



جامعة الملك سعود

وزارة التعليم

كلية العلوم

قسم الفيزياء والفلك

دراسة أثر آلية خلط معامل التشكيل السطحي بمحلول التنمية على  
خواص التراكيب النانوية لأكسيد الزنك المحضرة لتطبيقات  
الإستشعار الغازي

الطالب : محمد بن عبدالله بن محمد الهزاع

٤٣٨١٠٣٣٦٣

إشراف : د. محمد بن عبدالعزيز الدريبي

الفصل الأول للعام الدراسي ١٤٤٣ هـ

## ملخص البحث :

تم في هذا البحث دراسة خصائص التراكيب النانوية لمادة أكسيد الزنك (ZnO) والمحضرة بطريقة التنمية الهيدروحرارية بعد خلط محلول التنمية الذي يحوي نترات الزنك بمحلول عامل التشكيل السطحي CTAB، حيث تم التحكم في طريقة الخلط من السكب المباشر إلى الخلط بالتقطير لفترات زمنية مختلفة. تم توصيف الخصائص التشكيلية والتركيبية للمواد النانوية المحضرة عن طريق المجهر الإلكتروني الماسح SEM وحيود الأشعة السينية XRD . كذلك تم تحضير مستشعرات غازية من هذه المواد ودراسة استجابتها لغاز أول أكسيد الكربون وبخار الإيثانول.

أظهرت نتائج حيود الأشعة السينية من العينات المحضرة تكون التركيب البلوري wurtzite لمادة أكسيد الزنك لجميع العينات دون ظهور أي قمم أخرى ، كذلك تم ملاحظة أثر استجابة الحساسات للغازين حيث أظهرت العينة التي تم تحضيرها بالخلط السريع للمحاليل أعلى استجابة وقد يكون ذلك ناتج عن المساحة السطحية العالية للأسلاك النانوية بالمقارنة مع الشرائح النانوية والتي يزداد تواجدتها بزيادة زمن التقطير كما هو ظاهر في صور المجهر الإلكتروني الماسح SEM.

# **The influence of precursor-surfactant mixing method on the properties of ZnO nanomaterials prepared for gas sensing applications**

## **Abstract:**

This study shows the properties of hydrothermally grown zinc oxide (ZnO) nanostructures which were prepared by mixing the growth solution containing zinc nitrate with the surfactant solution CTAB and the mixing rate was controlled from direct pouring to time controlled dropping. The morphological and structural properties of the prepared nanomaterials were characterized by scanning electron microscope (SEM) and X-ray diffraction XRD. In addition, gas sensors were prepared from these materials and their responses to carbon monoxide and ethanol vapor were studied.

The XRD results show the wurtzite crystal structure of zinc oxide for all samples with no other peaks. The sample prepared by rapid mixing showed the highest response to the two gases and this can be due to the high surface area of the nanowires compared to the nanosheets which appear more in the samples prepared with lower mixing rate, as shown in the SEM images of the samples.

## الفهرس:

<b>الفصل الأول: المواد النانوية وأكاسيد المعادن</b>		
٩	المواد النانوية	١-١
١١	أكاسيد المعادن	٢-١
<b>الفصل الثاني: المستشعرات الغازية</b>		
١٦	مقدمة عن المستشعرات	١-٢
١٧	المستشعرات الغازية المعتمدة على أكاسيد المعادن	٢-٢
<b>الفصل الثالث: التقنيات المستخدمة وخطوات العمل</b>		
٢٠	حيود الأشعة السينية X-ray diffraction	١-٣

22	المجهر الإلكتروني الماسح SEM	٢-٣
24	تحضير العينات	٣-٣
<p><b>الفصل الرابع: النتائج والمناقشة</b></p>		
30	نتائج قياسات حيود الأشعة السينية XRD	١-٤
32	نتائج قياسات المجهر الإلكتروني الماسح SEM	٢-٤
36	نتائج قياسات المستشعرات الغازية المحضرة	٣-٤
<p><b>الفصل الخامس: الخاتمة والتوصيات</b></p>		
40	الخاتمة والتوصيات	١-٥

## ● قائمة الأشكال

رقم الشكل	الوصف
شكل ١-١	صورة توضح مقياس النانومتر
شكل ١-٢	تصنيف المواد النانوية بحسب أشكالها وأبعادها
شكل ١-٣	التركيب البلوري wurtzite لأكسيد الزنك النانوي
شكل ١-٤	التركيب البلوري المكعب لأكسيد الزنك
شكل ٢-١	أجهزة المستشعرات الإلكترونية
شكل ٢-٢	توضيح آلية عمل المستشعر الغازي
شكل ١-٣	حيود الأشعة السينية لمستويات البلورة
شكل ٢-٣	مكونات المجهر الإلكتروني الماسح
شكل ٣-٣	صور للمجهر الإلكتروني الماسح في معهد الملك عبدالله لتقنية النانو والعينات المحضرة
شكل ٤-٣	أدوات لتحضير العينات والمواد الكيميائية المستخدمة
شكل ٣-٥	الميزان الحساس و Hotplate لتحريك المحلول
شكل ٣-٦	وضع المحلول النهائي في Autoclave وبعد ذلك داخل الفرن
شكل ٣-٧	جهاز Centrifuge والعينات الناتجة
شكل ٣-٨	تحضير العينات للمستشعر الغازي
شكل ٣-٩	صورة توضح نظام الاستشعار الغازي الذي تم العمل عليه بأحد معامل مركز النانو وأشبه الموصلات بمعهد المواد بمدينة الملك عبدالعزيز للعلوم والتقنية
شكل ٤-١	منحنيات حيود الأشعة السينية للعينات المحضرة مع توضيح معاملات ميلر
شكل ٤-٢	CTAB-Zero عند تكبير ٤٠ ألف مرة
شكل ٤-٣	CTAB-2min عند تكبير ٤٠ ألف مرة
شكل ٤-٤	CTAB-7min عند تكبير ٤٠ ألف مرة
شكل ٤-٥	CTAB-14min عند تكبير ٤٠ ألف مرة
شكل ٤-٦	استجابة غازي CO والإيثانول للعينات
شكل ٤-٧	زمن الاستجابة لغازي CO والإيثانول
شكل ٤-٨	زمن الاسترداد لغازي CO والإيثانول

شكل ٩-٤	منحنى العينة عند تطبيق غاز CO
---------	-------------------------------

## • قائمة الجداول:

الوصف	رقم الجدول
بعض خصائص مركب أكسيد الزنك wurtzite	جدول ١-١
أوزان المواد الكيميائية الداخلة في تحضير المحلول الأول	جدول ١-٣
وزن مادة نترات الزنك الداخلة في تحضير المحلول الثاني	جدول ٢-٣
حساب ثوابت الشبكية للشكل السداسي ZnO	جدول ١-٤
جدول يوضح قيم استجابة الغازين للعينات	جدول ٢-٤

## الفصل الأول

### المواد النانوية وأكاسيد المعادن

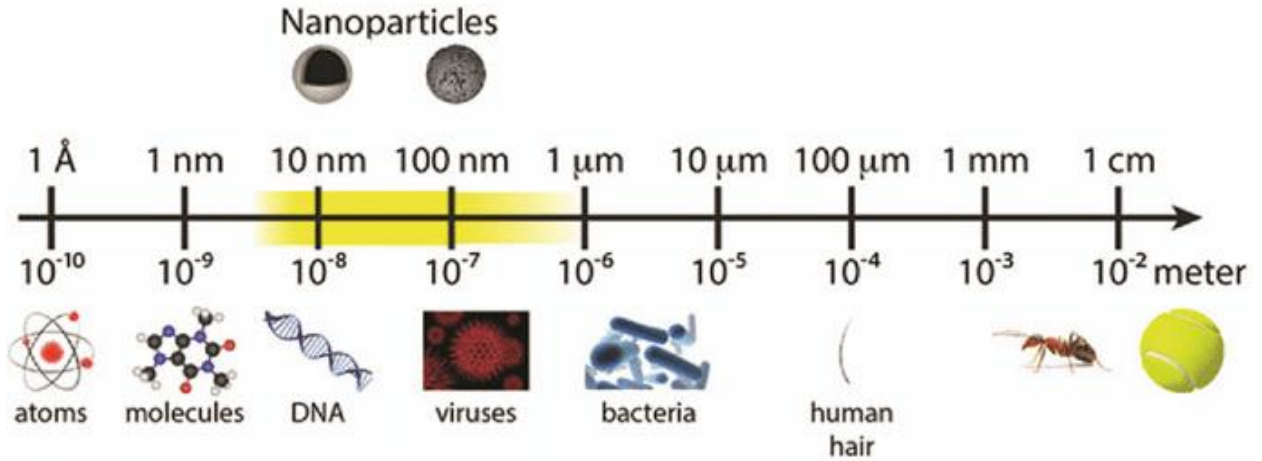


## ١-١ المواد النانوية

### • مقدمة:

علم النانو (Nanoscience) هو العلم الذي يهتم بدراسة المواد التي تكون في المستوى النانوي الذي لا نستطيع رؤيته بالعين المجردة، وظهر مفهوم النانو عن طريق محاضرة للعالم الفيزيائي ريتشارد فاينمان في عام ١٩٥٩، علماً بأن قياس أبعاده محصور بين ١ إلى ١٠٠ نانومتر (أي أن المتر الواحد يعادل ١ مليار نانومتر).

