

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

جامعة محمد بوضياف - المسيلة



ميدان: علوم المادة

فرع: الفيزياء.

تخصص: فيزياء تطبيقية

كلية: العلوم.

قسم: الفيزياء.

رقم: ...../2022

أطروحة مقدمة لنيل شهادة الدكتوراه

إعداد الطالب: محمدي عبد القادر

تحت عنوان

دراسة الخصائص الفيزيائية للأكاسيد الشفافة ذات البنى

النانوية

تمت المناقشة يوم / / 2022/ أمام اللجنة المكونة من:

رئيسا	جامعة المسيلة	الأستاذة ساييب سليمة أستاذة التعليم العالي
مشرفا ومقررا	جامعة المسيلة	الأستاذ ابرير ميلود أستاذ التعليم العالي
مناقشا	جامعة المسيلة	الأستاذ عبدالحفيظ محروق أستاذ محاضر أ
مناقشا	جامعة بسكرة	الأستاذ بن رماش السعيد أستاذ التعليم العالي
مناقشا	جامعة الجلفة	الأستاذ نعاس عبد الكريم أستاذ التعليم العالي
مدعو	جامعة المسيلة	الأستاذ مقلالي عمر أستاذ محاضر أ

السنة الجامعية: 2022/2021

# شكر وعرافان

الحمد لله رب العالمين والصلاة والسلام على نبي الرحمة وخاتم الانبياء والمرسلين محمد صلى

الله عليه وسلم وعلى آله وصحبه أجمعين، وبعد.

أولا وقبل كل شيء بعد التوفيق من الله عز وجل وعملا بقوله صلى الله عليه وسلم "من لا يشكر الناس لا يشكر الله" أود أن أشكر الاستاذ ابرير ميلود، أستاذ التعليم العالي بجامعة المسيلة، لإشرافه على أطروحة الدكتوراه ذلك بمساعدته، وثقته ومعلوماته القيمة على مدى الأربع سنوات. كما بوسعي أن أشكر الأستاذ عمر مقلالي، محاضر أ بجامعة المسيلة، لمساعدته، دعمه ومشاركته في هذا العمل وأعبر بخالص الامتنان لجامعة المسيلة بما فيها لدعمها وتوفير جميع المتطلبات وخاصة مخبر فيزياء المواد وتطبيقاتها بإشراف البروفيسورة سايب سليمة، في مدة إنجاز الأطروحة.

كما أتوجه بالشكر للسيد صغيري كمال ولعلاوي منير، مسؤولي مخبر البيولوجيا بجامعة المسيلة. وأود أن اشكر الأستاذ محروق عبدالحفيظ، محاضر أ بجامعة المسيلة والبروفيسور Bernabé Marí Soucase بمعهد التقنيات المتعددة بفالنسيا إسبانيا. على مساعدته لنا لإجراء بعض التحاليل الفيزيائية واستغلال المخبر الخاص به.

كما أتقدم بجزيل الشكر لأعضاء لجنة المناقشة. رئيسة لجنة المناقشة سليمة سايب أستاذة التعليم العالي، ابرير ميلود أستاذ التعليم العالي جامعة المسيلة والأعضاء لقبولها المناقشة والمتمثلة في بن رماش سعيد أستاذ التعليم العالي جامعة بسكرة، محروق عبدالحفيظ أستاذ محاضر أ جامعة المسيلة، نعاس عبد الكريم أستاذ التعليم العالي جامعة الجلفة، مقلالي عمر أستاذ محاضر أ جامعة المسيلة والتي أشرف على العمل بعناية. كما يسعني ذكر البروفيسور بعجي نجيب بجامعة المسيلة كونه رئيس لجنة الاشراف على الدكتوراه وفي الأخير أشكر كل من كانت له يد المساعدة كل من حجاب مفدي أستاذ بجامعة المسيلة، قرور صفية طالبة دكتوراه جامعة سطيف، بوراس محمد الأمين وعبد الكبير جمال طالب دكتوراه جامعة الجزائر.

# إهداءات

الى الوالدين الكريمين حفظهما الله ورعاهم  
الى الاخوة والاختوات والزوجة. كلا باسمه  
الى الاصدقاء والزملاء  
لكل من نسيهم قلبي و حفظتهم ذاكرتي  
اليكم جميعا أهدي هذا العمل.

## الفهرس

9.....	المُقَدِّمَةُ العامة
11.....	المراجع
6.....	الفصل الاول I: الدِّرَاسَةُ النَّظْرِيَّةُ حَوْلَ الطَّبَقَاتِ الرَّقِيقَةِ
6.....	1.1.المُقَدِّمَةُ
6.....	2.1. نَبْذَةُ تَارِيخِيَّةُ حَوْلَ الأَكاسِيدِ النَّاقِلَةِ الشَّقَافَةَ (TCOs).
7.....	3.1.مَعْلُومَاتُ عَامَّةٌ حَوْلَ أُكْسِيدِ الزَّنْكَ.
7.....	1.3.1.الخصائص البنوية (Structural characterization).
10.....	2.3.1. الخصائص الضوئية (Optical characterization).
11.....	3.3.1. الخصائص الكهربية (Electrical properties).
12.....	4.3.1.الخصائص الكيمائية وَالتَّحْفِيزِيَّةُ (Chemical and catalytic properties).
12.....	5.3.1.الخصائص المِغْنَطِيسِيَّةُ (Magnitcal properties).
15.....	6.3.1. الخصائص الكهرو انضغاطية.
15.....	4.I. عُمُومِيَّاتُ حَوْلَ الطَّبَقَاتِ الرَّقِيقَةِ (Thin films).
16.....	1.4.I.آليات نمو الطبقات الرقيقة، التنوية والنمو.
17.....	5.I. تَقْنِيَّاتُ تَرْسِيبِ الطَّبَقَاتِ الرَّقِيقَةِ
17.....	1.5.I.تَرْسِيبُ الطَّبَقَاتِ الرَّقِيقَةِ بِالطَّرُقِ الفِيزِيَّائِيَّةِ
19.....	2.5.I.التَّرْسِيبُ لِلطَّبَقَاتِ الرَّقِيقَةِ بِالطَّرُقِ الكِيمِيَّائِيَّةِ
25.....	6.I. تَطْبِيقَاتُ أُكْسِيدِ الزَّنْكَ
25.....	1.6.I. الطَّبَقَاتُ الرَّقِيقَةُ لـ ZnO
27.....	2.6.I. مسحوق ZnO
27.....	7.I.الخاتمة
28.....	المراجع
38.....	الفصل الثاني II: الطَّوَاهِرُ الضَّوْنِيَّةُ اللاخِطِيَّةُ
38.....	1.II.المقدمة

- 38.....2.II.نبذة تاريخية حول الظواهر الضوئية اللاخطية
- 39.....3.II.الجوانب النظرية في الظواهر الضوئية اللاخطية
- 39.....1.3.II.معادلة الانتشار
- 40.....2.3.II.الاستقطاب والحساسيات اللاخطية
- 41.....4.II.النفاذية الخطية واللاخطية
- 41.....1.4.II.وسط امتصاص خطي
- 42.....2.4.II.وسط امتصاص اللاخطي
- 43.....3.4.II.امتصاص في وسط خطي ولاخطي
- 43.....4.4.II.طرق قياس الحساسية الضوئية اللاخطية
- 43.....1.4.4.II.تأثير (Kerr effect)
- 44.....2.4.4.II.طريقة (Z-scan)
- 45.....3.4.4.II.طريقة تفاعل أربع أمواج (DFWM)
- 46.....4.4.4.II.طريقة التوليد التوافقي الثاني (SHG)
- 46.....5.4.4.II.طريقة التوليد التوافقي الثالث (THG)
- 47.....5.II.تطبيقات ظواهر الضوء اللاخطي
- 47.....6.II.الخاتمة
- 48.....المراجع
- 52.....الفصل الثالث III: تحضير الطبقات الرقيقة وطرق التحليل
- 52.....1.III.المقدمة
- 52.....2.III.تحضير الطبقات الرقيقة لأكسيد الزنك بواسطة (Sol-gel/spin-coating)
- 52.....1.2.III.التحضير الكيميائي للمحلول من أجل الحصول على سائل
- 55.....1.1.2.III.تحضير محلول خلّات الزنك
- 56.....2.2.III.تحضير الركيزة وهي الزجاج (Substrate)
- 57.....3.2.III.تحضير الطبقات الرقيقة بواسطة تقنية الطرد المركزي (Spin-coating)
- 58.....4.2.III.المعالجة الحرارية (Annealing)
- 58.....3.III.تقنيات التحليل

58	1.3.III. تَقْنِيَّاتُ دِرَاسَةِ الْخِصَائِصِ الْمَوْرِفُولُوجِيَّةِ وَالْبُنْيُويَّةِ.....
58	1.1.3.III. الْمَاسِحُ الْمِجْهَرِيُّ الْإِلِكْتُرُونِيُّ (SEM).....
59	2.1.3.III. تَقْنِيَّةُ اِنْعِرَاجِ الْأَشْعَةِ السِّيْنِيَّةِ (XRD).....
62	2.3.III. تَقْنِيَّاتُ دِرَاسَةِ الْخِصَائِصِ الضَّوْنِيَّةِ.....
62	1.2.3.III. قِيَاسُ سَمَكِ الْعَيِّنَاتِ (Profilometer).....
63	2.2.3.III. التَّحْلِيلُ الطِّيْفِيُّ لِأَشْعَةِ الْمَرْبِيَّةِ- فَوْقَ الْبِنْفُسَجِيَّةِ.....
65	1.2.2.3.III. الثَّوَابِتُ الضَّوْنِيَّةُ الْخَطِيَّةُ.....
68	2.2.2.3.III. الثَّوَابِتُ الضَّوْنِيَّةُ اللَّاخِطِيَّةُ.....
69	3.3.III. تَقْنِيَّاتُ الْخِصَائِصِ الْكَهْرَبَائِيَّةِ.....
69	1.3.3.III. طَرِيقَةُ التَّقَاطِ الْأَرْبَعِ.....
69	4.III. الْخَاتِمَةُ.....
70	المراجع.....
74	الفصل الرابع IV: تَحْلِيلٌ وَمُنَاقَشَةُ النُّتَاجِ التَّجْرِيْبِيَّةِ.....
74	1.IV. الْمُقَدِّمَةُ.....
74	الجزء الأول
74	2.IV. تَحْدِيدُ خِصَائِصِ أَكْسِيدِ الزِّنْكِ الْمَطْعَمِ بِالنَّحَاسِ.....
74	1.2.IV. الْخِصَائِصِ الْمَوْرِفُولُوجِيَّةِ لِلطَّبَقَاتِ الرَّقِيْقَةِ Cu- doped ZnO.....
75	2.2.IV. خِصَائِصِ التَّحْلِيلِ التَّرْكِيبِيِّ لِلطَّبَقَاتِ الرَّقِيْقَةِ Cu- doped ZnO.....
77	3.2.IV. الْخِصَائِصِ الْبُنْيُويَّةِ لِلطَّبَقَاتِ الرَّقِيْقَةِ Cu- doped ZnO.....
81	4.2.IV. الْخِصَائِصِ الضَّوْنِيَّةِ لِلطَّبَقَاتِ الرَّقِيْقَةِ Cu- doped ZnO.....
89	5.2.IV. الْخِصَائِصِ الْكَهْرَبَائِيَّةِ Cu-doped ZnO.....
89	الجزء الثاني
89	3.IV. تَحْدِيدُ خِصَائِصِ أَكْسِيدِ الزِّنْكِ الْمَطْعَمِ بِالْكَوْبَالْتِ.....
90	الجزء الثالث
90	4.IV. تَأْثِيرُ التَّطْعِيمِ الْمُرْدُوجِ لِأَكْسِيدِ الزِّنْكِ بِذَرَاتِ النَّحَاسِ وَالْكَوْبَالْتِ.....
91	5. IV. الْخَاتِمَةُ.....
92	المراجع.....

95..... الخاتمة العامة

المقالات

المدخلات

الملخصات

## المصطلحات

الانجليزية	الفرنسية	العربية
Thin films	Couches minces	الطبقات الرقيقة
Deposition	Déposition	الترسيب
Semiconductors	Semi-conducteurs	أنصاف التواقل
Doped	Dopé	مطعم
Conductor band	Bande conducteur	عصابة التقل
Valence band	Bande valence	عصابة التكافؤ
Band gap energy	Gap énergétique	فجوة عصابة الطاقة
Interstitial	Interstitial	الخلائية
Crystalline lattice	Réseau cristallin	شبكة بلورية
Dislocations	Dislocation	الإنخالات
Strain	Déformation	التشوه
Stress	Stress	الاجهاد
Zinc acetate	Acétate de zinc	خلات الزنك
Diffraction	Diffraction	حيود
Coalescence	Coalescence	الالتحام
Growth	Croissance	نمو
Nucleations	Nucléations	التنوية
Sputtering	Pulvérisation	الرش المهبطي
The precursors	Les précurseurs	السلائف
Hydrolysis	Hydrolyse	التحلل المائي
Polycondensation	Polycondensation	التكثيف المتعدد
Dip coating	Dip coating	الغمس
Spin coating	La centrifugation	الطرد المركزي
Gas sensors	Capteurs de gaz	حساسات الغاز
Spintronic	Spintronic	الالكترونيات الدورانية
Second harmonic generation	Deuxième génération d'harmoniques	التوليد التوافقي الثاني

# المَقَدِّمَةُ العامَّةُ

## المُقَدِّمَةُ العَامَّةُ

تلعب المادة الصلبة دورا رئيسيا في حياتنا اليومية، حيث لا يمكن الإستغناء عنها، منتقلين من مادة إلى أخرى ومن إستعمال إلى آخر، ولربما تكون المادة هي صاحبة الفضل الأكبر في التقدم التكنولوجي الذي نعيشه. وتتسابق اليوم المخابر العالمية لإنتاج مواد جديدة ومعرفة كيف تتدخل للهيمنة على البنية الداخلية لها وإعادة صياغتها وتعديل هوية عناصرها عن طريق إضافة ذرات من عناصر أخرى إليها أو نزع ذرات مواد أخرى قد تكون متأصلة داخل هيكل المادة الأساسية، لذا فقد تم إدراك منذ اللحظة الأولى مدى الدور المهم الذي يؤدي هذا التدخل في تحسين المادة وتعظيم خواصها وإيجاد آفاق تطبيقية جديدة ومبتكرة. وقد قاد التطور السريع في علم المواد إلى ميلاد عائلات جديدة من المواد إتسعت وتباينت رقعة تطبيقاتها فدفعت البشرية نحو تحقيق ثوراتها الصناعية الكبرى كتكنولوجيا المعلومات والاتصالات وتكنولوجيا النانو الذي يلقب به قرننا هذا. هذه الأخيرة قدمت الكثير من التقنيات المبتكرة والطرق الميسرة التي تمكننا من التحكم في البناء الذري الداخلي للمادة وتطوير نمط ترتيب الذرات بمواقع الشبكات البلورية مما أدى إلى ميلاد أنواع جديدة من المواد غير النمطية التي تختلف في خواصها عن أشباهها من المواد التقليدية. ومن بين الأنواع الجديدة نجد الطبقات الرقيقة، ويشترط في هذه الفئة من المواد أن تكون لها بعدين أما البعد الثالث فهو السمك الذي يكون صغير جدا أمام البعدين الآخرين وقد أنجزت دراسات كثيرة وإكتشافات مثيرة تتعلق بالخواص الفريدة لهذا النوع من المواد والتي تحتكر لنفسها عددا كبيرا من الخواص المورفولوجية، التركيب التحليلي، البنيوية، الضوئية (الخطية واللاخطية) والكهربائية<sup>[1]</sup>...إلخ. ولم يكن غريبا أن ترشح الطبقات الرقيقة للاكاسيد الناقلة الشفافة (TCOs) لاستخدامها في عدد كبير من التطبيقات، خاصة في الصناعة الإلكترونية الضوئية مثل النوافذ منخفضة الانعكاسية، أجهزة الاستشعار البصرية، الاتصالات الكهربائية الشفافة في الخلايا الشمسية، الشاشات المسطحة، شاشات الكريستال السائل وشاشات اللمس. كمواد في صناعة الإلكترونيات<sup>[2]</sup>، مجالات الطاقة، الخلايا الشمسية<sup>[3]</sup>، أجهزة الإستشعار<sup>[4]</sup>، تخزين المعلومات...<sup>[5]</sup> بدلا من المواد التقليدية ثلاثية الأبعاد والتي يكون إنتاجها مكلف مقارنة بالطبقات الرقيقة والتي توفر لنا سهولة التحضير والإقتصاد في المادة. وعلى الرغم من وجود العديد من الطرق المستخدمة في إنتاج الطبقات الرقيقة بمختلف فيئاتها ودرجات حرارة متفاوتة<sup>[6]</sup> وجودة مختلفة، فإن هذه الطرق يمكن إدراجها تحت إثنين من الأساليب التقنية يعرفان باسم الطرق الفيزيائية<sup>[7]</sup> والطرق الكيميائية<sup>[8]</sup>. ومن أهم وأبسط الطرق المتبعة لإنتاج الطبقات

[9] الرقيقة هي طريقة سائل هلام Sol-gel بواسطة الطرد المركزي<sup>[10]</sup>. هناك تساللات عديدة تطرح كيف يمكن اختيار الأكسيد الناقل الشفاف من اجل التطبيق او ماهي المؤشرات الواجب اتباعها من اجل تطبيق هذا الأخير؟ وأهم هذه المؤشرات هي النفاذية العالية جداً في المنطقة الضوئية المرئية والمقاومة المنخفضة. هاتان المؤشران مهمان للغاية لتحديد الجودة، فهما يعتمدان على عدة عوامل: الحالة المورفولوجية للهيكل، والعيوب الجوهرية المرتبطة بشواغر الأكسجين بالإضافة إلى العناصر البينية للمعدن، والعوامل الخارجية المرتبطة بـ التطعيم، بالإضافة إلى العديد من العوامل الأخرى. كما ان العقبة الأساسية التي تقف امام تطور العناصر الضوئية البحتة هو ان جميع المواد المستخدمة في الضوء اللاخطي ذات معاملات لاخطية صغيرة وحينئذ يلزمنا استطاعة ضوئية عالية لاضهار المفعول اللاخطي كما يلزم تكثيف الجهود للحصول على مواد ذات معاملات لاخطية عالية. وقد اخترنا sol-gel بواسطة spin coating لإنتاج طبقات رقيقة من أكسيد الزنك النقي والمطعم بعنصر النحاس، الكوبالت والتطعيم المزدوج بالكوبالت والنحاس وبنسب مختلفة نظرا لمرونتها وسهولة خطواتها. إذ تعد الطريقة الأقل تكلفة والأسرع في عمليات التحضير ينتج من خلالها طبقات رقيقة عند درجات حرارة غاية في الإنخفاض كما توظف أجهزة منخفضة السعر ومواد أولية سابقة التحضير ومتوفرة في السوق المحلية.

تم الاهتمام في هذا العمل بدراسة الطبقات الرقيقة لأكسيد الزنك النقي والمطعم وهو مقسم الى اربع فصول:

الفصل الأول بدراسة مفاهيم عامة حول الأكاسيد الناقلة الشفافة وخصوصا خصائص أكسيد الزنك، وكذا طرق الترسيب المختلفة مع إبراز الطريقة المتبعة في هذا الموضوع سائل هلام بالطرد المركزي وأخيرا أهم التطبيقات لأكسيد الزنك  
أما الفصل الثاني حول الظواهر الضوئية اللاخطية سنعمل على توضيح الدراسة النظرية للظواهر الضوئية اللاخطية وتطبيقاتها.

سنتهم في الفصل الثالث بالعمل التجريبي حيث نتطرق الى طريقة تحضير الطبقات الرقيقة وكذلك طرق التحليل. يتم في الفصل الرابع مناقشة النتائج التجريبية والتفسير العلمي الدقيق ومقارنتها مع النتائج السابقة والواردة بالجزء النظري.

نختم هذا العمل بخلاصة عامة نذكر فيها أهم النتائج المتحصل عليها مع الآفاق المستقبلية والاعمال المنشورة والمؤتمرات.

## المراجع

- [1]O. Morales-Saavedra, L. Castaneda, J. Banuelos, R. Ortega-Martinez, Morphological, optical, and nonlinear optical properties of fluorine-indium-doped zinc oxide thin films, *Laser physics*, 18 (2008) 283-291.
- [2]F. Baig, M.W. Ashraf, A. Asif, M. Imran ,A comparative analysis for effects of solvents on optical properties of Mg doped ZnO thin films for optoelectronic applications, *Optik*, 208 (2020) 164534.
- [3]G. Zheng, J. Song, J. Zhang, J. Li, B. Han, X. Meng, F. Yang, Y. Zhao, Y. Wang, Investigation of physical properties of F-and-Ga co-doped ZnO thin films grown by RF magnetron sputtering for perovskite solar cells applications, *Materials Science in Semiconductor Processing*, 112 (2020) 105016.
- [4]J. Jaiswal, P. Singh, R. Chandra, Low-temperature highly selective and sensitive NO<sub>2</sub> gas sensors using CdTe-functionalized ZnO filled porous Si hybrid hierarchical nanostructured thin films, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 327 (2021) 128862.
- [5]A. Ahmad, A. Alsaad, Q.M. Al-Bataineh, M.-A.H. Al-Akhras, Z .Albataineh, K.A. Alizzy, N.S. Daoud, Synthesis and characterization of ZnO NPs-doped PMMA-BDK-MR polymer-coated thin films with UV curing for optical data storage applications, *Polymer Bulletin*, (2020) 1-23.
- [6]F. Otieno, M. Airo, R.M. Erasmus, A. Quandt, D.G. Billing, D. Wamwangi, Annealing effect on the structural and optical behavior of ZnO: Eu 3+ thin film grown using RF magnetron sputtering technique and application to dye sensitized solar cells, *Scientific reports*, 10 (2020) 1-10.
- [7]S. Blackwell, R. Smith, S.D. Kenny, J.M. Walls, C.F. Sanz-Navarro, Modelling the growth of ZnO thin films by PVD methods and the effects of post-annealing, *Journal of Physics: Condensed Matter*, 25 (2013) 135002.
- [8]M. Purica, E. Budianu, E. Rusu, M.a. Danila, R. Gavrilă, Optical and structural investigation of ZnO thin films prepared by chemical vapor deposition (CVD), *Thin Solid Films*, 403 (2002) 485-488.
- [9]D. Speaks, Effect of concentration, aging, and annealing on sol gel ZnO and Al-doped ZnO thin films, *International Journal of Mechanical and Materials Engineering*, 15 (2020) 1-14.
- [10]G. Voicu, D. Miu, C.-D. Ghitulica, S.-I. Jinga, A.-I. Nicoara, C. Busuioc, A.-M. Holban, Co doped ZnO thin films deposited by spin coating as antibacterial coating for metallic implants, *Ceramics International*, 46 (2020) 3904-3911.

# الفصل الأول I

## الدِّراسَةُ النَّظَرِيَّةُ حَوْلَ الطَّبَقَاتِ الرَّقِيقَةِ

## الفصل الاول I: الدِّراسَةُ النَّظْرِيَّةُ حَوْلَ الطَّبَقَاتِ الرَّقِيقَةِ

### 1.1. المَقْدَمَةُ

تَعْتَمِدُ كَفَاءَةُ المَرْكَبَاتِ الإِلِكْتُرُونِيَّةِ الحَدِيثَةِ عَلَى تَطَوُّرِ المَادَّةِ الَّتِي تَدْخُلُ فِي تَرْكِيبِ العَنَاصِرِ المُكَوِّنَةِ لَهَا، وَعَادَةً مَا تَكُونُ الطَّبَقَاتِ الرَّقِيقَةِ، وَخَاصَّةً الأَكاسِيدِ النَّاظِلَةُ الشَّفَافَةَ (TCOs) مِثْلَ: أُكْسِيدِ الزِّنْكَ (ZnO)، أُكْسِيدِ القَصْدِيرِ (SnO<sub>2</sub>) وَأُكْسِيدِ الانْدِيومِ ... الخ [3-1]. حَظِيثُ هَذِهِ المَوَادِّ مُوَحَّرًا يَاهْتِمَامٍ كَبِيرٍ مِنْ طَرَفِ البَاحِثِينَ نَظْرًا لِأَهْمِيَّتِهَا مِنْ حَيْثُ التَّنَوُّعِ وَالوُفُورَةِ وَالتَّرْكِيبِ، وَقَدْ تَمَّ اقْتِرَاحُ أَنْ تَكُونَ هَذِهِ العَائِلَةُ مِنْ بَيْنِ أَفْضَلِ العَائِلَاتِ المَدْرُوسَةِ، لِاحْتِوَالِهَا عَلَى حَوَاصِ فِيزِيائِيَّةٍ مُتَنَوِّعَةٍ مِثْلُ: المورفولوجية، البُنْيُوتِيَّةِ، الصُّوِّيَّةِ (الخُطِيَّةِ وَالاخْطِيَّةِ) وَالكَهْرَبَائِيَّةِ بَعْدَ تَطْعِيمِ هَذِهِ الأَكاسِيدِ بِالعَنَاصِرِ المُنَاسِبَةِ.

فِي هَذَا الفَصْلِ نُرَكِّزُ عَلَى الأَكاسِيدِ النَّاظِلَةِ الشَّفَافَةَ وَبِالضَّبْطِ أُكْسِيدِ الزِّنْكَ، الطَّبَقَاتِ الرَّقِيقَةِ وَالِيَّةُ نُومُوهَا وَخَتَامًا بِتَطْبِيقَاتِ أُكْسِيدِ الزِّنْكَ كَطَبَقَاتِ رَقِيقَةٍ وَمَسْحُوقٍ.

### 2.1. نَبْذَةُ تَارِيخِيَّةِ حَوْلِ الأَكاسِيدِ النَّاظِلَةِ الشَّفَافَةَ (TCOs)

الأَكاسِيدِ النَّاظِلَةِ الشَّفَافَةَ (TCOs) مَصْنُوعَةٌ مِنْ أَكاسِيدِ مَعْدِنِيَّةٍ لِعَنَاصِرِ فَرْدِيَّةٍ وَثُنَائِيَّةٍ وَمُتَعَدِّدَةٍ. مُوَحَّرًا تَمَّ اسْتِعْمَالُهَا كَطَبَقَاتِ رَقِيقَةٍ بِاسْتِخْدَامِ العَدِيدِ مِنْ تَقْنِيَّاتِ التَّرْسِيبِ. فِي عَامِ 1907 اِكْتَشَفَ (Karl Baedeker) أُكْسِيدِ الكَادِمِيومِ CdO [4]، وَيُمْكِنُ اعْتِبَارُهُ أَوَّلَ أُكْسِيدِ نَاقِلِ شَفَافٍ. فَإِنَّ هَذِهِ المَوَادِّ مُفِيدَةٌ لِلتَطْبِيقَاتِ العَمَلِيَّةِ بَعْدَهَا تَمَّ اِكْتِشَافُ (In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: SnO<sub>2</sub>)، المَعْرُوفُ عُمُومًا بِاسْمِ ITO .

تَمَّ تَطْوِيرُهُ فِي أوَائِلِ عَامِ 1950، وَظَلَّ مِنْ بَيْنِ المَوَادِّ الَّتِي تَقَدَّمُ أَفْضَلُ تَطْبِيقِ صَوِّيٍّ وَكَهْرَبَائِيٍّ [5,6]. كَانَتْ TCOS المَخْتَارَةَ عَلَى مَدَارِ الخُمْسِينَ عَامًا المَاضِيَّةِ مُخَصَّصَةً لِلتَطْبِيقَاتِ الَّتِي تَتَطَلَّبُ نَاقِلِيَّةً عَالِيَةً وَشَفَافِيَّةً فِي المِنَاطِقَةِ المَرْيَّةِ. رَكَزَتِ الأَبْحَاثُ فِي أوَائِلِ الثَّمَانِينِيَّاتِ عَلَى طَبَقَاتِ ZnO الرَّقِيقَةِ [7]، تَمَّ العُنُورُ عَلَى خِصَائِصِهَا الكَهْرَبَائِيَّةِ فَقَطُّ لِتَكُونُ عَيْزٌ مُسْتَقَرَّةً فَوْقَ 150 دَرَجَةً مَبْنُوتَةً [8].

فِي الوَقْتِ الحَالِي، نَجِدُ أَنَّ الأَبْحَاثَ الَّتِي تَمَّ اجْرَآؤُهَا، وَالَّتِي تَمَكَّنَتْ مِنْ تَحْسِينِ خِصَائِصِهَا الصُّوِّيَّةِ وَالكَهْرَبَائِيَّةِ ، بِفَضْلِ التَطْعِيمِ [9,10] وَالمُعَالَجَةِ الحَرَارِيَّةِ [11] مِنْ أَكْثَرِ الحُلُولِ المَطْلُوبَةِ. كَمَا يُؤَدِّي التَطْعِيمُ بِالعَنَاصِرِ مِنَ التَّنوعِ n ، إِلَى إِدْخَالِ دَرَاتٍ مَآخِجَةٍ لِلإِلِكْتُرُونَاتِ ذَلِكَ بِظُهُورِ مُسْتَوَيَاتِ طَاقَةٍ زَائِفَةٍ تَقَعُ أَسْفَلُ عِصَابَةِ التَّقْلِ (BC) وَبِالنَّالِي، فَإِنَّ الطَّاقَةَ

اللازمة لِإِنْتِقَالِ الإِلِكْتُرُونَاتِ مِنْ عِصَابَةِ التَّكَافُؤِ إِلَى عِصَابَةِ التَّثْقَلِ تَكُونُ أَقْلُ مِنْ فَجْوَةِ عِصَابَةِ الطَّاقَةِ فِي حَدِّ ذاتِهَا. وَمِنْهُ وَعَلَيْهِ يُمْكِنُ الوُضُوعُ إِلَى مُقاوِمَةٍ نَوْعِيَّةٍ ( $10^{-5} \Omega \cdot cm$ )، عِنْدَ نِسْبِ التَّطْعِيمِ عَالِيَةٍ [12].

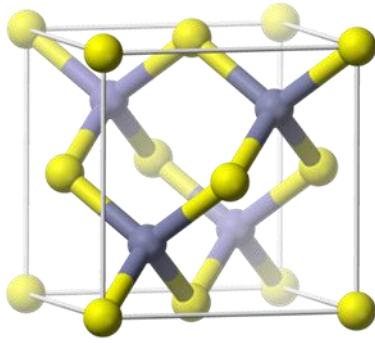
تَمَّ تَطْعِيمُ أُكْسِيدِ الزِّنْكِ بِالْعَدِيدِ مِنَ العُنَاصِرِ الكِيمِيائِيَّةِ الفَرْدِيَّةِ مِثْلُ: الأَلُومِينِيُومِ (Al) [13]، الجَالِيُومِ (Ga) [14]، الأَنْدِيُومِ (In) [15]، البُورُونِ (B) [16]، وَالليثيومِ (Li) [17]. وَبِالعُنَاصِرِ الشُّنَائِيَّةِ مِثْلُ: الجَالِيُومِ (Ga) وَالأَنْدِيُومِ (In) [18]، الأَلْمِنِيُومِ (Al) وَالكرومِ (Cr) [19]. وَيُنْطَبِقُ الشَّيْءُ نَفْسُهُ عَلَى ثَانِي أُكْسِيدِ القَصْدِيرِ ( $SnO_2$ )، حَيْثُ يُمْكِنُ تَغْيِيرُهُ بِعُنَاصِرِ مِثْلِ الأَنْتِيْمُونِ (Sb) [20]، النْيُوبِيُومِ (Nb) [21]، التَانْتَالُومِ (Ta) [22]، الفُلُورِ (F) [23]، أَوْ مَعَادِنُ مِثْلِ النِّحَاسِ (Cu) [24] الَّذِي هُوَ عُنْصُرٌ كِيمِيائِيٌّ مِنَ العُنَاصِرِ المَعْدِنِيَّةِ الأَنْتِقَالِيَّةِ يَعتَبَرُ نَاقِلٌ جَيِّدٌ لِلحَرَارَةِ وَالكَهْرَبَاءِ، الحَدِيدِ (Fe) [25]، وَالكُوبَالْتِ (Co) [26]، النِّيْكَلِ (Ni) [27]. كَمَا أَنَّ  $ZnO$  أَوْ  $SnO_2$  فِي الحَالَةِ النَقْطِيَّةِ تَعتَبَرُ ذَاتُ نَوْعِ n [28] وَأَهَمُّ مَرَايَا الأَكْسِيدِ التَّاقِلَةِ الشَّفَافَةِ مِثْلُ:

- تَزْدَادُ التَّاقِلِيَّةُ الكَهْرَبَائِيَّةُ مَعَ زِيَادَةِ دَرَجَةِ الحَرَارَةِ وَهَذِهِ الخَاصِيَّةُ مِنَ الخِصَائِصِ الَّتِي تُمَيِّزُهُ عَنِ المَوَادِّ الأُخْرَى وَفِي دَرَجَاتِ الحَرَارَةِ المُخْفِضَةِ تُصْبِحُ نِصْفَ عَازِلَةٍ.
- لِأَنْصَافِ التَّوَاقِلِ حَسَّاسِيَّةٌ شَدِيدَةٌ قَدْ تُؤَدِّي إِلَى زِيَادَةِ التَّاقِلِيَّةِ عِنْدَ احتوائِهَا عَلَى شَوَائِبٍ، حَيْثُ قَدْ يُنْبِغُ عَنُهَا نَوْعٌ وَاحِدٌ مِنَ حَامِلِ الشَّحْنَةِ، وَهَذَا يَعبُرُ أَوْ إختِفَاءُ النُّوعِ الأُخَرِ.
- شَفَافِيَّةٌ عَالِيَةٌ فِي الأَطْوَالِ المَوْجِيَّةِ المَرْتَبَةِ (400-800nm).

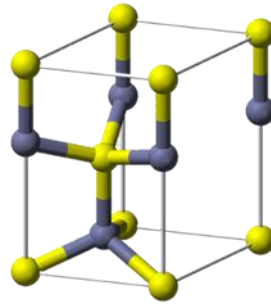
### 3.I. مَعْلُومَاتٌ عَامَّةٌ حَوْلَ أُكْسِيدِ الزِّنْكِ

#### 1.3.I. الخِصَائِصُ البِنْيُويَّةُ (Structural characterization)

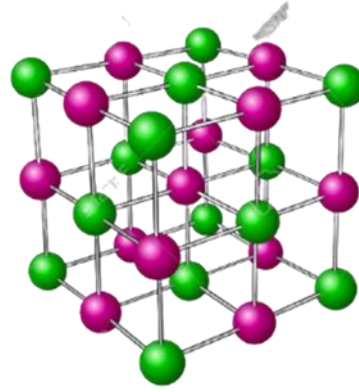
يَتَبَلَّوَرُ أُكْسِيدُ الزِّنْكِ، المَعْرُوفُ بِاسْمِ الزِنْكَيْتِ فِي حَالَتِهِ الطَّبِيعِيَّةِ، وَفَقْ حَالَاتٍ مُخْتَلِفَةٍ كَمَا هُوَ مُوَضَّحٌ فِي الشَّكْلِ (1.D) لِلبِنْيَةِ السُّدَّاسِيَّةِ المَضْعُوطَةِ لِنَوْعِ Würtzite [29]، وَمَعَ ذَلِكَ، يُمْكِنُ تَصْنِيعُهُ وَفَقًّا لِلْمَرَحَلَةِ التَّكْمِيلِيَّةِ B3 (Blende) عِنْدَمَا يُنْمَى تَرْتِيبُهُ عَلَى رُكائِزٍ مُعَيَّنَةٍ مِنَ التَّنَاطُرِ المُكْعَبِ [30]. يُؤَدِّي تَطْبِيقُ ضَغْطِ هيدروسِتاتِيكِي كَبِيرِ ( $10^7$  Gpa) عَلَى  $ZnO$  لِهَيْكَلِ Würtzite، إِلَى تَحْوِيلِهِ إِلَى طَوْرِ B1 (Rocksalt) عِنْدَ مُسْتَقَرِّ [31] وَالشَّكْلِ (2.I) يُبَيِّنُ التَّرْكِيبَ البُلُورِيُّ لِأُكْسِيدِ الزِّنْكِ ذَاتِ البِنْيَةِ السُّدَّاسِيَّةِ وَبِاعْتِبَارِ ثَوَابِتِ الشَّبَكَةِ المِنَالِيَّةِ  $a=b=3, 2498 \text{ \AA}$  وَ  $c = 5, 2066 \text{ \AA}$  [32].



Zinc-Blende

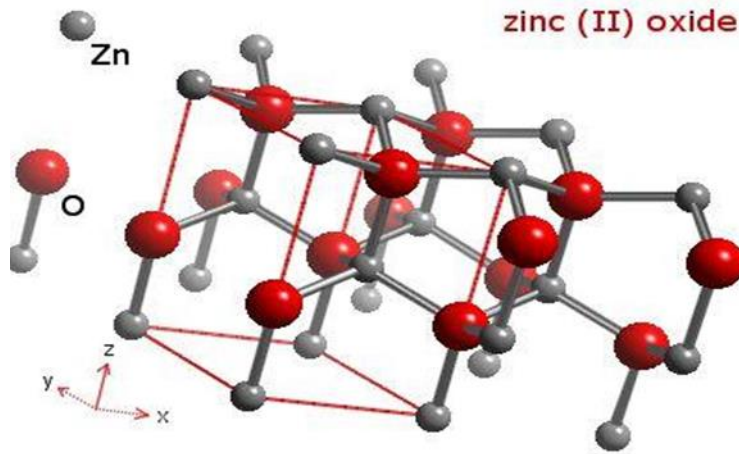


Wurtzite



Rock salt

الشُّكْلُ (1.I): حالاتُ تَبَلُّورِ أُكْسِيدِ الزِّنْكِ.



الشُّكْلُ (2.I): التَّرْكِيبُ البُلُورِيُّ لِأُكْسِيدِ الزِّنْكِ.

تتموقع ذرَّاتُ الزِّنْكِ وَالْأُكْسِجِينِ فِي مَوَاقِعِ Wyckoff 2b الْخَاصَّةِ بِالزُّمْرَةِ الْفَرَاغِيَّةِ او الْمَجْمُوعَةِ الْفَرَاغِيَّةِ (space

group) P6<sub>3</sub>mc وفق العَلاَقَةِ (1.I) [33, 34].

$$\text{Zn: } 0, 0, 0; 1/3, 2/3, 1/2 \quad (1.I)$$

$$\text{O: } 0, 0, \mu; 1/3, 2/3, \mu+1/2 \quad (2.I)$$

حيث  $\mu = 0,375$  وَمِنْهُ أَنَّ التَّوْزِيعَ الْإِلِكْتْرُونِيَّ لِلْأُكْسِجِينِ وَالزِّنْكِ هُوَ وَفْق الْعَلاَقَةِ (4-3.I) [35]:

$$\text{Zn: } 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 \quad (3.I)$$

$$\text{O: } 1s^2 2s^2 2p^4 \quad (4.I)$$

تُشكِّلُ حالات 2p مِنَ الأَكْسِجِينِ نِطاقَ التَّكافؤِ وَتُشكِّلُ حالات 4s مِنَ الزَّنْكِ مِنتَقَةَ التَّوَصِيلِ لِأَنْصَابِ التَّوَاقِلِ ZnO. حَيْثُ تَابِتُ الشَّبَكَةِ u بِلا أبعادٍ، وَيُحَدِّدُ طُولَ الأَرْتِبَاطِ المَوازِي لِلْمَحْوَرِ (OZ). وَيَتَعَلَّقُ بِتَوَابِتِ الشَّبَكَةِ العَلاقَةُ [36] (5.I)

$$u = \frac{1}{3} \left( \frac{a^2}{c^2} \right) + \frac{1}{4} \quad (5.I)$$

مِنَ هَذِهِ العَلاقَةِ، نَلاحِظُ أَنَّهُ إِذَا زَادَتِ النِّسْبَةُ (c/a) فَإِنَّ المَعَامِلَ u يَزِيدُ. تَظْهَرُ حَالَةُ الأِسْتِقْرَارِ لِهَذِهِ البِنْيَةِ فِي العَلاقَةِ (6.I):

$$0.225 \leq \frac{R_a}{R_c} \leq 0.414 \quad (6.I)$$

حَيْثُ يُشِيرُ  $R_a$  وَ  $R_c$  عَلَى التَّوَالِي إِلى نِصْفِ قَطْرِ الأَيُونِي وَنِصْفِ قَطْرِ الكَاتِيونِ. يَأْتِي أَصْلُ هَذَا الشَّرْطِ مِنَ الأَعْتِبَارَاتِ التَّالِيَةِ:

بِالنِّسْبَةِ لِلْبِنْيَةِ السُّدَاسِيَّةِ المُنْتَرَاةِ (HC)، لَدَيْنَا العَلاقَاتُ (8-7.I):

$$R_a + R_c = \frac{3}{8} c \quad (7.I)$$

$$\frac{c}{a} = \sqrt{\frac{3}{8}} c, \quad 2R_c < a \quad (8.I)$$

فِي الإِحْدَائِيَّاتِ الجُرَيْمِيَّةِ لَبِنِيَّةِ Würtzite المِثَالِيَّةِ  $u = 3/8 = 0.375$ :

تَمثِلُ  $\alpha$  وَ  $\beta$  زَوَايَا الرِّابِطَةِ وَتَسَاوِي  $109.07^\circ$  فِي بَلُورَةِ Würtzite المِثَالِيَّةِ.

حَيْثُ أَنَّ أَرْبَعَ ذَرَّاتِ أَكْسِجِينِ تَقَعُ فِي رُؤُوسِ رِبَاعِي السُّطُوحِ تُحِيطُ بِكُلِّ ذَرَّةٍ فِي الوَاقِعِ، ذَرَّةَ الزَّنْكِ لَيْسَتْ بِالصَّبْطِ فِي مَرْكَزِ رِبَاعِي الوُجُوهِ وَلَكِنَّهَا مَرَّاحَةٌ بِمَقْدَارِ  $0.11 \text{ \AA}$  فِي إِتْجَاهِ مُوَازٍ لِلْمَحْوَرِ c. لَذَلِكَ تُحَافِظُ جَزِيئَاتِ الأَكْسِيدِ، إِلى حَدِّ مَا، عَلَى فَرْدِيَّتِهَا، عَلَى عَكْسِ مَا يَتَوَقَّعُ مِنَ بَلُورَةِ أُبُونِيَّةِ بَحْتَه. تَرْجِعُ هَذِهِ الظَّاهِرَةُ إِلى القُطْبِ المُتَجَانِسِ لِروابِطِ Zn-O [37].

كما يَبينُ الجَدولُ (1.I). قِيمَةُ أنصافِ الأقطارِ الأيونيةِ للكاثيون والأنيون، في الواقع، تُحتلُّ ذَرَاتُ الزنكِ

والأكسجينِ 40% فقط من حجم البلورة ويمكنُ إعتبار انَّ السِّبْطَةَ أكثرها فراغاتٍ [38].

الجَدولُ (1.I): انصافِ الاقطار الذرّية والأيونية والتساهمية وفان دِر فالِ والبلورية لذرات الزنك والأكسجين

في ZnO .

انصاف اقطار ذرة (Å)	Zn .O
نِصْفُ القَطْرِ التساهمي	Zn : 1.31 - O : 0.73
نِصْفُ القَطْرِ الايوني	Zn : 1.3 - O : 0.60
نِصْفُ القَطْرِ الذري	Zn : 1.42 - O : 0.48
نِصْفُ القَطْرِ فان دير فال	Zn : 1.39 - O : 1.52
نِصْفُ القَطْرِ البلوري	Zn : 0.74 - O : 1.21

### 2.3.I الخصائص الضوئية (Optical characterization)

انَّ تفاعلَ الضوءِ (الموجة الكهرومغناطيسية) مع المادّة (الكثرونات المادة) يفسر بوضوح الخصائص الضوئية للمادة. سببُ امتصاصِ الموجة الكهرومغناطيسية التي تتفاعل مع أنصاف التوافق تماماً إذا كانت الطاقة المرتبطة بالموجة الكهرومغناطيسية قادرةً على نقل الإلكترونات من عصابة التكافؤ إلى عصابة التخل، أي، إذا كانت هذه الطاقة مساوية على الأقل لعرض فجوة عصابة الطاقة.

كما يختلف معامل الانكسار ومعامل الامتصاص لأوكسيد الزنك على شكل مادّة يساوي 2,0. وشكل طبقات رقيقة وفقاً لظروف إنتاج الطبقات. تتراوح قيمة معامل الانكسار بين 1,7 و 2,2 [39]. يمكن قياس عرض فجوة عصابة الطاقة بطرق مختلفة. على وجه الخصوص، استخدمت قياسات الامتصاص الضوئي والتفاديّة. في درجات الحرارة المنخفضة. هناك عدد قليل جداً من ناقلات الشحنات في انصاف التوافق النقيّة. حيث أنها شفافة للأشعة تحت الحمراء. تصبح ماصة فقط عندما يتم إثارة التحويلات بين عصابات الطاقة، لذلك نتوقع ملاحظة عتبة الامتصاص، والتي تحدّد عرض فجوة عصابة الطاقة. في حالة وجود فجوة مباشرة من انصاف التوافق، ترتبط طاقة الفوتون ارتباطاً مباشراً بفجوة عصابة الطاقة،  $h\nu = E_g$  [40]. يُعدُّ تحسين الفجوة مهمّاً جداً للتطبيقات الإلكترونية الضوئية.

إنَّ الشَّفَافِيَّةَ الضَّوئيةَ لـ ZnO في المَنَاطِقِ المَرئيةِ وَالقَرِيبَةِ مِنَ الأشعَّةِ تَحْتَ الحَمراءِ هي نَتِيجَةُ لِلمَجوَّةِ الواسِعَةِ  $(E_g = 3.37 \text{ eV})$  [41]، حيثُ الإمْتِصاصِ الأساسي لـ ZnO المَوْجُودِ في منطقة الأشعَّةِ فَوْقَ البَنفسجِيِّ إنَّ الطَّوَاهِرِ الضَّوئيةَ تَنقَسِمُ إلى قِسْمَيْنِ:

- طَّوَاهِرِ ضَّوئيةِ حُطِيَّةِ.
- طَّوَاهِرِ الضَّوئيةِ اللاخطية.

### 3.3.I الخصائص الكهربية (Electrical properties)

ترجع الناقليَّة الكهربية العالية لأكسيد الزنك النقي إلى التركيز العالي لحوامل الشحنة (الإلكترونات والثقوب)، كما أنَّ حركتها في الطبقات تكون متهورة أقل بكثير من تلك الموجودة في المادة. يعتبر أكسيد الزنك هو أحد أشباه التواجل من مجموعة  $A^{II}B^{VI}$ ، والتي لها فجوة عصابة الطاقة تبلغ حوالي  $E_g=3.37 \text{ eV}$ . يمكن تصنيفها بين أنصاف التواجل ذات فجوة واسعة. قد تختلف قيمة فجوة عصابة الطاقة هذه اعتمادًا على طريقة التحضير ومعدل التطعيم، بين  $3.30 \text{ eV}$  فولت و  $3.39 \text{ eV}$  [42, 43]. وبشكل خاص عن طريق إدخال ذرات الزنك الزائدة في الموضع الحلالي، أو عن طريق إنشاء فراغات الأكسجين (المراكز التي تم إنشاؤها تتصرف مثل المتبرعة بالإلكترون) [44]. عن طريق استبدال ذرات الزنك أو الأكسجين في الشبكة بذرات مختلفة التكافؤ.

