

## دراسة تأثير درجة حرارة التلدين وحمض الآزوت على خصائص الأغشية الرقيقة من أوكسيد المغنيزيوم النانوي المحضرة بطريقة السول -جل.

مدلين أبو مدلين<sup>(1)</sup> أ.م.د. إبراهيم الغريبي<sup>(2)</sup> د. مدلين عامر<sup>(3)</sup>.

### الملخص:

حُضِرَت أغشية رقيقة نانوية البنية من أوكسيد المغنيزيوم (MgO-NPs) بطريقة السول -جل والغمس (Sol-Gel-dip coating) على شرائح زجاجية وكوارتز، باستخدام خللات المغنيزيوم المائية المذابة في الايثانول كمصدر لأيونات المغنيزيوم. أُدِنَت الأغشية المحضرة عند درجات حرارة مختلفة ( 400-500-600°C ) لمدة ثلاث ساعات. وتبين ان العينة الملدنة عند درجة حرارة 500°C تتصف بخواص بنيوية وضوئية جيدة. لذلك دُرِس تأثير معامل إضافة حمض الآزوت (PH محلول الغمس) ونسبة (1:1) لخللات المغنيزيوم عند تلك الدرجة على الخصائص الفيزيائية للأغشية المحضرة. وصّفت طبوغرافيا السطح للأغشية المحضرة باستخدام مجهر القوة الذرية (AFM) والتحليل العنصري وبواسطة مطيافية تشتت الطاقة للأشعة السينية (EDX)، في حين جرى توصيفها ضوئياً بواسطة جهاز التحليل الطيفي (UV-Vis-NIR-IR spectrophotometer) ضمن مجال الطول الموجي 200-800 nm وبواسطة مطيافية الأشعة تحت الحمراء (FTIR) ومطيافية الأشعة السينية (X-Ray). بيّنت صور الـ AFM أنّ الحبيبات النانوية المتشكلة على سطح الأغشية المحضرة عند درجة حرارة تلدين 500°C ومع اضافة حمض تأخذ شكلاً كروياً متجانساً وبابعاد تصل الى 50nm. ويظهر طيف الاشعة السينية ان الحبيبات النانوية من MgO متبلورة وذات بنية بلورية مكعبية وبأبعاد 14nm، في حين يظهر طيف الـ EDX أن التركيب العنصري لتلك الحبيبات هو من المغنيزيوم والأكسجين وبنسبة ستوكيومترية متساوية. وبيّنت الدراسة

دراسة تأثير درجة حرارة التلدين وحمض الأزوت على خصائص الأغشية الرقيقة من أكسيد المغنيزيوم النانوي المحضرة بطريقة السول - جل.

الضوئية إنه مع إضافة الحمض تزداد قيم النفوذية الضوئية للأغشية في المجال المرئي من الطيف الضوئي وكذلك تزداد قيمة الفجوة الطاقية المباشرة المسموحة من 4.3eV إلى 5.4eV. كذلك أظهر التحليل الطيفي (FTIR) أن الذروة البارزة عند الطول الموجي  $(425\text{cm}^{-1})$  مخصصة لاهتزاز الرابطة Mg-O.

الكلمات المفتاحية: sol-gel ، أكسيد المغنيزيوم MgO ، مجهر القوى الذرية AFM ، تحويلات فوربييه لمطيافية تحت الأحمر القريب FTIR ، مطيافية (المرئي- فوق البنفسجي UV-VIS) ، انعراج الأشعة السينية، تشتت الطاقة للأشعة السينية EDX .

(1) طالب ماجستير، قسم الفيزياء، كلية العلوم، جامعة دمشق، سورية. (2) أستاذ مساعد، قسم الفيزياء، كلية العلوم، جامعة دمشق، سورية. (3) دكتور، قسم الفيزياء، كلية العلوم، جامعة دمشق، سورية.

## The effect of annealing temperatures and nitric acid on the properties of nano magnesium oxide thin films prepared by sol-gel method

Madlen abumadian<sup>(1)</sup>, Dr: Ibrahim al-ghoraibi<sup>(2)</sup>, Dr: Madyan amer<sup>(3)</sup>

### Abstract

**MgO** nano thin films were deposited on glass substrates by sol-gel method and deposited on glass substrates using dip-coating apparatus. The MgO precursors were prepared by using magnesium acetate dehydrate and nitric acid have been dissolved in ethanol in a ratio of (1:1). The as-deposited films were per-heated at 100°C for 10 minutes and annealed at various temperatures 400°C 500°C and 600°C in air atmosphere for 3h. In the present work, the effect of nitric acid addition (pH of dipping solution) and annealing temperatures on the morphological, structural and optical properties of MgO films were studied. The deposited films were characterized using atomic force microscope (AFM), energy dispersive x-ray spectroscopy (EDX), X-ray diffraction (XRD), UV-Vis spectrophotometer at wavelength ranged from 200 to 800 nm and FTIR. AFM showed that the nanoparticles forming on the films after annealing and addition of nitric acid were spherical in shape with homogeneous dimensional distribution and the mean diameter decreases to reaches to 50nm and the energy gap values were varied from (4.3 eV) to (5.4 eV). The XRD results of MgO nanoparticles indicated the cubic structure with the crystallite size of 14 nm. Also spectroscopy (FTIR) showed that the prominent peak at (425 cm<sup>-1</sup>) wavelength is specific to Mg-O vibration. The present study nominates MgO films to become a promising candidate as insulating layer improves the efficiency for solar cell as well as biological sensors.

**Key Words:** Nanoparticles magnesium oxide (MgO-NPs), Thin films, Sol-Gel method, Atomic Force Microscopy (AFM), X-ray diffraction (XRD), energy dispersive X-ray spectroscopy (EDX), UV-Vis spectrophotometer, Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR).

<sup>1</sup>Master Student, Department of physics, Faculty of Sciences, Damascus University, <sup>2</sup>Syria. Associate Professor, Department of physics, Faculty of Sciences, Damascus University, Syria. <sup>3</sup> Professor, Department of physics, Faculty of Sciences, Damascus University, Syria.

## 1. المقدمة :

يعد أوكسيد المغنيزيوم من الأكاسيد المعدنية التي نالت اهتماماً كبيراً من قبل عدد من الباحثين في الآونة الأخيرة لما تتمتع به من خصائص فيزيائية وكيميائية مميزة. فهي مادة عازلة تتميز بفجوة طاقة مباشرة وعريضة [1][2] ونفاذية ضوئية كبيرة ضمن المجال المرئي من الطيف الضوئي مما يرشح استخدامها كطبقة بينية (interlayer) لتعزيز الاستقرار والأداء الداخلي في الخلايا الشمسية والحساسات البيولوجية [3][4]. كذلك تتمتع بتوصيل حراري [5] واستقرار ميكانيكي وكيميائي جيد وشفافية ضوئية عالية وخسارة ضوئية منخفضة بمعامل انكسار  $(1.7 \sim)$  [6] [7] مما يجعلها كمادة واحدة في العديد من التطبيقات مثل التحفيز الضوئي [8][9] وأجهزة الاستشعار والأسمدة النانوية [10] والمواد السيراميكية [11] والموصلات الفائقة [12] والمواد الماصة لإزالة الأصباغ والمعادن الثقيلة من مياه الصرف الصحي [13] ومواد مضادة للبكتيريا [14][15]. يبين الجدول (1) بعض الثوابت الفيزيائية والكيميائية الخاصة بأوكسيد المغنيزيوم في درجة حرارة الغرفة.

الجدول (1) : الخصائص الفيزيائية والكيميائية لأوكسيد المغنيزيوم بدرجة حرارة الغرفة

الثوابت	خصائص MgO
40.3044 g/mol	الكتلة المولية
3.58 g/cm <sup>3</sup>	الكثافة
10.3	الحموضة (pK <sub>a</sub> )

7.8 eV	فجوة الطاقة
1.736	معامل الانكسار
0.0086 g/100ml	الذوبانية في الماء

يمكن تحضير أكسيد المغنيزيوم النانوي بعدة أشكال كالألياف النانوية (Nanofibers) [16] والأسلاك النانوية (Nanowires) [17] والصفائح النانوية (nanoplates) [18] والمسامات النانوية (nanoporous) [19] والبودرة النانوية (nanopowder) [20] وكذلك الأغشية النانوية (nanofilms) [21] التي يمكن تصنيعها بطرائق عديدة مثل طريقة التوضيع بالحمام الكيميائي (CBD) [22] والتوضيع بالتبخير الكيميائي (CVD) [23][24] والتوضيع بالتبخير الكيميائي للمعادن العضوية الكيميائية (MOCVD) [25] والتوضيع بالليزر النبضي (PLD) [26] والتوضيع بالبخ الحراري (spray pyrolysis) [27] والسول-جل (sol-gel) التي تعتبر من أهم التقنيات في توضيع الأغشية كونها غير مُعقدة وتتميز عن الطرائق الأخرى بعدة صفات منها: إمكانية توضيع أغشية رقيقة على مساحات واسعة وبتكلفة منخفضة من حيث المواد والأجهزة المطلوبة لعملية التوضيع ولا تحتاج إلى درجات حرارة عالية أثناء التوضيع وكذلك لا تحتاج إلى منظومة تخلية، إضافةً لإمكانية التحكم بشروط التجربة وأمثلتها للحصول على خصائص مميزة وفريدة من نوعها [28][29]. في هذا العمل تم تحضير أغشية رقيقة من أكسيد المغنيزيوم النانوي المحضّر بطريقة الـ sol-gel من خلال دراسة معاملين أساسيين هما تركيز مصدر أيونات المغنيزيوم وتأثير PH المحلول على خصائصها البنيوية والضوئية.

