



جمهورية العراق
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
جامعة ديالى
كلية العلوم
قسم الفيزياء



تحضير ودراسة خصائص تراكيب اوكسيد الخارصين النانوية بالطريقة الحرارية المائية

رسالة مقدمة الى
مجلس كلية العلوم – جامعة ديالى وهي جزء من متطلبات نيل درجة الماجستير في
علوم الفيزياء

من قبل

فاطمه ياسين محمد

بكالوريوس علوم فيزياء 2012 م

بإشراف

م.د. محمود محمد كريم

أ.د. زياد طارق خضير

2020 م

1441 هـ

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

اللَّهُ نُورُ السَّمَاوَاتِ وَالْأَرْضِ مِثْلُ نُورِهِ كَمِشْكَاةٍ فِيهَا
مِصْبَاحٌ الْمِصْبَاحُ فِي زُجَاجَةٍ الزُّجَاجَةُ كَأَنَّهَا كَوْكَبٌ
دُرِّيٌّ يُوقَدُ مِنْ شَجَرَةٍ مُبَارَكَةٍ زَيْتُونَةٍ لَا شَرْقِيَّةٍ وَلَا
غَرْبِيَّةٍ يَكَادُ زَيْتُهَا يُضِيءُ وَلَوْ لَمْ تَمْسَسْهُ نَارٌ نُورٌ
عَلَى نُورٍ يَهْدِي اللَّهُ لِنُورِهِ مَنْ يَشَاءُ وَيَضْرِبُ اللَّهُ
الْأَمْثَالَ لِلنَّاسِ وَاللَّهُ بِكُلِّ شَيْءٍ عَلِيمٌ

صَلَّى اللَّهُ عَلَيْهِ وَسَلَّمَ

سورة النور (الاية ٣٥)

الإهداء

إلى..... شفيعي وحميمي ونسيري ونبي هذه الأمة

محمد (صلى الله عليه وسلم)

إلى..... من صدر الأئمة الكرام ومنهم ليهد طريق

العلم والبر والعزيز

إلى..... من أرضعتني المحب والحنان وبلغ النقاء

والدنيا الطيب

إلى..... من أظهر وراي ما هو الجمل من الحياة إلى من عجزت عنهم

في حروفي إلى من أدين طمح بالكثير اسموني واسمواني

إلى..... من أسرج الأمل في قلبي وخمرني بالمحبة وساندني في

الحياة بوجه كل المصاحب زوجي

إلى..... التمسرح التي أضاءت لي طريقتي (أولادي

الاحبة) باراً، نوراً ومصطفى

شكر ونفاد

اللهم لك الحمد حمدا كثيرا طيبا مباركا فيه، ملء السموات وملء الأرض، وملء ما شئت من شيء بعد، أهل الثناء والمجد، أحق ما قال العبد، وكلنا لك عبد، أشكرك ربي على نعمك التي لا تعد، وأحمدك ربي وأشكرك على أن يسرت لي إتمام هذا البحث على الوجه الذي أرجو أن ترضى به عني.

ثم أتوجه بالشكر إلى من رعاني طالبا في برنامج الماجستير، ومعدا هذا البحث أستاذي ومشرفي الفاضل الأستاذ الدكتور: زياد طارق خضير والدكتور الفاضل محمود محمد كريم من جامعة كرميان ، اللذين لهما الفضل بعد الله تعالى على البحث منذ كان الموضوع عنوانا وفكرة إلى أن صار رسالة وبحثا. فلهما مني الشكر كله والتقدير والعرفان. كما اتقدم بجزيل الشكر وعظيم الامتنان الى عمادة كلية العلوم - قسم الفيزياء لمنحهم الفرصة لي لأكمال دراستي. ويسرني أن أقدم شكري وأمتناني إلى جميع أساتذتي الكرام في قسم الفيزياء.

وأتوجه بالشكر الجزيل إلى جميع الأساتذة الفضلاء في قسم الفيزياء في كلية التربية بجامعة كرميان الذين بذلوا جهدا في توجيهي وإمدادي بما احتجت إليه وتقديم التسهيلات الممنوحة باستخدام الاجهزة المختبرية لاتمام البحث.

وأتوجه بشكري الجزيل إلى كل من ساعدني وأعانني على إنجاز هذا البحث، فلهم في النفس منزلة وإن لم يسعف المقام لذكرهم، فهم أهل للفضل والخير والشكر.

البحوث المنشورة

M. M. KAREEM^a , Z. T. KHODAIR^b, F. Y. MOHAMMED^b
(EFFECT OF ANNEALING TEMPERATURE ON STRUCTURAL,
MORPHOLOGICAL AND OPTICAL PROPERTIES OF ZnO
NANOROD THIN FILMS PREPARED BY HYDROTHERMAL
METHOD) Journal of Ovonic Research , Vol. 16, No. 1, January –
February 2020, p.

الخلاصة

تم في هذا البحث دراسة تأثير التلدين على الخواص البصرية والتركيبية لأغشية (ZnO) عند درجات حرارة $^{\circ}\text{C}$ (200,250,300,350,400) باستعمال التقنية الحرارية المائية (Hydrothermal) لتحضير مصفوفات اوكسيد الخارصين (ZnO) على قواعد زجاجية والمغلقة مسبقاً بطبقة البنور (seed layer) عند درجة حرارة نمو (180°C). بينت نتائج فحوصات الأشعة السينية (XRD) أن جميع أغشية (ZnO) المحضرة هي متعددة التبلور (polycrystalline) ومن النوع السداسي (Wurtzite) وبإتجاه سائد (002)، وإن أعلى حجم للبلوريات تم الحصول عليه كان بحدود (58nm) عند درجة حرارة تلدين (250°C)، وقد أظهرت فحوصات المجهر الألكتروني الماسح (FE-SEM) أن غشاء (ZnO) يمتلك تراكيب نانوية ذات أشكال تشبه بهيأتها القضبان النانوية (Nanorod) والمسامير النانوية (Nanonails) وإن معدل اقطارها تزداد بصورة عامة مع زيادة درجة حرارة التلدين (56 - 42 nm)، وبينت نتائج تحليلات طيف تشتت الطاقة (EDS) وجود العناصر الاساسية المكونة للغشاء وبدقة واضحة، أما نتائج فحوصات مجهر القوة الذرية (AFM) فقد أظهرت تضاريس السطح بصورة واضحة ودقيقة وأن زيادة درجة حرارة التلدين قد أثر على عملية النمو من خلال نقصان قيمة الجذر التربيعي لمربع متوسط الخشونة (RMS) من 85nm الى 45 nm.

نتائج الخواص البصرية لأغشية (ZnO) تركزت على تسجيل طيفي النفاذية (T) والامتصاصية (A) للأغشية المحضرة إذ بينت النتائج إن أعلى نفاذية تم الحصول عليها هي (85%) بدرجة حرارة (200°C) ولمدى الاطوال الموجية (350-700 nm)، وبهذا تكون مناسبة لاستخدام في تطبيقات الخلايا الشمسية والمتحسسات، و أظهرت النتائج ايضاً أن قيم فجوة الطاقة للأغشية المحضرة تقل بزيادة درجة حرارة التلدين ($200-400^{\circ}\text{C}$) و بحدود (3.28 - 3.22 eV).

إقرار المشرفين

نقر بأن أعداد الرسالة تم تحت إشرافنا في قسم الفيزياء – كلية العلوم – جامعة ديالى، و هي جزء من متطلبات نيل درجة الماجستير في علوم الفيزياء.

التوقيع:

أسم المشرف: د. زياد طارق خضير

المرتبة العلمية: أستاذ

العنوان: جامعة ديالى/ كلية العلوم/ قسم الفيزياء

التاريخ: 2019/ 9 / 15 م

التوقيع:

أسم المشرف: د. محمود محمد كريم

المرتبة العلمية: مدرس

العنوان: جامعة كرميان/ كلية التربية/ قسم الفيزياء

التاريخ: 2019/ 9 / 15 م

توصية رئيس القسم

بناء على التوصيات المتوافرة، نرشح هذه الرسالة للمناقشة

التوقيع:

الاسم: د. زياد طارق خضير

المرتبة العلمية: أستاذ

العنوان: جامعة ديالى/ كلية العلوم/ قسم الفيزياء

التاريخ: 2019/ 9 / 15 م

إقرار المقوم العلمي

أقر بتقويم رسالة الماجستير المعنونة (تحضير ودراسة خصائص تراكيب أوكسيد
الخاصين النانوية بالطريقة الحرارية المائية) للطالبة (فاطمه ياسين محمد) علمياً
من قبلي وهي جزء من متطلبات نيل درجة ماجستير علوم في الفيزياء.

التوقيع:

الاسم: د. ماجد حميد حسوني

المرتبة العلمية: أستاذ مساعد

العنوان: الجامعة المستنصرية - كلية التربية - قسم الفيزياء

التاريخ: / / 2020 م

إقرار المقوم اللغوي

أقر بتقويم رسالة الماجستير المعنونة (تحضير ودراسة خصائص تراكيب أوكسيد
الخاصين النانوية بالطريقة الحرارية المائية) للطالبة (فاطمه ياسين محمد) لغوياً
من قبلي وهي جزء من متطلبات نيل درجة ماجستير علوم في الفيزياء.

التوقيع:

الاسم: د. لؤي صيهود فواز

المرتبة العلمية: أستاذ مساعد

العنوان: جامعة ديالى – كلية التربية للعلوم الانسانية – قسم اللغة العربية

التاريخ: / / 2020 م

إقرار لجنة المناقشة

نحن أعضاء لجنة المناقشة الموقعون ادناه نشهد بأننا اطلعنا على رسالة الماجستير الموسومة (تحضير ودراسة خصائص تراكيب أكسيد الخارصين النانوية بالطريقة الحرارية المائية) لل طالبة (فاطمة ياسين محمد) وقد ناقشنا الطالبة في محتوياتها وكل ما له علاقة بها فوجدناها جديرة بالقبول لنيل درجة ماجستير علوم في الفيزياء ولأجله وقعنا.