من المثير للاهتمام أن نلاحظ أن التطعيم بعنصر الألمنيوم يقلل من تركيز الزنك في الموضع الحلالي، وبالتالي يقلل من سرعة أكسدة الزنك [45]. قد تكون هذه الظاهرة ذات أهمية كبيرة لأنها ستقلل إلى حد كبير من امتصاص الأكسجين، والذي كان أحد الأسباب الرئيسية للحد من استخدام ZnO كموصل شفاف.

في الممارسة العملية، يتم الحصول على نصف ناقل من النوع n فقط عن طريق التطعيم. يمكن أن تكون معدلات التطعيم التي تم الحصول عليها عالية جدًا (في حدود  $10^{20}$  ذرة /  $\text{cm}^3$ )، مما يجعل من الممكن تحقيق مقاومة منخفضة جدًا في حدود  $10^{-4} \text{ cm}$  [46].

### 4.3.I الخصائص الكيمياءية والتحفيزية (Chemical and catalytic properties)

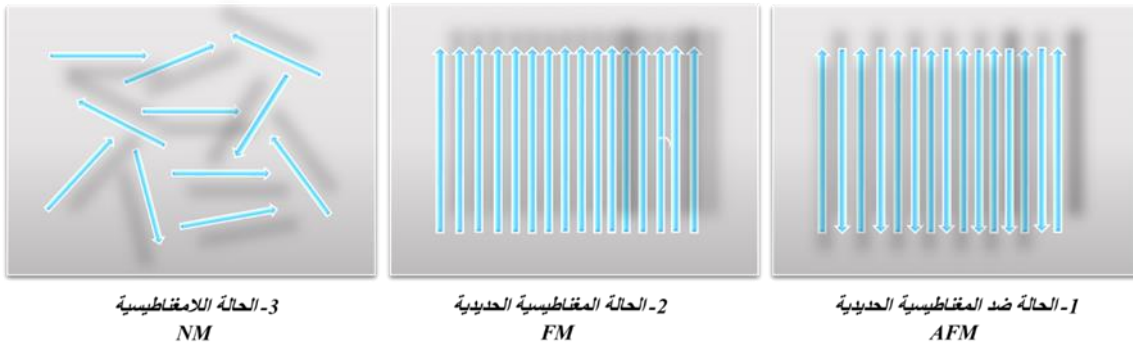
تَعْتَمِدُ قُدْرَةُ الْمَادَّةِ عَلَى أَنْ تَكُونَ مَحْفَرًا فِي نِظَامٍ مُعَيَّنٍ عَلَى طَبِيعَتِهَا الْكِيمِيَاءِيَّةِ وَخِصَائِصِ سَطْحِهَا. حَيْثُ تَعْتَمِدُ فَعَالِيَّتُهُ أُكْسِيدِ الزِّنْكَ عَلَى طَرِيقَةِ تَحْضِيرِهِ. يَرْجِعُ ذَلِكَ أَسَاسًا إِلَى التَّنَاسُقِ فِي الشَّبَكَةِ الْبَلُورِيَّةِ، وَإِلَى خِصَائِصِ أَشْبَاهِ التَّوَاقِلِ (الشَّوَاغِرِ، وَالدَّرَّاتِ فِي الْمَوَاضِعِ الْخَلَالِيَّةِ) [47].

يَسْتُخْدَمُ أُكْسِيدُ الزِّنْكَ كَمَحْفَرٍ وَمُسْتَشْعَرٍ غَازٍ مِثْلَ:  $H_2S$  [48]،  $CO_2$  [49] و  $H_2$  [50]. يُمَكِّنُ أَنْ يَعْْمَلَ كَمَحْفَرٍ كِيمِيَاءِيٍّ صَوْنِيٍّ لِعَدَدٍ مُعَيَّنٍ مِنَ التَّفَاعُلَاتِ مِثْلُ: تَحْضِيرِ بِيْرُوْكْسِيدِ الْهَيْدْرُوجِينِ [51] أَوْ أُكْسِدَةِ الْفِينُولَاتِ [52]. يَتِمُّ اسْتِخْدَامُ الْأَعْشِيَةِ الرَّقِيقَةِ مِنْ  $ZnO$  لِتَحْفِيزِ إِرْرَقِ الْمِيْثِيلِينِ [53-55].

### 5.3.I الخصائص المغناطيسية (Magnitcal properties)

إِنَّ كَثِيرًا مِنَ الْمَوَادِّ الْمَوْجُودَةِ فِي الطَّبِيعَةِ هِيَ مَرْكَبَاتٌ لَا مَغْنَطِيسِيَّةٌ وَعِنْدَ تَطْبِيقِ حَقْلِ مَغْنَطِيسِيٍّ خَارِجِيٍّ تَكْتَسِبُ الْبَعْضُ مِنْهَا خَاصِيَّةَ التَّمْعِنِطِ، عَلَى الْمُسْتَوَى الْإِلِكْتْرُونِيٍّ حَيْثُ تَصْطَفُّ الْإِلِكْتْرُونَاتُ تَحْتَ تَأْتِيرِ الْحَقْلِ الْمَغْنَطِيسِيِّ الْخَارِجِيِّ بَعْدَ طُرُقٍ كَمَا هُوَ مُوَضَّحٌ فِي الشَّكْلِ (3.I):

- الْحَالَةُ الْمَغْنَطِيسِيَّةُ الْحَدِيدِيَّةُ وَتَكُونُ جِهَةُ الْإِلِكْتْرُونَاتِ كُلِّهَا فِي جِهَةٍ الْحَقْلِ.
- حَالَةُ صِدِّ الْمَغْنَطِيسِيَّةُ الْحَدِيدَةِ وَتَكُونُ جِهَةُ الْإِلِكْتْرُونَاتِ فِي جِهَةٍ وَعَكْسِ جِهَةِ الْحَقْلِ، كَمَا أَنَّ هَذِهِ الْمَوَادِّ يُمَكِّنُ أَنْ تُعْتَبَرَ مِنَ الْحَالَةِ الْمَغْنَطِيسِيَّةِ وَصِدِّ الْمَغْنَطِيسِيَّةِ إِلَى الْحَالَةِ اللَّامَغْنَطِيسِيَّةِ إِذْ رَفَعْنَا دَرَجَةَ الْحَرَارَةِ إِلَى حَدِّ مُعَيَّنٍ تُسَمَّى دَرَجَةُ حَرَارَةِ كُورِيٍّ.



### الشُّكْل (3.I): حَالَاتُ تَوَاجُدِ السَّيِّنِ الِإِلِكْتْرُونِي.

تَتِمُّ دِرَاسَةُ الخِصَائِصِ المِغْنَطِيسِيَّةِ لِلطَّبَقَاتِ الرَّقِيقَةِ فِي مَجَالٍ وَّاسِعٍ لِلبَحْثِ وَلا سِيَّمَا أَنْصَافِ التَّوَاقِلِ المُخَفَّفَةِ المِغْنَطِيسِيَّةِ (DMS). سَمِّيَتْ انصَافِ التَّوَاقِلِ المُخَفَّفَةِ نِسْبَةً لِتَعْوِيضِ كَمِّيَّةِ مَنْ دَرَاتِهَا بِدَرَاتٍ لَهَا عَزْمٌ مِغْنَطِيسِيٌّ. قَصَدَ الحُصُولُ عَلَى انصَافِ تَوَاقِلِ دَاتٍ خِصَائِصِ الكِنْرُونِيَّةِ وَصُورِيَّةِ وَمِغْنَطِيسِيَّةِ فِي نَفْسِ الوَقْتِ. كَمَا إِنَّهُ يَفْتَحُ لَنَا آفَاقٌ كَبِيرَةً فِي مَجَالِ الإِلِكْتْرُونِيكِ الِإِسْبِينِي [56]. يُمَكِّنُ الحُصُولُ عَلَيْهَا بَرِيادَةَ كَمِّيَّةِ مَنْ دَرَاتٍ مَادَّةٍ مَا دَاتٍ خِصَائِصِ مِغْنَطِيسِيَّةِ مِثْلُ الحَدِيدِ، الكُوبَالِ، المُنْعِيدِ... إلخ إِلَى المَادَّةِ الأَمِّ نِصْفِ التَّاقِلَةِ. يُمَكِّنُ أَنْ تَجْتَمِعَ الخِصَائِصِ الكَهْرَبَائِيَّةِ وَالصُّورِيَّةِ فِي هَاتِهِ المَوَادِّ مَعَ الخِصَائِصِ المِغْنَطِيسِيَّةِ لِلمَوَادِّ الحَدِيدِيَّةِ، قَدْ يُصَاحِبُ هَذَا ارْتِفَاعَ دَرَجَةِ حَرَارَةِ كُورِي إِلَى دَرَجَةِ حَرَارَةِ العُرْفَةِ، وَقَدْ تَبَيَّنَ أَنَّ أكْسِيدَ الزنكِ لَمَّا نَضِيفَ إِلَيْهِ عُنْصُرَ الكُوبَالِ Co، تَظْهَرُ مِغْنَطِيسِيَّةٌ صَعِيفَةٌ فِي دَرَجَةِ حَرَارَةِ كُورِي القَرِيبَةِ مِنْ دَرَجَةِ حَرَارَةِ العُرْفَةِ، بَيْنَمَا التَّطْعِيمُ بِعُنْصُرِ المِغْنِيزِيومِ (Mn)، يَحْتَوِي عَلَى تَرَابُطٍ قُوِّيٍّ ضِدَّ المِغْنَطِيسِيَّةِ (Antiferromagnetic) بَعْدَ تَسْلِيْطِ الصَّوِّ عَلَيْهَا كَمَا لُوحِظَ أَنَّهُ فِي حَالَةِ التَّطْعِيمِ بـ (Mn)، يَظْهَرُ شَكْلَيْنِ مَادَّةٍ مُضَادَّةٍ لِلمِغْنَطِيسِيَّةِ (Antiferromagnetic) فِي حَالَةِ أكْسِيدِ الزنكِ (ZnO-Type n) وَمَادَّةٍ حَدِيدِيَّةٍ المِغْنَطِةِ (Ferromagnetic) فِي حَالَةِ أكْسِيدِ الزنكِ (ZnO-Type p) [57, 58].

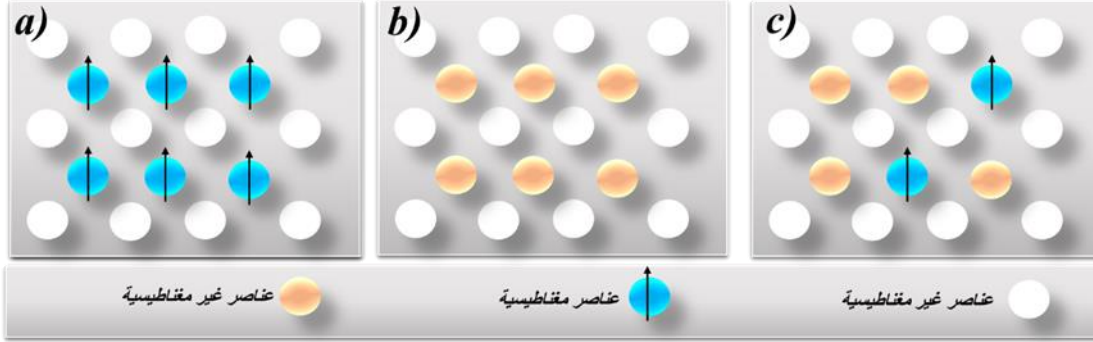
### 1.5.3.I. عَائِلَاتُ أَنْصَافِ التَّوَاقِلِ المِغْنَطِيسِيَّةِ

أَنْصَافِ التَّوَاقِلِ المِغْنَطِيسِيَّةِ يُمَكِّنُ أَنْ تَنْقَسِمَ إِلَى عَائِلَتَيْنِ كَبِيرَتَيْنِ هُمَا: أَنْصَافِ التَّوَاقِلِ حَيْثُ العَنَاصِرِ المِغْنَطِيسِيَّةِ تُشَكِّلُ شَبَكَةً دُورِيَّةً، وَأَنْصَافِ التَّوَاقِلِ المِغْنَطِيسِيَّةِ المُخَفَّفَةِ حَيْثُ العَنَاصِرِ المِغْنَطِيسِيَّةِ تَكُونُ مُوزَعَةً دَاخِلَ الشَّبَكَةِ فِي شَكْلِ عَشَوَائِيٍّ.

✓ أَنْصَافِ التَّوَاقِلِ مَعَ العَنَاصِرِ المِغْنَطِيسِيَّةِ لَهَا شَبَكَةٌ دُورِيَّةٌ

يَتَكُونُ هَذَا القِسْمُ فِي المَادَّةِ نِصْفِ نَاقِلَةٍ بِحَيْثُ كَمِّيَّةٌ كَبِيرَةٌ مِنَ العَنَاصِرِ المِغْنَطِيسِيَّةِ (عَنَاصِرِ انْتِقَالِيَّةِ، عَنَاصِرِ أَرْضِيَّةِ نَادِرَةٍ) تَدْخُلُ فِي المَادَّةِ لِتَنْتَظِمَ فِي شَبَكَةِ دُورِيَّةٍ مَعَ دَرَاتِ المَادَّةِ الأَمِّ دَاخِلَ الشَّبَكَةِ البُورِيَّةِ كَمَا هُوَ مُوَضَّحٌ فِي

**الشُّكْلِي (4.I)**، تَسَمَّى هَذِهِ الْمَوَادُّ أَنْصَافَ التَّوَاقِلِ الْمِغْنَطِيسِيَّةِ ذَاتِ التَّرْكِيزِ الْعَالِيِّ (Concentrated Magnetic Semiconductors) وَعَلَيْهِ أَنَّ الْبِنِيَّةَ الْبَلُورِيَّةَ لِهَذِهِ الْمَادَّةِ تَخْتَلِفُ بِشَكْلِ كَبِيرٍ عَنِ الْمَادَّةِ التَّقْلِيدِيَّةِ وَتَكْتَسِبُ أَهَمِّيَّةً كَبِيرَةً خَاصَّةً فِي صِنَاعَاتِ الْمِيكْرُو إِيْلِكْتْرُونِيَّكَ.



- a. أَنْصَافُ التَّوَاقِلِ حَيْثُ الْعَنَاصِرُ الْمِغْنَطِيسِيَّةُ تُشَكِّلُ شَبَكَةً دُورِيَّةً.  
 b. أَنْصَافُ تَوَاقِلُ التَّقْلِيدِيَّةِ بِدُونِ عَنَاصِرٍ مِغْنَطِيسِيَّةٍ.  
 c. أَنْصَافُ تَوَاقِلُ مِغْنَطِيسِيَّةٍ مُخَفَّفَةٍ حَيْثُ الْعَنَاصِرُ الْمِغْنَطِيسِيَّةُ تَتَوَزَّعُ بِشَكْلِ عَشْوَائِيٍّ.
- الشُّكْلِي (4.I)**: مَخْتَلِفُ أَنْصَافِ التَّوَاقِلِ ذَاتِ الْعَنَاصِرِ الْمِغْنَطِيسِيَّةِ.

✓ أَنْصَافُ التَّوَاقِلِ مَعَ الْعَنَاصِرِ الْمِغْنَطِيسِيَّةِ الْمُخَفَّفَةِ بِشَكْلِ عَشْوَائِيٍّ

تُمَيِّزُ مِنْ خِلَالِ الْمَادَّةِ الْأَصْلِيَّةِ التَّصَفِ النَّاقِلَةِ، عِدَّةُ أَنْوَاعِ ذَاتِ الْعَنَاصِرِ الْمِغْنَطِيسِيَّةِ الْمَتَوَضِعَةِ بِشَكْلِ عَشْوَائِيٍّ.

- a. نَوْعِ (III-V) حَيْثُ نَجِدُ بَيْنَ عُنْصُرَيْنِ عُنْصُرٍ مِغْنَطِيسِيٍّ.  
 b. نَوْعِ (IV) يِعْتَمِدُ عَلَى Ge، Si مطعم بعناصر  $^{[59]}Cr$ ،  $^{[60]}Mn$ ،  $^{[61]}Ni$ ،  $^{[59]}Fe$ .  
 c. نَوْعِ (IV-VI) مِثْلُ الْعَنَاصِرِ  $Pb_{1-X}YSnXMnYTe$   $^{[62]}$ .  
 d. نَوْعِ (II-VI) مِثْلُ  $CdMTe$   $^{[63]}$  وَ  $ZnMO$   $^{[64]}$  بِحَيْثُ M (أَيُونٌ مِنْ سِلْسَلَةِ الْمَعَادِنِ الْإِنْتِقَالِيَّةِ).  
 e. أَكْسِيدِ نِصْفِ نَاقِلَةِ  $TiO_2$   $^{[65]}$ ،  $SnO_2$   $^{[66]}$ ،  $HFO_2$   $^{[67]}$ .

يُوضِحُ الْجَدْوَلُ (2.I) مُخْتَلِفَ عَنَاصِرِ (DMS).

## الجدول (2.I): يُمَثِّلُ عَنَاصِرَ DMS فِي الجَدْوَلِ الدَّوْرِيِّ.

I	II	Valence mixte I, II, III...										III	IV	V	VI	VII	VIII
H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo		Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn

IV-IV III-V II-VI

## 6.3.I. الخصائص الكهرو انضغاطية

تَعْتَمِدُ هَذِهِ الْخَاصِيَّةُ بِتَطْبِيقِ ضَغْطِ مِيكَانِيكِي عَلَى الْمَادَّةِ لِتَوْليِدِ جَهْدٍ كَهْرَبَائِيٍّ وَالْعَكْسِ. تَعْتَبِرُ طَبَقَاتُ أُكْسِيدِ الزِّنْكِ أَوَّلَ مَادَّةٍ كَهْرُو انضغاطيةً. حَيْثُ أَظْهَرَ Song et al التَّأثيرَ الكهرو انضغاطيَّ لِأُكْسِيدِ الزِّنْكِ [68]. تَتَحَوَّلُ الطَّاقَةُ المِيكَانِيكِيَّةُ إِلَى كَهْرَبَاءٍ عِنْدَ ثَنِي سِلْكِ ZnO. هَذَا يُسَبِّبُ ظُهُورَ الشَّحْنَاتِ الكَهْرَبَائِيَّةِ (كَهْرُو انضغاطيةً). لِذَلِكَ فَهُوَ مُرْتَشِحٌ جَيِّدٌ لِتَنْقُلِ الشَّحْنَةَ، كَمَا أَصْبَحَ مَادَّةً جَيِّدَةً لِأَقْطَابِ الكَهْرَبَائِيَّةِ [69]. وَمِنْهُ فَإِنَّ أُكْسِيدَ الزِّنْكِ عَنِي بِشَكْلِ اسْتِثْنَائِيٍّ بِالْعَدِيدِ مِنَ الْخِصَائِلِ الفيزيائية (الضوئية والكهربية والميكانيكية) الَّتِي تَعْتَمِدُ عَلَى التَّشْكِلِ وَحَالَةِ سَطْحِ الْمَادَّةِ. وَيَسْتُخْدَمُ كَمَوَادِّ كَهْرُو انضغاطيةً فِي مَجَالِ حَسَّاسَاتِ الْغَازِ وَالمِيكَانِيكِ الْحَرَارِيِّ. كَمَا تُوجَدُ عِدَّةُ أَعْمَالٍ أُخْرَى بِالْخِصَائِلِ الكهروانضغاطية لـ ZnO الْمُطْعَمَ بِالفناديوم (V) مِنْ طَرَفِ Q Fan et al [70].

## 4.I. عُمُومِيَّاتُ حَوْلَ الطَّبَقَاتِ الرَّقِيقَةِ (Thin films)

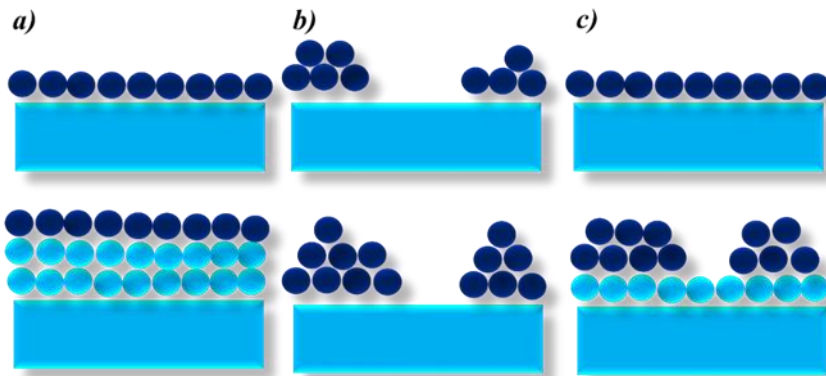
تَتَكَوَّنُ الطَّبَقَاتُ الرَّقِيقَةُ مِنْ تَرْتِيبِ لِعَنَاصِرِ مَادَّةٍ أَوْ عِدَّةِ مَوَادِّ مُتَرْتِبَةً فِي بُعْدَيْنِ (مَسْتَوِي)، بِحَيْثُ يَكُونُ البُعْدُ الثَّالِثُ صَغِيرًا جَدًّا، وَهُوَ مَا يُعْرَفُ بِالسَّمَكِ، وَالْفَرْقُ الْأَسَاسِيُّ بَيْنَ الْمَادَّةِ يَكْمُنُ فِي الْحَالَةِ الصَّلْبَةِ (ثَلَاثَةُ أبعادٍ) وَحَالَةِ الطَّبَقَاتِ الرَّقِيقَةِ، فِي الْحَالَةِ الْأُولَى يَبْنَى إِهْمَالُ تَأثيرِ الْحُدُودِ الْحَبِيبِيَّةِ وَكَذَلِكَ الْأَسْطَحِ فِي الْخَوَاصِ الفيزيائية وَالْكِيْمِيائية،

عَلَى الْعَكْسِ مِنْ ذَلِكَ، فِي حَالَةِ الطَّبَقَاتِ الرَّقِيقَةِ تَلْعَبُ الْحُدُودُ الْحَبِيبِيَّةُ (السَّطْحِيَّة) دَوْرًا كَبِيرًا فِي الْخِصَائِصِ الْفِيْزِيَاءِيَّةِ لِلْمَنْتِجِ النَّهَائِيِّ، وَالْمَيْزَةُ الرَّئِيسِيَّةُ الثَّانِيَّةُ أَنْ مَادَّةَ الطَّبَقَةِ الرَّقِيقَةِ تَتَكَنَّفُ دَائِمًا عَلَى الرِّكَيزَةِ أَوْ الْحَامِلِ، وَلِهَذِهِ الْمَيْزَةُ أَهْمِيَّةٌ كَبِيرَةٌ، لِأَنَّهَا يُؤَثِّرُ بِشَكْلِ مُبَاشِرٍ عَلَى الْخِصَائِصِ الْفِيْزِيَاءِيَّةِ لِلطَّبَقَاتِ.

#### 1.4.I آليات نمو الطبقات الرقيقة، التنوية والنمو

تَسْتَدْعِي ظَاهِرَةٌ نُمُو التَّوَاةِ دِرَاسَةَ الْأِسْتِقْرَارِ الدِّيْنَامِيكِيِّ الْحَرَارِيِّ لِلْمَرَاكِجِ بِالإِضَافَةِ إِلَى حَرَكِيَّةِ إِتْقَالِهَا، وَالَّتِي يُمْكِنُ تَقْسِيمَهَا إِلَى ثَلَاثِ مَرَاكِجٍ. هِيَ التَّنْوِيَّةُ تُنْجِجُ عَدَدًا كَبِيرًا مِنَ الْبُلُورَاتِ الصَّغِيرَةِ (التَّوَى) بِتَوْزِيْعٍ صَبِيحِ الْحَجْمِ. فِي الْمَرْحَلَةِ الثَّانِيَّةِ، تَنْمُو التَّوَى الَّتِي تَمَّ إِشَاؤُهَا بِحَجْمٍ كَافٍ بِسُرْعَةٍ عَلَى حِسَابِ الْمَرْحَلَةِ السَّابِقَةِ حَتَّى يَتَبَقَّى مَرْحَلَةٌ وَاحِدَةٌ فَقَطْ. وَالْمَعْرُوفَةُ بِاسْمِ الْأَلْتِحَامِ، تَنْمُو حَبِيبَاتِ الْمَرْحَلَةِ الْجَدِيدَةِ فِي الْحَجْمِ عِنْدَمَا تَتَجَمَّعُ لِتَقْلِيلِ الْمُحْتَوَى الْحَرَارِيِّ السَّطْحِيِّ الْحَرِّ. تَنْمُو الْحُبُوبِ الْأَكْبَرَ (الْأَكْثَرُ إِسْتِقْرَارًا) عَلَى حِسَابِ الْأَصْغَرِ. وَبِالتَّالِي، يَتِمُّ تَقْلِيلُ عَدَدِ الْحُبُوبِ بِشَكْلِ كَبِيرٍ خِلَالَ هَذِهِ الْمَرْحَلَةِ. يُمْكِنُ مَلَاْحِظَةُ نُمُو الطَّبَقَاتِ الرَّقِيقَةِ وَفِي ثَلَاثِ أَنْمَاطٍ مُوَضَّحَةٌ فِي الشَّكْلِ (5.I):

- نَمَطٌ نُمُو ثُنَائِيٍّ الْأَبْعَادِ  $2d$  حَيْثُ تَتَرَسَّبُ الذَّرَائِثُ أَعْيَشِيَّةً عَلَى حَدِّهِ عَلَى الرِّكَيزَةِ وَعَادَةً مَا تَسْمَى نَمَطٌ (Frank-Van der Merwe).
- نَمَطٌ نُمُو ثَلَاثِيٍّ الْأَبْعَادِ حَيْثُ تَنْمُو الْأَعْيَشِيَّةُ الرَّقِيقَةُ عَمُودِيًّا عَلَى سَطْحِ الرِّكَيزَةِ فِي مَجْمُوعَاتٍ وَتُسَمَّى (Volmer-Weber).
- النَمَطُ الْمُخْتَلَطُ، الَّذِي يُسَمَّى (Stanski-krastanov)، هُوَ مَزِيْجٌ بَيْنَ التَّمُودَجِّينِ السَّابِقَيْنِ.



الشَّكْلِ (5.I): نَمَازِجُ نُمُو الطَّبَقَاتِ الرَّقِيقَةِ.

### 5.I. تَقْنِيَّاتُ تَرْسِيبِ الطَّبَقَاتِ الرَّقِيقَةِ

إِنَّ التَّطْبِيقَاتِ الوَاسِعَةَ وَالْمُهَمَّةَ الطَّبَقَاتِ الرَّقِيقَةِ دَفَعَتِ البَاحِثِينَ إِلَى اسْتِخْدَامِ طُرُقٍ مُخْتَلَفَةٍ لِتَحْضِيرِهَا وَتَبْجِجَةِ لِلتَطَوُّرِ العِلْمِيِّ فَقَدْ تَطَوَّرَ تَحْضِيرُ الطَّبَقَاتِ وَأَصْبَحَتْ عَلَى دَرَجَةِ عَالِيَةٍ مِنَ الدَّقَّةِ فِي تَحْدِيدِ سَمَكِ الطَّبَقَةِ وَتَجَانُسِهِ وَبِمُكِنِّ تَقْسِيمِ طُرُقِ التَّحْضِيرِ إِلَى تَوْعِينَ أُسَاسِيَّينِ فِيزِيَاءِيَّةٍ وَكِيمِيَاءِيَّةٍ:

#### 1.5.I. تَرْسِيبُ الطَّبَقَاتِ الرَّقِيقَةِ بِالطَّرْقِ الفِيزِيَاءِيَّةِ

تَقْنِيَّةُ التَّرْسِيبِ بِالطَّرْقِ الفِيزِيَاءِيَّةِ لَدَيْهَا مَزَايَا أَكْثَرُ مِنَ التَّرْسِيبِ الكِيمِيَاءِي، عَلَى سَبِيلِ المِثَالِ الطَّبَقَاتِ تَكُونُ أَكْثَرَ كَثَافَةً وَمُرَاقِبَةً العَيْنَةَ يَكُونُ أَسْهَلُ بِالإِضَافَةِ إِلَى أَنَّ العَمَلِيَّةَ تَكُونُ عَيْرَ مَلَوْنَةٍ مِثْلُ:

#### 1.1.5.I. الاستئصال الليزري (Laser ablation)

يُظْهِرُ المَبْدَأُ الأَسَاسِيُّ لـ PLD (التَّرْسِيبِ بِالإِسْتِئْصَالِ اللِّيزْرِيِّ) المَوْضَحَ فِي الشُّكْلِ (6.I). تَتَضَمَّنُ هَذِهِ التَّقْنِيَّةُ تَرْكِيزَ إِشْعَاعِ لِيْزِرٍ شَدِيدِ الكَثَافَةِ عَلَى سَطْحِ الهَدَفِ، حَيْثُ يُنْمِ إِمْتِصَاصِ الحَرَمَةِ جُرْئِيًّا. يَنْتِجُ تَجْرِيدُ كَمِيَّةٍ كَبِيرَةٍ مِنَ المَادَّةِ المُرَادِ تَرْسِيبِهَا عَلَى شَكْلِ بَحَارٍ كَثِيفٍ مُضِيءٍ (بلازما)، تَعْتَمِدُ عَنَتَهُ كَثَافَةُ الطَّاقَةِ الَّتِي تُنْشَأُ مِنْهَا عَلَى المَادَّةِ المُسْتَهْدَفَةِ، وَتَشَكُّلُهَا وَخِصَائِصِ مَصْدَرِ اللِّيزِرِ مِثْلُ الطُّوْلِ المَوْجِيِّ وَمُدَّةِ النَّبْضِ [71].

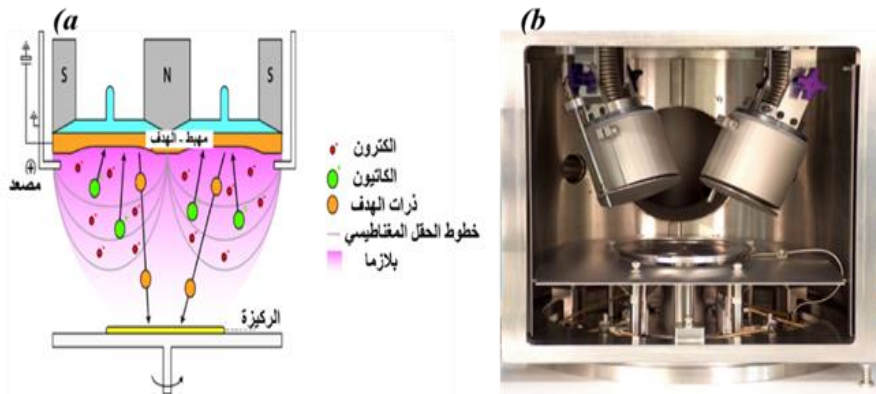


الشكل (6.I): (a) : رسم بياني (b) : صورة لمبدأ الاستئصال بالليزر [71].

تتراوح عتبه أشعة الليزر من النوع فوق البنفسجي بشكل عام من 10 إلى  $50 \text{ MW/cm}^2$  ، للنضات الزمنية في نطاق النانو ثانية [72]. تقع التركيز على بعد بضعة سنتيمترات من الهدف وتتكثف جزيئات الهدف على سطحها. يحدث نمو الطبقات دفعة بعد النبض. أثناء عملية النمو، يمكن إدخال غاز محايد أو تفاعلي. وتسخين الركيزة أثناء النمو لتوفير طاقة إضافية للأنواع الممتصة وبالتالي تعزيز تبلور الطبقة الرقيقة [71]. تم تحضير العديد من الطبقات الرقيقة بهذه الطريقة منها ZnO المطعم بالنحاس [73].

### 2.1.5.I الرش المهبطي (Sputtering)

يوضح الشكل عمليته الترسيب بطريقة الرش المهبطي الشكل (7.I). حيث تم إخراج ذرات السطح من الهدف بواسطة الذرات المتأينة لغاز محايد مثل الأرجون ونقلها إلى الركيزة. يمكن أن يكون المعدن المستخدم من الذهب أو الألومنيوم أو الكروم. تتم عملية المعدن تحت فراغ وتسخين المعدن بتأثير جول عن طريق حث تيار عالي. يتم قياس السمك للطبقات المترسبة بواسطة ميزان كوارتز [74]. ومنه تم تحضير طبقات ZnO المطعم Cu بواسطة A Sreedhar et al [75].

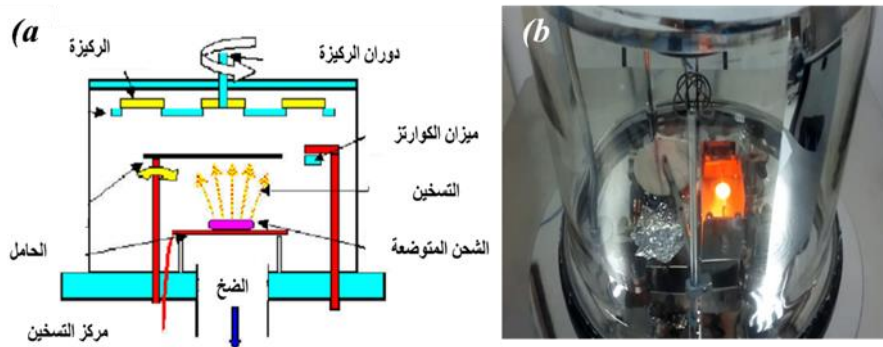


الشكل (7.I) : (a) : رسم بياني (b) : صورة لمبدأ الرش المهبطي [76].

### 3.1.5.I التبخير (Evaporation)

تتم عملية الترسيب بطريقة التبخير الموضحة في الشكل (8.I). وذلك بالحصول على أبخرة المادة المراد ترسيبها عن طريق تسخينها بوسائل مختلفة: تأثير جول أو الحث (إقتران مولد عالي التردد) أو مدفع إلكتروني أو شعاع ليزر أو قوس كهربائي. يتم التبخير تحت فراغ عالي (ضغط من  $10^{-4}$  إلى  $10^{-3} \text{ Pa}$ ). إذا كان الضغط منخفض تكون الرواسب

صَعِيفَةٌ الْأَلْتِصَاقِ وَعَالِبًا مَا تَكُونُ غَيْرَ مُتَبَلُّورَةٍ [77]. وَاسْتَعْمَلَتْ هَذِهِ الطَّرِيقَةَ فِي تَحْضِيرِ طَبَقَاتِ أَكْسِيدِ الزِّنْكِ الْمُطَعَّمِ بِعُنْصُرِ التِّيْكَالِ مِنْ طَرَفِ H Ahmoum et al [78].



الشكل (8.I): (a): رسم بياني (b): صورة لمبدأ التبخير [79].

### 2.5.I. التَّرْسِيبُ لِلطَّبَقَاتِ الرَّقِيقَةِ بِالطَّرْقِ الْكِيمِيَاءِيَّةِ

تَسْتَعْمَدُ هَذِهِ الطَّرْقِ لِإِنتَاجِ مَوَادِّ صَلْبَةٍ عَالِيَةِ الْأَدَاءِ وَعَالِيَةِ التَّفَاوَةِ حَيْثُ تُعْرَضُ الرِّكِيزَةُ إِلَى مَجْمُوعَةٍ مُتَطَايِرَةٍ مِنَ الْأَبْجَرَةِ وَالَّتِي تَتَفَاعَلُ عَلَى سَطْحِهَا لِتُعْطِيَ الْمَادَّةَ الْمُرَادَ تَرْسِيبِهَا. تُوجَدُ مَجْمُوعَةٌ كَبِيرَةٌ مِنْ طَّرْقِ التَّرْسِيبِ الْكِيمِيَاءِيَّةِ مِنْهَا:

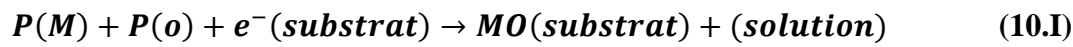
#### 1.2.5.I الكهروكيميائية (Electrodeposition)

تَعْتَمِدُ التَّفَقِيَّةُ الْكِهْرُوكِيمِيَاءِيَّةُ لِتَرْسِيبِ الطَّبَقَاتِ الرَّقِيقَةِ الْمَوْضَحَةِ فِي الشُّكْلِ (9.I). عَلَى وُجُودِ رَكِيزَةٍ نَاقِلَةٍ مِثْلُ (ITO، FTO). مِنْ أَجْلِ تَرْسِيبِ الطَّبَقَاتِ عَلَيْهَا وَالْعَمَلِ كَمُهَيْطٍ وَنَسِيجٍ فِي الْمَحْلُولِ الْمَكُونِ مِنْ أَيُونَاتِ مَعْدِنِيَّةٍ مِنَ الشَّحْنِ الْمَوْجِبَةِ مِنْ خِلَالِ تَطْبِيقِ تَيَّارِ كَهْرَبَائِيٍّ يَعْملُ عَلَى هِجْرَةِ الْأَيُونَاتِ نَحْوَ الْقُطْبِ السَّلْبِ، بِاتِّجَاهِ الرِّكِيزَةِ يَتِمُّ تَحْضِيرُ أَيُونَاتِ الْمَعْدِنِ  $M^{n+}$  بِوَأَسْطَةِ الْإِلِكْتْرُونَاتِ  $e^-$  الَّتِي يُوفِّرُهَا الْمُهَيْطُ الَّتِي يَتَرْسَبُ عَلَيْهِ عَلَى شَكْلِ مَعْدِنٍ كَمَا هُوَ مَوْضِعٌ فِي الْعَلَاقَةِ (9.I):



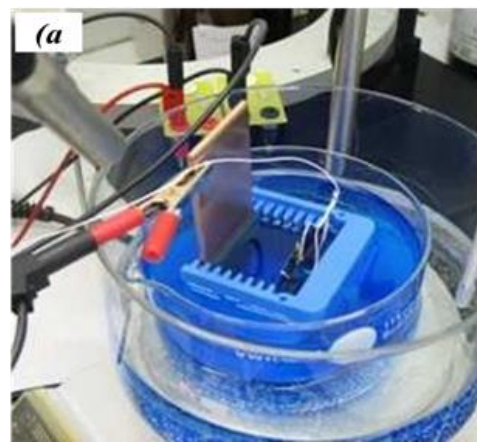
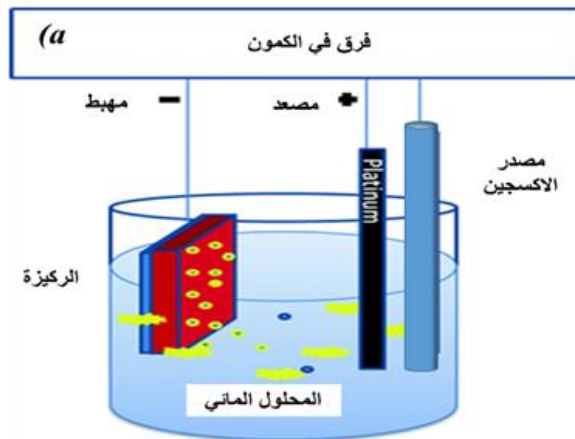
تَحْتَلِفُ الْيَتَةُ التَّرْسِيبِ الْكَهْرَبَائِي لِلْأَكْسِيدِ عَنِ الْيَتَةِ الْمَعْدِنِ الْبَسِيطِ؛ يُمَكِّنُ تَلْخِصُ تَفَاعُلِ تَكْوِينِ الْأَكْسِيدِ الْكُلِّيِّ

عَلَى التَّحْوِ التَّالِي (10.I):



حَيْثُ P(M) مَصْدَرٌ لِلْمَعْدِنِ وَ P(O) مَصْدَرٌ الْأَكْسِجِينِ، يَجِبُ إِذَابَةُ الْأَخِيرِ فِي مَحْلُولٍ. كَمَا قَامَ الْعَدِيدُ مِنَ

الْبَاحِثِينَ بِاسْتِخْدَامِ هَذِهِ التَّقْنِيَّةِ مِثْلُ: F Rasouli et al بِتَحْضِيرِ ZnO الْمَطْعَمِ بِعُنْصُرِ النَّحَاسِ [80].



الشُّكْل (9.I): (a): رَسْمٌ بَيَانِيٌّ (b): صَوْرَةٌ لِمَبْدَأِ الْكَهْرُوكِيمِيَاءِيَّةِ [81].

### 2.2.5.I الرش الكيمياءى (Spray pyrolysis)

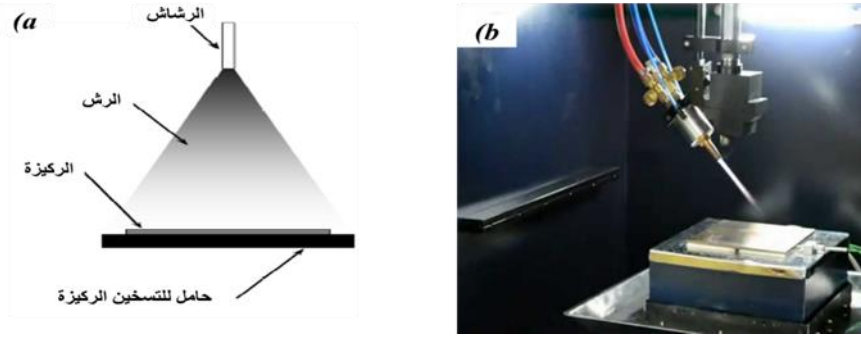
تَعْتَمِدُ هَذِهِ الطَّرِيقَةُ الْمَوْضَحَةَ فِي الشُّكْل (10.I). بَرَشَ مَحْلُولٌ يَحْتَوِي عَلَى الذَّرَاتِ الْمَادَّةِ الَّتِي يَمَكِّنُ تَرْسِيبَهَا،

بِشَكْلِ غَامٍ كَلُورِيدَاتٍ أَوْ نَتْرَاتٍ قَابِلَةٌ لِلدَّوْبَانِ بِسَهُولَةٍ فِي الْمَاءِ أَوْ الْكُحُولِ. يَتِمُّ رَشُّ الْمَحْلُولِ عَلَى سَطْحِ سَاخِنٍ يَتَرَاوَحُ

بَيْنَ 200-500 دَرَجَةِ مَوْيَّةٍ تَسْمُحُ بِتَنْشِيطِ التَّفَاعُلِ الْكِيمِيَاءِيِّ عَلَى السَّطْحِ، وَتَبْحَرُ الْمَذِيبَاتُ الْمُتَوَاجِدَةَ فِي الْمَحْلُولِ،

[82]. حَيْثُ يَحْدُثُ تَفَاعُلٌ كِيمِيَاءِيٌّ يُنتِجُ عَنْهُ طَبَقَةً رَقِيقَةً. وَاسْتَعْمَلَتْ هَذِهِ التَّقْنِيَّةُ بِوَاسِطَةِ S Roguai et al لِتَحْضِيرِ

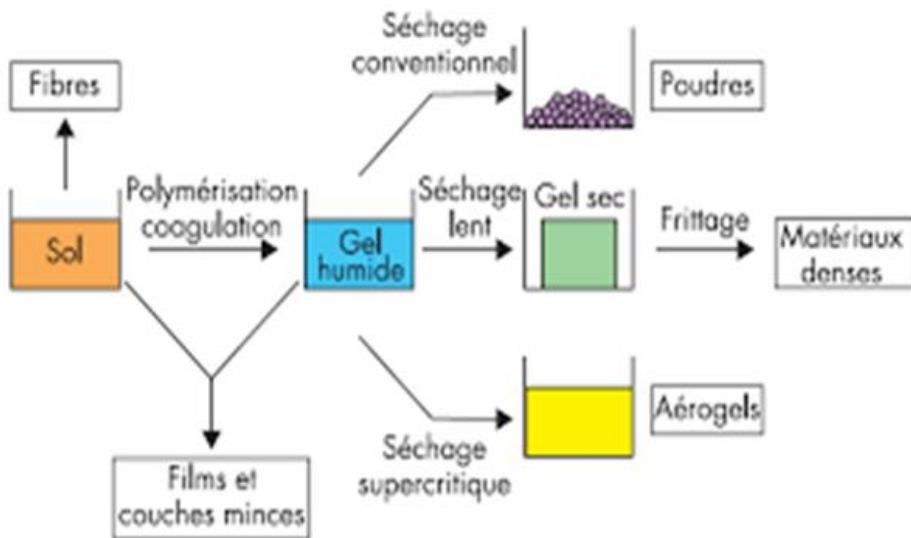
ZnO الْمَطْعَمِ بِCu [83].



الشَّكْل (10.I): (a) :رَسْمٌ بِيَانِي، (b) : صورة لِلرَّشِّ الكِيمِيَائِيِّ [84].

### 3.2.5.I سائل-هلام (sol gel)

تُعَدُّ تَقْنِيَةُ المَحْلُولِ الهَلَامِيِّ مِنَ التَّقْنِيَّاتِ المُكْتَشَفَةِ قَدِيمًا لَكِنَّ العَمَلَ بِهَا بَدَأَ فِي سِتِّينِيَّاتِ القَرْنِ المَاضِي مَعَ تَزَايُدِ اسْتِخْدَامِ هَذِهِ التَّقْنِيَّةِ لَمَّا فِيهَا مِنْ مُمَيَّزَاتٍ لَا تَتَوَاجَدُ فِي الطَّرِيقِ الأُخْرَى. وَهِيَ أَحَدُ تَقْنِيَّاتِ الكِيمِيَاءِ الرُّطْبَةِ تُسْتَعْمَدُ فِيهَا سَوَائِلَ خِلَالَ التَّخْضِيرِ لِإِنْتِاجِ طَائِفَةٍ عَرِضَةٍ مِنَ المَوَادِّ العُضْوِيَّةِ وَعَيْرِ العُضْوِيَّةِ، وَمِنْ أكاسيدِ المَوَادِّ العِلَازِيَّةِ (المُعْدِنِيَّةِ). وَتَعْتَبَرُ هَذِهِ الطَّرِيقَةُ صَدِيقَةً لِلْبَيْئَةِ حَيْثُ لَا يُنْتِجُ عَنْهَا مَوَادَّ ضَارَّةً بِالوَسْطِ. كَمَرْحَلَةٍ أُولَى يُثْمِ إِذَابَةَ مَسَاحِقِ حَبِيبَاتِ المَوَادِّ الأُولِيَّةِ سَابِقَةَ التَّخْضِيرِ وَالتِّي يُطْلَقُ عَلَيْهَا السَّوَالِفُ Precursors وَنَتِيجَةُ التَّفَاعُلَاتِ المُصَاحِبَةِ لِإِذَابَةِ السَّوَالِفِ فِي المَحْلُولِ الَّدِّي يَكُونُ إِمَّا حَمُضٌ، قَاعِدَةٌ، مَاءٌ، كَحُولٌ، يَتَكَوَّنُ مَا يُعْرَفُ بِاسْمِ الصُّوْلِ Sol أَوِ المَحْلُولِ الهَلَامِيِّ كَمَا فِي الشَّكْلِ (11.I).



