

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

أ. د. زياد طارق خضرير  
م.د . محمود محمد كريم

2020 م

١٤٤١ هـ

## بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

اللَّهُ نُورُ السَّمَاوَاتِ وَالْأَرْضِ مَثُلُّ نُورٍ كَمِشْكَةٍ فِي  
مَصْبَاحٍ الْمَصْبَاحُ فِي زَجَاجَةٍ الزَّجَاجَةُ كَأَنَّهَا كَوْكَبٌ  
لَرْبِّي يُوقَدُ مِنْ شَجَرَةٍ مَبَارَكَةٍ رَزَّيْتُنَاهُ لَا شَرْقِيَّةٌ وَلَا  
غَرْبِيَّةٌ يَكَدْ رَيْبَاهَا يُضِيءُ وَلَوْلَمْ تَمَسَّهُ نَارٌ نُورٌ  
عَلَى نُورٍ يَهْدِي اللَّهُ لِنُورٍ مِنْ يَشَاءُ وَيَضْرِبُ اللَّهُ  
الْأَمْثَالُ لِلنَّاسِ وَاللَّهُ بِكُلِّ شَيْءٍ عَلِيمٌ

صَبَكَةُ اللَّهِ الْعَظِيمَةِ

سورة النور (الآية ٣٥)

# اللّٰهُمَّ ادْعُو

لِلّٰهِ تَسْبِيْحٌ وَحْسِيْبٌ وَتَسْبِيْرٌ وَنَفْسٌ فَنَذَهَ اللَّامَةُ

مُحَمَّدٌ (صَلَّى اللَّهُ عَلَيْهِ وَسَلَّمَ)

مِنْ مُحَمَّدِ الْأَنْوَارِ لِكَعْوَنْ وَرَبِّي لِسَهْدَ طَرْبَعَ

الْعَزِيزُ رَبُّ الدِّينِ الْعَزِيزُ

لِلّٰهِ مِنْ أَرْضِ عَسْطَنْيِ الْجَبَرِ وَالْجَنَّاتِ وَلِسَعْ النَّفَاءِ

وَالرَّبِّ الْجَبَّابِ

لِلّٰهِ مِنْ أَنْظَرِ دَلِيلِ الْجَنَّاتِ مِنْ الْجَاهَةِ لِلّٰهِ مِنْ جَمِيعِ حَمْبِيجِ

نَّوْهُرُونَ فِي لِلّٰهِ مِنْ أَعْوَانِ هَمْ بِالْكَثِيرِ إِخْرَجَيِ وَإِخْرَاجَيِ

لِلّٰهِ مِنْ أَسْرِ الْأَمْلَى نَّوْهُرُونَ فِي قَلْبِي وَغَسْرَنِي بِالْحَبْ وَسَانِدَنِي نَّوْهُرُونَ

الْجَاهَةَ بِوْجَهِ كُلِّ الْمَصَاحِبِ زَوْجِي

لِلّٰهِ مِنْ التَّسْوِيعِ الَّتِي أَخْصَاصَ لِطَرْبَعِي (أَوْ الْأَعْدَى)

الْأَحَبَّةِ (بَارِلَا، نُورِلَا وَمُصْطَفِي)

# شُكْر وَنُفَلَّيْج

اللهم لك الحمد حمداً كثيراً طيباً مباركاً فيه، ملء السموات ومملوء الأرض، وملء ما شئت من شيء بعد، أهل الثناء والمجد، أحق ما قال العبد، وكلنا لك عبد، أشكرك ربِّي على نعمك التي لا تعد، وأحمدك ربِّي وأشكرك على أن يسرت لي إتمام هذا البحث على الوجه الذي أرجو أن ترضى به عنِّي.

ثم أتوجه بالشكر إلى من رعاني طالباً في برنامج الماجستير، ومعداً هذا البحث أستاذِي 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 عنواناً وفكرةً إلى أن صار رسالة بحثاً. فلهمَا مني الشكر كلَّه والتقدير والعرفان. كما اتقدم بجزيل الشكر وعظيم الامتنان إلى عمادة كلية العلوم - قسم الفيزياء لمنحهم الفرصة لي لأكمال دراستي. ويسريني 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 جهداً في توجيهي وإمدادي بما احتجت إليه وتقديم التسهيلات الممنوحة باستخدام الأجهزة المختبرية لاتمام البحث.

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

## البحوث المنشورة

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

## الخلاصة

تم في هذا البحث دراسة تأثير التلدين على الخواص البصرية والتركيبية لاغشية (ZnO) عند درجات حرارة °C (200,250,300,350,400) باستعمال التقنية الحرارية المائية (Hydrothermal) لتحضير مصفوفات اوكسيد الخارصين (ZnO) على قواعد زجاجية والمغلفة مسبقاً بطبقة البذور (seed layer) عند درجة حرارة نمو (180 °C) . بيّنت نتائج فحوصات الأشعة السينية (XRD) أن جميع أغشية (ZnO) المحضرة هي متعددة التبلور (polycrystalline) ومن النوع السادس (Wurtzite) وباتجاه سائد (002) ، وإن أعلى حجم للبلوريات تم الحصول عليه كان بحدود (58nm) عند درجة حرارة تلدين (250 °C)، وقد أظهرت فحوصات المجهر الإلكتروني الماسح (FE-SEM) أن غشاء (ZnO) يمتلك تراكيب نانوية ذات أشكال تشبه بهيئتها القطبان النانوية (Nanorod) والمسامير النانوية (Nanonails) وإن معدل اقطارها تزداد بصورة عامة مع زيادة درجة حرارة التلدين (56 - 42 nm) ، وبيّنت نتائج تحليلات طيف تشتت الطاقة (EDS) وجود العناصر الأساسية 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 إلى 45 nm.

نتائج الخواص البصرية لاغشية (ZnO) تركزت على تسجيل طيفي النفاذية (T) والامتصاصية (A) للأغشية المحضرة إذ بيّنت النتائج إن أعلى نفاذية تم الحصول عليها هي (85%) بدرجة حرارة (200°C) ولمدى الأطوال الموجية (350-700 nm) ، وبهذا تكون مناسبة لاستخدام في تطبيقات الخلايا الشمسية والمحسّسات، وأظهرت النتائج أيضاً أن قيم فجوة الطاقة للأغشية المحضرة تقل بزيادة درجة حرارة التلدين (200-400°C) وبحدود (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:

اسم المشرف: د. محمود محمد كريم

المرتبة العلمية: مدرس

العنوان: جامعة ديالى/ كلية العلوم/ قسم الفيزياء العنوان: جامعة كرميان/ كلية التربية/ قسم الفيزياء

التوقيع:

اسم المشرف: د. زياد طارق خضير

المرتبة العلمية: أستاذ

التاريخ: 15 / 9 / 2019 م

التاريخ: 15 / 9 / 2019 م

## توصية رئيس القسم

بناءً على التوصيات المتوافرة، نرشح هذه الرسالة للمناقشة

التوقيع:

الاسم: د. زياد طارق خضير

المرتبة العلمية: أستاذ

العنوان: جامعة ديالى/ كلية العلوم/ قسم الفيزياء

التاريخ: 15 / 9 / 2019 م

# **إقرار المقوم العلمي**

أقر بتفوييم رسالة الماجستير المعروفة (تحضير دراسة خصائص تراكيب أوكسيد الخارفين الناتوية بالطريقة الحرارية المائية) للطالبة (فاطمة ياسين محمد) علمياً من قبلي وهي جزء من متطلبات نيل درجة ماجستير علوم في الفيزياء.

**التوقيع:**

الاسم: د.ماجد حميد حسونى

المرتبة العلمية: استاذ مساعد

العنوان: الجامعة المستنصرية - كلية التربية - قسم الفيزياء

التاريخ: / / 2020 م

# **إقدار المقوم اللغوي**

أقر بتقدير رسالة الماجستير المعروفة (تحضير دراسة خصائص تراكيب أوكسيد الخارفين الناتوية بالطريقة الحرارية المائية) للطالبة (فاطمة ياسين محمد) لغويًا من قبل 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 الإنسانية - قسم اللغة العربية

التاريخ: / 2020 م

## إقرار لجنة المناقشة

نحن أعضاء لجنة المناقشة الموقعون أدناه نشهد بأننا اطلعنا على رسالة الماجستير الموسومة (تحضير دراسة خصائص تراكيب أوكسيد الخارصين النانوية بالطريقة الحرارية المائية) للطالبة (فاطمة ياسين محمد) وقد نقشنا الطالبة في محتوياتها وكل ما لها علاقة بها فوجدناها جديرة بالقبول لنيل درجة ماجستير علوم في الفيزياء وألجله وقنا.

### رئيس اللجنة

التوقيع:

الاسم: د. بشري كاظم حسون

المرتبة العلمية: أستاذ

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

التاريخ: / 2020 /

### عضو اللجنة

التوقيع:

الاسم: د. عمار عايش حبيب

المرتبة العلمية: أستاذ مساعد

العنوان: جامعة ديالى- كلية العلوم

التاريخ: / 2020 /

### عضو اللجنة (المشرف)

التوقيع:

الاسم: د. محمود محمد كريم

المرتبة العلمية: مدرس

العنوان: جامعة كرميان-كلية التربية

التاريخ: / 2020 /

### عضو اللجنة (المشرف)

التوقيع:

الاسم: د. زياد طارق خضير

المرتبة العلمية: أستاذ

العنوان: جامعة ديالى- كلية العلوم

التاريخ: / 2020 /

### صادقة عمادة كلية العلوم / جامعة ديالى

التوقيع:

الاسم: د. تحسين حسين مبارك

المرتبة العلمية: أستاذ

التاريخ: / 2020 /

# قائمة المحتويات

الصفحة	المحتوى	الفقرة
I	قائمة المحتويات	
IV	قائمة الأشكال	
VII	قائمة الجداول	
VIII	قائمة الرموز	
X	قائمة الاختصارات	
<b>الفصل الأول : المقدمة</b>		
1	Introduction المقدمة	(1-1)
1	طرائق تحضير الاغشية الرقيقة Thin Films Preparation Methods	(2-1)
6	الطريقه الحرارية المائية	(3-1)
8	النمو الحبيبي	(4-1)
9	أوكسيد الخارصين	(5-1)
10	التركيب البلوري لأوكسيد الخارصين Crystal Structure of Zinc Oxide(ZnO)	(1-5-1)
11	الخواص الفيزيائية وتطبيقاته Physical Properties And Applications	(2-5-1)
13	الدراسات السابقة	(6-1)
23	الهدف من البحث	(7-1)
<b>الفصل الثاني : الجانب النظري</b>		
24	المقدمة	(1-2)
24	أشباء الموصلات	(2-2)
26	التركيب البلوري لأشباء الموصلات Crystal Structure of Semiconductors	(3-2)
26	أشباء الموصلات البلورية	(1-3-2)
26	أشباء الموصلات العشوائية Amorphous Semiconductors	(2-3-2)

27	Energy Band Theory in Solid Materials	نظريه حزم الطاقة في المواد الصلبة	(4-2)
28	Forms of Nanomaterials	أشكال المواد النانومترية	(5-2)
31	Quantum Confinement	نظريه الحصر الكمي	(6-2)
34	Structural Properties	الخصائص التركيبية	(7-2)
34	X -Ray Diffraction (XRD)	حيود الأشعة السينية	(1-7-2)
36	Bragg's Law	قانون براك	(1-1-7-2)
37	Structure Parameters	المعلمات التركيبية	(2-7-2)
39	Energy – Dispersive X- ray Spectroscopy	طيف الأشعة السينية المنشطة للطاقة	(8-2 )
40	Atomic Force Microscopy (AFM)	مجهر القوة الذرية	(9-2)
41	Electronic Transitions	الانتقالات الإلكترونية	(10-2)
43	Interaction Of Light with Semiconductor	تفاعل الضوء مع شبه الموصل	(11-2)
44	Optical Properties of Semiconductors	الخواص البصرية لأشباه الموصلات	(12-2)
50	Annealing	التلدين	(13-2)

### الفصل الثالث : الجانب العملي

51	Introduction	المقدمة	(1-3)
51	Hydrothermal System(Autoclave)	المنظومة الحرارية المائية	(2-3)
52	Preparation of Thin Films	تحضير الأغشية الرقيقة	(3-3)
52	Cleaning of Substrates Deposition	تنظيف قواعد الترسيب	(1-3-3)
52	The Materials Use	المواد المستخدمة	(2-3-3)
53	Preparation of (ZnO) Nanorod by Hydrothermal	تحضير القطبان النانوية (ZnO) بالطريقة الحرارية المائية	(4-3)
53	Preparation of ZnO Seed Layer	تحضير طبقة بذور اوكسيد الزنك	(1-4-3)
55	Growth of ZnO Nanorods	نمو القطبان النانوية ( ZnO )	(2-4-3)
58	Thin Films Thickness Measurement	قياس سُمك الأغشية الرقيقة	(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 المتشتت 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 والمناقشات 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	النفاذية	(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 ابعد	(3-1)
8	انتقال الحدود الحبيبة 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) الملندة بدرجات حرارة التلدين مختلفة (°C) °C(f) طيف تشتت الطاقة (EDX) للقضبان النانوية الملندة 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) للأسلاك النانوية لـ (ZnO) المحضرة بالطريقة الحرارية المائية	(4-2)
31	صورة (SEM) لمسامير (ZnO) النانوية المحضرة بالطريقة الحرارية المائية	(5-2)
32	جسم في صندوق يتحرك بين حاجزين	(6-2)
33	العلاقة بين توزيع مستويات الطاقة	(7-2)
34	التخفيص 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 القصبان النانوية لـ (ZnO) المحضرة بالطريقة الحرارية المائية	(10-2)

36	المستويات البلورية وقانون براك	(11-2)
39	الإنقلالات الإلكترونية	(12-2)
40	القوة المتبادلة بين الرأس المحس وسطح العينة في جهاز مجهر القوة الذرية	(13-2)
43	أنواع الإنقلالات الإلكترونية (a) الانقلال المباشر (b) الغير المباشر	(14-2)
47	حافة الامتصاص الاساسي في شبه الموصل البلوري	(15-2)
48	تغير النفاذية والامتصاصية البصرية بوصفه دالة للطول الموجي لاغشية 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 لاغشية (ZnO)	(2-3)
57	صورة (Teflon) حراري لثبت 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 لاغشية (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) لاغشية (ZnO) الرقيقة المحضرة عند أعلى وأقل درجة حرارة تلدين	(4-4)
77	صور (FE-SEM) لاغشية (Z1,Z2,Z3) عند درجة حرارة تلدين (200,250,300)°C	(5-4)
78	صور (FE-SEM) لاغشية (Z4,Z5) مع مقطع عرضي لغشاء (Z2) الملن عند درجة حرارة (250°C)	(6-4)
79	صور (FE-SEM) يبين قيم قطرات المسامير النانوية لغشاء (Z3) عند درجة حرارة تلدين (300°C) ذات قدرة تكبيرية kx (10.00) مع قيم اطوال القضبان النانوية لغشاء (Z2) عند حرارة تلدين (250)°C	(7-4)
80	صور (FE-SEM) يبين اقطار القضبان النانوية لـ (Z1,Z2,Z3,Z4,Z5) عند درجة حرارة تلدين (200, 250, 300 , 350,400)°C	(8-4)

81	مخطط لـ (ZnO) يبين النسبة المئوية لزرات الأوكسجين بدرجات حرارة تلدين مختلفة	(9-4)
82	نتائج فحص (EDS) لـ (Z1,Z2,Z3) عند درجة حرارة تلدين (200,250,300) °C	(10-4)
83	نتائج فحص (EDS) لـ (Z4,Z5) عند درجة حرارة تلدين (350,400) °C	(11-4)
85	طيف الامتصاصية كدالة للطول الموجي للأغشية الملدنة بدرجات حرارة مختلفة °C (200,250,300,350,400)	(12-4)
85	طيف النفاذية كدالة للطول الموجي للأغشية الملدنة بدرجات حرارة مختلفة °C (200,250,300,350,400)	(13-4)
87	قيم فجوة الطاقة البصرية كدالة لطاقة الفوتون للأغشية الملدنة بدرجات حرارة °C (200,250,300,350,400)	(14-4)
88	معامل الامتصاص كدالة للطول الموجي للأغشية الملدنة بدرجات حرارة مختلفة °C (200,250,300,350,400)	(15-4)
89	معامل الخمود كدالة للطول الموجي للأغشية الملدنة بدرجات حرارة مختلفة °C (200,250,300,350,400)	(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	موقع القمم والمسافة البينية للمستويات البلورية ومعاملات ميلر لأغشية (ZnO) الرقيقة المحضرة بدرجات حرارة تلدين مختلفة	(2-4)
69	ثوابت الشبكة عند الاتجاه السائد(002) لأغشية (ZnO) الرقيقة المحضرة بدرجات حرارة تلدين مختلفة	(3-4)
71	قيم عامل التشكيل لمختلف مستويات الأغشية لـ (ZnO) الرقيقة الملدنة بدرجات حرارة مختلفة	(4-4)
72	قيم المعلمات التركيبية عند الاتجاه السائد(002) لأغشية (ZnO) الرقيقة المحضرة بدرجات حرارة تلدين مختلفة	( 5-4)
74	مربع متوسط الخشونة (RMS) ) لأغشية (ZnO) الرقيقة المحضرة بدرجات حرارة تلدين مختلفة	( 6-4)
76	قيم معدل القطر للقضبان النانوية لـ (ZnO)الملدنة بدرجات حرارة مختلفة	(7-4)
86	قيم فجوة الطاقة لدرجات حرارة التلدين المختلفة	(8-4)

## قائمة الرموز

المعنى	الرمز
ثابت بلانك	$h$
نصف قطر بور	$a$
الطول الموجي	$\lambda$
المسافة بين المستويات البلورية	$d_{hkl}$
زاوية سقوط الأشعة السينية	$\theta$
ثوابت الشبكة	$a, c$
معاملات ميلر	$hkl$
حجم البلوري	$D$
عامل التشكيل	$T_c$
الشدة النافذة	$I_x$
الشدة الساقطة	$I_0$
كثافة الانخلاع	$\delta$
عدد البلوريات	$N_0$
طاقة الفونون	$E_{ph}$
فجوة الطاقة البصرية	$E_g^{opt}$
فجوة الطاقة	$E_g$
معامل الخمود	$K_0$
خط اباعث طاقة	$K_\alpha$
طول الاصارة	$L$
معامل الامتصاص	$\alpha$
كتلة مادة الغشاء	$m$
سمك الغشاء	$t$
كثافة مادة الغشاء	$\rho$
النفاذية	$T$
الانعكاسية	$R$
الامتصاصية	$A$
الطاقة النهائية للألكترون	$E_f$

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	$\epsilon_s$

## 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 تتعدي سمكها المايكرون الواحد [1].

وتحتل الأغشية الرقيقة خواصاً ومميزات قد لا تكون موجودة في أنواع المواد الأخرى إذ أن سمكها الم النهائي في الصغر منها تركيباً "بلوريًا" نادراً يقترب من صفات التركيب الأحادي التبلوري وقد يتقوّق 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 أصغر 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 الأغشية الرقيقة

### Thin Films Preparation Methods

إن التطبيقات الواسعة في مجال الأغشية الرقيقة قد دفعت الباحثين إلى استخدام طرائق عديدة ومتعددة لتحضير الأغشية الرقيقة، ونتيجة للتطور العلمي فقد تطورت وتوسعت طرائق تحضير الأغشية الرقيقة وأصبحت على درجة من الدقة في تحديد سمك وتجانس الغشاء الرقيق إذ أصبحت لكل طريقة من هذه الطرائق مميزات خاصة لتوسيع 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

وكفة التحضير، و مجال استخدام الأغشية الرقيقة المحضررة ، 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) يُبيّن المخطط التوضيحي لبعض تقنيات تحضير الأغشية الرقيقة [5,4] .

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

1- من الأعلى إلى الأسفل ( Top - down ) ، إذ تكسر المادة الأصلية ( الكبيرة ) شيئاً فشيئاً حتى تصل إلى الحجم النانوي، وتسخدم عدة طرق لتحقيق ذلك منها: الحفر الضوئي ، القطع ، الطحن والتقطيت.

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

## ترسيب الأغشية الرقيقة

## Thin Films Deposition

## طرق الترسيب الفيزيائي

**Physical Deposition**

الترذيز

**Sputtering**

الترذيز بالتيار المستمر

**D.C Sputtering**

الترذيز التفاعلي

**Reactive Sputtering**

الترذيز بالحرزمه الایونیة

**Ion beam Sputtering**

الترذيز تحت ضغط واطي

**Low-Pressure Sputtering**

الترذيز بالتردد الراديوي المغناطيسي

**r.f Magnetron Sputtering**

التبخير

**Evaporation**

التبخير بالليزر

**Laser Evaporation**

التبخير بالوميض

**Flash**

التبخير بالقوس

**Arc Evaporation**

الترسيب الفيزيائي للبخار

**Physical Vapor Deposition**

## طرق الترسيب الكيميائي

**Chemical Deposition**

الترسيب بالبخار

**Vapor Deposition**

التحلل الكيميائي الحراري

**Chemical Spray Pyrolysis**

التبخير بالضغط الواطي

**Evaporation low Pressure**

الطلاء البرمي

**Spin Coating**

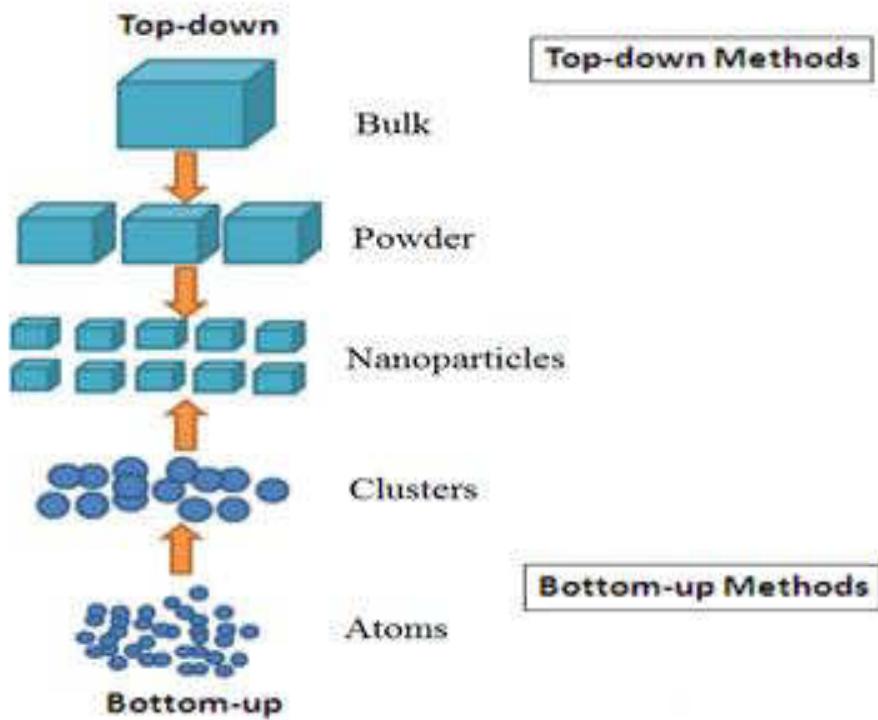
التبخير بالبلازما

**Plasma Evaporation**

البلمرة

**Polymerization**

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



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

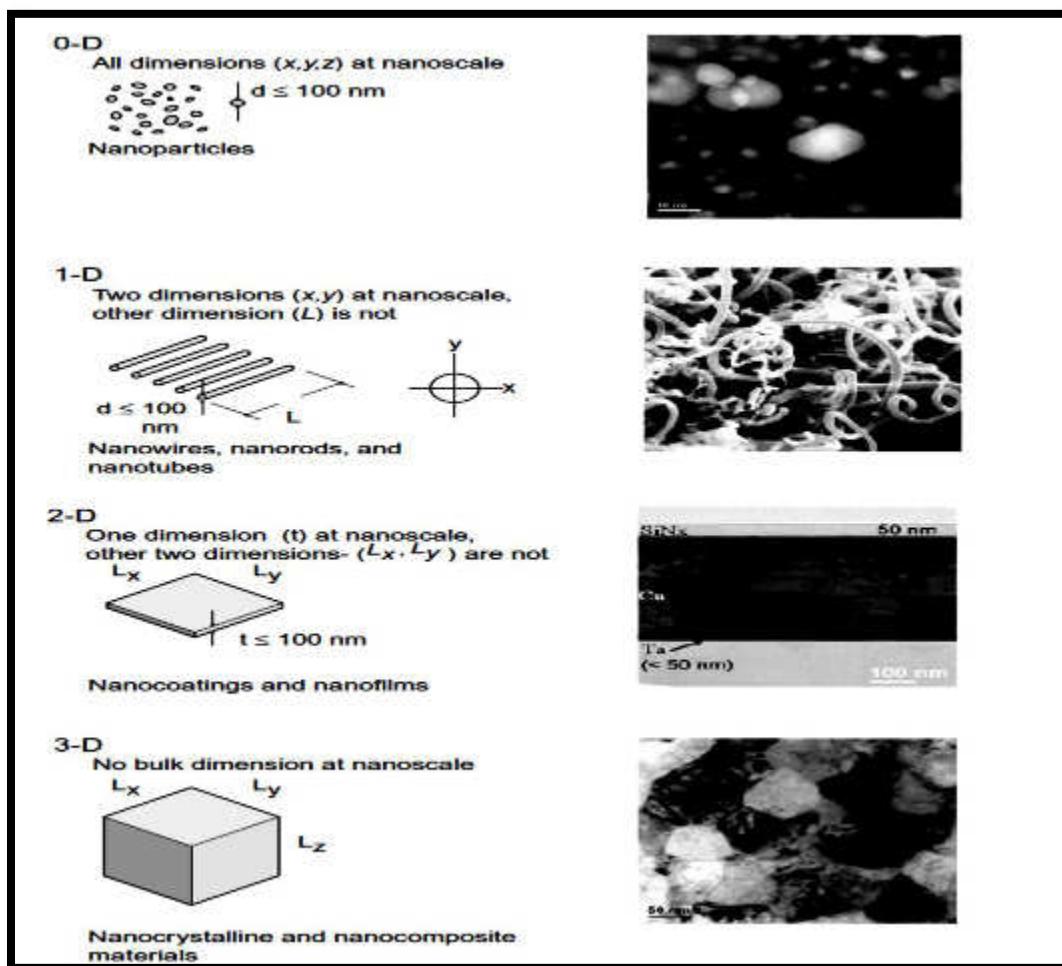
وتصنف المواد النانوية وفقاً لعدد الأبعاد النانوية للمادة والموضحة بالشكل (1-3)[8].

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 (nanoparticles) 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 وبُعد واحد أكبر من 100 نانومتر. ومن الأمثلة على هذه المواد (الأنابيب النانوية ، الأسلام النانوية والقضبان النانوية). وهذه المواد تلعب دوراً مهماً في صناعة الإلكترونيات.

3- مواد ثُنائية الأبعاد (Two-dimensional materials): وهي المواد، التي تحتوي على بُعدٍ أكبر من (100) نانومتر وَبُعدٍ واحدٌ أقل من (100) نانومتر. ومن الأمثلة على هذه المواد الطبقات النانوية (Sensors) والطلاء النانوي (nanocoatings) حيث تدخل في صناعة المستشعرات (nanofilms) والحاويات النانوية (Nanocounters).

4- مواد ثُلثائية 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 احتواها على مواد أخرى صفرية أو أحادية أو ثنائية الأبعاد.



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

## (Hydrothermal Method)

### 3-1) الطريقة الحرارية المائية

أعطت الدراسات السابقة اهتماماً كثيراً في دراسة التقنية الحرارية المائية على نطاق واسع واستخدامها في التصنيع غير العضوي لسنوات عديدة. حيث يشير مصطلح الحرارية المائية إلى تفاعل غير المتجانس في وجود مذيبات أو معادن مائية 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 (3D)، وأوراق نانوية (nanosheets) (2D)، وأسلاك وقضبان (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 :

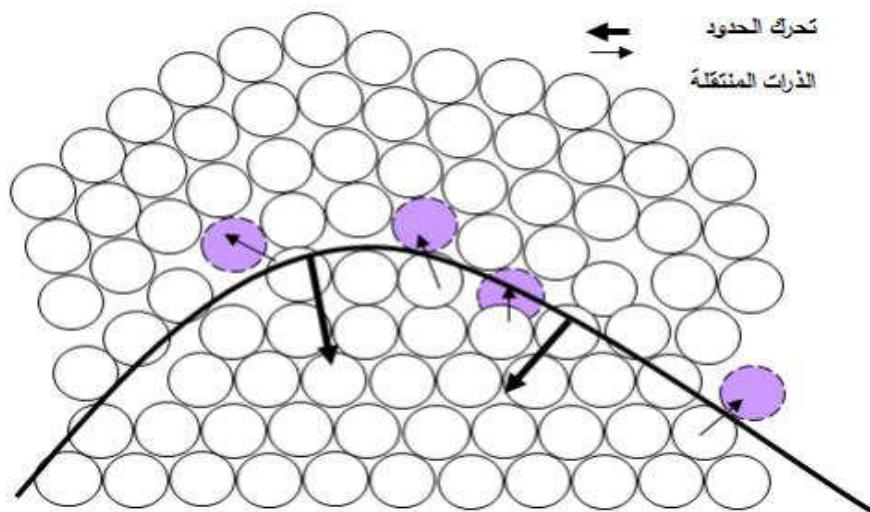
- قيمة (PH) للمحلول: عند تغيير قيمة (PH) في النتائج يؤدي إلى تغير امتصاص البروتونات أو مجموعات الهيدروكسيل وبالتالي يغير من كثافة شحنة السطح أي تغير في الطاقة الداخلية، وتتناسب قيمة (pH) عكسياً مع درجة حرارة النمو كلما قل درجة حرارة النمو زاد قيمته وتتسارع وتيرة التفاعل وبالتالي يزداد الأنماط مما يؤثر 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 تحكم في أنماء القضبان النانوية بصورة عمودية أو موازية لسطح القاعدة.
- درجة حرارة النمو: تأثير درجة حرارة النمو على الطور والمورفولوجي ، أن زيادة درجة حرارة التربس تزيد من تقكك التركيب المعقد. وتزيد الطاقة الحركية لجزيئات وهذا يؤدي إلى تفاعل أكبر بين الأيونات .
- الانماء البلوري : عندما يتم إجراء نمو أغشية 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 البذری (seed layer growth) : يعتبر النمو البذری إحدى ميزات النمو الكيميائي حيث يمكن تحقيق هذا النمو بشكل مستقل عن القواعد، وذلك عن طريق استخدام بنور من أوكسيد الخارصين على شكل أغشية رقيقة أو جزيئات نانوية. وبهذه الطريقة ، يتم تجاوز مرحلة تشكيل النوى، وهذه الشروط ضرورية للنمو. ويحدث تراص بلورات أوكسيد الخارصين النانوية على سطوح مستوية بغض النظر عن شكلها البلوري ، حيث يتضمن هذا التراص كلاً من أوكسيد الخارصين وأوكسيد الألمنيوم ( $Al_2O_3$ ) احادي البلورة والأكسيد الشفافة الموصلة مثل أوكسيد القصدير إنديوم (ITO) وأوكسيد القصدير المشاب بالفلور (FTO). والأكسيد البابلورية المتضمنة الزجاج والسيليكون (Si) ، بأوكسيده الطبيعي ومعادنه الغير المؤكسدة مثل الذهب (Au) والتitanium (Ti) . ويحتاج هذا الأسلوب إلى معالجة القواعد بدرجات حرارة عالية. وتعالج بنور أوكسيد الخارصين عند درجة حرارة (  $150^{\circ}C$  ) لتحسين التصاق الجزيئات بالقواعد، فتحسن التراص الشاقولي لقضبان أوكسيد الخارصين النانوية من خلال المعالجة بالتلدين عند درجة حرارة (  $350^{\circ}C$  ) . [14]

## Grain Growth

### (4-1) النمو الحبيبي

تنقل 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 الاتجاهات تكون متساوية لعدد الذرات التي تعبّر في الاتجاه المعاكس). وعندما يكون الجدار مقوساً ستكون هنالك منطقتان حول القوس، أحدهما مقعرة (Concave) والآخر محدبة (Convex). فالم منطقة المقعرة تكون أكثر رصاً بالذرات مما عليه في المنطقة المحدبة [15] لذا فإن عدد الذرات في المنطقة المقعرة تكون أكثر من الذرات المجاورة وبالتالي فإن طاقتها أقل مما للذرة في المنطقة المحدبة كما موضح في الشكل (4-1) وعليه سيكون انتقال الذرات عبر الحدود الحبيبية غير متساوية، إذ تنتقل الذرات إلى السطوح المقعرة التي تكون أكثر استقراراً

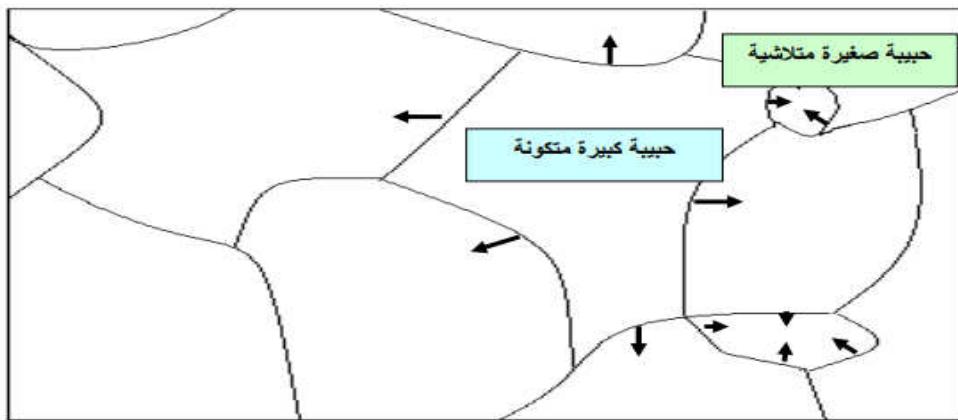


الشكل (4-1): انتقال الحدود الحبيبية إلى مركز التقوس [16].