## 2. مواد البحث وطرقه:

دراسة تأثير درجة حرارة التلدين وحمض الآزوت على خصائص الأغشية الرقيقة من أوكسيد المغنيزيوم النانوي المحضرة بطريقة السول - جل.

المواد المستخدمة: مصدر لأيونات المغنيزيوم (خلات المغنيزيوم المائية  $(\text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ )، الإيثانول  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  كمذيب وحمض الآزوت  $\text{HNO}_3$  كمحفز وثنائي أيتيل أمين DEA  $(\text{HN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2)$  كعامل استقرار .

## 2.1. الأجهزة المستخدمة :

- 1- جهاز تنظيف بالأمواج فوق الصوتية مع مثبت لدرجة الحرارة طراز DSA100-GL-4.0L
- 2- خلطات مغناطيسية (magnetic stirrer) مع منظم للحرارة
- 3- مجففة ( $0 - 250 \text{ C}^\circ$ ) من شركة MEMMERT
- 4- منظومة التغطية بالغمس Dip coating طراز HO-TH-01
- 5- فرن من طراز Carbolite TM CWF 1223 - 230 SN + & 02 - 3216 P1
- 6- مجهر القوة الذرية AFM صنع شركة Nanosurf السويسرية، طراز 2 easyScan
- 7- جهاز VIS-UV spectrophotometer طراز Varian carry 5000
- 8- جهاز Fourier-Transform Infrared Spectroscopy (FTIR)

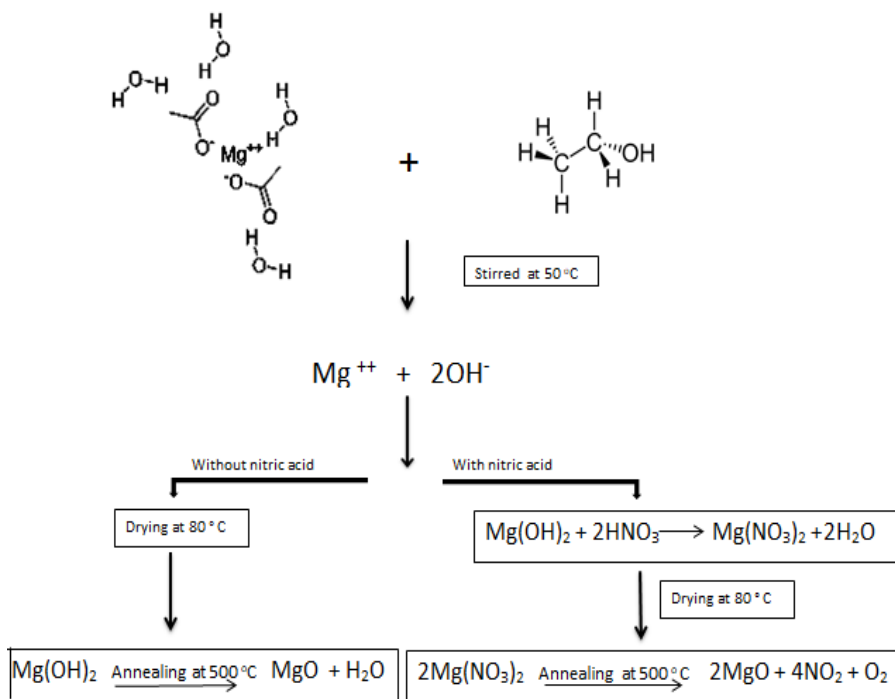
## 2.2. تنظيف الشرائح:

نُظفت الشرائح الزجاجية العادية بواسطة جهاز الأمواج فوق الصوتية عن طريق غمسها في بيشر زجاجي حاوي على الإيثانول لمدة 10 دقائق، ثم تكرر العملية ذاتها في وعاء

يحوي ماء مقطر ثم تجفف الشرائح في المجففة عند الدرجة  $100^{\circ}\text{C}$  لمدة 10 دقائق [30] [31] ثم توضع في عبوات حافظة لاستخدامها لاحقاً في عملية الغمس .

### 2.3. آلية تشكل أكسيد المغنيزيوم :

يشرح الشكل (1) آلية تشكل أكسيد المغنيزيوم بالتفاعلات الآتية [32][33] [34]، يتشكل الغشاء وفق آلية التوزيع أيون- أيون Ion by Ion حيث تتحل خلاص المغنيزيوم في الإيثانول لتعطي أيونات المغنيزيوم  $\text{Mg}^{++}$  وأيونات الهيدروكسيد  $\text{OH}^{-}$  وذلك باستمرار التحريك المغناطيسي بالدرجة  $50^{\circ}\text{C}$  وإضافة معامل التثبيت قطرة قطرة (يساعد على تسريع عملية التنوية) حتى يصبح المحلول شفافاً، وبعد عملية الغمس المتكرر التي يتخللها التجفيف بالدرجة  $80^{\circ}\text{C}$  يتم التلدين بالدرجة  $500^{\circ}\text{C}$  للحصول على أغشية رقيقة من أوكسيد المغنيزيوم النانوي.



الشكل (1) : مخطط توضيحي لآلية تشكل أكسيد المغنيزيوم

تحضّر عينة أخرى باتباع نفس الخطوات مع إضافة حمض الآزوت على المحلول المكون من خلات المغنيزيوم والإيثانول للتحكم بـ PH المحلول ليعطي نترات المغنيزيوم  $Mg(NO_3)_2$  كما هو موضح في المخطط السابق .

### 3. دراسة تأثير درجة حرارة التلدين :

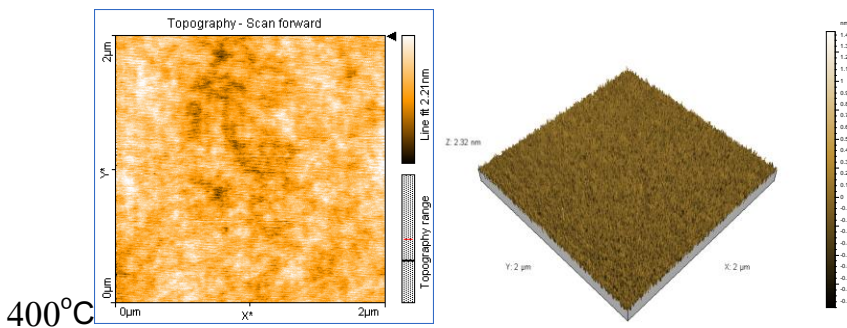
لدراسة هذا المعامل تم توزيع ثلاث عينات بدرجات حرارة تلدين مختلفة (400-500-600°C) بعد تثبيت الشروط التجريبية المنتقاة لتحضير عينة مثالية والمدرسة في بحوث أخرى من (تركيز خلات المغنيزيوم (0.6M) و PH المحلول (5.5) ونوع المحل (الايثانول) و (DEA:0.2M) كعامل مثبت (stabilizer) ومحفز (catalyst) مع