ويهتم العلماء بهذا النطاق؛ لأن المواد تتغير في خصائصها الفيزيائية والكيميائية، ومثال ذلك أن بعضها تكون عازلة للكهرباء لكن إذا تم جعلها بحجم النانو تصبح موصلة.



شكل ١-١: صورة توضح مقياس النانومتر [1]

## • تصنيف المواد النانوية

من الممكن تصنيف المواد النانوية إلى أربعة أصناف وذلك بحسب أشكالها وأبعادها:

### ١. المواد النانوية ذات الأبعاد الصفرية **Zero-Dimensional** :

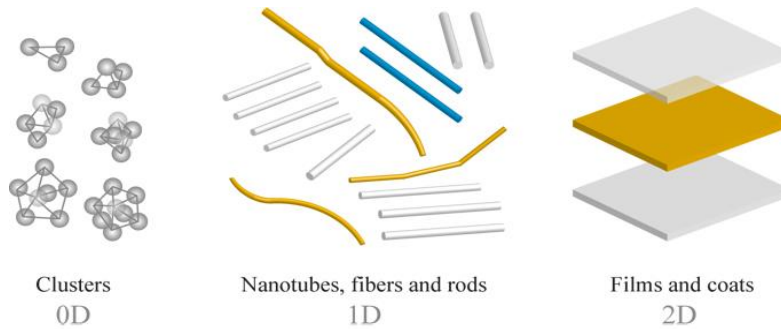
وهي التي تكون جميع أبعادها في الاتجاهات (x,y,z) أقل من ١٠٠ نانومتر، مثل Quantum dots.

### ٢. المواد النانوية ذات البعد الواحد **One-Dimensional** :

مواد يكون لديها بعد واحد في اتجاه واحد بحيث تكون أكبر من 100nm، مثال ذلك: الأسلاك النانوية (Nanowires) والأنابيب النانوية (Nanotubes).

### ٣. المواد النانوية ثنائية الأبعاد **Two-Dimensional** :

هي مواد لها بعد واحد فقط يقع في النطاق النانوي والبعدين الآخرين أكبر من ذلك مثل quantum well.



شكل ١-٢ : تصنيف المواد النانوية بحسب أشكالها وأبعادها [2]

## • تطبيقات المواد النانوية

١. تخزين كمية كبيرة من الطاقة في البطاريات.
٢. الحساسية العالية للمستشعرات، وذلك لرصد التغيرات في البيئة المحيطة.
٣. العمل كمحفز لإزالة الملوثات من الغلاف الجوي.
٤. تستخدم في صنع المغناطيس بحيث يتمتع بمغناطيسية عالية التشبع.[3]

### ٢-١ أكاسيد المعادن

الأكسدة بشكل عام هي عملية فقد في عدد الإلكترونات لعنصر أو مركب معين سواء كان معدني أو غير معدني حيث تتغير حالتها في التأكسد، وسوف نتطرق لأكاسيد المعادن فقط وهي أكاسيد قاعدية بالمجمل لكن بعضها له أيضا سلوك حمضي إضافة للسلوك القاعدي amphoteric oxide. معظم حالات التأكسد تنحصر على الأكسجين ويكون طرفا في تفاعل العنصر المعدني عن طريق الهواء وذلك بأن أحدهما سيخسر إلكترونات (المتأكسد) بينما الآخر سوف يكتسبها (المؤكسد).

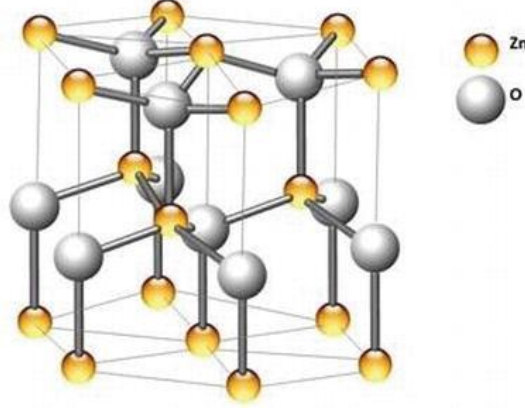
من الأمثلة على أكاسيد المعادن: أكسيد الحديد ( $Fe_2O_3$ )، أكسيد الماغنيسيوم ( $MgO$ )، أكسيد الكالسيوم ( $CaO$ )، وأكسيد الزنك ( $ZnO$ ) وهو الذي استخدم كعينة للدراسة.

## • أكسيد الزنك ( $ZnO$ ):

أكسيد الزنك هو مركب كيميائي غير عضوي من الممكن تحضيره على شكل بودرة بيضاء نانوية، وهو لا يذوب في الماء بالإضافة لكونه شبه موصل ولديه فجوة طاقة تبلغ  $3.37\text{ eV}$  ، ويتم تحضيرها بأحجام نانوية ذات بعد واحد وذلك باستخدام طريقة التحضير من أسفل إلى أعلى لكي نحصل على أشكال نانوية مثل: Nanowires, Nanorings, Nanosheets. ولهذه المادة العديد من التطبيقات بسبب خصائصه المتعددة.[4]

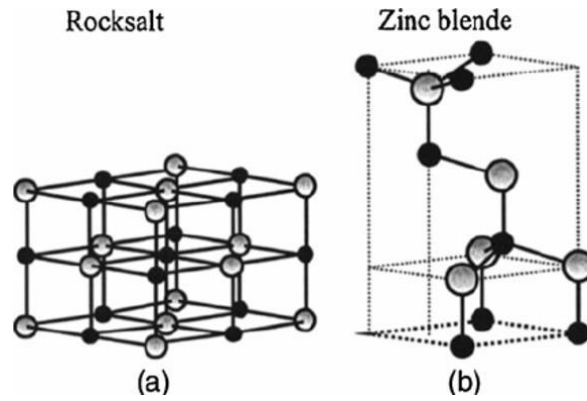
## ○ التركيب البلوري لأكسيد الزنك

تمتلك بلورة أكسيد الزنك الشكل السداسي (wurtzite) ، وهو عبارة عن نظام متركز الأوجه حيث يبدو أقرب لكونه تناظرا سداسيا ولديه تعبئة متراسة (HCP) وتعني Hexagonal Closest Packing.



شكل ١-٣: التركيب البلوري wurtzite لأكسيد الزنك النانوي [5]

ولأكسيد الزنك تراكيب بلورية أخرى تتكون تحت ظروف معينة ولها تركيب Zincblende أو Rocksalt ، حيث أن لديه ذرة في كل وجه ويتبع نظام Cubic Closest Packing ، و تركيب Zincblende يشبه إلى حد كبير التركيب البلوري للألماس الذي يحتوي على ذرات كربون فقط.



شكل ١-٤: التركيب البلوري المكعب لأكسيد الزنك [6]

## • تطبيقات مركب أكسيد الزنك (ZnO):

### أولاً : في المستشعرات الغازية

ويتم فيه استخدام أكسيد الزنك لحساسيته العالية للبيئة الكيميائية ويتم استخدام تراكيب نانوية من هذه المادة حيث أن المساحة السطحية العالية للتراكيب النانوية تعطي استجابة عالية في الإستشعار.

### ثانياً : في الإلكترونيات

مركب أكسيد الزنك (ZnO) له فجوة واسعة النطاق وتبلغ  $3.37 \text{ eV}$  ويمكن تطبيقها في ثنائيات الباعث الضوئي (LED) وأجهزة الكشف الضوئية.

### ثالثاً : في الخلايا الشمسية

يستخدم أكسيد الزنك في الخلايا الشمسية الصبغية (DSSC) التي تحتاج إلى فجوة نطاق كبيرة وسرعة عالية لحاملات الشحنة وهذا ما يميزه بالإضافة إلى جمعها للضوء بكل كفاءة. [7]

جدول ١-١: بعض خصائص مركب أكسيد الزنك (wurtzite) [8]

Property	Value
Lattice parameters at 300 K :	
$a_0$	0.32495 nm
$c_0$	0.52069 nm
$c_0/a_0$	1.602
Density	5.606 g/cm <sup>3</sup>
Melting point	1975 °C
Linear expansion coefficient (/°C)	$a_0 = 6.5 \cdot 10^{-6}$ , $c_0 = 3 \cdot 10^{-6}$
Static dielectric constant	8.656
Refractive index	2.008

