

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.

أولاً وقبل كل شيء بعد التوفيق من الله عز وجل وعملاً 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 التحليل 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، ناس 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 صفة طالبة دكتوراه جامعة سطيف، بوراس محمد الأمين وعبد الكبير جمال طالب دكتوراه  
جامعة الجزائر.

## إهداءات

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

محمدي عبد القادر

## المصطلحات

الانجليزية	الفرنسية	العربية
Thin films	Couches minces	الطبقات الرقيقة
Deposition	Déposition	الترسيب
Semiconductors	Semi-conducteurs	أصناف 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	الخلائي
Crystalline lattice	Réseau cristallin	شبكة بلورية
Dislocations	Dislocation	الانخالات
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

## الفهرس

1.....	المُقَدِّمَةُ العامة
4.....	المراجع
5.....	الفصل الاول I: الدِّرَاسَةُ النَّظْرِيَّةُ حَوْلَ الطَّبَقَاتِ الرَّقِيقَةِ
6.....	1.1.المُقَدِّمَةُ
6.....	2.1. نَبْذَةُ تَارِيخِيَّةُ حَوْلَ الأَكاسيدِ النَّاقِلَةِ الشَّفَافَةِ (TCO)
7.....	3.1.مَعْلُومَاتُ عَامَّةٌ حَوْلَ أُكْسِيدِ الزِّنْكَ
7.....	1.3.1.الخصائص البنيوية (Structural properties)
11.....	2.3.1. الخصائص الضوئية (Optical properties)
11.....	3.3.1. الخصائص الكهربية (Electrical properties)
12.....	4.3.1.الخصائص الكيميائية والتحفيزية (Chemical and catalytic properties)
12.....	5.3.1.الخصائص المغناطيسية (Magnitcal properties)
15.....	6.3.1. الخصائص الكهرو انضغاطية
16.....	4.1. عُمُومِيَّاتُ حَوْلَ الطَّبَقَاتِ الرَّقِيقَةِ (Thin films)
16.....	1.4.1.آليات نمو الطبقات الرقيقة، التنوية والنمو
17.....	5.1. تَفْتِيَّاتُ تَرْسِيبِ الطَّبَقَاتِ الرَّقِيقَةِ
17.....	1.5.1.تَرْسِيبُ الطَّبَقَاتِ الرَّقِيقَةِ بِالطَّرْقِ الفِيزِيَّائِيَّةِ
20.....	2.5.1.التَّرْسِيبُ لِلطَّبَقَاتِ الرَّقِيقَةِ بِالطَّرْقِ الكِيمِيَّائِيَّةِ
20.....	1.2.5.1. الكهروكيميائية (Electrodeposition)
27.....	6.1. تَطْبِيقَاتُ أُكْسِيدِ الزِّنْكَ
27.....	1.6.1. الطَّبَقَاتُ الرَّقِيقَةُ لـ ZnO
28.....	2.6.1. مسحوق ZnO
29.....	7.1.الخاتمة
30.....	المراجع
35.....	الفصل الثاني II: الظواهر الضوئية اللاخطية
36.....	1.1.المقدمة
36.....	2.1.نَبْذَةُ تَارِيخِيَّةُ حَوْلَ الظَّوَاهِرِ الضَّوئِيَّةِ اللاخطية
37.....	3.1.الْجَوَابُ النَّظْرِيَّةُ فِي الظَّوَاهِرِ الضَّوئِيَّةِ اللاخطية
37.....	1.3.1.مُعَادَلَةُ الأَنْتِشَارِ
39.....	2.3.1. الأِسْتَفْطَابُ وَالْحَسَاسِيَّاتُ اللاخطية
39.....	4.1.النَّفَادِيَّةُ الخَطِيَّةُ وَاللاخطية
39.....	1.4.1.وَسَطُ اِمْتِصَاصِ خُطِّي
41.....	2.4.1.وَسَطُ اِمْتِصَاصِ اللاخطي
41.....	3.4.1. اِمْتِصَاصٌ فِي وَسَطِ خُطِّيٍ وِلاخطي

42.....	4.4.II طرق قياس الحساسية الضوئية اللاخطية
42.....	1.4.4.II تأثير (Kerr effect).....
43.....	2.4.4.II طريقة (Z-scan).....
44.....	3.4.4.II طريقة تفاعل أربع أمواج (DFWM).....
45.....	4.4.4.II طريقة التوليد التوافقي الثاني (SHG).....
45.....	5.4.4.II طريقة التوليد التوافقي الثالث (THG).....
46.....	5.II تطبيقات ظواهر الضوء اللاخطي.....
46.....	6.II الخاتمة.....
47.....	المراجع.....

48.....	الفصل الثالث III: تحضير الطبقات الرقيقة وطرق التحليل
49.....	1.III المقدمة.....
49.....	2.III تحضير الطبقات الرقيقة لأكسيد الزنك بواسطة (Sol-gel/spin-coating).....
49.....	1.2.III التحضير الكيميائي للمحلول من أجل الحصول على سائل.....
52.....	1.1.2.III تحضير محلول خلاص الزنك.....
53.....	2.2.III تحضير الركيزة وهي الزجاج (Substrate).....
54.....	3.2.III تحضير الطبقات الرقيقة بواسطة تقنية الطرد المركزي (Spin-coating).....
55.....	4.2.III المعالجة الحرارية (Annealing).....
55.....	3.III تقنيات التحليل.....
55.....	1.3.III تقنيات دراسة الخصائص المورفولوجية والبنية.....
55.....	1.1.3.III الماسح المجهري الإلكتروني (SEM).....
56.....	2.1.3.III تقنية انعراج الأشعة السينية (XRD).....
59.....	2.3.III تقنيات دراسة الخصائص الضوئية.....
59.....	1.2.3.III قياس سمك العينات (Profilometer).....
60.....	2.2.3.III التحليل الطيفي لأشعة المرئية- فوق البنفسجية.....
62.....	1.2.2.3.III التوابض الضوئية الخطية.....
65.....	2.2.2.3.III التوابض الضوئية اللاخطية.....
66.....	3.3.III تقنيات الخصائص الكهربائية.....
67.....	4.3.III تقنيات الخصائص المغناطيسية.....
66.....	1.3.3.III طريقة النقاط الأربع.....
68.....	4.III الخاتمة.....
69.....	المراجع.....

71.....	الفصل الرابع IV: تحليل ومناقشة النتائج التجريبية
71.....	1.IV المقدمة.....
71	الجزء الأول

- 2.IV. تحديد خصائص أكسيد الزنك المطعم بالنحاس.....71
- 1.2.IV. الخصائص المورفولوجية للطبقات الرقيقة (Cu doped ZnO).....71
- 2.2.IV. خصائص التحليل التركيبي للطبقات الرقيقة (Cu doped ZnO).....72
- 3.2.IV. الخصائص البنيوية للطبقات الرقيقة (Cu doped ZnO).....74
- 4.2.IV. الخصائص الضوئية للطبقات الرقيقة (Cu doped ZnO).....77
- 5.2.IV. الخصائص الكهربائية (Cu doped ZnO).....85
- 86 الجزء الثاني
- 3.IV. تحديد خصائص أكسيد الزنك المطعم بالكوبالت.....86
- 1.3.IV. خصائص التحليل التركيبي للطبقات الرقيقة (Co doped ZnO).....86
- 2.3.IV. الخصائص البنيوية للطبقات الرقيقة (Co doped ZnO).....87
- 3.3.IV. الخصائص الضوئية للطبقات الرقيقة (Co doped ZnO).....89
- 4.3.IV. الخصائص المغناطيسية للطبقات الرقيقة (Co doped ZnO).....92
- 5.3.IV. التحفيز الضوئي المرئي للطبقات الرقيقة (Co doped ZnO).....94
- 99 الجزء الثالث
- 4.IV. تحديد خصائص أكسيد الزنك المطعم بالكوبالت باختلاف درجة حرارة التلدين.....99
- 1.4.IV. الخصائص البنيوية للطبقات الرقيقة (Co doped ZnO).....99
- 1.4.IV. الخصائص المغناطيسية للطبقات الرقيقة (Co doped ZnO).....102
- 105 الجزء الرابع
- 5.IV. تأثير التطعيم المزدوج لأكسيد الزنك بذرات النحاس والكوبالت.....105
- 1.5.IV. الخصائص المورفولوجية للطبقات الرقيقة (Co.Cu co-doped ZnO).....105
- 1.5.IV. خصائص التركيب التحليلي للطبقات الرقيقة (Co.Cu co-doped ZnO).....106
- 1.5.IV. الخصائص البنيوية للطبقات الرقيقة (Co.Cu co-doped ZnO).....107
- 1.5.IV. الخصائص الضوئية للطبقات الرقيقة (Co.Cu co-doped ZnO).....110
- 1.5.IV. الخصائص الكهربائية للطبقات الرقيقة (Co.Cu co-doped ZnO).....116
6. IV. الخاتمة.....117
7. IV. الافاق المستقبلية.....117
- المراجع.....118
- الخاتمة العامة.....122
- المقالات
- المدخلات
- الملخصات

# المَقْدِمَةُ العَامَّةُ

## المقدمة العامة

تلعب المادة الصلبة دوراً رئيسياً في حياتنا اليومية، حيث لا يمكن الاستغناء عنها، منتقلين من مادة إلى أخرى ومن استعمال إلى آخر، ولربما تكون المادة هي صاحبة الفضل الأكبر في التقدم التكنولوجي الذي نعيشه حالياً. وتتسابق اليوم المخابر العالمية لإنتاج مواد جديدة ومعرفة كيف تتدخل للمهيمنة على البنية الداخلية لها وإعادة صياغتها وتعديل خصائصها عن طريق إضافة ذرات من عناصر أخرى إليها أو نزع ذرات مواد أخرى قد تكون متصلة داخل هيكل المادة الأساسية، لذا فقد تم إدراك منذ اللحظة الأولى مدى الدور المهم الذي يؤدي هذا التدخل في تحسين المادة وتحسين خواصها وإيجاد آفاق تطبيقية جديدة ومبتكرة. وقد قاد التطور السريع في علم المواد إلى ميلاد عائلات جديدة من المواد لتسعت وتباينت رغبة تطبيقاتها فدعت البشرية نحو تحقيق توراتها الصناعية الكبرى كتكنولوجيا المعلومات والاتصالات وتكنولوجيا النانو الذي يلقب به قرننا هذا، هذه الأخيرة قدمت الكثير من التفتيات المبتكرة والطرق الميسرة التي تمكنتنا من التحكم في البناء الذري الداخلي للمادة وتطوير نمط ترتيب الذرات بمواقع الشبكات البلورية مما أدى إلى ميلاد أنواع جديدة من المواد غير التمتطية التي تختلف في خواصها عن أشباهها من المواد التقليدية. ومن بين الأنواع الجديدة نجد الطبقات الرقيقة، وبشروط في هذه الفئة من المواد أن تكون لها بعدين أما البعد الثالث فهو السمك الذي يكون صغيراً جداً أمام البعدين الآخرين، وقد أنجزت دراسات كثيرة واكتشافات مثيرة تتعلق بالخواص الفريدة لهذا النوع من المواد والتي تحتكر لنفسها عدداً كبيراً من الخواص المورفولوجية، التركيب التحليلي، البنيوية، المغناطيسية، الضوئية (الخطية واللاخطية) والكهربائية<sup>[1]</sup>... إلخ. ولم يكن غريباً أن ترشح الطبقات الرقيقة للاكاسيد النافذة الشفافة (TCOs) لاستخدامها في عدد كبير من التطبيقات، خاصة في الصناعة الإلكترونية الضوئية مثل التوافد منخفضة الانبعاثية، أجهزة الاستشعار الضوئية، 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 الاستشعار<sup>[4]</sup>، تخزين المعلومات...<sup>[5]</sup> بدلاً من المواد التقليدية ثلاثية الأبعاد والتي يكون إنتاجها مكلف مقارنة بالطبقات الرقيقة والتي نوفر لنا سهولة التخضير والاقتصاد في المادة. وعلى الرغم من وجود العديد من الطرق المستخدمة في ترسيب الطبقات الرقيقة بمختلف فيئاتها وبدرجات حرارة متفاوتة<sup>[6]</sup> وجودة مختلفة، فإن هذه الطرق يمكن إدراجها تحت اثنين من الأساليب التفتية يعرفان باسم الطرق الفيزيائية<sup>[7]</sup> والطرق الكيميائية<sup>[8]</sup>. ومن أهم وأبسط الطرق المتبعة لإنتاج الطبقات

الريقة هي طريقة سائل هلام Sol-gel بواسطة الطرد المركزي. هناك تساؤلات عديدة تطرح كيف يمكن اختيار الأكسيد الناقل الشفاف من أجل التطبيق أو ما هي المؤشرات الواجب اتباعها من أجل تطبيق هذا الأخير؟ وأهم هذه المؤشرات هي التقايد العالية جداً في المنطق الضوئية المرئية والمقاومة الكهربائية المنخفضة. هذان المؤشران مهمان للغاية لتحديد الجودة، فهما يعتمدان على عدة عوامل: الحالة المورفولوجية للركيزة، والعيوب الجوهرية المرتبطة بشواغر الأكسجين بالإضافة إلى العناصر البنائية للمعدن، والعوامل الخارجية المرتبطة بالتطعيم، بالإضافة إلى العديد من العوامل الأخرى. إن العقبة الأساسية التي تفتأ أمام تطور العناصر الضوئية البحتة هو أن جميع المواد المستخدمة في الضوء اللاخطي ذات معاملات لخطية صغيرة وحينئذ يلزمنا استطاعة ضوئية عالية لأصهار المفعول اللاخطي كما يلزم تكثيف الجهود للحصول على مواد ذات معاملات لخطية عالية. وقد اخترنا تقنية sol - gel بواسطة spin coating لإنتاج طبقات رقيقة من أكسيد الزنك التتبي والمطعم بعنصر الشاس، الكوبالت والتطعيم المزدوج بالكوبالت والشاس وينسب مختلفاً واختلاف درجة حرارة التلدين نظراً لمرونتها وسهولة خطواتها. إذ تعد الطريقة الأقل تكلفة والأسرع في عمليات التحضير وينتج من خلالها طبقات رقيقة عند درجات حرارة منخفضة نسبياً نركز على أجهزة منخفضة التبريد ومواد أولية سابقة التحضير ومتوفرة في السوق المحلية.

تم الإهتمام في هذا العمل بدراسة الطبقات الرقيقة لأكسيد الزنك التتبي والمطعم وهذه الأطروحة مقسمة إلى اربع فصول أساسية:

نقدم في الفصل الأول مفاهيم عامة حول الأكاسيد الناقلة الشفافة وخصوصاً خصائص أكسيد الزنك ZnO، وكذا طرق الترسيب المختلفة مع تفصيل الطريقة المتبعة في هذا الموضوع، سائل هلام بالطرد المركزي. وفي الجزء الأخير من هذا الفصل نقوم بعرض اهم تطبيقات أكسيد الزنك.

أما الفصل الثاني لهذه الأطروحة يتناول عرض الدراسة النظرية للظواهر الضوئية اللاخطية وتطبيقات.

سنهتم في الفصل الثالث بالعمل التجريبي حيث نتطرق إلى طريقة تحضير مختلف العينات وكذلك طرق التوصيف.

نخص الفصل الرابع لمناقشة النتائج التجريبية المتحصل عليها، والتفسير العلمي الدقيق لها ومقارنتها مع النتائج  
النتائج المنشورة سابقا والواردة بالجزء النظري.

نختم هذا العمل بخلاصة عامة نذكر فيها أهم النتائج المتحصّل عليها مع تقديم الآفاق المستقبليّة والأعمال

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. Alizy, 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. Badianu, E. Rusu, M.a. Danila, R. Gavrila, Optical and structural investigation of ZnO thin films prepared by chemical vapor deposition (CVD), Thin Solid Films, 403 (2002) 485-488.

# الفصل الأول I

الدِّراسَةُ النَّظَرِيَّةُ حَوْلَ الطَّبَقَاتِ الرَّقِيقَةِ

## الفصل الأول I: الدِّرَاسَةُ النَّظْرِيَّةُ حَوْلَ الطَّبَقَاتِ الرَّقِيقَةِ

### 1.1. المَقْدِمَةُ

تَعْتَمِدُ كِفَاءَةُ المُرَكَّبَاتِ الأَلِكْتُرُونِيَّةِ الحَدِيثَةِ عَلَى تَطَوُّرِ المَادَّةِ الَّتِي تَدْخُلُ فِي تَرَكِيبِ العُنَاصِرِ المَكُونَةِ لَهَا، وَعَادَةً مَا تَكُونُ الطَّبَقَاتِ الرَّقِيقَةِ، وَخَاصَّةً الأَكاسِيدِ النَّاظِلَةَ الشَّفَافَةَ (TCO) مِثْلًا: أُكْسِيدُ الزِّنْكَ (ZnO)، أُكْسِيدُ القَصْدِيرِ (SnO<sub>2</sub>) وَأُكْسِيدُ الأَنْدِيمِومِ ... الخ [1-3]. حَظِيَتْ هَذِهِ المَوَادُّ مُؤَخَّرًا بِاهْتِمَامٍ كَبِيرٍ مِنْ طَرَفِ البَاحِثِينَ نَظْرًا لِأَهْمِيَّتِهَا مِنْ حَيْثُ التَّنَوُّعِ وَالوُفُورَةِ وَالتَّرَكِيبِ، وَقَدْ تَمَّ إِقْتِرَاحُ أَنَّ تَكُونَ هَذِهِ العَائِلَةِ مِنْ بَيْنِ أَفْضَلِ العَائِلَاتِ المَدْرُوسَةِ، لِاحْتَوَائِهَا عَلَى خَوَاصِّ فيزِيائِيَّةٍ مُتَنَوِّعَةٍ مِثْلًا: المورفولوجية، التركيب التحليلي، البُنْيُوتِيَّةِ، الصُّوئِيَّةِ (الْحُطِّيَّةِ وَالاخْطِيَّةِ) وَالكَهْرَبَائِيَّةِ بَعْدَ تَطْعِيمِ هَذِهِ الأَكاسِيدِ بِالعُنَاصِرِ المُنَاسِبَةِ.

فِي هَذَا الفَصْلِ نُرَكِّزُ عَلَى الأَكاسِيدِ النَّاظِلَةَ الشَّفَافَةَ وَبِالأَصْبَحِ أُكْسِيدِ الزِّنْكَ، الطَّبَقَاتِ الرَّقِيقَةِ وَاليَّةِ نُموها وَحَتَامًا بِتَطْبِيقَاتِ أُكْسِيدِ الزِّنْكَ كَطَبَقَاتِ رَقِيقَةٍ وَمَسْحُوقٍ.

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

الأَكاسِيدِ النَّاظِلَةَ الشَّفَافَةَ (TCOs) مَصْنُوعَةٌ مِنْ أُكْسِيدِ مَعْدِنِيَّةٍ لِعُنَاصِرِ فَرْدِيَّةٍ وَثَنَائِيَّةٍ وَمُتَعَدِّدَةٍ. مُؤَخَّرًا تَمَّ اسْتِعْمَالُهَا كَطَبَقَاتِ رَقِيقَةٍ بِاسْتِخْدَامِ العَدِيدِ مِنْ تَقْنِيَّاتِ التَّرْسِيبِ. فِي عَامِ 1907 أَكْتَشَفَ (Karl Baedeker) أُكْسِيدَ الكَادِمِيُومِ CdO [4]، وَيُمْكِنُ إِعْتِبَارُهُ أَوَّلَ أُكْسِيدِ نَاقِلِ شَفَافٍ. فَإِنَّ هَذِهِ المَوَادِّ مُفِيدَةٌ لِلتَطْبِيقَاتِ العَمَلِيَّةِ بَعْدَهَا تَمَّ أَكْتِشَافُ (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 تَقْدُمُ أَفْضَلَ تَطْبِيقِ صَوِّيِّ وَكَهْرَبَائِيِّ [5-6]. كَانَتْ TCO المَخْتَارَةَ عَلَى مَدَارِ الخُمُسِينَ عَامًا المَاضِيَّةِ مُخَصَّصَةً لِلتَطْبِيقَاتِ الَّتِي تَتَطَلَّبُ نَاقِلِيَّةً عَالِيَةً وَشَفَافِيَّةً فِي المِنْطَقَةِ المُرْتَبِةِ. رَكَّزَتِ الأَبْحَاثُ فِي أوَائِلِ الثَّمَانِينِيَّاتِ عَلَى طَبَقَاتِ ZnO الرَّقِيقَةِ [7]، تَمَّ العُنُورُ عَلَى خِصَائِصِهَا الكَهْرَبَائِيَّةِ فَفَقَطًا لِتَكُونُ عَيْزٌ مُسْتَقَرَّةً فَوْقَ 150 دَرَجَةِ مِئْوِيَّةٍ [8].

فِي الوَقْتِ الحَالِي، نَجِدُ أَنَّ الأَبْحَاثَ الَّتِي تَمَّ إِجْرَاؤها، وَالَّتِي تَمَكَّنَتْ مِنْ تَحْسِينِ خِصَائِصِهَا الصُّوئِيَّةِ وَالكَهْرَبَائِيَّةِ ، بِفَضْلِ التَطْعِيمِ [9-10] وَالمُعَالَجَةِ الحَرَارِيَّةِ [11] مِنْ أَكْثَرِ الحُلُولِ المَطْلُوبَةِ. كَمَا يُؤَدِّي التَطْعِيمُ بِالعُنَاصِرِ مِنَ التَّنوعِ n، إِلَى

إِدْخَالِ ذَرَاتٍ مَائِحَةٍ لِلْإِلِكْتُرُونَاتِ ذَلِكَ بِظُهُورِ مُسْتَوِيَاتٍ طَاقَةٍ زَائِفَةٍ تَتَعَّ أَسْفَلَ عِصَابَةِ التَّنْقَلِ (BC) وَبِالتَّالِي، فَإِنَّ الطَّاقَةَ اللَّازِمَةَ لِإِنْتِقَالِ الإِلِكْتُرُونَاتِ مِنْ عِصَابَةِ التَّكَافُؤِ إِلَى عِصَابَةِ التَّنْقَلِ تَكُونُ أَقْلُ مِنْ فَجْوَةِ عِصَابَةِ الطَّاقَةِ فِي حَدِّ ذَاتِهَا. وَمِنْهُ يُمْكِنُ الوُضُوعُ إِلَى مُقَاوِمَةٍ نَوْعِيَّةٍ ( $10^{-5} \Omega \cdot cm$ )، عِنْدَ نِسْبِ التَّطْعِيمِ الْعَالِيَةِ [12].

تَمَّ تَطْعِيمُ أُكْسِيدِ الزِّنْكِ بِالْعَدِيدِ مِنَ الْعُنَاصِرِ الكِيمِيَاءِيَّةِ الفَرْدِيَّةِ مِثْلُ: الأَلُومِينِيُومِ (Al)، الجَالِيُومِ (Ga)، الأَنْدِيُومِ (In)، البُورُونِ (B) وَالليثيومِ (Li). وَبِالْعُنَاصِرِ الثَّنَائِيَّةِ مِثْلُ: الجَالِيُومِ (Ga) وَالأَنْدِيُومِ (In)، الأَلُمِينِيُومِ (Al) وَالكرومِ (Cr). وَيَنْطَبِقُ الشَّيْءُ نَفْسُهُ عَلَى ثَانِي أُكْسِيدِ الفُصْدِيرِ ( $SnO_2$ )، حَيْثُ يُمْكِنُ تَعْرِيزُهُ بِعُنَاصِرٍ مِثْلِ الأَنْتِيْمُونِ (Sb)، النِيُوبِيُومِ (Nb)، التانتالومِ (Ta)، الفلورِ (F)، أَوْ مَعَادِنٍ مِثْلِ التَّحَّاسِ (Cu) الَّذِي هُوَ عُنْصُرٌ كِيمِيَاءِيٌّ مِنَ الْعُنَاصِرِ المَعْدِنِيَّةِ الأَتَقَالِيَّةِ يَعْتَبَرُ نَاقِلٌ جَيِّدٌ لِلْحَرَارَةِ وَالكَهْرَبَاءِ، الْحَدِيدِ (Fe)، وَالكُوبَالْتِ (Co)، النِيكَلِ (Ni). كَمَا أَنَّ  $SnO_2$  أَوْ  $ZnO$  فِي الْحَالَةِ النَقْطِيَّةِ تَعْتَبَرُ ذَاتُ نَوْعِ n وَأَهَمُّ مَرَايَا الأَكْسِيدِ الثَّقِيلَةِ الشَّفَافَةِ مِثْلُ:

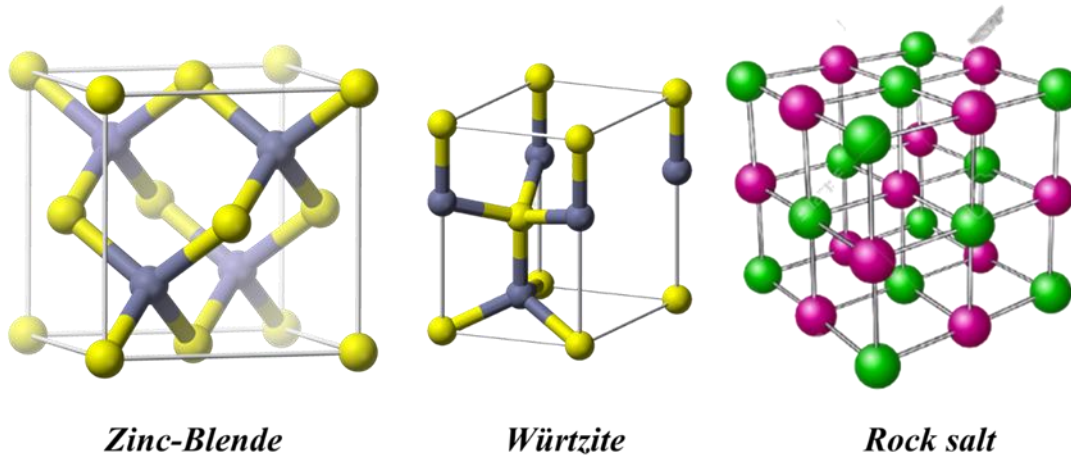
- تَزْدَادُ الثَّقَائِلِيَّةُ الكَهْرَبَائِيَّةُ مَعَ زِيَادَةِ دَرَجَةِ الْحَرَارَةِ وَهَذِهِ الخَاصِيَّةُ مِنَ الخِصَائِصِ الَّتِي تُمَيِّزُهُ عَنِ المَوَادِّ الثَّقَائِلَةِ الأُخْرَى وَفِي دَرَجَاتِ الْحَرَارَةِ المُنخَفِضَةِ تُصْبِحُ نِصْفَ عَارِلَةٍ.
- لِأَنْصَافِ التَّوَاقِلِ حَسَّاسِيَّةٍ شَدِيدَةٍ قَدْ تُؤَدِّي إِلَى زِيَادَةِ الثَّقَائِلِيَّةِ عِنْدَ احْتَوَائِهَا عَلَى شَوَائِبٍ، حَيْثُ قَدْ يُنْبِجُ عَنْهَا نَوْعٌ وَاحِدٌ مِنْ حَامِلِ الشَّحْنَةِ، وَهَذَا يَعْنِي نَقْصُ أَوْ إِخْتِفَاءَ النِّوعِ الأُخَرِ.
- شَفَافِيَّةٌ عَالِيَّةٌ فِي الأَطْوَالِ المَوْجِيَّةِ المُرْتَبِتَةِ (400-800nm).

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

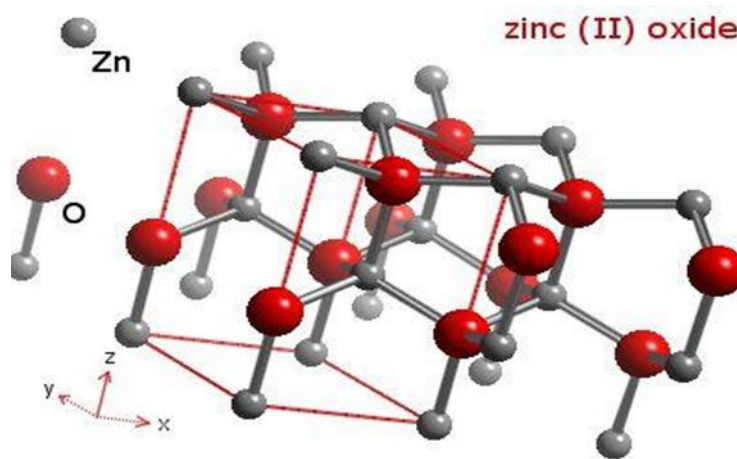
#### 1.3.I. الخِصَائِصُ البِنْيُويَّةُ (Structural characterization)

يَتَبَلَّوْرُ أُكْسِيدُ الزِّنْكِ، المَعْرُوفُ بِاسْمِ الزِنْكَيْتِ فِي حَالَتِهِ الطَّبِيعِيَّةِ، وَفِي حَالَاتٍ مُخْتَلِفَةٍ كَمَا هُوَ مُوَضَّحٌ فِي الشُّكْلِ (1.D) لِلبِنْيَةِ السُّدَّاسِيَّةِ المَضْغُوطَةِ لِنَوْعِ Wurtzite [13]، وَمَعَ ذَلِكَ، يُمَكِنُ تَصْنِيعُهُ وَفَقًّا لِلْمَرْحَلَةِ التَّكْمِيلِيَّةِ B3 (Blende) عِنْدَمَا يُنْمَ تَرْسِيْبُهُ عَلَى رَكَائِزٍ مُعَيَّنَةٍ مِنَ التَّنَاطُرِ المُكْعَبِ [14]. يُؤَدِّي تَطْبِيقُ ضَعْفِ هِيْدُرُوسْتَاتِيكِي كَبِيرٍ عَلَى  $ZnO$  لِهَيْكَلِ Wurtzite، إِلَى تَحْوِيلِهِ إِلَى طَوْرِ B1 (Rocksalt) عِنْدَ مُسْتَقَرِّ [15] وَالشُّكْلِ (2.I)

يُبيِّنُ التَّرْكِيبُ البُلُورِيُّ لِأَكْسِيدِ الزِّنْكِ ذَاتِ البِنْيَةِ السُّدَّاسِيَّةِ وَبِإِغْتِبَارِ ثَوَابِتِ الشَّبَكَةِ المِثَالِيَّةِ  $a=b=3,2498 \text{ \AA}$  و  $c=5,2066 \text{ \AA}$  [16]:



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



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

تتموقع ذَرَّاتِ الزِّنْكِ وَالْأَكْسِجِينِ فِي مَوَاقِعِ Wyckoff  $2b$  الخَاصَّةِ بِالزُّمْرَةِ الفَّرَاعِيَّةِ او المَجْمُوعَةِ الفَّرَاعِيَّةِ (space

group)  $P6_3mc$  وفق العَلاَقَةِ (1.I) [17, 18].

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

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

حيث  $\mu = 0,375$  وَمِنْهُ أَنَّ التَّوْزِيعَ الإِلِكْتُرُونِيَّ لِلْأَكْسِجِينِ وَالزَّنْكَ هُوَ وَفُقُ الْعِلَاقَةِ (4-3.I) [19]:

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

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

تُشَكِّلُ حَالَاتُ 2p مِنَ الْأَكْسِجِينِ نِطَاقَ التَّكَافُؤِ وَتُشَكِّلُ حَالَاتُ 4s مِنَ الزَّنْكَ مِنْطَقَةَ التَّوْصِيلِ لِأَنْصَافِ التَّوَاقِلِ ZnO. حَيْثُ ثَابِتُ الشَّبَكَةِ u بِلَا أبعادٍ، وَيُحَدِّدُ طُولَ الأَرْتِبَاطِ المَوَازِي لِلْمَحْوَرِ (OZ). وَيَتَعَلَّقُ بِتَوَابِتِ الشَّبَكَةِ الْعِلَاقَةُ [20] (5.I):

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

مِنْ هَذِهِ الْعِلَاقَةِ، نُلَاحِظُ أَنَّهُ إِذَا زَادَتِ النِّسْبَةُ (c/a) فَإِنَّ المَعَامِلَ u يزداد. تَظْهَرُ حَالَةُ الأِسْتِقْرَارِ لِهَذِهِ البِنْيَةِ فِي

العِلَاقَةُ (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 إِلَى نِصْفِ قَطْرِ الأَيُونِي وَنِصْفِ قَطْرِ الكَاتِيون. يَأْتِي أَصْلُ هَذَا الشَّرْطِ مِنَ

الأَعْتِبَارَاتِ التَّالِيَةِ:

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

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

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

في الإحداثيات الجزيئية لبيئة Wurtzite المثالية  $u = 3/8 = 0.375$  :

تمثل  $\alpha$  و  $\beta$  زوايا الرابطة وتساوي  $109.07^\circ$  في بلورة Wurtzite المثالية.

حيث أن أربع ذرات أكسجين تقع في رؤوس رباعي السطوح تحيط بكل ذرة. في الواقع، ذرة الزنك ليست بالضبط في مركز رباعي الوجوه ولكنها مزاحة بمقدار  $0.11 \text{ \AA}$  في اتجاه مواز للمحور c. لذلك تحافظ جزيئات الأكسيد، إلى حد ما، على فرديتها، على عكس ما يتوقع من بلورة أيونية بحتة. ترجع هذه الظاهرة إلى القطب المتجانس لروابط Zn-O [21].

كما بين الجدول (1.I). قيم أنصاف الأقطار الأيونية للكاتيون والأيون، في الواقع، تحتل ذرات الزنك والأكسجين 40% فقط من حجم البلورة ويمكن اعتبار أن البنية أكثرها فراغات [22].

الجدول (1.I): انصاف الاقطار الذرية والأيونية والتساهمية وفان دير فال والبلورية لذرات الزنك والأكسجين في ZnO .

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

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

إنَّ تَفَاعُلَ الضُّوءِ (الموجة الكهرومغناطيسية) مَعَ المَادَّةِ (إلِكْتُرُونَاتِ المَادَّةِ) يفسر بوضوح الخصائص الضوئية للمادة. سَيَتِمُّ إِمْتِصَاصُ المَوْجَةِ الكهرومغناطيسية الَّتِي تَتَفَاعَلُ مَعَ أَنْصَافِ التَّوَاقِلِ تَمَامًا إِذَا كَانَتِ الطَّاقَةُ المُرْتَبِطَةُ بِالمَوْجَةِ الكهرومغناطيسية قَادِرَةً عَلَى نَقْلِ الإِلِكْتُرُونَاتِ مِنْ عِصَابَةِ التَّكَافُوفِ إِلَى عِصَابَةِ التَّقْلِ، أَي، إِذَا كَانَتْ هَذِهِ الطَّاقَةُ مَسَاوِيَةً عَلَى الأَقْلِ لِعَرَضِ فَجْوَةِ عِصَابَةِ الطَّاقَةِ.

كَمَا يَخْتَلِفُ مُعَامِلُ الإِنْكَسَارِ وَمُعَامِلُ الإِمْتِصَاصِ لِأكْسِيدِ الزِّنْكِ عَلَى شَكْلِ مَادَّةٍ يُسَاوِي 2,0. وَشَكْلُ طَبَقَاتِ رَقِيقَةٍ وَفَقًّا لِطُرُوفِ إِنتَاجِ الطَّبَقَاتِ. تَتَرَاوَحُ قِيمَةُ مُعَامِلِ الإِنْكَسَارِ بَيْنَ 1,7 وَ 2,2 [23]. يُمَكِّنُ قِيَاسُ عَرَضِ فَجْوَةِ عِصَابَةِ الطَّاقَةِ بِطُرُقٍ مُخْتَلِفَةٍ. عَلَى وَجْهِ الخُصُوصِ، إِسْتِخْدَامُ قِيَاسَاتِ الإِمْتِصَاصِ الضَّوِيِّ وَالتَّقَاذِيَّةِ. فِي دَرَجَاتِ الحَرَارَةِ المُنْحَفِضَةِ. هُنَاكَ عَدَدٌ قَلِيلٌ جِدًّا مِنْ نَاقِلَاتِ الشَّحْنَاتِ فِي انصاف التَّوَاقِلِ التَّقِيَّةِ. حَيْثُ أَنهَا شَفَافَةٌ لِلأَشِعَّةِ تَحْتَ الحَمْرَاءِ. تُصْبِحُ مَاصَةٌ فَقَطْ عِنْدَمَا يُتِمُّ إِثَارَةُ التَّحَوُّلاتِ بَيْنَ عِصَابَاتِ الطَّاقَةِ، لِذَلِكَ نَتَوَقَّعُ مَلاحِظَةَ عَتَبَةِ الإِمْتِصَاصِ، وَالَّتِي تُحَدِّدُ عَرَضَ فَجْوَةِ عِصَابَةِ الطَّاقَةِ. فِي حَالَةِ وَجُودِ فَجْوَةٍ مُبَاشِرَةٍ مِنْ انصاف التَّوَاقِلِ، تَرْتَبِطُ طَاقَةُ الفُوتُونِ لِرِتْبَاطًا مُبَاشِرًا بِفَجْوَةِ عِصَابَةِ الطَّاقَةِ،  $h\nu = E_g$  [24]. يُعَدُّ تحسین الفَجْوَةِ مُهْمًا جَدًّا لِلتَّطْبِيقَاتِ الإِلِكْتُرُونِيَّةِ الضَّوِيَّةِ.

أَنَّ الشَّفَافِيَّةَ الضَّوِيَّةَ لِ ZnO فِي المَنَاطِقِ المَرْتَبِيَّةِ وَالقَرِيبَةِ مِنَ الأَشِعَّةِ تَحْتَ الحَمْرَاءِ هِيَ نَتِيجَةُ لِلفَجْوَةِ الوَاسِعَةِ ( $E_g = 3.37 \text{ eV}$ ) [25]، حَيْثُ الإِمْتِصَاصُ الأَسَاسِيٌّ لـ ZnO المَوْجُودَ فِي مَنطِقَةِ الأَشِعَّةِ فَوْقَ البَتْسَجِي انَّ الطَّوَاهِرِ الضَّوِيَّةَ تَنْقَسِمُ إِلَى قِسْمَيْنِ:

- طَّوَاهِرُ ضَّوِيَّةٍ خُطِيَّةٍ.
- طَّوَاهِرُ ضَّوِيَّةٍ اللَاحِظِيَّةِ.

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

تَرَجِعُ التَّاقِليَّةُ الكَهْرَبَائِيَّةُ العَالِيَّةُ لِأكْسِيدِ الزِّنْكِ النَّقِيِّ إِلَى التَّرْكِيزِ العَالِيِّ لِحَوَامِلِ الشَّحْنَةِ (الإِلِكْتُرُونَاتِ وَالتَّشُوبِ)، كَمَا أَنَّ حَرَكَتَهَا فِي الطَّبَقَاتِ تَكُونُ مُتَدَهَوْرَةً أَقَلَّ بِكَثِيرٍ مِنْ تِلْكَ المَوْجُودَةِ فِي المَادَّةِ. يُعْتَبَرُ أكْسِيدُ الزِّنْكِ هُوَ أَحَدُ أَشْبَاهِ التَّوَاقِلِ مِنْ مَجْمُوعَةِ  $A^{II}B^{VI}$ ، وَالَّتِي لَهَا فَجْوَةُ عِصَابَةِ الطَّاقَةِ تَبْلُغُ حَوَالِي  $E_g = 3.37 \text{ eV}$ . يُمَكِّنُ تَصْنِيفَهَا بَيْنَ أَنْصَافِ

التَّوَاقِلِ ذَاتِ فَجْوَةٍ وَاسِعَةٍ. قَدْ تَخْتَلَفَ قِيَمَةُ فَجْوَةِ عِصَابَةِ الطَّاقَةِ هَذِهِ اعْتِمَادًا عَلَى طَرِيقَةِ التَّحْضِيرِ وَمُعَدَّلِ التَّطْعِيمِ ، بَيْنَ 3,30 eV فُولْتِ وَ 3,39 eV [26, 27]. وَبَشَكْلِ خَاصٍ عَنِ طَرِيقِ إِدْخَالِ ذَرَّاتِ الزِّنْكِ الرَّائِدَةِ فِي الْمَوْضِعِ الْخَلَّائِيِّ، أَوْ عَنِ طَرِيقِ إِنْشَاءِ فَرَاعَاتِ الْأَكْسِجِينِ (الْمَرَاكِزِ الَّتِي تَمَّ إِنْشَاؤها وَتَتَصَرَّفُ مِثْلُ الْمَتَبَرَعَةِ بِالْإِلِكْتُرُونِ) [28]. عَنِ طَرِيقِ اسْتِبْدَالِ ذَرَّاتِ الزِّنْكِ أَوْ الْأَكْسِجِينِ فِي الشَّبَكَةِ بِذَرَّاتٍ مُخْتَلَفَةِ الشَّكَاوُفِ.

مِنَ الْمُثْبِرِ لِلْإِهْتِمَامِ أَنْ نَلَاظِحَ أَنَّ التَّطْعِيمَ بِعُنْصُرِ الْأَلْمِينِيومِ يَثْقُلُ مِنْ تَزْكِيزِ الزِّنْكِ فِي الْمَوْضِعِ الْخَلَّائِيِّ، وَبِالتَّالِيِ يَثْقُلُ مِنْ سُرْعَةِ اكْتِسَادَةِ الزِّنْكِ [29]. قَدْ تَكُونُ هَذِهِ الظَّاهِرَةُ ذَاتَ أَهْمِيَّةٍ كَبِيرَةٍ لِأَنَّهَا سَتَقِلُّ إِلَى حَدِّ كَبِيرٍ مِنْ إِمْتِنَاعِ الْأَكْسِجِينِ، وَالَّذِي كَانَ أَحَدَ الْأَسْبَابِ الرَّئِيسِيَّةِ لِخَدِّ مِنْ اسْتِخْدَامِ ZnO كَمَوْصِلِ شَقَافٍ.

فِي الْمُمَارَسَةِ الْعَمَلِيَّةِ، يَبِيحُ الْحُصُولُ عَلَى نِصْفِ نَاقِلٍ مِنَ التَّوَعِ n فَقَطْ عَنِ طَرِيقِ التَّطْعِيمِ. يُمَكِّنُ أَنْ تَكُونَ مُعَدَّلَاتُ التَّطْعِيمِ الَّتِي تَمَّ الْحُصُولُ عَلَيْهَا عَالِيَةً جِدًّا (فِي حُدُودِ  $10^{20}$  atome/cm<sup>3</sup>)، وَمَا يَجْعَلُ إِمْكَانِيَّةَ تَحْقِيقِ مُقَاوَمَةٍ مُنْخَفِضَةٍ جِدًّا فِي حُدُودِ  $10^{-4}$  cm [30].

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

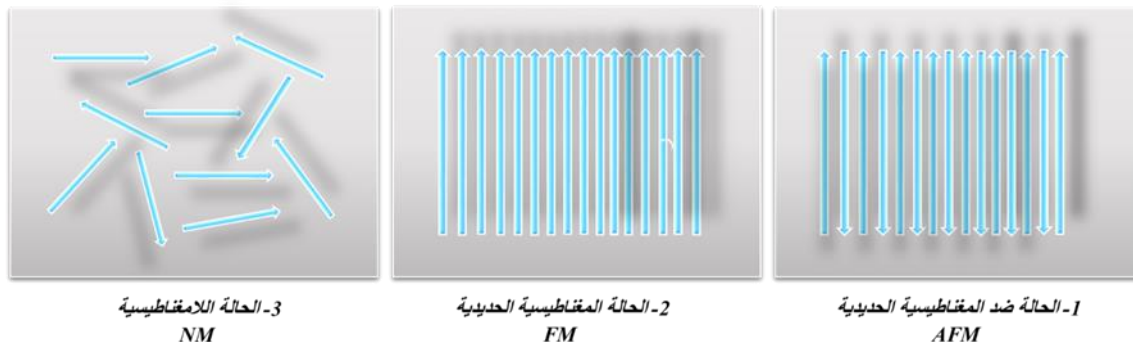
تَعْتَمِدُ قُدْرَةُ الْمَادَّةِ عَلَى أَنْ تَكُونَ مَحْفَرًا فِي نِظَامٍ مُعَيَّنٍ عَلَى طَبِيعَتِهَا الْكِيمِيَاءِيَّةِ وَخِصَائِصِ سَطْحِهَا. حَيْثُ تَعْتَمِدُ فَعَالِيَّةُ أَكْسِيدِ الزِّنْكِ عَلَى طَرِيقَةِ تَحْضِيرِهِ. يَرْجِعُ ذَلِكَ أَسَاسًا إِلَى التَّنَاسُقِ فِي الشَّبَكَةِ الْبُلُورِيَّةِ، وَإِلَى خِصَائِصِ أَشْبَاهِ التَّوَاقِلِ (الشَّوَاغِرِ، وَالدَّرَّاتِ فِي الْمَوْضِعِ الْخَلَّائِيِّ) [31].

يَسْتَعْمَدُ أَكْسِيدُ الزِّنْكِ كَمَحْفِرٍ وَمُسْتَشْعِرٍ غَازٍ مِثْلَ: H<sub>2</sub>S [32]، CO<sub>2</sub> [33] وَ H<sub>2</sub> [34]. يُمَكِّنُ أَنْ يَعْمَلَ كَمَحْفِرٍ كِيمِيَاءِيٍّ صَوْنِيٍّ لِعَدَدٍ مُعَيَّنٍ مِنَ التَّفَاعُلَاتِ مِثْلَ: تَحْضِيرِ بِيروكسيدِ الْهَيْدْرُوجِينِ [35] أَوْ أَكْسَادَةِ الْفِينُولَاتِ [36]. يَبِيحُ اسْتِخْدَامَ الْأَعْشِيَّةِ الرَّقِيقَةِ مِنْ ZnO لِتَحْفِيزِ إِرْزُقِ الْمِيثِيلِينِ [37-39].

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

إِنَّ كَثِيرًا مِنَ الْمَوَادِّ الْمَوْجُودَةِ فِي الطَّبِيعَةِ هِيَ مَرْكَبَاتٌ لَا مَغْنَطِيسِيَّةَ وَعِنْدَ تَطْبِيقِ حَقْلِ مَغْنَطِيسِيٍّ خَارِجِيٍّ تَكْتَسِبُ الْبَعْضُ مِنْهَا خَاصِيَّةَ التَّمَعْنَطِ، عَلَى الْمَسْتَوَى الْإِلِكْتُرُونِيِّ حَيْثُ تَضَطُّفُ الْإِلِكْتُرُونَاتِ تَحْتَ تَأْتِيرِ الْحَقْلِ الْمَغْنَطِيسِيِّ الْخَارِجِيِّ بَعْدَهُ طَرِيقٌ كَمَا هُوَ مُوَضَّحٌ فِي الشَّكْلِ (3.I):

- الحَالَة المِغناطِيسِيَّة الحَديديَّة وَتَكُون جِهَة الإِلِكترُوناتِ كُلِّها في جِهَة الحَقْل.
- حَالَة ضِدِّ المِغناطِيسِيَّة الحَديدة وَتَكُون جِهَة الإِلِكترُوناتِ في جِهَة وَعَكْس جِهَة الحَقْل، كما أَنَّ هَذِهِ المَوادِّ يُمكنُ أَنْ تُعَبِّرَ مِنَ الحَالَة المِغناطِيسِيَّة وَضِدِّ المِغناطِيسِيَّة إِلَى الحَالَة اللامِغناطِيسِيَّة إِذ رَفَعْنَا دَرَجَة الحَرارةِ إِلَى حَدِّ مُعَيَّن تُسَمَّى دَرَجَة حَرارةِ كُوري.