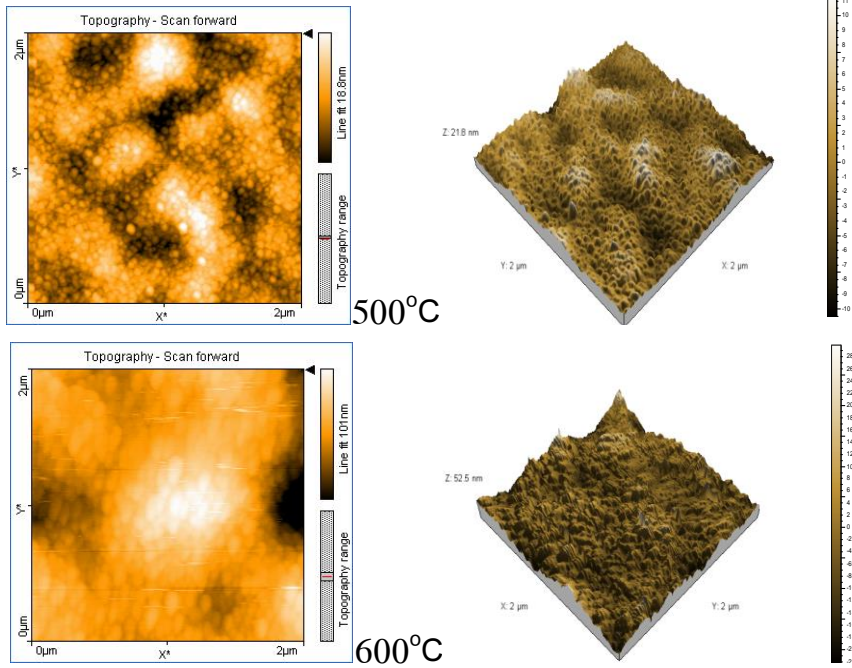
الاستمرار بالتحريك لمدة ساعة عند درجة الحرارة  $50^{\circ}\text{C}$ . غمست الركائز بالمحلول المحضّر بشكل عامودي باستخدام جهاز التوضيع بالغمس بسرعة سحب محددة ( $5\text{mm/s}$ )، وبعد انتهاء عملية التوضيع جففت الشرائح بالمجففة عند درجة الحرارة  $T = 80^{\circ}\text{C}$  لمدة عشر دقائق، ثم كررت العمليات السابقة خمس مرات (غمس + تجفيف) ولدنت لمدة 3h .

### 3.1. توصيف العينات مورفولوجياً بواسطة مجهر القوة الذرية AFM

تبين صور الـ AFM ثنائية وثلاثية البعد ( $2\ \mu\text{m} \times 2\ \mu\text{m}$ ) الموضحة في الشكل (2) طوبوغرافيا السطح للأغشية المحضّرة بدرجات تلدين مختلفة، نلاحظ عند درجة حرارة التلدين منخفضة  $400^{\circ}\text{C}$  بدء مرحلة التتوية وتشكل مراكز التتوية ثم تتجمع الحبيبات على هذه المراكز بشكل غير منتظم وبازدياد درجة الحرارة  $500^{\circ}\text{C}$  تبدأ مرحلة الانماء يتم من خلالها اعادة ترتيب الذرات وبدء تشكل الغشاء وتأخذ الحبيبات شكلاً كروياً منتظماً بأبعاد صغيرة  $50\text{nm}$ ، وبازدياد درجة الحرارة لتصل  $600^{\circ}\text{C}$  تبدأ مرحلة النضوج حيث تزداد أبعاد الحبيبات لتصل الى  $73\text{nm}$  ويعزى ذلك لميل الحبيبات الصغيرة الى التجمع على الحبيبات الكبيرة لتكون أكثر استقراراً وفقاً لنموذج نضوج استوالد [35][36] (Ostwald ripening). ولايد من الاشارة الى أن التلدين عند الدرجة  $600^{\circ}\text{C}$  أدى لالتواء الركازة الزجاجية.



دراسة تأثير درجة حرارة التلدين وحمض الأزوت على خصائص الأغشية الرقيقة من أكسيد المغنيزيوم النانوي المحضرة بطريقة السول - جل.

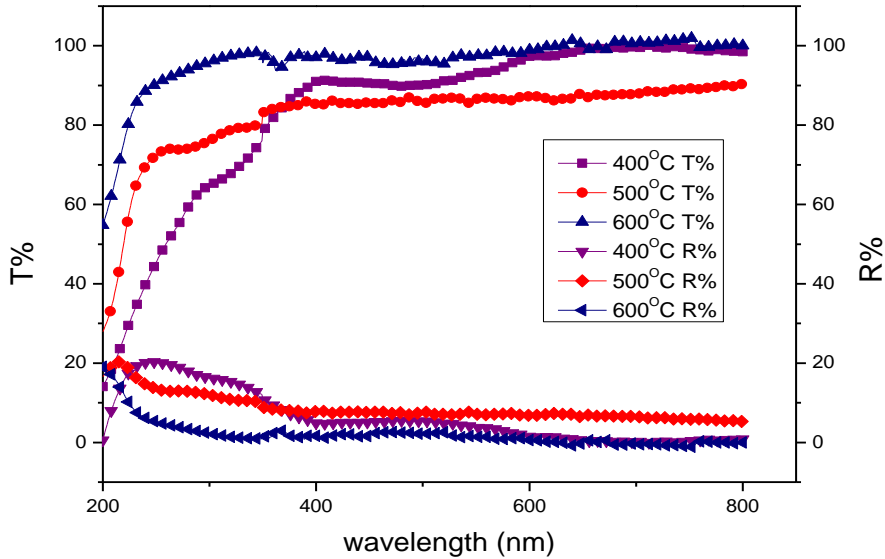


الشكل (2): صور (AFM) ثنائية وثلاثية البعد (2 μm x 2 μm) لأغشية أكسيد المغنيزيوم المحضرة بدرجات حرارة مختلفة.

### 3.2. الدراسة الضوئية للعينات بواسطة مطيافية (المرئي - فوق البنفسجي (UV-VIS):

بعد إجراء الدراسة البنيوية للعينات المحضرة، قمنا بدراسة خصائصها الضوئية اعتماداً على طيف التفاضلية الضوئية الممتد من المجال فوق البنفسجي إلى المجال المرئي (200-800 nm) بعد توضع العينات على شريحة من الكوارتز عوضاً عن الزجاج كون حافة الامتصاص للزجاج تقع عند الطول الموجي 300nm في حين أن حافة

الامتصاص لأكسيد المغنيزيوم تقع ضمن المجال فوق البنفسجي (UV) القريب عند طول موجي يتراوح بين (230-250nm) الموضح في الشكل (3).



الشكل (3): طيف النفاذية T% والانعكاسية R% (UV-VIS) لأغشية أكسيد المغنيزيوم بتغيير درجة حرارة التلدين

نلاحظ أنّ النفاذية الضوئية عند الدرجة  $400^{\circ}\text{C}$  تصل إلى 99% يمكن أن يعزى ذلك أن درجة الحرارة هذه لم تكن كافية لتشكيل أكسيد المغنيزيوم وبالتالي تعزى النفاذية العالية لوجود نسبة من هيدروكسيد المغنيزيوم وهذا يتوافق مع الدراسات المرجعية السابقة [37]، لذلك تم مقارنة قيمة النفاذية والانعكاسية للعينتين المملدنتين عند درجات حرارة أعلى من  $400^{\circ}\text{C}$  حيث لوحظ أن قيمة النفاذية الضوئية في المجال المرئي تصل لـ 90% عند  $500^{\circ}\text{C}$  في حين تزداد مع زيادة درجة الحرارة لتصل إلى 99% عند  $600^{\circ}\text{C}$  وبقابلها تناقص في قيم الانعكاسية الضوئية مع زيادة درجة حرارة التلدين، تعزى تلك النتائج إلى انخفاض سماكة الأغشية مع زيادة درجة الحرارة نتيجة التدهور الحراري مما يسمح بانتقال الإشعاع من خلال الركيزة بشكل أكبر [38]. لحساب قيم الفجوة الطاقية

لانتقال المباشر المسموح للأغشية الموضّعة، قمنا في البداية بحساب معامل الامتصاص والذي يُعرّف بأنه التناقص الحاصل في شدّة الإشعاع الساقط في وحدة الطول باتجاه انتشار الموجة الضوئية الواردة داخل الوسط، وهو يعتمد على كل من طاقة الفوتونات الساقطة والطول الموجي وطبيعة سطح الغشاء والفجوة الطاقية لأوكسيد المعدن.