## الفصل الثاني

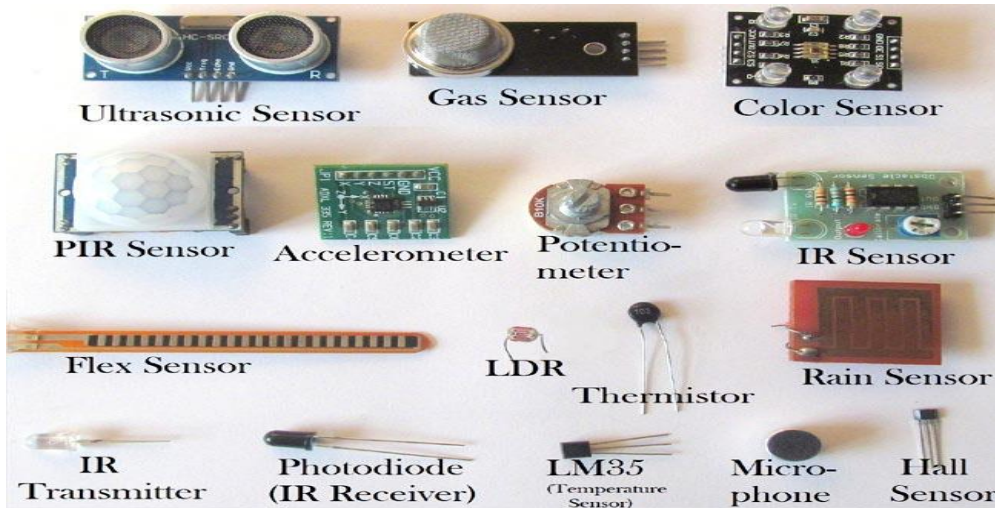
### المستشعرات الغازية

## ١-٢ مقدمة عن المستشعرات

المستشعر هو عبارة عن جهاز يقوم بالكشف عن المدخلات الفيزيائية مثل: الحرارة، الضوء، الغازات، وغيرها من الظواهر الأخرى حيث يتم تحويلها إلى إشارة كهربائية يمكن رصدها وبالتالي قراءتها ومعالجتها.

### • أمثلة لبعض المستشعرات

- (١) مستشعر درجة الحرارة: من أكثر الأجهزة التي تحظى بشعبية كبيرة، ومن خلاله يمكن قياس التغير في درجات الحرارة المختلفة مثل قياس درجة حرارة جسم الإنسان.
- (٢) مستشعرات الأشعة تحت الحمراء: حيث تستخدم بشكل عام في التحكم عن بعد ومثال على ذلك المستشعر المستخدم في جهاز التحكم بالثلفاز (Remote Control).
- (٣) مستشعرات الغازات: هي أجهزة إلكترونية تستخدم لكشف أنواعا مختلفة من الغازات والدخان في المصانع.[10]



شكل ١-٢ : أجهزة المستشعرات الإلكترونية [9]



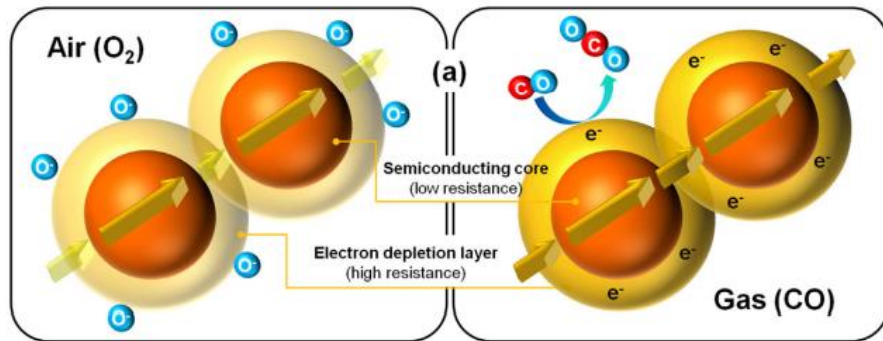
## ٢-٢ المستشعرات الغازية المعتمدة على أكاسيد المعادن

المستشعرات الغازية هي أجهزة تعمل على كشف نوع وتركيز الغاز في الهواء حيث أنها مفيدة للكشف عن تسرب الغازات الضارة وذلك للحفاظ على جودة الهواء وبالتالي تجنب أي تهديدات غير متوقعة تصدر منها. [10]

فيما يتعلق بأجهزة استشعار الغاز بأكاسيد المعادن، فلها مزايا متعددة من ضمنها: حساسيتها العالية للغازات، استجابتها السريعة، وتكلفتها المنخفضة.

### • آلية عمل المستشعر الغازي المعتمد على أكاسيد المعادن

تكمن فكرة عمل المستشعرات الغازية حول اعتمادها على تغير مقاومة المادة شبه الموصلة المستخدمة وذلك نتيجة تعرضها لغاز معين، فعند وجود مادة شبه موصلة من النوع السالب محاطة بذرات الأكسجين على سطحها فستكون منطقة استنزاف (Electron Depletion Layer) لها مقاومة عالية في الهواء ناتجة عن انتقال الإلكترونات من الذرات القريبة من سطح المادة إلى ذرات الأكسجين الملتصقة بالسطح، لكن في حالة تعرضها لغاز معين مثل غاز أول أكسيد الكربون CO فإن ما سيحدث هو اتحاد أيون الأكسجين مع الغاز بحيث ينتج ثاني أكسيد الكربون CO<sub>2</sub> والإلكترونات حرة ترجع إلى ذرات المادة القريبة من السطح مما يؤدي إلى تقليل عرض منطقة الاستنزاف أو بصورة أخرى تقل المقاومة الناتجة عنها وبالتالي سترتفع التوصيلية الكهربائية لهذه المادة.



شكل ٢-٢: توضيح آلية عمل المستشعر الغازي [11]

## • خصائص المستشعرات الغازية

- الاستجابة (Response): يعبر النسبة بين مقاومة المستشعر في الهواء ومقاومته خلال تعرضه لغاز معين ، وتعطى بالعلاقة التالية:

$$S = \frac{R_a}{R_g}$$

S : استجابة المستشعر ،  $R_a$  : مقاومة المستشعر في الهواء ( $\Omega$ ) ،

$R_g$  : مقاومة المستشعر خلال تعرضه للغاز ( $\Omega$ ).

- الإنتقائية (Selectivity): مقياس لقدرة المستشعر الغازي على كشف غاز واحد من مجموعة غازات.
- وقت الإستجابة (Response time): هو الزمن الذي من خلاله تتغير مقاومة العينة بعد تعرضه لغاز معين.
- وقت الإسترداد (Recovery time): هو الزمن المستغرق لوصول مقاومة العينة إلى الوضع الطبيعي. [12]

## الفصل الثالث

### التقنيات المستخدمة وخطوات العمل

## ٣-١ حيود الأشعة السينية X-ray diffraction

### • مقدمة:

الأشعة السينية هي عبارة عن موجات كهرومغناطيسية تقع بين نطاقي الأشعة فوق البنفسجية وأشعة جاما، لها طول موجي صغير يتراوح ما بين 10nm إلى 0.01nm حيث قام باكتشافها العالم الألماني رونتجن وذلك في عام ١٨٩٥م عندما لاحظ وجود إشعاعات قوية لها قدرة على اختراق المواد. ولها قدرة كبيرة لتصوير العظام داخل الجسم.

### • استخداماته:

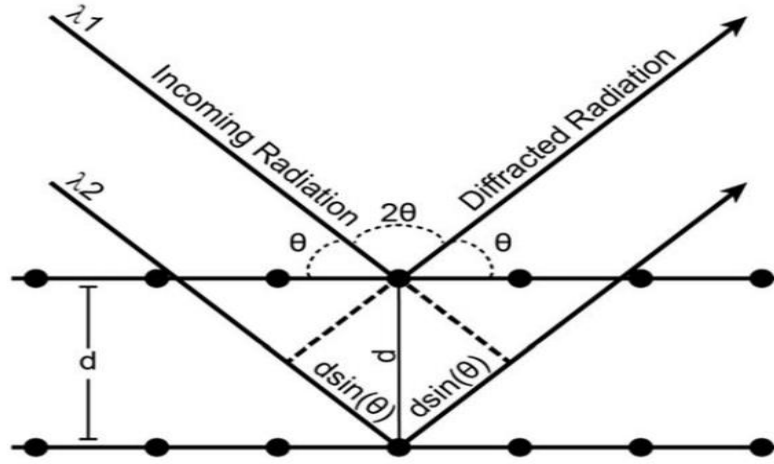
تستخدم حيود الأشعة بشكل عام لأجل دراسة الأشكال البلورية للمادة، حيث أن طولها الموجي مقارب للأبعاد البلورية للمواد وعلى ذلك فإنه يتم استخدام الأشعة السينية بحيث نستطيع معرفة الشكل البلوري للمادة.

### • تطبيقاته:

١. تحديد أبعاد خلية الوحدة (Unit cell).
٢. تحديد وجود تشوهات أو عيوب بلورية ناتجة في المواد البلورية وكذلك معرفة بعض التفاصيل الخاصة بالطبقات البلورية المكونة من مواد مختلفة .
٣. معرفة التركيب البلوري لمادة مجهولة.[13]

## • قانون براغ Bragg's law:

استطاع العالم براغ بدراسة هذه الظاهرة وضع قانون يبين أن زاوية سقوط الأشعة السينية والذي من خلاله ينتج عنه أعلى شدة للشعاع بعد حيوده يختلف باختلاف الطول الموجي، وظاهرة الحيود تحدث عندما تكون المسافة بين مستويات البلورة مناسبة لطول الأشعة السينية حتى نستطيع معرفة شكل البلورة.