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 ومساحة الحدود الحبيبية في التركيب البلوري ككل. ونتيجة لهذا تنكمش الحدود باتجاه مركز التقوس [19]. وبسبب امتلاك الحبيبات الصغيرة مساحات ذات تحدب عالية نسبية إلى

الحببات الكبيرة لذا فانها سوف تتسع على حساب تلاشى الحبيبات الصغيرة كما مبين في الشكل (5-1). وتسمى هذه العملية بالنمو الحببى (Grain Growth) [20].

ان جميع المواد البلورية والفلزية واللافزية تخضع لخاصية النمو الحببى، فبزيادة درجة الحرارة يزداد النمو الحببى اذ ان الانتقال الانتشاري للذرات يتناوب أسيا مع درجة الحرارة المطلقة. الحبيبات عند درجات الحرارة العالية تزداد سرعة النموها الحببى اذ تنتقل الحدود نحو مركز التقوس فتلاشى الحبيبات الصغيرة اما تقليل درجة الحرارة بعد نمو الحبيبات فيقلل من سرعة النمو الحببى ولكن لا يعكس العملية ابدا.



الشكل (5-1): عملية النمو الحببى [16].

ان نمو البلورات هو نمو تلقائي ويعزى سبب ذلك الى ميل المواد لتقليل طاقتها الحرية إلى أقل قدر ممكن لأن ذلك يؤدي إلى زيادة استقرارها ويكون ذلك النمو على حساب البلورات الصغيرة إذ تكون البلورات الكبيرة أكثر استقرارا من وجهة نظر الديناميكية الحرارية [19].

### (ZnO) أوكسيد الخارصين (5-1)

أوكسيد الخارصين أحد المركبات غير العضوية، التي تظهر عادة بشكل مسحوق أبيض عديم الذوán في الماء، وهو كثير الاستعمال في المنتجات الصناعية التي تتضمن تصنيع المواد البلاستيكية ، والسيراميكية ، والزجاج، والمراهم الطبية، والأصياغ، والغرفيات، والبطاريات، بالإضافة إلى تطبيقاته المتعددة في مجال تصنيع النبائط الالكترونية، وبذلك فهو يعد اليوم مفتاحاً في عمليات التصنيع الفوتوضوئية والاجهزه الاستشعار [20] .

## (1-5-1) التركيب البلوري لأوكسيد الخارصين

**Crystal Structure of Zinc Oxide**

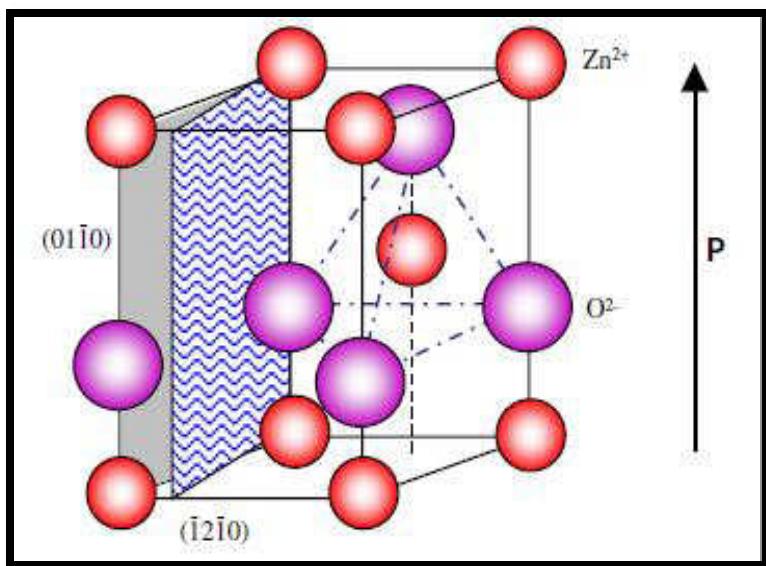
يتبلور أوكسيد الخارصين في ثلاثة أشكال وهي :

1- السادس 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 [ 22 ، 21] 10 Gpa.

يتمتع أوكسيد الخارصين في الشروط التقليدية ، وتحت الظروف المحيطة بتركيب متراص (wurtzite structure) في المرحلة الأكثر استقرار حرارياً. وهذا التركيب له خلية وحدة (unit cell) ، وثوابت شبيكة هي ( $a=3.25 \text{ \AA}$  ،  $c=5.2 \text{ \AA}$ ) والنسبة ( $a=c/a = 1.60 \approx c/a$ ) وهي قريبة من القيمة المثلالية للخلية السادسية ( $c/a=1.633$ ). بذلك فإن تركيبته هذه جعلت منه ذات أهمية في النبات الكهرواجهادية (Piezoelectric) والفوتووصوئية المختلفة [20].



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

## (2-5-2) الخواص الفيزيائية وتطبيقاته

### Physical Properties And Applications

حظيت مؤخرًا أكاسيد التوصيل الشفافة (TCO) بدراسة واسعة وذلك لأنخفاض مقاومتها وتوصيلها العالي وشفافيتها العالية في المدى المرئي، ومن ضمن هذه الأكاسيد أوكسيد الخارصين (ZnO). ففي علم المواد يصنف أوكسيد الخارصين بوصفه أحد أشباه الموصلات التي تنتمي إلى المجموعة الثانية والستة 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 (300K) [25] ، وطاقة ربط (Excitation) عالية تصل إلى meV (60) عند درجة حرارة K (300) [26] 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 ذكر 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- داليودات باعثة للأشعة البنفسجية وفوق البنفسجية Ultraviolet / Violet Light Emitting Diodes . (LEDS)
- 5- أقطاب شفافة . Transparent Electrodes
- 6- نبائط الموجة السمعية 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
<b>Density</b>	5.606 (g/cm <sup>3</sup> )
<b>Boiling point</b>	2360 °C
<b>Melting point</b>	1975°C
<b>Thermal conductivity</b>	100 mW/cm.K at 300K
<b>Static dielectric constant</b>	8.656
<b>Refractive index</b>	2.0041
<b>Energy gap</b>	3.37 eV, direct
<b>Exciton binding energy</b>	60 meV
<b>Electron effective mass</b>	0.24m <sub>0</sub>
<b>Electron Hall mobility at 330K</b>	200 cm <sup>2</sup> /V.s
<b>Hole effective mass</b>	0.59m <sub>0</sub>
<b>Hole mobility at 300K</b>	5-50 cm <sup>2</sup> /V.s

**Literature Review****٦-١) الدراسات السابقة**

- تمكّن الباحث (T. H. Meen *et al.*) وأخرون سنة (2007) من الحصول على تراكيب القصبان 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) إلى (85°C)، إذ أظهرت نتائج حيود الأشعة السينية وفحوصات المجهر الإلكتروني الماسح (SEM) أن بلورات القصبان النانوية نمت على طول الاتجاه (002) واعلى شدة كانت عند درجة حرارة نمو (80°C)، و معدل قطر وطول القصبان النانوية لـ (ZnO) حوالي (70.4nm) و(1.3 μm). وبينت تحليلات أطيفات الأشعة فوق البنفسجية – المرئية (UV/Vis) أن ذروة الامتصاص تقدر (390 nm، 370 nm، 330nm) وأعلى قمة امتصاص (390nm) عند درجة حرارة انماء (75°C). ويمكن تطبيق هذه القصبان النانوية عالية الجودة على قطب من الخلايا الشمسية الحساسة للصباغة لزيادة مساحة الاتصال بين (ZnO) والصباغة ، مما يؤدي إلى تحسين كفاءة الخلايا الشمسية الحساسة للصباغة[31].
- صنع الباحث (D. Polsonkram a *et al.*) وأخرون سنة 2008 قصبان نانوية لـ (ZnO) ذات تراكيب سداسية بالطريقة الحرارية المائية. حيث درس الباحثون تأثير ظروف التحضير على نمو القصبان النانوية. فتبين أن التضاريس وترتيب القصبان 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 القصبان النانوية بالتركيز الكلي للمواد المتفاعلة ودرجة حرارة النمو ، وقد لوحظ أن القصبان النانوية التي نمت في (95 °C) كانت نسبة (الطول / القطر) أكبر من تلك التي تم الحصول عليها في (60 °C). وكذلك يمكن تقليل قطر القصبان عن طريق خفض التركيز الكلي للمواد المتفاعلة أو زيادة درجة حرارة النمو [32] .
- حصل الباحث (X.Q Zhao *et al.*) وأخرون سنة 2009 على قصبان نانوية لـ (ZnO) مرتبة على قواعد من السليكون (Si)(111) ودرسو تأثير درجة حرارة التلدين ومدة التلدين على الخصائص التركيبية والبصرية لهذه القصبان النانوية المحضرة بالطريقة الحرارية المائية ، إذ

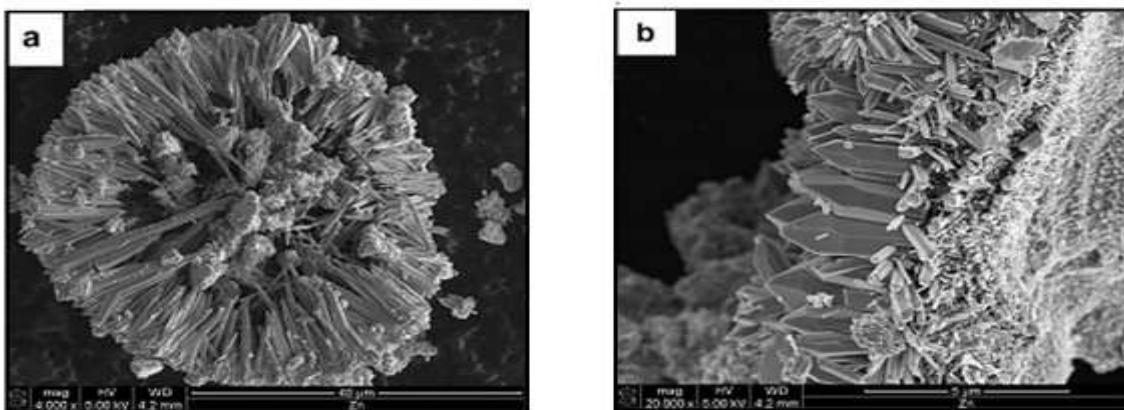
بيّنت نتائج كل من المجهر الإلكتروني الماسح (SEM) وفحوصات الأشعة السينية (XRD) عند درجة حرارة تلدين ( $750^{\circ}\text{C}$ ) ومدة تلدين (10min) ، تحسن في الخصائص التركيبية والبصرية لهذه القصبان بشكل كبير وبزيادة درجة حرارة التلدين إلى ( $900^{\circ}\text{C}$ ) تقل الخصائص التركيبية والبصرية بسبب قوة حركة الذرات والتباخر. أما بالنسبة لزمن التلدين فإن الشدة (002) أعلى عند زمن تلدين (10 min) بالنسبة لباقي الفترات [33].

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

- حضر الباحث (Young Sook Bae *et al.*) وأخرون 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) ودرسو تأثير درجة حرارة التلدين على هذه الطبقات من ( $400-700^{\circ}\text{C}$ ) ، وأظهرت صور المجهر الإلكتروني الماسح (SEM) أن القضبان النانوية نمت بشكل افضل وبمحاذة عمودي عند زيادة درجة حرارة التلدين 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 التلدين لطبقة البذور [35].

- حضر الباحث (H. Ghayour *et al.*) وأخرون سنة 2011 قضبان نانوية لـ (ZnO) بالطريقة الحرارية المائية إذ نمت قضبان نانوية مغلفة مسبقاً بطبقة بنور على قاعدة من Si(100) التي تم تحضيرها في محلول (C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>) و(Zn (NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O) عند درجة حرارة نمو (95°C) ولمدة (2h) ، ودرس الباحثون تأثير سمك طبقة البنور (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 والتعرق لوحدة الطول) لطبقة البنور ، إذ تحسن التبلور وزداد حجم الحبيبات وأنخفض تردد الخشونة مع زيادة سمك طبقة البنور مما أدى إلى أفضل أصطفاف للقضبان النانوية [36] .
- حضر الباحث (U. Alver *et al.*) وأخرون سنة 2012 تراكيب قضبان نانوية لـ (ZnO) إذ استعملت الطريقة الحرارية المائية لترسيب أغشية (ZnO) الرقيقة اولاً على قواعد من أوكسيد الكرافين (GO) و الكرافين المنخفض التأكسد (RGO) ، مع وبدون طبقة البنور 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 البنور تظهر بأعلى شدة وباتجاه (002) من القضبان النانوية التي رسبت على (GO). بالإضافة إلى ذلك ، فالقضبان النانوية التي رسبت على (RGO) مع طبقة البنور لها نفاذية ضوئية مستمرة وسلسة أعلى من (GO). و لا يحدث النمو في الأغشية لكل من (GO) و (RGO) بدون طبقة البنور. 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 بإستخدام الطريقة الحرارية المائية للحصول على قضبان نانوية التركيب من (ZnO). إذ تم التحضيره بطريقة تفاعل مسحوق (ZnO) مع الماء منزوع الأيونات دون استخدام أي مواد مضادة داخل (Teflon) عند (140 °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 القصبان بحدود (50-260 nm) و طولها (1μm) والشكل (1-7) يبين صور القصبان النانوية [38] .

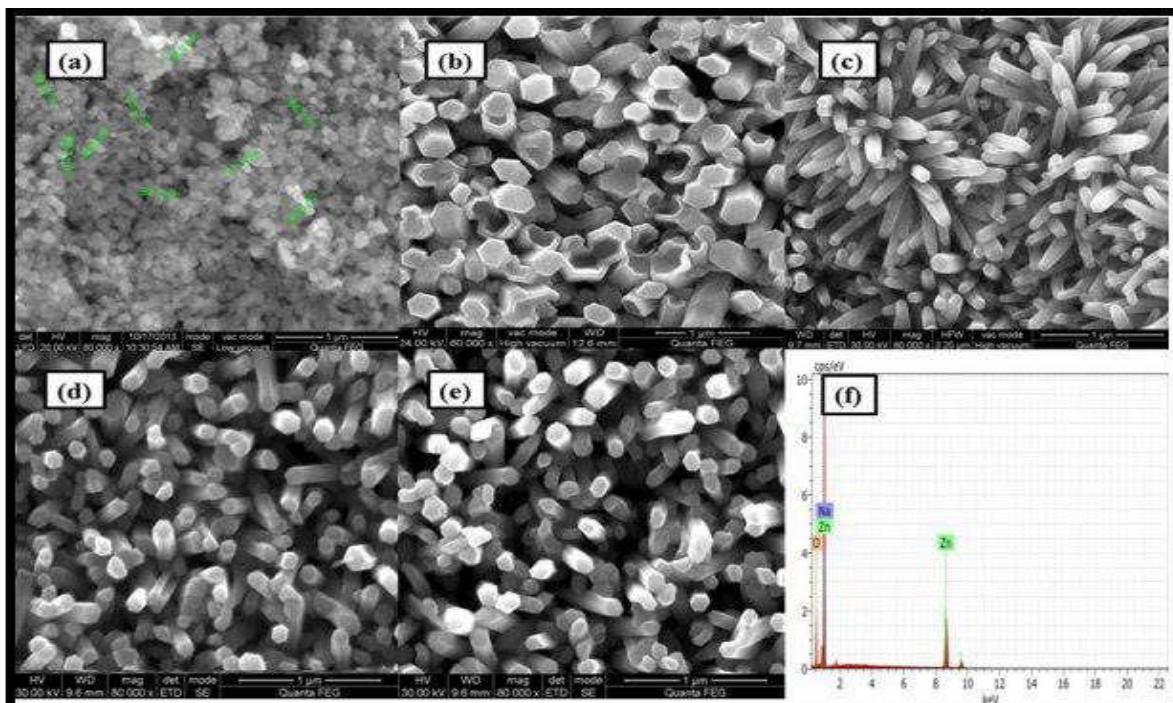


الشكل (1-7): (a) و(b) صور(FE-SEM) للقضبان النانوية التي تم الحصول عليها من تفاعل مسحوق اوكسيد الخارصين مع ماء منزوع الايونات عند (140°C) لمدة (6 h) [38]

- تمكنت الباحث (Hainan Wu *et al* .) آخرهم سنة 2013 من الحصول على قضبان نانوية (ZnO) مرتبة 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 الأشعة 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) . ووُجد القضبان النانوية لـ (ZnO) التي نمت بصورة جيدة ، تم توظيفه كصورة ضوئية للخلايا الشمسية الحساسة للصبغ [39].

- تمكنت الباحث (Da-Ren Hang *et al*) وأخرون سنة 2014 من تصنيع قضبان نانوية (ZnO) إذ استعملت طريقة الحل المائي عند درجة حرارة منخفضة لترسيب الأغشية الرقيقة على قواعد من أوكسيد 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 رaman . وأظهرت نتائج حيود الأشعة السينية أن البلورات النانوية ذات الطور السادس وبالاتجاه (002) . ولوحظ أن درجة حرارة التلدين تؤثر بشدة على كل من الحافة والحزمة القريبة (NBE) والإبعاثات المرئية وتم الحصول على أفضل الخصائص عند درجة حرارة تلدين (400 °C) ، مما ينتج عنه إبعاثات (NBE) حادة ومكثفة عند هذه الدرجة ، فينخفض التبلور مع ارتفاع درجة حرارة التلدين [40] .
- قام الباحث (Yeo-Chang Yoon *et al*) وأخرون سنة 2015 بتصنيع قضبان نانوية ZnO بالطريقة الحرارية المائية . ودرسوا تأثير درجة حرارة التسخين على الحالة البلورية لطبقة البذور، وربت طبقات البذور ZnO على قواعد من السليكون Si(100) باستخدام تقنية لطيفة البذور، وربت طبقات البذور ZnO على التوالي وأظهرت نتائج المجهر الإلكتروني الماسح (spin coating) وتسخينها في درجات حرارة مختلفة. وبينت نتائج المجهر الإلكتروني الماسح (SEM) أن معدل حجم الحبيبات من بذور أوكسيد الخارصين عند درجات حرارة (300 ، 200 ، 100 °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 شواغر 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.*) وأخرون سنة 2016 من حصول على تراكيب قضبان نانوية ZnO باستعمال التقنية الحرارية المائية وباستخدام جهاز

. إذ رسبت القضبان النانوية على قواعد من الزجاج معطاة مسبقا بطبقة البذور لـ (ZnO). ودرسو تأثير درجة حرارة التلدين (350- 550°C) على الخصائص السطحية ، والتركيبية والبصرية للقضبان النانوية من خلال فحوصات حيود الاشعة السينية (XRD)، والمجهر الإلكتروني الماسح ذي الأنبعاث المجالي (FE-SEM) والأشعة فوق البنفسجية/ المرئية (UV/Visible) ، إذ أظهرت نتائج فحوصات (XRD) بأن جميع أغشية المحضرة ذات تركيب متعدد التبلور ومن النوع السادس وبالإتجاه السادس (002) (ZnO) 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].



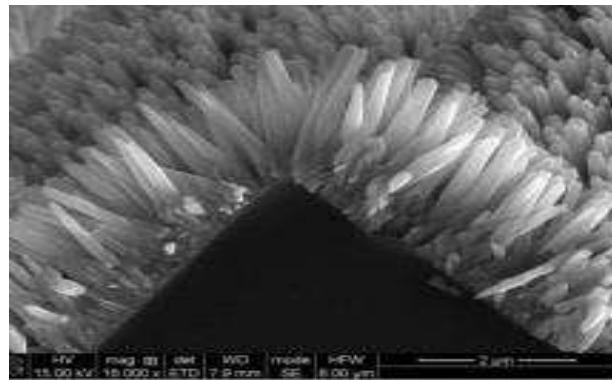
الشكل (8-1): صور (FE-SEM) (a) التشكيل السطحي لطبقة البذور ، (b,c,d,e) للقضبان النانوية المدنة بدرجات حرارة التلدين مختلفة (350,450,550 °C) (f) طيف تشتت الطاقة لـ (ZnO) (EDX) للقضبان النانوية المدنة عند (550 °C) [42]

- حضر الباحث ( A. Khayatian et al . ) وأخرون سنة 2016 قضبان نانوية باستخدام طريقة ترسيب الحمام الكيميائي ، ودرس الباحثون تأثير درجة حرارة التلدين ( °C 300,400,500 ) 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 الملدنة عند درجة حرارة ( 400 °C ). وكذلك لوحظ أن الفوادن البصرية وفجوة الطاقة زادت مع زيادة درجة حرارة التلدين إلى ( 400 °C ) ثم انخفضت عند ( 500 °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 ) الملدنة 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.) وأخرون سنة 2017 في هذا البحث باستخدام الطريقة الحرارية المائية لتحضير مصفوفات اوكسيد الخارصين النانوية ( ZnO ) على قواعد السليكون و الزجاج بدرجة حرارة °C ( 95 و 120 ) . وأظهرت قياسات حيوان الأشعة السينية ( XRD ) لكل الأغشية المحضرة أن إتجاه النمو المفضل لمركب اوكسيد الخارصين ( ZnO ) باتجاه المستوى ( 002 ) و المحور ( c ) وأن الأغشية المحضرة ذات شكل سداسي وذلك لوحظ من خلال صور المجهر الإلكتروني الماسح لانبعاث المجال ( FE-SEM ) . واظهرت فحوصات ( XRD ) أن شدة قمة الزاوية ( 2θ=34.2θ° ) 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 ، 17 ) nm المحسنة بدرجة حرارة ( 120°C ، 95 °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 المرسية على قاعدة السليكون تم حسابها بالاعتماد على طيف الانعكاسية و على قاعدة الزجاج من طيف الامتصاصية[44].

- حصل الباحث ( E . Muchuwени et al ) وأخرون سنة 2018 على أسلاك نانوية لـ (ZnO) المرسية على قاعدة زجاجية مغلفة مسبقاً بطبقة بنورل (ZnO) . ودرسو تأثير درجة حرارة التلدين (XRD) °C (150-350) على الخصائص الفيزيائية، ومن خلال فحوصات حيود الأشعة السينية (EDX) ، والمجهر الإلكتروني الماسح ذي الأنبعاث المجهلي (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) وبعد ذلك التبلور عند (350 °C). أكَّد 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 لتشكل مركب عثة العين ( moth-eye ) كما موضح بالشكل (1-9) وتم تحضير طبقة البنور بتقنية الترذيد بالتردد الراديوي المغناطيسي (RF) وباستخدام (Autoclave) إذ نمت القضبان النانوية على طول طبقة البنور عند درجة حرارة تفاعل قيمته (95°C) ولمدة (4h) . إذ أظهرت نتائج فحوصات حيود الأشعة السينية (XRD) أن القضبان ذات تركيب سداسي متعدد التبلور وذرؤته قوية باتجاه (101) . والتركيب المتغير يعطي خصائص مقاومة للأنعكاس 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 (1-9): صورة (SEM) للقضبان النانوية مكونة عثة العين (moth-eye) على قاعدة هرمية من السليكون من نوع ( p-type ) . [46]

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

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

بذور (ZnO) عند هذا التركيز كان مضغوطاً ومتمسكاً في القاعدة، ونمطت بعد ذلك قضبان نانوية بالطريقة الحرارية المائية على القواعد بوجود عدم 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 eV) (3.20 - 3.25 eV) على التوالي [48].

- قام الباحث ( M. Kamruzzaman *et al* ) وأخرون سنة 2018 بالحصول على قضبان نانوية لـ (ZnO) بالطريقة الحرارية المائية، درسوا كل من تأثير التركيز ، ووقت النمو ، ودرجة حرارة النمو ، وتلدين طبقة البذور والسمك. إذ أظهر قياس المجهر الإلكتروني الماسح (SEM) أن للمعلمات التركيبية تأثير على (تضاريس السطح، والاتجاه ، والقطر ، والطول ، والكتافة) . أن القضبان النانوية التي نمت على قواعد طبقة البذور الملبدة (300-400°C) لديها أفضل تبلور ومتعدماً على سطح القاعدة. بينما القضبان التي نمت على قاعدة طبقة البذور الملبدة عند (450-500°C) توزعت بصورة غير منتظمة بسبب تكتل الحبيبات وتنمية الجدران الحبيبية على السطح بصورة أكثر وبالتالي يؤثر على طول قطر القضبان وطبقة البذور تكون أكثر سمكاً فيعطي أفضل كثافة وإتجاهية أعلى. وتبين إن أفضل الظروف لإنماء القضبان النانوية كانت عند درجة حرارة (75-90 °C)، ووقت النمو (3 h) والتركيز (0.025M) [49].

- صنع الباحث ( Jong Won Choi *et al* ) وأخرون سنة 2019 قضبان نانوية لـ (ZnO) باستخدام الطريقة الحرارية المائية ، درسوا تأثير درجة حرارة التلدين (150-600 °C) على تضاريس السطح والتراكيب البلورية وحالات العيوب للقضبان. وأظهرت النتائج أن نمواً للقضبان بصورة عمودية على القاعدة فامتنارت 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) انخفض 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

نظرأً 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 أوكسيد الخارصين ( $ZnO$ ) باشكال 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 .

**الفصل الثاني**

**الجزء النظري**

## Introduction

### (1-2) المقدمة

يتضمن هذا الفصل وصفاً عاماً للجانب النظري للمفاهيم الفيزيائية النظرية والافكار والقوانين والتفسيرات العلمية وكذلك المفاهيم الرياضية التي عن طريقها يمكننا تفسير النتائج التي يتم الحصول عليها عملياً في هذه الدراسة.

## Semiconductors

### (2-2) اشباه الموصلات

تصنف المواد الصلبة بشكل عام من حيث التوصيلية إلى:

- 1- مواد موصلة (Conduction Materials) :- التي تكون توصيليتها الكهربائية عالية جدا بحدود  $(10^3 - 10^8) (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ .
- 2- مواد عازلة (Insulating Materials) :- توصيليتها الكهربائية واطئة جدا بحدود  $(10^{-18} - 10^{-8}) (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ .
- 3- مواد شبه موصلة (Semiconductors) :- توصيليتها الكهربائية بحدود  $(10^{-8} - 10^3) (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ .

إن أشباه الموصلات مواد تمتلك القابلية على التوصيل الكهربائي في درجة حرارة أعلى من  $(0^\circ\text{K})$  وتكون عازلة عند درجات الحرارة الواطئة (الصفر المطلق)، إذ تتأثر توصيليتها بعوامل كثيرة منها الضوء والحرارة والمجال المغناطيسي، ويؤثر فيها وجود كميات ضئيلة من الذرات الشائبة. وإن حساسية شبه الموصل تجاه هذه العوامل تجعله مادة بالغة الأهمية في التطبيقات الإلكترونية [51]. ومن أهم ما تتميز به المواد شبه الموصلة ما يأتي:

- 1- تمتلك مقاومة ذات مُعامل حراري سالب (Negative Thermal Coefficient)، أي أن مقاومتها تقل بزيادة درجة الحرارة، وهذه الصفة معاكسة لما تتصف به المعادن.
- 2- تمتلك أشباه الموصلات مقاومة نوعية تتراوح بين  $(10^{-3} - 10^6) (\Omega \cdot \text{cm})$  في درجة حرارة الغرفة.
- 3- يظهر شبه الموصل النقى ذو المقاومة العالية جداً توصيلية ذاتية ولا يظهر ذلك عند درجات الحرارة الواطئة.

4- تمتلك أشباه الموصلات نوعين من حاملات الشحنة الكهربائية وهي الإلكترونات (Electrons) والفجوات (Holes)، و إن إضافة الشوائب أو إحداث بعض العيوب في أشباه الموصلات قد تؤدي إلى زيادة توصيليتها وإلى ظهور نوع واحد من حاملات الشحنة واحفاء النوع الآخر.

5- تتأثر توصيليتها بال المجال الكهربائي والمغناطيسي عليها.

العديد من مواد أكاسيد المعادن يحمل خصائص أشباه الموصلات التي يمكن استخدامها في مجموعة واسعة من تطبيقات الإلكترونيات الدقيقة والجدول (1-2) يوضح بعض أكاسيد المعادن [52].

### الجدول (1-2): مواد أشباه الموصلات مع تطبيقاتها الحالية و قيم الفجوة الطاقة.

Metal Oxide	Band gab(eV)	Application
$\text{SnO}_2$	3.7	n-type semiconductor, photovoltaic, glass coatings
$\text{SnO}$	2.6-3.20	p-type semiconductor, TFTs
$\text{ZnO}$	3.27	n-type semiconductor, photovoltaic
$\text{TiO}_2$	3-3.2	n-type semiconductor, photo catalyst
$\text{Cu}_2\text{O}$	2.3	n-type semiconductor, optics, diodes
$\text{CuO}$	1.2-1.6	p-type semiconductor, photovoltaic
$\text{Bi}_2\text{O}_3$	2.7-3.5	n-type semiconductor, Optical coatings, optoelectronics
$\text{In}_2\text{O}_3$	3.6	n-type semiconductor
$\text{NiO}$	3.4-3.58	P-type semiconductor, barrier layer in organic photovoltaic devices.

### (3-2) التركيب البلوري لأشباه الموصلات

#### Crystal Structure of Semiconductors

تقسم أشباه الموصلات بحسب تركيبها البلوري او من حيث ترتيب الذرات إلى:

#### 1-3-2) أشباه الموصلات البلورية

يوجد نوعان من المواد شبه الموصلة البلورية وهما:

- أشباه الموصلات احادية التبلور

#### (Single Crystal Semiconductors)

ترتتب الذرات في أشباه الموصلات احادية التبلور بصورة دورية وترتيب هندسي منتظم متكرر في الابعاد الثلاثة وبمدى طويلاً، ويسمى هذا بترتيب المدى الطويل (Long Range Order) مكونة تشكيلة يطلق عليها وحدة الخلية [53] كما موضح في الشكل (1a-2).

- أشباه الموصلات المتعددة التبلور

#### Polycrystalline Semiconductors

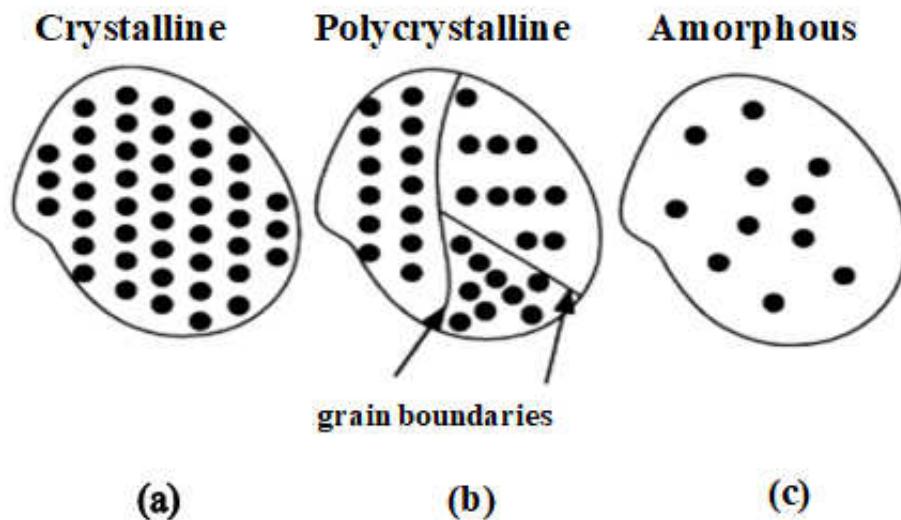
وهي مجموعة من البلورات الصغيرة التي تدعى بالحببات (Grains)، وكل حببة تمتلك ترتيباً طويلاً المدى وتتكون من عدد كبير نسبياً من الذرات وتحتوي على الحبيبات البلورية كل ترتيب قصير المدى (Short Range Order) وذلك لأن الحبيبات متوجهة بشكل عشوائي نسبة بعضها إلى بعض أي أن الترتيب الدوري المنظم ينتهي عند حدود الحبيبات (Grain Boundaries) التي تعد الأوجه الفاصلة بين نظام حبيبي وآخر مجاور له [53] كما مبين في الشكل (1b-2).

#### (2-3-2) أشباه الموصلات العشوائية

#### Amorphous Semiconductors

هي مجموعة من الذرات تترتب بشكل عشوائي مكونة تشكيلة معقدة، إذ لا يمكن عُدُّ تركيبها تكرارياً لأية وحدة خلية حيث لا تعيد الذرات ترتيب نفسها بنظام معين دوريًا بالأبعاد الثلاثة اي تمتلك ترتيب قصير المدى، كما موضح في الشكل (1c-2) [53] وتعد الحالة العشوائية حالة غير مستقرة

ثرموديناميكياً إذ تتبlier المادة عند زوال اسباب تكوينها العشوائي او عندما تكون لها حرية فقدان الطاقة الزائدة التي تمتلكها وعندما تعود ذرات المادة الى حالة الاسترخاء والطاقة الصغرى.