رئيس اللجنة

التوقيع:

الاسم: د. بشرى كاظم حسون

المرتبة العلمية: أستاذ

العنوان: جامعة بغداد- كلية التربية للعلوم الصرفة - ابن الهيثم

التأريخ: / / 2020م

عضو اللجنة

التوقيع:

الاسم: د. عمار عايش حبيب

المرتبة العلمية: أستاذ مساعد

العنوان: جامعة ديالى- كلية العلوم

التأريخ: / / 2020م

عضو اللجنة (المشرف)

التوقيع:

الاسم: د. محمود محمد كريم

المرتبة العلمية: مدرس

العنوان: جامعة كرميان- كلية التربية

التأريخ: / / 2020م

عضو اللجنة

التوقيع:

الاسم: د. احمد ناجي عبد

المرتبة العلمية: أستاذ مساعد

العنوان: الجامعة المستنصرية- كلية العلوم

التأريخ: / / 2020م

عضو اللجنة (المشرف)

التوقيع:

الاسم: د. زياد طارق خضير

المرتبة العلمية: أستاذ

العنوان: جامعة ديالى- كلية العلوم

التأريخ: / / 2020م

مصادقة عمادة كلية العلوم / جامعة ديالى

التوقيع:

الاسم: د. تحسين حسين مبارك

المرتبة العلمية: أستاذ

التأريخ: / / 2020م

قائمة المحتويات

الصفحة	المحتوى	الفقرة
I	قائمة المحتويات	
IV	قائمة الأشكال	
VII	قائمة الجداول	
VIII	قائمة الرموز	
X	قائمة الاختصارات	
الفصل الأول : المقدمة		
Introduction		
1	المقدمة	(1-1)
1	طرائق تحضير الاغشية الرقيقة	(2-1)
Thin Films Preparation Methods		
6	الطريقة الحرارية المائية	(3-1)
Hydrothermal Method		
8	النمو الحبيبي	(4-1)
Grain Growth		
9	أوكسيد الخارصين	(5-1)
Znic Oxide (ZnO)		
10	التركيب البلوري لأوكسيد الخارصين	(1-5-1)
Crystal Structure of Zinc Oxide(ZnO)		
11	الخواص الفيزيائية وتطبيقاته	(2-5-1)
Physical Properties And Applications		
13	الدراسات السابقة	(6-1)
Literature Review		
23	الهدف من البحث	(7-1)
Aim of the Work		
الفصل الثاني : الجانب النظري		
Theoretical Part		
24	المقدمة	(1-2)
Introduction		
24	أشباه الموصلات	(2-2)
Semiconductors		
26	التركيب البلوري لأشباه الموصلات	(3-2)
Crystal Structure of Semiconductors		
26	اشباه الموصلات البلورية	(1-3-2)
Crystalline Semiconductors		
26	أشباه الموصلات العشوائية	(2-3-2)
Amorphous Semiconductors		

27	نظرية حزم الطاقة في المواد الصلبة Energy Band Theory in Solid Materials	(4-2)
28	أشكال المواد النانومترية Forms of Nanomaterials	(5-2)
31	نظرية الحصر الكمي Quantum Confinement	(6-2)
34	الخصائص التركيبية Structural Properties	(7-2)
34	حيود الأشعة السينية X -Ray Diffraction (XRD)	(1-7-2)
36	قانون براك Bragg's Law	(1-1-7-2)
37	المعلمات التركيبية Structure Parameters	(2-7-2)
39	طيف الأشعة السينية المتشتتة للطاقة Energy – Dispersive X- ray Spectroscopy	(8-2)
40	مجهر القوة الذرية Atomic Force Microscopy (AFM)	(9-2)
41	الانتقالات الإلكترونية Electronic Transitions	(10-2)
43	تفاعل الضوء مع شبه الموصل Interaction Of Light with Semiconductor	(11-2)
44	الخواص البصرية لأشباه الموصلات Optical Properties of Semiconductors	(12-2)
50	التلدين Annealing	(13-2)
الفصل الثالث : الجانب العملي		
Experimetal Part		
51	المقدمة Introduction	(1-3)
51	المنظومة الحرارية المائية Hydrothermal System(Autoclave)	(2-3)
52	تحضير الأغشية الرقيقة Preparation of Thin Films	(3-3)
52	تنظيف قواعد الترسيب Cleaning of Substrates Deposition	(1-3-3)
52	المواد المستخدمة The Materials Use	(2-3-3)
53	تحضير القضبان النانوية (ZnO) بالطريقة الحرارية المائية Preparation of (ZnO) Nanorod by Hydrothermal	(4-3)
53	تحضير طبقة بذور اوكسيد الخارصين Preparation of ZnO Seed Layer	(1-4-3)
55	نمو القضبان النانوية (ZnO) Growth of ZnO Nanorods	(2-4-3)
58	قياس سُمك الأغشية الرقيقة Thin Films Thickness Measurement	(5-3)

60	X-Ray Diffraction Technique	تقنية حيود الأشعة السينية	(6-3)
61	Field Emission Scanning Electron Microscopy	المجهر الإلكتروني الماسح الباعث للمجال	(7-3)
62	Energy – Dispersive X- ray Spectroscopy	طيف الأشعة السينية المنتشرة للطاقة (EDX)	(8-3)
62	Atomic Force Microscopy (AFM) Measurement	قياسات مجهر القوة الذرية	(9-3)
63	Optical Measurements	القياسات البصرية	(10-3)
الفصل الرابع: النتائج والمناقشة والأستنتاجات			
Results, Discussion and Conclusions			
64	Introduction	المقدمة	(1-4)
64	Structural Measurements	القياسات التركيبية	(2-4)
65	Results of X-Ray Diffraction (XRD)	فحوصات حيود الأشعة السينية	(1-2-4)
73	Results of Atomic Force Microscopy(AFM) Tests	نتائج فحوصات مجهر القوة الذرية (AFM)	(2-2-4)
75	Results of Field Emission Scanning Electron Microscopy	فحوصات المجهر الإلكتروني الماسح الباعث للمجال	(3-2-4)
76	Energy Dispersive X-ray Spectroscopy	مطياف تشتت الطاقة	(4-2-4)
83	Results of Optical Measurements	نتائج القياسات البصرية	(3-4)
84	Spectrum Absorbance	طيف الامتصاصية	(1-3-4)
84	Transmittance	النفذية	(2-3-4)
86	Optical Energy Gap (Eg)	فجوة الطاقة البصرية	(3-3-4)
87	Absorption Coefficient	معامل الامتصاص	(4-3-4)
89	Extinction Coefficient (k _o)	معامل الخمود	(5-3-4)
90	Conclusions	الاستنتاجات	(4-4)
90	Future works	المشاريع المستقبلية	(6-4)
91	References	المصادر	

قائمة الاشكال

الصفحة	الشكل	الرقم
3	طرق ترسيب الأغشية الرقيقة	(1-1)
4	الطرق الأساسية لتصنيع المواد النانوية	(2-1)
5	تصنيف المواد النانوية ذات البعد الواحد والبعدين والثلاث ابعاد	(3-1)
8	انتقال الحدود الحبيبية الى مركز التقوس	(4-1)
9	عملية النمو الحبيبي	(5-1)
10	التركيب البلوري لأوكسيد الخارصين (ZnO)	(6-1)
16	صور (FE-SEM) للقضبان النانوية التي تم الحصول عليها من تفاعل مسحوق اوكسيد الخارصين مع ماء منزوع الايونات عند (140°C) لمدة (6 h)	(7-1)
18	صور (a) (FE-SEM) التشكل السطحي لطبقة البذور ، (b,c,d,e) للقضبان النانوية لـ (ZnO) الملدنة بدرجات حرارة التلدين مختلفة (°C) (350,450,550) طيف تشتت الطاقة (EDX) للقضبان النانوية الملدنة عند (550 °C)	(8-1)
21	صورة (SEM) للقضبان النانوية مكونة عثة العين (moth-eye) على قاعدة هرمية من السليكون من نوع p	(9-1)
27	التركيب البلوري للمواد	(1-2)
28	انشطار حزم الطاقة	(2-2)
29	صورة (SEM) لجسيمات (ZnO) النانوية المحضرة بتقنية الحرارية المائية	(3-2)
30	صورة (SEM) الأسلاك النانوية لـ (ZnO) المحضرة بالطريقة الحرارية المائية	(4-2)
31	صورة (SEM) لمسامير (ZnO) النانوية المحضرة بالطريقة الحرارية المائية	(5-2)
32	جسيم في صندوق يتحرك بين حاجزين	(6-2)
33	العلاقة بين توزيع مستويات الطاقة	(7-2)
34	التشخيص بالأشعة السينية	(8-2)
35	حيود الأشعة السينية (XRD) للأغشية الرقيقة (a) متعددة التبلور (b) أحادية التبلور (c) عشوائية	(9-2)
35	تأثير درجة حرارة التلدين على نمو القضبان النانوية لـ (ZnO) المحضرة بالطريقة الحرارية المائية	(10-2)

36	المستويات البلورية وقانون براك	(11-2)
39	الانتقالات الإلكترونية	(12-2)
40	القوة المتبادلة بين الرأس المجس و سطح العينة في جهاز مجهر القوة الذرية	(13-2)
43	أنواع الانتقالات الإلكترونية (a) الانتقال المباشر (b) الانتقال الغير المباشر	(14-2)
47	حافة الامتصاص الاساسي في شبه الموصل البلوري	(15-2)
48	تغير النفاذية والامتصاصية البصرية بوصفه دالة للطول الموجي لأغشية لـ (ZnO) مع تغير درجة حرارة التلدين	(16-2)
49	تغير معامل الامتصاص (α) بوصفه دالة للطول الموجي للقضبان النانوية لـ (ZnO) مع تغير درجة حرارة التلدين	(17-2)
51	صورة جهاز الضغط الحراري (Autoclave) المستعمل في البحث	(1-3)
54	خطوات تحضير طبقة البذور لأغشية (ZnO)	(2-3)
57	صورة (Teflon) حراري لتثبيت القواعد الزجاجية	(3-3)
58	خطوات تحضير القضبان النانوية لـ (ZnO)	(4-3)
60	جهاز حيود الأشعة السينية	(5-3)
61	جهاز المجهر الإلكتروني الماسح الباعث للمجال (FE-SEM) المستخدم في البحث	(6-3)
63	مخطط يوضح أجزاء المطياف الضوئي	(7-3)
65	أنماط حيود الأشعة السينية لأغشية (ZnO) الرقيقة المحضرة بدرجات حرارة تلدين مختلفة	(1-4)
66	بطاقة (ICDD-36-1451) لأوكسيد الخارصين (ZnO)	(2-4)
70	الحجم البلوري وعرض منتصف الحزمة كدالة لدرجة التلدين	(3-4)
75	صورة (AFM) لأغشية (ZnO) الرقيقة المحضرة عند أعلى وأقل درجة حرارة تلدين	(4-4)
77	صور (FE-SEM) لأغشية (Z1,Z2,Z3) عند درجة حرارة تلدين $^{\circ}\text{C}$ (200,250,300)	(5-4)
78	صور (FE-SEM) لأغشية (Z4,Z5) مع مقطع عرضي لغشاء (Z2) الملدن عند درجة حرارة $^{\circ}\text{C}$ (250)	(6-4)
79	صور (FE-SEM) يبين قيم أقطار المسامير النانوية لغشاء (Z3) عند درجة حرارة تلدين $^{\circ}\text{C}$ (300) ذات قدرة تكبيرية \times (10.00) مع قيم اطوال القضبان النانوية لغشاء (Z2) عند درجة تلدين $^{\circ}\text{C}$ (250)	(7-4)
80	صور (FE-SEM) يبين اقطار القضبان النانوية لـ (Z1,Z2,Z3,Z4,Z5) عند درجة حرارة تلدين $^{\circ}\text{C}$ (200, 250, 300 , 350,400)	(8-4)