### الشكل (11.I): التحولات الكيميائية من السائل إلى هلام (Sol-Gel).

وَنَسْتَطِيعُ اسْتِخْدَامَ المَحْلُولِ النَّاتِجِ لِعَمَسِ اسْطِطْحٍ لِتَشْكِيلِ مُنِجَاتٍ فِلِزِّيَّةٍ وَعَبْرِ فِلِزِّيَّةٍ حَيْثُ تَتَرَسَّبُ جزيئات على الأسطح في صور طبقاتٍ وَنَسْتَطِيعُ التَّحَكُّمَ فِي سَمَكِهَا وَقَفَا لِلْعَرَضِ وَالِاسْتِخْدَامِ المَطْلُوبِ كَمَا يَتِمُّ تَرْسِيبُ طَبَقَاتٍ رَقِيقَةٍ عَن طَرِيقِ الطَّرْدِ المَزَكْرِي وَهِيَ الطَّرِيقَةُ الَّتِي تَمَّ اسْتِخْدَامُهَا فِي دِرَاسَتِنَا. إِذْ تَعَدَّ هَذِهِ الأَخِيرَةَ، مِن أبْسَطِ الطَّرِيقِ المُسْتَعْمَلَةِ لِإِنْتِاجِ الشَّرَائِحِ الإِلِكْتُرُونِيَّةِ وَأَقَلَّهَا تَكْلِفَةً كَمَا يَسْتِخْدِمُ المَحْلُولُ النَّاتِجُ فِي تَعْطِيبَةِ أسْطِطْحِ المُعَدَّاتِ لِجَمَاعِيَّتِهَا مِنَ التَّآكِلِ وَالصَّدَأِ... إلخ كَمَا يُمَكِّنُ تَوْظِيفَ المَحْلُولِ لِإِنْتِاجِ مَسَاحِقِ الحَبِيبَاتِ النَانُويَّةِ فَائِقَةِ التَّعْمُومَةِ.

وبعد نزع وإزالة الماء من المحلول يتكون لنا الهلام Gel الذي يجفف تجفيفاً سريعاً للحصول على مواد هلامية، وهي عبارة عن جسيمات نانوية تشكل في تجمعاتها أشكال صلبة عالية النقاوة ولكنها غروية وغير متماسكة وتتمتع بلزوجة عالية [85]. يَسْمُحُ اسْتِخْدَامُ المَحَالِيلِ القَادِرَةِ عَلَى الخُضُوعِ لِعَمَلِيَّةِ إِنْتِقَالِ سَائِلِ-هَلَامٍ، بِتَطْوِيرِ طَبَقَاتٍ رَقِيقَةٍ يُمَكِّنُ أَنْ يَتَرَاوَحَ سَمَكُهَا بَيْنَ 1 نَانُومِتْرٍ وَ1 مَائِكْرُومِتْرٍ. هَذِهِ الخَاصِيَّةُ مُمَكِّنَةٌ بِشَكْلِ خَاصٍ بِفَضْلِ سُهولَةِ الطَّرِيقَةِ، وَالَّتِي سَيَتِمُّ تَفْصِيلُهَا أَدْنَاهُ بِطَرِيقَتَيْنِ.

#### السوالف (The precursors)

السوالف المَوَادُّ الأَوَّلِيَّةُ المُسْتِخْدَمَةُ عَالِبًا فِي عَمَلِيَّةِ sol-gel هي عبارة عن مواد ذات الصيغة العامة  $M(OR)_n$  حَيْثُ M تُشِيرُ إِلَى مَعْدِنِ التَّكَاوُفِ وَ R جَذْرٌ مِنَ التَّوَجُّعِ  $(-C_nH_{2n+1})$ . يُمَكِّنُ أَنْ تَكُونَ ذَاتُ تَقَاوَةٍ عَالِيَةٍ جِدًّا وَقَابِلِيَّةٍ دَوَابَانَ عَالِيَةٍ فِي مَجْمُوعَةٍ مُتَنَوِّعَةٍ مِنَ المذِيبَاتِ العُضُويَّةِ. تَمَّتْ دِرَاسَةُ التَّرْكِيبِ وَسُلُوكِ التَّفَاعُلِ والخِصَائِصِ الفِيزِيَاءِيَّةِ لِهَذِهِ المَوَادِّ عَلَى نِطَاقٍ وَاسِعٍ، وَبِالتَّالِي، سَيَتِمُّ فَحَقُّ تَذَكُّرِ الخِصَائِصِ الرَّئِيسِيَّةِ الأَلَزَمَةِ لِفَهْمِ تَفَاعُلَاتِهَا فِي المَحْلُولِ [86].

#### ● أَلِيَّاتُ تَفَاعُلِ تَخْلِيقِ سَائِلِ-هَلَامٍ

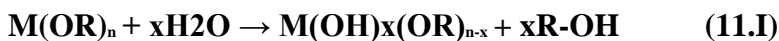
تُنْقَسِمُ الأَلِيَّةُ الكِيمِيَاءِيَّةُ لِلتَّحْوُلِ إِلَى مُرَحَلَتَيْنِ:

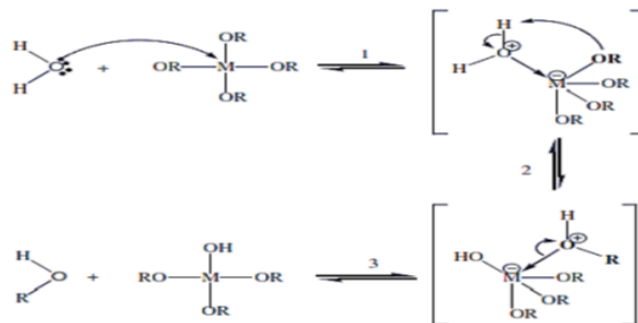
● التَّحْلُلُ المَائِي الَّذِي يَتَوَافَقُ مَعَ تَفَاعُلِ التَّنْشِيطِ.

● التَّكثِيفُ-البَلْمَرَةُ وَهِيَ مَرَحَلَةُ نُمُو السِّلْسِلَةِ [87].

#### a. التحلل المائي (Hydrolysis)

يَكشِفُ التَّحْلُلُ المَائِي لِسِوَالِفِ العُضُويَّةِ المُعَدِّيَّةِ عَن مَجْمُوعَةِ كَحُولِ R-OH وَفِي المَعَادِلَةِ (12.I):





الشُّكْل (12.I): آليَّةُ التَّحْلُلِ المَائِيِّ لِلألوَكْسِيدَاتِ المَعْدِنِيَّةِ [87].

### b. التَّكثِيفُ المُنْعَدِدُ (Polycondensation)

تفاعل كيميائي حيث تتم في هذه المرحلة تشكل عدة جزيئات متنوعة على أساس جزيئات أخف. في السلاسل الجزيئية الناتجة، يتم التخلص من بقايا التفاعل عن طريق التقاطعات لتؤدي في النهاية إلى بوليمر.

#### 4.2.5.I. العَوَامِلُ المُوَثِّرَةُ عَلَى حَرَكِيَّةِ التَّفَاعُلِ

يعتمد التفاعل الكيميائي سائل هلام على العديد من العوامل التي يجب أخذها بعين الاعتبار في عملية الإنتاج

مثل:

#### ✓ درجة الحرارة

درجة الحرارة لها تأثير على نَسَبِ التَّحْلُلِ المَائِيِّ وَالتَّكثِيفِ فِي تَحْضِيرِ المَحْلُولِ، حيث كلما زادت دَرَجَةُ الحَرَارَةِ زَادَ التَّحْلُلُ لِلْمَوَادِّ الأَوَّلِيَّةِ وَسُرْعَةُ التَّفَاعُلِ دَاخِلَ السَّائِلِ.

#### ✓ اِخْتِيَارَ الألوَكْسِيدِ وَتَرْكِيضِهِ

يَتِمُّ إِجْرَاءُ هَذَا الإِخْتِيَارِ وَفَقًّا لِتَفَاعُلِ الألوَكْسِيدِ وَنَوْعِ العَيْنَةِ المُرَادِ إِنتَاجَهَا. أَمَّا بِالنَّسَبَةِ لِلتَّرْكِيزِ فِي المَحْلُولِ، فَهُوَ مُهْمٌ بِشَكْلِ خَاصٍ أثنَاءَ التَّكثِيفِ؛ فِي الوَاقِعِ، كَلَّمَا كَانَ التَّرْكِيزُ مُنخَفِضًا، كَلَّمَا كَانَتِ الجُزِيئاتُ القَادِرَةُ عَلَى الإِرتِبَاطِ بِعِيدَةٍ عَن بَعْضِهَا البَعْضِ، مِمَّا يُؤَخِّرُ التَّفَاعُلَاتِ.

#### ✓ المذيب

الألوَكْسِيدَاتِ عَيْرٌ قَابِلَةٌ لِلإِمْتِزَاجِ فِي المَاءِ، لِذَلِكَ مِنَ الصَّرُورِيِّ خَلَطَ المَوَادِّ الأَوَّلِيَّةِ وَالمَاءِ وَإِخْتِيَارِ المَحْفِزِ، فِي مَذِيبٍ مُشْتَرَكٍ. مِنَ الأَفْضَلِ بَعْدَ ذَلِكَ إِسْتِخْدَامِ الكُحُولِ المُقَابِلِ لِإِربَاطِ RO<sup>-</sup> لِالألوَكْسِيدِ، وَذَلِكَ لِتَجَنُّبِ التَّفَاعُلَاتِ

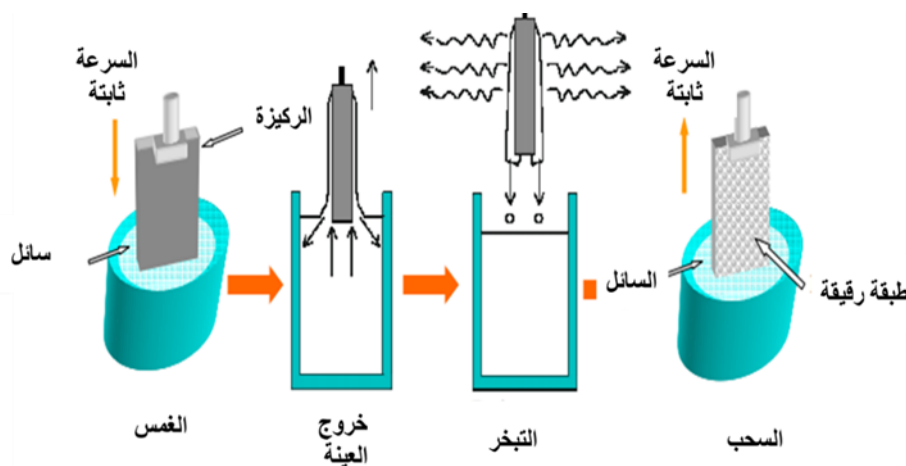
المُحْتَمَلَةَ بَيْنَ المَكُونَاتِ المُخْتَلِفَةِ الَّتِي يَمَكِّنُ أَنْ تُعَدَّلَ حَرَكِيَّتُهُ التَّفَاعُلِ. لِذَلِكَ فَإِنَّ سَائِلَ sol البَادِيَّ يَكُونُ بِشَكْلِ عَامِ مَحْلُولِ كُحُولِيٍّ.

### ✓ دَرَجَةُ حُمُوضَةِ المَحْلُولِ (اِخْتِيَارَ المَحْفَزِ)

بِالنَّظَرِ إِلَى الآليَاتِ الَّتِي يَنْطَوِي عَلَيْهَا تَكْوِينُ هَلامِ، يَبْدُو مِنَ الوَاضِحِ أَنَّ الأَسَ الهيدروجيني سَيَلْعَبُ دَوْرًا مُهِمًّا فِي تَطْوِيرِ التَّفَاعُلَاتِ؛ فِي الوَاقِعِ، لَا تَمَلُكُ أيونات  $H_3O^+$  و  $OH^-$  نَفْسُ التَّأثيرِ عَلَى نَوْعِي التَّفَاعُلِ:  $H_3O^+$  الكاتيون، الَّذِي يَجْذِبُ بِالأَكْسِجِينِ، يُسَهِّلُ إِسْتِبْدَالَ مَجْمُوعَاتِ OR بواسطة  $OH^-$  (التَّحَلُّلُ المَائِيَّ)، بَيْنَمَا  $OH^-$  أَيُونٌ يَجْذِبُ بِوَأَسْطَةِ المَعْدِنِ الكَهْرَبِيّ M، وَيُفْضِلُ تَكْوِينُ رَابِطَةِ R-O-M (التَّكثِيفِ).

### 3.2.5.I. الغمس

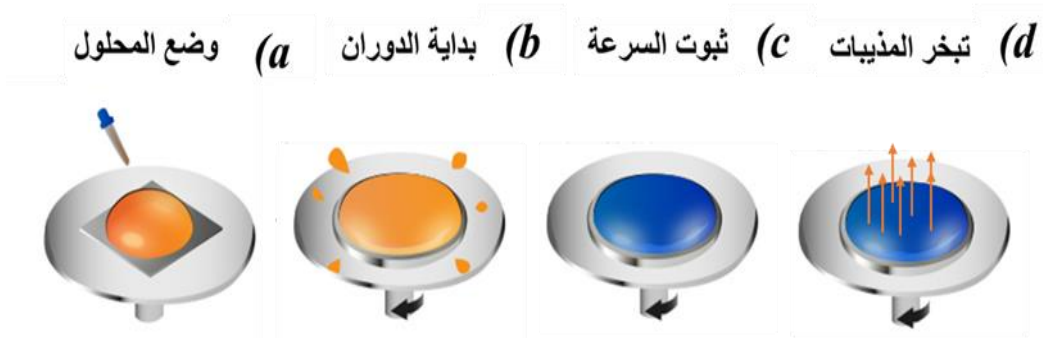
تَتَضَمَّنُ هَذِهِ الطَّرِيقَةُ وَالْمُوضِحَةُ فِي الشُّكْلِ (13.I). عَمَرُ الرِّكِيْزَةِ فِي المَحْلُولِ وَإِزَالَتُهَا فِي ظِلِّ ظُرُوفٍ مَحْكَمَةٍ وَمُسْتَقَرَّةٍ لِلغَايَةِ لِلْحُصُولِ عَلَى سِمَاكَةِ غِشَاءٍ قَابِلَةٍ لِلتَّكَرَّارِ. أَثناء الصُّعُودِ، يَتَدَقَّقُ السَّائِلُ عَلَى الرِّكِيْزَةِ. فِي نِهَآيَةِ التَّدَقُّقِ، يَتَمُّ تَعْطِيقُ الرِّكِيْزَةِ بِطَبَقَاتٍ مُوَحَّدَةٍ. وَتَتَمَثَّلُ المَرَاجِلُ المُخْتَلِفَةُ لِلظَّلَاءِ بِالعَمْسِ. الأَخْطُوهُ الأَوَّلِي (التَّنْفُج) تَأْتِي بِصَبِّ السَّائِلِ عَلَى العَمَلِيَّةِ. الأَخْطُوهُ الثَّانِيَّةُ: الأِسْتِخْرَاجُ بِسُرْعَةٍ ثَابِتَةٍ. خِلَالَ هَذِهِ الأَخْطُوهِ يَتَمُّ تَصْرِيْفُ المَحْلُولِ وَتَبخُّرِ المَذِيبِ مِنَ الجُزْءِ الخَارِجِ. تَسْتَمِرُّ هَاتَانِ الطَّاهِرَتَانِ عِنْدَ أَخْذِ العَيْنَةِ مِنَ المَحْلُولِ [88]. قَامَتِ Chahra Boukaous et al بِاسْتِعْمَالِ هَذِهِ الطَّرِيقَةِ فِي تَخْضِيرِ أُكْسِيدِ الزِّنْكَ المَطْعَمِ بِالتَّحَاسِ [89].



الشُّكْلِ (13.I): رَسْمٌ تَجْرِيْبِيٌّ لِطَّرِيقَةِ العَمْسِ [88].

### 3.2.5.I. الطَّرْدُ المَرَكْزِيّ

تَعْتَبِرُ تَقْنِيَةُ الطَّرْدِ الْمَرْكَزِيِّ الْمَوْضِحَةَ فِي الشَّكْلِ (14.I). مِنْ أَسْهَلِ طُرُقِ التَّرْسِيبِ ذَلِكَ أَنهَا ذَاتُ تَكَلْفَةٍ مُنْخَفِضَةٍ، سَهْلَةٌ الْإِسْتِعْمَالِ كَمَا يُمَكِّنُ التَّحَكُّمَ بِسَهُولَةٍ فِي سَمَكِ الطَّبَقَاتِ خِلَالَ مَرَاكِجِ التَّرْسِيبِ [90]. تَنْقَسِمُ هَذِهِ الْأَخِيرَةُ إِلَى أَرْبَعِ مَرَاكِجٍ أَسَاسِيَّةٍ وَهِيَ تَحْضِيرُ الْمَحْلُولِ الْمُتَجَانِسِ الزَّرْحِ [13]. ثَانِيًا تَرْسِيبِ الطَّبَقَاتِ النَانَوِيَّةِ ثَالِثًا إِزَالَةَ الْمَذِيبَاتِ الْمُسْتَعْمَلَةِ فِي التَّحْضِيرِ تَحْتَ دَرَجَةِ حَرَارَةٍ مِنْ 100-300 دَرَجَةِ مَبْوَئِيَّةٍ وَلِلْحُصُولِ عَلَى السَّمَكِ الْمَطْلُوبِ تَكَرَّرَ الْعَمَلِيَّتَيْنِ الثَّانِيَّةِ وَالثَّلَاثَةِ عِدَّةً مَرَّاتٍ وَأَخِيرًا الْحُصُولِ عَلَى طَبَقَاتٍ مُتَجَانِسَةٍ ذَاتِ تَرْكِيبِ بَلُورِيٍّ تَعَالُجُ الْعَيْنَاتِ حَرَارِيًّا تَحْتَ دَرَجَةِ حَرَارَةٍ تَتَرَاوَحُ بَيْنَ 400-1000 دَرَجَةِ مَبْوَئِيَّةٍ [91]. وَاسْتَعْمَلْتُ تَقْنِيَةَ Spin coating بِوَسِطَةِ الْعَدِيدِ مِنَ الْبَاحِثِينَ فِي تَحْضِيرِ طَبَقَاتِ ZnO الْمَطْعَمِ بِالْعَنَاصِرِ مِثْلَ: Co [92]، Cu [93].



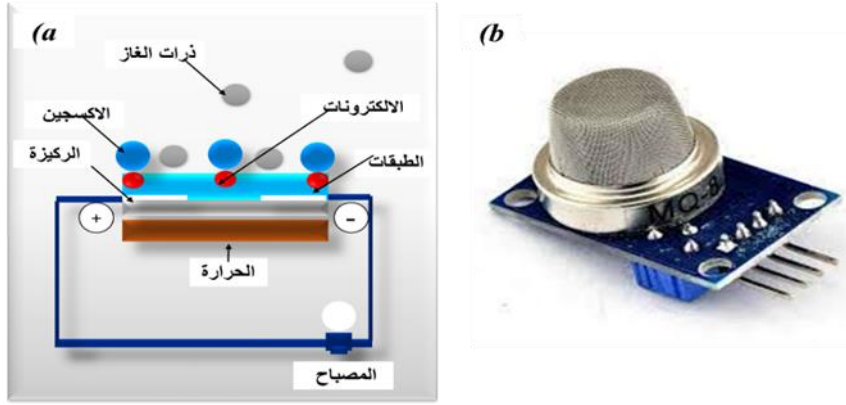
الشَّكْلِ (14.I): رَسْمٌ تَجْرِبِيٌّ لِطَرِيقَةِ الطَّرْدِ الْمَرْكَزِيِّ.

## 6.I. تَطْبِيقَاتُ أُكْسِيدِ الزِّنْكِ

### 1.6.I. الطَّبَقَاتِ الرَّقِيقَةِ لـ ZnO

#### 1.1.6.I. حَسَّاسَاتُ الْغَازِ (Gas sensors)

تَعْتَبِرُ انصافِ التَّوَاقِلِ مِثْلَ SnO<sub>2</sub> [94]، In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [95] أَوْ ZnO [96] ذَاتِ فَجْوَةٍ كَبِيرَةٍ تَعْتَمِدُ نَاقِلِيَّتُهَا بِشِدَّةٍ عَلَى طَبِيعَةِ الْغَازِ الْمُحِيطِ وَذَلِكَ مِنْ خِلَالَ امْتِزَاجِ ذَرَاتِ هَذَا الْآخِرِ وَحَسَّاسِيَّتِهَا كَمَا هُوَ مُوَضَّحٌ فِي الشَّكْلِ (15.I). وَبِالنَّاتِي فَإِنَّ وُجُودَ الْغَازِ مِثْلَ (CO، الهيدروكربونات، H<sub>2</sub> ...) سَيُؤَدِّي إِلَى زِيَادَةٍ فِي نَاقِلِيَّتِهِ انصافِ التَّوَاقِلِ فِي حِينِ أَنْ وُجُودَ غَازِ مُؤَكْسِدِ سَيُؤَدِّي إِلَى سُلوِكٍ مُعَاكِسٍ. تَزْتَبِطُ عَتَبَةُ الْكَشْفِ، وَالتَّكَاثُرِ، وَالْإِسْتِقْرَارِ بِمُرُورِ الْوَقْتِ إِزْتِبَاطًا وَثِيقًا بِالْمَوَادِّ الْمُسْتَعْمَلَةِ، سِوَاءَ كَانَتْ تَكُونُهَا أَوْ شَكْلُهَا أَوْ حَالَةُ سَطْحِهَا [97، 98].



الشكل (15.I): (a) : رسم بياني، (b) : صورة لحساس الغاز.

### 2.1.6.I سبين الكرونيك (Spintronic)

يُعدُّ Spintronic أو Spin Electronics مَوْضُوعَ بَحْثٍ حَدِيثٍ وَمَبْدَأَهُ بَيْنَ الإِلِكْتُرُونِيَّاتِ وَالْمَغْنَطَيْسِيَّةِ؛ ذَلِكَ بِاسْتِحْدَامِ سَبِينِ الإِلِكْتُرُونِ، بِالإِضَافَةِ إِلَى شَحْتِيَّتِهِ، لِتَشْفِيرِ المَعْلُومَاتِ. فِي الوَاقِعِ، تَعْتَمِدُ الإِلِكْتُرُونِيَّاتُ الكِلَاسِيكِيَّةُ عَلَى التَّحَكُّمِ فِي العَامَلَاتِ (الإِلِكْتُرُونَاتِ وَالثُّقُوبِ) مُعْظَمَ المَكُونَاتِ مَصْنُوعَةً مِنْ أَشْبَاهِ المُوَصَّلَاتِ، وَالسِيلِيكُونِ. تَتَضَمَّنُ هَذِهِ التَّقْنِيَّةُ عَمَلِيَّاتٍ مُعَقَّدَةً مِنَ الحَفْنِ وَإِعَادَةِ التَّرْكِيبِ لِلحَوَامِلِ (الإِلِكْتُرُونَاتِ وَالثُّقُوبِ)، وَالَّتِي يَمَكِّنُ أَنْ تَتَنَوَّعَ خِصَائِصُهَا عَنْ طَرِيقِ التَّطْعِيمِ بِالعُنَاصِرِ المَغْنَطَيْسِيَّةِ أَوْ عَنْ طَرِيقِ إِنتَاجِ بِنَى بِلُورِيَّةٍ عَيْرِ مُتَجَانِسَةٍ فِي طَبَقَاتٍ رَقِيقَةٍ مُتَعَدِّدَةٍ. تَسْتَعْمِدُ هَذِهِ الخِصَائِصُ الكَمُومِيَّةُ لِلإِلِكْتُرُونَاتِ؛ هَذِهِ الشَّخَنَاتُ الكَهْرَبَائِيَّةُ فِي حَرَكَةِ دَوْرَانِيَّةٍ مَغْنَطَيْسِيَّةٍ. حَيْثُ تَمَّ إِهْمَالُ الدَّوْرَانِ تَمَامًا حَتَّى ذَلِكَ الحَيْنِ فِي تَطْبِيقَاتِ الإِلِكْتُرُونِيَّاتِ الدَّقِيقَةِ الكِلَاسِيكِيَّةِ، إِلَى طُهورِ ظُواهرٍ فِيزِيَائِيَّةٍ جَدِيدَةٍ تَقْدُمُ مَنظُورَاتٍ مُبِيدِرَةً لِلإِهْتِمَامِ لِتَحْزِينِ المَعْلُومَاتِ (السَّرْعَةُ، التَّبْدِيلُ وَالإِسْتِهْلَاكُ...). هَذَا هُوَ السَّبَبُ فِي أَنَّ سَبِينِ الكَرُونِ أَتَارَتْ إِهْتِمَامًا شَدِيدًا بِالبَاحِثِينَ كَبَدِيلٍ لِلإِلِكْتُرُونِيَّاتِ الكِلَاسِيكِيَّةِ، الَّتِي أَصْبَحَ تَصْغِيرُهَا أَكْثَرَ تَعْقِيدًا. حَيْثُ أَنَّ الدِّرَاسَاتِ الحَدِيثَةَ الَّتِي تُجْرَى إِهْتَمَّتْ بِأَكْسِيدِ الزَّنْكَ المُطْعَمِ بِالعُنَاصِرِ المَغْنَطَيْسِيَّةِ (انصاف التَّوَاقِلِ المَغْنَطَيْسِيَّةِ المُحَقَّقَةِ DMS) مِثْلُ:  $^{99}\text{Fe}$ ،  $^{100}\text{Co}$ ،  $^{101}\text{Ni}$  و  $^{102}\text{Cu}$ . إِلَى جَانِبِ التَّحْدِي المُنِيرِ لِلإِهْتِمَامِ المُتَمَثِّلِ فِي وُجُودِ مَادَّةٍ مَغْنَطَيْسِيَّةٍ حَدِيدِيَّةٍ فِي دَرَجَةِ حَرَارَةِ العُرْفَةِ.

### 3.1.6.I حِمَايَةُ ضِدِّ الأَشِعَّةِ فَوْقَ البِنْفَسَجِيَّةِ (UV protection)

مَنْ إِهْمُ التَّطْبِيقَاتِ لِأَكْسِيدِ الزَّنْكَ قَدْرَتُهُ عَلَى امْتِصَاصِ ضَوْءِ الأَشِعَّةِ فَوْقَ البِنْفَسَجِيَّةِ تَجْعَلُهُ مَرَشْحًا رِئِيسِيًّا لِوَاقِيَّاتِ الشَّمْسِ. عِلَاجِيَّةٌ (مُتَبَجَّاتِ النَّظَافَةِ وَالعِنَايَةِ) أَوْ لِلإِسْتِخْدَامِ الوَاقِيَّ (وَاقِي مِنَ الشَّمْسِ). بِالنِّسْبَةِ لِلتَّطْبِيقَاتِ

الصِّنَاعِيَّةِ، يَتِمُّ فَرُضُ قُبُودِ الشَّفَافِيَّةِ: يَجِبُ أَلَّا تَمْتَصُّ الْمَادَّةُ فِي الظَّاهِرِ. يُمَكِّنُ بَعْدَ ذَلِكَ أَنْ تَكُونُ هَذِهِ الْمَادَّةُ شَفَافَةً أَوْ بَيَضَاءً عِزْمَادًا عَلَى شَكْلِهَا وَالْوَسِيطِ الَّذِي تَنْشَتْ فِيهِ. كُلُّ شَيْءٍ يَعْتمِدُ عَلَى مُعَامِلِ الْإِنْكَسَارِ وَحَجْمِ الْجَسِيمَاتِ. تَمَّ تَحْوِيلُ التَّطْبِيقِ الْأَسَاسِيِّ لَهَا. تَمَّ اسْتِخْدَامُ طَبَقَاتِ ZnO و TiO<sub>2</sub> ذَاتِ الشَّفَافِيَّةِ الْعَالِيَةِ فِي الْأَشْعَةِ الْمُرْتَبِي لِحِمَايَةِ الْوَحْدَاتِ الْكَهْرُضَوِيَّةِ مِنَ الْأَشْعَةِ فَوْقِ الْبَتْفَسَجِيَّةِ بِوَاسِطَةِ W Johansson et al [103].

#### 4.1.6.I الخَلَايَا الشَّمْسِيَّةُ (Solar cells)

تَعْتَبِرُ الْخَلَايَا الشَّمْسِيَّةُ أَنْظَمَةً مَصْنُوعَةً مِنْ مَوَادِّ نَافِلَةٍ قَادِرَةٍ عَلَى تَحْوِيلِ الطَّاقَةِ الشَّمْسِيَّةِ إِلَى طَاقَةٍ كَهْرَبَائِيَّةٍ. حَيْثُ يُنْمِئُ امْتِصَاصَ طَاقَةِ الْفُوتُونَاتِ لِتَحْرِيرِ حَامِلَاتِ الشَّحْنَةِ مِنْ عِصَابَةِ التَّكَافُوفِ إِلَى عِصَابَةِ التَّغْلِ. إِنَّ اسْتِخْدَامَ أُكْسِيدِ الزِّنْكَ الَّذِي يَتَمَتَّعُ بِخِصَائِصٍ جَيِّدَةٍ مِثْلُ: النَّاقِلِيَّةِ الْجَيِّدَةِ وَالشَّفَافِيَّةِ فِي الضَّوِّ الْمُرْتَبِي كَأَخْرِ طَبَقَةٍ لِلْخَلِيَّةِ الشَّمْسِيَّةِ لِمُرُورِ الضَّوِّ وَالْتِيَارِ الْكَهْرَبَائِيِّ مِمَّا جَذَبَتْ هَذِهِ الْخِصَائِصِ الْعَدِيدِ مِنَ الْبَاحِثِينَ لِاسْتِعْمَالِهِ كَتَطْبِيقٍ لِلْخَلَايَا الشَّمْسِيَّةِ [104].

#### 2.6.I مسحوق ZnO

تَعْتَبِرُ صِنَاعَةُ الْمَطَّاطِ أَكْبَرَ مُسْتَهْلِكٍ لِأُكْسِيدِ الزِّنْكَ بِنِسْبَةِ 57% مِنَ السُّوقِ. كَمِيَّتُهُ صَغِيرَةٌ مَضَافَةً، مِنْ 3 إِلَى 5%، تَنْشَطُ عَمَلِيَّتُهُ الْفُلْكَتِيَّةُ. كَمِيَّتُهُ أَكْبَرُ، مِنْ 20 إِلَى 30%، تَعْمَلُ عَلَى تَحْسِينِ التَّوَصِيلِ الْحَرَارِيِّ، وَمُقَاوَمَةِ التَّأْكَلِ، وَإِبْطَاءِ شَيْخُوخَةِ الْمَطَّاطِ. تَسْتَعْمَلُهُ صِنَاعَةُ الطَّلَاءِ أَيْضًا كَثِيرًا لِأَنَّهَا تَوْفُرُ قُوَّةً إِخْفَاءً كَبِيرَةً وَاحْتِفَاطًا أَفْضَلَ بِالْأَلْوَانِ وَمَتَانَةً أَكْبَرَ وَحِمَايَةً ضِدَّ الْأَشْعَةِ فَوْقِ الْبَتْفَسَجِيَّةِ، نَظَرًا لِقَدْرَتِهَا عَلَى امْتِصَاصِ هَذِهِ الْأَشْعَةِ. كَمَا تَدَخُلُ فِي صِنَاعَةِ السِّيْرَامِيكِ وَتَشَارِكُ فِي صِنَاعَةِ الرَّجَاجِ وَالْبُورْسَلِينَ، لِأَنَّهَا تَقَلُّلُ مِنْ مُعَامِلِ التَّمَدُّدِ وَتَحْسُنُ ثَبَاتِ الْجَهْدِ [105]. يُمَكِّنُ اسْتِخْدَامُهُ فِي حَالَةٍ وَجُودِ كَمِيَّاتٍ صَغِيرَةٍ مِنْ أُكْسِيدِ الْمَعَادِنِ (البرموث، البراسيوديوميوم)، فَإِنَّ أُكْسِيدَ الزِّنْكَ لَهُ خِصَائِصٌ كَهْرَبَائِيَّةٌ غَيْرُ خُطِيَّةٍ مُمْتَازَةٍ. هَذَا يَسْمَحُ بِاسْتِعْمَالِهِ عَلَى نِطَاقٍ وَاسِعٍ فِي حِمَايَةِ الْأَجْهَزَةِ الْإِلِكْتُرُونِيَّةِ وَخَاصَّةً فِي الْمَحَطَّاتِ الْكَهْرَبَائِيَّةِ الْعَالِيَةِ الْجَهْدِ [106, 107]. أَخِيرًا، يَتَمَتَّعُ هَذَا الْمَرْكَبُ بِمَزَايَا أُخْرَى مِثْلُ عَدَمِ سَمِيَّتِهِ وَتَوَفُّرِهِ بِشَكْلِ كَبِيرٍ وَقَلْبِهِ سَعْرِهِ.

#### 7.I الخَاتِمَةُ

لَقَدْ تَطَرَّفْنَا فِي هَذَا الْفَصْلِ إِلَى الْأَكْسِيدِ النَّاقِلَةِ الشَّفَافَةِ بِشَكْلِ تَامٍ إِذْ يَعْتَبِرُ أُكْسِيدَ الزِّنْكَ ضِمْنَ هَذِهِ الْفَيْتَةِ لَهُ خِصَائِصٌ هَامَةٌ إِذْ تَدَخُلُ فِي الْعَدِيدِ مِنَ الْمَكُونَاتِ الصِّنَاعِيَّةِ، بِالإِضَافَةِ أَنَّهُ مَادَّةٌ كَهْرُو إِجْهَادِيَّةٌ وَعَبْرٌ سَامٌ وَعَبْرٌ مُكَلِّفٌ وَمُتَوَفِّرٌ بِشَكْلِ كَبِيرٍ هَذَا دَفْعًا لِلْبَحْثِ عَنِ خَوَاصِّ جَدِيدَةٍ وَاعَدَةٍ لِهَذَا الْمَرْكَبِ بِإِضَافَةِ عَنَاصِرٍ أُخْرَى إِلَيْهِ (التطعيم). كَمَا نُطَرِّقُنَا لِأَيْتِهِ نُمُو الطَّبَقَاتِ الرَّقِيقَةِ وَمُخْتَلِفِ طُرُقِ التَّرْسِيبِ بِحَيْثُ تَوْضُحُ لَنَا مِنْ خِلَالِ هَذَا الْعَمَلِ أَنَّ طُرُقَ التَّمْوِضِ عَدِيدَةٌ

وَمُخْتَلَفَةً إِخْتِلَافًا جَوْهْرِيًّا لَكِنَّ لَا يُمْكِنُ تَفْضِيلَ وَاحِدَةٍ عَنِ الْأُخْرَى لِأَنَّ كُلَّ طَرِيقَةٍ تَمْلِكُ إِيجَابِيَّاتٍ وَسَلْبِيَّاتٍ وَكُلُّ مِنْهَا مُنَاسِبَةٌ دُونَ غَيْرِهَا لِتَرْسُبِ طَبَقَاتٍ بِمِيزَاتٍ مُعَيَّنَةٍ حَيْثُ يَرْجِعُ اسْتِخْدَامُ هَذِهِ الطُّرُقِ إِلَى الْوَصُولِ إِلَى خِصَائِصٍ مُعَيَّنَةٍ فِي الْمَنْتِجِ النَّهَائِيِّ.

### المراجع

- [1] S. Alamdari, M.J. Tafreshi, M.S. Ghamsari, The effects of indium precursors on the structural, optical and electrical properties of nanostructured thin ZnO films, *Materials Letters*, 197 (2017) 94-97.
- [2] S.M. Al-Jawad, Influence of multilayer deposition on characteristics of nanocrystalline SnO<sub>2</sub> thin films produce by sol-gel technique for gas sensor application, *Optik*, 146 (2017) 17-26.
- [3] Y. Veeraswami, R. Choudhary, D. Phase, A. Jana, S.U. Bhaskar, M.R. Reddy, Structural and electrical properties of In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thin films prepared by pulsed laser deposition, in: *AIP Conference Proceedings*, AIP Publishing LLC, 2018, pp. 080032.
- [4] M. Grundmann, Karl Bädeker (1877–1914) and the discovery of transparent conductive materials, *physica status solidi (a)*, 212 (2015) 1409-1426.
- [5] K. Chopra, S. Major, D. Pandya, Transparent conductors—a status review, *Thin solid films*, 102 (1983) 1-46.
- [6] R.G. Gordon, Criteria for choosing transparent conductors, *MRS bulletin*, 25 (2000) 52-57.
- [7] S. Maniv, C. Miner, W. Westwood, Transparent conducting zinc oxide and indium–tin oxide films prepared by modified reactive planar magnetron sputtering, *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 1 (1983) 1370-1375.
- [8] T. Minami, H. Nanto, S. Shooji, S. Takata, The stability of zinc oxide transparent electrodes fabricated by RF magnetron sputtering, *Thin Solid Films*, 111 (1984) 167-174.
- [9] Y. Pepe, M.A. Yildirim, A. Karatay, A. Ates, H. Unver, A. Elmali, The effect of doping and annealing on the nonlinear absorption characteristics in hydrothermally grown Al doped ZnO thin films, *Optical Materials*, 98 (2019) 109495.
- [10] U. Chaitra, M. Mahesha, D. Kekuda, K.M. Rao, Effect of doping concentration and annealing temperature on nitrogen-doped ZnO thin films: an investigation through spectroscopic techniques, *Applied Physics A*, 125 (2019) 1-10.
- [11] G. Malik, S. Mourya, J. Jaiswal, R. Chandra, Effect of annealing parameters on optoelectronic properties of highly ordered ZnO thin films, *Materials Science in Semiconductor Processing*, 100 (2019) 200-213.

- [12] H. Agura, A. Suzuki, T. Matsushita, T. Aoki, M. Okuda, Low resistivity transparent conducting Al-doped ZnO films prepared by pulsed laser deposition, *Thin solid films*, 445 (2003) 263-267.
- [13] M.R. Islam, M. Rahman, S. Farhad, J. Podder, Structural, optical and photocatalysis properties of sol-gel deposited Al-doped ZnO thin films, *Surfaces and Interfaces*, 16 (2019) 120-126.
- [14] L. Gong, Y. Liu, F. Liu, L. Jiang, Study on the adhesion force between Ga-doped ZnO thin films and polymer substrates, *Journal of nanoscience and nanotechnology*, 19 (2019) 240-244.
- [15] B. Soltabayev, M.A. Yıldırım, A. Ateş, S. Acar, The effect of indium doping concentration on structural, morphological and gas sensing properties of IZO thin films deposited SILAR method, *Materials Science in Semiconductor Processing*, 101 (2019) 28-36.
- [16] L. Gao, Y. Zhang, J.-M. Zhang, K.-W. Xu, Boron doped ZnO thin films fabricated by RF-magnetron sputtering, *Applied Surface Science*, 257 (2011) 2498-2502.
- [17] M. Hjiri, M. Aida, O. Lemine, L. El Mir, Study of defects in Li-doped ZnO thin films, *Materials Science in Semiconductor Processing*, 89 (2019) 149-153.
- [18] A.T.T. Pham, H.K.T. Ta, Y.-r. Liu, M. Aminzare, D.P. Wong, T.H. Nguyen, N.K. Pham, T.B.N. Le, T. Seetawan, H. Ju, Effect of annealing temperature on thermoelectric properties of Ga and In dually doped-ZnO thin films, *Journal of Alloys and Compounds*, 747 (2018) 156-165.
- [19] E. Manikandan, V. Murugan, G. Kavitha, P. Babu, M. Maaza, Nanoflower rod wire-like structures of dual metal (Al and Cr) doped ZnO thin films: Structural, optical and electronic properties, *Materials Letters*, 131 (2014) 225-228.
- [20] J. Sawahata, T. Kawasaki, Structural and electrical properties of Sb-doped SnO<sub>2</sub> thin films prepared by metal organic decomposition, *Thin Solid Films*, 685 (2019) 210-215.
- [21] R. Ramarajan, Thermal stability study of niobium doped SnO<sub>2</sub> thin film for transparent conducting oxide application, *Superlattices and Microstructures*, 135 (2019) 106274.
- [22] C.J. Cho, J.J. Pyeon, C.S. Hwang, J.-S. Kim, S.K. Kim, Atomic layer deposition of Ta-doped SnO<sub>2</sub> films with enhanced dopant distribution for thermally stable capacitor electrode applications, *Applied Surface Science*, 497 (2019) 143804.
- [23] C. Khelifi, A. Attaf, A. Yahia, M. Dahnoun, Investigation of F doped SnO<sub>2</sub> thin films properties deposited via ultrasonic spray technique for several applications, *Surfaces and Interfaces*, 15 (2019) 244-249.
- [24] D. Agarwal, U. Singh, S. Gupta, R. Singhal, P. Kulriya, F. Singh, A. Tripathi, J. Singh, U. Joshi, D. Avasthi, Enhanced room temperature ferromagnetism and green photoluminescence in Cu doped ZnO thin film synthesised by neutral beam sputtering, *Scientific reports*, 9 (2019) 1-12.
- [25] D.N. Sree, S.P.M. Deborrah, C. Gopinathan, S. Inbanathan, Enhanced UV light induced photocatalytic degradation of Methyl Orange by Fe doped spray pyrolysis deposited ZnO thin films, *Applied Surface Science*, 494 (2019) 116-123.
- [26] R. Siddheswaran, R. Medlín, C.E. Jeyanthi, S.G. Raj, R.V. Mangalaraja, Structural, morphological, optical and magnetic properties of RF sputtered Co doped ZnO diluted magnetic semiconductor for spintronic applications, *Applied Physics A*, 125 (2019) 592.
- [27] O. Bayram, E. Sener, E. İgman, O. Simsek, Investigation of structural, morphological and optical properties of Nickel-doped Zinc oxide thin films fabricated by co-sputtering, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 30 (2019) 3452-3458.
- [28] S. Zhang, S.-H. Wei, A. Zunger, Intrinsic n-type versus p-type doping asymmetry and the defect physics of ZnO, *Physical Review B*, 63 (2001) 075205.
- [29] S. Benramache, B. Benhaoua, O. Belahssen, The crystalline structure, conductivity and optical properties of Co-doped ZnO thin films, *Optik*, 125 (2014) 5864-5868.
- [30] B.U. Haq, R. Ahmed, A. Shaari, A. Afaq, B. Tahir, R. Khenata, First-principles investigations of Mn doped zinc-blende ZnO based magnetic semiconductors: Materials for spintronic applications, *Materials Science in Semiconductor Processing*, 29 (2015) 256-261.

- [31] A.N. Baranov, P.S. Sokolov, V.A. Tafeenko, C. Lathe, Y.V. Zubavichus, A.A. Veligzhanin, M.V. Chukichev, V.L. Solozhenko, Nanocrystallinity as a route to metastable phases: rock salt ZnO, *Chemistry of Materials*, 25 (2013) 1775-1782.
- [32] K. Laurent, B. Wang, D. Yu, Y. Leprince-Wang, Structural and optical properties of electrodeposited ZnO thin films, *Thin Solid Films*, 517 (2008) 617-621.
- [33] T.M. Sabine, S. Hogg, The wurtzite Z parameter for beryllium oxide and zinc oxide, *Acta Crystallographica Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry*, 25 (1969) 2254-2256.
- [34] P. Shewale, Y. Yu, UV photodetection properties of pulsed laser deposited Cu-doped ZnO thin film, *Ceramics International*, 43 (2017) 4175-4182.
- [35] W.C. Martin, Electron configuration and ionization energy of neutral atoms in the ground state, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 2007-2008.
- [36] C. Moditswe, C.M. Muiva, A. Juma, Highly conductive and transparent Ga-doped ZnO thin films deposited by chemical spray pyrolysis, *Optik*, 127 (2016) 8317-8325.
- [37] V. Pardo, S. Blanco-Canosa, F. Rivadulla, D. Khomskii, D. Baldomir, H. Wu, J. Rivas, Homopolar bond formation in ZnV<sub>2</sub>O<sub>4</sub> close to a metal-insulator transition, *Physical review letters*, 101 (2008) 256403.
- [38] J. Jousot-Dubien, *Nouveau Traité de Chimie Minérale*, Vol. 5, in, Masson & Cie, Paris, 1962.
- [39] F. Shan, Y. Yu, Band gap energy of pure and Al-doped ZnO thin films, *Journal of the European Ceramic Society*, 24 (2004) 1869-1872.
- [40] V. Travnikov, A. Freiberg, S. Savikhin, Surface excitons in ZnO crystals, *Journal of luminescence*, 47 (1990) 107-112.
- [41] M.-S. Kim, K.-G. Yim, J.-S. Son, J.-Y. Leem, Effects of Al concentration on structural and optical properties of Al-doped ZnO thin films, *Bulletin of the Korean Chemical Society*, 33 (2012) 1235-1241.
- [42] M. Rebien, W. Henrion, M. Bär, C.-H. Fischer, Optical properties of ZnO thin films: ion layer gas reaction compared to sputter deposition, *Applied Physics Letters*, 80 (2002) 3518-3520.
- [43] G. Poongodi, P. Anandan, R.M. Kumar, R. Jayavel, Studies on visible light photocatalytic and antibacterial activities of nanostructured cobalt doped ZnO thin films prepared by sol-gel spin coating method, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 148 (2015) 237-243.
- [44] A. Kohan, G. Ceder, D. Morgan, C.G. Van de Walle, First-principles study of native point defects in ZnO, *Physical Review B*, 61 (2000) 15019.
- [45] K. Tominaga, T. Murayama, I. Mori, T. Ushiro, T. Moriga, I. Nakabayashi, Effect of insertion of thin ZnO layer in transparent conductive ZnO: Al film, *Thin Solid Films*, 386 (2001) 267-270.
- [46] T.L. Chu, S.S. Chu, Thin film II-VI photovoltaics, *Solid-State Electronics*, 38 (1995) 533-549.
- [47] G.C. Bond, *Heterogeneous catalysis*, (1987).
- [48] P.S. Kolhe, A.B. Shinde, S. Kulkarni, N. Maiti, P.M. Koinkar, K.M. Sonawane, Gas sensing performance of Al doped ZnO thin film for H<sub>2</sub>S detection, *Journal of Alloys and Compounds*, 748 (2018) 6-11.
- [49] Y. Hunge, A. Yadav, S. Kulkarni, V. Mathe, A multifunctional ZnO thin film based devices for photoelectrocatalytic degradation of terephthalic acid and CO<sub>2</sub> gas sensing applications, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 274 (2018) 1-9.
- [50] H. Kim, Y. Pak, Y. Jeong, W. Kim, J. Kim, G.Y. Jung, Amorphous Pd-assisted H<sub>2</sub> detection of ZnO nanorod gas sensor with enhanced sensitivity and stability, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 262 (2018) 460-468.
- [51] V. Aroutiounian, V. Arakelyan, M. Aleksanyan, G. Shahnazaryan, P. Kacer, P. Picha, J. Kovarik, J. Pekarek, B. Joost, Thin-film SnO<sub>2</sub> and ZnO detectors of hydrogen peroxide vapors, *Journal of Sensors and Sensor Systems*, 7 (2018) 281.
- [52] H. Dewidar, S. Nosier, A. El-Shazly, Photocatalytic degradation of phenol solution using zinc oxide/UV, *Journal of Chemical Health & Safety*, 25 (2018) 2-11.

