الجامعة الأسمرية الإسلامية
كلية العلوم – زليتن
قسم الفيزياء

دراسة الخصائص الفيزيائية لمادة أكسيد الزنك (ZnO)المطعم بالماغنسيوم (Mg) و المرسبة بتقنية ترسيب بالحمام الكيميائي(CBD)

إعداد الباحثة :منيرة فرج سالم الراكشي

تحت اشراف :أ. د. عمر فرج فرحات
أستاذ فيزياء – الجامعة الأسمرية الإسلامية

قدمت هذه الرسالة استكمالا لمتطلبات الإجازة العليا (ماجستير) في علوم الفيزياء

العام الجامعي :1447/1446 هـ الموافق 2025 /2026م

الجامعة الأسمرية الإسلامية
الإدارة العامة
إدارة الدراسات العليا والتدريب

نموذج د. ع. (31)
التاريخ: / /
الموافق: 29 / 01 /2026م

قرار لجنة مناقشة رسالة الإجازة العالية (الماجستير)

عملا بقرار السيد/ رئيس الجامعة رقم (58) لسنة 2026م، الصادر في 20 / 01 / 2026م، القاضي بتشكيل لجنة لمناقشة رسالة علمية للحصول على درجة الإجازة العالية (الماجستير) في تخصص / الفيزياء المقدمة من الطالب/ **منيرة فرج الراكشي** كلية/ العلوم وعنوانها:

دراسة الخصائص الفيزيائية لمادة أكسيد الزنك النانونية (ZNO)المطعمة بالماغنسيوم (MG) والمرسبة بتقنية ترسيب الحمام الكيميائي (CBD).

وتتكون اللجنة من الاساتذة:

1. د. عمر فرج فرحات	الجامعة/ الاسمرية الإسلامية	مشرفا ومقررا.
2. د.عبدالرحمن رجب النيفرو	الجامعة/ جامعة المرقب	عضوا .
3. أ.د. حسن إبراهيم الاشهب	الجامعة/ جامعة طرابلس	عضوا.

عقدت اللجنة جلسة علنية علي تمام الساعة/ الحادية عشر من صباح يوم/ الخميس الموافق: 29/ 01 /2026م، بقاعة الاجتماعات بالكلية لمناقشة الرسالة وتقويم مستواها العلمي والمنهج الذي اتبعه الباحث والمصادر التي استخدمها في دراسته، وقررت ما يلي:

بعد اتمام الطالبة/ **منيرة فرج الراكشي** لمتطلبات الدراسات العليا واجتياز امتحاناتها ومناقشة رسالتها وتقويمها تقرر: **إجازتها بدون ملاحظات .**

توقيعات أعضاء لجنة المناقشة:

1. د. عمر فرج فرحات	الجامعة/ الاسمرية الإسلامية	التوقيع:.....
2. د. عبدالرحمن رجب النيفرو	الجامعة/ المرقب	التوقيع:.....
3. أ.د. حسن إبراهيم الاشهب	الجامعة/ جامعة طرابلس	التوقيع:.....

يعتمد:

عميد الكلية
.....

رئيس الجامعة
.....

يعد من عشرة (10) نسخ

الإقرار

أقر أنا/ منيرة فرج سالم الراكشي ،بأن ما اشتملت عليه الرسالة انما هو نتاج جهدي الخاص ،بإستثناء ماتمت الإشارة إليه حيثما ورد ،وأن هذه الرسالة ككل أو أي جزء منها لم يقدم من قبل لنيل أي درجة علمية ،أو بحث علمي لدي أي مؤسسة تعلمية أو بحثية أخرى ،وللجامعة حق توضيف الرسالة والإستفادة منها مصدرا مرجعيا للمعلومات ،لأغراض الاطلاع أو الإعادة أو النشر بما لايتعارض وحقوق الملكية الفكرية المقررة بالتشريعات النافذة .

التوقيع :

التاريخ : 2026/3/11م

Abstract

This study provide clarifies the effects of Mg doping $(0 - 10\%)$ on the structural, morphological, and optical characteristics of magnesium-doped zinc oxide (Mg-doped ZnO) nanorods. According to XRD result, a (002) peak shift from $34.4°$ to $34.49°$ and a 24.8% drop in crystallite size to $31.8\,nm$ at 10% Mg are indicators of a stable wurtzite structure with progressive lattice contraction. From homogeneous, densely packed nanorods with an inter-rod spacing of about 500 nm in pure ZnO to wider, rougher nanorods and hexagonal structures at 10% Mg, SEM shows a morphological evolution that reflects changed growth kinetics. Increasing Mg incorporation (0 to 0.71 wt%) is EDX spectroscopy, with higher concentrations showing better doping efficiency. Reduced p-d repulsion and quantum confinement effects are responsible for the blue shift in the absorption edge (380 nm to 326 nm) and band gap widening (3.26 eV to 4.24 eV) seen by UV-Vis spectroscopy. Optimal optical clarity is indicated by visible transmission peaks at 6–8% for 10% Mg, whereas. These results highlight 10% Mg is balances improved optical performance, morphological refinement, and structural integrity. As a result, Mg-doped ZnO nanorods are attractive options transparent conducting oxides, and smart windows layer.

Keywords: Zinc oxide nanorods; Magnesium doping; Chemical bath deposition; Optical transmission; Crystal structure; Morphological evolution.

الملخص

تتناول هذه الدراسة تأثيرات تشويب (تطعيم) قضبان أكسيد الزنك النانوية بالمغنيسيوم ضمن نطاق تركيزات (0–10%) على خصائصها البنيوية، والسطحية، والبصرية. أظهرت نتائج حيود الأشعة السينية (XRD) انزياح الذروة (002) من °34.4 إلى °34.49 وانخفاض حجم البلورات بنسبة 24.8% ليصل إلى 31.8 nm عند تركيز 10% من المغنيسيوم، وهو ما يعكس بنية بلورية سداسية مستقرة مع انكماش شبكي تدريجي.

كما كشف المجهر الإلكتروني الماسح (SEM) عن تحوّل في التضاريس الدقيقة علي السطح؛ حيث تتغير القضبان النانوية المتجانسة والمعبأة بكثافة بمسافات فاصلة تقارب 500 nm في أكسيد الزنك النقي إلى قضبان أوسع وأكثر خشونة ذات هياكل سداسية عند نسبة 10% من المغنيسيوم، بما يشير إلى تغير ديناميكية النمو.

أما نتائج مطيافية الطاقة المشتتة للأشعة السينية (EDX) فأظهرت زيادة محتوى المغنيسيوم

من (0 إلى0.71 wt%) مع تحسن كفاءة التشويب عند التركيزات الأعلى. ويُعزى الانزياح نحو الأزرق في حافة الامتصاص من (380 nm إلى 326 nm) واتساع فجوة النطاق من (3.26 eV إلى (4.24 eVفي مطيافية الأشعة فوق البنفسجية–المرئية إلى انخفاض تنافر p–d وتأثيرات الاحتجاز الكمي.

وتشير قمم النفاذية البصرية الظاهرة عند تركيزات 6–8% إلى أن نسبة 10% من المغنيسيوم تحقق أفضل وضوح بصري، وهو ما يعكس تحسينًا في الأداء البصري والدقة البنيوية والسلامة الهيكلية عند هذا التركيز. وبناءً على ذلك تُعد قضبان أكسيد الزنك النانوية المطعّمة بالمغنيسيوم خيارًا واعدًا لتطبيقات الأكاسيد الموصلة الشفافة وطبقات النوافذ الذكية.

الكلمات المفتاحية: قضبان أكسيد الزنك النانوية؛ تشويب المغنيسيوم؛ الترسيب بالحمام الكيميائي ؛ النفاذية البصرية؛ البنية البلورية؛ التطور البنيوي .

الشكر والتقدير

الحمد لله رب العالمين ،حمدا يليق بجلال وجهه وعظيم سلطانه ،والصلاة والسلام على سيدنا محمد ، وعلي آله وصحبه أجمعين .

أتقدم بخالص الشكر وعظيم التقدير إلى الله سبجانه وتعالى ، الذي وفقني وأعانني على إتمام هذه الرسالة فله الحمد أولاً و آخراً.

ثم أتقدم بجزيل الشكر و الامتنان إلى الأستاذ الدكتور / عمر فرج فرحات ، المشرف على هذه الرسالة ،لما أولاني من رعاية علمية ،وتوجيهات سديدة ،ونصائح قيمة ،ومتابعة مستمرة كان لها بالغ الأثر في إنجاز هذا العمل .

كما أتقدم بخالص الشكر والتقدير إلى السادة أعضاء لجنة المناقشة ، لتفضلهم بقبول مناقشة هذه الرسالة ،وماسيبدونه من ملاحظات علمية قيمة تسهم في تطويرها وإثرائها.

ولايفوتني أن أعبر عن عظيم امتناني لأسرتي الكريمة ،ولكل من ساندني وقدم لي العون والدعم والتشيع ، سائلا الله تعالى أن يجزيهم عني خير الجزاء .

وختاماً ، أسأل الله عز وجل أن يجعل هذا العمل خالصاً لوجهه الكريم ، وأن ينفع به الباحثين ، وأن يوفق الجميع لما فيه الخير والسداد .

والله ولي التوفيق .

المحتويات

الفصل الأول:

1.1 المقدمة (introduction) 1

1.2 أهداف البحث (Research objectives) 3

1.3 أهمية الدراسة (The importance of the study) 4

1.4 منهجية الرسالة (Materials and Methods)..... 4

1.4 هيكل الأطروحة(Thesis structure) 4

5.1 دراسات السابقة (Literature Review) : 5

الفصل الثاني (الخصائص الفيزيائية والبصرية والإلكترونية لأكسيد الزنك وتطعيمه وتحضيره كيميائياً) 13

وتطعيمه وتحضيره كيميائياً .....

2.1 مقدمة الفصل (Chapter introduction) 13

2.2 خلفية أكسيد الزنك (Zinc Oxide Background) : 14

2.3 الترابط الكيميائي لأكسيد الزنك (Chemical binding of Zinc Oxid) 15

2.4 التركيب البلوري (Crystal structure)..... 18

2.4.1 الخصائص الناتجة عن البنية البلورية (Properties derived from the crystal struction) 21

2.5 الخصائص البصرية (Optical properties) 22

2.5.1 الخصائص البصرية لأكسيد الزنك (Optical properties of zinc oxide) : 23

2.5.2 تحسين الخواص البصرية (Improve optical properties): 24

2.6 الخواص الإلكترونية (Electronic Properties) 25

2.6.1 مزايا فجوة الطاقة الواسعة في أشباه الموصلات لتطبيقات الإلكترونيات : 25

(Advantages of wide energy gap in semiconductors for electronic application): 25

2.6.2 بنية النطاق الإلكتروني (Electronic band structure) 26

2.6.3 التركيب الإلكتروني التفصيلي لأكسيد الزنك(Detailed electronic structure of zinc oxide) 26
2.6.4 تأثير الشوائب على بنية النطاق (Effect of impurities on the band structure) 28
2.7العيوب البلورية والتطعيم في أكسيد الزنك (Defects and Doping in ZnO).....29
2.7.1 فراغ الأكسجين (Oxygen Vacancy).....29
2.7.2 فراغات الزنك (Zinc Vacancy).....30
2.7.3 ذرات الزنك البينية (Interstitial Zinc) 30
2.7.4 العيوب الخارجية(Extrinsic Defects) 31
2.8 تقنية الترسيب بالحمام الكيميائي(Chemical Bath Deposition - CBD).....34
2. 8.1 المبدأ العام : 34
2. 8.2 أبرز مزايا تقنية الترسيب بالحمام الكيميائي (CBD).....34
(Kay advantages of chemical bath deposition (CBD) technique).....34
2 . 8.3 العوامل المؤثرة على عملية الترسيب بالحمام الكيميائي : 35
(Parameters influencing the chemical bath deposition process) 35
الفصل الثالث (المواد والطريقة التجريبية وتقنيات التوصيف) 37
3.1 مقدمة الفصل (Chapter introduction).....38
3.2 مخطط سير عملية التحضير وتحليل مراحلها.....
(Flowachart of the proparation process and analysis of its stages).....38
3.2.1 تحليل مخطط التحضير(Analysis of the preparation diagram) 38
3.2 المواد الكيميائية والتحضير التجريبي (Chemical Substances and Experimental Preparation).....40
3.2.1 تحضير القضبان النانوية 40
3.2.2 تحضير الركيزة وتكوين طبقة البذور (Substrate preparation and Seed Layer Formation).....42
3.2.3 تحضير محلول النمو وترسيب القضبان 44
3.2.4 تلدين الشرائح (Annealing) 46

3.3 ميكانيكية النمو و ما يصاحبها من عمليات كيميائية:.....47

3.4 تقنيات التوصيف والتحليل (Characterization and Analysis Techniques).....50

3.4.1 حيود الأشعة السينية(X-ray Diffraction) 50

3.4.2 التوصيف المجهري والتحليل العنصري

(Microscopic Characteriztion and Elemental Analysis) 55

3.4.3 التوصيف البصري(Characterization Visual): 57

الفصل الرابع (النتائج والمناقشة)..... 65

4.1.1 مناقشة تأثير تطعيم العينات بالمغنسيوم على أنماط حيود الأشعة السينية XRD

(Discussion of the Effect of Magnesium Doping on the X-ray Diffraction Patterns of the Samples) 69

4.1.2 التحليل الطيفي البصري باستخدام جهاز الأشعة فوق البنفسجية لقضبان نانوية من ZnO مع وبدون تطعيم بالمغنسيوم.

(UV-Vis Optical Spectroscopic Study of Magnesum-Doped and Undoped ZnO Nanorods). 71

4.2.2 مناقشة تأثير التطعيم الماغنسيوم على نتائج التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية والمرئية

(Discussion on the Influence of Mg Doping in UV-Vis Spectral Analysis).....73

4.2.3 تحليل نفاذية الأشعة فوق البنفسجية لقضبان نانوية من أكسيد الزنك النقي والمضاف إليه المغنسيوم

(UV Transmittance Analysis of Pure and Magnesium –Doped ZnO Nanorods) 75

4.2.4 التغيرات التدريجية في نفاذية الأشعة فوق البنفسجية مع التطعيم بالمغنيسيوم

(Gradual Changes in UV Transmittance with Magnesium Doping) 78

4.2.5 تحليل فجوة النطاق والخصائص البصرية لقضبان أكسيد الزنك النانوية المطعمة بالمغنيسيوم

(Band Gap Analysis and Optical Properties of Magnesium-Doped Zinc Oxide Nanorode) 78

4 تحليل طاقة اورباخ Urbach energy:..... 81

4.2.7 تحليل EDX لقضبان أكسيد الزنك النانوية النقية والمُشبَّعة بالمغنيسيوم

85 .....(EDX Analysis of Pure and Magnesium –Doped Zinc Oxide Nanorods)

4.3.7 التطور السطحي لقضبان أكسيد الزنك النانوية المطعمة بالمغنيسيوم مع تركيزات متفاوتة

(Surface Evolution of Magnesium –Doped ZnO Nanorods with Varying Doping

888 .....Concentrations)

الفصل الخامس : الاستنتاجات 91

5.1 الاستنتاج (Conclusion).....92

5.2 استنتاجات حول التكوين البنيوي والتأثيرات الناتجة عن التطعيم بالمغنسيوم

93 .....(Conclusions on the Structural Compoistion and the Effects of Magnesium Doping):

5.3 التوصيات (Recommendations):.....94

المراجع (References)

96..... .....

فهرس الجداول

جدول (2.1): التوزيع الإلكتروني لعناصرO وZn 16

جدول (2.2): الخصائص الفيزيائية لا كسيد الزنك عند رجة حرارة (300 K) 21

جدول (4.1) : ملخص بيانات حيود الأشعة السينية لعينات تحتوي على تراكيز مختلفة من المغنسيوم 70

جدول (4.2): ملخص الخصائص الطيفية والبصرية(UV-Vis) ل أكسيد الزنك النقي 72

والمطعم بتركيزات مختلفة من Mg

جدول (4.3): ملخص خصائص النفاذية لتركيزات الماغنسيوم المختلفة 77

جدول (4.4): طاقة لورباخ لاكسيد الزنك النقي والمطعم بالمغنسيوم 82

فهرس الأشكال

الشكل (2.1): يوضح التصور الجزئي للنموذج 16

الشكل (2.2): يوضح هندسة رباعي السطوح لمدرات 17

الشكل (2.3): يوضح الشكل البنية البلورية لأكسيد الزنك في ثلاث أطوار مختلفة 20

الشكل(2.4): يعرض مواقع مستويات العيوب داخل فجوة الطاقة 25

الشكل (2.5): تعرض الرسوم البيانية بنية النطاق الإلكتروني لأكسيد الزنك (ZnO) 27

الشكل (2.6) : يمثل بنية هيكل الفرقة (Electronic band structure) لاكسيد الزنك 28

الشكل (2.7): يعرض أنواع العيوب النقطية 31

الشكل (3.1): عملية تحضير قضبان أكسيد الزنك المطعم بالمغنسيوم 39

الشكل (3.2): يوضح مراحل اعداد الركيزة 43

الشكل (3.3): يوضح تحضير محلول النمو 44

الشكل (3.4): يبين طريقة تثبيث الركيزة في الكأس 45

الشكل (3.5): يتم عرض الكأس المحتوية علي الشرائح المثبتة ومحلول النمو ،والتي توضع داخل الفرن لتنفيد التكوين الحراري للقضبان 45

الشكل (3.6): الشرائح بعد الترسيب 46

الشكل (3.7): مخطط طرق التوصيف 49

الشكل (3.8): مخطط تخطيطي لنظام مقياس الحيود 51

الشكل(3.9): التمثيل البياني لقانون براج 52

الشكل(3.10): يمثّل مخططاً تفصيلياً يُوضح مكونات وعمل المجهر الإلكتروني الماسح (SEM) 56

الشكل(3.11): يوضّح المكوّنات الأساسية لجهاز تحليل الاشعة فوق البنفسجية والمرئية 59

الشكل(3.12): يوضح فجوة الطاقة المباشرة والغير مباشرة لأشباه الموصلات 62

الشكل (4.1): أنماط حيود الأشعة السينية (XRD) لقضبان أكسيد الزنك (ZnO) النانوية النقية والمطعَّمة بأيونات المغنيسيوم. 68

الشكل (4.2): أطياف امتصاص الأشعة الفوق البنفسجية والمرئية لقضبان نانوية من أكسيد الزنك النقي والمضاف إليه الماغنسيوم تظهر تطور الخصائص البصرية عبر تركيزات مختلفة من الماغنسيوم 73

الشكل (4.3): أطياف نفاذية الاشعة الفوق الفوق البنفسجية والمرئية لأغشية الرقيقة من أكسيد الزنك النقي والمضاف إليه الماغنسيوم 76

الشكل(4.4): مخططات $[(\alpha h\nu^2)$ مقابل طاقةالفوتون $]$ لقضبان نانوية من أكسيد الزنك النقي والمضاف إليها الماغنسيوم بتركيزات متفاوتة 79

الشكل(4.5): تغير طاقة أورباخ في أغشية رقيقة مكوّنة من قضبان نانوية لأكسيد الزنك المطعم بتركيزات مختلفة من المغنيسيوم. 83

الشكل (4.6): أطياف الأشعة السينية المشتتة للطاقة والتحليل الكمي لقضبان نانوية من أكسيد الزنك مطعمة بتركيزات مختلفة من المغنيسيوم، موضحة تطور التركيب العنصري عبر أربع عينات 87

الشكل (4.7): صورة مقطعية بالمجهر الإلكتروني (SEM) تظهر التطور البنيوي الملحوظ لبُني أكسيد الزنك النانوية مع ازياد تركيز التطعيم بالمغنسيوم 89

قائمة الرموز

α	معامل الإمتصاص	Absorption Coefficient
a_0	ثابت الشبكة البلورية	Lattice constant
a.u	وحدة نسبية	Arbitrary unit
H	ثايت بلانك	Plank's Constant
A^0	انجستروم	Angstrom
A	المساحة	Area
E_g	فجوة الطاقة	Band gap
D_{p}	حجم البلورة	Crystallite size
eV	إلكترون فولت	Electron volt
$\mathrm{E_V}$	المستوي الأعلى لنطاق التكافؤ	Valance band upper level
Ef	مستوي فيرمي	Fermi level
$\mathrm{c_0}$	تابث الشبكة علي المحور Z	Lattice constant in Z-axis for bulk material
C^{0}	درجة الحرارة المئوية	Celsius temperature
$\mathrm{d_{hkl}}$	المسافة بين المستويات	Inter-plane distance
a, b, c	ثوايت الشبكة	Lattice constant
ε_{c}	الإجهاد	Strain
M	الكتلة	Mass
Nm	نانو متر	Nanometer

O_i	ذرة أكسجين بنية	Oxygen Vacancy
$(h\mathrm{kl})$	معاملات ميلر	Miller indices
K	كلفن	Kelven
T	الحرارة	Temperature
V_0	فراغ الاكسجين	Oxygen vacancy
V_{Zn}	فراغ الزنك	Zinc Vacancy
Zn_i	ذرة زنك بينية	Zinc Interstitial
θ	زاوية براج	Braggs angle
Λ	طول الموجي	Wavelength

قائمة الإختصارات

CB	حزمة التوصيل	Conduction Band
CVD	طريقة الترسيب بالبخار الكيميائي	Chemical Vapor Dposition
EDX	الأشعة السينية المشتتة للطاقة	Energy –Dispersive X-Ray
FESEM	المجهر الإلكتروني الماسح بالإنبعاث الحقلي	Field Emission Scanning
JCPDS	بطاقة مرجعية تستخدم في تحليل حيود الأشعة السينية للتعرف علي الاطوار البلورية للمواد	Joint Committee on powder Diffraction Standards
NSs	الهياكل النانوية	Nanostructures
NRs	أقطاب نانوية	Nanorodes
NWs	أسلاك النانوية	Nanowire
Sol-Gel	طريقة خلط المحاليل	Sol-Gel
VB	حزمة التكافؤ	Valence Band
ZnO	أكسيد الزنك	Zinc Oxide

الفصل الأول

مقدمة حول الجسيمات النانوية وخصائص اكاسيد الزنك والمغنسيوم كمادة مطعمة

1.1 المقدمة (introduction)

اصبحت الجسيمات النانوية والمواد ذات البنية النانوية من أكثر المواد استقطابًا للاهتمام العلمي في الوقت الراهن نظرًا لتعدد تطبيقاتها العملية. ويعود ذلك إلى خصائصها القابلة للضبط مثل الخصائص البصرية، والميكانيكية، والمغناطيسية، بما في ذلك نقطة الانصهار، والتوصيلية الكهربائية والحرارية، والنشاط التحفيزي، وقدرتها على امتصاص الضوء وتشتته [1]. وتمتاز المواد النانوية بقدرتها على إتاحة هندسة متقدمة للتقنيات الناشئة، حيث تُعرَّف بأنها جسيمات ذات أبعاد في نطاق 1–100 نانومتر، وتتميز بخصائص وسلوكيات تختلف جوهريًا عن المواد السائبة.

يؤدي تقليص الحجم إلى نشوء خصائص كهربائية، وميكانيكية، وبصرية، وكيميائية جديدة تُعزى أساسًا إلى تأثيرات الحبس الكمي للإلكترونات وارتفاع نسبة الأيونات السطحية. وتتمتع هذه المواد بمجموعة من الخصائص الفريدة أبرزها النشاط الكيميائي العالي، والمساحة السطحية الكبيرة، والقوة الميكانيكية المعززة[4–2] .

ولا تقتصر مزايا أشباه الموصلات الأكسيدية ذات الفجوة النطاقية الواسعة على شفافيتها للضوء المرئي وتوصيليتها العالية وحركية الإلكترونات المرتفعة الناتجة عن تعدد مسارات انتقال الإلكترونات (بما في ذلك إعادة تركيب الفجوة وتسهيل النقل) فحسب، بل تشمل أيضًا قابليتها للتطعيم بهدف رفع كثافة الإلكترونات الحرة وتعزيز خصائصها الفيزيائية والكهربائية وفق متطلبات التطبيقات المختلفة [5،6]. ويُعد أكسيد الزنك (ZnO) من أبرز هذه المواد، بفضل توافقه الحيوي، وانخفاض تكلفته، وطبيعته غير السامة، إضافة إلى فجوة طاقة مباشرة وواسعة (~3.3 eV)، واستقراره الكيميائي والحراري العالي، وعامله المرتفع لامتصاص الفوتونات ومساحته السطحية الكبيرة مقارنة بأشباه الموصلات الأخرى [7]، مما يجعله من أكثر أكاسيد الفلزات استخدامًا في التطبيقات الإلكترونية والبصرية.[8]

ويمكن تعديل الخصائص الفيزيائية والكيميائية لهياكل أكسيد الزنك مثل التوصيلية الكهربائية، وفجوة النطاق، وطبيعة الاستثارة، والخصائص المغناطيسية – عبر عمليات التطعيم، كما يمكن تحسين هذه الخصائص أكثر عبر التحكم في مستويات المنشطات أو تعديل البنية والشكل الهندسي للمادة. ويُعتبر الماغنيسيوم خيارًا مثاليًا للتكامل مع ZnO لما يتمتع به من توافق بنيوي وتشابه في الخصائص الفيزيائية والكيميائية. ويُسهّل التقارب الكبير في أنصاف الأقطار الذرية بين المغنيسيوم والزنك الاستبدال في الشبكة البلورية دون تشوهات كبيرة، كما أن قابلية ذوبان أكسيد الماغنسيوم الجيدة في مصفوفة أكسيد الزنك تحدّ من أي تغيرات كبيرة في ثوابت الشبيكة. ويسهم تكوين محلول صلب من أكسيد

الماغنسيوم ذي فجوة النطاق الواسعة – (~7.8 eV) في تعديل فجوة طاقة أكسيد الزنك وتعزيز شدة اللمعان في نطاق UV-Visويتميز المغنيسيوم أيضًا بانخفاض سميته وتكلفته وتوفره الواسع، ما يجعله خيارًا اقتصاديًا وبيئيًا مناسبًا. وعند تطعيم ZnO بالمغنيسيوم يُلاحظ انخفاض في معدلات إعادة اتحاد الإلكترونات والفجوات (الأكسيتونات) مما يطيل عمر الشحنات الضوئية ويُحسن الأداء البصري والإلكتروني للمواد الناتجة[9] .

ويؤدي تطعيم أكسيد الزنك بأيونات الماغنسيوم إلى توسيع فجوة النطاق مقارنةً بالـ ZnOغير المطعّم عبر التحكم في محتوى المغنيسيوم داخل الشبكة البلورية، ما يزيد من تركيز الإلكترونات الحرة ويحسّن التوصيلية الكهربائية. كما أن جسيمات أكسيد الزنك المطعّمة بالماغنيسيوم، بفضل فجوة الطاقة الواسعة، تُظهر كفاءة عالية في التحفيز الضوئي، ما يجعلها فعالة في تفكيك الملوثات العضوية وفي مقاومة البكتيريا[10] .

وقد دُرست هياكل أكسيد الزنك النانوية على نطاق واسع وشملت القضبان النانوية، والأسلاك، والمسامير، والأنابيب، والأمشاط، والصفائح، والأحزمة، والأشرطة النانوية. وتُطوَّر هذه الأشكال المختلفة تحت ظروف نمو محددة نظرًا لأهميتها في استكشاف الخصائص الفيزيائية الأساسية وتطبيقاتها الواسعة في تصنيع الأجهزة النانوية [11،12]. واستُخدمت عدة تقنيات ترسيب لتخليق هذه الأشكال منها التبخر الحراري، والترسيب الكيميائي للبخار ، والطريقة الحرارية المائية، وطريقة خلط المحاليل ، والترسيب الكهربائي [11،13].

حظيت القضبان النانوية ل أكسيد الزنك باهتمام خاص لمساحتها السطحية الكبيرة نسبيًا، ما يمنحها حساسية مرتفعة للجزيئات الممتصة على السطح، إضافة إلى خصائص نقل كهربائي متقدمة ناتجة عن جودة ناقلات الشحنة العالية والبنية البلورية الممتازة. وتتيح هذه المزايا استخدامها في أجهزة انبعاث الضوء فوق البنفسجي، والترانزستورات ذات التأثير الميداني، والخلايا الشمسية، والمستشعرات الكيميائية [14–16]. واستُخدمت طيف واسع من التقنيات لترسيب القضبان النانوية، منها الترسيب بالليزر النبضي، والترسيب الكيميائي للبخار ،الترسيب الكهروكيميائي، وتبخر حزمة الإلكترونات، والتخليق الحراري المائي، والترسيب الكهربائي، والترسيب في الحمام الكيميائي على ركائز مختلفة، بهدف الحصول على هياكل نانوية محسنة الخواص[17].

وتُمثل تقنيات النمو منخفضة الحرارة اتجاهًا بارزًا في تصنيع الهياكل النانوية لما توفره من مزايا تقنية واقتصادية. ويُعد الترسيب في الحمام الكيميائي مثالًا مميزًا لهذه الفئة، إذ يمتاز بانخفاض تكلفته وسهولة إعداده وإمكانية

تطبيقه على نطاق واسع مع الحفاظ على مساحة سطحية مرتفعة للهياكل المترسبة. وتُستخدم هذه الطريقة على ركائز متنوعة الحجم والشكل والمادة، وتُجرى عند درجات حرارة منخفضة نسبيًا، ما يجعلها مناسبة للركائز الحساسة للحرارة مثل الزجاج الرخيص أو البوليمرات ويُسهّل دمجها في تطبيقات إلكترونية مرنة ومنخفضة التكلفة [18-20].

تلعب طبقة البذور دورًا محوريًا في التحكم في نمو قضبان أكسيد الزنك النانوية، إذ تقلل عدم التطابق الشبكي بين أكسيد الزنك والركيزة وتعمل كمراكز نوى للنمو، ما يُعزز الحصول على هياكل نانوية عالية الجودة ومتجهة التبلور. ويؤثر سمك طبقة البذور مباشرة على خصائص النمو مثل محاذاة القضبان، وحجم البلورات، والشكل الهندسي، والمساحة السطحية النوعية [14،21]. كما يُعد تلدين هذه الطبقة عند درجات حرارة مناسبة خطوة أساسية لتحسين خصائصها الهيكلية والبصرية عبر تقليل شواغر الأكسجين والعيوب العميقة[22].

أما الزجاج فيُعد مادة أساسية في تصنيع الأجهزة النانوية نظرًا لانخفاض تكلفته وتوفره وشفافيته البصرية الممتازة واستقراره الحراري وخموله الكيميائي ومعامل تمدده الحراري المنخفض ومقاومته العالية للمواد الكيميائية والخدش. ورغم هشاشته وعدم تحمله لدرجات الحرارة العالية، فإنه يُستخدم كركيزة لنمو هياكل أكسيد الزنك النانوية نظرًا لمواءمة هذه الهياكل لدرجات المعالجة المنخفضة [23،24]. ويُعد اختيار الركيزة عاملًا حاسمًا في تحديد خصائص النمو الفيزيائية والكيميائية، إذ يؤثر نوعها على خشونة السطح وتكوّن العيوب، كما قد تتفاعل بعض الركائز كيميائيًا مع مكونات محلول النمو ما ينعكس على تطور واتجاه نمو البلورات النانوية[20] .

1.2 أهداف البحث (Research objectives)

تُشكّل الخصائص الفيزيائية للمواد ذات البنية النانوية محور اهتمام متزايد نظرًا لإمكاناتها الواسعة في تطبيقات الأجهزة النانوية، ولا سيما في مجال الإلكترونيات الضوئية. ويهدف هذا البحث إلى:

1- دراسة إمكانية استخدام تقنية الترسيب في الحمام الكيميائي لنمو قضبان نانوية من أكسيد الزنك المطعّم بالمغنيسيوم على طبقة بذور من أكسيد الزنك مثبتة على ركائز زجاجية، مع مقارنة تأثير نسب التطعيم المختلفة على الخصائص الفيزيائية للعينات المحضّرة.

2- تحليل تأثير تراكيز المغنيسيوم المختلفة على الخصائص البصرية للأغشية الرقيقة المحضّرة من خلال دراسة كل من النفاذية الطيفية، ومعامل الامتصاص، وفجوة الطاقة البصرية.(Energy Band Gap)

3- تحديد طاقة أورباخ (Urbach Energy) للأغشية الرقيقة المطعّمة.