شكل ١-٣: حيود الأشعة السينية لمستويات البلورة [14]

ويمكن كتابة علاقة براغ بالصيغة التالية:

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

حيث أن:

$n$  : رتبة الحيود.

$\lambda$  : الطول الموجي للإشعاع الكهرومغناطيسي (Å).

$d$  : المسافة بين المستويات البلورية (Å).

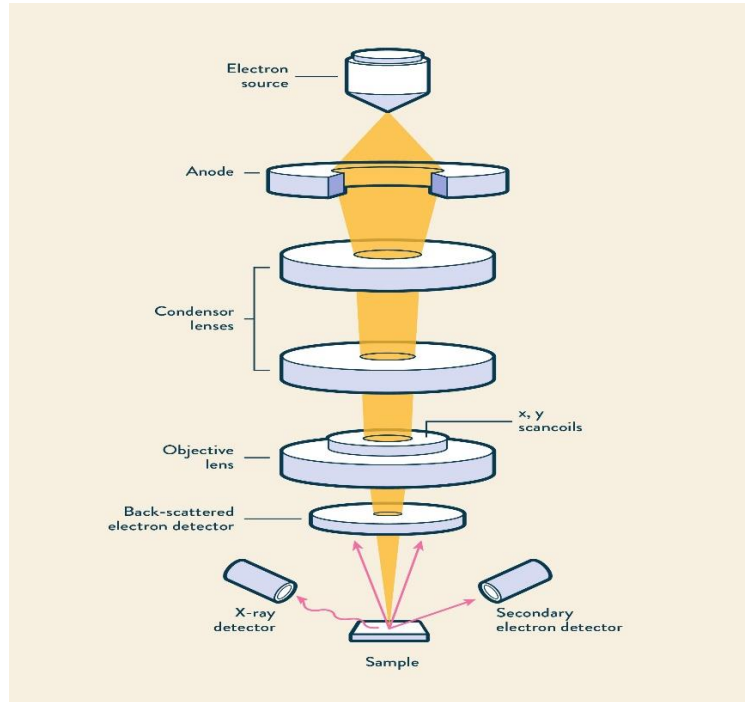
$\theta$  : الزاوية بين الموجة الساقطة ومستويات الشبكة (Deg).

## ٢-٣ المجهر الإلكتروني الماسح Scanning Electron Microscope

### • مقدمة:

المجهر الإلكتروني الماسح (SEM) هو جهاز مصمم لدراسة أسطح الأجسام الصلبة، حيث أنه يقوم بتكبير الصورة إلى ما يزيد عن ١٠٠ ألف مرة ولديه قدرة على التفريق بين جسيمين متقاربين، ويتم استخدام حزمة مركزة من الإلكترونات تحمل طاقة عالية لكي يولد مجموعة من الإشارات على سطح العينة الصلبة حيث أنها تقوم بجمع البيانات المتعلقة بها مثل: الشكل الخارجي والتركيب الكيميائي والبلوري، وذلك يكون على مساحة محددة من سطح العينة.

### • التركيب البنائي للمجهر الإلكتروني الماسح:



شكل ٢-٣: مكونات المجهر الإلكتروني الماسح [15]

○ تعريف ببعض مكونات المجهر الإلكتروني الماسح:

(١) Electron source : يقع في الجزء الأعلى من المجهر حيث تتواجد

الإلكترونات الحرة المنبعثة حراريا حيث تصل قيمتها إلى 2700K تقريبا.

(٢) Condenser lenses : هي عبارة عن عدستين تقومان بالتحكم في مسار

شعاع الإلكترونات وتركيزها.

(٣) Backscattered electron detector : وظيفته القيام بالكشف عن

الإلكترونات المتشتتة بشكل مرن.

(٤) Secondary electron detector : يقوم برصد الإلكترونات المتشتتة

بصورة غير مرنة والتي تكون قريبة من العينة.

● طريقة إعداد العينات للمجهر:

يتم تجهيز العينات ووضعها على شريط لاصق مصنوع من مادة موصلة لتشتيت الإلكترونات كما في الشكل، ثم إدخالها إلى غرفة العينة لأجل دراسة تضاريس السطح وتكوينها.



شكل ٣-٣: صورة للمجهر الإلكتروني الماسح في معهد الملك عبدالله لتقنية النانو والعينات المحضرة

### ٣-٣ تحضير العينات

#### • المواد الكيميائية المستخدمة:

جدول ٣-١: أوزان المواد الكيميائية الداخلة في تحضير المحلول الأول

أسماء العينات	المركب الكيميائي والأوزان
CTAB-Zero	CTAB(0.073g)+NaOH(1.92g)+Water(20ml)
CTAB-2min	
CTAB-7min	
CTAB-14min	

جدول ٣-٢: وزن مادة نترات الزنك الداخلة في تحضير المحلول الثاني

محلل	المركب الكيميائي والأوزان
نترات الزنك	Zn nitrate (2.32 g) + Water (20 ml)

#### ○ تعريف بالمواد الكيميائية:

١- **CTAB** : هو مركب كيميائي ويسمى بمعامل التشكيل السطحي، يعود اختصاره لكلمة

Cetrimonium bromide ، حيث يعتبر مساعد في البناء ووظيفته تحديد اتجاه نمو

جسيمات النانو للحصول على شكل نانوي محدد.

٢- **NaOH** : مركب هيدروكسيد الصوديوم يساعد في عملية تكون مركب أكسيد الزنك .

٣- **Zinc nitrate** : مركب غير عضوي والزنك عبارة عن فلز،

صيغته الكيميائية هي  $Zn(NO_3)_2$ .



## • خطوات التحضير:

(١) في البداية، تم تنظيف جميع الأدوات المراد استخدامها لتحضير العينة وهي: وعائين من الزجاج، مخبر مدرج، واثنين من المغناطيس للتحريك. وذلك باستخدام الإيثانول والماء المقطر.

(٢) بعد ذلك، تم قياس أوزان المواد الكيميائية المطلوبة عن طريق الميزان الحساس، وبعد ذلك إذابتها في ماء مقطر في وعائين حيث كان الوعاء الأول يحوي محلول هيدروكسيد الصوديوم وCTAB مذابة في 20mL من الماء المقطر والثاني يحوي محلول نترات الزنك المذاب في 20mL من الماء المقطر، حيث تم إضافة الماء لكلا الوعائين عن طريق المخبر المدرج.

(٣) تم استخدام قضيب مغناطيسي صغير في كل وعاء موضوع على Hotplate لكي يقوم بتحريك المحلول.

(٤) استمرت عملية التحريك إلى أن تم إذابة المحاليل، وبعد ذلك تم سكب الوعاء الثاني إلى الوعاء الأول مباشرة أثناء خلط المحلول الأول.

(٥) استمر الخلط لمدة ساعة كاملة، ثم تم وضع المحلول النهائي في Autoclave وغلقه جيداً ووضعه داخل الفرن.

(٦) ترك المحلول النهائي داخل الفرن لمدة ١٥ ساعة عند درجة حرارة ٩٠ درجة مئوية.

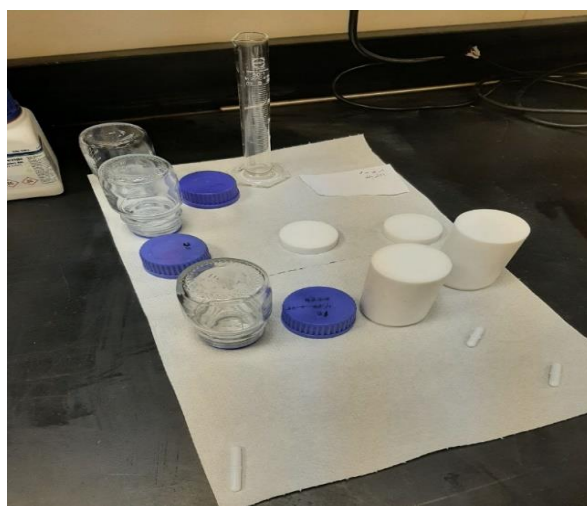
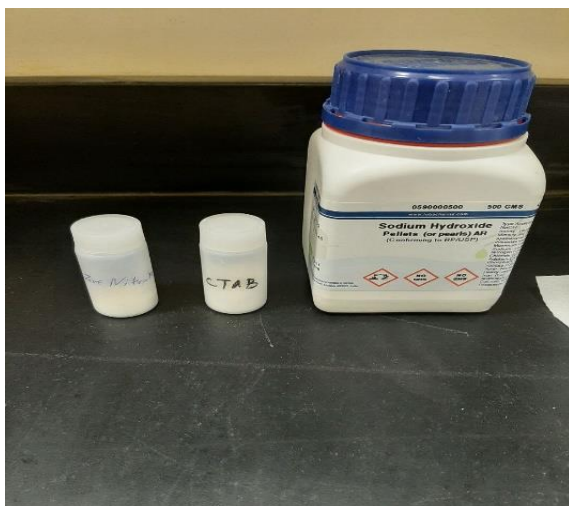
(٧) بعد ذلك تم إخراجها من الفرن وتنظيف المادة المترسبة عن طريق جهاز Centrifuge الذي يقوم بدوره بترسيب وتنظيف للبودرة الناتجة وفصلها. حيث تم التنظيف باستخدام الماء المقطر مرتين والثالثة باستخدام الإيثانول.