### الشُّكْل (3.I): حَالَات تَوَاجِدِ السِّيَّيْنِ الإِلِكترُونِي.

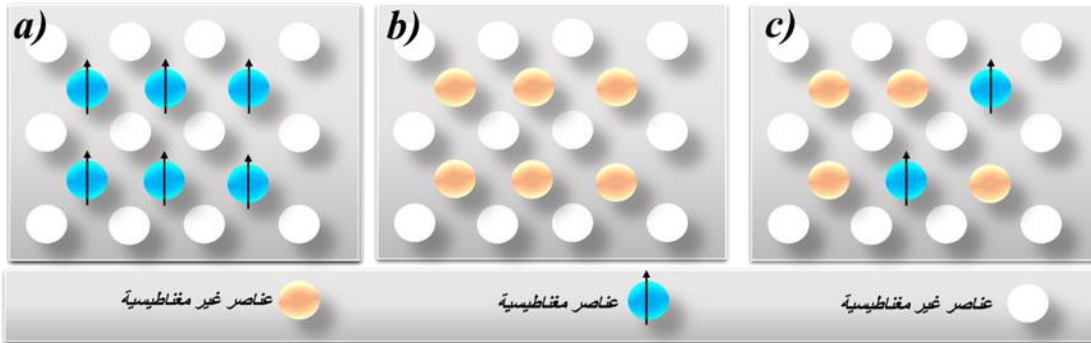
تَتِمُّ دِراسةُ الخِصائصِ المِغناطِيسِيَّةِ لِلطَّبَقَاتِ الرِّقِيقَة في مَجَالٍ وَاسِعٍ لِلبَحْثِ وَلا سِيَّما أَنْصافِ التَّوَالِفِ المُخَفَّفَة المِغناطِيسِيَّة (DMS). سَمَّيْتُ انصافِ التَّوَالِفِ المُخَفَّفَة نِسبَةً لِتَغْوِيضِ كَمِّيَّةٍ مِنَ دَرَاتِها بِدَرَاتِ لَهَا عَزمُ مِغناطِيسِي. قَصَدَ الحُصُولُ عَلَى انصافِ تَوَالِفِ ذاتِ خِصائصِ الكِترُونِيَّةِ وَصُويَّةٍ وَمِغناطِيسِيَّةٍ في نَفْسِ الوَقْتِ. كما إِنَّهُ يَفْتَحُ لَنَا آفاقاً كَبيرَةً في مَجَالِ الإِلِكترُونِيكِ الأِسِينِي [40]. يُمكنُ الحُصُولُ عَلَيْها بِزِيادَة كَمِّيَّةٍ مِنَ دَرَاتِ مادَّةٍ ما ذاتِ خِصائصِ مِغناطِيسِيَّةٍ مِثْلُ الحَديدِ، الكُوبالتِ، المَنعِينِ... إلخ إلى المادَّةِ الأَم نِصفِ التَّاقِلَة. يُمكنُ أَنْ تَجْتَمِعَ الخِصائصِ الكَهْرَبائِيَّةِ وَالصُّويَّةِ في هاتِهِ المَوادِّ مَعَ الخِصائصِ المِغناطِيسِيَّةِ لِلمَوادِّ الحَديديَّةِ، وَقَدْ تَبَيَّنَ أَنَّ أكْسيدَ الزنكِ لما نُضيفُ اليه عُنصرَ الكُوبالتِ Co، تُظهِرُ مِغناطِيسِيَّةً ضَعيفَةً في دَرَجَة حَرارةِ كُوريِّ القَريبَة مِنْ دَرَجَة حَرارةِ العُرْفَة، بَينما التَّطعيمُ بِعُنصرِ المِغنيزيومِ (Mn)، يَحْتَوِي عَلَى تَرائِبِ قُوِّيِّ ضِدِّ المِغناطِيسِيَّةِ (Antiferromagnetic) بَعْدَ تَسْلِيطِ الصُّوءِ عَلَيْها كما لُوحِظَ أَنَّهُ في حَالَة التَّطعيمِ بـ: (Mn)، يُظهِرُ شَكْلَيْنِ مادَّةٍ مُضادَّةٍ لِلِمِغناطِيسِيَّةِ (Antiferromagnetic) في حَالَة أكْسيدِ الزنكِ (ZnO-Type n) وَمادَّةٍ حَديديَّةٍ المِغناطِيسِيَّةِ (Ferromagnetic) في حَالَة أكْسيدِ الزنكِ (ZnO-Type p) [41, 42].

## 1.5.3.I. عَائِلَاتُ أَنْصَافِ التَّوَاقِلِ الْمَغْنَطِيسِيَّةِ

أَنْصَافُ التَّوَاقِلِ الْمَغْنَطِيسِيَّةِ يُمكنُ أَنْ تَنْقَسِمَ إِلَى عَائِلَتَيْنِ كَبِيرَتَيْنِ هُمَا: أَنْصَافُ التَّوَاقِلِ حَيْثُ الْعَنَاصِرِ الْمَغْنَطِيسِيَّةِ تُشَكِّلُ شَبَكَةَ دُورِيَّةً، وَأَنْصَافُ التَّوَاقِلِ الْمَغْنَطِيسِيَّةِ الْمُخَفَّفَةَ حَيْثُ الْعَنَاصِرِ الْمَغْنَطِيسِيَّةِ تَكُونُ مُوزَّعَةً دَاخِلُ الشَّبَكَةِ فِي شَكْلِ عَشَوَائِيٍّ.

## ✓ أَنْصَافُ التَّوَاقِلِ مَعَ الْعَنَاصِرِ الْمَغْنَطِيسِيَّةِ لَهَا شَبَكَةُ دُورِيَّةِ

يَتَكَوَّنُ هَذَا الْقِسْمُ فِي الْمَادَّةِ نِصْفَ نَاقِلَةٍ بِحَيْثُ كَمِّيَّةٌ كَبِيرَةٌ مِنَ الْعَنَاصِرِ الْمَغْنَطِيسِيَّةِ (عَنَاصِرِ اِنْتِقَالِيَّةِ، عَنَاصِرِ أَرْضِيَّةِ نَادِرَةٍ) تَدْخُلُ فِي الْمَادَّةِ لِتَنْتَظِمَ فِي شَبَكَةِ دُورِيَّةِ مَعَ ذَرَاتِ الْمَادَّةِ الْأَمِّ دَاخِلَ الشَّبَكَةِ الْبُلُورِيَّةِ كَمَا هُوَ مُوَضَّحٌ فِي الشُّكْلِ (4.I)، تَسْمَى هَذِهِ الْمَوَادُّ أَنْصَافَ التَّوَاقِلِ الْمَغْنَطِيسِيَّةِ ذَاتِ التَّرْكِيزِ الْعَالِيِّ (Concentrated Magnetic Semiconductors) وَعَلَيْهِ أَنْ الْبِنْيَةَ الْبُلُورِيَّةَ لِهَذِهِ الْمَادَّةِ تَخْتَلِفُ بِشَكْلِ كَبِيرٍ عَنِ الْمَادَّةِ التَّقْلِيدِيَّةِ وَتَكْتَسِبُ أَهْمِيَّةً كَبِيرَةً خَاصَّةً فِي صِنَاعَاتِ الْمِيكْرُو إِيْلِكْتْرُونِيَّةِ.



a. أَنْصَافُ التَّوَاقِلِ حَيْثُ الْعَنَاصِرِ الْمَغْنَطِيسِيَّةِ تُشَكِّلُ شَبَكَةَ دُورِيَّةِ.

b. أَنْصَافُ تَوَاقِلُ التَّقْلِيدِيَّةِ بِدُونِ عَنَاصِرِ مَغْنَطِيسِيَّةِ.

c. أَنْصَافُ تَوَاقِلُ مَغْنَطِيسِيَّةِ مُخَفَّفَةَ حَيْثُ الْعَنَاصِرِ الْمَغْنَطِيسِيَّةِ تَنْوَرِّعُ بِشَكْلِ عَشَوَائِيٍّ.

الشُّكْلِ (4.I): مَخْتَلَفُ أَنْصَافِ التَّوَاقِلِ ذَاتِ الْعَنَاصِرِ الْمَغْنَطِيسِيَّةِ.

## ✓ أَنْصَافُ التَّوَاقِلِ مَعَ الْعَنَاصِرِ الْمَغْنَطِيسِيَّةِ الْمُخَفَّفَةَ بِشَكْلِ عَشَوَائِيٍّ

نُمَيِّزُ مِنْ خِلَالِ الْمَادَّةِ الْأَصْلِيَّةِ النِّصْفِ النَّاقِلَةِ، عِدَّةُ أَنْوَاعِ ذَاتِ الْعَنَاصِرِ الْمَغْنَطِيسِيَّةِ الْمَتَوَضَّعَةِ بِشَكْلِ عَشَوَائِيٍّ.

- a. نوع (III-V) حَيْثُ نَجِدُ بَيْنَ عُنْصُرَيْنِ عُنْصُرٍ مَغْنَطِيسِيٍّ.
- b. نوع (IV) يعتمد على Ge، Si مطعم بعناصر Cr<sup>[43]</sup>، Mn<sup>[44]</sup>، Ni<sup>[45]</sup>، Fe<sup>[43]</sup>.
- c. نوع (IV-VI) مثل العناصر Pb<sub>1-X</sub>YSnXMnYTe<sup>[46]</sup>.
- d. نوع (II-VI) مثل CdMTe<sup>[47]</sup> و ZnMO<sup>[48]</sup> بحيث M (أيونٌ مِنْ سِلْسَلَةِ الْمَعَادِنِ الْإِنْتِقَالِيَّةِ).
- e. أكاسيد نصف ناقلية TiO<sub>2</sub><sup>[49]</sup>، SnO<sub>2</sub><sup>[50]</sup>، HFO<sub>2</sub><sup>[51]</sup>.

يوضح الجدول (2.I) مُخْتَلِفُ عَنَاصِرِ (DMS).

الجدول (2.I): يُمَثِّلُ عَنَاصِرِ DMS فِي الْجَدْوَلِ الدَّوْرِيِّ.

3d

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 ضَغْطٍ مِيكَانِيكِيٍّ عَلَى الْمَادَّةِ لِتَوْليِدِ جَهْدٍ كَهْرَبَائِيٍّ وَالْعَكْسِ. تَعْتَبِرُ طَبَقَاتُ أُكْسِيدِ الزِّنْكَ أَوَّلَ مَادَّةٍ كَهْرُو انضغاطية. حَيْثُ أَظْهَرَ Song et al التَّأثيرَ الكهرو انضغاطيَّ لِأُكْسِيدِ الزِّنْكَ<sup>[52]</sup>. تَتَحَوَّلُ الطَّاقَةُ المِيكَانِيكِيَّةُ إِلَى كَهْرَبَاءٍ عِنْدَ ثَنِي سِلْكَ ZnO. هَذَا يُسَبِّبُ ظُهُورَ الشَّحْنَاتِ الكَهْرَبَائِيَّةِ (كَهْرُو انضغاطية). لِذَلِكَ فَهُو مُرَشَّحٌ جَيِّدٌ لِتَنْقُلِ الشَّحْنَةَ، كَمَا أَصْبَحَ مَادَّةً جَيِّدَةً لِلْأَقْطَابِ الكَهْرَبَائِيَّةِ<sup>[53]</sup>. وَمِنْهُ فَإِنَّ أُكْسِيدَ الزِّنْكَ عِنِّي بِشَكْلِ اسْتِثْنَائِيٍّ بِالْعَدِيدِ مِنَ الْخِصَائِلِ الفيزيائية (الضوئية والكهربائية والميكانيكية) الَّتِي تَعْتَمِدُ عَلَى التَّشْكِْلِ وَحَالَةِ سَطْحِ الْمَادَّةِ. وَيَسْتُخْدَمُ كَمَوَادِّ كَهْرُو انضغاطية فِي مَجَالِ حَسَّاسَاتِ الْغَازِ وَالمِيكَانِيكِ الْحَرَارِيِّ. كَمَا تُوجَدُ عِدَّةُ أَعْمَالٍ أُخْرَى بِالْخِصَائِلِ الكهروانضغاطية لِ ZnO الْمُطَعَّمِ بِالفناديوم (V) مِنْ طَرَفِ Q Fan et al<sup>[54]</sup>.

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

تتكوّن الطَّبَقَاتُ الرَّقِيقَةُ مِنْ تَرْتِيبِ لِعَنَاصِرٍ مَادَّةٍ أَوْ عِدَّةِ مَوَادِّ مُتَرَسِّبَةٍ فِي بُعْدَيْنِ (مستوي)، بِحَيْثُ يَكُونُ البُعْدُ الثَّالِثُ صَغِيرًا جِدًّا، وَهُوَ مَا يُعْرَفُ بِالسَّمَكِ، وَالْفَرْقُ الْأَسَاسِيُّ بَيْنَ المَادَّةِ يَكْمُنُ فِي الحَالَةِ الصَّلْبَةِ (ثَلَاثَةُ أبعادٍ) وَحَالَةِ الطَّبَقَاتِ الرَّقِيقَةِ، فِي الحَالَةِ الْأُولَى يَتِمُّ إِهْمَالُ تَأْثِيرِ الحُدُودِ الحَبِيبِيَّةِ وَكَذَلِكَ الْأَسْطَحِ فِي الحَوَاصِّ الفيزيائية والكيميائية، عَلَى العَكْسِ مِنْ ذَلِكَ، فِي حَالَةِ الطَّبَقَاتِ الرَّقِيقَةِ تَلْعُبُ الحُدُودُ الحَبِيبِيَّةُ (السَّطْحِيَّة) دَوْرًا كَبِيرًا فِي الخِصَائِصِ الفيزيائية للمنتج النهائي، وَالمِيزَةُ الرَّئِيسِيَّةُ الثَّانِيَّةُ أَنْ مَادَّةَ الطَّبَقَةِ الرَّقِيقَةِ تَتَكَثَفُ دَائِمًا عَلَى الرِّكَيزَةِ أَوْ الحَامِلِ، وَلِهَذَا المِيزَةُ أَهْمِيَّةٌ كَبِيرَةٌ، لِأَنَّهَا يُؤَثِّرُ بِشَكْلِ مُبَاشِرٍ عَلَى الخِصَائِصِ الفيزيائية للطبقات [55].

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

تَسْتَدْعِي ظَاهِرُهُ نُمُو النَّوَاةِ دِرَاسَةَ الإِسْتِقْرَارِ الدِّيْنَامِيكِيِّ الحَرَارِيِّ لِلْمَرَاكِجِ بِالإِضَافَةِ إِلَى حَرَكِيَّةِ إِنتِقَالِهَا، وَالتِّي يَمَكِّنُ تَفْصِيلَهَا إِلَى ثَلَاثِ مَرَاكِجٍ. هِيَ التَّنْوِيَّةُ تُنْبِجُ عَدَدًا كَبِيرًا مِنَ البُلُورَاتِ الصَّغِيرَةِ (النوى) بِتَوَازِعِ صَيِّقِ الحَجْمِ. فِي المَرَحَلَةِ الثَّانِيَّةِ، تَنُمُو النوى الَّتِي تَمَّ إِنْشَاؤها بِحَجْمِ كَافٍ بِسُرْعَةٍ عَلَى حِسَابِ المَرَحَلَةِ السَّابِقَةِ حَتَّى يَدْبَقَ مَرَحَلَةٌ وَاحِدَةٌ قَطُّ. وَالمَعْرُوفَةُ بِاسْمِ الأَلْتِحَامِ، تَنُمُو حَبِيبَاتِ المَرَحَلَةِ الجَدِيدَةِ فِي الحَجْمِ عِنْدَمَا تَتَجَمَّعُ لِتَقْلِيلِ المُحتَوَى الحَرَارِيِّ السَّطْحِيِّ الحُرِّ. تَنُمُو الحُبُوبِ الأَكْبَرَ (الأَكْثَرُ إِسْتِقْرَارًا) عَلَى حِسَابِ الأَصْغَرِ. وَبالتالي، يَتِمُّ تَقْلِيلُ عَدَدِ الحُبُوبِ بِشَكْلِ كَبِيرٍ خِلَالَ هَذِهِ المَرَحَلَةِ. يَمَكِنُ مَلاحِظَةُ نُمُو الطَّبَقَاتِ الرَّقِيقَةِ وَفَوْقَ ثَلَاثِ أَنْمَاطٍ مُوَضَّحَةٍ فِي الشَّكْلِ (5.I):

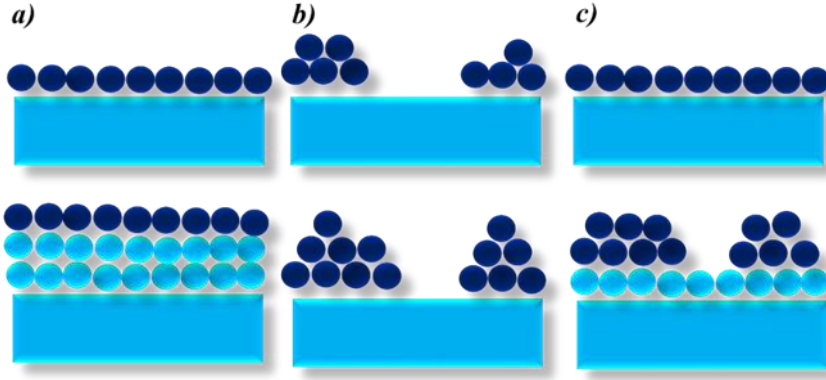
- نَمَطٌ نُمُو ثُنَائِي الأبعادِ  $2d$  حَيْثُ تَتَرَسَّبُ الذَّرَائِثُ أَعْشِيَّةً عَلَى حَدِّةٍ عَلَى الرِّكَيزَةِ وَعَادَةً مَا تَسْمَى نَمَطٌ

(Frank-Van der Merwe).

- نَمَطٌ نُمُو ثَلَاثِي الأبعادِ حَيْثُ تَنُمُو الأَعْشِيَّةُ الرَّقِيقَةُ عَمُودِيًّا عَلَى سَطْحِ الرِّكَيزَةِ فِي مَجْمُوعَاتٍ وَتُسَمَّى

(Volmer-Weber).

- النَمَطُ المَخْتَلَطُ، الَّذِي يُسَمَّى (Stanski-krastanov)، هُوَ مَزِيجٌ بَيْنَ التَّمُودَجِينِ السَّابِقَيْنِ.



الشَّكْل (5.I): نَمَازِجُ نُمُوِّ الطَّبَقَاتِ الرَّقِيقَةِ.

### 5.I. تَقْنِيَّاتُ تَرْسِيبِ الطَّبَقَاتِ الرَّقِيقَةِ

إِنَّ التَّطْبِيقَاتِ الوَاسِعَةَ وَالْمُهَمَّةِ الطَّبَقَاتِ الرَّقِيقَةَ دَفَعَتِ البَاحِثِينَ إِلَى اسْتِخْدَامِ طُرُقٍ مُخْتَلِفَةٍ لِتَحْضِيرِهَا وَنَتِيجَةَ لِلتَّطَوُّرِ العِلْمِيِّ فَقَدْ تَطَوَّرَ تَحْضِيرُ الطَّبَقَاتِ وَأَصْبَحَتْ عَلَى دَرَجَةِ عَالِيَةٍ مِنَ الدِّقَّةِ فِي تَحْدِيدِ سَمَكِ الطَّبَقَةِ وَتَجَانُسِهِ وَيُمْكِنُ تَفْسِيْمُ طُرُقِ التَّحْضِيرِ إِلَى نَوْعَيْنِ أَسَاسِيَيْنِ فِيزِيَاءِيَةٍ وَكِيمَاءِيَةٍ:

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

تَقْنِيَّةُ التَّرْسِيبِ بِالطَّرْقِ الفِيزِيَاءِيَةِ لَدَيْهَا مَزَايَا أَكْثَرُ مِنَ التَّرْسِيبِ الكِيمَاءِيِيِّ، عَلَى سَبِيلِ المِثَالِ الطَّبَقَاتِ تَكُونُ أَكْثَرَ كَثَافَةً وَمُرَافِقَةً العَيْنَةِ 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 اللَّيْزِرِيِّ) المَوْضَحَ فِي الشَّكْل (6.I). تَتَضَمَّنُ هَذِهِ التَّقْنِيَّةُ تَرْكِيزَ إِشْعَاعِ لَيْزِرٍ شَدِيدِ الكَثَافَةِ عَلَى سَطْحِ الهَدَفِ، حَيْثُ يَتِمُّ امْتِصَاصُ الحَرَمَةِ جُزْئِيًّا. يَتِمُّ تَجْرِيدُ كَمِيَّةٍ كَبِيرَةٍ مِنَ المَادَّةِ المُرَادِ تَرْسِيبِهَا عَلَى شَكْلِ بَحَارٍ كَثِيفٍ مُضِيءٍ (بلازما)، تَعْتَمِدُ عَتَبَةُ كَثَافَةِ الطَّاقَةِ الَّتِي تُنْشَأُ مِنْهَا عَلَى المَادَّةِ المُسْتَهْدَفَةِ، وَتَشَكُّلُهَا وَخِصَائِصِ مَصْدَرِ اللَّيْزِرِ مِثْلُ الطُّوْلِ المَوْجِيِّ وَمُدَّةِ النَّبْضِ [56].

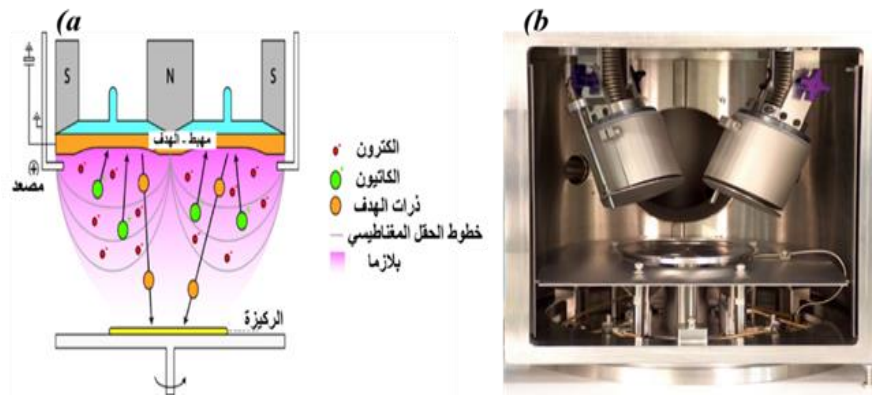


الشكل (6.I): (a) : رسم بياني (b) : صورة لمبدأ الاستئصال بالليزر [56].

تتراوح عتبه أشعة الليزر من النوع فوق البنفسجي بشكل عام من 10 إلى  $50 \text{ MW/cm}^2$  ، للنبضات الزمنية في نطاق النانو ثانية [57]. تقع الركيزة 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 [56]. تم تحضير العديد من الطبقات الرقيقة بهذه الطريقة منها ZnO المطعم بالتحاس [58].

### 2.1.5.I. الرش المهبطي (Sputtering)

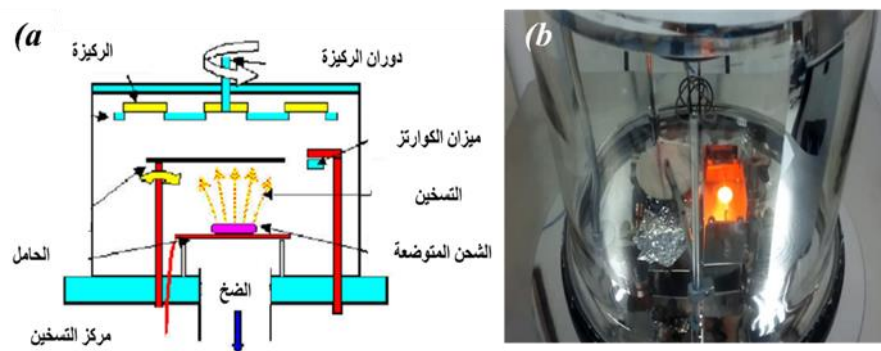
يوضح الشكل عملية الترسيب بطريقة الرش المهبطي الشكل (7.I). حيث تم إخراج ذرات السطح من الهدف بواسطة الذرات المتأينة لغاز محايد مثل الأرجون ونقلها إلى الركيزة. يمكن أن يكون المعدن المستخدم من الذهب أو الألومنيوم أو الكروم. تتم عملية المعدن تحت فراغ وتسخين المعدن بتأثير جول عن طريق حث تيار عالي. يتم قياس السمك للطبقات المترسبة بواسطة ميزان كوارتز [59]. ومنه تم تحضير طبقات ZnO المطعم بـ Cu بواسطة A Sreedhar et al [60].



الشكل (7.I) : (a): رَسْمُ بَيَانِي (b): صورة لِمَبْدَأِ الرَّشِّ الْمَهْطِيّ.

### 3.1.5.I التبخير (Evaporation)

تَتِمُّ عَمَلِيَّةُ التَّرْسِيبِ بِطَرِيقَةِ التَّبْخِيرِ الْمَوْضَحَةِ فِي الشَّكْلِ (8.I). وَذَلِكَ بِالْحُصُولِ عَلَى أَبْخَرَةِ الْمَادَّةِ الْمُرَادِ تَرْسِيبِهَا عَنْ طَرِيقِ تَسْخِينِهَا بِوَسَائِلٍ مُخْتَلِفَةٍ: تَأْثِيرِ جُولٍ أَوْ الْحَثِّ (إِقْتِرَانِ مَوْلِدِ عَالِي التَّرْدُدِ) أَوْ مَدْفَعِ إِكْتُرُونِيٍّ أَوْ شَعَاعِ لَيْزِرٍ أَوْ قَوْسٍ كَهْرَبَائِيٍّ. يَتِمُّ التَّبْخِيرُ تَحْتَ فَرَاغٍ عَالِي (ضَغْطٌ مِنْ  $10^{-4}$ - $10^{-3}$  Pa). إِذَا كَانَ الضَّغْطُ مُنْخَفِضٌ تَكُونُ الرُّوَاسِبُ ضَعِيفَةً الْإِلْتِصَاقِ وَعَالِبًا مَا تَكُونُ غَيْرَ مُتَبَلُّورَةٍ<sup>[61]</sup>. وَاسْتَعْمَلَتْ هَذِهِ الطَّرِيقَةَ فِي تَحْضِيرِ طَبَقَاتِ أَكْسِيدِ الزَّنْكَ الْمَطْمَعِ بِعُنْصُرِ التِّيْكَلِ مِنْ طَرَفِ H Ahmoum et al<sup>[62]</sup>.



الشكل (8.I) : (a): رَسْمُ بَيَانِي (b): صورة لِمَبْدَأِ التَّبْخِيرِ<sup>[63]</sup>.

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

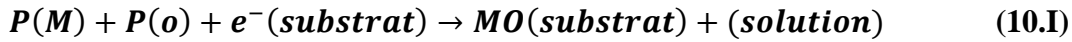
تَسْتُخْدِمُ هَذِهِ الطَّرْقِ لِإِنتَاجِ مَوَادِّ صَلْبَةٍ عَالِيَةِ الأَدَاءِ وَعَالِيَةِ التَّقَاوَةِ حَيْثُ تَعْرُضُ الرِّكِيزَةُ إِلَى مَجْمُوعَةٍ مُنْتَظَرَةٍ مِنَ الأَبْجَرَةِ وَالتِّي تَتَفَاعَلُ عَلَى سَطْحِهَا لِتُعْطِيَ المَادَّةَ المُرَادَ تَرْسِيبِهَا. تُوجَدُ مَجْمُوعَةٌ كَبِيرَةٌ مِنْ طَّرْقِ التَّرْسِيبِ الكِيمِيَاءِيَّةِ مِنْهَا:

#### 1.2.5.I. الكهروكيميائية (Electrodeposition)

تَعْتَمِدُ التَّقْنِيَّةُ الكهروكيميائية لِتَرْسِيبِ الطَّبَقَاتِ الرَّقِيقَةِ المُوَضَّحَةِ فِي الشُّكْلِ (9.I). عَلَى وُجُودِ رَكِيزَةٍ نَاقِلَةٍ مِثْلُ (ITO، FTO). مَن أَجْلُ تَرْسِيبِ الطَّبَقَاتِ عَلَيْهَا وَالعَمَلِ كَمُهَيِّطٍ وَتَسْبِخٍ فِي المَحْلُولِ المَكُونِ مِنْ اِيوناتِ مَعْدِنِيَّةٍ مِنَ الشَّحْنِ المُوَجِبَةِ مِنْ خِلالِ تَطْبِيقِ تَيَّارِ كَهْرَبَائِيٍّ يَعمَلُ عَلَى هِجْرَةِ اِيوناتِ نَحْوِ القُطْبِ السَّالِبِ، بِاتِّجَاهِ الرِّكِيزَةِ بَيْنَ تَحْيِيدِ اِيوناتِ المَعْدِنِ  $M^{n+}$  بِوَاسِطَةِ الالكترونات  $e^-$  الَّتِي يُوفِّرُهَا المُهَيِّطُ الَّتِي يَتَرْسَبُ عَلَيْهِ عَلَى شَكْلِ مَعْدِنٍ كَمَا هُوَ مَوْضِعٌ فِي العَلاقَةِ (9.I):

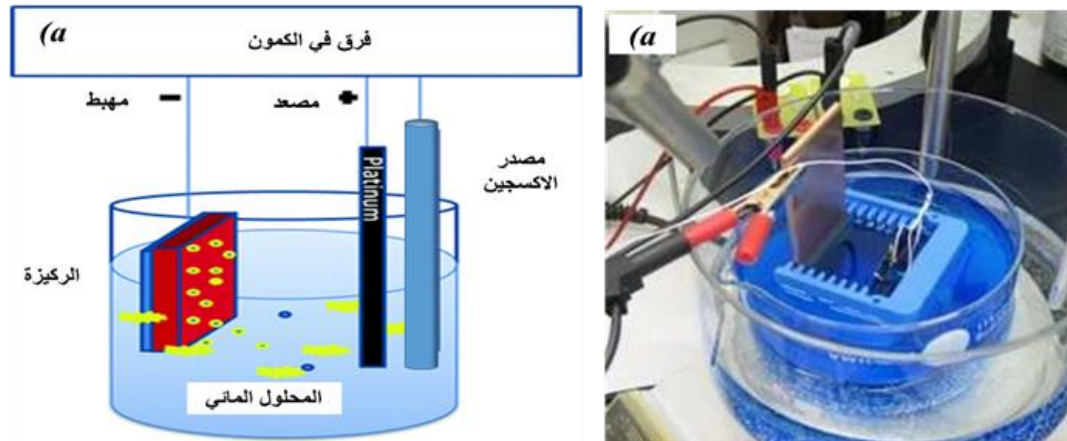


تَحْتَلِفُ آيَةُ التَّرْسِيبِ الكَهْرَبَائِيِّ لِلأُكْسِيدِ عَنِ آيَةِ المَعْدِنِ البَسِيطِ؛ يُمَكِّنُ تَلْخِصُ تَفَاعُلِ تَكْوِينِ الأُكْسِيدِ الكُلِّيِّ عَلَى النَّحْوِ التَّالِي (10.I):



حَيْثُ  $P(M)$  مَصْدَرٌ لِلْمُعْدِنِ وَ  $P(O)$  مَصْدَرٌ الْأَكْسِجِينِ، يَجِبُ إِذَابَةُ الْأَخِيرِ فِي مَحْلُولٍ. كَمَا قَامَ الْعَدِيدُ مِنْ

الْبَاحِثِينَ بِاسْتِخْدَامِ هَذِهِ التَّقْنِيَّةِ مِثْلُ: F Rasouli et al بِتَحْضِيرِ  $ZnO$  الْمَطْعَمِ بِمُغْنَصِرِ النَّحَاسِ [64].

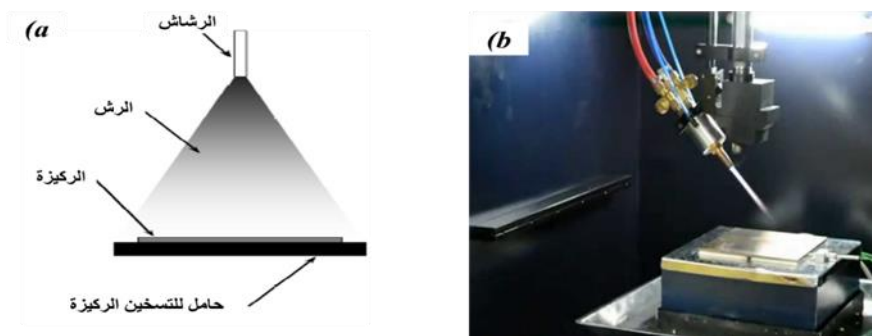


الشَّكْل (9.I): (a) :رَسْمٌ بَيَانِيٌّ (b): صُورَةٌ لِمَبْدَأِ الْكِهْرُوكِيمِيَاءِيَّةِ [65].

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

تَعْتَمِدُ هَذِهِ الطَّرِيقَةُ الْمَوْضَحَةَ فِي الشَّكْلِ (10.I). بَرَشٌ مَحْلُولٌ يَحْتَوِي عَلَى الذَّرَاتِ الْمَادَّةِ الَّتِي يَمَكَّنُ تَرْسِيبَهَا، بِشَكْلِ غَامٍ كَلُورِيدَاتٍ أَوْ نَتْرَاتٍ قَابِلَةٌ لِلذَّوْبَانِ بِسُهولةٍ فِي الْمَاءِ أَوْ الْكُحُولِ. يَتِمُّ رَشُّ الْمَحْلُولِ عَلَى سَطْحِ سَاخِنٍ يَتَرَاوَحُ بَيْنَ 200-500 دَرَجَةِ مَوْيَّةٍ تَسْمُحُ بِتَنْشِيطِ التَّفَاعُلِ الْكِيمِيَاءِيِّ عَلَى السَّطْحِ، وَتَبَخَّرَ الْمَذِيبَاتِ الْمُتَوَاجِدَةَ فِي الْمَحْلُولِ، [66]. حَيْثُ يَحْدُثُ تَفَاعُلٌ كِيمِيَاءِيٌّ يُنتِجُ عَنْهُ طَبَقَةً رَقِيقَةً. وَاسْتَعْمَلَتْ هَذِهِ التَّقْنِيَّةُ بِوَسِطَةِ S Roguai et al لِتَحْضِيرِ

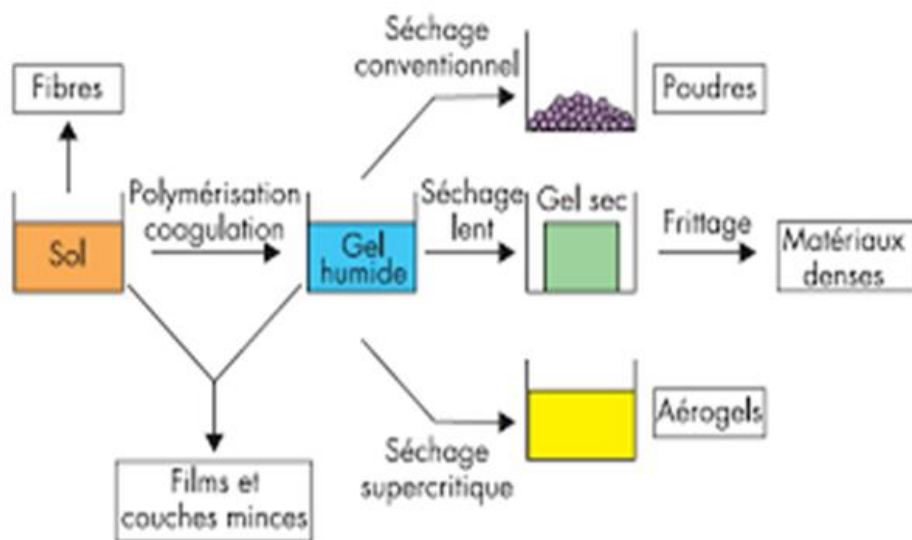
$ZnO$  الْمَطْعَمِ بِCu [67].



الشَّكْل (10.I): (a) :رَسْمٌ بَيَانِيٌّ، (b) : صُورَةٌ لِلرَّشِّ الْكِيمِيَاءِيِّ.

## 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 تَسْتَحْدِمُ فِيهَا سَوَائِلَ خِلَالَ التَّخْضِيرِ لِإِنْتِاجِ طَائِفَةٍ عَرِضَةٍ مِنَ المَوَادِّ العُضْوِيَّةِ وَعَيْرِ العُضْوِيَّةِ، وَمِنْ أَكاسِيدِ المَوَادِّ الفِلْزِيَّةِ (المُعْدِنِيَّةِ). وَتَعْتَبِرُ هَذِهِ الطَّرِيقَةُ صَدِيقَةً لِلْبَيْئَةِ حَيْثُ لَا يُنْبِجُ عَنهَا مَوَادَّ ضَارَّةَ بِالوَسَطِ. كَمَرَحَلَةٍ أُولَى يُنْمَ إِذَابَةُ مَسَاحِيقِ حَبِيبَاتِ المَوَادِّ الأُولِيَّةِ سَابِقَةَ التَّخْضِيرِ وَالتِّي يُطْلَقُ عَلَيَّهَا السَّوَالِفُ Precursors وَنَتِيجَةُ التَّفَاعُلَاتِ المُصَاحِبَةِ لِإِذَابَةِ السَّوَالِفِ فِي المَحْلُولِ الَّدِّي يَكُونُ إِمَّا حَمُضٌ، قَاعِدَةٌ، مَاءٌ، كَحُولٍ، يَتَكَوَّنُ مَا يُعْرَفُ بِاسْمِ الصَّوْلِ 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 أسْطُحٍ لِشُكُلِ مُنْتِجَاتِ فِلْزِيَّةِ وَعَيْرِ فِلْزِيَّةِ حَيْثُ تَتَرَسَّبُ جزيئات عَلَى الأسطح فِي صُورِ طَبَقَاتٍ وَنَسْتَطِيعُ التَّحَكُّمَ فِي سَمَكِهَا وَفَقًا لِلغَرَضِ وَالاسْتِخْدَامِ المَطْلُوبِ كَمَا يَتِمُّ تَرْسِيبُ طَبَقَاتٍ رَقِيقَةٍ عَنِ طَرِيقِ الطَّرْدِ المَرْكَزِيِّ وَهِيَ الطَّرِيقَةُ الَّتِي تَمَّ اسْتِخْدَامُهَا فِي دِرَاسَتِنَا. إِذْ تَعَدُّ هَذِهِ الأَخِيرَةُ، مِنْ أبْسَطِ الطَّرِيقِ

المُستعملة لإنتاج الشَّرَاحِ الأِلِكْتُرُونِيَّةِ وَأَقْلَهَا تَكْلِفَةً كَمَا يَسْتَعْمِدُ المَحْلُولُ النَّاتِجُ فِي تَغْطِيَةِ أَسْطَحِ المَعْدَّاتِ لِحِمَايَتِهَا مِنَ التَّآكُلِ وَالصِّدَأِ....إلخ كما يُمكنُ تَوْظِيْفُ المَحْلُولِ لإِنْتِاجِ مَسَاحِيْقِ الحَبِيْبَاتِ النَانُوِيَّةِ فَائِقَةِ التُّعْمُوْمَةِ.

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 أشكالاً صلبة عالية النقاوة ولكنها غروية وغير متماسكة وتتمتع بلزوجة عالية [68]. يَسْمُحُ اسْتِخْدَامُ المَحَالِيْلِ القَادِرَةِ عَلَى الخُصُوعِ لِعَمَلِيَّةِ إِنْتِقَالِ سَائِلِ-هَلَامٍ، بِتَطْوِيرِ طَبَقَاتٍ رَقِيْقَةٍ يُمكنُ أَنْ يَتَرَاوَحَ سَمَكُهَا بَيْنَ 1 نَانُوْمِترٍ و 1 مايكرومتر. هَذِهِ الخَاصِيَّةُ مُمكنَةٌ بِشَكْلِ خَاصٍ بِفَضْلِ سُهولَةِ الطَّرِيقَةِ، وَالتِّي سَيَتِمُّ تَفْصِيْلُهَا أَدْنَاهُ بِطَرِيْقَتَيْنِ.

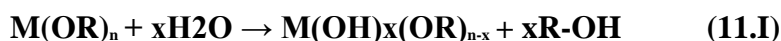
### السوالف (The precursors)

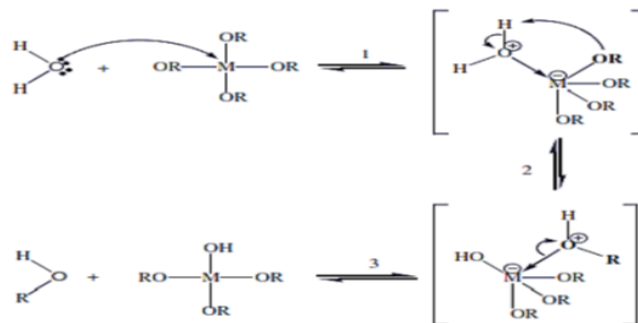
السوالف المَوَادُّ الأَوَّلِيَّةُ المُسْتَعْمَلَةُ عَالِبًا فِي عَمَلِيَّةِ sol-gel هي عبارة عن مواد ذات الصيغة العامة  $M(OR)_n$  حَيْثُ M تُشِيرُ إِلَى مَعْدِنِ التَّكَافُؤِ و R جَذْرٌ مِنَ التَّوَعِ  $(-C_nH_{2n+1})$ . يُمكنُ أَنْ تَكُونَ ذَاتُ نَقَاوَةٍ عَالِيَةٍ جَدًّا وَقَابِلِيَّةٍ ذَوْبَانٍ عَالِيَةٍ فِي مَجْمُوعَةٍ مُتَنَوِّعَةٍ مِنَ المَذِيَّاتِ العُضُويَّةِ. تَمَثَّ دِرَاسَةُ التَّرْكِيبِ وَسُلُوكِ التَّفَاعُلِ والخِصَالِصِ الفِيزِيَاءِيَّةِ لِهَذِهِ المَوَادِّ عَلَى نِطَاقٍ وَاسِعٍ، وَبالتَّالِي، سَيَتِمُّ فَقْطُ تَذَكُّرِ الخِصَالِصِ الرَّئِيسِيَّةِ الأَلَزَمَةِ لِفَهْمِ تَفَاعُلَاتِهَا فِي المَحْلُولِ [69].

- أَلِيَّاتِ تَفَاعُلِ تَخْلِيْقِ سَائِلِ-هَلَامٍ
- تَنْقَسِمُ الأَلِيَّةُ الكِيمِيَاءِيَّةُ لِلتَّحْوُلِ إِلَى مُرَحَلَتَيْنِ:
- التَّحْلُلُ المَائِي الَّذِي يَتَوَافَقُ مَعَ تَفَاعُلِ التَّنْشِيْطِ.
- التَّكثِيْفُ- البَلْمَرَةُ وَهِيَ مَرَحَلَةُ نُمُوِّ السِّلْسَلَةِ [70].

### a. التحلل المائي (Hydrolysis)

يَكشِفُ التَّحْلُلُ المَائِي لِّلسِوَالِفِ العُضُويَّةِ المَعْدِنِيَّةِ عَن مَجْمُوعَةٍ كَحَوْلِ R-OH وَفِي المَعَادِلَةِ (12.I):





الشُّكْل (12.I): آليَّةُ التَّحْلُلِ المَائِيِّ لِلألوكسيداتِ المَعْدِنِيَّةِ [70].

### b. التَّكثِيفُ المَتَعَدِّدُ (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 حَرَكيَّةِ 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 لِلمَوَادِّ الأَوَّلِيَّةِ وَسُرْعَةُ التَّفَاعُلِ دَاخِلَ السَّائِلِ.

#### ✓ إختيَارَ ألوكسيد وَتَرَكِيزَهُ

يَتِمُّ إِجْرَاءُ هَذَا الإختيَارِ وَفَقًّا لِتَفَاعُلِ الألكوكسيد وَنَوْعِ العَيْنَةِ المُرَادِ إِنتَاجِهَا. أَمَّا بِالنَّسَبَةِ لِلتَّرَكِيزِ فِي المَحْلُولِ، فَهوَ مُهِمٌّ بِشَكْلِ خَاصٍ أَثْنَاءَ التَّكثِيفِ؛ فِي الوَاقِعِ، كَلَّمَا كَانَ التَّرَكِيزُ مُنخَفِضًا، كَلَّمَا كَانَتِ الجُزِيئاتُ القَادِرَةُ عَلَى الإِرْتِبَاطِ بِعِيدَةٍ عَن بَعْضِهَا البَعْضَ، مِمَّا يُؤَخِّرُ التَّفَاعُلَاتِ.

#### ✓ المذيب

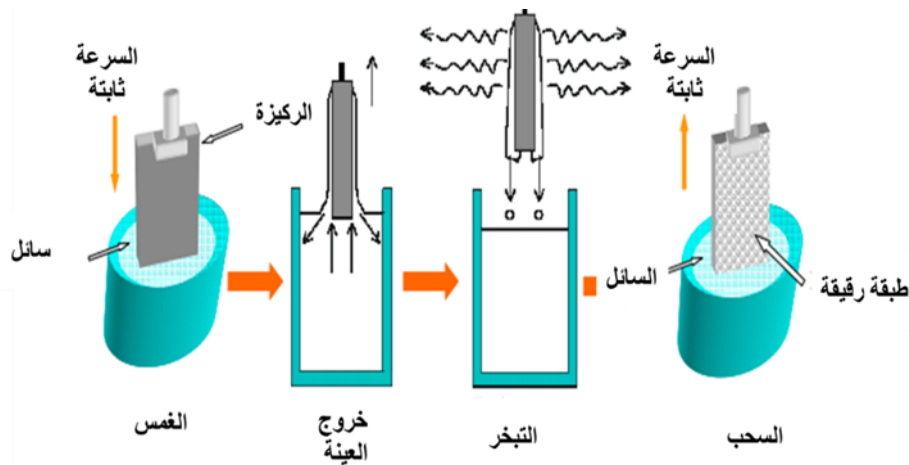
الالكوكسيدات عَيْرَ قَابِلَةٍ لِلَامْتِزَاجِ فِي الْمَاءِ، لِذَلِكَ مِنَ الصَّرُورِيِّ خَلَطَ الْمَوَادِّ الْأَوَّلِيَّةَ وَالْمَاءَ وَاخْتِيارِ المَحْفِزِ، فِي مَذِيبِ مُشْتَرَكٍ. مِنَ الْأَفْضَلِ بَعْدَ ذَلِكَ إِسْتِخْدَامِ الكُحُولِ الْمُقَابِلِ لِرَابِطِ RO<sup>-</sup> لِأَلْكوكسِيدِ، وَذَلِكَ لِتَجَنُّبِ التَّفَاعُلَاتِ الْمُحْتَمَلَةَ بَيْنَ الْمَكُونَاتِ الْمُخْتَلِفَةِ الَّتِي يَمَكُنُ أَنْ تُعَدَّلَ حَرَكَتُهُ التَّفَاعُلِ. لِذَلِكَ فَإِنَّ سائلِ sol الْبَادِيَّ يَكُونُ بِشَكْلِ عَامِ مَحْلُولِ كُحُولِيٍّ.

#### ✓ دَرَجَةُ حُمُوضَةِ الْمَحْلُولِ (اخْتِيارِ المَحْفِزِ)

بِالنَّظَرِ إِلَى الْأَيَّاتِ الَّتِي يَنْطَوِي عَلَيْهَا تَكْوِينُ هلامِ، يَبْدُو مِنَ الْوَاضِحِ أَنَّ الْأَسَّ الهِيدْرُوجِينِيَّ سَيَلْعَبُ دَوْرًا مُهِمًّا فِي تَطْوِيرِ التَّفَاعُلَاتِ؛ فِي الْوَاقِعِ، لَا تَمَلُكُ أَيوناتِ H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> و OH<sup>-</sup> نَفْسُ التَّأثيرِ عَلَى نَوْعِي التَّفَاعُلِ: H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> الكَاتيونِ، الَّذِي يَجْذِبُ بِالْأَكْسِجِينِ، يُسَهِّلُ إِسْتِبدَالَ مَجْمُوعَاتِ OR بِواسِطَةِ OH<sup>-</sup> (التَّحَلُّلِ الْمَائِيَّ)، بَيْنَمَا OH<sup>-</sup> أَيْتُونِ يَنْجَذِبُ بِواسِطَةِ الْمَعْدِنِ الْكَهْرَبِيَّ M، وَيُفْضِلُ تَكْوِينُ رَابِطَةِ R-O-M (التَّكثِيفِ).

#### 3.2.5.I. الغمَس

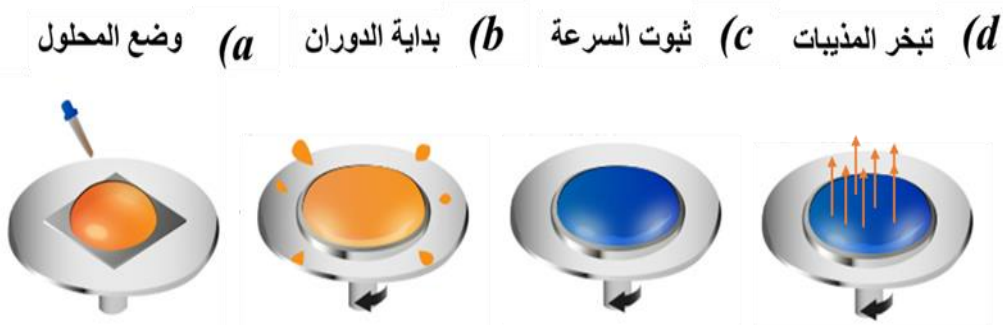
تَتَضَمَّنُ هَذِهِ الطَّرِيقَةُ وَالْمُوضِحَةُ فِي الشُّكْلِ (13.I). عَمَرُ الرِّكِيْزَةِ فِي الْمَحْلُولِ وَإِزَالَتِهَا فِي ظَلِّ ظُرُوفِ مَحْكَمَةٍ وَمُسْتَقَرَّةٍ لِلْعَائِيَّةِ لِلْحُصُولِ عَلَى سِمَاكَةِ غِشَاءٍ قَابِلَةٍ لِلتَّكْرَارِ. أثنَاءِ الصُّعُودِ، يَتَدَفَّقُ السَّائِلُ عَلَى الرِّكِيْزَةِ. فِي نِهَائَةِ التَّدْفُقِ، يَنْتَمُ تَعْطِيقَةُ الرِّكِيْزَةِ بِطَبَقَاتٍ مُوحَّدَةٍ. وَتَتَمَثَّلُ الْمَرَاجِلُ الْمُخْتَلِفَةُ لِلطَّلَاءِ بِالْعَمَسِ. الْخَطْوَةُ الْأُولَى (التَّفْع) تَأْتِيهِ صَبِيلٌ عَلَى الْعَمَلِيَّةِ. الْخَطْوَةُ الثَّانِيَّةُ: الْأِسْتِخْرَاجُ بِسُرْعَةٍ ثَابِتَةٍ. خِلَالَ هَذِهِ الْخَطْوَةِ يَنْتَمُ تَصْرِيْفُ الْمَحْلُولِ وَتَبْخُرِ المَذِيبِ مِنَ الْجُزْءِ الْخَارِجِ. تَنْسْتَمِرُّ هَاتَانِ الطَّاهِرَتَانِ عِنْدَ أَخَذِ الْعَيْنَةِ مِنَ الْمَحْلُولِ [71]. قَامَتِ Chahra Boukaous et al بِاسْتِعْمَالِ هَذِهِ الطَّرِيقَةِ فِي تَخْضِيرِ أُكْسِيدِ الزِّنْكَ الْمُطْعَمِ بِالنَّحَاسِ [72].