- [53] R. Bomila, S. Srinivasan, S. Gunasekaran, A. Manikandan, Enhanced photocatalytic degradation of methylene blue dye, opto-magnetic and antibacterial behaviour of pure and La-doped ZnO nanoparticles, *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, 31 (2018) 855-864.
- [54] R. Atchudan, T.N.J.I. Edison, S. Perumal, N. Karthik, D. Karthikeyan, M. Shanmugam, Y.R. Lee, Concurrent synthesis of nitrogen-doped carbon dots for cell imaging and ZnO@ nitrogen-doped carbon sheets for photocatalytic degradation of methylene blue, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 350 (2018) 75-85.
- [55] S. Velanganni, A. Manikandan, J.J. Prince, C.N. Mohan, R. Thiruneelakandan, Nanostructured ZnO coated Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> thin films: Enhanced photocatalytic degradation of methylene blue dye, *Physica B: Condensed Matter*, 545 (2018) 383-389.
- [56] R. Bhardwaj, B. Kaur, J.P. Singh, M. Kumar, H. Lee, P. Kumar, R. Meena, K. Asokan, K.H. Chae, N. Goyal, Role of low energy transition metal ions in interface formation in ZnO thin films and their effect on magnetic properties for spintronic applications, *Applied Surface Science*, 479 (2019) 1021-1028.
- [57] E.-C. Lee, K.-J. Chang, Ferromagnetic versus antiferromagnetic interaction in Co-doped ZnO, *Physical Review B*, 69 (2004) 085205.
- [58] K.R. Kittilstved, N.S. Norberg, D.R. Gamelin, Chemical manipulation of high-T C ferromagnetism in ZnO diluted magnetic semiconductors, *Physical Review Letters*, 94 (2005) 147209.
- [59] S. Choi, S.C. Hong, S. Cho, Y. Kim, J.B. Ketterson, C.-U. Jung, K. Rhie, B.-J. Kim, Y. Kim, Ferromagnetic properties in Cr, Fe-doped Ge single crystals, *Journal of Applied Physics*, 93 (2003) 7670-7672.
- [60] J.-S. Kang, G. Kim, S. Wi, S. Lee, S. Choi, S. Cho, S. Han, K. Kim, H. Song, H. Shin, Spatial chemical inhomogeneity and local electronic structure of Mn-doped Ge ferromagnetic semiconductors, *Physical review letters*, 94 (2005) 147202.
- [61] K. Dhaka, R. Trivedi, D. Bandyopadhyay, Electronic structure and stabilities of Ni-doped germanium nanoclusters: a density functional modeling study, *Journal of molecular modeling*, 19 (2013) 1473-1488.
- [62] A. Łusakowski, P. Bogusławski, T. Story, Band structure and topological phases of Pb<sub>1-x</sub>Sn<sub>x</sub>Mn<sub>y</sub>Te by ab initio calculations, *arXiv preprint arXiv:2010.00874*, (2020).
- [63] J. Płachta, E. Grodzicka, A. Kaleta, S. Kret, L.T. Baczewski, A. Pietruczik, M. Wiater, M. Goryca, T. Kazimierzczuk, P. Kossacki, Magnetic field induced mixing of light hole excitonic states in (Cd, Mn) Te/(Cd, Mg) Te core/shell nanowires, *Nanotechnology*, 29 (2018) 205205.
- [64] Z. Yunusov, S.U. Yuldashev, Y. Kwon, D. Kim, S. Lee, H. Jeon, H. Jung, A. Kim, T. Kang, Band gap engineering of ZnMnO diluted magnetic semiconductor by alloying with ZnS, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 446 (2018) 206-209.
- [65] Z. Shayegan, C.-S. Lee, F. Haghghat, TiO<sub>2</sub> photocatalyst for removal of volatile organic compounds in gas phase—A review, *Chemical Engineering Journal*, 334 (2018) 2408-2439.
- [66] Y. Zhang, W. Xu, X. Xu, J. Cai, W. Yang, X. Fang, Self-powered dual-color UV–green photodetectors based on SnO<sub>2</sub> millimeter wire and microwires/CsPbBr<sub>3</sub> particle heterojunctions, *The journal of physical chemistry letters*, 10 (2019) 836-841.
- [67] P. Buragohain, A. Erickson, P. Kariuki, T. Mittmann, C. Richter, P.D. Lomenzo, H. Lu, T. Schenk, T. Mikolajick, U. Schroeder, Fluid imprint and inertial switching in ferroelectric La: HfO<sub>2</sub> capacitors, *ACS applied materials & interfaces*, 11 (2019) 35115-35121.
- [68] Z.L. Wang, J. Song, Piezoelectric nanogenerators based on zinc oxide nanowire arrays, *Science*, 312 (2006) 242-246.
- [69] V. Noack, H. Weller, A. Eychmüller, Electron transport in particulate ZnO electrodes: a simple approach, *The Journal of Physical Chemistry B*, 106 (2002) 8514-8523.

- [70] Q. Fan, D. Li, J. Li, C. Wang, Structure and piezoelectricity properties of V-doped ZnO thin films fabricated by sol-gel method, *Journal of Alloys and Compounds*, 829 (2020) 154483.
- [71] S. Tricot, Comparaison des procédés d'ablation par faisceau laser et par faisceau d'électrons pour la croissance de couches minces, in, 2008.
- [72] S. Amara, Caractérisation optique et structurale des couches minces d'oxydes complexes pour applications photoniques, in, 2018.
- [73] Q.A. Drmosh, S.G. Rao, Z.H. Yamani, M.A. Gondal, Crystalline nanostructured Cu doped ZnO thin films grown at room temperature by pulsed laser deposition technique and their characterization, *Applied surface science*, 270 (2013) 104-108.
- [74] L. Yang, Caractérisation de couches minces de ZnO élaborées par la pulvérisation cathodique en continu, in, Littoral, 2012.
- [75] A. Sreedhar, J.H. Kwon, J. Yi, J.S. Kim, J.S. Gwag, Enhanced photoluminescence properties of Cu-doped ZnO thin films deposited by simultaneous RF and DC magnetron sputtering, *Materials Science in Semiconductor Processing*, 49 (2016) 8-14.
- [76] G. Schelcher, Le transfert de films: vers une intégration hétérogène des micro et nanosystèmes, in, Paris 11, 2012.
- [77] N. Bouhssira, Elaboration et caractérisation des couches minces d'oxyde de zinc par évaporation, (2005).
- [78] H. Ahmoum, G. Li, S. Belakry, M. Boughrara, M.S. Su'ait, M. Kerouad, Q. Wang, Structural, morphological and transport properties of Ni doped ZnO thin films deposited by thermal co-evaporation method, *Materials Science in Semiconductor Processing*, 123 (2021) 105530.
- [79] بخوش, هواري, ELECTRONIC STRUCTURE AND OPTICAL PROPERTIES OF NANOSTRUCTURED MATERIALS, in, Ziane Achour University of Djelfa, 2019.
- [80] F. Rasouli, A. Rouhollahi, F. Ghahramanifard, Gradient doping of copper in ZnO nanorod photoanode by electrodeposition for enhanced charge separation in photoelectrochemical water splitting, *Superlattices and Microstructures*, 125 (2019) 177-189.
- [81] D. Mangalaraj, S. Poongodi, Electrodeposition—A Simple and Effective Method for the Preparation of Metal Oxide Nanostructured Thin Films, in: *Recent Trends in Materials Science and Applications*, Springer, 2017, pp. 49-60.
- [82] S. Abed, Elaboration et caractérisation de couches minces d'oxyde de Zinc obtenues par Spray Pyrolyse, (2005).
- [83] S. Roguai, A. Djelloul, A structural and optical properties of Cu-doped ZnO films prepared by spray pyrolysis, *Applied Physics A*, 126 (2020) 1-8.
- [84] B. Salah, Élaboration et caractérisation d'un dépôt de couches minces d'oxyde de zinc par spray pyrolyse, (2017).
- [85] م. عبدالقادر, دراسة الطبقات الرقيقة ذات الخاصية المغناطيسية, in, Université Mohamed Boudiaf, M'sila, 2017.
- [86] S. Rabaste, Microcavités optiques élaborées par voie sol-gel: applications aux ions terre rare d'Eu<sup>3+</sup> et aux nanocristaux semiconducteurs de CdSe, in, Université Claude Bernard-Lyon I, 2003.
- [87] S. Sallard, Etudes électrochimiques de cinétiques de polycondensation sol-gel et de la fractalité des xérogels, in, 2004.
- [88] M.N. Ghazzal, Développement et validation d'un test pour déterminer les propriétés photocatalytiques de surfaces autonettoyantes: application aux couches minces de TiO<sub>2</sub>, in, Université Paul Verlaine-Metz, 2008.
- [89] C. Boukaous, B. Benhaoua, A. Telia, S. Ghanem, Effect of copper doping sol-gel ZnO thin films: physical properties and sensitivity to ethanol vapor, *Materials Research Express*, 4 (2017) 105024.
- [90] N.B. Patil, A.R. Nimbalkar, M.G. Patil, ZnO thin film prepared by a sol-gel spin coating technique for NO<sub>2</sub> detection, *Materials Science and Engineering: B*, 227 (2018) 53-60.

- [91] A.R. Nimbalkar, M.G. Patil, Synthesis of highly selective and sensitive Cu-doped ZnO thin film sensor for detection of H<sub>2</sub>S gas, *Materials Science in Semiconductor Processing*, 71 (2017) 332-341.
- [92] G. Voicu, D. Miu, C.-D. Ghitulica, S.-I. Jinga, A.-I. Nicoara, C. Busuioc, A.-M. Holban, Co doped ZnO thin films deposited by spin coating as antibacterial coating for metallic implants, *Ceramics International*, 46 (2020) 3904-3911.
- [93] A.-I. Istrate, V. Dediu, I. Mihalache, C. Romanitan, O. Tutunaru, structural and opto-electrical analysis of Cu doped ZnO thin films by sol-gel method, in: 2019 International Semiconductor Conference (CAS), IEEE, 2019, pp. 233-236.
- [94] P.G. Choi, N. Izu, N. Shirahata, Y. Masuda, SnO<sub>2</sub> nanosheets for selective alkene gas sensing, *ACS Applied Nano Materials*, 2 (2019) 1820-1827.
- [95] D. Zhang, Z. Yang, P. Li, X. Zhou, Ozone gas sensing properties of metal-organic framework-derived In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> hollow microtubes decorated with ZnO nanoparticles, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 301 (2019) 127081.
- [96] F. Liu, X. Wang, X. Chen, X. Song, J. Tian, H. Cui, Porous ZnO ultrathin nanosheets with high specific surface areas and abundant oxygen vacancies for acetylacetone gas sensing, *ACS applied materials & interfaces*, 11 (2019) 24757-24763.
- [97] J. Wang, X. Sun, Y. Yang, H. Huang, Y. Lee, O. Tan, L. Vayssieres, Hydrothermally grown oriented ZnO nanorod arrays for gas sensing applications, *Nanotechnology*, 17 (2006) 4995.
- [98] Z.L. Wang, Nanobelts, nanowires, and nanodiskettes of semiconducting oxides—from materials to nanodevices, *Advanced Materials*, 15 (2003) 432-436.
- [99] P. Hadimani, S. Ghosh, A. Sil, Preparation of Fe doped ZnO thin films and their structural, magnetic, electrical characterization, *Superlattices and Microstructures*, 120 (2018) 199-208.
- [100] D. Guruvammal, S. Selvaraj, S.M. Sundar, Structural, optical and magnetic properties of Co doped ZnO DMS nanoparticles by microwave irradiation method, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 452 (2018) 335-342.
- [101] A. Samanta, M. Goswami, P. Mahapatra, Magnetic and electric properties of Ni-doped ZnO nanoparticles exhibit diluted magnetic semiconductor in nature, *Journal of Alloys and Compounds*, 730 (2018) 399-407.
- [102] N. Ali, B. Singh, Z.A. Khan, A. Vijaya, K. Tarafder, S. Ghosh, Origin of ferromagnetism in Cu-doped ZnO, *Scientific reports*, 9 (2019) 1-7.
- [103] W. Johansson, A. Peralta, B. Jonson, S. Anand, L. Österlund, S. Karlsson, Transparent TiO<sub>2</sub> and ZnO thin films on glass for UV protection of PV modules, *Frontiers in Materials*, 6 (2019) 259.
- [104] A. Sharmin, S. Tabassum, M. Bashar, Z.H. Mahmood, Depositions and characterization of sol-gel processed Al-doped ZnO (AZO) as transparent conducting oxide (TCO) for solar cell application, *Journal of Theoretical and Applied Physics*, 13 (2019) 123-132.
- [105] A. Moezzi, A.M. McDonagh, M.B. Cortie, Zinc oxide particles: Synthesis, properties and applications, *Chemical engineering journal*, 185 (2012) 1-22.
- [106] D. Xu, K. Song, Y. Li, L. Jiao, S. Zhong, J. Ma, L. Bao, L. Zhang, J. Song, Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub> doped Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZnO thin films varistor prepared by sol-gel method, *Journal of Alloys and Compounds*, 746 (2018) 314-319.
- [107] A. Bouchehlal, F. Hobar, Effect of sintering temperature on microstructure and nonlinear electrical characteristics of ZnO varistor, *Journal of Advanced Dielectrics*, 8 (2018) 1850014.

# الفصل الثاني II

## الظواهر الصوتية اللاخطية

## الفصل الثاني II: الظواهر الضوئية اللاخطية

### 1.II. المقدمة

الظواهر الضوئية اللاخطية هي فرع من البصريات الذي يصف سلوك الأمواج الكهرومغناطيسية في الأوساط اللاخطية، وهي الأوساط التي يستجيب فيها الاستقطاب العازل  $P$  بشكل لا خطي إلى الحقل الكهربائي  $E$  للموجة الكهرومغناطيسية. هذه الصفة اللاخطية تلاحظ فقط عند شدة عالية للضوء مثل المتوقرة عند الليزر. يعتبر قانون بير لامبرت علاقة تجريبية تربط امتصاص الضوء بخصائص الوسط الذي يمر عبره. اكتشف هذا القانون من قبل Pierre Bouger في عام 1729 ثم تبناه لامبرت في عام 1760 وأخيراً قدم بير في عام 1852 التركيز، وأعطاه الشكل الذي يستخدم في أغلب الأحيان.

كما فُمنّا في هذا الفصل بتبين نبذة تاريخية حول الظواهر الضوئية اللاخطية، الجانب النظري لهذه الظاهرة والجانب التجريبي وتطبيقاتها.

### 2.II. نبذة تاريخية حول الظواهر الضوئية اللاخطية

إذا فُمنّا بإشعاع مجموعة ذرات أو جزيئات بموجة كهرومغناطيسية لا يمكن تجاهل مجالها الكهربائي مقارنة بالمجال الكهربائي الذري (بترتيب  $10^{10}$  V/m)، فإن الوسط المادي الذي يتفاعل مع الموجة الكهرومغناطيسية المنتشرة ذلك لتعديلها، حيث أن التفاعل في بعض الأحيان لا يخترق مبادئ التناوب والتراكب. هنا ندخل مجال التفاعلات غير الخطية. الأثار غير الخطية في الكهرباء والمغناطيسية معروفة (التشبع المغناطيسي في المواد المغناطيسية الحديدية، والتفريع الكهربائي في الغازات،...).

تم تجديد ظهور الدراسات الضوئية بشكل كبير ذلك مع ظهور الليزر ومجالات استعمال الحقل الكهربائي ذات السعات العالية، وذلك بتفاعل الضوء والمادة. حيث أن الضوئيات اللاخطية ظهرت في تاريخ نشر مقال بواسطة Franken et al في عام 1961 [1]. تصاعفت الاكتشافات الضوئية اللاخطية. حيث أصبحت تفتيحه التصوير لهم استعمالها [2]. ونلاحظ مساهمتها أيضاً في دراسة بنية المادة ذلك عن طريق التحليلات الضوئية، وتصميم وتركيب مواد جديدة في تكنولوجيا الليزر [3]، الاتصالات [4] والطب [5]... الخ.

فرع الضوئيات اللاخطية هي اليوم، بعد 60 عامًا من اكتشافها و 27 سنة بعد جائزة نوبل Nicolas Blomberg في عام 1981، وهو مجال لا يزال على قيد الحياة. مجال تطبيقاته واسع مثل تنوع ظواهره، وانعكاساتها الكبيرة في الأبحاث والصناعة. وأدى انتشارها أساسًا في كيميائية عمل الليزر [6]، جيل توافقي [7]، المضخات [8]. إن إمكانية دراسة التحليل الطيفي اللاخطي لعبت دورًا مهمًا في مجالات متنوعة مثل: المواد الماصة القابلة للإشباع دورًا أساسيًا في توليد نبضات قصيرة جدًا لليزر. وتفتتح القابلية البصرية الثنائية إمكانية تصنيع الترانزستورات [9]. أو حتى أجهزة الكمبيوتر البصرية بالكامل [10].

### 3.II. الجوانب النظرية في الظواهر الضوئية اللاخطية

#### 1.3.II. معادلة الانتشار

كانت معادلات الانتشار أداة حسابية مهمة في العديد من مجالات الضوئيات المختلفة، خاصة في الضوئيات غير الخطية [11]. طبقًا للنظرية الكلاسيكية، يُنبج عن تفاعل الحقل الكهربائي  $\vec{E}$  والمغناطيسية  $\vec{H}$  مع المادة توافقيًا إزاحة كهربائية  $\vec{D}$  والتخريض المغناطيسي  $\vec{B}$  وتتحقق في أي وسط مادي وذلك وفقًا للوحدات MKS<sup>2</sup> مما تشكل معادلة ماكسويل من خلال العلاقات التالية [12].

$$\vec{\nabla} \times \vec{E} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \quad (1.II)$$

$$\vec{\nabla} \times \vec{H} = -\frac{\partial \vec{D}}{\partial t} + \vec{j} \quad (2.II)$$

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{D} = \rho \quad (3.II)$$

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{B} = 0 \quad (4.II)$$

ويُنبج عن التفاعل مع الوسط المادي كثافة التيار  $\vec{D}$  وكثافة الشحنة  $\rho$  الموضحة في العلاقات التالية:

$$\vec{D} = \epsilon_0 \vec{E} + \vec{P} = \epsilon \vec{E} \quad (5.II)$$

$$\vec{B} = \mu_0 \vec{H} + \vec{M} = \mu \vec{H} \quad (6.II)$$

حيث  $\vec{P}$  الاستقطاب الناتج عن الموجة الكهرومغناطيسية.  $\vec{M}$  المغنطة،  $\epsilon$  السماحية و  $\mu$  النفاذية. وتكون

هذه الثوابت مستقلة عن الحقل الكهربائي والمغناطيسي في الحالة اللاخطية حيث أن  $\mathcal{E}=(E,t)$  و  $\mu=(H,t)$ .

في حالة وسط عازل غير مغناطيسي مثل أشباه التوافقي تُصبح الثوابت كما في العلاقة (7.II).

$$\vec{M} = 0, \quad \rho = 0, \quad \vec{j} = 0 \quad (7.II)$$

يتم وصف إنتشار الضوء من خلال وسائل مادية وفق فرضيات مثل: وسط خطي متجانس، محايد كهربائياً، متناحي وغير مغناطيسي. بواسطة معادلة الإنتشار (8.II) وباستنتاج معادلة الإنتشار الخطي واللاخطي من معادلات ماكسويل (1.II) و(4.II).

$$\vec{\nabla} \times \vec{\nabla} \times \vec{E} - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} = \frac{4\pi}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{p}}{\partial t^2} \quad (8.II)$$

إن أصل التأثيرات اللاخطية هي تفاعل قوي بين الموجة الضوئية والمادة. ذلك يهتزاز الموجة الضوئية، عبر المجال الكهربائي المتعلق بها والكترونات الطبقات الخارجية. وبالتالي يتم تعديل توزيع الشحنات الكهربائية الموجبة والسالبة في الجزيء. حيث أن التحويل بين الشحنات الموجبة والسالبة، يعبر عنه بواسطة العزم الكهربائي ثنائي القطب (الإستقطاب)، على المجال الكهربائي الساقط بطريقة لا خطية. وتعتبر العلاقة بين الاستقطاب والحقل الكهربائي بالعلاقة (9.II).

$$\vec{P}^L(t) = \chi^{(1)} \vec{E}(t) \quad (9.II)$$

يعبر عن التقريب الأول عندما يكون المجال الكهربائي  $\vec{E}(t)$  صغير مقارنة بالمجال الكهربائي الداخلي  $\vec{E}_0$  المتعلق بإرتباط الالكترون بالذرة  $|\vec{E}_0| \approx 10^{11} V/cm$ .

من أجل ذرة الهيدروجين  $|\vec{E}_0| \approx 10^9 V/cm$ . من أجل انصاف التوافق  $|\vec{E}_0| \approx 10^7 V/cm$ . عندما تكون شدة المجال التي تم انشاؤها بواسطة الليزر صغيلة مقارنة بالمجال الكهربائي الذري، ذلك إضافة شروط الترتيب بتقريبات تايلور من خلال  $\vec{P}(r, t) = F(\vec{E}(r, t))$ . ويتم وصف الإستقطاب بواسطة العلاقة (10.II).

$$\vec{P}(r, t) = \vec{P}^L(r, t) + \vec{P}^{(2)}(r, t) + \vec{P}^{(3)}(r, t) + \dots = \chi^{(1)} \vec{E} + \chi^{(2)} \vec{E}^2 + \chi^{(3)} \vec{E}^3 \quad (10.II)$$

حيث  $\chi^{(1)}$  الحساسية الكهربائية من الدرجة الأولى.

$\chi^{(2)}$  الحساسية الكهربائية من الدرجة الثانية.

$\chi^{(3)}$  الحساسية الكهربائية من الدرجة الثالثة.

## II.3.2. الإستقطاب والحساسيات اللاخطية

عند تساوي الحقل الكهربائي المطبق والسائد بين الالكترونات والانوية، تكثف علاقة إستقطاب المادة

الصلبة بالعلاقة (11.II).

$$\vec{P} = \chi^{(1)} \vec{E} + \chi^{(2)} \vec{E} \cdot \vec{E} + \chi^{(3)} \vec{E} \cdot \vec{E} \cdot \vec{E} \quad (11.II)$$

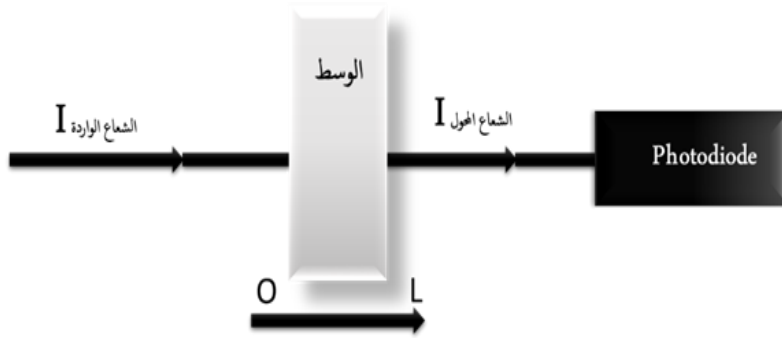
تعتبر الحساسية الكهربائية بكل حدودها من إحدى خصائص التفاعل بين الموجة الكهرومغناطيسية والوسط. حيث يرتبط ارتباطاً مباشراً بقرينة انكسار الوسط. بالنسبة للمواد التي تملك مركز تناظر، تكون الحساسية الضوئية اللاخطية من الدرجة الثانية  $\chi^{(2)}$  والرابعة  $\chi^{(4)}$  معدومة. يمكن إنشاء المجال الكهربائي في مادة ما بواسطة مصدر واحد أو أكثر بترددات مختلفة وباتجاهات مختلفة من الإنشمار أو الاستقطاب. من خلالها يمكن أن نسيطر الضوء في عملنا هذا على الظواهر المتعلقة بالاستقطاب اللاخطي وبالضبط الحساسية الضوئية اللاخطية من الدرجة الثالثة  $\chi^{(3)}$  وفق العلاقة (12.II).

$$\vec{P}(t) = \chi^{(3)} \vec{E}^3 \quad (12.II)$$

#### 4.II. النفاذية الخطية واللاخطية

##### 1.4.II. وسط امتصاص خطي

إن التحويلات الخطية في المادة تكون بإندشار موجة على المحور (Z) من خلال وسط متجانس وذلك لخصوعها لوسط خطي كما هو مبين في الشكل (1.II) [13].



الشكل II.1: رسم تخطيطي للامتصاص الخطي.

يتم أخذ هذه الموجة الكهرومغناطيسية بالعلاقة (13.II):

$$\vec{E}_i(\vec{r}, t) = E_i(\vec{r}) e^{-i\omega t} \vec{e}_z + c. c = \vec{A}_i(\vec{r}) e^{i(\vec{k}_i \vec{r} - \omega t)} + c. c. \quad i = 1, 2, 3 \quad (13.II)$$

حيث تكون شدة الامتصاص في نظام Gauss بالعلاقة (14.II):

$$I = \left(\frac{n_0}{2\pi}\right) * |E|^2 \quad (14.II)$$

تخضع شدة الإشعاع للمعادلة (Beer-Lambert) وفق العلاقة (15.II):

$$I = \frac{dI}{dz} \alpha I \quad (15.II)$$

حيث  $\alpha$  معامل الامتصاص الخطي.

حيث ان التفاضلية الضوئية تتعلق بمعامل الامتصاص وفق العلاقة (16.II):

$$T = \frac{I(L)}{I(0)} = e^{-\alpha L} \quad (16.II)$$

بالنسبة لطول معين  $L$  من الوسط وعندما تكون التفاضلية ثابتة، منه يكون الامتصاص خطي ويتمثل في ثلاث

حالات:

- عندما يكون  $\alpha > 0$  يحدث توهين للإشعاع الوارد.
- عندما يكون  $\alpha < 0$  يحدث تضخيم الموجة الساقطة.
- عندما يكون  $\alpha = 0$  يقال على ان المادة شفافة عند طول موجي  $\lambda_0$ .

## II.2.4.2. وسط امتصاص اللاخطي

ان انتشار الموجة على طول المحور (Z) في وسط طوله (L) حيث يخضع لامتصاص لا خطي. ان شدة

الاشعاع يعبر عنها وفق العلاقة (17.II):

$$\frac{dI}{dz} = \beta I^2 \quad (17.II)$$

حيث  $\beta$  معامل الامتصاص اللاخطي في الوسط المرتبط بالجزء التخليبي للحساسية<sup>(3)</sup>  $\chi^{(3)}$  من العلاقة (18.II):

$$\beta = 24 \frac{\omega \pi^2}{n^2 c^2} \chi^{(3)} \quad (18.II)$$

هناك شرط اساسي لحدوث عملية الامتصاص في اصف التوافق حيث ان طاقة الفوتون الساقطة على المادة  $h\nu$

اقل من فجوة عصابة الطاقة  $E_g$  واكبر من نصف هذه الطاقة  $E_g$  كما هو موضح في العلاقة (19.II): [14]

$$\frac{E_g}{2} < h\nu < E_g \quad (19.II)$$

وفي هذه الحالة تصبح معادلة التفاضلية وفق العلاقة (20.II):

$$T = \frac{I(L)}{I(0)} = \frac{1}{\beta LI(0)+1} \quad (20.II)$$

من خلال المعادلة نلاحظ أن الرسم البياني لشدة الضوء في الوسط بدلالة شدة الضوء الساقطة بالشكل  $y = x/(ax+1)$ ، حيث  $a=\beta L$ . إذا كان  $(y=0, x=0)$  يمكن القول إنه إذا كان هناك امتصاص يجب أن تكون موجة ساقطة.

### 3.4.II. امتصاص في وسط خطي ولاخطي

في وجود امتصاص خطي ولا خطي، يتم إعطاء التباين في شدة الموجة على طول المحور (Z) بواسطة العلاقة (21.II):

$$\frac{dI}{dz} = -(\alpha + \beta I)I \quad (21.II)$$

حيث  $\alpha$  معامل الامتصاص الخطي و  $\beta$  معامل الامتصاص اللاخطي وتكتب شدة الامتصاص العلاقة (22.II):

$$I(L) = \frac{I(0)\alpha e^{-(\alpha L)}}{\alpha + \beta I(0)(1 - e^{-(\alpha L)})} \quad (22.II)$$

من خلال شدة الامتصاص الواردة والممتصة تكتب التقايد العلاقة (23.II):

$$T = \frac{I(\lambda)}{I(0)} = \frac{e^{-(\alpha \lambda)}}{\alpha + \beta I(0)(1 - e^{-(\alpha \lambda)})} \quad (23.II)$$

### 4.4.II. طرق قياس الحساسية الضوئية اللاخطية

#### 1.4.4.II. تأثير (Kerr effect)

هناك موجة مستوية أحادية اللون (Monochromatique) ذات تردد  $\omega$  في وسط لاخطي. ومركز

انعكاس  $\chi^{(2)} = 0$  حيث يكون الاستقطاب من الدرجة الثالثة وفق العلاقة (24.II):

$$\vec{P} = \epsilon_0 \chi^{(1)}(\omega) \cdot \vec{E}(\omega) + \epsilon_0 \chi^{(3)}(\omega) : \vec{E}(\omega) \vec{E}^*(\omega) \vec{E}(\omega) \quad (24.II)$$

إذا كانت في وسط ذات خواص متوجدة نحصل على العلاقات التالية:

$$\vec{P} = \epsilon_0 (\chi^{(1)}(\omega) + \chi^{(3)}(\omega) |\vec{E}(\omega)|^2) \vec{E}(\omega) = \epsilon_0 (\chi^{(1)}(\omega) + \frac{2\chi^{(3)}}{n_0 c \epsilon_0} I(\omega)) \vec{E}(\omega) \quad (25.II)$$

$$n^2 - 1 = \chi^{(1)}(\omega) + \frac{2\chi^{(3)}}{n_0 c \epsilon_0} I(\omega) \quad (26.II)$$

$$\chi^{(1)}(\omega) = n_0^2 - 1; n \simeq n_0 + \frac{\chi^{(3)}}{n_0^2 c \epsilon_0} I(\omega) \quad (27.II)$$

حيث  $n = n_0 + n_2 I$

تُوضِّح هذه العلاقة أنه يمكن وصف تأثير شعاع الليزر على الوسط من خلال اختلاف مؤشر الانكسار. حيث يوصف تأثير Kerr الضوئي. إذا كانت  $0 < \chi^{(3)}$  موجبة فإن معامل الانكسار يزداد مع شدة الحزمة مركز الحزمة، حيث تكون شدة فصوص. ونحو التهايات ينخفض مؤشر الانكسار بسبب وجود مجال خارجي. تصبح المناطق المحيطة لشعاع الليزر منحنية وتقترب من المحور. تُعرف هذه الظاهرة بالتركيز الذاتي. في هذه الحالة، يلعب الوسط دور العدسة المتقاربة.

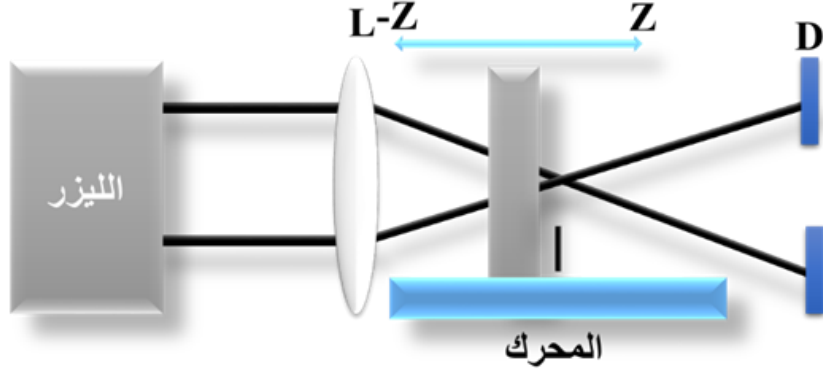
على العكس من ذلك، إذا كانت  $0 > \chi^{(3)}$ ، يتناقص مؤشر الانكسار بكثافة، وتحدث ظاهرة إلغاء الضبط البؤري الذاتي (العدسة المتباعدة).

يُنْجَع عن تأثير Kerr الضوئي انتشاراً أبطأ للضوء عالي الكثافة (مع زيادة  $n$ ). اعتماداً على وقت الاستجابة، يمكن أن تكون الأصول المادية للمؤثر غير الخطية مختلفة:

- نشوة السحابة الإلكترونية (تأثير كبير الإلكترون)  $\tau \approx 10^{-15} s$ .
- اتجاه الجزيئات (تأثير اتجاه كبير)  $\tau \approx 10^{-12} - 10^{-11} s$ .
- الانضغاط الكهربائي  $\tau \approx 10^{-6} s$ .
- تغيير درجة الحرارة الناتج عن الامتصاص (تأثير كبير الحراري)  $\tau \approx 10^{-1} s$ .

## 2.4.4.II. طريقة (Z-scan)

طريقة Z-scan، هي تقنية تسمح بقياس قيمة وعلامة الانكسار اللاخطي  $n^2$ ، وفي نفس الوقت لتحديد معامل الامتصاص اللاخطي  $\beta$  والأجزاء الحقيقية والخيالية من مؤشر القابلية اللاخطية من مؤشر القابلية اللاخطية من الدرجة الثالثة  $\chi^{(3)}$  من هذه القياسات يمكننا العودة إلى القابلية اللاخطية للوسط. تتكون هذه الطريقة من قياس نقاذية الوسط اللاخطي من خلال الحجاب الحاجز كدالة للموضع Z للعيننة بالنسبة للمستوى البؤري للعدسة كما هو موضح في الشكل (2.II):

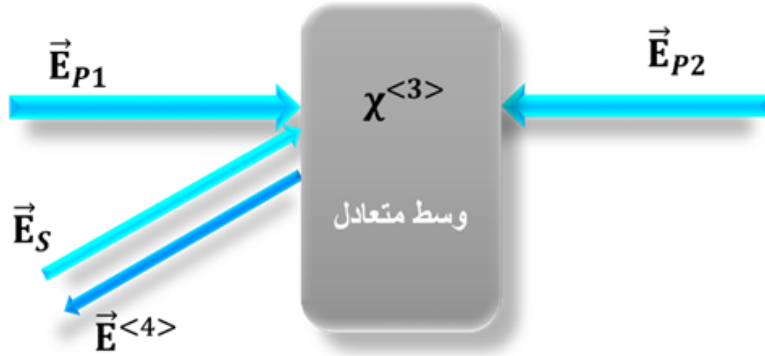


الشكل (2.II): رسم تخطيطي لتجربة Z-scan.

إن التأثير اللاخطي يعتمد على شدة الحزمة، موضع العينة بالنسبة إلى محور العدسة. حيث يتم قياس التباين في الشدة الناتجة كدالة لموضع العينة بالنسبة للمحور Z. الرسم البياني للتقاربية كدالة لموضع العينة يعطينا إما تقارب عندما يتصرف الوسيط كعدسة متباعد ( $n^2 < 0$ )، أو العكس عندما يتصرف الوسيط مثل العدسة المتقاربة ( $n^2 > 0$ ).

### 3.4.4.II. طريقة تفاعل أربع أمواج (DFWM)

تعتمد طريقة الخلط الرباعي للأمواج (DFWM)، على تفاعل الأمواج الأربعة في وسط لا خطي وتكون على نفس التردد ومن خلالها يتم حساب الحساسية من الدرجة الثالثة  $\chi^{(3)}$  كما هو موضح في الشكل (3.II):



الشكل (3.II): رسم تخطيطي لتجربة الخلط الرباعي (DFWM).

من خلال التفاعل في الشكل السابق للأمواج مع الوسط اللاخطي ينتج استقطاب لا خطي عند تردد  $\omega$  كما هو موضح في العلاقة (28.II):

$$P^{(3)}(\omega) = \epsilon_0 \chi^{(3)}(\omega, \omega, -\omega, \omega) A_{P1} A_{P2} A_S^* e^{i(\vec{k}_s \cdot \vec{r})} \quad (28.II)$$

المجال الكهرومغناطيسي يعطى بالعلاقة (29.II):

$$\vec{E}_p(\vec{r}, t) = \vec{A}_p(\vec{r}) e^{i(\vec{k}_p \vec{r} - \omega t)} \quad (29.II)$$

ينتشر المجال المرتبط بالموجة المقترنة في اتجاه  $-z$  ويعبر عنه وفق العلاقة (30.II):

$$\vec{E}_c(\vec{r}, t) = \vec{A}_c^*(\vec{r}) e^{i(\vec{k}_p \vec{r} + \omega t)} \quad (30.II)$$

ومنه ان الموجتين متساويتين وفق العلاقة (31.II):

$$\vec{E}_p(\vec{r}, t) = \vec{E}_c(\vec{r}, -t) \quad (31.II)$$

من خلال العلاقات يُمكن إفتراض الطورين كظاهرة إنعكاس زمني بمعنى ان الموجة المتوافقة في الوقت  $t$  وعند

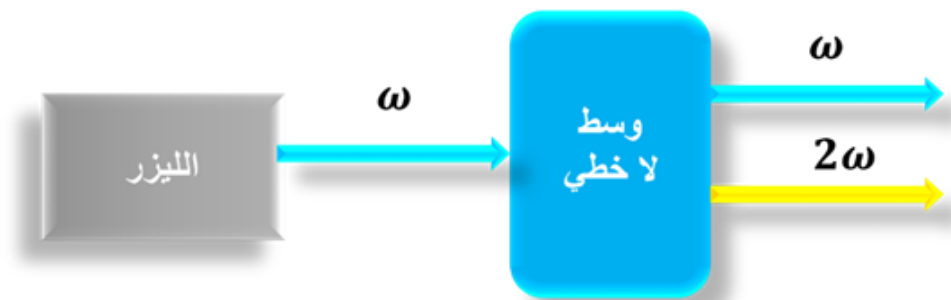
النقطة  $\vec{r}$  هي نفس المركب للموجة الساقطة في الزمن  $-t$  والنقطة  $+\vec{r}$  م منه ان الموجات تعود في نفس الزمن.

#### 4.4.4.II. طريقة التوليد التوافقي الثاني (SHG)

التوليد التوافقي الثاني (SHG) هي تقنية تسمح بمضاعفة تردد انتشار الموجة في وسط غير خطي. في الوصف

الضوئي، يكون للموجتين الأساسيتين نفس التردد  $\omega$  داخل المادة غير الخطية ويضافان لإنتاج إشعاع متماسك عند  $2\omega$

كما هو موضح في الشكل (4.II) [15]

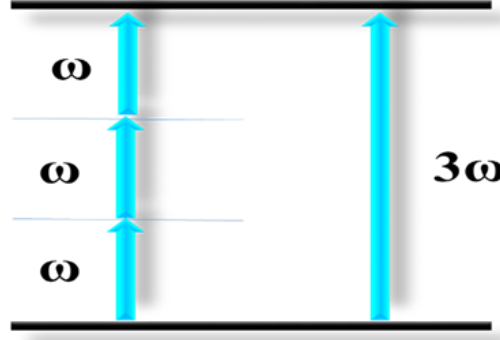


الشكل (4.II): رسم تخطيطي لتجربة التوليد التوافقي الثاني (SHG).

#### 5.4.4.II. طريقة التوليد التوافقي الثالث (THG)

طريقة التوليد التوافقي الثالث (THG)، هذه الطريقة تعتمد في قياس الحساسية الالكترونية من الدرجة الثالثة

على تفاعل ثلاثة فوتونات  $\omega\hbar$  مع فوتون من الطاقة  $3\hbar\omega$  كما هو موضح في الشكل (5.II): [15]



الشكل (5.II): رسم تخطيطي لتجربة التوليد التوافقي الثالث (THG).

تكتسب علاقة تحويل الطاقة  $\omega + \omega + \omega = 3\omega$  حيث يُخضع هذا التفاعل لتأثير الحساسية من الدرجة الثالثة والتأرجح اللاخطي فعال إذا تمّ انحفاظ كمية الحركة من خلال العلاقة (32.II):

$$\hbar k_{\omega} + \hbar k_{\omega} + \hbar k_{\omega} = \hbar k_{3\omega} \quad (32.II)$$

حيث  $k_i$  ( $i = \omega, 3\omega$ ) هي متجهات الموجة للموجات المرتبطة بالفوتونات الأربعة المتفاعلة.

تسمى هذه الحالة أيضاً حالة مطابقة الطور وهي تتوافق مع مراحل الاستقطاب اللاخطي مع المجال الكهربائي للموجة المشعة عند 3 درجات.

## 5.II. تطبيقات ظواهر الضوء اللاخطي

تمّ اكتشاف الظواهر اللاخطية لأول مرة واستغلالها بشكلٍ تقني في مجالاتٍ متعدّدةٍ مثل: الإلكترونيات، تعتبر هذه الظواهر (مثل الانعكاس، والتشكيل، والتوليد التوافقي، والتغير المتجانس) خصائص أساسية للأجهزة العملية؛ في الصوتيات، مكبر الصوت أو السماعه. يمكن العثور على أمثلة أخرى في تردد الراديو ومنطقة الميكرويف أو في الوسائط العازلة أو المغناطيسية. تتجلى اللاخطية في الصوتيات من خلال التغيرات في الخصائص التشغيلية للوسيط مع زيادة شدة المجال المطبق أو عند إدخال واحد أو أكثر من المجالات الأخرى. تُشير الحقل هنا إلى أيّ متغيرات خارجية، مثل المجال الكهربائي. المجال المغناطيسي، الموجات الصوتية، أو المجال الكهروضوئي (الإجهاد الميكانيكي) [16].

## 6.II. الخاتمة

في هذا الفصل، قمنا بدراسة نظرية حول الظواهر الصوتية اللاخطية، طرّق قياس الحساسية الصوتية اللاخطية والتطبيقات الخاصة بهذه الظواهر. سيتم أيضاً تفصيل تخضير الطبقات الرقيقة وطرق التحليل التي تمّ إجراؤها على طبقات ZnO.

## المراجع

- [1] e.P. Franken, A.E. Hill, C.e. Peters, G. Weinreich, Generation of optical harmonics, *Physical Review Letters*, 7 (1961) 118.
- [2] P.J. Campagnola, A. Lewis, L.M. Loew, High-resolution nonlinear optical imaging of live cells by second harmonic generation, *Biophysical journal*, 77 (1999) 3341-3349.
- [3] L. Li, R. Lv, J. Wang, Z. Chen, H. Wang, S. Liu, W. Ren, W. Liu, Y. Wang, Optical nonlinearity of ZrS<sub>2</sub> and applications in fiber laser, *Nanomaterials*, 9 (2019) 315.
- [4] B. Biswas, K. Ahmed, B.K. Paul, M.A. Khalek, M.S. Uddin, Numerical evaluation of the performance of different materials in nonlinear optical applications, *Results in Physics*, 13 (2019) 102184.
- [5] R. Alfano, S. Demos, P. Galland, S. Gayen, Y. Guo, P. Ho, X. Liang, F. Liu, L. Wang, Q. Wang, Time-resolved and nonlinear optical imaging for medical applications, *Annals of the New York Academy of Sciences*, 838 (1998) 14-28.
- [6] S. Akhmanov, V.I. Emel'yanov, N.I. Koroteev, V. Seminogov, Interaction of powerful laser radiation with the surfaces of semiconductors and metals: nonlinear optical effects and nonlinear optical diagnostics, *Soviet Physics Uspekhi*, 28 (1985) 1084.
- [7] Y. Pu, R. Grange, C.-L. Hsieh, D. Psaltis, Nonlinear optical properties of core-shell nanocavities for enhanced second-harmonic generation, *Physical review letters*, 104 (2010) 207402.
- [8] F. Lu, T. Li, J. Xu, Z. Xie, L. Li, S. Zhu, Y. Zhu, Surface plasmon polariton enhanced by optical parametric amplification in nonlinear hybrid waveguide, *Optics express*, 19 (2011) 2858-2865.
- [9] A. Maier, Optical transistors and bistable devices utilizing nonlinear transmission of light in systems with unidirectional coupled waves, *Soviet Journal of Quantum Electronics*, 12 (1982) 1490.
- [10] S. Smith, I. Janossy, H. MacKenzie, J. Mathew, J. Reid, M. Taghizadeh, F. Tooley, A. Walker, Nonlinear optical circuit elements as logic gates for optical computers: the first digital optical circuits, *Optical Engineering*, 24 (1985) 244569.
- [11] R.W. Ziolkowski, J.B. Judkins, Full-wave vector Maxwell equation modeling of the self-focusing of ultrashort optical pulses in a nonlinear Kerr medium exhibiting a finite response time, *JOSA B*, 10 (1993) 186-198.
- [12] S.P. Joshi, Non-linear constitutive relations for piezoceramic materials, *Smart Materials and Structures*, 1 (1992) 80.
- [13] J. Bechtel, W.L. Smith, Two-photon absorption in semiconductors with picosecond laser pulses, *Physical Review B*, 13 (1976) 3515.
- [14] E.W. Van Stryland, H. Vanherzeele, M.A. Woodall, M. Soileau, A.L. Smirl, S. Guha, T.F. Bogges, Two photon absorption, nonlinear refraction, and optical limiting in semiconductors, *Optical Engineering*, 24 (1985) 244613.
- [15] S. Abed, M. Aida, K. Bouchouit, A. Arbaoui, K. Iliopoulos, B. Sahraoui, Non-linear optical and electrical properties of ZnO doped Ni Thin Films obtained using spray ultrasonic technique, *Optical Materials*, 33 (2011) 968-972.
- [16] W. Nie, Optical nonlinearity: phenomena, applications, and materials, *Advanced Materials*, 5 (1993) 520-545.