(٨) تم وضع البودرة الناتجة في الفرن عند 60°C ولمدة ٦ ساعات حتى تجف بالكامل.

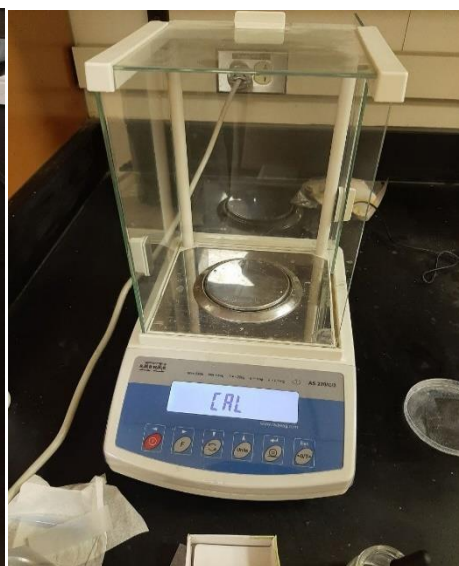
(٩) بعد ذلك، تم حرق البودرة داخل الفرن عند 600°C لمدة ٦ ساعات أخرى؛ وذلك للتخلص من عامل التشكيل السطحي Surfactant لتبقى بودرة أكسيد الزنك فقط.

(١٠) بعد تحضير العينة الأولى بالسكب المباشر، تم تحضير العينات الأخرى بنفس الطريقة والكيفية لكن بعملية التقطير (وذلك بمعدل تقطير مختلف للمحلول الأول لكل عينة [2min:45s, 7min:34s, 14min:20s]).

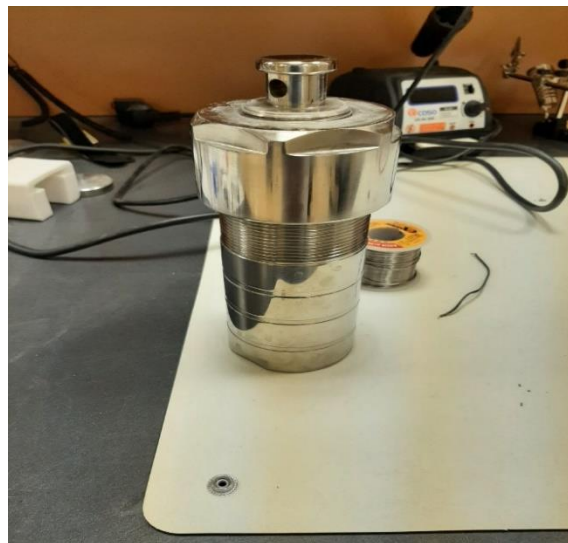
### • أدوات التحضير:



الشكل ٣-٤: أدوات لتحضير العينات والمواد الكيميائية المستخدمة



شكل ٣-٥: الميزان الحساس و Hotplate لتحريك المحلول



شكل ٦-٣: وضع المحلول النهائي في Autoclave وبعد ذلك داخل الفرن



شكل ٧-٣: جهاز Centrifuge والعينات الناتجة

## • تحضير العينات للمستشعر الغازي

تم إعداد العينات وذلك بخلطها مع الماء المقطر ثم وضعها على Electrode لكل عينة على حدة وبعد ذلك تم وضع المستشعرات داخل الفرن لتجف وتصبح جاهزة للإستشعار الغازي.



شكل ٣-٨: تحضير العينات للمستشعر الغازي

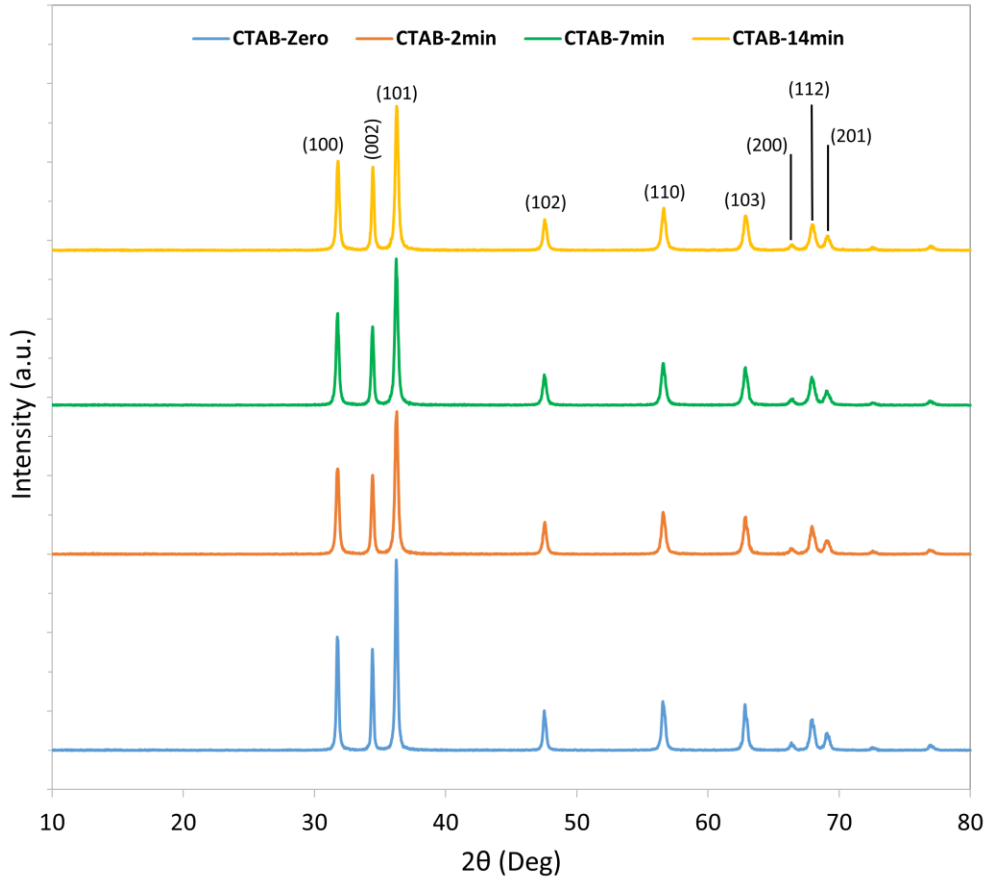


شكل ٣-٩: صورة توضح نظام الاستشعار الغازي الذي تم العمل عليه بأحد معامل مركز النانو وأشباه الموصلات

بمعهد المواد بمدينة الملك عبدالعزيز للعلوم والتقنية

## الفصل الرابع النتائج والمناقشة

## ١-٤ نتائج قياسات حيود الأشعة السينية XRD



شكل ١-٤: منحنيات حيود الأشعة السينية للعينات المحضرة مع توضيح معاملات ميلر

- تم استخدام جهاز حيود الأشعة السينية لمعرفة التركيب البلوري لمركب أكسيد الزنك وذلك بمعلومية الطول الموجي للأشعة السينية وزاوية سقوطها. حيث أظهرت نتائج الحيود تكون التركيب البلوري Wurtzite لمادة أكسيد الزنك بصورة نقية لجميع العينات المحضرة دون وجود أي قمم أخرى.
- ولكي نستطيع إيجاد معاملات الشبكية (معاملات ميلر  $(hkl)$ ) تم استخدام العلاقة التالية والخاصة بالتركيب السداسي:

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



حيث أن  $a, c$  يمثلان أطوال الأضلاع (ثوابت شبكية).

- الطول الموجي للأشعة السينية المستخدم في جهاز XRD :

$$\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$$

- تم إيجاد ثابت الشبكية  $a$  وذلك بتعويض معامل ميلر للقمة الأولى (100) من المعادلة السابقة:

$$a = \frac{2 \cdot d}{\sqrt{3}}$$

بينما ثابت الشبكية  $c$  فيتم تعويض معامل ميلر للقمة الثانية (002) وستصبح بالصيغة التالية:

$$c = 2 \cdot d$$

حيث أن قيمة  $d$  تختلف باختلاف الزاوية.