الشُّكْل (13.I): رَسْمٌ تَجْرِيْبِيٌّ لِطَرِيقَةِ الْعَمْسِ [71].

## 3.2.5.I. الطَّرْدُ الْمَرْكَزِيُّ

تَعْتَبِرُ تَقْنِيَةُ الطَّرْدِ الْمَرْكَزِيِّ الْمَوْضُوحَةَ فِي الشُّكْل (14.I). مِنْ أَسْهَلِ طُرُقِ التَّرْسِيبِ ذَلِكَ أَنهَا دَأَتْ تَكْلِفَةً مُنْخَفِضَةً، سَهْلَةً الْإِسْتِعْمَالِ كَمَا يُمَكِّنُ التَّحَكُّمَ بِسُهولةٍ فِي سَمَكِ الطَّبَقَاتِ خِلَالَ مَرَاكِجِ التَّرْسِيبِ [73]. تَنْقَسِمُ هَذِهِ الْأَخِيرَةُ إِلَى أَرْبَعِ مَرَاكِجِ أَسَاسِيَّةٍ وَهِيَ تَحْضِيرُ الْمَحْلُولِ الْمُتَجَانِسِ الذَّرَجِ [74]. ثَانِيًا تَرْسِبِ الطَّبَقَاتِ النَانَوِيَّةِ ثَالِثًا إِزَالَةَ الْمَذِيبَاتِ الْمُسْتَعْمَلَةِ فِي التَّحْضِيرِ تَحْتَ دَرَجَةِ حَرَارَةٍ مِنْ 100-300 دَرَجَةِ مَبْئُوتَةٍ وَلِلْحُصُولِ عَلَى السَّمَكِ الْمَطْلُوبِ تَكَرَّرَ الْعَمَلِيَّتَيْنِ الثَّانِيَّةِ وَالثَّلَاثَةِ عِدَّةَ مَرَّاتٍ وَأَحْيَرًا الْحُصُولِ عَلَى طَبَقَاتٍ مُتَجَانِسَةٍ دَأَتْ تَرْكِيبِ بَلُورِيٍّ تَعَالِجِ الْعَيْنَاتِ حَرَارِيًّا تَحْتَ دَرَجَةِ حَرَارَةٍ تَنْتَرَاوِحُ بَيْنَ 400-1000 دَرَجَةِ مَبْئُوتَةٍ [75]. وَاسْتَعْمَلَتْ تَقْنِيَةَ Spin coating بِوَسِطَةِ الْعَدِيدِ مِنَ الْبَاحِثِينَ فِي تَحْضِيرِ طَبَقَاتِ ZnO الْمَطْعَمِ بِالْعَنَاصِرِ مِثْل: Co [76] ، Cu [77].



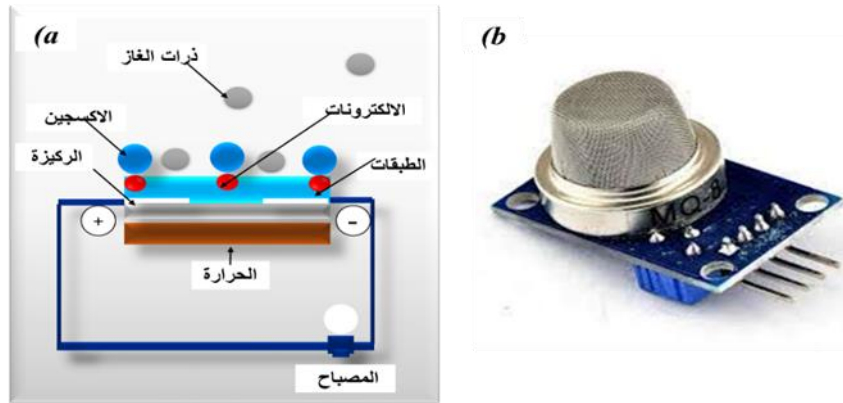
الشُّكْل (14.I): رَسْمٌ تَجْرِيْبِيٌّ لِطَرِيقَةِ الطَّرْدِ الْمَرْكَزِيِّ.

## 6.I. تَطْبِيقَاتُ أُكْسِيدِ الزِّنْكَ

## 1.6.I. الطَّبَقَاتُ الرَّقِيقَةُ لـ ZnO

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

تَعْتَبِرُ انصافِ التَّوَاقِلِ مِثْلَ  $SnO_2$  [78]،  $In_2O_3$  [79] أَوْ  $ZnO$  [80] ذَاتَ فَجْوَةٍ كَبِيرَةٍ تَعْتَمِدُ نَاقِلِيَّتَهَا بِشِدَّةٍ عَلَى طَبِيعَةِ الْعَازِ الْمُحِيطِ وَذَلِكَ مِنْ خِلَالِ امْتِزَاجِ ذَرَاتِ هَذَا الْآخِيرِ وَحَسَّاسِيَّتِهَا كَمَا هُوَ مُوَضَّحٌ فِي الشُّكْلِ (15.I). وَبِالتَّالِي فَإِنَّ وُجُودَ الْعَازِ مِثْلَ ( $CO$ ، الهيدروكربونات،  $H_2$  ...) سَيُؤَدِّي إِلَى زِيَادَةٍ فِي نَاقِلِيَّتِهِ انصافِ التَّوَاقِلِ فِي حِينِ أَنْ وُجُودَ عَازٍ مُؤَكْسِدٍ سَيُؤَدِّي إِلَى سُلُوكٍ مُعَاكِسٍ. تَرْتَبِطُ عَتَبَةُ الْكَشْفِ، وَالتَّكَاثُرِ، وَالْإسْتِفْرَازِ بِمُزُورِ الْوَقْتِ اِرْتِبَاطًا وَثِيقًا بِالْمَوَادِّ الْمُسْتَحْدَمَةِ، سِوَاءَ كَانَتْ تَكُونُهَا أَوْ شَكْلُهَا أَوْ حَالَةُ سَطْحِهَا [81، 82].



الشُّكْلِ (15.I): (a) :رِسْمٌ بَيَانِي، (b) : صُورَةٌ لِحَسَّاسِ الْعَازِ.

## 2.1.6.I. سَبِينِ الْكُتْرُونِيكِ (Spintronic)

يُعَدُّ Spintronic أَوْ Spin Electronics مَوْضُوعَ بَحْثٍ حَدِيثٍ وَمَبْدَأَهُ بَيْنَ الْإِلِكْتُرُونِيَّاتِ وَالْمَغْنَطِيسِيَّةِ؛ ذَلِكَ بِاسْتِخْدَامِ سَبِينِ الْإِلِكْتُرُونِ، بِالإِضَافَةِ إِلَى شَحْتِيَّتِهِ، لِتَشْفِيرِ الْمَعْلُومَاتِ. فِي الْوَاقِعِ، تَعْتَمِدُ الْإِلِكْتُرُونِيَّاتُ الْكِلَاسِيكِيَّةُ عَلَى التَّحْكَمِ فِي الْحَامِلَاتِ (الْإِلِكْتُرُونَاتِ وَالتُّقُوبِ) مُعْظَمُ الْمَكُونَاتِ مَصْنُوعَةٌ مِنْ أَشْبَاهِ الْمَوْصِلَاتِ، وَالسَّلِيلِيكُونِ. تَتَضَمَّنُ هَذِهِ التَّقْنِيَّةُ عَمَلِيَّاتٍ مُعَقَّدَةً مِنَ الْحَفْنِ وَإِعَادَةِ التَّرْكِيبِ لِلْحَوَامِلِ (الْإِلِكْتُرُونَاتِ وَالتُّقُوبِ)، وَالَّتِي يَمَكِّنُ أَنْ تَتَنَوَّعَ خِصَائِصُهَا عَنْ طَرِيقِ التَّطْعِيمِ بِالْعُنَاصِرِ الْمَغْنَطِيسِيَّةِ أَوْ عَنْ طَرِيقِ إِنتَاجِ بِنَى بِلُورِيَّةٍ عَيْرٍ مُتَجَانِسَةٍ فِي طَبَقَاتٍ رَقِيقَةٍ مُتَعَدِّدَةٍ. تَسْتَعْدِمُ هَذِهِ الْخِصَائِصُ الْكَمُومِيَّةُ لِلْإِلِكْتُرُونَاتِ؛ هَذِهِ الشَّخَنَاتِ الْكَهْرَبَايِيَّةِ فِي حَرَكَةِ دَوْرَانِيَّةٍ مُغْنَطِيسِيَّةٍ. حَيْثُ تَمَّ إِهْمَالُ الدَّوْرَانِ

تَمَامًا حَتَّى ذَلِكَ الْحِينِ فِي تَطْبِيقَاتِ الإِلِكْتُرُونِيَّاتِ الدَّقِيقَةِ الكِلَاسِيكِيَّةِ، إِلَى طُهورِ ظَوَاهِرِ فِيزِيَايَّةِ جَدِيدَةٍ تَقْدُمُ مَنظُورَاتٍ مُبِيدَةٍ لِلإِهْتِمَامِ لِتَخْزِينِ المَعْلُومَاتِ (السُّرْعَةُ، التَّبْدِيلَ وَالإِسْتِهْلَاكَ...). هَذَا هُوَ السَّبَبُ فِي أَنَّ سَبِينَ الكِتْرُونِ أَتَارَتْ إِهْتِمَامًا شَدِيدًا بِالبَاحِثِينَ كَبْدِيلِ لِلإِلِكْتُرُونِيَّاتِ الكِلَاسِيكِيَّةِ، الَّتِي أَصْبَحَ تَضْعِيفُهَا أَكْثَرَ تَعْقِيدًا. حَيْثُ أَنَّ الدِّرَاسَاتِ الحَدِيثَةَ الَّتِي تُجْرَى إِهْتَمَّتْ بِأَكْسِيدِ الزِّنْكِ المُطْعَمِ بِالعُنَاصِرِ المِغْنَطِيسِيَّةِ (انصاف التَّوَاقِلِ المِغْنَطِيسِيَّةِ المُخَفَّفَةِ DMS) مِثْلُ: Fe [83]، Co [84]، Ni [85] و Cu [86]. إِلَى جَانِبِ التَّحْدِي المُثِيرِ لِلإِهْتِمَامِ المُتَمَثِّلِ فِي وُجُودِ مَادَّةِ مِغْنَطِيسِيَّةِ حَدِيدِيَّةِ فِي دَرَجَةِ حَرَارَةِ العُرْفَةِ.

### 3.1.6.I. حِمَايَةُ ضِدِّ الأَشْعَةِ فُوقَ البَنْفَسَجِيَّةِ (UV protection)

مَنْ إِهْمُ التَّطْبِيقَاتِ لِأَكْسِيدِ الزِّنْكِ قَدَّرْتَهُ عَلَى إِمْتِصَاصِ ضَوْءِ الأَشْعَةِ فُوقَ البَنْفَسَجِيَّةِ تَجْعَلُهُ مُرَشَّحًا رَئِيسِيَا لِوَقَايَاتِ الشَّمْسِ. عِلَاجِيَّةُ (مُنْتَجَاتِ الطَّاقَةِ وَالْعِنَايَةِ) أَوْ لِلإِسْتِخْدَامِ الوَقَائِي (وَاقِي مِنَ الشَّمْسِ). بِالنِّسْبَةِ لِلتَّطْبِيقَاتِ الصَّنَاعِيَّةِ، يَتِمُّ فَرُضُ قُبُودِ الشَّقَافِيَّةِ: يَجِبُ أَلَّا تَمْتَصُّ المَادَّةُ فِي الظَّاهِرِ. يُمَكِّنُ بَعْدَ ذَلِكَ أَنْ تَكُونُ هَذِهِ المَادَّةُ شَقَافَةً أَوْ يَبْضَاءَ إِعْتِمَادًا عَلَى شَكْلِهَا وَالْوَسِيطِ الَّذِي تَنْشَتْ فِيهِ. كُلُّ شَيْءٍ يَعْتمِدُ عَلَى مُعَامِلِ الإِنْكِسَارِ وَحَجْمِ الجُسيمَاتِ. تَمَّ تَحْوِيلُ التَّطْبِيقِ الأَسَاسِيِّ لَهَا. تَمَّ إِسْتِخْدَامُ طَبَقَاتِ ZnO و TiO<sub>2</sub> ذَاتِ الشَّقَافِيَّةِ العَالِيَةِ فِي الأَشْعَةِ المُرْتَبِي لِحِمَايَةِ الوَحْدَاتِ الكَهْرُوضَوِيَّةِ مِنَ الأَشْعَةِ فُوقَ البَنْفَسَجِيَّةِ بِوَسِيطَةِ W Johansson et al [87].

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

تَعْتَبِرُ الخَلَايَا الشَّمْسِيَّةُ أَنْظَمَةَ مَصْنُوعَةً مِنْ مَوَادِّ نَصِفِ نَاقِلَةٍ قَادِرَةٍ عَلَى تَحْوِيلِ الطَّاقَةِ الشَّمْسِيَّةِ إِلَى طَاقَةِ كَهْرَبَايَّةٍ. حَيْثُ يُنَمَّ إِمْتِصَاصِ طَاقَةِ الفُوتُونَاتِ لِتَحْرِيرِ حَامِلَاتِ الشَّحْنَةِ مِنْ عِصَابَةِ التَّكَافُؤِ إِلَى عِصَابَةِ التَّحْلِ. إِنَّ إِسْتِخْدَامَ أَكْسِيدِ الزِّنْكِ الَّذِي يَتَمَتَّعُ بِخِصَائِصٍ جَيِّدَةٍ مِثْلُ: النَّاقِلِيَّةِ الجَيِّدَةِ وَالشَّقَافِيَّةِ فِي الضَّوِّءِ المُرْتَبِي كَأَحْرَ طَبَقَةٍ لِلخَلِيَّةِ الشَّمْسِيَّةِ لِمُرُورِ الضَّوِّءِ وَالتَّيَّارِ الكَهْرَبَائِيِّ مِمَّا جَدَّبَتْ هَذِهِ الخِصَائِصِ العَدِيدَ مِنَ البَاحِثِينَ لِإِسْتِعْمَالِهِ كَتَّطْبِيقِ لِلخَلَايَا الشَّمْسِيَّةِ [88].

### 2.6.I. مسحوق ZnO

تَعْتَبِرُ صِنَاعَةُ المَطَاطِ أَكْبَرَ مُسْتَهْلِكِ لِأَكْسِيدِ الزِّنْكِ بِنِسْبَةِ 57% مِنَ السُّوقِ. كَمِّيَّتُهُ صَغِيرَةٌ مُضَافَةً، مِنْ 3 إِلَى 5%، تَنْشَطُ عَمَلِيَّةُ الفُلْكَنَةِ. كَمِّيَّتُهُ أَكْبَرُ، مِنْ 20 إِلَى 30%، تَعْمَلُ عَلَى تَحْسِينِ التَّوَصِيلِ الحَرَارِيِّ، وَمُقَاوَمَةِ التَّائِجِ،

وإبطاء شَيْخُوخَةِ الْمَطَّاطِ. تَسْتَعْمِدُهُ صِنَاعَةُ الطَّلَاءِ أَيْضًا كَثِيرًا لِأَنَّهَا تَوْفُرُ قُوَّةَ إِخْفَاءٍ كَبِيرَةٍ وَاحْتِفَاطًا أَفْضَلُ بِالْأَلْوَانِ وَمَتَانَةً أَكْبَرَ وَحِمَايَةً ضِدَّ الْأَشْعَةِ فَوْقَ الْبِنْفَسَجِيَّةِ، نَظَرًا لِقَدْرَتِهَا عَلَى إِمْتِصَاصِ هَذِهِ الْأَشْعَةِ. كَمَا تَدْخُلُ فِي صِنَاعَةِ السِّيْرَامِيكِ وَتَشَارِكُ فِي صِنَاعَةِ الرَّجَاجِ وَالبُورْسَلِينَ، لِأَنَّهَا تَقَلُّلُ مِنْ مُعَامِلِ التَّمَدُّدِ وَتَحْسُنُ ثَبَاتِ الْجَهْدِ [89]. يُمَكِّنُ اسْتِخْدَامُهُ فِي حَالَةِ وُجُودِ كَيْمِيَّاتٍ صَغِيرَةٍ مِنْ أَكْسِيدِ الْمَعَادِنِ (البزموث، البراسيوديميوم)، فَإِنَّ أُكْسِيدَ الزَّنْكَ لَهُ خِصَائِصَ كَهْرَبَائِيَّةَ غَيْرِ خُطْبِيَّةٍ مُمْتَازَةٍ. هَذَا يَسْمَحُ بِاسْتِخْدَامِهِ عَلَى نِطَاقٍ وَاسِعٍ فِي حِمَايَةِ الْأَجْهَزَةِ الْإِلِكْتُرُونِيَّةِ وَخَاصَّةً فِي الْمَحَطَّاتِ الْكَهْرَبَائِيَّةِ عَالِيَةِ الْجَهْدِ [90, 91]. أَخِيرًا، يَتَمَنَّعُ هَذَا الْمَرْكَبُ بِمَرَايَا أُخْرَى مِثْلُ عَدَمِ سِمِّيَّتِهِ وَتَوْفَرِهِ بِشَكْلِ كَبِيرٍ وَقَلِهِ سَعْرِهِ.

## 7.I. الخَاتِمَةُ

لَقَدْ تَطَرَّفْنَا فِي هَذَا الْفَصْلِ إِلَى الْأَكْسِيدِ النَّاقِلَةِ الشَّقَافَةِ بِشَكْلِ تَامٍ إِذْ يَعْتَبَرُ أُكْسِيدَ الزَّنْكَ ضِمْنَ هَذِهِ الْفِتَّةِ لَهُ خِصَائِصَ هَامَةً إِذْ تَدْخُلُ فِي الْعَدِيدِ مِنَ الْمُكَوِّنَاتِ الصَّنَاعِيَّةِ، بِالإِضَافَةِ أَنَّهُ مَادَّةٌ كَهْرُو إِجْهَادِيَّةٌ وَعَيْرُ سَامٍ وَعَيْرُ مُكَلِّفٍ وَمُتَوَفِّرٍ بِشَكْلِ كَبِيرٍ هَذَا دَفَعْنَا لِلْبَحْثِ عَنْ خَوَاصِّ جَدِيدَةٍ وَاعَدَّةٍ لِهَذَا الْمَرْكَبِ بِإِضَافَةِ عَنَاصِرٍ أُخْرَى إِلَيْهِ (التطعيم). كَمَا نَظَرْنَا لِإِلِيَّةِ نُمُو الطَّبَقَاتِ الرَّقِيقَةِ وَمُخْتَلِفِ طُرُقِ التَّرْسِيْبِ بِحَيْثُ تَوْضِحُ لَنَا مِنْ خِلَالِ هَذَا الْعَمَلِ أَنَّ طُرُقَ التَّمْوِضِ عَدِيدَةٌ وَمُخْتَلِفَةٌ إِخْتِلَافًا جَوْهَرِيًّا لَكِنَّ لَا يُمْكِنُ تَفْضِيلَ وَاحِدَةٍ عَنِ الْأُخْرَى لِأَنَّ كُلَّ طَرِيقَةٍ تَمْلِكُ إِجْهَادِيَّاتٍ وَسَلْبِيَّاتٍ وَكُلُّ مِنْهَا مُنَاسِبَةٌ دُونَ غَيْرِهَا لِتَرْسِبِ طَبَقَاتِ بِمِلْزَاتٍ مُعَيَّنَةٍ حَيْثُ يَرْجِعُ اسْتِخْدَامُ هَذِهِ الطُّرُقِ إِلَى الْوَصُولِ إِلَى خِصَائِصِ مَعْيَنَةٍ فِي الْمَنْتَجِ 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]. S. Benramache, B. Benhaoua, O. Belahssen, The crystalline structure, conductivity and optical properties of Co-doped ZnO thin films, *Optik*, 125 (2014) 5864-5868.
- [14]. 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.
- [15]. 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.
- [16]. 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.
- [17]. 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.
- [18]. P. Shewale, Y. Yu, UV photodetection properties of pulsed laser deposited Cu-doped ZnO thin film, *Ceramics International*, 43 (2017) 4175-4182.
- [19]. W.C. Martin, Electron configuration and ionization energy of neutral atoms in the ground state, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 2007-2008.
- [20]. 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.

- [21]. 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.
- [22]. J. Jousot-Dubien, *Nouveau Traité de Chimie Minérale*, Vol. 5, in, Masson & Cie, Paris, 1962.
- [23]. 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.
- [24]. V. Travnikov, A. Freiberg, S. Savikhin, Surface excitons in ZnO crystals, *Journal of luminescence*, 47 (1990) 107-112.
- [25]. 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.
- [26]. 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.
- [27]. 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.
- [28]. 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.
- [29]. 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.
- [30]. T.L. Chu, S.S. Chu, Thin film II-VI photovoltaics, *Solid-State Electronics*, 38 (1995) 533-549.
- [31]. G.C. Bond, *Heterogeneous catalysis*, (1987).
- [32]. 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.
- [33]. 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.
- [34]. 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.
- [35]. 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.
- [36]. 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.
- [37]. 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.
- [38]. 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.
- [39]. 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.
- [40]. 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.
- [41]. E.-C. Lee, K.-J. Chang, Ferromagnetic versus antiferromagnetic interaction in Co-doped ZnO, *Physical Review B*, 69 (2004) 085205.

- [42]. 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.
- [43]. 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.
- [44]. 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.
- [45]. 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.
- [46]. A. Łusakowski, P. Bogusławski, T. Story, Band structure and topological phases of  $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Mn}_y\text{Te}$  by ab initio calculations, arXiv preprint arXiv:2010.00874, (2020).
- [47]. 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.
- [48]. 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.
- [49]. Z. Shayegan, C.-S. Lee, F. Haghighat, TiO<sub>2</sub> photocatalyst for removal of volatile organic compounds in gas phase—A review, *Chemical Engineering Journal*, 334 (2018) 2408-2439.
- [50]. 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.
- [51]. 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.
- [52]. Z.L. Wang, J. Song, Piezoelectric nanogenerators based on zinc oxide nanowire arrays, *Science*, 312 (2006) 242-246.
- [53]. 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.
- [54]. 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.
- [55]. A. Mosbah, Elaboration et caractérisation de couches minces d'oxyde de zinc, (2009).
- [56]. S. Tricot, Comparaison des procédés d'ablation par faisceau laser et par faisceau d'électrons pour la croissance de couches minces, in, 2008.
- [57]. S. Amara, Caractérisation optique et structurale des couches minces d'oxydes complexes pour applications photoniques, in, 2018.
- [58]. 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.
- [59]. L. Yang, Caractérisation de couches minces de ZnO élaborées par la pulvérisation cathodique en continu, in, Littoral, 2012.
- [60]. 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.
- [61]. N. Bouhssira, Elaboration et caractérisation des couches minces d'oxyde de zinc par évaporation, (2005).

- [62]. 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.
- [63]. بخوش, هواري, ELECTRONIC STRUCTURE AND OPTICAL PROPERTIES OF NANOSTRUCTURED MATERIALS, in, Ziane Achour University of Djelfa, 2019.
- [64]. 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.
- [65]. 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.
- [66]. S. Abed, Elaboration et caractérisation de couches minces d'oxyde de Zinc obtenues par Spray Pyrolyse, (2005).
- [67]. 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.
- [68]. م. عبدالقادر, دراسة الطبقات الرقيقة ذات الخاصية المغناطيسية, in, Université Mohamed Boudiaf, M'sila, 2017.
- [69]. 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.
- [70]. S. Sallard, Etudes électrochimiques de cinétiques de polycondensation sol-gel et de la fractalité des xérogels, in, 2004.
- [71]. 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.
- [72]. 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.
- [73]. 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.
- [74]. 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.
- [75]. 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.
- [76]. 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.
- [77]. 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.
- [78]. 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.
- [79]. D. Zhang, Z. Yang, P. Li, X. Zhou, Ozone gas sensing properties of metal-organic frameworks-derived In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> hollow microtubes decorated with ZnO nanoparticles, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 301 (2019) 127081.
- [80]. 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.
- [81]. 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.
- [82]. Z.L. Wang, Nanobelts, nanowires, and nanodiskettes of semiconducting oxides—from materials to nanodevices, *Advanced Materials*, 15 (2003) 432-436.

- [83]. 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.
- [84]. 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.
- [85]. 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.
- [86]. 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.
- [87]. 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.
- [88]. 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.
- [89]. A. Moezzi, A.M. McDonagh, M.B. Cortie, Zinc oxide particles: Synthesis, properties and applications, Chemical engineering journal, 185 (2012) 1-22.
- [90]. 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.
- [91]. A. Bouchekhlal, 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 فرعٌ من البصريات الذي يصف سلوك الأمواج الكهرومغناطيسية في الأوساط اللاخطية، وهي الأوساط التي يستجيب فيها الاستقطاب العازل  $P$  بشكلٍ 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 علاقةً تجريبيةً تربط امتصاص الضوء بخصائص الوسط الذي يمرُّ عبره. اكتشف هذا القانون من قبل Pierre Bouger في عام 1729 ثم تبناه لامبرت في عام 1760 وأخيرًا قدم بير في عام 1852 التركيز، وأعطاه الشكل الذي يستخدم في أغلب الأحيان.

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

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

إذا قُمتنا بإشعاع مجموعة ذرات أو جزيئات بموجة كهرومغناطيسية لا يمكن تجاهل مجالها الكهربائي مقارنةً بالمجال الكهربائي الدري (بترتيب  $10^{10}$  V/m)، فإن الوسط المادي الذي يتفاعل مع الموجة الكهرومغناطيسية المنتشرة ذلك لتعديلها، حيث أن التفاعل في بعض الأحيان لا يخترم مبادئ التناوب والتراكب. هنا ندخل مجال التفاعلات غير الخطية. الآثار 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<sup>[1]</sup>. تصاعفت الاكتشافات الضوئية اللاخطية. حيث أصبحت تفتتة التصوير لهم استعماليتها<sup>[2]</sup>. ونلاحظ مساهمتها أيضًا في دراسة بنية المادة ذلك عن طريق التحليلات الضوئية، وتصميم وتركيب مواد جديدة في تكنولوجيا الليزر<sup>[3]</sup>، الاتصالات<sup>[4]</sup> والطب<sup>[5]</sup>... 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 طواهره، وانعكاساتها الكبيرة في الأبحاث والصناعة. وأدى انتشارها أساسًا في كيميائية عمل الليزر [6]، جيل توافقي [7]، المضخّمات [8]. ان إمكانية دراسة التحليل الطيفي اللاخطي لعبت دورًا مهمًا في مجالات متنوعة مثل: المواد الماصة القابلة للإشباع دورًا أساسيًا في توليد نبضات قصيرة جدًا لليزر. وتفتح 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، يُنتج عن تفاعل الحقل الكهربائي  $E$  والمغناطيسي  $H$  مع المادة تفاعل إزاحة كهربائية  $D$  والتحريض المغناطيسي  $B$  وتتحقق في أي وسط مادي وذلك وفقًا للوحدات  $MKS^2$  مما تشكل معادلة ماكسويل من خلال العلاقات التالية [12].

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

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

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

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

ويُنتج عن التفاعل مع الوسط المادي كثافة التيار  $D$  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  $\mathcal{H}=(H,t)$ .  
في حالة وسط عازل غير مغناطيسي مثل أشباه النواقل تُصبح الثوابت كما في العلاقة (7.II).

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

يتم وصف انتشار الضوء من خلال وسائل مادية وفق فرضيات مثل: وسط خطي متجانس، محايد كهربائياً، متناحي وغير مغناطيسي. بواسطة معادلة الانتشار (8.II) وباستنتاج معادلة الانتشار 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 (الاستقطاب)، 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 الالكترن بالذرة  $|\vec{E}_0| \approx 10^{11} \text{ V/cm}$

من أجل ذرة الهيدروجين  $|\vec{E}_0| \approx 10^9 \text{ V/cm}$ . من أجل انصاف النواقل  $|\vec{E}_0| \approx 10^7 \text{ V/cm}$

عندما تكون شدة المجال التي تم انشاؤها بواسطة الليزر ضعيفة مقارنة بالمجال الكهربائي الذري، ذلك إضافة شروط الترتيب بتقريبات تايلور من خلال  $\vec{P}(r,t) = F(\vec{E}(r,t))$ . ويتم وصف الاستقطاب 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.

### 2.3.II. الاستقطاب والخصائص اللاخطية

عند تساوي الحقل الكهربائي المطبق والسائد بين الالكترونات والايونية، تكثف علاقة استقطاب 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 احدى خصائص التفاعل بين الموجة الكهرومغناطيسية والوسط. حيث يرتبط ارتباطا مباشرا بقرينة انكسار الوسط. بالنسبة للمواد التي تملك مركز تناظر، تكون الحساسية الصوتية اللاخطية من الدرجة الثانية  $\chi^{(2)}$  والرابعة  $\chi^{(4)}$  معدومة. يمكن إنشاء المجال الكهربائي في مادة ما بواسطة مصدر واحد أو أكثر بترددات مختلفة وبتجاهات مختلفة من الانتشار أو الاستقطاب. من خلالها يمكن ان نسلط الضوء في عملنا هذا على الظواهر المتعلقة بالاستقطاب اللاخطي وبالضبط الحساسية الصوتية اللاخطية من الدرجة الثالثة  $\chi^{(3)}$  وفق العلاقة (12.II).

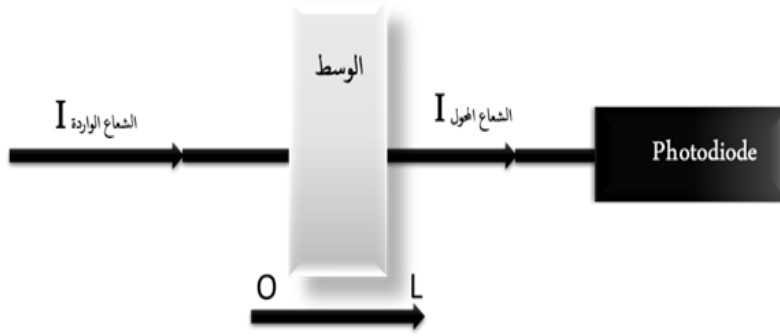
$$\vec{P}(t) = \chi^{(3)}\vec{E}^3 \quad (12.II)$$

### 4.II. النفاذية الخطية واللاخطية

#### 1.4.II. وسط امتصاص خطي

ان التحويلات الخطية في المادة تكون بانتشار موجة على المحور (Z) من خلال وسط متجانس وذلك لخضوعها

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 التقايد 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 التقايد ثابتة، منه يكون الامتصاص خطي ويتمثل في ثلاث

حالات:

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

## 2.4.II. وَسَطُ اِمْتِصَاصِ اللّاحِطِي

انّ إنتشار الموجة على طول المحور (Z) في وَسَطِ طُولِهِ (L) حَيْثُ يُخْضَعُ لِامْتِصَاصٍ لَاحِطِيٍّ. انّ شِدَّةَ الاشعاع يُعَبَّرُ عَنْهَا وَفَقَّ الْعَلَاقَةُ (17.II):

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

حيث  $\beta$  مُعَامِلُ اِمْتِصَاصِ اللّاحِطِي فِي الوَسَطِ المُرتَبِطِ بِالْجُزْءِ التَّخْتَلِيِّ لِلْحَسَاسِيَّةِ  $\chi^{(3)}$  مِنْ بِالْعَلَاقَةُ (18.II):

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

هُنَاكَ شَرَطٌ اَسَاسِي لِحُدُوثِ عَمَلِيَّةِ اِمْتِصَاصِ فِي اِنصَافِ التَّوَاقِلِ حَيْثُ انّ طَاقَةَ الفُوتُونِ السَّاقِطَةِ عَلَى المَادَّةِ  $h\nu$

اَقْلُ مِنْ فَجْوَةِ عَصَابَةِ الطَّاقَةِ  $E_g$  وَاكْبَرُ مِنْ نِصْفِ هَذِهِ الطَّاقَةِ  $E_g$  كَمَا هُوَ مُوَضَّحٌ فِي الْعَلَاقَةُ (19.II): [14]

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

وَفِي هَذِهِ الْحَالَةِ تُصْبِحُ مُعَادَلَةُ التَّفَازِيَّةِ وَفَقَّ الْعَلَاقَةُ (20.II):

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

مِنْ خِلَالِ المُعَادَلَةِ نُلَاحِظُ انّ الرِّسْمَ البَيَانِي لِشِدَّةِ الضَّوِّ فِي الوَسَطِ بِدَلَالَةِ شِدَّةِ الضَّوِّ السَّاقِطَةِ بِالشَّكْلِ  $y = x/(ax+1)$ ، حَيْثُ  $a = \beta L$ . اِذَا كَانَ  $(y=0, x=0)$  يُمَكِّنُ الْقَوْلُ اِنَّهُ اِذَا كَانَ هُنَاكَ اِمْتِصَاصٌ يَجِبُ انّ تَكُنْ مَوْجَةٌ سَاقِطَةٌ.

## 3.4.II. اِمْتِصَاصٌ فِي وَسَطِ حُطِّيٍّ وَلاَحِطِيٍّ

فِي وُجُودِ اِمْتِصَاصِ حُطِّيٍّ وَلاَحِطِيٍّ، يَتِمُّ اِعْطَاءُ الثَّبَائِنِ فِي شِدَّةِ المَوْجَةِ عَلَى طُولِ المِحْوَرِ (Z) بِوَاسِطَةِ الْعَلَاقَةِ

(21.II):

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

حَيْثُ  $\alpha$  مُعَامِلُ اِمْتِصَاصِ الحُطِّيِّ وَ  $\beta$  مُعَامِلُ اِمْتِصَاصِ اللّاحِطِيٍّ وَتَكْتَبُ شِدَّةُ اِمْتِصَاصِ الْعَلَاقَةُ (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 الإمتصاص الواردة والممتصة تكتب 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 وسطٍ لخطيٍّ ومركزٍ

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

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

إذا كانت في وسطٍ ذات خواص متوحدة 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  $n = n_0 + n_2 I$

توضح هذه العلاقة أنه يمكن وصف تأثير شعاع الليزر على الوسط من خلال اختلاف مؤشر الانكسار. حيث

يوصف تأثير Kerr الضوئي. إذا كانت  $\chi^{(3)} < 0$  موجبة فإن معامل الانكسار يزداد مع شدة الحزمة مركز الحزمة، حيث

تكون شدة قصوى. ونحو النهايات ينخفض مؤشر الانكسار بسبب وجود مجال خارجي. تصبح المناطق المحيطة لشعاع

الليزر منحنية وتترب من المحور. نعرف هذه الظاهرة بالتركيز الذاتي. في هذه الحالة، يلعب الوسط دور العدسة

المتقاربة.

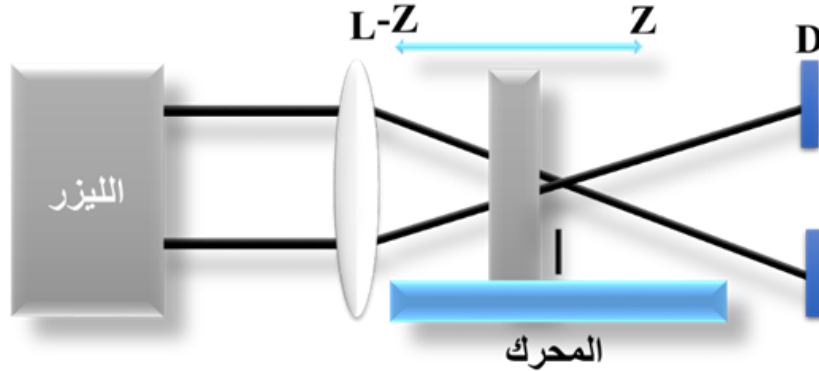
على العكس من ذلك، إذا كانت  $\chi^{(3)} > 0$ ، يتناقض مؤشر الانكسار بكثافة، وتحدث ظاهرة إلغاء الصبغ البؤري الذاتي (العدسة المتباينة).

يُنْجَعُ عن تأثير Kerr الضوئي إنبشار أبطأ للضوء عالي الكثافة (مع زيادة  $n$ ). اعتماداً على وقت الاستجابة، يُمكن أن تكون الأصول المادية للمؤثر غير الخطي مختلفة:

- نشوء 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):

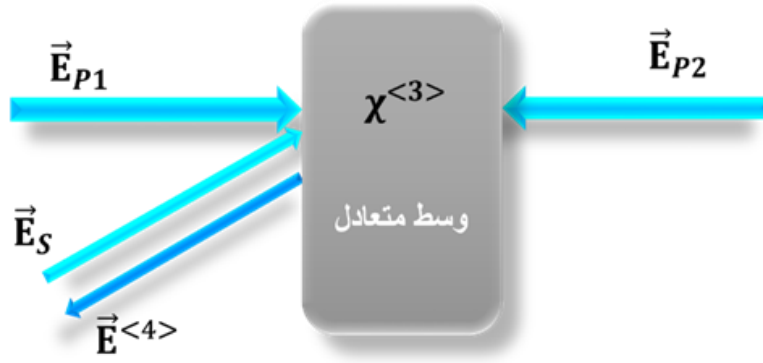


الشكل (2.II): رسم تخطيطي لتجربة Z-scan.

ان التأثير اللاخطي يعتمد على شدة الحزمة، موضع العينة بالنسبة الى محور العدسة. حيث يتم قياس الشباين في الشدة الناتجة كدالة لموضع العينة بالنسبة للمحور Z. الرسم البياني للتقاذية 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 يُنتج 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):

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

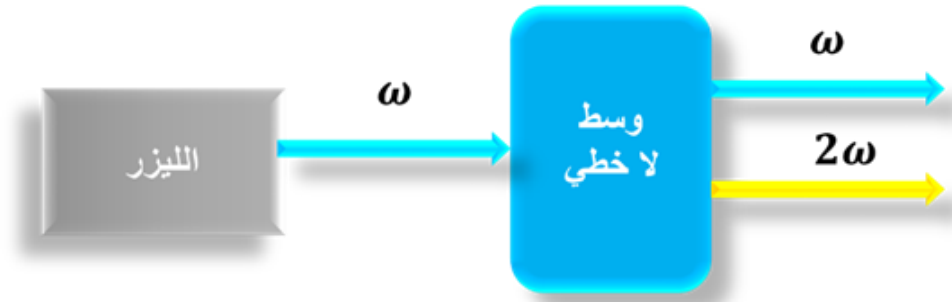
ومنه ان الموجتين متساويتين وفق العلاقة (31.II):

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

من خلال العلاقات يُمكن إفتراض الطورين كظاهرة انعكاس زمني بمعنى ان الموجة المتوافقة في الوقت  $t$  وعند النقطة  $\vec{r}$  هي نفس المَرَكِبِ 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]

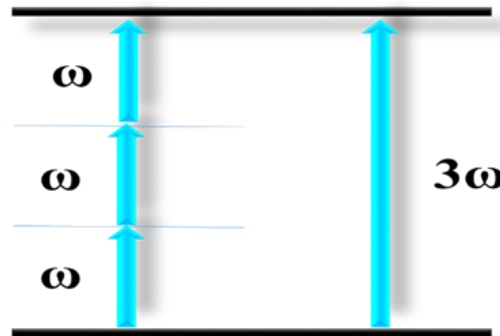


الشكل (4.II): رسم تخطيطي لتجربة التوليد التوافقي الثاني (SHG).

#### 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).

تكتب علاقة تحويل الطاقة  $\omega + \omega + \omega = 3\omega$  حيث يُضَع هَذَا التفاعل لتؤثر الحساسية من الدرجة الثالثة والتزاح اللاخطي فعَال إِذَا تَمَّ انحفاظ كميّة الحركة مِنْ خِلالِ الْعَلَاقَةِ (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 مُتجهات الموجة للموجات المرتبطة بالفوتونات الأربعة المتفاعلة.

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

## 5.II. تطبيقات ظواهر الضوء اللاخطي

تم اكتشاف الظواهر اللاخطية لأول مرة واستغلالها بشكلٍ تقني في مجالاتٍ متعدّدةٍ مثل: الإلكترونيات، تعتبر هذه الظواهر (مثل الإنعكاس، والتشكيل، والتوليد التوافقي، والتغير المتجانس) خصائص أساسية للأجهزة العملية؛ في الصوتيات، مكبر الصوت أو السّماعه. يُمكن العثور على أمثلة أخرى في تردّد الراديو ومنطقة الميكروويف 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 الحُقول هنا إلى أيّ متغيراتٍ خارجيّة، مثل المجال الكهربائي. المجال المغناطيسي، الموجات الصوتية، أو المجال الكهروضوئي (الإجهاد الميكانيكي) [16].

## 6.II. الخاتمة

في هذا الفصل، قُمتُ بدراسة نظريّة حول الظواهر الصوتية اللاخطية، طرقت قياس الحساسية الصوتية اللاخطية والتطبيقات الخاصة بهذه الظواهر. سيتم أيضًا تفصيل تحضير الطبقات الرقيقة وطرق التحليل التي تم 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. Boggess, 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 الرُّقِيقَةِ وَطَرْقِ التَّحْلِيلِ

### الفصل الثالث III: تحضير الطبقات الرقيقة وطرق التحليل

#### 1.III. المقدمة

إنَّ بداية إنتاج الطبقات الرقيقة تاريخيا، سبَّبه تفاعل كيميائي أدى الى ترسيب المواد الأولية في المحلول على الركيزة. وحاليًا تطورت تقنيات الترسيب بعد نمو الطلب الصناعي في مختلف التخصصات: الالكترونيات الدقيقة، الضوئيات، الميكانيك والكيمياء الطبيعية الحيوية، مما يتطلب باستمرار استخدام مواد جديدة: العوازل، أنصاف التواقل، التواقل والتواقل فائقة التوصيل، وأنواع البنيات والتوضعات من أحادية الطبقات الى متعددة.

سنهتم في هذا الفصل بكيفية تحضير الطبقات الرقيقة لأكسيد (ZnO) المطعم بتراكيز مختلفة من عنصر النحاس والتطعيم المزدوج النحاس والكوبالت (Co.Cu) بتقنية (المحلول-الهلامي Sol-gel باستخدام الطرد المركزي Spin-Coating). حيث سنتطرق لمختلف مراحل العمل المتبعة وكذلك الأجهزة المستخدمة في قياس وتحليل مختلف خصائص الطبقات الرقيقة كالخصائص المورفولوجية (MEB)، والتراكيب التحليلية (EDAX)، البنيوية (XRD)، الضوئية (UV-Visible)، المغناطيسية (VSM) والكهربائية (Four-point).

#### 2.III. تحضير الطبقات الرقيقة لأكسيد الزنك بواسطة (Sol-gel/spin-coating)

لتحضير الطبقات الرقيقة لأكسيد الزنك إتبعنا الخطوات التالية:

- 1) التحضير الكيميائي للمحلول من أجل الحصول على سائل متجانس.
- 2) تحضير الركيزة وهي الزجاج.
- 3) ترسيب الطبقات الرقيقة بواسطة تقنية الطرد المركزي (spin-coating).
- 4) المعالجة الحرارية (Annealing).

#### 1.2.III. التحضير الكيميائي للمحلول من أجل الحصول على سائل

من أجل تحضير المحلول النهائي لا بد من توفير مجموعة من العناصر الكيميائية التي يمكن أن نلخص خصائصها في الجدول (1.III). المقادير اللازمة من المواد من أجل تحضير 10 ml من المحلول ذات تركيز نهائي قدره 0,5 mol/L نسب مختلفة من تركيز النحاس (Cu) والتطعيم المزدوج بالنحاس والكوبالت (Cu.Co) في الجدول (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 [1]	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

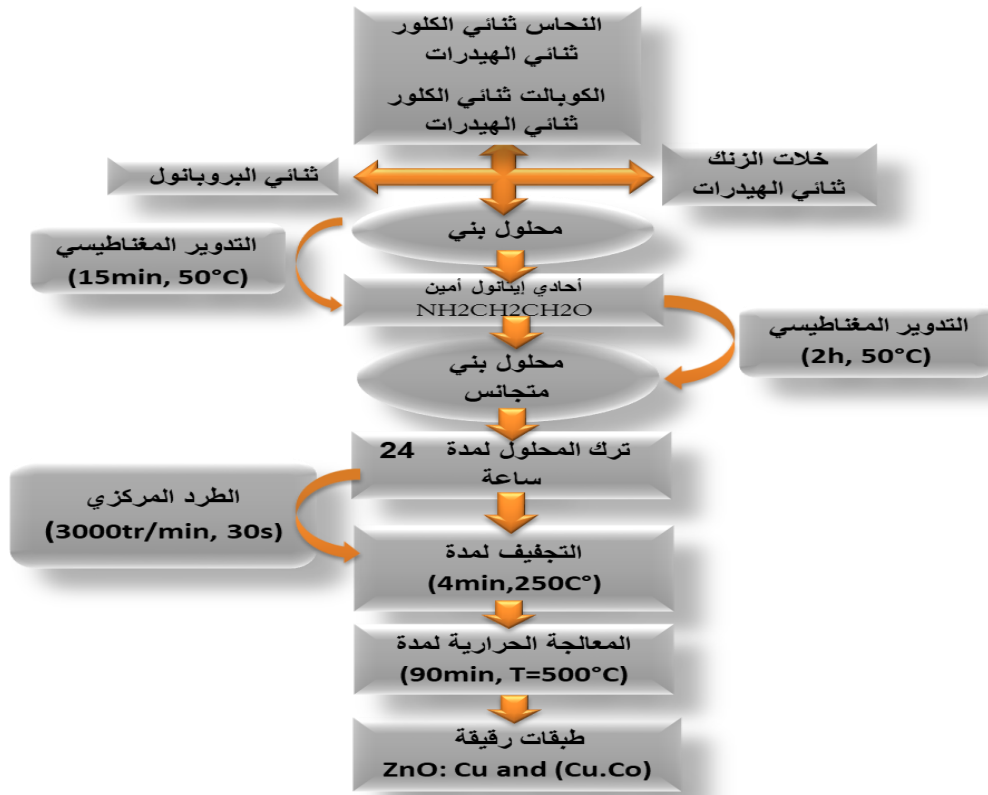
## الجدول (2.II): المقادير الفيزيائية للعناصر اللازمة للتحضير المحلول النهائي.

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 الْعَنَاصِرِ أَوْ الشُّرُوطِ الَّتِي يَجِبُ صَبْطُهَا مِنْ أَجْلِ الْحُصُولِ عَلَى الطَّبَقَاتِ الرَّقِيقَةِ 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) كَمَصْدَرٍ لِلزِّنْكِ ZnO .
- اِسْتِعْمَالَ النَّحَاسِ ثُنَائِيَّ الكُلُورِ ثُنَائِيَّ الهيدرات والكوبالت ثُنَائِيَّ الكُلُورِ ثُنَائِيَّ الهيدرات مِنْ أَجْلِ التَّطْعِيمِ كَمَصْدَرٍ لِلنَّحَاسِ وَالْكُوبَالْتِ.
- تَرْكِيزَ الْمَحْلُولِ التَّهَائِيَّ 0,5 M.
- حَجْمَ الْمَحْلُولِ التَّهَائِيَّ 10 ml.
- دَرَجَةَ الْحَرَارَةِ أَتْنَاءَ تَحْضِيرِ الْمَحْلُولِ 50°C.
- دَرَجَةَ الْحَرَارَةِ لِتَجْفِيفِ الْعَيِّنَةِ 250°C لِمُدَّةِ 4 دَقَائِقٍ لِكُلِّ طَبَقَةٍ.
- الْمَعَالَجَةَ الْحَرَارِيَّةَ 500 درجة مئوية لِمُدَّةِ سَاعَةٍ وَنِصْفٍ ثُمَّ تَبَرُّدٌ مُبَاشِرَةً فِي الْهَوَاءِ.
- عَدَدَ الطَّبَقَاتِ الْمُرْسَبَةِ خُمْسَ طَبَقَاتٍ لِكُلِّ عَيِّنَةٍ.