81	مخطط لـ (ZnO) يبين النسبة المئوية لذرات الأوكسجين بدرجات حرارة تليدين مختلفة	(9-4)
82	نتائج فحص (EDS) لـ (Z1,Z2,Z3) عند درجة حرارة تليدين (200,250,300)°C	(10-4)
83	نتائج فحص (EDS) لـ (Z4,Z5) عند درجة حرارة تليدين (350,400)°C	(11-4)
85	طيف الامتصاصية كدالة للطول الموجي للأغشية الملدنة بدرجات حرارة مختلفة (200,250,300,350,400) °C	(12-4)
85	طيف النفاذية كدالة للطول الموجي للأغشية الملدنة بدرجات حرارة مختلفة (200,250,300,350,400) °C	(13-4)
87	قيم فجوة الطاقة البصرية كدالة لطاقة الفوتون للأغشية الملدنة بدرجات حرارة (200,250,300,350,400) °C	(14-4)
88	معامل الأمتصاص كدالة للطول الموجي للأغشية الملدنة بدرجات حرارة مختلفة (200,250,300,350,400) °C	(15-4)
89	معامل الخمود كدالة للطول الموجي للأغشية الملدنة بدرجات حرارة مختلفة (200,250,300,350,400) °C	(16-4)

قائمة الجداول

رقم الصفحة	عنوان الجدول	رقم الجدول
12	الخصائص الفيزيائية لأوكسيد الخارصين	(1-1)
25	مواد أشباه الموصلات مع تطبيقاتها الحالية و قيم الفجوة الطاقة	(1-2)
53	بعض خصائص المواد الأولية المستخدمة في تحضير الأغشية لـ (ZnO)	(1-3)
64	رموز الأغشية وتفاصيل التحضير لكل غشاء	(1-4)
67	مواقع القمم والمسافة البينية للمستويات البلورية ومعاملات ميلر لأغشية (ZnO) الرقيقة المحضرة بدرجات حرارة تليدين مختلفة	(2-4)
69	ثوابت الشبكة عند الاتجاه السائد(002) لأغشية (ZnO) الرقيقة المحضرة بدرجات حرارة تليدين مختلفة	(3-4)
71	قيم عامل التشكيل لمختلف مستويات الاغشية لـ (ZnO) الرقيقة الملدنة بدرجات حرارة مختلفة	(4-4)
72	قيم المعلمات التركيبية عند الاتجاه السائد(002) لأغشية (ZnO) الرقيقة المحضرة بدرجات حرارة تليدين مختلفة	(5-4)
74	مربع متوسط الخشونة (RMS) لأغشية (ZnO) الرقيقة المحضرة بدرجات حرارة تليدين مختلفة	(6-4)
76	قيم معدل القطر للقضبان النانوية لـ (ZnO) الملدنة بدرجات حرارة مختلفة	(7-4)
86	قيم فجوة الطاقة لدرجات حرارة التليدين المختلفة	(8-4)

قائمة الرموز

الرمز	المعنى
h	ثابت بلانك
a	نصف قطر بور
λ	الطول الموجي
d_{hkl}	المسافة بين المستويات البلورية
θ	زاوية سقوط الأشعة السينية
a,c	ثوابت الشبكة
hkl	معاملات ميلر
D	حجم البلوري
T_c	عامل التشكيل
I_x	الشدة النافذة
I_0	الشدة الساقطة
δ	كثافة الانحلال
N_0	عدد البلوريات
E_{ph}	طاقة الفونون
E_g^{opt}	فجوة الطاقة البصرية
E_g	فجوة الطاقة
K_0	معامل الخمود
K_α	خط انبعاث طاقة
L	طول الاصرة
α	معامل الامتصاص
m	كتلة مادة الغشاء
t	سمك الغشاء
ρ	كثافة مادة الغشاء
T	النفاذية
R	الانعكاسية
A	الامتصاصية
E_f	الطاقة النهائية للألكترون

الطاقة الابتدائية للألكترون	E_i
متجه الموجة النهائية للألكترون	K_f
متجه الموجة الابتدائية للألكترون	K_i
متجه موجة الفونون	K_p
طاقة الفوتون	$h\nu$
متجه الموجة للفوتون	q
الوزن الجزيئي	M_{wt}
التركيز المولاري	M
الكتلة الفعالة	m^*
التوصيلية الحرارية	k
ثابت العزل الكهربائي للمادة	ϵ_s

قائمة المختصرات

المعنى	الاختصار
Atomic Force Microscope	AFM
Root Mean Square	RMS
Full Width at Half Maximum	FWHM
International Committee for Diffraction Data	ICDD
X-Ray Diffraction	XRD
Field Emission Scanning Electron Microscopy	FE-SEM
Scanning Electron Microscopy SEM	SEM
Energy Dispersive Spectroscopy	EDS
Ultraviolet –Visible	UV - Vis
Indium Tin Oxide	ITO
Fluorine doped tin oxide	FTO

الفصل الأول

مقدمة عامة

Introduction

(1-1) المقدمة

تعد تقنية الأغشية الرقيقة واحدة من التقنيات التي ساهمت في تطوير دراسة أشباه الموصلات وأعطت فكرة واضحة عن خصائصها الفيزيائية. فالمادة الصلبة تصبح غشاءً رقيقاً عند تحضيرها على شكل طبقات رقيقة مرسبة على أساس صلب بالطرائق الفيزيائية أو الطرائق الكيميائية، ويستعمل مصطلح الأغشية الرقيقة لوصف طبقة أو عدة طبقات من الذرات التي لا تتعدى سمكها المايكرون الواحد [1].

وتتملك الأغشية الرقيقة خواصاً ومميزات قد لا تكون موجودة في أنواع المواد الأخرى إذ أن سمكها المتناهي في الصغر منحها تركيباً بلورياً نادراً يقترب من صفات التركيب الأحادي التبلور وقد يتفوق عليه أحياناً، إذ إن الأغشية الرقيقة للمادة يختلف تركيبها البلوري عن تركيب المادة بشكلها الاعتيادي بجملة نقاط منها [2]:-

- 1- إن حجم البلورات في الأغشية الرقيقة اصغر من حجمها الطبيعي في المادة.
- 2- يمكن أن تحتوي الأغشية الرقيقة على شوائب أعلى بكثير مما في المادة بشكلها الطبيعي ناتجة من طريقة التحضير.
- 3- العيوب النقطية في الأغشية الرقيقة تكون أكثر مما في بلورات المادة الطبيعية خصوصاً في درجات حرارة أعلى من $T = 0K$ بسبب الحركة الاهتزازية فتهتز ذرات المادة في مواقعها محدثة عيوب نقطية.

(2-1) طرائق تحضير الاغشية الرقيقة

Thin Films Preparation Methods

إن التطبيقات الواسعة في مجال الأغشية الرقيقة قد دفعت الباحثين إلى استحداث طرائق عديدة ومختلفة لتحضير الأغشية الرقيقة، ونتيجة للتطور العلمي فقد تطورت وتوسعت طرائق تحضير الأغشية الرقيقة وأصبحت على درجة من الدقة في تحديد سُمك وتجانس الغشاء الرقيق إذ أصبحت لكل طريقة من هذه الطرائق مميزات خاصة لتؤدي الغرض الذي استخدمت من أجله، وأن اعتماد طريقة من هذه الطرائق من دون غيرها تعتمد على عدة عوامل من أهمها نوع المادة المستخدمة في تحضير الغشاء

وكلفة التحضير، ومجال استخدام الاغشية الرقيقة المحضرة ، إذ تكون بعض الطرائق مناسبة لتحضير مواد معينة وغير مناسبة لمواد أخرى وبعضها سهلة الاستخدام وبعضها تكون معقدة ، ومن هذه الطرق :

1- الطرق الفيزيائية (Physical Methods) : تعتمد على تبخير المواد من الاهداف المستعملة مباشرة خلال حالتها الغازية.

2- الطرق الكيميائية (Chemical Methods): تعتمد على خصائص المواد وتتنوع هذه الطرق في إنتاج الأغشية الرقيقة المختلفة . و تعتمد أيضا على التفاعلات الكيميائية التي تحدث للمواد [3]. والشكل (1-1) يُبيِّن المخطط التوضيحي لبعض تقنيات تحضير الاغشية الرقيقة [4,5] .

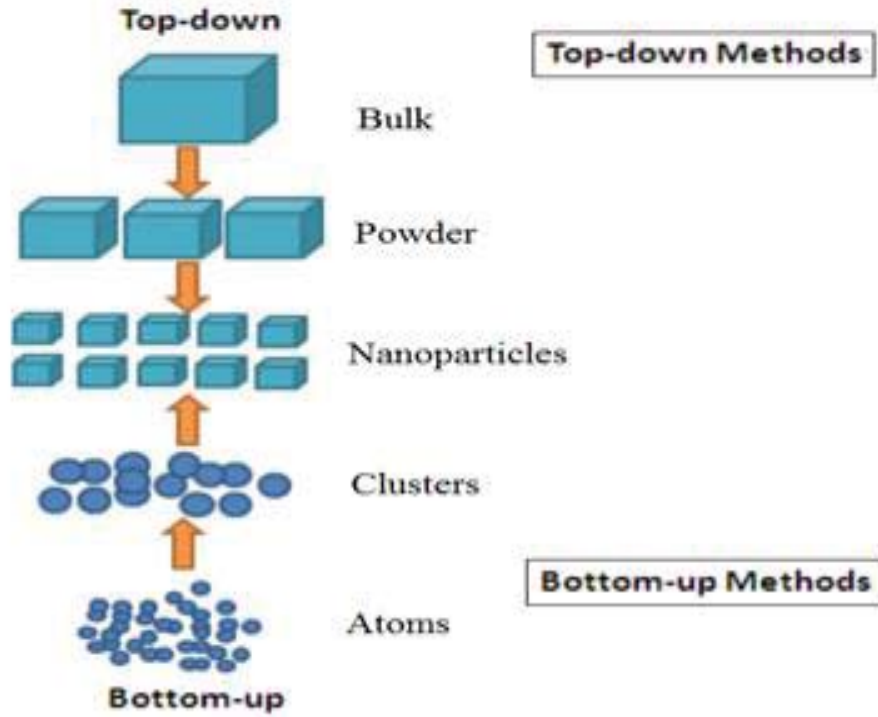
من الممكن تحضير المواد باشكال نانوية والتي تصنع بطريقتين كما في الشكل (1-2).

1- من الأعلى إلى الأسفل (Top - down) ، إذ تكسر المادة الأصلية (الكبيرة) شيئا فشيئا حتى تصل إلى الحجم النانوي، وتستخدم عدة طرق لتحقيق ذلك منها: الحفر الضوئي ،القطع ، الطحن والتفتيت.