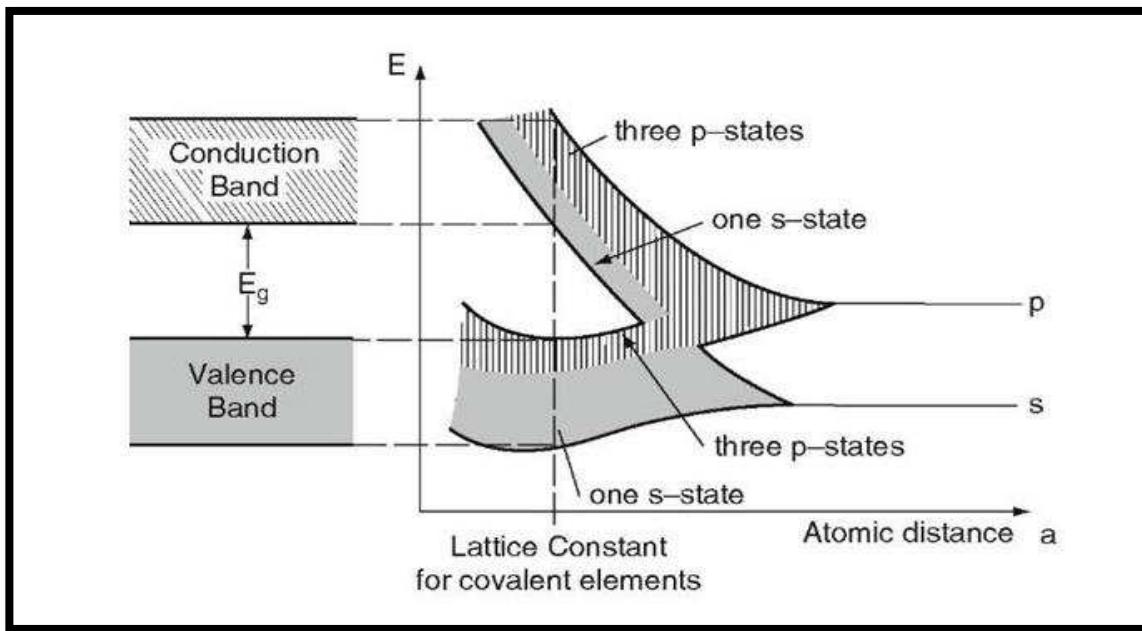
الشكل (1-2): التركيب البلوري للمواد [53].

## ( ٢ - ٤ ) نظرية حزم الطاقة في المواد الصلبة

### Energy Band Theory in Solid Materials

لقد أمكن تفسير بنية الطاقة الحزمية للمواد الصلبة باستعمال ميكانيك الكم، إذ أفترض وجود ذرات مرتبة بشكل دوري منتظم وكل ذرة تحتوي على أكثر من إلكترون، فإذا كانت الذرات بعيدة فإن الإلكترونات في الذرات المجاورة لا تتفاعل وسوف تشغّل مستويات طاقة منفصلة، فإذا اقتربت الذرات فإن الإلكترونات الأبعد سوف تتفاعل أولاً، لذلك فإن مستوى الطاقة المنفصل ينশطر إلى حزمة من الطاقات المسموحة، وإذا استمرت الذرات بالاقتراب فإن الإلكترونات المجاورة ستبدأ بالتفاعل وتنشطر إلى حزمة من الطاقات المسموحة، وأخيراً إذا أصبحت الذرات قريبة بشكل كاف فإن الإلكترونات الأعمق سوف تتفاعل إلى أن ينশطر مستوى الطاقة ليكون حزمة من الطاقات المسموحة، وعندما تصل الذرات إلى مسافة الاتزان الذري عندها تتكون حزم من الطاقات المسموحة والتي تشغّلها الإلكترونات

ومفصولة بواسطة حزم من الطاقات الممنوعة، وهذا الأنشطار لحزمة الطاقة وتكوين حزم مسموحة وممنوعة هو نظرية حزم الطاقة [51].



الشكل (2-2): يبين انشطار حزم الطاقة [54].

## Forms of Nanomaterials

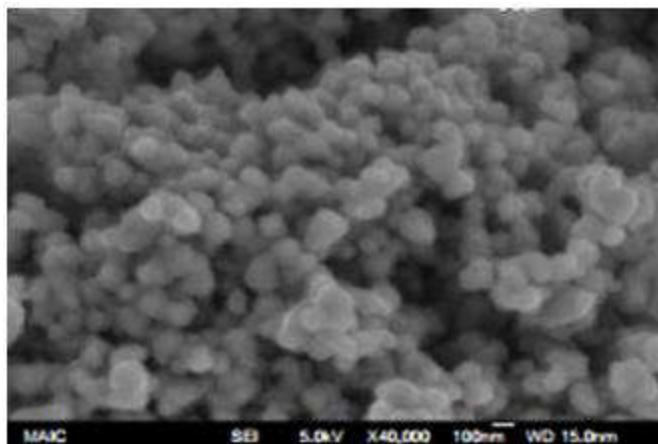
## (5-2) أشكال المواد النانومترية

تصنع المواد النانوية على أشكال مختلفة منها

- 1- النقاط الكمية
  - 2- الكرات النانوية
  - 3- الانابيب النانوية
  - 4- الجسيمات النانوية
- Quantum dots
- Nanoballs
- Nanotubes
- Nanopartical

تكتسب الجسيمات النانوية أهمية علمية حيث أنها تقع بين التركيب الحجمي الكبير للمادة وبين التركيب الذري والجزيئي، حيث تعريف على أنها مادة جسيمية ذات بعد واحد على الأقل أقل من 100 نانومتر. ومن الخصائص المهمة وغير المتوقعة للجسيمات النانوية هو أن الخصائص السطحية للجسيمات تتغلب على الخصائص الحجمية للمادة، وبينما تكون الخصائص الفيزيائية للمادة الحجمية ثابتة بغض النظر عن حجمها، فإن تلك الخصائص للمادة عندما تصل إلى مقاييس النانو سوف تتغير وبالتالي تعتمد على حجمها، مثل التقييد الكمي في الجسيمات النانوية شبه الموصلة، رنين البلازمون السطحي في بعض الجسيمات

النانوية الفلزية. ويلاحظ كذلك أن النسبة المئوية للذرات السطحية للمادة تصبح ذات أهمية بالغة عندما يقترب حجم المادة من مقاييس النانو، بينما عندما تكون المادة الحجمية أكبر من (1 ميكرومتر) فإن النسبة المئوية للذرات عند سطحها ستكون صغيرة جدًا بالنسبة للعدد الكلي للذرات في المادة. ومن الخصائص الأخرى للجسيمات النانوية هو إمكانية تعلقها داخل سائل أو محلول بدون أن تطفو أو تنغم. وقد أمكن حديثاً تصنيع جسيمات نانوية من الفلزات والعوازل وأشباه الموصلات والتركيبيات المهجنة (مثل الجسيمات النانوية المغلفة) وكذلك تصنيع نماذج لجسيمات نانوية ذات طبيعة شبه - صلبة. ومن الصور الأخرى للجسيمات النانوية هي النقاط الكمية شبه الموصلة والبلورات النانوية. وتعتبر جسيمات النحاس النانوية التي يصل حجمها إلى أقل من (50 نانومتر) ذات صلابة عالية وغير قابلة للطرق أو السحب وذلك عكس ما يحدث لمادة النحاس العادي حيث يمكن ثنيها وطرقها وسحبها بسهولة [56, 57].



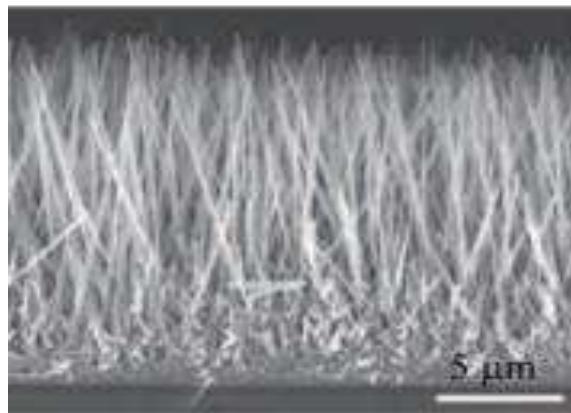
الشكل (2-3): صورة(SEM) لجسيمات (ZnO) النانوية المحضرة بتقنية الحرارية المائية [57].

### Nanowires

### 5- الأسلام النانوية

هي أسلام ذات قطر قليل جداً إذ أن نسبة طولها إلى عرضها تزيد عن (1000) مرة، لذا فهي تصنف ضمن المواد ذات البعد الواحد وهي تتفوق على الأسلام التقليدية (ثلاثية الأبعاد) وذلك بسبب أن الإلكترونات تكون فيها محصورة كمياً باتجاه جانبي واحد مما يجعلها تحتل مستويات طاقة محددة تختلف عن تلك المستويات العريضة الموجودة في المواد الحجمية وبسبب خصوصيتها للحصر الكمي المبني على ميكانيك الكم فان لها توصيلية كهربائية ذات قيم محددة، وهي لا توجد في الطبيعة بل تصنع في المختبر حيث منها الفلزي (الكالنيكل والفضة والبلاتينيوم) وشبه الموصل (كالسلكون و نترات الكاليلوم

وفوسفات الانديوم) والغازل ( كالسليلات واوكسيد التيتانيوم) وهي أيضا على أشكال فقد تكون حلزونية(Spiral) او متماثلة خماسية الشكل وتصنع في الغالب عن طريق قشط سلك كبير او قذف سلك كبير بوساطة جسيمات ذات طاقة عالية بالإضافة الى طرق أخرى. ومن أهم استعمالاتها في المستقبل القريب ربط مكونات الكترونية دقيقة داخل دائرة صغيرة او عمل وصلات (n-p) وكذلك بناء الدوائر المنطقية في الحاسوب الرقمي [58,59] ، ويبيّن الشكل (4-2) تركيب بعض أسلاك (ZnO) النانوية .

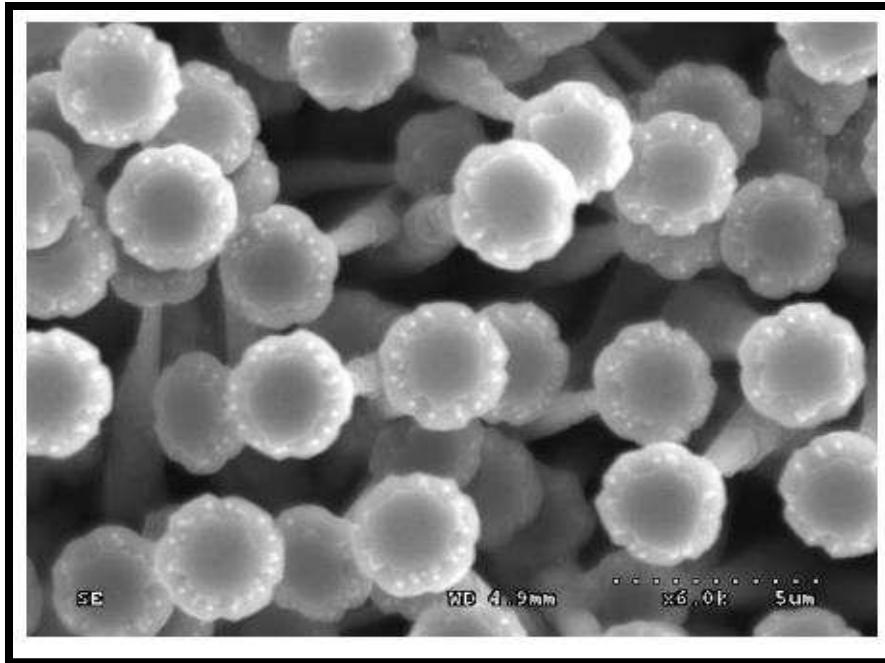


الشكل (4-2): صورة (SEM) الأسلام النانوية لـ (ZnO) المحضرة بالطريقة الحرارية المائية [60].

#### Nanorods

#### 6- القصبان النانوية

يمكن تعريفها على انها تراكيب ذات قطرات بأبعاد نانوية الطول تتراوح ما بين النانومتر الواحد حتى المايكرون[62] وتصنع في الغالب من اشباه الموصلات والمعادن وبتقنيات متعددة ومنها تقنية الحرارية المائية ، وتتخذ القصبان في بنيتها النانوية أشكالاً مشابهة لشبكتها الأولية ولكن بأبعاد هندسية اكبر امتداداً وفي بعض الأحيان يكون الانماء برايس القصبان يعرف هذا بالمسامير النانوية ، وتمتاز القصبان ذات الأشكال المتعددة بخواص ميكانيكية بصرية فريدة بالإضافة الى خواصها الكهربائية التي أهلتها للاستعمال في التطبيقات الصناعية المختلفة وبخاصة فيما يتعلق بتصنيع (الدايود الضوئي ، الخلايا الشمسية وأجهزة استشعار ) ، إذ أن عملية إنمائها ترتبط بظروف التحضير المختلفة[63,64].



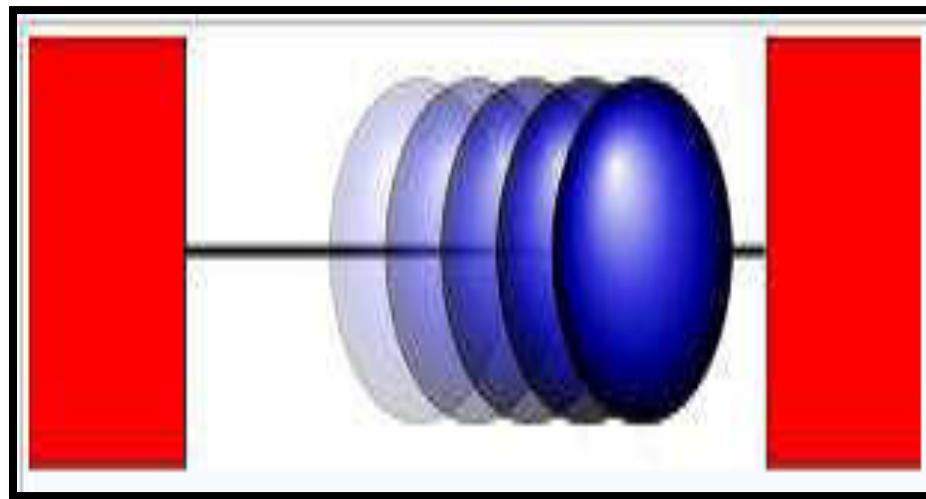
الشكل (5-2): صورة (SEM) للمسامير (ZnO) النانوية المحضرة بالطريقة الحرارية المائية [64].

## Quantum Confinement Theory

## (6-2) نظرية الحصر الكمي

يمكن ملاحظة الحصر الكمي عندما يكون قطر المادة مقارباً لطول موجة دي برولي المرافق للإلكترون (حيث للأكترون طبيعة مزدوجة موجية - جسمية). عندما تكون هذه المادة بهذا الصغر، فإن خصائصها الإلكترونية والبصرية تختلف كثيراً في المواد الأكبر حجماً. وبصورة مبسطة يعني حبس الإلكترون داخل صندوق أي إبقاءه ضمن حجم محدود وحصاره بداخله، ويحدد طول هذا الصندوق وعرضه وإرتفاعه خواص نقطة الكم (الإلكtron المقيد)، وبعد الإلكترون المرتبط بالنواة الذرية واقعاً تحت تأثير جهدها الكهربائي فيكون كما لو كان مقيداً داخل صندوق، إذ يتطلب الإلكترون إمتلاك طاقة معينة تسمح له بالخروج من بئر جهد إذا كان الإلكترون موجوداً في صندوق كبير فإنه يتصرف كما لو كان حرّاً، فهو لا يقع تحت تأثير أي جهد، ففي تلك الحالة يمكن للإلكترون إمتلاك طاقة بحيث تكون مستويات الطاقة متداخلة مع بعضها البعض (متصلة وليس منفصلة) هذا هو سلوك الإلكترون أو الجسيم عندما يكون حجم الصندوق كبيراً ويضمحل تأثير حجم الإلكترونات فيه، وإذا كان أبعاد الصندوق كبيرة مقارنة بطول موجة الإلكترون أو أكبر بكثير من نصف قطر بور (نصف قطر ذرة الهيدروجين) فإن الإلكترون لا يعد مقيداً. وعندما تكون أبعاده مساوية لطول الإلكترون الموجي فإن

مستويات طاقة الإلكترون تظهر منفصلة ( discrete values ) وبذلك تصبح فجوة الطاقة مرتبطة بحجم الصندوق وموضع الإلكترون [65] .



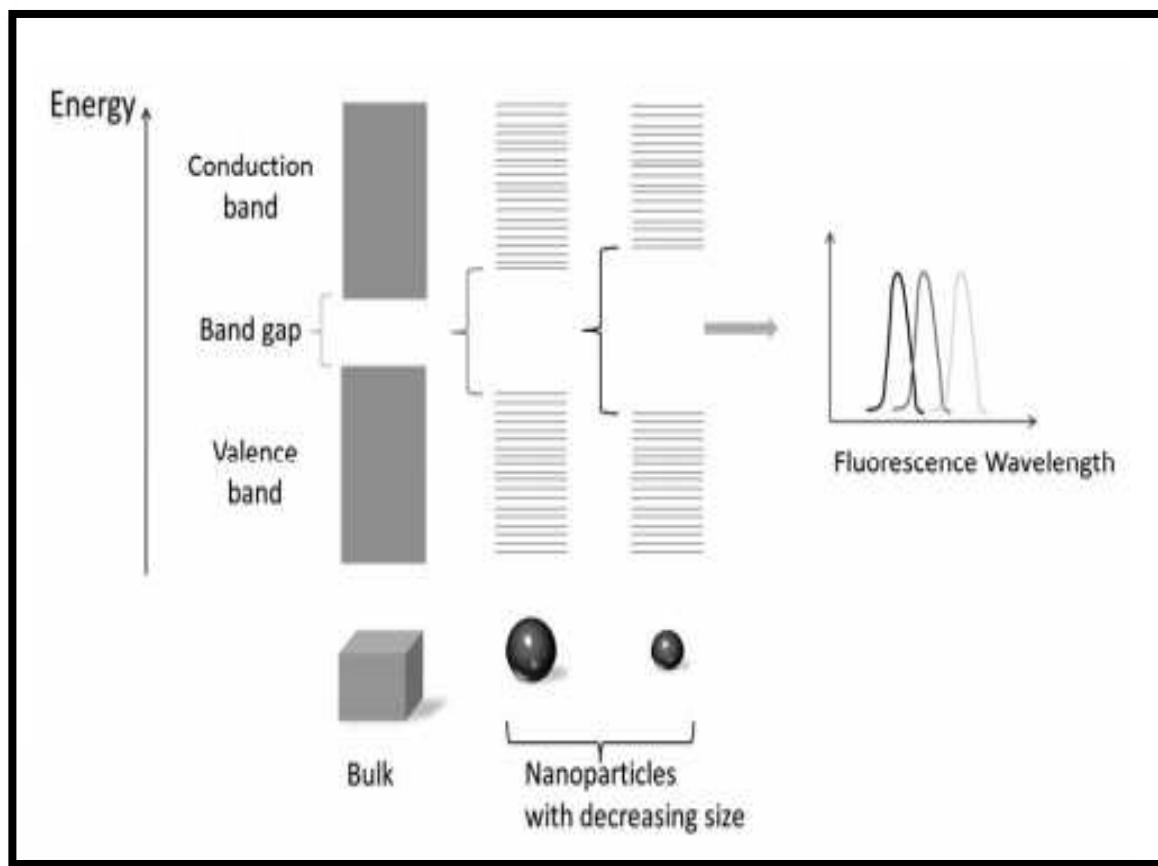
الشكل(6-2): جسيم في صندوق يتحرك بين حاجزين[65] .

ومن الأمثلة المفيدة على هذه الظاهرة أشباه الموصلات إذ تتكون بنية حزمة أشباه الموصلات من حزمة التكافؤ وحزمة التوصيل ، كما هو موضح في الشكل (2-7). عند درجة الصفر المطلق تتواجد جميع الإلكترونات في حزمة التكافؤ ، ولكن عندما يتم استخدام الطاقة عبر الحرارة أو الضوء ، تنتقل الإلكترونات إلى حزمة التوصيل وتصبح المادة موصلة ، وبالتالي تقل حجم الجسيمات النانوية عند المدارات الذرية داخل الحزم ومستويات الطاقة تتفصل عن بعضها فتزداد فجوة الطاقة ، مع انخفاض حجم البليورات النانوية[66] . تؤدي فجوة الطاقة المتزايدة أيضاً إلى تغير الخواص البصرية في مادة الفلورسنت ، إذ أن فجوة الطاقة الأكبر تعني فرق طاقة أكبر بين حزمة التكافؤ وحزمة التوصيل وبالتالي طاقة الفوتون تكون أعلى للضوء الفلوري كما هو مبين في الشكل (7-2) ، ويعطى على وفق معادلة شرودينكر غير معتمد على الزمن[67] .

كتلة الجسم:  $m$

نصف قطر بور: a

ومن العلاقة اعلاه نستنتج أن الطاقة تتناسب عكسياً مع مربع نصف قطر بور.



. الشكل (7-2): العلاقة بين توزيع مستويات الطاقة [66].

## Structural Properties

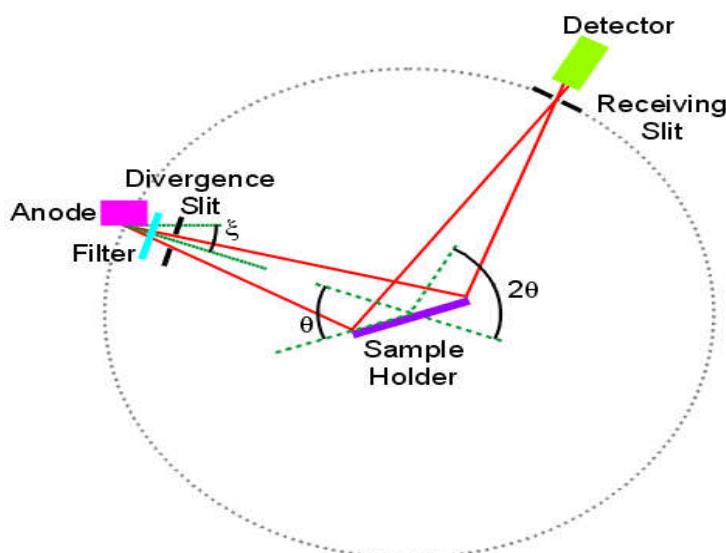
### X-Ray Diffraction (XRD)

#### (7-2) الخصائص التركيبية

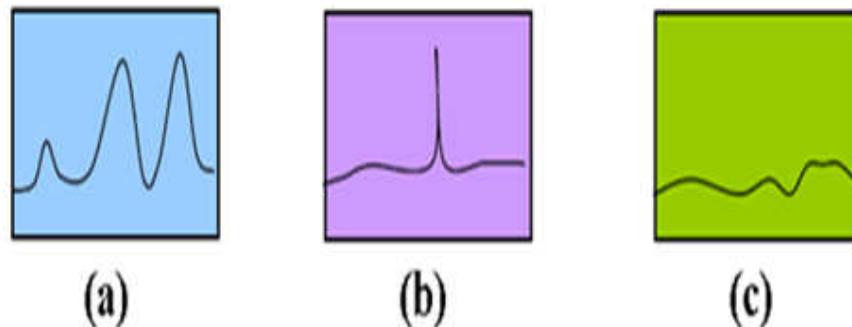
##### (1-7-2) حيود الأشعة السينية

الأشعة السينية هي موجات كهرومغناطيسية ذات أطوال موجية محددة وتقع بين الأشعة فوق البنفسجية واسعة كما، إذ اطوالها الموجية تتراوح بين  $0.1\text{-}10 \text{ \AA}$  لذلك يفضل استعمالها في معظم تجارب الحيود البلوري وبشكل عام فإن الحيود يعتمد على التركيب البلوري والطول الموجي للأشعة المستعملة أي أن الطول الموجي يجب أن يكون مساوياً أو مقارباً لثابت الشبكة [68]. إذ عند تسلیط أشعة سينية ذات طول موجي احادي لمدى من الزوايا على سطح الغشاء سوف تظهر قمم نتیجة لانعکاسات براک عن السطوح البلورية المتوازية، والشكل (2-8) يوضح تشخیصاً بالأشعة السینية أن تقنية حيود الأشعة السینية تحدد صفة التبلور او العشوائية للمواد كالآتي:

- 1- في حالة المواد متعددة التبلور فإن حيود الأشعة السينية يظهر قمم متعددة بزوايا حيود مختلفة كما في الشكل (2-9) [68].
- 2- المواد احادية التبلور تظهر انعکاسات حادة (قمة حادة واحدة) كما في الشكل (9-2b) [67].
- 3- الحيود في المواد عشوائية التبلور لا يظهر الانعکاس المتعلق بتبلور واحد، ولكن بدلاً من ذلك يلاحظ عدد من القمم الواسعة كما موضح بالشكل (9-2c) [68]. والشكل (10-2) يبيّن انماط الحيود الاضعنة السينية لقضبان النانوية لـ (ZnO) المدنة بدرجات حرارة مختلفة [42].

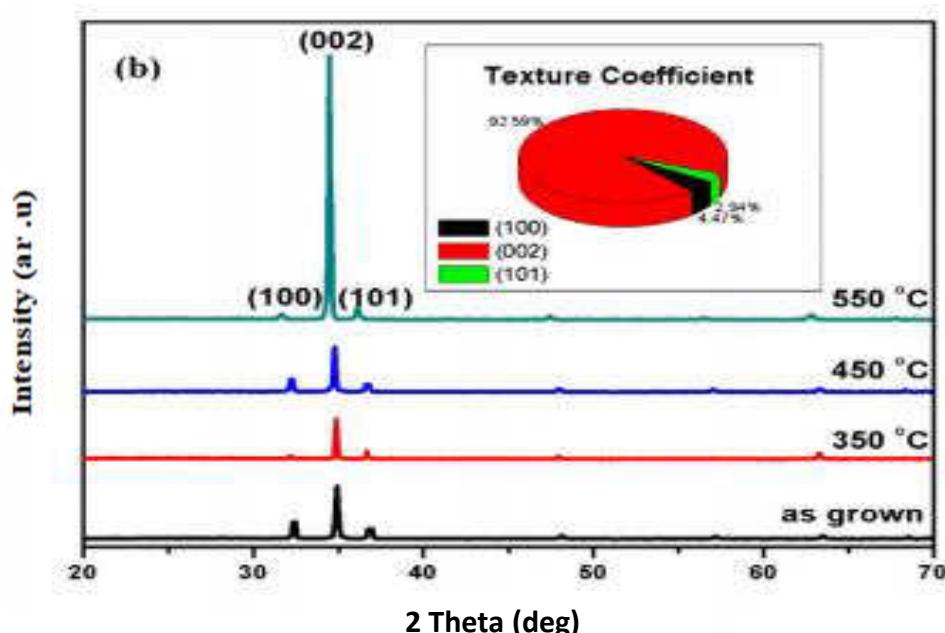


الشكل (2-8) : التشخيص بالأشعة السينية [68].



الشكل (9-2): حيود الأشعة السينية (XRD) للأغشية الرقيقة [68].

(a) متعددة التبلور (b) أحادية التبلور (c) عشوائية.



الشكل (10-2): تأثير درجة حرارة التلدين على نمو القصبان النانوية لـ (ZnO) المحضره بالطريقة الحرارية المائية [42].

# Bragg's Law

قانون برائے (1-1-7-2)

تأثير الشبكة البلورية التي تكون فيها الذرات أو الجزيئات متباينة بانتظام بسقوط الأشعة عليها، وتعاني الأشعة الساقطة حيوداً أو انحرافاً عن مسارها نتائج لتفاعلها مع المادة فإذا فقد الجسم أو الفوتون المشتت قسماً من طاقته الحركية يدعى بالتشتت غير المرن وإن لم يحدث تغيير في الطاقة عندها يدعى بالتشتت المرن [69].

وقد تمكّن العالم براك من استنتاج قانونه المبني على أساس أن فرق المسار للأشعة الساقطة والمنعكسة مساو لطول موجة واحدة أو عدد كامل من الأطوال الموجية، والشكل (11-2) يمثل المستويات البلورية وقانون براك [69]، وإن الشرط الأساسي لحدوث انعكاس براك هو تحقيق المتباعدة  $\lambda \leq 2d$ ، وقانون براك يصف هذا الحيد بالمعادلة الآتية [70] :

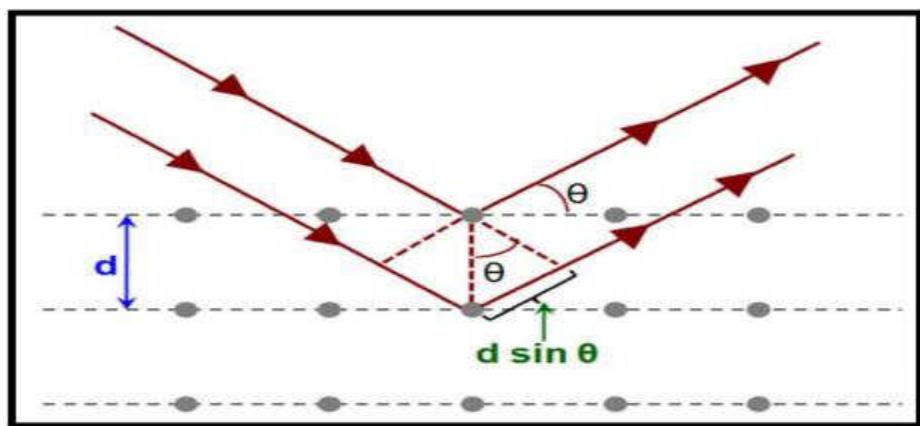
إذ أن :

n: عدد صحيح ..... 1,2,3 يمثل مرتبة الحيود.

λ: الطول الموجي للأشعة الساقطة بوحدات (Å).

θ: زاویة انعکاس برآک بوحدات (deg).

$d_{hkl}$ : المسافة بين مستويين متعاقبين في البلورة (hkl).



الشكل (2-11) : المستويات البلورية وقانون براك [69].

## Structure Parameters

## (2-7-2) المعلمات التركيبية

## Lattice Parameters

## (1-2-7-2) ثوابت الشبكة

يتم حساب ثوابت الشبكة ( $c_0, a_0$ ) بالنسبة للتركيب السادس باستعمال العلاقة الآتية [51]:

إذ أن:

## hkl: معاملات میلر.

# **Crystallite Size**

## (D) الحجم البلوري (2-2-7-2)

إن الحجم البلوري يمكن حسابه بأسعمال فرضية شيرر ( Scherrer's Formula ) [71] :

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad \dots \dots \dots \quad (4-2)$$

**اُذ ان:-**

K: عامل الشكل (Shape Factor) وهو يعتمد على شكل المادة وقيمتها ضمن المدى (0.89-1).

$\beta$ : عرض المنحني عند منتصف القيمة (Full Width at Half Maximum) (FWHM) يقاس

بالوحدات نصف القطرية.

زاوية حيود برالك.

٨: الطول الموجي للأشعة السينية الساقطة على الهدف = 1.54056 Å

## Texture Coefficient

### (T<sub>c</sub>) عامل التشكيل (3-2-7-2)

إن مصطلح عامل التشكيل يستعمل لوصف الاتجاه السائد للأغشية الرقيقة، فإذا كانت قيمته أكبر من واحد ( $T_c > 1$ ) فإن النمو البلوري للمستويات المفضلة تكون ضمن هذا الاتجاه، ولكن إذا كانت أقل من واحد ( $T_c < 1$ ) فهي متعددة التبلور و باتجاهات غير موحدة ويتم حساب عامل التشكيل وفق العلاقة الآتية [70]:

$$T_c = \frac{I_{(hkl)}/I_{o(hkl)}}{N^{-1} \sum_N I_{(hkl)}/I_{o(hkl)}} \dots \dots \dots \quad (5-2)$$

إذ أن :

N : عدد القمم الظاهرة في حيود الأشعة السينية (XRD).

I : الشدة النسبية المقاسة للمستوى  $(hkl)$ .

$I_{\text{o}}(\text{hkl})$ : الشدة القياسية للمستوي ( $\text{hkl}$ ) المأخوذ من بطاقة (ICDD).

(4-2-7-2) كثافة الانخلاعات ( $\delta$ ) وعدد البُلوريات ( $N_0$ )

## Dislocation Density and Number of Crystales

تمثل كثافة الانخلاءات عدد خطوط الانخلاء التي تقطع وحدة المساحة في البلورة، وهي تمثل النسبة بين الطول الكلي لخطوط الانخلاء جميعها وحجم البلورة، وبمعرفة قيمة الحجم البلوري يمكن حساب كثافة الانخلاء الناتجة عن الجم البلوري من العلاقة الآتى [70] :

: أما عدد البالوريات ( $N$ ) لوحدة المساحة فيتم حسابها وفق العلاقة الآتية [68] :

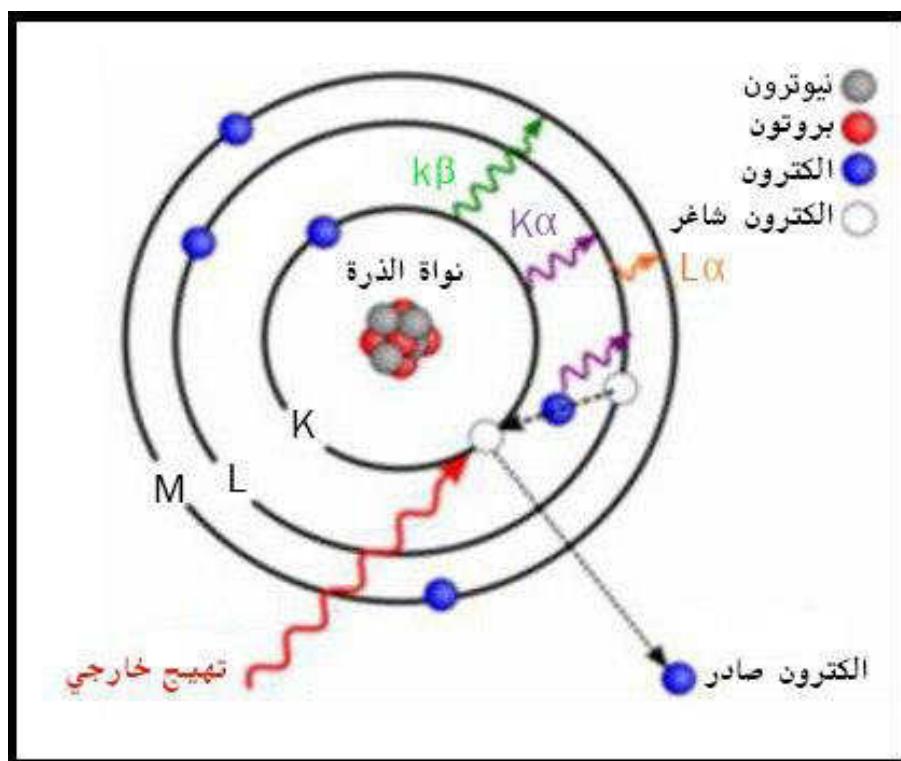
إذ أن :

السمك:

## (8-2) طيف الأشعة السينية المتشتتة للطاقة (EDX)

### Energy – Dispersive X-ray Spectroscopy

هي تقنية تحليلية تستعمل من أجل معرفة نوع العناصر الكيميائية الموجودة في العينة ،ويعتمد مبدأ عمل هذه التقنية على التأثير المتبادل بين حزمة الالكترونات المنبعثة من فتيل الجهاز وبين مادة العينة ،وبما أن لكل مادة تركيبا ذريا مميزا فان لها مجموعة قمم مميزة في طيف الاشعة السينية، وللحصول على الاشعة السينية ، عندما تسقط الالكترونات المعجلة على ذرات مادة الهدف فان الالكترونات تنتزع أحد الالكترونات الذرة من المدارات الداخلية للهدف فتحصل على حالة التأين، او قد يرتفع الكترون الى مدار أعلى طاقة فتحصل حالة التهيج في كلا الحالتين وتحاول الذرة الوصول الى حالة الاستقرار ،عندما ينتقل الالكترونات من مدار اعلى الى مدار طاقة أوطأ يبعث الكترون المنقول فوتون طاقته متساوية لفرق الطاقة بين المدارات الذرية ،وان فرق الطاقة هو مميز لكل عنصر كيميائي ويوجد عدد من الانتقالات المسمومة بين المدارات الذرية يرمز لها (  $K_{\alpha}$  ,  $K_{\beta}$  ,  $L_{\alpha}$  ) كما مبين في الشكل (12-2)[72] .