1.3 أهمية الدراسة (The importance of the study)

تنبع أهمية هذه الدراسة من سعيها إلى تطوير أقطاب أكسيد الزنك باستخدام تقنية الترسيب في الحمام الكيميائي، التي تُعد إحدى الطرق الاقتصادية والفعّالة في تحضير هياكل نانوية عالية الجودة. وتهدف الدراسة إلى تحسين الخصائص الفيزيائية والبصرية لهذه الأقطاب بما يعزز كفاءتها في تطبيقات متعددة تشمل الخلايا الشمسية، والأجهزة الإلكترونية، وأجهزة الكشف الضوئي، الأمر الذي يسهم في دعم التقدم في مجالات الطاقة المتجددة والإلكترونيات الضوئية.

1.4 منهجية البحث (Materials and Methods)

أولاً : الإطار المكاني

أجريت التجارب العملية في معمل الأحياء بكلية العلوم الجامعة الأسمرية الإسلامية

كما أجريت القياسات والتحاليل الخاصة بالعينات في معامل جامعة القاهرة ،جمهورية مصر العربية .

أولاً : الإطار الزماني:

نفدت التجارب خلال شهر مايو من عام 2023 ،بينما أجريت القياسات والتحاليل خلال شهر يناير من عام 2024 .

1.5 هيكل الرسالة (Thesis structure)

تتكوّن هذه الأطروحة من خمسة فصول رئيسية تهدف إلى تقديم دراسة شاملة ومنهجية حول تخليق وتحليل قضبان أكسيد الزنك النانوية المطعّمة بالمغنيسيوم، وذلك على النحو الآتي:

- **الفصل الأول** :يتناول مقدمة عامة تشتمل على خلفية الدراسة، وأهدافها، وأهميتها.
- **الفصل الثاني** :يستعرض الخصائص الفيزيائية والكيميائية لجسيمات أكسيد الزنك النانوية مع التركيز على العوامل التي تجعلها مواد واعدة في التطبيقات التقنية. كما يناقش خصائص المغنيسيوم بوصفه عنصرًا مطعِّمًا، ويقدّم شرحًا مفصلًا لتقنية الترسيب في الحمام الكيميائي المستخدمة في تحضير القضبان النانوية.
- **الفصل الثالث** :يوضح الإجراءات التجريبية المتبعة في تخليق القضبان النانوية لأكسيد الزنك المطعّمة بالمغنيسيوم، ويقدّم وصفًا تفصيليًا لتقنيات التوصيف المختلفة المستخدمة لتحليل العينات.

- **الفصل الرابع** :يعرض ويناقش النتائج التجريبية المتعلقة بتأثير نسب التطعيم المختلفة بالمغنيسيوم على الخصائص السطحية والبصرية للقضبان النانوية.
- **الفصل الخامس** :يتضمن الخاتمة ، وتقدّم توصيات للبحوث المستقبلية في هذا المجال.

1.6 دراسات السابقة (Literature Review):

تم ترسيب مواد أكسيد الزنك وأكسيد الزنك المطعم على ركائز متنوعة باستخدام تقنيات وظروف مختلفة، وقد أجريت العديد من الدراسات من قبل الباحثين التي تناولت هذه العمليات، ومن أبرزها نذكر:

أولا : الدراسات السابقة لأكسيد الزنك

1- (2008) تم تحضير قضبان نانوية من أكسيد الزنك على ركائز من الزجاج ورقائق السيليكون بواسطة الباحث D. Polsongkram وفريقه، حيث تم دراسة تأثير ظروف النمو المختلفة، بما في ذلك درجة الحرارة (بين 60 و90 درجة مئوية)، والتركيز الكلي للمواد المتفاعلة، ومدة الترسيب. وقد تم توصيف العينات باستخدام تقنيات متعددة شملت حيود الأشعة السينية ، والتحليل الطيفي بالأشعة السينية المشتتة للطاقة، بالإضافة إلى مطيافية رامان عالية الدقة. أوضحت النتائج أن شكل القضبان النانوية يتغير بشكل ملحوظ تبعًا لدرجة الحرارة، كما يمكن ضبط عرضها من خلال التحكم في التركيز الكلي للمواد المتفاعلة ودرجة حرارة النمو [25].

2- (2010) باستخدام تقنية الترسيب في الحمام (CBD)، قام الباحث Vaishali R. Shindeوزملاؤه بترسيب أكسيد الزنك على ركائز زجاجية مطلية بأكسيد القصدير والإنديوم .(ITO) وقد تم التحكم في حجم مصفوفة أكسيد الزنك النانوية عن طريق تعديل درجة حرارة الترسيب، حيث تراوح الحجم بين $125nm$ و$770nm$. وأظهرت القضبان النانوية المحضّرة نشاطًا تحفيزيًا واضحًا في تحليل صبغة الميثيلين الأزرق تحت إشعاع الأشعة فوق البنفسجية، وقد تبين أن النشاط التحفيزي يعتمد بشكل مباشر على حجم الجسيمات النانوية [26].

3- (2016) أجرى الباحث Mahshid Poornajar وزملاؤه دراسة لتأثير مجموعة من العوامل على نمو قضبان أكسيد الزنك النانوية باستخدام تقنية الترسيب الكيميائي. شملت العوامل المدروسة **:**سمك طبقة البذور، والصلابة السطحية، وتكوين الزنك الأولي، ومستوى بولي إيثيلين إيمين (PEL) كمادة معقدة/مخلبة. تم تقييم

الخصائص التركيبية والشكلية للعينات باستخدام كل من حيود الأشعة السينية، والمجهر الإلكتروني الماسح . وقد بينت النتائج أن الظروف المثلى لنمو قضبان نانوية ذات كثافة عالية تحققت عند سمك طبقة بذور يبلغ $50nm$ نانومتر، كما تم تسجيل أقصى طول للقضبان عند درجة حرارة $85C^0$. وأدى رفع درجة الحرارة فوق $85C^0$ إلى انخفاض تركيز NH_3 في الوسط التفاعلي، مما أسفر عن تقليل طول القضبان النانوية .كما أظهرت الدراسة أن الأنابيب النانوية المتجانسة والمصطفة، والتي تمتلك أعلى نسبة عرض إلى ارتفاع، تم الحصول عليها عند تركيز أعلى للمواد المتفاعلة بلغ 0.025 M [17].

4- (2019) باستخدام تقنية الترسيب في الحمام الكيميائي ، نجح الباحث N. Rosli في تنمية رقائق نانوية من أكسيد الزنك على ركائز زجاجية، وذلك من خلال تغيير تراكيز المحاليل الكيميائية المستخدمة (0.01 M، 0.05 M، 0.1 M، 0.15 M، $0.2M$) وقد هدفت الدراسة إلى تحليل تأثير تراكيز المتفاعلات المختلفة على نمو الهياكل النانوية لأكسيد الزنك. تم توصيف الخصائص البنيوية والبصرية للعينات المحضّرة باستخدام كل من مجهر المسح الإلكتروني الميداني ، والتحليل الطيفي بالأشعة السينية المشتتة للطاقة(EDX) ، وحيود الأشعة السينية، بالإضافة إلى التحليل الطيفي في نطاق الأشعة فوق البنفسجية–المرئية.. أظهرت النتائج أن زيادة تركيز المحاليل تؤدي إلى تنوع واضح في الهندسة الشكلية للهياكل النانوية .كما بيّن من نتائج تحليل مطياف الأشعة الفوق البنفسجية أن فجوة الطاقة البصرية تقترب تدريجيًا من القيمة القياسية المعروفة لأكسيد الزنك النقي مع زيادة التركيز [27] .

5- (2012) قام الباحث N. V. Kaneva وفريقه بإعداد أغشية رقيقة من أكسيد الزنك باستخدام تقنية خلط المحاليل ، حيث استُخدم أسيتات الزنك مذابًا في البروبانول كمصدر للزنك. تم ترسيب المحلول على ركائز زجاجية عبر تقنية الطلاء بالغمر .(Dip Coating) أظهرت نتائج تحليل حيود الأشعة السينية أن الأغشية المحضّرة تمتلك بنية بلورية سداسية الطور. كما كشفت صور المجهر الإلكتروني الماسح عن وجود بنية سطحية مميزة تحتوي على عقد بلورية منتظمة، مما يشير إلى جودة التبلور في الغشاء الرقيق الناتج[28].

6- (2013) في دراسة أُجريت من قِبل Fozia Z. Haque وزملائه، تم ترسيب قضبان نانوية من أكسيد الزنك على ركائز من الزجاج وأكسيد الإنديوم القصديري (ITO) باستخدام تقنية نمو المحلول المائي، وذلك عبر استخدام محلول مائي متساوي المولارية من نترات الزنك والهيكسامين. تم الحفاظ على درجة حرارة تسخين

ثابتة خلال عملية التحضير، لضمان ظروف نمو مستقرة. وقد أظهرت تحليلات المجهر الإلكتروني الماسح ،وحيود الأشعة السينية ، ومطياف الفلورة أن القضبان النانوية الناتجة تمتلك انتظامًا بلوريًا جيدًا وتتوزع بشكل عمودي على سطح الركيزة. كشفت الدراسة أن نوع الركيزة يلعب دورًا حاسمًا في التحكم بآلية النمو، حيث أظهرت المصفوفات المزروعة على ركيزة أكسيد الإنديوم القصديري خصائص بنيوية وبصرية مختلفة عن تلك المزروعة على الزجاج. يُعزى هذا التباين إلى اختلاف التركيب الكيميائي والبنيوي للركائز، والذي يؤثر بدوره على توافر المواد المتفاعلة وسلوكها أثناء عملية النمو. كما تبين أن حجم الجسيمات على ركيزة أكسيد الإنديوم القصديري أصغر نسبيًا، نتيجة للقيود الفيزيائية التي تحد من الانتشار الحر للمواد النانوية على سطح الركيزة، مقارنة بالزجاج. تُبرز هذه النتائج أهمية التحكم في خصائص الركيزة وظروف النمو لتحقيق هياكل نانوية موجهة وذات خصائص بصرية محسّنة، مما يُعد ذا صلة مباشرة بتطبيقات الأجهزة البصرية والإلكترونية النانوية [29].

7- (2018) أجرى كل من M. Chávez Portillo, O. Portillo Moreno دراسة تناولت تحضير أغشية رقيقة من أكسيد الزنك على ركائز زجاجية باستخدام تقنية الترسيب في الحمام الكيميائي ، وذلك عند درجة حرارة ثابتة تقريبًا بلغت $T = 80C^0 \pm 3C^0$ . .استُخدمت ثلاث تراكيز مختلفة من نترات الزنك $(0.2M, 0.3M, 0.4M)$ كوسيط للترسيب. أما التحليل الطيفي للامتصاص، فقد بيّن وجود شريط امتصاص مميز يعكس الطبيعة النانوية للبلورات. وُجد أيضًا أن طاقة فجوة النطاق تتراوح بين (3.8 إلى 3.7~) إلكترون فولت، وهو ما يعكس تحولًا طفيفًا في الحافة البصرية نتيجة لتأثير الحجم الكمي (Quantum Size Effect) المرتبط بانخفاض حجم الحبيبات. تُبرز هذه الدراسة أهمية التحكم في تركيز المادة المانحة ودرجة حرارة النمو في ضبط الخصائص البصرية والتركيبية لأغشية أكسيد الزنك النانوية، مما يدعم توجيه استخدامها في التطبيقات الإلكترونية والبصرية متناهية الصغر[30].

8- (2020) استخدم الباحث M. Fatih Gözükızı وفريقه البحثي تقنية الترسيب في الحمام الكيميائي لتحضير أغشية رقيقة من أكسيد الزنك على ركائز زجاجية، وذلك بهدف دراسة تأثير الرقم الهيدروجيني (pH) على الخصائص البنيوية والبصرية لتلك الأغشية. تم توصيف العينات باستخدام حيود الأشعة السينية لتحديد البنية البلورية، وبالمجهر الإلكتروني الماسح بانبعاث مجالي لدراسة البنية السطحية، بالإضافة إلى استخدام مطياف

الأشعة فوق البنفسجية–المرئية لتحليل الخصائص البصرية. أظهرت النتائج أن التغير في قيمة الرقم الهيدروجيني يؤثر بشكل واضح على جودة وتكوّن الفيلم، حيث وُجد أن أفضل تشكيل لطبقة أكسيد الزنك الرقيقة تحقق عندما كانت قيمة الرقم الهيدروجيني يساوي 10 ،ضمن السلسلة التجريبية المشار إليها بـ .Z3 تشير هذه النتائج إلى أهمية التحكم الدقيق في الظروف الكيميائية أثناء التحضير للحصول على أغشية ذات جودة بلورية وبصرية محسّنة، وهو ما يعزز من كفاءتها في التطبيقات البصرية والإلكترونية[31] .

ثانيا :أكسيد الزنك المطعم بالماغنسيوم

يُعد تطعيم أكسيد الزنك بعناصر مختلفة من الاستراتيجيات الشائعة لتحسين خصائصه الفيزيائية و خصوصا البصرية، وخصوصًا في التطبيقات المتعلقة بالإلكترونيات الضوئية، وأشباه الموصلات، وأجهزة الاستشعار. ومن بين العناصر المستخدمة، يحظى المغنيسيوم باهتمام خاص نظرًا للتقارب في نصف القطر الأيوني بين Mg^{2+} وZn^{2+}، ما يسمح باستبدال أيوني دون الإخلال الجذري بالبنية البلورية لـزنك

1- (2006) أجرى Ghosh و Raychaudhuri دراسة منهجية لتحضير بلورات نانوية من $Zn_{1-x}Mg_xO$حيث تمثل x نسبة التطعيم ،باستخدام تقنية منخفضة الحرارة، بهدف استكشاف تأثير التطعيم بالمغنيسيوم بنسب مرتفعة تصل حتى $(x$ إلي $0.17)$على الخصائص التركيبية والبصرية. أظهرت تحاليل حيود الأشعة السينية أن جميع العينات تحتفظ ببنية السداسية حتى عند أعلى نسب التطعيم ، دون ظهور أطوار ثانوية ، ما يدل على اندماج كاتيون الماغنسيوم داخل الشبكة البلورية لـ أكسيد الزنك ، مع ملاحظة تقلص في المعلمة c مع ازدياد محتوى المغنيسيوم، نتيجة لاختلاف أنصاف الأقطار الأيونية بين Mg^{+2} وZn^{+2} . من الناحية البصرية، كشفت الدراسة عن توسّع تدريجي في فجوة النطاق البصري من $3.36eV$ لأكسيد الزنك النقي إلى حوالي $4.0eV$ عند$x = 0.17$ ، مما يشير إلى انزياح أزرق ((Blue Shift ذروة الامتصاص تتحرك نحو أطوال موجية اقصر)واضح في طيف الامتصاص، ناتج عن التأثير الكمومي وتغير التركيب الإلكتروني مع إدخال الماغنسيوم ،كما أظهرت أطياف الفلورة الضوئية وجود انبعاث قوي قريب من حافة النطاق (NBE) ينزاح أيضًا نحو الأطوال الموجية الأقصر (أزرق)، إلى جانب انبعاث ضعيف في النطاق الأخضر يضعف تدريجيًا مع زيادة نسبة التطعيم . تعكس هذه النتائج فعالية تشويب أكسيد الزنك

بالمغنيسيوم في تحسين وضبط الخصائص البصرية، لا سيما في توسيع فجوة النطاق ورفع جودة الانبعاث البصري، مع المحافظة على الاستقرار البنيوي حتى مستويات عالية من الماغنسيوم ، مما يعزز إمكانيات استخدام هذه المواد في التطبيقات البصرية والإلكترونية ذات الأداء المرتفع [32].

2- (2013) أجرى الباحث Arpana Agrawal وزملاؤه دراسة حول تحضير أغشية رقيقة من أكسيد الزنك أكسيد الزنك المطعّم بالمغنيسيوم بنسب وزنية مختلفة بلغت 3.5%و6%و9%و12%، باستخدام تقنية ترسيب الليزر النبضي. أظهرت نتائج حيود الأشعة السينية أن الأغشية المحضّرة تمتلك طبيعة متعددة البلورات (polycrystalline) دون وجود أطوار ثانوية أو شوائب بلورية، مما يشير إلى نجاح عملية التطعيم دون الإخلال بالبنية البلورية الأساسية لـأكسيد الزنك. كشفت دراسات الامتصاص البصري باستخدام مطيافية الأشعة فوق البنفسجية–المرئية عن حدوث انزياح أزرقي في فجوة النطاق البصري مع زيادة تركيز المغنيسيوم، وهو ما يُعزى إلى تأثيرات التطعيم على البنية الإلكترونية للغشاء. كما أظهرت نتائج مطيافية الأشعة السينية (XPS)أن كاتيونات الزنك Zn^{+2} قد تم استبدالها جزئيًا بكاتيونات المغنيسيوم Mg^{+2} ، مما يدعم تفسير التغيرات في الخصائص البصرية [33].

3- (2017) في دراسة أجراها كل من M.N.H. Mia وM.F. Pervez، تم تحضير أغشية رقيقة من أكسيد الزنك المطعّم بالمغنيسيوم باستخدام تقنية خلط المحاليل (على ركائز زجاجية، بسمك بلغ حوالي $200nm$ وقد تم استخدام أربع نسب مختلفة من تركيز المغنيسيوم في عملية التطعيم، بهدف دراسة تأثيره على الخصائص الفيزيائية والبصرية للأغشية. خضعت العينات لتحليلات شاملة باستخدام تقنيات المجهر الإلكتروني الماسح ، وحيود الأشعة السينية ، والتحليل الطيفي للطاقة المشتتة ، إضافة إلى مطيافية الأشعة فوق البنفسجية–المرئية . أظهرت النتائج أن التطعيم بالمغنيسيوم أدى إلى تشكيل سطح نانوي متجانس ومتبلور، مع تقليل العيوب البنيوية وتحسين النفاذية الضوئية مقارنة بغشاء أكسيد الزنك غير المطعّم. كما بينت الدراسة أن إدخال المغنيسيوم بنسبة تتراوح بين 2% و8% يساهم في تعديل فجوة النطاق البصري ، حيث تم رصد زيادة تدريجية في قيمتها من 3.30 إلى 3.39 إلكترون فولت، مما يدل على إمكانية ضبط الخصائص الإلكترونية والبصرية من خلال التحكم بنسبة التطعيم. تشير هذه النتائج إلى الدور الفعّال لتطعيم أكسيد الزنك بالمغنيسيوم في تحسين جودة

الأغشية الرقيقة وضبط خصائصها البصرية، وهو ما يدعم إمكانية استخدامها في التطبيقات الضوئية والإلكترونية الدقيقة [34] .

4- أجرى الباحث M. Rouchdi دراسة تناول فيها تحضير أغشية رقيقة من أكسيد الزنك المطعّم بالمغنيسيوم باستخدام تقنية البيروليز بالرش البسيطة .(Spray Pyrolysis) هدفت الدراسة إلى تقييم تأثير التطعيم بالمغنيسيوم على الخصائص البنيوية والبصرية والكهربائية للأفلام المحضّرة. أظهرت نتائج حيود الأشعة السينية أن الأغشية تمتلك بنية بلورية سداسية ، دون ظهور أطوار ثانوية، مما يدل على احتفاظ أكسيد الزنك ببنيته البلورية الأساسية بعد التطعيم. من خلال تحليل الطيف البصري بالأشعة فوق البنفسجية–المرئية ، لوحظ أن نفاذية الأفلام ازدادت بشكل ملحوظ، حيث ارتفعت من 75% إلى 90% مع إدخال المغنيسيوم. كما أشارت القياسات إلى حدوث انخفاض في فجوة النطاق البصري من 3.43 إلى 3.20 إلكترون فولت، وهو ما يُعزى إلى تأثيرات التشوه البلوري والتغيرات في التركيب الإلكتروني الناتج عن التطعيم

5- (2018) في دراسة أُجريت بواسطة Mohd Shkir وزملائه، تم تحضير أغشية رقيقة نانوية من أكسيد الزنك النقي والمطعّم بالمغنيسيوم على ركائز زجاجية باستخدام تقنية خلط المحاليل ، بهدف دراسة تأثير التطعيم بالمغنيسيوم على الخصائص البنيوية والبصرية واللاخطية لهذه الأغشية. أظهرت أنماط حيود الأشعة السينية أن جميع العينات تمتلك بنية بلورية سداسية من نوع مع نمو تفضيلي على طول الاتجاه البلوري (002)، مما يدل على جودة تبلور عالية. تم تحليل البنية السطحية باستخدام مجهر القوة الذرية(AFM) ، حيث كشفت النتائج عن تكوّن أسلاك نانوية ذات توزيع منتظم وسطح نانوي متجانس، مما يشير إلى تحسن في البنية السطحية للأغشية المطعّمة. إضافةً إلى ذلك، استُخدمت تقنيات مطيافية رامان(FT-Raman) ، والمطياف فوق البنفسجي–المرئي وتحت الأحمر القريب (UV–Vis–NIR) ، لتحليل الخصائص البصرية. أظهرت النتائج البصرية زيادة واضحة في شفافية الأغشية وانخفاضًا في الانعكاسية ضمن النطاق المرئي، إلى جانب تحسن في فجوة النطاق البصري نتيجة التطعيم بالمغنيسيوم. كما بيّنت القياسات وجود استجابة بصرية غير خطية ملحوظة، حيث تراوحت القابلية البصرية الخطية وغير الخطية بين $0.5 - 0.15$ و 0.2×10^{-10} إلى 0.1×10^{-11} على التوالي. وباستخدام تقنيةZ-scan ، تم تحديد عتبة التحديد البصري للأغشية النانوية ضمن المجال $(1.7 - 7.4)\frac{kj}{cm^2}$ ، مما يعزز إمكانية توظيفها في تطبيقات الحماية البصرية ضد الإشعاع

عالي الكثافة. تشير هذه الدراسة إلى فعالية تطعيم أكسيد الزنك بالمغنيسيوم في تحسين الخواص البصرية واللاخطية، مما يجعل هذه الأغشية مرشحة واعدة للاستخدام في الأجهزة البصرية المتقدمة [35].

6- (2019) في دراسة مفصلة أجراها **A. Göktaş** وفريقه، تم تحضير أغشية رقيقة من أكسيد الزنك المطعّم بالمغنيسيوم على ركائز السيليكون باستخدام تقنية السول–جل، مع تنويع مستويات التطعيم بالمغنيسيوم بين 0% و 30%ودرجات حرارة التلدين بين 773 و973 كلفن. هدفت الدراسة إلى تقييم تأثير هذه العوامل على الخصائص البنيوية والبصرية والكهربائية للأغشية. أظهرت تحليلات حيود الأشعة السينية أن جميع الأغشية تمتلك بنية بلورية سداسية مع تبلور متعدد، مع ملاحظة انخفاض في حجم البلورات مع زيادة نسبة التطعيم ، ما عدا عند 5%و7% حيث لوحظ استثناء في هذا الاتجاه. تم تأكيد وجود الماغنسيوم والزنك والأكسجين في العينات بواسطة تقنيات التحليل الطيفي للأشعة السينية والطيف المشتت للطاقة . عززت درجات حرارة التلدين العالية من تكوين روابط Zn-Mg-O وزيادة تركيز شواغر الأكسجين، مما ساهم في تحسين بنية المادة. على الصعيد البصري، سجلت الأغشية نفاذية عالية تصل إلى متوسط حوالي 98.85% ،حيث كانت أغشية أكسيد الزنك المطعّمة بنسبة 20% من المغنيسيوم هي الأعلى نفاذية (98.2)%. لوحظ انخفاض في النفاذية مع زيادة درجات حرارة التلدين. كذلك، أظهرت النتائج زيادة واضحة في فجوة النطاق البصري مع زيادة مستوى التطعيم بالمغنيسيوم، بينما انخفضت فجوة النطاق عند درجات حرارة تلدين أعلى. أما معامل الانكسار، فقد انخفض بشكل عام مع زيادة التطعيم ، مع استثناء عند مستوى التشويب 20% حيث كان أعلى معامل انكسار مع ارتفاع درجات الحرارة. تُظهر هذه النتائج أن التحكم في مستويات التطعيم ودرجة حرارة التلدين يعد من العوامل الحاسمة التي تؤثر على تحسين الخصائص البنيوية والبصرية والكهربائية لأغشية أكسيد الزنك المطعم بالماغنسيوم ، مما يدعم إمكانية استخدامها في تطبيقات الأجهزة الإلكترونية والبصرية المتقدمة [36] .

7- (2021) في دراسة أجراها Hameed وزملاؤه، تم تحضير قضبان نانوية من أكسيد الزنك المطعّم بالمغنيسيوم باستخدام تقنية التحضير الحراري المائي، وذلك بهدف دراسة تأثير التطعيم على الخصائص البنيوية والبصرية لهذه البنى النانوية. كشفت نتائج تحليل حيود الأشعة السينية عن تحسّن ملحوظ في التبلور، حيث احتفظت العينات ببنية بلورية السداسية مع تقليل في العيوب البنيوية. كما أظهرت القياسات البصرية

باستخدام مطياف الأشعة فوق البنفسجية–المرئية زيادة واضحة في النفاذية الضوئية في المنطقة المرئية، مما يعكس جودة أفضل في بنية الفيلم . أما على مستوى فجوة النطاق البصري، فقد لوحظ انزياح نحو الطاقات الأعلى مع زيادة محتوى المغنيسيوم، مما يشير إلى توسع الفجوة نتيجة للتأثير الكمومي أو استبدال أيونات Zn^{+2}بأيونات Mg^{+2} ذات طاقة ارتباط أعلى. بالإضافة إلى ذلك، بينت اختبارات الأداء الوظيفي أن المواد المطعّمة بالمغنيسيوم أظهرت تحسنًا ملحوظًا في الاستجابة للأشعة فوق البنفسجية، مما يعزز من قابليتها للاستخدام في أجهزة الكشف الضوئي. تؤكد هذه الدراسة أن تطعيم أكسيد الزنك بالمغنيسيوم لا يحسّن فقط من الخصائص التركيبية والبصرية، بل يسهم أيضًا في تعزيز الأداء الوظيفي في التطبيقات الضوئية النانوية [37].

8- (2023) في دراسة أجرتها Tatyana Ivanova، تم تحضير أغشية رقيقة من أكسيد الزنك المطعّم بالمغنيسيوم باستخدام تقنية خلط المحاليل ، وتم ترسيبها على ركائز من السيليكون والكوارتز. شملت الدراسة تحضير عينات بنسبة تطعيم مختلفة من المغنيسيوم (0%، 0.5%، 1%، 2%، 3%، وزنيًا)، إلى جانب تقييم تأثير المعالجة الحرارية ضمن نطاق درجات حرارة يتراوح بين $300C^0$ و $600C^0$ على الخصائص البنيوية والبصرية والسطحية لهذه الأغشية. أظهرت تحاليل حيود الأشعة السينية أن إضافة المغنيسيوم تؤدي إلى تدهور في درجة التبلور مقارنة بالأفلام غير المطعّمة، والتي تماثلت في طورها البلوري مع بنية بلورية السداسية . كما تبين أن حجم البلورات في أغشية أكسيد الزنك غير المطعّمة يزداد من $9.1nm$ عند $300C^0$ إلى $29.7nm$ عند $600C^0$ ، بينما سجّلت أغشية أكسيد الزنك المطعّمة بنسبة 2% من المغنيسيوم أصغر حجم بلوري، يتراوح من $6.26nm$ إلى $25.2nm$ ضمن نفس نطاق درجات الحرارة. عند أعلى تركيز للماغنيسيوم، ظهرت مؤشرات لتشكّل طور ثانوي من أكسيد الماغنسيوم ، مما يشير إلى حدود تركيز الذوبان في البنية البلورية لـ أكسيد الزنك . من الناحية البصرية، أظهرت النتائج زيادة واضحة في النفاذية الضوئية، حيث ارتفعت من 74.5% في أغشية أكسيد الزنك غير المطعّمة إلى 89.1% بعد التطعيم بالمغنيسيوم. كما سجلت فجوة النطاق البصري زيادة تدريجية من $3.24eV$ إلى $3.56eV$ مع زيادة محتوى المغنيسيوم. أما معامل الانكسار، فقد ارتفع في الأغشية المطعّمة مقارنة بتلك غير المطعّمة، مما يعكس تغيرًا في استجابة المادة للضوء[23].

الفصل الثاني:

الخصائص التركيبية والبصرية والإلكترونية لأكسيد الزنك وتطعيمه وتحضيره كيميائياً

1.2

2.1مقدمة الفصل (Chapter introduction)

ركز هذا الفصل على دراسة الخصائص الأساسية لأكسيد الزنك، كما يستعرض الفصل تقنية الترسيب بالحمام الكيميائي، مع دراسة العوامل المؤثرة على عملية نمو الطبقات والتركيب البنيوي.

2.2 خلفية أكسيد الزنك(Zinc Oxide Background) :

في العقود الأخيرة حظيت أشباه الموصلات النانوية القائمة على أكسيد الزنك (ZnO) باهتمام متزايد في الأوساط العلمية نظرًا لإمكاناتها الكبيرة في تكنولوجيا النانو [38]. ويعود هذا الاهتمام إلى مجموعة من الخصائص الفريدة التي يتميز بها أكسبد الزنك، من أبرزها شفافيته العالية في المجال المرئي، وانخفاض تكاليف إنتاجه، إضافةً إلى حساسيته الضوئية المنخفضة.[39]

يمتلك أكسبد الزنك فجوة طاقة مباشرة واسعة تتراوح بين 3.3 و3.4 إلكترون فولت، وهو ما يقابل طيفيًا طول موجي يقع في النطاق فوق البنفسجي القريب ($\lambda g \approx 375-378$) نانومتر.

كما يتميز بطاقة ربط إثارة (Exciton Binding Energy) مرتفعة تصل إلى نحو 25 ميلي إلكترون فولت، ما يمكّنه من إصدار الضوء بكفاءة حتى في درجة حرارة الغرفة. إضافةً إلى ذلك، يتمتع أكسيد الزنك بمعامل تأيين منخفض، واستقرار كيميائي مرتفع، ومقاومة جيدة للظروف الحرارية والإشعاعية، فضلاً عن كونه مادة غير سامة وصديقة للبيئة، وهو ما يعزز ملاءمته للتطبيقات الحيوية والتقنية.

تجعل هذه الخصائص أكسيد الزنك مادةً مرشحةً مثالية لمجموعة واسعة من الأجهزة الإلكترونية المعتمدة على أشباه الموصلات الشفافة، مثل كواشف الأشعة فوق البنفسجية، والخلايا الشمسية، والأجهزة الباعثة للضوء، والترانزستورات، والمحفزات الضوئية، والصمامات الثنائية الباعثة للضوء(LEDs) ، وكذلك الليزرات [40–42]. ومن الجوانب الفيزيائية المهمة، أن أكسيد الزنك يتبلور غالبًا في هيكل البنية السداسية الذي يفتقر إلى مراكز التناظر، الأمر الذي يمنحه خصائص كهروضغطية وكهروحرارية مميزة. ويرجع ذلك إلى قوة الاقتران الكهروميكانيكي العالية في بنية أكسيد الزنك ، ما يجعله مناسبًا لتطبيقات متعددة تشمل أجهزة الاستشعار، والمحوّلات، والمولدات، بالإضافة إلى استخدامه كمحفز ضوئي في إنتاج الهيدروجين [43،44] .

كما تبرز أهمية أكسيد الزنك في الصناعات الثقيلة، مثل صناعة السيراميك، بفضل صلابته العالية وقدرته على مقاومة الظروف البيئية القاسية. أما على مستوى الجسيمات النانوية(ZnO NPs) ، فيتميز أكسيد الزنك بنشاطه المضاد للميكروبات، ما يؤهله للاستخدام كمضاد حيوي نانوي وكمركب فعّال في مكافحة الخلايا السرطانية [45]. وإلى جانب توافقه الحيوي وعدم سميته، يُعد أكسيد الزنك خيارًا واعدًا في التطبيقات الطبية الحيوية، بما في ذلك توصيل الدواء، وتجديد الأنسجة، والتصوير الحيوي.[44]

في ضوء هذه الخصائص الفريدة، يُنظر إلى أكسيد الزنك كمادة متعددة الوظائف تجمع بين الأداء العالي والتوافق البيئي والمرونة في التصنيع، مما يجعله محورًا للعديد من البحوث والتطبيقات المستقبلية.

2.3 الترابط الكيميائي لأكسيد الزنك (Chemical binding of Zinc Oxid)

أكسيد الزنك هو مركب تنائي العنصر مكون من عناصر المجموعة (II-VI) ، يُصنّف ضمن أشباه الموصلات ،ويتكون من ذرتين مختلفتين الزنك والأكسجين ، اللتين ترتبطان في البنية البلورية بطريقة رباعية السطوح .

