekker (2003).
- [23] I. Kaur, D.K. Pandya, and K.L. Chopra, *J. Solid - State Science Technology*, 128 (4), 1980, 943-948.
- [24] M. Froment, D. Lincot. *Electrochimica Acta*, Vol. 40, No. 10, pp.1293-1303, (1995).
- [25] H. Zhang, X. Ma, J. Xu, and D. Yang, *J. Crystal Growth*, 263, 2004, 372- 376.
- [26] P. O'Brien, J. McAleese. *J. Mater. Chem.* 1998, 8(11), 2309-2314.
- [27] A. Goswami, *Thin Film Fundamentals*. New Age International (P) Limited, New Delhi, 1996
- [28] D.R. Lind, Editor, *Handbook of Physics and Chemistry* (79th ed.), CRC, New York (1998/1999).
- [29] A. Antony, "Preparation and characterisation of certain II-VI, I- III-VI2 semiconductor thin films and transparent conducting oxides", ph.D. Thesis, Department of Physics. Cochin University of Science and Technology, India 2004 Science and Technology, India 2004.
- [30] R.C. Kainthla, D.K. Pandya, and K.L. Chopra, *J. Electrochemical Science and Technology*, 127(2), 1980, 277-279.
- [31] T.P. Gujar, V.R. Shinde, and C.D. Lokhande, *Applied Surface Science*, 250(1-4), 2005, 161-167.
- [32] A.A. Dakhel and F.Z. Henari, Optical characterization of thermally evaporated thin CdO films, *J. Cryst. Res. Technol.* 38, No. 11, 979 – 985 (2003).
- [33] P. Sinatirajah , *J. Applied Surface Science*, 254(13), 2008, 3813 – 3818 .
- [34] T.P. Gujar, V.R. Shinde, Woo-Young Kim, Kwang-Deog Jung, C.D. Lokhande, Oh-Shim Joo," Formation of CdO films from chemically deposited Cd(OH)₂ films as a precursor", *J. Applied Surface Science* 254 (2008) 3813–3818.
- [35] B.G. Jeyaprakash, K. Kesavan, R. Ashok kumar, S. Mohan, A. Amalarani Analysis of Precursor Decomposition Temperature in the Formation of CdO Thin Films Prepared by Spray Paralysis Method, *J. American Science* 2010;6(2).

[36]A.A.Dakhel," Influence of annealing in nitrogen on the structural, electrical, and optical properties of CdO films doped with samarium ", J.

Materials Chemistry and Physics 117 (2009) 284–287.

Growth Kinetic of CdO Films Prepared by Chemical Bath Deposition Technique

Abdul-Majeed E. Al-Samar'ai¹, Riad A. Asmial², Sabre J.Mohmed¹, Hani H. Ahmed³

¹ Physics department, College of Education, University of Tikret, Tikret, Iraq.

² School of Applied Sciences, University of Technology, Baghdad, Iraq.

³ Physics department, College of Science, University of Tikret, Tikret, Iraq.

(Received: 29 / 5 / 2011 ---- Accepted: 27 / 9 / 2011)

Abstract :

In this work CdO films were prepared by chemical bath deposition technique(CBD) where the cadmium nitrate salt was used as a source of cadmium ions(Cd^{+2}) and Ammonium hydroxide used as a source of hydroxide ions (OH^{-2}). The effect of different deposition parameters has been considered in this work, namely, cadmium ion concentration, temperature of deposition, deposition time, and time of oxidation, on the rate of deposition and terminal thickness of the prepared films. Oxidation process achieved in air at temperature 673K for different time of oxidation . The best time of oxidation chosen is (1.30 h) where conversion of cadmium hydroxide film to cadmium oxide film . By happen X-Ray diffraction technique ,the formation of cadmium oxide (CdO) has been confirmed .