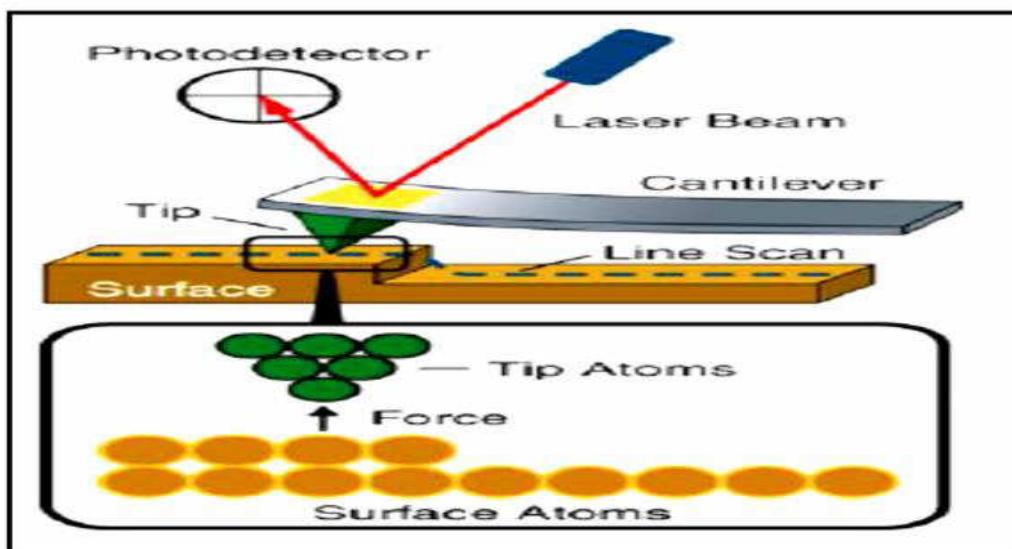


الشكل (12-2): الانتقالات الالكترونية[72].

## 2-9) مجهر القوة الذرية

### Atomic Force Microscope (AFM)

هو جهاز يستعمل في مجال تقنية تكنولوجيا النانو لمعرفة ورسم طبوغرافية (تضاريس) السطوح ذات الأبعاد النانوية والمايكروية ويمتلك قدرة تحليل تصل إلى أجزاء من النانومتر، حيث أنه يفوق تكبير المجهر الإلكتروني بأكثر من (1000) مرة، ويتركب هذا المجهر من ذراع (Cantilever) يوجد في نهايته محس (Probe) مكون من رأس حاد يسمى (Tip) يستعمل لمسح سطح العينة، وتصنع الذراع من مادة السليكون أو نترید السيليكون بنصف قطر في حدود بضع نانومترات . ويعمل الجهاز عندما يقترب رأس المحس من سطح العينة سوف فتتولد قوة متبادلة بين رأس المحس وسطح العينة كما في الشكل (13-2) وهذه القوة تؤدي إلى إنحراف الذراع بناءً على قوة هوک وقد تكون القوة المتبادلة قوة (ميكانيكية، كهروستاتيكية، فاندرفال، مغناطيسية، رابطة كيميائية) بحسب نوع السطح الذي تتم دراسته ويقاس هذا الإنحراف في الذراع عن طريق عملية إنعكاس شعاع ليزر عن مرآة مثبتة على ذراع المجهر وإن شعاع الليزر المنعكس يرصد على مصروف خطية من الدايويدات الضوئية (Photodiodes) ( و عند عملية الفحص يتم تثبيت العينة على قاعدة مصنوعة من مادة كهرواجهادية وتحرك العينة في الإتجاه (Z) للحفاظ على قيمة ثابتة لقوى المتبادلة بين المحس وسطح العينة، كذلك يتم تحريك العينة في البعدين (Y,X) وعندما نحصل على صورة تمثل طبوغرافية سطح العينة [73].



الشكل (13-2): القوة المتبادلة بين الرأس المحس وسطح العينة في جهاز مجهر القوة الذرية [73] .

## Electronic Transitions

## (10-2) الانتقالات الإلكترونية

يوجد نوعان من الانتقالات الإلكترونية في اشباه الموصلات اعتماداً على موقع أعلى نقطة في قمة حزمة التكافؤ وأوّل نقطة في قعر حزمة التوصيل وهي الانتقالات المباشرة والانتقالات غير المباشرة [74] :-

## Direct Transitions

### (1-10-2) الانتقالات المباشرة

ويتحقق هذا الانتقال عندما تتقابل قمة حزمة التكافؤ مع قعر حزمة التوصيل فتنقل الالكترونات بمسار عامودي، ويكون على نوعين النوع الاول يعرف بالانتقال المباشر المسموح (Allowed Direct transition) وفيه تنتقل الالكترونات من اعلى نقطة في حزمة التكافؤ إلى اوطأ نقطة في حزمة التوصيل عند نقطة ذاتها في فضاء (K-space) ضمن الشرط ( $\Delta K=0$ ) ويصاحب هذا الانتقال تحقيق قانون حفظ الطاقة والزخم وتأخذ قيمة ( $r=1/2$ ) ويعبر عنه بالمعادلات الآتية [74]:

إذ أن :

E<sub>f</sub>: الطاقة الابتدائية والنهائية للألكترون في حزمتي التكافؤ والتوصيل على التوالي.  
hν: طاقة الفوتون.

$k_f$ : متجه الموجة الابتدائي والنهائي للإلكترون في كل من حزمتي التكافؤ والتوصيل على التوالي.  
 $q$ : متجه موجة الفوتون.

ويكون متوجه الموجة للفوتون الممتص (q) صغيراً جداً فيحمل بالمقارنة مع قيمة الالكترون وتصبح معادلة (2-9) بالشكل الآتي :

اما النوع الثاني فيسمى بالانتقال المباشر المحظور (Forbidden Direct transition) وفيه ينتقل الالكترون من المناطق المجاورة لأعلى نقطة في قمة حزمة التكافؤ إلى المناطق المجاورة لأوطنها في قعر حزمة التوصيل مع بقاء شرط عدم تغير قيمة متوجه الموجة ( $K$ ), وتأخذ قيمة ( $r=3/2$ )

وفي كلا الحالتين فان هذه الانتقالات لا تعتمد على درجة الحرارة وتسمى بأشباه الموصلات ذات الفجوة المباشرة ويعبر عن الانتقال المباشر بنوعيه بالمعادلة (Tauc) فتصبح [74] :

$$\alpha h\nu = B_0(h\nu - E_g^{\text{opt}})^r \quad \dots \dots \dots \quad (11-2)$$

إذ أن :

$r$  : معامل أسي يحدد نوع الانتقال .

$B_0$  : ثابت يعتمد على طبيعة المادة.

$E_g^{\text{opt}}$  : تمثل فجوة الطاقة البصرية بوحدات (eV).

## Indirect Transitions

## 2-10-2) الانتقالات غير المباشرة

وهي الانتقالات التي تحصل عندما تكون قمة حزمة التكافؤ وقعر حزمة التوصيل في منطقة أخرى في فضاء متوجه الموجة ( $k$ ), أي أن ( $\Delta k \neq 0$ ), وهذه الانتقالات تحدث من خلال مساعدة الفونون وذلك لحفظ الزخم الناتج عن تغير متوجه الموجة للإلكترون. والانتقالات غير المباشرة تقسم إلى نوعين، عندما تكون الانتقالات بين أعلى نقطة في حزمة التكافؤ وأوطن نقطة من حزمة التوصيل و الموجودة في مناطق مختلفة لفضاء متوجه الموجة ( $k$ ) يسمى هذا الانتقال بالانتقال غير المباشر المسموح. وعندما تكون الانتقالات بين النقاط المجاورة لأعلى وأوطن نقطة في حزمتي التكافؤ والتوصيل فيسمى بالانتقال غير المباشر الممنوع، وفجوة الطاقة لهذا النوع من الانتقالات يمكن حسابها من المعادلة الآتية [75]:

$$\alpha h\nu = B_1(h\nu - E_g'^{\text{opt}} \pm E_{\text{ph}})^r \quad \dots \dots \dots \quad (12-2)$$

إذ إن:

$E_g'^{\text{opt}}$  : فجوة الطاقة البصرية للانتقال غير المباشر المسموح بوحدات (eV).

$B_1$  : ثابت يعتمد على نوع المادة.

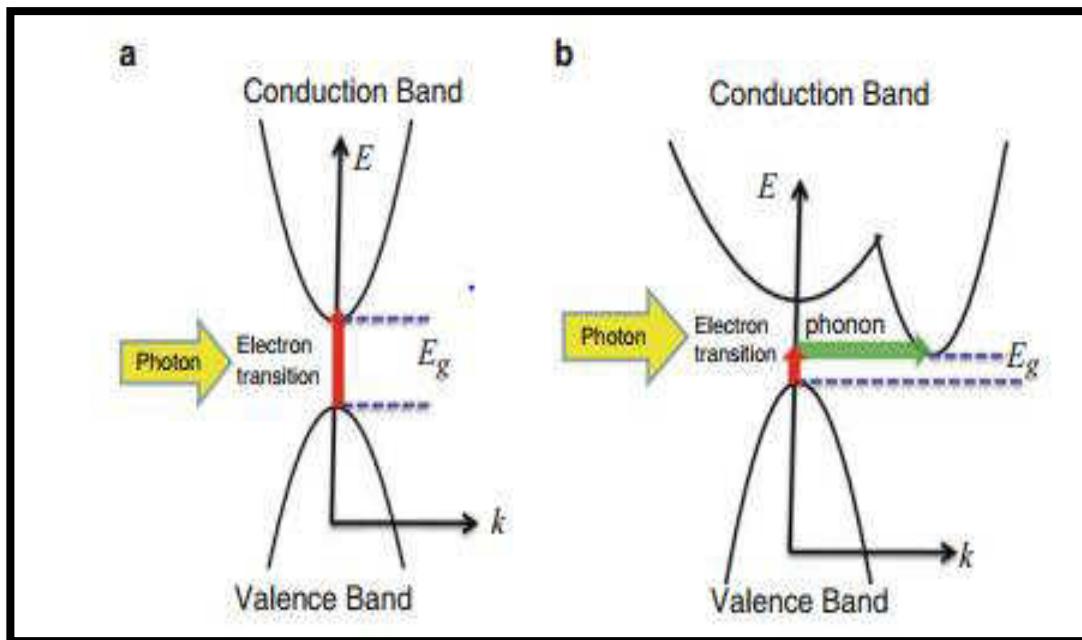
$E_{\text{ph}}$  : طاقة الفونون المساعد بوحدات (eV).

الإشارة (-): تعني امتصاص الفونون.

الإشارة (+): تعني انبعاث الفونون.

$r$ : معامل أسي يحدد نوع الانتقالات.

فأذا كان ( $r = 2$ ) فتسمى الانتقالات غير المباشرة المسموحة وإذا كان ( $r = 3$ ) فتسمى الانتقالات غير المباشرة الممنوعة الشكل (14-2) ) يُبيّن هذه الانتقالات



الشكل (14-2): أنواع الانتقالات الإلكترونية [74].

(a) الانتقال المباشر. (b) الانتقال الغير المباشر.

## 11-2) تفاعل الضوء مع شبه الموصل

### Interaction Of Light with Semiconductor

عندما يتم تسليط ضوء بطاقة ( $h\nu_0$ ) فإنه يمكن لطاقته هذه ان تهيج الالكترونات لتنقل من حزمة التكافؤ (V.B.) الى حزمة التوصيل (C.B.) محدثة توصيلاً ضوئياً. فطاقة الفوتونات الساقطة يجب أن تكون مساوية أو اكبر ( $E_g \geq h\nu_0$ ) من قيمة فجوة الطاقة الممنوعة ( $E_g$ ). وعندما تكون ( $E_g$ ) مساوية لـ ( $h\nu_0$ ) فان ( $E_g = h\nu_0$ ), إذ يعرف ( $\nu_0$ ) بأنه تردد العتبة، اما عندما تكون طاقة الفوتون الممتص اكبر من قيمة فجوة الطاقة فان عملية الانتقال سوف تتم وتتبدل الطاقة الاضافية ( $(h\nu - E_g)$ ) بشكل حرارة، اما اذا كانت طاقة الفوتون الساقط اقل من فجوة الطاقة فان الفوتون لا يمتص بل ينفذ الى داخل شبه الموصل [75]. يكون النسبة طردياً لنسبة امتصاص الضوء داخل مادة شبه موصلة مع شدة الضوء لطول موجي معين، مما يؤدي إلى حدوث اضمحلال أسي لشدة الضوء الاحدادي اللون من خلال مروره في البلورة ويتم التعبير عن ذلك بعلاقة لامبرت (Lambert) [76] :

$$I = I_0 e^{-\alpha t} \quad \dots \dots \dots \quad (13-2)$$

$\alpha$ : معامل الامتصاص (بوصفه داله للطول الموجي الساقط).

(I/I): نسبة شدة الضوء النافذ الى شدة الضوء الساقط والتي تتناسب مع سماك المادة.

## 12-2) الخواص البصرية لأشباه الموصلات

# Optical Properties of Semiconductors

عند اسقاط الضوء على المادة تحدث عدة عمليات بسبب التفاعل الحاصل بين الضوء والمادة، وهذه العمليات قد تحدث بصورة منفردة او مزدوجة لحظة اصطدام الشعاع الكهرومغناطيسي بسطح المادة.

تقع التفاصيل الأساسية التي تصف الخصائص البصرية للمواد في الجزء المرئي من الطيف الكهرومغناطيسي، وممكناً في منطقة فوق البنفسجية (UV) و المنطقة تحت الحمراء (IR). فاللنشدة لجميع حالات الشعاع الساقط المصطدم بالسطح ( $I_0$ ) تساوي مجموع كل من شدة الامتصاصية  $I_A$  والانعكاسية  $I_R$  والنفاذية  $I_T$  كما مبين:

وتعرف الشدة بأنها عدد الفوتونات المصطدمه بالسطح لوحدة المساحة والزمن، وإذا قسمت المعادلة  
 (14-2) على شدة الشعاع الساقط فإنها ستكون بالشكل الآتي:-

و  $A$  تمثل الامتصاصية  $(\frac{I_A}{I_0})$  ، و  $R$  الانعكاسية  $(\frac{I_R}{I_0})$  و النفاذية  $T$  هي  $(\frac{I_T}{I_0})$ ، من غير الممكن حدوث امتصاصية وانعكاسية ونفاذية عالية في ان واحد في المواد.

### 1-12-2) حافة الامتصاص الأساسية

#### Fundamental Absorption Edge

تمثل حافة الامتصاص الأساسية مقدار الزيادة السريعة الحاصلة في معدل الامتصاص متى ما تكون طاقة الاشعاع الممتصة مساوية لفجوة الطاقة تقريبا، فهي تمثل أدنى فرق بالطاقة بين أعلى نقطة في حزمة التكافؤ وأدنى نقطة في حزمة التوصيل في المواد شبه الموصلة البلورية، في اشباه الموصلات احادية التبلور تكون حافة الامتصاص الأساسية حادة (Sharp) بينما تكون أدنى حدتها منها في اشباه الموصلات المتعددة التبلور [76].

مناطق الامتصاص الثلاثة الآتية ذكرها مبينة في الشكل (15-2) الذي يوضح علاقة معامل الامتصاص (α) بطاقة الفوتون ( $h\nu$ ) [78].

#### 1-1-12-2) منطقة الامتصاص العالي

هذه المنطقة ناتجة عن حدوث الانتقالات بين المستويات الممتدة في (V.B.) حزمة التكافؤ والمستويات الممتدة في (C.B.) حزمة التوصيل، وقيمة معامل الامتصاص ( $\alpha$ ) تساوي ( $\alpha \geq 10^4 \text{ cm}^{-1}$ ) في هذه المنطقة، والشكل (A 2 - 15) يبيّن منطقة الامتصاص العالي، ويمكن من خلالها التعرف على فجوة الطاقة البصرية الممنوعة، ويتم التعبير عن معامل الامتصاص ( $\alpha$ ) في هذه المنطقة بالعلاقة الآتية [76] :

$$\alpha h\nu = B(h\nu - E_g)^r \quad \dots \dots \dots \quad (16-2)$$

إذ إن:  
B: ثابت يعتمد على طبيعة المادة.

$h\nu$ : طاقة الفوتون بوحدات (eV).

$E_g$ : فجوة الطاقة البصرية.

$r$ : معامل أسي يعتمد على طبيعة الانتقالات.

### 2-1-12-2) منطقة الامتصاص الأسي

#### Exponential Absorption Region

في هذه المنطقة تكون قيمة معامل الامتصاص ( $\alpha$ ) محصورة بين  $\alpha < 10^4 \text{ cm}^{-1}$  كما موضح في (15-2B). وتحدد الانتقادات الالكترونية لهذه المنطقة من المستويات الموضعية في قمة حزمة التكافؤ إلى المستويات الممتدة بحزمة التوصيل [77]. و تزداد حافة الامتصاص أسيًا فيها بسبب حدوث الزيادة التدريجية في الامتصاص اذ تمتد لبضعة الكترون فولت، ويتم التعبير عن معامل الامتصاص ( $\alpha$ ) في هذه المنطقة بعلاقة اورباخ (Urbach) والتي تمثل بالمعادلة [78]:

$$\alpha = \alpha_0 e^{hv/E_u} \dots \quad (17-2)$$

إذ أن:

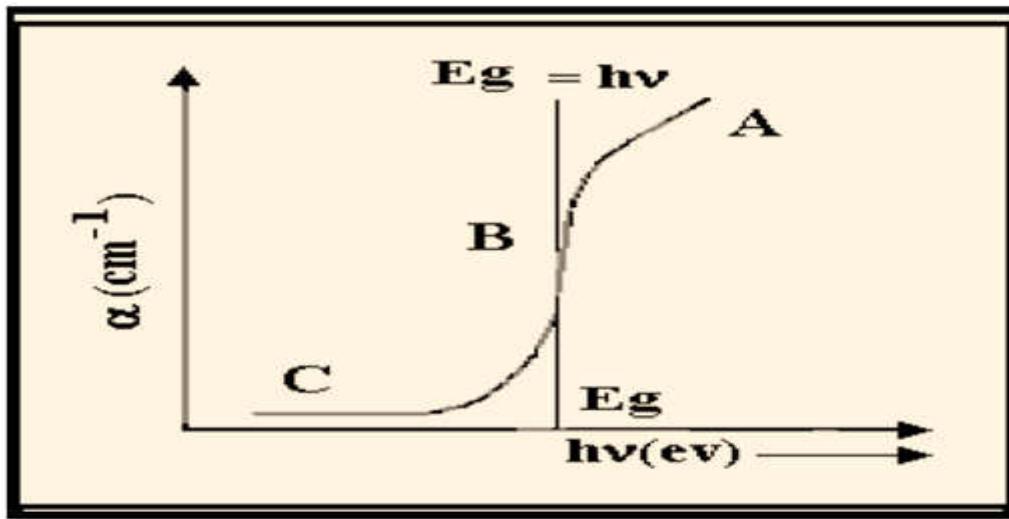
( $\alpha_0$ ): ثابت التنااسب.

( $E_u$ ): عرض الذيول في المستويات الموضعية لمنطقة الفجوة البصرية (طاقة ذيول اورباخ). وتكون متساوية إلى مقلوب الميل الناتج من رسم العلاقة البيانية ( $hv$ ) و ( $\ln \alpha$ ).

### 3-1-12-2) منطقة الامتصاص الواطي

#### Low Absorption Region

يكون معامل الامتصاص ( $\alpha$ ) في هذه المنطقة صغيراً جداً ( $\alpha < 1 \text{ cm}^{-1}$ ) إذ يكون الامتصاص ضعيفاً. وتمثل هذه المنطقة الانتقادات الالكترونية بين الذيول الداخلية لفجوة الطاقة، وتعتمد منطقة الامتصاص هذه على طبيعة المادة من حيث نقاوتها وعلى ظروف وطريقة تحضيرها. الشكل (15-2C) يوضح منطقة الامتصاص الواطي [77].



الشكل (15-2): حافة الامتصاص الاساسي في شبه الموصل البلوري [77].

### الامتصاصية والنفاذية

#### (2-12-2) الامتصاصية

##### Absorbance

تعرف الامتصاصية (A) بأنها النسبة بين شدة الإشعاع الممتص الذي يمتصه الغشاء ( $I_A$ ) إلى شدة الإشعاع الساقط عليه ( $I_0$ )، وتكون الامتصاصية كمية خالية من الوحدات، وتعطى بالعلاقة الآتية [79]:

$$A = \frac{I_A}{I_0} \quad \dots \dots \dots \quad (18-2)$$

##### Transmittance

#### (3-12-2) النفاذية

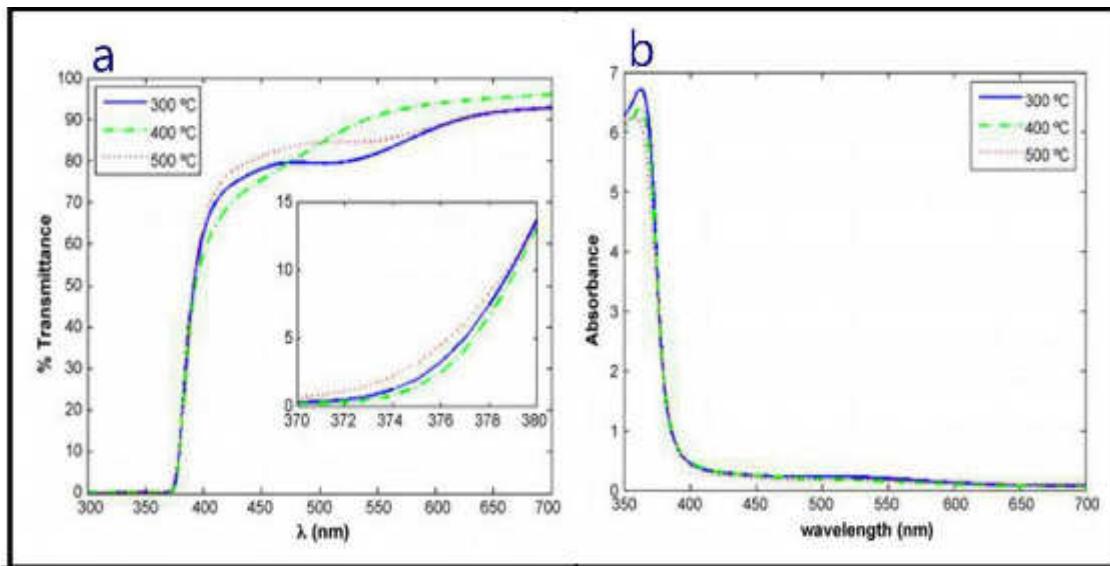
تعرف النفاذية (T) بأنها النسبة بين شدة الإشعاع النافذ من الغشاء (I) إلى شدة الإشعاع الساقط عليه ( $I_0$ )، وتكون عادةً كمية خالية من الوحدات، وتعطى بالعلاقة الآتية:

$$T = \frac{I}{I_0} \quad \dots \dots \dots \quad (19-2)$$

وترتبط النفاذية (T) مع الامتصاصية (A) بالعلاقة الآتية [79]:

$$A = \log_{10} \left( \frac{1}{T} \right) = \log_{10} \left( \frac{I_0}{I} \right) \quad \dots \dots \dots \quad (20-2)$$

$$\therefore T = e^{-2.303 A} = 10^{-A} \quad \dots \dots \dots \quad (21-2)$$



الشكل (2-16) : تغير النفاذية والامتصاصية البصرية بوصفه دالة للطول الموجي لأشعة زنون مع تغير درجة حرارة التلدين [80] .

## Optical Constants

## 4-12-2) الثوابت البصرية

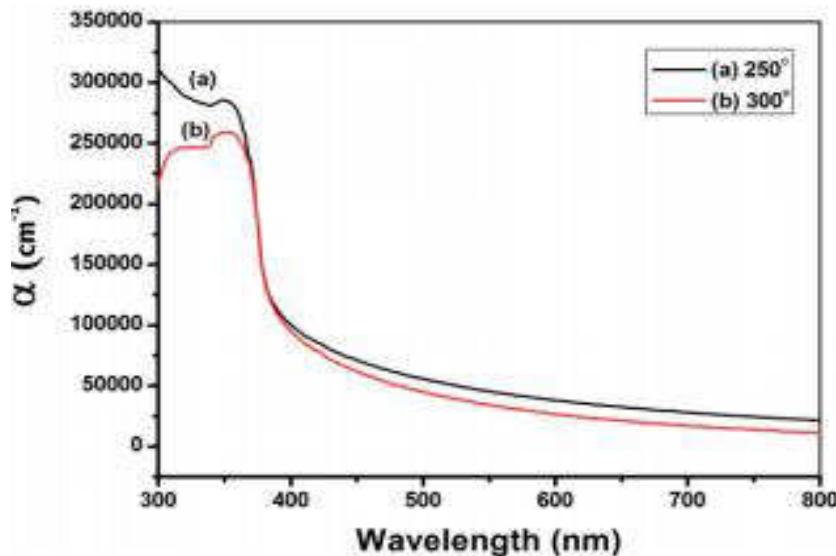
### Absorption Coefficient

### 1-4-12-2) معامل الامتصاص

يعرف معامل الامتصاص ( $\alpha$ ) بأنه نسبة التناقص في فيض(شدة) طاقة الاشعاع الكهرومغناطيسي الساقط (المار خلال المادة) بالنسبة لوحدة المساحة باتجاه انتشار الموجة داخل الوسط، ويعتمد معامل الامتصاص على نوع المادة وعلى طاقة الفوتون وعلى خواص شبه الموصل من حيث نوع الانتقالات الالكترونية وفجوة الطاقة، ويتم معرفة طبيعة الانتقالات الالكترونية من خلال معرفة قيمة معامل الامتصاص، فإذا كانت قيمة ( $\alpha > 10^4 \text{ cm}^{-1}$ ) فهذا يعني احتمالية حدوث انتقال الكتروني مباشر، أما اذا كانت قيمة ( $\alpha < 10^4 \text{ cm}^{-1}$ ) فيدل على احتمالية حدوث انتقال الكتروني غير مباشر ، ويعطى على وفق معادلة لامبرت [81] :

حيث A: تمثل الامتصاصية

t: هو سمك الغشاء



الشكل (2-17): تغير معامل الامتصاص ( $\alpha$ ) بوصفه دالة للطول الموجي للفضبان النانوية لـ  $(\text{ZnO})$  مع تغير درجة حرارة التلدين [82].

## Extinction Coefficient

معامل الخمود (5-12-2)

يعرف معامل الخمود ( $K_0$ ) بأنه كمية الطاقة الممتصة في الغشاء الرقيق، أو بتعبير أدق كمية ما تمتصه الكترونات المادة من طاقة الفوتونات الساقطة ، أي انه يمثل الخمود أو التوهين الحاصل للموجة الكهرومغناطيسية داخل المادة. ويعطى معامل الخمود بالعلاقة الآتية[83].

ويلاحظ أن معامل الخمود يعتمد بصورة أساسية على الطول الموجي للشاعع الساقط ، ومعامل الامتصاص ( $\alpha$ ) الذي يعتمد بدوره على نوع المادة.

**Annealing****(13-2) التلدين**

تعرف عملية التلدين بأنها عملية تعرض النموذج أو الغشاء الرقيق إلى درجة حرارة معينة لمدة زمنية محددة، وعادة تجرى بالفراغ ووجود الهواء أو بوجود غاز معين، ويتم ذلك على وفق الحاجة [84].

وتعمل عملية التلدين على [85].

1- التقليل من العيوب التركيبية لأنها تعطي الذرات طاقة حركية، وبهذه الطاقة تستطيع الذرات أن تعيد ترتيبها، وتأخذ مكانها ضمن التركيب البلوري ويمكن أن تتأثر الخصائص التركيبية بظروف التلدين (درجة الحرارة ، والوقت و الغلاف الجوي إلخ) .

2- يؤدي إلى تفاعل مادة الغشاء مع الأوكسجين عند إجراء التلدين في حيز من الهواء لذلك تعد من الطرائق الناجحة في تحضير بعض الأكسيد مثل ( $\text{SnO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ).

3- تحويل الغشاء الرقيق المكون من عدة مواد أو من مادة واحدة من الحالة العشوائية إلى متعدد التبلور أو من متعدد التبلور إلى أحادي التبلور.

4- القضاء على معظم العيوب مثل عيوب الرص والانحرافات وإزالة الإجهادات المتولدة[45]. ولكن ما يزال التلدين تحدياً كبيراً للحصول على جودة بلورية عالية لأن درجة حرارة التلدين العالية غالباً ما تزيد من العيوب الجوهرية وبالتالي ، يجب تحسين درجة حرارة التلدين من أجل الحصول على بلورة عالية وعيوب أقل[50] .

ويقسم التلدين إلى نوعين هما:

1- التلدين الحراري السريع (Rapid thermal annealing) .

2- التلدين الحراري التقليدي (Classical thermal annealing) (إذ يتم باستعمال هيتور أو فرن).

وتتم عملية التلدين بثلاث خطوات

1- التسخين إلى درجة الحرارة المطلوبة.

2- التوقف عند هذه الدرجة.

3- التبريد التدريجي إلى درجة حرارة الغرفة.

# **الفصل الثالث**

# **الجزء العملي**

## Introduction

### (1-3) المقدمة

يتضمن هذا الفصل توضيحاً لخطوات العمل المتتبعة في تحضير أغشية (ZnO) الرقيقة المحضرة بدرجات حرارة تلذين مختلفة والأغشية المرسبة على قواعد من الزجاج بالطريقة الحرارية المائية (Hydrothermal) باستخدام تقنية (Autoclave). ويتضمن أيضاً عملية تحضير المواد الأساسية فضلاً عن وصف عام للأجهزة المستعملة في جميع القياسات.

### (2-3) المنظومة الحرارية المائية (Autoclave)

#### Hydrothermal System(Autoclave))

تزداد الاهتمام في الآونة الأخيرة بتقنيات الحرارية المائية بسبب التكلفة المنخفضة وسهولة الاستعمال، وذات كفاءة في استخدام الطاقة [86]، يتكون الغلاف الخارجي من منظومة الضغط الحراري (Autoclave) ومن معدن الفولاذ المقاوم للصدأ (stainless steel) (SS304) ، يتوسطه أسطوانة مصنوعة من (Teflon) تقدر سعتها بـ (200 ml) ، تتحمل درجة حرارة (من 100 إلى 400 درجة مئوية وضغط (pressure  $\leq 3\text{Mpa}$ ) . مزودة من شركة Toption Instrument Co., Limited, china.) والشكل (1-3) يوضح جهاز منظومة الضغط الحراري المستخدم في البحث.



الشكل (1-3): صورة جهاز الضغط الحراري (Autoclave) المستعمل في البحث .

## Preparation of Thin Films

### 3-3) تحضير الأغشية الرقيقة

#### Cleaning of Substrates Deposition

#### 1-3) تنظيف قواعد الترسيب

يتم ترسب الأغشية الرقيقة على مواد عديدة اعتماداً على نوع التطبيق اذ تشمل الزجاج بأنواعه والمعادن و اشباه الموصلات و السيراميك و البوليمرات .

في بحثنا الحالي استعملت قواعد من الزجاج الأعتيادي ( Soda Lime glass ) في عملية تحضير أغشية (ZnO) بالأبعاد  $(2.5 \times 1.5) \text{ cm}^2$  و ذات سُمك (0.1 cm) وهو اكثُر شيوعاً في ترسيب الأغشية لأنَّه سهل التقطيع والتنظيف و ذو كلفة منخفضة. وهناك عدة خطوات متتبعة في تنظيف القواعد المستخدمة لكي نضمن تنظيفها بشكل جيد لأنَّ وجود الشوائب على سطح القواعد الزجاجية يؤثر بخواص الأغشية التي يتم تحضيرها، الخطوات هي كالتالي:

- 1- تم غسل القواعد الزجاجية بماء منزوع الايونات جيداً للتخلص من العوالق الناجمة عن تأثير العوامل الجوية.
- 2- تغمر القواعد الزجاجية في دورق زجاجي يحتوي على الأسيتون ، الإيثانول ، وماء منزوع الأيونات، بطريقة متتالية لمدة (30min) ثم يوضع الدورق في حمام الموجات فوق الصوتية (Ultrasonic Bath) لضمان إزالة أي مواد عضوية وجزيئات غير مرغوب فيها قد تكون موجودة على السطح .
- 3- تجفف القواعد باستعمال قطعة نسيج خاصة بتنظيف الشرائح الزجاجية التي لا تترك أي شوائب على سطح القواعد.
- 4- أخيراً يتم تجفيف القواعد بغاز النيتروجين.