يمتلك الزنك التركيب الإلكتروني التالي

$$Zn^2: (1s)^2(2s)^2(2p)^6(3s)^2(3p)^6(3d)^{10}(4s)^2$$

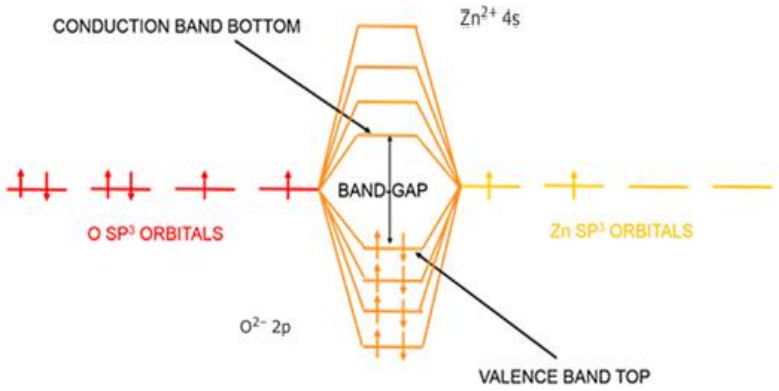
في حين أن التوزيع الإلكتروني للأكسجين هو

$$O^6: (1s)^2(2s)^2(2p)^6$$

يتكون الترابط أكسيد الزنك عبر تهجين من نوع sp^3 لكل من ذرتي الزنك والأكسجين . في ذرة الأكسجين ،تندمج المدارات $2s$ و$2p$ لتُكوّن أربعة مدارات هجينة من نوع sp^3 تحتوي علي 6 إلكترونات تكافؤ . أما في ذرة الزنك، فإن المدارات $4s$ و $4p$ تتهجن لتكوّن أربع مدارات sp^3 تحتوي علي إلكترونين فقط . ينتج عن هذا التهجين مدارات رابطة مشغولة في نطاق التكافؤ (VB)ومدارات مضادة للرابطة غير مشغولة في نطاق التوصيل (CB).بالرغم من أن الغلاف $3d$ لذرة الزنك مكتمل (يحتوي على 10 إلكترونات)، إلا أن مدارات sp^3 الناتجة تظهر بطابع d قوي نسبيًا[46].

جدول (2.1) التوزيع الإلكتروني لعناصر O وZn

العنصر	التوزيع الإلكتروني الكامل	إلكترونات التكافؤ	المدارات المساهمة في الترابط
الزنك	$(1s)^2(2s)^2(2p)^6(3s)^2(3p)^6(3d)^{10}(4s)^2$	2	تهجين sp^3 $\rightarrow 4s, 4p$
الأكسجين	$(1s)^2(2s)^2(2p)^6$	6	تهجين sp^3 $\rightarrow 2s, 2p$

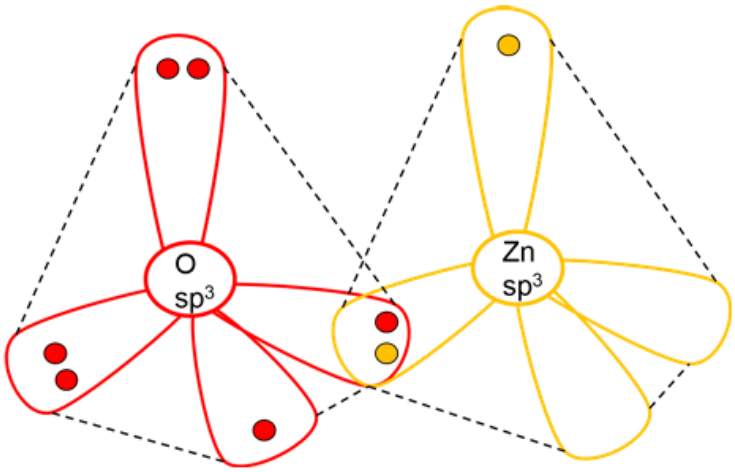


الشكل (2.1): يوضح التصور الجزئي للنموذج المداري للاكسيد الزنك

تتحد مدارات الأكسجين 2Sو $2p$ 3 لتشكل sp^3 4 مع 6 إلكترونات .تتحد المدارات $4s$ و $4p$ 3 للزنك أيضا لتشكل sp^3 4 ولكن مع 2 إلكترون. يمتاز أكسيد الزنك بترابط أيوني قوي بين Zn^{+2} وO^{-2} ،حيث يتكوّن

نطاق التوصيل أساسًا من مدار $4s$ لذرة الزنك ،بينما يتكون نطاق التكافؤ من مدارات $2p$ لذرة الأكسجين مع مساهمة من مدارات $3d$ لذرة الزنك.

تقع قمة نطاق التكافؤ وقاع نطاق التوصيل عند نفس النقطة في منطقة بريلون الاولي $k = 0$، مما يشير إلى وجود فجوة طاقة مباشرة ناتجة عن التداخل بين إلكترونات الزنك والأكسجين.تبلغ طاقة التماسك لكل رابطة في أكسيد الزنك نحو $7 \cdot 52eV$ وهو ما يعكس قوة الروابط في بنيته البلورية. يتميز التركيب البلوري لأكسيد الزنك ،من نوع السداسي ،بتنسيق رباعي السطوح حيث يكون رقم التنسيق لكل من ذرتي الزنك والأكسجين مساوياً لـ4 ؛ أي أن كل ذرة أكسجين ترتبط بأربع ذرات زنك، والعكس صحيح. [39، 46]



الشكل (2.2): يوضح هندسة رباعي السطوح لمدرات sp^3 لكل من ذرات الزنك والاكسين [39، 46].

من الناحية الإلكترونية، يتكوّن نطاق التوصيل في أكسيد الزنك من مدارات ns فارغ $(n \geq 4)$، وهي مدارات فارغة تؤدي إلى حركية إلكترونية عالية. كما يمكن تطعيم أكسيد الزنك بسهولة لزيادة كثافة الإلكترونات الحرة، مما يجعله مرشحًا مثاليًا لتطبيقات أشباه الموصلات الشفافة أو حتى الموصلات الشفافة، بهدف تحسين أداء الأجهزة الإلكترونية أو الكهروضوئية[6] .

مخطط تكوين نطاقات الطاقة في ZnO

Conduction Band (CB)

↑ ----------

| *(فارغ)(4S empty)*

| *Eg ≈ 3.3 eV*

| ----------

Valence Band (VB)

(2P filled) (ممتلئ بالإلكترونات)

At K =0

يُعد أكسيد الزنك من أشباه الموصلات الفريدة نظرًا لطبيعته المركبة بين الترابط الأيوني القوي والمساهمة التساهمية الواضحة. وتقع أيونيته على الحد الفاصل بين أشباه الموصلات الأيونية والتساهمية، حيث تبلغ أنصاف أقطار الروابط الأيونية لذرتي الزنك والأكسجين نحو 0 · 074 و0 · 140 نانومتر علي التوالي [47، 48].

2.4 التركيب البلوري (Crystal structure)

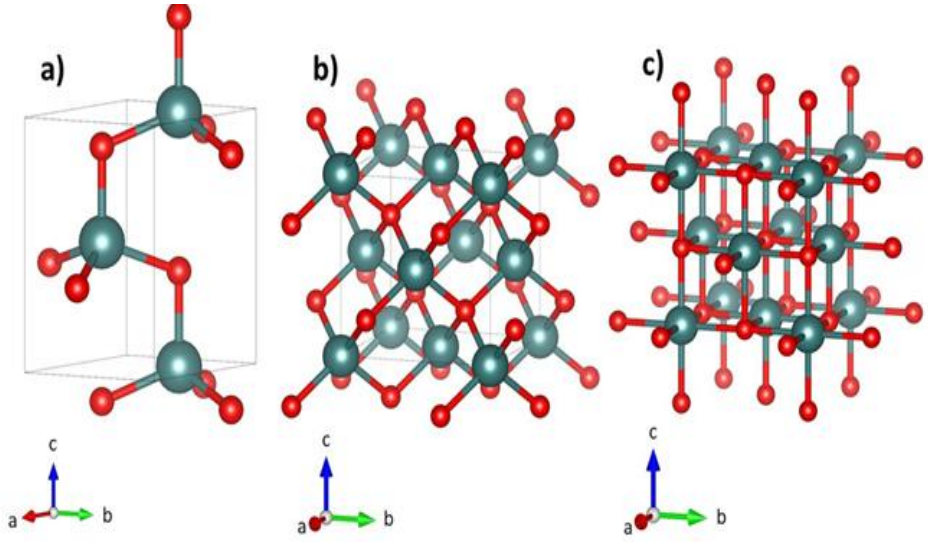
تُعد البنية البلورية للمركبات الإلكترونية عاملًا حاسمًا في تحديد خصائصها البصرية؛ إذ تؤثر بشكل مباشر على عدد الأيونات المنشِّطة وآليات انتقال الطاقة بين مستويات الطاقة المختلفة.[49]

يظهر أكسيد الزنك في عدة أطوار بلورية، وتُحدَّد هندسة الرابطة الرباعية السطوح ضمن بنيته البلورية بحسب الظروف المحيطة مثل الضغط الخارجي وتسلسل تكدّس الطبقات الثنائية. ويتبلور **ZnO** غالبًا في الهيكل السداسي ، وهو الطور الأكثر استقرارًا ديناميكيًا وحراريًا عند درجة حرارة الغرفة والضغط الجوي. ويُعزى استقرار بنية السداسية إلى القطبية العالية للروابط الناتجة عن التوزيع غير المتجانس للشحنات السالبة والموجبة على أسطح البلورة.

في هذه البنية، تحيط بكل أنيون (O^{2-}) أربع كاتيونات (Zn^{2+}) والعكس، ضمن ترتيب رباعي السطوح مثالي. ونظرًا للطبيعة الأيونية القوية لـZnO ، فإن تطبيق ضغط كهروستاتيكي مرتفع حوالي (10GPa) يؤدي إلى تحوله من هيكل السداسي إلى هيكل **الملح الصخري .(Rock Salt)** كما يمكن أن يتكوَّن طور آخر أقل استقرارًا من النوع المكعَّبي(*Cubic Zinc Blende*) ، إلا أنه لا يثبت إلا من خلال نمو أكسيد الزنك على ركائز بلورية مكعَّبة مناسبة [48 ،47]

في الظروف الاعتيادية، تمتلك بنية أكسيد الزنك السداسية غير المتماثلة ذات الأسطح القطبية مجموعة نقطية **6mm** ومجموعة فضاء **$P6_3mc$**، وتحتوي وحدة الخلية على أربع ذرات. وتبلغ أبعاد الخلية الأولية:

- **a = b = 3.25 Å**
- **c = 5.2 Å**
- بنسبة **c/a = 1.6**، وهي أقل قليلًا من القيمة المثالية للبنية السداسية والتي تساوي: $\frac{C}{A} = \sqrt{\frac{8}{3}} = 1.633$ [48,*50* ،47].



الشكل (2.3): يوضح شكل البنية البلورية لأكسيد الزنك في ثلاث أطوار مختلفة:

(a) البنية البلورية السداسية

(b) طورمزيج الزنك .

(c) طور الملح الصخري.

تشير الكرات الحمراء والزيتونية إلى ذرات الإكسجين و الزنك على التوالي [47].

2.4.1 التركيب الذري لوحدة الخلية (The atomic struction of the unit cell)

تتكوّن وحدة الخلية من ثلاث طبقات ذرية:

- الطبقتان العلوية والسفلية تتكونان من ست ذرات عند الزوايا وذرة واحدة في المركز.
- يتم ترتيب الذرات في طبقات مدمجة، حيث ترتبط كل ذرة بست ذرات مجاورة.
- توضع الطبقة الثانية فوق الأولى بحيث تتصل كل ذرة بثلاث ذرات من الطبقة السفلية.
- أما الطبقة الثالثة، فتوضع مباشرة فوق الطبقة الأولى، لتشكّل ترتيبًا سداسيًا مميزًا.

تمثل هذه البنية ما يُعرف بالهيكل السداسي المكثف(hcp) ، وهي خلية بدائية سداسية، وتُعد مشتركة في عناصر مثل الزنك والماغنسيوم و الكادميوم و التيتانيوم .

2.4.2 الخصائص الناتجة عن البنية البلورية

(Properties derived from the crystal struction)

ينتج عن التنسيق رباعي السطوح لبنية أكسيد الزنك بنية غير مركزية (non-centrosymmetric) ، ما يؤدي إلى:

- خصائص كهرو ضغطية (Piezoelectric) قوية نسبيًا.
- معامل مرونة مرتفع.

كما أن مواقع ثُماني السطوح (Octahedral sites) تظل غير مشغولة، ما يسمح باستيعاب عدد كبير من العيوب البنيوية، سواء كانت خارجية (من المنشطات) أو داخلية (كمواقع شاغرة أو تبادلية).[50، 51] .

2.4.3 الخصائص الفيزيائية الاساسية لأكسيد الزنك

(Fundamental physical properties of zinc oxide) عند رجة حرارة $300K$ [52]

جدول (2.2) الخصائص الفيزيائية لا كسيد الزنك عند رجة حرارة $300K$

المعلمة	القيمة
a_0	3.2495 A^0
c_0	5.2069 A^0
a_0/c_0	1.602(هيكل سداسي مثالي≅1.633)
u	0.345
كثافة	5.606 g/cm^3
الطور المستقر عند $300k$	السداسي
طول الرابطة	1.977 µm

نقطة الانصهار	$1975C^0$
الثابت العزل الساكن	8.656
معامل الانكسار	$2 \cdot 008$,2.029
فجوة الطاقة المباشرة	$3.4\ eV$,
تركيز الحاملات الجوهري	$< 106\ cm^{-3}$
جهد الانهيار $(10^6 V\ cm^{-1})$	5.0
سرعة التشبع $(10^7\ cm^{-1})$	3.0
طاقة ربط الأكسيتون	$60meV$
الكتلة الفعالة للالكترون	0.24
الحد الأدني من الضغط عند درجة انصهار	$7.82atm$

2.5 الخصائص البصرية (Optical properties)

تلعب العوامل الداخلية والخارجية دورًا جوهريًا في الخصائص البصرية لأشباه الموصلات. تشمل العوامل الداخلية المسؤولة عن الانبعاث البصري انتقال الإلكترون من نطاق التوصيل إلى الفجوات الموجودة في نطاق التكافؤ VB ، إضافة إلى التأثيرات الناتجة عن تفاعل كولومي (Coulomb interatcion) مثل تكوين الإكسيتونات .

أما العوامل الخارجية فتتمثل في المنشطات(Dopants) والعيوب البنيوية (Defects) ،التي تُدخل عمدا أو تظهر تلقائيا في أشباه الموصلات، والتي تؤدي إلى توليد حالات طاقة داخل فجوة طاقة بين نطاق التوصيل ونطاق التكافؤ مما يؤثر بشكل مباشر على عمليات الامتصاص و الانبعاث الضوئي.

تتأثر الخصائص البصرية لأشباه الموصلات، بما في ذلك أكسيد الزنك ، بوجود العيوب الجوهرية والخارجية التي تؤثر على البنية البلورية ،وبالتالي تُعزّزمن كفاءة الامتصاص و الانبعاث الضوئي ، كما تتيح توسيع نطاق الطيف المنبعث .

يمكن التحكم في نوع وكمية و كتافه هذه العيوب أثناء او بعد عملية النمو، كما يمكن تعديلها بإضافة عناصر محددة خلال النمو البلوري .

تشمل العيوب الجوهرية الأكثر شيوعا في ZnO ما يلي :

- الأماكن الخلالية للأكسجين (o_i)
- الأمكان الخلالية للزنك (Zn_i)
- الفراغ الأكسجين البيني (v_o)
- الفراغ الزنك البيني(V_{Zn})

أما العيوب الخارجية فتشمل ذرات عناصر مثل الألومنيوم والقصدير والنحاس، والتي تُطعم داخل الشبيكة البلورية لتحسين أو تعديل الأداء البصري [24، 50] .

2.5.1 الخصائص البصرية لأكسيد الزنك (Optical properties of zinc oxide) :

يتميز أكسيد الزنك بمجموعة من الخصائص البصرية المميزة:

- فجوة الطاقة الكبيرة المباشرة.
- شفافيته عالية في المنطقة المرئية والقريبة من الاشعة تحت الحمراء.
- حركية عالية للإلكترونات.
- طاقة ربط الأكسيتون كبيرة $(\sim 26meV)$ ، تسمح بانبعاث الإكسيتونات بكفاءة حتي عند درجة حرارة الغرفة .

بفضل هذه الخصائص ، يعد أكسيد الزنك من المواد الفوتونية الواعدة في التطبيقات البصرية ،حيث يظهر انبعاثا ضوئيا فعالا تحت طاقة اثارة منخفضة[24، 53، 54] .

وقد أظهرت الدراسات ان أكسيد الزنك قادر علي إصدار ضوء يغطي كامل النطاق المرئي من الطيف الكهرومغناطيسي، وذلك نتيجة وجود مستويات طاقة متعددة مرتبطة بالعيوب الداخلية والخارجية[55].

أطياف الانبعاث الضوئي المميزة ل أكسيد الزنك

1 – المنطقة فوق البنفسجية $(430 - 440nm)$: تعود إلى إعادة التركيب المباشر بين الإلكترونات والفجوات [24].

2- الانبعاث الأخضر$nm(515_495)$: يعزى إلى شواغر زنك V_{Zn} حيث ينتقل الإلكترون من نطاق التوصيل الي مستقبل العميق داخل الفجوة [42، 51].

3-الانبعاث الأصفر $(\sim 600nm)$: مرتبط بوجود مستويات عيب إضافية [53].

4-الإنبعاث الأزرق $436nm$: ناتج عن إعادة التركيب بين موقع زنك البيني Zn_iومستوي الطاقة المرتبط V_{Zn} [48].

2.5.2 تحسين الخواص البصرية (Improve optical properties):

يمكن تحسين الخواص البصرية لأفلام الرقيقة لأكسيد الزنك من خلال معالجات ما بعد الترسيب، مثل :

- التلدين الحراري(Annealing)

  تسخين الركائز إلي درجة حرارة معينة وذلك بهدف تقليل العيوب وتحسين الخواص البصرية .

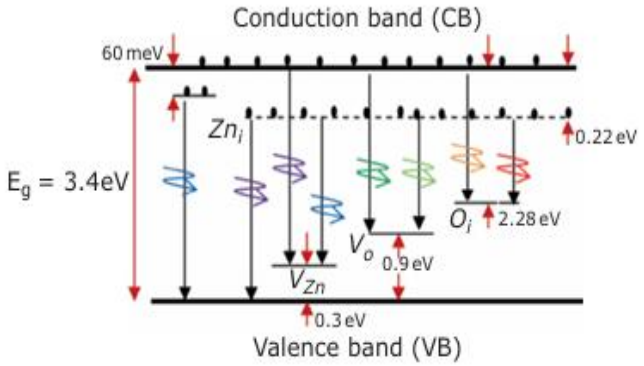
- المعالجات السطحية (Surface Treatments)

  عمليات تجري علي السطح ،بهدف تحسين خواص السطح.

- التطعيم بعناصر محددة (Doping)

  هوإدخال كميات صغيرة من عناضر أخري إلي الشبكة البلورية للمادة الأساسية.

تساعد هذه الطرق في تقليل العيوب غير المرغوب فيها أو تعديل توزيعها ، مما يؤدي إلى تعزيز كفاءة الانبعاث البصري وامتداد الطيف نحو أطوال موجية مختلفة حسب التطبيق المطلوب [24].



الشكل(2.4): يعرض مواقع مستويات العيوب داخل فجوة الطاقة ، إلى جانب شدة اللمعان (الانبعاث الضوئي) الناتجة عن كل منها [24] .

2.6 الخواص الإلكترونية (Electronic Properties)

تمثل فجوة الطاقة خاصية فيزيائية جوهرية ، وهي المسؤولة عن تحديد السلوك الإلكتروني للمواد. وتُعرف بأنها مقدار الطاقة التي يحتاجها الإلكترون للانتقال من نطاق التكافؤ إلي نطاق التوصيل [56]. يتميز أكسيد الزنك بفجوة طاقة مباشرة واسعة ومحظورة (Direct Forbidden Band Gap) ذات عرض نسبي كبير يقدر بحوالي $Eg \cong 3.3eV$. وتختلف هذه القيمة باختلاف عوامل متعددة . مثل طريقة التحضير، ،وظروف النمو البلوري ، ودرجة الحرارة أثناء التصنيع [57]، ونتيجة لذلك ، يعد أكسيد الزنك مادة مناسبة لتطبيقات الالكترونيات التي تتطلب العمل عند ترددات عالية وأطوال موجية قصيرة.

2.6.1 مزايا فجوة الطاقة الواسعة في أشباه الموصلات لتطبيقات الإلكترونيات :

(Advantages of wide energy gap in semiconductors for electronic application):

- إمكانية التشغيل عند درجات حرارة مرتفعة دون فقدان الخصائص الإلكترونية .
- مقاومة منخفضة للتشغيل ،مما يساهم في تحسين كفاءة الأداء .
- القدرة علي تحمل جهود ومجالات كهربائية عالية ،ما يجعله مناسب لتطبيقات الطاقة [56].
- العمل عند ترددات عالية ،ما يعزز كثافة الطاقة المنقولة .

- تحسين كفاءة تحويل الطاقة الكهربائية في الأجهزة الإلكترونية [56].
- انخفاض مستويات الضوضاء الإلكترونية ، مما يُحسن أداء الدوائر الحساسة .
- نفاذية إلكترونية عالية، ما يساهم في تسريع استجابة الأجهزة [58] .

2.6.2 بنية النطاق الإلكتروني (Electronic band structure)

تتكون بنية النطاق لاشباه الموصلات نتيجة اقتراب الذرات وتداخل مدارتها الذرية عندما تشكل البلورة ، مما يؤدي إلى انقسام مستويات الطاقة المنفردة إلى نطاقات طاقة شبه مستمرة ،[59] يتكون نطاق التكافؤ من تفاعل المدرات الذرية المشغولة ذات الطاقة الأعلى، ويكون ممتلئا بالإلكترونات ،[60] [61]،في حين ينشأ نطاق التوصيل من تفاعل المدارات غير المشغولة ذات الطاقة الأدنى[61].وتفصل بين النطاقين فجوة طاقة محضورة منطقة طاقة محضورة ، لا تحتوي على مستويات متاحة للإلكترونات [60]. فهم بنية النطاق ضروري لتحديد خواص أشباه الموصلات ،و يُعد أساسا لتصميم الأجهزة الإلكترونية والهياكل النانوية بشكل فعال [62].

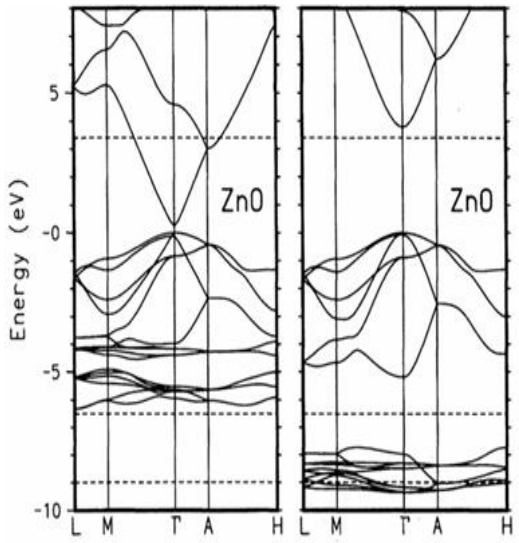
2.6.3 التركيب الإلكتروني التفصيلي لأكسيد الزنك

(Detailed electronic structure of zinc oxide):

يُظهر أكسيد الزنك بنية نطاق معقدة نسبيا تتأثر بتفاعلات المجال البلوري واقتران مدار الدوران (Spin-Orbit Coupling) مما يؤدي إلي تقسيم نطاق التكافؤ إلي نطاقات فرعية .وتتمثل مكونات هذا النطاق كما يلي :

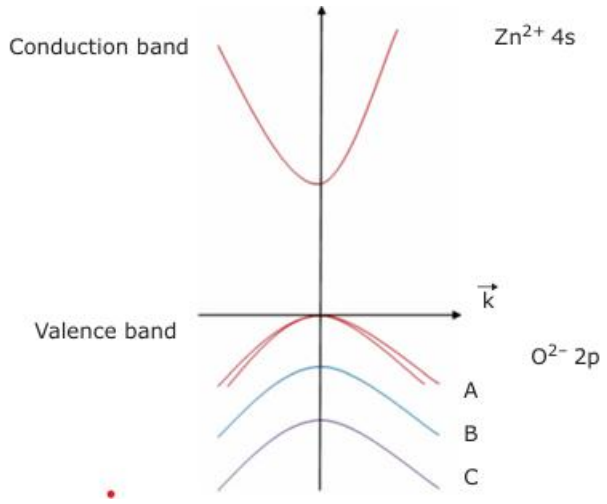
- المدارات $O(2S)$: تسهم في تكوين نطاق طاقة عميق يقع عند حوالي $-20eV$
- المدارات $O(2p)$:تشكل أعلي نطاقات التكافؤ ،وتكون ستة نطاقات طاقة تتوزع بين $-6eV$ و $0eV$
- مدارات $Zn(3d)$:تُنتج عشرة مستويات طاقة إضافية ضمن نطاق التكافؤ عند حوالي $-9eV$ [24، 62].

كما أشير سابقا ، يصنف أكسيد الزنك كمادة ذات فجوة نطاق مباشرة ، حيث يتطابق الحد الأعلى لنطاق التكافؤ مع الحد الأدنى لنطاق التوصيل عند نقطة $\Gamma(k=0)$ في منطقة بريلوان الأولي .وتبلغ قيمة فجوة الطاقة حوالي $3.5eV$ [47، 60].



الشكل (2.5): تعرض الرسوم البيانية لبنية النطاق الإلكتروني لأكسيد الزنك(ZnO) ، مع اعتماد الحافة العليا لنطاق التكافؤ كنقطة مرجعية عند مستوى الطاقة الصفري.

تعرض الرسوم البيانية بنية النطاق الإلكتروني لأكسيد الزنك، مع اعتماد الحافة العليا لنطاق التكافؤ كنقطة مرجعية عند مستوى الطاقة الصفري. وتشير الدراسات إلى أن نطاق التوصيل الأدنى عند نقطة Γ يمتلك تناظرا من النوع Γ_7 ،نتيجة لتأثيرات المجال البلوري ،بينما ينقسم النطاق العلوي للتكافؤ إلى مستويين فرعيين بتناظرين Γ_7وΓ_9 نتيجة لاقتران مدار الدوران[47].



الشكل (2.6): يمثل بنية هيكل الفرقة (Electronic band structure) لاكسيد الزنك وفقا لما ورد في المصدر [24]

2.6.4 تأثير الشوائب على بنية النطاق (Effect of impurities on the band structure)

تلعب الشوائب (العيوب الخارجية أو التطعيم) دورا مهما في تعديل بنية النطاق في أكسيد الزنك ،حيث تؤدي إلى إدخال مستويات طاقة جديدة داخل فجوة الطاقة ،مما يغير الخصائص البصرية والإلكترونية للمادة[61].

ويمكن تصنيف هذه المستويات إلي نوعين رئيسيين :

1- مستويات مانحة(Donor Levels) : تقع بالقرب من الحد الأدنى لنطاق التوصيل ،وتوفر إلكترونات إضافية يمكنها الانتقال إلى نطاق التوصيل ،مما يترك خلفها ثقوبا في نطاق التكافؤ .

2- مستويات متقبلة (Acceptor Levels):تظهر بالقرب من الحد الأعلى لنطاق التكافؤ،وتكون قادرة على استقبال إلكترونات من نطاق التكافؤ ، مما يؤدي إلى توفير إلكترونات حرة في نطاق التوصيل[59][61] .

- **مستوي فيرمي(Fermi level) وتوزيع الحاملات**

يعتمد موضع مستوى فيرمي داخل بنية النطاق على تركيز ونوع الشوائب المضافة .ففي أشباه الموصلات المطعمة بتراكيز منخفضة ، يقع مستوى فيرمي ضمن فجوة الطاقة . أما عند زيادة تركيز التطعيم ، فقد ينتقل إلى نطاق التوصيل (في حالة شوائب مانحة) أو إلى نطاق التكافؤ (في حالة شوائب متقبلة) ، مما يؤدي إلى تغيير في التوصيلية الكهربائية . [63]

2.7 العيوب البلورية والتطعيم في أكسيد الزنك (Defects and Doping in ZnO)

يُظهر أكسيد الزنك النقي حركية عالية للإلكترونات من النوع n ، تصل إلي حوالي $200cm^2V^{-1}s^{-1}$ عند درجة حرارة الغرفة ، حيث تُشكل الإلكترونات هي حوامل الشحنة الأغلبية. يُعتقد أن هذه الإلكترونات تنشأ نتيجة لعدة أنواع من العيوب ، سواء كانت جوهرية مثل شواغر الأكسجين وذرات الزنك البينة ،أو خارجية مثل التطعيم غير مقصود بالهيدروجين .وتشير الدراسات إلي أن التوصيل من النوع n في أكسيد الزنك غير المشوب غالبا ما يُعزى إلى هذا النوع من التطعيم [64، 65]. توجد مجموعة متنوعة من العيوب الاصلية في بنية أكسيد الزنك البلورية ، منها فراغات الزنك، فراغات الأكسجين ،والمواقع البينية لكلا العنصرين [66]. إن فهم سلوك هذه العيوب النقطية الجوهرية ضروري لتحسين أداء وتصميم الأجهزة الإلكترونية المعتمدة على أكسيد الزنك ، بالإضافة إلى تفسير الصلابة الميكروية للإشعاع . تلعب هذه دورا جوهريا في التحكم بالتطعيم ،و اليات التعويض وعمر حوامل الشحنة [67، 68].

وتُعد دراسة تكوين العيوب أمرا أساسيا لفهم الخصائص الفيزيائية لأشباه الموصلات ، نظرا لتأثيرها المباشر على التوصيلية الكهربائية .كما أن العيوب النقطية ،التي تنشأ غالبا أثناء عملية النمو البلوري ، تُؤثر في الخصائص الإلكترونية والبصرية للمواد [70;69] . تنجم هذه العيوب عن غياب ذرات، او استبدالها ، ، مما يؤدي إلى اضطراب في البنية البلورية المثالية ، وبالتالي يؤثر على الترتيب الذري والترابط الالكتروني [61].

2.7.1 فراغ الأكسجين (Oxygen Vacancy)

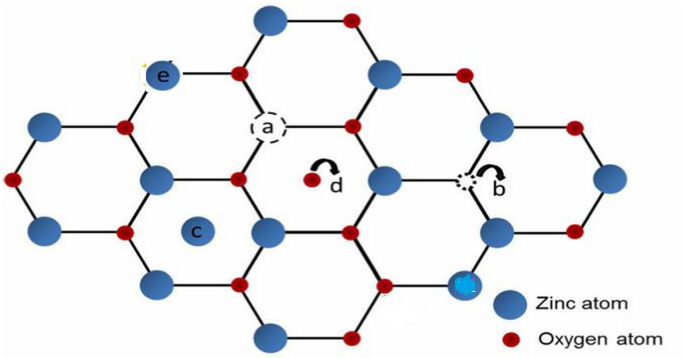
تُعد شواغر الأكسجين من العيوب المؤثرة في الخصائص الفيزيائية لأكاسيد اشباه الموصلات [71]، يصنف هذا العيب على أنه مانح موجب الشحنة ($V_O{}^{+2}$) ،و ينشأ نتيجة غياب ذرة اكسجين من موقعها في الشبكة البلورية ، مما يخلق مواقعا فارغا يمكنه التبرع بإلكترونين إلي نطاق التوصيل [51، 72].

2.7.2 فراغات الزنك (Zinc Vacancy)

فراغ الزنك هو عيب من النوع المستقبل، يحدث عندما تُزال ذرة زنك من الشبكة ، مما يترك أربعة روابط غير مشبعة تتشارك ستة إلكترونات .تنتج عن هذا العيب حالات طاقية ،إحداها عميقة داخل نطاق التكافؤ ، و ثلاث أخرى قريبة من حافة نطاق التكافؤ .تكون هذه الحالات مشغولة بأربعة إلكترونات ،و تكون قادر علي استقبال إلكترونين إضافيين [51].

2.7.3 ذرات الزنك البينية (Interstitial Zinc)

تنشأ ذرات الزنك البينية (Zn_i) عندما تحتل ذرة زنك موقعا بينيا في الشبيكة البلورية ،وتُعد من العيوب المانحة الضحلة . تساهم هذه الذرات في نقل الإلكترونات إلى نطاق التوصيل ،وتُحمل شحنة موجبة $Zn_i{}^{+2}$ [48].يمكن أن تتموضع Zn_i في المواقع الرباعية أو الثمانية السطوح ضمن بنية الورتيزيت الخاصة ب أكسيد الزنك ، وقد وُجد أن الموقع الثماني هو الأكثر استقرارا [48] . في أكسيد الزنك من النوع n يكون مستوي فيرمي قريبا من نطاق التوصيل ، مما يؤدي إلي طاقة تكوين عالية ل Zn_i أما في أكسيد الزنك من النوع الذي p ،حيث يكون مستوي فيرمي قريبا من نطاق التكافؤ ،فإن $Zn_i{}^{+2}$ يعمل كمصدر لتعويض الشحنة ،ويوثر سلبا على تحقيق التوصيل من النوع p [39].