2- من الأسفل إلى الأعلى (Bottom - up) ، بعكس الطريقة الأولى ، إذ تبنى المادة النانوية انطلاقا من ذرات وجزيئات تترتب للوصول إلى الشكل والحجم النانوي المطلوب، وتدخل هذه الطريقة في الغالب ضمن الطرق الكيميائية، وتتميز بصغر حجم المواد المنتجة، وقلة هدر للمادة الأصلية ، والحصول على روابط قوية للمادة النانوية المنتجة. كما توجد تقنيات أخرى تسمح بتحضير جزيئات بأبعاد صغيرة جدا مثل الحرارية المائية ، والقوس الكهربائي ، والليزر، والبلازما أو الموجات. وهكذا نحصل على حبيبات ذات أبعاد مقاربة للعيوب التي تتحكم في بعض خواص المادة [6].



الشكل (1-1): طرق ترسيب الأغشية الرقيقة [4,5].



الشكل (2-1): الطرق الأساسية لتصنيع المواد النانوية [7].

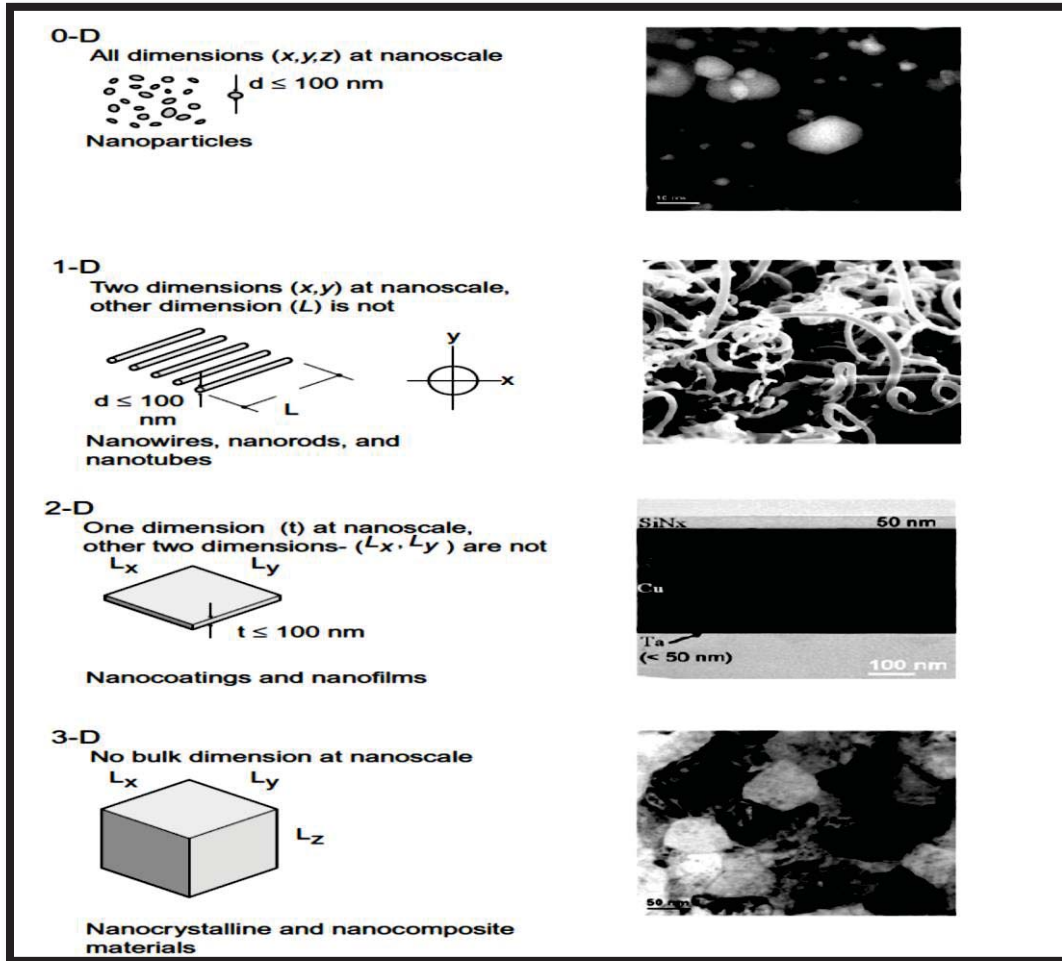
وتصنف المواد النانوية وفقاً لعدد الأبعاد النانوية للمادة والموضحة بالشكل (3-1) [8].

1- مواد صفرية الأبعاد (Zero-dimensional materials): وهي المواد التي تكون جميع أبعادها أصغر من (100) نانومتر. ومن الأمثلة على هذه المواد النقاط الكمومية (Quantum dots) والجسيمات النانوية (nanoparticales) التي دخلت في صناعة الترانزستور وبعض خلايا الطاقة الشمسية.

2- مواد أحادية الأبعاد (One-dimensional materials): وهي المواد التي تحتوي على بُعدين أصغر من (100) نانومتر وبعُد واحد أكبر من 100 نانومتر. ومن الأمثلة على هذه المواد (الأنابيب النانوية، الأسلاك النانوية والقضبان النانوية). وهذه المواد تلعب دورًا مهمًا في صناعة الإلكترونيات.

3- مواد ثنائية الأبعاد (Two-dimensional materials): وهي المواد، التي تحتوي على بُعدين أكبر من (100) نانومتروبعيد واحد أقل من (100) نانومتر. ومن الأمثلة على هذه المواد الطبقات النانوية (nanofilms) والطلاء النانوي (nanocoatings) حيث تدخل في صناعة المستشعرات (Sensors) والحاويات النانوية (Nanocontainers).

4- مواد ثلاثية الأبعاد (Three-dimensional materials): وهي المواد التي تكون جميع أبعادها أكبر من (100) نانومتر. وهذه المواد تمتلك أما تركيب بلوري نانوي (بلورات نانوية الحجم) أو بعض خصائص نطاق النانو الناتجة عن احتوائها على مواد أخرى صفرية أو أحادية أو ثنائية الأبعاد.



الشكل (3-1): تصنيف المواد النانوية ذات البعد الواحد والبعدين والثلاث ابعاد [9].

(Hydrothermal Method)**(3-1) الطريقة الحرارية المائية**

أعطت الدراسات السابقة اهتماماً كبيراً في دراسة التقنية الحرارية المائية على نطاق واسع واستخدامها في التصنيع غير العضوي لسنوات عديدة. حيث يشير مصطلح الحرارة المائية إلى تفاعل غير المتجانس في وجود مذيبات أو معادن مائيّة تحت ظروف الضغط العالي والحرارة العالية لإذابة وإعادة بلورة المواد التي تكون غير قابلة للذوبان نسبياً في الظروف العادية [10].

يمكن استخدام الطرق الحرارية المائية لإعداد الكثير من الأغشية الرقيقة ذات الأشكال الهندسية، والبلورات الاحادية (single crystal)، والبلورات النانوية (nanocrystals) والمساحيق الكبيرة (bulk powder). بالإضافة إلى تحضير كثير من أشكال مورفولوجية وطوبوغرافية منها كروية (nanospherical) (3D)، وأوراق نانوية (nanosheets) (2D)، وأسلاك و قضبان (1D). يتم التحكم في هذه البلورات عن طريق معالجة المذيب، يمكن استخدام هذه التقنية لتحضير الحالات المستقرة والديناميكية الثابتة بما في ذلك المواد الجديدة التي لا يمكن تشكيلها بسهولة بواسطة طرق صناعية أخرى [11].

(1-3-1) العوامل المؤثرة في التقنية الحرارية المائية**(Factors Affecting Hydrothermal Technique)**

النمو الحراري المائي لمختلف التراكيب النانوية يعتمد على العديد من العوامل أهمها :

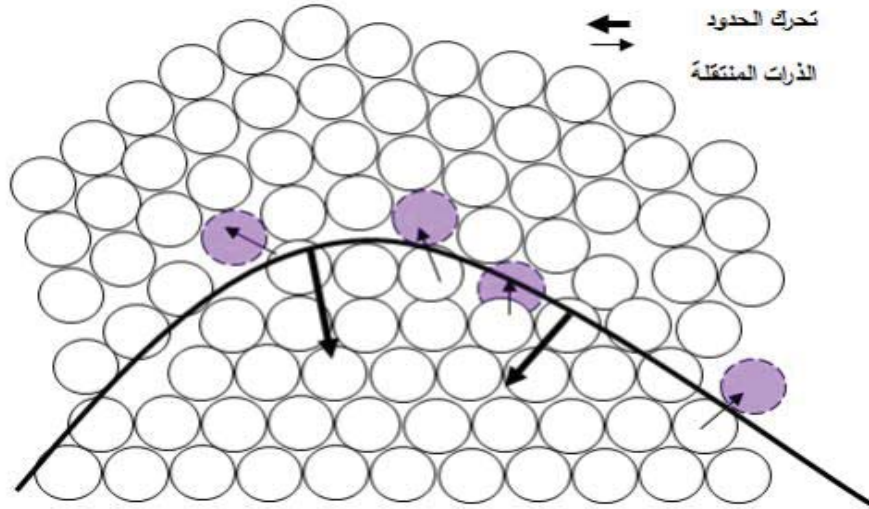
- قيمة (PH) للمحلول: عند تغيير قيمة (PH) في النتائج يؤدي إلى تغيير امتصاص البروتونات أو مجموعات الهيدروكسيل وبالتالي يغير من كثافة شحنة السطح أي تغيير في الطاقة الداخلية، وتناسب قيمة (pH) عكسياً مع درجة حرارة النمو كلما قل درجة حرارة النمو زاد قيمته وتتسارع وتيرة التفاعل وبالتالي يزداد الأنماء مما يؤثر على حجم و توزيع التراكيب النانوية والمورفولوجية.
- تركيز المحلول : تركيز المواد المتفاعلة لها تأثيراً كبيراً على جودة ترسيب الأغشية وحركية النمو وبالتالي يؤثر على التشكيل النهائي للمورفولوجي و القطر، فمثلاً يزداد معدل قطر القضبان النانوية لـ (ZnO) بزيادة كمية التركيز في المحلول [12].