#### The Material Used

#### 2-3-3) المواد المستخدمة

تم استخدام كل من خلات الخارصين ونترات الخارصين والسداسي ميثيلين تترامين (HMTA) والجدول (1-3) يبيّن خصائص المواد من حيث الصيغ الكيميائية ، ونسبة من النقاء ، والوزن الجزيئي و منها.

**الجدول (3-1): خصائص المواد الأولية المستخدمة في تحضير الأغشية لـ (ZnO).**

Sr. No	Material	Chemical formula	Purity	Molecular weight	Supplier
1	Zinc acetate	$\text{Zn}(\text{CHCOO})_2(\text{H}_2\text{O})_2$ (dehydrate)	98.5%	219.5 g/mol	England
2	Zinc nitrate	$(\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$	97%	297.5 g/mol	England
3	HMTA	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_2$	98%	140.19 g/mol	England

**4-3) تحضير القصبان النانوية (ZnO) بالطريقة الحرارية المائية**

**Preparation of (ZnO) Nanorod by Hydrothermal**

**1-4-3) تحضير طبقة بذور اوكسيد الخارصين**

**Preparation of ZnO Seed Layer**

لتحضير طبقة البذور (seed layer) ، تم استخدام خلات الخارصين المائية  $\text{Zn}(\text{CHCOO})_2(\text{H}_2\text{O})_2$  وهي مادة ذات لون أبيض ناصع يذوب في الماء وزنها الجزيئي (219.5g/mol) ودرجة انصهارها يبلغ ( $237^\circ\text{C}$ ) . ونقاوتها (98.5%) والمادة مزودة من شركة (BDH company) ، حيث تم إذابة (10 mM) من خلات الخارصين في (50 ml) من الإيثanol وتم تحريره ومزج المحلول باستخدام حمام الموجات فوق الصوتية لمدة (16 min) إلى أن أصبح المحلول عديم اللون، كما تم استخدام سحاحة (micropipette 100) لإسقاط قطرات من المحلول حجمه (20 microliter) لكل سنتيمتر مربع على هيتر أعتيادي (hot plate) بدرجة حرارة (80 درجة مئوية  $\pm 5$ ) بأسخدام تقنية (drop casting) على قاعدة من الزجاج مجهزة من قبل ثم تعالج بذور اوكسيد الخارصين في الهواء على (hot plate) عند درجة حرارة ( $350^\circ\text{C}$ ) لتحسين التصاق الجزيئات بالقاعدة وأخيرا أصبحت طبقة البذرة لـ (ZnO) متجانسة ، والتي تعمل كطبقة تنوية لنمو القصبان النانوية . والشكل(3-2) يبين خطوات تحضير طبقة البذور

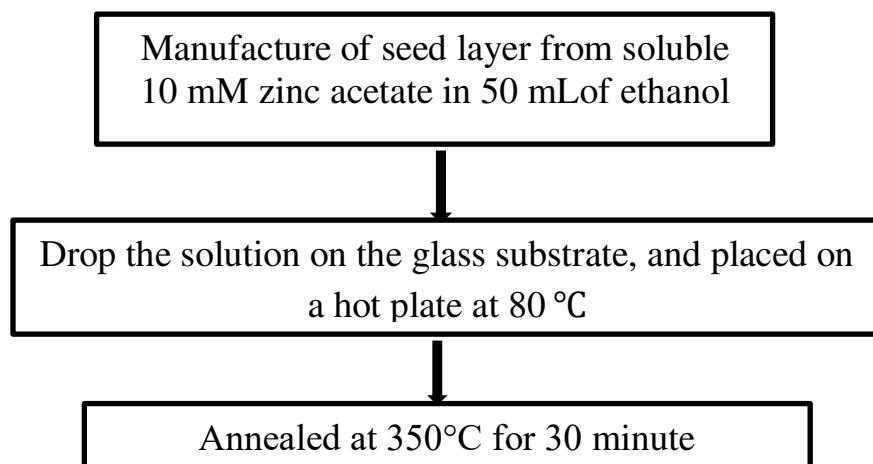
## (2-1-4-3) محسن ومساوي تقنية الصب بال قطرة

**Advantage And Disadvantage of Drop Casting****اولا : المحسن**

- 1- تقنية سهلة الاستخدام وذات كلفة قليلة .
- 2- يمكن التحكم فيها من خلال عدد قطرات المرسبة.

**ثانيا: المساوى**

- 1- يقتصر استعمالها على الأغشية الرقيقة الصلبة ذات المساحة الصغيرة.
- 2- تستغرق وقتاً أطول بكثير مقارنة بتقنيات أخرى.
- 3- يحتاج إلى دقة عالية جداً لحصول على طلاء .



الشكل(2-3): خطوات تحضير طبقة البذور لأغشية (ZnO).

## ( 2-4-3 ) نمو القصبان النانوية ( ZnO )

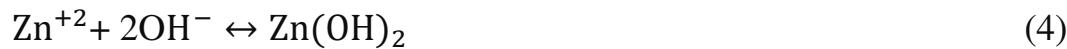
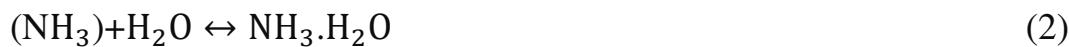
**Growth of ZnO nanorods**

لأنماء القصبان النانوية تم إذابة خليط بنسبة وزنية متساوية من نترات الخارصين ذات الصيغة الجزيئية  $Zn_2.6H_2O(NO_3)_2$  و الوزن الجزيئي (297.49g/mol) بتركيز (25 mM) ، وسداسي مثيلين تترامين ذات الصيغة الجزيئية (  $C_6H_{12}N_4$  ) والوزن الجزيئي (140.19g/mol) بتركيز (25mM). تم إعداده في دورقين زجاجيين منفصلين عن طريق إذابة كل منها في ( 50ml ) من ماء منزوع الأيونات وتم تحريك ومزج محلول باستخدام حمام الموجات فوق الصوتية لمدة (16min) . بعدها تم خلط محلول بالكامل في دورق واحد باستخدام نفس الحمام لمدة (16min) ايضاً، وبعد ذلك تم وضع المحاليل في (Teflon) والذي يقدر سعته (200 ml)، ووضع القواعد المغلفة بطبقة بذور (ZnO) داخل منظومة الضغط الحراري (Autoclave) وكانت طريقة تثبيت عينات طبقة البذور بواسطة دعامة من (Teflon) الحراري ذات تصميم أسطواني محل الصنع كما في الشكل (3-3) وأدراج القواعد المغلفة بطبقة البذور بوضع عمودي بحيث يكون مغمورا تماماً في محلول ، مع مراعاة توجه القواعد المغلفة بطبقة البذور (seed layer) نحو الأسفل. وبعد ذلك تم ادخال منظومة الضغط الحراري (Autoclave) في الفرن بدرجة حرارة  $180^{\circ}C$  لمنتهى (6) h ، ثم تركت في الفرن لمدة (5) ساعات لكي تبرد. وبعدها أخرجت العينات من محلول وغسلت الأغشية بماء منزوع الأيونات لإزالة الرواسب الغير مرغوب فيه، وتم بعد ذلك تجفف العينات في الهواء ومن ثم تلدينه عند درجات حرارة مختلفة على ( hot plate )  $400,350,300,250,200^{\circ}C$  لمنتهى (1:30) ساعة. والشكل(3-4) يبين خطوات تحضير القصبان النانوية (ZnO) ، وعند البحث في الدراسات السابقة وجد ان درجة حرارة الأنماء المستخدم في دراستنا يتفق مع الباحث ( Bin Liu ) واخرون وذلك من خلال تحضيره قضبان نانوية لـ (ZnO) بدرجة حرارة نمو  $180^{\circ}C$  وتمكن الباحث من خالله التحكم بحجم قطر القصبان ضمن (50 nm) . [87]

### (1-2-4-3) دور سداسي هيدرات نترات الخارصين والسداسي ميثيلين تترامين

#### **Role of hexamethylenetetramine (HMTA)and Zinc nitrate**

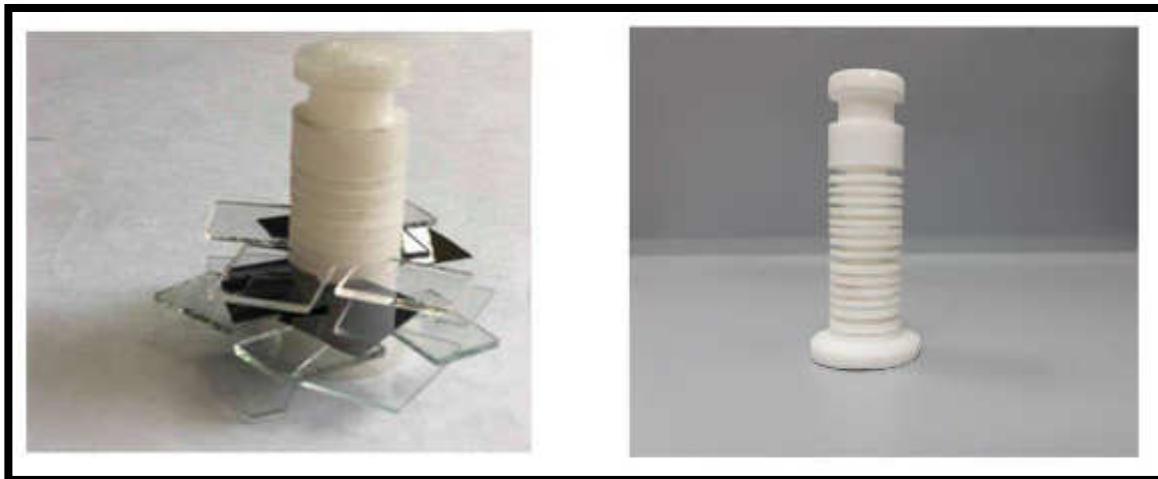
تعتبر السداسي هيدرات نترات الخارصين والسداسي ميثيلين تترامين من أكثر المواد الكيميائية شيوعاً للاستخدام في تصنيع القصبان النانوية لمركب أوكسيد الخارصين المحظرة بالطريقة الحرارية المائية . إذ يقوم ملح السداسي هيدرات نترات الخارصين بتتأمين أيونات (Zn<sup>2+</sup>) اللازمة لبناء قصبان أوكسيد الخارصين النانوية ، أما جزيئات الماء في المحلول فتؤمن أيونات (O<sup>2-</sup>) ، وعلى الرغم من أن الدور الحقيقي لسداسي هيدرات نترات الخارصين في نمو قصبان أوكسيد الخارصين النانوية غير واضح، فإن الاعتقاد السائد أنها تتصرف كأساس ضعيف يتحلل ببطء في المحلول المائي مولدة أيونات (OH<sup>-</sup>) بشكل تدريجي ، إذ أن تحلل سداسي هيدرات نترات الخارصين بسرعة كبيرة أنتجت كمية من أيونات (OH<sup>-</sup>) خلال مدة زمنية قصيرة، فإن أيونات الخارصين (Zn<sup>2+</sup>) الموجودة في المحلول تترسب بسرعة كبيرة من هذا المحلول نتيجة ارتفاع قيمة (pH) للوسط ، مما ينعكس بشكل بسيط على النمو الموجه القصبان أوكسيد الخارصين النانوية، وبالتالي التسبب في الاستهلاك السريع للنترات وإبطاء النمو اللاحق للقصبان.



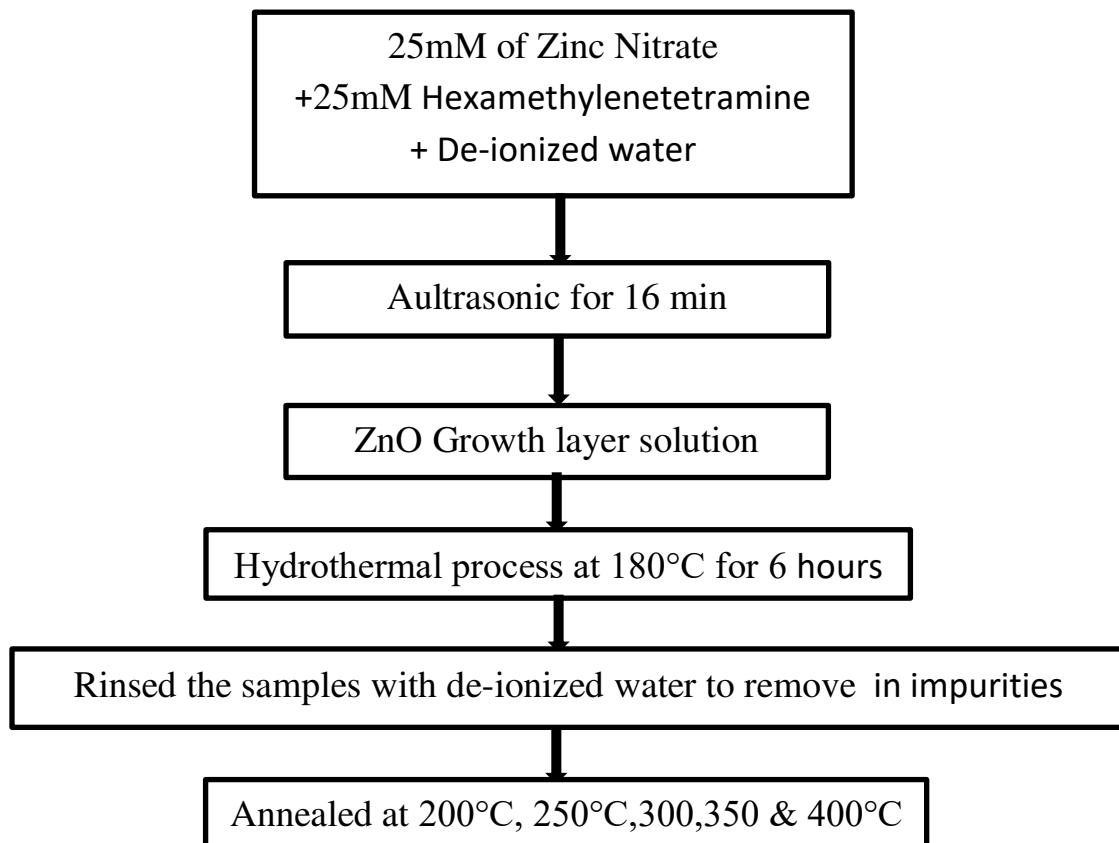
يمكن التحكم بعملية نمو قصبان أوكسيد الخارصين النانوية من خلال التفاعلات الكيميائية الخمسة الواردة أعلاه وتكون هذه التفاعلات متوازنة في الواقع، ويمكن التحكم بها من خلال ضبط معاملات التفاعل، مثل التركيز، ودرجة حرارة النمو وزمنه وذلك بهدف دفع توازن التفاعل إلى الأمام أو بالعكس، ويحدد التركيز كثافة القصبان النانوية وتحكم درجة حرارة النمو والزمن بشكل القصبان النانوية وسرعة توجيهها [14].

ولحصول على الوزن المراد إذاته ضمن العيار السابق أستعملت العلاقة الآتية [88]:

$M = (W_t / M_{wt}) \cdot (1000/V)$  ..... (1-3)  
إذ إن :-  
M: التركيز المولاري (mol/l).  
W<sub>t</sub>: الوزن المطلوب لإذابته (g).  
 $M_{wt}$ : الوزن الجزيئي للمادة (g/mol).  
V: حجم الماء المقطر الذي تمت فيه الإذابة (ml).  
وتم استخدام ميزان ذو حساسية 4-10 لإيجاد اوزان المواد المستخدمة .



الشكل (3-3): صورة (Teflon) حراري لثبيت القواعد الزجاجية.



الشكل(3-4): خطوات تحضير القطبان النانوية لـ (ZnO).

### 5 - 3) قياس سُمك الأغشية الواقية

#### Thin Films Thickness Measurement

عملية قياس سُمك الأغشية من العوامل الأساسية لتصنيع نبيطة الكترونية وذلك لتأثير خصائص الغشاء بسمكه ونتيجة لذلك فقد تعددت طرائق قياس سُمك الأغشية الواقية واختلفت [89]. من حيث مبدأ العمل والدقة ومن هذه الطرق:

## Gravimetric method

## اولاً : الطريقة الوزنية

تستعمل هذه الطريقة لقياس سمك الأغشية وهي طريقة بسيطة وتعتمد مباشرة على تحديد الكتلة المرسبة على القاعدة ، إذ يتم أولاً وزن كتلة القاعدة الزجاجية قبل عملية الترسيب باستعمال ميزان الكتروني حساس، يتم وزن القاعدة الزجاجية قبل القيام بعملية الترسيب باستخدام ميزان إلكتروني حساس ، بعد الانتهاء من عملية الترسيب. ثم ، يطرح القيمتين لاستخراج الكتلة من مادة الأغشية الرقيقة ( $m$ )، وبمعرفة كثافة مادة الغشاء ومساحة القاعدة الزجاجية يتم حساب سمك الغشاء المحضر وفق العلاقة الآتية [1].

إذ أن:

سمك الغشاء

$m$  : تمثل كتلة المادة.

**A:** مساحة الغشاء على القاعدة (cm<sup>2</sup>)

$\rho$  : كثافة مادة الغشاء  $(\text{g/cm}^3)$

وهذه الطريقة تتواجد فيها نسبة من الخطأ في تحديد السمك و بما أن التركيب المحضر في بحثنا هو القصبان النانوية ف يتم حساب معدل طول القصبان لذلك من أفضل أتباع طريق آخر لوصول إلى أدق قياس.

## Cross Section Image

## ثانياً: تصوير المقطع العرضي

وهو طريقة أخرى لقياس سمكية الأغشية الرقيقة إذ تأخذ صورة المقطع العرضي (side view) بتقنية (FE-SEM). وهذه التقنية تأخذ مقطعين من تصوير السطح المورفولوجي والسمك. فيتم قياس طول القصبان النانوية بأخذ أجزاء من أطوال القصبان النانوية المحضرة بطريقة مباشرة بتصوير مقطع عرضي للغشاء (FE-SEM).

**X-Ray Diffraction Technique****(6-3) تقنية حيود الأشعة السينية**

تم أعتماد تقنية حيود الأشعة السينية للتعرف على طبيعة التركيب البلوري وحساب حجم البلوريات وجودة مادة الغشاء الرقيق. في هذه الدراسة ، تم استخدام جهاز حيود أشعة السينية الموجود في المختبر الخدمي - كلية التربية للعلوم الصرفة ابن الهيثم - جامعة بغداد، والمبين في الشكل (3-5) وبالمواصفات الآتية:

Target :  $Cu, K_{\alpha}$

Type : XRD-6000, Shimadzu.

Wavelength : (1.5406 Å)

Voltage : (40 Kv)

Current :( 30 mA)

Speed : (5 deg/min)

Step : (0.05 deg)

Range (2θ): 10-80 deg



الشكل (5-3) : جهاز حيود الأشعة السينية.

### (3-7) المجهر الإلكتروني الماسح الباعث للمجال

#### **Field Emission Scanning Electron Microscopy (FE-SEM )**

تستخدم تقنية (FE-SEM) على نطاق واسع لفحص ودراسة التراكيب السطحية (التضاريس) للغاشية الرقيقة، إذ يمكن من خلاله معرفة شكل وكثافة الجسيمات وكذلك يمكن الكشف عن موقع العيوب في البنية البلورية وهو من الاجهزه المميزة التي تعطي صورا ذات جودة عالية ومنخفضة الجهد مع شحن كهربائي للنماذج (العينات) وله قدرة تحليل عالية تصل إلى اجزاء من النانومتر، وفي دراستنا الحالية تم استخدام جهاز المجهر الإلكتروني الماسح الباعث للمجال من النوع (MIRA3, Model-TE-SCAN) كما موضح في الشكل (6-3).



الشكل (6-3) : جهاز المجهر الإلكتروني الماسح الباعث للمجال (FE-SEM) المستخدم في البحث.

**(8-3) طيف الأشعة السينية المتشتتة للطاقة (EDX)****Energy – Dispersive X-ray Spectroscopy**

يعد مطياف تشتت الطاقة أحد الأجهزة الملحقة بجهاز (FE-SEM)، ففي هذا النوع من القياسات يمكن من خلالها الحصول على العناصر حسب نسبه الوزنية والذرية، وفي دراستنا الحالية تم استعمال جهاز من نوع .

(EDS by Oxford instrument-UK-Detector of FE-SEM was applied by Day Petronic Company-Iran) .

**3-9) قياسات مجهر القوة الذرية****Atomic Force Microscopy (AFM) Measurements**

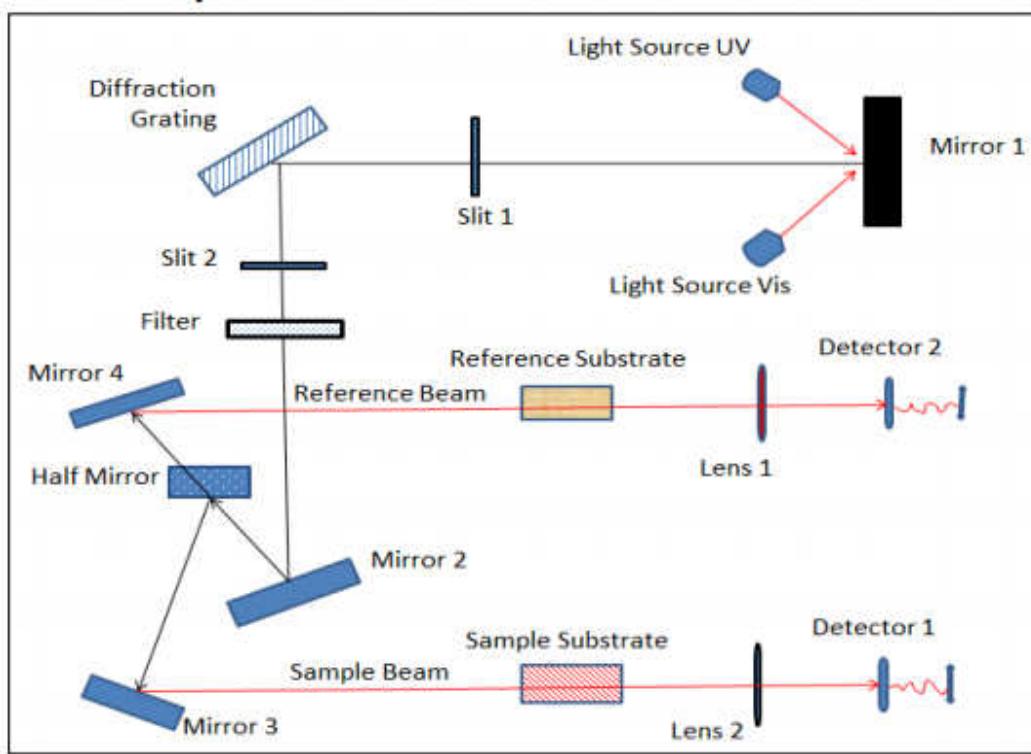
تم دراسة وتحليل سطوح الااغشية الرقيقة المحضرة في دراستنا الحالية باستخدام مجهر القوى الذرية (AFM)، وبمساحة مسح مقدارها ( $2.5 \times 2.5 \mu\text{m}$ ) والجهاز المستخدم في القياس هو من نوع :-

(Auto probe type,U,S,A with software:nanotech electronica) by Day petronic company -Iran

## Optical Measurements

### (10-3) القياسات البصرية

تم اجراء القياسات البصرية المتمثلة بقياس طيفي الامتصاصية (A) ، والنفاذية (T) لمدى الأطوال الموجية nm (200-1100) لجميع الأغشية المحضرة باستعمال مطياف المجهز من شركة (Shimadzu) اليابانية الصنع ومن نوع (UV-Visible2600 Spectrophotometer) ويتم ذلك عن طريق وضع شريحة زجاجية داخل الجهاز غير مرسب عليها منظفة جيداً لوضعها مرجعاً للعينة، ومن ثم يوضع الغشاء المرسب على شريحة زجاجية مصنوعة من مادة شريحة المرجع نفسها ويوضع أيضاً داخل الجهاز، وبعدها يتم إسقاط الشعاع عمودياً مرة على الشريحة الزجاجية ومرة أخرى على الشريحة المرسب عليها، وبذلك يقوم الجهاز بإلغاء تأثير الزجاج، وتكون جميع النتائج للغشاء المحضر ومن طيفي الامتصاصية والنفاذية تم حساب معامل الامتصاص، ودراسة نوع الانتقالات الحاصلة، وحساب فجوة الطاقة.



الشكل (7-3): مخطط يوضح أجزاء المطياف الضوئي [90].

# **الفصل الرابع**

# **النتائج والمناقشة**

**Introduction****(1-4) المقدمة**

يتناول هذا الفصل عرض نتائج الفحوصات التركيبية والبصرية للأغشية المحضرة المرسبة على قواعد زجاجية بالطريقة الحرارية المائية ، وكذلك دراسة تأثير التلدين بدرجات حرارة مختلفة  $^{\circ}\text{C}$  (200,250,300,350,400) على الخصائص التركيبية والبصرية للأغشية (ZnO) الرقيقة ، والجدول (1-4) يوضح الرموز المستعملة في التحضير.

**الجدول (1-4):** يوضح رموز الأغشية وتفاصيل التحضير لكل غشاء.

Code	Sample	T( $^{\circ}\text{C}$ )
Z1	ZnO	200
Z2	ZnO	250
Z3	ZnO	300
Z4	ZnO	350
Z5	ZnO	400

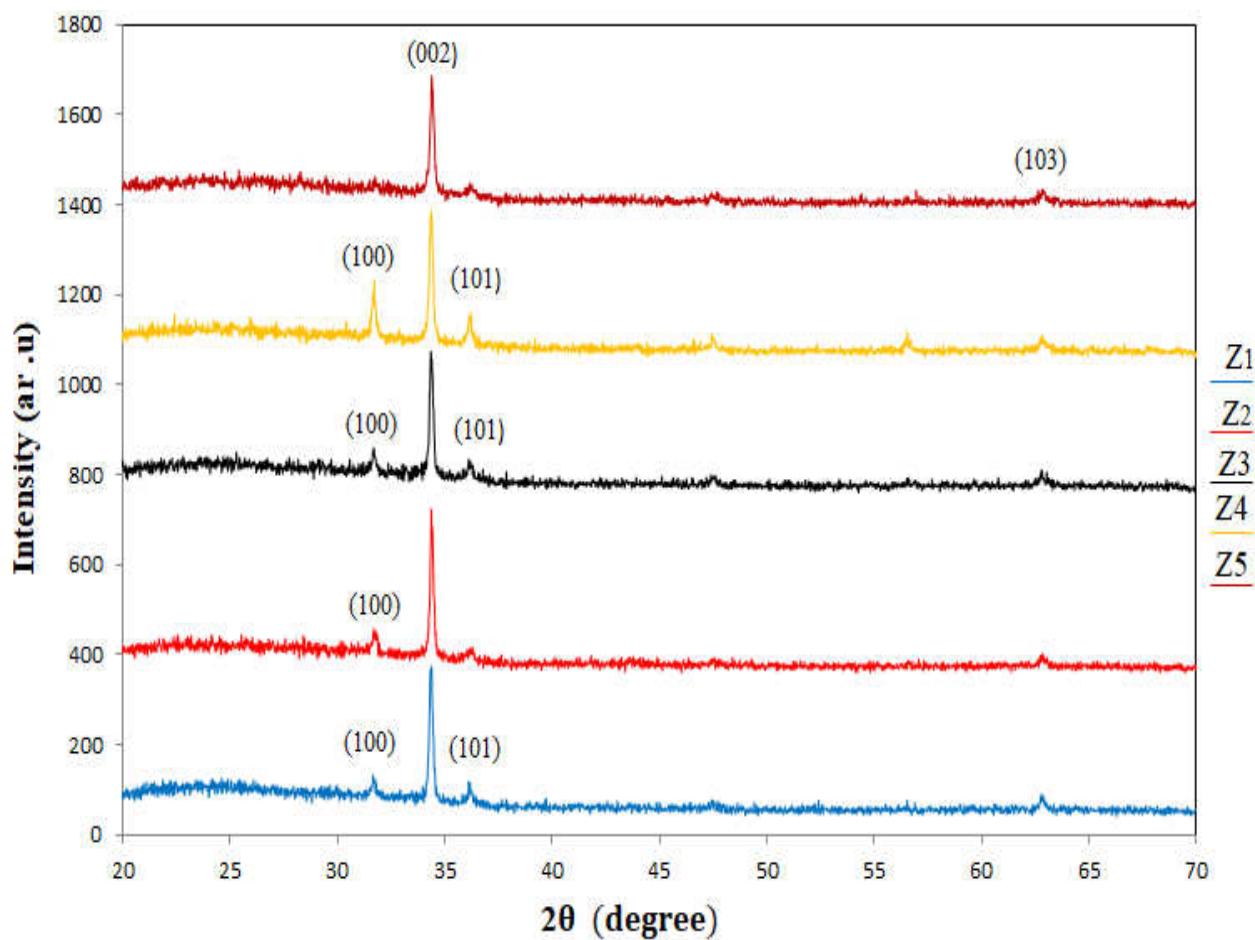
**Structural Measurements****(2-4) القياسات التركيبية**

تمت دراسة الخصائص التركيبية للأغشية (ZnO) الرقيقة المحضرة بدرجات حرارة تلدين مختلفة  $^{\circ}\text{C}$  (200,250,300,350,400) بإستعمال تقنية حيود الأشعة السينية (X-Ray Diffraction) ، ودراسة طوبوغرافية سطوح المواد المترسبة بإستعمال مجهر القوة الذرية (AFM) والمجهر الإلكتروني الماسح الباعث للمجال (FE-SEM) وكذلك مطياف تشتت الطاقة (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (EDS)) وهو أحد الأجهزة الملحة بجهاز (FE-SEM).

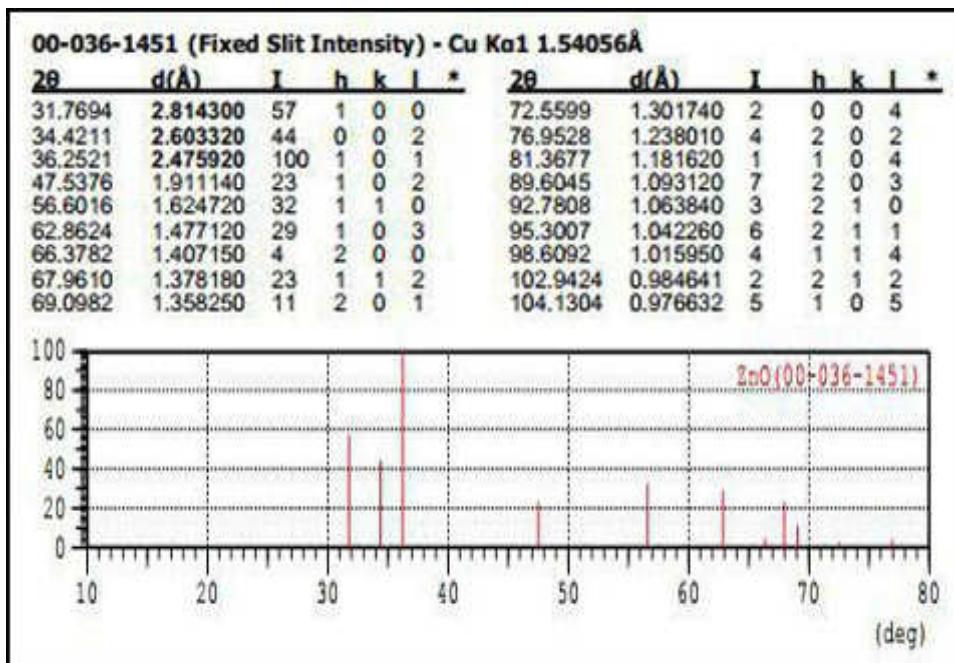
### 1-2-4) فحوصات حيود الأشعة السينية

#### Results of X-Ray Diffraction (XRD)

بيّنت نتائج فحوصات (XRD) أن جميع التراكيب متعددة التبلور، إذ يتضح من الشكل (1-4) وجود قمم واضحة لأنماط حيود الأشعة السينية (103)، (002)، (101)، (002)، (100) عند زوايا حيود معلومة القيمة، وعند مقارنة اتجاه هذه الأنماط وزوايا الحيود (2θ) مع البطاقة العالمية (ICDD-36-1451) مع البطاقة العالمية (ICDD-36-1451) لمادة (ZnO) وجد أنها مطابقة معها وتمتاز بالتركيب السادس ومن النوع (Wurtzite) كما في الشكل (1-4).



الشكل (1-4): أنماط حيود الأشعة السينية لأخشية (ZnO) الرقيقة المحضره بدرجات حرارة تلدين مختلفة.



الشكل(4): بطاقة (ZnO) لأوكسيد الخارصين (ICDD-36-1451).