الشكل (2.7): يعرض أنواع العيوب النقطية .

تشمل العيوب النقطية:

(*a*) شاغر الزنك

(*b*) شاغر الاكسجين

(*c*) ذرة الزنك البينية

(*d*) ذرة الاكسجين البينية

(*e*) الشوائب البديلة في موقع الزنك [51].

2.7.4 العيوب الخارجية (Extrinsic Defects)

تشير العيوب الخارجية إلى تلك التي تنتج عن ادخال شوائب إلى البنية البلورية لأشباه الموصلات . في حالة أكسيد الزنك، تحدث هذه العيوب عند دخول ذرات أو أيونات غريبة إلى الشبكة البلورية ، إما عن طريق استبدال الذرات الأصلية أو التموضع في المواقع البينية داخل الشبيكة [61]. وتُحدث هذه الشوائب مستويات طاقية إضافية في فجوة الطاقة ،تعمل كمانحات أو مستقبلات (إلكترونات أو فجوات)، مما يؤدي إلى توسيع نطاق الامتصاص الطيفي للمادة [61] . يعتبر التطعيم أداة فعالة للتحكم في الخصائص الفيزيائية و الإلكترونية لأكسيد الزنك . مما يجعله مادة واعدة للعديد من التطبيقات التقنية [45]. ويتم ذلك من خلال إدخال شوائب محددة إلى الشبكة البلورية بوسائل كيميائية ،

بهدف التحكم في نوع الناقلات (إلكترونات أو فجوات)،تعديل فجوة الطاقة ، و ضبط التوصيلية الكهربائية [73، 74]. و يُحدد اختيار عنصر التطعيم بناء على طبيعة التطبيق المستهدف ، كما أن زيادة تركيز عنصر التطعيم قد تسهم في تعزيز تلك الخصائص بشكل أكبر ،وفقا لنوع التطبيق [75].

أولاً: تطعيم ZnO للحصول على النوع p (P-type Doping)

عندما تضيف الشوائب مستويات مستقبلة إلى أكسيد الزنك ،فإنها تستقبل إلكترونات من المادة ،مكونة بذلك فجوات (Holes) تُصبح حوامل الشحنة الأغلبية[76، 77].ومع ذلك فإن تحقيق التوصلية من النوع p في أكسيد الزنك يُعد تحديا كبيرا ،ويرجع ذلك إلي:

تموضع مدارات الأكسجين $O(2p)$ في قمة نطاق التكافؤ ،ما يحد من توفر مستويات مستقبلات ضحلة فعالة [47].

- وجود شوائب غير مرغوبة مثل الهيدروجين ،والتي تعيق التطعيم من النوع p[78].
- انخفاض قابلية الذوبان والاستقرار الطاقي لبعض عناصر التطعيم [74].

رغم هذه التحديات ،فقد أشارت بعض الدراسات إلى إمكانية تشويب ZnO من النوع p باستخدام :

1- عبر إدخال عناصر من المجموعة الخامسة (V) مثل النيتروجين (N)،الفوسفور (P) ،و الزونيخ (As) بدلا من ذرات الأكسجين في الشبكة البلورية .مما يقلل تأثير التعويض الذاتي [45، 47].
2- استبدال مواقع الزنك بعناصر المجموعة الأولى (IA) مثل الصوديوم (Na) ،الليثيوم (Li)،و البوتاسيوم (k)،والتي تمتلك أنصاف أقطار صغيرة وتميل إلى شغل المواقع البينية وتعمل كمستقبلات ضحلة [45، 47].

النيتروجين يُعد أحد أفضل المرشحين لتطعيم ZnO من النوع p ،نظرا لتقارب نصف قطره مع الأكسجين ،مما يسمح له باستبداله في الشبكة بسهولة. كما أن له مدارات طاقية ضحلة مشابهة لمدارات $O\ (2p)$ ،مما يعزز من فعاليته . أما النحاس(cu) فيعمل كمستقبل عند استبداله بذرات الزنك ،بفضل امتلاكه مدارات $3d$ طاقية قريبة من مدارات Zn ،ما يجعله بديلا فعالا[45].

ثانياً : تطعيم ZnO للحصول على النوع n (N-type Doping- Cationic Doping)

يُعد التطعيم بالنوع n أسهل نسبيا ، نتيجة للارتباطات الالكترونية القوية في ZnO حيث تُزود المواد المطعمة المادة بحاملات شحنة إضافية (إلكترونات) ، وتعرف هذه الشوائب بالمانحة (Donors) [74، 76].

من أبرز استرتيجيات التطعيم بالنوع n:

1- استبدال ذرات الزنك بعناصر من المجموعة الثالثة (III) :

مثل الإنديوم (In) ، الغاليوم (Ga) ،الألمنيوم (AL)،والبورون (B)،والتي تعمل كمانحات إلكترونية ،مما يعزز التوصيلية الكهربائية والحرارية للمادة [45، 79].

2- استبدال ذرات الأكسجين بعناصر مثل الفلور F ،الكلور CL مما يؤدي إلى تحسين إضافي في التوصيلية [45].

3- استبدال الزنك بعناصر انتقالية مثل(Mn ، Co، Fe ، Cu)

تُظهر العناصر الانتقالية قابلية ذوبان جيدة في ZnO، ولها أنصاف أقطار قريبة من الزنك ، و مدارات تكافؤية غير ممتلئة . لذا فهي تُستخدم لتعزيز الخصائص المغناطسية، خاصة المغناطيسية الحديدية عند درجة حرارة الغرفة [10، 77، 80، 81].

خلاصة :

يُشكل فهم أليات التطعيم والعيوب الخارجية في ZnO خطوة أساسية نحو ضبط الخواص الإلكترونية والبصرية للمادة بما يتوافق مع متطلبات التطبيقات المستهدفة .كما أن التحكم الدقيق في اختيار نوع الشوائب، وتركيزها ،والية دخولها إلي البنية البلورية ، يفتح المجال أمام تحسين الأداء الوظيفي لأكسيد الزنك في مجموعة واسعة من الأجهزة الإلكترونية والكهروضوئية .

2.8 تقنية الترسيب بالحمام الكيميائي(Chemical Bath Deposition - CBD)

2. 8.1 المبدأ العام :

تُعد تقنية الترسيب بالحمام الكيميائي (Chemical Bath Deposition -CBD) من الطرق الفعالة والبسيطة لتحضير الأغشية الرقيقة، حيث تعتمد على تفاعل كيميائي يحدث بين المواد الأولية المذابة في محلول مائي، بوجود عامل معقد يُسهم في تنظيم عملية الترسيب . و تُجرى هذه العملية عادة عند درجات حرارة منخفضة ،دون الحاجة إلى مصدر طاقة خارجي . تمتاز هذه التقنية بإمكانية التحكم الدقيق في الخصائص الفيزيائية والكيميائية للأغشية الناتجة ،وذلك من خلال التحكم معلمات الترسيب المختلفة مثل درجة الحرارة ،و درجة الحموضة ،ومدة التفاعل ،وتركيز المواد المتفاعلة.

2. 8.2 أبرز مزايا تقنية الترسيب بالحمام الكيميائي

(Kay advantages of chemical bath deposition technique(CBD))

1- انخفاض التكلفة التشغيلية : تعتمد التقنية على معدات بسيطة و غير مكلفة ، مما يجعلها مناسبة للبحوث المخبرية والتطبيقات الصناعية محدودة الموارد .

2- العمل في درجات حرارة منخفضة : تُجرى عملية الترسيب عند درجات حرارة منخفضة نسبيا ،مما يُتيح إمكانية استخدامها مع ركائز حساسة حراريا كالبوليمرات .

3- إمكانية التحكم الدقيق في الخصائص :تسمح هذه التقنية بضبط الخصائص التركيبية والبنيوية للأغشية من خلال التحكم في متغيرات الترسيب مثل درجة الحرارة ،ودرجة الحموضة ،و زمن التفاعل .

4- الترسيب على مساحات واسعة يمكن تطبيقها لترسيب أغشية متجانسة على ركائز ذات مساحات كبيرة ،مما يجعلها مناسبة للإنتاج واسع النطاق .

5- قابلية التطعيم بعناصر مختلفة :تُعد التقنية فعالة في إدخال عناصر تطعيم مثل الماغنسيوم بسهولة داخل التركيب البلوري للمواد النانوية أثناء النمو.

6- ترسيب متعدد الركائز :تتيح إمكانية معالجة أكثر من ركيزة في نفس الحمام ،مما يوفر الوقت والجهد ويزيد من كفاءة العملية .

7- تجانس سماكة الفيلم :تؤدي إلى تكوين أغشية رقيقة ذات سماكة منتظمة وموحدة ،مع تقليل العيوب البنيوية مثل الثقوب .

8- سهولة التفاعل المباشر بين الركيزة والمحلول : يكون التلامس المباشر بين المحلول والسطح المستهدف فعالا في تحسين الالتصاق وكفاءة النمو.

9- إمكانية التدرج في التطوير : تُعد طريقة الترسيب بالحمام الكيميائي منصة مناسبة لتطوير تدريجي للخصائص ،عبر تعديل تراكيز المواد أو ظروف البيئة الكيميائية .

2. 8.3 العوامل المؤثرة على عملية الترسيب بالحمام الكيميائي :

(Parameters influencing the chemical bath deposition process)

- درجة الحرارة الحمام الكيميائي .
- مدة الترسيب.
- تركيز المواد الكيميائية المستخدمة .
- نوع الركيزة المستخدمة لنمو الأغشية عليها [19، 82].

الأساس النظري :

تُفسر عملية الترسيب من خلال نظرية التصادم ، التي تنص على أن التفاعل الكيميائي يحدث عندما تصطدم الجزئيات المتفاعلة ببعضها بطاقة كافية لتجاوز حاجز التنشيط . كلما ارتفعت درجة الحرارة أو زاد تركيز المواد المتفاعلة ،زاد عدد التصادمات الفعالة ، وبالتالي تسارعت عملية تكوين الجسيمات النانوية .لذا، فإن التحكم في درجة الحرارة والتركيز يُعد من العوامل الحاسمة لضمان جودة ونوعية الترسيب [20، 83].

خلاصة وانتقال :

بعد التطرق الخصائص البنيوية ،البصرية ،الإلكترونية لأكسيد الزنك ،بالإضافة إلى دراسة العيوب البلورية وعملية التطعيم المختلفة ،تم التركيز على تقنية الترسيب بالحمام الكيميائي كطريقة فعالة لتحضير أكسيد الزنك .

ونظراً لأهمية البنية النانوية في تحسين أداء أكسيد الزنك في التطبيقات الإلكترونية والبصرية ،سيُخصص الفصل التالي لتحضير قضبان نانوية (Nanorods) من أكسيد الزنك النقي والمطعم بالماغنسيوم ،باستخدام تقنية الترسيب بالحمام الكيميائي ،مع دراسة تأثير التطعيم على الخصائص البنيوية والبصرية لهذه البنى النانوية

الفصل الثالث

المواد والطريقة التجريبية وتقنيات التوصيف

3.1 مقدمة الفصل (Chapter introduction)

يهدف هذا الفصل إلى عرض الخطوات التجريبية المتّبعة لتحضير قضبان نانوية من أكسيد الزنك (ZnO) النقي والمطعم بالمغنسيوم بنسب مختلفة ،وذلك باستخدام تقنية الترسيب بالحمام الكيميائي (CBD) التي تُعد من الطرق منخفضة التكلفة والفعّالة في تصنيع البُنى النانوية .

يتضمن هذا الفصل وصفاً تفصيليا للمواد الكيميائية المستخدمة ،وتحليلاً لمراحل التحضير من خلال مخطط يوضح التسلسل المنهجي للعمل التجريبي .كما يسلط الضوء على ألية تكوين القضبان النانوية ،مع شرح الظروف التجريبية ،مثل تحضير الركائز الزجاجية ،تكوين طبقة البذور ،وتحضير محلول النمو .

بعد الانتهاء من تحضير العينات ،تم استخدام مجموعة من تقنيات التوصيف الفيزيائي والبنيوي لفهم تأثير التطعيم على الخصائص البنيوية والبصرية للمادة ،تم استخدام مجموعة من تقنيات التوصيف الفيزيائي والبنيوي لفهم تأثير التطعيم على الخصائص البنيوية والبصرية للمادة ،بما في ذلك حيود الأشعة السينية ،المجهر الإلكتروني الماسح ،ومقياس طيف الأشعة الفوق البنفسجية والمرئية .

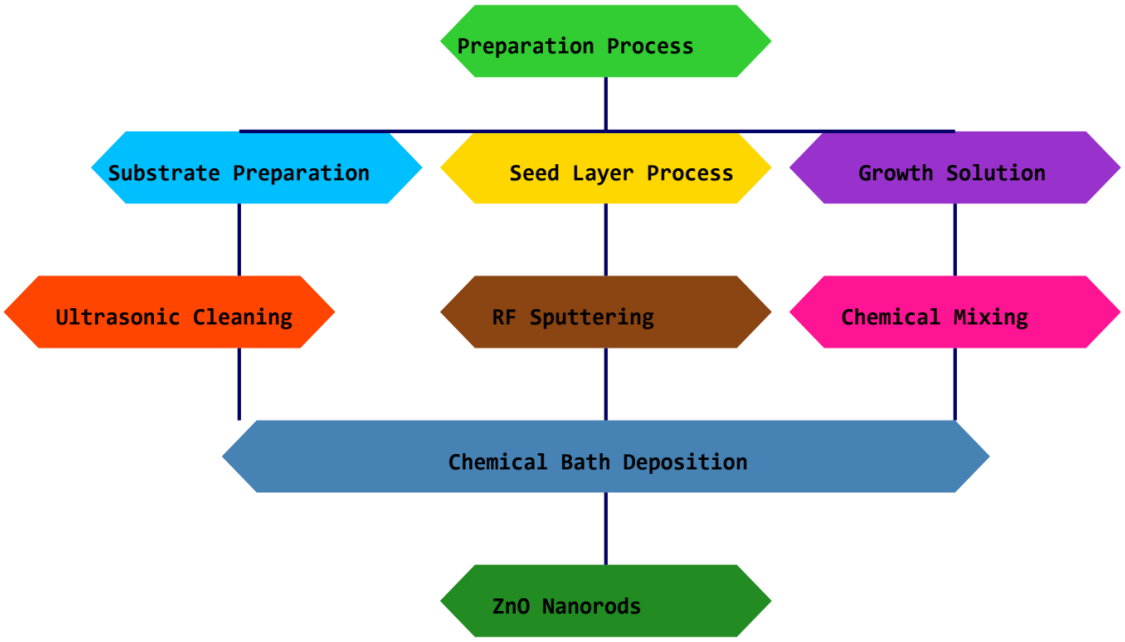
3.2 مخطط سير عملية التحضير وتحليل مراحلها

(Flowachart of the proparation process and analysis of its stages)

يتطلب تحضير أقطاب أكسيد الزنك النانوية (ZnO Nanorode) مجموعة من الخطوات المتسلسلة التي تعتمد على تكامل عدة تقنيات كيميائية وفيزيائية .ويوضح الشكل التالي مخطط سير العمل الخاص بعملية التحضير ،والذي يعتمد على ثلاثة فروع رئيسية تتكامل في النهاية لإنتاج البنية النانوية المطلوبة .

3.2.1 تحليل مخطط التحضير (Analysis of the preparation diagram)

يُبين الشكل التوضيحي الشكل (3.1) عملية تحضير ثلاثية الفروع ،تندمج في نهايتها لتشكل المنتج النهائي .يتكون هذا المخطط من ثلاث مراحل تحضيرية أساسية ، تتجمع في النهاية في عملية ترسيب مركزية .فيما يلي تفصيل لكل مكون من مكونات هذه العملية :



الشكل (3.1): عملية تحضير قضبان أكسيد الزنك المطعم بالمغنسيوم

3.2.1.1 نقطة البداية

في الجزء العلوي من الشكل ،تبدأ العملية من نقطة انطلاق تُسمي "عملية التحضير"،والمشار إليها باللون الأخضر الفاتح ،للدلالة علي بداية سير العمل انطلاقا من هذا العنوان الرئسي .

3.2.1.2 الفروع الثلاثة الأساسية

تنقسم العملية الي ثلاثة مسارات رئسية متوازية،تمثل كل منها مرحلة تحضيرية أساسية كما يلي:

- الفرع الأيسر (الموضح باللون الأزرق السماوي): يُمثل مرحلة "تحضير الركيزة ". وتتضمن هذه المرحلة إجراء عملية تنظيف با استخدام محاليل كيميائية . (باللون الأحمر) ،وهي تُعد الخطوة الأساسية الأولى ،حيث تُنظف ركائز زجاج جيدا لضمان توفير ظروف سطحية مثالية للعمليات اللاحقة .
- الفرع الأوسط (الموضح باللون الأصفر) يُشير إلى مرحلة (ترسيب طبقة البذور) ، المرتبطة بتقنية الترسيب بالرش المغناطيسي بالتردد الراديوية (RF Sputtering) الموضحة باللون البني . في هذه المرحلة ،يتم ترسيب طبقة رقيقة من أكسيد الزنك تشكل طبقة البذور الأساسية ،وهي ضرورية لضمان نمو موجه للبنية النانوية لاحقا .

- الفرع الأيمن (الموضح باللون الأرجواني): يمثل مرحلة تحضير محلول النمو، والتي تشمل عملية الخلط الكيميائي (باللون الوردي). خلال هذه المرحلة ،تحضر المحاليل الأولية .

3.2.1.3 عملية الترسيب المركزية

تتلاقي الفروع الثلاثة في نقطة مركزية ،موضحة باللون الأزرق، تمثل تقنية الترسيب بالحمام الكيميائي.تعد هذه المرحلة حاسمة ،حيث تتكامل جميع التحضيرات السابقة لبدء عملية النمو الفعلية

لأعمدة أكسيد الزنك النانوية.

3.2.1.4 المنتج النهائي

في المرحلة الأخيرة، في الجزء السفلي من الشكل (باللون الأخضر)، تظهر (أقطاب أكسيد الزنك النانوية)

(ZnO Nanorods)، وهي تمثل المنتج النهائي الناتج عن هذه العملية المتكاملة .

3.2 المواد الكيميائية والتحضير التجريبي

(Chemical Substances and Experimental Preparation)

3.2.1 تحضير القضبان النانوية من أكسيد الزنك المطعم بنسب مختلفة من الماغنسيوم $Zn_{1-x}Mg_xO$

تم استخدام تقنية الترسيب بالحمام الكيميائي لتحضير قضبان النانوية من أكسيد الزنك النقي والمطعم بالماغنسيوم تم تحضير أربع عينات بمحتوى ماغنسيوم مختلف وفق التركيب الكيميائي :

$$Zn_{1-x}Mg_xO$$

تم إعداد محلول النمو بدقة باستخدام تركيز مولاري موحد $125mM$ لكل من نترات الزنك السداسية المائية $Zn(NO_3)_2{\cdot}6H_2O$ وهيكسامين $C_6H_{12}N_4$ ،مع استبدال جزئي بنترات الماغنسيوم السداسية المائية $(Mg(NO_3)_2{\cdot}6H_2O)$ في العينات المطعمة ،باستخدام ماء منزوع الأيونات كمذيب .

تم وضع الركائز الزجاجية عموديا داخل محلول النمو لتعزيز توزيع موحد للترسيب على سطحها .تمت عملية النمو في فرن حراري مضبوط علي $95C^0$ لمدة 3 ساعات ،مما وفر بيئة مناسبة لنمو قضبان نانوية متجانسة وإدماج متكامل للماغنسيوم داخل الشبكة البلورية .

أولاً : المواد والتفاصيل التجريبية :

- **نترات الزنك المائية $Zn(NO_3)_2{\cdot}6H_2O$**

هو عبارة عن مركب كيميائي صيغته $Zn(NO_3)_2{\cdot}6H_2O$ ويكون علي شكل بلورات صلبة بيضاء إلي عديمة اللون يذوب بسرعة في الماء .

خواص نترات الزنك المائية :

الكتلة المولية $297 \cdot 49g \cdot mol^{-1}$.

درجة الانصهار $36\ C^0$.

درجة الغليان $100\ C^0$.

- **هيكسامين $C_6H_{12}N_4$:**

مركب عضوئي بلوري ابيض ، له قدرة عالية جدا للذوبان في الماء ،يتميز بقدرته في تخليق مركبات عضوية اخري مثل البلاستيك ،إضافات المطاط ، والمستحضرات الصيدلانية .

خواص الهيكسامين :

الكثلة المولية$140 \cdot 186g \cdot mol^{-1}$

درجة الانصهار $280\ C^0$.

درجة الغليان $280\ C^0$.

- **نترات الماغنسيوم المائية كمادة مطعمة $Mg(NO_3)_2{\cdot}6H_2O$**

خواص نترات الماغنسيوم المائية $Mg(NO_3)_2{\cdot}6H_2O$

مركب ابيض بلوري عديم اللون والرائحة ،درجة ذوبانه في الماء عالية جدا

الكتلة المولية:$256 \cdot 41 g \cdot mol^{-1}$

درجة الإنصهار $89\ C^0$

درجة الغليان $330\ C^0$

- **شرائح زجاجية** :

تستخدم كركيزة لترسيب الأغشية عليها بأبعاد $1mm \times 20mm \times 40mm$

- المذيب :ماء منزوع الأيونات.

بعد أن استعرضنا المواد المستخدمة في التحضير ،ننتقل الأن إلى شرح الخطوات العملية لتكوين القضبان النانوية .

3.2.2 تحضير الركيزة وتكوين طبقة البذور

(Substrate preparation and Seed Layer Formation)

تم تنظيف الركائز الزجاجية بدقة لضمان التصاق فعال للطبقة المترسبة ،وذلك عبر نقعها بالتتابع في :

- حمض الهيدروكلوريك المخفف (10 دقائق).
- ماء مقطر .

- الأسيتون .
- كحول الإيثانول (10 دقائق)
- ثم تم تجفيفها تماما .

لتحفيز النمو العمودي للقضبان النانوية ، تم ترسيب طبقة بذور رقيقة ($\sim 100nm$) من أكسيد الزنك (ZnO) على الركائز المنظفة باستخدام تقنية الرش بالترددات الراديوية (RF sputtering) تحت ضغط $5.5m\ Torr$ من غاز الارجوان، مع طاقة RF تبلغ $150W$ عند درجة حرارة الغرفة ، تم استخدام جهاز رش (EdwardsA500,UK) مع هدف أكسيد عالي النقاء (99.999%). بعد تثبيت الهدف ، تم تفريغ حجرة الرش إلى ضغط المطلوب باستخدام غاز الأرجوان، الذي تم استخدامه لقصف الهدف لإخراج ذرات أكسيد الزنك من الهدف الصلب.

تم الحفاظ على الضغط داخل حجرة الرش تقريبا ($9 \times 10^{-3} m\ bar$).

قبل الترسيب الفعلي ،تم رش الهدف لمدة 10 دقائق لإزالة طبقة الأكسيد الموجودة على سطحه .كما تم استخدام جهاز مراقبة بلورات الكوارتز المُعايرة (model FTM-7) لقياس سمك الغشاء، ومعدل الرش .بعد عملية الترسيب ،تم إدخال أكسيد الزنك المترسب في عملية التلدين تحت تدفق غاز النيتروجين باستخدام فرن أفقي (Mdel:LENTON VTF/12/60/700). عند درجات حرارة تلدين تبلغ $250C^0$ لمدة 30 دقيقة .

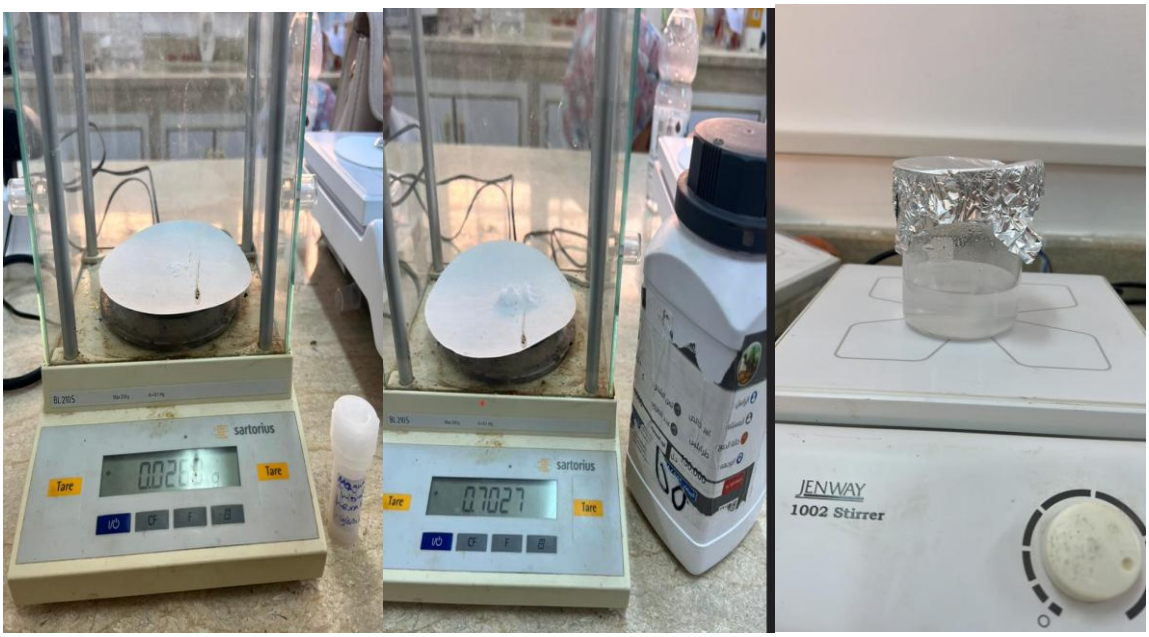
بعد ذلك ،خضعت الطبقة لمعالجة حرارية عند $400C^0$ لمدة ساعة لتحسين التبلور والالتصاق بالركيزة .

شكل (3.2): يوضح مراحل اعداد الركيزة

3.2.3 تحضير محلول النمو وترسيب القضبان

(Preparation of Growth Solution and Electrodeposition of Rods)

تم خلط 100مل من الماء منزوع الأيونات مع كميات محددة من نترات الزنك، والهيكسامين ،ونترات الماغنسيوم (للعينات المطعمة) مع إضافة بضع قطرات من ماء الأكسجين لتسريع التفاعل .تم تقليب الخليط باستخدام محرك مغناطيسي لمدة ساعة عند درجة حرارة الغرفة ،للحصول على محلول متجانس بتركيز 125Mm.



شكل (3.3): يوضح تحضير محلول النمو

تالتا :

تُثبت الركائز الزجاجية عموديًا داخل الكأس ، وذلك لضمان توازنها وتعرّضها المتساوي كما هو مبين بالشكل(3.4):

شكل (3.4): يبين طريقة تثبيت الركيزه في الكأس

رابعا :

أضيف المحلول إلى الكأس التي تُبتت فيها الشرائح الزجاجية ، ثُم وُضع الكأس في فرن حراري على درجة حرارة $95C^0$ لمدة 3 ساعات كما هو مبين بالشكل (3.5)

الشكل (3.5): يتم عرض الكأس المحتوية علي الشرائح المثبتة ومحلول النمو ،والتي توضع داخل الفرن لتنفيد التكوين الحراري للقضبان .

خامسا :

الشرائح بعد الترسيب .

الشكل (3.6): الشرائح بعد الترسيب

تمّ غسل العينات بالماء المقطّر ،وتجفيفها بواسطة المجفّف.

3.2.4 تلدين الشرائح (Annealing)

تمت المعالجة الحرارية للشرائح لمدة نصف ساعة علي درجة حرارة $200c^0$ ،وذلك بهدف إزالة الإجهادات الداخلية الناتجة عن عمليات التحضير السابقة وتحسين تماسك المادة ، مما يزيد من استقرارها الهيكلي ويقلل من احتمال تكوّن الشقوق أو التشوهات أثناء الاستخدام .

3.3 ميكانيكية النمو و ما يصاحبه من عمليات كيميائية :

(Growth Mechanism and Chemical Processes)

يتبع تكوين اقطاب أكسيد الزنك النانوية مسارا كيميائيا محدد . عند درجة حرارة $95C^0$ ،يخضع مركب هيكسامين لعملية لتحلل مائي ، مطلقا غاز الامونيا ،و الذي يتفاعل بدوره مع الماء لينتج ايونات الهيدروكسيد داخل المحلول . تتفاعل هذه الأيونات مع أيونات الزنك Zn^{+2} لتكوين هيدروكسيد الزنك $(Zn(OH)_2)$ ،الذي يتحلل حراريا لاحقا ليشكل بلورات أكسيد الزنك علي سطح الركيزة . أما في العينات المطعمة بالماغنسيوم ،والتي يتم فيها إدخال نترات الماغنسيوم السداسية المائية $Mg(NO_3)_2.6H_2O$ ضمن محلول النمو ،فإن عملية الدمج تتم عبر ألية تنافسية بين أيونات الزنك Zn^{+2} والماغنسيوم (Mg^{+2}) أثناء نمو البلورات .وبفضل التشابه في الشحنة وحجم نصف القطر الأيوني بين Zn^{+2} و Mg^{+2} ،تُدمج أيونات الماغنسيوم جزئيا داخل البنية البلورية لأكسيد الزنك ،مما يؤدي إلى تكوين مركب مطعم $Zn_{1-x}Mg_xO$.

يمكن تمثيل هذه العملية بالمعادلات الكيميائية الرئسية التالية :[84]

$$(C_6H_{12}N_4) + 6H_2O \rightarrow 6HCHO + 4NH_3 \qquad (3.1)$$

$$NH_3 + H_2O \rightarrow NH^{4+} + OH^- \qquad (3.2)$$

$$Zn(NO_3)_2 \rightarrow Zn_2{}^{+} + 2NO_3{}^{-} \qquad (3.3)$$

$$Zn^{2+} + 2OH^- \rightarrow Zn(OH)_2 \qquad (3.4)$$

$$Zn(OH)_2 \rightarrow ZnO + H_2O \qquad (3.5)$$

$$nZnO + xMg \rightarrow (ZnO)_{n-x}:Mg + xZn \qquad (3.6)$$

يلعب الهيكسامين دورا حيويا متعدد الوظائف في هذه العملية ،حيث يعمل على :

- الحفاظ على توازن الرقم الهيدروجيني للمحلول من خلال إطلاق تدريجي ومنضبط لأيونات الهيدروكسيد .
- تنظيم توافر أيونات الزنك والماغنسيوم في الوسط التفاعلي .
- التأثير المباشر على شكل القضبان النانوية وتوجيه نموها البلوري .

بعد تكوين القضبان النانوية ، تم إجراء سلسلة من القياسات والتقنيات التحليلية بهدف تقييم الخصائص التركيبية والبصرية للعينات ،والوقوف على التغيرات الناتجة عن عملية التطعيم .

الجانب النظري لتقنيات القياس المستخدمة في التجربة:

يبدأ مخطط التدفق من الأعلى بعنوان " طرق التوصيف "،والمميز باللون الأخضر الفاتح، ممثّلا نقطة انطلاق رحلتنا التحليلية. من هذا العنوان الرئيسي ، تتفرع عملية التوصيف إلى ثلاثة مسارات تحليلية متوازية .

- المسار الأيسر ،الموضح باللون الأزرق السماوي، يمثل التحليل البنيوي (الهيكلي) .يقود هذا المسار إلى تحليل حيود الأشعة السينية ، الملوّن بالبرتقالي ،والذي يتصل لاحقاً ب "البنية البلورية "(باللون الأزرق الفولاذي) .يوفّر هذا المسار معلومات جوهرية حول الترتيب الذري ،الأطوار البلورية ،ومعايير الشبكة البلورية لقضبان أكسيد الزنك النانوية .