- طبيعة القاعدة : تؤثر طبيعة القاعدة على التنوية المركزية والتحكم في نمو البلورة في الإتجاه المطلوب بالنسبة للقاعدة فمثلاً تتحكم في أنماط القضبان النانوية بصورة عمودية أو موازية لسطح القاعدة.
- درجة حرارة النمو: تأثير درجة حرارة النمو على الطور والمورفولوجي ، أن زيادة درجة حرارة الترسيب تزيد من تفكك التركيب المعقد. وتزيد الطاقة الحركية للجزيئات وهذا يؤدي إلى تفاعل أكبر بين الأيونات .
- الانماء البلوري : عندما يتم إجراء نمو الاغشية لساعات مختلفة ، لوحظ اختلاف في المورفولوجي أو الكثافة البلورية حيث يمكن إنتاج قضبان نانوية (nanorods) ذات قمم مسطحة وذات نهايات مدببة من خلال تغيير وقت النمو، فمثلاً كلما طال وقت النمو زاد طول القضبان النانوية فيمكن الحصول على مورفولوجي بالشكل المطلوب [13].
- النمو البذري (seed layer growth) : يعتبر النمو البذري إحدى ميزات النمو الكيميائي حيث يمكن تحقيق هذا النمو بشكل مستقل عن القواعد، وذلك عن طريق استخدام بذور من أكسيد الخارصين على شكل أغشية رقيقة أو جزيئات نانوية. وبهذه الطريقة ، يتم تجاوز مرحلة تشكل النوى، وهذه الشروط ضرورية للنمو. ويحدث تراص بلورات أكسيد الخارصين النانوية على سطوح مستوية بغض النظر عن شكلها البلوري ، حيث يتضمن هذا التراص كلاً من أكسيد الخارصين وأكسيد الألمنيوم (Al_2O_3) احادي البلورة والأكاسيد الشفافة الموصلة مثل أكسيد القصدير إنديوم (ITO) وأكسيد القصدير المشاب بالفلور (FTO). والأكاسيد اللابلورية المتضمنة الزجاج والسيليكون (Si) ، بأوكسيده الطبيعي ومعادنه الغير المؤكسدة مثل الذهب (Au) والتيتانيوم (Ti) . ويحتاج هذا الأسلوب إلى معالجة القواعد بدرجات حرارة عالية. وتعالج بذور أكسيد الخارصين عند درجة حرارة ($150^{\circ}C$) لتحسين التصاق الجزيئات بالقواعد، فتنحسّن التراص الشاقولي لقضبان أكسيد الخارصين النانوية من خلال المعالجة بالتلدين عند درجة حرارة ($350^{\circ}C$) [14] .

Grain Growth

(1-4) النمو الحبيبي

تنتقل الذرات عبر الحدود الحبيبية كما تنتقل داخل البلورات وفي كلا الإتجاهين وعادة ما يكون انتقال الذرات عبر جدار الحدود الحبيبية متوازنة (أي أن عدد الذرات التي تعبر الجدار في احدى الإتجاهات تكون مساوية لعدد الذرات التي تعبره في الإتجاه المعاكس). وعندما يكون الجدار مقوسا ستكون هنالك منطقتان حول القوس، احدهما مقعرة (Concave) والآخرى محدبة (Convex). فالمنطقة المقعرة تكون أكثر رسماً بالذرات مما عليه في المنطقة المحدبة [15] لذا فان عدد الذرات في المنطقة المقعرة تكون أكثر من الذرات المجاورة وبالتالي فان طاقتها أقل مما للذرة في المنطقة المحدبة كما موضح في الشكل (1-4) وعليه سيكون انتقال الذرات عبر الحدود الحبيبية غير متساوية، إذ تنتقل الذرات الى السطوح المقعرة التي تكون أكثر استقرارا

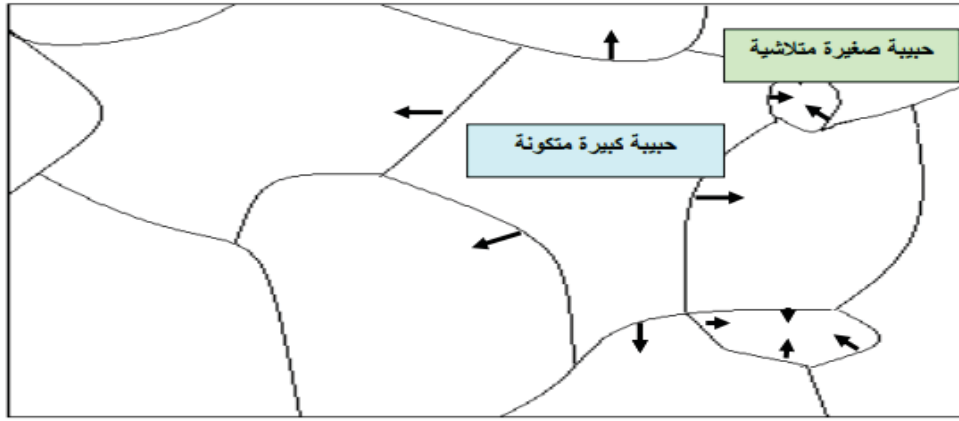


الشكل (1-4): انتقال الحدود الحبيبية الى مركز التقوس [16].

تتولد عملية انتقال الذرات عبر الحدود الحبيبية بطريقة انتقال الحدود نفسها باتجاه مركز التقوس (Center of Curvature) [18]. وتكون القوة الموجهة (Driving Force) لهذا الانتقال الذي هو تقليل طاقة الذرات و مساحة الحدود الحبيبية في التركيب البلوري ككل. ونتيجة لهذا تنكمش الحدود باتجاه مركز التقوس [19]. وبسبب امتلاك الحبيبات الصغيرة مساحات ذات تحدب عال نسبة الى

الحبيبات الكبيرة لذا فانها سوف تتوسع على حساب تلاشي الحبيبات الصغيرة كما مبين في الشكل (5-1) وتسمى هذه العملية بالنمو الحبيبي (Grain Growth)[20].

ان جميع المواد البلورية والفلزية واللافلزية تخضع لخاصية النمو الحبيبي، فزيادة درجة الحرارة يزداد النمو الحبيبي اذ ان الانتقال الانتشاري للذرات يتناسب أسياً مع درجة الحرارة المطلقة. الحبيبات عند درجات الحرارة العالية تزداد سرعة نموها الحبيبي اذ تنتقل الحدود نحو مركز التقوس فتتلاشى الحبيبات الصغيرة اما تقليل درجة الحرارة بعد نمو الحبيبات فيقلل من سرعة النمو الحبيبي ولكن لا يعكس العملية ابداً.



الشكل (5-1): عملية النمو الحبيبي [16].

ان نمو البلورات هو نمو تلقائي ويعزى سبب ذلك الى ميل المواد لتقليل طاقتها الحرة إلى أقل قدر ممكن لان ذلك يؤدي إلى زيادة استقرارها ويكون ذلك النمو على حساب البلورات الصغيرة إذ تكون البلورات الكبيرة اكثر استقراراً من وجهة نظر الديناميكا الحرارية [19].

Zinc Oxide (ZnO)

(5-1) أكسيد الخارصين (ZnO)

أكسيد الخارصين احد المركبات غير العضوية، التي تظهر عادة بشكل مسحوق ابيض عديم الذوبان في الماء، وهو كثير الاستعمال في المنتجات الصناعية التي تتضمن تصنيع المواد البلاستيكية ، والسيراميكية ، والزجاج، والمرامم الطبية، والأصباغ، والفريتات، والبطاريات، بالإضافة الى تطبيقاته المتعددة في مجال تصنيع النبائط الالكترونية، وبذلك فهو يعد اليوم مفتاحاً في عمليات التصنيع الفوتوضوئية والاجهزة الاستشعار [20].

(1-5-1) التركيب البلوري لأوكسيد الخارصين

Crystal Structure of Zinc Oxide

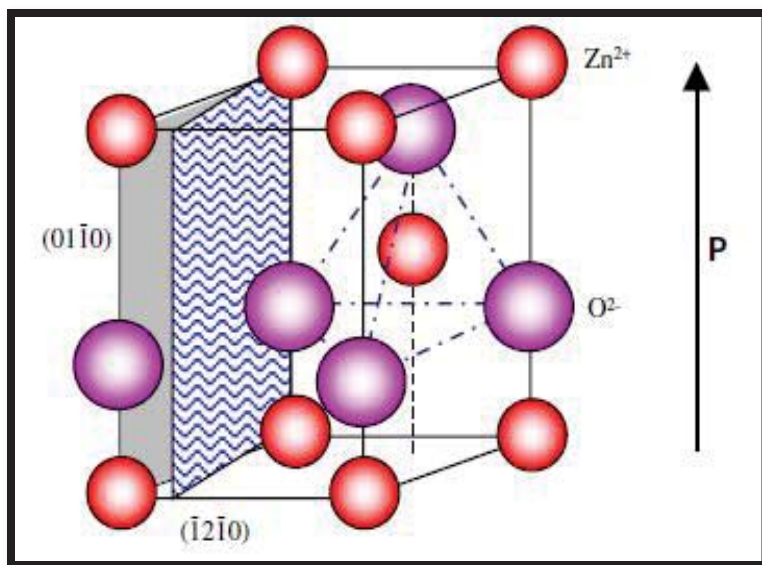
يتبلور أوكسيد الخارصين في ثلاثة أشكال وهي :

1- السداسي من النوع Wurtzite.

2- المكعب من النوع Blend.

3- الملح الصخري Rock salt، وهذا التركيب يكون نادراً ولا يتحصل عليه إلا عند الضغط العالي نسبياً نحو 10 Gpa [21 ، 22] .

يتمتع أوكسيد الخارصين في الشروط التقليدية ، وتحت الظروف المحيطة بتركيب متراس (wurtzite structure) في المرحلة الأكثر استقراراً حرارياً. وهذا التركيب له خلية وحدة (unit cell) ، وثوابت شبكية هي ($a=3.25 \text{ \AA}$, $c=5.2 \text{ \AA}$) والنسبة ($c/a \approx 1.60$) وهي قريبة من القيمة المثالية للخلية السداسية ($c/a=1.633$) . بذلك فان تركيبته هذه جعلت منه ذات أهمية في النبائط الكهرواجهادية (Piezoelectric) والفوتوضوئية المختلفة [20].



الشكل (6-1): التركيب البلوري لأوكسيد الخارصين (ZnO) [23].

(2-5-1) الخواص الفيزيائية وتطبيقاته

Physical Properties And Applications

حظيت مؤخراً أكاسيد التوصيل الشفافة (TCO) بدراسة واسعة وذلك لأنخفاض مقاومتها وتوصيلها العالي وشفافيتها العالية في المدى المرئي، ومن ضمن هذه الأكاسيد أكسيد الخارصين (ZnO). ففي علم المواد يصنف أكسيد الخارصين بوصفه احد أشباه الموصلات التي تنتمي الى المجموعة الثانية والسادسة من الجدول الدوري وهو ذو تكلفة واطئة مقارنةً مع بقية الأكاسيد الأخرى مثل (ITO) Indium Tin Oxide [24]. ويمتلك فجوة طاقة واسعة بحدود eV (3.37) عند درجة حرارة (300)K، وطاقة ربط (Excitation) عالية تصل إلى meV (60) عند درجة حرارة (300)K [25]. وهو ذو نفاذية عالية (High Transparency) في المنطقة المرئية (Visible Region)، وامتصاصية (Absorptance) في المنطقة فوق البنفسجية (Ultraviolet)، وتوصيلية (Conductivity) جيدة من النوع (n- type) وخواص كهرواجهادية [26]. وهذه المميزات كلها وغيرها جعلته بديلاً لـ (ITO) كأوكسيد توصيل شفاف حيث مكنته من الاستعمال في عدد من التطبيقات نذكر منها:- [27,28,29]

- 1- متحسس غازات Gas Sensor .
- 2- نوافذ الخلايا الشمسية Solar Cell Windows .
- 3- كواشف ضوئية فوق البنفسجية Ultraviolet Photo Detectors .
- 4- دايودات باعثة للأشعة البنفسجية وفوق البنفسجية Ultraviolet / Violet Light Emitting Diodes (LEDS) .
- 5- أقطاب شفافة Transparent Electrodes .
- 6- نبائط الموجة السمعوية السطحية Surface Acoustic Wave Devices .
- 7- مرايا ساخنة لحفظ الطاقة Heat Mirrors for Energy Saving .