الذي تم حسابه باستخدام العلاقة :

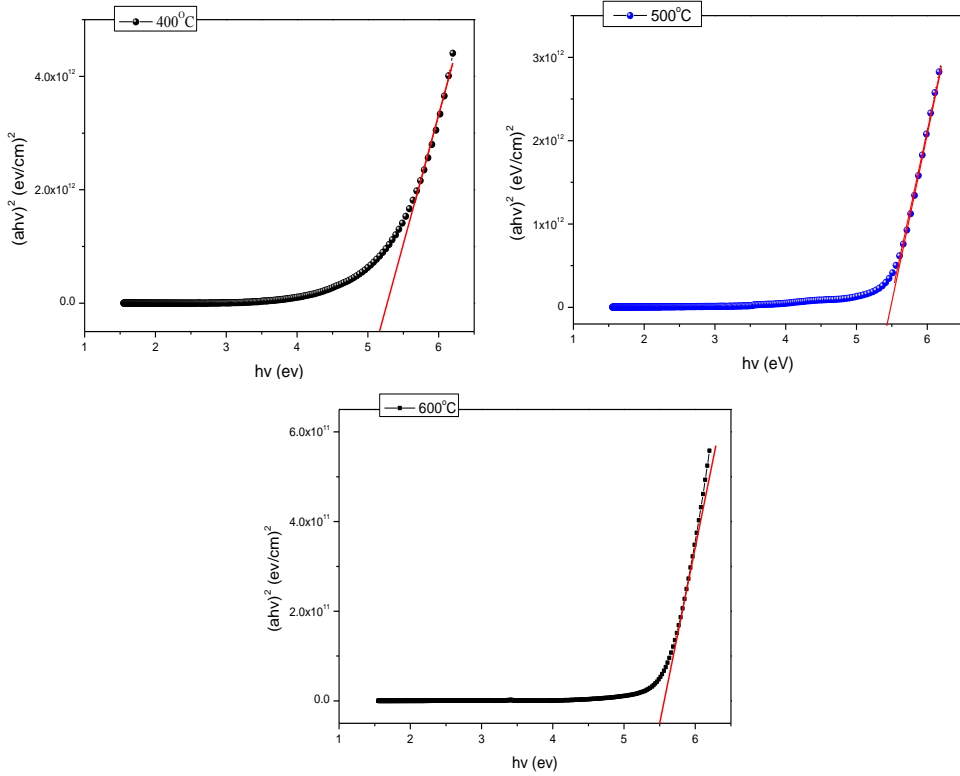
$$a = -10^7 \frac{\ln(T)}{t}$$

حيث T النفوذية الضوئية و t سماكة الأغشية. وقيست قيمة الفجوة الطاقية من العلاقة التي تربط معامل الامتصاص مع طاقة الفوتون:

$$ahv = (hv - E_g)^{1/2} \quad [47] \quad [46]$$

حيث  $\alpha$  مُعامل الامتصاص، h ثابت بلانك،  $\nu$  تردّد الشعاع الساقط،  $E_g$  الفجوة الطاقية.  $r = 1/2$  من أجل الانتقال المباشر المسموح. قمنا برسم  $(\alpha hv)^2$  بدلالة طاقة الفوتون  $(hv = 1240/\lambda)$ ، كما هو مبين في الشكل (4). وُحددت قيمة الفجوة الطاقية من حافة الامتصاص حيث تبدأ الانتقالات الالكترونية من عصابة التكافؤ إلى عصابة النقل وذلك بتمديد الجزء المستقيم للمنحنيات المرسومة ليتقاطع مع محور الطاقة في نقطة  $(ahv)^2 = 0$  التي تعبّر عن قيمة الفجوة الطاقية  $(hv = E_g)$ . نلاحظ ازدياد قيمتها من 5.25 eV إلى 5.5 eV بازدياد درجة حرارة التلدين من 400°C إلى 600°C.

[39].



الشكل (4): تغيّر  $(ahv)^2$  بدلالة تغيّر طاقة الفوتون  $(h\nu)$  لأغشية أكسيد المغنيزيوم بتغير درجة حرارة التلدين

وذلك لأن انخفاض سماكة الغشاء بازياد درجة حرارة التلدين يؤدي لتفعيل دور تأثير

التقييد الكمي في بعدين والذي يسبب زيادة الفجوة الطاقية في الأغشية المرسبة [38].

حيث قيست سماكة الأغشية المحضّرة بالطريقة الوزنية وذلك وفقاً للعلاقة التقريبية :

$$t = \frac{\Delta m/2}{\rho.s} = \frac{(m_2 - m_1)/2}{\rho.s}$$

دراسة تأثير درجة حرارة التلدين وحمض الآزوت على خصائص الأغشية الرقيقة من أكسيد المغنيزيوم النانوي المحضرة بطريقة السول - جل.

حيث:  $m_1$  كتلة الغشاء قبل التوضيع و  $m_2$  كتلة الغشاء بعد التوضيع،  $\rho$  الكتلة الحجمية للغشاء  $\rho_{MgO} = 3.58 \text{ g/cm}^3$  ،  $S$  مساحة سطح الغشاء، وقد ادرجت سماكة الاغشية في الجدول (2).

جدول(2): تغير قيم الفجوة الطاقية بتغير سماكة الاغشية بدرجات حرارة تلدين مختلفة

400° C	500°C	600°C
$E_g=5.25\text{eV}$	$E_g= 5.4\text{eV}$	$E_g= 5.5 \text{ eV}$
$t= 55\text{nm}$	$t= 46\text{nm}$	$t= 36 \text{ nm}$

#### 4. دراسة تأثير PH المحلول:

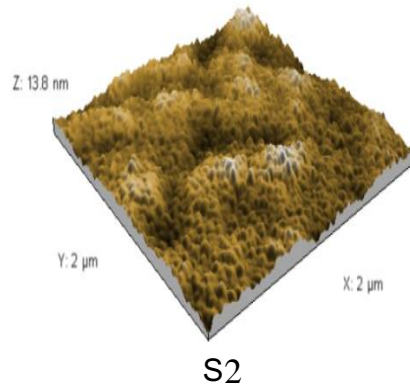
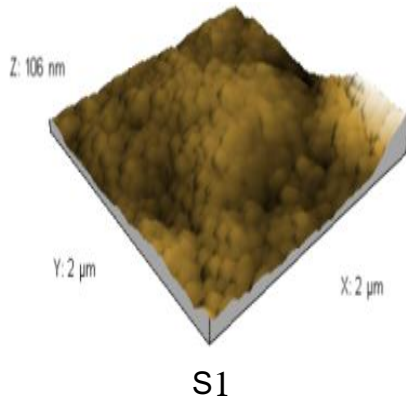
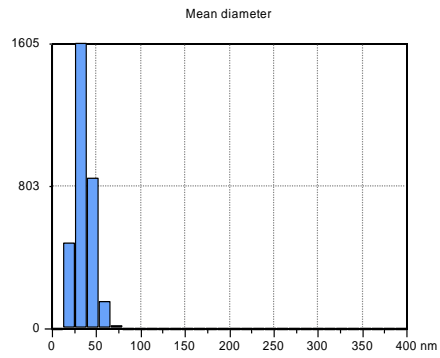
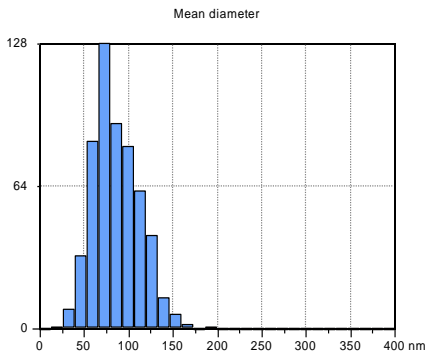
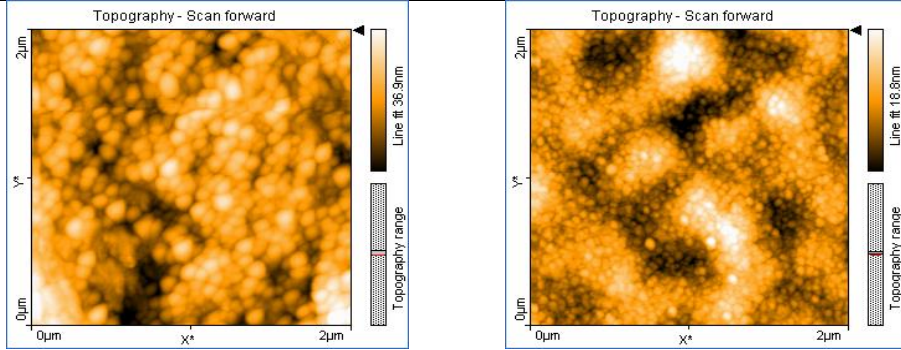
في بحث سابق قمنا بدراسة تأثير معامل تركيز مصدر أيونات المغنيزيوم (0.1-0.2-0.8M) على الخصائص البنيوية والضوئية لأغشية أكسيد المغنيزيوم النانوي المحضرة بطريقة السول . جل، وبعد انتقاء العينة المثلى من حيث الخصائص الفيزيائية تم تثبيت قيمة تركيز المبادرة عند القيمة 0.6M لدراسة تأثير PH المحلول على العينات المحضرة من خلال إضافة مصدر حمضي (حمض الآزوت) على الخصائص الفيزيائية لتلك الأغشية. قمنا بتحضير عينة مرجعية S1 بدون وجود حمض الآزوت بعد تثبيت عدد من المعاملات كتركيز خلات المغنيزيوم المائية كمصدر لأيونات المغنيزيوم (0.6M) واستخدام الإيثانول كمحل وإضافة (DEA:0.2M) ودرجة تجفيف 80°C ودرجة تلدين 500°C وزمن تلدين 3h، وتم إضافة حمض الآزوت  $\text{HNO}_3$  بنسبة (1:1) مع تركيز خلات المغنيزيوم المائية للعينة الأخرى S2 [34][31].