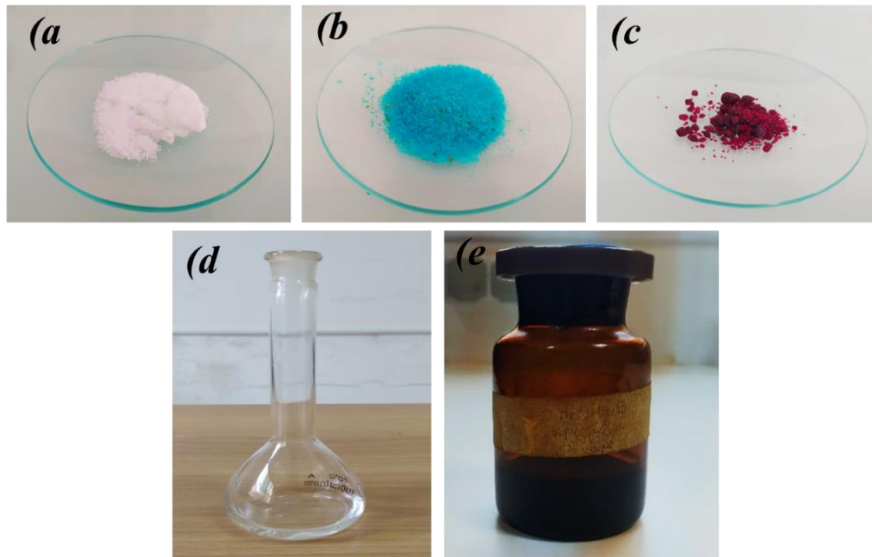
وَأَلْحَظْ مُخْتَلَفَ مَرَاكِجِ إِعْدَادِ الطَّبَقَاتِ الرَّقِيقَةِ لِأَكْسِيدِ الزِّنْكِ الْمُطْعَمِ فِي الشُّكْلِ (1.III):



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

## 1.1.2.III. تَحْضِيرُ مَحْلُولِ خُلَاتِ الزِّنْكِ

فُئْمَنَا بِتَحْضِيرِ مَحْلُولِ تَرْكِيزِهِ  $(C_T=0,5 \text{ mol/l})$ ، وَحَجْمِهِ  $(V_F=10\text{ml})$ ، حَيْثُ نَضَعُ كَثَلَةً مِنْ خُلَاتِ الزِّنْكِ ثُنَائِيَّ الهيدرات  $[Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O]$ ، وَنُدْبِيهَا فِي حَجْمٍ مِنْ ثُنَائِيَّ البروبانول  $(CH_3CH(OH)CH_3)$ ، وَنَضَعُ الْمَحْلُولَ فِي الْمَخْلَاطِ الْمَغْنَطِيسِيِّ لِمُدَّةِ 15 دَقِيقَةً وَتَحْتَ دَرَجَةِ حَرَارَةِ 50 درجة مئوية نَلَاحِظُ أَنَّ الْمَحْلُولَ لَوْنُهُ أَيْضُ، ثُمَّ نَضَعُ حَجْمَ مِنْ أَحَادِيَّ إيثانول  $(NH_2CH_2CH_2O)$  MEA بِنِسْبَةِ الْمُؤَلِّيَّةِ  $(n(MEA) / n ZAD)=1$  فَيَتَغَيَّرُ لَوْنُ الْمَحْلُولِ إِلَى شَقَافٍ وَتَتِمُّ عَمَلِيَّةُ الْخُلْطِ لِمُدَّةِ سَاعَتَيْنِ وَبَعْدَهَا يَبْدَأُ لِمُدَّةِ 24 سَاعَةً فِي دَرَجَةِ حَرَارَةِ الْغُرْفَةِ مِنْ أَجْلِ الْإِسْتِقْرَارِ. الْمَوَادُّ الْكِيمِيَائِيَّةُ الْمُسْتَعْمَلَةُ فِي تَحْضِيرِ الْمَحْلُولِ مُوَصَّحَةٌ فِي الشُّكْلِ (2.III):



الشُّكْلِ (2.III): الْمَوَادُّ الْكِيمِيَائِيَّةُ الْمُسْتَعْمَلَةُ فِي تَحْضِيرِ الْمَحْلُولِ (a) خُلَاتِ الزِّنْكِ ثُنَائِيَّ الهيدرات (b)

كُلُورِ النَّحَاسِ ثُنَائِيَّ الهيدرات (c) كُلُورِ الْكُوبَالْتِ ثُنَائِيَّ الهيدرات (d) ثُنَائِيَّ البروبانول (e) احادي ايثانول امين.

نَسْتَعْمِلُ نَفْسَ الطَّرِيقَةِ السَّابِقَةَ لِلْحُصُولِ عَلَى مَحْلُولِ  $ZnO$  مَطْعَمٍ بِالنَّحَاسِ وَالْكُوبَالْتِ حَيْثُ نُضَيِّفُ لِحَلَّاتِ الزِّنْكِ كَثَلَةً مِنْ النَّحَاسِ ثُنَائِيَّ الْكُلُورِ ثُنَائِيَّ الهيدرات وَالْكُوبَالْتِ ثُنَائِيَّ الْكُلُورِ ثُنَائِيَّ الهيدرات  $(CuCl_2 \cdot 2H_2O)$  لِنَتَحَصَّلُ عَلَى نَسَبِ مُؤَلِّيَّةٍ مُخْتَلِفَةٍ مِنْ مَادَّةِ النَّحَاسِ وَالْكُوبَالْتِ 0%، 2%، 4% و6%، وَدَائِمًا نَسْتَعْمِلُ النِّسْبَةَ الْمُؤَلِّيَّةَ لِأَحَادِيَّ إيثانول أَمِينِ  $(n(MEA)/n(Zn+Cu,Co)=1)$ . وَالشُّكْلِ (3.III) يُوضِّحُ أَنْوَاعَ الْمَحَالِيلِ الْمَحْضَرَةِ.



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 نجاح 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 ( $\alpha_{\text{ZnO}}=7,2 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ,  $\alpha_{\text{verre}}=8,5 \cdot 10^{-6}$ ) [2]. حيث تكمن أهميته هذا المعامل في تقليل الإجهادات بين سطح الرقيقة والطبقة المترسبة، بالإضافة إلى وفرة الزجاج وتكلفتها المنخفضة، كما تعتمد نوعيته ودراسه 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.

- ثمَّ يُوضَعُ فِي المَاءِ المَقَطَّرِ.
- يَسْحَبُ وَيَجْفَأُ بِوَرَقِ صَوِّيِّ.
- وَأَخِيرًا تَتِمُّ عَمَلِيَّةُ التَّجْفِيفِ عَن طَرِيقِ فُرْنِ مُخَصَّصٍ لِهَذَا العَرَضِ.



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

### III.3.2. تخضير الطبقات الرقيقة بواسطة تقنية الطرد المركزي (Spin-coating)

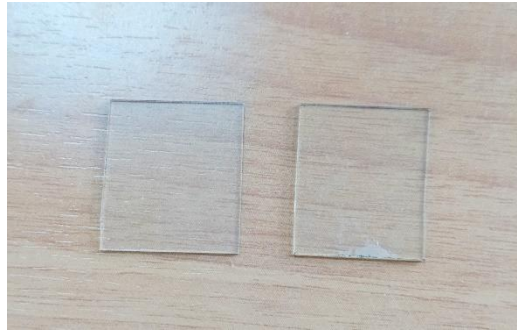
بعد 24 ساعة من استقرار المحلول وتنظيف الزجاج جيداً، يُوضَعُ المَحْلُولُ فِي مَرَكَزِ الرِّكِيْزَةِ لِجِهَازِ spin-coating المَبِينِ فِي الشُّكْلِ (5.III)، ثُمَّ تَقُومُ بِعَمَلِيَّةِ التَّدْوِيرِ بِسُرْعَةٍ تَقْدَّرُ (3000 دورة في الدقيقة) لمدّة 30 ثانية، وَتُوضَعُ العَيْنَةُ فِي دَرَجَةِ حَرَارَةِ 250 درجة مئوية لِتَتَبَخَّرَ المَذِيبَاتُ لِمُدَّةِ 4 دَقَائِقٍ، وَتُعَادُ العَمَلِيَّةُ لِكُلِّ طَبَقَةٍ، وَبَعْدَ الوُصُولِ إِلَى العَدَدِ المُرْعُوبِ فِيهِ مِنَ الطَّبَقَاتِ تَقُومُ بِالمُعَالَجَةِ الحَرَارِيَّةِ النِّهَائِيَّةِ كَأخِرِ خَطْوَةٍ فِي تَحْضِيرِ الطَّبَقَاتِ الرَّقِيقَةِ حَيْثُ تَتِمُّ فِي دَرَجَةِ حَرَارَةِ 500 °C لِمُدَّةِ سَاعَةٍ وَنِصْفٍ لِتَعْمَلَ عَلَى التَّحْلُصِ مِنَ المَذِيبَاتِ وَبَيْنَ عِنْدَهَا تُشَكَّلُ الطُّورُ البُلُورِي.



**الشكل (5.III):** جِهَازُ الطَّرْدِ المَرْكَزِيِّ المُسْتَعْمَلِ (spin coating).

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

أَنَّ عَمَلِيَّةَ التَّلْدِينِ أو المَعَالِجَةُ الحَرَارِيَّةُ تَعْتَبَرُ أحرَ مَرَحَلَةً لِتَحْضِيرِ الطَّبَقَاتِ الرَّقِيقَةِ، حَيْثُ تَقُومُ بِوَضْعِ العِينَاتِ فِي فُزْنٍ عِنْدَ دَرَجَةِ حَرَارَةِ 500 درجة مئوية لِمُدَّةِ سَاعَةٍ وَنِصْفٍ. أَنَّ هَذِهِ العَمَلِيَّةُ تُقْضِي عَلَى الأنواعِ العُضُويَّةِ المَوْجُودَةِ فِي المَحْلُولِ الإِنْبِدَائِيِّ وَتَعْمَلُ عَلَى تَكْنِيفِ المَادَّةِ وَبَلُورَتِهَا. يَوضِحُ الشُّكْلُ (6.III) بَعْضَ العِينَاتِ المُحْضَرَةِ بَعْدَ عَمَلِيَّةِ التَّلْدِينِ.



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

### 3.III. تَقْنِيَّاتُ التَّحْلِيلِ

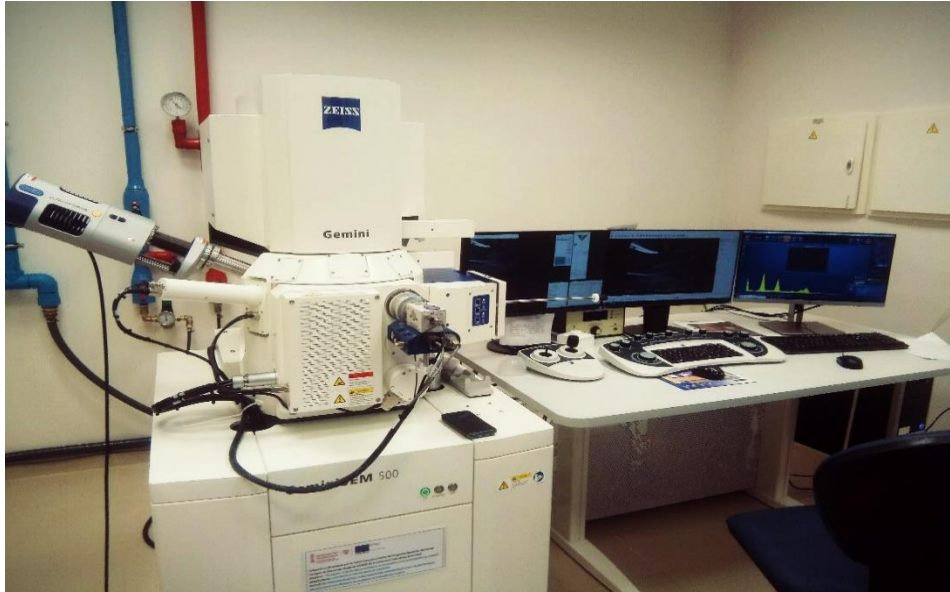
#### 1.3.III. تَقْنِيَّاتُ دِرَاسَةِ الخِصَائِصِ المورفولوجية وَالبُنْيُويَّةِ

##### 1.1.3.III. المَاسِحُ المِجْهَرِيُّ الإِلِكْتْرُونِيِّ (SEM)

يُعَدُّ المَاسِحُ المِجْهَرِيُّ الإِلِكْتْرُونِيُّ (SEM) المَوْضَحُ فِي الشُّكْلِ (7.III). مِنْ بَيْنَ التَّقْنِيَّاتِ المُخْتَلِفَةِ الأَكْثَرِ فَعَالِيَّةِ لِمُرَاقَبَةِ البُنْيَةِ وَدِرَاسَةِ الجُودَةِ لِسطحِ الأَغْشِيَّةِ الرَّقِيقَةِ. وَتَعْتَبَرُ هَذِهِ التَّقْنِيَّةُ مِنَ التَّقْنِيَّاتِ العُجْرِيَّةِ المُخْتَلِفَةِ لِلعِينَةِ وَتَقُومُ بِالقِيَاسِ بِدِقَّةٍ تَصِلُ إِلَى بَعْضَةِ نَانُومِتْرَاتٍ. حَيْثُ تَقُومُ حَزْمَةُ الكِثْرُونِيَّةِ بِمَسْحِ السَّطْحِ المُرادِ دِرَاسَتِهِ وَتَسَبُّبِ إنبعَاطِ جزيئات تَأْيُويَّةٍ وَبِنَمِّ الكَشْفِ عَنهَا، وَبِنَمِّ تَحْدِيدِ الدِقَّةِ مِنْ خِلالِ دِقَّةِ شُعَاعِ الكِثْرُونِ البَادِي. بَعْدَهَا مَسْحُ السَّطْحِ العِينَةِ سَطْرًا بِسَطْرٍ بِوَاسِطَةِ شُعَاعِ إِلِكْتْرُونِيٍّ بِاسْتِخْدَامِ نِظَامِ عَدَسَاتِ إِلِكْتْرُونِيٍّ. يَتَرَاوَحُ قَطْرُ الحَزْمَةِ مِنْ 30 إِلَى 200 إغْتِمَادًا عَلَى جِهَدِ التَّسَارِعِ المُطَبَّقِ عَلَى الإِلِكْتْرُونَاتِ.

حَيْثُ اسْتَعْمَلْنَا جِهَازًا مِنْ نَوْعِ Zeiss ULTRA 55 الْمُرَوِّدِ بِكَاشِفِ In-Lens SE، عَلَى مُسْتَوَى الْمَعْهَدِ مُتَعَدِّدِ التَّقْنِيَّاتِ فِي فَالْسِيَا بِإِسْبَانِيَا ذَاتُ الْخِصَائِصِ التَّالِيَةِ:

- مَصْدَرُ شُعَاعِ الْإِلِكْتُرُونِي إِنْبِعَاتُ بِدِقَّةِ تَصْوِيرٍ 1 نَآنُومِتْر.
- نِظَامُ الطِّبَاعَةِ Nabity NPGS.
- جِهَازُ كَشْفِ الْإِلِكْتُرُونِ مِنْ نَوْعِ In-Lens SE.

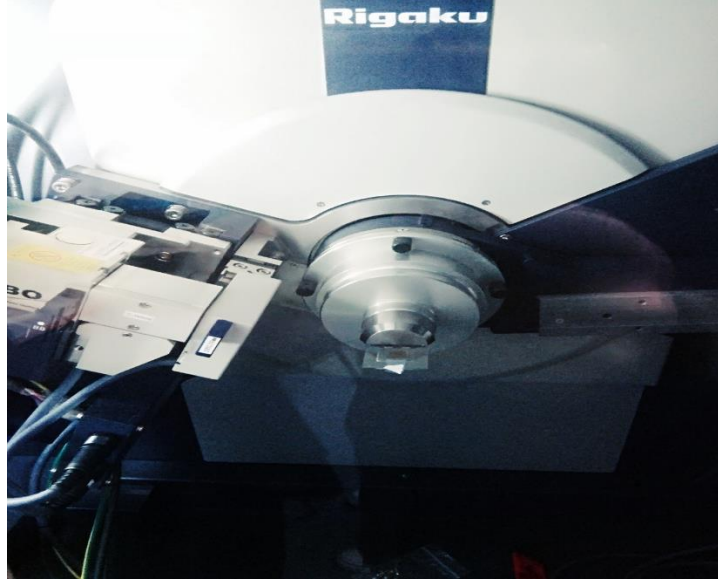


الشُّكْلُ (7.III): جِهَازُ الْمَاسِحِ الْإِلِكْتُرُونِي الْمُسْتَعْمَلِ (SEM).

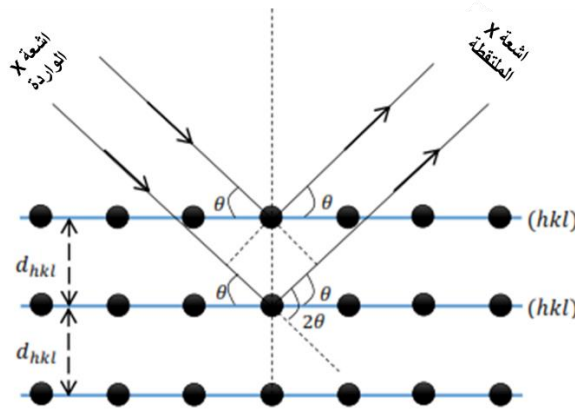
### 2.1.3.III. تَقْنِيَةُ إِنْعِرَاجِ الْأَشْعَةِ السِّيْنِيَّةِ (XRD)

تَسْتُخْدَمُ تَقْنِيَةُ حِيُودِ الْأَشْعَةِ السِّيْنِيَّةِ لِمَعْرِفَةِ الْعَدِيدِ مِنَ الْمَعْلُومَاتِ الْخَاصَّةِ بِالْمَادَّةِ (الْبُنْيُوتِ). وَجِهَازُ حِيُودِ الْأَشْعَةِ السِّيْنِيَّةِ الْمُسْتَعْمَلِ (XRD) مُوَضِّحٌ فِي الشُّكْلِ (9.III). فَعِنْدَ تَوْجِيهِ حَزْمَةِ الْأَشْعَةِ السِّيْنِيَّةِ أَحَادِيَّةِ الطُّوْلِ الْمَوْجِي نَحْوَ الْمَادَّةِ الْمُدْرُوسَةِ (الْعَيِّنَةِ)، جُزْءٌ مِنْ هَذِهِ الْحَزْمَةِ يَنْعَرِجُ بِوَسِطَةِ الْمُسْتَوَيَاتِ الذَّرِيَّةِ لِلْعَيِّنَةِ فِي إِتْجَاهَاتٍ مُعَيَّنَةٍ وَبِشَدَاتٍ مُخْتَلِفَةٍ، وَهَذَا تَبَعًا لِتَوْجِيهِ الْمُسْتَوَيَاتِ وَعَدَدِهَا، فِي الْوَاقِعِ الْأَشْعَةُ الْمُنْعَرِجَةُ عَنْ نَفْسِ عَائِلَةِ الْمُسْتَوَيَاتِ تَتَدَاخَلُ مَعَ بَعْضِهَا تَدَاخُلًا بِنَاءً لِتُعْطِي قِيَمَةً أَكْبَرَ كَمَا هُوَ مُوَضِّحٌ فِي الشُّكْلِ (10.III).

تَمَّتْ قِيَاسَاتُ الْأَشِعَّةِ السِّيْنِيَّةِ بِجِهَازٍ مِنْ نَوْعِ Rigaku Ultima IV لَهُ مَهْطٌ مِنَ النَّحَاسِ ذُو طُولِ مَوْجَةٍ  $(\lambda=1,54056\text{\AA})$  حَيْثُ تَمَّ اسْتِعْمَالُ الْمَجَالِ  $20-100^\circ$  بِخَطْوَةٍ  $0.02$  عَلَى مُسْتَوَى الْمَعْهَدِ مُتَعَدِّدِ التَّيْقِينَاتِ فِي فَالِيسِيَا بِإِسْبَانِيَا.



الشُّكْلُ (9.III): جِهَازُ حِيُودِ الْأَشِعَّةِ السِّيْنِيَّةِ الْمُسْتَعْمَلِ (XRD).



الشُّكْلُ (10.III): رَسْمٌ تَوْضِيحِي لِإِنْعِرَاجِ الْأَشِعَّةِ السِّيْنِيَّةِ وَالْمُسْتَوَيَاتِ الْبُلُورِيَّةِ.

يَتِمُّ تَحْدِيدُ الْعَدِيدِ مِنَ الْمَعْلُومَاتِ الْبُنْيُوتِيَّةِ الْخَاصَّةِ بِالْمَادَّةِ مِثْلُ: التَّرْكِيبِ الْبُلُورِيِّ وَالْأَطْوَاظِ الْبُلُورِيَّةِ [3]. وَالْإِتْجَاهَاتِ الْبُلُورِيَّةِ الْمَفْضَلَةِ لِلطَّبَقَاتِ الْمُخْضَرَةِ عِنْدَ ظُرُوفٍ مُعَيَّنَةٍ. وَيُمْكِنُ حِسَابُ الْمَسَافَةِ بَيْنَ الْمُسْتَوَيَاتِ الْبُلُورِيَّةِ  $(d_{hkl})$ ، ثَوَابِتِ

الشَّبَكَةُ البلُّورِيَّةُ العَاصَّةُ كِلِّ بِنْيَةِ بلُّورِيَّةٍ [4]، تَابِتِ الشَّبَكَةِ لِلْبِنْيَةِ السُّدَاسِيَّةِ Wurtzite (u) [5, 6]، العَجمُ البلُّورِيَّ (D) مِنْ خِلَالِ عِلَاقَةِ شِيرر [7] وَفَقَّ العِلَاقَاتُ التَّالِيَةُ:

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

حَيْثُ  $\lambda$ : الطُّولُ المَوْجِيّ،  $n$ : الرتبة،  $\theta$ : زاوِيَةُ الانْعِرَاجِ.

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

حَيْثُ  $hkl$ : قَرَائِنُ مِيلِر،  $d_{hkl}$  المَسَافَةُ بَيْنَ المَسْتَوِيَّاتِ البلُّورِيَّةِ.

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

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

حيث  $\beta = (\beta_{obs}^2 - \beta_{inst}^2)^{1/2}$ ، العَرَضُ عِنْدَ مُنْتَصَفِ الارتفاع (Full Width at Half Maximum,

FWHM) وَهُوَ مُتَعَلِّقٌ بِالْقِيَمَةِ التَّجْرِبِيَّةِ المَقَاسَةِ  $\beta_{inst}$  الْقِيَمَةِ التَّجْرِبِيَّةِ النَّاتِجَةِ عَنِ الجِهَازِ، الْقِيَمَةِ المَحْسُوبَةِ

لِلْعَيْنَةِ فَقَطُ وَالتِّي تَدخُلُ فِي حِسَابِ مُعَدَّلِ العَجمِ الحَبِيبيِّ. مَعَ الشُّدَاةِ النَّسْبِيَّةِ لِكُلِّ ذُرْوَةٍ، وَهَذَا مِنْ خِلَالِ بَرنامِجِ مُلْحَقِ

هو (High score) كَوْنُهُ يَرَوَدُنَا بِبِطَاقَةِ (JCPDScard) (International Center for Diffraction Data) ICDD

كَمَا هُوَ مُوَضَّحٌ فِي الشُّكْلِ (11.III).

36-1451		Wavelength= 1.5418			
ZnO	2θ	Int.	h	k	l
Zinc Oxide	31.796	57	1	0	0
	34.451	44	0	0	2
	36.293	100	1	0	1
	47.483	23	1	0	2
	56.853	32	1	1	0
	62.823	29	1	0	3
	66.441	4	2	0	0
	68.829	25	1	1	2
	69.364	11	2	0	1
	72.630	2	0	0	4
	77.628	4	2	0	2
	81.450	1	1	0	4
	89.699	7	2	0	3
	92.881	3	2	1	0
	95.495	6	2	1	1
	98.729	4	1	1	4
	103.062	2	2	1	0
	104.253	5	1	0	5
	107.556	1	2	0	4
	110.525	3	3	0	0
	116.428	0	2	1	3
	121.737	4	3	0	2
	125.367	1	0	0	6
	134.150	3	3	0	5
	136.752	1	1	0	6
	138.758	2	2	1	4
	143.195	3	2	2	0

Rad. CuKα 1.540598 Filter: Graph Mono d-sp: Diff.  
 Cut off: 17.7 Int.: Diffract. 1/3cor.  
 Ref: McMurdie, H et al., Powder Diffraction, 1, 76 (1986)

Sys.: Hexagonal S.G.: P63mc (186)  
 a: 3.24982(9) b: c: 5.20661(15) A: C: 1.6021  
 α: β: γ: Z: 2 mp:  
 Ref: Ibsd.  
 Dx: 5.675 Dm: SS/FCM; Fgy = 134(.0071 - 2θ)  
 wa: mpθ: 2.013 cr: 2.029 Sign: + 2V  
 Ref: Dana's System of Mineralogy, 7th Ed., 1, 504

Color: Colorless  
 Peak height intensity. The approximate temperature of data collection was 28 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 Abrahams, Bernstein (2), ed. chal = aD. A high pressure cubic NaCl-type of ZnO is reported by Bates et al. (3) and a cubic, sphalerite type is reported by Isdzewski, Schacht (4). S Zn type. Wurtzite group, zincite subgroup, also called: chinez. white P3C: hP4. To replace 5-664 (5). Mwt: 81.38. Volume[CD]: 47.62.

الشكل (11.III): بطاقة ASTM (NO 36-1451-ZnO).

كَمَا يَتِمُّ حِسَابُ كَثَافَةِ الْأَنْخِلَاعِ (δ) [8]، الضَّغْطَ (ε<sub>c</sub>)، الاجهاد (σ<sub>c</sub>)، وَالزَّوَايَا (α) و(β)، طُولَ الرَّابِطَةِ (L)

وَفَقَّ الْعَلَاَقَاتِ التَّالِيَةِ: [9, 10]

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

حيث D: الْحَجْمُ الْبَلُورِي.

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

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

حيث C<sub>film</sub>: ثَابِتُ الشَّبَكَةِ الْبَلُورِيَّةِ لِلطَّبَقَاتِ الْمُحْضَرَةِ وC<sub>bulk</sub>: ثَابِتُ الشَّبَكَةِ الْمَتَالِي [11].

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

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

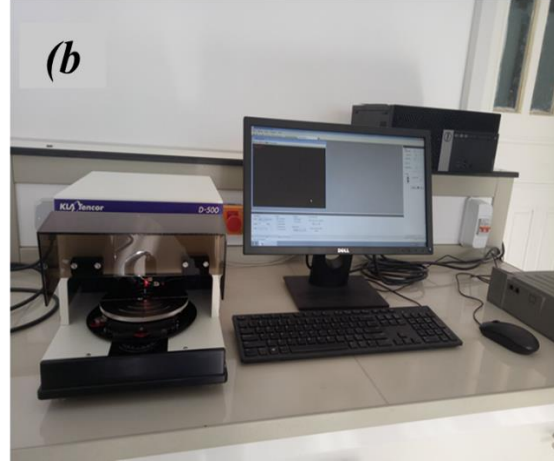
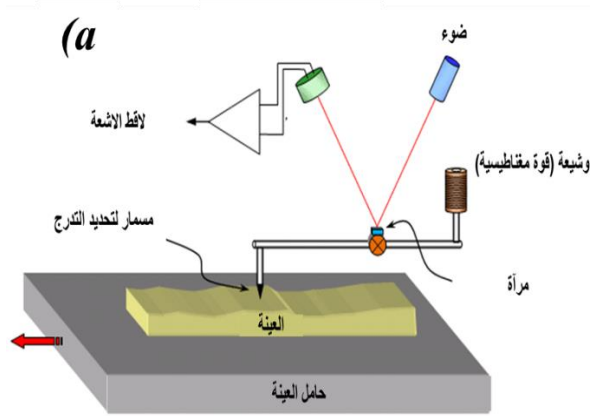
$$L = \sqrt{\left(\frac{a^2}{3} + \left(\frac{1}{2} - u\right)^2 c^2\right)} \quad (\text{III.10})$$

### 2.3.III. تَفْنِيَّاتُ دِرَاسَةِ الْخِصَانِصِ الضَّوْنِيَّةِ

#### 1.2.3.III. قِيَاسِ سَمَكِ الْعَيْنَاتِ (Profilometer)

يَسْتَعْمَلُ جِهَازُ Profilometer الموضح في الشكل (12.III). لِقِيَاسِ تَدْرُجِ تَوْضِعِ الذَّرَاتِ عَلَى الرِّكِيذَةِ او بالأحرى تَشَكُّلِهَا عَلَى السَّطْحِ، ذَلِكَ عَلَى الْمُسْتَوَى الدَّقِيقِ لَهَا ذَلِكَ بَأَنَّهُ يَمْلِكُ طَرَفٌ مَاسِيٌّ دَقِيقٌ لِقِرَاءَةِ الِارْتِفَاعِ اِثْنَاءَ تَحْرِيكِهِ عَلَى طُولِ السَّطْحِ. لايزال هَذَا الْمَبْدَأُ مُسْتَحْدَمًا عَلَى نِطَاقٍ وَاسِعٍ وَيُنْمِ رَبْطُهُ بِعِدَّةِ أَجْهَرَةٍ ضَوْئِيَّةِ حَيْثُ يَعْتمِدُ عَلَى ثَلَاثِ السَّطْحِ الْمُرَادِ قِيَاسَهُ يَنْبَغُ الْقِيَاسُ عَلَى الْمِحْوَرِ Z وَتَحْرِيكُهُ وَفَقَّ الْمِحْوَرِ X قَصْدَ تَحْدِيدِ التَّعْيِيرِ فِي السَّمَكِ. الْجِهَازُ الْمُسْتَعْمَلُ فِي دِرَاسَتِنَا مِنَ النَّوعِ: (kIA-tencore Alpha-Step D-500) الْمُتَوَاجِدَ بِجَامِعَةِ سَطِيفِ الْجَزَائِرِ دَاتُ الْخِصَانِصِ التَّالِيَةِ:

- اِرْتِفَاعُ الْخَطْوَةِ: نَانُومِتْرٌ عِنْدَ 1200 مِيكْرُومِتْرٍ
- الْفِيدْيُو: كَامِيرَا مُلَوَّنَةٌ عَالِيَّةُ الدَّقَّةِ 5 مِيغَا بِكْسَلِ.
- تَضْحِيحُ الْاِنْجِرَافِ: يُزِيلُ التَّشْوَهُ النَّاتِجَ عَنِ بَصَرِيَّاتِ الرُّؤْيَةِ الْجَانِبِيَّةِ.
- تَضْحِيحُ الْقَوْسِ: يُزِيلُ الْأَخْطَاءَ بِسَبَبِ الْحَرَكَةِ الْمُقْوَسَةِ لِقَضِيْبِ التَّحْقِيقِ.
- الْحَجْمُ الصَّغِيرُ: أَصْغَرُ بَصْمَةٍ نِظَامِ لِقَلَمٍ مِنْصَدِيَّتِهِ.
- الْبَرْنَامِجُ: وَاجِهَةٌ بَرْمَجِيَّةٌ سَهْلَةٌ الْاِسْتِخْدَامِ.

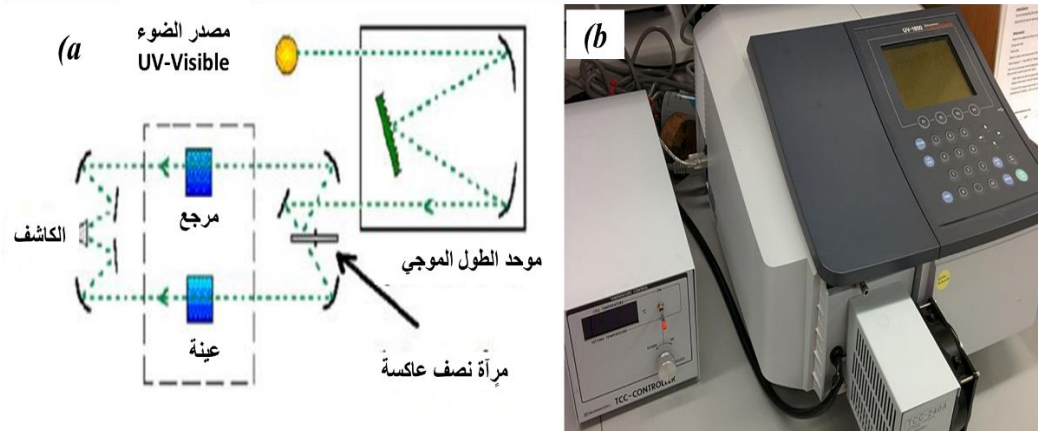


الشكل (12.III):  $\alpha$ : رَسَمٌ تَجْرِيبيٌّ لِتَقْيِينَةِ قِيَاسِ سَمَكِ الْعَيْنَةِ (b) الْجِهَازِ الْمُسْتَعْمَلِ.

### III.2.2.3. التَّحْلِيلُ الطَّنْفِي لِأَشْعَةِ الْمُرْنِيَّةِ- فَوْقِ الْبَنْفَسَجِيَّةِ (UV-Visible)

يَعْتَمِدُ مَبْدَأُ تَقْيِينَةِ التَّحْلِيلِ الطَّنْفِيِّ لِأَشْعَةِ الْمُرْنِيَّةِ-فَوْقِ الْبَنْفَسَجِيَّةِ كَمَا هُوَ مُوَضَّحٌ فِي الشَّكْلِ (13.III). عَلَى تَفَاعُلِ الضَّوْءِ مَعَ الْعَيْنَةِ الْمُرَادِ تَحْلِيلَهَا وَالشُّعَاعَ السَّاقِطَ، حَيْثُ امْتِصَاصٌ أَوْ انْعِكَاسٌ هَذَا الشُّعَاعِ عِنْدَ الْعَيْنَةِ. إِنَّ الطَّاقَةَ الْمُتَمَتِّعَةَ لِلضَّوْءِ فِي نِطَاقِ الْأَشْعَةِ فَوْقِ الْبَنْفَسَجِيَّةِ وَالْمُرْنِيَّةِ تَسَبَّبُ إِضْطِرَابَاتٍ فِي الْبِنْيَةِ الْأَلِكْتْرُونِيَّةِ لِلطَّبَقَةِ الرَّقِيقَةِ مِمَّا يُنْتِجُ عَنْهَا انْتِقَالَ الْأَلِكْتْرُونَاتِ مِنْ مُسْتَوَى طَاقِيٍّ أَقَلِّ إِلَى مُسْتَوَى طَاقِيٍّ أَعْلَى حَيْثُ تَتَعَبَّقُ هَذِهِ التَّحْوَلَاتِ الْإِلِكْتْرُونِيَّةِ فِي الْمَجَالِ الْمُرْنِيِّ (400-800 نَانُومِتْرٍ)، وَالْأَشْعَةُ فَوْقِ الْبَنْفَسَجِيَّةِ فِي الْمَجَالِ بَيْنَ (200-400 نَانُومِتْرٍ).

وَلِتَحْقِيقِ هَذِهِ الدِّرَاسَةِ اسْتُخْدِمْنَا جِهَازُ (Shimadzu- 1800) مُزْدَوِّجَ الْحَزْمَةِ الْمُتَوَاجِدِ بِجَامِعَةِ الْمُسَيَّلَةِ الْجَزَائِرِ الَّذِي يَعْتمِدُ مَبْدَأَ عَمَلِهِ عَلَى مَصْدَرِ ضَوْءٍ مُكَوَّنٍ مِنْ مِصْبَاحَيْنِ (التَنْغِسْتَان - الدِّيْتْرِيوم). بِحَيْثُ تَمُرُّ حَزْمَةُ الضَّوْءِ النَّاتِجَةِ عِنْدَ مُوَاحِدِ الطُّولِ الْمُوجِيِّ وَهَذَا مِنْ أَجْلِ تَحْدِيدِ الطُّولِ الْمُوجِيِّ، تُنْتِجُ حَزْمَةُ فُوتُونَاتٍ فِي كُلِّ مَرَّةٍ لَهَا طُولٌ مُوجِيٌّ مُعَيَّنٌ فَتَوَجُّهُ نَحْوِ مِرَاةٍ يَصِفُ عَاكِسَةً لِتَنْقَسِمَ حَزْمَةُ الْفُوتُونَاتِ إِلَى حَزْمَتَيْنِ وَاحِدَةً تَمُرُّ عِنْدَ الْعَيْنَةِ وَاحِدَةً تَعْتَبَرُ كَمُرْجِعٍ. مِنْ خِلَالِ مُنْحَى التَّفَازِيَّةِ وَالْإِمْتِصَاصِيَّةِ وَالْإِنْعِكَاسِيَّةِ الْمُتَحَصِّلِ عَلَيْهِ يَتِمُّ تَحْدِيدُ الْعَدِيدِ مِنَ الثَّوَابِتِ الضَّوْئِيَّةِ الْخَطِيَّةِ وَالْإِلِكْتْرُونِيَّةِ:



الشكل (13.III): (a) رسم تجريبي لتثبيت التحليل الطيفي المرئي فوق البنفسجي (b) الجهاز المستخدم.

• تحديد فجوة عصابة الطاقة ( $E_g$  Band gap energy)

يتم حساب فجوة عصابة الطاقة ( $E_g$ ) انطلاقاً من نموذج Tauc والتي له علاقة بمعامل الامتصاص ( $\alpha$ ) كما

هو موضح في العلاقة (11.III) [12].

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

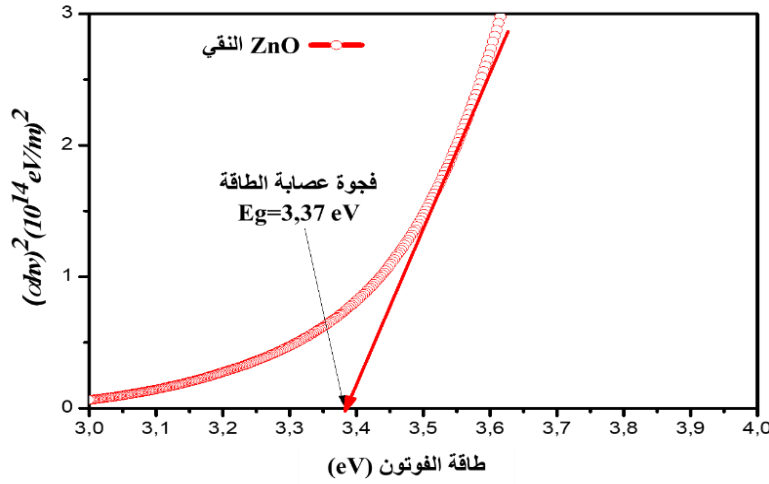
حيث B ثابت،  $n=2$  لطاقة فجوة النطاق المباشرة، يتم الحصول على معامل الامتصاص من خلال العلاقة

(12.III) [13].

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

من خلال استقراء الجزء الخطي من  $(\alpha h\nu)^2$  بدلالة  $(h\nu)$ ، يتم تحديد فجوة عصابة الطاقة كما هو موضح في

الشكل (14.III).



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

### III.2.2.3. التَّوَابِتِ الضَّوئيةِ الخُطِيَّةِ

يَتِمُّ تَحْدِيدُ العَدِيدِ مِنَ التَّوَابِتِ الضَّوئيةِ الخُطِيَّةِ انْطِلاقًا مِنْ مُنْحَنِيَاتِ التَّفَادِيَّةِ، الانْعِكَاسِيَّةِ وَالْإِمْتِصَابِيَّةِ كَمُعَامِلِ الخُمُودِ (K)، قَرِينَةِ الانْعِكَاسِ (n) ثَابِتِ العُزْلِ المَكُونِ مِنْ جُزْئِيَّتَيْنِ حَقِيقِيَّيْنِ  $(\epsilon_r)$  وَتَحْيَلِيَّيْنِ  $(\epsilon_i)$  وَالتَّاقِيلِيَّةِ الضَّوئيةِ  $(\sigma_{opt})$ .

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

مُعَامِلِ الخُمُودِ يُمَثِّلُ شِدَّةَ التَّفَاعُلِ فِي ظَاهِرَةِ الإِنْتِشَارِ وَهُوَ كَمِيَّةٌ مَا تَمْتَصُّهُ الكِتْرُونَاتِ المَادَّةِ مِنْ طَاقَةِ (فوتونات)

الاشعاع الساقط للضوء والذي يعتمد على مُعَامِلِ الإِمْتِصَاصِ مِنْ خِلَالِ العَلَاقَةِ (13.III) [14].

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

حَيْثُ  $\lambda$ : الطُّولُ المَوْجِي لِلْأَشْعَةِ السَّاقِطَةِ.

$\alpha$  مُعَامِلِ الإِمْتِصَاصِ.

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

يَتِمُّ تَعْرِيفُ مُعَامِلِ الإِنْعِكَاسِ عَلَى إِثْنِةِ النِّسْبَةِ بَيْنَ سُرْعَةِ الضَّوئيةِ فِي الفَرَاغِ (c) وَسُرْعَتِهِ فِي الوَسْطِ (v) يُعْطَى

مِنْ خِلَالِ العَلَاقَةِ (14.III).

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

حيث R: الأنعكاسية.

يُمْكِنُ تَعْرِيفُ مُعَامِلِ الأَنْكِسَارِ المُعَقَّدِ (N)، من خلال العَلاَقة (15.III) <sup>[14]</sup>.

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

• ثَابِتُ العُزْلِ الكَهْرَبَائِيَّ (Dielectric Constant)

يَعْتَبَرُ ثَابِتُ العُزْلِ هو مدى قَابِلِيَّةِ المَادَّةِ لِلاِسْتِقْطَابِ، عِنْدَ التَّرْدُّدَاتِ الصَّوْنِيَّةِ المُمَثِّلَةِ بِالمُوجَاتِ الصَّوْنِيَّةِ تَكُونُ الأِسْتِقْطَائِيَّةُ الأَلِكْتْرُونِيَّةُ هِيَ السَّائِدَةُ فَفَط. كَمَا يَتَبَيَّنُ وَصْفُ التَّفَاعُلِ بَيْنَ الصَّوءِ وَشَحْنَاتِ الوَسْطِ يُنْتِجُ عَنْهُ ثَابِتُ العُزْلِ المُعَقَّدِ كَمَا هُوَ مُوَضَّحٌ فِي العَلاَقة (16.III).

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

نربط ثَابِتُ العُزْلِ بِدَلَالَةِ قَرِينَةِ الأَنْكِسَارِ مِنْ خِلالِ العَلاَقة (17.III).

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

مِنْ خِلالِ العَلاَقاتِ السَّابِقَةِ يُمَكِّنُ إِسْتِنْتَاجُ الجُزءِ الحَقِيقِيِّ وَالجُزءِ التَّخَيُّلِيِّ لِثَابِتِ العُزْلِ وَالمُوضَّحَةِ فِي العَلاَقاتِ (19-18.III).

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

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

• النَّاقِلِيَّةُ الصَّوْنِيَّةُ (Optical conductivity)

انَّ سُفُوطَ حَزْمَةِ ضَوْئِيَّةٍ عَلَى انصافِ التَّوَاقِلِ تَعْمَلُ عَلَى زِيَادَةِ حَامِلَاتِ الشَّحْنَةِ. وَتَصْبُحُ الْمَادَّةُ نَاقِلَةً لِلْكَهْرَبَاءِ بِسَبَبِ اِمْتِصَاصِ الْاشْعَاعِ الْكَهْرُومَغْنَاطِيسِيِّ مِثْلُ الْاشْعَةِ الْمَرْيَبَةِ، الْاشْعَةِ فَوْقَ الْبَنْفَسَجِيَّةِ، الْاشْعَةِ تَحْتَ الْحَمْرَاءِ وَاشْعَةِ جَامًا هَذِهِ النَاقِلِيَّةُ تَتَعَلَّقُ بِمُعَامِلِ الْاِمْتِصَاصِ  $\alpha$ ، قَرِينَةِ الْاِنْكِسَارِ  $n$  وَسُرْعَةِ الضَّوِّ فِي الْفَرَاغِ  $c$  وَفَقَّ الْعَلَاةُ (20.III).

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

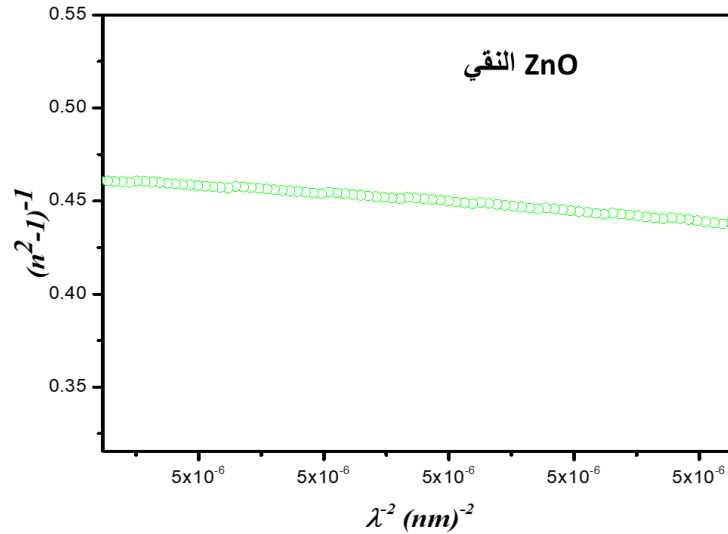
• قَرِينَةُ الْاِنْكِسَارِ عِنْدَ التَّرْدُّدَاتِ الْعَالِيَةِ (Index Refractive  $n_{\infty}^2$ )

يَتَمَّ حِسَابُ كُلِّ مِنْ مُعَامِلِ الْاِنْكِسَارِ عِنْدَ التَّرْدُّدَاتِ الْعَالِيَةِ ( $n_{\infty}^2$ ) <sup>[15]</sup>، وَفَقَّ الْعَلَاةُ (21.III):

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

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

الشُّكْل (15.III).



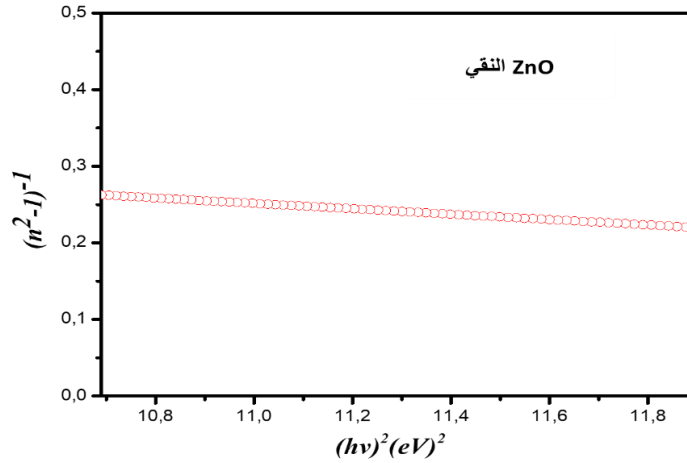
الشُّكْل (15.III): تَغْيِرَاتِ  $(n^2 - 1)^2$  بِدَلَالَةِ  $(\lambda)^{-2}$  لِتَحْدِيدِ قَرِينَةِ الْاِنْكِسَارِ عِنْدَ التَّرْدُّدَاتِ الْعَالِيَةِ.

• طَاقَةُ التَّشْتِتِ وَطَاقَةُ الْمُدْبَدْبِ الْفَرْدِيِّ (Dispersion energy  $E_d$  and single-oscillator energy  $E_o$ )

يَتِمُّ تَحْدِيدُ طَاقَةِ التَّشْتَتِ وَطَاقَةِ الْمُدْبَذِبِ الْفَرْدِيِّ لِلتَّحْوُلَاتِ الْإِلِكْتْرُونِيَّةِ ( $E_d, E_0$ )، حَيْثُ يُصَفُّ الْإِسْتِجَابَةُ الْعَارِئَةُ لِلتَّحْوُلَاتِ الصُّوْنِيَّةِ أَسْفَلَ الْفَجْوَةِ الصُّوْنِيَّةِ. مِنْ خِلَالِ تَمُودِجِ Wemple and DiDomenico لَوْضِفِ تَشْتَتِ مُعَامِلِ الْإِنْكِسَارِ مِنْ خِلَالِ الْعَلَاقَةِ (22.III) [16].

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

يَرَسُمُ  $(n^2-1)^{-1}$  بِدَلَالَةِ  $(hv)^2$  يُمَكِّنُ حِسَابَ قِيَمِ طَاقَةِ الْمُدْبَذِبِ الْفَرْدِيِّ لِلتَّحْوُلَاتِ الْإِلِكْتْرُونِيَّةِ ( $E_0$ ) وَطَاقَةِ التَّشْتَتِ ( $E_d$ ) مِنْ خِلَالِ التَّقَاتِعِ مَعَ مَحْوَرِ التَّرَاتِيْبِ وَالْمَيْلِ كَمَا هُوَ مُوَضَّحٌ فِي الشُّكْلِ (16.III).



الشكل (16.III): تغيرات  $(n^2-1)^2$  بدلالة  $(hv)^2$  لتحديد طاقة التشتت وطاقة المذبذب الفردي.

### 3.2.2.3.III. التَّوَابِتُ الصُّوْنِيَّةُ الْلاخْطِيَّةُ (Nonlinear optical constants)

وَقَرَّتْ لَنَا الْخِصَائِصُ الصُّوْنِيَّةُ دَرَأَسَةُ التَّوَابِتِ الصُّوْنِيَّةِ الْلاخْطِيَّةِ ذَلِكَ لِإِسْتِجَابَةِ كَثَافَةِ الْإِسْتِثْقَابِ بِشَكْلِ عَيْرِ حُطِّي لِخُفْلِ الْكَهْرَبَائِي، كَمَا أَنَّ قَرِينَةَ إِنْكِسَارِ الْمَادَّةِ تُصْبِحُ عَيْرَ حُطِّيَّةٍ وَتَكْتَبُ عَلَى التَّحْوِيلِ التَّالِي فِي الْعَلَاقَةِ (23.III).

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

حيث  $n_0$  هي قريته الانكسار الخطية،  $n_2$  قريته الانكسار غير الخطية وهي تتعلّق بشدّة الحقل الكهربائي، فقد تمّ اقتراح العديد من الصيغ شبه تجريبية لحساب  $\chi^{(3)}$  و  $n_2$  من بين هذه الصيغ قاعدة ميلر المعمّمة في العلاقة (24.III).

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

حيث  $A=1,7 \cdot 10^{-10}$  [17]. حيث أنّ  $\chi^{(1)}$  موضحة في العلاقة (25.III) [18].

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

ويتمكّن حساب  $n_2$  من العلاقة (26.III) [18].