الجدول (1-1) : الخصائص الفيزيائية لأوكسيد الخارصين [30].

Property	Value
Density	5.606 (g/cm ³)
Boiling point	2360 °C
Melting point	1975°C
Thermal conductivity	100 mW/cm.K at 300K
Static dielectric constant	8.656
Refractive index	2.0041
Energy gap	3.37 eV, direct
Exciton binding energy	60 meV
Electron effective mass	0.24m ₀
Electron Hall mobility at 330K	200 cm ² /V.s
Hole effective mass	0.59m ₀
Hole mobility at 300K	5-50 cm ² /V.s

Literature Review

(1-6) الدراسات السابقة

- تمكن الباحث (T. H. Meen *et al.*) وآخرون سنة (2007) من الحصول على تراكيب القضبان النانوية لـ (ZnO) إذ أستعملت الطريقة الحرارية المائية لترسيب أغشية (ZnO) الرقيقة بنجاح على قواعد من (ITO) ، وتمت دراسة الخصائص التركيبية والبصرية للأغشية المحضرة بدرجات حرارة نمو مختلفة من (65°C) الى (85°C)، إذ أظهرت نتائج حيود الأشعة السينية و فحوصات المجهر الالكتروني الماسح (SEM) أن بلورات القضبان النانوية نمت على طول الاتجاه (002) واعلى شدة كانت عند درجة حرارة نمو (80°C)، و معدل قطر وطول القضبان النانوية لـ (ZnO) حوالي (70.4nm) و(1.3 μm). وبينت تحليلات أطياف الأشعة فوق البنفسجية-المرئية (UV/Vis) أن ذروة الامتصاص تقدر (330nm ، 370 nm ، 390 nm) وأعلى قمة امتصاص (390nm) عند درجة حرارة انماء (75°C).ويمكن تطبيق هذه القضبان النانوية عالية الجودة على قطب من الخلايا الشمسية الحساسة للصبغة لزيادة مساحة الاتصال بين (ZnO) والصبغة ، مما يؤدي إلى تحسين كفاءة الخلايا الشمسية الحساسة للصبغة [31].
- صنع الباحث (D. Polsongkram a *et al.*) وآخرون سنة 2008 قضبان نانوية لـ (ZnO) ذات تراكيب سداسية بالطريقة الحرارية المائية. حيث درس الباحثون تأثير ظروف التحضير على نمو القضبان النانوية. فتبين أن التضاريس وترتيب القضبان النانوية يتم تحديدها من قبل درجة حرارة النمو ، والتركيز الكلي للمواد ووقت الترسيب. ونسبة السطح إلى الحجم هي الأكثر حساسية لدرجة الحرارة. بحيث يمكن التحكم في قطر القضبان النانوية بالتركيز الكلي للمواد المتفاعلة ودرجة حرارة النمو ، وقد لوحظ أن القضبان النانوية التي نمت في (95 °C) كانت نسبة (الطول / القطر) أكبر من تلك التي تم الحصول عليها في (60 °C). وكذلك يمكن تقليل قطر القضبان عن طريق خفض التركيز الكلي للمواد المتفاعلة أو زيادة درجة حرارة النمو [32] .
- حصل الباحث (X.Q Zhao *et al.*) وآخرون سنة 2009 على قضبان نانوية لـ (ZnO) مرسبة على قواعد من السليكون (Si(111)) ودرسوا تأثير درجة حرارة التلدين ومدة التلدين على الخصائص التركيبية والبصرية لهذه القضبان النانوية المحضرة بالطريقة الحرارية المائية ، إذ

بينت نتائج كل من المجهر الالكتروني الماسح (SEM) وفحوصات الاشعة السينية (XRD) عند درجة حرارة تليدين (750 °C) ومدة تليدين (10min) ، تحسن في الخصائص التركيبية والبصرية لهذه القضبان بشكل كبير وبزيادة درجة حرارة التليدين الى (900 °C) تقل الخصائص التركيبية والبصرية بسبب قوة حركة الذرات والتبخر. أما بالنسبة لزمن التليدين فإن الشدة (002) أعلى عند زمن تليدين (10 min) بالنسبة لباقي الفترات [33].

- حضر الباحث (Jijun Qiu *et al.*) وآخرون سنة 2009 قضبان نانوية ذات اصطفاف جيد وبطول (10 µm) على قواعد من الزجاج بإستخدام الطريقة الحرارية المائية. ودرس الباحثون أيضا تأثير درجة حرارة النمو وتأثير التليدين بدرجة (200-500 °C) ، إذ كانت اقطار القضبان النانوية تتراوح من (50 إلى 80 نانومتر) ، وتمكن الباحثون بالتحكم في نسبة (الطول / القطر) ومحاذاة القضبان عن طريق تغيير وقت التسخين، وتزداد نسبة (الطول / القطر) مع زيادة وقت التسخين ، ويُظهر فحوصات الاشعة السينية (XRD) والمجهر الالكتروني الماسح (SEM) أن البنية النانوية موجهة بشكل جيد على المحور (c) العمودي على القاعدة. ومن خلال نتائج تبين أن تأثير التليدين بزيادة درجة الحرارة من (200-500°C) تزيد اقصى عرض منتصف القيمة (FWHM) من (0.19) درجة مئوية إلى (0.21) درجة مئوية ، ويزداد شدة الذروة (002) ويصل أعلى قيمة عند (400 °C) ثم يقل، أن انخفاض الشدة يعزى إلى زيادة تركيز العيوب المرتبطة بالأوكسجين [34] .

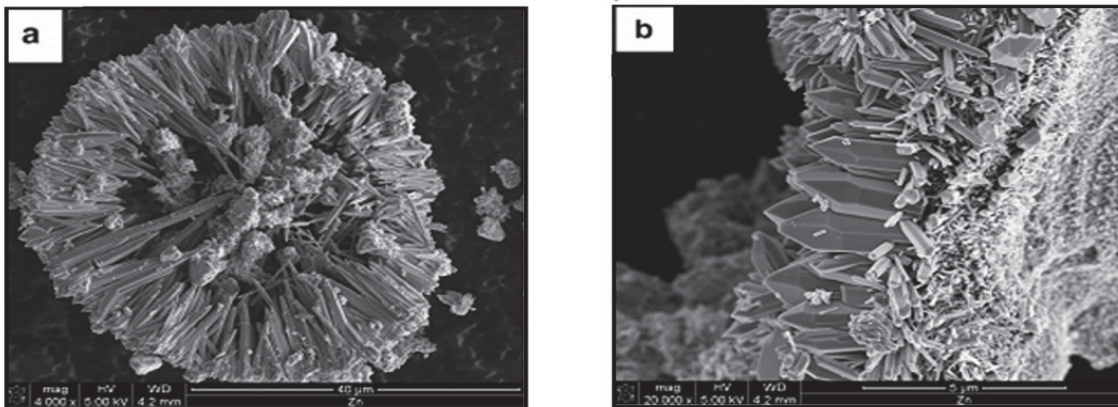
- حضر الباحث (Young Sook Bae *et al.*) وآخرون سنة 2010 صفوف عمودية من القضبان النانوية لـ (ZnO) بالطريقة الحرارية المائية على طبقات البذور (seed layer) التي تم اعدادها بطريقة المحلول الغروي (sol gel) ودرسوا تأثير درجة حرارة التليدين على هذه الطبقات من (400-700°C) ، وأظهرت صور المجهر الالكتروني الماسح (SEM) أن القضبان النانوية نمت بشكل افضل وبمحاذاة عمودي عند زيادة درجة حرارة التليدين لطبقة البذور نتيجة لتغير خصائص طبقة البذور من الحبيبات الصغيرة وخشونة السطح المنخفضة إلى الحبيبات الكبيرة والسطح المرتفع خشونة. مما أثر على تشكيل قضبان نانوية نمت على طبقة البذور فإزداد كل من الطول والقطر للقضبان النانوية لـ (ZnO) مع زيادة درجة حرارة التليدين لطبقة البذور [35].

• حضر الباحث (H. Ghayour *et al.*) وآخرون سنة 2011 قضبان نانوية لـ (ZnO) بالطريقة الحرارية المائية إذ نمت قضبان نانوية مغلقة مسبقاً بطبقة بذور على قاعدة من Si(100) التي تم تحضيرها في محلول ($C_6H_{12}N_2$) و ($Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$) عند درجة حرارة نمو ($95^\circ C$) ولمدة (2h) ، ودرس الباحثون تأثير سمك طبقة البذور (20,40,160,320 nm) على الأصطفاف والقطر والكثافة ومعدل نمو القضبان النانوية . ومن خلال فحوصات حيود الأشعة السينية (XRD) ، والمجهر الإلكتروني الماسح (SEM) تبين إن الأصطفاف والتبلور والقضبان النانوية يعتمد على حجم الحبيبات وتردد الخشونة (عدد القمم والتقعير لوحدة الطول) لطبقة البذور ، إذ تحسن التبلور وزداد حجم الحبيبات وأنخفض تردد الخشونة مع زيادة سمك طبقة البذور مما أدى إلى أفضل أصطفاف للقضبان النانوية [36] .

• حضر الباحث (U. Alver *et al.*) وآخرون سنة 2012 تراكيب قضبان نانوية لـ (ZnO) إذ استعملت الطريقة الحرارية المائية لترسيب أغشية (ZnO) الرقيقة أولاً على قواعد من أكسيد الكرافين (GO) و الكرافين المنخفض التأكسد (RGO) ، مع وبدون طبقة البذور عند درجة حرارة نمو (80 درجة مئوية) لمدة (120min). وتمت دراسة الخواص البصرية والتركيبية للقضبان النانوية باستخدام المجهر الإلكتروني الماسح (SEM) ، وحيود الأشعة السينية (XRD) و التحليل الطيفي (UV-Visible)، وأوضحت النتائج أن القضبان النانوية التي نمت على الغشاء (RGO) مع وجود طبقة البذور تظهر بأعلى شدة وبتجاه (002) من القضبان النانوية التي رسبت على (GO). بالإضافة إلى ذلك ، فالقضبان النانوية التي رسبت على (RGO) مع طبقة البذور لها نفاذية ضوئية مستمرة وسلسة أعلى من (GO). ولا يحدث النمو في الأغشية لكل من (GO) و (RGO) بدون طبقة البذور. تبين النتائج التي تم الحصول عليها من هذه الدراسة أن القضبان النانوية التي نمت على (RGO) مع طبقة بذرية لها تطبيق واسع في الأجهزة الإلكترونية المختلفة و الخلايا الشمسية [37] .