#### 4.1 توصيف العينات مورفولوجياً بواسطة مجهر القوة الذرية AFM

يُظهر الشكل (5) صور AFM ثنائية وثلاثية البعد ( $2\mu\text{m} \times 2\mu\text{m}$ ) لسطح الأغشية المتشكلة. تبيّن الصور طبوغرافيا السطح وشكل وكثافة الحبيبات المتوضّعة عليه. حيث نلاحظ تشكّل حبيبات كروية الشكل بأبعاد نانوية ومتجانسة في توزع الأبعاد لكلا العينتين. مع ملاحظة أنه عند إضافة حمض الآزوت تتناقص أبعاد الحبيبات بشكل واضح ويتوزع أبعاد متجانس وضيق مقارنةً مع العينة الأخرى المحضّرة بدون إضافة للحمض. ويعزى ذلك إلى أن التناقص في قيمة PH محلول الغمس وزيادة حمضية الوسط يؤدي لزيادة حركية الذوبان للجسيمات وبالتالي ازدياد في معدل مراكز التنوية التي تفقد بدورها لتشكل أنوية وحبيبات صغيرة من MgO أثناء عملية التوضيع. إضافةً إلى أنّ عملية حلمهة ملح الحمض الضعيف (خلات المغنيزيوم) في وسط حمضي قوي يؤدي لتقليل عملية تجمع حبيبات MgO وبالتالي تناقص في أبعادها. وباستخدام برنامج خاص ملحق بمجهر القوى الذرية تم معالجة الصور المأخوذة لتحديد بعض المعطيات الكمية كمتوسط الجذر التربيعي لخشونة السطح و القطر الوسطي [40][41] كما هو مدرج في الجدول (3).

القطر الوسطي (d nm)	الخشونة السطحية (Sq nm)	أغشية رقيقة من MgO
88	9.47	S1 بدون حمض الآزوت
50	2.79	S2 مع حمض الآزوت
الجدول (3) : قيم الجذر التربيعي للخشونة السطحية والقطر الوسطي لأغشية أوكسيد المغنيزيوم بإضافة حمض الآزوت وبدونه		

دراسة تأثير درجة حرارة التلدين وحمض الأزوت على خصائص الأغشية الرقيقة من أكسيد المغنيزيوم النانوي المحضرة بطريقة السول - جل.



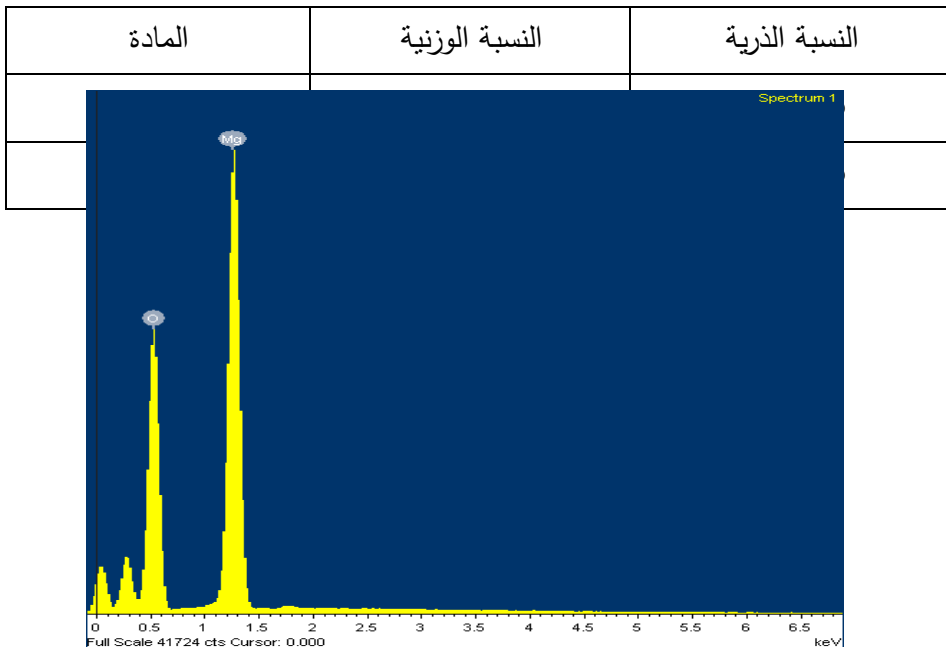
الشكل (5): صورة AFM ( 2D و D3 ) لأغشية رقيقة من أكسيد المغنيزيوم، بدون إضافة حمض الأزوت S1، بإضافة حمض الأزوت S2



#### 4.2. دراسة التركيب العنصري باستخدام الـ EDX:

يبين الشكل (6) التركيب العنصري للعينة الأولى، حيث تظهر قمة تدل على وجود المغنيزيوم (Mg) وقمة أخرى تدل على وجود الأوكسجين (O2) في الغشاء المحضر بنسب وزنية وذرية لكل من الاوكسجين والمغنيزيوم المدرجة بالجدول (4)، لقد جرى استبعاد نسبة الكربون الناتج عن الحامل المستخدم اثناء تحضير العينة للقياس بمقياس الـ EDX. نلاحظ من النسبة الوزنية والذرية لعنصري المغنيزيوم والاكسجين أن النسبة ستوكيومترية تساوي الواحد تقريباً وهذا يعتبر دليلاً واضحاً على تشكل غشاء من أكسيد المغنيزيوم.

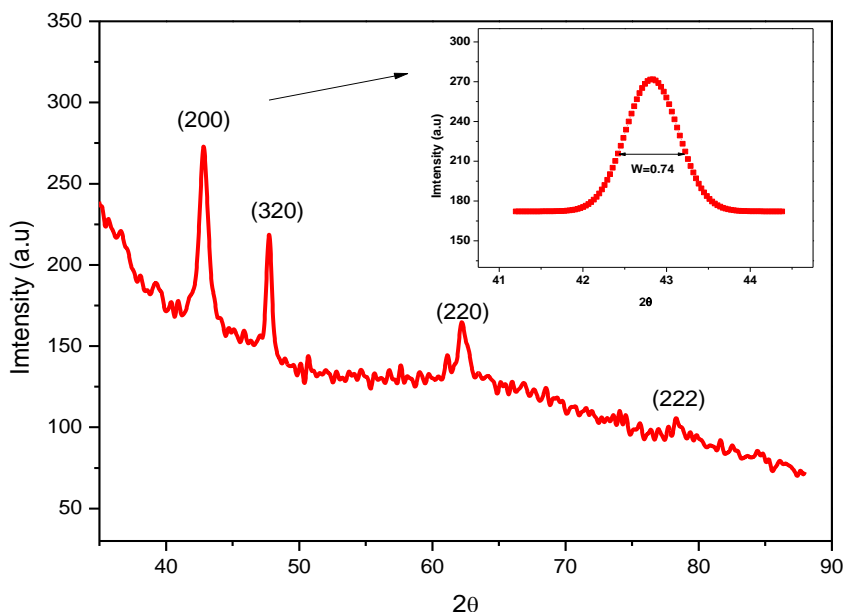
الجدول (4) النسبة الوزنية والذرية لغشاء أكسيد المغنيزيوم للعينة الاولى.



الشكل (6) : التركيب العنصري لعينة من أكسيد المغنيزيوم

### 4.3. توصيف العينات بنيوياً بواسطة جهاز انعراج الأشعة السينية :

قُمت بدراسة بنيوية باستخدام طيف انعراج الأشعة السينية للعينة المثلى وذلك ضمن المجال  $2\theta = 35^{\circ} - 88^{\circ}$  بخطوة  $0.01^{\circ}$  كما هو مبين في الشكل (7) .