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

### 3.3.III. تَفْهِيَّاتُ الْخِصَائِصِ الْكَهْرَبَائِيَّةِ

#### 1.3.3.III. طَرِيقَةُ النِّقَاطِ الْأَرْبَعِ (four point)

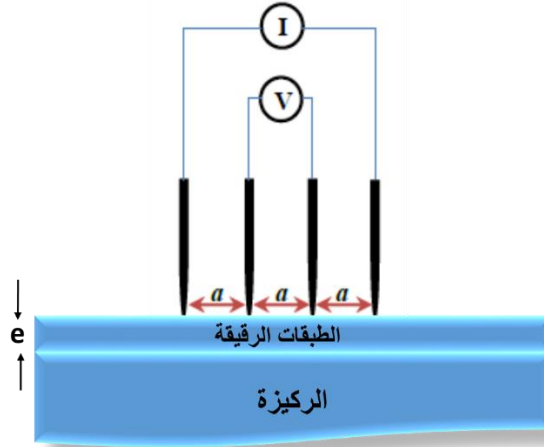
تعدّ طريقة تفهية أربع نقاط الموضحة في الشكل (17.III) من الطرق السهلة والسريعة لقياس مقاومة الاغشية الرقيقة. وتعتمد على استخدام أطراف أربعة متساوية البعد في اتصال مباشر مع العينة، بشكل خطّي أو مربع. يكفي أنّ تطبق التيار الكهربائي (I) في الطرفين وقياس الجهد (V) في الأطراف الأخرى من خلال قانون أوم، يمكننا تحديد المقاومة مربع مباشرة ومن ثمّ استنتاج قيمة المقاومة. وفق العلاقة (27.III).

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

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

$C_f$ : هو عامل يعكس تشدّد الخطوط بين نقطتين، ويعتمد على هندسة وأبعاد المواد. في الحالة العامّة:  $C_f=4.532$

إذا تمّت محاذاة النقاط الأربع، و  $C_f=9.06$  إذا كانت النقاط الأربع تُشكّل مربعًا.



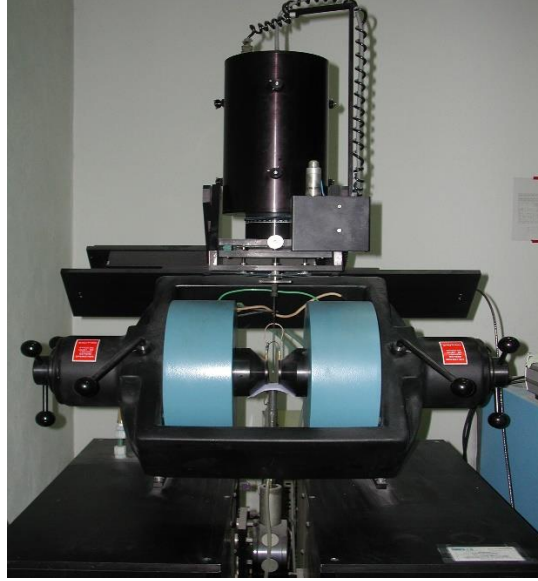
الشكل (III.17): رسم تخطيطي لمبدأ طريقة التقاط الأربح.

#### III.4.3. تَقْنِيَّاتُ الخِصَائِصِ المَغْنَطِيسِيَّةِ

مقياس المغنطيسية لعينة الاهتزاز VSM الموضح في الشكل (III.18) ستعمل هذا الجهاز في تحديد الخصائص المغنطيسية للطبقات الرقيقة والبلورات الصغيرة من مختلف الأنواع (الأكاسيد المغنطيسية والمعادن وما إلى ذلك)، اعتماداً على المجال المطبق ودرجة الحرارة. يعتمد مبدأ هذا الجهاز على طريقة التدفق التي تتكون من قياس التدفق المستحث  $F$  في ملف عن طريق الإزاحة الدورية للعينة. وبشكل أكثر تحديداً، يتم اهتزاز العينة الموضوعة في المركز عمودياً بتردد  $f$  بسعة ثابتة. يتم الحصول على الجهد من خلال الوشيعنة المستعملة بواسطة العزم المغنطيسي من العلاقة التالية

$$F = \left(\frac{B}{I}\right) \mu \quad \text{(III.29)}$$

حيث  $B$  هو المجال المغنطيسي الناتج من التيار الكهربائي.



الشُّكْل (III.18): مقياس مغناطيسي لعينة الاهتزاز.

#### 4.III. الخاتمة

تمَّ التَّطَرُّقُ فِي هَذَا الْفَصْلِ إِلَى الْخَطَوَاتِ الْأَسَاسِيَّةِ لِتَرْسِيبِ الطَّبَقَاتِ الرَّقِيقَةِ بِاسْتِعْمَالِ تَقْنِيَّةِ سَائِلِ هَلَامٍ بِالطَّرْدِ الْمَرْكَزِيِّ إِذْ تَمَّ تَحْضِيرُ أَرْبَعِ مَحَالِيلٍ لِأَكْسِيدِ الزِّنْكِ الْمَطْعَمِ بِعُنْصُرِ النَّحَاسِ وَالتَّطْعِيمِ الْمُزْدَوِّجِ النَّحَاسِ وَالْكَوْبَالْتِ بِنَسَبٍ مُخْتَلِفَةٍ كَمَا تُطْرَفُنَا إِلَى طَرُقِ تَحْلِيلِ الْخِصَائِصِ الْمَوْرِفُولُوجِيَّةِ، الْبُنْيُويَّةِ، الصُّوئِيَّةِ (الْخَطِيَّةِ وَالْلاخِطِيَّةِ) وَالْكَهْرَبَائِيَّةِ.

## المراجع

- [1] A. Mahroug, Etude des couches minces d'Oxyde de Zinc dopé Aluminium et Cobalt élaborées par la technique sol gel-spin coating (2015) .
- [2] 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) .
- [3] 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).126-120 (
- [4] 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) 1895-1.907
- [5] 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.
- [6] 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.
- [7] 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.
- [8] 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.
- [9] 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.
- [10] E. Muchuweni, T. Sathiaraj, H. Nyakoty, Synthesis and characterization of zinc oxide thin films for optoelectronic applications, Heliyon, 3 (2017) e00285.
- [11] 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.
- [12] 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.
- [13] 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.
- [14] 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.
- [15] 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.
- [16] 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.
- [17] R. Adair, L. Chase, S.A. Payne, Nonlinear refractive index of optical crystals, Physical Review B, 39 (1989) 3337.
- [18] 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).386-381

# الفصل الرابع IV

## تحليل ومناقشة النتائج التجريبية

## الفصل الرابع IV: تحليل ومناقشة النتائج التجريبية

### 1.IV. المقدمة

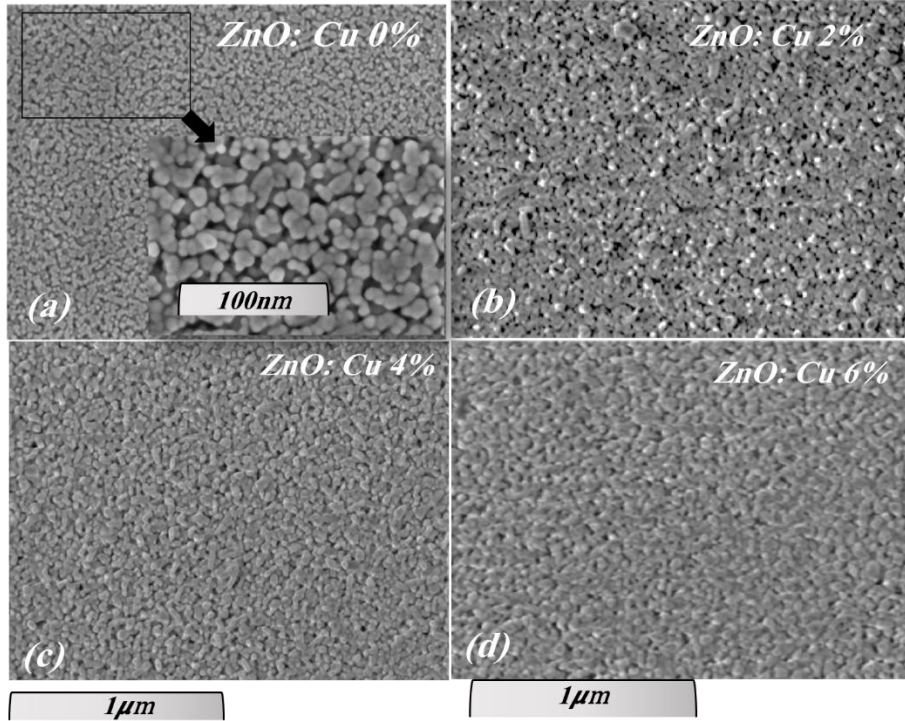
سوف نُقدِّم في هذا الفصل الأخير نتائج خاصة بدراسة الطبقات الرقيقة لأكسيد الزنك (ZnO) المُطعم بالنحاس، الكوبالت والتطعيم المُزدوج (النحاس، الكوبالت) المُحضرة بتقنية (المحلول-الهلامي Sol-gel) باستعمال الطرد المركزي (Spin-Coating). فمنا بتغيير تركيز التطعيم وتأثير درجة حرارة التلدين. تم دراسة تأثير تركيز التطعيم ودرجة حرارة التلدين على الخصائص المورفولوجية، التركيبية، البنيوية، المغناطيسية، الضوئية (الخطية واللاخطية) والكهربائية بواسطة FSEM، EDAX، XRD، VSM، UV-Visible و Four point على التوالي.

### الجزء الأول

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

##### 1.2.IV. الخصائص المورفولوجية للطبقات الرقيقة ZnO المطعم بالنحاس (Cu doped ZnO)

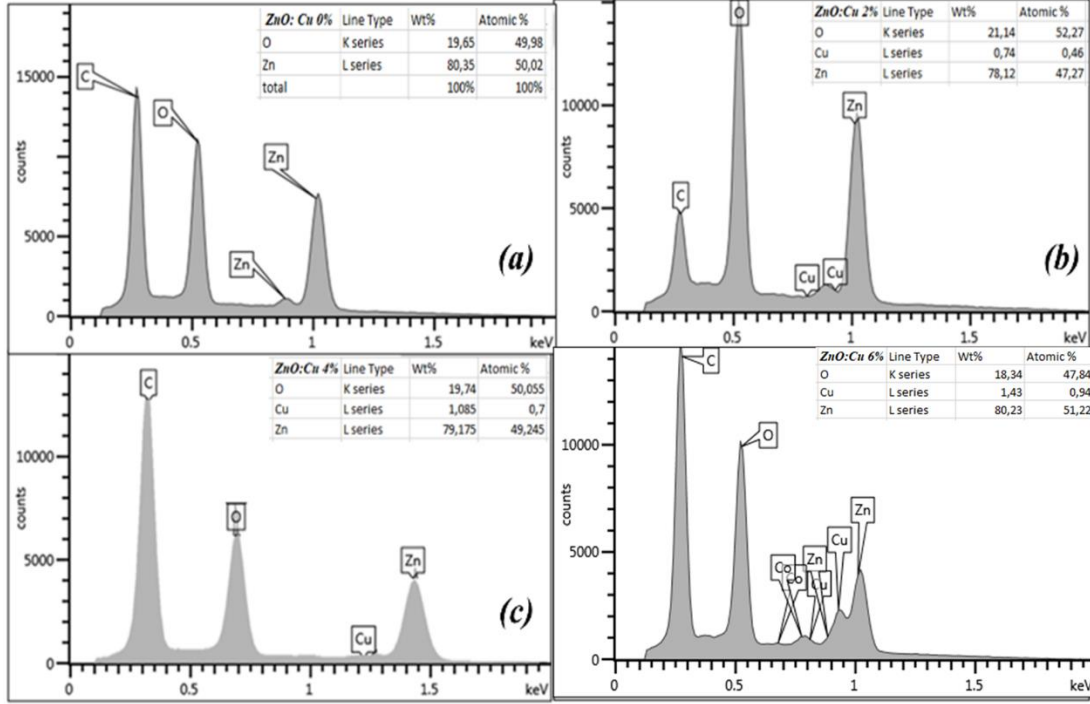
تمت دراسة الخصائص المورفولوجية للطبقات الرقيقة لأكسيد الزنك المُطعم بالنحاس والمُحضّر بطريقة سائل-هلام باستعمال الطرد المركزي بنسب تطعيم مختلفة (a)= x 0%، (b)= x 2%، (c)= x 4% و (d)= x 6% نسبة مئوية). يوضح الشكل (1.IV) صور المسح FESEM المبيّنة في التكبير العالي ثنائي الابعاد. الحبيبات البلورية كروية الشكل ونانوية البعد مُوزعة بشكل منتظم وبأحجام متقاربة ومُفصولة بفراغات. كما نلاحظ نقصان الفراغات بدلالة زيادة نسب التطعيم وهذا ما ينتج عنه زيادة الحجم الحبيبي.



الشكل (1.IV): صور SEM للطبقات الرقيقة ZnO المطعم بالنحاس (a) = x 0% ، (b) = x 2% ، (c) = x 4% و (d) = x 6% بنسب مختلفة من النحاس.

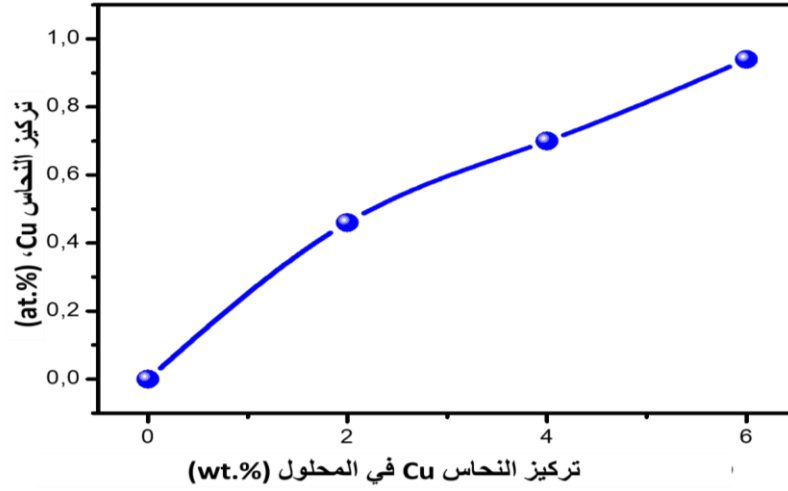
#### 2.2.IV. خصائص التحليل التركيبي للطبقات الرقيقة (Cu doped ZnO)

اثبتت أطياف EDAX الشكل (2.IV). وجود عناصر الزنك (Zn) والأكسجين (O) والنحاس (Cu) داخل الطبقات الرقيقة ZnO المطعم بالنحاس، حيث تظهر طيف خطوط الانبعاث النموذجية للأكسجين (سلسلة O-K)، الزنك (سلسلة Zn-L) والنحاس (سلسلة Cu-L). بالإضافة الى ذلك يظهر عنصر الكربون الذي ربما يكون ناتج عن الرقاية. الجداول الموجودة داخل الاطياف تمثل النسبة المئوية الذرية والكتلية للعناصر في نطاق الطاقة المدروسة.



**الشكل (2.IV):** أطياف EDAX وجدول النسبة الذرية والكتلية تركز للطبقات الرقيقة ZnO المطعم بالتحاس (a) = x 0%، (b) = x 2%، (c) = x 4% و (d) = x 6% نسب موليةً بنسب مختلفة من التحاس.

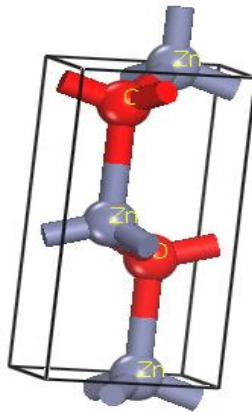
من خلال رسم منحنى تركز التحاس داخل الطبقات بدلالة تركز التحاس في المحلول الابتدائي الموضح في الشكل (3.IV). نجد أن تركز التحاس في الطبقات يتزايد بتزايد خطي مع زيادة تركزه في المحلول الكيميائي الابتدائي. هذه الدراسة تثبت وجود التحاس داخل الاغشية وهو الشيء الذي نرغب فيه.



الشكل (3.IV): تغير تركيز النحاس في الطبقات بدلالة تركيز النحاس في المحلول الابتدائي.

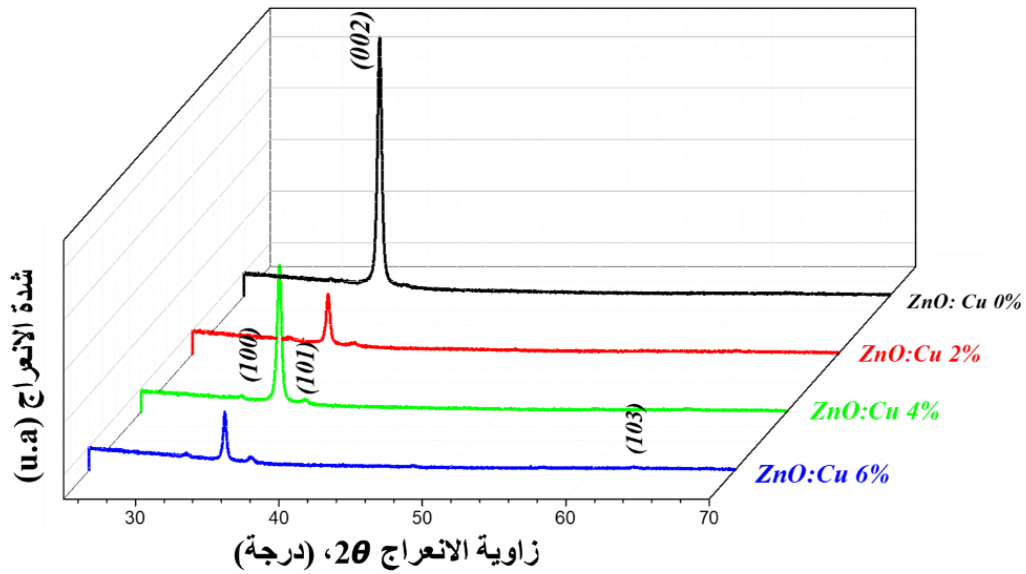
### 3.2.IV. الخصائص البنيوية للطبقات الرقيقة (Cu doped ZnO)

يُعد أكسيد الزنك ذات الشكل السداسي المتراص (Wurtzite hexagonal) من أكثر الأنواع استقرارًا وأكثره تواجده في الطبيعة من غيره [1]. يمتلك ثوابت شبكية ذات القيم  $(a=3.2559\text{\AA})$  و  $(c=5.2284\text{\AA})$  والنسبة  $(c/a)$  تساوي  $(1.6045)$  [2]. حيث تحتل ذرة الأكسجين مواقع الشبكة السداسية المتراصة بينما تحتل ذرة الزنك نصف الفراغات الرباعية كما هو مبين في الشكل (4.IV).



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

فُتْمَا بِدِرَاسَةِ الْخِصَائِصِ الْبُنْيَوِيَّةِ لِلطَّبَقَاتِ الْمُخْضِرَةِ لِأَكْسِيدِ الزِّنْكِ الْمُطْعَمِ بِالنَّحَاسِ بِوَاسِطَةِ حُبُودِ الْإِشْعَةِ السِّيَمِيَّةِ كَشَفَتْ لَنَا مَخْطَطَاتِ انْعِرَاجِ الْإِشْعَةِ السِّيَمِيَّةِ الْمَوْضُوحَةِ فِي الشُّكْلِ (5.IV) أَنَّ جَمِيعَ الطَّبَقَاتِ الْمُخْضِرَةِ ذَاتِ زَوَايَا انْعِرَاجٍ مُوَافِقَةٍ لِلْقِيَمِ (100) (002) (101) (103) وَهِيَ مُطَابِقَةٌ تَمَامًا لِقِيَمِ ZnO ذَاتِ الْبُنْيَةِ الْبُلُورِيَّةِ السُّدَاسِيَّةِ Wurtzite حَسَبِ الْبِطَاقَةِ (JCPDS No. 36-1451). كَمَا نَلَاظُهُ أَنَّ جَمِيعَ الطَّبَقَاتِ الْمُخْضِرَةِ لَهَا مَحْوَرٌ نُمُوٌّ مَفْضَلٌ فِي الْإِتْجَاهِ [002] الَّذِي يُمَثِّلُ الْإِتْجَاهَ الْعَمُودِيَّ لِسَطْحِ الرِّكَيزَةِ حَيْثُ يَرْجِعُ هَذَا الْإِتْجَاهُ تَرْمُودِيْنَامِيكِيَا إِلَى تَشْكَالٍ أَقْلٍ طَاقَةٍ سَطْحِيَّةٍ [3]. إِنَّ شِدَّةَ هَذِهِ الدُّرُوزِ (002) تَتَنَاقُصُ بِزِيَادَةِ تَرْكِيْزِ النَّحَاسِ. بِالْمُقَابِلِ زِيَادَةُ طَفِيفَةِ فِي بَقِيَّةِ الدُّرُوزَاتِ الْآخَرَى وَهَذَا يُؤَكِّدُ نُقْصَانَ الْإِتْجَاهِ الْمَفْضَلِ لِتَبَلُّورِ الطَّبَقَاتِ الْمُخْضِرَةِ بِزِيَادَةِ تَرْكِيْزِ النَّحَاسِ وَالَّذِي يَكُونُ قَدْ دَخَلَ الشَّبَكَةَ الْبُلُورِيَّةَ ZnO [4]. وَلَكِنْ تَبَقِيَ الطَّبَقَاتِ الْمُخْضِرَةِ تَتَمَيَّزُ بِنَوْعِيَّةِ بُلُورِيَّةٍ عَالِيَةٍ وَهَذَا مَا لَمْ نَجِدْهُ لِلطَّبَقَاتِ الْمُخْضِرَةِ بِطُرُقٍ أُخْرَى مِثْلُ: spray pyrolysis، plasma-enhanced atomic layer deposition (ALD) [5,6].



الشُّكْلِ (5.IV): مَخْطَطُ حُبُودِ الْإِشْعَةِ السِّيَمِيَّةِ لِطَّبَقَاتِ أَكْسِيدِ الزِّنْكِ الْمُطْعَمِ بِالنَّحَاسِ لِمَخْتَلَفِ تَرَكَيزِ النَّحَاسِ.

من خلال مخططات حيود الأشعة السينية، نلاحظ انزياح موضع الذروة (002) نحو الزوايا العليا مع زيادة تركيز النحاس. نلاحظ تغيرات  $2\theta$  بالزيادة مقارنةً بـ ZnO النقي بدلالة زيادة نسب النحاس. تم حساب المسافة بين المستويات البلورية  $d_{hkl}$  من خلال علاقة براغ في الفصل الثالث. ونلاحظ أن القيم تتناقص. كما يمكن تفسير نقصان دخول ذرات النحاس في شبكة ZnO.

#### • حساب ثوابت الشبكة البلورية (Lattice parameters)

تم حساب ثوابت الشبكة البلورية ( $a=b$ ) و ( $c$ ) من خلال العلاقات (3-4.III) الفصل الثالث). والنتائج المتحصل عليها موضحة في الجدول (1.IV). حيث نلاحظ تناقص ثوابت الشبكة ثم الزيادة مقارنةً بـ ZnO النقي وبدلالة نسب النحاس 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 ( $r_{Cu^{2+}}=0.72 \text{ \AA}$ ) [7].

#### • حساب متوسط معدّل الحجم الحبيبي (D Crystallite size)

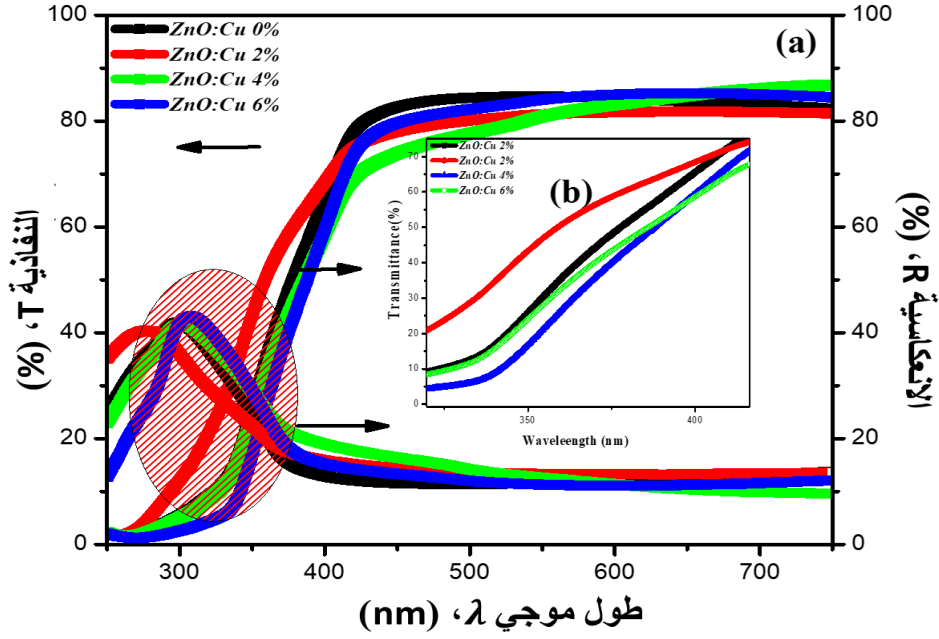
من خلال حساب قيم متوسط الحجم الحبيبي، كثافة الإنخلاع، التشوه والاجهاد للطبقات المخضرة بدلالة نسب التطعيم الموضح في الجدول (1.IV). نلاحظ أن قيم متوسط الحجم الحبيبي للعينات المحضرة أكبر من نظيرتها بالنسبة لـ ZnO النقي. والقيم المتحصل عليها محصورة بين 25-35 nm تتوافق مع النتائج المنشورة من قبل العديد من فرق البحث [8-11]. نفس سلوك التشوه مما يدل على أن هناك جودة بلورية بزيادة نسبة النحاس الذي يحتل مواقع انحلالية مكان ذرات الزنك داخل الشبكة البلورية [12]. هذه النتائج مماثلة لنتائج Fe-doped ZnO المخضر بطريقة sol gel [13] والنتائج الخاصة بـ V-doped ZnO المخضر بطريقة Sol-Gel وذلك تحت تأثير درجة حرارة التلدين [14]. وتشير القيمة السلبية لـ (stress) على المحور c أن البنية البلورية في حالة ضغط وهذا يعود ربما لعدم تطابق معامل التمدد الحراري للبنية البلورية ZnO والركيزة الزجاجية [15]. نلاحظ أيضاً تناقص في قيمة stress لـ La-doped ZnO المخضر بطريقة dip coating [16].

**الجدول (1.IV):** تغيرات المعاملات البنوية لطبقات أكسيد الزنك المطعم بالنحاس وبنسب تطعيم مختلفة في المحلول الابتدائي.

العينات	$2\theta$ (deg.)	FWHM (deg.)	c (Å)	D (nm)	$\delta$ ( $10^{-3}/\text{nm}^2$ )	$\epsilon_c$ (%)	$\sigma_c$ (GPa)
0% Cu doped ZnO	34.415	0.331	5.2057	25.140	1.582	0.109	-0.255
2% Cu doped ZnO	34.426	0.271	5.2040	30.711	1.0602	0.076	-0.179
4% Cu doped ZnO	34.635	0.333	5.1735	24.967	1.604	-0.509	1.187
6% Cu doped ZnO	34.434	0.297	5.2028	34.425	0.843	0.054	-0.125

#### 4.2.IV. الخصائص الضوئية للطبقات الرقيقة (Cu doped ZnO)

تمت دراسة الخصائص الضوئية للطبقات المحضرة وذلك بالحصول على منحنيات التفاضلية T والأينكاسية R الموضح في الشكل (6.IV) بدلالة الطول الموجي  $\lambda$  من 300-800 nm لمختلف الطبقات المحضرة 0، 2، 4 و 6 (% مولية). حيث يمتلك ZnO نقاذية متوسطة تقدر ب 85 % وحافة امتصاص عند حوالي 385 نانومتر يرجع هذا الى امتلاك ZnO فجوة طاقة كبيرة نوعاً ما تسمح بمرور الضوء المرئي وامتصاص قوي للأشعة فوق البنفسجية ويزيادة نسبة التطعيم بعنصر النحاس نلاحظ تغير طفيف في نقاذية الطبقات في المجال المرئي إضافة الى إنزياح طفيف في حافة الامتصاص الشكل (b6-IV).

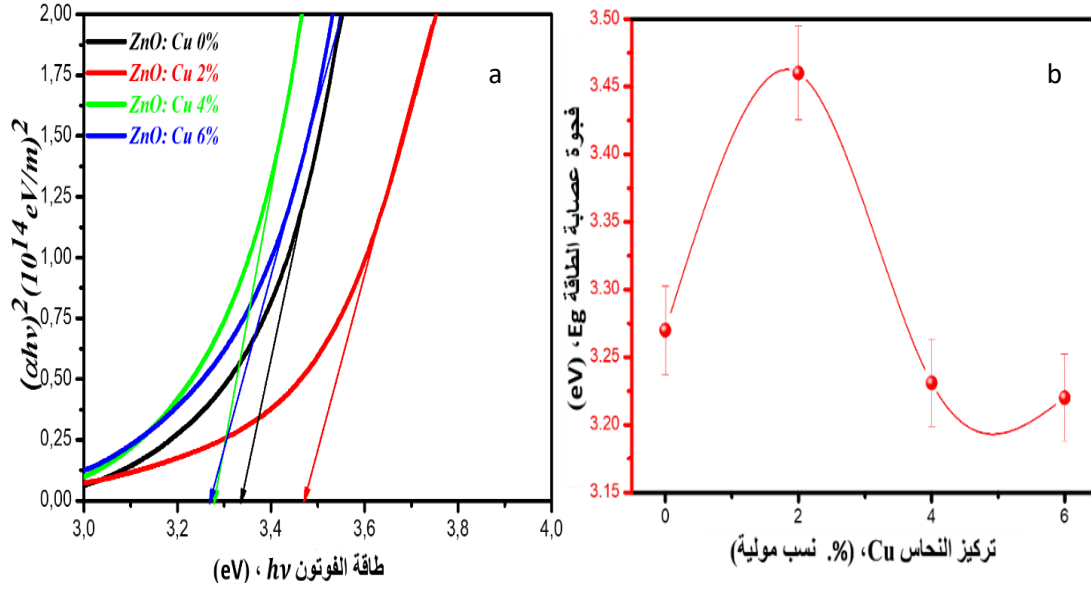


الشكل (6.IV): منحنى النفاذية T والأنعكاسية R بدلالة الطول الموجي لمختلف تراكيز النحاس في المحلول الابتدائي.

#### ● حساب فجوة عصابة الطاقة ( $E_g$ )

تم حساب فجوة عصابة الطاقة ( $E_g$ ) لطبقات أكسيد الزنك المطعم بالنحاس من خلال المنحنى المتحصل عليه الشكل (7a.IV) من علاقة نموذج Tauc كما يوضح الشكل (7b.IV). تغيرات فجوة عصابة الطاقة بدلالة تغير نسبة التطعيم بالنحاس حيث تزايدت من 3.377 إلى 3.420 eV من أجل تغير تركيز النحاس من 0 إلى 2 % (مولية)، هذا يعني أن التطعيم أدى إلى إزاحة حافة الامتصاص الأساسية نحو الطاقات العالية هذه الزيادة يمكن أن تفسر بنموذج Burstein-Moss [17]. حيث ينشأ مستوى مابحات نتيجة التطعيم يكون قريب من عصابة النقل فتكفي درجة الحرارة العادية لنقل الإلكترونات لعصابة النقل فيتمثل أسفلهما فيبدو كأن فجوة عصابة الطاقة ازدادت. ومع زيادة نسبة التطعيم بالنحاس تنقص وهذا يعني أن التطعيم أدى إلى إزاحة حافة الامتصاص نحو

الطاقات الأقل وهذا التفضان يمكن ان يُفسر بفعل Roth [18]، الذي يظهر عند التراكيز العالية حيث يدخل مُستوى فاريدي داخل عصابة الثقل ويلتحم مستوى المانحات مع عصابة النقل فتضيق فجوة عصابة الطاقة.

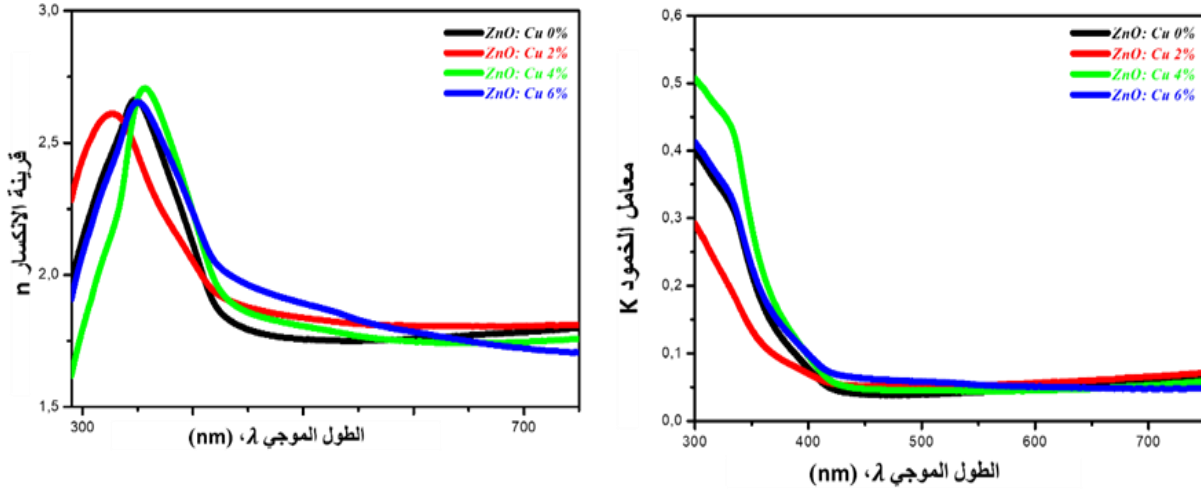


الشكل (7.IV): (a) منحنى تغيرات  $(\alpha hv)^2$  بدلالة  $(hv)$  (b) تغيرات فجوة عصابة الطاقة بدلالة تراكيز النحاس.

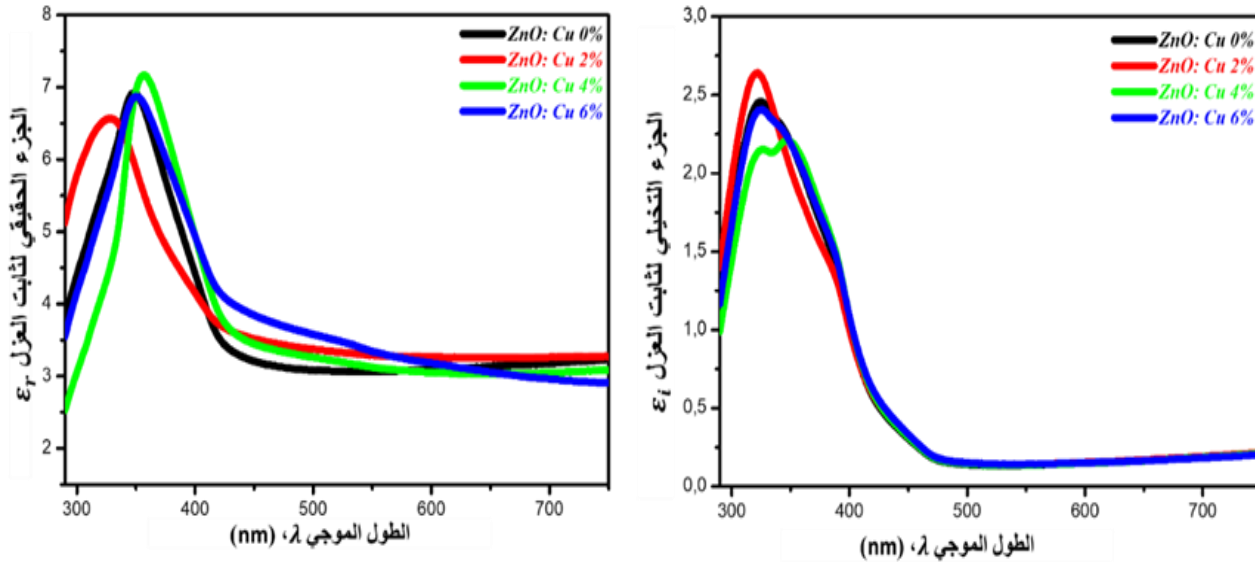
#### ● التوابت الضوئية الخطية (Linear optical parameters)

تم حساب معامل الخمود (K)، قرينة الانكسار (n)، كما هو موضح في الشكل (8.IV) والجزء الحقيقي ( $\epsilon_r$ ) والجزء التخيلي ( $\epsilon_i$ ) لثابت العزل الكهربائي بدلالة الطول الموجي موضح في الشكل (9.IV). نلاحظ ان n تأخذ قيمة ثابتة بين 1.5 و 2 في المجال المرئي بينما K تبقى تقريبا معدوم في هذا المجال وهذا راجع لعدم امتصاص الضوء المرئي. اما في المجال فوق البنفسجي نلاحظ تغير سريع في n حيث تزداد الى ان تصل الى قيمة اعظمية مقدارها 2.7 لنسبة التطعيم 4 (%. مولية) يرافقتها زيادة في K الذي يصل الى قيمة اعظمية مقدارها 0.55 لنفس العينة هذا يدل على ان هناك توهين للضوء في هذا المجال. وهذا يوافق أعمال M. Caglar [19]. هذه النتائج يؤكدنا لنا ثابت العزل الكهربائي حيث نلاحظ ان الجزء التخيلي يكون معدوما تقريبا ويقابله قيمة محصورة بين 3-

3.25 للجزء الحقيقي في المجال المرئي حيث يحدث في هذا المجال استقطاب للشحنة كهربائية داخل المادة. تتأثر تغيرات الحقل الكهربائي للموجة الساقطة غير أنه في المجال فوق البنفسجي تحدث انتقالات الكترونية من عصابة التكافؤ إلى عصابة التقل نتيجة امتصاص قوي للضوء لهذا يظهر في هذا المجال الجزء التخيلي.

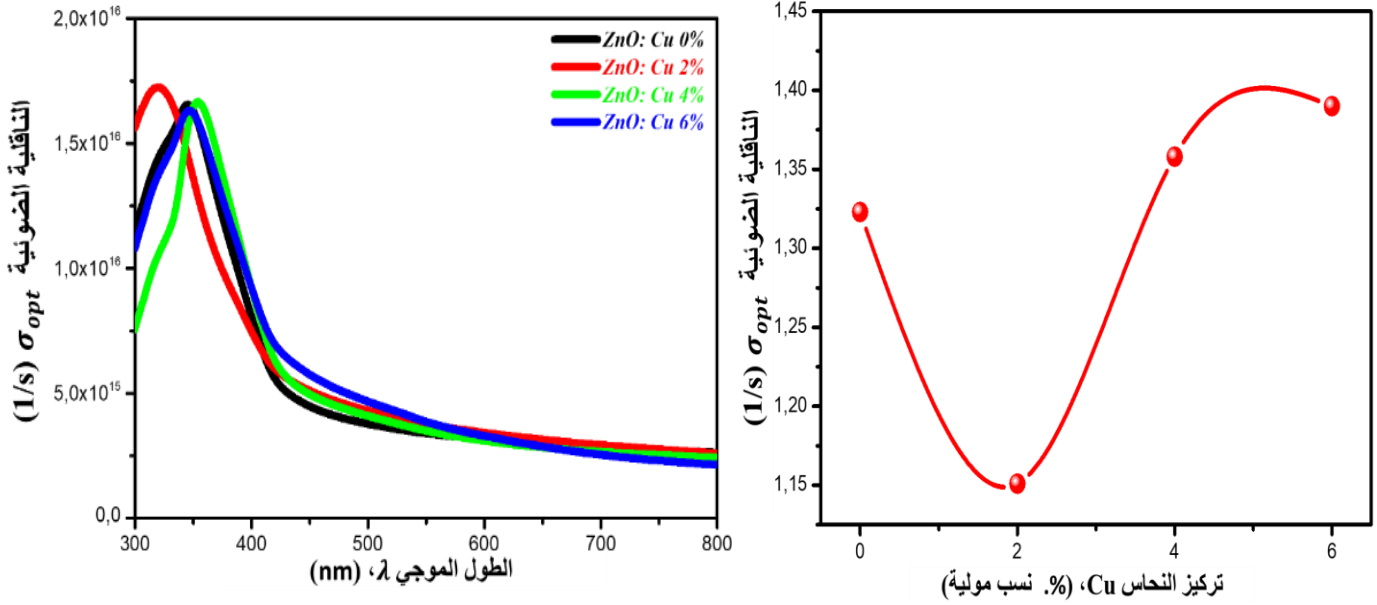


الشكل (8.IV): تَغْيِرَاتِ قَرِينَةِ الْأَنْكِسَارِ وَمُعَامِلِ الْخُمُودِ بِدَلَالَةِ الطُّولِ الْمَوْجِيّ.



الشكل (9.IV): تَغْيِرَاتِ الْجُزْءِ الْحَقِيقِيِّ وَالْجُزْءِ التَّخْيَلِيِّ لِثَابِتِ الْعُزْلِ بِدَلَالَةِ الطُّولِ الْمَوْجِيّ.

تم حساب تعديرات الناقليّة الصوّييّة ( $\sigma_{opt}$ ) عند قيمة فجوة عصابة الطاقة بدلالة نسبة التطعيم بالنحاس داخل الطبقات بدلالة نسب التطعيم بالنحاس كما هو موضح في الشكل (10a.IV) والتي تم استنتاجه من الشكل (10b.IV) نلاحظ أن شكل الناقليّة مشابه سُلوك الامتصاص او سُلوك  $\epsilon_i$  ويُفسّر هذا على أساس أنه كلما زاد امتصاص المادة للضوء فإن حاملات الشحنة الألكتروية والأفليّة تنشط في الحركة وبالتالي يزداد عددها في حين نلاحظ أن الناقليّة الصوّييّة تتناقص من (0-2%) لتركيز النحاس ثم تتزايد ذلك إنه عندما تحتل ذرّة النحاس موقع الزنك بشكل تعويضي فإن مدار النحاس الأقل عمقا من مدار 3d للزنك وينتج عن هذا إقتران قوي بين p و d بين النحاس والاكسجين وبالتالي يتم سحب المدار 2p للأكسجين الى الأعلى ممّا يزيد من كثافة حاملات الشحنة.

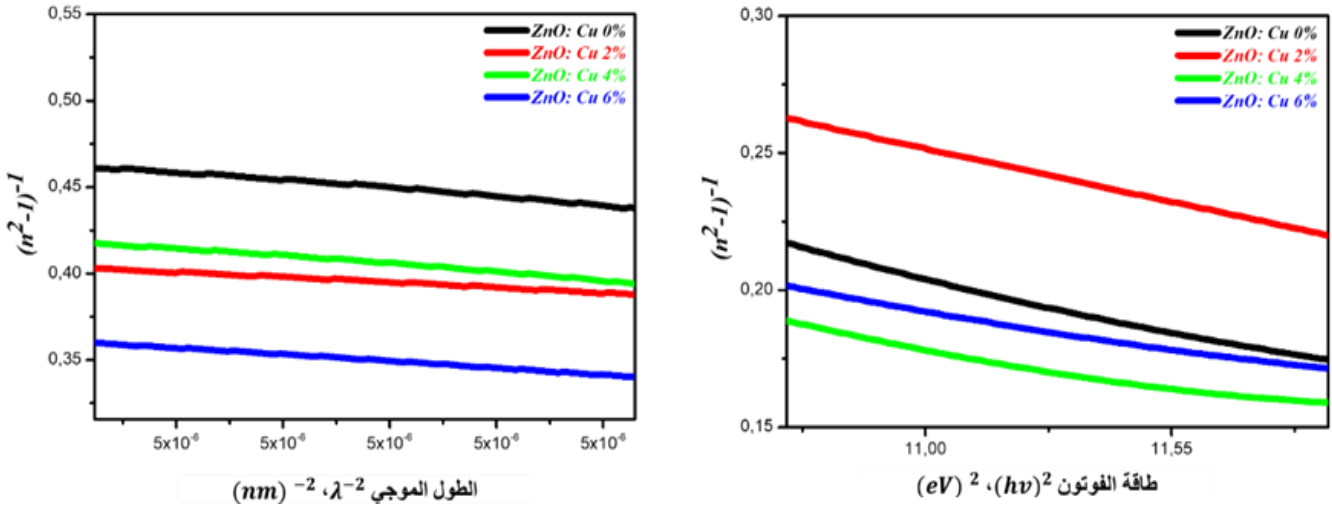


الشكل (10.IV): (a) تعديرات الناقليّة الصوّييّة بدلالة تغير تركيز النحاس. (b) تعديرات الناقليّة الصوّييّة بدلالة

الطول الموجي.

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

تمَّ حسابُ طاقة المُدْبَدِبِ الفَرْدِيِّ لِلتَحْوُلَاتِ الالكترونية وطاقة التشتتِ وَذَلِكَ بالتقاطع مع محور الفواصل كما هو موضح في الشكل (11a.IV) وتحديد القيم الموضحة في الجدول (2.IV). كما نلاحظ أن قيم  $E_0$  تتغير مع زيادة نسبة التطعيم بالنحاس مقارنة ب ZnO النقي حيث أن التطعيم بالنحاس يزيد احتماليته انتقال الإلكترون بين المستويات الالكترونية. أما زيادة قوة التشتت  $E_d$  بزيادة نسبة التطعيم بعنصر النحاس دلالة على زيادة ارتباط الجزيئات غير القطبية مع بعضها. كما تمَّ حساب قريته الانكسار مربع اللامحدودة من الشكل (14b.IV) والقيم موضحة في الجدول (1.IV) عند الترددات الكبيرة تصبح هي نفسها الحساسة ويعبر عنها باستجابة المادة لأشعة الضوء وذلك تحت تأثير قوة كولون لشحنتين في المادة.



الشكل (11.IV): (a) تغيرات  $(n^2-1)^{-1}$  بدلالة  $(hv)^2$  (b) تغيرات  $(n^2-1)^{-1}$  بدلالة  $\lambda^{-2}$ .

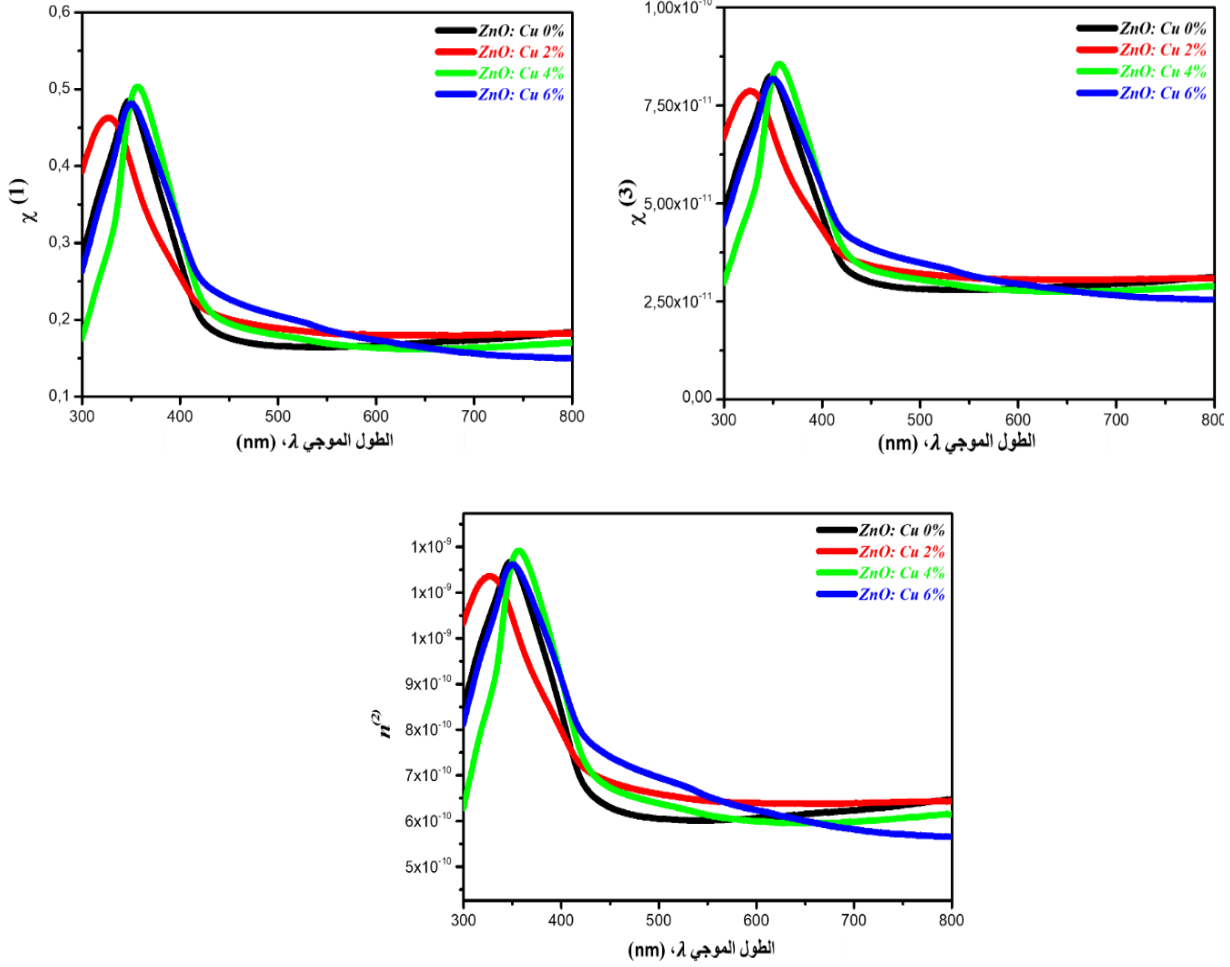
**الجدول (2.IV):** طاقة التثدب وطاقة المدبذب الفردي وقربنة الانكسار اللامحدود لمختلف تراكيز النحاس.