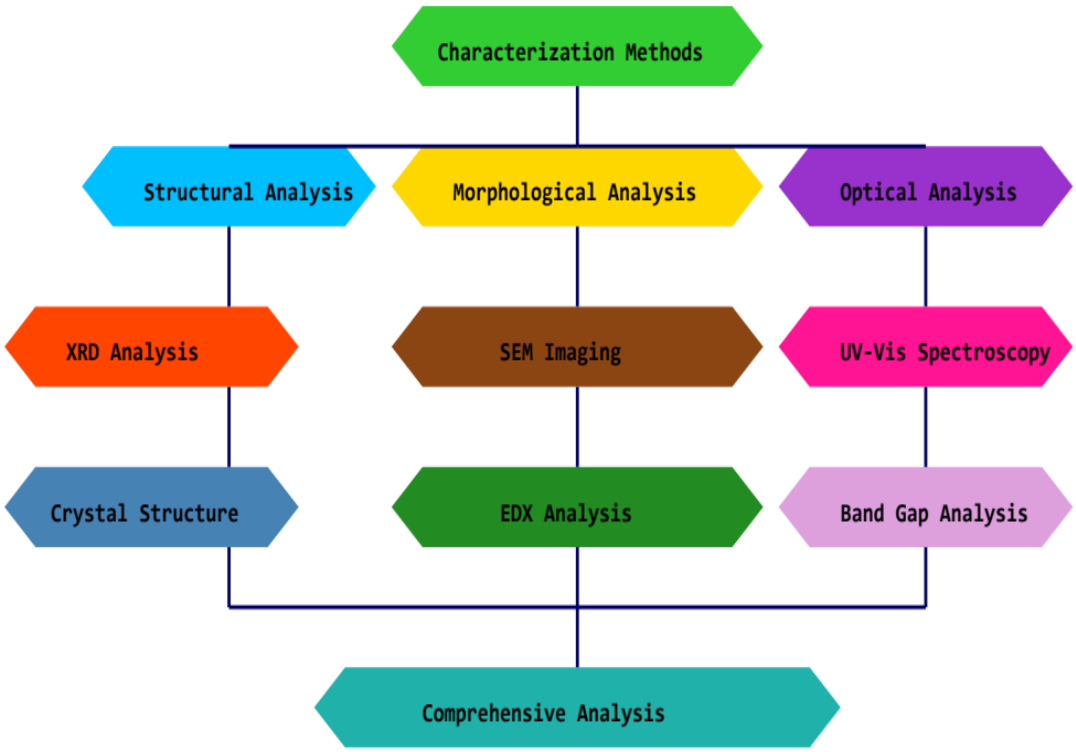
يكشف تحليل حيود الأشعة السينية عن تأثيرات إضافة لماغنسيوم على الخصائص البنيوية للمادة .

- المسار الأوسط ، الموضح باللون الأصفر ، يتناول "التحليل السطحي " يرتبط هذا المسار ب "تصوير المجهر الإلكتروني الماسح (باللون البني) ،والذي يقود إلى تحليل الأشعة السينية المشتتة للطاقة (باللون الخضر الغابي) . يوضح هذا التسلسل كيفية فحص البنية السطحية الفيزيائية لقضبان أكسيد الزنك النانوية ، بالإضافة إلى توزيع العناصر باستخدام مطياف الأشعة السينية المشتتة للطاقة .

يتيح هذا التكامل بين الأشعة السينية المشتتة للطاقة والمجهر الإلكتروني الماسح فهماً دقيقاً لشكل العينات وتركيبها العنصري.

- المسار الأيمن، الموضح باللون الأرجواني ،يركّز على "التحليل البصري ". يتطور هذا المسار إلى مطياف الأشعة فوق البنفسجية –المرئية حيث يدل (اللون الوردي)،والذي يقود إلى تحليل فجوة النطاق (Band Gap) " (باللون الأرجواني الفاتح).يوضح هذا المسار كيف يتم دراسة تفاعل المادة مع الضوء ،وتحديد خصائصها الإلكترونية ،لا سيما تأثير تطعيم المغنسيوم على الخصائص البصرية الأساسية لقضبان ZnO النانوية . في نهاية المخطط تلتقي المسارات
- الثلاثة عند نقطة مشتركة وهي" التحليل الشامل " (الموضح باللون الفيروزي) في أسفل الرسم البياني .تمثل هذه المرحلة النهائية دمج النتائج المستخلصة من جميع تقنيات التحليل بهدف تكوين

فهم متكامل وشامل للخصائص البنيوية ،الشكلية ،والبصرية للمادة .



الشكل (3.7) : مخطط طرق التوصيف

3.4 تقنيات التوصيف والتحليل (Characterization and Analysis Techniques)

- **الخصائص الهيكلية :**

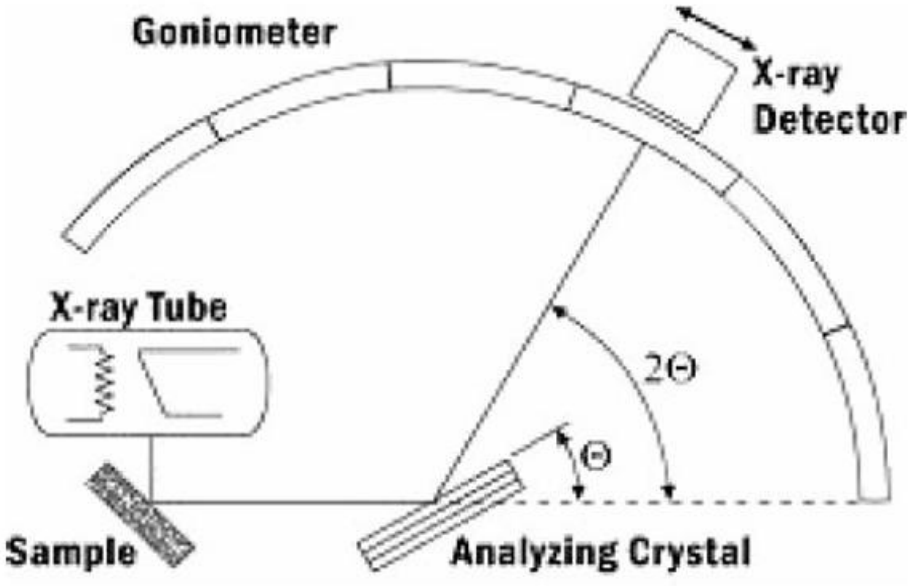
تعد الخصائص الهيكلية من العوامل الجوهرية التي تحدد السلوك الفيزيائي للمواد .تهدف هذه الدراسة إلي فهم تأثير عملية التطعيم علي التركيب البلوري ،نوع الطور ،وحجم الحبيبات . من أجل تحقيق ذلك ، تم استخدام تقنية حيود الأشعة السينية (XRD) ،لما لها من قدرة عالية علي كشف التغيرات الدقيقة في البنية البلورية .

3.4.1 حيود الأشعة السينية(X-ray Diffraction)

استخدمت هذه الأداة لالتقاط أنماط حيود الأشعة السينية للعينات أكسيد الزنك(ZnO) النقية والمطعمة بالمغنسيوم ، بهدف دراسة البينة البلورية للمواد ،واتجاه نمو البلورات و تحديد أبعاد خلية الوحدة ، ونظرا لكون تقنية حيود الأشعة السينية من الطرق غير التدميرية لتحديد البنية البلورية ، فإنها توفر معلومات قيمة حول حجم البلورات ،و ثوابت الشبكة البلورية والإجهادات الداخلية للمادة [85].

- **مبدأ عمل XRD**

تتولد الأشعة السينية داخل أنبوب اشعة الكاثود عبر تسريع الإلكترونات ذات الطاقة العالية بواسطة فرق جهد كهربائي مرتفع نحو القطب الموجب (الهدف).عندما تكتسب الإلكترونات طاقة كافية ، تصطدم بذرات المادة المستهدفة ، مسببة إزاحة إلكترونات من الأغلفة الداخلية لتلك الذرات (المادة المستهدفة). عقب ذلك ، تنتقل الإلكترونات من الأغلفة الخارجية إلي الأغلفة الداخلية الفارغة لتعويض النقص ،مما يؤدي إلي اصدار أشعة سينية مميزة (Characteristic X-rays) نتيجة الفرق في مستويات الطاقة بين الأغلفة الإلكترونية .



الشكل (3.8): مخطط تخطيطي لنظام مقياس الحيود.

تعد المواد البلورية بمثابة شبكات حيود ثلاثية الأبعاد، نظرا للانتظام الدوري في توزيع الذرات داخلها .ونظرا لان الاطوال الموجية للأشعة السينية تقارب المسافات البينية بين المستويات الذرية في البلورات، فإنها تعتبر مناسبة تماما لدراسة البنية البلورية للمواد . عند تسليط حزمة من الأشعة السينية أحادية اللون علي عينة بلورية ،تحدث تفاعلات بين الأشعة الساقطة و الإلكترونات المرتبة ضمن البنية البلورية. وينتج عن هذا التفاعل حيود الأشعة السينية ، حيث يمكن أن يحدث تداخل بنّاء للأشعة المتشتتة من المستويات الذرية المختلفة عند تحقق شروط براج . أما إذا لم تتحقق هذا الشرط ، فإن التداخل يكون هداما ،ولا ترصد قمم حيود واضحة .

هذا الأساس الفيزيائي هو ما يسمح باستخدام تقنيات حيود الأشعة السينية لتحديد الطور البلوري ،و ثوابت الشبكة ، وترتيب الذرات المواد الصلبة .

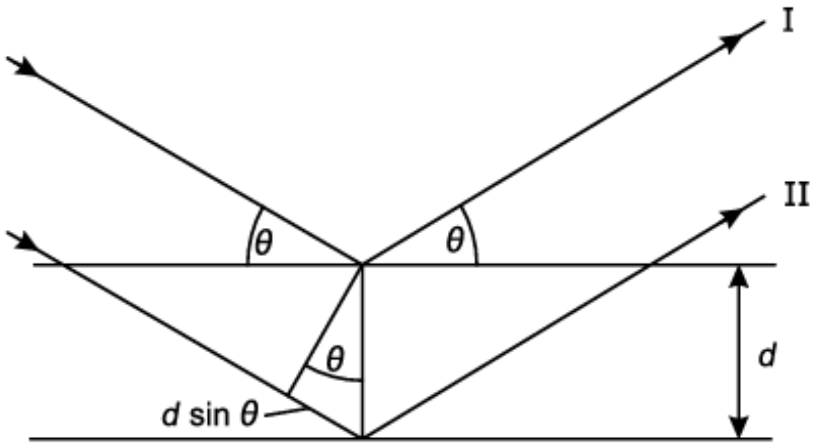
بناء علي هذا المبدأ ، تستخدم تقنية الأشعة السينية كأداة فعالة لتحليل البنية البلورية للمواد الصلبة .فعند تعريض العينة البلورية لحزمة من الأشعة السينية أحادية الطول الموجي ، يسجل الجهاز نمط الحيود الناتج والذي يتكون من مجموعة من القمم عند زوايا محددة .

يتم تحليل هذه القمم بالاستناد إلي قانون براغ الموضح أدناه

$$n\lambda = 2d \sin\theta \qquad (3.7)$$

يربط هذا القانون الطول الموجي للإشعاع الكهرو مغناطيسي بزاوية الحيود والتباعد الشبكي في العينة البلورية ،حيث d التباعد بين المستويات الذي يولد الحيود . θ زاوية براج ،حيث n هو رتبة الحيود ويمثل عدد صحيح من الأطوال الموجية $n = 1,2,3, \ldots$

يستخدم هذا القانون لحساب ثوابت الشبكة البلورية (Lattice Parameters)،وتحديد نوع الطور البلوري (Crystal Phase) بدقة ، كما يستخدم عرض القمم (FWHM) في تقدير متوسط حجم البلورات عبر معادلة شيرر(Scherer equation) [85].



الشكل (3.9): التمثيل البياني لقانون براج [86].

3.4.1.1 الحسابات البنيوية المشتقة من أنماط ا حيود لأشعة السينية

(Structural Calculations of Interplanar Distancec from XRD Data)

إضافة إلي تحديد الأطوار البلورية وزوايا الحيود ، تتيح تقنية حيود لأشعة السينية اشتقاق عدد من المعاملات البنيوية الدقيقة ، خاصة عند التعامل مع مواد ذات بنية سداسية مثل أكسيد الزنك .

1- متوسط حجم البلورات Creystallite size

يحسب باستخدام معادلة ديباي شيرر (Debye –scherrer Equation)

وهي تستخدم لتقدير الحجم المتوسط للمجالات البلورية التي تسبب حيود الأشعة السينية :

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \qquad (3.8)$$

حيث D هو متوسط حجم الحبيبات ،λ الطول الموجي للاشعاع المستخدم كحزمة أولية

،$(\lambda = 1 \cdot 54178A^0)$، $\theta = {}^{2\theta}/_{2}$ هي زاوية براج بالدراجات ،β هو العرض الكامل عند نصف اقصي عرض (FWHM) لذروة الحيود بالراديان ،k عامل الشكل الجسيمات تبلغ حوالي 0.94 [87].

2- كثافة الإنخلاعات(δ) Dislocation density:

هي مقياس يعبر عن إجمالي طول خطوط الانخلاع التي تمر عبر وحدة الحجم في البنية البلورية للمادة، وتُعد من العوامل الأساسية في تحديد الخصائص الميكانيكية للمواد.

يمكن تقدير كثافة الانخلاعات اعتمادًا على حجم الحبيبات، حيث أن الحجم الحبيبي يؤثر بشكل مباشر على توزيع وتركيز خطوط الانخلاع؛ فكلما صغر حجم الحبيبات، زادت كثافة الانخلاعات نتيجة لزيادة عدد الحدود الحبيبية، مما يؤدي إلى تراكم الانخلاعات داخل المادة. [88]

الصيغة المستخدمة لحساب كثافة الانخلاع تعرف ب ((Williamson and smallman)

$$\delta = \frac{1}{D^2} \qquad (3.9)$$

وتقاس بوحدة cm^{-2} او m^{-2}

حيث انها تعكس العيوب البنيوية الناشئة خلال نمو البلورة ،نتيجة لعدم التطابق الشبكي بين الركيزة والبنية النانوية ،إلي جانب تأثير الشوائب في تشويه الترتيب الذري [89].

3- الانفعال البلوري (Microstrain) :

مقياس انحراف المسافات بين المستويات البلورية عن وضعها المثالي ، يعكس التشوهات الناتجة عن إدخال ذرات مختلفة الحجم في الشبكة البلورية أثناء عملية التطعيم أو وجود عيوب بلورية متنوعة، حيث تؤدي هذه العوامل إلى تغيرات موضعية في البنية الشبكية تؤثر على انتظام وترتيب الذرات في البلورة .

$$\epsilon = \frac{\beta}{4\tan\theta} \qquad (3.10)$$

حيث β العرض الكامل عند نصف الحد الأقصي FWHM، θ زاوية براج [90].

4- ثوابت الشبكة للبنية السداسية a و c

نظرا لأن أكسيد الزنك يتبلور في بنية سداسية ، يمكن استغلال بيانات حيود الأشعة السينية (XRD) لحساب ثابتَي الشبكة البلورية a وc بدقة من خلال تحليل زوايا الحيود ومواضع القمم المميزة.

استنادا إلي قانون براغ

$$d = \frac{n\lambda}{2\sin\theta} \qquad (3.11)$$

للبنية السداسية تستخدم العلاقة

$$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3}\frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \qquad (3.12)$$

h وk وl هي أعداد صحيحة تمثل معاملات ميلر للقمم المحددة من نمط حيود الأشعة السينية ،وتعبر عن اتجاه المستويات البلورية في الشبكة البلورية .

5- حجم وحدة الخلية (Unit Cell Volume) للبنية السداسية

يمكن حساب حجم وحدة الخلية البلورية بدقة عند معرفة ثوابت الشبكة a و c باستخدام العلاقات الهندسية الخاصة بالبنية البلورية

$$V = \frac{\sqrt{3}}{2} \cdot a^2 \cdot c \qquad (3.13) \qquad [91]$$

3.4.2 التوصيف المجهري والتحليل العنصري

(Microscopic Characteriztion and Elemental Analysis)

المجهر الإلكترونية الماسح(Scanning Electron Microscope -SEM)

هو جهاز تصوير دقيق يُستخدم لدراسة بنية السطح المجهرية للمواد الصلبة ، سواء كانت عضوية وغير عضوية ،بالإضافة إلى تحليل تركيبها الكيميائي .يعتمد الجهاز على مسح العينة بشعاع مركز من الإلكترونات ذات طاقة عالية ،مما يسمح بالحصول على صور عالية الدقة تصل إلى أقل من 1 نانومتر.

- **مكوناته والية عمله**

1- مصدر الكترون:

يولد حزمة مركزة من الإلكترونات ويتم تسريعها إلى طاقات تتراوح بين $0.1 - 30KV$

2- مصادر خيوط سلك التنجستن :

ينبعث من هذا السلك الإلكترونات عند تسخينه، لكنه يمتلك عمراً قصيراً يتراوح بين $(30 - 100)$ ساعة

3- العدسات الإلكترونية :

يتضمن الجهاز عدستين إلكترونيتين أو أكثر ؛ تقوم إحداهما بتكبير حزمة الإلكترونات، بينما تركز الأخرى مسار الإلكترونات نحو العينة ،مع إمكانية التحكم في مسار الصورة .

نظام الانحراف

يستخدم لتحريك شعاع الإلكترون عبر سطح العينة لمسح كامل المنطقة .

4- وحدة التفريغ :

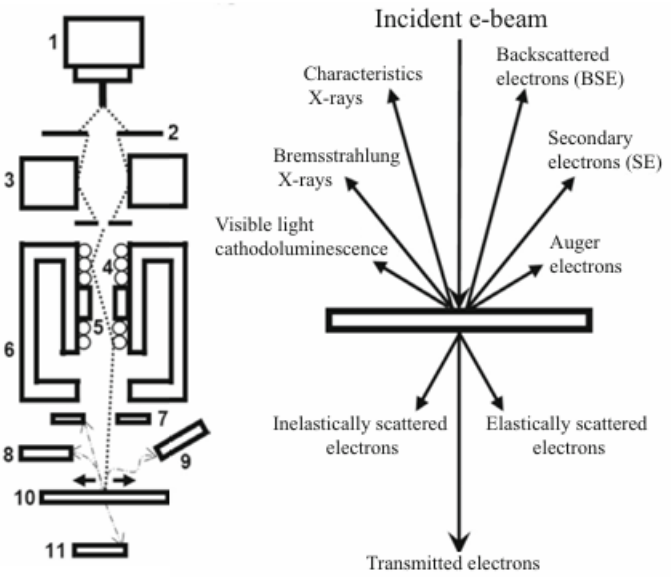
تُعد من المكونات الأساسية في المجهر الإلكتروني ، إذ تعمل على إزالة جزئيات الهواء من داخل عمود المجهر ،مما يوفُر بيئة مفرغة تضمن دقة التصوير وجودته .

4- وحدة تحكم :

تتحكم في حركة الشعاع ،العدسات ،وأنظمة الكشف .

5- الكواشف :

تقوم بتحليل الإشارات الناتجة من تفاعل الإلكترونات مع العينة وتحويلها إلي صورة تُعرض على الشاشة .



الشكل (3.10): يمثُل مخططاً تفصيلياً يُوضح مكونات وعمل المجهر الإلكتروني الماسح (SEM)

- **تفاعل شعاع الالكترون مع العينة**

عند تسليط شعاع إلكتروني عالي الطاقة مع العينة ، يحدث تفاعل معقد ينتج عنه عدة أنواع من الإشارات، أبرزها

1- الإلكترونات المرتدة (Backscattered Electrons BSEs)

هي إلكترونات أولية عالية الطاقة تتشتّت بشكل مرن عند اصطدامها بذرات العينة ،مع فقدان بسيط للطاقة . تولّد هذه الإلكترونات إشارة توفر معلومات دقيقة عن الخصائص السطحية المجهرية للعينة ،وبنيتها البلورية ،كما تسهم في الكشف عن التركيب الكيميائي لها .

2- الإلكترونات الثانوية (Secondary Electrons- SEs)

تنتج هذه الإلكترونات من تشتت غير مرن للإلكترونات القريبة من سطح العينة ،وتنبعث من مناطق مختلفة حول نقطة اصطدام الشعاع .تُستخدم بشكل رئيسي لرسم صورة تفصيلية للبنية السطحية الدقيقة .

3- الأشعة السينية المميزة (Characteristic X-rays):

تنشأ عندما تتسبب الإلكترونات الساقطة في إخراج إلكترونات من الغلاف الخارجي لذرات العينة ،مما يؤدي إلى إصدار أشعة سينية مميزة . يتم تحليل هذه الأشعة باستخدام تقنيات التحليل الطيفي لتشتّت الطاقة مثل EDX (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy) أو EDS أو XEDS : وذلك لتحديد التركيب العنصري للعينة بدقة . وفقا لعلاقة دي برولي، فإن طول موجة الإلكترون يرتبط عكسياً بجهد التسريع المستخدم .لذلك، كلما زادت طاقة الإلكترون (أي جهد التسريع)، قلّ طول الموجة ،مما يسمح بالكشف عن تفاصيل مجهرية أدق على سطح العينة.

تقوم الكواشف بالتقاط هذه الإشارات ،تضخيمها ،ثم عرضها كصورة رقمية على شاشة أنبوب أشعة الكاثود[92].

3.4.3 التوصيف البصري(Characterization Visual):

يهدف التوصيف البصري إلى تحليل سلوك تفاعل الضوء مع القضبان المحضّرة ، لفهم تأثير تطعيمها بعنصر الماغنسيوم في خصائص الامتصاصية ، والنفاذية الضوئية ، وتعديل فجوة الطاقة في هذه القضبان النانوية.

- **مبدأ عمل طيف الأشعة فوق البنفسجية والمرئية :**

يُعد هذا الطيف أداة تحليلية بالغة الأهمية ، حيث تستخدم هذه الطريقة شعاعاً كهرو مغناطيسياً يتفاعل مع المادة (نوي مادة الهدف)،إذ يتم امتصاص كمية معينة من الضوء ، ويمرر الباقي عبر العينة ،مما يؤدي إلى ظهور ظواهر مختلفة مثل الامتصاص و الانعكاس ، وذلك ضمن نطاق الطول الموجي من 200 نانومتر الي 800 نانومتر،ويُستخدم هذا الطيف لتحليل التركيب البصري للعينات المحضرة .

- **طيف الامتصاص الفوق البنفسجي:**

ينشأ هذا الطيف نتيجة انتقال الإلكترون من مستوي طاقة منخفض الي مستوي طاقة اعلي.

المبدأ الأساسي في التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية هو الانتقال الالكتروني ؛إذ تمتلك الاشعة فوق البنفسجية (الشعاع الضوئي) طاقة كافية لتحفيز الإلكترونات التكافؤية في الجزيء او الأيون من مدار الحالة الأرضية إلي مدار طاقة أعلي .يوفر هذا التحليل معلومات حول التحولات الإلكترونية التي تحدث في المادة عن طريق قياس كمية امتصاص الضوء كدالة في الطول الموجي .

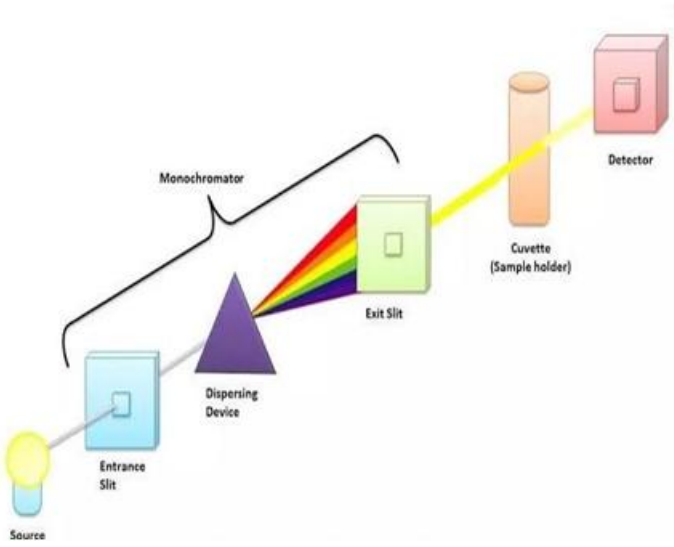
- **الأجزاء الأساسية للمقياس الطيفي**

1- مصدر ضوء الأشعة فوق البنفسجية: مثل مصابيح الديوتيريوم والهيدروجين ،وتستخدم معها نوافذ من الكوارتز لإن الزجاج يمتص الإشعاع بأطوال موجية أقل من 350 نانومتر .

2- حامل العينة.

3- شبكة حيود الموجي: لفصل الضوء إلى أطوال موجية محددة .

4- أجهزة الكشف تقوم بتحويل الضوء المنقول او المنعكس من العينة إلي إشارة كهربائية [93].



الشكل (3.11): يوضّح المكوّنات الأساسية لجهاز تحليل الاشعة فوق البنفسجية والمرئية (UV Spectrophotometer) [99]

- **القياسات البصرية(Optical measurements)**

3.4.3.1 القدرة الاشعاعية:(Radiant power ,P) :

تمثل المعدل الزمني لنقل الطاقة عبر الشعاع المشع.

3.4.3.2. النفاذية:(Transmittance ,T)

تعبرعن النسبة بين القدرة الإشعاعية النافذة عبر العينة (P)إلى القدرة الإشعاعية الساقطة المرجعية P_0

$$T = \frac{P}{P_0} \qquad (3.14)$$

3.4.3.3 الإمتصاصية (Absorbance ,A):

هي لوغارتم نسبة القدرة الساقطة إلي القدرة النافذة ويعبر عن مقدار توهين الضوء داخل المادة .

$$A = \log\frac{1}{T} \qquad (3.15)$$

$$A = \log \frac{P_0}{P} \qquad (3.16)$$

- **قانون لامبرت (Lambert's law)**

عندما مرور ضوء أحادي اللون خلال وسط شفاف متجانس ، فإن طبقة ذات سماكة متساوية تمتص نسبة متساوية من الشعاع الساقط .

$$\frac{-dI}{dx} = \alpha I \qquad (3.17)$$

حيث :

I . شدة الإشعاع بعد المرور

α : معامل الامتصاص، و يعتمد علي طبيعة الوسط الممتص .

وبالتكامل :-

$$\int_{I_0}^{I} \frac{dI}{I} = \int_{x=0}^{x=d} \alpha dx$$

$$\ln \frac{I}{I_0} = -\alpha d$$

$$\frac{I}{I_0} = e^{-\alpha d}$$

$$I = I_0 e^{-\alpha d}$$

شدة الإشعاع الممتص I_{abs}

$$I_{abs} = I - I_0 = I_0(1 - e^{-\alpha d})$$

بالإمكان كتابة المعادلة السابقة عن طريق تغيير االلوغاريتم الطبيعي الي قاعدة 10

$$I = I_0 10^{-\alpha d} \qquad (3.18)$$

حيثα معامل الإمتصاص للوسط

$$\alpha = \frac{2 \cdot 303A}{d} \qquad [94 ،90]$$

حيث d : سمك الغشاء

3.4.3.4 فجوة الطاقة المباشرة والغير مباشرة (Direct and indirect energy gap):

فجوة الطاقة هي منطقة طاقة لا يمكن للإلكترون التواجد فيه ،وتمثل الفرق بين اعلى مستوى في نطاق التكافؤ وأدنى مستوى في نطاق التوصيل .وهي الطاقة المطلوبة لترقية الإلكترون من نطاق التكافؤ إلي نطاق التوصيل ليصبح الكتروناً حراً قادراً على نقل التيار الكهربائي داخل البلورة.

- **أنواع فجوة الطاقة Types of energy gap:**

هناك نوعان من فجوات النطاق في اشباه الموصلات ، تختلف فيما بينها بزخم بلوري معين (متجه k) في منطقة بريلون مما ينتج انبعاث مباشر للضوء

1- فجوة الطاقة المباشرة Direct energy gap:

يكون الزخم البلوري(متجه k) متماثلا في نطاقي التكافؤ والتوصيل ،مما يسمح بانتقال الإلكترون مباشرة مع انبعاث الضوء.

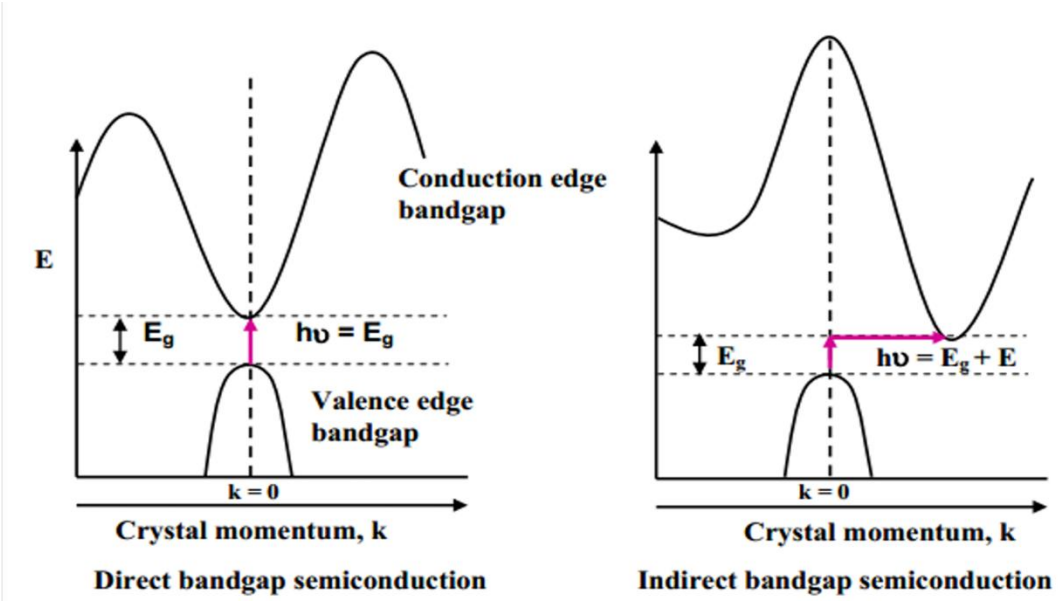
2- فجوة الطاقة الغير مباشرةIndirect energy gap :

يختلف الزخم البلوري في النطاقين ،مما يتطلب تدخل فونون أو فوتون لتحقيق انتقال الإلكترون [55].

حساب فجوة الطاقة المباشرة والغير مباشرة - علاقة تاوك (Tauc relation):

$$\alpha h\nu = A\left(h\nu - E_g\right)^n \qquad (3.19)$$

- α معامل الإمتصاص
- $h\nu$:طاقة الفوتون الساقط
- E_g: فجوة الطاقة
- n يحدد نوع الانتقال الإلكتروني ($= 2$ للانتقال المباشر، $1/2$ للانتقال غير المباشر)
- A تابث يساوي $2.303\ ev.cm^{-1}$ [95].



الشكل (3.12): يوضح فجوة الطاقة المباشرة والغير مباشرة لأشباه الموصلات[20].

3.4.3.5 طاقة أورباخ (Urbach Energy)

تمثل طاقة أورباخ معلمة فيزيائية مهمة ،تُستخدم لوصف الاضطراب أثناء انتقال الالكترون من نطاق التكافؤ إلى نطاق التوصيل في مادة شبه الموصل ،وهي تُمثل معدل الانحدار في بداية منحني الامتصاص بالقرب من حافة النطاق ، كما توفر معلومات عن حالات الطاقة الموضعية داخل فجوة النطاق ، والتي قد تنشأ نتيجة وجود عيوب أو تشوهات في البنية البلورية للمادة .

يتم حساب طاقة اورباخ E_u باستخدام المعادلة التالية :

$$\alpha = \alpha_0 exp\left(\frac{h\nu - E_g}{E_u}\right) \qquad (3.20)$$

حيث إن

- α_0: ثابت الامتصاص
- $h\nu$:طاقة الفوتون الساقط
- E_u: طاقة أورباخ
- E_g:فجوة النطاق البصري

$$\frac{\alpha}{\alpha_0} = exp\left(\frac{h\nu - E_g}{E_u}\right) \qquad (3.21)$$

$$\ln\frac{\alpha}{\alpha_0} = \ln e^{\left(\frac{h\nu - E_g}{E_u}\right)}$$

$$\ln \alpha - \ln \alpha_0 = \left(\frac{h\nu - E_g}{E_u}\right) \ln e$$

$$\ln \alpha = \frac{1}{E_u} h\nu + \ln \alpha_0 - \frac{E_g}{E_u}$$

يمكن حساب طاقة أورباخ برسم العلاقة بين $\ln \alpha$ علي المحور الصادي ، $h\nu$ علي المحور الافقي، حيث يُمثل مقلوب ميل المماس للمنحني في المنطقة الخطية طاقة أورباخ [96].