الشكل (7): طيف انعراج الأشعة السينية لأوكسيد المغنيزيوم مع تكبير للقمة السائدة

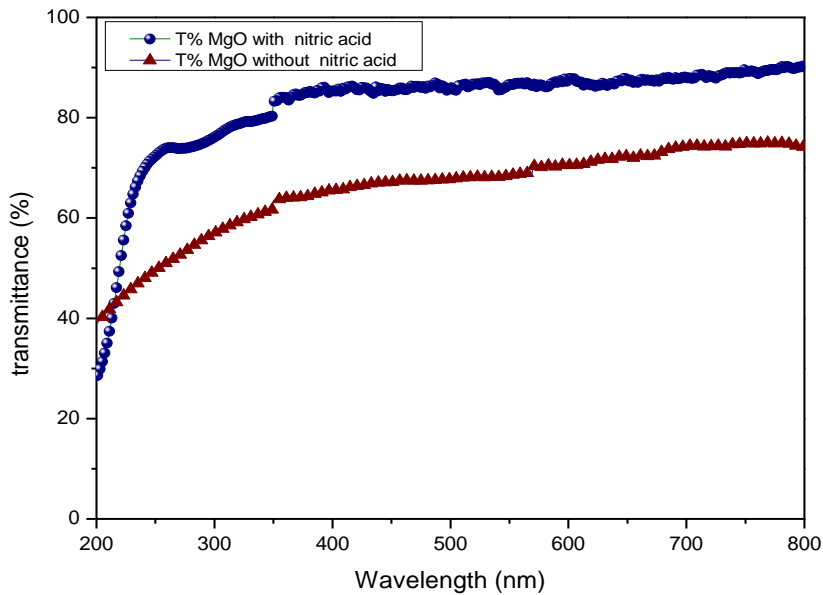
تبين صورة الـ (XRD) أن العينة المحضرة من أكسيد المغنيزيوم متبلورة ومتوافقة مع الطيف المرجعي الأساسي JCPDS وببطاقة ذات الرقم (75-1525). حيث نلاحظ وجود ثلاث قمم مميزة لـ  $MgO$  ((200)، (220)، (222)) الواقعة عند الزوايا  $2\theta$  ( $43^{\circ}$  و  $62.2^{\circ}$  و  $78.4^{\circ}$ ) على التوالي في حين تعود القمة الرابعة (320) للطور المتبلور من  $MgO$  الواقعة عند الزاوية  $47.7^{\circ}$  [42]. تم حساب حجم البلورة عند القمة

السائدة (222) باستخدام علاقة شرر  $D = K\lambda/\beta\cos\theta$  والتي تبين أنها تساوي  
[9] [43] .14nm

#### 4.4. الدراسة الضوئية للعينات بواسطة مطيافية (المرئي - فوق البنفسجي

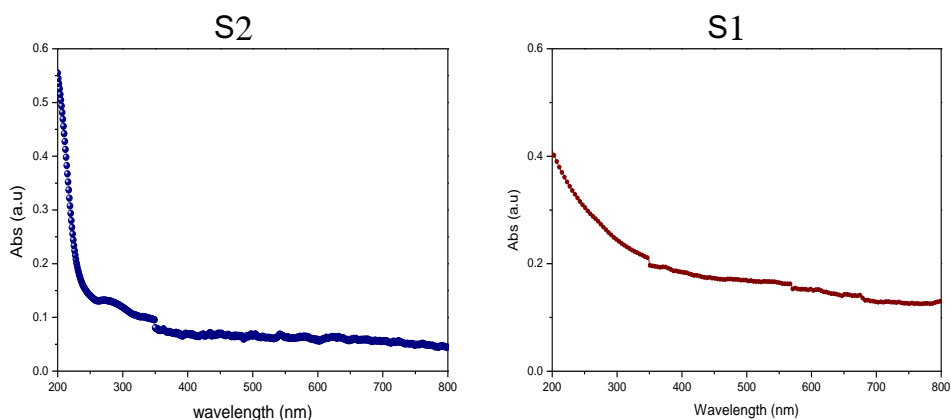
(UV-VIS):

يوضح الشكل (8) طيف النفوذية الضوئية الممتد من المجال فوق البنفسجي إلى المجال المرئي (200-800 nm) للأغشية المحضرة ،

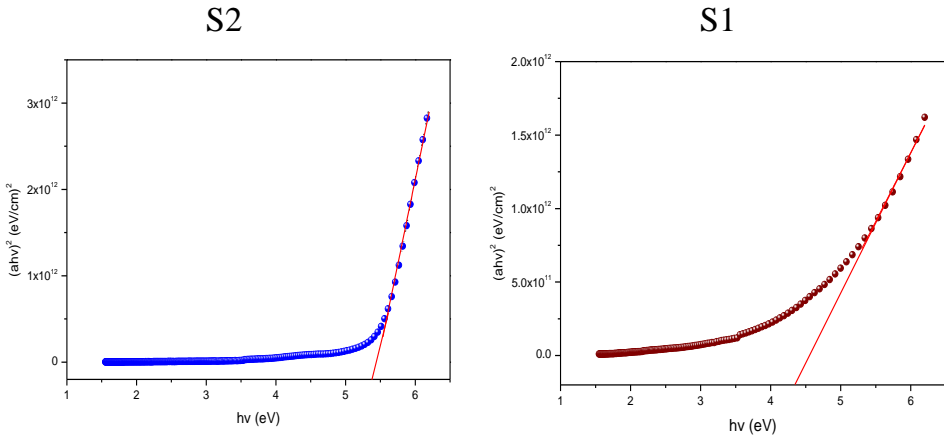


الشكل (8): طيف النفوذية (UV-VIS) لأغشية أكسيد المغنيزيوم بإضافة وبدون إضافة حمض الآزوت

حيث نلاحظ أنه عند إضافة حمض الآزوت زيادةً في النفوذية الضوئية وانخفاض للانعكاسية في المجال المرئي وذلك لأن الأغشية الموضّعة شفافة ومتجانسة بدون أي تقطيع وبتضاريس ملساء كما هو مبين من القيمة المنخفضة لتغير الارتفاع Z والمساوية 13.8 nm في صورة الـ AFM ثلاثية الأبعاد (انعكاس مرآتي). وهذا بدوره يقلل من العيوب البنيوية وبالتالي يخفض من عملية التبعثر الضوئي الذي يلعب دوراً أساسياً في تقليل النفوذية الضوئية للعينة المحضرة بدون إضافة حمض الآزوت نتيجة لزيادة في قيمة Z التي تصل إلى 106nm. كما يلاحظ أنّ حافة الامتصاص الضوئي للعينة S2 تقع ضمن المجال فوق البنفسجي (UV) القريب عند طول موجي يتراوح بين (220–250nm) تقريباً [44] [45] كما يبين الشكل (9S2). بينما أنّ حافة الامتصاص للعينة S1 عريضة وتمتد ضمن مجال الطول الموجي الذي يتراوح بين (280–330 nm) [41] كما هو مبين في الشكل (9S1) .



الشكل (9): طيف الامتصاصية (UV-VIS) لأغشية أكسيد المغنيزيوم بدون إضافة حمض الآزوت S1، بإضافة حمض الآزوت S2.



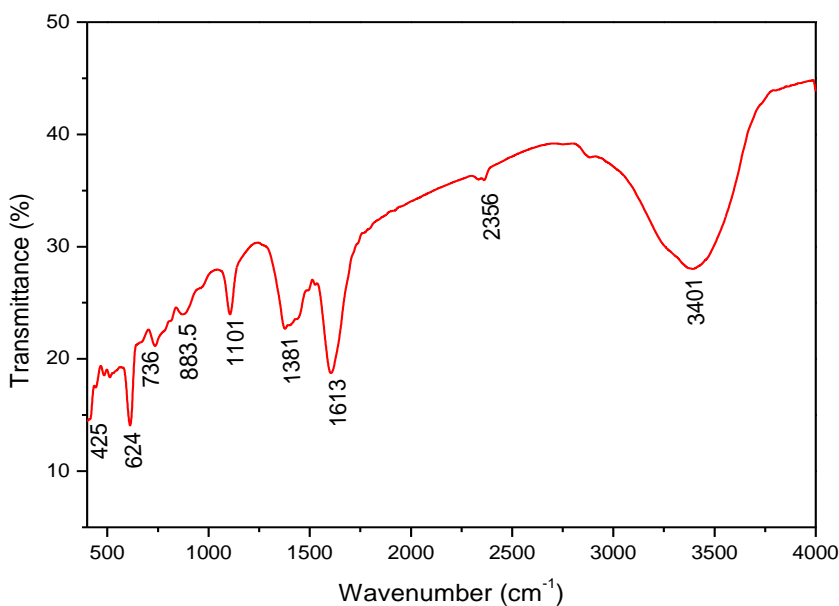
الشكل (10) : طيف (UV-VIS) لأغشية أكسيد المغنيزيوم تغير  $(ahv)^2$  بدلالة طاقة الفوتون  $hv$  ، بإضافة حمض الازوت S2 ، بدون إضافة حمض الازوت S1

من الشكل (10) وجد أن قيمة فجوة الطاقة لكل من العينتين S1 و S2 تساوي  $Eg_2 = 5.4\text{ eV}$  و  $Eg_1 = 4.3\text{ eV}$  على التوالي وهذا يتوافق مع الدراسات المرجعية السابقة [47]، ويفسر الانزياح والازدياد في قيمة الفجوة الطاقية نحو الطول الموجي الأقصر للعيينة S2 نتيجة لتناقص أبعاد الحبيبات المشكّلة للفيلم الرقيق وازدياداً لأثر مفعول التقيدّ الكمومي الذي يلعب دوراً هاماً عند الوصول إلى أبعاد نانومترية، حيث أنه كلما ازداد نصف قطر الحبيبات النانوية المتشكّلة تتناقص قيمة الفجوة الطاقية الموافقة لها. [48][49].