أن المستوى (002) أكثر شدة من غيرها مما يدل على أن النمو السائد يكون عند هذا الاتجاه للأغشية وعلى طول محور (c)، وأن اتجاه النمو المفضل يرجع إلى تقليل الطاقة السطحية والضغط الداخلي أيضاً، وقد يكون الاتجاه السائد ناتجاً عن النمو الميسر للغشاء على طول المحور (c) كنتيجة لأعلى كثافة ذرية موجودة على طول المستوى (002)، نلاحظ في الشكل (1-4) اختفاء القمة المقابلة للمستوى (101) والتابعة للغشاء (Z2) وإن السبب في ذلك يعود إلى المعالجة الحرارية التي تعرض لها الغشاء، إضافة إلى ذلك نلاحظ إن الغشاء (Z5) قد اختفى فيه المستويات البلورية (101)، (100) وظهر المستوى (103) وهذا يشير إلى وجود بعض المستويات التي تكون مفضلة للنمو وأن تأثير درجة حرارة التلدين أدى إلى اختفاء بعض المستويات والعيوب الموجودة بعد حصول عملية النمو وإعادة ترتيب الحبيبات البلورية إذ تأخذ الحبيبات طاقة كافية للنمو والترتيب داخل الشبكة ، ومن ناحية أخرى لم يلاحظ أي اختلافات في أنماط (XRD) لكل من الأغشية (Z4) و(Z3) ومن الشكل (1-4) نلاحظ أن شدة الاتجاه السائد (002) تزداد بزيادة درجة حرارة التلدين ، وتدل الزيادة الحاصلة في قيم الشدة للأتجاه السائد على زيادة تبلور الغشاء في هذا الاتجاه مع زيادة درجة حرارة التلدين من (200) درجة مئوية إلى (250) درجة مئوية وتناقص قيم الشدة مع زيادة أخرى في درجة حرارة التلدين إلى (400)

درجة مؤدية وهذا يتفق مع ماتوصل إليه الباحث ( E . Muchuweni [45] ) ، ترتبط هذه الزيادة والانخفاض في الشدة إلى أن درجة الحرارة العالية للتلدين تعطي للذرات طاقة تنشيط كافية لتحتل الموضع النشطة في الشبكة البلورية لـ (ZnO) ولذلك فإن الحبيبات ذات الطاقة السطحية الأقل تنمو بشكل أكبر وهذا يبين أن الشدة العالية لـ (002) يعود إلى أن المستوى يمتلك أقل طاقة سطحية و ضعف الشدة لـ (002) يعود إلى النمو باتجاهات أخرى بالإضافة إلى ذلك أن ارتفاع درجة الحرارة تصبح الحركة الجزيئية أكثر نشاطاً للشبكة البلورية ، وبينت فحوصات (XRD) عدم وجود أطوار ثانوية أخرى وهذا يشير إلى درجة النقاوة العالية لlaguashite المحضر.

**الجدول (4-2):** موقع القمم والمسافة البنية للمستويات البلورية ومعاملات ميلر لأغشية (ZnO)  
الرقية المحضرة بدرجات حرارة تلدين مختلفة.

code	2θ(degree)	d(Å)	hkl
Z1	31.7175	2.81886	100
	34.3821	2.60625	002
	36.1888	2.48017	101
Z2	31.7445	2.81652	100
	34.4203	2.60344	002
Z3	31.7188	2.81874	100
	34.3959	2.60524	002
	36.2036	2.47919	101
Z4	31.7113	2.81939	100
	34.3873	2.60587	002
	36.1811	2.48068	101
Z5	34.4304	2.60270	002
	62.9034	1.47629	103
(ICDD-036-1451)	31.7694	2.814300	100
	34.4211	2.603320	002
	36.2521	2.475920	101
	62.8624	1.477120	103

وقد تم حساب المعلمات التركيبية (Structural Parameters) الآتية:

### 1- المسافة بين المستويات البلورية ( $d_{hkl}$ )

تم حساب المسافة بين المستويات البلورية ( $d_{hkl}$ ) بأسعمال قانون براك وفق العلاقة (2-2) للأغشية المحضرة كافة، وفي دراستنا الحالية تم الاعتماد على الاتجاه السادس (002) للأغشية (ZnO) في حساب المسافة بين المستويات البلورية ( $d_{hkl}$ )، إذ نلاحظ من خلال الجدول (2-4) قيم المسافة بين المستويات البلورية ( $d_{hkl}$ ) وعندما تمت مقارنة هذه القيم مع القيم النظرية في بطاقة ICDD-036-1451 (ICDD-036-1451) وجد أن هناك زيادة قليلة لقيمة التي حصلنا عليها عن القيمة النظرية وبزيادة درجة حرارة التلدين قلت الزيادة وأصبحت الفروقات قليلة جداً، وهذا يدل على أن التلدين قد حسن من خصائص الغشاء.

### 2- ثوابت الشبكة ( $a_0, c_0$ )

تم حساب ثوابت الشبكة ( $a_0, c_0$ ) للأغشية المحضرة كافة بأسعمال العلاقة (3-2) للمستوى (002) وكذلك تم حساب طول الأصرة O – Zn من العلاقة الآتية [91].

$$L = \sqrt{\frac{a^2}{3} + (\frac{1}{2} - u)^2 c^2} \quad \dots \dots \dots \quad (1-4)$$

إذ ( $u$ ) هي المعلمة الموضعية لتركيب سداسي وهو مقياس لمقدار كل ذرة تزاح بجانب المحور "c" يتم حساب " $u$ " من العلاقة الآتية

$$u = \frac{1}{3} \frac{a^2}{c^2} + \frac{1}{4} \quad \dots \dots \dots \quad (2-4)$$

تلعب الأواصر الكيميائية دوراً أساسياً في تحديد خصائص المواد [92] ، وسلوكيات النمو البلوري في المقياس النانوي يكون اعتماد النسبة بين السطح والحجم على حجم الجسيمات وبالتالي يمكن تقدير الحجم عن طريق تغير طول الأصرة. العلاقة بين النسبة ( $c/a$ ) و ( $u$ ) هي علاقة عكسية عندما تنخفض النسبة ( $c/a$ ) ، وإن ( $u$ ) تزداد بهذه الطريقة التي تظل فيها مسافات رباعية السطوح أربعة تقريرياً ثابتة عبر تشويه لزوايا رباعي السطوح ، الطول الأصرة (Zn – O) للغشاء (Z2) و (Z4) المحسوب بساوي ( $ZnO$ ) (1.9768 Å)، بينما طول (Zn-O) في الأصرة المذكورة في وحدة الخلية ( $ZnO$ )

والذرات المجاورة هي (Zn-O) [93]. يتفق طول الأصرة المحسوب مع طول الأصرة (Zn-O) في خلية الوحدة، ويبين الجدول (3-4) جميع هذه القيم وعندما تمت مقارنة القيم مع القيم النظرية في بطاقة (ICDD-036-1451) وجد أن هناك زيادة قليلة للقيم تشير هذه الزيادة في ثابت الشبكة إلى استرخاء الإجهاد الداخلي بسبب الطاقة الحرارية الناتجة عن عملية التلدين وهذه الزيادة قلت وأصبحت الفروقات قليلة جداً، وهذا يدل على أن التلدين قد حسن من خصائص الغشاء.

**الجدول (3-4): ثوابت الشبكة عند الأتجاه السادس (002) لأشباه الرقيقة المحضرة بدرجات حرارة تلدين مختلفة.**

Sample	Lattice constant ( $a_0$ ) (Å)	Lattice constant ( $c_0$ ) ( Å)	Ratio $c_0/a_0$	$u$	Bond Length (L)(Å)
Z1	3.2511	5.2124	1.6032	0.3796	1.9791
Z2	3.2476	5.2068	1.6033	0.3797	1.9768
Z3	3.2498	5.2104	1.6033	0.3795	1.9785
Z4	3.2505	5.2117	1.6033	0.3796	1.9788
Z5	3.2466	5.2054	1.6033	0.3796	1.9764
القيمة النظرية (ZnO)	3.2495	5.2069	1.6035	0.348	1.9767

**Texture Coefficient****3- عامل التشكيل ( $T_C$ )**

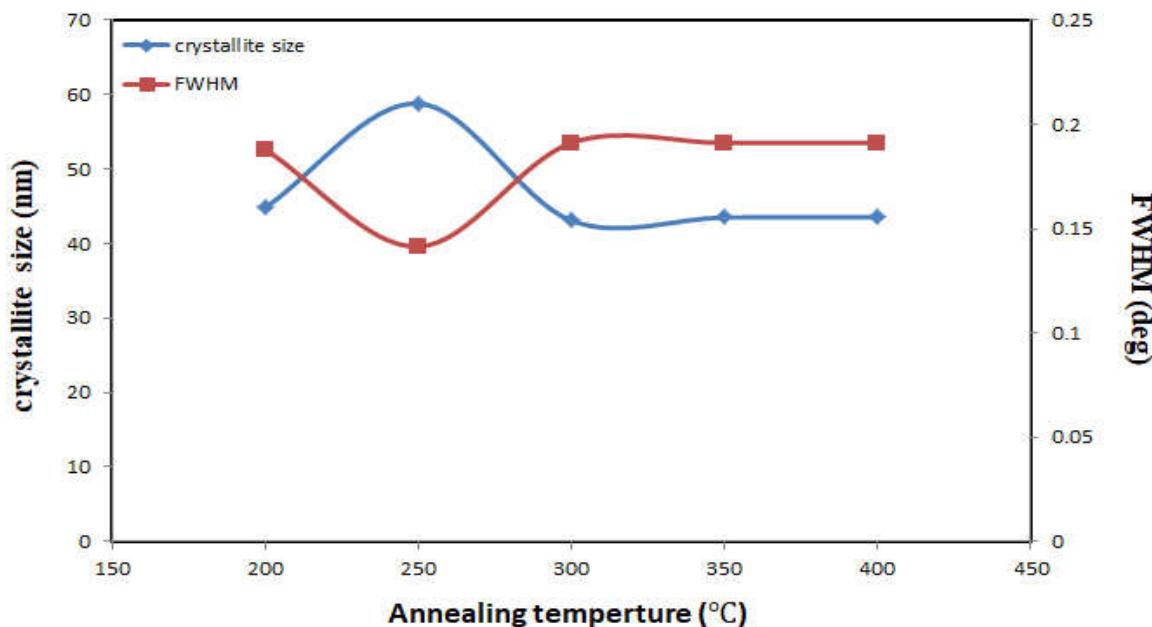
تم حساب عامل التشكيل للأغشية المحضرة كافة باستخدام العلاقة (2-5) والتي تصف الاتجاه السائد لمستويي البلورة (hkl) لجميع الأغشية، وان أكبر قيمة لعامل التشكيل تساوي واحد، فاذا كانت  $T_C(hkl) \approx 1$  ، فإن الأغشية تكون ذات بلورة موجهة بشكل عشوائي ، بينما اذا كانت القيم أكبر من (1) فيشير إلى وفرة الحبيبات في اتجاه معين لمستوي (hkl). واذا كان القيم  $T_C(hkl) < 1$  وهذا يدل إلى قلة الحبيبات المتوفرة بهذا الاتجاه ، ووجد أن قيم عامل التشكيل هي اكبر من واحد وهذا يعني أن جميع الأغشية الملدنة لها اتجاه سائد واحد هو (002) [40] ، وهذا يدل على نمو القضبان النانوية باتجاه المحور (c) العمودي على مستوى القاعدة ، وأن أعلى قيمة لعامل التشكيل للعشاء الملدن عند درجة حرارة (200 °C) هو (2.60) ، أن قيمة عامل التشكيل للاتجاه السائد قلت مع زيادة درجة حرارة التلدين ولكن بقيت قيمته أكبر من واحد كما هو موضح في الجدول (4-4).

**الجدول (4-4):** قيم عامل التشكيل لمختلف مستويات الأغشية لـ (ZnO) الرقيقة الملدنة بدرجات حرارة مختلفة.

Sample	$T_C(100)$	$T_C(002)$	$T_C(101)$	$T_C(103)$
Z1	0.250	2.60	0.142	-
Z2	0.096	2.43	0.282	-
Z3	0.112	2.52	0.139	-
Z4	0.599	2.19	0.208	-
Z5	-	2.21	-	0.296

**Crystallites Size****4- حجم البلوريات (D)**

تم حساب حجم البلوريات للأغشية المحضرة كافة وللأتجاه السائد باستخدام معادلة شيرر (Scherrer Formula) وفق العلاقة (4-2)، اذ نلاحظ في الجدول (5-4) أن حجم البلوريات للأغشية تردد مع زيادة درجة حرارة التلدين عند درجة حرارة (250 °C) وهذا يؤدي إلى إلغاء بعض المستويات والعيوب الموجودة بعد حصول عملية النمو وإعادة ترتيب الحبيبات البلورية إذ تأخذ الحبيبات طاقة كافية للنمو والترتيب داخل الشبكة مما يؤدي الى زيادة التبلور وتتفاوت العيوب البلورية، مع ذلك، وعندما زادت درجة حرارة التلدين إلى (300°C)، (350 °C)، (400 °C) لاحظ أحجام البلورات تميل إلى النقصان والثبات نوعاً ما وهذه النتيجة تتفق ما توصل إليه الباحث (Shaker A.Bldier) وأخرون [94] بسبب إعادة تشكيل التراكيب بما في ذلك كسر او اصر Zn و O وإن أعظم قيمة للحجم البلوري هو nm (58.82) للغشاء (Z2) إذ ينخفض قيمة عرض منتصف الحزمة (FWHM) ثم تزداد مع زيادة درجة حرارة التلدين وهذه نتيجة تتفق مع المصادر [34] ، وأصغر قيمة لـ (FWHM) بأحجام الحبيبات والشكل (3-4) يبين مخطط الحجم البلوري وعرض منتصف الحزمة كدالة لدرجة حرارة التلدين.



الشكل (3-4): الحجم البلوري وعرض منتصف الحزمة كدالة لدرجة حرارة التلدين.

## 5- كثافة الانخلاعات ( $\delta$ ) وعدد البلوريات لوحدة المساحة (N)

### Dislocation Density ( $\delta$ ) and Number of Crystallites

تم حساب كثافة الانخلاعات وعدد البلوريات لوحدة المساحة للأغشية المحضرة من العلاقتين (6-2) و (6-7) على التوالي، إذ تم الحصول على قيمة كثافة الانخلاعات وعدد البلوريات لوحدة المساحة بالاعتماد على قيمة الحجم البلوري. ونلاحظ بأن كلاً من كثافة الانخلاعات وعدد البلوريات لوحدة المساحة المحسوبتين للأغشية (ZnO) تزداد مع زيادة درجة حرارة التلدين كما هو موضح في الجدول (4-5) وأيضاً نلاحظ بأن كلاً من كثافة الانخلاعات وعدد البلوريات لوحدة المساحة تقلان مع زيادة الحجم البلوري للأغشية المحضرة كافة وذلك لأن كثافة الانخلاعات وعدد البلوريات لوحدة المساحة تتناصفان عكسياً مع مربع ومكعب الحجم البلوري على التوالي مما يدل على زيادة ترتيب الذرات في الشبكة البلورية.

**الجدول (4-5):** قيم المعلومات التركيبية عند الاتجاه السائد(002) للأغشية (ZnO) الرقيقة المحضرة

بدرجات حرارة تلدين مختلفة.

Sample	Z1	Z2	Z3	Z4	Z5
hkl	002	002	002	002	002
2θ (deg)	34.3821	34.4203	34.3959	34.3873	34.4304
d <sub>hkl</sub> (Å)	2.60625	2.60344	2.60524	2.60587	2.60270
FWHM (deg)	0.1856	0.1414	0.1932	0.1911	0.1911
D (nm)	44.808	58.820	43.097	43.519	43.524
$\delta(\frac{line^2}{m^2}) \times 10^{14}$	4.9806	2.8903	5.3840	5.2801	5.2788
$N_o(\frac{line^2}{m^2}) \times 10^{13}$	2.7899	3.2053	6.6211	4.4207	6.5043

## (2-2-4) نتائج فحوصات مجهر القوة الذرية (AFM)

### Results of Atomic Force Microscopy(AFM) Tests

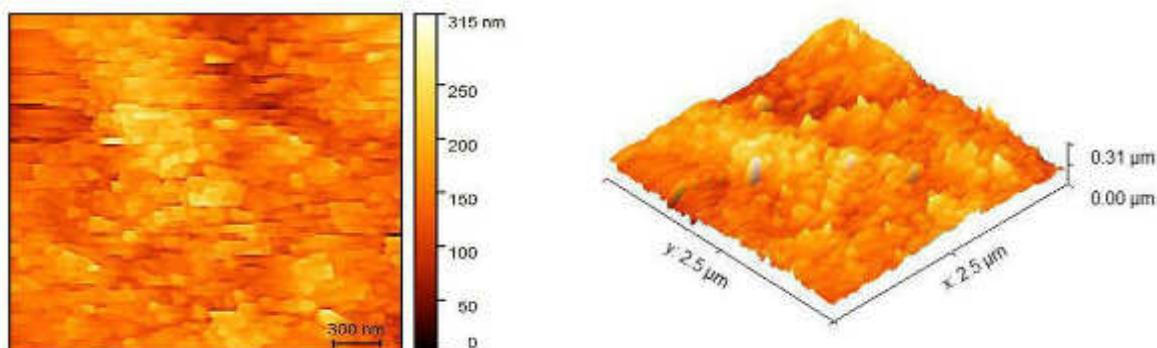
تم دراسة طوبوغرافية سطوح المواد المرسبة لأغشية (ZnO) الرقيقة المحضرة عند أعلى وأقل درجة حرارة تلدين °C (200,400) فضلاً عن دراسة طوبوغرافية السطوح لأغشية (ZnO) بأسعمال مجهر القوة الذرية (AFM) ذي القدرة العالية على تصوير هذه السطوح وتحليلها، وإعطاء قيم إحصائية في غاية الدقة عن قيم كل من معدل الخشونة والجزر التربيعي لمربع متوسط الخشونة (Root Mean Square - RMS) ، والشكل(4-4) يُبيّن صور (AFM) ذات البعدين والثلاثة أبعاد لأغشية (ZnO) الرقيقة ، ولوحظ أن سطوح الأغشية المحضرة بتلدين مختلف يكون سطحاً منتظماً ومتجانساً التوزيع فتكون بصورة مصفوفة أفقية ذات قمم واطئه جداً تتجه إلى الأعلى تفصل بينها مسافات نانوية يدل على أن جدران الجسيمات ضئيلة جداً ، وأن التناوب اللوني في الصورة يدل على اختلاف ضئيل في قمم تلك الحبيبات وجميع الأغشية المحضرة تمتلك عدداً كبيراً من البليورات المصطفة والمتعلقة بإنتظام على سطوح الأغشية المحضرة وبلا شقوق بينية أو فراغات، وأن أفضل انتظامية وتوزيع وتجانس للبليورات نجده في حالة الغشاء الملدن (200°C) ، وهذا يدل على أن تضاريس و طوبوغرافية سطح الغشاء ذات تجانس عالي وإنظام بلوري جيد لسطح الأغشية والجدول (4-6) يبيّن قيم الجزر التربيعي لمربع متوسط الخشونة

(Root Mean Square) ، إذ نلاحظ في الجدول (4-6) أن أعظم قيمة للجزر التربيعي لمربع متوسط الخشونة هي عند درجة حرارة تلدين (200°C) ، وهذا يعني أن زيادة درجة حرارة التلدين (400°C) يقل الجزر التربيعي لمربع متوسط الخشونة ويعزى هذا إلى التحام الجزرالحبيبية ، حيث تكون المسافة أقل بين أعلى وأسفل الجزر والذي يؤدي إلى استواء السطح وهذا يتفق مع المصدر [95] ، وأوضح الباحث (Fisher) [96] بأن الجزر تكون مدفوعة بتناقص طاقة السطح من وجهة نظر الديناميكيا الحرارية، فالحدود الحبيبية تكون غير مستقرة مما يتسبب بتمدد كل وحدة مع بعضها عند توفير الطاقة الكافية ، وبما أن الجزر التربيعي لمربع متوسط الخشونة يتاسب عكسياً مع الحجم البلوري ، نلاحظ إن هناك شبه تطابق بين نتائج مجهر القوة الذرية (AFM) وحيود الأشعة السينية (XRD) .

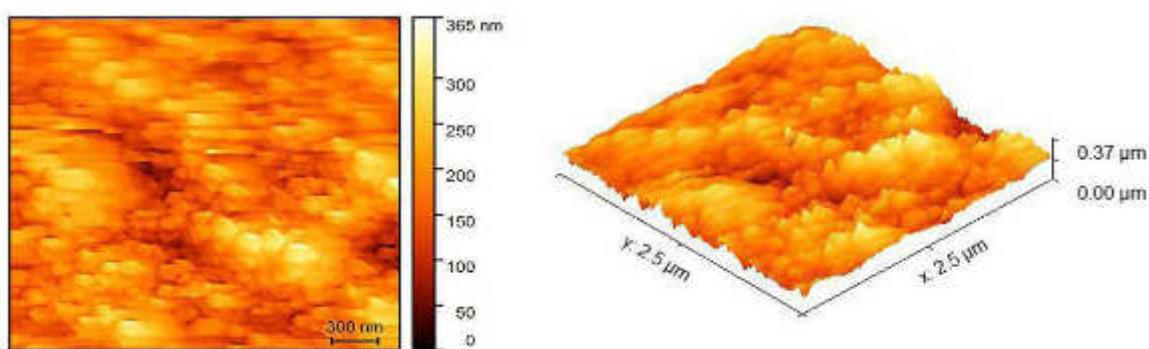
**الجدول (4-6): مربع متوسط الخشونة (RMS) لـ ZnO الرقيقة المحضرة بدرجات حرارة تلدين مختلفة.**

Sample	Z1	Z5
RMS roughness (Sq) 2D (nm)	85	45
RMS roughness (Sq) 3D( nm)	48	41

Z1



Z5



**الشكل (4-4): صورة AFM لـ ZnO الرقيقة المحضرة عند أعلى وأقل درجة حرارة تلدين.**

### (3-2-4) فحوصات المجهر الإلكتروني الماسح الباعث للمجال

#### **Results of Field Emission Scanning Electron Microscopy (FE-SEM)**

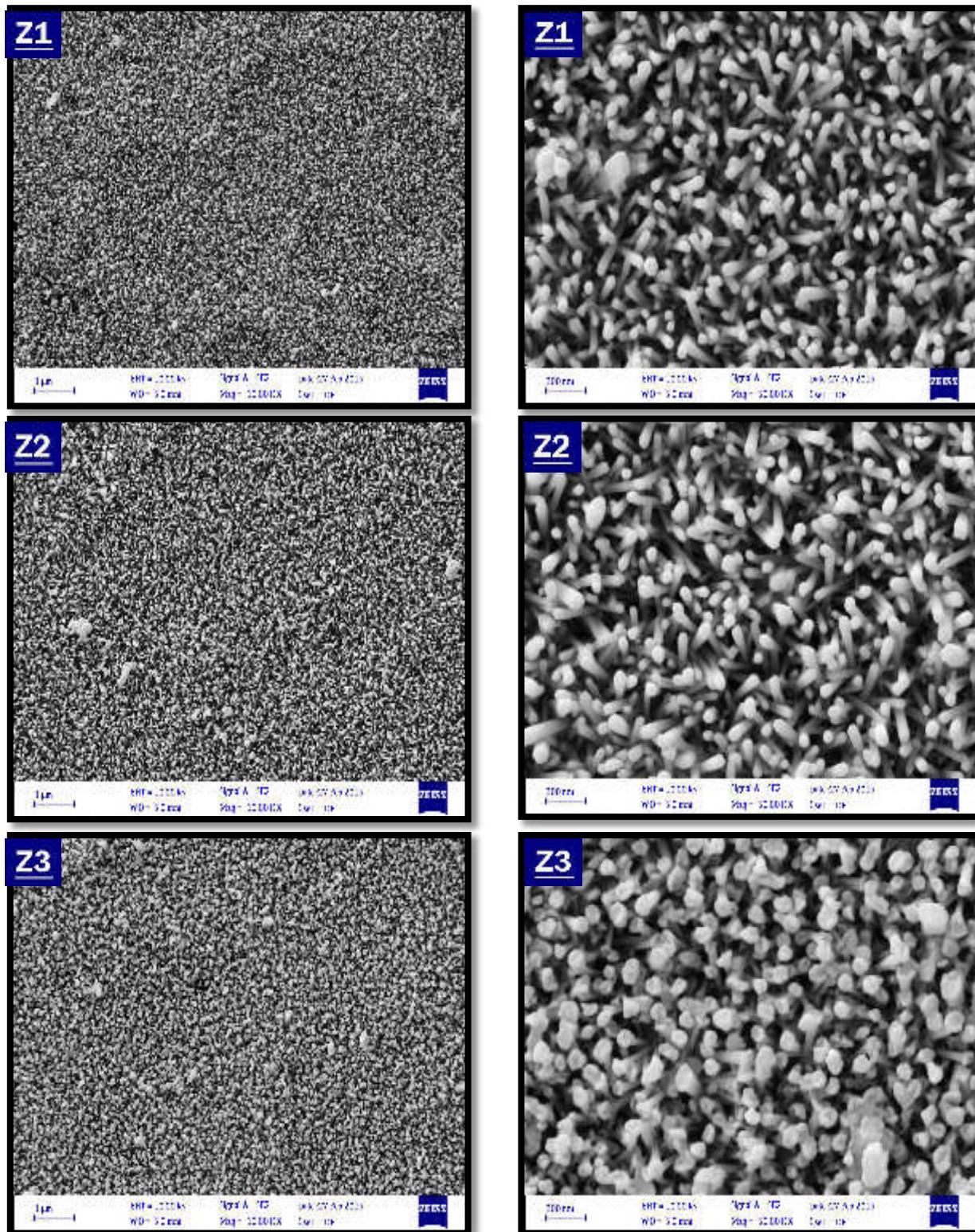
تم دراسة المورفولوجي لسطح المواد المرسبة للأغشية المحضرة كافة باستعمال جهاز (FE-SEM) له القدرة على تصوير السطوح بقدرة تكبير عالية، وإن الصور الموضحة للأغشية المحضرة كافة ذات تكبير (10.00KX) و (50.00KX). والشكلان (5-4)(6-4) يبيّنان صور (FE-SEM) للأغشية (ZnO) الرقيقة المحضرة بدرجات حرارة تلذين مختلفة، إذ نلاحظ من خلال الشكل أن تركيب السطح لجميع الأغشية مكونة من أشكال قضبان نانوية التركيب (Nanorod) إذ تتشكل مجموعات من هذه القضبان النانوية شديدة الكثافة على قاعدة من الزجاج (ZnO) وموجهة على طول المحور (c) للقاعدة ، وهو ما يتوافق مع نتائج (XRD) . وهذه القضبان تغطي السطح بالكامل و من ناحية أخرى ظهر قواعد قضبان نانوية (ZnO) ذات السطح المتلائى ، الأملس نسبياً، وتميز بأشكال سداسية ومتناصفة ما عدا العينة (Z3) ، يظهر الشكل السطحي للغشاء (ZnO) الملن عند (300°C)، بتركيب على هيئة مسمار نانوية (Nanonail) إذ يتكون الساق من قضيب نانوي (shank-Nanorod) والرأس على هيئة زهرة لوتس (lotus-shaped head) [97]، وعملية النمو في مثل هذا التركيب يمكن وصفها بخطوتين أولاً ينمو القصيب النانوي على طول المحور (c) عن طريق استبدال الطبقات الذرية (O) و (Zn) بالتناوب ، وثانياً الرأس أو الوجه العلوي يتبايناً فيه النمو على طول الاتجاه (c) ويتشارع نموه القطري مما يؤدي إلى تشكيل رأس مسماري نانوي على هيئة تركيب سداسي وهذا بحد ذاته له تطبيقات في مجالات عديدة[98]. يمكن وصف المسمار النانوي بأنه على هيئة شكل (tip) وهذا يمكن تطبيقه بمجهر القوة الذرية لمسح سطح العينة وإن الشكل الجميل وال حقيقي لصورة التركيب المسماري لـ (ZnO) هي من أول الصور في العراق لحقيقة هذا التركيب على وفق المسح البحثي حتى عام (2019) ولوحظ أن القضبان النانوية كانت عمودية التوجيه على القواعد ، وعلى الجانب العلوي يبدو مائلاً قليلاً. إن طول ومحاذة القضبان النانوية كانت مرتبطة بأالية أنماء البذور (seeds) فالبذور الموجودة في منطقة الحدود الحبيبية سوف تنمو القضبان بكثافة عالية وأتجاه غير عمودي في حين إن النواة او البذور الموجود على سطح القاعدة ستنمو بكثافة المنخفضة واتجاه عمودي للقضبان [99]، وقد تم حساب قطر القضبان المحضرة باستعمال برنامج (Image-J) للصورة ذات التكبير (Z5, Z4 , Z3 ,Z2 ,Z1) (50.00KX) على التوالي ، وكانت بحدود (33-68 nm، 25-112 nm، 24-75 nm، 20-74nm) على التوالي، وتم حساب

معدل طول القضبان النانوي لعينة (Z2) فكان بحدود nm (555) وتقدر نسبة معدل (الطول / القطر) (Aspect ratio) (11.80). إذ أن معدل القطر يزداد بزيادة درجة حرارة التلدين تقريرياً ما عدا الغشاء (Z3) لها أعلى قيمة من بقية الأغشية والسبب في ذلك يعود إلى الشكل السطحي للغشاء (مسامير النانوية) كما هو موضح في الجدول (7-4).