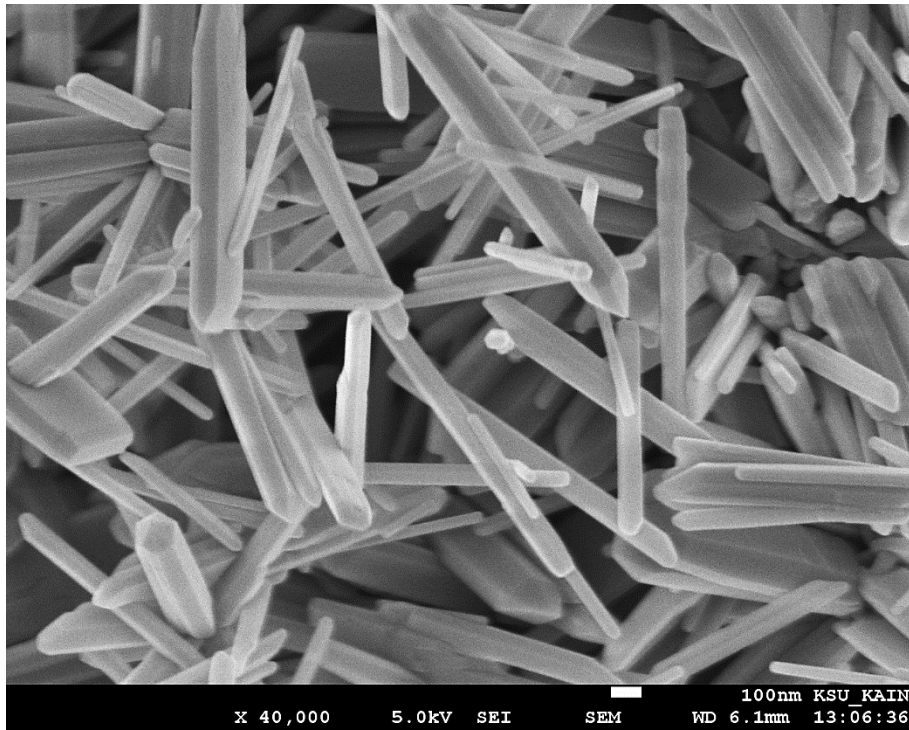
جدول ٤-١: حساب ثوابت الشبكية للشكل السداسي ZnO

العينة	(hkl)	$\theta(\text{deg})$	$d_{hkl}(\text{\AA})$	$a(\text{\AA})$	$c(\text{\AA})$	$c/a$
CTAB-Zero	(100)	15.87	2.817	3.253	5.207	1.601
	(002)	17.21	2.603			
CTAB-2min	(100)	15.88	2.815	3.251	5.204	1.601
	(002)	17.22	2.602			
CTAB-7min	(100)	15.89	2.813	3.249	5.204	1.602
	(002)	17.22	2.602			
CTAB-14min	(100)	15.9	2.812	3.247	5.201	1.602
	(002)	17.23	2.601			

## ٢-٤ نتائج قياس المجهر الإلكتروني الماسح SEM

في نتائج تصوير المجهر الإلكتروني الماسح، سنقوم بالمقارنة بين نتائج العينات (طريقة السكب المباشر والتقطير) علماً بأن الصور التالية لها نفس التكبير لجميع العينات.

### • CTAB-Zero (السكب المباشر)

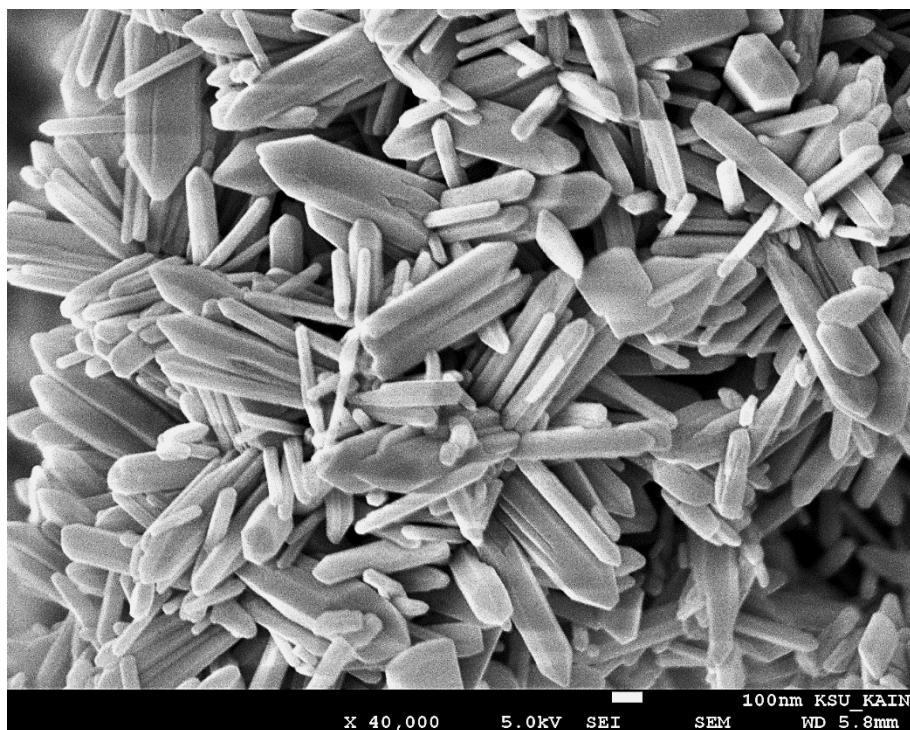


شكل ٢-٤: CTAB-Zero عند تكبير ٤٠ ألف مرة

- نلاحظ في هذه العينة تكون أسلاك نانوية بأقطار تتراوح بين 50 - 200 nm إضافة إلى تشكل شرائح نانوية nanosheets لكن بعدد أقل مقارنة بالأسلاك النانوية بشكل واضح غالباً في عملية السكب المباشر.



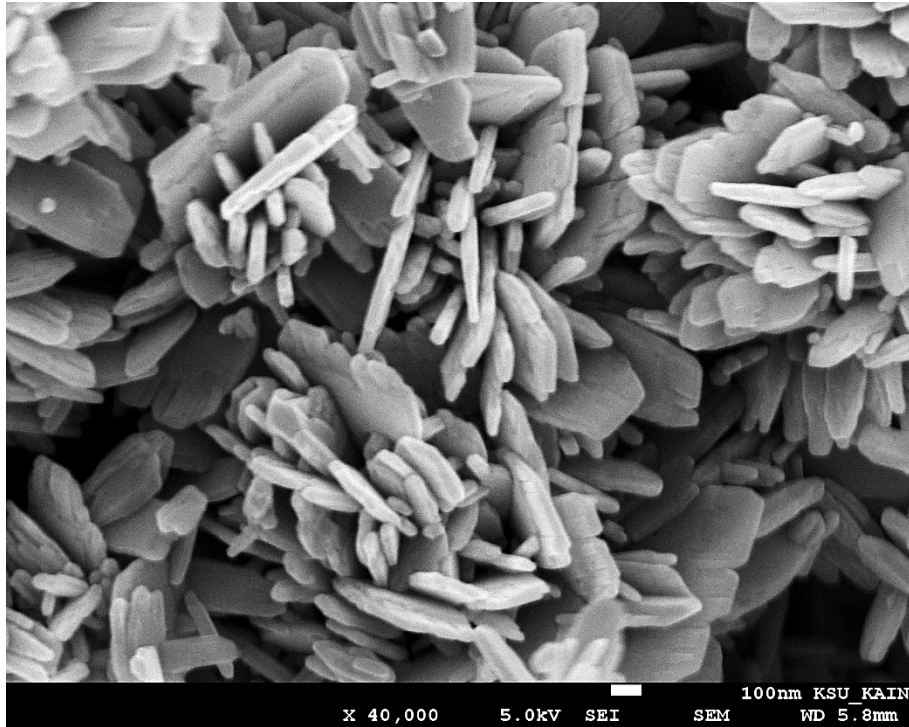
## CTAB-2min •



شكل ٤-٣: CTAB-2min عند تكبير ٤٠ ألف مرة

- نلاحظ في هذه العينة أن عملية التقطير نتج عنها زيادة في عدد الشرائح النانوية مما يقلل من تواجد الأسلاك النانوية مقارنة بالعينة السابقة.

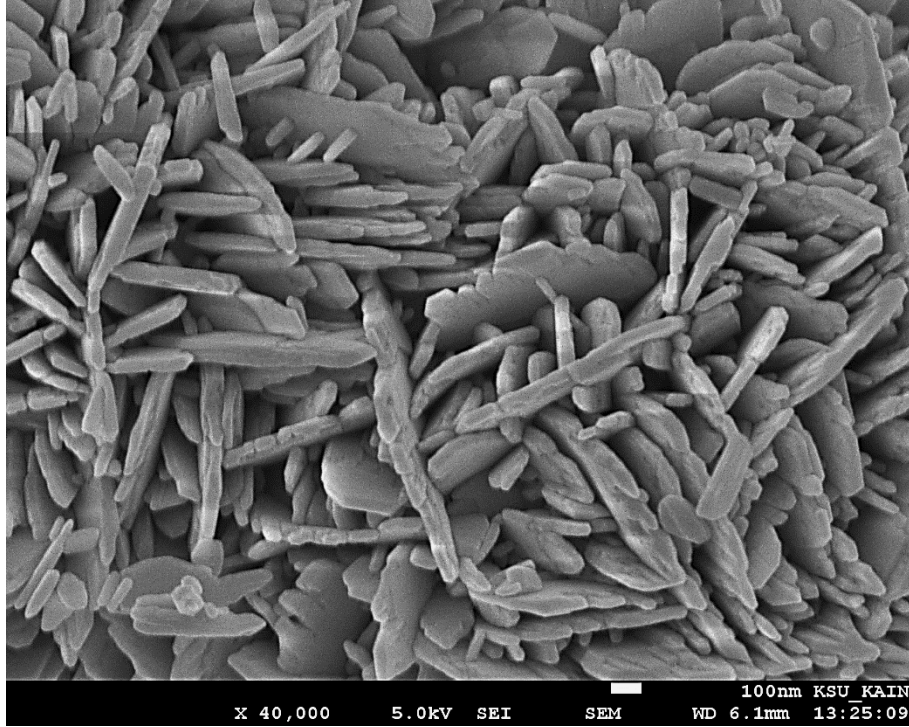
## • CTAB-7min



شكل ٤-٤: CTAB-7min عند تكبير ٤٠ ألف مرة

- نلاحظ عند زيادة وقت التقطير لسبع دقائق، يزداد عدد الشرائح النانوية مع تناقص كبير في عدد الأسلاك النانوية.