#### 4.5. دراسة أطياف FTIR:

بعد دراسة خصائص السطح بال (AFM) والضوئية بواسطة (UV-VIS) للأغشية المحضّرة، تمت دراسة تركيب الروابط الكيميائية ضمن الغشاء باستخدام جهاز التحليل

الطيفي FTIR ضمن مجال تحت الأحمر من  $400\text{ cm}^{-1}$  إلى  $4000\text{ cm}^{-1}$ . يبين الشكل (11) طيف النفوذية الضوئية لأغشية MgO. لاحظنا وجود نطاق عريض عند  $3401\text{ cm}^{-1}$  يُعزى إلى الاهتزاز بالتمدد للرابطة الهيدروجينية في مجموعة الهيدروكسيل [O-H] [50][51]، وشريط الامتصاص الضعيف عند  $1381\text{ cm}^{-1}$  يُنسب إلى اهتزازات بالتمدد المتماثل وغير المتماثل لزمرة الكربوكسيل (O=C=O) [45]، والقمة عند  $1625\text{ cm}^{-1}$  مرتبطة بالاهتزاز بالانحناء لـ  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  [52]، والقمة الضعيفة عند  $883\text{ cm}^{-1}$  والقوية البارزة عند  $425\text{ cm}^{-1}$  تشير إلى اهتزاز الرابطة Mg-O [53] [54]. وهذا الطيف يتوافق مع معظم الدراسات المرجعية .



الشكل (11) : طيف النفوذية ( FTIR ) لعينة من أكسيد المغنيزيوم

## 5. الخاتمة:

حُضِرَ في هذا البحث أغشية رقيقة من أكسيد المغنيزيوم النانوي وفقاً لتقنية sol-gel، كما حلت ودرست الاغشية المحضرة مورفولوجياً باستخدام الفحص المجهرى (AFM) والتركيب العنصرى وفق (EDX) وضوئياً باستخدام مطيافية (UV-VIS) والتحليل الطيفى (FTIR). بينت الدراسة أنه بإضافة حمض الآزوت وتغير درجة حرارة التلدين تم الحصول على حبيبات بأبعاد صغيرة 50nm ويتوزع أبعاد متجانس وضيق وازدياد في قيمة النفوذية الضوئية في المجال المرئى وازدياد في قيمة فجوة الطاقة لتصل إلى القيمة 5.4 eV، ويعتبر معامل تغير PH المحلول ودرجة حرارة التلدين من العوامل الهامة التي يمكن من خلالها التحكم في قيمة الفجوة الطاقية وانزياحها بمجال واسع تصل الى 1eV تقريباً. وتعدّ هذه النتيجة واعدة لتطبيقات الاغشية النانوية من MgO كطبقة عازلة (buffer layer) تحسن عمل الخلايا الشمسية وكذلك الحساسات البيولوجية.

## 6. المراجع :

- [1] N. F. Chayed, N. Badar, R. Rusdi, N. Kamarudin, and N. Kamarulzaman, , 2011 "Optical band gap energies of magnesium oxide (MgO) thin film and spherical nanostructures," *AIP Conf. Proc.*, vol. 1400, no. 2011, pp. 328–332.
- [2] M. Hussain *et al.*, 2020 "Controlling the non-linear optical properties of MgO by tailoring the electronic structure," *Appl. Phys. B Lasers Opt.*, vol. 126, no. 3, pp. 1–7,
- [3] X. Guo, H. Dong, W. Li, N. Li, and L. Wang, 2015 "Multifunctional MgO layer in perovskite solar cells," *ChemPhysChem*, vol. 16, no. 8, pp. 1727–1732,

- [4] M. Patel, V. V. Agrawal, B. D. Malhotra, and S. G. Ansari, 2014 “Nanostructured Magnesium Oxide: A Suitable Material for DNA Based Biosensors,” *Mater. Focus*, vol. 3, no. 1, pp. 1–11,
- [5] S. Choudhary, A. Sachdeva, and P. Kumar, 2020 “Time-based assessment of thermal performance of flat plate solar collector using magnesium oxide nanofluid,” *Int. J. Sustain. Energy*, vol. 0, no. 0, pp. 1–17,
- [6] G. Mohammed, A. M. El Sayed, and W. M. Morsi, 2018 “Spectroscopic, thermal, and electrical properties of MgO/polyvinyl pyrrolidone/ polyvinyl alcohol nanocomposites,” *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 115, no. April 2017, pp. 238–247,
- [7] S. Kim *et al.*, 2012 “MgO nano-facet embedded silver-based dielectric / metal / dielectric transparent electrode,” no. January,
- [8] J. I. Di Cosimo, V. K. Díez, C. Ferretti, and C. R. Apesteguía, 2014 “Basic catalysis on MgO: Generation, characterization and catalytic properties of active sites,” *Catalysis*, vol. 26, no. January, pp. 1–28,
- [9] G. Balakrishnan, R. Velavan, K. Mujasam Batoo, and E. H. Raslan, 2020 “Microstructure, optical and photocatalytic properties of MgO nanoparticles,” *Results Phys.*, vol. 16, no. February, p. 103013,



- [10] A. O. Adekiya *et al.*, 2019 "MgO fertilizer sole and combined with organic and inorganic fertilizers: Effect on soil chemical properties, turmeric performance, and quality in a tropical alfisol," *Sci. World J.*, vol. 2019, no. June,
- [11] J. F. Lang, J. G. You, X. F. Zhang, X. D. Luo, and S. Y. Zheng, 2018 "Effect of MgO on thermal shock resistance of CaZrO<sub>3</sub> ceramic," *Ceram. Int.*, vol. 44, no. 18, pp. 22176–22180,
- [12] H. S. Cornejo, L. De Los Santos Valladares, C. H. W. Barnes, N. O. Moreno, and A. B. Domínguez, 2020 "Texture and magnetic anisotropy of YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub> film on MgO substrate," *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*,
- [13] M. Y. Nassar, T. Y. Mohamed, I. S. Ahmed, and I. Samir, 2017 "MgO nanostructure via a sol-gel combustion synthesis method using different fuels: An efficient nano-adsorbent for the removal of some anionic textile dyes," *J. Mol. Liq.*, vol. 225, pp. 730–740,
- [14] N. Y. T. Nguyen, N. Grelling, C. L. Wetteland, R. Rosario, and H. Liu, 2018 "Antimicrobial Activities and Mechanisms of Magnesium Oxide Nanoparticles (nMgO) against Pathogenic Bacteria, Yeasts, and Biofilms," *Sci. Rep.*, vol. 8, no. 1, pp. 1–23,
- [15] Z. X. Tang and B. F. Lv, 2014 "MgO nanoparticles as

- antibacterial agent: Preparation and activity,” *Brazilian J. Chem. Eng.*, vol. 31, no. 3, pp. 591–601,
- [16] C. Xu *et al.*, 2017 “High-temperature stable electrospun MgO nanofibers, formation mechanism and thermal properties,” *Ceram. Int.*, vol. 43, no. 18, pp. 16210–16216,
- [17] G. Naguib, A. H. Hassan, and F. E. Al-hazmi, 2017. “Zein based magnesium oxide nanowires : Effect of anionic charge on size , release and stability zein based magnesium oxide nanowires : effect of anionic charge on size , release and stability Department of Conservative Dentistry , Faculty of Dentistry , K,” no. October,
- [18] T. H. Y. Duong *et al.*, 2019 “Synthesis of Magnesium Oxide Nanoplates and Their Application in Nitrogen Dioxide and Sulfur Dioxide Adsorption,” *J. Chem.*, vol. 2019, no. 2,
- [19] X. X. Dong, M. Y. Li, N. N. Feng, Y. M. Sun, C. Yang, and Z. L. Xu, 2015 “A nanoporous MgO based nonenzymatic electrochemical sensor for rapid screening of hydrogen peroxide in milk,” *RSC Adv.*, vol. 5, no. 105, pp. 86485–86489,
- [20] B. Zaidi *et al.*, 2019 “Investigation of MgO powders synthesized by liquid-phase method,” *Metallofiz. i Noveishie Tekhnologii*, vol. 41, no. 8, pp. 1121–1126,