- **خاتمة الفصل الثالث (خلاصة وتمهيد للفصل التالي):**

1) تم في هذا الفصل عرض خطوات التحضير التجريبية لتكوين قضبان نانوية من أكسيد الزنك النقي المطعم بالماغنسيوم
2) باستخدام تقنية الترسيب بالحمام الكيميائي ،بالإضافة إلى وصف ألية النمو الكيميائي للمادة النانوية على الركائز الزجاجية .
3) كما تم استعراض الأدوات والتقنيات التحليلية المستخدمة لتوصيف العينات ودراسة الخصائص البنيوية والبصرية الناتجة عن التطعيم بالمغنسيوم.
4) في الفصل التالي ،سيتم عرض النتائج التجريبية بالتفصيل ،مع تحليل رسومي وطيفي للعينات ،ومناقشة تأثير نسب التطعيم المختلفة على الخصائص المدروسة .

الفصل الرابع
النتائج والمناقشة

المقدمة : يتضمن هذا الفصل عرض النتائج لقضبان اكسيد الزنك النقي والمطعم بمادة الماغنسيوم وبنسب تطعيم مختلفة والمحضرة بطريقة الترسيب بالحمام الكيميائي وتحليلها ومناقشتها ، وكذلك الأشكال البيانية التي تم التوصل اليها من خلال النتائج .

4-1 نتائج التحليل البلوري Results of Structural Measurements

تحليل حيود الأشعة السينية لقضبان أكسيد الزنك النانوية النقية والمطعّمة بالمغنيسيوم تم تحليل البنية البلورية وتركيب الطور للعينات باستخدام حيود الأشعة السينية المزود بإشعاع

$$\mathrm{Cu} - \mathrm{K}\alpha \left(\lambda = 1.5406\ \text{Å}\right)$$

سُجّلت أنماط حيود الأشعة السينية ضمن مدى 2θ من $20°$ الي $80°$ وبحجم خطوة 0.02^0.

تم حساب الحجم البلوري باستخدام معادلة ديباي شيرر :

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta cos\theta} \qquad (4.1)$$

تم تحديد معاملات الشبكة باستخدام معادلات البنية السداسية القياسية .كما تم تقييم تأثير التطعيم بالمغنسيوم على البنيية البلورية من خلال تحليل مواقع الذروات، وشدتها ، وقيم العرض الكامل عند نصف أقصي عرض لذروة الحيود .

يكشف تحليل حيود الأشعة السينية عن تغيّرات هيكلية ملحوظة في قضبان أكسيد الزنك النانوية مع ارتفاع تركيز التطعيم بالمغنيسيوم من 0% إلى 10%. في الشكل (1.4)، يُمثل(a) نمط أكسيد الزنك النقي، بينما تُشير(b) و(c) و (d)إلى زيادة تركيز المغنيسيوم بترتيب تصاعدي. وللتوضيح ،تم ترتيب الأنماط عمودياً. مع ظهور الذروة السائدة عند المستوى (002) قرب $2\theta \approx 34.4^0$ ،حيث تمثل (002) تمثل ميلر(h k l) لهذا المستوى ، تُظهر جميع العينات بنية بلورية سداسية نموذجية للأكسيد الزنك . لوحظت أشد قمم الحيود للمستويات

البلورية (100) ،(002) ، (101)، عند الزاوية 2θ البالغة على التوالي 31.7^0 ، 34.4^0 و 36.2^0 .يظهر انزياح تدريجي في مواقع الذروات نحو زوايا أعلى مع زيادة تركيز المغنسيوم ،مما يشير إلى انكماش في الشبكة البلورية نتيجة استبدال أيونات Zn^{+2} الأكبر حجماً $(0.60A^0)$ بأيونات Mg^{+2} الأصغر $(0.57A^0)$.

حتى عند أعلى تركيز تطعيم (10%) ، يُظهر النمط ثباتاً في مواضع الذروات دون ظهور أطوار ثانوية ،مما يدل على دمج فعّال لأيونات المغنسيوم ضمن الشبكة البلورية أكسيد الزنك دون تشوه هيكلها البلوري . وعلى الرغم من اتساع طفيف في الذروات مع زيادة تركيز المغنسيوم، ما يشير إلى صغر حجم البلورة وارتفاع إجهاد الشبكة، إلا أن الحفاظ على قمم حادة يشير إلى احتفاظ العينات بدرجة عالية من التبلور [97]. تتميز قضبان أكسيد الزنك النانوية ببنية بلورية سداسية واضحة ،مع قمم حيود حادة ومميزة (الجدول (1.4)). يشير النمو التفضيلي على طول المحور c إلى الذروة الأعلى عند $2\theta = 34.40$ للمستوى (002)، حيث تم تسجيل أكبر حجم بلوري وهو $42.3nm$ ، باستخدام معادلة شيرر .

تتطابق معاملات الشبكة لأكسيد الزنك النقي($a = 3.249A^0\ c = 5.206A^0$,) مع بطاقة JCPDS رقم (36-1451).

تظهر عينات أكسيد الزنك النقية تبلورًا ممتازًا مع عدد قليل من العيوب الهيكلية ،كما تدل الذروات الحادة عالية الشدة .ومع إضافة 3% من المغنيسيوم، يخضع نمط حيود الأ شعة السينية تعديلات ملحوظة ؛حيث تنزاح الذروة (002) إلى $2\theta = 34.45^0$ ،مما يدل على بدء ضغط في الشبكة .

ينخفض الحجم البلوري إلى $38.7nm$ ، وتنخفض معاملات الشبكة إلى $a = 3.247$ Å , $c = 5.204$ Å لا تزال الذروات قوية ،ما يؤكد جودة البلورة العالية ،كما يشير غياب أطوار ثانوية إلى دمج ناجح لأكسيد الماغنسوم ضمن شبكة أكسيد الزنك .

مع تطعيم 6% من Mg ،تصبح التغيرات الهيكلية أكثر وضوحاً؛ حيث تنزاح الذروة (002) إلى $2\theta = 34.47^0$ ويزداد قيم العرض الكامل عند نصف أقصي عرض لذروة الحيود إلى 0.267^0 .

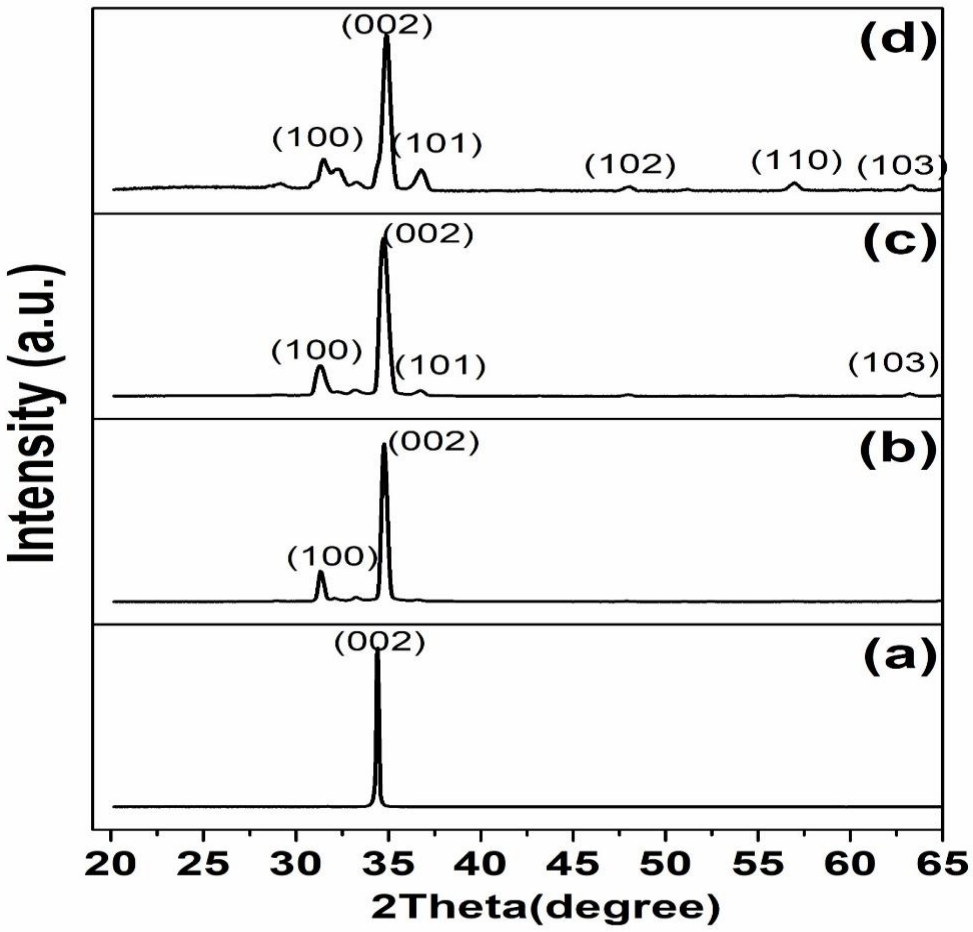
ينخفض الحجم البلوري إلى $35.2nm$، ومع ذلك ،تبقى بنية وورتزيت قائمة ، مع انخفاض طفيف في شدة الذروات. تُظهر القمم أن الاتجاه البلوري المفضل محفوظ رغم زيادة Mg .

أما عند10% من Mg،فتُظهر العينة أقصى ضغط شبكي ، مع انزياح الذروة (002) إلى $2\theta = 34.49^0$،

وينخفض الحجم البلورى بنسبة 24.8% ليصل إلى $31.8nm$.

تم تسجيل أقل قيم لمعاملات الشبكة عند $c = 5.198$ Å و $a = 3.241$ Å .

ورغم كل هذه التعديلات ،لم تُلاحظ أي أطوار ثانوية ،مما يُشير إلى أن حد ذوبانية المغنسيوم في ZnO لم يُتجاوز عند نسبة 10%، وان بنية بلورية سداسية لاتزال مستقرة [97، 98].



الشكل (4.1): أنماط حيود الأشعة السينية (XRD) لقضبان أكسيد الزنك النانوية النقية والمطعمة بأيونات المغنسيوم حيث (a=0%,b=3%,c=6%,d=10%)

جدول (4.1) : ملخص بيانات حيود الأشعة السينية لعينات تحتوي على تراكيز مختلفة من المغنسيوم

Parameter	Pure ZnO	3% Mg-ZnO	6% Mg-ZnO	10% Mg-ZnO
(002)Peak Position (2θ)	34.40°	34.45°	34.47°	34.49°
Crystallite Size (nm)	42.3	38.7	35.2	31.8
Dislocation Density $\boldsymbol{\delta}$ (nm^{-2})	0.00055	0.00066	0.00080	0.00098
Lattice Parameter a (Å)	3.249	3.247	3.244	3.241
Lattice Parameter c (Å)	5.206	5.204	5.201	5.198
FWHM of (002) Peak (°)	0.246	0.255	0.267	0.284
Microstrain($\boldsymbol{\mu\varepsilon}$)	3484	3595	3684	4010
Volume ($\boldsymbol{nm^3}$)	47.592	47.515	47.4000	47.257

4.1.1 مناقشة تأثير تطعيم العينات بالمغنسيوم على أنماط حيود الأشعة السينية

(Discussion of the Effect of Magnesium Doping on the X-ray Diffraction Patterns of the Samples)

هناك العديد من العوامل المهمة المسؤولة عن التغيرات المتسقة التي لوحظت في جميع العينات. إن استبدال أيونات المغنسيوم Mg^{+2}، التي تمتلك نصف قطر أيوني أصغر $(0.57A^0)$ مقارنة بأيونات الزنك (Zn^{+2}) ذات نصف القطر $0.60A^0$، داخل الشبكة البلورية ،هو العامل الرئيس في حدوث الانزياحات المنتظمة في مواقع الذروات وانخفاض بعض خصائص الشبكة.

يؤدي هذا الاستبدال إلى تشوهات موضعية تزداد حدتها مع زيادة محتوى المغنيسيوم. علاوة على ذلك، فإن الإنخفاض التدريجي في حجم البلورة مع ارتفاع تركيزات Mg يُشير إلى أن أيوناتMg^{+2} تؤثر في حركية التبلور والنمو البلوري لأكسيد الزنك ZnO ، حيث تسهم في زيادة معدل تكوّن النوى مع تقييد نمو البلورات، مما يؤدي إلى تكوّن بلورات أصغر حجماً.

يتميز أكسيد الزنك بنظام بلوري له قدرة عالية على دمج أيونات Mg^{+2}حتى تركيز يصل إلى 10%، كما يتضح من احتفاظه ببنية بلورية سداسية في جميع العينات وعدم ظهور أطوار ثانوية قابلة للكشف .

إن تراكم العيوب والتشوهات البنيوية الناتجة عن عدم تطابق أنصاف الأقطار الأيونية بين Mg^{+2} و Zn^{+2} ،يفسر الزيادة التدرجية في قيمة العرض الكامل عند نصف أقصى ارتفاع للذروة عند قيم العرض الكامل عند نصف أقصي عرض لذروة الحيود مع زيادة تركيز الماغنسيوم .

تعد هذه التغيرات البنيوية المتواصلة دليلاً على فعالية عملية التطعيم ،كما توفّر معلومات مهمة حول تطور البنية البلورية لقضبان أكسيد الزنك النانوية المطعمة بالمغنيسيوم. و تُسهم هذه التغيرات في التأثيرالمباشر على الخصائص البصرية والكهربائية للمادة ، مما يجعلها مرشحة واعدة للاستخدام في تطبيقات الأجهزة الإلكترونية البصرية[99].

4.1.2 التحليل الطيفي البصري باستخدام جهاز الأشعة فوق البنفسجية والمرئية لقضبان نانوية من أكسيد الزنك مع وبدون تطعيم بالمغنسيوم.

(UV-Vis Optical Spectroscopic Study of Magnesum-Doped and Undoped ZnO Nanorods).

تُظهر أطياف الامتصاص جهاز الأشعة فوق البنفسجية –المرئية في الشكل(2.4) تغيرات ملحوظة في الخصائص البصرية لقضبان أكسيد الزنك النانوية مع زيادة محتوي الماغنسيوم ،حُللت كل عينة بشكل منهجي لإظهار تأثير التطعيم بالماغنسيوم على السلوك البصري للمادة وبنيتها الكهربائية.

تُظهر أطياف الامتصاص المميزة لقضبان أكسيد الزنك النانوية النقية حافة امتصاص بارزة عند حوالي $380nm$ وهو ما يتوافق مع الانتقال الأساسي من نطاق إلى نطاق. يشار إلى الانتقال المباشر لفجوة النطاق في بنية أكسيد الزنك (Wurtzite) من خلال الزيادة الحادة في الامتصاص في الطيف تحت $380nm$ ، بقيمة امتصاص تبلغ $3.5\ a.u$ يصل معامل الامتصاص عند أعلي حد له عند$340nm$.

ووفقا لنتائج الأشعة فوق البنفسجية-المرئية، تشير حافة الامتصاص الحادة إلى جودة بلورية ممتازة وحالات عطل قليلة. يشير انخفاض امتصاص المنطقة المرئية $(400 - 800nm$ ، إلى الشفافية البصرية العالية، وهي المفضلة للتطبيقات الإلكترونية البصرية.

تُظهر أطياف الامتصاص عدداً من التغيرات المهمة عند إضافة المغنيسيوم بنسبة 3%. يُلاحظ اتساع فجوة النطاق الناتج عن إضافة المغنيسيوم من خلال الانزياح الأزرق الطفيف لحافة الامتصاص إلى طول موجي يبلغ$335nm$. يشير الحد الأقصى لشدة الامتصاص، الذي يصل إلى$3.8\ a.u$ ، إلى زيادة التفاعل بين الضوء والمادة. ويُعزى نشوء حالات عيب سطحية نتيجة دمج المغنيسيوم إلى السمة البارزة المتمثلة في ظهور ذيل امتصاص عريض يمتد إلى النطاق المرئي $(400 - (\sim 800nm))$ بمتوسط امتصاص يبلغ $1\ a.u$.

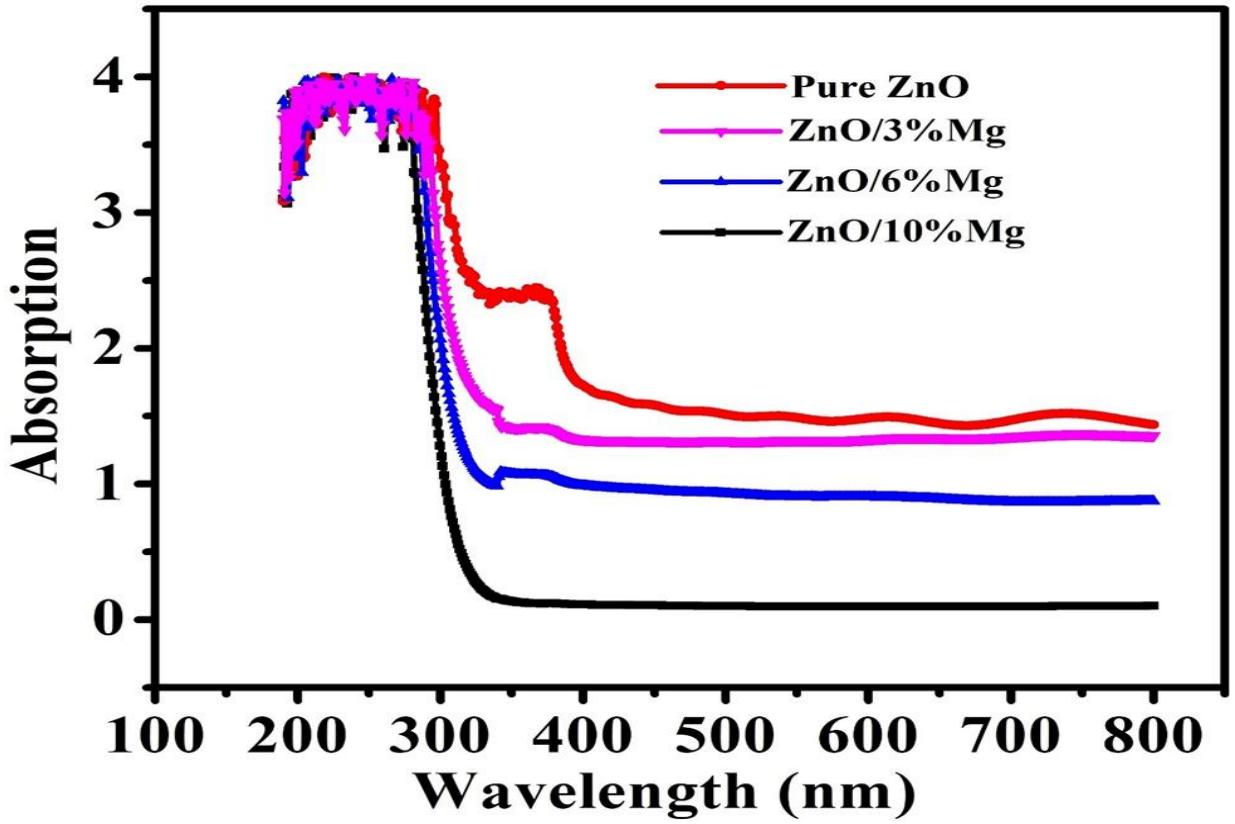
ينزاح لون حافة الامتصاص إلى الأزرق ليصل إلى $330nm$عند تركيز 6% من المغنيسيوم، مما يشير إلى تغير مستمر في فجوة النطاق. تمثل$3.9\ a.u$ الحد الأقصى لشدة الامتصاص، وتكون ذروة الامتصاص أوسع قليلاً من

التركيزات المنخفضة. وبالمقارنة مع عينة3% ، يبقى امتصاص المنطقة المرئية عند مستوى متواضع حوالي $(1.5\ a.u)$. كما هو موضح في الجدول (2.4)، مما يشير إلى تكوين مميز لحالة العيب.

وعلى الرغم من زيادة تركيز المادة المطعّمة ،يشير الشكل العام للطيف إلى جودة بلورية جيدة. تحدث أبرز التغيرات في الخصائص البصرية عند أعلى تركيز للمغنيسيوم. حيث يحدث أكبر انزياح أزرق عند انتقال حافة الامتصاص إلى $326nm$ عند $3.9\ a.u$ ، تظل شدة الامتصاص القصوى عالية، لكن الذروة تظهر اتساعا أكبر. عند مستويات التطعيم العالية، يستقر الامتصاص في المنطقة المرئية عند حوالي $1.8\ a.u$ ، مما يشير إلى تفاعل معقد بين حالات العيب وتغير بنية النطاق [99, 100] .

جدول (4.2) : ملخص الخصائص الطيفية والبصرية(UV-Vis) ل أكسيد الزنك النقي والمطعم بتركيزات مختلفة من Mg.

Sample	Absorption Edge (nm)	Max Absorption (a.u.)	Visible Region Absorption (a.u.)	Band Gap (eV)
Pure ZnO	340	3.7	0.2	3.78
ZnO-3%Mg	335	3.8	1	4.09
ZnO-6%Mg	330	3.9	1.5	4.22
ZnO-10%Mg	326	3.9	1.8	4.29



الشكل (4.2): أطياف امتصاص الأشعة الفوق البنفسجية والمرئية لقضبان نانوية من أكسيد الزنك النقي والمضاف إليه الماغنسيوم تظهر تطور الخصائص البصرية عبر تركيزات مختلفة من الماغنسيوم .

4.2.2 مناقشة تأثير الماغنسيوم على نتائج التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية والمرئية

(Discussion on the Influence of Mg Doping in UV-Vis Spectral Analysis)

نظرا لعدة أسباب مهمة، تتغير الخصائص البصرية لأكسيد الزنك المشوب بالمغنيسيوم بشكل منتظم مع زيادة محتوى المغنيسيوم. تؤدي فجوة النطاق الأكبر لأكسيد المغنيسيوم ($7.8\ eV$) مقارنة بأكسيد الزنك($3.26eV$) إلى زيادة منتظمة في فجوة النطاق الفعالة،وهو المسؤول عن التحول الأزرق المستمر في حافة الامتصاص، مما يشير إلى هندسة فجوة النطاق الجيدة.

في العينات المطعمة تزداد شدة الامتصاص من $3.5\ a.u$ الي $3.8 - 3.9\ a.u$ ،مما يشير إلي زيادة تفاعل الضوء مع المادة نتيجة لتغيرات السطح ،واختلاف الكثافة الإلكترونية للحالات ،وتغير عناصر مصفوفة انتقال ثنائي القطب. علاوة على ذلك، يتم الكشف عن ديناميكيات حالة العيب المعقدة من خلال اختلاف الامتصاص في المنطقة المرئية

عبر تركيزات المغنيسيوم: يشير أعلى امتصاص مرئي $a.u$ 1عند 3% من المغنيسيوم إلى التكوين الأمثل لحالات العيوب، ويشير انخفاض الامتصاص$a.u$ 1.5 عند 6% من المغنيسيوم إلى إعادة تنظيم حالات العيوب، ويشير الامتصاص المتوسط$a.u$ 1.8 عند10% من المغنيسيوم إلى توازن جديد لبنية العيوب. توضح هذه النتائج كيف تتفاعل تعديلات فجوة النطاق، وتعزيز الامتصاص، وديناميكيات العيوب بشكل معقد لتخصيص الأداء البصري لأكسيد الزنك المطعم بالمغنيسيوم [101].

يشير الاتساع التدريجي لحافة الامتصاص مع زيادة تركيز المغنيسيوم إلى تشتت أوسع للحالات الإلكترونية، وزيادة في اضطراب البنية البلورية، وتفاعلات متزايدة بين الإلكترونات و الفونونات نتيجة لإجهاد الشبكة.

تؤكد هذه التغيرات في الخصائص البصرية نجاح دمج المغنيسيوم في الشبكة البلورية لأكسيد الزنك، وتقدّم معلومات جديدة ومهمة حول البنية الإلكترونية المتطورة للمادة. وتُعدّ هذه المواد مرشحة واعدة لمجموعة واسعة من التطبيقات البصرية و الإلكترونية، مثل الأكاسيد الموصلة الشفافة وكواشف الأشعة فوق البنفسجية ، وذلك بفضل التغيرات الملحوظة في خصائص الامتصاص، ولا سيما قابلية تعديل فجوة الطاقة القابلة وهندسة حالات العيوب. كما تُظهر الأطياف عددا من الخصائص المهمة.

يشير الشكل (4.2) هندسة ناجحة لفجوة النطاق مع حافة امتصاص حادة مميزة في منطقة الأشعة فوق البنفسجية (حوالي $340nm$ لأكسيد الزنك النقي)، والتي تنزاح نحو الأزرق بانتظام مع زيادة تركيز المغنيسيوم. يشير أكسيد الزنك النقي (الخط الأزرق) إلى جودة بلورة عالية وحالات عيب قليلة، حيث يظهر حافة امتصاص حادة مع امتصاص ضئيل في المنطقة المرئية.

تطرأ تغيرات تدريجية عند استخدام تطعيم المغنيسيوم:

يظهر (الخط الوردي) شدة امتصاص متزايدة وذيل امتصاص ملحوظ في الطيف المرئي، مما يشير إلى نشوء حالات عيب.

يظهر (الخط الأسود) أقصى انزياح نحو الأزرق حتى $368nm$ ، مما يشير إلى أعلى تغيير في فجوة النطاق، بينما يظهر (الخط الأزرق) انزياحًا إضافيًا نحو الأزرق لحافة الامتصاص مع امتصاص طفيف في المنطقة المرئية. تتوافق الدرجات المتفاوتة من امتصاص المنطقة المرئية مع تكوينات متفاوتة لحالات العيب، بينما تحافظ جميع العينات المطعمة على شدة امتصاص عالية $(3.8 - 3.9a.u)$ في منطقة الأشعة فوق البنفسجية مقارنة بأكسيد الزنك النقي

$(3.7\ a.u)$. يظهر التطوير المنهجي لخصائص الطيف هذه أن تركيز المنشطات يمكنه التحكم بدقة في الخصائص البصرية للمادة، ويثبت نجاح تضمين المغنيسيوم[102، 103].

4.2.3 تحليل نفاذية الأشعة فوق البنفسجية لقضبان نانوية من أكسيد الزنك النقي والمضاف إليه المغنسيوم: (UV Transmittance Analysis of Pure and Magnesium –Doped ZnO Nanorods)

يمكن فهم الخصائص البصرية للمادة بشكل شامل من خلال أطياف نفاذية الأشعة فوق البنفسجية-المرئية لأغشية أكسيد الزنك الرقيقة النقية والمشبعة بالمغنيسيوم (الشكل(3.4))، والتي تظهر اعتمادا معقدا على محتوى المغنيسيوم يعكس التغيرات الهيكلية والإلكترونية الأساسية.

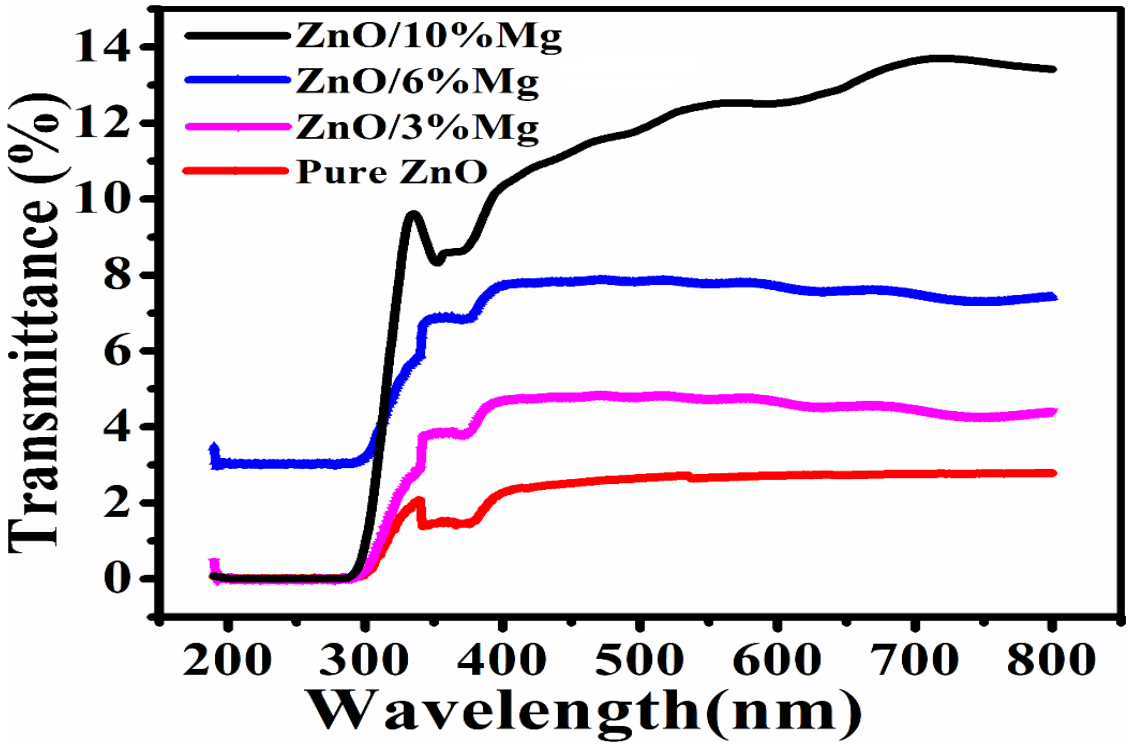
يتميز أكسيد الزنك النقي، عند أطوال موجية أقل منnm 400 ،بحافة امتصاص حادة مميزة تتوافق مع فجوة نطاقه الجوهرية البالغة 3.26 إلكترون فولت. عبر النطاق المرئي ،$(400 - 800\ nm)$ ترتفع النفاذية بشكل حاد إلى نسبة متواضعة تتراوح بين 2%و4%. يشير هذا الانخفاض في النفاذية، والذي ينتج غالبًا عن عيوب متأصلة وعيوب سطحية في المادة غير المشوبة، إلى امتصاص وتشتت كبيرين للضوء. تتحسن النفاذية إلى4% و6% في النطاق المرئي عند إضافة نسبة 3% من المغنيسيوم المطعم ، مما يتسبب في انزياح طفيف نحو اليسار في حافة الامتصاص.

يتوافق هذا التغيير مع إضافة الماغنسيوم ، التي يتميز بفجوة نطاق أكبر بكثير تبلغ $7.8ev$ ، مما يؤدي إلى زيادة فجوة النطاق الفعالة تدريجيًا بسبب عمليات السبائك وتغيير البنية الكهربائية. يلاحظ انزياح أزرق أكثر وضوحًا في حافة الامتصاص ونفاذية ذروة تتراوح بين 6% و8% عبر الطيف المرئي عند التطعيم بنسبة6% من المغنيسيوم. يشير هذا التحسن إلى أفضل توازن ممكن بين هندسة فجوة النطاق وإدارة حالة العيب، حيث يحافظ محتوى المغنيسيوم الأعلى على سلامة الهيكل مع خفض امتصاص النطاق المرئي، ويرجع ذلك على الأرجح إلى انخفاض شواغر الأكسجين أو الحالات الأخرى المرتبطة بالعيب. يستدل على انخفاض التشتت أيضًا من خلال منحنى النفاذية الأكثر سلاسة عند هذا التركيز، والذي قد يكون نتيجة لتحسين التبلور أو التركيب الشكلي للسطح الناتجة عن إضافة المغنيسيوم.

من ناحية أخرى، تصل نفاذية العينة المطعمة بالمغنيسيوم بنسبة10% في النطاق المرئي إلي $10\% - 8$، مما يشير إلى انزياح طفيف نحو اليسار في حافة الامتصاص. أما عند الأطوال الموجية الأطول (600-800 نانومتر)، يشير ذلك إلى زيادة التشتت أو تكوين حالات عيب جديدة، والتي قد تكون ناجمة عن إجهاد الشبكة أو انعزال المغنيسيوم عند مستويات التطعيم الأعلى. تبرز هذه التغيرات الطيفية أهمية التطعيم بالمغنيسيوم في ضبط الخصائص البصرية لأغشية

أكسيد الزنك الرقيقة. يسمح التصميم الناجح لفجوة النطاق بالتحكم الدقيق في امتصاص الأشعة فوق البنفسجية والشفافية المرئية، كما يتضح من الانزياح الأزرق المتزايد لحافة الامتصاص. هذه التركيبة مثيرة للاهتمام بشكل خاص للتطبيقات التي تتطلب وضوحًا بصريًا ممتازا، مثل النوافذ الذكية أو الطلاءات الواقية من الأشعة فوق البنفسجية.