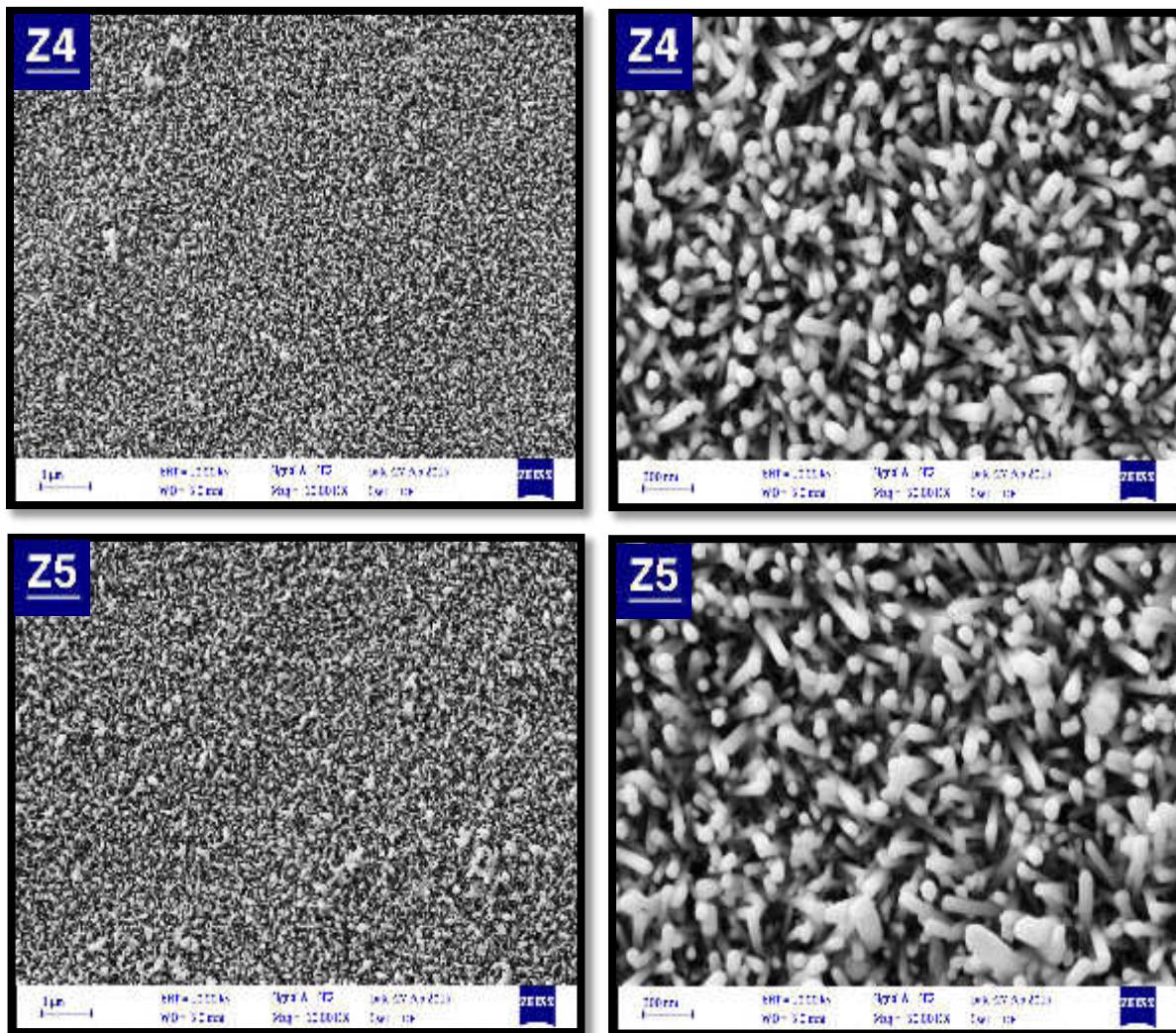
والشكلان (7-4)، (8-4)، يبين قيم قطر القضبان النانوية عند قدرات التكبير (KX 50.00) باستعمال البرنامج الملحق مع المجهر (Z1, Z2, Z3, Z4، Z5) ويكون معدل القطر بحدود -66.99 nm -71.46nm ، (44.66-51.36 nm) ، (26.80-98.25 nm) ، (44.66-65.82 nm) ، (46.89 .( 35.73

**الجدول (7-4):** قيم معدل القطر للقضبان النانوية لـ (ZnO) (المدننة بدرجات حرارة مختلفة).

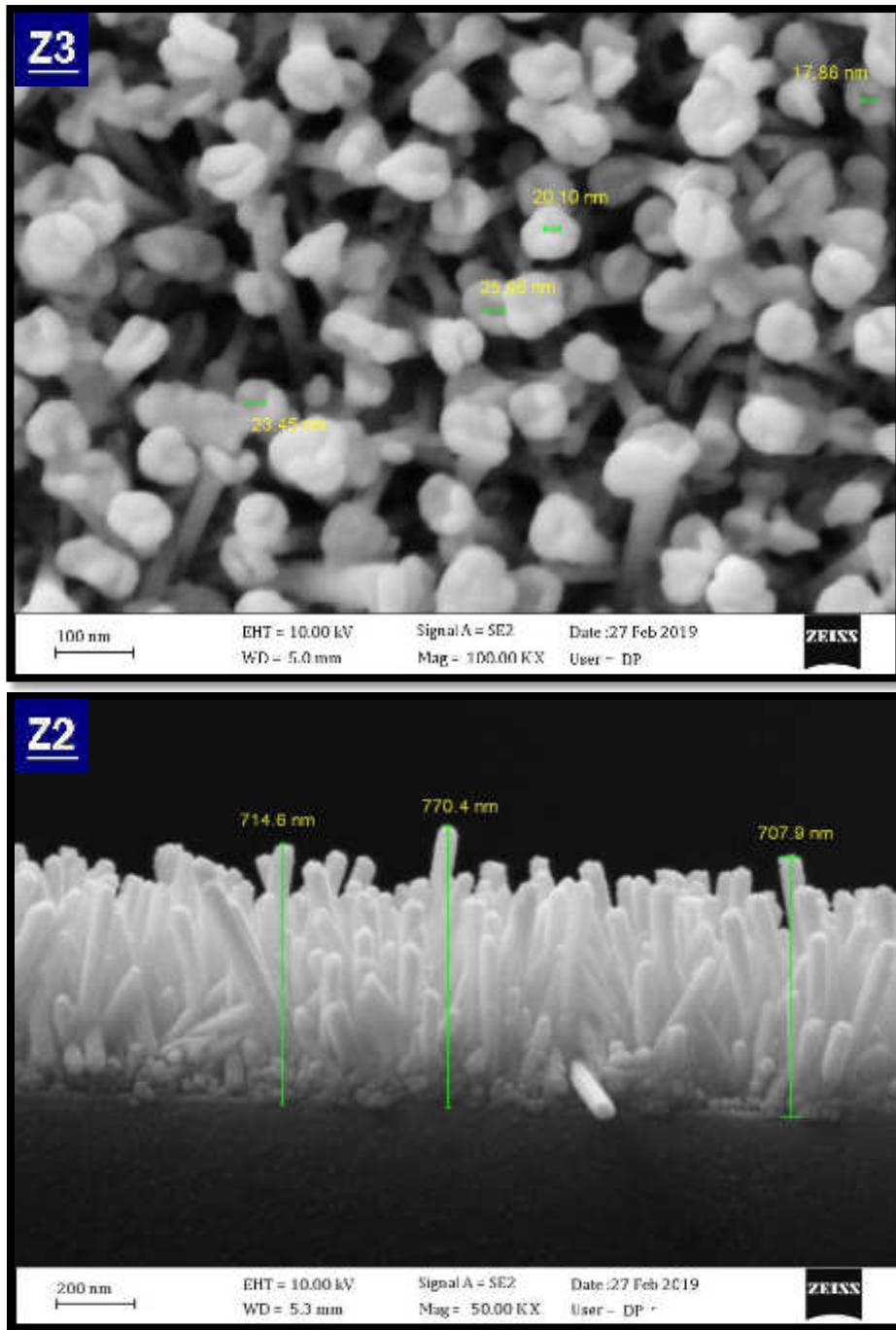
Sample	Z1	Z2	Z3	Z4	Z5
Average Diameter (nm)	42	47	71	50	56



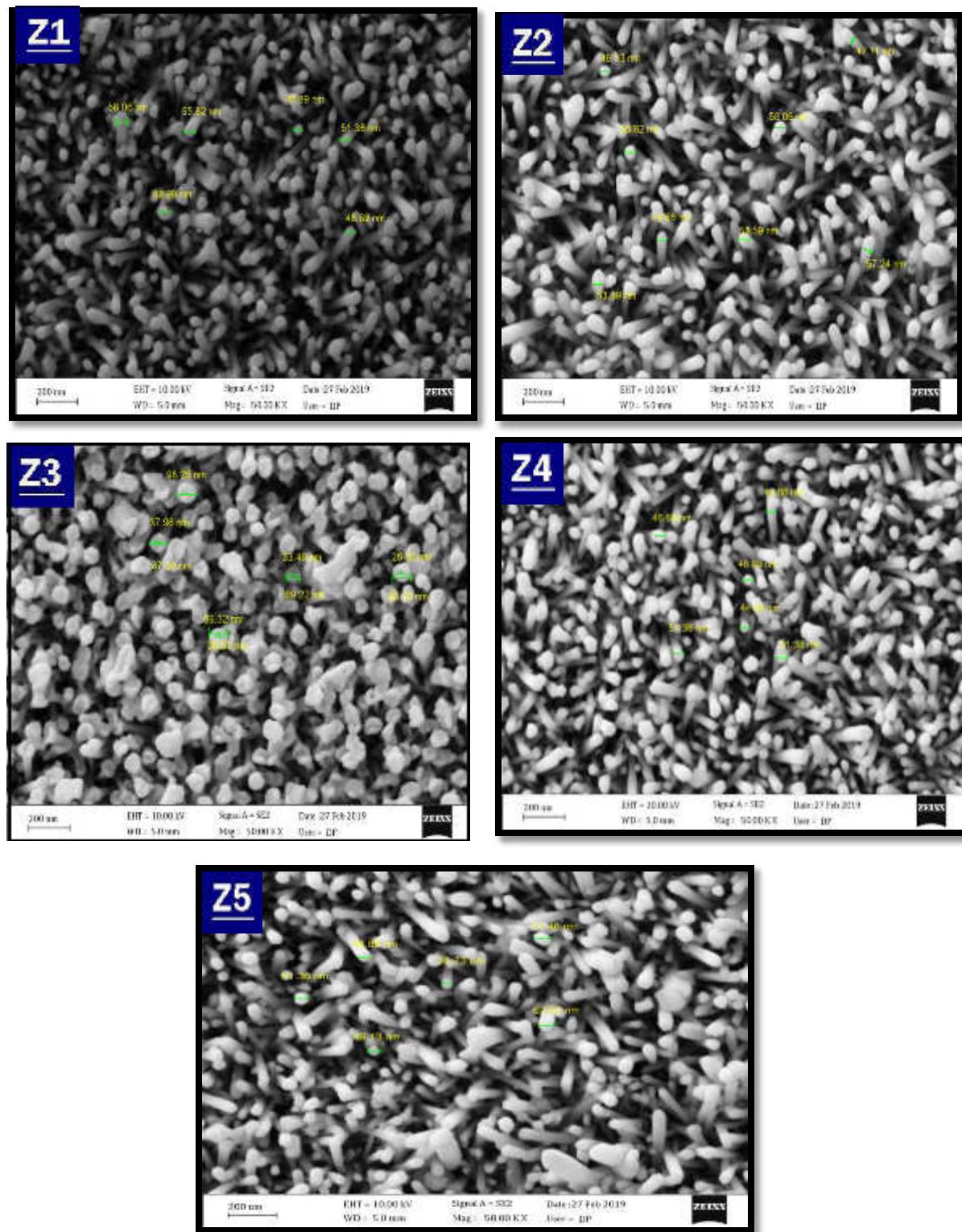
الشكل (5-4): صور (FE-SEM) لأغشية (Z1,Z2,Z3) عند درجة حرارة تلدين .(200,250,300)°C



. ( الشكل(6-4): صور (FE-SEM ) لاغشية (Z4,Z5) الملن عن درجة حرارة ( 350,400°C )



الشكل (7-4): صور (FE-SEM) يبيّن قيم أقطار المسامير الناتوية لغشاء (Z3) عند درجة حرارة تلدين  $300^{\circ}\text{C}$  ذات قدرة تكبيرية (100.00 kx) مع قيم اطوال القطبان الناتوية لغشاء (Z2) عند حرارة تلدين  $250^{\circ}\text{C}$ .

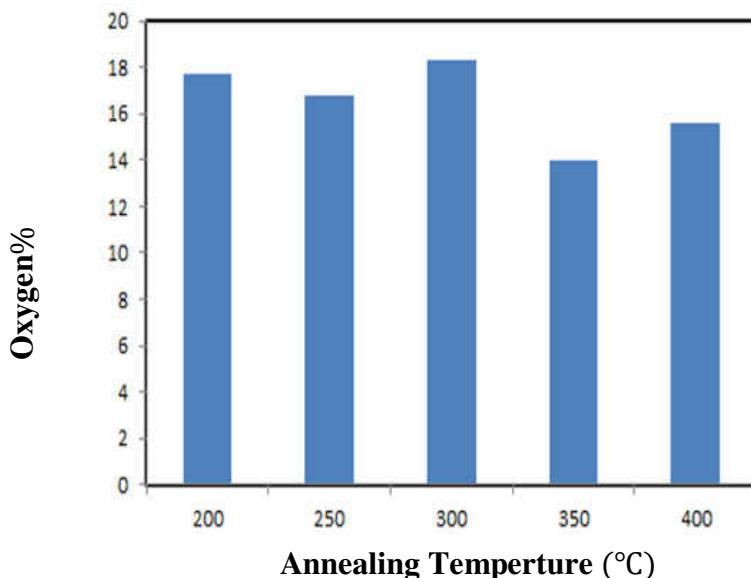


الشكل (8-4): صور (FE-SEM) يبين اقطار القطبان النانوية لـ (Z1,Z2,Z3,Z4,Z5) عند درجة حرارة تدین (200, 250, 300 , 350,400)°C.

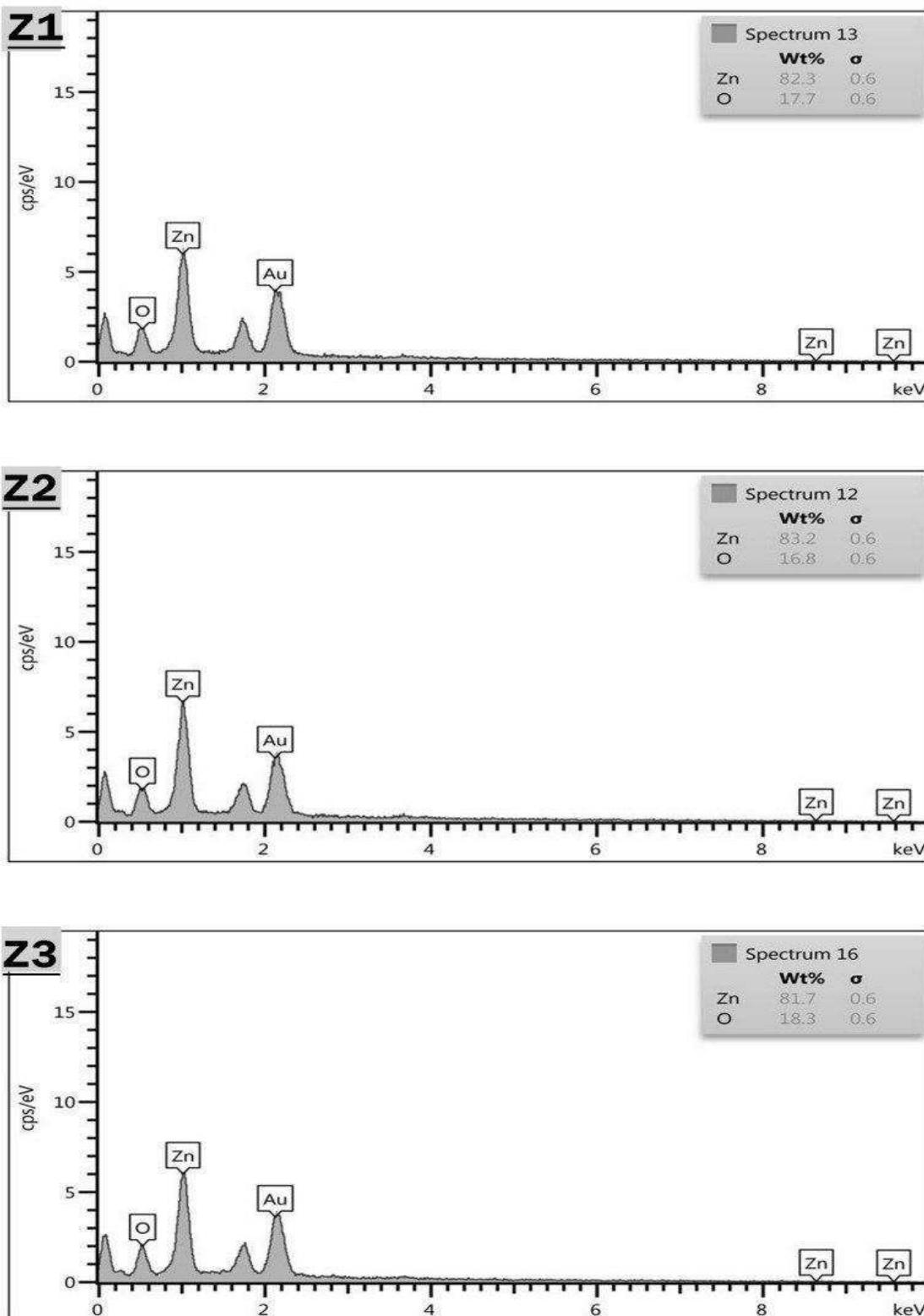
#### (4-2-4) مطياف تشتت الطاقة

### Energy Dispersive X-ray Spectroscopy

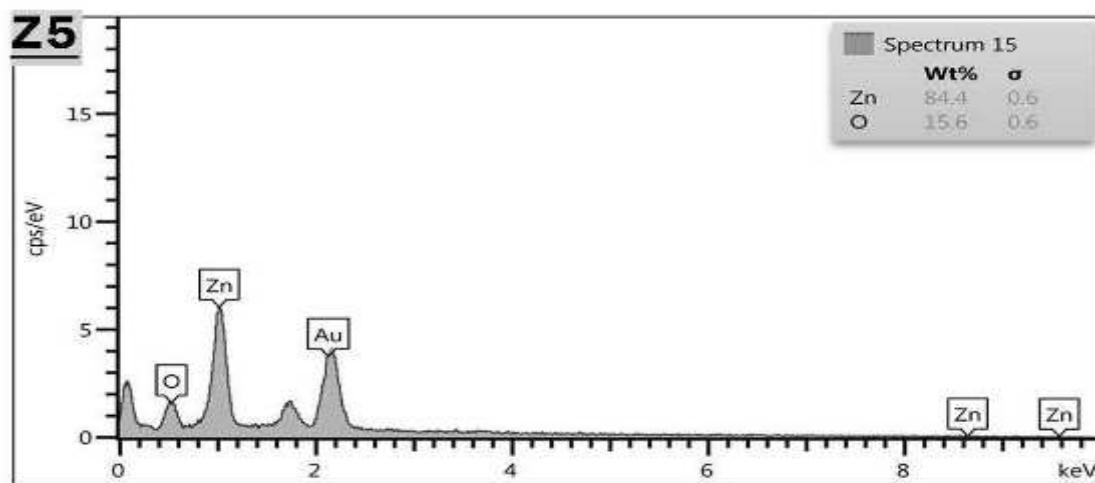
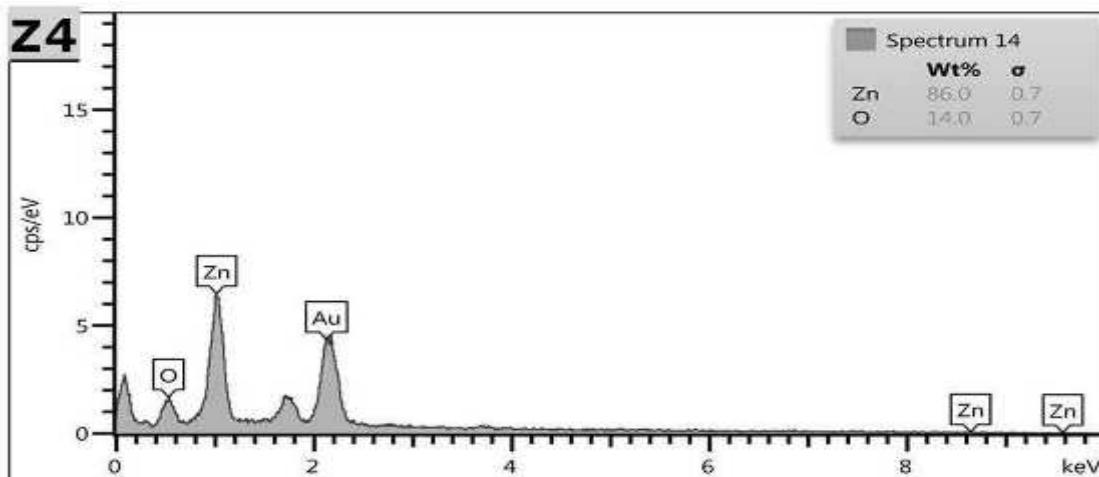
للتأكد من العناصر المكونة للعينات المحضرة تم إجراء فحص (EDX) الملحق بجهاز (FE-SEM) الذي يظهر وجود نسب العناصر المكونة للغشاء بحسب نسبها الوزنية والذرية إذ يكشف الشكلين(4-10)،(4-11) للأغشية ( $Z_1, Z_2, Z_3, Z_4, Z_5$ ) عن ظهور القيم العالية لخطوط طيف الطاقة لكل من الخارصين ذي الطاقات الثلاث متمثلة ب ( $K\alpha, L\alpha$ ) (1kev 8.6 kev , 9.6 kev) وللأوكسجين المتمثل بخط طيف الطاقة ( $K\alpha$ ) (0.21 kev). تعزى هذه النتيجة إلى زيادة كمية الأوكسجين في الطبقات أو المستويات الموضعية ( $O_{interstitial}$ ) ضمن النسق البلوري وبالتالي زيادة فراغات الأوكسجين الحر، إن الانخفاض في كمية الأوكسجين ينتج عنه إزالة جزيئات الأوكسجين الممتصة من سطح القصبان النانوية بسبب الطاقة الحرارية ، مما يؤدي إلى انخفاض عيوب السطح وبالتالي تحسين جودة الأغشية كما مبين في الشكل (9-4). تظهر النتائج التي تم الحصول عليها إلى أن العينة المعدة تتكون فقط من ذرات (Zn) و (O) وكما يلاحظ وجود عنصر الذهب (Au) ويرجع سبب ظهوره إلى طلاء الأغشية بهذا العنصر عند الفحص كما هو مبين في الشكلين (4-11) (4-10) وهذا مؤشر واضح على تكوين قصبان أوكسيد الخارصين النانوية [100].



الشكل (4-9): مخطط لـ (ZnO) يبيّن النسبة المئوية لذرات الأوكسجين بدرجات حرارة تلدين مختلفة.



الشكل (4-10): نتائج فحص (EDS) لـ (Z1,Z2,Z3) عند درجة حرارة تلدين .(200,250,300)°C



الشكل(11-4): نتائج فحص (EDS) لـ (Z4,Z5) عند درجة حرارة تلدين °C (350,400).

### (3-4) نتائج القياسات البصرية

#### Results of Optical Measurements

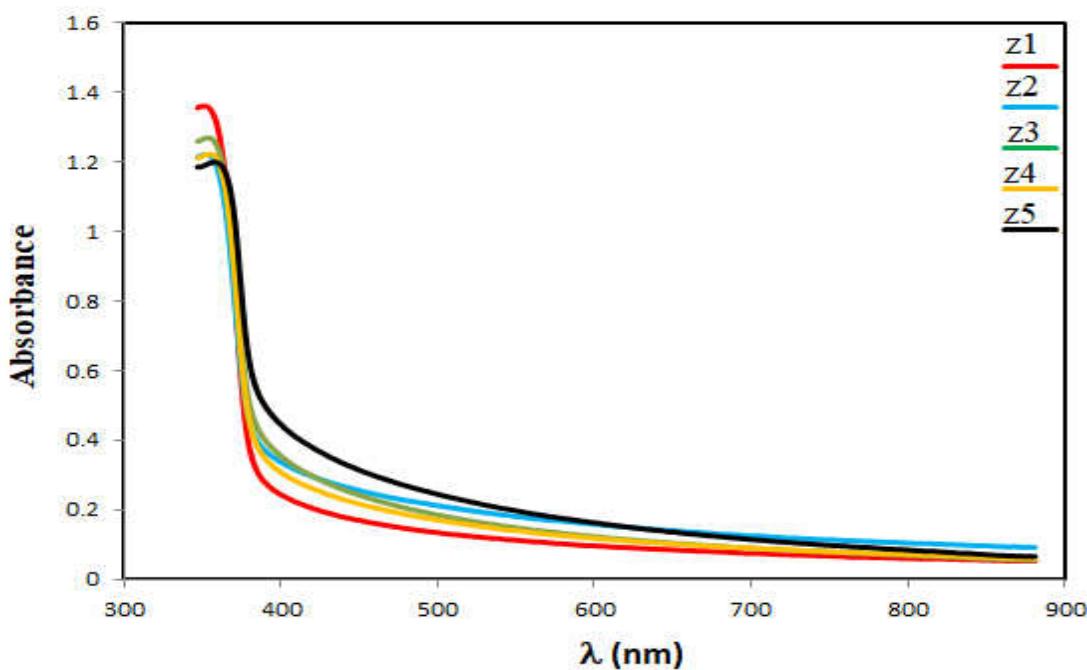
تمت دراسة الخصائص البصرية للأغشية (ZnO) المحضرة بدرجات حرارة تلدين مختلفة (200,250,300,350,400 °C)، وذلك من خلال تسجيل طيفي النفاذية والامتصاصية للأغشية المحضرة كافة. وتم حساب فجوة الطاقة البصرية للانتقالات الألكترونية المباشرة والمسموحة باستخدام معادلة (Tauc)، فضلاً عن حساب معامل الامتصاص ومعامل الخمود كدالة للطول الموجي.

**1-3-4) طيف الامتصاصية**

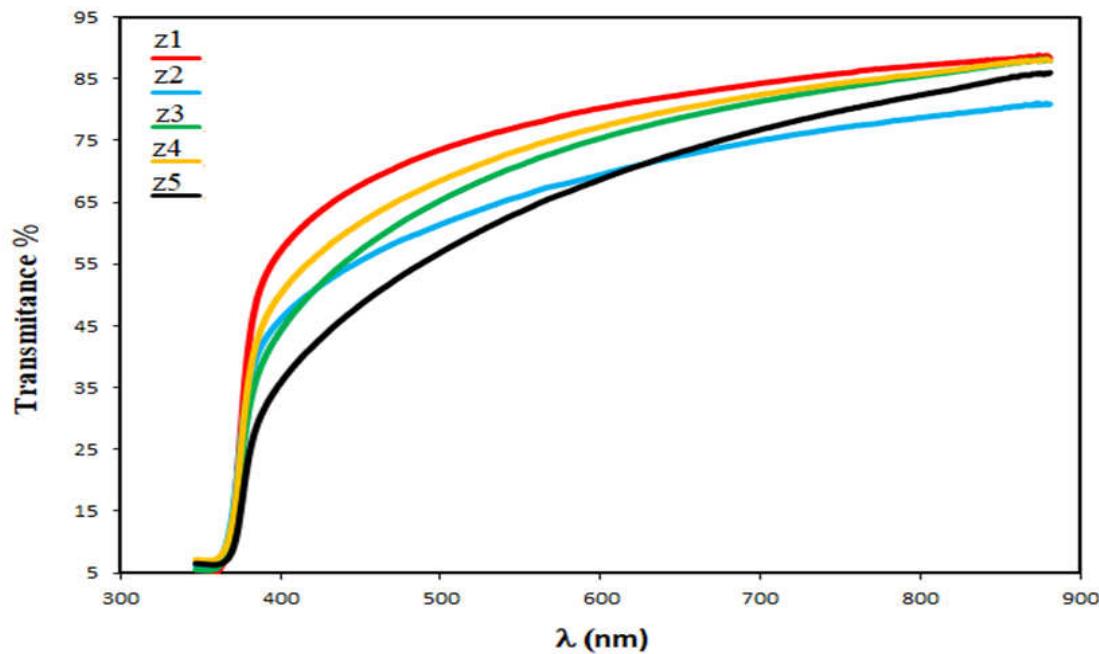
أجريت قياسات الامتصاصية (Absorbance) ضمن مدى الأطوال الموجية (300- 900 nm) لجميع الأغشية المحضرة بعد ترسيبها على أرضيات من الزجاج ، لأجل دراسة تأثير تغير درجة حرارة التلدين على طيف الامتصاصية للأغشية (ZnO) كدالة للطول الموجي اذ أظهرت جميع الأغشية المحضرة امتصاصية عالية في المنطقة المرئية ثم يبدأ طيف الامتصاصية بالانخفاض مع زيادة الطول الموجي وعند الطول الموجي nm (800) الواقع ضمن المنطقة تحت الحمراء القريبة (IR) يكون التناقص بطيئاً لجميع الأغشية وتصل إلى (0.1)، وتفسير ذلك انه عند تلك الأطوال الكبيرة (منطقة الطاقات الواطئة) حيث تكون طاقة الفوتونات الساقطة ضعيفة واقل من قيمة فجوة الطاقة وغير قادرة على تحريز الالكترونات من حزمة التكافؤ إلى حزمة التوصيل فتكون الامتصاصية قليلة، وفي منطقة الأطوال الموجية القصيرة (منطقة الطاقات الفوتونية العالية) إذ يحدث امتصاص عالي عندما تكون طاقة الفوتونات الساقطة تساوي فجوة الطاقة وهذا يدل على أن المادة هي شبه موصل ذات فجوة طاقة واسعة ، الشكل(12) يوضح تأثير درجة حرارة التلدين إذ نلاحظ زيادة قيم الامتصاصية مع زيادة درجة حرارة التلدين وهذا يعود إلى انخفاض العيوب وتحسين التركيب البلوري.

**Transmittance****2-3-4) النفاذية**

يمتاز طيف النفاذية بأنه سلوك معاكس لطيف الامتصاصية ، اذ يوضح الشكل (13-4) طيف النفاذية كدالة للطول الموجي للأغشية أوكسيد الخارصين (ZnO)، إذ يتبين من الشكل أن النفاذية تبدأ على نحو عام بالظهور عند الطول الموجي الذي يمثل الحد الفاصل بين امتصاصية مادة الغشاء ونفاديتها أو ما يسمى بطول موجة القطع ( $\lambda_{\text{cut off}}$ ) ، ومن ثم تزداد النفاذية بصفة عامة بزيادة الطول الموجي للإشعاع الكهرومغناطيسي الساقط على مادة الغشاء، أي عند الأطوال الموجية ذات الطاقات الواطئة، كما لوحظ ان النفاذية تقل مع زيادة درجة حرارة التلدين وتقل نفاذية الأغشية المحضرة بزيادة درجة حرارة التلدين لأن زيادة درجة حرارة التلدين تؤدي الى ترتيب الذرات اكثر وتماسكها بشكل افضل مما يقلل من مقدار النفاذية، وهذا يتفق مع ما توصل اليه الباحث (A. Khayatian) [43]، ونلاحظ أيضاً أن طيف النفاذية يظهر سلوكاً بصرياً متشابهاً كما هو في مجموعة أوكسيد التوصيل الشفافة (TCO) مما يدل على أن الأغشية تصلح لتطبيقات الخلايا الشمسية لأن المنطقة الطيفية الفعالة في الخلايا الشمسية تقع في المنطقة المرئية [101].



الشكل (12-4): طيف الامتصاصية دالة للطول الموجي للأغشية الملدنة بدرجات حرارة مختلفة .(200,250,300,350,400) °C



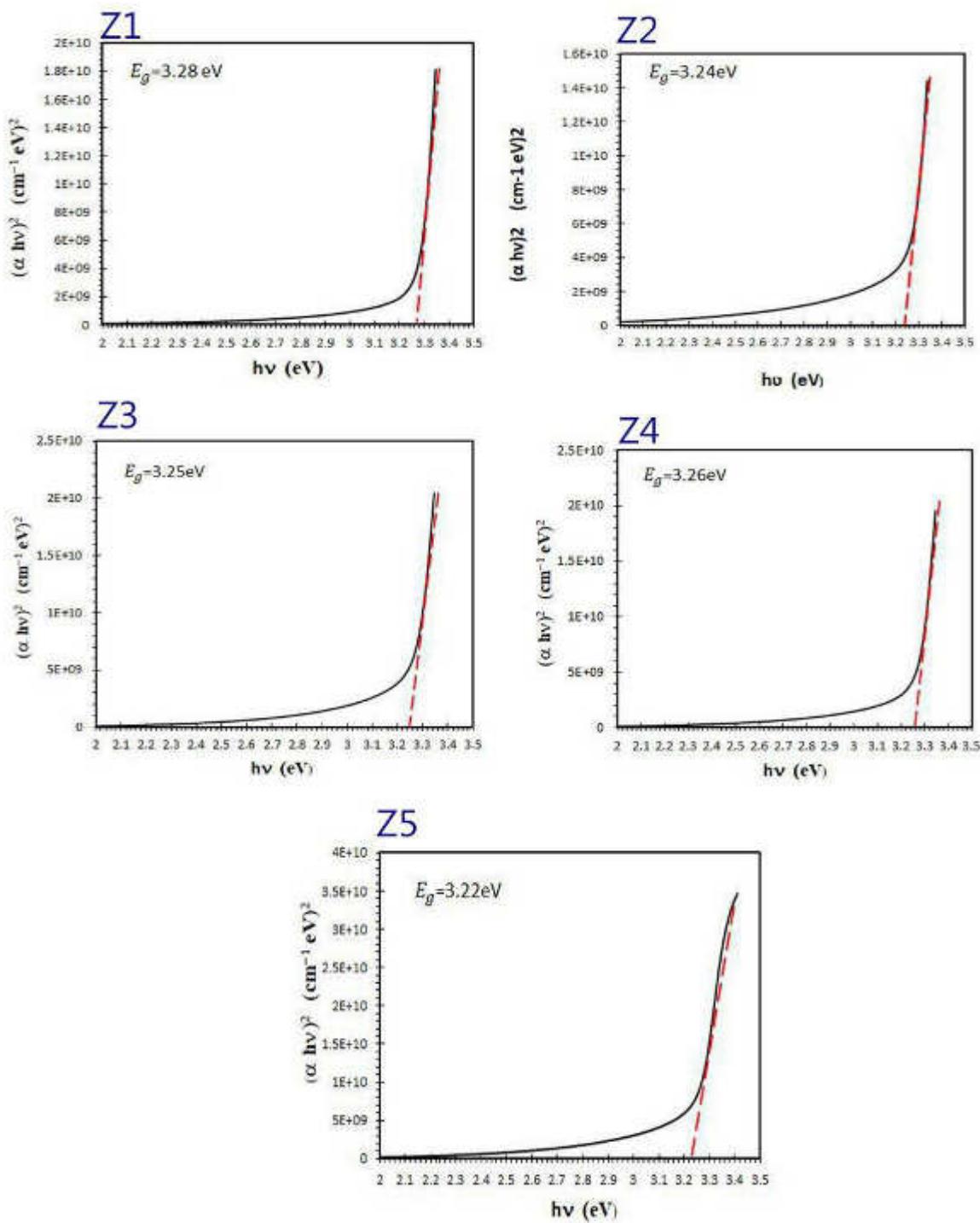
الشكل (13-4): طيف النفاذية دالة للطول الموجي للأغشية الملدنة بدرجات حرارة مختلفة . (200,250,300,350,400) °C

### (3-3-4) فجوة الطاقة البصرية ( $E_g$ ) Optical Energy Gap

إن قيمة فجوة الطاقة تعتمد بصورة عامة على التركيب البلوري للأغشية، وقد تم حساب قيم فجوة الطاقة البصرية للانتقالات الإلكترونية المباشرة المسموحة للأغشية المحضرة كافة باستعمال العلاقة (2 - 10) عند قيمة الثابت ( $r = 1/2$ )، وذلك من خلال رسم علاقة بيانية بين  $(\alpha h\nu)^2$  وطاقة الفوتون الساقط ( $h\nu$ ) ورسم مماس من أفضل خط مستقيم بعد حافة الامتصاص الأساسية ثم نمد المستقيم ليقطع محور طاقة الفوتون عند النقطة  $0 = (\alpha h\nu)^2$ ، وإن نقطة التقاطع في هذه الحالة تمثل قيمة فجوة الطاقة البصرية للانتقالات الإلكترونية المباشرة المسموحة. ونلاحظ في الشكل (14-4) فجوة الطاقة البصرية كدالة لدرجة حرارة التلدين، تغيرت بصورة بسيطة مع درجة حرارة التلدين، ونلاحظ أيضاً أن فجوة الطاقة البصرية كدالة لدرجة حرارة التلدين تقل مع زيادة درجة حرارة التلدين ، وهذا يتفق مع الباحث (Yajie Ren) [47] ويعود هذا إلى تشكيل الحدود الحبيبية أثناء عملية الانماء[102] ، لكنها تبدأ بالزيادة عند درجة حرارة تلدين  $(350^{\circ}\text{C})$ ، وهذا يتفق مع الباحث [103] ويعود هذا إلى تأثير الحجم الكمي والذي ربما يقود إلى تركيب نانوي في الغشاء.