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)

من اجل دراسة الخصائص الضوئية قمنا بحساب بطريقة نظرية الثوابت الضوئية اللاخطية والمتمثلة في الحساسية الكهربائية من الدرجة الأولى، الحساسية الكهربائية من الدرجة الثالثة وقربنة الانكسار اللاخطية نتائج الحساب المتحصل عليها ممثلة في بدالة الطول الموجي في الشكل (12.IV) نلاحظ ان هذه المعاملات ثابتة تقريباً في المنطقة المرئية وتزداد في نطاق الأشعة فوق البنفسجية حيث تتميز الطبقات الرقيقة المطعمة بالنحاس بحساسية كهربائية وقربنة انكسار أكبر من أكسيد الزنك النقي.

قام العديد من الباحثين بدراسة Al-doped ZnO المخضرة 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 المخضرة في تطبيقات نطاق الأشعة فوق البنفسجية [20]. والنتائج مرشحة لتطبيقات الطواهر 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 (3.IV).



الشكل (12.IV): تَغْيِيرَاتِ الحَسَاسِيَّةِ الكَهْرَبَائِيَّةِ مِنَ الدَّرَجَةِ الأُولَى، الدَّرَجَةِ الثَّالِثَةِ وَقَرِينَةِ الانكِسَارِ اللاخطية بِدَلَالَةِ الطُّولِ المَوْجِيِّ.

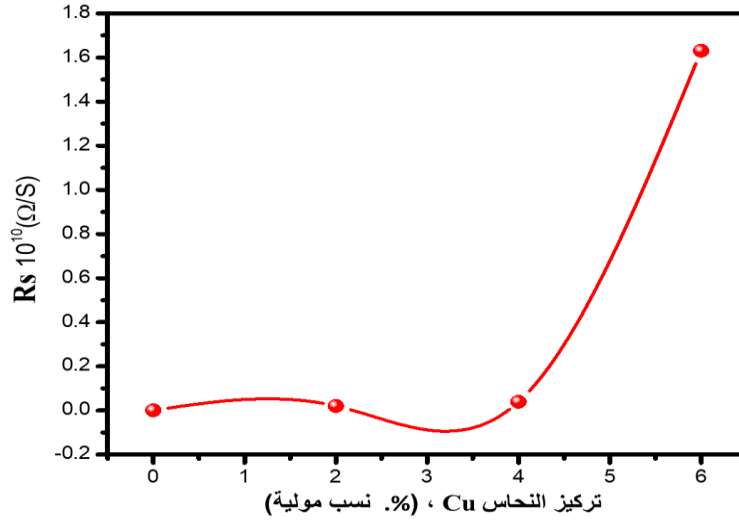
الجداول (3.IV): الحساسية الخطية واللاخطية وقَرِينَةِ الانكِسَارِ اللّامحدود لمختلف تراكيز النحاس.

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	$3.001 \times 10^{-11}$	$9.911 \times 10^{-12}$
Co-doped ZnO [21]	0.131–0.202	$0.48–2.72 \times 10^{-13}$	$1.89–9.11 \times 10^{-10}$
Sn-doped ZnO [22]	0.121–0.911	$0.51–9.09 \times 10^{-11}$	$0.5 \times 10^{-10}–1 \times 10^{-9}$
Cu-doped ZnO [23]	0.091–0.192	$0.25–2.25 \times 10^{-13}$	$0.25–4.59 \times 10^{-12}$

### 5.2.IV. الخصائص الكهربية (Cu doped ZnO)

تمت دراسة الخصائص الكهربية قياس المقاومة مربع بواسطة تقنية أرنج 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).

الشكل (13.IV) يمثل تغير المقاومة مربع بدلالة تغير تركيز النحاس في المحاليل الكيميائية الابتدائية، من اجل تراكيز اقل من 4% نلاحظ بان المقاومة مربع تقريبا ثابتة ( $0.1 \times 10^{10} \Omega/S$ ) لكنها تزداد بكل ملحوظ من اجل التركيز 6% هذه الزيادة بنقصان حاملات الشحنة في درجة حرارة الغرفة وزيادة مراكز الخطف ومراكز الالتحام.



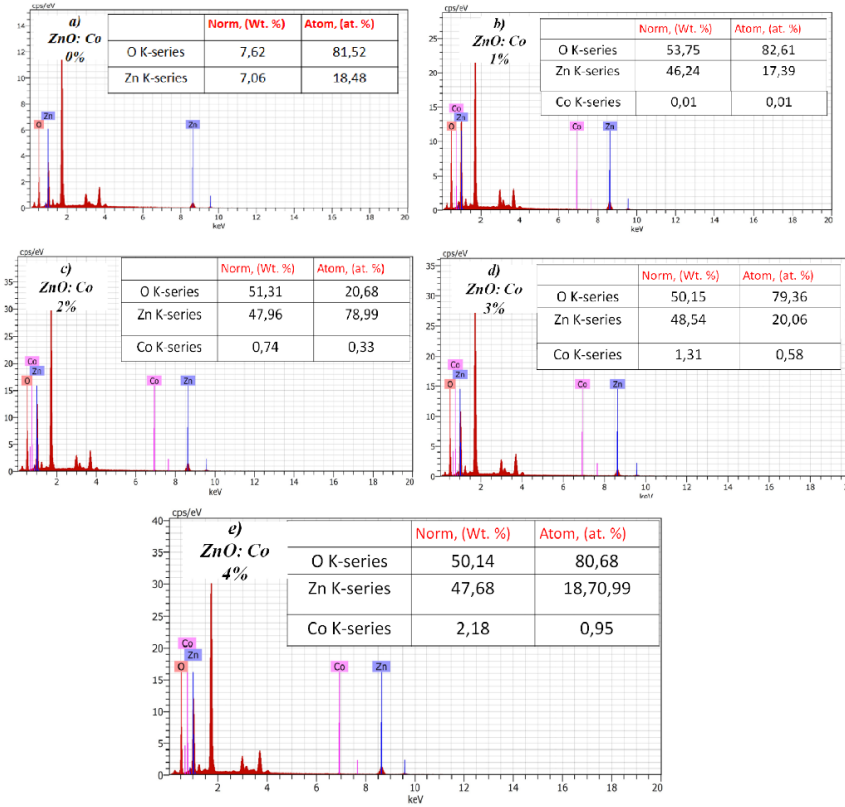
الشكل (13.IV): تغيرات المقاومة مربع لطبقات ZnO المطعمة بالنحاس بدلالة تركيز النحاس.

## الجزء الثاني

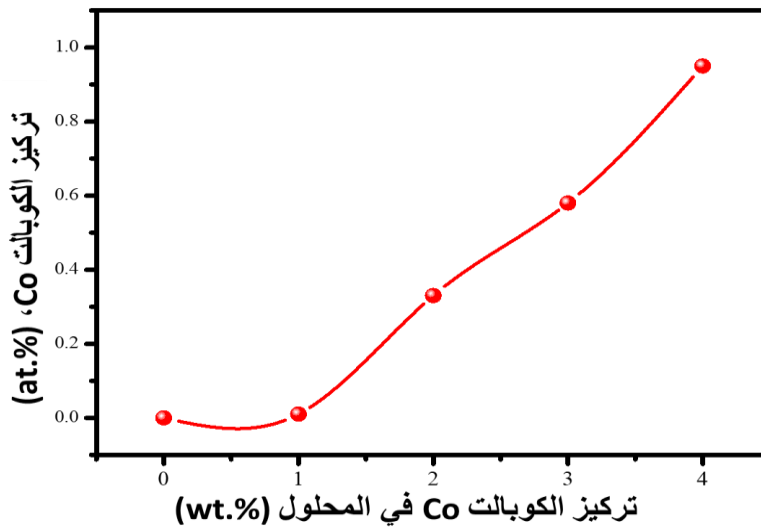
### 3.IV. تحديد خصائص أكسيد الزنك المطعم بالكوبالت

#### 1.3.IV. خصائص التحليل التركيبي للطبقات الرقيقة (Co doped ZnO)

يوضح الشكل (17.IV) (a-e) نمط EDAX التمثيلي للأغشية الرقيقة Co doped ZnO. تُظهر هذه الأطياف خطوط الانبعاث النموذجية لعناصر Zn (سلسلة k)، O (سلسلة K) و Co (سلسلة K) في نطاق الطاقة الذي تمت دراسته. تم تلخيص قيم الوزن والمعدلات الذرية للعناصر المختلفة (Zn، O و Co) في الجداول (إدخالات الشكل (14.IV) (a-e)). نجد أن تركيز الكوبالت في الطبقات يزداد خطياً مع تركيز الكوبالت في المحلول الابتدائي (الشكل (15.IV)).



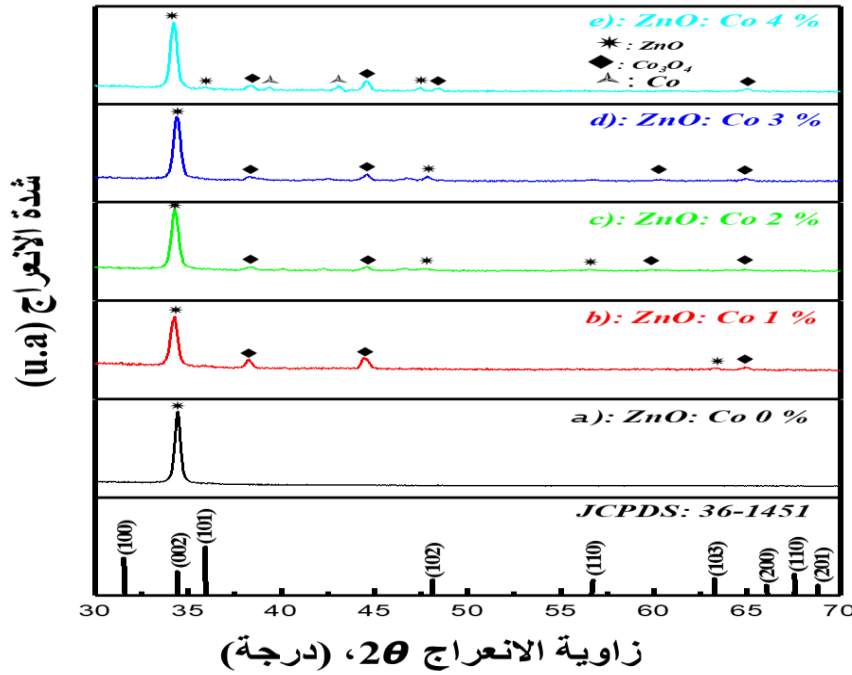
الشكل (14.IV): أطياف EDAX وجدول تركيز طبقات أكسيد الزنك المطعم بالكوبالت (a): 0، (b): 1، (c): 2، (d): 3 و (e): 4 نسب مولية) بدلالة تركيز التطعيم في المحلول الابتدائي.



الشكل (15.IV): تغير تركيز الكوبالت في الطبقات بدلالة تركيز الكوبالت في المحلول الابتدائي.

### 2.3.IV. الخصائص البنيوية للطبقات الرقيقة (Co doped ZnO)

يوضح الشكل (16a.IV) مخططات حيود الأشعة السينية للطبقات المحضرة بدلالة تركيز Co (a): 0، (b): 1، (c): 2، (d): 3 و (e): 4 نسب مولية). حيث نلاحظ أن أنماط حيود الأغشية متعددة البلورات، وتحتوي على أكثر القمم كثافة لطور ZnO المفهرسة برمز نجمة (في هيكلها السداسي Wurtzite). بالإضافة إلى قمم انعكاس ZnO، تُظهر جميع المخططات أيضًا خطوطًا تُعزى إلى المرحلة الشائبة CoO. نلاحظ أن الطور الثانوي ظهر في نسبة التطعيم 4 % نسبة مولية Co. (الشكل (16e.IV)) يوضح قمم جديدة والتي تم تخصيصها لمرحلة Co.



الشكل (16.IV): مخططات حيود الأشعة السينية XRD لطبقات أكسيد الزنك المطعم بالكوبالت (a): 0، (b): 1، (c): 2، (d): 3 و (e): 4 نسب مولية) بدلالة تركيز التطعيم في المحلول الابتدائي.

تم حساب ثابت الشبكة (c)، ومتوسط الحجم البلوري (D) كثافة الانخلاع، التشوه والضغط النتائج موضحة في الجدول (4.IV).

الجدول (4.IV): يمثل ثابت الشبكة (c)، ومتوسط الحجم البلوري (D) كثافة الانخلاع، التشوه والضغط للطبقات أكسيد الزنك المطعم بالكوبالت.

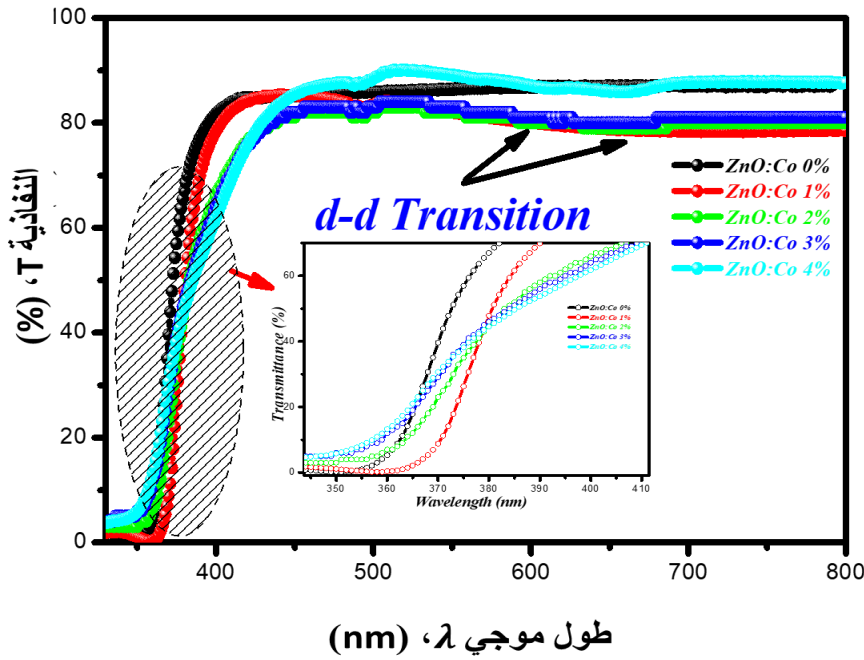
العينات	$2\theta$ (deg.)	$FWHM$ (deg.)	$c$ (Å)	$D$ (nm)	$\delta$ ( $10^3/nm^2$ )	$\epsilon_c$ (%)	$\sigma_c$ (GPa)
Co-doped ZnO 0%	34,434	0,328	5,202	25,346	1,556	0,054	-0,127
Co-doped ZnO 1%	34,243	0,433	5,230	19,190	2,715	0,596	-1,388
Co-doped ZnO 2%	34,291	0,435	5,224	19,192	2,714	0,462	-1,077
Co-doped ZnO 3%	34,402	0,493	5,207	16,862	3,517	0,145	-0,338
Co-doped ZnO 4%	34,227	0,451	5,233	18,464	2,933	0,641	-1,495

نلاحظ زيادة في ثابت الشبكة c مع زيادة تركيز Co، والذي يرتبط بإزاحة زاوية الانعراج إلى قيم أقل. ونقصان متوسط الحجم البلوري من 32 إلى 16 نانومتر ثم يزداد قليلاً في نسبة التطعيم (4 % نسبة مولية). يتناسب التباين في كثافة الانخلاع بدلالة تركيز التطعيم عكسياً مع حجم البلورة. يوضح الانخفاض في متوسط الحجم البلوري أن Co يعطل كتل خلايا الوحدة في البلورة [20]. نلاحظ أن قيم الإجهاد والضغط للبلورة في حالة ضغط، والتي يمكن أنسابها بسبب عدم تطابق معالم التمدد الحراري للتركيز الرجاجة والأغشية وبسبب دمج أيونات الكوبالت في شبكة [15, 24]. تم الإبلاغ عن تأثير التطعيم في الشبكة البلورية للضغط من قبل Benramache et al [25].

### 3.3.IV الخصائص الضوئية للطبقات الرقيقة (Co doped ZnO)

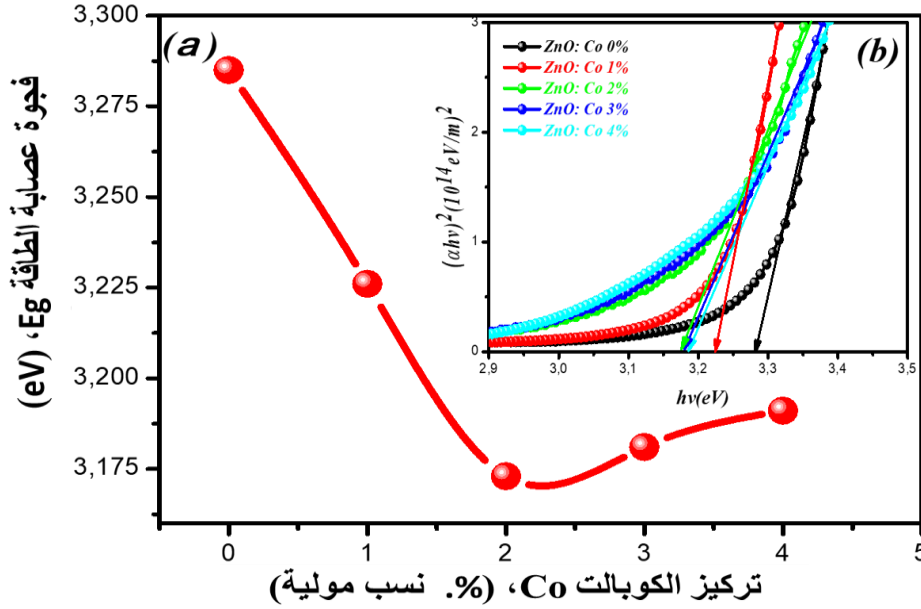
يوضح الشكل (17a.IV) التقاذية الضوئية للطبقات المحضرة بتركيزات مختلفة من الكوبالت في المحلول الابتدائي. نلاحظ أن التقاذية الضوئية في النطاق المرئي لجميع الطبقات المنتجة تبلغ حوالي 87 % ويتم ملاحظة

حافة الامتصاص في نطاق الأشعة فوق البنفسجية. من ناحية أخرى، عندما يزداد تركيز الكوبالت، نلاحظ نقصان في حافة الامتصاص (الشكل (17b.IV)).



الشكل (17.IV): أطياف التناذية لطبقات أكسيد الزنك المطعم بالكوبالت بدلالة الطول الموجي.

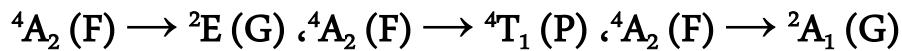
تم حساب فجوة عصابة الطاقة كما يتضح من الشكل (18.IV)، تتناقص طاقة فجوة عصابة الطاقة مع زيادة تركيز الكوبالت. الانخفاض هو نتيجة للمواقع الخلوية التي تحتلها ذرات Co باعتبارها الممتزج الرئيسي في ZnO ويُعزى التحول الأحمر إلى تبادل مستويات التفاعلات (sp-d)؛ أي تفاعلات الإلكترون المحلية عند المستوى d من أيونات  $Co^{2+}$  والإلكترونات حيث يتم تقليل عصابة النقل ورفع نطاق التكافؤ، مما يتسبب في تقلص Eg [24]. تم الإبلاغ عن انخفاض في Eg مع تركيز الكوبالت أيضًا في عمل Zarandi et al [25]. كما هو معروف، فإن تقليل فجوة عصابة الطاقة في إنصاف التوافق الضوئية يحسن نشاط التخفيز الضوئي.

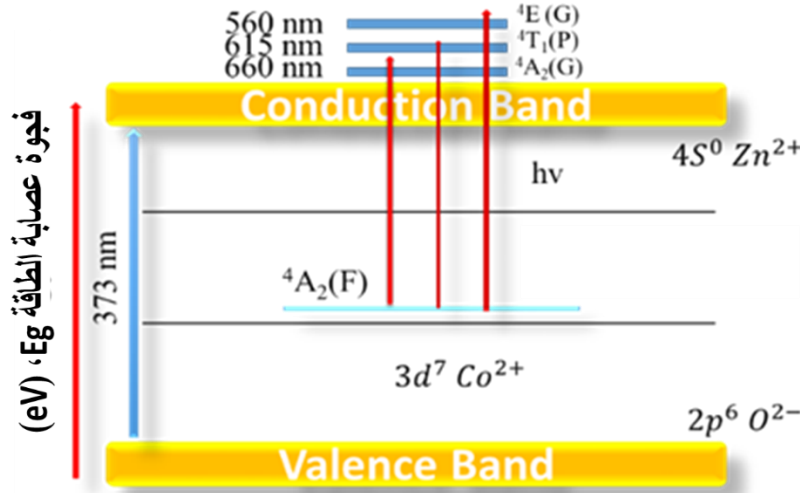


الشكل (18.IV): تَغْيِرَاتِ فَجْوَةِ عِصَابَةِ الطَّاقَةِ لَطَبَقَاتِ أَكْسِيدِ الزِّنْكَ الْمَطْعَمِ بِالْكَوْبَالْتِ بِدَلَالَةِ تَرْكِيزِ

الكوْبَالْتِ فِي الْمَحْلُولِ الْإِبْتِدَائِيِّ.

مِنْ هَذِهِ الْبَيِّنَاتِ، تَمَّ إِفْتِرَاحُ مَحْطَّطٍ شَرْيْطِيِّ ل Co doped ZnO وَعَرَضُهُ فِي الشَّكْلِ (19.IV) مِنْ خِلَالِ دِرَاسَةِ بَطَاقَاتِ الْإِمْتِصَاصِ عِنْدَ 615، 560، 660 نَانُومِترٍ، وَالَّتِي تُقَابِلُ عَلَى التَّوَالِي 2.214، 2.016 و 1.878 eV فِي طَيْفِ طَبَقَاتِ Co doped ZnO حَيْثُ نَجِدُ أَنَّ شِدَّةَ هَذِهِ الْبَطَاقَاتِ تَزْدَادُ مَعَ زِيَادَةِ تَرْكِيزِ Co وَتَعَرَّى قَمَمُ الْإِمْتِصَاصِ إِلَى تَحْوُّلَاتِ مُسْتَوِيَّاتِ d-d مِنْ حَالَةِ الطَّاقَةِ السُّفْلِيَّةِ  $4A_2$  إِلَى حَالَةِ الطَّاقَةِ الْعُلْيَا ل  $Co^{2+}$  لِلْمُسْتَوَى  $d^7$  [26-28]. تم الإبلاغ عن نتائج مماثلة من قبل P. K Shishodi et al [29]. من خلالهم، نوّكد النتائج السابقة في استبدال  $Zn^{+2}$  بـ  $Co^{+2}$  في شبكة ZnO.



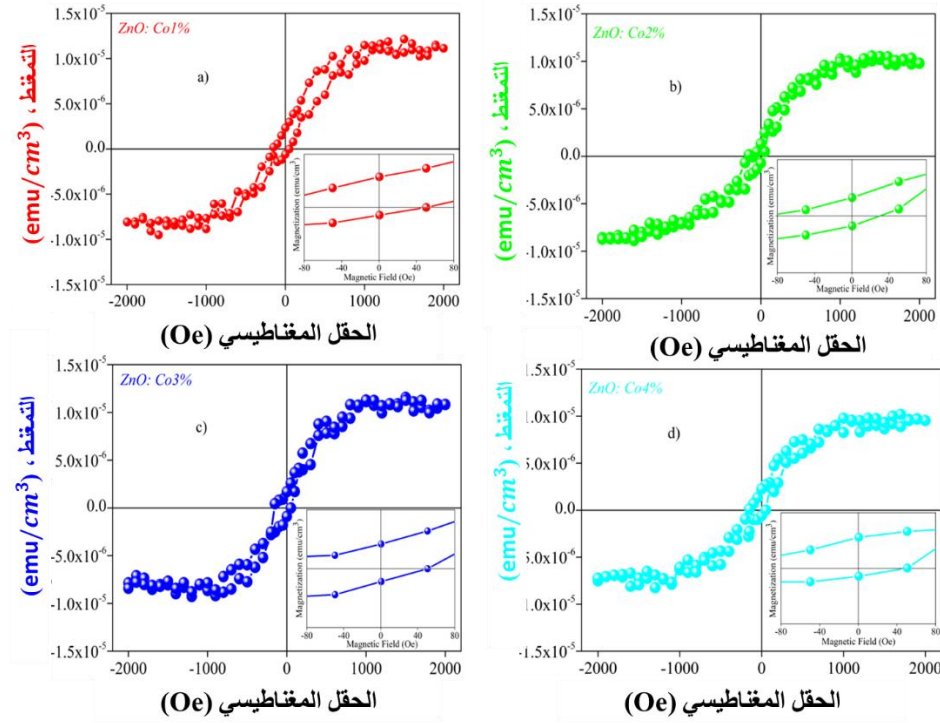


الشكل (19.IV): فجوة عصابة الطاقة لطبقات أكسيد الزنك.

#### 4.3.IV. الخصائص المغناطيسية للطبقات الرقيقة (Co doped ZnO)

تم قياس الخواص المغناطيسية لطبقات أكسيد الزنك المطعم بالكوبالت بواسطة (VSM) وتُظهر حلقة التباطؤ المغناطيسي (MH) لأغشية ZnO المطعم في الشكل (20.IV) (a-e). لجميع الطبقات، تم تطبيق حقل مغناطيسي من 2000 Oe عمودياً على سطح الأغشية وتم سحب مساهمة الركيزة من البيانات. بالنظر إلى الشكل (20.IV)، تقدم الطبقات ترتيباً مغناطيسياً محدداً عند 300 كلفن، والذي تم إعتماؤه من خلال وجود الطبيعة الهستيريتية في منطقة المجال السفلي (داخل الشكل (20.IV) (a-e)). ولوحظت نتائج مماثلة في طبقات ZnO النانوية المطعمّة بالمنغنيز المحضرة عن طريق ترسيب الليزر النبضي [30, 31]. يلاحظ أن معنطة التشتيع (Ms) تختلف باختلاف تركيز Co، والتي تكون قيمها:  $1.10 \cdot 10^{-5}$ ،  $0.99 \cdot 10^{-5}$ ،  $1.16 \cdot 10^{-5}$  و  $0.96 \cdot 10^{-5}$  للعينات Zn:Co1%، Zn:Co2%، Zn:Co3% و Zn:Co4%، على التوالي. لوحظ أيضاً أن قيم (Hc) تتناقص بزيادة عنصر الكوبالت: لعينة Zn:Co1%، Hc = 99 Oe، لعينة Zn:Co2%، Hc = 66 Oe، لعينة

3% Zn:Co، Hc = 103 Oe ولعينة Hc = 102 Oe، Zn:Co4% . وفقًا للنتائج المنشورة [32, 33] قد يكون توسيع حلقة التباطؤ مرتبطًا بانخفاض متوسط المسافة بين أيونات Co مع نمو تركيز Co في أعشية ZnO. تم تحليل أصل المغناطيسية الحديدية عند درجة حرارة الغرفة في الهياكل الثانوية ZnO المطعمة بالمعادن الانتقالية من وجهة نظر نظرية وتجريبية [34, 35]. بالنسبة لسلك FM، يتطلب الأمر حالتين: وجود أيونات بدون لحظات مغناطيسية فارغة وتفاعل تبادل قوي بينهما [35]. يشير هذا إلى أنه في عيّنات ZnO المخدرة ب Co، توجد لحظات مغناطيسية غير معوّضة ويتفاعل جزء منها بقوة مع الذرات الأقرب، مما يتسبب في السلوك المغناطيسي. من ناحية أخرى، ربط العديد من الباحثين الظاهرة المغناطيسية الحديدية في الهياكل الثانوية ZnO بظهور عيوب بنوية، تفاعل (RKKY) Ruderman Kittel-Kasuya-Yosida، التبادل الفائق، التبادل المزوج بين حالات d من أيونات المعادن الانتقالية، خالية - آلية التبادل الوسيط والتبادل [30, 35]. ومع ذلك، بالنسبة لعيّناتنا، قد تؤثر مجموعة من العوامل في السلوك المغناطيسي. كما لوحظ في التحليلات البنيوية، تم العثور على مراحل ثانوية من Co و Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> في طبقات ZnO المطعم. قد تكون هذه المراحل الثانوية مسؤولة عن الاختلافات التي لوحظت في MS، وكذلك عن وجود FM في درجة حرارة الغرفة. بالإضافة إلى ذلك، تم الإبلاغ عن أن الكاثيونات المغناطيسية والحاملات والعيوب تسبب تكوين أقطاب مغناطيسية مرتبطة (BMPs). الدراسات التي أجراها كوري وآخرون. [34] أوصى بأن شواغر الأكسجين قد تثير تغييرات في بنية فجوة عصابة الطاقة للأكاسيد، مما يؤثر بشكل ملحوظ على المغناطيسية الحديدية لهياكل ZnO الثانوية. قدم المؤلفون آلية تأخذ في الاعتبار وظائف الأكسجين الشاغرة، والتي تشكل مراكز F ذات الإلكترون المحصور. يُعتبر تراكب مدارات الإلكترون مع المدارات d للمغناطيس المعدنية الانتقالية المجاورة (TM) لتشكيل مجموعات TM-Vo-TM أمرًا أساسيًا للاقتزان المغناطيسي [34]. كما أكد بال وآخرون وجود شواغر أكسجين في الهياكل الثانوية المخدرة بأكسيد الزنك (ZnO). يُفترض أن شواغر الأكسجين موجودة بتراكب عالية في ZnO بسبب استقرار البنية. يمكننا أن نستنتج أن مخطوط هذه التأثيرات التي تم تحليلها هي المسؤولة عن المغناطيسية الحديدية في درجة حرارة الغرفة لطبقات Co doped ZnO.

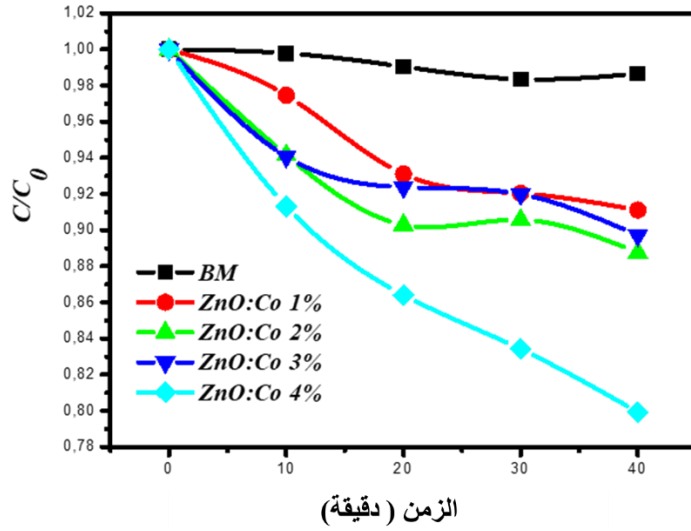


الشكل (20.IV): التمغنط كدالة للحقل المغناطيسي لطبقات ZnO المطعم بالكوبالت (a): 0، (b): 1، (c): 2، (d): 3 و (e): 4 نسب مولية) بدلالة تركيز التطعيم في المحلول الابتدائي يُظهر الجزء السفلي الأيمن الداخلي منحنيات المغنطة المفتوحة في الحقل المنخفض، مما يؤكد السلوك المغناطيسي الحديدي.

#### 5.3.IV. التحفيز الضوئي المرئي للطبقات الرقيقة (Co doped ZnO)

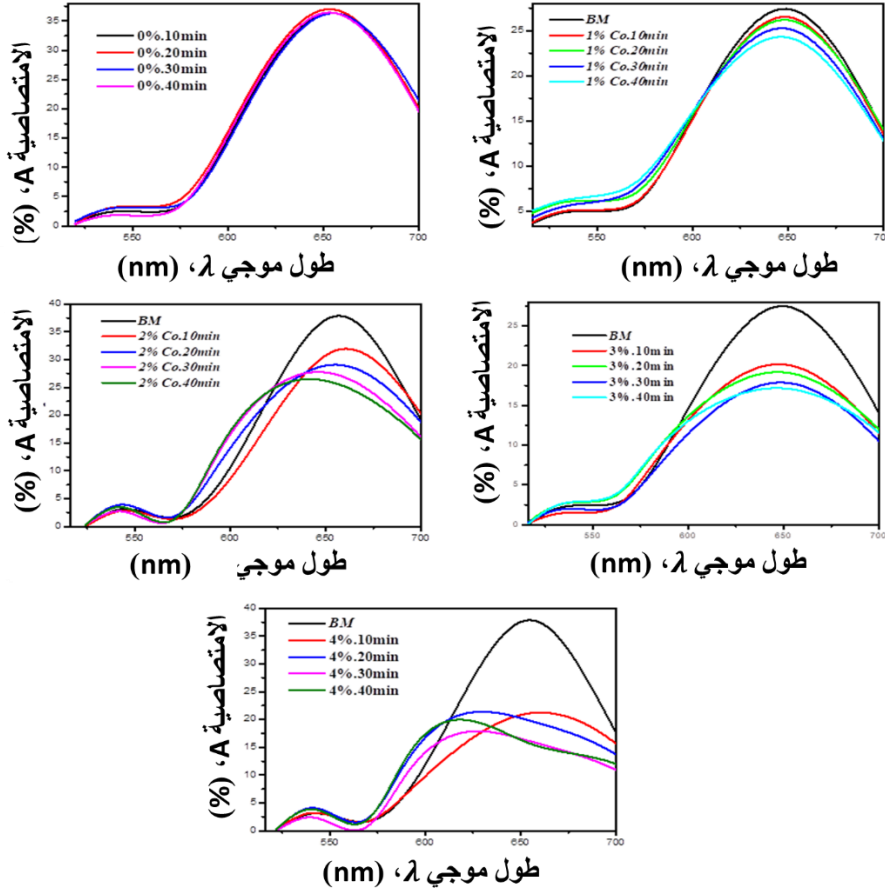
تم اختيار صبغة الميثيلين الأزرق كنموذج ملوث لتقييم نشاط التحفيز الضوئي لأغشية ZnO الرقيقة المطعمة. يوضح الشكل (21.IV) مخططات  $C/C_0$  لنشاط الطبقات الرقيقة تحت إشعاع الضوء المرئي. أظهرت جميع العينات نشاط تحفيزي ضوئي أعلى من المرجع في نفس الظروف التجريبية. أظهرت طبقات ZnO: Co 4

% كفاءة عالية (90 % في 40 دقيقة) لإزالة الميثيلين الأزرق من المحلول المائي. يُشير هذا إلى أن المراحل الثانوية، على سبيل المثال  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ، وطبقات ZnO لها تأثير كبير على اختفاء MB.



الشكل (21.IV): حركة التحلل الضوئي لصبغة MB بواسطة طبقات أكسيد الزنك المطعم بالكوبالت بنسب مختلفة من Co.

يوضح الشكل (22.IV) أطياف الامتصاص لـ MB من حيث الطول الموجي في أوقات التشعيع المختلفة. كما يتضح، تناقص تركيز الميثيلين الأزرق تدريجياً أثناء التفاعل، مما يؤدي إلى انحلاله. ومن المثير للاهتمام أن العينة المرجعية لم تروج للتحول في أطياف امتصاص MB، مما يشير إلى نشاط أقل في طبقات ZnO؛ ومع ذلك، بعد التطعيم بأيونات Co، تغيرت آلية التفاعل وعززت التحول الأزرق (من 650 إلى 610 نانومتر) في أطياف الامتصاص لـ MB، بشكل رئيسي في طبقات ZnO:Co 4% يعتبر امتصاص التحول الأزرق هذا من صفات N-demethylated [36]. تؤكد هذه الظاهرة قدرة الطبقات المحضرة على تفكيك روابط الملوثات بشكل فعال وليس فقط آلية الامتزاز.



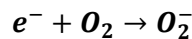
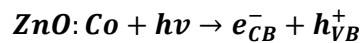
الشكل (22.IV): أطياف الامتصاصية لتفكك صبغة MB بواسطة طبقات أكسيد الزنك المطعم

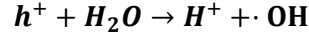
بالكوبالت بتركيزات مختلفة من Co.

نشارك الشخات الحرة الناتجة عن إلقاء الضوء على إصاف التوافل في عمليّة التمثيل الضوئي في العديد

من تفاعلات الأكسدة والإرجاع والتفاعل مع الأنواع الممتصة مثل الأكسجين والماء والأنواع العضوية عن طريق

توليد جذور الهيدروكسيل في جميع تفاعلات آلية التحفيز الضوئي مع المعادلات التالية:

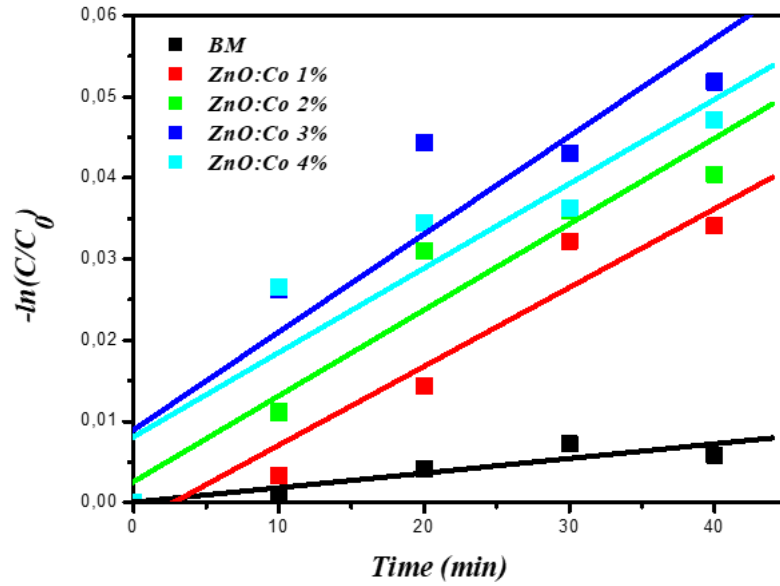




تم حساب ثابت التفكك  $k$  باستخدام العلاقة التالية ومن خلال الشكل (23.IV) [37] وتم تلخيص

النتائج في الجدول (5.IV).

$$\ln\left(\frac{C}{C_0}\right) = kt$$



الشكل (23.IV): المخططات الخطية من الدرجة الأولى لـ  $\ln(C/C_0)$  مقابل وقت التشعيع لحركية

تحلل الجزيء تحت مستويات مختلفة من الكوبالت والإشعاع فوق البنفسجي.

الجدول (5.IV): تغيرات معدل الثوابت الحركية للطبقات أكسيد الزنك المطعم بالكوبالت.

العينات	معامل التفكك $K \times 10^{-4} \text{ (min}^{-1}\text{)}$
Undoped ZnO	26,872
Co doped ZnO 1%	26,401
Co doped ZnO 2%	25,821
Co doped ZnO 3%	89,714
Co doped ZnO 4%	80,912

هناك عوامل رئيسية لتحسين كفاءة التحفيز الضوئي المرئي، بما في ذلك الاختلاف في النسبة المئوية وفجوة عصابة الطاقة وعمر الإلكترون والثقب وتركيز جُذور  $\text{OH}^{\cdot}$  [38]. من خلال النتائج، هناك احتمالاً لتحفيز نشاط الضوء المرئي، أحدهما هو التفاعل الإلكتروني القوي بين نوعي Co و ZnO، والآخر هو إثباتات d-d لأيونات  $\text{Co}^{+2}$ .

من خلال النتائج الموضحة أن معدل الاضمحلال انخفض بشكل ملحوظ مع زيادة الطول الموجي للإشعاع. تشير النتائج إلى أنه يمكن امتصاص جزء صغير فقط من الضوء في منطقة الضوء المرئي بطول موجي 550 نانومتر؛ وبعبارة أخرى، فإن الامتصاص المرتبط بتحويلات  $\text{Co} + 2$  الذاتية يساهم بشكل طفيف في التحلل التحفيزي لـ MB لذلك، نقترح أن النشاط التحفيزي للضوء المرئي Co doped ZnO يرجع أساساً إلى التفاعل الإلكتروني بين نوعي Co و ZnO في هذه الحالة، يمكن أن يعمل Co كمصيدة إلكترونية للإلكترونات المولدة صوتياً، مما يقلل من إعادة التركيب ويعزز المزيد من الثقوب المتاحة لتنفيذ أكسدة جزيء MB.

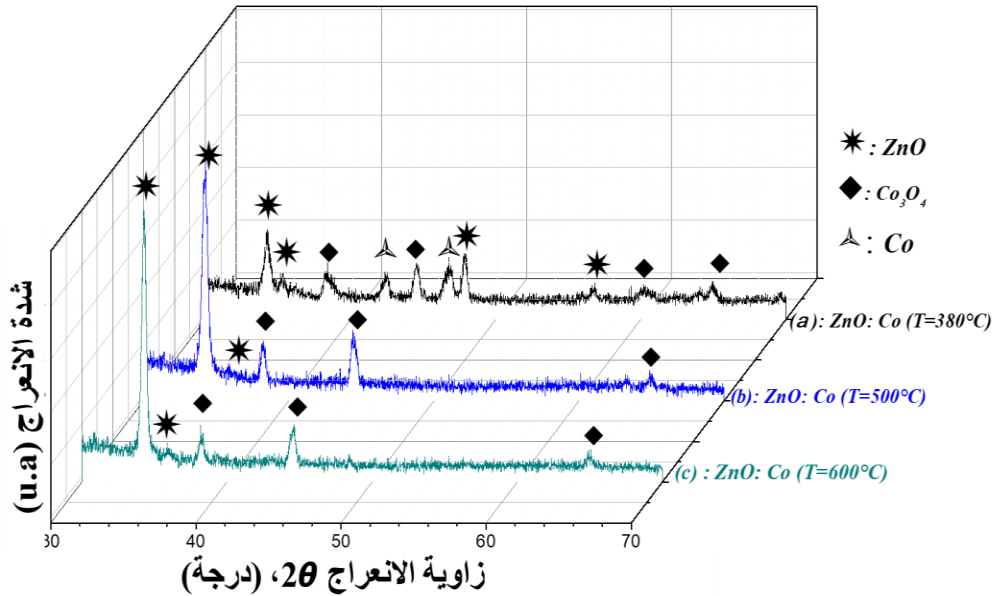
كما يتضح من الشكل (21.IV)، أن القيم تزداد بزيادة نسب التطعيم. بالإضافة إلى ذلك، يمكن اعتبار الطبقات المطعمة ب (4 % نسبة مولية) العينة المثالية لكفاءة التحفيز الضوئي.

### الجزء الثالث

#### 4.IV. تحديد خصائص أكسيد الزنك المطعم بالكوبالت باختلاف درجة حرارة التلدين

##### 1.4.IV. الخصائص البنيوية للطبقات الرقيقة ZnO المطعم بالكوبالت (Co doped ZnO)

يوضح الشكل (24.IV) مخططات حيود الأشعة السينية XRD للأغشية المحضرة لمختلف درجات الحرارة التلدين (a): 380, (b): 500 and (c): 600 °C. نلاحظ، أن جميع الطبقات المحضرة متعددة البلورات بطبيعتها وتظهر تكوّن طور ZnO في بنية wurtzite السداسي باعتباره الطور الرئيسي الممزوجة بطور أكسيد الكوبالت  $Co_3O_4$ . تقع قمم طور ZnO عند زاوية الانعراج  $34.38^\circ$  و  $35.91^\circ$  وهي تتوافق على التوالي مع المستويات البلورية (101) و (002) وفق البطاقة JCPDS رقم 1451-36، المجموعة الفراغية P63mc. بالإضافة إلى الطورين ZnO و  $Co_3O_4$ ، تظهر الطبقات عند درجة حرارة التلدين عند  $380^\circ C$  قمم عند زاوية الانعراج  $40.242^\circ$  و  $44.669^\circ$  وتتوافق هذه القمم طور الكوبالت.



الشكل (24.IV) مخططات حيود الأشعة السينية XRD للأغشية المحضرة كدالة لدرجة حرارة

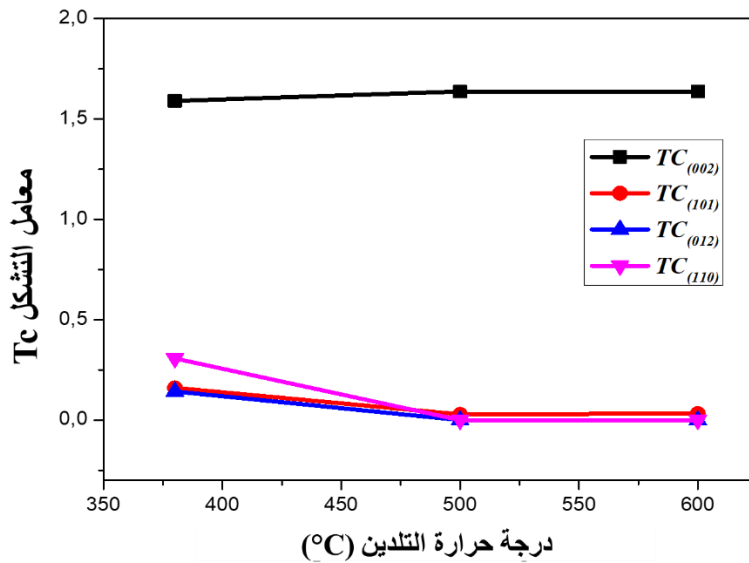
التلدين (a): 380, (b): 500 and (c): 600 °C.

نلاحظ مخططات حيود الأشعة السينية في النطاق  $33.50^\circ$  إلى  $35^\circ$  لجميع الطبقات المحضرة وموقع زاوية الانعراج وفقاً لبطاقة JCPDS رقم 1451-36. نلاحظ ان موضع الذروة (002) التي انزاحت نحو زوايا انعراج أكبر وتقترب من القيمة المعطاة لـ ZnO المتكافئ، مما يشير إلى التحسن في تبلور الأغشية مع زيادة درجة حرارة التلدين.

تم حساب معامل التشكل  $T_C$  (hkl) للطبقات المحضرة باستخدام العلاقة التالية.

$$T_{C(hkl)} = \frac{(I_{(hkl)}/I_{0(hkl)})}{\frac{1}{N} \sum_1^N (I_{(hkl)}/I_{0(hkl)})}$$

حيث  $I_{(hkl)}$  و  $I_{0(hkl)}$  هما على التوالي شدة الانعراج لقمة الذروة الموافقة للمستوي (hkl) والشدة المرجعية على بطاقة (JSPDS) N هو عدد القمم على مخطط الحيود التجريبي. يتم تمثيل القيم التي تم الحصول عليها كدالة لدرجة حرارة التلدين في الشكل (25.IV).  $T_C$  (002) هي الأعلى من ناحية، ومن ناحية أخرى أكبر من 1؛ هذا يدل على ان الاتجاه (002) هو محور نمو مفضل للطبقات المحضرة.



**الشكل (25.IV):** معدل التشكل وفق الاتجاهات البلورية للطبقات أكسيد الزنك المطعم بالكوبالت بدلالة تغير درجة حرارة التلدين.

تم حساب ثابت الشبكة (c)، ومتوسط الحجم البلوري (D) كثافة الانحلاع، التشوه والضغط النتائج المحصل عليها موضحة في الجدول (6.IV).

يُظهِر الاختلاف بين هذه الثوابت بدلالة درجة حرارة التلدين في الجدول (6.IV). نلاحظ نقصان ثابت الشبكة c خطياً والقيم تتراوح من 5.232 Å إلى 5.224 Å، لكن معدل الحجم البلوري يزداد بزيادة درجة حرارة التلدين ويكون مستقرًا تقريبًا للطبقات المعالجة حراريًا عند 500°C و 600°C. يعكس تناقص ثابت الشبكة البلورية c دمج ذرات الكوبالت في شبكة ZnO لأن نصف القطر الأيوني لـ  $Co^{+2}$  (0.58Å) أقل من  $Zn^{+2}$  (0.60Å)،<sup>[40,39]</sup> تتوافق القيم التي تم الحصول عليها بشكل جيد مع تلك المذكورة في تقرير G . Poongodi et al. تم الإبلاغ عن القيمة (a = b = 3.25 Å and c = 5.22 Å)<sup>[41]</sup> كما أن قيم متوسط الحجم البلوري قابلة للمقارنة مع القيم المبلغ عنها في  $Zn_{0.95}Co_{0.05}O$  الموضوعة على ركيزة الكوايز باستخدام الرش المهبطي<sup>[42]</sup> ذكر Goktas et al أن ثابت الشبكة c ومعدل الحجم البلوري لطبقات  $Zn_{1-x}Co_xO$  الثاوية يتأثران بتقنية الترسيب وتركيز Co في شبكة ZnO<sup>[43]</sup>. كما بينت النتائج بالنسبة لطبقات  $Zn_{0.97}Co_{0.03}O$  التي تم تحضيرها بواسطة طريقة الغمس والآخر بتقنية الرش بالتردد الراديوي، أن معدل الحجم البلوري يساوي على التوالي 22 نانومتر و 7 نانومتر وثابت الشبكة البلورية c يساوي 5.206Å و 5.300Å. ترجع الزيادة في متوسط الحجم الحبيبي للبلورات مع ارتفاع درجة حرارة التلدين إلى التخلص من العيوب المختلفة مثل كثافة الانحلاع وشواغر الأكسجين والحدود الحبيبية.