تشير النتائج أيضًا إلى تفاعل معقد بين التغيرات الهيكلية، وديناميكيات العيوب، والتعديلات الكهربائية المحفزة بالتطعيم، حيث يمثل مستوى 6% من المغنيسيوم عتبةً مثاليةً تجتمع فيها هذه العناصر لتحسين الأداء. إن الموازنة المحتملة بين زيادة النفاذية وتأثيرات التشتت الناشئة عند مستويات تطعيم أعلى، مثل 10% من المغنيسيوم، تستحق المزيد من البحث. ربما باستخدام أساليب تكميلية مثل التلألؤ الضوئي أو حيود الأشعة السينية لتوضيح المساهمات المتعلقة بالعيوب والبنية. توفر هذه المعرفة الشاملة توجيها مهما لتحسين المواد القائمة على أكسيد الزنك في التطبيقات البصرية الإلكترونية والفوتونية المتطورة، مثل طبقات النوافذ الموفرة للطاقة، وكاشفات الأشعة فوق البنفسجية الضوئية، والأكسدة الموصلة الشفافة [104، 105].



الشكل (4.3) : أطياف نفاذية الاشعة الفوق الفوق البنفسجية والمرئية لأغشية الرقيقة من أكسيد الزنك النقي والمضاف إليه الماغنسيوم .

جدول (4.3): ملخص خصائص النفاذية لتركيزات الماغنسيوم المختلفة

Sample	Transmission Edge (nm)	Visible Transmission (%) at 600 nm	MaximumTransmission (%)
Pure ZnO	380	2	4
ZnO-3%Mg	370	4	6
ZnO-6%Mg	360	6	8
ZnO-10%Mg	355	8	10

4.2.4 التغيرات التدريجية في نفاذية الأشعة فوق البنفسجية مع التطعيم بالمغنيسيوم

(Gradual Changes in UV Transmittance with Magnesium Doping)

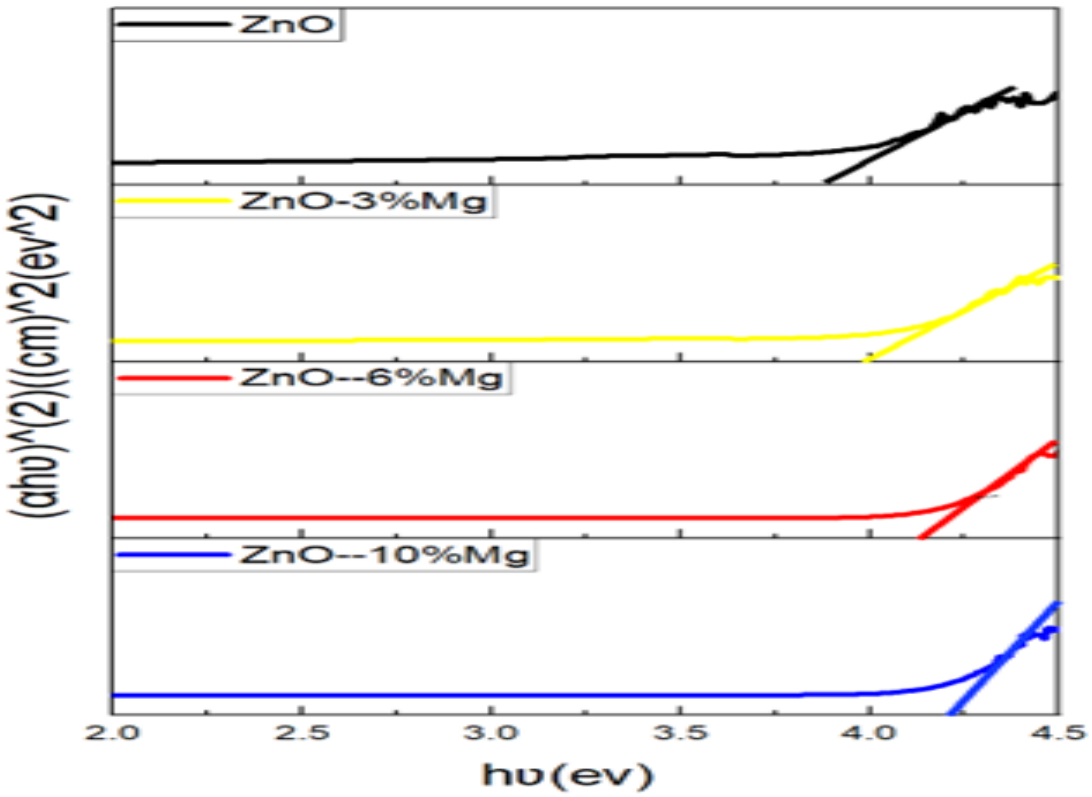
يظهر تحليل أطياف النفاذية بوضوح كيف تتغير الخصائص البصرية لأغشية أكسيد الزنك الرقيقة تدريجيا مع زيادة التطعيم بالمغنيسيوم. تظهر حافة النفاذية انزياحا أزرقا منتظما مع اتساع فجوة النطاق الفعالة$7.8ev$ مقابل$3.26ev$ لأكسيد الزنك، حيث تنزاح نحو اليسار من حوالي $380nm$ في أكسيد الزنك النقي إلى حوالي$355nm\sim$ في$-ZnO$ $10\%Mg$ مع زيادة محتوى المغنيسيوم من0% إلى10% . تظهر جميع العينات امتصاصا عاليا ثابتا للأشعة فوق البنفسجية، مع بقاء نفاذيتها منخفضة جدًا ($0\%\sim$). مع تحسن ملحوظ عند 3% ($4\%\sim$) و6% ($6\%\sim$) من Mg، يرتفع النفاذية المرئية عند طول موجي $600nm$ تدريجيًا من حوالي ($2\%\sim$) في أكسيد الزنك النقي إلى حوالي ($11\%\sim$) في $ZnO-10\%Mg$، مما يشير إلى زيادة الشفافية المرتبطة بانخفاض الامتصاص المرتبط بالعيوب. يمكن ملاحظة نمط مماثل في أقصى انتقال، والذي يزداد من حوالي 4% في أكسيد الزنك النقي إلى حوالي10% في $ZnO-10Mg$. وتظهر ذروة 6% مغنيسيوم عند حوالي 8%، مما يشير إلى أن هذا هو مستوى التنشيط المثالي للوضوح البصري قبل ظهور تأثيرات التشتت المحتملة عند تركيزات أعلى[95].

4.2.5 تحليل فجوة النطاق والخصائص البصرية لقضبان أكسيد الزنك النانوية المطعمة بالمغنيسيوم

(Band Gap Analysis and Optical Properties of Magnesium-Doped Zinc Oxide Nanorode)

أظهر الفحص الدقيق لأطياف الامتصاص والنفاذية فوق البنفسجية-المرئية تعديلات مثيرة للاهتمام في الخصائص الكهربائية والبصرية لقضبان أكسيد الزنك النانوية عند التطعيم بالمغنيسيوم. توفر هذه التعديلات تفسيرا بالغ الأهمية لكيفية تأثير تركيب المادة وبنيتها على خصائصها الأساسية. ويتضح الاتساع الفعال لفجوة النطاق من خلال الهندسة التركيبية من خلال التحرك المنهجي للمنحنيات نحو طاقات أعلى مع زيادة محتوى المغنيسيوم. عند تمديد المقاطع الخطية (الخطوط المنقطة) إلى المحور السيني، وجد أن فجوات النطاق الضوئي المبينة في الشكل (4.4) تبلغ $3.86eV$

(أكسيد الزنك النقي، أسود)، و $4.0eV$ ($3\%\ Mg$ ،أصفر)، و $4.13eV$ ($6\%Mg$، أحمر)، و $4.42eV$($10\%Mg$، أزرق) .



الشكل(4.4): مخططات $[(\alpha hv^2)$ *مقابل طاقةالفوتون* $]$ لقضبان نانوية من أكسيد الزنك النقي والمضاف إليها الماغنسيوم بتركيزات متفاوتة .

في الشكل (4.4) يرتبط الانزياح الأزرق في حافة الامتصاص من$293nm$ إلى$321nm$ بهذا الارتفاع المطرد في فجوة النطاق، مما يعكس تغيرات جوهرية في البنية الإلكترونية الناتجة عن إضافة المغنيسيوم إلى شبكة البنية السداسية لأكسيد الزنك. وتلاحظ حافة امتصاص مميزة في قضبان أكسيد الزنك النانوية النقية عند $321nm$، وهو ما يتوافق مع فجوة نطاقية قدرها $3.26eV$. تنشأ هذه الخاصية الأساسية من البنية الكترونية لـ اكسيد الزنك في البنية السداسية ،حيث يُشكل تهجين مدارات الزنك $3d$ومدارات الأكسجين $2p$ نطاق التكافؤ. تُظهر حدة حافة الامتصاص ونقطة قطع النفاذية المرتبطة بها أن المادة غير المطعمة تتمتع بجودة بلورية استثنائية وانتقالات إلكترونية محددة بوضوح. كما نُلاحظ انزياحًا أزرقًا ثابتًا في حافة الامتصاص عند إضافة المغنيسيوم إلى المحلول.

يتغير التركيب الإلكتروني للمادة عند إضافة أيوناتMg^{+2} ، التي تحتوي على مدارات 3d شاغرة، مما يؤدي إلى اتساع فجوة النطاق. ويتناقص التنافر بين مدارات p-d،والذي يدفع عادة نطاق التكافؤ إلى طاقات أعلى في أكسيد الزنك النقي، عندما يحل Mg^{+2} محل Zn^{+2}في الشبكة البلورية.

يرجع اتساع فجوة النطاق الملحوظ ناتج إلى هذا التأثير الإلكتروني ،بالإضافة إلى تأثير الاحتجاز الكمي الناتج عن انخفاض في العينات المطعمة بالمغنيسيوم [103، 106] .

4.2.6 تحليل طاقة اورباخ Urbach energy:

يوضح الشكل (6.4) التباين التمثيلي لطاقة أورباخ لأغشية أكسيد الزنك المطعم بالماغنسيوم .

تعبّر طاقة أورباخ عن مدى اتساع توزيع حالات الذيل في النطاق الإلكتروني.

يتم اشتقاق طاقة أورباخ من العلاقة التالية:

$$\alpha = \alpha_0 exp\left(\frac{h\nu - E_g}{E_u}\right) \qquad (4.3)$$

هنا، α تمثل معامل الامتصاص في المنطقة تحت الفجوة الضوئية $E < E_g$ وE_u مقياس معروف باسم طاقة أورباخ .

يرتبط معامل النفاذية T ب معامل الإمتصاص من خلال العلاقة :

$$\alpha \propto -\ln T$$

قد تؤدي البنية الحبيبية لأغشية أكسيد الزنك المطعم بالماغنسيوم إلى ظهور عيوب هيكلية، بما في ذلك الروابط المتدلية وحدود الحبيبات.

ويمكن أن تتسبب هذه العيوب في انزياح نطاقات الطاقة الداخلية لأشباه الموصلات، مما يؤدي إلى اضطراب في دورية الشبكة البلورية.

يشار إلى منطقة انتقال الطور، التي سيتم تناولها بمزيد من التفصيل في القسم التالي ب "المنطقة المعتمة". تعد هذه المنطقة مهمة لأن طاقة أورباخ يظهر اتجاها تصاعديا مع التركيب حتى تصل إلى عتبة منطقة انتقال الطور. يشير هذا السلوك إلى زيادة كثافة حالات ذيل النطاق، والتي سيتم توضيحه في الأقسام القادمة.

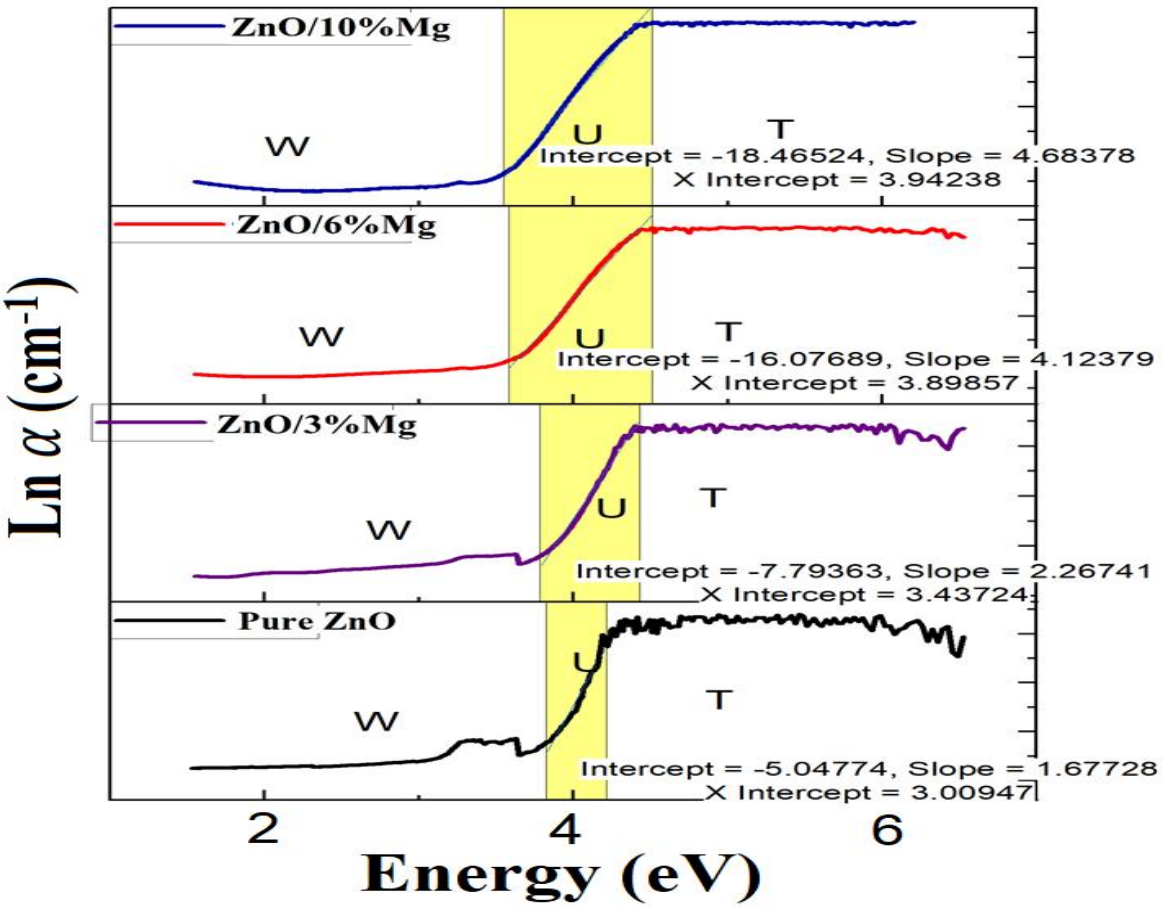
داخل منطقة انتقال الطور، يُلاحظ انخفاض في طاقة أورباخ بالتزامن مع بدء ظهور الطور المكعب.و يمكن عزو هذه الظاهرة إلى بداية تطور الطور المكعّب ،الذي يسهل من استرخاء بنية االسداسية ، مما يؤدي إلى تقليل كثافة حالات ذيل النطاق.

وبعد هذا الانخفاض الأولي داخل منطقة انتقال الطور، تعاود قيمة طاقة أورباخ الارتفاع مع الاقتراب من الحد الأعلى لهذه المنطقة .

يمكن تفسير هذا السلوك من خلال ملاحظة أن خصائص البنية المكعبة ينبغي أن تعكس خصائص بنية السداسية ؛ وتحديدا، في تلك المنطقة، في هذه المرحلة ، تكون البنية المكعّبة شديدة العيوب نتيجة ارتفاع محتوى الزنك[107، 108].

جدول (4.4): طاقة لورباخ لاكسيد الزنك النقي والمطعم بالمغنسيوم

Sample	$E_u(meV)$
ZnO	596.2
ZnO-3%Mg	441.03
ZnO-6%Mg	242.5
ZnO-10%Mg	213.5



الشكل (4.5): تغير طاقة أورباخ في أغشية رقيقة مكوّنة من قضبان نانوية لأكسيد الزنك المطعم بتركيزات مختلفة من المغنيسيوم .

يتأثر التركيب الإلكتروني لقضبان أكسيد الزنك النانوية المطعمة بالمغنيسيوم بقوانين ميكانيكا الكم التي تحدد تعديل فجوة النطاق. يتشكل الحد الأقصى لنطاق التكافؤ في أكسيد الزنك النقي من خلال حالات هجينة من O 2p وZn 3d، بينما يتشكل الحد الأدنى لنطاق التوصيل من خلال حالات Zn 4s.،مما ينتج عنه فجوة نطاق مقدارها $3.26eV$.

عند إضافة أيونات المغنسيوم Mg^{+2} ، التي لا تحتوي على مدارات 3d ممتلئة ، ينخفض الحد الأقصى لنطاق التكافؤ، وتتسع فجوة النطاق نتيجة لانخفاض التنافر $p-d$. كما يؤدي نصف القطر الأيوني الأصغر $Mg^{+2}(0.57A^0)$ مقارنة ب $Zn^{+2}(0.6A^0)$ إلى تغيرات في المجال البلوري

و تشوهات هيكلية محلية، تؤدي إلى اضطراب في دوال الموجة الإلكترونية وحالات الطاقة.

تتسع فجوة الطاقة نتيجة لتأثيرات الاحتجاز الكمي ، حيث تنشأ مستويات طاقة مميزة ناتجة عن دوال الموجة للإلكترون في البلورات الأصغر المطعمة بالمغنسيوم .يلاحظ انزياح أزرق في الأطياف الضوئية من ($3.26eV$ إلي $3.37eV$ عند تركيز 10% من الماغنسيوم) نتيجة تفاعل الحالات الموضعية لمدارات المغنيسيوم مع نطاقات أكسيد الزنك، مما يؤدي إلى تنافر بين النطاقات وزيادة في اتساع فجوة النطاق.

تتغير كثافة الحالات والخصائص الضوئية نتيجة لتأثيرات الحالة السطحية المعززة ،الناتجة عن شكل القضيب النانوي .و تُتاح تطبيقات إلكترونية بصرية مصممة خصيصًا بفضل الخصائص المثالية عند تركيز 6% من المغنيسيوم، وهو ما يعكس توازنًا بين التأثيرات الكمومية المختلفة. وترتبط الخواص البصرية لقضبان أكسيد الزنك النانوية المطعمة بالمغنيسيوم ،والتي تؤثر على امتصاص الضوء ونفاذيته وتشتته ،ارتباطاً وثيقاً بأبعاده الهندسية [109].

وباعتبارها أدلة موجية بصرية، تدعم القضبان النانوية ذات الأقطار التي تتروح بين $(50 - 100\ nm)$،وهي قريبة من أطوال موجات الضوء المرئي$(200 - 800nm)$ ، أنماطا ضوئية تتأثر بتغيرات الأبعاد الناتجة عن التطعيم بالمغنيسيوم. فعند تركيز 6%من المغنيسيوم، يكون النفاذ الأمثل مرتبط بتوزيع المسافات والأقطار بين القضبان ،مما يقلل من التداخل التدميري وخسائر التشتت.

يعدّل التطعيم بالمغنيسيوم تأثيرات السطح، مثل أنماط بولاريتون البلازمون ، وتُعزز نسبة العرض إلى الارتفاع العالية للقضبان النانوية الامتصاص على طولها وتولد ازدواجية في الانكسار. من خلال

محاكاة البلورة الفوتونية، يؤثر الترتيب الدوري للقضبان النانوية على انتشار الضوء من خلال التشتت المتماسك ، وتكون هذه التأثيرات أكثر وضوحا عند تركيز 6% من المغنسيوم .

تنخفض كفاءة النفاذية عند تركيز(10%) نتيجة الاضطراب الهيكلي، في حين تؤثر خشونة السطح البصري بشكل كبير على السلوك البصري من خلال التأثير على التشتت المعتمد على الطول الموجي (Rayleigh or Mie) . و بالتحكم الدقيق في شكل القضبان النانوية من خلال التطعيم بالمغنيسيوم، تُتاح تطبيقات مخصصة مثل الأقطاب الشفافة أو أجهزة الكشف الضوئية فوق البنفسجية [10].

4.2.7 تحليل EDX لقضبان أكسيد الزنك النانوية النقية والمُشبَّعة بالمغنيسيوم

(EDX Analysis of Pure and Magnesium –Doped Zinc Oxide Nanorods)

تُقدم أطياف الأشعة السينية المشتتة للطاقة (EDX) والتحليل الكمي للعناصر الموضح في الشكل (4.6) تحليلًا شاملا للتغيرات التركيبية في قضبان أكسيد الزنك النانوية المطعمة بتركيزات مختلفة من المغنيسيوم (Mg)، مما يوفر رؤى مهمة حول التعديلات البنيوية والإلكترونية للمادة.

تم تسجيل أطياف اربع عينات باستخدام تكبير $1000x$،ودقة $131eV$ ، وزمن تشغيل $20s$ ، أظهرت الأطياف قمما واضحة للزنك (Zn) ، والأكسجين (O)، والمغنيسيوم. وقدمت المعلومات الكمية كنسبة مئوية وزنية (wt%) ونسبة مئوية ذرية (at%) ، بالإضافة إلى هوامش الخطأ المرتبطة بها

- **العينة A (غير المطعمة)** : أظهرت ذروة قوية للزنك عند حوالي $1eV$، و ذروة أصغر للأكسجين . تكونت من 30.79% وزنا من الأكسجين و 69.21% وزناً من الزنك (64.51%) وزنا من الأكسجين و35.49% وزناً من الزنك، مع خطأ2.03%. لم تُظهر وجوداً للمغنسيوم مما يؤكد نقاوتها .
- **العينة B :** أظهرت أول إضافة للمغنيسيوم عند $1.25\ keV\sim$ مع 0.42% وزناً من المغنيسيوم، و 30.65% وزنا من الاكسجين 64.12% وزنا من الزنك 0.42 .

($64.12at\%$ من الأكسجين ،و$35.88\ at\%$ من الزنك، و$0.580.58\ at\%$% من المغنيسيوم، بخطأ مرتفع بلغ 9.77%. يشير ذلك إلى بداية دمج المغنسيوم ،مع صعوبة تحليلية بسبب انخفاض التركيز.

- **العينة C:** أظهرت ذروة مغنسيوم أكثر وضوحا ،مع ظهور$0.36wt\%$ مغنسيوم ،$30.23wt\%$ من الأكسجين ، و$69.41wt\%$ زنك ،($63.71\ at\%$ أوكسجين ،$0.51at\%$ ماغنسيوم و$35.79\ at\%$ زنك ، بخطأ 9.84%.يدل ذلك على استبدال تدريجي لأيونات الزنك بالمغنسيوم ،مما قد يؤثر على الخصائص الإلكترونية .

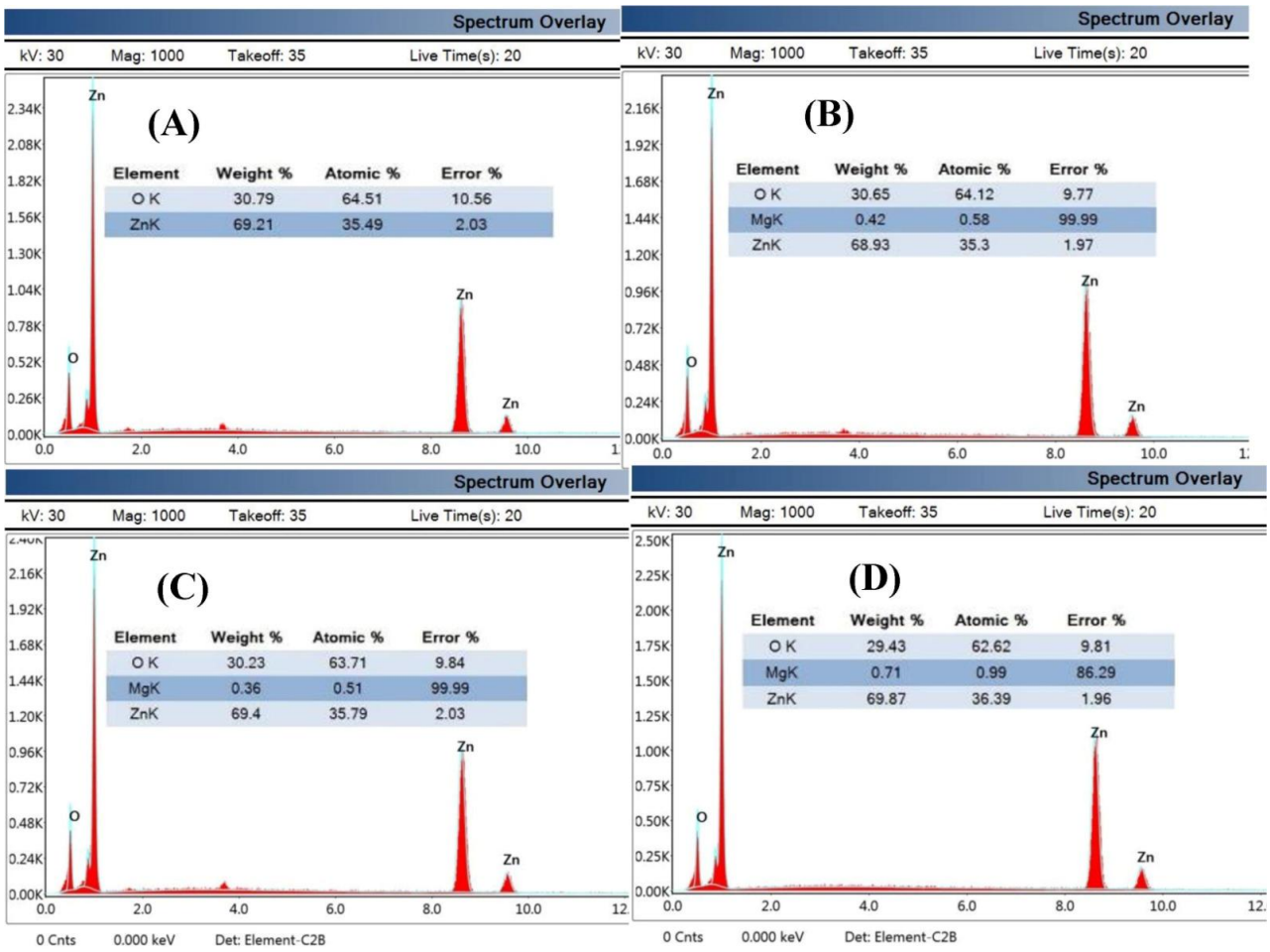
- **العينة D**: أظهرت أعلى تركيز للماغنسيوم$0.71wt\%$ و$29.43wt\%$ أكسجين و$69.87wt\%$ زنك ($0.99at\%$) مغنسيوم ،$62.62at\%$ أكسجين ،$36.39\ at\%$ زنك ،مع خطأ منخفض 1.96% ،مايدل على تحسن في دقة القياس وفعالية التطعيم .

تشير الزيادة المنتظمة في محتوي المغنسيوم من عدم الكشف في العينة A إلى $0.71wt\%$ في العينة D،إلى نجاح دمج المغنسيوم في الشبكة البلورية لأكسيد الزنك .ويتوقع أن يؤدي هذا التطعيم إلى تغيرات في المجال البلوري وتقليل التنافر بين الفلزات ، مما يساهم في توسيع فجوة النطاق وتعديل الخصائص البصرية مثل الامتصاص والنفاذية .

يشير انخفاض الخطأ في العينة D إلي موثوقية أعلى ، بينما يمكن تفسير الأخطاء العالية في العينتين لB و C بحدود حساسية EDX عند التركيزات المنخفضة أو بتأثير ملوثات السطح .من المحتمل أن تؤثر هذه التغيرات في التركيب على حجم البلورات وكيمياء سطح القضبان النانوية ،وهو ما يتفق مع التعديلات في حالة السطح وتأثيرات الاحتجاز الكمي .

يمكن تحقيق توازن الاستقرار الهيكلي والتحسين في الأداء البصري الإلكتروني المحسن من خلال اختيار تركيز تطعيم مثالي، يقع على الأرجح بين العينة C و العينة D .تستحق هذه الفرضية مزيدًا من الدراسة باستخدام تقنيات تكميلية مثل حيود الأشعة السينية أو مطيافية التلألؤ الضوئي.

ولتصميم قضبان نانوية من أكسيد الزنك مطعمة بالمغنيسيوم تستخدم في أجهزة الكشف الضوئية بالأشعة فوق البنفسجية، والأقطاب الشفافة، أو غيرها من الأجهزة الإلكترونية البصرية، فإن هذا التحليل التركيبي الشامل يُعد أساساً قوياً لذلك [84] .



الشكل (4.6) : أطياف الأشعة السينية المشتتة للطاقة والتحليل الكمي لقضبان نانوية من أكسيد الزنك مطعمة بتركيزات مختلفة من المغنيسيوم، موضحة تطور التركيب العنصري عبر أربع عينات.

7.3.4 التطور السطحي لقضبان أكسيد الزنك النانوية المطعمة بالمغنيسيوم مع تركيزات متفاوتة (Surface Evolution of Magnesium –Doped ZnO Nanorods with Varying Doping Concentrations)

تكشف الصور المقطعية باستخدام المجهر الإلكتروني الماسح (SEM) الشكل(4-8)عن تطور شكلي معقدا لهياكل أكسيد الزنك النانوية، حيث تُظهر كل مرحلة خصائص هيكلية ونمط نمو فريداً.

تظهر الصورة (A) بنية متصلة شبيهة بالغشاء لأكسيد الزنك النقي ، بسُمك ثابت يبلغ $2.152\mu m$. ما يشير إلى نمط نمو هذا ثنائي الأبعاد، يعد هذا السلوك نموذجياً لأكسيد الزنك غير المطعّم تحت ظروف التخليق القياسية، حيث يهيمن التمدد الأفقي مع غياب ملحوظ للنمو الرأسي.

أما في الصورة (B)،والتي تمثل حالة التطعيم بنسبة 3% من المغنسيوم فيلاحظ زيادة في السمك إلى $3.158\mu m$.

يُرجح أن يكون هذا ناتجا عن عيوب بنيوية نشأت بفعل إدخال المغنسيوم ،مما قد أدى إلى تعزيز ترسيب المادة وتسارع في معدل النمو الرأسي ،مع بداية تشكّل القضبان النانوية .

تُظهر الصورة (C) ،عند تطعيم بنسبة 6% من المغنسيوم ،تطورا بارزا في شكل قضبان نانوية واضحة ،مع انخفاض في السمك إلى $2.283\mu m$. يشير هذا إلى تغير كبير في حركية تطور البلورات ، يُحتمل أن يكون سببه التغير في خصائص شبكة أكسيد الزنك أو الإجهاد البلوري الناتج عن تطعيم الماغنسيوم ،مما يعزز النمو أحادي البعد (متباين الخواص).

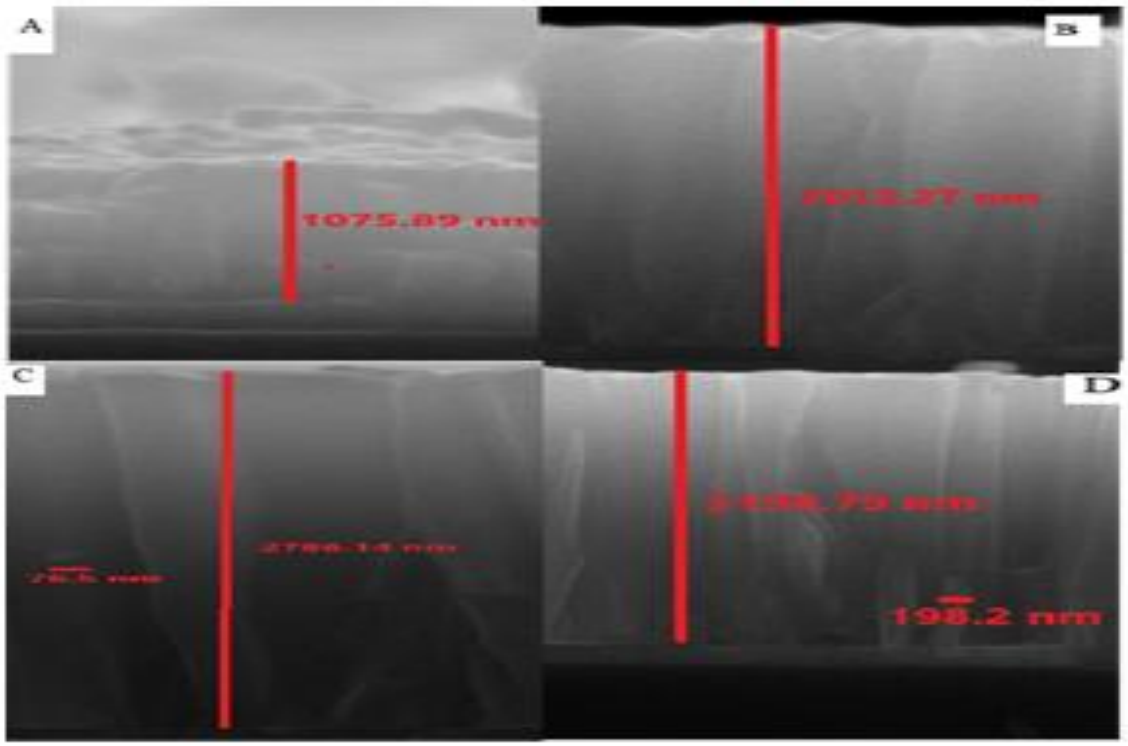
عند نسبة تطعيم أعلى (10%) ، تُظهر الصورة (D) تجمعا هرميا يشبه الزهرة ، مكوناً من قضبان نانوية مميزة ذات تنظيم جيد ، بسمك $2.324\mu m$. يعكس هذا الهيكل الثلاثي الأبعاد زيادة كبيرة في تعقيد البنية ، ويُعزى على الأرجح إلى ارتفاع تركيز المغنسيوم الذي يعزز التكون النووي والنمو في اتجاهات بلورية محددة ،مما يزيد من مساحة السطح ويؤثر على الخصائص الوظيفية .