**الجدول (4-8):** قيم فجوة الطاقة لدرجات حرارة التلدين المختلفة.

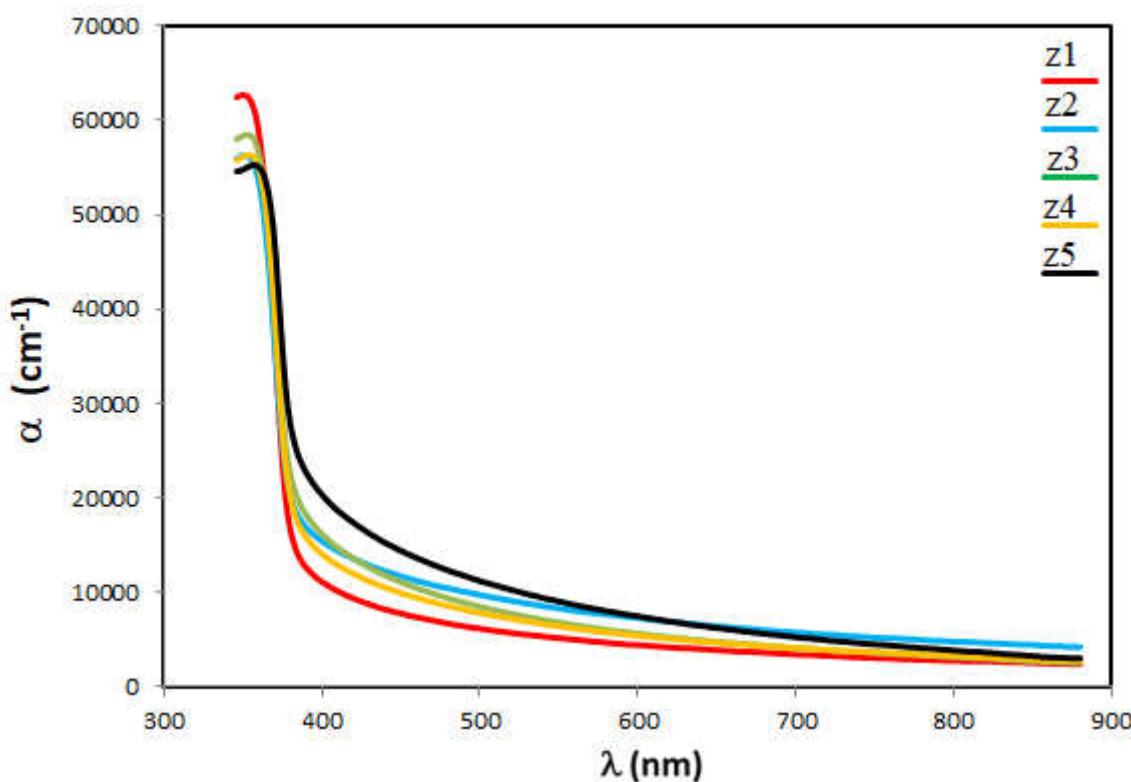
Sample	Z1	Z2	Z3	Z4	Z5
$E_g$	3.28	3.24	3.25	3.26	3.22



الشكل (14-4): قيم فجوة الطاقة البصرية دالة لطاقة الفوتون للاغشية الملونة بدرجات حرارة مختلفة  ${}^{\circ}\text{C}$  . (200,250,300,350,400)

**Absorption Coefficient****(4-3-4) معامل الامتصاص ( $\alpha$ )**

تم حساب معامل الامتصاص من المعادلة (23-2) لجميع الأغشية عن طريق طيف الامتصاصية والنفاذية، وفي الشكل (4-15) نلاحظ أن معامل الامتصاص يقل بزيادة الطول الموجي، وقيم معامل الامتصاص لجميع الأغشية المحضرة كانت ( $\alpha > 10^4 \text{ cm}^{-1}$ ) للأغشية الملدنة ، وهذا يدل على أحتمالية كبيرة للانتقالات الالكترونية المباشرة عند الطاقات العلية [104]، ومن الشكل (4-15) نلاحظ أيضاً أن معامل الامتصاص تزداد مع زيادة درجة حرارة التلدين وأن أعظم قيم له تكون عند الاطوال الموجية القصيرة المقابلة لحافة الامتصاص الاساسية وهذه النتيجة تتفق مع المصدر[105] ، وهذا يُعزى إلى تكوين مستويات موضعية بالقرب من حافة التوصيل.

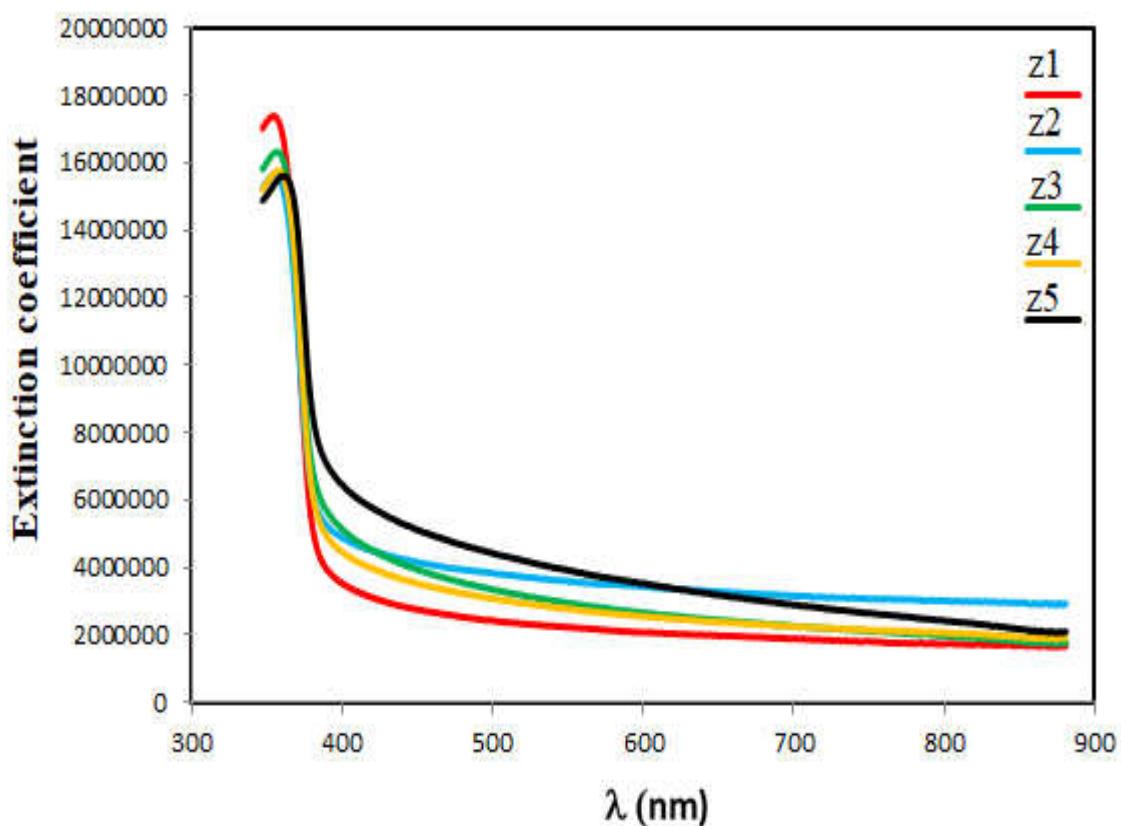


الشكل (4-15): معامل الامتصاص كدالة للطول الموجي للأغشية الملدنة بدرجات حرارة مختلفة (200,250,300,350,400)  $^\circ\text{C}$ .

## Extinction Coefficient

## (K<sub>o</sub>) معامل الخمود

تم حساب معامل الخمود لجميع الأغشية المحضره من العلاقة (2-4) ، إذ يبين الشكل (16-4) تغير معامل الخمود كدالة للطول الموجي لغشاء (ZnO) والمcdn بدرجات حرارة مختلفة، اذ نلاحظ انه يسلك سلوكا مشابها لمنحنى معامل الامتصاص بسبب ارتباطها بالعلاقة (2-4)،اما بالنسبة تأثير درجة حرارة التلدين لوحظ انخفاض قيم معامل الخمود في المنطقة فوق البنفسجية وزيادة في المنطقة المرئية وهذه نتيجة تتفق مع المصدر [106].



الشكل(16-4): معامل الخمود كدالة للطول الموجي للأغشية الملدنة بدرجات حرارة مختلفة . (200,250,300,350,400) °C .

**Conclusions****(4-4) الأستنتاجات**

- 1- بينت نتائج فحوصات(XRD) جميع الأغشية المحضرة ذات تركيب متعدد التبلور(polycrystalline) ومن النوع السادس(Wurtzite Hexagonal)، والاتجاه السائد هو (002).
- 2- نقصان الحجم الحبيبي مع زيادة درجة حرارة التلدين، ويعود هذا مؤشراً للحصول على تركيب نانوي.
- 3- بینت نتائج فحوصات (AFM) ان معدل الجذر التربيعي لخشونة السطح (RMS) تقل مع زيادة درجة حرارة التلدين، مما يعني نقصان الحجم البلوري، وهذا ما يؤكده نتائج حيود الأشعة السينية .
- 4- بینت صور (FE-SEM) أن شكل التراكيب النانوية لـ (ZnO) هي قضبان نانوية ومسامير نانوية وانماهه موجه على طول المحور (c) بالاتجاه (002)، وهو ما يتوافق مع نتائج (XRD) وكذلك بینت القيم الحقيقية لأبعاد هذه التراكيب .
- 5- بینت فحوصات طيف تشتت الطاقة (EDS) وجود العنصرين (Zn) و(O) المكونين لـ (ZnO) .
- 6- دلت نتائج القياسات البصرية الحصول على نفاذية عالية في المنطقة المرئية وقيمة هذه النفاذية تقل بزيادة درجة حرارة التلدين.
- 7- فجوة الطاقة تقل مع زيادة درجة حرارة التلدين.
- 8- امتلاك جميع أغشية (ZnO) معامل امتصاص عالية نسبياً ( $\alpha > 10^4 \text{ cm}^{-1}$ ) مما يدل على أن جميع الانتقالات هي انتقالات الكترونية مباشرة.
- 9- من خلال نتائج القياسات التركيبية والبصرية للأغشية المحضرة كافة نستنتج أن الأغشية مواد فعالة في تصنيع أجهزة الاستشعار وأجهزة الخلايا الشمسية .

**Fucture Works****(5-4) المشاريع المستقبلية**

- 1- تأثير ظروف الترسيب على بعض الخصائص الفيزيائية للأغشية (ZnO) الرقيقة المحضرة بطريقة (APCVD).
- 2- تصنيع ودراسة تأثير ظروف الترسيب للخلية الشمسية (ZnO / P-Si) المحضرة بالطرق الكيميائية.
- 3- تحضير ودراسة خصائص بعض اکاسيد المعادن نانوية التركيب ومقارنتها بالمواد مايكروية.

المصادر

References

## References

- [1] G. Hass and R. E. Thun, "Physics of Thin Films", Academic Press, New York, 1966.
- [2] T. J. Coutts, Active and passive thin film devices. Academic Pr, 1978.
- [3] K. L. Chopra and I. Kaur, "Magnetic Thin Film Devices," in Thin Film Device Applications, Springer, pp. 171–197, 1983.
- [4] I. Giouroudi, J. Kosel, and C. Scheffer, "Recent Developments and Patents on Thin Film Technology," Recent Patents Mater. Sci., vol. 1, no. 3, pp. 200–208, 2008.
- [5] U. Hashim et al., "Comparison of drop casting vs. spray pyrolysis MWCNTs technique for surface modification based interdigitated electrode," in 2015 2<sup>nd</sup> International Conference on Biomedical Engineering (ICoBE), pp. 1–3, 2015.
- [6] H. C. Warad and J. Dutta, Nanotechnology for agriculture and food systems: a view. Microelectronics, School of Advanced Technologies, Asian Institute of ..., 2005.
- [7] Z. Zheng, "Synthesis and modifications of metal oxide nanostructures and their applications." Queensland University of Technology, 2009.
- [8] عطية البردي ، مجلة الفيزياء العصرية ، "دروس من الطبيعة في النانوتكنولوجي " ، العدد السادس ، ص24-19 ، 2009
- [9] D. L. Schodek, P. Ferreira, and M. F. Ashby, Nanomaterials, nanotechnologies and design: an introduction for engineers and architects. Butterworth-Heinemann, 2009.

## References

- [10] K. Byrappa and M. Yoshimura, "Hydrothermal technology—Principles and applications," Handb. hydrothermal Technol., pp. 1–52, 2001.
- [11] P. N. Bhosale, V. V Kondalkar, R. M. Mane, and K. K. V Choudhury Sipra, "Hydrothermal Assisted Synthesis of Hierarchical Nanostructured Metal Oxide Thin Film," J Nanomed Nanotechnol, vol. 6, p. e134, 2015.
- [12] M. Jiao, D. H. Nguyen, V. H. Nguyen, K. Hjort, and H. Nguyen, "Controlled Synthesis and Understanding of Growth Mechanism—Parameters for Atmospheric Pressure Hydrothermal Synthesis of Ultrathin Secondary ZnO Nanowires," *J. Sci. Res. Reports*, pp. 1–10, 2016.
- [13] I. González Valls, *Vertically-aligned ZnO nanostructures for excitonic solar cells*. Universitat Autònoma de Barcelona, 2013.
- [14] Z. L. Wang, "Nanogenerators for self-powered devices and systems." Georgia Institute of Technology, 2011.
- [15] صالح امين كركجي، وليد محمد صالح، طالب حسين الشريفي "خواص المواد الهندسية" ص18-20,102-105. 1990.
- [16] L. H. Van Vlack , "Elements of materials sciene cell" Zmded Addison-Wesdey continuos Int., 1964.
- [17] L. H. Van vlack, "Materials Science for engineer", Addison-Wesdey continuos Int., 1970.
- [18] د. عبد الرزاق اسماعيل "فيزياء المعادن", 1983.

- [19] أنيوفيكوف، م. زاخارون، "المعاملة الحرارية للمعادن والسبائك"، ترجمة د. رافت القوص [19] ، 1972 ،
- [20] زياد طارق خضرير ، "تصميم وتصنيع كاشف التراكيب النانوية المنماة بتقنية APCVD ودراسة بعض الخواص الفيزيائية وظروف الترسيب (ZnO:Fe) " ، أطروحة دكتوراه، كلية / ابن الهيثم ، جامعة بغداد 2011.
- [21] Ü. Özgür., "A comprehensive review of ZnO materials and devices," J. Appl. Phys., vol. 98, no. 4, p. 11, 2005.
- [22] J. K. Behera, "Synthesis and Characterizations of ZnO Nanoparticles." Citeseer, 2009.
- [23] Z. L. Wang, "Zinc oxide nanostructures: growth, properties and applications," J. Phys. Condens. matter, vol. 16, no. 25, p. R829, 2004.
- [24] M.Tzolov, N.Tzenov, D.Dimova-Malinovska, M.Kalitzova, C.Pizzuto, G.Vitali, G.Zollo, and I.Ivanov, " Thin Solid Film ", vol. 396, pp .274-279, 2001.
- [25] D. C. Look, "Recent advances in ZnO materials and devices," Mater. Sci. Eng. B, vol. 80, no. 1–3, pp. 383–387, 2001.
- [26] خالد روكان فليح " دراسة الخواص البصرية والكهربائية لأغشية أوكسيد الخارصين المحضرة بطريقة التبخر الحراري في الفراغ " رسالة ماجستير ، الجامعة المستنصرية ، كلية العلوم . 2004،
- [27] Y. Hsu, H.-C. Li, Y.-J. Yang, and C. Hsu, "Deposition of zinc oxide thin films by an atmospheric pressure plasma jet," Thin Solid Films, vol. 519, no. 10, pp. 3095–3099, 2011.

- [28] K.W.Liu, J.G.Ma, J.Y.Zhang, Y.M.Lu, D.Y.Jiang, B.H.Li, D.X.Zhao, Z.Z.Zhang, B.Yao, and D.Z.Shen, “ Solid State Electron ”, vol. 51, pp. 757-761, 2007.
- [29] T. K. Subramanyam, B. Srinivasulu Naidu, and S. Uthanna, “Physical properties of zinc oxide films prepared by dc reactive magnetron sputtering at different sputtering pressures,” Cryst. Res. Technol. J. Exp. Ind. Crystallogr., vol. 35, no. 10, pp. 1193–1202, 2000.
- [30] K. Takahashi, A. Yoshikawa, and A. Sandhu, “Wide bandgap Semiconductors,” Springer-Verlag Berlin Heidelberg., p. 239, 2007.
- [31] T. H. Meen, W. Water, Y. S. Chen, W. R. Chen, L. W. Ji, and C. J. Huang, “Growth Of ZnO Nanorods by Hydrotherothermal Method Under Different Temperatures,” in 2007 IEEE Conference on Electron Devices and Solid-State Circuits, pp. 617–620, 2007.
- [32] D. Polsonkram et al., “Effect of synthesis conditions on the growth of ZnO nanorods via hydrothermal method,” Phys. B Condens. Matter, vol. 403, no. 19–20, pp. 3713–3717, 2008.
- [33] X. Q. Zhao et al., “Effects of thermal annealing temperature and duration on hydrothermally grown ZnO nanorod arrays,” Appl. Surf. Sci., vol. 255, no. 11, pp. 5861–5865, 2009.
- [34] J. Qiu et al., “The growth mechanism and optical properties of ultralong ZnO nanorod arrays with a high aspect ratio by a preheating hydrothermal method,” Nanotechnology, vol. 20, no. 15, p. 155603, 2009.

- [35] Y. S. Bae, D. C. Kim, C. H. Ahn, J. H. Kim, and H. K. Cho, “Growth of ZnO nanorod arrays by hydrothermal method using homo-seed layers annealed at various temperatures,” *Surf. Interface Anal.*, vol. 42, no. 6-7, pp. 978–982, 2010.
- [36] H. Ghayour, H. R. Rezaie, S. Mirdamadi, and A. A. Nourbakhsh, “The effect of seed layer thickness on alignment and morphology of ZnO nanorods,” *Vacuum*, vol. 86, no. 1, pp. 101–105, 2011.
- [37] U. Alver, W. Zhou, A. B. Belay, R. Krueger, K. O. Davis, and N. S. Hickman, “Optical and structural properties of ZnO nanorods grown on graphene oxide and reduced graphene oxide film by hydrothermal method,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 258, no. 7, pp. 3109–3114, 2012.
- [38] A. A. Al-Owais, “Synthesis and magnetic properties of hexagonally packed ZnO nanorods,” *Arab. J. Chem.*, vol. 6, no. 2, pp. 229–234, 2013.
- [39] H. Wu, M. Xue, J. Ou, F. Wang, and W. Li, “Effect of annealing temperature on surface morphology and work function of ZnO nanorod arrays,” *J. Alloys Compd.*, vol. 565, pp. 85–89, 2013.
- [40] D.-R. Hang, S. E. Islam, K. H. Sharma, S.-W. Kuo, C.-Z. Zhang, and J.-J. Wang, “Annealing effects on the optical and morphological properties of ZnO nanorods on AZO substrate by using aqueous solution method at low temperature,” *Nanoscale Res. Lett.*, vol. 9, no. 1, p. 632, 2014.

- [41] Y.-C. Yoon, K.-S. Park, and S.-D. Kim, “Effects of low preheating temperature for ZnO seed layer deposited by sol–gel spin coating on the structural properties of hydrothermal ZnO nanorods,” *Thin Solid Films*, vol. 597, pp. 125–130, 2015.
- [42] G. N. Narayanan, R. S. Ganesh, and A. Karthigeyan, “Effect of annealing temperature on structural, optical and electrical properties of hydrothermal assisted zinc oxide nanorods,” *Thin Solid Films*, vol. 598, pp. 39–45, 2016.
- [43] A. Khayatian, M. A. Kashi, R. Azimirad, S. Safa, and S. F. A. Akhtarian, “Effect of annealing process in tuning of defects in ZnO nanorods and their application in UV photodetectors,” *Optik (Stuttg.)*, vol. 127, no. 11, pp. 4675–4681, 2016.
- [44] H. Y. Mohammed and S. J. Kasim, “Effect of Substrate and Growth temperature on Zinc Oxide nanorods via Hydrothermal Processing,” *J. Kufa-physics*, vol. 9, no. 2, pp. 114–127, 2017.
- [45] E. Muchuweni, T. S. Sathiaraj, and H. Nyakotyo, “Effect of annealing on the microstructural, optical and electrical properties of ZnO nanowires by hydrothermal synthesis for transparent electrode fabrication,” *Mater. Sci. Eng. B*, vol. 227, pp. 68–73, 2018.
- [46] Y. Zeng, X. Chen, Z. Yi, Y. Yi, and X. Xu, “Fabrication of pn heterostructure ZnO/Si moth-eye structures: Antireflection, enhanced charge separation and photocatalytic properties,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 441, pp. 40–48, 2018.

- [47] Y. Ren, Z. Yuan, J. Fan, W. Huang, and C. Shuai, “Annealing temperature-dependent morphology, structure, and optical properties of well-aligned ZnO nanowire arrays,” *Appl. Phys. A*, vol. 124, no. 9, p. 655, 2018.
- [48] S. F. U. Farhad, N. I. Tanvir, M. S. Bashar, M. S. Hossain, M. Sultana, and N. Khatun, “Facile synthesis of oriented zinc oxide seed layer for the hydrothermal growth of zinc oxide nanorods,” *Bangladesh J. Sci. Ind. Res.*, vol. 53, no. 4, pp. 233–244, 2018.
- [49] M. Kamruzzaman and J. A. Zapien, “Effect of Temperature, Time, Concentration, Annealing, and Substrates on ZnO Nanorod Arrays Growth by Hydrothermal Process on Hot Plate,” *Crystallogr. Reports*, vol. 63, no. 3, pp. 456–471, 2018.
- [50] J. W. Choi, C. M. Lee, C. H. Park, J. H. Lim, G. C. Park, and J. Joo, “Effect of Annealing Temperature on Morphology and Electrical Property of Hydrothermally-Grown ZnO Nanorods/p-Si Heterojunction Diodes,” *J. Nanosci. Nanotechnol.*, vol. 19, no. 3, pp. 1640–1644, 2019.
- [51] يحيى نوري الجمال، ”فيزياء الحالة الصلبة“، الطبعة الثانية، كلية العلوم، جامعة الموصل، 2000.
- [52] A. N. Banerjee, “The design, fabrication, and photocatalytic utility of nanostructured semiconductors: focus on TiO<sub>2</sub>-based nanostructures,” *Nanotechnol. Sci. Appl.*, vol. 4, p. 35, 2011.
- [53] C. Suryanarayana and M. G. Norton, X-ray diffraction: a practical approach. Springer Science & Business Media, 2013.

## References

- [54] Hummel RE. Electronic properties of materials. Springer Science & Business Media. 2011.
- [55] M. Szymańska-Chągot, A. Gruszecka, A. Smolira, J. Cytawa, and L. Michałak, “Mass-spectrometric investigations of the synthesis of silver nanoparticles via electrolysis,” Vacuum, vol. 82, no. 10, pp. 1088–1093, 2008.
- [56] J. Prikulis et al., “Optical spectroscopy of single trapped metal nanoparticles in solution,” Nano Lett., vol. 4, no. 1, pp. 115–118, 2004.
- [57] A. A. Ismail, A. El-Midany, E. A. Abdel-Aal, and H. El-Shall, “Application of statistical design to optimize the preparation of ZnO nanoparticles via hydrothermal technique,” Mater. Lett., vol. 59, no. 14–15, pp. 1924–1928, 2005.
- [58] A. Dwayyan and M. Alsalhi “Introduction to Nanotechnology” King Saud University Press, 1<sup>st</sup> edition, 2007.
- [59] Z. L. Wang, Nanowires and nanobelts: materials, properties and devices. Volume 1: Metal and Semiconductor Nanowires. Springer Science & Business Media, 2013.
- [60] S. Dhara and P. K. Giri, “ZnO Nanowire Heterostructures: Intriguing Photophysics and Emerging Applications,” Rev. Nanosci. Nanotechnol., vol. 2, no. 3, pp. 147–170, 2013.
- [61] T. Pradeep, Nano: the essentials. Tata McGraw-Hill Education, 2007.

- [62] A. Umar, M. M. Rahman, S. H. Kim, and Y. B. Hahn, “ZnO Nanonails : Synthesis and Their Application as Glucose Biosensor of Medicine,” vol. 8, no. 6, pp. 3216–3221, 2008.
- [63] A.-J. Cheng, “One Dimensional Zinc Oxide Nanostructures for Optoelectronics Applications: Solar Cells and Photodiodes.” 2008.
- [64] J. Y. Lin, Z. X. Chen, X. L. He, and W. M. Xie, “Detection of H<sub>2</sub> S at room temperature using ZnO sensors based on Hall Effect,” Int. J. Electrochem. Sci., vol. 12, no. 7, pp. 6465–6476, 2017.
- [65] J. Sinclair and D. Dagotto, “An Introduction to Quantum Dots: Confinement, Synthesis, Artificial Atoms and Applications,” Solid State II Lect. Notes, 2009.
- [66] R. Zhang, “The effect of heat treatment on the physical properties of sol-gel derived ZnO thin films,” Appl. Surf. Sci., vol. 255, no. 11, pp. 5812– 5817, 2009.
- [67] J. W. Brown and H. N. Spector, “Exciton binding energy in a quantum-well wire,” Phys. Rev. B, vol. 35, no. 6, p. 3009, 1987.
- [68] B. L. Mattes and L. I. Kazmerski, “Polycrystalline and Amorphous thin films and devices.” Academic Press Cambridge, 1980.
- [69] C. Kittel, “Introduction to Solid State Physics (John Wiley and Sons, Inc., New York),” 2005.
- [70] أ. د. نعيمة عبد القادر أحمد , أ. د. محمد أمين سليمان، "علم البلورات و الأشعة السينية" ، الطبعة الأولى، مطبعة دار الفكر العربي، القاهرة، 2005 .

## References

- [71] M. Çağlar, S. İlcan, and E. Güvey, "Influence of substrate temperature on structural and electrical properties of ZnO films," 2006.
- [72] M. Santiago, "Introduction to X-Ray Diffractometer." University of Puerto rico, 2007.
- [73] I. Giouroudi, J. Kosel, and C. Scheffer, "Recent Developments and Patents on Thin Film Technology," Recent Patents Mater. Sci., vol. 1, no. 3, pp. 200–208, 2008.
- [74] M. Bizarro and S. E. Rodil, "Physicochemical characterization of photocatalytic materials," in Photocatalytic Semiconductors, Springer, pp. 103–153, 2015.
- [75] S. O. Kasap, Principles of electronic materials and devices", 2<sup>nd</sup>, Mc Graw- Hill, New York, 2002.
- [76] صبحي سعيد الراوي، "فيزياء الالكترونيات"، مطبعة جامعة الموصل، 1980.
- [77] N. F. Mott and E. A. Davis, "Electronic processes in non-crystalline materials, 2nd edn. Clarendon." Oxford, 1979.
- [78] C. M. Wolfe, N. Holonyak and G. B. Stillman, "Physical Properties of Semiconductors", prentice Hall, New York, 1989.
- [79] O. Stenzel, "The Physics of Thin Film Optical Spectra:An Introduction", Germany, 2005.
- [80] R. Zhang, "The effect of heat treatment on the physical properties of sol-gel derived ZnO thin films," Appl. Surf. Sci., vol. 255, no. 11, pp. 5812–5817, 2009.

## References

- [81] J. Pippek, "Semiconductor Optoelectronic Devices", Academic Press University of California, 2003.
- [82] H. A. Wahab, A. A. Salama, A. A. El-Saeid, O. Nur, M. Willander, and I. K. Battisha, "Optical, structural and morphological studies of (ZnO) nano-rod thin films for biosensor applications using sol gel technique," *Results Phys.*, vol. 3, pp. 46–51, 2013.
- [83] J. I. Pankove, "Optical processes in semiconductors Prentice-Hall," New Jersey, vol. 92, 1971.
- [84] C.A. Fitch and R.K. Halliday " Basic Vacuum Technology" Book, 2<sup>nd</sup> Edition ,1998.
- [85] M. H. Mamat et al., "Effects of annealing environments on the solution-grown, aligned aluminium-doped zinc oxide nanorod-array-based ultraviolet photoconductive sensor," *J. Nanomater.*, vol. 2012, p. 8, 2012.
- [86] S. Baruah and J. Dutta, "Effect of seeded substrates on hydrothermally grown ZnO nanorods," *J. sol-gel Sci. Technol.*, vol. 50, no. 3, p. 456, 2009.
- [87] B. Liu and H. C. Zeng, "Hydrothermal synthesis of ZnO nanorods in the diameter regime of 50 nm," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 125, no. 15, pp. 4430–4431, 2003.
- [88] Y. J. Kwon, K. H. Kim, C. S. Lim, and K. B. Shim, "Characterization of ZnO nanopowders synthesized by the polymerized complex method via an organochemical route," *J. Ceram. Process. Res.*, vol. 3, no. 3 PART 2, pp. 146–149, 2002.

- [89] Bode, D., G. Hass, and R. Thun, Physics of Thin Films. Academic Press, New York, 3: p. 275 ,1966.
- [90] H. K. Lichtenthaler and C. Buschmann, “Chlorophylls and carotenoids: Measurement and characterization by UV-VIS spectroscopy,” *Curr. Protoc. food Anal. Chem.*, vol. 1, no. 1, pp. F4-3, 2001.
- [91] C. S. Barrett, “Massalski., TB Structure of Metals.” Pergamon Press: Oxford, UK, 1980.
- [92] C. Sun and D. Xue, “Tailoring anisotropic morphology at the nanoregime: Surface bonding motif determines the morphology transformation of ZnO nanostructures,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 117, no. 10, pp. 5505–5511, 2013.
- [93] U. Seetawan et al., “Effect of calcinations temperature on crystallography and nanoparticles in ZnO disk,” *Mater. Sci. Appl.*, vol. 2, no. 09, p. 1302, 2011.
- [94] S. A. Bidier, M. R. Hashim, and A. M. Aldiabat, “Effect of Postannealing Treatment on Structural and Optical Properties of ZnO Nanorods Prepared Using Chemical Bath Deposition,” *J. Electron. Mater.*, vol. 46, no. 7, pp. 4455–4462, 2017.
- [95] X. Q. Zhao et al., “Effects of buffer layer annealing temperature on the structural and optical properties of hydrothermal grown ZnO,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 255, no. 8, pp. 4461–4465, 2009.

## References

- [96] I. M. Fisher and D. A. Smith, “Grain boundary migration and the texture of films,” *Texture, Stress. Microstruct.*, vol. 13, no. 2–3, pp. 91–99, 1991.
- [97] J. Liu and N. Motta, “The nanonail flower,” *Mater. Today*, vol. 17, no. 6, pp. 307–308, 2014.
- [98] J. Y. Lao, J. Y. Huang, D. Z. Wang, and Z. F. Ren, “ZnO Nanobridges and Nanonails,” pp. 2–5, 2003.
- [99] S.-W. Chen and J.-M. Wu, “Nucleation mechanisms and their influences on characteristics of ZnO nanorod arrays prepared by a hydrothermal method,” *Acta Mater.*, vol. 59, no. 2, pp. 841–847, 2011.
- [100] A. H. Kurda, Y. M. Hassan, and N. M. Ahmed, “Controlling diameter, length and characterization of zno nanorods by simple hydrothermal method for solar cells,” *World J. Nano Sci. Eng.*, vol. 5, no. 01, p. 34, 2015.
- [101] H. Liang and R. G. Gordon, “Atmospheric pressure chemical vapor deposition of transparent conducting films of fluorine doped zinc oxide and their application to amorphous silicon solar cells,” *J. Mater. Sci.*, vol. 42, no. 15, pp. 6388–6399, 2007.
- [102] S. Singh, R. S. Srinivasa, and S. S. Major, “Effect of substrate temperature on the structure and optical properties of ZnO thin films deposited by reactive rf magnetron sputtering,” *Thin Solid Films*, vol. 515, no. 24, pp. 8718–8722, 2007.

- [103] N. Siregar and Motlan, “The Effect of Pre-heating Temperature on Structural and Optical Properties ZnO Thin Film Synthesized using Sol-Gel spin Coating Method,” J. Phys. Conf. Ser., vol. 1120, no. 1, pp. 0–6, 2018.
- [104] M.K. Erhaima, “Structural and Optical Properties of ZnO : Co (CZO) Thin Films Prepared by Chemical Spray Pyrolysis Method” , M. Sc. Thesis, University of Baghdad, 2010.
- [105] S. W. Xue et al., “Effects of post-thermal annealing on the optical constants of ZnO thin film,” J. Alloys Compd., vol. 448, no. 1–2, pp. 21–26, 2008.

## Abstract

In the present work, the effect of annealing process on optical and structural properties of (ZnO) thin films have been studied at different temperatures( 200, 250, 300, 350, and 400 °C). Hydrothermal technique was employed to synthesize Zinc oxide ZnO nanorod arrays on glass substrates ,which were pre-coated by ZnO seed layers at growth temperature of 180 °C. The results of X-ray diffraction tests showed that all prepared (ZnO) thin films have possess a hexagonal Wurtizite polycrystalline structure with preferable orientation of (002) plane. The highest crystallite size obtained was about (58nm) at annealing temperature of 250 °C. The surface morphology which achieved by the field emission scanning electron microscopy (FE-SEM) showed that all (ZnO) films have nano structures with nanorod and nanonail shapes. Generally, the diameters of nanorods structure increased with increases annealing temperature in the range of (42nm -56nm). The energy dispersion spectrum (EDS) had the presence of the constituent basic elements of the films with clear precision percent of Zn-O compositions. The results of the atomic force microscopy (AFM) test showed the topography of the surface clearly and accurately. In addition, increasing the annealing temperature of the films was lead to decrease in root mean square roughness from 85nm to 45nm.

The optical properties measurement, transmittance (T) and absorbance (A) of ZnO, films at temperature of 200 °C was in the wavelength range of (350- 700) nm, were as high as (85%), which make it Suitable for applications in the field of solar cells and sensors, results also shows that the transmittance decreases with increasing annealing temperature. The optical energy gap values of the prepared films were in the range (3.28-3.22 eV) which decreased by increasing the annealing temperature from (200 to 400) °C.



*Republic of Iraq  
Ministry of Higher Education  
and Scientific Research  
University of Diyala  
College of Science  
Department of Physics*



## ***Synthesis and Characterization of Zinc Oxide Nanostructures by Hydrothermal Method***

A Thesis

Submitted to the Council of the College of Science-University of Diyala  
in Partial Fulfillment of the Requirements for the Degree of Master  
Science in Physics

*By*  
***Fatimah Yaseen Mohammed***  
B.Sc. in Physics (2012)

*Supervised by*

**Prof. Dr. Ziad T. Khodair**

**Dr. Mahmood M. Kareem**

**2020 A.D.**

**1441 A.H.**