# الفصل الثالث III

تَحْضِيرَ الطَّبَقَاتِ الرَّقِيقَةِ وَطَرْقِ التَّحْلِيلِ

### الفصل الثالث III: تَحْضِيرُ الطَّبَقَاتِ الرَّقِيقَةِ وَطُرُقِ التَّحْلِيلِ

#### 1.III. المقدمة

إنَّ بَدَايَةَ إِنتَاجِ الطَّبَقَاتِ الرَّقِيقَةِ تَارِيخِيَا، سَبَّبَهُ تَفَاعُلُ كِيمِيَائِيٍّ أَدَّى إِلَى تَرْسِيبِ الْمَوَادِّ الْأَوَّلِيَّةِ فِي الْمَحْلُولِ عَلَى الرِّكَيزَةِ. وَحَالِيًا تَطَوَّرَتْ تَعْيِنَاتُ التَّرْسِيبِ بَعْدَ نُمُوِّ الطَّلَبِ الصَّنَاعِيِّ فِي مُخْتَلَفِ التَّحْصِصَاتِ: الالكترونيات الدَّقِيقَةَ، الصُّوئِيَّاتِ، الميكانيك والكيمياء الطَّبِيعِيَّةِ الْحَيَوِيَّةِ، مِمَّا يَتَطَلَّبُ إِسْتِمْرَارَ إِسْتِخْدَامِ مَوَادِّ جَدِيدَةٍ: الْعَوَازِلُ، أَنْصَافِ التَّوَاقِلِ، التَّوَاقِلِ وَالتَّوَاقِلِ فَائِقَةِ التَّوَصِيلِ، وَأَنْوَاعِ الْبِنْيَاتِ وَالتَّوَضُّعَاتِ مِنْ أَحَادِيَّةِ الطَّبَقَاتِ إِلَى مُتَعَدِّدَةٍ.

سَنَهْتُمُ فِي هَذَا الْفَصْلِ بِكَيْفِيَّةِ تَحْضِيرِ الطَّبَقَاتِ الرَّقِيقَةِ لِأَكْسِيدِ (ZnO) الْمَطْعَمِ بِتَرَائِيزِ مُخْتَلَفَةٍ مِنْ عُنْصُرِ النَّحَاسِ وَالتَّطْعِيمِ الْمَزْدُوجِ النَّحَاسِ وَالكوبالت (Co.Cu) بِتَقْنِيَةِ (المَحْلُولِ-الْهَلَاوِيَّ Sol-gel بِإِسْتِعْمَالِ الطَّرْدِ-الْمَرْكَزِيِّ Spin-Coating). حَيْثُ سَنَتَطَرَّقُ لِمُخْتَلَفِ مَرَاجِلِ الْعَمَلِ الْمُتَبَعَةِ وَكَذَلِكَ الْأَجْهَرَةَ الْمُسْتَعْمَلَةَ فِي قِيَاسِ وَتَحْلِيلِ مُخْتَلَفِ خِصَائِصِ الطَّبَقَاتِ الرَّقِيقَةِ كَالْخِصَائِصِ الْمَوْرِفُولُوجِيَّةِ (MEB)، وَالتَّرْكِيبِ التَّحْلِيلِيِّ (EDAX)، الْبِنْيُويَّةِ (XRD)، الصُّوئِيَّةِ (UV-Visible)، الْمَغْنَطِيسِيَّةِ (VSM) وَالكهربائية (Four-point).

#### 2.III. تَحْضِيرِ الطَّبَقَاتِ الرَّقِيقَةِ لِأَكْسِيدِ الزنك بواسطة (Sol-gel/spin-coating)

لِتَحْضِيرِ الطَّبَقَاتِ الرَّقِيقَةِ لِأَكْسِيدِ الزنكِ إِتَّبَعْنَا الْخَطَوَاتِ التَّالِيَةَ:

- (1) التَّحْضِيرِ الْكِيمِيَائِيِّ لِلْمَحْلُولِ مِنْ أَجْلِ الْحُصُولِ عَلَى سَائِلِ مُتَجَانِسِ.
- (2) تَحْضِيرِ الرِّكَيزَةِ وَهِيَ الرَّجَاجُ.
- (3) تَرْسِيبِ الطَّبَقَاتِ الرَّقِيقَةِ بِوَسِطَةِ تَعْيِنَةِ الطَّرْدِ الْمَرْكَزِيِّ (spin-coating).
- (4) الْمَعَالَجَةُ الْحَرَارِيَّةُ (Annealing).

#### 1.2.III. التَّحْضِيرِ الْكِيمِيَائِيِّ لِلْمَحْلُولِ مِنْ أَجْلِ الْحُصُولِ عَلَى سَائِلِ

مِنْ أَجْلِ تَحْضِيرِ الْمَحْلُولِ النَّهَائِيِّ لِأَبْدٍ مِنْ تَوْفِيرِ مَجْمُوعَةٍ مِنَ الْعُنَاصِرِ الْكِيمِيَائِيَّةِ الَّتِي يَبْتَغَى أَنْ نَلْحِصَ خِصَائِصَهَا فِي الْجَدُولِ (1.III). الْمَقَادِيرِ اللَّازِمَةِ مِنَ الْمَوَادِّ مِنْ أَجْلِ تَحْضِيرِ 10 ml مِنَ الْمَحْلُولِ ذَاتِ تَرْكِيزِ نِهَائِيِّ قَدْرِهِ 0,5 mol/L نَسَبِ مُخْتَلَفَةٍ مِنْ تَرْكِيزِ النَّحَاسِ (Cu) وَالتَّطْعِيمِ الْمَزْدُوجِ بِالنَّحَاسِ وَالكوبالت (Cu.Co) فِي الْجَدُولِ (2.III).

## الجدول (1.III): خصائص المواد اللازمة لعملية تحضير المحلول النهائي.

العنصر	الصيغة الكيميائية	الشكل واللون	الكتلة المولية (g/mol)	الكتلة الحجمية (g/cm <sup>3</sup> )	الذوبانية في الماء (g/l)	نقطة الانصهار (°C)
خلات الزنك ثنائي الهيدرات	Zn(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> • 2 H <sub>2</sub> O	صلب وذات لون ابيض	219,491	1,74	430	237
الكوبالت ثنائي الكلور ثنائي الهيدرات	CoCl <sub>2</sub> .H <sub>2</sub> O	لون احمر اجوري	129,839	3,356	430	735
النحاس ثنائي الكلور ثنائي الهيدرات	CuCl <sub>2</sub> .H <sub>2</sub> O	لون ازرق	170,481	2,511	70,612	498
ثنائي البروبانول	CH <sub>3</sub> CH (OH) CH <sub>3</sub> .	سائل وذات عديم اللون	60,112	0,786	-	82.2
أحادي إيثانول أمين	NH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH	سائل وذات لون شفاف	61,081	1,012	-	170

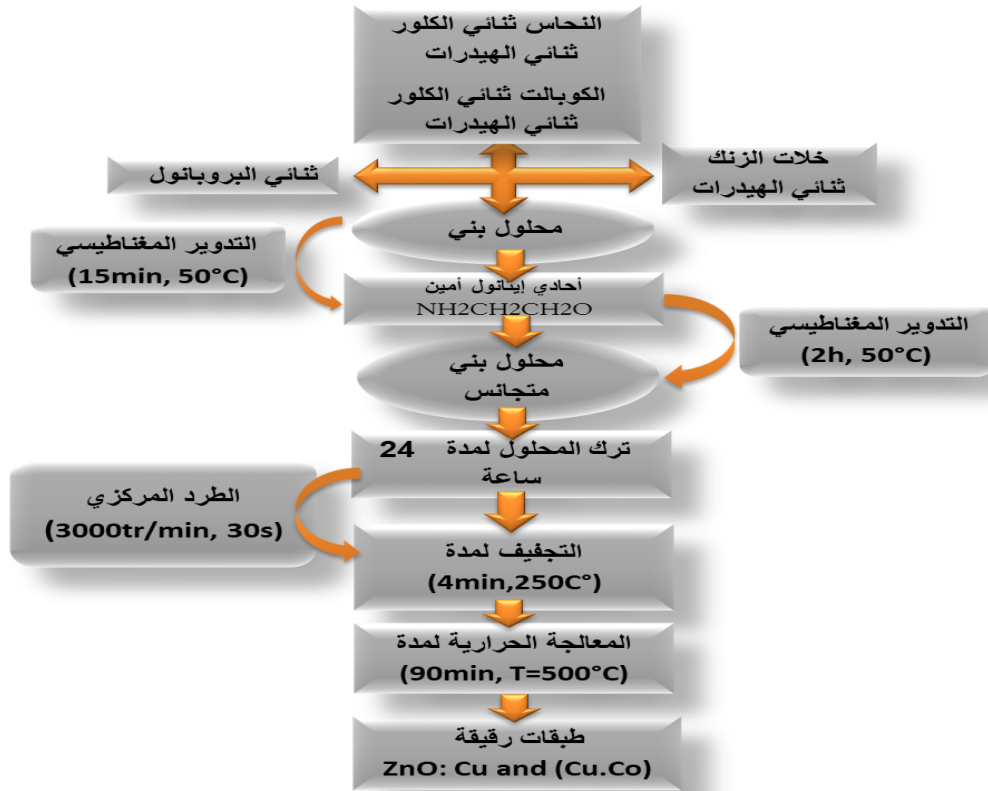
## الجدول (2.II): المقادير الفيزيائية للعناصر اللازمة للتحضير المحلول النهائي.

نسبة النحاس والكوبالت في المحلول	التركيز النهائي (mol/l)	كتلة خلوات الزنك (g)	كتلة الكوبالت (g)	حجم أحادي إيثانول أمين (ml)	حجم ثنائي البروبانول (ml)	الحجم الكلي (ml)
0%	0,5	1,097	0	0,302	9,066	10
2%	0,5	1,075	0,017	0,302	9,072	10
4%	0,5	1,053	0,034	0,302	9,078	10
6%	0,5	1,031	0,051	0,302	9,084	10

خِلَالَ هَذَا الْعَمَلِ يُوجَدُ مَجْمُوعَةٌ مِنَ الْعُنَاصِرِ أَوْ الشُّرُوطِ الَّتِي يَجِبُ صَبْطُهَا مِنْ أَجْلِ الْخُصُولِ عَلَى الطَّبَقَاتِ الرُّقِيقَةِ لِأَكْسِيدِ الزِّنْكِ ذَاتِ نَوْعِيَّةٍ جَيِّدَةٍ، وَهِيَ:

- اِسْتِعْمَالَ خُلَاتِ الزِّنْكِ ثُنَائِيَّ الهيدرات (Zn(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>·2 H<sub>2</sub>O) كَمُضَدِّ لِزِّنْكِ ZnO .
- اِسْتِعْمَالَ النَّحَاسِ ثُنَائِيَّ الْكُلُورِ ثُنَائِيَّ الهيدرات والكوبالت ثُنَائِيَّ الْكُلُورِ ثُنَائِيَّ الهيدرات مِنْ أَجْلِ التَّطْعِيمِ كَمُضَدِّ لِلنَّحَاسِ وَالْكُوبَالْتِ .
- تَرْكِيزَ الْمَحْلُولِ النِّهَائِيِّ 0,5 M .
- حَجْمَ الْمَحْلُولِ النِّهَائِيِّ 10 ml .
- دَرَجَةَ الْحَرَارَةِ أَتْنَاءَ تَحْضِيرِ الْمَحْلُولِ 50°C .
- دَرَجَةَ الْحَرَارَةِ لِتَجْفِيفِ الْعَيْنَةِ 250°C لِمُدَّةِ 4 دَقَائِقٍ لِكُلِّ طَبَقَةٍ .
- الْمَعَالَجَةَ الْحَرَارِيَّةَ 500 درجة مئوية لِمُدَّةِ سَاعَةٍ وَنِصْفٍ ثُمَّ تَبْرُدُ مُبَاشَرَةً فِي الْهَوَاءِ .
- عَدَدَ الطَّبَقَاتِ الْمُرْسَبَةِ خُمْسَ طَبَقَاتِ لِكُلِّ عَيْنَةٍ .

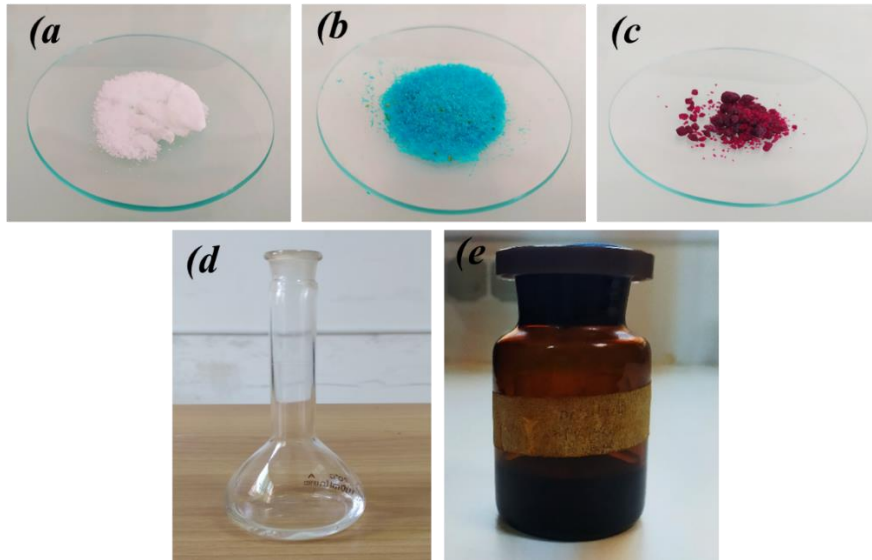
وَنَلْخِصُّ مُخْتَلَفَ مَرَاكِلِ إِعْدَادِ الطَّبَقَاتِ الرُّقِيقَةِ لِأَكْسِيدِ الزِّنْكِ الْمُطْعَمِ فِي الشُّكْلِ (1.III):



الشكل (1.III): مختلف مراحل إعداد الطبقات الرقيقة.

## III.1.1.2. تَحْضِيرُ مَحْلُولِ خُلَاتِ الزِّنْكَ

فَمُنَا بِنَحْضِيرِ مَحْلُولِ تَرْكِيزِهِ (C<sub>T</sub>=0,5 mol/l)، وَحِجْمِهِ (V<sub>F</sub>=10ml)، حَيْثُ نَضَعُ كَثَلَةً مِنْ خُلَاتِ الزِّنْكَ ثُنَائِيَّ الهيدرات [Zn(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O]، وَنُدْبِيهَا فِي حَجْمٍ مِنْ ثُنَائِيَّ البروبانول (CH<sub>3</sub>CH(OH) CH<sub>3</sub>)، وَ نَضَعُ المَحْلُولَ فِي المِخْلَاطِ المِغْنَطِيسِيِّ لِمُدَّةِ 15 دَقِيقَةً وَتَحْتَ دَرَجَةِ حَرَارَةِ 50 درجة مئوية نَلاَحِظُ أَنَّ المَحْلُولَ لَوْنَهُ أَيْضُ، ثُمَّ نَضَعُ حَجْمَ مَن أَحَادِيَّ إيثانول (NH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O) MEA بِنِسْبَةِ المُولِيَّةِ (n(MEA) / n ZAD)=1) فَيَتَغَيَّرُ لَوْنُ المَحْلُولِ إِلَى شَفَافٍ وَتَبْنَمُ عَمَلِيَّةُ الخُلْطِ لِمُدَّةِ سَاعَتَيْنِ وَبَعْدَهَا يَبْرُكُ لِمُدَّةِ 24 سَاعَةً فِي دَرَجَةِ حَرَارَةِ العُرْفَةِ مِنْ أَجْلِ الإِسْتِقْرَارِ. المَوَادُّ الكِيمِيَائِيَّةُ المُسْتَعْمَلَةُ فِي تَحْضِيرِ المَحْلُولِ مُوَضَّحَةٌ فِي الشُّكْلِ (2.III):



الشُّكْلِ (2.III): المَوَادُّ الكِيمِيَائِيَّةُ المُسْتَعْمَلَةُ فِي تَحْضِيرِ المَحْلُولِ (a) خُلَاتِ الزِّنْكَ ثُنَائِيَّ الهيدرات (b)

كُلُورَ النَّحَاسِ ثُنَائِيَّ الهيدرات (c) كُلُورَ الكوبالتِ ثُنَائِيَّ الهيدرات (d) ثُنَائِيَّ البروبانول (e) احادي ايثانول امين.  
نَسْتَعْمِلُ نَفْسَ الطَّرِيقَةَ السَّابِقَةَ لِلْحُصُولِ عَلَى مَحْلُولِ ZnO مَطْعَمٍ بِالنَّحَاسِ وَالكوبالتِ حَيْثُ نُضِيفُ لِخَلَاتِ الزِّنْكَ كَثَلَةً مِنْ النَّحَاسِ ثُنَائِيَّ الكُلُورِ ثُنَائِيَّ الهيدرات وَالكوبالتِ ثُنَائِيَّ الكُلُورِ ثُنَائِيَّ الهيدرات (CuCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O) لِنَتَحَصَّلُ عَلَى نَسَبِ مُولِيَّةٍ مُخْتَلِفَةٍ مِنْ مَادَّةِ النَّحَاسِ وَالكوبالتِ 0%، 2%، 4%، وَ6%، وَدَائِمًا نَسْتَعْمِلُ النِّسْبَةَ المُولِيَّةَ لِأَحَادِيَّ إيثانول أَمِينِ (n(MEA)/n(Zn+Cu.Co)=1). وَالشُّكْلِ (3.III) يُوضِّحُ أَنْوَاعَ المَحَالِيلِ المَحْضَرَةِ.



الشكل (3.III): أنواع المحاليل المحضرة.

### 2.2.III. تحضير الرقيقة وهي الزجاج (Substrate)

استعملنا رقيقة زجاجية من النوع المقاوم للحرارة. تعتبر الرقيقة عامل مهم في إنجاح عملية الترسب للطبقات الرقيقة والحصول على خصائص متميزة حيث يسهل طرق التحليل الضوئي، فالخصائص الفيزيائية للطبقات حساسة جدا لنوع الرقيقة، كما تحافظ على الخصائص الضوئية للطبقات الرقيقة لكونه يمتلك شفافية عالية في المجال المرئي، وكذلك معامل التمدد الحراري ( $\alpha_{\text{ZnO}}=7,2.10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ,  $\alpha_{\text{verre}}=8,5.10^{-6}$ ) [1]، حيث تكمن أهميته هذا المعامل في تقليل الجهود بين سطح الرقيقة والطبقة المترسبة، بالإضافة إلى وفرة الزجاج وتكلفتها المنخفضة، كما تعتمد نوعيته ودراسة خصائص الطبقات الرقيقة على نظافة وحالة سطح الرقيقة كما هو موضح في الشكل 4.III. تنظيف الرقيقة في جهاز Ultrason وتعد هذه الخطوة من المراحل المهمة التي تساعد في عملية الالتصاق الجيد للمحلول على شكل طبقات رقيقة وبسماك موحد وهذا من خلال إزالة الدهون وأثار الغبار وخلوها من الخدوش، وتتم طريقة التنظيف على النحو التالي:

- يوضع الزجاج في حمام حمضي لمدة 5 دقائق.
- ثم يوضع في الماء المقطر.
- ثم في سائل الاسيتون.
- يوضع في جهاز Ultrason.
- ثم يوضع في الماء المقطر.
- يسحب ويجفف بورق ضوئي.

○ وَأَخِيرًا تَتِمُّ عَمَلِيَّتُهُ التَّجْفِيفُ عَنْ طَرِيقِ فُرْنٍ مُخَصَّصٍ لِهَذَا الْغَرَضِ.



الشكل (4.III): تنظيف الركيعة في جهاز Ultrason.

### 3.2.III. تَحْضِيرُ الطَّبَقَاتِ الرَّقِيقَةِ بِوَأَسِطَةِ تَقْنِيَةِ الطَّرْدِ الْمَرْكَزِيِّ (Spin-coating)

بَعْدَ 24 سَاعَةً مِنْ إِسْتِقْرَارِ الْمَحْلُولِ وَتَنْظِيفِ الرَّجَاجِ جَيِّدًا، يُوَضَعُ الْمَحْلُولُ فِي مَرْكَزِ الرَّكِيعةِ لِجِهَازِ spin-coating الْمُبَيَّنِّ فِي الشَّكْلِ (5.III)، ثُمَّ نَقُومُ بِعَمَلِيَّةِ التَّدْوِيرِ بِسُرْعَةٍ تَقْدَّرُ (3000 دَوْرَةً فِي الدَّقِيقَةِ) لِمُدَّةِ 30 ثَانِيَةً، وَتُوَضَعُ الْعَيْنَةُ فِي دَرَجَةِ حَرَارَةِ 250 دَرَجَةِ مِئْوِيَّةٍ لِتَتَبَخَّرَ الْمَذِيبَاتُ لِمُدَّةِ 4 دَقَائِقٍ، وَتُعَادُ الْعَمَلِيَّةُ لِكُلِّ طَبَقَةٍ، وَبَعْدَ الْوُصُولِ إِلَى الْعَدَدِ الْمَرْغُوبِ فِيهِ مِنَ الطَّبَقَاتِ نَقُومُ بِالْمُعَالَجَةِ الْحَرَارِيَّةِ التَّيْهَائِيَّةِ كَأَخِرِ خَطْوَةٍ فِي تَحْضِيرِ الطَّبَقَاتِ الرَّقِيقَةِ حَيْثُ تَتِمُّ فِي دَرَجَةِ حَرَارَةِ 500 °C لِمُدَّةِ سَاعَةٍ وَنِصْفٍ لِتَعْمَلَ عَلَى التَّحْلُصِ مِنَ الْمَذِيبَاتِ وَيَتِمُّ عِنْدَهَا تَشَكُّلُ الطَّوْرِ الْبَلُورِيِّ.



الشكل (5.III): جِهَازُ الطَّرْدِ الْمَرْكَزِيِّ الْمُسْتَعْمَلِ (spin coating).

### III.4.2. المَعَالِجَةُ الحَرَارِيَّة (Annealing)

انَّ عَمَلِيَّةَ التَّلْدِينِ او المَعَالِجَةُ الحَرَارِيَّةَ تَعْتَبِرُ اِخْر مَرَحَلَةً لِتَحْضِيرِ الطَّبَقَاتِ الرَقِيقَةِ، حَيْثُ نَقُومُ بِوَضْعِ العِئِنَاتِ فِي فُزْنٍ عِنْدَ دَرَجَةِ حَرَارَةِ 500 درجة مئوية لِمُدَّةِ سَاعَةٍ وَنِصْفٍ. انَّ هَذِهِ العَمَلِيَّةَ تَقْضِي عَلَى الأَنْوَاعِ العُضُويَّةِ المُوجُودَةِ فِي المَحْلُولِ الأَبْتِدَائِيِّ وَتَعْمَلُ عَلَى تَكثِيفِ المَادَّةِ وَبَلُورَتِهَا. يَوضِحُ الشَّكْلُ (III.6) بَعْضَ العِئِنَاتِ المُحْضَرَةِ بَعْدَ عَمَلِيَّةِ التَّلْدِينِ.



الشكل (III.6). يمثل العينات المحضرة بعد عملية التلدين.

### III.3. تَقْنِيَّاتُ التَّحْلِيلِ

#### III.3.1. تَقْنِيَّاتُ دِرَاسَةِ الخِصَائِنِ المورفولوجية وَالبُنْيُويَّة

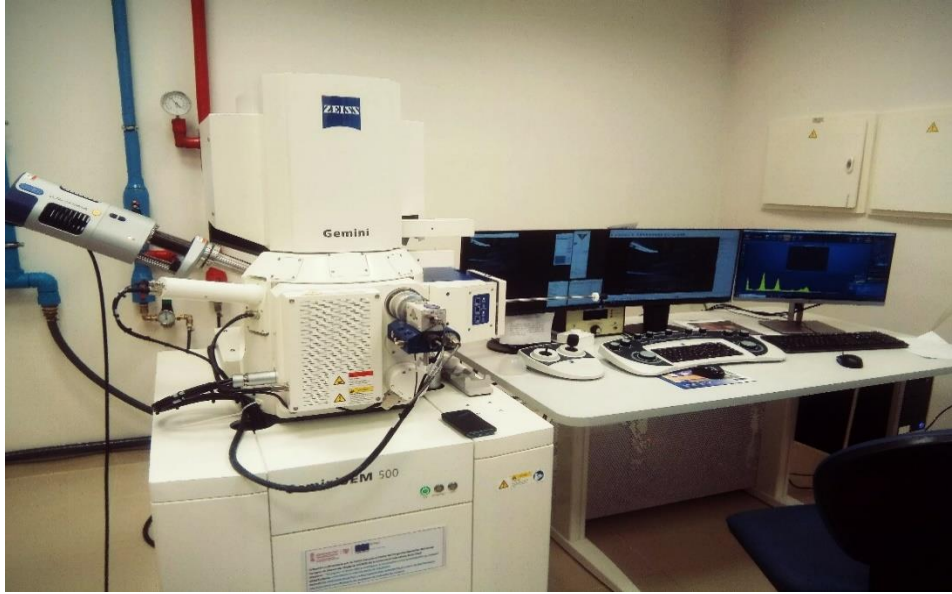
##### III.3.1.1. المَاسِحُ المِجْهَرِيُّ الإِلِكْتُرُونِيَّ (SEM)

يُعَدُّ المَاسِحُ المِجْهَرِيُّ الإِلِكْتُرُونِيَّ (SEM) المَوْضِحُ فِي الشَّكْلِ (III.7). مِنْ بَيْنِ التَّقْنِيَّاتِ المُخْتَلِفَةِ الأَكْثَرِ فَعَالِيَّةً لِمُرَاقَبَةِ البُنْيَةِ وَدِرَاسَةِ الجُودَةِ لِسطحِ الأَغْشِيَّةِ الرَقِيقَةِ. وَتَعْتَبِرُ هَذِهِ التَّقْنِيَّةُ مِنَ التَّقْنِيَّاتِ العُيْرِ مُخَرَّبَةً لِلعِئِنَةِ وَتَقُومُ بِالقِيَاسِ بِدِقَّةٍ تَصِلُ إِلَى بَضْعَةِ نَآنُومِتْرَاتٍ. حَيْثُ تَقُومُ حَزْمَةُ الكِنْرُونِيَّةِ بِمَسْحِ السَّطْحِ المُرَادِ دِرَاسَتِهِ وَتَسَبُّبِ انبِعَاطِ جزيئات ثانوية ويتم الكشف عنها، ويتم تحديد الدقة من خلال دقة شعاع الإلكترون البادي. بعدها مسح سطح العينة سطحاً مسطراً بواسطة شعاع إلكتروني باستخدام نظام عدسات إلكتروني. يتراوح قطر الحزمة من 30 إلى 200 اعتماداً على جهد التسارع المطبق على الإلكترونات.

حَيْثُ اسْتَعْمَلْنَا جِهَازًا مِنْ نَوْعِ Zeiss ULTRA 55 المُرَوِّدَ بِكاشِفِ In-Lens SE، عَلَى مُسْتَوَى المَعْهَدِ

مُعَدِّدِ التَّقْنِيَّاتِ فِي فَالِيسِيَا بِإِسبَانِيَا ذَاتُ الخِصَائِنِ التَّالِيَةِ:

- مَصْدَرُ شُعَاعِ إِلِكْتُرُونِيَّ انبِعَاطٍ بِدِقَّةٍ تَصْوِيرٍ 1 نَآنُومِتْر.
- نِظَامُ الطَّبَاعَةِ NPGS Nabity.
- جِهَازُ كَشْفِ الإِلِكْتُرُونِ مِنْ نَوْعِ In-Lens SE.



الشُّكْل (7.III): جِهَازَ المَاسِجِ الِإِلِكْتروني المُسْتَعْمَلِ (SEM).

### 2.1.3.III. تَقْنِيَةُ انْعِرَاجِ الأَشِعَّةِ السِّيْنِيَّةِ (XRD)

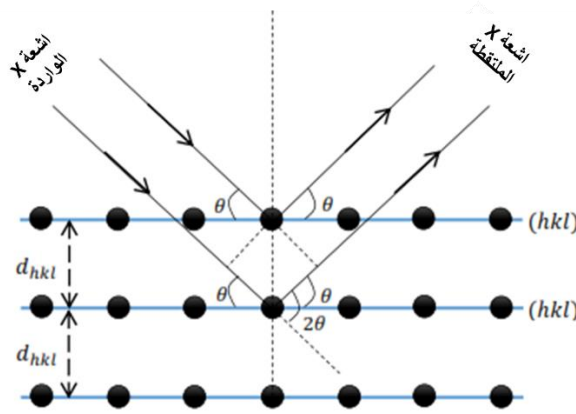
تَسْتُخْدَمُ تَقْنِيَةُ حِيودِ الأَشِعَّةِ السِّيْنِيَّةِ لِمَعْرِفَةِ العَدِيدِ مِنَ المَعْلُومَاتِ الخَاصَّةِ بِالمَادَّةِ (البُيُوتِيَّة). وَجِهَازَ حِيودِ الأَشِعَّةِ السِّيْنِيَّةِ المُسْتَعْمَلِ (XRD) مُوَضِّحٌ فِي الشُّكْلِ (9.III). فَعِنْدَ تَوْجِيهِ حَزْمَةِ الأَشِعَّةِ السِّيْنِيَّةِ أَحَادِيَّةِ الطُّولِ المَوْجِي نَحْوَ المَادَّةِ المَدْرُوسَةِ (العَيِّنَةِ)، جُزءٌ مِنْ هَذِهِ الحَزْمَةِ يَنْعَرِجُ بَوَاسِطَةِ المُسْتَوَيَاتِ الذَّرِّيَّةِ لِلعَيِّنَةِ فِي إِتْجَاهَاتٍ مُعَيَّنَةٍ وَبِشَدَاتٍ مُخْتَلِفَةٍ، وَهَذَا تَبَعًا لِتَوْجِيهِ المُسْتَوَيَاتِ وَعَدَدِهَا، فِي الوَاقِعِ الأَشِعَّةِ المُنْعَرِجَةِ عَن نَفْسِ عَائِلَةِ المُسْتَوَيَاتِ تَتَدَاخَلُ مَعَ بَعْضِهَا تَدَاخُلَ بِنَاءٍ لِنُعْطِي قِيَمَةً أَكْبَرَ كَمَا هُوَ مُوَضِّحٌ فِي الشُّكْلِ (10.III).

تَمَّت قِيَاسَاتُ الأَشِعَّةِ السِّيْنِيَّةِ بِجِهَازٍ مِنْ نَوْعِ Rigaku Ultima IV لَهُ مَهِيطٌ مِنَ النِّخَاسِ دُو طُولِ مُوجَةٍ ( $\lambda=1,54056\text{\AA}$ )

حَيْثُ تَمَّ اسْتِعْمَالُ المَجَالِ 20-100° بِخَطْوَةٍ 0.02 عَلَى مُسْتَوَى المَعْهَدِ مُتَعَدِّدِ التَّقْيِيَّاتِ فِي فَالَنْسِيَا بِإِسْبَانِيَا.



الشكل (9.III): جِهَازُ حَيْودِ الأشعة السينية المُستعمل (XRD).



الشكل (10.III): رَسْمٌ تَوْضِيحِي لِانْعِرَاجِ الأشعة السينية والمُسْتَوَيَاتِ البلورية.

يتمُّ تحديدهُ العديدِ مِنَ المَعْلُومَاتِ البُنيويَّةِ الخاصَّةِ بالمادَّةِ مثل: التَّركيبِ البلوريِّ والأَطْوَارِ البلوريةِّ [2]. والاتِّجاهاتِ

البلوريةِّ المُفضَّلةِ للطَّبَقَاتِ المُحضَرةِ عِنْدَ ظُرُوفٍ مُعيَّنة. وَيُمْكِنُ حِسَابُ المَسَافَةِ بَيْنَ المُسْتَوَيَاتِ البلوريةِّ ( $d_{hkl}$ ), ثوابتِ

الشَّبَكَةِ البلوريةِّ الخاصَّةِ بِكُلِّ بِنْيَةٍ بلوريةِّ [3], ثَابِتِ الشَّبَكَةِ لِلبِنْيَةِ السُّدَاسِيَّةِ Wurtzite (u) [4, 5], الحَجْمِ البلوريِّ (D)

مِنَ خِلَالِ عِلَاقَةِ شِيرر [6] وَفَقَّ العِلَاقَاتِ التَّالِيَةِ:

$$2d_{hkl}\sin\theta = n\lambda \quad (\text{III.1})$$

حيثُ  $\lambda$ : الطُّولُ المَوْجِي،  $n$ : الرتبة،  $\theta$ : زاويةُ الانعراجِ.

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4}{3} \left( \frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2} \quad (\text{III.2})$$

حَيْثُ  $hkl$ : قَرَائِنُ مِيلِرٍ،  $d_{hkl}$  الْمَسَافَةُ بَيْنَ الْمُسْتَوَيَاتِ الْبَلُورِيَّةِ.

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

$$D = \frac{0.9\lambda}{(\beta^2_{obs} - \beta^2_{inst})^{1/2} \cos\theta} \quad (III.4)$$

حيث  $\beta = (\beta^2_{obs} - \beta^2_{inst})^{1/2}$ ، العَرَضُ عِنْدَ مُنْتَصَفِ الارتفاع (Full Width at Half Maximum, FWHM) وَهُوَ مُتَعَلِّقٌ بِالْقِيَمَةِ التَّجْرِبِيَّةِ الْمَقَاسَةِ  $\beta_{inst}$  الْقِيَمَةِ التَّجْرِبِيَّةِ النَّاتِجَةِ عَنِ الْجِهَازِ، الْقِيَمَةِ الْمَحْسُوبَةِ لِلْعَيْنَةِ فَقَطْ وَالَّتِي تَدْخُلُ فِي حِسَابِ مُعَدَّلِ الْحَجْمِ الْحَبِيبِيِّ. مَعَ الشُّدَّةِ النَّسْبِيَّةِ لِكُلِّ ذُرْوَةٍ، وَهَذَا مِنْ خِلَالِ بَرْنَامِجِ مُلْحَقِ ICDD (International Center for Diffraction Data) (JCPDScard) كَوْنَهُ يَرَوِّدُنَا بِبِطَاقَةِ (High score) كَمَا هُوَ مُوَضَّحٌ فِي الشُّكْلِ (11.III).

36-1451		Wavelength= 1.5418				
ZnO		2 $\theta$	Int.	h	k	l
Zinc Oxide		31.796	57	1	0	0
		34.451	44	0	0	2
		36.283	100	1	0	1
		47.580	23	1	0	2
Zincite, syn		56.653	32	1	1	0
Rad.: CuK $\alpha$ $\lambda$ : 1.540598 Filter: Graph Mono d-sp: Diff.		62.921	29	1	0	3
Cut off: 17.7 Int.: Diffract. 1/4cor.:		66.441	4	2	0	0
Ref: McMurdie, H et al., Powder Diffraction, 1, 76 (1986)		68.626	23	1	1	2
		69.164	11	2	0	1
		72.630	2	0	0	4
		77.628	4	2	0	2
Syn.: Hexagonal S.G.: P6 $3$ mc (186)		81.450	1	1	0	4
a: 3.24882(9) b: c: 5.20661(15) A: C: 1.6021		89.699	7	2	0	3
$\alpha$ : $\beta$ : $\gamma$ : Z: 2 mp:		92.881	3	2	1	0
Ref: Ibid.		95.405	6	2	1	1
		98.720	4	1	1	4
		103.002	2	2	1	2
		104.253	5	1	0	5
Dx: 5.675 Dm: SS/FOM: F $_{22}$ = 134(.0071 - 20)		107.566	1	2	0	4
		110.525	3	3	0	0
ss: mp: 2.013 cr: 2.029 Sign: + 2V.		116.428	6	2	1	3
Ref: Dana's System of Mineralogy, 7th Ed., 1, 504		121.737	4	3	0	2
		125.367	1	0	0	6
		134.150	3	2	0	5
		136.752	1	1	0	6
Color: Colorless		138.758	2	2	1	4
Peak height intensity. The approximate temperature of data collection was 25 C. References to other early patterns may be found in reference (5). The sample was obtained from the New Jersey Zinc Co., Bethlehem, PA, USA, CAS #: 1314-13-2. The structure was determined by Bragg (1) and refined by Abrahamson, Bernstein (2), off obs = $\pm 0.01$ . A high pressure cubic NaCl-type of ZnO is reported by Bates et al. (3) and a cubic, sphalerite type is reported by Ederzewski, Schichtl (4). S Zn type. Wurtzite group, zincite subgroup. Also called: chinese white. POC: hpf. To replace 5-664 (5). Nwt: 81.38. Volume[CD]: 47.62.		143.195	3	2	2	0

الشكل (11.III): بطاقة ASTM (N0 36-1451-ZnO).

كما يَتِمُّ حِسَابُ كَثَافَةِ الْأَنْخِلَاعِ  $(\delta)$  [7]، الصُّغْطِ  $(\epsilon_c)$ ، الاجهاد  $(\sigma_c)$ ، وَالزَّوَايَا  $(\alpha)$  وَ  $(\beta)$ ، طُولَ الرَّابِطَةِ  $(L)$

[8, 9] وَفَقَّ الْعَلَاَقَاتُ التَّالِيَةُ:

$$\delta = \frac{1}{d^2} \quad (III.5)$$

حيث  $D$ : الْحَجْمُ الْبَلُورِي.

$$\epsilon_c = \frac{C_{film} - C_{bulk}}{C_{bulk}} \times 100\% \quad (III.6)$$

$$\sigma_c = -2.33 \times 10^{11} \times \left( \frac{C_{film} - C_{bulk}}{C_{bulk}} \right) \quad (III.7)$$

حيث  $C_{film}$ : ثابت الشبكية البلورية للطبقات المحضرة و  $C_{bulk}$ : ثابت الشبكية المثالي [10].

$$\alpha = \frac{\pi}{2} + \cos^{-1} \left[ \left( \sqrt{1 + 3 \left( \frac{c}{a} \right)^2 \left( \frac{1}{2} - u \right)^2} \right)^{-1} \right] \quad (III.8)$$

$$\beta = 2 \sin^{-1} \left[ \left( \sqrt{\frac{4}{3} + 4 \left( \frac{c}{a} \right)^2 \left( \frac{1}{2} - u \right)^2} \right)^{-1} \right] \quad (III.9)$$

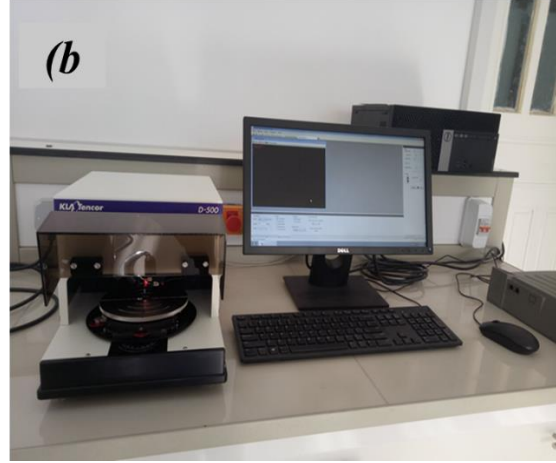
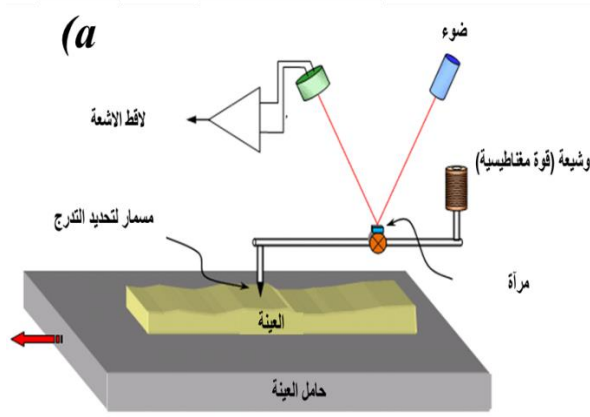
$$L = \sqrt{\left( \frac{a^2}{3} + \left( \frac{1}{2} - u \right)^2 c^2 \right)} \quad (III.10)$$

### III.2.3. تقنيات دراسة الخصائص الضوئية

#### III.2.3.1. قياس سمك العينات (Profilometer)

يُستعمل جهازُ Profilometer الموضح في الشكل (III.12). لقياس تدرُّج توضع الذرات على الركيزة او بالأحرى تشكيلها على السطح، ذلك على المستوى الدقيق لها ذلك بأنه يملك طرف ماسي دقيق لقراءة الارتفاع أثناء تحريكه على طول السطح. لا يزال هذا المبدأ مستخدماً على نطاق واسع ويثم ربطه بعدة أجهزة صوتية حيث يعتمد على تلامس السطح المراد قياسه يتم القياس على المحور Z وتحريكه وفق المحور X قصد تحديد التغير في السمك. الجهاز المُستعمل في دراستنا من النوع: (kIA-tencore Alpha-Step D-500) المتواجد بجامعة سطيف الجزائر ذات الخصائص التالية:

- ارتفاع الخطوة: نانومتر عند 1200 ميكرومتر
- الفيديو: كاميرا ملونة عالية الدقة 5 ميغا بكسل.
- تصحيح الانحراف: يُزيل التشوه الناتج عن بصريات الرؤية الجانبية.
- تصحيح القوس: يُزيل الأخطاء بسبب الحركة المقوسة لقياس التحقيق.
- الحجم الصغير: أصغر بسمه نظام لِقلم منصديته.
- البرنامج: واجهة برمجية سهلة الاستخدام.

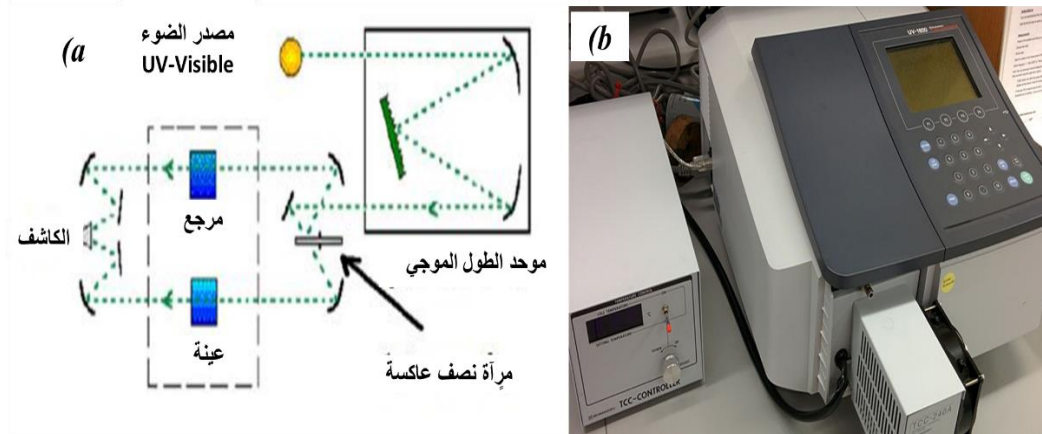


الشكل (12.III):  $\alpha$ : رسم تجريبي لتثبيت قياس سمك العينة (b) الجهاز المستخدم.

### 2.2.3.III. التحليل الطيفي لأشعة المرئية- فوق البنفسجية (UV-Visible)

يعتمد مبدأ تقنية التحليل الطيفي للأشعة المرئية-فوق البنفسجية كما هو موضح في الشكل (13.III). على تفاعل الضوء مع العينة المراد تحليلها والشعاع الساقط، حيث امتصاص أو انعكاس هذا الشعاع عبر العينة. إن الطاقة الممتصة للضوء في نطاق الأشعة فوق البنفسجية والمرئية تسبب اضطرابات في البنية الإلكترونية للطبقة الرقيقة مما ينتج عنها انتقال الإلكترونات من مستوى طاقي أقل إلى مستوى طاقي أعلى حيث تقع هذه التحولات الإلكترونية في المجال المرئي (400-800 نانومتر)، والأشعة فوق البنفسجية في المجال بين (200-400 نانومتر).

ولتحقيق هذه الدراسة استخدمنا جهاز (Shimadzu- 1800) مزدوج الحزمة المتواجد بجامعة المسيلة الجزائر الذي يعتمد مبدأ عمله على مصدر ضوء مكون من مصباحين (التنغستن - الديتريوم). بحيث تمر حزمة الضوء الناتجة عبر موحد للطول الموجي وهذا من أجل تحديد الطول الموجي، تُنتج حزمة فوتونات في كل مرة لها طول موجي معين فتوجه نحو مرآة نصف عاكسة لتتنقسم حزمة الفوتونات إلى حزمتين واحدة تمر عبر العينة واحدة تعتبر كمرجع. من خلال منحني التفاضلية والامتصاصية والانعكاسية المتحصل عليه يتم تحديد العديد من الثوابت الضوئية الحظية واللاخطية:



الشكل (13.III): (a) رَسْمٌ تَجْرِيْبِي لِتَقْنِيَةِ التَّحْلِيلِ الطَّيْفِي الْمَرِيّ فَوْقَ الْبِنْفَسَجِي (b) الْجِهَازُ الْمُسْتَعْمَلُ.

• تَحْدِيدَ فَجْوَةِ عِصَابَةِ الطَّاقَةِ (Band gap energy  $E_g$ )

يَتِمُّ حِسَابُ فَجْوَةِ عِصَابَةِ الطَّاقَةِ ( $E_g$ ) إِنْطِلَاقًا مِنْ نُمُودَجِ Tauc والتي لَهُ عِلَاقَةٌ بِمُعَامِلِ الْإِمْتِصَاصِ ( $\alpha$ ) كَمَا

هُوَ مُوَضَّحٌ فِي الْعِلَاقَةِ (11.III) [11].

$$(\alpha h\nu)^n = B (h\nu - E_g) \quad (III.11)$$

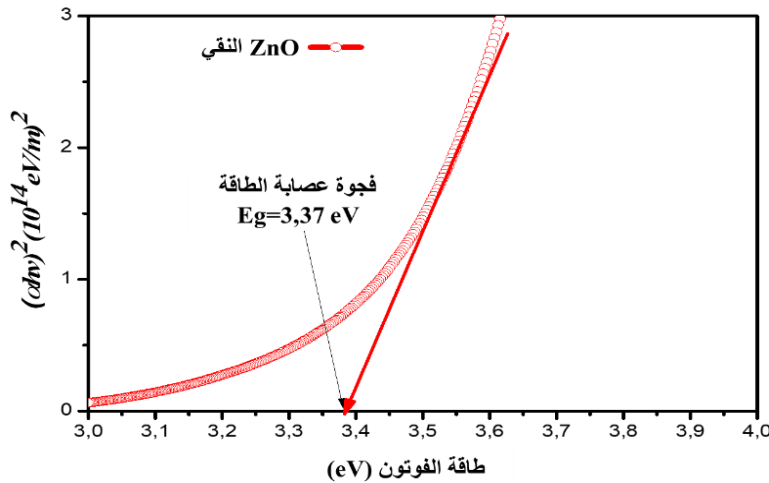
حيث B ثابت،  $n=2$  لِطَاقَةِ فَجْوَةِ الطَّاقِ الْمُبَاشِرَةِ، يَتِمُّ الْحُصُولُ عَلَى مُعَامِلِ الْإِمْتِصَاصِ مِنْ خِلَالِ الْعِلَاقَةِ

(12.III) [12].

$$\alpha = \frac{1}{t} \ln\left(\frac{1}{T}\right) \quad (III.12)$$

مِنْ خِلَالِ اسْتِقْرَاءِ الْجُزْءِ الْخَطِّيِّ مِنْ  $(\alpha h\nu)^2$  بِدَلَالَةِ ( $h\nu$ )، يَتِمُّ تَحْدِيدُ فَجْوَةِ عِصَابَةِ الطَّاقَةِ كَمَا هُوَ مُوَضَّحٌ فِي

الشكل (14.III).