## CTAB-14min •

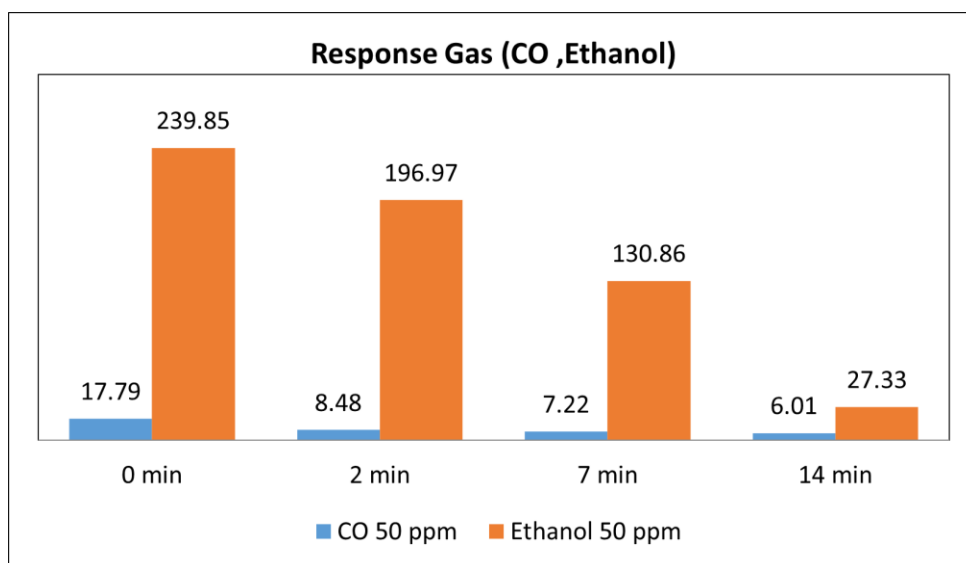


شكل ٤-٥: CTAB-14min عند تكبير ٤٠ ألف مرة

- تظهر الصورة أعلاه للعينة ذات وقت التقطير الأكبر (١٤ دقيقة) اختفاء الأسلاك النانوية تقريبا مع زيادة عدد الشرائح النانوية وتداخله ويظهر عرض الشرائح النانوية في حدود ٥٠ نانو متر تقريبا.
- من الممكن تفسير التغيرات السابقة في أشكال التراكيب النانوية الناتجة بأن عملية التقطير تؤثر على معدل تأثير معامل التشكيل السطحي على المواد الداخلة في التفاعل (نترات الزنك) حيث قد يؤدي الخلط المباشر إلى توزيع جزيئات معامل التشكيل السطحي بحيث يكون تأثيرها متقارب على جميع جزيئات نترات الزنك وبالتالي المواد الناتجة مما ينتج عنه تقارب في أشكال الأسلاك النانوية بصورة أكبر مقارنة بما نتج من عملية التقطير حيث بزيادة زمن

تقطير محلول نترات الزنك يتم استهلاك معظم جزيئات معامل التشكيل السطحي في بداية التفاعل مما ينتج عنه تزايد في عدد الشرائح النانوية الناتجة.

### ٣-٤ نتائج قياسات المستشعرات الغازية المحضرة

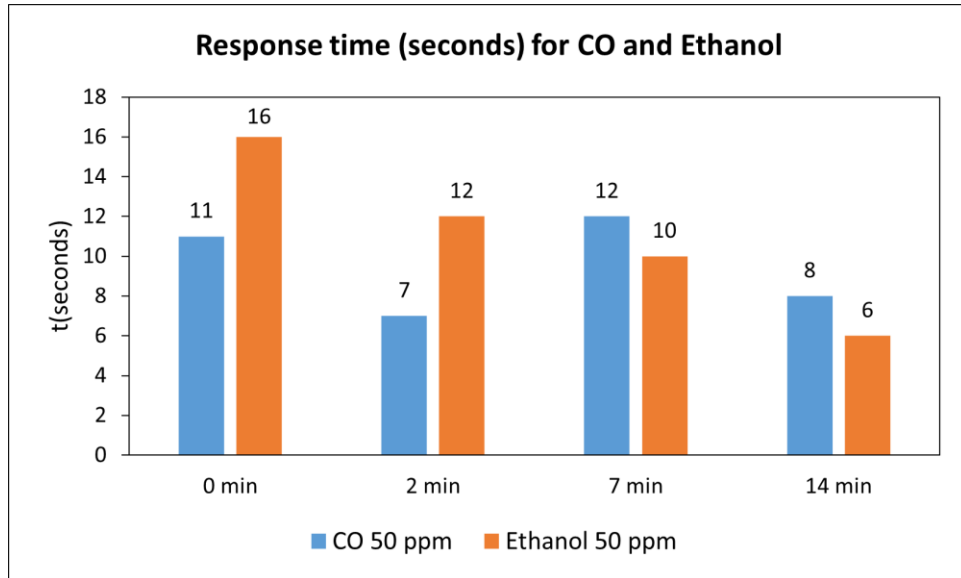


شكل ٤-٦: استجابة غازي CO والإيثانول للعينات

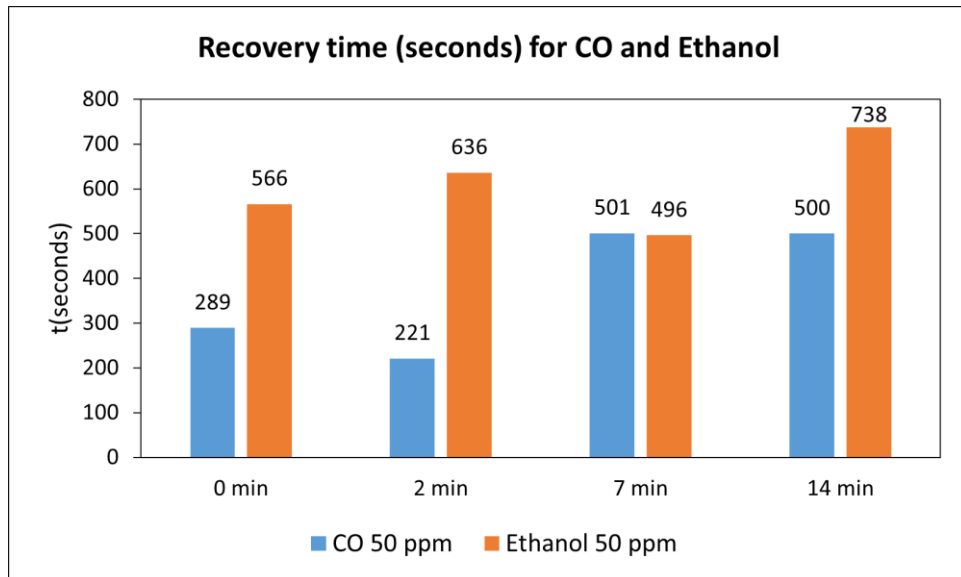
جدول ٤-٢: جدول يوضح قيم استجابة الغازين للعينات

Gases	0 min	2 min	7 min	14 min
Response (CO 50 ppm)	17.79	8.48	7.22	6.01
Response (Ethanol 50 ppm)	239.85	196.97	130.86	27.33