يمثل الانتقال من (A) إلى (D) سلسلة من التغيرات البنيوية المعقدة الناتجة عن تطعيم المغنيسيوم. يشير الانتقال من البنية الحبيبة إلى تشكل القضبان النانوية في الصورتين (B) و(C) إلى تطوّر في اتجاه نمواً متباين الخواص، بينما يشكل النمط الغشائي في (A) خط الأساس لنمو أكثر انتظاما. يُعد السمك الأعلى في (B) مؤشرًا على مرحلة تمدد أولي ناتجة عن تأثيرات التطعيم ،يتبعها إعادة تنظيم بنيوي وتثبيت في (C) و(D) .

في الشكل (8.4). يشار إلى أن أعلى مستوى من التطعيم 10% أدى إلي ظهور التجميع الهرمي المميز في (D)، مما يعكس قدرة المغنسيوم على تعزيز محاذاة القضبان النانوية وتجمعها المنظم ،وهو ما قد يُحسن خصائص مثل التوصيل الكهربائي أو النشاط التحفيزي الضوئي .

يشير هذا التطور إلى أن تركيز تطعيم المغنسيوم يُعد عاملا حاسما في ضبط الملمس ،والأبعاد ،والوظائف النهائية للبنية النانوية .فبينما يُفضّل التركيز العالي 10% للحصول على هياكل هرمية ذات مساحة سطح عالية ،يُحسّن التركيز المعتدل 6% تكوين القضبان ، ويبدأ التركيز المنخفض 3% في دفع النمو الرأسي .ويرجّح أن أطوال الروابط ومعدلات النمو ناتج عن استبدال أيونات Mg^{+2} محل أيونات Zn^{+2} في الشبكة البلورية .

بناءً على ذلك ،قد تكون البنية الشبيهة بالغشاء (A) أكثر ملاءمة لأجهزة الأغشية الرقيقة ،في حين أن القضبان النانوية الهرمية في العينة (D) قد تكون أكثر ملاءمة لتطبيقات تجميع الطاقة أو الاستشعار ،نظرا لمساحة سطحها الأكبر وتعقيدها البنيوي [10، 110].



الشكل(4.7): صورة مقطعية بالمجهر الإلكتروني (SEM) تظهر التطور البنيوي الملحوظ لبُني أكسيد الزنك النانوية مع ازياد تركيز التطعيم بالمغنسيوم:

. (A) أكسيد الزنك النقي يُظهر بنية شبه غشائية متصلة نسبيا (السمك $2.152\mu m$).

. (B) أكسيد الزنك المطعم بالماغنسيوم بنسبة 3% يتميز بنية حبيبية مع بداية تطور رأسي (السمك $3.158\mu m$

.(C) أكسيد الزنك المطعم بالماغنسيوم بنسبة 6% يظهر تكوينات ناشئة تشبه القضبان (السمك $2.283\mu m$)

.(D) أكسيد الزنك المشوب بالمغنيسيوم بنسبة 10% يتميز بتجمعات هرمية تشبه الزهور، مكونة من قضبان نانوية محددة المعالم (السُمك $2.324\ \mu m$).

يشير الشريط المقياس إلى طول $3\mu m$.

الفصل الخامس

الاستنتاجات

1.5 الاستنتاج (Conclusion)

- تم توضيح العلاقة المعقدة بين تركيز المادة المطعّمة ، والتطور البنيوي، والتغيرات السطحية ، والخصائص البصرية من خلال دراسة شاملة لقضبان نانوية من أكسيد الزنك مطعمة بالمغنيسيوم، و مُحضرة باستخدام تقنية ترسيب حمام كيميائي معدلة .
- علي الرغم من أن نصف القطر الأيوني ل $(0.57A^0)$ Mg^{+2} أصغر من نصف القطر الأيوني
- $(0.60A^0)$ Zn^{+2} ، فقد كشفت اختبارات حيود الأشعة السينية (XRD) عن انخفاض بنسبة 24% في حجم البلورة، ليصل إلى $31.8nm$ ، عند 10% من المغنسيوم ،مع الحفاظ علي البنية السداسية ، وزيادة السُمك من $2.152\mu m$إلي $2.24\mu m$.
- أظهر المجهر الإلكتروني الماسح(SEM) تحوّلا شكليا من قضبان نانوية متجانسة بمسافة فاصلة قدرها $500nm$
- في أكسيد الزنك النقي إلي قضبان نانوية أعرض وأكثر خشونة عند تركيز 6% من الماغنسيوم ،ثم إلى
- هياكل متكتّلة عند تركيز 10% .
- وقد تأكّد الأندماج التدريجي للمغنسيوم باستخدام تحليل الطاقة المشتتة للأشعة السينية (EDX)، حيث بلغ تركيز الماغنسيوم إلي 0.7% وزنا عند نسبة تطعيم 10% .
- يسبب هذا الادماج الكمي وانخفاض التنافر المداري بين p-d انزياحاً أزرق في حافة الامتصاص البصري ، من ($3.26eV$ إلي $4.29eV$).
- في الوقت نفسه ،يزداد الامتصاص عند 10% نتيجة وجود حالات عيبيه ، بينما تبلغ ذروة النفاذية في النطاق المرئي عند تركيز يتراوح $6 - 8\%$ من المغنسيوم .
- تُعد هذه القضبان النانوية واعدة لتطبيقات مثل الأكاسيد الموصلة الشفافة .وكواشف الأشعة فوق البنفسجية ، والنوافذ الذكية ، و ذلك عند نسبة التطعيم عند 6% من المغنسيوم ،والتي تحقق توازناً بين الأداء البصري، والتحسّن الشكلي، و الاستقرار البنيوي.

- ولتسليط الضوء على عتبات انتقال الطور، يُوصي بأن تتناول الأبحاث المستقبلية دراسة تطعيم المغنيسيوم عند نسب أعلى من 10% ،إلى جانب تحليل ديناميكيات العيوب باستخدام المجهر الإلكتروني النافذ (TEM) والتحليل الطيفي الضوئي.

2.5 استنتاجات حول التكوين البنيوي والتأثيرات الناتجة عن التطعيم بالمغنسيوم :

(Conclusions on the Structural Compoistion and the Effects of Magnesium Doping):

1- تحضير ناجح باستخدام طريقة بسيطة وفعالة:

تم تصنيع قضبان نانوية من أكسيد الزنك بنجاح على شرائح زجاجية باستخدام تقنية الترسيب بالحمام الكيميائي ،دون الحاجة إلى ظروف معقدة من الضغط أو الحرارة ،مما يؤكد كفاءة هذه الطريقة في إنتاج تراكيب نانوية منظمة وقابلة للتطبيق الصناعي .

2- نمو بلوري موجه للقضبان:

أظهرت نتائج المجهر الإلكتروني الماسح أن القضبان تنمو بشكل عمودي وبتوزيع جيد نسبياً على سطح الركيزة، مع تفضيل واضح لاتجاه النمو البلوري (002) ، مما يعكس جودة النمو البلوري وتناسقه مع البنية السداسية لأكسيد الزنك .

3- تأثير واضح لتطعيم ZnO بالمغنسيوم على بنية القضبان:

- عند نسب تطعيم منخفضة $(3 - 6\%)$ ،لوحظ تقصير في طول القضبان وزيادة في كثافتها .
- أما عند تركيزات أعلى منMg ،فقد ظهرت تشوّهات في الشكل الهندسي للقضبان ،وتوزيع غير منظم ، نتيجة فرق الحجم الأيوني بين Mg^{+2} و Zn^{+2}
- كما أدّى التطعيم إلى زيادة خشونة السطح بسبب تراكب أو تفرع القضبان ،ما قد يؤثر على خواصها الفيزيائية والبصرية.

4- تحسين في الخصائص البصرية نتيجة التطعيم :

أسفر تطعيم ZnO بالمغنسيوم عن اتساع في فجوة الطاقة مقارنة بالعينة غير المطعمة ، وهوما يُعزى إلى تحسن التبلور وتقليل كثافة العيوب البنيوية ،مما يعزز الأداء البصري ويزيد من قدرة القضبان على امتصاص الضوء في التطبيقات الكهروضوئية .

5- إمكانية تطبيقية واعدة للقضبان المطعمة:

بفضل المساحة السطحية العالية والتعديل البنيوي الناتج عن التطعيم ،تُظهر القضبان النانوية المحضّرة قابلية كبيرة للاستخدام في تطبيقات مثل الخلايا الشمسية والمستشعرات ،والأجهزة الإلكترونية البصرية ،خاصة عند نسب تطعيم مدروسة تحقق توازناً بين الشكل والوظيفة .

3.5 التوصيات (Recommendations):

استنادا إلي النتائج التي تم التوصل إليها من خلال الدراسة الحالية ، يقترح عدد من التوصيات التي قد تُسهم في تطوير الأبحاث المستقبلية وتحسين التطبيقات العملية لإكسيد الزنك المطعم بالمغنسيوم

أولاً: التوصيات العلمية

1- استكمال دراسة الخصائص الكهربائية والمغناطيسية

- من المفيد إجراء قياسات دقيقة للخصائص الكهربائية (مثل التوصيلة ،وثابت العزل ،وتردد الاستجابة) للعناصر المطعمة بنسب مختلفة من المغنسيوم لفهم تأثير التطعيم بشكل أعمق .
- كما ينصح بدارسة الخصائص المغناطيسية لتقييم إمكانية استخدام المادة في تطبيقات spintronics.

2- توسيع نطاق تركيز الماغنسيوم :

- لمزيد من الفهم لتأثير تركيز Mg على ZnO يستحسن توسيع مدى التركيز المدروس ،سواء إلى نسب أعلى أو أقل ، مع مراقبة التغيرات لبلورية والبصرية الناتجة .

3- يوصى باستخدام تقنيات تحليل إضافية مثل

- **Raman spectroscopy**

لتحديد التغيرات في الاهتزازات البنيوية نتيجة التطعيم

- Hall Effect measurement

لقياس كثافة حاملات الشحنة وتحركها

4- دراسة تأثير ظروف التحضير :

- يقترح دراسة تأثير درجات الحرارة، ووقت الترسيب والتركيز علي شكل وخواص القضبان ،لأن هذه العوامل تؤثر بشكل كبير علي البنية النانوية .

ثانيا: التوصيات التطبيقية

1- تقييم إمكانية الاستخدام في الخلايا الشمسية:

- نظرا لزيادة فجوة الطاقة وتحسن الشفافية في العينات المطعمة، يوصى بدراسة أدائها في الخلايا الشمسية كطبقة شفافة ناقلة (TCO) أو طبقة ماصة .

2- دراسة التطبيقات في أجهزة الاستشعار:

- بسبب التغير في الخواص السطحية والشكلية ،يحتمل أن تكون العينات المطعمة مناسبة لأجهزة استشعار الغازات ،خصوصا غاز CO أو NH_3.

3- استخدام المواد المحضرة في تطبيقات مضادة للبكتيريا :

- بالنظر إلى أن أكسيد الزنك معروف بخصائصه المضادة للميكروبات، قد يسهم التطعيم بالماغنسيوم في تعزيز هذه الخاصية ،مما يستوجب تقييم النشاط البيولوجي للعينات .

ثالثا : التوصيات المنهجية

1- المقارنة بين طرق تحضير مختلفة :

- ينصح بإجراء مقارنات بين الطرق المختلفة لتحضير قضبان من أكسيد الزنك المطعم بالماغنسيوم مثل السول جيل، الترسيب الكيميائي، لمعرفة أنها تعطي خواص أفضل .

2- اجراء دراسات مقارنة بتطعيم أكسيد الزنك بعناصر أخرى :

- يمكن الاستفادة من مقارنة تأثير عناصر مختلفة مثل CU، ALاو Fe علي أكسيد الزنك مع Mg لتحديد أفضل عنصر تطعيم حسب التطبيق المطلوب .

المراجع (References) :

1. Kumar, A.J., B. AB, and V. Priya A, Synthesis and Characterization of Pure and Cobalt Doped Magnesium Oxide Nanoparticles. 2022.
2. Khan, Y., et al., Classification, synthetic, and characterization approaches to nanoparticles, and their applications in various fields of nanotechnology: A review. Catalysts, 2022. 12(11): p. 1386.
3. Wojnarowicz, J., T. Chudoba, and W. Lojkowski, A review of microwave synthesis of zinc oxide nanomaterials: Reactants, process parameters and morphologies. Nanomaterials, 2020. 10(6): p. 1086.
4. Husham, M., et al., Synthesis of ZnO nanorods by microwave-assisted chemical-bath deposition for highly sensitive self-powered UV detection application. Sensors and Actuators A: Physical, 2017. 263: p. 166-173.
5. Zheng, J., et al., Application and prospect of semiconductor biosensors in detection of viral zoonoses. Journal of Semiconductors, 2023. 44(2): p. 023102.
6. Shi, J., et al., Wide bandgap oxide semiconductors: from materials physics to optoelectronic devices. Advanced materials, 2021. 33(50): p. 2006230.
7. Shaba, E.Y., et al., A critical review of synthesis parameters affecting the properties of zinc oxide nanoparticle and its application in wastewater treatment. Applied Water Science, 2021. 11(2): p. 48.
8. Mandal, A.K., et al., Current research on zinc oxide nanoparticles: synthesis, characterization, and biomedical applications. Nanomaterials, 2022. 12(17): p. 3066.
9. Tian, X., Y. Yang, and Y. Sun. Research on the effect of mg doping on the properties of ZnO nanorods. in Journal of Physics: Conference Series. 2024. IOP Publishing.
10. Sagheer, R., et al., Effect of Mg doping on structural, morphological, optical and thermal properties of ZnO nanoparticles. Optik, 2020. 200: p. 163428.
11. Rusli, N.I., et al., Growth of high-density zinc oxide nanorods on porous silicon by thermal evaporation. Materials, 2012. 5(12): p. 2817-2832.
12. Guo, K.W., METHODS FOR 1D ZNO NANOSTRUCTURES AND POTENTIAL FOR FUTURE SOLAR CELLS [J]. The Future of Energy, 2020. 98.

13. Farhat, O., et al., Fabrication and characterization of ZnO nanowires by wet oxidation of Zn thin film deposited on Teflon substrate. Superlattices and Microstructures, 2015. 86: p. 236-242.
14. Azmi, Z.H., et al., Effect of seed layer on the growth of zinc oxide nanowires by chemical bath deposition method. Coatings, 2022. 12(4): p. 474.
15. Galdámez-Martinez, A., et al., Photoluminescence of ZnO nanowires: a review. Nanomaterials, 2020. 10(5): p. 857.
16. Farhat, O., et al., Growth of vertically aligned ZnO nanorods on Teflon as a novel substrate for low-power flexible light sensors. Applied Physics A, 2015. 119(4): p. 1197-1201.
17. Poornajar, M., et al., Synthesis of ZnO nanorods via chemical bath deposition method: The effects of physicochemical factors. Ceramics International, 2016. 42(1): p. 173-184.
18. Terasako, T., et al., Morphology-controlled growth of ZnO nanorods by chemical bath deposition and seed layer dependence on their structural and optical properties. Thin Solid Films, 2019. 669: p. 141-150.
19. Hone, F.G. and T. Abza, Short review of factors affecting chemical bath deposition method for metal chalcogenide thin films. Technology, 2019. 8(2): p. 3.
20. Ramadan, S., Deposition of zinc oxide transition metal doped and in polymer composites. 2018, University of Manchester Manchester.
21. Baig, F., et al., Comparative study for seed layer solvent effects on structural and optical properties of MgZnO thin films deposited by chemical bath deposition technique. Materials Research Express, 2020. 7(2): p. 026417.
22. Abdulrahman, A.F., et al., Influence of annealing temperature of seed layer on the structural and optical properties of ZnO nanorods synthesized by SILAR and CBD techniques. Materials Technology, 2025. 40(1): p. 2443205.
23. Cairns, D.R., D.J. Broer, and G.P. Crawford, Flexible Flat Panel Displays. 2023: John Wiley & Sons.
24. Vyas, S., A short review on properties and applications of zinc oxide based thin films and devices: ZnO as a promising material for applications in electronics,

optoelectronics, biomedical and sensors. Johnson Matthey Technology Review, 2020. 64(2): p. 202-218.

25. Polsongkram, D., et al., Effect of synthesis conditions on the growth of ZnO nanorods via hydrothermal method. Physica B: Condensed Matter, 2008. 403(19-20): p. 3713-3717.
26. Shinde, V.R., et al., Growth of shape-and size-selective zinc oxide nanorods by a microwave-assisted chemical bath deposition method: effect on photocatalysis properties. Chemistry–A European Journal, 2010. 16(34): p. 10569-10575.
27. Rosli, N., et al. Influence of concentration on the geometry of ZnO nanostructures prepared by chemical bath deposition. in Journal of Physics: Conference Series. 2019. IOP Publishing.
28. Kaneva, N., C. Dushkin, and A. Bojinova, ZnO thin films preparation on glass substrates by two different sol-gel methods. Bulg. Chem. Commun, 2012. 44: p. 261-267.
29. Haque, F.Z., et al., Study of zinc oxide nano/micro rods grown on ITO and glass substrates. Optik, 2013. 124(20): p. 4167-4171.
30. Portillo, M.C., et al., Structural and optical properties of ZnO nanocrystals growth by the chemical bath deposition. Optik, 2018. 157: p. 125-133.
31. Gözükızıl, M.F., PH effect on structural, morphological and optical properties of ZnO thin films produced by chemical bath deposition method. Eur Chem Bull, 2020. 9(10): p. 335-338.
32. Ghosh, M. and A. Raychaudhuri, Structural and optical properties of Zn1− xMgxO nanocrystals obtained by low temperature method. Journal of applied physics, 2006. 100(3).
33. Agrawal, A., T.A. Dar, and P. Sen, Structural and optical studies of magnesium doped zinc oxide thin films. 2013.
34. Mia, M.N.H., et al., Influence of Mg content on tailoring optical bandgap of Mg-doped ZnO thin film prepared by sol-gel method. Results in physics, 2017. 7: p. 2683-2691.

35. Shkir, M., et al., Investigation on structural, linear, nonlinear and optical limiting properties of sol-gel derived nanocrystalline Mg doped ZnO thin films for optoelectronic applications. Journal of Molecular Structure, 2018. 1173: p. 375-384.
36. Goktas, A., et al., Mg doping levels and annealing temperature induced structural, optical and electrical properties of highly c-axis oriented ZnO: Mg thin films and Al/ZnO: Mg/p-Si/Al heterojunction diode. Thin Solid Films, 2019. 680: p. 20-30.
37. Hameed, H.A., Enhanced ultraviolet photodetector based on Mg-doped ZnO nanorods films. Al-Mustansiriyah Journal of Science, 2018. 29(3): p. 158-167.
38. Lashkarev, G., et al., Properties of solid solutions, doped film, and nanocomposite structures based on zinc oxide. Low temperature physics, 2015. 41(2): p. 129-140.
39. Intilla, L., Study of ZnO properties applied to thin film transistors. 2016, UCL (University College London).
40. Liang, F.-X., et al., Recent advances in the fabrication of graphene–ZnO heterojunctions for optoelectronic device applications. Journal of Materials Chemistry C, 2018. 6(15): p. 3815-3833.
41. Panwar, V., et al., Self-powered ZnO-based pyro-phototronic photodetectors: impact of heterointerfaces and parametric studies. Journal of Materials Chemistry C, 2022. 10(35): p. 12487-12510.
42. Ayoub, I., et al., Advances in ZnO: Manipulation of defects for enhancing their technological potentials. Nanotechnology Reviews, 2022. 11(1): p. 575-619.
43. Parihar, V., M. Raja, and R. Paulose, A brief review of structural, electrical and electrochemical properties of zinc oxide nanoparticles. Reviews on Advanced Materials Science, 2018. 53(2): p. 119-130.
44. Kołodziejczak-Radzimska, A. and T. Jesionowski, Zinc oxide—from synthesis to application: a review. Materials, 2014. 7(4): p. 2833-2881.
45. Liton, M.N.H., et al., Dual acceptor (N, Cu) doping effects on the electronic and optical properties of ZnO. Materials Chemistry and Physics, 2020. 242: p. 122463.
46. Klingshirn, C.F., et al., Zinc oxide: from fundamental properties towards novel applications. 2010.

47. Spencer, J.A., et al., A review of band structure and material properties of transparent conducting and semiconducting oxides: Ga2O3, Al2O3, In2O3, ZnO, SnO2, CdO, NiO, CuO, and Sc2O3. Applied Physics Reviews, 2022. 9(1).
48. Ungula, J., Formation and characterization of novel nanostructured un-doped and Ga-doped ZnO transparent conducting thin films for photoelectrode. 2018, University of the Free State (Qwaqwa Campus).
49. Sharma, A., et al., Electronic structure and luminescence assets in white-light emitting Ca 2 V 2 O 7, Sr 2 V 2 O 7 and Ba 2 V 2 O 7 pyro-vanadates: X-ray absorption spectroscopy investigations. RSC advances, 2018. 8(46): p. 26423-26431.
50. Nour, E.S., Development of Zinc Oxide Piezoelectric Nanogenerators for Low Frequency Applications. 2016: Linkopings Universitet (Sweden).
51. Anantachaisilp, S., The effect of surface defects on the optical and electrical properties of ZnO nanorods. 2015.
52. Ali, A.G., Synthesis and characterization of undoped and doped ZnO nanoparticles prepared by sol-gel process. 2009.
53. Zhang, M., et al., Controlled formation of native defects in ultrapure ZnO for the assignment of green emissions to oxygen vacancies. The Journal of Physical Chemistry C, 2020. 124(23): p. 12696-12704.
54. Yang, P., et al., Controlled growth of ZnO nanowires and their optical properties. Advanced functional materials, 2002. 12(5): p. 323-331.
55. Bano, N., Fabrication and characterization of ZnO nanorods based intrinsic white light emitting diodes (LEDs). 2011: Linkopings Universitet (Sweden).
56. Kumar, A., et al., Wide band gap devices and their application in power electronics. Energies, 2022. 15(23): p. 9172.
57. Franklin, L., et al., Density functional theory description of electronic properties of wurtzite zinc oxide. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2013. 74(5): p. 729-736.
58. Morkoç, H. and Ü. Özgür, Zinc oxide: fundamentals, materials and device technology. 2008: John Wiley & Sons.

59. Wei, X., et al., Chemical approaches for electronic doping in photovoltaic materials beyond crystalline silicon. Chemical Society Reviews, 2022. 51(24): p. 10016-10063.
60. Johannes, A.Z., R.K. Pingak, and M. Bukit. Tauc Plot Software: Calculating energy gap values of organic materials based on Ultraviolet-Visible absorbance spectrum. in IOP conference series: materials science and engineering. 2020. IOP Publishing.
61. Zu, D., et al., The role of point defects in heterojunction photocatalysts: perspectives and outlooks. Advanced Functional Materials, 2024. 34(48): p. 2408213.
62. Syed, A.S., Growth and Characterization of ZnO Nanostructures. 2011.
63. Dresselhaus, M.S., Solid State Physics Optical Properties of Solids. 2022.
64. Frøen, E.H., Coexistent Oxide pn Junctions: DFT Analysis of Interfaces Between Nickel Oxide and Zinc Oxide. 2019.
65. Alsaad, A., et al., Structural, optoelectrical, linear, and nonlinear optical characterizations of dip-synthesized undoped ZnO and group III elements (B, Al, Ga, and In)-doped ZnO thin films. Crystals, 2020. 10(4): p. 252.
66. Nguyen, N.L. and N.N. Ha, Understanding ZnO surface defects from first-principles simulation. Surface Science, 2023. 732: p. 122272.
67. Janotti, A. and C.G. Van de Walle, Native point defects in ZnO. Physical Review B—Condensed Matter and Materials Physics, 2007. 76(16): p. 165202.
68. Tuomisto, F., et al., Evidence of the Zn vacancy acting as the dominant acceptor in n-type ZnO. Physical Review Letters, 2003. 91(20): p. 205502.
69. Krzywiecki, M., et al., Zinc oxide as a defect-dominated material in thin films for photovoltaic applications–experimental determination of defect levels, quantification of composition, and construction of band diagram. Physical Chemistry Chemical Physics, 2015. 17(15): p. 10004-10013.
70. Tuomisto, F., et al., Introduction and recovery of point defects in electron-irradiated ZnO. Physical Review B—Condensed Matter and Materials Physics, 2005. 72(8): p. 085206.
71. Pandey, S., A. Shukla, and A. Tripathi, Elucidating the influence of native defects on electrical and optical properties in semiconducting oxides: An experimental and theoretical investigation. Computational Materials Science, 2022. 210: p. 111037.

72. Doutt, D.R., The role of native point defects and surface chemical reactions in the formation of Schottky barriers and high n-type doping in zinc oxide. 2013: The Ohio State University.
73. Kamarulzaman, N., M.F. Kasim, and R. Rusdi, Band gap narrowing and widening of ZnO nanostructures and doped materials. Nanoscale research letters, 2015. 10: p. 1-12.
74. Woods-Robinson, R., et al., Wide band gap chalcogenide semiconductors. Chemical reviews, 2020. 120(9): p. 4007-4055.
75. Kathwate, L., et al., Ammonia gas sensing properties of Al doped ZnO thin films. Sensors and Actuators A: Physical, 2020. 313: p. 112193.
76. Winkler, N., Solution-processed Mg doped ZnO as buffer films for thin film photovoltaics. 2016, Wien.
77. Wang, C.N., et al., Advances in doped ZnO nanostructures for gas sensor. The Chemical Record, 2020. 20(12): p. 1553-1567.
78. Mohammadbeigi, F., Optical characterization of doped zinc oxide nanowires. 2017.
79. Sikam, P., et al., The study of structural, morphological and optical properties of (Al, Ga)-doped ZnO: DFT and experimental approaches. Applied Surface Science, 2019. 480: p. 621-635.
80. Vinitha, V., et al., Two is better than one: Catalytic, sensing and optical applications of doped zinc oxide nanostructures. Emergent Materials, 2021. 4: p. 1093-1124.
81. Singh, P., R. Kumar, and R.K. Singh, Progress on transition metal-doped ZnO nanoparticles and its application. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2019. 58(37): p. 17130-17163.
82. Farhat, O.F., et al., Morphological and structural characterization of single-crystal ZnO nanorod arrays on flexible and non-flexible substrates. Beilstein journal of nanotechnology, 2015. 6(1): p. 720-725.
83. Ungula, J., Growth and characterization of ZnO nanoparticles by sol-gel process. 2015, University of the Free State (Qwaqwa Campus).
84. Azzez, S.A., et al., Preparation of high quality Mg doped ZnO nanorod arrays with enhanced optical properties by MgO passivation. Optik, 2016. 127(20): p. 9250-9258.

85. Bunaciu, A.A., E.G. UdriŞTioiu, and H.Y. Aboul-Enein, X-ray diffraction: instrumentation and applications. Critical reviews in analytical chemistry, 2015. 45(4): p. 289-299.
86. Ermrich, M. and D. Opper, X-Ray powder diffraction. XRD for the Analyst, Getting Acquainted with the Principles, 2011: p. 63-85.
87. Bokuniaeva, A. and A. Vorokh. Estimation of particle size using the Debye equation and the Scherrer formula for polyphasic TiO2 powder. in journal of physics: Conference series. 2019. IOP Publishing.
88. Bradford, P.D. and A.E. Bogdanovich, Electrical conductivity study of carbon nanotube yarns, 3-D hybrid braids and their composites. Journal of composite materials, 2008. 42(15): p. 1533-1545.
89. Abdulrahman, A.F., et al., Impact of radio frequency plasma power on the structure, crystallinity, dislocation density, and the energy band gap of ZnO nanostructure. ACS omega, 2021. 6(47): p. 31605-31614.
90. Rahman, M.M., et al., Impact of aluminium doping in magnesium-doped zinc oxide thin films by sputtering for photovoltaic applications. Journal of Materials Science, 2024. 59(21): p. 9472-9490.
91. Pradeev Raj, K., et al., Influence of Mg doping on ZnO nanoparticles for enhanced photocatalytic evaluation and antibacterial analysis. Nanoscale research letters, 2018. 13(1): p. 229.
92. Davies, T.E., et al., Experimental methods in chemical engineering: Scanning electron microscopy and X-ray ultra-microscopy—SEM and XuM. The Canadian Journal of Chemical Engineering, 2022. 100(11): p. 3145-3159.
93. Mandru, A., J. Mane, and R. Mandapati, A Review on UV-visible spectroscopy. Journal of Pharma Insights and Research, 2023. 1(2): p. 091-096.
94. Sudharshan, N. and V. Swetha, UV-VISIBLE SPECTROSCOPY: A COMPREHENSIVE REVIEW ON INSTRUMENTATION. World J. Pharm. Res, 2023. 12(19): p. 1342-1363.
95. Golam Azam, M., Preperation, characterization and photocatalytic activity of magnesium doped zinc oxide thin films. 2019.

96. Das, T., et al., Influence of Mg doping on structural, dielectric properties and Urbach energy in ZnO ceramics. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2023. 34(31): p. 2056.
97. Liu, S., et al., Defect-related optical properties of Mg-doped ZnO nanoparticles synthesized via low temperature hydrothermal method. Journal of Alloys and Compounds, 2021. 858: p. 157654.
98. Mallika, A., et al., Structural and photoluminescence properties of Mg substituted ZnO nanoparticles. Optical Materials, 2014. 36(5): p. 879-884.
99. Wang, X., et al., The impacts of growth temperature on morphologies, compositions and optical properties of Mg-doped ZnO nanomaterials by chemical vapor deposition. Journal of Alloys and Compounds, 2015. 622: p. 440-445.
100. Senol, S.D., et al., Band gap engineering of Mg doped ZnO nanorods prepared by a hydrothermal method. Crystal Research and Technology, 2019. 54(3): p. 1800233.
101. Santoshkumar, B., et al., Influence of defect luminescence and structural modification on the electrical properties of Magnesium Doped Zinc Oxide Nanorods. Superlattices and Microstructures, 2017. 106: p. 58-66.
102 Sharma, R., et al., Mg-doped tailoring of Zinc oxide for UV-photodetection application. Optical Materials, 2022. 125: p. 112056.
103. Singh, J., et al., Synthesis, band-gap tuning, structural and optical investigations of Mg doped ZnO nanowires. CrystEngComm, 2012. 14(18): p. 5898-5904.
104. Inbaraj, P.F.H. and J.J. Prince, Optical and structural properties of Mg doped ZnO thin films by chemical bath deposition method. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2018. 29(2): p. 935-943.
105. Salman, K.M., M. Zikriya, and C. Renuka. Wide band gap tuning of Mg doped ZnO thin films for optoelectronic applications. in IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. 2024. IOP Publishing.
106. Woodley, S.B., et al., Structural and optical properties of Mg and Cd doped ZnO nanoclusters. The Journal of Physical Chemistry C, 2013. 117(51): p. 27127-27145.
107. Huso, J., et al., Phonon dynamics and Urbach energy studies of MgZnO alloys. Journal of Applied Physics, 2015. 117(12).

108. Ghosh, R. and D. Basak, The effect of growth ambient on the structural and optical properties of MgxZn1− xO thin films. Applied surface science, 2009. 255(16): p. 7238-7242.

109. Khuili, M., et al., Improvement of optical properties of Mg doped ZnO by nanostructuring for applications in optoelectronics. Materials Research Express, 2020. 7(2): p. 025043.

110 Al-Hardan, N.H., et al., Synthesis of magnesium-doped ZnO rods via hydrothermal method: A study of the structural and optical properties. ECS Journal of Solid State Science and Technology, 2017. 6(9): p. P571.