الشكل (14.III): تَغْيِرَات  $(\alpha hv)^2$  بِدَلَالَةِ  $(hv)$  لِتَحْدِيدِ فَجْوَةِ عِصَابَةِ الطَّاقَةِ.

### III.2.2.2.3. التَّوَابِتِ الضَّوِّيَّةِ الْخَطِيَّةِ

يَتِمُّ تَحْدِيدُ الْعَدِيدِ مِنَ التَّوَابِتِ الضَّوِّيَّةِ الْخَطِيَّةِ إِنْطِلَاقًا مِنْ مُنْحَنِيَاتِ التَّفَادِيَّةِ، الْإِنْعِكَاسِيَّةِ وَالْإِمْتِصَابِيَّةِ كَمُعَامِلِ الْخُمُودِ  $(K)$ ، قَرِيبَةَ الْإِنْكِسَارِ  $(n)$  ثَابِتِ الْعُزْلِ الْمَكُونِ مِنْ جُزْئِيَّتَيْنِ حَقِيقِيَّيْنِ  $(\epsilon_r)$  وَتَخَيَّلِي  $(\epsilon_i)$  وَالتَّاقِلِيَّةِ الضَّوِّيَّةِ  $(\sigma_{opt})$ .

#### • مُعَامِلِ الْخُمُودِ (Extinction coefficient K)

مُعَامِلِ الْخُمُودِ يُمَثِّلُ شِدَّةَ التَّفَاعُلِ فِي ظَاهِرَةِ الْإِنْتِشَارِ وَهُوَ كَمِيَّةٌ مَا تَمْتَصُّهُ الْكِنْدَرُونَاتِ الْمَادَّةِ مِنْ طَاقَةِ (فوتونات)

الاشعاع الساقط للضوء والذي يعتمد على معامل الامتصاص من خلال العلاقة (13.III) [13].

$$k = \frac{\alpha \lambda}{4\pi} \quad (III.13)$$

حيث  $\lambda$ : الطول الموجي للأشعة الساقطة.

$\alpha$  معامل الامتصاص.

#### • مُعَامِلِ الْإِنْكِسَارِ (Index Refractive n)

يَتِمُّ تَعْرِيفُ مُعَامِلِ الْإِنْكِسَارِ عَلَى إِنَّهُ النَّسْبَةُ بَيْنَ سُرْعَةِ الضَّوِّ فِي الْفَرَاغِ  $(c)$  وَسُرْعَتِهِ فِي الْوَسْطِ  $(V)$  يعطى

من خلال العلاقة (14.III).

$$n = \frac{(1+R)}{(1-R)} + \sqrt{\frac{4R}{(1-R)^2} - k^2} \quad (III.14)$$

حيث R: الانعكاسية.

يُمْكِنُ تَعْرِيفُ مُعَامِلِ الْإِنْكَسَارِ الْمُعَقَّدِ ( $N$ )، مِنْ خِلَالِ الْعَلَاقَةِ (III.15) [13].

$$N = n - ik \quad (\text{III.15})$$

• ثَابِتُ الْعُزْلِ الْكَهْرِبَائِيِّ (Dielectric Constant)

يَعْتَبَرُ ثَابِتُ الْعُزْلِ هُوَ مَدَى قَابِلِيَّةِ الْمَادَّةِ لِلإِسْتِقْطَابِ، عِنْدَ التَّرْدُّدَاتِ الصُّوْنِيَّةِ الْمُمَثَّلَةِ بِالْمَوْجَاتِ الصُّوْنِيَّةِ تَكُونُ الإِسْتِقْطَابِيَّةُ الْإِلِكْتْرُونِيَّةُ هِيَ السَّائِدَةُ فَقَطُ. كَمَا يَتَبَيَّنُ وَصْفُ التَّفَاعُلِ بَيْنَ الصُّوءِ وَشَحْنَاتِ الْوَسْطِ يُنتِجُ عَنْهُ ثَابِتُ الْعُزْلِ الْمُعَقَّدِ كَمَا هُوَ مُوَضَّحٌ فِي الْعَلَاقَةِ (III.16).

$$\varepsilon = \varepsilon_1 - i\varepsilon_2 \quad (\text{III.16})$$

رَبِطْ ثَابِتُ الْعُزْلِ بِدَلَالَةِ قَرِينَةِ الْإِنْكَسَارِ مِنْ خِلَالِ الْعَلَاقَةِ (III.17).

$$\varepsilon = N^2 = (n - ik)^2 \quad (\text{III.17})$$

مِنْ خِلَالِ الْعَلَاقَاتِ السَّابِقَةِ يُمَكِّنُ إِسْتِنْتَاجُ الْجُزْءِ الْحَقِيقِيِّ وَالْجُزْءِ التَّخَيُّلِيِّ لِثَابِتِ الْعُزْلِ وَالْمُوضَّحَةَ فِي الْعَلَاقَاتِ (III.18-19).

$$\varepsilon_1 = n^2 - k^2 \quad (\text{III.18})$$

$$\varepsilon_2 = 2nk \quad (\text{III.19})$$

• النَّاقِلِيَّةُ الصُّوْنِيَّةُ (Optical conductivity)

أَنَّ سُقُوطَ حَزْمَةِ صُوْنِيَّةٍ عَلَى أَنْصَافِ التَّوَاقِلِ تَعْمَلُ عَلَى زِيَادَةِ حَامِلَاتِ الشَّحْنَةِ. وَتَصْبِحُ الْمَادَّةُ نَاقِلَةً لِلْكَهْرِبَاءِ بِسَبَبِ إِمْتِصَاصِ الْإِشْعَاعِ الْكَهْرُومَغْنَاطِيْسِيِّ مِثْلُ الْإِشْعَاعِ الْمَرْيَّةِ، الْإِشْعَاعِ فَوْقَ الْبِنْفَسَجِيَّةِ، الْإِشْعَاعِ تَحْتَ الْحَمْرَاءِ وَاشْعَاعِ جَامًّا هَذِهِ النَاقِلِيَّةُ تَتَعَلَّقُ بِمُعَامِلِ الْإِمْتِصَاصِ  $\alpha$ ، قَرِينَةِ الْإِنْكَسَارِ  $n$  وَسُرْعَةِ الصُّوءِ فِي الْفَرَاغِ  $c$  وَفَقَّ الْعَلَاقَةُ (III.20).

$$\sigma_{opt} = \frac{\alpha n c}{4\pi} \quad (\text{III.20})$$

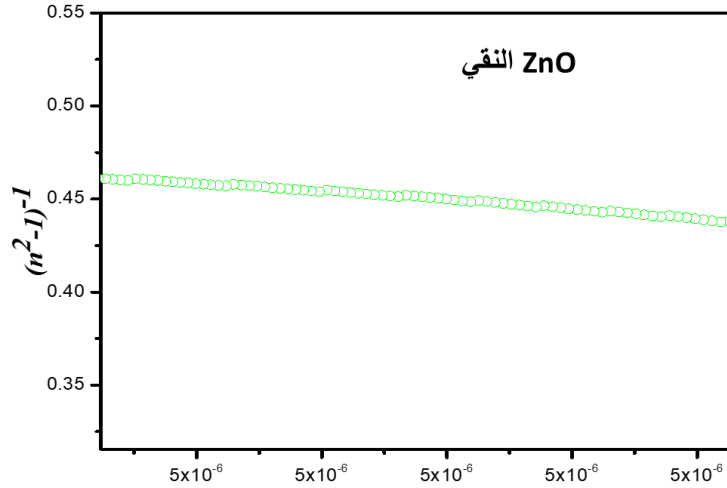
• قَرِينَةُ الْإِنْكَسَارِ عِنْدَ التَّرْدُّدَاتِ الْعَالِيَةِ ( $n_{\infty}^2$  Index Refractive)

يَتَمَّ حِسَابُ كُلِّ مِنْ مُعَامِلِ الْإِنْكَسَارِ عِنْدَ التَّرْدُّدَاتِ الْعَالِيَةِ ( $n_{\infty}^2$ ) [14]، وَفَقَّ الْعَلَاقَةُ (III.21):

$$\frac{n_{\infty}^2 - 1}{n^2 - 1} = 1 - \left(\frac{\lambda_0}{\lambda}\right)^2 \quad (\text{III.21})$$

يُرْسَم  $(n_{\infty}^2 - 1)^{-1}$  بِدَلَالَةِ  $\lambda^{-2}$  يُمَكِّنُ إِسْتِنْتَاجَ قِيَمَةِ مُعَامِلِ الْإِنْكَسَارِ  $n_{\infty}^2$  مِنْ خِلَالِ التَّقَاطُعِ مَعَ مَحْوَرِ التَّرَاتِيْبِ فِي

الشُّكْل (15.III).



الشُّكْل (15.III): تَغْيِرَاتِ  $(n^2 - 1)^{-2}$  بِدَلَالَةِ  $(\lambda)^{-2}$  لِتَحْدِيدِ فَجْوَةِ عِصَابَةِ الطَّاقَةِ.

• طَاقَةُ التَّشْتَّتِ وَطَاقَةُ الْمُدْبَذِبِ الْفَرْدِيِّ (Dispersion energy  $E_d$  and single-oscillator energy  $E_0$ )

يَتِمُّ تَحْدِيدُ طَاقَةِ التَّشْتَّتِ وَطَاقَةِ الْمُدْبَذِبِ الْفَرْدِيِّ لِلتَّحْوَلَاتِ الْإِلِكْتْرُونِيَّةِ  $(E_d, E_0)$ ، حَيْثُ يَصْفُ الْإِسْتِجَابَةُ الْعَازِلَةُ

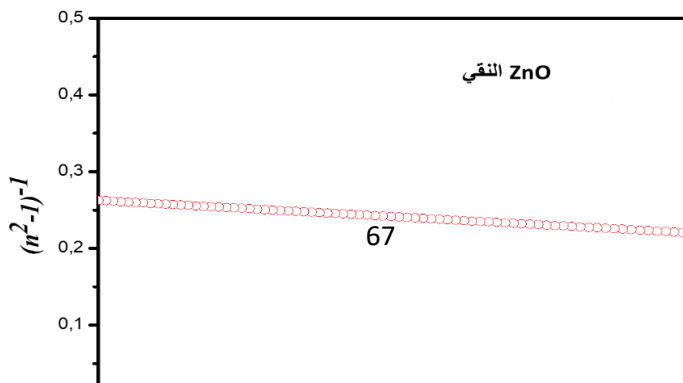
لِلتَّحْوَلَاتِ الصَّوْتِيَّةِ أَسْفَلَ الْفَجْوَةِ الصَّوْتِيَّةِ. مِنْ خِلَالِ تَمُودِجِ Wemple and DiDomenico لَوْصِفِ تَشْتَّتِ مُعَامِلِ

الْإِنْكَسَارِ مِنْ خِلَالِ الْعَلَاقَةِ (22.III) [15].

$$n^2 = 1 + \frac{E_d E_0}{E_0^2 + (h\nu)^2} \quad (\text{III.22})$$

يُرْسَم  $(n^2 - 1)^{-1}$  بِدَلَالَةِ  $(h\nu)^2$  يُمَكِّنُ حِسَابَ قِيَمِ طَاقَةِ الْمُدْبَذِبِ الْفَرْدِيِّ لِلتَّحْوَلَاتِ الْإِلِكْتْرُونِيَّةِ  $(E_0)$  وَطَاقَةِ التَّشْتَّتِ

$(E_d)$  مِنْ خِلَالِ التَّقَاطُعِ مَعَ مَحْوَرِ التَّرَاتِيْبِ وَالْمَيْلِ كَمَا هُوَ مُوَضَّحٌ فِي الشُّكْل (16.III).



الشكل (16.III): تغيرات  $(n^2-1)^2$  بدلالة  $(hv)^2$  لِتَحْدِيدِ فَجْوَةِ عِصَابَةِ الطَّاقَةِ.

### III.3.2.2.3. التَّوَابِتُ الضَّوئيةُ اللاخطية (Nonlinear optical constants)

وَقَرَّتْ لَنَا الخِصَائِصُ الضَّوئيةُ دَرَأَسَةُ التَّوَابِتِ الضَّوئيةِ اللاخطية ذَلِكَ لِإِسْتِجَابَةِ كَثَافَةِ الإِسْتِطَابِ بِشَكْلِ عَيْرِ خُطِّي

لِلْحَقْلِ الكَهْرَبَائِي، كَمَا أَنَّ قَرِينَةَ إِنْكَسَارِ المَادَّةِ تُصْبِحُ عَيْرَ خُطِّيَّةٍ وَتَكْتَبُ عَلَى النَّحْوِ التَّالِي فِي العَلَاقَةِ (23.III).

$$n(\lambda) = n_0(\lambda) + n_2(E^2) \quad (\text{III.23})$$

حَيْثُ  $n_0$  هِيَ قَرِينَةُ الإِنْكَسَارِ الخُطِّيَّةِ،  $n_2$  قَرِينَةُ الإِنْكَسَارِ عَيْرِ الخُطِّيَّةِ وَهِيَ تَتَعَلَّقُ بِشِدَّةِ الحَقْلِ الكَهْرَبَائِي، فَقَدْ

تَمَّ إِفْتِرَاحُ العَدِيدِ مِنَ الصِّيغِ شَبَهُ تَجْرِبِيَّةٍ لِحِسَابِ  $\chi^{(3)}$  وَ  $n_2$  مِنْ بَيْنِ هَذِهِ الصِّيغِ قَاعِدَةٌ مِيلِرِ المَعْمَمَةِ فِي العَلَاقَةِ (24.III).

$$\chi^{(3)} = A(\chi^{(1)}) \quad (\text{III.24})$$

حَيْثُ  $A=1,7 \cdot 10^{-10}$  [16]. حَيْثُ أَنَّ  $\chi^{(1)}$  مُوضَّحَةً فِي العَلَاقَةِ (25.III) [17].

$$\chi^{(1)} = \frac{(n^2-1)}{4\pi} \quad (\text{III.25})$$

وَيُمْكِنُ حِسَابِ  $n_2$  مِنَ العَلَاقَةِ (26.III) [17].

$$n^{(2)} = \frac{12\pi\chi^{(3)}}{n_0} \quad (\text{III.26})$$

### III.3.3. القياسات الكهربية

#### III.3.3.1. طريقة النقاط الأربعة (four point)

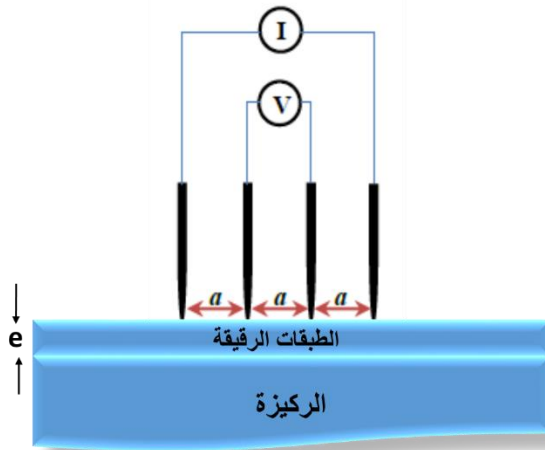
تعدُّ طَريقتُهُ تَقيِّمَةً أربَعِ بِنَاطِ المَوْصَحَةِ في الشُّكْلِ (III.17) مِنَ الطُّرُقِ السَّهْلَةِ والسَّرِيعَةِ لِقياسِ مُقاوَمَةِ الاغشية الرَّقِيقَةِ. وَتَعْتَمِدُ عَلَى اسْتِخْدَامِ أَطْرَافِ أربَعَةٍ مُتساوِيَةِ البُعْدِ في اتِّصَالِ مُباشِرٍ مَعَ العَيِّنَةِ، بِشَكْلِ خُطِّيٍّ أو مُرَبَّعٍ. يَكْفِي أَنْ تُطَبِّقَ الشَّيْءَ الكَهْرَبَائِيَّ (I) في الطَّرِفَيْنِ وَقِياسِ الجَهْدِ (V) في الأَطْرَافِ الأُخْرَى مِنْ جِلالِ قَانُونِ أوم، يُمَكِّنُنَا تَحْدِيدَ المُقاوَمَةِ مُرَبَّعِ مُباشِرَةٍ وَمَنْ ثَمَّ اسْتِنتَاجِ قِيَمَةِ المُقاوَمَةِ. وَفَقِ العَلاقَةُ (III.27).

$$R_{\square} [\Omega] = C_f \frac{V}{I} \quad (\text{III.27})$$

$$\rho(\Omega \cdot m) = \frac{\pi}{\ln(2)} \frac{V}{I} \quad (\text{III.28})$$

$C_f$ : هُوَ عامِلٌ يَعْكِسُ نَسَبَتُ الخُطوطِ بَيْنَ تَقَطُّعَيْنِ، وَيَعْتَمِدُ عَلَى هِندَسَةِ وَأَبْعَادِ المَوادِّ. في الحَالَةِ العامَّةِ:  $C_f=4.532$

إِذا تَمَّتْ مُعاداةُ التِّقَاطِ الأربَعِ، و  $C_f=9.06$  إِذا كَانَتِ التِّقَاطِ الأربَعِ تُشَكِّلُ مُرَبَّعًا.



الشُّكْلِ (III.17): رَسْمٌ تَخْطِيطِيٌّ لِمَبْدَأِ طَريقتِ التِّقَاطِ الأربَعِ.

#### III.4. الخاتمة

تَمَّ التَّنَطُّرُ في هَذَا الفَصْلِ إِلَى الخُطواتِ الأساسِيَّةِ لِتَرْسِيبِ الطَّبَقَاتِ الرَّقِيقَةِ بِاسْتِعْمَالِ تَقيِّمَةِ سائلِ هلامٍ بِالطَّرْدِ المركزي إِذْ تَمَّ تَحْضِيرُ أربَعِ مَحاليلِ لِأكْسِيدِ الزِّنكِ المُطَعَّمِ بِعُنْصُرِ النِّحَاسِ وَالتَّطْعِيمِ المُزْدَوِجِ النِّحَاسِ والكوبالتِ بِنَسَبِ مُخْتَلِفَةٍ كَمَا تُطْرَفُنَا إِلَى طُرُقِ تَحْلِيلِ الخِصائصِ المورفولوجية، البُنيويَّةِ، الضَّوئيَّةِ (الخُطِّيَّةِ واللاخطية) وَالكَهْرَبَائِيَّةِ.

#### المراجع

[1]H. Mihoubi, S. Guessab, Elaboration par "spray pyrolyse" et caractérisations optiques des couches minces des oxydes métalliques et application en photolyse direct et photocatalyse.(2017) ,

- [2]M.R. Islam, M. Rahman, S. Farhad, J. Podder, Structural, optical and photocatalysis properties of sol-gel deposited Al-doped ZnO thin films, *Surfaces and Interfaces*, 16 (2019) 120-126.
- [3]O. Lupan, T. Pauporté, L. Chow, B. Viana, F. Pellé, L. Ono, B.R. Cuenya, H. Heinrich, Effects of annealing on properties of ZnO thin films prepared by electrochemical deposition in chloride medium, *Applied Surface Science*, 256 (2010) 1895-1907.
- [4]G. Srinivasan, R.R. Kumar, J. Kumar, Li doped and undoped ZnO nanocrystalline thin films: a comparative study of structural and optical properties, *Journal of sol-gel science and technology*, 43 (2007) 171-177.
- [5]R. Mariappan, V. Ponnuswamy, A.C. Bose, A. Chithambararaj, R. Suresh, M. Ragavendar, Structural, optical and electrical characterization of nebulizer-sprayed ZnO nano-rods ,Superlattices and Microstructures, 65 (2014) 184-194.
- [6]J. Sengupta, A. Ahmed, R. Labar, Structural and optical properties of post annealed Mg doped ZnO thin films deposited by the sol-gel method, *Materials Letters*, 109 (2013) 265-268.
- [7]G. Williamson, R. Smallman, III. Dislocation densities in some annealed and cold-worked metals from measurements on the X-ray debye-scherrer spectrum, *Philosophical Magazine*, 1 (1956) 34-46.
- [8]M.N.H. Mia, M.F. Pervez, M.K. Hossain, M.R. Rahman, M.J. Uddin, M.A. Al Mashud, H.K. Ghosh, M. Hoq, Influence of Mg content on tailoring optical bandgap of Mg-doped ZnO thin film prepared by sol-gel method, *Results in physics*, 7 (2017) 2683-2691.
- [9]E. Muchuweni, T. Sathiaraj, H. Nyakotyo, Synthesis and characterization of zinc oxide thin films for optoelectronic applications, *Heliyon*, 3 (2017) e00285.
- [10]L. Wang, X. Li, Q. Li, X. Yu, Y. Zhao, J. Zhang, M. Wang, R. Che, Oriented polarization tuning broadband absorption from flexible hierarchical ZnO arrays vertically supported on carbon cloth, *Small*, 15 (2019) 1900900.
- [11]A. Kaphle, P. Hari, Enhancement in power conversion efficiency of silicon solar cells with cobalt doped ZnO nanoparticle thin film layers, *Thin Solid Films*, 657 (2018) 76-87.
- [12]C. Gumus, O. Ozkendir ,H. Kavak, Y. Ufuktepe, Structural and optical properties of zinc oxide thin films prepared by spray pyrolysis method, *Journal of optoelectronics and advanced materials*, 8 (2006) 299.
- [13]M. Islam, J. Podder, Optical properties of ZnO nano fiber thin films grown by spray pyrolysis of zinc acetate precursor, *Crystal Research and Technology: Journal of Experimental and Industrial Crystallography*, 44 (2009) 286-292.
- [14]A. Walton, T. Moss, Determination of refractive index and correction to effective electron mass in PbTe and PbSe, *Proceedings of the physical Society*, 81 (1963) 509.
- [15]Y. Caglar, S. Ilican, M. Caglar, Single-oscillator model and determination of optical constants of spray pyrolyzed amorphous SnO<sub>2</sub> thin films, *The European Physical Journal B*, 58 (2007) 251-256.
- [16]R. Adair, L. Chase, S.A. Payne, Nonlinear refractive index of optical crystals, *Physical Review B*, 39 (1989) 3337.
- [17]H. Ticha, L. Tichy, Semiempirical relation between non-linear susceptibility (refractive index), linear refractive index and optical gap and its application to amorphous chalcogenides, *J. Optoelectron. Adv. Mater*, 4 (2002) 381-386.

# الفصل الرابع IV

## تحليل ومناقشة النتائج التجريبية

## الفصل الرابع IV: تحليل ومناقشة النتائج التجريبية

### 1.IV. المقدمة

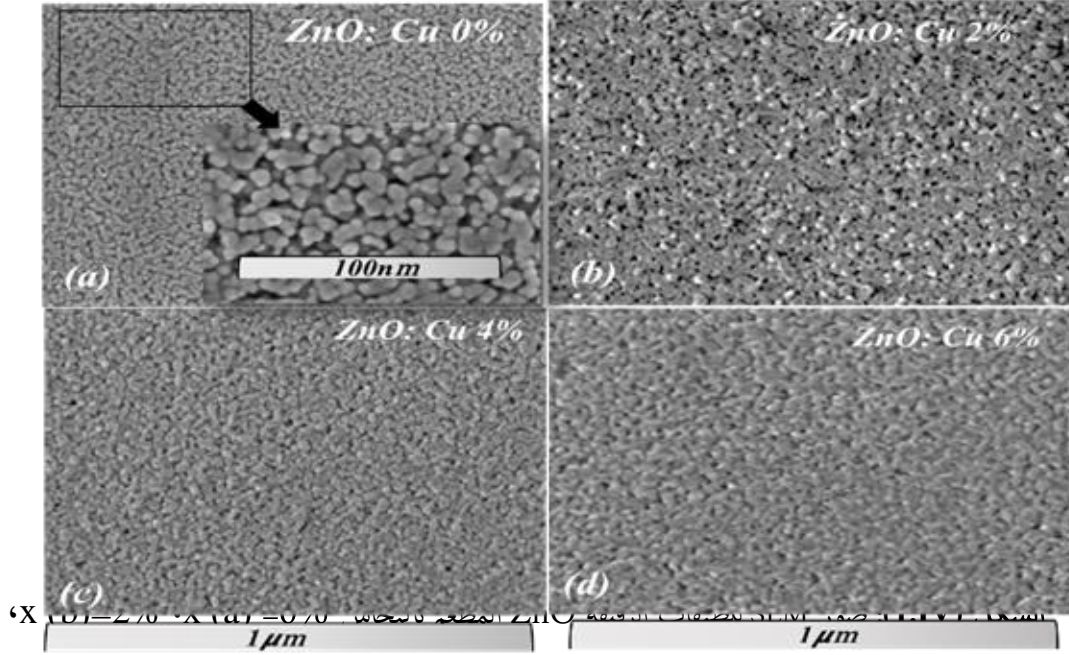
سوف نقدم في هذا الفصل نتائج خاصة بدراسة الطبقات الرقيقة لأكسيد الزنك المُطعم بالتحاس، الكوبالت والتطعيم المُزدوج (التحاس، الكوبالت) المُحصرة بتقنية (المخلول-الهلامي Sol-gel باستعمال الطرد-المركزي Spin-Coatin). فمما بتغير تركيز التطعيم. تم دراسة تأثير هذه النسب على الخصائص المورفولوجية، التركيبية، البنيوية، الضوئية واللاخطية) والكهربائية.

### الجزء الأول

### 2.IV. تحديد خصائص أكسيد الزنك المُطعم بالتحاس

#### 1.2.IV. الخصائص المورفولوجية للطبقات الرقيقة ZnO المطعم بالتحاس

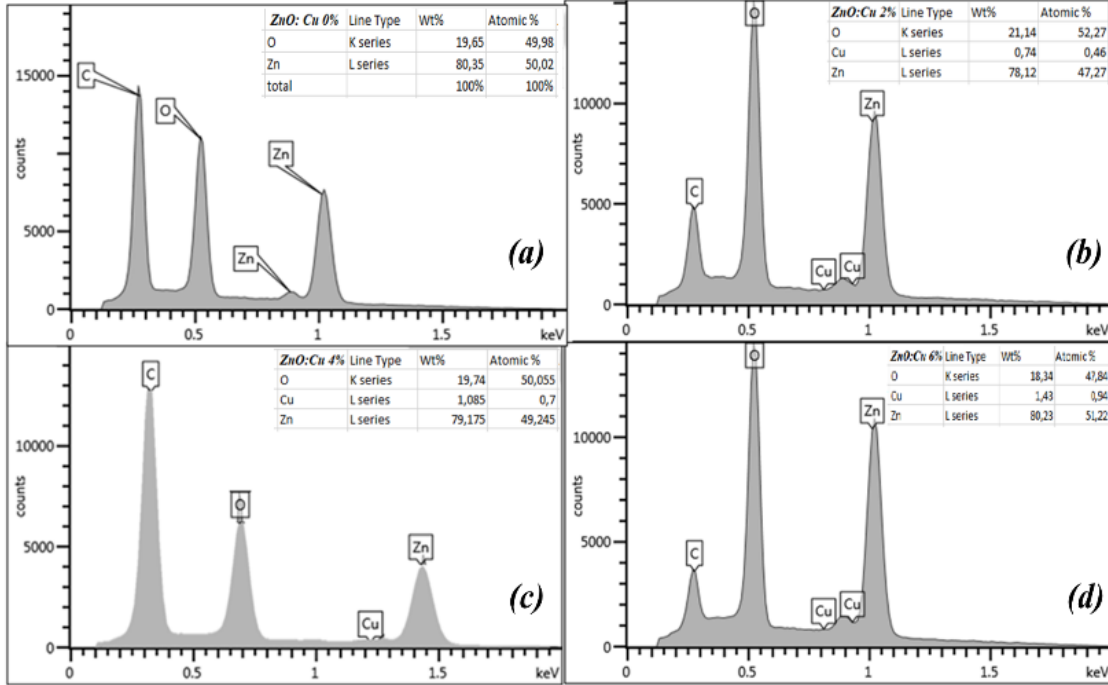
تمت دراسة خصائص المورفولوجية للطبقات الرقيقة لأكسيد الزنك المُطعم بالتحاس والمحصر بطريقة سائل-هلام باستعمال الطرد المركزي بنسب تطعيم مختلفة (x (a)=0% ، x (b)=2% ، x (c)=4% و x (d)=6% نسبة مئوية) يوضح الشكل (1.IV). صور (FESEM) المبنية في ذات التكبير العالي ثنائي الأبعاد. الحبيبات البلورية نانوية الشكل موزعة بشكل عشوائي وبأحجام مختلفة غير منتظمة ومفضولة بفراغات. كما لاحظنا نقص الفراغات بدلالة زيادة نسب التطعيم.



الشكل 2.2.IV: صور TEM لطبقات الرقيقة ZnO المصنوعه بتركيز Cu مختلف من النحاس. x (c)=4% و x (d)=6% بنسب مختلفة من النحاس.

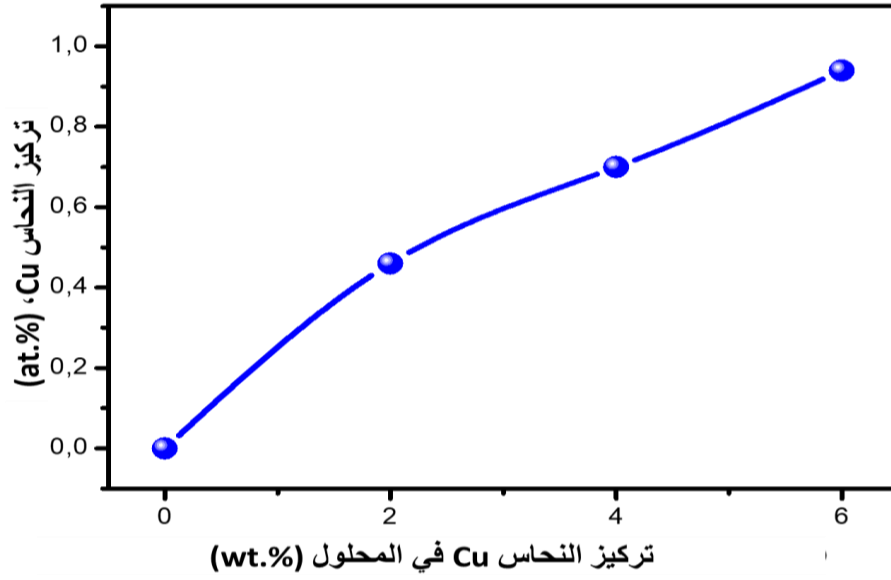
#### 2.2.IV. خصائص التحليل التركيبي للطبقات الرقيقة Cu-doped ZnO

انُتُبِت قياسات (EDAX) وجود عناصر الزنك (Zn) والأكسجين (O) والنحاس (Cu) داخل الطبقات الرقيقة ZnO المصنوعة بالنحاس، كما هو موضح في الشكل (2.IV). حيث تظهر طيف خطوط الإنبعاث النموذجية للأكسجين (سلسلة O-K)، الزنك (سلسلة Zn-L) والنحاس (سلسلة Cu-L). مرفقة معها جداول التركيز (الذري والكتلي) لهذه العناصر في نطاق الطاقة المدروسة. بالإضافة الى ذلك يظهر عنصر الكربون الذي ربما يكون ناتج عن الرقبة الزجاجية.



الشكل (2.IV): أطياف EDAX وجدول تركزيز للطبقات الرقيقة ZnO المصنوع بالنحاس (a) = 0% ، x (b) = 2% ، x (c) = 4% و (d) = 6% x نسب مولية) بنسب مختلفة من النحاس.

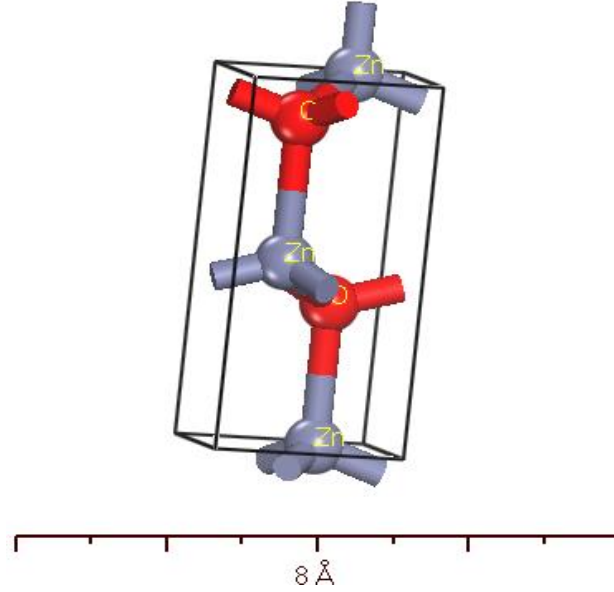
من خلال رسم منحنى تركزيز النحاس داخل الطبقات بدلالة تركزيز النحاس داخل المحلول الابتدائي الموضح في الشكل (3.IV). نجد أن تركزيز النحاس في الأغشية يزداد مع زيادة تركزيزه في المحلول الكيميائي. هذه الدراسة تثبت وجود النحاس داخل الاغشية وهو الشيء الذي نرغب فيه.



الشكل (3.IV): تغيُّرات دَرَاتِ النَّحَاسِ بِدَلَالَةِ تَرْكِيزِ النَّحَاسِ فِي الْمَحْلُولِ.

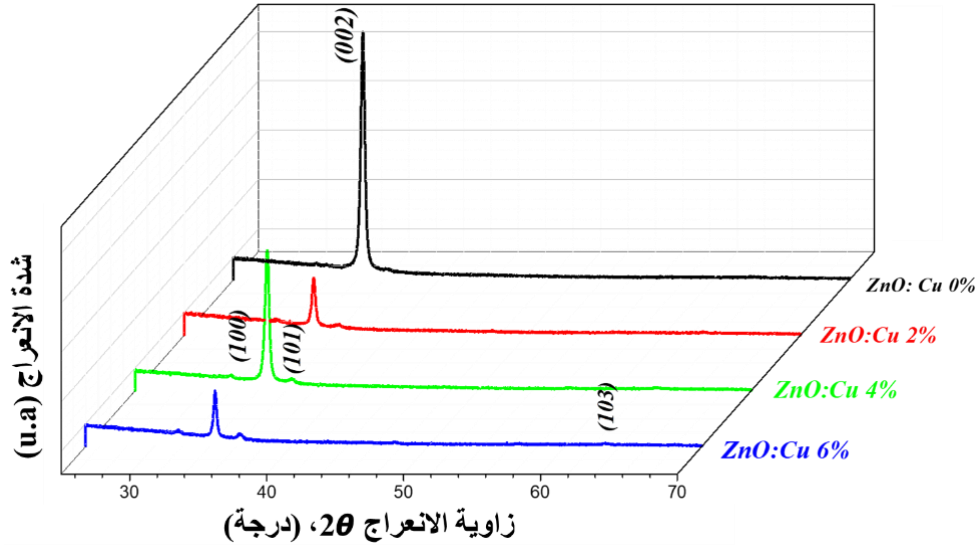
### 3.2.IV. الخصائص البنيوية للطبقات الرقيقة Cu-doped ZnO

يُعَدُّ أكسيد الزنك ذات الشكل السداسي المتراس (Wurtzite hexagonal) من أكثر الأنواع استقراراً وكثرة تواجده في الطبيعة من غيره. يمتلك توابث شبكيته ذات القيم  $(a=3.2559\text{\AA})$  و  $(c=5.2284\text{\AA})$  والنسبة  $(c/a)$  تساوي  $(1.6045)$  [1]. حيث تحتل ذرة الأكسجين مواقع الشبكة السداسية المتراسة بينما تحتل ذرة الزنك نصف المواقع الرباعية كما هو مبين في الشكل (4.IV).



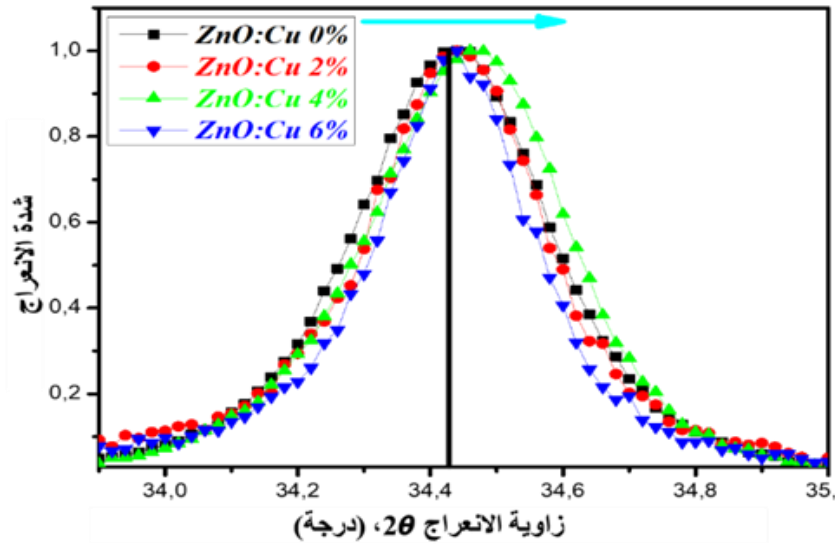
الشكل (4.IV): الخلية الأولية لإكسيد الزنك.

قمنا بدراسة الخصائص البلورية بواسطة حيود الأشعة السينية للطبقات المحضرة لإكسيد الزنك المطعم بالنحاس حيث كشفت لنا مخططات انعراج الأشعة السينية الموضحة في الشكل (5.IV). ان جميع الطبقات متعدّدة البلورات polycrystalline مع زوايا انعراج ذات القمم (100) (002) (101) (103) وهي موافقة تمامًا لقيم ZnO ذات البنية البلورية السداسية Wurtzite حسب البطاقة (JCPDS No. 36-1451). كما نلاحظ ان جميع الطبقات المحضرة لها اتجاه نمو مفضل [002] الذي يمثّل الاتجاه العمودي لسطح الركيزة حيث يرجع هذا الاتجاه ترموديناميكيا الى تشكّل أقل طاقة سطحية [2]. ان شدة هذه الذروة (002) تتناقص بزيادة تركيز النحاس. بالمقابل زيادة طفيفة في بقية الذروات الأخرى وهذا يؤكد نقصان الاتجاه المفضل لتبلور الطبقات المحضرة بزيادة تركيز النحاس والذي يكون قد دخل الشبكة البلورية ZnO [3]. ولكن تبقى الطبقات المحضرة تتميز بتوعية بلورية عالية وهذا ما لم نجدّه للطبقات المحضرة بطرق أخرى مثل: plasma-enhanced atomic layer deposition (ALD) [4, 5].



الشكل (5.IV): أنماط حيود الأشعة السينية لطبقات أكسيد الزنك المطعم بالنحاس باختلاف تراكيز النحاس.

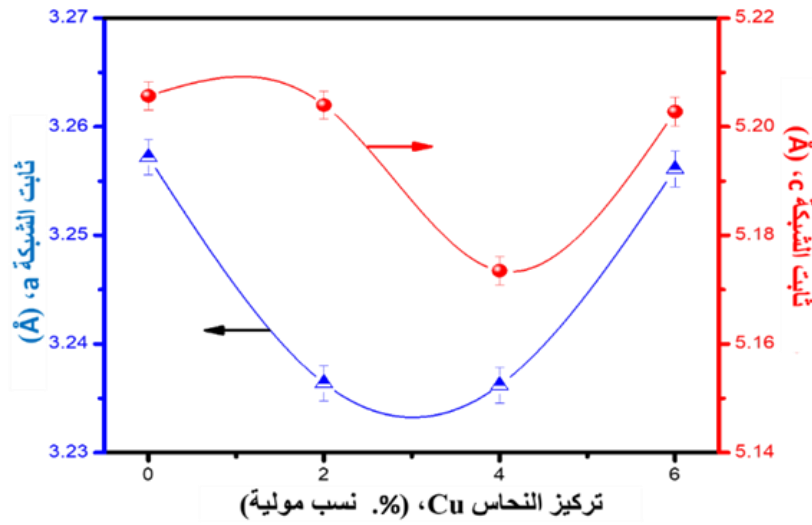
الشكل (6.IV). نلاحظ تغيرات  $2\theta$  بالزيادة مقارنةً بـ ZnO النقي بدلالة زيادة نسب النحاس. تم حساب المسافة بين المستويات البلورية من خلال علاقة براغ خلال العلاقة (1.IV) ونلاحظ أن القيم تتناقص. كما يمكن تفسير التضيق بدخول ذرات النحاس في شبكة ZnO.



الشكل (6.IV): تنغير موضع الذروة (002) لطبقات أكسيد الزنك المطعم بالنحاس باختلاف تراكيز النحاس.

- ثوابت الشبكة البلورية (Lattice parameters)

تم حساب ثوابت الشبكة البلورية ( $a=b$ ) و ( $c$ ) من خلال العلاقات (3-4.III) الفصل الثالث). والنتائج موضحة في الشكل (7.IV). حيث نلاحظ تناقص ثوابت الشبكة ثم الزيادة مقارنة بـ ZnO النقي وبدلالة نسب التماس كما يؤكد نقصان ثوابت الشبكة البلورية ( $a, c$ ) استبدال ذرات الزنك Zn ذات نصف القطر الايوني ( $r_{Zn^{+2}}=0.74 \text{ \AA}$ ) بذرات النحاس Cu ذات نصف القطر الايوني ( $r_{Cu^{+2}}=0.72 \text{ \AA}$ ) [6].

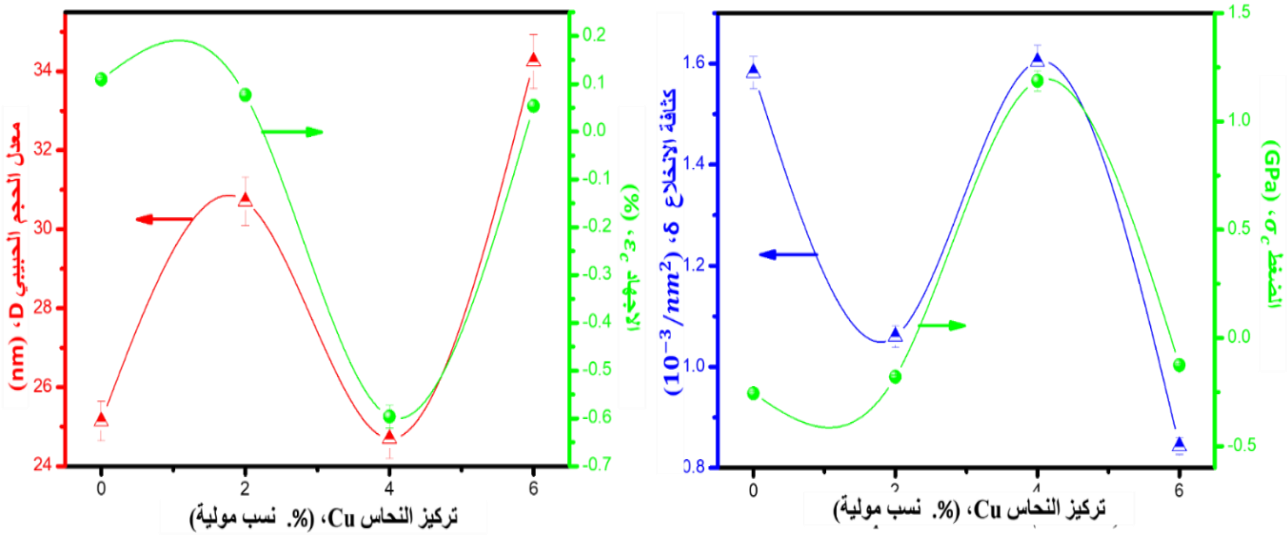


الشكل (7.IV): ثوابت الشبكة البلورية ( $a, c$ ) بدلالة إختلاف تراكيز النحاس.

- معدّل الحجم الحبيبي (Crystallite size)

من خلال حساب قيم معامل الحجم الحبيبي، كثافة الانحلال، التَشوُّه والاجهاد للطبقات المُحضرة بدلالة نسب التلطيح الموضح في الشكل (8.IV). نلاحظ أنّ قيم الحجم الحبيبي أكبر من ZnO النقي وتكون محصورة بين 25-35 nm تتوافق النتائج مع العديد من الباحثين [7-10]. نفس سلوك التَشوُّه مما يدل على أنّ هناك جودة بلورية بزيادة نسبة التماس الذي يحتل مواقع تعويضية مكان ذرات الزنك داخل الشبكة البلورية [11]. هذه النتائج

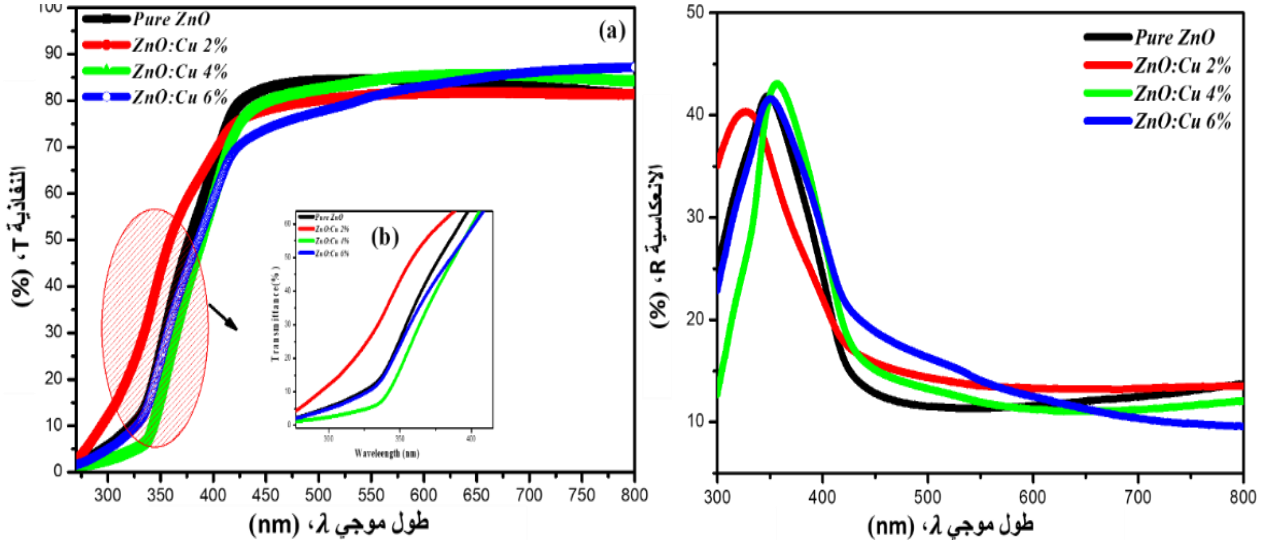
تتشابه مع النتائج الخاصة لـ Fe- doped ZnO المُحضَّر بِطَرِيقَةِ sol gel [12] والنتائج الخاصة بـ V- doped ZnO المُحضَّر بِطَرِيقَةِ Sol- Gel وذلك تحت تأثير التلدين [13]. وتُشير القيمة السلبية لـ (stress) على المحور انَّ البنية البلورية في حالة ضغطٍ وهذا يعودُ رُبَّمَا لِعَدَمِ تَطَابُقِ مُعَامِلِ التَّمَدُّدِ الحَرَارِيِّ لِلْبُنْيَةِ البلورية ZnO والركيزة الرُّجَاجِيَّة [14]. كما نلاحظُ تَنَاقُصًا في قيمة stress لـ La- doped ZnO المُحضَّر بِطَرِيقَةِ dip coating [15].