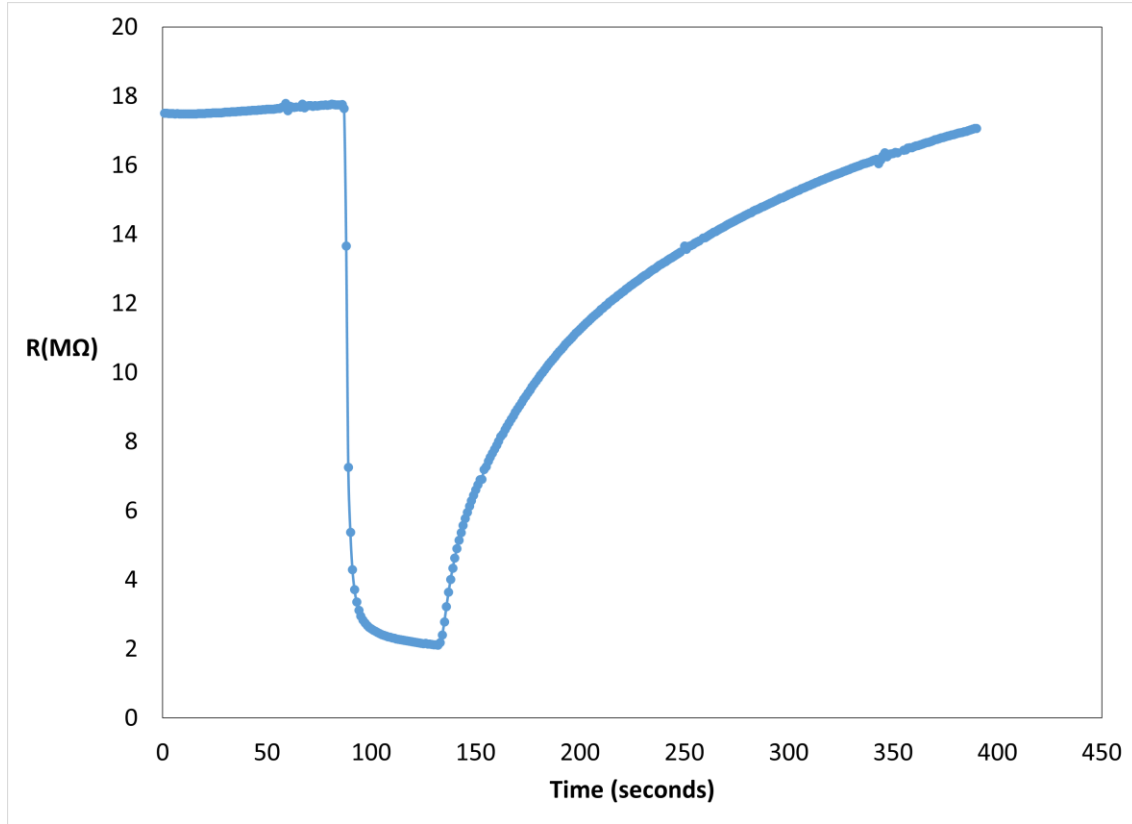
- من الشكل أعلاه، تم ملاحظة أثر استجابة الغاز للعينات عند درجة حرارة تبلغ 350°C وأن استجابته للعيينة CTAB-Zero لكلا الغازين هي الأعلى مقارنة بالعينات الأخرى وقد يكون ذلك ناتج عن الزيادة المتوقعة للمساحة السطحية للأسلاك النانوية التي تظهر بصورة أكبر في هذه العينة بالمقارنة مع الشرائح النانوية الظاهرة في باقي العينات.



شكل ٤-٧: زمن الإستجابة لغازي CO والإيثانول



شكل ٤-٨: زمن الإسترداد لغازي CO والإيثانول



شكل ٩-٤: منحنى العينة عند تطبيق غاز CO

- نلاحظ أنه في حالة دخول الغاز على العينة، انخفضت قيمة المقاومة بشكل كبير وذلك ناتج عن تفاعل جزيئات (ذرات) الأكسجين الملتصقة بسطح الجسيمات النانوية مع الغاز المار على المستشعر كما تم توضيحه سابقا مما يؤدي لهبوط حاد كما في الشكل.
- تزداد مقاومة العينة تدريجيا بعد إيقاف مرور الغاز خلال فترة من الزمن وتعود إلى وضعها الطبيعي.
- يمكن إيجاد زمن الإستجابة بحساب الفرق بين الزمن لحظة دخول الغاز والزمن المقابل لتغير مقاومة المستشعر بمقدار ٩٠٪ من قيمتها الأصلية لحظة دخول الغاز.
- يعبر زمن الاسترداد لهذه المستشعرات (بعد إيقاف تدفق الغاز المستهدف) عن الفترة الزمنية اللازمة لإرتفاع قيمة مقاومة المستشعر بمقدار ٩٠٪ من مقدار التغير في مقاومته الناتجة عن تعرضه للغاز.

## الفصل الخامس الخاتمة والتوصيات

## ٥-١ الخاتمة:

في هذا البحث، تم دراسة أثر آلية خلط محلول نترات الزنك بالمحلول الذي يحوي جزيئات معامل التشكيل السطحي على أشكال التراكيب النانوية لأكسيد الزنك حيث أظهرت نتائج حيود الأشعة السينية تكون التركيب البلوري Wurtzite لمادة أكسيد الزنك. كذلك أظهرت صور المجهر الإلكتروني الماسح تغير شكل التراكيب النانوية الناتجة من تراكيب يغلب عليها أشكال الأسلاك النانوية إلى تراكيب غالبها على شكل شرائح نانوية وذلك عند زيادة زمن خلط المحلول المحتوي على مادة معامل التشكيل السطحي CTAB بمحلول نترات الزنك.

وقد تم كذلك تحضير مستشعرات غازية من هذه المواد، وأظهرت نتائج الاستشعار أن استجابة المستشعرات المحضرة من العينة التي تحوي أسلاك نانوية (ناتجة عن الخلط المباشر للمحاليل المستخدمة لتحضير مادة أكسيد الزنك) هي الأعلى حيث تقل الاستجابة بزيادة نسبة الشرائح النانوية المتكونة مما قد يكون بسبب نقصان المساحة السطحية لهذه العينة.

## التوصيات:

١. دراسة أثر تغير درجة الحرارة على خواص المستشعر الغازي.
٢. دراسة مدى تأثير تغير تركيز معامل التشكيل السطحي CTAB على أشكال التراكيب النانوية الناتجة.



## • المراجع:

- [1] Pabbati R, Kondakindi VR, Shaik F. Applications of nanomaterials in biomedical engineering. In: Nanotechnology for Advances in Medical Microbiology [Internet]. *Singapore: Springer Singapore*; 2021. p. 51–86. Available from: [http://dx.doi.org/10.1007/978-981-15-9916-3\\_3](http://dx.doi.org/10.1007/978-981-15-9916-3_3)
- [2] Moustafa E-A, Noah A, Beshay K, Sultan L, Essam M, Nouh O. Investigating the effect of various nanomaterials on the wettability of Sandstone Reservoir. *World Journal of Engineering and Technology*. 2015;03(03):116–26. <https://doi.org/10.4236/wjet.2015.33013>
- [3] Deulkar S. Applications of nanomaterials-I [Internet]. *YouTube*. 2019. Available from: <https://www.youtube.com/watch?v=sHkWjPPwKRY&t=418s> [cited 9 Nov 2021]
- [4] Wang ZL. Zinc oxide nanostructures: Growth, properties and applications. *Journal of Physics: Condensed Matter*. 2004;16(25):R829–58. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/16/25/r01>
- [5] Ismail AS, Mamat MH, Mahmood MR. Aluminum- and iron-doped zinc oxide nanorod arrays for humidity sensor applications. In: Nanostructured Materials - Fabrication to Applications [Internet]. *InTech*; 2017. Available from: <http://dx.doi.org/10.5772/67661>
- [6] Espitia PJP, Soares N de FF, Coimbra JS dos R, de Andrade NJ, Cruz RS, Medeiros EAA. Zinc oxide nanoparticles: Synthesis, antimicrobial activity and food packaging applications. *Food and Bioprocess Technology*. 2012;5(5):1447–64. <https://doi.org/10.1007/s11947-012-0797-6>
- [7] Schmidt-Mende L, MacManus-Driscoll JL. ZnO – nanostructures, defects, and devices. *Materials Today*. 2007;10(5):40–8. [https://doi.org/10.1016/s1369-7021\(07\)70078-0](https://doi.org/10.1016/s1369-7021(07)70078-0)
- [8] Norton DP, Heo YW, Ivill MP, Ip K, Pearton SJ, Chisholm MF, et al. ZnO: Growth, doping & processing. *Materials Today*. 2004;7(6):34–40. [https://doi.org/10.1016/s1369-7021\(04\)00287-1](https://doi.org/10.1016/s1369-7021(04)00287-1)
- [9] Thonti V. Different Types of Sensors and their Working [Internet]. *Circuit Digest*. 2021. Available from: <https://circuitdigest.com/tutorial/different-types-of-sensors-and-their-working> [cited 6 Nov 2021]

- [10] Jost D. What is a Gas Sensor? [Internet]. *FierceElectronics*. 2019. Available from: <https://www.fierceelectronics.com/sensors/what-a-gas-sensor> [cited 6 Nov 2021]
- [11] Kim H-J, Lee J-H. Highly sensitive and selective gas sensors using p-type oxide semiconductors: Overview. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2014;192:607–27. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2013.11.005>
- [12] Liu M. Synthesis of ZnO nanowires and applications as gas sensors [Internet]. *Graduate Theses and Dissertations*. 2010. Available from: <http://hdl.handle.net/10388/etd-09102010-145033>
- [13] Dutrow B, Clark C. X-ray powder diffraction (XRD) [Internet]. *SERC Carleton College*. 2020. Available from: [https://serc.carleton.edu/research\\_education/geochemsheets/techniques/XRD.html](https://serc.carleton.edu/research_education/geochemsheets/techniques/XRD.html) [cited 8 Nov 2021]
- [14] Stan C, Beavers C, Kunz M, Tamura N. X-Ray diffraction under extreme conditions at the advanced light source. *Quantum Beam Science*. 2018;2(1):4. <https://doi.org/10.3390/qubs2010004>
- [15] Gleichmann N. SEM vs TEM. *Technology Networks* [Internet]. 2020 [cited 2021 Nov 11]; Available from: <https://www.technologynetworks.com/analysis/articles/sem-vs-tem-331262>