• قام الباحث (Ahmed A. Al-Owais) سنة 2013 باستخدام الطريقة الحرارية المائية للحصول على قضبان نانوية التركيب من (ZnO). إذ تم تحضيره بطريقة تفاعل مسحوق (ZnO) مع الماء منزوع الأيونات دون استخدام أي مواد مضافة داخل (Teflon) عند ($140^\circ C$) لمدة (6h)

، تم العمل على هذه الطريقة لكونها طريقة فعالة لتحضير (ZnO) وبدون استخدام القالب أو البذور البلورية. وأظهرت قياسات كل من حيود الأشعة السينية (XRD) و (EDX) أن المادة ذات تركيب سداسي متعدد التبلور أما قياسات (FE-SEM) فقد بينت أن قطر القضبان بحدود (50-260 nm) و طولها (1µm) والشكل (7-1) يبين صور القضبان النانوية [38] .



الشكل (7-1): (a) و (b) صور (FE-SEM) للقضبان النانوية التي تم الحصول عليها من تفاعل مسحوق اوكسيد الخارصين مع ماء منزوع الايونات عند (140°C) لمدة (6 h) [38] .

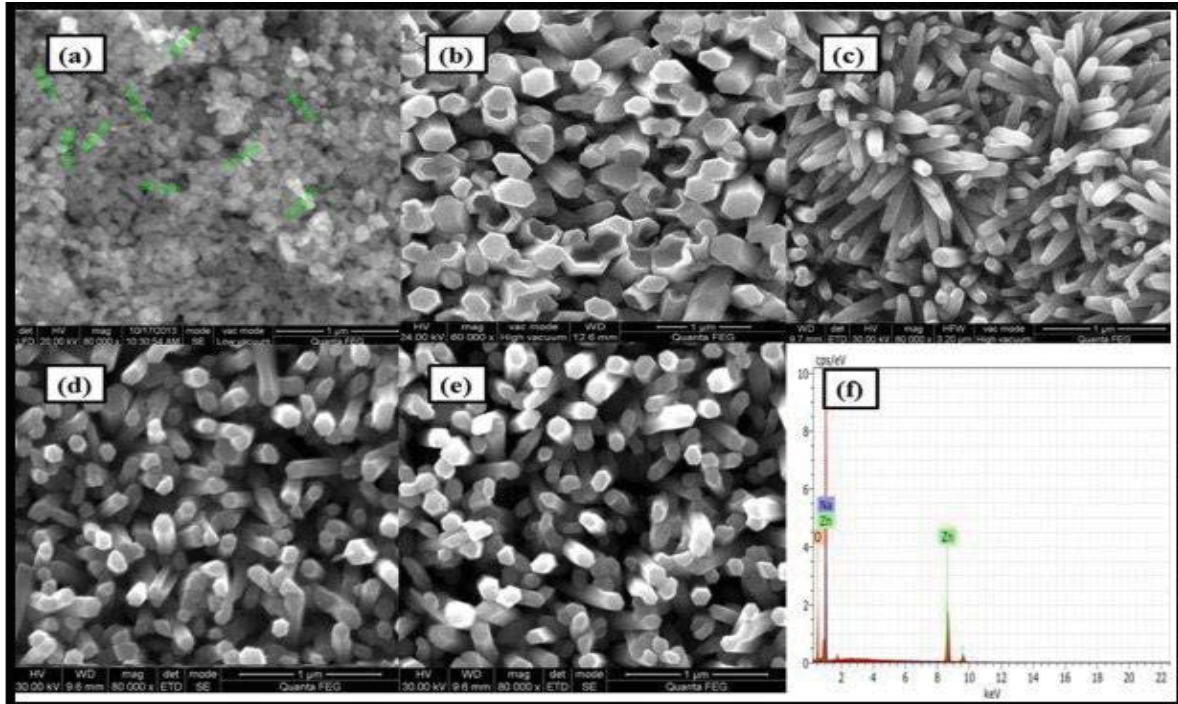
• تمكن الباحث (Hainan Wu *et al.*) وآخرون سنة 2013 من الحصول على قضبان نانوية لـ (ZnO) مرسبة على القاعدة (ITO) والتي تم تصنيعها بالطريقة الكهروكيميائية ، ودرسوا تأثير درجة حرارة التلدين (300,400,500 °C) على تضاريس السطح . فأظهرت النتائج إلى أن تشكيل القضبان النانوية هي من النوع السداسي وذات إتجاه (0 0 2) العمودي على القاعدة وبزيادة درجة حرارة التلدين يزداد معدل القطر للقضبان (300-400) nm، وبينت نتائج حيود الاشعة السينية (XRD) أن شدة تزداد عند (400 °C) ومع زيادة درجة حرارة تصل إلى (500 °C) تقل ويعزى هذا إلى أن درجات الحرارة العالية تحفز من امتصاص (ZnO) . ووجد القضبان النانوية لـ (ZnO) التي نمت بصورة جيدة ، تم توظيفه كصورة ضوئية للخلايا الشمسية الحساسة للصبغ [39].

• تمكن الباحث (Da-Ren Hang *et al.*) وآخرون سنة 2014 من تصنيع قضبان نانوية (ZnO) إذ استعملت طريقة الحل المائي عند درجة حرارة منخفضة لترسيب الاغشية الرقيقة على قواعد من أكسيد الخارصين مطلي بالألمنيوم (AZO)، من أجل تحسين الجودة البصرية، ودرسوا تأثير التلدين بدرجات حرارة مختلفة (200,400,600°C) لمدة ساعتين في الهواء على الخصائص البصرية والتركيبية عن طريق المجهر الإلكتروني الماسح (SEM)، وحيود الأشعة السينية (XRD)، والضيائية (PL) وطيف رامان. وأظهرت نتائج حيود الأشعة السينية أن البلورات النانوية ذات الطور السداسي وبالاتجاه (002). ولوحظ أن درجة حرارة التلدين تؤثر بشدة على كل من الحافة والحزمة القريبة (NBE) والإنبعاثات المرئية وتم الحصول على أفضل الخصائص عند درجة حرارة تلدين (400 °C)، مما ينتج عنه انبعاثات (NBE) حادة ومكثفة عند هذه الدرجة، فينخفض التبلور مع ارتفاع درجة حرارة التلدين [40].

• قام الباحث (Yeo-Chang Yoon *et al.*) وآخرون سنة 2015 بتصنيع قضبان نانوية لـ (ZnO) بالطريقة الحرارية المائية. ودرسوا تأثير درجة حرارة التسخين على الحالة البلورية لطبقة البذور، ورسبت طبقات البذور لـ (ZnO) على قواعد من السليكون (Si(100) باستخدام تقنية (spin coating) وتسخينها في درجات حرارة مختلفة. وبينت نتائج المجهر الإلكتروني الماسح (SEM) أن معدل حجم الحبيبات من بذور أكسيد الخارصين عند درجات حرارة (100 ، 200 ، 300 °C) حوالي (19 ، 21 ، 29 nm) على التوالي وأظهرت نتائج حيود الأشعة السينية (XRD) أن بلورات طبقة البذور أكثر شدة باتجاه (002) في أدنى درجة حرارية والتي تبلغ (100 °C)، فمع زيادة درجة حرارة التسخين تظهر طبقات البذور زيادة في تركيز شواغرا الأوكسجين الذي يكون بسبب الزيادة في العيوب البلورية الموجودة في الطبقة الرقيقة. وبينت نتائج (XRD) اعتماد القضبان النانوية التي نمت بالطريقة الحرارية المائية على طول اتجاه طبقة البذور (002) متأثرة بدرجة حرارة التسخين المسبق [41].

• تمكن الباحث (Guru Nisha Narayanan *et al.*) وآخرون سنة 2016 من حصول على تراكيب قضبان نانوية لـ (ZnO) باستعمال التقنية الحرارية المائية وباستخدام جهاز

(Autoclave) . إذ رسبت القضبان النانوية على قواعد من الزجاج معطاة مسبقا بطبقة البذور لـ (ZnO). ودرسوا تأثير درجة حرارة التلدين (350- 550°C) على الخصائص السطحية ، والتركيبية والبصرية للقضبان النانوية من خلال فحوصات حيود الأشعة السينية (XRD)، والمجهر الإلكتروني الماسح ذي الأنبعاث المجالي (FE-SEM) والأشعة فوق البنفسجية/المرئية (UV/Visible) ، إذ أظهرت نتائج فحوصات (XRD) بأن جميع أغشية (ZnO) المحضرة ذات تركيب متعدد التبلور ومن النوع السداسي وبالإتجاه السائد (002) وعلى طول محور (c) . كذلك تبين أن قطر القضبان النانوية زادت مع زيادة درجة حرارة التلدين. وأظهرت نتائج الخصائص البصرية لزيادة درجة الحرارة التلدين تقل قيمة فجوة الطاقة وتتراوح (من 3.33 eV إلى 3.28 eV) [42].



الشكل (8-1): صور (FE-SEM) (a) التشكل السطحي لطبقة البذور ، (b,c,d,e) للقضبان النانوية لـ (ZnO) المدلنة بدرجات حرارة التلدين مختلفة (350,450,550 °C) (f) طيف تشتت الطاقة (EDX) للقضبان النانوية المدلنة عند (550 °C) [42].

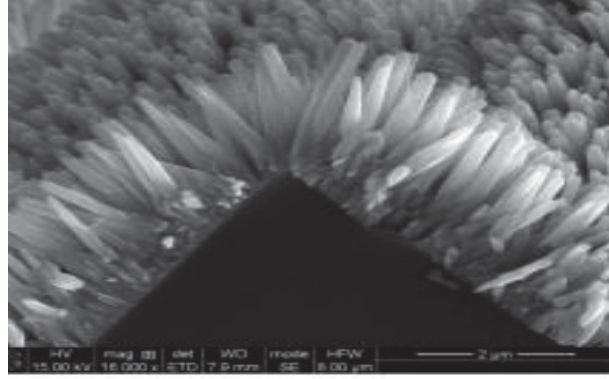
• حضر الباحث (A. Khayatian *et al.*) وآخرون سنة 2016 قضبان نانوية باستخدام طريقة ترسيب الحمام الكيميائي ، ودرس الباحثون تأثير درجة حرارة التلدين ($300,400,500\text{ }^{\circ}\text{C}$) لمدة زمنية h (5,1) على خصائص القضبان النانوية وذلك من خلال فحوصات (SEM) ، (PL) و (XRD). وتم تقييم خصائص من خلال الأشعة فوق البنفسجية (UV) للعينات كطبقة نشطة في أجهزة الكشف. وأظهرت النتائج التركيبية أفضل تبلور للعينة المدنة عند درجة حرارة ($400\text{ }^{\circ}\text{C}$). وكذلك لوحظ أن النفاذية البصرية وفجوة الطاقة زادت مع زيادة درجة حرارة التلدين إلى ($400\text{ }^{\circ}\text{C}$) ثم انخفضت عند ($500\text{ }^{\circ}\text{C}$). حيث تتناقص المقاومة الكهربائية مع زيادة درجة حرارة التلدين بسبب الامتصاص الكبير لجزيئات الأوكسجين من سطح القضبان النانوية . أثبتت نتائج الكشف عن الأشعة فوق البنفسجية أهمية هذه الخصائص للكشف عن كثافة العيوب وكمية جزيئات الأوكسجين الممتصة على السطح. وكانت القضبان النانوية لـ (ZnO) المدنة عند (300°C) ولمدة ساعة واحدة لديها أعلى حساسية ضوئية قدرها (300) واستجابة ضوئية قدرها (2.067 A/W) مما يجعلها مناسبة للتطبيقات العملية [43] .