الشكل (8.4): مُعدَّل الحَجم الحَبِيبِي، كَثَافَةُ الإِنْخِلاَعِ، التَّشَوُّهُ والِاجْهَادُ بِدَلَالَةِ اِخْتِلَافِ تَرَائِيزِ النِّعَاسِ.

#### 4.2.IV. الخصائص الضوئية للطبقات الرقيقة Cu- doped ZnO

تمت دراسة الخصائص الضوئية للطبقات المُحضَّرة وذلك بالحصول على منحنيات التناذية والانعكاسية المُوضَّح في الشكل (9.IV) بدلالة الطول الموجي من 400-800 nm لِمُخْتَلِفِ الطَّبَقَاتِ المُحضَّرة 0، 2، 4 و6 (% مولية). حيثُ يُمَثِّلُ ZnO نَقَازِيَّةً مُتَوَسِّطَةً تَقْدَّرُ بـ 85 % وَحَاقَةً لِامْتِصَاصِ عِنْدَ حَوَالِي 385 نَآنُومِتْرٍ يَرْجِعُ هَذَا إِلَى اِمْتِلَاكِ ZnO فَجْوَةً طَاقَةً كَبِيرَةً نَوْعًا مَا تَسْمُحُ بِمُرُورِ الصَّوءِ المَرئيِّ وَامْتِصَاصِ قُوِيٍّ لِلْأَشِعَّةِ فَوْقَ البُنْسُجِيَّةِ وَبِزِيَادَةِ نِسْبَةِ التَّطْعِيمِ بَعُنُصْرِ النِّعَاسِ نَلاحِظُ تَغْيِيرًا طَيفِيًّا فِي نَقَازِيَّةِ الطَّبَقَاتِ فِي المَجَالِ المَرئيِّ إِضَافَةً إِلَى اِنْتِزَاحِ طَيفِيٍّ فِي حَاقَةِ اِمْتِصَاصِ الشَّكْلِ (b9-IV).



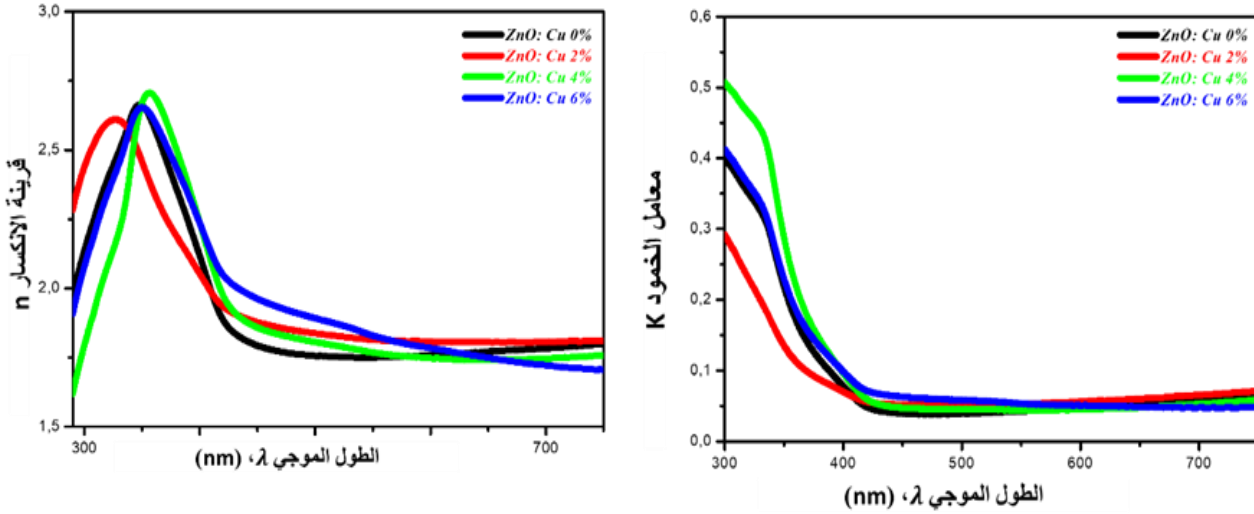
الشكل (9.IV): منحنى النفاذية والامتصاصية والانعكاسية بدلالة الطول الموجي.

#### ● تحديد الفاصل الطاقي (Eg)

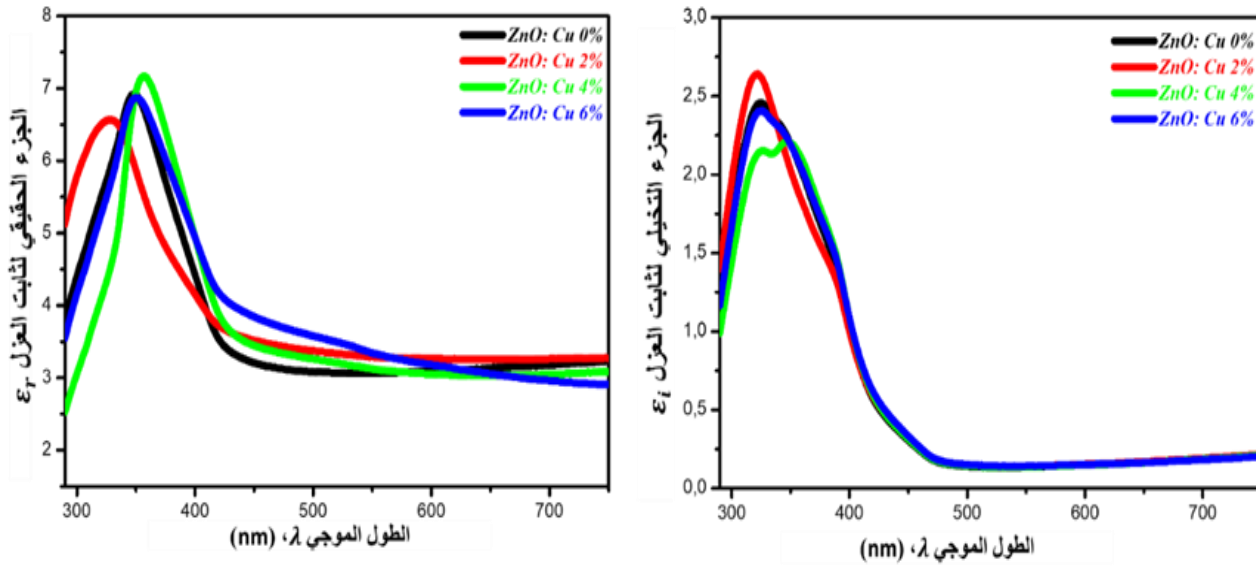
تم حساب فجوة عصابة الطاقة (Eg) للطبقات أكسيد الزنك المطعم بالتحاس من خلال المنحنى المتحصل عليه الشكل (10a.IV) من علاقة Tauc كما يوضح الشكل (10b.IV). تغيرات فجوة عصابة الطاقة بدلالة تغير نسبة التطعيم بالتحاس حيث تزداد من 3.377 إلى 3.420 eV لتتركز التحاس 0 إلى 2 (%. مولية)، هذا يعني أن التطعيم أدى إلى إزاحة حافة الامتصاص الأساسية نحو الطاقات العالية هذه الزيادة يمكن أن تُفسر بإزاحة Burstein-Moss<sup>[16]</sup>. حيث ينشأ مستوى مابحات نتيجة التطعيم يكون قريب من عصابة الثقلي فتكفي درجة الحرارة العادية لنقل الإلكترونات لعصابة الثقلي فيمتلئ أسفلهما فيبدو كأن فجوة عصابة الطاقة ازدادت. ومع زيادة نسبة التطعيم بالتحاس تنقص وهذا يعني أن التطعيم أدى إلى إزاحة حافة الامتصاص نحو الطاقات الأقل وهذا الثقصان يمكن أن يُفسر بفعل Roth<sup>[17]</sup>، الذي يظهر عند التراكيز العالية حيث يدخل مستوى فارسي داخل عصابة الثقلي ويلتحم سوي المابحات مع عصابة الثقلي فتصيق فجوة الطاقة.



تؤاكب تَغْيِرَاتُ الحُفْلِ الكَهْرَبَائِيّ لِلْمَوْجَةِ السَّاقِطَةِ عَيْرَ إِنْهُ فِي المَجَالِ فَوْقَ البَنْفَسَجِيّ تَحْدُثُ إِنْتِقَالَتُ الكِتْرُونِيَّةِ مِنْ عِصَابَةِ التَّكَافُؤِ إِلَى عِصَابَةِ التَّقَلِّ نَتِيجَةً إِمْتِصَاصَ قُوِّي لِضَوْءٍ لِهَذَا يَطْهَرُ فِي هَذَا المَجَالِ الجُزءُ التَّخَيَّلِيّ.



الشكل (11.IV): تَغْيِرَاتِ قَرِينَةِ الانكسارِ وَمُعَامِلِ الحُمُودِ بِدَلَالَةِ الطُّولِ المَوْجِيّ.

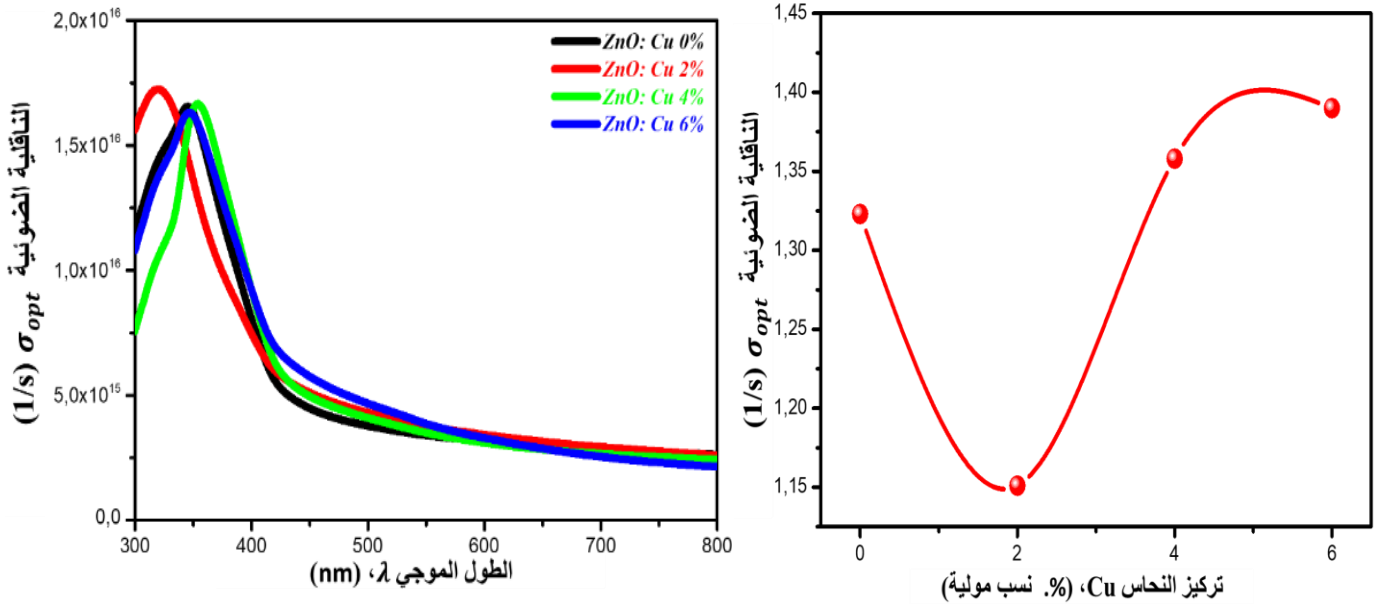


الشكل (12.IV): تَغْيِرَاتِ الجُزءِ الحَقِيقِيّ وَالجُزءِ التَّخَيَّلِيّ لِثَابِتِ العُزْلِ بِدَلَالَةِ الطُّولِ المَوْجِيّ.

تَمَّ حِسَابُ تَغْيِرَاتِ النَّاَقِلِيَّةِ الضَّوئِيَّةِ ( $\sigma_{opt}$ ) عِنْدَ قِيَمَةِ فِجْوَةِ عِصَابَةِ الطَّاقَةِ بِدَلَالَةِ نِسْبَةِ التَّطْعِيمِ بِالتَّحَاسِ

دَاخِلِ الطَّبَقَاتِ بِدَلَالَةِ نَسْبِ التَّطْعِيمِ بِالتَّحَاسِ كَمَا هُوَ مُوَضَّحٌ فِي الشُّكْلِ (13a.IV) وَالتِّي تَمَّ اسْتِئْتَاجُهُ مِنَ الشُّكْلِ

(13b.IV) نلاحظ أن سلوك الناقلية مشابه سلوك الإمتصاص أو سلوك  $\epsilon_i$  ويُفسر هذا على أساس أنه كلما زاد إمتصاص المادة للضوء فإن حاملات الشحنة الأكثرية والأقلية تنشط في الحركة وبالتالي يزداد عددها في حين نلاحظ أن الناقلية الضوئية تتناقص من (0-2%) لتركيز النحاس ثم تزداد ذلك إنه عندما تحتل ذرة النحاس موقع الزنك بشكل تعويضي فإن مدار النحاس الأقل عمقا من مدار 3d للزنك وينتج عن هذا اقتران قوي بين d و p بين النحاس والاكسجين وبالتالي يتم سحب المدار 2p للأكسجين إلى الأعلى مما يزيد من كثافة حاملات الشحنة.

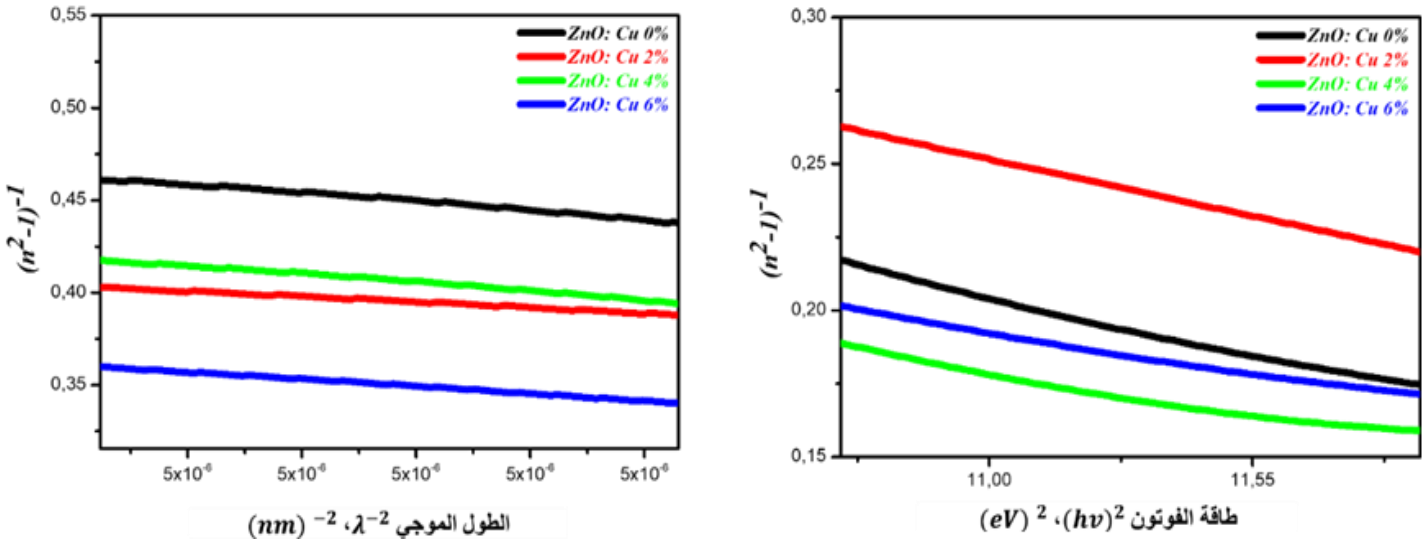


الشكل (13.IV): (a) تغيرات الناقلية الضوئية بدلالة تركيز النحاس. (b) تغيرات الناقلية الضوئية بدلالة تركيز النحاس Cu، (%. نسب مولية) الطول الموجي.

• طاقة التشتت وطاقة المُذبذب الفردي  $E_0$  (single-oscillator energy  $E_0$ , Dispersion energy  $E_d$ ) and  $n^2$ )

تم حساب طاقة المُذبذب الفردي للتحويلات الالكترونية وطاقة التشتت وذلك بالتقاطع مع محور الفواصل كما هو موضح في الشكل (14a.IV) وتحديد القيم الموضحة في الجدول (1.IV). كما نلاحظ أن قيم  $E_0$  تتغير مع زيادة نسبة التطعيم بالنحاس مقارنة ب ZnO النقي حيث أن التطعيم بالنحاس يزيد احتمالية انتقال الإلكترون بين

المستويات الإلكترونية. أما زيادة قوة التشتت  $E_d$  بزيادة نسبة التطعيم بعنصر النحاس دالة على زيادة ارتباط الجزيئات غير القطبية مع بعضها. كما تم حساب قرينة الانكسار مربع اللامحدودة من الشكل (14b.IV) والقيم موضحة في الجدول (1.IV) عند الترددات الكبيرة تصبح هي نفسها الحساسية ويعبر عنها باستجابة المادة لأشعة الضوء وذلك تحت تأثير قوة كولومب لشحنتين في المادة.



الشكل (14.IV): تغيرات  $(n^2-1)^{-1}$  بدلالة  $(\lambda)^{-2}$ . وتغيرات  $(n^2-1)^{-1}$  بدلالة  $(hv)^2$

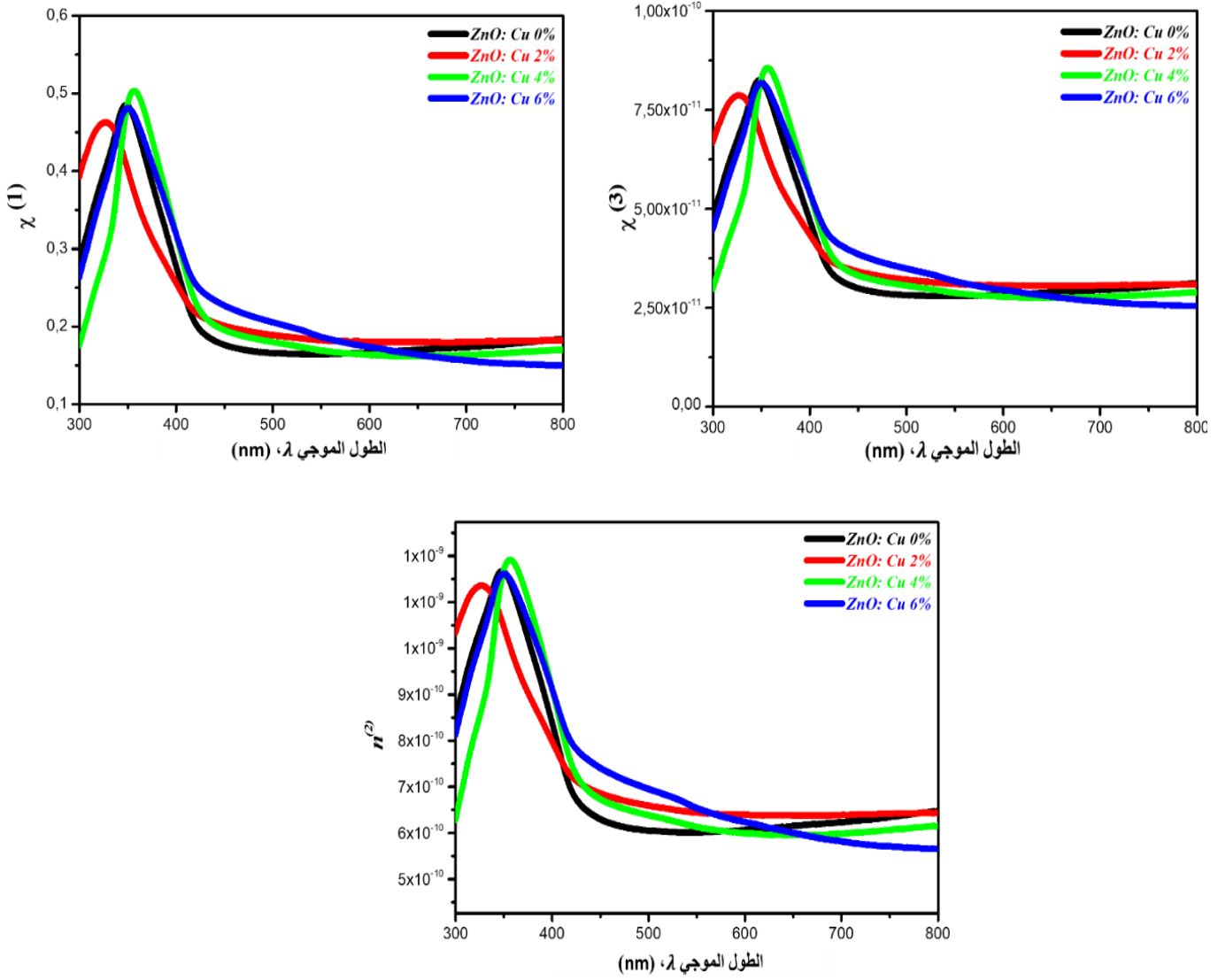
الجدول (1.IV): طاقة التشتت وطاقة المدبذب الفردي وقرينة الانكسار اللامحدود.

العينات	$E_0$ (eV)	$E_d$ (eV)	$\epsilon_i = n_{\infty}^2$
Cu-doped ZnO 0%	4.697	7.09	3.173
Cu-doped ZnO 2%	4.615	7.22	3.481
Cu-doped ZnO 4%	4.827	10.3	3.398
Cu-doped ZnO 6%	4.873	10.2	3.777

• الثوابت الضوئية اللاخطية (Nonlinear optical constants)

تم حساب الثوابت الضوئية اللاخطية والمتمثلة في الحساسية الكهربائية من الدرجة الأولى، الحساسية الكهربائية من الدرجة الثالثة وقريبة الانكسار اللاخطية كما هو موضح في الشكل (15.IV). بطريقة نظرية ذلك قصد الدراسة الضوئية اللاخطية. نلاحظ ان هذه المعاملات ثابتة تقريباً في المنطقة المرئية وتزداد في منطقة الأشعة فوق البنفسجية حيث تتميز الطبقات الرقيقة المطعمة بالنحاس بحساسية كهربائية وقريبة انكسار أكبر من أكسيد الزنك النقي.

قام العديد من الباحثين بدراسة Al-doped ZnO المحضرة بطريقة PLD وحساب الخصائص الضوئية اللاخطية باستخدام طريقة Z-scan، وأثبتت العلاقة بين الخواص الضوئية الخطية واللاخطية وتحسينها عن طريق زيادة المتغيرات في نسب التطعيم العالية ابتداءً من 5% وهذه النتائج التجريبية متوافقة مع نتائجنا النظرية يمكن استخدام الطبقات المحضرة في تطبيقات نطاق الأشعة فوق البنفسجية [19]. والنتائج مرشحة لتطبيقات الظواهر الضوئية اللاخطية لأنها ذات قيم عالية ويمكن لأكسيد الزنك أن يحل محل أكسيد المعادن ويستخدم في شاشات موصلة شفافة. تتوافق نتائجنا مع نتائج دراسات أخرى كما هو موضح في الجدول (2.IV).



الشكل (15.IV): تَغْيِيرَاتِ الْحَسَّاسِيَّةِ الْكَهْرَبَائِيَّةِ مِنَ الدَّرَجَةِ الْأُولَى، الدَّرَجَةِ الثَّلَاثَةِ وَقَرِينَةِ الْإِنْكِسَارِ

اللاخطية بِدَلَالَةِ الطُّولِ الْمَوْجِيِّ.

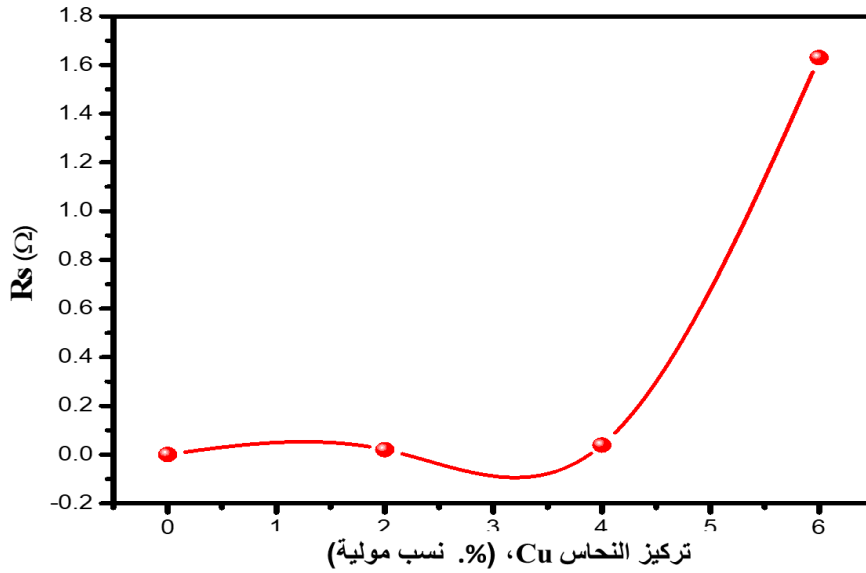
الجدول (2.IV): طَاقَةُ التَّشْتُّتِ وَطَاقَةُ الْمُدْبَدْبِ الْفَرْدِيِّ وَقَرِينَةِ الْإِنْكِسَارِ اللَّامْحُدُودِ.

العينات	$\chi^{(1)}$	$\chi^{(3)}$ , esu	$n^{(2)}$ , esu
Cu-doped ZnO 0%	0.122	$2.151 \times 10^{-11}$	$3.921 \times 10^{-12}$
Cu-doped ZnO 2%	0.122	$2.231 \times 10^{-11}$	$6.063 \times 10^{-12}$
Cu-doped ZnO 4%	0.171	$3.052 \times 10^{-11}$	$5.832 \times 10^{-12}$
Cu-doped ZnO 6%	0.171	$3.001 \times 10^{-11}$	$9.911 \times 10^{-12}$

<b>Co-doped ZnO [20]</b>	0.131–0.202	$0.48–2.72 \times 10^{-13}$	$1.89–9.11 \times 10^{-10}$
<b>Sn-doped ZnO [21]</b>	0.121–0.911	$0.51–9.09 \times 10^{-11}$	$0.5 \times 10^{-10}–1 \times 10^{-9}$
<b>Cu-doped ZnO [22]</b>	0.091–0.192	$0.25–2.25 \times 10^{-13}$	$0.25–4.59 \times 10^{-12}$

#### 5.2.IV. الخصائص الكهربية لـ Cu-doped ZnO

تمت دراسة الخصائص الكهربية بواسطة تقنية أربع نقاط للطبقات الرقيقة المحضرة ومن خلالها تم الحصول على الجهد الكهربائي وشدة التيار وتم حساب تغيرات المقاومة مربع بدلالة تغيرات نسب التطعيم بالنحاس بواسطة العلاقة (27.III) الفصل الثالث) كما هو موضح في الشكل (16.IV) ونلاحظ تزايد قيم المقاومة مربع كلما زاد نسب التطعيم ويمكن ان تفسر هذه الزيادة بحملات الشحنة في درجة حرارة الغرفة.



33

الشكل (16.IV): تغيرات المقاومة مربع لطبقات ZnO المطعمة بالنحاس بدلالة تركيز النحاس.

#### الجزء الثاني

#### 4.IV. تأثير التطعيم لأكسيد الزنك بذرات الكوبالت

تم ترسيب طبقات رقيقة من أكسيد الزنك غير المطعم والمطعم بالكوبالت بنسب مختلفة 0، 2، 4 و 6 (% مولية). باستعمال تقنية سائل هلام المدعمة بالطرد المركزي عند درجة حرارة الغرفة. بهدف المساهمة في دراسة تأثير التطعيم بالكوبالت على الخصائص المورفولوجية، التركيبية، البنيوية والصوتية الخطية واللاخطية.

كشفت صور SEM أنّ الأغشية ذات جودة بلورية وتشكل سطحاً نانويًا بلوريًا موحّدًا. كما أظهرت نتائج EDAX أنّ الأغشية تحتوي على الزنك (Zn)، الأكسجين (O) والنحاس (Cu). أظهرت تحليلات XRD أنّ أغشية ZnO ذات تركيب متعدّد البلورات لها بنية Wurtzite (سداسية) مع جودة بلورية ذات اتجاه نموّ مفضّل (002). كما أكّدت الخصائص الضوئية أنّ الأغشية المحضرة تمتلك نقاوية 85 % ويزيادة تركيز النحاس فإنّ فجوة الطاقة تتناقص بشكل ملحوظ، كما لاحظنا زيادة في قرينة الانكسار، ثابت العزل والتألقية الضوئية والحساسية الكهروكيميائية من الدرجة الأولى والدرجة الثالثة وقرينة الانكسار اللاخطية مقارنةً بطبقات أكسيد الزنك المطعم بالنحاس ذلك بسبب تأثير عنصر الكوبالت على خصائص أكسيد الزنك وربما راجع إلى اختلاف نصف القطر الأيوني لعنصر الكوبالت مقارنةً بالنحاس.

### الجزء الثالث

#### 4.IV. تأثير التطعيم المزدوج لأكسيد الزنك بذرات النحاس والكوبالت

تمّ تحضير الطبقات الرقيقة لأكسيد الزنك (ZnO) المطعم بالكوبالت والنحاس (Co, Cu). بطريقة سائل هلام المدعّم بالتردد المركزي، المترسبة على ركيزة الزجاج. بهدف دراسة تأثير التطعيم على الخصائص المورفولوجية، التركيب التحليلي، البنيوية، الضوئية الخطية واللاخطية والكهروكيميائية. حيث كشفت لنا صور SEM أنّ الأغشية المحضرة تتكوّن من كريات منتظمة ذات ترتيب متجانس وذات جودة بلورية وإبعاد نانوية. كما بيّنت لنا نتائج EDAX أنّ الطبقات المحضرة تحتوي على عناصر الزنك، الأكسجين، الكوبالت والنحاس (Zn)، (O)، (Co) و (Cu)، على التوالي. كما أكّدت لنا نتائج XRD أنّ التركيب البلوري للطبقات متعدّد البلورات ذات بنية سداسية (Wurtzite) واتجاه نموّ مفضّل [002]. كما بيّنت لنا الدراسة الضوئية بواسطة UV-Visible أنّ الأغشية المحضرة تمتلك فجوة عصابة الطاقة وتتناقص بدلالة التطعيم. كما تمّ تحسين الثوابت الضوئية الخطية واللاخطية وذلك بحساب الثوابت. مقارنةً بنتائج طبقات أكسيد الزنك المطعم بالنحاس وكذلك أكسيد الزنك المطعم بالكوبالت المدروسة سابقًا.

## الخاتمة

في هذا الفصل قمنا بدراسة الخصائص المختلفة بواسطة تقنيات التوصيف SEM، EDAX، XRD، UV-Visible و four point. أظهرت التحليلات المورفولوجية بواسطة SEM تجانسا جيدا لأسطح الطبقات المحضرة. سماكة طبقاتنا ما يقرب من 150 نانومتر بواسطة جهاز البروفيلومتر. واثبتت قياسات (EDAX) وجود عناصر الزنك (Zn) والأكسجين (O) والنحاس (Cu) والكوبالت (Co) داخل الطبقات الرقيقة ZnO المطعمة بالنحاس. أظهر لنا حيود الأشعة السينية درجة التبلور العالية لجميع أفلام ذات اتجاه تفضيلي على طول المحور c. أظهرت القياسات البصرية بواسطة نفاذية UV-Vis أن متوسط نفاذية الأغشية الرقيقة ZnO هي أكثر من 85 % في المنطقة المرئية تشير إلى شفافية الطبقات العالية. النفاذية وتناقض فجوة عصابة الطاقة بتناقض التطعيم. الخصائص الضوئية الخطية مثل معامل الخمود، قرينة الانكسار، ثابت العزل والتألفية الضوئية وتم حساب ومناقشة النتائج الضوئية اللاخطية مثل الحساسية الكهربائية من الدرجة الأولى والثالثة وقرينة الانكسار من الدرجة الثانية من خلال هذه النتائج تبين أن طبقات أكسيد الزنك المطعمة بالنحاس والكوبالت معا يمكن أن تستعمل للتطبيقات الكهروضوئية مقارنة بطبقات أكسيد الزنك المطعم بالنحاس والمطعمة بالكوبالت ذلك لتحسين خصائص هذه الطبقات.

## المراجع

- [1] L. Kathwate, G. Umadevi, P. Kulal, P. Nagaraju, D. Dubal, A. Nanjundan, V. Mote, Ammonia gas sensing properties of Al doped ZnO thin films, *Sensors and Actuators A: Physical*, 313 (2020) 112193.
- [2] A. Mhamdi, A. Boukhachem, M. Madani, H. Lachheb, K. Boubaker, A. Amlouk, M. Amlouk, Study of vanadium doping effects on structural, opto-thermal and optical properties of sprayed ZnO semiconductor layers, *Optik-International Journal for Light and Electron Optics*, 124 (2013) 3764-3770.
- [3] D. Gao, D. Xue, Y. Xu, Z. Yan, Z. Zhang, Synthesis and magnetic properties of Cu-doped ZnO nanowire arrays, *Electrochimica Acta*, 54 (2009) 2392-2395.
- [4] S. Roguai, A. Djelloul, A structural and optical properties of Cu-doped ZnO films prepared by spray pyrolysis, *Applied Physics A*, 126 (2020) 1-8.
- [5] E. Andrade, M. Miki-Yoshida, Growth, structure and optical characterization of high quality ZnO thin films obtained by spray pyrolysis, *Thin solid films*, 350 (1999) 192-202.
- [6] A. Sreedhar, J.H. Kwon, J. Yi, J.S. Kim, J.S. Gwag, Enhanced photoluminescence properties of Cu-doped ZnO thin films deposited by simultaneous RF and DC magnetron sputtering, *Materials Science in Semiconductor Processing*, 49 (2016) 8-14.
- [7] D. Fernandes, R. Silva, A.W. Hechenleitner, E. Radovanovic, M.C. Melo, E.G. Pineda, Synthesis and characterization of ZnO, CuO and a mixed Zn and Cu oxide, *Materials Chemistry and Physics*, 115 (2009) 110-115.
- [8] S. Muthukumar, R. Gopalakrishnan, Structural, FTIR and photoluminescence studies of Cu doped ZnO nanopowders by co-precipitation method, *Optical Materials*, 34 (2012) 1946-1953.
- [9] F. Ghahramanifard, A. Rouhollahi, O. Fazlolahzadeh, Electrodeposition of Cu-doped p-type ZnO nanorods; effect of Cu doping on structural, optical and photoelectrocatalytic property of ZnO nanostructure, *Superlattices and Microstructures*, 114 (2018) 1-14.
- [10] S. Roguai, A. Djelloul, A structural and optical properties of Cu-doped ZnO films prepared by spray pyrolysis, *Applied Physics A*, 126 (2020) 122.
- [11] E. Asikuzun, O. Ozturk, L. Arda, C. Terzioglu, Preparation, growth and characterization of nonvacuum Cu-doped ZnO thin films, *Journal of Molecular Structure*, 1165 (2018) 1-7.
- [12] S. Ilican, Y. Özdemir, M. Caglar, Y. Caglar, Temperature dependence of the optical band gap of sol-gel derived Fe-doped ZnO films, *Optik*, 127 (2016) 8554-8561.
- [13] Q. Fan, D. Li, J. Li, C. Wang, Structure and piezoelectricity properties of V-doped ZnO thin films fabricated by sol-gel method, *Journal of Alloys and Compounds*, 829 (2020) 154483.
- [14] A. Moreh, M. Momoh, H. Yahya, B. Hamza, I. Saidu, S. Abdullahi, Effect of Thickness on Structural and Electrical Properties of CuAlS<sub>2</sub> Thin Films Grown by Two Stage Vacuum Thermal Evaporation Technique, *Int. J. Phys. Math. Sci.*, 8 (2014) 1084-1088.
- [15] A. Maache, A. Chergui, D. Djouadi, B. Benhaoua, A. Chelouche, M. Boudissa, Effect of La doping on ZnO thin films physical properties: Correlation between strain and morphology, *Optik*, 180 (2019) 1018-1026.
- [16] V. Kumar, R. Singh, F. Singh, L. Purohit, Highly transparent and conducting boron doped zinc oxide films for window of Dye Sensitized Solar Cell applications, *Journal of alloys and compounds*, 544 (2012) 120-124.

- [17] B. Benhaoua, A. Rahal, S. Benramache, The structural, optical and electrical properties of nanocrystalline ZnO: Al thin films, Superlattices and Microstructures, 68 (2014) 38-47.
- [18] M. Caglar, F. Yakuphanoglu, Structural and optical properties of copper doped ZnO films derived by sol-gel, Applied Surface Science, 258 (2012) 3039-3044.
- [19] G.P. Bharti, A. Khare, Structural and linear and nonlinear optical properties of Zn  $1-x$  Al  $x$  O ( $0 \leq x \leq 0.10$ ) thin films fabricated via pulsed laser deposition technique, Optical Materials Express, 6 (2016) 2063-2080.
- [20] E. Shaaban, M. El-Hagary, H.S. Hassan, Y.A. Ismail, M. Emam-Ismail, A. Ali, Structural, linear and nonlinear optical properties of co-doped ZnO thin films, Applied Physics A, 122 (2016) 20.
- [21] V. Ganesh, I. Yahia, S. AlFaify, M. Shkir, Sn-doped ZnO nanocrystalline thin films with enhanced linear and nonlinear optical properties for optoelectronic applications, Journal of Physics and Chemistry of Solids, 100 (2017) 115-125.
- [22] V. Ganesh, G. Salem, I. Yahia, F. Yakuphanoglu, Synthesis, optical and photoluminescence properties of Cu-doped ZnO nano-fibers thin films: nonlinear optics, Journal of Electronic Materials, 47 (2018) 1798-1805.

# الخطبة العامة

## الخاتمة العامة

في هذا العمل فُمنّا بدراسة الطبقات الرقيقة لأكسيد الزنك النقي والمطعم بالنحاس والكوبالت والتطعيم المزدوج بالكوبالت والنحاس بنسب مختلفة بتقنية سائل- هلام بالطرد المركزي المرسبة على الزجاج. في الفصل الأول تمّت دراسة نظريّة حوّل الأكاسيد الناقلة الشفافة، خصائص أكسيد الزنك، الطبقات الرقيقة، طرق تحضيرها وتطبيقاتها. من خلالها فقدّ قادتنا الدراسة النظرية إلى أنّ تقنيّة سائل هلام بالطرد المركزي هي تقنيّة بسيطة ذات مزايا جيدة وغير مكلفة. أمّا الفصل الثالث فتطرّقنا إلى طريقة التحضير للطبقات الرقيقة والعمل التجريبي وطرق تحليل الخصائص المختلفة لهذه الطبقات. أمّا الفصل الرابع فتمثّل في دراسة النتائج التجريبية المتحصّل عليها إذ فُمنّا بتحليل الخصائص الموفولوجية بواسطة (FSEM)، التركيب التحليلي باستعمال (EDAX)، البنيوية بواسطة جهاز حيود الأشعة السينية (XRD)، الخصائص الضوئية الخطية واللاخطية بواسطة (UV- Visible) والكهربائية بواسطة جهاز (Four points) من خلال هذه النتائج لم نستطع أكمال دراسة الخصائص الأخرى مثل الخصائص المغناطيسية وكذلك الخصائص الكهربائية باستعمال تأثير هول بسبب عدم تأمين التلامس الأومي للطبقات الرقيقة وهذا لنقش بعض المواد الكيميائية.

بيّنت صور SEM أنّ الطبقات تكون سطوح منتظمة اما EDEX بيّنت دخول عنصر النحاس والكوبالت داخل الطبقات.

وقد بيّنت دراسة الخصائص البنيوية أنّ طبقات أكسيد الزنك المطعم ذات بنية سداسية متراسة والاتجاه المفضل للنمو هو [002]، ذات بنية بلورية نانوية حيث لاحظنا زيادة الحجم البلوري بزيادة تركيز التطعيم ونقصان في كثافة الانخلاعات و strain مقارنة بالنقي. كما يعتبر أنّ التطعيم يؤثر بشكل مباشر على ثوابت الشبكة البلورية.

كما أنّ دراسة الخصائص الضوئية من خلال طيف التفاضلية، الانعكاسية والامتصاصية من خلالها تمّ حساب فجوة عصابة الطاقة فلاحظنا أنها تتناقصت بزيادة نسب التطعيم المختلفة وزيادة الثوابت الضوئية الخطية واللاخطية من خلال هذه النتائج يمكن استعمال الطبقات في التطبيقات الكهروضوئية وأكدّت أيضًا أنّ أفضل تطعيم بالعناصر المستعملة هو التطعيم المزدوج بالنحاس والكوبالت.

المرفق

## المدخلات الدولية

- 1- Study of structural and optical properties of nanostructure Ni doped ZnO thin films prepared by sol gel spin coating technique.

MOHAMEDI Abdelkader, IBRIR Miloud, MEGLALI Omar and REFICE Tayeb.

**The international conference on Materials science (ICMS2018).**

- 2- Optical properties of synthesized metal transition Fe-doped ZnO transparent thin films prepared by sol gel spin coating solar cells

MOHAMEDI Abdelkader, IBRIR Miloud, MEGLALI Omar, SAOUDI Ahmed and HADJAB Moufidi.

**The second Algerian German international on new Technologies and their applications AGICNT 2019.**

- 3- Effect (Co) on optical and electrical proprieties thin films ZnO nanostructure.

MOHAMEDI Abdelkader, IBRIR Miloud and MEGLALI Omar.

**3ème Congrès International de la Physique et la Chimie Quantique (CIPCQ 2019).**

- 4- Physics properties of synthesized transition metal (Co)-doped ZnO thin films photovoltaic application.

MOHAMEDI Abdelkader, IBRIR Miloud, MEGLALI Omar and SAOUDI Ahmad.

**The 1<sup>er</sup> International Symposium 'Environment & Sustainable Development' will be held in Reliazne – Algeria (2020)**

5- Morphological, structural optical characteristics of ZnO:Cu thin films elaborated by chemical method.

MOHAMEDI Abdelkader, IBRIR Miloud, MEGLALI Omar and R. Peña-GARCIA.

**International Conference on Sustainable Energy and Advanced Materials Ouargla ALGERIA (IC-SEAM 2021).**

### المقالات الدولية والوطنية

1- Influence of Cu-Doping on Linear and Nonlinear Optical Properties of High-Quality ZnO Thin Films Obtained by Spin Coating Technique.

MOHAMEDI Abdelkader, IBRIR Miloud, MEGLALI Omar and BERRI Saadi.

In journal: **Physica status solidi (b).**

2- Synthesis and Characterization of Fe-doped ZnO Thin Films Deposited by Spin Coating.

MOHAMEDI Abdelkader, IBRIR Miloud and MEGLALI Omar.

Chapter In book: Advances in Green Energies and Materials Technology, Selected Articles from the Algerian Symposium on Renewable Energy and Materials (ASREM-2020).

## ORIGINAL PAPER



# Influence of Cu-Doping on Linear and Nonlinear Optical Properties of High-Quality ZnO Thin Films Obtained by Spin-Coating Technique

Abdelkader Mohammedi, Miloud Ibrir,\* Omar Meglali, and Saadi Berri

To study the effect of Cu concentration on morphological, structural, linear and nonlinear optical properties, copper-doped ZnO thin films are grown by sol-gel/spin-coating technique on the glass substrates. Scanning electron microscopy (SEM) images reveal that the surface morphology is homogeneous with good adhesion to the glass substrate. The energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS) spectra confirm that Zn, O, and Cu elements are present in ZnO films. The X-ray diffraction (XRD) pattern of Cu-doped ZnO is dominated by (002) peak, indicating an upstanding ZnO nanorods array growing along the *c*-axis. The optical bandgap of Cu-doped ZnO thin films, calculated from optical transmission spectra, is found to decrease with the increase in copper concentration. The refractive index dispersion curve of ZnO films is subjected to the single-oscillator model. The optical dispersion parameters  $E_{\infty}$ ,  $E_{\text{dr}}$  and  $n_{\infty}$ , the nonlinear refractive index, and nonlinear optical susceptibility are calculated and interpreted.

It is known that the addition of metallic dopants modifies the different physical properties of pure semiconductor material.<sup>[6,7]</sup>

Numerous specialists attempt to improve the physical, electrical, and the optical nonlinear properties of ZnO that have been studied in many reports.<sup>[8]</sup> Gao et al. prepared AgCu and improved the nonlinear optical properties and their relationship to crystallite size.<sup>[9]</sup> Zou et al. have also studied and improved the nonlinear optical properties of CoO.<sup>[10]</sup>

For this reason, they have utilized different dopants, such as, Al,<sup>[11]</sup> Mg,<sup>[12]</sup> Ga,<sup>[13]</sup> Co,<sup>[14]</sup> Fe,<sup>[15]</sup> and Cu.<sup>[13,14]</sup> Among all dopants, copper is the most suitable dopant for improving optical properties and it is considered as fast diffusing atoms in the ZnO structure. This quick diffusing nature

of Cu into the ZnO matrix may change the physical properties of the material and provide a localized impurity level for bandgap engineering applications.<sup>[16–18]</sup> Various types of physical and chemical deposition methods have been used successfully to prepare pure and doped ZnO thin films.<sup>[19]</sup> The sol-gel/spin-coating method is the most used method because of its low cost and controlled monitoring nature for the preparation of high-quality films.<sup>[20–22]</sup>

This work reports the preparation of pure and Cu-doped ZnO thin films with different copper molar ratios by sol-gel/spin-coating technique at room temperature. Furthermore, to understand the influence of Cu on pure ZnO thin films, various characterization techniques were used such as scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS), X-ray diffraction (XRD), and UV-vis. The results obtained are discussed and compared with those reported in the literature.

## 1. Introduction

In recent years, extensive research has taken place on ZnO as a material of choice for short wavelength optoelectronic such as photodiodes, light-emitting diodes, and laser diodes in the ultraviolet (UV) region,<sup>[1–5]</sup> because of its wide bandgap 3.37 eV and a large excitonic binding energy of 60 meV at room temperature compared with other semiconductors (20 meV for GaN), high optical transmittance in the visible region, and good electrical conductivity. However, ZnO under its wurtzite structure is intrinsically an n-type semiconductor because of its intrinsic defects such as oxygen vacancies and zinc interstitials.