تم حساب كثافة الانحلاع ( $\delta$ )، والتشوه ( $\epsilon_c$ ) والضغط ( $\sigma_c$ ) باستعمال العلاقات الموضحة في الفصل الثالث) النتائج موضحة في الجدول (6.IV). بينت النتائج الاختلافات في كثافة الانحلاع والتشوه بدلالة درجة حرارة التلدين لها سرعة متقاربة وتناسب عكسيًا مع معدل الحجم الحبيبي البلوري. من ناحية أخرى، تم ايجاد أن

قيم الضغط تزداد مع درجة حرارة التلدين وهي سالبة لجميع الطبقات المحضرة، مما يشير إلى أن البلورات في حالة إجهاد انضغاطي [44].

الجدول (6.IV): تغير زاوية الانعراج، ثابت الشبكة البلورية، متوسط الحجم الحبيبي، كثافة الانخلاع، التشو، الضغط لطبقات أكسيد الزنك المطعم بالكوبالت باختلاف درجة حرارة التلدين.

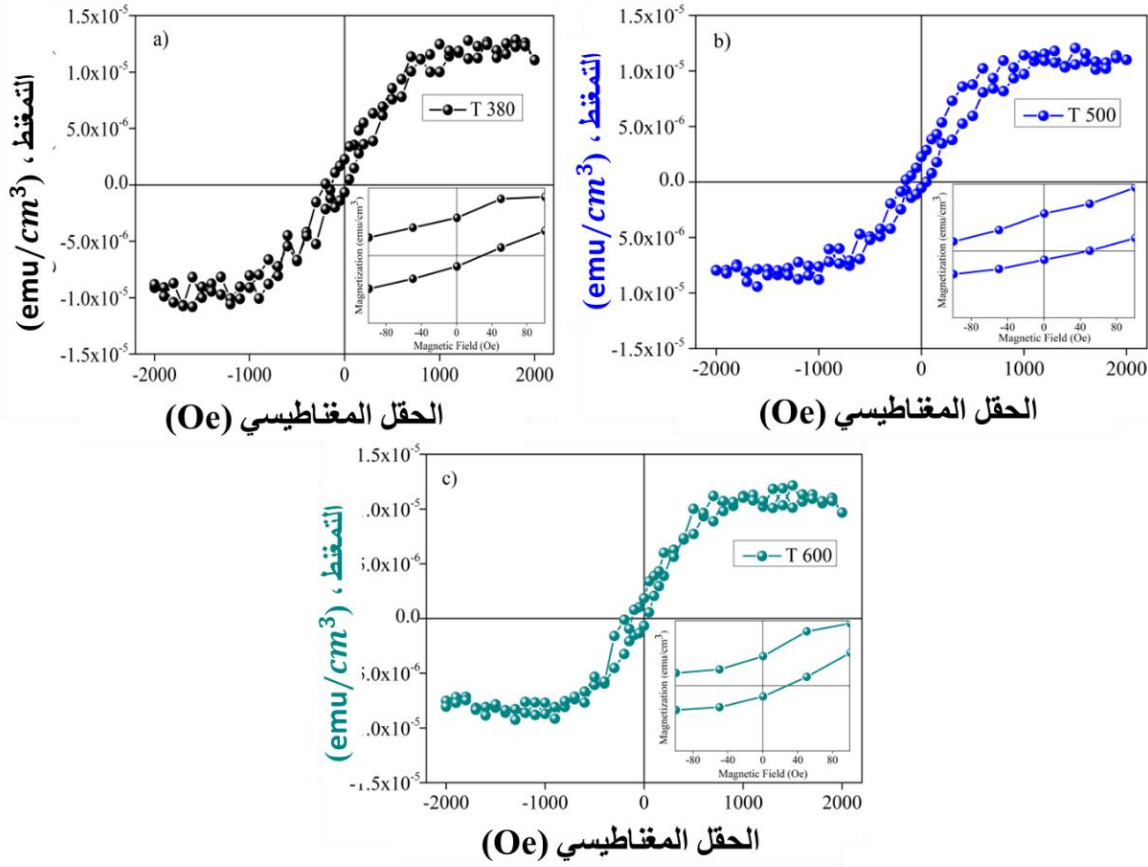
العينات	$2\theta$ (deg.)	$FWHM$ (deg.)	$C$ (nm)	$D$ (nm)	$\delta$ ( $10^3/\text{nm}^2$ )	$\epsilon_c$ (%)	$\sigma_c$ (GPa)
Co-doped ZnO $T=380^\circ\text{C}$	34.234	0.377	5,232	22.040	2.058	0.621	-1.448
Co-doped ZnO $T=500^\circ\text{C}$	34.269	0.346	5.227	24.017	1.733	0.522	-1.216
Co-doped ZnO $T=600^\circ\text{C}$	34.290	0.346	5.224	24.018	1.733	0.462	-1.077

#### 2.4.IV. الخصائص المغناطيسية للطبقات الرقيقة ZnO المطعم بالكوبالت (Co doped ZnO)

من خلال دراسة النتائج المغناطيسية الموضحة في الشكل (26.IV) يُمثل حلقا التخلية التي تم الحصول عليها في درجة حرارة الغرفة لطبقات أكسيد الزنك المطعم بالكوبالت وباختلاف درجة حرارة التلدين. تم قياس مساهمة الركيزة بشكل مستقل وإزالتها من البيانات. تظهر نتائج منحنيات التخلية أن العينات تسلك سلوكاً مغناطيسياً حديدياً (FM) في درجة حرارة الغرفة مع المجال القسري (Hc) الشكل (a-c) (26.IV). السلوك المغناطيسي الحديدي مشروط من خلال جانين أساسيين: وجود أيونات غير مغناطيسية. وفقاً للنتيجة التي تم الحصول عليها في هذه الدراسة، من الممكن التأكد من وجود مغناطيسية غير معوضه وأن بعضها يتفاعل بقوة مع الجوار. وفقاً Abirami et al [45]، ترتبط أسباب المغناطيسية الحديدية في طبقات ZnO المطعم بالكوبالت بوجود أكاسيد الكوبالت أو مجموعات الكوبالت المعدنية والتطعيم عن طريق استبدال أيونات أكسيد الكوبالت في مواقع الزنك. العدد الكبير من العيوب الجوهرية في البنية السداسية، الناتجة عن تضمين المندسطات، وطرق

التزكيب ، ودرجة الحرارة ، ودرجة الحُموضة ، وما إلى ذلك [46, 47]. السؤال هو أن السلوك المغناطيسي الحديدي في درجة حرارة الغرفة الذي لوحظ في عينات ZnO المُحدرة بأيونات المغناطيسية للمعادن الانتقالية قد تمت مناقشته بواسطة مجموعات بحثية مختلفة ولا تزال هناك العديد من التساؤلات [45, 48]. يُعتبر تفاعل Ruderman Kittel - Kasuya - Yosida RKKY ، والتبادل الفائق ، والتبادل المُزدوج بين حالات d من أيونات المعادن الانتقالية ، والتبادل الحر ، والية التبادل sp-d ، من الآليات الأخرى المقترحة لشرح FM في المغناطيسية المُحققة أنصاف النواقل (DMS) [49, 50]. Coey et al اقترح نموذجًا يعتمد على نقل الشحنة ، والذي يحتاج إلى نطاق قائم على الفجوات (شواغر أكسجين) وتبادل فعال متكامل لا يتجزأ من حالات الفجوات [48].

أن قيم المغنطة التشبع (Ms) التي تم الحصول عليها هي  $1.19 \times 10^{-5}$  ،  $1.31 \times 10^{-5}$  emu/cm<sup>3</sup> ، وقيم Hc هي: 82Oe ، 104 Oe و 75Oe ل عينات 380°C ، 500°C و 600°C على التوالي. كما نلاحظ زيادة Hc بشكل كبير عن طريق زيادة درجة حرارة التلدين ثم ينخفض ، بالنسبة لطبقات ZnO المُطعمه بأيونات مغناطيسية معدنية انتقالية ، يمكن أن تتجح المغناطيسية الحديدية في مناطق مُحددة ، أي أن اللحظات المغناطيسية تقترن بالمغناطيسية الحديدية وفقًا للناقلية الكهربية وتوزع اللحظات المغناطيسية داخل الجسيمات . من خلال زيادة درجة حرارة التلدين ، يمكن أن ترتفع هذه المناطق مُتغيرة الناقلية وتكيف قيم أكبر في المغنطة [51]. باختصار ، عندما ترتفع درجة الحرارة ، يفصل المُعاداة المغناطيسية الحديدية لعكس المغنطة الصلبة ، حيث تلعب الحدود الحبيبية وتكثيف الطبقات دورًا مهمًا. تتوافق هذه النتيجة أيضًا مع الزيادة في متوسط الحجم البلوري التي تم الحصول عليها في تحليل XRD. بالنسبة للعينات المُعالجة عند درجات حرارة 600°C ، هناك انخفاض غير متوقع في Hc إذا قُمتنا بتحليل التأثيرات التي تمت مناقشتها أعلاه. ومع ذلك ، يمكن أن ترتبط أسباب هذا الاختلاف بشكل فعال بتقليل الاضطراب الذري وتقليل المراحل الثانوية داخل المادة ، مما يعزز انعكاس مغنطة أكثر سلاسة ويساهم في تقليل قيمة المغنطة [52].



الشكل (26.IV): التمغنط كدالة للحقل المغناطيسي لطبقات ZnO المطعم بالكوبالت  $T=380^\circ\text{C}$  a)

،  $T=500^\circ\text{C}$  b) و  $T=600^\circ\text{C}$  c). يُظهر الجزء السفلي الأيمن الداخلي منحنيات المغنطة المفتوحة في الحقل

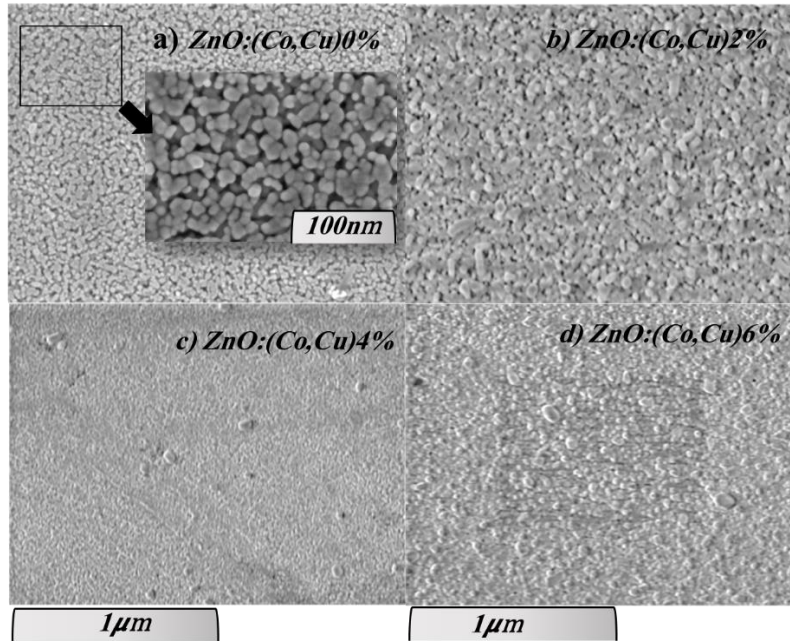
المنخفض ، مما يؤكد السلوك المغناطيسي الحديدي.

## الجزء الرابع

### 5.IV. تأثير التطعيم المُزدوج لأُكسيد الزنك بِذرات النحاس والكوبالت

#### 1.5.IV. الخصائص المورفولوجية للطبقات الرقيقة (Co,Cu co-doped ZnO)

يتم عرض صور SEM للأغشية المُحضرة بواسطة FESEM ذلك قصد الدراسة المورفولوجية وتأثير التطعيم بالكوبالت والنحاس معاً على أكسيد الزنك الشكل (27.IV). نلاحظ أن الاغشية تتكون من جزيئات كروية الشكل متراصة حيث تمتلك البنية المجهرية البلورية من رتبة النانومتر مع توزيع منتظم وفراغات بيئية مما يظهر جودة بلورية ل ZnO النقي حيث نلاحظ أن العينات التي تم تطعيمها بـ (Co,Cu) أكثر تراصاً وأكبر في الحجم الحبيبي وبالتالي نقصان في الفراغات والحدود الحبيبية.



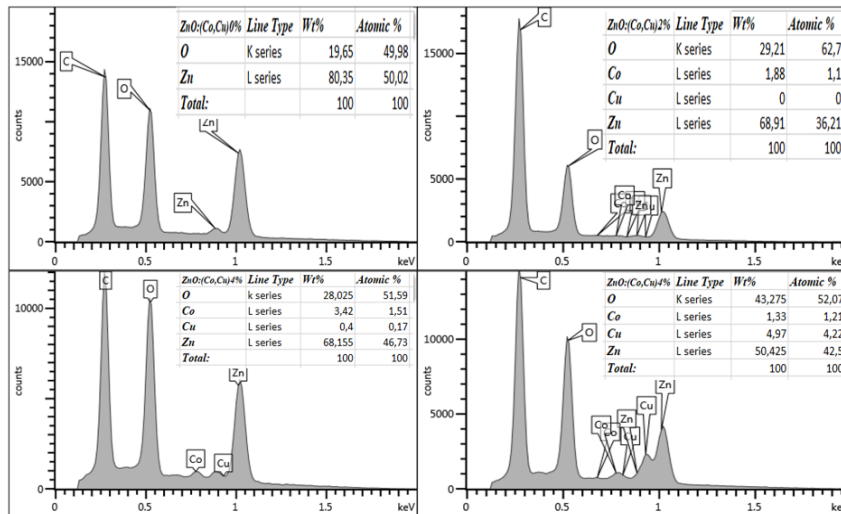
الشكل (27.IV): صور SEM للطبقات الرقيقة ZnO المُطعم بالنحاس والكوبالت معاً (a) = x 0% ، (a) = x

(b) 2% ، (c) = x 4% و (d) = x 6% (نسب مولية) بنسب مختلفة من النحاس والكوبالت في المحلول

الابتدائي.

### 2.5.IV. خصائص التحليل التركيبي للطبقات الرقيقة (Co.Cu co-doped ZnO)

نظراً للتغير الطفيف للبنية المورفولوجية بوجود عنصر الكوبالت والنحاس وجب علينا دراسة التحليل التركيبي للأغشية المحضرة EDAX والموضحة في الشكل (28.IV). حيث اثبتت لنا هذه القياسات وجود عنصر الزنك (Zn)، الأكسجين (O)، الكوبالت (Co) والنحاس (Cu) واوزان العناصر (at % and wt %) الموجودة في الجدول داخل كل منحنى بحيث نلاحظ ظهور كل طيف خطوط الانبعاث التمودجية للأكسجين (سلسلة O-K) وعناصر الزنك (سلسلة Zn-L) وعناصر الكوبالت (سلسلة Co-L) والنحاس (سلسلة Cu-L) نطاق الطاقة المدروس. بالإضافة الى وجود عنصر الكربون (C) ويرجع هذا الى انه ينتج من الركيزة الزجاجية. ومن خلال دراستنا أكدنا وجود العناصر المراد وجودها.



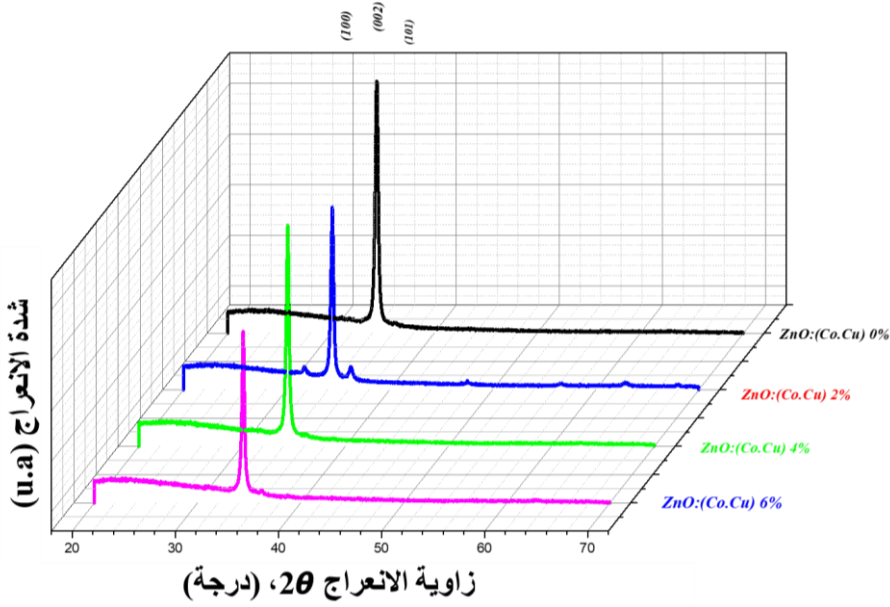
الشكل (28.IV): أطياف EDAX وجدول تركيز الطبقات الرقيقة ZnO المطعم بالنحاس والكوبالت

(a) = x 0%، (b) = x 2%، (c) = x 4% و (d) = x 6% نسب مئوية) بنسب مختلفة من النحاس

والكوبالت في المحلول الابتدائي.

### 3.5.IV. الخصائص البنيوية للطبقات الرقيقة (Co,Cu co-doped ZnO)

من خلال أنماط حيود الأشعة السينية المبنية في الشكل (IV.29) للأغشية المحضرة. كشفت لنا النتائج البنيوية أنها ذات بنية متعددة البلورات مع زوايا انعراج عند  $2\theta$  هي تتوافق مع القيم (100) (002) (101) (103) على التوالي، وتتطابق قيم الانعراج بشكل جيد مع بنية Wurtzite سداسية لـ ZnO حسب الطاقة (JCPDS No. 36-1451). كما نلاحظ أن جميع الطبقات المحضرة لها اتجاه نمو مفضل [002] الذي يمثل الاتجاه العمودي لسطح الركيزة<sup>[3]</sup>. حيث اعتبرت بعض الباحثين أن المستوى البلوري الأكثر ثباتاً بالإضافة إلى الحد الأدنى للطاقة الحرة للسطح هي المستوي (002)<sup>[53]</sup>. إلى جانب ذلك لم نلاحظ تواجد قيم للأطوار الثانوية Co، Cu، CuO، Cu<sub>2</sub>O و Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub><sup>[54]</sup> وهذا راجع إلى الدوائية التامة لعنصري النحاس والكوبالت في شبكة أكسيد الزنك. كما نلاحظ أن شدة الذروة (002) تتناقص بزيادة تركيز عنصري التطعيم بـ (Co,Cu) على الرغم من الطبيعة البلورية للأغشية تتغير بشكل غير منتظم مما يدل على أن التطعيم يضيف مزيداً من العيوب البلورية. نلاحظ تغير موضع  $2\theta$  والعرض عند منتصف الارتفاع (FWHM) في كل العينات والتي تم استنتاجهم من منحنى XRD. تغير شدة الذروة راجع إلى تغير التطعيم، وطريقة التحضير ونسبة الأكسجين الموجودة في العينات.



الشكل (29.IV): مخطط حيود الأشعة السينية لطبقات أكسيد الزنك المطعم بالنحاس والكوبالت لمختلف تراكيز النحاس والكوبالت في المحلول الابتدائي.

#### • حساب ثوابت الشبكة البلورية (Lattice parameters)

تم حساب ثوابت الشبكة لأكسيد الزنك المطعم بالنحاس والكوبالت مع النتائج موضحه في الجدول (7.IV). نلاحظ ان قيم ثابت الشبكة  $c$  لجميع العينات المطعمة اقل من قيمة  $c$  لأكسيد الزنك النقي. وهذا راجع الى نصف القطر الايوني للنحاس ( $r_{Cu^{+2}} = 0.72 \text{ \AA}$ ) والكوبالت ( $r_{Co^{+2}} = 0.65 \text{ \AA}$ ) اللذان هما اقل من القطر الايوني للزنك ( $r_{Zn^{+2}} = 0.74 \text{ \AA}$ ) [55, 7]. وهذا يدل أيضا على ان أيونات النحاس والكوبالت اخذت المواقع الانحلالية لذرات الزنك. ان انزياح موضع الزاوية  $2\theta$  الموافق للقمه (002) نحو الزوايا الأعلى (انزياح نحو اليمين) يؤدي الى نقصان المسافة بين المستويات البلورية ( $d_{hkl}$ ) ويؤكد من جهة أخرى دخول Cu و Co في شبكة ZnO دون تغيير البنية السداسية Wurtzite.

### • حساب متوسط الحجم الحبيبي وكثافة الانخلاع (Grain size)

تم حساب مُعدّل الحجم الحبيبي وكثافة الانخلاع بالعلاقة المعطاة في الفصل الثالث. تغيرات عرض الذروة في مصف الارتفاع FWHM، متوسط الحجم الحبيبي، كثافة الانخلاع بدلالة تركيز النحاس والكوبالت معا ممثلة في الجدول (7.IV) بدلالة تراكيز النحاس والكوبالت. كما انّ تغيّر قيم الحجم الحبيبي من  $26.27 \text{ nm}$  لـ ZnO وذلك بالزيادة والحصول على اعلی قيمة عند نسبة التطعيم 6% بـ (Co.Cu) وهي  $34.472 \text{ nm}$  ويقابله نقصان كثافة الانخلاع، يمكن انّ يعزى هذا الى انّ التطعيم حسن في الجودة البلورية ذلك بإزالة الضغوط والعيوب البلورية. وإزالة الضغط الخارجي ونمو الحبيبات بسبب عمليّة الاندماج بين الركيزة والطبقة. كما تمّ ملاحظة زيادة في الحجم الحبيبي في التثري التالي لـ ZnO المطعم بالنحاس وذلك بزيادة تركيز التطعيم، وقد تمّ تفسير هذه الزيادة بالنمو للغشاء الرقيق على المحور c وذلك لإختلال التركيب السهل للنحاس الذي اخذ مواقع الزنك [56]. وفي التثري التالي لـ ZnO المطعم بالكوبالت بين انّ التطعيم بالكوبالت يعمل على زيادة الحجم الحبيبي وذلك وتمّ تفسيره بنفس التفسير السابق [57].

### • حساب الاجهاد والضغط (Strain and stress)

بواسطة العلاقتين (7-6.III) المعطاة في الفصل الثالث. قمنا بحساب الاجهاد والضغط والنتائج المتحصل عليها ممثلة بدلالة تركيز النحاس والكوبالت معا في المحلول الابتدائي في الجدول (7.IV). نلاحظ ان الاجهاد يتناقص مع زيادة نسب التطعيم بـ (Co.Cu)، فمن اجل التركيز من 0% الى 6% الاجهاد يتناقص من  $1.05 \times 10^{-3}$  الى  $1.37 \times 10^{-3}$ . تغير الضغط مع التركيز لا يشبه تغير الاجهاد فمن اجل التركيز 0% الى 4% نلاحظ ان الضغط من -0.6 إلى -0.12 GPa ثم ينخفض الى -0.186 GPa من اجل التركيز 6% كما تشير القيم السالبة ل stress ان السنية البلورية في حالة ضغط ويمكن انّ يفسر الاجهاد في الطبقات الرقيقة الى سببين هما: أولاً بسبب التطعيم بدرات النحاس والكوبالت والسبب الثاني بسبب ظروف وطريقة الترسيد، وعدم تطابق معامل التمدد الحراري بين الطبقة والركيزة [58].

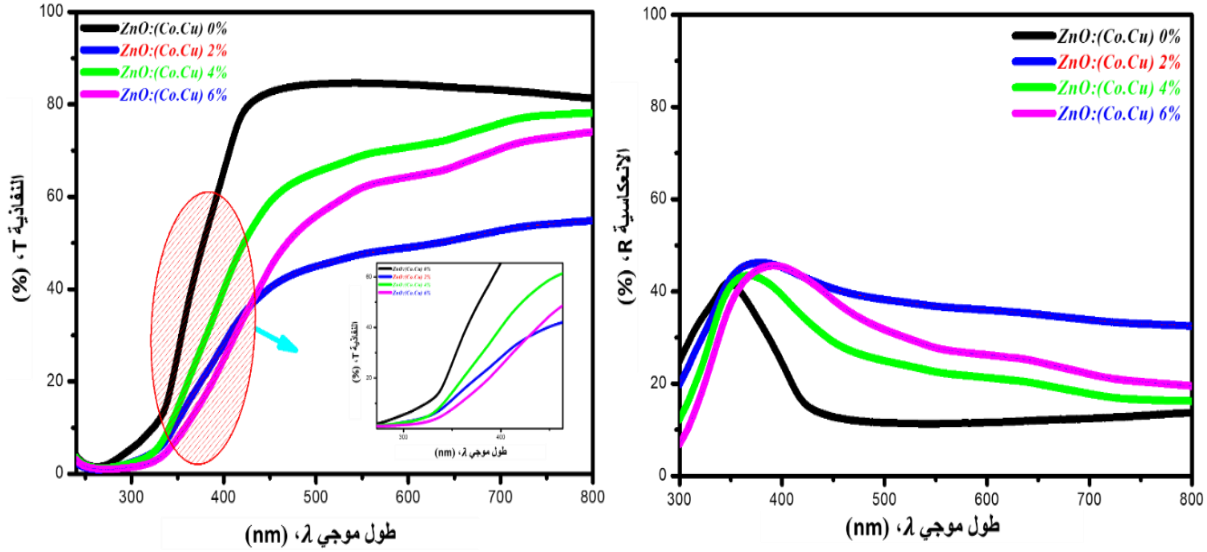
الجدول (7.IV): تغيرات المعاملات البنيوية لطبقات أكسيد الزنك المطعم بالنحاس والكوبالت وبنسب

تطعيم مختلفة في المحلول الابتدائي.

العينات	$2\theta$ (deg.)	FWHM	c(Å)	D(nm)	$\delta(10^{-3}/\text{nm}^2)$	$\epsilon_c(10^{-3})$	$\sigma_c(\text{GPa})$
0% (Co.Cu) co-doped ZnO	34,414	0,330	5,205	25,140	1.582	0.1096	-0.2554
2% (Co.Cu) co-doped ZnO	34,431	0,302	5.203	28.701	1.213	0.00063	-0.1475
4% (Co.Cu) co-doped ZnO	34,436	0,301	5.202	28.131	1.263	0.00049	-0.1146
6% (Co.Cu) co-doped ZnO	34,425	0,252	5.204	34.472	0.841	0.00080	-0.1869

#### 4.5.IV. الخصائص الضوئية للطبقات الرقيقة (Co.Cu co-doped ZnO)

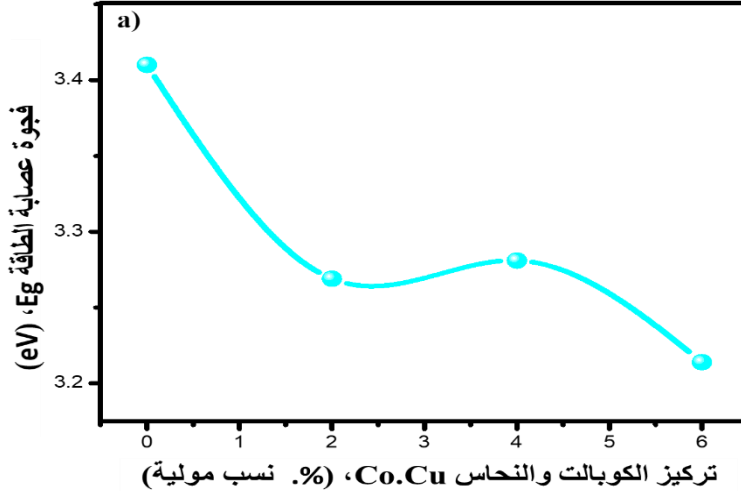
تمت دراسة الخصائص الضوئية للطبقات المحضرة وذلك بالحصول على منحنيات التفاضلية والانعكاسية الموضحة في الشكل (30.IV) بدلالة الطول الموجي في المجال 300-800 nm لمختلف الطبقات المحضرة 0، 2، 4 و6 (% مولية) نلاحظ أن قيمة التفاضلية تنخفض بزيادة نسب التطعيم بـ (Co.Cu) مقارنة بـ ZnO النقي هي بجوار 85% نلاحظ أن التفاضلية ترتفع بزيادة الطول الموجي الأكبر ضمن مدى الطول الموجي المرئي-400 (800nm) ذلك بسبب نقص امتصاص الإلكترونات للضوء المرئي. وتنخفض ضمن مدى الطول الموجي للأشعة فوق البنفسجية (200-400nm) ذلك بسبب الامتصاص للأشعة فوق البنفسجية من طرف الإلكترون والانتقال من عصابة التكافؤ إلى عصابة النقل إضافة إلى انزياح طيف في حافة الامتصاص الشكل (30b-IV). حيث يمكن القول أن ZnO من اشباه الموصلات ذات فجوة عصابة طاقة مباشرة، حيث تعتمد على العديد من العوامل: منها تركيز الشوائب، الحجم البلوري والاجهاد [58].



الشكل (30.IV): (a) أطيف التناذية (b) الانعكاسية بدلالة الطول الموجي لمختلف العينات المحضرة.

#### ● تقدير فجوة عصابة الطاقة الطاقية (Eg)

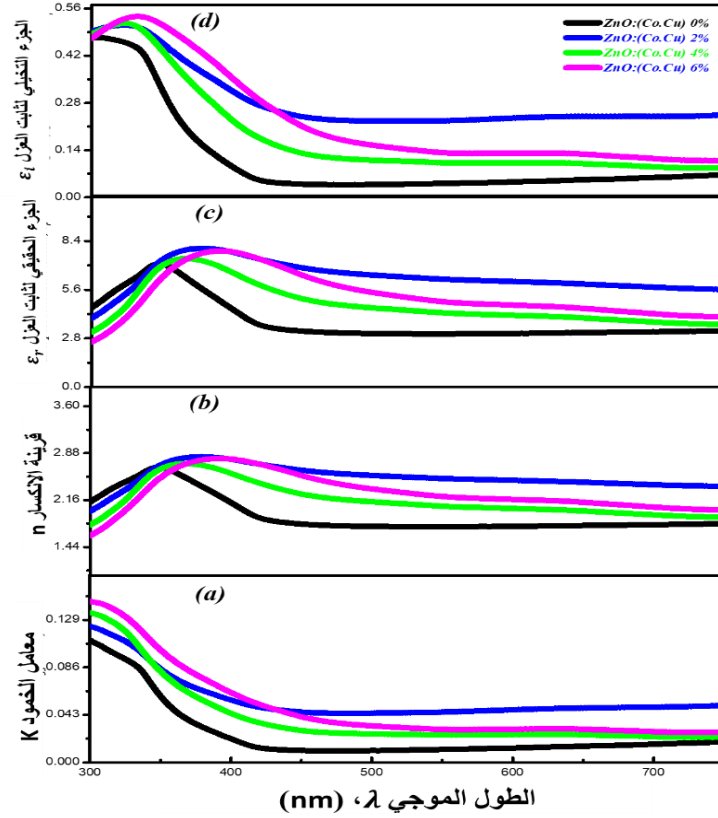
من خلال حساب فجوة عصابة الطاقة بدلالة نسب التطعيم كما هو موضح في الشكل (31.IV). نلاحظ نقصان فجوة عصابة الطاقة ووصولها الى  $E_g = 3.16 \text{ eV}$  مقارنة بـ ZnO النقي. ويُفسر هذا النقصان بتوليد مستويات طاقة مسموحة داخل العصابة الممنوعة وبالتقرب من عصابة التقل. كما بين J. Diouri et al and R. Elilarassi et al ان سبب نقصان فجوة عصابة الطاقة راجع لتبادل p-d spin التي حدثت بين الإلكترونات d المحلية والإلكترونات التطاق من أيون المعادن الانتقالية لتحل محل الكاتيون [61-59]. علاوة على ذلك، قد يؤدي الاختلاف في الكهرو سلبية بين النحاس (1.9 eV)، الكوبالت (1.88 eV) والزنك (1.65 eV) إلى بعض الآثار الكيميائية مما يؤدي إلى تضيق فجوة عصابة الطاقة [62].



الشكل (31.IV): تَغْيِرَاتِ فَجْوَةِ عِصَابَةِ الطَّاقَةِ بِدَلَالَةِ تَرَائِزِ الكُوبَالْتِ وَالنَّحَاسِ فِي المَحْلُولِ الْإِبْتَدَائِيِّ.

#### • حساب الثوابت الضوئية الخطية (Linear optical constants)

مِنْ خِلَالِ حِسَابِ مُعَامِلِ الْخُمُودِ ( $k$ ) وَقَرِينَةِ الْإِنْكِسَارِ ( $n$ )، الْجُزْءِ الْحَقِيقِيِّ ( $\epsilon_r$ ) وَالْجُزْءِ التَّخَيَّلِيِّ ( $\epsilon_i$ ) لِثَابِتِ الْعُزْلِ الْكَهْرَبَائِيِّ بِدَلَالَةِ الطُّولِ الْمُوجِي الْمَوْضَحَةِ فِي الشَّكْلِ (32.IV). بِحِسَابِ الثَّوَابِتِ الضَّوئيةِ كَدَالَةِ لَطُولِ الْمَوْجَةِ نُمَيِّزُ: أَوَّلًا، فِي الْمَجَالِ الْمَرْئِيِّ، نُلَاحِظُ أَنَّ قِيَمَةَ  $n$  هُوَ 1.75 لـ ZnO تَزْدَادُ بِالنِّسْبَةِ لِلْعِيْنَاتِ الْأُخْرَى حَتَّى تَصِلُ إِلَى حَوَالِي 2.5، هَذِهِ الْقِيَمِ مُتَنَاسِبَةٌ مَعَ الْقِيَمِ الْمَتَوَاجِدَةِ فِي الْمَرَاجِعِ [63, 64]. بَيْنَمَا يَكُونُ  $K$  مَعْدُومٌ تَقْرِيْبًا ذَلِكَ بِسَبَبِ ضَعْفِ الْإِمْتِصَاصِ وَقِيَمِ  $\epsilon_r$  تَتَرَاوَحُ بَيْنَ 3-6 وَ  $\epsilon_i$  تَقْرِيْبًا مَعْدُومٌ يُمَكِّنُ الْقَوْلَ إِنَّهُ حَدَثَ اسْتِثْقَابٌ لِلشَّحْنِ الْكَهْرَبَائِيَّةِ حَيْثُ يَتَغَيَّرُ مَعَ تَغْيِيرِ الْحَقْلِ الْكَهْرَبَائِيِّ لِلْمَوْجَةِ السَّاقِطَةِ. كَمَا نُلَاحِظُ زِيَادَةً فِي قَرِينَةِ الْإِنْكِسَارِ وَمُعَامِلِ الْخُمُودِ وَظُهُورِ الْجُزْءِ التَّخَيَّلِيِّ وَذَلِكَ بِسَبَبِ وُجُودِ إِمْتِصَاصِ قُوِّيِّ وَانْتِقَالِ الْإِلِكْتُرُونَاتِ فِي الْمَجَالِ فَوْقَ الْبَنْفَسَجِيِّ.



الشكل (32.IV): تَغْيِراتِ مُعَامِلِ الخُمُودِ، قَرِينَةِ الانكسارِ، الجُزءِ الحَقِيقِيِّ وَالجُزءِ التَّخَيُّلِيِّ لِثَابِتِ العُزْلِ بِدَلَالَةِ الطُّولِ المَوْجِيِّ.

مِنَ خِلَالِ التَّنَائِجِ المَحْصَلِ عَلَيهَا مِنَ الشَّكْلِ وَالْمُبَيِّنَةِ فِي الجَدُولِ (8.IV) لِمُعَامَلَاتِ الشَّدْتِ. نَلاحِظُ زِيَادَةً فِي قِيَمِ  $n_{\infty}^2$ ،  $E_0$  وَ  $E_d$  بِدَلَالَةِ نَسَبِ التَّطْعِيمِ (Co.Cu) مِقَارَنَةً بِ ZnO النَقي. حَيْثُ إِنَّ التَّطْعِيمَ الشَّائِي يَعْملُ عَلَى زِيَادَةِ المُسْتَوِيَاتِ وَاحْتِمَالِيَةِ انْتِقَالِ الِالِكْتَرُونَاتِ. كَمَا يَمكِنُ تَفْسِيرُ زِيَادَةِ  $E_d$  كَمَا يَمكِنُ تَفْسِيرُ زِيَادَةِ  $E_d$  عَلَى إِثْنَةِ زِيَادَةِ اِرْتِبَاطِ الجُزْئِيَّاتِ عِنْدَ القُطْبِيَّةِ مَعَ بَعْضِهَا.

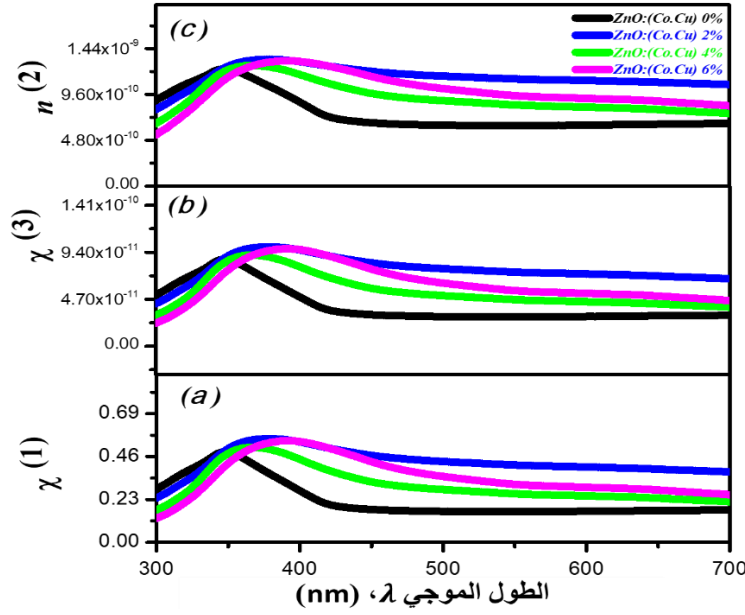
### الجدول (8.IV): طاقة التشتت وطاقة المذبذب الفريدي وقريبة الانكسار اللامحدود لمختلف تراكيز

النحاس والكوبالت معا في المحلول الابتدائي.

العينات	$E_0$ (eV)	$E_d$ (eV)	$\epsilon_i = n_\infty^2$
(Co.Cu)-doped ZnO 0%	4,697	7,09	3,173
(Co.Cu)-doped ZnO 2%	4,615	7,22	3,481
(Co.Cu)-doped ZnO 4%	4,827	10,3	3,398
(Co.Cu)-doped ZnO 6%	4,873	10,2	3,777

#### • حساب الثوابت الضوئية اللاخطية (Nonlinear optical constants)

من خلال حساب الحساسية الكهربائية الخطية  $\chi^{(1)}$  واللاخطية  $\chi^{(3)}$  وقريبة الانكسار اللاخطية  $n^{(1)}$  وهذه الخاصية التي تنشأ بسبب تفاعل المجال الكهربائي عالي الكثافة مع ضوء الحادث وذلك بدلالة الطول الموجي الموضحة في الشكل (33.IV). نلاحظ ان قيم هذه الثوابت تزداد في المجال فوق البنفسجي كما انها ثابتة تقريبا في المجال المرئي. وان تحديد قريبة الانكسار اللاخطية هي معامل خاص بأنواع المواد التي يمكن تطبيقها وخاصة لتطبيق ZnO نظرا لأهميته. ان الاتجاه الملاحظ من الرسم البياني للانكسار اللاخطي في حالة العينات التقية والمطعمة ينسب الحساسية اللاخطية، كما ان قيم الثوابت الضوئية اللاخطية الموضحة في الجدول (9.IV) تزداد بزيادة التطعيم بـ (Co.Cu) من المفهوم بوضوح ان العينات الحالية تظهر نتائج أفضل من النتائج التي تم نشرها سابقا على الطبقات التقية والمطعمة بعدة عناصر. ذلك مرتبط بتحسين تبلور المادة بسبب تركيز التطعيم. يعزى ذلك ان نتائجتنا مرشحة لتطبيقات الضوئية اللاخطية. تحصل Ayman M. Mostafa et al على نتائج أفضل للثوابت الضوئية اللاخطية تم حسابها بواسطة Z-Scan لـ Zn/ZnO و Ag/Zn/ZnO، والتي تم تحضيرها بتقنية PLD لدراسة تأثير التطعيم وأظهرت انها مناسبة للتطبيقات البصرية [65].



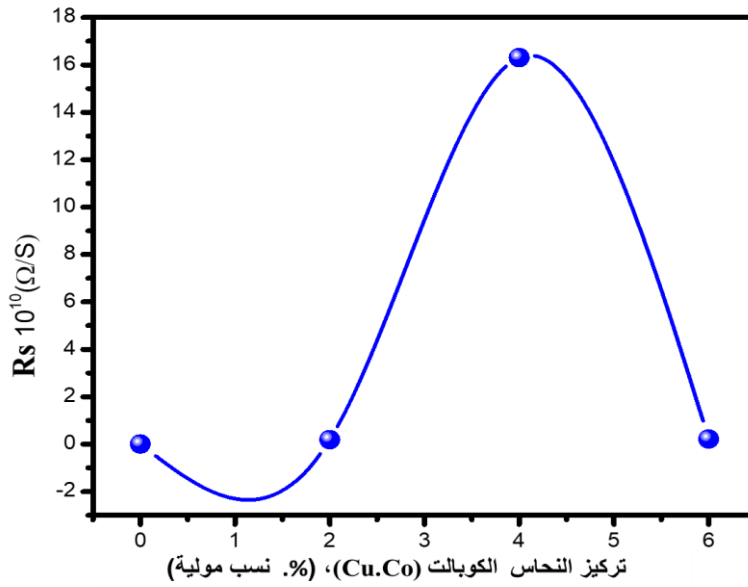
**الشكل (33.IV):** تغيّرات الحساسية الكهربية من الدرجة الأولى، الدرجة الثالثة وقريبة الانكسار اللاخطية بدلالة الطول الموجي لمختلف تراكيز النحاس والكوبالت في المحلول الابتدائي.

**الجدول (9.IV):** طاقة التشتت وطاقة المذبذب الفوري وقريبة الانكسار اللامحدود لمختلف تراكيز النحاس والكوبالت.

العينات	$n_0$	$\chi^{(1)}$	$\chi^{(3)}$ , esu	$n^{(2)}$ , esu
0% (Co,Cu) co-doped ZnO	1,815	0,111	$2,004 \times 10^{-11}$	$4,161 \times 10^{-10}$
2 % (Co,Cu) co-doped ZnO	2,346	0,167	$2,994 \times 10^{-11}$	$4,808 \times 10^{-10}$
4% (Co,Cu) co-doped ZnO	1,894	0,261	$4,688 \times 10^{-11}$	$9,326 \times 10^{-10}$
6% (Co,Cu) co-doped ZnO	1,976	0,324	$5,816 \times 10^{-11}$	$1,109 \times 10^{-9}$
Co-doped ZnO [21]	-	0,13–0,20	$0,48–2,72 \times 10^{-13}$	$1,89–9,11 \times 10^{-10}$
Sn-doped ZnO [22]	-	0,1–0,91	$0,51–9,09 \times 10^{-11}$	$0,5 \times 10^{-10}–1 \times 10^{-9}$
Cu-doped ZnO [23]	-	0,09–0,19	$0,25–2,25 \times 10^{-13}$	$0,25–4,59 \times 10^{-12}$

## 5.5.IV. الخصائص الكهربائية (Co.Cu co-doped ZnO)

انّ دراستنا للخصائص الكهربائية للطبقات أكسيد الزنك ذات التطعيم المُزدوج بالنحاس والكوبالت ارتكزت على حساب المقاومة مُربع لمختلف تراكيز نسب التطعيم كما هو مبين في الشكل (34.IV). نلاحظ ان العينات المحضرة انطلاقاً من التراكيز 0%، 2%، 4% و6% متقاربة  $16 \cdot 10^{10} \Omega/S$  وهي اعظمية تساوي  $17 \cdot 10^{10} \Omega/S$  بالنسبة للعيينة المحضرة 4% يبيّن أنّ تُفسّر هذه الزيادة بنقصان حاملات الشحنة في درجة حرارة الغرفة وزيادة مراكز الالتحام ومراكز الخطف.



الشكل (34.IV): تغيّرات المقاومة مُربع بدلالة نسب التطعيم بالكوبالت والنحاس في المحلول الابتدائي.

## 6.IV. الخاتمة

في هذا الفصل قمنا بدراسة الخصائص المورفولوجية، التركيب التحليلي، البنيوية، المغناطيسية، الضوئية والكهربائية بواسطة تقنيات التوصيف SEM، EDAX، XRD، VSM، UV-Visible، و Four point على التوالي. أظهرت التحليلات المورفولوجية بواسطة SEM تجانساً جيداً لأسطح الطبقات المحضرة. تم قياس سمك العينات المحضرة بواسطة جهاز البروفيلومتر سمك العينة 150 نانومتر. اثبتت قياسات (EDAX) وجود عناصر الزنك (Zn) والأكسجين (O) والنحاس (Cu) والكوبالت (Co) داخل الطبقات الرقيقة ZnO المطعمة. أظهرت لنا تحاليل حيود الأشعة السينية درجة التبلور العالية لجميع الطبقات ذات محور نمو مفضل في اتجاه المحور c. أظهرت القياسات البصرية بواسطة تقايد UV-Vis أن متوسيط تقايد الأغشية الرقيقة ZnO هي أكثر من 85% في المنطقة المرئية هذا ما يؤكد الشفافية العالية للطبقات المحضرة. التقايد وتناقض فجوة عصابة الطاقة بتناقض التلطيح. الخصائص الضوئية الخطية مثل معامل الخمود، قرينة الانكسار، ثابت العزل والتألفية الضوئية وتم حساب ومناقشة النتائج الضوئية اللاخطية من الحساسية الكهربائية من الدرجة الأولى والثالثة وقرينة الانكسار من الدرجة الثانية من خلال هذه النتائج تبين أن طبقات أكسيد الزنك المطعمة بالنحاس والكوبالت معاً يمكن أن تستعمل للتطبيقات الكهروضوئية مقارنةً بطبقات أكسيد الزنك المطعم بالنحاس والمطعمة بالكوبالت ذلك لتحسين خصائص هذه الطبقات بالإضافة الى ان طبقات أكسيد الزنك المطعم بالكوبالت وكدالة لدرجة حرارة التلدين بينت انها تحتوي عل مغناطيسية ويمكن ان تستعمل في التطبيقات المغناطيسية.

## 7. IV. الافاق المستقبلية

1. تخضير طبقات رقيقة بطرق فيزيائية وكيميائية مختلفة.
2. دراسة الخصائص المختلفة للطبقات المحضرة.
3. استعمال التلطيح بعناصر مختلفة واستعمال تلطيح ثلاثي لتحسين الخصائص.
4. تخضير طبقات رقيقة لمركبات واكاسيد اخرى.

5. استعمال الطبقات الرقيقة في العديد من التطبيقات مثل التحفيز الضوئي، حساسات الغازات المختلفة، المكتبات فائقة التخزين والتطبيقات الكهروضوئية.
6. نشر أبحاث أخرى في مجلات عالمية.

## المراجع

- [1]. D. Zagorac, J.C. Schön, J.B. Zagorac, I.V. Pentin, M. Jansen, Zinc oxide: Connecting theory and experiment, Processing and Application of Ceramics, 7 (2013) 111-116.
- [2]. 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.
- [3]. 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.
- [4]. 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.
- [5]. 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.
- [6]. 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.
- [7]. 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.
- [8]. 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.
- [9]. S. Muthukumaran, R. Gopalakrishnan, Structural, FTIR and photoluminescence studies of Cu doped ZnO nanopowders by co-precipitation method, Optical Materials, 34 (2012) 1946-1953.
- [10]. 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.
- [11]. S. Roguai, A. Djelloul, A structural and optical properties of Cu-doped ZnO films prepared by spray pyrolysis, Applied Physics A, 126 (2020) 122.
- [12]. 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.
- [13]. S. Ilcan, 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.
- [14]. 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.
- [15]. 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.
- [16]. 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.
- [17]. 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.
- [18]. 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.