- [21] S. Tigunta, D. Sando, N. Chanlek, L. Supadee, and S. Pojprapai, 2020 "Effect of gas atmospheres on degradation of MgO thin film magnetic tunneling junctions by deionized water," *Thin Solid Films*, vol. 709, p. 138185,
- [22] C.-H. Huang, Y.-L. Jan, and W.-C. Lee, 2011 "Investigation of Mg(O,OH) Films Prepared by Chemical Bath Deposition as Buffer Layers for Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> Solar Cells," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 158, no. 9, p. H879,
- [23] G. Carta *et al.*, 2007 "CVD of MgO thin films from bis(methylcyclopentadienyl) magnesium," *Chem. Vap. Depos.*, vol. 13, no. 4, pp. 185–189,
- [24] W. B. Wang, Y. Yang, A. Yanguas-Gil, N. N. Chang, G. S. Girolami, and J. R. Abelson, 2013 "Highly conformal magnesium oxide thin films by low-temperature chemical vapor deposition from Mg(H<sub>3</sub>BNMe<sub>2</sub>BH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> and water," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 102, no. 10, pp. 3–7,
- [25] J. H. Boo, S. B. Lee, K. S. Yu, W. Koh, and Y. Kim, 1999 "Growth of magnesium oxide thin films using single molecular precursors by metal-organic chemical vapor deposition," *Thin Solid Films*, vol. 341, no. 1, pp. 63–67,
- [26] Z. A. Khaleefah, A. Z. Mohammed, and M. S. Hamza, , 2017 "Production Micro and Nano magnesium powder by Pulsed Laser Ablation," *Eng. Technol. J.*, vol. 35, no. 7, pp.

772–775.

- [27] O. V. Diachenko *et al.*, 2016 “Surface morphology, structural and optical properties of MgO films obtained by spray pyrolysis technique,” *Acta Phys. Pol. A*, vol. 130, no. 3, pp. 805–810,
- [28] S. P. Sajjadi, 2005 “Sol–gel process and its application in Nanotechnology,” *J. Polym. Eng. Technol.*, vol. 13, no. January, pp. 38–41,
- [29] A. Dehghanghadikolaei, J. Ansary, and R. Ghoreishi, 2018 “Sol–gel process applications: A mini–review,” *Proc. Nat. Res. Soc.*, vol. 2, pp. 1–11,
- [30] F. T. Ibrahim, , 2017 “Characterization of Pulsed–Laser Deposited CuO–Doped MgO Thin Films for Gas Sensing Applications,” no. September, pp. 13–17.
- [31] H. Zulkefle, L. N. Ismail, R. Abu Bakar, and M. R. Mahmood, 2011 “Molar concentration effect on MgO thin films properties,” *2011 IEEE Symp. Ind. Electron. Appl. ISIEA 2011*, pp. 468–471,
- [32] J. P. Singh, V. Singh, A. Sharma, G. Pandey, K. H. Chae, and S. Lee, 2020, “Approaches to synthesize MgO nanostructures for diverse applications,” *Heliyon*, vol. 6, no. 9, p. e04882,

- [33] O. Darčanova, M. Tamute, A. Beganskiene, and A. Kareiva, , 2016 “Synthesis of magnesium oxide nanoparticles via sol–gel method and hydrolysis and application for paper deacidification treatment,” *Chemija*, vol. 27, no. 3, pp. 170–178.
- [34] Z. Bazhan, F. E. Ghodsi, and J. Mazloom, 2013 “Effect of stabilizer on optical and structural properties of MgO thin films prepared by sol–gel method,” *Bull. Mater. Sci.*, vol. 36, no. 5, pp. 899–905,
- [35] S. Suriyarak and J. Weiss, 2014 “Cutoff Ostwald ripening stability of alkane–in–water emulsion loaded with eugenol,” *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 446, pp. 71–79,
- [36] D. Alloyeau *et al.*, 2010 “Ostwald ripening in nanoalloys: When thermodynamics drives a size–dependent particle composition,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 105, no. 25, pp. 1–4,
- [37] A. A. Pilarska, Ł. Klapiszewski, and T. Jesionowski, 2017 “Recent development in the synthesis, modification and application of Mg(OH)<sub>2</sub> and MgO: A review,” *Powder Technol.*, vol. 319, no. October, pp. 373–407,
- [38] N. C. Diamantopoulos *et al.*, 2020 “Band gap measurements of nano–meter sized rutile thin films,” *Nanomaterials*, vol. 10, no. 12, pp. 1–10,

- [39] R. Verma, K. Kumar Naik, J. Gangwar, and A. K. Srivastava, 2014 "Morphology, mechanism and optical properties of nanometer-sized MgO synthesized via facile wet chemical method," *Mater. Chem. Phys.*, vol. 148, no. 3, pp. 1064–1070,
- [40] A. Fedoročková and P. Raschman, 2008 "Effects of pH and acid anions on the dissolution kinetics of MgO," *Chem. Eng. J.*, vol. 143, no. 1–3, pp. 265–272,
- [41] J. Jeevanandam, Y. S. Chan, and M. K. Danquah, 2020 "Effect of pH variations on morphological transformation of biosynthesized MgO nanoparticles," *Part. Sci. Technol.*, vol. 38, no. 5, pp. 573–586,.
- [42] S. Saritaş, T. Çakici, G. M. Muğlu, M. Kundakci, and M. Yildirim, 2017 "A comparison study of Co and Cu doped MgO diluted magnetic thin films," *AIP Conf. Proc.*, vol. 1815,
- [43] J. Hornak *et al.*, 2018 "Magnesium oxide nanoparticles: Dielectric properties, surface functionalization and improvement of epoxy-based composites insulating properties," *Nanomaterials*, vol. 8, no. 6, pp. 1–17,
- [44] S. M., G. D., and S. M., 2018 "Synthesis of nanostructured magnesium oxide by sol gel method and its characterization," *Int. J. Pharm. Sci. Res.*, vol. 9, no. 4, pp.

1576–1581,

- [45] A. Maurya and N. Bhatia, , 2017 “Microwave Assisted Sol Gel Synthesis of Magnesium Oxide ( MgO),” *Int. J. Eng. Res. Dev.*, vol. 13, no. 8, pp. 1–6.
- [46] K. Mageshwari, S. S. Mali, R. Sathyamoorthy, and P. S. Patil, 2013 “Template–free synthesis of MgO nanoparticles for effective photocatalytic applications,” *Powder Technol.*, vol. 249, pp. 456–462,
- [47] M. R. Bindhu, M. Umadevi, M. Kavin Micheal, M. V. Arasu, and N. Abdullah Al–Dhabi, 2016 “Structural, morphological and optical properties of MgO nanoparticles for antibacterial applications,” *Mater. Lett.*, vol. 166, pp. 19–22,.
- [48] B. Gupta and M. Assemblies, 2015 “Facile synthesis of defect induced highly–luminescent pristine MgO nanostructures for promising solid state lighting applications,” no. January,
- [49] C. Abed, S. Fernández, and H. Elhouichet, 2020 “Studies of optical properties of ZnO:MgO thin films fabricated by sputtering from home–made stable oversize targets,” *Optik (Stuttg)*., vol. 216, no. June, p. 164934,
- [50] A. J. Noori and F. A. Kareem, 2019 “The effect of magnesium oxide nanoparticles on the antibacterial and antibiofilm properties of glass–ionomer cement,” *Heliyon*,

vol. 5, no. 10, p. e02568,

- [51] E. R. Essien, V. N. Atasié, A. O. Okeafor, and D. O. Nwude, 2020 “Biogenic synthesis of magnesium oxide nanoparticles using *Manihot esculenta* (Crantz) leaf extract,” *Int. Nano Lett.*, vol. 10, no. 1, pp. 43–48,
- [52] C. G, T. Venkatesha, P. B M, and S. B.S., 2015 “Generation of Nanostructured MgO Particles by Solution Phase Method,” *Res. J. Chem. Sci.*, vol. 5, no. May 2016, pp. 13–18,.
- [53] P. Bhattacharya, S. Swain, L. Giri, and S. Neogi, 2019 “Fabrication of magnesium oxide nanoparticles by solvent alteration and their bactericidal applications,” *J. Mater. Chem. B*, vol. 7, no. 26, pp. 4141–4152,
- [54] I. W. Sutapa, A. W. Wahab, P. Taba, and N. La Nafie, 2019 “Synthesis and Structural Analysis of Magnesium Oxide Nanomaterial Using Ethanol as Polymerization Solvent,” *Indones. J. Fundam. Appl. Chem.*, vol. 4, no. 2, pp. 82–90,