A. Mohammedi, Dr. M. Ibrir  
Laboratory of Materials Physics and its Applications  
University of M'sila  
M'sila 28000, Algeria  
E-mail: miloud.ibrir@univ-msila.dz

A. Mohammedi, Dr. M. Ibrir, Dr. O. Meglali, Dr. S. Berri  
Faculty of Sciences  
University of M'sila  
M'sila 28009, Algeria

Dr. O. Meglali  
Materials Science and Informatics Laboratory  
Ziane Achour University  
Djelfa, Algeria

The ORCID identification number(s) for the author(s) of this article can be found under <https://doi.org/10.1002/pssb.202000472>.

DOI: 10.1002/pssb.202000472

## 2. Results and Discussion

### 2.1. Morphology and Chemical Analysis

Figure 1 shows the top view of Cu-doped ZnO thin films (0, 2, 4, and 6 mol%) grown on glass substrates. The deposited ZnO films show the well-separated vertically aligned hexagonal nanorods. There was no noticeable change in the surface morphology before and after doping by Cu. Figure 2 shows the EDS spectrum of the elaborated ZnO thin films with different Cu-doped concentrations. The EDS spectrum shows the typical emission lines of



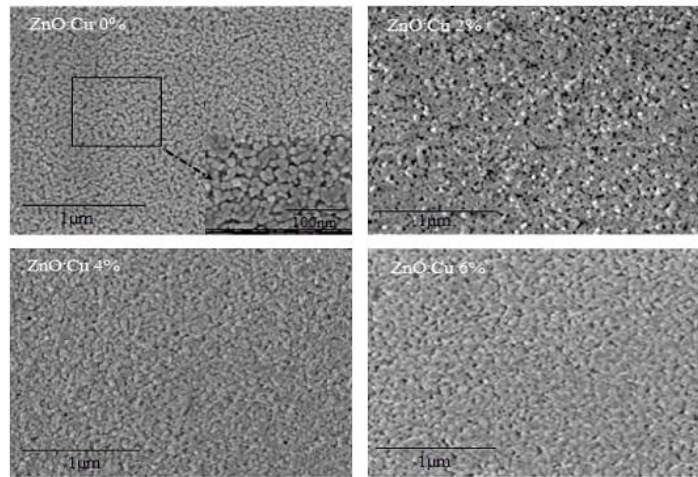


Figure 1. SEM images of ZnO films with different Cu contents 0%, 2%, 4%, and 6% mol.

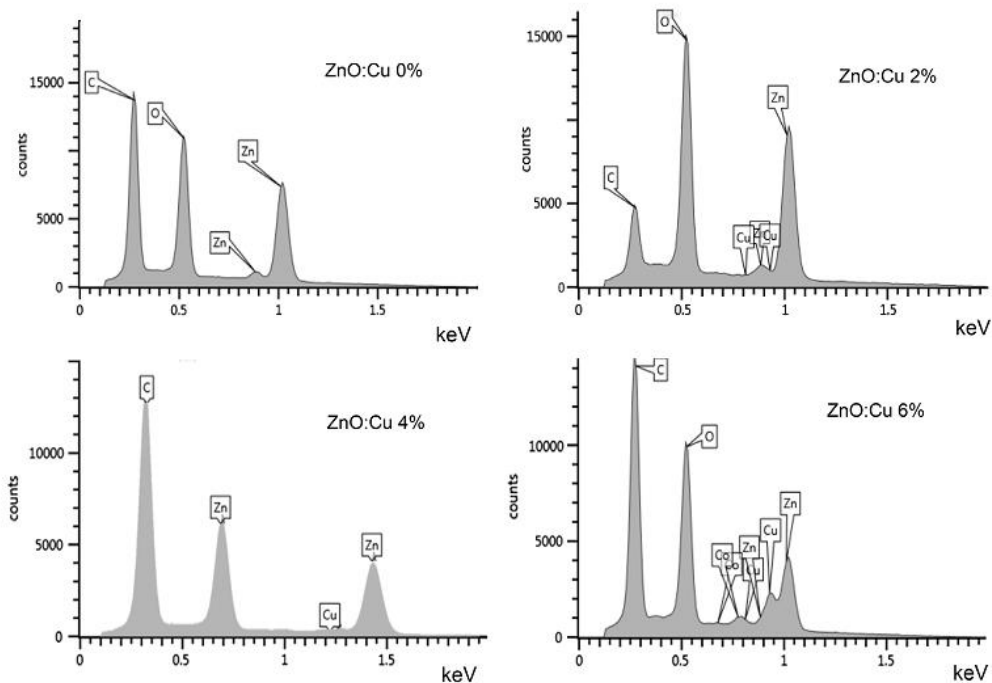
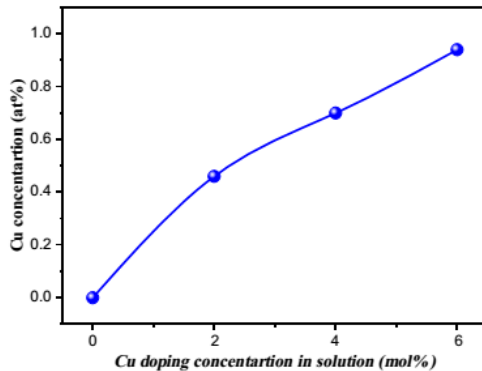


Figure 2. EDS spectra of ZnO films with different Cu contents (0%, 2%, 4%, and 6% mol).

copper Cu, zinc Zn, and oxygen O elements in the investigated energy range, in addition to the existence of the emission line of carbon C which comes from the glass substrate. We note that there is no trace of other elements from the starting solution,

such as Cl. The contents of Zn and O for undoped ZnO film are determined to be 50.02 and 49.98 at%, respectively, which is very close to the stoichiometry composition. However, it slightly deviates for other films, such as the film deposited

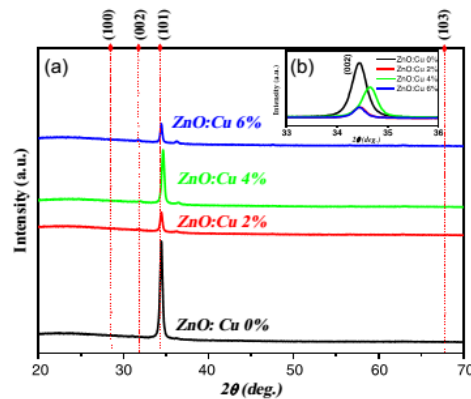


**Figure 3.** Variation of Cu atomic ratio in thin films versus the Cu concentration in the starting solution.

at 6 mol% (Zn: 49.25 and O: 50.05 at%). Meanwhile, the Cu concentration within the elaborated films increased linearly as a function of Cu concentration in the starting solution (see **Figure 3**).

## 2.2. Structural Characterization

**Figure 4a** shows the XRD patterns of Cu-doped ZnO thin films (0, 2, 4, and 6 mol%). All the diffraction peaks can be indexed to



**Figure 4.** a) XRD patterns of Cu-doped ZnO thin films and b) the (002) peak position for different Cu contents.

**Table 1.** The peak position  $2\theta$ , FWHM, lattice parameter ( $a$  and  $c$ ), bond length ( $L$ ), positional parameter ( $u$ ), grain size ( $D$ ), dislocation density ( $\delta$ ), strain ( $\epsilon_c$ ), and stress ( $\sigma_c$ ) of the Cu-doped ZnO thin films.

Samples	$2\theta$ [deg.]	FWHM [deg.]	$a$ [Å]	$c$ [Å]	$u$	$L$ [Å]	$D$ [nm]	$\delta$ [ $10^{-3} \text{ nm}^{-2}$ ]	$\epsilon_c$ [%]	$\sigma_c$ [GPa]
0% Cu	34.415	0.331	3.2572	5.2057	0.380	1.978	25.140	1.582	0.109	-0.255
2% Cu	34.426	0.271	3.2364	5.2040	0.378	1.971	30.711	1.0602	0.076	-0.179
4% Cu	34.635	0.333	3.2362	5.1735	0.380	1.968	24.967	1.604	-0.509	1.187
6% Cu	34.434	0.297	3.2561	5.2028	0.380	1.977	34.425	0.843	0.054	-0.125

the hexagonal wurtzite phase of ZnO (JCPDS No. 36-1451). The XRD pattern of Cu-doped ZnO is dominated by (002) peak, indicating an upstanding ZnO nanorod array growing along the  $c$ -axis, because (002) peak of ZnO offering the least surface energy is thermodynamically the more favorable.<sup>[23]</sup> But the intensity and full width at half maximum (FWHM) of the (002) peak decrease with the increase in Cu concentration (see **Figure 4b** and **Table 1**). The XRD analysis demonstrates the good crystal quality of the as-grown ZnO nanorods, which is not the case when using other deposition methods, such as spray pyrolysis and atomic layer deposition (ALD).<sup>[24,25]</sup>

The lattice parameters  $a = b$  and  $c$ ,<sup>[26]</sup> positional parameter of the wurtzite structure ( $u$ ), the bond length ( $L$ ),<sup>[27,28]</sup> grain size ( $D$ ),<sup>[29]</sup> dislocation density ( $\delta$ ),<sup>[30]</sup> strain ( $\epsilon_c$ ), stress ( $\sigma_c$ ) on  $c$ -axis,<sup>[31,32]</sup> are calculated using Equation (1)–(7)

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

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

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

$$D = \frac{0.9\lambda}{(\beta_{\text{obsv}}^2 - \beta_{\text{inst}}^2)^{1/2} \cos \theta} \quad (4)$$

$$\delta = \frac{1}{D^2} \quad (5)$$

where  $\lambda$  is the X-ray wavelength (0.154 nm),  $\theta$  is the Bragg's diffraction angle,  $\beta_{\text{obsv}}$  and  $\beta_{\text{inst}}$  are the FWHM of the experimental peak and the instrumental broadening (in radians), respectively.

$$\epsilon_c = \frac{C_{\text{film}} - C_{\text{bulk}}}{C_{\text{bulk}}} \times 100\% \quad (6)$$

$$\sigma_c = -2.3310^{11} \times \left( \frac{C_{\text{film}} - C_{\text{bulk}}}{C_{\text{bulk}}} \right) \quad (7)$$

where  $c_{\text{film}}$  and  $c_{\text{bulk}}$  are the lattice parameters of prepared thin films and bulk ZnO, respectively.

**Table 1** shows that the (002) peak is located at  $2\theta = 34.414^\circ$  for undoped ZnO film; however, the diffraction angle of the doped films increases with the Cu concentration, this leads to the reduction in the lattice parameters and  $L$  values compared with those of the undoped ZnO. This can be explained by the fact that the ionic radius of copper ( $r_{\text{Cu}^{+2}} = 0.72 \text{ \AA}$ ) is smaller than that of zinc ion ( $r_{\text{Zn}^{+2}} = 0.74 \text{ \AA}$ ).<sup>[33]</sup> The obtained values of the crystallite size

are consistent with those reported in the literature.<sup>[34–37]</sup> It decreases from 30.7 to 24.9 nm by the addition of Cu to solution from 2% to 4%. The copper ion acts as a defect, which leads to the distortion of the ZnO crystal lattice and prevents the increase in the grains growth rate. Ghahramanifard et al.<sup>[36]</sup> and Roguai et al.<sup>[37]</sup> explained this decrease by Zener pinning effect of copper and the segregation of Cu atoms in the grain boundaries, respectively. The sample prepared at 6% has the large crystallite size (34.4 nm); this high value is explained by the substitution of Zn<sup>2+</sup> by Cu<sup>2+</sup>.<sup>[35]</sup> Contrary to the decrease in the dislocation density and the strain, which indicates that there is an improvement in crystal quality by increasing the Cu concentration, which occupies the substitution positions of Zn atoms in the crystal lattice.<sup>[37]</sup> These results are almost the same observed in the research on Fe-doped ZnO<sup>[38]</sup> and V-doped ZnO films prepared by the sol-gel method.<sup>[39]</sup> The negative values of stress on *c*-axis indicate that the crystal is under a compressive state. This may be due to a difference between the coefficient of thermal expansion of the ZnO films and the glass substrate.<sup>[40]</sup>

### 2.3. Optical Characterization

Figure 5a shows the variation of the optical transmittance and the reflection coefficient of films versus the wavelength from 300 to 800 nm, respectively. Undoped ZnO has a transmittance of 85% and an absorption edge at about 380 nm, because ZnO has a large bandgap energy allowing the passage of visible optical and high absorption of UV region. By increasing the Cu concentration, we notice a slight change in the transmittance of the visible region as well as a slight shift at the edge of the absorption (see Figure 5b). From this curve, the bandgap energy  $E_g$  is calculated by Tauc's model<sup>[41]</sup> using Equation (8) and (9)

$$(ahv)^n = B(hv - E_g) \quad (8)$$

where  $B$  is a constant,  $n = 2$  for direct bandgap energy, and  $\alpha$  the absorption coefficient obtained by<sup>[42]</sup>

$$\alpha = \frac{1}{t} \ln\left(\frac{1}{T}\right) \quad (9)$$

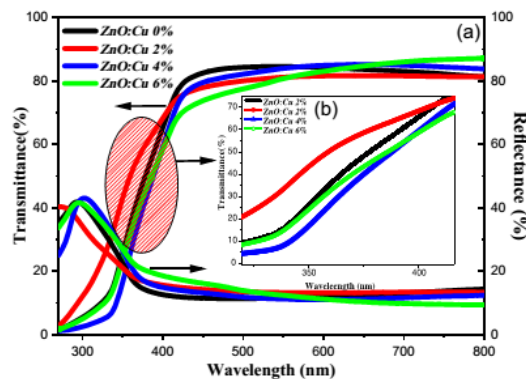


Figure 5. Optical transmittance and reflectance of Cu-doped ZnO films: a) UV-vis region, b) UV region.

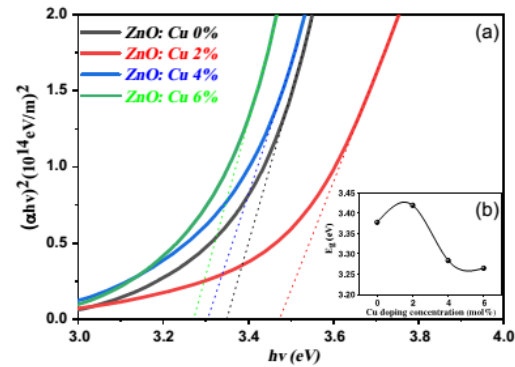


Figure 6. a) Plotting of  $(ahv)^2$  versus  $(hv)$ , b) bandgap energy versus Cu concentration.

where  $t$  is the film thickness, and it is equal to 150 nm for our films.

Through extrapolation of the linear part of  $(ahv)^2$  versus  $(hv)$  plot, the optical bandgap energy is estimated as shown in Figure 6a.

Figure 6b shows the variation of the bandgap energy as a function of Cu concentration. It increases from 3.378 to 3.425 eV for Cu concentration going from 0 to 2 mol%. This indicates that doping has shifted the main absorption edge to higher energies, which can be interpreted as a Burstein-Moss effect;<sup>[43]</sup> the donors energy level resulting from doping is close to the conduction band. The room temperature energy (0.025 eV) is sufficient for the electrons transition to higher levels in the conduction band and the bottom gets filled by electrons; that is why bandgap energy has increased. The Cu-doping concentration increases as the bandgap energy decreases; this means that doping has shifted the absorption edge to less energy. This can be interpreted by Roth's effect;<sup>[44]</sup> at high concentrations, the Fermi level enters at conduction band and the donor energy level sticks the conduction band, reducing the bandgap energy.

#### 2.3.1. Linear Optical Parameters

Extinction coefficient  $k$ , refractive index  $n$ , the real part  $\epsilon_r$ , and the imaginary part  $\epsilon_i$  of dielectric constant and optical conductivity  $\sigma_{opt}$ <sup>[45,46]</sup> are calculated by Equation (10)–(13)

$$k = \frac{\lambda}{4\pi} \quad (10)$$

$$n = \left(\frac{1+R}{1-R}\right) + \sqrt{\frac{4R}{(1-R)^2} - k^2} \quad (11)$$

$$\epsilon_r = n^2 - k^2 \quad \epsilon_i = 2nk \quad (12)$$

$$\sigma_{opt} = \frac{\omega}{4\pi} \sqrt{\epsilon_i^2 + (1 - \epsilon_r)^2} \quad (13)$$

where  $\omega = hv/\hbar\lambda$  and  $R$  is the optical reflectance.



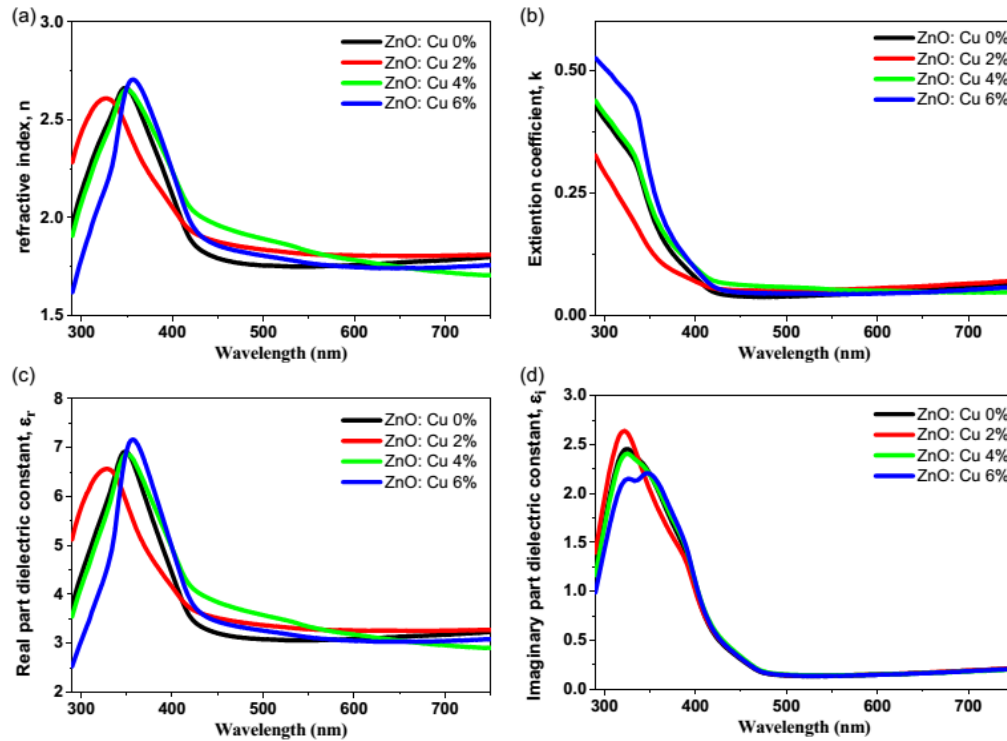


Figure 7. a) Refractive index, b) extinction coefficient, c) real and d) imaginary parts of dielectric constant of the Cu-doped ZnO as a function of wavelength.

Figure 7a–d shows the variation of extinction coefficient ( $k$ ), refractive index ( $n$ ), the real ( $\epsilon_r$ ) and the imaginary ( $\epsilon_i$ ) parts of dielectric constant as a function of wavelength for different Cu concentration of the elaborated ZnO films. We find that  $n$  is constant between 1.5 and 2 in the visible region, while  $k$  remains almost nonexistent in this region and this is due to the low absorption of visible light. We notice a rapid change of  $n$  in UV region; it increases to reach a maximum value of 2.70 for the film doped at 6 mol% with an increase in  $k$ , which reaches a maximum value of 0.55. This indicates that there is light attenuation in this region. We noted that the same behavior is observed in the work of Caglar and Yakuphanoglu.<sup>[47]</sup> We also note that the imaginary part is almost nonexistent and corresponds to a value confined between 3 and 3.25 for the real part in the visible region. The polarization of the electric charge inside the material occurs in the visible region, which goes with variations of the electric field of the incident wave. But in the UV region, an electronic transitions interband occurs, with strong absorption of light, so that the imaginary part appears in this region. Figure 8a,b shows the variation of the optical conductivity as function of wavelength and the Cu concentration for the wavelength, respectively, which corresponds to the gap energy. We note that the optical conductivity is similar to the absorption behavior and the behavior of  $\epsilon_i$ . This is explained by the fact that

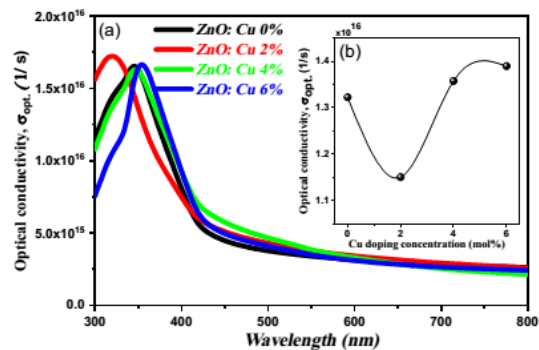


Figure 8. Optical conductivity of Cu-doped ZnO: a) versus wavelength and b) versus Cu concentration at wavelength which corresponds to the gap energy.

the greater the absorption of light by matter is, the more active the carriers charge are in motion and their density increase. These results are in good agreement with that reported by Jacob et al.<sup>[48]</sup> As shown in Figure 8b, the optical conductivity

decreases when the Cu concentration changes from 0 to 2 mol%, then it increases for high Cu values. When the Cu atom occupies the Zn position in ZnO, the 3d orbit of Cu is shallower than the 3d orbit of Zn, resulting in a strong coupling between 3d of Cu and 2p of O, moving 2p up and increasing the carriers charge density.

There are also other expressions to calculate refractive index. The most famous is the Wemple–DiDomenico model,<sup>[49]</sup> which corresponds to the values of refractive index in a wide range of frequencies, given by

$$n^2 = 1 + \frac{E_d E_0}{E_0^2 + (h\nu)^2} \quad (14)$$

$E_0$  is the average excitation energy for electronic transitions and  $E_d$  is the dispersion energy which is a measure of the strength of interband optical transitions. Figure 9 shows plots of  $(n^2 - 1)^{-1}$  versus  $(h\nu)^2$ . Thus, the oscillator parameters were determined for the undoped and Cu-doped ZnO films.  $E_0$  and  $E_d$  are determined directly from the slope and the intercept with  $(n^2 - 1)^{-1}$  axis of the linear line. Also, the long wavelength refractive index ( $n_\infty$ ) for ZnO thin films was determined from

$$n_\infty^2 = 1 + \frac{E_d}{E_0} \quad (15)$$

The values of  $E_0$ ,  $E_d$ , and  $n_\infty$  for ZnO thin films are given in Table 2. These values increase by increasing the Cu concentration.

### 2.3.2. Nonlinear Optical Parameters

Nonlinear light focuses on the study of the interaction of very intense electromagnetic fields with physical media where the relationship between the electric field  $\vec{E}$  of the incident wave and the polarization is nonlinear<sup>[50]</sup> as shown by

$$P_{NL} = \chi^{(1)} E + \chi^{(2)} E^2 + \chi^{(3)} E^3 + \dots + \chi^{(n)} E^n \quad (16)$$

where  $\chi^{(1)}$  is the linear optical susceptibility, and  $\chi^{(2)}$  and  $\chi^{(3)}$  are the second and third-order nonlinear optical susceptibilities, respectively.

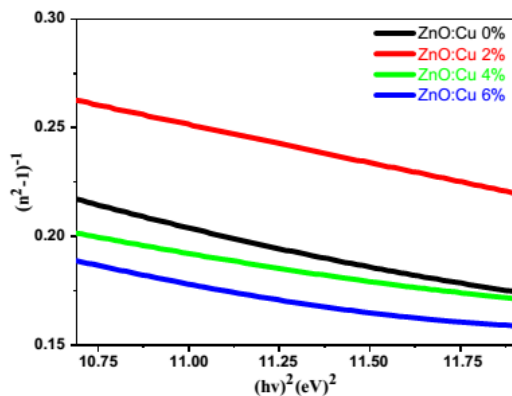


Figure 9. The plot of  $(n^2 - 1)^{-1}$  versus  $(h\nu)^2$  of the Cu-doped ZnO films.

Table 2. Optical dispersion parameters of Cu-doped ZnO films.

Samples	$E_d$ [eV]	$E_0$ [eV]	$\epsilon_1 = n_\infty^2$
0% Cu-doped ZnO	6.77	4.08	2.66 (2.92 <sup>[47]</sup> )
2% Cu-doped ZnO	8.85	3.20	3.76
4% Cu-doped ZnO	8.99	4.22	3.10
6% Cu-doped ZnO	9.02	4.30	3.13

The refractive index is nonlinear and is written as

$$n(\lambda) = n^{(0)}(\lambda) + n^{(2)}(E^2) \quad (17)$$

where  $n^{(0)}$  is the linear refractive index,  $n^{(2)}$  the nonlinear refractive index is related to the electric field strength. Several quasi-empirical formulas have been proposed to compute the third-order nonlinear optical susceptibility  $\chi^{(3)}$  and the nonlinear refractive index  $n^{(2)}$ , among these formulas is the Miller rule generalized in

$$\chi^{(3)} = A(\chi^{(1)}) \quad (18)$$

where  $A = 1.7 \times 10^{-10}$ esu for  $\chi^{(3)}$ <sup>[51]</sup>

The linear optical susceptibility of the first order  $\chi^{(1)}$  obtained by<sup>[52]</sup>

$$\chi^{(1)} = \frac{(n^2 - 1)}{4\pi} \quad (19)$$

At short frequencies,  $h\nu \rightarrow 0$  ( $n = n_0$ ) become  $\chi^{(1)}$ , as shown in

$$\chi^{(1)} = \frac{E_d}{4\pi E_0} \quad (20)$$

$n^{(2)}$  is calculated as<sup>[52]</sup>

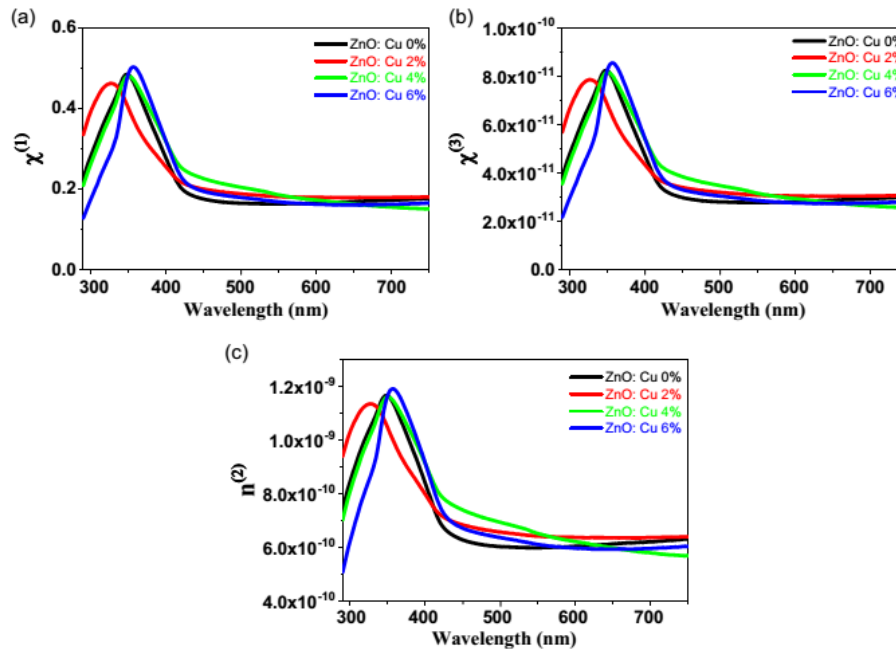
$$n^{(2)} = \frac{12\pi\chi^{(3)}}{n_0} \quad (21)$$

Figure 10a–c shows the linear electrical susceptibility, nonlinear electrical susceptibility, and nonlinear refractive index as a function of wavelength of the prepared thin films. We note that  $\chi^{(1)}$ ,  $\chi^{(3)}$ , and  $n^{(2)}$  are almost constant in the visible region and they increase in UV region. The Cu-doped thin films have higher electrical susceptibility and refractive index than undoped ZnO.

Bharti and Khare studied Al-doped ZnO prepared by the pulsed laser deposition (PLD) method and calculated the nonlinear optical properties using the Z-scan method. They proved the relationship between the linear and nonlinear optical properties and their improvement by changing the variables in high doping ratios starting from 5%. The results we obtained are in good agreement with these results<sup>[53]</sup> and with other studies' results shown in Table 3.

### 3. Conclusion

Cu-doped ZnO thin films with different molar concentrations of 0, 2, 4, and 6% were deposited by sol–gel/spin-coating technique on glass substrates. The effect of Cu concentration on the morphology, structural, linear, and nonlinear optical properties was



**Figure 10.** a) Linear optical susceptibility  $\chi^{(1)}$ , b) third order nonlinear susceptibility  $\chi^{(3)}$ , and c) nonlinear refractive index  $n^{(2)}$  of the Cu-doped ZnO as a function of wavelength.

**Table 3.** Nonlinear optical parameters of reported and present work on ZnO thin films.

Samples	$n_0$	$\chi^{(1)}$	$\chi^{(3)}$ , esu	$n^{(2)}$ , esu
0% Cu-doped ZnO (present work)	1.89	0.12	$2.15 \times 10^{-11}$	$3.92 \times 10^{-12}$
2% Cu-doped ZnO (present work)	1.89	0.12	$2.23 \times 10^{-11}$	$6.06 \times 10^{-12}$
4% Cu-doped ZnO (present work)	1.99	0.17	$3.05 \times 10^{-11}$	$5.83 \times 10^{-12}$
6% Cu-doped ZnO (present work)	1.99	0.17	$3.00 \times 10^{-11}$	$9.91 \times 10^{-12}$
Co-doped ZnO <sup>[54]</sup>	–	0.13–0.20	$0.48\text{--}2.72 \times 10^{-13}$	$1.89\text{--}9.11 \times 10^{-10}$
Sn-doped ZnO <sup>[55]</sup>	–	0.1–0.91	$0.51\text{--}9.09 \times 10^{-11}$	$0.5 \times 10^{-10}\text{--}1 \times 10^{-9}$
Cu-doped ZnO <sup>[56]</sup>	–	0.09–0.19	$0.25\text{--}2.25 \times 10^{-13}$	$0.25\text{--}4.59 \times 10^{-12}$
Ni-doped ZnO <sup>[57]</sup>	–	–	$3.9\text{--}1.8 \times 10^{-20}$	–
Ga-doped ZnO <sup>[58]</sup>	–	0.28–0.25	$1.1 \times 10^{-12}\text{--}7 \times 10^{-13}$	–

studied. The increase in the Cu concentration changes crystal structure by distorting  $a$  and  $c$  parameters. As the Cu concentration increases, the grain size varies from 25.14 to 34.42 nm, in contrast to the dislocation density and the lattice strain, which decrease. The optical bandgap of the ZnO film is influenced by increasing the copper concentration. The refractive index dispersion curve accords to the single-oscillator model where its parameters  $E_0$ ,  $E_d$ , and  $n_\infty$  were determined.

In the present investigation, the observed results are found to be superior to the previous results, showing that the elaborated Cu-doped ZnO films is a good material for optoelectronic

applications. We have found that the Cu-doped films show better nonlinear properties than the pure ZnO film.

#### 4. Experimental Section

**Preparation Method:** ZnO thin films doped with copper (0–6 mol%) were deposited on glass substrates by sol-gel/spin-coating technique. Zinc acetate dehydrate ( $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) and copper chloride hydrate ( $\text{CuCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ), were used as sources of zinc and copper, respectively, dissolved in 2-propanol (final concentration  $\text{CT} = 0.5\text{M}$  and a total volume  $\text{VT} = 10\text{ mL}$ ). The used complexing agent was monoethanolamine

(MEA) with a molar ratio MEA/Zn=1. The solution was stirred at 60 °C for 2 h by a temperature-controlled magnetic stirrer to obtain homogeneous and transparent solutions. Before the deposition process, an ultrasonic bath containing a sulfuric acid solution was used to clean the glass substrates for 10 min. The glass substrates were then immersed into deionized water, rinsed, and then dried under flowing hot air. Thin films were then deposited on glass substrates using spin-coating technique with 3000 rpm for 30 s. The used preheating temperature was 250 °C during 4 min to evaporate the solvent and remove the organic residues. The deposition and preheating processes were repeated several times; thereafter, the elaborated films were annealed under air atmosphere at 500 °C for 90 min.

**Characterization Method:** Surface morphology of the prepared ZnO:Cu (0–6 mol%) thin films was characterized by SEM (FEES Quanta FEG 200 SEM type) equipped with EDS for chemical analysis. Crystalline structures were investigated by XRD using a Rigaku Ultima IV diffractometer in the Bragg–Brentano configuration using Cu–K $\alpha$  radiation ( $\lambda = 0.154$  nm). In addition, the optical transmission  $T$  and the absorbance  $A$  spectra were measured at room temperature in the wavelength range of 300–800 nm, using an UV–vis spectrophotometer (Perkin Elmer Lambda 35 Spectrophotometer type). The reflectance  $R$  was determined through the following known expression:  $R = 1 - (T + A)$ .

The film thickness was measured by means of the KLA-Tencor Alpha-Step D-500 stylus profiler.

### Conflict of Interest

The authors declare no conflict of interest.

### Data Availability Statement

Research data are not shared.

### Keywords

Cu-doped ZnO, sol–gel process, spin coating, thin films

Received: August 31, 2020

Revised: January 9, 2021

Published online: February 18, 2021

- [1] P. S. Kolhe, A. B. Shinde, S. Kulkarni, N. Maiti, P. M. Koinkar, K. M. Sonawane, *J. Alloys Compd.* **2018**, *748*, 6.
- [2] T. Saidani, M. Zaabat, M. Aida, R. Barille, M. Rasheed, Y. Almohamed, *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* **2017**, *28*, 9252.
- [3] S. Choudhary, R. Sengwa, *Curr. Appl. Phys.* **2018**, *18*, 1041.
- [4] S. Funahashi, J. Guo, H. Guo, K. Wang, A. L. Baker, K. Shiratsuyu, C. A. Randall, *J. Am. Ceram. Soc.* **2017**, *100*, 546.
- [5] A. Antony, S. Pramodini, P. Poornesh, I. Kityk, A. Fedorchuk, G. Sanjeev, *Opt. Mater.* **2016**, *62*, 64.
- [6] F.-J. Haug, Z. Geller, H. Zogg, A. Tiwari, C. Vignali, *J. Vac. Sci. Technol. A: Vac. Surf. Films* **2001**, *19*, 171.
- [7] X. Peng, J. Xu, H. Zang, B. Wang, Z. Wang, *J. Lumin.* **2008**, *128*, 297.
- [8] Y. Peng, G. Wang, C. Yuan, J. He, S. Ye, X. Luo, *J. Alloys Compd.* **2018**, *739*, 345.
- [9] X. Gao, C. Zou, H. Zhou, C. Yuan, J. He, X. Luo, *J. Alloys Compd.* **2020**, *819*, 153003.
- [10] C. Zou, C. Hu, H. Zhou, S. Li, X. Luo, J. He, C. Yuan, *J. Phys. Chem. C* **2020**, *124*, 21810.
- [11] M. R. Islam, M. Rahman, S. Farhad, J. Podder, *Surf. Interfaces* **2019**, *16*, 120.
- [12] A. Mahroug, B. Mari, M. Mollar, I. Boudjadar, L. Guerbous, A. Henni, N. Selmi, *Surf. Rev. Lett.* **2019**, *26*, 1850167.
- [13] L. Gong, Y. Liu, F. Liu, L. Jiang, *J. Nanosci. Nanotechnol.* **2019**, *19*, 240.
- [14] A. Sreedhar, I. N. Reddy, Q. T. H. Ta, E. Cho, J.-S. Noh, *J. Electroanal. Chem.* **2019**, *855*, 113583.
- [15] D. N. Sree, S. P. M. Deborrah, C. Gopinathan, S. Inbanathan, *Appl. Surf. Sci.* **2019**, *494*, 116.
- [16] D. P. Joseph, C. Venkateswaran, *J. Atom. Mol. Phys.* **2011**, *2011*, 270540.
- [17] M. Öztas, M. Bedir, *Thin Solid Films* **2008**, *516*, 1703.
- [18] Z. Zhang, J. B. Yi, J. Ding, L. M. Wong, H. L. Seng, S. J. Wang, J. G. Tao, G. P. Li, G. Z. Xing, T. C. Sum, *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 9579.
- [19] T. Saidani, M. Zaabat, M. S. Aida, A. Benaboud, S. Benzitouni, A. Boudine, *Superlattices Microstruct.* **2014**, *75*, 47.
- [20] D. Wang, S. Gao, *J. Alloys Compd.* **2009**, *476*, 925.
- [21] I. Yahia, G. Salem, M. Abd El-sadek, F. Yakuphanoglu, *Superlattices Microstruct.* **2013**, *64*, 178.
- [22] C. Aydin, H. El-Nasser, F. Yakuphanoglu, I. Yahia, M. Aksoy, *J. Alloys Compd.* **2011**, *509*, 854.
- [23] A. Mhamdi, A. Boukhachem, M. Madani, H. Lachheb, K. Boubaker, A. Amlouk, M. Amlouk, *Opt.-Int. J. Light Electron Opt.* **2013**, *124*, 3764.
- [24] K. Tapily, D. Gu, H. Baumgart, *ECS Trans.* **2010**, *33*, 355.
- [25] E. Andrade, M. Miki-Yoshida, *Thin Solid Films* **1999**, *350*, 192.
- [26] O. Lupan, T. Pauporté, L. Chow, B. Viana, F. Pellé, L. Ono, B. R. Cuenya, H. Heinrich, *Appl. Surf. Sci.* **2010**, *256*, 1895.
- [27] G. Srinivasan, R. R. Kumar, J. Kumar, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **2007**, *43*, 171.
- [28] R. Mariappan, V. Ponnuswamy, A. C. Bose, A. Chithambararaj, R. Suresh, M. Ragavendar, *Superlattices Microstruct.* **2014**, *65*, 184.
- [29] J. Sengupta, A. Ahmed, R. Labar, *Mater. Lett.* **2013**, *109*, 265.
- [30] G. Williamson, R. Smallman, *Philos. Mag.* **1956**, *1*, 34.
- [31] M. N. H. Mia, M. F. Pervez, M. K. Hossain, M. R. Rahman, M. J. Uddin, M. A. Al Mashud, H. K. Ghosh, M. Hoq, *Results Phys.* **2017**, *7*, 2683.
- [32] E. Muchuweni, T. Sathiaraj, H. Nyakoty, *Heliyon* **2017**, *3*, e00285.
- [33] A. Sreedhar, J. H. Kwon, J. Yi, J. S. Kim, J. S. Gwag, *Mater. Sci. Semicond. Process.* **2016**, *49*, 8.
- [34] M. H. Forouzanfar, P. Liu, G. A. Roth, M. Ng, S. Biryukov, L. Marczak, L. Alexander, K. Estep, K. H. Abate, T. F. Akiyemiju, *JAMA* **2017**, *317*, 165.
- [35] S. Muthukumar, R. Gopalakrishnan, *Opt. Mater.* **2012**, *34*, 1946.
- [36] F. Ghahramanifard, A. Rouhollahi, O. Fazlolahzadeh, *Superlattices Microstruct.* **2018**, *114*, 1.
- [37] S. Roguai, A. Djelloul, *Appl. Phys. A* **2020**, *126*, 122.
- [38] S. Ilican, Y. Özdemir, M. Caglar, Y. Caglar, *Optik* **2016**, *127*, 8554.
- [39] Q. Fan, D. Li, J. Li, C. Wang, *J. Alloys Compd.* **2020**, *829*, 154483.
- [40] A. Moreh, M. Momoh, H. Yahya, B. Hamza, I. Saidu, S. Abdullahi, *Int. J. Phys. Math. Sci.* **2014**, *8*, 1084.
- [41] A. Kaphle, P. Hari, *Thin Solid Films* **2018**, *657*, 76.
- [42] C. Gumus, O. Ozkendir, H. Kavak, Y. Ufuktepe, *J. Optoelectron. Adv. Mater.* **2006**, *8*, 299.
- [43] V. Kumar, R. Singh, F. Singh, L. Purohit, *J. Alloys Compd.* **2012**, *544*, 120.
- [44] B. Benhaoua, A. Rahal, S. Benramache, *Superlattices Microstruct.* **2014**, *68*, 38.
- [45] M. Islam, J. Podder, *Cryst. Res. Technol.: J. Exp. Ind. Crystall.* **2009**, *44*, 286.

- [46] A. Barhoumi, G. Leroy, B. Duponchel, J. Gest, L. Yang, N. Waldhoff, S. Guermazi, *Superlattices Microstruct.* **2015**, 82, 483.
- [47] M. Caglar, F. Yakuphanoglu, *Appl. Surf. Sci.* **2012**, 258, 3039.
- [48] A. A. Jacob, L. Balakrishnan, S. Meher, K. Shambavi, Z. Alex, *J. Alloys Compd.* **2017**, 695, 3753.
- [49] Y. Caglar, S. Ilican, M. Caglar, *Eur. Phys. J. B* **2007**, 58, 251.
- [50] M. Frumar, J. Jedelský, B. Frumarova, T. Wagner, M. Hrdlička, *J. Non-Cryst. Solids* **2003**, 326, 399.
- [51] R. Adair, L. Chase, S. A. Payne, *Phys. Rev. B* **1989**, 39, 3337.
- [52] H. Ticha, L. Tichy, *J. Optoelectron, Adv. Mater.* **2002**, 4, 381.
- [53] G. P. Bharti, A. Khare, *Opt. Mater. Express* **2016**, 6, 2063.
- [54] E. Shaaban, M. El-Hagary, H. S. Hassan, Y. A. Ismail, M. Emam-Ismail, A. Ali, *Appl. Phys. A* **2016**, 122, 20.
- [55] V. Ganesh, I. Yahia, S. AlFaify, M. Shkir, *J. Phys. Chem. Solids* **2017**, 100, 115.
- [56] V. Ganesh, G. Salem, I. Yahia, F. Yakuphanoglu, *J. Electron. Mater.* **2018**, 47, 1798.
- [57] S. Abed, M. Aida, K. Bouchouit, A. Arbaoui, K. Iliopoulos, B. Sahraoui, *Opt. Mater.* **2011**, 33, 968.
- [58] H. E. Ali, V. Ganesh, L. Haritha, A. Aboraia, H. Hegazy, V. Butova, A. V. Soldatov, H. Algarni, A. Guda, H. Zahran, *Opt. Laser Technol.* **2021**, 135, 106691.

## المُلخَص

### المُلخَص

تم في هذا العمل ترسيب طبقات رقيقة من أكسيد الزنك غير المطعم والمطعم بالنحاس والكوبالت والتطعيم المزدوج الكوبالت والنحاس بنسب مختلفة 0، 2، 4 و6 (% مولية). باستعمال تقنية sol-gel المدعمة بـ Spin-Coating عند درجة حرارة الغرفة. بهدف المساهمة في دراسة تأثير التطعيم على الخصائص المورفولوجية، التركيبية، البنيوية، الضوئية الخطية واللاخطية والكهربائية. كشفت صور SEM أن الاغشية ذات جودة بلورية وتشكل سطحًا نانويًا بلوريًا موحدًا. كما أظهرت نتائج EDAX أن الاغشية تحتوي على الزنك (Zn)، الأوكسجين (O)، النحاس (Cu) والكوبالت (Co). أظهرت تحليلات XRD أن أغشية ZnO ذات تركيب متعدد البلورات لها بنية Wurtzite (سداسية) مع جودة بلورية ذات اتجاه نمو مفضل (002). كما أكدت الخصائص الضوئية ان الاغشية المحضرة تمتلك نفاذية 85% وزيادة تركيز النحاس فان فجوة الطاقة تتناقص بشكل ملحوظ، كما لاحظنا زيادة في قرينة الانكسار، ثابت العزل والناقلية الضوئية والحساسية الكهربائية من الدرجة الأولى والدرجة الثالثة وقرينة الانكسار اللاخطية. تم حساب الخصائص الكهربائية بواسطة (Four-point) نلاحظ زيادة المقاومة مربع بزيادة التطعيم. تم اختيار التطعيم المزدوج لامتلاكه خصائص جيدة للاستعمالات الكهروضوئية.

### Abstract

*In this work, thin films of doped zinc oxide, stained with copper and cobalt, and double doping cobalt and copper, were deposited in different proportions 0, 2, 4 and 6 (molar%). Using sol-gel with Spin-Coating at room temperature. With the aim of contributing to the study of the effect of doping on morphological, structural, structural, linear, nonlinear and electrical characteristics. SEM images revealed that the membranes are of crystalline quality and form a uniform crystalline nanoscale surface. EDAX results also showed that the films contained zinc (Zn), oxygen (O), copper (Cu) and cobalt (Co). XRD analyzes showed that the polycrystalline structure ZnO membranes had a Wurtzite (hexagonal) structure with a crystalline quality with a preferred growth orientation (002). The optical properties confirmed that the prepared films possessed a transmittance of 85% and with an increase in the concentration of copper, the energy gap decreases significantly, as we observed an increase in the refractive index, dielectric constant, and optical conductivity, electrical sensitivity of the first and third degree and the nonlinear refractive index. The electrical properties were calculated by means of (Four-point), we note that the resistance of the square increases with the increase of the doping. The double doping was chosen to have good properties for optoelectronic applications.*

### Résumé

*Dans ce travail, des couches minces d'oxyde de zinc dopé, colorées au cuivre et au cobalt, et à double dopage cobalt et cuivre, ont été déposées dans des proportions différentes 0, 2, 4 et 6 (% molaire). Utilisation de sol-gel avec Spin-Coating à température ambiante. Dans le but de contribuer à l'étude de l'effet du dopage sur les caractéristiques morphologiques, structurelles, structurelles, linéaires, non linéaires et électriques. Les images MEB ont révélé que les membranes sont de qualité cristalline et forment une surface nanométrique cristalline uniforme. Les résultats de l'EDAX ont également montré que les films contenaient du zinc (Zn), de l'oxygène (O), du cuivre (Cu) et du cobalt (Co). Les analyses XRD ont montré que les membranes de ZnO à structure polycrystalline avaient une structure Wurtzite (hexagonale) avec une qualité cristalline avec une orientation de croissance préférée (002). Les propriétés optiques ont confirmé que les films préparés possédaient une transmittance de 85% et avec une augmentation de la concentration de cuivre, l'écart d'énergie diminue considérablement, car nous avons observé une augmentation de l'indice de réfraction, de la constante diélectrique, de la conductivité optique, de la sensibilité électrique du premier et troisième degré et l'indice de réfraction non linéaire. Les propriétés électriques ont été calculées au moyen de (Quatre points), on note que la résistance du carré augmente avec l'augmentation du dopage. Le double dopage a été choisi pour avoir de bonnes propriétés pour les applications optoélectroniques.*