• حضر الباحث (Husain Y. Mohammed *et al.*) وآخرون سنة 2017 في هذا البحث باستخدام الطريقة الحرارية المائية لتحضير مصفوفات اوكسيد الخارصين النانوية (ZnO) على قواعد السليكون و الزجاج بدرجة حرارة $95\text{ }^{\circ}\text{C}$ و $120\text{ }^{\circ}\text{C}$. وأظهرت قياسات حيود الأشعة السينية (XRD) لكل الأغشية المحضرة أن إنتاج النمو المفضل لمركب اوكسيد الخارصين (ZnO) باتجاه المستوي (002) و المحور (c) و أن الأغشية المحضرة ذات شكل سداسي وذلك لوحظ من خلال صور المجهر الإلكتروني الماسح لانبعاث المجال (FE-SEM). وظهرت فحوصات (XRD) أن شدة قمة الزاوية ($2\theta=34.2\theta^{\circ}$) تزداد بزيادة درجة حرارة الانماء و يقل عرض منتصفها عند قيمته العظمى (FWHM) بزيادة درجة حرارة الانماء بسبب الزيادة الحاصلة بحجمها الحبيبي. بينت فحوصات المجهر الإلكتروني (FE-SEM) أن أغشية القضبان المحضرة على قاعدة السليكون افضل من قاعدة الزجاج اذ كانت نسبة طولها لقطرها حوالي ($17.43, 17.95$) nm (المحضرة بدرجة حرارة ($95\text{ }^{\circ}\text{C}, 120\text{ }^{\circ}\text{C}$) بالترتيب ، أن تأثير درجة حرارة الانماء كان واضح على معدل القطر والطول و النسبة بينهما زادت بزيادة درجة

حرارة الانماء. بينت الفحوصات البصرية أن قمة الامتصاص تزداد بزيادة درجة الحرارة بينما نقصان طيف الانعكاسية مع زيادة درجة حرارة الانماء. ويتم حساب قيمة فجوة الطاقة للقضبان المرسبة على قاعدة السليكون تم حسابها بالاعتماد على طيف الانعكاسية و على قاعدة الزجاج من طيف الامتصاصية [44].

• حصل الباحث (E . Muchuweni *et al.*) وآخرون سنة 2018 على أسلاك نانوية لـ (ZnO) المرسبة على قاعدة زجاجية مغلقة مسبقاً بطبقة بذور لـ (ZnO). ودرسوا تأثير درجة حرارة التلدين ($150-350\text{ }^{\circ}\text{C}$) على الخصائص الفيزيائية، ومن خلال فحوصات حيود الأشعة السينية (XRD) ، والمجهر الإلكتروني الماسح ذي الأنبيعات المجالي (FE-SEM) و (EDX) لوحظ أن الأسلاك النانوية كانت موجهة عمودياً على القاعدة عند درجة حرارة تلدين (250°C) ، وفوق ذلك أصبحت عشوائية. ويعزى ذلك إلى أن أفضل تبلور عند درجة حرارة تلدين (250°C) وبعده يقل التبلور عند ($350\text{ }^{\circ}\text{C}$). أكد تحليل طيف تشتت الطاقة (EDX) أن نسب ذرة (Zn: O) لجميع العينات كانت متكافئة. وأظهرت نتائج الخصائص البصرية أن النفاذية تقل مع زيادة درجة حرارة التلدين وتقدر معدل النفاذية البصرية حوالي (50-70%) في المنطقة المرئية [45].

• حضر الباحث (Yu Zeng *et al.*) سنة 2018 قضبان نانوية على قاعدة هرمية من السيليكون عن طريق الحفر الرطب ثم نمت هذه القضبان النانوية على سطح البنية الهرمية بالطريقة الحرارية المائية لتتشكل مركب عثة العين (moth-eye) كما موضح بالشكل (1-9) وتم تحضير طبقة البذور بتقنية التريذ بالتردد الراديوي المغناطيسي (RF) وباستخدام (Autoclave) إذ نمت القضبان النانوية على طول طبقة البذور عند درجة حرارة تفاعل قيمته (95°C) ولمدة (4h). إذ أظهرت نتائج فحوصات حيود الأشعة السينية (XRD) أن القضبان ذات تركيب سداسي متعدد التبلور وذروته قوية باتجاه (101). والتركيب المتغايري يعطي خصائص مقاومة للانعكاس عالية القدرة على امتصاص الضوء من جميع الزوايا، وبناء على صفات هذا التركيب يمكن استخدامها في الخلايا الشمسية ، وأجهزة الاستشعار ، والأجهزة الباعثة للضوء [46].



الشكل (9-1): صورة (SEM) للقطبان النانوية مكونة عثة العين (moth-eye) على قاعدة هرمية من السليكون من نوع (p-type) [46].

- تمكن الباحث (Yajie Ren *et al.*) وآخرون سنة 2018 باستخدام طريقة ترسيب بالحمام الكيميائي، من أعداد مصفوفات أسلاك نانوية لـ (ZnO)، نمت على القاعدة من زجاج السيليكا مغطاة مسبقاً بطبقة البذور الملدنة عند درجة حرارة تليدين (350°C). وتمت دراسة تأثير درجات حرارة التليدين ($400-800^{\circ}\text{C}$) على الخصائص الفيزيائية . ومن خلال تحليلات الخواص التركيبية وتضاريس السطح والخواص البصرية. تبين أن معدل قطر وطول الأسلاك النانوية زادت مع زيادة درجة حرارة التليدين ، وأن أفضل تبلور للأسلاك النانوية كانت عند درجة حرارة تليدين (600°C)، ومع زيادة درجة حرارة التليدين أكثر من ذلك يقل التبلور نتيجة حصول اضطراب في الشبكة للأسلاك النانوية، أما نتائج القياسات البصرية فقد تبين إن النفاذية البصرية تقل في المنطقة المرئية وجودة التبلور تنخفض في درجات حرارة تليدين عالية أما قيمة فجوة الطاقة البصرية للأغشية المحضرة تتناقص مع زيادة درجة حرارة التليدين ضمن المدى eV (3.27-3.13) [47].

- تمكن الباحث (S. F. U. Farhad *et al.*) وآخرون سنة 2018 من ترسيب طبقات بذور (ZnO) باستخدام تقنية (drop casting) ومحلول خلات الخارصين المائية (ZAD) على قواعد من الزجاج في درجة حرارة الغرفة متبوعة بمعالجة حرارية عند (250°C). وأظهرت نتائج حيود الاشعة السينية (XRD) أن محلول خلات الخارصين بتركيز (0.0025-0.01 M) أنتجت أغشية رقيقة غير متبلورة ، بينما التركيز (0.02M) أنتجت أغشية متبلورة وعلى طول المحور (c) وكذلك بينت نتائج المجهر الإلكتروني الماسح (SEM) أن المورفولوجي سطح لطبقة

بذور (ZnO) عند هذا التركيز كان مضغوطاً ومتماسكاً في القاعدة، ونمت بعد ذلك قضبان نانوية بالطريقة الحرارية المائية على القواعد بوجود وعدم وجود البذور، إذ لوحظ قضبان نانوية التي نمت على القاعدة بصورة أفضل عند وجود طبقة البذور من عدمه. ومن خلال نتائج القياسات البصرية (UV-VIS) فقد تم تقدير فجوة الطاقة لطبقة البذور والقضبان النانوية في حدود $(3.95 - 3.40) \text{ eV}$ و $(3.25 - 3.20) \text{ eV}$ على التوالي [48].

• قام الباحث (M. Kamruzzaman *et al.*) وآخرون سنة 2018 بالحصول على قضبان نانوية لـ (ZnO) بالطريقة الحرارية المائية، ودرسوا كل من تأثير التركيز، ووقت النمو، ودرجة حرارة النمو، وتلدين طبقة البذور والسلك. إذ أظهر قياس المجهر الإلكتروني الماسح (SEM) أن للمعلمات التركيبية تأثير على (تضاريس السطح، والاتجاه، والقطر، والطول، والكثافة). أن القضبان النانوية التي نمت على قواعد طبقة البذور المدنة ($300-400^\circ\text{C}$) لديها أفضل تبلور ومتعامد على سطح القاعدة. بينما القضبان التي نمت على قاعدة طبقة البذور المدنة عند ($450-500^\circ\text{C}$) توزعت بصورة غير منتظمة بسبب تكثف الحبيبات وتنمية الجدران الحبيبي على السطح بصورة أكثر وبالتالي يؤثر على طول وقطر القضبان وطبقة البذور تكون أكثر سمكاً فيعطي أفضل كثافة وإتجاهية أعلى. وتبين إن أفضل الظروف لإنماء القضبان النانوية كانت عند درجة حرارة ($75-90^\circ\text{C}$)، ووقت النمو (3 h) والتركيز (0.025M) [49].

• صنع الباحث (Jong Won Choi *et al.*) وآخرون سنة 2019 قضبان نانوية لـ (ZnO) باستخدام الطريقة الحرارية المائية، ودرسوا تأثير درجة حرارة التلدين ($150-600^\circ\text{C}$) على تضاريس السطح والتراكيب البلورية وحالات العيوب للقضبان. وأظهرت النتائج أن نمو القضبان بصورة عمودية على القاعدة فامتازت بتركيب احادي التبلور ونوع سداسي منتظم، أما بالنسبة إلى تأثير التلدين لم يلاحظ أي تغيرات في التضاريس أو في التركيب البلوري لهذه القضبان مع زيادة درجة حرارة التلدين إلى أن تصل (450°C)، وبزيادة درجة حرارة التلدين إلى (600°C) أنخفض معدل الطول، والقطر لأن التلدين عند درجات حرارة عالية قد يسبب في فقدان بعض ذرات الأوكسجين أو أجزاء من مادة الغشاء [50].

Aim of The Work

(7-1) الهدف من البحث

نظراً لاهتمام الباحثين المتزايد في السنوات الأخيرة بالخواص التركيبية والبصرية لكثير من المواد شبه الموصلة (نانوية وغير نانوية التركيب) لما تمتلكه من أهمية في التطبيقات العملية تركز بحثنا على الآتي :-

1- تحضير أغشية أكسيد الخارصين (ZnO) بأشكال نانوية التركيب وعلى قواعد من الزجاج باستعمال الطريقة الحرارية المائية.

2- دراسة تأثير درجة حرارة التلدين على بعض خصائصها التركيبية والبصرية وذلك للحصول على افضل مواصفات تمكن الباحثين من استخدامها في التطبيقات الالكترونية المختلفة وغيرها من التطبيقات الحديثة .