- [19]. M. Caglar, F. Yakuphanoglu, Structural and optical properties of copper doped ZnO films derived by sol-gel, *Applied Surface Science*, 258 (2012) 3039-3044.
- [20]. 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.
- [21]. 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.
- [22]. 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.
- [23]. 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.
- [24]. G.H. Mhlongo, K. Shingange, Z.P. Tshabalala, B.P. Dhonge, F.A. Mahmoud, B.W. Mwakikunga, D.E. Motaung, Room temperature ferromagnetism and gas sensing in ZnO nanostructures: Influence of intrinsic defects and Mn, Co, Cu doping, *Applied Surface Science*, 390 (2016) 804-815.
- [25]. S. Benramache, B. Benhaoua, O. Belahssen, The crystalline structure, conductivity and optical properties of Co-doped ZnO thin films, *Optik*, 125 (2014) 5864-5868.
- [26]. P. Koidl, Optical absorption of Co  $2+$  in ZnO, *Physical Review B*, 15 (1977) 2493.
- [27]. H.A. Weakliem, Optical spectra of Ni $2+$ , Co $2+$ , and Cu $2+$  in tetrahedral sites in crystals, *The Journal of Chemical Physics*, 36 (1962) 2117-2140.
- [28]. H. Hao, M. Qin, P. Li, Structural, optical, and magnetic properties of Co-doped ZnO nanorods fabricated by a facile solution route, *Journal of alloys and compounds*, 515 (2012) 143-148.
- [29]. P. Shishodia, Effect of cobalt doping on ZnO thin films deposited by sol-gel method, *Thin Solid Films*, 612 (2016) 55-60.
- [30]. A. Chanda, S. Gupta, M. Vasundhara, S.R. Joshi, G.R. Mutta, J. Singh, Study of structural, optical and magnetic properties of cobalt doped ZnO nanorods, *RSC advances*, 7 (2017) 50527-50536.
- [31]. A. Ney, V. Ney, S. Ye, K. Ollefs, T. Kammermeier, T. Kaspar, S. Chambers, F. Wilhelm, A. Rogalev, Magnetism of Co doped ZnO with Al codoping: Carrier-induced mechanisms versus extrinsic origins, *Physical Review B*, 82 (2010) 041202.
- [32]. T. Srinivasulu, K. Saritha, K.R. Reddy, Synthesis and characterization of Fe-doped ZnO thin films deposited by chemical spray pyrolysis, *Modern Electronic Materials*, 3 (2017) 76-85.
- [33]. V. Il'Ves, S.Y. Sokovnin, A. Murzakaev, Influence of Fe-doping on the structural and magnetic properties of ZnO nanopowders, produced by the method of pulsed electron beam evaporation, *Journal of Nanotechnology*, 2016 (2016).
- [34]. J. Coey, M. Venkatesan, C. Fitzgerald, Donor impurity band exchange in dilute ferromagnetic oxides, *Nature materials*, 4 (2005) 173-179.
- [35]. J. Beltrán, C. Barrero, A. Punnoose, Understanding the role of iron in the magnetism of Fe doped ZnO nanoparticles, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 17 (2015) 15284-15296.
- [36]. F. Hashemzadeh, R. Rahimi, A. Gaffarinejad, Photocatalytic degradation of methylene blue and rhodamine B dyes by niobium oxide nanoparticles synthesized via hydrothermal method, *International Journal of Applied Chemical Sciences Research*, 1 (2013) 95-102.
- [37]. B. Li, Y. Wang, Facile synthesis and photocatalytic activity of ZnO-CuO nanocomposite, *Superlattices and Microstructures*, 47 (2010) 615-623.
- [38]. C.V. Reddy, B. Babu, J. Shim, Synthesis, optical properties and efficient photocatalytic activity of CdO/ZnO hybrid nanocomposite, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 112 (2018) 20-28.
- [39]. X. Liu, C. Song, F. Zeng, X. Wang, F. Pan, Influence of annealing on microstructure and magnetic properties of co-sputtered Co-doped ZnO thin films, *Journal of Physics D: Applied Physics*, 40 (2007) 1608.
- [40]. 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.

- [41]. 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.
- [42]. P. Vachhani, A.H. Rawal, A. Bhatnagar, P. Rajput, S. Jha, D. Bhattacharyya, Absence of ferromagnetism in transition metal (Co, Ni and Cu) doped ZnO films, *Materials Research Express*, 6 (2019) 066103.
- [43]. A. Goktas, F. Aslan, I. Mutlu, Effect of preparation technique on the selected characteristics of Zn<sub>1-x</sub>CoxO nanocrystalline thin films deposited by sol-gel and magnetron sputtering, *Journal of alloys and compounds*, 615 (2014) 765-778.
- [44]. S.K. Swami, N. Chaturvedi, A. Kumar, V. Dutta, Effect of deposition temperature on the structural and electrical properties of spray deposited kesterite (Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub>) films, *Solar Energy*, 122 (2015) 508-516.
- [45]. D. Hu, R. Li, M. Li, J. Pei, F. Guo, S. Zhang, Photocatalytic efficiencies of WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> nanoparticles for exhaust decomposition under UV and visible light irradiation, *Materials Research Express*, 5 (2018) 095029.
- [46]. Z.N. Kayani, A. Afzal, F. Saleemi, S. Riaz, S. Naseem, Structural, Optical, and Magnetic Properties of Cobalt-Doped Dip Coated ZnO Films, *IEEE Transactions on Magnetics*, 50 (2014) 1-4.
- [47]. W. Cheng, X. Ma, Structural, optical and magnetic properties of Fe-doped ZnO, in: *J Phys Conf Ser*, 2009, pp. 012039.
- [48]. J. Coey, M. Venkatesan, and CB Fitzgerald, *Nat. Mater.* <https://doi.org/10.1038/nmat1310>, 4 (2005) 173.
- [49]. L. Eyring, K.A. Gschneidner, G. Lander, *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, Elsevier, 2002.
- [50]. V.A. Fonoberov, K.A. Alim, A.A. Balandin, F. Xiu, J. Liu, Photoluminescence investigation of the carrier recombination processes in ZnO quantum dots and nanocrystals, *Physical review B*, 73 (2006) 165317.
- [51]. R. Peña-García, Y. Guerra, B. Farias, F. Santos, F. Nobre, J. Caland, H. Pessoni, A. Franco Jr, E. Padrón-Hernández, Unusual thermal dependence of saturation magnetization in zinc oxide nanoparticles doped with transition metals obtained by sol gel method, *Ceramics International*, 45 (2019) 918-929.
- [52]. R. Peña-García, Y. Guerra, B. Farias, D.M. Buitrago, A. Franco Jr, E. Padrón-Hernández, Effects of temperature and atomic disorder on the magnetic phase transitions in ZnO nanoparticles obtained by sol-gel method, *Materials Letters*, 233 (2018) 146-148.
- [53]. R. Baghdad, N. Lemée, G. Lamura, A. Zeinert, N. Hadj-Zoubir, M. Bousmaha, M. Bezzerrouk, H. Bouyanfif, B. Allouche, K. Zellama, Structural and magnetic properties of Co-doped ZnO thin films grown by ultrasonic spray pyrolysis method, *Superlattices and Microstructures*, 104 (2017) 553-569.
- [54]. A. Goktas, High-quality solution-based Co and Cu co-doped ZnO nanocrystalline thin films: Comparison of the effects of air and argon annealing environments, *Journal of Alloys and Compounds*, 735 (2018) 2038-2045.
- [55]. S. Benzitouni, M. Zaabat, J. Ebothe, B. Boudine, R. Coste, The use of advanced atomic force microscopy for the quantitative nanomechanical characterization of Co-doped ZnO thin films, *Chinese journal of physics*, 55 (2017) 2458-2467.
- [56]. N. Narayanan, N. Deepak, Enhancement of visible luminescence and photocatalytic activity of ZnO thin films via Cu doping, *Optik*, 158 (2018) 1313-1326.
- [57]. 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.
- [58]. K. Joshi, M. Rawat, S.K. Gautam, R. Singh, R. Ramola, F. Singh, Band gap widening and narrowing in Cu-doped ZnO thin films, *Journal of Alloys and Compounds*, 680 (2016) 252-258.
- [59]. J. Diouri, J. Lascaray, M. El Amrani, Effect of the magnetic order on the optical-absorption edge in Cd<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>Te, *Physical Review B*, 31 (1985) 7995.
- [60]. R. Elilarassi, G. Chandrasekaran, Structural, optical and magnetic characterization of Cu-doped ZnO nanoparticles synthesized using solid state reaction method, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 21 (2010) 1168-1173.

- [61]. X.-Y. Li, H.-J. Li, M. Yuan, Z.-J. Wang, Z.-Y. Zhou, R.-B. Xu, Influence of oxygen partial pressure on electrical and optical properties of ZnO. 93MnO. 07O thin films, Journal of alloys and compounds, 509 (2011) 3025-3031.
- [62]. M. Ferhat, A. Zaoui, R. Ahuja, Magnetism and band gap narrowing in Cu-doped ZnO, Applied Physics Letters, 94 (2009) 142502.
- [63]. A. El Hamidi, K. Meziane, A. El Hichou, T. Jannane, A. Liba, J. El Haskouri, P. Amorós, A. Almaggoussi, Refractive index controlled by film morphology and free carrier density in undoped ZnO through sol-pH variation, Optik, 158 (2018) 1139-1146.
- [64]. A.-I. Istrate, F. Nastase, I. Mihalache, F. Comanescu, R. Gavrilă, O. Tutunaru, C. Romanitan, V. Tucureanu, M. Nedelcu, R. Müller, Synthesis and characterization of Ca doped ZnO thin films by sol-gel method, Journal of Sol-Gel Science and Technology, 92 (2019) 585-597.
- [65]. A.M. Mostafa, E.A. Mwafy, N.S. Awwad, H.A. Ibrahim, Linear and nonlinear optical studies of Ag/Zn/ZnO nanocomposite thin film prepared by pulsed laser deposition technique, Radiation Physics and Chemistry, 179 (2021) 109233.

# الْحَاتِمَةُ الْعَامَّةُ

## الخاتمة العامة

في هذا العمل قمنا بدراسة الطبقات الرقيقة لأكسيد الزنك النقي والمطعم بالنحاس والكوبالت والتطعيم المزدوج بالكوبالت والنحاس بنسب مختلفة واختلاف درجة حرارة التلدين بتقنية سائل-هلام بالطرد المركزي المرسبة على الزجاج. من خلال دراسة النتائج التجريبية المتحصّل عليها إذ قمنا بتحليل الخصائص الموفولوجية بواسطة (FSEM)، التركيب التحليلي باستعمال (EDAX)، البنية بواسطة جهاز حيود الأشعة السينية (XRD)، الخصائص الضوئية الخطية واللاخطية بواسطة (UV- Visible) الخصائص المغناطيسية بواسطة (VSM) والكهربائية بواسطة جهاز (Four points) من خلال هذه النتائج لم نستطع اكمال دراسة الخصائص الأخرى مثل الخصائص المغناطيسية وكذلك الخصائص الكهربائية باستعمال تأثير هول بسبب عدم تأمين التلامس الأومي للطبقات الرقيقة وهذا ينقص بعض المواد الكيميائية.

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

وقد وضحت دراسة الخصائص البنيوية أنّ طبقات أكسيد الزنك المطعم ذات بنية سداسية مترابطة والاتجاه المفضل للنمو هو [002]، ذات بنية بلورية نانوية حيث لاحظنا زيادة الحجم البلوري بزيادة تركيز التطعيم ونقصان في كثافة الإنخالات و strain مقارنة بالنقي. كما يعتبر أنّ التطعيم يؤثر بشكل مباشر على ثوابت الشبكة البلورية. تبينت دراسة الخصائص الضوئية من خلال طيف التناذر، الانعكاسية والامتصاصية تم حساب فجوة عصابة الطاقة نلاحظ أنها تتناقص بزيادة نسب التطعيم بعنصر النحاس والكوبالت والتطعيم المزدوج النحاس والكوبالت من خلال هذه النتائج يمكن اعتبار ان الطبقات المحضرة صالحة لاستعمالات التحفيز الضوئي المرئي لتدرج صبغة الميثيلين الأزرق ويمكن استعمال طبقات أكاسيد شفافة مختلفة في تحفيز ضوئي لصبغات أخرى. وزيادة الثوابت الضوئية الخطية يمكن انسابها الى ان الطبقات يمكن اختبارها في الاستعمالات الالياف البصرية والمكثفات بالإضافة الى تحسن المتغيرات اللاخطية بدلالة نسب التطعيم المزدوج بالكوبالت والنحاس مقارنة بالتطعيم بالنحاس للتطبيقات الضوئية اللاخطية. كما ان عنصر الكوبالت قام بإضافة خصائص مغناطيسية لاكسيد الزنك وتحسينها بدلالة زيادة درجة حرارة التلدين.

المرفق

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).

# 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  $E_o$ ,  $E_d$ , 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

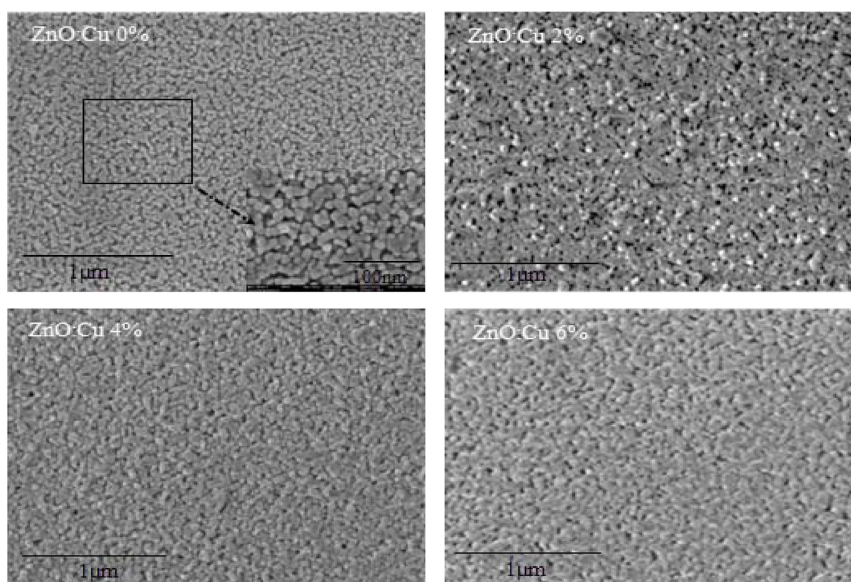
 The ORCID identification number(s) for the author(s) of this article can be found under <https://doi.org/10.1002/pssb.202000472>.

DOI: 10.1002/pssb.202000472

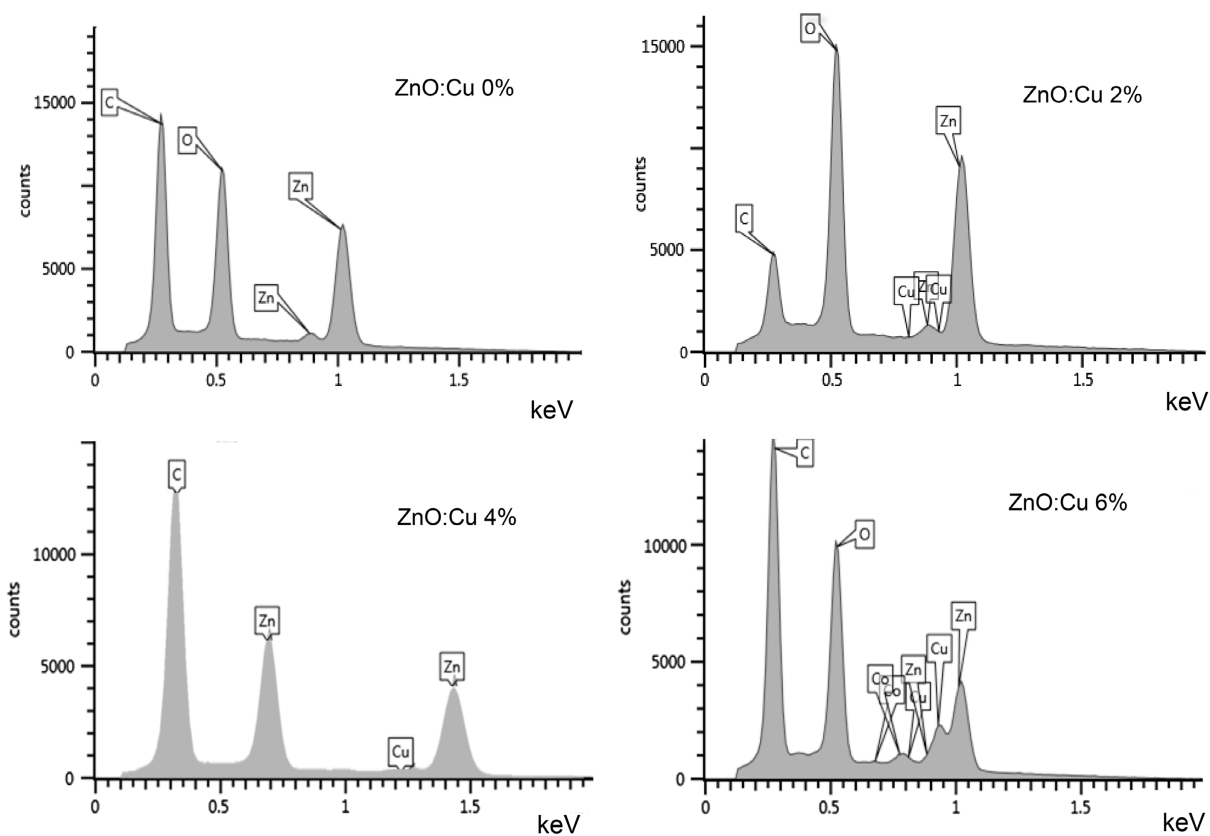
## 2. Results and Discussion

### 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



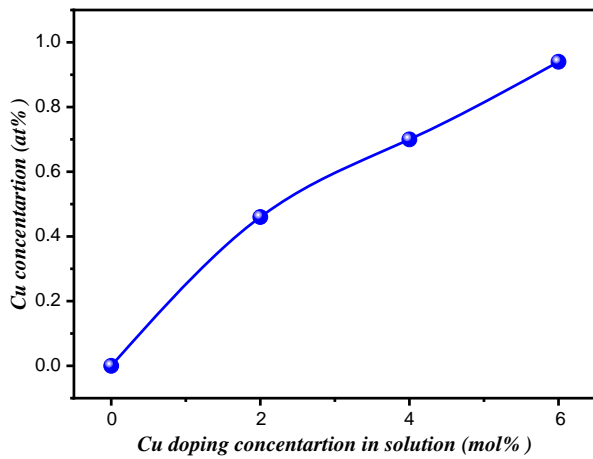
**Figure 1.** SEM images of ZnO films with different Cu contents 0%, 2%, 4%, and 6% mol.



**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

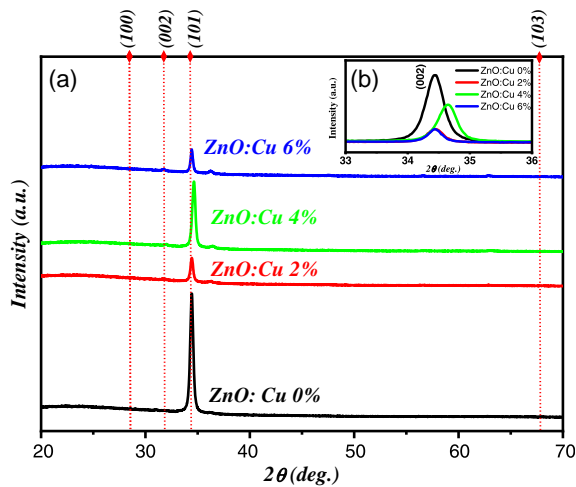


**Figure 3.** Variation of Cu atomic ratio in thin films versus the Cu concentration in the starting solution.

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>

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

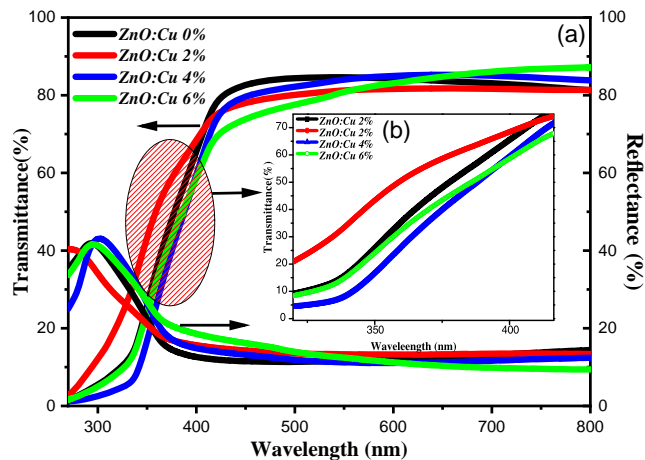


Figure 5. Optical transmittance and reflectance of Cu-doped ZnO films: a) UV–vis region, b) UV region.

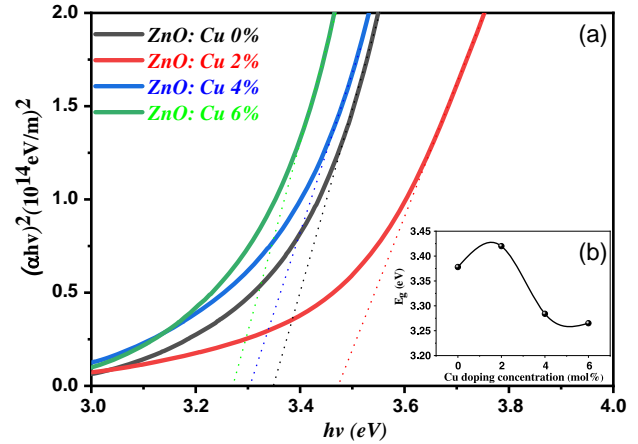


Figure 6. a) Plotting of  $(ahv)^2$  versus  $(hv)$ , b) bandgap energy versus Cu concentration.

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)

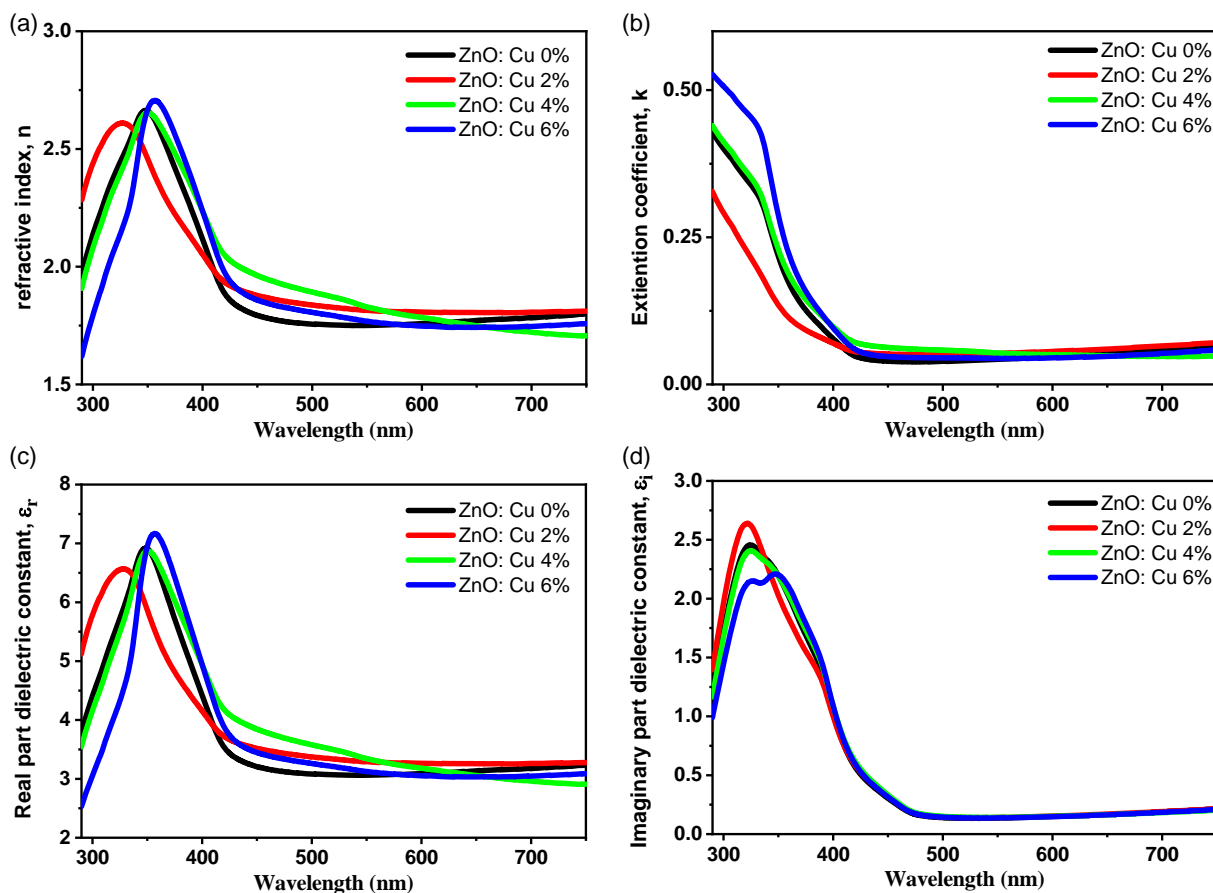
$$k = \frac{\lambda}{4\pi} \quad (10)$$

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

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

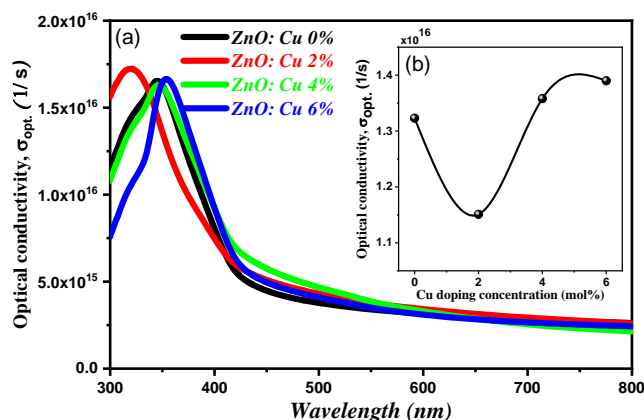
$$\sigma_{opt} = \frac{\omega}{4\pi} \sqrt{\epsilon_i^2 + (1 - \epsilon_r)^2} \quad (13)$$

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

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

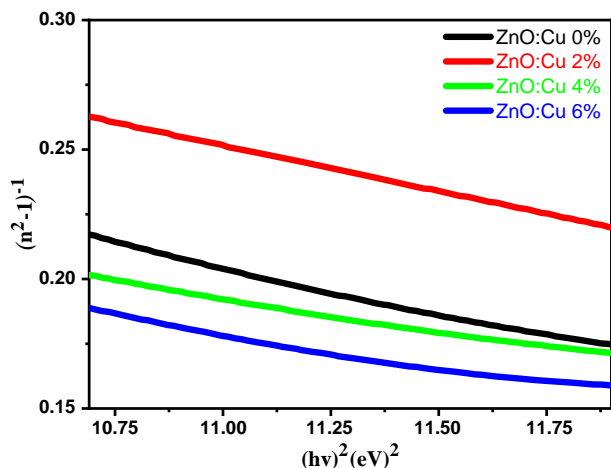
The values of  $E_0$ ,  $E_d$ , and  $n_\infty$  for ZnO thin films are given in **Table 2**. These values increase by increasing the Cu concentration.

### 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]	$\epsilon_i = n_\infty^2$
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>

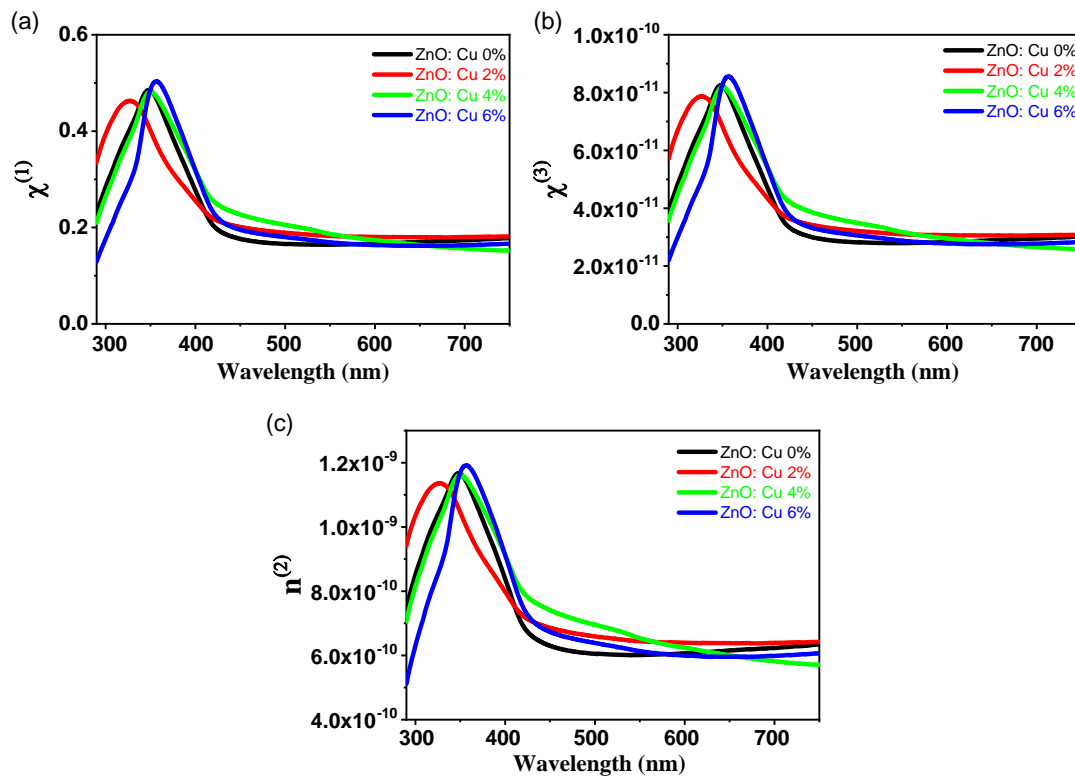
$$n^{(2)} = \frac{12\pi\chi^{(3)}}{n_0} \quad (21)$$

**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  $E_o$ ,  $E_d$ , 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. Akinyemiju, *JAMA* **2017**, *317*, 165.
- [35] S. Muthukumar, R. Gopalakrishnan, *Opt. Mater.* **2012**, *34*, 1946.
- [36] F. Ghahramanifard, A. Rouhollahi, O. Fazlollahzadeh, *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. Sahrroui, *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.

# Chapter 27

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



Abdelkader Mohammedi, Miloud Ibrir, and Omar Meglali

**Abstract** The Fe doped ZnO thin films were prepared by sol-gel method assisted spin coating technique using Zn (CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> · 2H<sub>2</sub>O and FeCl<sub>3</sub> · 6H<sub>2</sub>O precursors as sources of Zn and Fe. Influence of iron doping into ZnO thin films were investigated by X-ray diffraction (XRD) and optical transmittance. The band gap energy and the structural parameters viz. lattice constants, average crystallite size, dislocation density stress and strain of the films were calculated. The X-ray analysis revealed that polycrystalline ZnO thin films crystallizing in the wurtzite structure and with preferred orientation along [002] direction were obtained. The average crystallite size increases with Fe concentration reaching a maximum value 21.4 nm for a concentration of 5%. The optical band gap energy of the films is found to decrease from 3.42 to 3.15 eV with increase of Fe concentration.

**Keywords** Thin films; spin coating · Oxides · Structural and optical properties

### 27.1 Introduction

Semiconductors have recently been a topic of interest for many researchers, particularly because they have different physical properties such as zinc oxide with a strong band gap energy of 3.37 eV and exciton binding energy 60 meV. For applications such as solar cells, UV lasers, blue lighters, and gas sensors [1–3]. Considering that the attention paid to improving the different characteristics of thin films has led to doped of with diluted magnetic elements (DMS) such as Ni [4], Co [5] and Mn [6].

Thin films are prepared in different methods, for example pulsed laser deposition (PLD) [7], sol gel [8], evaporation [9] and electrodeposition [10]. In this work, using sol-gel assisted spin coating, for prepared Fe-doped ZnO thin films, to improve structural and optical properties for optical application.

---

A. Mohammedi (✉) · M. Ibrir

Laboratory of Materials Physics and Its Applications, University of M'sila, 28000 M'sila, Algeria  
e-mail: [abdelkader.mohammedi@univ-msila.dz](mailto:abdelkader.mohammedi@univ-msila.dz)

O. Meglali

Faculty of Sciences, University of M'sila, 28009 M'sila, Algeria

## 27.2 Experimental Details

### 27.2.1 Materials and Procedures

A solution has been prepared with different concentrations of Fe by dissolving  $[\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$  as the source of Zn in 2-propanol solvent and using  $(\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$  as the source of iron. We add to the prepared solution the monoethanolamine ( $\text{C}_2\text{H}_7\text{NO}$ , MEA) for stabilize the solution and facilitate the dissolution process. To obtain a homogeneous solution, the solution was agitated at  $65^\circ\text{C}$  for 2 h, and then leaves it for 24 h at room temperature. Then we deposit the solution on the glass substrates using the spin coating technique where 4 min were used at  $250^\circ\text{C}$  to precipitate films. The as deposited films were annealed under air at  $500^\circ\text{C}$  during 90 min.

The crystalline structure was studied by means of X-ray diffraction (XRD) using a Panalytical X 'Pert pro X diffractometer. The optical transmittance as a function of the incident wavelength was recorded, at room temperature, in the wavelength range from 300 to 800 nm using UV-VIS-NIR spectrophotometer (UV-visible; Lambda 35).

## 27.3 Results and Discussion

### 27.3.1 Structural Properties

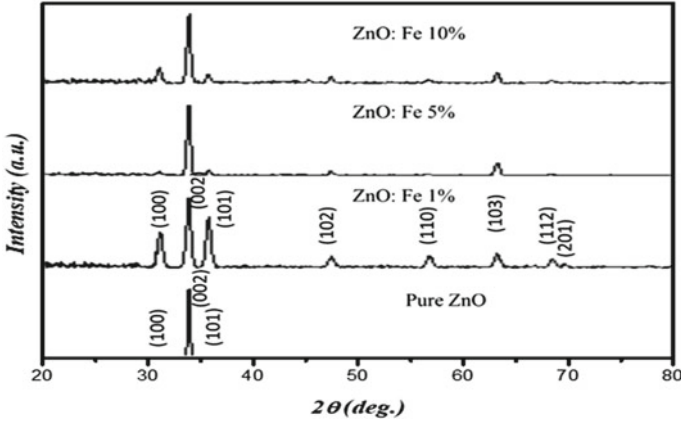
The XRD diagrams of the elaborated thin films for different Fe concentrations are shown in Fig. 27.1. As can be seen in these figures, all films are polycrystalline in nature and they appear the (100), (002) and (101) peaks of ZnO phase in its Wurtzite structure. The Fe doped films (1, 5 and 10%) have other additional peaks (102), (110), (103), (112) and (201) which are also attributed to the ZnO phase (JCPDS No. 36-1451).

The (002) line is the most intensive peak in all XRD patterns, which indicates that the elaborated films have a preferred orientation along the [002] direction [11]. We also note the complete absence of secondary phases, in particular iron oxide.

From the diffraction angle positions  $2\theta$  and full width at half-maximum (FWHM) values obtained from XRD patterns, the crystal lattice constants (a and c) [12], grain size [13] dislocation density ( $\delta$ ) [14] the strain ( $\epsilon_c$ ) and stress ( $\sigma_c$ ) are calculated by the following equation (Eqs. 27.1–27.6): [14, 15]

$$d_{hkl} = \frac{\lambda}{2\sin\theta} \quad (27.1)$$

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4}{3} \left( \frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2} \quad (27.2)$$



**Fig. 27.1** X-ray diffraction patterns of Fe-doped ZnO thin films for different Fe concentration; 0, 1, 5 and 10%. molar

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos\theta} \tag{27.3}$$

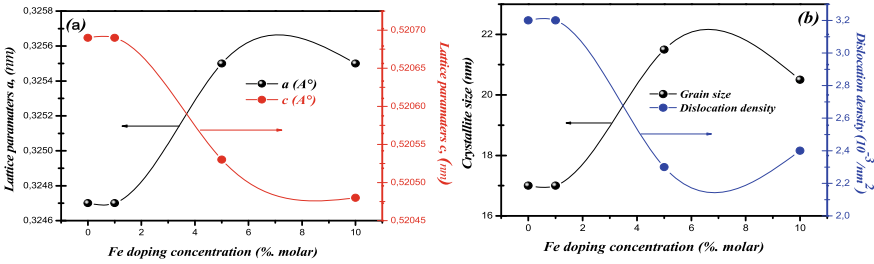
$$\delta = \frac{1}{D^2} \tag{27.4}$$

$$\varepsilon_c = \frac{C_{film} - C_{bulk}}{C_{bulk}} 100\% \tag{27.5}$$

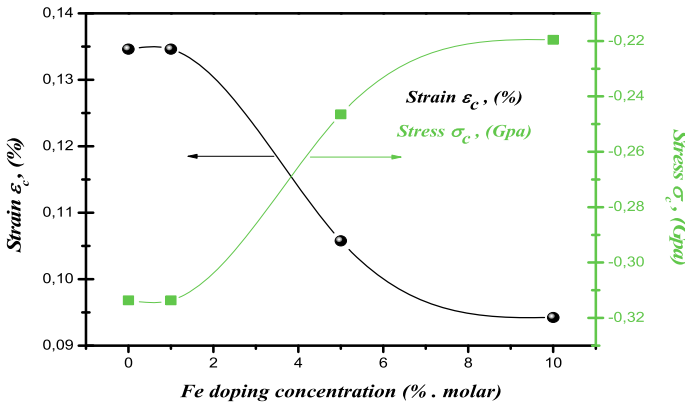
$$\sigma_c = -2.3310^{11} \left( \frac{C_{film} - C_{bulk}}{C_{bulk}} \right) \tag{27.6}$$

where  $\lambda$ ,  $\beta$ ,  $\theta$ ,  $C_{film}$  and  $C_{bulk}$  are respectively the X-ray wavelength ( $CuK\alpha = 1.5418 \text{ \AA}$ ), full width at half maximum (FWHM) of the peak after correcting, Bragg's diffraction angle, the lattice parameters of the elaborated film and unstrained ZnO material.

The calculated results are presented as function of Fe concentration in Figs. 27.2 and 27.3. As can be seen in Fig. 27.2a, we observe a decrease in the c parameters and an increase in a parameter with the increasing of Fe concentration. A difference was observed around the larger angle of all major peaks, with a higher concentration of Fe doped. This result in a change in the lattice parameters, and the same results are reported in other research, or it has been interpreted as the result of the inclusion by replacing the zinc ion ( $r_{Zn^{+2}} = 0.74 \text{ \AA}$ ) by the iron ion ( $r_{Fe^{+3}} = 0.64 \text{ \AA}$ ) in the lattice of zinc oxide [16]. The variation of the average crystallite size D versus the Fe concentration doping ZnO films is presented in Fig. 27.2b. When the Fe concentration varies between 0 and 10%, the average crystallite size range between 16 and 22 nm and the maximum value is obtained for a doping concentration of 5%. The crystallites size increasing is accompanied by the decrease in the dislocations



**Fig. 27.2** a Lattice parameters  $a$  and  $c$  and b crystallite size and dislocation density of Fe-doped ZnO thin films as function of Fe concentration



**Fig. 27.3** Strain and stress of Fe-doped ZnO thin films as function of Fe concentration

density. The XRD analysis confirmed that the prepared films are of high crystalline quality and have a low defects concentration. Figure 27.3 shows the variation of the strain and stress versus the Fe concentration of the prepared films. We observe that the strain decrease and the stress increase with Fe concentration, in other words, they are inversely proportional, these variations are due to the thermal expansion difference between the glass substrate and ZnO thin films [17].

### 27.3.2 Optical Properties

Study of the optical properties of the Fe-doped ZnO thin films have done through the optical transmittance measurements (Fig. 27.4). We found that the optical transmittance  $T$  in the visible region (400—800 nm) is relatively high and it decreases according to the iron content; it is equal to around 90 for 0 and 5% doped films, 70 and 62% for the other two layers. We also note its decrease in the ultraviolet

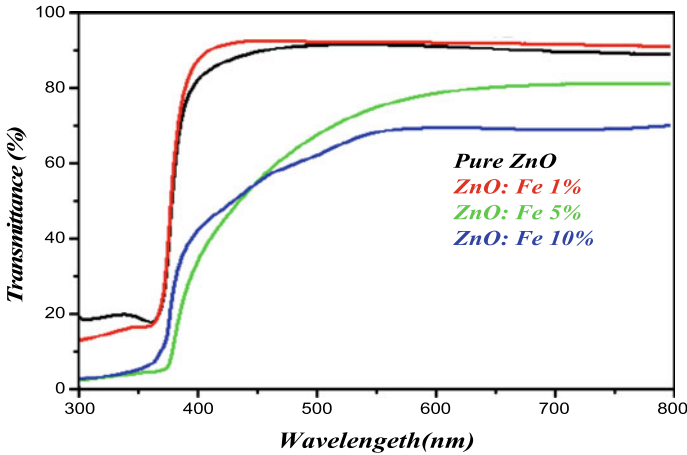


Fig. 27.4 Optical transmittance of Fe-doped ZnO thin films versus the wavelength

region (UV) by absorption at wavelengths of (200–400 nm) and may be due to the absorption of light by the free electrons.

For the calculation of the gap energy ( $E_g$ ),  $(\alpha h\nu)^2$  is plotted as a function of the photon energy ( $h\nu$ ) of Fe-doped ZnO thin films, where the intersection of the extension of the straight line of the curve with the photon energy axis ( $(\alpha h\nu)^2 = 0$ ) represents the value of the gap energy, as shown in Fig. 27.5a:

$$(\alpha h\nu)^n = A(h\nu - E_g) \tag{27.7}$$

$$\alpha = \frac{\text{Ln}(\frac{1}{T})}{t} \tag{27.8}$$

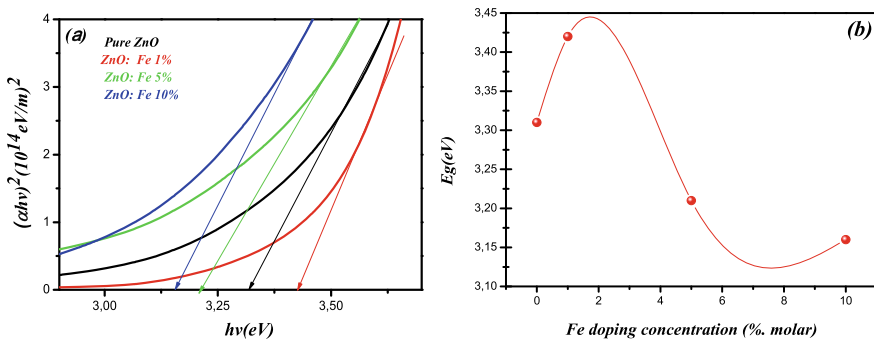


Fig. 27.5 a Plotting of  $(\alpha h\nu)^2$  versus  $(h\nu)$  and b Band gap energy of Fe-doped ZnO thin films as function of Fe concentration

where  $\alpha$  and  $t$  are respectively the absorption coefficient and the film thickness. The constant  $n$  is equal to 2 for direct band gap energy.

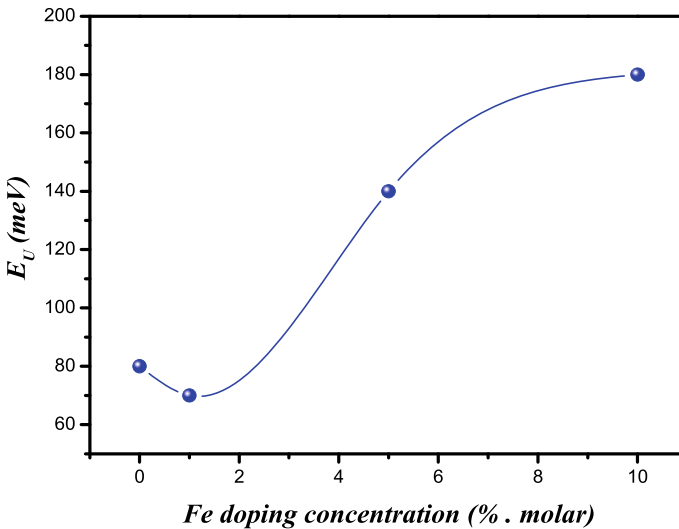
The Urbach energy ( $E_U$ ); which is a term used to describe the display of the position in the energy range caused from oxygen defects can be calculated from the following equation: [18]

$$\alpha = \alpha_0 \exp\left(\frac{h\nu}{E_U}\right) \quad (27.9)$$

where  $\alpha_0$  is constant.

The inverse of the slope from the plot of  $\ln(\alpha)$  versus  $(h\nu)$  gives the value of Urbach energy  $E_U$ .

The variation of the band gap energy as function of the Fe concentration in the elaborated ZnO films is shown in Fig. 27.5. When the Fe concentration passes from 0 to 1%, the band gap energy increases from 3.33 to 3.42 eV, this increase can be explained by Burstein-Moss effect [19]. With respect to the high levels of doped, we observe the decrease of the band gap energy, and it can be explained that doping has led to the formation of energy levels in the forbidden band that allows electron transmission. Figure 27.6 shows the variation of the Urbach energy as function of Fe doping. As can be seen, the Urbach energy increase with the Fe concentration and it ranging between 70 and 90 meV. In the other hand, the variation of the Urbach energy is opposite to the band gap energy.



**Fig. 27.6** Variation of the Urbach energy  $E_U$  versus the Fe doping concentration on the ZnO thin films

## 27.4 Conclusion

In this paper, we have investigated the effect of iron-doped concentration on the structural and optical properties of ZnO thin films prepared by sol–gel method assisted spin coating technique. The X-ray analysis revealed that all the elaborated films present single phase ZnO in its Wurtzite structure and with preferred orientation along [002] direction. The cell parameters,  $a$  and  $c$ , vary respectively in 0.3246–0.3258 nm and 0.5204–0.5203 nm ranges. The crystallite size firstly shows an increasing tendency, reaching a maximum value for 5%. The optical transmittance in the visible region is high and it decreases according to the iron concentration. The optical band gap energy of the films is found to decrease from 3.42 to 3.15 eV with increase of Fe concentration and it follows the opposite trend of Urbach energy.

## References

1. B. Benramache, The crystalline structure, conductivity and optical properties of Co-doped ZnO thin films. *Optik* **125**, 5864–5868 (2014)
2. W. Jeong, Preparation and characteristic of ZnO thin film with high and low resistivity for an application of solar cell. *Thin Solid Films* **506**, 180–183 (2006)
3. S.T. Shishiyanu, Sensing characteristics of tin-doped ZnO thin films as NO<sub>2</sub> gas sensor. *Sens. Actuators B: Chem.* **107**, 379–386 (2005)
4. X. Liu, Doping concentration dependence of room-temperature ferromagnetism for Ni-doped ZnO thin films prepared by pulsed-laser deposition. *Appl. Phys. Lett.* **88**, 062508 (2006)
5. J.H. Park, Co-metal clustering as the origin of ferromagnetism in Co-doped ZnO thin films. *Appl. Phys. Lett.* **84**, 1338–1340 (2004)
6. X. Cheng, Magnetic properties of epitaxial Mn-doped ZnO thin films. *J. Appl. Phys.* **93**, 7876–7878 (2003)
7. G. Kaur, Pulsed laser deposited Al-doped ZnO thin films for optical applications. *Prog. Nat. Sci.: Mater. Int.* **25**, 12–21 (2015)
8. R. Pandey, Effect of film thickness on structural and optical properties of sol-gel spin coated aluminum doped zinc oxide (Al: ZnO) thin films. *Mater. Res. Express* **5**, 086408 (2018)
9. A.H. Shaban, Fabrication and characterization of n-InSb Heterojunction for optoelectronic device. *J. Phys. Conf. Ser.* 012101 (2018) (IOP Publishing)
10. T. Pauporte, Electrodeposited mesoporous ZnO thin films as efficient photocatalysts for the degradation of dye pollutants. *J. Phys. Chem. C* **111**, 7639–7644 (2007)
11. A. Mhamdi, Study of vanadium doping effects on structural, opto-thermal and optical properties of sprayed ZnO semiconductor layers. *Opt.-Int. J. Light Elect. Opt.* **124**, 3764–3770 (2013)
12. O. Lupan, Effects of annealing on properties of ZnO thin films prepared by electrochemical deposition in chloride medium. *Appl. Surf. Sci.* **256**, 1895–1907 (2010)
13. J. Sengupta, Structural and optical properties of post annealed Mg doped ZnO thin films deposited by the sol–gel method. *Mater. Lett.* **109**, 265–268 (2013)
14. G. Williamson III, Dislocation densities in some annealed and cold-worked metals from measurements on the X-ray debye-scherrer spectrum, III. *Philos. Mag.* **1**, 34–46 (1956)
15. Y. Wang, Photoluminescence study of ZnO films prepared by thermal oxidation of Zn metallic films in air. *J. Appl. Phys.* **94**, 1597–1604 (2003)
16. S. Ilican, Temperature dependence of the optical band gap of sol-gel derived Fe-doped ZnO films. *Optik* **127**, 8554–8561 (2016)

17. V. Santhosh, Influence of Fe dopant concentration and annealing temperature on the structural and optical properties of ZnO thin films deposited by sol–gel method. *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* **25**, 224–232 (2014)
18. S. Ilican, Structural, optical and electrical properties of F-doped ZnO nanorod semiconductor thin films deposited by sol–gel process. *Appl. Surf. Sci.* **255**, 2353–2359 (2008)
19. V. Kumar, Highly transparent and conducting boron doped zinc oxide films for window of Dye Sensitized Solar Cell applications. *J. Alloy. Compd.* **544**, 120–124 (2012)

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 نقادية 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) تلاحظ زيادة المقاومة مربع بزيادة التطعيم. تم استنتاج ان التطعيم بعنصر النحاس الكوبالت يحسن الخصائص الضوئية اللاخطية مقارنة بعنصر النحاس لوحده. والتطعيم بعنصر الكوبالت أضاف خصائص مغناطيسية وتم استعمال هذه الطبقات في التطبيق التحفيز الضوئية المرئي لصبغة الميثيلين الأزرق. بالإضافة الى ان درجة حرارة التلدين حسنت الخصائص الفيزيائية لأكسيد الزنك.

## 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), it was concluded that doping with cobalt and copper improves the nonlinear optical properties compared to copper alone. Doping with cobalt added magnetic properties and the films were used in the application of visible photocatalytic methylene blue dye. In addition, the annealing temperature improved the physical properties of zinc oxide.*

## 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 polycristalline 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), il a été conclu que le dopage au cobalt et au cuivre améliore les propriétés optiques non linéaires par rapport au cuivre seul. Dopage avec des propriétés magnétiques ajoutées au cobalt et les films ont été utilisés dans l'application d'un colorant bleu de méthylène photocatalytique visible. De plus, la température de recuit a amélioré les propriétés physiques de l'oxyde de zinc.*